

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TÜR PORFİRAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI**

Yüksek Kimyager Bahadır KESKİN

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

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi	: 28 Haziran 2010
Tez Danışmanı	: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
Jüri Üyeleri	: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)
	: Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK (İTÜ)
	: Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
	: Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TÜR PORFİRAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI**

Yüksek Kimyager Bahadır KESKİN

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

DOKTORA TEZİ

**Tez Savunma Tarihi
Tez Danışmanı
Jüri Üyeleri**

: 28 Haziran 2010
: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)
: Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK (İTÜ)
: Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
: Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN (YTÜ)



İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	4
2.1 Makrosiklik Bileşiklerin Tetrapiról Türevleri	4
2.1.1 Tetrapiról Halka Yapısı ve Kimyasal Özellikleri	10
2.1.2 Tetrapiról Türevleri Elektrokimyasal Özellikleri	15
2.1.3 Tetrapiról Türevleri Kullanım Alanları	21
2.1.4 Tetrapiról Türevlerinde Simetri.....	24
2.1.4.1 İki Farklı Üyeden Oluşan Asimetrik Tetrapiról Türevleri	27
2.1.4.2 AAAB-tip (veya BBBA) İki Farklı Üyeli Asimetrik Tetrapiról Türevleri	29
2.1.4.3 ABAB-tip İki Farklı Üyeli Asimetrik Tetrapiról Türevleri	31
2.1.4.4 Üç farklı üyeli (A-B-C) Asimetrik Tetrapiról Türevleri.....	32
2.1.4.5 Suzuki Çapraz Kenetlenme Yöntemiyle Sentezlenen Mono Asimetrik Tetrapiról Türevleri.....	33
2.2 Porfirazin.....	36
2.2.1 Kimyasal Yapısı	38
2.2.2 Kullanım Alanları	41
2.2.3 Sentez Metodları.....	44
2.2.3.1 Ditiyomaleonitrilden Periferál Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazin Sentezi.....	44
2.2.3.2 Periferál Konumlarda Esterleşme ile Porfirazin Sentezi	47
2.2.3.3 Maleonitril-Fumaronitril Kullanılarak Porfirazin Sentezi	49
2.2.3.4 Aromatik-dikarboksilik Asitlerden Tek Basamak Metalli-Porfirazin Sentezi	50
2.2.3.5 Fumaronitril-Diimin Geçişiyile Porfirazin Sentezi	51
2.2.3.6 Tek Basamakta Maleonitrilden Farklı Metal Kullanılarak Porfirazin Sentezi.....	52
2.2.4 Porfirazin Türevleri.....	53
2.2.4.1 Azaporfirazinler	54
2.2.4.2 Seco ve Diseco Porfirazinler	59
2.2.4.3 Çok Çekirdekli Birleşik Porfirazinler	63
2.2.4.4 Atropizomerli Porfirazin Sentezi.....	66

2.2.4.5	Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin.....	68
2.2.4.6	Benzoporfirazinler (SubPc ile Asimetrik Tetrabenzoporfirazin Sentezi)	69
2.3	Ferrosen ve Tetrapirrol Türevleri.....	71
2.3.1	Ferrosen.....	71
2.3.2	Ferrosen Elektronik Özellikleri	73
2.3.3	Ferrosen Türevleri	74
2.3.3.1	Ferrosenyum İyonu Üzerinden Yürüyen Sentezler	74
2.3.3.2	<i>N</i> -para-ferrosenil(benzoil)amino-asit Esterleri	76
2.3.3.3	Ferrosenil-tabanlı Pirazol Bileşikleri	77
2.3.3.4	Ferrosen-Siyano Bileşikleri.....	78
2.3.4	Ferrosenli Tetrapirrol Bileşikleri	80
2.3.4.1	Ferrosen İçeren Porfirazinler	81
2.3.4.2	Ferrosen İçeren Ftalosiyeninler	83
2.3.4.3	Ferrosen İçeren Porfirinler	87
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	89
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	89
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	91
3.2.1	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	92
4.	DENEYSEL ÇALIŞMA	93
4.1.1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat Sentezi.....	93
4.1.2	Ditiyomaleonitril Disodyum Tuzu Sentezi (1).....	93
4.2	Ferrosenasetonitril Hazırlanması	94
4.2.1	N,N,N',N'-tetrametildiaminometan (2)	94
4.2.2	Ferrosenin Aminometilasyonu ile Tersiyer Amin Sentezi (N,N-dimetilaminometil ferrosen) (3).....	94
4.2.3	Tersiyer Aminin Metilasyonu ile Kuartern Amonyum İyodür İyonunun Sentezi (N,N-dimetilaminoferrosenmetiliyodür) (4)	95
4.2.4	Ferrosenasetonitril Sentezi (5).....	95
4.3	Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazin ve Metal Komplekslerinin Sentezi	96
4.3.1	1,2-Bis(3-fenil-2-propentiyo)maleonitril Sentezi (6)	96
4.3.2	[2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) (7).....	97
4.3.3	2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porfirazin (8).....	98
4.3.4	[2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazinato]çinko(II) (9)...	99
4.3.5	[2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazinato]kobalt(II) (10)100	
4.3.6	[2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazinato]bakır(II) (11) 101	
4.4	Simetrik [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(heksiltiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) sentezi	102
4.4.1	1,2-Bis(heksiltiyo)maleonitril Sentezi (12)	102
4.4.2	[2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(heksiltiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) sentezi (13).....	102
4.5	Asimetrik Ferrosen-Hekzil Süstitüe Porfirazin Sentezi.....	103
4.5.1	1,2-Bis(ferrosenilmetiltiyo)maleonitril Sentezi (14)	103
4.5.2	[2,3,7,8,12,13-hekzakis(heksiltiyo)-17,18-(ferrosenilmetiltiyo)-porfirazinato] magnezyum(II) (AB ₃ MgPz, 15) ve 2,3,7,8,12,13-hekzakis(heksiltiyo)-17,18-(ferrosenilmetiltiyo)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porfirazin (AB ₃ H ₂ Pz, 16) sentezi.....	104
5.	SONUÇLAR VE YORUM	106

5.1	Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazin	106
5.1.1	Co(II) 10 ve Cu(II) 11 içeren porfirazin için EPR özelliklerinin incelenmesi	109
5.2	Simetrik Oktakis(ferrosenil)porfirazin Sentezi	111
5.3	Simetrik [Oktakis(hekziltiyo)porfirazinato] magnezyum(II) sentezi	114
5.4	Asimetrik Ferrosen-Hekzil Sübstitüentli Porfirazin (AB ₃ MPz).....	114
5.5	Elektrokimyasal Ölçümler	118
KAYNAKLAR		146
ÖZGEÇMİŞ.....		158

SİMGE LİSTESİ

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

KISALTMA LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
BuOH	Butanol
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPc	Bakır ftalosiyanin
CuPz	Bakır porfirazin
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksit
DBU	1,8-diazabisiklo-[5.4.0]-undek-7-ene
DCM	Diklorometan
DNA	Deoksiribonükleikasit
EtOH	Etil alkol
E.N.	Erime noktası
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	Elektron Spin Rezonans
Fc	Ferrosen
FT-IR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
MS	Kütle Spektroskopisi
THF	Tetrahidrofur
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
H ₂ Pz	Metalsiz Porfirazin
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
M	Metal atomu
MK	Mol Kütlesi
MPc	Metalli ftalosiyanin
MPz	Metalli porfirazin
MeOH	Metil alkol
Mg(BuO) ₂	Magnezyum Butanoat
MgPz	Magnezyum porfirazin
NLO	Nonlineer optik
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

Pc	Ftalosiyenin
Pz	Porfirazin
Nc	Naftalosiyenin
NiPz	Nikel porfirazin
PDT	Fotodinamik Terapi
SCE	Doymuş kalomel elektrod
SWV	Kare Dalga Voltrametri
TBAP	Tersiyerbutilamonyumperklorat
TBATFB	Tersiyerbutilamonyumtetrafloroborat
TLC	İnce Tabak Kromatografisi
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür) spektroskopi
ZnPz	Çinko porfirazin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin (TBP), d) Ftalosiyanin.....	1
Şekil 2.1 Porfinoid yapılar.....	5
Şekil 2.2 Bazı süstitüe olmuş porfirin molekülleri	6
Şekil 2.3 SubPc, SubPz, SubP, TBSubP, SPc(UO ₂) yapıları	7
Şekil 2.4 Pentapirin ve sappirin uranil kompleksleri	7
Şekil 2.4 Korrol yapısı	8
Şekil 2.5 Ftalosiyanine ilave ligandlar katılmaksızın oluşan metal kompleksleri.....	8
Şekil 2.6 Kuarternize olmuş çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin	10
Şekil 2.7 Porfirin ve porfirazinlerin N ₄ H ₂ reaksiyon merkez yapısı	10
Şekil 2.8 Porfirin 16 üyeli halka yapısı ve 18 π -elektron sistemi.....	11
Şekil 2.9 İminoizoidolinin beşli halkası ve uranil kompleksi	12
Şekil 2.10 Metalli naftalosiyanin	13
Şekil 2.11 Tetraazaporfirin ve porfirin reaksiyon merkezleri	14
Şekil 2.12 Porfirinlerin isimlendirilmesi.....	14
Şekil 2.13 Zn(TPP) X-ışını yapısı	15
Şekil 2.14 [Zn(TPP)(H ₂ O)] X-ışını yapısı.....	16
Şekil 2.15 (a) Zn(TPP) ve (b) H ₂ TPP nin Dönüşümlü Voltamogramları	16
Şekil 2.16 [Zn(TPP)][ClO ₄] X-ışını yapısı.....	17
Şekil 2.17 İzoporfirin yapısı	18
Şekil 2.18 (a) Zn(TPc) nin Dönüşümlü Voltamogramı (b) ZnPc nin X-ışını yapısı	19
Şekil 2.19 H ₂ Pz ve CoPz bileşiklerinin CV ve DPV voltamogramları.....	20
Şekil 2.20 Işığa duyarlı seco-porfirazin	22
Şekil 2.21 Oktakasyonik oktakis(<i>N</i> -metil-4-piridinyumil)porfirazin.....	23
Şekil 2.22 μ -oxo dimerik demir(III) ftalosiyanin	24
Şekil 2.23 Olası simetrik ve asimetrik porfirazinlerin genel gösterimi	26
Şekil 2.24 Farklı asimetrik porfirazin izomer karışımlarının (a) ve (b) sentezi	28
Şekil 2.25 A ₃ B tip porfirazin sentezi	29
Şekil 2.26 İstatiksel siklotetramerizasyon ile hibrid Pc elde edilmesi	30
Şekil 2.27 Perilenftalosiyaninler (25, 28) ve oktaalkilftalosiyanin (29).....	30
Şekil 2.28 Perilenftalosiyaninler 25,28 ile oktaalkilftalosiyanin 29 absorpsiyon spektrumları	31
Şekil 2.29 ABAB tip porfirazin sentezi	32
Şekil 2.30 AB ₂ C-tip ferrosen-porfirin-tiol sentezi.....	33
Şekil 2.31 Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesiyle 4-ferrosenilfenol sentezi	34

Şekil 2.32 Asimetrik sübstitüentli (oktilsülfanil)porfirazinlerin sentezi.....	35
Şekil 2.33 Metalsiz porfirazin genel yapısı	36
Şekil 2.34 Porfirazin reaksiyon merkezi ve yapısı	37
Şekil 2.35 Tetrakis-porfirazin yapısı ve UV spektrumları	39
Şekil 2.36 Gouterman'ın dört-orbital modeli	40
Şekil 2.37 Asimetrik trans-porfirazinin CH ₂ Cl ₂ içindeki absorbans/floresans spektrumları ...	41
Şekil 2.38 Okta(4-X-sübstitüe-fenil)-porfirazin-magnezyum	42
Şekil 2.39 Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-prido)porfirazinin sentezi kuarternizasyonu (üst) ve oluşan ürünler (alt)	43
Şekil 2.40 Maleonitril, fumaronitril ve ditiyomaleonitril disodyum tuzu	45
Şekil 2.41 Ditiyomaleonitrilin dianyonu	45
Şekil 2.42 Ditiyomaleonitril sentezi	46
Şekil 2.43 Metalli ve metalsiz porfirazinlerin sentezi	47
Şekil 2.44 Oktakis(alkil-tiyo)-tetraazapofirin yapısı	47
Şekil 2.45 Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum sentezi	48
Şekil 2.46 9-antrasenkarboksi sübsitüe porfirazin sentezi	49
Şekil 2.47 Arenkarboksilat ester sübstitüe edilmiş porfirazin sentezi	50
Şekil 2.48 Tetra(6- <i>tert</i> -butil-2,3-kinolino) porfirazin sentezi	50
Şekil 2.49 Diimin üzerinden porfirazin sentezi	51
Şekil 2.50 Oktakis(2-(2-piridil)-4-piridil)porfirazin sentezi	52
Şekil 2.51 Metalli-porfirazinin HMDS metoduyla sentezi	53
Şekil 2.52 Porfirin veya porfirazin çekirdeğine sahip aza-makrohalkalı bazı yapılar	54
Şekil 2.53 Pirazin-2,3-dikarbonitril sentezi.....	56
Şekil 2.54 2,3-diklorokinoksalin-6,7-dikarbonitril sentezi	56
Şekil 2.55 Bileşik 4 ve 5 molekül yapısı.....	57
Şekil 2.56 Bileşik 4 ve 5 piridin içerisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu	58
Şekil 2.57 Azaftalosiyanın türevi sentezi.....	59
Şekil 2.58 Oktakis(dimethylamino)porfirazin (üst), seco-porfirazin (a) ve diseco-porfirazin (b) sentezi.....	60
Şekil 2.59 (a1) oktakis(<i>p</i> -tolil) ve (a2) oktakis(<i>o</i> -tolil)]-2-seco-porfirazin-2,3-dion ve (b) oktakis(4- <i>tert</i> -butilfenil)-2-seco-porfirazin-2,3-dion ve metal türevleri	61
Şekil 2.60 Hekzamerik ağ terapirazinoporfirazinlerin metal kompleksleri	62
Şekil 2.61 Merdiven tip porfirazinler.....	63
Şekil 2.62 Metalle birbirine bağlanmış porfirazin grupları.	64

Şekil 2.63 Dörtçekerdekli porfirazin trimeri	64
Şekil 2.64 Ce(IV), Lu(III), Eu(III) ve Eu ₂ (III) sandviç porfirazinleri	65
Şekil 2.65 Bisaksial köprülü porfirazin.....	66
Şekil 2.66 Tetra(6- <i>tert</i> -butil-2,3-kinolino)porfirazinlerin sentezi	67
Şekil 2.67 Porfirazin molekülü atropizomerleri	68
Şekil 2.68 Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin molekül yapısı	69
Şekil 2.69 Boron(III) subPc nin iyonik sıvı içinde halka genişlemesi.....	70
Şekil 2.70 Çözücü içerisinde 4a-4c bileşiklerinin öngörülen etkileşimleri	70
Şekil 2.71 SubPc 3a-3d nin iyonik sıvı içindeki halka genişlemesi için önerilen mekanizma	71
Şekil 2.72 Ferrosenin “sandviç” yapısı ve elektronik bağların gösterimi.....	72
Şekil 2.73 Ferrosenin molekül orbital diyagramı	73
Şekil 2.74 [Fe(C ₅ H ₅) ₂] nin diklorometan içerisindeki dönüşümlü voltamogramı.....	74
Şekil 2.75 Ferrosenin arillendirilme mekanizması	75
Şekil 2.76 Monoaril ferrosen sentezi	75
Şekil 2.77 Etil 4-ferrosenilbenzoat sentezi.....	76
Şekil 2.78 <i>N</i> -ferrosenil(benzoil)amino-asit esterlerinin 3-6 sentezi	76
Şekil 2.79 Ferrosenil içeren heterosiklik pirazol sentezi	77
Şekil 2.80 Trisiyanovinilferrosenin (1) sentez metodları.....	79
Şekil 2.81 Siyano ferrosen türevlerinin bazı örnekleri	79
Şekil 2.82 Kompleks 1 ve 2 için tek-elektron tansfer radikal mekanizması	80
Şekil 2.83 Oktakis(ferrosen)süstitüe magnezyum porfirazin sentezi	81
Şekil 2.84 Ferrosen-içeren tetraazaporfirin kompleks sentezi	82
Şekil 2.85 Tetraferroseniltetraazaporfirin sentezi.....	82
Şekil 2.86 Tetra(<i>tert</i> -butil) ferrosenil içeren TAP	83
Şekil 2.87 Oktaferrosenil süstitüe çinko ftalosiyanin sentezi (a-b)	84
Şekil 2.88 Ferroseniletinil süstitüe simetrik ve asimetrik naftalosiyanin sentezi.....	84
Şekil 2.89 Ferrosenil grubu içeren mesogenik ftalosiyanin	85
Şekil 2.90 İki merkezli ftalosiyanin-ferrosen sentezi	86
Şekil 2.91 Üç merkezli yapı ferrosen-porfirin-ftalosiyanin sentezi.....	86
Şekil 2.92 5,10,15,20-tetraferrosenilporfirin sentezi	87
Şekil 2.93 Tiol-türevli ferrosen-porfirin sentezi.....	88
Şekil 5.1 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazin	106
Şekil 5.2 Ligand 6 proton çevresi	107
Şekil 5.3 Cu (II) 11 içeren porfirazinin toz ve çözelti (kloroformda) hallerinde oda	

sıcaklığında alınan X-band EPR spektrumu.....	110
Şekil 5.4 Co (II) 11 içeren porfirazinin toz ve çözelti (kloroformda) hallerinde oda sıcaklığında alınan X-band EPR spektrumu.....	111
Şekil 5.5 Asimetrik ferrosenil-hekzil sübstitüe porfirazin AB ₃ MPz	116
Şekil 5.6 Asimetrik ve simetrik hekzil-ferrosenilmetil içeren porfirazin izomer yapıları	117
Şekil 5.7 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	120
Şekil 5.7 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	120
Şekil 5.8 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	120
Şekil 5.8 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	121
Şekil 5.9 6 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	122
Şekil 5.8 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	122
Şekil 5.10 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	123
Şekil 5.11 MgPz 7 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl ₃ içerisinde).....	124
Şekil 5.12 7 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	125
Şekil 5.13 8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	126
Şekil 5.14 H ₂ Pz 8 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl ₃ içerisinde).....	127
Şekil 5.15 9 (ZnPz) Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)	128
Şekil 5.16 9 (ZnPz), 10 (CoPz) ve 11 (CuPz) Bileşiklerinin FT-IR spektrumları (KBr disk).....	129
Şekil 5.17 ZnPz 9 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (THF içerisinde).....	130
Şekil 5.18 CoPz 10 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl ₃ içerisinde).....	131
Şekil 5.19 CuPz 11 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl ₃ içerisinde).....	132
Şekil 5.20 12 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	133
Şekil 5.21 13 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	134
Şekil 5.22 13 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl ₃ içerisinde).....	135
Şekil 5.23 14 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	136
Şekil 5.24 14 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	137
Şekil 5.25 14 Bileşiğinin GC-MS spektrumu.....	138
Şekil 5.26 AB ₃ H ₂ Pz 16 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl ₃ içerisinde)	139
Şekil 5.27 17 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	140
Şekil 5.28 AB ₃ MgPz 15 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl ₃ içerisinde)	141
Şekil 5.29 AB ₃ MgPz 17 bileşiğinin ¹ HNMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	142
Şekil 5.30 4x10 ⁻⁴ M MgPz 7 bileşiğinin 0,1 M TBAP/DCM içerisinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramı	144
Şekil 5.31 10 ⁻⁴ M AB ₃ MgPz 15 bileşiğinin 0,1 M TBATFB/DCM içerisindeki SW	

voltamogramı.....	144
Şekil 5.32 Sentezlenen porfirazinlerin MALDI-TOF kütle spektrumu	145

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	89
Çizelge 5.1 Porfirazinlerin elementel analiz sonuçları	107
Çizelge 5.2 MgPz 7 bileşiğinin voltametrik verileri.....	119

ÖNSÖZ

Bilim dünyasına katkıda bulunacağına inandığımız doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmamı derin bilgi ve tecrübesiyle yönlendiren, her konuda yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya en içten sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bizi porfirazin reaksiyonlarına yönlendiren, deneysel ve teorik çalışmalarında desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesi Anorganik Kimya A.B. Dalı Başkanı Sayın hocam Prof. Dr. Ahmet Gül'e teşekkür ederim.

Üniversitemizin laboratuvarında çalışan, ayrıca emeği geçen tüm Anorganik Kimya A.B. Dalı hocalarıma, arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, TÜBİTAK'a (Proje No: 106T392) çalışmamıza sağladığı maddi destekten dolayı ve proje ekibimizden Serap Tuncer'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi yardımları ile bana destek veren aileme ve özellikle eşime teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Süstitüentlerin değışmesiyle elde edilen porfirazin ligandları benzer ftalosiyaninlerle kıyaslandığında büyük miktarda organik çözünürlüğünü arttırması gibi yeni birçok özellik sağlar. Süstitüe olmuş porfirazinlerin sentezi, süstitüe olmuş maleonitril türevlerinin sentezinden yapılmaktadır. Son yıllarda periferale süstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalar, bu tetrapirel türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyaninlere alternatif olacağını malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik terapisi (PDT), pigment ve boyar maddeler alanlarında göstermiştir.

Bu çalışmanın amacı, yeni çözünür porfirazin türevlerinin, süstitüe olmuş başlangıç maddesinin kullanılarak sentezlenmesidir. İlk olarak ferrosenden başlayarak ferrosenasetonitril ve diğer başlangıç maddesi ditiyomaleonitril disodyumtuzu sentezlendi. Ferrosenasetonitril bileşğinden magnezyum porfirazin elde edilemedi. Daha sonra maleonitril tuzu sırasıyla, 3-bromo-1-fenil-1-propen, N,N-dimetilaminoferrosenmetiliyodür ve hekzilbromür ile reaksiyonu sonucunda üç farklı ligand elde edildi.

Süstitüe olmuş maleonitril türevlerinin magnezyum porfirazine (MgPz) dönüşümü ise magnezyum alkolatın template etkisiyle siklotetramerizasyonu sonucu olmaktadır. Elde edilen ligandlardan 1,2-bis(3-fenil-2-propentiyo)maleonitril ile magnezyum butanolatın template etkisiyle yeni alken gruplar içeren MgPz sentezlenmiştir. Elde edilen MgPz nin IR spektrumunda başlangıç maddesindeki C≡N gerilmelerinin porfirazin oluşumu sırasında kaybolduğu gözlemlendi. UV spektrumunda Q ve B bandları beklenen yerlerde gözlemlendi. MgPz nin trifloroasetik asit ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu, metalsiz porfirazin (H₂Pz) sentezlendi. Metalli porfirazinlerin (MPz) elde edilmesi için istenilen metal tuzları ile H₂Pz nin reaksiyonu ile gerçekleştirilir. H₂Pz ve Cu(II), Zn(II) ve Co(II) asetatın etanol-THF karışımında geri soğutucu altında karıştırılarak uygun koşullarda merkezde bulunan protonların metal iyonu ile yer değıştirmesi tepkimesi sonucunda ZnPz, CuPz ve CoPz kompleksleri elde edilmiştir (M= Cu, Zn, Co). H₂Pz nin UV spektrumunda Q band absorpsiyonu iki pike yarıldı, sonra MPz de aynı absorpsiyon tek pik olarak gözlemlendi.

Ferrosenasetonitril bileşğı dört basamakla sentezlenmiş, fakat sterik etki gibi bazı nedenlerden dolayı MgPz elde edilememiştir. Sentezlenen diğer maleonitril türevlerinden 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitrilin magnezyum butanolat ile siklotetramerizasyonu ile simetrik oktakis(hekziltiyo)porfirazinato magnezyum(II) OHMgPz elde edildi. Ferrosen içeren 1,2-bis(ferrosenilmetiltiyo)maleonitril ile 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitrilden oluşan asimetrik porfirazin elde edilmesi amacıyla, bulunan en uygun 1:3 mol oranındaki magnezyum butanolat ile siklotetramerizasyonu sonucunda asimetrik AB₃MgPz ve metalsiz AB₃H₂Pz türevleri elde edilmiştir.

Elde edilen ligandların ve komplekslerinin yapıları, FT-IR, UV-görünür bölge, ¹H NMR, GC-MS, Maldi TOF-MS, TLC ve elementel analiz yöntemleri ile incelenerek karakterize edilmiş ve manyetik özellikleri (EPR) incelenmiştir. Metalin, ferrosen ve halka süstitüentlerinin porfirazin türevleri üzerindeki etkisini incelemek için Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi kullanılarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Novel Porphyrazine Derivatives and Preparation of their Metal Complexes

A range of different substituent provides porphyrazine ligands with interesting new features such as greatly enhanced organic solubility compared to their phthalocyanine counterparts. The synthesis of substituted porphyrazines from the corresponding substituted maleo(fumaro)nitrile has recently been reviewed. Intensive research interest in peripherally functionalized porphyrazines during the last decade has shown that these tetrapyrrol derivatives should be considered as alternatives to the phthalocyanines that have found extensive applications in material science and the photodynamic therapy of tumors as well as pigments and dyes.

The aim of the present work has been to synthesize novel soluble porphyrazine derivatives by making use of substituted maleonitrile starting materials. Firstly ferrocenasetonitril and disodium salt of maleonitrile were synthesized. Then disodium salt of maleonitrile was reacted with 3-bromo-1-phenyl-1-propene, N,N-dimethyl aminoferrocenemethyl iodide, and hexylbromide respectively to produce three different ligands.

In order to convert the substituted maleonitrile derivative into porphyrazine, we have made use of its template reaction in the presence of magnesium butanolate, which is the typical method generally applied in cyclotetramerization to these tetrapyrrol derivatives. The dark blue alkene containing Mg porphyrazine was obtained by using ligand of 1,2-bis(3-phenyl-2-propenthio)maleonitrile. The IR spectrum of the obtained MgPz, starting materials' $C\equiv N$ stretching vibration disappeared during the porphyrazine formation. In the UV spectrum, Q and B bands are obtained in the expected position. MgPz has been treated with trifluoroacetic acid to obtain 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(3-phenyl-2-propenthio)-21*H*,23*H*-porphyrazine. Preparation of the other metallo-porphyrazines (MPz) has been usually realized by the reaction of the corresponding metal salt with the metal-free porphyrazine (H_2Pz). Further reaction of this product with zinc(II) acetate, cobalt(II) acetate and copper(II) acetate led to the metal porphyrazine in the mixture of EtOH-THF (MPz, M= Zn, Co, and Cu). In the UV spectrum of the H_2Pz , the Q band absorptions are split in two peaks, the same absorptions appear as a single peak in the MPz latter.

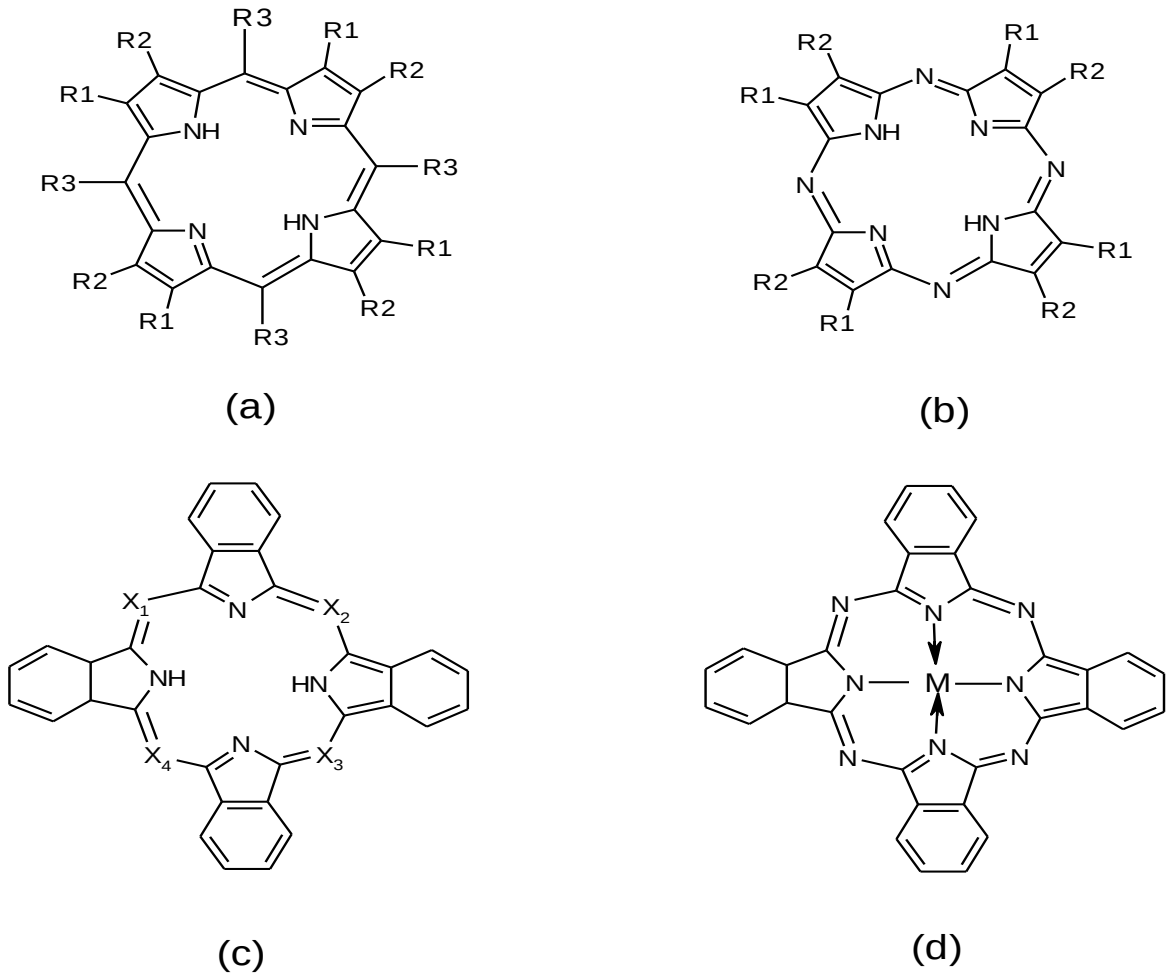
Another ligand of ferrocenacetoneitril was obtained by four steps, but due to some specific reasons it did not yield porphyrazine. Symmetrical oktakis(hexylthio)porphyrazinato magnezyum(II) OHMgPz have been synthesized through the cyclotetramerization reaction of magnesium butanolate with 1,2-bis(hexylthio)maleonitrile and characterized by IR and UV-vis. Asymmetric AB_3MgPz and metal-free AB_3H_2Pz porphyrazines have been synthesized through the cyclotetramerization reaction of magnesium and n-butanol with 1,2-bis(hexylthio)maleonitrile and 1,2-bis(ferrocenylmethylthio)maleonitrile in a best appropriate ratio of 3:1.

Molecular structure of all metal-free porphyrazine and its metal complexes have been investigated and characterized by FT-IR, UV-vis, 1H NMR, GC-MS, MALDI-TOF MS, TLC and elemental analysis methods and magnetic properties (EPR) of some metal complexes have been investigated. To further probe the effect of the metal center, ferrocene and ring substituents on the electrochemical behaviours of porphyrazine derivatives, their electrochemistry was investigated by using cyclic voltammetry (CV) method.

1. GİRİŞ

Tetrapirolik makrohalka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle (Pz) ftalosiyaninleri (Pc) de içeren tetraazaporfirinler (TAP) ve porfirinlerdir (P). Porfirazinlerin ve ftalosiyaninlerin elektronik karakterleri ve geniş π -sistemleri periferel metal koordinasyonu ile birleştirilmesi, yeni spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikli komplekslerin hazırlanmasına izin verir. (Luk'yanets, 1992; German 1995; Nolte, 1996).

Ftalosiyaninlerden daha kolay şartlarda sentez edilebilmeleri, daha iyi çözünürlük göstermeleri gibi üstünlükler taşıyan porfirazinler, son yıllarda artan bir yoğunlukla ele alınmaya başlanmıştır. Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla çok daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünürlükleri periferel süstitüentlerde yapılacak değişikliklerle de arttırılabilmektedir. (Şekil 1.1; R1= R2= süstitüent ve R3= H; X₁=X₂=X₃=X₄= -CH; M= metal).



Şekil 1.1 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin (TBP), d) Ftalosiyanin

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 çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetrik ve iç kromoförün 18- π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan 2p-elektronu) vardır. Porfirazin halkasındaki dört mezo atomu ve imino grubunun iyonlaşması amfoter özellik katar. Serbest porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

Son yıllarda periferel süstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalara ek olarak, bu tetrapiröl türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyeninlere alternatif olarak malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik terapisi, pigment ve boyar maddeler alanlarında gösterilmesi ve enerji dönüşümü, elektrofotografi, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknoloji için boyar madde ve optik veri toplama gibi endüstride geniş uygulama alanları bulmalarından dolayı önem taşımaktadır (German vd., 1995).

Ftalosiyeninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve zengin π -elektron sistemi periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleriyle çok farklı metalli komplekslerin birçok çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır. Tetrapiröl türevleri arasında bulunan ftalosiyenin ve porfirinlerin yaklaşık 70 farklı metal iyonu ile oluşturdukları kompleksler çok iyi aydınlatılmalarına rağmen, metalli porfirazinler için benzer çalışmalar oldukça azdır. İlk sentezlendiğinden bu yana 50 yıl geçmesine rağmen araştırmacıların dikkatini çekmeyi başaramamıştır. Fakat doymamış 1,2-dinitril bileşiği sentezinde yeni yöntemlerin ortaya konması ile porfirazinlerin sentezi diğer tetrapiröl türevlerine paralel olarak artış göstermiştir. Son yıllarda bu sistemlerle önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Katı hal etkileşimlerinde önemli bir rol oynayan yumuşak S donör atomları içeren Hoffman'ın oktakis porfirazin türevinden başlayarak, günümüze kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyeninlerle karşılaştırılabilir çok geniş bir porfirazin kimyası oluşmuştur (Akkuş ve Gül, 2001).

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

Tetrapiröl türevlerinin ferrosen grupları ile birleşimi son yıllarda ftalosiyenin ve porfirinler

için denenmiş, periferik konumdaki organometalik grupların elektrokimyasal özelliklerinin makro halkadaki π -elektronları ile etkileşime girip girmediği araştırılmıştır. Bu etkileşimin, ferrosen ve tetrapirrol çekirdeği arasındaki köprü grubunun uzunluğu ile yakından ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu konunun porfirazin yapısındaki durumunun incelenmesi bu çalışmada ele alınmıştır.

Bu çalışmada, yeni çözünür porfirazin türevlerinin, süstitüe olmuş başlangıç maddesinin kullanılarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Porfirazin türevlerinin hazırlanması için yapılan çalışmanın ilk aşaması olarak başlangıç maddesi olarak kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu karbondisülfür ve NaCN den iki kademedeki sentezlendi. Ferrosenden başlayarak ferrosenasetonitril elde edildi. Ferrosenasetonitril bileşiğinin siklotetramerizasyonundan magnezyum porfirazin elde edilemedi. Daha sonra maleonitril tuzu sırasıyla, 3-bromo-1-fenil-1-propen, N,N-dimetilaminoferrosenmetiliyodür ve hekzilbromür ile reaksiyonu sonucunda üç farklı ligand elde edildi. Süstitüe olmuş maleonitril türevlerinin magnezyum porfirazine (MgPz) dönüşümü ise magnezyum alkolatın template etkisiyle siklotetramerizasyonu sonucu olmaktadır. Üçüncü aşamada ise elde edilen ligandlardan 1,2-bis(3-fenil-2-propentiyo) maleonitril ile magnezyum butanolatın template etkisiyle yeni alken gruplar içeren MgPz sentezlenmiştir. MgPz nin trifloroasetik asit ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu, metalsiz porfirazin (H_2Pz) sentezlendi. Metalli porfirazinlerin (MPz) elde edilmesi için istenilen metal tuzları ile H_2Pz nin reaksiyonu gerçekleştirilir ($M = Cu, Zn, Co$). H_2Pz ve $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Co(II)$ asetatın etanol-THF karışımında geri soğutucu altında karıştırılarak uygun koşullarda merkezde bulunan protonların metal iyonu ile yer değiştirmesi tepkimesi sonucunda $ZnPz$, $CuPz$ ve $CoPz$ kompleksleri elde edilmiştir. Çalışmanın son kısmında sentezlenen diğer maleonitril türevlerinden 1,2-bis(hekziltiyo) maleonitrilin magnezyum butanolat ile siklotetramerizasyonu simetrik oktakis(hekziltiyo)porfirazinato magnezyum(II) ($OHMgPz$) elde edildi. Ferrosen içeren 1,2-bis(ferrosenilmetiltiyo)maleonitril (A) ile 1,2-bis(hekziltiyo) maleonitrilden (B) oluşan asimetrik porfirazin elde edilmesi amacıyla, bulunan en uygun 1:3 mol oranındaki magnezyum butanolat ile siklotetramerizasyonu sonucunda asimetrik AB_3MgPz ve metalsiz AB_3H_2Pz türevleri elde edilmiştir. Elde edilen ligandların ve komplekslerinin yapıları, FT-IR, UV-görünür bölge, 1H NMR, GC-MS, Maldi TOF-MS, TLC ve elementel analiz yöntemleri ile incelenerek karakterize edilmiş ve manyetik özellikleri (EPR) incelenmiştir. Metalin, ferrosen ve halka süstitüentlerinin porfirazin türevleri üzerindeki etkisini incelemek için Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi kullanılarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Makrosiklik Bileşiklerin Tetrapirel Türevleri

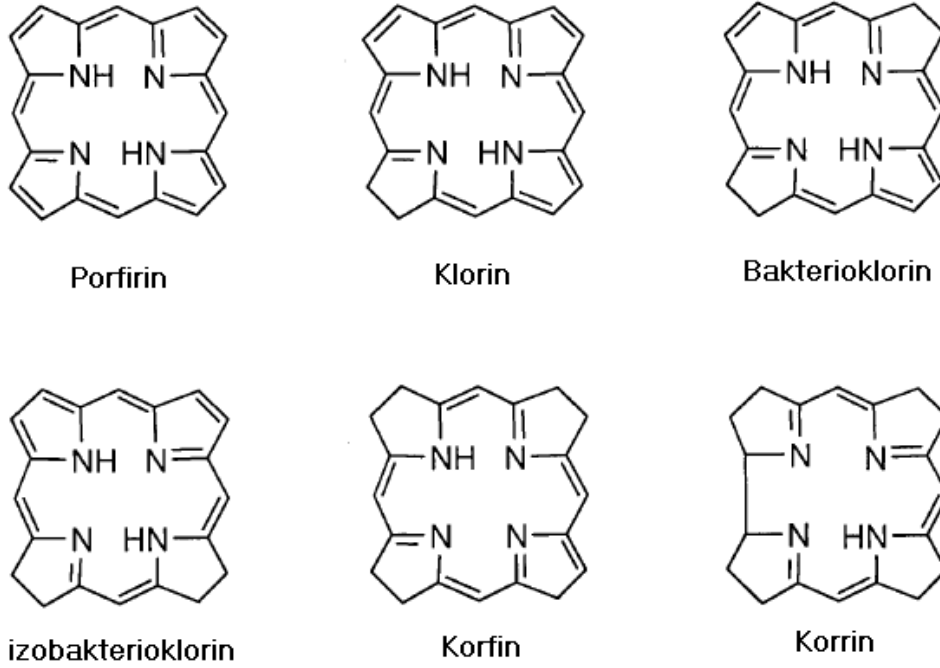
Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül, şelat bileşiği olarak adlandırılır (Bekaroğlu, 1976). Metalli ftalosiyanınler şelat bileşiklerine verilecek örneklerden biridir. Tetrapirel türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyanınler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilim, hemde uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur (Leznoff ve Lever, 1989; 1993a; 1993b; 1996)

Makrosiklik bileşikler, en az dokuz üyeli ve en az üç hetero atomu bulunan halkalı bileşiklerdir. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atomlar (O, N, S) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri hakkında bu yüzyılın başından beri çalışılmasına rağmen, bu bileşiklerin çeşitleri oldukça sınırlı kalmıştır. Porphirinler ve porfirin türevleri olan porfirazinler ve ftalosiyanınler de makrosiklik yapıli bileşiklerdir.

İlk sentezlenen makrosiklik bileşikler porfirinler ve benzer yapıdaki ftalosiyanınlerdir. (Constable,1990). Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907). Koordinasyon bileşiklerinden olan porfirin ve korrin gibi tetrapirel türevleri (Şekil 2.1), sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerde bulunduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar yapılmaktadır (Gündüz, 1994).

Tetrapirelik makrohalkalardan olan porfinoidler, örneğin porfirinler, klorinler (dihidro-porfirinler), bakterioklorinler (tetrahidro-porfirinler), izobakterioklorinler, korfinler ve korrinler, dünya üzerindeki yaşamı destekleyen makrohalka iskeletlerinin önemli doğal prostetik gruplarından (organik bileşiklerdir, apoenzim'e devamlı bağlı kalırlar; örneğin katalaz enziminin *prostetik grubu* hem isimli bir moleküldür) (Şekil 2.1). Bu porfinoidlerin her biri (porfirinler ve bunların yapısal türevleri) metin köprüleri üzerinden veya doğrudan

karbon-karbon bağı ile beraber dört pirol-tipi halkaların bağlanmaları ile oluşur (Montforts vd., 1994; Scott, 1993; Eschenmoser, 1988; Brautler, 1987).

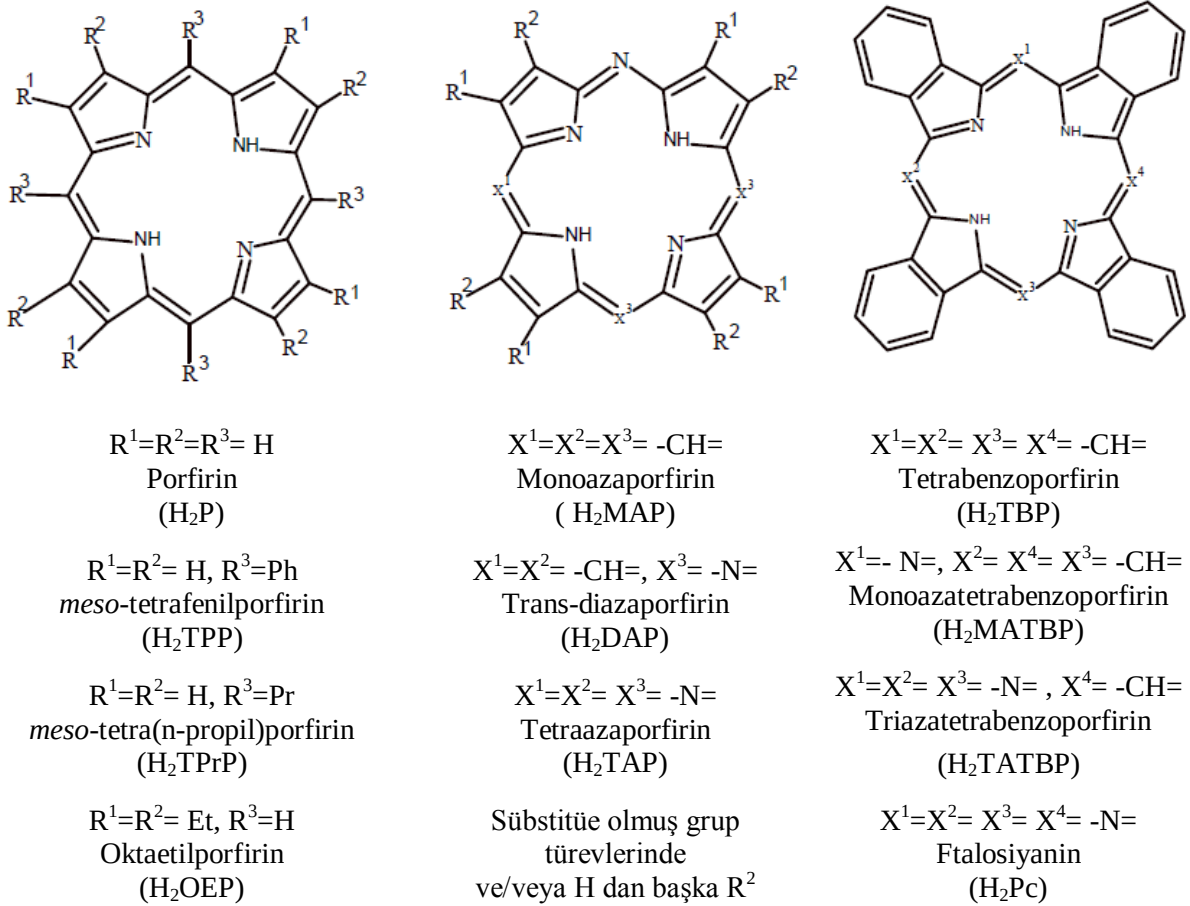


Şekil 2.1 Porfinoid yapılar

Porfirin ve analogları, hiçbir elektron verici ve elektron alıcı gruplar içermeyen ve yapısal olarak annulenlere benzeyen polien kromojenler olarak sınıflandırılabilirler (Lloyd, 1990).

Tetrapiröl türevleri bileşiklerin olağanüstü kimyası kimyacıları, biyolojicileri ve malzeme bilimcilerini büyülemeye devam ederken, son on yıllar “genişlemiş porfirinler” olarak isimlendirilen yeni bir tipinin ortaya çıkmasına sahne olmuştur. Bu oligopirölik makrohalkaların özelliği doğal tetrapiröllerde var olan ile karşılaştırıldığında daha büyük bir iç boşluğa sahip olmasıdır. Daha da belirgin bir şekilde, genişlemiş porfirinler doğrudan veya ara halkalar üzerinden heterohalkalı birimler (piröl, furan veya tiyofen-benzeri) içeren makrohalkalı bileşiklerdir, böylece içteki halka üzerinde en az 17 atom içerir (Sessler ve Tomat, 2007).

Porfirazin halkasının piröl iskeletlerinin 3,4-benzopiröl veya izoindol olduğu durumda ele geçen bileşiklere ise sistematik adlandırmada tetrabenzotetraazaporfirin, bunun biraz değişik haliyle tetrabenzoporfirazin denmektedir. Tetraazaporfirinlerin porfirinlerden farkı, meso pozisyonundaki azotun makrohalkanın elektronik karakterini değiştirmesidir (Şekil 2.2).

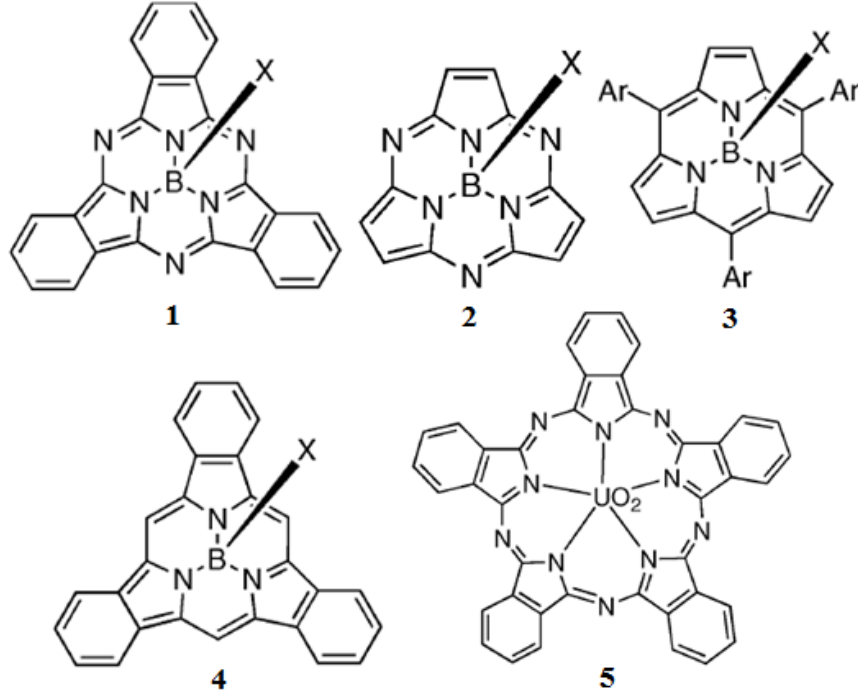


Şekil 2.2 Bazı süstitüe olmuş porfirin molekülleri

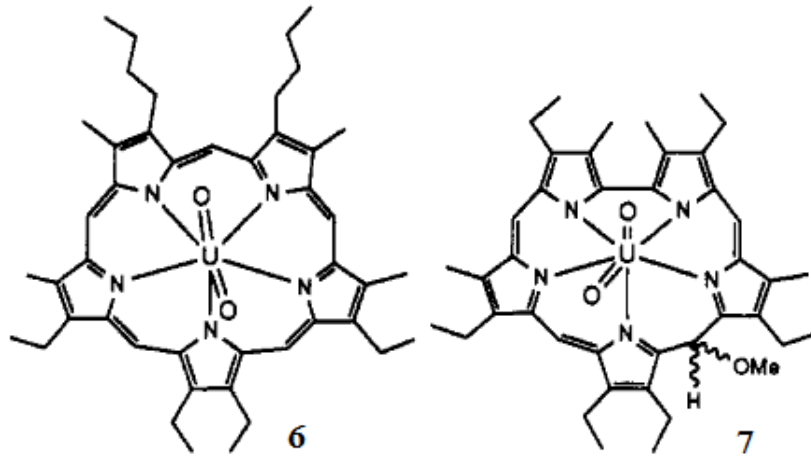
Porfirinler, ftalosiyeninler ve porfirazinler merkezi boşluklarında çok sayıdaki metal iyonlarını koordine edebilirler. Ftalosiyenin (Pc), tüm türevleriyle beraber, fonksiyonel organik materyallerin en çok çalışılan türlerinden biridir. Düzlemsel, dört iminoizindol birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan aromatik makro halka 70 in üzerindeki elementlerden türeyen iyonlara ev sahipliği yapar.

Genellikle formal yükü 2⁻ olan Pc ligandının koordinasyon kimyası çok geniş ve zengin bir konudur. Bir metal iyonu araya girmediğinde, sadece tetraiminoizindolin ligandı mevcuttur. Bir de, üç tane iminoizindolin biriminin B³⁺ ile kompleksinden meydana gelen subftalosiyenin (SubPc,1), subporfirazin (SubPz,2), subporfirin (SubP,3) ve tribenzo subporfirin (TBSubP,4) ve beş tane iminoizindolin biriminin UO₂²⁺ ile kompleksinden meydana gelen süperftalosiyenin (SPc,5) (Sesler vd., 1992) bilinmektedir (Lever, 2003) (Şekil 2.3). 1992 yılına kadar, o yıllarda üzerine araştırmaların yoğunlaştığı uranil iyonunu kullanarak sadece üç tane uranil-bağlı pirol-içeren sistemler: süperftalosiyenin (Victor vd.,1975), pentapirin 6 ve sappirin 7 komplekslerinin var olduğunun farkına varan Sesler grubu çalışmalarında yeni uranil(VI) kompleksi sentezlemişlerdir (Sesler vd., 1992). Daha

sonra, ilk olarak bu grup tarafından tamamen karakterize edilen trietilamin içerisinde rodyum ve iridyum dikarbonil klorür tuzları kullanılarak sappirin kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.4).



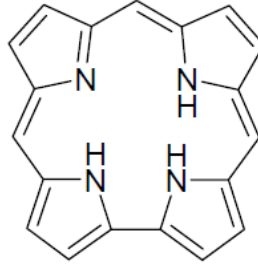
Şekil 2.3 SubPc, SubPz, SubP, TBSubP, SPc(UO₂) yapıları



Şekil 2.4 Pentapirin ve sappirin uranil kompleksleri

Porfirinden daha fazla konjuge olmuş pirol makrohalkaları içeren genişlemiş porfirinler eşi görülmemiş uzak-infrared bölgesine oldukça yakın düşük-enerji bandları, oldukça büyük kesitli iki-foton absorpsiyonu, çoklu metal iyonu koordinasyonu ve elektronik π -sistemlerinde

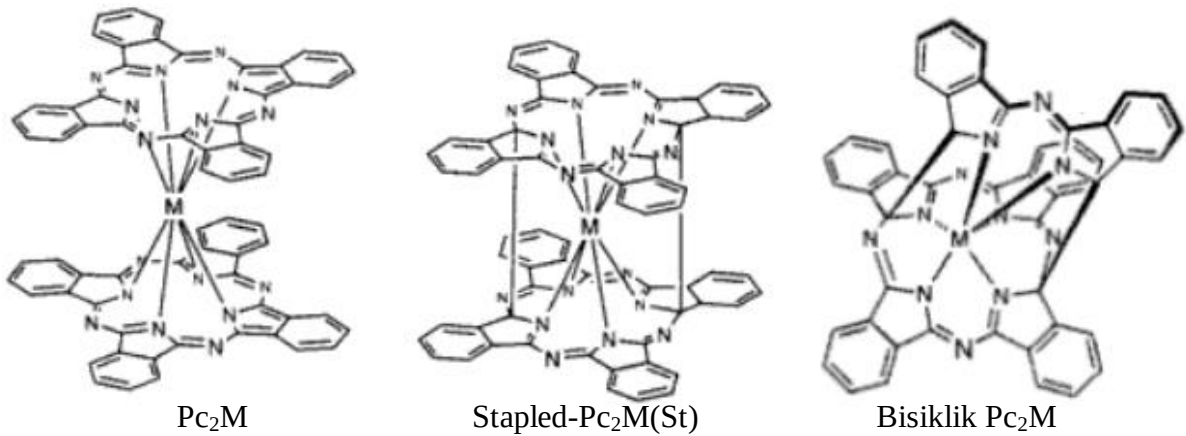
aromatik/aromatik olmayan iki-elektron üzerine redoks değişiminin kolaylığı gibi kimyasal aktiviteler gösterirler. Bu geleceği parlak özellikler, yeni porfirin türü ailesinin gelişmesinde önemli bir artışa yol açmıştır. Bunun tam tersine, kısaltılmış porfirinlerin kimyası tek-metin-köprüsü-eksik porfirin türevi iskelete sahip korrolların dışında tamamen araştırılmamış olarak kalmıştır (Yasuhide vd., 2007) (Şekil 2.5).



Şekil 2.4 Korrol yapısı

Bu durum ftalosiyeninlerde tam tersine, hem halka-genişlemiş süperftalosiyeninler ve hem de halka-daralmış subftalosiyeninler bilinmekte ve şimdiye kadar genişçe araştırılmıştır. 22- π elektronik çevirimli süperftalosiyenin ftalonitrilin uranil iyonu halka kapanması sonucunda kondenzasyonu ile sentezlenmiştir (Victor vd.,1975; Marks ve Stojakovic, 1978; Yasuhide vd., 2007).

Süperftalosiyeninler beş-aza köprülü porfirin-benzeri uranil ortamında sentezlenen bileşiklerdir (Sesler vd., 1988). Diğer nadir Pc ligandı içeren metal kompleksleri iki Pc ligandları aynı metal iyonunu paylaşan sandviç dimerleri ve trimerleridir. Bunun dışında tek bir metal iyonuna bağlı altı iminoindol birimleriyle aromatik olmayan, zımbalanmış ("stapled") sandviç kompleksleri ve bisiklik Pc ler vardır (Şekil 2.5) (Lever, 2003).



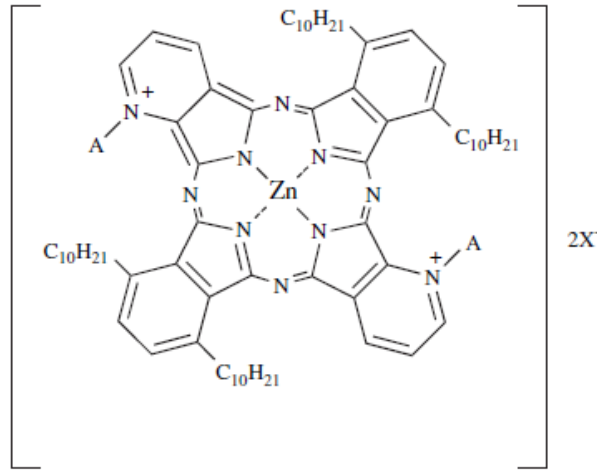
Şekil 2.5 Ftalosiyanine ilave ligandlar katılmaksızın oluşan metal kompleksleri

Tetraazaporfirinler, ftalosiyaninler ve naftalosiyaninler (Nc) ile benzer yapıdadırlar. Tetraazaporfirin, ftalosiyanin ve naftalosiyanin molekülleri arasında kimyasal yapı bakımından görülen tek fark pirol ünitelerine bağlı olan benzen halkalarının sayısıdır. Bundan dolayı tetraazaporfirinler yapısal olarak normal porfirin ve ftalosiyaninlerin arasında yer almaktadır. Şekil 1.1 de, süstitüe olmuş tetrapirrol türevlerini bir arada görmek mümkündür.

Ftalosiyaninler nonlinear optik materyaller, optik veri depolama ve fotodinamik terapi gibi uygulama alanları nedeniyle fiziksel ve kimyasal özellikleri ile uzun zamandır araştırma konusu olmaktadır (Lenzoff ve Lever, 1996; Okura, 2001; Ali ve Van Lier, 1999). Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment dışında değişik teknolojik uygulamaları açısından ele alınan ftalosiyaninlerin aksine, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Son yıllarda gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pek çok özellikleri açısından ftalosiyaninlere benzerlikleri oktatiyo-porfirazinleri gündeme getirmiş ve çok sayıda makalenin konusu olmaya başlamıştır (Nolte ve Nostrum, 1996; Khelevina ve Stuzhin, 1996).

Ftalosiyanin türevleri (Pz dahil) uzak infrared bölgesinde (600 ve 850 nm arasında) gösterdikleri güçlü absorpsiyon nedeniyle fotodinamik terapi (PDT) için ikinci-jenerasyon ışık-algılayıcı olma potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir. PDT için iyi bir algılayıcıda (sensör) şunların bulunması gerekir; yüksek foto-kararlılık, tümöre karşı yüksek hassasiyet, geri ışınlama anında zehirli etki göstermeme, dokuya ışık nüfuz edildiği uzak infrared 600-800 nm bölgesinde olabildiğince güçlü, triplet halde uzun kalma süresine sahip olmalıdır. Ftalosiyanin türevleri bu ihtiyaçlara cevap vermesi nedeniyle PDT için iyi duyarlılıkta maddelerdir (Hirohashi vd., 2004; Okura, 2000; Jory, 1990; Moan, 1990; Chambrier vd., 1995; Fukushima vd., 2000).

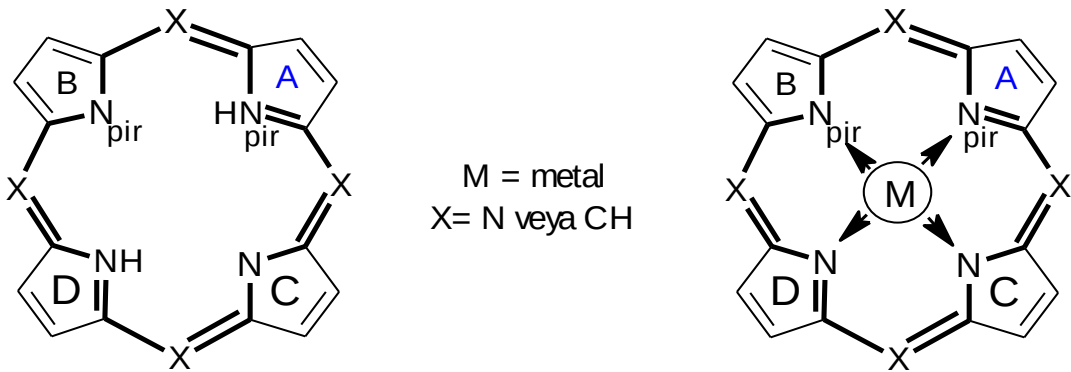
Porfirinlerin bazı türevlerinin ve ftalosiyaninlerin pratikte kullanım alanları genişir. Ftalosiyaninler kaliteli boya ve pigment olarak pratikte kullanılmaktadır. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır ve bu sebeple periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedirler. Ayrıca çözünürlüklerinin fazla olması ve biyolojik aktivite, PDT özellik taşımaları kimya sanayi ve tıpta önemli görülmektedir (Şekil 2.6; AX: dimetil sülfat (DMS), dietil sülfat (DES), monokloroasetik asit (MCAA), ve DMF, 140 °C, 2 s).



Şekil 2.6 Kuarternize olmuş çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin

2.1.1 Tetrapirrol Halka Yapısı ve Kimyasal Özellikleri

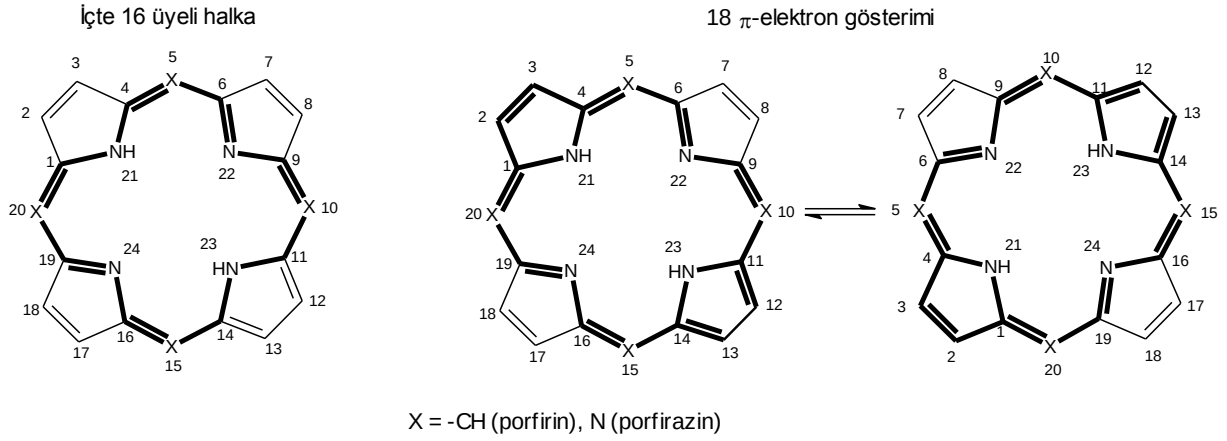
Porfirin analog ligandlarının (N_4H_2) reaksiyon merkezi dört azot atomu ve kompleks oluşumunda doğrudan yer alan pirol halkalarındaki iki imino-hidrojen ($N_{pir}-H$) atomlarıdır. Bir bütün olarak porfirin molekülünün elektronik ve geometrisini yansıtan reaksiyon merkezinin yapısı, metalli porfirinlerin oluşmasının kinetik parametrelerinde önemli bir etkiye sahiptir. Elektronik yapısı $N_{pir}-H$ bağının kararlılık durumunu ve reaksiyon merkezinin ilişkisini belirler. Koordinasyon boşluğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki sterik uygunluğu belirler. Pirol halkalarını birbirlerine bağlayan köprüler metilen köprüsü ($X = CH$) olursa, elde edilen bileşikler porfirinler, imino ($X = N$) köprüsü olursa, elde edilecek bileşikler ise tetraazaporfirinler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.7; A, B, C ve D pirol halkaları, koyu çizgili bölge reaksiyon merkezi).



Şekil 2.7 Porfirin ve porfirazinlerin N_4H_2 reaksiyon merkez yapısı

Porfirinler için geniş makrohalka konjügasyonlarının sonucu sahip oldukları yoğun renkleri uygulama alanlarında anahtar özelliğidir. Porfirinlerin UV-vis absorbsiyon spektrumu iki ayrı bölgeden meydana gelir (Adar, 1978). Morötesi bölgede, Soret ve B bandı olarak bilinen oldukça yoğun yaklaşık $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{mL}^{-1}$ ekstinksiyon katsayısı bir absorbsiyona sahiptir. Görünür bölgede, Q bandı olarak bilinen yaklaşık $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{mL}^{-1}$ ekstinksiyon katsayısına sahip bir absorbsiyon vardır.

Şekil 2.8 den görüleceği gibi, içteki porfirinin 16-üyelî halkası genel porfirin-tip optik spektrumları meydana getiren 18 π -elektronları için önemli konjügasyon yolunun korunmasında büyük rol oynar (Gouterman, 1978). Bu halka çeşitli kimyasal modifikasyonların ana yapıya uygulanabilmesi için müsaittir.

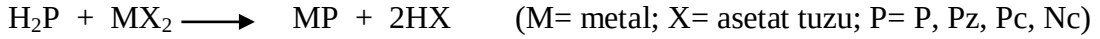


Şekil 2.8 Porfirin 16 üyelî halka yapısı ve 18 π -elektron sistemi

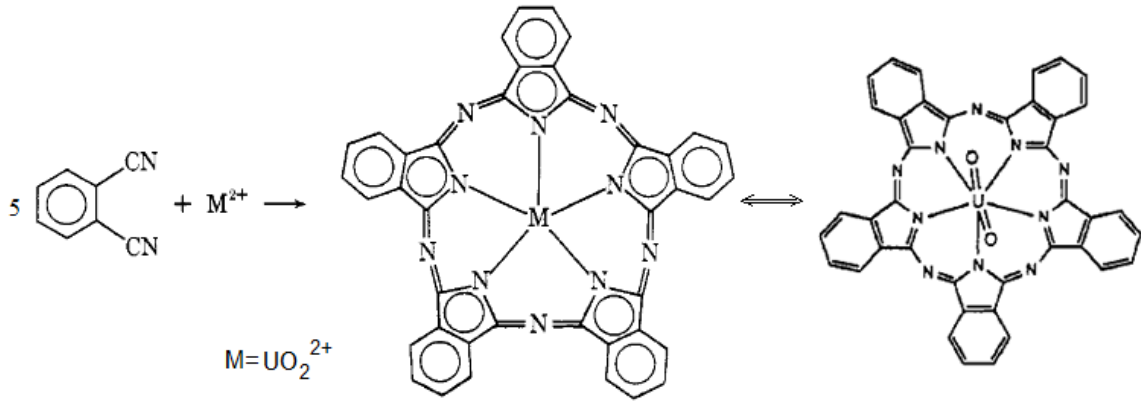
Porfirinin optik spektrumu üzerine merkez substitüent modifikasyon etkisine sahiptir. Optik spektrumları iyice araştırılmış olan porfirinlerin merkeze substitüent ilavesiyle halkadaki π - π^* geçişinde küçük elektronik değişim meydana gelir (Gouterman, 1978). Metalli porfirinler genellikle görünür bölgede iki büyük absorbsiyon bandına sahiptirler.

Porfirin makro halkası gibi ftalosiyanın de düzlemsel 18 π -elektronuyla aromatik davranış göstermektedir (McKeown, 1998). Ftalosiyanın birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoidin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Ftalosiyanın yapısı porfirin sistemine (Şekil 1.1d) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyanın tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılır. Bu türlerin her biri 18 atom üzerinden, Hückel'in $4n+2$ kuralına uygun olarak içeri-dışarı-içeri-dışarı delokalizasyon yoluyla, 18 π -elektron sistemi makrohalkada aromatik yapıyı sağlar.

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



Genişlemiş porfirin türevleri beş veya daha fazla iminoizindolin birimi içerir. Beş iminoizindolinin UO_2^{2+} ile birleşmesi sonucunda ile süperftalosiyenin (SPc) kompleksi meydana gelir (Victor vd.,1975) (Şekil 2.9). Süperftalosiyenin, pentapirin ve sappirin ligandlarının her birinde, uranil(VI) iyonu semer şeklinde pentagonal düzlemsel bir düzenleme ile şelatlaşır ve sappirin de ise, uranil şelatlaşması ligand yapısının kimyasal değişimine neden olur. Bununla beraber, bu sonuçlar diğer pirol-içeren “porfirin-benzeri” sistemlerin uranil(VI) koordinasyon komplekslerinin oluşumunu daha kararlı hale getirebilecek pentagonal düzlemsel veya hegzagonal düzlemsel ligand alanları yapılmasına imkan verir (Sesler vd., 1992).

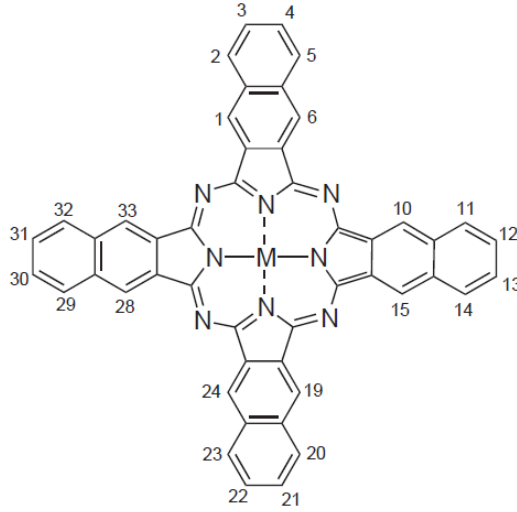


Şekil 2.9 İminoizindolinin beşli halkası ve uranil kompleksi

Bu kapsamda, hegzadentat (altı dişli) pirol türevi 3,4-dietilpirol-2,5-dikarbaldehit ve 1,2-diamino-4,5-dimetoksibenzenin 2:2 kondenzasyon ürününden elde edilen uranil(VI) Schiff bazı kompleksi sentezlemişlerdir (Sesler vd., 1992).

Naftalosiyeninlerin (Nc) (tetra-naftaloporfirazinler) porfirazinlerden farkı naftalen halkalarının pirol halkalarına bağlanmalarıdır. Tüm P, Pz, Pc ve Nc ler dört pirol ünitelerinden oluşan benzer bir makrosiklik yapıyı paylaşırlar. Naftalosiyeninlerin (Nc) 22- π elektron sistemi içermeleri maddenin görünür bölge ışığını absorblamasını, absorblanan ışığın kimyasal ve fiziksel diğer enerji şekillerine dönüşümünü ve termodinamik ve kinetik kararlılığa ulaşmasını sağlar. Bu konjüge sistemin birçok rezonans şekli olduğu düşünülmekte ve birçok pozisyonda

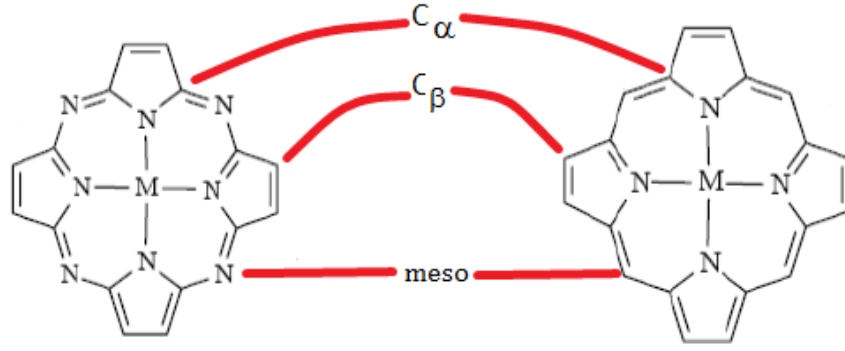
sübstitüentler eklenebilmektedir. Porfirazinler, ftalosiyaninler ve naftalosiyaninler katılma tepkimesine uygun sırayla 8,16 ve 24 pozisyona sahiptirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Metalli naftalosiyanin

Eğer benzo birimleri 1,2,8,9(10,11),15,16(17,18),22,23(24,25)- pozisyonlarında bağlanırsa, 1,2-naftalosiyanin; başka bir şekilde, eğer 2,3,8,9,16,17,23,24- pozisyonlarında ise 2,4-naftalosiyanin olarak isimlendirilir. Doğrusal olarak 2,3-naftalosiyaninlerin benzo halkası oluşturması ftalosiyaninlerle kıyaslandığında Q-band absorpsiyon spektrumunda ~100 nm lik bir batokromik kaymaya neden olur. Ayrıca singlet oksijen oluşumu kabiliyetlerinin artması onların fotodinamik terapi için uygun olduklarını gösterir (Lever, 2003).

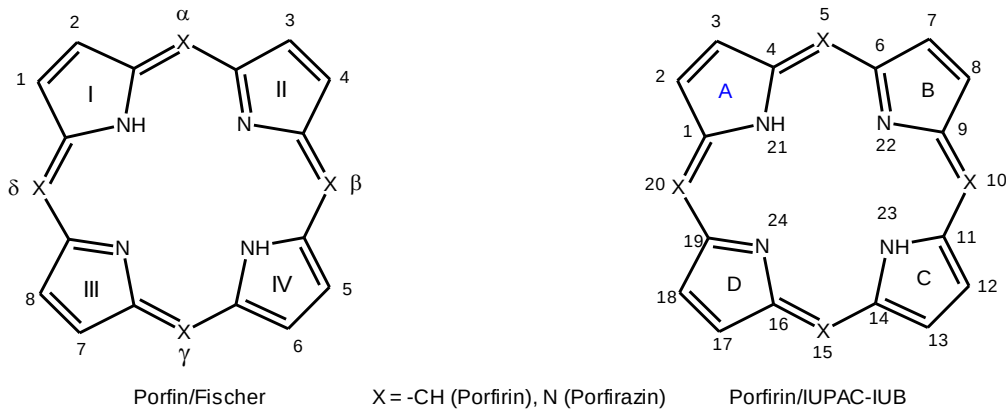
Pirol halkalarının 2,3,7,8,12,13,17 ve 18 pozisyonları genellikle “ β -pozisyonları” olarak ifade edilir. Benzer şekilde, 1,4,6,9,11,14,16 ve 19 genel olarak “ α -pozisyonları”, ayrıca 5, 10, 15 ve 20 “*meso*-pozisyonları” olarak ifade edilir. Dört azot atomu 21 den 24 e kadar numaralandırılır. Ftalosiyanin ve naftalosiyaninler, porfirazin analogları olmasına karşın, porfirinlerin porfirazinlerden farkı sadece “*meso*” pozisyonlarıdır. Bir porfirin katılım tepkimesi için 8 tane α ve β pozisyonu ve 4 tane *meso*-pozisyonu olmak üzere 12 tane uygun pozisyona sahiptir. (Şekil 2.11). Pirol grubunun β -pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı ftalosiyaninlerden daha azdır.



Şekil 2.11 Tetraazaporfirin ve porfirin reaksiyon merkezleri

Porfirin, ftalosiyanın ve porfirazin makrohalkalarının kimyasal değişkenliği, ligand ve metal değiştirilmeleriyle elektron yapı başkalaşımına elverişli olmasına imkân tanır, bunlar yer değiştirme, basit yapılardan daha kompleks bileşikler hazırlama ve makrohalkanın üst kısmının kesilmesi şeklinde olabilir. Çok kontrollü bir şekilde makrohalkaya belirli elektron-verici veya elektron-alıcı grupları ile yerdeğiştirme tepkimlerinde elektronik özelliklerin değiştiği bulunmuştur (Mbatha, 2006; Ali ve Van Lier, 1999; Crossley vd., 2003).

Makrohalkalı bileşiklerden porfinoid kimyasında iki temel isimlendirilme, Fischer ve IUPAC-IUB isimlendirmesi kullanılır. Fischer sistemi literatüre hala kullanılmakata olup, basit fakat çok anlaşılabilir değildir. IUPAC-IUB isimlendirmesinde, ana makrosiklik tetrapirolik halka Fischer'in isimlendirmesindeki “porfin” yerine “porfirin” olarak isimlendirilir ve 1-24 numaralandırılması kullanılır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Porfirinlerin isimlendirilmesi

Porfirin moleküllerinin elektronik ve yapısal özelliklerini anlamak fotosentez veya oksijen taşınması gibi biyolojik süreçlerin daha iyi anlaşılmasını sağlaması açısından önemlidir.

İtalosiyanın veya porfirinler optik elektronik araçlar için uygun uygulamalarının yapılmasına ayrıca çalışılmaktadır (Mack, 2007; Infante ve Lelj, 2003).

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

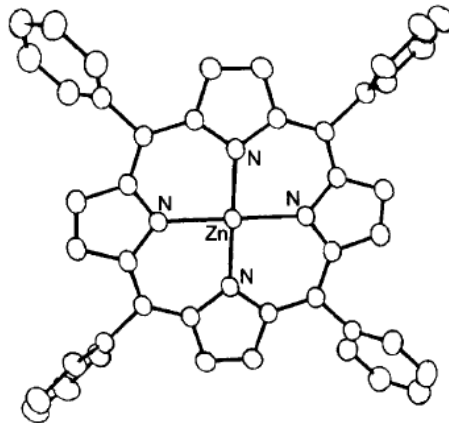
Aza-porfirinlerin (H_2AP) iki pirol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve dianyonlar oluşturur (Stuzhin, 1999). Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve italosiyanınlar zayıf organik bazlar ile proton transfer kompleksleri oluşturabilir.

Tetrakloro ve oktakloro grupları içeren porfirazinler de çalışılmış fakat düşük çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle bu tip çalışmalara daha seyrek olarak rastlanmaktadır (Kopranenkov vd., 1982). Pirol grubunun β -pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı italosiyanınlardan daha azdır.

2.1.2 Tetrapirol Türevleri Elektrokimyasal Özellikleri

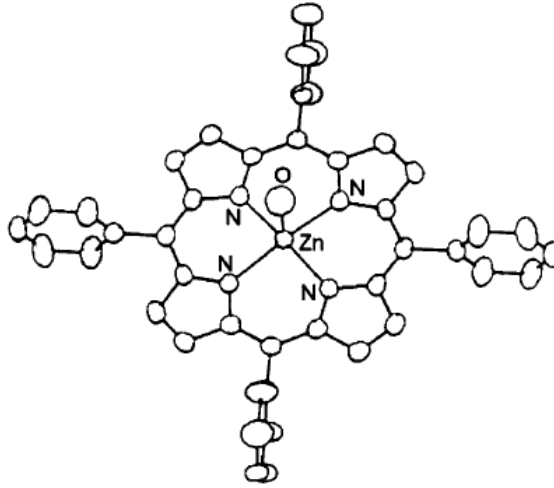
Porfirinler elektron transfer ligandlarının önemli bir sınıfını oluştururlar. Doğada fotosentez olarak bilinen ışığın biyolojik elektron-transferi ile kimyasal enerjiye dönüşümü, porfirin türevlerine ait fotosentetik kromoforlar (tepkime merkezi ve ışık yakalama antenleri) tarafından öncelikle yürütülmektedir (Zanella, 2003a).

Çok sayıda metalliporfirinlerin elektrokimyasal davranışları daha önce yayınlanmıştır (Kadish vd., 2000). Burada bu türevlerin bazı elektrokimyasal özellikleri incelenirse, örneğin Zn(II) porfirinlerin redoks aktiviteleriyle başlayalım. Şekil 2.13 de 5,10,15,20-tetrafenilporfinato-çinko(II) kompleksinin Zn(TPP) düzlemsel geometrisi görülmektedir, ortalama bağ uzunluğu: $\text{Zn-N} = 2,04 \text{ \AA}$ dur (Scheidt vd., 1978).



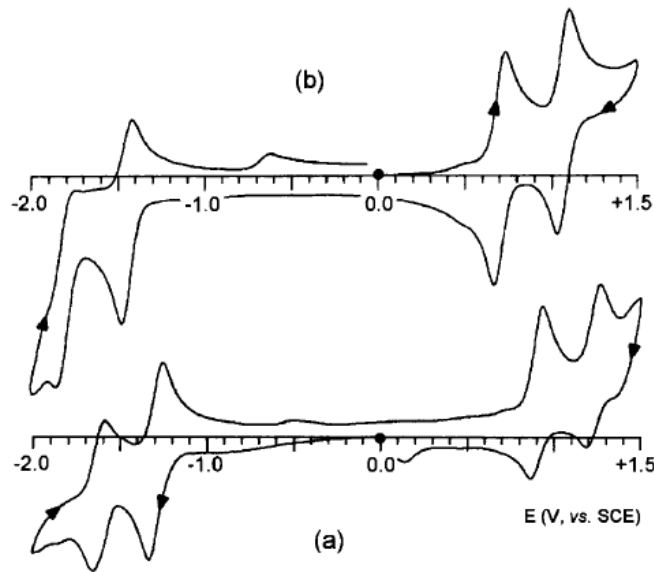
Şekil 2.13 Zn(TPP) X-ışını yapısı

Burada şunuda akılda tutmalıyız, çinko porfirin kompleksleri eksenlerden Lewis bazlarıyla kuvvetli koordinasyon yapma eğilimindedirler. Bu nedenle bazen beşli-koordine geometriler oluşturabilirler. Şekil 2.14 de $[\text{Zn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})]$ örneği gösterilmektedir, burada eksenlerden koordine olmuş su molekülleri Zn atomunu tetrapirolik düzlemden uzaklaştırmaya zorlar, Ortalama bağ uzunluğu: $\text{Zn-N} = 2,05 \text{ \AA}$; $\text{Zn-O} = 2,23 \text{ \AA}$. Zn(II) iyonu tetrapirolik düzlemin $0,19 \text{ \AA}$ üzerinde yer alır (Zanello, 2003a).



Şekil 2.14 $[\text{Zn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})]$ X-ışını yapısı

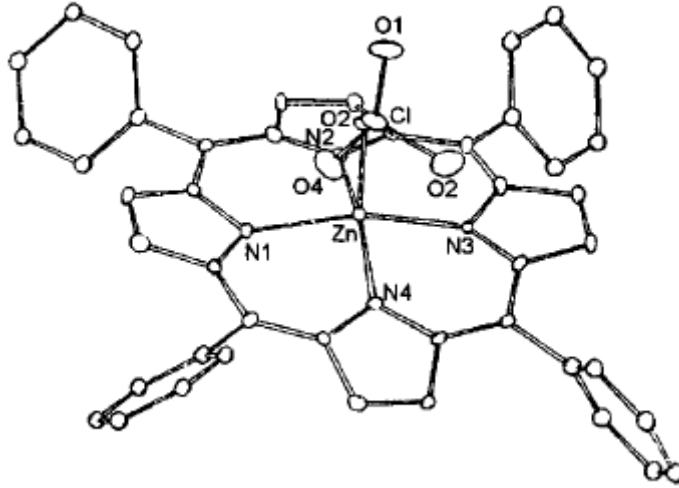
$\text{Zn}(\text{TPP})$ nin CH_2Cl_2 çözeltisinde iki ayrı tek-elektron yükseltgenmeleri ($E_{0/+}^{0'} = +0,70 \text{ V}$; $E_{+/2+}^{0'} = +1,07 \text{ V}$) ve iki ayrı tek-elektron indirgenmeleri gösterir ($E_{0/-}^{0'} = -1,45 \text{ V}$; $E_{-/2-}^{0'} = -1,81 \text{ V}$). Hepsisi kimyasal tersinirliğin karakteristik özelliklerine sahiptir (Şekil 2.15a).



Şekil 2.15 (a) $\text{Zn}(\text{TPP})$ ve (b) H_2TPP nin Dönüşümlü Voltamogramları

Bunlar redoks değişimlerinin porfirin ligandının ortasında olduğunu kanıtlar. Serbest porfirin (örneğin H_2TPP) aynı elektron transfer süreçlerini gösterir ($E^0_{0/+} = +0,90$ V; $E^0_{+/2+} = +1,23$ V; $E^0_{0/-} = -1,29$ V; $E^0_{-/2-} = -1,62$ V), Şekil 2.15b. Ayrıca, $Zn(TPP)$ nin HOMO/LUMO ayrılması için, $\Delta E^0 = 1,45 - (-0,70) = 2,15$ V, hemen hemen serbest ligand H_2TPP ninkine eşittir, $\Delta E^0 = 0,90 - (-1,29) = 2,19$ V. $Zn(TPP)$ ve H_2TPP nin dönüşümlü voltamogramları CH_2Cl_2 çözeltisinde Pt elektrot ile kaydedilmiş, tarama hızı $0,2$ Vs⁻¹ dir (Şekil 2.15).

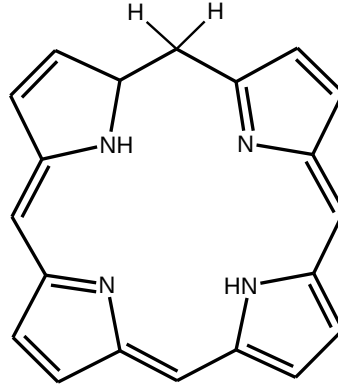
$[Zn^{II}(TPP)]^+$ kationunun moleküler yapısı, ilk yükseltgenme sürecinin potansiyelinde ($[NPr_4][ClO_4]$ destek elektroliti içeren CH_2Cl_2 çözeltisinde) ayrıntılı elektroliziyle elde edilmiş, Şekil 2.16 da gösterilmektedir. Ortalama bağ uzunluğu: $Zn-N = 2,08$ Å; $Zn-O = 2,08$ Å dur. $Zn(II)$ iyonu tetrapirolik düzlemin $0,35$ Å üzerinde yer alır. Önceki beşli-koordinasyon referansına bağlı kalarak, $Zn(II)$ iyonu destek elektrolitindeki $[ClO_4]^-$ anyonunun oksijen atomuna (O) eksenel olarak koordine olur (Zanello, 2003a).



Şekil 2.16 $[Zn(TPP)][ClO_4]$ X-ışını yapısı

$[Zn(TPP)]^{2+}$ dikasyonunu meydana getiren sonraki ikinci anodik sürecin potansiyelinde yapılan ayrıntılı elektroanalizi önemli sonuçları ortaya çıkarır. Aslında nükleofilik maddelerin yokluğunda elektrolizle elde edilen dikasyon kararlıdır, fakat metanol gibi nükleofilik maddelerin varlığında, çinko(II) 5'-metoksil-5,10,15,20-tetrafenil izoporfirine, $[Zn(TPiPOCH_3)]^+$ dönüşür (Zanello, 2003a).

İzoporfirinler makrosiklik zincirdeki çifte bağın konjugasyonu kırılmasıyla oluşan porfirinlerin bir tautomerik şeklidir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 İzoporfirin yapısı

Kısaca tetraazaporfirin, en önemlilerini porfirazinler ve ftalosiyaninler oluşturur. Ftalosiayninler uygulama alanları için gerçekten büyük önemdedirler (mavi-yeşil yoğun rengi nedeniyle boyar maddelerde, boya ve pigmentlerde ve renkli fotoğraflarda kullanılır) ve şimdiye kadar porfirazinlerden daha çok çalışılmışlardır.

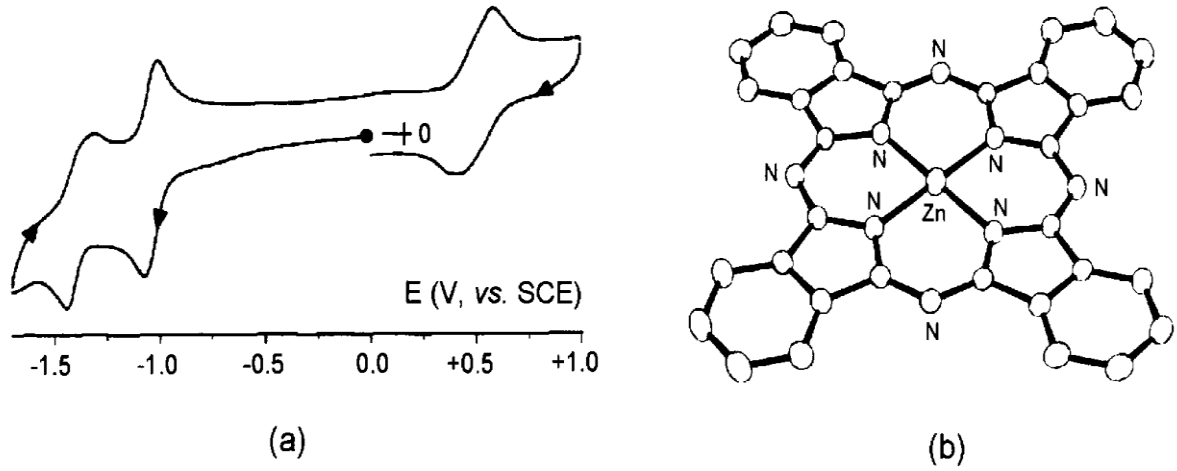
Metalliftalosiyaninlerin (MPc) elektrokimyasal davranışlarının yayınlanmasından beri, basitçe ligand tabanlı redoks süreçlerinin doğasını örnekle inceleyelim. Şekil 2.18 de tipik bir örnek olarak çinko-ftalosiyanin (ZnPc) CH_2Cl_2 çözeltisi içerisindeki Pt elektrot ile kaydedilmiş (Şekil 2.18a, tarama hızı $0,2 \text{ Vs}^{-1}$) dönüşümlü voltamogramı redoks kabiliyetini ve molekül yapısını (Şekil 2.18b, ortalama bağ uzunluğu: $\text{Zn-N}_{\text{pir}} = 1,98 \text{ Å}$; $\text{C}\alpha\text{-Np} = 1,38 \text{ Å}$; $\text{C}\alpha\text{-Nm} = 1,33 \text{ Å}$) beraber göstermektedir.

Kare düzlem kompleks iki ayrı tek-elektron indirgenmeleri ($E_{0/-}^{0'} = -1,03 \text{ V}$, $\Delta E_p = 66 \text{ mV}$, $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ de; $E_{-1/2}^{0'} = -1,40 \text{ V}$) veya iki tek-elektron yükseltgenmeleri ($E_{0/+}^{0'} = +0,52 \text{ V}$, $\Delta E_p = 84 \text{ mV}$, $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ de; $E_{+1/2}^{0'} = +1,4 \text{ V}$) (ikinci yükseltgenme şekilde yok çünkü tersinir olmayan karakteri ilk yükseltgenmenin geri dönüş pikini maskeler). Hepsi kimyasal tersinirliğin karakteristik özelliklerine sahiptir. Bu kolayca tüm redoks süreçlerinin ligand merkezli olduğunu kavramamızı sağlar.

Şekil 2.15 de Zn(TPP) nin redoks kabiliyetiyle karşılaştırıldığında ftalosiyaninler porfirinlerle kıyaslandığında çok az bir değişiklik ortaya çıkar, önceki ister ikinci indirgenme veya ikinci yükseltgenme olsun karşılık gelen aynı türlerin bozulması daha karışıktır. Ayrıca şunuda belirtmeliyiz, ZnPc için HOMO/LUMO ayrışması $1,55 \text{ eV}$ dur, yani Zn(TPP) den daha düşüktür ($2,15 \text{ eV}$).

Sonuç olarak, metalliporfirazinler ele alındığında, Şekil 2.18, şu söylenmelidir, yaklaşık 50

yıldır literatürde var olmasına karşılık, bunların redoks kabiliyetlerinin elektrokimyasal olarak ortaya çıkarılması uzun bir zamandır neredeyse tamamen ihmal edilmiştir (Zanella, 2003a).



Şekil 2.18 (a) Zn(TPc) nin Dönüşümlü Voltamogramı (b) ZnPc nin X-ışını yapısı

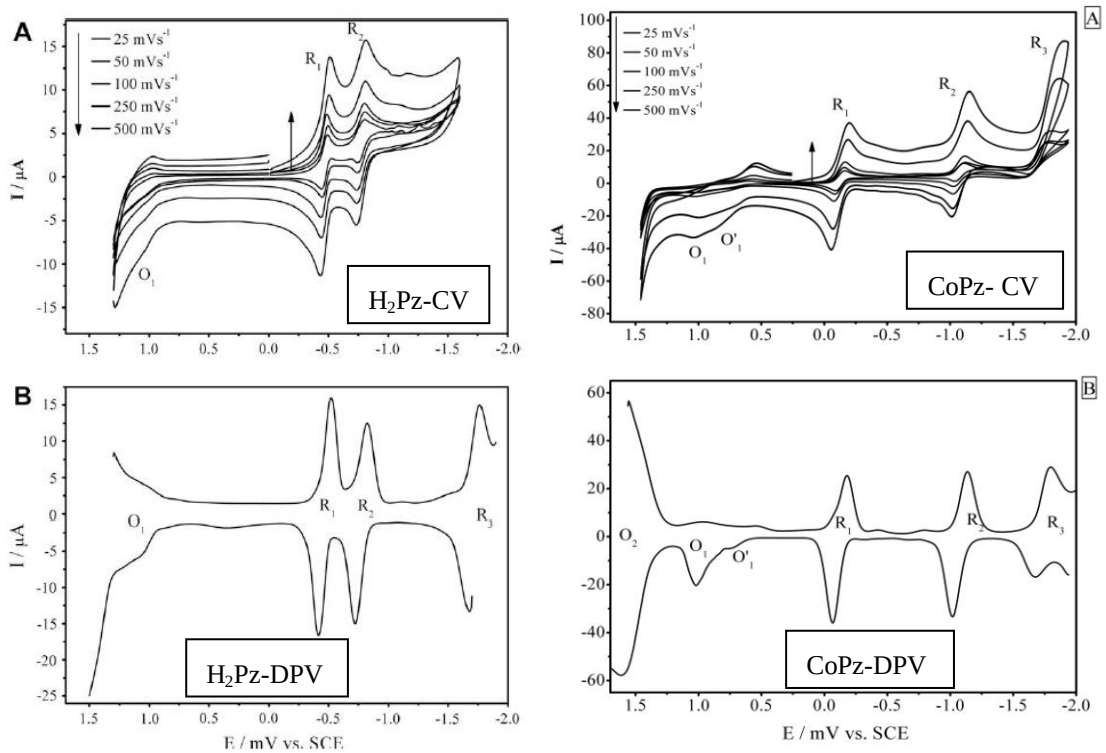
Son zamanlarda, bununla birlikte, redoks kapasitelerinde iletken maddeler olarak potansiyel kullanımına ilgi artmaktadır, böylece elektron transferiyle ilgili lagant-temelli yapı hem simetrik hemde asimetrik komplekslerde araştırılmıştır (Montalban vd. 1997; Cook vd. 1997; Nie vd. 1999).

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

Porfirazinlerin elektrokimyası ve buna süstitüent, metal ve çözücü sisteminin etkileri üzerine son yıllarda, tetrakis 1,4-ditiaheterohalkalı Pz (Tuncer vd., 2009), periferel pozisyonlarda 1-naftil metiltiyo içeren Pz nin elektrokimyasal metal sensör özelliği (Koca vd., 2008), suda ve alkolde çözünebilir sülfanil polietanol süstitüe olmuş oktakis-metalli Pz (Kandaz vd., 2009) çalışmaları yapılmıştır.

Periferel pozisyonlarda 2,3-disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin grubu içeren metalsiz ve metalli ($M = 2H^+$, Co^{2+}) porfirazinlerin voltametrik karakterizasyonu çalışılmıştır. Voltametrik ölçümler metalsiz porfirazin sadece ligand merkezli elektron transfer prosesi gösterirken, kobalt kompleksi metal merkezli ve ligand merkezli elektron transfer prosesleri göstermiştir.

CV ve DPV ile kaydedilen piklerin analizi redoks proseslerinin difüzyon kontrollü tersinir tek-elektron transfer karakterine işaret etmektedir. 2,3-disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin gruplarından açığa çıkan elektron diğer genel porfirazin türevleriyle karşılaştırıldığında zaman elektron transfer proseslerinin negatife kaymasına neden olur. Çözelti redoks proseslerinin araştırılması komplekslerin elektrokromizm, veri depolama ve elektrokatalizör gibi teknolojik alanlarla ilgili potansiyel uygulamalarının belirlenmesini sağlar. Daha düşük negatif potansiyellerdeki çoklu-elektron, tersinir ve difüzyon kontrollü indirgenme proseslerinin gözlenmesi H^+ , O_2 ve CO_2 gibi değişik hedef türlerin indirgenmesi için elektrokatalizör olarak komplekslerin olası teknolojik kullanımlarını gösterir. Komplekslerin indirgenmiş ve yükseltgenmiş şekillerinin farklı renkleri solvatokromik veya elektrokromik uygulamalarda komplekslerin kullanımlarının mümkün olduğunu ifade eder (Solvatokromizm, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişmedir) (Şekil 2.19). Bu değişiklik çoğu kez çözelti çözücülerinin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanır. Bu durum *solvatokromik* bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine neden olur (Tuncer vd., 2009; Bozkurt, 2007).



Şekil 2.19 H_2Pz ve $CoPz$ bileşiklerinin CV ve DPV voltamogramları

Şekil 2.19, H_2Pz bileşiğinin farklı tarama hızlarında Pt elektrod ile 0,1 M TBAP/DCM

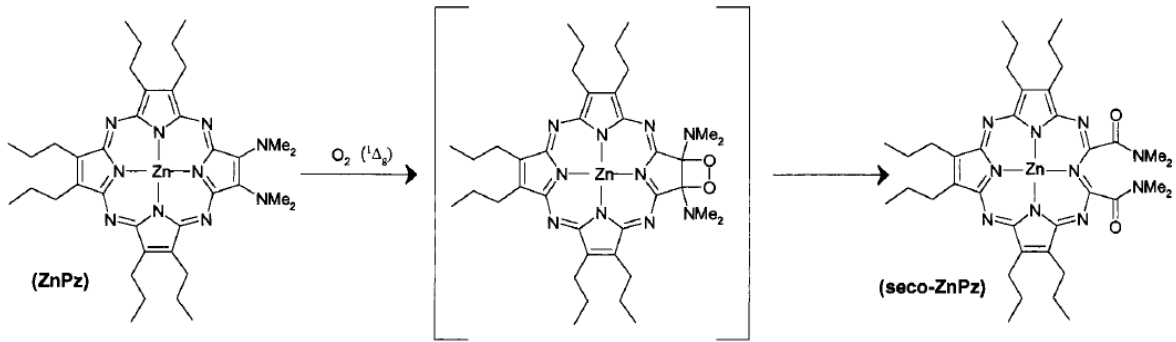
çözeltisinde alınan CV ve DPV voltamogramları gösterilmiştir. Burada SCE elektrodu ile 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında ölçülerek O₁ ile gösterilen bir oksidasyon prosesi ve R₁, R₂ ve R₃ ile gösterilen üç indirgenme prosesleri sırasıyla 1,07, -0,47, -0,77 ve -1,72 V da gözlenmiştir. R₁ ve R₂ çiftleri için anodik-katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pc}) hemen hemen eşittir (1'e yakın) ve tersinir redoks prosesini destekler. Şekil 2.19, [Co(II)Pz] bileşiğinin farklı tarama hızlarında Pt elektrotu ile 0,1 M TBAP/DCM çözeltisinde alınan CV ve DPV voltamogramları gösterilmiştir. Burada SCE elektrodu ile 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında ölçülerek O₁ ve O₂ ile gösterilen iki oksidasyon prosesleri ve R₁, R₂ ve R₃ ile gösterilen üç indirgenme prosesleri sırasıyla 0,63, 1,60, -0,12, -1,07 ve -1,74 V da gözlenmiştir. DPV farklı hızlarda Pt elektrodu ile 0,1 M DCM/TBAP çözeltisinde ölçülmüştür (puls süresi: 50 ms; puls büyüklüğü: 100 mV, aralık: 5 mV, örnek periyodu: 100 ms).

2.1.3 Tetrapirel Türevleri Kullanım Alanları

Makrohalkalı yapının indirgenme-yükseltgenme veya uyarılmış haldeki fotokimyasal özellikleri, halka boşluğuna yerleşmiş olan metale bağlı olarak değişiklik gösterebileceği gibi, halka sistemine farklı süstitüentlerin (periferik veya periferik olmayan pozisyonlardan) bağlanmasıyla da ftalosiyanın ve porfirazinin özellikleri değişebilir. Makrohalkalı bileşiklerin zengin koordinasyon kimyası bu tür bileşiklerin son yıllarda malzeme biliminde geniş bir uygulama alanı bulmalarını sağlamıştır (Leznoff ve Lever, 1989).

Periferik konumlara çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla farklı özelliklere sahip tetrapirel türevi ftalosiyanınların yüzlerce farklı uygulama alanı vardır. İlk yıllarda olduğu gibi günümüzde de mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyanınlar matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmasının yanında, kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları var olması ftalosiyanın bileşimini oldukça ilgi çekici yapmaktadır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanınların artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır (Haoyun, 1994). Diğer yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyanınlar teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

Metalli-ftalosiyeninlerde (MPc) katalitik aktivite merkezi-metal iyonuna bağlıdır. MPc lerden CoPc ve FePc lerin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Porfirazinlerin diğer tetrapirel türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Modifiye karbon elektrodalarda, nitritin katalitik redüksiyonu Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Thamae ve Nyokong, 1999). Periferel pozisyonlarında bis(dimetilamino) bağlı ZnPz yapısına göre seco-ZnPz nin floresans özellik gösterdiği ve singlet oksijenin oluşturulması için oldukça iyi bir yapı olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda reaksiyonun oto-katalitik olduğunu ve reaktifin haracanınma hızının ürün oluşma hızına eşit olduğu belirlenmiştir. Tek ikidışli şelat grubuyla süstitüe olmuş porfirazinin fotofiziksel özellikleri sadece seco-porfirazin oluşumuyla değil periferel metallendirilmesi ile de mümkündür. Moleküler fotonik aletlerin etkili bir tasarım ve sentezinde kullanılabilecek güçlü bir yöntem göstermiştir (Montalban vd., 1999; Sakellariou vd., 2002) (Şekil 2.20).

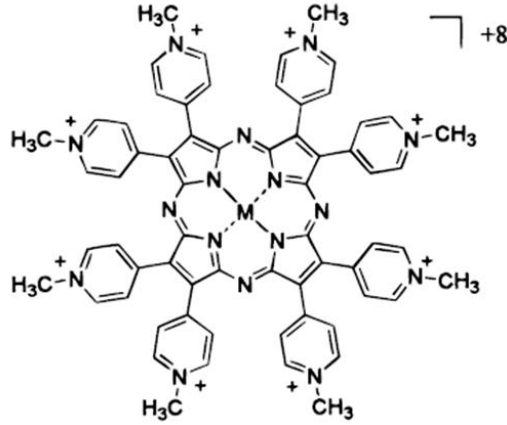


Şekil 2.20 Işığa duyarlı seco-porfirazin

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

Kasyonik porfirinik makrohalkalar biyoloji, tıp ve katalizör olarak kullanım alanına sahip büyük ve genişleyen bir bileşikler sınıfıdır. *meso*-Tetrakis(*N*-metilpiridiniyumil)porfirin (TMPyP) suda çözünen bir porfirin olarak geniş pH aralıklarında çalışılmış ilk dikkati çeken klasik kasyonik porfirindir. Sonra, TMPyP hem dışarı hemde ortaya eklenerek DNA ile

etkileşimi keşfedilmiştir. Daha sonra, katyonik porfirinler DNA-bağlayıcı ve ayırıcı reaktifler, fotodinamik terapi de foto-algılayıcılar, antisens oligonükleotidler için nükleaz dirençli taşıma ajanları ve nükleik asit yapısı ve peptid elektron transferi için problemler olarak araştırılmıştır. Katalizör olarak, süperoksit dismutazı ve peroksinitrit parçalanmasında mangan türevleri etkilidir ve fotosentetik reaksiyon merkezinin modelleri olarak kullanımı için sandviç kompleksleri sentezlenmiştir. Katyonik porfirinik makrohalkaların filmleri dioksijenin elektrokatalitik indirgenmesinde kullanılabilirler ve metal iyonu ve şeker algılama malzeme uygulamaları incelenmiştir. Supramoleküler yapıları oluşturulmuştur ve bu materyallerin nonlinear optik davranışları ve hafızayı içeren özellikleri araştırılmıştır. Örneğin, oktakis(4-piridil)porfirazinin metilasyonu sonucunda suda klor tuzları olarak serbestçe çözünebilen oktakatyonik oktakis(*N*-metil-4-piridinyumil)porfirazin elde edilmiştir $[MPz(Me-pyr)_8]^{+8}$ (Şekil 2.21) (Hoffman vd., 1999). Bir başka çalışmada porfirazinin DNA üzerine etkisi incelenmiştir. $ZnPz^{8+}$ nin pH=7 de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılarak absorpsiyonlarının değişiminin incelenmesi sonucunda DNA ya bağlandığı gözlenmiştir (Anderson vd., 2000).

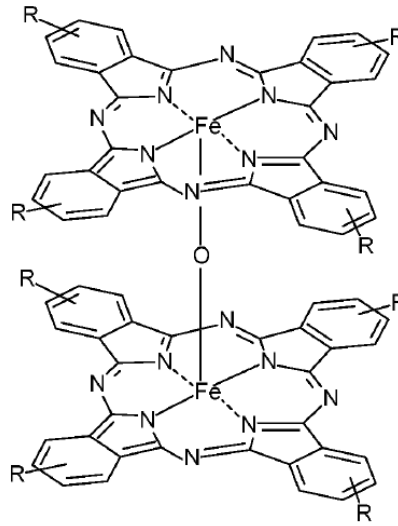


Şekil 2.21 Oktakatyonik oktakis(*N*-metil-4-piridinyumil)porfirazin

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

daha kullanılışlıdır. Aşırı delokalize iki boyutlu π - elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü mertebeden nonlinear optiklik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir. Trans-dihidroksi-1,6,11,16-tetra(tert-butil)porfirazin germanyum ince filmleri oluşturularak üçüncü mertebeden nonlinear optik süseptibilitesi literatürlerde ölçülmüştür (Nalwa vd., 1997). Metalli ftalosiyeninler yazıcı ve fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır. İkinci mertebeden nonlinear optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlara süstitüsüyonu gereklidir. Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci mertebeden nonlinear optik özelliğinin bu tür sistemlerde belirli bir şekilde arttığı görülmüştür (Rojo vd., 1999; Tsai vd., 1999; Nalwa vd., 1999).

Yapılan ölçümlerin en iyi değeri sandviç ftalosiyenlerde ortaya çıkmıştır. Örnek olarak μ -oxo dimerik demir(III)ftalosiyenin yayınlanmıştır (Şekil 2.22) (Philip vd., 1999). μ -oxo dimeri ve sandviç komplekslerinin deneylerdeki yüksek γ değerlerine neden olarak moleküldeki üst üste yığılmadan kaynaklandığına inanılmaktadır. Gerçekte, teorik analizlerinin ortaya çıkardığı γ değerlerindeki artışın nedeni monomeren dimere veya trimere devam eden iki mekanizmadır. Ayrıca periferik konumdaki süstitüentler de NLO özelliği etkilemektedir (Manas vd., 1997).



Şekil 2.22 μ -oxo dimerik demir(III) ftalosiyenin

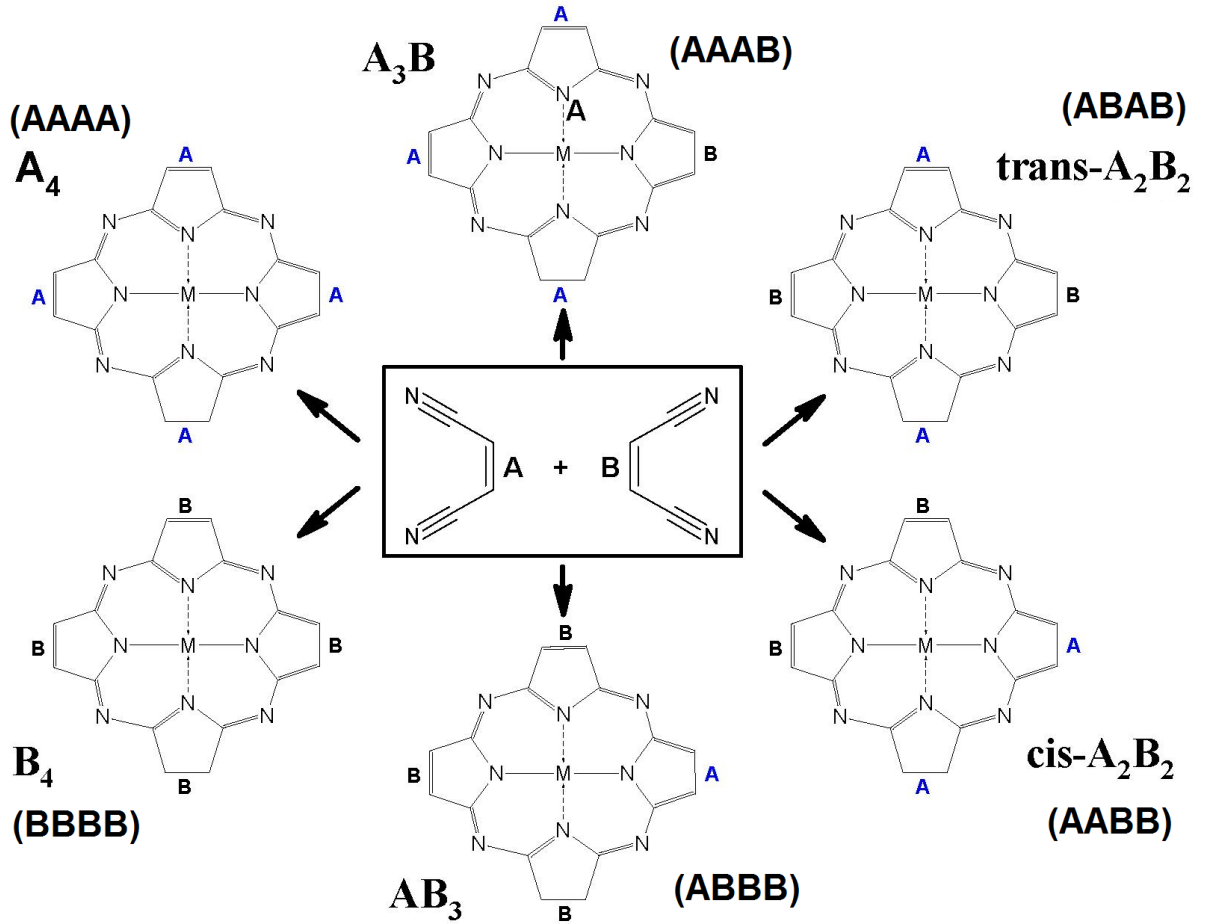
2.1.4 Tetrapirrol Türevlerinde Simetri

Ftalosiyeninlerin farklı benzo birimlerinde veya porfirazinlerin periferik pozisyonlarında iki tip süstitüente sahip olanları düzgün süstitüe olmamış veya asimetrik ftalosiyeninler veya

asimetrik porfirazinler olarak isimlendirilirler. Bunun için üç farklı katılım mümkündür; (i) tek benzo birimi diğer üçünden farklı olarak katılmıştır (AAAB); (ii) komşu benzo birimleri aynı sübstitüentlere sahiptir (“komşu”, *cis*-A₂B₂ veya AABB); (iii) zıt benzo birimleri aynı sübstitüente sahiptir (“zıt”, *trans*-A₂B₂ veya ABAB). Farklı iki Pc başlangıç maddelerinin (örn. A ve B) aralarındaki karışık siklotetramerizasyonlar altı farklı ürünü (AAAB, AABB, ABABA, ABBA ve ikitane simetrik AAAA ve BBBB Pc veya Pz) meydana getirir. Elde edilen Pc veya porfirazin miktarı her iki başlangıç maddesinin molar oranına ve reaktivitelerine bağlıdır. Eşit reaktiviteli (reaksiyona girme yeteneği aynı) iki başlangıç maddesinin eş miktardaki mollerinin reaksiyonu için, istatistiksel analize göre, toplam Pc veya Pz ürün miktarının, % 6,25 i simetrik AAAA (ve BBBB), % 25 i AAAB (ve BBBA), % 12,5 i ABAB ve % 25 AABB şeklinde bir karışım olacaktır. Açıkça, eğer saf maddeler ayırt edilmek isteniyorsa bu ürün karışımının dikkatlice ayrılması gerekir. Eğer iki tip sübstitüentin polariteleri farklı ise (örn. alkil ve polietilenoksi kenar zincirli gibi) kromatografik ayırma çok daha kolay olacaktır (Lever, 2003).

Porfirazin, ftalosiyanin gibi porfirin analogları için M[P(A_nB_{4-n})] genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M: metal; A ve B, pirol periferel sübstitüentleri; P, Pz veya Pc leri göstermektedir. Asimetrik porfirazinleri AB₃ ve B₃A ve A₂B₂ *trans*- ve *cis*-izomerler olarak simgeler (Şekil 2.23) (Nazlı, 2007).

AAAB ürününün oluşturulması reaktif A'nın reaktif B'ye göre aşırısının kullanılmasıyla mümkündür. Bu sadece iki ftalosiyanin ürününün simetrik AAAA ve istenilen AAAB Pc veya Pz'nin önemli miktarlarda oluşmasını sağlar. AAAB-tip sasiyetrik Pc veya Pz lerin oluşturulmasında alternatif bir yol subftalosiyanin veya subporfirazin diiminoizindolin ile halka-açılması tepkimesinden meydana gelmesidir. Bu metod karışık siklotetramerizasyon yaklaşımı üzerine iyi bir seçicilik sunmasına rağmen birçok sakıncaları ve eksiklikleri vardır. Bunlar hedeflenen ftalosiyaninin halojenasyonunun mümkün olması, subPc veya izindolindiimin aşırısının kromatografi ile uzaklaştırılması ihtiyacı ve istenmeyen Pc ürünleri beraberliğinde subPc'nin kısmi parçalanmasından dolayı tepkimenin yavaş ilerlemesini içerir. Bu problemlere rağmen, özellikle elektron-çekici gruplara sahip subPc ve elektron-verici sübstitüentli izindolindiimin reaksiyon sistemleri için istenilen miktarda ürüne sübstitüentlerin kısmi birleşmeleri ile ulaşılabilir. B reaktifinin karışık siklotetramerizasyonu sırasında polimer yapısına asit bağlı gruplara bağlanmasıyla oluşan polimer-destekli metodun AAAB-tip Pc lerin seçimli elde edilme yöntemine uygun olduğu gösterilmiştir.



Şekil 2.23 Olası simetrik ve asimetrik porfirazinlerin genel gösterimi

Ftalonitril siklotetramerizasyonunun başlangıç basamağından oluşan dimerik ara madde AABB-tip Pc lerin (“komşu”, *cis*- izomer) seçimli oluşturulmasında kullanılabilir. İstenilen dimer ftalonitril, 4-ftalonitril veya 4,5-bis(3',3'-dimetil-10-butinil)ftalonitril ile lityum metoksitein metanol içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılmasından meydana gelir. Bu arama maddeler sıradan siklotetramerizasyon ile farklı ftalonitrillerle reaksiyona girerek az miktarda diğer asimetrik Pc lerin oluşmasına rağmen önemsenmeyecek miktarda AABB Pc meydana getirebilirler.

ABAB-tip (“zıt”, *trans*- izomer) için kullanılabilecek metod 1,3,3-trikloroizindolin ve izindolindiimin iki basamaklı çapraz-kondenzasyonudur. Bu reaksiyonun başarısı 1,3,3-trikloroizindolinin tek başına kondenzasyona uğramasının yetersizliği ve izindolindiiminin tek başına siklotetramerizasyonundan daha çok 1,3,3-trikloroizindoline karşı reaksiyona girme isteğinin daha fazla olmasıdır. Bazı AAAB-tipi Pc lerin böyle bir melez siklotetramerizasyondan ayrıştırılmasına rağmen, hedeflenen ABAB-tip Pc genellikle daha çok yüksek oranda oluşur. Ftalonitril reaktifinin hacimli sübstitüentler ile 3,6-pozisyonunda

kullanımı sıradan karışık siklotetramerizasyon reaksiyonalarında ABAB-tip Pc lerin nispi ürün miktarının artmasına yardımcı olur (Lever, 2003).

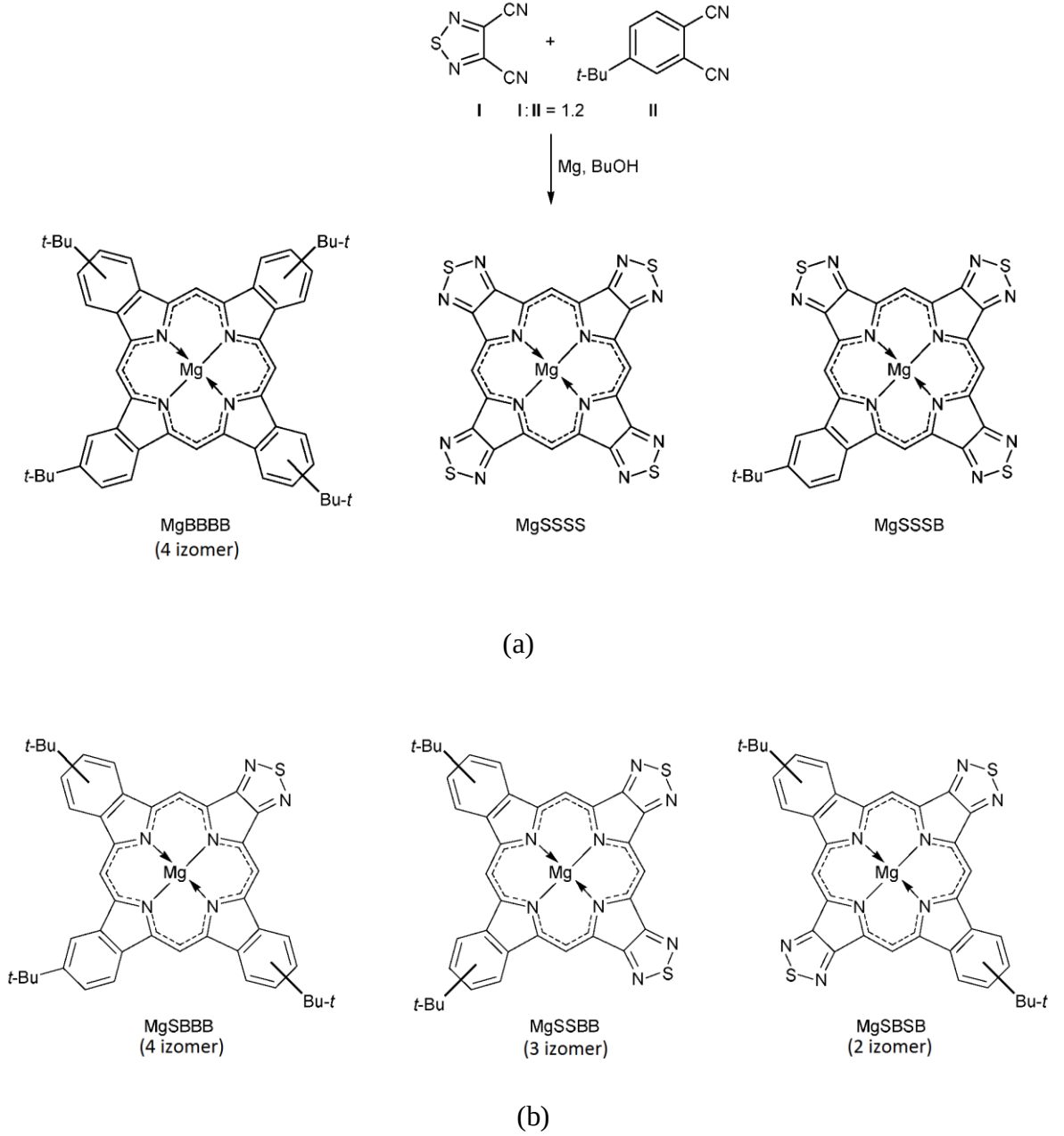
2.1.4.1 İki Farklı Üyeden Oluşan Asimetrik Tetrapiröl Türevleri

1,2,5-tiadiazol-3,4-dikarbonitril ve 4-tert-butilftalodinitrilin magnezyum bütoksit içerisindeki karma-siklotetramerizasyonu simetrik ve asimetrik Pz magnezyum(II) komplekslerinin bir karışımını meydana getirdi. Bunlardan bir tanesi, $(2^{2(3)}, 7^{2(3)}, 12^{2(3)}$ -tri-tert-butiltribenzo[*b,g,l*] [1,2,5]tiadiazolo[3,4-*q*]-5,10,15,20-tetra-azaporfirinato)magnezyum(II) (MgSBBB) kolon kromatografisi ile ayrıştırılmış ve trifloroasetik asit ilavesiyle karşılık gelen serbest ligand (H_2SBBB) elde edilmiştir. Tribenzoporfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumuna heterohalka kaynaşması tarzındaki etkisi incelenmiştir.

Heterohalka kaynaşması porfirazin makrohalkasının fizikokimyasal özelliklerinden kuvvetlice etkilenir. Birleşmiş 1,2,5-tiadiazol parçasına, tetra(1,2,5-tiadiazolo)porfirazin H_2SSSS ve bu bileşiğin geçiş metali komplekslerini ilk olarak Stuzhin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi (Stuzhin vd., 1998; Bauer vd., 1999). Dört pirol halkasının β -pozisyonlarındaki farklı süstitüentlerin bir sonucu olarak porfirazin makrohalkasının simetrik yapısının biçiminin bozulması ile dağılımı makrosiklik π -kromoforun polarizasyonuna neden olur ki bu yapısal değişim NLO ve sıvı kristal maddeler olarak elde edilmesindeki bakış açısından önemlidir. Yakın bir zamanda Torres ve arkadaşları π -sisteminin (“çekme-itme” etkisi) çok güçlü bir polarizasyonuyla karakterize edilen bir seri pentiloksi-süstituentli 1,2,5-tiadiazolobenzoporfirazinleri sentezlediler (Torres vd., 1998). Ayrıca asimetrik piridin, pirazin ve tiofen içeren *tert*-butil-süstituentli tribenzoporfirazinler yayınlandı. Pentil-oksi ve *tert*-butil gruplarının gerçek elektronik etkilerini göze aldığımızda, asimetrik Pz lerin fizikokimyasal özelliklerinin üzerine heterohalka kaynaşmasının etkileri sadece benzen halkalarındaki benzer süstitüentlere sahip bir seride analiz edilebilir.

Asimetrik porfirazinler karşılık gelen dinitrillerin 1,2,5-tiadiazol-3,4-dikarbonitril (I) ve 4-*tert*-butilftalodinitrilin (II) magnezyum bütoksit varlığında melez kondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 2.24). Burada, simetrik Pz magnezyum kompleksleri MgBBBB ve $MgSSSS$ den (burada $BBBB^{2-}$ ve $SSSS^{2-}$ dianyonları sırasıyla *tert*-butil-süstituentli Pc ve tetra(1,2,5-tiadiazolo)porpifirazinden türemiştir) ayrıca, dört düşük simetrik Pz magnezyum kompleksleri oluşabilir, MgSBBB (1:3), *cis*-MgSSBB ve *trans*-MgSBSB (2:2) ve MgSSSB (3:1). Başlangıçtaki dinitrillerin miktarları, reaktiviteleri ve mol oranlarındaki istatistiksel hesaplamayla yapılan değişimler bu ürünlerin miktarlarında farklılık meydana getirir. Benzen

ekstraktın kromatografik olarak ayrıştırılması sırasında ilk fraksiyonda simetrik MgBBBB elde edildi, asimetrik 1:3 porfirazin kompleksi MgSBBB % 5 aseton ilavesi ile ayrıştırıldı, 2:2 porfirazin kompleksleri MgSSBB ve MgSBSB % 10 aseton eklenmesiyle ayrıştırıldı, bu arada 3:1 porfirazin kompleksi MgSSSB ayrıştırılmadı. Ayrıştırılan magnezyum kompleksleri elementel analiz ile doğrulanmıştır (Gaberkorn vd., 2006).

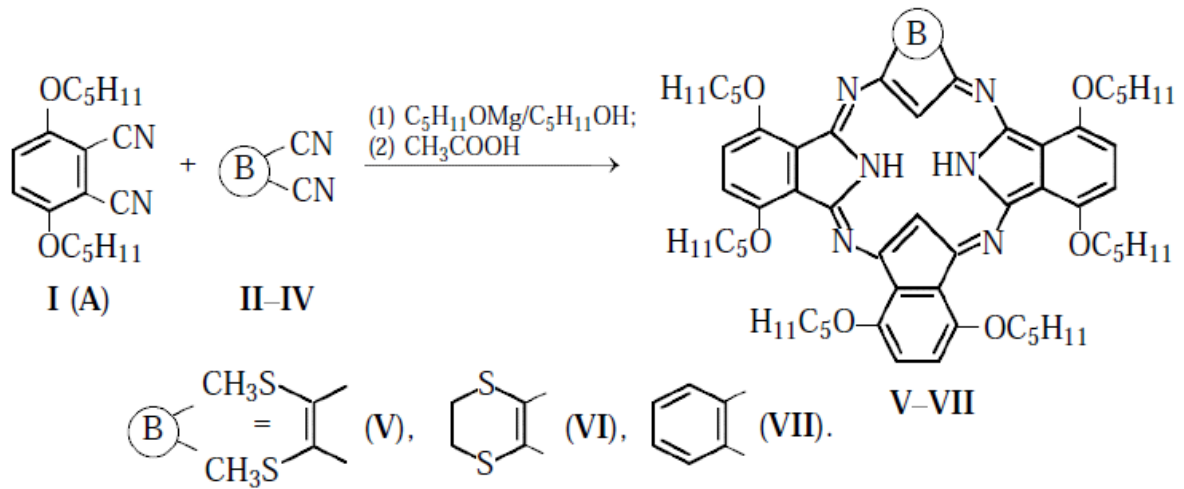


Şekil 2.24 Farklı asimetrik porfirazin izomer karışımlarının (a) ve (b) sentezi

2.1.4.2 AAAB-tip (veya BBBA) İki Farklı Üyeli Asimetrik Tetrapirrol Türevleri

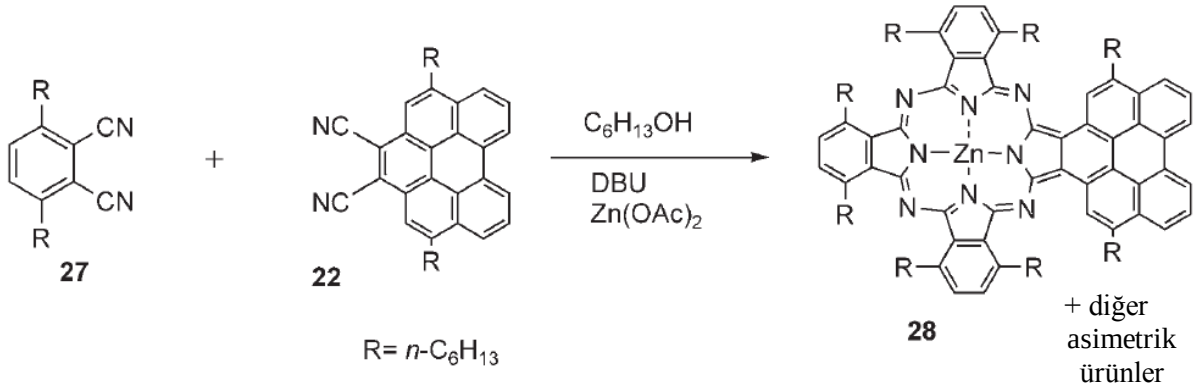
AAAB (veya BBBA) tipindeki tetrapirrollerini A_3B veya B_3A şeklinde gösterebiliriz. A reaktifi veya B reaktifinin istatistiksel hesapla uygun mol oranında karıştırılmasıyla verim artacaktır. Dört pirrol halkasından sadece birtanesinde farklı bir reaktif bulunur. Nikolayev ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayı örnek olarak inceleyelim.

3,6-dipentoksiftalonitril (A) ftalonitril (B) ile 1-pentanol içerisinde magnezyum pentilat ortamındaki reaksiyonundan 2,3-di(metilsulfanil)-2-butendinitril ve 2,3-dihidro-1,4-ditihin-5,6-dikarbonitril (B) elde edildi. Asimetrik olarak süstitüe olmuş porfirazin A_3B hazırlandı ve kimyasal yapısı 1H NMR, kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Porfirazinlerin spektral karakterlerine B parçası yapısının etkisi araştırıldı. Bu bileşiklerin (I-VI) elektron absorpsiyon spektumları sadece B parçasının elektronik etkisine bağlı olduğu belirlendi (Şekil 2.25) (Nikolaev vd., 2005).



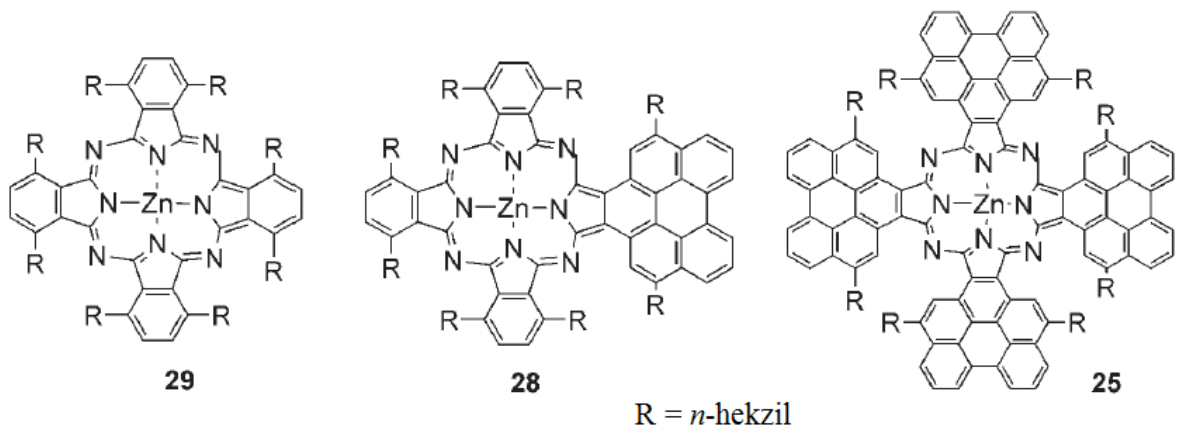
Şekil 2.25 A_3B tip porfirazin sentezi

Bir başka çalışmada Cammidge ve Gopee tarafından yapılmıştır (Cammidge ve Gopee, 2006). Perilen dinitrile **22** ile dialkylftalonitrilin **27** 1,8-diazabisiklo-[5.4.0]undek-7-ene (DBU) ve çinko asetatla beraber hekzanol içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılmasıyla siklotetramerizasyonu sonucunda asimetrik 3:1 hibrit ftalosiyenin/perilenoftalosiyenin maddesi elde edilmiştir. Reaksiyona **22** ve **27** reaktiflerinin 9:1 oranıyla başlanmıştır. Yapı aydınlatmasında 8 ppm civarındaki aromatik halkaya yakın H atomu pikinin biraz daha genişlediği gözlenmiştir (Şekil 2.2).

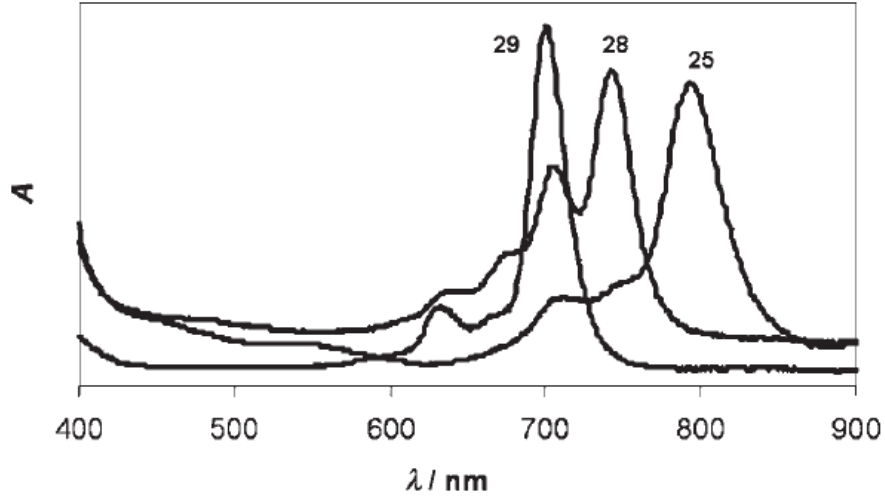


Şekil 2.26 İstatiksel siklotetramerizasyon ile hibrid Pc elde edilmesi

Yeni bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının tipik ftalosiyanınlarla karşılaştırılması ilginçtir. Birçok π -genişletilmiş ftalosiyaninde beklenildiği gibi, simetrik perilenftalosiyanın **25**, çinko oktaalkilftalosiyanınla **29** karşılaştırıldığında, belirgin bir şekilde kırmızıya kayarak (yaklaşık 100 nm) λ_{mak} 797 nm de gösterir. Hibrid ftalosiyanın/perilenftalosiyanın **28** pikleri ftalosiyanın **25** ve simetrik perilenftalosiyanın **29** arasında (λ_{mak} 746 nm ve 706 nm) yer alır. Şekil 2.28 daki spektrum çekirdeğin indirgenmiş simetrisinden dolayı karakteristik Q-band yarılmasını gösterir; floresans spektrumu (745 nm de uyarılmış) maksimum yayılması 756 nm ile küçük bir Stokes kayması (“stokes kayması”; uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma) gösterir. Şekil 2.27 de perilenftalosiyanınlar (**25**, **28**) ile oktaalkilftalosiyanınin **29** (normalleştirilmiş) absorpsiyon spektrumunun karşılaştırılması gösterilmiştir, artan konjugasyon nedeniyle kırmızıya kayma gözlenir.



Şekil 2.27 Perilenftalosiyanınlar (**25**, **28**) ve oktaalkilftalosiyanın (**29**)

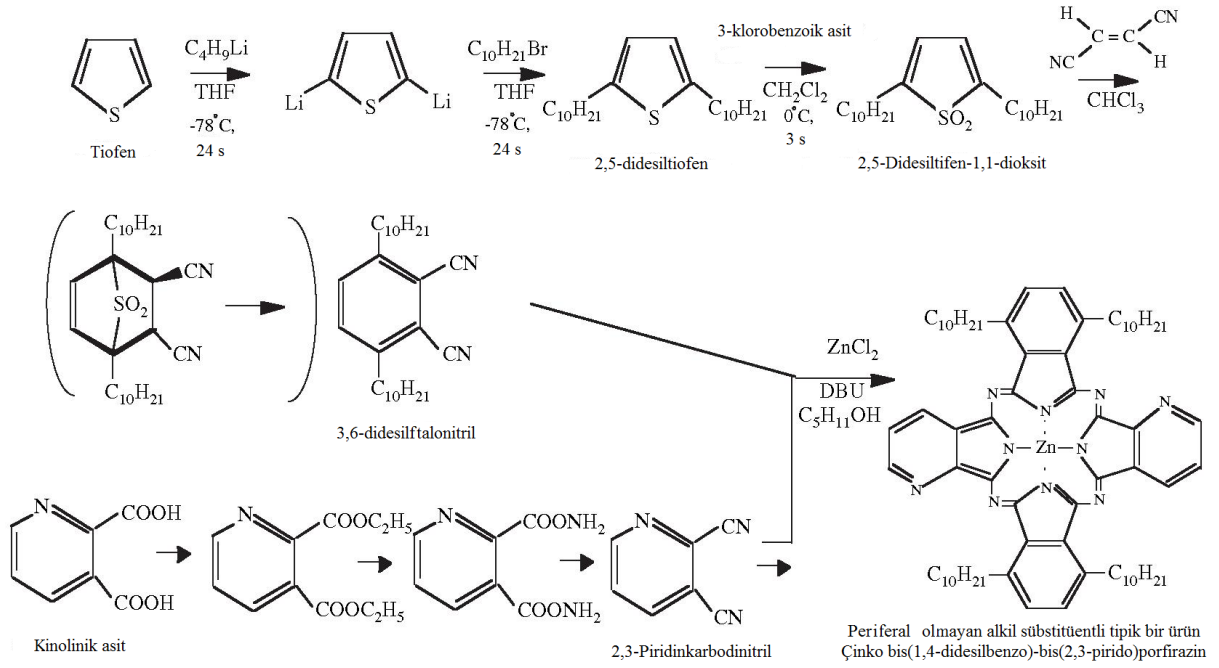


Şekil 2.28 Perilenftalosiyeninler 25,28 ile oktaalkilftalosiyenin 29 absorpsiyon spektrumları

2.1.4.3 ABAB-tip İki Farklı Üyeli Asimetrik Tetrapirrol Türevleri

ABAB tip tetrapirrol bileşiklerini “zıt” veya *trans*-A₂B₂ şeklinde de ifade edilebilir. Dört tetrapirrol halkasının, iki tanesi A parçası, iki tanesi ise B parçası tarafından meydana gelmiştir. A ve B reaktifleri birbirlerinden uzak yönde yer alırlar. Uygun reaksiyon şartlarında mol oranları hesaplanarak kromatografik yöntemlerle diğer izomerlerinden ayrılması gerekir. Cook tarafında yapılan çalışmayı inceleyelim.

Uzun alkil-süstitüentli benzonoid ve piridin halkalarıyla periferol olmayan ftalosiyenin analoğu çinko bis(1,4-didesil-benzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin sentezlenmiştir (Sakamoto vd., 2008a). Sentezlenen bu madde ilginç bir bileşiktir, çünkü piridin azotunun kuarternizasyonu ile katyonik amfifilik karakterini açığa vurması beklenir. Çinko bis(1,4-didesil-benzo)-bis(2,3-pirido)porfirazinin dimetil sülfat ve monoklor asetik asit ile tepkimesi sonucunda kuarternize olmuş sülfato-süstitüentli ürün meydana gelir, tüm bu bileşikler amfifilik karakterlidir. Ürünlerin kuarternizasyonlarından önce ve sonra aynı CV pikleri gözlenmiştir. Çinko bis(1,4-didesil-benzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin analoğu olan Pc ile kıyaslandığında indirgenme ve yükseltgenme özelliklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 ABAB tip porfirazin sentezi

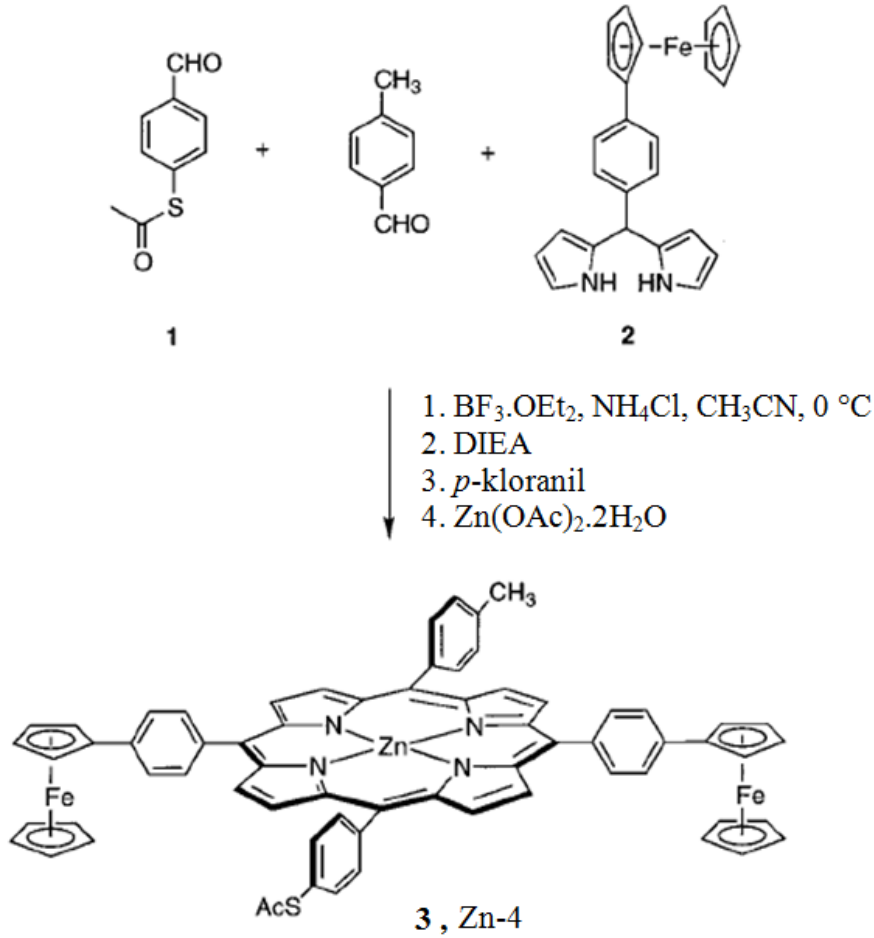
2.1.4.4 Üç farklı üyeli (A-B-C) Asimetrik Tetrapiröl Türevleri

Porfirin halkasında dört mezo pozisyonunda farklı A, B ve C tipi reaktiflerin istatistiksel siklotetramerizasyonu ile uygun mol oranları hesaplanması sonucunda AB₂C-tip asimetrik porfirin türevleri oluşturulabilir. Gryko ve arkadaşları tarafından ferrosen-pirol-tiol içeren bir çalışma yapılmıştır (Gryko vd., 2000).

İki yandalında ferrosen içeren porfirin sentezi için dipirometana ihtiyaç vardır. 4-ferrosenil benzaldehitin aşırı miktarda pirol ile standart tek-kap prosedürü kullanılarak oda sıcaklığında 2 ile reaksiyonundan yüksek verimle elde edildi. Ferrosenildipirometanın 2, 4-(S-asetiltiyo) benzaldehit (**1**) ve 4-metilbenzaldehyt ile reaksiyonu BF₃-eterli ve NH₄Cl ün CH₃CN çözeltisinde 0 °C de gerçekleştikten sonra DIEA ile nötürleştirildi ve *p*-kloranil ile yükseltgendi. Beklenen üç porfirin ve az bir miktar diğer porfirinler elde edildi. Saflaştırmadan sonra, hedeflenen serbest baz porfirin **3** (Zn-4) kirlilikler ve tanımlanamayan türlerle beraber ayrıştırıldı. Çinko şelatına dönüşümü kolon kromatografisi ile (tüm üründe % 3,1) gerçekleştirildi. Sonuç olarak başarılı bir şekilde dört tiol-türevli ferrosenil Zn porfirin **Zn-4** az miktarda da olsa elde edildi (Şekil 2.30).

Az veya hiç zorlanmadan aldehit-dipirometan kondenzasyonu şartları oluşturularak AB₂C-tip ferrosen-porfirin-tiol yapılarının sentezi gerçekleştirildi. Ferrosen-aldehitlerinden küçük bir set

uygun ferrosen-porfirin hazırlanmasında kullanılmıştır. Herbir ferrosen-porfirin bir elektroaktif yüzeyde dikey yeralacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 2.30 AB₂C-tip ferrosen-porfirin-tiol sentezi

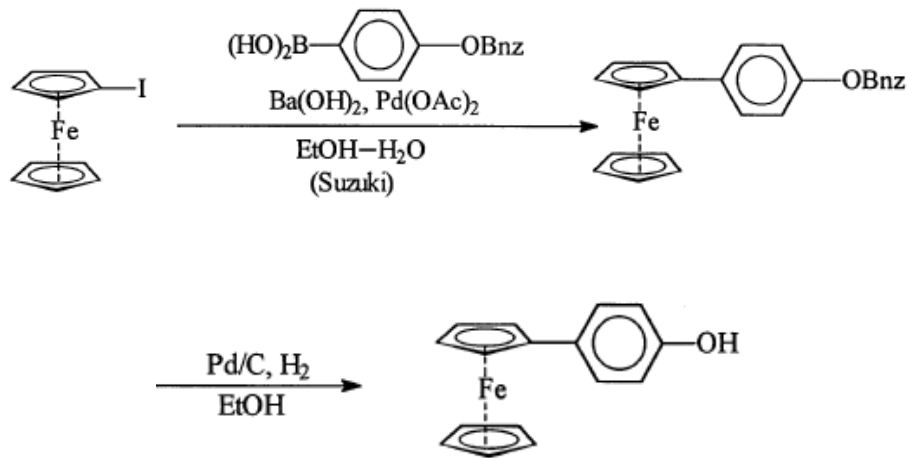
2.1.4.5 Suzuki Çapraz Kenetlenme Yöntemiyle Sentezlenen Mono Asimetrik Tetrapirrol Türevleri

Belviso grubu mono asimetrik β -aril(oktilsulfanil)porfirazin ve Ni(II) komplekslerini sentezlemiş ve mesomorfik özelliklerini incelemişlerdir. Son zamanlardaki asimetrisleme yöntemi Suzuki çapraz kenetlenmesiyle aril sübstitüentli türevlere erişimi sağlanan mono β -bromo sübstitüentli porfirazinlere yol göstermiştir. UV-görünür bölge spektroskopisi aril sübstitüentli nikel kompleksleri ve brom nedeniyle batokromik bir kayma göstermiştir. Ayrıca DSC ölçümleri Br türevlerinin ve heptakis Ni(II) komplekslerinin mesofaz kararlılıklarını ölçmüşlerdir. Bilindiği kadarıyla bu porfirazin makrohalkalarının ilk Suzuki kenetlenme tepkimesi örneğidir.

Suzuki kenetlenme tepkimesi paladyum katalizörlüğünde organoboronik asit ve halojenürler arasında çapraz kenetlenme (“cross coupling”) şeklinde gerçekleşir. Metod ve katalizörde yapılan modifikasyonla ile bu yöntem geniş uygulama alanları bulabilmektedir. Alkiller, arenler, alkinlerin yanı sıra ferrosen türevlerinde de uygulanmıştır. Boronik asitlerin kolay hazırlanması, kararlı olması ve tepkimenin kolay gerçekleşmesi, farklı fonksiyonel gruplara uygulanabilir olması ve sterik engelli aromatik halkalarla çevrili durumlarda bile yüksek verimle gerçekleşmesinden dolayı ilgi bu yönteme her geçen gün artmaktadır. Boronik asitlerin yerine potasyum trifloro boratlar ve organo boranlar veya boronat esterleri kullanılması mümkündür.

Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesi dört basamakta gerçekleşir. Bunlar yükseltgen katılması, metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma şeklinde sırasıyla meydana gelir. Birinci basamakta; Pd(0) türleri organik halojenür ile Pd(II) oluşturacak şekilde yükseltgenir. Tepkimenin hızını bu basamak belirler. Metatez basamağında ise, Pd a bağlı anyon eklenen bazın anyonu ile değişir. Pd(II) ile alkil borat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir. Son basamakta ise C-C sigma bağının indirgen ayrılması ile yeniden Pd(0) meydana gelir. Transmetalleme basamağında kullanılan bazın kesin rolü ve etkisi belirsizliğini korumasına karşın, transmetallemenin baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronik asitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile daha kolay gerçekleştiği düşünülmektedir (Kılıçarslan, 2009; Molander ve Bernardi, 2002).

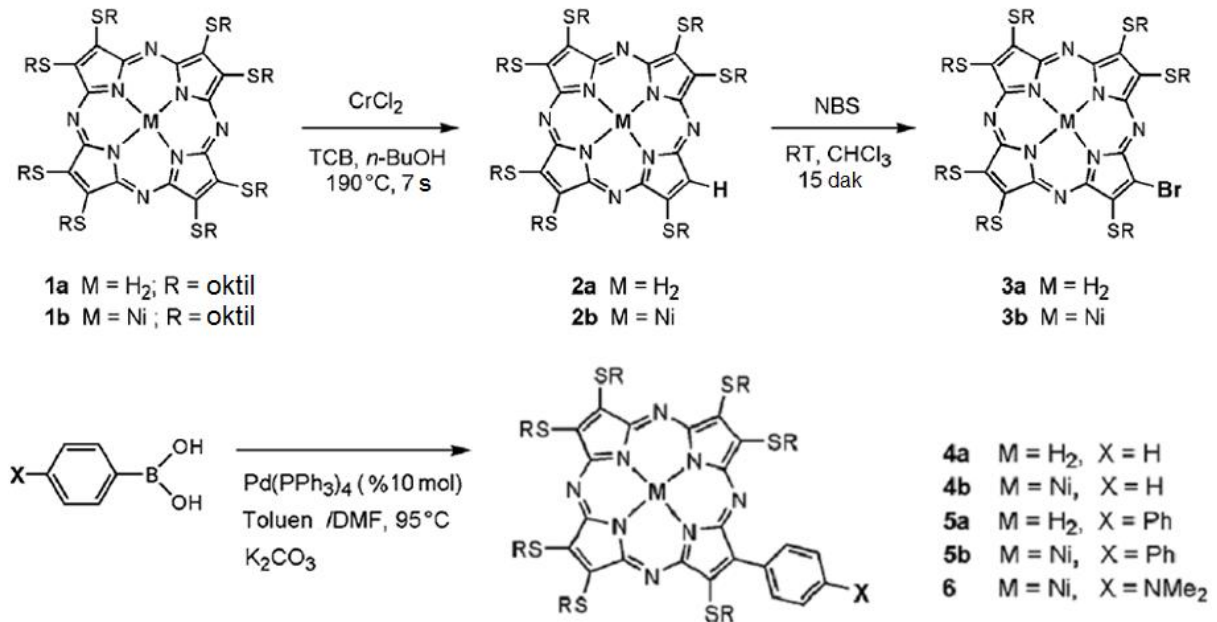
İmrie grubu tarafından ferrosenomesojen türevlerinin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesinde aramada olan 4-ferrosenilfenol, iyodoferrosen ve 4-benziloksibenzenboronik asit Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesiyle sentezlendi (Şekil 2.31) (Imrie vd., 2003).



Şekil 2.31 Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesiyle 4-ferrosenilfenol sentezi

Tam süstitüe olmuş pirol makrohalkasında (simetrik) **1** porfirazinin alkilsülfanil uçlarından (β -pozisyonlarından) sadece birinin hidrojen ile yer değiştirmesiyle asimetrik β -H-süstitüentli tertapirol türevi porfirazineri **2** meydana getiren yeni bir asimetrik (alkilsulfanil)porfirazinin sentezlenme yöntemini ortaya çıkarmışlardır (Belviso vd., 2008). Böyle bir girişim istenilen asimetrik süstitüentli ürünün % 40 daha fazla verimli, kolay saflaştırma yöntemleri ve çok temiz bir reaksiyon olmasıyla büyük avantajlar sağlar. **2** nin pirol β -hidrojeninin bir brom ile daha sonraki tek-basmak yer değiştirmesiyle, makrohalkada farklı süstitüentlerin yerleşmesi için uygun aramaddeler ile **3** oluşur (Şekil 2.32).

Daha sonradan çalışmada kolayca ulaşılabilir mono-bromo pz ler **3** verimli bir biçimde Pd-katalizli Suzuki kenetlenme tepkimesiyle geniş aralıkta asimetrik β -aril süstitüe türevlerine **4-6** ulaşılmasını sağlayacak şekilde arillendirilmesi gösterildi. Belviso grubu yöntemine göre, simetrik metalsız ve Ni(II) metalli pz ler **1a** ve **1b** tek-elektron verici CrCl_2 ile tepkimesinden asimetrik **2a,b** elde edildi. Sonra **3a,b** NBS ile bromlandı. Bromlanmış bileşikler daha sonra K_2CO_3 ün aşırısı ve $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (% 10 mol) ün katalitik miktarı eşliğinde uygun boronik asit ile Suzuki kenetlenme tepkimesi gerçekleştirildi. Arillenmiş ürünlerin (^1H NMR, MALDI-MS) spektrum verileri öngörülen formüllendirmeler ile uyum göstermiştir.



Şekil 2.32 Asimetrik süstitüentli (oktilsülfanil)porfirazinin sentezi

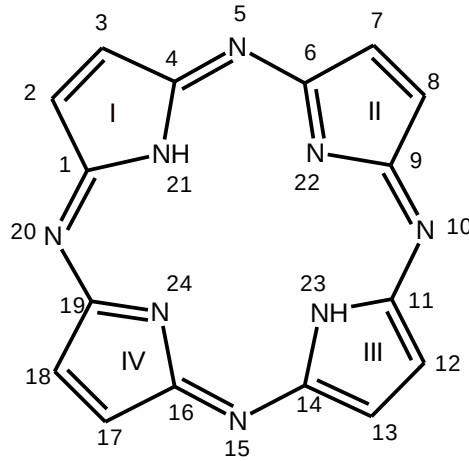
Enteresan bir şekilde, metalsız bromlu heptakis-oktiltiyo porfirazin **3a** nin Suzuki kenetlenmesi daha yavaş ilerlerken, aynı tepkime Ni(II) kompleksi **3b** ye uygulandığında daha hızlı ve yüksek verimli gerçekleşmektedir. Bu davranış porfirin makrohalkalarının

metal-katalizli kenetlenme tepkimelerinde gözlenenlere benzer.

2.2 Porfirazin

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

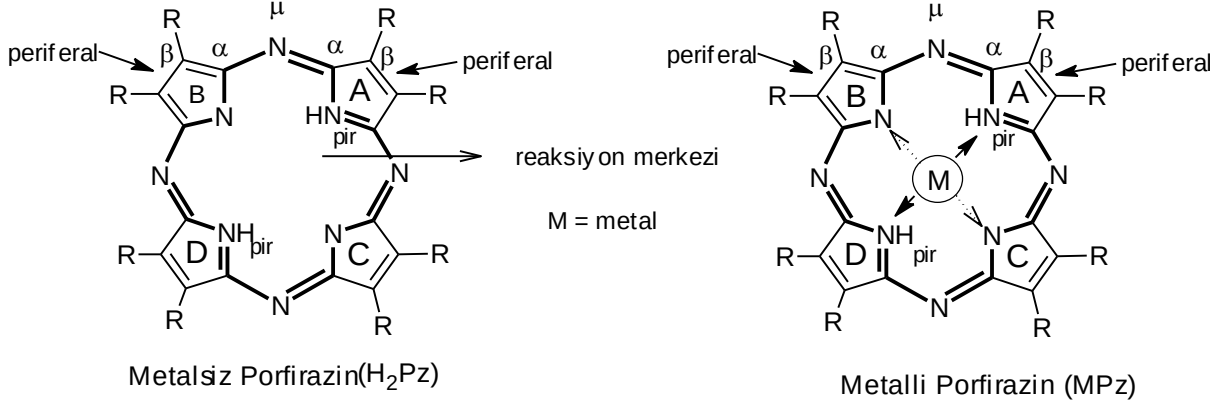
Metalsiz porfirazinlerin IUPAC adlandırılması 2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazopentasilko [16,2,1,1^{3,6},1^{8,11},1^{23,26}] tetrakozaundekan şeklindedir. Porfirazinler $M[Pz(A_nB_{4-n})]$ genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir (M=metal, A ve B pirol periferel sübstitüentleri göstermektedir). H_2Pz molekülü 18 π -elektronlu simetrik ve düzlemsel bir yapıya ve D_{2h} simetrisine sahiptir. Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler ($M[Pz(A_4)]$) (veya B_4) genellikle D_{4h} simetrisi gösterirler (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 Metalsiz porfirazin genel yapısı

Porfirazinler merkezde konjuge bir C_8N_8 halkası ve etrafında 4 pirol grup içerirler. Porfirazinler ve porfirinler arasındaki benzerlikler onların benzer kimyasal yapılarından ileri gelmektedir. Aralarındaki tek fark, merkezdeki halkada porfirinlerde 4 metin ($-CH=$) grubunun bulunduğu yerde, porfirazinlerde 4 aza ($-N=$) fonksiyonel grubunun bulunmasıdır. Metalsiz porfirazin H_2Pz moleküler olarak karşılıklı simetrik bir yapıda olup 18 π -elektron

sisteminde (8 ikili bağ ve azot atomunda iç 2 p elektronu) düzlemsel yapıdaki D_{2h} simetrisine sahiptir. Porfirazin molekülünde $C_{\alpha}-C_{\beta}$ aralıkları, porfirin molekülündeki $C_{\alpha}-C_{\beta}$ ile aynıdır (1,30-1,31 Å). $C_{\alpha}-N-C_{\beta}$ açısı, protonlu azotta 106,9°, protonlu azotta yaklaşık 111,7° dir. H_2Pz de $C_{\alpha}-N_{pir}$ bağı uzunluğu 1,31 Å iken H_2P de bu bağ 1,38 Å uzunluğundadır. (Stuzhin vd., 1996; Koprenenkov vd., 1995) (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 Porfirazin reaksiyon merkezi ve yapısı

Günümüzde dünyanın çok yerinde kimyacılar porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez metodları bulmakta ve bunların pratikte kullanım alanlarını araştırmaktadırlar. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi 5,10,15,20 pozisyonunda dört tane mezo-azotuna ($\mu-N$) sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Pz halkasındaki dört tane $\mu-N$ atomu asidik ortamda baz olarak davranırken imino grupları bazik ortamda asit olarak davranır. Bu nedenle Pz halkası amfoter özelliğine sahiptir. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir.

Ftalosiyanın bileşiklerindeki benzen halkalarının bulunmadığı yapılar, porfirazinler, benzen halkasının yokluğu nedeniyle yalnızca periferel konumlar bulunur. Pz sentezlerinde ftalosiyaninlerde olduğu gibi dinitril bileşikler olan maleonitriller kullanılmaktadır.

Porfirazinler geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerdeki ligandan metale ve metalden liganda olan yük transferleri açısından da porfirinlerden farklıdır. Çünkü koordinasyon oyuğu porfirazin ve porfirinlerde farklıdır.

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

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

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

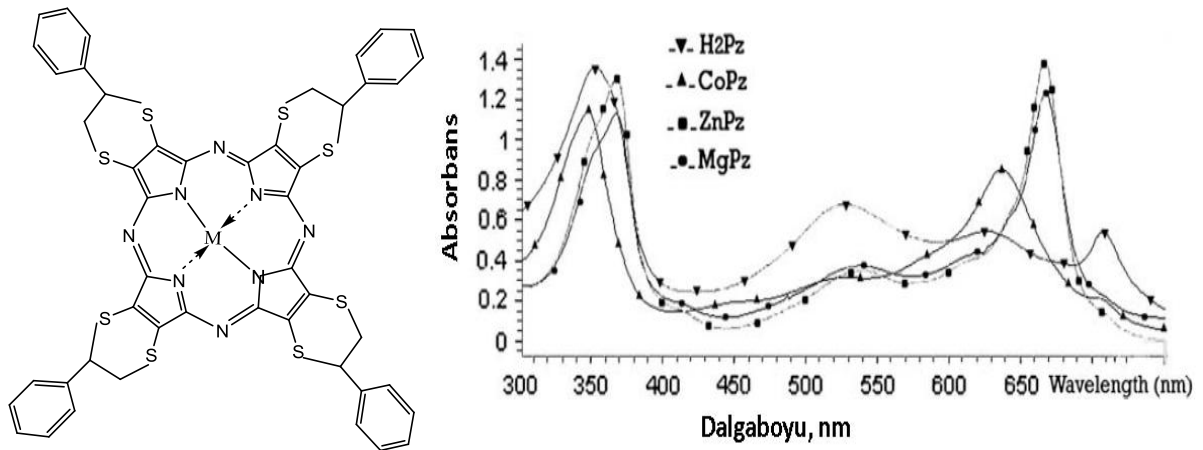
2.2.1 Kimyasal Yapısı

Dört adet elektron çeken mezo-azot atomlarından dolayı porfirazinler porfirinlerden daha kuvvetli asidik özelliklere sahiptirler. DMSO da H_2Pz için $pK_{a1}=12,36$ ve H_2P için $pK_{a1}=22,35$ olarak elde edilmiştir (Sheinin vd., 1985). Bunun sonucunda piridin gibi bazik çözücülerde yüksek kompleksleşme aktifliğine sahiptirler (Berezin vd., 1985; Stuzhin ve Khelevina, 1996). Mezo-azot atomları tek başlarına zayıf bazik özellik gösterirler. H_2Pz için $pKBH^+= -0,15$ olarak bulunmuştur. Kuvvetli protik asitlerle tamamen nötralleşme reaksiyonlarına katılırlar veya Lewis asitleriyle donör-akseptör kompleksleri oluşturabilirler. Porfirazinlerin iç halkasındaki azot atomlarının mezo-azotlarından daha yüksek net negatif yüke sahip olmalarına rağmen, porfirinlerin yaptığı gibi simetrik H_4Pz^{+2} kasyonu oluşturması olası değildir. Bunun nedeni mezoaza-süstitüe porfirazinlerin sterik faktörler nedeniyle iç boşluklarının porfirinlere göre daha küçük olmasıdır. Süstitüe olmayan porfirazinlerde ise içteki pirolük azotların protonlanması ve H_2Pz^{+2} kationunun oluşması (% 40-% 60 H_2SO_4 çözeltisi ile) makrohalkanın aromatik yapısının kaybolmasına ve hızlı parçalanmasına neden olur. (Berezin, 1986). Mezo-azotların protonlanması ile oluşan asitler H_2PzH^+ ve $H_2PzH_2^{+2}$ daha dayanıklıdır (Khelevina vd., 1985). Porfirazin makrohalkası H_2SO_4 ve $CH_3COOH/DMSO$ çözeltilerinde solvoprolitik bozunmaya uğrar. Diğer yandan % 100 H_2SO_4 , HSO_3Cl ve oleum çözeltilerinde uzun süre kararlıdır. Özellikle 3d metalleriyle

kompleksleşmesi porfirazinlerin dayanıklılığını artırır. Metalli porfirazinler (M= Cu, Co, Ni, Zn) sadece sıcak konsantre H_2SO_4 de yavaşça metalini bırakırlar. (Khelevina vd., 2003; Berezin vd., 1986).

Porfirazinler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Porfirazinlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında, B bandı ise 300-400 nm aralığında görülmektedir. Metalsiz porfirazinler (D_{2h} simetrisinde) 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli porfirazinler (D_{4h} simetrisinde) aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler. Q bandı metalli ve metalsiz porfirazinleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü metalsiz porfirazinden metalli porfirazine geçişte iki eşit band tek banda dönüşür yani molekülün simetrisi yükselir ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$). Porfirazinde ftalosiyanindeki gibi B bandı geniştir. Alttaki serbest moleküler orbital eg molekülün hepsini kavramaktadır. İç molekülde 16 atomdan oluşan bir halkaya sahiptir (Keskin, 2003).

Şekil 2.35 de, tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)- porfirazinin metalsiz ve Co(II), Zn(II) ve Mg(II) metalleriyle elde edilen komplekslerinin kloroform ve THF içerisinde alınan UV-vis spektrumları gösterilmiştir (M= Mg, $2H^+$, Co^{+2} , Zn^{+2}) (Tuncer vd., 2009).

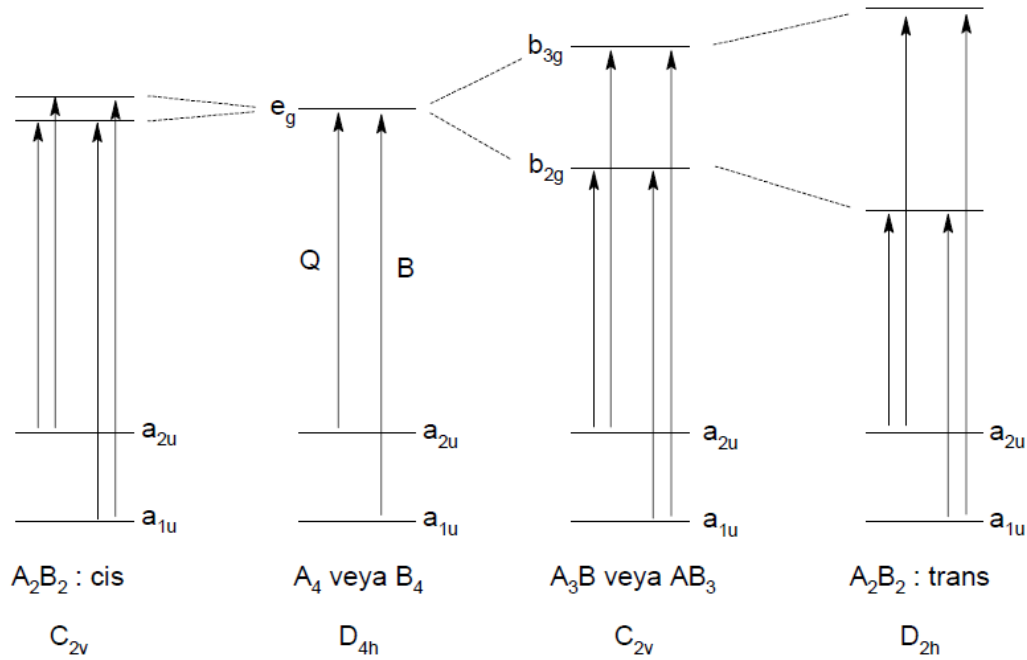


Şekil 2.35 Tetrakis-porfirazin yapısı ve UV spektrumları

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

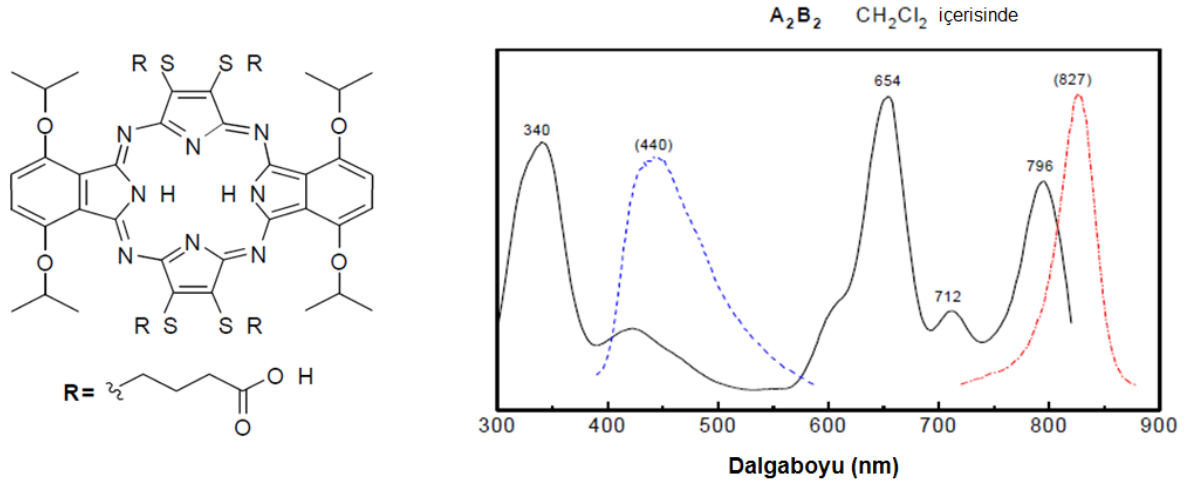
Porfirin ve porfirazin halkasının farklı doğası; makrohalka merkezli yük transferleri ile tamamının spektral özelliklerin yanında, geçiş metalleri komplekslerinde gözlenen metal→ligand yük transferi (MLCT) ve ligand→metal yük transferi (LMCT) geçişlerinde kendini gösterir.

Porfirazinlerin elektronik spektrumu, Şekil 2.36 de görüldüğü gibi Gouterman'ın dört-orbital modelini kullanarak açıklanabilir. Ftalosiyaninlerde ve porfirazinlerde, HOMO enerji seviyeleri elektronegatif meso azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Bu kompleksler iki tür elektronik geçiş gösterir. Daha uzun dalga boylu olan ve $a_{2u} \rightarrow e_g$ ye uyan Q bandı veya daha kısa dalga boylu olan ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan B-band veya Soret bandıdır. Porfirazin ve ftalosiyaninlerde B-bandı 350 nm civarında, Q bandıda süstitüe olmamış ftalosiyaninlerde 690 nm civarında, süstitüe olmamış porfirazinlerde ise 100 nm maviye kaymıştır. Makrosiklik simetri azaldıkça, LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olmak üzere ikiye yarılr. Bu da Q bandının ikiye yarılmasıyla sonuçlanır. Soret bandının da ikiye yarılması beklenir. Yüksek enerjili $a_{2u} \rightarrow b_{2g}$ ve $a_{2u} \rightarrow b_{3g}$ geçişleri arasındaki dalgaboyu farklılığı küçük olduğu için görünmez.



Şekil 2.36 Gouterman'ın dört-orbital modeli

Asimetrik *trans*-H₂[pz(A₂:B₂)] tip porfirazinin CH₂Cl₂ içindeki absorbands/floresans spektrumları Şekil 2.37 de gösterilmektedir (A=(S-R)₂, *trans* durumda; B=4,7-diizopropiloksibenzo) (Lee, vd., 2001; Forsyth vd.,1998).



Şekil 2.37 Asimetrik trans-porfirazinın CH_2Cl_2 içindeki absorbans/floresans spektrumları

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 ftalosiyanınlarde de olduğu gibi tetrapireol halkanın ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler.

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

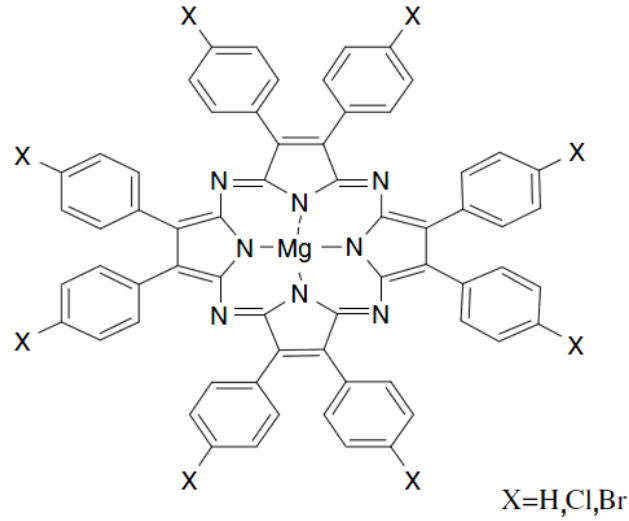
Periferal konumlarda hetero-atomlar taşıyan gruplar bulunduran porfirazinler çeşitli çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Örneğin oktakis(dimetilamino) Pz hekzandan metanola kadar birçok bilinen çözücüde oldukça iyi çözünür. Oktakis(dimetilamino) Pz bileşiği elektron bakımından oldukça zengindir. Dönüşümlü voltametri (CV) bu boyanın kolayca yükseltgendiğini göstermiştir.

2.2.2 Kullanım Alanları

Nonlineer optik malzeme olarak, sıvı kristal olarak, elektrofotografi, optik veri depolamada, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaiik hücrelerde, elektrokromik madde olarak kullanılmaktadır. Özellikle de kanser için alternatif bir tedavi ve tanı tekniği olan fotodinamik terapide (PDT) foto-algılayıcı madde (ışığa duyarlı madde) olarak kullanımları ile ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır (Keskin, 2003). Bu özelliklerinden dolayı porfirazinler ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Metalli-porfirazinler manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltaiik materyaller, optik ışık

düğmelerinde kullanılmaktadır. Porfirazinler, foto-kararlı ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır.

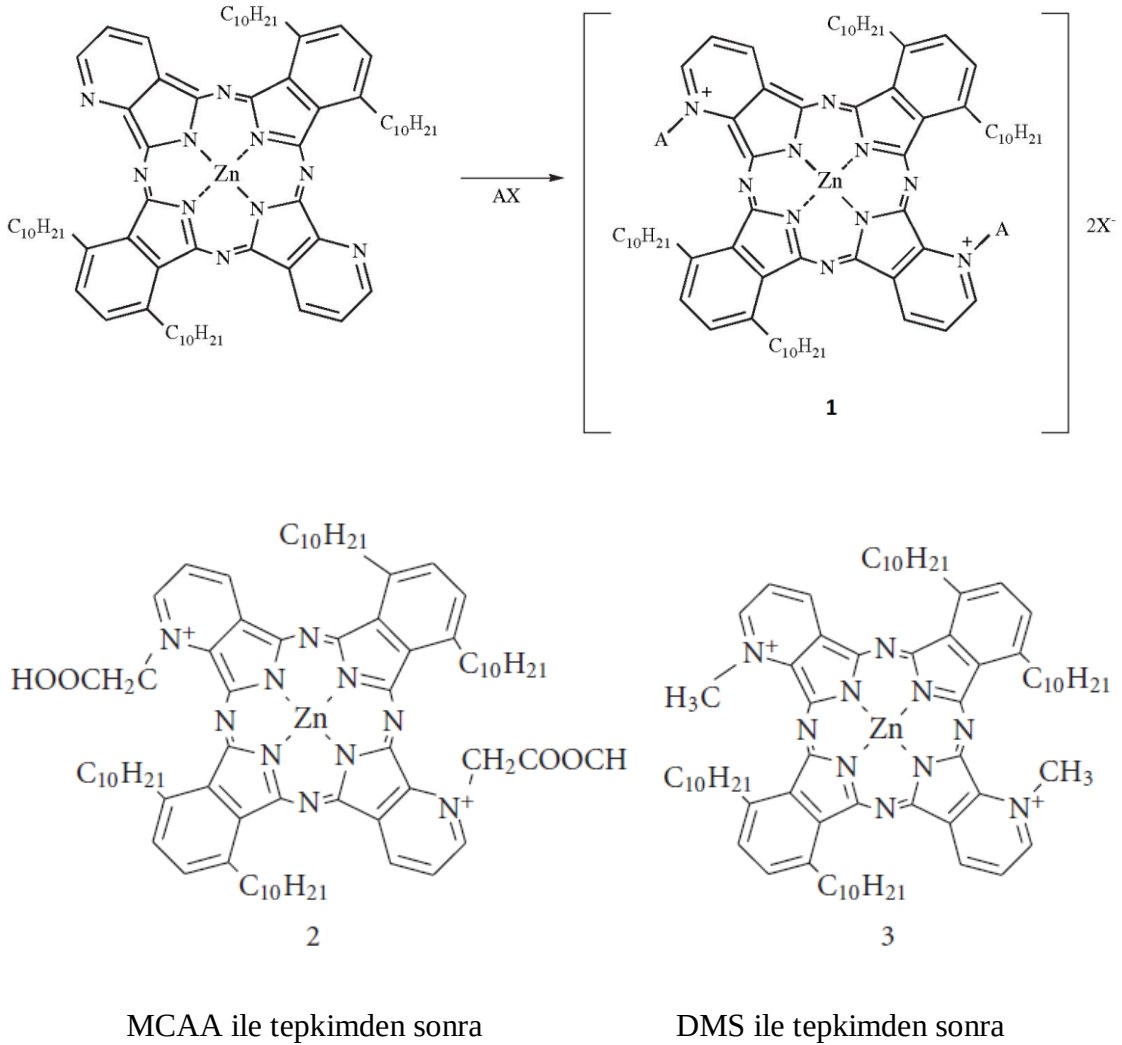
Porfirazinlerin bir diğer uygulama alanı ise DNA ya bağlanabilme ve singlet oksijen üretimi sayesinde tıpta alternatif tedavi edici malzemeler olarak kullanılmalarıdır. Fotodinamik terapide kullanılan foto-algılayıcı maddelerin yüksek foto-kararlılığa, tümörlere karşı yüksek seçiciliğe, dokulara iyi nüfuz eden 600-800 nm arasındaki bölgede kuvvetli absorpsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimlere sahip olması gerekir. (Sakamoto vd., 2008b). Okta(4-X-süstitüe-fenil)-porfirazinato-magnezyum(II) sentezlenmiş ve kararlı hal ve zamana bağlı absorpsiyonu emisyon spektroskopisi kullanılarak fotofiziksel parametreleri bulunmuştur (Şekil 2.38; X: H, Cl, Br) (Gan vd., 2005).



Şekil 2.38 Okta(4-X-süstitüe-fenil)-porfirazin-magnezyum

Nyokong gurubu ftalosiyanın analogları, tetra-2,3-piridoporfirazin ve kuarternize bileşiklerinin çinko ftalosiyanın-tipi foto-algılayıcılar ile kıyaslandığında çok daha mükemmel özelliklere sahip olduklarını yayınlamıştır (Seotsanya-mokhosi vd., 2001). Amfifilik (bir ucu hidrofilik, öbür ucu hidrofobik moleküllere amfifilik veya amfipatik denir) ftalosiyanın türevleri PDT için yeni tip en iyi foto-algılayıcı bileşikler olarak bulunmuştur (Sakamoto vd., 2008b). Farklı bileşikler ile periferol olmayan (nonperiferol) çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-prido)porfirazin sentezlenmiştir. Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-prido)porfirazinin ve onun kuarternize olmuş porfirazin türevleri çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(3,4-prido)porfirazinden daha güçlü absorpsiyon yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle, çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-prido)porfirazinin ve onun kuarternize porfirazin türevlerinin PDT için çok iyi birer foto-algılayıcı olmaları beklenir. Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-

prido)porfirazinin dimetil sülfat (DMS) ve monokloroasetik asit (MCAA) gibi kuarternizeleştirme ajanlarıyla, DMF çözücüsü içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. MCAA ve DMS kullanıldığında, N-CH₂COOH ve N-CH₃ grupları varlığı ile kuarternize türevler **2** ve **3** oluşmuştur (Şekil 2.39; (üst) AX: dimetil sülfat (DMS), monokloroasetik asit (MCAA); (alt) oluşan farklı kuarternize türevleri) (Sakamoto vd., 2008b).



Şekil 2.39 Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-prido)porfirazinin sentezi kuarternizasyonu (üst) ve oluşan ürünler (alt)

Özellikle porfirin bileşiklerinde mezo konumunda bulunana donör gruplar üzerinden olan koordinasyonlar moleküllere ilginç fotokimyasal özellikler katmaktadır. Bu moleküllerin Ru, Pt ve Fe komplekslerinin koordinasyonları önemli biyolojik uygulamalara imkan tanımaktadır (Gül vd., 2004).

Porfirazinler ise sahip oldukları periferik konumdaki fonksiyonel grupların özelliklerine göre;

yeni optik, magnetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptirler. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu gibi özellikler sebebiyle optik veri toplanması, elektrografi, gaz sensörleri, sıvı kristal, boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi çok geniş bir uygulama alanı açmıştır.

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

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

İkinci derece nonlinear optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlarda bulunmasını gerektirir (Tsai vd., 1998). Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece nonlinear optik özelliğinin belirli bir düzeyde arttığı gözlenmiştir. Porphirazinler nonlinear optik ve optoelektronik alanda ilgi çekmektedir. Örneğin bazı germanyum porfirazin türevlerinin ince filmleri oluşturulmuş ve bunların üçüncü derece nonlinear optik süseptibiliteleri ölçülmüştür (Nalwa vd., 1999).

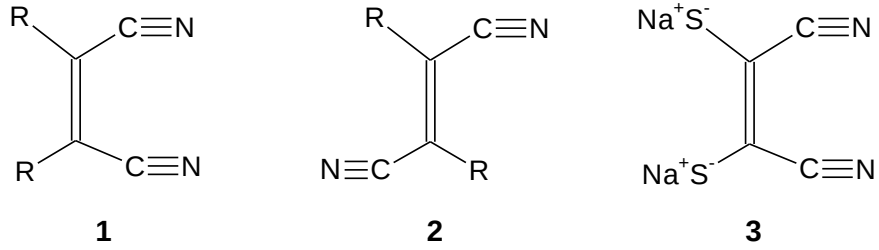
2.2.3 Sentez Metodları

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ile Mg tozunun 275 °C ta 10 dakika süren bir reaksiyonuyla % 92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir (Cook ve Linstead, 1937). Günümüzde ise sentez yöntemleri değişiklik göstermekte olup en yaygın kullanılanı periferik konumda S- içeren porfirazinlerin maleonitrilden sentezidir. Bunun dışında aşağıda bu yöntemleri daha kapsamlı olarak işleyeceğiz. Günümüze kadar birçok farklı porfirazin türevleri, hetero atom içerenler vd. sentezlenmiştir (Nazlı, 2007; Keskin, 2003; Ödevci, 2005).

2.2.3.1 Ditiyomaleonitrilden Periferik Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazin Sentezi

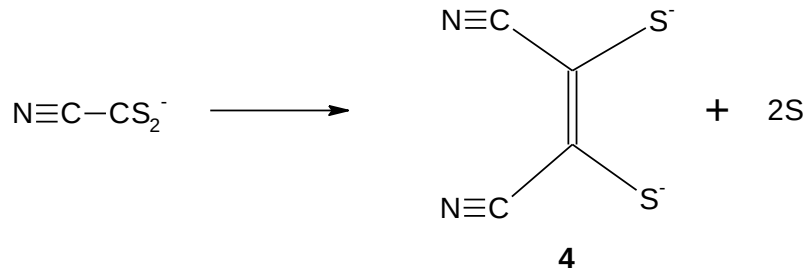
Porfirazin sentezlerinde ftalosiyeninlerde olduğu gibi dinitril bileşikler kullanılmaktadır. Fakat Pz de kullanılan dinitril bileşiği maleonitril **1** olarak bilinir. Bunun trans izomeri olan fumaronitril **2** bileşiği reaksiyona girmemektedir. Reaksiyonda maleonitrilin fumaronitrile

dönüşmesi büyük bir engel olduğundan sentezlerde daha çok R grupları yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu **3** tercih edilir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40 Maleonitril, fumaronitril ve ditiyomaleonitril disodyum tuzu

1955 yılında Bahr ve Scheleitzer, DMF içerisindeki alkali siyanürlerle karbon sülfürün reaksiyonu sonucu siyano ditiyoformik asidin (NCCS₂H) kararlı tuzlarını oluşturmuşlardır. Daha önceden sentezi yapılmamış olan bu tuzlar, belirli şartlar altında dimerleşerek, elementel sülfür kaybıyla kendiliğinden ditiyomaleonitrilin dianyonunu **4** oluşturmaktadırlar. (Şekil 2.41) Bu dianyonun katyonu sodyum, potasyum veya tetraalkil amonyumdan herhangi biri olabilir (Bahr ve Schleitzer, 1957).



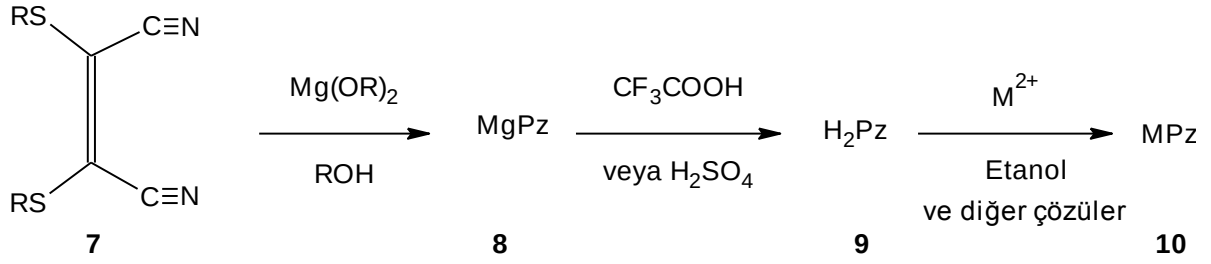
Şekil 2.41 Ditiyomaleonitrilin dianyonu

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

Bahr ve Scheleitzer aynı bileşiklerin düşük dipol momente sahip olan trans izomerlerinin sentezini de gerçekleştirmiştir. Seçici metilleme çalışmaları sonucu, her izomerden farklı dimetil türevlerinin yüksek verimle elde edilmesi sağlanmış, bu türevler IR ile UV-vis spektrumları ile karakterize edilmişlerdir. Fakat bu ürünlerin oluştuğuna dair en büyük kanıt sahip oldukları dipol momentleridir. Cis- yapısındaki bis(metilmerkaptomaleonitrilin $\mu=5,08$ D olan dipol moment değeri trans- türevi olan bis(metilmerkaptofumaronitrilde $\mu=1,57$ D e kadar düşmektedir.

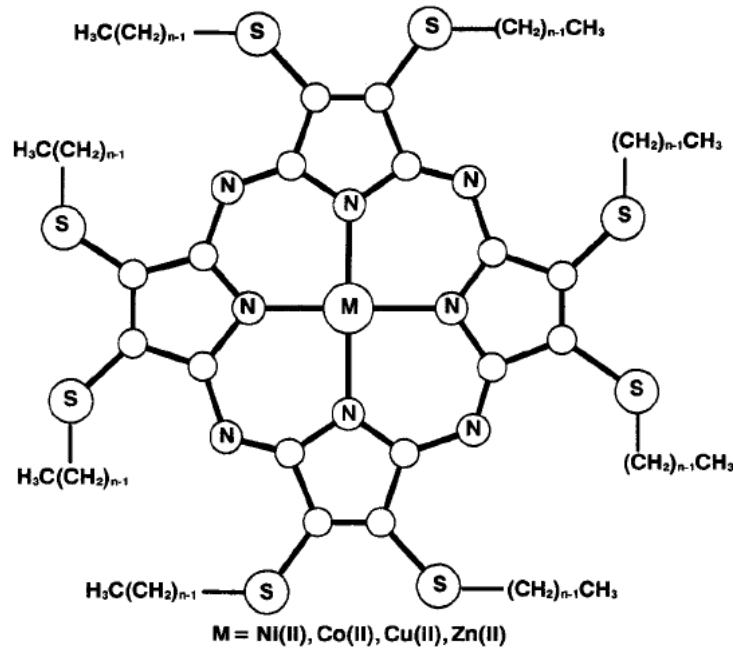
Porfirazin sentezinin ftalosiyanin sentezinden en büyük farkı, sentezde magnezyum iyonunun yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır. Yine de, elde edilen magnezyum porfirazin **8** kompleksinin (MgPz) trifloroasetik asit veya 6 M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler varlığında metal giderme işlemi (demetalasyon) sonrasında metalsiz porfirazin **9** (H₂Pz) üzerinden değişik metalli

porfirazin **10** (MPz) türevlerinin elde edilmesi mümkün olmaktadır (Şekil 2.43).



Şekil 2.43 Metalli ve metalsiz porfirazinlerin sentezi

Periferal konumlarda kükürt içeren bileşiklerin ilkin, sodyum *cis*-1,2-disiyano-1,2-etilenditiolat, Bahr vd. 1957 de ve son zamanlarda Schramm ve Hoffman 1980 yılında sentezlemiştir (Bahr, 1957; Schramm ve Hoffman, 1980). Elde edilen oktakis(S-R) porfirazin $\text{Mg}[\text{Pz}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})]$ bileşiği dinitrilin magnezyumun template etkisiyle sentezlenmiştir (Şekil 2.44) (Sirigu, 1992).



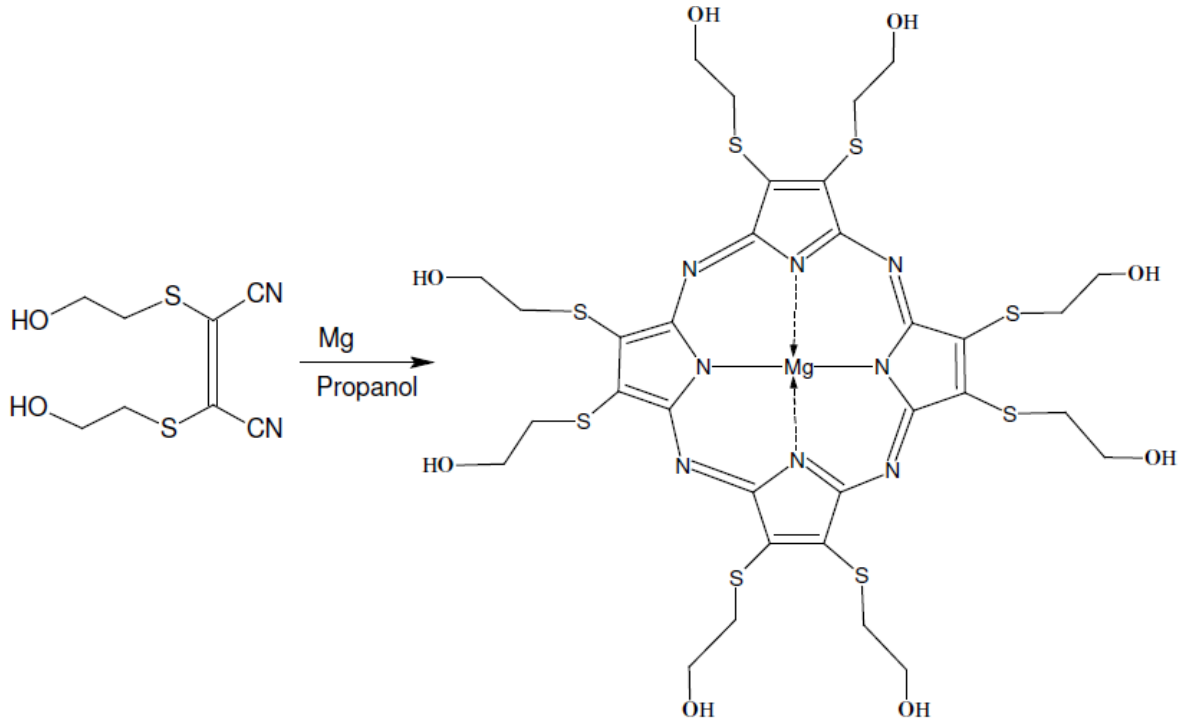
Şekil 2.44 Oktakis(alkil-tiyo)-tetraazapofirin yapısı

2.2.3.2 Periferal Konumlarda Esterleşme ile Porphirazin Sentezi

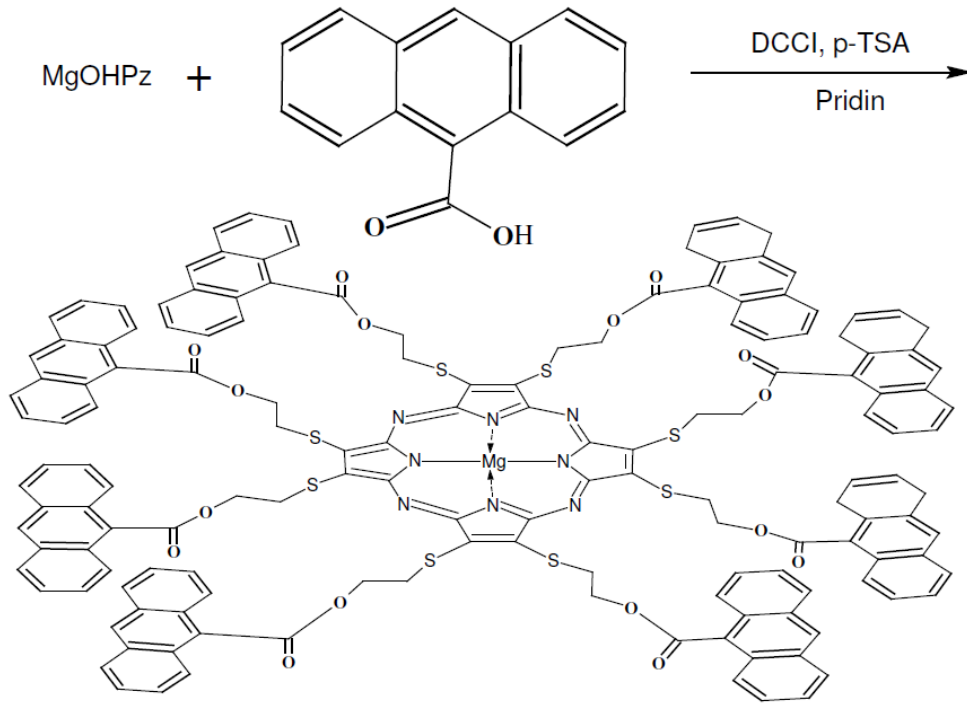
Ditiyomaleonitril ile çeşitli alkil halojenürler kullanılarak sentezlenen bileşikler ile ileri reaksiyonlar denenmiştir. Bunlardan en önemlisi, 2-bromoetanol ile olandır. Elde edilen etilenoksi grubu reaktif olduğundan çeşitli karboksilli asitlerle esterleştirilmiş ve değişik

porfirazin türevleri elde edilmiştir.

1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ligandı, ditiyomaleonitril disodyum tuzu halindeki bileşiğin 2-bromoetanol ile mutlak alkol içerisinde oda sıcaklığında yaklaşık üç gün reaksiyonundan elde edilmiştir. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin magnezyum propanolat varlığında reaksiyonu çok hızlı gerçekleşmesi sonucunda çözelti kısa bir sürede koyu mavi bir renk alır ve oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgOHPz) bileşiği elde edilir. 9-antrasen karboksilik asit süstitüe porfirazine geçmek için için porfirazin çekirdeğinin periferik konumlarında bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının 9-antrasen karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Porfirazin üzerindeki sekiz adet hidroksil ($-SCH_2CH_2OH$) gruplarının tamamının esterleştirilebilmesi için, çok etkin bir su çekici bileşik olan disikloheksilkarbodiimid (DCCI) kullanılır (Eichhorn vd., 1996). Disikloheksilkarbodiimid (DCCI) nın ortamdan su çekerek disikloheksil üre (DCU) ye dönüşmesiyle oluşan safsızlıktan kurtulmak için elde edilen ürün etanol/sikloheksan karışımı ile defalarca yıkanır ve selit (“celit”) den süzülür. Ürün kolon kromatografik yöntem ile saflaştırılarak mavi-yeşil renkli MgOHPz elde edilir (Şekil 2.45 ve 2.46) (Ödevci, 2005).



Şekil 2.45 Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum sentezi

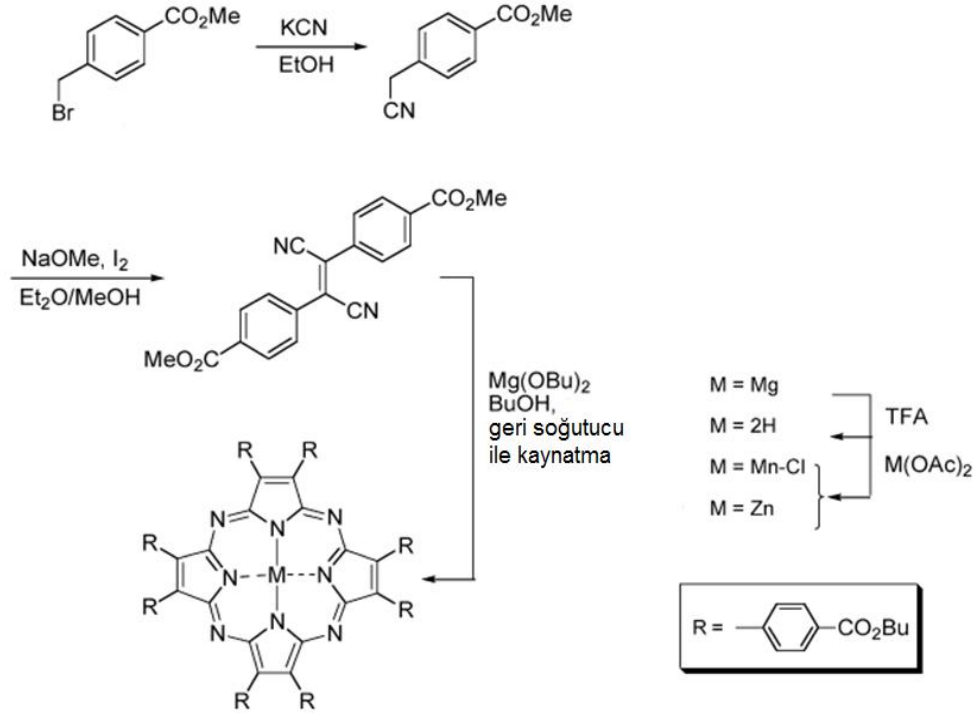


Şekil 2.46 9-antrsenkarboksi sübsitüe porfirazin sentezi

2.2.3.3 Maleonitril-Fumaronitril Kullanılarak Porfirazin Sentezi

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

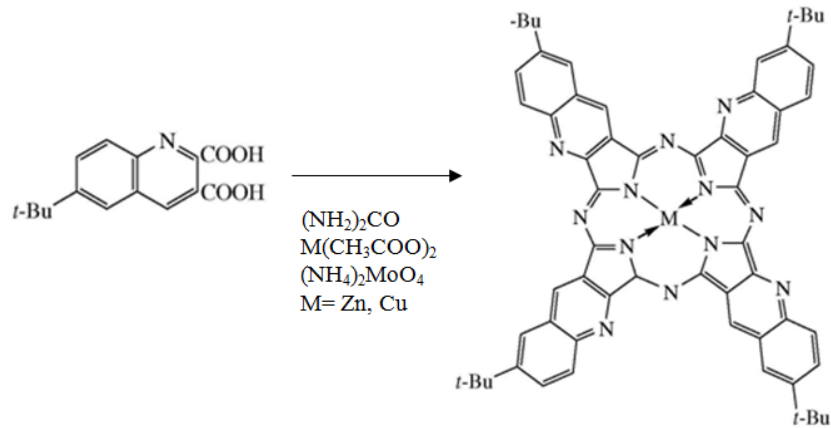
Linstead makrosiklizasyonu (Linstead, 1952) ile Mg-alkolat yardımıyla Mg-porfirazin elde edilir. 4-(bromometil)benzoat bileşiğindeki brom önce KCN/etanol içerisinde reaksiyonundan 4-(siyanometil)benzoat **13** elde edilerek buradan sonra enolatın yükseltgenerek dimerleşmesi ve metanolik dietil eter içerisinde iyotla etkileşimi sonucunda 2,3-di-(4-(metokikarbonil)fenil)maleonitril **14** bileşiği sentezlenmiştir (% 64). Mg tozunun butanol içerisinde karışımından oluşan $\text{Mg}(\text{BuO})_2$ ile az miktarda iyot eşliğinde okta-(4(butiloksikarbonil)fenil)porfirazin elde edilmiştir. Daha sonra trifloroasetik asit (TFA) kullanılarak metalsiz serbest H_2Pz elde edilmiştir. Metalsiz serbest H_2Pz nin $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ tuzları geri soğutucu altında kaynatılmış ve makrohalkadaki oyuğa $\text{Mn}(\text{III})\text{-Cl}$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ bağlanması ile pz komplekslerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Eksik koordinasyonu tamamlamak $\text{Mn}(\text{III})$ değerlikli olup bir Cl iyonu için bağlanmıştır (Şekil 2.47) (Sakellariou vd., 2003).



Şekil 2.47 Arenkarboksilat ester süstitüe edilmiş porfirazin sentezi

2.2.3.4 Aromatik-dikarboksilik Asitlerden Tek Basamak Metalli-Porfirazin Sentezi

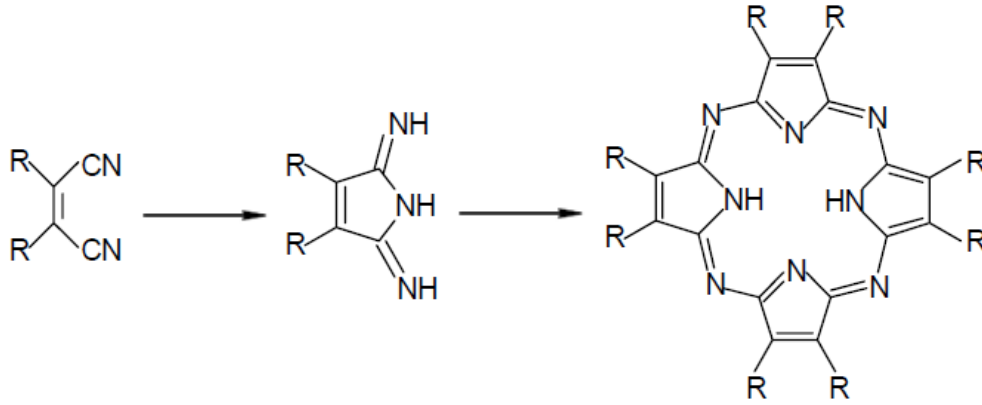
Koifman ve arkadaşları tarafından aromatik-dikarboksilik asit bileşiklerinin template tetramerizasyonu ile tek basamakta MgPz elde edilmiştir. Karbamid sentezi yöntemi şeklinde isimlendirilebilir. Hidrofobik çözücülerde çözünen tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino) porfirazinin Cu, Co, Zn ve Ni kompleksleri ilk defa iki değerli metal iyonları varlığında karbamid sentezi yöntemiyle karşılık gelen asitinden 6-*tert*-butilkinolin-2,3-dikarboksilik asit türevinin template tetramerizasyonundan sentezlenmiştir (Şekil 2.48) (Efimova vd., 2008).



Şekil 2.48 Tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino) porfirazin sentezi

2.2.3.5 Fumaronitril-Diimin Geçişiyle Porfirazin Sentezi

Bazen maleonitril ve fumaronitrilden porfirazin tetramerizasyonu gerçekleştirilmede zorluk çıkabilir. Son zamanlarda yapılan birçok çalışmada bu durumlarda diimin üzerinden tetramerizasyonun gerçekleşmesinde başarı sağlanmıştır (Şekil 2.49). Diimin veya ftalosiyenin kullanıldığı iminoisoindolin bileşiği ile subftalosiyeninler, her ikisi farklı olması durumunda, organik çözücülerde çok iyi çözünen asimetric ftalosiyeninler veya hibrid porfirazinler elde edilmiştir (Dabak vd., 1994; Kobayashi vd., 1991; Lee vd., 2001; Forsyth vd., 1998).

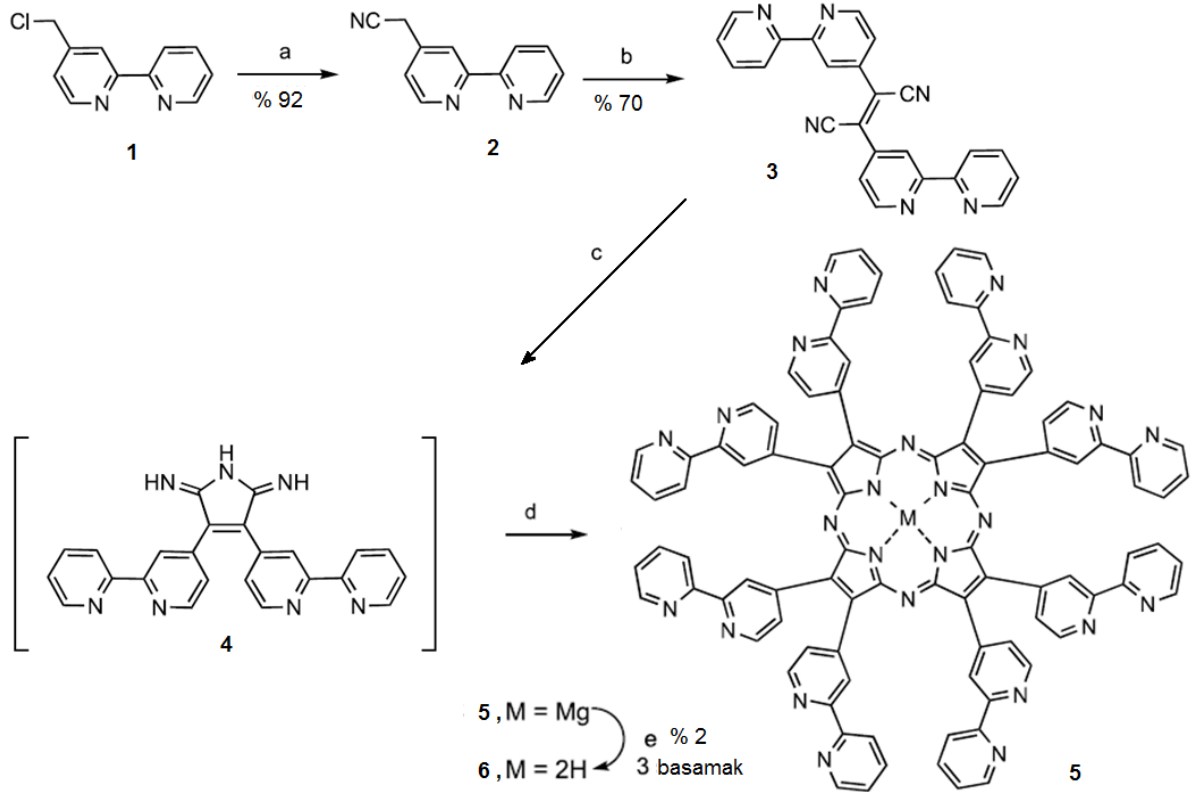


Şekil 2.49 Diimin üzerinden porfirazin sentezi

Fuchter grubu çeşitli süstitüentli diaminomaleonitrillerin değişik azot süstitüentleriyle sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen diaminomaleonitrillerin Linstead makrosiklomerizasyonu geniş bir aralıkta fonksiyonlara sahip porfirazin-oktaaminleri ve hekzaaminleri ve norftalosiyandiaminleri vermelerini sağladı. Bu makrohalkaların metali türevlerine dönüşümü ve elektronik absorpsiyonları çalışmaları, çözünürlük ve elektrokimyası açıklanmıştır (Fuchter vd., 2005).

Asite karşı duyarlı klörürün (4-klorometil-2,2'-bipiridin) **1** siyanürle yerdeğiştirmesi sonucunda sonradan oksidasyonla dimerleşen yüksek verimli (2 basamakta % 64) nitril (2,2'-bipiridil-4-asetonitril) **2** meydana geldi. Dinitril (2,3-di-(4-(2,20-bipiridil))fumaronitrile) **3** trans geometrik yapısı X-ray kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Maalesef, denenen Linstead makrosiklotetramerizasyonu temel parçaların bozulmasına neden olmuştur. Bu dinitrilin **3** yavaş termal izomerizasyonuna ve temel parçanın genel hassas doğasına bağlıdır. Yerine, dinitril **3** ilk olarak diiminopirrolin (3,4-di-(4-(2,20-bipiridil))pirrolin-2,5-diimin) **4** çevrildikten sonra sodyum 2-hidroksietoksit ile etilen glikol içerisinde amonyak gazı

geçirilerek geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürünün **4** hemen tetramerizasyonu ile **5** porfirazini elde edildikten sonra, trifloroasetik asit ile makrohalka (oktakis((2-(2-piridil)-4-piridil)porfirazin) **6** az verimle de olsa elde edilmiştir (yaklaşık % 2) (Şekil 2.50).

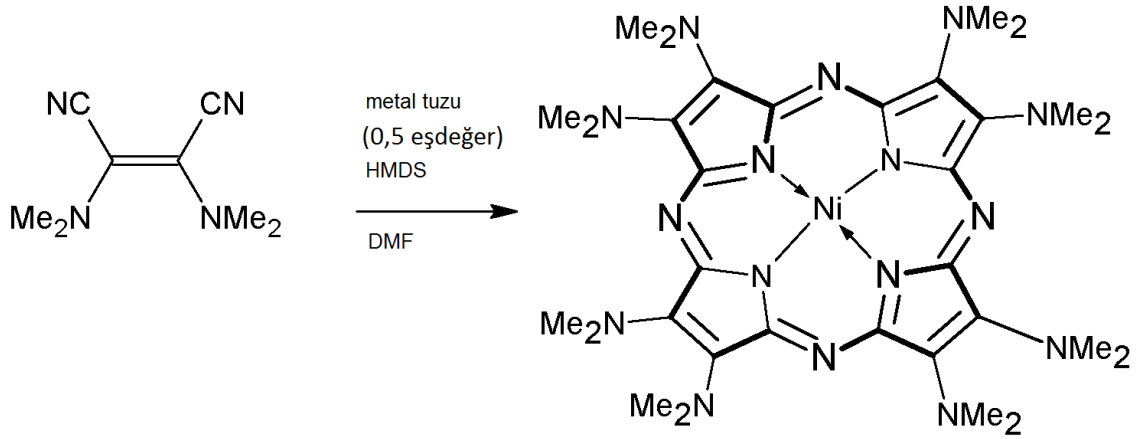


Şekil 2.50 Oktakis(2-(2-piridil)-4-piridil)porfirazin sentezi

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

2.2.3.6 Tek Basamakta Maleonitrilden Farklı Metal Kullanılarak Porfirazin Sentezi

Giribabu grubu tarafından maleonitrilden metalli-porfirazinler (MPz) ve sebest porfirazinlerin metal tuzları, hekzametildisilazan (HMDS) ve *p*-toluen sülfonik asitin (PTSA) DMF içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda yeni bir tek basamaklı yöntemle ilk defa hazırlanışı çalışması yakın zamanda yayınlanmıştır (Giribabu vd., 2006). Bu tepkime sübstitüe olmuş maleonitriller ve metalli birçok çeşide sahip porfirazinlerin doğrudan sentezi için hafif şartlarda yeni bir sentez motodunu ortaya çıkarmıştır (Şekil 2.51).



Şekil 2.51 Metalli-porfirazinın HMDS metoduyla sentezi

Toru ve arkadaşları hafif koşullarda hekzametildisilazan (HMDS) metodu ile metalliporfirazinlerin sentezinde basit bir motodu yakın zamanda yayınladılar (Uchida vd., 2002; 2003; 2004). Giribabu vd. metalliporfirazinler için HMDS metodunu dahada geliştirdi. Metal tuzları ve HMDS ile hafif şartlarda maleonitrilllerin tepkimesiyle porfirazinlerin sentezine yönelik kullanışlı bir metodu ilk defa yayınladılar. Bu yöntem uygulanarak metalliporfirazinler doğrudan sentezlenebilir. Bazı maleonitril türevleri porfirazinler hazırlanırken metal tuzlarıyla halkalaşma tepkimesi vermezler. Aynı maleonitril reaktifleri CuCl₂, CoCl₂, Mg(OAc)₂ gibi farklı metal tuzlarıyla tepkimeye girmişlerdir (Giribabu vd., 2006).

Mikrodalga-destekli tepkimeler uygulamada kolaylık ve hafif tepkime şartları, daha hızlı gerçekleşmesi nedeniyle dikkat çeker. Toru vd. nin mikrodalgada HMDS metoduyla sentezledikleri saf porfirazin oluşumunu geliştirmişlerdir. Porfirazinlerin daha verimli, kısa tepkime süresinde ve yüksek verimle bir laboratuvar mikrodalga fırını kullanarak mikrodalga teknolojisini geliştirmişlerdir. Porfirazin sentezi için aynı reaktiflerden HDMS ile mikrodalga-destekli tepkimeler yağ banyosu yöntemiyle karşılaştırıldığı zaman, mikrodalga-destekli tepkimeler yağ banyosu tepkimelerine göre daha kısa tepkime süreli ve yüksek verimli olması avantajlarına sahiptir. Yağ banyosunda tepkime saatler sürerken mikrodalga-destekli tepkimeler 10-15 dakika sürmektedir. Verim mikrodalga-desteklide % 40-53, yağ banyosu tepkimeleri için % 28-43 dür (Chandrasekharam vd., 2007).

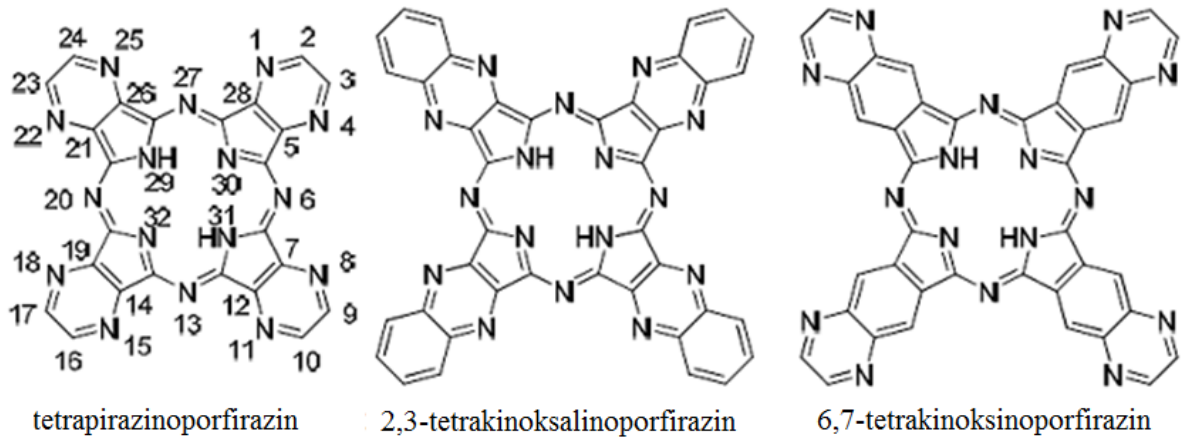
2.2.4 Porfirazin Türevleri

Porfirazinlerin ilk sentezinden (1937) buyana, son yıllarda kimyacıların ilgisini çekmesiyle

beraber, sentezlenen Pz türevlerinde artış göstermiştir. Porfirazin bileşikleri kullanılan süstitüe gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil (metil), tert-butil, tert-butilpfeniltiyo, uzun alkil, tetraalkoksi (veya fenoksi), tetraalkil-(veya fenil)tiyo, tetraalkilamino, tetrafenil, ve bu bileşiğin, nitro, karboksi türevleri, okta(dimetilamin), siklik veya kümeleşmiş alkil, oktaalkiltiyo, oktaariltiyo, oktaalkilamino, oktaalkoksi, oktafenil ve karışık süstitüentli türevleri olarak sayılabilir), hemi-porfirazin, azaporfirazin, seco-porfirazin, gemini, ağ örgülü, çok çekirdekli Pz, benzo, alkiltiyo (etiltiyo, hekziltiyo), N-donör süstitüe, taç eterli, fosfonyum içeren, oktakatyonik (kuaternize), yıldız (star) şekilli vd. gibi birçok örnekleri bulunmaktadır. (Nazlı, 2007; Keskin, 2003).

2.2.4.1 Azaporfirazinler

Ftalosiyeninler (Pc) birçok yıldır araştırmacıların ilgisini çekmeye devam eden iyi bilinen organik boyarmaddelerdir (Zimcik vd., 2008). Azaftalosiyeninler (AzaPc) makrohalkadaki bazı karbon atomlarının azotlarla yerdeğiştirmiş Pc analoglarıdır. Azot atomunun sayı ve yerine göre tetrapiridino porfirazin, tetrapiridazino porfirazin, tetrapiyrazino porfirazin (TPyzPA) vs. tipleri meydana gelebilir (Şekil 2.52).



Şekil 2.52 Porfirin veya porfirazin çekirdeğine sahip aza-makrohalkalı bazı yapılar

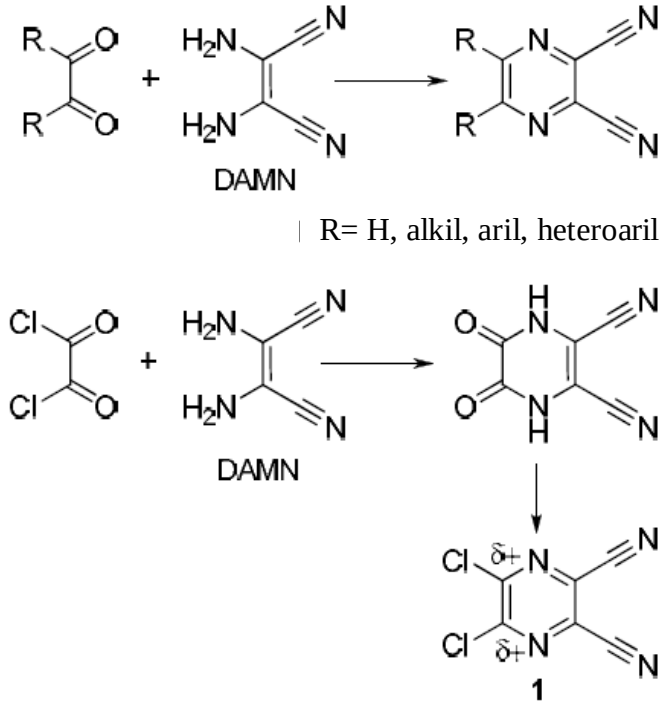
Tetrapirazinoporfirazin olarak literatürde isimlendirilen oktaazaftalosiyeninler (AzaPc), dört benzo-süstitüentli ftalosiyenin 1,4,8,11,15,18,22,25-pozisyonlarında sekiz azot atomu taşıyan Pc analoglarıdır ve renk, uygulamalara yönelik yararlı olabilecek yükseltgenme ve kararlılığı içeren önemli farklı fiziksel özelliklere sahiptirler (Makhseed vd., 2008). Ftalosiyeninlerin anolugu olarak modifiye edilen tereapirazinoporfirazinler ilk olarak Linstead vd. tarafından yayınlanmıştır. Bu makrohalkalar yüksek kimyasal ve ısısal kararlılık

gösterirler ve şiddetli optik absorpsiyon özellikleri (örn. yüksek uyarılma katsayıları) madde biliminde birçok uygulamalara müsade eder. Örnek olarak, oktaazaftalosiyanın (AzaPc) ve sübstitüentli türevleri fotodinamik tedavide (PDT), nonlinear optikte, sıvı kristallerinde, katalizörlerde, renklendiricilerde ve kırmızı yayıcı olarak kullanım potansiyelleri keşfedilmiştir.

TPyzPzA makrohalkalarına 4 tane benzen halkasının yerleşmesi ile ilave edilen benzen halkalarının yerine göre, TPyzPA'nın periferel veya makrohalka ile piyrazin halkaları arasında tetra-2,3-kinoksalinoporfirazinler (2,3-TQP) veya izomerleri tetra-6,7-kinoksalinoporfirazinler (6,7-TQP) meydana gelir. TQP'ler aynı zamanda naftalosiyanınlerin aza-analogları olarak da ele alınırlar. TPyzPA'lar fiziksel, fotofiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok farklı uygulamalarda araştırılmıştır. Kırmızı floresans gösterirler ve kırmızı-yayıcılar olarak kullanılırlar. TPyzPz'ların nonlinear optik özellikleri farklı durumlarda gözlenmiştir. TPyzPA makrohalkasının elektron verme özelliği elektrokimyasal ölçümler kullanılarak araştırılmıştır. Merkez atom (örn. Co, Fe) ile şelat oluşturması sonucunda organik bileşiklerin yükseltgenmesinde veya katalizinde rol oynar. Burada, TPyzPA ve ilgili bileşiklerin uygulamalarında şimdiye kadar olan PDT uygulamalarıyla olan ilişkileri sonuçlarını özetleyeceğiz. Bu ilginç bileşiklerin sentezi, UV-görünür bölge absorpsiyonu, agregasyonu, protonozasyonu ve singlet oksijen kuantum verimlerine değineceğiz.

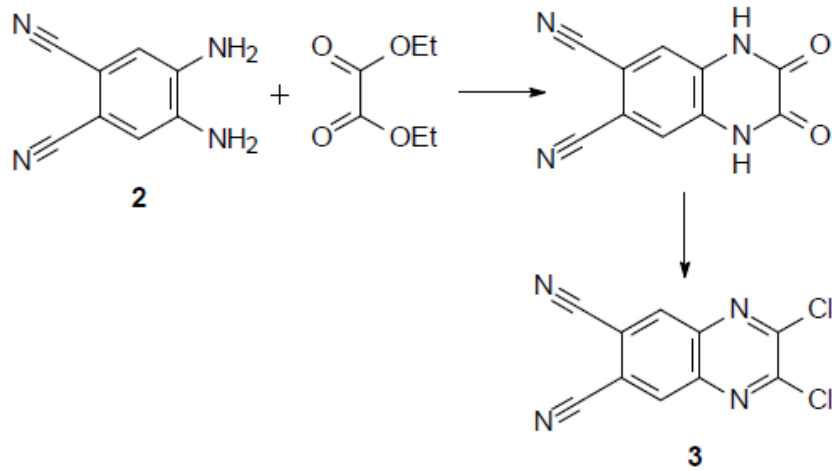
TPyzPA sentezi Pc'ye benzer yapılarından dolayı aynı yolla olur. TPyzPA çoğunlukla pirazine-2,3-dikarbonitril süstitüe olmuş reaktiflerinin halka kapanma tepkimesiyle hazırlanır. Pc'lerin tersine, bu reaktifler diaminomaleonitril (DAMN) ve visinal diketonlar gibi başlangıç maddelerinden *de novo* meydana gelirler. Son TPyzPA makrohalkasının periferel pozisyonuna yerleşen sübstitüentler diketonların sübstütüentleridir.

Asidik ortamda (asetik asit veya HCl'nin katalitik miktarı) uygun diketonla DAMN'in kondezasyonu kolay olur. Eğer periferel zincir hetero atomdan bağlanacak ise, 5,6 dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (**1**) aramadde olarak iki basamakta sentezlenir (Şekil 2.53). **1** de klor atomlarının yanındaki pirazin halkasındaki karbonlar elektronverici ve aminler, alkoksitler ve tiolalar gibi çeşitli nükleofiller ile kolayca yerdeğiştirirler. Bazı durumlarda, özellikle aminler için, **1** i iki farklı sübstitüentle tepkimesi sonucunda asimetrik sübstitüentli ürünler elde etmek mümkündür.



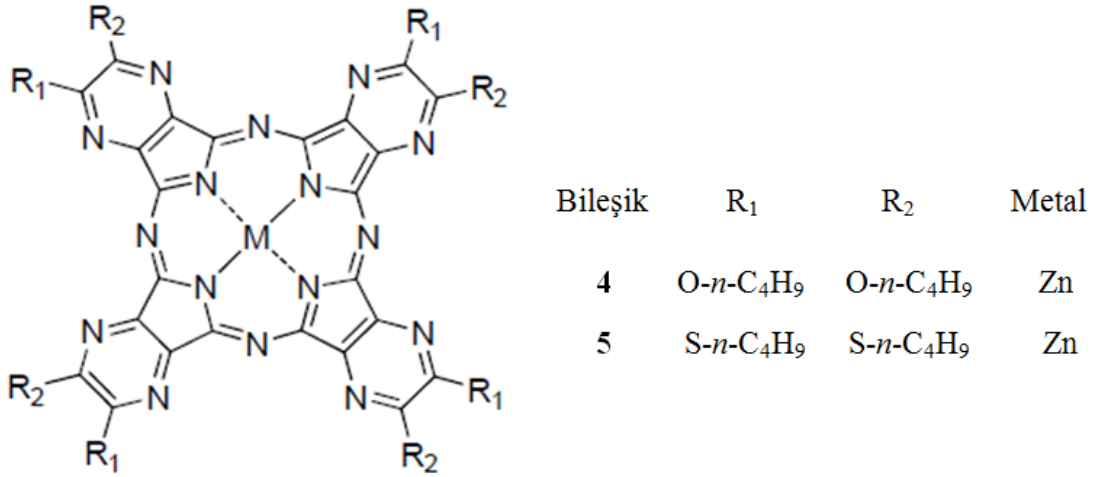
Şekil 2.53 Pirazin-2,3-dikarbonitril sentezi

Kinoksalin-2,3-dikarbonitrillerin sübstitüentli, 2,3-TQP lerin sentez şekli, DAMN ve *o*-kinonların zayıf asit katalizörlüğünden veya *o*-aromatik sübstitüe olmuş diiminosaksinonitril (DISN) ile trifloroasetik asitin kuvvetli asidik şartlarında kondezasyonuyla meydana gelir. İzomerik 6,7-TQP ler düşük verimler uygun reaktif 4,5-diaminofalonitril **2** varlığıyla son zamanlarda geliştirmiştir. Fakat daha sonraki metodlar 2,3-diklorokinoksalin-6,7-dikarbonitril **3** sentezinin daha iyi verimlerle elde edilmesini mümkün kılmışlardır (Şekil 2.54).



Şekil 2.54 2,3-diklorokinoksalin-6,7-dikarbonitril sentezi

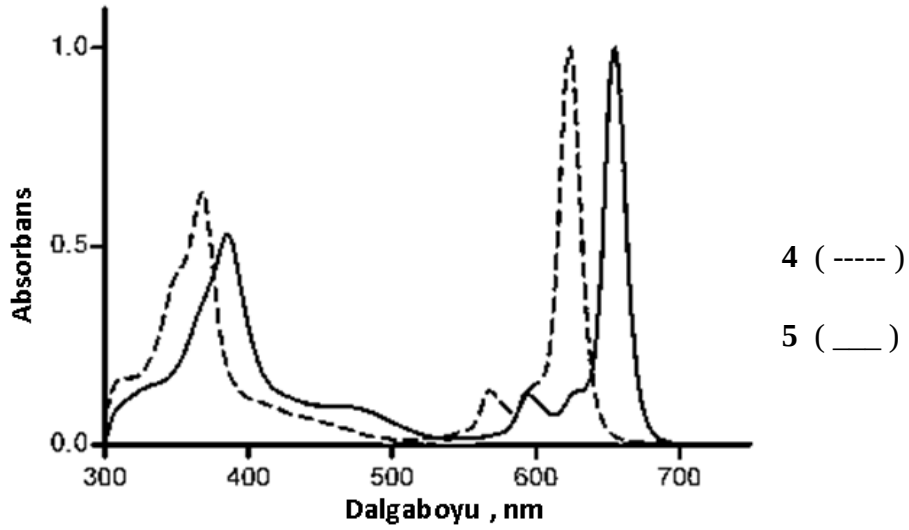
Heteroatomdan bağı periferel zincirlerin kararlılığı siklotetramerizasyon tepkimesi sırasında bir problem ortaya çıkarmıştır. Alkil imino türvleri kararlı iken, alkoksi (4) ve alkilsülfanil (5) sübstitüenliler tetramerizasyonun başlangıcı olarak kullanılarak nükleofilik alkoksitle yer değıştirebilirler. Alkilsülfanil türevleri magnezyumda kararlıdır fakat lityum alkoksitte değıldir, ayrıca alkoksi türevleri daha az reaktif magnezyum alkoksitte terseterlenirler. Hacimli sübstitüentlerin (2,6-di-*iso*-propilfenoksi veya 2,6-difenil-fenoksi) kullanımı reaktif merkezin kararlılığının artmasına engel olur (Şekil 2.55).



Şekil 2.55 Bileşik 4 ve 5 molekül yapısı

UV-Görünür Bölge absorpsiyon spektrumu Pc ve ilgili bileşiklerin en önemli karakterlerinden biri olarak görülür. Işığın insan dokusundan içeri girmesi daha uzun dalgaboylarında artması nedeniyle, absorpsiyon spektrumu PDT de uygulanan tedavilerin derinliğini belirler.

TPyzPA 660 nm yakınında görünür bölge spektrumunun kızıl-ötesi ucunda yüksek sönümlleme (“ekstinksiyon”) katsayılı (genellikle $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ üzeri) önemli Q-bandı ve B-bandı, görünür bölge spektrumunun mavi bölgesinde yaklaşık 370 nm de Soret bandına sahiptir (Şekil 2.56). Bu bağların her ikisinde $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Alkilheteroatom sünstitüentli TPyzPA diğeri bir band (veya bazen sadece bir omuz) 420-520 nm bölgesinde belirir. Var olan bu yeni band heteroatomun bağ-yapmamış orbitalindeki elektron çiftinin $n-\pi^*$ geçişlerine (Musil vd., 2007) aittir. Merkez azotların N³⁰ and N³² elektron çiftleri bu bağın şiddetini arttırdığı varsayımına da katkıda bulunan metalsiz Pc ve analogaları için bu band çok önemlidir.



Şekil 2.56 Bileşik 4 ve 5 piridin içerisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Merkez atom Q-band yerini etkiler. Süstitüe olmamış TPyzPA veya aynı şekilde periferale süstitüe olanlar için $ZrCl_2 > V=O > SiCl_2 \sim HfCl_2 \sim Cu > Zn \sim Mg > Co$ şeklinde kırmızıya kayma gözlenmiştir. En uçlardaki metaller (örneğin $V=O$ and Co) arasında yaklaşık 30 nm farka ulaşabilir.

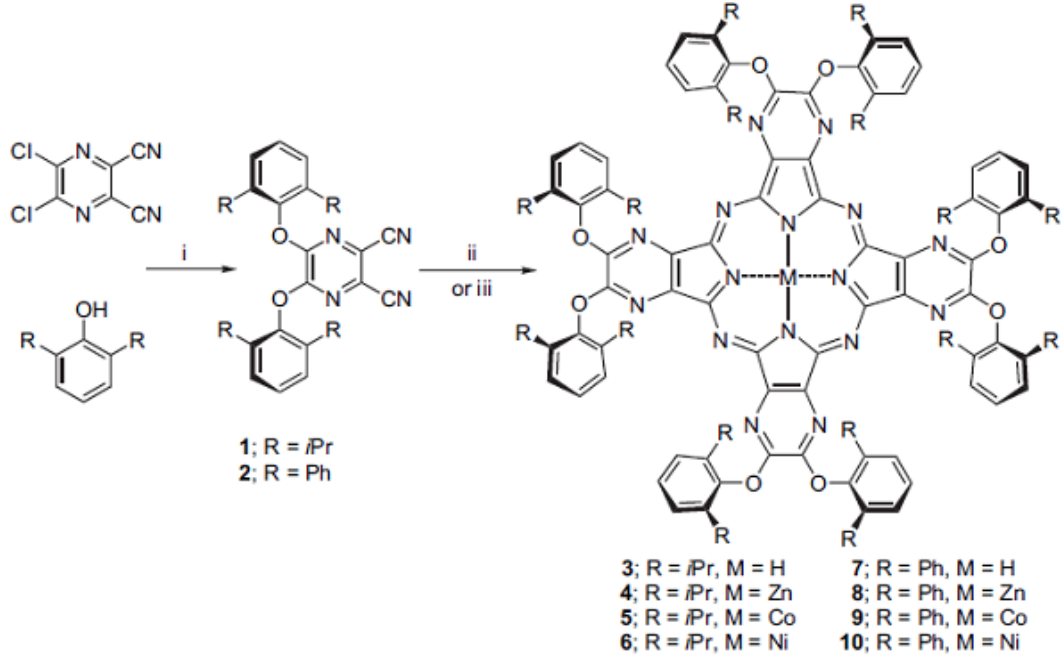
TPyzPA makrohalkaları asit-baz özelliği, pirazin azotları ve azometin varlığından dolayı baziktir. Asit merkezli hidrojen atomlarından dolayı metalsiz TPyzPA *N*-asit olarak davranır.

Diğer AzaPc ve Pc lerde olduğu kadar TPyzPA basit makrohalka yapısının düzlemsel olmasından dolayı kuvvetlice agregasyona uğrar. Bu çözünürlüğü azaltan, saflaştırma sırasında ve TPyzPA'nın PDT de kritik etkisi olan üçlü hal süresini kısaltarak problemler doğurur. Uyarılmadan sonra, ısıtılması sonucunda fotodinamik inaktif olarak agregas enerjisini kaybeder. Bu problem genellikle TPyzPA çekirdeğinde en uygun süstitüentlerin periferale konuma eklenmesiyle agregasyon durdurularak çözülür (Zimcik vd., 2008).

Makhseed ve grubu (2008) iki yeni hacimli fenoksi süstitüentli oktaazaftalosiyenin (AzaPc) serisi nin sentez ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Hedeflenen AzaPc türevleri fenoller (2,6-di-iso-propilfenol ve 2,6-difenilfenol) ve 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril sterik engelleri arasında nükleofilik aromatik bir süstitüsyon tepkimesi kullanılarak hazırlandı. UV-görünür bölge ve 1H NMR analizleri AzaPc çekirdeklerinin hem çözelti hem de katı halde sterik izolasyonunu doğrulamıştır.

6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril ve 2,6-di-iso-propilfenol tepkimesinden 5,6-bis(2,6-di-iso-

propilfenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril **1** elde edilmiş, sonra 5,6-bis(2,6-difenil fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril **2** sentezi ve okta(2,6-di-iso-propilfenoksi)-oktaaza ftalosiyanın **3** sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.57). Tepkimede kullanılan reaktifler ve şartlar: (i) susuz K_2CO_3 , 50-70 °C; (ii) kinolin, 160 °C; (iii) uygun susuz metal tuzu, kinolin, 160 °C.



Şekil 2.57 Azaftalosiyanın türevi sentezi

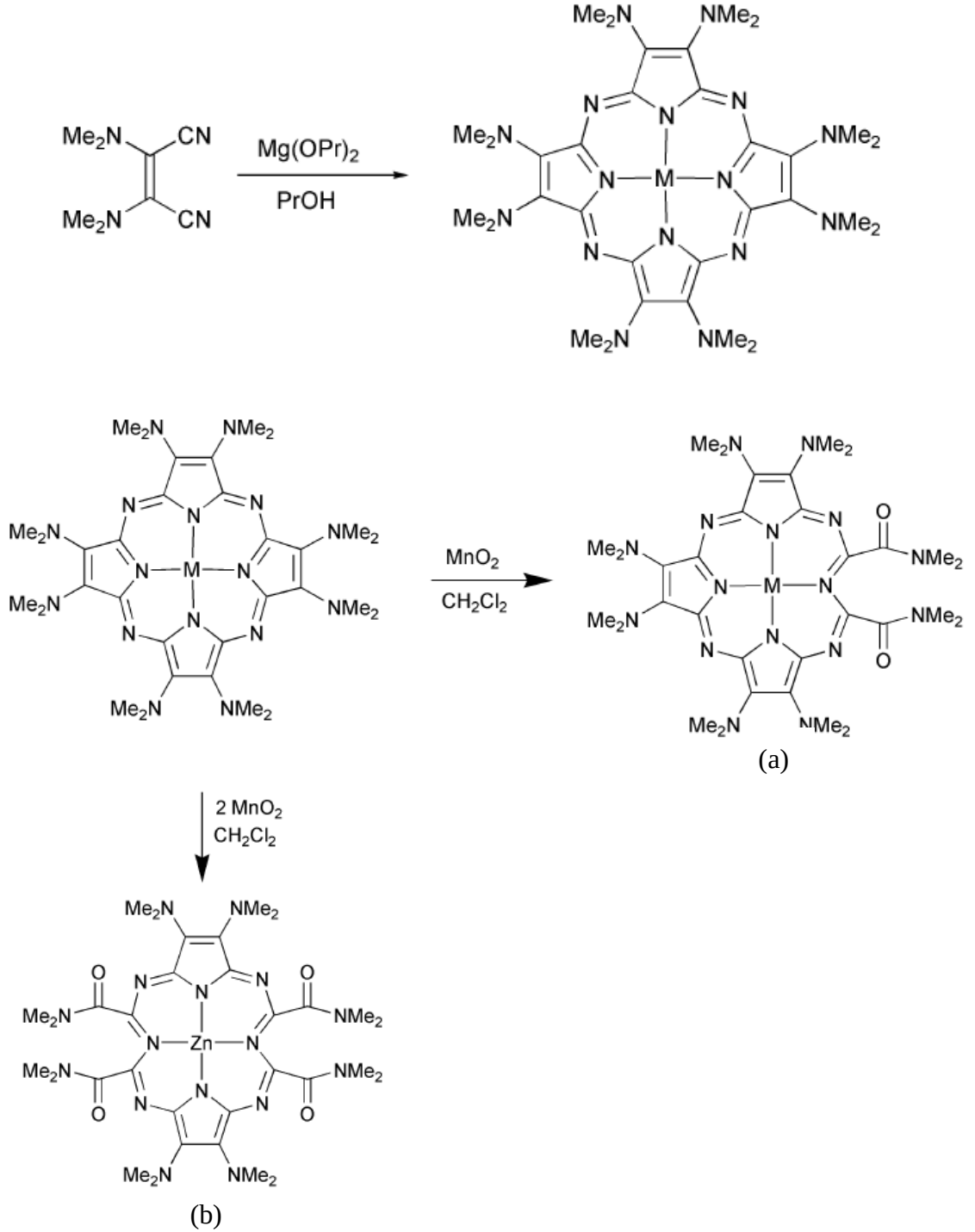
Tüm elde edilen türevler tekdüze görünümlü ve mükemmel optik kaliteli yüksek kalite spin-kaplı filmler kolaylıkla yapabilir. Karışık enteresan özellikler: agregasyon olmayan görünüm, kırmızı bölgede kuvvetli absorpsiyon, yüksek çözünürlük, fotokararlılık ve basit sentez yöntemleri PDT de foto-algılayıcı, opto-elektronik ve yakın-IR aletler olarak bu yeni AzaPz leri olası uygulamaların maddeleri yapar (Makhseed vd., 2008).

2.2.4.2 Seco ve Diseco Porfirazinler

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

Süstitüe olmamış hemiporfirazinler inorganik asitlerde, CF_3COOH gibi organik asitlerde veya kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek organik solventlerde kısmen çözünür. Periferel süstitüsyon ile çözünen ürünler elde edilir (Rodriguez ve Stuzhin, 2004). Bu

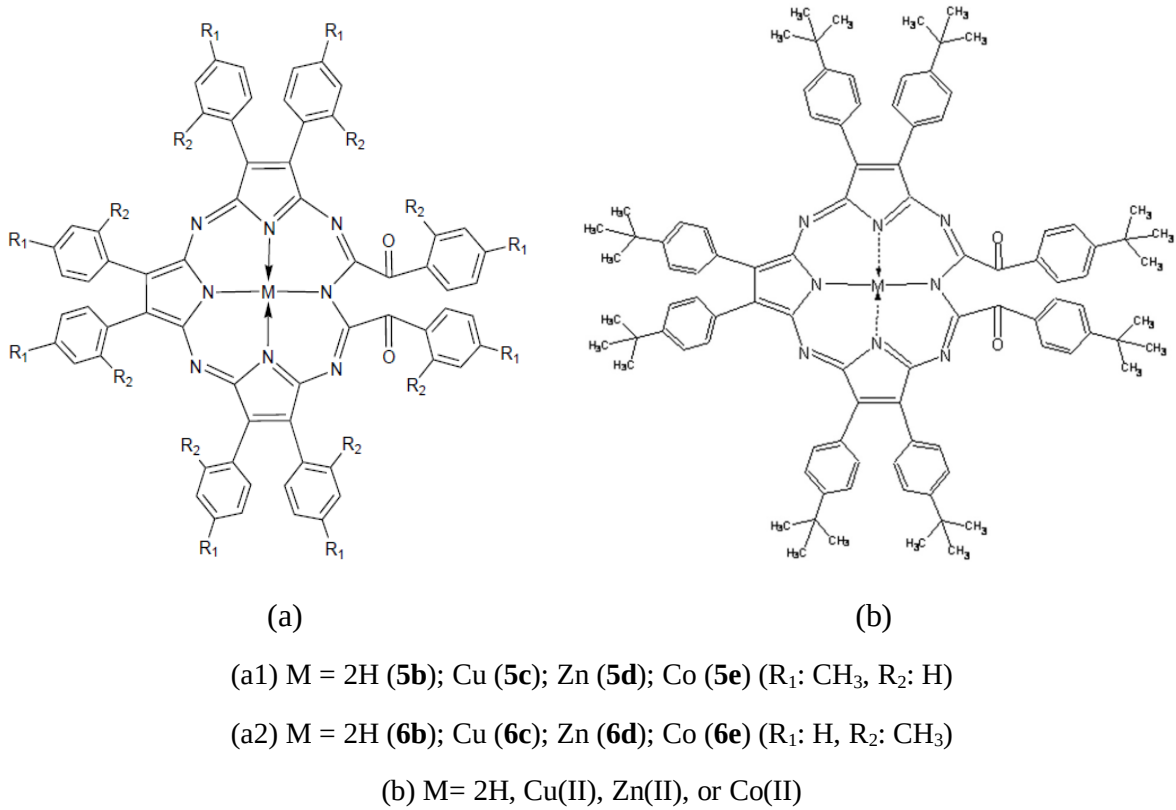
bileşiklerin 610 nm civarında Q bandı vermesi aromatik porfirazinik karakterinin önemli bir kanıtıdır. Montalban ve grubu seco-porfirazin ve diseco-porfirazin türevlerini incelemiştir (Montalban vd., 2003) (Şekil 2.58).



Şekil 2.58 Oktakis(dimethylamino)porfirazin (üst), seco-porfirazin (a) ve diseco-porfirazin (b) sentezi

Periferal pozisyonda sekiz tane (*p*-tolil) ve (*o*-tolil) birimleri sübstitüe olmuş magnezyum porfirazin ilk defa 1,2-bis(*p*-tolil)maleonitril and 1,2-bis(*o*-tolil)maleonitrilin magnezyum bütanolat içerisinde siklotetramerizasyonundan sentezlendi (Gonca vd., 2008). Trifloroasetik asit ile tepkimesiyle metallsizleştirilmesi oktakis(*p*-tolil)-2-*seco*-porfirazin-2,3-dion ve oktakis(*o*-tolil)-2-*seco*-porfirazin-2,3-dion isimli kısmi yükseltgenmiş ürünleri meydana getirdi. Bu ürünlerin daha sonraki Cu(II) asetat, Zn(II) asetat ve Co(II) asetat ile tepkimeleri sonucunda metalli türevleri, oktakis(*p*-tolil)-2-*seco*-2,3-dioksoporfirazinato]M(II) ve [oktakis(*o*-tolil)-2-*seco*-2,3-diokso porfirazinato]M(II) (M = Cu, Zn, Co) sentezlendi (Şekil 2.59a).

Gonca ve Keskin (2009) yaptığı çalışmada, 3,4-bis(4-*tert*-butilfenil)pirolin-2,5-diiminin magnezyum bütanolat içerisinde siklotetramerizasyonu sonucunda periferik konumda sekiz (4-*tert*-butilfenil) bulunan magnezyum porfirazin sentezlenmiş, daha sonra trifloroasetik asit ile demetelasyonu sırasında kısmen yükseltgenmiş ürün oktakis(4-*tert*-butilfenil)-2-*seco* porfirazin-2,3-dion elde edilmiştir (Şekil 2.59b) (Gonca ve Keskin, 2009).



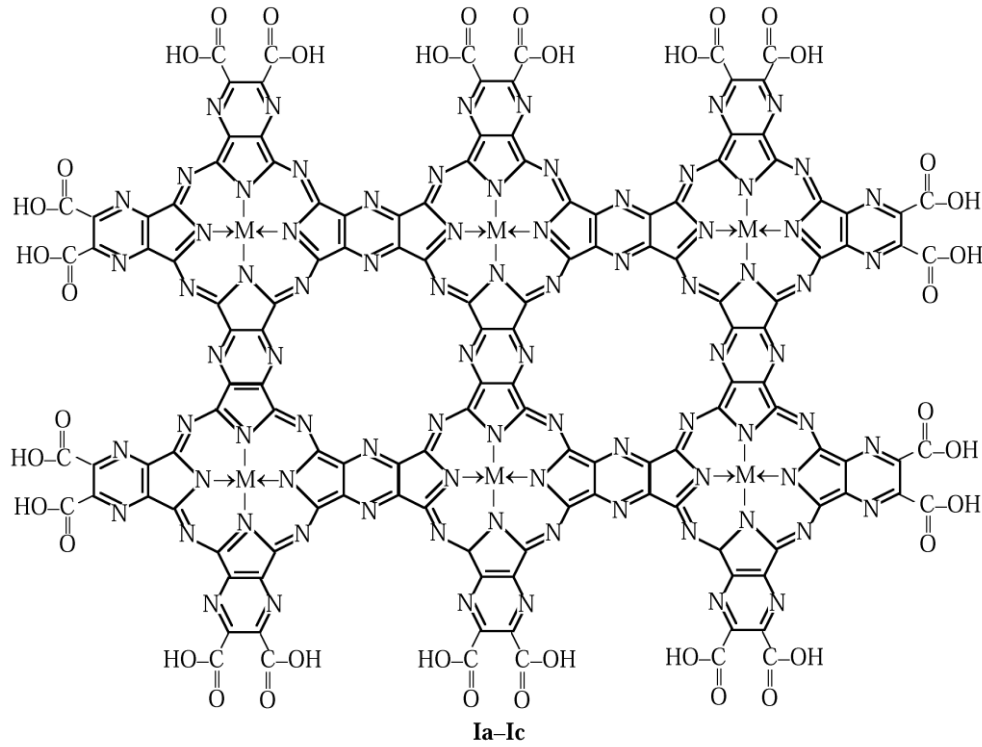
Şekil 2.59 (a1) oktakis(*p*-tolil) ve (a2) oktakis(*o*-tolil)]-2-*seco*-porfirazin-2,3-dion ve (b) oktakis(4-*tert*-butilfenil)-2-*seco*-porfirazin-2,3-dion ve metal türevleri

Hekzamerik ağ tetrapirazinoporfirazin metal kompleksleri ile sulu çözeltilerdeki metal

iyonlarının koordinasyonunu Korzhenevskii ve arkadaşları araştırmıştır (Korzhenevskii vd., 2005a; 2005b). Bu bileşikler kompleks yapıcı absorblayan maddelerdir; denge koordinasyon kapasiteleri porfirazin halkasındaki metalin kapladığı koordinasyon boşluğu ve dış faktörler: bağlı olan tuzun cinsi, çözeltinin asitliği vs. ye bağlıdır.

Hekzamerik ağ terapirazinoporfirazinlerin metal kompleksleri **I** metal iyonlarıyla koordinasyona uygun çeşitli sıkı boşlukları: aza-24-crown-8 ("büyük" boşluklar, boyutu ~8 Å), 1,9-dikarboksi(N₃-podand-3) ve 1,15-dikarboksi(N₅-podand-5) içerir. Bu kısımların koordinasyon aktifliği ekzosiklik porfirazin ve bağ yapmamış elektron çifti içeren azot atomları tarafından sağlanmaktadır.

Bu çalışmada, Korzhenevskii grubu hekzamerik ağ tetrapirazinoporfirazin **Ia-Ic** metal komplekslerin kompleks yapma absorblama özellikleri Cu⁺², Co²⁺ ve Fe²⁺ ye doğru inceledi. (PzcM)₆ kompleksleri iki metalli tuzlar CuCl₂, FeBr₂ ve Co(COOCH₃)₂ nin seyreltik (~1 gL⁻¹) sulu çözeltilerinde tutulduğu zaman, karşılık gelen katyonun konsantrasyonu bimetalik, ikinci kompleksleri (PzcM) • (MA₂)_m, (A: anyon) oluşturarak sabit bir değere yavaş yavaş azalır. Makrohalka düzlemine dik olarak yerleşmiş zıtyüklü iyonlar çözeltide bulunan anyonlardır (Şekil 2.60).



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

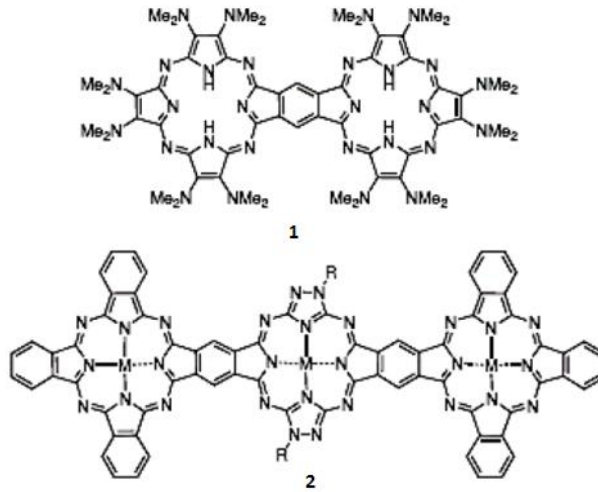
Şekil 2.60 Hekzamerik ağ terapirazinoporfirazinlerin metal kompleksleri

Cu^{+2} ve Co^{+2} için $(\text{PzcCu})_6$ nın farklı denge belirli koordinasyon kapasiteleri çözeltinin asitliğine bağlı olarak polimerik ligand Co^{+2} nın Cu^{+2} dan daha kararlı olduğunu belirler. Çalışmada sonuçlar göstermiştir ki, benzer kinetik örneklere rağmen, Cu^{+2} ve Co^{+2} iyonlarının koordinasyon termodinamiği aslında farklıdır, çeşitli iyonlara seçici kompleks yapma absorbanları için ön gereksinimlere ihtiyacı vardır (Korzhenevskii vd., 2005a; 2005b).

2.2.4.3 Çok Çekirdekli Birleşik Porfirazinler

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

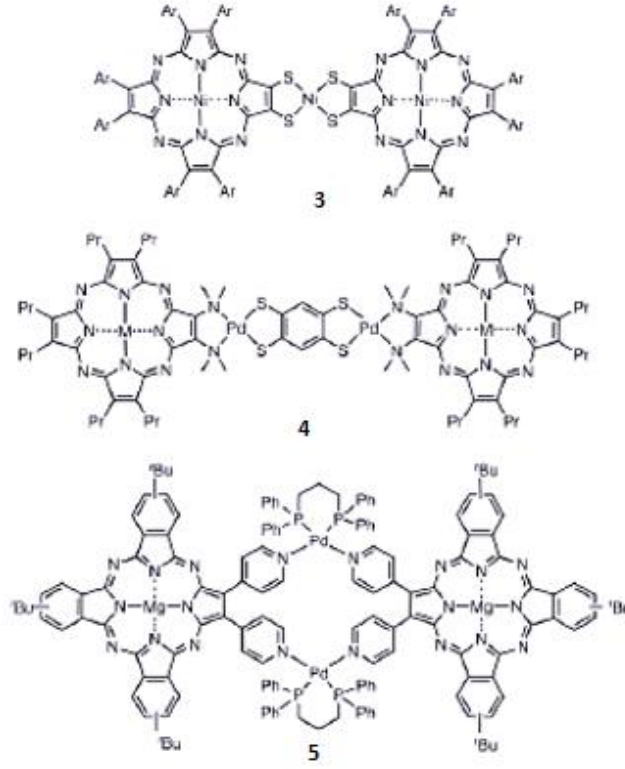
İki çekirdekli porfirazin **1** 839 nm de önemli derecede kırmızıya kaymış Q-band gösterir. Bu değer ilgili oktakis(dimetilamino) porfirazininkinden 134 nm daha kırmızıya kaymıştır. **1** ün elektronik özellikleri yapısındaki 12 oksokromik dimetilamino gruplarından ve geniş konjugasyondan etkilenmiştir. Benzer ftalosiyanın ile karşılaştırıldığında π -sistemin genişlemesinden buna neden olmuştur. Q band üç çekirdekli kompleks **2** için 90 nm ve iki çekirdekli kompleks için 70 nm kırmızıya kaymıştır (Şekil 2.61).



Şekil 2.61 Merdiven tip porfirazinler

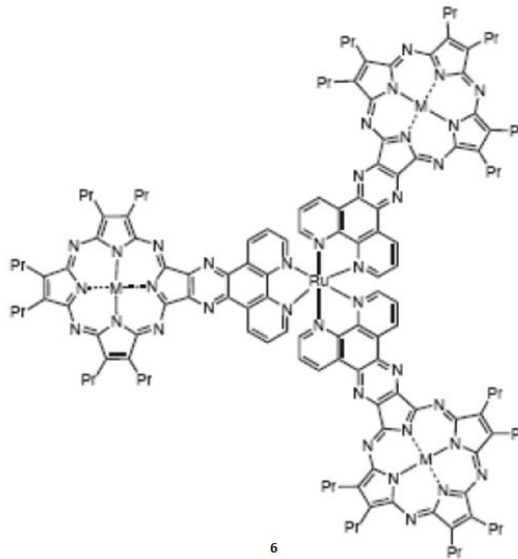
Porfirazinler ayrıca periferel fonksiyonel gruplara metal şelatları yoluyla birleştirilebilir **3**, **4**. **3**'nin elektronik özellikleri her iki porfirazin halkası boyunca π -konjugasyonu sonucunda geniş, hafif kırmızıya kaymış Q-band gösterir. Çok yakınlarda Kobayashi ve arkadaşları 4-piridil süstitüent taşıyan düşük simetrik supramoleküler dimerleri **5** sentezlemişlerdir (Şekil

2.62) (Ödevci, 2005).



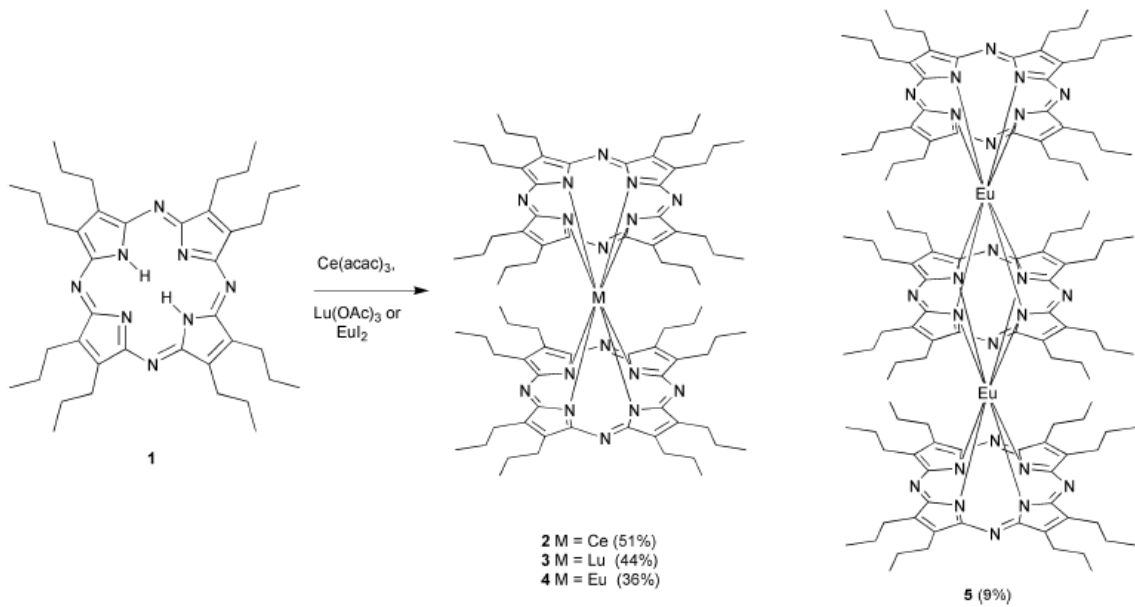
Şekil 2.62 Metalle birbirine bağlanmış porfirazin grupları.

İki porfirazinin birleşmesi ile oluşan dimerik yapının optik spektrumu kırmızıya kaymış Q bandına neden olur. Ayrıca fenantrolin eklenen porfirazin periferall ligand bağlanma yoluyla Ru(II) ye bağlanarak dörtçekerdekli trimere **6** dönüşür (Şekil 2.63) (Montalban vd., 2001).



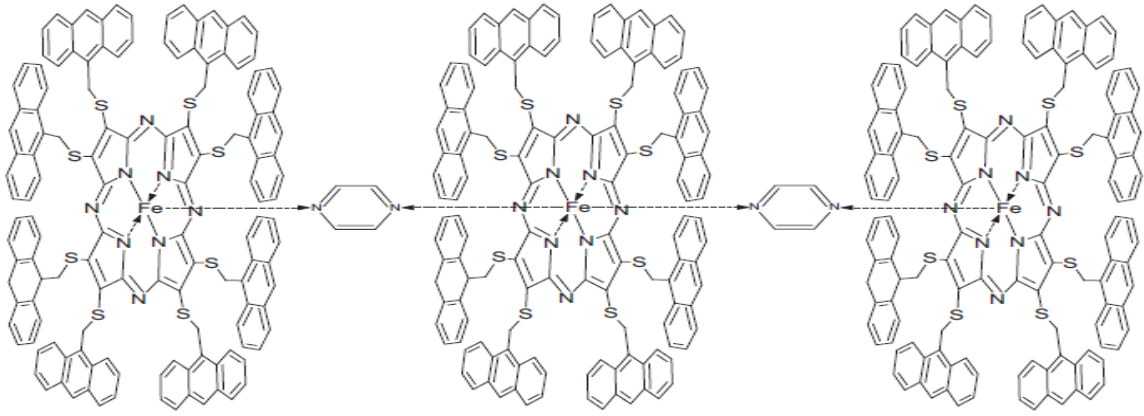
Şekil 2.63 Dörtçekerdekli porfirazin trimeri.

Makrohalkalı tetrapirolik sandviç-tip metal kompleksleri ilk olarak Linstead ve ekibinin kalay(IV)bis(ftalosiyanın) senteziyle 1936 dan beri bilinmekte ve benzersiz elektrokimyasal, spektroskopik ve fiziksel özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir (Montalban vd., 2001). Bu karakteristik özellik metal iyonu üzerinden iki makrohalkanın birarada tutulmasıyla yakınlaşması sonucunda güçlü π - π etkileşimleri neticesinde ortaya çıkar, metal iki porfirazin halkası arasında yerleşir. Ce(IV) bis(porfirinato) Buchler tarafından 1983 de ilk defa sentezlenmiş, aynı porfirinato ligantında geçiş metalleri, lantanid ve aktinid (Girolami vd., 1988) metal iyonları ile yapılan sandviç kompleksleri kapsamlıca ve yapıca aydınlatılmıştır (Şekil 2.64) (Keskin, 2003).



Şekil 2.64 Ce(IV), Lu(III), Eu(III) ve Eu₂(III) sandviç porfirazinleri

Metalliporfirazinlerin "şiş-kebab" polimerleri, dihidroksi komplekslerin, çift fonksiyonlu alkollerle veya bisfenillerle reaksiyona girmesi ile elde edildiği bilinmektedir. Ergun (2008) yaptığı çalışmada kloro[oktakis(9-antrasenilmetiltiyo)porfirazinato]demir(III), ([FePzCl]), metalsiz porfirazinin demir(II) asetat ve daha sonra HCl ile tepkimesinden hazırlanmıştır. Monomerik bisaksial kompleks [FePz(py)₂] ve özellikle köprülü μ -pirazin[oktakis(9-antrasenilmetiltiyo)porfirazinato]demir(II) [FePz(py₂)_n], [FePzCl] nin sırasıyla piridin veya pirazin ile tepkimesi sonucunda kararlı bir kompleks oluşmuştur (Şekil 2.65). Bu yeni kompleksler elementel analiz, ¹H NMR la ve diğer spektroskopik analizlerle beraber karakterize edilmiştir.



Şekil 2.65 Bisaksial köprülü porfirazin

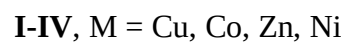
2.2.4.4 Atropizomerli Porfirazin Sentezi

İtalosiyenin molekülünün periferik benzen ilavesi ve aza-süstitüsüyonu kararlılıkta, katalitik aktiflikte, yarı-şart özellikler ve bazı diğer metal komplekslerinin karakteristiklerinde artışa yol açması esasen yeni fonksiyonlu maddelerin eldesi için bir yoldur. Aynı zamanda porfirazin iskeletine kaynaştırılan aromatik parçaların varlığı organik çözücülerde bu tür bileşiklerin çözünürlüğünün azalmasına neden olur.

Lipofilik süstitüentler tetraarenoporfirazinlerin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla makrohalkanın periferik pozisyonuna yerleştirilir. Örneğin, *tert*-butil grupların italosiyenin molekülü, 2,3-naftalosiyenin, tetra-(9,10-fenantro)-porfirazin, tetra-3,4-piridinoporfirazin, pirazino porfirazin, tetra-2,3- ve tetra-6,7-kinoksalino porfirazinler ve tetra-2,3-(benzo-[f] kinoksalino)porfirazine ilave edilmesi organik çözücülerde metal komplekslerinin olduğu gibi makrohalkanın çözünürlüğünü önemli derecede arttırmıştır. Bu sebeple, yalnız keşfedilmelerine olanak sağlanmamış, aynı zamanda uygulama alanları önemli derecede artmıştır.

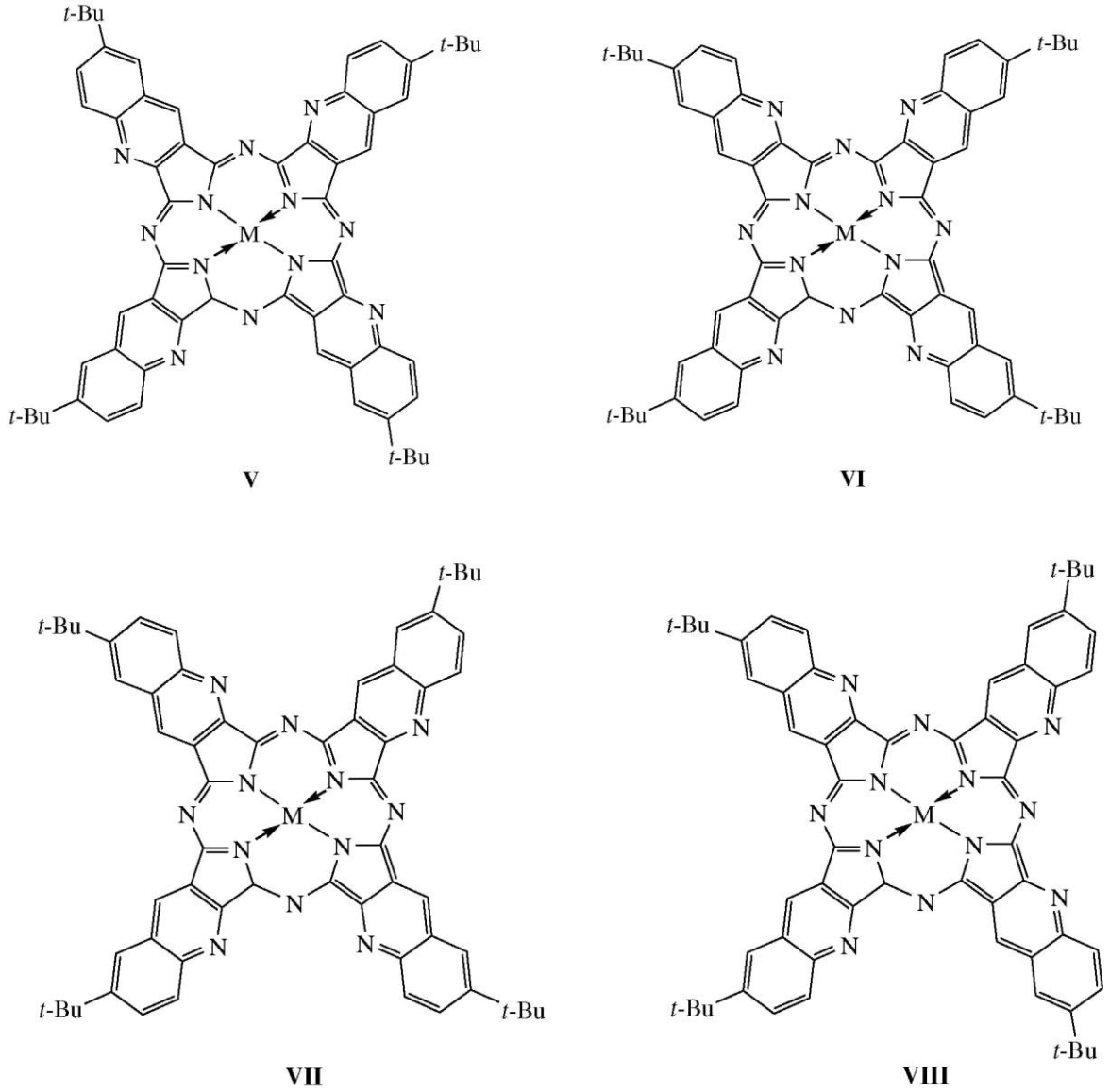
Efimova vd. (2008) yaptığı çalışma tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino)porfirazin komplekslerinin bivalent metaller ile hazırlanması için sentez metodunun geliştirilmesiyle ilgidir.

Çözünür Cu, Co, Zn ve Ni in asetat tuzları ile tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino)porfirazinin hidroforik sıvılardaki kompleksleri ilk olarak bivalent metal iyonları varlığında karbamid sentezi sırasında karşılık gelen asitten oluşan 6-*tert*-butilkinolin-2,3-dikarboksilik asit türevlerinin template tetramerizasyonu ile sentezlendi (Şekil 2.66).



Şekil 2.66 Tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino)porfirazinlerin sentezi

Benzer şekilde diğer asimetric türevler 6-*tert*-butilkinolin-2,3-dikarboksilik asitin fonksiyonlu türevlerinin siklotetramerizasyonu önderliğinde kolayca atropizomerler **V**– **VIII** oluşur (Şekil 2.67).



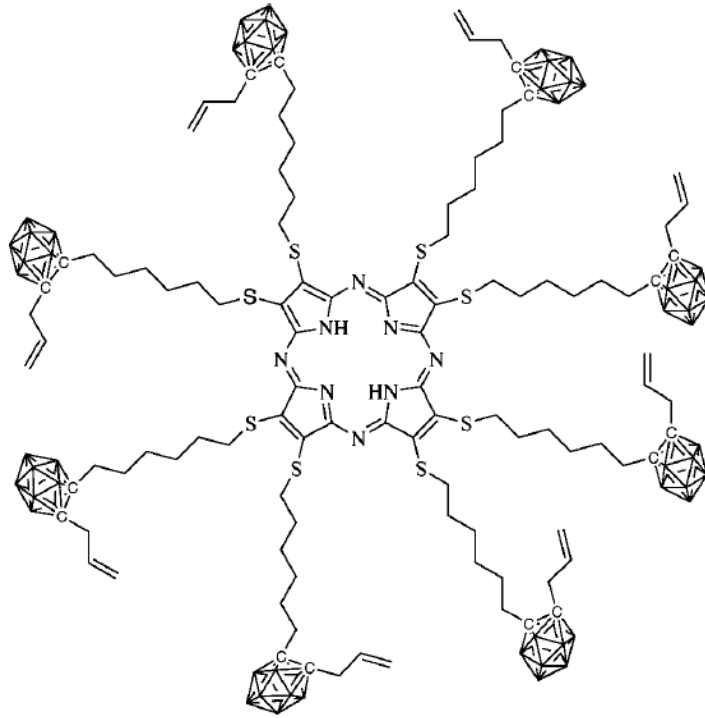
Şekil 2.67 Porphrazin molekülü atropizomerleri

İyi çözünür tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino)porfirazinler sentezlenmiş fakat kolon kromatografisiyle saflaştırılmasına rağmen saf atropizomerlere ayırtılamamıştır. Diğer taraftan, analog maddelerin atropizomerik karışımları, örneğin *N*-metillendirilmiş tetra(2,3-piridino)porfirazinin çinko ve bakır kompleksleri, birbirinden ayrı izomerler ayırtılmış ve özelliklerinin büyük çoğunluğu pratikte aynı olduğu gösterilmiştir (Elfimova vd., 2008).

2.2.4.5 Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin

Porfirinler ve ilgili makrohalkalar fotodinamik terapi (PDT) gibi antikanser tedavilerinde etkili ışığa duyarlı maddelerdir. Son zamanlarda, bu moleküllerin boron nötron terapisinde (BNCT) kullanılması mümkün olan fonksiyonlu boron içeren türevleri elde edilmiştir. Tüm

bu terapiler ışık veya nötronlar ve güçlü bir nötron veya ışık absorbalayıcı türünden aktif bileşikler, tercihen zarar verici hücrelerin içine yerleşen bir baş grubuna ihtiyaç duyarlar. Ristori grubu yeni bir poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin, ($H_2HECASPz$, Şekil 2.68), bu konuya katkıda bulunabilmek amacıyla sentezlemişlerdir (Ristori vd., 2007). $H_2HECASPz$ nin seçilmesi birkaç faktörle belirlenmiştir. Yakın-IR lüminesans da şiddetli absorbans veya ışığın yolaçtığı $S_1(Q)$ halinin hızlı ışınlımsız bozunması ve elektronca zengin sekiz kükürt atomlarının varlığıyla azaporfirin çekirdeğinin periferel karboranil süstitüsüyonu konjugasyonuna uğraması gibi özellikler antikanser tedavisinde kullanılmalarını sağlamış, bu madelerin özelliklerinin ayrıntılı olarak çalışılmasına neden olmuştur.

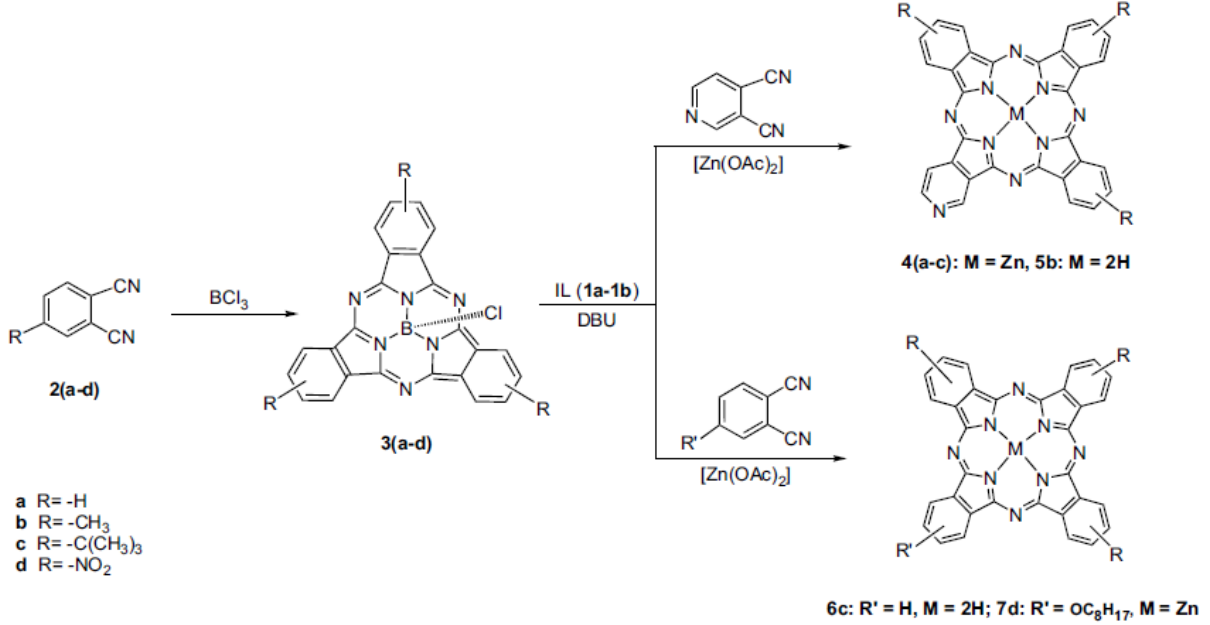


Şekil 2.68 Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin molekül yapısı

2.2.4.6 Benzoporfirazinler (SubPc ile Asimetrik Tetrabenzoporfirazin Sentezi)

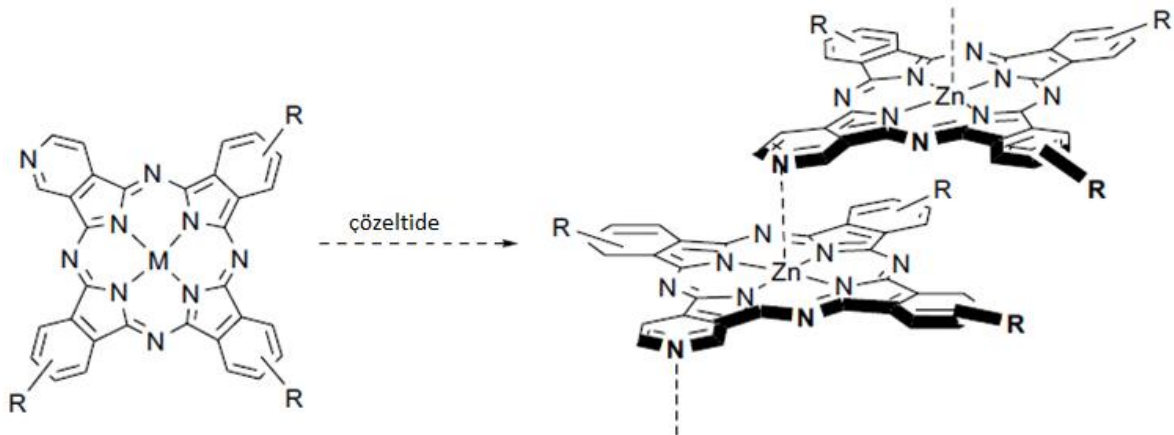
Tetrabenzoporfirazinler, özellikle asimetrikolarak bağlanan benzoporfirazinler özel kimyasal, fizksel ve optik özellikleri ile nonlinner optik maddelerde, fotodinamik tedavi etkenliklerinde, antimikrobiyal maddler ve diğer yeni materyallerdeki olası uygulamaları nedeniyle önem kazanmıştır. Metalli benzoporfirazinlerin materyaller kimyasında yarı iletkenler, Langmuir-Blodgett ince filmler ve doğal ışık saklama sistemler olarak uygulamaları sıklıkla agregasyon sonucunda moleküllerin istiflenmesiyle gerçekleşir (Nostrum vd., 1995; Nostrum ve Nolte, 1996, Piechocki vd., 1982; Hanack, 1998; Kobuke, 2006).

Makroalkada asimetrik olarak süstitüe olmuş piridino[3,4]-tribenzoporfirazin içeren metalli **4(a-c)**, **6c** ve metallsız **5b**, **7d** benzoporfirazinler boron(III) subftalosiyeninler (subPc) **3(a-d)** ile ftalonitrillerin **2(a-d)** fonsiyonel amonyum iyonik sıvılarıyla **1a-1b** 1,8-diazabisiklo-[5,4,0]-undek-7-ene (DBU) varlığında farklı tepkime koşullarında halka genişlemesi sonucunda iyi bir verimle sentezlenmişlerdir (Chauhan ve Kumari, 2009) (Şekil 2.69).



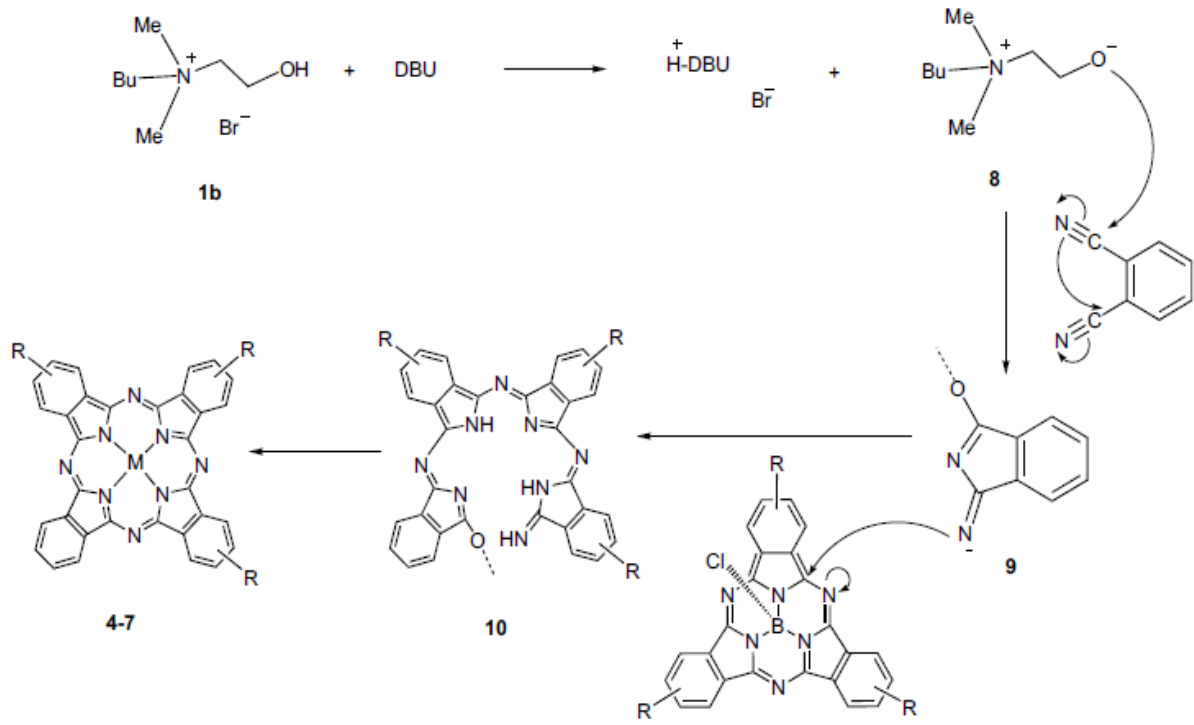
Şekil 2.69 Boron(III) subPc nin iyonik sıvı içinde halka genişlemesi

Çinko(II) piridino[3,4]tribenzoporfirazinlerin konsantrasyona bağlı UV-görünür bölge, floresans, NMR ve ESI-MS spektroskopik verileri çözelti fazında başdan-kuyruğa kendikendine-agregasyon göstermiştir. Şekil 2.70 de oluşan dimerik yapı gösterilmektedir.



Şekil 2.70 Çözücü içerisinde **4a-4c** bileşiklerinin öngörülen etkileşimleri

Bu verileri temel alırsak, iyonik **1b** (**8**) sıvısının alkoksit iyonunun, DBU ile proton ayrılarak meydana geldiğine, ftalonitril saldırısı bir izoindolin tipi aramadde (**9**) oluşumuna yol açtığına inanılır. Subftalosiyeninlerin (**3a-3c**) yüksek gerilimli imin çekirdeği üzerine **9** un nükleofilik saldırmasıyla siklomerizasyonla metallsiz benzoporfirazinleri veren açık tetramerik bir aramadde (**10**) meydana getirir. Ancak, metal iyonu **10** varlığında hızlı ve verimli bir biçimde metal iyonunun template etkisiyle metallibenzoporfirazinler siklomerizasyon sonucu elde edilir (Şekil 2.71) (Chauhan ve Kumari, 2009).



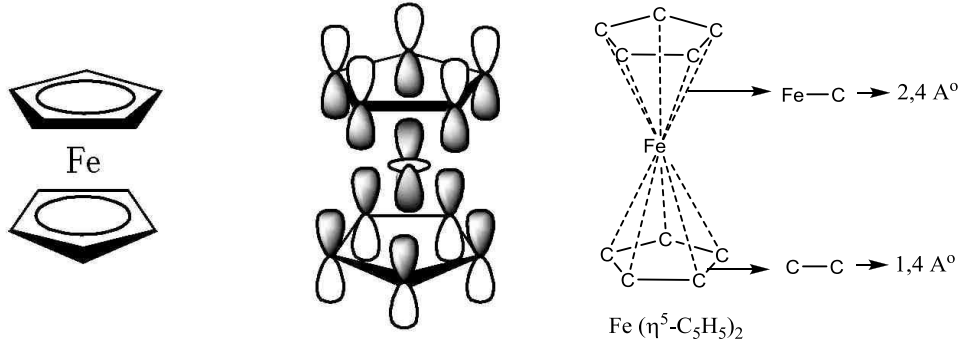
Şekil 2.71 SubPc 3a-3d nin iyonik sıvı içindeki halka genişlemesi için önerilen mekanizma

2.3 Ferrosen ve Tetrafirol Türevleri

2.3.1 Ferrosen

1951 de, iki grup kimyacı ferroseni birbirinden habersiz tesadüf eseri hazırladı (Kealey ve Pauson, 1951; Miller vd., 1952). Havaya karşı kararlı, süblime olabilen, portakal renkli katı 173°C de erir ve organik çözücülerde çözünür her iki grup tarafından yayınlandı. Basit organik kısım ve demir arasındaki π -bağı nispeten kararsız olabilir ve iyonik etkileşim katının uçuculuğunu açıklayamadı. Kısa bir süre sonra Wilkinson ve Fischer (Wilkinson vd., 1952a; 1952b; Fischer ve Pfab, 1952), ferrosenin gerçek formülünü yayılayarak 1973 de Kimya Nobel ödülünü paylaştılar. Her bir halkadaki elektronik olarak eşdeğer beş karbon eşit şekilde

demire bağlanmaya katılmaktadır. Son “sandviç” yapı da, metal d orbitali karbonun p orbitalindeki π -elektronlarıyla güçlü bir şekilde örtüşmektedir. Siklopentadienil halkaları kimyasal olarak aromatik türlere çok benzer davrandıkları bulunmuştur (Şekil 2.72). Bu buluşla metallosen kimyası alanı ileriye doğru atılıma başlamıştır.

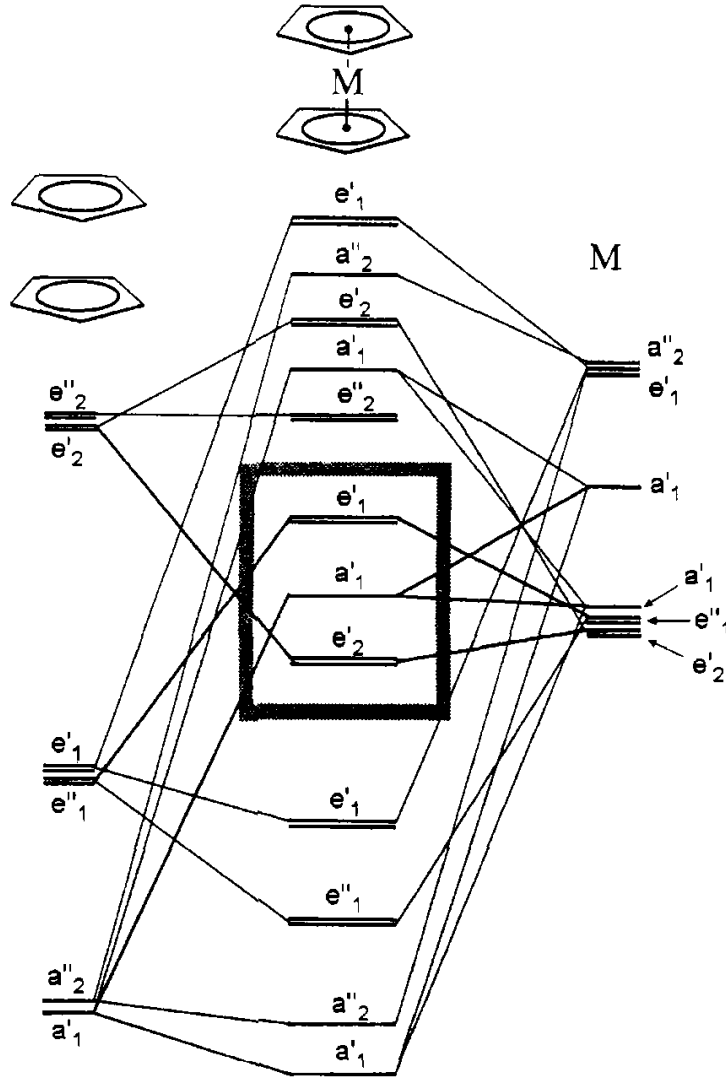


Şekil 2.72 Ferrosenin “sandviç” yapısı ve elektronik bağların gösterimi

Bioorganometalik kimya alanında ve kısmen ferrosenil türevlerindeki araştırma geçen yüzyıla bakıldığında etkileyici bir artış görülür, ulaşılmak istenen ana amaçlardan başlıcaları (i) sensör tabanlı yeni biomaddeler, (ii) peptid taklit modelleri ve yapay ilaçlardır. Bu gelişmeleri ile birlikte, ferrosen kimyasının alanları (iii) nonlinear optik maddeler, (iv) sıvı kristaller ve (v) yeni sensör molekülleri araştırma alanlarını içeren yeni hibrid alanlara doğru genişlemeye devam etmektedir (Savage vd., 2002).

Ferrosen [$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$], 18 elektron kuralına göre oldukça kararlıdır. Orbital diyagramı Şekil 2.73 de görüldüğü gibi, en yüksek dolu orbitali ($\text{HOMO-a}'_1$) bağ-yapmayan karaktere sahiptir; yani eğer bu orbitalden bir elektron uzaklaştırılırsa, molekülün kırılmasına neden olmaz.

Ferrosenin temel karakterlerinden biri molekül parçalanmaksızın bir elektronu verebilme kapasitesidir, bu sebeple ferroseniyum iyonunu oluşturabilir [$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$]⁺. Elektrokimyada en çok çalışılan moleküller arasında olan ferrosen ve türevlerinde ki bu özelliktir.



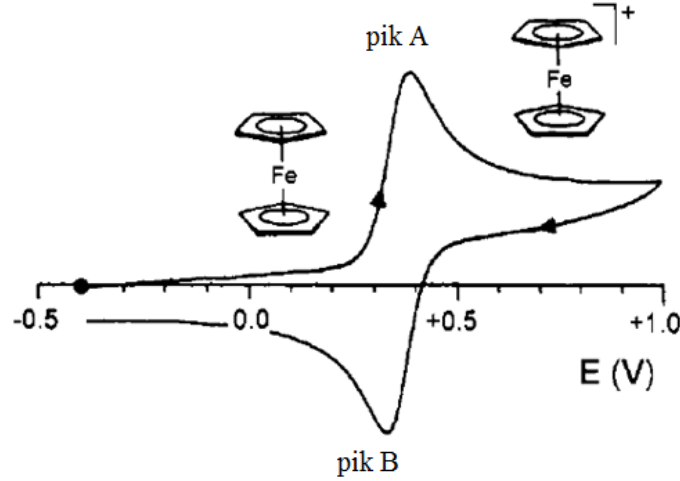
Şekil 2.73 Ferrosenin molekül orbital diyagramı

e''_1 (bağ karşıtı), a'_1 (bağ-yapmayan) ve e'_2 (bağ yapan) metalosenlerin sınırdaki orbitalleri olarak kabul edilir. a'_1 orbitallerinin (HOMO) bağ-yapmayan doğası, gözlemlerle uygun şekilde, ferrosen için (18 valans elektronu; elektrondizilişi sonu $e'_2{}^4 a'_1{}^2$) bir elektron uzaklaştırarak ferrosenyum iyonunu oluşturması (17 valans elektron) molekül iskeletini daha çok karsız hale getirmez (Zanello, 2003b ve 2003c).

2.3.2 Ferrosen Elektronik Özellikleri

Yukarıdaki elektron dağılımına uygun, ferrosenin dönüşümlü voltamogramı ters taramada doğrudan birleşmiş indirgenme sürecine (pik B) eşlik eden bir yükseltgenme karakteri (pik A) gösterir (Şekil 2.74). Bu tip simetrik karakter önemli yapısal değişmelere neden olmayan tipik bir elektronun uzaklaştırılmasıdır. Aslında, 17-elektronlu ferrosenyum iyonu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$,

yükseltgenme ile meydana gelir, orijinal molekül iskeletini koruyan kararlı bir türdür (gerçek bu olmasaydı, elektron uzaklaştırılmasıyla, demir-karbon bağı hafifçe zayıflar ve sonuçta doğal ilk haline göre yaklaşık 0,04 Å uzamış olacaktı).



Şekil 2.74 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ nin diklorometan içerisindeki dönüşümlü voltamogramı

Sonuç olarak, şu dikkate alınmalıdır ki elektrokimya sadece moleküler seviyelerinde ve mümkün olabilen yapısal sonuçlardaki redoks değişimlerinin oluşumunu değil, aynı zamanda bu tip elektron değişimlerinin yer almasındaki elektrot potansiyellerini de belirler. Örnek olarak, Şekil 2.74 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]/[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ yükseltgenmesinin $E^0 = +0,44 \text{ V}$ da gerçekleştiğini göstermektedir. İnorganik kimyacılar için geniş-aralıkta ferrosenyum tuzları hazırlamak için kullanılabilen olası yükseltgenme maddelerinin uygun bir şekilde kullanılmasını ayarlamaya müsaade etmesi yönüyle bu az bir bilgi ilgi çekeci olabilir (Zanello, 2003c).

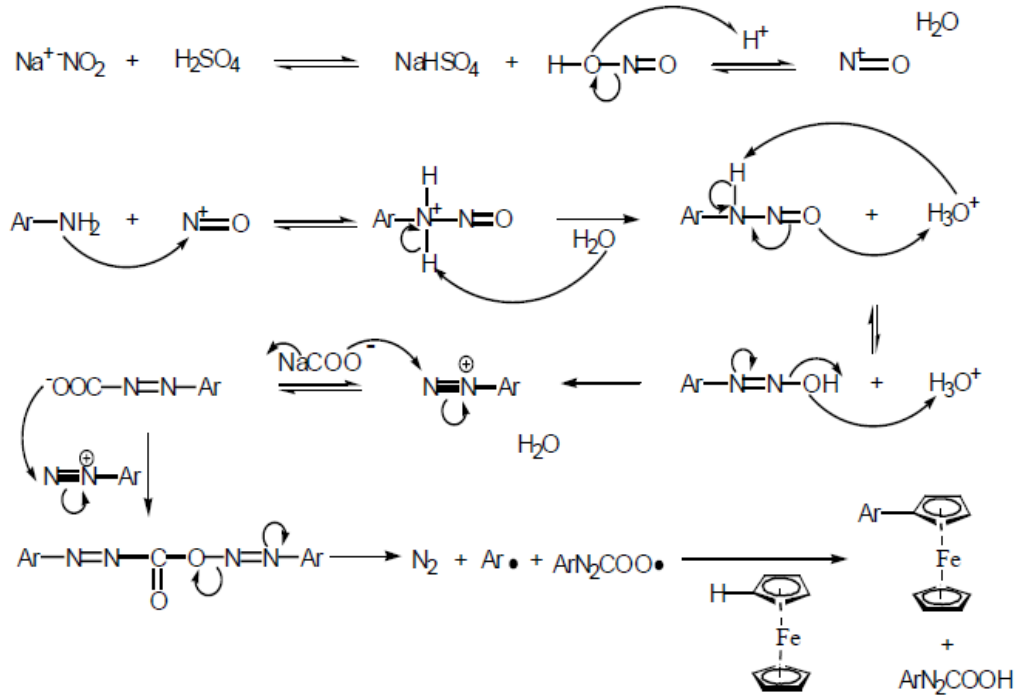
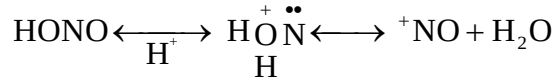
2.3.3 Ferrosen Türevleri

Monoferrosenden ferrosen-tabanlı polimerlere kadar büyük sayıda ferrosen türevleri vardır.

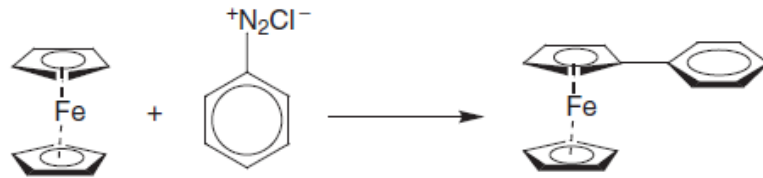
2.3.3.1 Ferrosenyum İyonu Üzerinden Yürüyen Sentezler

Ferrosen başlangıç maddesi olmak üzere birçok yeni türevlerin sentezinde diazolama yöntemi kullanılmaktadır. Ferrosenin arillendirilmesi şeklinde de ifade edilebilir. Bu yöntemde aromatik halkaya bağlı (R-Ar-NH_2) R grupları değiştirilerek istenilen türeve geçiş yapılabilir. Önemli nokta $-\text{NH}_2$ grubunun doğrudan bağlı olmasıdır. Bu grup önce diazonyum tuzuna dönüşür ve sonra asidik ortamda elde edilmiş ferrosenyum iyonu aromatik halkaya bağlanır ("ferrosenin arilasyonu" da denir). Tepkime sıcaklığı başlangıçta genellikle 0-5 °C gibi düşük

sıcaklıklardadır. Reaksiyonun ferrosen ilavesinden sonraki kısmında ise sıcaklık artışı ilave edilen R- gurubuna göre değişiklik göstermektedir. Aşağıda ferrosenin arilasyonu tepkime mekanizması gösterilmiştir (Şekil 2.75). Örnek olarak, Imrie vd. (1999) çalışması Şekil 2.76 de görülmektedir.

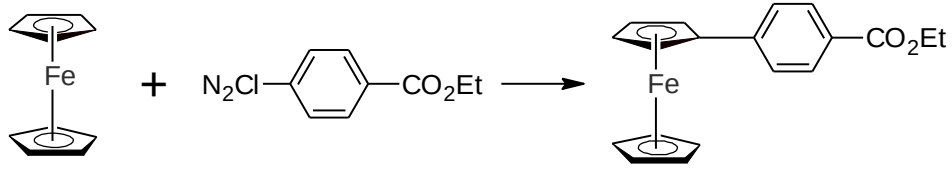


Şekil 2.75 Ferrosenin arillendirilme mekanizması



Şekil 2.76 Monoaril ferrosen sentezi

Lai ve arkadaşları tarafından daizonyum metoduna uygun etil 4-ferrosenilbenzoat hazırlanmıştır (Lai vd., 2006) (Şekil 2.77).

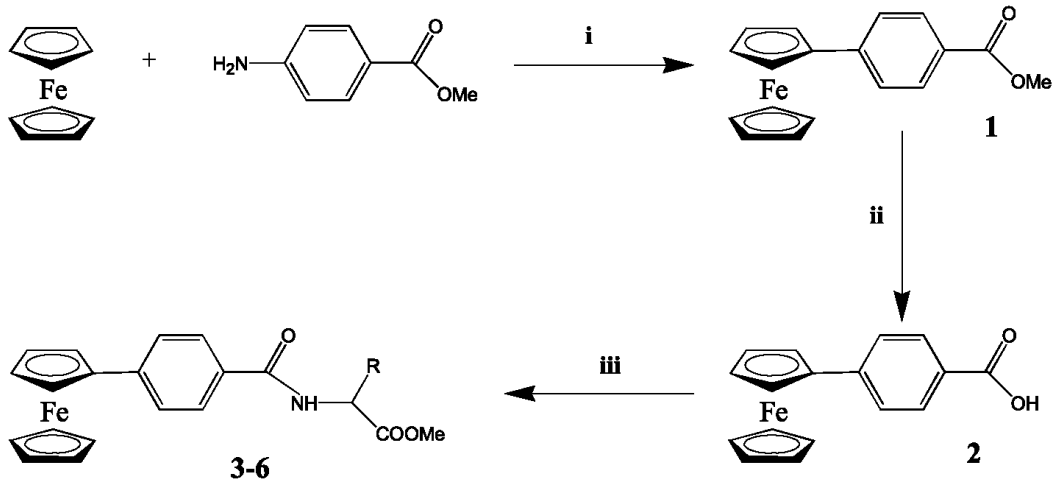


Şekil 2.77 Etil 4-ferrosenilbenzoat sentezi

2.3.3.2 *N*-para-ferrosenil(benzoil)amino-asit Esterleri

Ferrosenil türevi *para*-benzoil grubu üzerinden amino asite doğrudan bağlı olup, terminal amino-asit esterleri ve ferrosenil parçası arasındaki molekül yarığı genişler ve konjugasyon etkileri yarı sert omurga boyunca izlenebilir. Gallagher grubu tarafından bir seri *N*-para-(ferrosenil)benzoil amino-asit esterleri, *para*-Fc(C₆H₄)CONHCH(R)CO₂CH₃ {Fc = (η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄); R= H, CH₃, CH₂CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅}, 3-6 *para*-(ferrosenil) benzoik asitin amino asit esterleriyle (gly, L-Ala, L-Leu, L-Phe) standart 1,3-disiklohekzilkarbodiiminin (DCC), 1-hidroksibenzotriazol (HOBt) yöntemleri kullanılması sonucunda hazırlanmıştır (Gallagher vd., 2002). Elde edilen bileşikler FAB-MS de dahil bir çok spektroskopik teknikler kullanılarak tam olarak aydınlatılmıştır.

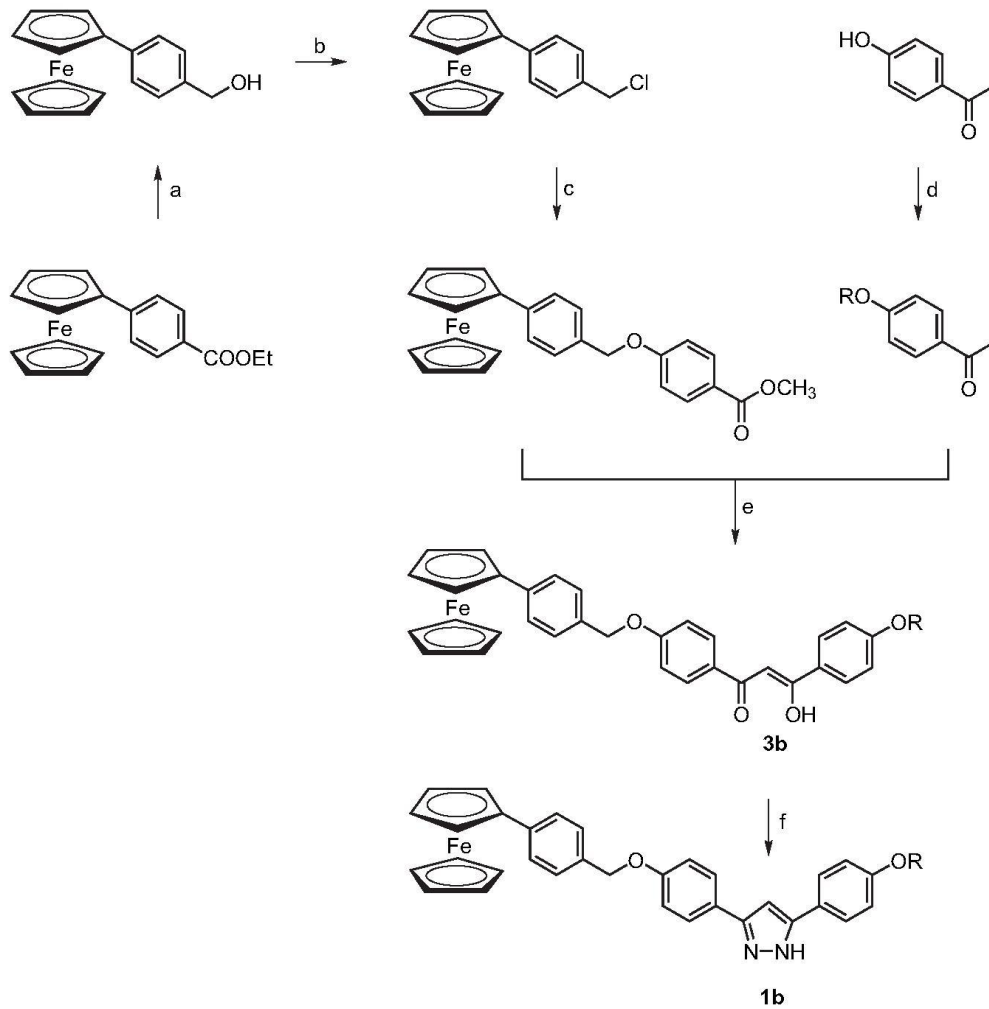
Gallagher grubu para-ferrosenilmetil benzoate sentezini **1** gerçekleştirmiştir (Gallagher vd., 2002). Şekil 2.78. Tepkime koşulları: (i) NaNO₂, HCl, 5 °C, (ii) NaOH/MeOH, (iii) DCC, HOBt, Et₃N, (H₂NCH(R)CO₂Me), R = H **3**, CH₃ **4**, CH₂CH(CH₃)₂ **5**, CH₂C₆H₅ **6**.

Şekil 2.78 *N*-ferrosenil(benzoil)amino-asit esterlerinin 3-6 sentezi

2.3.3.3 Ferrosenil-tabanlı Pirazol Bileşikleri

Pirazol türevleri ufak değişikliklerle literatürdekine uygun olarak hazırlanmıştır. Mesogenik ferrosenil-tabanlı pirazol bileşikleri **1b** nin elde edilmesini gösteren sentez yöntemi Şekil 2.79 da gösterilmektedir (Lai vd., 2006).

Tepkime şartları ve reaktifler: (a) LiAlH_4 (2,0 eşdeğer), THF içerisinde 0°C , 24s; (b) SOCl_2 (10,0 eşdeğer), THF içerisinde, 4s; (c) metil 4-hidroksiasetofen (1,0 eşdeğer), K_2CO_3 (1,30 eşdeğer), KI, CH_3COCH_3 içerisinde, 48s; (d) RBr (1,0 eşdeğer), K_2CO_3 (2,0 eşdeğer), KI, CH_3COCH_3 içerisinde, 48s; (e) NaH (6,0 eşdeğer), THF içerisinde, 24s; (f) $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$ (3,30 eşdeğer), kuru THF/mutlak etanol içerisinde, 2s.



Şekil 2.79 Ferrosenil içeren heterosiklik pirazol sentezi

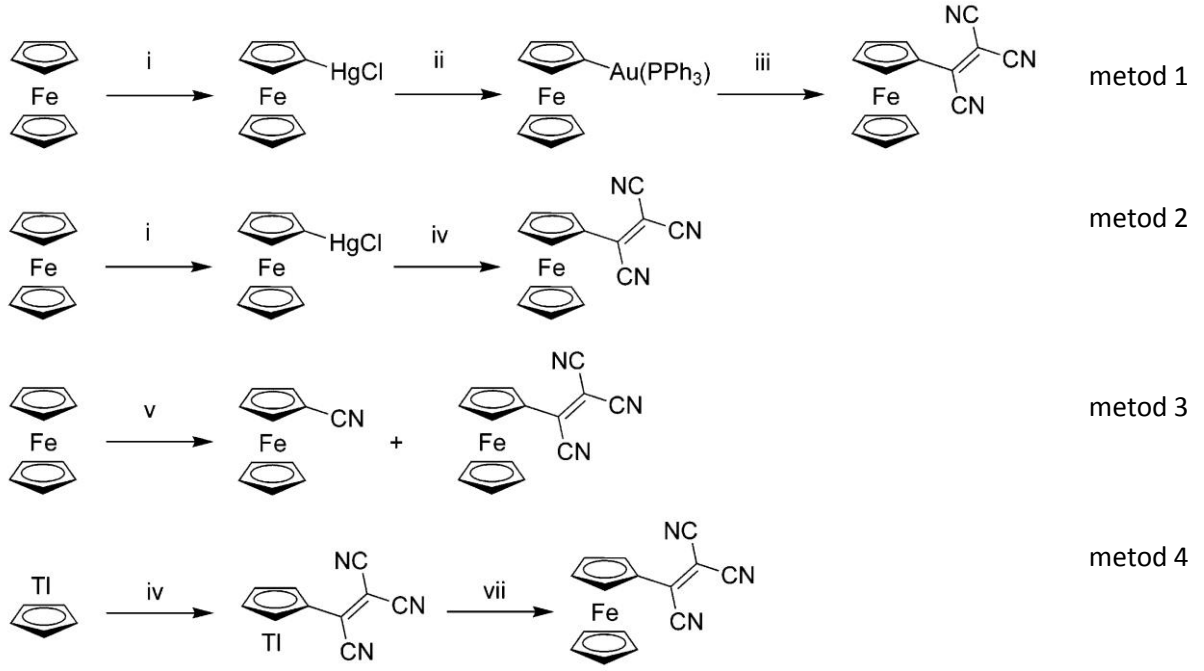
2.3.3.4 Ferrosen-Siyano Bileşikleri

Ferrosen içeren porfirin ve ftalosiyeninler geçen yüzyıl boyunca öncelikle elektronik nano aletler ve moleküler optiksel ayarlanabilir olası uygulamaları nedeniyle yoğun olarak araştırılmıştır. Son zamanlarda, Nemykin ve arkadaşları 2(3),7(8),12(13),-17(18)-tetrasiyano-3(2),8(7),13(12),18(17)-tetraferrosenil-5,10,-15,20-tetraazaporfirin yakın-IR bölgesinde, optiksel sınırlama aletlerinde elverişli uygulamalar için kullanılabilecek olağandışı optik özelliklere sahip olabileceğini göstermiştir (Nemykin vd., 2007a).

Bu tetraporfirazin şimdiye kadar zayıfça karakterize edilmiş trisiyanovinilferrosenin (**1**) template tetramerizasyonundan elde edilmiştir, genel sentez çok zehirli kloromerkurioferrosen reaktifinin kullanılmasını gerektirir. **1** bileşiğinin hazırlanması sırasında pahalı ve çok zehirli reaktiflerin kullanılması yerine, Nemykin grubu ferrosen ve tetra-siyanoetilen arasında farklı tepkime şartlarında ve çeşitli çözücülerde doğrudan trisiyanovinilasyon tepkimesini ayrıntılı olarak denemişler ve yüksek saflıkta ve büyük miktarlarda **1** in hazırlanması için basit bir yol bulmuşlardır. Ek olarak, spektroskopik özellikler, molekül yapısı ve kompleks **1** in solvatokromizmi (“solvatokromizm”, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişimidir) çeşitli deneysel ve teorik yaklaşımlarla dikkatlice araştırılmıştır.

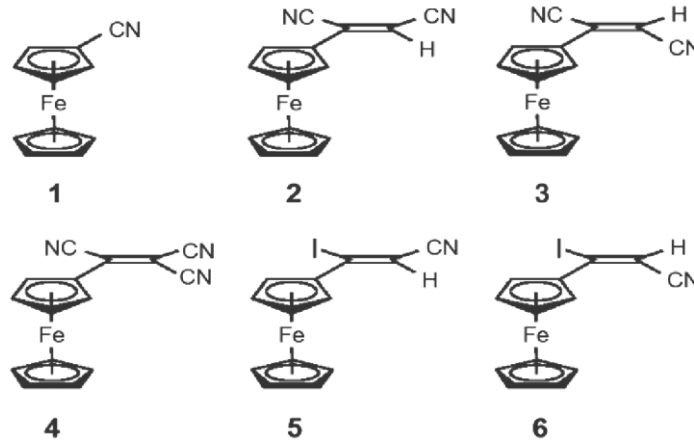
Ferrosen (FcH) ve tetrasiyanoetilen (TCNE) arasındaki doğrudan bir tepkime çeşitli çözücülerde ve geniş bir sıcaklık aralığında trisiyanovinilferrosenin hazırlanmasını en uygun hale getirmek için araştırılmıştır. En uygun tepkime koşulları altında, trisiyanovinilferrosen FcH in 1 eşdeğeri ve TCNE nin 2 eşdeğeri arasındaki tepkimede uygun sıcaklıkta sülfolan içerisinde ürünün büyük çoğunluğu olarak siyanoferrosenin yanında ~% 26 verimle hazırlanmıştır. Tepkimenin tek-elektron-transfer basamağı yolu ile ilerlediği, C-CN bağının homolitik bölünmesiyle spektroskopik olarak belirlenen aramada $\text{FcH}]^{*+}[\text{TCNE}]^{-}$ nin oluşması sonucunda öne sürülmüştür (Şekil 2.80).

Tepkime şartları ve reaktifler: (i) $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{KCl}$; (ii) $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$; (iii) TCNE, C_6H_6 ; (iv) TCNE, asetonitril; (v) TCNE, sülfolan, 150 °C; (vi) TCNE, asetonitril, 0 °C; (vii) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$.



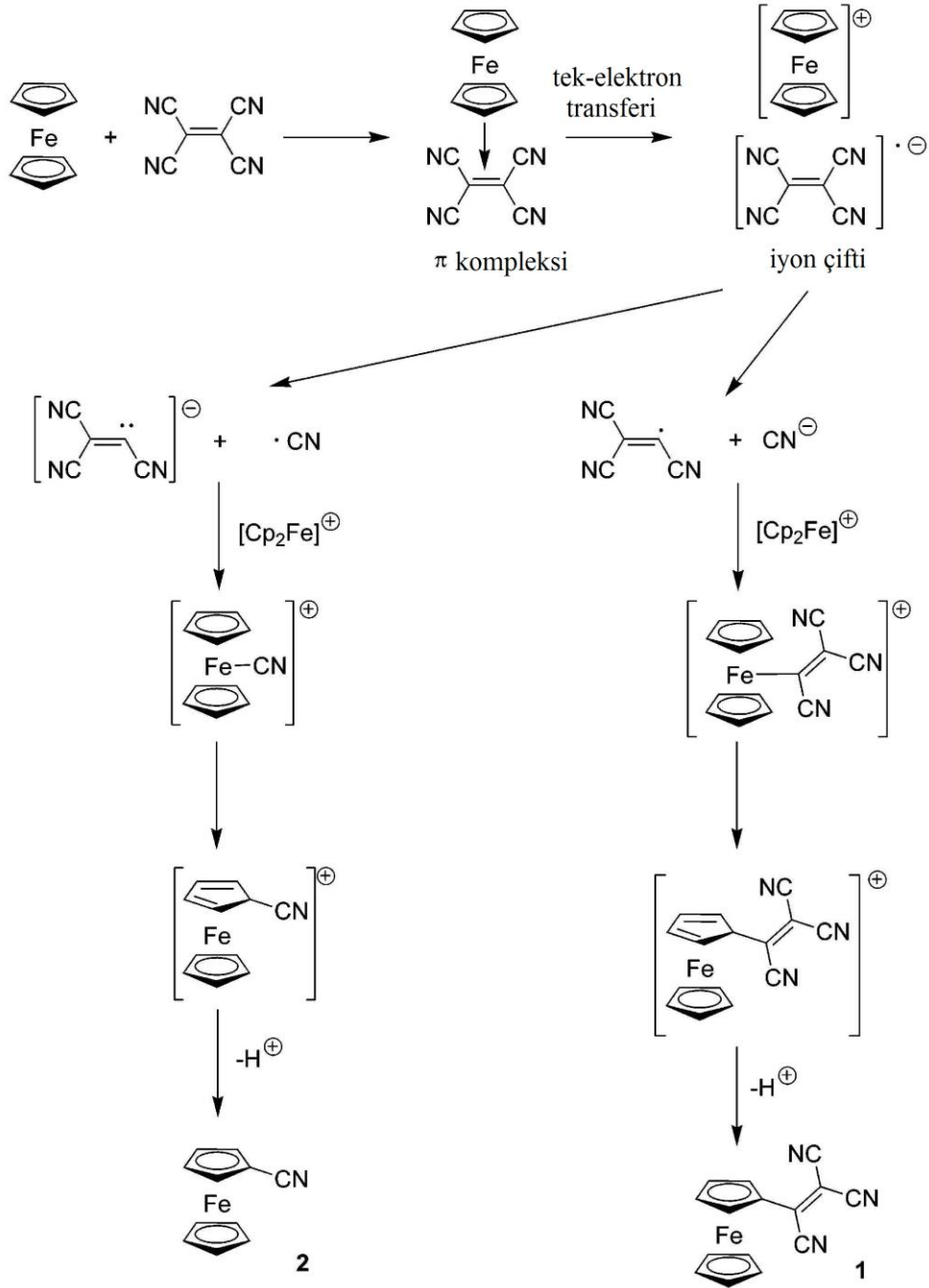
Şekil 2.80 Trisiyanovinilferrosenin (**1**) sentez metodları

Herber ve grubu tarafından yapılan diğer bir çalışmada; altı yapısal ilişkili siyano ferrosen izomerik kayma (IS), kuadrupole kayma (QS) ve bu bileşiklerdeki demir atomunun karakterize edilmesi parametreleriyle ilgili bilgileri elde etmek için sıcaklık-bağımlı Mössbauer Etki Spektroskopisi (MES) kullanıldı (Herber vd., 2008). Çalışma içerisinde yer alan bileşikler siyano ferrosen [$C_{11}H_9FeN$, **1**], cis-1,2-disiyano-1-ferroseniletıl-en [$C_{14}H_{10}FeN_2$, **2**], trans-1,2-disiyano-1-ferroseniletıl-en [$C_{14}H_{10}FeN_2$, **3**], 1,2,2-trisiyano-1-ferroseniletıl-en [$C_{15}H_9FeN_3$, **4**], cis-1-iyodo-2-siyano-1-ferroseniletıl-en [$C_{13}H_{10}FeIN$, **5**], ve trans-1-iyodo-2-siyano-1-ferrosenil-etilen [$C_{13}H_{10}FeIN$, **6**] dir (Şekil 2.81).



Şekil 2.81 Siyano ferrosen türevlerinin bazı örnekleri

FcH ve TCNE arasındaki tepkimede kompleks **1** ve **2** nin oluşumu için tepkimenin mümkün olan tek-elektron tansfer radikal mekanizması Şekil 2.82 de gösterilmiştir.



Şekil 2.82 Kompleks **1** ve **2** için tek-elektron tansfer radikal mekanizması

2.3.4 Ferrosenli Tetrapirel Bileşikler

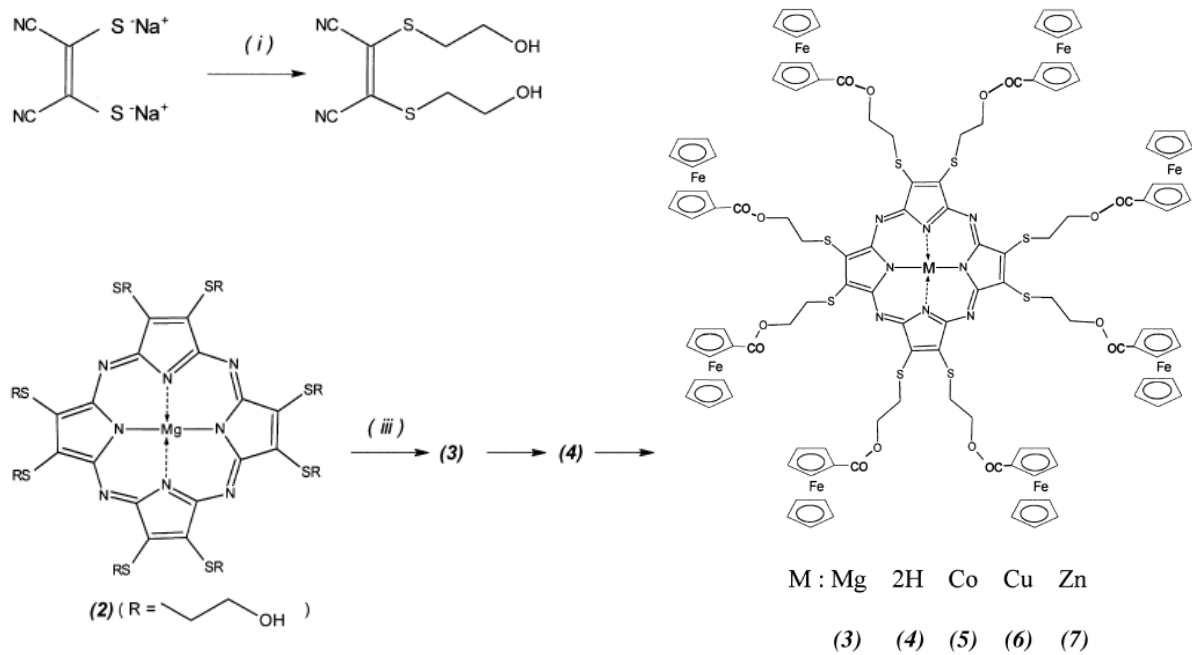
Tetrapirel türevlerinin ferrosen grupları ile birleşimi son yıllarda ftalosiyanın ve porfirinler için denenmiş, periferik konumda ki organometalik grupların elektrokimyasal özelliklerinin

makro halkadaki π -elektronları ile etkileşime girip girmediği araştırılmıştır. Bu etkileşimin, ferrosen ve tetrapirrol çekirdeği arasındaki köprü grubunun uzunluğu ile yakından ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi sentezlenecek olan ferrosen gruplu porfirazinler ve türevleri çok geniş kullanım alanına sahip olabilecektir.

2.3.4.1 Ferrosen İçeren Porfirazinler

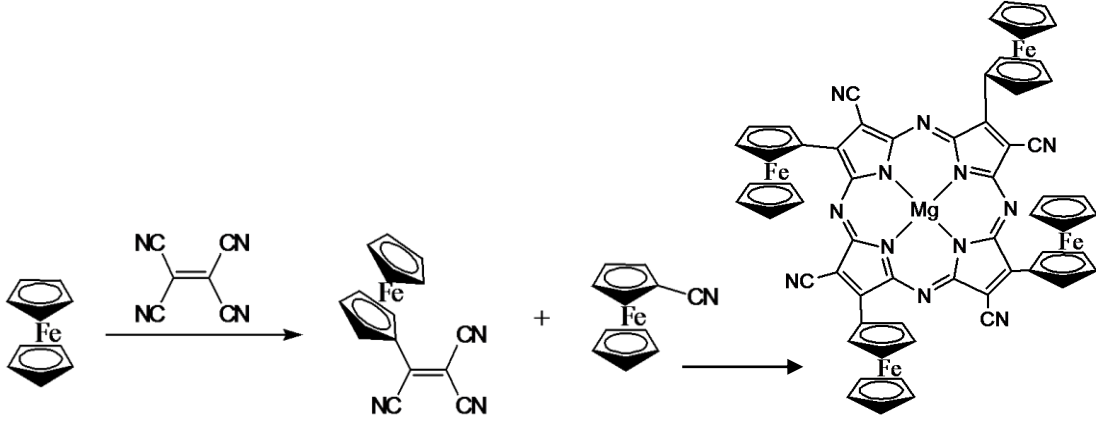
Elektrokimyasal açıdan gösterdiği karakteristik özellikleri nedeniyle ferrosen kendi başına standart olarak değerlendirilmiştir. Ferrosen gruplarının standart davranışlarına göre tetrapirrol kısmının yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Literatürde porfirazin-ferrosen analogları oldukça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

İlk kez porfirazine sekiz adet ferrosen grubunun süstitüsü sonucu elde edilen ürünün yapısal özellikleri ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Akkuş ve Gül, 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 2.83).



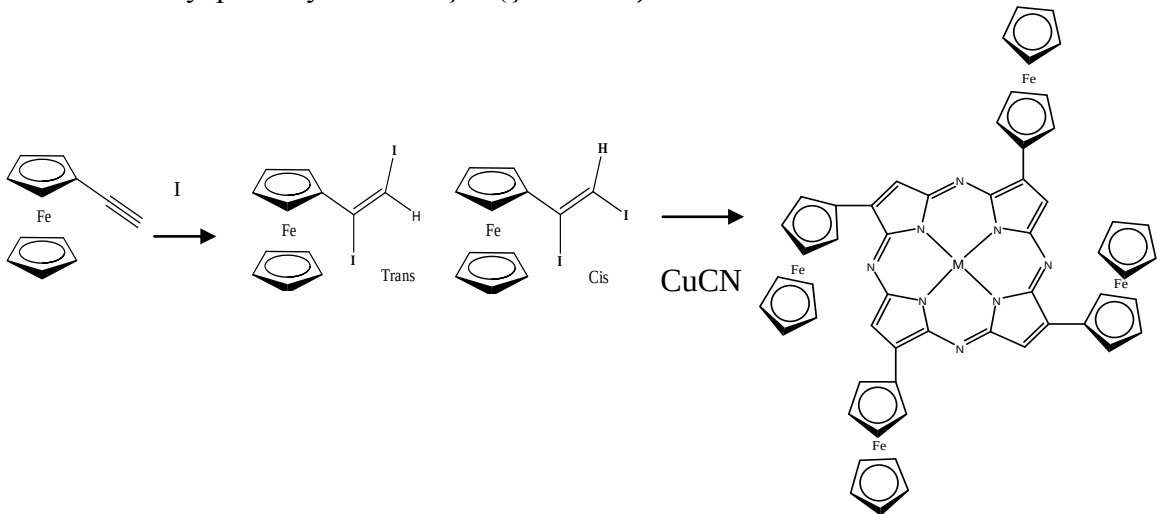
Şekil 2.83 Oktakis(ferrosen)süstitüe magnezyum porfirazin sentezi

Nemykin vd. (2007a) tetraasiyanoferoseniltetraazaporfirin bileşimini sentezlemişlerdir. Ferrosen ve tetraasiyanoetilen arasındaki uygun şartlardaki tepkime sonucunda trisiyanovinil ferrosen **1** elde edilmiş, sonra bu maddeden başlayarak yeni tip ferrosen-içeren tetraazaporfirin (TAP) kompleksleri sentezlenmiştir. Tepkimelerin tek-elektron-transfer radikalik mekanizması ile ilerlediği kabul edilmiştir (Şekil 2.84, ayrıca bakınız 2.81).



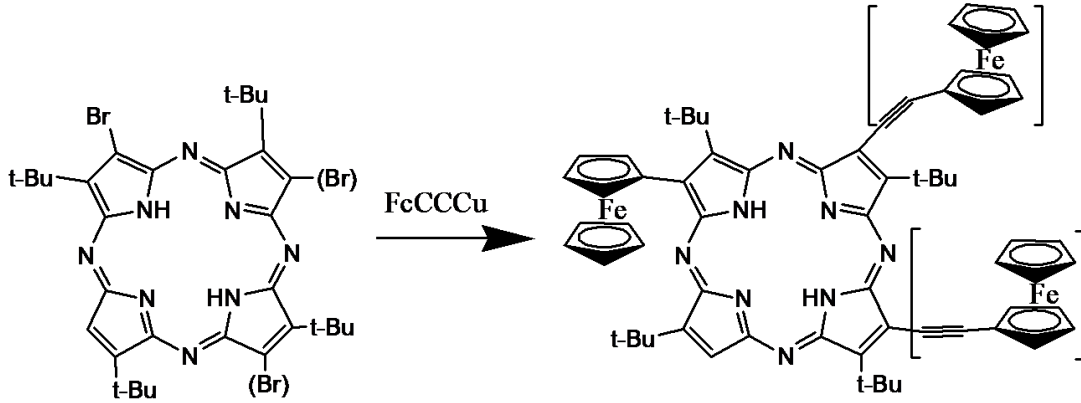
Şekil 2.84 Ferrosen-içeren tetraazaporfirin kompleks sentezi

Nemykin vd. (2007b) tarafından, ferrosen-temelli alıcı-verici grubunun cis ve trans izomerleri, $\text{Fc}-\text{C}(\text{I})=\text{CH}(\text{I})$, $\text{Fc}-\text{C}(\text{I})=\text{CH}(\text{CN})$ ve $\text{Fc}-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}(\text{CN})$, ile birlikte $\text{Fc}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$ kompleksi hazırlanmış ve spektroskopik yöntemlerle ve elementel analizle karakterize edilerek tetraferroseniltetraazaporfirin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm alıcı-verici grupların dönüşümlü voltametri ile araştırılan yükseltgenme potansiyelleri ferrosen çekirdeğine bağlı olan süstituentlerin elektron alıcı-verici kuvvetiyle ilgilidir. X-ışını ile molekül yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.85).



Şekil 2.85 Tetraferroseniltetraazaporfirin sentezi

Tetra(tert-butil)ferrosenil içeren tetraazaporfirinlerde aynı grup tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.86).



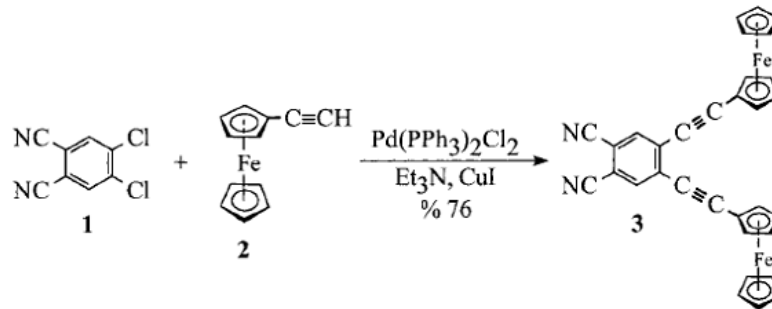
Şekil 2.86 Tetra(tert-butil) ferrosenil içeren TAP

2.3.4.2 Ferrosen İçeren Ftalosiyanınlar

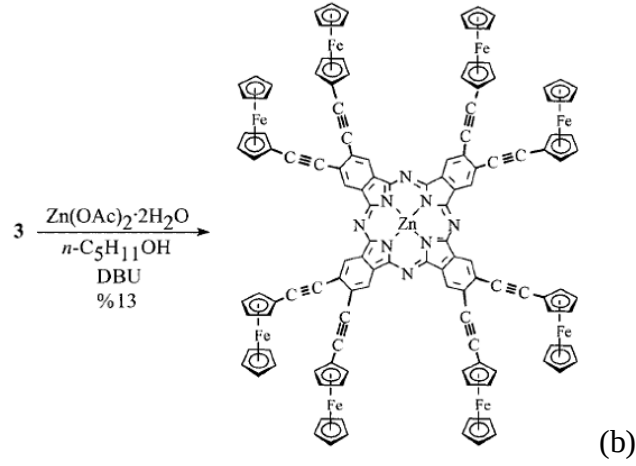
Birçok porfirin ve ftalosiyanın türevlerine dörde kadar ferrosenil grubu katılması yayınlanmasına rağmen, bunlardan hiçbirisi belirgin bir metal-metal kenetlenmesi göstermemiştir.

Sekiz ferrosenil etil grubu içeren bir seri tetrapireol türevlerini Poon grubu (Poon vd., 2001) hazırlamıştır (Şekil 2.87). Ferrosenil grupları doymamış etinil köprüleriyle makrohalka çekirdeğine bağlı olsa bile, elektrokimyasal çalışmalar bu redoks aktif merkezlerin aslında bağımsız ve aynı potansiyelde elektrokimyasal yükseltgenmeye uğradığını gösterir.

Periferal konumlarda doymamış etinil ferrosen 2 bağlı sekiz redoks-aktif ferrosenil birimli çinko(II) ftalosiyanın ve 2,3-naftalosiyanın ve nikel(II) meso-difenil porfirin içeren halkalı tetrapireol türevlerinin bir serisi sentezlenmiştir.

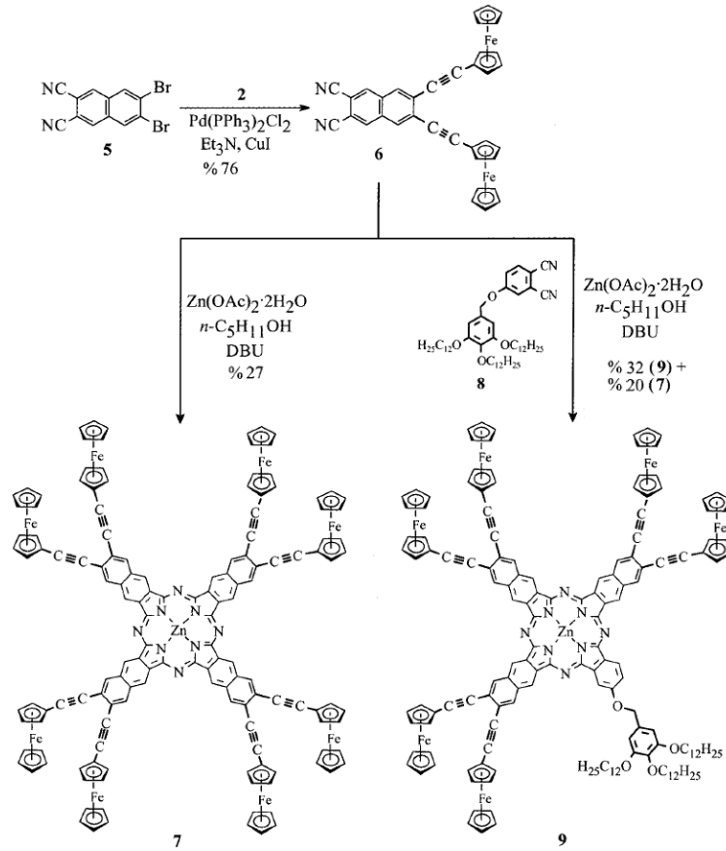


(a)



Şekil 2.87 Oktaferrosenil süstitüe çinko ftalosiyanın sentezi (a-b)

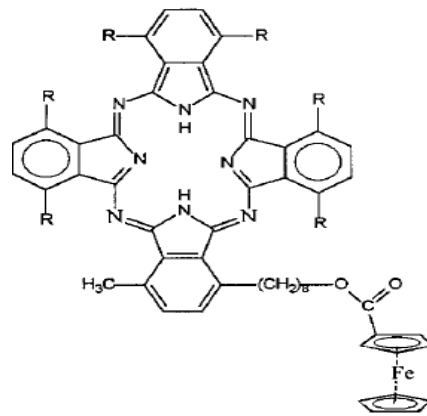
6,7-dibromonaftalonitril 5 ile etinil ferrosenin Sonogashira kenetlenme tepkimesi ile makrohalkalar 7 meydana gelmiştir (Şekil 2.88). Bu yeni makrohalkalı bileşikler spektroskopik ve elektrokimyasal karakterize edilmişlerdir. Dönüşümlü voltametrinin açığa çıktığına göre, ferrosenil parçaları bu komplekslerde elektrokimyasal olarak bağımsız gözüküyor ve demir(II) merkezleri arasında belirgin bir elektronik kenetlenme yoktur.



Şekil 2.88 Ferroseniletinil süstitüe simetrik ve asimetrik naftalosiyanın sentezi

Poon grubu yakın bir zamanda periferik konumlarda oksietilen linkleriyle 4, 8, 16 ferrosenil birimi bağlı yeni bir ftalosiyanın serisi hazırladılar (Poon vd., 2001). Elektrokimyasal çalışmalar redoks merkezlerinin tekrar elektrokimyasal bağımsız olduklarını doymamış bağların varlığına dayandırılarak göstermiştir. Bağlanan birimlerin etkisini incelemek için, doymamış etinil köprüleriyle makrohalkaya bağlanmış ferrosenil grupları içeren bir seri halkalı tetrapirel türevleri hazırlanmıştır. Bu doymamış bağlar ferrosenil grupları ve makrohalka arasında molekül içinde elektronik etkileşimlerin etki sağlaması nedeniyle eş düzlemli bir yönlendirmeye neden olurlar. Çalışmada periferik konumda ferroseniletinil sübtütü asimetrik **9** ve simetrik **7** ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır (Şekil 2.91).

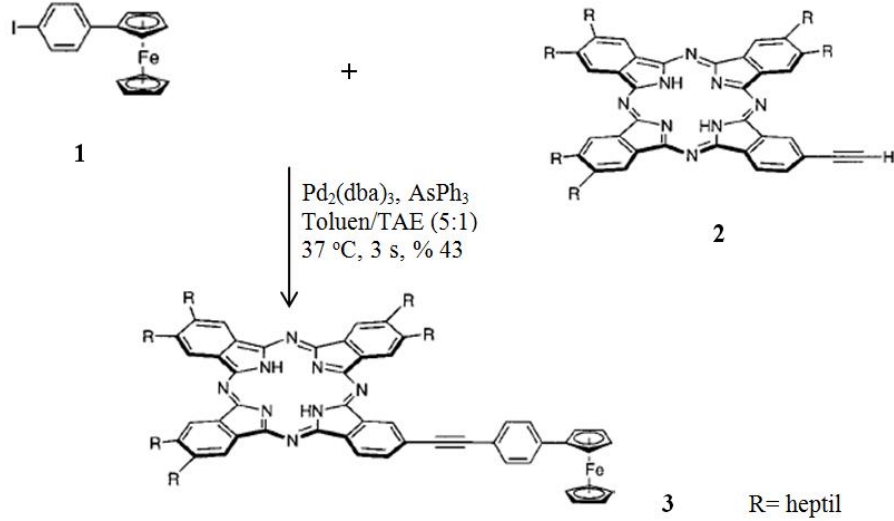
Şimdiye kadar gösterilen çubuk-şekilli ferrosenmesogenlerin dışında Cook grubu ilk olarak disk-şekilli mono sübtütü olmuş ferrosenmesogenleri sentezlemiş ve bunlar diskotik sıvı kristal özellikler göstermişlerdir (Cook vd., 1995). Bu bileşiklerin dikkatlice tasarımı kolaylıkla hacimli ferrosenil grubunun sütun şeklini bozabilmesi özelliğine sahip olması nedeniyle çok önemlidir. Cook vd. sekiz sübtütüsyon yerinin birinde boş bir pozisyona sahip ftalosiyanın halka sistemini seçmişlerdir. Komşu moleküllerin ferrosenil gruplarının sübtütü olmamış siklopentadienil halkaları için sütun-biçimli yığılma hali böylece belirli bir biçimde açıklanmıştır. Sentezlenen bu bileşik kolon içinde karışık dağılarak hegzagonal simetrik (D_{hd}) diskotik sütun şekilli bir mesofaz gösterir (Şekil 2.89).



Şekil 2.89 Ferrosenil grubu içeren mesogenik ftalosiyane

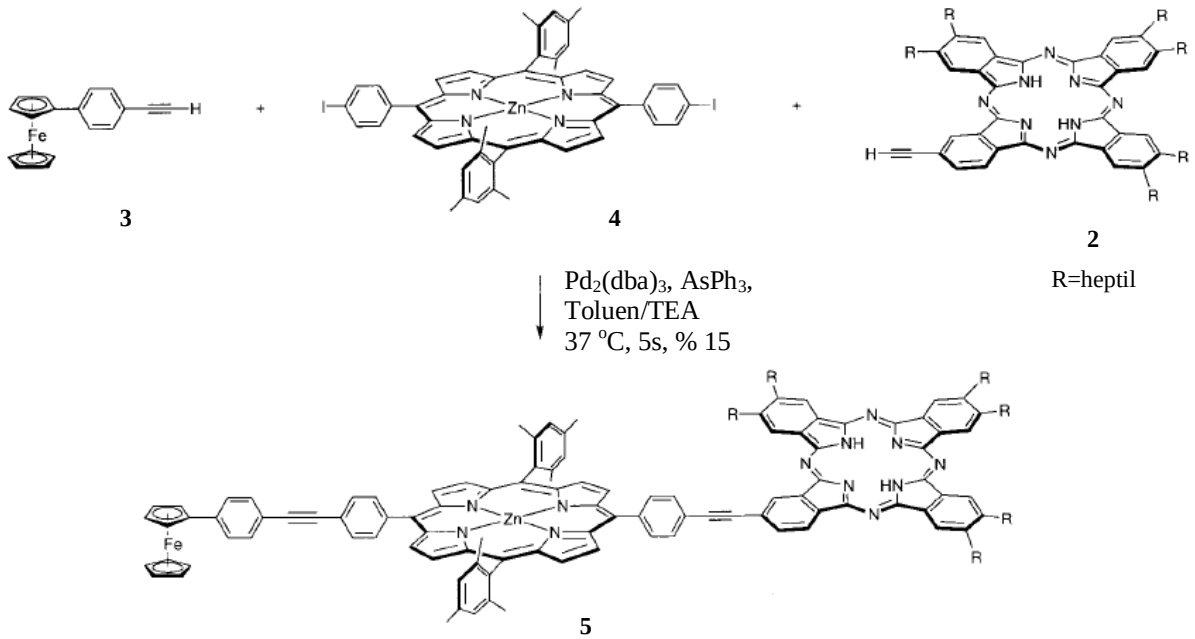
Lindsey grubunun (2001) ftalosiyane-ferrosen iki grubun bira arada olduğu iki merkezli ("dyad") **3** porfirin-ferrosen dyadına benzer bir biçimde sentezlendi (Şekil 2.90). Mono-etinil ftalosiyane yapıtaşı bloğu 2 aşırı miktarda 4,5-diheptilftalonitril ve 4-(3-hidroksi-3-metil-1-butil)ftalonitrilin korunmasını izleyen istatistiksel oranlarda karıştırılması

tepkimesi sonucunda hazırlandı. Pd-ortamında ftalosiyanınin **2** kenetlenmesi ve (4-iyodofenil)ferrosen **1** difeniletilen-bağlı ferrosen-ftalosiyanın iki merkezli yapısı **3** % 43 verimle meydana getirmiştir (Lindsey vd. 2001).



Şekil 2.90 İki merkezli ftalosiyanın-ferrosen sentezi

Girdi birimi olarak bir Zn porfirin, çıktı birimi ftalosiyanın ve redoks değıştirici birim olarak ferrosen içeren üç merkezli (“triad”) birleşik bir yapıda iki yeni bileşenin etkisini araştırmak amacıyla hazırlandı. Buna uygun şekilde, Zn porfirin **4**, etinil ferrosen **3** ve ftalosiyanınin **2** karışık bir Pd-kenetlenme tepkimesi uyguladılar. Trimerik, dimerik ve monomerik maddelerin bir karışımı elde edildi (Şekil 2.91).



Şekil 2.91 Üç merkezli yapı ferrosen-porfirin-ftalosiyanın sentezi

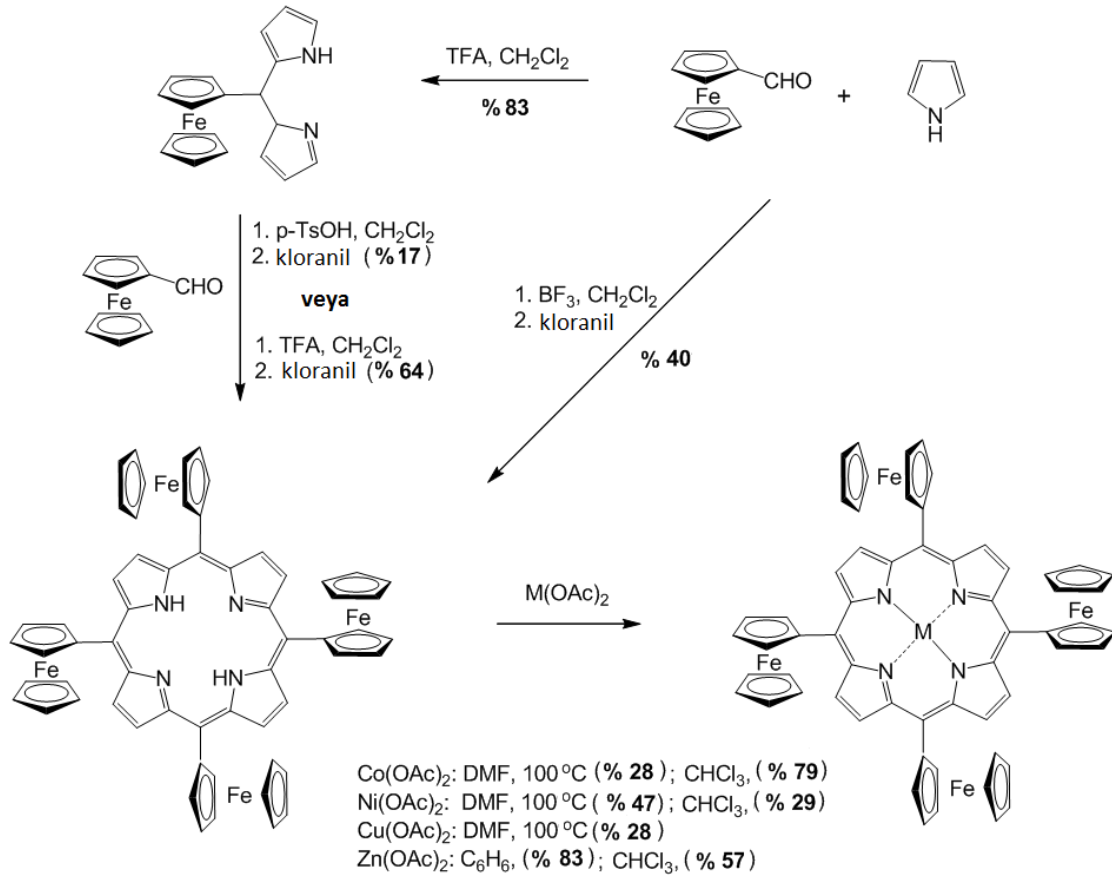
Bir ferosen birimi, enerji-transfer dizisinden ferrosen-ftalosiyenin üç merkezli yapısında 5 olduğu gibi uzun boylu birbirinden uzaklaştırılabilir yapılarda redoks-temelli çalışan bir anahtar olarak görev yapar.

2.3.4.3 Ferrosen İçeren Porfirinler

Birkaç poli(ferrosenil)porfirinler ve bunlara ait geçişmetal kompleksleri hazırlanmış ve spektroskopik, elektrokimyasal ve teorik metodlar ile karakterize edilmiştir (Nemykin vd., 2007c; Nemykin vd., 2008).

Ferrosenil süstitüentlerinin serbest dönüşümlü olmalarına rağmen, yayınlanmış bazı bileşiklerinde sabit-valans hallerinde oluşturabilirler. Bu bileşikler için henüz sabit-valans hali gözlenmemiştir. Modern ve teorik metodlar enerji bilimi ve sabit-valans komplekslerini sınıf II (Robin & Day) olarak tarif etmemizi sağlar.

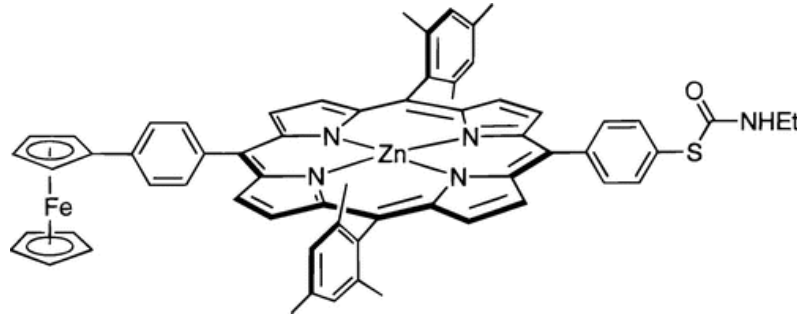
Meso-tetraferrosenil porfirinlerin türevlerini Nemykin grubu 2007 yılında hazırlamıştır (Şekil 2.92).



Şekil 2.92 5,10,15,20-tetraferrosenilporfirin sentezi

5,10,15,20-tetraferrosenilporfirin ve 10-bisferrosenil-15,20-bisfenilporfirin hazırlanmış ve UV-görünür bölge, farklı sıcaklıklarda ^1H ve ^{13}C NMR, APCI-MS (Atmosferik Basınç Kimyasal İyonizasyon Kütle Spektroskopisi) ve ESI-MS (Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektroskopisi, ve Mössbauer spektroskopisi ile karakterize edilmiş, ayrıca redoks özellikleri elektrokimyasal CV ve DPV (Dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi), spektroeletrokimyasal ve kimyasal yükseltgenme özellikleri araştırılmıştır (Nemykin vd., 2007c).

Bir başka çalışmada Gryko grubu (2000) çoklu küçük bilgilerin depolanmasına yönelik bir yaklaşımla, çoklu (multiple) redoks-aktif birimlerden oluşan molekül yapılarının meydana gelmesini sağlayacak ferrosen-S-(N-etil)karbamoil tio içeren porfirin türevlerini sentezlemiştir. Elde edilen bileşikte her bir ferrosen-porfirin serbest tiollerin dağılmasını önleyerek S-asetil veya S-(N-etil)karbamoil-korumalı tiol parçalarını bir arada tutulmasını sağlamıştır (Şekil 2.93).



Şekil 2.93 Tiol-türevli ferrosen-porfirin sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Madde Adı	Firma Adı	Katalog No
Sodyum siyanür	Fluka	71430
Dimetilformamide	Fluka	40243
Karbondisülfür	Fluka	84710
izobütanol	Merck	100984
n-bütanol	Merck	04367
n-propanol	Merck	822300
Dietileter	Merck	100926
Metanol	Merck	106008
Etanol	Merck	818761
Kloroform	Merck	822265
Trifloroasetikasit	Merck	808260
Magnezyum	Fluka	63034
Tetrabütilamonyumperklorad	Fluka	86893
Sodyum sülfat	Merck	822286
Tetrabütilamonyumtetrafloroborat	Fluka	86896
n-Hekzan	Merck	822280
Trifenilfosfin	Fluka	93092
Paraformaldehit	Merck	818715
Amonyak	Merck	105432
Benzen	Merck	822258
THF	Merck	108114
Diklormetan	Merck	822271

Mutlak etanol	Merck	818761
Aseton	Merck	802912
p-metil pridin	Aldrich	131490
Pridin	Merck	822301
Kobalt(II)asetat	Merck	102530
Çinko(II)asetat	Merck	102711
Etilasetat	Merck	100864
1-Bromoheksan	Fluka	17320
Asetik asit glasiyel	Fluka	27221
Amonyum heptamolipdat tetra hidrat	Aldrich	431346
Difosfor pentaoksit	Merck	100540
Sodyum karbonat	Merck	106398
Ferrosenasetonitril	Aldrich	335053
Ferrosen	Merck	803978
N,N,N',N'-tetrametildiaminometan	Fluka	414790
Formaldehit çözeltisi %37 lik	Merck	817708
Dimetilamine	Aldrich	D2647
KOH	Fluka	60380
Magnezyumsülfat	Merck	106067
Metil iyodür (iyodometan)	Merck	806064
KCN	Merck	104967
Silikajel Tabakalar	Merck	105554
Metil iyodür	Merck	806064
Potasyum siyanür	Merck	104965

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

1-Infrared spektrofotometresi: ATI-Unicam Mattson 1000 FTIR (YTÜ)

2-Elementel Analiz: Carlo Erba 1106 (TÜBİTAK)

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

5-TLC de UV-görünür bölge model, 50 Hz UVP (Ultraviyole Lamba) kullanıldı (YTÜ)

6-Elde edilen saf maddelerin erime nokta tayin cihazı: Electrothermal IA 9100 dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ)

7-Destile Su Cihazı: Maxima Ultra-Pure Water

8-Analitik Terazı: Agust Sauter D-7470

9-Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin uzaklaştırılmasında, "IKA, RV 05-ST 1BP" model döner buharlaştırıcı kullanıldı. Elde edilen saf maddelerin erime noktaları açık kapiler tüplerle "Gallenkamp" dijital termometreli erime noktası cihazında tayin edildi.

10-Kolon kromatografisinde "Merck Silikajel 60" (70-230 mesh), floresans indikatörlü Merck 5554 silikajel tabakalar ile "Camag" (254/366 nm) UV lamba kullanıldı.

11-Infrared spektrumları ölçüme uygun saflıkta potasyum bromür ile tablet yapılarak veya ATR ile Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda "Perkin Elmer, FT-IR" spektrofotometresinde alındı.

12-Elementel analiz sonuçları "Thermo Flash EA 1112 CHNS-O Analyzer" cihazında Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda alındı.

13-Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^1H NMR) "Bruker Ac-400 MHz NMR", Boğaziçi Üniversitesi'nde "Mercury-VX 400 MHz NMR" ve İstanbul Üniversitesi'nde "Varian-INOVA-500 MHz NMR" cihazlarıyla, CDCl_3 de alındı.

14-Kütle spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda "Agilent 6890N GC System-5973 MSD" kütle spektrofotometre cihazlarıyla çekildi.

15- Elektrokimyasal ölçümler CV ve SW PC ye bağlı Gamry Referans 600 ve Gamry PCI4G750-43082 Model poentiostat/galvanostat kullanılarak yapılmıştır.

3.2.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

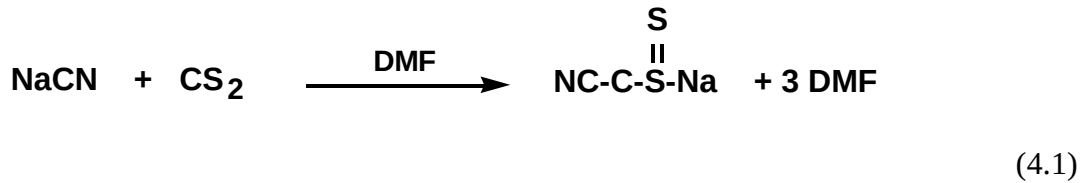
Tetrapirel türevlerinin ferrosen grupları ile birleşimi son yıllarda ftalosiyanın ve porfirinler için denenmiş, periferik konumdaki organometalik grupların elektrokimyasal özelliklerinin makro halkadaki π -elektronları ile etkileşime girip girmediği araştırılmıştır. Bu etkileşimin, ferrosen ve tetrapirel çekirdeği arasındaki köprü grubunun uzunluğu ile yakından ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenecek olan ferrosen gruplu porfirazinler ve türevleri çok geniş kullanım alanına sahip olabilecektir. Bu konunun porfirazin yapısındaki durumunun incelenmesi bu tezin ana konusunu oluşturmaktadır.

Yapılan kaynak araştırmalarından sonra hazırlanan bu çalışma başlıca dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama, başlangıç maddeleri olarak kullanılacak yeni çözünür porfirazin türevleri ve kompleksleri, ditiyomaleonitril disodyumtuzunun 3-bromo-1-fenil-1-propen, heksilbromür ve N,N-dimetilaminoferrosenmetiliyodür ile reaksiyonlarından süstitüe olmuş başlangıç maddesi kullanılarak sentezlendi. İkinci aşamada elde edilen ligandlardan magnezyum porfirazin ve metallsiz-porfirazin sentezlendi. Üçüncü aşamada ise bu bileşiklerin farklı metal kompleksleri sentezlenmiştir. Diğer sentezlenen maleonitril türevlerinden 1,2-bis(heksiltiyo)maleonitril ile simetrik porfirazin sentezlenmiş; ayrıca 1,2-bis(ferrosenilmetiltiyo)maleonitril (A) ve 1,2-bis(heksiltiyo)maleonitrilin (B) en uygun 1:3 mol oranındaki siklotetramerizasyonu sonucunda asimetrik AB₃MPz (M=Mg, 2H) türevi elde edilmiştir. Son aşamada sentezlenen tüm yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlere ilaveten (FT-IR, ¹H NMR, UV-görünür bölge, GC-MS, Maldi TOF-MS), elektrokimyasal özellikleri CV (Dönüşümlü Voltametre) ve manyetik özellikleri ESR (EPR) yöntemleri ile incelenerek karakterize edildi.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

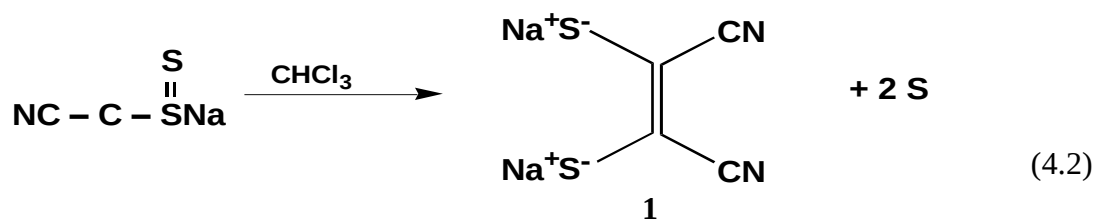
4.1.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat Sentezi

4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 30 mL DMF içerisinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 mL (7,6 g, 0,1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobutanol ile doldurulup ürün çözününceye kadar ~1,5 saat geri soğutucuda ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN den kurtarmak için çözelti sıcakken süzülür. Çözelti soğutucuda bir gece bırakıldığında uzun iğne halinde ürün koyu sarı-kahverengi kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 30 g (% 89). Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir (4.1) (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Simmons vd.,1962).



4.1.2 Ditiyomaleonitril Disodyum Tuzu Sentezi (1)

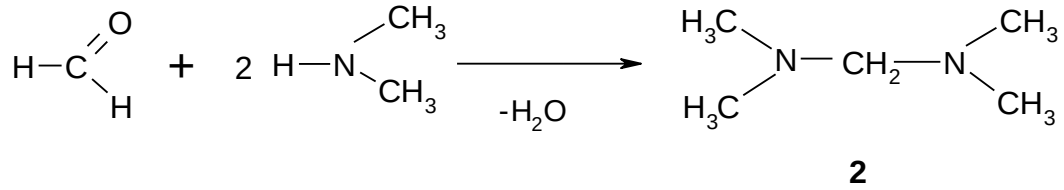
28,2 g (0,082 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 90 mL CHCl₃ da çözülüp süzülürken koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 5 gün kendi haline ağız kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır, süzöntüdeki metanolün ³/₄ ü uzaklaştırılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Ürün süzülüp, eterin uzaklaştırılması sonucunda limon sarısı kristaller oluşur **1**. Etüvde kurutulur. Su ve metanolde hafif, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözünür. Dietileter, benzen ve CHCl₃ da çözünmez. 300 °C de erimeden bozunur. Verim 6,78 g (% 97) (4.2) (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Simmons vd.,1962).



4.2 Ferrosenasetonitril Hazırlanması

4.2.1 N,N,N',N'-tetrametildiaminometan (2)

Bu bileşik Henry metodunun yenilenmiş haliyle hazırlanmıştır. Soğuk buza, önceden karıştırılmış % 37 lik 1,62 g (0,02 mol) sulu formaldehit çözeltisine % 25 lik 7,22 g (0,04 mol) sulu dimetil amin çözeltisi sıcaklık 15 °C nin altında kalacak şekilde tutularak eklenir. 0,5 saaten fazla karıştırıldıktan sonra katı KOH iki faza ayrılincaya kadar ilave edilir. Üst faz ayrılır ve kuru KOH ile kurutulur. Süzme işlemi yapılır ve ürün distile edilerek 1,78 g elde edilir, verim % 87. Kaynama noktası 82-84 °C (4.3) (Hauser ve Lindsay, 1957; Henry, 1893).



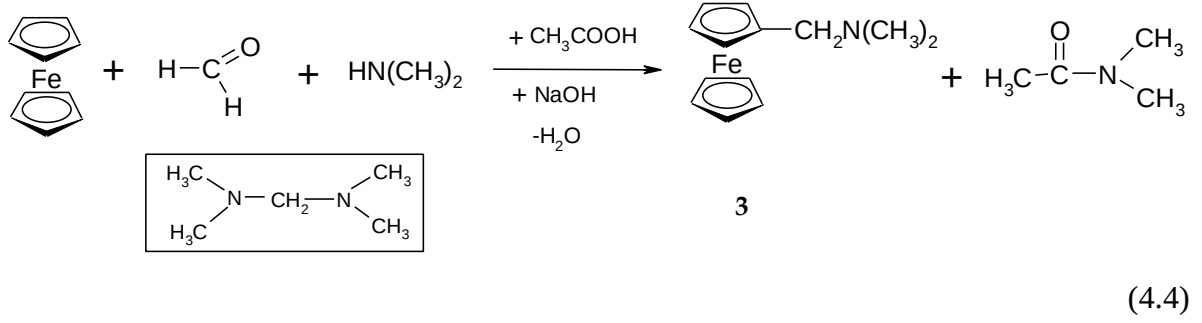
(4.3)

4.2.2 Ferrosenin Aminometilasyonu ile Tersiyer Amin Sentezi (N,N-dimetilaminometil ferrosen) (3)

25,5 g (0,25 mol) N,N,N',N'-tetrametil-diaminometan, 7,9 g (0,25 mol) paraformaldehit ve 200 g (3,3 mol) glasiyel asetik asit karışımı çözelti oluşuncaya kadar birkaç dakika ısıtılır ve 93 g (0,5 mol) ferrosen sonradan karıştırılarak ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatılır. Bütün ferrosen yaklaşık bir saat içerisinde çözülür. Çözelti yavaşça soğutulur ve karıştırılarak 500 mL su ilave edilir. Son karışım süzülür ve katı önce seyreltik asetik asit ve sonra su ile yıkanır. Katı kısım büyük miktarda reaksiyona girmemiş ferrosen içerir ve bu tekrar aminometilasyon reaksiyonunda kullanılır. Temiz süzöntü (ve yıkama maddeleri) buz banyosunda soğutulur ve % 50 lik NaOH çözeltisi ile alkali hale getirilir. Son karışım 3 kere eter ile ekstrakte edilir, eter fazları bir araya getirilerek su ile yıkanır. Eterli çözelti MgSO₄ ile kurutulur ve süzöldükten sonra çözücü uzaklaştırılır. Kalıntı vakumda destilasyon yapılır, 62,2 g (% 51) N,N-dimetilaminoferrosen (Hauser ve Lindsay, 1957), temiz kahverengi-sarı, K.N. 91-92 °C 0,45 mm de, n_D^{25} 1,59 elde edilir (Scmidle ve Mansfield, 1955) (4.4). Molekül formülü: C₁₉H₂₀FeN₄O₇.

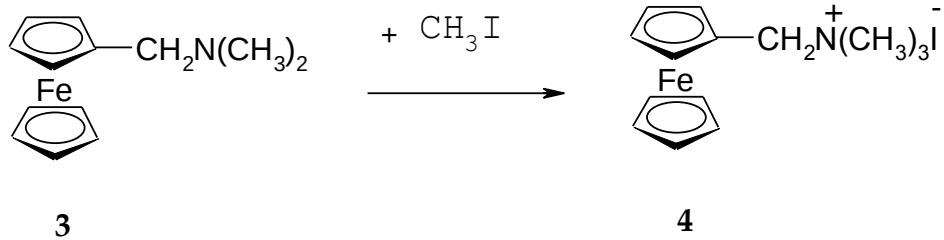
Bu bileşik ilk olarak aynı guptarafından 1955 de sentezlenmiştir (Hauser ve Lindsay, 1955). Ferrosenin aminometilasyonunda serbest dimetilamin ve paraformaldehitin asetik asitteki

karışımı (% 48) verimini biraz azaltmıştır, fakat yukarıdaki metod daha uygundur.



4.2.3 Tersiyer Aminin Metilasyonu Kuarternier Amonyum İyodür İyonunun Sentezi (N,N-dimetilaminoferrrosenmetiliyodür) (4)

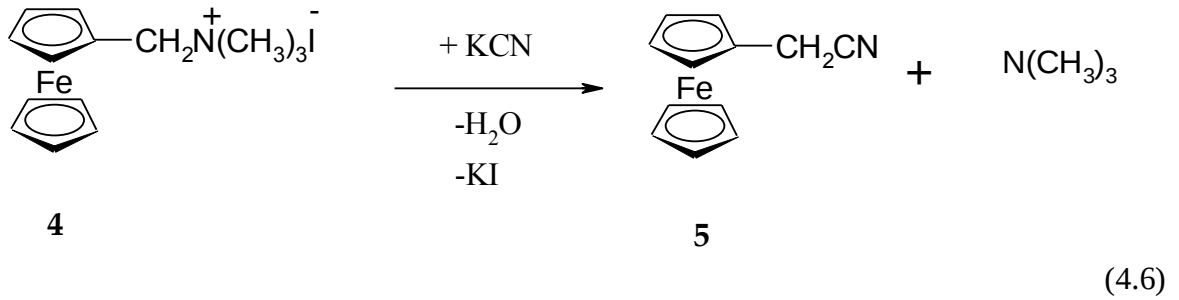
48,6 g (0,2 mol) N,N-dimetilaminoferrrosen in mutlak metanoldeki soğuk çözeltisinin eşit hacmine, eşit hacimdeki 45,2 g (0,3 mol) metil iyodür (CH_3I) ün mutlak metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Temiz çözelti 5 dk geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır ve sonra 500 ml eter eklenir. Kuarternier 4 tuzunun son çökeltisi süzülür ve eterle yıkamaya süzüntü renksiz oluncaya kadar devam edilir. N,N-dimetilaminoferrrosenmetiliyodür 4 73 g, sarı kristalli, yavaşça ısıtıldığında 220°C de bozulan ürün elde edilir, verim % 85 (Hauser ve Lindsay, 1957) (4.5). Molekül formülü: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FeIN}$.



4.2.4 Ferrrosenasetonitril Sentezi (5)

84,4 g (0,22 mol) N,N-dimetilaminoferrrosenmetiliyodür ve 85 g KCN ün 850 mL sudaki çözeltisi birleştirilir ve geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. 5 dk içerisinde yağimsı olarak beliren trimetilaminin büyük miktardaki fazı çözeltiden ayrılır. 2 saatin sonunda reaksiyon karışımı soğutulur ve eterle ekstrakte edilir. Eterli çözelti iyice suyla yıkanır, susuz Na_2SO_4 üzerinden geçirilerek süzülür ve kurutulur. Katı kalıntı sonra hekzan ile yeniden kristallendirilir ve 47,9 g ürün % 95 verimle elde edilir. Ürün parlak kristalli, E.N. $76-79^\circ\text{C}$ dir. Bu bileşik bekletildiğinde koyulaştığı için hazırlanır hazırlanmaz kullanılması gereklidir

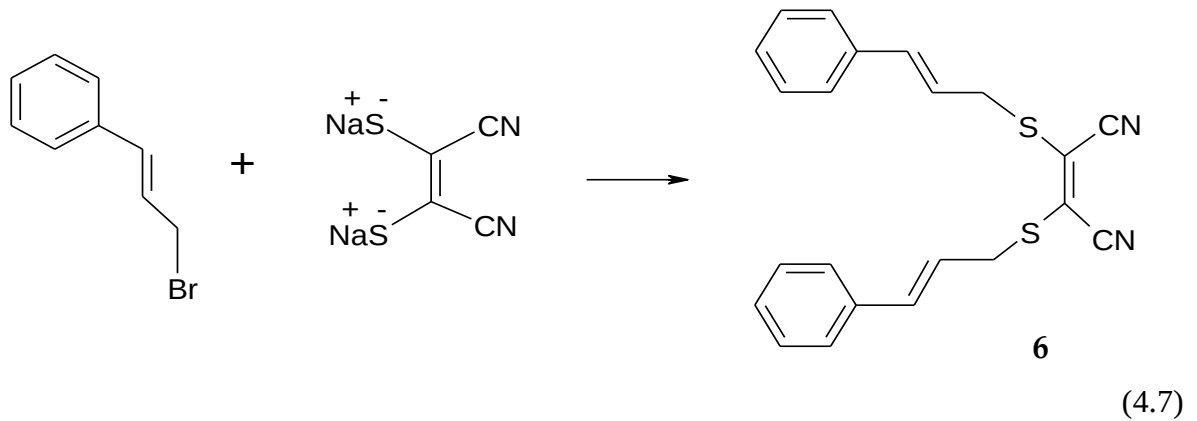
(önerilir). Az bir miktar örnek tekrar kristallendirilirse hekzanda, E.N. 81-83 °C olur (Hauser vd., 1958). Verim %76 (4.6). Molekül formülü: $C_{12}H_{11}NFe$. Maddenin IR (Şekil 5.7) spektrumu gösterilmiştir.



4.3 Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazin ve Metal Komplekslerinin Sentezi

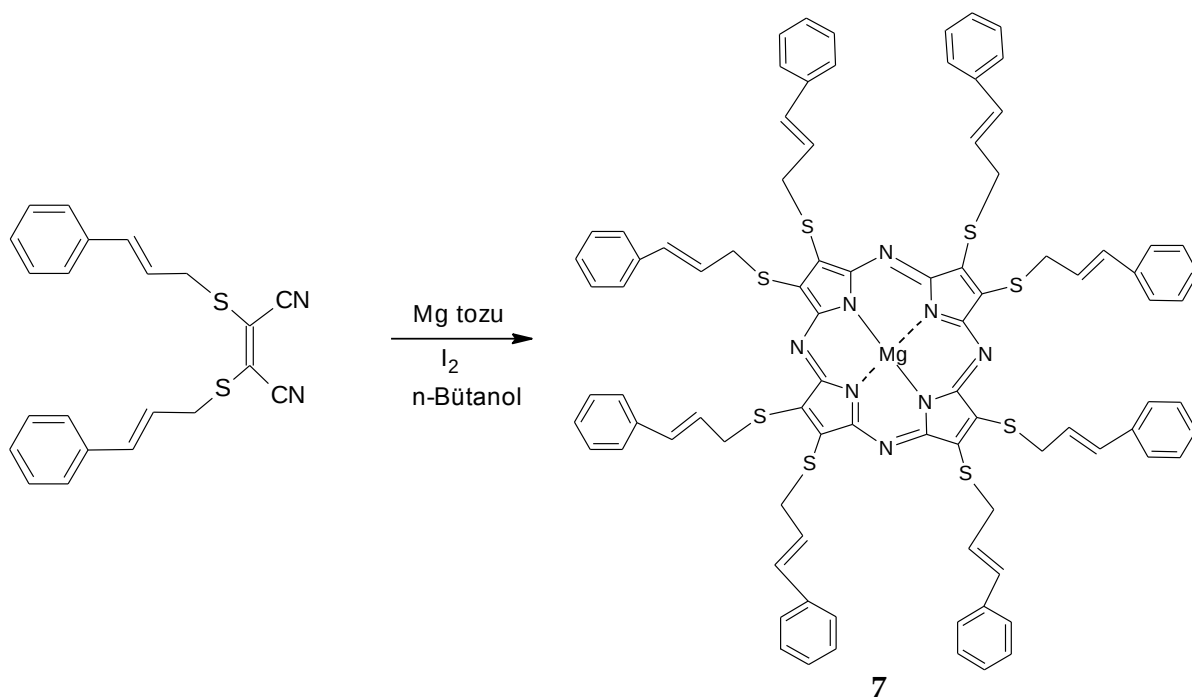
4.3.1 1,2-Bis(3-fenil-2-propentiyo)maleonitril Sentezi (6)

1,5 g ditiyomaleonitril disodyum tuzu **1** 40 mL EtOH içerisinde çözüldü ve 10 mL EtOH içerisinde çözünmüş 3,15 g 3-bromo-1-fenil-1-propen ile 15 dakika boyunca argon atmosferi altında yavaşça karıştırıldı. Karışım daha sonra 60 °C ye ısıtılıp 20 saat boyunca geri soğutucu altında argon atmosferinde karıştırmaya devam edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutulduğunda açık sarı renkli kristallerin çöktüğü gözlemlendi, filtre edilip, etanol ile yıkandı. Oluşan ürünün kloroform, diklormetan ve aseton içerisinde iyi çözünmektedir. Verim: 1,66 g, % 70 (4.7). MF: $C_{22}H_{18}N_2S_2$, MK: 374,52 g/mol. Elementel sonuçları için bkz. Çizelge 4.1. Maddenin IR spektrumu (Şekil 5.8), 1H NMR spektrumu (Şekil 5.9) gösterilmiştir.



4.3.2 [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) (7)

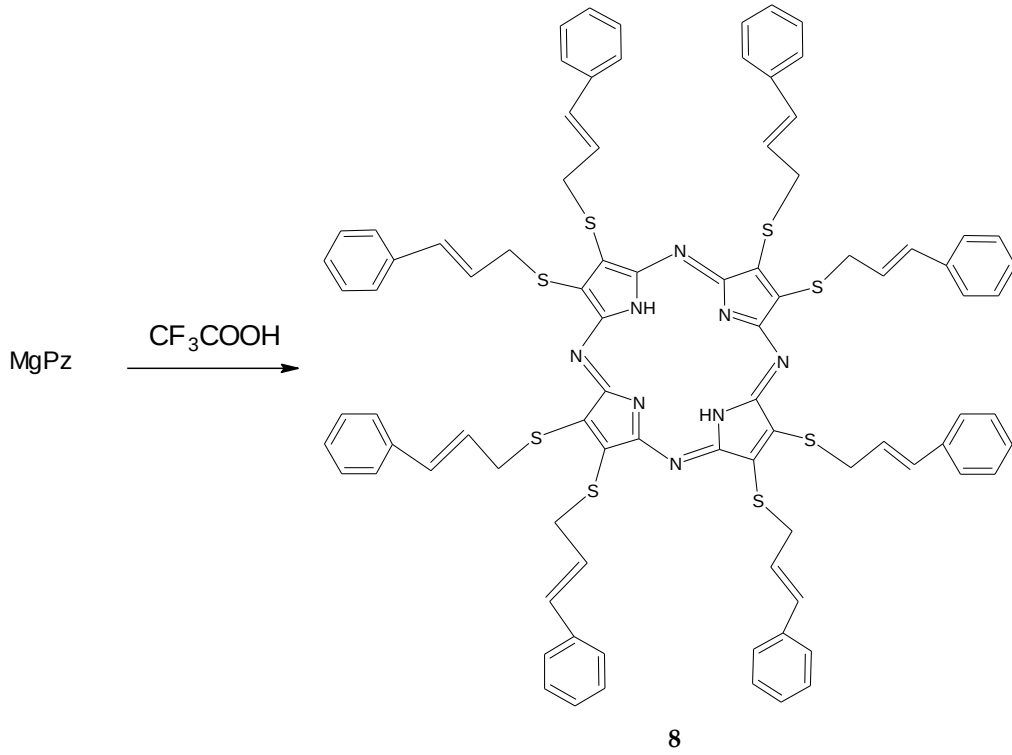
Mg tozu ve bir kaç parça I₂ kristali birlikte 7 mL n-BuOH içerisinde 20 saat boyunca 120 °C, azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Oluşan gri renkli Mg(BuO)₂ süspansiyonun üzerine 0,748 g of 1,2-bis(3-fenil-2-propentiyo)maleonitril **6** eklendi ve 7,5 saat boyunca koyu mavi renkli süspansiyon oluşana kadar azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda mavi-yeşil renkli ürün süzüldü ve metanol ile yıkanarak saflaştırıldı, vakumda kurutuldu. Verim: 0,426 g (% 65) (4.8). MF: C₈₈H₇₂MgN₈S₈, Mol Kütlesi: 1522,39 g/mol. Elementel sonuçları için bkz. Çizelge 4.1. Maddenin IR spektrumu (Şekil 5.10), UV-görünür bölge spektrumu (Şekil 5.11), ¹H NMR spektrumu (Şekil 5.12) de gösterilmiştir.



(4.8)

4.3.3 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)-21H,23H-porfirazin (8)

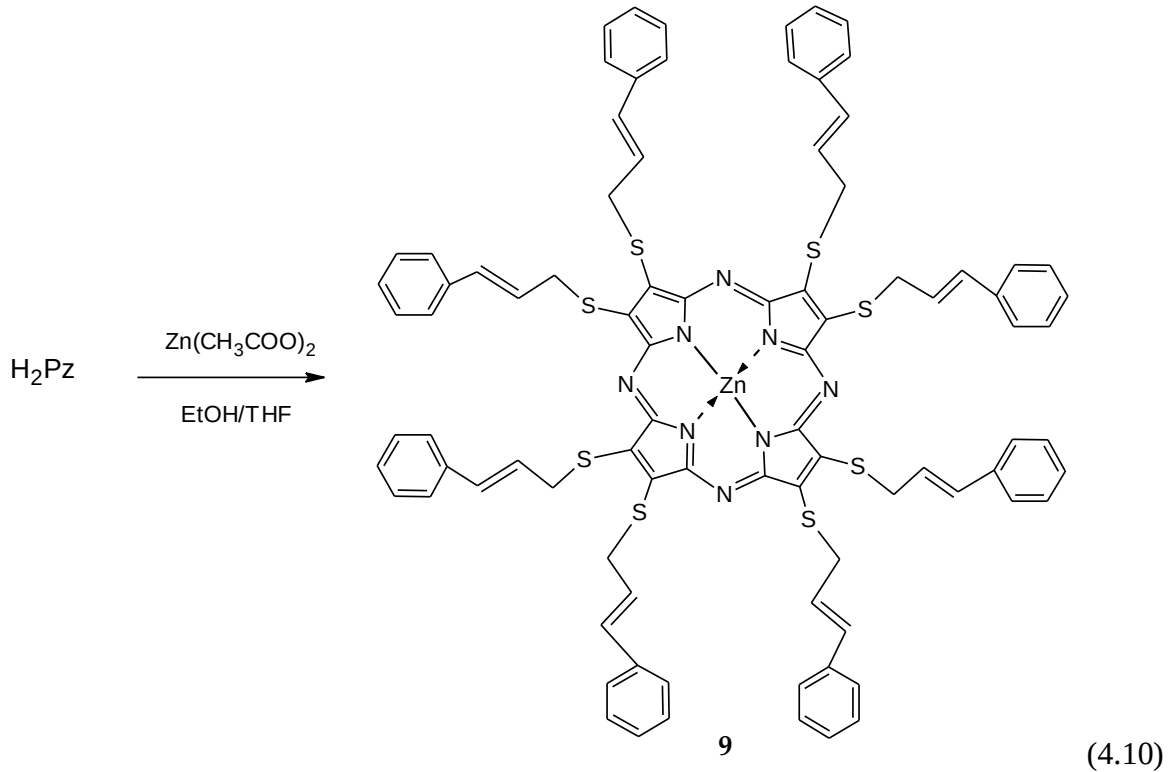
0,426 g MgPz **10** minimum miktarda CF_3COOH (~5 mL) içerisinde çözülerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buzlu suya ilave edildi ve maddenin çökmesi sağlandı. % 25 lik amonyak çözeltisi ile nötralize edildi ve süzüldü. Mor renkli süzöntü metanol ile iyice yıkanarak saflaştırıldı ve vakum etüvde kurutularak ürün elde edildi. Molekül formülü: $\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{S}_8$, Mol kütlesi: 1500,10 g/mol. Verim: 0,341 g (% 80) (4.9). Elementel sonuçları için bkz. Çizelge 4.1. Maddenin IR spektrumu (Şekil 5.13), UV-görünür bölge spektrumu (Şekil 5.14) gösterilmiştir.



(4.9)

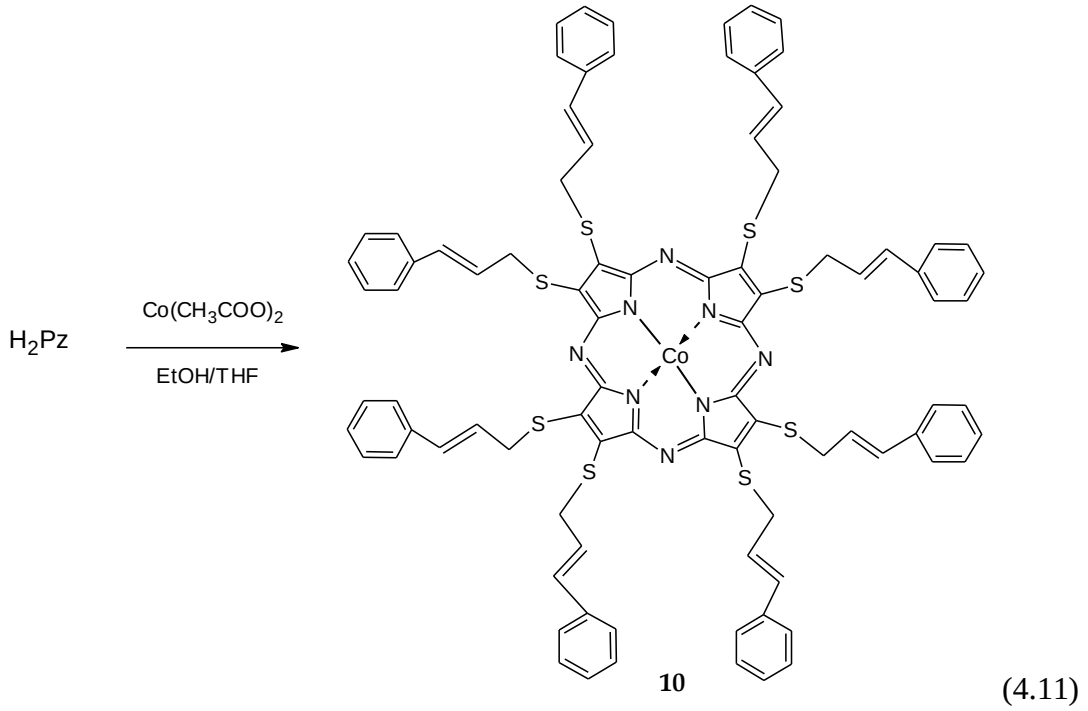
4.3.4 [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazinato]çinko(II) (9)

10 mL etanol içerisinde çözünmüş 0,155 g (0,7 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile 10 mL THF içerisinde çözünmüş 0,098 g (0,07 mmol) H_2Pz **8** molekülü (10:1 mol oranında) argon atmosferinde 18 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Oluşan ürün süzülüp, sıcak suyla yıkandı, sonra süzüntüye sıcak THF ilave edilerek reaksiyona girmeyen metal tuzlarının uzaklaştırılması sağlandı. THF de çözünen ürünün çözücüsü uzaklaştırıldı ve ürün metanol ile iyice yıkandı, kolon ile safalaştırılarak vakum altında kurutuldu. Sonunda, koyu mavi renkli metal porfirazin türevi 0,083 g ZnPz (**9**) sentezlendi, verim % 76. Molekül formülü: $\text{C}_{88}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{S}_8\text{Zn}$, Mol kütlesi: 1563,49 g/mol. Elde edilen metalli porfirazin kompleksi kloroform, THF, diklormetan içerisinde iyi çözünmektedir (4.10). Elementel sonuçları için bkz. Çizelge 4.1. ZnPz nin IR spektrumu (Şekil 5.15, Şekil 5.16), UV-görünür bölge spektrumu (Şekil 5.17) gösterilmiştir.



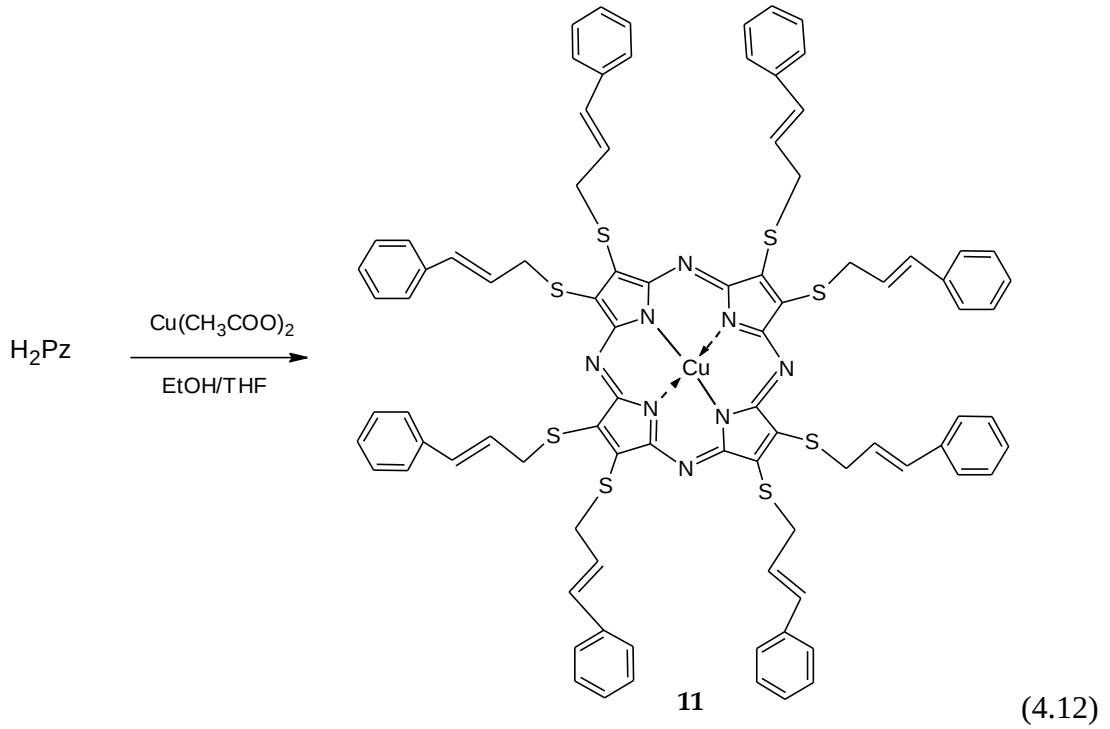
4.3.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazinato]kobalt(II) (**10**)

10 mL etanol içerisinde çözünmüş 0,088 g (0,36 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile 10 mL THF içerisinde çözünmüş 0,050 g (0,036 mmol) H_2Pz **8** molekülü ile (10:1 mol oranında) argon atmosferinde 18 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Oluşan ürün süzülüp, sıcak suyla yıkandı, sonra süzüntüye sıcak THF ilave edilerek reaksiyona girmeyen metal tuzlarının uzaklaştırılması sağlandı. THF de çözünen ürünün çözücüsü uzaklaştırıldı ve ürün metanol ile iyice yıkandı, kolon ile safalaştırılarak vakum altında kurutuldu. Sonunda, koyu mavi renkli metal porfirazin türevi 0,041 g CoPz (**10**) sentezlendi, verim % 72. Molekül formülü: $\text{C}_{88}\text{H}_{72}\text{CoN}_8\text{S}_8$, Mol kütlesi: 1557,02 g/mol. Elde edilen metalli porfirazin kompleksi kloroform, THF, diklormetan içerisinde iyi çözünmektedir (4.11). Elementel sonuçları için bkz. Çizelge 4.1. CoPz nin IR spektrumu (Şekil 5.15), UV-görünür bölge (Şekil 5.18) spektrumu gösterilmiştir.



4.3.6 [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazinato]bakır(II) (11)

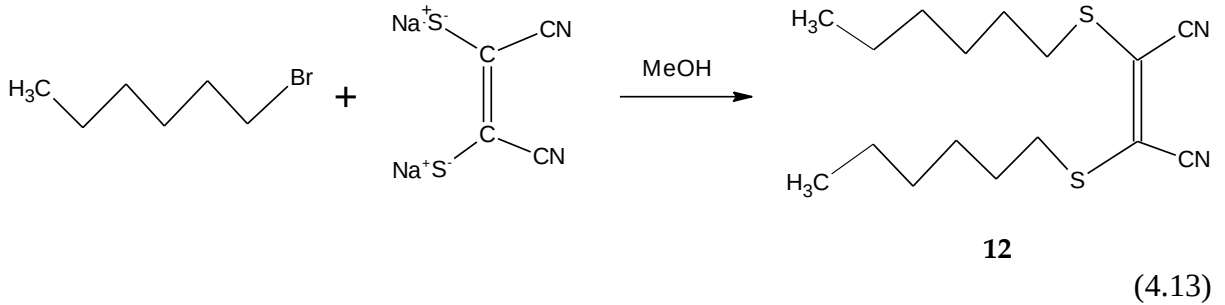
10 mL etanol içerisinde çözünmüş 0,144 g (0,72 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile 10 mL THF içerisinde çözünmüş 0,100 g (0,072 mmol) H_2Pz **8** molekülü ile (10:1 mol oranında) argon atmosferinde 18 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Oluşan ürün süzülüp, sıcak suyla yıkandı, sonra süzüntüye sıcak THF ilave edilerek reaksiyona girmeyen metal tuzlarının uzaklaştırılması sağlandı. THF de çözünen ürünün çözücüsü uzaklaştırıldı ve ürün metanol ile iyice yıkandı, kolon ile safalaştırılarak vakum altında kurutuldu. Sonunda, koyu mavi renkli metal porfirazin türevi 0,077 g CuPz (**11**) sentezlendi, verim % 69. Molekül formülü: $\text{C}_{88}\text{H}_{72}\text{CuN}_8\text{S}_8$, Mol kütlesi: 1561,63 g/mol. Elde edilen metalli porfirazin kompleksi kloroform, THF, diklormetan içerisinde iyi çözünmektedir (4.12). Elementel sonuçları için bkz. Çizelge 4.1. Maddelerin IR spektrumu (Şekil 5.15), UV-görünür bölge (Şekil 5.19) spektrumu gösterilmiştir.



4.4 Simetrik [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(hekziltiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) sentezi

4.4.1 1,2-Bis(hekziltiyo)maleonitril Sentezi (12)

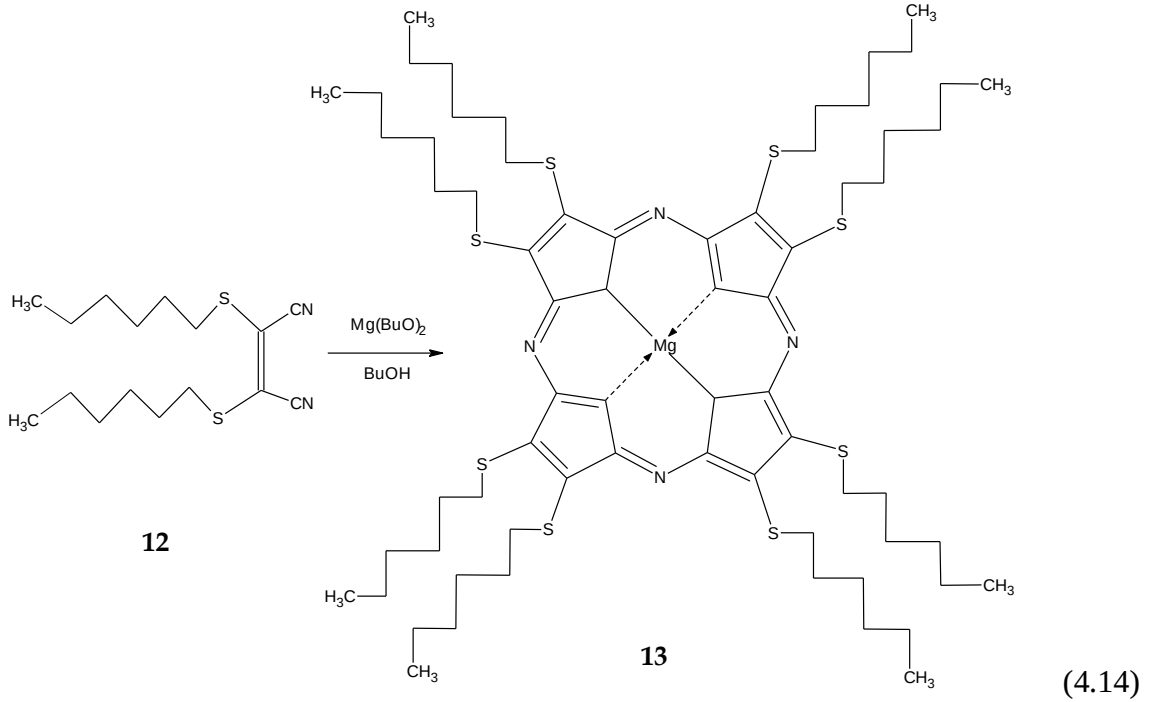
2,8 g (15 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 8,6 g (45 mmol) n-bromohekzan 75 mL MeOH da çözülerek karıştırılır ve yaklaşık 24 s azot atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. MeOH vakumda uçurulunca, yağimsı kalan maddeye CHCl_3 ilave edilir, sıvı ve çözünmeyen katı kalır. Sıvı kısım dekante ile katıdan ayrıştırıldıktan sonra, % 15 lik Na_2SO_4 ile birkaç defa ekstrakte edilir. Organik faz ayrılarak susuz katı Na_2SO_4 ile enson kurutulur. Süzülerek, CHCl_3 fazı vakumda uzaklaştırılması sonucunda açık sarı renkli yağimsı 3,7 g (12 mmol) ürün elde edilir. Verim 3,8 g (% 81) dir. Elde edilen ürün diklorometan, benzen gibi organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir (4.13) (Bahr ve Schleitzer, 1957; Huille ve Doppelt, 1990). Molekül formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2$, Mol kütlesi: 310,5 g/mol. Maddenin IR (Şekil 5.20) spektrumu gösterilmiştir. Literatüre uygun sentez yapılarak, TLC ile saflığı kontrol edilmiştir.



4.4.2 [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(hekziltiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) sentezi (13)

Mg tozu ve bir kaç parça I_2 kristali birlikte 20 mL n-BuOH içerisinde 8 saat boyunca 120°C , azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Oluşan gri renkli $\text{Mg}(\text{BuO})_2$ süspansiyonun üzerine 3,72 g of 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitrile **12** eklendi ve 12 saat boyunca koyu mavi renkli süspansiyon oluşana kadar azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda, BuOH uzaklaştırıldı, kalıntı asetonunda çözüldü ve aseton uzaklaştırıldı. Daha sonra, ham ürün CHCl_3 fazına alındı, su ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. CHCl_3 un uzaklaştırılması sonucunda mavi-yeşil renkli ürün filtre edildi ve metanol ile yıkanarak saflaştırıldı, vakumda kurutuldu. Verim: 3,29 g (2,6 mmol; % 86) (4.14). MF: $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{MgN}_8\text{S}_8$, MK: 1266,38 g/mol. Ürün kloroform, diklorometan,

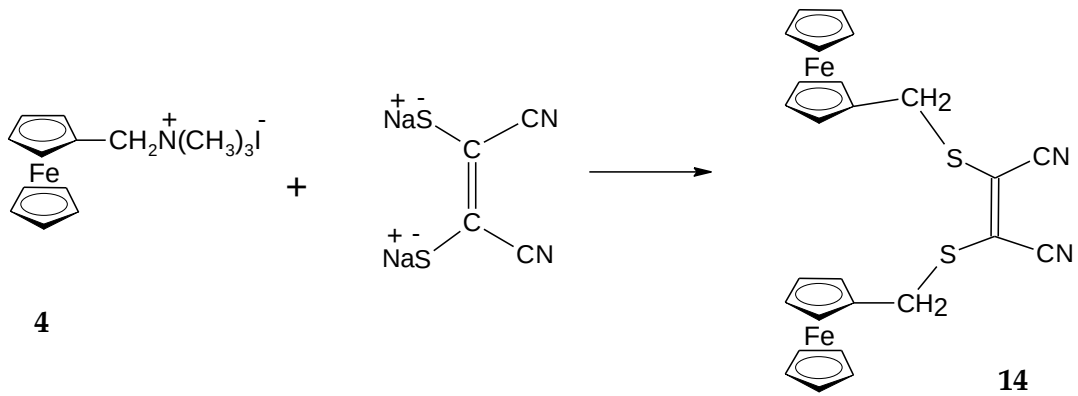
benzen, hekzan ve asetonda çok iyi çözünür, fakat metanol ve etanolde çözünmez. Maddenin IR spektrumu (Şekil 5.21), UV-görünür bölge spektrumu (Şekil 5.22) de gösterilmiştir.



4.5 Asimetrik Ferrosen-Hekzil Sübstitüe Porfirazin Sentezi

4.5.1 1,2-Bis(ferrosenilmetiltiyo)maleonitril Sentezi (14)

1 g (2,6 mmol) N,N-dimetilaminoferrosenmetiliyodür **4** ile 0,24 g (1,3 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu 50 mL EtOH ve 50 mL CHCl₃ (1:1) çözücü karışımına eklenerek karıştırılır. Tekime azot gazı altında sıcaklık 50 °C civarında olacak şekilde 6-7 gün devam ettirilir. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra EtOH ilavesiyle tepkimeye girmeyen maleonitrilin uzaklaştırılması için süzülür. Katı ham ürün etilasetat-CHCl₃ karışımında (1:1) çözülerek, etil asetat hareketli fazı ve silikajel ile kolon kromatografisi uygulanarak madde saflaştırılır. IR piklerine bakılarak (C≡N piki var olanlar) toplanarak ayrılır. Ürün açık hava veya vakumda kurutulurak elde edilir. Verim 0,65 g (% 65). Molekül formülü; C₂₆H₂₂Fe₂N₂S₂, Mol kütlesi: 538,3 g/mol. Yüzde bileşimi, hesaplanan: C(% 58,01) H(% 4,12) Fe(% 20,75) N(% 5,20) S(% 11,91). Bulunan: C(% 58,63) H(% 3,46) Fe(% 19,82) N(% 4,58) S(% 11,05). (Hauser ve Lindsay, 1957; Henry, 1893; Scmidle ve Mansfield, 1955; Lenzoff ve Lever, 1996; Okura, 2001; Ali ve Van Lier, 1999; Hirohashi vd., 2004) kullanılmıştır (4.15). Maddenin IR spektrumu (Şekil 5.23), ¹H NMR spektrumu (Şekil 5.24), GC-MS (Şekil 5.25) spektrumu gösterilmiştir.

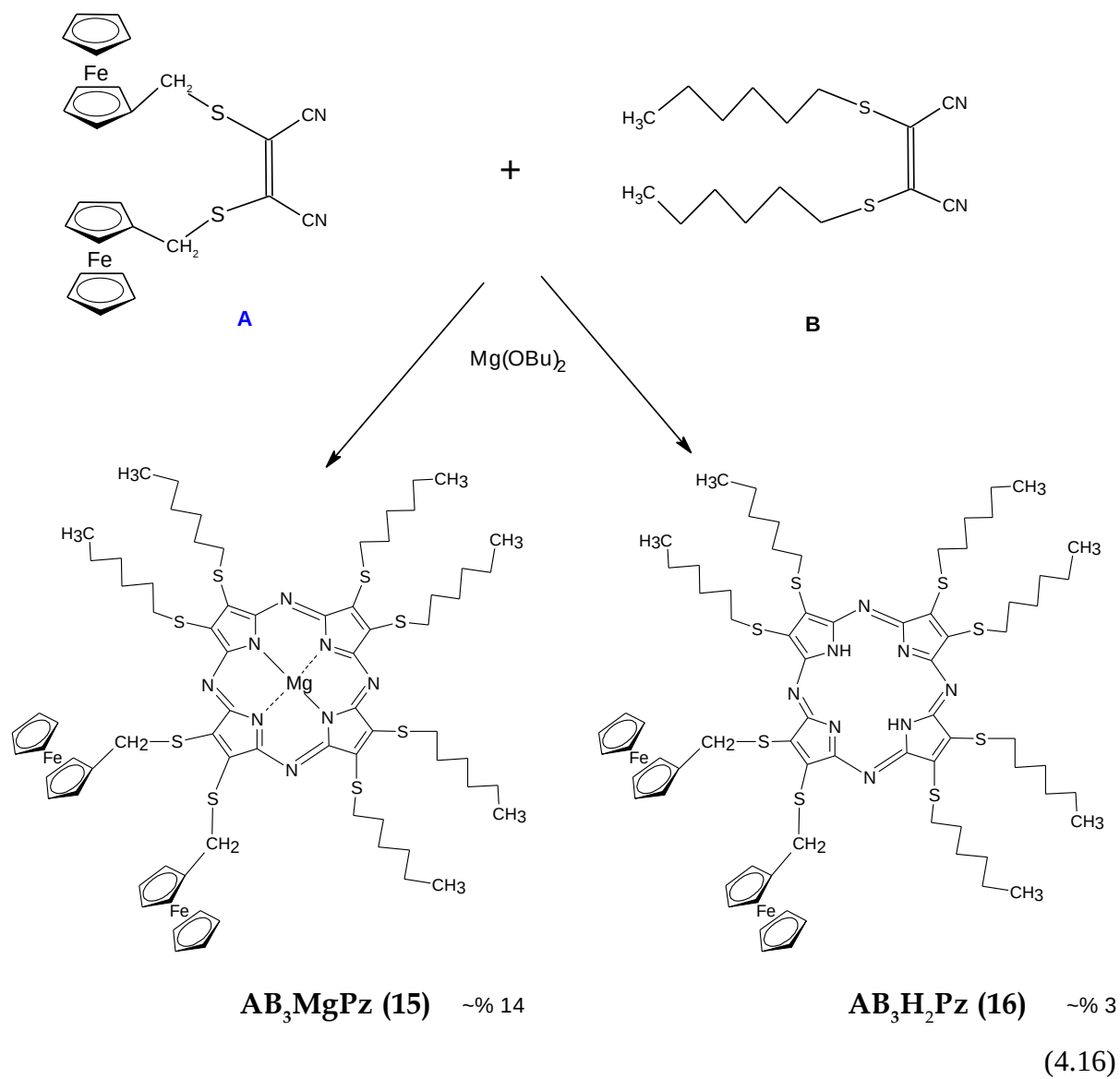


(4.15)

4.5.2 [2,3,7,8,12,13-hekzakis(hekziltiyo)-17,18-(ferrosenilmetiltiyo)-porfirazinato] magnezyum(II) (AB_3MgPz , 15) ve 2,3,7,8,12,13-hekzakis(hekziltiyo)-17,18-(ferrosenilmetiltiyo)-21H,23H-porfirazin ($\text{AB}_3\text{H}_2\text{Pz}$, 16) sentezi

0,054 g (2,25 mmol) Mg tozu ve birkaç iyot tanesi 10 mL n-butanolda çözülerek ~130 °C de 10-12 saat azot atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılması sonucunda magnezyum butanolat $Mg(OBu)_2$ gri renkli süspansiyonu elde edildi. Periferel pozisyonlarında farklı sayıda A ve B gruplarını içeren asimetrik porfirazin elde edilmesi için istatistiksel oranlarda farklı sentez denemeleri yapıldı (1:4, 1:5 ve 1:6 vd.). AB_3 oluşumu için en uygun olarak 1:3 oranı bulundu. Bunun için, $Mg(OBu)_2$ süspansiyonu soğutulduktan sonra üzerine 0,266 g (4,94 mmol) 1,2-bis(ferrosenilmetiltiyo)maleonitril (**A**, **14**) ile 0,46 g (14,82 mmol, 3 eşdeğer) 1,2-bis (hekziltiyo)maleonitril (**B**, **12**) ilave edildi. Karışım ~130 °C de 24 saat azot atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılması sonucunda yeşil-mavi ham ürün elde edildi. Ham ürünün saflaştırılması için önce CH_2Cl_2 :hekzan (1:1) oranındaki çözücü karışımında kolon kromatografisi uygulandı. İlk olarak sarı renkli tepkimeye girmeyen maleonitriller uzun süre kolondan geldi, sonra mor renkli metalsiz türev olan **AB_3H_2Pz 16** bileşiği kolondan toplanarak elde edildi. Verim ~% 3, Molekül formülü: $C_{74}H_{102}Fe_2N_8S_8$, MK: 1472,15 g/mol. Molekül yapısı UV-görünür bölge spektrumu (Şekil 5.26) ve IR spektrumu (Şekil 5.27) ile anlaşıldı. Uygun çözücü karışımı arandı ve kolon kromatografisine sonra polarite değiştirilerek etilasetat:hekzan (1:15) oranındaki çözeltiyle devam edildi. Sırasıyla gelen mavi ve yeşil renkler karakterize edilmek üzere ayrı tüplerde toplandı. Bu sırada ince tabaka kromatografisi ile toplanan maddeler kontrol edildi ve slikajel ile cam yüzeyinde hazırlanan preparat üzerinden $CHCl_3$ hareketli fazı kullanılarak yeniden yürütülerek saflaştırma işlemine devam edildi. **AB_3MgPz 15** ayrılarak UV-görünür bölge spektrumu (Şekil 5.28) ve 1H NMR spektrumu (Şekil 5.29) spektroskopik ve elektrokimyasal

ölçüm (CV) (Şekil 5.31) yöntemleriyle karakterize edildi. Verim ~% 14, Molekül formülü: $C_{74}H_{100}Fe_2MgN_8S_8$, MK: 1494,15 g/mol. Diklorometan, kloroform gibi çözücülerde iyi çözünmektedir (4.16).

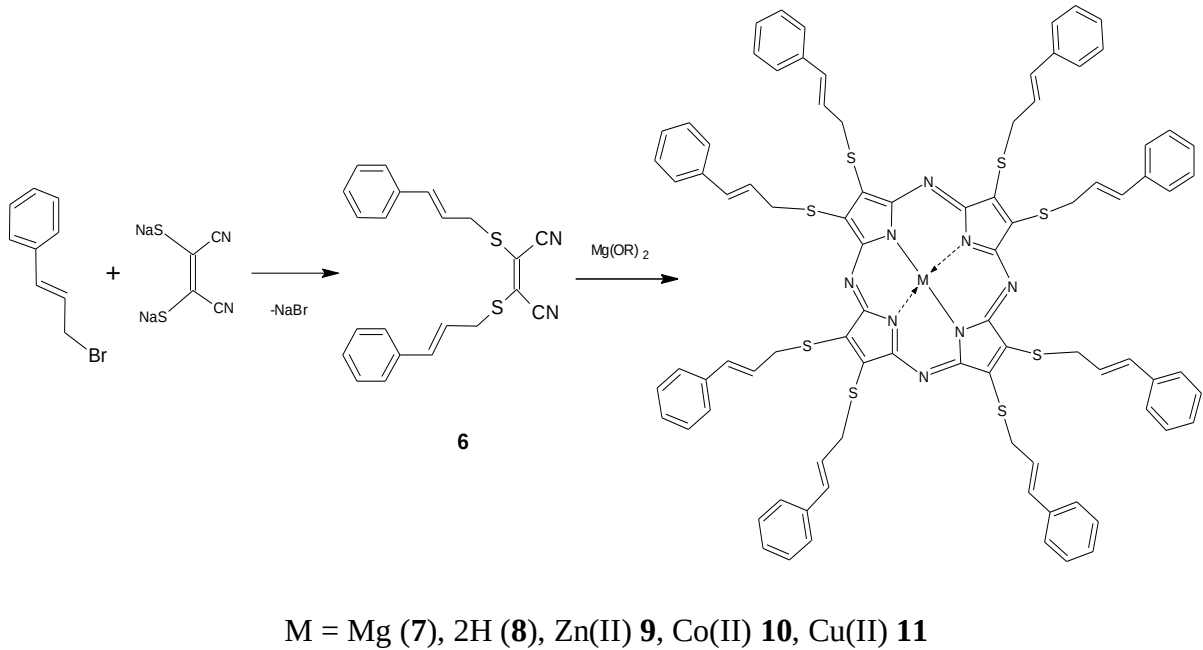


5. SONUÇLAR VE YORUM

5.1 Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazin

Bu çalışmada sentezlenen molekül Şekil 5.1 de görülmektedir. Simetrik yapıli oktakis olarak substitüye olmuş porfirazinlerin sentezi 1,2-bis(3-fenil-2-propentiyo)maleonitril (**6**) maddesinin senteziyle başlamıştır. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu **1** ile **6** ligandının oluşumu sağlanıp buradan Mg(OBu)₂ nin template etkisiyle simetrik yapıli oktakis olarak substitüe olmuş magnezyum porfirazin ve metalsiz porfirazin son olarak diğ er metalli porfirazinlerin sentezleri gerçekleştirildi (MPz, M=Mg, 2H, Zn, Co, Cu). Elemental analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içerisinde dir (**6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11**) (Çizelge 5.1).

Sentezlenen 1,2-bis(3-fenil-2-propentiyo)maleonitril **6** kloroform, diklormetan ve aseton içerisinde iyi çözünür, metanol, n-hekzan gibi çözücüler içerisinde çözünmemektedir. FT-IR spektrumunda **6** bileşiğ i için C≡N piki gerilme titreşimi 2208 cm⁻¹, alifatik C–H pikleri 2852-2924 cm⁻¹ civarında ve karakteristik substitüe aromatik C–H pikleri 3027 cm⁻¹ de gözlemlenmektedir (Şekil 5.8). Hacimli elektron verici S-grupları içeren porfirazinlerdeki elektronik absorpsiyonu ftalosiyaninlerle aynı aralıktadır (Barthel vd., 2003; Gül ve Öztürk, 2004; Hasanov ve Gül, 2001; Aktas vd., 2001).

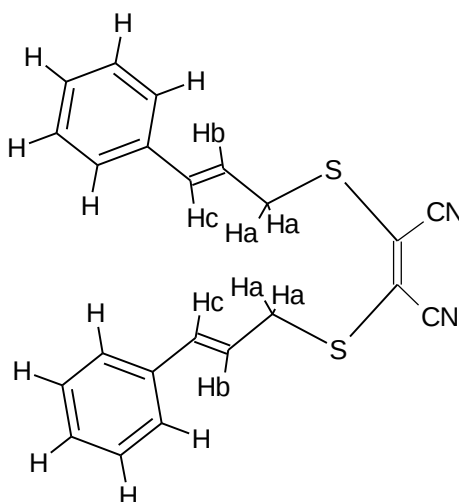


Şekil 5.1 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazin

Çizelge 5.1 Porfirazinlerin elementel analiz sonuçları

Oktakis(3-fenil-2-propentiyo)porfirazinlerin elementel analiz sonuçları ^a			
Bileşik	C	H	N
6	70,90 (70,55)	4,95 (4,84)	7,56 (7,48)
7	69,43 (68,21)	4,77 (4,24)	7,36 (7,86)
8	70,46 (70,03)	4,97 (4,56)	7,47 (7,65)
9	67,88 (67,39)	4,66 (4,28)	7,20 (7,43)
10	67,60 (67,25)	4,64 (4,31)	7,17 (7,37)
11	67,68 (67,36)	4,65 (4,43)	7,18 (7,28)
^a Hesaplanan değerler parantez içerisinde verilmiştir.			

1,2-bis(3-fenil-2-propentiyo)maleonitril **6** ligandının ¹H NMR spektrumunda dört farklı proton çevresi bulunmaktadır: Ar-H protonlarına ait kimyasal kaymalar 7-7,5 ppm de multiplet; S-CH₂ de Ha protonlarının kimyasal kaymaları 3,92 ppm de dublet; alken protonlarından Hc kayması 6,6-6,7 ppm de dublet ve Hb kayması 6,1-6,2 ppm de multiplet olarak ortaya çıkmıştır (Hauser ve Lindsay, 1957; Gül ve Polat, 2000; Aktas vd., 2005; Gonca ve Gül, 2005) (Şekil 5.2, 5.9).

Şekil 5.2 Ligand **6** proton çevresi

Dinitril yapının porfirazine dönüşmesi magnezyum butanolatın template etkisiyle meydana gelmiştir. Koyu mavi renkli [oktakis(3-fenil-2-propentiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) (**7**) (4.8) sentezlenmiştir. Yapı kloroform ve diklormetan içerisinde iyi çözünürken, metanol,

hekzan ve etil asetat içerisinde çözünürlüğü yoktur, FT-IR spektrumunda dinitriline dönüşüğünü gösteren 2208 cm^{-1} deki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu görülmüştür ve diğer aromatik ve alifatik pikleri dinitril molekülündeki aynı bölgelerde olduğu gibi elde edilmiştir (Barthel vd., 2003; Gül, 2000; Keskin vd., 2008) (Şekil 5.10).

OHMgPz 7 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda ligand spektrumuna benzer şekilde dört farklı proton çevresi bulunmaktadır: Ar-H ait kimyasal kaymalar multipler olarak 7-7,5 ppm de görülürken, S-CH₂ de Ha protonlarına ait kimyasal kaymalar 3,45 ppm de dublet; alken protonlarından Hc kaymaları 6,4 ppm de dublet ve Hb kaymaları 6,1-6,2 ppm de multipler olarak tesbit edilmiştir (Hauser ve Lindsay, 1957; Gül ve Polat, 2000; Gonca ve Gül, 2005) (Şekil 5.2 ve 5.12).

OHMgPz 7 molekülünün demetalizasyonundan sonra oluşan metallsiz porfirazin (H₂Pz) **8** bileşiğinin merkez boşluğunda bulunan N-H gerilme titreşimi beklendiği gibi 3281 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 5.13). Sentezlenen metalli MPz (M= Mg, Zn, Co, Cu) (MgPz **7**, ZnPz **9**, CoPz **10**, CuPz **11**) ve metallsiz porfirazin bileşiklerinin spektrumlarında görülen alifatik ve aromatik karakteristik pikleri sırasıyla $2853\text{--}2924\text{ cm}^{-1}$ ve $3024\text{--}3057\text{ cm}^{-1}$ görülmektedir (ZnPz için Şekil 5.15, ZnPz, CuPz ve CoPz için Şekil 5.16).

Porfirazinlerin tanınmasında en kullanışlı metod elektronik spektrumlardır. Porfirazinlerin (**9**, **10**, **11**) UV-görünür bölge spektrumlarında iki keskin banda rastlanmaktadır. Bunlar, 660 nm civarında gözlemlenen Q bandı, diğeri ise 355 nm civarında görülen B bandıdır. Her iki band da $\pi\rightarrow\pi^*$ trans geçişlerini göstermektedir (Nolte ve Nostrum, 1996; Cassoux vd., 1999). Metalli porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumlarındaki (**7**, **9**, **10**, **11** için kloroform içerisinde) $\pi\rightarrow\pi^*$ trans geçişleri Q bandı için MgPz de 665 nm, ZnPz de 671 nm, CoPz de 634 nm, CuPz de 666 nm civarında, B bandı için MgPz de 373 nm, ZnPz de 356 nm, CoPz de 339 nm, CuPz de 348 nm olarak gözlenmiştir (MgPz **7** Şekil 5.11, ZnPz **9** Şekil 5.17, CoPz **10** Şekil 5.18, CuPz **11** Şekil 5.19). Metallsiz porfirazin H₂Pz **8** için (kloroform içerisinde); B bandı 341 nm de tek pik, Q bandı D_{4h} simetrisinden D_{2h} simetrisine geçtiği için ikiye yarılarak 632 ve 696 nm de iki pik vermektedir (Şekil 5.14). Metallsiz porfirazinlerin oluşumları daha önce belirtilen çalışmaları desteklemektedir (Aktas vd., 2005; Gonca ve Gül, 2005; Keskin vd., 2008, Tuncer vd., 2009).

Sonuç olarak, ligand reaksiyonlarından elde edilen metallsiz pz ve metalli pz komplekslerinin spektroskopik verileri toplu halde değerlendirildiğinde tetramerizasyonunun gerçekleştiği ve kromatografik çalışmalar sonucu saf olarak izole edilebildikleri ispatlanmıştır.

5.1.1 Co(II) 10 ve Cu(II) 11 içeren porfirazin için EPR özelliklerinin incelenmesi

Bu çalışmada toz ve çözelti halinde porfirazin örneklerinin Co(II) 10 ve Cu(II) 11 komplekslerinin oda sıcaklığındaki paramanyetik özellikleri ölçümleri yapılmıştır. Toz ve çözelti olmak üzere Şekil 5.3 ve 5.4 de sırasıyla alınan birinci-türev sinyalleri gösterilmiştir. Şekil 5.3 de görüldüğü gibi, toz formundan gelen ilk sinyal hyperfine yarılması (çok ince yarılmalar) ile birlikte paralel ve dikey konumları içermektedir. Bu bileşiğin karakteristik ve anizotropik ana eğrisi uygun bir aksiyal simetri sunmaktadır.

Paramanyetik merkezin kristal alanının simetri eksenine uygulanan paralel ($B_{||}$) ve dikey ($B_{\perp}$) d.a. alanı bu bileşik için etkin $g_{||}$ ve $g_{\perp}$ değerlerini sırasıyla ortaya çıkarmaktadır. Bilindiği gibi, toz hallerde istatistiksel ve rastgele yönlenmiş $g_{||}$ ye göre olan absorpsiyon $g_{\perp}$ ye göre olan absorpsiyondan çok daha hassastır. Bu çeşit spektrumlar paramanyetik iyon içeren aksiyal olarak simetrik g faktörü $g_{||} > g_{\perp} > g_e$ ($g_e = 2,0023$) ve hyperfine yarılmasına uygun bir toz numune için karakteristiktir (Keskin vd., 2008; Davison ve Holm, 1967; Bolton vd., 1994); bu bize paramanyetik merkezin simetri bölgesinin verdiği sinyalin aksiyal olması gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle, nükleer ($I = 3/2$) ve elektronik ($S = 1/2$) spinler arasındaki manyetik etkileşimler yüzünden EPR spektrumlarında hyperfine yarılması beklenen durumlardan biridir. Genel olarak, bu etkileşim birçok durumda ölçülebilen birkaç Oesteds çizgilerine benzer bir yarılmaya yol açar.

Cu(II) 11 porfirazinin kloroform içerisinde alınan EPR spektrumu (Şekil 5.3) toz formundan alınan spektrumundan biraz farklılık göstermektedir. Hyperfine yarılması net olarak görülmemektedir. Hyperfine yarılmasının eksikliğinin sebebi üst üste gelme pozisyonu ve şerit genişlemesidir.

Şekil 5.4 ise Co(II) 10 porfirazinin oda sıcaklığında toz halindeki numunesinin EPR sinyalini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere, sinyal hyperfine yarılması ile birlikte hem paralel hem de dikey konumlar içermektedir.

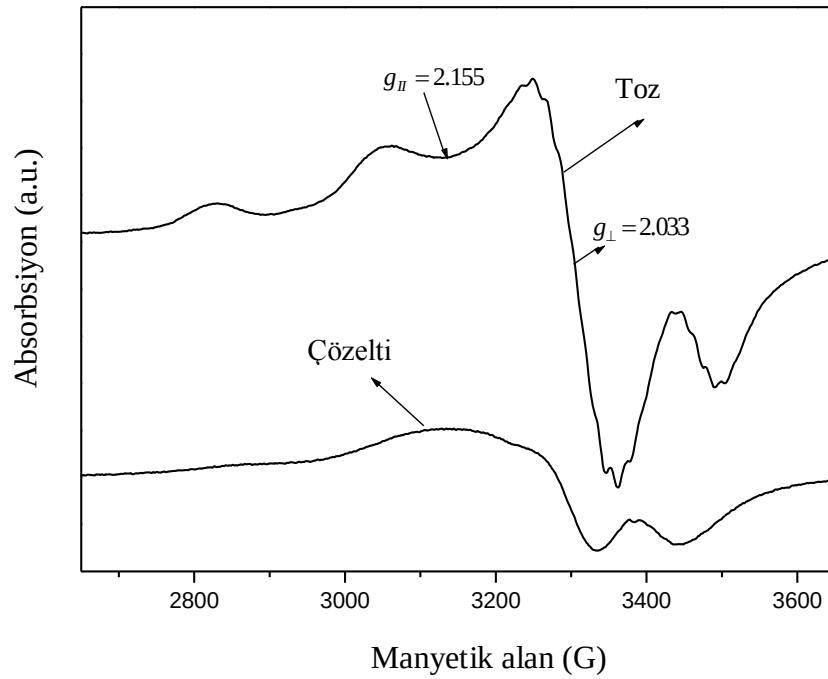
Bu bileşiğin karakteristik ve anizotropik ana eğrisi uygun bir aksiyal simetri göstermektedir. Ayrıca, Co(II) 10 porfirazinin kloroform içerisinde alınan EPR spektrumunda (Şekil 5.4) sinyal kendi aksiyal simetri karakterini $g_{\perp} > g_{||}$ devam ettirmektedir. Buna rağmen, bu spektrumu toz formundan alınan önceki spektrum ile karşılaştırdığımızda, spektrumun paralel ve dikey konumunda önemli farklılıkların olduğu ortaya çıkmaktadır. İyi çözünmüş hyperfine pikleri üst üste binmekte ve bu iki kısım spektrum üzerinde görülmemektedir. Hatta tüm spektrumda şerit aralığı düşmektedir. Bu değişimler gözlenen iki örneğin EPR

spektrumlarının aksiyal ve yüksek anizotropik g değerlerinde kendini gösterir. g değerleri bakır (II) ve kobalt (II) porfirazinler için gözlenmiş ve aynı paramanyetik metal merkezine sahip diğer monomerik tetrapirrol türevleri için rapor edilenlere yakınlık göstermiştir (Benneker, 1996; Hori, 2002; Comte, 2000).

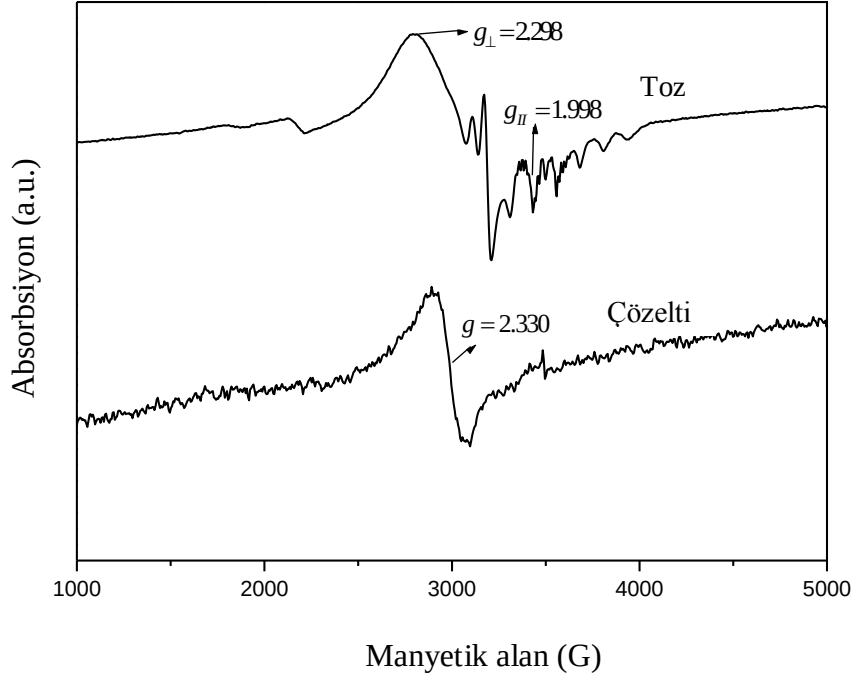
Hamiltonun belirttiği aksiyal simetrik Zeeman etkileşimi şöyle yazılabilir:

$$H_{aiso} = \beta_e (g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) + g_{\parallel} (B_z S_z)) \quad (1)$$

Burada β_e , Bohr magnetonu ve S ise manyetik iyonun elektron spin açılal momentumunu gösterir.



Şekil 5.3 Cu (II) **11** içeren porfirazin toz ve çözelti (kloroformda) hallerinde oda sıcaklığında alınan X-band EPR spektrumu



Şekil 5.4 Co (II) **11** içeren porfirazinin toz ve çözelti (kloroformda) hallerinde oda sıcaklığında alınan X-band EPR spektrumu

5.2 Simetrik Oktakis(ferrosenil)porfirazin Sentezi

Hedeflenen diğer ferrosen içeren porfirazinin sentezi için ilk önce ferrosenasetonitril grubunun sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak N,N,N',N'-tetrametildiaminometan **2** (Hauser ve Lindsay, 1957; Henry, 1893) sentezlenmiştir (4.3). Ferrosenin aminometilasyonu ile tersiyer amin **3** (Scmidle ve Mansfield, 1955; Hauser ve Lindsay, 1955; Hauser ve Lindsay, 1957) (N,N-dimetilaminoferrosen) sentezi gerçekleştirilmiştir (4.4). Daha sonra tersiyer aminin metilasyonu ile kuarterner amonyum iyodür iyonunun **4** (N,N-dimetilaminoferrosenmetiliyodür) sentezi gerçekleştirilmiştir (4.5) (Hauser ve Lindsay, 1957). Son olarak ferrosenasetonitril **5** (veya N,N-dimetilaminoferrosenmetil siyanür) sentezi gerçekleştirilmiştir (4.6) (Hauser vd., 1958).

Ferrosenasetonitril in FT-IR spektrumunda C-H gerilmeleri 2954 cm^{-1} de ferrosen halkası C-H leri 3104 cm^{-1} de ve $\text{C}\equiv\text{N}$ ise 2246 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 5.7). Erime noktası literatüre uygundur (Hauser vd., 1958).

Makrohalkaya doğrudan ferrosen bağlanması ile elde edilecek porfirazin türevinin elektrokimyasal, fotofiziksel ve algılayıcılık (sensitizer) özellikleri açısından yeni bir gelişme sunmaktadır.

Hedeflenen porfirazinin sentezi için şu basamakların uygulanması öngörülmüştür:

- (i) ilk önce ferrosenasetonitril grubunun dimerleşmesi ile önce ligand maleonitril- ve fumaronitril- ferrosen içeren karışımının elde edilmesi,
- (ii) karışımdan diimin türevinin gerçekleştirilmesi,
- (iii) sonra Mg-alkolat ortamında bu metal iyonunun template etkisi sonucunda magnezyum-porfirazin türevi oluşturulması,
- (iv) ferrosen süstitüe magnezyum porfirazinin asitle muamelesi metalsiz porfirazin verecektir. Diğer metal türevlerinin hazırlanması metalsiz porfirazin üzerinden olacaktır.

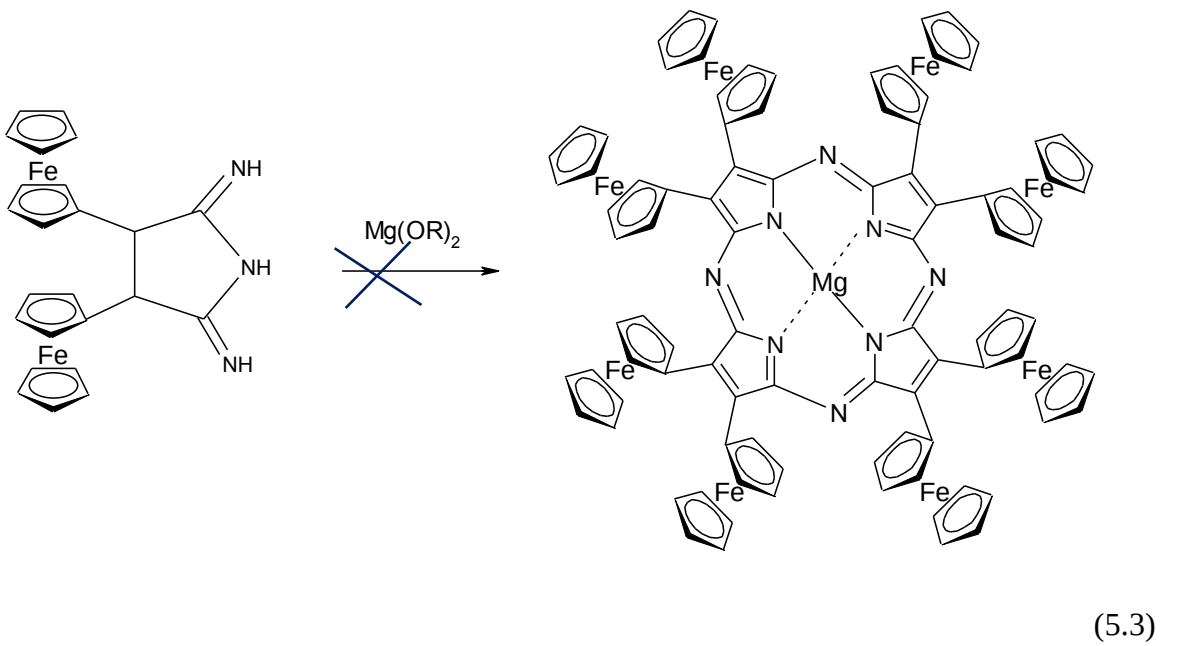
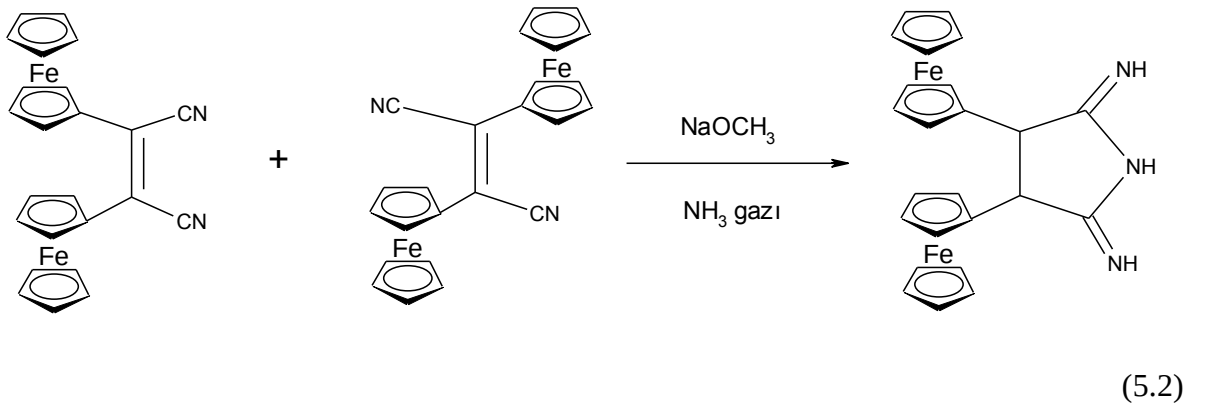
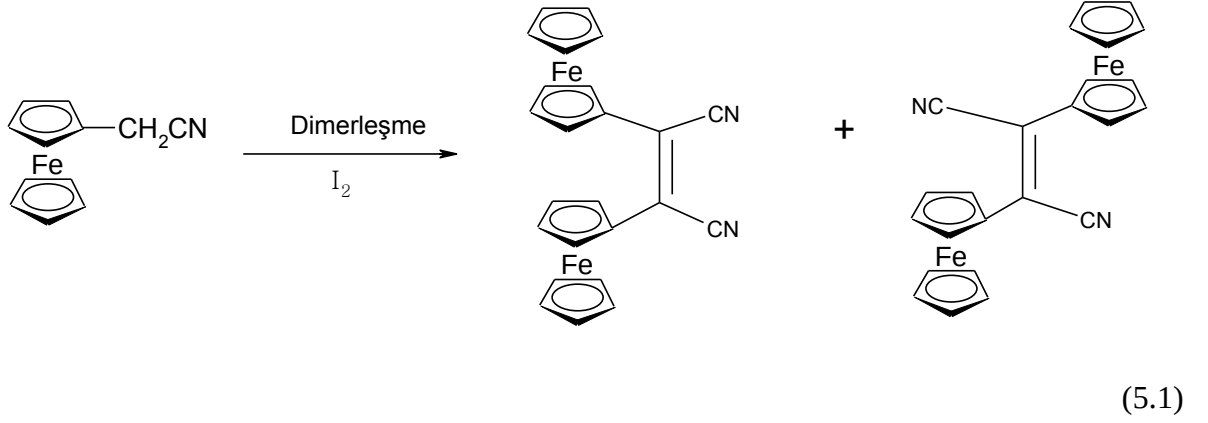
Ferrosenasetonitril'in iyot, Na ve metanol beraberinde dimerleşmesi sağlanarak maleonitril ve fumaronitril ferrosen türevi sentezlenmiştir (5.1) (Anthony vd., 1999; Jory, 1990). Maddenin izole edilmesi çok güç olmuştur. Ferrosen grupları hızla yükseltgenerek birçok yan ürün meydana getirmektedir. Bu da istenilen ürünün saflaştırılmasını zorlaştırmakta, verim kaybını arttırmaktadır. İnce tabaka, kolon kromatografisi ve preparat yöntemleriyle madde izole edilmeye çalışılmıştır (5.2).

Alternatif olarak diimin üzerinden porfirazin oluşumu denendi. 1,2-diferrosenil-1,2-disiyano etilenden NH_3 gazı geçirilerek NaMeO ortamında reaksiyonundan diimin türevi elde edilmek istendi. Bu sırada birçok yan ürünler ve safsızlıklar olduğu gözlemlendi. Çeşitli reaksiyon koşulları denenerek oda şartlarından daha düşük ve daha yüksek sıcaklıkların verim için uygun olmadığı gözlemlendi. İnce tabaka ve kolon ile saflaştırılarak ürün ayrılmaya çalışıldı (5.3).

Daha sonra diimin sentezi üzerinden veya maleonitril ve fumaronitril ferrosen türevinden Mg-alkolat ortamında bu metal iyonunun template etkisi sonucunda magnezyum-porfirazin türevi oluşması çalışmalarına devam edilmiş, Mg bütanolat ve Mg propanolat yöntemleri tipik olarak denenmiş, porfirazin makrohalkası elde edilememiştir. Sebep olarak ferrosen gruplarının hacimli olması ve periferik konumlarda ferrosen içeren grupların tetramerizasyonu halka kapanması sırasında sterik etki gibi nedenlerden dolayı petrol mavisi-yeşil renkli porfirazin elde edilememiştir, madde bozunmuştur (Şekil 5.5).

Yapılan denemeler neticesinde i. basamakta istenmeyen birçok yan ürün olduğu gözlemlenmiştir. Kromatografik saflaştırmalar neticesinde maleonitril-fumaronitril karışımından çok az elde edilmiş, üründen ii. basamak diimin türevi eldesi denemeleri yapılmıştır. Diimin

türevinden MgPz, magnezyum bütanolat ortamında Linstead siklotetramerizasyonu denenmiştir. Fakat halka kapanmasının, tetrapirel halkasına doğrudan bağlı olan ferrosenin hacimli yapılarından kaynaklanan sterik etkilerden dolayı, gerçekleşmediği, oluşan cis- ve trans- karışımındaki trans- ligandın buna neden olduğu sonucuna varılmıştır. Sentez basamakları (5.1, 5.2, 5.3) aşağıda gösterilmiştir.



5.3 Simetrik [Oktakis(hekziltiyo)porfirazinato] magnezyum(II) sentezi

Alternatif sentez olarak yeni ligand n-bromohekzan ve ditiyomaleonitril disodyum tuzunun reaksiyonu neticesinde 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril **12** sentezi literatüre uygun spektroskopik analizlerle kontrol edilmesi sonucunda gerçekleştirildi (4.13) (Bahr ve Schleitzer, 1957; Huille ve Doppelt, 1990).

1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril ligandının **12** FT-IR spektrumunda ise $C\equiv N$ gerilme titreşimine ait pik 2209 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme (veya bükülme) titreşimine ait pikler $2857\text{--}2928\text{--}2956\text{ cm}^{-1}$ ve 1170 cm^{-1} civarında gözlenmiştir (Şekil 5.20).

Asimetrik hekzil-ferrosen grup içeren bir sonraki çalışmada, oluşan izomerler içerisinde simetrik oktakis(hekziltiyo)porfirazin de oluşmaktadır. Bu izomerler arasından simetrik pz nin kromatografik olarak ayırt edilebilmesi için, ince tabaka da gözlenen farklı mavi-yeşil spotlardan hangisinin simetrik olduğunun anlaşılabilmesi için oktakis(hekziltiyo)porfirazinato magnesium(II) (**OHMgPz**) **13** sentezlenmiştir. Magnezyum iyonlarının kalıp etkisi kullanılarak butanol içerisinde 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril'in siklotetramerizasyonu 12 s geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda gerçekleştirilerek porfirazin elde edilmiştir. OHMgPz metanol ve etanol hariç birçok organik çözücülerde iyi çözünmektedir (4.14)

OHMgPz **13** bileşiğinin FT-IR spektrumu $C\equiv N$ gerilme titreşiminin siklotetramerizasyon sonrasında kaybolduğu ve alkil sübstitüentlerin C-H gerilme titreşimlerine ait oldukça şiddetli pikler $2854\text{--}2923\text{--}2956\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir (Şekil 5.21).

OHMgPz nin şiddetli mavi rengi nedeniyle UV-görünür bölge spektrumunda Q-bandı absorpsiyonu 674 nm de tesbit edilmiştir. Q-bandı absorpsiyonu için D_{4h} simetrisini destekleyen bu tek band tüm metalli ftalosiyaniminlerde olduğu gibi tesbit edilmiştir. B-bandı 376 nm de tesbit edilmiştir (Şekil 5.22).

5.4 Asimetrik Ferrosen-Hekzil Sübstitüentli Porfirazin (**AB₃MPz**)

Sentezlenmesi hedeflenen ferrosenilmetil sübstitüye grupları içeren porfirazin molekülüne alternatif olabilecek başka bir ligand N,N-dimetilaminoferrosenmetiliyodür **4** ve ditiyomaleonitril disodyum tuzunun **1** reaksiyonundan 1,2-bis(ferrosenimetiltiyo)maleonitril **12** sentezi gerçekleştirildi. Başlangıç maddesi olarak daha önce sentezlediğimiz **1** ve **4** uygun tepkime şartlarında (Hauser ve Lindsay, 1957; Henry, 1893; Schmidle ve Mansfield, 1955; Lenzoff ve Lever, 1996; Okura, 2001; Ali ve Van Lier, 1999; Hirohashi vd., 2004)

kullanılmıştır (4.15).

1,2-Bis(ferrosenimetiltiyo)maleonitril ligandının **14** FT-IR spektrumunda ise $C\equiv N$ piki gerilme titreşimi 2208 cm^{-1} , ferrosen halkası C-H ları 3091 cm^{-1} de, alifatik C-H pikleri $2851\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$ civarında ve karakteristik süstitüye aromatik C-H pikleri 3025 cm^{-1} de gözlenmiştir (Anthony vd., 1999) (Şekil 5.23).

1,2-Bis(ferrosenimetiltiyo)maleonitril **14** ligandının ^1H NMR spektrumunda; 4,37 ppm (5H, s, ferrosen C_5H_5), 4,45 ppm (2H, t, ferrosenin α veya β protonu), 4,58 ppm (2H, t, ferrosenin α veya β protonu), 4,68 ppm (2H, s, $CH_2\text{-S}$) olarak gözlenmektedir. Ligandın ^1H NMR spektrumu gösterilmiştir (Şekil 5.24).

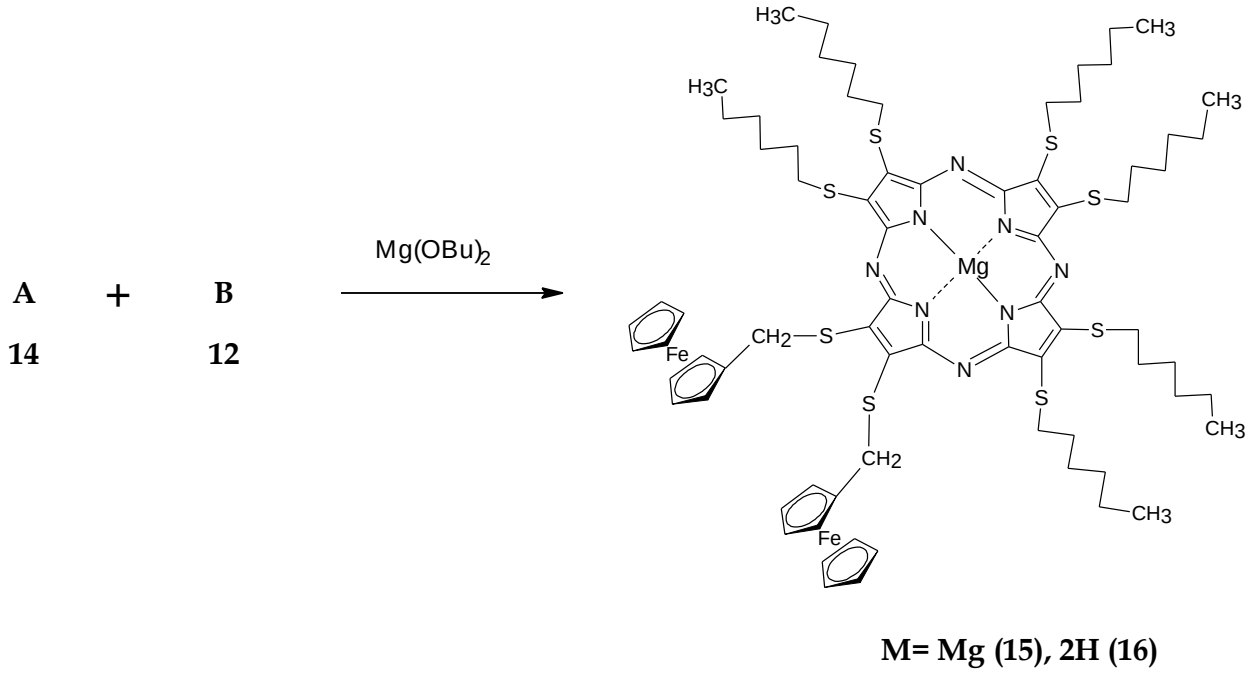
1,2-Bis(ferrosenimetiltiyo)maleonitril **14** ligandının alınan kütle spektrumunda (M^+-1)-(Fc CH_2SC) piki 244 g/mol, C_5H_5Fe piki 121 g/mol, Fe piki 56 g/mol olarak parçalanmış ürünler yüksek bağıl bollukta görülmüştür (Şekil 5.25) (Fc=Ferrosen).

Bu ligandın **14** magnezyum bütanolat ve propanolat varlığında ayrı ayrı porfirazine dönüşümü denenmiş fakat gerçekleşmemiştir. Ferrosenin halka kapanması sırasında parçalandığı öngörülmekte ve istenilen renkli bileşik oluşmamaktadır. Yukarıda belirtilen diimin yöntemiyle porfirazin sentezi üzerinde çalışılmış, fakat daha önce bahsedilen sebepler nedeniyle porfirazin elde edilememiştir (Hanack vd., 2007; Vagin, 2003; Hanack ve Vagin 2002; Meyers vd., 2001; Nie vd., 1999).

Ligand 1,2-bis(ferrosenimetiltiyo)maleonitril **14 (A)** ve 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril **12 (B)** $Mg(OBu)_2$ ile siklotetramerizasyonu ve uygun istatikselsel mol oranlarının ayarlanması ile asimetrik **AB₃MgPz 15** sentezlenmiştir (Şekil 5.5). Bileşiğin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B bandı ve Q bandı sırasıyla 377 nm ve 676 nm de tesbit edilmiştir (Şekil 5.28). Sentez sırasında çok az verimlede olsa metalsiz türev **AB₃H₂Pz 16** elde edilmiştir. Metalsiz porfirazinlerde karakteristik $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı daha düşük şiddette biri daha uzun dalgaboyunda diğeri daha kısa dalgaboyunda iki pike yarılmaktadır. Bileşiğin **16** kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B bandı 355 nm ve Q bandı sırasıyla 637 nm ve 713 nm de tesbit edilmiştir (Şekil 5.26).

Makrohalkanın magnezyum bütanolat ile tepkimesinden elde edilen **AB₃H₂Pz 16** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde ferrosene ait pikler 3048, 1639, 1407, 1005, 793 cm^{-1} de ve hekzil grubuna ait pikler 2955, 2922, 2852, 1456, 1178 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca **AB₃H₂Pz 16** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2210 cm^{-1} deki keskin $C\equiv N$ bandı

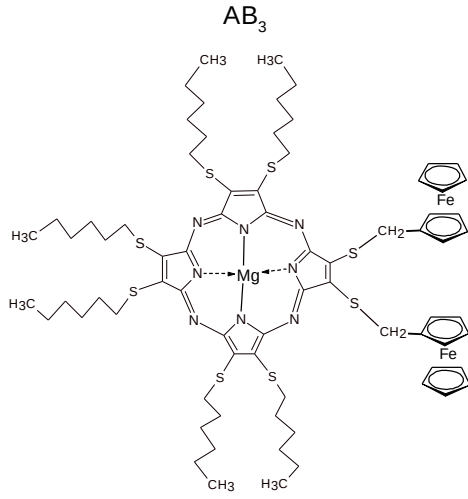
kaybolmuştur (5.27). Elde edilecek ürün içerisinde ferrosen gruplarının olması elektronik özelliklerinin incelenmesine imkân verecektir.



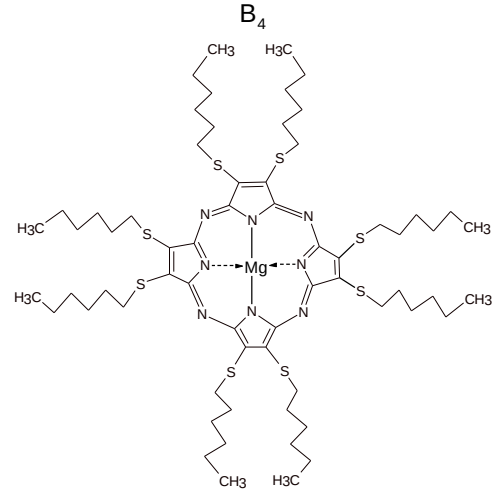
Şekil 5.5 Asimetrik ferrosenil-hekzil süstitüe porfirazin AB_3MPz

AB_3MgPz **15** bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda; 4,37 ppm (5H, s, ferrosen C_5H_5), 4,45 ppm (2H, t, ferrosenin α veya β protonu), 4,58 ppm (2H, t, ferrosenin α veya β protonu), 4,68 ppm (2H, s, $\text{CH}_2\text{-S}$) ligand **14** ya ait ve 1,25 ppm (s, hekzilden alifatik -CH_2), 3,2 ppm (t, hekzilden $\text{CH}_2\text{-S}$) ligand **12** e ait piklerin beraber bulunduğu ^1H NMR spektrumu gösterilmiştir (Şekil 5.29). Bileşik **15** yapısında hem hekzil hemde ferrosene ait pikler ^1H NMR spektrumundan anlaşılmaktadır.

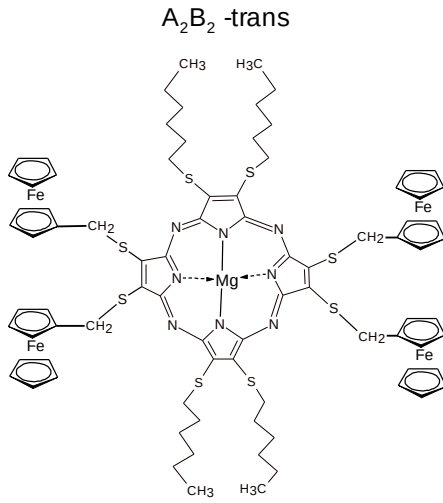
Şekil 5.6 da olası asimetrik porfirazin izomerlerinin yapıları ve molekül ağırlıkları gösterilmiştir. Yapılan kromatografik saflaştırma metodları (preparat, kolon kromatografisi, ince tabaka, flaş kromatografisi) sonucunda asimetrik izomer yapılardan elde edilmek istendi. Ayırıştırılan ürünlerden Maldi-TOF kütle spektrumu ile incelendiğinde AB_3MgPz için $[\text{M}+\text{H}]$ piki 1494,81 ve B_4 (OHMgPz) için piki 1266,65 de görülmektedir (Şekil 5.32). Polarite olarak birbirlerine çok yakın periferik konumlarda hekzil ve ferrosenilmetil süstitüent içeren bu iki bileşik kromatografik yöntemlerle farklı çözücü karışımları denendi, ancak ayırıştırılamamıştır.



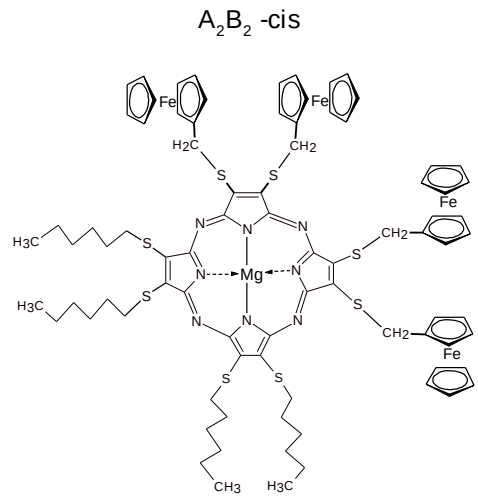
Mol Kütlesi = 1494,15 g/mol



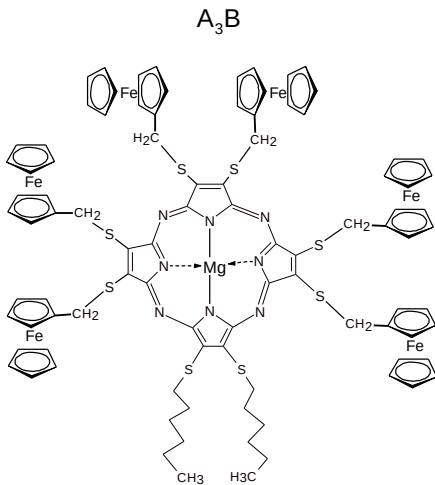
Mol Kütlesi = 1266,39 g/mol



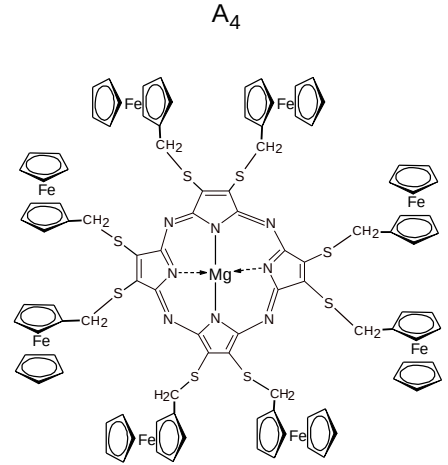
Mol Kütlesi = 1721,21 g/mol



Mol Kütlesi = 1721,21 g/mol



Mol Kütlesi = 1949,68 g/mol



Mol Kütlesi = 2177,45 g/mol

Şekil 5.6 Asimetrik ve simetrik hekzil-ferrosenilmetil içeren porfirazin izomer yapıları

5.5 Elektrokimyasal Ölçümler

Dönüşümlü voltrometri (CV) ve kare dalga voltrometri (SWV) PC ye bağlı Gamry Referans 600 ve Gamry PCI4G750-43082 model potentiostat/galvanostat ile 25 °C de üç elektrot kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmış ve doymuş bir tuz çözeltisi içeren bir tuz köprüsü ve çözücü ile taşıyıcı ortamından ayrılmıştır. İnternal referans olarak ferrosen kullanıldı. Çalışma elektrotu 0,071 cm² lik alana sahip Pt teldir ve elektrodun yüzeyi her kullanımdan önce 50 nm boyutundaki partikül ile temizlenmiştir. Tamamlayıcı elektrot olarak bir platin tel kullanıldı. Destek elektrolit olarak elektrokimyasal saflığa sahip 0,1 M tetrabutyl amonyum perklorat seçilmiştir. Her çalışma öncesi en az 10-15 dakika yüksek saflığa sahip azot gazı geçirilmiştir.

Metalin ve halka süstitüentlerinin porfirazin türevleri üzerindeki etkisini incelemek için dönüşümlü voltametre, diferansiyel puls voltametre ve potansiyel kontrollü kulorimetri teknikleri kullanılmıştır. Metal porfirazinlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışları, halkayla metal arasındaki etkileşime bağlıdır (Kadish vd., 1999). Metal porfirazinler tipik iki halka yükseltgenmesi, dört halka indirgenmesi ve elektro aktif metalle süstitüentlerin redoks reaksiyonlarını verirler (Kobayashi, 2001; Kadish vd., 1998; Berezin, 1976). İlk iki indirgenme genellikle tersinir, diğer indirgenme ve yükseltgenme olayları ise tersinir değildir. Ölçümleri alınan tüm bileşiklerinin çözünürlüklerinin yüksek olması avantajı ile ölçümler diklormetan içinde alınmıştır. Komplekslerin yarı dalga potansiyel değerleri ($E_{1/2}$, V vs SCE), anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) ve anodik -katodik pik akım oranları (I_{pa}/I_{pc}) Çizelge 5.2 de verilmiştir. Çalışmada MgPz incelenmiş, tüm metalli türlerde olduğu gibi üç tersinir tek-elektronlu indirgenme ve tek-elektronlu tersinir yükseltgenme reaksiyonları gözlenmiştir. Birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme arasındaki ayırım komplekslerin HOMO-LUMO arasındaki farkları göstermekte ve bu sonuçlar genel porfirazinlerin tipik elektronik davranışıyla uyum içindedirler.

Şekil 5.30 de gösterildiği gibi MgPz 7 bileşiğinin elektrokimyasında bir yarı tersinir yükseltgenme ve iki tersinir ve bir yarı tersinir indirgenme reaksiyonları gözlenmiştir. R_1 ve R_2 çiftleri için anodik-katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pc}) hemen hemen eşittir (1 e yakın), ve ΔE_p verileri tarama hızıyla (50-1000 mVs⁻¹) 60 ile 130 mV arasında değişen değerler vermektedir. Bu bileşiğin ΔE_p değişiminin ferrosen standartı ile ölçülen değerlerle paralellik göstermesi ($\Delta E_p = 60-140$ mVs⁻¹) R_1 ve R_2 proseslerine ait elektron transfer reaksiyonlarının tersinir olduğunu göstermektedir. MgPz in SWV ölçümleride elektron transfer sürecinin tersinirliğini desteklemektedir. 50-1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında yapılan ölçümlerde, pik

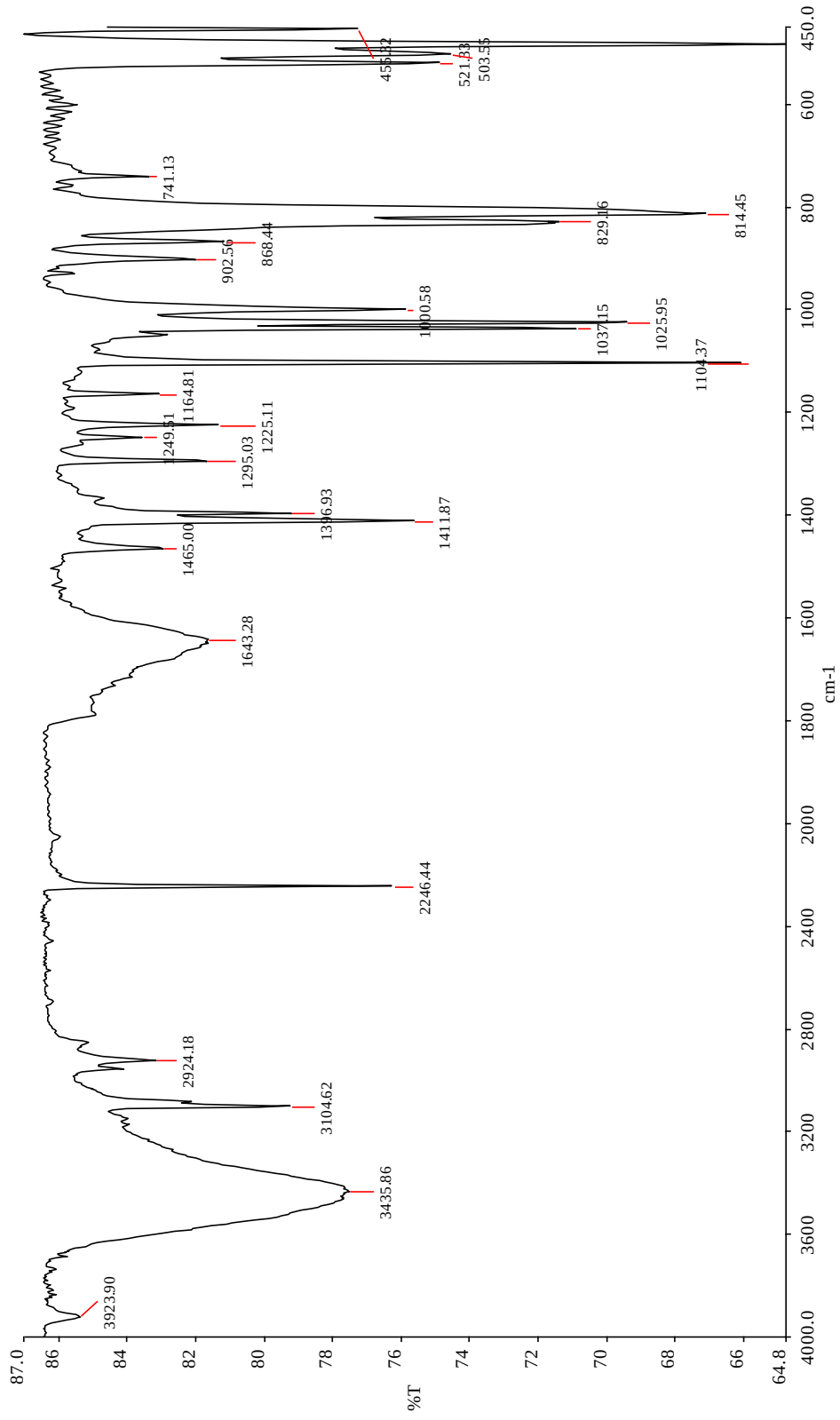
akımlarının tarama hızının karekökü ile lineer olarak artması R_1 ve R_2 proseslerine ait kütle transfer reaksiyonlarının tamamen difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 5.30).

Çizelge 5.2 MgPz 7 bileşiğinin voltametrik verileri

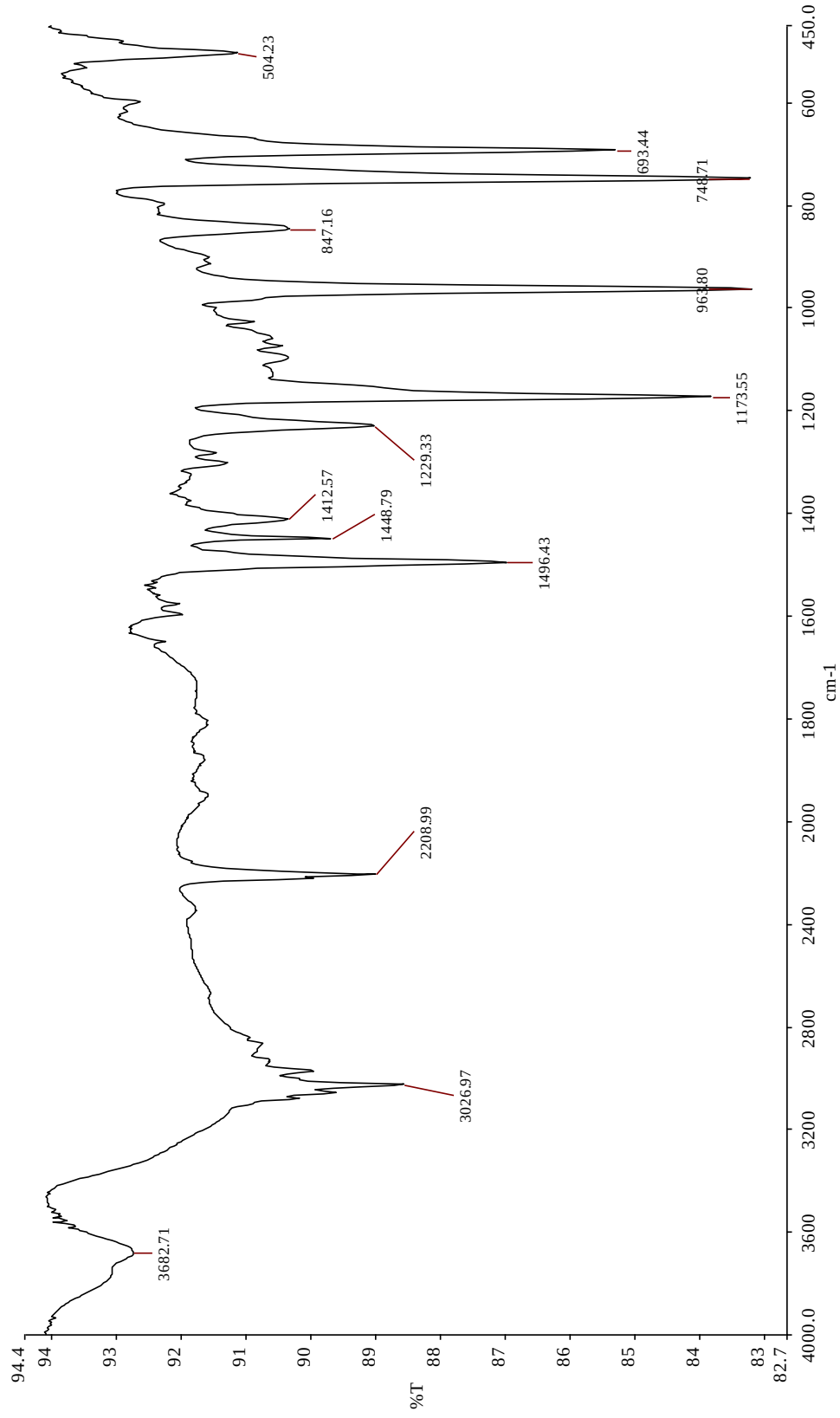
İndirgenme-Yükseltgenme Prosesleri ^a	
Q_1	1.07
R_1	-0.47
R_2	-0.77
R_3	-1.72

^a: $E_{1/2} (V) = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, 100 mVs^{-1} de.

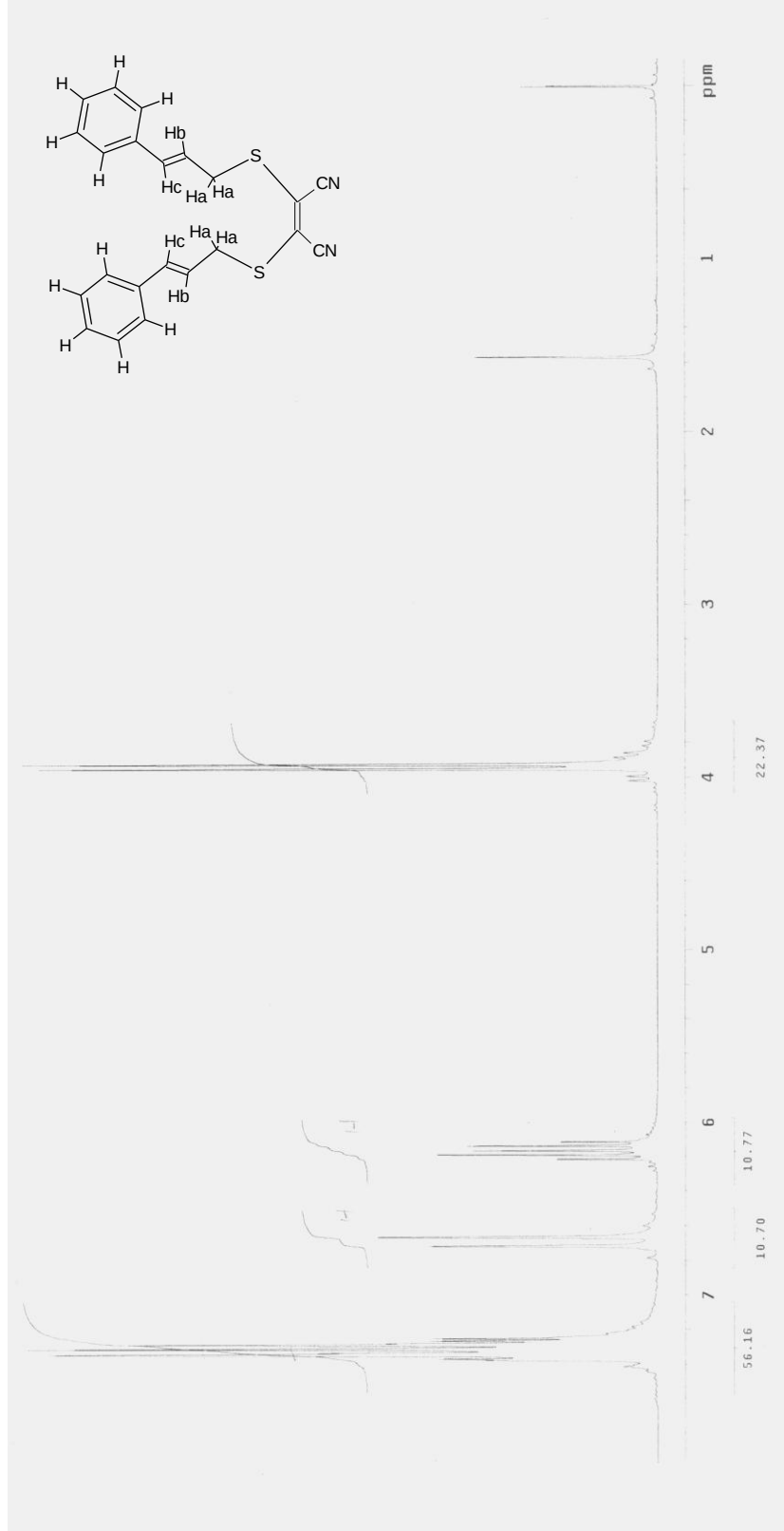
Asimetrik porfirazin türevinin yapısını aydınlatmada CV ölçümleri iyi bir yöntemdir. Makro halkaya bağlı olan ferrosen biriminin halkaya elektronik özellikler kattığını daha önce belirtmiştik. Porfirazin makrohalkasının elektronik yapısından ayrı bir bölgede ferrosen birimi tipik yükseltgenmesini (0,5 V) göstermektedir. Bu sebeple, yapıya bağlı olan ferrosen grupları kolayca Pz halkarındaki yükseltgenmelerden ayırt edilebilmesi mümkündür. 4×10^{-4} M AB_3MgPz 15 bileşiğinin 0,1 M TBATFB/DCM içinde SW (kare dalga) voltamogramı (puls size 100, frekans 25) Şekil 5.31 de gösterilmiştir. Asimetrik AB_3MgPz 15 için 0,1 M TBATFB/DCM içerisinde yapılan SW (kare dalga) voltametrik ölçümlerinde Pz halkasının yükseltgenmesinin yanısıra Fc yükseltgenmesinde tam 0,5 V civarında da görülmesi yapıdaki Fc/Fc^+ yükseltgenmesine ve Pz-Fc kaynaşmasına işaret etmektedir.



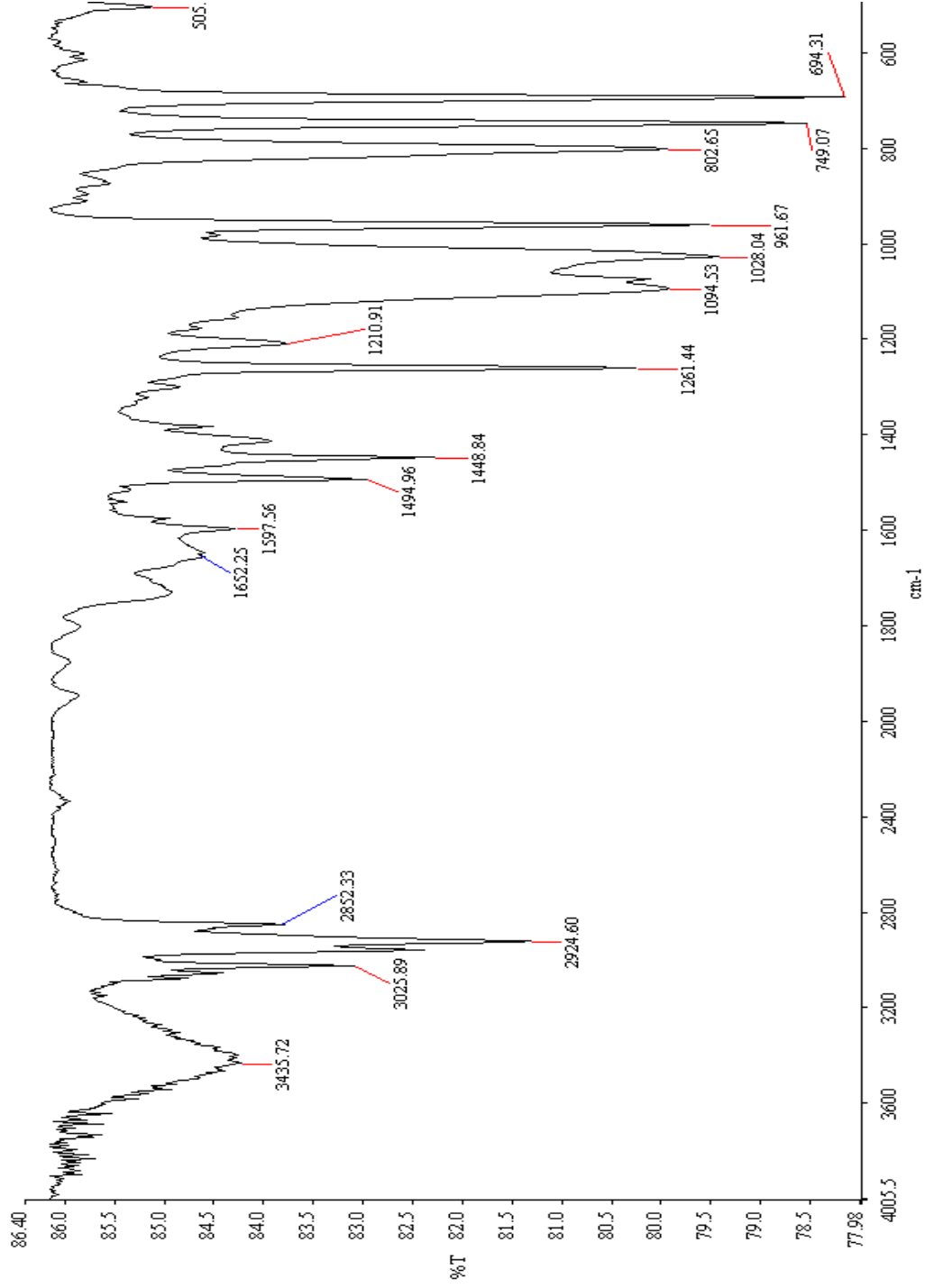
Şekil 5.7 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



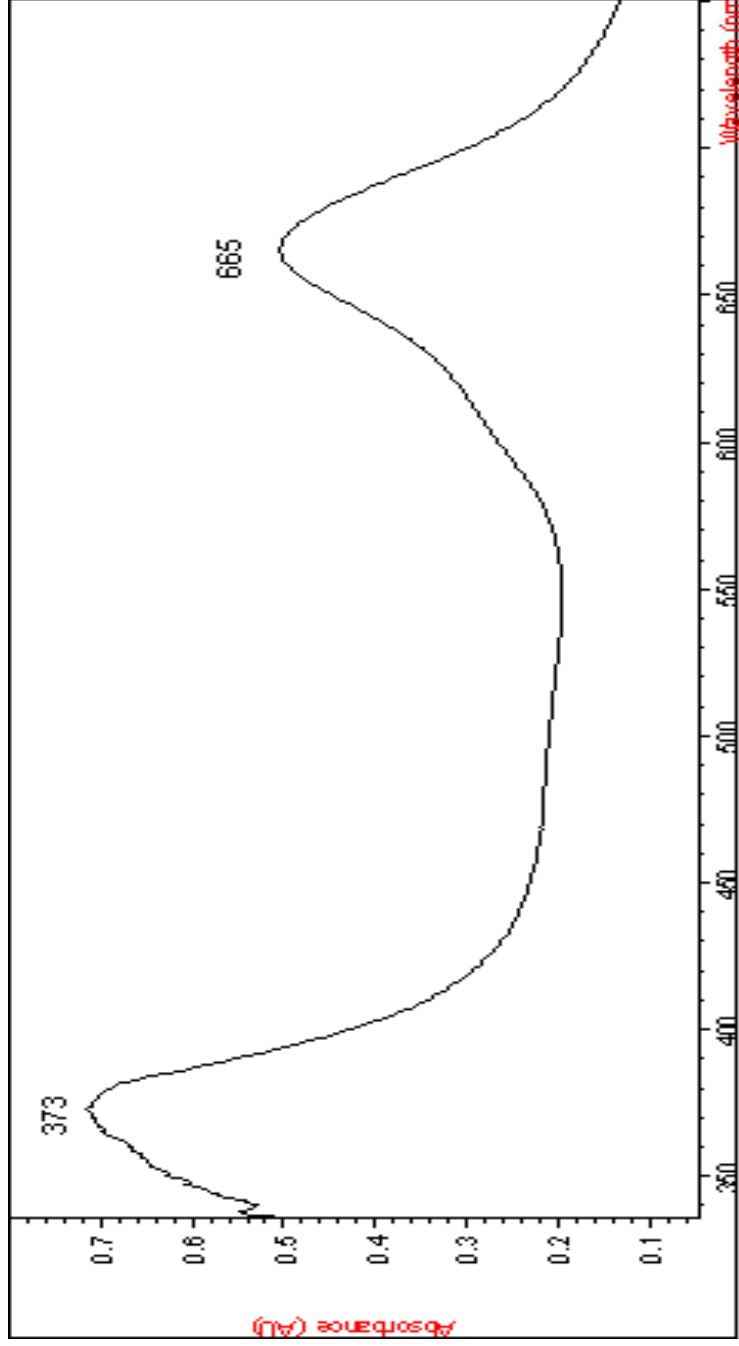
Şekil 5.8 **6** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



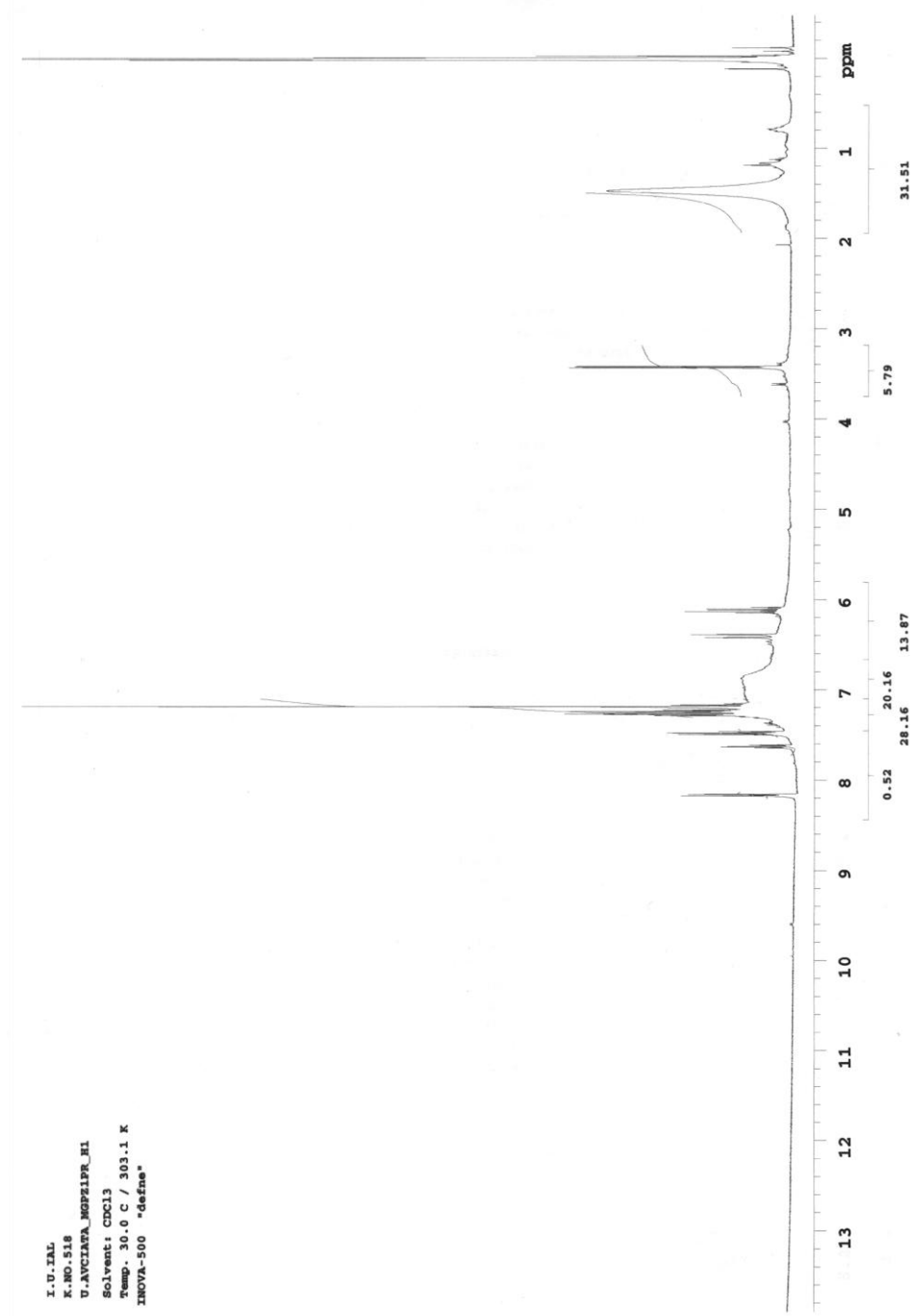
Şekil 5.9 **6** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içerisinde)



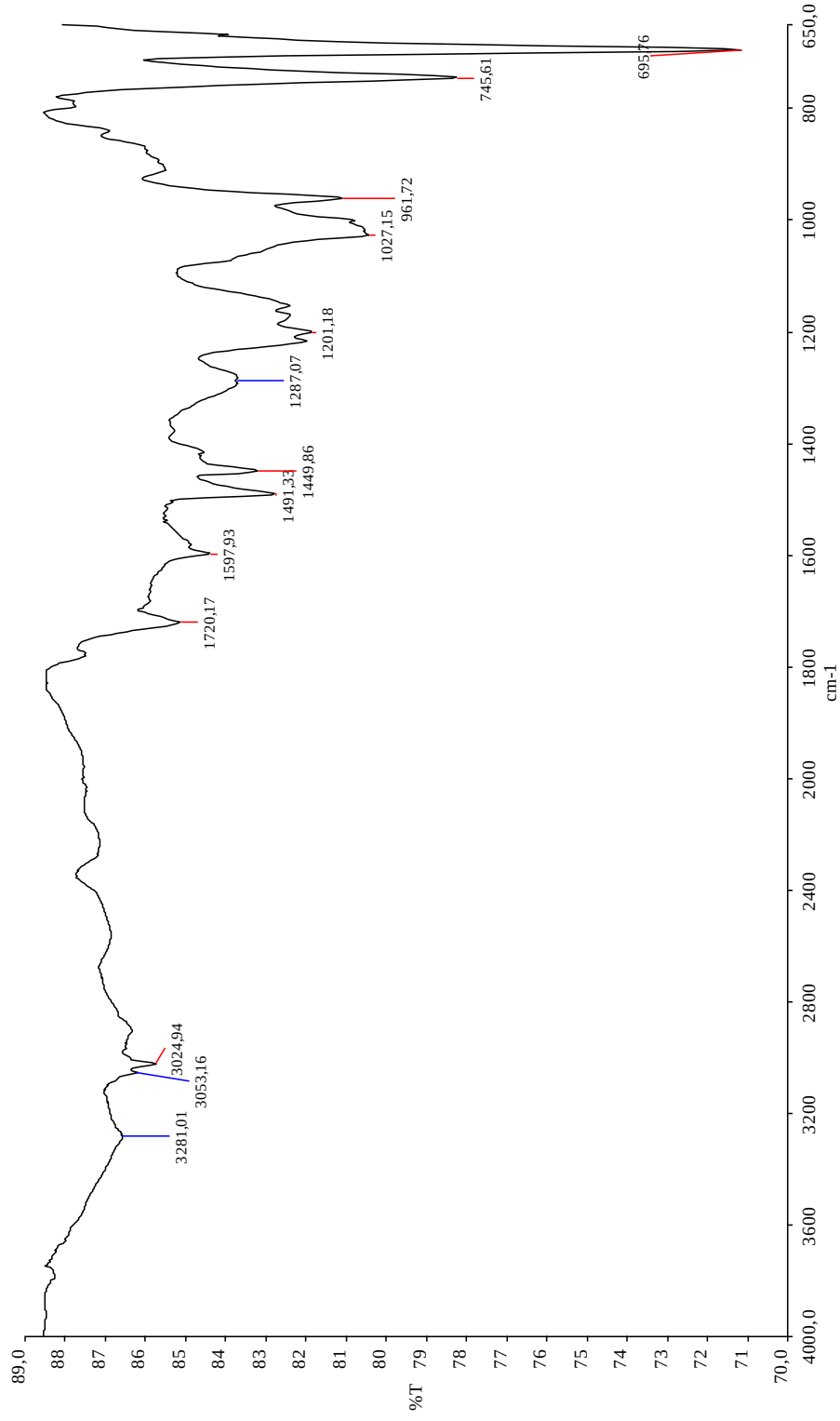
Şekil 5.10 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



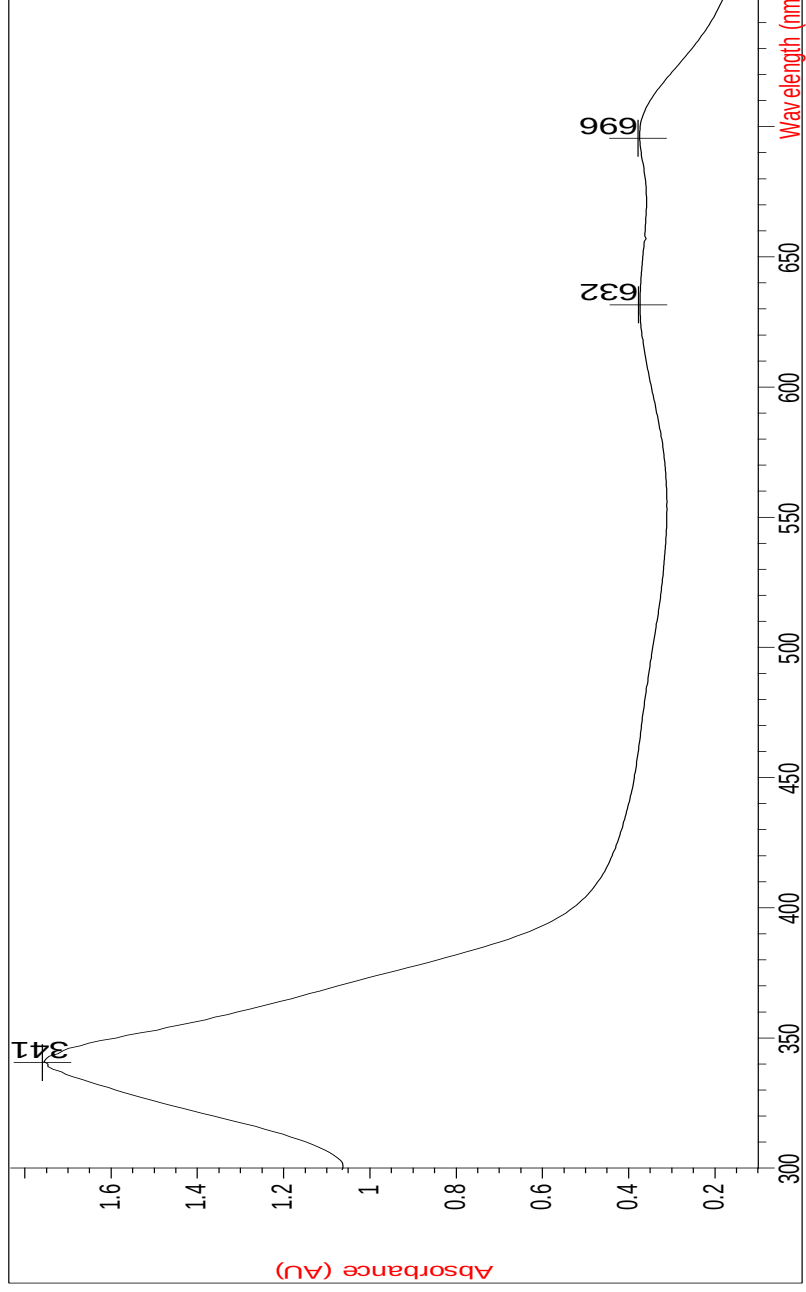
Şekil 5.11 MgPz 7 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl_3 içerisinde)



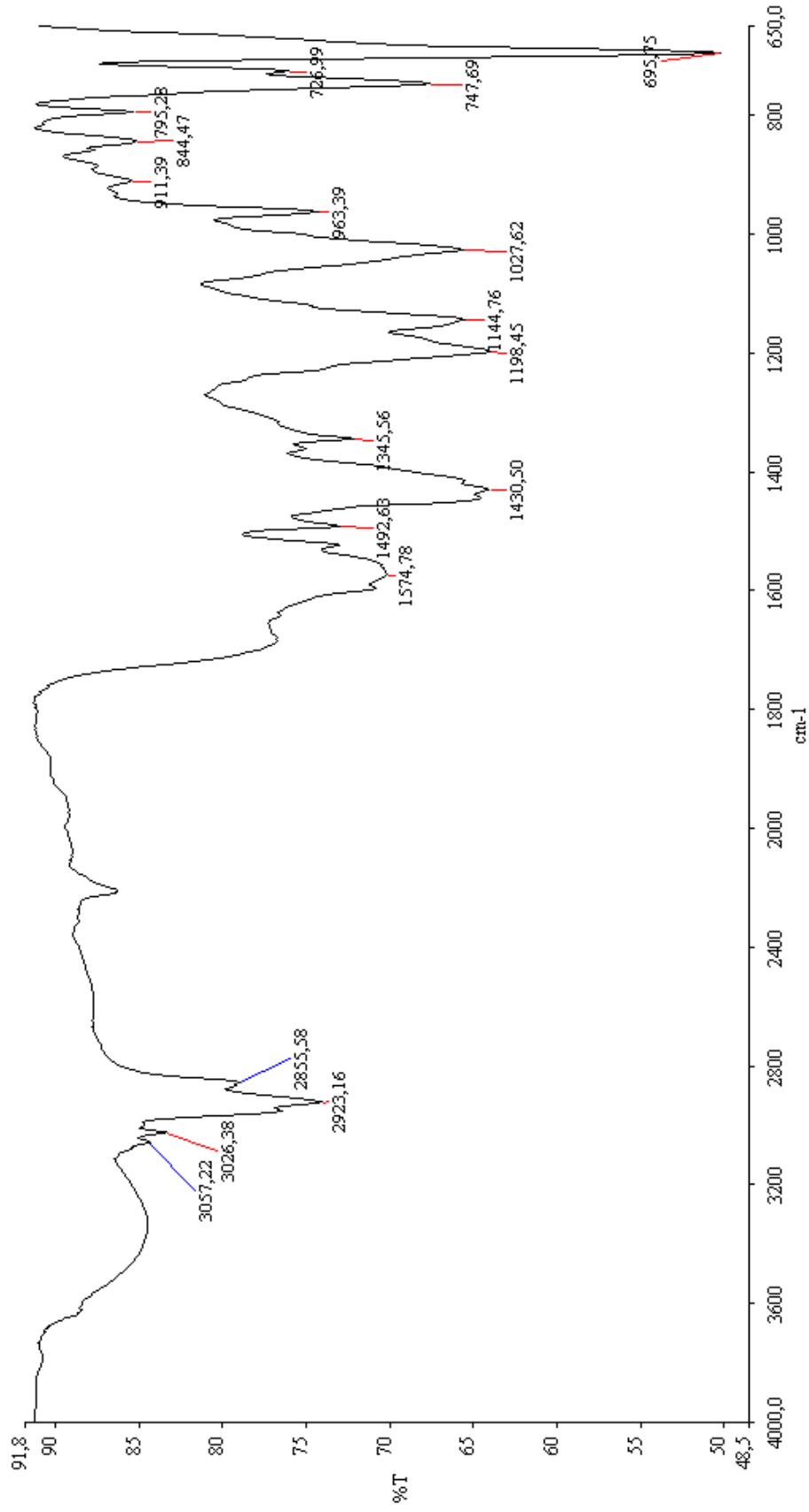
Şekil 5.12 7 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içerisinde)



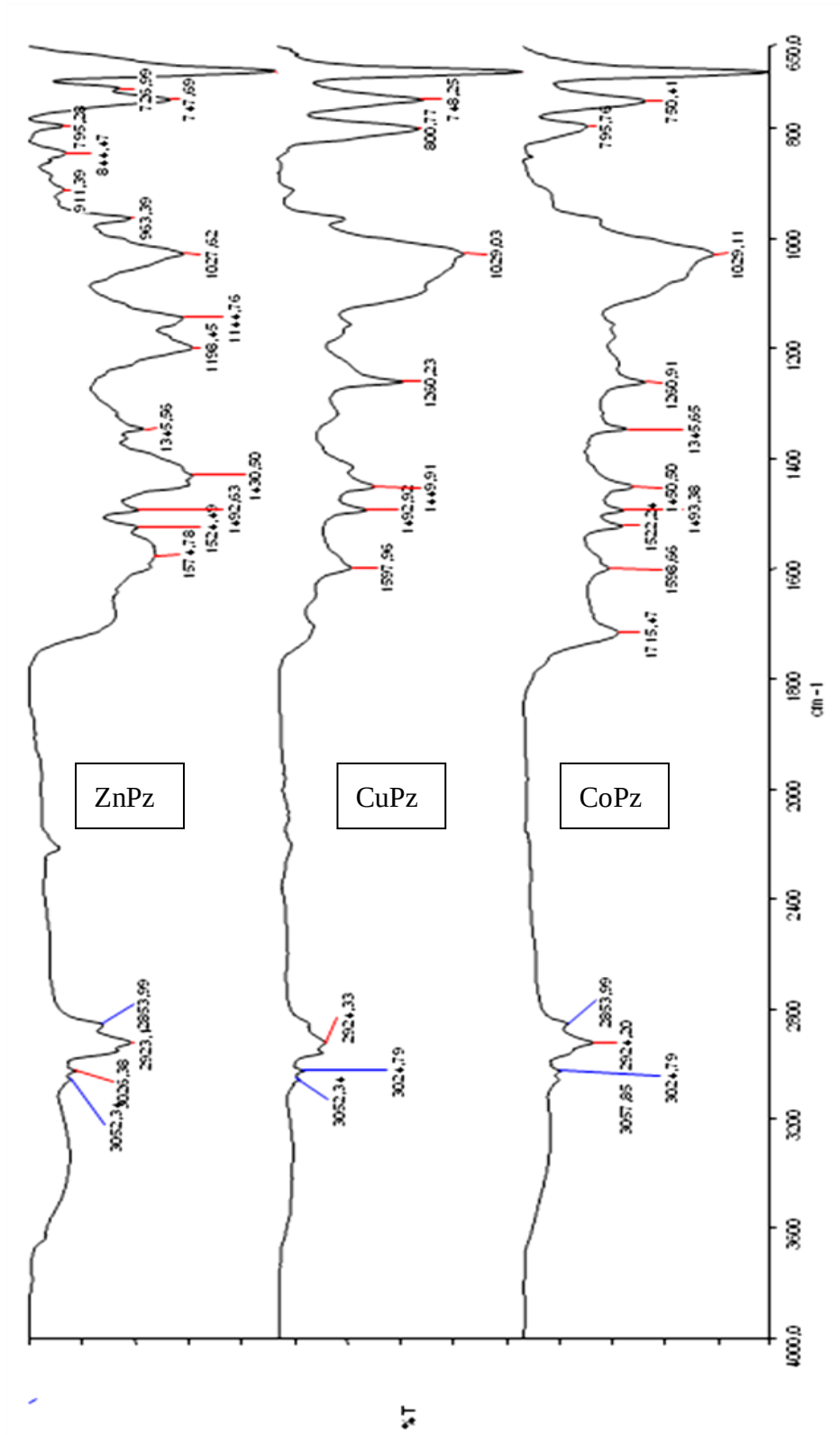
Şekil 5.13 **8** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



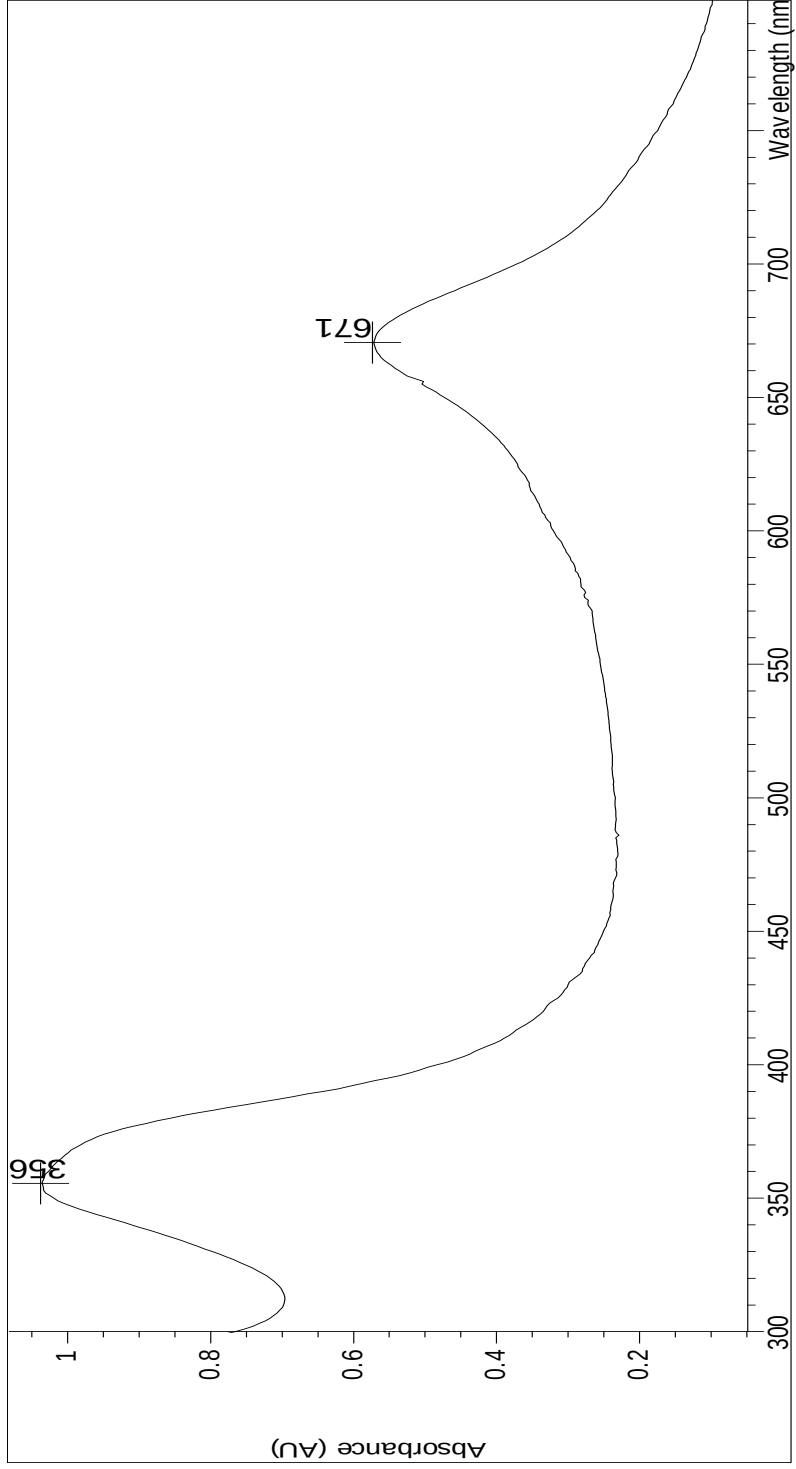
Şekil 5.14 H₂Pz **8** bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl₃ içerisinde)



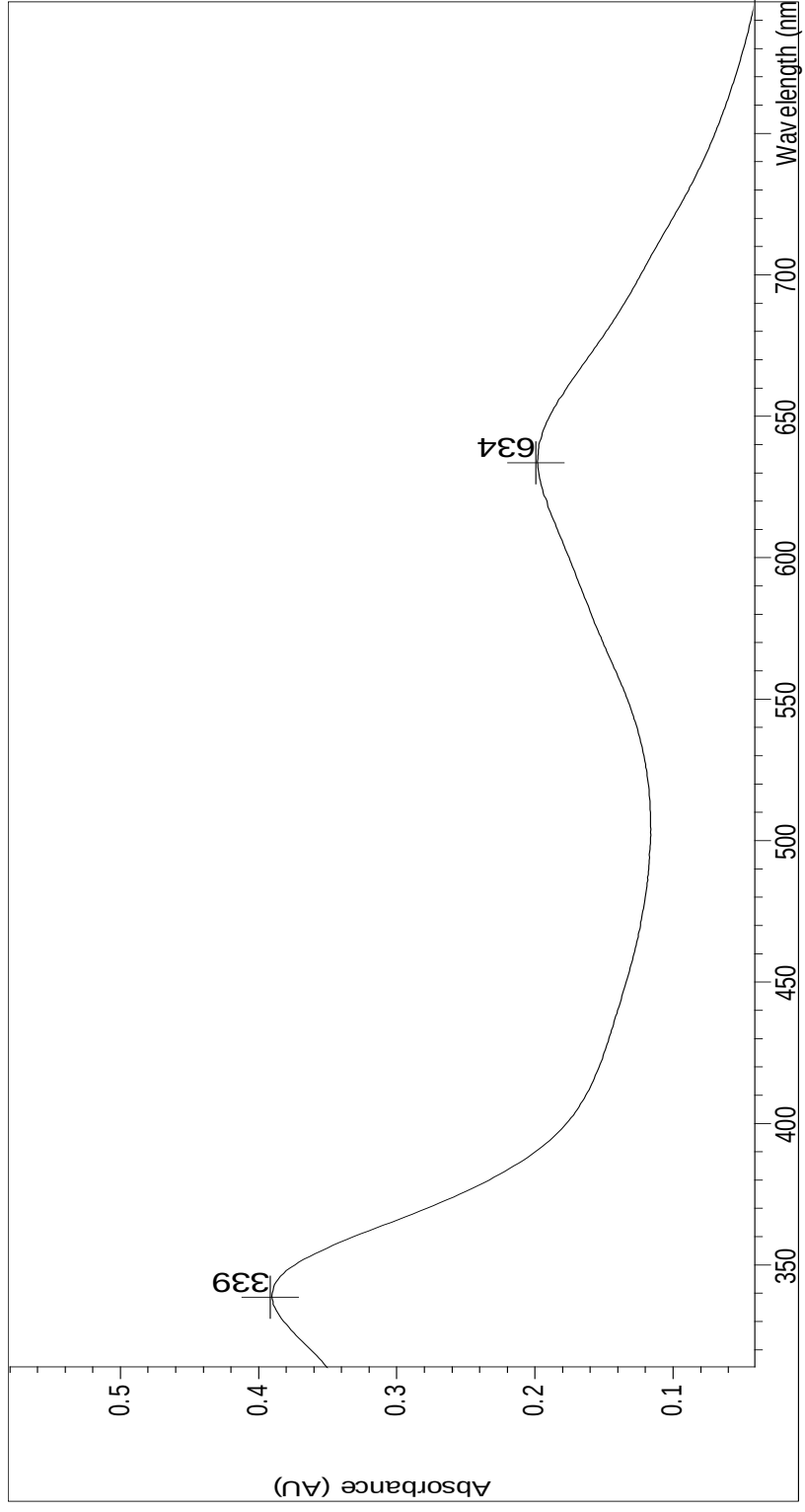
Şekil 5.15 **9** (ZnPz) Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



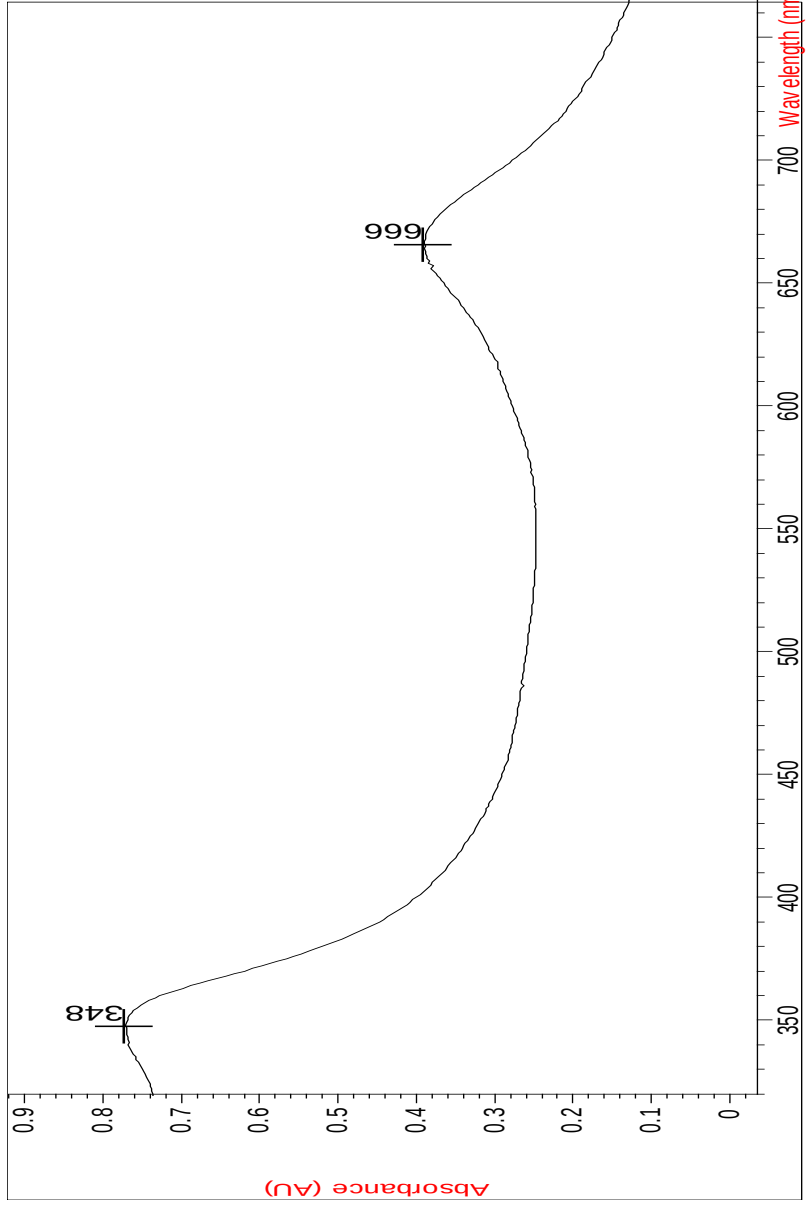
Şekil 5.16 **9** (ZnPz), **10** (CoPz) ve **11** (CuPz) Bileşiklerinin FT-IR spektrumları (KBr disk)



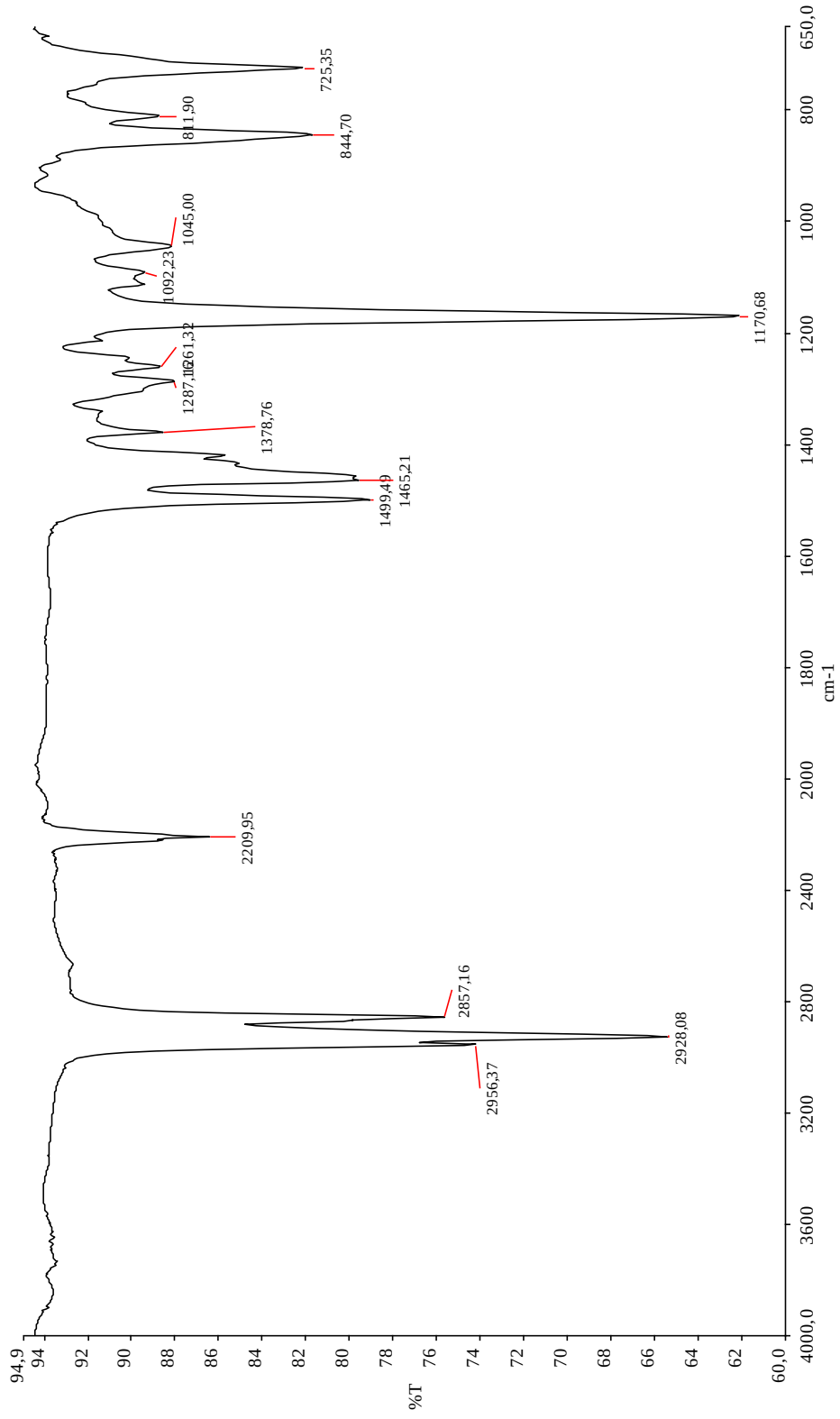
Şekil 5.17 ZnPz **9** bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (THF içerisinde)



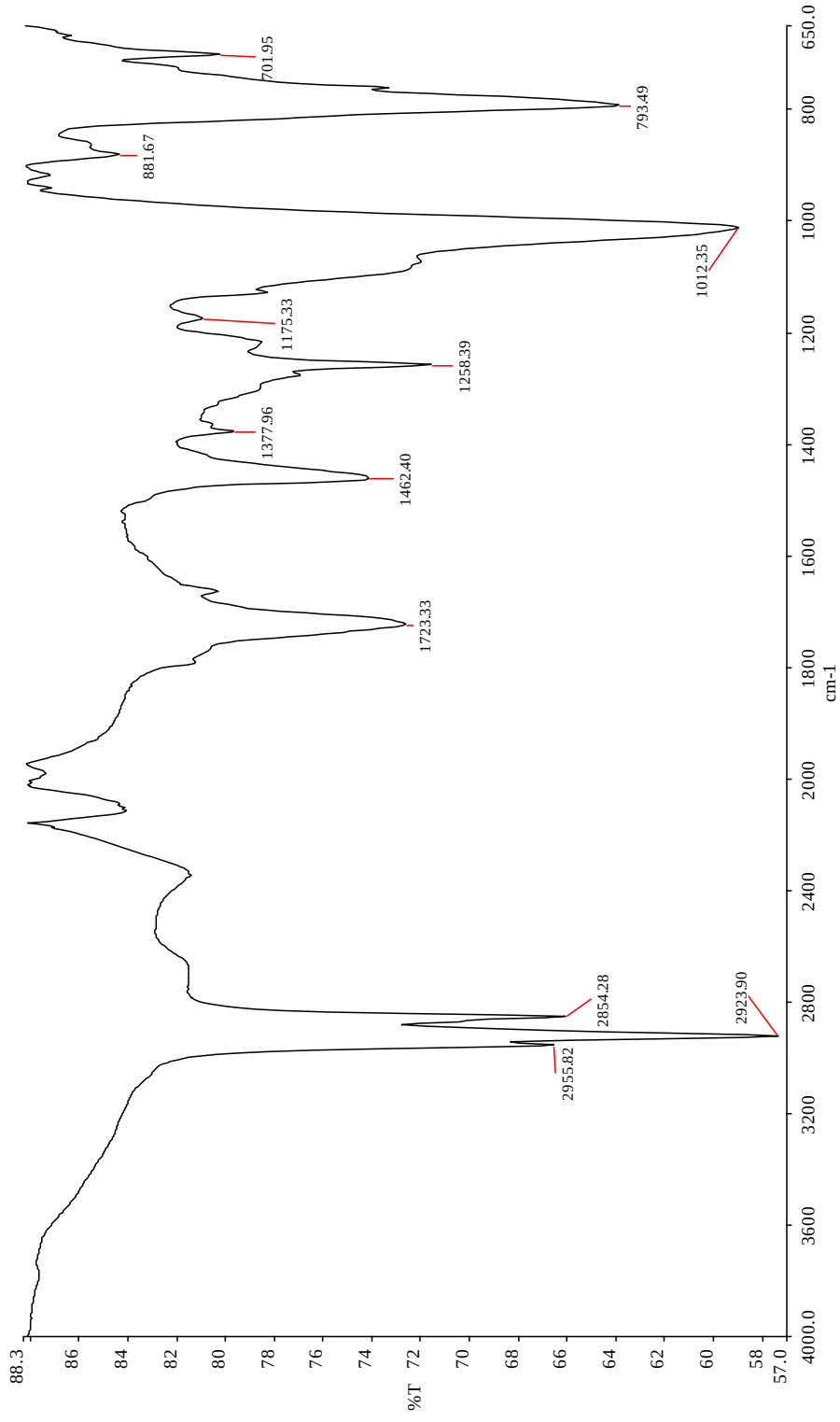
Şekil 5.18 CoPz **10** bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl_3 içerisinde)



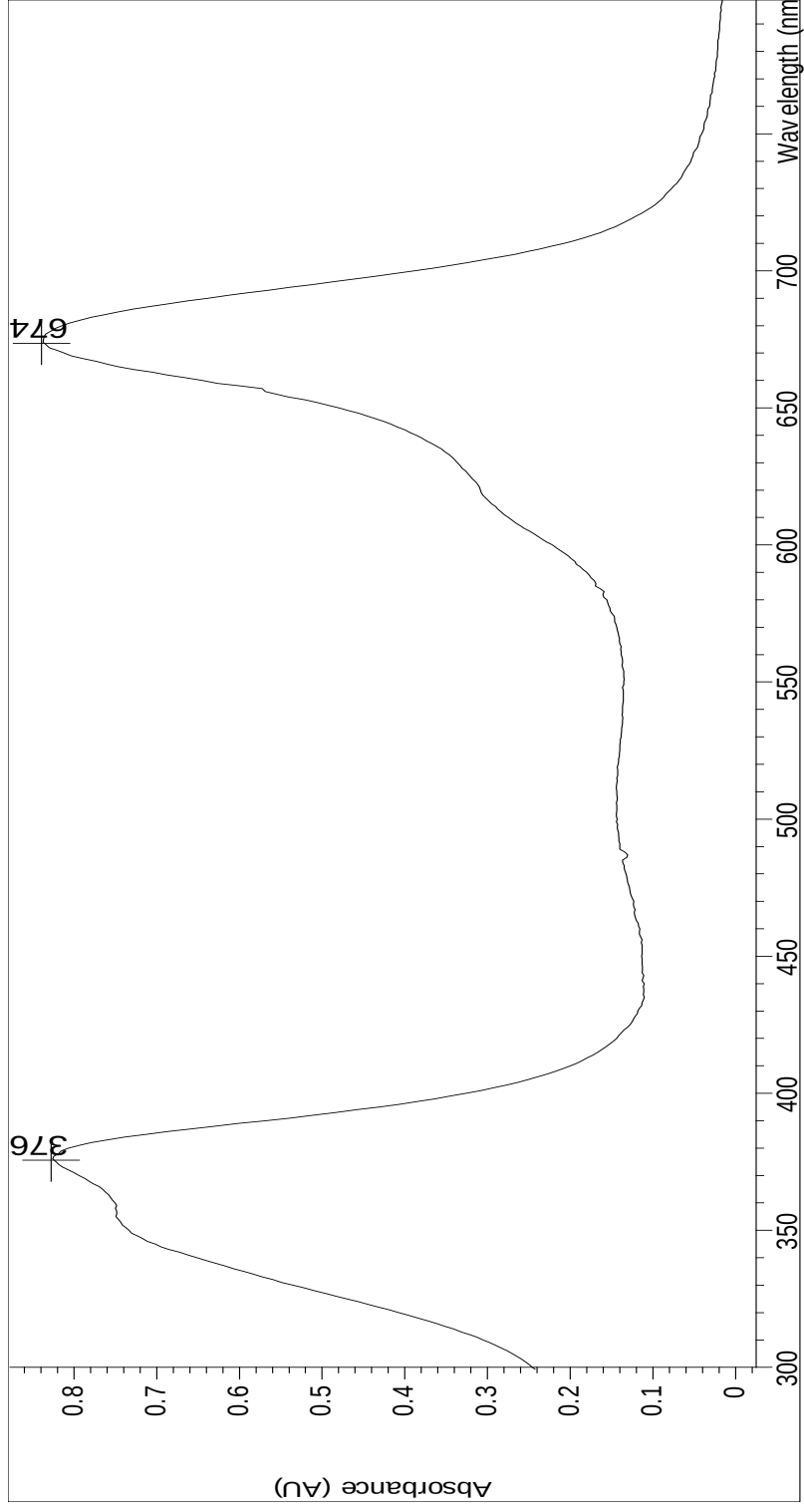
Şekil 5.19 CuPz **11** bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl_3 içerisinde)



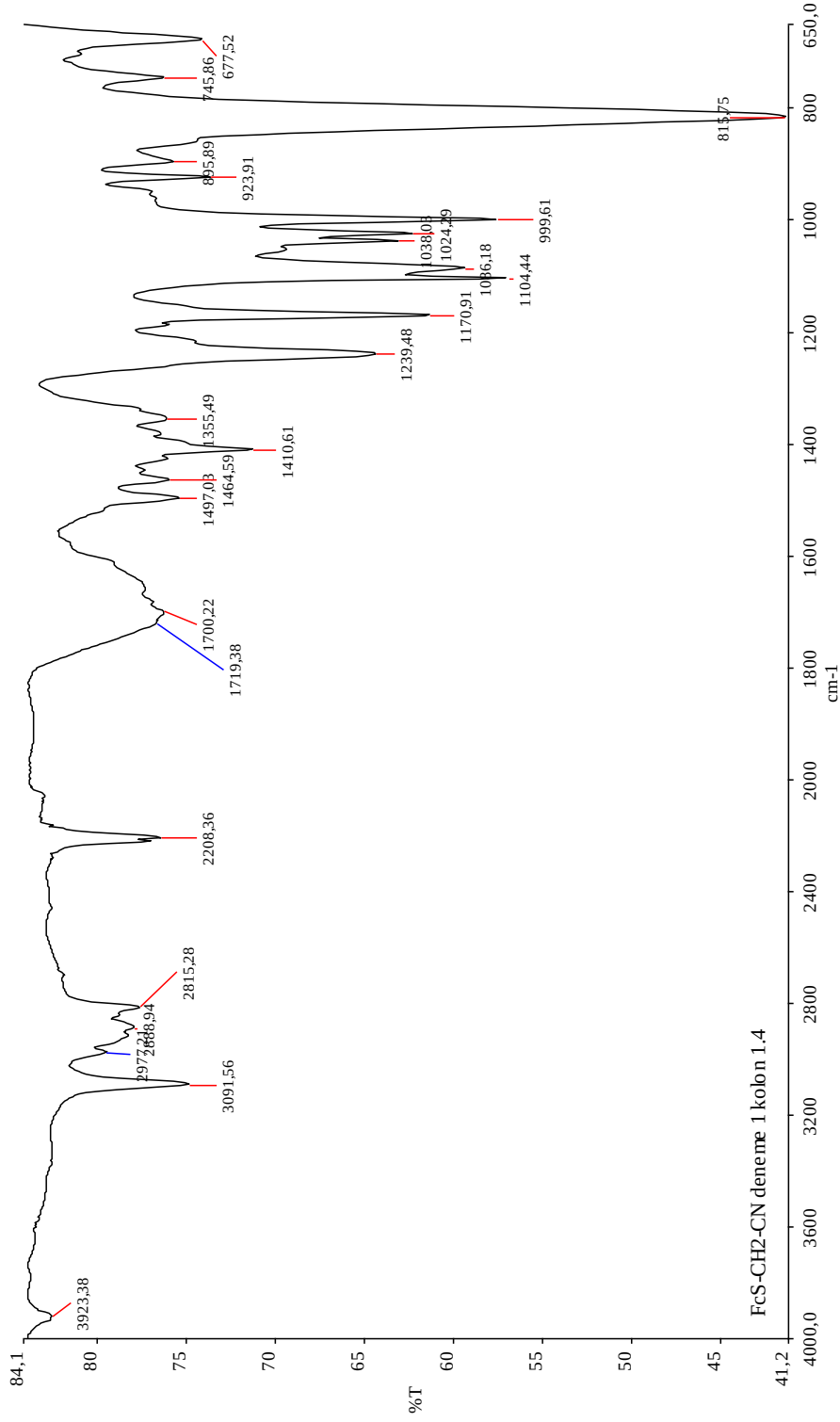
Şekil 5.20 12 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



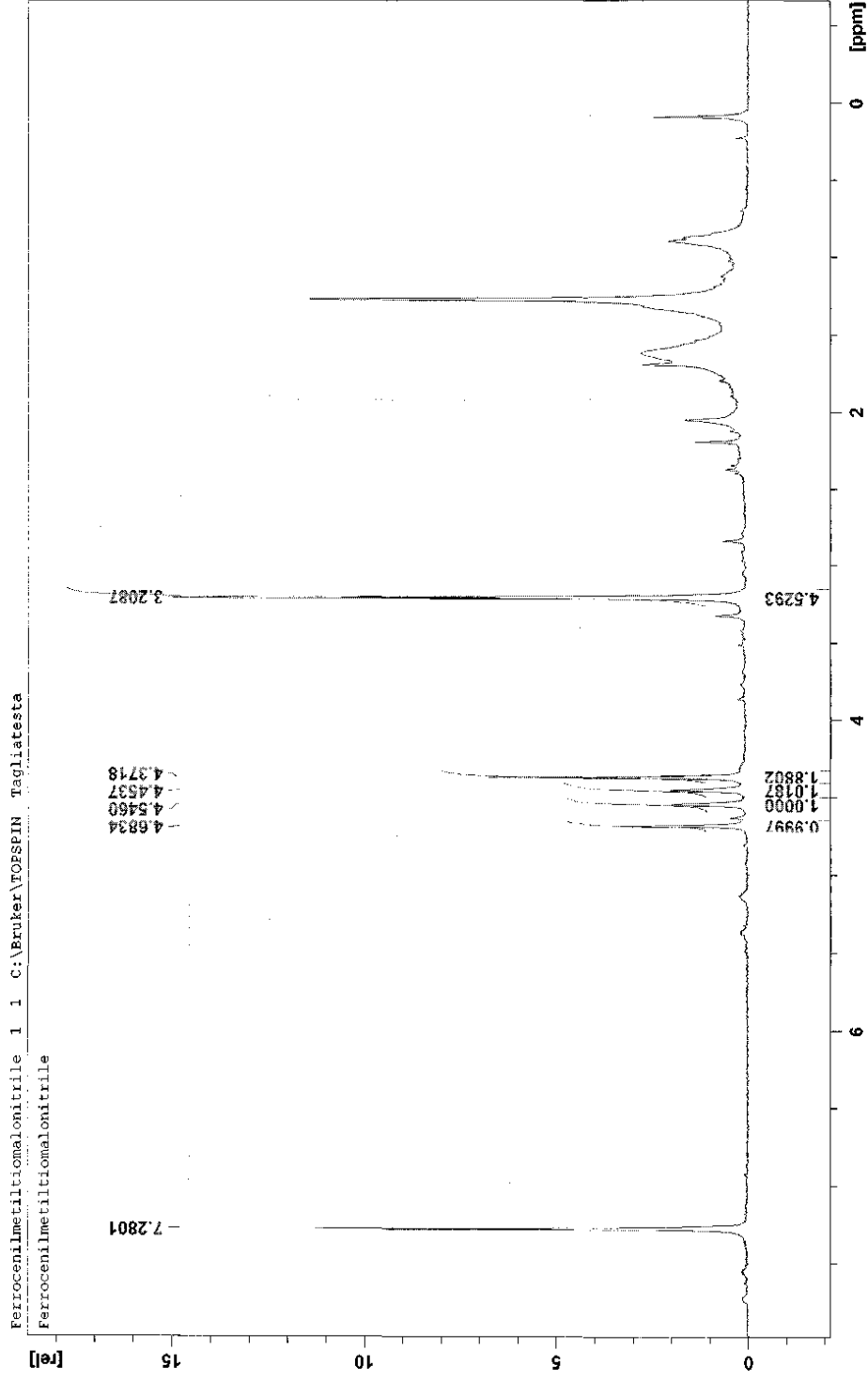
Şekil 5.21 13 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



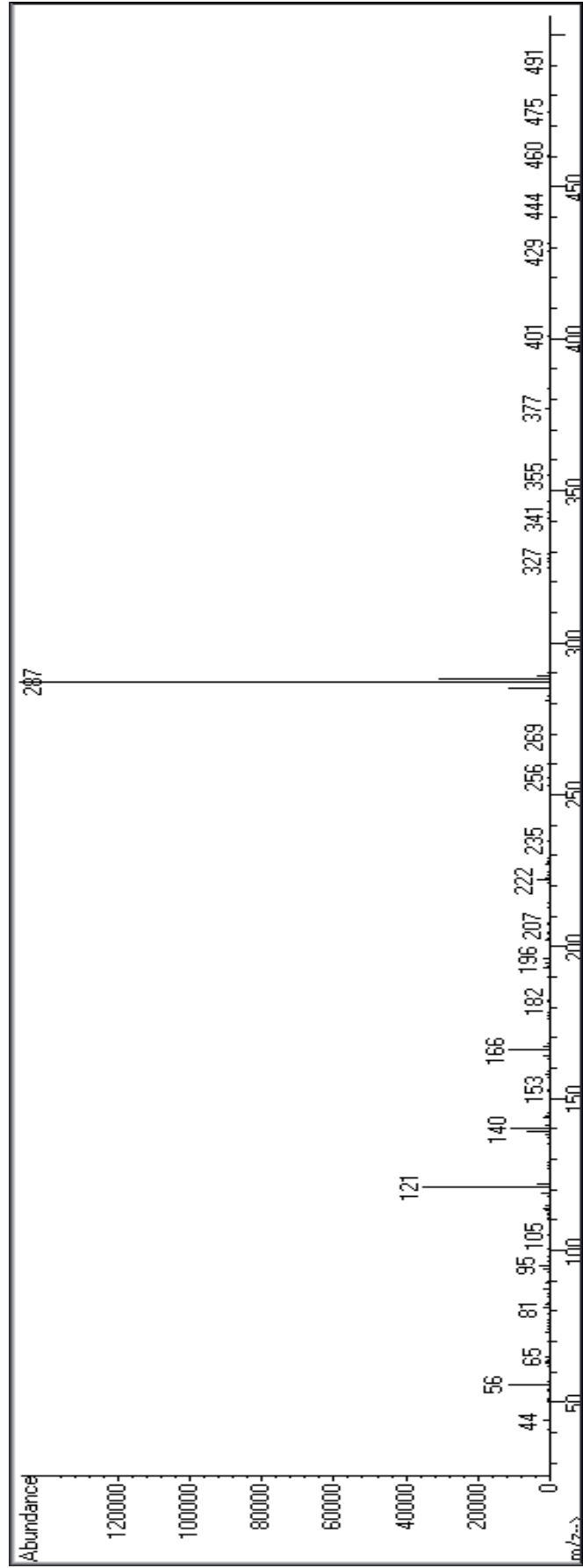
Şekil 5.22 **13** bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl_3 içerisinde)



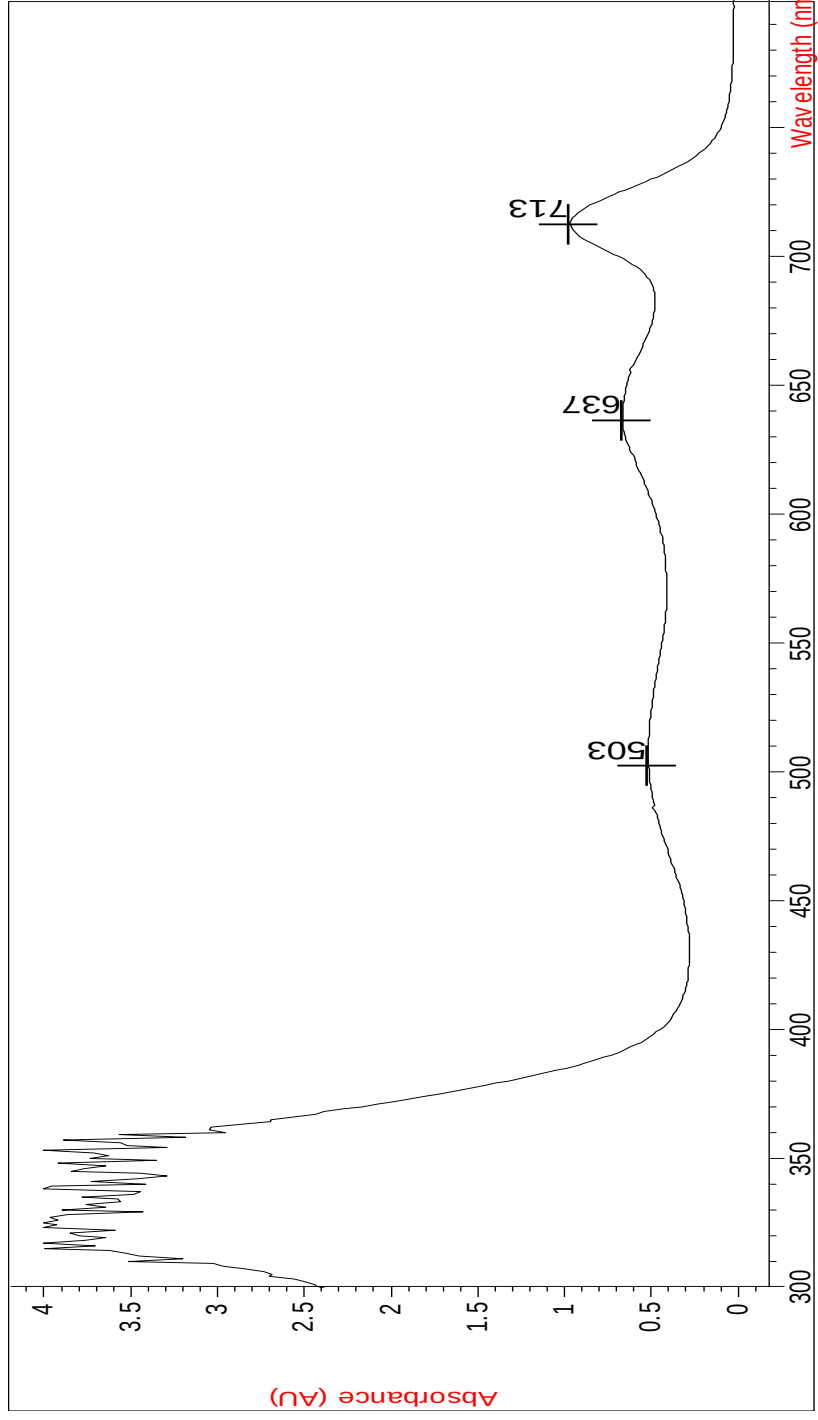
Şekil 5.23 14 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



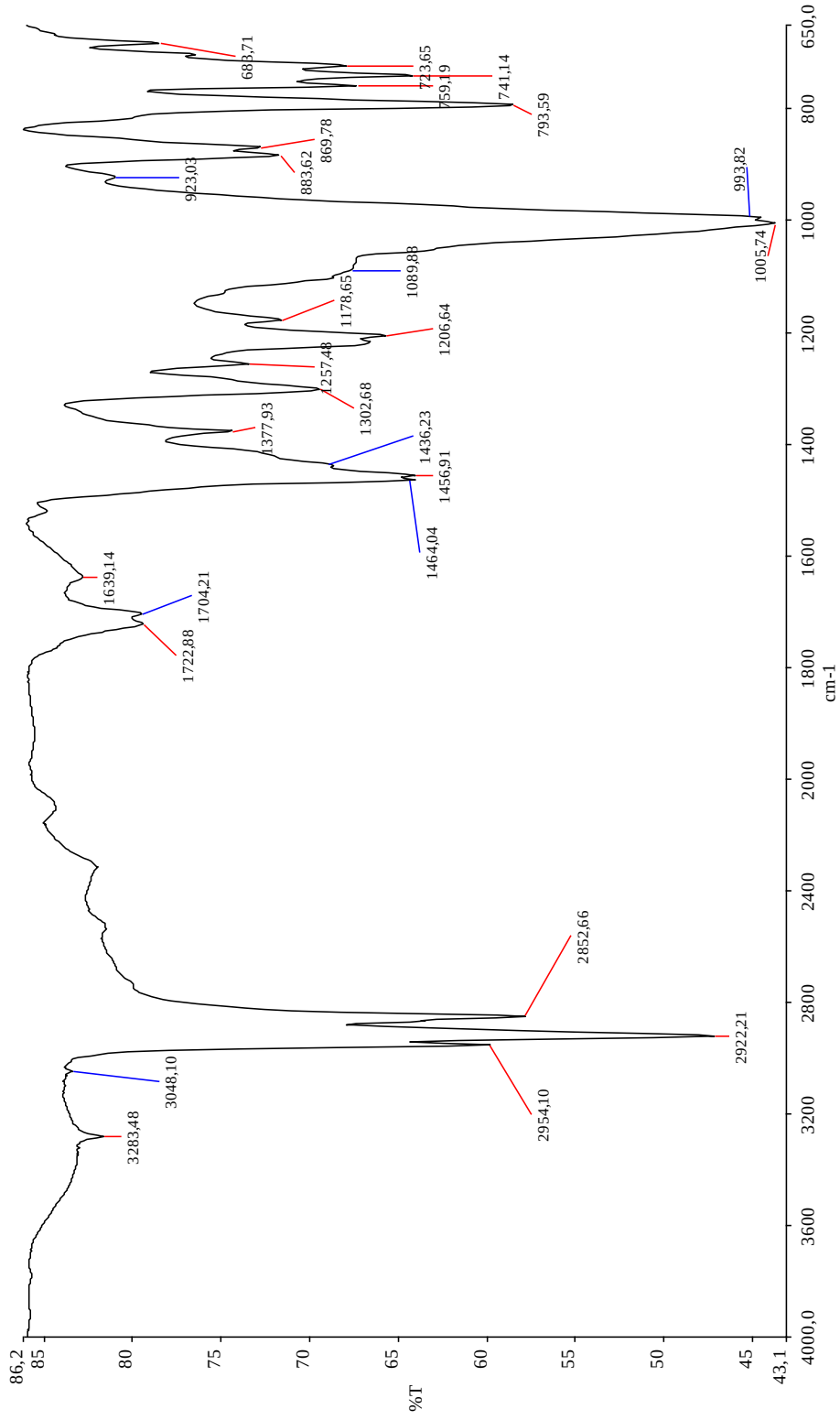
Şekil 5.24 14 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içerisinde)



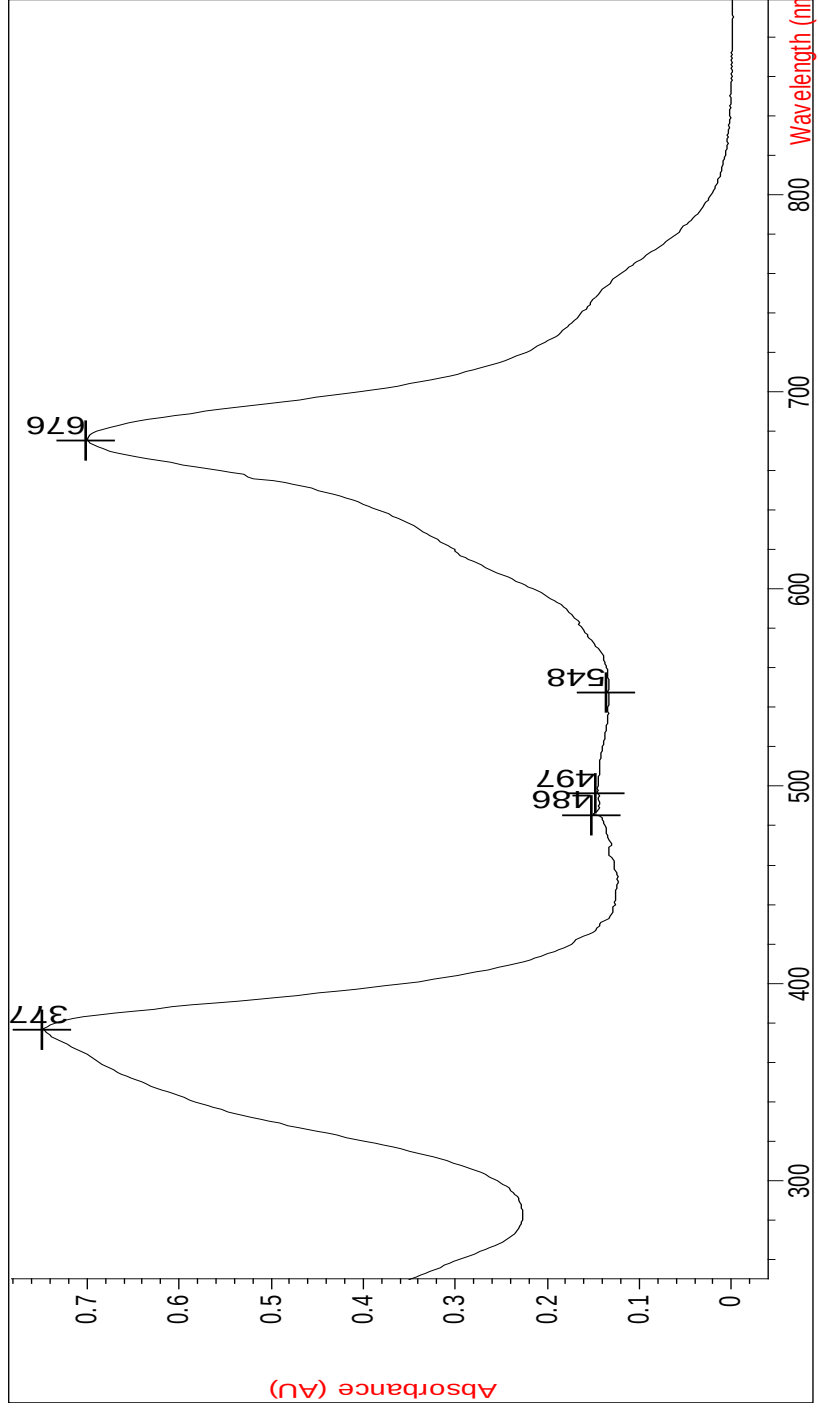
Şekil 5.25 **14** Bileşiğinin GC-MS spektrumu



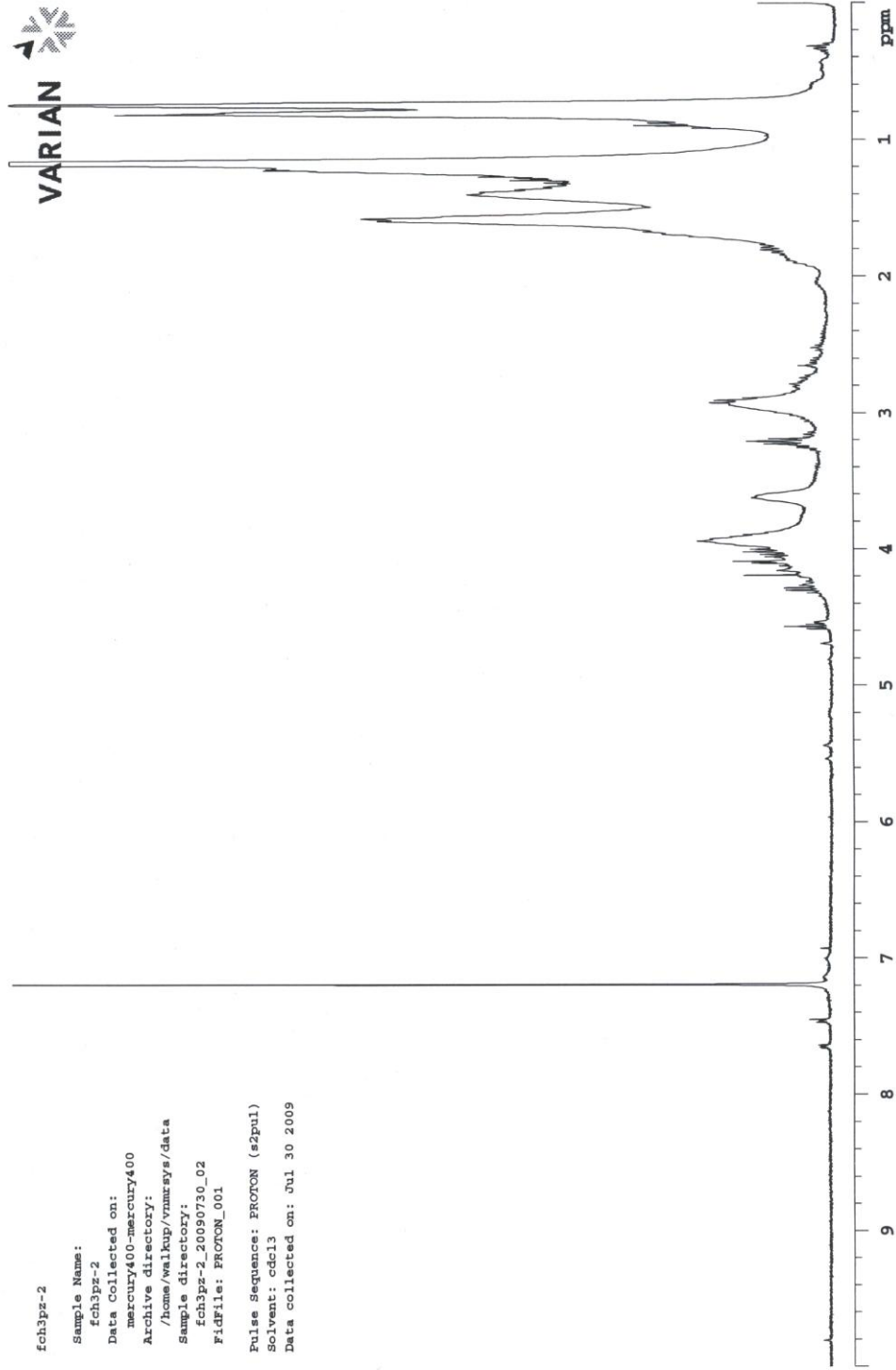
Şekil 5.26 AB₃H₂Pz **16** bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl₃ içerisinde)



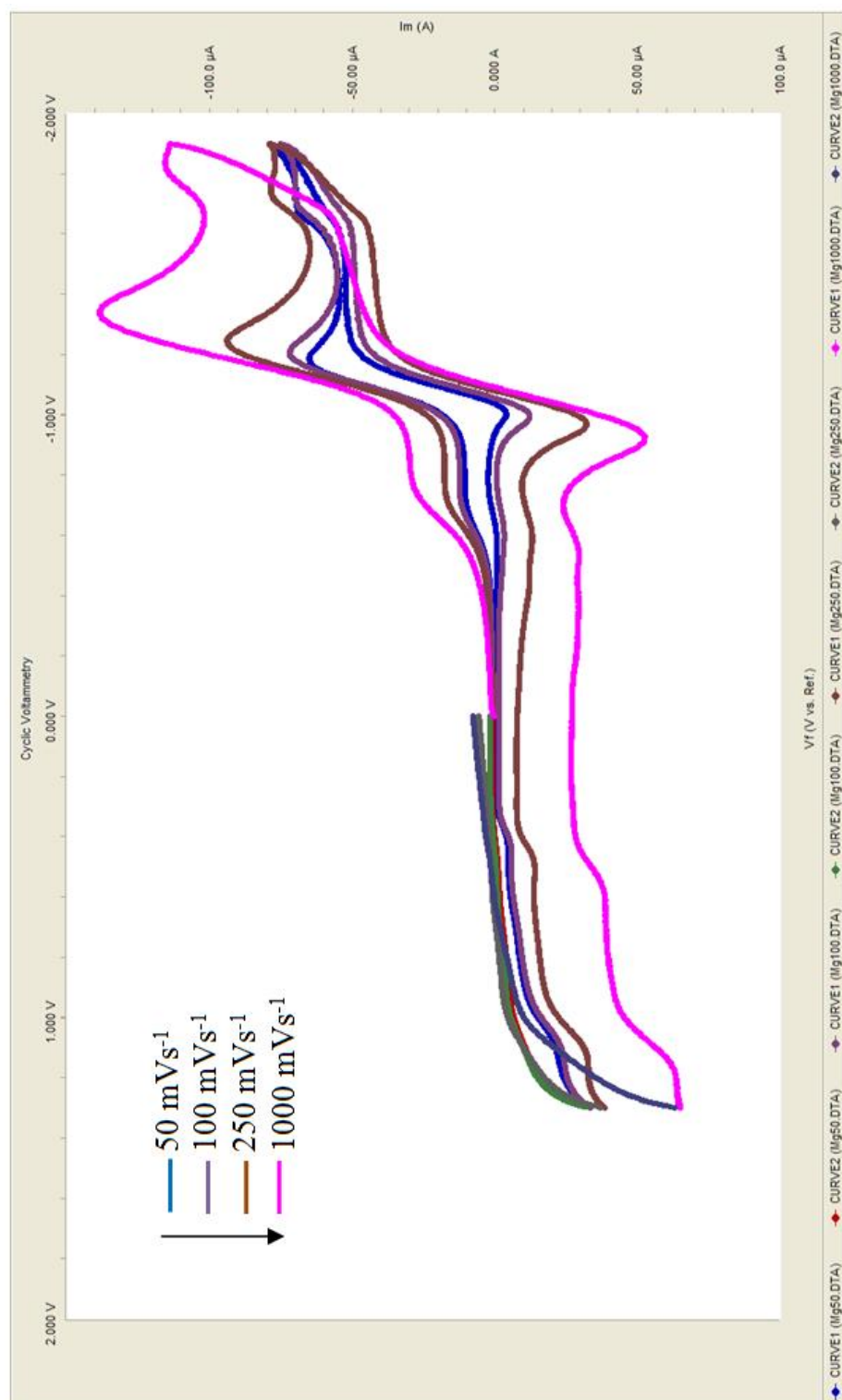
Şekil 5.27 17 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

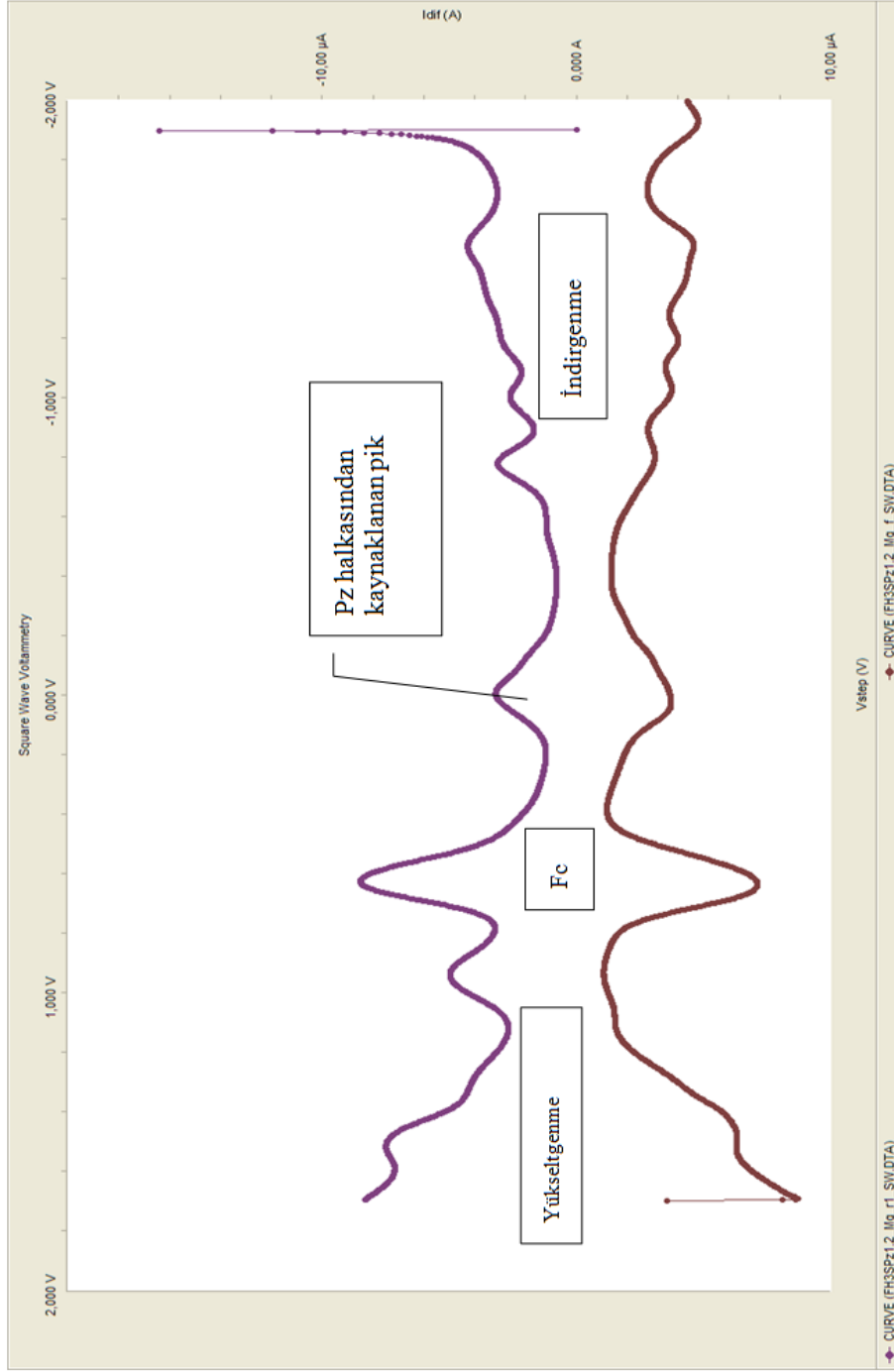


Şekil 5.28 AB₃MgPz 15 bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl₃ içerisinde)

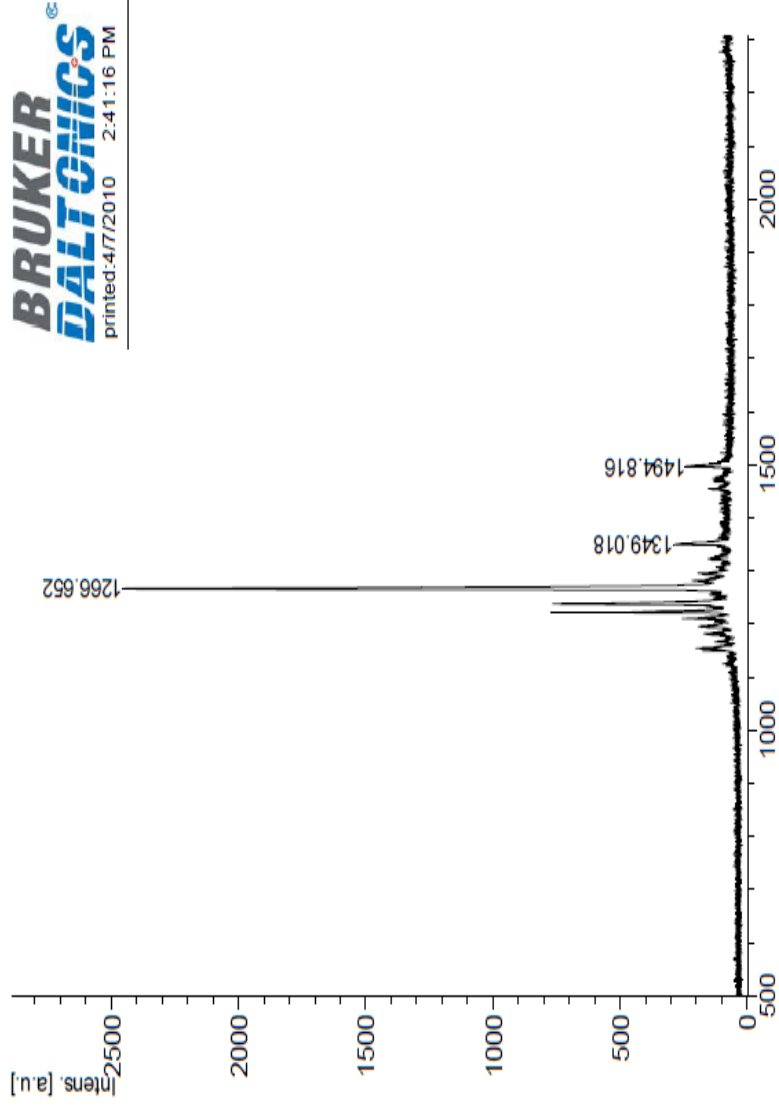


Şekil 5.29 AB₃MgPz **17** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içerisinde)





Şekil 5.31 10^{-4} M $\text{AB}_3\text{MgPz 15}$ bileşiğinin 0,1 M TBA TFB/DCM içerisindeki SW voltamogramı



Şekil 5.32 Sentezlenen porfirazinin MALDI-TOF kütle spektrumu

KAYNAKLAR

- Adar, F., (1978), In "The porphyrins", Dolphin, D., Ed., 3: 1667-209.
- Akkus, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis(ferrocene) substituted Porphyrazines", Transition Metal Chemistry., 26: 689-694.
- Aktas, B., Gül, A., Öztürk, R., Güner S., (2001), "Synthesis, characterisation and ESR studies of vanadyl porphyrazine", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 31(9): 1623-1630.
- Aktaş, B., Gül, A., Güner, S. ve Öztürk, R., (2005), "Synthesis, characterization and EPR studies of supramolecular porphyrazines", Supramolecular Chemistry, 17(3): 233-241.
- Ali, H. ve Van Lier, J.E., (1999), "Metal complexes as photo and radioisotopes", Chem. Rev., 9(99): 2379-2450.
- Anderson, M.E., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2000), "Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA", Journal of Inorganic Biochemistry, 50: 257-260.
- Anthony, B., Hoffman, B. ve Mairin, A., (1999), "Super-Charged Porphyrazines: Synthesis and Physical Properties of Octacationic Tetraazaporphyrins", Inorg. Chem., 38: 6143-6151.
- Barthel, M., Dini, D., Hanack, M. ve Vagin, S., (2003), "Synthesis and characterization of (octaaryl-tetraazaporphyrinato)indium(III) complexes for optical limiting", Inorg. Chem., 42(8): 2683-2694.
- Bauer, E.M., Cardarilli, D., Ercolani, C., Stuzhin, P.A., and Russo, U., (1999), "Tetrakis (thiadiazole)porphyrazines. 2. Metal Complexes with Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II)", Inorg. Chem., 38(26): 6414.
- Belviso, S., Amati, M., Bonis, M. D. ve Lelj, F., (2008), "Columnar Discotic Mesophases from Novel Non-symmetrically Substituted (Octylsulfanyl) Porphyrazines", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 481: 56-72.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40: 2709-2714.
- Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1957), "Die Kondenzierende Spontan-Entschwefelung von Salzen und Estern der Cyan-Dithioameisensäure", Chem. Ber., 90: 438-443.
- Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1967), "Die Kondenzierende Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Säure. Freie Cyan Dithioameisensäure", Chem. Ber., 10: 8-26.
- Bekaroğlu, Ö., (1976), "Koordinasyon Kimyası", İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Berezin, B.D., Khelevina, O.G., ve Stuzhin, P.A., (1985), "Kinetics of the Formation of Metal Complexes of Tetraazaporphin in Pyridine", Zh. Fiz. Khim., 59: 2181-2187.
- Benneker, F.B.G., Brussaard, H., M.C. Feiters, Kooijman, H., Nolte R.J.M., Nostrum, C.F., Van Spek, A.L., Schoonman, J. ve Veldman, N., (1996), "Dithiacrown Ether Substituted Porphyrazines: Synthesis, Single-Crystal Structure, and Control of Aggregation in Solution by Complexation of Transition-Metal Ions", Inorg. Chem., 35: 959-969.

- Berezin, B.D., (1976), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley, Chichester.
- Berezin, B.D., Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1986), "Acid-base interaction of tetraazaporphin in organic solvents", *Chemistry of Heterocyclic Comp.*, 22(12): 1358-1362.
- Bolton, J.R., Weil, J.A. ve Wertz, J.E., (1994), "Electron Paramagnetic Resonance", Wiley.
- Bozkurt, G., (2007), "Fotokromik Bileşiklerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi" Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Cammidge, A.N. ve Gopee, H., (2006), "Perylenophthalocyanines", *Chem. Eur. J.*, 12: 8609-8613.
- Chambrier, I., Cook, M.J., Cracknell, S.J., Mayes, D.A. ve Russel, D.A., (1995), "Octa-alkyl-zinc phthalocyanines: potential photosensitizers for use in the photodynamic therapy of cancer", *Photochem. Photobiol.*, 62: 542-545.
- Chandrasekharam, M., Rao, C.S., Singh, S.P., Kantam, M.L., Reddy, M.R., Reddy, P.Y. ve Toru, T., (2007), "Microwave-assisted synthesis of metalloporphyrazines", *Tetrahedron Letters*, Vol. 48(14): 2627-2630.
- Chauhan, S.M.S. ve Kumari P., (2009), "Synthesis of unsymmetrical benzoporphyrazines in functional ionic liquids and formation of self-aggregates of zinc(II) pyridino[3,4]tribenzoporphyrazines in solutions", *Tetrahedron*, 65: 2518–2524.
- Crossley, M.J., Santic, P.J., Walton, R. ve Reimers, J.R., (2003), "Synthesis and physical properties of biquinoxalanyl bridged bis porphyrins: models for aspects of Photosynthetic Reaction Centres", *Org. Biomol. Chem.*, 1: 2777-2787.
- Comte, C., Gros, C.P., Guillard, R., Kadish, K.M., Ou, Z. ve Shao, J., (2000), "Electrochemical and spectroscopic characterization of cobalt and zinc diaza-18-crown-6 porphyrins and of a zinc dioxocyclam porphyrin", *J. Porph. Phth.*, 4(7): 639-648.
- Cook, A.H., ve Linstead, R.P., (1937), "A further note on the purification of Piperidine", *J. Chem. Soc.*, 929.
- Cook, A.S., Williams, D.B.G., White, A.J.P., Williams, D.J., Lange, S.J., White, A.J.P., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (1997), "Enantiomerically pure "winged" spirane porphyrazinooctals", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36: 760-761.
- Cook, M.J., Cooke, G. ve Jafari-Fini, A., (1995), "A liquid crystalline ferrocenyl-phthalocyanine", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1715-1716.
- Constable, E.C., (1990), "Metals and Ligand Reactivity", Ellis Harwood, New York.
- Dabak, S., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), "Hexakis(alkylthio)- Substitued Unsymmetrical Phtahlosiyanines", *Chem. Ber.*, 127: 2009-2012.
- Davison, A. ve Holm, R.H., (1967), "Metal Complexes Derived From Cis-L,2-Dicyano-L,2-Ethylenedithiolate and Bis(trifluoromethyl)-L,2-Dithiete", *Inorg. Synthesis*, 10: 8-26.
- Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., (1996), "Synthesis and photochemical properties of octacinnamoylsubstituted tetraazaporphyrins", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 9:1801-1810.
- Efimova, S.V., Korzhenevskii, A.B. ve Koifman, O.I., (2008), "Metal Complexes of Tetra(6-

tert-butyl-2,3-quinolino)porphyrizine: I. Synthesis", , Russian Journal of General Chemistry, 78(8): 1614–1621.

Eschenmoser, A., (1988), "Vitamin B₁₂: Experiments Concerning the Origin of Its Molecular Structure", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27(1): 5-39.

Fischer, E.O. ve Pfab, W.Z., (1952), "Cyclopentadiene-metallic complex, a new type of organo-metallic compound", Naturforsch, 7B: 377-379.

Forsyth, T.P., Williams, D.B.G., Montalban, A.G., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (1998), "A Facile and Regioselective Synthesis of Trans-Heterofunctionalized Porphyrizine Derivatives", J. Org. Chem., 63:331-336.

Fuchter, M.J., Beall, L.S., Baum, S.M., Montalban, A.G., Sakellariou, E.G., Mani, N.S., Miller, T., Vesper, B.J., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2005), "Synthesis of porphyrizine-octaamine, hexamine and diamine derivatives", Tetrahedron, 61(25): 6115-6130.

Gaberkorn, A.A., Donzello, M.P. ve Stuzhin P.A., (2006), "Synthesis and Spectroscopic Study of tert-Butyl-Substituted Benzoporphyrizines with Fused 1,2,5-Thiadiazole Fragments", Russian Journal of Organic Chemistry, 42(6): 929-935.

Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., (2005), "Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrizine–Magnesium", Inorg. Chem. Comm., 8(3): 285-288.

Giribabu, L., Chandrasekharam, M.S., Mohan, M., Rao, C., Kantam, S.M.L., Reddy, M.R., Reddy, P.Y. ve Toru, T., (2006), "Highly efficient one-pot synthesis of metalloporphyrizines under mild conditions", Synlett, 48(10): 1604-1606.

Girolami, G.S., Milam, S.N. ve Suslick, K.S., (1988), "Actinide bis(porphyrinate) .pi.-radical cations and dications, including the X-ray crystal structure of [(TPP)₂Th][SbCl₆]", J. Am. Chem. Soc., 110: 2011-2012.

Gül, A. ve Polat, M., (2000), "Synthesis of new porphyrizines with tertiary or quaternized aminoethyl substituents", Dyes Pigments, 45: 195-199.

Gül, A., Dinçer, H.A., Koçak M.B., (2004), "A Novel Route to 4-chloro–5-alkyl-phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It", Journal of Porphyrines and Phthalocyanines, 8(10): 1204-1208.

Gündüz, T., (1994), "Koordinasyon Kimyası", Bilge Yayıncılık, Ankara.

Gonca, E. ve Gül, A., (2005), "Magnesium porphyrizinate with eight triphenylphosphonium moieties", Inorganic Chem. Comm., 8(4): 343–346.

Gonca, E., (2008), "Octakis (9-anthracenylmethylthio) iron porphyrizine derivatives", Journal of Chemical Research, August, 465–467.

Gonca, E. ve Keskin, B., (2009), "Synthesis and characterization of novel soluble seco-porphyrizines with bulky substituents", Journal of Coordination Chemistry, 62(17): 2875-2882.

Gonca, E., Baklacı, Ü.G. ve Dinçer, H.A., (2008), "Seco-porphyrizines with eight (p-tolyl) and (o-tolyl) units", J. Porphyrins Phthalocyanines; 12: 116-122.

- Gouterman, M., (1978), "The Porphyrins", Dolphin, D., Ed., 3: 1-165.
- Gryko, D.T., Zhao, F., Yasseri, A.A., Roth, K.M., Bocian, D.F., Kuhr, W.G. ve Lindsey, J.S., (2000), "Synthesis of Thiol-Derivatized Ferrocene-Porphyrins for Studies of Multibit Information Storage", *J. Org. Chem.*, 65(22): 7356-7362.
- Hanack, M., (1998), "Intrinsic Semiconducting Materials on Phthalocyanine Basis", *Tr. J. Chem.*, 22: 13-22.
- Hanack, M., Frickenschmidt, A., Kammerer, B. ve Vagin, S.I., (2007), "Reactivity of dehydrometallophthalocyanines and porphyrazines", *Chem. A Eur. J.*, 13(3): 985-991.
- Hanack, M. ve Vagin, S.I., (2002), "Synthesis and spectroscopic properties of non-symmetrical benzo-annulated porphyrazines and their metal complexes", *Eur. J. Org. Chem.*, 16: 2859-2865.
- Haoyun, A.N., (1994), "Bis and oligo (benzocrownether)s", *Chem. Rev.*, 94: 939-991.
- Hauser, C.R. ve Lindsay, J.K., (1955), "Ortho Substitution Type of Rearrangement with Quaternary Ammonium Ions of Dicyclopentadienyliron by Potassium Amide", *J. Org. Chem.*, 21: 382.
- Hauser, C.R. ve Lindsay, J.K., (1957), "A minomethylation of Ferrocene to Form N,N-Dimethylaminomethylferrocene and Its Conversion to the Corresponding Alcohol and Aldehyde", *J. Org. Chem.*, 22: 355.
- Hauser, C.R., Lednicer, D., ve Lindsay, J.K., (1958), "Reaction of the Methiodide of N,N-Dimethylaminomethylferrocene with Potassium Cyanide to Form Ferrocylacetonitrile", *J. Org. Chem.*, 23: 653.
- Hasanov, B. ve Gül, A., (2001), "Synthesis and properties of octakis(octylthio) porphyrazinatoiron", *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31(4): 673.
- Herber, R.H., Israel N., Jeffrey O.G., Ryan G.H. ve Nemykin, V.N., (2008), "Metal atom dynamics in organometallics: Cyano ferrocenes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 693: 1850-1856.
- Hirohashi, R., Ohno-Okumura, E. ve Sakamoto, K., (2004), "Phthalocyanines as functional dyes", ICP, Tokyo.
- Hoffman, B.M., Anderson, M.E. ve Barrett, A.G.M., (1999), "Super-Charged Porphyrazines: Synthesis and Physical Properties of Octacationic Tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 38: 6143-6151.
- Venkatesh, B., Hori, H., Miyazaki, G., Nagatomo, S., Kitagawa, T. ve Morimoto, H., (2002), "Coordination geometry of Cu-porphyrin in Cu(II)-Fe(II) hybrid hemoglobins studied by Q band EPR and resonance Raman spectroscopies", *J. Inorg. Biochem.*, 88: 310-315.
- Huile, S. ve Doppelt, P., (1990), "Mesogenic Octakis (Octylthio) Tetraazametallo porphyrines", *New J. Chem.*, 14: 607-609.
- Imrie, C., Loubser, C., Engelbrecht, P., McClelland, C. W. ve Zheng, Y., (2003), "The synthesis and liquid crystal behaviour of monosubstituted Ferrocenomesogens", *Journal of Organometallic Chemistry*, 665: 48-64.

Imrie, C., Loubser, C., Engelbrecht, P., McClelland, C. W., (1999) "The use of a modified Suzuki reaction for the synthesis of monoarylferrocenes", *Christopher., J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1: 2513-2523.

Infante, I. ve Lelj, F., (2003), "Role of methyl substitution on the spectroscopic properties of porphyrazines. A TDDFT study using pure and hybrid functionals on porphyrazine and its octamethyl derivative", *Chemical Physics Letters*, 367: 308-318.

Jory, J., (1990), "Photosensitized processes in vivo: Proposed phototherapeutic applications", *Photochem. Photobiol.*, 52: 439-443.

Kadish, K.M., Caemelbecke, E. V., Tabard, A., Aukaloo, A. M., Richard, P. ve Guillard, R., (1998), " Physicochemical characterization of sigma bonded aryl iron(III) porphycenes. X-Ray structures of (Etioipc)Fe(3,5-C₆F₂H₃) and (EtioPc)In(C₆H₅), where EtioPc is the dianion of 2,7,12,17-tetraethyl-3,6,13,16-tetramethylporphycene", *Inorg. Chem.*, 37: 6168-6175.

Kadish, K.M., Ou, Z., Tan, X., Boschi, T., Monti, D., Fares ve Tagliatesta, P., (1999), "Synthesis and Electrochemistry of cobalt betahalogenated mesotetraphenyl porphyrins containing a nitrosyl axial ligand", *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, 10: 1595-1601.

Kadish, K.M., Smith, K.M. ve Guillard, R., (2000), "The Porphyrin Handbook: Electron transfer", vol.8, Academic Press, USA.

Kandaz, M., Özkaya, A.R., Koca, A. ve Salih, B., (2007), "Water and alcohol-soluble octakis-metalloporphyrazines bearing sulfanyl polyetherol substituents: Synthesis, spectroscopy and electrochemistry", *Dyes and Pigments*, 74: 483-489.

Kealey, T.J. ve Pauson, P.L., (1951), "A New Type of Organo-Iron Compound", *Nature*, 168: 1039-1040.

Keskin B., (2003), "Yeni tert-Butilbenzil Bromür Gruplar İçeren Polifonksiyonel Porfirazinlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Komplekslerinin Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Keskin, B., Avcıata, U., Gül, A. ve Köseoğlu, Y., (2008), "Synthesis and EPR studies of porphyrazines with bulky substituents", *Polyhedron*, 27: 1155-1160.

Khelevina, O.G. ve Stuzhin, P.A., (1996), "Azaporphyrins: Structure of The Reaction Center and Reactions of Complex Formation", *Coord. Chem. Rev.*, 147: 41-86.

Kılıçarslan, F.A., (2009), "Periferal konumlarda hacimli süstitüentler içeren porfirazinler", Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

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

Kobayashi, N., (2001), "Meso-Azaporphyrins and Their Analogues", *The Porphyrin Handbook*, Ed: K.M. Kadish, K.M. Smith ve R. Uilard, Academics Pres., New York, 301-333.

Kobuke, Y., (2006), "Artificial Light-Harvesting Systems by Use of Metal Coordination", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2333-2351.

Koca, A., Gonca, E. ve Gül A., (2008), "Voltammetric and spectroelectrochemical characterization of porphyrazines: Electrochemical metal sensor", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612:231-240.

Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S., Marinina, L.E., ve Luk'yanets, E.A., (1982), "The most important publications of A.A. Akhrem on the Chemistry of Heterocyclic Compounds", *Chem. Heterocycl. Comp. (Eng. Transl.)*, 18(12): 1269-1271.

Korzhenevskii, A.B., Markova, L.V., Efimova, S.V., Koifman O.I. ve Zelenov, A.A., (2005a), "Metal Complexes of a Hexameric Network Tetrapyrazinoporpyrazine: I. Synthesis and Identification", *Russian Journal of General Chemistry*, 75(6): 988-985.

Korzhenevskii, A.B., Markova, L.V., Efimova, S.V., Koifman O.I. ve Zelenov, A.A., (2005b), "Metal Complexes of a Hexameric Network Tetrapyrazinoporpyrazine: II. Complexing Sorption Properties", 75(6): 985-989.

Lai, K., Shen, W., Wang, Y., Cheng, K. ve Lee, G., (2006), "Monosubstituted thermotropic ferrocenomesogens containing heterocyclic pyrazole", *Chung Tetrahedron*, 62: 8035-8044.

Lee, S., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2001), "Synthesis of Near-IR Absorbing/Emitting Porphyrazine Derivatives with Tunable Solubility", *J. Org. Chem.*, 66: 461-465.

Lever, A.B.P., (2003), "Comprehensive Coordination Chemistry II From Biology to Biotechnology - Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification and Structure", vol.1, 510-513, Elsevier-Pergamon, Kanada.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989), "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 1, VCH, Weinheim.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993a), "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 2, VCH, Weinheim.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993b), "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 3, VCH, Weinheim.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1996), "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 4, VCH, Weinheim.

Lloyd, D., (1990), "The chemistry of conjugated cyclic compounds", Lloyd, D. Ed., 77, John Wiley & Sons: Chichester.

Lindsey, J.S., Ambrose, A., Wagner, R.W., Rao, P.D., Riggs, J.A., Hascoat, P., Diers, J.R., Seth, J., Lammi, R.K., Bocian, D.F. ve Holten, D., (2001), "Design and Synthesis of Porphyrin-Based Optoelectronic Gates", *Chem. Mater.*, 13: 1023-1034.

Linstead, R.P. ve Whalley, M., (1952), "Tetrazaporphin and its Metallic Derivatives, Conjugated Macrocycles - Part XXII", *J. Chem Soc.*, 4839-4846.

Luk'yanets, E.A., (1992), "Phthalocyanines and Their Analogues in New Fields Of Technology", *Mol. Mat.*, 1: 209-216.

Mack, J., Stillman, M.J., Kobayashi, N., (2007), "Application of MCD spectroscopy to porphyrinoids", *Coordination Chem. Reviews*, 251: 429-453.

- Makhseed, S., Samuel, J., Ibrahim, F. ve Makhseed, S., (2008), "Synthesis and characterization of non-aggregating octa-substituted azaphthalocyanines bearing bulky phenoxy substituents", *Tetrahedron*, 64(37): 8871-8877.
- Manas, E.S., Spano, F.C. ve Chen, L.X., (1997), "Nonlinear optical response of cofacial phthalocyanine dimers and trimers", *J. Chem. Phys.*, 107:707.
- Maree, M.D., Neuse, E.W., Erasmus, E. ve Swarts J.C., (2008), "Synthesis and Anchoring of Antineoplastic Ferrocene and Phthalocyanine Derivatives on Water-Soluble Polymeric Drug Carriers Derived from Lysine and Aspartic Acid", *Metal-Based Drugs*, Article ID 217573, 1-10.
- Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., (1978), "Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolino)uranium(VI) and Its Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 100:1695-1705.
- Mbatha, B.G., (2006), Doktora Tezi, University of Johannesburg, Güney Afrika.
- McKeown, N.B., (1998), "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press.
- Meyers, M. J., Sun, J., Carlson, K.E., Marriner, G.A., Katzenellenbogen, B.S. ve Katzenellenbogen, J.A., (2001), "Estrogen Receptor- β Potency-Selective Ligands: Structure Activity Relationship Studies of Diarylpropionitriles and Their Acetylene and Polar Analogues", *J. Med. Chem.*, 44(24): 4230-4251.
- Miller, S.A., Tebboth, J.A. ve Tremaine, J.F., (1952), "114.Dicyclopentadienyliron", *J. Chem. Soc.*, 632-635.
- Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003), "Acetylenic Quinoxalino-porphyrazines as Photosensitisers for Photodynamic Therapy", *Chem. Eur. J.*, 9(5): 1233-1241.
- Montforts, F.-P., Gerlach, B. ve Höper, F., (1994), "Discovery and Synthesis of Less Common Natural Hydroporphyrins", *Chem. Rev.*, 94: 327.
- Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., (1988), "Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 27: 1287-1291.
- Moan, J., (1990), "Properties for optimal PDT sensitizers", *J. Photochem. Photobiol. B: Biol*, 5: 521-524.
- Molander, G.A. ve Bernardi, C.R., (2002), "Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Potassium Alkenyltrifluoroborates", *J. Org. Chem.*, 67: 8424-8429.
- Montalban, A.G., Lange, S.J., Beall, L.S., Mani, N.S., Williams, D.J., White, A.J.P., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (1997), *J. Org. Chem.*, 62: 9284.
- Montalban, A.G., Meunier, H.G., Ostler, R.B., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., ve Rumbles, G., (1999), "Photoperoxidation of a Diamino Zinc Porphyrazine to the seco-Zinc Porphyrazine: Suicide or Murder?", *J. Phys. Chem. A*, 103: 4352-4358.
- Montalban, A.G., Michel S.L.J., Baum, S.M., Vesper B.J., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett A.G.M. ve Hoffman B.M., (2001), "Lanthanide porphyrazine sandwich complexes: synthetic, structural and spectroscopic investigations", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3269-3273.

- Montalban, A. G., Baum, S. M., Barrett A. G. M. ve Hoffman B. M., (2003), "Studies on *seco*-porphyrazines: a case study on serendipity", Dalton Trans., 2093-2102.
- Musil, Z., Zimcik, P., Miletin, M., Kopecky, K., Petrik, P. ve Lenco, J., (2007), "Influence of electron-withdrawing and electron-donating substituents on photophysical properties of azaphthalocyanines", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 186: 316-322.
- Nalwa, H.S., Engel, M.K., Hanack, M. ve Pawlowski, G., (1997), "Third-order nonlinear optical properties of trans-dihydroxy-1,6,11,16-tetra(tert-butyl)porphyrazine germanium thin films", Appl. Phys. Lett., 71: 2070.
- Nalwa, H.S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M.K., (1999), "Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrazine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating the Effect of π -conjugation Length on Third-order Optical Nonlinearity of Twodimensional Molecules", Chemical Physics., 245: 17-26.
- Nazlı, A., (2007), "Porfirazin esaslı supramoleküler yapılar", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nemykin, V.N., Maximov, A.Y. ve Koposov, A.Y., (2007a), "Mercury-Free Preparation, Characterization, and Molecular Structure of Tricyanovinylferrocene Using an Unusual Reaction between Ferrocene and Tetracyanoethylene", Organometallics, 26: 3138-3148.
- Nemykin, V.N., Makarova, E.A., Grosland, J.O., Hadt, R.G. ve Koposov, A.Y., (2007b), "Preparation, Characterization, Molecular and Electronic Structures, TDDFT, and TDDFT/PCM Study of the Solvatochromism in Cyanovinylferrocenes", Inorg. Chem., 46(23): 9591-9601.
- Nemykin, V.N., Barrett, C.D., Hadt, R.G., Subbotin, R.I., Maximov, A.Y., Polshin, E.V. ve Koposov, A.Y., (2007c), "Mixed-valence states formation in conformationally flexible metal-free 5,10,15,20-tetraferrocenylporphyrin and 5,10-bisferrocenyl-15,20-bisphenylporphyrin", Dalton Trans., 3378-3389.
- Nemykin, V.N., Galloni, P., Floris, B., Barrett, C.D., Hadt, R.G., Subbotin, R.I., Marrani, A.G., Zanoni, R. ve Loim, N.M., (2008), "Metal-free and transition-metal tetraferrocenyl porphyrins part 1: synthesis, characterization, electronic structure, and conformational flexibility of neutral compounds", Dalton Trans., 4233-4246.
- Nie, H., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (1999), "Porphyrazinehexamines and dinitroporphyrazines: Synthesis, characterization, and complementary electrochemistry", J. Org. Chem., 64: 6791-6796.
- Nikolaev, I.Y., Kudrik, E.V., Kulinich, V.P. ve Shaposhnikov, G.P., (2005), "Unsymmetrical Pentoxy-Substituted Porphyrazines", Russian Journal of General Chemistry, 75(3): 468- 472.
- Nolte, R.J.M. ve Nostrum, C.F.V., (1996), "Functional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines", J. Chem. Commun., 21: 2385-2392.
- Nostrum, C.F.V., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M., (1995), "Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics", J. Am. Chem. Soc., 117: 9957-9965.
- Nostrum, C.F.V. ve Nolte, R.J.M., (1996), "Functional supramolecular materials: self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines", Chem. Commun., 2385-2392.

- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., (1982), "Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors", *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 5245-5247.
- Philip, R., Ravikanth, M. ve Kumar, G.R., (1999), "Studies of third order optical nonlinearity in iron(III) phthalocyanine μ -oxo dimers using picosecond four-wave mixing", *Opt. Commun.*, 165: 91.
- Poon, K., Liu, W., Chan, P., Yang, Q., Chan, T.W.D., Mak, T.C.W. ve Ng D.K.P., (2001), "Tetrapyrrole Derivatives Substituted with Ferrocenylethynyl Moieties. Synthesis and Electrochemical Studies" *J. Org. Chem.*, 66(5): 1553–1559.
- Pullen, A.E., Faulmann, C. ve Cassoux, P., (1999), "Synthesis and investigation of chalcogen atom substituted dinitriles and porphyrazines", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 269-276.
- Ristori, S., Salvati, A., Martini, G., Spalla, O., Pietrangeli, D., Rosa, A. ve Ricciardi, G., (2007), "Synthesis and Liposome Insertion of a New Poly(carboranylalkylthio)porphyrazine to Improve Potentiality in Multiple-Approach Cancer Therapy", *J. Am. Chem. Soc.*, 129: 2728-2729.
- Rojo, G., de la Torre, G., Garcia-Ruiz, J., Ledoux I., Torres, T., Zyss, J. ve Lopez-Agullo, F., (1999), "Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalosyanines for Second-Order Nonlinear Optics", *Chemical Physics.*, 245: 27-34.
- Rodriguez-Morgade, M.S. ve Stuzhin, P.A., (2004), "The Chemistry of Porphyrazines: an Overview", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8: 1129-1165.
- Okura, I., (2000), "Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines", Kodansya, Tokyo.
- Okura, I., (2001), "Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines", Taylor & Francis.
- Ödevci, Ö., (2005), Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, R. ve Gül, A., (2004), "Construction of nonanuclear supramolecular structures from simple modular units", *Tetrahedron Lett.*, 45: 947- 949.
- Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M. ve Cook, M.J., (2005), "Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer", *Dyes and Pigments*, 64(1):63-71.
- Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M. ve Cook, M.J., (2008a), "Investigation of zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(2,3-pyrido) porphyrazine as an efficient photosensitizer by cyclic voltammetry", *Dyes and Pigments*, 78(3): 213-218.
- Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M. ve Cook, M.J., (2008b), "Investigation of Zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(2,3-pyrido) Porphyrazine for Application as Photosensitizer in Photodynamic Therapy of Cancer", *Met. Based Drugs*, 2008: 392090.
- Sakellariou, E.G., Montalban, A.G., Meunier, H.G., Rumbles, G., Philips, D., Oster, R.B., Shuling, K., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2002), "Peripherally metalated secoporphyrazines: a new generation of photoactive pigments," *Inorganic Chemistry*, 41(8): 2182-2187.

- Sakellariou, E.G., Montalban, A.G., Beall S.L., Henderson, D., Meunier, H.G., Phillips, D., Suhling, K., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2003), "Novel peripherally functionalized seco-porphyrazines: synthesis, characterization and spectroscopic evaluation", *Tetrahedron* 59(10): 9083-9090.
- Savage, D., Gallagher J.F., Ida, Y., Kenny, P.T.M., (2002), "Semi-rigid *N*-para-ferrocenyl(benzoyl)amino-acid esters for biomaterials: synthesis and characterization of Fc-C₆H₄CONHCH(R)CO₂Me where Fc=(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄) and R=H,CH₃, CH₂CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅ and the X-ray crystal structures of Fc-C₆H₄CO₂Me and the L-alanine derivative Fc-C₆H₄CONHCH (CH₃) CO₂Me", *Inorganic Chemistry Communications*, 5: 1034–1040.
- Scheidt, W.R., Kastner, M.E. ve Hatano, K., (1978), "Stereochemistry of the Toluene Solvate of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphinatozinc(II)", *Inorg. Chem.*, 17(3): 706-710.
- Schramm, L.E.S. ve Hoffman, B.M., (1980), "Bis(alkylthio) Tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 19: 383-385.
- Schmidle, C.J. ve Mansfield, R.C., (1955), "The Aminomethylation of Olefins. I. The Reaction of Secondary Amines, Formaldehyde, and Olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, 17: 4636.
- Schipper, E.T.W.M., Heuts, J.P.A., Hopstaken, H.P.C., Pinckaers, R.P.M., Piet, P. ve German, A.L., (1995), "Effects of Solvents On The Cobalt Phtalocyanine-Catalyzed Oxidation of Hydrophobic Thiols", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1(97): 7-14.
- Scott, A.I., (1993), "How Nature Synthesizes Vitamin B₁₂ -A Survey of the Last Four Billion Years", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32: 1223-1243.
- Seotsanya-mokhosi, I., Kuznetsova, N. ve Nyokong, J.T., (2001), "Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporphyrazines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(3): 215–222.
- Sessler, J.L., Murai, T., Lynch, V. ve Cyr M., (1988), "An "Expanded Porphyrin": The Synthesis and Structure of a New Aromatic Pentadentate Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, 110(16): 5586-5588.
- Sessler, J.L., Murai, T., Lynch, V. ve Cyr, M., (1992), "Synthesis and X-ray Characterization of a Uranyl(VI) Schiff Base Complex Derived from a 22 Condensation Product of 3,4-Diethylpyrrole-2,5-dicarbaldehyde and 1,2-Diamino-4,5-dimethoxybenze", *Inorg. Chem.*, 31: 529-531.
- Sessler, J.L. ve Tomat, E., (2007), "Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins", *Acc Chem. Res.*, 40(5): 371-379.
- Simmons, H.E., Blomstrom, D.C. ve Vest, R.D., (1962), "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile", *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 4756-4771.
- Sirigu, A., (1992), "Discotic mesomorphism of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(alkyl-thio) 5,10,15,20 tetraaza porphyrin and its complexes with some divalent transition metal ions Synthesis and characterization", *Liquid Crystals*, 12(6): 941-960.
- Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1996), "Azaporphyrins: Structure of The Reaction Center and Reactions of Complex Formation", *Coord. Chemistry Reviews*, 147: 41-86.
- Stuzhin, P.A., Bauer, E.M. ve Ercolani, C., (1998). "Tetrakis(thiadiazole) porphyrazine. Synthesis and properties of tetrakis(thiadiazole) porphyrazine and its magnesium and copper derivatives", *Inorg. Chem.*, 37: 1533-1539.

- Stuzhin, P.A., (1999), "Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphalites", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3: 500-513.
- Tabata, K., Fukushima, K., Oda, K. ve Okura, I., (2000), "Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin", *J. Porph. Pht.*, 4: 278-284.
- Thamae, M., ve Nyokong, T., (1999), "Cobalt(II) Porphyrine Catalysed Reduction of Nitrite", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470: 126-135.
- Torres, T., De la Torre, G., Vazques, P. ve Agullo-Lopez, F., (1998), "Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications", *J. Mater. Chem.*, 8: 1671.
- Tuncer, S., Koca, A., Gül, A. ve Avcıata, U., (2009), "1,4-Dithiaheterocycle-fused porphyrines: Synthesis, characterization, voltammetric and spectroelectrochemical properties", *Dyes and Pigments*, 81: 144-151.
- Tsai, C.Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C., (1998), "Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrine Derivatives", *Chemical Physics*, 240: 191-196.
- Uchida, H., Tanaka, H., Yoshiyama, H., Reddy, P.Y., Nakamura, S. ve Toru, T., (2002), "Novel Synthesis of Phthalocyanines from Phthalonitriles under Mild Conditions", *Synlett*, 1649.
- Uchida, H., Reddy, P.Y., Nakamura, S. ve Toru, T., (2003), "Novel Efficient Preparative Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS", *J. Org. Chem.*, 68(22): 8736-8738.
- Uchida, H., Yoshiyama, H., Reddy, P.Y., Nakamura, S. ve Toru, T., (2004), "The Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines from Phthalonitriles with Hexamethyldisilazane", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77: 1401.
- Vagin, S., Barthel, M., Dini, D. ve Hanack, M., (2003), *Inorganic Chemistry*, "Synthesis and Characterization of (Octaaryl-tetraazaporphyrinato)indium(III) Complexes for Optical Limiting", 42(8): 2683-2694.
- Victor W.D., Tobin J.M. ve William A.W., (1975), "Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline)", *J. Am. Chem. Soc.*, 97(16): 4519-4527.
- Yasuhide, I., Zin, S.Y., Dongho, K. ve Atsuhiko, O., (2007), "meso-Aryl-Substituted Subporphyrins: Synthesis, Structures, and Large Substituent Effects on Their Electronic Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 129(15): 4747-4761.
- Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C. ve Woodward R.B., (1952a), "The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl", *J. Am. Chem. Soc.*, 74(8): 2125-2126.
- Wilkinson, G., (1952b), "The Preparation and Some Properties of Ruthenocene and Ruthenicinium Salts", *J. Am. Chem. Soc.*, 74(23): 6146-6147.
- Zanillo, P., (2003a), "Inorganic Electrochemistry - Theory, Practice and Application", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 363-371.
- Zanillo, P., (2003b), "Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 160-188.

Zanetto, P., (2003c), "Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2-6.

Zimcik, P., Novakova, V., Miletin, M. ve K. Kopecky, (2008), "Azaphthalocyanines Containing Pyrazine Rings with Focus on the Alkylheteroatom, Aryl and Heteroaryl Substitution and Properties Important in Photodynamic Therapy", *Macrocyclics* 1(1): 21-29.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 06.10.1972

Doğum Yeri İstanbul

İlkokul 1978-1983 Halide Edip Adıvar İlkokulu, Şişli

Orta Öğretim 1983-1986 Şişli Orta Okulu

Lise 1986-1989 Kabataş Ticaret Lisesi

Lisans 1989-1994 Uludağ Üniversitesi, Necatibey Eğitim Fakültesi
Kimya Öğretmenliği Bölümü

Yüksek Lisans 2001-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Doktora 2003-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı Kurumlar

1994-1998 Kimya ve Fen Öğretmeni

1998-2000 FÜ Araştırma Görevlisi

2001-devam ediyor YTÜ Araştırma Görevlisi