

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YENİ TİP PORFİRAZİN SENTEZİ

Kimya Öğretmeni Mehmet CANIKLI

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

Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1 GİRİŞ.....	1
2 Genel Bilgi.....	2
2.1 Tetrapirrol makrosikliklerin genel tanımı	2
2.2 Porfirazinler	3
2.3 Porfirazin sentezi.....	5
2.3.1 Porfirazinlerin Genel sentez yöntemleri.....	9
2.3.2 Bis(Dimetilamino)Porfirazinin Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri.....	12
2.4 Template(kalıp) Etki	14
2.5 Porfirazinlerin kullanım alanları	19
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
3.1 Başlangıç maddelerinin sentezi.....	24
3.1.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi.....	24
3.1.2 Ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun sentezi.....	24
3.1.3 Heptiltiyomaleonitril sentezi.....	25
3.1.4 Oktakis heptiltiyo porfirazinato magnezyum sentezi.....	26
3.1.5 Hidrojen porfirazin sentezi	27
3.1.6 Oktakis heptiltiyo porfirazinato kobalt sentezi	28
3.1.7 Oktakis heptiltiyo porfirazinato bakır sentezi.....	29
3.1.8 Oktakis heptiltiyo porfirazinato çinko sentezi	30
4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	31
5 ŞEKİLLER.....	34
KAYNAKLAR.....	
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMA LİSTESİ

CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPz	Bakır porfirazin
CF ₃ COOH	Trifloroasetikasit
DMF	Dimetilformamid
DNA	Deoksiribonükleikasit
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₂ Pz	Metalsiz porfiraz
HCl	Hidroklorik asit
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
M	Metal atomu
MPz	Metalli porfirazin
MgPz	Magnezyum porfirazin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NLO	Nonlineer optik
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Fotodinamik terapi
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)
ZnPz	Çinko porfirazin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Porfirin, Porfirazin, Tetrabenzoporfirin, Ftalosiyanın	2
Şekil 2.2	Metalsiz ve Metalli Porfirazin.....	5
Şekil 2.3	Periferik konumlar ve tuzlar.....	6
Şekil 2.4	Metal Porfirazin eldesi.....	6
Şekil 2.5	Pirol türevlerinin tetramerleşmesi sonucunda sentezlenen porfirazinler.....	8
Şekil 2.6	Porfirazinlerin genel görüntüsü.....	9
Şekil 2.7	Çeşitli sentezlerde kullanılan ve elde edilen maddeler	10
Şekil 2.8	Porfirazinlerin N-fonksiyonelli yan grupları	13
Şekil 2.9	Halka kapatılması.....	14
Şekil 2.10	Molekül içi amid transferi.....	15
Şekil 2.11	Fermuar reaksiyonu	15
Şekil 2.12	Halkaların büyümesi.....	16
Şekil 2.13	Molekül içi kalıp etkisi	16
Şekil 2.14	Moleküllerarası kalıp etkisi	17
Şekil 2.15	Metalloidlerin kalıp etkisi.....	18
Şekil 2.16	Porfirazin Photosensitizer	19
Şekil 2.17	Süstitüe tetra (6,7)kinoksalino porfirazin	20
Şekil 2.18	Tümörlerin tedavisi için kullanılan GdPz.....	20
Şekil 3.1	Sodyumsiyano ditiyo formiyat sentezi	23
Şekil 3.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzu	23
Şekil 3.3	Heptil tiyo maleonitril sentezi.....	24
Şekil 3.4	Oktakis heptiltiyo porfirazinato magnezyum sentezi.....	25
Şekil 3.5	Hidrojen Pz sentezi.....	26
Şekil 3.6	Oktakis heptiltiyo porfirazinato kobalt sentezi	27
Şekil 3.7	Oktakis heptiltiyo porfirazinato bakır sentezi.....	28
Şekil 3.8	Oktakis heptiltiyo porfirazinato çinko sentezi	29

Şekil 3.9	1,2-bis-(heptiltiyo)maleonitrilbileşiğinin UV spektroskopisi.....	33
Şekil 3.10	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato hidrojen bileşiğinin UV spektroskopisi.....	33
Şekil 3.11	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato magnezyum bileşiğinin UV spektroskopisi.....	34
Şekil 3.12	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato bakır bileşiğinin UV spektroskopisi.....	34
Şekil 3.13	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato çinko bileşiğinin UV spektroskopisi.....	35
Şekil 3.14	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato kobalt bileşiğinin UV spektroskopisi.....	35
Şekil 3.15	Bromoheptan bileşiğinin FT-IR spektroskopisi.....	36
Şekil 3.16	1,2 -bis-(heptiltiyo)maleonitril bileşiğinin FT-IR spektroskopisi.....	37
Şekil 3.17	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato magnezyum bileşiğinin FT-IR spektroskopisi....	38
Şekil 3.18	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato çinko bileşiğinin FT-IR spektroskopisi	39
Şekil 3.19	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato kobalt bileşiğinin FT-IR spektroskopisi	40
Şekil 3.20	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato bakır bileşiğinin FT-IR spektroskopisi.....	41
Şekil 3.21	1,2- Bis-(heptiltiyo) Maleonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektroskopisi.....	42
Şekil 3.22	Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato magnezyumun ¹ H NMR spektroskopisi	43
Şekil 3.23	1,2- Bis-(heptiltiyo) Maleonitril bileşiğinin MS spektroskopisi	44

ÖNSÖZ

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

Gerek tezin hazırlanmasında, gerek laboratuvarında yapılan çalışmalarda, ilgi ve anlayışıyla yardımcı olan ve her türlü konuda bilgi ve desteğini benden esirgemeyen Dr. İbrahim Erden'e ve Arř.Gör.Ali Erdoęmuř'a ve laboratuvar çalışmalarına katkıda bulunan Anorganik Kimya Anabilim Dalındaki tüm arkadaşlarıma, bu süreçte bana sabır gösteren aileme saygı ve teşekkürlerimi arz ederim.

ÖZET

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

Bu çalışmanın amacı, Mg metaliyle birlikte heptil grubu taşıyan yeni bir porfirazin türevi hazırlandıktan sonra trifloroasetik asitle önce metalsiz porfirazin(hidrojen porfirazin) ve ardından farklı metallerin tuzu sayesinde bu metallerin türevinin elde edilmesidir.

1,2-bis-(heptiltiy)maleonitril bileşiği, disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin bromoheptan ile aseton içerisinde 21 saat süren reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Magnezyum, n-bütanol ve bis(heptiltiy)maleonitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile magnezyum porfirazin sentezlendi. Magnezyum porfirazin, trifloroasetik asit ile muamele edilerek metalsiz porfirazin elde edilmiştir. Bu ürünün bir sonraki reaksiyonunda, çeşitli metal tuzları (kobalt(II) asetat, bakır(II) asetat ve çinko(II) asetat) ile reaksiyonu sonucunda metalli (MPz) porfirazinler elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin UV, IR ve ¹H NMR spektrumları incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: porfirazin, 1,2-bis-(heptiltiy)maleonitril

ABSTRACT

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

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

1,2-bis-(heptylthio)maleonitrile has been obtained from the reaction of disodium salt, bromoheptane and acetone at 21 hours. MgPz has been synthesized through the cyclotetramerization reaction of magnesium and n-butanol with bis-(heptylthio)maleonitrile. The metal free porphyrazine derivative was obtained by its treatment with trifluoroacetic acid and further reaction of this product with cobalt(II) acetate, copper(II) acetate and zinc(II) acetate led to the metal porphyrazine (MPz, M=Co, Cu and Zn). These new compounds have been investigated and characterized by UV, FT-IR and ¹H NMR analysis methods.

Keyword : porphyrazine, 1,2-bis-(heptylthio)maleonitrile

1. GİRİŞ

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

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

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

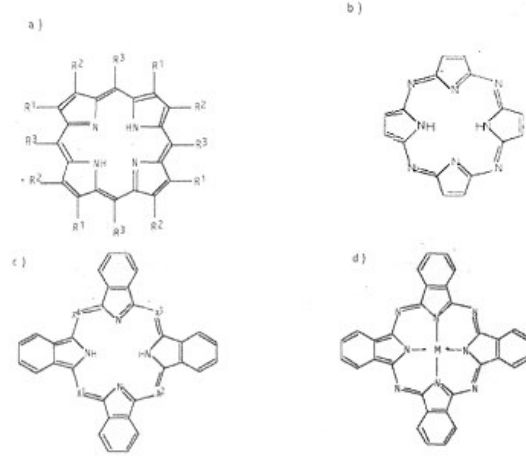
Porfirazin makrohalkasının merkezinde bulunan metal iyonu, moleküler özelliklerin geliştirilmesinde ve kontrol edilmesinde yapıya bir çok yeni özellikler kazandırır. Ayrıca metalporfirazinlerin optik sınırlayıcı etki gösterdiği tespit edilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Tetrapireol Makrosikliklerin Genel Tanıtımı

Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapireol türevleri, pratik ve teorik olarak yoğun bir şekilde incelenen bileşiklerdir (Leznoff ve Lever 1993). Tüm yapılarda dikkat çeken ortak özellik 16 elektronlu konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört pirol biriminin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasından meydana gelir ve bu yapıya porfirin denir (Şekil 2.1.a). Porfirin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesiyle oluşan yapıya porfirazin (Şekil 2.1.b), dört tane benzo yapısının pirol gruplarına eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin (Şekil 2.1.c) ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyanın (Şekil 2.1.d) denir.

Porfirinik makrosiklikler, çeşitli sentezlenebilme metodları, sayısız teknolojik uygulamaları ve biyolojik önemleri nedeniyle büyük ilgiye sahiptirler. Porfirin ve türevlerinin kimyasal ve geometrik özellikleri moleküle çok önemli inceleme alanları doğurmuştur.



Şekil 2.1 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanın

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

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

Ftalosiyaninde olduğu gibi, porfirazinde de önceliği Linstead grubunun İngiltere’de gerçekleştirdiği çalışmalar almıştır (Linstead ve Whalley, 1952; Ficken ve Linstead, 1952). Porfirazinin sentezinde Linstead tarafından önerilip halen de geçerli olan yöntem maleoik asit dinitril türevlerinin magnezyum alkolatlarla tetramerize olmasıdır.

2.2 PORFİRAZİNLER

Porfirazinler (Tetraazaporfirinler) ve türevleri tetrapirel çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılardır. Hemoglobinin, miyoglobinin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluştururlar. Tabiatta fotosentez, hücreleri oksijen ile besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirdiklerinden dolayı insan hayatında ilmi ve pratik ilgiye sebep olmaktadır (Kopranenkov ve Luk’yanets, 1995).

Porfirazinlerin bazı türevlerinin mesela ftalosiyaninlerin pratikte kullanım alanı geniştir. Ftalosiyaninler kaliteli boya ve pigment olarak pratikte kullanılmaktadır. Son yıllarda bu maddeler lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak, elektrokromik ve elektrografik malzeme olarak, radyasyon malzemelerinde katalizör olarak, virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde yeni uygulama alanları bulmaktadır. Teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi bilim adamlarının önüne çıkan ekoloji problemlerini iyileştirmek için bu tür yeni maddelerin sentezini gerektirmektedir. Bu maddeler otomobil egzozlarından yanma sonucu atılan karbondioksit gazının, ya da fabrika bacalarından havaya bırakılan azot oksitlerin zararlı etkilerinin yok edilmesinde, petrolün ve doğalgazın kükürtten temizlenmesinde önemli roller üstlenirler.

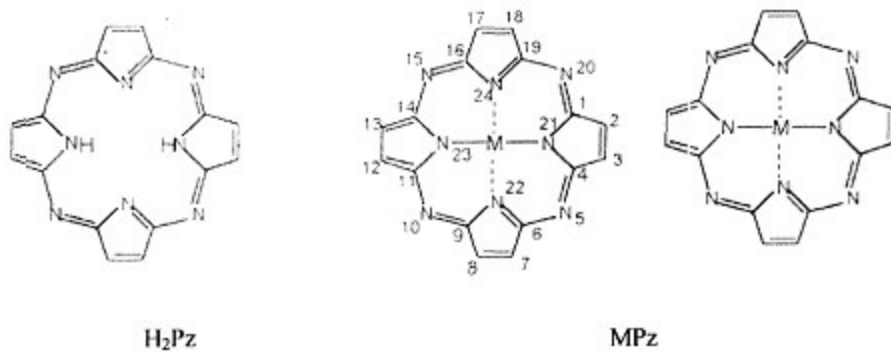
Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler gereklidir. Porfirazinlerin (Pz) ve ftalosiyaninlerin olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyici olmalarıdır. Porfirazinler, ftalosiyaninler gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir. Ancak son yıllarda

porfirazinler üzerinde çalışmalar artmıştır (Kopranenkov ve Luk'yanets,1995; Nemunkin, Kostramina, ve Volkov, 1995; Stuzhin, Hamdush ve Ziener, 1995; Eichhorn, Rutlon, Wöhrle ve Stumpe, 1996; Nostrum ve Nolte, 1996a; Fitzgerald, Yap, Rheingold, Brewer, May ve Brewer, 1996)

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 dört tane mezo-azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995; Stuzhin ve Khelevina, 1996).

Porfirazin bileşikleri kullanılan süstitüe gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil-(metil) (Brown vd., 1957), ter-butil (Shushkevich vd., 1987), uzun alkil (Konratenko vd., 1992), tetraalkoksi (veya fenoksi) (Kopranenkov vd., 1982), tetraalkil-(veya fenil)tiyo (Kopranenkov vd., 1982), tetraalkilamino (Kopranenkov vd., 1982), tetrafenil (Kopranenkov vd., 1979), ve bu bileşiğin siyano (Kopranenkov vd., 1979), nitro (Shushkevich vd., 1987), karboksi (Kopranenkov vd., 1979) türevleri, oktaalkil (metil) (Bugaley vd., 1995), etil (Fitzgerald vd., 1991), siklik (Ficken ve Linstead, 1952) veya kümeleşmiş alkil (Kopranenkov ve Rumyantseva, 1975)), oktaalkiltiyo (Konratenko vd., 1992), oktaariltiyo (Konratenko vd., 1992), oktaalkilamino (Kopranenkov vd., 1982), oktaalkoksi (Cook vd., 1997), oktafenil (Shushkevich vd., 1987) ve karışık süstitüentli (Goldberg vd., 1998) türevleri olarak sayılabilir.

Metalsiz porfirazin (H_2Pz), porfirin ve ftalosiyanın arasında önemli özellikler taşımaktadır. Molekülün yerleşik sistemi karşılıklı olarak simetriktir ve iç kromoforunun 18 π elektronu vardır.



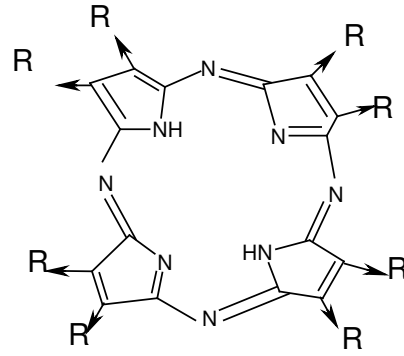
Şekil 2.2 Metalsiz ve metalli (MPz)

Porfirazinler pek çok özellikleri ile ftalosiyanimlere benzeyen tetrapirrol bileşik grubudur. Ftalosiyanimlerden daha hafif şartlarda sentez edilebilmeleri, daha iyi çözünürlük göstermeleri gibi üstünlükler taşıyan porfirazinler, son yıllarda artan bir yoğunlukla ele alınmaya başlanmıştır.

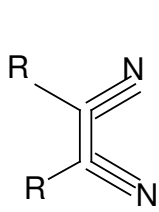
2.3.PORFİRAZİN SENTEZİ

Ftalosiyanim bileşiklerindeki benzen halkalarının bulunmadığı yapılar porfirazinler olarak bilinmektedir. Bunlarda benzen halkasının yokluğu nedeniyle yalnızca periferik konumlar bulunur (pirrol grubunun 3 ve 4 numaralı konumları). Burada da ftalosiyanimlerde olduğu gibi dinitril bileşikleri kullanılmaktadır. Kullanılan dinitril bileşiği maleonitril olarak bilinir.

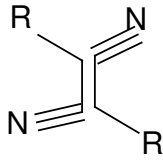
Bunun trans izomeri olan fumaronitril bileşiği reaksiyona girmemektedir. Reaksiyonda maleonitrilin fumaronitrile dönüşmesi büyük bir engel olduğundan sentezlerde daha çok R grupları yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilir. Bileşiğin sentezi oldukça basittir, karbon sülfür ve sodyum hidroksit arasındaki reaksiyondan meydana gelen ditiyoformat bileşiğinin yükseltgenmesiyle dimerleşmesi sağlanmakta ve izobutanol kloroform varlığında istenen bileşiğe ulaşılmaktadır.



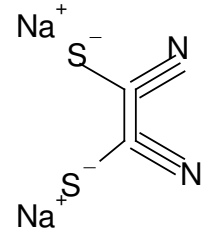
periferel konumlar



maleonitril



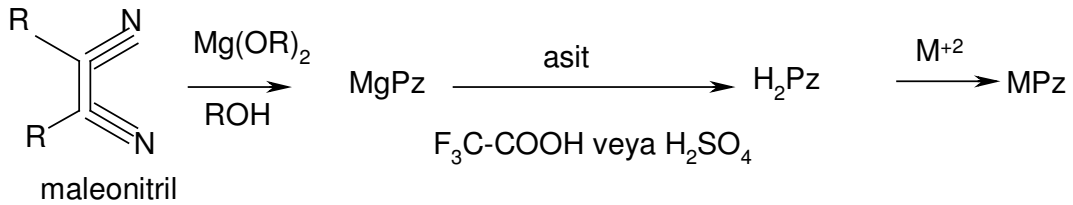
fumaronitril



dityomaleonitrildisodyum tuzu

Şekil 2.3 periferel konumlar ve tuzlar

Porfirazin sentezinin ftalosiyenin sentezinden en büyük farkı, sentezde magnezyum iyonunun yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır. Yine de, elde edilen magnezyum porfirazin kompleksinin (MgPz) trifluoroasetik asit veya 6M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler varlığında metal giderme işlemi (demetallation) sonrasında metalsiz porfirazin (H_2Pz) üzerinden değişik porfirazin türevlerine gitmek mümkün olmaktadır.



Şekil 2.4 Metal porfirazin eldesi

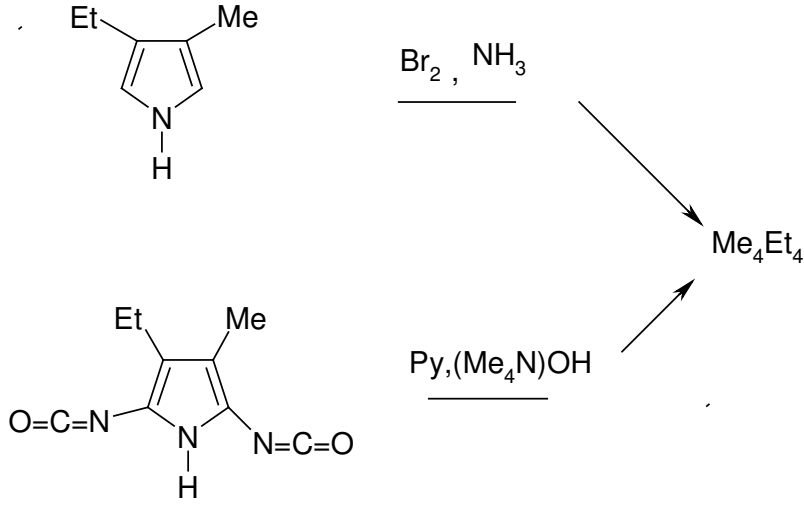
Burada, ditiyomaleonitril ile çeşitli alkil halojenürler kullanılarak sentezlenen bileşiklerle ileri reaksiyonlar denenmiştir. Bunlardan en önemlisi, 2-bromoetanol ile olandır. Elde edilen etilenoksi grubu reaktif olduğundan çeşitli karboksilli asitlerle esterleştirilmiş ve değişik porfirazin türevleri elde edilmiştir. Bu yolla, başka yöntemlerle elde edilemeyen oktakis(benzo-15-crown-5) yapısı bulunan etilenoksi köprülü porfirazinler elde edilebilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri şöyle sembolize edilebilir:

$MgPz(C_2H_4OCOfc)_8$ (FcCOOH: Ferrosen karboksilli asit)

$MgPz(C_2H_4OCOPy)_8$ (PyCOOH: Piridin 2/3-karboksilli asit)

$MgPz(C_2H_4OBz-15-taç-5)_8$ (HOOC-Bz-15-taç-5: Benzo-15-taç-5 karboksil

Pz sentezi Mg-alkolat ortamında bu metal iyonunun template (kalıp) etkisi (ileride açıklaması yapılacak) sonucu olduğundan MgPz türevi olacak, bunun asitle tepkimesi metalsiz Pz verecektir. Diğer metal türevlerinin hazırlanması H_2Pz üzerinden gerçekleşecektir. Yani genel olarak uygulanan yöntem Mg türevinin uygun bir asitle önce metalsiz türevine dönüştürülmesi son ürünün de değişik metal tuzlarıyla tepkimeye sokularak MPz'lerin hazırlanmasıdır.



Şekil 2.5 pirol türevlerinin tetramerleşmesi sonucunda sentezlenen porfirazin

Ayrıca trisiyanoetilen Pz eldesi çok kolaydır.Çünkü molekülde cis-dinitril grubu vardır.Trisiyanoetilen ise trisiyanovinilleme ile elde edilebilir.Pz sentezinde 2,3-disiyano (5,6,7,8) dibenzobarralen de kullanılmaktadır.Bu madde $120\text{ }^\circ\text{C}$ de disiyanoasetilen ile antrasenin kondensasyonu sonucunda elde edilmiştir.

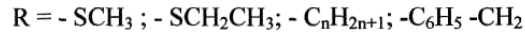
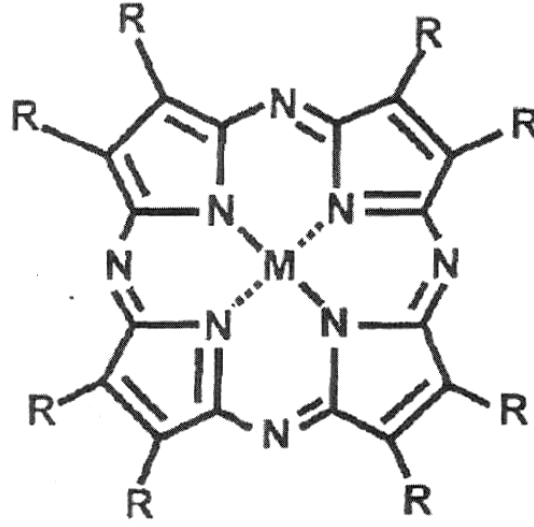
Makrohalka ile süstitasyon işlemi Pz'lere de uygulanmıştır.Ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun farklı bir ω -diklorooligoetilen glikollerle reaksiyonundan ele geçen başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonundan taç eter Süstitüe Pz'ler elde edilmiş ve çeşitli metal iyonlarıyla etkileşimleri incelenmiştir.

Pz türevleri maleonitrillerin tetramerizasyonu sonucunda hidrojen atomu ya da makrohalkadaki atomların reaksiyonu sonucunda elde edilir.Mesela H_2Pz ni bromlamak,brom ya da kompleksinin dioksan ile asetik asitteki reaksiyon sonucunda 2,7,12,17-tetrabrom- H_2Pz elde edilir.Aynı madde%40 verimle $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bromun MPz ile asetik asit ortamındaki reaksiyonla oluşabilmektedir.MPz'ler ($\text{M}=\text{Mg,Zn,Cd,Cu,Ni,Co,Cr}$) H_2Pz nin metal tuzları ile reaksiyonundan elde edilir.Kompleksleşmede metal iyonunun etkisi genellikle asetat anyonları varlığında incelenmiştir.Metal iyonları piridin içindeki H_2Pz ile kompleksleşme aktivitesine bağlı olarak $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Mg}$ şeklinde sıralanabilir.

Mg (II) ile H_2Pz 'nin koordinasyonu Zn (II) veya Cd(II) ile olan reaksiyondan 10^5 kat daha yavaştır.Ancak H_2Pz kompleksleşmede ,Mg ile porfirinlere göre 10^4 kez daha aktiftir.

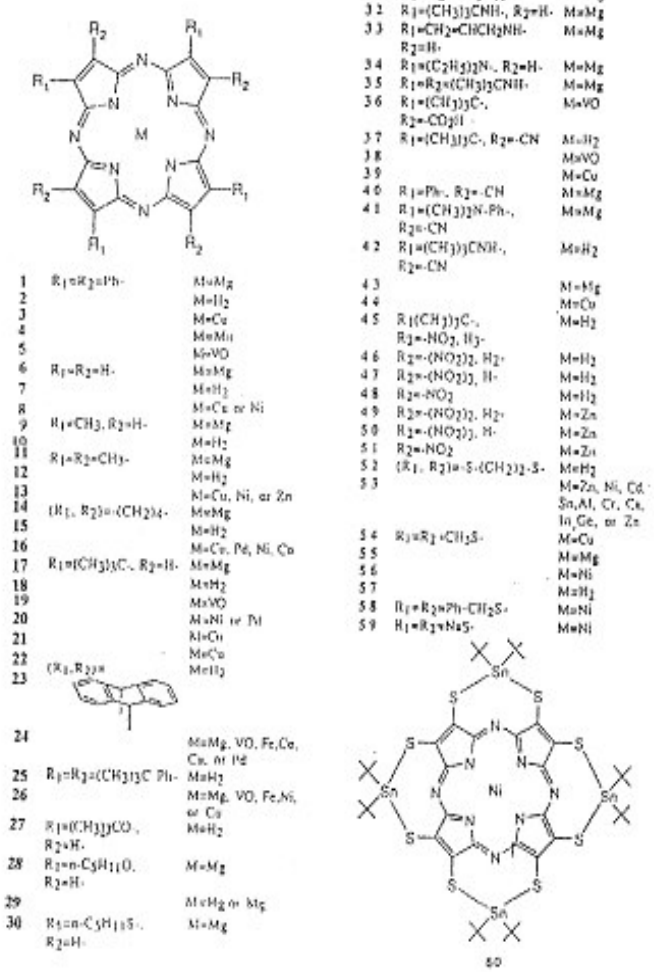
2.3.1 Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri

2.3.1.1 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri



Şekil 2. 6 Porfirazinlerin genel görüntüsü

Porfirazin sentezinde en kritik nokta doymamış cis-konumunda dinitril bileşiğinin sentezi olmuştur. Bu engel ditiyomaleonitril disodyum tuzunun alkil türevleri yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanınca ortadan kalkmıştır. İlk olarak metiltiyo türevleri şeklinde sentezlenen porfirazinler daha sonra farklı zincir uzunluklarında alkil grupları bağlanarak özellikle sıvı kristal yapı oluşturma yönüyle ele alınmıştır (Schramm ve Hoffman, 1980; Doppelt ve Huille, 1990; Lej vd., 1992; Velazqvez vd., 1993; Ricciardi vd., 1996) (Şekil 2.4).



Şekil 2.7 Çeşitli sentezlerde kullanılan ve elde edilen maddeler

İlk TAP ler 1937 de sentez edildi. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275 °C de 10 dk içinde reaksiyona sokmuşlar ve %92 verimle **1** ürününü elde etmişlerdi. **1**'in %15 lik HCl de demetalizasyonu sonucu **2** üretildi (Şekil 2.7). Bakır, mangan, vanadil türevleri **1** gibi aynı şekilde hazırlandı. Bundan sonra, en basit TAP ler **6-8**, tetrametilli **9, 10**, oktametilli **11-13**, tetrasiklohekzen **14-16** TAP ler rapor edildi (Linstead ve Wnalley, 1952; Piçken ve Linstead, 1952). **1** hariç, magnezyum bileşikleri ilk olarak propil, amil yada pentil alkol gibi bir alkolde süstitüe maleonitril veya süksinonitrilin magnezyumla ısıtılması sonucu elde edildi, sonra magnezyum asitle muamele edilerek çıkarıldı. **8, 13** ve **6** bileşikleri, metalsiz **7, 12, 15**'in metallendirme reaksiyonuyla elde edildi. Bu bileşiklerin organik çözücülerde çözünlükleri çok sınırlı olduğundan, ayrıntılı özellikleri incelenememiştir. 1970'in başından itibaren özellikle Luk'yanets grubu bir çok çözümlü TAP elde etmeyi başarmıştır.

17-51 bileşikleri Rus araştırmacılar tarafından sentez edildi. Tersiyer butilli **17**, % 70 verimle propil alkolde Mg ve tersiyer-butil-maleonitrilin reaksiyonu sonucu elde edildi. Bunun trifloro asetik asitle kaynatılarak demetalizasyonu sonucu %80 verimle **18** üretildi. Luk'yanets **18**'in çeşitli izomerlerini ayırmada başarılı oldu. Bu bileşikler, birçok organik çözücülerde yüksek çözünlüğe sahiptiler ve bugüne kadar sentezlenen TAP lerden çok daha keskin absorpsiyon spektrumları verdi. Tetra-2-3(dibenzobarreleno) TAPler **23** ve **24**, antrasen ve asetilendikarbonitrilden elde edilen dibenzo(5,6,7,8)barrelene-2-3-dikarbonitril kullanılarak elde edildi. Bu ürünler bir çok solventte çözümlü. Metal yada metal tuzları ile bis(p-tertblüfenil) maleonitrilden direkt olarak elde edilen **26** bileşiği **1-5** den daha çözümlüdür 27-35 %15-45 verimle elde edildi. Alkilamino, alkoksi, alkiltia-süstitüe edilmiş maleonitriller gibi başlangıç maddeleri, monoklor ve diklormaleonitrillerle alkilamin, sodyum alkoksit ve sodyum alkilsülfürün reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

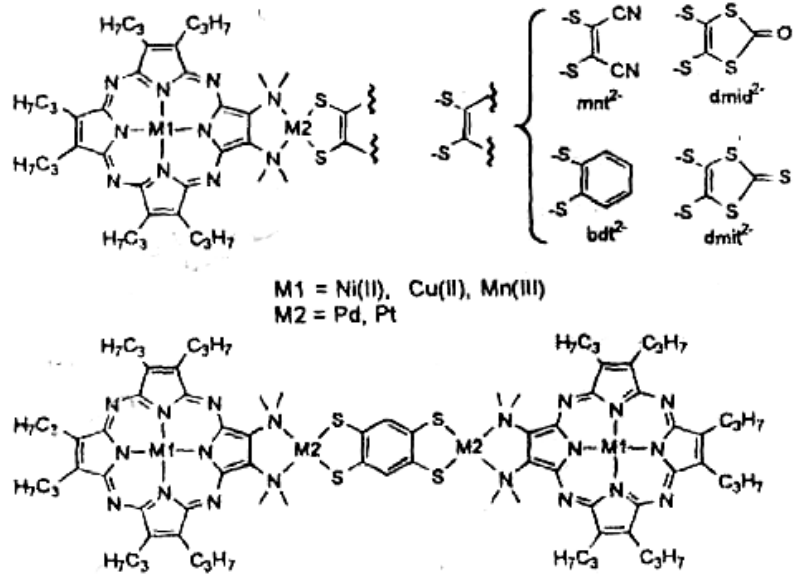
Güçlü elektron çekici iki siyano grubu nedeniyle süstitüsyon reaksiyonları oldukça kolay gerçekleşir. %23-67 verimle elde edilen **36-44** bileşikleri, molekül içinde elektron verici ve çekici grupların birlikte bağlanması açısından ilginçtir. Nitro grubu içeren **45-51** başlıca floresans özelliğini sınamak için sentez edildi. 8 sülfür içeren **52** ilk kez 1960 da sentez edildi, hemen ardından metal içeren **53** tetra(1,4-ditasiklohekzen) TAP ler elde edildi. Sadece oktalkiltia -süstitüe TAP ler için (**52, 53** değil, **45-57, 58** içinde) 1,2 dimerkapto- 1-2 disiyanotilenin disodyum ve dipotasyum tuzları sık sık kullanılır. Bu dinitriller oktaalkiltia-süstitüe maleonitrilleri üretmek için alkil tuzlarıyla reaksiyon verirler. **53-56** elde etmek için

metal tuzları veya metallerle doğrudan reaksiyona sokuldu veya **52** gibi metalsiz TAP, ürünü amonyak gazıyla diimino türevlerine dönüştürülerek elde edildi. **55**'ten Mg un çıkarılmasıyla metal içermeyen 57 elde edildi (Schramm ve Hoffman, 1980).

Dört kalay atomu içeren yıldız şeklinde TAP, **60**, **58**'den **59**'a geçerken %55 verimle koyu yeşil-siyah iğne kristaller şeklinde elde edildi ve yapısı X-ışını kristalografisiyle tayin edildi (Velazquez vd., 1990). Sandalye konformasyonunun bir sonucu olarak her bir kalay atomu farklı pirol halkarındaki iki kükürte bağlıdır ve iki kalay TAP kükürt düzleminin 0.73 \AA üzerinde, diğer iki kalayda bu düzlemin $0,54 \text{ \AA}$ altında yer alır (Şekil 2.7).

2.3.2. Bis(Dimetilamino)Porfirazinin Yan Gruplu Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri

Bağlı sistemlerde, elektron transfer çalışmaları, magnetik iletişimler dahil, kimya içerisinde geniş bir alan kat ederken, çoklu metal iyonlarını bağlama yetenekli bu sistemlerin oluşumuna büyük ilgi vardır. Metal merkezlerinin (ligand) katı bir oluşumu için yapısal bir şekil olarak metal iyonları arasında elektron transferine ya da magnetik değişime arabuluculuk etmek için potansiyelle birlikte tetraazaporfirin (porfirazin) makrosiklikden yararlanılır. Yüzeysel olarak işlevselleşmiş porfirazinler, maleonitril köklerin şekil devri tarafından hazırlanır ve büyük halkalı özün içerisinde koordine edilen bir metal iyonu yerine M'in olduğu ve pirollerin β -pozisyonu için doğal olarak çözülen işlevsel grupları A ve B' nin sembolize ettiği formüle $M[pz(A_n;B_{4-n})]$ sahiptirler.



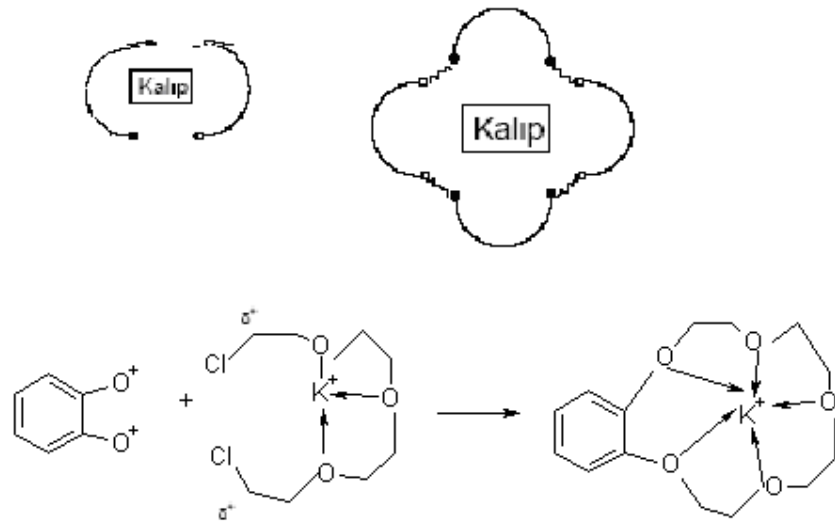
Şekil 2.8. Porphirazinlerin N-fonksiyonelli yan grupları

Yan grup A alt grupları genel olarak porfirazin çemberine eklenen (S,N,O) farklı atomlarını içerir ve bir dış halkalı metal iyonu bağlamak için dizayn edilebilir. B grupları, ürünleri kullanışlı hale getirme,yeni elektronik, görsel ve tekrarlanabilir özellikleri tanıtmak, ya da istenilen bir eritme vermek için dizayn edilebilirler.Burada; tek bir yüzeysel bis(dimetilamino) işlevselliğine, $M[pz(NMe_2)_2;(n-pr)_6]$, $M=2H,Mg(II),Ni(II),Cu(II),Mn(II)$ sahip olan simetrik olmayan porfirazinleri görüyoruz. Bu porfirazinler içersindeki yan grupların $(NMe_2)_2$ alt grupları, metal bağlı şelatlar tetrametiletildiamin(tmen) ve tetrametil-o-fenildiamin(tmopda)'ya benzer ve bir Pd(II) bağlı porfirazin dimer dâhil yan gruplar olarak $(NMe_2)_2MS_2(M=Pd, Pt)$ metalleşmiş porfirazinler de hazırlanmıştır..

2.4.Kalıp Etkisi (*Template Effect*)

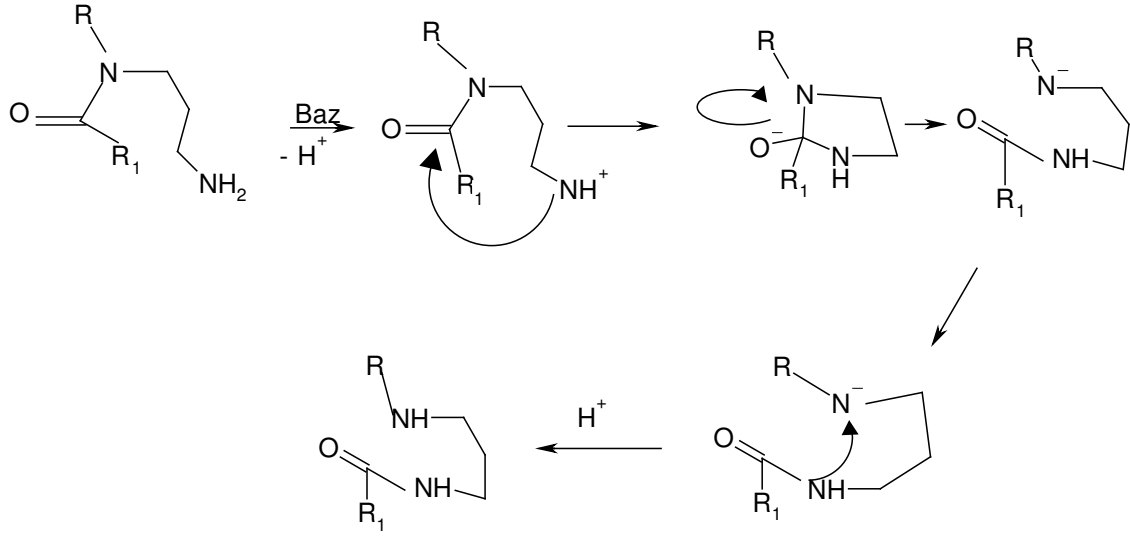
Seyreltik çalışma prensibi çok tercih edilen bir yöntem durumunda olmadığı için, araştırmalar bu yöneme alternatif bulma üzerine yoğunlaşmıştır. Sonunda, metal iyonları varlığında kaynaşma reaksiyonları yapıldığı zaman, iki molekülün aktif uçlarının birbirlerine doğru yönelmesi ve istenen reaksiyonun gerçekleşmesinin mümkün olduğu bulunmuştur. Bu olaya “kalıp etkisi” adı verilmektedir.

Polimer ve oligomer yapılardan kurtulmak için sentez sırasında metal iyonlarının devreye sokulması template etki olarak adlandırılır. Ortama ilave edilen metal iyonu gerekli yönlendirmeyi gerçekleştirerek halkanın kapatılmasını sağlar. Bu olayı şöyle özetleyebiliriz:



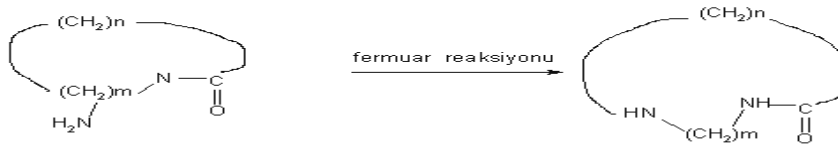
Şekil 2.9 Halka Kapatılması

Öyle reaksiyonlar vardır ki, metal iyonu olmaksızın gerçekleşmesi neredeyse imkânsızdır. Kalıp etkisi molekül içi ve moleküller arası olmak üzere iki türe ayrılabilir. Molekül içi, veya endo-template olarak bilinen reaksiyonların en ünlüsü “fermuar” reaksiyonu olarak bilinen molekül içi amid transferidir.



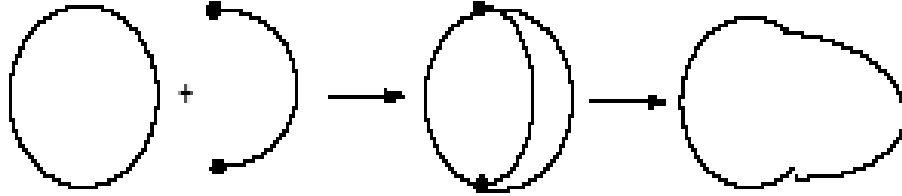
Şekil 2.10. Molekül içi amid transferi

Bu reaksiyonda, tersiyer amid grubunun uzağındaki amin grubundan baz yardımıyla bir proton koparıldıktan sonra, sistem içindeki düzenlenmeler sonucunda eksi yük daha pozitif karakterli olan amid azotuna gelmekte ve bağın kırılması ile burada yeni bir amin anyonu oluşmaktadır. Bağı kırılması, amid grubunun uzaktaki amin azotuna göçmesi anlamına geldiği için, amid grubunu birbirinden çok uzak olan noktalar arasında taşımak mümkün olmaktadır. Bu reaksiyon halkalı bir bileşik üzerinde yapılırsa, halkaların büyütülmesi olasılığı karşımıza çıkar.



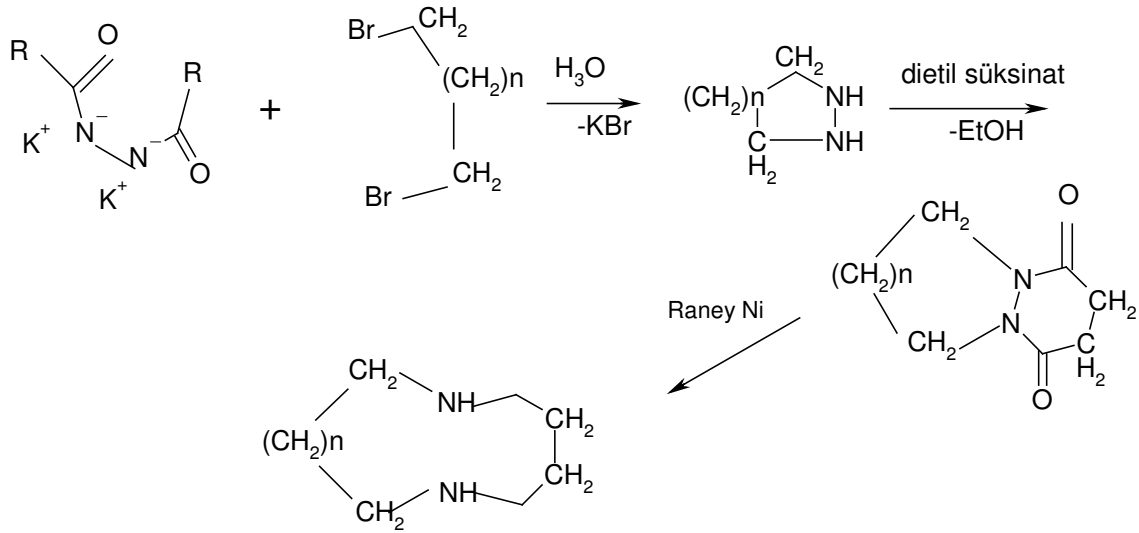
Şekil 2.11 fermuar reaksiyonu

Bu örnekte görüldüğü gibi, halkanın dışında bulunan amin grubu, fermuar reaksiyonu sonucunda halkaya katıldığından halka öncekine oranla m+1 daha fazla üye içermektedir. Bu olaylar tekrarlanabilirse halkaların giderek büyümesi söz konusu olabilir. Olayı şematik olarak şöyle özetleyebiliriz:



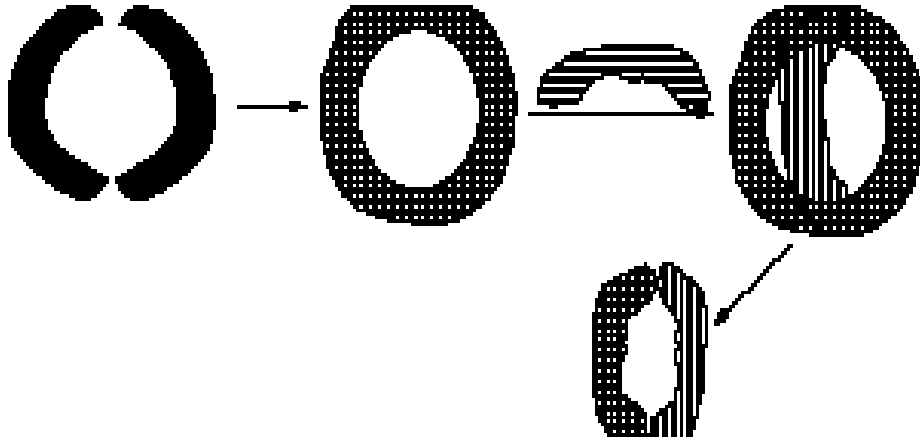
Şekil 2.12 Halkaların büyümesi

Molekül içi yönlendirme etkisine bir örnek daha verelim. Bir hidrazidin potasyum tuzu ile dihalojenür kaynaştırıldığı zaman halkalı bir hidrazin türevi meydana gelir. Bu bileşik dietilsüksinat ile reaksiyona sokulursa bir amid oluşur. Bunun indirgenmesi ile azotlar arasındaki bağ da kopacağından yeni ve daha büyük bir halka elde edilir. Burada, ilk reaktif olan dihalojen bileşiği, moleküldeki azotların birbirine yaklaşmasını sağlayarak molekül içi kalıp etkisi göstermiştir.



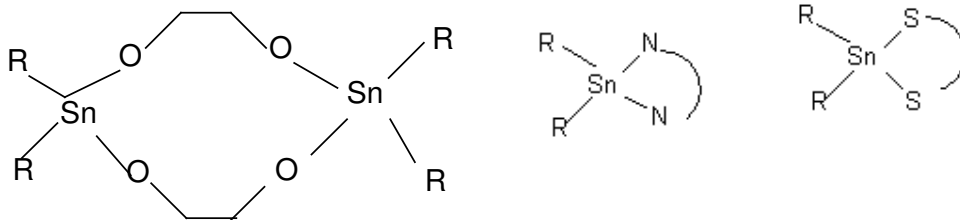
Şekil 2.13 Molekül içi kalıp etkisi

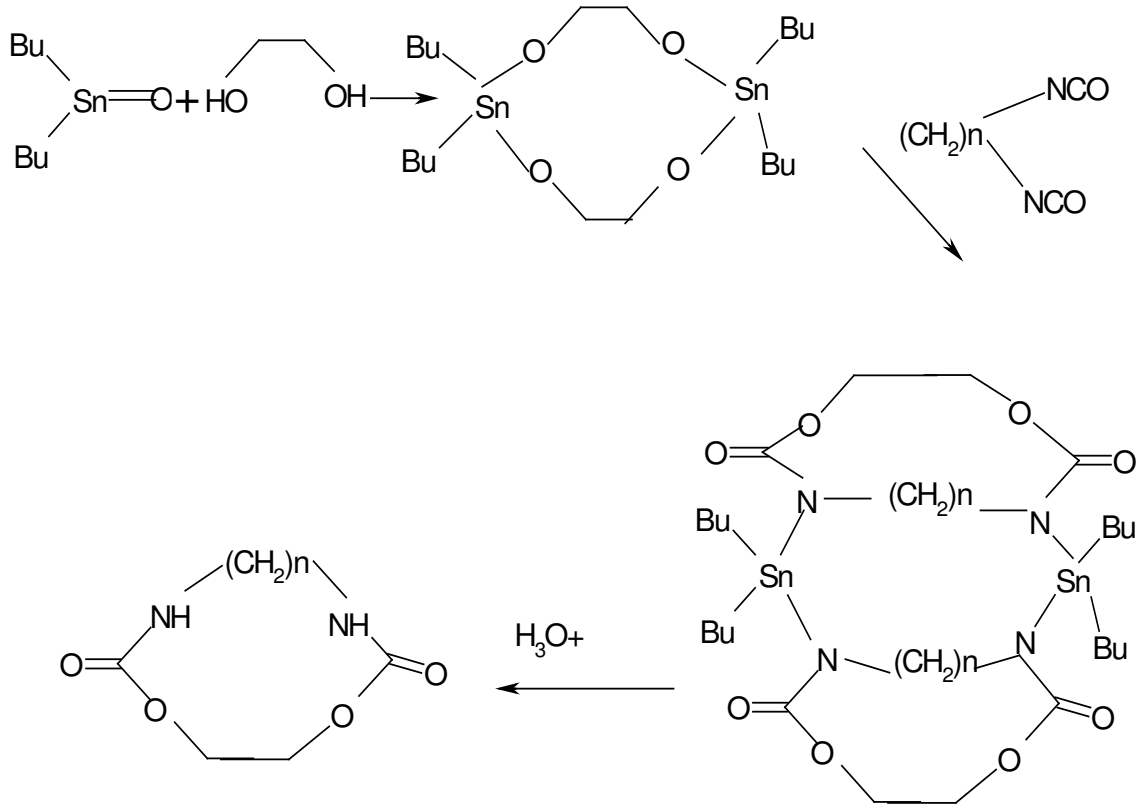
Moleküller arasında oluşan kalıp etkisi olarak özetleyebileceğimiz ekso-template reaksiyonlarında bir makrohalkaya yapılan ilave sonucunda yeni bir makrohalkanın oluşması ve eski makrohalkadan bir parçanın yenisi ile yer değiştirmesi söz konusudur. Olayı şu şekilde şematize edebiliriz:



Şekil 2.14 Moleküllerarası kalıp etkisi

Bu amaçla kullanılan maddelere metalloid bileşiklerini örnek verebiliriz. Metalloidler olarak kalay ve silisyum bileşikleri daha sık kullanılmaktadır. Bunların özelliği donör atomlarla ve alkil gruplarıyla etkileşebilmeleridir. Donör atomla koordinasyon benzeri bir etkileşime girdiğinde bunları reaksiyona girecek şekilde tutabilir, yani kalıp etkisi gösterebilir.





Şekil 2.15 Metalloidlerin kalıp etkisi

Yukarıda gösterilen reaksiyonda, metalloid bileşiği olarak dibutil kalay (IV) oksit kullanılmıştır. Bunun etilen glikol ile reaksiyonu kalay atomları bulunan bir öncül makrohalka verir. Alkol grupları üzerine onlarla reaksiyona girmeye istekli olan izosiyanat bileşiği ilave edilirse, üretan türevleri oluşur. Bunun hidrolizi ile istenen makrohalka kolayca elde edilebilir. Bu reaksiyonda, hidroliz aşamasına kadar olan tepkimeler nispeten daha zordur, ancak makrohalkanın elde edilme aşaması olan hidroliz kısmı son derece basittir.

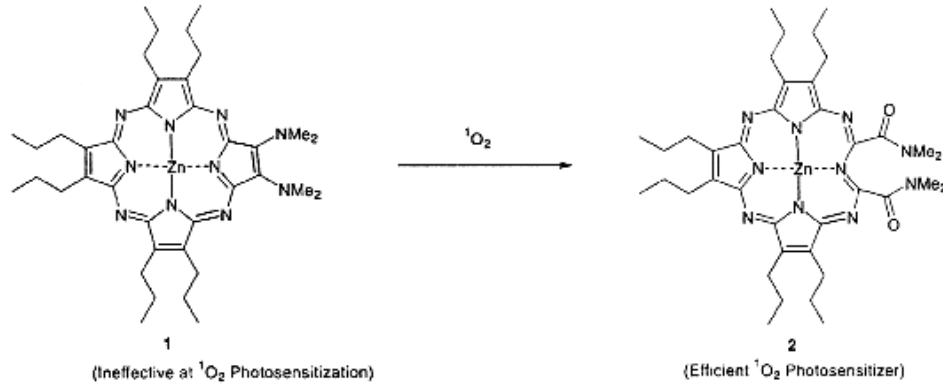
2.5. Porfirazinlerin Kullanım Alanları

Metallo-porfirazinlerin elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltailerde, optik ışık düğmelerinde kullanımları söz konusudur. Porfirazinler, fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Bunlar IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak metallsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilattaki karışımı üzerinde çalışılmıştır. Metalli porfirazin olarak Mg (II),

Pd(II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır.

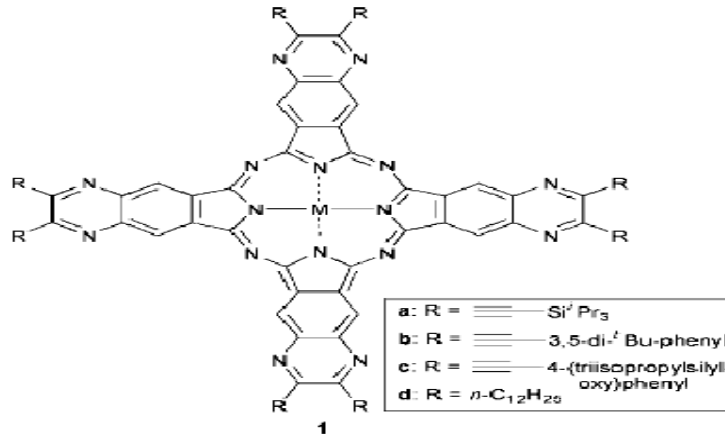
Metallo-ftalosiyeninlerde (MPc) katalitik aktivite merkezi-metal iyonuna bağlıdır. MPc'lerden CoPc ve FePc'lerin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Porfirazinlerin diğer tetrapirel türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Modifiye karbon elektrotlarda, nitritin katalitik redüksiyonu Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Thamae ve Nyokong, 1999).

Tetrametil kuarternize Şekil 2.16 da 2 bileşiği singlet oksijenin oluşumu için muhteşem bir photosensitizer'dir (Sakellariou vd., 2000).



Şekil 2. 16 Porfirazin photosensitizer (ışığa duyarlı)

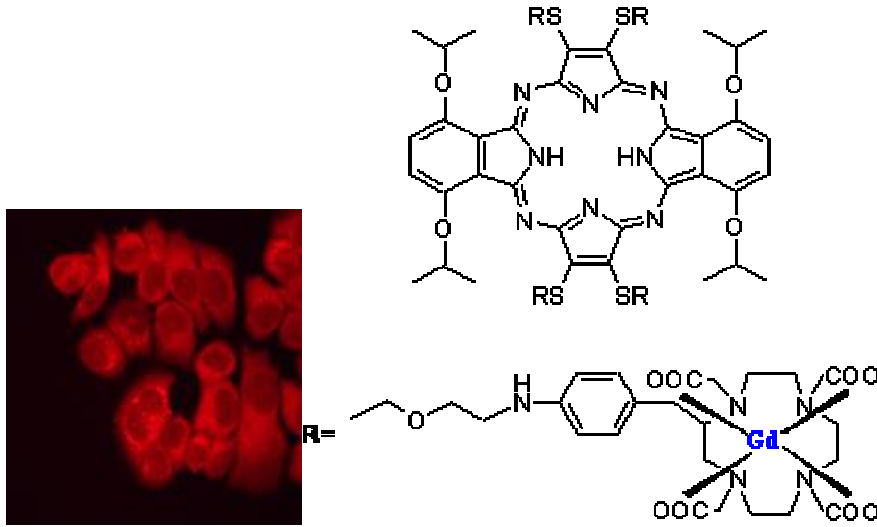
Şimdiye kadar fotodinamik tedavide, ışığa duyarlı bir madde (photosensitizer) olarak porfirazinlerin kullanılmasını amaçlayan çalışmalar vardır. Asetilen sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin, dialkinil-1,2-dianyon ve 1,2-diamino -4,5-disiyano benzen arasında gerçekleşen iki basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilir (Şekil 2.17). Elde edilen bu yapı yakın IR bölgesinde absorpsiyon gösterir. Yapılan çalışma sonucunda sentezlenen bu maddenin fotooksidasyon özelliğine sahip olduğu ve ileride fotodinamik terapiye photosensitizer olarak kullanmak için umut verici bir madde olmuştur (Mitzel, vd., 2001).



Şekil 2. 17 Süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin

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

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



Şekil 2.18 Tümörlerin tedavisi için biomedikal olarak kullanılan gdpz ve yukarıda tümörlü hücreler görülmekte.

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

Ayrıca bilginin elektronik olarak saklandığı hafıza birimlerini küçültmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bununla ilgili bir fikir de ,her bir yüzeyi bir sıra molekülden oluşmuş, çok ince tabaka şeklindeki hibrit organiksilisyum elemanların kullanılmasıdır. Karşılaşılan problem ise silisyum üzerine bilgi yazılması sırasındaki zorlu yazma şartlarına dayanabilecek organik moleküllerin bulunmasıdır. Yapılan bir çalışmada ,bitkilerdeki klorofilde ve kandaki hemoglobinin oksijen taşıyan bölümü olan Hem grubunda bulunan porfirin, bu amaçla test edilmiş ve porfirin molekülünün 400⁰C a kadar çıkan yüksek sıcaklıklarda trilyonlarca kez bilgi yazma ve okumaya dayanabildiği gözlenmiştir. Araştırmacılar ,kimyevi olarak silikon yüzeye bağlanmış porfirin moleküllerine gerilim uygulayarak bilgi taşıyan yükler yazmışlar ve silmişlerdir. Ayrıca her bir hafıza elemanı için genelde bir bit olan bilgi depolamanın üç bit kadar artırılabilceğini tespit edilmişlerdir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kimyasal Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbondisülfür, bütanol, kloroform, metanol, dietileter,aseton, etanol,magnezyum talaşı, iyot, sodyumkarbonat (Na_2CO_3),1-bromoheptan, sodyumsülfat (Na_2SO_4), trifloroasetikası, silikajel 60 (0,04-0,063), amonyak (%25), çinko (II) asetat, kobalt (II) asetat, bakır (II) asetat Merck ve Fluka firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

Kimyasal Cihazlar

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

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

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

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

Hellma, 104-QS (YTÜ)

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

5- Distile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water

6- Analitik Terazı : Agust Sauter D-7470

7-Elementel Analiz cihazı(YTÜ).

3.1Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.1.1.Sodyumsiyanoeditiyoformiyat sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)

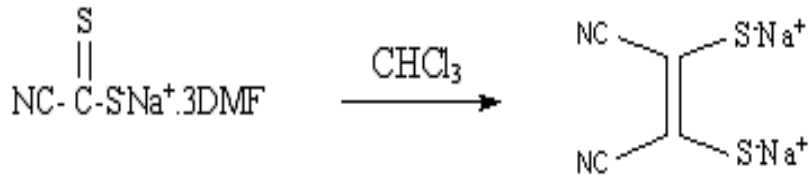
4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş NaCN 30 ml DMF içersinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 ml (7,6 g, 0,1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon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



Şekil 3.1 Sodyumsiyanoeditiyoformiyat

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

34,5 g (0,1 mol) sodyumsiyanoeditiyoformiyat 100 ml CHCl₃'de çözülüp süzülendiğinde koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 4-5 gün kendi haline ağzı kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır. Süzüntüdeki metanol'ün ¾ ü uzaklaştırılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Limon sarısı kristaller oluşur (Şekil 3.2). Su ve metanolde hafif, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözünür. Dietileter, benzen ve CHCl₃ da çözünmez. 300 °C de erimeden bozunur. Verim 6,60 g (% 69)

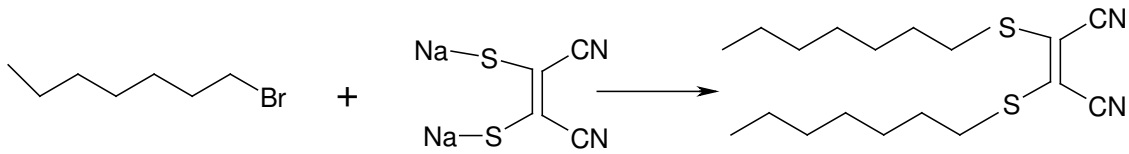


Şekil 3.2 Ditiyomaleonitrildisodyum tuzu

3.1.3. 1,2 Bis(heptiltiyo) Maleonitril SENTEZİ

1,86 g (0,01 mol) ditiyomaleonitril,disodyum tuzu ile 3,14 mL 1-bromoheptan (0,02 mol) 50 mL aseton içerisinde alınarak N₂ atm de 21 saat reflüks edildi. Oluşan çözelti süzülerek ayrıldı. Sıvı kısım uçurularak yağimsı kalıntı kloroform fazına alındı ve bir gece reaksiyona girmeyen maleonitrili uzaklaştırmak için buzdolabında bekletildi ve kurutuldu. Oluşan çökelti(maleonitril tuzu) süzülerek ayrıldıktan sonra kloroform uçuruldu, sonra TLC ye bakıldı. Silikajel kolondan kloroform yürütücü fazı ile saflaştırıldı. Çözücüsü uçuruldu ve vakum etüvünde kurutuldu. Ürün sarımsı yeşil renkte yağimsı madde. Kloroform,aseton ve dietileterde iyi çözünmektedir. Ürünün formülü C₁₈H₃₀N₂S₂ dir. Mol kütlesi ise 338 g/mol dür.Verim %77.Ürünün UV, MS, IR ve NMR sonuçları ekte verilmiştir.

ELEMENT	C	N	S	H
TEORİK	63,90	8,28	18,94	8,87
DENEYSEL	62,70	8,31	18,28	8,55

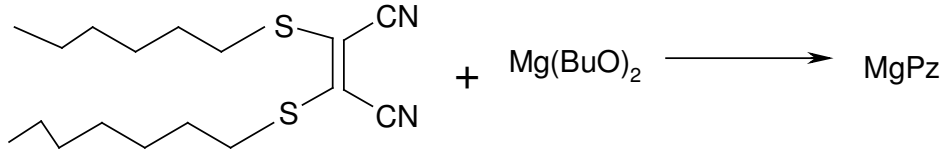


Şekil 3.3 heptiltiyomaleonitril sentezi

3.1.4.Oktakis (heptiltiyo) porfirazinato magnezyum sentezi(MgPz):

0,24g (10 mmol) Mg ve çok az I₂ kristali n-bütanol içinde N₂ atmosferi altında 8 saat reflüks edildi. Oluşan gri bulanık çözelti üzerine ligant(heptiltiyomaleonitril) ilave edilerek 12 saat N₂ atmosferi altında reflüks edildi. Oluşan koyu mavi-lacivert çözelti(mürekkep gibi) süzülür,süzüntünün çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra TLC ye bakıldı. Metanolle birkaç kez yıkandıktan sonra,tekrar TLC yapılarak vakum etüvünde kurutuldu. Kloroform,DMF,THF ve dietileterde iyi çözünmekte,metanol ve etanolde çözünmemektedir. Ürünün formülü C₇₂H₁₂₀N₈S₈Mg dir. Mol kütlesi ise 1376 g/mol dür. Verim %80.Ürüne ait UV,IR ve NMR sonuçları ekte verilmiştir.

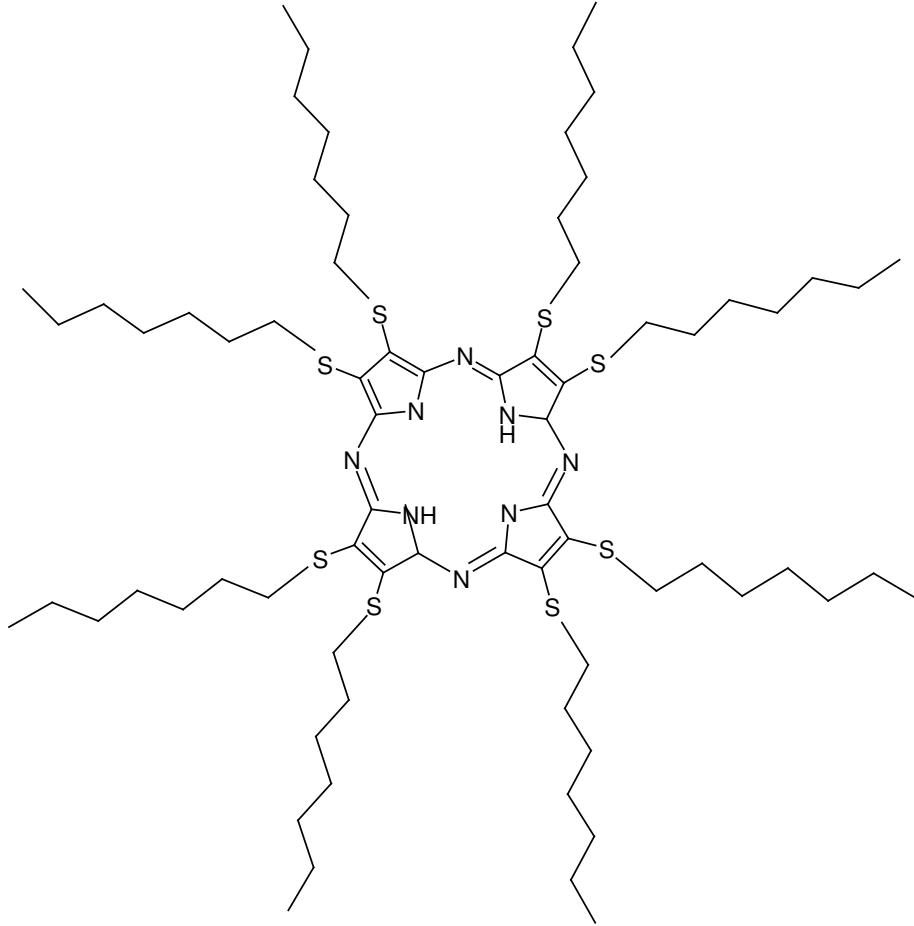
ELEMENT	C	N	S	H
TEORİK	62.79	8.14	18.60	8.72
DENEYSEL	60.68	7.90	17.96	8.10



Şekil 3.4 Oktakis (heptiltiyo) porfirazinato magnezyum (MgPz)

3.1.5. Oktakis (heptiltiy) porfirazinato hidrojen sentezi(H₂Pz):

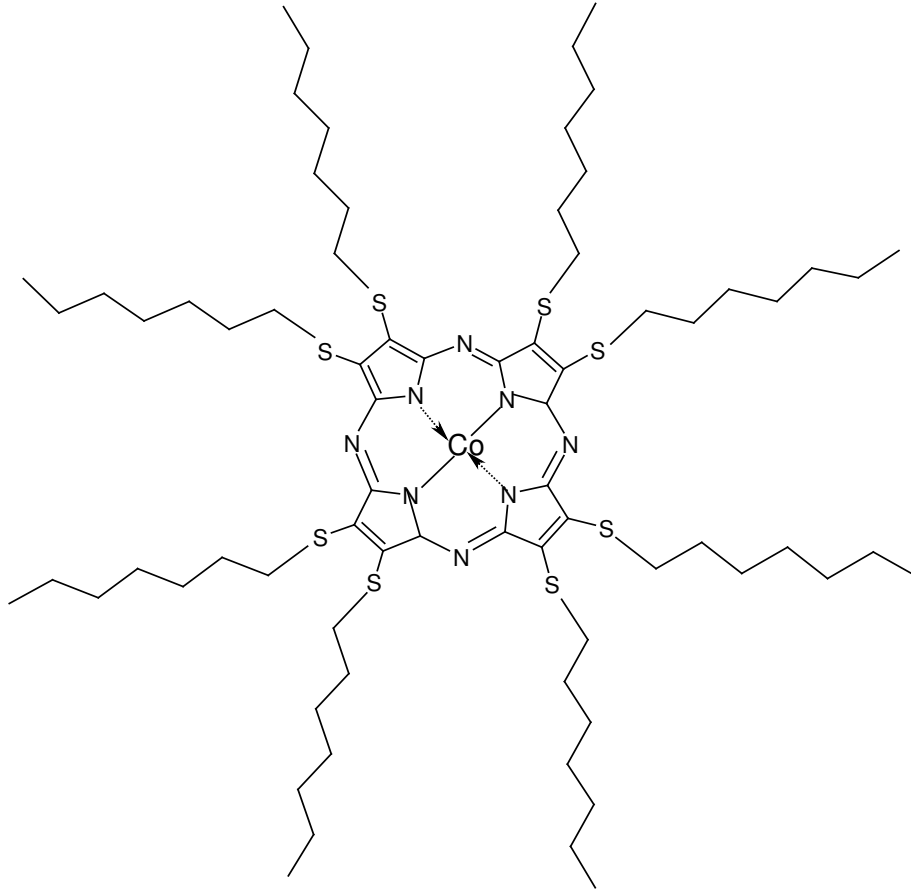
Elde edilen MgPz (yaklaşık 1,1 gram), 3-4 mL trifloroasetikasit ile 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor siyah renge dönen çözelti buzlu su üzerine dökülerek çökmesi sağlandı. Çökelti süzülerek ayrıldıktan sonra kloroform fazına alındı ve NH₃ ile nötürleştirildi. Kloroform uzaklaştırılarak metanolle yıkandı ve vakum etüvünde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Mor renkli ürün elde edildi(şekil 3.5) THF ve kloroformda çözünürken, metanol ve etanolde çözünmemektedir. Ürünün formülü C₇₂H₁₂₂N₈S₈ dir. Mol kütlesi ise 1354 g/mol dür. Bileşik teorik olarak %63.81 C, %18.90 S, %9 H ve %8.28 N içermektedir. Verim %45. Ürünün UV ve IR sonuçları ekte verilmiştir.



Şekil 3.5 Oktakis (heptiltiy) porfirazinato hidrojen (H₂Pz)

3.1.6.oktakis [heptiltiyo] porfirazinato kobalt(II) Sentezi (CoPz)

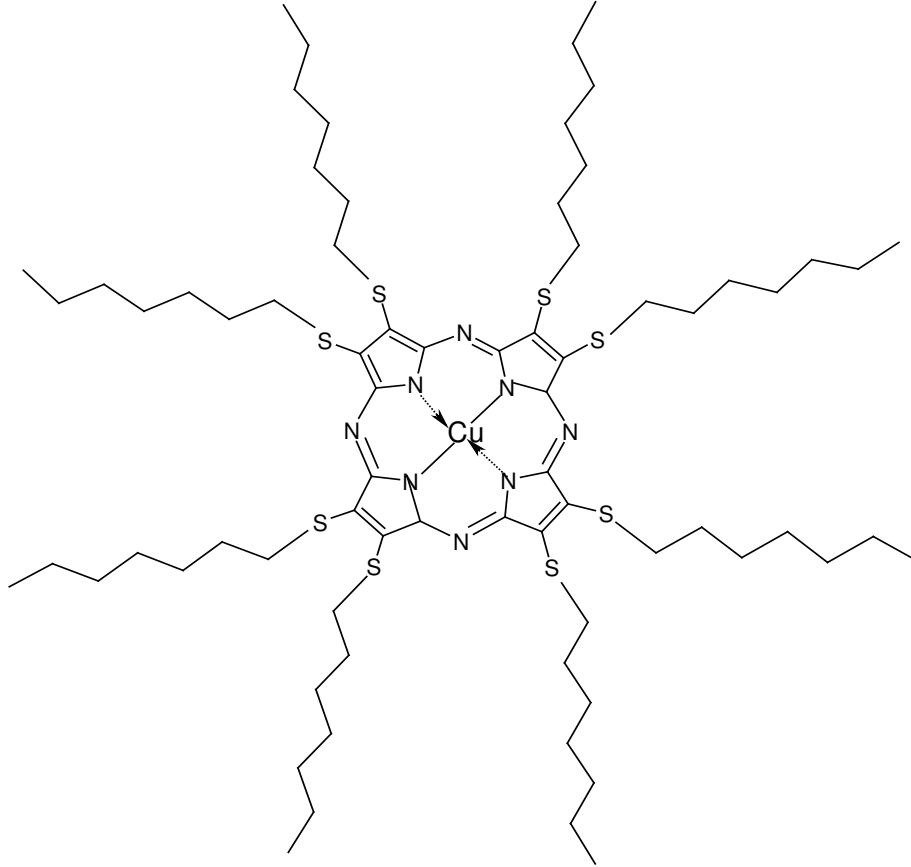
1,354 g (1 mmol) metalsiz porfirazin 1,45 g (1 mmol) kuru $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nın 20 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında reflüks edilir. Oluşan ürün süzülür,klorofom ile yıkanarak porfirazin alınır . (Artan $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu kloroformda çözünmez). Çözücüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı metanolle yıkanarak,TLC ye bakıldı ve vakum etüvünde kurutuldu. Sonuçta mavi renkli ürün elde edildi.(Şekil 3.6). $\text{C}_{72}\text{H}_{120}\text{N}_8\text{S}_8\text{Co}$ (M_A :1412 g/mol) Bileşik teorik olarak %61.19 C, %18.13 S, %8.50 H ve %7.93 N içermektedir. Verim %48. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.



Şekil 3.6 oktakis [heptiltiyo] porfirazinato kobalt(II) (CoPz)

3.1.7.oktakis [heptiltiyo] porfirazinato bakır (II) Sentezi (CuPz)

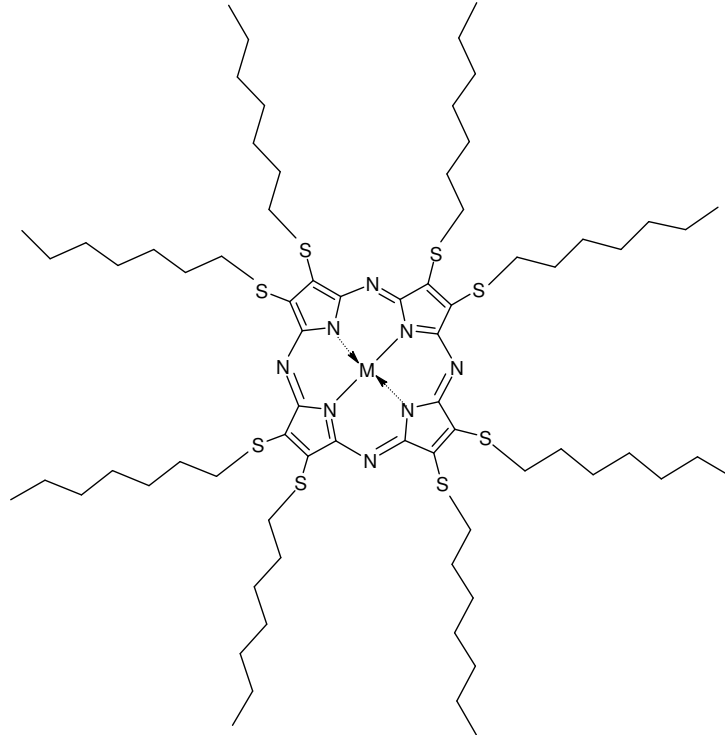
1,354 g (1 mmol) metallsiz porfirazin 1,40 g (1 mmol) kuru $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nun 20 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında reflüks edilir. Oluşan ürün süzülür, klorofom ile yıkanarak porfirazin alınır. (Artan $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu Kloroformda çözünmez). Çözücüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı metanolla yıkanarak TLC ye bakıldı ve vakum etüvünde kurutuldu. Sonuçta mavi yeşil renkli ürün elde edildi. (Şekil 3.7). $\text{C}_{72}\text{H}_{120}\text{N}_8\text{S}_8\text{Cu}$ ($M_A:1416$ g/mol) . Bileşik teorik olarak %61.01 C, %18.13 S, %8.47 H ve %7.90 N içermektedir. Verim %41. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.



Şekil 3.7 oktakis [heptiltiyo] porfirazinato bakır (II) (CuPz)

3.1.8.oktakis[heptiltiy] porfirazinato çinko (II) Sentezi (ZnPz)

1,354 g (1 mmol) metalsiz porfirazin 1,41 g (1 mmol) kuru $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ nın 20 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 8 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında reflüks edilir. Oluşan ürün süzülür,klorofom ile yıkanarak porfirazin alınır . (Artan $Cu(CH_3COO)_2$ tuzu kloroformda çözünmez). Çözücüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı metanolla yıkanarak TLC ye bakıldı ve vakum etüvünde kurutuldu. Sonuçta mavi yeşil renkli ürün elde edildi.(Şekil 3.8, M=Zn). $C_{72}H_{120}N_8S_8Zn$ ($M_A:1417$ g/mol) . Bileşik teorik olarak %60.97 C, %18.06 S, %8.47 H ve %7.90 N içermektedir. Verim %68. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.



Şekil 3.8 oktakis[heptiltiy] porfirazinato çinko (II) (ZnPz)

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

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

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

Porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan madde 1,2-bis-(heptiltiy)maleonitril bileşimidir. 1,2-bis-(heptiltiy)maleonitril bileşiği, disodyum tuzu halindeki maddenin bromoheptan ile aseton içerisinde oda sıcaklığında 21 saat süren reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen ürün spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumunu incelediğimizde, 2929cm^{-1} ve 2856cm^{-1} de alifatik gerilme titreşimleri, 2209cm^{-1} de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki görülmüştür. Ligandın (1,2- Bis-(heptiltiy) Maleonitril) ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, 0.85 ppm de CH_3 grupları, 1.30 ppm de $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ve 3.10 ppm de $\text{S}-\text{CH}_2$ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri görülmektedir. (şekil 3.21)

Sentezlenen ligand magnezyum bütanolat içerisinde 24 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmuştur ve koyu mavi renkli oktakis(heptiltiy)porfirazinato magnezyum bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen ürünün kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{2u}\rightarrow e_g$) ait 349 B-bandı ve yine $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{1u}\rightarrow e_g$) ait 675 nm'deki Q-band pikleri görülmüştür. FT-IR spektrumunda 2926 ve 2855cm^{-1} de alifatik C-H gerilim titreşim piki ve 3412cm^{-1} de H_2O piki görülmüştür. $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin (2209cm^{-1}) kaybolması da bu yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Yapılan çalışmada periferik pozisyonlarda heptil grupları içeren porfirazinler sentezlenmiştir. Oktakis(heptiltiy)porfirazinato magnezyum bileşiğinin metalsiz türevlere dönüştürülmesi genellikle kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H_2SO_4 , HCl olabildiği gibi trifloroasetik asit gibi kuvvetli bir organik asit de olabilmektedir. MgPz bileşiğinin trifloroasetik asit içerisinde çözünmesiyle mor renkli metalsiz porfirazin elde edilmiştir. Ortamın pH'ının

nötralleştirilmesi için üzerine % 25 lik NH_3 çözeltisi ilave edilmiştir ve ürün katı olarak elde edilmiştir. Bu maddelerin saflaştırılması için metanolla yıkama yapıldıktan sonra TLC de maddenin yürümesi izlenmiştir. Metalsiz porfirazine ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H a ait gerilme titreşimleri 3284 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 2926 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri elde edilmiştir.

MgPz bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, SCH_2 , $\text{C-CH}_2\text{-C}$ ve CH_3 gruplarına ait sırasıyla 3.40, 1.30 ve 0.85 ppm de pikler görülmüştür. (şekil 3.22)

Metalsiz porfirazine ait karakteristik B bandı 360 nm de görülmüştür. İki değerlikli metallo-porfirazinlerde D_{4h} simetrisindeki çekirdek $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine tekabül eden tek bir Q bandı ile karakterize edilirken, metalsiz porfirazinler de bu geçiş D_{2h} simetrisinden dolayı yarılmakta ve daha düşük şiddette biri daha uzun dalga boyunda diğeri daha kısa dalga boyunda iki pike yarılmaktadır. Bu çalışmada metalsiz porfirazinin kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik Q bandı 641 ve 713 nm de tespit edilmiştir. Periferik konumlarda bulunan heteroatom sülfürdeki bağ oluşumuna katılmayan elektronların $n\rightarrow\pi^*$ geçişine karşılık gelen 490 nm 'de bir absorpsiyon söz konusudur.

Metalsiz porfirazin bileşiğinin $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzları ile etanollü ortamda, argon atmosferi ve geri soğutucu altında $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat ısıtılarak metali porfirazin türevleri elde edilmiştir.

CoPz bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 3350 cm^{-1} 'de nem piki, 2927 cm^{-1} ve 2878 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri elde edilmiştir. Ayrıca $600\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ 'de S- CH_2 grupları görülmektedir. CoPz bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 340 nm , 673 nm de görülmüştür.

CuPz bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 3354 cm^{-1} 'de nem piki, 2924 cm^{-1} ve 2880 cm^{-1} 'de alifatik (CH) gerilme titreşimleri gözlenmiştir. $600\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ 'de S- CH_2 grupları görülmektedir. Bileşiğin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 345 nm ve 672 nm 'de görülmüştür.

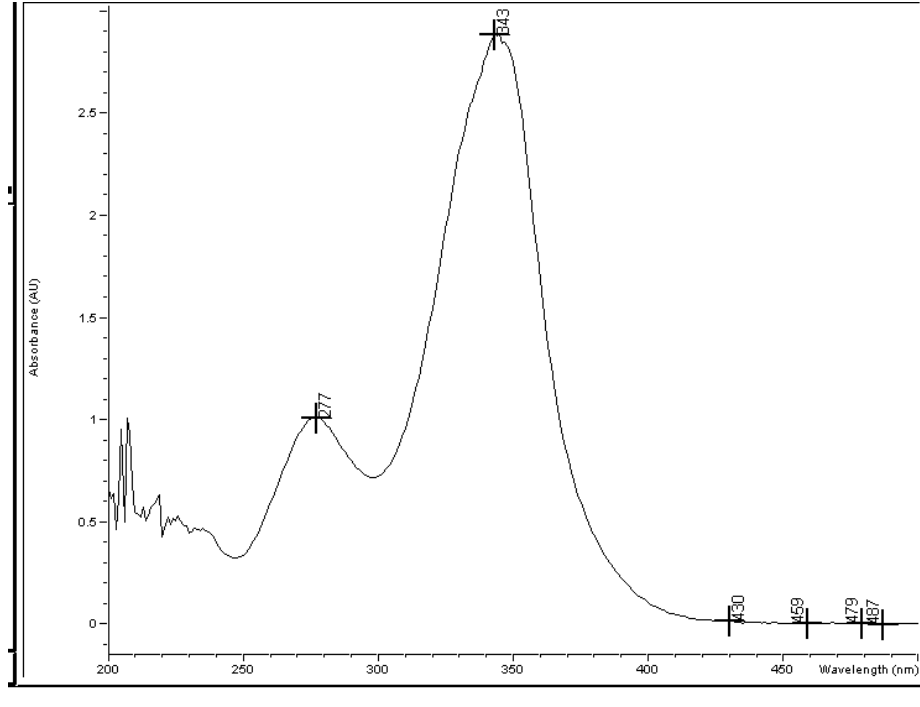
ZnPz bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 3303 cm^{-1} 'de nem piki, 2927 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri gözlenmiştir. $600\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ 'de S- CH_2 grupları görülmektedir. ZnPz bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 342 nm , 671 nm de görülmüştür.

CoPz, CuPz ve ZnPz bileşiklerinin kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge

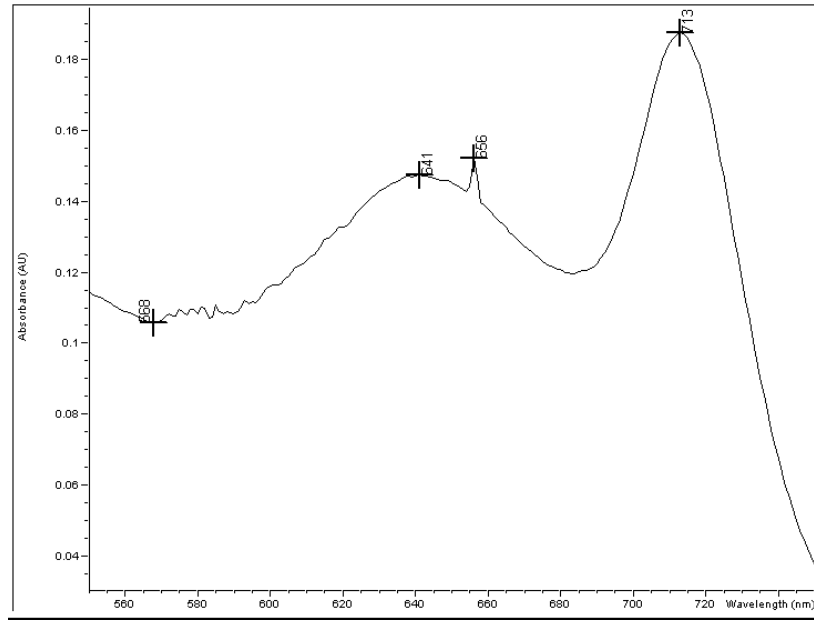
spektrumları incelendiğinde Q absorpsiyon bandları 671, 672 ve 673 nm de gözlemlenmiştir. Metalsiz porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, D_{2h} simetrisinden dolayı Q bandında gözlenen ikiye yarıma, yeniden metalli porfirazin türevlerine geçildiğinde simetrisinin D_{2h} dan D_{4h} a değişiminden dolayı Q bandı tekrar tek pik haline geçmiştir

Sonuç olarak, bu tez kapsamında periferik konumları heptil grupları içeren porfirazinler sentezlenmiştir. 18 π elektron sistemine sahip düzlemsel yapıdaki bu makrohalkalar ,hem periferik hem de meso konumlarındaki donör gruplar üzerinden modüler sistemde supramoleküler yapıları oluşturabilirler. Supramoleküler sistemlerde genellikle yapı bloğu olarak kullanılan bu moleküller ,hem yüksek termal stabiliteye hem de amfoterik özelliklere sahip olmalarından dolayı endüstri,tıp ve biyolojide kullanılmaya başlamıştır.

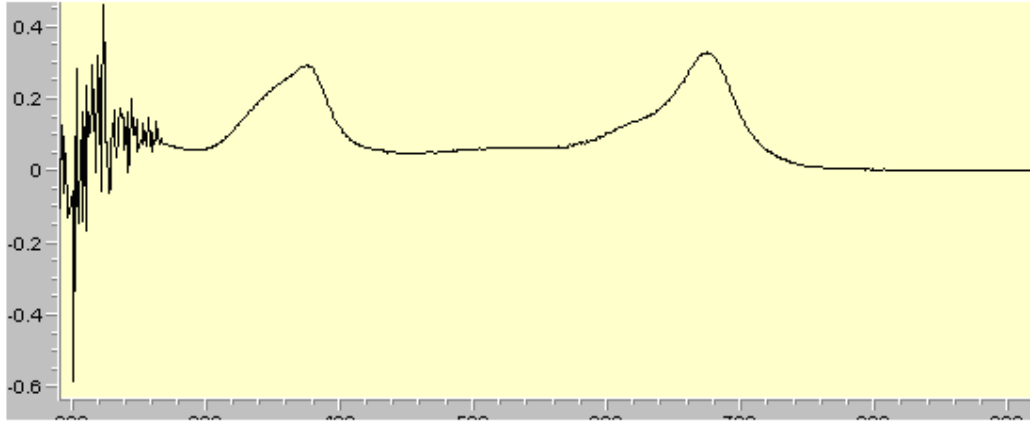
ŞEKİLLER



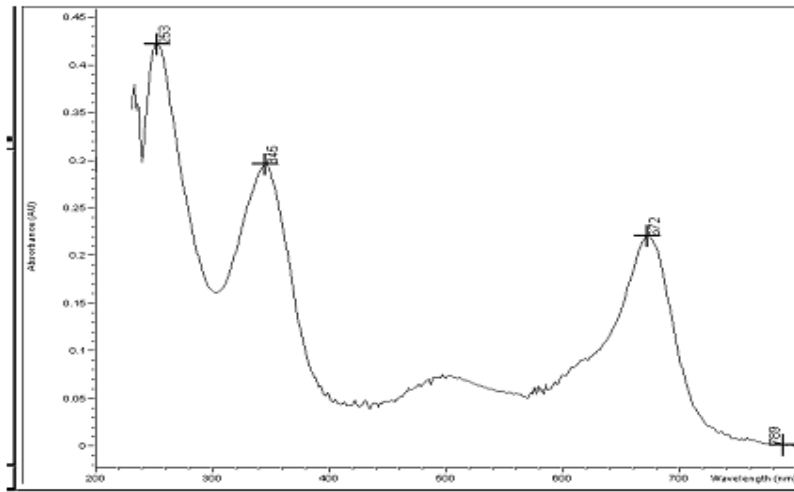
Şekil 3.9 1,2 Bis(heptiltiyo) Maleonitril bileşiğinin UV spektroskopisi



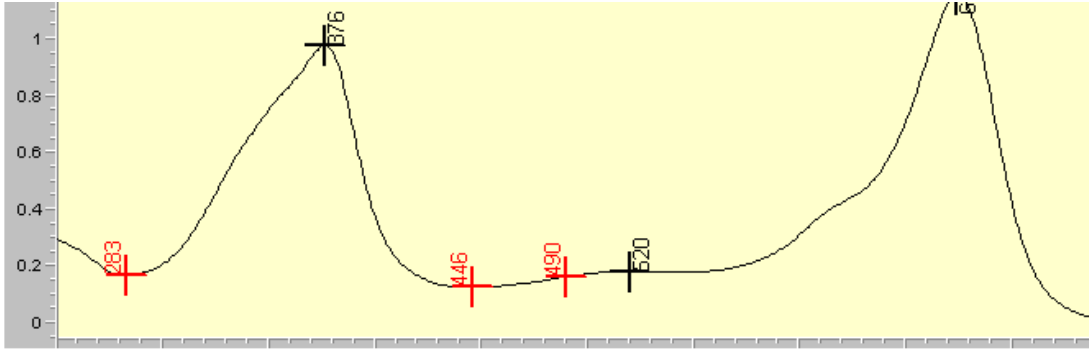
Şekil 3.10 Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato hidrojen bileşiğinin UV spektroskopisi



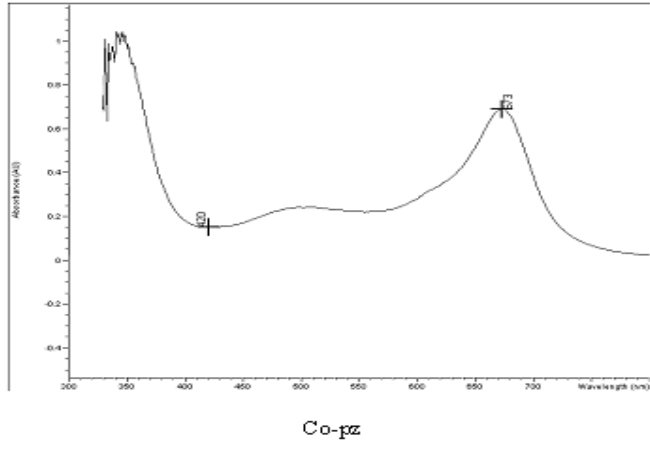
Şekil 3.11 Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato magnezyum bileşiğinin UV spektroskopisi



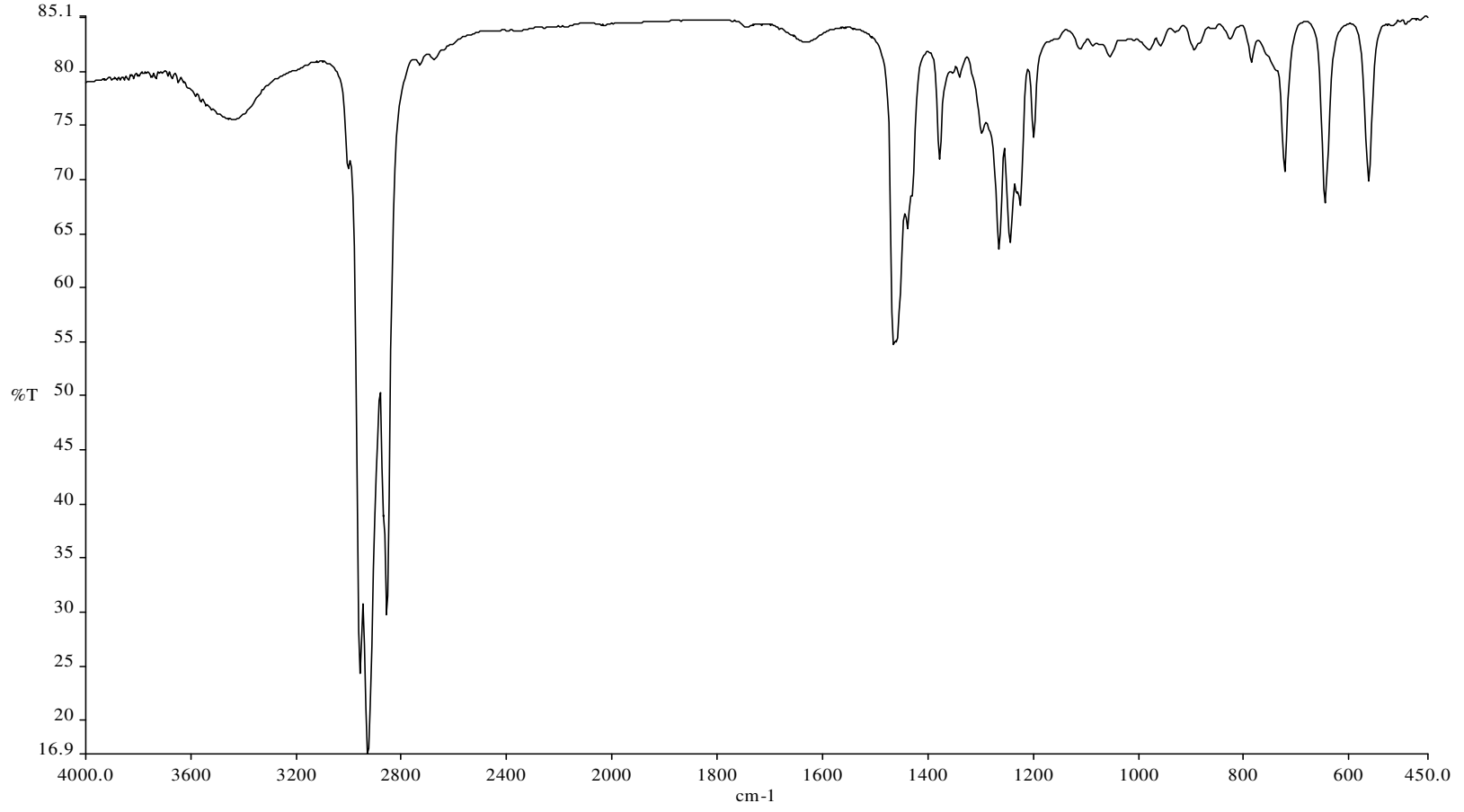
Şekil 3.12 Oktakis(heptiltiyo)porfirazinato bakır bileşiğinin UV spektroskopisi



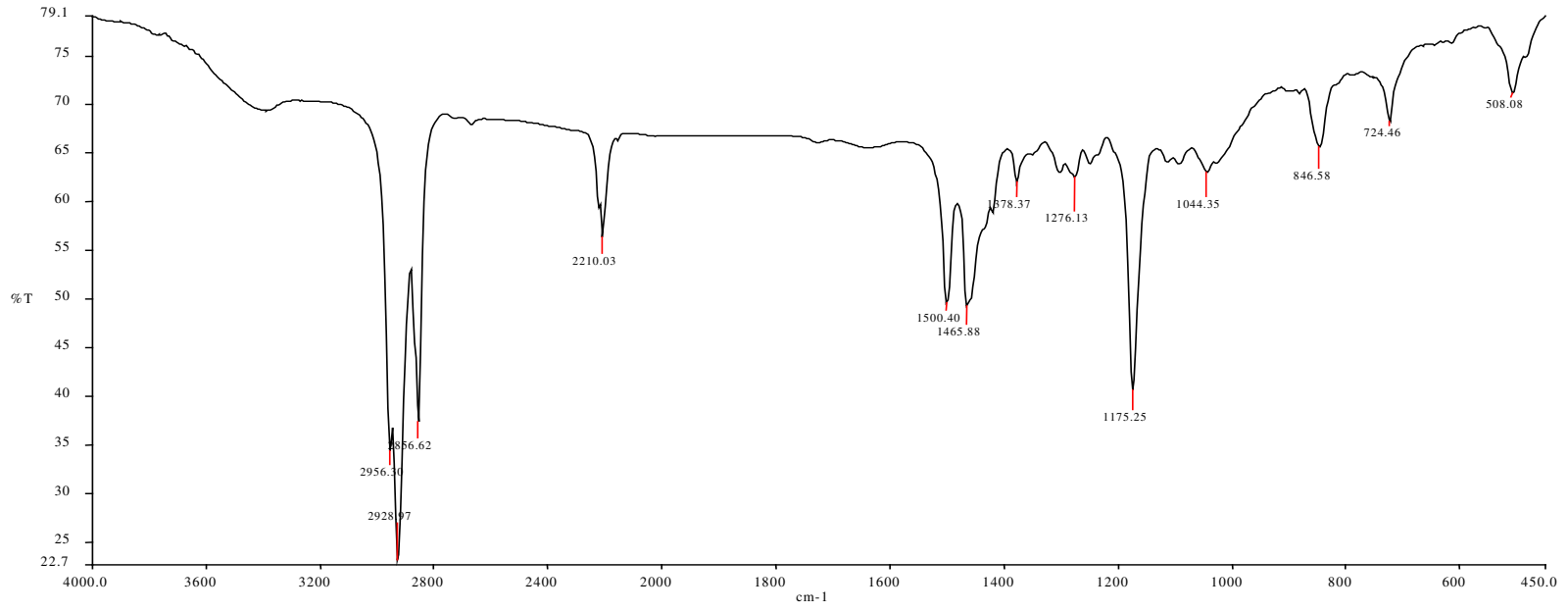
ŞEKİL 3.13 Oktakis(heptiltiy)porfirazinato çinko bileşiğinin UV spektroskopisi



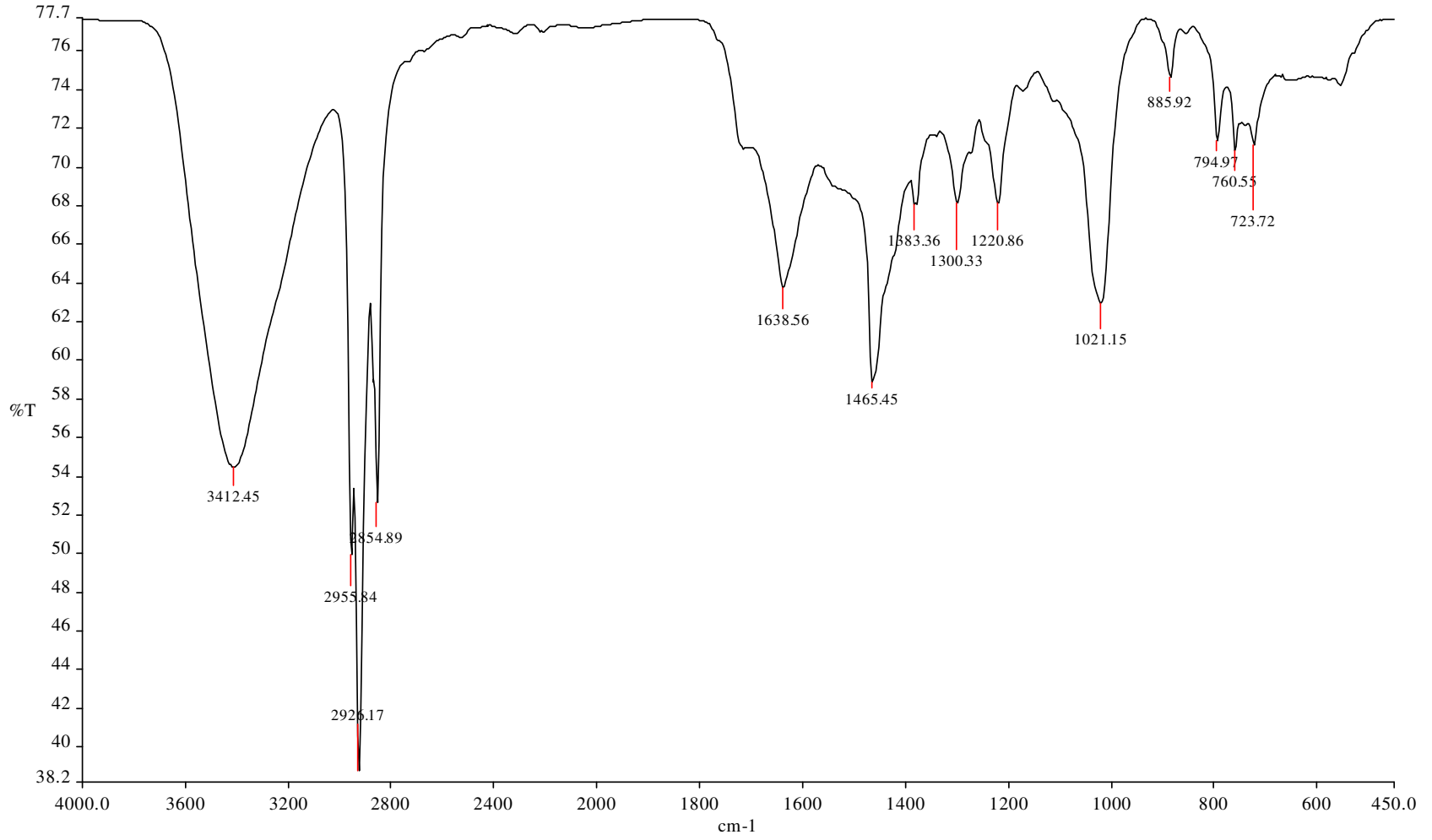
Şekil 3.14 Oktakis(heptiltiy)porfirazinato kobalt bileşiğinin UV spektroskopisi



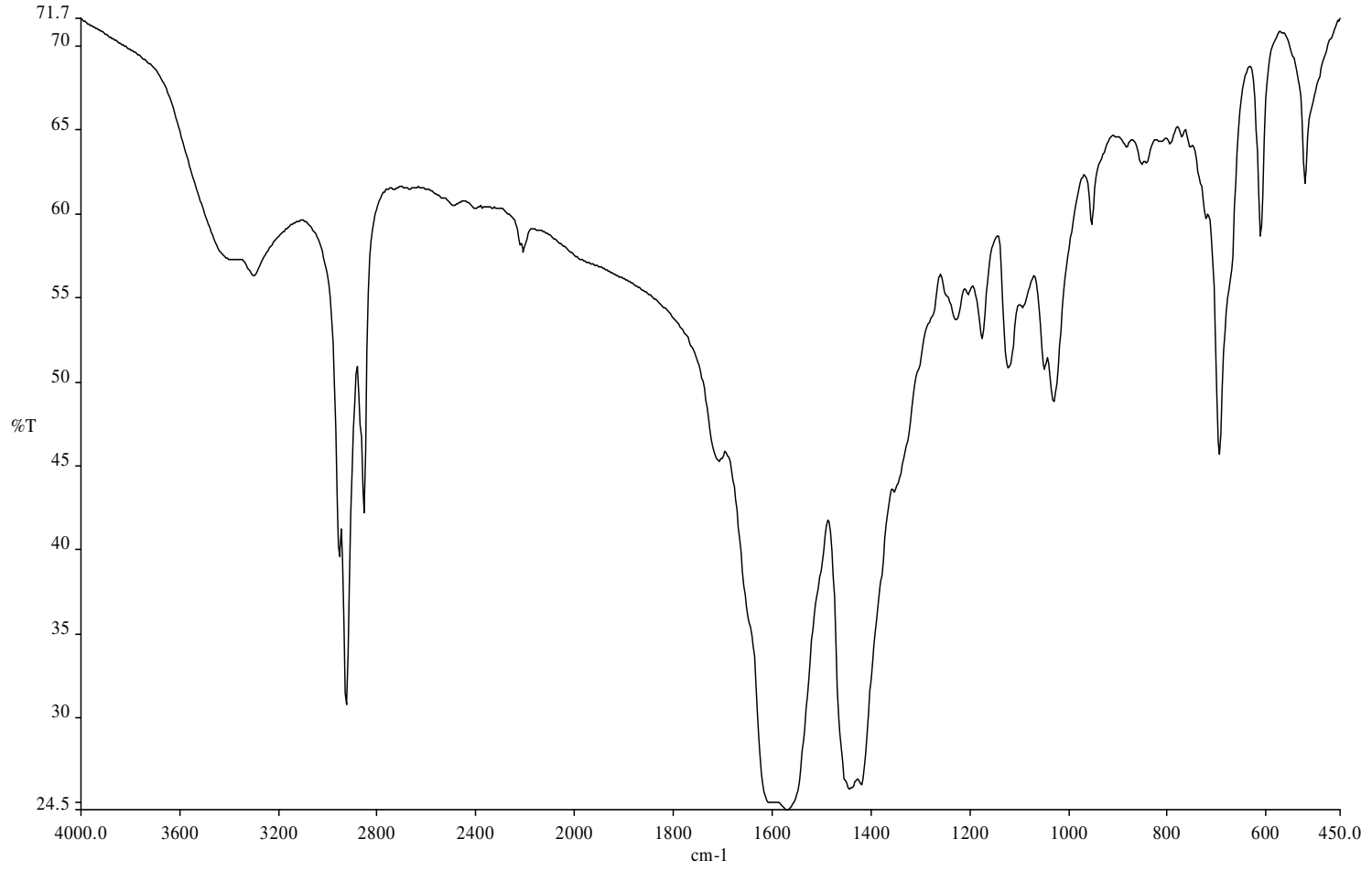
Şekil 3,15 Bromo heptan bileşiğinin FT-IR spektroskopisi



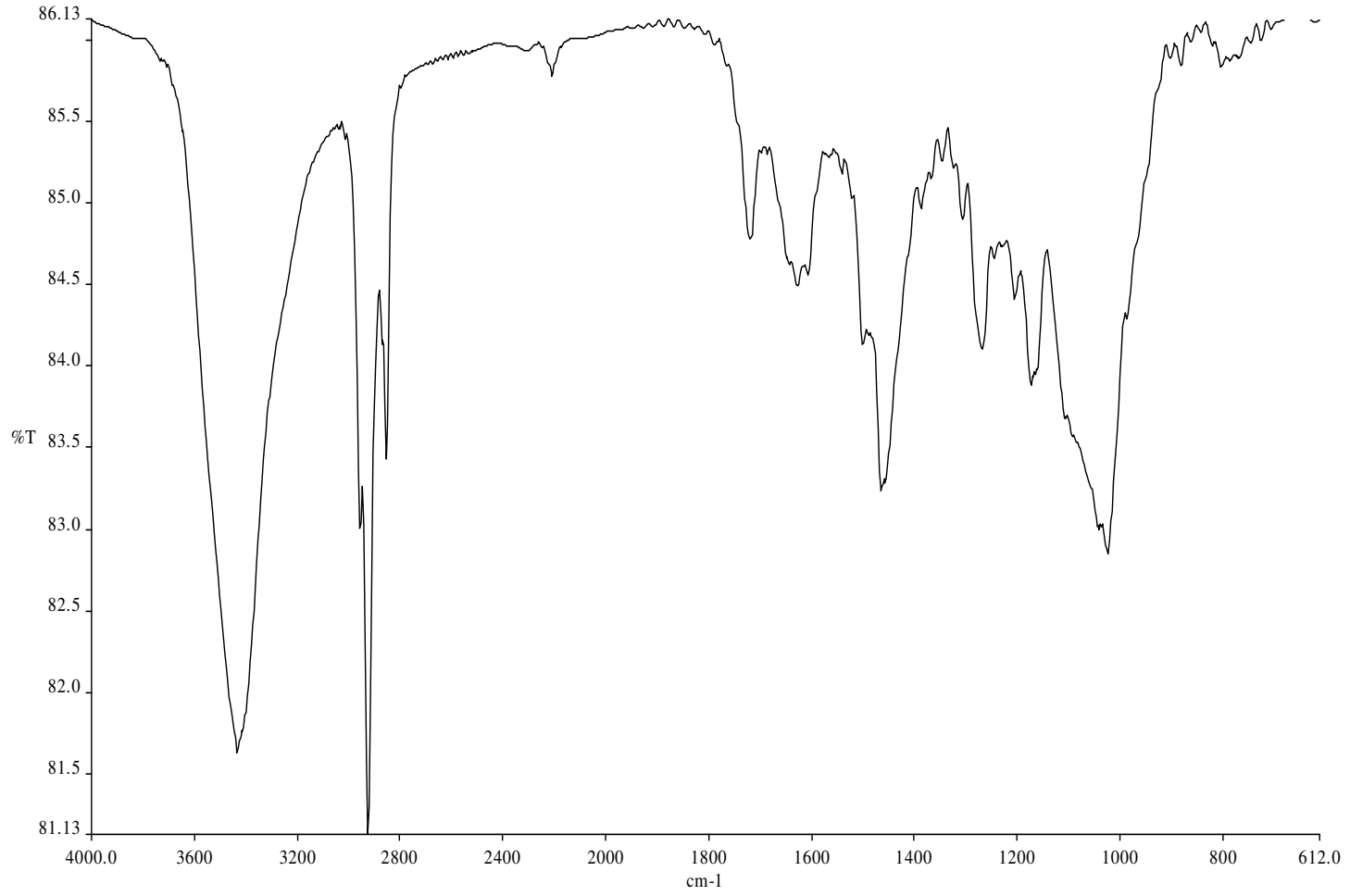
Şekil 3.16 1,2 Bis(heptiltiyo) Maleonitril bileşiğinin FT-IR spektroskopisi



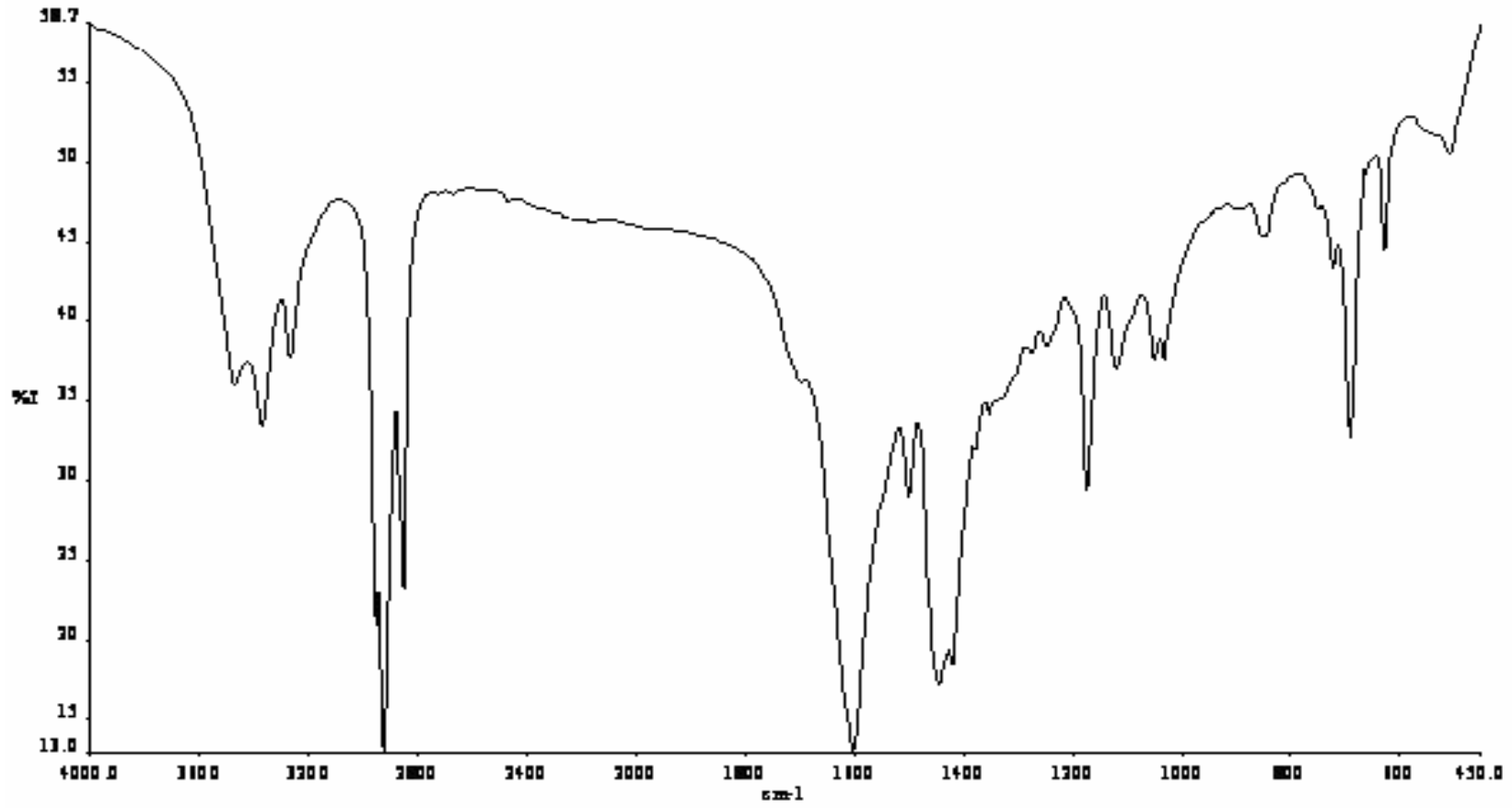
Şekil 3.17 oktakis(heptiltilyo)porfirazinato magnezyum bileşğinin FT-IR spektroskopisi



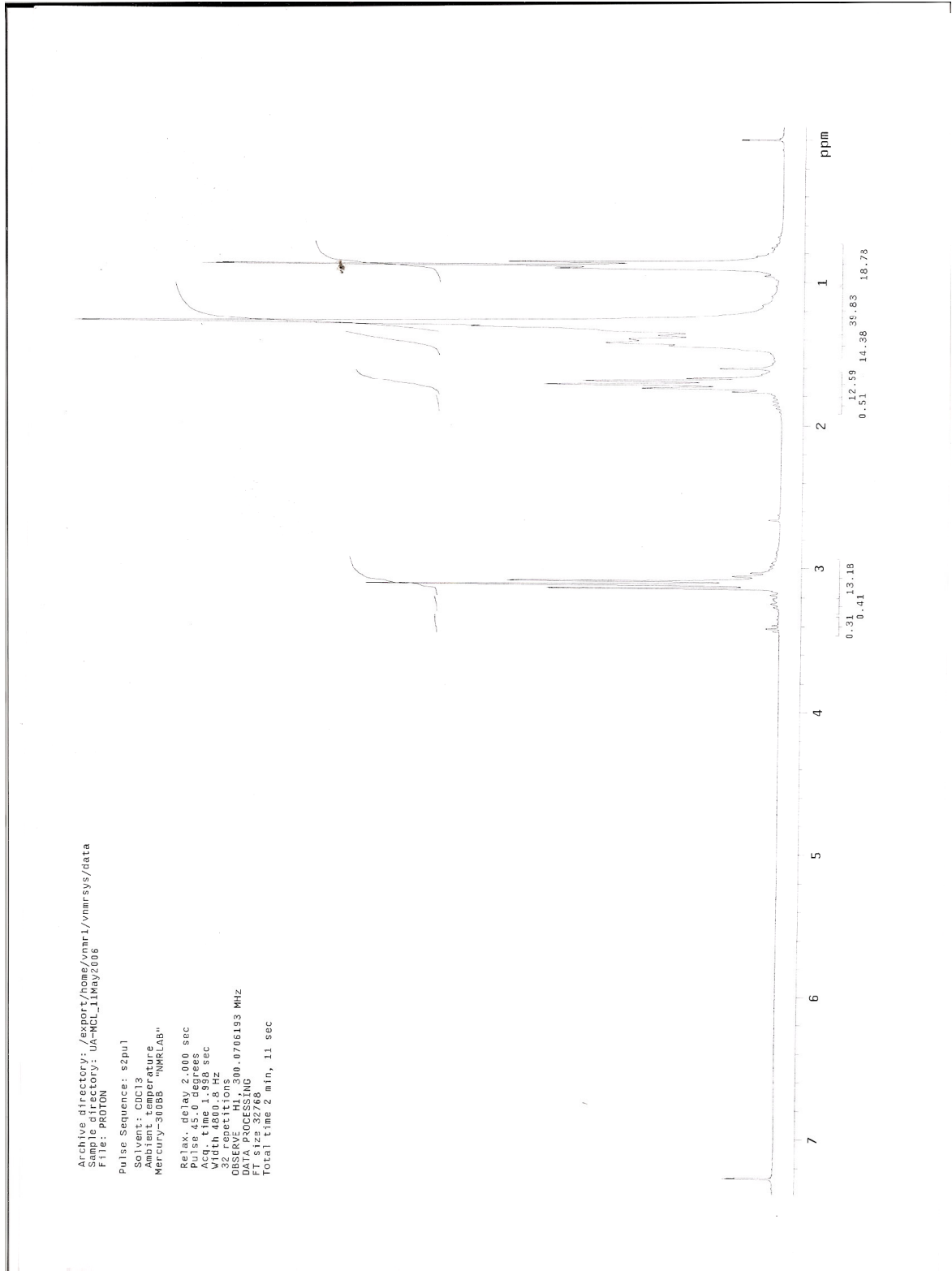
Şekil 3.18 oktakis(heptiltilyo)porfirazinato çinko bileşğinin FT-IR spektroskopisi



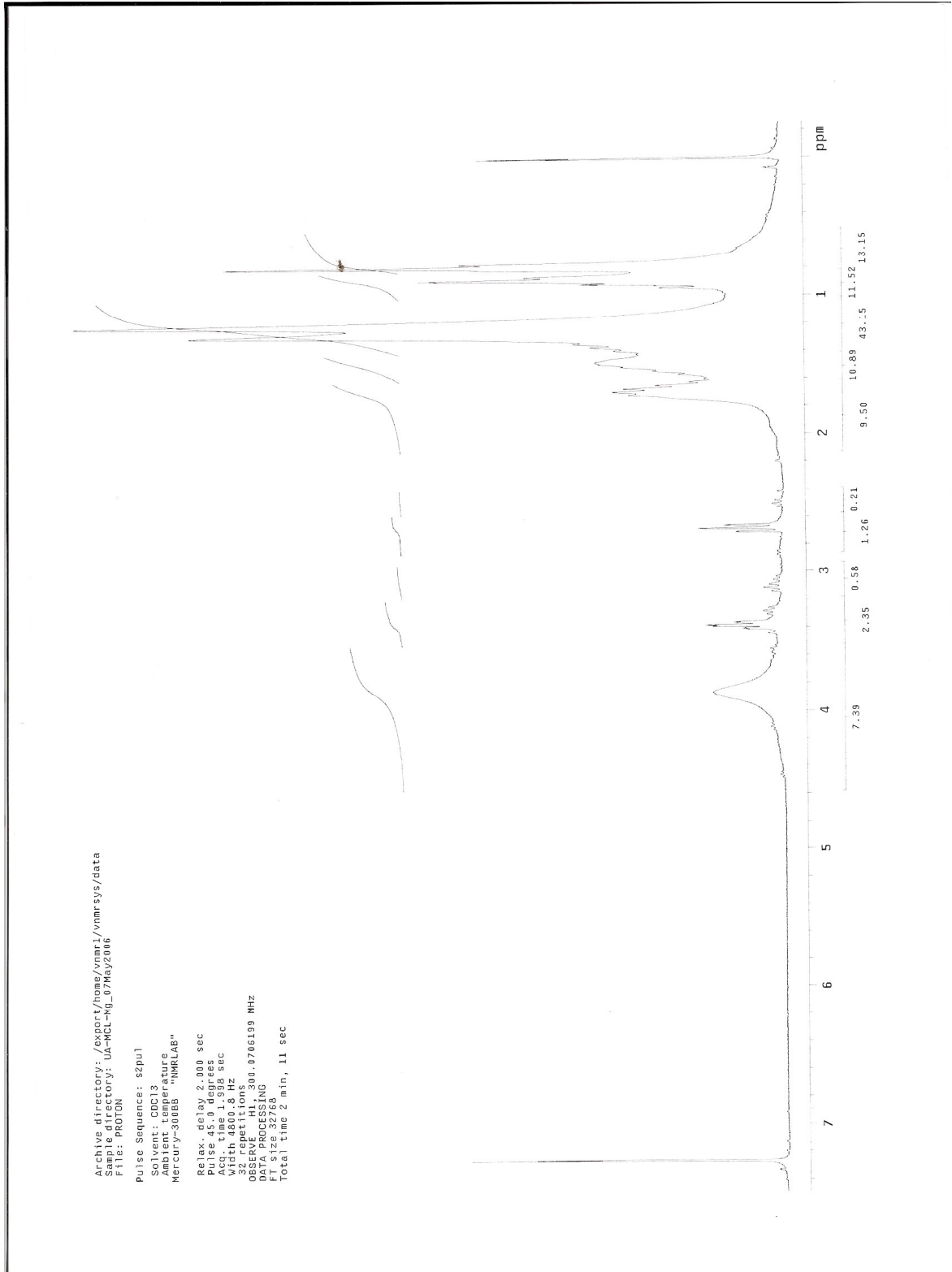
Şekil 3.19 oktakis(heptilthio)porfirazinato kobalt bileşiğinin FT-IR spektroskopisi



Şekil 3.20 oktakis(heptilthio)porfirazinato bakır bileşiğinin FT-IR spektroskopisi

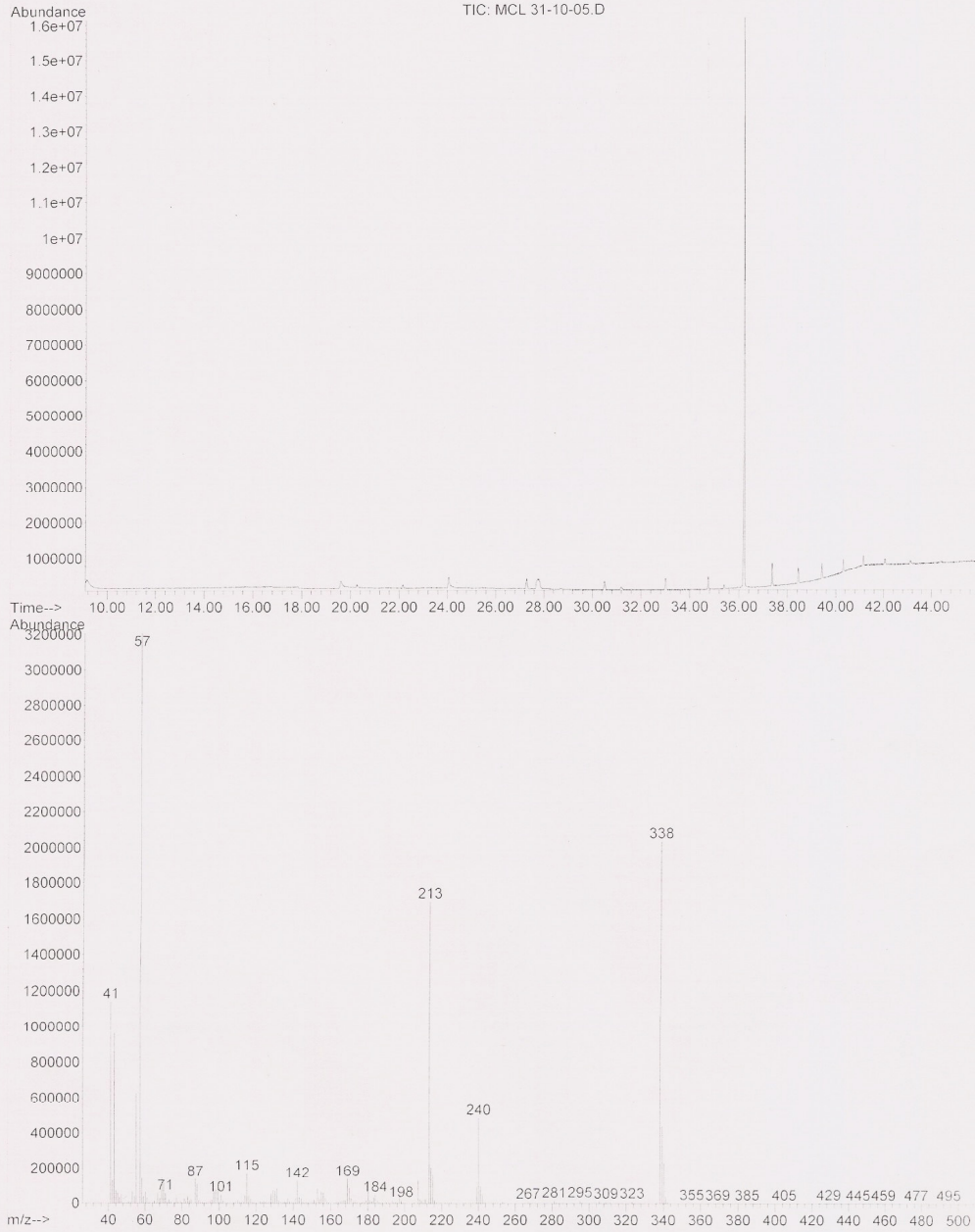


Şekil.3.21 1,2- Bis-(heptiltiyo) Maleonitril bileşiminin NMR spektroskopisi



Şekil 3.22 oktakis(heptiltiyo)porfirazinato magnezyum bileşiğinin NMR spektroskopisi

File :C:\MSDCHEM\1\DATA\deneme\MCL 31-10-05.D
Operator : KARABEY
Acquired : 31 Oct 2005 13:25 using AcqMethod ORGANIC_METHOD
Instrument : Instrumen
Sample Name: Ligant
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 3.23 1,2 Bis(heptiltiyo) Maleonitril bileşiğinin MS spektroskopisi

KAYNAKLAR

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis(ferrocene)-substitued Porphyrazines", *Transition Metal Chemistry.*, 26: 689-694.
- Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1999), "Super-charged Porphyrazines. Synthesis and Physical Properties of Tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 38:6143-6151.
- Anderson, M. E., Baret, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA", *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 50: 257-260.
- Baumann, T. F., Sibert, J. W., Olmstead, M. M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1994), "Solitaire Porphyrazines: , X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]-[(nortphalocyanine)dithiolato]palladium(II)", *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 2639-2640.
- Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (2000), "Inter-ring İnteractions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mezomorphism of `free-base` and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines", *J. Mater. Chem.*, 10: 297-304.
- Berezin, B. D., (1978), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalociyanines", New York.
- Berezin, B. D., (1981), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalociyanines", Wiley Interscience, New York.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40: 2709-2714.
- Chen, B. ve Tulinsky, A., (1972), "Redetermination of The Structure of Porphine", *J. Am. Chem. Soc.*, 4144-4151.
- Constable, E. C., (1990), "Metals and Ligand Reactivity", Ellis Horword Limited, England.
- Cook, A. H., ve Linstead, R. P., (1937), *J. Chem. Soc.*, 929.
- Diesbach, H., ve Von der Weid, E., (1927), *Helv.*, 10, 886.
- Fitzgerald, J., Taylor, W. ve Owen, H., (1991), "Facile Synthesis of Substituted Fumaronitriles and Maleonitriles: Precursors to Soluble Tetraazaporphyrins", *Synthesis.*, 9: 686-688.
- Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., (2005), "Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrazine–Magnesium", *Inorganic Chem. Communications* 8., 3: 285-288.
- Gonca E., (2004), "Periferal konumlarda Naftalenli ve Fosforlu Gruplar İçeren Porfirazinler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gül A. makrosiklik bileşikler ders notları, İTÜ
- Hambright, P., (1971), "Coordination Chemistry of Metalloporphyrins", *Coord. Chem. Rev.*, 247-258.
- Hochmuth, D. H., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2000), "Ci Symmetric and Non-Centrosymmetric Cristalline Complex of [60] Fullerene with Octakis(dimethylamino)porphyrazinato-Copper(II) and Nickel(II)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 593-596.
- Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard G., (2000), " The Porphyrin Handbook", Vol. 2,

301, Academic Press, San Diego, CA..

Kasuga, K. and Tsutsui, M., (1980), "Some New Developments in The Chemistry of Metallophthalocyanines", *Coord. Chem. Rev.*, 32, 1:67-95.

Keskin B., (2003) "Yeni t-Butilbenzil bromür gruplar içeren polifonsiyonel porfirazinin sentezi, karakterizasyonu ve komplekslerinin hazırlanması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Khelevina, O. G., Chizhova, N. V. ve Stuzhin, P. A., (2000), "Modification of β -position in Porphyrines by Substitution Reactions", *J. Porphyr. Phthalocya.*, 4: 555-563.

Khelevina, O. G., Rummyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. ve Migalova, I. S., (2003), "Acid-base Properties of Octaaryl tetraazaporphyrins", *Russian Journal of General Chemistry* 73., 3: 478-481.

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

Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., (1996), "Azaanalogs of Phthalocyanine: Syntheses and Properties", *Coord. Chem. Rev.*, 156:163-182.

Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), "Phthalocyanines Properties and Application", 1, VCH, Weinheim, 1-54 ve 133-289.

Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993), "Phthalocyanines Properties and Application", 2, VCH, Weinheim.

Lever, A. B. P., (1965), *Adv. Inorganic and Radiochem.*, 7: 27. Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.

Linstead, R. P., Weiss, F. T., (1950), "Phthalocyanines and Related Compounds. XX. Further Investigations on Tetrabenzoporphine and Allied Substance", *J. Chem. Soc.*, 2975-2981.

Lukyanets, E. A., (1992), *Mol. Mater.*, 1: 209.

Luo, Q., Cheng, S. ve Tian H., (2004), "Synthesis and Photochromism of a New Binuclear Porphyrinato Magnesium (II)", *Tetrahedron Letters.*, 45: 7737-7740.

McCleverty, J. A. ve Meyer, T. J., (2004), "Comprehensive Coordination Chemistry II", Vol. 9, Elsevier Pergamon, Amsterdam.

McKeown, N. B., (1998), "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press.

McKeown, N. B., (1999), *Adv. Mater.*, 11: 67.

Michel, S. L. J., (The Advisor: Brain M. Hoffman), (2000), "Metallocene and Thia-Oxa Crown Porphyrine", Doktora Tezi, Northwestern University, Evanston ve Chicago.

Michel, S. L. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2003), "Peripheral Metal-Ion Binding to Tris(thia-oxo crown) Porphyrines", *Inorg. Chem.*, 42: 814-820

Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003), "Acetylenic Quinoxalinoporphyrines as Photosensitisers for Photodynamic Therapy", *Chem. Eur. J.*, 5:1233-1241.

Montalban, A. G., Sakellariou, E. G., Riquet, E., McCubbin Q. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2001), "Phenanthroline-append Porphyrines: Synthesis and Conversion into Solitaire Ru(II) Complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 317: 143-148.

Morelli, G. and Ricciardi, G., (1991), "Discotic Mesomorphism of The 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(octylthio)tetraazaporphyrin Copper (II) complex", *Chemical Physics Letters*, 185 :468-472.

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

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

Poon, K. W., Liu, W., Chan, P. K., Yang, Q., Chan, T. W. D., Mak, T. C. W., Ng, D. K. P., (2001), *J. Org. Chem.*, 66 :1553

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

Ricciardi, G., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (1998), "Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Lanthanide Bis(ethylsulfonyl) Tetraazaporphyrins", *Journal of Porphyrins and Photo.*, 2: 177-188.

Ricciardi, G., Rosa, A., Ciofin, L. ve Benncini, A., (1999), "Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of ((Ethylsulfonyl)porphyrinato)Cobalt (II). Metal-Ligand Bonds in Co(OESPz) and in Related Cobalt (II) Tetrapyrroles: Insights from a Density Functional Study", *Inorg. Chem.*, 38: 1422-1431.

Ricciardi, G., Belviso, S. and Lelj, F., (2000), "The Mn(OESPz)(OESPz²⁻ 2, 3, 5, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octakis(ethylsulfonyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrinato Dianion) Complex in Situ Regenerative Defluorinating Agent", *Inorg. Chem.*, 39 1618-1620

Rojo, G., de la Torre, G., Garcia-Ruiz, J., Ledoux I., Torres, T., Zyss, J. ve Lopez-Agullo, F., (1999), "Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines for Second-Order Nonlinear Optics", *Chemical Physics*., 245: 27-34.

Rodriguez-Morgade, M. S. ve Stuzhin, P. A., (2004), "The Chemistry of Porphyrazines: an Overview", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8: 1129-1165.

Sağlam, Ö. ve Gül, A., (2001), "Porphyrazines with Appending Eight Crown Ethers", *Polyhedron*., 20: 269-275.

Sakamoto, K., Kato, T., Kawaguchi, T., Ohno-Okumura, E., Urano, T., Yamaoka, T., Suzuki, S. ve Cook, M. J., (2002), "Photosensitizer Efficacy of Non-peripheral Substituted Alkylbenzopyridoporphyrazines for Photodynamic Therapy of Cancer", *Journal of Photochemistry and Photobiology*., 153: 245-253.

Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962), "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomalonitrile", *J. Am. Chem.Soc.*, 84: 4756-4771.

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

Stuzhin, P. A., (1999), "Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphiphiles", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*., 3: 500-513.

Stuzhin, P. A., Kabesheva, E. V. ve Khelevina, O. G., (2003), "Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine: Synthesis and Study of Their Acid Forms in

Proton-Donor Media”, Russian Journal of Coordination Chem., Vol. 29, 5: 352-356.

Tsai, C. Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C., (1998), “Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrine Derivatives”, Chemical Physics., 240 : 191-196.

www.technologyreview.com.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	04-07-1973	
Doğum Yeri		İSTANBUL
Lise	1988-1991	Kabataş Erkek Lisesi
Lisans	1992-1996	Atatürk Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı