

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Periferal Kon. 9-Antr. İçeren Porf. Sent.

Yüksek Lisans Tezi

ÖZGÜR ÖDEVCİ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC): R.301-446

Kayıt No : 9963

Geildiği Yer : Fen Bilim Enst.

Tarih : 07.03.06

Fiyat : 6.50

Fatura No :

Ayniyat No : 1/2

Ek :

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

D.B. No: 76417

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VIII-87

PERİFERAL KONUMLARDA
9-ANTRASENKARBOKSİ ESTERLERİNİ İÇEREN
PORFİRAZİNLERİN SENTEZİ

Kimyager Özgür ÖDEVCI

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

Hazırlanan

646
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Naciye COŞKUN

Prof. Dr. Ahmet Güp
Prof. Dr. Sabiha Marav Yalçın R. Yalçın
Yrd. Doç. Dr. Naciye Coşkun
İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Tetrapirolik Makrosiklik Halka Sistemleri.....	2
2.2 Tetrapirolik Halkaların Spektroskopik Özellikleri.....	7
2.3 Porfirazinler.....	8
2.3.1 Sübstitüe Olmamış Porfirazinler ve Metal Kompleksleri.....	9
2.3.2 β,β -sübstitüe Porfirazinler.....	11
2.3.3 β,β -indirgenmiş Porfirazinler.....	13
2.3.4 6 π -elektronlu Heterosiklik Halkaları Bağlamış Porfirazinler.....	15
2.3.4.1 6 üyeli N-heterokalkalar Bağlamış Porfirazinler.....	15
2.3.4.2 5-üyeli Heteroarenler Bağlamış Porfirazinler.....	16
2.3.4.3 7-üyeli Halkalar Eklenmiş Porfirazinler.....	18
2.4 Heteroatom Sübstitüe Porfirazinler.....	19
2.5 Periferel Konumlarda Metal Bağlamış Porfirazinler.....	21
2.6 Porfirazin Analogları.....	27
2.6.1 Hemiporfirazinler.....	27
2.6.2 Üç-çeyrek-makrohalkalar.....	28
2.6.3 Genişletilmiş Azaporfirinler.....	29
2.6.4 Küçük Analoglar.....	30
2.7 Porfirazin Topluluk ve Kümeleri.....	32
2.8 9-Antrasen Karboksilik Asit (ANCOOH).....	35
2.8.1 Hidrojen Bağı Etkisi.....	36
2.8.2 PRPGs:Fotokimyasal Ayrılabilir Koruma Grupları.....	37
2.8.3 Yüzeysel Sistemlerinde ANCOOH Esterleri.....	37
2.8.4 Floresans Problemleri.....	38
2.9 Florimetrik Yöntemler.....	39
2.9.1 Floresans Emisyonunun Karakteristik Özellikleri.....	42
2.9.2 Kuantum Verimi.....	44
2.9.3 Floroforlar.....	44
2.10 Floresans Spektroskopi Cihazları.....	46
2.10.1 Uyarılma ve Emisyon Spektrumları.....	46
2.11 Floresans Emisyon Spektrumları Üzerinde Solventlerin Etkileri.....	47
2.11.1 Stokes Kaymaları ve Solvent Relaksasyonu.....	48
2.11.2 Genel ve Özel Solvent Etkileri.....	49
2.12 Floresansın Sönmesi.....	51
2.12.1 Statik ve Dinamik Sönüm Örnekleri.....	52
2.12.2 Sönmenin Biyokimyasal Uygulamaları.....	55

	Sayfa
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	58
3.1 Kimyasal Maddeler.....	58
3.2 Kimyasal Cihazlar.....	58
3.3 Solventlerin Kurutulması.....	58
3.4 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	59
3.4.1 Sodyumsiyanoeditiyoformiyat sentezi.....	59
3.4.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun sentezi.....	59
3.4.3 1,2-bis(2-hidroksietiltiy)maleonitril sentezi.....	60
3.4.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiy)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (P4) sentezi.....	60
3.4.5 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiy] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } magnezyum (II) (P5) sentezi.....	61
3.4.6 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiy] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } (P6) sentezi.....	62
3.4.7 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 ¹ -(9-antrasenkarboksi)etiltiy] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }çinko (II) (P7) sentezi.....	63
3.4.8 Floresans ölçümleri için stok çözeltiler.....	64
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	65
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ	88

KISALTMA LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
ANS	Naftilamin sülfonik asit
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPc	Bakır ftalosiyenin
CH ₃ COOH	Asetik asit
CF ₃ COOH	Trifloroasetik asit
DAP	Diazaporfirin
DCCI	Disikloheksilkarbodiimid
DCU	Disikloheksilüre
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
E.N.	Erime Noktası
ESR	Elektron spin rezonans
EPR	Elektron çift rezonans
FePc	Demir ftalosiyenin
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H ₂ P	Metalsiz Porfirin
H ₂ Pz	Metalsiz porfirazin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
HCl	Hidroklorik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
MAC	10-metil-akridinyum klorid
M	Metal atomu
MPc	Metalli ftalosiyenin
MPz	Metalli porfirazin
MgPz	Magnezyum porfirazin
MAP	Monoazaporfirin
NATA	N-asetil-L-triptofanamidin
NiPz	Nikel porfirazin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NLO	Nonlineer optik
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Fotodinamik terapi
PRPG	Fotoayrılabilir Koruyucu Grup
TAP	Tetraazaporfirin
TCNQ	Tetrasiyanokuinodimetan
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
THF	Tetrahidrofur
TPP	Tetrafenilporfirin
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)
ZnPz	Çinko porfirazin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Ftalosiyanın, porfirin ve porfirazin yapıları.....	1
Şekil 2.1	Porfirazin ve türevleri.....	2
Şekil 2.2	Porfirazin analogları.....	3
Şekil 2.3	Metalsiz ve metalli porfirazinler.....	4
Şekil 2.4	Porfirazin iskeletinin sentezi.....	8
Şekil 2.5	Süstitüe olmamış porfirazinlerin ve komplekslerinin sentezi.....	9
Şekil 2.6	Porfirazin makrohalkasına metal ekleme mekanizmaları.....	11
Şekil 2.7	H ₂ Pz'nin süstitüsyon reaksiyonları.....	12
Şekil 2.8	Porfirazinlerin hidrojenlenmesi.....	14
Şekil 2.9	Stabil hidroporfirazinlerin sentezi.....	14
Şekil 2.10	Diels-Alder reaksiyonunda porfirazinin dienofil özellik göstermesi.....	15
Şekil 2.11	5-üyeli heterohalkanın bağlanmasında sterik gerilimi.....	16
Şekil 2.12	5-üyeli heterohalkalar taşıyan porfirazinlerin genel yapıları.....	17
Şekil 2.13	3,4-tienoporfirazilerin Diels-Alder reaksiyonu.....	17
Şekil 2.14	Tetra(1,2,5-tiyadiazalo)porfirazinlerin sentezi.....	18
Şekil 2.15	Tetra(1,4-diazepino)porfirazin sentezi ve tautomaerik, asit-baz ve redoks süreçleri.....	19
Şekil 2.16	Oktakis (dimetilamino) porfirazin.....	20
Şekil 2.17	Oktakis (dimetilamino)porfirazinin hava ile seco-porfirazine yükseltgenmesi.....	20
Şekil 2.18	Oktakis (dimetilamino) porfirazinin TCNQ ile yük transfer kompleksi.....	21
Şekil 2.19	Tetrakis(dialkiltin)-Star-(porfirazin)oktatiyolat komplekslerinin tridentat S-N-S ve bidentat S-S şelat şekilleri.....	22
Şekil 2.20	Tetrakis (difosfinonikel)-star-(porfirazin)-oktatiyolat kompleksleri.....	22
Şekil 2.21	Dokuz çekirdekli oksa-crown'lı porfirazin.....	23
Şekil 2.22	Çok çekirdekli Solitaire-porfirazin-ditiyolatların sentezi.....	23
Şekil 2.23	Solitaire-porfirazinlerin S-S ve S-N bidentat şelat yapması.....	24
Şekil 2.24	Çok merkezli gemini-porfirazinler.....	25
Şekil 2.25	Solitaire-porfirazinediolat komplekslerinin sentezi.....	25
Şekil 2.26	Oktakis(dimetilamino)-star-porfirazin kompleksleri.....	25
Şekil 2.27	Shiff baz eklenmiş solitaire-porfirazin.....	26
Şekil 2.28	Çok dişli porfirazin temelli metal sensörler.....	27
Şekil 2.29	Hemiporfirazinlerin sentezi.....	28
Şekil 2.30	Triazolehemiporfirazinler ve bunların rejio-seçici sentezi.....	28
Şekil 2.31	Üç-çeyrek-azaporfirinler.....	29
Şekil 2.32	Triazoleftalosiyanınlerin adımlanmış sentezi.....	29
Şekil 2.33	4+2 ve 3+3 Genişletilmiş azaporfirinlerin hazırlanması.....	30
Şekil 2.34	Seco-porfirazinlerin sentezi.....	31
Şekil 2.35	Diseco-porfirazinler.....	31
Şekil 2.36	Subporfirazinler.....	31
Şekil 2.37	Korrolazinlerin genel sentezi.....	32
Şekil 2.38	Merdiven tip porfirazinler.....	33
Şekil 2.39	Metalle birbirine bağlanmış porfirazin grupları.....	33
Şekil 2.40	Tetranükleer porfirazin trimeri.....	34
Şekil 2.41	Eksenlerinden birleşmiş ve ROMP porfirazin polimerleri.....	34
Şekil 2.42	Lutesyum sandviç komplekslerinin hazırlanması.....	35
Şekil 2.43	9-antrasenkarboksilik asit.....	36
Şekil 2.44	Kloroformda esterli ksanten ve ANCOOH'in hidrojen bağı etkileşimi.....	36

Şekil 2.45	N,N-dimetilanilin ve antrasen bağlı sistemler.....	37
Şekil 2.46	9-süstitüe antrasenin ortam seçici fotodimerizasyonu.....	38
Şekil 2.47	Donor-akseptör süstitüe antrasen türevleri.....	39
Şekil 2.48	Oksaolinin geridönüşlü protonlanması ve kompleksleşmesi.....	39
Şekil 2.49	Bazı floresans maddeler.....	41
Şekil 2.50	Perilen ve kininin absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	41
Şekil 2.51	Jablonski Diyagramı.....	42
Şekil 2.52	Yaygın olarak kullanılan bazı harici floroforlar.....	45
Şekil 2.53	Bir florometre veya spektrometrenin bileşenleri.....	46
Şekil 2.54	Fenantren için spektrumlar: E, uyarma; F, floresans; P, fosforesans.....	47
Şekil 2.55	Prodanın floresans emisyon spektrumları.....	47
Şekil 2.56	2-anilino-6-naftalen sülfonik asidin normalleştirilmiş emisyon spektrumları.....	48
Şekil 2.57	İki naftalen türevinin Lippert eğrileri.....	50
Şekil 2.58	2-asetilantrasenin emisyon spektrumları üzerindeki çözücü etkileri.....	51
Şekil 2.59	Triptofanın floresans ömürleri ve verimlerinde elde edilen oksijen sönümü.....	53
Şekil 2.60	N-asetil-L-triptofanamidin(NATA) %55 lik gliserolde akrilamid sönümü.....	53
Şekil 2.61	N-t-Boc triptofanın civa tarafından static sönümü.....	54
Şekil 2.62	10-metilakridinyum klorürün GMP tarafından sönümü.....	55
Şekil 2.63	Duble heliksel DNA'ya bağlı Ethidium Bromürün oksijen sönümü.....	56
Şekil. 3.1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat.....	59
Şekil. 3.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzu.....	59
Şekil. 3.3	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (P3).....	60
Şekil. 3.4	Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (P4).....	61
Şekil 3.5	9-antrasenkarboksi süstitüe porfirazin (P5).....	62
Şekil 3.6	Metalsiz porfirazin (P6).....	63
Şekil 3.7	9-antrasen karboksi süstitüe çinko porfirazin.....	64
Şekil 4.1	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin (P3) IR spektrumu.....	69
Şekil 4.2	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin ¹ H NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.3	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)-porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum'un IR spektrumu.....	71
Şekil 4.4	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis(2-hidroksietiltiyo)-porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum'un (P4), metanol'de alınan UV-görünür bölge spektrumu.....	72
Şekil 4.5	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyumun IR spektrumu.....	73
Şekil 4.6	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } magnezyumun (P5), kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu.....	74
Şekil 4.7	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } magnezyumun (P5), ¹ H NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.8	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }nin, IR spektrumu.....	76
Şekil 4.9	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 ¹ -(9-antraenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }nin kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu.....	77
Şekil 4.10	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-antrasenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } (P6)'nin ¹ H NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.11	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }Çinko (II) nin , IR spektrumu.....	79
Şekil 4.12	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }çinko(II)'nin , kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu.....	80
Şekil 4.13	5x10 ⁻⁸ M 9-antrasenkarboksilik asit, 10 ⁻⁷ M 9-antrasenkarboksilik asit+10 ⁻⁵ M P4, 10 ⁻⁵ M P5, 10 ⁻⁵ P4 çözeltilerinin floresans emisyon spektrumları.....	81
Şekil 4.14	9-antrasenkarboksilik asitin Uv-Görünür spektrumu.....	82

ÖNSÖZ

Yüksek Lisansımı tamamlayabilmem için her türlü maddi manevi fedakarlık gösteren, eksiklerimi kapatan sevgili eşime ve sevgisiyle bana güç veren canım oğluma;

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

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

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

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

Laboratuvar çalışmalarına katkıda bulunan tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma görevlilerine;

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen Yüksek Lisans yapabilecek eğitimi almamı sağlayan değerli annem, babam ve ablama;

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım

ÖZET

Tetrapirolik makrohalka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle ftalosiyanınleride içeren tetraazaporfirinler ve porfirinlerdir. Porfirinler ve ftalosiyanınler oldukça iyi çalışılmalarına rağmen, porfirazinler elli yıl önce ilk sentez edilmelerinden bu yana daha az çalışılmışlardır. Suda çözünen türevlerinin son zamanlarda etkin bir şekilde sentezlenmeye başlanmasıyla porfirazin türevlerinin sentezi önem kazanmaya başlamıştır. Porfirin, ftalosiyanın ve porfirazinler merkezi kavitelelerinin içerisinde çok çeşitli metal iyonlarını koordine edebilirler. Tetraazaporfirinler porfirinlerden farklı olarak, mezo-azot atomu makrohalkanın elektronik karakterini değiştirir. Porfirazinlerin ve ftalosiyanınlerin elektronik karakterleri ve geniş π -sistemleri periferik metal koordinasyonu ile birleştirilmesi, yeni spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikli komplekslerin hazırlanmasına izin verir.

Bu çalışmanın amacı, periferik konumlarda sekiz adet 9-antrasenkarkoksilik asit grubu taşıyan yeni bir porfirazin türevi hazırlanmasıdır. Periferik konumlarda süstitüe gruplar bulunan porfirazinler ilginç optik, manyetik ve elektronik özellikler sergileme potansiyeline sahiptir.

1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği, disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 2-brometanol ile mutlak alkol (etanol) içerisinde 3 gün süren reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Magnezyum, n-propanol ve bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile magnezyum porfirazin (P4) elde edildi. Porfirazin üzerindeki OH gruplarının karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonuna sokulmasıyla antrasenkarkoksi süstitüe porfirazinler elde edilmiştir. MgPz'yi hedeflenen 9-antrasenkarkoksi süstitüe magnezyum porfirazin, (P5)'e dönüştürmek için 9-antrasenkarkoksilik asit sekiz OH grubunun hepsinin esterleşebilmesi için disikloheksikarbodiimid varlığında kullanıldı.

Oktakis(9-antrasenkarkoksi) süstitüe porfirazinato magnezyum merkezinde metal iyonları koordine eden porfirazinler hazırlanması için uygundur. Trifloroasetik asit ile muamele edilerek metalsiz porfirazin (P6) elde edildikten sonraki reaksiyonunda, çinko(II) asetat ile reaksiyona sokulması ile (M=Zn (P7) metalli (MPz) porfirazin elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin UV, IR, ¹H NMR ve floresans emisyon spektrumları incelenmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca ANCOOH, MgPz ve MgAntPz'nin floresans emisyon spektrumları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: porfirazin, tetraazaporfirin, 9-antrasenkarkoksilik asit, floresans

ABSTRACT

The two basic frames in tetrapyrrolic macrocyclic ring systems are porphyrins and tetraazaporphyrins, which include phthalocyanines and porphyrazines. Although porphyrins and phthalocyanines have been well studied, porphyrazines have received considerably less attention since their first synthesis almost fifty years ago. With the recent introduction of efficient syntheses of soluble derivatives, however, porphyrazines promise to gain in prominence over their structural relatives. Porphyrins, phthalocyanines, and porphyrazines coordinate an extensive range of metal ions within their central cavities. In contrast to porphyrins, *meso*-substitution of nitrogen in tetraazaporphyrins modulates the electronic character of the macrocycle. Combining the electronic character and extended π -system of phthalocyanines and porphyrazine: with peripheral metal coordination permits the preparation of a wide variety of multimetallic complexes with novel structural, spectroscopic, magnetic, and electronic properties.

In this work, our aim has been to prepare novel porphyrazines which include eight 9-anthracenecarboxylic acid groups at their periphery. Peripherally-functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties.

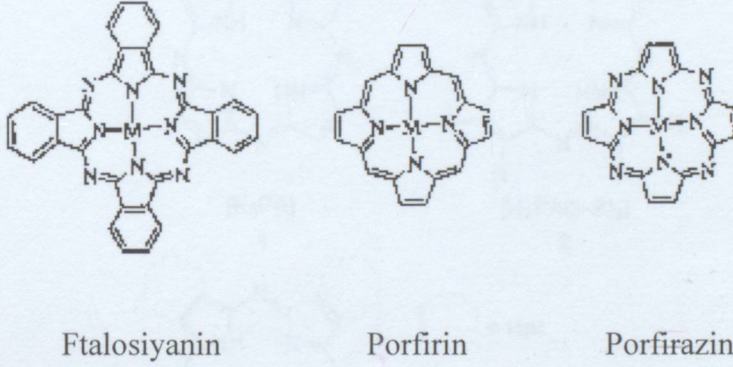
The starting material, 1,2-bis(hydroxyethylthio)maleonitrile has been obtained from the reaction of disodium salt, 2-bromoethanol and ethanol in three days. MgPz (P4) has been synthesized through the cyclotetramerization reaction of magnesium and *n*-propanol with bis(2-hydroxyethylthio)maleonitrile. In order to convert MgPz to target macrocycle, 9-anthracenecarboxy substituted porphyrazines (P5), 9-anthracenecarboxylic acid was used in the presence of dicyclohexyldicarbodiimide to esterify all the eight OH groups on the porphyrazine molecule.

Oktakis(9-anthracenecarboxy) substituted porphyrazinato magnesium is suitable to prepare porphyrazines with different metal ions in the core. The usual method of treatment with trifluoroacetic acid led to metal free derivative which was further reacted with zinc (II) acetate to get metal porphyrazine ((MPz, Zn (P7)). These new compounds have been investigated and characterized by UV, FT-IR and ^1H NMR analysis methods. And also fluorescence emission measurements of ANCOOH, MgPz and MgAntPz has been performed.

Keyword : porphyrazine, tetraazaporphyrin, 9-anthracenecarboxylic acid, fluorescence

1. GİRİŞ

Son yıllarda yapılan çalışmalarda porfirazinler, diğer tetrapirel türevler olan porfirin ve ftalosiyaninler gibi hem bilimsel çalışmalar hemde ileri materyal bilimi için önemli makrohalkalar olarak karşımıza çıkmaktadırlar (Meyer vd., 2004). Bu grupta porfirinler, magnetik ve katalitik özellikleri açısından olduğu kadar biyomolaküler sistemlerdeki rolleri açısından çalışılmaları konu olmuşlardır. Tamamen sentetik materyeller olan ftalosiyaninler pigment ve boya olarak kullanılmalarının yanında, elektrografi, optik data depolama, gas sensör, elektiriksel iletken, sıvı kristal, lazer teknolojisi ve tümörlerin fotodinamik terapisinde de kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin bu kadar geniş kullanım alanlarının olması genellikle subsitüentlerinin bağlanma şekilleri ve doğalarından kaynaklanmaktadır (Gonca vd., 2004).



Şekil 1.1 Ftalosiyanin, porfirin ve porfirazin yapıları

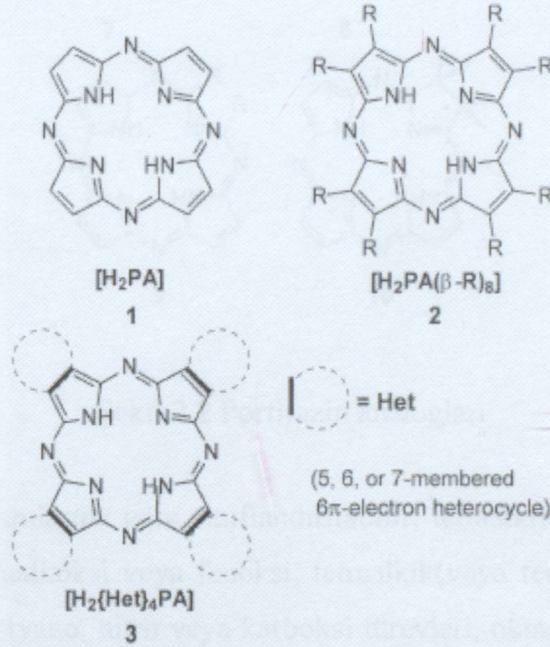
Porfirin ve ftalosiyaninlerle sayısız çalışmalar yapılmış olunmasına karşın, yaklaşık yetmiş yıl önce ilk olarak sentezlenen ve benzer bir yapıya sahip porfirazinlerle çok daha az çalışılmıştır. Son yıllarda bu sistemlerle önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Katı hal etkileşimlerinde önemli bir rol oynayan soft S donör atomları içeren Hoffman'ın oktakis porfirazin türevinden başlarsak, günümüze kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlerle karşılaştırılabilecek çok geniş bir porfirazin kimyası oluşmuştur. Periferel fonksiyonel gruplar içeren porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikler gösterecek özelliklere sahiptirler. İç küredeki geçiş elementi iyonu moleküler özellikleri tetikleyecek, değiştirecek ve aynı zamanda kontrol edecek yeni yollar sunmaktadır (Akkuş vd., 2001).

Son on yıl içerisinde yapılan çalışmalarda ftalosiyaninlerle paralel olarak sayısız yeni porfirazinler sentezlenmiştir. Periferel gruplarda çeşitli fonksiyonel gruplar içeren porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikler gösterecek potansiyele sahiptirler.

2. GENEL BİLGİLER

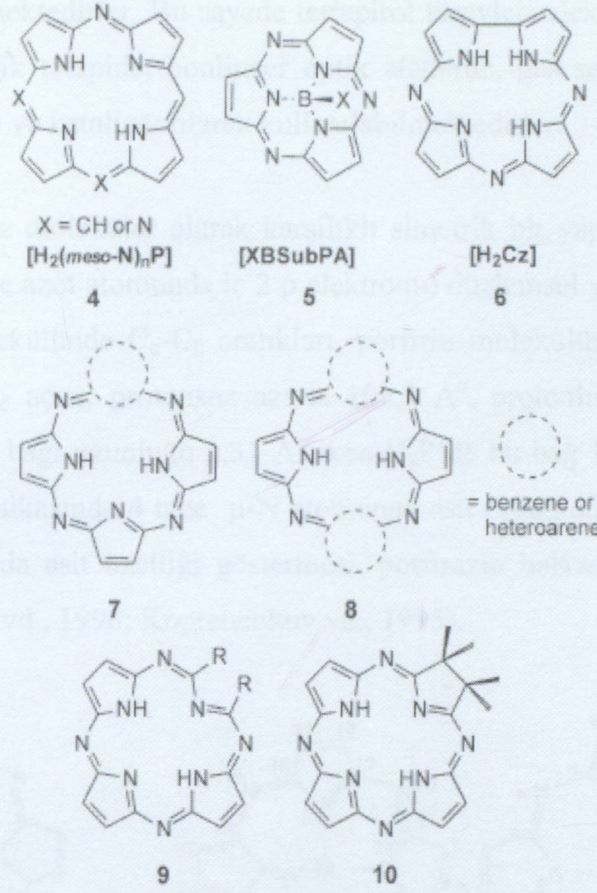
2.1 Tetrapirolik Makrosiklik Halka Sistemleri

Porfirazinlerin (tetraazaporfirinler; TAP) dahil olduğu tetrapirolik makrosiklik halka sistemleri porfirin ve ftalosiyanınide içeren çok geniş bir grup oluşturmaktadır. Bu geniş gruba porfirazinler ilk defa 1937'de sentezlenerek dahil olmuşlardır (Cook ve Linstead, 1937). Ancak porfirazinler porfirinler ve ftalosiyanınler kadar çok çalışılmamışlardır. Son zamanlarda bunların çözünür türevlerinin sentezlenmeye başlanmasıyla beraber etkin bir şekilde porfirazinler önem kazanmaya başlamıştır.



Şekil 2.1 Porfirazin ve türevleri

Porfirazin kısa tanımıyla meso-tetraaza sübstitüe porfirin iskeletinden oluşan, aromatik ve tetrapirolik makrohalkalardır. Bu tanım içerisine porfirazinin kendisi (H_2Pz), β -süstitüe ve β,β -halkalı türevleri girer (Şekil 2.1). Bunlar aza-metin köprüleriyle bağlanmış makrosiklik yapıların 5- veya 6- üyeli alt-siklik üniteler veya pirol-tipinde yapılarıdır (Şekil 2.2) (Kadish vd., 2003; Kudrevich vd., 1996).



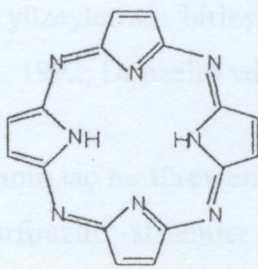
Şekil 2.2 Porphirazin analogları

Porfirazinler süstitüe yapılarına göre sınıflandırılabilir: tetraalkil(metil, tert-bütil veya daha uzun alkil grupları), tetraalkoksi veya fenoksi, tetraalkik(veya fenil)tiyo, tetraalikil -amino, tetrafenil veya bunların siyano, nitro veya karboksi türevleri, oktaalkil(metil, etil, siklik veya haacimli alkil), oktaalkiltiyo, octaariltiyo, oktaalkilamino, oktaalkoksi, oktafenil ve karışık süstitüe türevleri (Kobayashi vd., 2000). Bunların yanında, süstitüe grubu bulunmayan porfirazinler, tetrakloro veya oktakloro gruplu porfirazinlerde vardır. Fakat çözünürlükleri düşük olduğu için fazla çalışılmamışlardır. Porfirazinler, porfirinler ve fitalosiyeninler merkezi kavitelelerinin içerisinde çok çeşitli metal iyonlarını kordine edebilirler. Porfirinlerin tersine porfirazinlerin meso-süstitüe azotu makrohalkanın elektronik karakterini belirler.

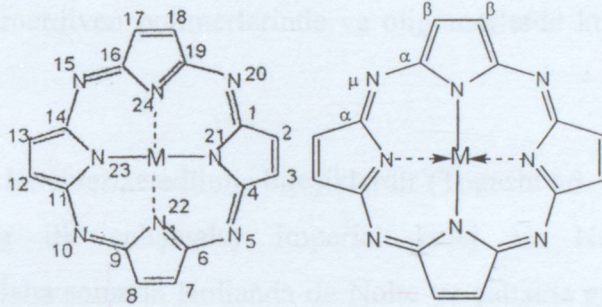
Ftalosiyeninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve geniş π -sistemlerinin periferik metal koordinasyonu ile birleşmesi yapısal, spektroskopik, manyetik ve elektronik olarak yeni özelliklere sahip birçok yapılar hazırlanmasına imkan vermektedir. Tetrapirrol türevli makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π -sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. Ayrıca yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron

delokalizasyonu göstermektedirler. Bu sayede tetrapirrol türevleri elektrofotografi , optik veri depolanması, fotodinamik terapide, nonlinear optik aletlerde, gas sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi, boyar madde ve katalizör olarak kullanılabilirler.

Metalsiz porfirazin H_2Pz moleküler olarak karşılıklı simetrik bir yapıda olup 18 π -elektron sisteminde (8 ikili bağ ve azot atomunda iç 2 p elektronu) düzlemsel yapıdaki D_{2h} simetrisine sahiptir. Porfirazin molekülünde C_α - C_β aralıkları, porfirin molekülündeki C_α - C_β ile aynıdır (1,30-1,31 Å). C_α -N- C_β açısı, protonlu azotta 106,9 Å, protonlu azotta yaklaşık 111,7 Å'dir. H_2Pz 'de C_α -N_{pyr} bağı uzunluğu 1,31 Å iken H_2P 'de bu bağ 1,38 Å uzunluğundadır (Şekil 2.3). Porfirazin halkasında 4 tane μ -N atomunun asit ortamında baz özelliği ve imino gruplarının bazik ortamda asit özelliği göstermesi, porfirazin halkasının amfoter özelliğini göstermektedir (Stuzhin vd., 1996; Koprenenkov vd., 1995).



H_2Pz



MPz

Şekil 2.3 Metalsiz ve metalli porfirazinler

Porfirin halkasındaki dört meso-metin köprülerinin dört aza-yapısıyla formal olarak değişimi önemli farklılıklar oluşturur. Oluşan makroaromatik bileşikler porfirin özelliklerinin çoğunun yanı sıra yeni bir takım fizikokimyasal özelliklerde gösterir. Porfirinlerin UV-görünür spektrumları mavi alanda 390-425 nm'deki Soret bandıyla kendini gösterirken, süstitüe olmayan porfirazinlerin elektronik spektrumları 330-350 nm'deki Soret bandı ve 530-620 nm'deki Q-bandıyla kendini gösterir.

Baret ve Hoffman grupları, porfirazin makrosiklik çekirdeğine doğrudan bağlı heteroatomları içeren çeşitli porfirazin türevlerinin sentezi ve karakterize edilmesi üzerine çok sayıda çalışmayı başarmışlardır. Bu çalışmalar porfirazinoktatiyolat, tiyolat ve iki tetratiyolat ile örneklendirilmişlerdir. Bu porfirazinler hem periferel bağlı ligandlar vasıtası ile, hemde merkezi kavileri içerisine metal atomları bağlanması sayesinde koordinasyon kimyasına olağanüstü örnekler vermişlerdir. Metal iyonunun ya iki dişli S-CH=CH-S ünitelerine yada S-N-S birimleri üzerinden mesocep bağlanma yolu şeklinde oluştuğu açıkça görülmektedir. Elektronca zengin bu porfirazinler olağanüstü UV-görünür bölge spektrumları, elektrokimya, manyetik özellikler vs. gösterirler (Anderson vd., 1998).

Uzun alkil zincirleriyle süstitüe porfirazin çalışmaları da sıvı kristaller ve Langmuir-Blodgett yüzeyleri uygulamaları için yapılmıştır. Ayrıca hemiporfirazin olarak adlandırılan ve kutu benzeri bir geometriye sahip farklı tür porfirazin sınıflarında sentezlenmiştir. Bunlar Langmuir-Blodgett yüzeylerinin birleşiminde, merdiven polimerlerinde ve oligomerlerde kullanılmıştır (Lej vd., 1992; Donzello vd., 1999).

Ftalosiyenin taç ter türevleri çok iyi karakterize edilmiş bileşiklerdir (Togashi vd., 1996). Taç eter porfirazin sistemler üzerine ilk çalışmalar Imperial kolej ve Northwestern üniversitelerinde gerçekleştirilmiş, daha sonrada Hollanda da Nolte ve çalışma grubu bu tür bileşikler üzerinde yoğun çalışma yapmışlardır. $[(S_2O_3 \text{ Crown})_4]Pz$ şeklindeki bu porfirazinler zengin ve çeşitli koordinasyon kimyası oluşturmuşlardır. Bunların, ftalosiyenin taç-eter türevlerinden farkı, porfirazinlerin taç eter gruplarına bağlı metal iyonu koordinasyonu UV-görünür bölge spektrumları ve diğer özellikleri üzerindeki derin etkisidir (Liao ve Scheiner., 2002).

Porfirazinlerin çoklu, düzlem, konjuge π -sistemi, 26 π -elektron içerir. Porfirazin iç halkasının 18 π -elektronlu 16 üyeli olduğu, yüksek eşdeğerli CN bağlarının olduğu ve dört adet $C_\beta=C_\beta$ çift bağları kolayca görülebilir. Bu moleküler yapı kuvantum kimyası çalışmalarından ortaya çıkartılmıştır ve okta-etil ve okta-fenil süstitüe metalli porfirazinlerin X-ray kristal yapı analizleriyle belirlenmiştir (Schaffer vd., 1973; Fitzgerald vd., 1992). Porfirazinlerdeki aromatik π -sistemi ve onların metal kompleksleri yüksek derecede manyetik anisotropi ve 1H NMR spektrumlarında buna bağlı karakteristik özellikler gösterirler. $C_\beta-H$ protonlarının sinyali aromatik bölgede (C_5D_5N içerisinde H_2Pz için 9,24 ppm ve $ZnPz$ için 9,40 ppm) gözlenmiştir (Stuzhin, 1997; Makarova vd., 1999). İç halkada π -elektronları tarafından

engellenen NH protonları yüksek alan bölgesinde (C_5D_5N içerisinde H_2Pz için $-0,97$ ppm ve $CDCl_3$ 'de $-2,95$ ppm) sinyal verir. Görünür bölgedeki çok şiddetli $\pi-\pi^*$ absorpsiyonu ile belirlenen tipik UV-görünür spektrumları porfirazinlerdeki geniş konjuge π -kromoforunun varlığının delilidir.

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, 1996). Mezo-azot atomları tek başlarına zayıf bazik özellik gösterirler. H_2Pz için $pK_{BH^+}=-0,15$ 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} kationu oluşturması olası değildir. Bunun nedeni mezoaza-süstitüe porfirazinlerin sterik faktörler nedeniyle iç kavitelelerinin 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 aromatikliğinin kaybolmasına ve hızlı parçalanmaya 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 yüksek termal dayanıklılığa sahiptirler ve $350^\circ C$ 'nin üzerinde süblime olabilirler. Süstitüe olmayan porfirazinlerin redox özellikler henüz çalışılmamıştır. Fakat alkil ve aril süstitüe metalli porfirazinlerin bilinen verileri, porfirazin makrohalkasının yükseltgenmeye karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan porfirinlere göre π -anyon radikalleriyle kolayca indirgenebilmektedirler (Ough vd., 1996; Stuzhin vd., 1999).

Porfirazin makrohalkasının aromatik karakteri ve yüksek kimyasal stabilitesi, onun kuvvetli asitlerle, yükseltken elektrofilik ve nükleofilik reaktantlar kullanarak periferik modifikasyonunu mümkün kılar.

2.2 Tetrapirolik Halkaların Spektroskopik Özellikleri

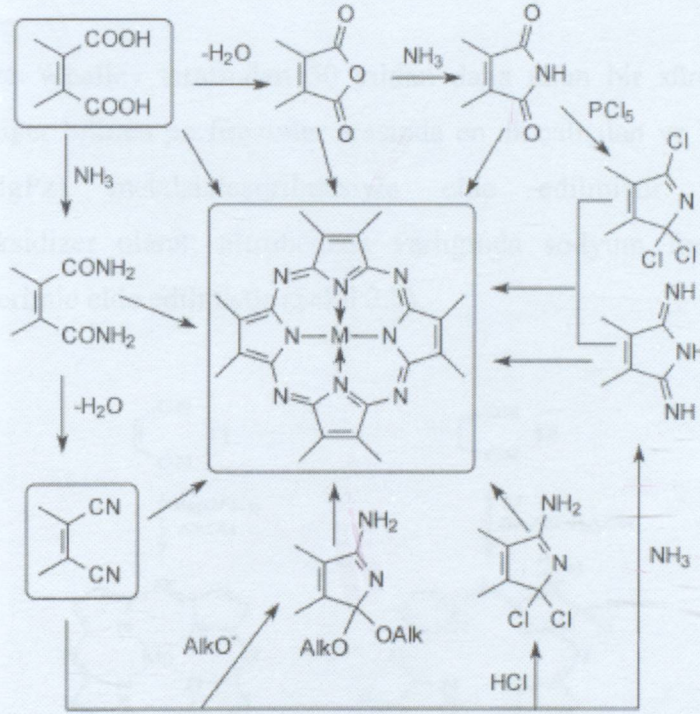
Yarım asırdır porfirin (P) ve porfirazin komplekslerinin spektroskopik özellikleri dikkate değer oranlarda deneysel ve teorik çalışmaların ilgi alanı olmuşlardır. Temelde bu ilginin nedeni bunların fotosentez ve solunum gibi temel biyolojik proseslerde oynadıkları hayati rollerdir. Bu sistemlerin lineer ve nonlinear özellikleri: moleküler, elektronik, optikelektronik ve fotonik alanlar için materyaller dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu açısından geniş bir şekilde incelenmiştir (Liao ve Scheiner, 2002).

Meso-tetraaza sübsitüsyonun porfirazinlerin UV-görünür absorpsiyon bandlarındaki etkileri bugüne kadar çok iyi incelenmiştir. Örneğin porfirazin kompleksleri önemli bir kırmızıya kayma, $\pi-\pi^*$ geçişinin sebep olduğu, en düşük enerjili Q-bandı ve azametinin grupları tarafından, $\pi-\pi^*$ Soret bandı, alanı gösterirler. Porfirin ve porfirazin çemberlerinin farklı doğası; makrohalka merkezli yük transferleri ile birleşik spektral özelliklerin yanında, geçiş metalleri komplekslerinde gözlenen metal→ligand yük transferi (MLCT) ve ligand→metal yük transferi (LMCT) geçişlerinde kendini gösterir.

Metal porfirinlerin Q ve B bandları Gouterman'ın dört orbital modeli ile başarılı bir şekilde açıklanmıştır (Gouterman vd., 1963). Geçmişten beri porfirinik iskelet için siklik polien modeli önemli bir rol oynamıştır ve porfirinler zayıf Q ve kuvvetli B bandlarını anlamada hala kaynak olarak gösterilmiştir. Dört orbital modeline göre B ve Q bandları en üst dolu orbital için (a_{1u} ve a_{2u}) bir üst ve en düşük boş (e_g) orbitaller arasındaki geçişlere göre açıklanır. $a_{1u}^1 - e_g^1$ yakın bozulması $a_{2u}^1 - e_g^1$ uyarılmış konfigürasyonları, B bandı uygun bir yüksek seviye duruma ve Q bandı alçak ve seviye duruma sebep olan kuvvetli konfigürasyon etkileşimlerine rol açar. Karışık konfigürasyon Q bandı zayıfken, B bandı hemen hemen bütün yoğunluğu kapsayacak şekilde görülen tek bir elektron atlamalarının atlama dipollerini birleştirir. Bu model ayrıca porfirazinlerin optik özelliklerini açıklamak için kullanılmaktadır. Porfirinik makrohalkadaki metin köprülerinin aza sübsitüsyonu a_{1u} ve a_{2u} orbitallerinin tesadüfi dejenarasyonunu önemli ölçüde kırar. Bu $(a_{1u})^1(e_g)^1$ ve $(a_{2u})^1(e_g)^1$ konfigürasyonlarının arasındaki etkileşimi bozar ve düşük enerji geçişinin yasaklılık karakterini ortadan kaldırır. Bu sayede, porfirazinlerde Q bandı artık zayıf değildir (Baerends vd., 2002; Tran. T.H.-Thi., 1997).

2.3 Porfirazinler

Monoazaporfirin (MAP) ve diazaporfirinlerin (DAP) tersine tetraaza porfirinler (TAP) D_{4h} simetrisine sahiptirler. Bunların yapıları ftalosiyanınin benzen grupları dışında benzerdir. Buna göre ftalosiyanınler için kullanılan sentez yolları porfirazinler içinde kullanılabilir. Porfirazin makrohalkasına giden bütün sentez yolları (Şekil 2.4) maleik veya furmarik asit türevlerinden elde edilen sintonların (synthons) siklotetramerizasyonuna dayanır (Khelevina vd., 2000; Listead vd.,1950; Stuzhin vd., 2003).



Şekil 2.4 Porfirazin iskeletinin sentezi

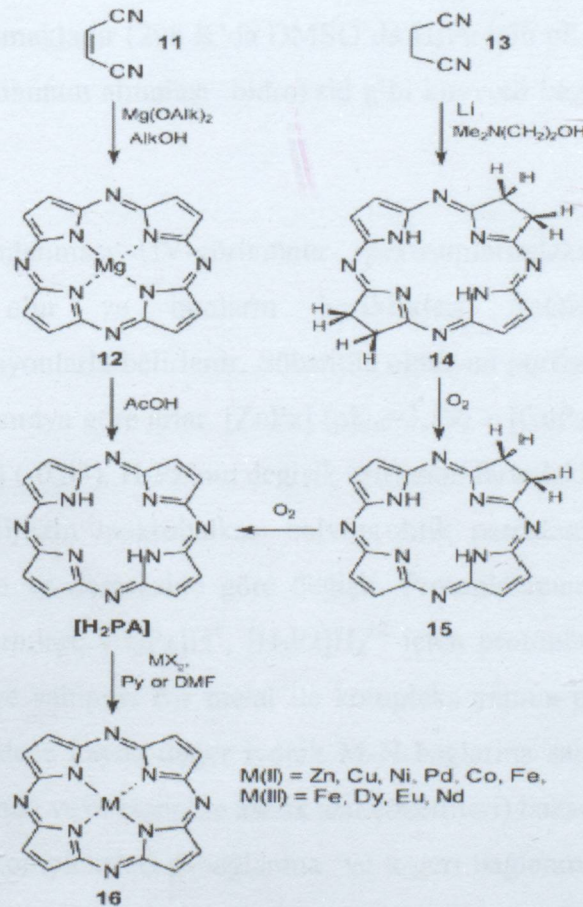
Bazı metallsiz porfirazinler klorobenzen ve nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde süksinoimidinlerin ısıtılmasıyla doğrudan elde edilebilirler (Ficken vd., 1955; Elvidge vd., 1955). Bunların yanında son zamanlarda metallsiz porfirazinler genellikle magnezyum porfirazinlerin asit kullanılarak metallsizlendirilmesiyle elde edilmektedirler. Her birinde template etkisi nedeniyle kullanılan magnezyum iyonu asidik şartlar altında uzaklaştırılmış ve Ni(II) veya Mn(III) gibi paramagnetik iyonlar yerleştirilmiştir.

Magnezyum porfirazin (MgPz), maleonitrilin Mg tozu veya magnezyum alkoksit ile ısıtılmasıyla elde edilebileceği gibi, süksünomidinlerin magnezyum format ile ısıtılmasıyla

da düşük verimlerde elde edilebilirler. Metalsiz porfirazinler, çeşitli metalli porfirazinlere, çoğunlukla sıcak DMF veya diklorobenzen içerisinde, bazılarında düşük verime rağmen maleonitrilin direkt olarak metal veya metal tuzlarıyla birleştirilmesiyle hazırlanabilir. (Fitzgerald vd., 1991). Yapılan çalışmalarda Co, Fe, Mg, Cu, Mn, Ru, Os ve VO komplekslerinin bu şekilde doğrudan sentezlenebildiği görülmektedir. Bu metotta verimin düşüklüğü, metallerin koordinasyon küresi içerisindeki düzlemsel yapısının korunmasındaki güçlüklerle ilgili olduğu görülmektedir (Kobayashi 2000).

2.3.1 Sübstitüe Olmamış Porfirazinler ve Metal Kompleksleri

İlk kez Linstead ve Whalley tarafından 50 yıldan daha uzun bir süre önce sentezlenmiş olmasına rağmen diğer bilinen porfirazinler arasında en az çalışılan ve kullanılanıdır. Mg(II) kompleksinin (MgPz) metalsizleştirilmesiyle elde edilmiştir. Alternatif olarak, süksinoimidinin oksidizer olarak nitrobenzen varlığında sodyum formiyat ile ısıtılması sonucunda düşük verimle elde edilmiştir (Şekil 2.5).

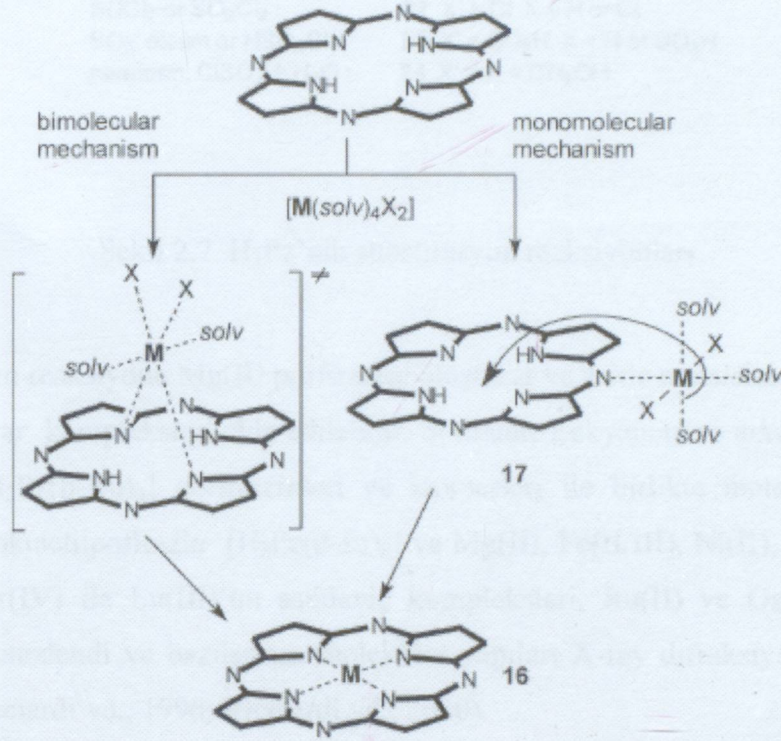


Şekil 2.5 Sübstitüe olmamış porfirazinlerin ve komplekslerinin sentezi

Son zamanlarda Luk'yanets ve arkadaşları daha elverişli bir yol önermişlerdir (Lukyanets vd., 1999). Buna göre; süksinonitril, lityum N,N-dimetilamino etilat (veya n-amilat), uygun alkol içerisinde kaynatılır. Aneorobik şartlar altında ilk önce indirgenmiş türler; tetraazabakterioclorin ve tetraazaklorin elde edilir. Daha sonra bunlar 80⁰ C'de AcOH içerisinde yükseltgenerek H₂Pz elde edilir (verim < %16). Magnezyum propilat veya bütilatın tersine, maleodinitrilin diğer metaller varlığında kondenzasyonu tatminkar sonuçlar vermez (%0,1 Cu(I) ve %2,5 Ni(II)). Diğer yandan H₂Pz'nin piridin veya DMF içerisinde metal asetat ve klorürleri ile kaynatılması yüksek verimde (>%80) Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Co(II)'nin metal komplekslerini verir. MgPz'nin HCl ile asitlendirilmiş DMF içerisinde ısıtılması Fe(II) ve Fe(III) türleri olarak izole edilmiş olan demir komplekslerini, [(Py)₂FePz], [ClFePz], verir. Son zamanlarda Khelevina ve Voinov ilk lantanid [(acac)LnPz] komplekslerini sentezlediklerini duyurmuşlardır. H₂Pz ve geçiş metalleri (Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Mg(II)) tuzları arasındaki reaksiyonların ilk detaylı kinetik çalışmaları Berezin, Khelevina ve Stuzhin tarafından yapılmıştır. Bunlar porfirazin makrohalkasının özellikle piridin gibi bazik çözücülerde çok yüksek kompleksleşme oluşturduklarını ortaya çıkarmışlardır. Bu temelde porfirinininkinden (pK_{a1}=22,35) 10 derece daha fazla olan H₂Pz'nin N-H bağlarının yüksek asitliğinden kaynaklanmaktadır (298 K'da DMSO'da H₂Pz için pK_{a1}=12,36, pK_{a2}=13,43). Bu yüzden H₂Pz'nin protonunun alınması hidroksid gibi kuvvetli bazlar gerektirir (Berezin vd., 1981).

Mezo-azotların protonlanması UV-görünür spektrumlarındaki Q-bandinin batokromik kaymasına neden olur ve bunların baziklikleri AcOH-H₂SO₄ çözeltilerindeki spektrofotometrik titrasyonlarla belirlenir. Sübstitüe olmayan porfirazinlerdeki mezo-azotların baziklik dereceleri şu sıraya göre artar. [ZnPz] (pK_{si}=3,59) > [CuPz] (0,87) > [CoPz] (0,66) > [H₂Pz] (0,15) > [PdPz] (-0,53). H₂Pz'nin değişik asit ortamlarındaki stabilitesi üzerine yapılan çalışmalara göre porfirazin makrohalkası solvoprolitik parçalanmaya uğrar ve stabilitesi protonlanmanın yerine ve derecesine göre değişir. Protonlanmamış makrohalka [H₂Pz] ve mezo-protonlanmış formları; [H₂Pz]H⁺, [H₂Pz]H₂⁺² içten protonlanmış formundan [H₂Pz]⁺² daha yüksek stabiliteye sahiptir. Bir metal ile kompleks yapma porfirazin makrohalkasının stabilitesini artırır. Sadece kayda değer iyonik M-N bağlarına sahip Mg(II) ve Cd(II) hafif asidik şartlarda (piridinde veya etanolde asetik asit çözeltileri) bazsız makrohalkasına disosiyeye olur. Geçiş metalleri kompleksleri σ-bağlanma ve π-geri bağlanması ile kuvvetlice stabilize olur ve sıcak konsantre H₂SO₄ gibi kuvvetli şartlar altında solvo(hidro)prolitik disosiyeye olur. Oluşan bazsız makrohalka renksiz bir ürün vermek üzere bozunur. M(II) komplekslerinin

disosiye stabiliteleri şu sıraya göre azalır. $[\text{CoPz}] > [\text{NiPz}] \sim [\text{PdPz}] > [\text{CuPz}] \gg [\text{ZnPz}] > [\text{MgPz}] \gg [\text{CdPz}]$. Metalsizleştirme için gereken şartlarda, ayrışma tersinirdir ve sadece CdPz için hafif asidik piridin ve DMSO'da denge stabilite sabitlerini elde etmek mümkündür (Şekil 2.6) (Sheinin vd.,2004; Stuzhin vd., 1996).

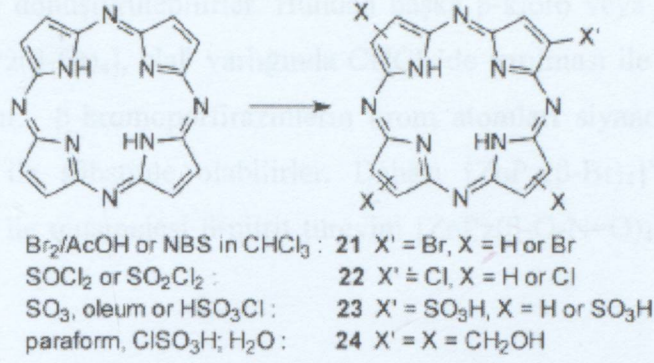


Şekil 2.6 Porfirazin makrohalkasına metal ekleme mekanizmaları.

Aromatik bileşikler için normal olduğu şekilde, sübsitüe olmayan C_β -pirol pozisyonları taşıyan porfirazinler, β -sübsitüe türler vermek üzere sübsitüasyon reaksiyonlarına uğrarlar (Şekil 2.7). Khelevina ve arkadaşları H_2Pz ve metal komplekslerinin bromlama, klorlama, sülfolama ve klorometilleme reaksiyonlarını çalışmışlardır (Chizhova vd., 2001).

2.3.2 β,β -sübsitüe Porfirazinler

β,β -sübsitüe porfirazinler uygun maleik dinitrillerin ve benzer yapıların siklotetramerizasyonu ile yada sübsitüe olmayan veya β -sübsitüe porfirazinlerin periferel modifikasyonu ile elde edilebilirler. β -alkil sübsitüe porfirazinleri (tetrametil, octametil, tetrakis (tetrametilen)) ve metal komplekslerini ($\text{Mg}(\text{II})$ ve $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ve/veya $\text{Zn}(\text{II})$) sentezlediklerini ilk kez Lintead ve arkadaşları duyurdular. Alkil sübsitüe maleodinitril ile



Şekil 2.7 H_2Pz 'nin süstitüsyon reaksiyonları

Mg(II) alkolatların reaksiyonu Mg(II) porfirazini oluşturur ve asitle metallsizleştirilebilir. Geçiş metalleri ile tekrar kompleksleri elde edilebilir. Sonraları Lukyanets ve arkadaşları tetra-tert-butil-süstitüe $[\text{H}_2\text{Pz}(\beta\text{-Bu})_4]$ porfirazinleri ve izomerleri ile birlikte metal komplekslerini sentezlediler. β -oktaetilporfirazin $[\text{H}_2\text{Pz}(\beta\text{-Et})_8]$ ve Mg(II) , Fe(II/III) , Ni(II) , Zn(II) ve Rh(III) kompleksleri, Zr(IV) ile Lu(III) 'ün sandaviç kompleksleri, Ru(II) ve Os(II) 'un dimetalik kompleksleri sentezlendi ve bazılarının moleküler yapıları X-ray difraksiyon çalışmaları ile aydınlatıldı (Ricciardi vd., 1996; Ricciardi vd., 2000).

Khelevina ve Chizhova süstitüentleri β -oktafenilporfirazınların para-fenil pozisyonlarına CF_3COOH içerisinde Br_2 ile brominasyon, CH_3COOH içerisinde HNO_3 ile azotlama, HSO_3Cl içerisinde paraform ile klorometilleme, %100 H_2SO_4 ile sülfolama veya HSO_3Cl ile klorosülfolama yoluyla yerleştirdiler. Ayrıca fenil çemberlerindeki süstitüentler daha da geliştirilebilirler. Bu şekilde p-sülfonil türevleri $[\text{H}_n\text{Pz}(\beta\text{-PhSO}_2\text{NRR}')_8]$, p-klorosülfonil süstitüe bileşiklerin $[\text{H}_2\text{Pz}(\beta\text{-PhSO}_2\text{Cl})_8]$ primer veya sekonder aminlerle reaksiyonu ile elde edildiler. Oktakatyonik N-metilpiridinümlü porfirazinler $[\text{H}_2\text{Pz}(\beta\text{-PhCH}_2^+\text{Py})_8]$, p-klorometil türevinin $[\text{H}_2\text{Pz}(\beta\text{-PhCH}_2\text{Cl})_8]$ piridinle reaksiyonundan elde edildi. Oktakatyonik sülfonat türevi $[\text{H}_2\text{Pz}(\beta\text{-PhSO}_3\text{H})_8]$ ile birlikte bu bileşikler suda çözünür porfirazinleri oluştururlar.

Porfirazin makrohalkasının β -pozisyonlarındaki süstitüentler farklı mekanizmalarla diğer gruplarla değiştirilebilirler. Örnek olarak, elektron çekici mezo-azot atomlarının varlığı porfirazin makrohalkasının β -pozisyonlarına nükleofilik ekleme reaksiyonunu mümkün kılar. Böylece β -kloro-süstitüe porfirazinler NaOH ile muamele edilerek kolayca β -hidrokso türevlerine dönerler. Bu bileşikler devamında alkolatlarla reaksiyona sokularak β -

alkoksiporfirazinlere dönüştürülebilirler. Bundan başka β -kloro veya β -bromoporfirazinler $[H_2Pz(\beta-Cl)_4]$, $[H_2Pz(\beta-Br)_4]$, NaF varlığında $CHCl_3$ 'de ısıtılması ile tetrafloroporfirazinlere $[H_2Pz(\beta-F)_4]$ ulaşılır. β -bromoporfirazinlerin brom atomları siyano, fenoksi, feniltiyo ve feniletetil grupları ile süstitüe olabilirler. Dahası $[ZnPz(\beta-Br)_4]$ 'ün DMSO'da K_2CO_3 varlığında $NaNO_2$ ile muamelesi β -nitrit türevini $[ZnPz(\beta-O-N=O)_4]$ verebilir (Chizhova vd., 1994).

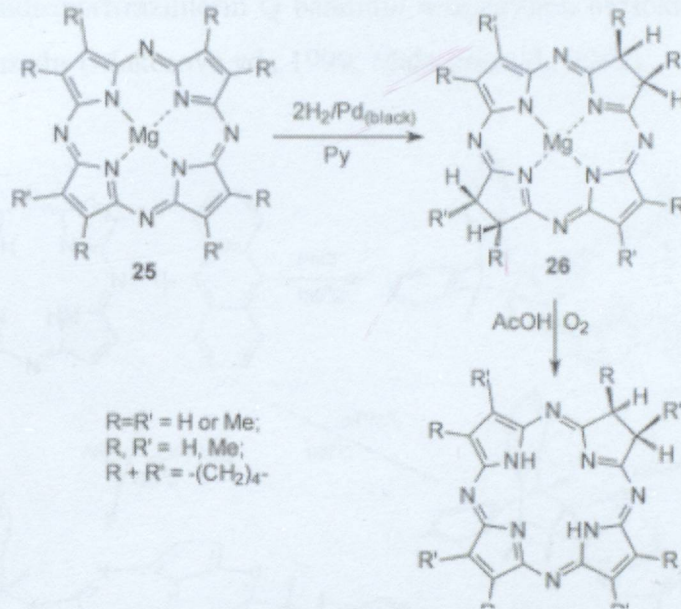
β -süstitüsyonun porfirazinlerin asit-baz ve koordinasyon özellikleri üzerinde önemli etkisi vardır. Elektron çekici grupların etkileri özellikle önemlidir. β -halojen ve β - SO_3H grupları içeren β -tetrasüstitüe porfirazinler, β -4-sülfofenil, β -4-nitrofenil, β -N-metil-4-piridinumil gruplar içeren β -okta süstitüe porfirazinler kadar çok asidik pirol N-H bağları gösterirler. DMSO'da $[ZnPz(\beta-Br)_4]$ için $pK_{a1}=7,26$, $[ZnPz(\beta-Ph-4NO_2)_8]$ için $pK_{a1}=4,95$, $[ZnPz(\beta-Py+Me)_8]$ için $pK_{a1}=4,1$ sonuçları elde edilmiştir. Bu gibi β -süstitüe porfirazinler proton-akseptör çözücülerde çözüldüğü zaman kolaylıkla tuz-benzeri türler oluşturabilirler. Bunun yanında aynı ortamda metal atomları ile kompleksleşme için çok aktiftirler. Mezo-azot atomlarının baziklik derecesi elektron çeken gruplar varlığında düşer. Buna göre $[ZnPz(\beta-Br)_4]$ 'ün mezo-azot atomlarının ve Zn(II) kompleksinin pK_a değeri bunların β -süstitüesiz türlerinden oldukça düşüktür (Ricciardi., 1999; Andersen vd., 1999; Andersen vd., 2000; Belviso vd., 2000).

2.3.3 β,β -indirgenmiş Porfirazinler

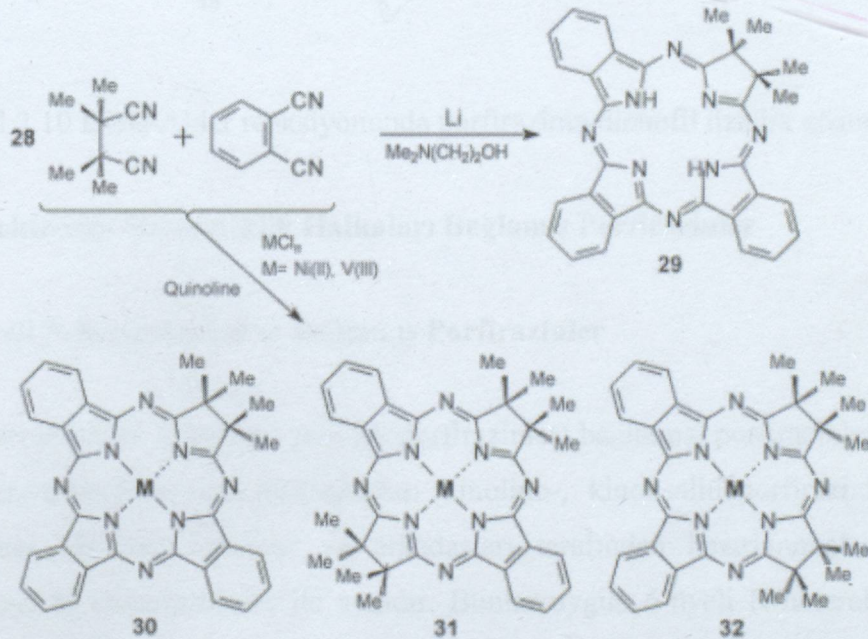
İndirgenmiş $C_\beta=C_\beta$ bağları taşıyan porfirazinler mezo-tetraazasüstitüe klorin, bakterioklorin, izobakterioklorin olarak düşünülebilirler. Porfirazinatomagnezyum(II) ve β -alkil süstitüe türevleri 25 piridinde 2 mol H_2 alır ve tetrahidrotürevlerine 26 değişir (Şekil 2.8). Başlangıçta, yanlışlıkla β -tetrahidroporfirazin olarak adlandırılan ürünler 7,8-dihidroporfirazinlerden ibarettir 27 ve AcOH ile metallsizleştirmeden sonra elde edilir. Kararlı dihidrotriareno- ve tetrahidrodiarenoporfirazinler 29-30, tetrametil-süksinodinitril 28 ile fitalonitril veya 2,3-disiyanonaftalinin karışık oranlarda kullanılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 2.9). Bu durumda, β,β -hidroporfirazinin bütün β -hidrojen atomları metil grupları tarafından süstitüe edilirler. Bu şekilde bu maddelerin oksidasyona uğramaları önlenmiş olur. Lityum dimetilaminoetilat varlığında, dimetilaminoetanol içerisinde tetrametil süksinodinitrilin fitalodinitril ile reaksiyonu 7,8-dihidrotribenzo porfirazini verir. Ek olarak, 7,8-dihidro trinaftoporfirazin 2,3-disiyanonaftalenden elde edilir. Tetrametil süksinodinitril ve fitalodinitrilin kinolin içerisinde

Ni(II) veya V(III) klorür varlığında kondenzasyonu, dihidrotribenzo, 7,8,17,18- ve 2,3,7,8-tetrahidrodibenzoporfirazinlerin hazırlanmasını sağlar.

β,β -indirgenmiş porfirazinlerin eldesi yolunda diğer bir orjinal yaklaşım pirol $C_{\beta}=C_{\beta}$ bağlarının dienofilik karakterini kullanmaktır. Buna göre sübstitüesiz porfirazinlerin antrasen

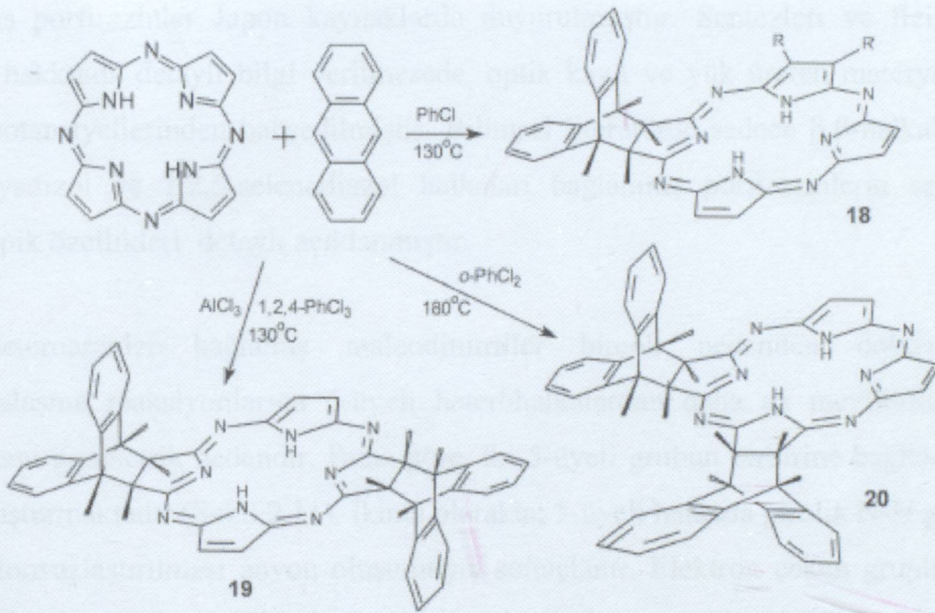


Şekil 2.8 Porfirazinlerin hidrojenlenmesi



Şekil 2.9 Stabil hidroporfirazinlerin sentezi

veya tetrasen ile Diels-Alder reaksiyonu klorin, bakterioklorin veya izobakterioklorin türü yapılara gider (Şekil 2.10). Bu şekilde, β,β -hidroporfirazinlerdeki C_β atomları ve onların sp^3 hibridleşmesine sahip β -süstitüe türevleri makrosiklik π -kromofor ile birleşmesinden ayırır. Bu olayın UV-görünür spektrumları üzerinde etkisi vardır. Bu şekilde, 7,8-dihidro ve özellikle 7,8,17,18-tetrahidroporfirazinlerin Q-bandının ikiye ayrılması batokromik ve hipsokromik kaymalar yüzünden daha fazladır. Komşu pozisyonlarında indirgenmiş halkalara sahip 2,3,7,8-tetrahidroporfirazinlerin Q bandının maksimumu hipsokromik olarak kayar ve ayrılması oldukça kısadır (Makorova vd., 1999; Makorova vd., 2003).



Şekil 2.10 Diels-Alder reaksiyonunda porfirazinin dienofil özellik göstermesi

2.3.4 6 π -elektronlu Heterosiklik Halkaları Bağlamış Porfirazinler

2.3.4.1 6 üyeli N-heterokalkalar Bağlamış Porfirazinler

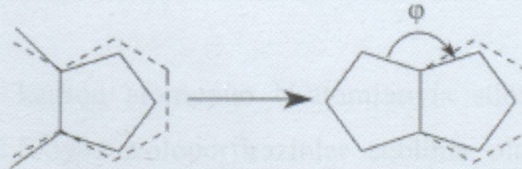
6 üyeli N-heteroarenleri (pirido ve pirazinoporfirazinler) bağlamış porfirazinler, azasüstitüe ftalosiyeninler ve bunların benzohomologları (kinolino-, kinoksalinoporfirazinler vb.) olarak tanımlayabiliriz. İlk kez Linstead ve arkadaşları tarafından hazırlanmışlardır. Bunların özellikleri genelde ftalosiyeninler ile aynıdır. Bunlar uygun 6-üyeli N-heterohalkanın orto-dikarboksilik asitinden (nitriller veya diiminoimidler) türetilen sintonların siklotetramerizasyonu ile kolayca elde edilirler. Ftalosiyeninlere göre azaanalogue yüksek oksidasyon ve düşük indirgenme potansiyelleri gösterirler.

Ftalosiyanın azaanaloguearındaki porfirazin makrohalkası asit ortamındaki hidroprotolitik parçalanmaya karşı daha dayanıklıdır. Halkalanmış 6-üyelı N-heteroarenerler periferel 6- π elektron sistemleri, merkezi 16-üyelı porfirazin π -kromoforu ile konjugasyon için ftalosiyanın benzoid sisteminden daha az uygundur. Sonuç olarak, azaanaloguearın UV-görünür spektrumlarındaki Q-bandının yeri hipsokromik olarak kayar.

2.3.4.2 5-üyelı Heteroarenerler Bağlanmış Porfirazinler

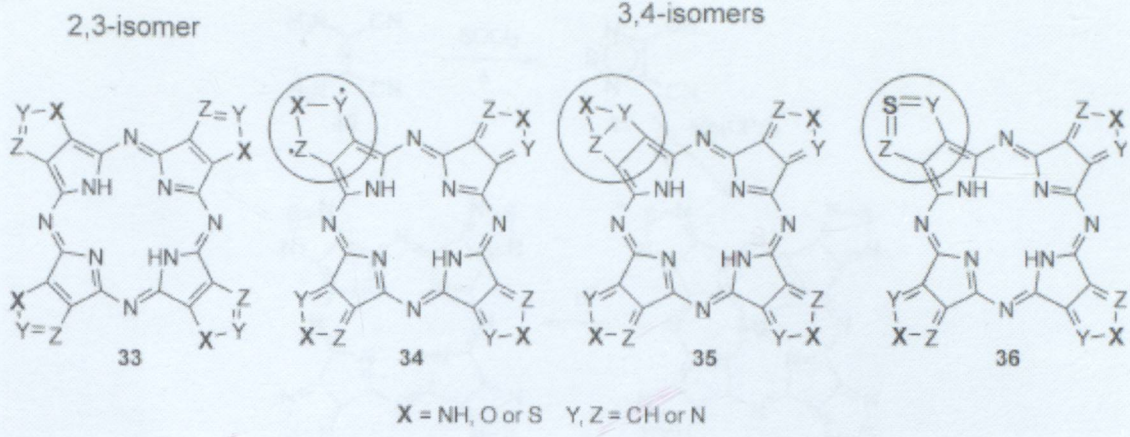
Son on yıl içerisinde, 2,3-pirol, indol, imidazol, 2,3-furan, 4,5-oksazol ve 4,5-tiyazol ile halkalanmış porfirazinler Japon kaynaklarda duyurulmuştur. Sentezleri ve fizikokimyasal özellikleri hakkında detaylı bilgi verilmesede, optik kayıt ve yük üreten materyaller olarak kullanım potansiyellerinden bahsedilmiştir. Bilimsel literatürde sadece β,β -halkalı imidazol, tiyofen, tiyadizol ve 1,2,5-selenodiazol halkaları bağlanmış porfirazinlerin sentezleri ve spektroskopik özellikleri detaylı açıklanmıştır.

5-üyelı heteroarenerler bağlanmış maleodinitriller birçok nedenden dolayı Linstead makrohalkalaşma reaksiyonlarına 6-üyelı heterohalkalardan daha az meyillidirler. Bunun birinci nedeni geometrik nedendir. Buna göre, iki 5-üyelı grubun birbirine bağlanması sterik gerilme oluşturmaktadır (Şekil 2.11). İkinci olarakta; 5-üyelı halkada pirolik N-H grubu varsa, bunun protonsuılaştırılması anyon oluşumuyla sonuçlanır. Elektron çeken gruplar dinitrilin siklotetramirizasyon için aktifliğini artırırken, elektron donör gruplar aktifliği düşürdüğü için bu anyon düşük aktifliğe sahip olur.



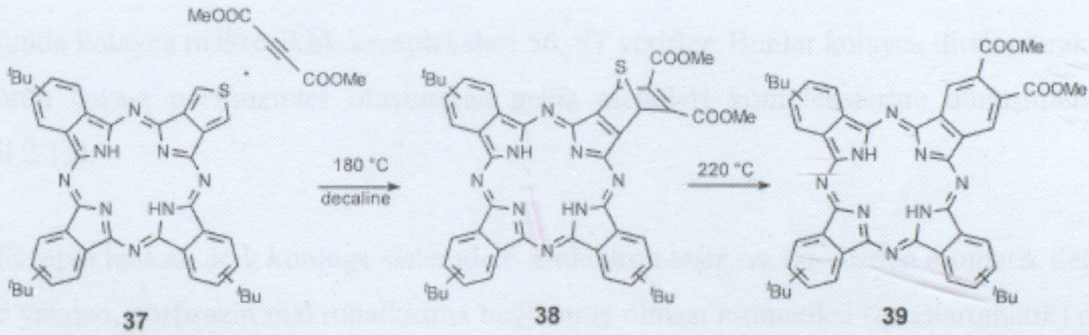
Şekil 2.11 5-üyelı heterohalkanın bağlanmasında sterik gerilimi.

5-üyelı heterohalkalı porfirazinlerin önemli bir özelliğide, izomerler arasındaki büyük yapısal farklılıktır. Tekli ve çift bağlı klasik kararlı yapılar 2,3-halkalı türler için Linstead tarafından belirtilmiştir (Şekil 2.12). 3,4-izomerlerinde bağlanmış halkalardan en az bir tanesi çiftleşmemiş elektronlar içeren iki atom içerir ve bu yüzden kararsızdır.



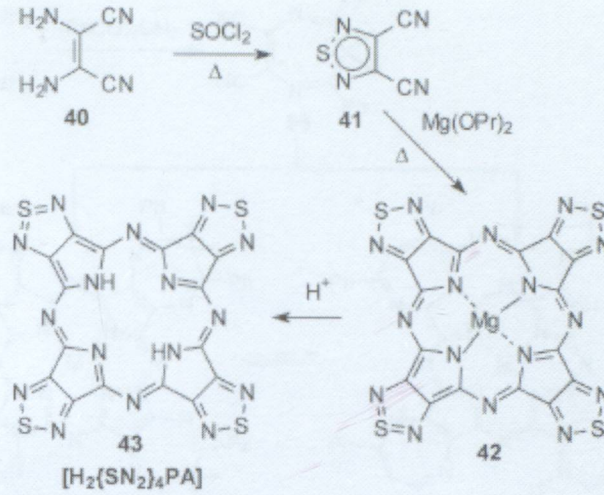
Şekil 2.12 5-üyel heterohalkalar taşıyan porfirazinlerin genel yapıları.

Nemykin ve Kobayashi mono-3,4-tienoporfirazin 37 için Diels-Alder reaksiyonu önermişlerdir ve bunu bisiklik türler 38 üzerinden dikarboksi-sübsitüe fitalosiyeninlere 39 doğru 3,4-tiyofenin çevrimi için kullanmışlardır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 3,4-tienoporfirazilerin Diels-Alder reaksiyonu

Tiyofen halkasındaki iki karbon atomunun N-atomlarıyla sübsitüasyonu dienik MO'nun enerjisini düşürür ve 1,2,5-tiyadiazoloporfirazinler süblime olabilen kararlı türler olarak ortaya çıkar. Dimaleodinitrilden başlayan tetraporfirazinlerin (1,2,5-tiyadiazolo) verimli sentezleri Ercolani, Stuzhin ve arkadaşları tarafından detaylı incelenmiştir (Şekil 2.14).

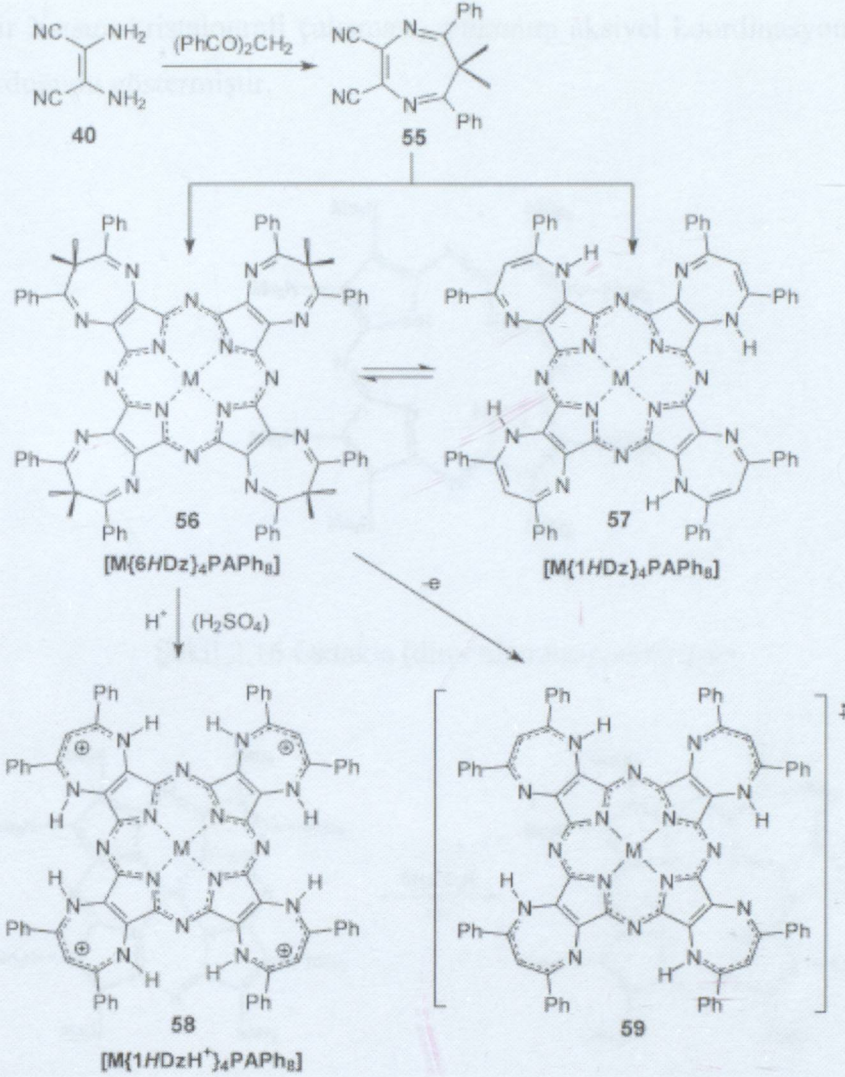


Şekil 2.14 Tetra(1,2,5-tiyadiazalo)porfirazinlerin sentezi

2.3.4.3 7-üyelı Halkalar Bağlamış Porfirazinler

Dibenzoilmetan ve 40'dan hazırlanan dinitril 55, Linstead metoduyla Mg, Li ve Na alkolatlar varlığında kolayca makrosiklik kompleksleri 56, 57 verirler. Bunlar kolayca direk olarak veya ara ürün bazsız porfirazinler oluşturarak geçiş metalleri komplekslerine dōnüştülebilirler (Şekil 2.15).

1,4-diazepin halkası açık konjuge sistemde 6 π -elektron taşır ve bu yüzden aromatik değildir. Diğer yandan, porfirazin makrohalkasına bağlanmış olması aromatiksi (quasiaromatik) olarak algılanmasına neden olur. 6H formundaki diazepin halkalarındaki N-atomlarının tek elektronları makrosiklik düzlemi ile eşdüzlem (coplanar) değildir ve karakteristik düşük seviyeli n π^* geçişlerine neden olur. Bu Q-bandan şiddetli kırmızıya katmış Q_n -bandı olarak görünür. 1,4-azepin halkalarının tautomerik formu merkezi metal ve çōzücü özelliklerine duyarlıdır. Buna bağlı olarak, Mn(II) ve Na(I)'nın tersine Mn(III) ve Li(I) kompleksleri 1H formunda 1,4-diazepin halkaları 57 taşırlar. Bu halkalar, Q_n -bandlarının olmamasıyla ve batokromik olarak daha çok kaymış Q-bandıyla karakterize edilirler. Diazepin halkalarının %98 H_2SO_4 içerisinde protonlanması yarı aromatik diazepinyum halkaları taşıyan tetrakasyonlarını 58 verir. 6H-tautomerinin 1H-toutomerik catyon-radikaline 59 dōnüştürülmesi, makrohalkanın elektrokimyasal yükseltgenmesiyle de olur (Rodriguez ve Stuzhin., 2004).

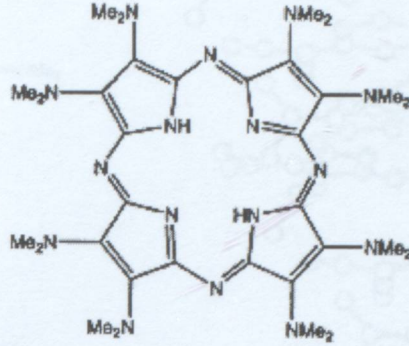


Şekil 2.15 Tetra(1,4-diazepino)porfirazin sentezi ve tautomerik, asit-baz ve redoks süreçleri

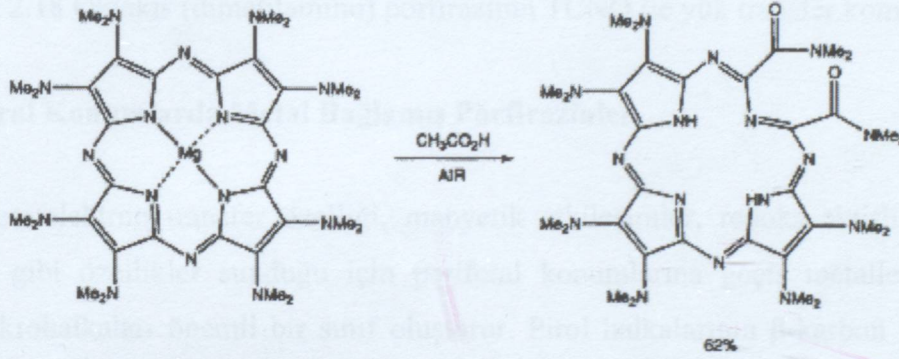
2.4 Heteroatom Süstitüe Porfirazinler

Özellikle, makrosiklik yapıya periferel konumlarda S, N, O gibi heteroatom içeren porfirazinlerin sentezi ile zenginleştirilmiştir. Porfirazinler periferel konumlarda süstitüe olduğu zaman oldukça iyi çözünmektedirler. Örnek olarak, oktakis (dimetil amino)porfirazin hekzandan metanole kadar birçok yaygın solventte çözünmektedir (Şekil 2.17). Oktakis (dimetil amino)porfirazin elektronca çok zengindir. Bu bileşik asidik şartlar altında hava ile veya mangandioksit ile seco-porfirazine yükseltgenebilir. Bu maddenin yapısı X-ışını kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Oktakis (dimetil-amino)porfirazinato çinko(II)'nin mangandioksit ile oksidasyonu, reaksiyonun stokiyometresine göre seco- yada trans-diseco porfirazinleri vermiştir (Şekil 2.18). Bir Me₂NC=CNMe₂ ünitesinin kopması şeklinde gözlenen bu oksidasyon hekzapropil (dimetil-amino) porfirazinato çinko(II) içinde tespit

edilmiştir. Bir X-ışını kristalografi çalışması, çinkonun aksiyel koordinasyon köprüsü ile bir dimer oluşturduğunu göstermiştir.

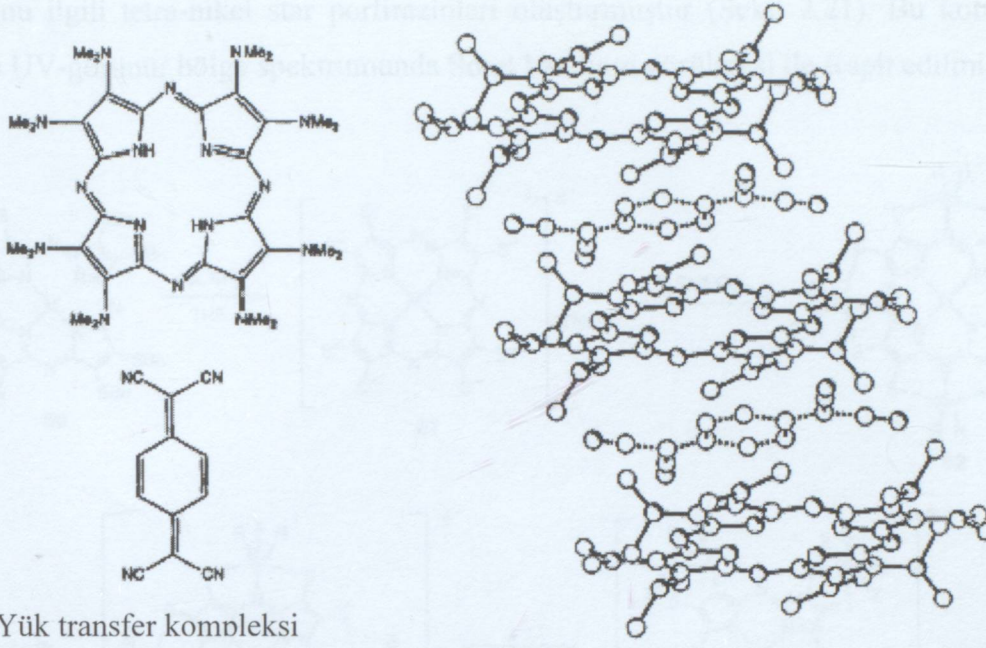


Şekil 2.16 Oktakis (dimetilamino) porfirazin



Şekil 2.17 Oktakis (dimetilamino)porfirazinin hava ile seko-porfirazine yükseltgenmesi.

Oktakis (dimetilamino) porfirazinin IR spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi ile yapıları kesin bir şekilde ortaya konulmuş TCNQ ile verdikleri bileşikler 1:1 yük transfer kompleksi yapısındadır (Şekil 2.18). Ek olarak, oktaamin C₆₀ ile 2:1oranında toluen solvati olarak kompleks oluşturur. Bu kompleksin yapısı X-ışını kristalografisi ile aydınlatılmıştır (Anderson vd., 1998).



Yük transfer kompleksi

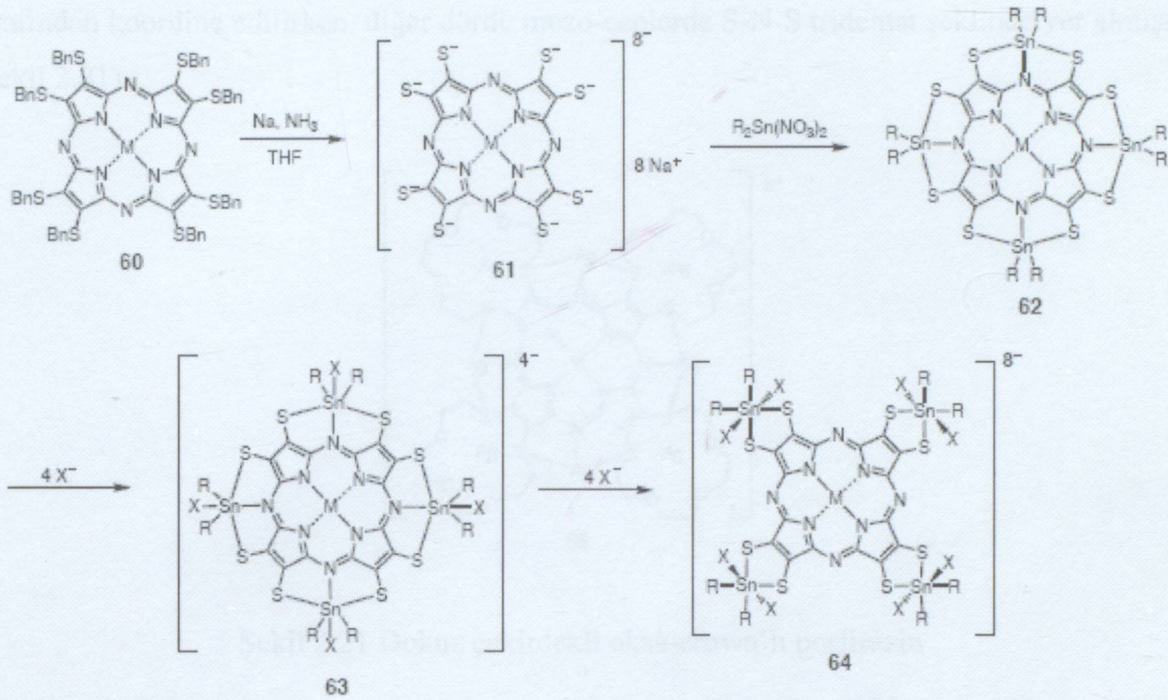
Şekil 2.18 Oktakis (dimetilamino) porfirazinin TCNQ ile yük transfer kompleksi.

2.5 Periferel Konumlarda Metal Bağlamış Porfirazinler

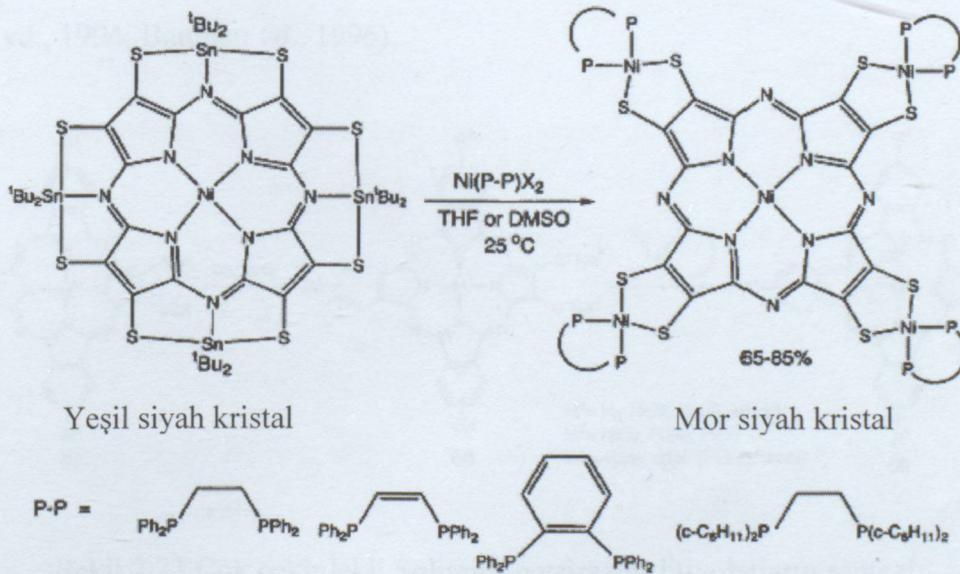
Bu sistemler, elektron transfer özelliği, manyetik etkileşimler, redoks aktifliği ve valans yerleştirme gibi özellikler sunduğu için periferel konumlarına geçiş metalleri bağlanmış porfirin makrohalkaları önemli bir sınıf oluşturur. Pirol halkalarının β -karbon atomuna bağ oluşumuna katılmayan elektron çifti içeren bir heteroatom bağlanmış porfirazinler gelişmiş konjuge sistemler oluştururlar. Bu sistemler Soret ve Q bandları arasında kuvvetli $n \rightarrow \pi^*$ yük transfer bandları gösterirler. Ek olarak mezo-azot atomlarının bağ yapmayan elektron çiftleri metal iyonlarını makrohalkanın periferel konumlarına koordine edebilirler. İlk kayda geçen örnek; metal iyonunun tridentat mezo-cep S-N-S şeklinde porfirazinin mezo-azot atomları tarafından koordine edildiği star porfirazin 62 kompleksidir (Şekil 2.20). Q-bandı 60'dan çok çekirdekli 62'e geçerken değişmeden kalmıştır fakat absorptans iki katına çıkmıştır. Soret bandı ise kaybolmuştur. Sn'ye halojen koordinasyonu 62 (R=n-bütül veya tert-bütül) çözeltisine tetraalkilamonyum halojenler veya psedohalojenler (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-) eklenerek elde edilir (Michael vd., 2003; Valezquez vd., 1990).

Tetra-kalay star porfirazin, diğer multimetallik yapıların hazırlanması için uygun bir başlangıç maddesi olmuştur. Böylece, di(phos)NiCl₂ veya benzer tuzlar ile bu yeşil makrosiklik yapının

reaksiyonu ilgili tetra-nikel star porfirazinleri oluşturmuştur (Şekil 2.21). Bu komplekslerin oluşumu UV-görünür bölge spektrumunda Soret bandının görülmesi ile tespit edilmiştir.

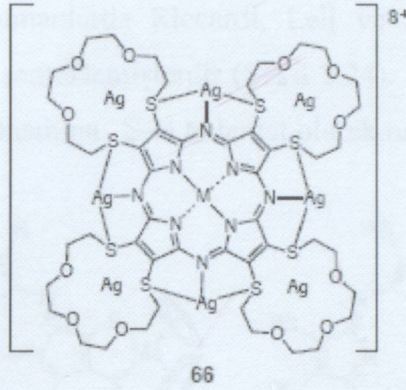


Şekil 2.19 Tetrakis(dialkiltin)-Star-(porfirazin)oktatiyolat komplekslerinin tridentat S-N-S ve bidentat S-S şelat şekilleri.



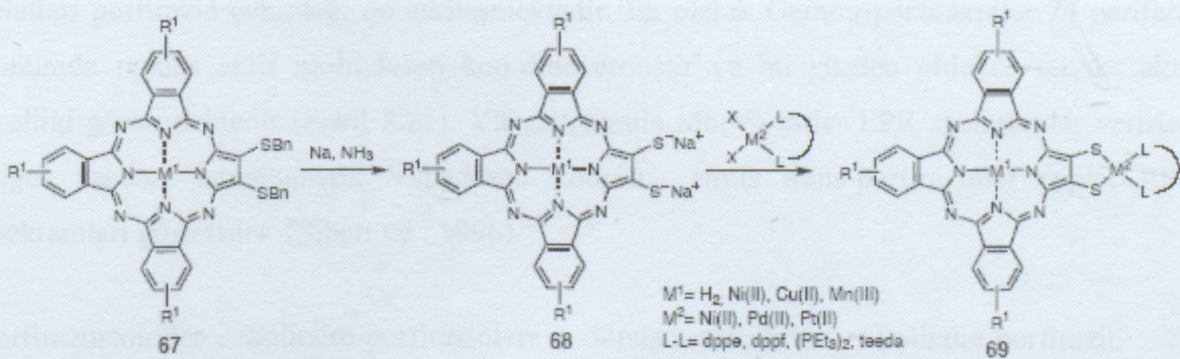
Şekil 2.20 Tetrakis (difosfinonikel)-star-(porfirazin)-oktatiyolat kompleksleri

Periferal konumlarda dört crown eter taşıyan porfirazinler crown eter ve mezo-cep kısımlarında 8 gümüş(I) atomu bağlayabilirler. Bu bileşik 66 ilgili metal porfirazinin fazla miktarda AgBF_4 ile reaksiyonundan elde edilir. Gümüş atomlarının dördü crown eterler tarafından koordine edilirken, diğer dördü mezo-ceplerde S-N-S tridentat şeklinde yer almıştır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Dokuz çekirdekli okta-crown'lı porfirazin

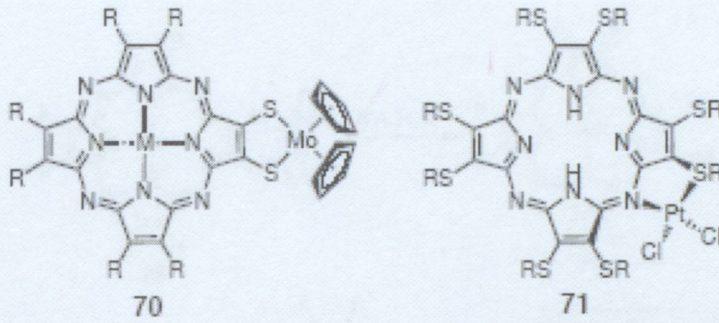
Benzer yöntemler Solitaire-porfirazinlerin hazırlanması içinde kullanılmıştır (Şekil 2.23). Solitaire-Porfirazin 69 sistemleri merkez ve periferal metal atomları arasındaki direk olmayan metal-metal etkileşilerini inceleyen çalışmalar için önem arz etmektedir. Norfitalosiyeninler 67 fitalonitril ve maleonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu yöntemiyle elde edilmiştir (Bauman vd., 1994; Bauman vd., 1996).



Şekil 2.22 Çok çekirdekli Solitaire-porfirazin-ditiyolatların sentezi

Bu periferal metallenmiş makrohalkaların elektronik özellikleri şaşırtıcıdır. Burada simetrik olmayan metal porfirazinlerin çoğundan beklenen Q-bandındaki yarılımlar yoktur. Bunun yerine makrohalka 69 ($M^1=\text{Ni(II)}$, Cu(II) ve Mn(III)) simetrik metalfitalosiyeninler gibi UV-

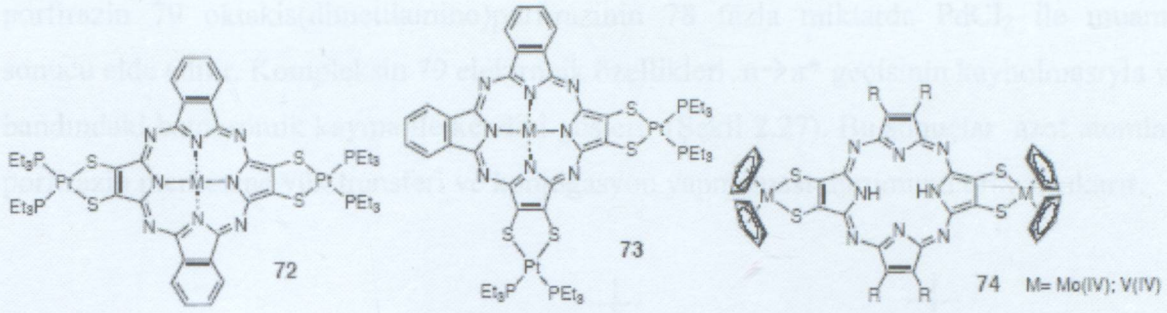
görünür spektrumlar gösterirler. Bu farklılık, ditiyolat köprüler tarafından kurulan beş üyeli şelat halkasındaki porfirazin π -sisteminin bir sonucudur. Periferal konumlarına kovalent olarak bağlanmış redoks-aktif molibdosen birimi taşıyan porfirazinlerde sentezlenmiştir. Bileşikler 70 üzerine yapılan elektrokimyasal, EPR ve optik araştırmalar hibrid molibdosen sisteminin iki bileşiğin basit toplamından çok farklı olduğunu göstermiştir. Kompleks 70'in molibdosen kısmı hem elektron-akseptör hemde porfirazine doğru elektron-donör özellik göstermektedir. Çok yakın zamanlarda Riccardi, Lelj ve arkadaşları periferal platinyum taşıyan Solitaire-porfirazin 71 sentezlemişlerdir (Şekil 2.24). Platinyum(II) iyonu mezo-cepte mezo-azota ve komşu tiyoeter kısmına S-N bidentat olarak bağlanır (Goldberg vd., 1998).



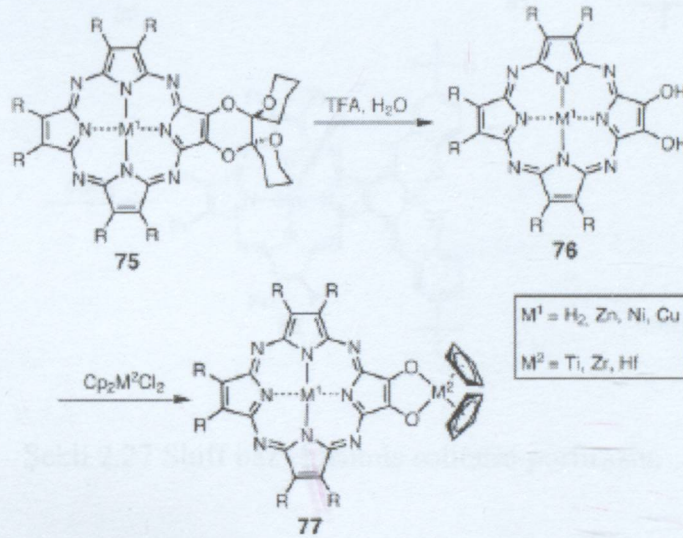
Şekil 2.23 Solitaire-porfirazinlerin S-S ve S-N bidentat şelat yapması.

Periferal metal iyonları koordine eden cis- ve trans-gemini-porfirazinler, 72 ve 73, bağladıkları metal iyonları yüzünden tek Q-band spektrumları gösterirler. Bu durum daha önce bahsedilen Solitaire porfirazinler ve ilgili süstitüe porfirazinlerle benzerdir. Burada periferal metal şelatları porfirazin çekirdeği ile etkileşmektedir. Ek olarak Gemini-porfirazinler 74 periferal konumda redoks aktif molibdosen koordine etmiştir ve bu yüzden oldukça redoks aktif özelliği göstermektedir (Şekil 2.25). Yükseltgenmiş Mo(V) türler EPR spektrumlar verirler. Diğer yandan paramagnetik Vanadosen koordine etmiş trans-porfirazinler triplet EPR spektumları gösterirler (Sibert vd., 1996).

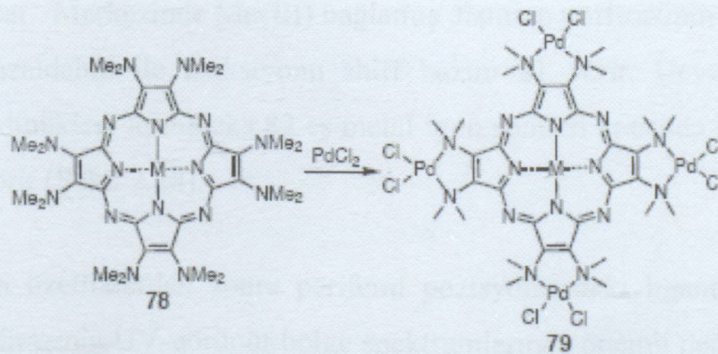
Porfirazinedioller Solitaire-porfirazinlere dönüştürülebilirler. Solitaire-porfirazin 77 porfirazinediol 76'nın protonunun alınmasıyla elde edilir. Devamında birçok bis(pentaametsiklopentadienil)metalosen koordinasyonu verir. Komplekslerin 77 elektronik özellikleri başlangıcı olan 76'ninkine çok benzerdir (Şekil 2.26). Periferal metallenmeye bağlı olarak gerçekleşen en önemli kayda değer değişiklik $n \rightarrow \pi^*$ geçisindeki azalmadır.



Şekil 2.24 Çok merkezli gemini-porfirazinler.



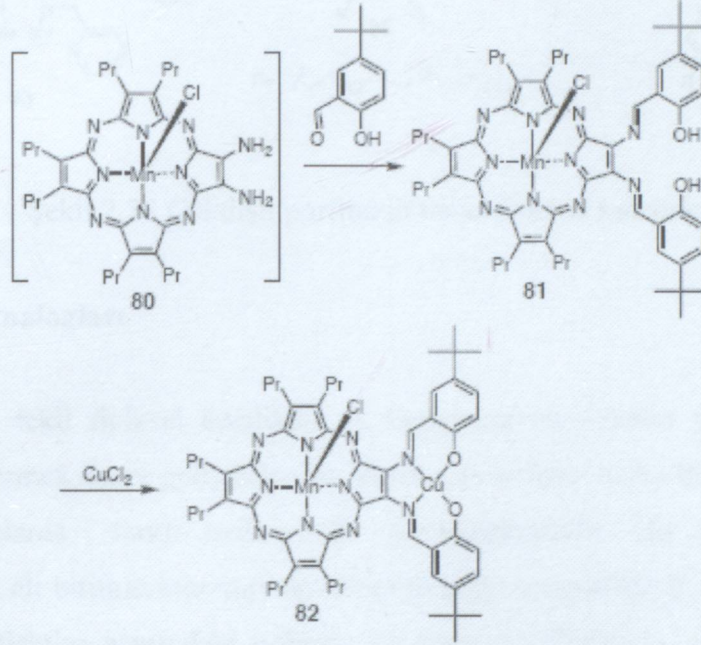
Şekil 2.25 Solitaire-pofirazinediolat komplekslerinin sentezi.



Şekil 2.26 Oktakis(dimetilamino)-star-pofirazin kompleksleri

Periferik konumlardaki dimetilamino gruplarının porfirazini 78 elektronca oldukça zengin yapması sonucunda Mn(II) taşıyan bu halka oldukça kuvvetli indirgeyici olmuştur. Star

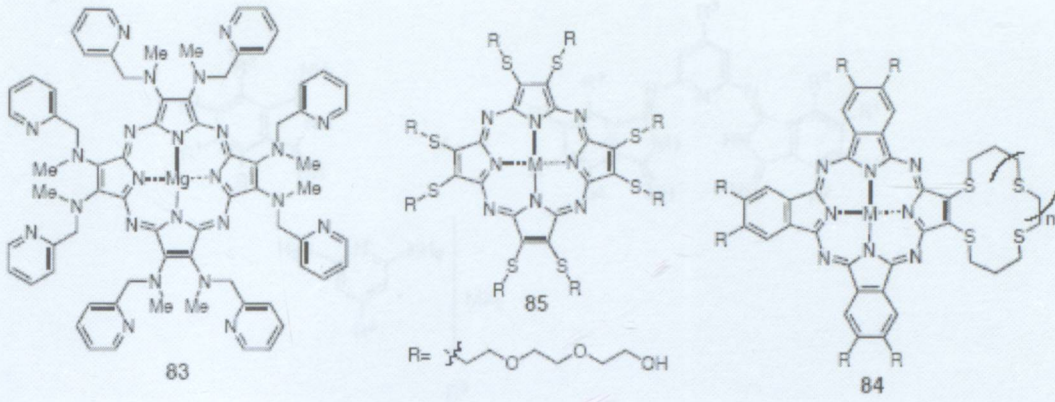
porfirazin 79 oktakis(dimetilamino)porfirazinin 78 fazla miktarda PdCl₂ ile muamelesi sonucu elde edilir. Kompleksin 79 elektronik özellikleri $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin kaybolmasıyla ve Q-bandındaki batokromik kayma ile kendini gösterir (Şekil 2.27). Bu sonuçlar azot atomlarının porfirazin merkezine yük transferi ve konjugasyon yapmaması durumunu ortaya çıkarır.



Şekil 2.27 Schiff baz eklenmiş solitaire-porfirazin.

Süstitüe olmamış amino grupları taşıyan porfirazinlerin SH₂ kullanılarak indirgenmesi sonucu kararsız diamino porfirazin 80 elde edilmiştir. Bu bileşik diketonlarla muamele edilerek "kilitli" amino-pz'leri verir. Süstitüe olmamış amino kısımları porfirazini daha etkili elektron-donör yapar. Merkezinde Mn(III) bağlanmış diamino porfirazinin iki ekuvalent 5-tert-bütül-4-hidroksibenzaldehid ile reaksiyonu shiff bazını 81 verir. Devam eden metalleme sonucunda oluşan dinükleer kompleks 82 eş metal-iyon spinleri arasında kuvvetli Heisenberg spin değişimi gösterir (Şekil 2.28).

Bütün bu anlatılan özelliklerden sonra periferel pozisyonlardaki ligandlara metal iyonları bağlanmasının porfirazinin UV-görünür bölge spektrumlarında önemli değışilliklere yol açtığı sonucuna varılabilir. Bu önemli sonuçta bağlı olarak metal iyonları tutabilen sensörler olarak kullanılabilen çok dişli porfirazinler tasarlanmıştır. Bu amaçla yönelik sentezlenen porfirazinlere, 83, 84, 85 örnek olabilir (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 Çokdişli porfirazin temelli metal sensörler.

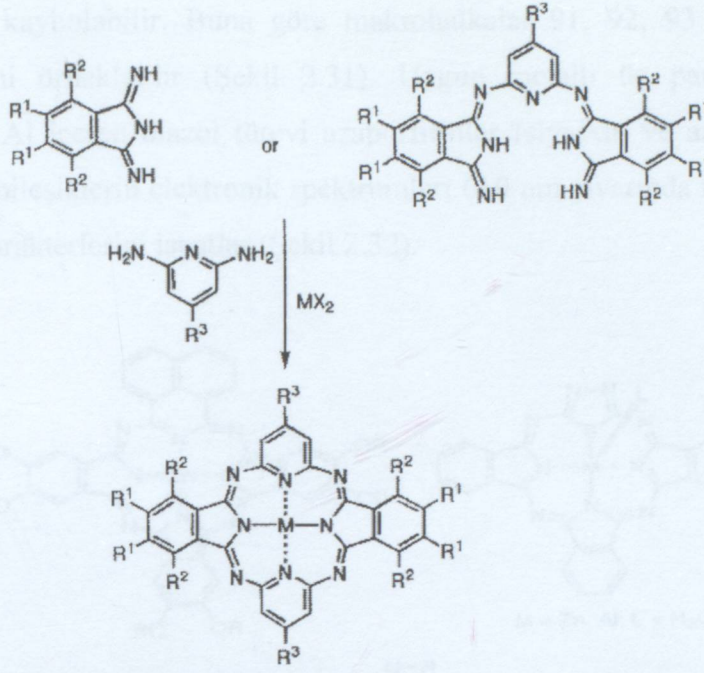
2.6 Porfirazin Analogları

Azaporfirin çatısı tekil fiziksel özellikler ve ilginç supramoleküler yapılar gösterebilecek farklı analoglar vermek üzere geliştirilebilir. Porfirazin halkası halka büzülmesi (contraction) veya pirol kısımlarda farklı reaksiyonlar gerçekleştirebilir. Bu şekilde makrohalkayı oluşturan izoindol alt birimlerinin varyasyonlarının çoğu azaporfirin homologlarını destekler. Genişletilmiş porfirinler alanındaki gelişme ile karşılaştırıldığında, gelişmiş homologların sentezi çok yeni bir alandır.

2.6.1 Hemiporfirazinler

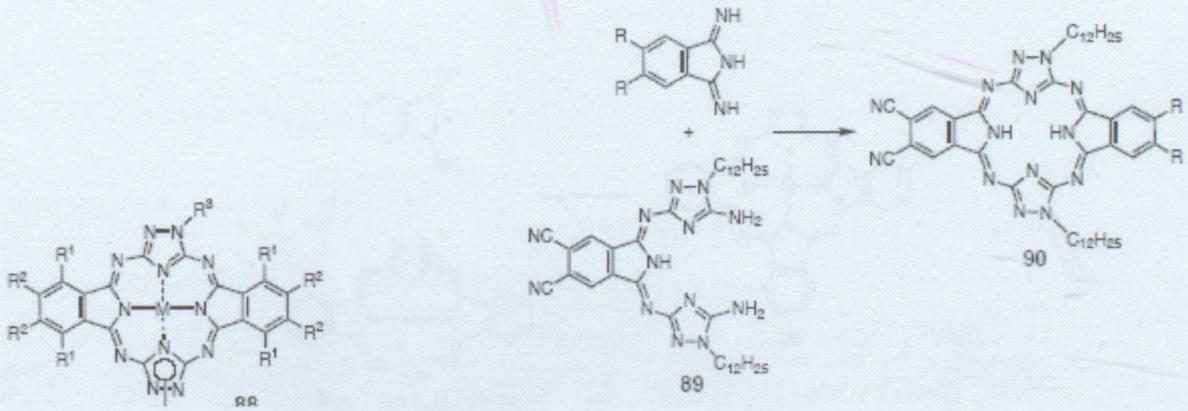
Hemiporfirazinler, iki yüz yüze izoindol alt biriminin pirol dışında heterohalkalarla yer değiştirilmesi ile oluşan makrohalka olarak tanımlanabilir. Bu aromatik olmayan cross-konjüge bileşiklerin ilk örneği Elvidge ve Linstead tarafından 1,3-diiminoisoindol ve 2,6-diamino piridinin kondenzasyonundan sentezlenen 28π -elektronlu makrohalkadır 87 ($R_1 = R_2 = R_3 = H$; $M = H_2$) (Şekil 2,30) . Bu bileşiklerin genel özelliği, shiff baz karakterleri sayesinde termal stabilitesi ve sulu asidik ortamda labil olmasıdır.

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).



Şekil 2.29 Hemiporfirazinlerin sentezi

Hemiporfirazinlere diğ er bir ö rnek tür de üzerinde geniş ç alış malar yapılan triazolehemiporfirazinlerdir 88. Aromatik olmayan 20π -elektronlu bu bileş ik 18π -elektronlu aromatik yapılara göre daha kararlıdır. Bu tür ün organik solventlerdeki düşük ç özünürlüğü sadece N-sübstitüsyonu ile önemli ölçüde artırılabilir (Ş ekil 2.30).

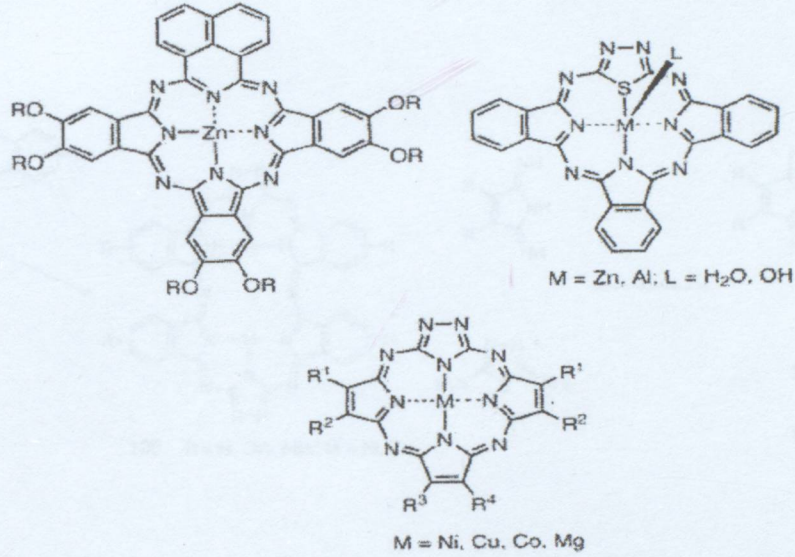


Ş ekil 2.30 Triazolehemiporfirazinler ve bunların rejioseçici sentezi

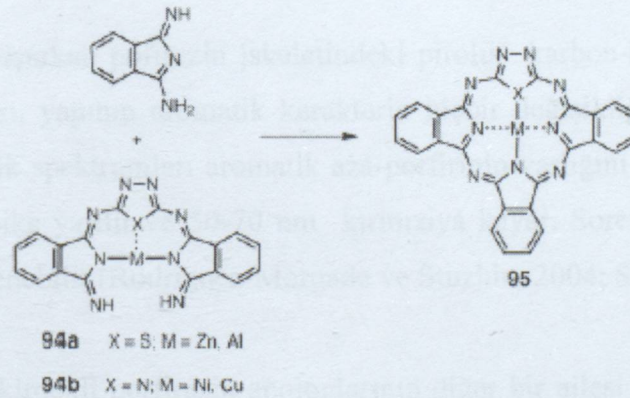
2.6.2 Üç-çeyrek-makrohalkalar

Üç-çeyrek azaporfirinler porfirazin iskeletindeki pirol parçacığına, diğ er heterosiklik yapıların formal sü bstitüsyonu ile olş turulur. Bu bileş iklerin makrosiklik ç ekirdekleri porfirazinlerinkinden oldukça farklıdır ve farklı makrosiklik oyuk iç erirler. Aromatiklik

devam eder yada kaybolabilir. Buna göre makrohalkalar 91, 92, 93 aromatik üç-çeyrek azaporfirinlere yeni örneklerdir (Şekil 2.31). Uygun metali üç parça ara-ürünler 94a kullanarak, Zn va Al içeren diazol türevi azaporfirinler IsIyaikin ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin elektronik spektrumları 610 nm çivarında Q-bandı içerirler. Bu onların aromatik karakterlerini ispatlar (Şekil 2.32).



Şekil 2.31 Üç-çeyrek-azaporfirinler

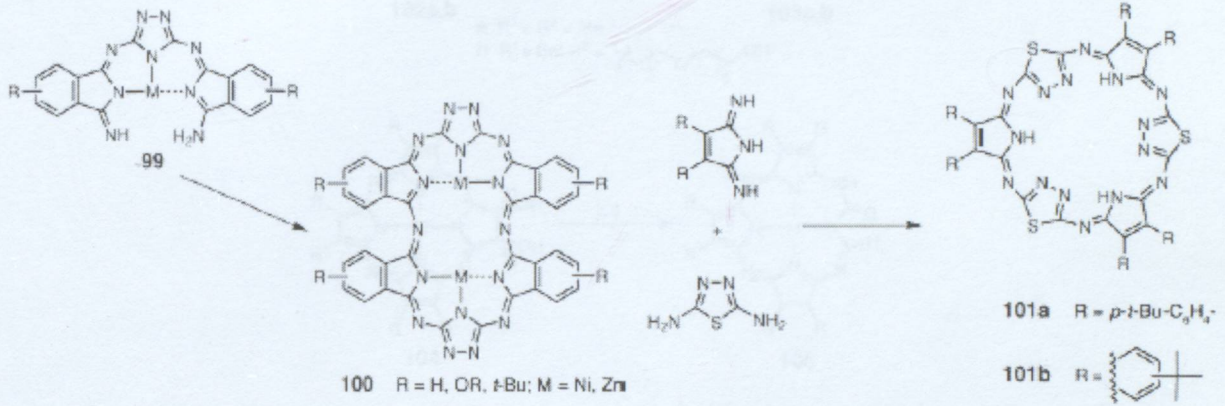


Şekil 2.32 Triazoleftalosiyeninlerin adımlanmış sentezi.

2.6.3 Genişletilmiş Azaporfirinler

Genişletilmiş porfirazinlerin mevcut örnekleri çok yakın zamanda sentezlenmiş birkaç bileşiktir 100, 101. Heksamerler 100 28 π -elektronlu konjuge sistemler içerirler ve merkez

bağlanma çekirdeklerinde iki metal atomu koordine edebilirler. Bunlar uygun metalli üç parçalı araürünlerin dimerleşme reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Genişletilmiş türevlerin 100 elektronik spektrumları 271-279 nm aralığındaki kuvvetli bir bandla ve devamında kırmızıya kaymış şiddetli Soret bandı ile kendini gösterir. Merkezi kavitesinde iki Zn iyonu bulunduran bileşiklerin 100 B-bandları 470-489 nm'de kendini gösterir (Şekil 2.34). Bu değerler ilgili triazoleporfirazininkinden 45-64 nm kırmızıya kaymıştır (Kadish vd., 1999).



Şekil 2.33 4+2 ve 3+3 Genişletilmiş azaporfirinlerin hazırlanması

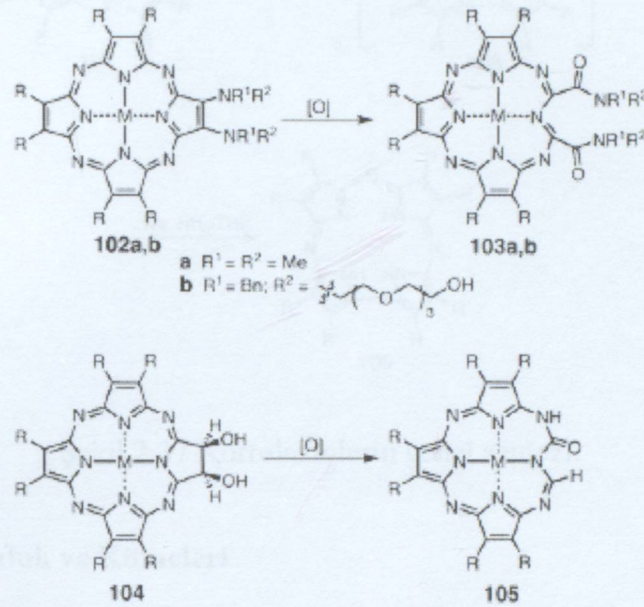
2.6.4 Küçük Analoglar

Seco-porfirazinler oluşurken porfirazin iskeletindeki pirolik karbon-karbon bağlarından bir veya ikisinin kopması, yapının aromatik karakterin hiçbir değişikliğe neden olmaz (Şekil 2.35; 2.36). Elektronik spektrumları aromatik aza-porfirin varlığını devam ettirir. Q bandı iki keskin pike yarılr ve 50-70 nm kırmızıya kayar. Soret bandında benzer fakat daha az yarıma gözlenebilir (Rodriguez-Morgade ve Stuzhin, 2004; Sakellariu vd., 2002).

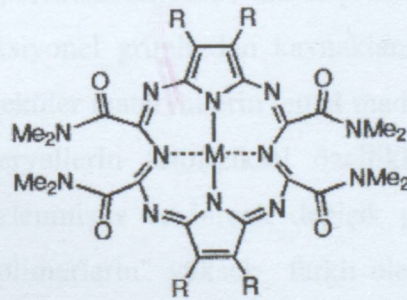
Küçük makrosilik çekirdekli porfirazin analoglarının diğer bir ailesi korrolazinlerdir. Bunlar pirollardan ikisinin direk C_α-C_α bağı ile bağlı olan tetrapirolik makrohalkalardır. Korrolazinler 109 18π-elektronlu tam bir aromatik sisteme sahiptir ve bileşiğin elektronik spektrumunda Soret ve Q bandları 467 nm ve 668 nm gözlenmiştir (Şekil 2.36).

Azaporfirinlerin en küçük homologları üç izoindol alt biriminden oluşan, merkezi atom olarak boron içeren subazaporfirinlerdir. Subazaporfirinler hemen hemen birleşik tribenzo türevi

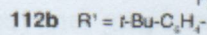
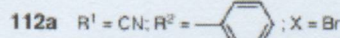
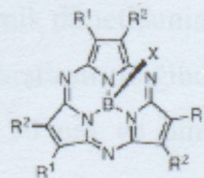
olarak görünürler. Son zamanlarda subfitalosiyenin olarak adlandırılan bu yapılar, hem simetrik olmayan fitalosiyenin sentezi için ara ürün olarak kullanılma hemde özel optik ve lineer olmayan özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedirler.



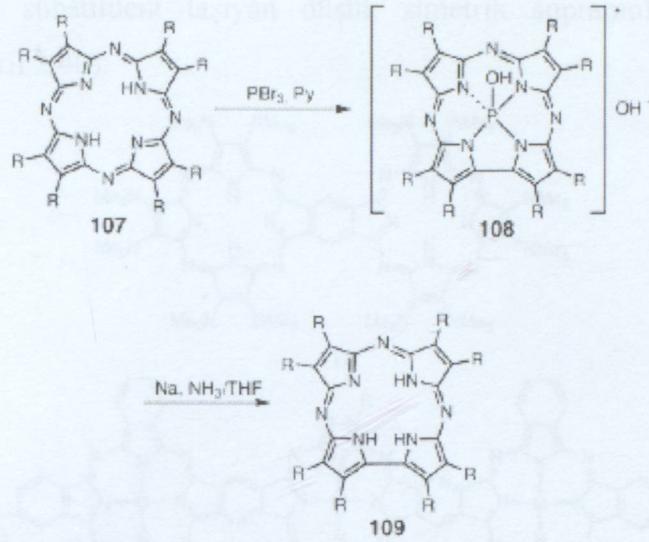
Şekil 2.34 Seco-porfirazinlerin sentezi



Şekil 2.35 Diseco-porfirazinler



Şekil 2.36 Subporfirazinler



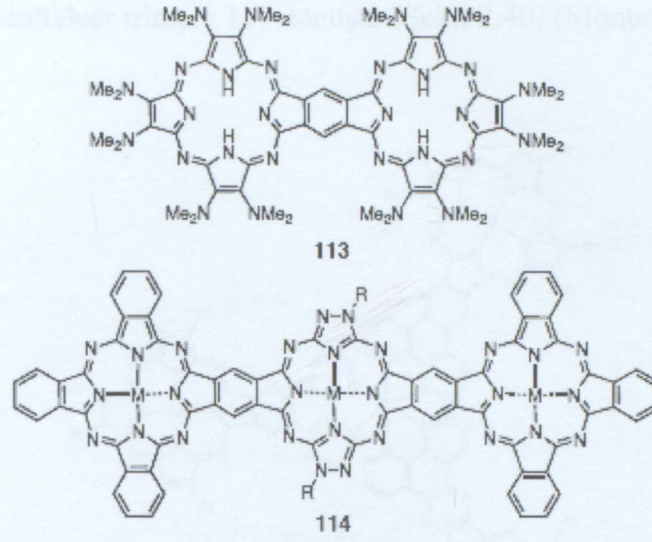
Şekil 2.37 Korrolazinin genel sentezi.

2.7 Porfirazin Topluluk ve Kümeleri

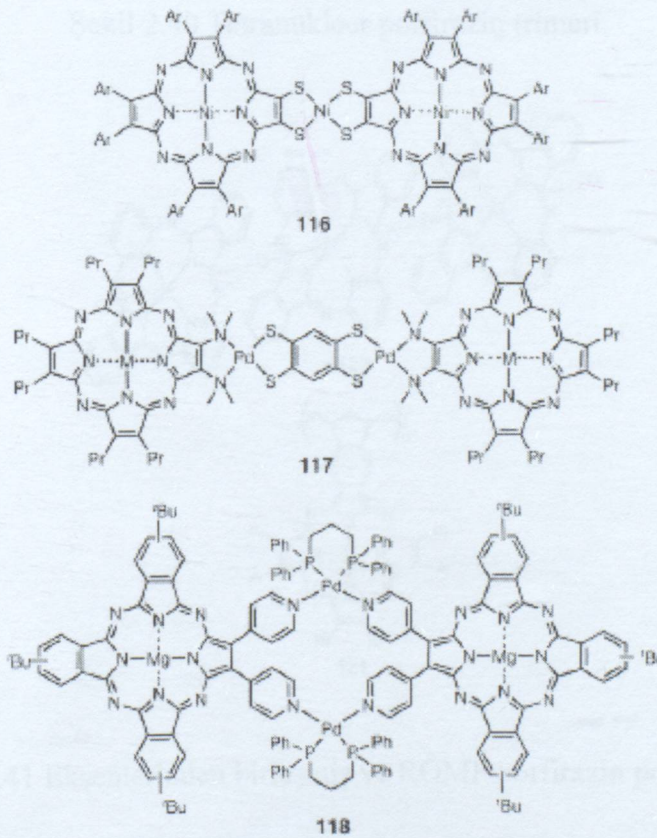
Kendiliğinden oluşmuş topluluklar ve porfirinik metallomakro halkaların bağlı zincirleri moleküler fotonik cihazlar ve biyomimetik ışık-toplayan grupları için temel oluştururlar. Fonksiyonlu gruplar eklenmiş porfirazinler mezo-aza-köprülerinden ve pirol halkasının β -pozisyonlarına bağlanmış fonksiyonel gruplardan kaynaklanan nadir özellikler gösterirler. Yapısal özellikleri bunları moleküler materyallerin temel maddeleri olarak kullanılmak üzere değerli kılar. Moleküler materyallerin fotofiziksel özelliklerini artırmak amacıyla bazı oligomerik porfirazinler sentezlenmiştir ve birçok değişik porfirazinler dizayn edilmiştir. Bunlar arasında "merdiven polimerlerin" yüksek farklı elektriksel ve optik özellikleri ile termal ve mekanik stabiliteyi birleştireceği beklenmektedir. İki çekirdekli porfirazin 113 839 nm'de önemli derecede kırmızıya kaymış Q-band gösterir. Bu değer ilgili oktakis(dimetilamino)porfirazininkinden 134 nm kırmızıya kaymıştır. 113'ün elektronik özellikleri yapısındaki oniki oksokromik dimetilamino gruplarından ve geniş konjugasyondan etkilenmiştir. İlgili fitalosiyanın ile karşılaştırıldığında π -sistemin genişlemesinden dolayı. Q-band trinükleer kompleks 114 için 90 nm ve binükleer kompleks için 70 nm kırmızıya kaymıştır (Şekil 2.39).

Porfirazinler ayrıca periferel fonksiyonel gruplara metal şelatları yoluyla birleştirilebilir 116, 117. 116'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 sübstitüent taşıyan düşük simetrik supramoleküler dimerleri 118 oluşturmuşlardır (Şekil 2.40).

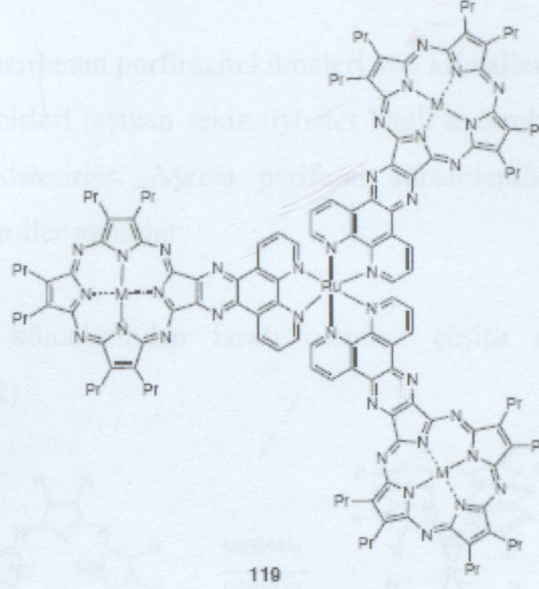


Şekil 2.38 Merdiven tip porfirazinler

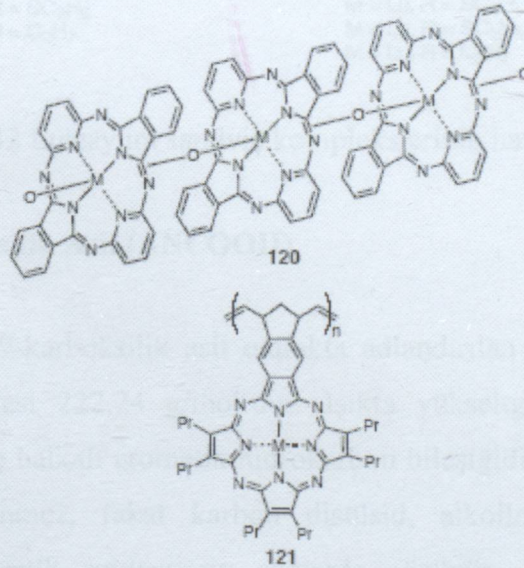


Şekil 2.39 Metalle birbirine bağlanmış porfirazin grupları

Yine iki porfirazinin birleşmesi, dimerik yapının optik spektrumunda kırmızıya kaymış Q-bandına neden olur. Ek olarak fenantrolin eklenmiş porfirazin Ru(II)'ye periferalligand bağlanma yoluyla tetranükleer trimere 119 dönüşür (Şekil 2.40) (Montalban vd., 2001).



Şekil 2.40 Tetranükleer porfirazin trimeri.



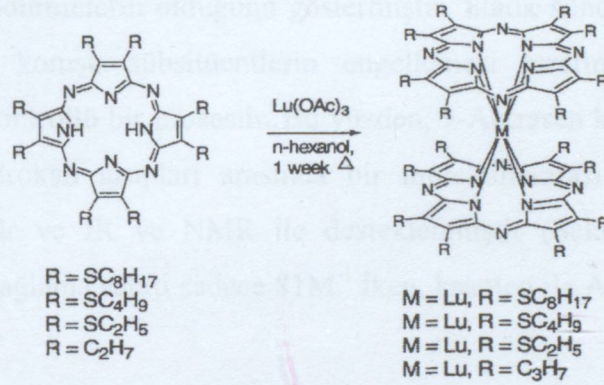
Şekil 2.41 Eksenlerinden birleşmiş ve ROMP porfirazin polimerleri

Yüz yüze kümelenmiş silikon $[\text{SiHpO}]_n$, germanyum $[\text{GeHpO}]_n$, kalay $[\text{SnHpO}]_n$ ve demir $[\text{FeHpO}]_n$ porfirazin μ -okso polimerleri 120, farklı araştırma grupları tarafından, termal muamele ile hemiporfirazin dihidroksidlerin dehidrasyonu yoluyla elde edilmişlerdir.

Metalloporfirazinlerin " şiş-kebab" polimerleri, dihidroksi komplekslerin, çift fonksiyonlu alkollerle veya bisfenillerle muamelesi yoluyla elde edildiği bilinmektedir. Çok yakınlarda, norbornedienbenzoporfirazinler metatetik olarak homo- ve copolimerleşmiş (ROMP) mavi yeşil polimerler 121 olarak elde edilmişlerdir (Şekil 2.41).

Supramoleküler tarzda hazırlanan porfirazin kümeleri sıvı kristallerde oluşturabilir. Yedi üyeli veya daha uzun alkil zincirleri taşıyan sekiz tiyoeter bağlı makrohalkalar hekzagonal şekilde kolumnar mezofazlar gösterirler. Ayrıca periferel sübsitüentlerin özellikleri mezojenik porfirazinler için önemli roller aynarlar.

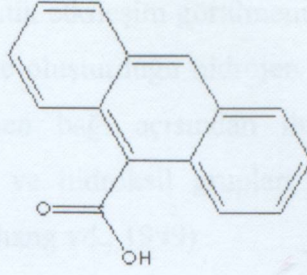
Metal bağlı porfirazin kümelerinden farklı olarak çeşitli sandviç türü kompleksler hazırlanmıştır (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 Lutesyum sandviç komplekslerinin hazırlanması

2.8 9-Antrasen Karboksilik Asit (ANCOOH)

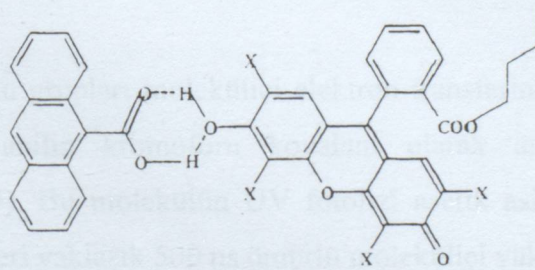
9-Antroik asit, Antrasen-9-karboksilik asit olarak adlandırılan $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$, sarı kristal toz halindedir. Molekül kütlesi 222,24 g/mol'dur. Işıktaki yükseltgenebilir. Antrasen, kömür katranından elde edilen üç halkalı aromatik hidrokarbon bileşimidir. 218 °C'de erir ve 354 °C 'de kaynar. Suda çözünmez, fakat karbon disülsid, alkoller, benzen, kloroform ve hidronaftolenler gibi organik solventlerin çoğunda çözünür. Yükseltgenme ürünü olan antrokinon boya ve pigment maddelerinin geniş bir grubu için ana maddedir. Antrasen ve türevleri antrokinon, boyalar, pigmentler, böcek ilaçları, yün koruyucuları, ve yüzey kaplama materyalleri üretimi için temel maddelerdir.



Şekil 2.43 9-antrasen karboksilik asit

2.8.1 Hidrojen Bağı Etkisi

9-antrasen karboksilik asit ile ksanten esterlerinin kloroform çözeltisindeki etkileşimi dinamik ve statik floresan söndürmelerin olduğunu göstermiştir. Statik söndürme ksanten kısmındaki hidroksil gruplarına komşu sübsitüentlerin engellemesi tarafından olurken, dinamik söndürme difüzyon kontrollü bir prosestir. Bu yüzden, 9-Antrasen karboksilik asit ve ksanten boya esterlerinin hidroksil grupları arasında bir moleküllerarası hidrojen bağı etkileşim modeli öngörülmüştür ve IR ve NMR ile desteklenmiştir (Şekil 2.45). Eosin esteri ile ANCOOH arasında bağlama sabiti sadece 81M^{-1} iken, ksanten ile ANCOOH arasında 982M^{-1} 'dir.



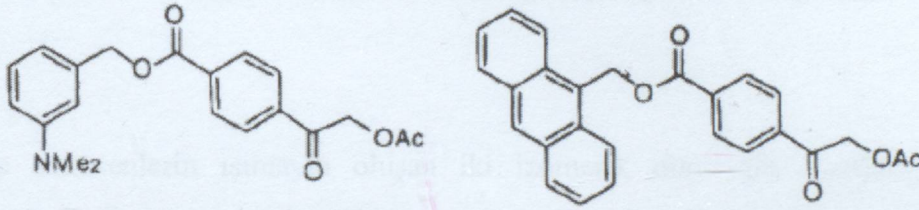
Şekil 2.44 Kloroformda esterli ksanten ve ANCOOH'in hidrojen bağı etkileşimi

Kloroformda ksantenin hidroksil gruplarına komşu atomların nispi olarak küçük atomlar olduğu için engelleme çok zayıftır. Bu yüzden hidrojen bağı çemberi kolayca oluşmakta ve bağlanma sabiti büyük 982M^{-1} olmaktadır. Buna karşılık eosinde hidroksil gruba komşu atomlar geniş brom atomlarıdır ve sterik engelleme daha büyük olacaktır. Bu şekil hidrojen bağı çemberini engeller ve böylece bağlanma sabiti daha küçük 81M^{-1} olur.

Metanol çözeltisinde ise hiç bir statik etkileşim görülmemiştir. Bu ksantenin boya esterlerinin hidroksil gruplarının ANCOOH ile oluşturduğu hidrojen bağının metanolün hidroksil grubu ile ANCOOH arasındaki hidrojen bağı açısından ihmal edilebilir olmasındandır. Bu çalışmanın sonuçları karboksilik ve hidroksil grupları içeren supermoleküler sistemlerin dizaynı için çok faydalı olabilir (Zhang vd., 1999)

2.8.2 PRPGs:Fotokimyasal Ayrılabilir Koruma Grupları

DNA çip-sensörlerinin fotolitoğrafik üretimi, hücresel fonksiyonların fotomodülasyonu ve zaman-çözümlü X-ray kristolografisi gibi birçok alandaki teknolojik ilerlemeler, geliştirilmiş özelliklerle sahip fotouyarılabilir koruyucu gruplara (PRPGs) talebi artırmıştır. Son zamanlardaki gelişmeler fenasil, benzofenon fotokimyasına ve komşu iki-foton absorpsiyonuna dayanan gelişmeleride kapsamaktadır.



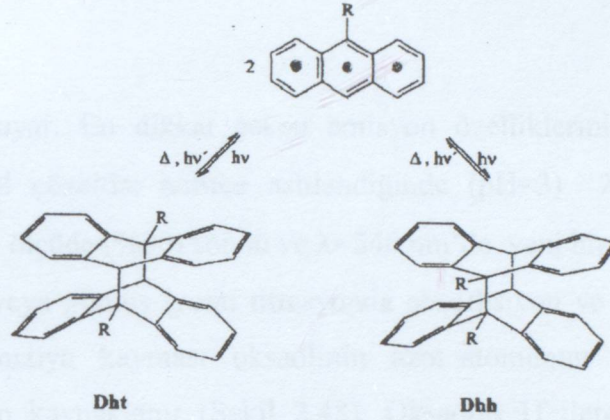
Şekil 2.45 N,N-dimetilanilin ve antrasen bağlı sistemler

Fotouyarılabilir koruyucu grupları moleküleri elektron transferine dayanmaktadır. Örnek bir çalışmada, N,N-dimetilanilin kromoforu kovalent olarak asetik asit fenasil esterine bağlanmıştır (Şekil 2.45). Bu molekülün UV fotolizi asetik asitin ayrılmasına sebep olur. Lazer flaş fotoliz deneyleri yaklaşık 500 ns ömürlü moleküleri yük transfer durumunu ürettiğini gösterir. Bu durum ikiye ayrılır. Biri asetik asit eliminasyonuna giderken diğeri ise temel hal reaktiflerine gider. Antrasen kromoforlu sistem ise UV fotolizi sonucunda karboksilik asiti serbest bırakmaz. Bunun yerine, lazer flaş deneyleri antrasen üzerinde hızlı bir triplet uyarılmış hal oluşumunu gösterir (Lee ve Falvey., 2000).

2.8.3 Yüzey Sistemlerinde ANCOOH Esterleri

Ester zinciri uzunluğunun (C₄-C₁₂), iki izomerik ürünün; Dht, Dhh (Kafa-kuyruk ve Kafa-kafa dimerleri) oluşum oranları Dht/Dhh üzerindeki etkisini keşfetmek için 9-antasekarboksilik

asitin n-alkil esterlerinin fotodimerizasyonu miseller ve vesiküler çözücülerde çalışılmıştır. Artan zincir uzunluğuyla kafa-kafa zincir oranı artmıştır. 9-hidroksimetilantrasen için fotodimerizasyonda ortam seçiciliğinin sıcaklığa bağlılığı dietiler, metanol, metilsikloheksan, asetonitril ve vesiküler çözücülerde araştırılmıştır. Organik çözücülerde Dht/Dhh oranı sıcaklık azalırken artmıştır (Şekil 2.46).



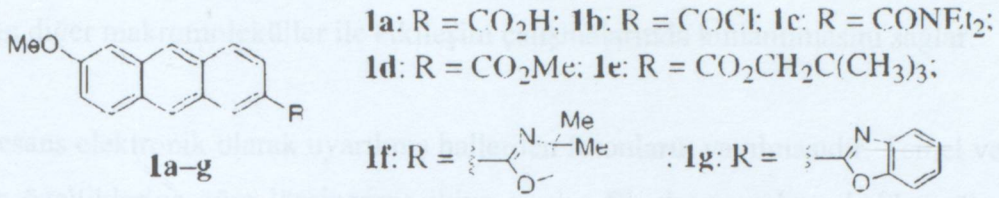
Şekil 2.46 9-süstitüe antrasenin ortam seçici fotodimerizasyonu

9-süstitüe antrasenlerin ışıkla oluşan iki izomerik dimerinin özellikleri termal ve fotokimyasal olarak ayrılmaktadır. Dhh termodinamik olarak kararsız bir ürün iken Dht oda sıcaklığında kararlıdır. Genel olarak reaktantların mikroheterojen çözeltilerdeki önyerleşimi ortam seçiciliğinde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca çalışmalar ortam seçiciliğinin sıcaklığa ve çözücüye bağlı olduğunu göstermektedir (Schütz ve Wolff., 1997).

2.8.4 Floresans Problemler

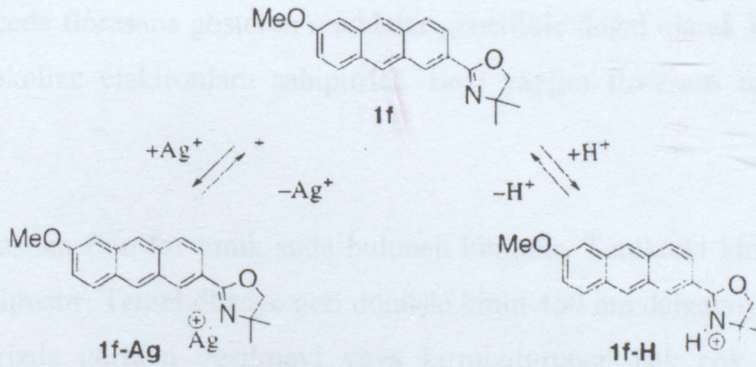
Floresans organik moleküller organik ve inorganik analitler için sensör olarak, biyolojik ve süpermoleküler sistemlerde prob ve işaretleyici olarak yüksek potansiyel göstermektedirler. Bu alanda en çok kullanılan floroporlar antrasen türevleridir. Çünkü antrasen türevleri yüksek kuantum verimlerinde yeterli emisyon özellikleri gösterirler.

Antrasen 1a, kısmi solvatokromizm ile beraber floroporun emisyon özellikleri asidik ortamda önemli ölçüde değişmektedir. Metanol, asetonitril ve benzende $\lambda=448$ nm'de emisyon veren 1c dışında, 1d-g türevleri emisyon spektrumlarında ortalama bir solvatochromizm gösterirler. Genellikle 1d-g türevlerinin maksimum emisyonları artan solvent polaritesi ile



Şekil 2.47 donör-akseptör sübstitüe antrasen türevleri

birlikte kırmızıya kayar. En dikkat çeken emisyon özelliklerini oksalin 1f göstermiştir. Antrasen 1f metanol çözeltisi hafifçe asitlendiğinde (pH=3) $\lambda=444$ nm olan emisyon maksimumu önemli ölçüde (%90) söndü ve $\lambda=540$ nm'de yeni bir max. belirdi (Şekil 2.47). Oksaolin 1f'in asit veya gümüş iyonu titrasyonda absorpsiyon ve emisyon maksimumunun önemli ölçüde kırmızıya kayması oksaolinin azot atomunun protonlanmasından veya kompleksleşmesinden kaynaklanır (Şekil 2.48). Oksaolin 1f ilerde, etkili dönüştürülebilir emisyon özellikleriyle donör-akseptör sübstitüe kromoforların dizaynı ve keşfini sağlayacak yeni özelliklere ışık tutmaktadır (Ihmels vd., 2000).



Şekil 2.48 Oksaolinin geri dönüşlü protonlanması ve kompleksleşmesi

2.9 Florimetrik Yöntemler

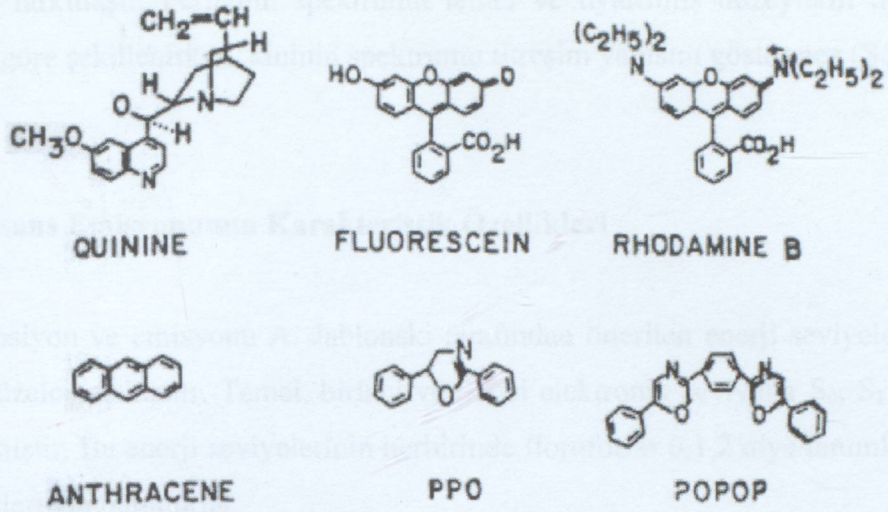
Floresans metodları artan bir şekilde biyokimyasal, tıbbi ve kimyasal araştırmalarda kullanılmaktadır. Bunun nedeni bu tekniğin doğal hassasiyeti ve floresans olayının uygun zaman skalasıdır (time scale). Floresans emisyonu, absorpsiyondan sonra yaklaşık 10^{-8} sn (10 nsn)'de olur. Bu zaman süresinde birçok moleküler süreçler gerçekleşebilir ve bunlar floresans özellikli maddenin spektral özelliklerini etkiler. Hassasiyeti ve uygun zaman

sürecinin kombinasyonu; floresans metodlarının protein, zar (membrane) çalışmalarında ve bunların diğer makromoleküller ile etkileşim çalışmalarında kullanılmasını sağlar.

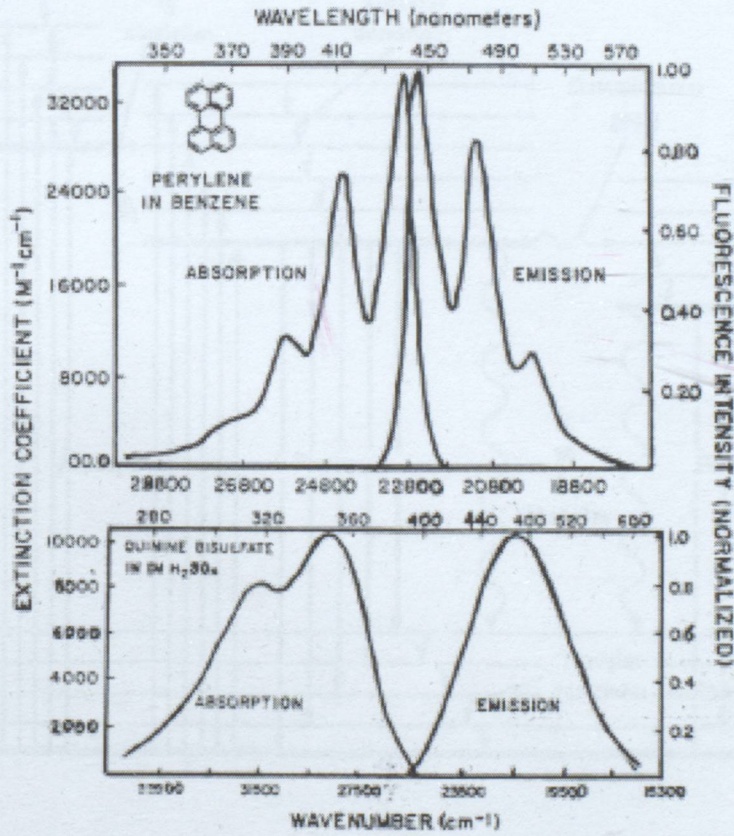
Lüminesans elektronik olarak uyarılmış hallerden fotonların yayılmasıdır. Temel ve uyarılmış hallerin özelliklerine göre lüminesans ikiye ayrılır. Singlet uyarılmış halde, yüksek enerjili orbitaldeki elektron düşük enerjili orbitaldeki elektron ile ters spine sahiptir. Bu iki elektrona elektron çifti denir. Triplet halde ise bu iki elektron çift değildir, yani spinleri aynı yönlüdür. Uyarılmış bir halden temel hale dönüş elektronun spin yönünün değişmesine neden olmaz. Spin yönü singletten triplete geçişte değişir. Floresans çift elektronun daha düşük orbitale dönmesi sonucu oluşan (emission) ışımadır. Bu geçiş yaklaşık 10^{-8} sn veya 10 nsn'de olur. Yani floresans ömrü yaklaşık 10^{-8} sn'dir. Bu süre bir floroforun uyarılmış halde kalışının ortalama periyodudur. Fosforesans ise genellikle triplet uyarılmış halden singlet temel hale geçişte görülen farklı varyasyonlardaki geçişler sonucu oluşan ışımadır. Bu geçişler sınırlıdır (not allowed) ve emisyon hızı yavaştır. Tipik fosforesans maddenin ömürleri emisyon sürecinden değil, temel olarak deaktivasyon sürecine bağlı olarak milisaniyelerden saniyelere kadar değişir.

Önemli derecede floresans gösteren maddeler genellikle doğal olarak konjuge çift bağlarında bulunan delokalize elektronlara sahiptirler. Bazı yaygın floresans maddeler şekil 2.49'da gösterilmiştir.

En sık karşılaşılan florofor tonik suda bulunan kinindir. Tonikteki kinin güneşin ultraviyole ışığı ile uyarılmıştır. Temel düzeye geri dönüşte kinin 450 nm dalgaboyunda mavi ışığı yayar. Bazen antifirizde görülen yeşilmavi veya kırmızıturuncu ışık çok az miktarda bulunan Floresin (Fluorescein) ve Rodamin (Rhodamine)'den kaynaklanır. Antresen ve Perilen (Perylene) gibi polinükleer aromatik hidrokarbonlar floresans maddeler olup ve belkide gazyağındaki mavi floresansın sebebidirler. PPO ve POPOP gibi parıldayan kokteyllerde kullanılan maddeler biyokimyasal araştırmalarda sıklıkla karşılaşılmaktadır. Bu maddeler yüksek derecede floresanstırlar (Şekil 2.49).



Şekil 2.49 Bazı floresans maddeler



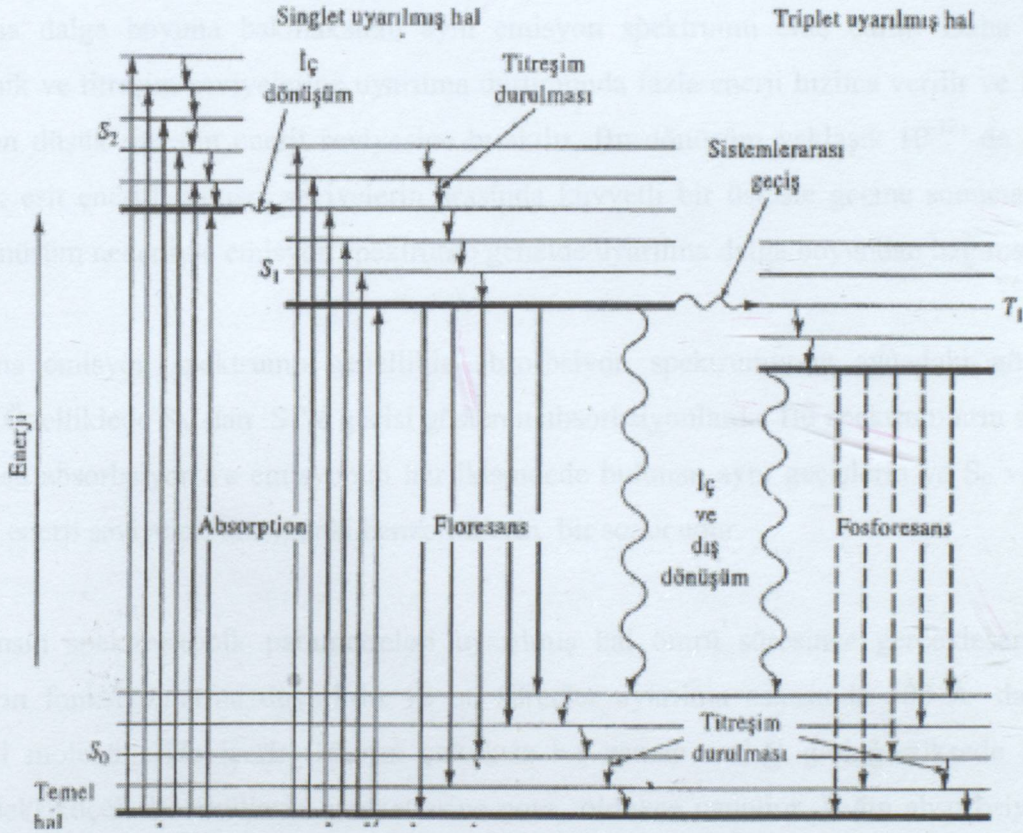
Şekil 2.50 Perilen ve kininin absorpsiyon ve emisyon spektrumları

Floresansın spektral verileri genellikle emisyon spektrumu olarak gösterilir. Bir floresans emisyon spektrumu floresans şiddetinin dalgaboyu (nanometre) veya dalga sayısına (cm⁻¹) karşılık çizilen eğrisidir. Emisyon spektrumları floroforun kimyasal yapısına ve çözücüsüne

bağlı olarak farklılaşır. Perilenin spektrumu temel ve uyarılmış düzeylerin titreşim enerji seviyelerine göre şekillenirken, kininin spektrumu titreşim yapısını göstermez (Şekil 2.50).

2.9.1 Floresans Emisyonunun Karakteristik Özellikleri

Işığın absorpsiyon ve emisyonu A. Jablonski tarafından önerilen enerji seviyeleri diyagramı tarafından güzelce açıklanır. Temel, birinci ve ikinci elektronik seviyeler S_0 , S_1 ve S_2 olarak isimlendirilmiştir. Bu enerji seviyelerinin herbirinde floroforlar 0,1,2 diye tanımlanan titreşim enerji seviyelerinde bulunurlar.



Şekil 2.51 Jablonski Diyagramı

Işık absorpsiyonunu takiben birçok süreç gerçekleşir. Florofor S_1 veya S_2 'nin daha yüksek titreşim seviyelerine uyarılır. Birkaç istisna dışında yoğun fazlardaki moleküller S_1 'in en düşük titreşim seviyesine iner. Bu olay iç dönüşüm olarak adlandırılır ve genellikle 10^{-12} sn'de tamamlanır. Floresans ömrü 10^{-8} sn olduğu için iç dönüşüm emisyon öncesi gerçekleşir. S_1 'nin

deki moleküller ayrıca birinci triplet haledede dönebilir. T₁'den emisyon fosforesans olarak adlandırılır ve floresansa göre daha büyük dalga boyludur(daha düşük enerjili). S₁'den T₁'e geçiş sistemlerarası geçiş olarak adlandırılır. T₁'den temel hale geçiş ihtimali oldukça düşüktür ve yasaklanmış (forbidden) olarak verilir (Şekil 2.51).

Buhar fazındaki atomlar hariç, istisnasız absorpsiyona göre daha düşük dalga boyunda bir emisyon görülür. Uyarılma ile emisyon arasındaki bu enerji kayıpları çözeltili halindeki bütün floresans moleküllerde görülür. Bunun en bilinen sebebi S₁'in en düşük titreşim seviyesine hızlı bozunmadır. Bundan başka floroforlar genelde ek titreşim enerji kaybına yol açacak S₀'in uyarılmış titreşim seviyelerine bozunurlar. Bu sonuçlara ek olarak floroforlar solvent etkileri ve uyarılmış hal reaksiyonlarından dolayı Stokes kaymaları gösterirler.

Uyarılma dalga boyuna bakmaksızın aynı emisyon spektrumu elde edilir. Daha yüksek elektronik ve titreşim seviyelerine uyarılma durumunda fazla enerji hızlıca verilir ve florofor S₁'in en düşük titreşim enerji seviyesine bırakılır. Bu dönüşüm yaklaşık 10⁻¹², de olur ve yaklaşık eşit enerjili sayısız seviyelerin arasında kuvvetli bir üstüste geçme sonucudur. Bu hızlı dönüşüm nedeniyle emisyon spektrumu genelde uyarılma dalga boyundan bağımsızdır.

Floresans emisyon spektrumu genellikle absorpsiyon spektrumunun aynadaki görüntüsü gibidir. Özellikle S₀'dan S₁'e geçisi gösteren absorpsiyonlarda. Bu spektrumların simetrik görüntüsü absorpsiyon ve emisyonun her ikisinde de bulunan aynı geçişlerin ve S₀ ve S₁'in titreşim enerji seviyeleri arasındaki benzerliklerin bir sonucudur.

Floresansın spektroskopik parametreleri uyarılmış hal ömrü süresince gerçekleşen bütün süreçlerin fonksiyonlarına duyarlıdır ve bu süreçler uyarılma esnasında 100 Å dan daha uzaktaki molekülleride içerir. 10 nsn çok kısa bir zaman aralığı gibi gözüksede akışkan çözeltilerdeki küçük moleküllerin hareketlerine göre oldukça uzundur. Işığın absorpsiyonu ve devamındaki emisyonu arasındaki bu zaman aralığı birçok sürecin gerçekleşmesine izin verir. Herbir süreç floresansın spectral verilerinin zayıflamasına neden olur. Bu süreçler; söndürücülerle çarpışmaları, dönerek veya taşınarak difüzyonları, çözücüyle veya çözünenle kompleks oluşumlarını, uyarılmış halin değişen dipol momentini çevresindeki moleküllerin yeniden yönelmelerini kapsar. Bu dinamik süreçler floresans anisotropilerini, kuvantum verimlerini, ömürlerini ve emisyon spektrumlarını etkileyebilir. Sonuçta, floroforların spectral

karakteristikleri floresans emisyonunun zaman çetvelinde gerçekleşen temel süreçler hakkında değerli bilgiler verir.

2.9.2 Kuantum Verimi

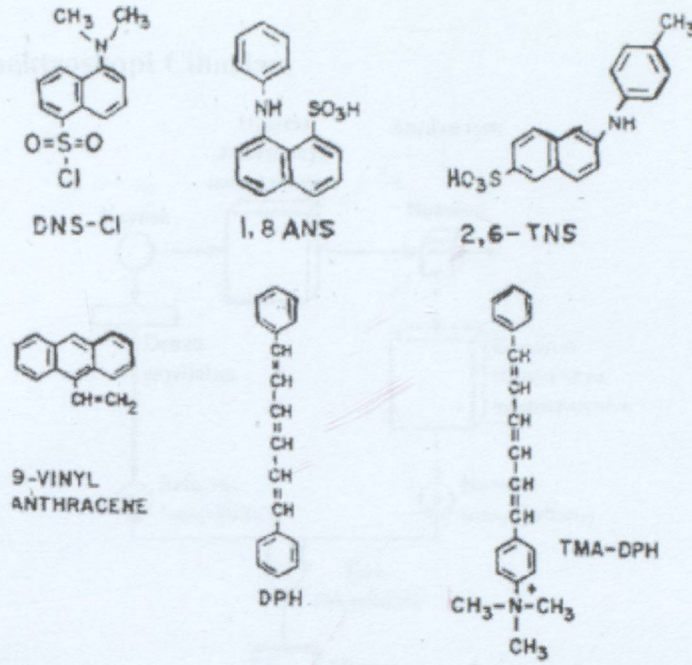
Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresein gibi oldukça floresan bir molekül için bu oran yaklaşık birdir. Kuantum verimi ile fluoresans (k_f), sistemler arası geçiş (k_s), dış dönüşüm (k_{dd}), iç dönüşüm (k_{id}), önyarışma (k_{oa})

ve ayrışma arasındaki ilişkiyi şu şekilde ifade edebiliriz $\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{oa} + k_a}$

2.9.3 Floroforlar

Biyolojik moleküllerin birçoğu doğal olarak oluşan floroforlar içerirler. Bunlar genel olarak proteinler, nükleik asitler, kofaktörler, riboflavin ve FAD'tır. Proteinlerin en bilinen örneği triptofandır. Proteinler ışığı 280nm civarında absorblarlar ve 320-350 nm arasında floresans maksimumu verirler. Triptofanın floresans ömrü 1-6 nsn arasında değişir .Nükleik asitlerden tRNA oldukça yüksek floresans faz (Y-fazı) içerir. Bu faz 470 nm'de emisyonu ve 6nsn ömre sahiptir.

Birçok durumda moleküllerin doğal floresans özellikleri istenilen deneysel çalışmalar için yeterli değildir. Örneğin protein floresansı, protein floresansının polarizasyonunda bile, istenilen derecede bir ölçme için yeterli olmayabilir. Bu yüzden araştırma aşamasında olan sistem için yabancı bir florofor seçilir. Bu florofor geliştirilmiş spectral özellikler gösterebilmektedir. Bunlardan florasin (fluorescein) ve rodamin (rhodamine) isosiyanatları ve izotiyosiyanatları; geniş bir şekilde proteinleri etiketlemek için kullanılırlar. Floresin etiketli immünooglobulinler ticari olarak bulunabilmektedir ve floresans mikroskopisinde kullanılmaktadırlar. Bu problemlerin kullanılmasının nedenleri; yüksek kuantum verimleri ve fotobeyazlamaya karşı direncidir. Ek olarak, uzun absorpsiyon ve emisyon dalgaları biyolojik numunelerden gelen arka plan problemlerini minimize eder ve kuartz optiklerin kullanılmasına ihtiyacı ortadan kaldırır.



Şekil 2.52 Yaygın olarak kullanılan bazı harici floroforlar

Dansil klorür (DNS-Cl): Özellikle polarizasyon ölçümleri öngörülen çalışmalarda proteinleri etiketlemek için kullanılmaktadır (Şekil 2.52).

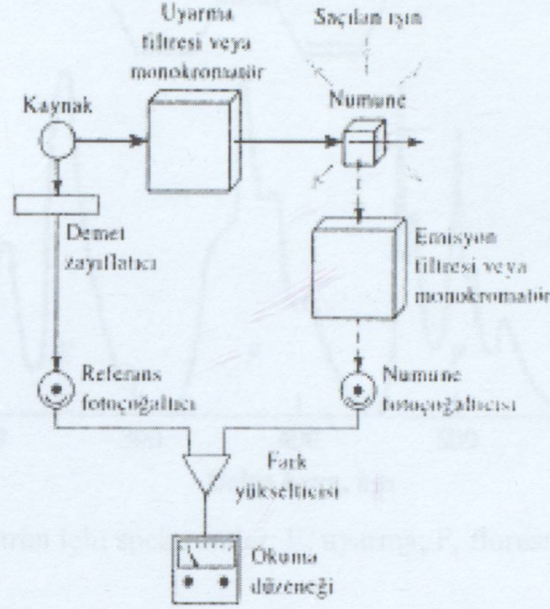
Naftilamin sülfonik asitler (1,8-ANS, ANS, 2,6-TNS, TNS) proteinler ve zarlar için kovalent olmayan etiketler olarak kullanılmaktadırlar. Bunlar serumlara, albuminlere, lipoproteinlere, apomiyoglobine, immunoglobulinlere ve lipid çift tabakalılara bağlanırlar.

Hidroforbik zar problemleri (9-VA, DPH), genellikle floresans polarizasyon ölçümlerinden çift tabakalılarının iç viskozitelerini tahmin etmek için kullanılırlar. PATMAN ise lipid çift tabakaların faz durumlarına yüksek oranda duyarlıdır. Zarların geçiş sıcaklıklarında PATMAN'ın emisyon spektrumu 40nm'den 425-465 nm'ye kayar.

Nükleik asit türevleri, çözücü viskozitesine duyarlıdır, yüksek sınırlayıcı floresans polarizasyonuna sahiptir ve enzimlerin katalizlediği reaksiyonların çoğunda aktiftir.

Özet olarak, çok çeşitli moleküller floresans göstermektedir ve çok çeşitli etkileşimler ve süreçler floroforların spectral özelliklerini değiştirmektedirler. Sonuç olarak floresans metodları biyolojik makromoleküllerin ve çözeltilerin özelliklerinin keşfedilmesinde oldukça faydalıdır.

2.10 Floresans Spektroskopi Cihazları

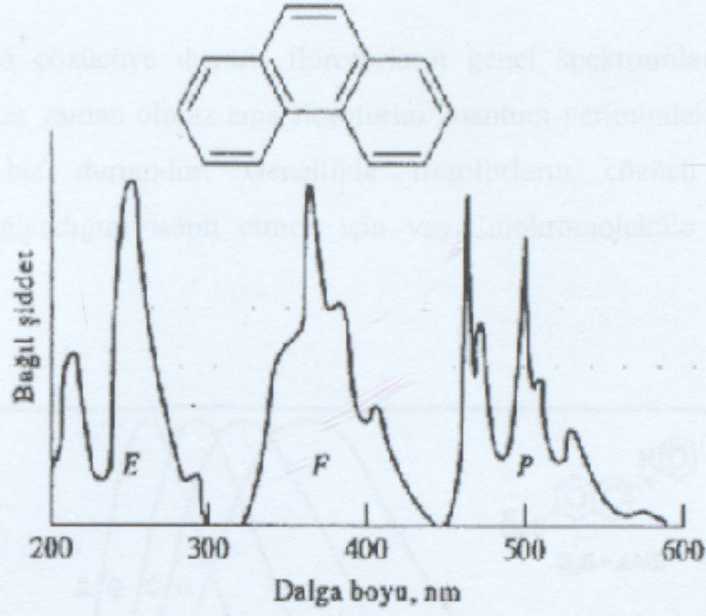


Şekil 2.53 Bir florometre veya spektrometrenin bileşenleri

Floresans cihazlarının hemen hemen hepsinde güç kaynağındaki dalgalanmaları dengelemek için çift-ışınlı optik sistem kullanılır. Numuneden gelen ışın, önce floresans uyaracak ışınları geçiren fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan veya sınırlayan bir uyarılma filtresinden veya bir monokromatörden geçer. Yayılan ışın, ölçme için floresansı ayıran ikinci bir filtreden veya monokromatörden geçtikten sonra bir fototransdüsere ulaşır. Referans ve numune fotoçoğaltıcı tüplerden gelen sinyaller, sonra çıktıyı bir metreye veya kaydedici ile gösterilen bir fark yükselticisine gönderilir (Şekil 2.53).

2.10.1 Uyarılma ve Emisyon Spektrumları

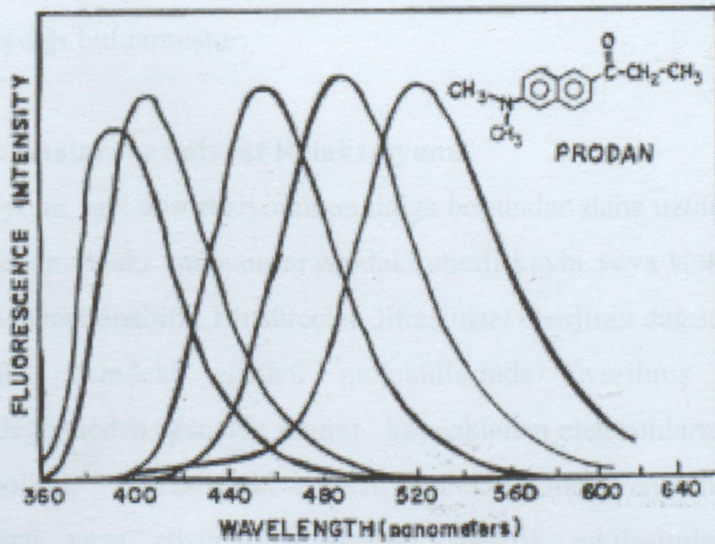
Bir uyarılma spektrumu (E), uyarılma dalga boyu değiştirilirken, sabit bir dalga boyunda lüminesans şiddetinin ölçülmesiyle elde edilir. Floresans emisyonu oluşturmadaki birinci basamak, uyarılmış haller elde etmek için ışının absorpsiyonu olduğundan, bir uyarılma spektrumu esasen aynı şartlar altında elde edilen bir absorpsiyon spektrumu ile aynıdır. Diğer taraftan, floresans ve fosforesans spektrumları (F ve P), dalga boyunun bir fonksiyonu olarak emisyon şiddeti kaydedilirken, sabit bir dalga boyundaki uyarılmayı kapsar. Fotolüminesans ekseriya uyarılma dalga boyundan daha uzun dalga boyunda olur (Şekil 2.54).



Şekil 2.54 Fenantren için spektrumlar: E, uyarma; F, floresans; P, fosforesans

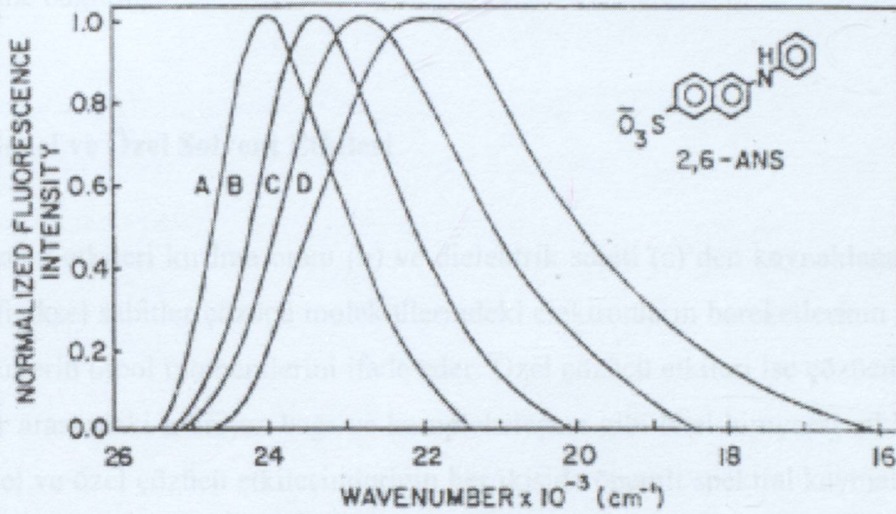
2.11 Floresans Emisyon Spektrumları Üzerinde Solventlerin Etkileri

Birçok floroforun floresans emisyon spektrumları içerisinde buldukları solventin polaritesinden etkilenirler. Örnek olarak ANS birçok farklı polaritede solventle çalışıldığında solvent polaritesi azalırken emisyon spektrumları kısa dalga boyuna, maviye kayar. Ters durumda artan solvent polaritesi daha büyük dalga boyuna kırmızıya kayar.



Şekil 2.55 Prodanın floresans emisyon spektrumları. Soldan sağa çözücüler, sikloheksan, klorobenzen, dimetilformamid, etanol ve sudur.

Şekil 2.55 ve 2.56 çözücüye duyarlı floroforların genel spektrumlarını göstermektedir. Kırmızıya kayma her zaman olmaz ama floroforun kuantum verimindeki azalmayla birlikte sıklıkla görülen bir durumdur. Genellikle floroforların çözücü hassasiyeti onun makromoleküle bağlandığını tespit etmek için veya makromoleküle bağlandığı yerdeki polariteyi tespit



Şekil 2.56 2-anilino-6-naftalen sülfonik asidin normalleştirilmiş emisyon spektrumları.

Çözücüler; A:asetonitril, B:etilen glikol, C:%30 etanol/%70 su, D:su

etmek için kullanılır. Örnek olarak; apomiyoglobine bağlanan ANS'in emisyon spektrumunun şiddetli maviye kaydığı bulunmuştur.

2.11.1 Stokes Kaymaları ve Solvent Relaksasyonu

Floroforların emisyonu, ışık absorpsiyonunun dalga boyundan daha uzun dalga boyunda olur. Absorpsiyon ve devamındaki emisyon arasındaki enerji kaybı veya stokes kaymaları birçok dinamik süreçten kaynaklanabilir. Bu süreçler, titreşimsel enerjinin dağılımından kaynaklanan enerji kayıplarını, çevredeki çözücü moleküllerinde uyarılmış floroforların dipol momentlerindeki değişmeden (genelde artma) kaynaklanan elektronların yeniden dağılımını, uyarılmış hal dipolünün çevresindeki solvent moleküllerinin yeniden düzenlenmesini ve florofor ile çözücü veya çözünen arasındaki spesifik etkileşimleri kapsar. Spesifik etkileşimler, hidrojen bağı yapma ve yük transfer kompleksleri oluşturma olabilir. Bütün bu süreçlerin toptan nicel bir tanımını vermek ve bunların floroforların spektral özellikleri üzerindeki etkilerini vermek mümkün değildir.

Işığın absorpsiyonu çekirdeğin yerdeğiştirmesi için çok kısa olan 10^{-15} sn'de olur ve bu sure elektronların yeniden düzenlenmesi için yeterlidir. Elektronik olarak uyarılmış aromatik bileşiklerin dipol momenti temel hallerindekinden daha büyüktür. Sonuç olarak floroforun bir foton absorpsiyonu, ani bir dipol oluşturur ve çevredeki çözücüyü uyarır. Uyarılmanın devamında floroforu çevreleyen çözücü, florofora komşu moleküllerini yeni bir düzene sokar. Bu süreç çözücü rahatlaması olarak adlandırılır. Burada süreç çözücünün kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır.

2.11.2 Genel ve Özel Solvent Etkileri

Genel çözücü etkileri kırılma oranı (n) ve dielektrik sabiti (ϵ)'den kaynaklanan etkileri ifade eder. Bu fiziksel sabitler çözücü moleküllerindeki elektronların hareketlerinin serbestliğini ve bu moleküllerin dipol momentlerini ifade eder. Özel çözücü etkileri ise çözücü molekülleri ve floroforlar arasındaki hidrojen bağı ve kompleksleşme gibi özel kimyasal etkileşimleri ifade eder. Genel ve özel çözücü etkileşimlerinin her ikisinde önemli spektral kaymalara neden olur. Genel çözücü etkilerinin olması her zaman beklenirken, özel çözücü etkileri çözücü ve floroforların kimyasal yapılarına dayanır.

Özel çözücü-florofor etkileşimlerinden doğan spektral kaymaların şiddeti, genel etkileşimlerden doğan kaymalardan daha büyüktür. Ek olarak biyokimyasal araştırmalarda kullanılan floroforlar arasında özel çözücü etkileri yaygındır.

Lippert denklemi, floroforların emisyon spektrumları üzerindeki çözücülerin fiziksel özelliklerinin etkilerini tanımlayan en önemli denklemdir. Çözücü ve floroforlar arasındaki etkileşimler temel hal ve uyarılmış haller arasındaki enerji farkını etkiler. Bu enerji farkı solventin kırılma sabiti ve dielektrik sabitinin bir sonucudur ve Lippert denklemi ile verilir.

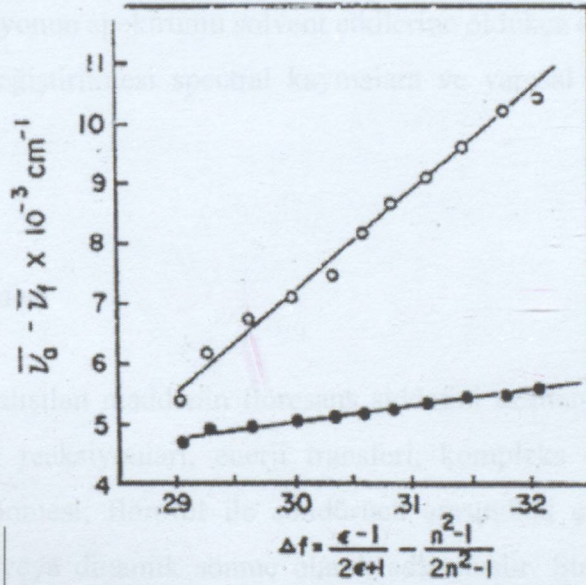
$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f \approx \frac{2}{hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} + \text{const}$$

Birçok floroforun emisyon spektrumlarının solvent polaritesine duyarlı olduğu bilinmektedir. İndolün emisyon maksimumu sikloheksanda 297 nm iken suda 347 nm'ye kayar. Ayrıca

TNS'nin emisyon maksimumu dioksanda 413 nm den suda 500 nm'ye kayar. PRODAN'ın çeşitli çözücülerdeki emisyon spektrumları şekil 2.55' de gösterilmiştir.

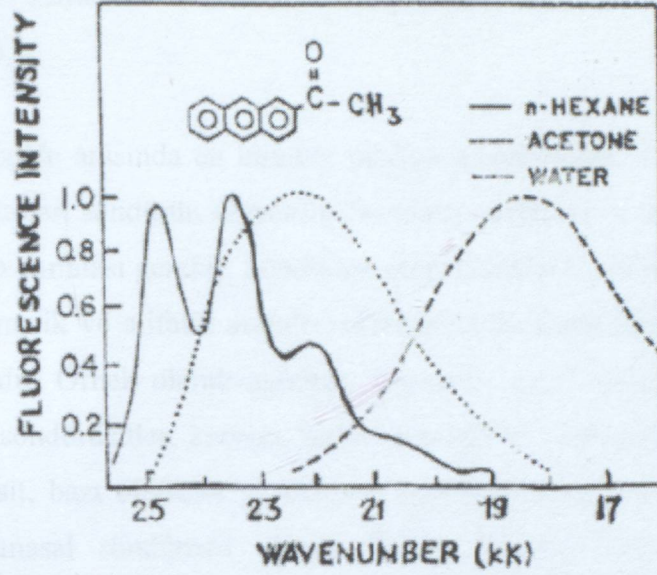
Prodanın bu geniş duyarlılığı uyarılma esnasında meydana gelen büyük dipol momenten kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni ise muhtemelen amino ve karbonil gruplarında görülen pozitif ve negatif yüklenmelerdir. (2,6-ANS)'ın emisyon maksimumu asetonitrilde 416 nm iken, suda 500 nm'e kayar. Bunun nedeni uyarılma ile dipol momenteki değişme ve polar çözücü moleküllerinin buna bağlı yeniden düzenlenmesidir.

Bir floroforun çözücü duyarlılığı Lippert eğrisiyle tahmin edilebilir. Bu eğri ($\nu_a - \nu_f$)' nin (Δf), tekraryerleşme polarlaşabilirliğine karşı eğrisidir. En duyarlı florofor uyarılma dipol momentini en büyük olanıdır (Şekil 2.57).



Şekil 2.57 İki naftalen türevinin Lippert eğrileri. Değerler, o: N-fenil-Nmetil-2-aminonaftalen-6-sülfonat, ·: 2-aminonaftalen-6-sülfonat.

Genel etkilerin tersine, özel etkileşimler bir veya birkaç komşu molekül tarafından üretilir ve floroforlar ile çözücü moleküllerin her ikisinde de özel kimyasal özellikleri tarafından belirlenir. Özel etkiler, hidrojen bağı, asit-baz kimyası veya yük transfer etkileşimleri yüzünden olabilir. Özel çözücü-florofor etkileşimleri farklı çözücülerdeki emisyon spektrumlarını inceleyerek anlaşılabilir.



Şekil 2.58 2-asetilantrasenin emisyon spektrumları üzerindeki çözücü etkileri

2-asetil antrasenin emisyonun spektrumu solvent etkilerine oldukça duyarlıdır. Hekzanın daha polar bir çözücü ile değiştirilmesi spectral kaymalara ve yapısal detayların kaybolmasına neden olur (Şekil 2.58).

2.12 Floresansın Sönmesi

Floresansın sönmesi, çalışılan maddenin floresans şiddetini azaltan süreçleri ifade eder. Bu süreçler; uyarılmış hal reaksiyonları, enerji transferi, kompleks oluşumu ve çarpışmasal sönmedir. Çarpışma sönmesi; florofor ile söndürücü arasındaki çarpışmadan kaynaklanan sönmedir ve çarpışma veya dinamik sönme olarak adlandırılır. Statik sönme ise kompleks oluşumundan kaynaklanır. Statik ve dinamik sönmenin her ikisinde florofor ile söndürücü arasında moleküler etkileşimi gerektirir. Çarpışmasal sönme olayında, uyarılmış hal süreci boyunca söndürücü florofora karışmak zorundadır. Temas durumunda foton emisyonu yapmaksızın florofor temel hale döner. Statik sönme durumunda florofor ile sönme arasında bir kompleks oluşur ve bu kompleks floresan değildir. Her iki durumdada florofor ve söndürücü temas halinde olmalıdır. Şayet çözücü çok yoğun ise, difüzyon çok yavaştır ve sönme engellenir. Bu yüzden sönme söndürücünün difüzyon hızını ortaya çıkarır.

Bir floroforu veya bir zara bağlı bir floroforu gözönüne aldığımızda, şayet protein zarı söndürücüyü geçirmiyorsa ve florofor molekülün iç kısmında yer alıyorsa ne çarpışmasal nede static sönme olur. Buna bağlı olarak sönme çalışmaları floroforların proteinlerde ve

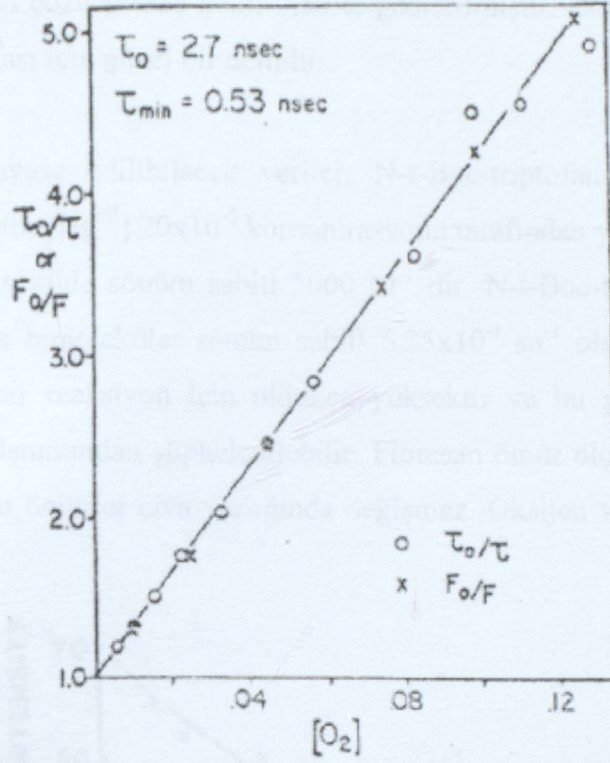
zarlarda yerleşimini bulmak ve söndürücüler tarafından ulaşılabilirliklerini ortaya çıkarmak için kullanılabilirler.

Sayısız söndürücü madde arasında en bilineni oksijen molekülüdür. Oksijen molekülü hemen hemen bütün floroforları söndürür. Güvenilir floresans verimleri ve ömürlerinin ölçümlerinde çözülmüş oksijenin alınması gerekir. Söndürme olayı florofor ile oksijen molekülünün teması ile gerçekleşir. Aromatik ve alifatik aminler süstitüesiz aromatik hidrokarbonların çoğu için etkin söndürücülerdir. Örnek olarak antrasen floresansı dietil anilin tarafından söndürülür. Diğer çarpışmasal söndürücüler; ksenon, hidrojen peroksit, akrilamid, BrO_4^- , I^- , nitric oksit, Nitrometan, nitroksit, bazı olefinler ve doymuş hidrokarbonlar. Ayrıca bazı halojen içeren maddelerde çarpışmasal söndürücü olarak etkirler. Bunlar; kloroform, triklorometanol, bromobenzen, metilmerkürük klorür ve birçok çeşitli birden fazla klor içeren maddeler. Büyük halojenlerden kaynaklanan söndürme, örnek olarak brom ve iyot, uyarılmış triplet hale sistemiçi geçişlerin bir sonucu olabilir.

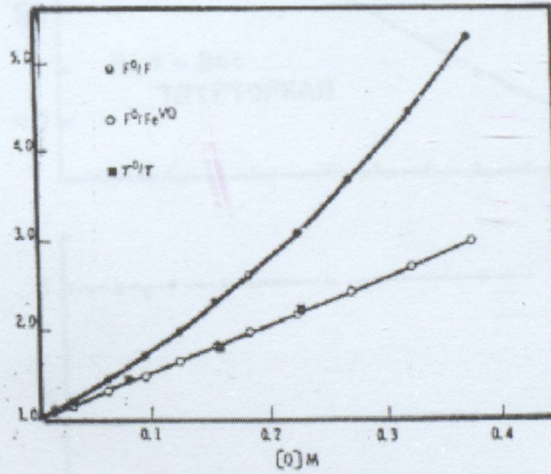
Söndürücü olarak etkin sayısız madde olduğu için, amaçlanan bir çalışmaya yönelik uygun florofor-söndürücü kombinasyonları kurulabilir. Burada önemli olan her bir söndürücünün her florofor için etkin olmamasıdır. Bu durum istenilen florofor için uygun söndürücünün seçimine izin verir. Ayrıca söndürme mekanizmasının işlemesi herbir molekülün yapısına bağlıdır.

2.12.1 Statik ve Dinamik Sönüm Örnekleri

Şekil 2.59'da triptofanın oksijen sönümü için verilen grafikte, Stern-Volmer eğrisinin lineer olması tek tip sönme olduğunu gösterir. Aslında floresans ömründe ve verimindeki orantılı azalış sönmenin difüzyona dayalı bir süreç olduğunu ispatlar. Stern-Volmer egrisinin eğiminden $K_D=32,5 \text{ M}^{-1}$ olduğu veya oksijen konsantrasyonunun $0,031 \text{ M}$ da iken floresanın %50 söndüğü hesaplanabilir. K_D değeri ve floresan ömrü bimoleküler sönüm sabitinin $k_q=1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{sn}^{-1}$ olduğunu hesaplamak için yeterlidir. Bu yüksek değer oksijen molekülünün etkili sönümünü göstermektedir. Şekil 2.60 N-asetil-triptofanamidin, akrilamid



Şekil 2.59 Triptofanın floresans ömürleri ve verimlerinde elde edilen oksijen sönmü

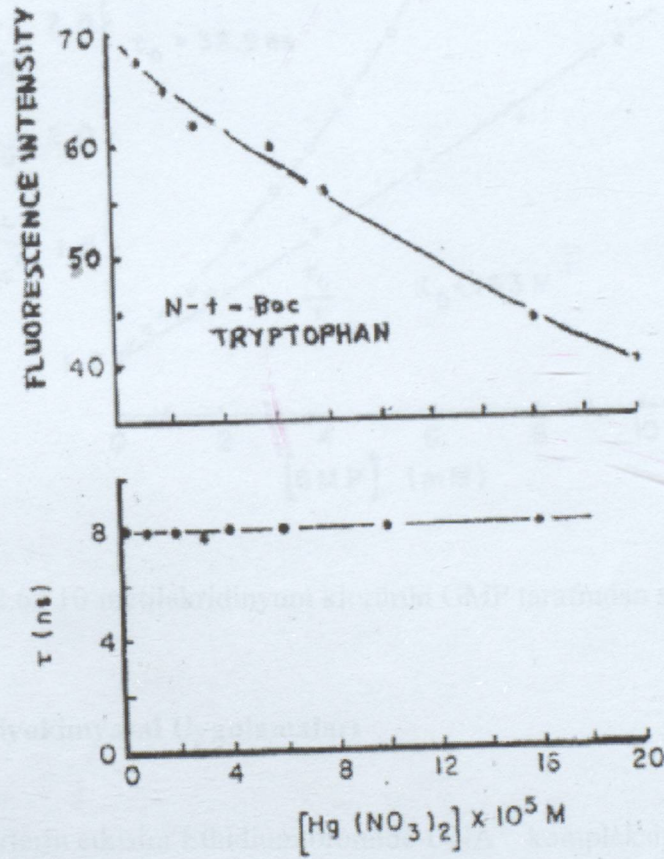


2.60 N-asetil-L-triptofanamidin(NATA) %55 lik gliserolde akrilamid sönmü

tarafından sönmünü gösterir (Şekil 2.60). Bu olayda Stern-Volmer eğrisinde önemli bir yukarı kavislenme görülmektedir. Umulanın tersine, kompleks oluşumu bu kayma için bir sebep olarak verilemez. Yüksek söndürücü konsantrasyonlarında uyarılma esnasında bir miktar florofor söndürücüye bitişiktir ve bu yüzden ani bir şekilde bunlar aktifliklerini kaybederler. Ömür ölçümleri bu dinamik sönmü olayı için delil olarak kullanılır. Bimoleküler

sönüm sabitleri çeşitli çözücülerde Şekil 2.59'te gösterilmiştir. Bunlar akrilamid sönümünün difüzyona dayalı doğası için güzel bir delildir.

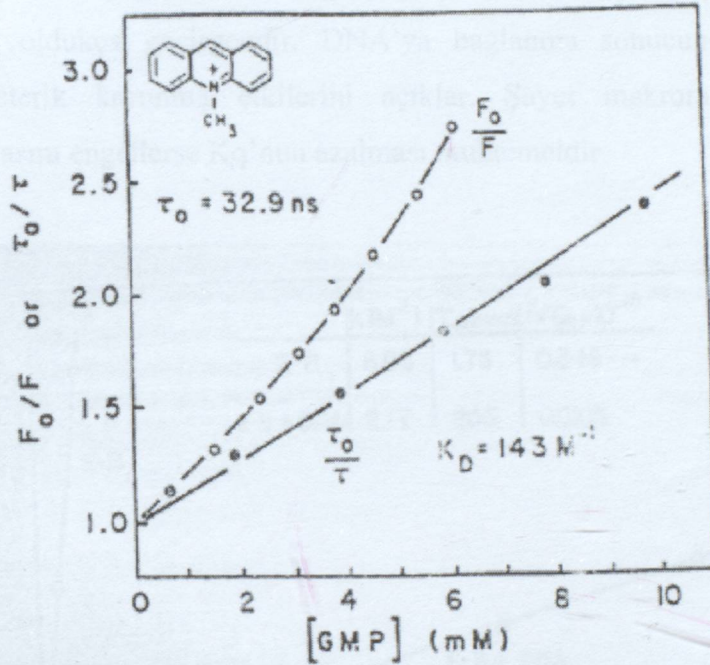
Şekil 2.61'da mukayese edilebilecek veriler, N-t-Boc-triptofanın civa iyonu tarafından sönümü için verilmiştir. $[Hg^{+2}]$ 20×10^{-5} konsantrasyonu tarafından yaklaşık floresansın %50 si söndürülmüştür. Bu şekilde sönüm sabiti $5000 M^{-1}$ dir. N-t-Boc-triptofanın floresans ömrü τ alınrsa görülen bimoleküler sönüm sabiti $6,25 \times 10^{-1} sn^{-1}$ olarak hesaplanır. Bu değer difüzyon kontrollü bir reaksiyon için oldukça yüksektir ve bu yüzden Hg^{+2} ve triptofan arasında kompleks oluşumundan şüphelenilebilir. Floresan ömür ölçümleri sönümünün static olduğunu ispatlar. Bu ömürler civa varlığında değişmez. Oksijen ve akrilamid sönümlerinin tersine



Şekil 2.61 N-t-Boc triptofanın civa tarafından static sönümü

Hg^{+2} sönümü, Hg^{+2} ve N-t-Boc-triptofan arasında oluşan floresan olmayan bir kompleks yüzündendir.

10-metil-akridinyum klorid (MAC)'in GMP tarafından söndürülmesi hem static hemde dinamik sönmeler için mükemmel bir örnektir. Stern-Volmer eğrisi şekil 2.62' de verilmiştir ve F_0/F yüksek GMP konsantrasyonlarında yukarı kavis gösterir. Bu durumda ömür ölçümleri mevcuttur. Dinamik sönmü sabiti ömür ölçümlerinden ayrı olarak belirlenmiştir ve $K_D=143 \text{ M}^{-1}$ dir. Söndürücü yokluğundaki ömür süresi (32,9 nsn) kullanılarak $k_q=4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sn}^{-1}$ bulunur. MAC ve GMP'nin en büyük değerleri verildiğinde, bu hız sabiti MAC'ın GMP tarafından etkili çarpışmsal sönmü olayını gösterir.



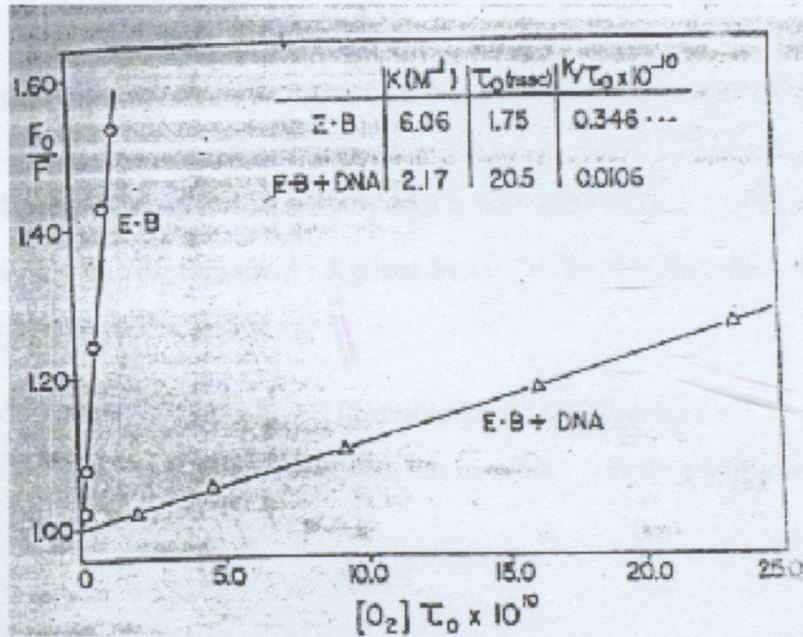
Şekil 2.62 10-metilakridinyum klorürün GMP tarafından sönmü.

2.12.2 Sönmenin Biyokimyasal Uygulamaları

Sönmü Sterik faktörlerin etkisini Ethidium bromide-DNA kompleksinde açıkça görebiliriz. Düzlem florofor olan ethidium bromür (EB), DNA'nın duble heliksel baz çiftleri arasında yerleşir. EB floresansının oksijen sönmü, DNA'nın baz çiftlerinin oksijen molekülünün EB ye yaklaşmasının ne kadar engellediğini görmek için kullanılmıştır. DNA'ya bağlanma yüzünden EB'nin floresans ömrü 1,75 nsn'den 20,5 nsn'ye artar. Bu nedenden dolayı ömürleri moleküler sönmü sabitinin hesaplanması için bilinmelidir. Şekil 2.63'da ömürler x ekseninde gösterilirken eğim K_q 'yu vermektedir. DNA'nın yokluğunda EB'nin sönmü sabiti $0,346 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{sn}^{-1}$ dir. Bu değer oksijen tarafından difüzyon kontrollü sönmü için

beklenilenden üç kat daha azdır. K_q 'nun beklenilenin altına düşmesi muhtemelen EB'nin yapısından ve molekülün aromatik yapısını çevreleyen hacimli gruplardan kaynaklanmaktadır.

Şekil 2.63 duble heliksel DNA'nın baz çiftleri arasına girdiği zamanki sönme değerlerini göstermektedir. Bimoleküler sönme sabiti bağlanma nedeniyle 30 kat azalır. Bu EB nin DNA tarafından sterik korunmasının bir sonucu olarak izah edilebilir. DNA'nın baz çiftleri floroformun heriki tarafını kapatır ve oksijen ile çarpışmasını engeller. Bu sonuçlar EB-DNA kompleksinin oksijene karşı geçirmez olduğunu gösterir. Tersine proteinler ve zarlar oksijen molekülüne karşı oldukça geçirgendir. DNA'ya bağlanma sonucunda K_q 'daki azalma sönmeye bağlı sterik korunma etkilerini açıklar. Şayet makromolekül floroform ile söndürücünün temasını engellerse K_q 'nun azalması muhtemeldir.



Şekil 2.63 Duble heliksel DNA'ya bağlı Ethidium Bromürün oksijen sönümü.

Floroform ile söndürücünün çok yaklaşması sterik faktörler kadar yük etkileri ile de önlenemez. Örnek olarak, Γ negatif yüklü bir söndürücü olarak floroformu çevreleyen negatif yükler tarafından itilecektir. Benzer şekilde pozitif yükler tarafından çekilecektir. Bu çekme ve itme çözücünün iyonik kuvvetine dayanır ve iyonik kuvveti artınca çekme ve itme azalır. Γ 'nin tersine oksijen gibi nötral söndürücüler yüklü floroformlara duyarlı değildir. (Lakowicz., 1995).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasal Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbondisülfür, isobütanol, kloroform, metanol, dietileter, etanol, 2-brometanol, t-butilmetileter, magnezyum talaşı, iyot, n-propanol, sodyumkarbonat (Na_2CO_3), disikloheksilkarbodiimid (DCCI), p-toluensülfonik asit, 9-antrasenkarboksilik asit, piridin, sodyumsülfat (Na_2SO_4), trifloroasetikasit, silikajel 60 (0,04-0,063), celitte, amonyak (%25), hekzan, çinko (II) asetat, Merck ve Fluka firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

3.2 Kimyasal Cihazlar

- 1-Infrared spektrofotometresi : ATI-Unicam Mattson 1000 FT-IR (KBr tekniği ile) (YTÜ)
Infrared spektrofotometresi : Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (KBr tekniği ile) (YTÜ)
- 2- ^1H NMR Spektrofotometre : Varian Unity İnova 500 MHz (CDCl_3 içinde) (SÜ)
- 3- Ultravile-visible spektrofotometresi : Agilent 8453 UV/Vis Spectrometer, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ)
- 4- TLC de UV-Vis model, 50 Hz UVP (Ultraviole Lamba) kullanıldı (YTÜ).
- 5- Elde edilen saf maddelerin erime noktası tayin cihazı : Electrothermel IA 9100 digital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).
- 6- Distile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water
- 7- Analitik Terazı : Agust Sauter D-7470
- 8- Steady-state Floresans Spektrofotometresi : Floromax-P Spektroflorometre (YTÜ)

3.3 Solventlerin Kurutulması

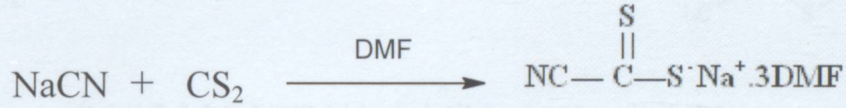
n-Propanol : 100 mL propanole yaklaşık 1 g metalik Na eklenerek bir gece karıştırıldıktan sonra distillendi.

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

3.4 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.4.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi

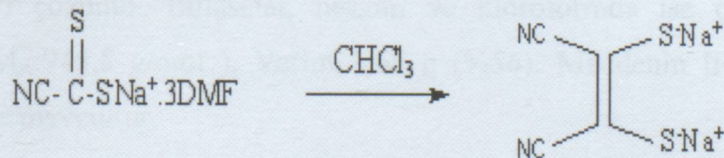
4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş NaCN 30 ml DMF içerisinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 ml (7,6 g, 0,1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen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



Şekil 3.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat

3.4.2. Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun sentezi

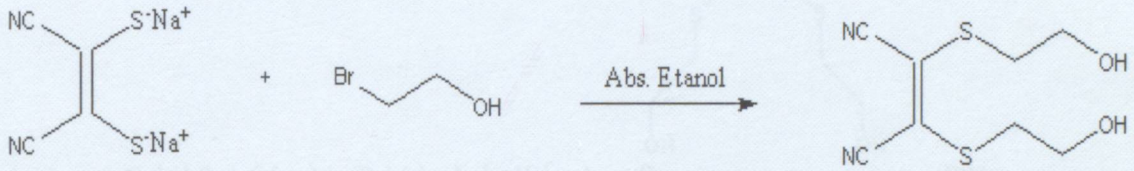
34,5 g (0,1 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 ml CHCl₃'da çözülüp süzülürken koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 4-5 gün kendi haline ağız kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanolde 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 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu

3.4.3 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi

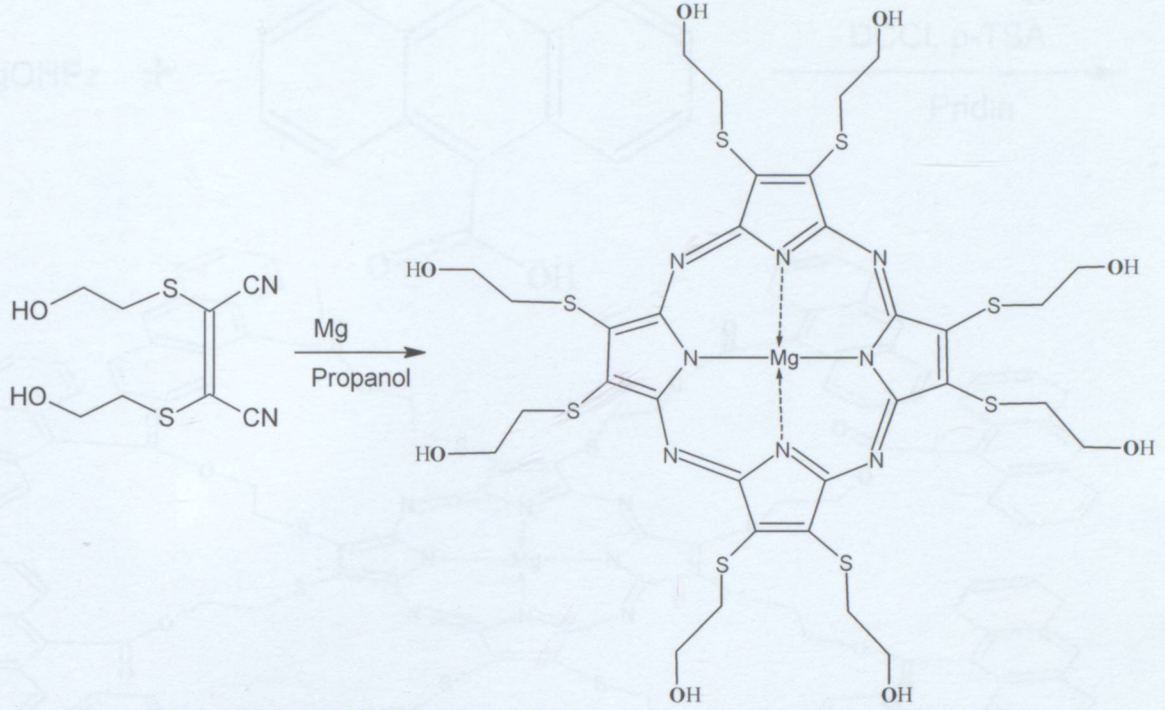
5,58 g (0,03 mol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 200 ml mutlak alkolde çözülür ve 7,5 g (4,28 ml, 0,032 mol) 2-brometanol argon gazı altında ilave edilir. Oda sıcaklığında üç gün tutulan reaksiyon karışımı süzülür ve süzüntüden alkol uçurulur. Kahverengi-kırmızı renkli yağimsı kalıntı t-butilmetileter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



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

3.4.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum (P4) sentezi

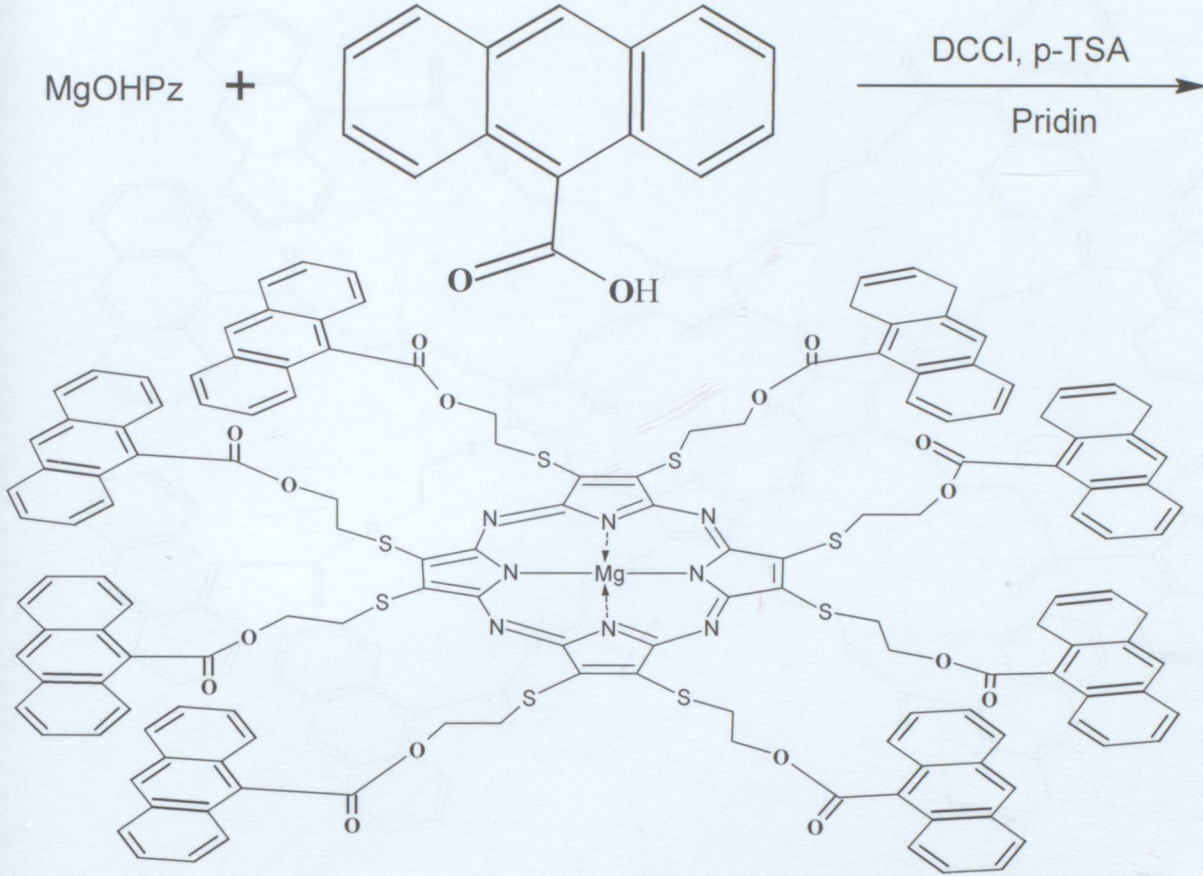
0,184 g (8 mmol) magnezyum 15 ml propanolde çözülür. Başlangıçta bir miktar iyot ilavesi yapılır. Renk gri bulanık hale gelince argon gazı altında 2,67 g (12 mmol) 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 12 saat geri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



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

3.4.5 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } magnezyum(II) sentezi (P5)

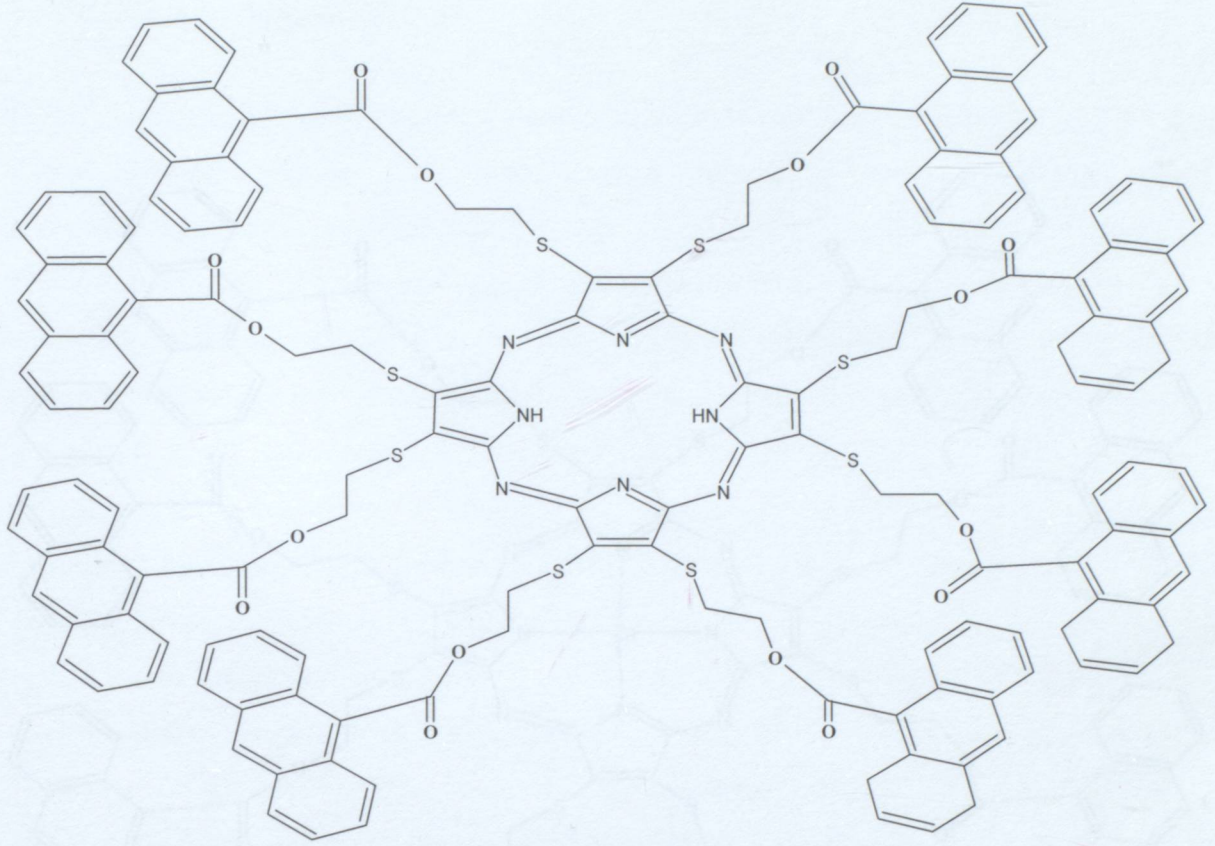
0,236 g (0,25 mmol) (P4) bileşiği, 1,104 g (6 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0,043 g (0,25 mmol) p-toluensülfonik asit ve 1,33 g (6 mmol) 9-antrasen karboksilik asit 20 ml kuru piridin de oda şartlarında argon gazı altında karıştırılır. Reaksiyon 10 gün devam ettirilir. Karışım alınır ve süzülür. Kloroform fazına alınan ürün %10 Na_2CO_3 çözeltisi ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı distile su ile yıkanır ve Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Disikloheksil üreden ayırmak için çözelti cellite'den süzülür ve solvent evaporatörde uçurulur. Madde reaksiyona girmeyen asitten ayırmak için CS_2 ile muamele edilir ve kurutulur. Katı olarak ele geçen mavi-yeşil ürün vakumda kurutulur (Şekil 3.5). Ürün kloroform, diklorometan ve DMF'de çözünürken, metanol, etanol ve toluende çözünmemektedir. $C_{152}H_{110}N_8S_8O_{16}Mg$ (M_A : 2585,4 g/mol), Verim 0,26 g (%40). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve 1H NMR spektrum sonuçları ekte mevcuttur.



Şekil 3.5 9-antrisenkarboksilik sübsitü porfirazin (P5)

3.4.6 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(9-antrisenkarboksilik)etiltiyol] H²¹H²³ porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴} (P6) sentezi

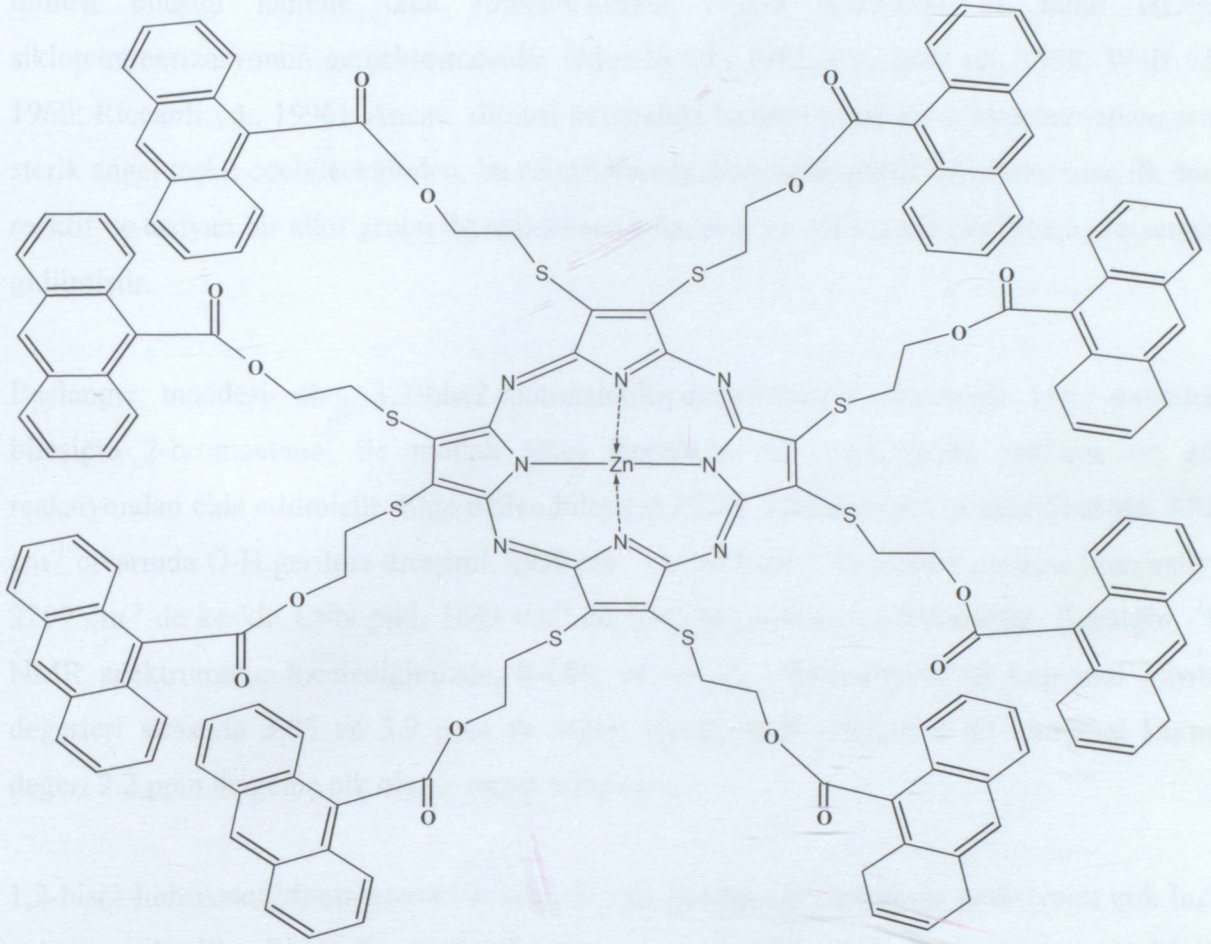
0,258 g (0,1 mmol) P5, yaklaşık 2 ml CF₃COOH içinde çözülür. Oda sıcaklığında 24 saat bekletilir. Buzlu su üzerine damla damla ilave edilerek çöktürülür. Ortamın pH'nın nötrellenmesi için üzerine % 25 lik NH₃ çözeltisi ilave edilir ve süzülür. Elde edilen ürün distile su ile yıkanır. Son olarak elde edilen koyu mor renkli ürün etanol ve dietiler ile yıkanır ve kurutulmaya bırakılır (Şekil 3.6). Kloroform ve diklorometan gibi çözücülerde çok iyi çözünmektedir. C₁₅₂H₁₁₂N₈S₈O₁₆ (M_A:2563,1 g/mol) Verim 0,128 g (%50). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve ¹H NMR spektrum sonuçları ekte mevcuttur.



Şekil 3.6 Metalsiz porfirazin (P6)

3.4.7. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(9-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴}çinko (II) sentezi ZnPz (P7)

0,12 g (0,046 mmol) metalsiz porfirazin (P6) nin 10 ml kloroformdaki karışımına 0,084 g (0,46 mmol) kuru Zn(CH₃COO)₂.4H₂O nın 10 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 6 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatılır. Oluşan ürün ve reaksiyona girmemiş Zn(CH₃COO)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülür. Kloroform ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı minimum miktarda kloroform ile çözülür ve hekzan üzerine damlatılarak çöktürülür. Sonuçta mavi-yeşil renkli ürün elde edilir (Şekil 3.7). Ürün kloroform, diklorometan, piridin ve DMF de çöünmektedir. Etanol, hekzan ve toluende çözünmemektedir. C₁₅₂H₁₁₀N₈S₈O₁₆Zn (M_A:2626,5 g/mol), Verim 0,097 g (%80). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.



Şekil 3.7 9-antrasen karboksi süstitüe çinko porfirazin

3.4.8. Floresans ölçümleri için stok çözeltiler

Sentezlenen maddelerin floresans ölçümleri için 10 ml'lik balon jöjelerde stok çözeltileri hazırlanmıştır. 10 ml 10^{-4} M 9-antrasen karboksilik asit, 10 ml 10^{-4} M MgPz ve 10 ml 10^{-4} M {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } magnezyum(II) çözeltileri hazırlanmış ve bunlardan ölçüm için gereken konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır.

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Genel olarak sübstitüe porfirazin türevlerinin hazırlanmasında takip edilen yöntem doymamış dinitril bileşiği halinde iken sübstitüentlerin yapıya eklenmesi ve bunu takiben siklotetramerizasyonun gerçekleşmesidir. (Morelli vd., 1991; Ricciardi vd., 1998; Wolf vd., 1960; Ricciardi vd., 1996). Ancak dinitril üzerindeki hacimli grupların siklotetramerizasyona sterik engel teşkil edebileceğinden, bu çalışmamızda ditiyomaleonitril disodyum tuzu ilk önce reaktif uç taşıyan bir alkil grubu ile reaksiyona sokulmuş ve daha sonra porfirazin oluşumuna gidilmiştir.

Başlangıç maddesi olan 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril, disodyum tuzu halindeki bileşiğin 2-bromoetanol ile mutlak alkol içerisinde oda sıcaklığında yaklaşık üç gün reaksiyondan elde edilmiştir. Elde edilen bileşiğin FT-IR spektrumunu incelediğimizde, 3306 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimi, 2930 cm^{-1} ve 2878 cm^{-1} 'de alifatik gerilme titreşimleri, 2209 cm^{-1} de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1643 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ bağ oluşumu görülmüştür. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 ve O- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 3.05 ve 3.9 ppm de triplet olarak, O-H gruplarına ait kimyasal kayma değeri 2.2 ppm de geniş pik olarak tespit edilmiştir.

1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril magnezyum propanolat varlığında reaksiyonu çok hızlı gelişir, çözelti kısa bir sürede koyu mavi bir renk alır ve oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgPz) bileşiği elde edilmiş olur. Metanol, etanol ve piridinde çok iyi çözünen ürünün UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{2u}\rightarrow e_g$) ait 374 nm B-bandı ve yine $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{1u}\rightarrow e_g$) ait 673 nm'deki Q-band pikleri görülmüştür. Maddenin FT-IR spektrumundaki 2930 cm^{-1} ve 2878 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilim titreşim piki, 1037 cm^{-1} de C-O piki ve 3401 cm^{-1} deki H_2O pikiyle birlikte 3296 cm^{-1} 'de OH gerilme titreşim piki omuz verecek şekilde ortaya çıkmıştır.

MgPz'den çalışma için planlanan 9-antrasen karboksilik asit sübstitüe porfirazine geçmek için için porfirazin çekirdeğinin periferik konumlarında bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının 9-antrasen karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Porfirazin üzerindeki sekiz adet hidroksil gruplarının tamamının esterleştirilebilmesi için, çok etkin bir su çekici bileşik olan disikloheksilkarbodiimid (DCCI) kullanılmıştır (Eichhorn, 1996). Aksi takdirde

esterleşme reaksiyonu $-SCH_2CH_2OH$ gruplarının tamamında gerçekleşmez ve istenilen ürün elde edilmemiş olur. Bu esterleşme reaksiyonu kuru piridin içerisinde oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum ve 9-antrasenkarboksilik asit arasında, argon gazı altında disikloheksilkarbodiimid (DCCI) ve paratoluensülfonik asit katalizörlüğünde oda sıcaklığında 10 gün süren reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmiştir. DCCI, ortamdan su çekmek suretiyle esterleşmeyi hızlandırdığı bilinmektedir (Eichhorn, 1996). Disikloheksilkarbodiimid (DCCI)'nin ortamdan su çekerek disikloheksilüre (DCU)'ye dönüşmesiyle oluşan safsızlıktan kurtulmak için elde edilen ürün etanol/sikloheksan karışımı ile defalarca yıkanır ve celite'den süzülür. Elde edilen mavi-yeşil renkli ürünün saflaştırılması için kolon kromatografik yöntemden yararlanılmıştır. Ürünün saf olup olmadığı her aşamadan sonra TLC ile kontrol edilmiştir. Esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen oktakis(9-antrasen etiltiyo)porfirazinato magnezyum bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3049 cm^{-1} aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2919 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1713 cm^{-1} ve 1286 cm^{-1} deki ester C=O pikleri ve elde edilen ürünün kloroformda ve diklormetanda çözünüyor olması esterleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Ek olarak karakteristik süstitüe antrasen piki 792 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı, antraseninde aynı bölgede absorpsiyonundan dolayı tam seçilememektedir ve B-bandının olması gereken yerde $349, 366, 384\text{ nm}$ 'lerde üçlü bir pik gözlenmiştir ve Q-bandı 673 nm de tespit edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, antrasen gruplarına ait kimyasal kayma değerleri $8.0-7.2\text{ ppm}$ civarında gözlenmiştir. SCH_2 ve OCH_2 gruplarına ait $5.0, 3.7$ ve 3.6 ppm pikler tespit edilmiştir.

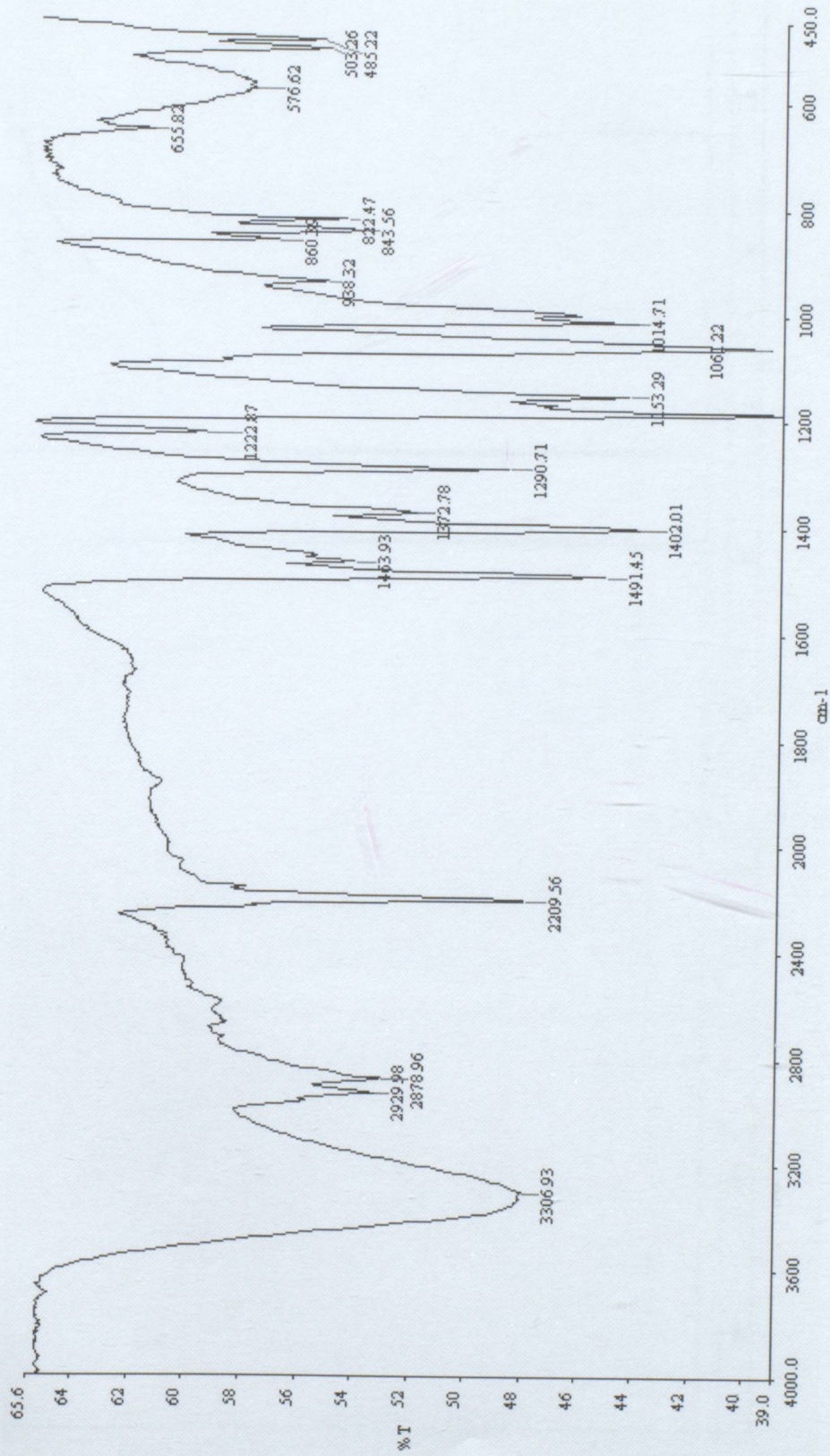
MgPz bileşiğinin metalsizleştirilmesi genellikle kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H_2SO_4 , HCl olabildiği gibi trifloroasetik asit gibi kuvvetli bir organik asit de olabilmektedir. oktakis(9-antrasen etiltiyo)porfirazinato magnezyum bileşiğinin trifloroasetik asit içerisinde $0\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında çözünmesiyle mor renkli metalsiz porfirazin (H_2Pz) elde edilmiştir. Deesterifikasyonu engellemek için bu reaksiyon düşük sıcaklıkta yapılmıştır. Çözeltiyi nötralleştirmek için üzerine % 25 lik NH_3 çözeltisi ilave edilmiştir ve ürün katı olarak elde edilmiştir. Ürünün saflaştırılması için kolon kromatografisi kullanılmıştır. Bunun için silikajel 60 ($0.04-0.063$) ve CH_2Cl_2 karışımı ile kolon hazırlanmış ve yürütücü solvent olarak başlangıçta $1:50\text{ MeOH}/CH_2Cl_2$ karışımı kullanılmış ve adım adım MeOH ile polarite artırılarak maddeler kolondan alınmıştır.

Metalsiz porfirazine ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H a ait gerilme titreşimleri 3280 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 3043 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2927 cm^{-1} ve 2858 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1713 cm^{-1} ve 1286 cm^{-1} deki ester C=O pikleri elde edilmiştir. ^1H NMR spektrumunda ise porfirazin halkası içerisinde $18-\pi$ elektron sistemi tarafından çok kuvvetli bir şekilde perdelenen N-H protonları, TMS'den daha kuvvetli alanda -2.2 ve -2.6 ppm de multipler olarak elde edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, antrasen guruplarına ait kimyasal kayma değerleri $6.8-8.0$ ppm arasında çoklu pikler elde edilmiştir. SCH_2 ve OCH_2 gruplarına ait 5.1 ve 4.04 ppm de pikler tespit edilmiştir. NH'lı pirol ile N'li pirole bağlı SCH_2 ve OCH_2 farklı olmalıdır. Metalsiz porfirazine ait Uv-görünür bölge spektrumunda karakteristik B bandı antrasenin de aynı yerde absorpsiyonundan dolayı, antrasen pikiyle çakışarak $349, 365, 384 \text{ nm}$ 'lerde üç pik halinde görülmüştür. İki değerlikli metallo-porfirazinlerde D_{4h} simetrisindeki çekirdek $\pi-\pi^*$ 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 Uv-görünür bölge spektrumunda karakteristik Q bandı 664 nm ve 709 nm de tespit edilmiştir. Porfirazin halkasının periferik konumlarında bulunan sülfürlerin bağ oluşumuna katılmayan ortaklanmamış elektronlarının yaptığı $n-\pi^*$ geçişlerinden dolayı 486 nm 'de bir absorpsiyon gözlenmiştir.

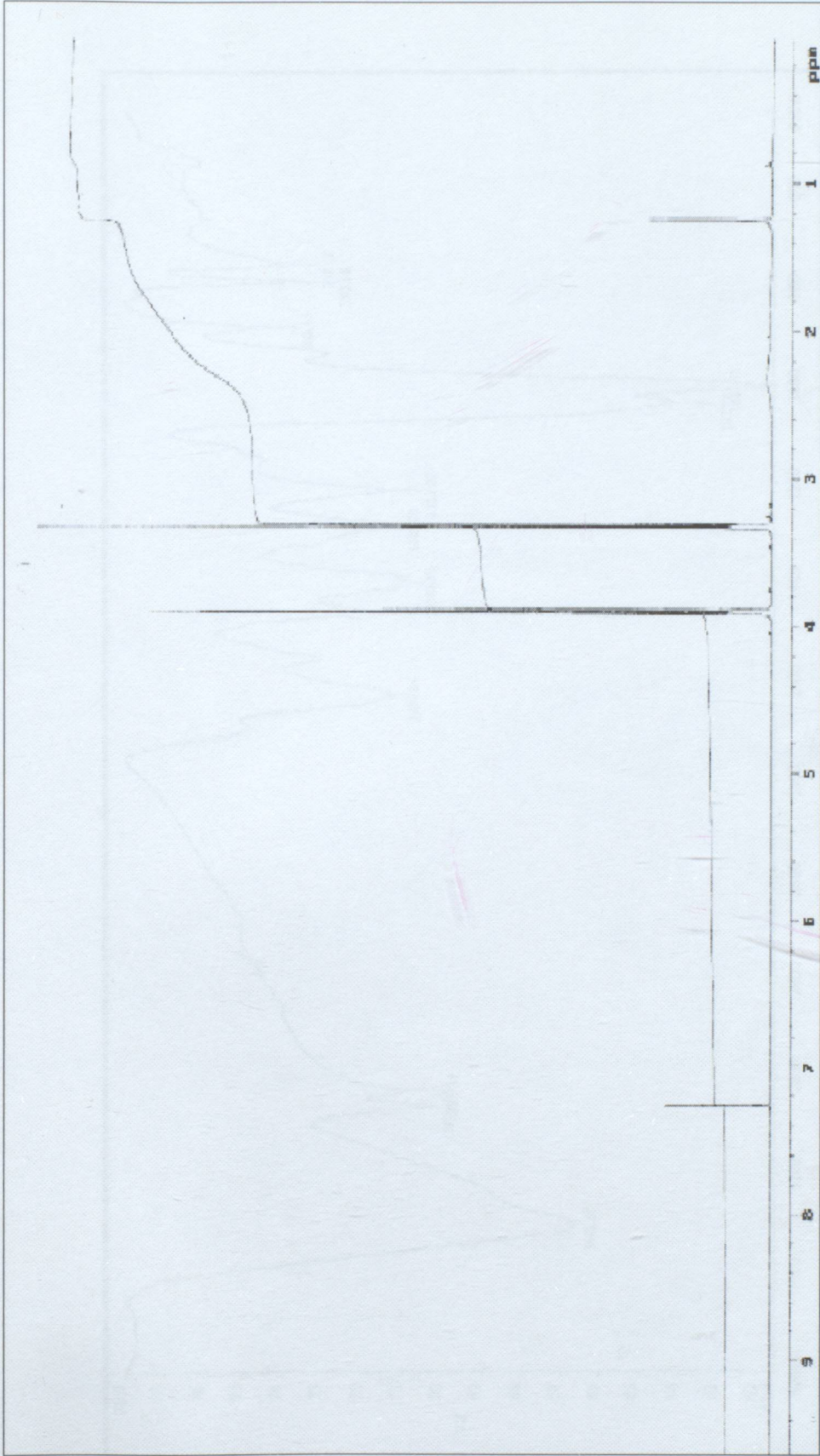
ZnPz elde etmek için H_2Pz , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu ile kloroform ve etanol çözücü karışımı içerisinde argon gazı altında geri soğutucu altında $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat ısıtılmıştır. Elde edilen ZnPz, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. ZnPz bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 3049 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2929 cm^{-1} ve 2846 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1713 cm^{-1} ve 1286 cm^{-1} deki ester C=O pikleri gözlenmiştir. ZnPz'nin UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı antraseninde aynı yerde pik vermesinden dolayı antrasen pikiyle çakışık olarak üçlü olarak $350, 366, 385 \text{ nm}$ 'lerde ve Q-bandı 680 nm de tespit edilmiştir. Metalsiz porfiraziine UV-görünür bölge spektrumlarında, D_{2h} simetrisinden dolayı Q bandında gözlenen ikiye yarıma, yeniden metalli porfirazine geçildiğinde simetrisinin D_{2h} 'dan D_{4h} 'a değişiminden dolayı Q bandı tekrar tek pik haline geçmiştir

Ftalosiyanimlerde olduğu gibi, porfirazinlerin emisyon spektrumlarında birinci S_1 ve ikinci S_2 uyarılmış singlet durumlar sözkonusudur. Yapıda bulunan sülfür atomlarının $n-\pi^*$ geçişlerinden dolayı S_1 emisyonun şiddeti azalır ve S_1 emisyonu çok zayıf olarak gözlenir.

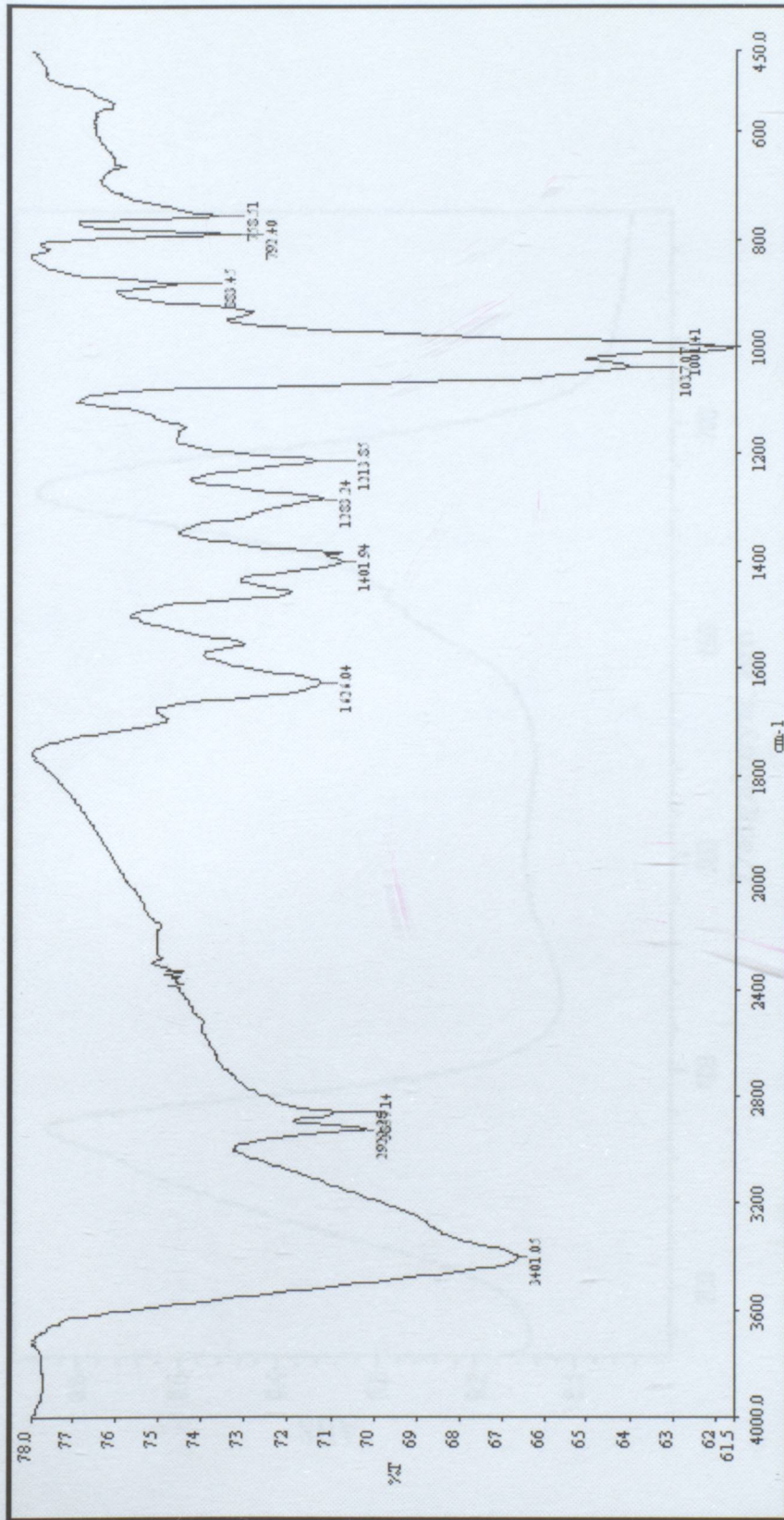
Sentezlenen maddelerin ve ligandın floresans özelliklerinin tespiti için emisyon ölçümleri yapılmıştır. 9-antrasenkarboksilik asitin literatürde emisyon spektrumları 330 nm'de uyarma yapılarak sulu çözeltilerde incelenmiştir (Momiji vd., 2000). Bu çalışmada 10^{-5} M P4, 10^{-5} M P5 ve $5 \cdot 10^{-8}$ M antrasenkarboksilik asit ve 10^{-5} M P4 + 10^{-7} M 9-antrasenkarboksilik asit karışımının emisyon ölçümleri 330 nm'de uyarma yapılarak alınmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda şekil 4.13'de görüldüğü gibi P4'ün emisyon $\lambda_{max} = 410$ nm , P5'in emisyon $\lambda_{max} = 427$ nm, 9-antrasen karboksilik asitin emisyon λ_{max} 'ları 370 nm, 381 nm ve 457 nm olarak elde edildi. 9-antrasenkarboksilik asit + P4 karışımının emisyon λ_{max} 'ı 457 nm olarak ölçüldü. 9-antrasenkarboksilik asitin emisyon şiddeti çok yüksektir, 370 nm ve 381 nm'deki emisyonları porfirazin halkası tarafından absorplanarak sönmeye uğratıldığı gözlenmiştir.



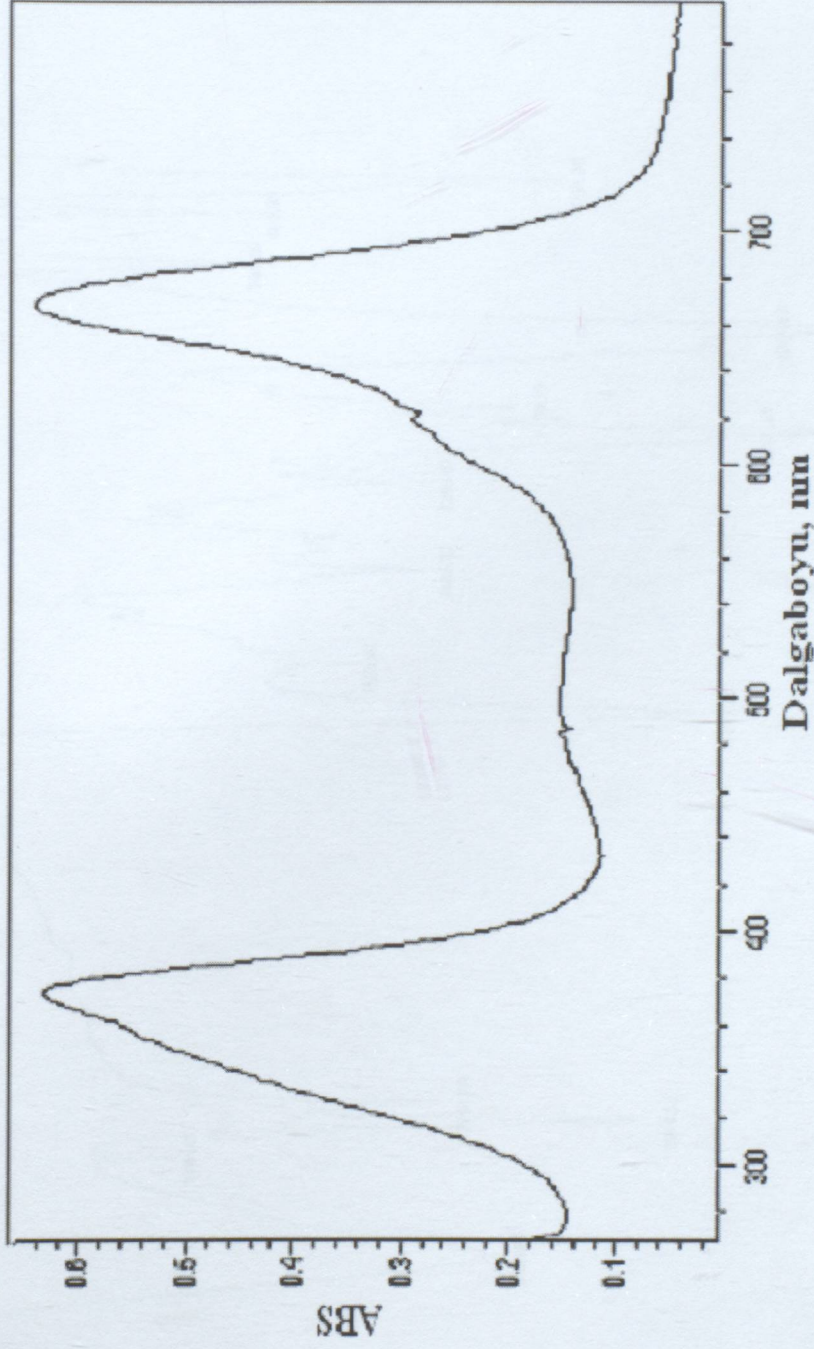
Şekil 4.1 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin (P3) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



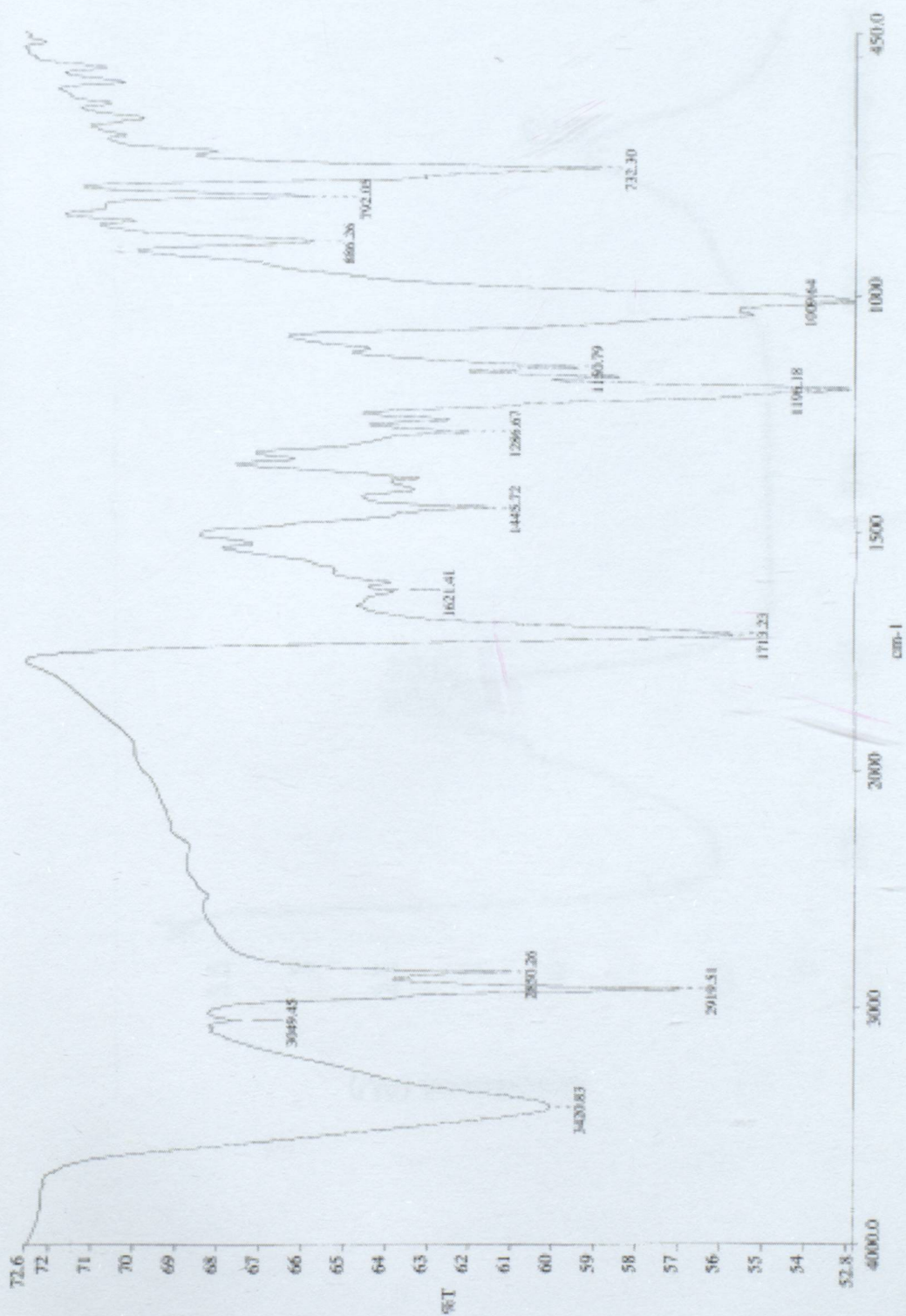
Şekil 4.2 1,2-bis(2-hidroksietil)maleonitrilic (P3) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



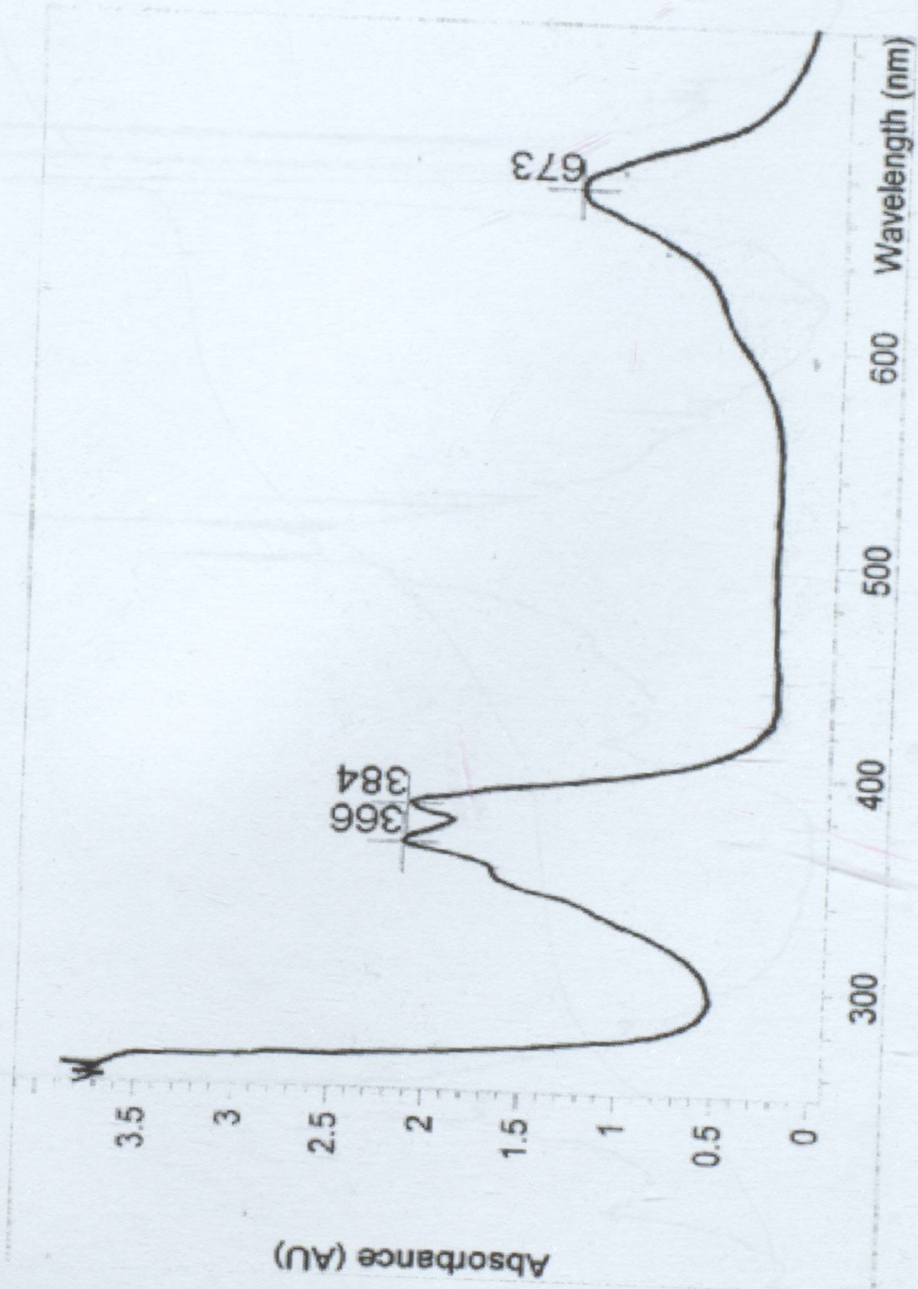
Şekil 4.3 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiliyo)-porfirazinato N^2 $N^{22}N^{23}N^{24}$] magnezyum'un (P4) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm^{-1})



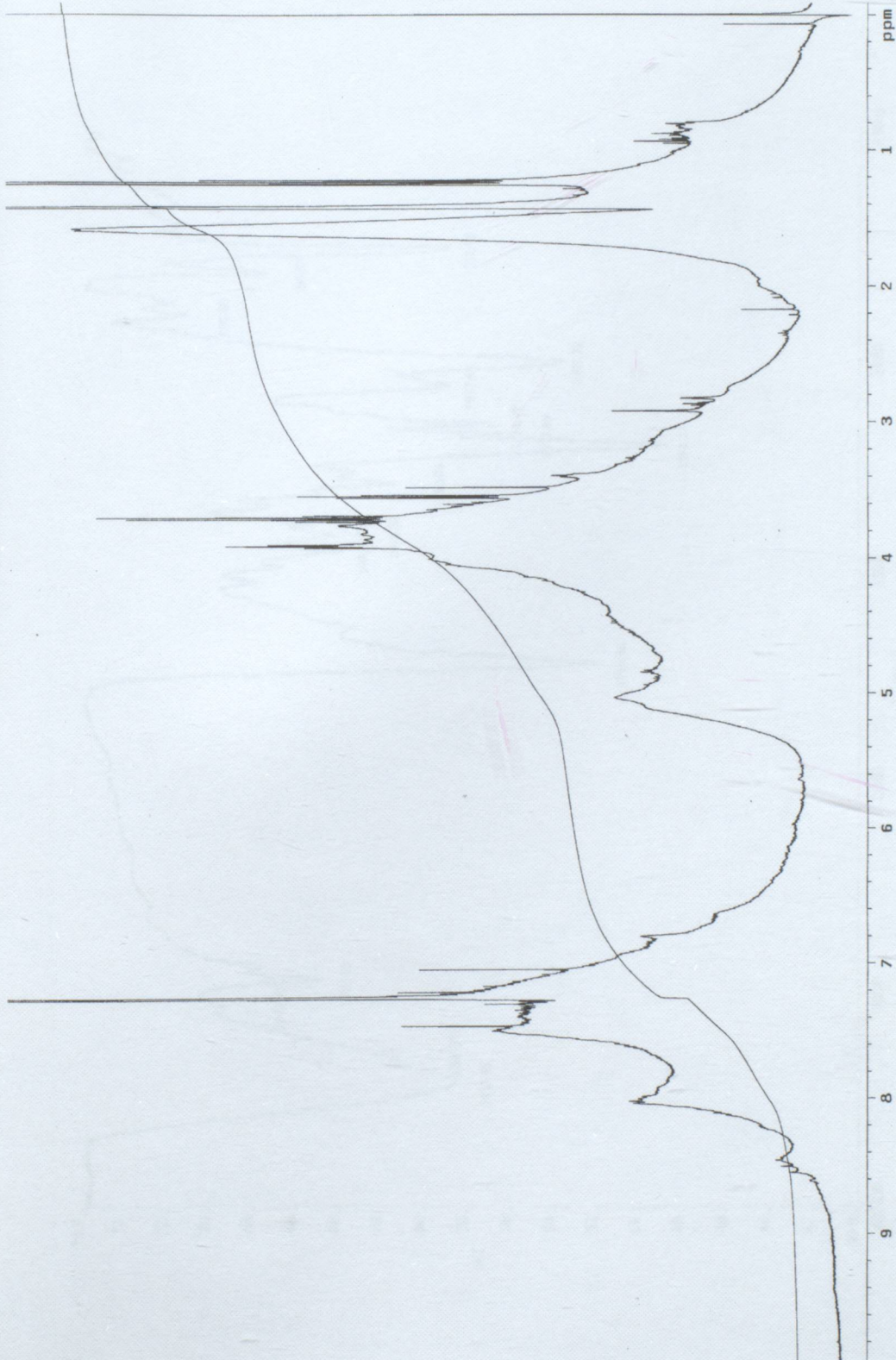
Şekil 4.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis(2-hidroksietiltiliyu)-porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]magnezyum'un (P4), metanol' de alınan UV-görünür bölge spektrumu



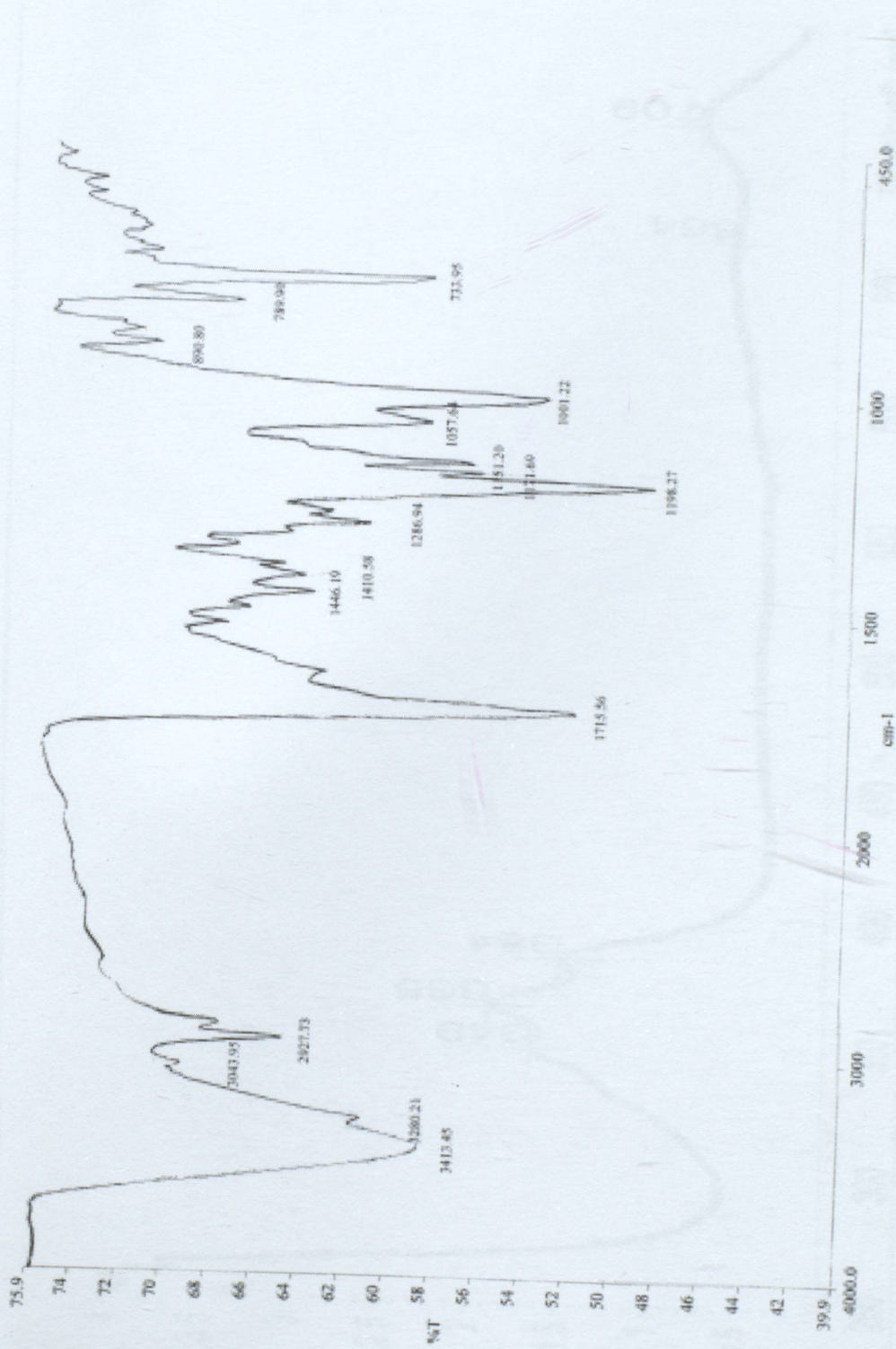
Şekil 4.5 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(9-antrasenkarboksietil)porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴]magnezyumun (P5) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



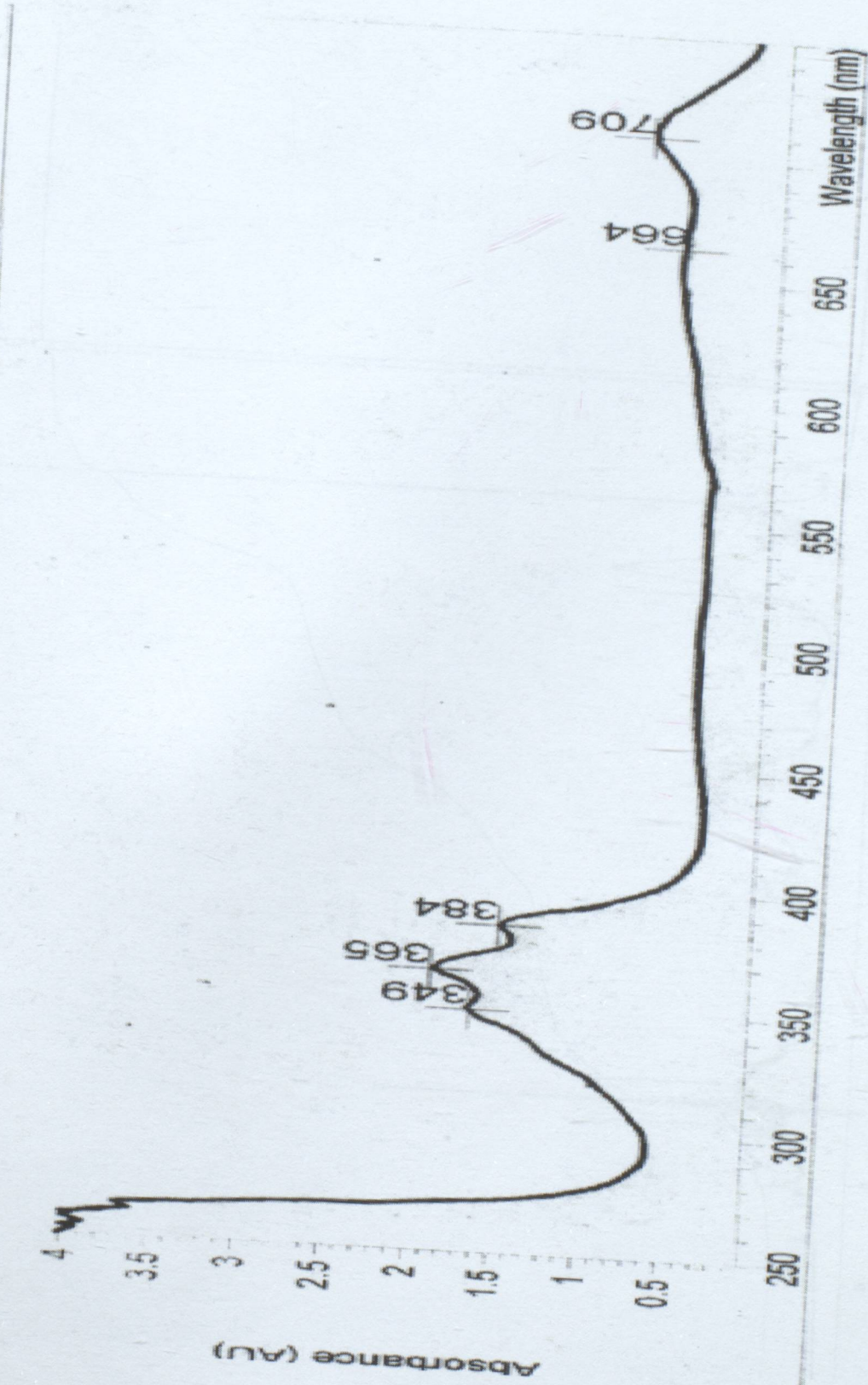
Şekil 4.6 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(9-antrasenkarboksietil)tiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴} magnezyumun (P5), kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu



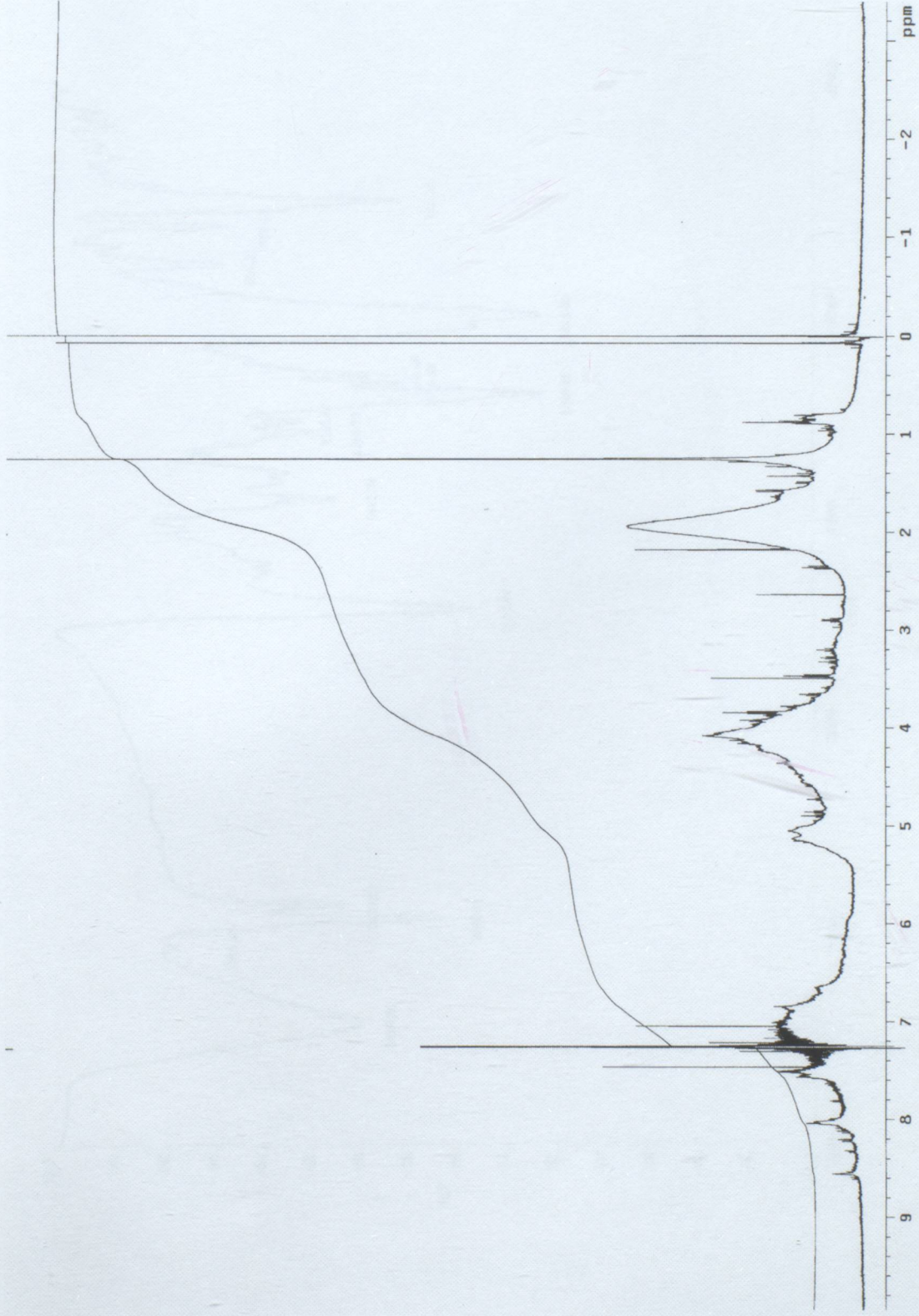
Şekil 4.8 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(9-antracenkarboksi)etiliyo]porfirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$ }magnezyum'un (P5) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



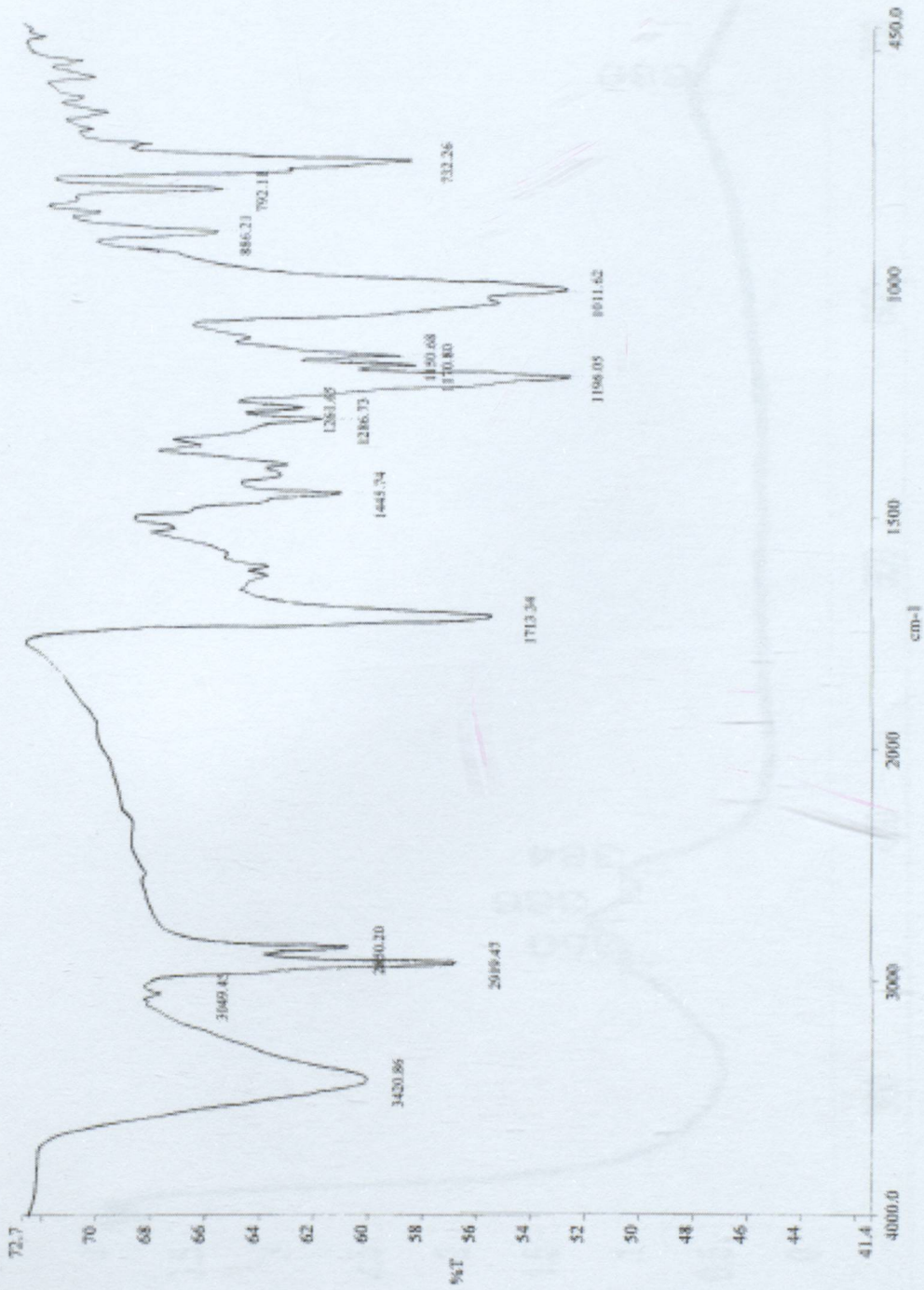
Şekil 4.7 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(9-antrasenkarboksietil)yo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴} magnezyumun (P6), IR spektrumu



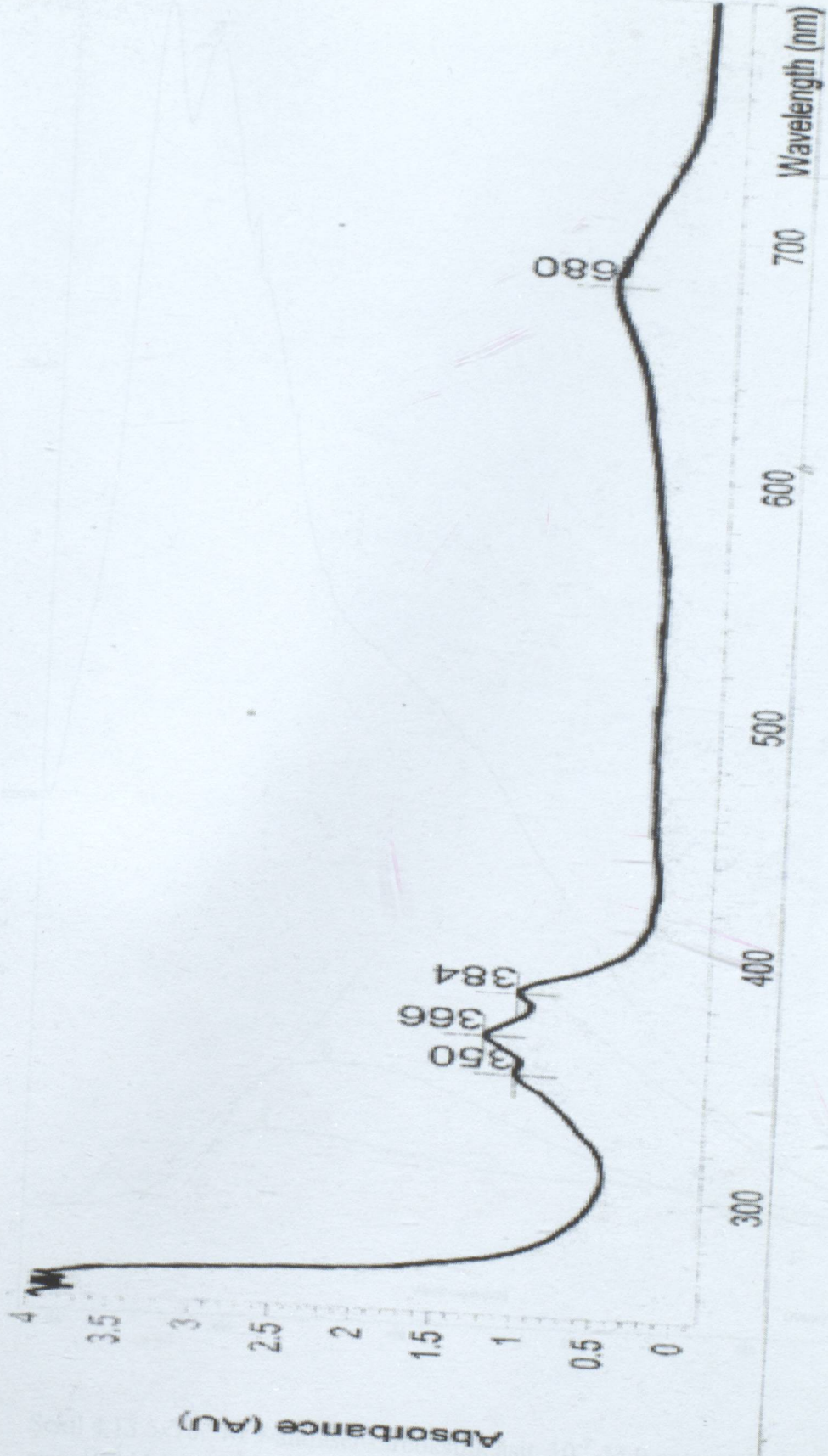
Şekil 4.9 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2¹-(9-antraenkarboksi)etiltiyo] H²¹H²³ porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴} nin kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu



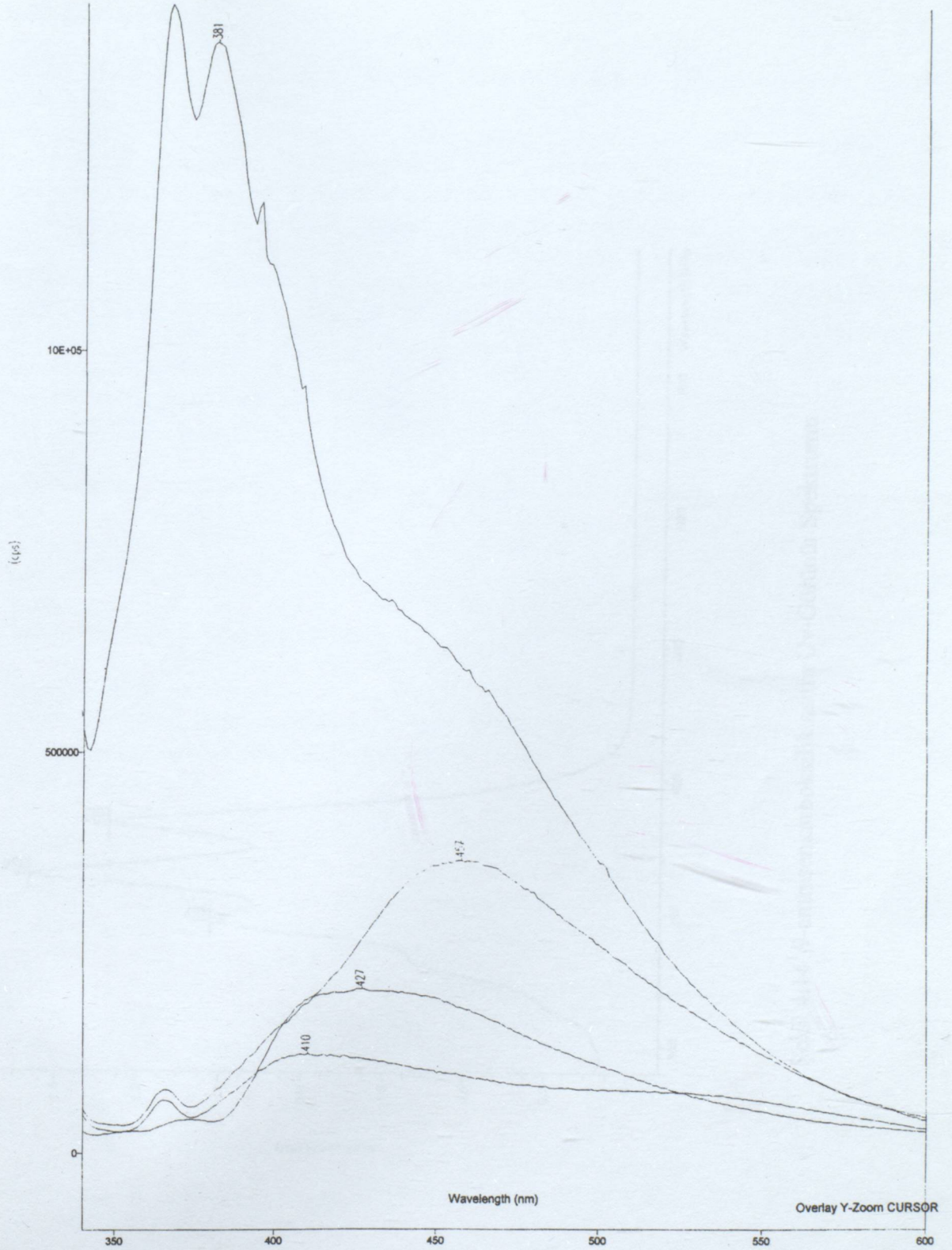
Şekil 4.10 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-antrasenkarboksi)etiltiyo] H ²¹H ²³ porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴} (P6) nin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



Şekil 4.11 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(9-antraenkarboksi)etiliyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴} Çinko (II) nin, IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



Şekil 4.12 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(9-antrasenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N² N²² N²³ N²⁴} çinko(II) nin, kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu



Şekil 4.13 5×10^{-8} M 9-antrasekarboksilik asit, 10^{-7} M 9-antrasekarboksilik asit + 10^{-5} M P4, 10^{-5} M P5, 10^{-5} M P4 çözeltilerinin floresans emisyon Spektrumları

KAYNAKLAR

Anders, H. ve Gill, A., (2001), "N-alkyl(ferrocene) substituted Porphyrins", *Transition Metal Chemistry*, 26: 589-594.

Anderson, K., Anderson, M. E., Anderson, O. P., Busch, S., Brauman, J. P., Brall, J. S., Boshack, W. F., Cook, A. S., Eichler, D. M., Gering, D., Hays, H., Jarrett, W., Lange, S. J., McCluskey, G. J., Mink, N. S., Miller, T., Orriss, Montalban, A. G., Rodriguez-Morgan, M. S., Ter, S., Ho, H., Ormrod, M. M., Sabat, M., Sirost, Williams, H. C. E., Barrett, A. G. M. and Hoffman, B.M., (1994), "Soluble Porphyrins and related Multimeric Macropolymer", *J. Materials Chem*, 4: 1417-1422.

Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1999), "Super-charged Porphyrins: Synthesis and Physical Properties of Tetra-sulfonated Porphyrins", *Langmuir Chem*, 15: 6142-6151.

Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1998), "Binding of Oct- plus Porphyrins to DNA", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 71: 1-10.

Baron, E. J., Rivarolo, G., Ross, A., Van Grongren, E., (2004), "Spectroscopic Interpretation of the Ground and Excited States of a Zinc Porphyrin", *Coord Chem Rev*, 247: 5-27.

Brauman, J. P., Sirost, J. W., Ormrod, M. M., Barrett, A. G. M., (1994), "Soluble Porphyrins: A New Crystal State", *High-pressure-phosphine-ferrocene- [ferrocene] systems*, *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 269-280.

Brauman, J. P., Sirost, J. W., Wang, A. J. P., Ormrod, M. M., Barrett, A. G. M., (1996), "Soluble Tetra-sulfonated Porphyrins: Synthesis and Properties of Complexes of the Novel Bis-sulfonated 2,3-ethylenedioxy Porphyrin", *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 1097-1098.

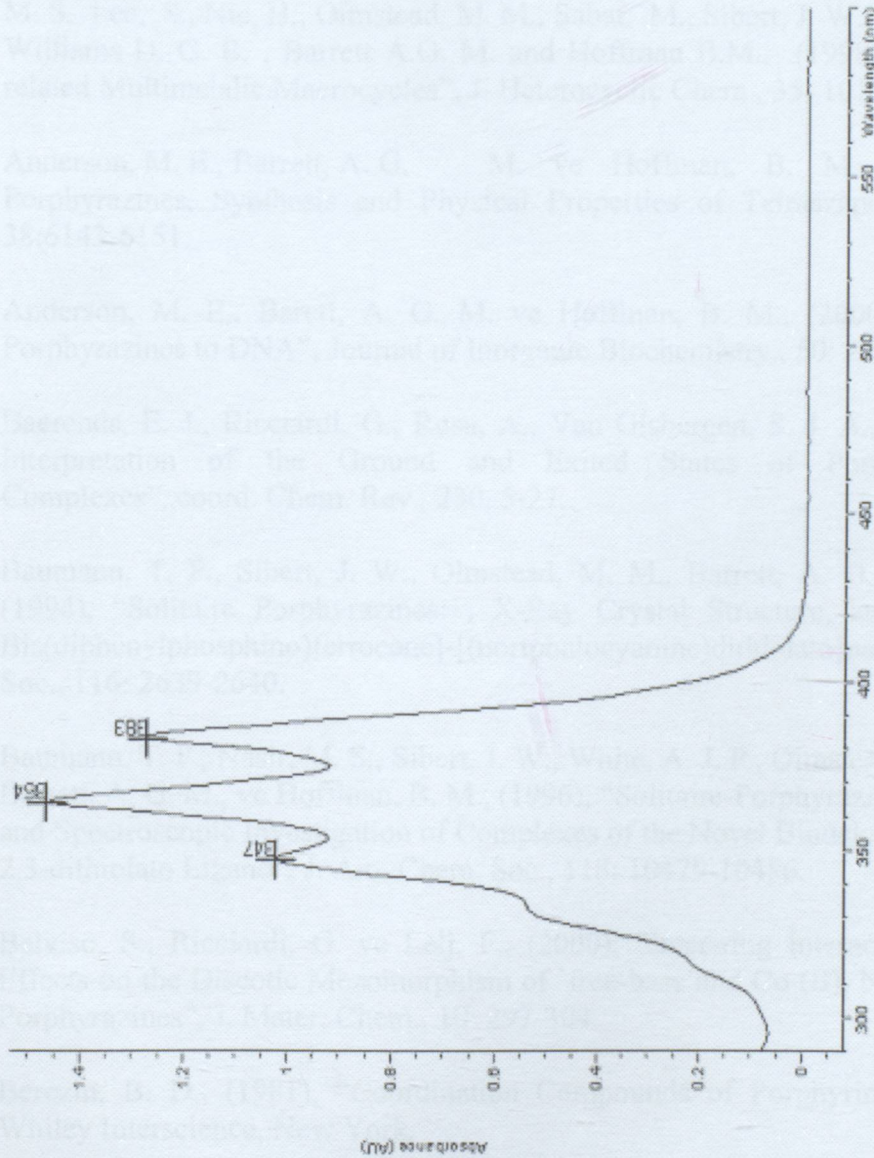
Boyd, S., Pichard, G. ve Leff, F., (1994), "The Effect of Tail Length on the Diacetic Air-transport of Zinc Porphyrins", *J. Mater. Chem*, 4: 97-104.

Barrett, A. G. M., (1997), "Soluble Porphyrins and Phthalocyanines", *Whitely Interscience*, Wiley.

Barrett, A. G. M., Nuzi, P. ve Kricheldorf, H. R., (1996), *Kolloid Chemie*, 12: 1673-1681.

Barrett, A. G. M., Kricheldorf, H. R. ve Sirost, J. W., (1983), *Zur J. Phys. Chem.*, 87: 1295-1297.

Chapman, N. Y., Kricheldorf, H. R. ve Barrett, A. G., (1994), *Dr. Veste, Chemie, Zool.*, Köln, Köln, 1994, 37: 20-22.



Şekil 4.14 9-antrascenkarboksilik asit in Uv-Görünür Spektrumu

KAYNAKLAR

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis(ferrocene)-substitued Porphyrazines", *Transition Metal Chemistry.*, 26: 689-694.
- Anderson, K., Anderson, M. E., Anderson, O. P., Baum, S., Bauman, T. F., Beall, L. S., Broderick, W. E., Cook, A. S., Eichhorn, D. M., Golberg, D., Hope, H., Jarrell, W., Lange, S. J., McCubbin, Q. J., Mani, N. S., Miller, T., Garrido, Montalban A. G., Rodríguez-Morgade, M. S., Lee, S., Nie, H., Olmstead, M. M., Sabat, M., Sibert, J. W., Stern, C., White A. J. P., Williams D. G. B. , Barrett A.G. M. and Hoffman B.M., (1998), "Star Porphyrazines and related Multimetalic Macrocyces", *J. Heterocyclic Chem.*, 35: 1013-1042.
- 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., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA", *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 50: 257-260.
- Baerends, E. J., Ricciardi, G., Rosa, A., Van Gisbergen, S. J. A., (2002), "A DFT/TDDFT Interpretation of the Ground and Exited States of Porphyrin ve Porphyrazine Complexes", *coord. Chem. Rev.*, 230, 5-27.
- Baumann, T. F., Sibert, J. W., Olmstead, M. M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1994), "Solitaire Porphyrazines: , X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]-[(nortphalocyanine)dithiolato]palladium(II)", *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 2639-2640.
- Baumann, T. F., Nasir, M. S., Sibert, J. W., White, A. J. P., Olmstead, M. M., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1996), "Solitaire-Porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigation of Complexes of the Novel Binucleating Norphtalocyanines-2,3-dithiolato Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 10479-10486.
- Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (2000), "Inter-ring Interactions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mezomorphism of `free-base`and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines", *J. Mater. Chem.*, 10: 297-304.
- Berezin, B. D., (1981), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", *Wiley Interscience, New York.*
- Berezin, B. D., Stuzhin, P. A. ve Khelevina, O. G., (1986), *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 12: 1677-1681.
- Berezin, B. D., Khelevina, O. G. ve Stuzhin, P. A., (1985), *Russ. J. Phys. Chem.*, 59: 1295-1299.
- Chizhova, N. V., Khelevina, O. G. ve Berezin, B. D., (1994), *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol.*, 37: 20- 23.

Chizhova, N.V., Khelevina, O.G., Nikitina, N.Y. ve Berezin, B.D., (2001), Russ. J. Gen. Chem., 71: 567-569.

Cook, A. H., ve Linstead, R. P., (1937), J. Chem. Soc., 929.

Donzello, M. P., Ercolani, C., Stuzhin, P. A., Chiessi-Villa, A., Rizolli, C., (1999), 2075

Elvidge, G. A. ve Linstead, R. P., (1955) J. Chem. Soc. 3536-3544.

Ficken, C. E., ve Linstead, R.P., (1955), J. Chem. Soc., 3525

Fitzgerald, J. P., Haggerty, B. S., Rheingold, A. L., May, L. ve Brewer, G. A., (1992), Inorg. Chem., 31: 2006-2013.

Fitzgerald, J., Taylor, W. ve Owen, H., (1991), "Facile Synthesis of Substituted Fumaronitriles and Maleonitriles: Precursors to Soluble Tetraazaporphyrins", Synthesis., 9: 686-688.

Goldberg, D. P., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1998), "Molybdocene Porphyrazines: A peripheral Dithione Metallacycle Fused To a Porphyrinic Core", Inorg. Chem., 37: 2100-2001.

Gonca E., (2004), "Periferik konumlarda Naftalenli ve Fosforlu Gruplar İçeren Porfirazinler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gouterman, M., Wagniere, G., Snyder, L. C., (1963), J. Mol. Spectrosc., 11:108

Ihmels, H., Meiswinkel, A. Ve Mohrschladt, C. J., (2000), "Novel Florescence Probes Based on 2,6-Donor-Acceptor-Substituted Anthracene Derivatives", Org. Letters., Vol. 2, No. 18: 2865-2867.

Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard R., Eds., (2003), "The Porphyrin Handbook", Vol. 15-20, Academic Press, San Diego, CA.

Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard R., Eds., (1999), "The Porphyrin Handbook", Vol. 2, Academic Press, San Diego, CA.

Khelevina, O. G., Stuzhin, P.A., Svinova, S. V. ve Berezin, B. D., (1985), Zh. Fiz. Khim., 59: 1409-1412.

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

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

Kobayashi, N. Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard R. (Eds.), (2000), "The Porphyrin Handbook", Vol. 2, 318-360, Academic Press, San Diego, CA.

- Koprenenkow, V. N., Lukyanets, E. A., (1995), "Porphyrines, synthesis, properties, applications", *Lzv. Akad. Nowh. Sen.Khim.*, 12:2320-2336.
- Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., (1996), "Azaanalogs of Phthalocyanine: Syntheses and Properties", *Coord. Chem. Rev.*, 156:163-182.
- Lakowicz, J. R., (1995), "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Plenum Press, New York and London.
- Lee, K. ve Falvey, E. F., (2000), "Photochemically Removable Protecting Groups Based On Covalently Linked Electron Donor-Acceptor Systems", *J. Am. Chem. Soc.*, 122:9361-9366.
- Lelj, F., Ricciardi, G., Morelli, G., Roviello, A., ve Sirigu, A., (1992), *Liq. Cryst.*, 12: 941.
- Liao, M. S. ve Scheiner, S., (2002), "Comparative Study of Metal-Porphyrins, Porphyrazines, and Phthalocyanines".
- Linstead, R. P., Weiss, F. T., (1950), "Phthalocyanines and Related Compounds. XX. Further Investigations on Tetrabenzoporphine and Allied Substance", *J. Chem. Soc.*, 2975-2981.
- Makarova, E. A., Koroleva, G. V. ve Lukyanets, E. A., (1999), *Zh. Obshch. Khim.*, 69: 1356-1361
- Makarova, E. A., Koroleva, G.V. ve Lukyanets, E. A., (2003), *Russ. Patent* 2188200, 2000. *Chem. Abstr.*, 138: 368675.
- McCleverty, J. A. ve Meyer, T. J., (2004), "Comprehensive Coordination Chemistry II", Vol. 9, Elsevier Pergamon, Amsterdam.
- Momiji, I., Yoza, C. Ve Matsui, K., (2000), "Fluorescence Spectra of 9-Anthracenecarboxylic Acid In Heterogeneous Environments", *J. Phys. Chem.*, 104:1552-1555.
- Michel, S. L. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2003), "Peripheral Metal-Ion Binding to Tris(thia-oxo crown) Porphyrazines", *Inorg. Chem.*, 42: 814-820
- Montalban, A. G., Sakellariou, E. G., Riquet, E., McCubbin Q. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2001), "Phenanthroline-apped Porphyrazines: Synthesis and Conversion Into Solitaire Ru(II) Complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 317: 143-148.
- Ough, E. A., Crebe, K. A. M., Stillman, M. S., (1996), *Inorg. Chem. Acad.*, 246-361
- Riccardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F., (1996), "Synthesis, Structure, Magnetic, Spectroscopic and Electrochemical Behaviour of chloro-iron (III) and Manganese (III) complex of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2799-2807.
- Ricciardi, G., Rosa, A., Ciofin, L. ve Benncini, A., (1999), "Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of ((Ethylsulfanyl)porphyrazinato)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

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

Sakellariou, E. G., Montalban, A. G., Meunier, H. G., Rumbles, G., Philips, D., Oster, R. B., Shuling, K., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2002), "Peripherally Metalated Secoporphyrazines: A New Generation of Photoactive Pigments", *Inorg. Chem.*, 41: 2182-2187.

Schaffer, A. M., Gouterman, M., Davidson, E. R., (1973), *Theor. Chim. Acta.*, 30:9

Schütz, A. Ve Wolff, Thomas.,(1997), "Regioselectivity In The Photodimerization Of 9-hydroxy-metylanthracene And 9-anthracenecarboxylic acid Esers In Surfactant Systems", *J. Photochem. And Photobio. A:Chemistry* 109:251-258.

Sheinin, V. B., Berezin, B. D., Khelevina, O. G.,Stuzhin, P. A., ve Telegin, F. Y., (1985), *J. Org. Chem.*, 21:1431-1435.

Sheinin, V.B., Ivanova, Y. B. ve Chizhova, N. V., (2004), *Zh. Neorg. Khim.*, 49: 112-116.

Sibert, J. W., Baumann, T. F., Williams, D. J., White, A. J. P., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1996), "Gemini-Porphyrazines: Then Synthesis and Characterization of Metal-Capped cis- and trans-Porpyrazine Tetrathiolates", *J. Am. Chem. Soc.*, 118:10487-10493.

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., Khelevina, O.G., ve Berezin, B.D., (1996), "In Phthalocyanines: Properties and Applications", Vol. 4, Leznoff CC, Lever ABP. (Eds.) VCH, New York, 19-79.

Stuzhin, P. A., Hamdush, M. ve Homborg, H., (1997), *Mendeleev Commun.*, 5: 196-198.

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

Stuzhin, P. A., Kabesheva, E. V. ve Khelevina, O. G., (2003), "Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine: Synthesis and Study of Their Acid Forms in Proton-Donor Media", *Russian Journal of Coordination Chem.*, Vol. 29, 5: 352-356.

Togashi, M., Kobayashi, N., Osa, T., Ishii, K.,Yamauchi, S. ve Hino, H.,(1996), "Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substitued With Three Crown Ether Voids and TheirCation-induced Supermolecules ",*J. Am. Chem. Soc.*, 118:1073-1085

Tran, T. H.-Thi., (1997), "Assemblies of phthalosyanines with Porphyrins and Porphyrazines:Ground and Exited States Optical Properties", *Coord. Chem. Rev.*, 160:53-91

Velazquez, C. S., Broderick W. E., Sabat, M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1990), "Metal-Encapsulated Porphyrazines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of a Tetratin-star-Ni(porphyrazine) S_8 Complex", J. Am. Chem. Soc., 112: 7408-7410.

Zhang, H., Zhang, M. ve Shen, T., (1999), "The Influence Of Hydrogen Bonding On The Photoinduced Interaction Of 9-anthracenecarboxylic acid And Xanthene Dye Esters ",(1999), Dyes and Pigments., 43:15-20.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	15.09.1977	
Doğum Yeri		Ankara
Lise	1991-1994	Çankaya Seyranbağları Lisesi
Lisans	1994-2000	Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

