

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASİMETRİK PORFİRAZİNLERİN ve GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Kimyager Hemra HAYIROV

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

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi	: 11 Kasım 2010
Tez Danışmanı	: Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN (YTÜ)
Jüri Üyeleri	: Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
	: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
	: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR (YTÜ)
	: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASİMETRİK PORFİRAZİNLERİN ve GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Kimyager Hemra HAYIROV

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

DOKTORA TEZİ

**Tez Savunma Tarihi
Tez Danışmanı
Jüri Üyeleri**

**: 11 Kasım 2010
: Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN (YTÜ)
: Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR (YTÜ)
: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)**

P. Yalçın
A. Gül
U. Avcıata
M. Üstün Özgür
E. Hamuryudan

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ.....	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	4
2.1 Tetrapirrol Makrosiklik Halkalar	4
2.2 Porfirinler	5
2.3 Ftalosiyaninler	9
2.4 Porfirazinler	13
2.4.1 Porfirazinlerin Kimyasal Özellikleri	15
2.4.2 Porfirazinlerin Mekanizması	16
2.4.3 Porfirazinlerin Elektrokimyası.....	18
2.4.4 Porfirazinlerde Simetri ve Moleküler Orbital Teori (MOT)	22
2.4.5 Porfirazinlerin Spektroskopik Özellikleri.....	30
2.4.6 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri.....	34
2.4.7 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri	37
2.4.7.1 Periferik Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazinler	40
2.4.7.2 Periferik Konumlarda Azot İçeren Porfirazinler	43
2.4.7.3 Asimetrik Porfirazinlerin Sentezi	45
2.4.7.4 Sentezlerde Template Tepkime ve Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi	52
2.4.8 Porfirazinlerin Kullanım Alanları.....	53
2.5 Çapraz-Kenetlenme Tepkimeleri	59
2.5.1 Sonogashira-Hagihara Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi.....	66
2.5.2 Suzuki-Miyaura Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi	73
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER	76
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	76
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	78
3.3 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	78
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	81

4.1	Sodyumsiyanoformiyat (L_1) sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)	81
4.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun (L_2) sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Simmons vd., 1962).....	81
4.3	1,2-Bis(etilsülfanil) maleonitril (L_3) sentezi (Lelj vd., 1992).....	82
4.4	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato magnezyum (II) [Mg(OESPz)] sentezi (Schramm ve Hoffman, 1980; Lelj vd., 1992).....	82
4.5	2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin (H_2OESPz) sentezi (Lelj vd., 1992; Akkuş ve Gül, 2001).....	83
4.6	2H-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin (H_2HESPz) sentezi (Belviso vd., 2001).....	83
4.7	2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin [$H_2HESPz(Br)$] sentezi (Belviso vd., 2004)	84
4.8	2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) {Co[HESPz(Br)]} sentezi (Belviso vd., 2000).....	85
4.9	2-(2-etinilpiridin)-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) {Co[HESPz(AcPy)]} sentezi	86
4.10	2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato nikel (II) [Ni(OESPz)] sentezi	86
4.11	2-(3-nitrofenil)-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) {Co[HESPz(NPh)]} sentezi	87
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	88
KAYNAKLAR		124
ÖZGEÇMİŞ.....		136

SİMGE LİSTESİ

%T	Yüzde geçirgenlik (transmitans)
ϵ	Molar absorptivite katsayısı
λ	Dalgaboyu
$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık birimi (celsius derece)
Δ	Isı
$\text{\AA}$	Angström
cm^{-1}	Frekans birimi
E	Elektrod potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pil potansiyeli
I_a	Anodik akım
I_c	Katodik akım
M	Molar
O	Yükseltgenme
R	İndirgenme
t_r	Oda sıcaklığı
t	Sıcaklık (Celcius derece ($^{\circ}\text{C}$) cinsinden)
T	Sıcaklık (Kelvin derece ($^{\circ}\text{K}$) cinsinden)
V	Volt
π^*	Karşıbağ π -orbitali
ν	Tarama hızı

KISALTMA LİSTESİ

Ac	Antrasiyanin
AP	Azaporfirin
BEDMO	Boş en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO)
Cp	Siklopentadien
CV	Siklik voltametre
DEYMO	Dolu en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO)
DME	Dimetoksietan
DMF	Dimetilformamid
DMS	Dimetil sülfat
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleikasit
FDT	Fotodinamik terapi
FT-IR	Fourier Transform Infrared
FTK	Faz transfer katalizör
GC-MS	Gaz kromatografisi kütle spektrumu
H ₂ P	Metalsiz porfirin
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanin
H ₂ Pz	Metalsiz porfirazin
HMDS	Hekzametildisilazan
L	Ligand
LC	Sıvı (likit) kristal
LB	Langmuir-Blodgett
M	Metal atomu
MA	Mol ağırlık
MD	Mikrodalga
MMR	Nükleer manyetik rezonans
MOEP	(oktakisetil)metalloporfirin
MOT	Moleküler orbital teori
MP	Metalloporfirin
MPc	Metalloftalosiyanin
MPz	Metalloporfirazin
MS	Kütle spektrumu
MTAP	Metallotetraazaporfirin

MTPP	(μ -tetrakis-fenil)metalloporfirin
NBS	N-Bromosüksinimid
Nc	Naftalosiyenin
NHC	N-heterosiklik karben
NLO	Nonlinear optik
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
P	Porfirin
Pc	Ftalosiyenin
PPA	Polifosforik asit
Pz	Porfirazin
SubPc	Subftalosiyenin
TABK	Tetraazabakteriyoklorin
TAiBK	Tetraazaizobakteriyoklorin
TAK	Tetraazaklorin
TAP	Tetraazaporfirin
TCB	Triklorobenzen
TFA	Trifloro asetik asit
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
TMS	Trimetilsilan
TMSA	Trimetilsililasetilen
UV-Vis	Morötesi-görünür (ultraviyole-visible)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Süstitüe olmamış tetrapirrol türevleri	1
Şekil 1.2 Tetrapirrol türevlerine örnek olarak porfirin halkası üzerinde konumların belirtilişi .	2
Şekil 1.3 Tetrapirrol türevlerinin 16 üyeli halka yapısı ve 18 π -elektron sistemi(Keskin,2010)	2
Şekil 2.1 Süstitüe olmamış porfirazin (1), triazoloporfirazin tautomer biçimleri (2a-2b) ve nikel kompleks yapısı (3)	7
Şekil 2.2 Metal ftalosiyanın molekülünün karedüzlem (a), kare piramit (b) ve oktahedral (c) geometrik yapıları	9
Şekil 2.3 Subftalosiyanın molekülünün yapısı ve elektron delokalizasyonu	11
Şekil 2.4 PzH ₂ nin D _{2h} simetri sınırlaması ile elde edilen SCF/DZ iyileştirilmiş geometrisi (mesafeler angström ve açılar derece olarak verilmiştir)	15
Şekil 2.5 Porfirazinlerde siklik yapının olası tepkime mekanizması.....	16
Şekil 2.6 <i>Trans</i> -porfirazin (D _{2h}) ve SS-porfirazin (D _{2h}) yapısal şematik diyagramı.....	17
Şekil 2.7 Metalsiz porfirazinlerin iç hidrojen taotomerizasyonunun şematik diyagramı. (Yol I adım adım mekanizmayı, Yol II birlikte yapılmış mekanizmayı tanımlar. Yol III ise ikinci sıra eyer nokta geometriyi ara geometriye bağlar) (Huang ve Ma, 2004).....	18
Şekil 2.8 [Cu(OESPz)] (---) ve [Cu(HESPz)] (—) bileşiklerinin siklik voltamogramları. Şartlar: [kompleks] = 1,5 mM; [(Bu ₄ N)BF ₄] = 0,15 M; çözücü = CH ₂ Cl ₂ ; ν = 0,2 Vs ⁻¹	20
Şekil 2.9 H ₂ OOSPz (---), H ₂ HOSPz (—) ve H ₂ HOSPz(Br) (···) bileşiklerinin siklik voltamogramları. DeneySEL şartlar: [Porfirazin] = 2,0 mM; [(Bu ₄ N)BF ₄] = 0,15 M; çözücü = CH ₂ Cl ₂ ; ν = 0,2 Vs ⁻¹	22
Şekil 2.10 MTAP ve MPc için Molekül Orbital enerji seviye diyagramları	23
Şekil 2.11 MP, MTAP ve MPc için Molekül Orbital enerji seviyelerinin karşılaştırılması.....	23
Şekil 2.12 MTAP için anahtar orbitaller	24
Şekil 2.13 MPc için anahtar orbitaller	25
Şekil 2.14 MP ve MPz enerji seviye diyagramları	26
Şekil 2.15 Pirolik halka sisteminin orbitalleri ve orbital enerjileri.....	27
Şekil 2.16 (Py) ₄ ²⁻ kapalı kabuk ve dört metin (—CH=) köprüleri arasındaki etkileşim/(Py) ₄ kapalı kabuk ve dört aza (—N=) köprüleri arasındaki etkileşim için orbital etkileşim diyagramı. Gouterman ın dört orbitalleri (1a _{1u} , 4a _{2u} , 5e _{g, xz} , 5e _{g, yz}) kesik çizgilerle işaretlenilmiştir. P/Pz halka sistemin orbital numaralandırması metal tuzlarındaki durumuna uyarlanmaktadır	29
Şekil 2.17 Gouterman ın dört-orbital modeli.....	32
Şekil 2.18 Protonlanmış MP ler için DEYMO ve BEDMO enerji seviye diyagramı	35
Şekil 2.19 Porfirazin molekülü ile etkileşen piridin için olası yapı.....	36

Şekil 2.20 Sübstitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi	37
Şekil 2.21 Taç eter bağlı kaliks[4]aren türevi içeren metalloporfirazin (Kabay vd., 2009)	37
Şekil 2.22 Maleonitril-fumaronitril kullanılarak porfirazin sentezi	38
Şekil 2.23 Metalloporfirazinin HMDS metoduyla sentezi	39
Şekil 2.24 Diimin üzerinden porfirazin sentezi	39
Şekil 2.25 Dikarboksilik asit bileşiğinin template tetramerizasyonu ile porfirazin sentezi	39
Şekil 2.26 $\text{Lu}^{\text{III}}(\text{OOSPz})_2$ sandviç kompleksi	40
Şekil 2.27 $\text{Zr}(\text{OESPz})_2$ sandviç kompleksi	40
Şekil 2.28 Katı haldeki $\text{Co}(\text{OESPz})$ nin $\text{Co}\cdots\text{S}$ ekstra düzlemsel etkileşimleri	41
Şekil 2.29 $\text{Mn}(\text{OESPz})$ kompleksinin defloro katalizör olarak kullanımı	42
Şekil 2.30 Porfirazinoktatiyolat ligandının koordinasyon modları	42
Şekil 2.31 Trimetalik porfirazin triadı sentezi	43
Şekil 2.32 Oktakasyonik porfirazin	44
Şekil 2.33 Perifeal konumdaki piridin azotu üzerinden dört adet $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ grubu içeren porfirazin	44
Şekil 2.34 Simetrik porfirazin yanında asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi	45
Şekil 2.35 A_3B tipi asimetrik porfirazin	46
Şekil 2.36 Dimetalik asimetrik porfirazinler	47
Şekil 2.37 Periferel metal bağlı yüz yüze sıralanmış porfirazin dimeri	48
Şekil 2.38 H_2OESPz i tek veya iki aşamalı basamakla H_2HESPz ye çevirerek asimetrik porfirazin sentezi	49
Şekil 2.39 Asimetrik (alkilsülfanil)porfirazin ve PtCl_2 koordine kompleksinin sentezi	50
Şekil 2.40 İki-elektron indirgenmiş deprotonlanan porfirazinin $[(\text{H}_2\text{OASPz})(-4)(2\text{H}^+)]$ yapısı	51
Şekil 2.41 Asimetrik sübstitüe (oktilsülfanil)porfirazinlerin sentezi	52
Şekil 2.42 Fotoalgılayıcı porfirazin	54
Şekil 2.43 IU-002 hücrelerinin fluoresans görüntüleri. (a) Kontrol (b) dimetilsülfat ile inkübe edilmiş kuaternize çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazinin 10' halojen ışığı ile ışınlanmış hali	55
Şekil 2.44 FDT de pofirinlerin fotoalgılayıcı olarak kullanımı	55
Şekil 2.45 Fotokromik proses	56
Şekil 2.46 Çeşitli palladyum(0)-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleri	59
Şekil 2.47 Ullmann tepkimesi ve Stephens-Castro kenetlenme tepkimeleri	60
Şekil 2.48 TMSA üzerinden Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi	60
Şekil 2.49 Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara tepkimesi için katalitik kenetlenme şeması ..	61

Şekil 2.50 Konjuge astilenlerin sentezi için sp^2 -C den sp -C atomlarının metal-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleri.....	62
Şekil 2.51 sp^2 -C halojenürlerin uç asetilenler ile Pd-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleri	62
Şekil 2.52 sp^2 -C halojenürlerin uç asetilenler ile Pd-Cu katalizli çapraz-kenetlenme tepkimesi şemasının gösterimi	63
Şekil 2.53 Stephens-Castro tepkimesi	63
Şekil 2.54 sp^2 -C halojenürlerin uç asetilenler ile Pd-katalizli çapraz-kenetlenmesi için standart koşullar.....	64
Şekil 2.55 Çapraz-kenetlenme için genel katalitik halka	65
Şekil 2.56 Biarilleri hazırlama metodu.....	65
Şekil 2.57 Aril brömürlerin oksidatif eklenmesi ile çift çekirdekli çeşidin oluşumu.....	66
Şekil 2.58 Pd –katalizli kenetlenme tepkimesinin mekanizması.....	67
Şekil 2.59 Aril bromürlerin oda sıcaklığında çapraz-kenetlenmesi için etkili katalizör	68
Şekil 2.60 Oda sıcaklığı çapraz-kenetlenme için paladyum kompleks katalizörler	68
Şekil 2.61 Hermann komplekslerinin çapraz-kenetlenme için kullanımı.....	69
Şekil 2.62 Bis-fenantrenil türevli Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi	69
Şekil 2.63 Aril iyodürler ile uç asetilenler arasında bakırsız Sonogashira kenetlenme tepkimesi.....	70
Şekil 2.64 Aril iyodürlerin alifatik ve aromatik uç asetilenler ile bakırsız, ligandsız ve aminsiz Pd/C-katalizli Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi	71
Şekil 2.65 Mikrodalga-yardımlı Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi	72
Şekil 2.66 Alkinasyon tepkimesinde FTK sisteminin kullanılması	73
Şekil 2.67 Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesi şeması	74
Şekil 2.68 Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesinin mekanizması.....	74
Şekil 5.1 H_2OESPz bileşiğinin farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektrumları	89
Şekil 5.2 10^{-4} M $H_2HESPz(Br)$ nin 0,1 M $[(Bu_4N)BF_4]$ CH_2Cl_2 içinde farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramı	91
Şekil 5.3 10^{-4} M $[Co(HESPz(Br))]$ nin 0,1 M $[(Bu_4N)BF_4]$ CH_2Cl_2 içinde farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramı	92
Şekil 5.4 Karşılaştırmalı FT-IR spektrumlar. Üstte: AcPy; ortada: $Co[HESPz(Br)]$; altta: $Co[HESPz(AcPy)]$	93
Şekil 5.5 Karşılaştırmalı FT-IR spektrumlar. Üstte: $Co[HESPz(NPh)]$; ortada: $Co[HESPz(Br)]$; altta: NPh	94
Şekil 5.6 P1 bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)	95

Şekil 5.7	P2 bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)	96
Şekil 5.8	P3 bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)	97
Şekil 5.9	P3 bileşiğinin GC-MS spektrumu (Kloroform içerisinde)	98
Şekil 5.10	Mg(OESPz) bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile).....	99
Şekil 5.11	Mg(OESPz) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)	100
Şekil 5.12	Mg(OESPz) bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)	101
Şekil 5.13	Mg(OESPz) bileşiğinin ¹ NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	102
Şekil 5.14	H ₂ OESPz bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile).....	103
Şekil 5.15	H ₂ OESPz bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)	104
Şekil 5.16	H ₂ OESPz bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)	105
Şekil 5.17	H ₂ OESPz bileşiğinin ¹ NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	106
Şekil 5.18	H ₂ HESPz bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile).....	107
Şekil 5.19	H ₂ HESPz bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)	108
Şekil 5.20	H ₂ HESPz bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)	109
Şekil 5.21	H ₂ HESPz bileşiğinin ¹ NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	110
Şekil 5.22	H ₂ HESPz(Br) bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile).....	111
Şekil 5.23	H ₂ HESPz(Br) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde).....	112
Şekil 5.24	H ₂ HESPz(Br) bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)	113
Şekil 5.25	H ₂ HESPz(Br) bileşiğinin ¹ NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisinde)	114
Şekil 5.26	Co[HESPz(Br)] bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile).....	115
Şekil 5.27	Co[HESPz(Br)] bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde).....	116
Şekil 5.28	Co[HESPz(AcPy)] bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile).....	117
Şekil 5.29	Co[HESPz(AcPy)] bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde).....	118
Şekil 5.30	Co[HESPz(AcPy)] bileşiğinin MALDI-MS spektrumu.....	119
Şekil 5.31	Ni(OESPz) bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)	120
Şekil 5.32	Ni(OESPz) bileşiğinin UV spektrumu (Kloroform içerisinde).....	121
Şekil 5.33	Co[HESPz(NPh)] bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile).....	122
Şekil 5.34	Co[HESPz(NPh)] bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde).....	123

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Redoks potansiyelleri, $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$), simetrik ve asimetrik süstitüe (etilsülfanil)porfirazinler ve onların nikel (II), bakır (II) ve mangan (III) kompleksleri için CH_2Cl_2 içerisinde (V karşı $AgCl/Ag$) ^a	20
Çizelge 2.2 Redoks potansiyelleri, $E_{1/2}$ ($\Delta E_p/mV$), simetrik ve asimetrik süstitüe (etilsülfanil)porfirazinler için CH_2Cl_2 içerisinde (V karşı $AgCl/Ag$) ^a	211
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve kodları.....	76
Çizelge 4.1 H_2OESPz bileşiğinin elementel analiz sonuçları	83
Çizelge 4.2 H_2HESPz bileşiğinin elementel analiz sonuçları	84
Çizelge 4.3 $H_2HESPz(Br)$ bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	844
Çizelge 4.4 $Ni(OESPz)$ bileşiğinin elementel analiz sonuçları	86
Çizelge 5.1 H_2OESPz bileşiğnin farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektral verileri	90

ÖNSÖZ

Bu çalışmada danışmanım olan, Yüksek Lisans ve Doktora eğitimim süresince bana göstermiş olduğu büyük anlayış ve her türlü yardımlarından dolayı saygı duyduğum değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN'a

Çalışmalarım süresince yol gösteren, değerli bilgilerini hiç esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e

Eğitim ve çalışmalarım sırasında her zaman destekleyen ve tüm imkanları sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya

Deneysel çalışmaların her aşamasında rehberlik eden değerli hocam Yard. Doç. Dr. Naciye YILMAZ COŞKUN'a

Deneyimlerini paylaşarak her zaman yardımcı olan Araş. Gör. Dr. Fatma AYTAN KILIÇARSLAN ve Anorganik Kimya Anabilim Dalındaki bütün çalışma arkadaşlarıma,

Özverileriyle bana destek veren babama, anneme, kardeşlerime, sevgili eşime

Sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

ÖZET

Porfirinler, ftalosiyeninler ve porfirazinler gibi makrosiklik tetrapiroller geniş uygulama alanlarından dolayı büyük ölçüde bilimsel ilgi odağı olmuşlardır. Porfirin halkasındaki metin gruplarının aza köprü gruplarıyla yer değişimi türevi olarak da tanımlayabileceğimiz hibrid yapıli porfirazinato ligandı, metalsiz ve geçiş metal kompleksli porfirazin durumuna göre çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler. Makrosiklik yapıli porfirazinler elektronik yapı ve özellikler sağlayan çeşitli kimyasal özelliğe sahip olmalarıyla, ligand türevlerinin ve/veya merkez atom(lar)ının çeşitlendirilmesi yapılmasına da uygundur. Bu ise, bilimsel araştırmalar ve teknolojik uygulamalar için geniş çalışma alanını meydana getirmektedir.

Tetraazaporfirinler nonlinear optik özellikleri ve moleküler elektronikdeki önemli potansiyelinden dolayı son yıllarda cazip hale gelmişlerdir. Özellikle, azaporfirin halkasının β -pozisyonunda tiyoeter grupları taşıyan (alkilsülfanil)porfirazinler, kendi kendini organize etme özelliklerinin yanı sıra cezbedici elektrokimyasal ve optik özellikler göstermektedirler ve sıvı kristal ve Langmuir-Blodgett filmleri gibi sıvı faz çeşitleri artmaktadır. Ayrıca, asimetrik porfirazinlerin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, bu komplekslerin elektrooptik cihazlar, elektronik sensörler ve heterojen katalizörler gibi çok sayıda teknolojik uygulama potansiyeline sahip olduğundan dolayı aktif araştırma alanı oluşturmuştur.

Bu çalışmada, periferale konumda iki farklı çeşit sübstitüent taşıyan mono β -aril asimetrik (etilsülfanil)porfirazin sentezlendi. Böyle sentez iki farklı dinitril türevinin halka kapanmasından da yapılabilmektedir. Burada, asimetrik porfirazin sentezinde tek çeşit dinitril türevi kullanılmıştır. Bu metoda göre, ilk olarak bis-(etilsülfanil)maleonitil türevinin template siklotetramerizasyonu sonucu simetrik (etilsülfanil)porfirzin kompleksi hazırlandı. Trifloroasetik asit ile muamele edilerek hazırlanan metalsiz porfirazin türevinden, sonraki basamaklarda nikel (II) asetat tuzu ile tepkimesinden metal porfirazin elde edildi. Sonra metalsiz ve Ni (II) metalli simetrik porfirazin türevleri, indirgen aracı olarak bir elektron verici CrCl_2 kullanılarak, 1,2,4-triklorobenzen (TCB)-*n*-BuOH karışımında argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılması ile simetrik olmayan (etilsülfanil)porfirazini meydana getirdi, bir adet etilsülfanil kuyruğunun hidrojen atomu ile yer değiştirdiği β -H-sübstitüe asimetrik (etilsülfanil)porfirazin elde edildi. Müteakip tek basamaklı tepkimeyle, ürünün pirol β -hidrojeninin NBS kullanılarak brom atomu ile yer değiştirilmesiyle monobromo porfirazin elde edildi. Bromlanan bileşiklerin uç asetilenik gruplar ile sübstitüsü heterojen Pd/C veya $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$ katalizörlüğünde Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesiyle, boronik asit türevleri ile sübstitüsü ise K_2CO_3 aşırısında $\text{Pd(PPh}_3)_4$ katalizörlüğünde Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesiyle verimli biçimde gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT

The Synthesis and Characterization of Asymmetric Porphyrazines and their Transition Metal Complexes

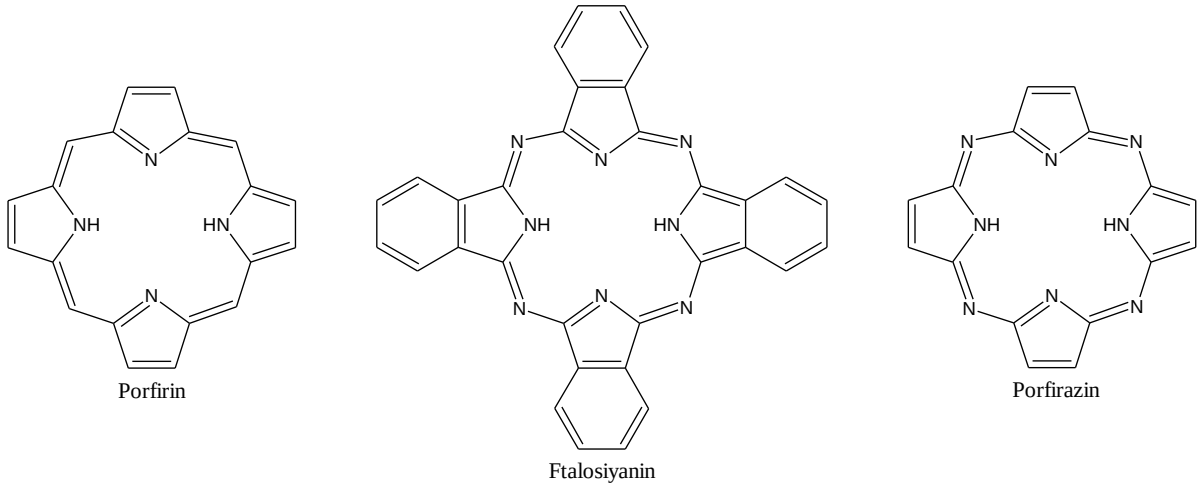
Tetrapyrrole macrocycles such as phthalocyanines, porphyrins and porphyrazines have been of great scientific interest for their widespread applications. The hybrid structure of the porphyrazinato ligand, which can be regarded as derived from the porphyrin ring where the methine bridges are replaced by aza bridges, causes the physical and chemical properties of “free-base” and transition metal porphyrazines to be peculiar in many cases. The porphyrazine macrocycle has high chemical versatility, which allows the electronic structure and properties to be tailored through modifications of the ligand and/or the central atom(s). This has spawned a whole area of technological applications and fields of scientific investigations.

Tetraazaporphyrins have recently attracted interest for their nonlinear optical properties and significant potential in molecular electronics. In particular, the (alkylsulfanyl)porphyrazines, bearing thioether groups at the β -positions of the azaporphyrin ring, present attractive electrochemical and optical properties as well as high self-organizing capabilities, giving rise to different types of condensed phases such as discotic liquid-crystals (LC) and Langmuir-Blodgett (LB) films. Also, the synthesis and characterization of asymmetric porphyrazines and their transition metal complexes is an active area of research, because these compounds have the potential for numerous technological applications, namely, electrooptical devices, electronic sensors and heterogeneous catalysis.

In this work, mono β -arylated asymmetric (ethylsulfanyl)porphyrazine that bear two different kinds of substituents on the peripheral position has been prepared. It can be prepared by the cycyclization of two different dinitriles. There is the one of type of dinitril derivative has been used for the preparation of the asymmetric porphyrazines. According to this method, firstly, symmetric (ethylsulfanyl)porphyrazine complex is prepared by template cyclization of bis-(ethylsulfanyl)maleonitrile derivatives. The metal-free derivative was obtained by its treatment with trifluoroacetic acid and further reaction of this product with nickel(II) acetate, led to the metalporphyrazines. Then, symmetric “free-base” and Ni(II) metalated porphyrazines were refluxed in a 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)-*n*-BuOH mixture under argon using the one-electron donor CrCl_2 as reducing agent, leading to the non-symmetric (ethylsulfanyl)porphyrazines, by hydrogen replacement of one ethylsulfanyl tail of the fully substituted porphyrazines, resulting in the non-symmetrical β -H-substituted porphyrazines. The subsequent onestep replacement of the pyrrole β -hydrogen of the products by a bromine atom with NBS leads to mono-bromo porphyrazines. The brominated compounds can be then efficiently substituted by heterogeneous Pd/C-catalysed or $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$ -catalysed Sonogashira cross-coupling reaction with the terminal alkynes and by Suzuki cross-coupling reaction with the boronic acid derivatives in the presence of excess of K_2CO_3 and catalytical amounts of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

1. GİRİŞ

Tetrapireol türevleri olarak tanımlanan porfirinler (P), ftalosiyaninler (Pc) ve porfirazinler (Pz) (Şekil 1.1) temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar alanında öneme sahiptirler. Bu grup içerisinde yer alan porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyaninler, tamamen sentetik ürünler olup, bunların boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, tümörlerin fotodinamik terapisi (FDT) gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. Ftalosiyaninlerin bu kadar geniş kullanım alanlarının olması bağladıkları substituentlerinin bağlanma şekilleri ve özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Gonca vd., 2004).

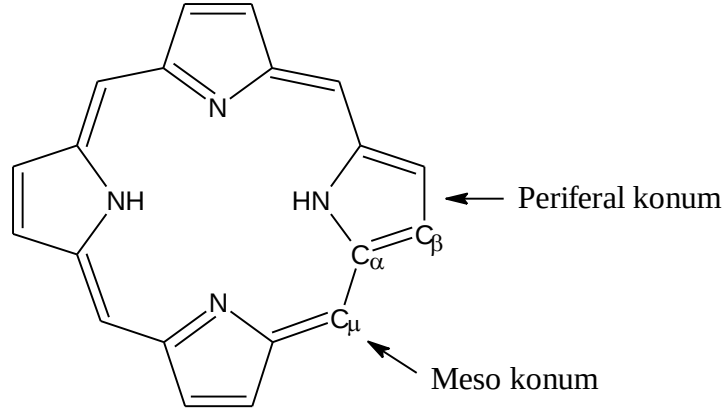


Şekil 1.1 Süstitüe olmamış tetrapireol türevleri

Ftalosiyaninlere yapısal benzerlik göstermesine rağmen, porfirazinler daha az çalışılmışlardır. Fakat, son yıllarda yapılan yoğun çalışmalar ile, porfirin ve ftalosiyaninlere ek olarak olarak sayısız yeni porfirazinler sentezlenmiştir. Schramm ve Hoffman ın (1980) yaptığı katı hal etkileşimine önemli katkısı olan yumuşak S donör atomları içeren oktakis(metiltiyo) porfirazin türevi çalışmasından başlayarak bugüne kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlere alternatif çok geniş bir porfirazin türevi sentezlenmiştir (Akkuş vd., 2001). Porfirazin çekirdeğine periferel konumlarda bağlı fonksiyonel gruplar ftalosiyaninlere göre daha kolay hazırlanabilmekte ve daha kararlı halde kalabilmektedir. Aynı zamanda periferel konumlarda substituent içeren porfirazinler ana molekül yapısına kıyasla daha iyi çözünürlük göstermektedirler (Aytan Kılıçarslan, 2009).

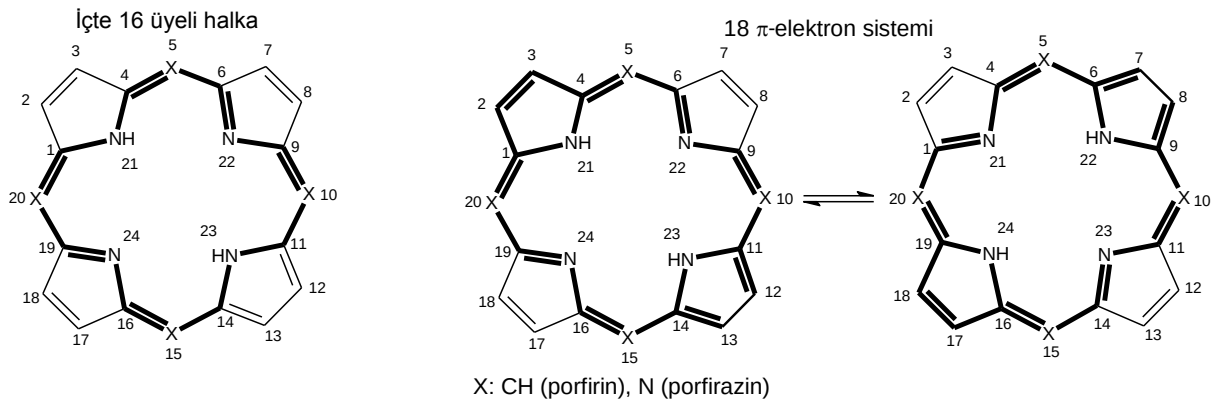
Periferel konumlarda (Şekil 1.2) alkil, aril, eter, sülfanil, amino, kuaternize amino ve diğer

farklı sübstütütler içermesinin yanısıra, merkezinde içerdiği metal iyonu, moleküler özelliklerin geliştirilmesinde ve kontrol edilmesinde porfirazin yapısına birçok yeni özellikler kazandırmaktadır. Tetrapiröl türevlerinin merkezinde ise 70 civarında farklı metal iyonu yer alabilmektedir. (McKeown, 1998; Stuzhin vd., 1998; Anderson vd., 1999; van Nostrum ve Nolte, 1996; Pullen vd., 1999; Khelevina vd., 2000).



Şekil 1.2 Tetrapiröl türevlerine örnek olarak porfirin halkası üzerinde konumların belirtilişi

Tüm tetrapiröl yapılarında bulunan ortak özellik, 18 elektronlu (Şekil 1.3) konjüge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört piröl halkasının birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasıyla meydana gelirse bu yapıya porfirin denir. Porfirinin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesiyle oluşan tetraazaporfirin (TAP) yapıya porfirazin, porfirazin yapısına periferal olarak bağlanan dört adet benzo gruplarıyla oluşan yapıya ise ftalosiyanın denir. Porfirazinler merkezde konjuge bir 16 üyeli C_8N_8 halkası ve etrafında 4 piröl grup içerirler.



Şekil 1.3 Tetrapiröl türevlerinin 16 üyeli halka yapısı ve 18 π -elektron sistemi (Keskin, 2010)

ftalosiyaninler, naftalosiyaninler (Nc) ve antrasiyaninler (Ac) ile benzer yapıdadırlar. Çünkü ftalosiyanine periferel konumdan dört benzo halkası eklenmesiyle naftalosiyanin, her periferel konuma 2 tane benzo eklenmesiyle ise antrasiyanin meydana gelir. Tetraazaporfirin, ftalosiyanin, naftalosiyanin ve antrasiyanin molekülleri arasında kimyasal yapı bakımından görülen tek fark pirol ünitelerine bağı olan benzen halkalarının sayısıdır (Erdoğmuş, 2008).

Tetrapirel türevlerinin diğere bir önemli özelliğı, metal iyonlarını kendine koordine edebilme yeteneğıdir (Stuzhin ve Khelevina 1996).



Porfirin türevlerine merkez metal iyonu bağlanması mekanizması ve kinetiğı hassas çalışma gerektiren bir konudur ve daha önceden elde edilen sonuçlar çeşitli eserlerde anlatılmıştır (Fleischer ve Webb, 1965; Hambright, 1971; Chen ve Tulinsky, 1972; Scheider, 1975; Berezin, 1981) Tetrapirel türevli makrosiklik bileşikler, kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleri ile katalizör olarak kullanılmaya da yakın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu önemli özellikleri arasındadır. Porfirinler ve ftalosiyaninler, diğere tetrapirel türevi bileşikleri olan tetrabenzoporfirin ve porfirazinlere göre daha fazla çalışılmıştır (Atak, 2005).

2. GENEL BİLGİ

2.1 Tetrapirel Makrosiklik Halkalar

Modern kimyanın esas görevi, nanoteknolojinin geliştirilmesine, ekolojik problemlerin çözümüne ve yeni enerji kaynaklarının üretime kazandırılmasına yönlenecek yeni malzemelerin ve teknolojilerin oluşturulmasıdır. Bu görevlere bilimsel yönden bakıldığında, tetrapirel makroheterosiklikleri de kimyasal ve fizikokimyasal olarak alakadâr eden, kimyanın bu alandaki daha güncel meseleleri şunlardan ibarettir:

Şu veya diğer kesin porfirazin komplekslerin, fizikokimyasal özellikleri ile onların yapısal farkı arasındaki ilişkinin kurulması, yapısal gelişimi araştırılarak porfirazinlerin katalitik aktiflik özellikler göstermelerinin araştırılması, doğal fermentlerin rollerini üstlenebilecek metalloporfirazinlerin (MPz) bulunması ve bunlar ile kataliz edilen tepkimelerin mekanizmalarının araştırılması.

Yukarıda bahsedilen görevlerin çözümü için çok sayıda çalışmalar yapılmış da olsa (örneğin, SciFinder arama sisteminde “phthalocyanine” anahtar kelimesi 40 000 den fazla sonuç vermektedir), literatürlerin analizi yapıldığında çözümler için “dar” yer ayrıldığını görmekteyiz (Kudrik, 2007).

Tetrapirel türevleri ailesinden porfirin, ftalosiyanin ve porfirazin en az üç hetero atom içeren ve dokuz veya daha fazla üyeli yapılardır. Son yıllarda bilimsel çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur (Leznoff ve Lever, 1989; 1993a; 1993b; 1996). Bu halkalı yapılar birçok kimyasal mekanizmalarda rol almaktadırlar. Ayrıca, korrin gibi tetrapirel türevleri, sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerde bulunduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar yapılmaktadır (Gündüz, 1994).

Tetrapirel türevlerinin ortak özelliği konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Kararlı yapılar olan tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler, konjuge π -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptirler (Moser ve Thomas, 1983).

Tetrapirel ligandların en önemli özelliklerinden birisi de metal iyonları kendine koordine edebilme yeteneğidir (Stuzhin ve Khelevina, 1996). Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin kararlı komplekslerinin oluşumu; koordine olmuş N olarak adlandırılan merkezi azot atomlarının

σ -elektronlarının, katyonun boş S, P_x , P_y ve $(n-l)d_{x^2-y^2}$ veya $nd_{x^2-y^2}$ orbitallerini doldurmasıyla dört eşit σ -bağının oluşumu ($N \rightarrow M$) sonucu meydana gelir. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} metalleri bağlandığında kuvvetli σ -bağlarının oluşumu, katı komplekslerde 2-7 molar aralığında H_2SO_4 konsantrasyonuna karşı son derece dirençli olmasını sağlamaktadır. Makro yapının karşıbağ π -orbitalleri (π^*) ise heteroatomun elektronlarıyla doludur. Karşıbağ π -orbitallerinin enerjilerinin düşük olmaları durumunda, heteroatomun n-elektronlarının konjugasyonu metalin koordine olması aşamasında bulunmamayı tercih etmektedir. Sonuçta geriye kalan n elektronları σ karakterden daha çok π karakteri tercih etmesinden dolayı asitlerle kolayca protonlanamazlar. Çoğu durumda, metal iyonun π simetrisindeki d orbitalleri (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) doldurulmakta ve böylece makrosiklik tetrapirrol ligandlarla π -bağlarının geriye dönüşüm hali meydana gelmektedir. Metalin π -elektronları ile heteroatomun n elektronlarının konjugasyonu metalin koordine olması aşamasında bulunmamayı tercih etmektedir. Metalin π elektronları donör gibi davranırken ligand akseptör gibi davranmaktadır. Bu bağlar, σ -bağları ile zıt yönlenerak $M \rightarrow N$ geri bağlanma dediğimiz olay meydana gelir. Metalin d_π elektronları, porfirazinin karşıbağ π -orbitallerini doldurmasıyla meydana gelmektedir. Karşıbağ π -orbitallerinin dolması enerjinin artmasını sağlarken, mezo konumundaki N atomlarının n elektronlarının, π konjugasyonuna geçişini engeller böylece σ karakteri ve asit protonlama kapasitesi artar.

Buna ilaveten, metalin makrosiklik liganda koordine olması sırasında, konjüge siklik sistemin düzlemsel yapısı bozulursa, azot atomlarının n elektronlarının konjugasyonu zayıflar ve molekülün bazlığı artış gösterir. Metalin koordine olması yapıyı liganddan daha fazla eşdüzlemsel yaparsa bunun tam tersi durum söz konusu olur (Erdogmuş, 2008).

Tetrapirrol türevlerinden porfirinler biyokimyasal işlemler için büyük önem taşımaktayken, ftalosiyeninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer almaktadırlar. Porfirazininler, ftalosiyeninler gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir. Ancak son yıllarda porfirazininler üzerinde çalışmalar artmıştır (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995; Nemunkin vd., 1995; Stuzhin vd., 1995; Eichhorn vd., 1996; van Nostrum ve Nolte, 1996; Fitzgerald vd., 1996).

2.2 Porfirinler

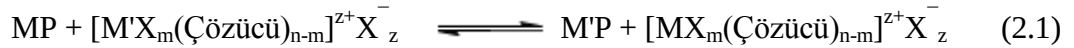
Temel tetrapirrol iskeleti olan porfirin, hemin, klorofil ve bakteriyoklorofil gibi birçok doğal pigmentlerde bulunur ve insanların bildiği en eski biyoorganik yapı olabilir (Ali ve van Lier, 1999). Porfirinler, dört adet pirrol halkasının metin ($-CH=$) köprüleriyle birbirine bağlanması sonucu oluşan makrosiklik bileşiklerdir. Doğada bulunan porfirinler, porfirin çekirdeğindeki

hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, metil, vinil vs.) bağlanmasıyla meydana gelirler.

Porfirin ligandının tepkime merkezi (N_4H_2), pirol halkasının dört nitrojen atomu ve iki imino-hidrojen atomunun katkısıyla oluşmuştur (Stuzhin ve Khelevina, 1996). Tepkime merkezinin yapısı, porfirin molekülünün elektronik ve geometrik yapısı metalloporfirin (MP) oluşumundaki kinetik parametrelerin üzerinde önemli etkileri vardır (Berezin, 1981). Koordinasyon halkasının ortasındaki boşluğun boyutları, metal ve ligand arasındaki sterik uygunluğun derecesini belirler. (Stuzhin ve Khelevina, 1996).

Metalloporfirinlerin canlı hayatındaki bir çok mekanizmada önemli görevleri vardır. Bu görevlere örnek getirilecek olunursa; hemoglobin molekülündeki demirli porfirin olan *hem* grubu, bitkilerde fotosentezden sorumlu olan ve içinde demir yerine magnezyum bulunan klorofil molekülü iyi birer örneklerdir. Metalloporfirinler biyolojik olaylarda önemli görevleri olan bir çok bileşiği oluşturmak üzere proteinlere bağlanırlar. Buna da, hemoglobin, miyogloblin, sitokrom, katalaz örnek verilebilir (Pamuk, 2000).

Süstitüsyon tepkimesinin iki çeşidi koordinasyon bileşikler için yaygındır: ligand değişimi (S_N) ve merkez metal iyonu değişimi (S_E) tepkimeleri. Bunlardan ikincisi sıradan ve şelat ligandlar ile kompleksler için daha çok çalışılmıştır. Bununla birlikte, makrosiklik özellikle porfirin kompleksler için, makrosiklik etki tarafından zorlanan yüksek kinetik stabilitesi yüzünden (2.1) gibi tepkimeler yaygın değildir.

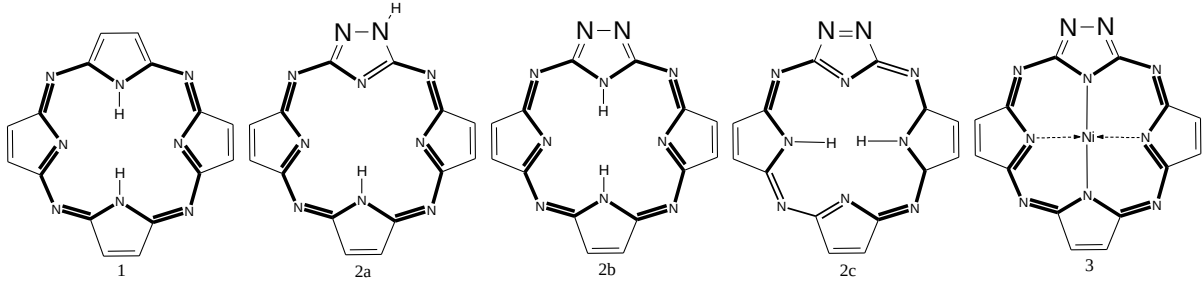


M ve M' metal iyonları, porfirin ligandı (H_2P) doğası ve $[MX_m(\text{Çözücü})_{n-m}]^{z+}X_z^-$ çözücülü kompleksin koordinasyon alanında yerleşen çözücü ve anyon doğası üzerine yapılan, (2.1) tepkimesinin mekanizmasını oluşturmaya amaçlanan yeniden metallendirme çalışmasında şu sonuçlar elde edilmiştir.

1. Metalloporfirinler, M–N bağları ile ilişkili olarak ve önemli iyonik karakterinden ziyade (Mg^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} kompleksleri) tepkime (2.1) yüksek olasılığını gösterir.
2. Hem metal ve hem de porfirin yapısı doğasına bağlı olan M–N bağı stabilitesi metalloporfirinlerde iyi bilinmektedir. “Klasik olmayan” ligandları içeren metalloporfirinler, özellikle azaltılan makrosiklik sertliği ile, koordine çözücülerde yüksek kompleks oluşum oranı göstermesi tepkime (2.1) ile açığa çıkarılmıştır.

3. Zayıf koordinasyon özellikleri ile ilgili olan polar çözücüler (aseton vs.) veya proton sağlayıcı olarak ifade edilenler (PrOH , X^- anyonunun kolay çözünmesinden) metal değişim tepkimesinin genişlemesine katkı sağlar (Shukhto vd., 2003).

Triazoloporfirazin, moleküldeki pirol fragmentlerinden birinin triazol halkası ile yerdeğişen porfirazin (Şekil 2.1) analogunun yeni sınıfını temsil eder. Bu ise molekülün simetrisinin azalmasına getirir ve hidrojen atomunun makrohalka içinde veya pirol triazol çekirdeğinde yer taşınmasıyla ilgili olan (2a-2c) tautomer biçiminin oluşturulmasını mümkün kılar. Bu durumda tüm molekülün kurulumunu etkileyen derin değişimler meydana gelir. Tüm molekülün ve ayrı fragmentlerin, özellikle iç makrohalkanın aromatikliğine etki eden tautomerinin etkisini araştırılması ilginç olacaktır.



Şekil 2.1 Sübstitüe olmamış porfirazin (1), triazoloporfirazinin tautomer biçimleri (2a-2b) ve nikel kompleks yapısı (3)

Yapılan empirik olmayan kuantum kimyası metodu ile incelemeler sonucunda ince konfigürasyon yapıların daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Tautomerlerin kararlılığı $2a < 2b < 2c$ şeklinde artmaktadır. Triazoloporfirazinin tautomer biçimlerinin ve yapısındaki ayrı fragmentlerin aromatikliği HOMA ve NICS kriterleri yardımıyla öğrenildiğinde, molekülün genel aromatikliği ve iç makrohalkanın aromatlığı $2a < 2b < 2c$ şeklinde arttığı kaydedilmiştir (Islıyaykin vd., 2003).

Metalporfirin sentezi genelde karışım içinde yapılmaktadır. Alışılmış sentez yöntemlerinin kullanılması, amaçlanan ürünün saflaştırılmasını gerektirmektedir, masrafı arttırmaktadır ve verimi düşürmektedir. Porfirinler ve metalli porfirinlerin gaz fazındaki tepkime yeteneği pratik olarak hiç öğrenilmemiştir. Cr, Mn, Fe ve Sn komplekslerinin sentetik porfirinlerle kimyasal etkileşimleri (2.2) hakkındaki ilk bilgi 1970 senesine denk gelmektedir. Maalesef bu çalışmalar kimyacı-sentezcileri hiç ilgilendirmemiştir. Sheinin in (2003) yaptığı incelemeler göstermektedir ki, gaz fazındaki porfirinler ve metalli porfirinler yüksek tepkime aktifliği

göstermektedirler. 300-400 °C de ve vakum ortamında kompleksleşme (2.2), yeniden metallendirme (2.3) ve eliminasyon (2.4) çalışmaları ilk defa başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Sonuçta yüksek saflıkta ve yüksek verimde ürün elde edilmiştir (Sheinin, 2003)

TAP lerin hidrürlü türevleri-tetraazaklorinler (TAK), tetraazabakteriyoklorinler (TABK) ve tetraazaizobakteriyoklorinler (TAiBK), onların sentezleri hakkında bilgi olmadığından, yakın zamanlara kadar pratik olarak öğrenilmeden kalan tetrapirrol makrosiklik bileşiklerdir (Makarova vd., 2003).

Dipirrolilmetenler porfirinlerin doğada ve laboratuvar sentezinde ara içerikleridirler. Klasik porfirinlerin ve metalloporfirinlerin fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği birçok yayın vardır. Fakat porfirinlerin başlangıç maddeleri olan dipirrolilmetenler yeteri kadar araştırılmamışlardır. Bu yüzden, bu bileşiklerin pratik yararlı özelliklerinin sistematik incelenmesi ilginç olacaktır (Berezin, 2003).

Fotofizik özellikleri esasında doğal oluşan ve sentetik tetrapirrol türevleri son zamanlarda özel biyotıp uygulamarda, özellikle de FDT alanında uygulama bulmuştur (Ali ve van Lier, 1999).

Porfirinik makrosiklikler, çeşitli sentezlenebilme metodları, sayısız teknolojik uygulamaları ve biyolojik önemleri nedeniyle büyük ilgiye sahiptirler. Porfirin ve türevlerinin kimyasal ve geometrik özellikleri moleküle çok önemli inceleme alanları doğurmuştur. Özellikle moleküler dizayn, ligand süstitüsyon sistemlerinin kontrolü, halka simetri değişimi, yüksek simetri, düzlemsel düzenlenme ve elektronik delokalizasyon gibi özellikler teorik açıdan daha ayrıntılı incelenilmelerine zemin oluşturmaktadır.

Porfirin kimyasındaki geçmiş araştırmaların çoğu doğal tetrapirrol pigmentlerin sentezi ve biyokimyasal özelliklerinin belirlenmesine yönelmiştir. Ama son yirmi yıl içerisinde, standart olmayan porfirin sistemlerinin sentezi ve onları yeni malzeme olarak kullanımı yönünde yönelme çabaları gözlenmektedir. Tam olarak, geniş aromatik fragmentli porfirinler, çekirdeği ile ilişkili olan özelliklerini koruyarak yüksek modifiye kromofor gibi davranabilirler. Örneğin benzoporfirinler ve piridinoporfirinler tıpta ve elektronik cihazlar için yeni materyallerde kullanılabilecek özel özellikleri gösterirler (Efimkin ve Haritanova, 2003).

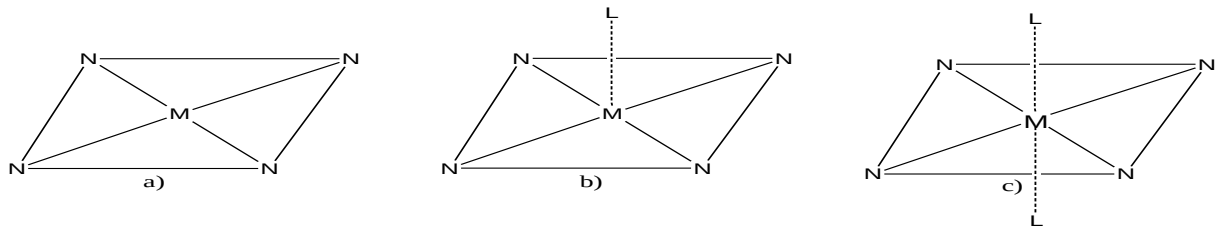
Azoporfirin (AP) bileşikleri mezo-pozisyonunda bir, iki veya dört azot atomuna sahip porfirin bileşiklerini ve eşdüzlem biçimde makro halkanın pirol halkalarına doğrudan bağlı bir veya iki aromatik halkalı porfirinleri içerir. AP lerin fizikokimyasal özellikleri Pc ve genel mezo-azotları olmayan porfirinlerle kıyaslandığında her zaman iyi aydınlatılmamıştır (Kobayashi, 2000).

2.3 Ftalosiyeninler

Tetrabenzoporfirazin olarak da tanımlayabileceğimiz ftalosiyenin ilk olarak 1907 yılında Londra da A. Braun ve J. Tcherniac tarafından ftalimid ve asetanhidritten *o*-siyanobenzamid sentezi yapılırken yan ürün olarak tesadüfen bulunmuştur (Braun ve Tcherniac, 1907). Gerçek yapısı 1928 yılında Linstead in incelemeleri ve daha sonra Robertson un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır (Linstead, 1934; Linstead ve Lowe, 1934; Robertson, 1935; Moser ve Thomas, 1983). “Ftalosiyenin” kelimesi Lindtead tarafından 1934 yılında Yunancadan türetilmiştir (Ramirez, 2005).

Ftalosiyeninlerin kimyasal, termik ve ışığa karşı dayanlı olmaları araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramaması, metalli komplekslerinin ise vakumda 900 °C ye kadar dayanıklı olması avantajdır. Ayrıca kuvvetli asit ve bazlara karşı da ftalosiyeninler dayanıklıdır. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide bozunmasıyla makro halka bozunmaktadır. Süblimleştirilmesinin kolay olması, çok saf ürünler elde edilmesine imkan tanır. Ftalosiyeninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilirler ve metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır

Metalli ftalosiyenin (MPc) molekülü D_{4h} simetrisi gösterir. Merkez metal atomuna çeşitli moleküllerin ekstenel olarak bağlanmasıyla başlangıçta kare düzlem olan yapı, beş koordinasyonlu kare piramit yapıya veya altı koordinasyonlu oktahedral yapıya dönüşürler (Şekil 2.2) (Şener, 2005).



Şekil 2.2 Metal ftalosiyenin molekülünün karedüzlem (a), kare piramit (b) ve oktahedral (c) geometrik yapıları

Bu durumda merkez atomu klor, su veya piridin gibi bir ya da iki eksenel ligandı da koordine etmiş bulunmaktadır ve bu aksiyal pozisyonundaki ligandlar molekülün çözünürlüğünü arttırmaktadır, moleküllerarası etkileşimi azalmaktadır. Ftalosiyanimler ayrıca klasik metallerin yanı sıra, nadir toprak elementleri ile sandviç türü kompleksleri de oluşturabilmektedirler. Birbirine kovalent bağlarla bağlı ağ tipindeki polimerik ftalosiyanim yapıları ve ko-fasial veya yan süstitüentlerle bağlı zincir tipi polimer ftalosiyanim yapıları da mevcuttur (Kalkan, 2007).

Metalsiz ftalosiyanim (H_2Pc) üzerine Robertson'un yaptığı çalışmalar ftalosiyanim molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisine sahip olduğunu göstermiştir (Moser, 1983). Porfirinlerden farklı simetride meydana gelen bu değişimin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının makro halkanın bağ açılarını değiştirmesidir. Burada 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirin molekülünden daha kısadır. Dolayısıyla, mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre 0.026 nm küçülmesine neden olmuştur. Ftalosiyanim molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, kalınlığı ise yaklaşık 3.4 Å'dür. Metallerin çapı bu değerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal atomu ftalosiyanimden kolayca ayrılabilir. Ftalosiyanimlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır.

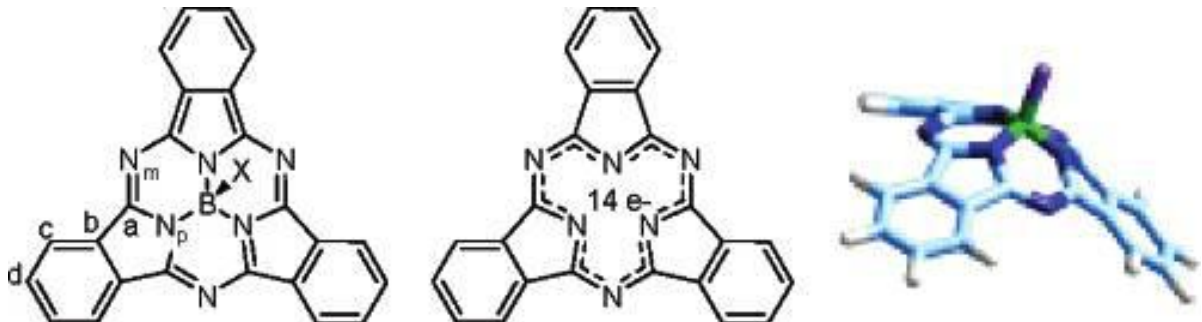
Ftalosiyanim molekülünün merkezini oluşturan, iminoizindolindeki hidrojen atomlarının metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirmesiyle metal ftalosiyanimler sentezlenebilir. Ftalosiyanimin kimyasal özellikleri merkezde bulunan metal atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyanimlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Dolayısıyla metalsiz ftalosiyanimlerin eldesindeki ürünün verimi, metal içeren ftalosiyanimlere göre oldukça düşüktür (Gürek, 1996).

Ftalosiyanimler de aynı porfirin halkası gibi düzlemsel 18 π -elektron sistemine sahiptirler ve aromatik davranış göstermektedirler (McKeown, 1998). Makrohalkanın sahip olduğu 18 π -elektron sistemi UV-Vis spektrumunda 400-700 nm aralığında çok şiddetli absorpsiyon yapmasına neden olur. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret, 230-330 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedirler (Bayır vd., 1999; Dabak vd., 1994). Ftalosiyanimler için karakteristik olan Q-bandı bölgesi molekülün metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi verir. Çünkü, metalli ftalosiyanimler bu bölgede şiddetli tek bir pik verirken metalsiz ftalosiyanimler ise aynı bölgede eşit ikiye ayrılmış çift bant vermektedirler (Aytan Kılıçarslan, 2009).

Q-bandının pozisyonu üzerine non-periferal konumdaki sübstütüsyonun etkisi periferal konumdakiye göre daha büyüktür. 18 π -elektron sistemine katkı sağlayan amino, feniltiyo veya fenil gibi grupların non-periferal konumdan ftalosiyanin halkasına bağlanması Q-bandında kırmızıya kaymaya neden olmaktadır. Hacimli grupların non-periferal konumdan ftalosiyanine bağlanması halkada bozunmaya neden olmaktadır ve Q-bandında yüksek dalga boyuna kayma meydana gelmektedir.

Pc ve MPc türevleri çeşitli yöntemlerle sentezlenebilirler. Ftalosiyanin diiminoizoindolin veya ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) siklotetramerizasyonundan direk olarak sentezlenir. Pc ve MPc türevlerinin diiminoizoindolinden metal tuzlarının varlığında eldesi de mümkündür. Diğer önemli bir elde yöntemi ise, metal klorür varlığında başlangıç olarak ftalonitril kullanımıdır. Bu yöntem Linstead yöntemi veya ftalonitril yöntemi denir. Ftalosiyanin sentezinde diğer bir ana yolda ftalik anhidrit, metal tuzu ve üre ve katazör kullanılır. Bu yöntem imal prosesinde geniş olarak kullanılmaktadır ve Wyler yöntemi olarak bilinmektedir. MPc türevlerinin çoğu H₂Pc veya lityum ftalosiyanin üzerinden ilgili metal tuzlarının varlığında elde edilir (Ramirez, 2005).

Subftalosiyaninler (SubPc) (Şekil 2.3) Meller ve Ossko tarafından (1972), ftalonitril ile bor halojenürlerin tepkimesinden bor ftalosiyanin elde etmek isterlerken keşfedilmiştir. Ftalosiyaninlerin düşük homologları olan bu moleküller, etrafında N atomları ile kaynaşan merkez bor atomunu içeren üç diiminoizoindol biriminden oluşmaktadır. Bu konik şekilli makrosiklikler aromatik 14 π -elektron sistemi oluşturduklarından ilginç elektronik özellikler meydana getirmektedirler. Bu ise onların teknolojik cihazlarda boya olarak, nonlinear optik kromoforlar olarak hem de foto veya elektraktif diadlarda ve triadlarda unsur olarak kullanılmasına imkan tanır.



Şekil 2.3 Subftalosiyanin molekülünün yapısı ve elektron delokalizasyonu

Diğer ftalosiyaninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikleri gösteren ve hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli olan SubPc molekülünün aydınlatılan kristal yapılarının “kase” şeklinde olduğu görülmüştür (Iglesias vd., 2007).

Prior tarafından yapılan bir inceleme sonucunda ftalosiyaninlerin 134 uygulama alanı tespit edilmiştir. Sadece 1963-1975 yılları arasında ise bunun üzerine 800 uygulama alanı daha eklenmiştir (Moser, 1983).

Pc nin pratikte kullanım alanı oldukça geniştir. Özellikle, kaliteli boya ve pigment yapımında, lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak, elektrokromik ve elektrofotografik malzeme olarak, katalizör olarak, virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde kullanım ve uygulama alanları bulunmaktadır. Bundan başka da, otomobil eksozlarından çıkan CO₂ gazının, fabrika bacalarından atmosfere salınan azot oksitlerin zararlarının önlenmesinde ve doğal gazın kükürtten temizlenmesinde önemli görevleri vardır. Hidrokarbonların yavaş oksitlenmesi teknolojinin önemli problemlerinden biridir. Bunun içinse çok kararlı ve uzun süreli katalizörler gereklidir. Ftalosiyaninlerin olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyiciliğidir (Polat ve Gül, 2000; van Nostrum ve Nolte, 1996; Karaca, 2004; Sesalan vd., 2003; Nazlı, 2007).

Günümüzde elli bin tonun üzerinde ftalosiyanin üretimi yapılması, onun en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline geldiğinin kanıtıdır. Mükemmel koyu mavi ve koyu yeşil renklere sahip olmasından, uzun süredir tekstilde boyar madde olarak kullanılan ftalosiyaninler son yıllarda tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılmaktadır.

Yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluğu ve çok iyi kimyasal kararlılıkları sayesinde ftalosiyaninler bir kez yazılıp çok kez okunan diskler üzerine uzun süreli optik veri depolanması için cazip malzemelerdir. Işığa karşı da oldukça dayanıklı olan ftalosiyaninler bunlardan başka da, kimyasal sensör ve ince filmler yapımında, elektrokromik görüntülemelerde, sıvı kristal malzeme uygulamalarında, FDT yöntemiyle tümör teşhisi ve iyileştirilmesinde, elektrografide, fotovoltaiik alet yapımında ve katalizör olarak kullanımı gibi uygulama alanlarına sahiptirler.

Süstitüe olmamış ftalosiyanin bileşikleri ısıya, oksidasyona ve kimyasallara karşı kararlı olmalarına karşın, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimleri nedeniyle suda ve organik çözücülerde hiç çözünmemektedirler. Bu ise bunların kullanım alanını daraltmaktadır. Son yıllarda ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların diğer bir amacı da

çözünür ürünler elde etmek olmuştur. Periferik konumlarla yeni süstituentlerin eklenmesi, makro halkanın 18 π -elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırdığı gibi, yeni ftalosiyanin senteziyle çözünürlükleri de artmaktadır.

2.4 Porfirazinler

Tetraazaporfirinler olarak da tanımlayabileceğimiz porfirazinler tetrapirrol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılardır. Hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluşturmaktadırlar. Doğada fotosentez, hücreleri oksijen ile besleme, elektron transferi gibi temel fonksiyonları da yerine getirdikleri nedeniyle insan hayatında bilimsel ve pratik açıdan ilgiye sahiptirler (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995).

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead grubunun İngiltere de gerçekleştirdiği çalışmalarda, difenilmaleonitril ile magnezyum tozunun 275 °C de 10 dakika süren bir tepkimesi sonucu % 92 verim ile Mg-porfirazin elde edilmiştir (Cook ve Linstead, 1937). Reginald P. Linstead 1952 yılında dinitrillerin makrosiklizasyonu olarak da bildiğimiz sentez yöntemiyle süstitüe olmamış porfirazinleri sentezlemek için magnezyum butoksiti template ederek daha genel, yeni ve verimi yüksek bir yöntem ortaya koymuştur. Bu yaklaşım, porfirazinleri sentezlemek için bugün de kullanılan genel bir yöntem, maleik asit dinitril türevlerinin magnezyum alkolatlarla tetramerize olmasıdır. Linstead tarafından hazırlanan bu bileşiklerin çözünürlükleri sınırlı kalmıştır. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazini elde etmeyi başarmışlardır (Linstead, 1953).

Ftalosiyaninlere göre daha hafif şartlarda sentez edilebilmeleri ve daha iyi çözünürlük göstermeleri gibi üstünlüklerinin olması nedeniyle porfirazinler, son yıllarda artan bir yoğunlukta üstünde durulan bileşiklerdir. Ayrıca, pek çok özellikleri ile ftalosiyaninlere benzemektedirler. Metalsiz porfirazin ise, porfirin ve ftalosiyanin arasında özellikler taşımaktadır.

Merkez konjüge C_8N_8 halkası ve dört pirol grubu içermekte olan porfirazinler ve porfirinler arasında benzer bir kimyasal yapı vardır. Merkez halkada tek farklılıkları, porfirinlerde dört metin grubu olmasına karşılık porfirazinlerde dört mezo-nitrojen atomunun varlığıdır. Dikkat çeken ortak bir özellikleri ise düz makrosiklik çekirdekteki 16 elektronlu konjügasyondur. Periferik konumlardan porfirazin çekirdeğine bağlı fonksiyonel gruplar ftalosiyaninlere göre daha kolay hazırlanabilmekte ve daha kararlı halde kalabilmektedir. Periferik pozisyonlarda süstitüe gruplar bulunduran porfirazinler ilginç optik, manyetik ve elektronik özellikler

göstermektedirler. Ayrıca, periferik konumlarda süstitüent içeren porfirazinler, süstitüe olmamış ana molekül yapısına kıyasla daha iyi çözünürlük göstermektedirler (Schramm ve Hoffman, 1980).

Porfirazinlerin sınıflandırılması süstitüe gruplarına göre çeşitli şekillerde olabilirler. Bu gruplar: tetraalkil-(metil) (Brown vd., 1957), tert-butil, oktafenil (Shushkevich vd., 1987), uzun alkil, oktaalkiltiyo, oktaariltiyo (Konratenko vd., 1992), tetraalkoksi (veya fenoksi), tetraalkil-(veya fenil)tiyo, tetraalkilamino, oktaalkilamino (Kopranenkov vd., 1982), tetrafenil ve bu bileşimin siyano, karboksi (Kopranenkov vd., 1979) türevleri, nitro (Shushkevich vd., 1987), oktaalkil (metil) (Baguley vd., 1995), etil (Fitzgerald vd., 1991), siklik (Ficken ve Linstead, 1952) veya kümeleşmiş alkil (Kopranenkov ve Rumyantseva, 1975), oktaalkoksi (Cook vd., 1997) ve karışık süstitüentli (Goldberg vd., 1998) türevleri olarak sıralanabilirler. Fischer ve Endermann (1937) yaptığı çalışmada tetraimidooetiyoporfirin olarak isimlendirilen metil ve etil porfirazin türevlerini tanımlamışlardır.

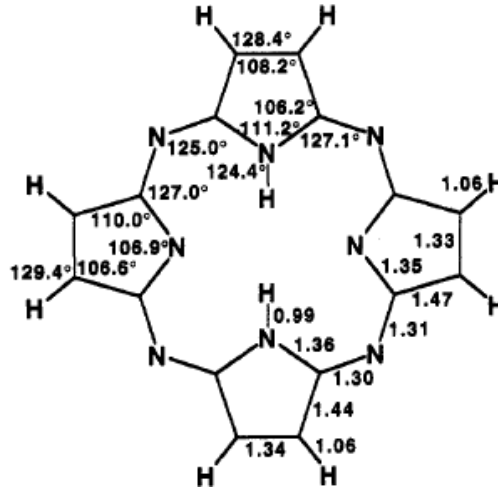
Porfirazin makro halkasının merkezinde bulunan metal iyonu, moleküler özelliklerin geliştirilmesinde ve kontrol edilmesinde yapıya birçok yeni özellikler kazandırmaktadır. Metalloporfirazinlerin optik sınırlayıcı etki özelliği gösterdiğinin tespit edilmesi, ftalosiyanin türevleri ile karşılaştırılma imkanı sağlamıştır (van Nostrum ve Nolte, 1996; Pullen vd., 1999; Khelevina vd., 2000).

Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve zengin π -elektron sistemi periferik metal koordinasyonu ile birleştirildiğinde oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleriyle çok farklı metalli komplekslerin birçok çeşidinin hazırlanmasını mümkün kılmıştır. Porfirin ve ftalosiyaninlerin yaklaşık 70 metal iyonu ile oluşturduğu kompleksler çok iyi karakterize edilmesine rağmen, metalloporfirazinler için benzer bir durumdan söz etmenin zor olmasının sebebi, 50 yıla varan ilk sentezlerinden beri yeteri kadar dikkatleri üzerine toplayamamasıdır. Fakat, doymamış 1,2-dinitril bileşiği sentezinde kalıcı yöntemlerin geliştirilmesiyle porfirazinlerin sentezi de diğer tetrapirel türevlerine paralel olarak artmıştır. Son yıllarda bu bileşiklerle önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Katı hal etkileşimlerinde önemli bir rol oynayan yumuşak S donör atomları içeren Hoffman'ın oktakis porfirazin türevinden başlayarak, günümüze kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlerle karşılaştırılabilecek çok geniş bir porfirazin kimyası oluşmuştur (Akkuş ve Gül, 2001).

Porfirazinler yapısındaki yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonunun yanı sıra, klorofil, hemoglobin gibi biyolojik önemi ve teknolojik uygulama alanları olan ilişkili moleküllerinden dolayı da bilim dünyasında oldukça ilgi toplamaktadırlar, pratik ve teorik olarak yoğun incelenen cazip bileşikler olmuşlardır (Leznoff ve Lever 1993a).

2.4.1 Porfirazinlerin Kimyasal Özellikleri

Porfirazinlerde aza pozisyonundaki süstitüsyonlar makrohalkanın kimyasal davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Stuzhin vd., 1993). H_2Pz yüksek bir delokalize geometriye sahiptir. Her hangi yan yana $C_\alpha-C_{meso}$ aralığı özdeşeye yakın bulunmuştur. Tetrapiroller için tipik olduğu gibi, $C_\alpha-C_\beta$ bağları (1,44-1,47 Å) tipik aromatik C-C bağıyla (~1,39 Å) karşılaştırıldığı zaman daha uzundur (Şekil 2.4). H_2P ve H_2Pz geometrileri arasında önemli farklılık vardır. H_2Pz deki $C_\alpha-C_{meso}$ aralığı (yaklaşık 1,31 Å) PH_2 deki $C_\alpha-C_{meso}$ aralığına (yaklaşık 1,38 Å) nazaran küçüktür. Bu ise PzH_2 nin merkez boşluğunun PH_2 ninkie nazaran daha küçük olması sonucunu doğurur. Diyagonal karşılıklı, protonlanmış merkez azotlar arasındaki hesaplanmış mesafe H_2Pz ve H_2P için sırasıyla 3,99 ve 4,18 Å dır. Protonlanmamış merkez azotlar arasındaki hesaplanmış mesafe H_2Pz ve H_2P için sırasıyla 3,86 ve 4,04 Å dır. Azot tarafından mezo pozisyonlarının doldurulması, makrohalkanın bütün aromatikliğini etkiler ve merkez boşluğun büyüklüğünü azaltır (Ghosh vd., 1994).



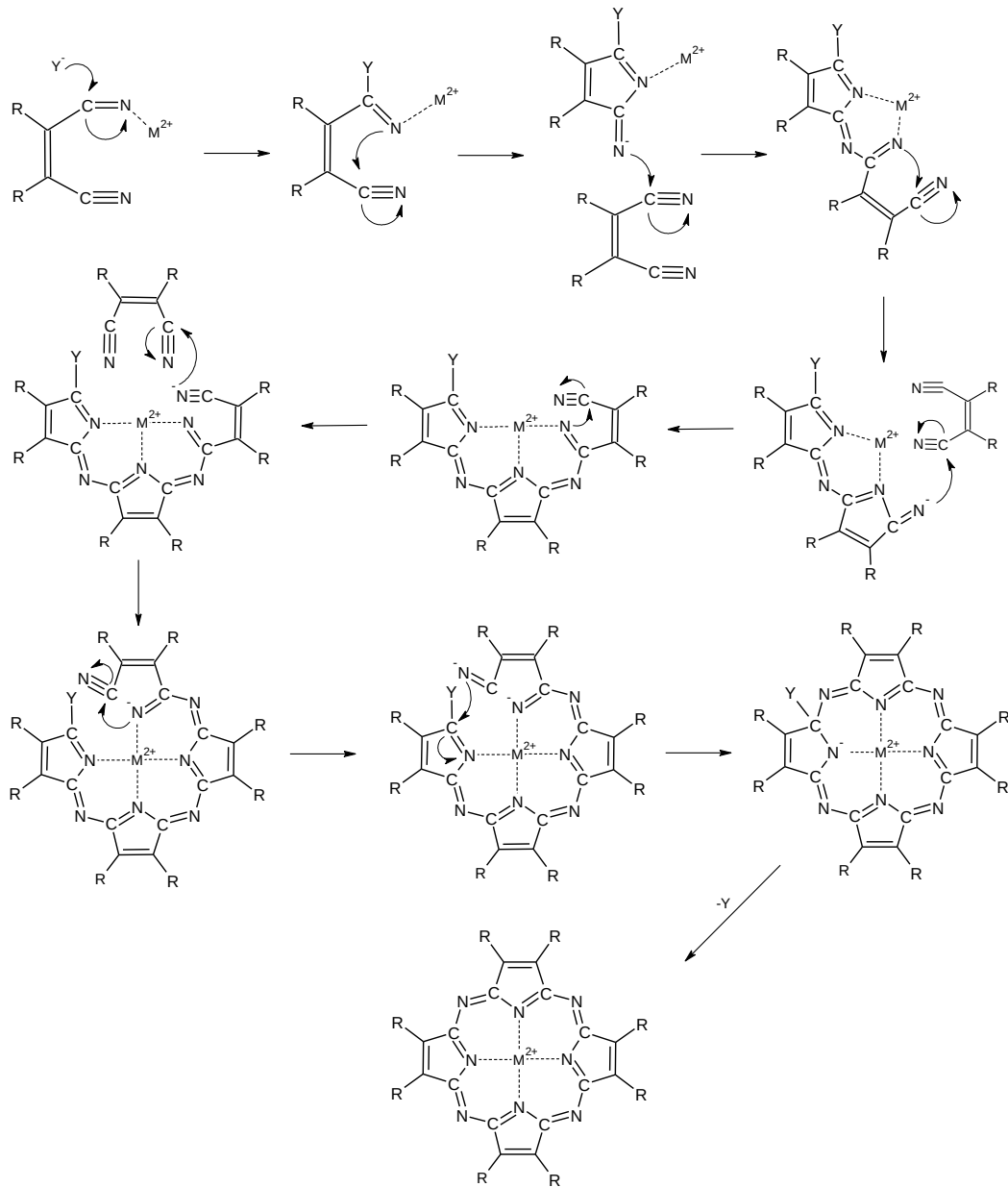
Şekil 2.4 H_2Pz nin D_{2h} simetri sınırlaması ile elde edilen SCF/DZ iyileştirilmiş geometrisi (mesafeler angström ve açılar derece olarak verilmiştir)

Mezo konumdaki azotların elektron çekici etkisinden dolayı N-H bağının polarizasyonundaki artış, merkezdeki çekirdek N-H protonlarının asitliğini artırır. Böylece tetraazaporfirinlerin metallendirilmeleri porfirinlerle göre daha kolay gerçekleşir. Elektron çekici süstitüentlerin

bağlanmasıyla porfirazinlerin piridin ve DMF gibi bazik çözücülerde çözüldüklerinde ise proton çıkışı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, özellikle periferik konumlarında bulundurduğu gruplarda hetero atomlar taşıyan porfirazinler çeşitli çözücülerde oldukça iyi çözünürlük göstermektedirler (Hou vd., 1993).

2.4.2 Porfirazinlerin Mekanizması

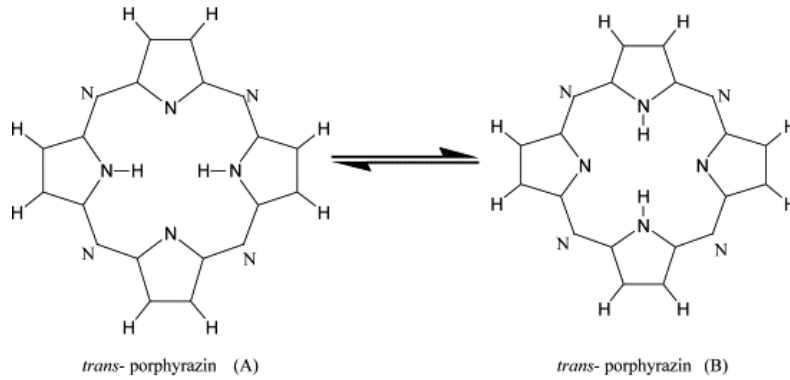
Porfirazinlerin dinitrilden oluşumu için öne sürülen mekanizma (Şekil 2.15), kendi üzerinde çalışma bulunmadığından, ftalosiyanınların ftalonitrillerden hazırlanması için öne sürülen mekanizma gibidir.

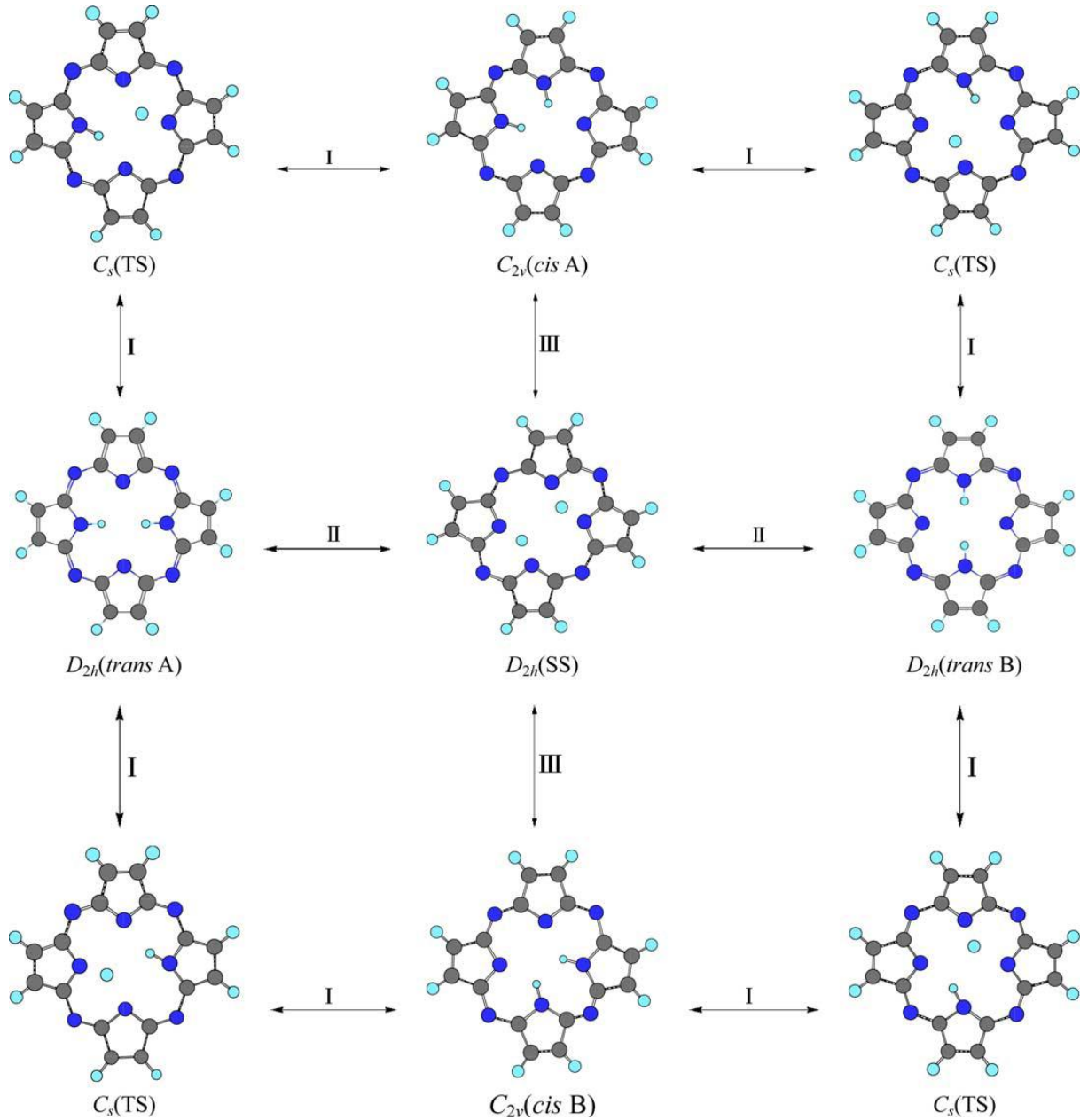


Şekil 2.5 Porfirazinlerde siklik yapının olası tepkime mekanizması

Bu mekanizmada, tepkime nükleofilik “Y” grubunun nitril karbonuna nükleofilik saldırısıyla başlar. “Y” nin nükleofil olarak rol oynaması, diğer nitril karbonundaki molekül içi saldırı için nitril azotunu dengede tutarken, nitril karbondaki geometrinin lineer yapıdan trigonal yapıya değişmesine neden olmaktadır. Burada “Y” grubu genellikle alkoksittir, fakat aynı zamanda da iki değerlikli metale koordinasyonu ile aktive olan dinitril olduğu ileri sürülmektedir. İki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla tepkime devam etmektedir. Sonra dört dinitril iki değerlikli metal atomu çevresinde siklik yapıyı oluşturmakta ve “Y” grubu indirgenerek elimine olmaktadır (Michel, 2000).

Huang ve Ma'nın (2004) metallsiz porfirazinlerin iç hidrojen atomlarının göçüyle ilgili mekanizmayı çalışmışlardır. Metallsiz porfirazin halkasının iç kısmında iki adet hidrojen atomu bulundurulur. Bu iki iç hidrojen atomunun azotlarla çevrelenmiş karkas içinde göç ettiği proses ise NH tautomerizasyonu olarak bilinmektedir (Şekil 2.6).





Şekil 2.7 Metallsız porfirazinlerin iç hidrojen tautomerizasyonunun şematik diyagramı. (Yol I adım adım mekanizmayı, Yol II birlikte yapılmış mekanizmayı tanımlar. Yol III ise ikinci sıra eyer nokta geometriyi ara geometriye bağlar) (Huang ve Ma, 2004).

2.4.3 Porfirazinlerin Elektrokimyası

Porfirazinler sahip olduğu 18 π -elektron sistemi sebebiyle ilginç yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri göstermektedir. Porfirazinlerde yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal tepkimeler sonucunda gerçekleşmektedir ve H_2S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılabilir. Porfirazinin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri araştırılarak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikler (gen, sitokrom, kataliz,

peroksidaz vb) ve tepkimelerde katalizör fonksiyonları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Son yıllarda porfirazinlerin elektrokimyası ve buna süstitüent, metal ve çözücü sisteminin etkileri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Porfirazinler de, porfirin ve ftalosiyeninler gibi porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4 e kadar indirgenme tepkimesi vermektedirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi redoks aktif metal atomları taşıyan porfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri de gözlenmektedir. Ayrıca, halkanın üzerindeki redoks aktif süstitüentlerin de elektrokimyasal tepkimeler verdikleri görülmektedir.

Porfirazinin tepkime aktifliğinin ve yapısal bağlarının öğrenilmesi elektrokimyasal metodlarla sağlanmaktadır. Elektrokimyasal indirgenmesi ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içersinde (oktafenil)porfirazin magnezyumda araştırılmıştır. Burada tetrapropilamonyum perklorat porfirin kompleksleri ile kıyaslandığında elektrofıl olarak davranmaktadır. Porfirazin bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görülmüştür. Diğer porfirinler ile kıyaslandığında (oktafenil)porfirazinin magnezyum kompleksinin indirgenme potansiyeli anodik alana kaymaktadır. Co (I) ve Co (III) komplekslerinin oluşması porfirinlerde ve kobalt ftalosiyaninde elektrokimyasal redoks tepkimelerinden izlenebilmektedir (Aytan Kılıçarslan, 2009).

Metalloporfirazinlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışları, halkayla metal arasındaki etkileşime bağlıdır (Kadish vd., 1999). MPz ler tipik iki halka yükseltgenmesi, dört halka indirgenmesi ve elektro aktif metalle süstitüentlerin redoks tepkimelerini verirler (Kobayashi, 2000; Kadish vd., 1998; Berezin, 1976).

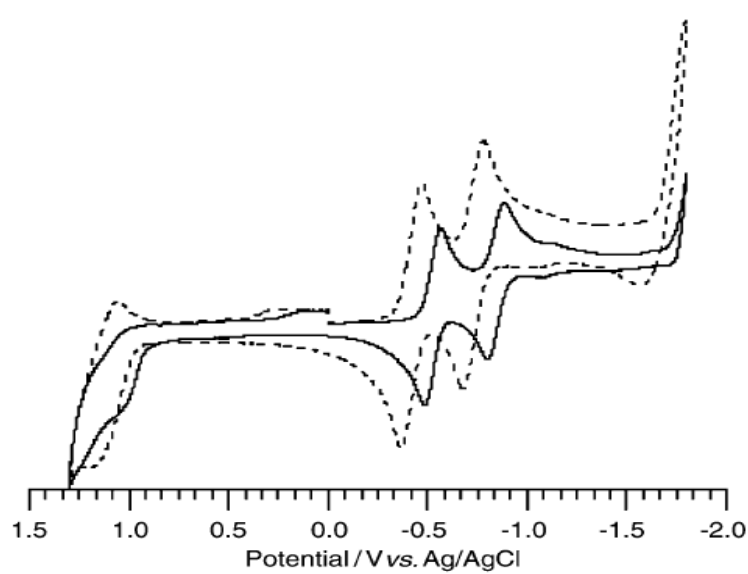
Belviso ve arkadaşlarının (2001; 2004) yaptıkları çalışmalarda, ilk defa simetrik (eltisülfanil)porfirazin ve (oktilsülfanil)porfirazin bileşiklerinin bir adet alkilsülfanil kuyruğunu kopartarak ve bu uca brom bağlayarak asimetrik türevlerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bu simetrik ve asimetrik metalsiz ve mangan (II), nikel (II) ve bakır (II) metalli kompleks porfirazin türevlerinin redoks özellikleri siklik voltametre (CV) ile ölçülmüştür (Çizelge 2.1) (Şekil 2.8). Asimetrik porfirazinlerin voltamogramları ilgili simetrik olanlara benzerlik göstermiştir.

Her bir bileşiğin dört elektrod reaksiyonları oksidasyon nedeniyle porfirazin π -katyon radikalinin ve indirgenme nedeniyle π -anyon radikalleri, dianyonlar ve π -anyon radikallerinin açıkça oluştuğuna işaret etmiştir.

Çizelge 2.1 Redoks potansiyelleri, $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$), simetrik ve asimetrik süstitüe (etilsülfanil)porfirazinler ve onların nikel (II), bakır (II) ve mangan (III) kompleksleri için CH_2Cl_2 içerisinde (V karşı AgCl/Ag)^a

	Ligand yük.	Metal M (III)-M (I)	Ligand ind.		
	I		I	II	III
H ₂ OESPz	1,22(96)		-0,42(106)	-0,75(118)	-1,77(E_{pc})
Ni(OESPz)			-0,45(62)	-0,81(64)	-1,73(150)
Cu(OESPz)	-		-0,46(66)	-0,79(78)	-1,780(E_{pc})
Mn(Cl)(OESPz)	-	0,058120)	-0,49(94)	-1,16(190) ^b	-1,450(E_{pc})
Asimetrik süstitüe (etilsülfanil)porfirazinler					
H ₂ HESPz	1,12(129)		-0,420(100)	-0,73(98)	-1,74(126)
Ni(HESPz)	1,24(E_{pc})		-0,52(64)	-0,87(66)	-
Cu(HESPz)	1,05(E_{pc})		-0,52(84)	-0,84(84)	-
Mn(Cl)(OESPz)	-	0,08(142)	-0,61(140)	-1,16(190) ^b	-1,48(E_{pc})

^a Ölçümler 10^{-3} M çözeltisinde (0,15 M $[Bu_4N]BF_4$) platinyum çalışma elektrodu kullanılarak 200 mV s^{-1} tarama aralığı ile yapılmıştır. ^b Olası metal redoks prosesini ortalamaştır.



Şekil 2.8 $[Cu(OESPz)]$ (---) ve $[Cu(HESPz)]$ (—) bileşiklerinin siklik voltamogramları. Şartlar: [kompleks] = 1,5 mM; $[(Bu_4N)BF_4]$ = 0,15 M; çözücü = CH_2Cl_2 ; $\nu = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$

H₂HESPz ve H₂OESPz bileşiklerinin voltamogramları hemen hemen katodik bölgede özdeşlerdir. Ama H₂HESPz bileşiğindeki yükseltgenme ile π -katyon radikali oluşumu, H₂OESPz bileşiğinden ≈ 100 mV daha kolaydır.

İndirgeme prosesinin yarı dalgalarının katodik kaymaları homojen olmamalarına rağmen, makrosiklik boşluğa nikel (II), bakır(II) ve mangan (III) iyonlarının yerleştirilmesi büyük bir değişime neden olur. Simetrik porfirazin durumunda kayma sadece ≈ 40 mV, asimetrik porfirazin durumunda ise 110 mV dur. (Alkilsülfanil)porfirazin kompleksleri ≈ 340 mV potansiyelde periferik konumda sülfür içermeyen porfirazinler komplekslerine göre daha pozitif elektro indirgemıştır. Yapılan deneysel gözlemler doğrultusunda alkilsülfanil ucunun ayrılması ile indirgeme potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaymasına neden olmuştur. Serbest metallsiz porfirazinin anormal katodik davranış göstermesi, belki etilsülfanil ucunun ayrılması nedeniyle elektronik ve yapısal etkilerin ters düşmesine neden olur, ama metalli porfirazinlerde bu olay söz konusu değildir.

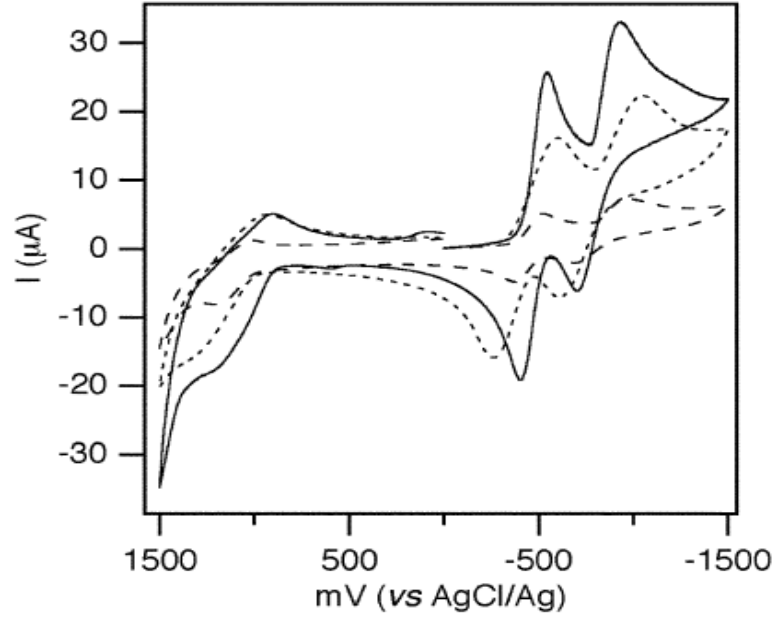
Asimetrik porfirazin ve onun bromlanmış türevinin redoks davranışları siklik voltametre ile diklormetan içerisinde çalışılmıştır ve simetrik eşi olan H₂OESPz bileşiği ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 2.2) (Şekil 2.9). H₂OOPz den H₂HOPz e geçişte, ilk indirgenme prosesi daha katodik değere (~ 24 mV) kaymışken, π -katyon radikal oluşumu 43 mV daha kolay olmuştur.

Çizelge 2.2 Redoks potansiyelleri, $E_{1/2}$ (ΔE_p /mV), simetrik ve asimetrik süstitüe (etilsülfanil)porfirazinler için CH₂Cl₂ içerisinde (V karşı AgCl/Ag)^a

	Matal yüks.	Ligand yük.	Ligand ind.		
		I	I	II	III
H ₂ OOSPz		1,097(190)	-0,450(140)	-0,844(284)	
H ₂ HOSPz		1,0548324)	-0,474(140)	-0,819(226)	
H ₂ HOSPz(Br)		1,141(110)	-0,431(334)	-0,835(442)	-1,406(E_p)
[H ₂ HOSPz]PtCl ₂	1,644(E_p) ^b	0,799(278)	-0,293(138)	-0,555(138)	

^a Ölçümler 10^{-3} M çözeltisinde (0,15 M [Bu₄N]BF₄) platinyum çalışma elektrodu kullanılarak 200 mV s^{-1} tarama aralığı ile yapılmıştır. ^b İki-elektron yükseltgenme.

Makrosiklik yapının periferik konumuna brom atomu gelmesiyle, π -anyon radikal oluşumunu (ilk indirgenme) ve π -katyon radikal oluşumunu (ilk yükseltgenme) H₂OESPz bileşiğinden sırasıyla daha kolay ve daha zor yapmıştır.



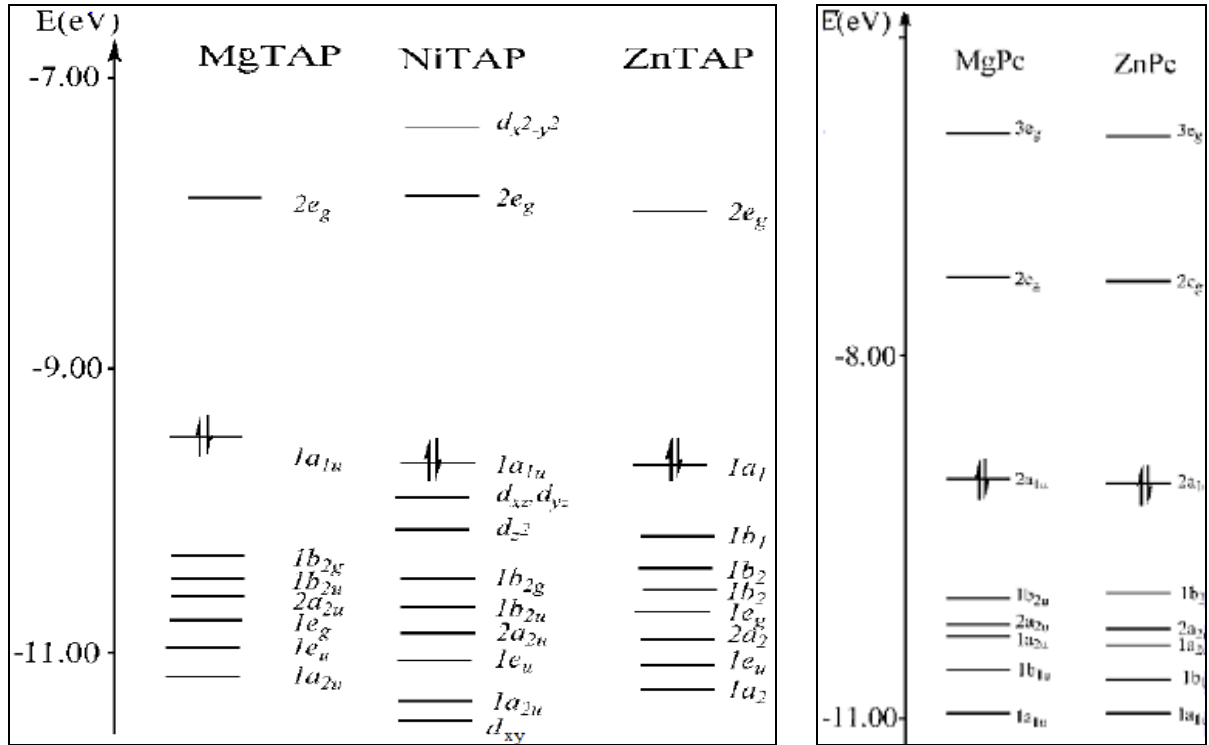
Şekil 2.9 H₂OOSPz (---), H₂HOSPz (—) ve H₂HOSPz(Br) (···) bileşiklerinin siklik voltamogramları. Deneysel şartlar: [Porfirazin] = 2,0 mM; [(Bu₄N)BF₄] = 0,15 M; çözücü = CH₂Cl₂; $\nu = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$

İlginç olan, halka-Br bağının tersinir indirgemesinden dolayı H₂HOSPz(Br) bileşiği -1,0406 V da ek katodik dalga piki göstermiştir. Bu ise, mono- ve poli- β -bromo porfirazinlerde alışılmamış bir indirgenme özelliği değildir (Belviso vd., 2001; Belviso vd., 2004).

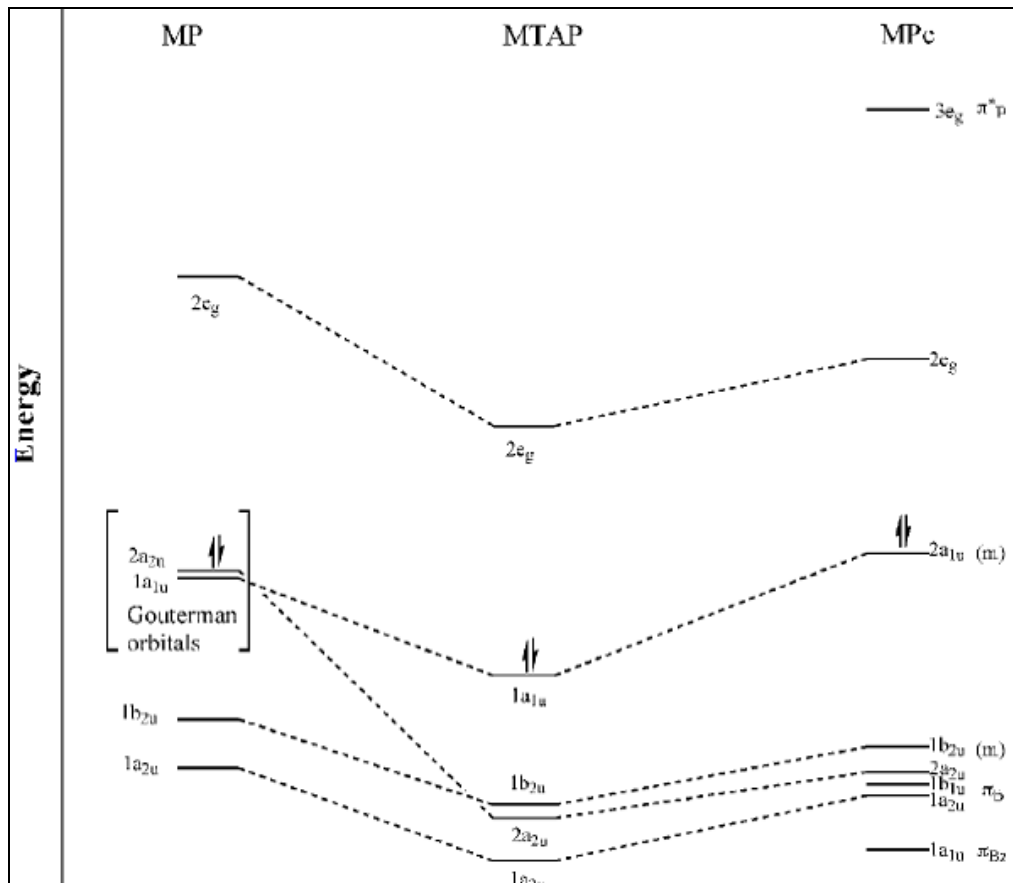
2.4.4 Porfirazinlerde Simetri ve Moleküler Orbital Teori (MOT)

Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler {M[Pz(A₄)]} (veya B₄) genellikle D_{4h} simetrisi gösterirler. Bu yapılarda bir çift dejenere boş en düşük molekül orbital-BEDMO (e_g) [LUMO] ve daha yüksek enerjili dolu en yüksek molekül orbital-DEYMO (a_{1u} ve a_{2u}) [HOMO] enerji seviyeleri bulunduğu bilinmektedir.

Peralta ve arkadaşları (2008) D_{4h} simetreye sahip komplekslerin iki çeşidini (MTAP ve MPc) çalışmışlardır. Yaptıkları hesaplamalar göstermiştir ki, MTAP ve MPc sistemlerinde en düşük boş ligand esaslı seviyeler 2-misli dejenere e_g simetrisinin π^* orbital seti ile temsil edilmektedir. Bu da önceki teorik çalışmalar ile uyushmaktadır (Şekil 2.10). MP üzerindeki çalışmalar yüksek enerjinin iki dolu seviyesi yakın dejenere ve a_{2u} and a_{1u} simetrisinin π^* orbitalleri ile temsil edilmektedir (Şekil 2.11).

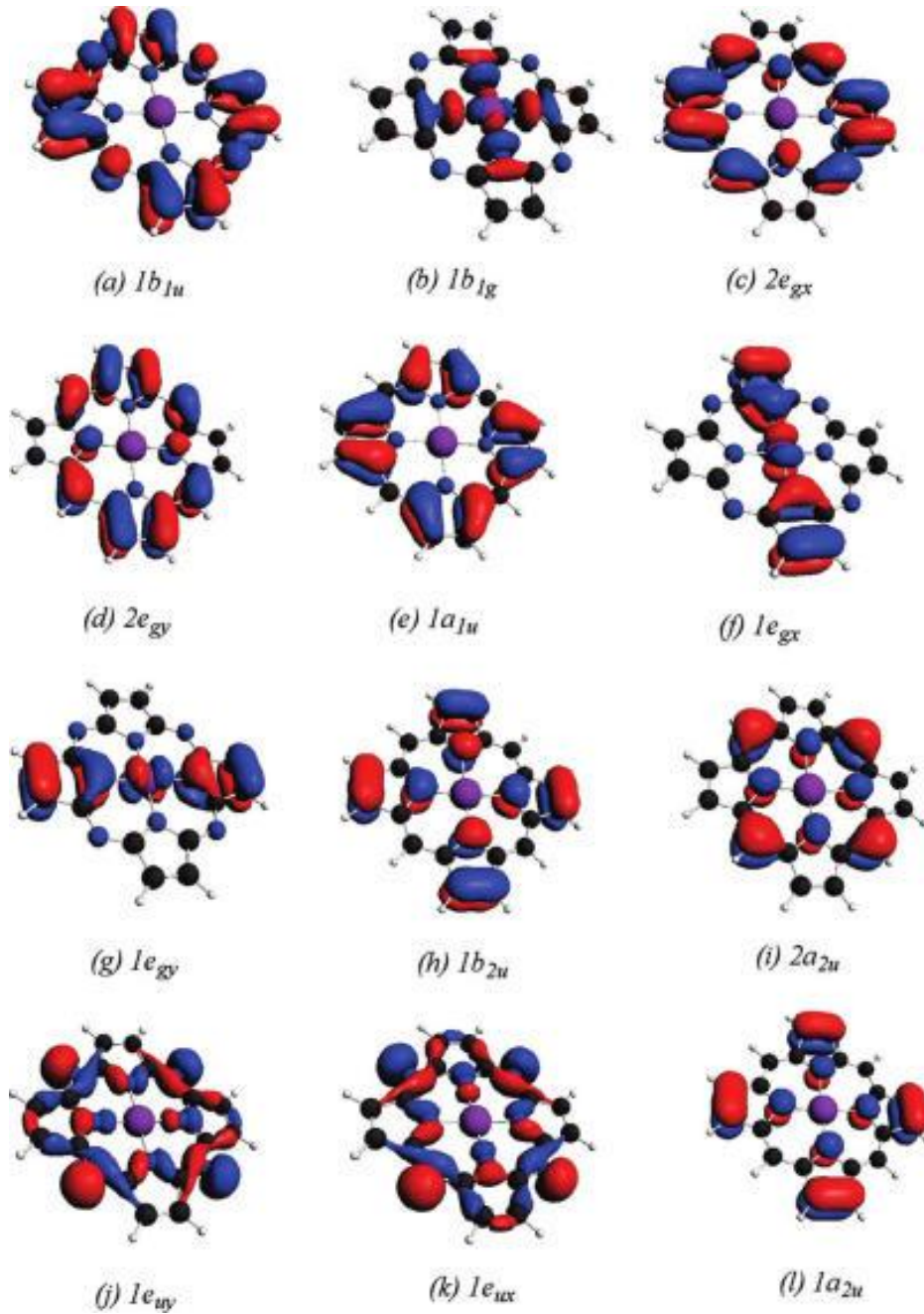


Şekil 2.10 MTAP ve MPc için Molekül Orbital enerji seviye diyagramları

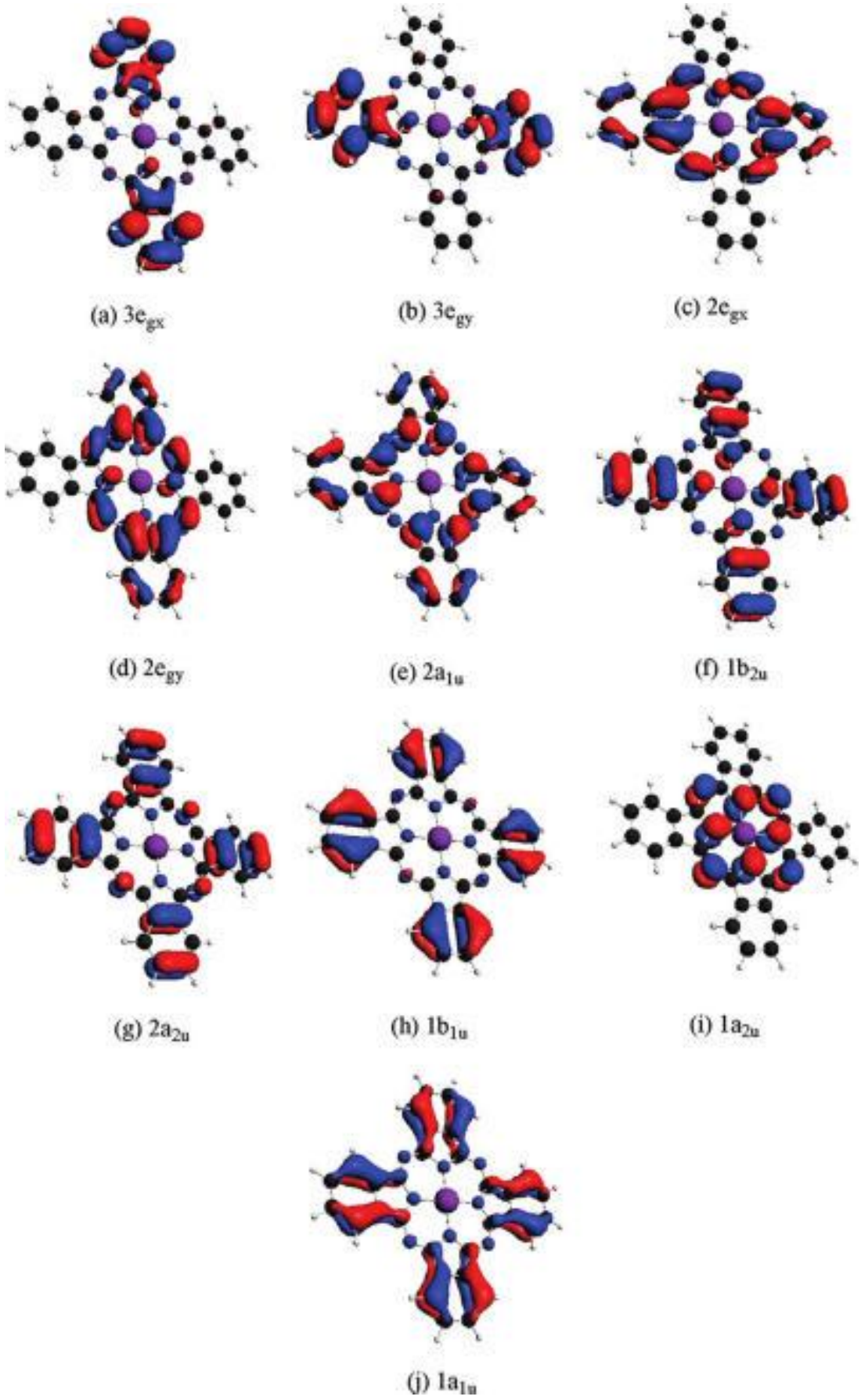


Şekil 2.11 MP, MTAP ve MPc için Molekül Orbital enerji seviyelerinin karşılaştırılması

Normal porfirinlerin [metalloporfirin, (μ -tetrakis-fenil)metalloporfirin (MTPP) ve (oktakisetil)metalloporfirin (MOEP)] $2a_{2u}$ orbitali mezo pozisyonundaki karbon atomlarının π atomlarından dolayı büyük katkıya sahiptirler. Oysa, $1a_{1u}$ için böyle katkı mevcut değildir. MP nin karbon atomu yerine MTAP ve MPc de daha elektronegatif azot atmlarının gelmesiyle $2a_{2u}$, $1a_{1u}$ nin düşük enerjisine benzer. Baerends ve arkadaşlarının (2002) belirttiği gibi, $1a_{1u}$ ve $2a_{2u}$ nin ilişkili enerjilerindeki değişim, MP, MTPP ve MOEP deki uyarılmış durumunun kompozisyonunu MTAP ve MPc dekinden oldukça farklı yapacaktır. MTAP ve MPc deki anahtar orbitallerin biçimleri Şekil 2.11 ve Şekil 2.12 de sırasıyla verilmiştir.



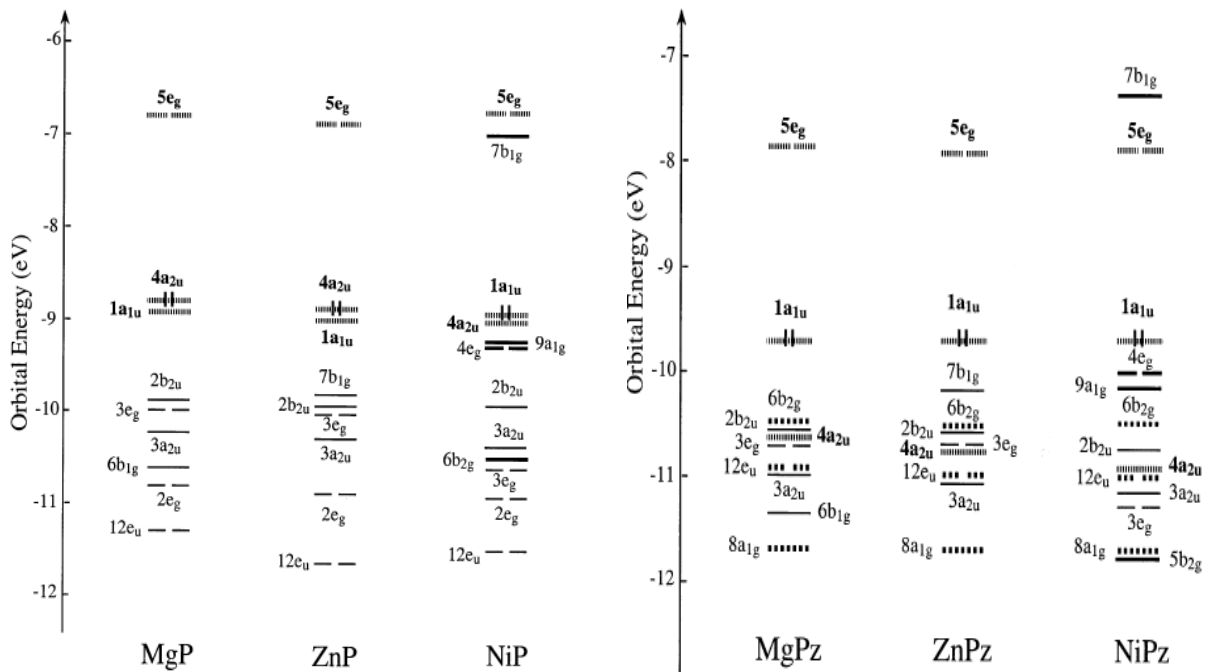
Şekil 2.12 MTAP için anahtar orbitaller



Şekil 2.13 MPC için anahtar orbitaller

MTAP ve MPC sistemleri için valens-esaslı orbitallerin, hem DEYMO hem de BEDMO için, enerji ve simetri terimlerinde metale bakmaksızın oldukça benzer olduğunu hesaplamalar göstermiştir. Bu da açıklamaktadır ki, metal merkezi bu orbitaller üzerinde çok az etkiye sahiptir. Bununla birlikte, nikel merkezi içeren kompleksler aynı ligandlı diğer sistemlerden bazı farkları olan enerji-seviye diyagramına sahiptirler. Bu farklılıklar en düşük boş ligand orbitallerinin altında yerleşen boş-valens d orbitali ve en yüksek dolu π^* ligand seviyeleri arasında bulunan dört tane d orbitalleri sonucundadır. b_{1g} simetrisinin boş d-esaslı orbitali $d_{x^2-y^2}$ den % 61 katkıya sahiptir. Oysa, en yüksek dolu d orbitalleri sırasıyla d_{yz} ve d_{xz} den % 63 katkıya sahip olan iki orbital tarafından temsil edilen e_g simetrisinin çifte dejenere seviyesidir. a_{1g} simetrisinin bir sonraki seviyesi d_{z^2} den % 86 katkıya sahip, diğer yandan ise, b_{2g} temsiline ait olan en düşük d seviyesi d_{xy} orbitalinden % 90 katkıya sahiptir. Üç d_π orbitalinden d_{xy} en düşük enerjilisi olduğu gibi, d_{yz} ve d_{xz} gibi N_π orbitallerinden aynı destabilizasyona maruz kalmaz. Burada b_{1g} , a_{1g} ve saireden ziyade $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ve başkalarının d seviyeleri gösterilmiştir. Ayrıca, ML sistemleri ile farklı metaller (M: Zn, Mg, Ni) arasındaki karşılaştırmayı kolaylaştırmak için d seviyeleri, seviyelerin numaralandırılmasına ($1e_g$, $2e_g$ vs.) dahil edilmemiştir (Peralta vd., 2008).

Baerends ve arkadaşlarının (2002) çalıştığı metalloporfirinlerin ve metalloporfirazinlerin (Mg, Zn, Ni) tek-elektron seviyeleri en yüksek dolu ve en düşük boş durumun zemin ifadesi Şekil 2.13 de gösterilmiştir.

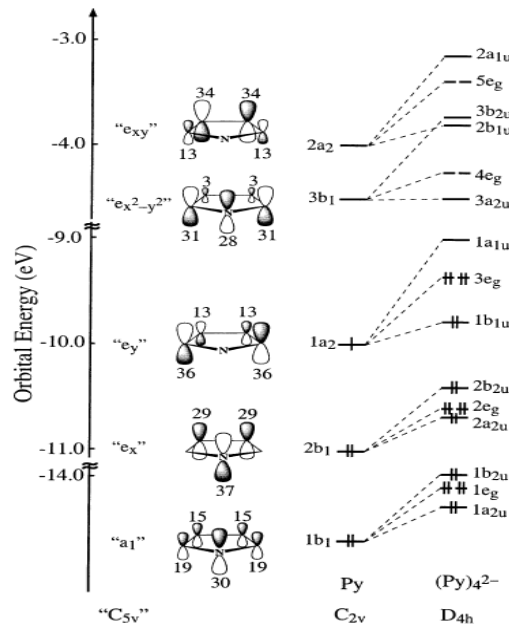


Şekil 2.14 MP ve MPz enerji seviye diyagramları

Burada çifte dolumlar sadece DEYMO (HOMO) için işaretlenmiştir. Düşükte yerleşen seviyeler de çifte dolmuşlardır. Metal 3d orbitalleri koyu çizgilerle ve dört Gouterman orbitalleri kesik çizgilerle işaretlenmiştir. a_{1g} , b_{2g} ve e_u simetrisinin N_b ortaklanmamış orbitalleri ise tireli çizgilerle işaretlenmiştir. Karşılaştırmanın kolay olması açısından, çeşitli bileşiklerde benzer olan e_g ve a_{1u} seviyeleri için aynı numaralar tüm sistemler için benimsenmiştir. Özellikle, tüm sistemlerdeki dolu $3e_g$ ve boş $5e_g$ seviyeler π halka orbitallerinin aynı çeşididir. Burada Ni sistemlerinde $3e_g$ ve $5e_g$ seviyeleri arasında $4e_g$ orbitali ($3d_\pi$ çeşidinin) vardır, ama Mg ve Zn sistemlerinde yoktur. ZnP ve ZnPz de düşükte yerleşen $3d_\pi$ orbitali vardır, fakat $3e_g$ ve $5e_g$ nin numaralandırılmasında bu ihmal edilmiştir. Aynı yöntemle, a_{2u} simetrisinin, Zn ve Ni deki dolu $3p_z$ a_{2u} seviyelerinin en düşük a_{2u} orbital için $3a_{2u}$ numarada sonuçlanan numaralandırılmasına dahil edildi. Mg sistemde, burada düşükte yerleşem $3p_z$ olmamasına rağmen a_{2u} seviyeye mukabil de 3 sayısı verilmiştir.

π halka sistemlerinin orbital seviye spektrumunun ve altında yatan elektronik yapısının çoğu özelliği, dört pirol halkası ve metin veya aza köprüleri gibi bloklardan oluşan yapıyı ele aldığımızda, fragment olarak yaklaşım ile anlaşılabilir.

Pirol halkaları temel olarak, beş halkada N süstitüsüyonu tarafından düzeni bozulan siklopentadien (Cp) halkasıdır. Cp halkası için C_{5v} terminoloji uygunluğuna bakılarak, pirolik π elektronik sistem, düşük A_1 kombinasyonu ile, bununla birlikte üzerindeki daha elektronegatif N atomu ile ilişkili olarak karakterize edildiği anlaşılmıştır (Şekil 2.14).



Şekil 2.15 Pirolik halka sisteminin orbitalleri ve orbital enerjileri

Burada, her MO Mulliken zemin orbital popülasyonuna dayanan yüzde olarak her C ve N p_z atomik orbitallerinin MO lere katkıları işaretlenmiştir. $(Py)_4$ iskelesinde orbital seviyeleri de verilmiştir. Bunlar nötr $(Py)_4$ sistem için hesaplanmakta, fakat orbital dolulukları $(Py)_4^{2-}$ kapalı kabuk sistemler için işaretlenilmiştir.

Orbitallerin E_1 seti tarafından takip edilen ve uzun dejenere olmayan N atomu, C_α atomları üzerindeki yüksek boşluk ve nodal düzlemindeki N ile “ e_y ” partnerinden daha stabilize olan (1,12 eV) N üzerindeki (ve C_β karbon atomu üzerindeki) boşluk ile “ e_x ” partneriyle tanımlanır. “ e_x ” ve “ e_y ” orbitallerinin ayırt edici özelliği, metin ve aza köprülerinin ekleneceği C_α atomları üzerindeki farklı boşluklardır. “ e_x ” orbitalinin nodal düzlemi pratik olarak C_α atomları içinden geçer, o nedenle orada boşluk yoktur. Öyleyse, biz metin veya aza köprüleri ile küçük etkileşim bekleyebiliriz. Diğer yandan, büyük C_α boşluklarıyla “ e_x ” orbitalleri bu köprüler ile kuvvetli etkileşecektir. E_1 orbitalleri de sonuçta N düzen bozması ile yarılacaktır, fakat E_1 setten daha azdır (0,55 eV). $e_{x^2-y^2}$ ilişkili olarak C_α üzerinde büyük boşluğa sahiptir ve o nedenle, köprüler ile etkileşimde rol oynar. $(Py)_4$ kabuk oluşurken, köprüler olmadan, Py halkanın MO ları simetri kombinasyonunu oluşturur. Açıkçası, yüksek C_α boşlukları önemli derecede daha çok üst üste çakışmalara ve “ e_y ” ve “ $e_{x^2-y^2}$ ” orbitalleri için diğerlerinden daha çok enerji dağılımına yol açar.

$(Py)_4$ orbitallerinin metin ve aza köprüleri ile etkileşimi Şekil 2.15 te verilmiştir. Burada $(Py)_4$ kabuk için elektron sayımında 22 elektron alındığına dikkat edilmelidir. Nötral halkalar için dört kere 5 π -elektron iki elektron ile eklenmiştir. Sözü edilen iki elektron, P^{2-} ve Pz^{2-} halkarındaki $(Py)_4$ sistemin kapalı kabuk doğası ile uygun olarak, Şekil 2.14 deki $3e_g$ seviye tam dolu olabilir ve $(Py)_4$ sistem 2- yük verebilir. Metal tuzlarda metal iyonları buna uygun olarak 2+ yüke sahiptirler.

$(Py)_4$ ile $(CH)_4$ için etkileşim diyagramında dikkate değer bir özellik “ e_x ” orbitalleridir ki, C_α üzerinde boşluğun yokluğu ile köprüler tarafından çok az etkilenmiştir. $(CH)_4$ orbitalleri ile karışık yüzdeler oldukça düşüktür. $3e_g-P$ ve $3a_{2u}-P$ içindeki $1e_g-(CH)_4$ ve $1a_{2u}-(CH)_4$ için sırasıyla % 3 ve % 2 ye ($2b_{2u}-P$ % 100 $2b_{2u}-(Py)_4$ dür) takabül eder.

“ e_x ” in seti $2b_{2u}$, $3e_g$, $3a_{2u}$ orbitaller, Şekil 2.13 teki metal tuzlarının seviyeleri ile daha açık tanımlanabilir. Karşılaştırılmanın kolay olması amacıyla, Şekil 2.15 te aynı Şekil 2.13 teki komplekslerdeki gibi aynı orbital numaralar uyarlanmıştır. Böylece, P ve Pz nin a_{2u} orbitallerinin sayıları 1 er artmakta ve aslında ilk e_g orbitali $5e_g$ ile numaralandırılmaktadır.

$1a_{1u}$ CH köprüsünün içinden nodal düzlemlere sahiptir ve aslında % 100 $(Py)_4-e_y$ orbitalidir.

Aza ve metin köprüleri arasındaki önemli fark, $(N)_4 p_\pi$ orbitallerin enerji olarak düşükte yerleşmesi sonucunda, oluşumun yüksek elektronegativitesidir. Sonuç olarak, $(N)_4$ üzerinde son yük dağılımı daha negatif olacaktır ve $(Py)_4$ üzerinde daha pozitif olacaktır. Kuvvetli etkileşmeyen $(Py)_4$ orbitallerin enerjilerindeki kaymalarda bu görülebilirdir. “ a_1 ” set ve “ e_x ” set gibi düşükte yerleşenler: $(Py)_4$ üzerindeki pozitif yük sonucunun neden olmasıyla bunların hepsi aşağıya doğru kayarlar. P halka sisteminde olduğu gibi, Pz halka sistem saf $(Py)_4$ orbitalindeki “ e_y ”- $1a_{1u}$ için de bu böyle devam etmektedir (Baerends vd., 2002).

2.4.5 Porfirazinlerin Spektroskopik Özellikleri

π halka sistemlerinin orbital seviye spektrumunun ve altında yatan elektronik yapısının çoğu özelliği, dört pirol halkası ve metin veya aza köprüleri gibi bloklardan oluşan yapıyı ele aldığımızda, fragmentlere yaklaşımdan anlaşılabilir.

Porfirin ve porfirazin komplekslerinin spektral özellikleri, onların fotosentez ve solunum gibi biyolojik proseslerdeki hayati öneminden ve daha sonralar teknolojik uygulamalar potansiyelinden dolayı bu yüzyılın ortalarından bu yana dikkate değer deneysel ve teorik ilgi çekip etmişlerdir. Porfirazinlerin UV-Vis absorpsiyon bandlarındaki mezo-tetraaza sübsitüsyonun etkileri bugüne kadar iyi incelenmiş bir konudur. Örneğin, porfirazin kompleksleri önemli bir kırmızıya kayma, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin sebep olduğu en düşük enerjili Q-bandı ve azametinin ($-CH=$) grupları tarafından $\pi \rightarrow \pi^*$ Soret (veya B) bandı alanı gösterirler. Ayrıca, bu iki ana absorpsiyon bandına ek olarak yapısında S gibi hetero atomlar taşıyan porfirazinler yaklaşık 470 nm de hetero atomdan kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ bandı gösterirler. Porfirin ve porfirazin makro halkalarının farklı doğası; makrohalka merkezli yük transferleri ile tamamının spektral özelliklerinin yanında, geçiş metalleri komplekslerinde gözlenen metal $\rightarrow$ ligand yük transferi ve ligand $\rightarrow$ metal yük transferi geçişlerinde kendini gösterirler.

Porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumu onların pratik kullanımındaki en önemli faktördür. Bu molekülün tetraazakondenzasyonunda π -elektronların sayısı değişmemektedir. Yani porfirin veya porfirazinin moleküler sistemi izoelektroniktir. Porfirinin 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrumu porfirazine geçişinde ikili spektruma dönüşmektedir. Porfirazin molekülünde aynı anda dört elektron verici ve dört elektron alıcı gruplar olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda değişmeler izlenebilmektedir. Halkaya siyano, tert-butilamino

veya n-dialkilaminofenil grupların girmesi Q-bandının 300 nm kadar genişlemesine sebep olarak kromofor sistemin kayması görülmektedir (Baerends vd., 2002).

Porfirazinlerin UV-Görünür bölge spektrumları genelde, asit baz ilişkisi gözlenen ve spesifik çözücülüğünden ileri gelen spektral özellikleri olan asitlerden veya nötral çözücülerden ziyade donör çözücülerde (DMF, DMSO) kaydedilir. Ancak, merkez metali üzerinde hacimli aksiyal ligandları içeren veya alkil grupları ile periferel süstitüe olan porfirazinlerin CHCl_3 ve CH_2Cl_2 gibi az polar olan çözücülerde kaydedilen kendi spektrumları olabilir. Bu bileşiklerin elektronik absorpsiyon geçişleri, metal iyonunun ve onların pozisyonlarının (merkezde veya periferel konumda) tipleri gibi çeşitli süstitüentlere çok bağlıdır.

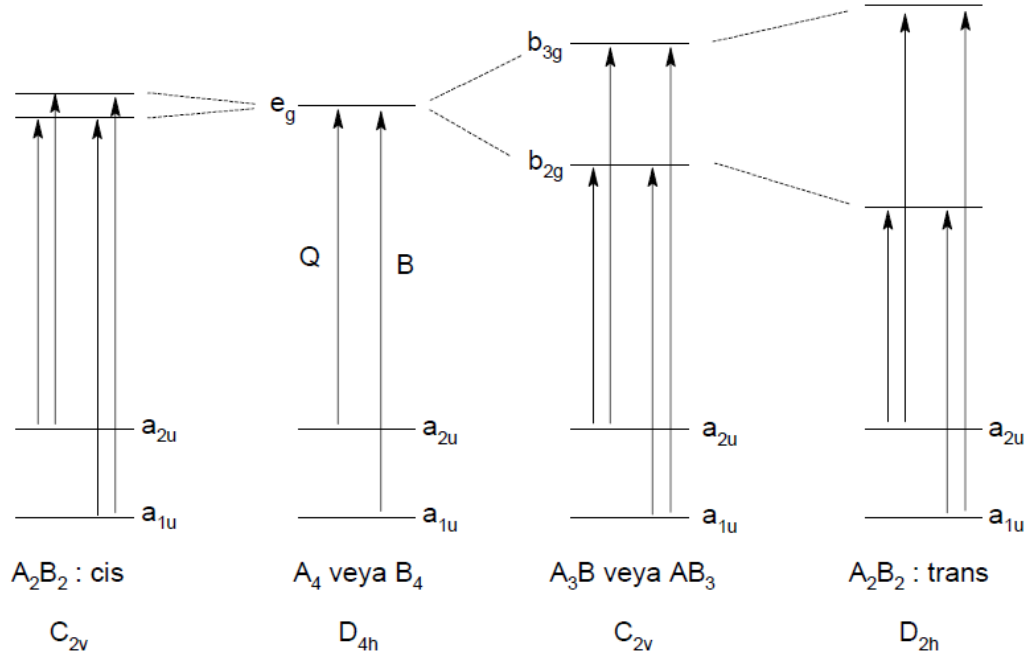
Periferel metallandırmaya bağlı olan Q-bandın yarılmasında az istisna meydana gelir. Bu bileşiklerin periferel metallandırılması simetriyi azaltır ve bu da halkaya diğer türlü konjüge olan heteoatomlar üzerinde yeralan bağlı olmayan elektronlardan ileri gelen orbital değişimini getirir. Periferel konumlarda bu atomlara metal koordinesi ile, elektronlar makrosiklik sistem içinde verilmesi için daha fazla elverişli olmaz ve orbital enerjilerindeki değişim tüm pratik amaçlar için iptal olur. Periferel süstitüentin neden olduğu ek etki, Q-bandının genişlemesine genellikle öncülük eden makrosiklik ek $n-\pi^*$ geçişlerin, π -sistemli N-, S- ve O-atomlarının ortaklanmamış elektronlarının konjügasyonundan ileri gelen Q-bandının genişlemesidir.

Yarılma D_{2h} simetriyi yansıtır. Porfirinik makrosiklikler için Gouterman ın oldukça basitleştirilen 4 moleküler orbitali bu olgunun nitel tanımını sağlar. Genellikle, merkezdeki herhangi bir metal atomunun çıkarılması simetriyi azaltır. Bu da, Q_x ve Q_y olmak üzere, Q-bandının iki farklı absorbansa yarılmasına öncülük etmesine dönüşür. Diğer yandan, metalin tanımı porfirazin simetrisini arttırır.

Porfirazinlerin elektronik spektrumunun Gouterman ın dört orbital modeli kullanılarak açıklanması mümkündür (Şekil 2.16) (Michel, 2000).

Hückel metoduyla valens elektronlarının göz önünde bulundurulup yapılan hesaplamayla, bu modele göre B ve Q-bandı üstteki dolu orbital çifti (a_{1u} ve a_{2u}) ve en altaki boş orbitaller (çifte dejenere e_g) aralarındaki geçişler olarak tanımlanabilir. $a_{1u}^1e_g^1$ ve $a_{2u}^1e_g^1$ uyarılmış konfigürasyonların yakın dejenereye yüksekte yerleşmiş durumdakiye denk gelen B-band ve düşükte yerleşmiş durumdakiye denk gelen Q-band sonucunda kuvvetli konfigürasyon etkileşimini meydana getirir. Q-bandı zayıfken B-bandının tüm yoğunluğu içerdiğinden, bunun nedeni, konfigürasyon karışımının ayrı ayrı tek elektron geçişlerinin geçiş dipollerini

birleştirmesidir. Porfirinik makrosikliklerin metin grubu yerine porfirazinlerde aza grubu gelmesiyle a_{1u} ve a_{2u} orbitallerin dejenere olmasını kısıtlar. $(a_{1u})^1(e_g)^1$ ve $(a_{2u})^1(e_g)^1$ konfigürasyonları arasındaki bu etkileşim azalması düşük-enerji geçişin yasaklı karakterini ortadan kaldırır (Baerends vd., 2002).



Şekil 2.17 Gouterman'ın dört-orbital modeli

Bu tür yapılarda bir çift dejenere BEDMO (e_g) ve daha yüksek enerjili DEYMO (a_{1u} ve a_{2u}) enerji seviyeleri bulunmaktadır. Porfirinlerde, iki DEYMO enerji seviyesi dejenere olup 400 nm civarında yoğun Soret veya B-bandına ve 550 nm civarında zayıf Q-bandına yol açmaktadır. Ftalosiyanın ve porfirazinlerde, bu DEYMO enerji seviyeleri elektronegatif mezo-azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşmektedir. Buna bağlı olarak bu kompleksler $a_{2u} \rightarrow e_g$ ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ olmak üzere iki tür elektronik geçiş göstermektedirler. Bu geçişler elektronik absorpsiyon spektrumlarında daha uzun dalga boylu olan ve $a_{2u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan Q-bandını ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan B-bandını yani Soret bandını oluşturmaktadır. Porfirazin ve ftalosiyanın B-bandı 350 nm civarındadır. Q-bandı ise süstitüe olmamış ftalosiyanın 690 nm civarındayken, süstitüe olmamış porfirazinlerde ise 100 nm maviye kaymıştır. Porfirazinlerin Q-bandındaki kaymanın dalga boyu alkil süstitüentlerle az, heteroatom süstitüentlerle ise daha fazla olmaktadır. Çünkü, hetero atomlu bileşiklerde hetero atomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de söz konusudur.

Bileşikteki simetri azaldıkça, BEDMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olmak üzere ikiye yarılmaktadır. Bu da Q-bandının ikiye yarılmasıyla sonuçlanmaktadır. B-bandının da ikiye yarılmaması beklenir fakat, yüksek enerjili $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ ve $a_{1u} \rightarrow b_{3g}$ geçişleri arasındaki dalgaboyu farklılığı küçük olması sebebiyle görünmemektedir. *Trans-A₂B₂* porfirazinlerde yarımla C_{2v} simetrisinin hakim olduğu A_3B ve AB_3 porfirazinlerine göre daha büyük olur. C_{2v} simetrisine sahip *cis-A₂B₂* porfirazinlerinde de Q-bandında yarımla beklenir ancak bu yarımla gözlenmemektedir.

Tüm elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal, bir singlet hal olarak adlandırılır ve bir manyetik alana konulduğunda elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarımla gözlenmemektedir (Skoog vd., 1998).

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa bu durumda ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelmektedir. Uyarılmış singlet halde, elektronun spini temel haldeki elektron spini ile eşleşmiş durumdadır. Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyettir. Bununla beraber singlet/triplet geçişinin, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan singlet/singlet geçişine göre daha az mümkün olması sonucu bir uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} s den birkaç saniyeye kadar uzayabilirken bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır.

Porfirazinlerin floresans spektrumlarında birinci (S_1) ve ikinci (S_2) uyarılmış singlet durumlar mevcuttur. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınlı, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük bir olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucunda oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde, singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden birkaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bununla beraber, bazı moleküller, bir uyarılmış singlet halinden bir uyarılmış triplet hale geçebilir. Bu olayın sonucu genellikle fosforesanstır. Metal porfirazinlere proton katılması, porfirazinlerin simetrilerinde değişikliğe neden olduğu için absorpsiyon spektrumlarında değişikliklere neden olmaktadır.

Porfirazinler renkli maddeler olup, görünür bölge ve mor ötesi bölgesinde karakteristik absorpsiyon pikleri vermektedirler. Asimetrik porfirazinler de ilişkili simetrik porfirazin ile karşılaştırıldığında benzer optik spektrum gösterirler. Örneğin, asimetrik (etilsülfanil)porfirazinde yaklaşık 354 nm de görülen yoğun bant (Soret bandı), benzer eşit

yoğunlukta yaklaşık 712 nm de bant (Q-bandı) ve $n_{\text{sulfür}} \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin neden olduğu yaklaşık 472 nm de absorpsiyon bandı göstermektedir (Belviso vd., 2004).

2.4.6 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri

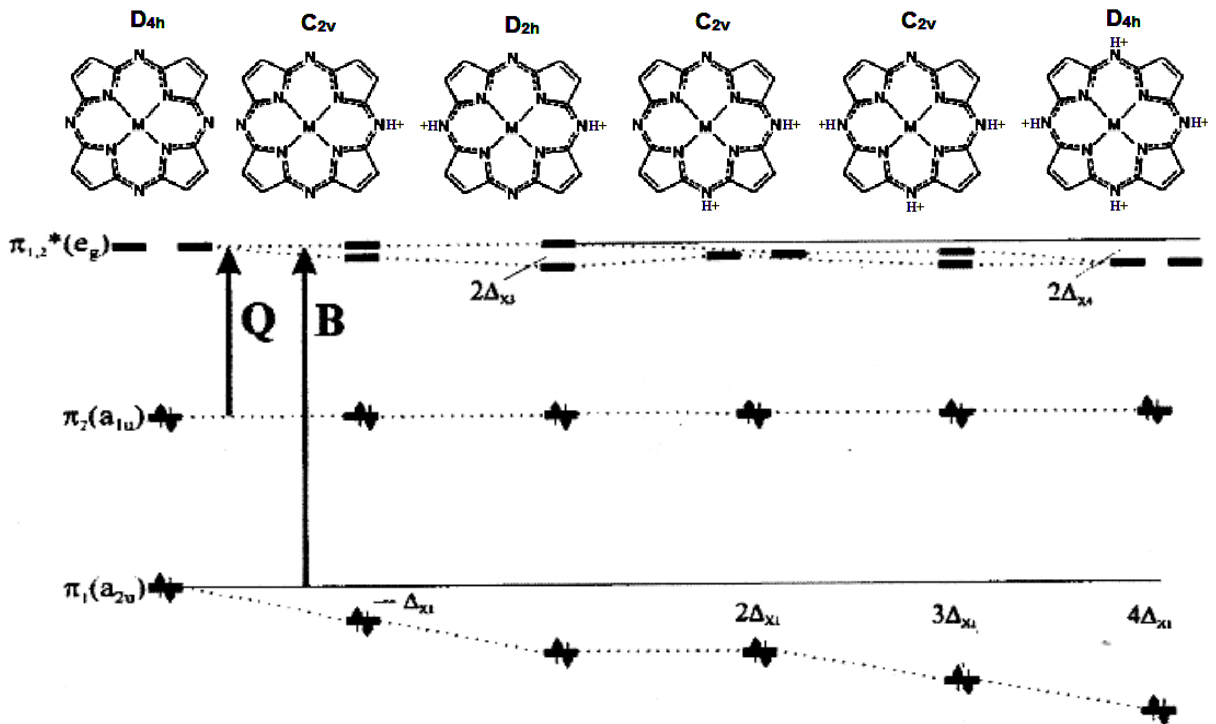
Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır. Buna bağlı olarak, asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane mezo-azot atomuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi ise imino grubunun iyonlaşmasına dayanmaktadır. H_2Pz periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995; Stuzhin ve Khelevina, 1996).



Yukarıda verilen denklem (2.5) te B tetraazaporfirin, HA ise asittir. Asit halleri, asit molekülünden donör merkeze proton transferinin derecesi birbirinden farklıdır. Tetraazaporfirinlerde hem ekzosiklik (mezo) hem de endosiklik (pirolik) azot atomları asit-baz etkileşimlerine katkıda bulunmaktadır. Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorpsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açmaktadır. Metal porfirazirlere proton katılması, onların simetrilerini değiştirmektedir ve dolayısıyla absorbans spektrumlarında değişiklikler gözlenmektedir (Şekil 2.12). Ancak % 100 sülfat asidinde metalsiz porfirazin oda sıcaklığında yeterince kararludur ve asit konsantrasyonunun azalması molekülün parçalanma hızının artmasına neden olmaktadır. Bu da onun hidrolizlenme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Metalsiz porfirazin sülfat asit sulu çözeltisinde hemen parçalanmaya başlamaktadır (Khelevina vd., 2003).

Porfirazinler, dört adet elektron çeken mezo-azot atomlarından dolayı porfirinlerden daha kuvvetli asidik özelliklere sahiptirler. DMSO da H_2Pz için $pK_{a1}=12,36$ ve H_2P için $pK_{a1}=22,35$ olarak elde edilmiştir (Sheinin vd., 1985). Bunun sonucunda piridin gibi bazik çözücülerde yüksek kompleksleşme aktifliğine sahiptirler (Berezin vd., 1985; Stuzhin ve Khelevina, 1996). Mezo-azot atomları tek başlarına zayıf bazik özellik gösterirler. H_2Pz için $pK_{BH^+} = -0,15$ olarak bulunmuştur. Kuvvetli protik asitlerle tamamen nötralleşme reaksiyonlarına katılırlar veya Lewis asitleriyle verici-alıcı kompleksleri oluşturabilirler. Porfirazinlerin iç halkasındaki azot atomlarının mezo-azotlarından daha yüksek net negatif yüke sahip olmalarına rağmen, porfirinlerin yaptığı gibi simetrik H_4Pz^{2+} kasyonu oluşturması olası değildir. Bunun nedeni mezoaza-süstitüe porfirazinlerin sterik faktörler nedeniyle iç boşluklarının porfirinlere göre daha küçük olmasıdır. Süstitüe olmayan porfirazinlerde ise

içteki pirolik azotların protonlanması ve H_2Pz^{+2} kationunun oluşması (% 40 - % 60 H_2SO_4 çözeltisi ile) makrohalkanın aromatik yapısının kaybolmasına ve hızlı parçalanmasına neden olur (Berezin vd., 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).



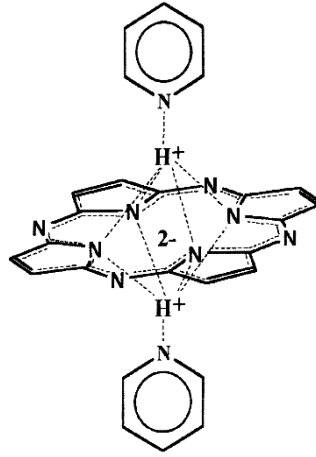
Şekil 2.18 Protonlanmış MP ler için DEYMO ve BEDMO enerji seviye diyagramı

Porfirazinlerde meso-azot atomlarına ilaveten pirol tipi boşluk azotları da zayıf baz oluşunda etkilidir ve böylece güçlü protik asitlerle protonlanabilirler. Aynı zamanda farklı Lewis asitleri ile σ -bileşikleri oluşturmak için verici-alıcı tipi etkileşimlerde bulunabilirler (Khelevina vd., 2000).

H_2Pz ler çok merkezli baz olduklarından, porfirazinlerin asit-baz etkileşimleri hem mezo-azot atomları hem de iç yapıdaki pirol azot atomlarını içerebilir. Metal porfirazin komplekslerinde içteki azot atomlarının ϕn orbitalleri metal iyonları ile koordinasyona katılır, böylece asit-baz etkileşimleri sadece mezo-azot atomlarında meydana gelebilir. Porfirazin ve komplekslerinin

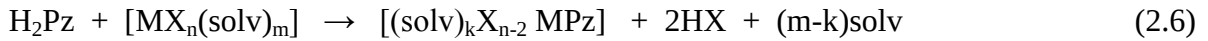
asit ile tepkimesi; farklı protonlanmış yapıların oluşumunu yansıtan elektronik absorpsiyon spektrumlarının karakteristik değişimleriyle yürütülür. Mezo-azot atomlarına proton ilavesi çoğunlukla Q-bandın kırmızıya kaymasına yol açar. İç azot atomlarının protonlanması Q-bandın maviye kaymasına sebep olmalıdır. Pirolik azot atomlarının katılımıyla asit-baz etkileşimleri, H_4Pz^{2+} in elektronik spektrumunda Q-bandın yarılmamasına neden olur (Khelevina vd., 2007).

Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve ftalosiyeninler zayıf organik bazlarla proton transfer kompleksleri oluşturabilirler. Piridinle böyle yapıların oluşumu ilk kez Whalley (1961) tarafından öne sürülmüştür ve DMSO, DMF ve farklı aminlerle de bu yapıları oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 2.18).



Şekil 2.19 Porfirazin molekülü ile etkileşen piridin için olası yapı

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



Piridin halkasındaki N atomlarının protonlanması ve kuaternize olması mezo konumundaki N atomlarının bazlığı azaltır. Asit derişimi %75 in üzerine çıkartıldığında pirolük ve mezo konumdaki azot atomlarının protonlanması da mümkün olabilmektedir ve Q-bandı batokromik olarak 629 ve 672 nm ye kaymaktadır (Pullen vd.,1999).

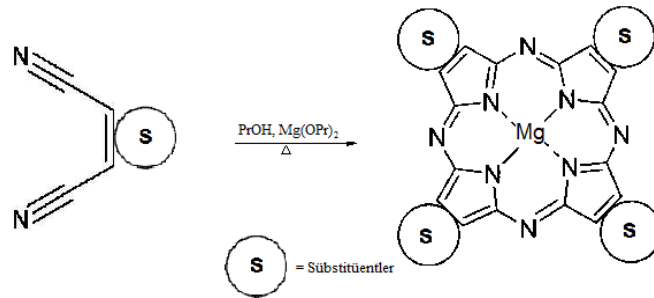
Porfirazinlerin asitlerle etkileşimi elektronik absorpsiyon spetrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açmaktadır. Piridin halkasındaki N atomlarının protonlanması sonucu metalsiz porfirazinler mineral asitlerin sulu çözeltilerinde çözünürlük kazanmaktadırlar (Fitzgerald vd., 1991; Eichhorn vd., 1996).

2.4.7 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

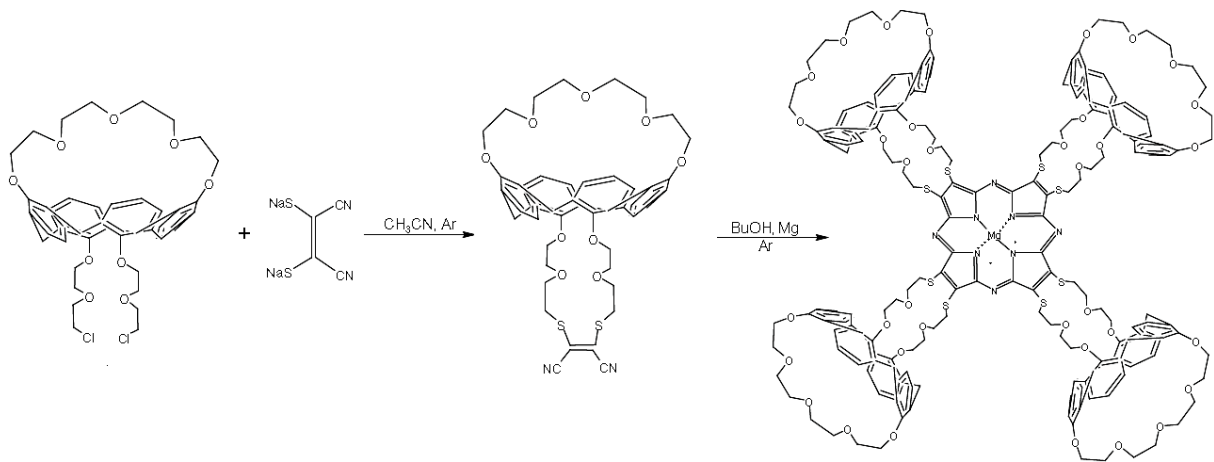
Porfirazin sentezlerinde de genelde ftalosiyeninlerde olduğu gibi dinitril bileşikleri kullanılmaktadır. Fakat burada kullanılan dinitril bileşiği maleonitril, ftalosiyeninlerde ise ftalonitrildir. Tepkimede maleonitrilin *trans* izomeri olan fumaronitrile dönüşmesi büyük bir engel olduğundan sentezlerde daha çok alkil grupları yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilmektedir.

Bahr ve Scheleitzer in 1955 yılında ilk defa yaptığı, ditiyoformik asidin kararlı tuzları belirli şartlar altında dimerleşerek, elementel sülfür kaybıyla kendiliğinden ditiyomaleonitrilin dianyonunu oluşturmaktadır. Bu dianyonun katyonu sodyum, potasyum veya tetraalkil amonyumdan herhangi biri olabilmektedir (Bahr ve Schleitzer, 1957).

Hedeflenen grubun maleonitril tuzuna bağlanmasıyla elde edilen ligand ise, magnezyum iyonunun template etkisiyle oluşturulacak porfirazin halkasının periferik pozisyonlarındaki sübstitüent olarak yerini almaktadır (Şekil 2.19). Kabay ve arkadaşlarının (2009) yaptığı çalışmada, porfirazine periferik konumlardan taç etere bağlı kaliks[4]aren gibi hacimli sübstitüsyonları bağlaması buna örnek olarak verilebilir (Şekil 2.20)



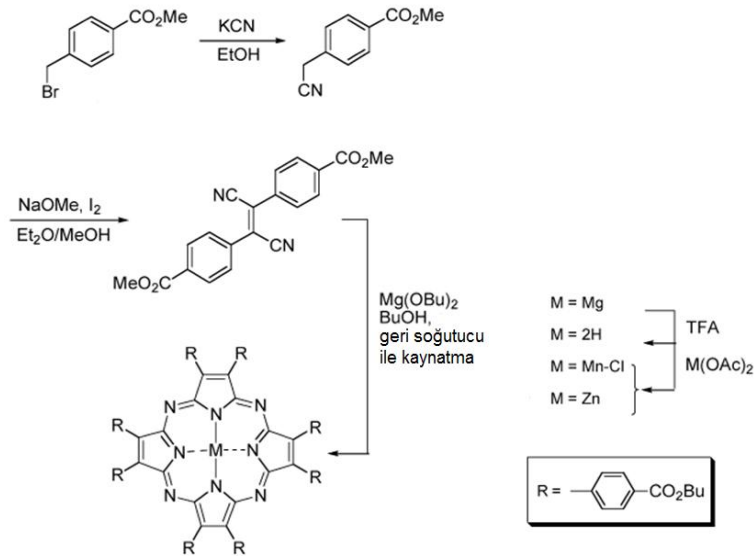
Şekil 2.20 Sübstitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi



Şekil 2.21 Taç etere bağlı kaliks[4]aren türevi içeren metalloporfirazin (Kabay vd., 2009)

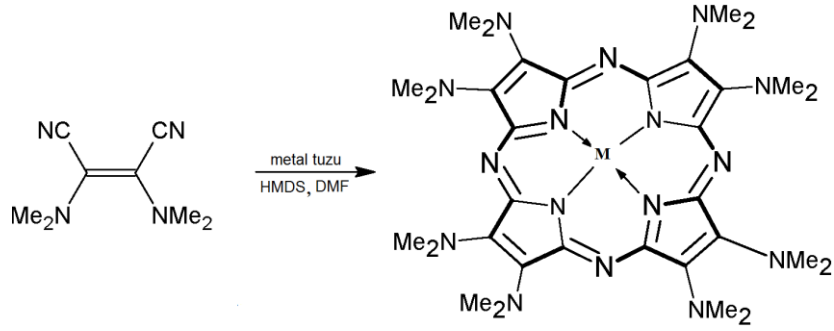
Fitzgerald ve arkadaşları 1991 yılında dialkil dinitrili hazırlayarak kolay bir sentez rapor etmişlerdir (Fitzgerald vd., 1991). Bu yöntem, hem alkil bağlı porfirazinlerin hem de simetrik olmayan porfirazinlerin sentezinde dialkil dinitriller için kalıcılığını korumuştur. Alkil porfirazinler dikkat çekici bir şekilde süstitüe olmamış türevlerinden daha çözünürdür. Bu nedenle bu çok yönlü maleonitril başlatıcıları birçok çözünür porfirazin sistemlerinin sentezinde kullanılmıştır. Özellikle oktaalkil ve oktaaril porfirazinler; lantanit metal iyonu bağlı yüzyüze bakan dimer olarak tanımlanan “sandwich” veya “çift katlı” porfirazinler için ön madde ya da metalli porfirazinlerin temel fiziksel özelliklerini çalışmak için birer vasıta olarak kullanılmışlardır. İndiyum (III) aril porfirazinler linear olmayan optik uygulamalar için çalışılmış ve katı optik sınırlayıcı olarak potansiyel gösterdiği belirtilmiştir.

Porfirazinlerin bir başka sentez yöntemi maleonitril-fumaronitril kullanılarak metanolik dietil eter içerisinde iyotla etkileşimi ile dimerleşme sonucunda gerçekleşir (Şekil 2.21) (Sakellariou vd., 2003).



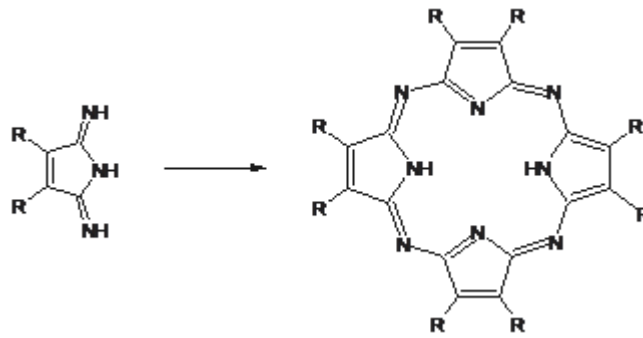
Şekil 2.22 Maleonitril-fumaronitril kullanılarak porfirazin sentezi

Süstitüe olmuş maleonitriller ve metalli birçok çeşitli porfirazinlerin doğrudan sentezi için, yeni bir tek basamaklı tepkimeyle, hafif şartlarda sentez yöntemi Giribabu ve arkadaşları tarafından ortaya konulmuştur. Maleonitrilden metalloporfirazinler, heksametildisilazan (HMDS) ve *p*-toluen sülfonik asitin DMF içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda elde edilmiştir (Şekil 2.22) (Giribabu vd., 2006).



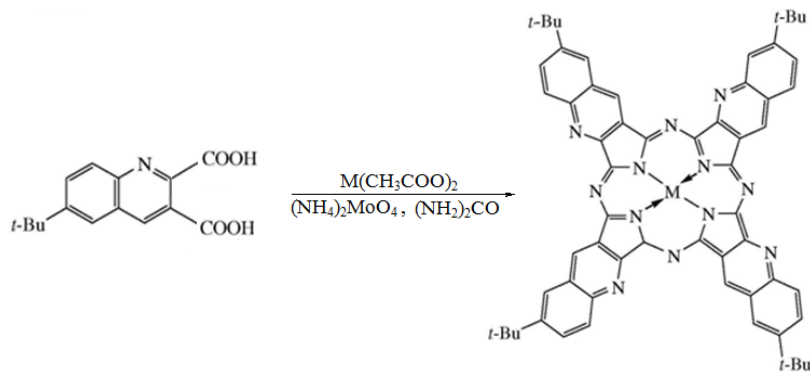
Şekil 2.23 Metalloporfirazinin HMDS metoduyla sentezi

Maleonitril ve fumaronitrilden porfirazin elde edilirken tetramerizasyonun gerçekleşmesinde bazen zorluklar çıkabilmektedir. Böyle durumlarda diimin üzerinden tetramerizasyonun gerçekleşmesi için son zamanlarda yapılan birçok çalışmada başarı sağlanmıştır (Şekil 2.23) (Dabak vd., 1994; Kobayashi vd., 1991; Lee vd., 2001; Forsyth vd., 1998).



Şekil 2.24 Diimin üzerinden porfirazin sentezi

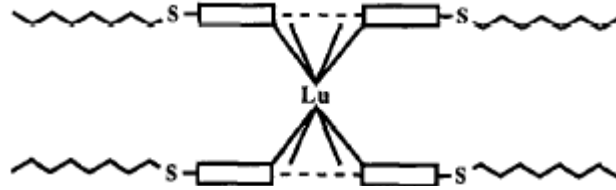
Karbamid sentezi yöntemi olarak bilinen yöntem ile Koffman ve arkadaşları tarafından aromatik-dikarboksilik asit bileşiklerinin template tetramerizasyonu ile tek basamakta MgPz elde edilmiştir (Şekil 2.24) (Efimova vd., 2008).



Şekil 2.25 Dikarboksilik asit bileşiğinin template tetramerizasyonu ile porfirazin sentezi

2.4.7.1 Periferal Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazinler

Schramm ve Hoffman 1980 yılında, hetero atom olarak S içeren sübtitüe porfirazinleri sentezlemişlerdir (Schramm ve Hoffman, 1980). Bu yaklaşım kullanılarak farklı fizikokimyasal özellikte birçok sülfür içeren porfirazin bileşikleri sentezlenmiştir. Ricciardi ve Lelj (1993) (oktilsülfanil)porfirazin lutesyum (III) sandviç kompleksini sentezlemişler ve fizikokimyasal özelliklerini ortaya koymuşlardır (Şekil 2.25) (Ricciardi vd., 1993).

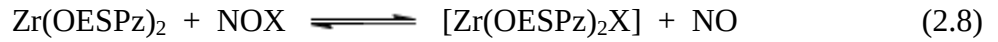


Şekil 2.26 Lu^{III}(OOSPz)₂ sandviç kompleksi

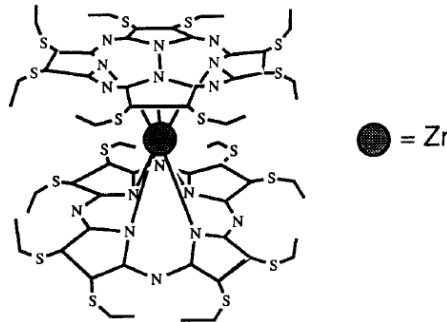
1996 yılında, Ricciardi ve arkadaşları (etilsülfanil)porfirazin ile Zr(NEt₂)₄ muamelesinden (etilsülfanil)porfirazin zirkonyum (IV) sandviç kompleksini sentezlemişler ve bu bileşiğin redoks kimyasını incelemişlerdir. Çözücü içindeki yükseltgen ve indirgen ajan olarak etkileri araştırılmıştır. Nitrozonyum katyonu (NO⁺), tersinir indirgenmeye sahip olmasıyla özellikle yükseltgen ajan olarak uyumludur.



Her ikisi CH₃CN içinde çözünmüş NOX ın (X = BF₄⁻, PF₆⁻) artan miktarlarda Zr(OESPz)₂ a eklenmesi ile;

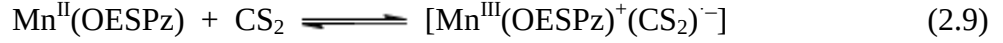


şeklinde kimyasal değişimleri ve koyu yeşilden sarı-portakal renge değişim, spektroskopik olarak da farklı kaymalar meydana gelmiştir (Şekil 2.26) (Ricciardi vd., 1996a).

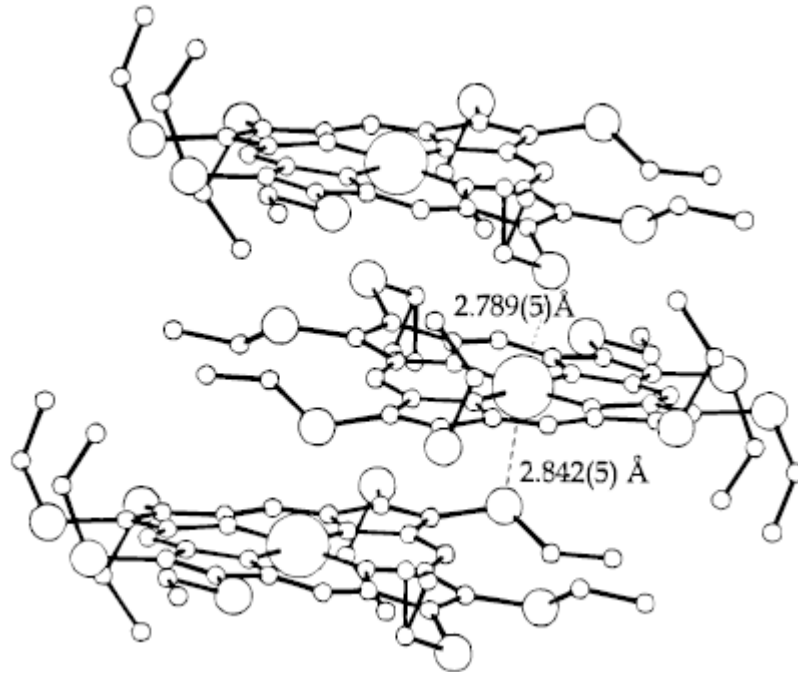


Şekil 2.27 Zr(OESPz)₂ sandviç kompleksi

Ricciardi ve arkadaşları 1998 yılında, (etilsülfanil)porfirazinin mangan (II) kompleksini hazırlayıp, üzerine THF içinde çözünen kuru CS₂ eklenmesiyle denklem (2.9) da gösterilen mangan (III) kompleksini elde etmişlerdir ve kristal yapısını aydınlatmışlardır (Ricciardi vd., 1998b).

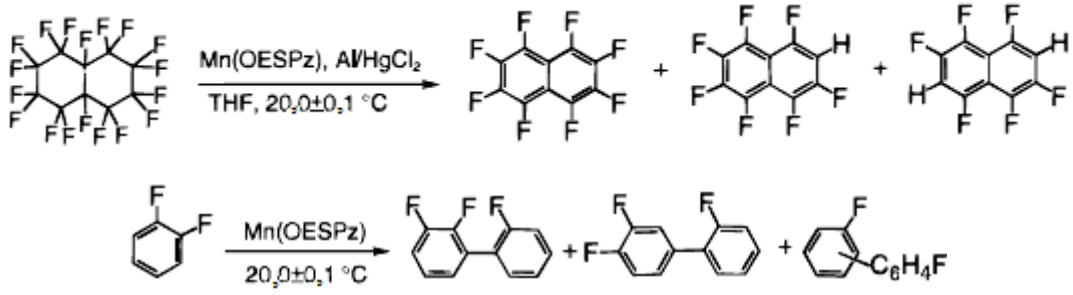


Ricciardi ve arkadaşları (1999) (etilsülfanil)porfirazin kobalt (II) kompleksini sentezlemişler ve metal-ligand bağ uzunluk ve açılarını, kristal yapısını incelemişler. Düşük spin Co²⁺ (S = ½) iyon içeren kompleks, π-sistemin olası katkısıyla, ekstra düzlemsel Co···S etkileşimleri nedeniyle superdeğişim yolu boyunca yayılan moleküller arası ferromanyetik etkileşim sergilediğini tespit etmişlerdir. (Şekil 2.27) (Ricciardi vd., 1999).



Şekil 2.28 Katı haldeki Co(OESPz) nin Co···S ekstra düzlemsel etkileşimleri

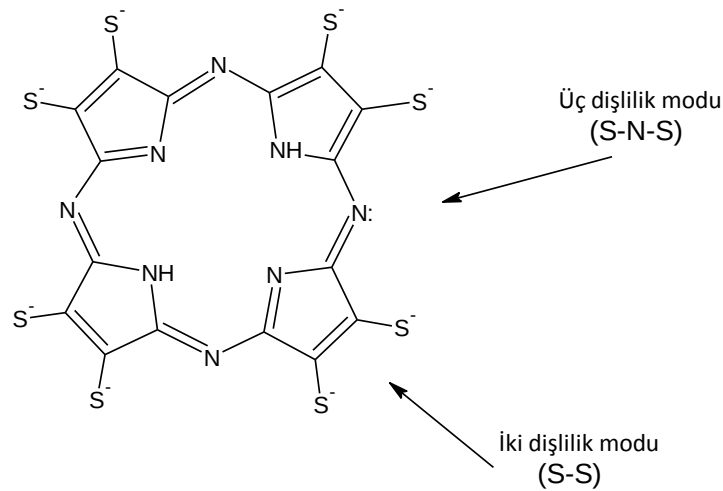
Ayrıca, (etilsülfanil)porfirazinlerin lantanit kompleksinin (Ricciardi vd., 1998a) ve Mn²⁺ kompleksinin (Ricciardi vd., 2000) spektroskopik ve siklik voltametrik davranışları incelenmiştir. Mn²⁺ kompleksini oluştururken, Mn(OESPz)(F) kompleksinin elektrokimyasal veya kimyasal indirgenmesi orijinal mangan (II) türünü yeniden oluşturmakta ve F⁻ iyonunu ayırmaktadır. Bu da mangan (etilsülfanil)porfirazinin defloro katalizör olduğunu belirtmektedir (Şekil 2.28). Tepkime, F[·] radikalın Mn^{II} merkezine oksidatif katılma içermesini ve organik radikalın oluşmasını amaçlamaktadır.



Şekil 2.29 Mn(OESPz) kompleksinin defloro katalizör olarak kullanımı

Periferal sülfür kısmına koordine ekzosiklik metal iyonlu porfirazinler, periferalde iyon seçici tiyo taç eter birimi taşıyan porfirazinler, polieterol türevleri gibi porfirazinler bu yöntemle çalışılan bileşiklerdir.

Pandatif geçiş metal merkezli süstitüe porfirinik moleküllere olan son zamanlardaki ilgi, redoks aktiviteleri, onların elektron transfer özellikleri, manyetik etkileşimi ve valens delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Porfirinleri polinükleyerleştirme dizaynında çeşitli farklı yaklaşımlar meydana çıkmaktadır. Ferrosenler ve taç eterler ile mezo süstitüsyon, bununla birlikte pandatif-kollar ve basket-ağları metal-iyon koordinesiyle süstitüsyon bu kapsamdadır. Piridil gruplar üzerinden metal iyonları periferal koordine eden mezo-tetrapiridilporfirinlerin örnekleri mevcuttur. Fakat, bu komplekslerin çoğunun metal yerleri arasındaki elektronik etkileşiminin boyutu oldukça düşüktür. Velázquez ve arkadaşlarının (1992) sentezlediği $(\text{Pz})(\text{S}^-)_8$ bileşiğinin moleküler yapısı, β -pozisyonlarda periferal olarak dört adet ditiyolen grubu kaynaşmış porfirazin olarak düşünülebilir (Şekil 2.29).



Şekil 2.30 Porfirazinoktatiyolat ligandının koordinasyon modları

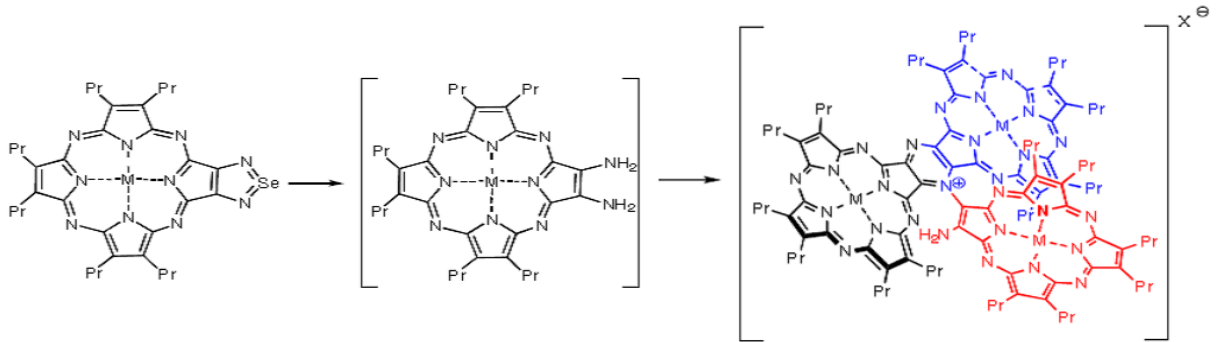
Bu yapı, merkezinde olduğu gibi periferel konumlarında da metal iyonlarının geniş alanınının şelatına imkan sağlayacaktır. Dahası, metal-ditiyolen kompleksler yüksek delokalize p_{π} -esaslı moleküler orbitaller sergilerler, metalloporfirinlerin yaptığı gibi, konjügasyonun yüksek derecesi tüm ligand boyunca denenmiş olur. Periferel metal iyonu ile porfirazin π -sistemi arasındaki etkileşiminin sonucu olarak, metal-metal etkileşimlerine porfirazin π -sistemin arabuluculuk ettiği düşünülebilir. Bu porfirazinoktatiyolat ligand, bir tanesi merkez boşlukta ve dört tanesi periferel konumda olmak üzere, 5 tane metal atomu ile koordine olabilir. Ayrıca, periferel metaller iki farklı koordinasyon modda: üç dişlilik (S-N-S) ve iki dişlilik (S-S) modu şeklinde olabilirler. Bunlardan üç dişlilik modu porfirazinde gözlenen mezo-azot koordinasyonunun ilk örneğini sunmaktadır (Velázquez vd., 1992). Son zamanlarda nötral tiyoporfirazinlerin bağlanma yeteneği de araştırılmıştır (Prasad vd., 2003).

2.4.7.2 Periferel Konumlarda Azot İçeren Porfirazinler

Diaminomaleonitril üzerinden elde edilen amino maleonitrillerden azot substitüe porfirazinler sentezlenmiştir (Mani vd., 1994). Sentezlenen bu bileşiklerden yük transfer komplekslerinde, periferel bağlanma çalışmalarında ve yeni seko porfirazinler için başlatıcı olarak yararlanılmıştır.

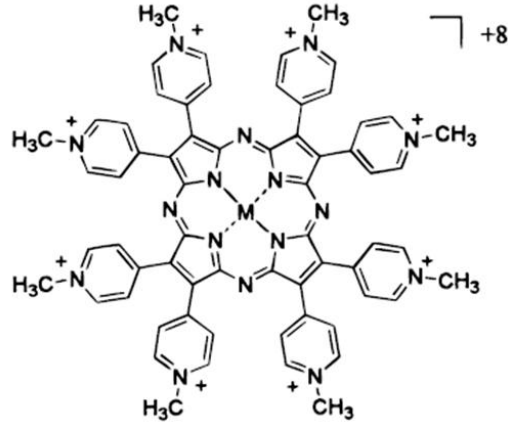
Azot substitüe porfirazinler diaminomaleodinitrilden türetilen ikinci tip hetero atom türevleridir. Oktakis(dimetilamino)porfirazinler elektronca zengin sistemlerdir ve C_{60} ile yük transfer komplekslerini hazırlamak için kullanılmışlardır (Hochmuth vd., 2000).

Goslinski ve arkadaşları 2009 yılında, periferel azot atomları üzerinden birbirine bağlanan porfirazin halkalarını, trimetalik porfirazin triadını elde etmişlerdir (Şekil 2.30) (Goslinski vd., 2009).



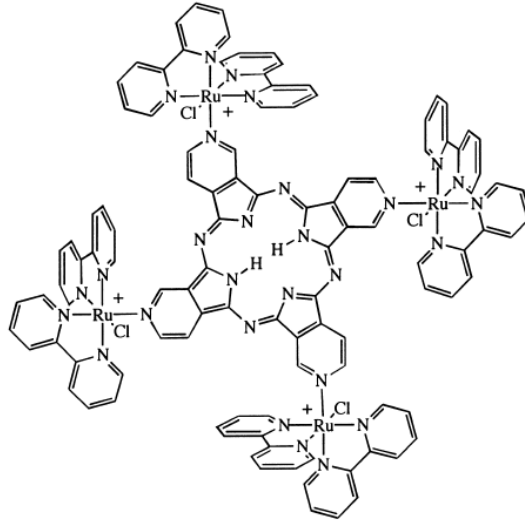
Şekil 2.31 Trimetalik porfirazin triadı sentezi

Azot içeren heterosiklik halkaların porfirazinlere bağlanması çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Stuzhin vd., 1998). 1970 yılından sonra Luk'yanets grubu çok sayıda çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Suda klor tuzları olarak serbestçe çözünebilen oktakatyonik porfirazin $\text{MPz}(\text{Me-pyr})_8^{8+}$ elde edilmiştir. Bu tarz porfirazinin DNA üzerine etkisi incelenmiş ve DNA ya bağlandığı gözlenmiştir (Şekil 2.31) (Hoffman vd., 1999; Anderson vd., 2000).



Şekil 2.32 Oktakatyonik porfirazin

Toyama ve arkadaşları (1998) tarafından piridin halkasındaki azot atomu üzerinden metal bağlı porfirazin türevini sentezlemişlerdir (Şekil 2.32) (Toyama vd., 1998).

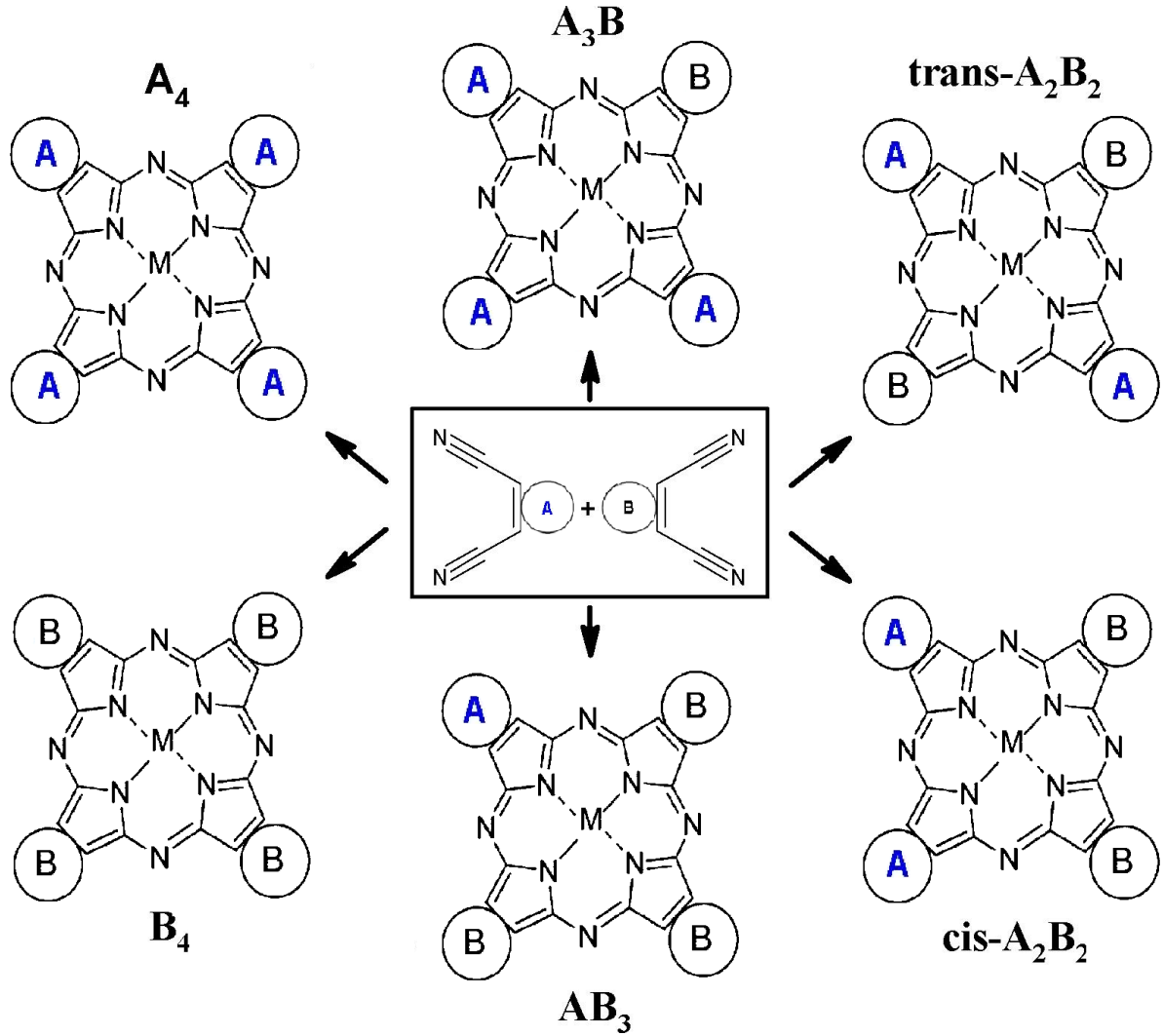


Şekil 2.33 Periferik konumdaki piridin azotu üzerinden dört adet $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ grubu içeren porfirazin

Taç eterli bileşikler, asimetrik dimetilamino türevleri ve sülfür bağlı porfirazinler gibi, oksijen süstitüe porfirazinler de mevcuttur (Andersen vd., 1998).

2.4.7.3 Asimetrik Porfirazinlerin Sentezi

Periferal pozisyonlarında en az iki çeşit substitüente sahip olan porfirazinler asimetrik porfirazinler olarak isimlendirilirler. Farklı iki A ve B gibi dinitril türevinin aralarındaki karışık siklotetramerizasyonları altı farklı ürün: AAAA (A_4) ve BBBB (B_4) olmak üzere iki tane simetrik porfirazin, AAAB (A_3B), AABB (*cis*- A_2B_2), ABABA (*trans*- A_2B_2), ABBB (A_3B) olmak üzere dört adet asimetrik porfirazin ürünü meydana getirmektedir (Şekil 2.33).

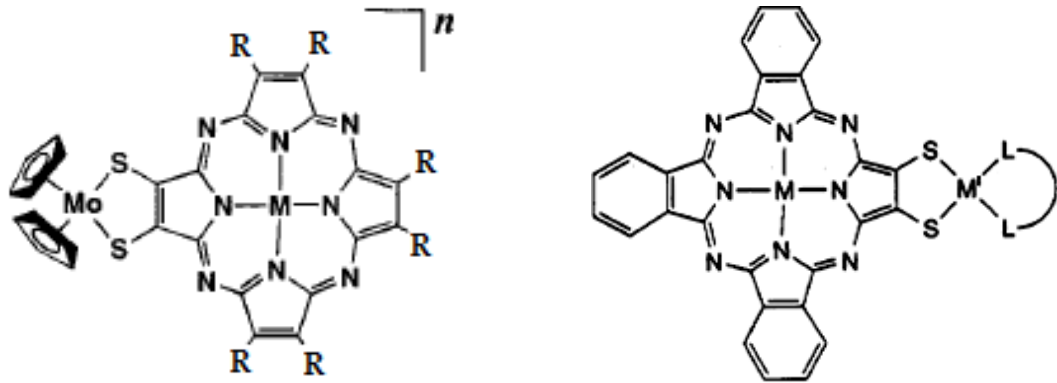


Şekil 2.34 Simetrik porfirazin yanında asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi

Elde edilen farklı porfirazin ürününün miktarı her iki başlangıç maleonitril türevinin molar oranına ve reaktivitelerine bağlıdır. Eşit reaktiviteli iki farklı başlangıç maddesinin eş miktardaki mollerinin tepkimesi sonucu, istatistiksel analize göre, toplam porfirazin miktarı içerisinde % 6,25 A_4 ve B_4 , % 25 A_3B ve AB_3 , % 12,5 *trans*- A_2B_2 ve % 25 *cis*- A_2B_2 şeklinde bir karışım meydana gelmektedir. Eğer iki çeşit substitüentin polariteleri farklı ise

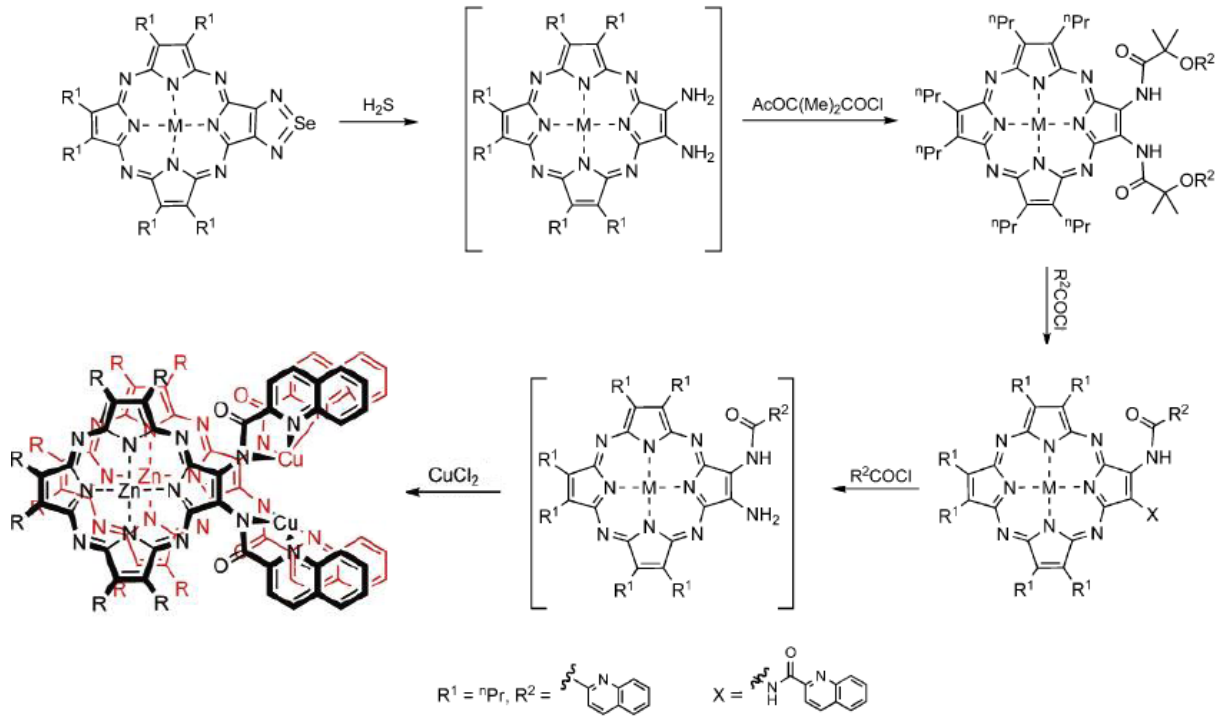
Dimetalik sistemler, katalizör olarak, ligand spin-kenetlenme arabuluculuğu ve biyomimetik kimyadaki uygulamalarından dolayı büyük ilgi çekmektedirler. Ultayüksek-spin moleküllere yol açacak metal iyonları etkileşimi için magnetik yapıli korelasyonların geliştirilmesinde kullanılmaktadırlar. Makrosiklik yapılardaki periferall metaller porfirazin π -sistemi ile kuvvetli kenetlenebilmektedirler. Porfirazin veya metal fragmentlerin tek başına

gösteremeyecekleri fiziksel özellikleri meydana getirerek elektronik ve manyetik cihazlarda kullanıma yararlı olmaktadır. Heterobimetalik bileşikler özellikle önemlidirler. Çünkü, moleküler birimi içindeki iki farklı metal iyonları arasındaki etkileşimi aynı çeşit iki metal iyonları arasındaki etkileşimden daha farklıdır. Heterobimetalik komplekslerin sentezinin homometalik olanına nazaran zor olmasıyla birlikte, çoğu “ligand gibi kompleks” yaklaşımı ile sentezlenmektedirler. Porfirazinler, üzerinde periferel şelatlar oluşturulabilecek elverişli yapı iskeletleri olarak kullanılabilirler ve bu da bir tane metal iyonunu porfirazin çekirdeğinde içeren diğer metal iyonunu periferel bağlayan heterobimetalik komplekslerin hazırlanmasını mümkün kılmaktadır. Birden çok tiyol, amin veya alkol periferel süstitüentleri taşıyan porfirazinler multimetallik koordinasyon komplekslere çevrilmesi ile, merkez boşluktaki metal iyonu ile periferel iki dişli S, N veya O ligand birimleriyle bağlı metal iyon veya iyonlarıyla elektron transferi ve manyetik değişim sergilemektedirler. Bu tarz porfirazinlere “*solitaire*” porfirazinler de denmektedir (Şekil 2.35) (Baumann vd., 1994; Baumann vd., 1996; Goldberg vd., 1998; Zhong vd., 2006; Goslinski vd., 2006).



Şekil 2.36 Dimetalik asimetrik porfirazinler

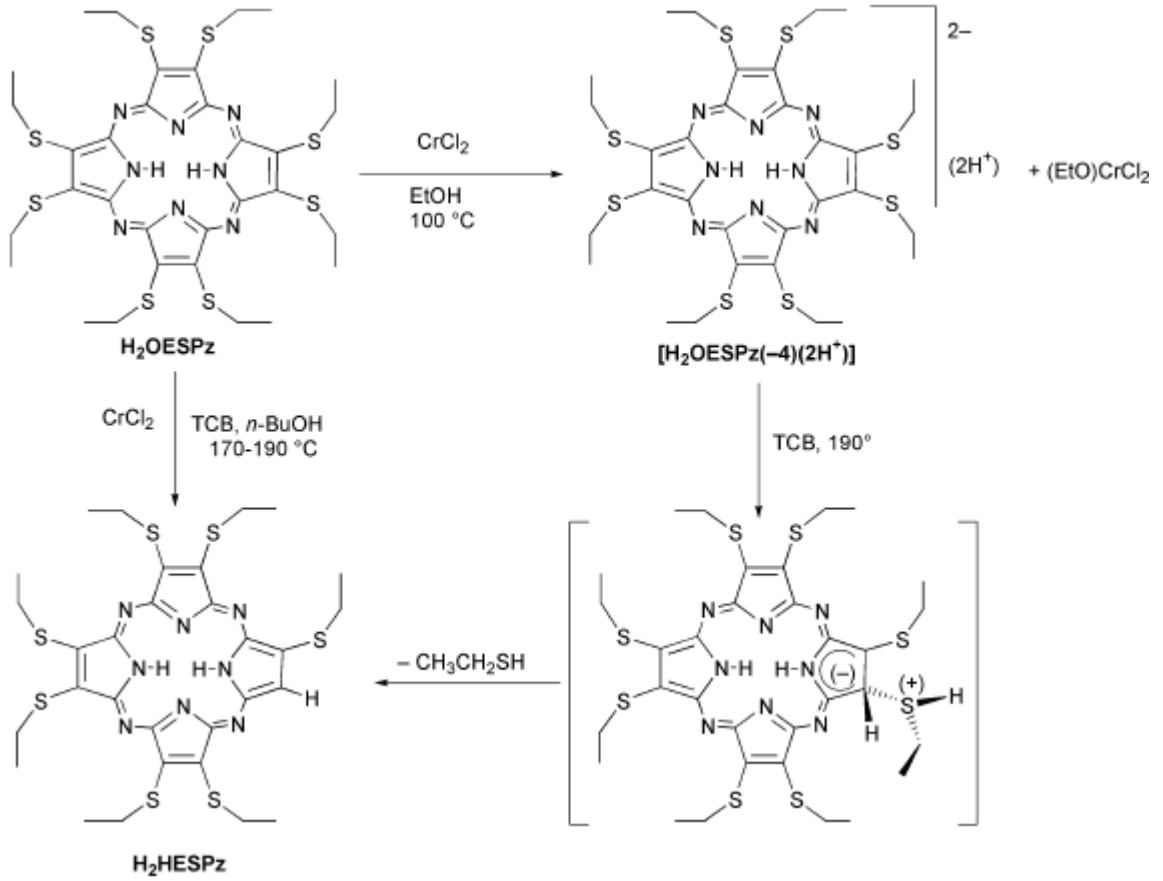
Periferel metal içeren asimetrik porfirazinleri farklı bir strateji ile Goslinski ve arkadaşları (2006) sentezlemişler ve kristal yapısını aydınlatmışlardır. Baum ve arkadaşlarının porfirazin sentezi prosedürünü ve Collins ligandlarını kullanarak, selenodiazol kaynaşmış porfirazinin redüktif deselenasyonu sonucunda oluşan labil porfirazindiamino'nun açillendirilmesi yapılmış ve nihayetinde periferel metal bağlı yüz yüze sıralanmış porfirazin dimeri oluşturmuşlardır (Şekil 2.36). Selenodiazol çökeltisi ile halka kaynaşması üzerinden periferel porfirazindiamino gruplarının gizli olduğu ilk olarak Ercolani ve diğer çalışanlar tarafından rapor edilmesi, çeşitli geniş porfirazinik sistemlerin sentezi için esnek bir metod denenmiş olmasına imkan tanımıştır (Goslinski vd., 2006).



Şekil 2.37 Periferel metal bağı yüz yüze sıralanmış porfirazin dimeri

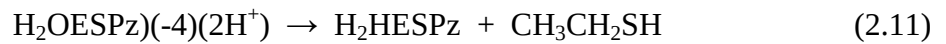
Asimetrik porfirazin farklı sentezleri arasında ilginç ve yeni bir yöntem Belviso ve arkadaşları tarafından (2001) yayınlanmıştır. Sentezledikleri tam süstitüe (etilsülfanil)porfirazin (H₂OESPz) 1,2,4-triklorobenzen (TCB)-n-butanol karışımındaki CrCl₂ ile muamele ederek etilsülfanil uçlarından birinin koparılmasıyla, yani hidrojen atomu ile yer değiştirilmesiyle asimetrik (etilsülfanil)porfirazin % 40 ın üzerinde verimle elde etmişlerdir (Şekil 2.37). Simetrik ve asimetrik olanları metal kompleksleri ile beraber spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmışlar. Bu temkime yolu, yüksek sıcaklıkta molekül içi yeni düzenlenmenin sonucunda, etil sülfat grubunun H⁺ ile nükleofilik süstitüsyona uğramasıyla iki-elektron indirgenmiş deprotonlanan porfirazinin oluşumu olan asimetrik porfirazinin [(H₂OESPz)(-4)(2H⁺)] (Şekil 2.38) beraberinde oluşmasına yol açmıştır. Bu bileşik kuru TCB de ısıtılmasıyla asimetrik porfirazine çevrilmiş ve metal kompleksleri elde edilmiştir. Gürüldüğü gibi iki farklı yol ile aynı asimetrik porfirazin elde prosesi mümkün olup, aynı kpta her iki yol da oluşabilmektedir. Bu basamakların geçişi renk farklılıklarından da belli olup, ayrı basamaklarla veya bir kerede nihai ürün elde edilebilmektedir. EtOH içindeki ilk tepkime basamağının stokiyometrik denklemi aşağıdaki gibidir.





Şekil 2.38 H₂OESPz i tek veya iki aşamalı basamakla H₂HESPz ye çevirerek asimetric porfirazin sentezi

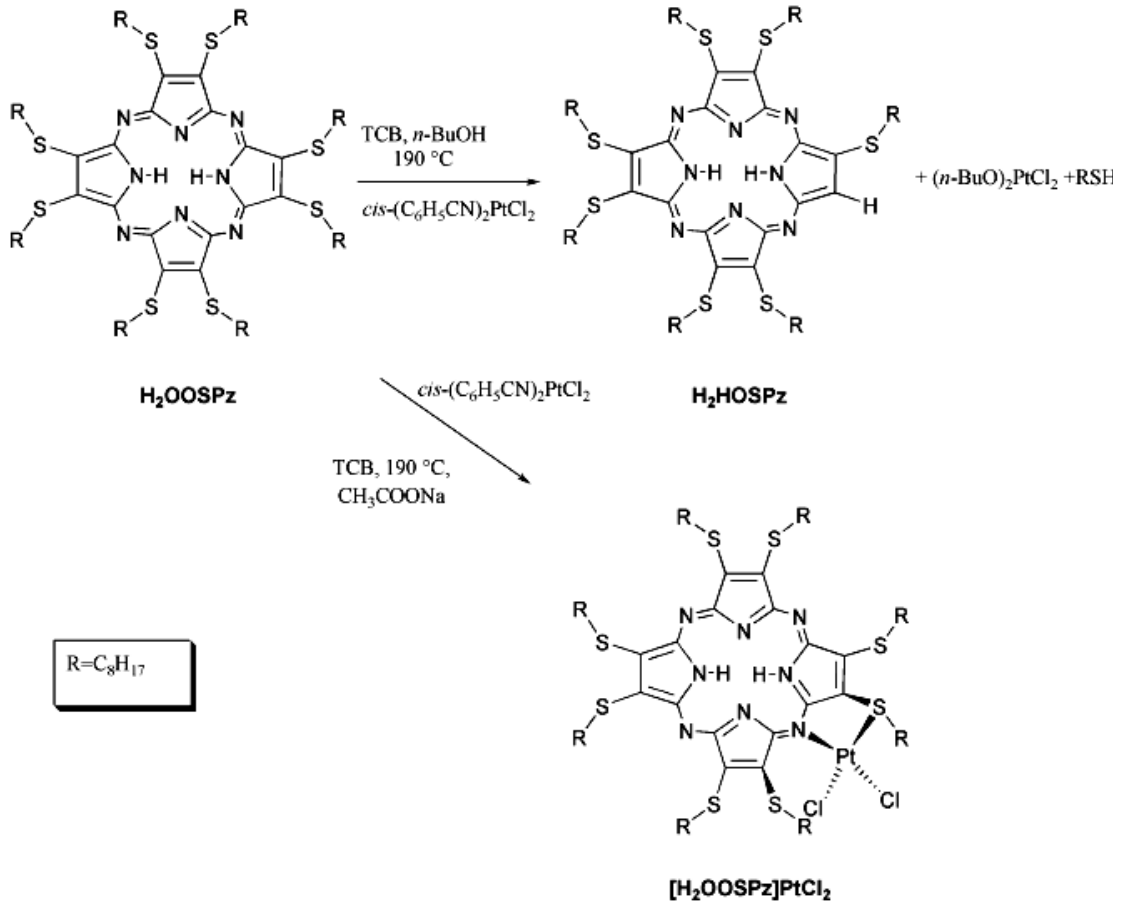
İkinci basamakta, yüksek sıcaklık ve kuru TCB e ihtiyaç vardır. İndirgenmiş H₂OESPz)(-4)(2H⁺) porfirazinin asimetric porfirazine çevrilmesi CH₃CH₂SH kopmasını beraberinde getirmektedir.



Bu yapısal yeniden düzenlenmeleri mantıkla açıklayacak olursak, pirolük β pozisyonunda net hidrid transferi ve ekte bulunan etilsülfanil grubun sülfür atomunun protonlanması diyebiliriz. H⁻ oluşumu hem de pirolük β pozisyona atak etmesi, yüksek tepkime sıcaklığı ile, etilsülfanil grubunun iyi elektron çekme yeteneği ile ve stabilite etantiyolun iyi ayrılıcı grup gibi davranma eğilimi ile etkili olmuştur.

İlginç bir şekilde, NiOESPz in CrCl₂ ile (TCB)-n-butanol karışımındaki muamelesi NiHESPz asimetric porfirazini aynı verimle daha kısa zamanda meydana getirmiştir. Bu davranışın Ni[(H₂OESPz)(-4)(2H⁺)] in bilinen reaktivitesinden kaynaklanmış olabileceği tahmin edilmektedir (Belviso vd., 2001).

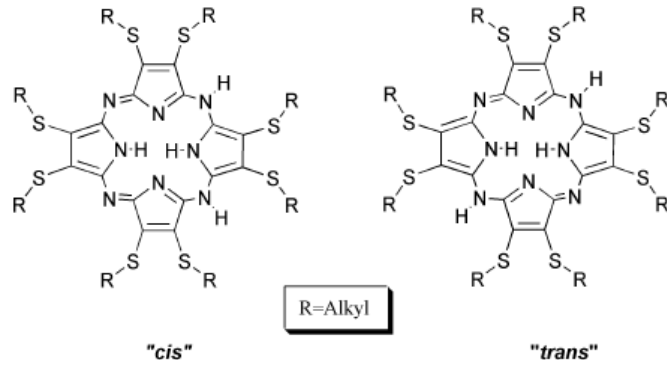
Buna benzer olarak, Belviso ve arkadaşları 2004 yılında, (oktilsülfanil)porfirazinin (H_2OOSPz), indirgeyici ajan olarak kullanılan iki-elektron donör *cis*-bis(benzonitril)dikloroplatinyum (II) kompleksi ile 1,2,4-triklorobenzen-n-butanoldeki tepkimesi sonucu asimetrik 2H-heptakis(oktilsülfanil)porfirazin (H_2HOSPz), sodyum asetat ve TCB varlığında $PtCl_2$ molekülünün S,N- $PtCl_2$ koordinasyonu ile $[H_2OOSPz]PtCl_2$ kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 2.38). H_2OOSPz nin N-bromosüksinimid (NBS) ile muamelesi ile $H_2HOSPz(Br)$ elde etmişlerdir. Elde edilen bir oktilsülfanil ucu kopmuş olan ve bu uca bromür bağlanmış olan asimetrik porfirazinin, simetrik olan analogları gibi mezomorfik özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen ürünlerin redoks ve optik özelliklerini incelemişlerdir. İki elektron indirgenmesiyle diprotonlanmış porfirazin, ($H_2OOPz(4^-)(H^+)_2$) (hemiporfirozinojen) (Şekil 2.39), yine burada da oluşmuştur.



Şekil 2.39 Asimetrik (alkilsülfanil)porfirazin ve $PtCl_2$ koordine kompleksinin sentezi

Bu çalışma, alkilsülfanil ucunun kopartılmasıyla ilginç asimetrik porfirazin eldesinin yanısıra, $PtCl_2$ fragmentinin makrosiklik halkaya periferik bağlandığında, aza köprüsü ve tiyoetere koordine olarak S-N_b-S boşluğuna metal bağlı ilk asimetrik (alkilsülfanil)porfirazin örneği

olmuştur (Belviso vd., 2004).

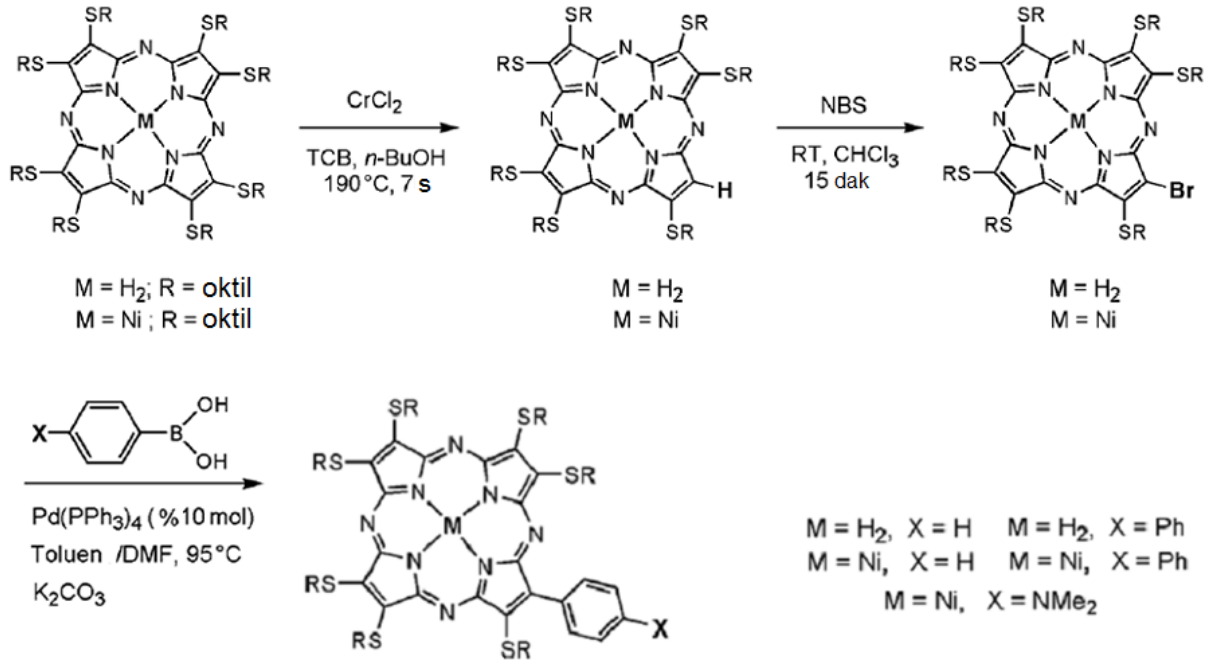


Şekil 2.40 İki-elektron indirgenmiş deprotonlanan porfirazinin $[(H_2OASPz)(-4)(2H^+)]$ yapısı

Belviso ve grubu (2008) mono asimetrik β -aril (oktilsülfanil)porfirazin ve Ni(II) komplekslerini sentezlemiş ve mezomorfik özelliklerini incelemişlerdir. Daha önceden açıkladıkları asimetrizasyon yöntemine göre elde ettikleri mono β -bromo süstitüe porfirazinelere tetrakis(trifenilfosfin)-paladyum(0) katalizörlüğünde ve potasyum karbonat varlığında Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesi ile uygun bir boronik asit türevi bağlamışlardır (Şekil 2.40). Metalsiz bromlu heptakis(etilsülfanil)porfirazinin Suzuki kenetlenmesi daha yavaş ilerlerken, aynı tepkime Ni(II) kompleksine uygulandığında daha hızlı ve yüksek verimli gerçekleşmesi ilginçtir. Bu davranış porfirinik makrosikliklerin metal-katalizli kenetlenme tepkimelerinde gözlenenlere benzemektedir. Arillendirilmiş ürünlerin spektroskopik özelliklerine bakıldığında, UV-Görünür bölge spektroskopisi brom ve aril süstitüentli nikel komplekslerinde batokromik bir kayma gözlenmiştir. Ayrıca DSC ölçümleri Br türevlerinin ve heptakis(oktilsülfanil)porfirazinin Ni(II) komplekslerinin mezofaz kararlılıklarını ölçmüşler ve bu bileşiklerin iki kolumnar mezofaz gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Porfirazin makrohalkalarının üzerinde gerçekleştirilen ilk Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesi örneği olan bu çalışmada, mono-bromo porfirazinelere uygulanan Pd-katalizli tepkimeyle geniş aralıkta asimetrik β -aril süstitüe türevlerine ulaşılmasını sağlayacak şekilde arillendirilmiştir. Belviso grubunun daha önceden geliştirdikleri yönteme göre metalsiz ve Ni (II) metalli tam süstitüe (alkilsülfanil)porfirazinlerin alkilsülfanil uçlarından sadece birinin tek-elektron verici $CrCl_2$ ile hidrojen ile yer değiştirilmesiyle asimetrik β -H-süstitüentli porfirazinlerin eldesi, % 40 dan daha verimli, kolay saflaştırma yöntemleri ve çok temiz bir tepkime olmasıyla büyük avantajlar sağlamaktadır. Periferik mono β -hidrojenli ucun tek-basmak NBS ile bromlanarak, daha sonrasında makrohalkaya süstitüentlerin geniş alanlı

moleküler yapısını yerleştirmek için uygun aramaddeler oluşturulabilmektedir.



Şekil 2.41 Asimetrik süstitüe (oktilsülfanil)porfirazinlerin sentezi

Bromlu uca, elektronik konjügasyonu ve molekül içi etkileşimleri genişletebilecek türden gruplar bağlandığında ise, bu makrosiklik yapıların elektronik ve mezomorfik özelliklerinin bir akort oluşturmaya yol açmaktadır (Belviso vd., 2008).

2.4.7.4 Sentezlerde Template Tepkime ve Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi

Diğer makrosiklik türevlerinde olduğu gibi, porfirazin eldesinde de çok kullanılan yöntem dinitril üzerinden tetramerizasyonla halka kapanmasında template (kalıp) tepkimesinin kullanılmasıdır. Porfirinlerin periferik konumlarına hetero atom bağlanması zordur (Velázquez vd., 1990; Guo vd., 1996). Porfirazinlerde dinitrilin siklizasyonu ile süstitüe olmamış porfirazinlerin ve süstitüe olmuş simetrik yapıların sentezi yapılabilir. Bu tepkimelerde template olarak kullanılan metal butoksit veya propoksit olarak Mg^{2+} dir.

Makro halkalı ligandların metal komplekslerinin, doğrudan doğruya tepkime ortamında elde edilmiş olmasına “template tepkimesi” denmektedir. Template etki olmaksızın gerçekleşmesi mümkün olmayan pek çok tepkime bu sayede mümkün hale gelmektedir. Ürünün, başlangıç reaktiflerinden metalsiz olarak elde edilmesi güç veya imkansız olursa, doğrudan metal kompleksi oluşturulabilmektedir. Ayrıca, seyreltik ortamda çalışma zorunluluğu ortadan kalkmaktadır ve elde edilmek istenen makrosiklik halka üzerinde sterik ve konformasyonel

açından istenilen kontrol yapılabilir. Fakat, bütün metal iyonları template etki göstermemektedir. Bu nedenle, istediğimiz bir tepkime için uygun bir metal iyonu bulunamayabilmektedir. Bazı durumlarda ise, metal kompleksi halinde elde edilen üründen metal atomunu koparmak mümkün olmamaktadır veya template tepkime sonucunda elde ettiğimiz ürün, istediğimiz halka büyüklüğünün dışına çıkabilmektedir ya da oligomerleşmeler meydana gelebilmektedir.

Makro halkalı koordinasyon bileşiklerinde kararlılık önemli bir faktördür. Kompleksleşme olaylarında, makro halkalılar çözücüler ile yarışma halinde olduğundan çözücünün değişikliği ligandın bağlanma özelliğini değiştirebilmektedir. Burada, düşük dielektrik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olmaktadır. Ayrıca, çözücünün donör atom sayısı da kompleks kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir. Eğer büyük katyonlar ile çalışılırsa komplekslerin kararlılığı çözücü tarafından daha az etkilenmektedir. Kuvvetle çözünen çözücülerde ise en büyük seçicilik görülmektedir. Bunlar küçük katyonlar için daha büyük ilgiye sahip olduklarından kompleksin kararlılığını azaltmaktadırlar (Erdoğan, 2008).

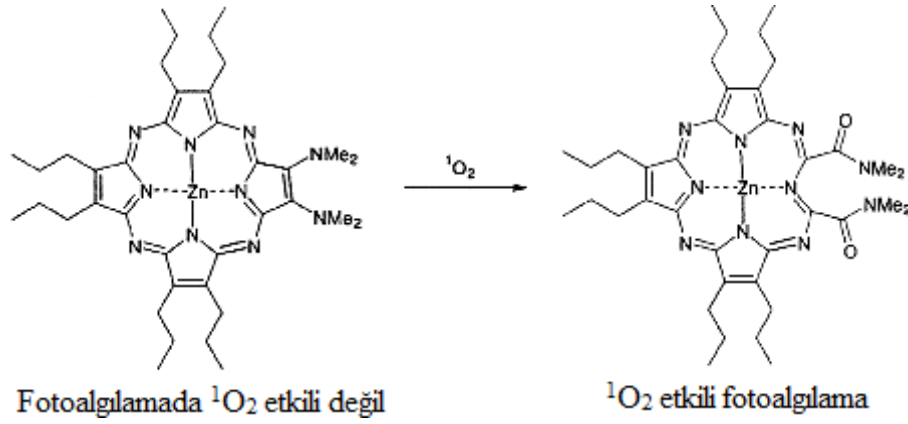
2.4.8 Porfirazınların Kullanım Alanları

Halka üyesi olarak kükürt, azot ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Işığın ve boyanın tıbbi koşullar için kullanılması 4000 sene gerilere, bitki ve güneş ışığı yardımlarıyla tedavi eden eski Mısırlılara kadar dayanmaktadır. Tedavinin başarılı olması, bitkilerde var olan psoralenlerin (furanokumarinler) arabaluculuk ettiği fotodinamik tepkime sonucundadır (Ali ve van Lier, 1999).

Fotodinamik terapi (FDT), fotohissedici, ışık ve özellikle singlet oksijen gibi reaktif oksijen türlerini üreten moleküler oksijenin kombine bir etkisi olarak tanımlanmaktadır (Bonnett, 1995, Bonett, 2000).

Günümüzde hematoporfirin ve protoporfirin gibi porfirin türevleri FDT için fotoalgılayıcı olarak kullanılmaktadır. Bir fotoalgılayıcı varlığında, fotooksidasyon singlet oksijen yoluyla ilerlemektedir. Triplet haldeki dioksijen uyarılmış haldeki singlet oksijeni oluşturmaktadır ve bu oksijen, ürün oksidi oluşturmak için bir sübstrat ile tepkimeye girmektedir (Sakamoto, vd., 2002). Singlet oksijenin oluşumu için iyi bir örnek fotoalgılayıcı seko-porfirazin Şekil 2.41 de verilmiştir (Sakellariou vd., 2000).



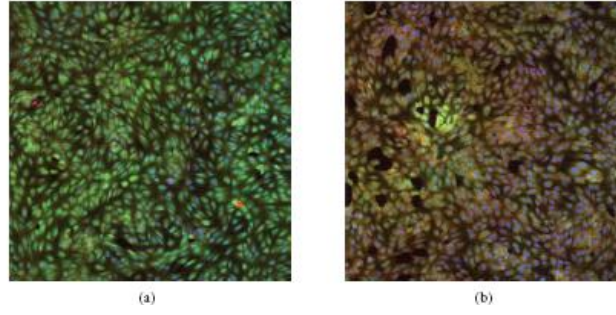
Şekil 2.42 Fotoalgılayıcı porfirazin

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

Bağıışıklık sistemi hastalıklarda, özellikle kanser tedavisinde porfirazinlerin ve diğer tetrapiröl türevlerinin faydalı roller üstlenebileceği düşünülmektedir.

FDT de fotoalgılayıcı olarak porfirazinlerin kullanılmasını amaçlayan çalışmalar yapılmıştır. Asetilen süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin fotooksidasyon özelliğine sahip olduğu gibi, ileride fotodinamik terapide photohissedici olarak kullanmak için umut verici bir madde olmuştur (Mitzel vd., 2001).

Periferal olmayan konumlarda süstitüent içeren çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin Sakamoto ve arkadaşları (2007) tarafından sentezlemiştir. 2,3-pirido porfirazinlerin 3,4-pirido porfirazinlere göre hem daha uzun dalga boyunda hem de daha güçlü absorpsiyon gösterdiklerini saptayarak, çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin ve kuaternerleştirilen ürünlerinin FDT için mükemmel bir fotoalgılayıcı olacağını belirtmişlerdir. Dimetilsülfat ile kuaternize edilen çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin IU-002 hücrelerine uygulanmış ve 3 saat 37 °C inkübe edildikten sonra floresans mikroskobu ile gözlemlenmiştir. IU-002 hücrelerindeki dimetilsülfat çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin ışığa maruz bırakılmış ve hücre bozunması floresanstaki azalma ile saptanmıştır (Şekil 2.42) (Sakamoto vd., 2008).

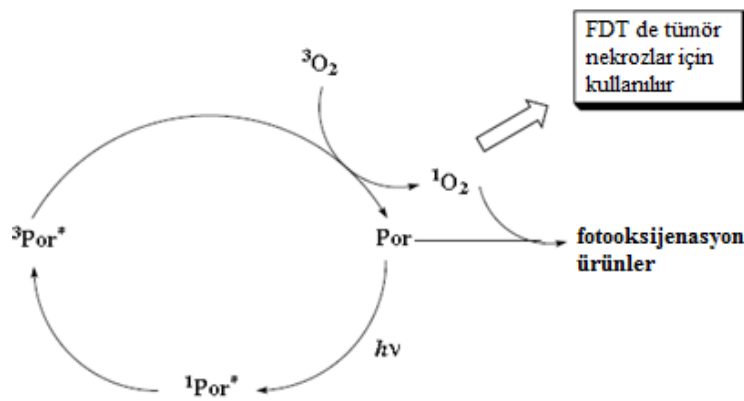


Şekil 2.43 IU-002 hücrelerinin floresans görüntüleri. (a) Kontrol (b) dimetilsülfat ile inkübe edilmiş kuaternize çinko bis(1,4 didesil benzo)-bis(2,3-pirido)porfirazinin 10' halojen ışığı ile ışınlanmış hali

PDT de kullanılan fotoalgılayıcıların genelde, yüksek fotostabilitesi, tümörlere karşı seçicilik göstermesi, sitotoksikite göstermemesi, ışıkla uyarıldığı zaman dokulara iyi nüfuz eden 600-800 nm arasındaki bölgede kuvvetli absorpsiyon yapması gerekmektedir.

Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktadır ve uyarılma sonucu oluşan oksijendeki bu elektronların spinleri birbirine zıttırlar. Bu yapı singlet oksijeni oluşturmaktadır ve singlet oksijen temel haldeki oksijenden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlüdür. FDT de kullanılan fotoalgılayıcıların yüksek singlet oksijen kuantum verimleri ve triplet hal ömürlerinin uzun olması gerekmektedir (Gan vd., 2005).

FTD, toksik singlet oksijen üretmesi için ışıkla aktive edilebildiği yerde olan hedef dokudaki fotoalgılayıcının birikiminin seçilmesine dayanmaktadır (Şekil 2.43) (Senge ve Sergeeva, 2009).



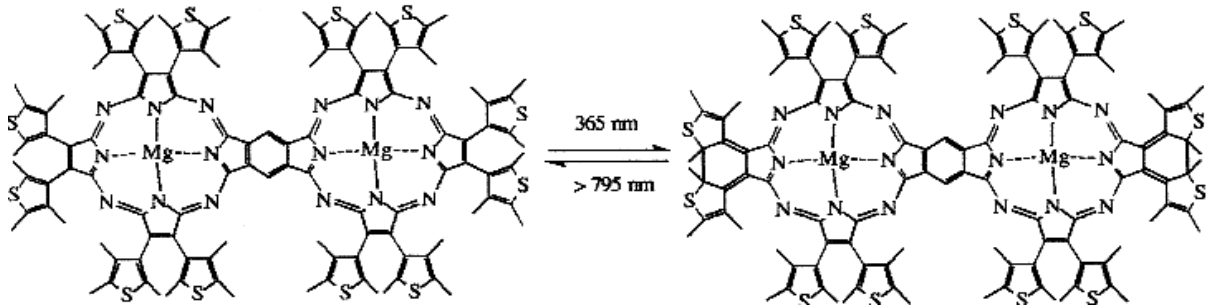
Şekil 2.44 FDT de pofirinlerin fotoalgılayıcı olarak kullanımı

Nonlinear optik (NLO), ışığın elektromanyetik alandaki nonlinear (doğrusal olmayan) özellik gösteren maddenin polarizasyonu ile davranışının incelenmesidir. NLO özellik maddenin

cinsine bağı olduğu gibi aynı zamanda moleküllerin yapısına (moleküllerin geometrisi, simetrisi ve moleküller dinamiği) da bağlıdır. NLO fotonik ve optoelektronik alanında önemli bir konudur. Bazı porfirazin germanyum türevlerinin ince filmler oluşturularak üçüncü derece nonlinear optik suseptibilitesi ölçülmüştür (Nalwa vd., 1999). Literatürde, *trans*-dihydroxy-1,6,11,16-tetra(tert-butil)porfirazin germanyumun ince filmini oluşturarak, üçüncü harmonik jenerasyon tekniğine göre nonlinear özellikleri incelenmiştir (Nalwa vd., 1997).

Donör ve alıcı (akseptör) uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlinearlığın bu tür sistemlerde belirli bir şekilde arttığı görülmüştür.

Organik fotokromik moleküller bilgi depolama ve görüntüleme aletlerinde kullanıldığı için, dizayn edilmeleri, sentezleri ve uygulamaları önem taşımaktadır. Uygun dalga boylu bir ışınla uyarıldığı zaman, bir fotokromik molekül fotokimyasal olarak iki izomerik hale dönüşebilmektedir (Şekil 2.44). İki izomer arasındaki farklılık spektroskopik veya fiziksel özelliklerle belirlenebilmektedir. Porfirazin metal kompleksleri arasında IR bölgede yüksek floresans gösterdiği için fotokromik prosede floresanslarındaki değişiklikler duyarlı ikili optik okuma olarak kullanılmaktadır (Luo vd., 2004).



Şekil 2.45 Fotokromik proses

Bir tek tabakada birkaç nanometre kalınlığındaki ince organik filmler; sensörler, dedektörler, göstergeler ve elektronik devre bileşenleri, birçok ticari ve pratik uygulama alanı bulunduğundan büyük ilgi görmektedirler. Katı bir alttaş üzerine organik ince film biriktirmenin ısı buharlaştırma, püskürtme, moleküler demet epitaksi, Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ve kendiliğinden bir araya gelme gibi birçok değişik yöntemi vardır.

Langmuir-Blodgett tekniği tek tabaka kalınlığının tam kontrolüne, geniş alanlar üzerine homojen film biriktirebilme ve değişen katman kompozisyonlarında ardı ardına farklı yapıları

çok katlı filmler biriktirebilme olanağı sağladığından teknoloji ve film kalitesi olarak öne çıkan bir tekniktir (Ulman, 1990; Roberts, 1990; Ashwell, 2003).

Feng ve arkadaşlarının (2000) sentezledikleri amfifilik kobalt tetra-(hekzadesil)-tetra-(piridin)porfirazinyumbromür bileşiğine distile su ve sulu metil oranj yüzeyindeyken LB tekniğini uygulayarak Y-tipi formunda LB filmler elde etmişlerdir. UV-Vis, IR spektrum ve X-ışını kırınımı sonuçlarından bu yöntemin daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir (Feng vd., 2000).

Sıvı kristaller (LC), tıpta termogravür, mamografi, elektronik gösterge sistemlerinde, savunma sanayinde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, kol saatlerinde, hesap makinelerinde ve televizyonlarda olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

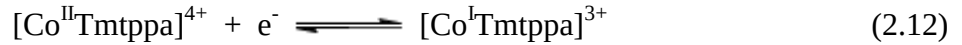
Hekzan çözeltisindeki (n-desilsülfanil)porfirazini damla-dökme yöntemi ile kuartz yüzeye uygulayan Lee ve grubu (2006), bu bileşiğin manyetik alan etkisi altında diskotik LC özelliklerini incelemişlerdir (Lee vd., 2006).

Belviso grubu (2000) sentezledikleri 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(alkeniltiyo)-5,10,15,20-tetraazaporfirinato dianyon bileşiğini ve Co, Ni, Cu komplekslerini (alkenil zincirinde $n=4, 5, 6, 8$) sentezleyip, bunların halka içi etkileşimleri ve periferel uçlarının diskotik mezomorfik davranışları üzerine etkilerini incelemişlerdir. Metalsiz porfirazinlerden sadece $n=4, 5$ yapılarındaki bileşikler optik mikroskopi ve X-ışını kırınımı çalışmalarında diskotik nematik mezofaz ve karakteristik stabilite gösterdiğini tespit etmişler. Metalli porfirazinlerin ise hepsinin diskotik sıvı kristal davranış gösterdiğini belirlemişlerdir (Belviso vd., 2000).

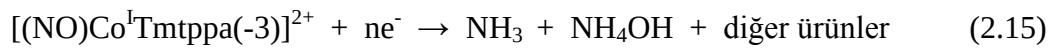
Metalloporfirazinlerin elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltailer ve optik ışık düğmeleri gibi değişik alanlarda kullanımları sözkonusudur. Metalloporfirazin olarak Mg (II), Pd (II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıktandırıcı olarak da kullanılmıştır.

Metalloporfirazinlerin ilgi çeken diğer bir uygulama alanı da organik dönüşümler için katalizör olarak kullanılabilmesidir. Porfirazinlerin diğer tetrapirrol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Modifiye karbon elektrodalarda, nitritin katalitik redüksiyonu Co (II) tetra-(2,3-piridino)porfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin tetrametil kuarternize şekli suda çözünür ve elektron verici piridin halkalarının

varlığı ile (tetra-metil-tetra-piridino)porfirazin $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Tmtppa}]^{4+}$ komplekslerinin indirgenme için iyi bir katalizör olduğu gözlenmiştir.



İndirgenmiş türler karbon elektrod yüzeyinde iletken bir film oluşturmaktadır. Redüksiyon potansiyeli Ag/AgCl elektroda karşı 0,25 V olarak ölçülmüştür. Nitritin elektrokatalitik olarak indirgenmesi aşağıda gösterildiği gibi olan halka-esaslı olasılıkları da öne sürmektedir.



Nitritin redüksiyonu Ag/AgCl elektroda karşı -0,6 V da ölçülmüştür. Burada piridinyum halkası üzerine metil grubu gelmesiyle grubun pozisyonu da nitritin katalitik indirgenmesinde büyük rol oynamaktadır (Thamae ve Nyokong, 1999).

Ayrıca, porfirazinlerin doğal olarak bulunan oksijenaz enzimlerine olan benzerliklerinden dolayı oksidasyon katalizörü olarak da kullanılmaktadırlar. Porfirazinlerin katalizör olarak en önemli kullanımı, singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) üretimine duyarlı belirli türevlerdeki kullanımlarıdır. Bunun yanında uygun dienlerden endoperoksitlerin sentezlenmesinde fotooksijenasyon katalizörü olarak *seko*-porfirazinlerin kullanımı belirlenmiştir (Trabanco vd., 2000).

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

Porfirazinler sahip oldukları periferal konumdaki fonksiyonel grupların özelliklerine göre yeni optik, manyetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptirler. Gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu gibi özellikler sebebiyle optik veri toplanması, elektrografi, gaz sensörleri, boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi çok geniş bir uygulama alanı oluşturmuşlardır. Optik veri depolama alanındaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye yöneliktir (Moussavi vd., 1988).

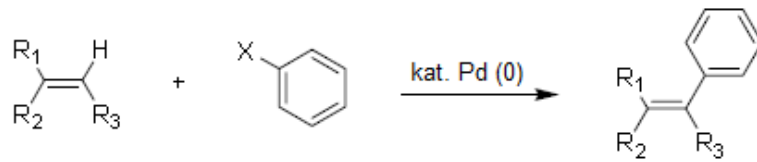
2.5 Çapraz-Kenetlenme Tepkimeleri

Çapraz-kenetlenme bugünlerde palladyum katalizörü ile yakından ilişkilendirilmektedir ki, genelde bu her iki terim deyimini ayrılmaz parçaları olarak algılanmaktadır. Son üç onyıllıkta C-C ve C-heteroatom bağ şekillenmesinin palladyum-katalizli metodları muazzam gelişmiştir.

Çapraz-kenetlenme genel bir terimdir ve nükleofilik ve elektrofilik reaktifler arasındaki σ -bağ metatez tepkimesi sağlanması için kullanılmaktadır (Beletskaya ve Cheprakov, 2004).

Karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağları önemli biyolojik, farmasötik ve materyal özelliklerini belirleyen çoğu bileşiklerde bulunurlar. Bu bağların önemi dolayısıyla onların sentezleri için ılımlı ve genel metodların geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Klasik olarak bu bağların sentezi, elektron noksan aril halojenürün veya N_2 gibi ayrılan grupların olmasını gerektiren nükleofilik aromatik süstitüsyon tepkimeleri içerir. Karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının sentezleri için geçiş metal ortamlı tepkimelerin keşfi sentetik kimya için önemli buluş olmuştur. Bu metodlardan çok yaygın olanları Heck tepkimesi, Sonogashira tepkimesi, Suzuki tepkimesi ve Hartwig-Buchwald tepkimesi gibi palladyum(0)-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleridir (Şekil 2.45).

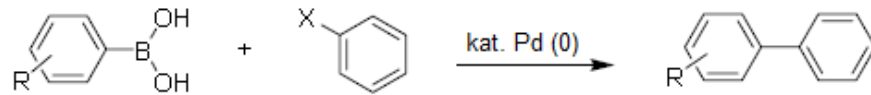
Heck kenetlenmesi:



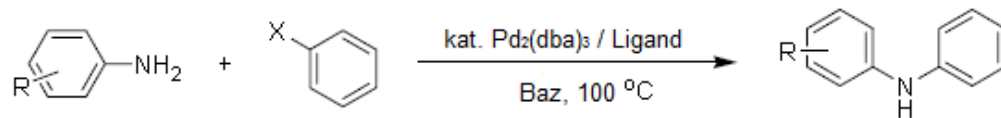
Sonogashira kenetlenmesi:



Suzuki kenetlenmesi:



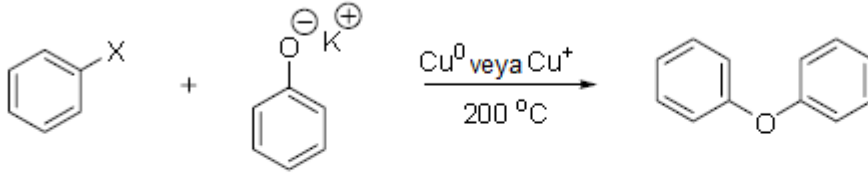
Hartwig-Buchwald kenetlenmesi:



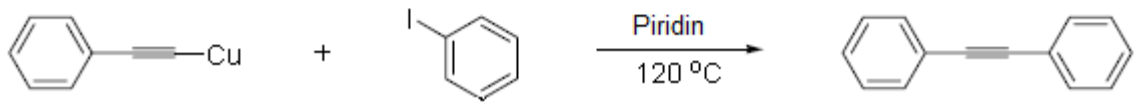
Şekil 2.46 Çeşitli palladyum(0)-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleri

Bu palladyum(0) esaslı tepkimelerin keşfedilmesi sayesinde, Ullmann tepkimesi ve Stephens-Castro çapraz-kenetlenme tepkimesi gibi bakır ortamlı tepkimeler karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşmasında kullanılmıştır (Şekil 2.46).

Ullmann tepkimesi:



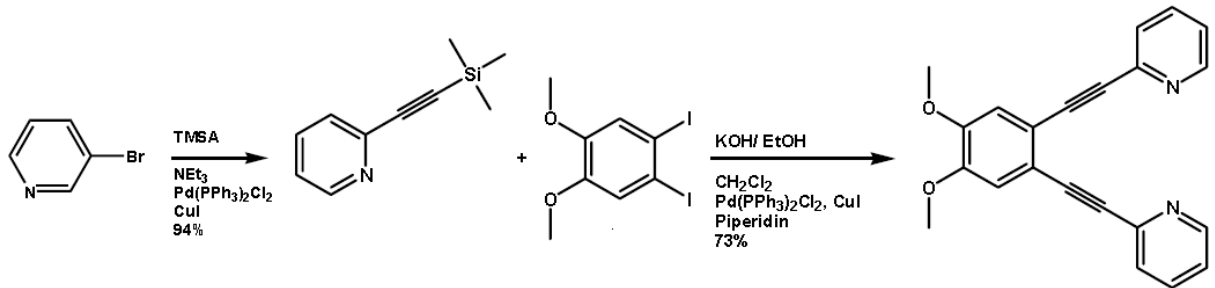
Stephen-Castro kenetlenmesi:



Şekil 2.47 Ullmann tepkimesi ve Stephens-Castro kenetlenme tepkimeleri

Bu tepkimeler, bakır tuzlarının iyi çözünmemesi, yüksek tepkime sıcaklığı gereksinimi, stokiometrik veya stokiometrik miktarından daha fazla bakır gerektirmesi, düşük fonksiyonel grup toleransı ve geri kazanılamaz sonuçlar gibi bazı dezavantajlarıyla bilinmekteydi (Bates, 2005).

Aril halojenürlerin uç asetilenler ile yaptığı çapraz-kenetlenme tepkimlerinde kullanılan ve organik sentezlerde geniş kullanıma sahip olan piridilasetilenler ve onların türevlerinin sentezi, Pd/Cu katalizörlüğünde trimetilsililasetilen (TMSA) kenetlenme tepkimesinden di-, polietinilenler sentezlenmesi Shotwell (2006) tarafından çalışılmıştır (Şekil 2.47).

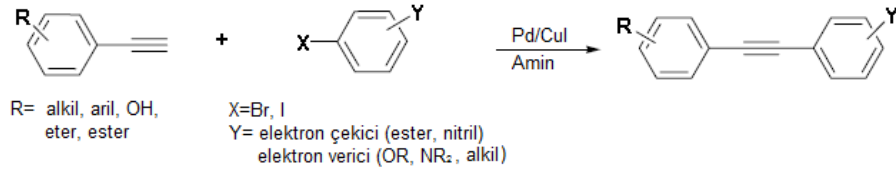


Şekil 2.48 TMSA üzerinden Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi

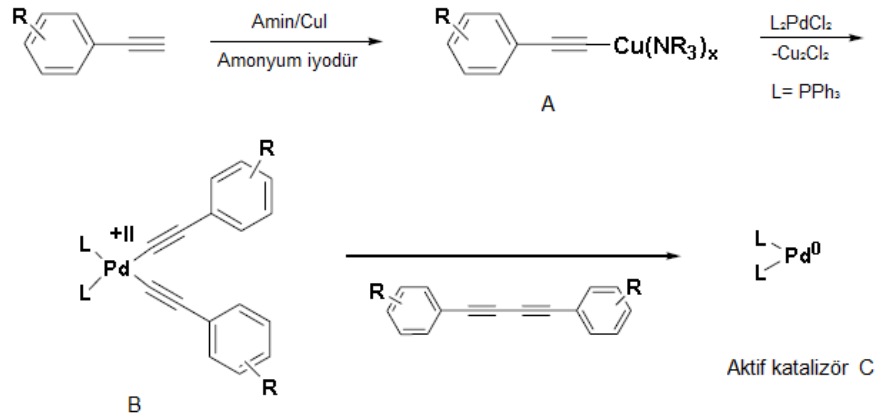
Burada, *orta*-fenilenetiniller, tiofen ligandlar ve difenil amin polimer polimerler Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara palladyum-katalizli tepkimesi kullanılarak yapılandırılmıştır. Katalitik halka Şekil 2.48 de gösterilmektedir. İlk basamakta, bakırlandırılmış alkin **A** oluşturmak için

alkin bileşiği CuI ve amin ile muamele edilir. Bu da sonradan dialkin ve aktif Pd(0) türlerini **C** oluşturmak için palladyum katalizör ile metallenmesine uğrar. Aktif katalizör **C** ara ürünü **D** oluşturmak için aril bromür veya iyodür ile oksidatif katılmaya uğrar. Bu ara ürün **D** sonra **A** ile ortak metallenmeye katılır ve di-organo-Pd türlerini **E** verir. **E** sonra ürünü **F** meydana getirmek için redüktif eliminasyona uğrar. Pd(0) katalizör **C** yeniden oluşur (Shotwell, 2006).

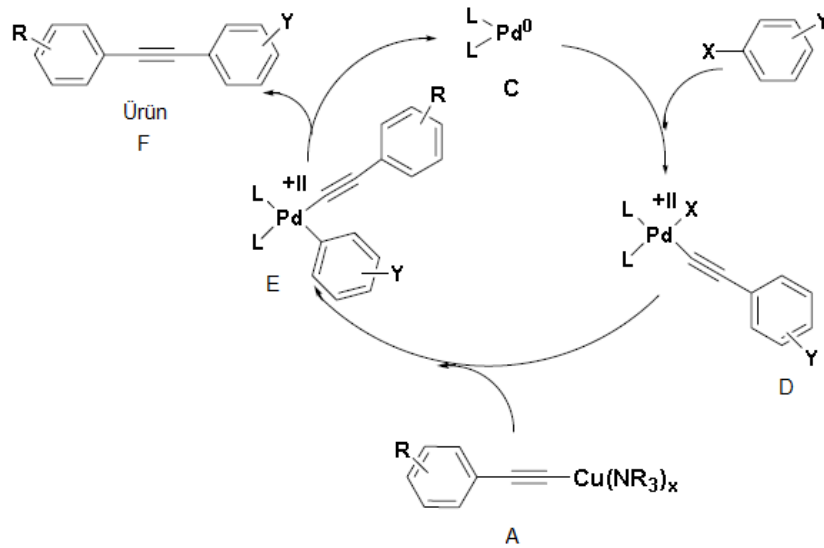
I. Toplam tepkime



II. Katalizör aktivasyonu

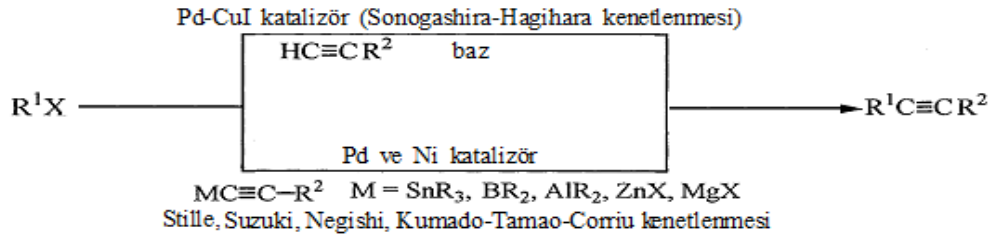


III. Katalitik halka



Şekil 2.49 Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara tepkimesi için katalitik kenetlenme şeması

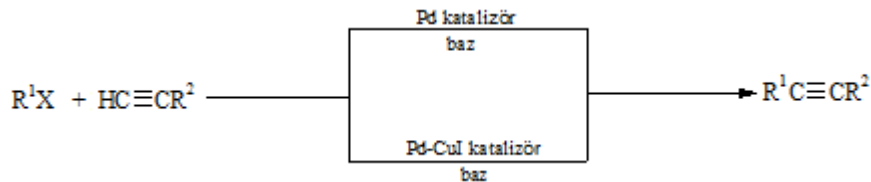
Konjüge astilenlerin sentezi için için sp^2 -C den sp -C atomlarına metal-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimesinin iki çeşidi mümkündür: doymamış organik halojenürlerin uç asetilenler (Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenmesi) ve halojenürlerin alkinilmetal reaktifleri ($M = Sn$ için Stille kenetlenmesi, $M = B$ için Suzuki kenetlenmesi, $M = AlR_2$ ve ZnX için Negishi kenetlenmesi ve MgX için Kumada-Tamao-Corriu kenetlenmesi) ile kenetlenmesidir (Şekil 2.49). Bunlar konjüge asetilenlerin sentezinde geniş kullanılmaktadırlar.



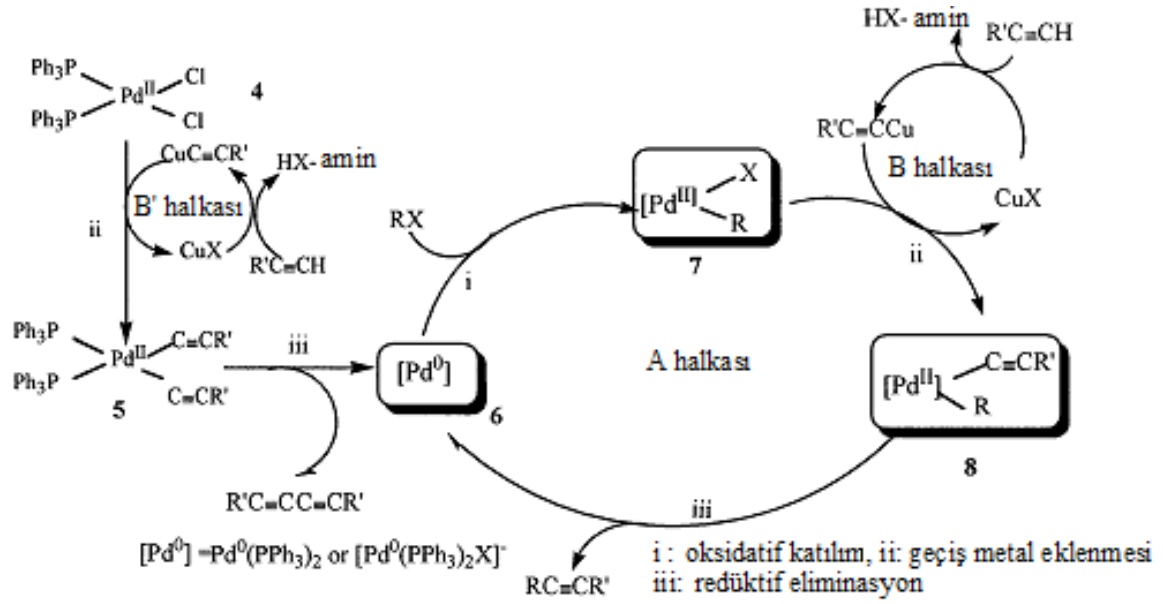
Şekil 2.50 Konjüge astilenlerin sentezi için için sp^2 -C den sp -C atomlarının metal-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleri

Uç asetilenlerin sp^2 -C halojenürleri ile Pd-Cu katalizli çapraz-kenetlenme tepkimesi, doğal ürünler ve ilaçlardan nanomateryallerdeki moleküler organik materyallere kadar alanı kapsayan çeşitli uygulama alanları bulunan moleküllerin önemli sınıfı olan konjüge asetilen bileşiklerinin sentezinde yararlı bir yöntem olmuştur.

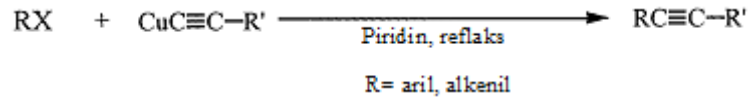
sp^2 -C halojenürleri ve uç asetilenler arasındaki Pd-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleri birbirlerinden bağımsız olarak üç grup tarafından 1975 yılında rapor edilmiştir (Şekil 2.50). Eski iki yöntem Heck tepkimesinin uç asetilenlere genişletilmesi olarak rapor edilmiştir. Diğer yandan, Pd komplekslerinin bakır-katalizli alkinasyonu (B ve B' halkası) ve sp^2 -C halojenürlerinin uç asetilenler ile Pd-katalizli çapraz-kenetlenmesi (A halkası) birleşimi esası üzerine gelişimi daha sonra yapılmıştır (Şekil 2.51). Bu ise, Stephens-Castro tepkimesine Pd-katalizli uygulaması gibi de düşünülebilir (Şekil 2.52).



Şekil 2.51 sp^2 -C halojenürlerinin uç asetilenler Pd-katalizli çapraz-kenetlenme tepkimeleri



Şekil 2.52 sp^2 -C halojenürlerinin uç asetilenlerle Pd-Cu katalizli çapraz-kenetlenme tepkimesi şemasının gösterimi

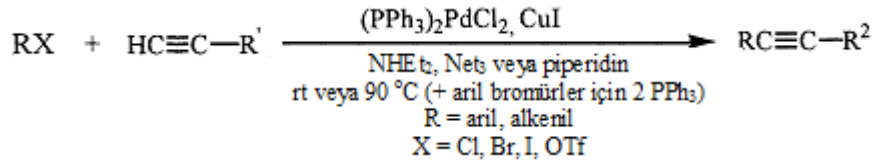


Şekil 2.53 Stephens-Castro tepkimesi

Şekil 2.51 de görülen protokol, amin içindeki CuI-katalizli transmetallenmenin keşfine dayanmaktadır ve A, B ve B' şeklindeki üç katalitik halkanın kombinasyonu ile yapılır. Tepkime kesin olarak, Pd-katalizli C-C bağ-oluşma tepkimeleriyle müşterek normal oksidatif-redüktif eliminasyon prosesi takip ettiği halde, tepkime için tam mekanizma bilinmemektedir. Özellikle, katalitik aktif türlerin yapıları ve CuI katalizörün rolü az tanınmış olarak kalmaktadır. Bu, sp^2 -C halojenürlerin oksidatif katılmasıyla Pd (II) ön-katalizörden **4** türeyen ve Pd (II) ara katalizörü **7** veren ve $[Pd^0]$ **6**, nötral $Pd^0(Ph_3)_4$ veya anyonik $[Pd^0(Ph_3)_4X]^-$ Pd^0 türlerini içeren bir proses gibi düşünülebilir. Uç asetilenli nihai tepkime, gelip geçici bakır asetilid türleri (B halkası) üzerinden mümkündür. Bu da, istenilen kenetlenmiş ürünlere ve aktif Pd türlerinin **6** yeniden üretilmesine devam eden alkinilpalladyum (II) türevlerini **8** meydana getirir.

Metal halojenürlerin Cu-katalizli alkinasyonu Sonogashira'nın asetillendirilmiş geçiş metal kimyası üzerine sistematik çalışmaları sonucunda gelişmiştir. Bu yöntemle ilk çözünür ve yüksek molekül ağırlıklı Pt-butadinil-polimer bileşiği, trans-bis-butadinilplatinyum kompleksi ile trans-dikloroplatinyum kompleksi arasındaki polikondensasyonunda Cu-I

katalizörü kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Metal halojenürlerin Cu-katalizli uygulamasının ikinci bir başarılı örneği ise, sp^2 -C halojenürlerin uç asetilenler ile Pd-katalizli çapraz-kenetleme yumuşak koşullardaki tepkimelerinin geliştirilmesidir (Şekil 2.53).



Şekil 2.54 sp^2 -C halojenürlerin uç asetilenler ile Pd-katalizli çapraz-kenetlenmesi için standart koşullar

Önceki standart protokol uç asetilenler ile vinil halojenürler, aril iyodürler, aril bromürler veya triflatlar Pd-Cu-katalizli kenetlenmesi ile konjuge asetilenlerin sentezinde güvenilir metoddur. Fakat, yapısal kompleks moleküllerin sentezi için tepkime koşullarının ve amaca uygun sübstratların dikkatli seçilmesi gerektirmektedir (Sonogashira, 2002b).

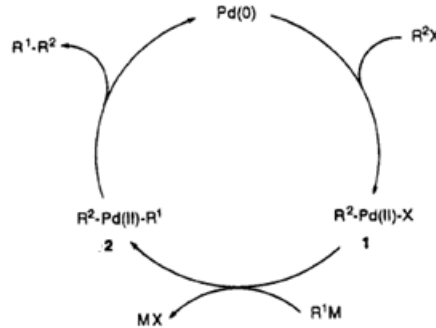
Alkinlerin sentezinde son yıllarda Pd-katalizli alkinilasyon oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Brandsma vd, 1988; Brandsma vd, 1998). Şu ana kadar kullanılmakta olan Sonogashira tepkimesi ve Heck tepkimesinden (Sieck ve Heck, 1975) başka, bakır (I) arilasetilenlerin iyodo alkinlerle yaptığı çapraz-kenetlenmesi olan Stephens-Castro tepkimesi ise, hem tepkime koşullarının zorluğu hem de bakır asetilidlerin hazırlanmasındaki zorluklar nedeniyle kısıtlı kullanım alanındadır (Stephens ve Castro, 1963; Sonogashira vd., 1975; Sonogashira, 1998; Sonogashira, 2002a).

Çapraz-kenetlenme tepkimesi temelli yaygın sentetik metodları sağlayabilen organometalik reaktiflerin çeşitliliği üzerinden şimdi daha kullanılabilir (2.16).



Organobor bileşikler oldukça elektrofilik ama bor üzerindeki organik gruplar zayıf nükleofiliktir. Bu da organobor bileşiklerinin iyonik tepkimeler için kullanımını sınırlamaktadır. Negatif yüklü bazın bor atomuna koordinasyonu, organik grubun bitişikteki komşu pozitif merkeze transferi (1,2-göç tepkimesi) onun nükleofililiğinin artırılmasının etkili yöntemi olarak tanımlanabilir. Fakat, Grignard-benzer tepkimeler gibi molekül içi transfer tepkimesi nadirdir. İyi ki, organobor bileşikler, hatta organoboronik asitler ve esterler, diğer metallere transfer için yeteri kadar reaktiviteye sahiptirler.

Oksidatif katılma-transmetallenme-redüktif eliminasyon ardışıklarını içeren, organometaliklerin çapraz-kenetlenmesi için genel katalitik halka Şekil 2.54 te gösterilmektedir.

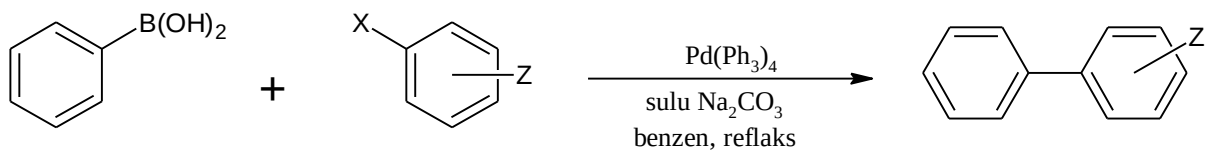


Şekil 2.55 Çapraz-kenetlenme için genel katalitik halka

Her bir basamak ligand değişimini içeren ilerideki boğum boğum prosesleri içermesiyle beraber, izalasyon ve spektroskopik analizler ile karakterize edilmekte olan basamakların (1 ve 2) arasının mevcut olduğu şübhesizdir.

Çapraz-kenetlenme tepkimeleri için için Pd (0) karalizörlerin veya başlangıçların geniş ölçüsü kullanılabilir. $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ en çok kullanılanı, ama $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3)_2$ ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ artı PPh_3 veya diğer fosfin ligandları da, havaya karşı dayanıklı olduğundan ve çapraz-kenetlenme için kullanılan organometalikler veya fosfinler ile kolayca aktif Pd (0) a indirgendiğinden etkilidirler.

Biarilleri hazırlanmasında gözlenen ilk metod Şekil 2.55 te gösterilmektedir. Bu buluştan sonra, tepkime koşulları için çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır. $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ veya $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3)_2$ ve susuz dimetoksietan (DME) içindeki Na_2CO_3 çoğu durumda tatmin edici şekilde çalışmaktadır.



Şekil 2.56 Biarilleri hazırlama metodu

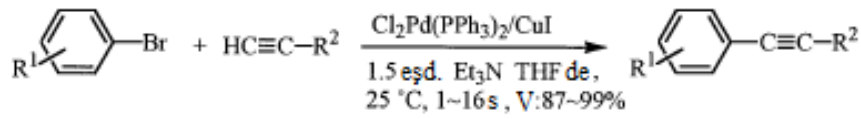
Et_3N , NaHCO_3 , Cs_2CO_3 , Ti_2CO_3 ve K_3PO_4 gibi diğer bazları kombinasyonları ile, Bu_4NCl ve 18-crown-6 ile veya olmaksın da kullanılmaktadır. Aril triflatlar, iyodoarenler ve

bromoarenler için tepkime başarılıdır. Klorobenzen türevleri oksidatif eklenmeye genelde oldukça inerttir, ama π -farklı heteroaril klorürlerin bazıları kenetlenme ürünleri verirler (Miyaura ve Suzuki, 1995).

2.5.1 Sonogashira-Hagihara Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi

Aril halojenürler ile uç asetilenler arasındaki palladyum-katalizli çapraz kenetlenme tepkimesi, ara asetilenlerin, heterosikliklerin ve doğal ürünlerin hazırlanmasında kuvvetli bir metod olarak hizmet eder. 1975 yılında Sonogashira tarafından keşfinden bu yana, aril iyodürler, aril klorürler ve aril bromürler ile kenetlenme tepkimesinlerinin performansını arttırmak için, ligandların, palladiyum kaynaklarının, çözücülerin ve bazların değişikliğini içeren çeşitli küçük değişimler rapor edilmiştir (Komáromi, 2008).

Et₃N-THF de oda sıcaklığında, *orto* veya *para* elektron-çekici grup taşıyan aril bromürler kolayca oksidatif eklenmeye uğrayarak kenetlenmiş asetilenleri verebilirler. Tepkime bakır eş-katalizör olmaksızın da ilerler, ama sadece daha zorlanmış koşullarda ve aril bromürler ve aril klorürlerden daha az aktif olmayan sübstratlar varlığında mümkün olur (Şekil 2.56).



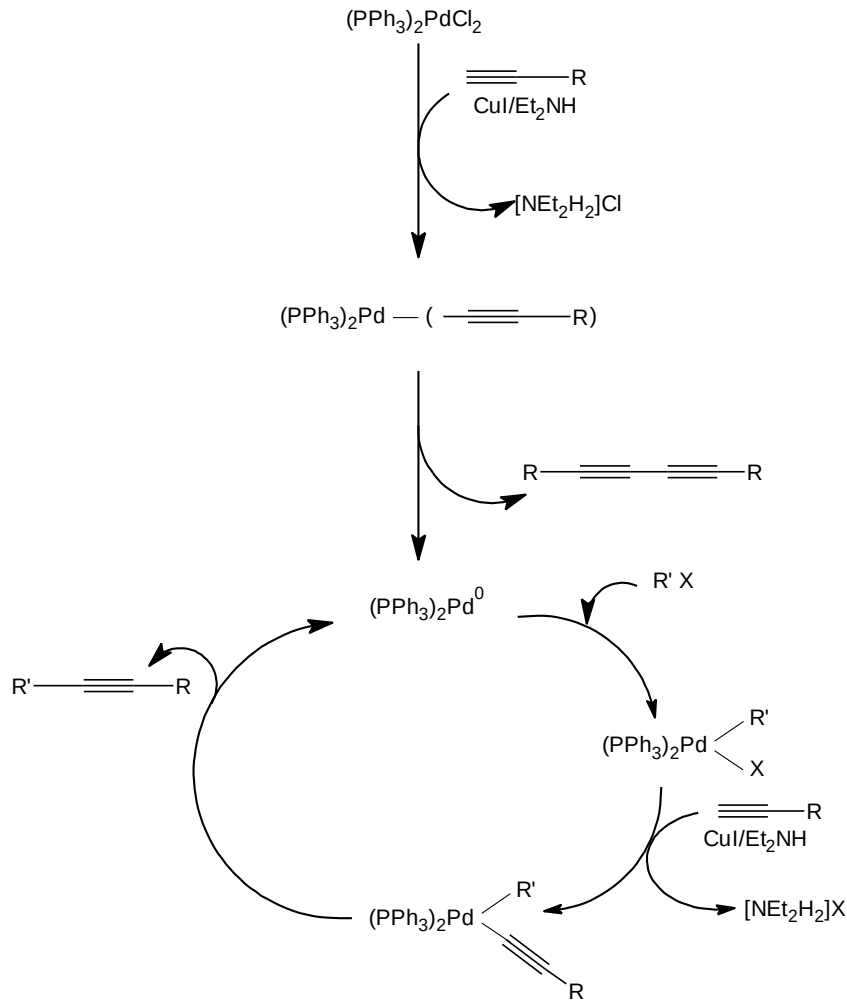
Şekil 2.57 Aril bromürlerin oksidatif eklenme ile çift çekirdekli çeşidin oluşumu

Bu tepkime, Stephens-Castro ve Heck tepkimelerinden daha ılımlı koşullarda başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi için, R grubu için bir kısıtlama olmamakla, R¹ grubu bir aril, heteroaril, (siklo)olefinik grup veya allenik bir grup olabilmektedir. Asetilenin kendisi ile tepkimesi durumunda ise disüstitüe RC≡CR yapısı elde edilmektedir.

Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi, sıfır değerlikli palladyum kompleksi ile bakır (I) halojenür gibi iki katalizör varlığında ve alifatik veya sikloalifatik amin türü bir solvent kullanılarak bazik ortamda yapılmaktadır. Burada palladyum kompleksi, karbon-halojen bağına oksidatif katılma ile organik halojenürlerin aktive olmasını sağlamaktadır. Uç alkinlerin tepkime ortamında tüketilmesi sırasında Pd (0) a indirgenebildiğinden, bu tür bir tepkime için tetrakis-(trifenilfosfin)palladyum (0) gibi bir fosfin palladyum kompleksi kullanıldığı gibi Pd (II) kompleksleri de (bis-(trifenilfosfin)palladyum (II) klorür gibi)

kullanılabilmektedir. Bakır (I) halojenürler ise uç alkinlerle tepkimeye girip bakır asetilidleri oluşturdukları gibi bu aktif türler kenetlenme tepkimesini de etkilemektedirler. Tepkimenin bazik koşullarda yapılmasının nedeni ise, tepkime süresince oluşan hidrojen-halojenürleri nötralleştirmektir. Ayrıca, Pd(0) kompleksi havada kararlı olmadığından tepkime süresince havasız bir ortama ihtiyaç vardır.

Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi hem oldukça yumuşak tepkime koşullarında gerçekleştiği hem de pek çok türdeki fonksiyonel grupları tolere edebildiği için pirollere, indollere, piridinlere, furanlara, tiazol ve benzotiazollere, oksazol ve benzoksazollere, imidazollere, pirazin, kinoksalinlere ve pirimidinlere de uygulanabilmektedir. Tepkimenin detaylı mekanizması tam olarak tespit edilmemiştir, fakat süstitüsyon ile oluşan bis-(trifenilfosfin)dialkinilpaladyum (II) kompleksinin, redüktif eliminasyon ile katalitik bir tür olan bis-(trifenilfosfin)paladyum (0) kompleksi ile dimerik asetilen yapısını oluşturmak üzere dekompoze olduğu tahmin edilmektedir (Şekil 2.57).

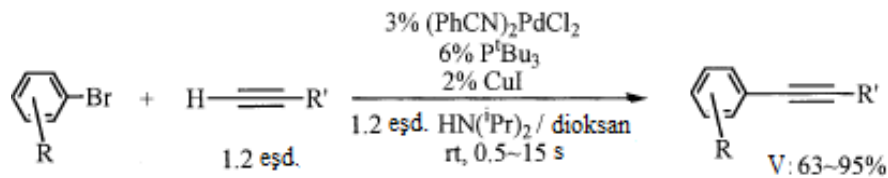


Şekil 2.58 Pd-katalizli kenetlenme tepkimesinin mekanizması

sp^2 -C halojenürlerin uç asetilenler ile Pd-katalizli çapraz-kenetlenmesinde yoluna konulması beklenen üç problem bulunmaktaydı. Bunlar, yüksek sıcaklıkta uç asetilenler için yan tepkimelerin bastırılması, aril klorürler ile kenetlenme için katalizörün geliştirilmesi ve katalizör için sayılar üzerinden dönüşümün yoluna konulmasıydı.

Son on yılda, Heck tipi tepkimeler için Pd-katalizli kenetlenme sistemlerinde muazzam gelişmeler olmuştur. Yukarıda bahsedilen problemler yeni metodlarla kısmen çözüme kavuşturulmuştur. Kısacası, hem daha ekonomik ve kolay ulaşılabilir hazırlanabilir olan hem de düşük tepkime sıcaklığında bile reaktif olan kenetlenme sübstratların geliştirilmesine büyük ilgi olmuştur.

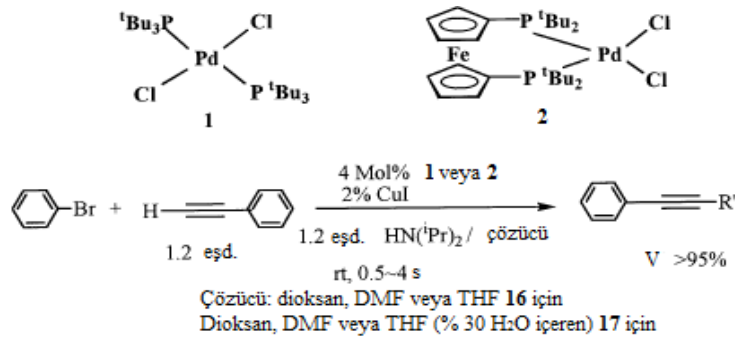
Yakın zamanda, daha az reaktif olan aril bromürler için oda sıcaklığı Pd-katalizli tepkime geliştirilmiştir. Aril bromürün eşdeğer miktardaki uç asetilen ile kenetlenmesi oda sıcaklığında iyi verimle elde edilmiştir (Şekil 2.58).



Şekil 2.59 Aril bromürlerin oda sıcaklığı çapraz-kenetlenmesi için etkili katalizör

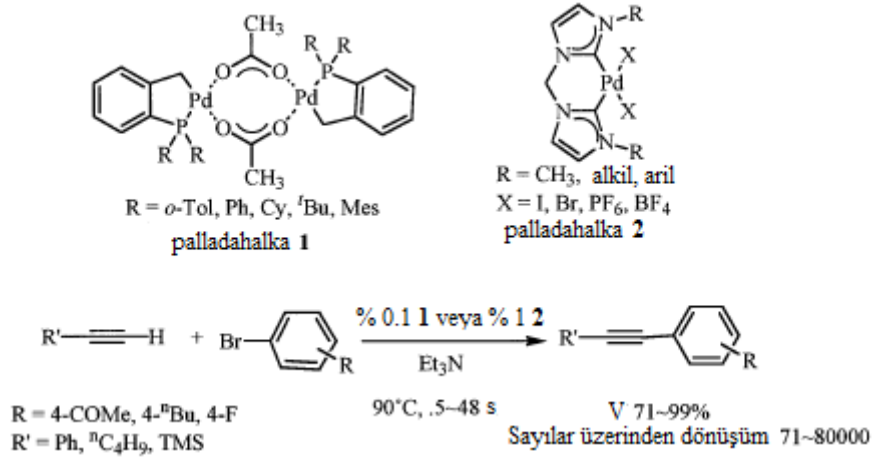
Burada diğer fosfinler etkisizken $t\text{Bu}_3\text{P}$ tek etkili katalizördür. Bu etki, palladyum merkezine elektronca zengin fosfin gibi hacmin koordinasyonu Şekil 2.47 deki oksidatif katılma basamağının (iii) hızlanmasıyla açıklanabilir.

Şekil 2.59 da görülmekte olan havaya karşı dayanıklı $\text{trans-}(t\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ **1**, daha sonrasında, elektronca zengin difosfin ile koordine olan Pd-kompleks **2** de, organik çözücüdeki fenil bromürlerin oda sıcaklığı çapraz-kenetlenmesinde etkili olmuştur.



Şekil 2.60 Oda sıcaklığı çapraz-kenetlenme için palladyum kompleks katalizörler

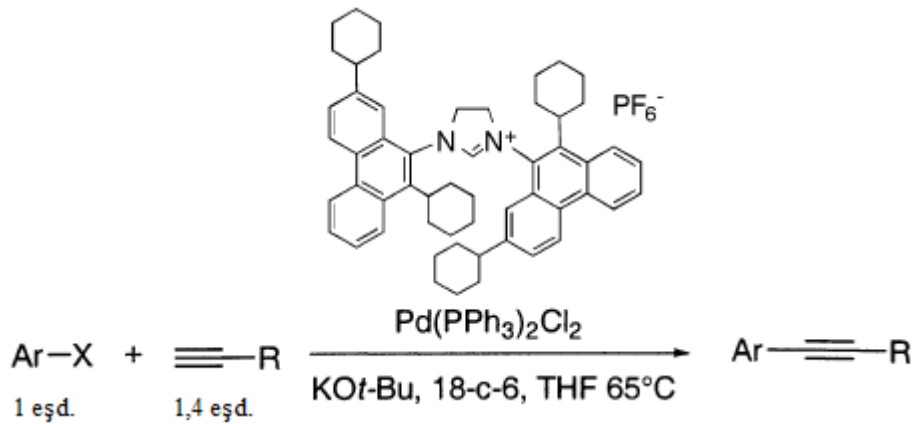
Uzun ömürlü katalizöre diğer başarılı bir yaklaşım, Şekil 2.60 da görülmekte olan termal dayanıklı palladahalkalar **1** ve **2** başlangıç katalizörleri kapsamaktadır.



Şekil 2.61 Hermann komplekslerinin çapraz-kenetlenme için kullanımı

Uç asetilenlerin sp²-C halojenürler Pd-Cu-katalizli çapraz-kenetlenmesi konjüge asetilenler için geniş kullanılabilir metod olmasının yanında, daha reaktif ve uzun ömürlü katalizörler gelecek araştırmalar için beklemektedir (Sieck ve Heck, 1975; Sonogashira vd., 1975; Sonogashira, 2002b).

Ma ve arkadaşları (2003) tarafından hacimli fenantrilimidazolyum N-heterosiklik karben (NHC) ligandlarının bakırsız koşullardaki Sonogashira tepkimeleri için çalışmasını rapor etmişlerdir (Şekil 2.61). Sterik olarak engellenen, uzayan aromatik ligand yapısının ılımlı sıcaklıkta ve kısa tepkime süresinde yüksek verimli Sonogashira çapraz-kenetlenme ürününün oluşması üzerine çarpıcı etkisi kaydedilmiştir.

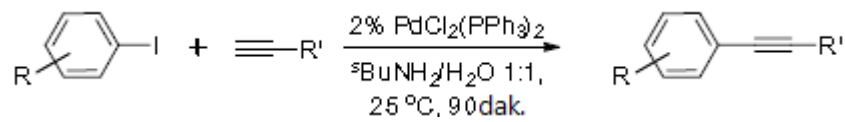


Şekil 2.62 Bis-fenantrenil türevli Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi

NHC ligandlar, yüksek stabilitesi ve reaktivitesinden dolayı palladyum ve diğer geçiş metal-katalizli tepkimelere başarıyla uygulanmaktadır. Bu kapsamda, Heck, Suzuki-Miyaura, Stille Kumada kenetlenmeler, hidrojenasyon tepkimeler ve halka-kapanma metatez tepkimeler dahildir. İmidazolyum karben ligandlar metale kuvvetli σ -bağ ile birlikte N1 ve N3 çiftleşmemiş elektronlar sayesinde geri bağlanma sağlar (Ma vd., 2003).

Sonogashira tepkimelerinde Cu eş-katalizör varlığı kenetlenmeyi kolaylaştırır da, istenmeyen yan ürünleri meydana getirmektedir. Bu durumdan kaçınmak için palladyum-katalizli Sonogashira kenetlenmenin çeşitli bakırsız versiyonları geliştirilmiştir. Bu çalışmalar, sterik hacmin çözücünün stabilize etme yeteneğini düşürdüğü, katalitik halkanın iyonik arasını stabilize ederek tepkimeyi hızlandırmasında önemli olan çözücünün polarite ve hidrojen bağı yeteneğini göstermektedir. Proses sırasında uç asetilenin protonlanmasında önemli rol oynayan diğer bir önemli faktör ise, bazın kuvvetliliğidir.

Yukarıda bahsedilen bilgileri göz önüne alıp, Komáromi ve arkadaşları (2008) çözücü olarak amin ve sulu koşullarda baz kullanmanın, bakırsız kenetlenmenin hızlı ve verimli olmasını etkilileyebileceğini tasavvur etmişlerdir. Bunun için, aril iyodürlerin uç asetilenler ile bakırsız Sonogashira kenetlenmesi için amin-su karışımlarının farklı çeşitlerinin uygulanabilirliğini oda sıcaklığında test etmişlerdir. Eş-katalizör olarak su, yüksek polaritesi ve hidrojen bağ yapma yeteneği sayesinde sadece tepkimeyi hızlandırmakla kalmayıp, tepkime için çevre dostu çözücü olabileceği de düşünülmüştür. Baz seçimi yanında, uygun palladyum kaynağı ve ligand seçimi yapılması için seri denemeler yapılmıştır (Şekil 2. 62).



Şekil 2.63 Aril iyodürler ile uç asetilenler arasında bakırsız Sonogashira kenetlenme tepkimesi

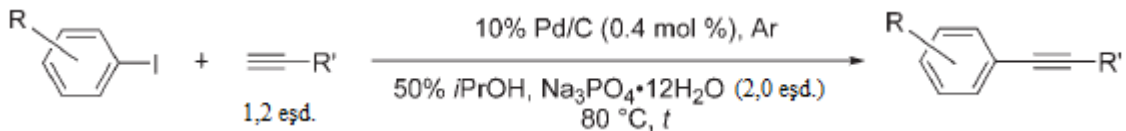
Bakırsız koşulların geliştirilmesi, ılımlı tepkime koşulları, kısa tepkime zamanı ve yüksek verim sağlayarak, aril iyodürlerin uç asetilenler ile Sonogashira çapraz-kenetlenmesi için rekabet edebilir, etkili ve pratik prosedür olarak hizmet etmektedir (Komáromi, 2008).

Sonogashira tepkimesine modifikasyonlar ve iyileştirmeler son yıllarda daha da ilerlemiştir. İyileşmeden en önemlisi, oksijen varlığında uç alkinlerin dien homokenetlenmesini (Glaser kenetlenme tepkimesi) gereksiz ortaya çıkaran bakır (I) iyodürün eliminasyonu olmuştur. Dahası, bu tarz bakırsız Sonogashira tepkimeleri trietilamin veya piperedin gibi çözücülerin

büyük ölçüsüne gereksinim duymaktadır. Bakırsız ve aminsiz Sonogashira tepkimeleri literatürde rapor edilse de, bu tepkimeler gümüş (I) oksitin stokiometrik miktarı ile birlikte aktivatör olarak tetrabutilamonyum florür veya tetrabutilamonyum hidroksit, spesifik ligand ve saireler gerektirmektedirler. Son olarak, bakırsız, ligandsız ve aminsiz Sonogashira tepkimesi, yani homojen palladyum katalizörlü tepkime geliştirilmiştir. Homojen palladyum katalizör kullanımı genelde, tepkime karışımından katalizörü ayırmak ve geri kazanmak zor olduğundan istenen üründe önemli miktarda palladyumun artakalması sonucunu doğurmaktadır.

Bu dezavantajların üstesinden gelmek için metod, karbon üzerinde özel palladyum (Pd/C) şeklinde homojen palladyum katalizör kullanmaktır. Karbon üzerinde palladyum prosesler, üründe artakalan palladyumdan kaçınmak ve basit süzme işlemiyle tepkime karışımından geri kazanmak gibi kolaylıkları içeren potansiyel avantajlara sahiptir. CuI, fosfin ligand ve amin gerektirse de, Pd/C-katalizli Sonogashira tepkimeleri için birkaç prosedür geliştirilmiştir. Yeşil kimyaya yönelen son gelişmelerin ışığında, bakırsız, ligandsız ve aminsiz yumuşak ve sulu tepkime koşullarındaki Pd/C Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimeleri, hem akademik hemde endüstri uygulamalarında büyük ilgi kazanabilecektir. Bu tarz Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesinde bir gelişim, az miktarda Pd/C (% 4) kullanımı ve ıslak tip (daha az piroforik) Pd/C şeklinin açık atmosfer koşullarda uygulanması Mori ve arkadaşları (2008) tarafından rapor edilmiştir.

Bu çalışmada, geleneksel Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi için trietilamin ve dietilamin gibi aminler ve pK_{aH} değeri bunlara çok yakın olan sulu sodyum fosfat ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) gibi çevre dostu anorganik baz seçilmiştir. Protik solventler, metanol ve % 50 izopropanol kullanımı verimin artmasını sağlamıştır. Katalizörün % 4 mole kadar azaltılması ise, istenen Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi yerine alkinlerin homokenetlenme, oligomerizasyon ve polimerizasyon gibi bazı istenmeyen tepkimelerinin oluşmasının önemli derecede azalmasında etkili olmuştur (Şekil 2.63).



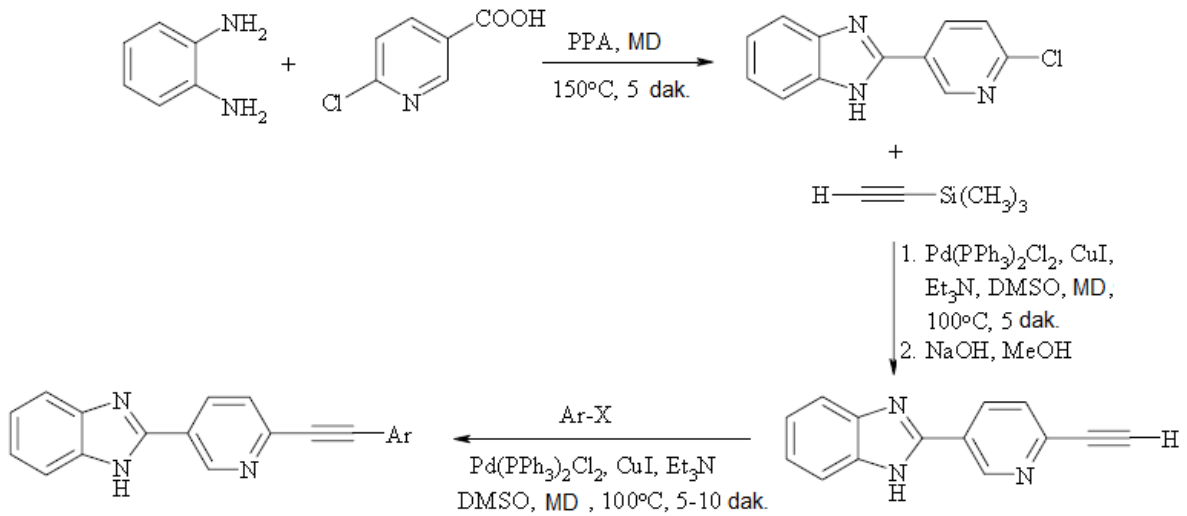
Şekil 2.64 Aril iyodürlerin alifatik ve aromatik uç asetilenler ile bakırsız, ligandsız ve aminsiz Pd/C-katalizli Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi

Bu protokol, kuru katalizör yanı sıra ıslak-tip Pd/C-kataliz kullanılabilmesi ve argon ve açık

atmosfer altında gerçekleşebilmesi, kullanılan katalizörün geri kazanılıp tekrar kullanılabilmesi, ayrıca Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi için kolay, etkili, güvenli ve çevre dostu proses olması dolayısıyla endüstri uygulamalarında kullanılabilir (Mori vd., 2008).

Mikrodalga (MD) ışınlama geniş ölçüde kimyasal tepkimelere katkı için ve birçok organik sentezlerde kullanılmaktadır. Mikrodalga aktivasyon geleneksel (konvansiyonel) olmayan enerji kaynağı olarak organik kimyada çok popüler ve kullanışlı teknik olmaktadır. Çözücüsüz tepkime koşullarının kombinasyonu ve MD ışınlama önemli ölçüde kısaltmış tepkime süresini, kolaylaştırmış dönüşümleri ve ekonomik faydalı yaklaşım ve yeşil kimya terimi için birçok avantajları ile bazen yüksek seçiciliği meydana getirir.

Son zamanda, hızlı ve daha az çözücülü mikrodalga-yardımlı heterojen ve homojen Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimeleri rapor edilmiştir. Benzimidazol bileşiklerin çevre-dostu MD ışınlama metodu ile sentezini ve aynı metodun Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimelerine uygulanması Raut ve arkadaşları (2009) tarafından rapor edilmiştir (Şekil 2.64).



Şekil 2.65 Mikrodalga-yardımlı Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi

MD ışınlama metodunun avantajı ise, uç asetilenlerin homo-kenetlenmesinden kaçınmaktır (Raut vd., 2009).

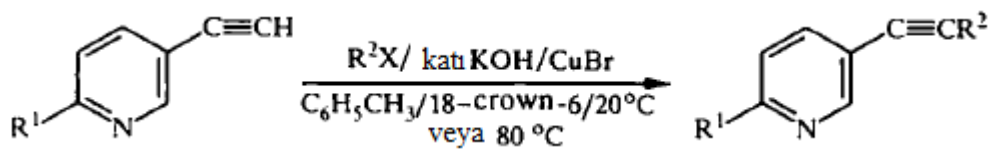
C≡C bağının çeşitliliği ve yüksek reaktivitesi, mono süstitüe asetilenlerin alışılmamış CH asitliği 1-alkinler üzerinde yıllardan beri ilgi toplamıştır. C≡CH grubu, nükleofilik, elektrofilik, radikal ve halka katılım tepkimelerinden kolay etkilenebilir hem C-C bağlarının işlevselliği hem de yapılanması için kullanılır. Doğrusu, uç asetilenler çok önemli anahtar

bileşiklerdir ve Mannich, Hay, Cadiot-Chodkiewicz ve Sonogashira-Heck tepkimelerinde uygulanmaktadır (Vasilevsky vd., 2004).

Singh ve Just (1989) para süstitüe aril halojenürlerin 1-heptin ile oda sıcaklığında NEt_3 içerisindeki tepkime hızlarını ölçmüşlerdir. Bu tarz tepkimelerde, arilklorürler, arilbromür veya iyodürlere göre daha az reaktivite göstermektedir. Buna örnek olarak, p-bromobenzonitril, p-klorobenzonitrile göre 400 kez daha reaktiftir. Genelde aril halojenürler vinilik halojenürlerden daha kolay tepkime verirler. Bir heteroaril halojenürde, halojen atomu asetilenik bir grup ile süstitüe olduğundan analoğu olan aril halojenürlerden daha hızlıdır. Eğer halojen hetero atoma göre α -pozisyonunda ise daha uzakta olan halojen atomuna göre daha reaktif davranmaktadır (Sing ve Just 1989).

Dieck ve Heck (1975) alkilasetilenlerin, fenilasetilenlerden daha az reaktif olduğunu tespit etmişlerdir. $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$ gibi elektron verici gruplar süstitüsyonun kolaylığını azaltırken, $-\text{C}\equiv\text{N}$ ve $-\text{CH}=\text{O}$ gruplar kenetlenmeye olanak sağlamaktadır (Dieck ve Heck 1975).

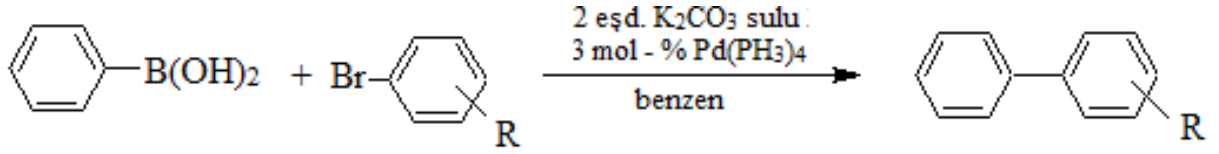
Piridilasetilenler ve onların türevleri organik sentezlerde geniş kullanılmaktadır. Piridilasetilenler genelde, ilgili vinilpiridinlerinden potasyum hidroksitli ortamda brom eklenmesiyle elde edilmektedir. Bu bileşikler için sentez metodları olarak, asetilpiridinlerden, halopiridinlerden ve TMSA dan veya piridinkarbaldehitten elde yöntemleri de bilinmektedir. Etinilpiridin alkillenmesinde katı $\text{KOH}/18\text{-crown-6}/\text{CuBr}/\text{toluen}$ faz transfer kataliz (FTK) sistemi kullanımının daha aktif olduğu Abele ve arkadaşları tarafından kaydedilmiştir (Şekil. 2.65) (Abele vd., 1998).



Şekil 2.66 Alkinasyon tepkimesinde FTK sisteminin kullanılması

2.5.2 Suzuki-Miyaura Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi

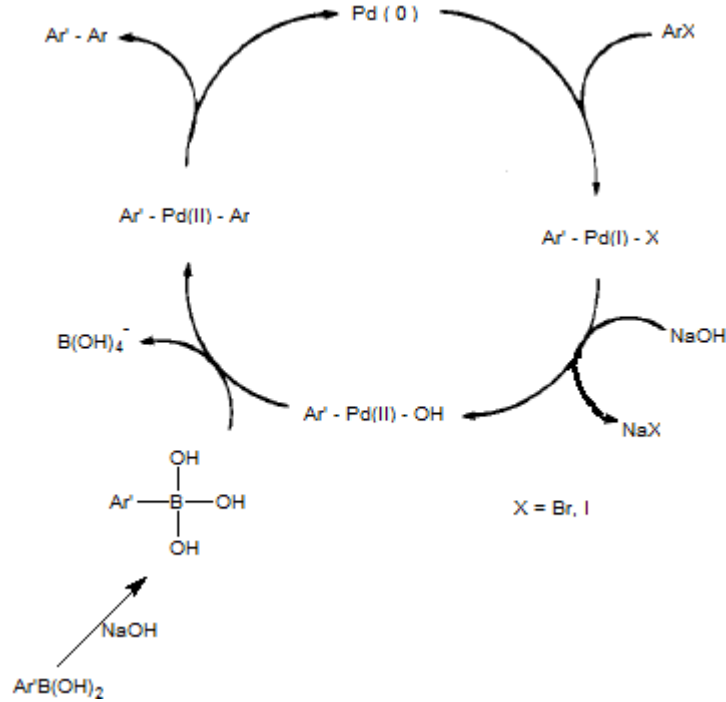
İlk yayınlanan Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesi organoboranic asit ve halojenürler arasında palladyum katalizörlüğünde gerçekleşen tepkimedir (Şekil 2.66). Metod ve katalizörde yapılan son gelişmeler ile bu yöntem geniş uygulama alanları bulabilmektedir. Alkiller, arenler, alkinlerin yanı sıra ferrosen türevlerine de uygulanmıştır.



Şekil 2.67 Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesi şeması

Boronik asitlerin kolay hazırlanması, kararlı olması ve tepkimenin kolay gerçekleşmesi, farklı fonksiyonel gruplara uygulanabilir olması ve sterik engelli aromatik halkalarla çevrili durumlarda bile yüksek verimle gerçekleşmesinden dolayı Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimelerine ilgi artmaktadır. Boronik asitlerin yerine potasyum trifloro boratlar ve organo boranlar veya boronat esterleri kullanılabilir.

Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesinin mekanizması dört basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar sırasıyla oksidatif katılma, metatez, transmetalleme ve redüktif eliminasyon şeklinde meydana gelir. Birinci basamakta; Pd(0) türleri organik halojenür ile Pd(II) oluşturacak şekilde yükseltgenir. Tepkimenin hızını bu basamak belirler. İkinci basamakta, palladyuma bağlı anyon eklenen bazın anyonu ile değişir. Üçüncü basamakta, Pd(II) ile alkil borat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir. Son basamakta ise C-C sigma bağının redüktif eliminasyonu ile yeniden Pd(0) meydana gelir (Şekil 2.67).



Şekil 2.68 Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesinin mekanizması

Transmetalleme basamağında kullanılan bazın kesin rolü ve etkisi kesin bilinmemesine karşın, transmetallemenin baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronik asitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile kolaylaştığı düşünülmektedir (Molander ve Bernardi, 2002).

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Aşağıda Çizelge 3.1 de gösterilen kimyasallar çalışmalar esnasında kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve kodları

Madde adı	Firma adı	Katalog No
Sodyum siyanür	Merck	06437
Dimetilformamid	Merck	103053
Karbon disülfür	Fluka	84710
İsobütanol	Merck	100984
Fosfor pentaoksit	Merck	100540
Kloroform	Merck	822265
Dietileter	Merck	100926
Metanol	Merck	106008
Etanol	Merck	818761
İsopropil alkol	Merck	109634
Benzen	Merck	101782
Bromoetan	Merck	800871
Sodyum sülfat	Merck	822286
Toz magnezyum	Fluka	63034
İyot	Merck	104763
n- Propanol	Merck	822300
Aseton	Merck	802912
Silikajel tabakalar	Merck	105554
Silikajel 60HF	Merck	1077739

Madde adı	Firma adı	Katalog No
Trifluoroasetik asit	Merck	808260
Amonyak	Merck	105432
Krom(II) klorür	Merck	802482
1,2,4-triklorobenzen	Merck	821152
n-butanol	Merck	04367
Silikajel 60 (70-230 mesh)	Merck	107734
Diklorometan	Merck	822271
n-hekzan	Merck	822280
N-Bromosüksinimid	Merck	801949
1,4-dioksan	Merck	102967
CH ₃ CONa·3H ₂ O	Merck	106265
CoBr ₂ ·H ₂ O	Fluka	334030
n-pentan	Merck	820957
Tetrahidrofuran	Merck	107025
2-etinilpiridin	Alfa	L11274
Pd/C (% 10)	Sigma -Aldrich	THS01111
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	Sigma -Aldrich	S7778
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Fluka	3799883
Toluen	Merck	108323
Potasyum karbonat	Merck	104928
Tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0)	Merck	14761
3-nitro-benzenoboronik	Merck	841141

Madde adı	Firma adı	Katalog No
Trietilamin	Merck	808352
Bis(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür	Merck	804174
Bakır(I)iyodür	Merck	818311

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

- 1- Infrared spektrofotometre: Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR tekniği ile) (YTÜ).
- 2- UV-Vis spektrofotometresi: Agilent 8453, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ).
- 3- ^1H NMR spektrometre: Varian-INOVA-500 MHz (CDCl_3 içinde) (İÜ).
- 4- TLC de UV-Vis model, 50 Hz UVP (Ultraviole Lamba) (YTÜ).
- 5- Erime noktası tayin cihazı: Electrothermel IA 9100 (YTÜ).
- 6- Distile su cihazı: Maxima Ultra-Pure Water.
- 7- Analitik Terazı: Agust Sauter D-7470.
- 8- Elementel Analiz cihazı: Thermo Electron Corporation Flasha 1122 Series (YTÜ).
- 9- GC/MS: Agilent Technologies 6890 N Network GC System, Agilent 5973 inert Mass Selective Detectör (YTÜ).
- 10- Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemlerinde çözücülerin geri kazanılması “Büchi R210/215” marka rotary evaporatörde yapıldı.
- 11- MS : Varian 711 ve VG Zabspec spektrometre (İÜ).
- 12- Bruker MicroTOF MALDI-MS Spektrometre (GYTE).
- 13- CV : Gamry PCI4G750-43082 (YTÜ).

3.3 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Porfirinler, ftalosiyeninler ve porfirazinlerin elektrofotografik, optik veri toplama, pigment ve boya gibi birçok alanda uygulamasının keşfedilmesiyle üzerinde yoğun çalışılan konular haline gelmişlerdir. Bu makrosiklik bileşikler benzer özellikler göstermesinin yanında ayrıca, termal, elektrokimyasal ve asidik kararlılıkları, sentezlenmesi ve izolasyonundaki pratik

uygulamalar nedeniyle de cazip hale gelmişlerdir. Yüksek simetri, düzlemsel yapı ve elektron delokalizasyonu özelliklerine sahip olmasına ek olarak, periferel konumlarına değişik fonksiyonel gruplar bağlanarak, farklı merkez atomlu veya multinükleer porfirazin kompleksleri sentezlenerek farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenebilmektedir.

Çok dişli ligandlar, arasındaki boşlukları sayesinde multimetall atomlarını bağlayabilen ligand sistemleri olup, elektron transferi, manyetik geçişler ve biyomimetik gibi çalışmalar içeren uygulamaları sebebiyle ilgi çekicidirler. Bu yüzden, periferel konumda multitiyol, multiamin ve multialkol grupları taşıyan porfirazinler sonradan multimetall koordinasyon komplekslerine dönüştürülmesi açısından önem arz ederler. Böyle sistemler makrosiklik merkez boşluğundaki metal iyonu ile periferel konumda iki dişli kükürt, azot veya oksijen atomları gibi ligand birimlere bağlı metal iyonu arasında elektron transferi veya manyetik değişimi sergilerler (Goslinski vd., 2006).

(Etilsülfanil)porfirazin bileşiği yukarıda bahsedilen kategoride değerlendirilebilecek türdendir. (Etilsülfanil)porfirazin üzerinden farklı asimmetrik porfirazin elde örnekleri mevcuttur. Elektrooptik aygıtlar, elektronik sensörler ve heterojen katalizörler gibi uygulama alanlarına sahip olmaları asimmetrik porfirazinlerin sentezini önemli kılmaktadır. Ayrıca, asimmetrik porfirazinler nonlinear optik özellik sergilemektedirler.

Tam simetrik porfirazinler (A_4 veya B_4) sıcak magnezyum butanolat içinde tek maleonitril türevi tetrasiklomerizasyonundan elde edilebilmektedir. İki farklı periferel sübstientli porfirazinler ise, iki farklı maleonitril türevinin (A ve B) beraber siklizasyonundan hazırlanabilmektedir. (3:1) stokiyometrik oranda A ve B kullanıldığında altı çeşit porfirazin ürününün karışımı genelde oluşmaktadır. Bunlar A_4 , B_4 , AB_3 , *cis*- A_2B_2 , *trans*- A_2B_2 , A_3B , şeklinde olabilirler. Karışımdan istenilen AB_3 ürünü standart kolon kromatografisi yöntemi ile saf olarak tek başına ayırmak çok zor olabilmektedir. Ancak ürünler az sayıya indirgenebilirse ve A alkil grupları bünyesinde içeriyorsa, B ise heteroatom içeriyorsa AB_3 diğer porfirazin ürünlerinden silikajel kromatografisi yöntemiyle ayrılabilir (Lange vd., 1998).

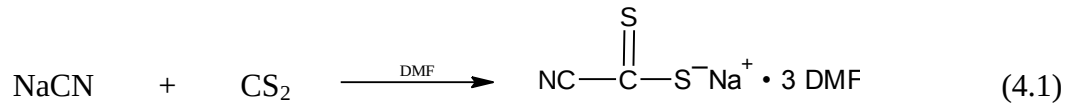
Bu deneysel çalışmada amaçlanan asimmetrik porfirazin ürünleri yukarıda bahsedilen, iki farklı maleonitril türevi (A ve B) kullanımı, prosedüre göre hazırlanabilirdi. Bunun için A maddemiz 1,2-bis(etilsülfanil) maleonitril, B maddemiz ise sadece bir adet alkilsülfanili istenilen ligandla yer değiştirilmiş maleonitril türevi olmalıydı. Fakat yine istenilen ürünün saflaştırılmasında zorluklar olabilecekti. Dolayısıyla, amaçlanan çalışma simetrik porfirazin üzerinden asimmetrik porfirazin elde etmektir. Bunun için literatürde az örneği olan çalışma

yolu izlenmiştir. Yani, periferel konuma bağlanacak yeni ligandların β -mono süstitüe konumda olması planlanmıştır. Sonuçta elde edilecek asimetrik porfirazinlerin asetilenik grupları ve piridin türevleri veya üzerinde elektron verici ya da elektron çekici grupları da taşıyan konjüge aromatik grupları alkilsülfanil ligandının yanı sıra içermesi ilginç kimyasal özellikleri beraberinde meydana getirecektir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

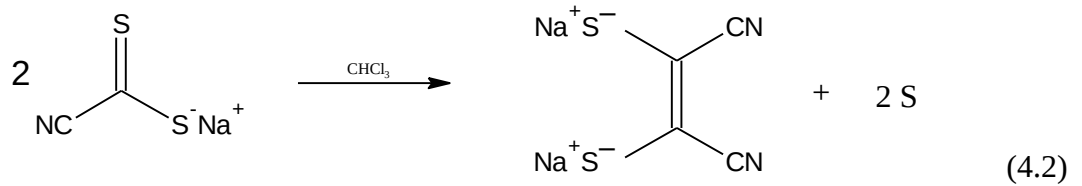
4.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat (P1) sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)

4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş sodyumsiyanür 30 mL dimetilformamid içerisinde bulamaç haline getirildi. Üzerine, şiddetli karıştırılarak ve dıştan buzlu su ile soğutularak 6,2 mL (7,6 g, 0,1 mol) karbon disülfür 10 dakika içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. Buzlu sudan uzaklaştırılan karışım 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılmasıyla koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 mL oluncaya kadar isobütanol katıldı ve ürün çözününceye kadar ısıtıldı. Tepkimeye girmemiş sodyumsiyanürden kurtulmak amacıyla çözelti sıcakken süzüldü. Çözeltinin soğumaya bırakılmasıyla uzun iğne kristaller oluştu. Çözelti süzülüp katı az miktarda eter ile yıkandı ve P₂O₅ üzerinden kurutulduğunda üç DMF molekülü de içeren ürün elde edildi. (Verim %91).



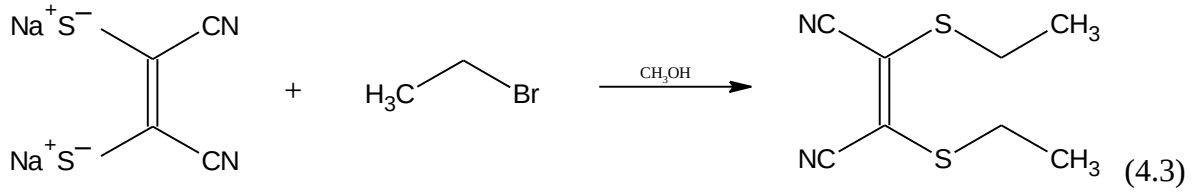
4.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu (P2) sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Simmons vd., 1962)

34,5 g (0,1 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 mL CHCl₃ da çözülerek süzülürken koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluştu. Oluşan çözelti 4-5 gün ağzı kapalı olarak kendi halinde oda sıcaklığında bekletildiğinde ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluştu. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkandı. Katı kısım metanolde çözülür ve çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki metanolün ¾ ü uzaklaştırıldı ve üzerine soğuk eter ilave edildi. Daha sonra bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlandı. Limon sarısı kristaller şeklindeki ürünün su ve metanolde az, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözündüğü, dietileter, benzen ve kloroformda ise çözünmediği gözlemlendi. Erime noktasına bakıldığında ise 300 °C de erimeden bozundu. (Verim % 96).



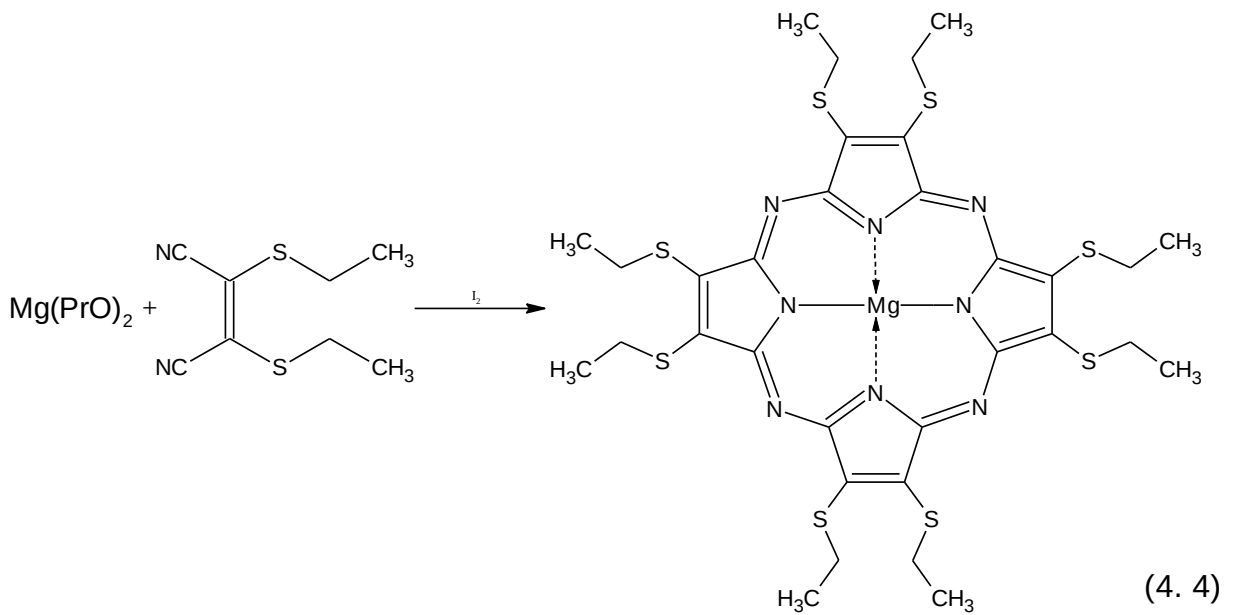
4.3 1,2-Bis(etilsülfanil) maleonitril (P3) sentezi (Lelj vd., 1992)

6,5 g ditiyomaleonitril disodyum tuzu metanolde çözüldü. Buz banyosunda 0 °C ye soğutuldu. Üzerine 5,2 mL C₂H₅Br içeren metanol yavaş yavaş ilave edildi. Buz banyosundan sonra 24 saat 25 °C de karıştırıldı. Daha sonra 24 saat -20 °C de derin dondurucuda bekletildi. Yağimsı olana kadar metanolü uçuruldu. Metanol uzaklaştırıldığında oluşan koyu kahverenkli madde kloroformda çözüldü. Suyun rengi berrak olana kadar distile su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü tamamen uzaklaştırıldı ve yoğun yağimsı kahverengi ürün elde edildi. (Verim % 45). C₈H₁₀N₂S₂. (MA: 198,3084 g/mol).



4.4 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato magnezyum (II) [Mg(OESPz)] sentezi (Schramm ve Hoffman, 1980; Lelj vd., 1992)

1 g (43,3 mmol) Mg ve 1-2 parça I₂ kristali 50 mL n-propanolde N₂ altında bir gece 120 °C de geri soğutucu altında kaynatıldı. 8,5864 g (43,3 mmol) 1,2-bis(etilsülfanil) maleonitril ilave edildi ve 24 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Ürün sıcakken süzüldü ve filtrede kalanlar sıcak metanol ve ardından aseton ile yıkandı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Viskoz koyu mavi ürün kloroform kullanılarak silikajel kaplı plakalar yardımıyla temizlendi. Asetonda kristallendirildi. (Verim %70). C₃₂H₄₀MgN₈S₈. (MA: 817,5386 g/mol).

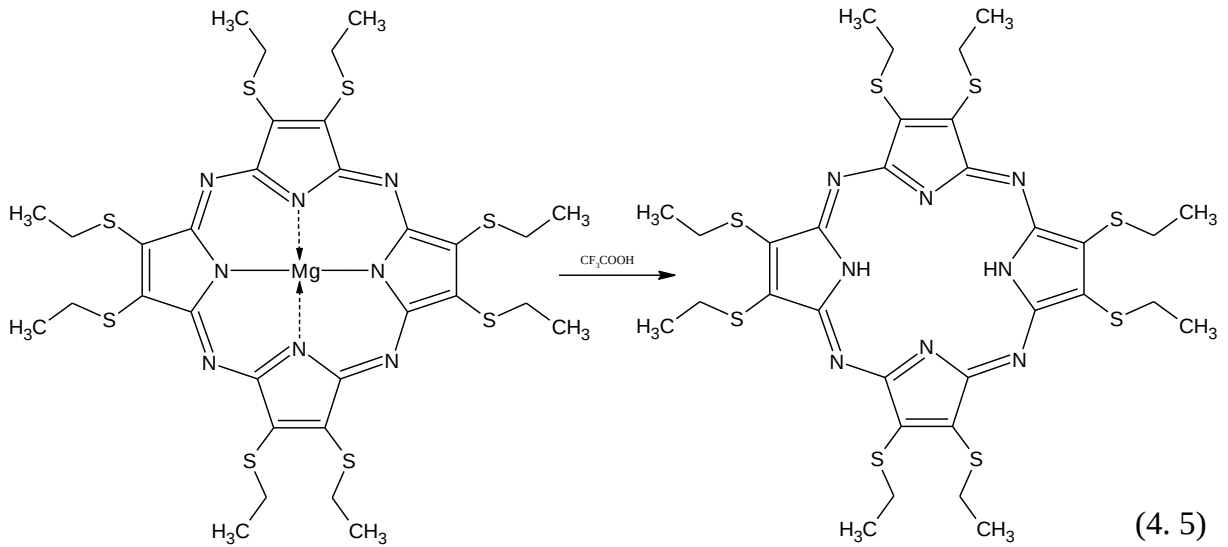


4.5 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin (H_2OESPz) sentezi (Lelj vd., 1992; Akkuş ve Gül, 2001)

Kuru $Mg(OESPz)$ minimum miktarda trifloro asetik asitte çözöldü ve yavaşca buz üzerine dököldü. Çözelti derişik amonyak ile nötralleştirildi. Filtrede kalan koyu ürün farklı bir kapta yıkama suyu nötr olana kadar yıkandı. Kalan kısım kloroformda çözöldü ve çözöcö vakum altında uzaklaştırıldı. Metanolde yıkandı ve mor ürün elde edildi. (Verim %70). $C_{32}H_{42}N_8S_8$. (MA: 795,2495 g/mol).

Çizelge 4.1 H_2OESPz bileşığının elementel analiz sonuçları

H_2OESPz	C	H	N	S
% Teorik	48,33	5,32	14,09	32,26
% Deneyisel	47,9	5,27	13,95	31,64

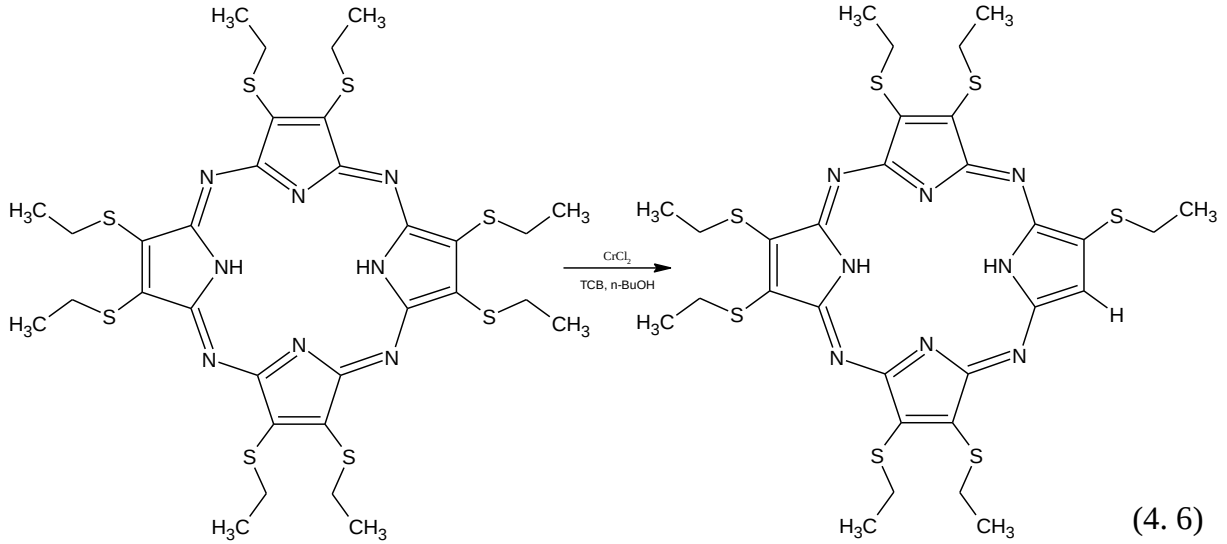


4.6 2H-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin (H_2HESPz) sentezi (Belviso vd., 2001)

0,3 g (0.38 mmol) H_2OESPz ve 0,12 g (0.98 mmol) $CrCl_2$, (5:1, v/v) oranlı 1,2,4-triklorobenzen-n-butanol (18 mL) karışımında N_2 altında geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın rengi önce mordan kırmızıya döndü, 2 saat sonra ise koyu yeşil oldu. 7 saat sonra tepkime durduruldu. Çözöcö uçurulunca elde edilen koyu madde silikajel 60 (70-230) kolona uygulandı. (1:1, v/v) oranda diklorometan-n-hekzan çözöcö kullanıldığında kolondan tepkimeye girmemiş H_2OESPz ye ait mor bant, sonraki yavaş yüröyen ve ürüne ait yeşil bant ise (7:3, v/v) oranda diklorometan-n-hekzan çözöcö karışımıyla elde edildi. Çözöcö uçurulan ürün (9:3, v/v) metanol-diklorometan çözöcö karışımında 0 °C de kristallendirildi. (Verim %40). $C_{30}H_{38}N_8S_7$. (MA: 735,1313 g/mol).

Çizelge 4.2 **H₂HESPz** bileşiğinin elementel analiz sonuçları

H₂HESPz	C	H	N	S
% Teorik	49,01	5,21	15,24	30,53
% Deneyisel	48,63	5,13	14,69	29,21

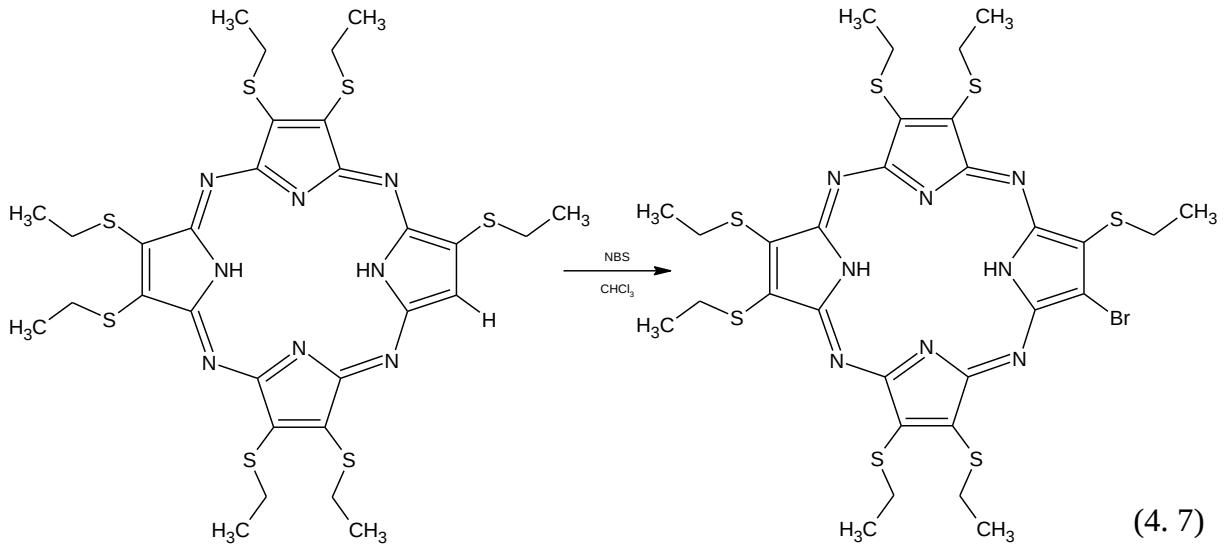


4.7 2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin [**H₂HESPz(Br)**] sentezi (Belviso vd., 2004)

0,1 g (0,075 mmol) **H₂HESPz** 15 mL kloroformda oda sıcaklığında çözüldü. 0,02 g (0,11 mmol) kuru N-bromosüksinimid önce 3 mL kloroformda çözüldü sonra üzerine eklendi. 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tepkime durduruldu ve vakum uygulanarak çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün silikajel 60 (70-230) kolona uygulandı. (1:1, v/v) oranlı diklorometan-n-hekzan çözücü karışımı uygulanarak ilk gelen mor bant ürün olarak alındı. Çözücü vakum altında uçurulup (9:1, v/v) metanol-diklorometan çözücü karışımında ürün kristallendirildi. (Verim % 85). C₃₀H₃₇BrN₈S₇. (MA: 814,0274 g/mol).

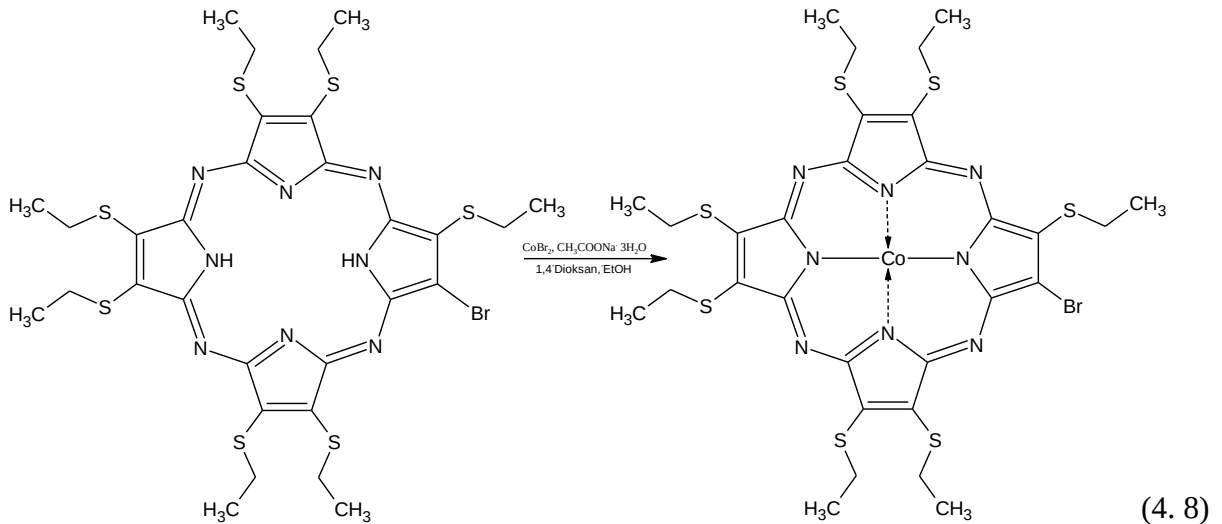
Çizelge 4.3 **H₂HESPz(Br)** bileşiğinin elementel analiz sonuçları

H₂HESPz(Br)	C	H	N	S
% Teorik	44,22	4,58	13,76	27,57
% Deneyisel	43,01	4,25	12,12	27,38



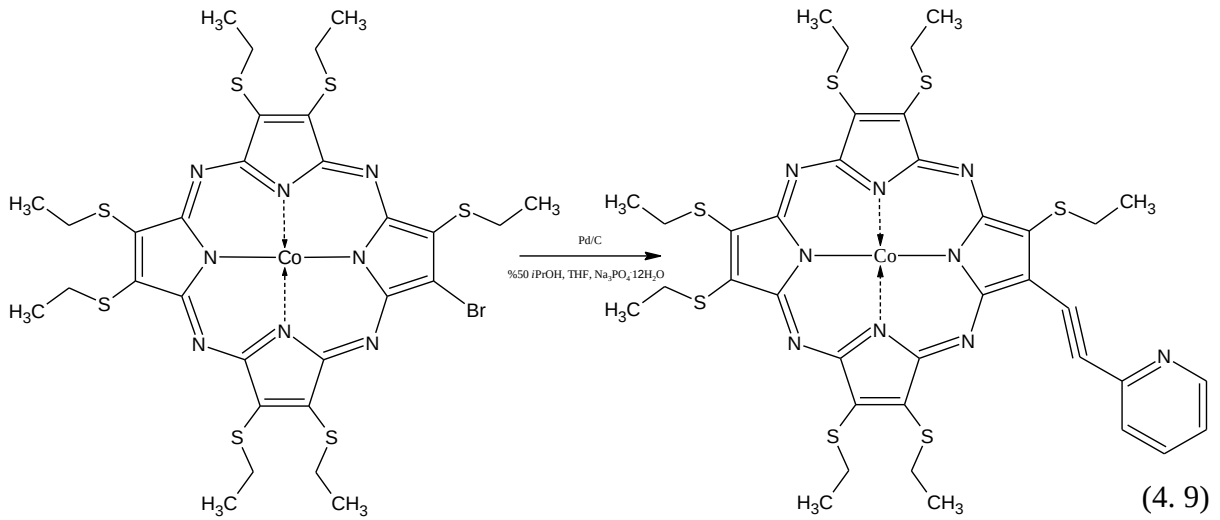
4.8 2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) {Co[HESPz(Br)]} sentezi (Belviso vd., 2000)

0,0149 g (0,0183 mmol) **H₂HESPz(Br)** 10 mL (1:4, v/v) oranlı 1,4-dioksan-etanol karışımında 110 °C de çözüldü. 0,0026 g (0,0183 mmol) CH₃COONa·3H₂O ve 0,0055 g (0,0256 mmol) CoBr₂·H₂O 1,5 mL (1:4, v/v) oranlı 1,4-dioksan-etanol karışımında ısıtılıp çözülerek ilave edildi. Karışım 100 °C de 2 saat N₂ atmosferi altında geri soğutucu altında kaynatıldı. Metal kompleks oluşumu UV-Vis spektrumuna bakılarak kontrol edildi. Çözücü vakum altında uçurulduktan sonra elde edilen kuru ürün kolon kromatografi yöntemiyle (Silikajel 60, 70-230) saflaştırıldı. (2:3, v/v) oranlı kloroform-n-hekzan karışımı kullanılarak tepkimeye girmeyen metalsiz porfirazin uzaklaştırıldı. Yavaş yürüyen ve beklenen ürüne ait bant (1:1, v/v) oranlı kloroform-n-hekzan karışımı kullanılarak elde edildi ve (9:1, v/v) oranlı n-pentan-kloroform karışımında kristallendirildi. (Verim % 20). C₃₀H₃₅BrCoN₈S₇. (MA: 870,9447 g/mol).



4.9 2-(2-etinilpiridin)-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) {Co[HESPz(AcPy)]} sentezi

0,015 g (0,0172 mmol) **Co[HESPz(Br)]** 5mL (1:1, v/v) oranlı THF/DMF karışımında çözüldü. Üzerine 0,0021 g (0,0206 mmol) 2-etinilpiridin, 0,0722 g (0,0688 mmol) kuru % 10 luk Pd/C ve 0,0109 g (0,0287 mmol) $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 2 mL (1:1, v/v) oranlı *i*PrOH/ H_2O karışımında çözülerek eklendi. Karışım 24 saat 80 °C de argon atmosferde geri soğutucu altında kaynatıldı. Kloroform kullanılarak silikajel kolon kromatografi yöntemiyle (Silikajel 60, 70-230) istenilen saf ürün (son bant) elde edildi. (Verim % 23). $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{CoN}_9\text{S}_7$. (MA: 893,154 g/mol).

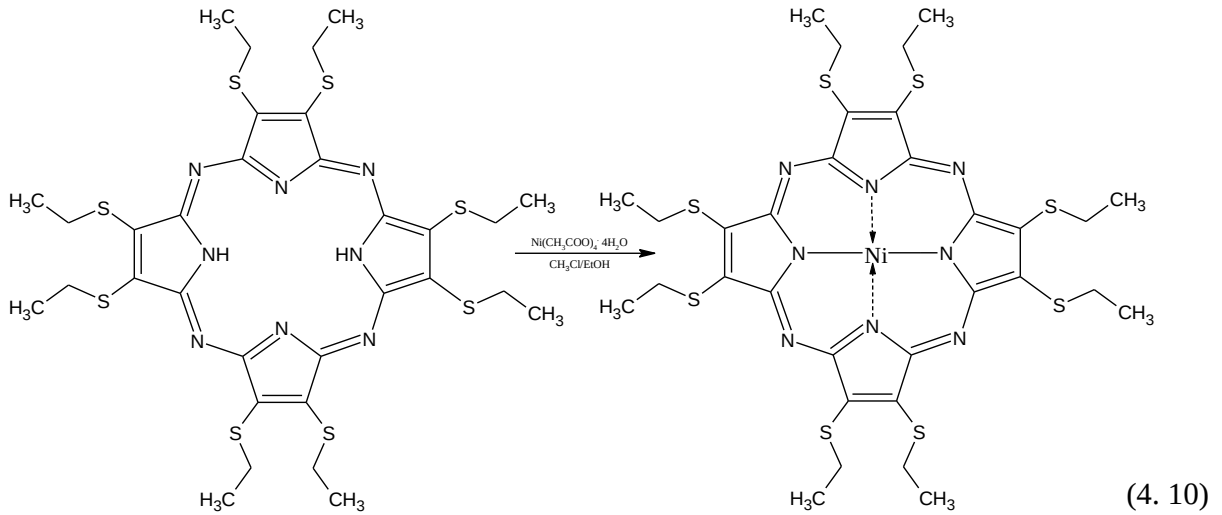


4.10 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato nikel (II) [Ni(OESPz)] sentezi (Gonca ve Gül, 2005)

0,0553 g (0,0696 mmol) **H₂OESPz** kloroformda çözüldü. Üzerine 0,1736 g (0,696 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve 12 saat argon atmosferi altında geri soğutucu altında kaynatıldı. Metal porfirazin oluşumu UV-Vis spektroskopisi yöntemiyle kontrol edildi. Tepkimeye girmeyen tuzdan kurtulmak için karışım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü evaporatörde tamamen uçurulduktan sonra P_2O_5 üzerinden kurutuldu. (Verim % 70). $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{NiN}_8\text{S}_8$. (MA: 851,927 g/mol).

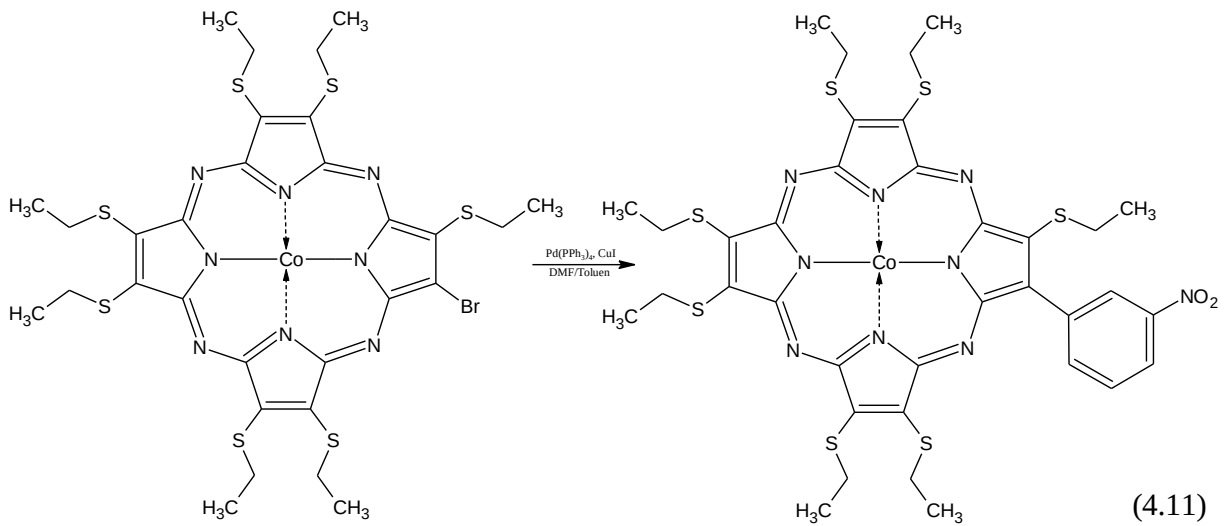
Çizelge 4.4 **Ni(OESPz)** bileşiğinin elementel analiz sonuçları

Ni(OESPz)]	C	H	N	S
% Teorik	45,11	4,73	13,15	30,11
% Deneyisel	45,06	4,89	12,74	29,17



4.11 2-(3-nitrofenil)-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) {Co[HESPz(NPh)]} sentezi

0,061 g (0,07 mmol) **Co[HESPz(Br)]** (2:3, v/v) oranlı DMF-toluen karışımında çözüldü. Üzerine 0,077 g (0,56 mmol) K_2CO_3 , 0,0081 g (0,007 mmol) tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) ve 0,0467 g (0,28 mmol) 3-nitro-benzenoboronik asit ilave edilerek 95°C de 4 saat N_2 atmosferi altında geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime karışımına su ilave edilerek CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfatla kurutularak süzüldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra (4:6, v/v) oranlı CH_2Cl_2 -n-hekzan karışımıyla silikajel kolonda saflaştırıldı. (Verim % 20). $C_{36}H_{39}CoN_9O_2S_7$ (MA: 913,1427 g/mol).



5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Süstitüe porfirazin türevlerinin sentezinde genel olarak uygulanan yöntem, dinitril bileşiklerine süstitüentlerin eklenmesi ve devamında siklotetramerizasyonun gerçekleştirilmesidir (Morelli vd., 1991; Ricciardi vd., 1998b; Wolf vd., 1960; Riccardi vd., 1996b). Elde edilen porfirazin bileşiğinin periferik konumunda yer alan süstitüentlerin bazılarının yer değıştirilmesiyle oluşturulan yeni asimetrik porfirazinler ise yeni kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedir.

Bu çalışmada porfirazin sentezi için başlangıç maddesi olarak, kuru NaCN ün karbondisülfürle DMF içerisindeki tepkimesinden elde edilen sodyumsiyanoititiyoformiyat (**P1**) üzerinden elde edilen ditiyomaleonitril disodyum tuzu (**P2**) kullanılmıştır.

Aşağıda Şekil 5.6 da görüldüğü gibi, **P1** bileşiğın FT-IR spektrumuna bakıldığında 2186 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşimi, 1099 cm^{-1} de $\text{C}=\text{S}$ gerilme titreşim piki görülmektedir. $\text{C}-\text{S}$ grubuna ait gerilme titreşimi ise 657 cm^{-1} de görülmektedir. **P2** bileşiğın FT-IR spektrumuna bakıldığında ise, 2186 cm^{-1} de görülen keskin pik $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşimi, 1653 cm^{-1} de görülen pik ise $\text{C}=\text{C}$ grubuna ait gerilme titreşimidir. $\text{C}-\text{S}$ grubuna ait pik ise 666 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 5.7).

Ditiyomaleonitril disodyum tuzundan sodyumların yerine etil gruplarının bağlanmasıyla elde edilen 1,2-bis(etilsülfanil) maleonitril (**P3**) bileşiğı, magnezyum propanolatın template etkisiyle, periferik konumlarında elektron verici hacimli S-donör grupların yer aldığı ve bu yüzden değışik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato magnezyum (II) [**Mg(OESPz)**] eldesine olanak sağlamıştır.

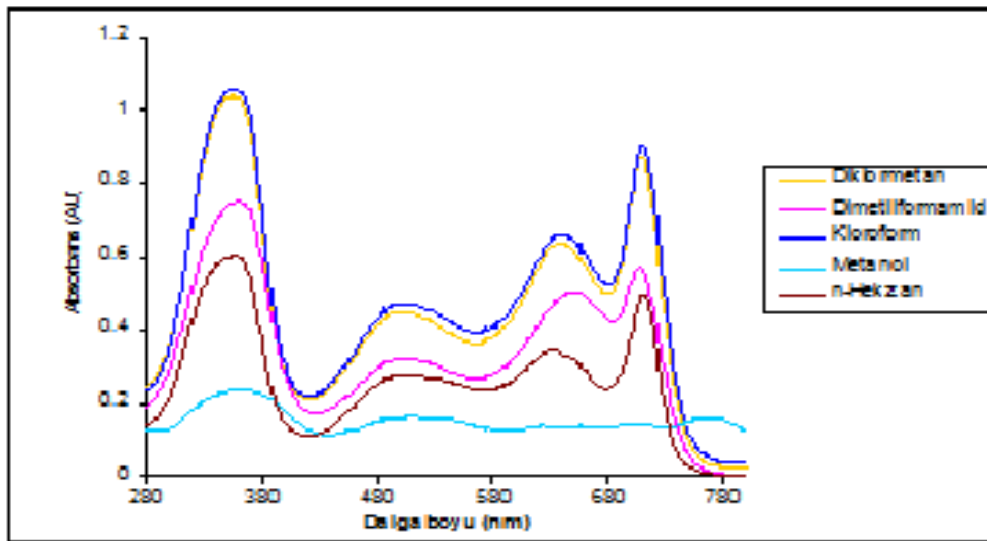
Şekil 5.8 de görüldüğü gibi, **P3** bileşiğının FT-IR spektrumuna bakıldığında 2209 cm^{-1} de görülen keskin pik $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşimini, 1677 cm^{-1} de görülen pik ise $\text{C}=\text{C}$ grubuna ait gerilme titreşimini göstermektedir. 762 cm^{-1} de görülmekte olan $\text{C}-\text{S}$ pikinin yanı sıra, CH_2 grubuna ait gerilme titreşimi 2972 cm^{-1} de, CH_3 grubuna ait gerilme titreşimi 2874 cm^{-1} de görülmektedir. Bileşiğın 198 g/mol olan molekül ağırlığına denk gelen pik GC-MS spektrumunda da tespit edilmiştir (Şekil 5.9).

Mg(OESPz) nin FT-IR spektrumuna (Şekil 5.10) baktığımızda, **P3** bileşiğinde 2209 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait keskin pikin kaybolduğunu görüyoruz. Bu ise bize siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini belirtmektedir. Ayrıca, alifatik gruplara ait piklerin yanı sıra $\text{C}=\text{C}$ grubuna ait pik 1666 cm^{-1} de görülmektedir. **Mg(OESPz)** bileşiğının

kloroform çözücüsünde alınan UV-Vis bölge spektrumunda (Şekil 5.11) B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 345 nm ve 674 nm de tespit edilmiştir. Bileşiğinin kütle spektrumunda 817,29 da [M] mol piki gözlemlendi (Şekil 5.12). Bileşiğin ^1NMR spektrumuna (Şekil 5.13) bakıldığında ise, 4,055 ppm de SCH_2 grubuna ait kuartet, 1,352 ppm de ise CH_3 protonuna ait triplet görülmektedir.

Mg(OESPz) bileşiğinin trifloro asetik asitte çözünmesi ve derişik amonyak ile nötralizasyonu sonucunda, halkadan Mg metali kopartılarak 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin (**H₂OESPz**) sentezi yapıldı. Daha sonra CrCl_2 ile muamele edilerek, **H₂OESPz** den bir tane etilsülfanil kuyruğunun koparılmasıyla 2H-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin (**H₂HESPz**) elde edildi.

Şekil 5.14 te görüldüğü gibi, **H₂OESPz** bileşiğın FT-IR spektrumuna bakıldığında Mg metalinin kopmasıyla merkez boşlukta meydana gelen N-H bağına ait gerilme titreşiminin beklendiğı gibi 3280 cm^{-1} de gözlenmesi ürünün oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, 2957 cm^{-1} ve 2863 cm^{-1} de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1516 cm^{-1} de C-N-C titreşimi, 1368 cm^{-1} de -C- bağılı metil gruplara ait egilme titreşimi, 1441 cm^{-1} de $-\text{CH}_2-$ grubuna ait eğilme titreşimi de görülmektedir. Bileşiğın kloroform çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumuna (Şekil 5.15) bakıldığında ise, 359 nm de B-bandını, 639 ve 711 nm lerde ise ikiye yarılmış Q-bandını görmekteyiz. **H₂OESPz** bileşiğı için diklorometan, dietilformamid, kloroform, metanol ve n-hekzan gibi farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektrumları da incelenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 **H₂OESPz** bileşiğının farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektrumları

Çizelge 5.1 **H₂OESPz** bileşiğinin farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektral verileri

Çözücü	B bandı		Q bandı				Konsantrasyon
	λ (nm)	$\log \epsilon_{\max}$	λ (nm)	$\log \epsilon_{\max}$	λ (nm)	$\log \epsilon_{\max}$	
Diklormetan	359	4,67	638	4,46	709	4,60	2.21×10^{-5}
Dimetilformamid	359	4,51	650	4,33	708	4,39	2.33×10^{-5}
Kloroform	359	4,71	641	4,51	710	4,64	2.06×10^{-5}
Metanol	361	4,06	642	3,80	707	3,85	2.04×10^{-5}
n-Hekzan	359	4,43	642	4,17	712	4,34	2.25×10^{-5}

H₂OESPz bileşiğinin kütle spektrumunda 818,59 da [M+Na] mol piki gözlemlendi (Şekil 5.16). Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda ise SCH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4,04 ppm de quartet olarak, CH₃ gruplarına ait kimyasal kayma değeri 1,5 ppm de triplet ve -1,38 ppm de N-H piki singlet olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.17).

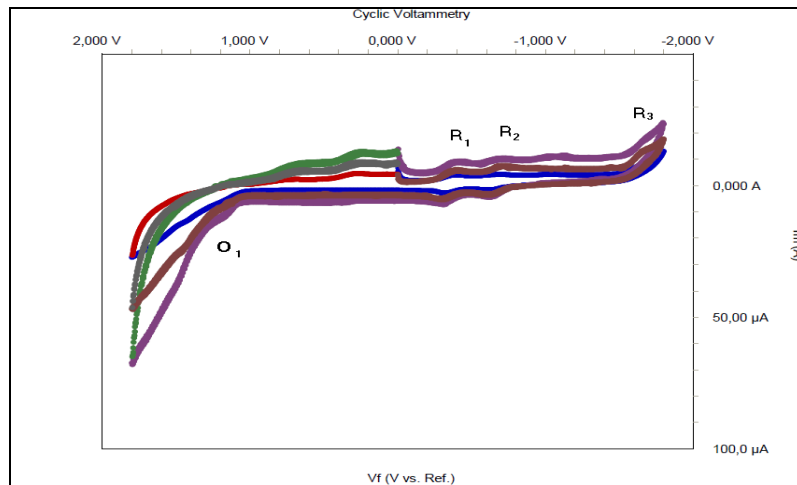
Asimetrik porfirazin **H₂HESPz** bileşiğinin ait FT-IR spektrumunda (Şekil 5.18) merkezdeki N-H grubunun gerilme titreşimleri 3280 cm⁻¹ de gözlenmiştir. 2921 cm⁻¹ ve 2866 cm⁻¹ de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1443 cm⁻¹ de -CH₂- grubuna ait eğilme titreşimleri elde edilmiştir. Bileşiğin kloroform çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.19) 351 nm de B-bandı, 636 ve 705 nm lerde ise Q-bandı görüldü. Asimetrik porfirazinlerin UV-Vis optik spektrumları da simetrik porfirazinler gibi 350 nm lerde Soret bandı, 700 nm lerin üzerinde Q-bandı ve periferik konumlarda bulunan heteroatom sülfürdeki bağ oluşumuna katılmayan elektronların n_{sülfür}→ π^* geçişine karşılık gelen absorpsiyon soğurması ise 470 nm lerde görülmektedir. Ancak asimetrik porfirazinlerde n_{sülfür}→ π^* geçişinde genellikle maviye kayma gözlemlenmiştir.

H₂HESPz bileşiğinin kütle spektrumunda ise 735,16 da mol piki [M] tespit edildi (Şekil 5.20). Bileşiğin ¹H-NMR spektrumu oktakis(etilsülfanil) süstitüe olan bileşiğe çok benzer olup, periferik konumdaki H protonuna ait kimyasal kayma değeri 8,51 ppm de keskin singlet olarak görülmesi indirgenmenin başarıyla yapıldığını belirtmektedir. S-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4,2 ile 3,5 ppm aralığında görülürken, -CH₃ grubuna ait kimyasal kayma değeri 1,49 ppm de, merkezdeki N-H protonlarına ait kimyasal kayma değeri ise, -1,29 ppm de tespit edilmiştir (Şekil 5.21).

H₂HESPz in oda sıcaklığında kloroformda çözülen kuru N-bromosüksinimid ile muamelesinden, bileşiğin pirol β -hidrojeni kolayca bromlanarak 2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin [**H₂ESPz(Br)**] sentezi yapılmıştır. Şekil 5.22 de görüldüğü gibi, **H₂HESPz(Br)** bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında,

merkezdeki N-H grubuna ait gerilme titreşim piki 3282 cm^{-1} de gözlenmiştir. 2923 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1} de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1442 cm^{-1} de ise, $-\text{CH}_2-$ grubuna ait eğilme titreşimi görülmüştür. Ürünün UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.23) B-bandı 357 nm de Q-bandı ise 636 ve 703 nm larde görülmüştür. Periferel konumunda brom atomunun bulunması $n_{\text{sulfür}} \rightarrow \pi^*$ bandı merkezinin kırmızıya kaymasına neden olması beklenmektedir. Nitekim, **H₂HESPz** ve **H₂ESPz(Br)** bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarını karşılaştırdığımızda periferel konuma brom bağlanmasıyla $n_{\text{sulfür}} \rightarrow \pi^*$ bandının yaklaşık 20 nm kırmızıya kaydığını gözlenmiştir. Bileşiğin kütle spektrumunda $815,2$ de $[\text{M}+1]$ mol piki tespit edilmiştir (Şekil 5.24). Ürünün ^1H NMR spektrumunu (Şekil 5.25) incelediğimizde, $\text{S}-\text{CH}_2$ protonlarına ait kimyasal kayma değeri $4,0\text{ ppm}$ de görülürken, $-\text{CH}_3$ gruplarına ait kimyasal kayma değeri $1,5\text{ ppm}$ de, N-H protonlarına ait kimyasal kayma değeri ise $-2,03\text{ ppm}$ de tespit edilmiştir.

H₂HESPz(Br) bileşiğinin CV voltogramına bakıldığında (Şekil 5.2), bileşiğin elektrokimyasal spektrumunda bir yarı tersinir yükseltgenme ve iki tersinir ve bir yarı tersinir indirgenme tepkimeleri gözlenmiştir. R_1 ve R_2 çiftleri için anodik-katodik pik akımları oranı ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$) hemen hemen eşittir (1 e yakın), ve ΔE_p verileri tarama hızıyla ($100\text{--}500\text{ mVs}^{-1}$) 85 ile 105 mV arasında değişen değerler vermektedir. Bu bileşiğin ΔE_p değişiminin standart ile ölçülen değerlerle paralellik göstermesi R_1 ve R_2 proseslerine ait elektron transfer tepkimelerinin tersinir olduğunu göstermektedir. Üçüncü indirgenme R_3 pikinin çözücü sınırına yakın gerçekleşmiş, ΔE_p verileri tarama hızıyla ($100\text{--}500\text{ mVs}^{-1}$) 120 mV değeri vermektedir ve yarı tersinirdir. **H₂HESPz(Br)** bileşiğindeki yükseltgenmenin, **H₂HESPz** bileşiğinden $\approx 60\text{ mV}$ daha zor, **H₂OESPz** bileşiğinden $\approx 40\text{ mV}$ daha kolay olduğu gözlemlenmiştir.

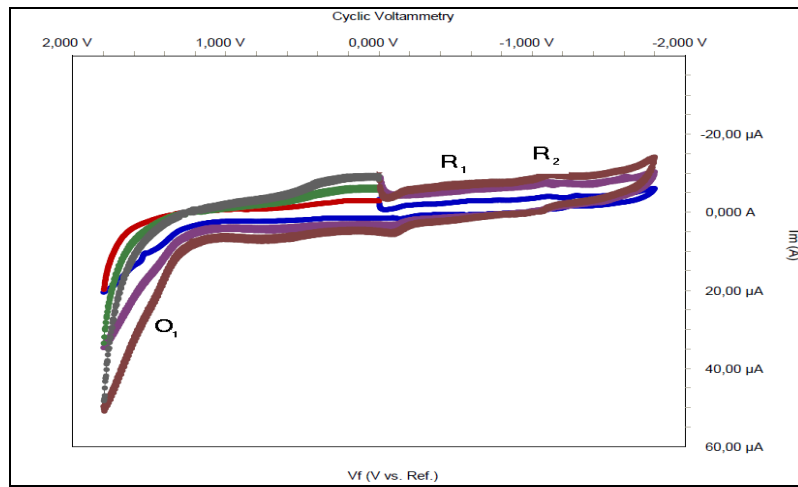


Şekil 5.2 10^{-4} M **H₂HESPz(Br)** nin $0,1\text{ M}$ $[(\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4]$ CH_2Cl_2 içinde farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramı

Çalışmalarda, periferel konumda bir ucu bromlanan asimetrik metallsiz mono β -mono bromo heptakis(etilsülfanil)-porfirazine, bis(trifenilfosfin)palladyum (II) klorür/bakır (I) iyodür katalizörlüğünde Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi ile, brom yerine 2-etinilpiridin bağlayarak yeni bir asimetrik metallsiz porfirazin elde edilmeye çalışıldı. Porfirazin üzerine Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi uygulaması literatürde bulunmamakla birlikte, bu yöntemle asetilenik grupların metallsiz porfirazin halkasına periferel konumdan mono bağlanmasında bazı zorluklarla karşılaşıldığı gibi, katalizör olarak kullanılan bakır (I) iyodürden dolayı porfirazin metal kompleksi oluşmuştur. Dolayısıyla, **H₂HESPz(Br)** bileşiğinin önce metal kompleksi yapılarak, sonradan bromlu uca 2-etinilpiridin bağlanması için uygulanacak Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesinin farklı koşulları araştırılmıştır.

H₂HESPz(Br) in 1,4-dioksan-etanol karışımında çözülüp $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tepkimeye sokulmasıyla, 2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18 heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt(II) kompleksi **{Co[HESPz(Br)]}** elde edilmiştir.

Şekil 5.3 te görüldüğü gibi, **Co(HESPz(Br))** bileşiğinin elektrokimyasında bir yarı tersinir yükseltgenme ve iki tersinir indirgenme tepkimeleri gözlenmiştir. R_1 ve R_2 çiftleri için anodik-katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pc}) hemen hemen eşittir (1 e yakın), ve ΔE_p verileri tarama hızıyla ($100\text{-}500 \text{ mVs}^{-1}$) 92 ile 153 mV arasında değişen değerler vermektedir. Bu bileşiğin ΔE_p değişiminin standart ile ölçülen değerlerle paralellik göstermesi R_1 ve R_2 proseslerine ait elektron transfer tepkimelerinin tersinir olduğunu göstermektedir. Asimetrik **Co(HESPz(Br))** bileşiğindeki yükseltgenmenin, **H₂HESPz(Br)** bileşiğindeki $\approx 205 \text{ mV}$ daha zor olduğu gözlenmiştir.

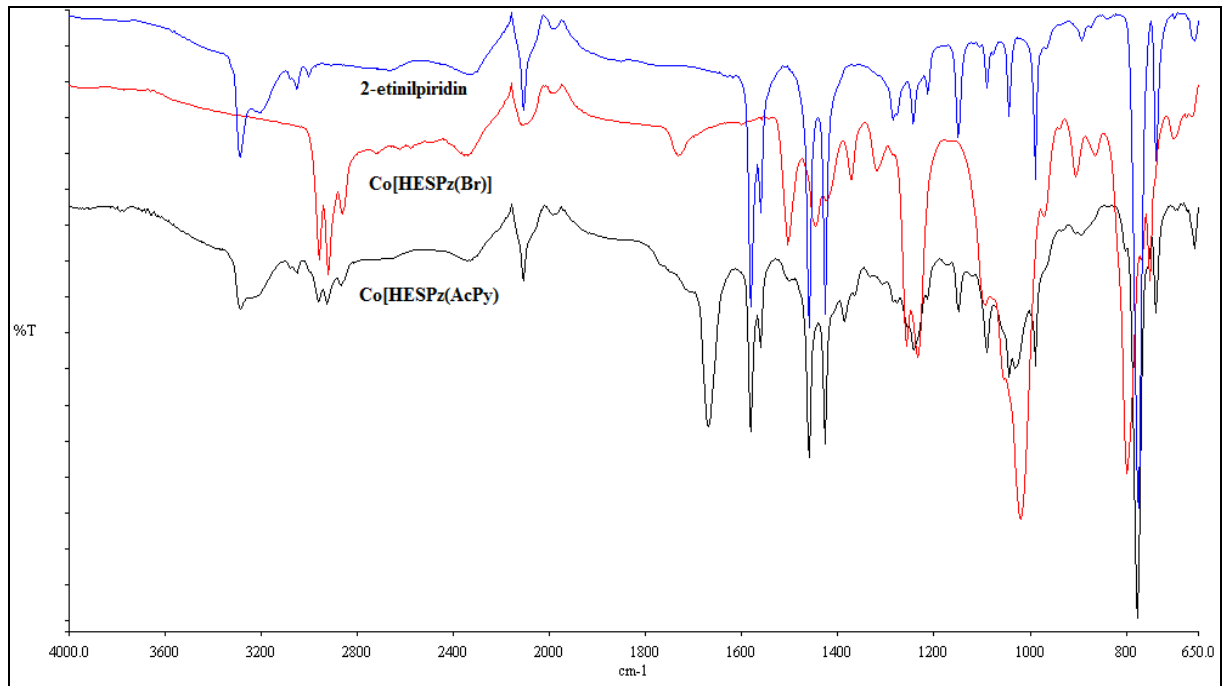


Şekil 5.3 10^{-4} M **[Co(HESPz(Br))]** nin $0,1 \text{ M}$ $[(\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4]$ CH_2Cl_2 içinde farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramı

Co[HESPz(Br)] bileşiğinin FT-IR spektrumuna (Şekil 5.26) baktığımızda, bir önceki metalsiz türevinde görülen 3282 cm^{-1} deki merkez boşluktaki N-H grubuna ait pikin kaybolması, bileşiğin Uv-Vis spektrumunda (Şekil 5.27) ise 339 nm de B-bandının görülmesi, Q-bandının ise 653 nm tek banda inmesi metal kompleksinin oluştuğunu göstermiştir.

Literatürdeki yeni çalışmalarda ucu halojenürlü küçük organik moleküllere Pd/C katalizörlüğünde uç asetilenik grupların bağlandığından yola çıkılarak, baz olarak $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve katalizör olarak % 10 luk Pd/C kullanılmasıyla, periferel konumda 1 adet ara asetilenik grup (**AcPy**) içeren yeni asimetrik (etilsülfanil)porfirzain metal kompleksi 2-(2-etinilpiridin)-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) **{Co[HESPz(AcPy)]}** elde edilmiştir.

Ürün olarak **Co[HESPz(AcPy)]** bileşiğinin eldesinde, Şekil 2.28 de görülmekte olan FT-IR spektrumunda, başlangıç bileşik olarak tepkimeye giren bromlanan porfirazine ait pikler yanında, brom yerine bağlanan liganda ait pikler kesin tespit edildi. 2927 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} de alifatik CH gerilme titreşimleri yanında, başlangıç bileşikteki -Br grubu yerine yeni ligand bağlanmasıyla, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağı 2110 cm^{-1} de tespit edildi. 3000 cm^{-1} lerde piridin halkasına ait aromatik C-H bağı gibi pikler de görülmüştür. Aşağıda Şekil 5.4 te orjinal ligand, başlangıç bileşik ve ürünün FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

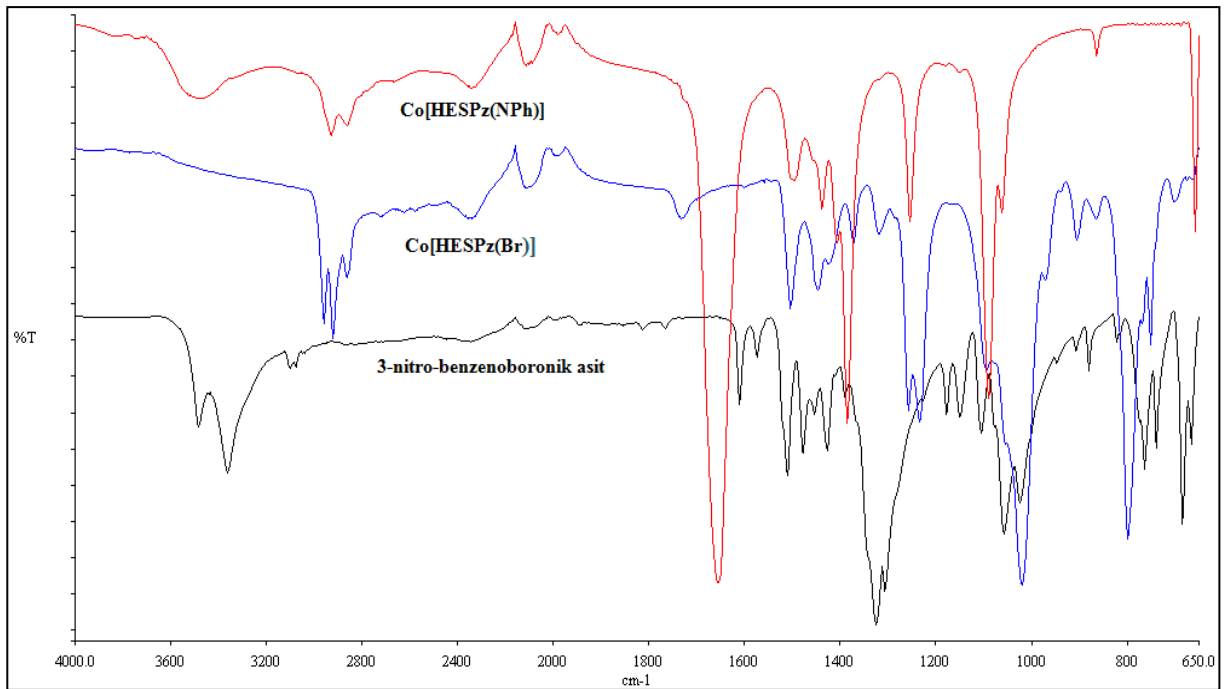


Şekil 5.4 Karşılaştırmalı FT-IR spektrumlar. Üstte: **AcPy**; ortada: **Co[HESPz(Br)]**; altta: **Co[HESPz(AcPy)]**

Şekil 2.29 da bileşiğin Uv-Vis spektrumuna bakıldığında ise, 344 nm de ve 647 nm de B-bandı ve Q-bandı sırasıyla beklendiği gibi görüldü. Bileşiğin MALDI-MS spektrumuna bakıldığında ise, 893,154 olan mol kütlesi $[M+Na]$ mol pik olarak Şekil 5.30 da görülmektedir.

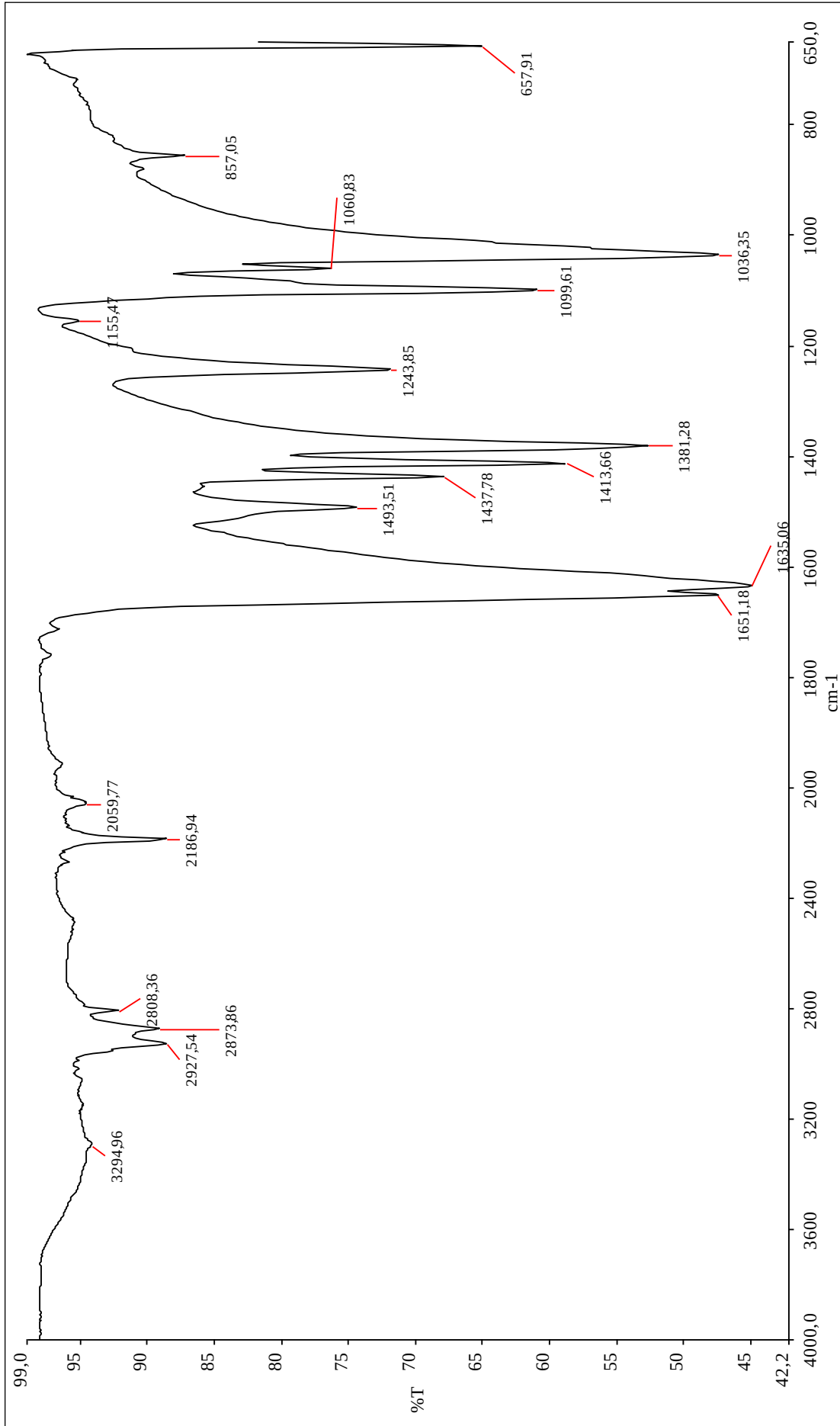
Şekil 5.31 ve Şekil 5.32 de sırasıyla verilen 2-3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato nikel (II) $[Ni(OESPz)]$ bileşiğine ait FT-IR ve Uv-Vis spektrumlarında beklenen pikler görülmüştür.

Co(HESPz(Br)) bileşiğinin 3-nitro-benzenoboronik asit ile muamelesinden, Suzuki çapraz-kenetlenme tepkimesiyle, elde edilen 2-(3-nitrofenil)-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirazinato kobalt (II) kompleksinin $\{Co[HESPz(NPh)]\}$ FT-IR spektrumunda (Şekil 5.33) 2930 cm^{-1} ve 2863 cm^{-1} de alifatik CH gerilme titreşimleri yanında, başlangıç bileşikteki $-Br$ grubu yerine yeni ligand bağlanmasıyla, liganda ait nitro grubunun varlığıyla N-O asimetrik gerilme titreşimi ve N-O simetrik gerilme titreşimi pikleri sırasıyla 1654 cm^{-1} ve 1385 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Aşağıda Şekil 5.5 te orjinal ligand, başlangıç bileşik ve ürünün FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak da verilmiştir.

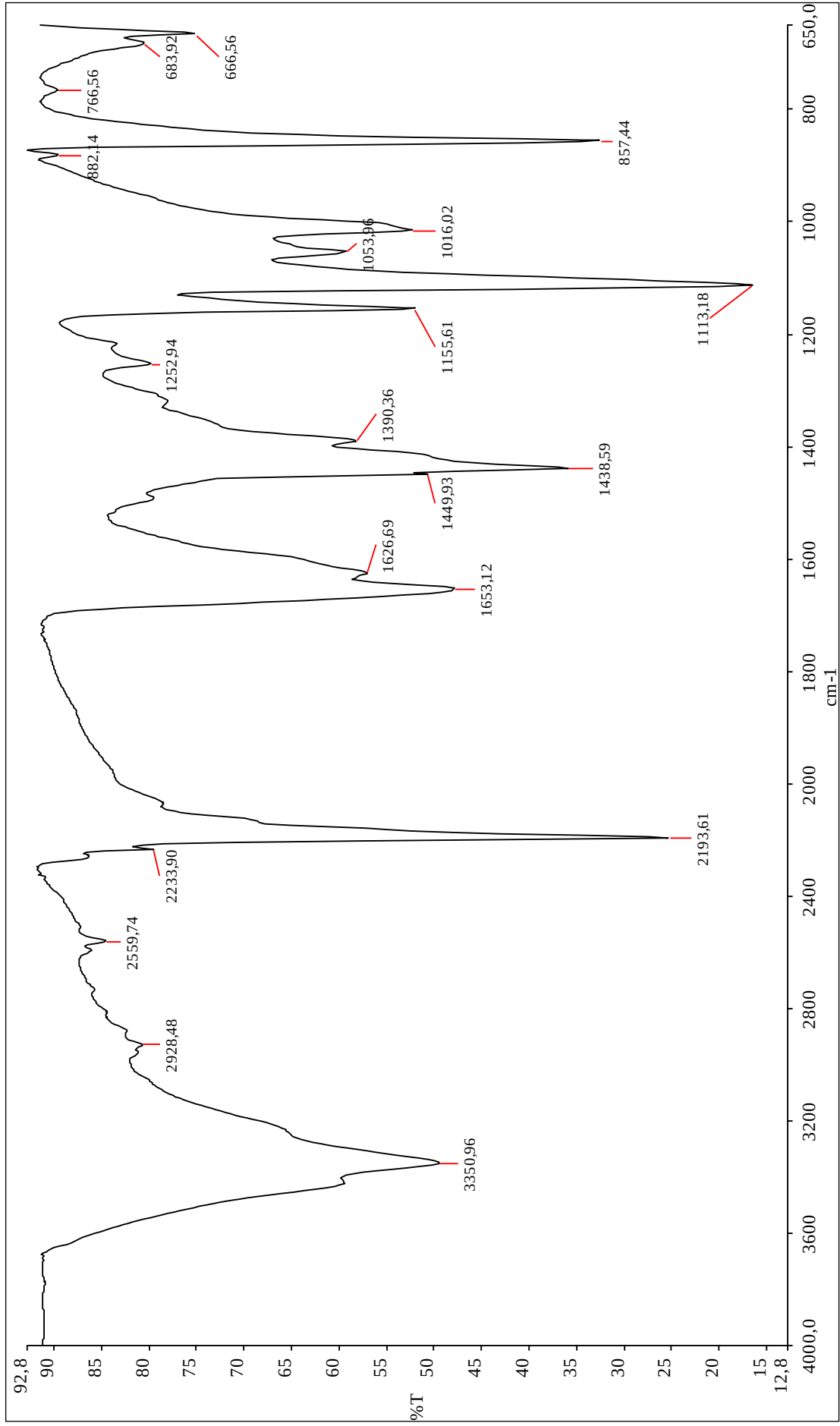


Şekil 5.5 Karşılaştırmalı FT-IR spektrumlar. Üstte: **Co[HESPz(NPh)]**; ortada: **Co[HESPz(Br)]**; altta: **NPh**

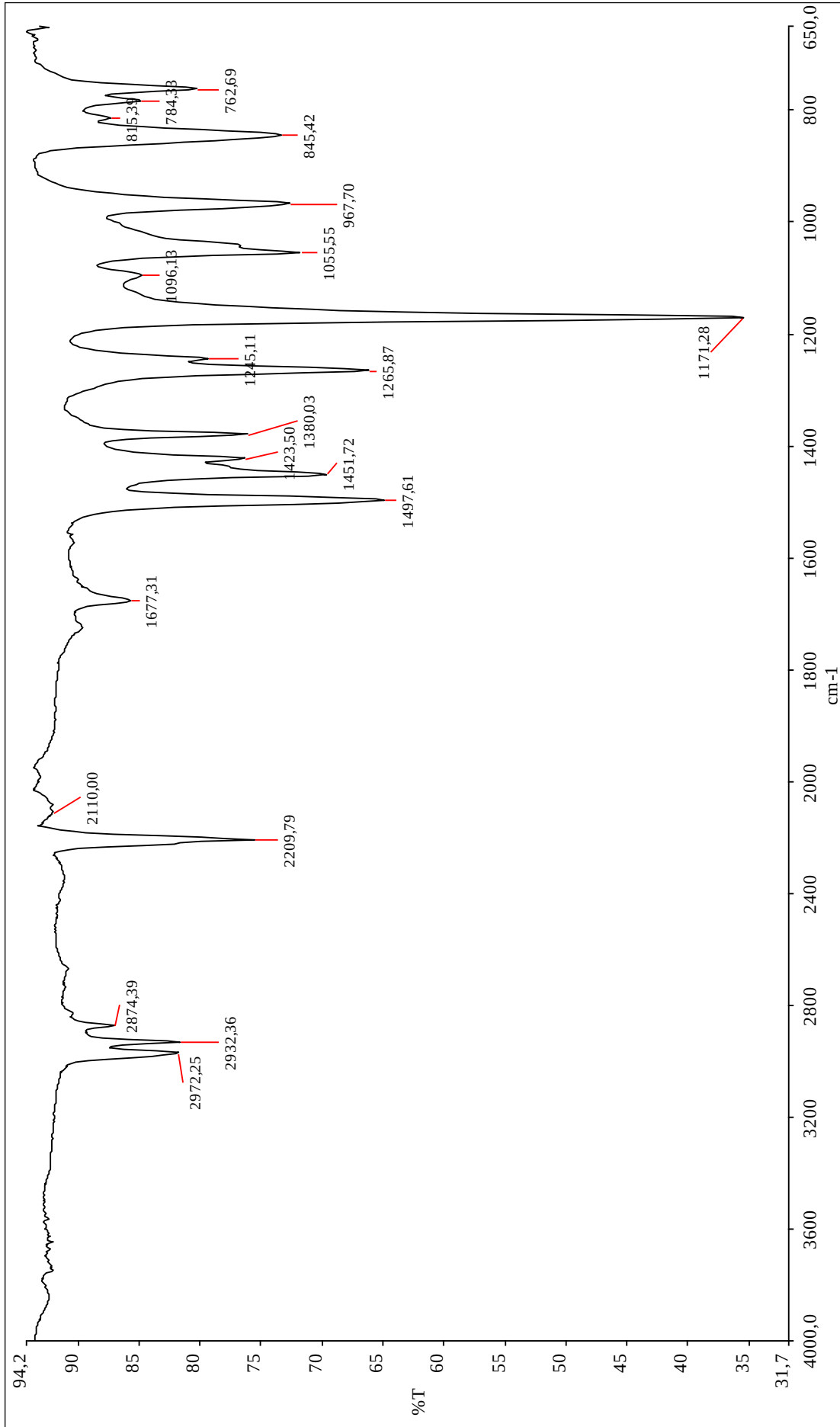
Bileşiğin UV-Vis spektrumunda ise (Şekil 5.34), porfirazinler için karakteristik olan B ve Q-bandlarının sırasıyla 338 nm ve 638 nm gibi bileşiği tanımlayan değerler taşıdığı görülmektedir.



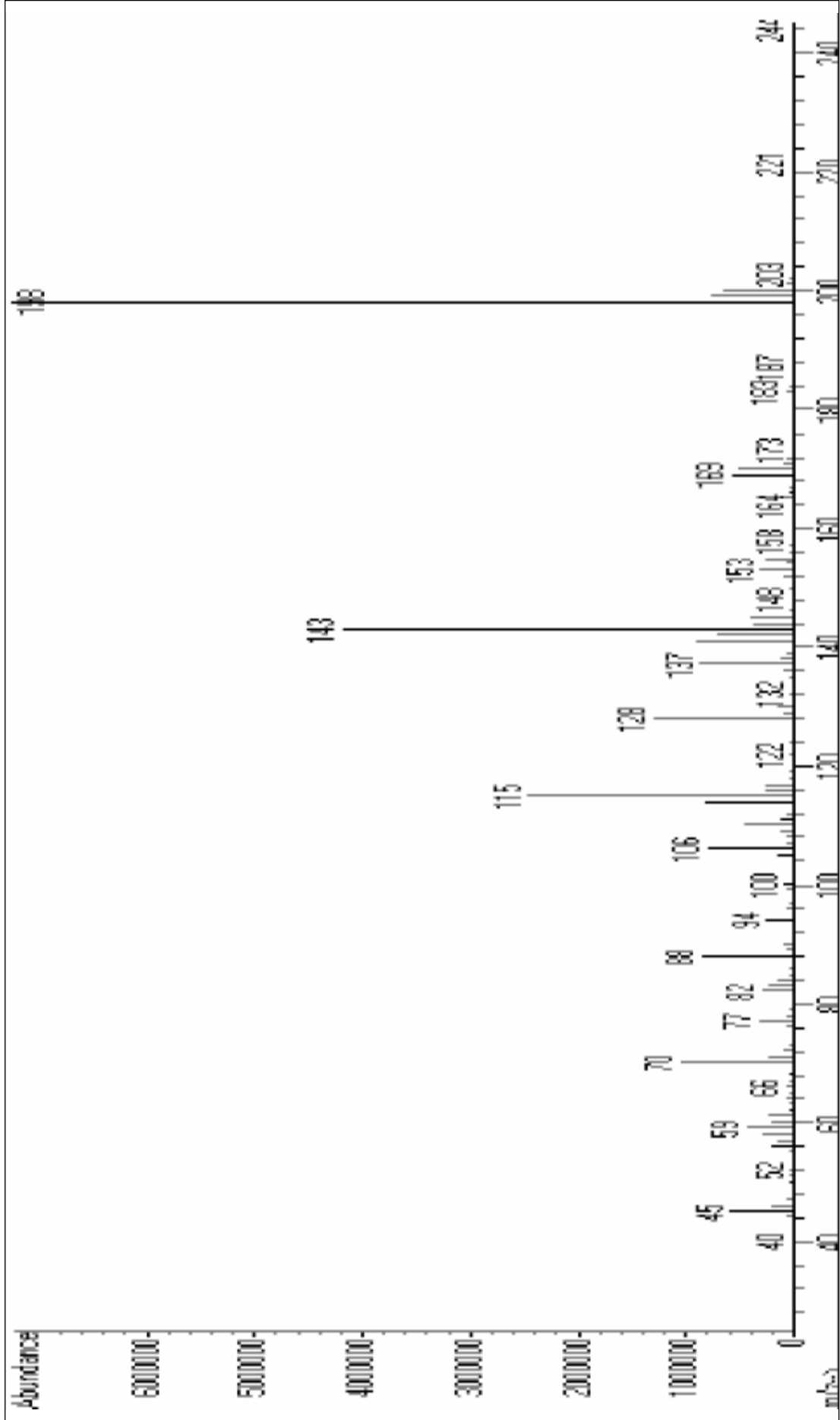
Şekil 5.6 **P1** bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



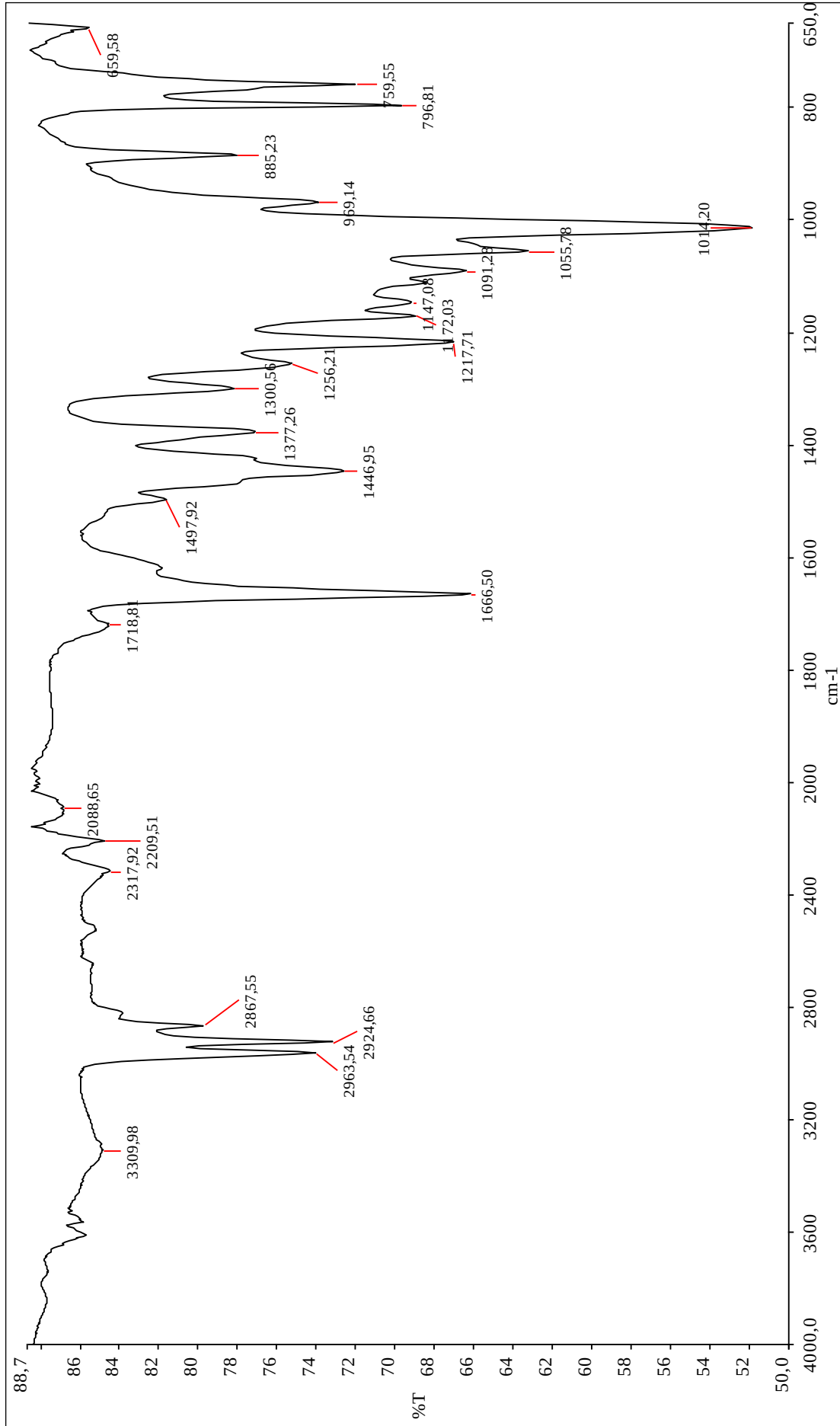
Şekil 5.7 **P2** bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



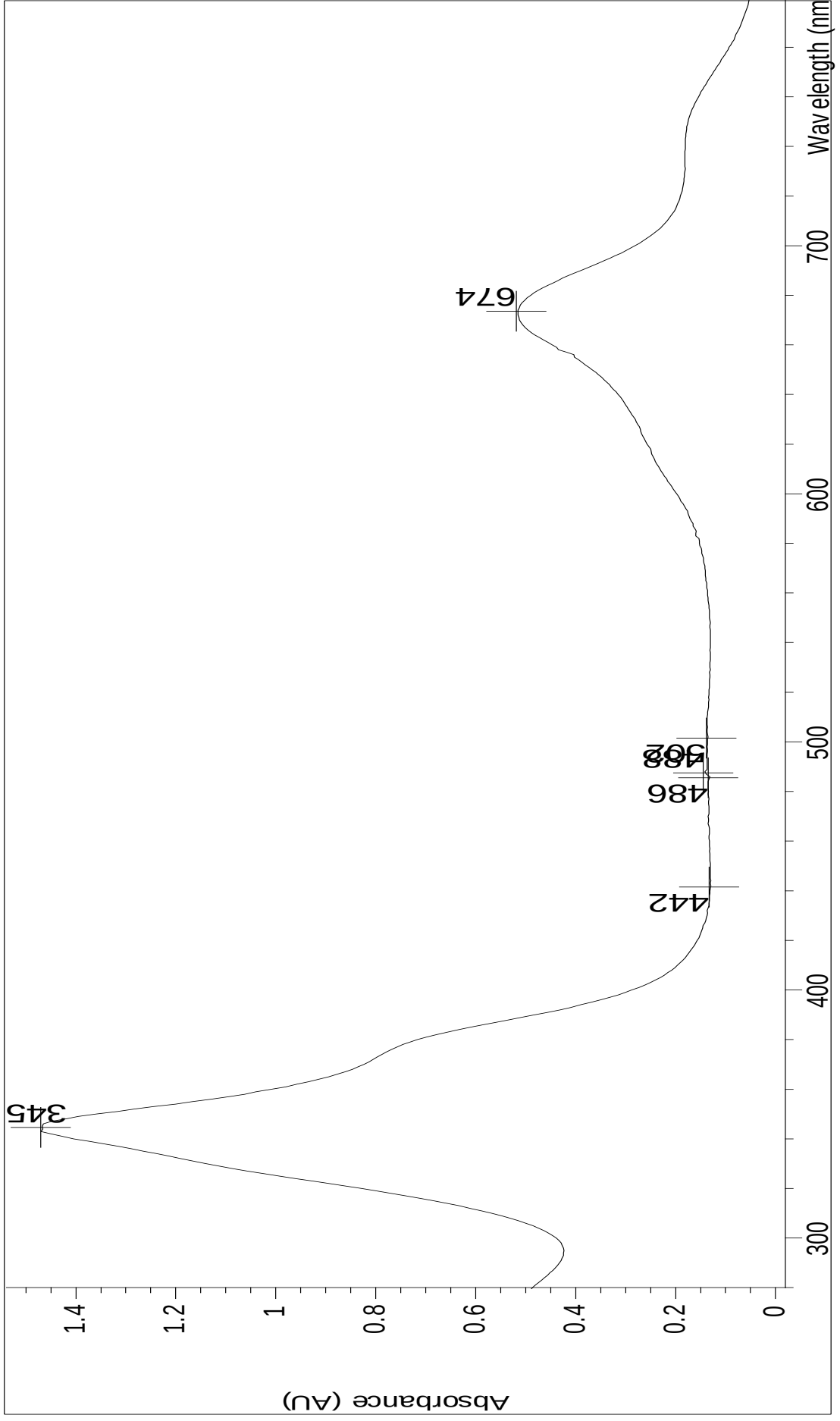
Şekil 5.8 **P3** bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



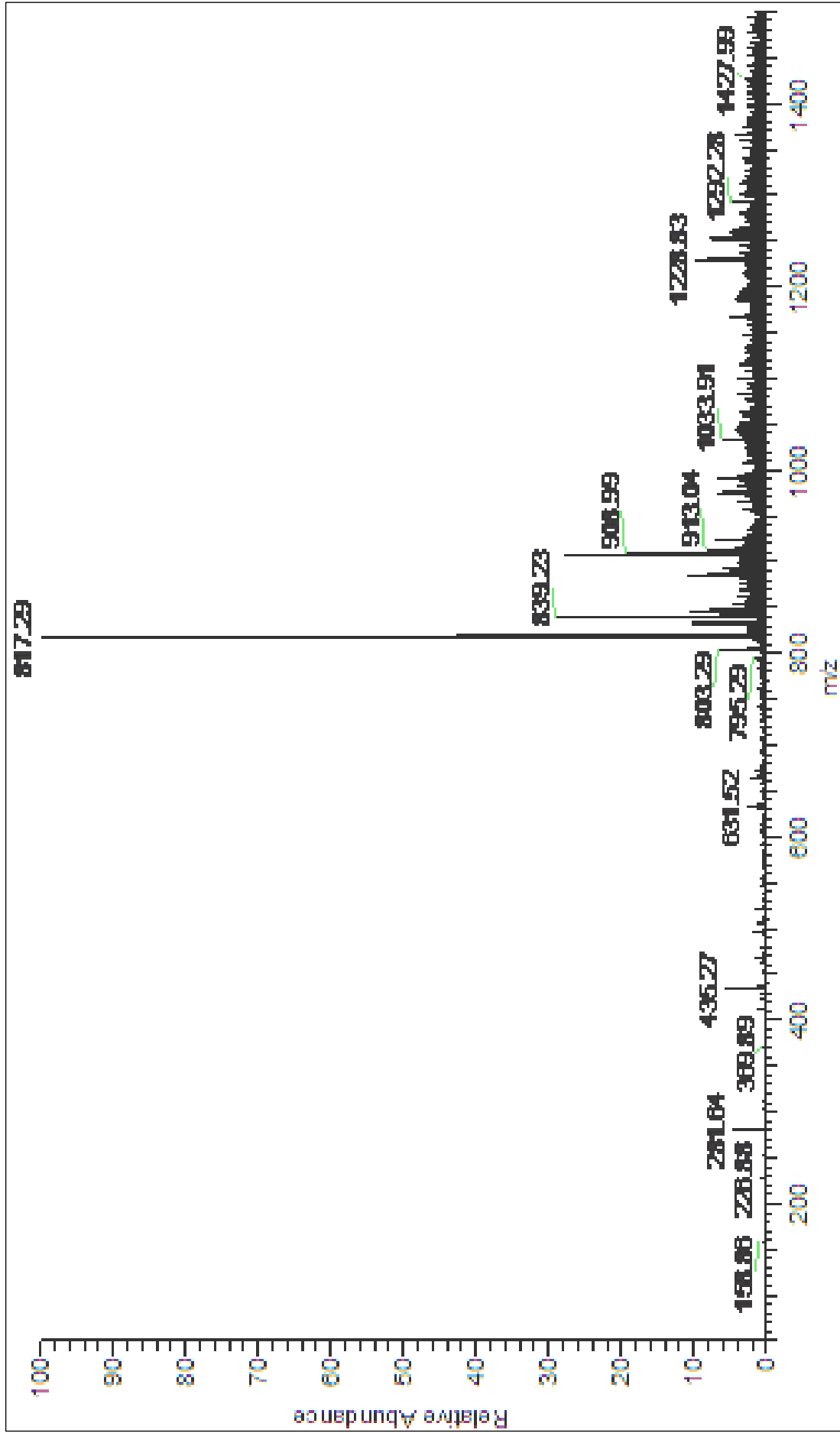
Şekil 5.9 **P3** bileşiğinin GC-MS spektrumu (Kloroform içerisinde)



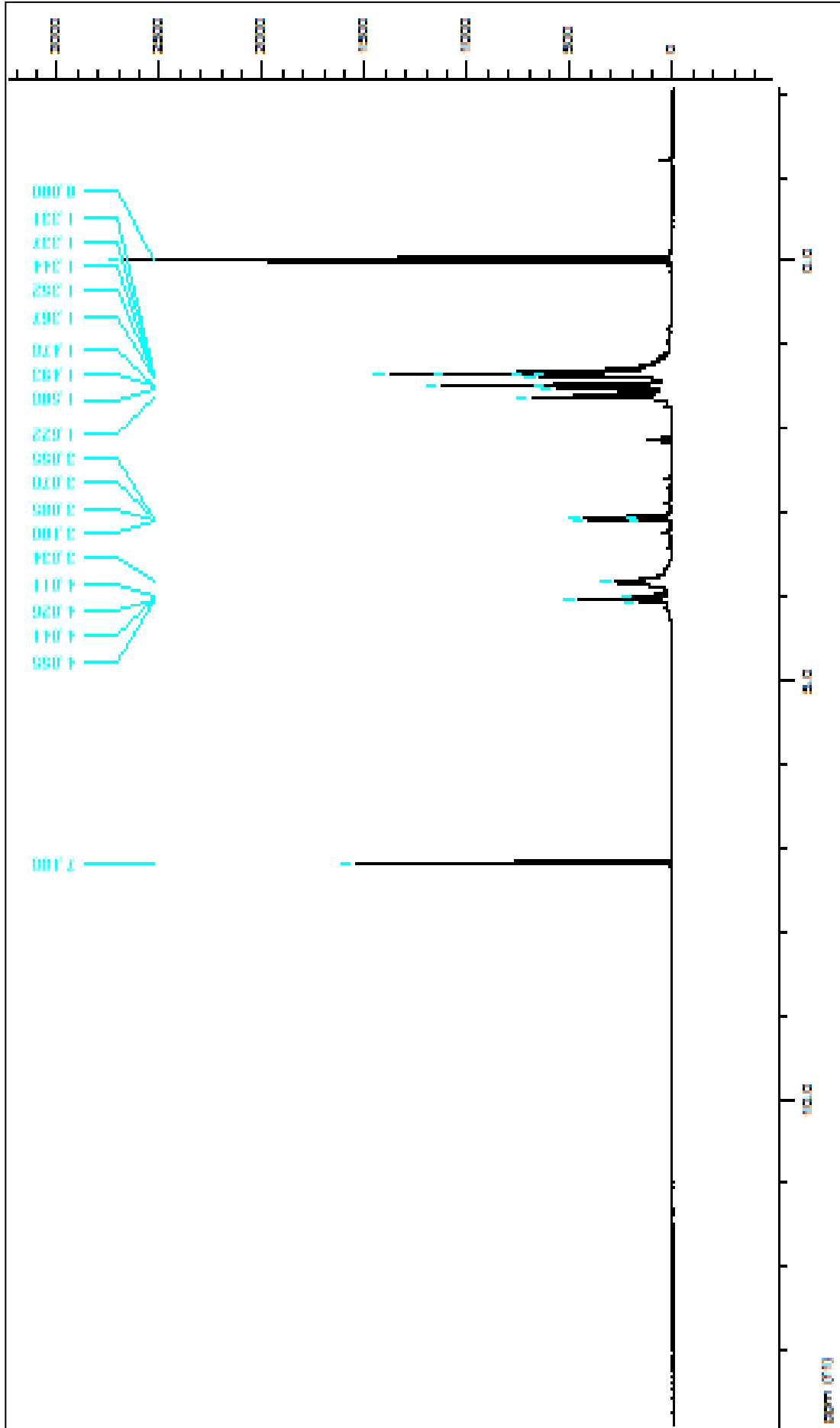
Şekil 5.10 **Mg(OESPz)** bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



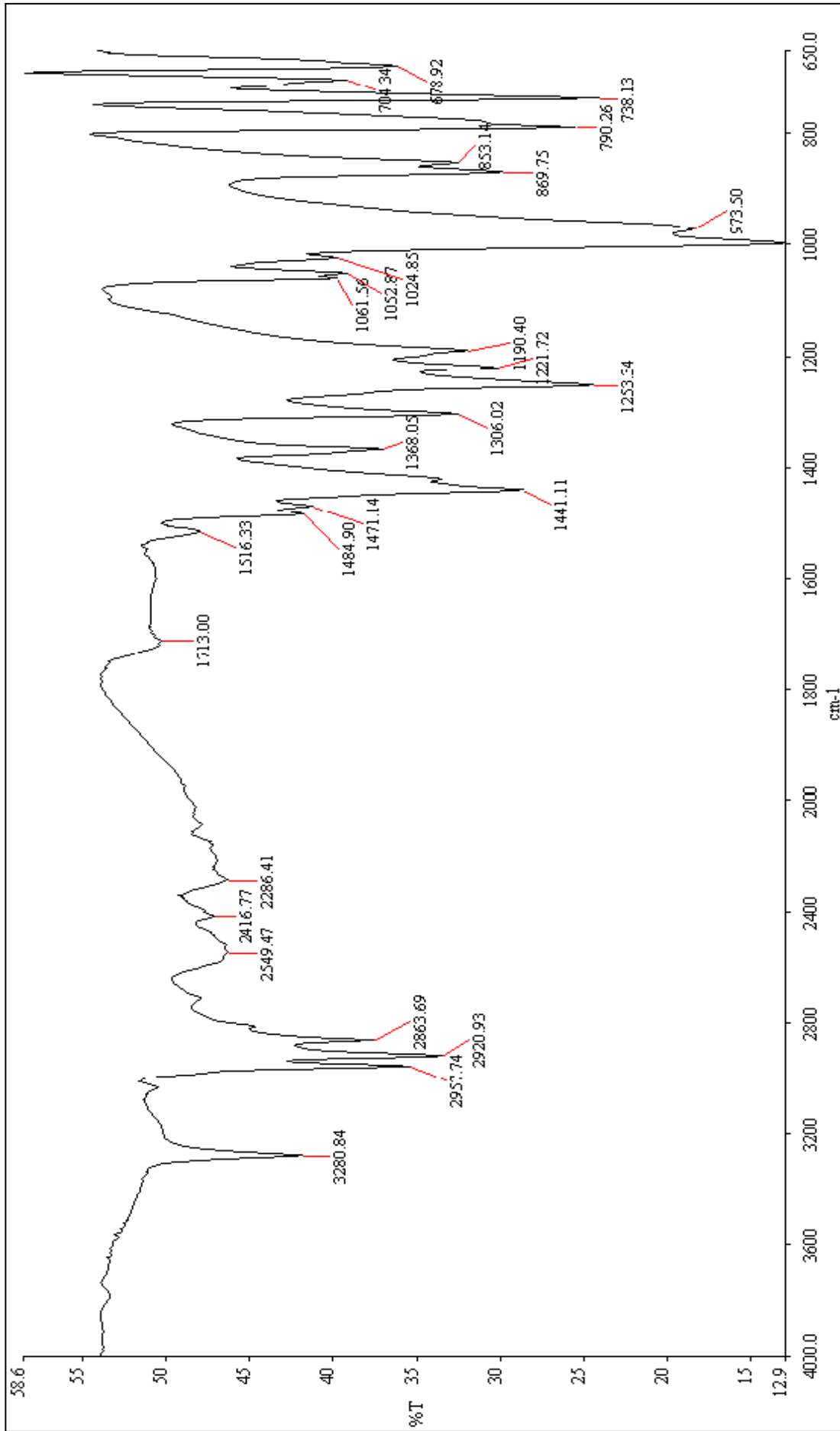
Şekil 5.11 **Mg(OESPz)** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)



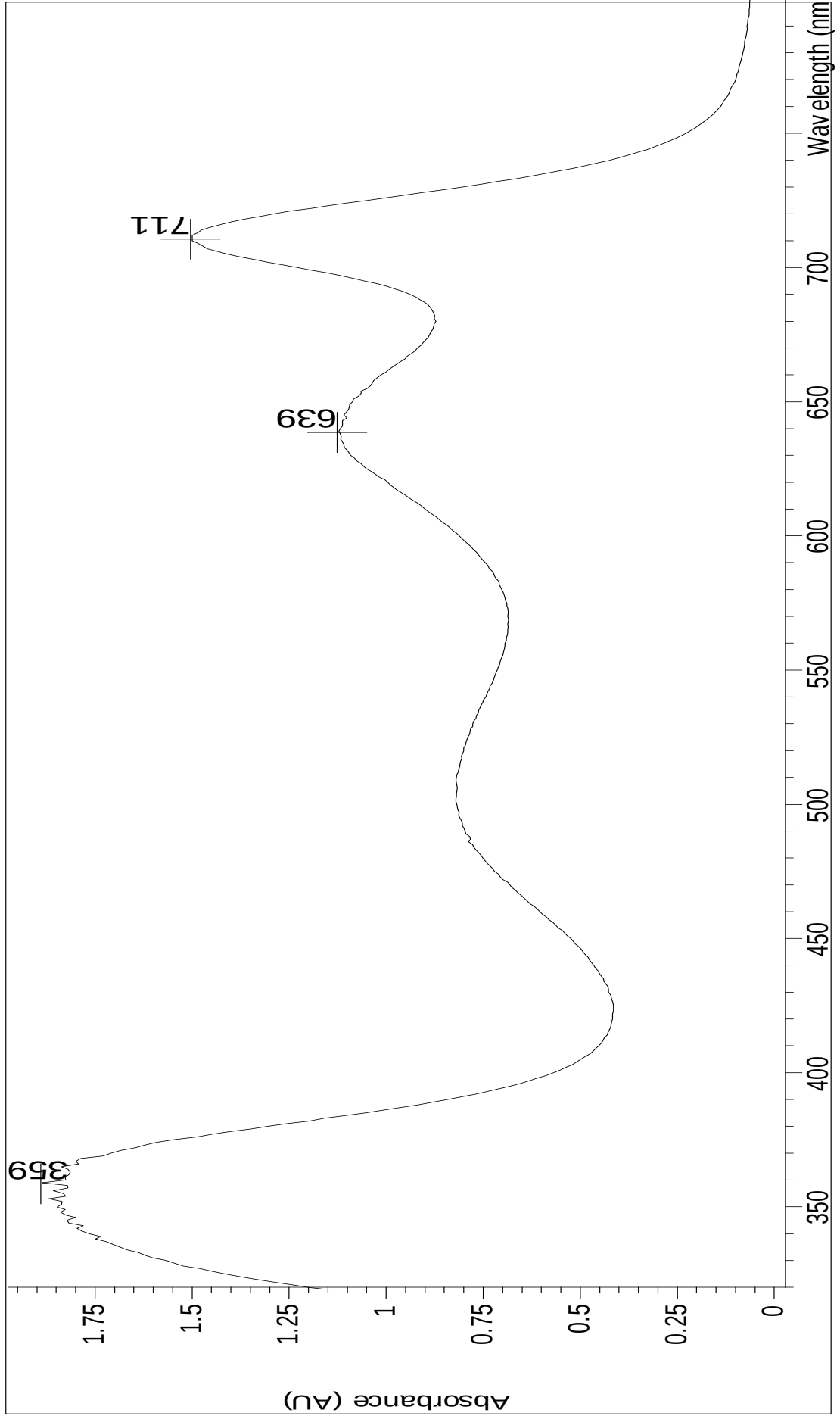
Şekil 5.12 **Mg(OESPz)** bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)



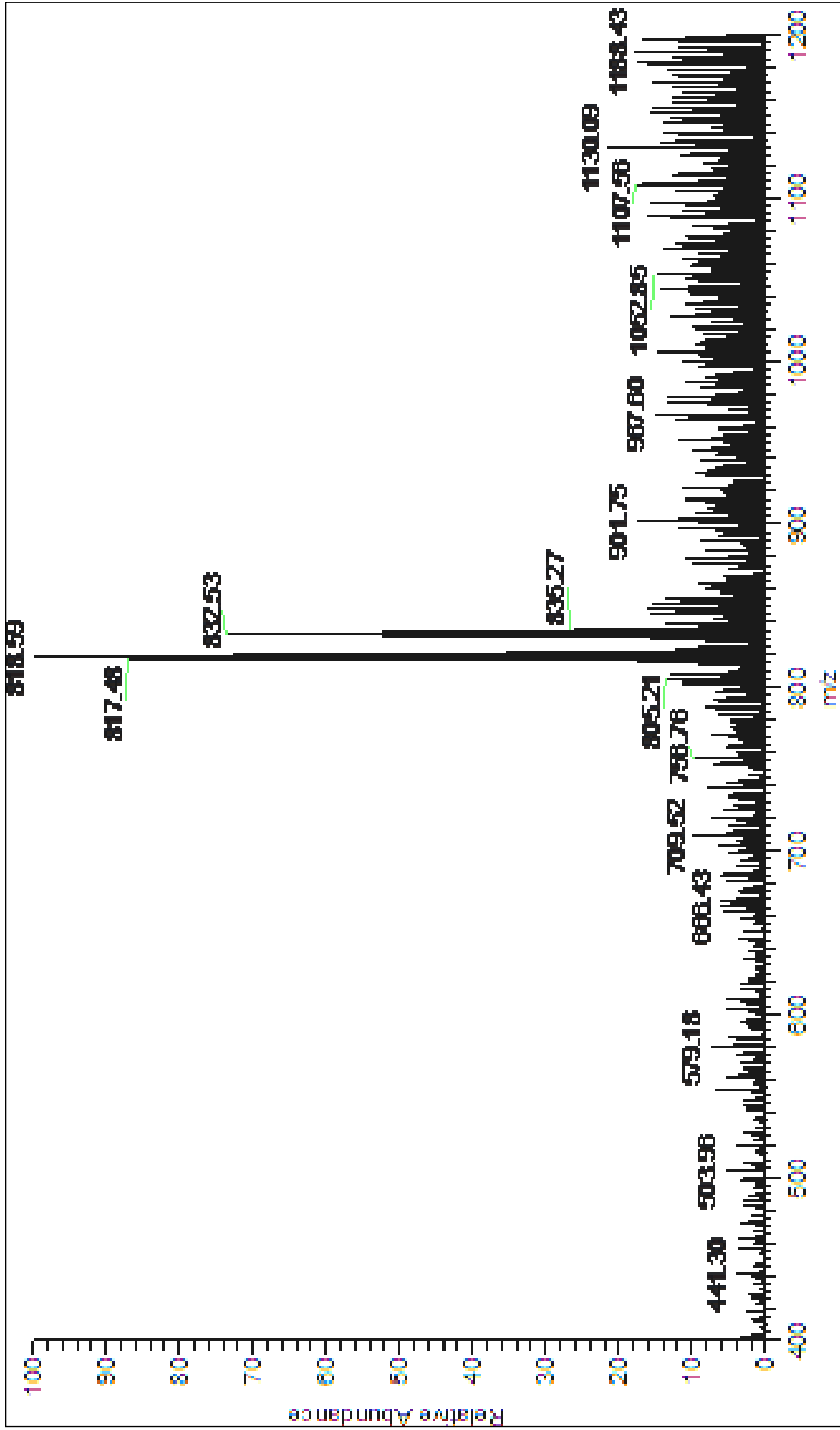
Şekil 5.13 **Mg(OESPz)** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içerisinde)



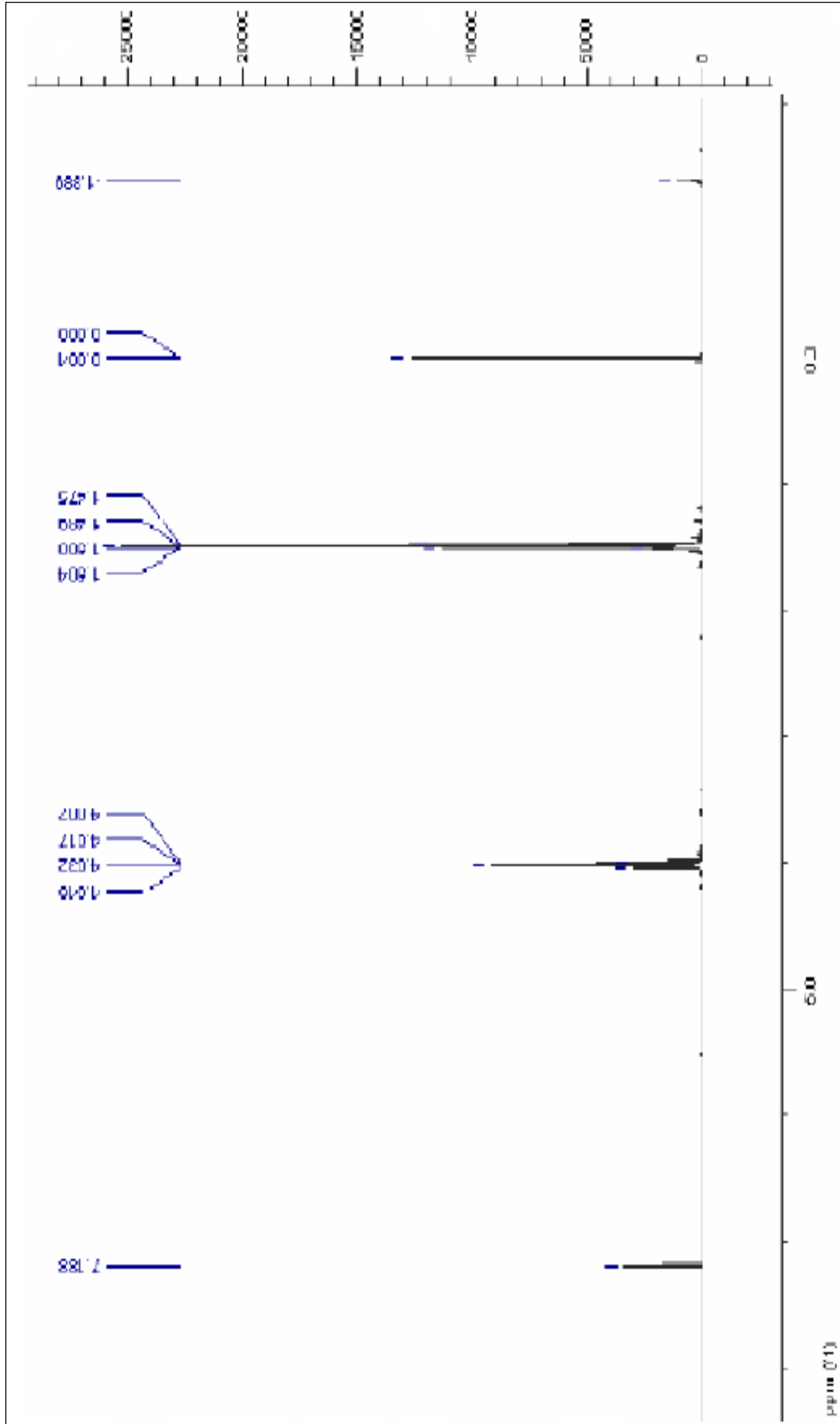
Şekil 5.14 **H₂OESPz** bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



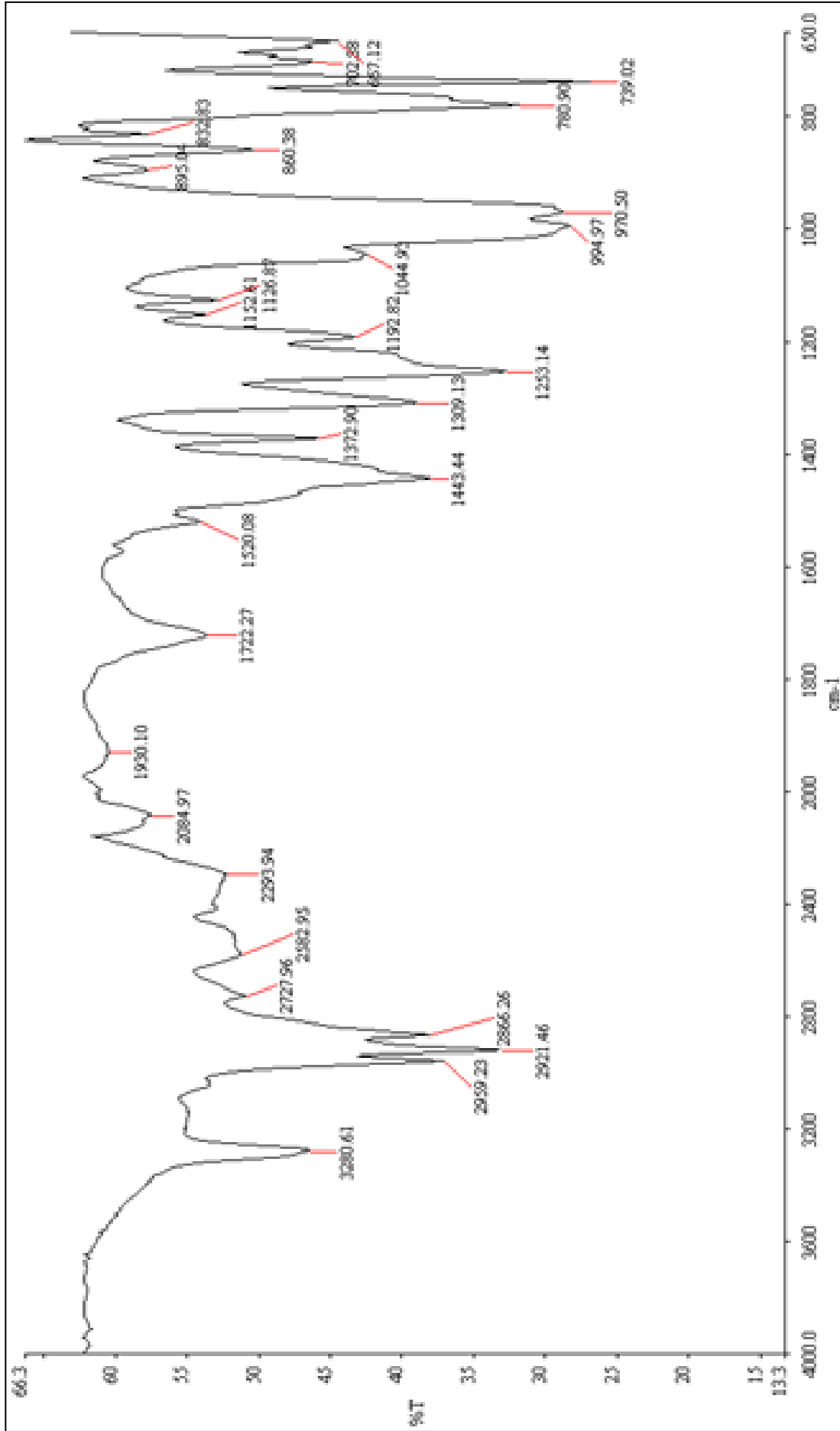
Şekil 5.15 H₂OESPz bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)



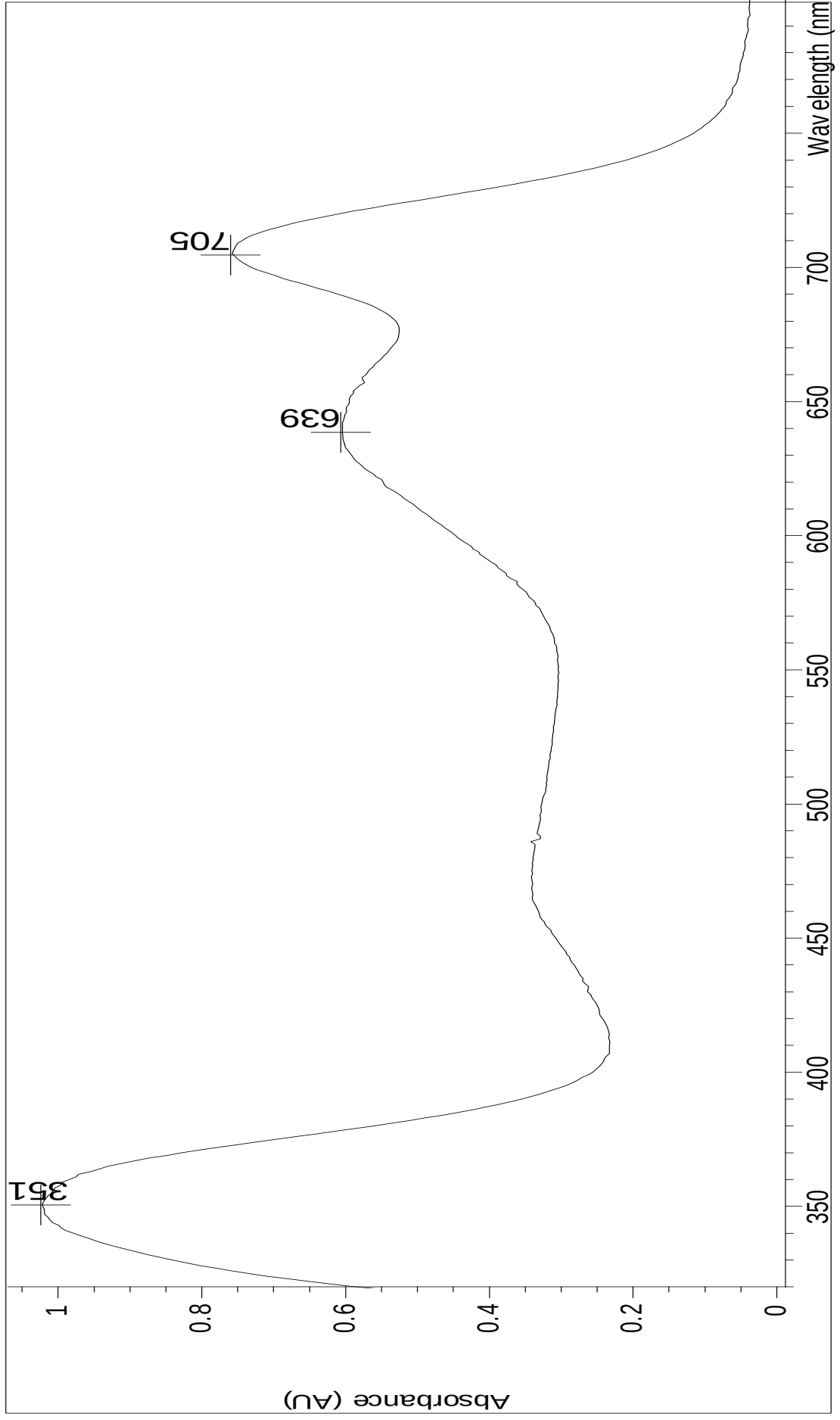
Şekil 5.16 H_2OESPz bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)



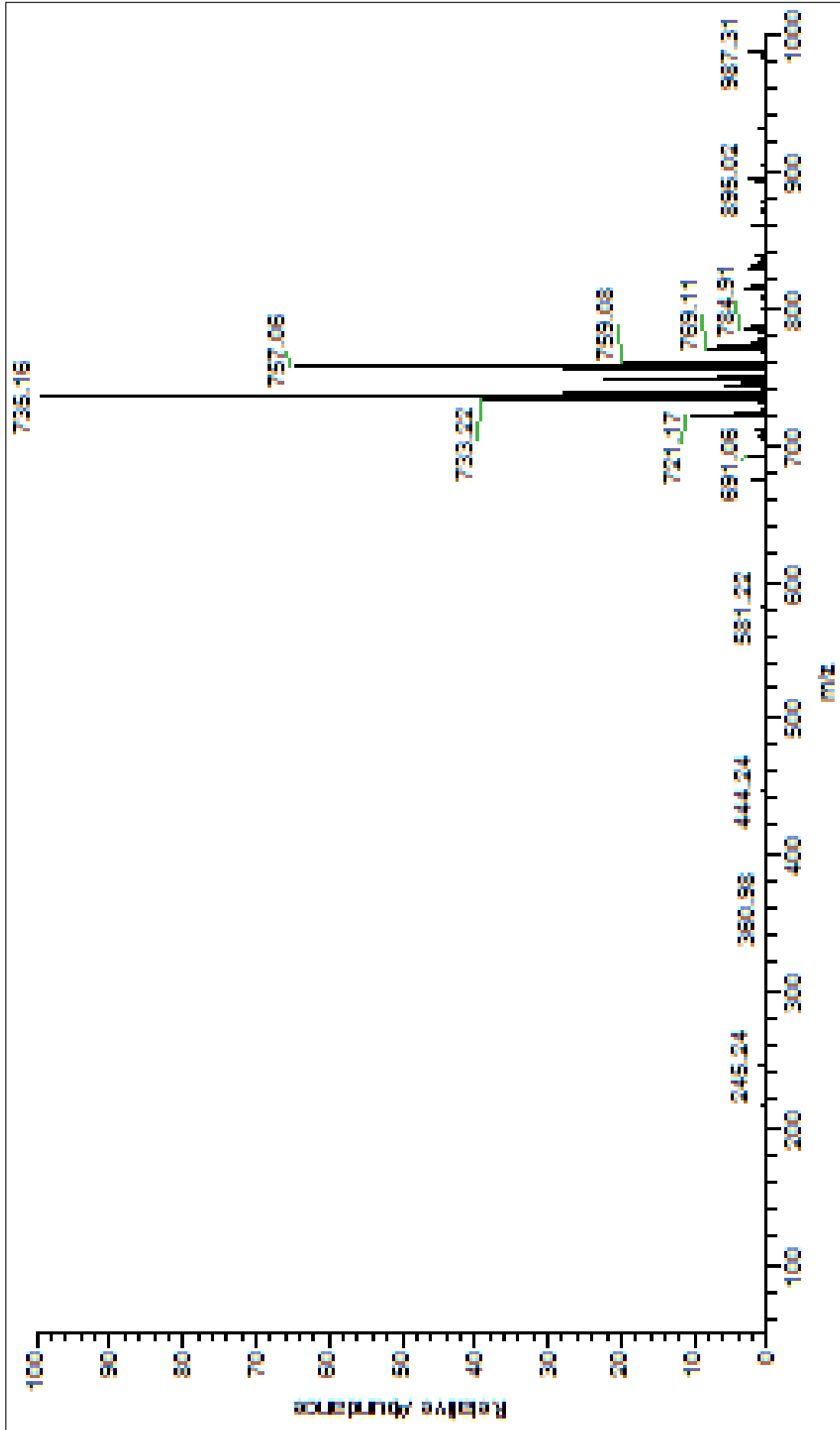
Şekil 5.17 H_2OESPz bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içerisinde)



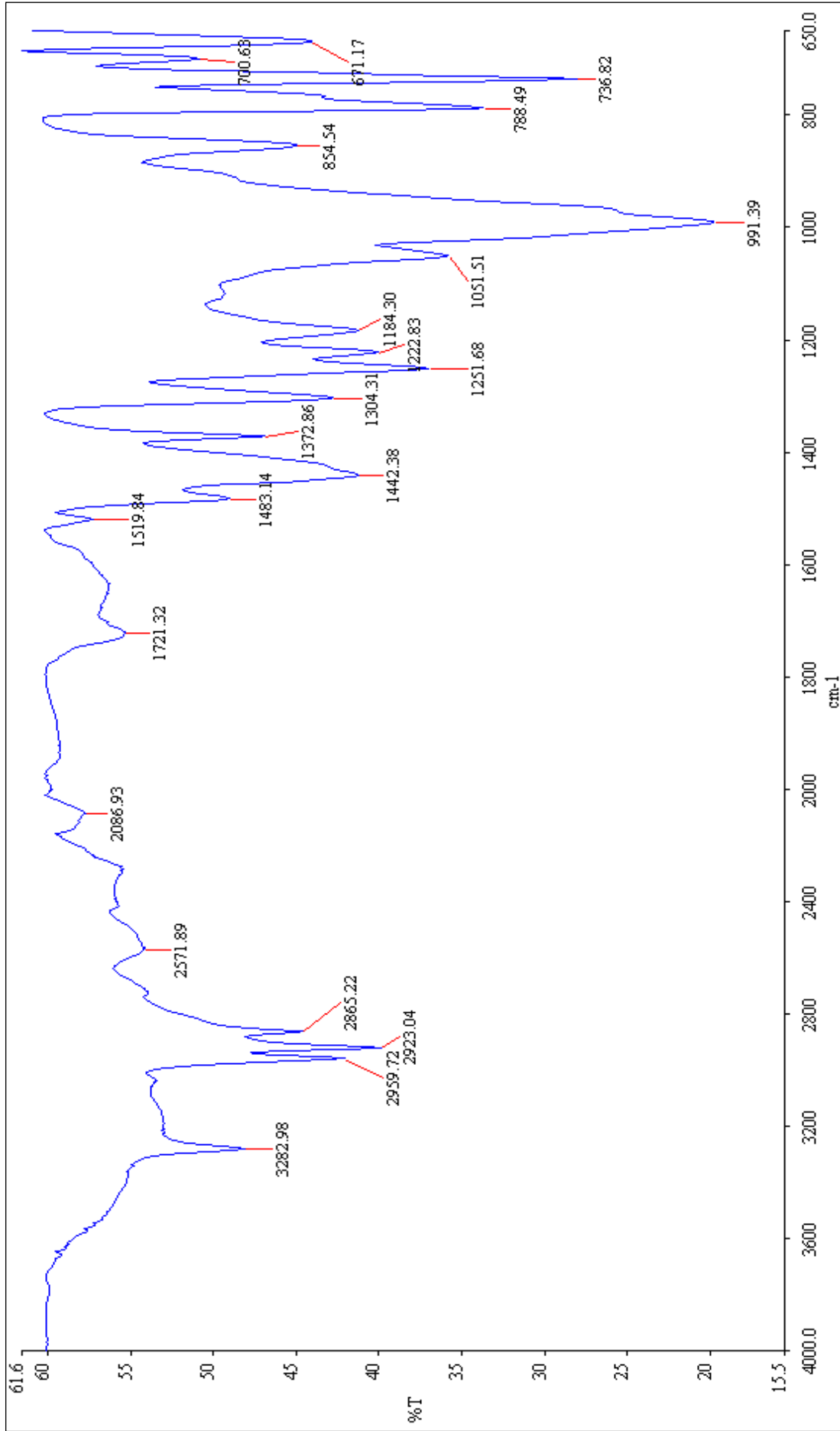
Şekil 5.18 H_2HESPz bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



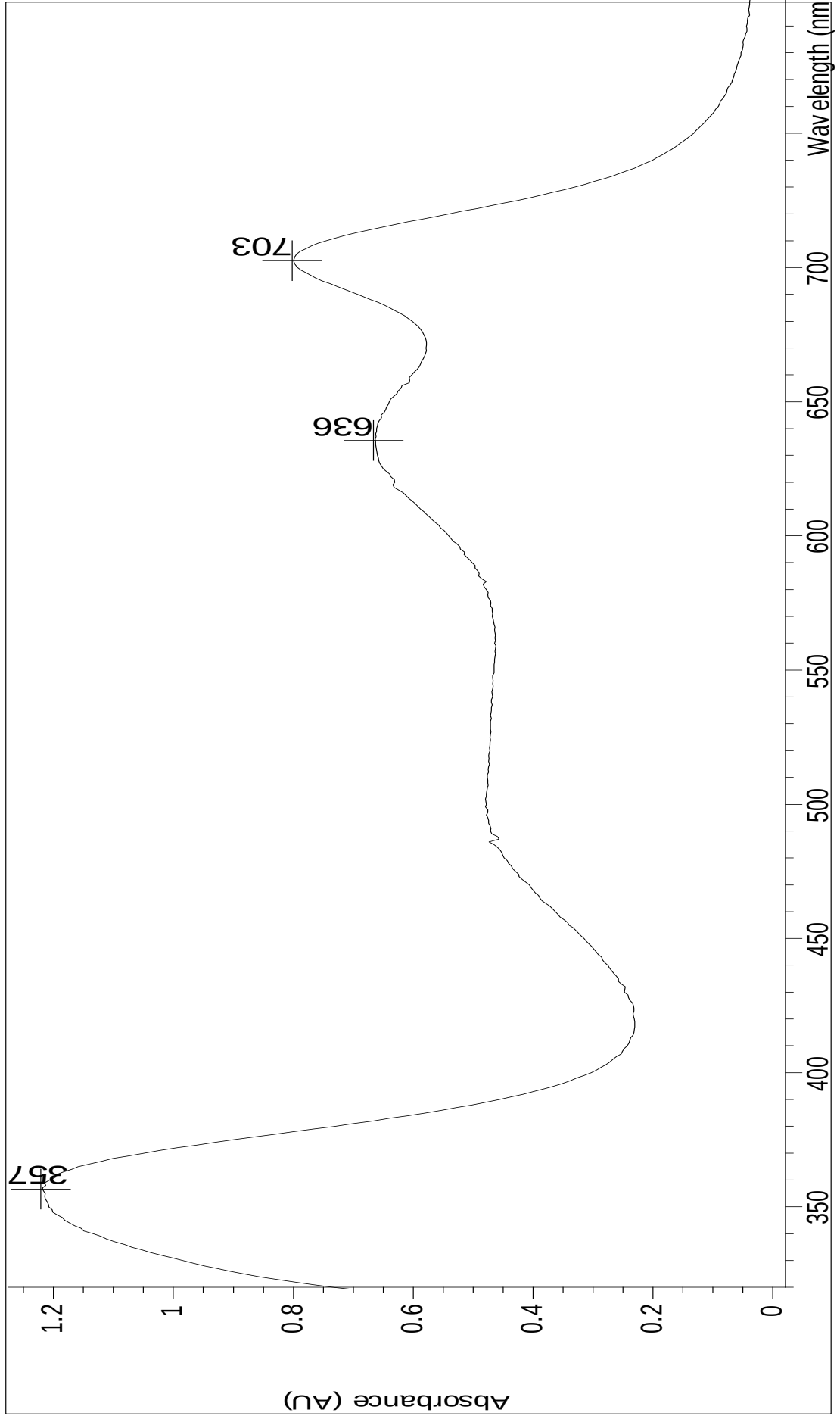
Şekil 5.19 H_2HESPz bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)



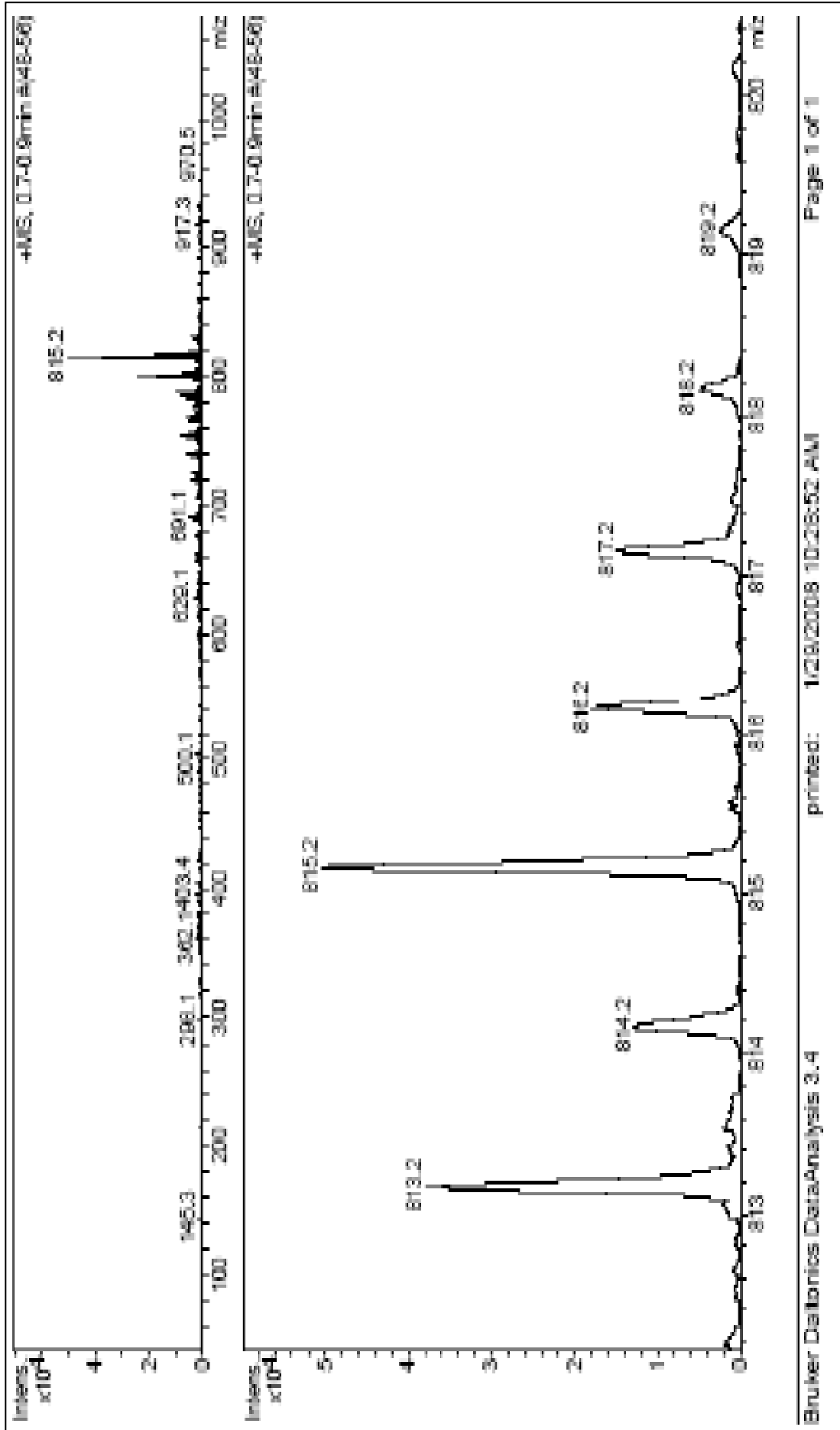
Şekil 5.20 H_2HESPz bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)



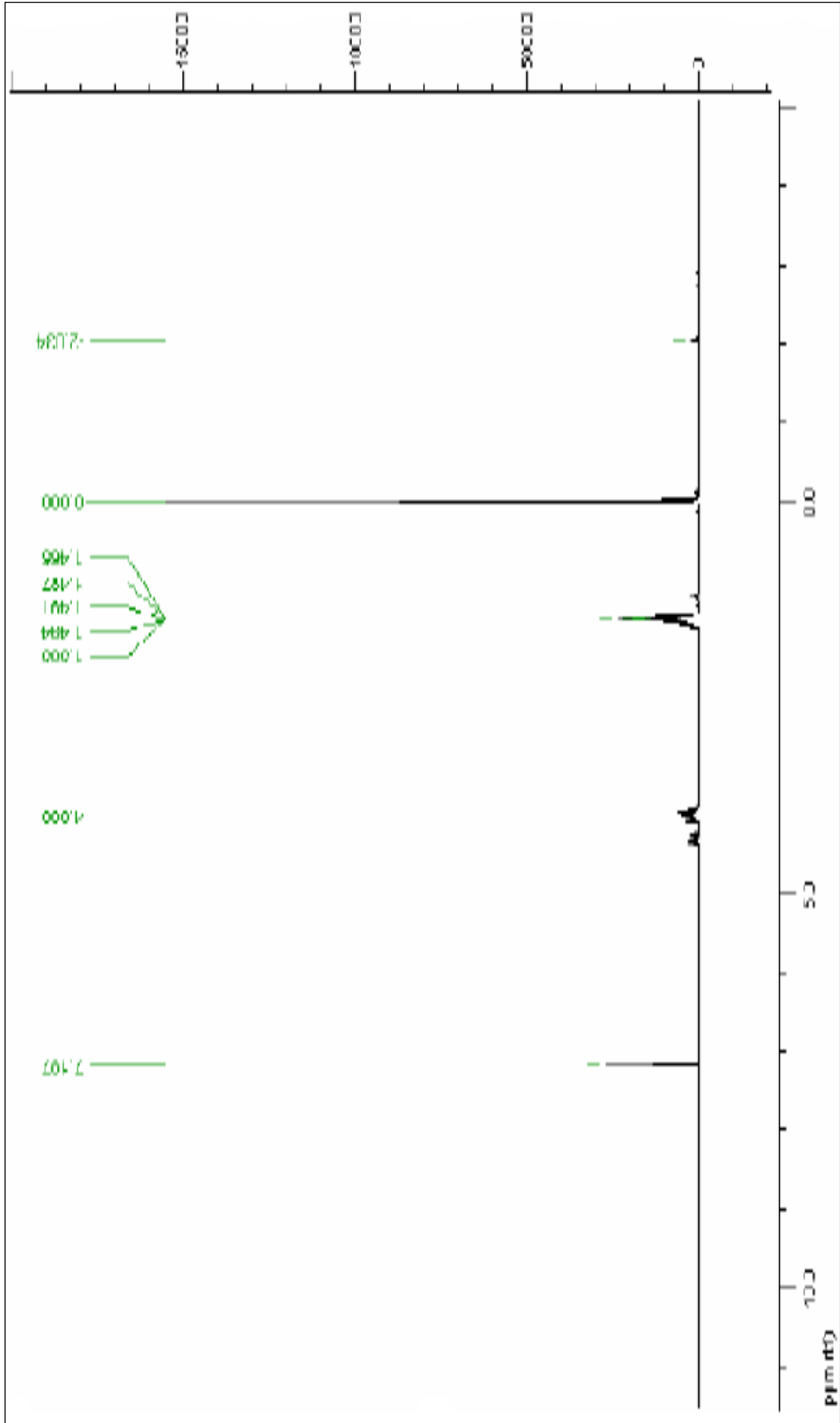
Şekil 5.22 $\text{H}_2\text{HESPz}(\text{Br})$ bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



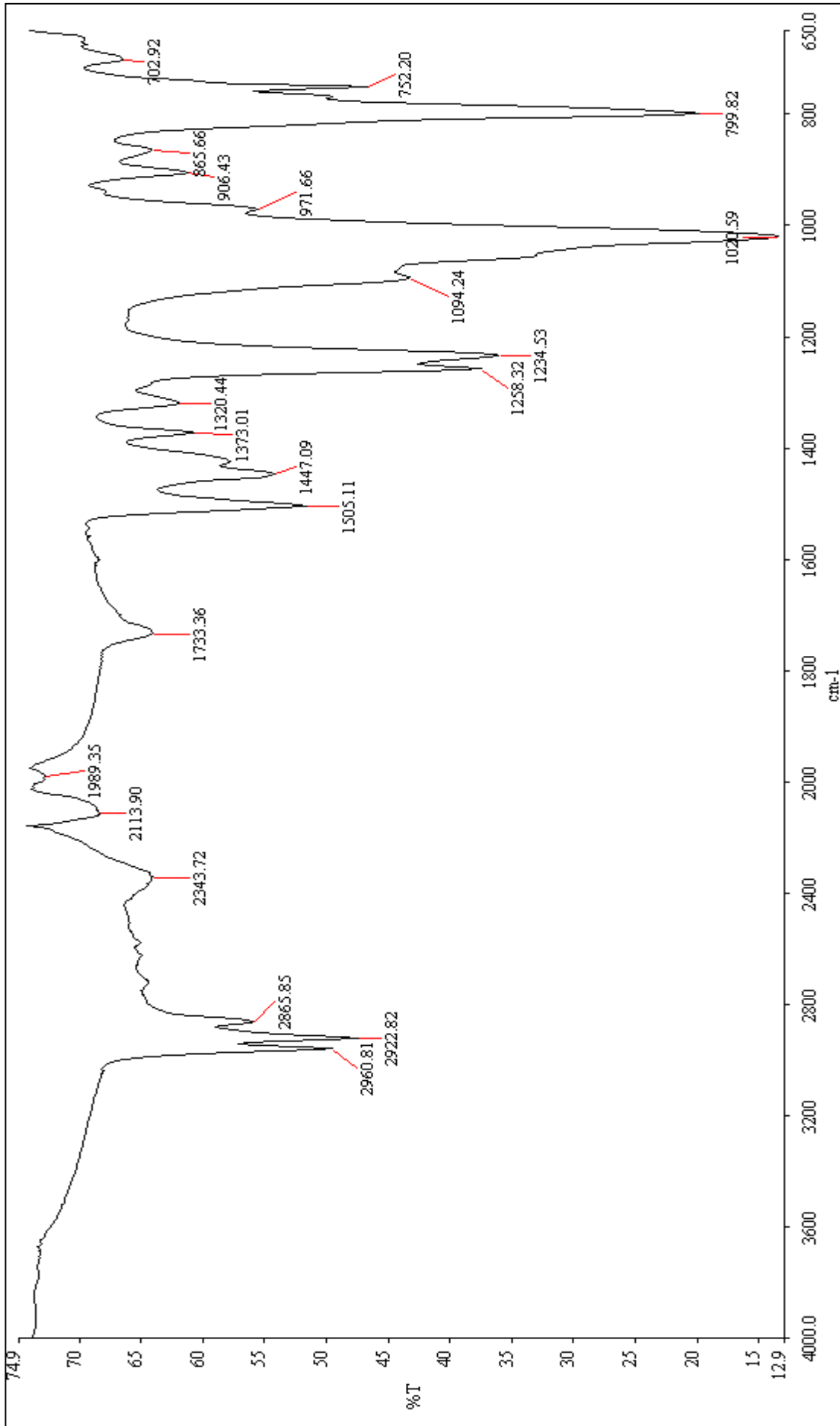
Şekil 5.23 **H₂HIESPz(Br)** bileşiğinin UV - Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)



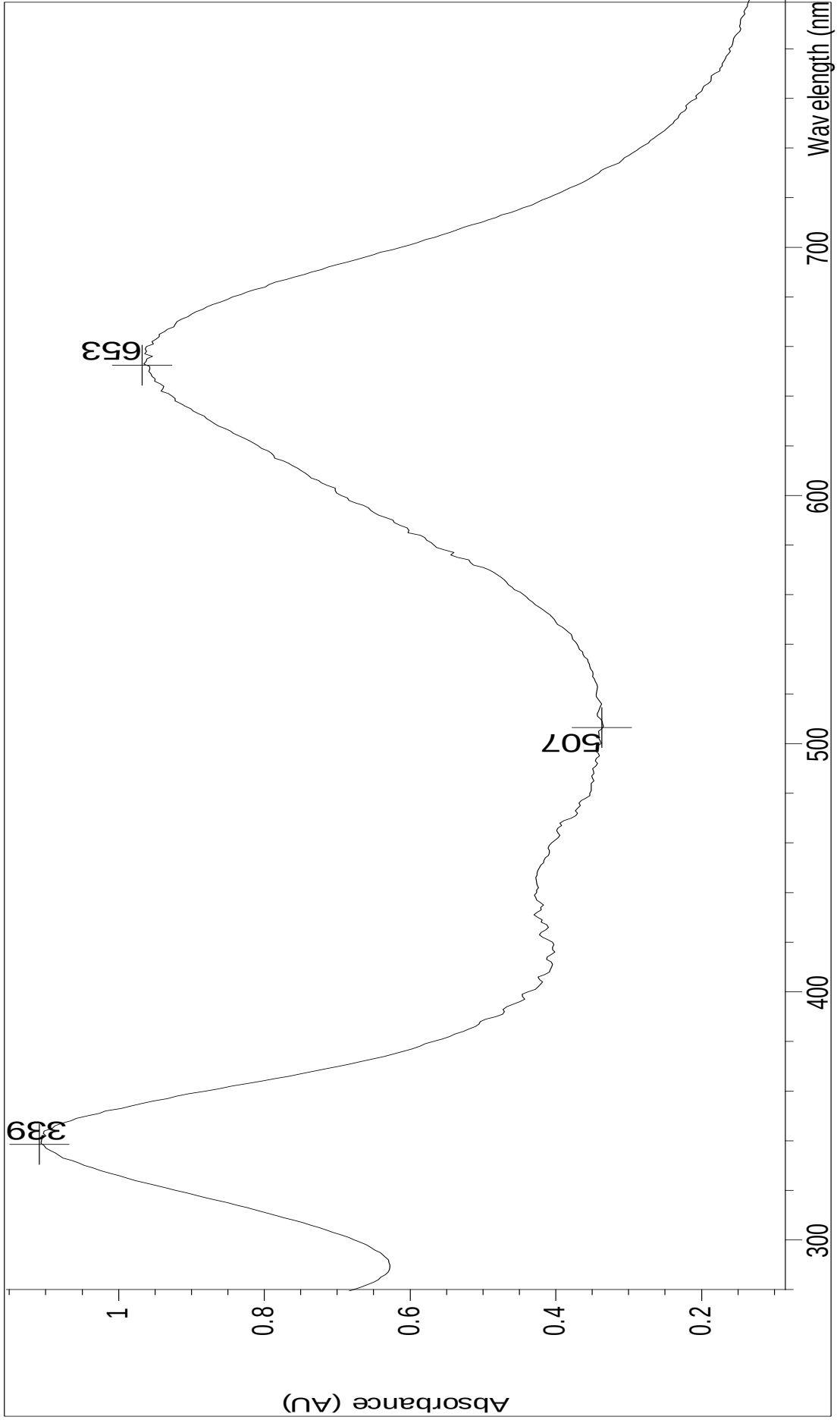
Şekil 5.24 $H_2HESPz(Br)$ bileşiğinin MS spektrumu (ESI metodu ile)



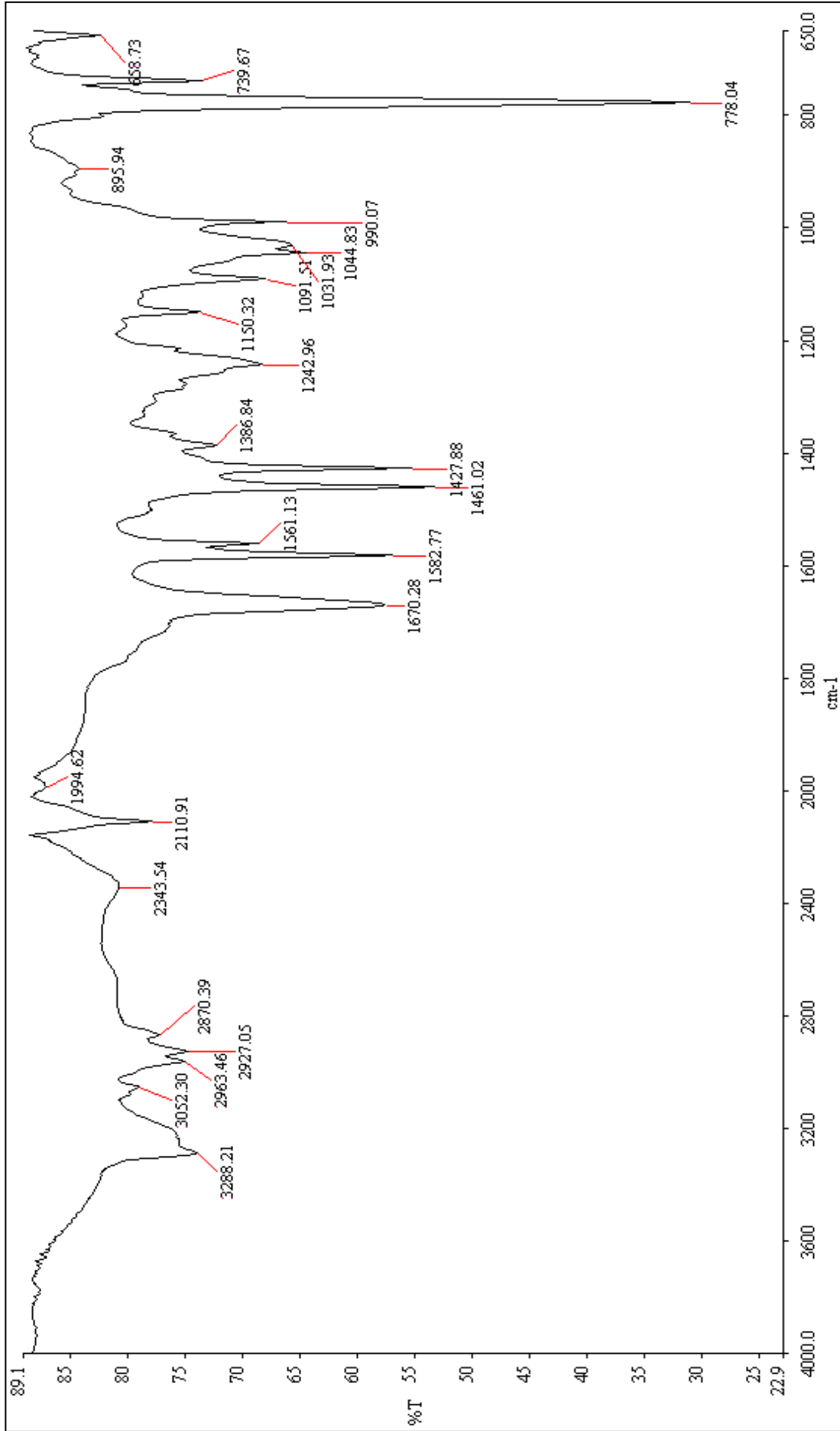
Şekil 5.25 $\text{H}_2\text{HESPz}(\text{Br})$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içerisinde)



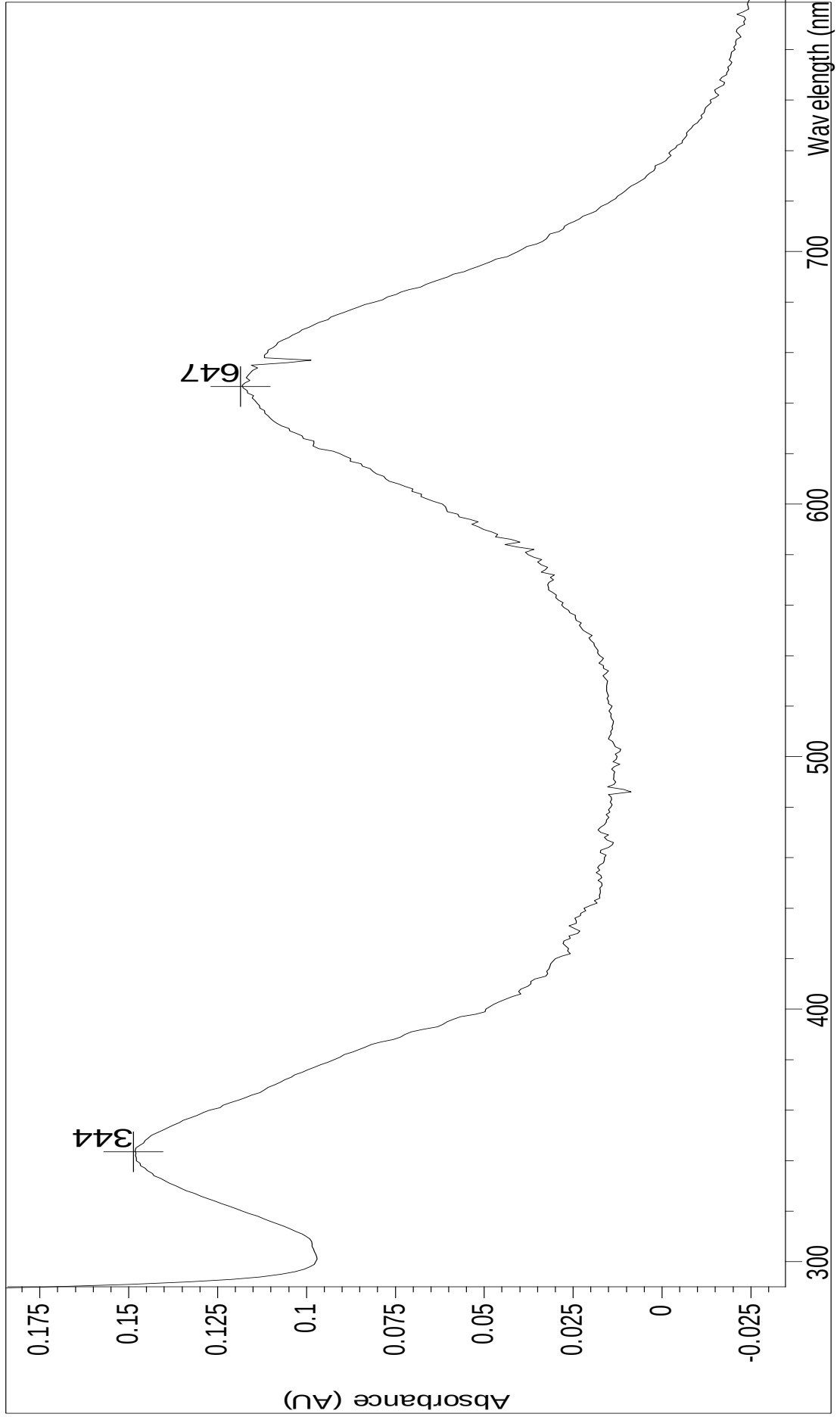
Şekil 5.2.6 **Co[HESPz(Br)]** bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



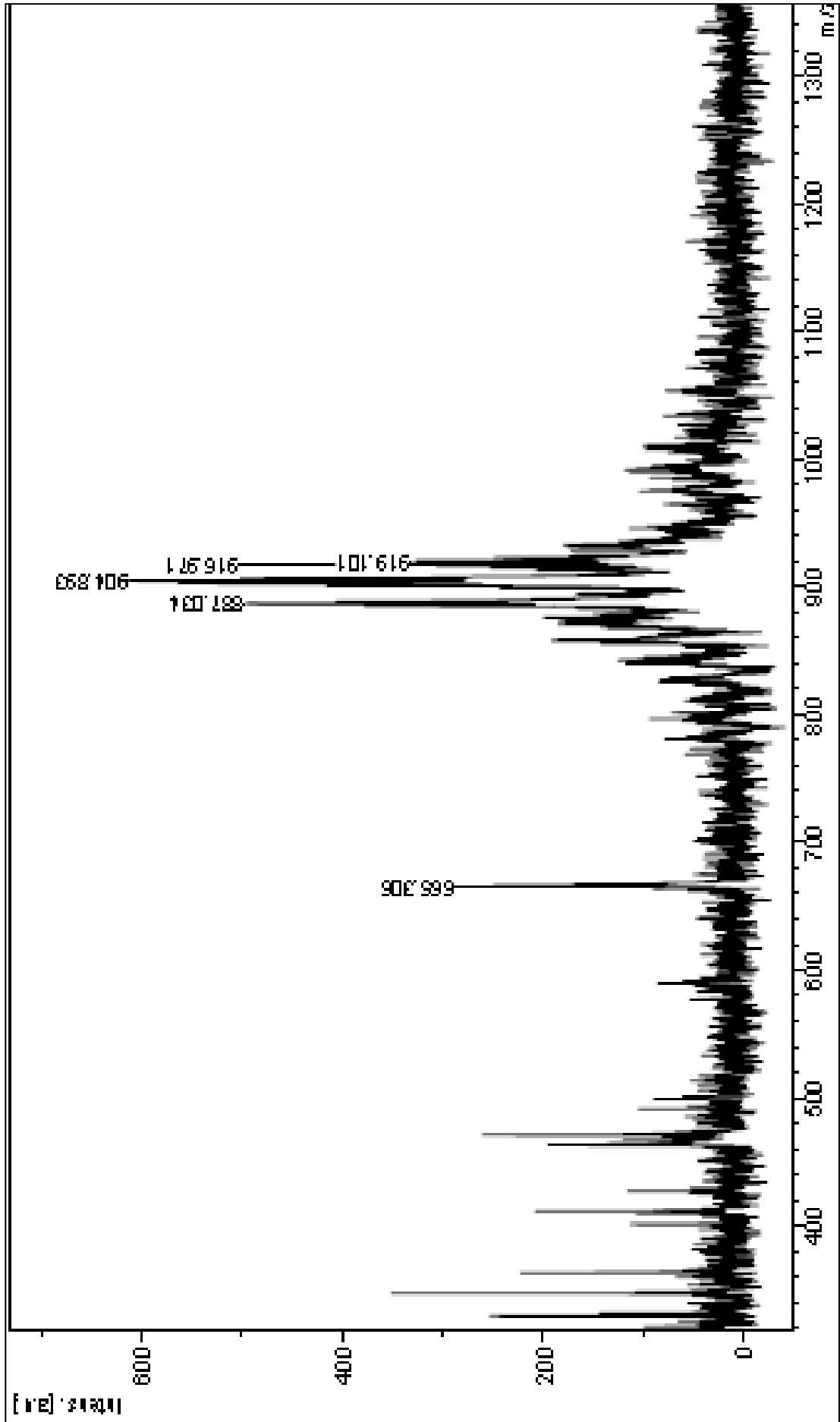
Şekil 5.27 $\text{Co}[\text{HESPz}(\text{Br})]$ bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)



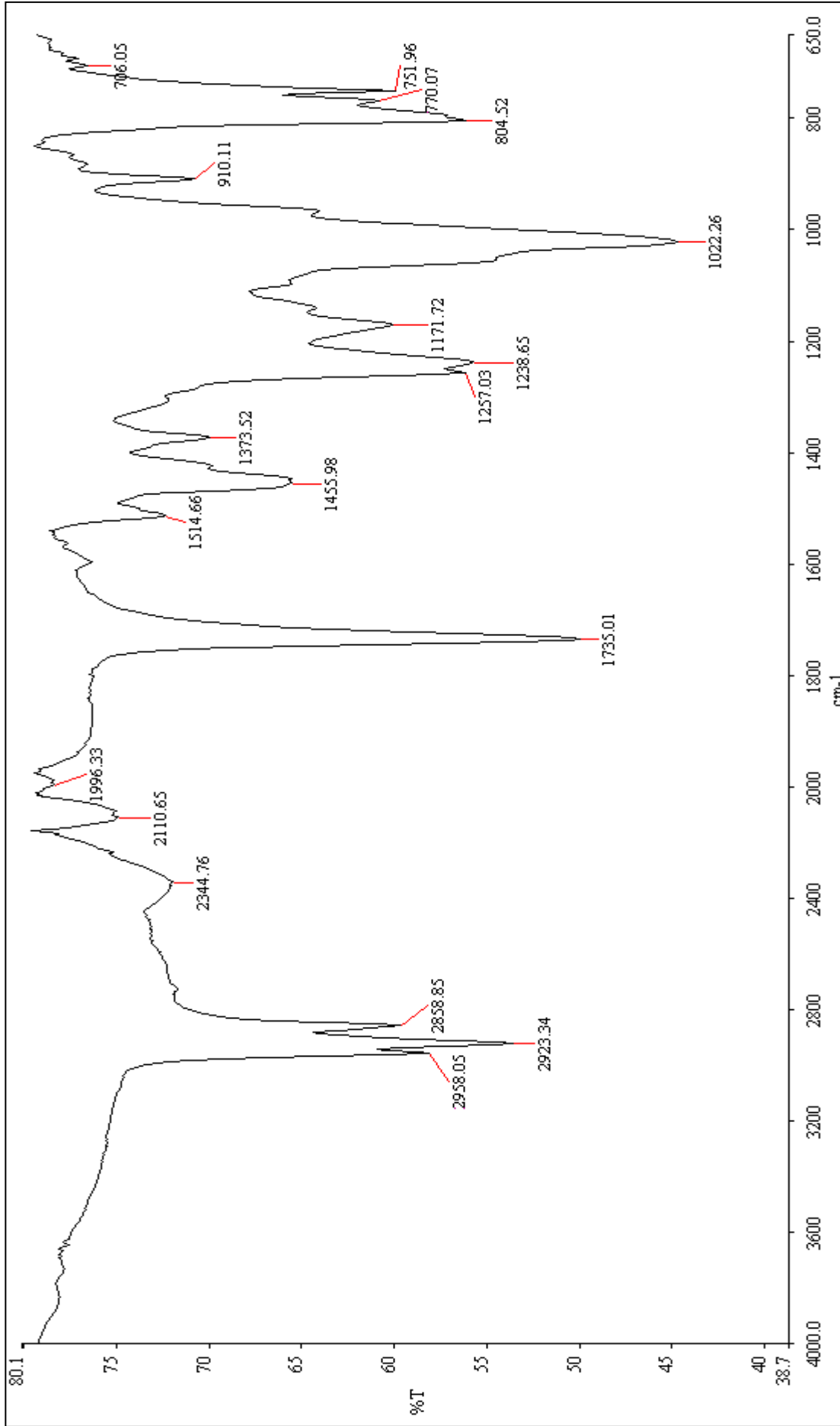
Şekil 5.28 Co[HESPz(AcPy)] bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



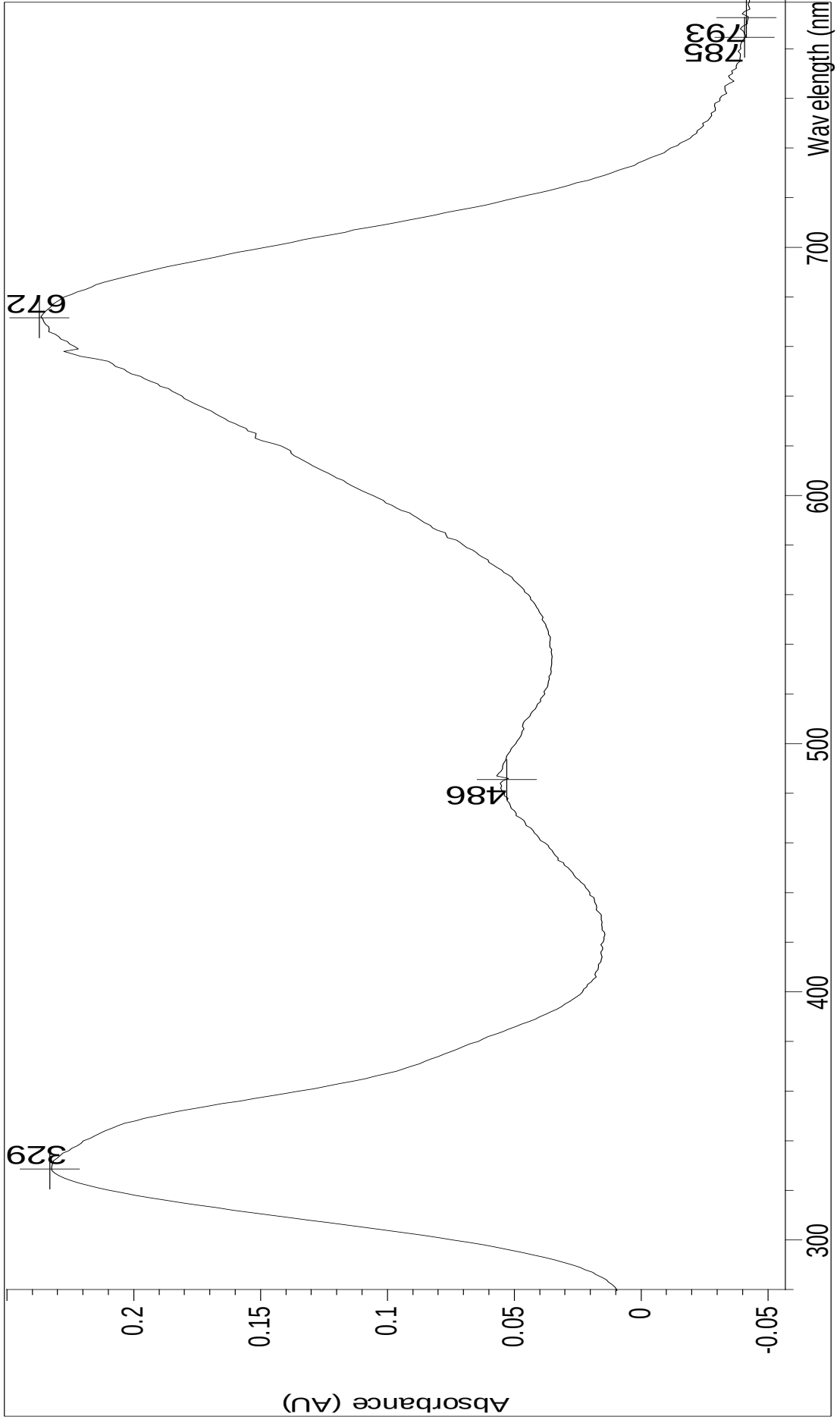
Şekil 5.29 $\text{Co}[\text{HESpz}(\text{AcPy})]$ bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)



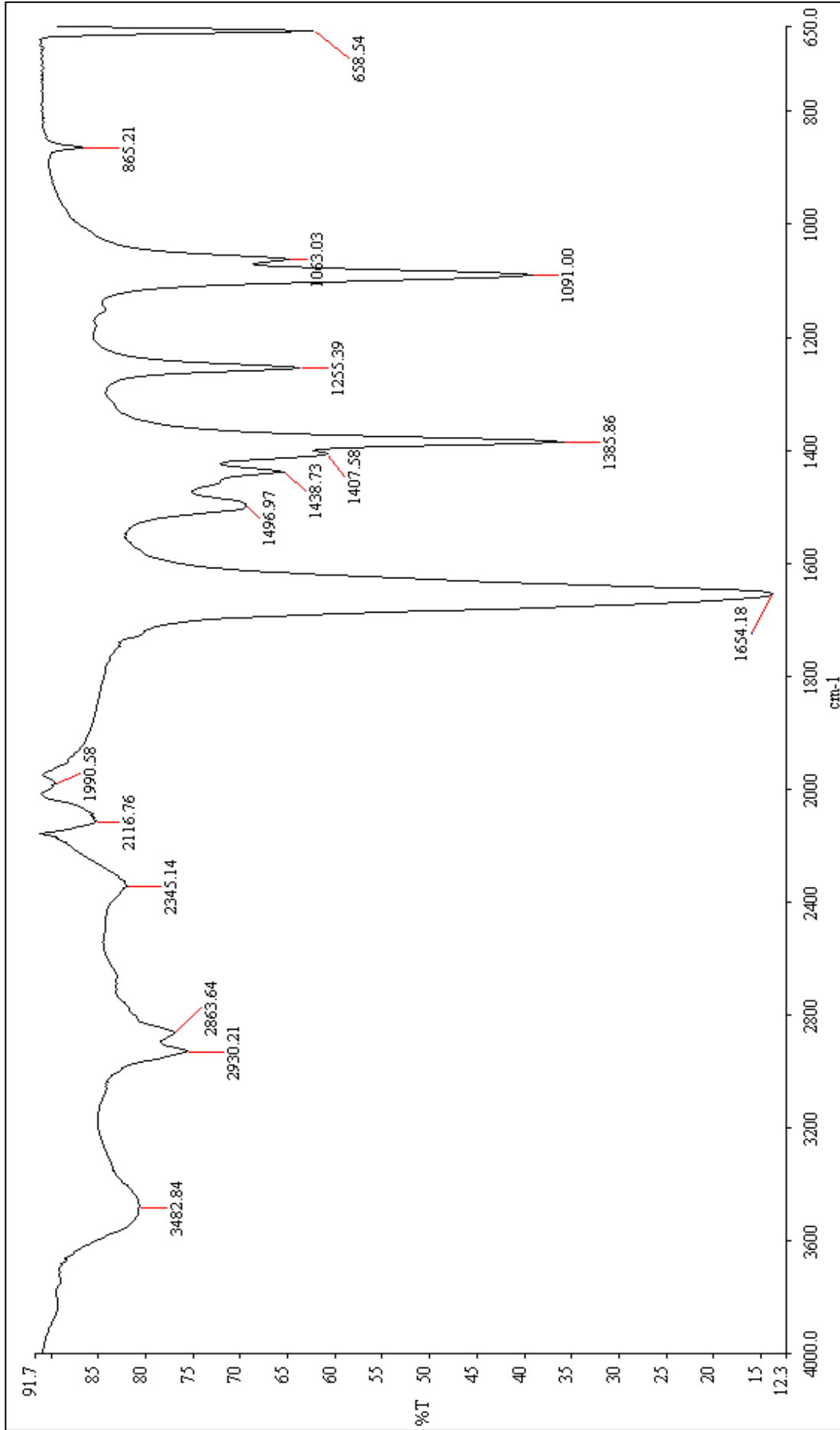
Şekil 5.30 Co[HESPz(AcPy)] bileşiğinin MALDI-MS spektrumu (ESI metodu ile)



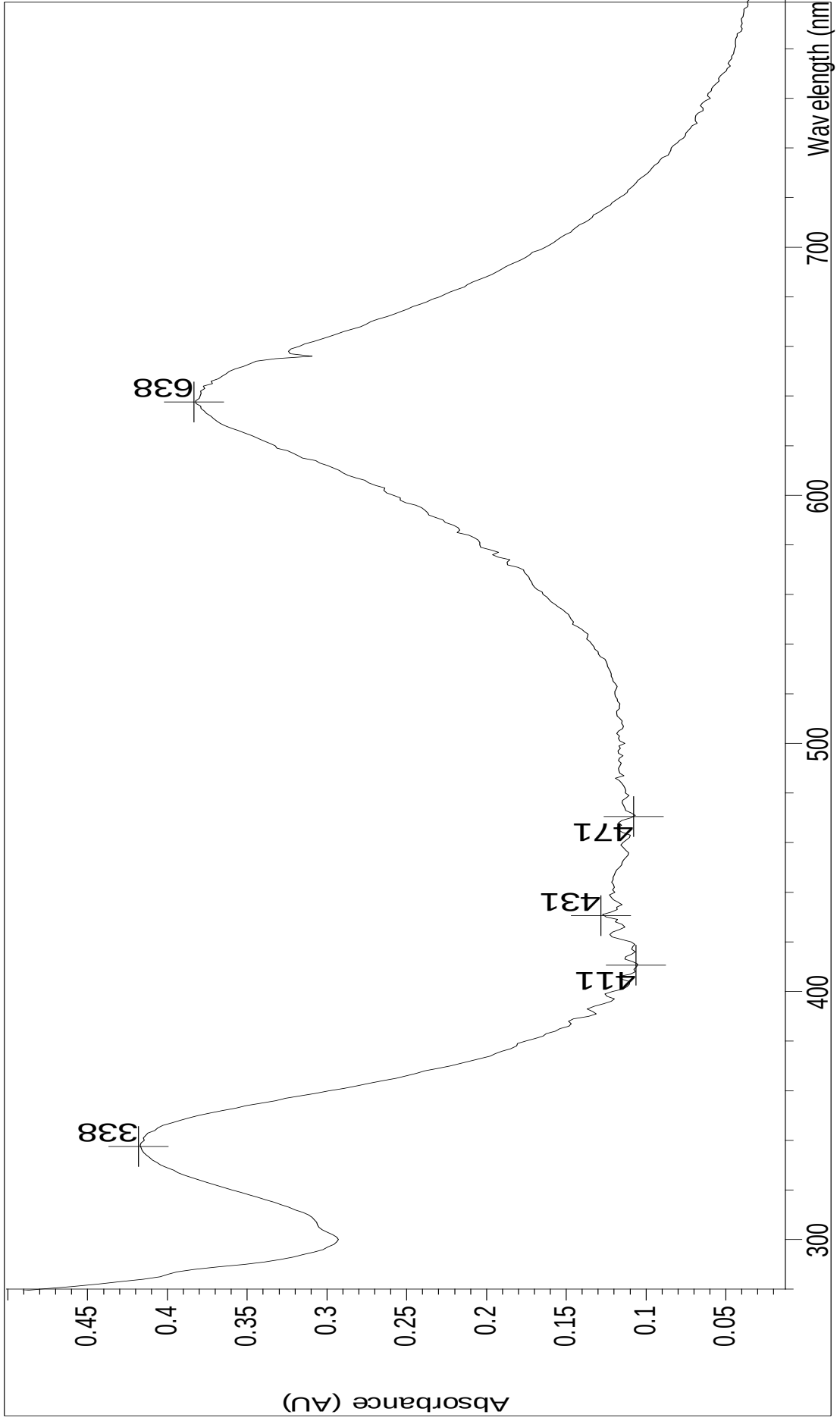
Şekil 5.31 Ni(OESPz) bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



Şekil 5.32 Ni(OESPz) bileşiğinin UV spektrumu (Kloroform içerisinde)



Şekil 5.33 Co[HESPz(NPh)] bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR tekniği ile)



Şekil 5.34 **Co[HESPz(NPh)]** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Kloroform içerisinde)

KAYNAKLAR

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis(ferrocene)-substitued Porphyrazines", *Transition Metal Chemistry*, 26: 689-694.
- Ali, H. ve van Lier, J. E., (1999), "Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers", *Chemical Reviews*, 99(9): 2379-2450.
- Andersen, K., Anderson, M., Anderson, O. P., Baum, S., Baumann, T. F., Beall, L. S., Broderick, W. E., Cook, A. S., Eichhorn, D. M., Goldberg, D., Hope, H., Jarrell, W., Lange, M. S., McCubbin, S. J., Mani, Q. J., Miller, N. S., Garrido Montalban, T., Rodriguez-Morgade, A., Lee, S., Nie, H., Olmstead, M. M., Sabat, M., Sibert, J. W., Stern, C., White, A. J. P., Williams, D. B. G., Williams, D. J., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1998), "*star*-Porphyrazines and Related Multimetallic Macrocycles", *J. Heterocyclic Chemistry*, 35: 1013.
- 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.
- Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1999), "Super-charged Porphyrazines Synthesis and Physical Properties of Tetraazaporphyrins", *Inorganic Chemistry*, 38: 6143-6151.
- Ashwell, J. G., (2003), *Molecular Electronics*, Research Studies Press, Taunton (England)/Wiley, Chichester.
- Atak, O., (2004), 2-Naftalenkarboksi Esterlerini İçeren Porfirazinlerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aytan Kılıçarslan, F., (2009), Periferik Konumlarda Hacimli Sübstitüent İçeren Porfirazinler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Baerends, E. J., Ricciardi, G., Rosa, A. ve van Gisbergen, S. J. A., (2002), "A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 230: 5-27.
- Baguley, M. E., Francé, H., Linsted, R. P. ve Whalley, M. J., (1995), "Coloring matters of the tetraazaporphyrine series", *J. Chem. Soc.*, 3521.
- Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1957), "Die Kondenzierende Spontan-Entschwefelung von Salzen und Estern der Cyan-Dithioameisensäure", *Chem. Ber.*, 90: 438-443.
- Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1967), "Die Kondenzieren Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Säure. Freie Cyan Dithioameisensäure", *Chem. Ber.*, 10: 8-26.
- Bates, G. G., (2005), *Copper-Catalyzed Cross-Coupling reactions: the Formation of Carbon-Carbon and Carbon-Sulfur Bonds*, Doktora Tezi, Massachusetts Amherst Üniversitesi, USA.
- Baumann, T. F., Nasir, M. S., Sibert J. W., White, A. J. P., Olmstead, M. M., Williams, D. J., Barrett, A. G. M. ve Hoffmann, B. M., (1996), "*solitaire*-Porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigation of Complexes of the Novel Binucleating Norphthalocyanine-2,3-dithiolato Ligand" *J. American Chem. Soc.*, 118(43): 10479-10486.
- Baumann, T. F., Sibert J. W., Olmstead, M. M., Barrett, A. G. M. ve Hoffmann, B. M., (1994), "Solitaire Porphyrazines: X-ray Crystal Structure and Spectroscopy of [1,1'-Bis

(diphenylphosphino)ferrocene][(norphthalocyanine)dithiolato]palladium(II)", J. American Chem. Soc., 116(6): 2639-2640.

Bayır, Z. A., Hamuryudan, E. ve Bekaroğlu, Ö., (1999), "Synthesis and Characterizations of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles", J. Chem. Res., (S), 12: 702-703.

Beletskaya, I. P. ve Cheprakov, A., (2004), "Copper in cross-coupling the post-Ullmann chemistry", Coordination Chemistry Reviews, 248: 2337-2364.

Belviso, S., Amati, M., Bonis, M. D. ve Lelj, F., (2008), "Columnar Discotic Mesophases from Novel Non-symmetrically Substituted (Octylsulfanyl) Porphyrazines", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 481: 56-72.

Belviso, S., Giugliano, A., Amati, M., Ricciardi, G., Lelj, F. ve Scolaro, L.M., (2004), "Two-electron reduction of alkyl(sulfanyl)porphyrazines: a route to free-base and peripherally metallated asymmetric porphyrazines", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 305-312.

Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (2000), "Inter-ring interactions and peripheral tail effects on the discotic mesomorphism of 'free-base' and Co(II), Ni(II) and Cu(II) alkenyl(sulfanyl) porphyrazines", J. Mater. Chem., 10: 297-304.

Belviso, S., Ricciardi, G., Lelj, F. ve Soloro, L., M., (2001), "Inducing asymmetry in free-base, Mn^{III} , Ni^{II} and Cu^{II} (ethylsulfanyl)-porphyrazines: synthetic aspects and spectro-electrochemical implications", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1143-1150.

Berezin, B. D., (1976), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley, Chichester.

Berezin, B. D., (1981), Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley Interscience, New York.

Berezin, B. D., Khelevina, O. G., ve Stuzhin, P. A., (1985), "Kinetics of the Formation of Metal Complexes of Tetraazaporphin in Pyridine", Zh. Fiz. Khim., 59: 2181-2187.

Berezin, B. D., Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O. G., (1986), "Acid-base interaction of tetraazaporphin in organic solvents", Chemistry of Heterocyclic Comp., 22(12): 1358-1362.

Berezin, M. B., (2003), "Vzaimodeystvie dipirrolilmetenov s Rastvoritelyami Kationami Nekotorih Metallov", IX Mejdunarodnaya Konferensiya po Himii Porfirinov i ih Analogov, 8-13 Sentyabr 2003, Suzdal.

Bonnett, R., (1995), "Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy", Chem. Soc. Rev., 19-33.

Bonnett, R., (2000), Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon&Breach, Amsterdam.

Bonosi, F., Ricciardi, G., Lelj, F. ve Martini, G., (1994), "Monolayers and Langmuir-Blodgett Films of a Newly Synthesized Asymmetric Tetraazaporphyrin Derivative" J. Phys. Chem., 98: 10613-10620.

Brandsma, L., Heus-Kloos, Y. A., van Der Heiden, R. ve Verkruijsse, H. D., (1988), Preparative Acetylenic Chemistry, 2nd ed., Elsevier, New York.

Brandsma, L., Vasilevsky, S. F. ve Verkruijsse, H. D., (1998), Application of Transition

Metal Catalysts in Organic Synthesis, Springer-Verlag, New York.

Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40: 2709-2714.

Brown, P. M., Speciers, J. B. ve Whalley, M. J., (1957), J. Chem. Soc., 2882.

Chen, B. ve Tulinsky, A., (1972), "Redetermination of The Structure of Porphine", J. American Chem. Soc., 4144-4151.

Cook, A. H. ve Linstead, R. P., (1937), "A further note on the purification of Piperidine", J. Chem. Soc., 929.

Cook, A.S., Williams, D. B. G., White, A. J. P., Williams, D. J., Lange, S. J., White, A. J. P., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1997), "Enantiomerically pure "winged" spirane porphyrazinooctals", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36: 760-761.

Dabak, S., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), "Hexakis(alkylthio)- Substitued Unsymmetrical Phthalocyanines", Chem. Ber., 127: 2009-2012.

Davison, A. ve Holm, R. H., (1967), "Metal Complex Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete", Inorg. Synthesis, 10: 8-26.

Dieck, H. A. ve Heck, F. R., (1975), "Palladium Catalyzed Synthesis of Aryl, Heterocyclic and Vinylic Acetylene Derivatives", J. Organomet. Chem., 93: 259-263.

Efimova, S. V., Korzhenevskii, A. B. ve Koifman, O. I., (2008), "Metal Complexes of Tetra(6-tert-butyl-2,3-quinolino)porphyrazine: I. Synthesis", Russian Journal of General Chemistry, 78(8): 1614-1621.

Efimkin A. G. ve Haritanova, O. V., (2003), "Noviye β -Zameşenniye Pirrolı", IX Mejdunarodnaya Konferensiya po Himii Porfirinov i ih Analogov, 8-13 Sentyabr 2003, Suzdal.

Eichhorn, H., Rutlon, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., (1996), "Synthesis and Photochemical Properties of Octacinnamoyl-substituted Tetraazaporphyrins", J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2: 1801-1810.

Erdoğan, A., (2008), Farklı Foksiyonel Gruplar İçeren Yeni Tip Çözünür Porfirazin Sentezi, Karakterizasyonu ve Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Feng, X. Sh., Yu, M. X., Liu, H. G., Qian, D. J. ve Mu, J., (2000), "Studies on the Composite Langmuir-Blodgett Films of Tetracationic Porphyrazine Cobalt and Methyl Orange, Langmuir, 16: 9385-9389.

Ficken, C. E. ve Linstead R. P., (1952), "Tetracyclohexeno-tetraazaporphin, Conjugated Macrocycles-Part XXIII", J. Chem. Soc., 4846-4854.

Fischer, H. ve Endermann, F., (1937), "Synthese Tetra-imido-atio-porphyrins", Justus Liebigs Ann. Chem., 531: 245-250.

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

Fitzgerald, J. P., Yap, G. P. A., Rheingold, A. L., Brewer, C. T., May, L. ve Brewer, G. A.,

(1996), "Intermediate-spin Iron(III) Octaethylazaporphyrinates With Weakly Coordinating Anions: Synthesis, Characterization and Crystal Structure", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1249-1253.

Fleischer, E. B. ve Webb, L., (1965), *J. Chem. Phys.*, 43: 3100.

Forsyth, T. P., Williams, D. B. G., Montalban, A. G., Stern, C. L., Barrett, A. G. M., ve Hoffmann, B. M., (1998), "A Facile and Regioselective Synthesis of Trans-Heterofunctionalized Porphyrazine Derivatives", *J. Org. Chem.*, 63(2): 331-336.

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

Ghosh, A., Gassman, P., G. ve Almlöf, J., (1994), "Substituent effects in Porphyrazines and Phthalocyanines", *J. Am. Chem. Soc.*, 116(5): 1932-1940.

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

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., Köseoğlu, Y., Aktaş, B. ve Gül, A., (2004), "Octakis(1-naphthylmethylthio) substituted porphyrazine derivatives, *Polyhedron*", 23: 1845-1849.

Gonca, E. ve Gül, A., (2005), "Periferik fosforlu ve naftalenli gruplar içeren porfirazinler", *itüdergisi/c*, 3(1): 40-50.

Goslinski, T., Zhong, C., Fuchter, M. J., Stern, C. L., White, A. J. P., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2006), "Porphyrazines as Molecular Scaffolds: Flexible Syntheses of Novel Multimetallic Complexes", *I Inorganic Chemistry*, 45(9): 3686-3694.

Goslinski, T., Zhong, C., Fuchter, M. J., White, A. J. P., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2009), "Serendipitous synthesis of trimetallic porphyrazine triads", *Tetrahedron Letters*, 50: 5178-5181.

Guo, L., Ellis, D. E., Hoffman, B. M. ve Ishikawa, Y., (1996), "Ligand Substitution Effect Structure and Optical Properties of Nickel Porphyrazines", *Inorg. Chem.*, 35: 5304-5312.

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

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

Gürek, G. A., (1996), *Tetratiyo-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Hambright, P., (1971), "Coordination Chemistry of Metalloporphyrins", *Coord. Chem. Rev.*, 247-258.

Hochmuth, D. H., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "C_i Symmetric and Non-Centrosymmetric Crystalline Complex of

[60] Fullerene with Octakis(dimethylamino)porphyrinato-Copper(II) and Nickel(II)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 593-596.

Hoffman, B. M., Anderson, M. E. ve Barrett, A. G. M., (1999), "Super-Charged Porphyrazines: Synthesis and Physical Properties of Octacationic Tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 38: 6143-6151.

Hou, D., Oshida, A. ve Matsuoka, M., (1993), "Reaction of 2,3-Dichloro-5,6-Dicyanopyrazine with Enamines and Some Tertiary Amines", *J. Heterocycl. Chem.*, 30: 1571-1575.

Huang, Y. Z. ve Ma, S. Y., (2004), "Mechanism of the inner hydrogen atom transfer in free base porphyrazine: a direct ab initio dynamics study", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 684: 217-222.

Iglesias, R. S., Claessens, C. G., Torres, T., Herranz, M. A., Ferro, V. R. ve Garcí'a de la Vega, J. M., (2007), "Subphthalocyanine-Fused Dimers and Trimers: Synthetic, Electrochemical, and Theoretical Studies", *J. Org. Chem.*, 72: 2967-2977.

Islaykin, M. K., Ferro, V. R. ve Garcí'a de la Vega, H. M., (2003), "Aromaticnost v Ryadu Tautomerov Triazoloporfirazina", IX Mejdunarodnaya Konferensiya po Himii Porfirinov i ih Analogov, 8-13 Sentyabr 2003, Suzdal.

Kabay, N., Söyleyici, S. ve Gök, Y., (2009), "The synthesis and characterization of novel metalloporphyrazine containing crown ether linked calix[4]arene moieties", *Inorganic Chemistry Communications*, 12:304-307.

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

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

Kalkan, A., (2007), Bifenil Süstituentler içeren Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Karaca, H., (2004), Tetrapirrol Türevlerinin katalitik etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Keskin, B., (2010), Yeni Tür Porfirazin Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Khelevina, O. G., Kokareva, E. A., Bubnova, A. S., Romanenko, Y. V., Kulinich, V. P. ve Shaposhnikov, G.P., (2007), "Acid-Base Interactions of Octaphenyltetrapyrazinoporphyrazine and Its Complex with Lutetium(III) in Proton Donor Media", *Russ. J. Gen. Chem.*, 77(12): 2192-2197.

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

Khelevina, O. G., Rumyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. ve Migalova, I., S., (2003), "Acid-base Properties of Octaaryl-tetraazaporphyrins", *Russian Journal of General*

Chrmistry, 73(3): 478-481.

Khelevina, O. G., Stuzhin, P. A., Svinova, S. V. ve Berezin, B. D., (1985), "Stability of tetrazaporphin macrocycles in sulfuric-acid", *Zhurnal fizicheskoi Khimii*, 59(6): 1409-1412.

Kobayashi, N., (2000), "Meso-Azaporphyrins and Their Analogues", in *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York.

Kobayashi, N., Kondo, R., Ashida, T., Nakajima, S. ve Osa, T., (1991), "A rigid, laterally bridged binuclear subphthalocyanine: the first dimer of aromatic macrocyclic complexes containing boron" *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 17: 1203-1205.

Komáromi, A., Tolnai, G. L. ve Novák. Z., (2008), "Copper-free Sonogashira coupling in amine–water solvent mixtures", *Tetrahedron Letters*, 49: 7294–7298.

Konratenko, V. N., Movchun, V. N., Kopranenkov, V. N., Luk'yanets, E. A. ve Yagupol'shii, L.N., (1992), *Russ. J. Org. Chem. (Eng. Transl.)*, 28: 1723.

Kopranenkov, V. N. ve Luk'yanets, E. A., (1995), "Porphyrazines, Syhthesis, Properties, Applications", *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, 12: 2320-2336.

Kopranenkov, V. N. ve Rumyantseva, G. I., (1975), "Tetra-2,3-(dibenzobarrelero) Porphyrazine and its Metallic Derivatives", *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, 45: 1521-1524.

Kopranenkov, V. N., Goncharova, L. S., Marinina, L. E. ve Luk'yanets, E. A., (1979), "Phthalociyanines and Relate Compounds XVI. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Amino, Alkoxy and Alkylthio Substitued Porphyrazines", *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, 49: 1233.

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

Kudrik, Y. V., (2007), "Zameşennie Porfirazini Simmetriçnogo i Nesimmetriçnogo Stroeniya. Sintez i Svoystva", *Post Doktora Tezi, İvanovskiy Devlet Kimya-Teknololojik Üniversitesi, İvanovo*.

Lange, S. J., Nie, H., Stern, C. L., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1998), "Peripheral Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of Bis(dimethylamino)porphyrazine", *Inorg. Chem.*, 37: 6435-6443.

Lee, J. H., Kim, H. S., Pate, B. D. ve Choi, S. M., (2006), "Magnetic alignment of diskotic liquid crystals on substrates", *Physica B: Condensed matter*, 385-386(1): 798-800.

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

Lelj, F., Morelli, G., Ricciardi, G., Roviello, A. ve Sirigu, A., (1992), "Discotic mesomorphism of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis (alkyl-thio) 5,10,15,20 tetraaza porphyrin and its complexes with some divalent transition metal ions Synthesis and characterization", *Liquid Crystals*, 12(6): 941-960.

Lever, A. B. P., (2003), *Comprehensive Coordination Chemistry II From Biology to Biotechnology-Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification and Structure*. 1:

510-513, Elsevier-Pergamon, Oxford, San Diego.

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

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

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

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

Linstead, R. P. ve Lowe, A.R., (1934), "Phthalocyanines V. The Molec.", *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.

Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.

Linstead, R. P., (1953), "Discoveries among conjugated macrocyclic compounds", *J. Chem. Soc.*, 2873-2884.

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

Ma, Y., Song, C., Jiang, w., Wu, Q., Wang, Y., Liu, X. ve Andrus, M. B., (2003), "Sonogashira Coupling Using Bulky Palladium-phenanthryl Imidazolium Carbene Catalysis", *Organic Letters*, 5(18): 3317-3319.

Makarova, E. A., Fukuda, T., Kobayashi, N. ve Luk'yanets E. A., (2003), "Sintez Kondensirovannih Analogov Tetraazahlorina, Tetraazabakteriohlorina i Tetraazaizobakteriohlorina, IX Mejdunarodnaya Konferensiya po Himii Porfirinov i ih Analogov, 8-13 Sentyabr 2003, Suzdal.

Mani, N. S., Beall, L. S., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1994), "Serendipitous desymmetrisation during porphyrazine synthesis: an X-ray crystallographic study of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(dimethylamino)-2-secoporphyrazine-2,3-dione", *Chem. Commun.*, 17: 1943-1944.

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

Meller, A. ve Osska, A., (1972), "Phthalocyaninartige Bor-Komplexe", *Monatsh. Chem.*, 103: 150-155.

Michel, S. L. J., (The advisor: Hoffman, B. M.), (2000), *Metalocene and Thia-Oxa Crown Porphyrazine*, Doktora Tezi, Northwestern University, Evanston, Chicago.

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.

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

Miyaura, N. ve Suzuki, A., (1995), "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of

Organoboron Compounds”, Chem. Rev., 95: 2457-2483.

Molander, G. A. ve Bernardi, C. R., (2002), “Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Potassium Alkenyltrifluoroborates”, J. Org. Chem., 67: 8424-8429.

Morelli, G, Ricciardi, G, Roviello, A, (1991), “Discotic Mesomorphism Of The 2,3,7,8,12,13,17,18-Octakis-(Octylthio)Tetraazaporphyrin Copper(II) Complex”, Chemical Physics Letters, 185(5-6): 468-472.

Mori, S., Yanase, T., Aoyagi, S., Monguchi, Y., Maegawa, T. ve Sajiki, H., (2008), “Ligand-Free Sonogashira Coupling reactions with Heterogeneous Pd/C as the Catalyst”, Chem. Eur. J., 14: 6994-6999.

Moser, F. H. ve Thomas, A. L., (1983), The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, Vol. II, CRC, Florida.

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

Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., (1988), “Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine”, Inorganic Chemistry, 27: 1287-1291.

Nalwa, H. S., Engel, M. K., Hanack, M. ve Pawlowski, G., (1997), “Third-order nonlinear optical properties of *trans*-dihydroxy-1,6,11,16-tetra(*tert*-butyl)porphyrazine germanium thin films”, Appl. Phys. Lett., 71(5): 2070-2071.

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

Nazlı, A, (2007), Porfirazin Esaslı Supramoleküler Yapılar, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Nemunkin, V. N., Kostramina, N. A. ve Volkov, S. V., (1995), “Synthesis Of Lutetium Octaalkylthiotetraazaporphyrin Complex”, Russian Chemical Bulletin, March: 44.

Pamuk, F., (2000), Biyokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.

Peralta, G. A., Seth, M., Zhekova, H. ve Ziegler T., (2008), “Magnetic Circular Dichroism of Phthalocyanine (M) Mg, Zn) and Tetraazaporphyrin (M) Mg, Zn, Ni) Metal Complexes. A Computational Study Based on Time-Dependent Density Functional Theory”, Inorganic Chemistry, 47(10): 4185-4198.

Polat, M., ve Gül, A., (2000), “Synthesis of New Porphyrazines With Tertiary or Quaternarized Aminoethyl Substituents”, Dyes and Pigments, 195-199.

Prasad, R., Murguly, E. ve Brand, N. R., (2003), “Synthesis, spectral and electrochemical investigations of bichromophoric pentads possessing tetraazaporphyrin and (bipy)₂Ru^{II}/(phen)₂Ru^{II} moieties”, Chem. Commun., 4: 488-489.

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

Ramirez, C., (2005), Synthesis of novel Porphyrazines and Binding Studies to DNA

Quadruplexes, A dissertation for degree of Doctor of Philosophy, Seton Hall University, USA.

Raut, C. N., Mane, R. B., Bagul, S. M., Janrao, R. A. ve Mahulikar, P. P., (2009), "Microwave-assisted Sonogashira coupling of novel 2-[6-(arylethynyl)pyridin-3-yl]-1*H*-benzimidazole derivatives", General Papers: Arkivoc, XI: 105-114.

Riccardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F., (1996b), "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., Belviso, S. ve Lelj, F., (2000), "The Mn(OESPz)(OESPz²⁻=2,3,7,8,12,13,17,18-Octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinato Dianion) Complex as an in Situ Regenerative Defluorinating Agent", Inorg. Chem., 39: 1618-1620.

Ricciardi, G., Belviso, S., Ristori, S. ve Lelj, F., (1998a), "Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Lanthanide Bis(ethylsulfanyl) Tetraazaporphyrins", Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 2: 177-188.

Ricciardi, G., Bencini, A., Belviso, S., Bavoso, A. ve Lelj, F., (1998b), "Formation, crystal structure and coordination chemistry of the [Mn^{III}(oespz)(SH)] [oespz²⁻ = 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinate dianion] complex", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1985-1991.

Ricciardi, G., de Benedetto, L. ve Lelj, F., (1996a), "Synthesis, Characterization and Reactivity of the Bis[2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylthio)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinato]zirconium(IV) Complex", Polyhedron, 15(19): 3183-3191.

Ricciardi, G., Lelj, F. ve Bonosi, F., (1993), "Synthesis and physico-chemical properties of the bis(2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylthio)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinato)lutetium (III) complex", Chemical Physics Letters, 215(6): 541-547.

Ricciardi, G., Rosa, A., Ciofini, I. ve Bencini, A., (1999), "Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of ((Ethylsulfanyl)porphyrinato)cobalt(II). Metal-Ligand Bonds in Co(OESPz) and in Related Cobalt(II) Tetrapyrroles: Insights from a Density Functional Study", Inorganic Chemistry, 38: 1422-1431.

Roberts, G., (1990), Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York.

Robertson, J. M., (1935), "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds", J. Chem. Soc., 29: 615-621.

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

Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M. ve Cook, M. J., (2008), "Investigation of Zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(2,3-pyrido) Porphyrazine for Application as Photosensitizer in Photodynamic Therapy of Cancer", Metal-Based Drugs, 2008: 1-7.

Sakellariou, E. G., Montalban, A. G., Beall S. L., Henderson, D., Meunier, H. G., Phillips, D., Suhling, K., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2003), "Novel peripherally functionalized *seco*-porphyrazines: synthesis, characterization and spectroscopic evaluation", Tetrahedron,

59(10): 9083-9090.

Sakellariou, E. G., Montalban, A. G., Meunier, H. G., Ostler, R. B., Rumbles, G., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Synthesis and Photophysical Properties of Peripherally Metallated bis(dimethylamino)porphyrazines", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 136: 185-187.

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

Scheider, W., (1975), "Two-body Diffusion Problem and Application to Reaction Kinetics", *Struct. Bonding.*, 123-137.

Schramm, C. J. ve Hofmann, B. M., (1980), "Octakis(alkylthio)tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 19: 383-385.

Senge M. O. ve Sergeeva, N. N., (2009), *The Chemistry of Organozinc Compounds. 9: Photochemical transformations involving zinc porphyrins and phthalocyanines*, John Wiley & Sons, Chichester.

Sesalan, B. S., Koca, A. ve Gül, A., (2003), "Synthesis and Electrochemical Properties of Porphyrazines with Annulated 1,4-dithiaheterocycles", *Polyhedron*, 22: 3083-3090.

Sheinin V. B., Berezin, B. D., Khelevine, O. G., Stuzhin, P. A. ve Telegin, F.Y., (1985), *Zh. Org. Khim.*, 21: 1571.

Sheinin, V. B., (2003), "Noviy, Gazofaznyy Sintez Metalloporfirinov", IX Mejdunarodnaya Konferensiya po Himii Porfirinov i ih Analogov, 8-13 Sentyabr 2003, Suzdal.

Shotwell, S. L., (2006), *Synthesis and Characterization of Orthophenyleneethynylenes and Diphenylamine Polymers*, Doktora Tezi, Georgia Teknoloji Enstitüsü, USA.

Shukhto, O. V., Nikol'skaya M. S., Berezin, D. B. ve Berezin B. D., (2003), "Labil Metalloporphyins Remetallation Reactions: Effect of Porphyrin Ligand and Metal Sovate", IX Mejdunarodnaya Konferensiya po Himii Porfirinov i ih Analogov, 8-13 Sentyabr 2003, Suzdal.

Shushkevich, I. K., Kopranenkov, V. N., Dvornikov, S. S. ve Solov'ev, K. N., (1987), *J. Appl. Spectrosc. (Eng. Transl.)*, 46: 368.

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. American Chem. Soc.*, 118: 10487-10493.

Sieck, H. A. ve Heck, F. R., (1975), "Palladium Catalyzed Synthesis of Aryl, Heterocyclic and Vinylic Acetylene Derivatives", *J. Organomet. Chem.*, 93: 259-263.

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

Singh, R. ve Just, G., (1989), "Rates and Regioselectivities of the Palladium-Catalyzed Ethynylation of Substituted Bromobenzenes and Dibromobenzenes", *J. Org. Chem.*, 54: 4453-4457.

Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Niemar, T. A., (1998), *Principles of Instrumental Analysis*, Vol.

5., Harcourt Brace & Company, Florida.

Sonogashira, K., (2002b), "Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides", *Journal of Organometallic Chemistry*, 653: 46-49.

Sonogashira, K., (Diederich, F. ve Stang, P. J. eds.), (1998), In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 203-229, Wiley-VCH, Weinheim,.

Sonogashira, K., (Negishi, E. ed.), (2002a), In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, 493-529, Wiley-Interscience, New York.

Sonogashira, K., Tohda, Y. ve Hagihara, N., (1975), "Convenient Synthesis of Acetylenes-Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bomoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines", *Tetrahedron Letters*, 50: 4467-4470.

Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Niemar, T. A., (1998), *Principles of Instrumental Analysis*, Vol. 5, Harcourt Brace & Company, Florida.

Stephens, R. D. ve Castro, C. E., (1963), "The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics", *J. Org. Chem.*, 28: 3313-3315.

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

Stuzhin, P. A., Bauer, E. M. ve Ercolani, C., (1998), "Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines.1. Syntheses and Properties of Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine and Its Magnesium and Copper Derivatives", *Inorganic Chemistry*, 37(7): 1533-1539.

Stuzhin, P. A., Hamdush, M. ve Ziener, U., (1995), "Iron octaphenyltetraazaporphyrins: synthesis and characterization of the five-coordinate complexes of iron(III) ($XFe^{III}OPTAP$; $X=F, Cl, Br, I, HSO_4$)", *Inorg. Own. Acta*, 236(1-2): 131-139.

Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G. ve Berezin, B. D., (1993), In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, Weinheim.

Şener, M. K., (2005), *Hacimli Esterik Süstitüentler İçeren Ftalosiyaninler*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Thamae, M. ve Nyokong, T., (1999), "Cobalt (II) Porphyrazine Catalysed Reduction of Nitrite", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470: 126-135.

Toyama, M. M., Franco, M., Catalani, L. H., Araki, K. ve Toma H. E., (1998), "Spectroelectrochemical and photophysical properties of a (3,4-pyridyl) porphyrazine supermolecule containing four $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ groups", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118: 11-17.

Trabanco, A. A., Montalban, A. G., Rumbles, G., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "A *seco*-Porphyrazine: Superb Sensitizer for Singlet Oxygen Generation and Endoperoxide Synthesis", *Synlett.*, 7: 1010-1012.

Ulman, A., (1990), *Ultrathin Organic Films*, Academic Press, New York.

van Nostrum, C. F. V. ve Nolte, R. J. M., (1996), "Functional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines", *J. Chem. Commun.*, 21: 2385-2392.

Vasilevsky, S. F., Klyatskaya, S. V. ve Elguero, J., (2004), "One-pot synthesis of monosubstituted aryl(hetaryl)acetylenes by direct introduction of $C\equiv CH$ residue into arenes

anad hetarenes”, Tetrahedron, 60: 6685-6688.

Velázquez, 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. American Chem. Soc., 112: 7408-741.

Velázquez, C. S., Fox, G. A., Broderick, W. E., Andersen, K. A., Anderson, O. P., Baret, A. G. M. ve Hoffman, B.M., (1992), “*star*-Porph yrazines: Synthetic, Structural, and Spectral Investigation of Complexes of the Polynucleating Porphyrazineoctathiolato Ligand”, J. American Chem. Soc., 114: 7416-7424.

Webb, L. E. ve Fleischer, E. B., (1965), “Crystal Structure of Porphine”, J . Chem. Phys., 43(9): 3100-3011.

Whalley, M., (1961), “182. Conjugated macrocycles. Part XXXII. Absorption spectra of tetrazaporphins and phthalocyanines. Formation of pyridine salts”, J. Chem. Soc., 866-869.

Wolf, W., Degener, E. ve Petersen, S., (1960), “Dicyano-dithia-cyclohexen, ein Neues Heterocyclisches Dinitril Zur Herstellung von Phthalocyaninen”, Angew. Chem., 24: 963-968.

Zhong, C., Zhao, M., Goslinski, T., Stern, C., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2006), “Porphyrazines Peripherally Functionalized with Hybrid Ligands as Molecular Scaffolds for Bimetallic Metal-Ion Coordination”, Inorganic Chemistry, 45(10): 3983-3989.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	23.01.1976	
Doğum yeri	Türkmenistan	
Lise	1982-1992	Boldumsaz etrap 27 No lu Lise
Lisans	1993-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1999-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı
Doktora	2002-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı
Çalıştığı kurum		
	2001-2010	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi