İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORFİRAZİN ESASLI SUPRAMOLEKÜLER YAPILAR

DOKTORA TEZİ

Y. Kim. Ayhan NAZLI

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORFİRAZİN ESASLI SUPRAMOLEKÜLER YAPILAR

DOKTORA TEZİ

Y. Kim. Ayhan NAZLI
(509002201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Şubat 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 7 Mayıs 2007

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ahmet GÜL**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Makbule B. KOÇAK (İ.T.Ü.)**
	Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)
	Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İ.Ü.)
	Prof. Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü.)

MAYIS 2007

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımda maddi ve manevi her türlü desteğini hiçbir zaman esirgemeyerek büyük bir sabırla beni yönlendiren ve kendisini her yönüyle örnek aldığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e

Eş danışmanın olarak daima destekte bulunnan Doç. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR'a

Çalışmalarım süresince her türlü desteği ile tezi tamamlamda önemli katkısı bulunan Dr. Ergün GONCA'ya

İTÜ Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK'a, Doç. Dr. Ali CİHAN'a, Doç. Dr. Esin HAMURYUDAN'a, Doç. Dr. İsmail YILMAZ'a, Yard. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM'a, Yard. Doç. Dr. Behice Şebnem SESALAN'a, Araş. Gör. M. Kasım ŞENER'e, Araş. Gör. Hatice DİNÇER'e, Araş. Gör. Rabia Zeynep USLU'ya, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ'ye, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU'na, Araş. Gör. Yasemin YENİLMEZ'e, Araş. Gör. Ayfer KALKAN'a,

Çalışmalarımda yakın ilgi gösterip yön veren tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Ali İhsan OKUR ve Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya (YTÜ),

Haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim aileme ve eşime,

Sonsuz teşekkür ederim…

Mayıs 2007 **Ayhan NAZLI**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
ÖZET x
SUMMARY xiv
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 2
2.1. Tetrapirol Makrosiklik Halkalar 2
2.2. Porfirinler 3
2.3. Ftalosiyaninler 4
2.4. Porfirazinler 5
2.4.1. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi ... 6
2.4.2. Porfirazinlerin Elektrokimyası ... 8
2.4.3. Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri ... 9
2.4.4. Porfirazinlerin Çözünürlüğü ... 11
2.4.5. Porfirazinlerin Kullanım Alanları ... 11
2.4.5.1. Lazer Işınlarında 11
2.4.5.2. Fotodinamik Tedavide 12
2.4.5.3. Optik Veri Depolamada 15
2.4.5.4. Nano Teknolojide 18
2.4.6. Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri ... 19
2.4.7. Oktakis(ariletinil)tetrapirazinoporfirazinlerin Sentezi ... 22
2.4.8. Periferal konumlarda kükürt içeren porfirazinler ... 25
2.4.9. Periferal konumlarda alkenil(sülfanil) içeren porfirazinler ... 26
2.4.10. Oktafenil-porfirazinlerinler ... 27
2.4.11. Oktakatyonik Porfirazinler ... 27
2.4.12. Oktakis(benziltiyo)porfirazinler ... 28
2.4.13. Hemiporfirazinler ... 29
2.4.14. Ferrosen Sübstitüe Porfirazinler ... 30
2.4.15. N-Donör Sübstitüe Porfirazinler ... 32
2.4.16. Fosfonyum Grupları İçeren Porfirazinler ... 36
2.4.17. Taç Eterli Porfirazinler ... 37
2.4.18. Seko-porfirazinler ... 38
2.4.18.1. Seko-porfirazinlerin sentezi 40

2.5. Naftelen Sübstitüenti Taşıyan Makrosiklik Yapılar 53

2.5.1. Naftalosiyaninler 53
2.5.2. Periferal konumda dört adet naftoksi sübstitüenti taşıyan ftalosiyaninler... 56
2.5.3. Taç Eterli Yapılar 58
2.5.4. Dendrimerik Yapılar..... 59
2.5.5. Binükleer ftalosiyaninler 61
2.5.6. Meso-konumunda çeşitli tolil ve naftil sübstitüenti taşıyan porfirin türevleri..... 62

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 65

4. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR 66

4.1. Kullanılan Maddeler 66
4.2. Kullanılan Araçlar 66

5. DENEYSEL ÇALIŞMA 67

5.1. 1-naftilasetonitril'in Sentezi 67
5.2. 1,2-bis(naftil)dinitril türevleri 68
5.3. 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin 69
5.4. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato]magnezyum(II) 70
5.5. [2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] 71
5.6. Metalli seko-porfirazinlerin genel elde yöntemleri 72

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR 76

6.1. IR Spektrumları 75
6.2. NMR Spektrumları 79
6.3. Elektronik Spektrumlar 81

KAYNAKLAR 84

EKLER 89

ÖZGEÇMİŞ 106

KISALTMALAR

Pz : Porfirazin
H_2Pz : Metalsiz porfirazin
MgPz : Magnezyum porfirazin
P : Porfirin
Pc : Ftalosiyanin
HOMO : En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
LUMO : En düşük enerjili boş molekül orbitali
DMF : Dimetilformamit
THF : Tetrahidrofuran
DMSO : Dimetilsülfoksit
CV : Dönüşümlü voltametre
NMR : Nükleer manyetik rezonans
Typ : Terpiridin
Py : Piridin
TMS : Tetrametilsilan
$Zn(OAc)_2$: Çinko asetat
$Co(OAc)_2$: Kobalt asetat
$Cu(OAc)_2$: Bakır asetat
$P(Ph)_3$: Trifenilfosfin
CH_2Cl_2 : Diklormetan
FAB-MS : Hızlı atom bombardıman - Kütle spektroskopisi
UV-vis : Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)
FT-IR : Fourier Transform Infrared

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Asetilenik tetrapirazinoporfirazinin B- ve Q-band absorpsiyon maksimum değerleri 23
Tablo 2.2 Singlet oksijenin 2 katalizörlüğünde 1-3dienlere siklo-eklenmesi 52
Tablo 2.3 Orto-, meta-, para—konumlarına bağlı toril ve mezo karbonlarına α- ve β- konumlarından bağlı naftil grupları içeren porfirinler 63
Tablo 5.1 1,2-bis(naftil)dinitril 68
Tablo 5.2 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin 69
Tablo 5.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinat]magnezyum(II) . 71
Table 5.4 [2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] 71
Table 5.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Cu(II).. 73
Table 5.6 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Zn(II). 74
Table 5.7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Co(II) 75
Tablo 6.1 Porfirazilerin elementel analiz sonuçları 79
Tablo 6.2 Porfirazinlerin kloroformdaki UV-Vis verileri 82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

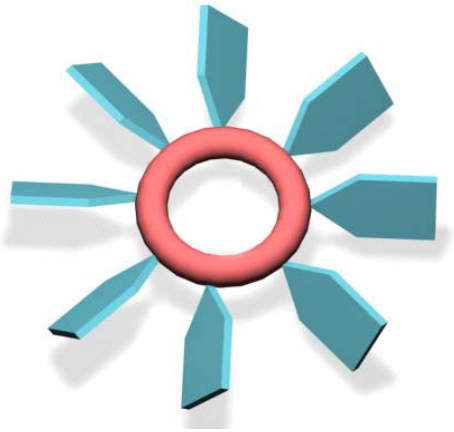
Şekil 2.1 Porfirin (a), porfirazin (b) ve fitalosiyanin (c) 2
Şekil 2.2 Klorofil 3
Şekil 2.3 Metalsiz ve metalli porfirazinlerin numaralandırılması 5
Şekil 2.4 Porfirazinlerin genel sentezi 6
Şekil 2.5 Gouterman'ın dört-orbital modeli 7
Şekil 2.6 $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ bileşiği 9
Şekil 2.7 $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ ve $[Zn(^{2,3}Py)_4PA]$ bileşiklerinin sulu H_2SO_4 çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları [11]. 10
Şekil 2.8 Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği 11
Şekil 2.9 : Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazinlerden biri 12
Şekil 2.10 CH_2Cl_2 içindeki M[Pz(A_2B_2)]'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)2, trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo) 12
Şekil 2.11 Sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin 13
Şekil 2.12 Foto-algılayıcı olan (ışığa duyarlı) ve olmayan porfirazinler 14
Şekil 2.13 Fotokromik olay 16
Şekil 2.14 Tetraepidoksiporfirazinin absopsiyon spektrumu 16
Şekil 2.15 μ-{(3,4-pridil)porfirazin}-tetrakis(bidpridin(kloro)rutenyum(II) 17
Şekil 2.16 TRPz kompleksinin etanoldaki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm de) ve uyarılma (725 nm de) spektrumları 17
Şekil 2.17 Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (2) porfirazin yapıları 18
Şekil 2.18 Porfirazinlerin sentezi 19
Şekil 2.19 Porfiarzinlerin sentezi 19
Şekil 2.20 Metalsiz Porfirazin Sentezi 20
Şekil 2.21 Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma 21
Şekil 2.22 Asetilenik tetrapirazinoporfirazinin sentezi 22
Şekil 2.23 4a ve 4d'nin elektronik absorbsiyon spektrumu 24
Şekil 2.24 Sülfür-metil eter porfirazinlerin sentezi 25
Şekil 2.25 Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil porfirazinlerin hazırlanması 26
Şekil 2.26 Alkenil(sulfanil) porfirazin (M= Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) 26
Şekil 2.27 Okta(4-halojenfenil)-Pz-Mg sentezi 27
Şekil 2.28 Oktakatyonik porfirazin 28
Şekil 2.29 Oktakis(benziltiyo)porfirazin 29
Şekil 2.30 a) Hemiporfirazin b) Triazolohemiporfirazin 29
Şekil 2.31 Hemiporfirazinlerin sentezi 30
Şekil 2.32 Oktakis(ferrosen)-sübstitüe porfirazin türevleri 31
Şekil 2.33 CoPz`nin MeCN`de alınan CV 32
Şekil 2.34 MgPyPz molekülü 32
Şekil 2.35 Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz) 33

Şekil 2.36 Vanadil bis(asetilaseton) içeren oktakis(4-piridoksi)porfirazinatomagnezyum 33
Şekil 2.37 a) $VO(acac)_2$ ve b) supramoleküle ait X-band EPR spektrumları 34
Şekil 2.38 Kimyasallar ve ortam a) KCN, 18-crown-6, MeCN. b) I_2, NaOMe, MeOH, D c) NH_3, Na, $HOCH_2CH_2OH$, D d) $Mg(OBu)_2$, BuOH, D, 24 saat e) TFA 35
Şekil 2.39 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum] porfirazinatomagnezyum}-oktabromür 36
Şekil 2.40 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum] porfirazi-natomagnezyum}-oktaperklorat 37
Şekil 2.41 Oktakis(krown-eter)sübstitüe porfirazin türevleri 38
Şekil 2.42 Seko-porfirazinin molekül yapısı 39
Şekil 2.43 Bağ kırılması ile oluşan bazı porfirin yapıları 39
Şekil 2.44 Seko-porfirazin 11'in sentezi 40
Şekil 2.45 Porfiazin 10b, 11 ve 12-14 lerin CH_2Cl_2 deki UV-Vis spektrumları 41
Şekil 2.46 Simetrik diseko-porfirazin 16 nın eldesi 42
Şekil 2.47 Potasyum permanganatta yüksek verimle seko-porfirazin 18 'in eldesi 43
Şekil 2.48 Porfirazin 15-18 in CH_2Cl_2 içindeki UV-Vis spektrumları 43
Şekil 2.49 Porfirazin 18 'in molekül yapısı 44
Şekil 2.50 Porfirazin 16'nın seko-porfirazin 18'e dönüşmesine ait mekanizma 44
Şekil 2.51 Solitair porfirazin 19 ve 20 porfirazinlerinin 16'dan elde edilişi 45
Şekil 2.52 Porfirazin 16 ve 19'un CH_2Cl_2 içindeki absorbsiyon spektrumları 45
Şekil 2.53 Hem halka açılması hem de periferal konumlarda metal koprsinasyonu içeren bileşiklerin sentezi 47
Şekil 2.54 Porfirazin 32'nin sentezi 48
Şekil 2.55 Bis(dimetilamino)maleonitrilin sentezi 49
Şekil 2.56 Seko-porfirazinin oluşması denklemi 49
Şekil 2.57 $KMnO_4$ altında seko-porfirazinlerin oluşumu 50
Şekil 2.58 Yukarıda verile 33-36 porfirazinlerin UV spektrumları 50
Şekil 2.59 ZnPz (elmas) ve seko-ZnPz (kare) yapılarının derişiminin zamana bağlı ışımasının fonksiyonu 51
Şekil 2.60 Seko-porfirazinlerde $^1O_2$ 'nin etkin hâle gelmesi 51
Şekil 2.61 Sübstitüe naftalosiyanin sentezi 53
Şekil 2.62 Tiyoalkil Sübstitüe Naftalosiyanin 54
Şekil 2.63 Konjuge ftalosiyanin türevleri 55
Şekil 2.64 Dört adet naftoksi sübstitüenti taşıyan ftalosiyanin türevleri 56
Şekil 2.65 Metalsiz-Pc 5a (—) ve Co (II)-Pc 5b (- - -) ait UV-görünür bölge spektrumu 57
Şekil 2.66 Metalli ve metalsiz dört adet naftoksi sübstitüent taşıyan porfirazinlerin sentezi 57
Şekil 2.67 Metalsiz fitalosiyaninin 5b(——) ve Co kompleksinin (– – –) UV-Vis spektrumları 58
Şekil 2.68 Dioksa-diaza-12-crown-4'ten yola çıkılarak flüoresans reseptörlerin sentezi 59
Şekil 2.69 Dört adet dimetoksibenzen ve sekiz adet naftil birimi bağlı tetraazasiklotetradekan dendrimer. 60
Şekil 2.70 Benzen ve naftalen halkası içeren binükleer ftalosiyaninler 61
Şekil 2.71 β-pirol konumunda halojen ve diğer sübstitüentleri taşıyan okta-bromo türevleri (H_2TTBP, H_2TNBP) 62
Şekil 2.72 *meso*-tetrakis(2-hidroksi-1-naftil)porfirin 64

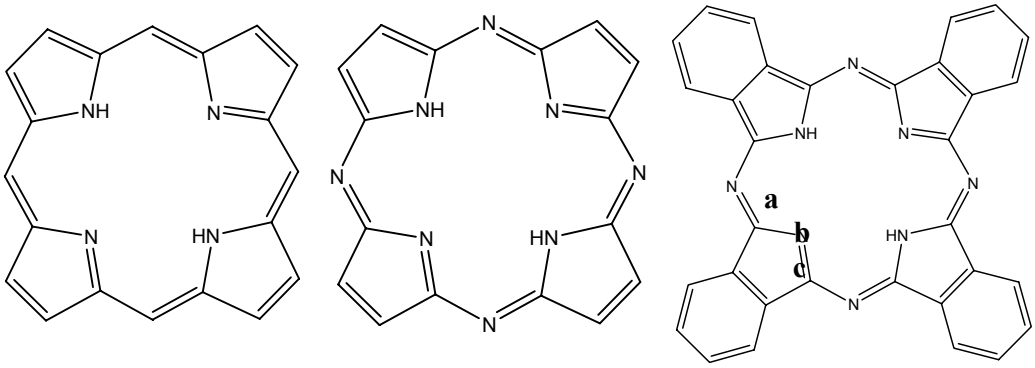
Şekil 2.73 *meso*-tetrakis(2-metoksi-1-naftil) porfirin 64
Şekil 5.1 1-naftilasetonitril Sentezi 67
Şekil 5.2 1,2-bis(naftil)maleonitril sentezi..... 68
Şekil 5.3 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin sentezi..... 69
Şekil 5.4 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinat]magnezyum(II) sentezi . 70
Şekil 5.5 [2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] sentezi 72
Şekil 5.6 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinat]Cu(II). 73
Şekil 5.7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinat] Zn(II) 74
Şekil 5.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinat] Co(II) 75
Şekil 6.1 Periferal konumlarda sekiz adet naftil bulunduran MgPz modeli 77
Şekil 6.2 Metalsiz seko-porfirazinin FT-IR spektrumu 80
Şekil 6.3 MgPz ve seko-CoPz nin kloroformda UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması..... 82
Şekil 6.4 MgPz nin kloroformda değişik derişimlerdeki UV-Vis spektrumları 83
Şekil A.1 1,2-bis(1-naftil)dinitril molekülünün IR spektrumu 89
Şekil A.2 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin molekülümüm IR spektrumu..... 90
Şekil A.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm IR spektrumu 91
Şekil A.4 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm kütle spektrumu 92
Şekil A.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu..... 93
Şekil A.6 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm ^{1}H-NMR spektrumu..... 97
Şekil A.7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm IR spektrumu 95
Şekil A.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm kütle spektrumu 96
Şekil A.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm ^{1}H-NMR spektrumu 97
Şekil A.10 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm UV-Vis spektrumu 98
Şekil A.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Zn(II) molekülümüm IR spektrumu 99
Şekil A.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Zn(II) molekülümüm ^{1}H-NMR spektrumu..... 100
Şekil A.13 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Zn(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu..... 101
Şekil A.14 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Co(II) molekülümüm IR spektrumu 102
Şekil A.15 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Co(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu 103
Şekil A.16 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Cu(II) molekülümüm IR spektrumu 104
Şekil A.17 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Cu(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu 105

PORFİRAZİN ESASLI SUPRAMOLEKÜLER YAPILAR

ÖZET



Porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzo-porfirinler ve porfirazinler (Şekil 1), tetrapirol türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyanin ler, tamamen sentetik ürünlerdir. Bunların boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.



Şekil 1 a) Porfirin (P), b) Porfirazin (Pz), c) Ftalosiyanin (Pc)

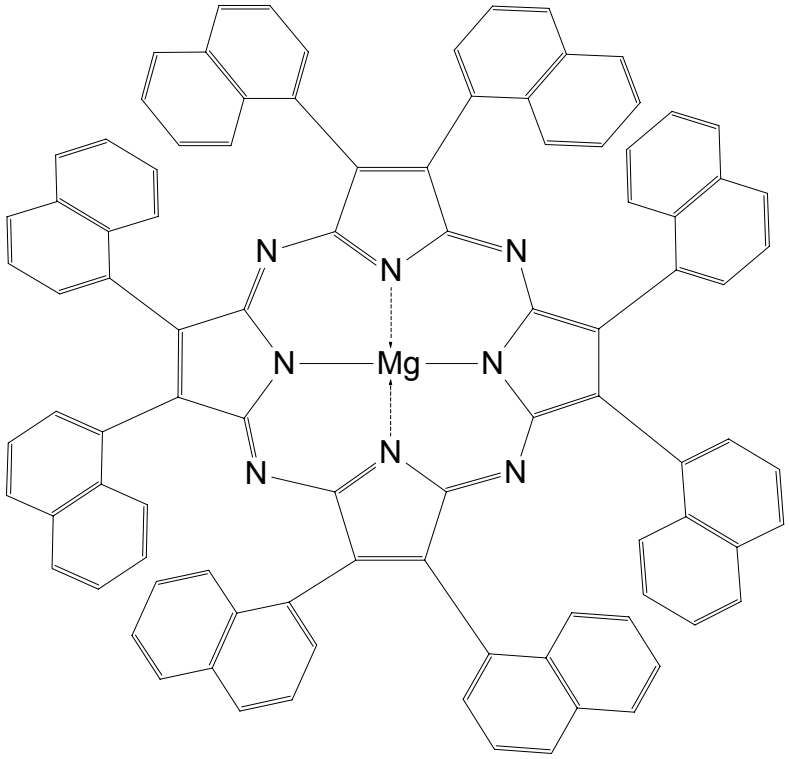
Periferal konumlarında fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptir. Bununla beraber porfirazin türevlerinin elde edilmesindeki bazı kolaylıklar, bu tür maddelere olan ilginin artışına neden olmuştur. Çekirdeğe farklı geçiş metal iyonlarının bağlanması ile, porfirazin molekülünün özelliklerini kontrol etme ve değiştirme imkanı elde edilebilmektedir.

Periferal konumlarından bağlanmış sekiz adet naftil birimi içeren yeni bir porfirazin elde edebilmek için başlangıç maddesi olan 1-(klorometil)naftalen,

etanol-KCN karışımı ile geri soğutucuda kaynatılarak 1–naftilasetonitril ürünü elde edilmiştir. Daha sonra 1–naftilasetonitril bileşiği içinde I_2 çözülmüş (1:1) Et_2O-MeOH karışımı ile azot ortamında kaynatılarak 1,2-bis(naftil)maleonitril %21 verimle elde dilmiştir.

Elde edilen ürünün IR'si çekildiğinde maddenin maleonitril ve fumaronitril karışımı olduğu belirlenmiştir. Karışımda fumaronitril oranı naftil gruplarının sterik etkisinden dolayı oldukça yüksektir. Bu nedenle bu karışım etilen glikol içinde amonyak gazı baloncuklar oluşturacak şekilde içinden geçirilerek 115 °C'ta kaynatılmış ve sarı-kahverengi bir ürün olan 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin bileşiği % 18 verimle elde edilmiştir.

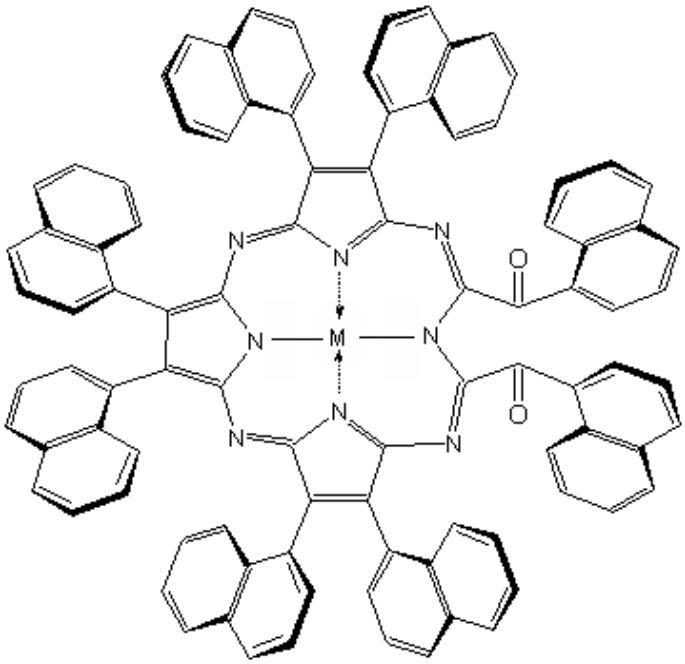
Tepkimeye girmeyen fumaronitril tekrar işleme tabi tutularak elde edilen ürün miktarında artış sağlanmıştır.



Şekil 2 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinat]magnezyum(II) (**1**)

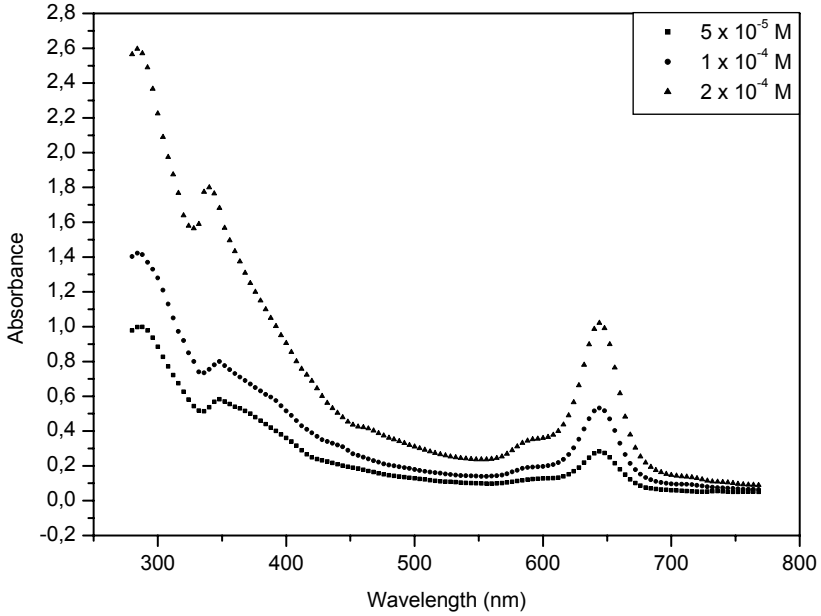
Magnezyumun yönlendirme etkisinden faydanılarak, magnezyum bütanolat varlığında 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin siklotetramerizasyonuyla periferal posizyonlardan bağlanmış sekiz adet naftilmetil grubu içeren koyu yeşil renkli ürün olan 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinat]magnezyum(II) (Şekil 2) (**1**) %60 verimle sentezlenmiştir.

Son olarak saf porfirazin silika jel üzerinde metanol/kloroform (1:20) karışımı ile kromatografi ile elde edilmiştir. Kloroform ve diklormetanda oldukça iyi çözünen ürün, aseton ve toluende az, n-heksan gibi apolar hidrokarbon çözücüde çözünmemektedir.



1.1.1. M = $2H^+$ (**2**); Cu^{+2} (**3**); Zn^{+2} (**4**); Co^{+2} (**5**)

Şekil 3 Oktakis(1-naftil)sübstitüe seko-porfirazin (**2-5**)



Şekil 4 Değişik konsantrasyondaki **1** in klorformdaki UV-Vis spektrumları

Metalsiz porfirazine geçiş işlemi azot ortamında yapılmasına karşın beklendiği şekilde metalsiz porfirazin oluşmamış seko-porfirazin oluşmuştur (**2**) (Şekil 3). Bu da

substituentleri nafatil olan porfirazinlerin seko-porfirazin türevlerine yükseltgenme eğiliminin dimetilamino sübstituentleri içeren yapılara göre daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Mass spektrumu sonuçlarından da magnezyum porfirazinattan metalsiz seko-porfirazine geçiş açık bir şekilde görülmektedir Halka açılmasının nedeni olarak sekiz tane naftil gruplarının sterik etkisi ve kullanılan göreceli kuvvetli asitlerin dimetilamino gruplarının çekirdeğe elektron vermesine naftil grubuna göre daha fazla engel olması alabileceği değerlendirilmiştir.

Metalsiz seko-porfirazinden diğer porfirazinler için uygulanan yöntemle Cu(II), Zn(II) ve Co(II) tuzları kullanılarak bu metallerin kompleksleri (**3-5**) elde edilmiştir. Bunlarla ilgili elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerler birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermiştir.

Bütün porfirazin türevlerinin FT-IR spektrumlarında aromatik C–H pikleri 3060-3040 cm^{-1}, substituent naftatilin gruplarının pikleri 773-750 cm^{-1} de ve özellikle C=O ya ait 1700-1720 arasındaki karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlar da bize bu yapıların naftil substituent içeren seko-porfirazinler olduğunu göstermiştir.

Periferal konumlarda elektron verici grupların bulunması Q bandında betakromik kaymaya neden olur. Bu çalışmadaki porfirazinlerin ($CHCl_3$ in içinde **1, 3-5)** UV-Vis spektrumlarında π-π^* geçişine karşılık gelen tek B band absorbsiyonu 340-348 nm civarında gözlenmiştir. Metalsiz porfirazin (**2**) türevinde ise Q bandı porfirazin çekirdeğinin simetrisindeki azalmadan dolayı 620 ve 676 nm de bulunan iki pike ayrışmıştır.

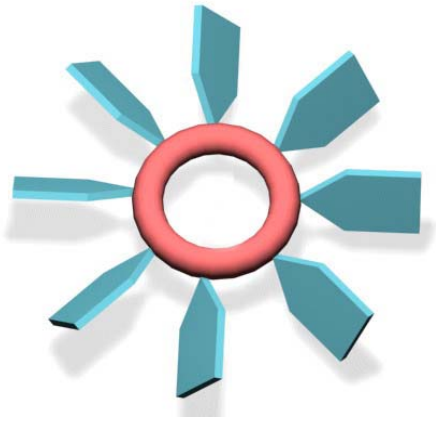
^{1}H NMR spektrumunlarında diamagnetik olan;

2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazin]magnezyum(II), [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion], 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]çinko(II) bileşiklerinde naftil gruplarına ait bir kimyasal kayma açıkca görülmüştür.

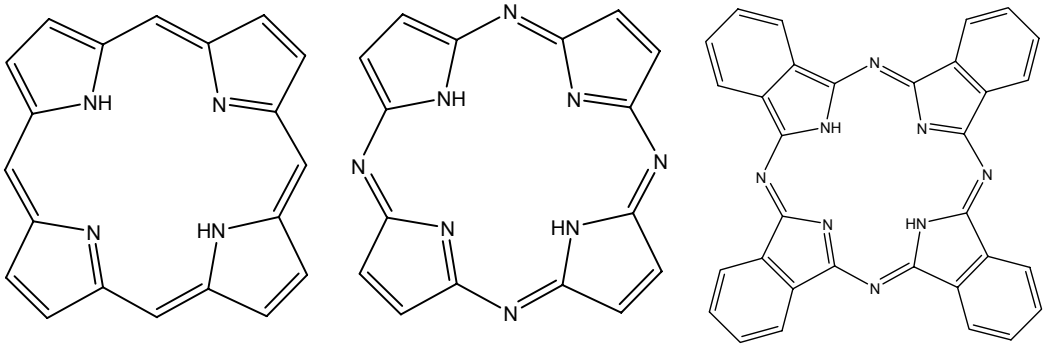
Sonuç olarak periferal konumlarda sekiz naftil grubu bulunan yeni seko-porfirazinler tanımlanmıştır. Porfirazinin seko-porfirazine yükseltgenmesine neden olan en önemli faktör sekiz tane büyük yapılı naftil gruplarının sterik etkisi olduğu sonunca varılmıştır.

SUPRAMOLACULAR STRUCTURES BASED ON PORPHYRAZINES

SUMMARY



Porphyrins, phthalocyanines, tetrabenzo-porphyrins and porphyrazines (Figure 1), which are tetrapyrrole derivatives. Because of both theoretical studies and applications in advanced materials science, tetrapyrrole derivatives receive extensive attention. Porphyrins are important not only from biological aspect but also for coordination chemistry as catalysis and material science. Phthalocyanines which are used in electro-photography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, laser technology and the photodynamic therapy of tumors as well as their classical fields as pigments and dyes, are completely synthetic materials.



a **b** **c**

Figure 1 a) Porphyrin (P), b) porphyrazine (Pz), c) phthalocyanine (Pc)

Porphyrazines that have functionalized groups at pheripheral positions have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties. They also maintain some additional features superior to the values met in related materials. Additions of the transition metal ion in the inner core of a porphyrazine offer new ways to induce, modify and control molecular properties.

The starting point for a novel porphyrazine structure with eight (1-naphthyl) groups bound to the periphery is 1,2-bis(naphthyl)dinitrile which was obtained by oxidative coupling of 1-naphthylacetonitrile in the presence of I_2. The solid product was

obtained in a yield of 21%. It was a mixture of maleo- and fumaro-nitriles and the latter was present in higher ratio as expected from the presence of bulky naphthyl substituents.

The mixture of maleo- and fumaro-nitrile reluctance to turn into porphyrazine under the usual conditions (i.e. $Mg(OR)_2$ in refluxing propanol or butanol) points out the lower ratio of the maleonitrile component.

This problem was solved by activation of the fumaronitrile derivative to the corresponding pyrroline derivative 3,4-(1-naphthyl)pyrroline-2,5-diimine which cyclizes quite easily to porphyrazine at reflux temperature of propanol or butanol**.**

Conversion of 3,4-(1-naphthyl)pyrroline-2,5-diimine into porphyrazine was achieved by the template effect of magnesium butanolate. Cyclotetramerization gave green-colored octakis(1-naphthyl)porphyrazinatomagnesium **(1)** (Fig. 2) in yield (70%).

It is soluble in chloroform, dichloromethane and acetone, but insoluble in apolar hydrocarbon solvents such as n-hexane.

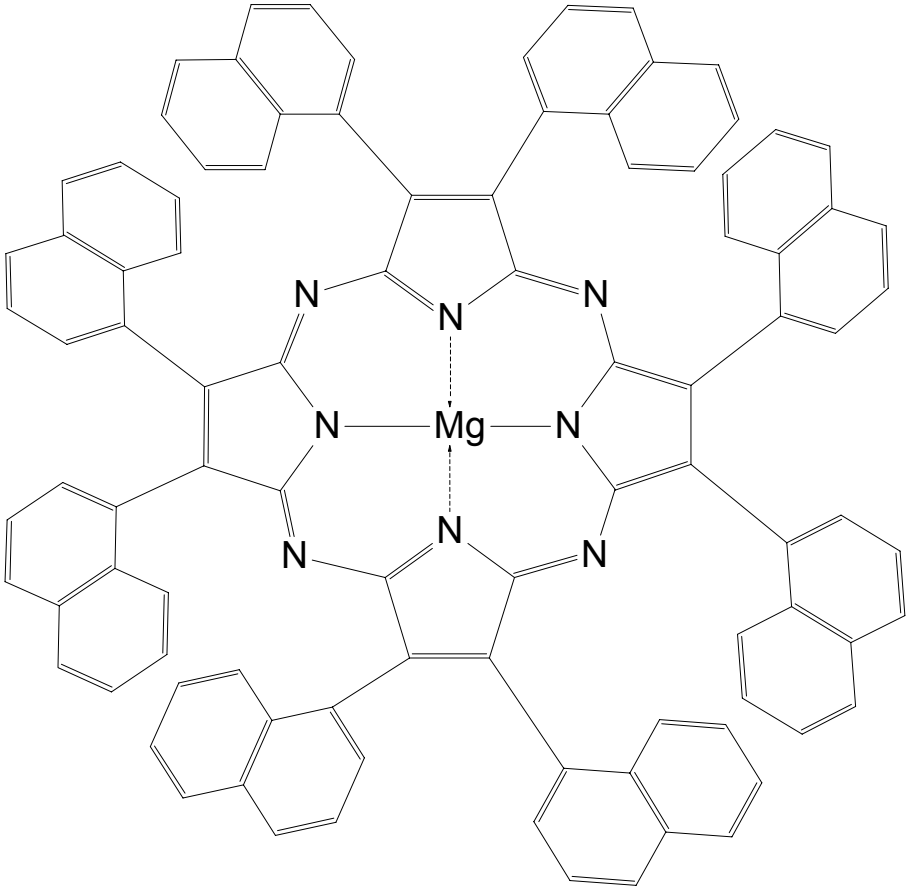
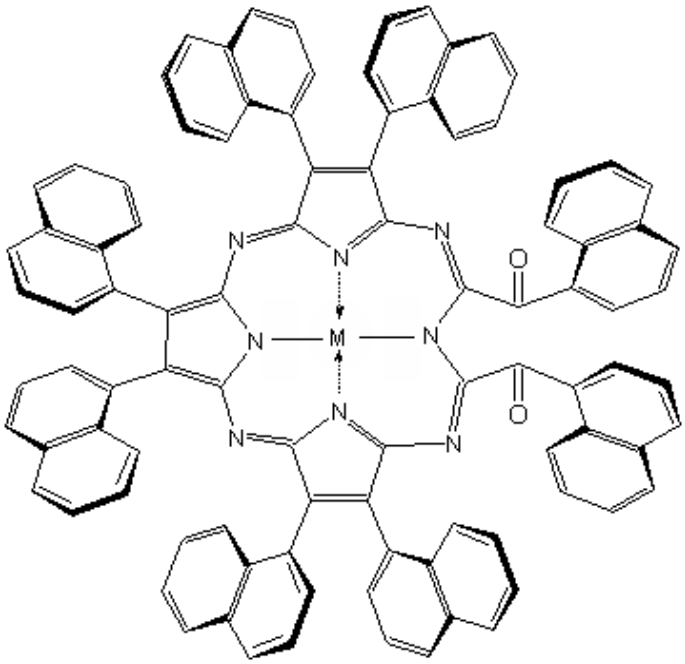


Figure 2 [2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(1-naphtyl)porphirazinato]magnesium(II) (**1**)



M = $2H^+$ (**2**); Cu^{+2} (**3**); Zn^{+2} (**4**); Co^{+2} (**5**)

Figure 3 Octakis(1-naftil)seco- porphyrazines (**2-5**)

During the demetallation reaction of porphyrazine (**1**), *seco*-porphyrazine **(2)** (Fig. 3) is formed unexpectedly although its similarities with octakis(dimethylamino) porphyrazine.

Since naphthyl groups are comparable with dimethylamino groups as electron donors to 18-π electron system of the inner core , in the demetallation reaction, relatively strong acids (e.g. trifluoroacetic acid) inhibits the electron donating strength of the dimethylamino groups much more than naphthyls. Sterical tension due to the presence of eight bulky naphthalene units around the core might be another reason for the cleavage of one of pyrrol rings. These should be taken together with the oxidation resulting from singlet-oxygen cycloaddition reactions as described in early works.

Metallation reactions of demetallated *seco*-porphyrazine with Cu(II), Zn(II) and Co(II) salts were carried out as in the case of porphyrazines. Elemental analyses results correspond closely with the calculated values for the new porphyrazines.

FT-IR spectra of all porphyrazines derivatives **(1-5)** showed the aromatic C-H peaks are around 3060-3040 cm^{-1} and a characteristic substituted naphthalene peak at 773-750 cm^{-1}.

The presence of an electron-donating group on the periphery causes a bathochromic shift on Q bands. UV-Vis spectra of porphyrazines (**1, 3-5** in $CHCl_3$) prepared in the present work exhibited intense single Q band absorption of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions around 632-644 nm and B bands in the UV region around 340-348 nm . For metal-free derivative **(2)**, Q band is split into two peaks at 620 and 676 nm as a consequence of the lowering of the symmetry of porphyrazine core. An absorbance

vs concentration study indicated that due to the bulky naphthalene substituents, no aggregation occurred both for **1**, **2** (Fig 4).

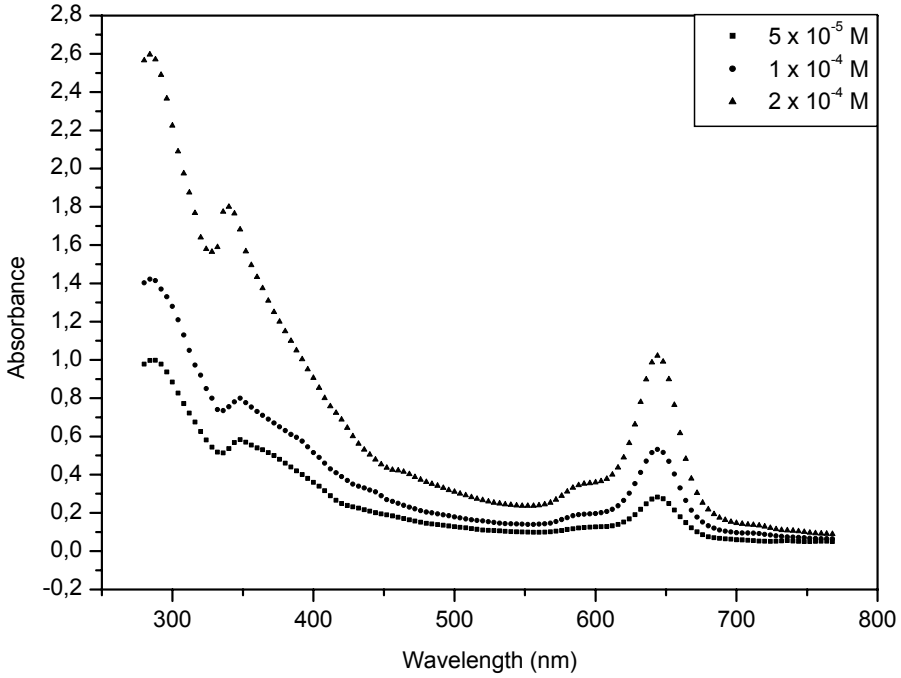


Figure.4 UV-Vis spectra of **1** in chloroform at various concentrations.

In the case of porphyrazines with appending (1-naphthyl) substituents in addition to these absorptions of the porphyrazine core, an intense absorption due to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of naphthalene groups appeared for all these porphyrazines derivatives **(1-5)** in the UV region at about 284-288 nm.

In the ^{1}H NMR spectrums of the compounds that are diamagnetic;

2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(1-naphtyl)porphyrazine]magnesium(II),
[2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(1-naphtyl)-2-seco-porphyrazine-2,3-dion],
2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(1- naphtyl)porphyrazine]zinc(II)

only a chemical shift is clearly observed..

In conclusion, new *seco*-porphyrazines with eight naphthyl groups have been described; Together with their high electron donating property, steric requirements of the eight bulky naphthyl substituents can be the reasons leading to oxidized *seco*-porphyrazines.

2. GİRİŞ

Son yıllarda her alanda olduğu gibi koordinasyon kimyası da hızlı bir gelişme göstermiştir. Koordinasyon kimyasının ilk temsilcisi Alfred Werner valans teorisinin etkisinden kurtularak adıyla anılan teorisini oluşturmuştur. Werner 1911'de teorisini ispatlayan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını ortaya koyduktan sonra bilim adamlarının dikkatini çekmeyi başarmıştır. Bu çalışmalarının sonucu olarak da Alfred Werner 1913 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür.

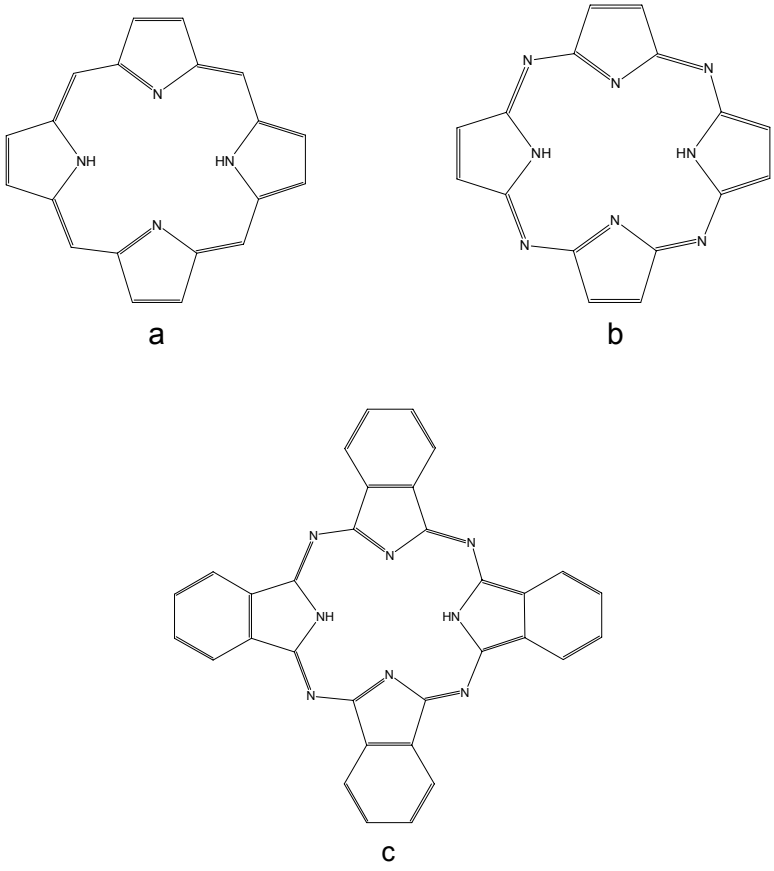
Koordinasyon bileşikleri endüstride polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstil sanayinde, antioksidan madde yapımında, dezenfektan, stabilizör, biyolojik sistemlerde oksitlenme reaksiyonları için ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Organik ve anorganik karakterlere sahip olan koordinasyon bileşikleri genel olarak metal olan bir merkez atomunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılmasıyla oluşur. Günümüzde sentetik makrosiklikler konusunda pek çok araştırma yapılmaktadır. Çünkü heterohalkalı ligand ve türevleri bulunan makrosiklik bileşikler, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir.

Daha sonraki yıllarda bilim adamları çok sayıda çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18 π elektronu vardır. Porfirin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Porfirazin molekülü bir çok metal ile kompleks oluşturabilmektedir. Porfirazin türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikroelektronikte, video cihazlarda haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır. Bununla birlikte fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar.

3. GENEL BİLGİLER

3.1. Tetrapirol Makrosiklik Halkalar

Birçok kimyasal mekanizmalarda rol alan makrosiklik halkalı bileşikler en az üç hetero atom içeren ve dokuz veya daha fazla üyeli yapılardır. Porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanin (Pc) gibi tetrapirol türevleri de bu tür halkalı yapılardandır. Koordinasyon bileşiklerinden olan porfirin ve korrin gibi tetrapirol türevleri, sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerde bulunduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar yapılmaktadır [1]. Porfirinler ve porfirin türevleri olan porfirazinler ve ftalosiyaninler de makrosiklik yapılı bileşiklerdir (Şekil 2.1).

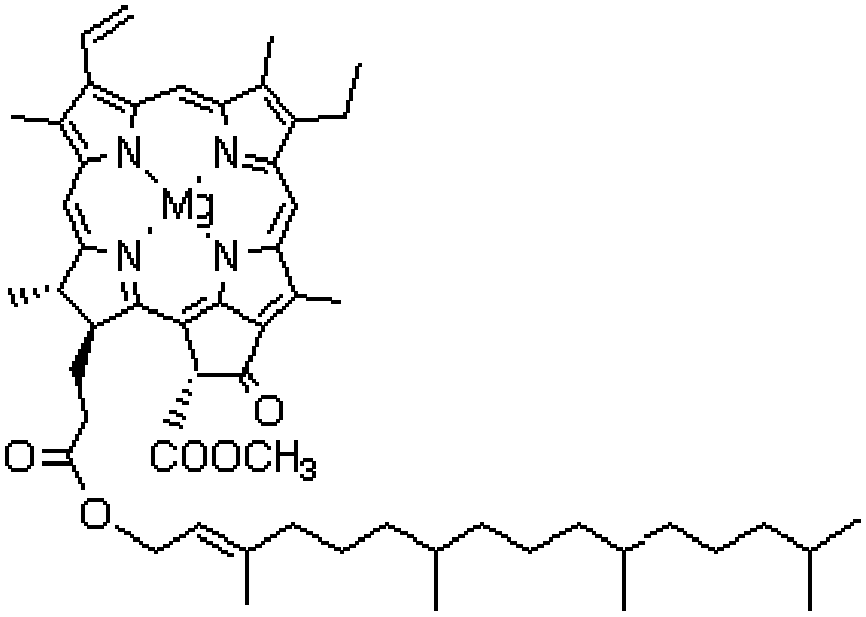


Şekil 3.1 Porfirin (a), porfirazin (b) ve fitalosiyanin (c)

Kararlı yapılar olan tetrapirol türevi makrosiklik bileşikleri konjuge π-elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Porfirinler büyük çoğunlukla biyokimyasal olaylarda yer alır. Ftalosiyaninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer alır. Ancak bu grupta sonradan keşfedilmiş olan porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Porfirazinler (Tetraazaporfirinler) sentezlenmesinin ve izolasyonun kolay olmasının yanında porfirin ve ftalosiyaninlerin birçok temel özelliklerini de taşımaktadır. Bu bakımdan porfirinlere ve ftalosiyaninlere alternatif olarak görülmekteler [2].

3.2. Porfirinler

Dört pirol halkasının metilen köprüleri ile bağlanmasıyla oluşmuş halkalı bileşikler porfirinler olarak adlandırılır. Porfirinler metallerin bir çoğu ile kompleks oluşturabilir.



Şekil 3.2 Klorofil

Ayrıca metalli porfirinler biyolojik açıdan önemli fonksiyonlara sahip bileşiklerdir. Örneğin, hemoglobindeki demirli porfirin olan hem, bitkilerde

fotosentez olayında yer alan ve içinde demir yerine magnezyum olan klorofil (Şekil 2.2) bunlardan bazılarıdır.

Porfirinler genellikle aldehitlerin pirollerle asit katalizli kondenzasyonu sonucu elde edilirler.

3.3. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Metal komplekslerinin büyük bir kısmı vakumda 900 °C den önce bozunmaz.

Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.

Ftalosiyaninleri süblimleştirmek kolay olduğundan ürünü saf olarak elde etmek kolaydır. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedir.

Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu madde ve türevleri üzerinde çalışmaya itmiştir.

Periferal konumlara çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla farklı özelliklere sahip ftalosiyaninler hazılanabilmektedir. Ftalosiyaninlerin yüzlerce faklı uygulama alanı vardır.

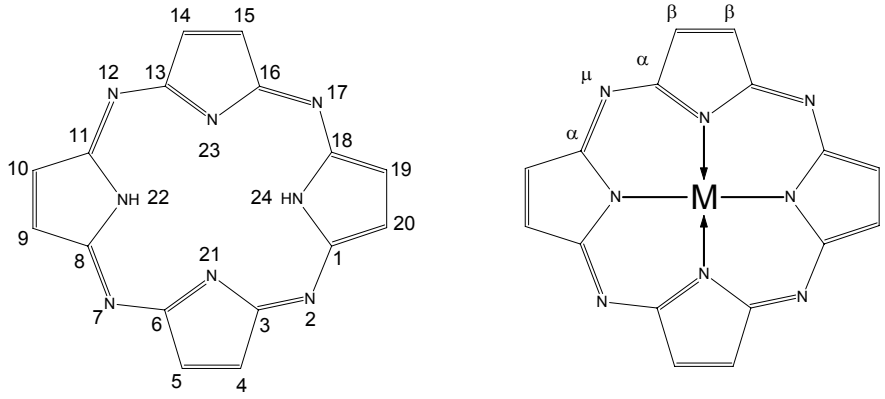
Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyaninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, aluminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları vardır.

Bunlardan başka tıpda, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, laserlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşiğini oldukça ilgi çekici yapmaktadır.

3.4. Porfirazinler

Metalsiz porfirazinlerin IUPAC adlandırılması 2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazopentasiklo [16,2,1,1^{3,6},1^{8,11} ,1^{23,26}] tetrakozaundekan şeklindedir (Şekil 2.3).

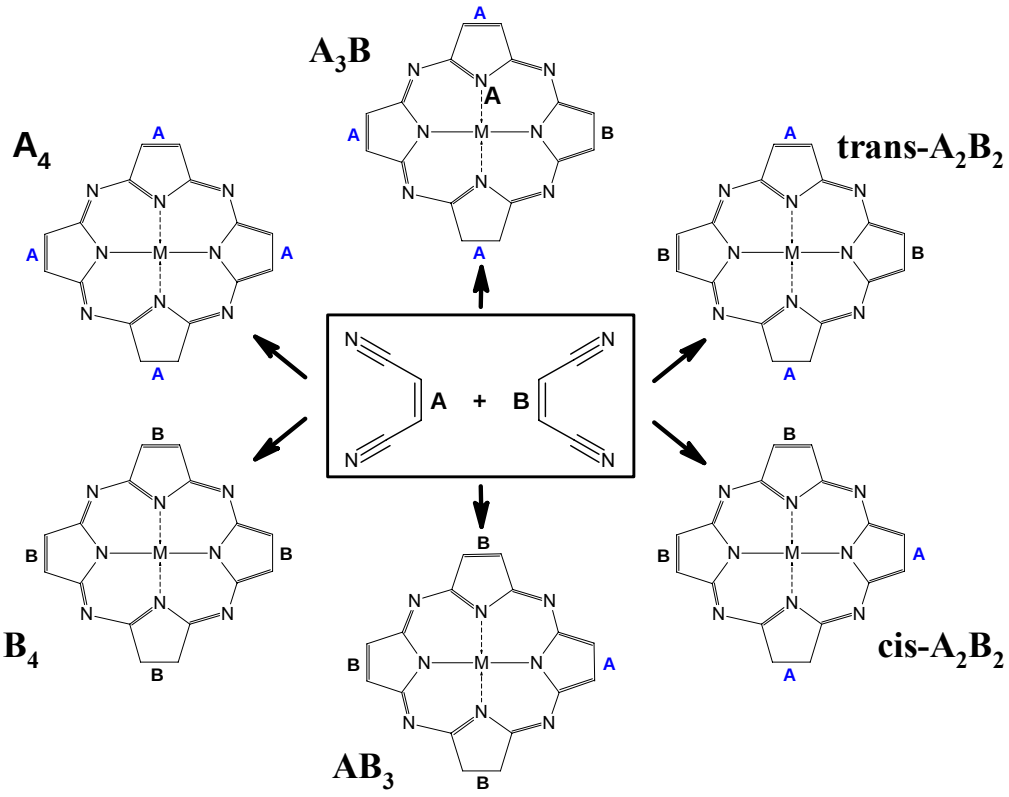


Şekil 3.3 Metalsiz ve metalli porfirazinlerin numaralandırılması

Porfirazinler M[Pz(A_nB_{4-n})] genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M=metal, A ve B pirol periferal sübstitüentleri göstermektedir. Asimetrik porfirazinleri AB_3 ve B_3A simgelerken A_2B_2 trans- ve cis- izomerler olabilir (Şekil 2.4). H_2Pz molekülü 18 π-elektronlu simetrik ve düzlemsel bir yapıya ve D_{2h} simetrisine sahiptir.

Pz halkasındaki dört tane μ-azotu asidik ortamda baz olarak davranırken imino grupları bazik ortamda asit olarak davranır. Bu nedenle Pz halkası amfoter özelliğine sahiptir. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir [3,4,5].

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



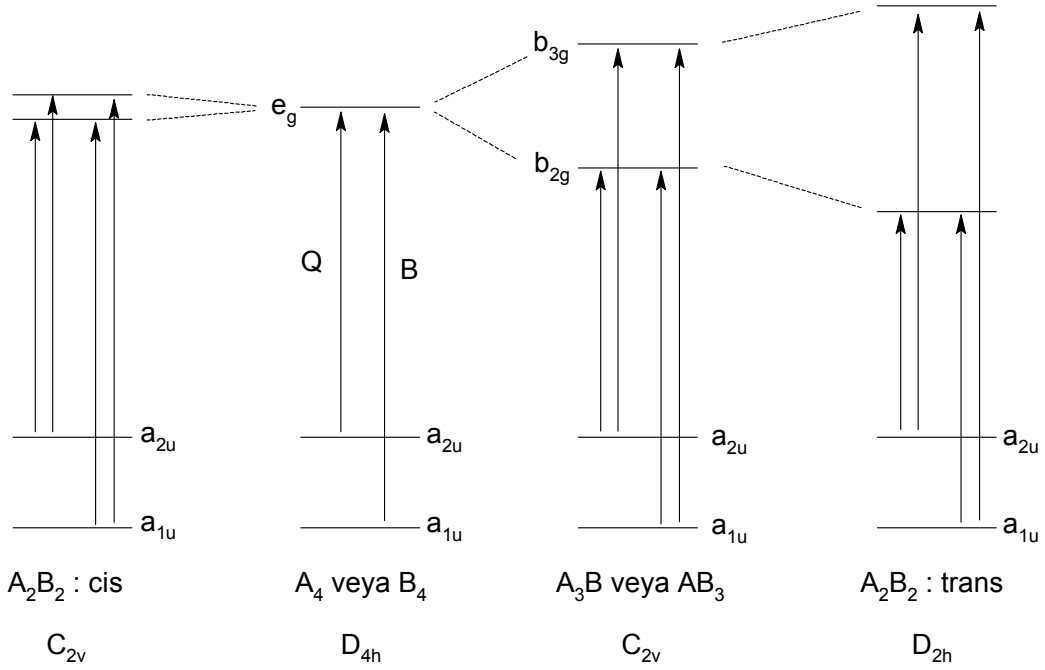
Şekil 3.4 Simetrik ve asimetrik porfirazinler

3.4.1. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Porfirazinlerin elektronik spektrumu, Gouterman'ın dört-orbital modeli kullanılarak açıklamak mümkündür (Şekil 2.5) [6]. Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler (M[Pz(A_4)]) (veya B_4) genellikle D_{4h} simetrisi gösterirler.

Bu tür yapılarda bir çift dejenere LUMO(e_g) ve daha yüksek enerjili HOMO (a_{1u} ve a_{2u}) enerji seviyeleri bulunur.

Porfirazinlerde, bu HOMO enerji seviyeleri elektronegatif mezo azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Buna bağlı olarak kompleksler $a_{2u} \rightarrow e_g$ ve olmak üzere iki tür elektronik geçiş gösterir. Bu geçişler elektronik absorbsiyon spektrumlarında $a_{2u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan Q bandını ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan B-bandını veya Soret bandını oluştururlar. Porfirazin ve ftalosiyaninlerde B-bandı 350 nm civarındadır. Q bandı ise sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerde 690 nm civarında iken sübstitüe olmamış porfirazinlerde 100 nm maviye kaymıştır.



Şekil 3.5 Gouterman'ın dört-orbital modeli

Porfirazinlerin Q bandındaki kaymanın dalga boyu alkil sübstitüentlerle az, heteroatomlarla daha fazla olur. Hetero-atomlu bileşiklerde hetero-atomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı π-π* geçişleri de söz konusudur.

Bileşikteki simetri azaldıkça, LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olarak ikiye yarılır. Bu da Q bandının ikiye yarılmasını doğurur.

B bandının da beklenen ikiye yarılma yüksek enerjili $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ ve $a_{1u} \rightarrow b_{3g}$ geçişleri arasındaki dalga boyu farklılığının küçük olmasından dolayı gözlenmez.

Trans-A_2B_2 porfirazinlerde yarılma C_{2v} simetrisinin hakim olduğu A_3B ve AB_3 porfirazinlerine göre daha büyük olur. C_{2v} simetrisine sahip cis-A_2B_2 porfirazinlerinde de Q-bandında yarılma beklenir ancak bu yarılma gözlenmez.

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hâl, bir singlet hâl olarak adlandırılır. Bu sistem bir manyetik alana maruz kaldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarılma gözlenmez [7].

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa bu durumda bir singlet veya bir triplet hâl oluşur. Uyarılmış singlet hâlde, elektronun spini temel haldeki elektron spini ile eşleşmiş durumdadır.

Uyarılmış triplet hâldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet hâlindeki bir molekülden oldukça farklıdır. Örneğin bir molekül triplet hâlde paramayetik özellik gösterirken, singlet hâlde diamanyetik özellik gösterir.

Ayrıca singlet/triplet geçişinin, singlet/singlet geçişine göre daha az mümkün olması sonucu bir uyarılmış triplet hâlinin ortalama ömrü 10^{-4}s`den birkaç saniyeye kadar uzayabilirken bir uyarılmış singlet hâlin ortalama ömrü ise 10^{-5}-10^{-8} s kadardır.

Porfirazinlerin fluoresans spektrumlarında birinci (S_1) ve ikinci (S_2) uyarılmış singlet durumlar mevcuttur. Temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hâle uyarılması ihtimali düşüktür. Bu olay sonucunda oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde, singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden birkaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür.

Bununla beraber, bazı moleküller, bir uyarılmış singlet hâlinden bir uyarılmış triplet hâle geçebilir. Bu olayın sonucu genellikle fosforesanstır.

Metal porfirazinlere proton katılması, porfirazinlerin simetrilerinde değişikliğe neden olduğu için absorbsiyon spektrumlarında değişikliklere neden olur.

3.4.2. Porfirazinlerin Elektrokimyası

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

Porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme reaksiyonu verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi aktif metaller içeren metal-porfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da gözlenebilmektedir.

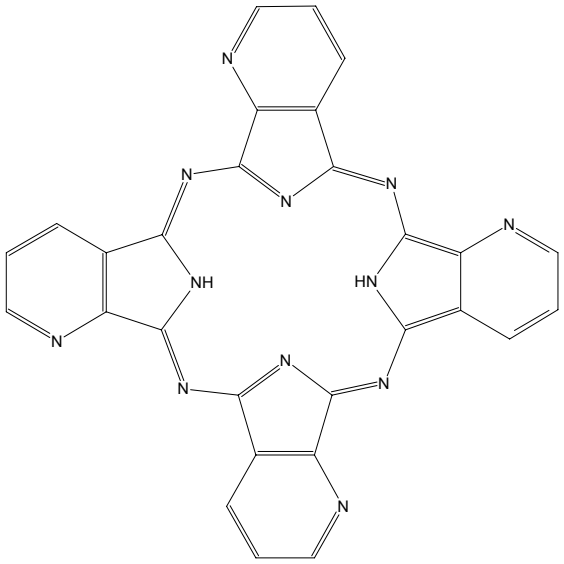
Ayrıca redoks aktif sübstitüentlerin de elektrokimyasal reaksiyonlar verdikleri görülmektedir.

Porfirazinlerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içersinde oktafenil-MgPz'de araştırılmıştır. Porfirazin bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görülmüştür.

Diğer porfirinler ile kıyaslandığında oktafenil–Pz magnezyum kompleksinin indirgenme potansiyelinin anodik alana kaydığı gözlenmiştir.

3.4.3. Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri

Porfirazinler hem mezo ve hem de endosiklik azot atomları asit-baz etkileşimlerine katılabilir. Porfirazinler dört adet azot atomu nedeniyle zayıf konjuge baz özelliği gösterir [8].

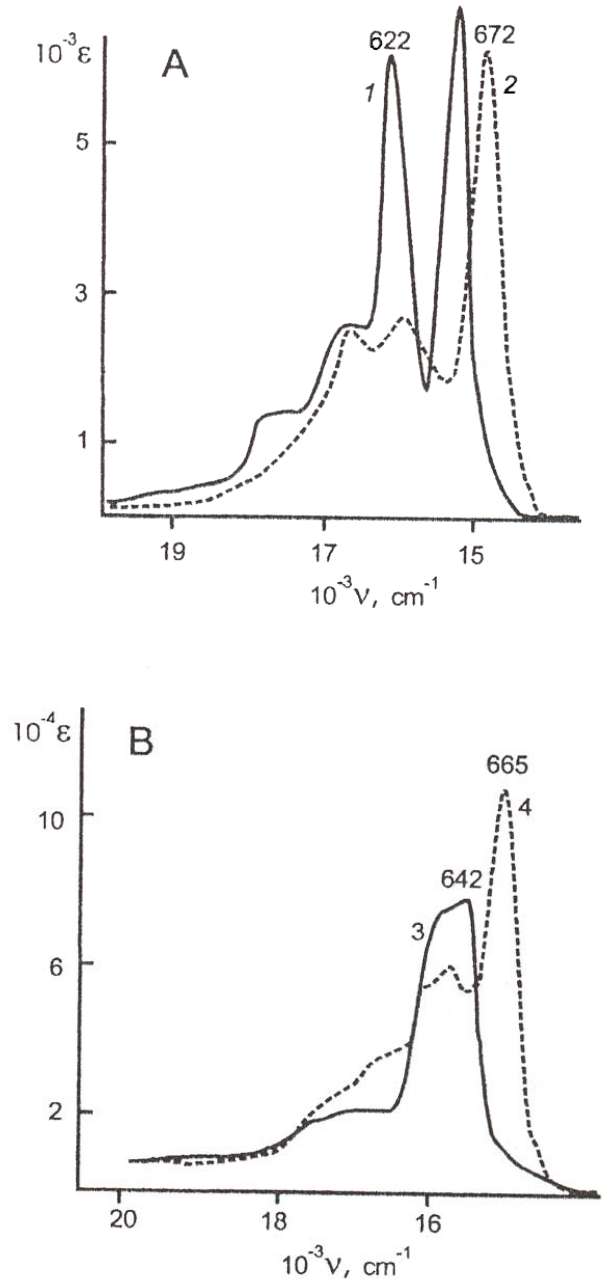


Şekil 3.6 $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ bileşiği

Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorbsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Pridin halkasındaki N-atomlarının protonlanması sonucu metalsiz porfirazinler örneğin $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ (Şekil 2.6) gibi yapılar mineral asitlerin sulu çözeltilerinde çözünürlük kazanır. Örneğin H_2SO_4 te başlangıçta çözünürlük %20 dir.

Bileşiğin tetrakatyonunun %44-66 lık H_2SO_4 teki Uv-Vis spektrumları Şekil 2.7 de gösterilmiştir [9, 10].

Piridin halkasındaki N-atomlarının protonlanması ve quaternize olması mezo konumundaki N atomlarının bazlığını azaltır. Asit derişimi %75 in üzerine çıkartıldığında pirolin ve mezo konumundaki azot atomlarını protonlanması da mümkün olabilmektedir ve Q bandı batakromik olarak 629 ve 672 nm ye kaymaktadır [12].



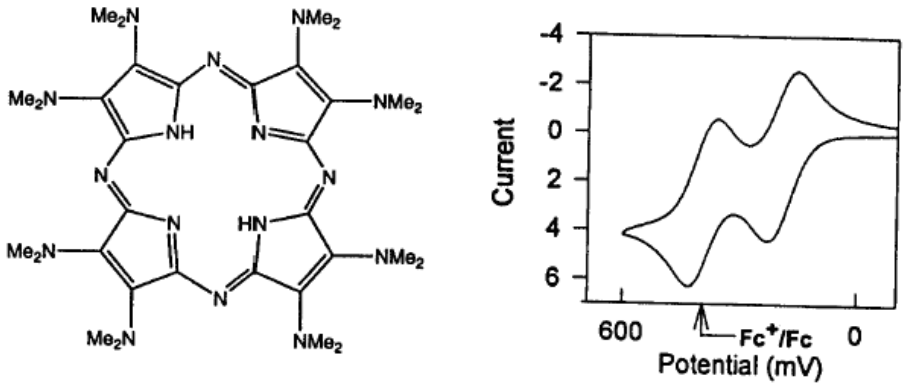
Şekil 3.7 [$H_2(^{2,3}Py)_4PA$] ve [$Zn(^{2,3}Py)_4PA$] bileşiklerinin sulu H_2SO_4 çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları [11].

[$H_2(^{2,3}Py)_4PA$] yapısındaki pridindeki azot halkalarının protonlanması ile %20-50 lik H_2SO_4 çözeltisinde tetra-katyon oluşumundan dolayı çözünür hâle gelir. Çözünürlük farklı metal kompleksleri için değişiklik gösterir.

Aza-porfirinlerin (H_2AP) iki pirol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve di-anyonlar oluşturur [13]. Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve ftalosiyaninler zayıf organik bazlarla proton transfer kompleksleri oluşturabilir.

3.4.4. Porfirazinlerin Çözünürlüğü

Özellikle periferal konumlarda hetero-atomlar taşıyan gruplar bulunduran porfirazinler çeşitli çözücülerde olukça iyi çözünürler. Örneğin oktakis(dimetilamino)Pz heksandan metanola kadar birçok bilinen çözücüde oldukça iyi çözünür. Oktakis(dimetilamino)Pz bileşiği elektron bakımından oldukça zengindir. Siklik-voltametri bu boyanın kolayca yükseltgendiğini göstermiştir (Şekil 2.8).



Şekil 3.8 Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği

3.4.5. Porfirazinlerin Kullanım Alanları

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

3.4.5.1. Lazer Işınlarında

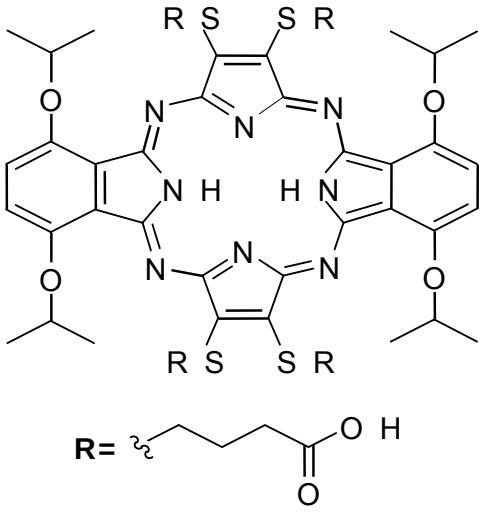
Porfirazinler, IR görünür bölge ve yakın IR alnında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle foto-kararlı ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorbsiyon gösteren bir bileşim olarak metalsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilatta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

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

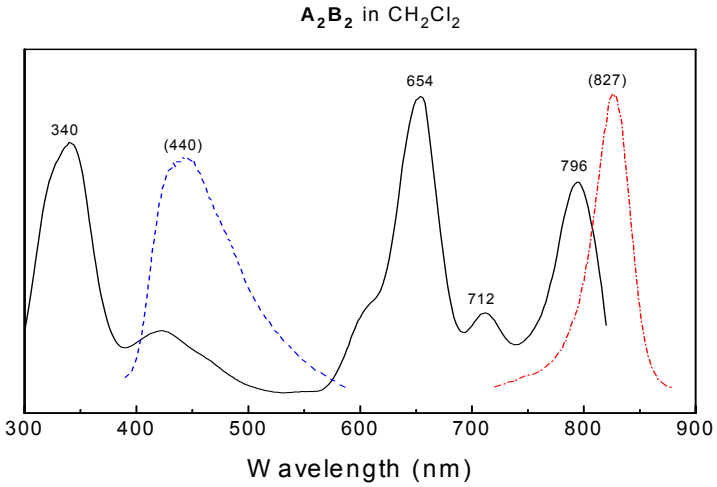
Porfirazinlerin diğer tetrapirol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Örneğin nitritin katalitik redüksiyonu karbon elektrotlarda Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir [14].

3.4.5.2. Fotodinamik Tedavide

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



Şekil 3.9 : Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin



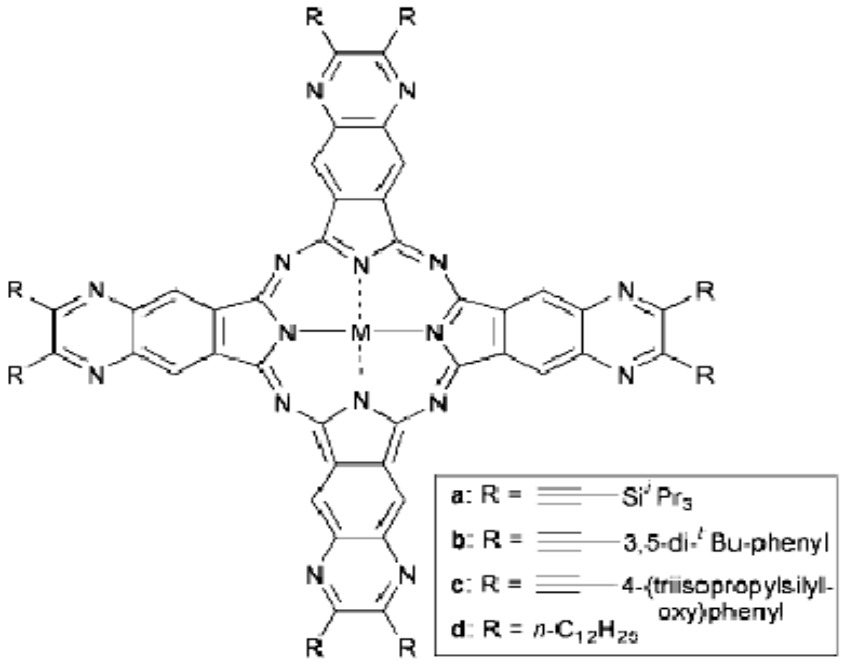
Şekil 3.10 CH_2Cl_2 içindeki M[Pz(A_2B_2)]'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)2, trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo)

Zehirli olmayan ve kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazinler sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Bu yapılar tümörlerin görüntülenmesinde gerekli olan absorbsiyon/flüoroesans oranına uygun karaktere sahiptirler (Şekil 2.10).

Şimdiye kadar fotodinamik terapide kullanılmak üzere ışığa duyarlı (fotoalgılayıcı) porfirazinlerin sentezlenmesine yönelik birçok farklı çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri asetilen eklenmiş tetra[6,7]kinoksalinoporfirazindir (Şekil 2.11). Bu porfirazin dialkinil-1,2-dianyon ile 1,2-diamino–4,5-disiyano benzenin iki basamaklı bir reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

Elde edilen porfirazinle ilgili yapılan çalışmalarda bu maddenin yakın IR bölgesinde absorbsiyon gösterdiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla Bu yapının foto-oksidasyon özelliğine sahip olduğunu ve ileride foto-dinamik tedavide foto-algılayıcı olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür [15].

DNA ile ilgili yapılan çalışmalarda $ZnPz^{8+}$nin pH=7'de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılmış ve absorbans değerlerindeki değişimler incelendiğinde porfirazinin DNA 'ya bağlandığı belirlenmiştir [16].



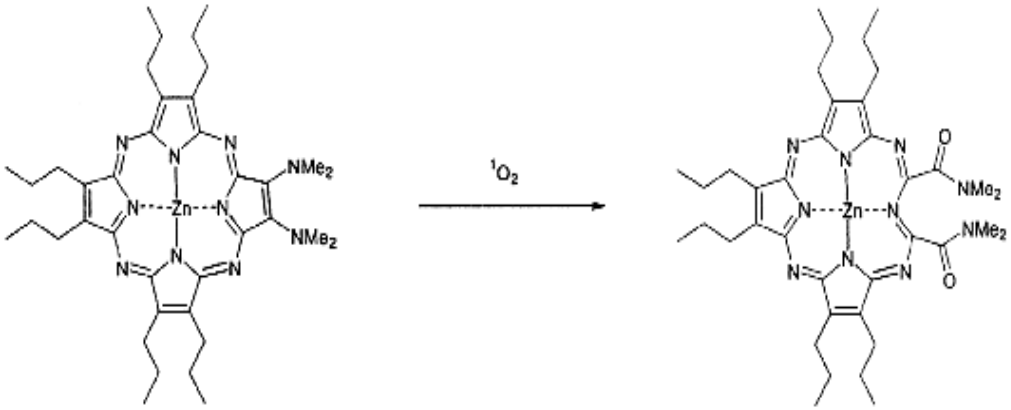
Şekil 3.11 Sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin

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

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

Fotodinamik tedavide kullanılan maddelerin yüksek fotokararlılığa, tümörlere karşı seçicilik göstermesine, sitotoksiteye sahip olması gerekmektedir (Şekil 2.12). fotodinamik tedavide kullanılan yapılar ışıkla uyarıldığı zaman dokulara ışığın iyi nüfuz eden bölgesi olan 600–800 nm arasında kuvvetli absorbsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimleri olması gereklidir.

Ayrıca kullanılacak yapıların triplet hâl ömürlerinin verimliliği artıracak şeklide uzun olması gerekir [17].



Şekil 3.12 Foto-algılayıcı olan (ışığa duyarlı) ve olmayan porfirazinler

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

3.4.5.3. Optik Veri Depolamada

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

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

Optik veri depolama alandaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır [18]. Örneğin hemiporfirazin oldukça iyi derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Delokalize olmuş iki boyutlu π- elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

İkinci derece nonlineer optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferal konumlarda bulunmasını gerektirir [19]. Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlineerliğin belirli bir düzeyde arttığı gözlenmiştir.

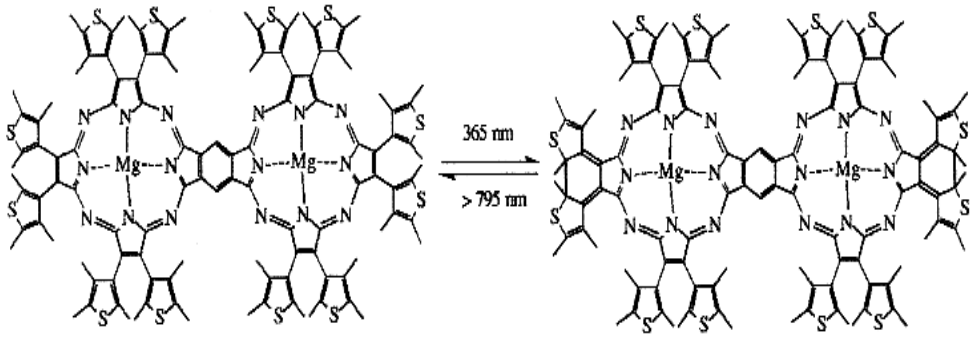
Porfirazinler nonlineer optik ve optoelektronik alanda ilgi çekmektedir. Örneğin bazı germanyum porfirazin türevlerinin ince filmleri oluşturulmuş ve bunların üçüncü derece nonlineer optik suseptibilitesi ölçülmüştür [20].

Ayrıca metalloftalosiyaninler yazıcı ve fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır.

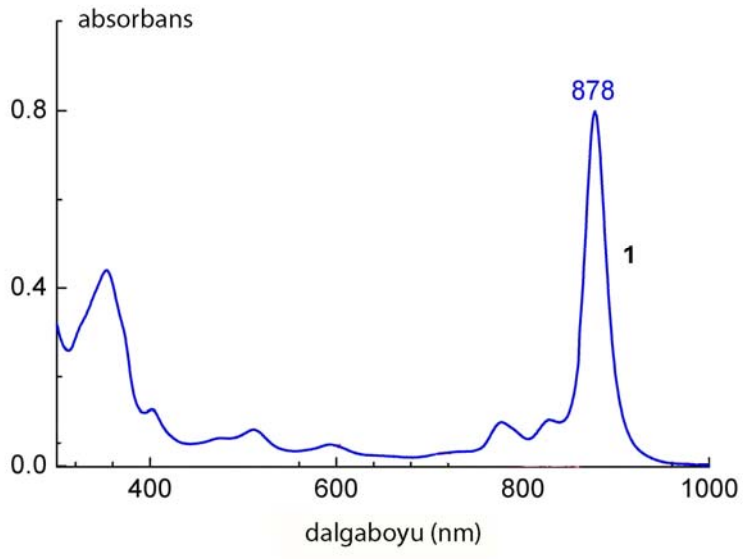
Fotokromik moleküllerin bilgi depolama amaçlı disklerde kullanılabilmesi için moleküllerin uygun şekilde dizayn edilerek sentezlenmesi gereklidir. Bu tür maddeler uygun dalga boyundaki ışınlar ile iki izeomerik form arasında dönüşüm sağlanmaktadır (Şekil 2.13).

Porfirazinlerin metal kompleksleri arasında IR bölgesindede yüksek flüoresans gösterdiği için fotokromik olaylarda değişikliklere duyarlı ikili optik okuma aracı olarak kullanılabilir.

Tetraantraporfirazine dayalı fotokromik sistemlerde vardır. Bu sistemlerde oksijen antrasen ile kovalent bağlıdır. Bileşiğin Q bandı bölgesinde birbirini takip eden iki-foton absorbsiyonu ile uyarılması sonucu oksijen serbest bırakılır. Dört adet oksijen molekülüne kadar serbest bırakma olabilir. Tetraepidoksiporfirazinin absopsiyon spektrumu Şekil 2.14'te verilmiştir [21].

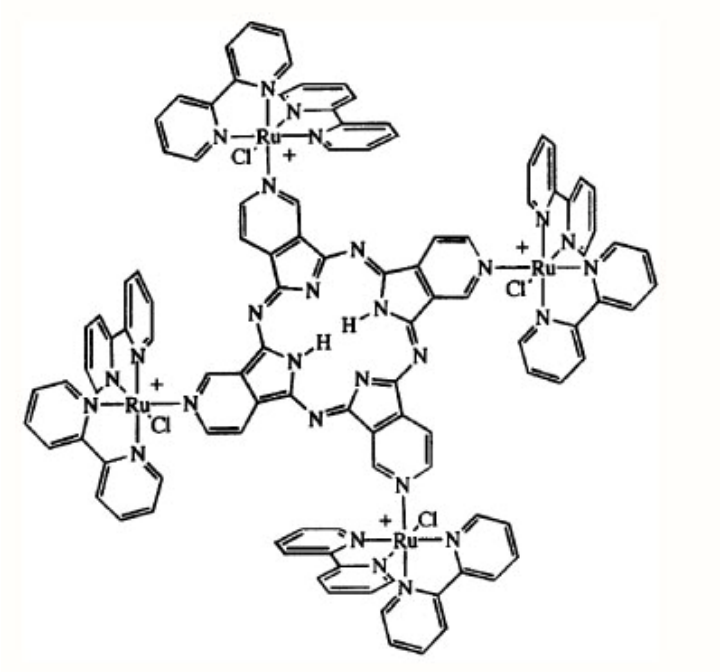


Şekil 3.13 Fotokromik olay



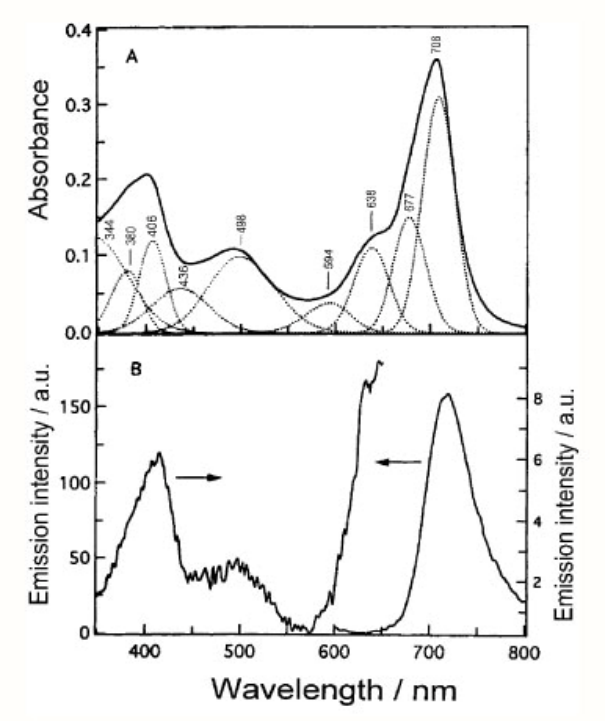
Şekil 3.14 Tetraepidoksiporfirazinin absopsiyon spektrumu

(3,4-pridil)porfirazinin dört adet [$Ru(bpy)_2Cl$] grupları ile oluşturduğu tetrarutanat porfirazin oldukça ilginç bir makromoleküldür [22]. Bu sistemde meso-tetra(4-pridil)porfirin yapısından farklı olarak pridil grupları makrosiklik halkaya bağlanmıştır (Şekil 2.15). TPyP de merkezi ve periferal konumlardaki komleksler arasında güçlü bir elektronik etkileşime izin verir [23].



Şekil 3.15 μ-{(3,4-pridil)porfirazin}-tetrakis(bidpridin(kloro)rutenyum(II)

TrPz nin etanoldeki elektronik spektrumu Şekil 2.16'de verilmiştir. Bu spektrumda gaussian fonksiyonunu temel alan 380 ($B_{0\text{-}1}$), 406 ($B_{0\text{-}0}$), 594 ($Q_{y0\text{-}1}$), 638 ($Q_{x0\text{-}1}$), 677 ($Q_{y0\text{-}0}$) ve 708 nm ($Q_{x0\text{-}0}$) porfirazin bantları gözlenmiştir.



Şekil 3.16 TRPz kompleksinin etanoldaki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm de) ve uyarılma (725 nm de) spektrumları

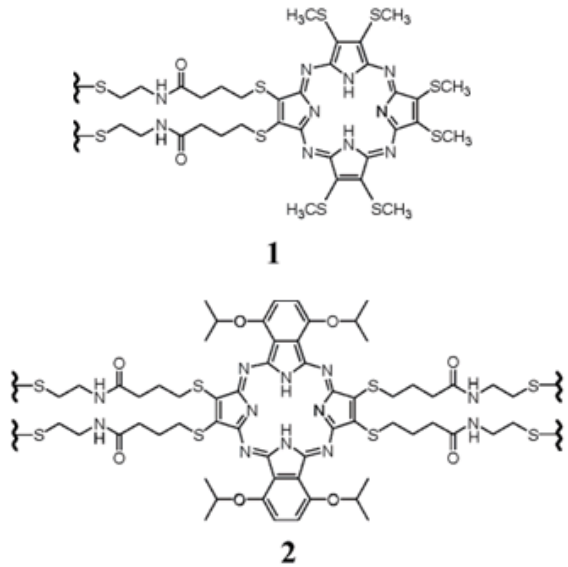
Porfirazinin emisyon spektrumu 720 nm de porfirazin luminasans ile kararkterize edilmiştir. Ayrıca uyarılma profili absorbsiyon spektrumuyla kısmi olarak örtüşmektedir. Bu tür örtüşmeler diğer tetrapridil türevlerine karşın yeterli miktardaki enerjinin rutenyum kompleksinden porfirazin çekirdeğine transfer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

3.4.5.4. Nano Teknolojide

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

Metal yüzeylerindeki indirgenme potansiyeli değişimi yüzeye yakınolan iyonların indirgenmesini etkiler. Makrosiklik bileşikleri bu değişimin redoks potansiyellerinin ölçülmesi ile takip edilmesinde kullanılabilmektedir.

İki yeni porfirazin türevi (Şekil 2.17) bu redoks potansiyellerinin ölçmek için kullanılmıştır. Bu yapılar yüzeye yapıştıklarında kendiliklerinden farklı pozisyonlar oluşturmaktadırlar. Porfirazin türevlerinden **1** tiol bacaklarına sahiptir ve yüzeye dikey geometride yapışır. Diğer bileşik **2** ise yüzeye paralel olarak tutunur. Ancak bileşiklerin ikisi de çözeltide benzer indirgenme potansiyellerine sahiptir.



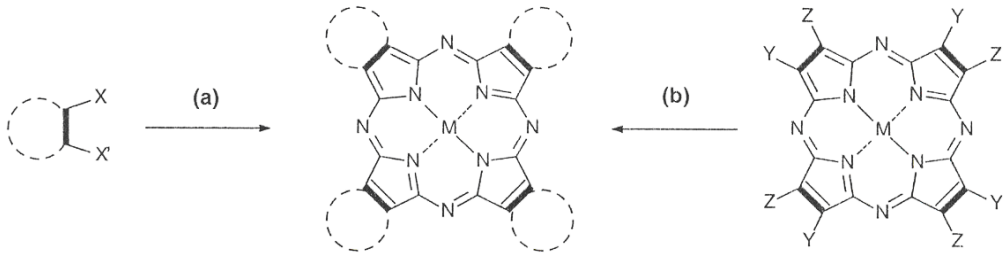
Şekil 3.17 Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (2) porfirazin yapıları

Yukarıdaki yapılar altın yüzeyine yapıştığında **1** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,43 V iken yüzeye daha yakın olan **2** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,80 V a kayar. Moleküllerin metal üzerine yapışması altın iyonunun çözünmesi için gerekli olan enerjinin azalmasına neden olur [24].

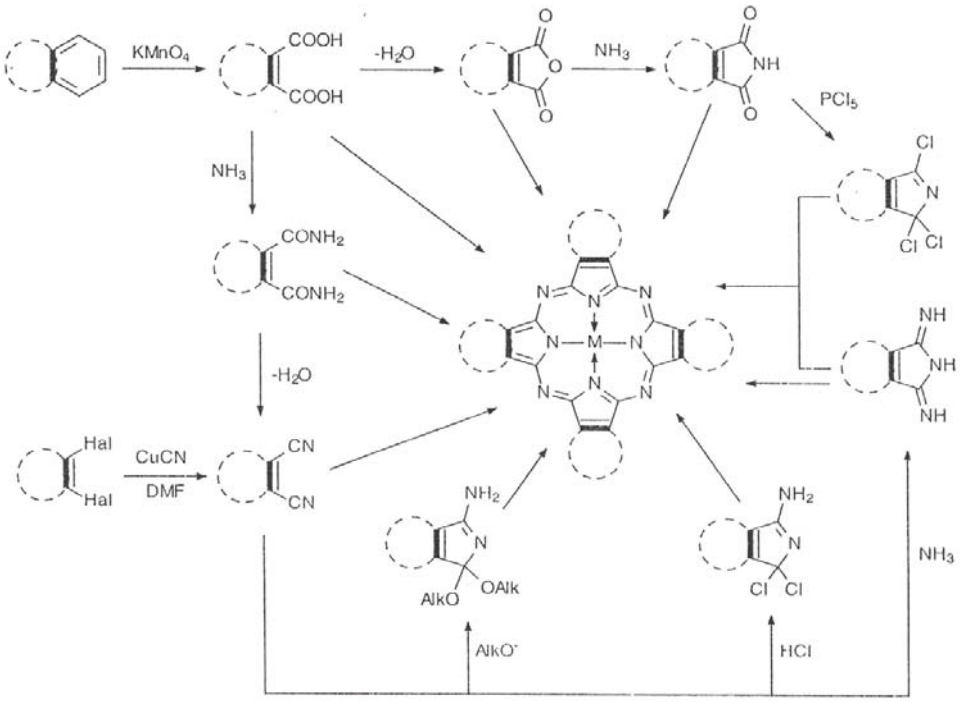
3.4.6. Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

Porfirazinlerin sentezinde iki temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan Şekil 2.18 'de gösterilen yöntem oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu yöntemle uygun sübstitüent kullanarak doğrudan template etkiyle birçok porfirazin sentezlenmiştir [25].



Şekil 3.18 Porfirazinlerin sentezi



Şekil 3.19 Porfirazinlerin sentezi

Ancak bazı durumlarda yukarıda anlatılan yöntemle bazı yapılar porfirazine doğrudan dönüşmemektedir. Bu durumda Şekil 2.19'da gösterilen yöntem uygulanabilir. Bu yöntem birincisine göre daha spesifik çalışma gerektirmektedir [26].

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ile Mg tozunun 275 °C ta 10 dakika süren bir reaksiyonuyla % 92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir [27].

Metalsiz porfirazinler;

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

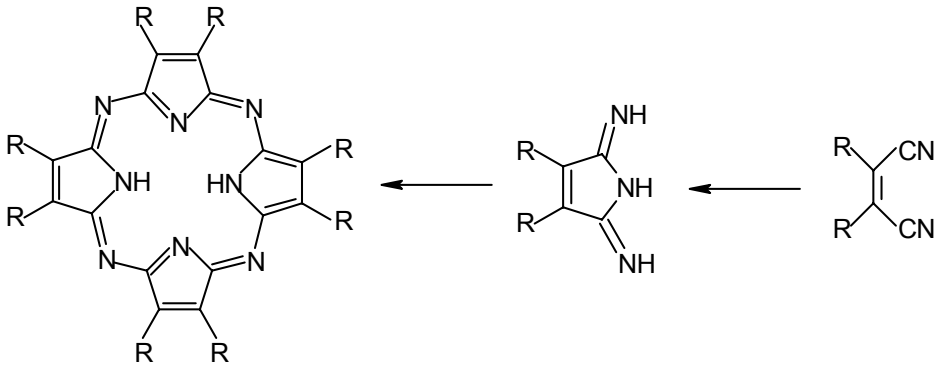
- Magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılmasıyla [28,29],

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

- Süksinoimidinlerin magnezyum format ile ısıtılmasıyla

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

İlk olarak metiltiyo türevleri sentezlenen porfirazinlerine daha sonra farklı zincir yapılı alkil gruplar bağlanarak özellikle sıvı kristal yapımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Şekil 2.20) [30, 31].



Şekil 3.20 Metalsiz Porfirazin Sentezi

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

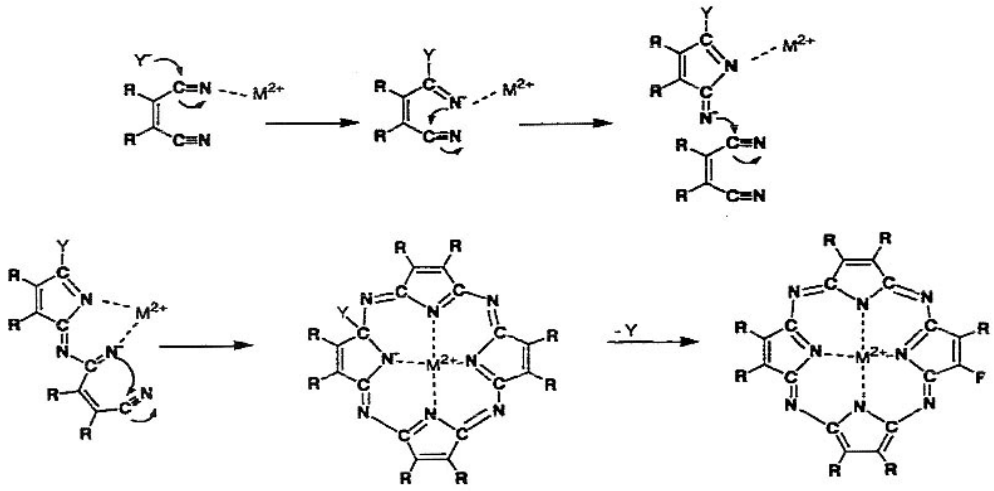
Porfirazin komplekslerinin π-π* Q band absorbsiyonları porfirinlere gore daha şiddetlidir. Ancak büyük bir kayma gösterir.

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

Ftalonitrillerden ftalosiyaninlerin hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir [6]. Genellikle alkoksit olan bir nükleofil ″Y″ mekanizmayı tetikler. Reaksiyon nükleofil olan ″Y″ grubunun nitril karbonuna saldırısıyla reaksiyon başlar.

Nitril azotunun moleküldeki diğer nitril karbonuna molekül içi bir atak gerçekleştirmesi sonucunu doğurur. Bu karbon da kendisine bağlı olan azot atomunu nükleofil yapar. Bu azot atomu diğer ftalonitrile atak yapar.

İki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapı oluşturur. Sonuçta Y grubu indirgenerek ortamdan uzaklaşır (Şekil 2.21).

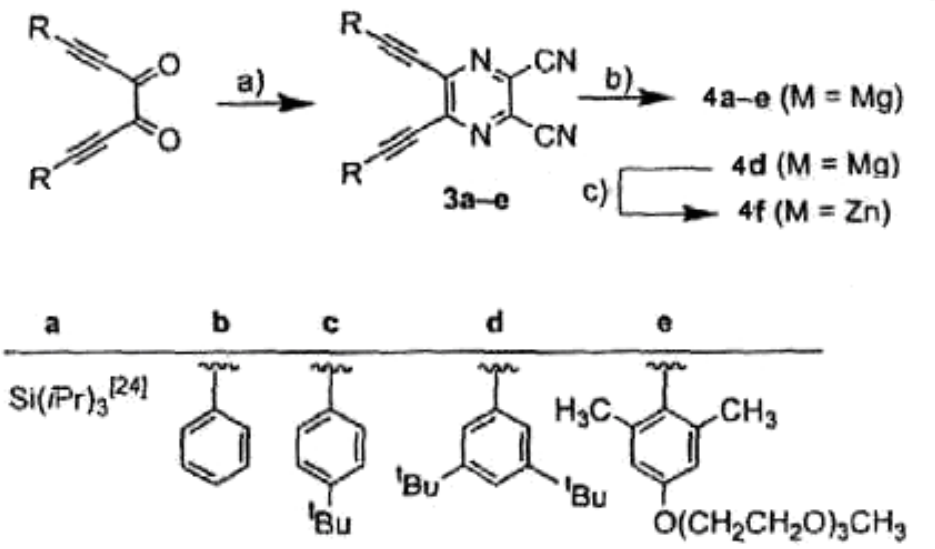


Şekil 3.21 Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma

3.4.7. Oktakis(ariletinil)tetrapirazinoporfirazinlerin Sentezi

Tetra-pirazinoporfirazinlerin omurgası asetilenik 1,2-dionlar ile oluşturulan diaminomaleonitrilin halkalı tetramerleşmesiyle elde edilen porfirazinlerdir (Şekil 2.22). Asetik asit içerisindeki uygun dionların, diaminomaleonitrilin ile reaksiyonuyla disiyanoporfirazinler kolayca elde edilebilmektedir. Elde edilen ürünler kristallendirme ile saflaştırılabilir. Oluşan kristaller parlak altın tabaka, sarı iğneler ya da renksiz iğneler şeklinde oluşurlar.

Tetra-pirazinoporfirazin yapısını oluşturmak ve magnezyum porfirazinleri üretmek için, bütanol içerisinde geri soğutucu altında uygun 2,3-disiyano pirazin kaynatılarak halkalı yapıya dönüşmesi sağlanır. Çözücü sıvı uçurulduktan sonra saflaştırılmış ürünler koyu yeşil maddeler olarak elde edilir.



Şekil 3.22 Asetilenik tetrapirazinoporfirazinin sentezi

Tetrapirazinoporfirzin **4b**, benzen, toluen, etil asetat, dietil eter, THF, metanol, aseton heksan ve DMSO gibi çok genel organik çözücüler içersinde oldukça iyi çözünmektedir. **4b** bileşiği diklorometan ve kloroform içerisinde de çözünmektedir. Ancak maddeleri saf olarak almanın bazı zorluklarından dolayı madde **4b**, kütle spektrometresi ve nicel UV-Vis spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. **4c** bileşiği ise organik çözücüler içerisinde biraz daha iyi çözünür olmasına rağmen yalnızca kütle spektroskopisi ve nicel UV-Vis spektroskopisi tarafından karakterize edilebilmiştir.

Tert-bütil içeren **4d** bileşiği THF, dietil, eter, etil asetat, aseton, diklorometan ve kloroform gibi organik çözücüler içersinde iyi derece çözünürlük gösterir. Bileşik **4d**, divinilbenzen ile çapraz bağlı bir polistiren yapışkanı flaş kolon kromatografisi ile saflaştırılabilir.

Dötoranlanmış kloroform kullanılarak **4d** bileşiğinin NMR bilgisi elde edilememiştir. Ancak THF çözeltisi içersindeki **4d** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları elde dilmiştir.

Aromatik alan içerisindeki yedi sinyal (δc=151.0, 150.1, 148.1, 141.8, 126.5, 124.1, 121.3 ppm) iki asetilenik sinyal (δc=98.6,86.9 ppm) ve **4d**'nin yüksek simetrik yapısını oluşturan tert-bütil grupları için iki sinyal (δc=34.5,30.8 ppm) olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.1 Asetilenik tetrapirazinoporfirazinin B- ve Q-band absorpsiyon maksimum değerleri

Bileşik	Çözücü	B – band[(a)]	Q – band[(a)]
4b	THF	362	679
4c	THF	389	676
4d	THF	394 (205000)	676 (338000)
4e	THF	405 (194000)	677 (157000)
4e	DMSO	413 (189000)	684 (320000)
4f	THF	387 (211000)	673 (323000)

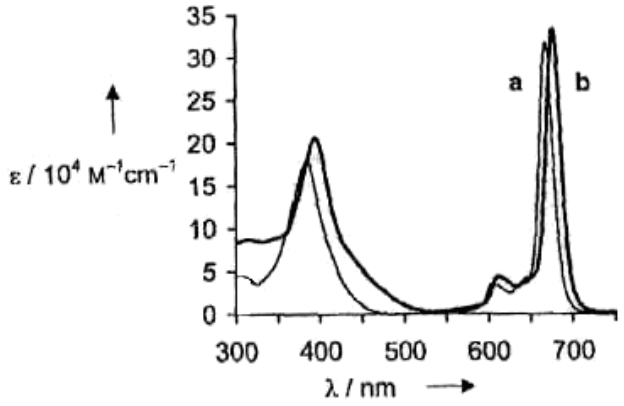
Yukarıda verilen yöntem Mg-tetrapirazinoporfirazinler 4'ün sentezinde kullanılır. Bununla beraber yeni pigmentin merkezi boşlukları diğer metal iyonlar için de incelenerek, bu yapıların fotodinamik terapi uygulamaları için oldukça yararlı olabileceği sonucu çıkarılmıştır. Bu bakımdan, Zn-ftalosiya-ninler, hem yüksek üçlü kuantum ürünlerine ve uzun üçlü ömürlerine sahip

olduğu ve etkin singlet oksijen üretimi gösterdiği için, Zn^{2+} kısmen ilgi çekicidir.

Urea quanalin ve $Zn(OAC)_2$, 1,8-diazobisiklo[5,4,0]-undek-7-ene, heksanol ve $Zn(OAC)_2$ lityum peroksit, pentanol, ve $Zn(OAC)_2$ veya N,N-dimetiletanolamin (DMAE) ve $Zn(OAC)_2$ içerisinde pirazinler 3b-d 'i içeren çalışmalar yapılmış ve istenilen Zn-tetrapirazinoporfirazin ürünleri elde edilememiştir.

Tetrapirazinoporfirazinler içerisindeki diğer metal iyonların kapsamı için daha başarılı bir yaklaşım, Mg-karışımı **4d**'nin geçiş metalleri ile etkileşmesi olmuştur. Aşırı 4-toluenosülfonik asidi içeren ortamda, THF içersinde **4d**'nin çözünmesi sağlanmış ve $Zn(OAC)_2$ 'nin etkisiyle, bileşiğin çinko karışımı **4f** ve buna karşılık gelen metalsiz tetrapirazinoporfirazin elde edilebilmiştirr.

Bu reaksiyonun kolay olması ve mükemmel ürün vermesi, diğer pek çok metal tetrapirazinoporfirazinat karışımları için de kullanılabilir olmasına uygun olduğu sonucuna varılmasına neden olmuştur.



Şekil 3.23 **4**a ve **4**d'nin elektronik absorbsiyon spektrumu

Fotodinamik uygulamalar için hidrofilik başlatıcı, lipofilik köklerden daha uygun olduğu için, daha çok hidrofilik tetrapirazinoporfirazinler 2'nin sentezi üzerinde yoğunlaşılmıştır. Bunun sonunda yapısal bir düzeltme yapılmaya çalışılmıştır. Bunun için hidrofilisitiyi sağlayacak **4b**'nin yan grupları fenil asetilen ve alt gruplarının (para pozisyonlarındaki) polietilen glikol (PEG) zincirleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Bundan başka C-C üçlü şeritlerinin kenarında yer alan aril çemberleri üzerindeki metil gruplarının varlığı, düzlemselliğe doğru olan eğilimi

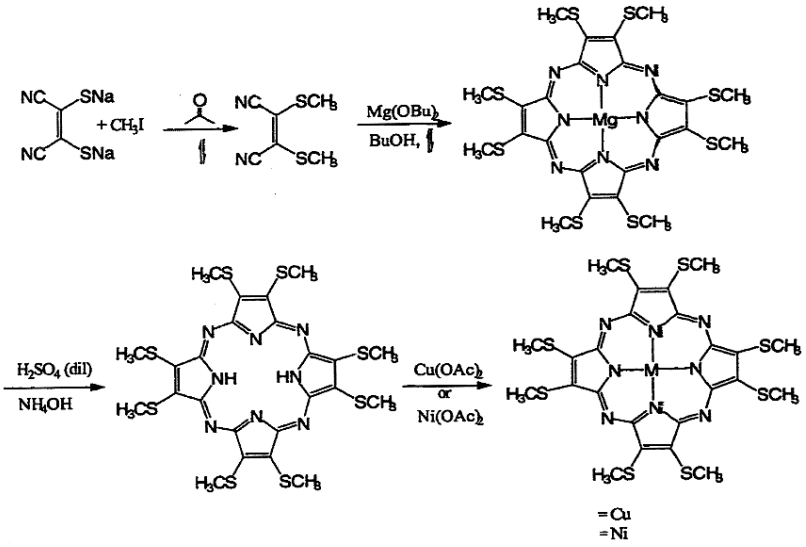
azaltmalıdır. Metil gruplar **4d** içersindeki düzlemselliği azaltmak için kullanılan tert-bütil gruplardan daha küçük olmasına rağmen, aril çemberlerinin ve porfirazinin aynı düzlemede oluşmamasına katkıda bulunur.

Polietilenglikol eklenmiş tetrapirazinoporfirazin **4e**, flaş kromatografisi (FC), jel nüfus kromatografisi (JPC) ile saflaştırıldıktan sonra, koyu yeşil parlak katı madde olarak **4e** bileşiği elde edilmiştir. Diaminomaleonitril ile asetilenik 1,2-dion ile hazırlanan disiyanopirazin 3e bileşiğinin bütanol içersindeki Mg-bütoksit ile siklo tatramerizasyonu ile istenilen pigment hazırlanmıştır.

Polietilenglikol destekli **4e**, diklorometan, kloroform ve THF gibi organik çözücülerde çözünebilir, ancak suda çözünmez. Saf bir şekilde lipofilik kök **4d**'ye benzer olamayan, **4e** polar protik çözücüler metanol ve etanol içersinde iyi çözünürlük gösterir. NMR bilgisi, daha yüksek yoğunlukta $CHCI_3$ ve THF içersindeki yayılma yüzünden alınamaz, ancak bu bileşiğin var oluşu ve homojenliği, kendi M^+-iyonuna uyan M/Z=2869'MALDI-TOF kütle spektrumu ve mikro analizle açık bir şekilde saptanmıştır [32].

3.4.8. Periferal konumlarda kükürt içeren porfirazinler

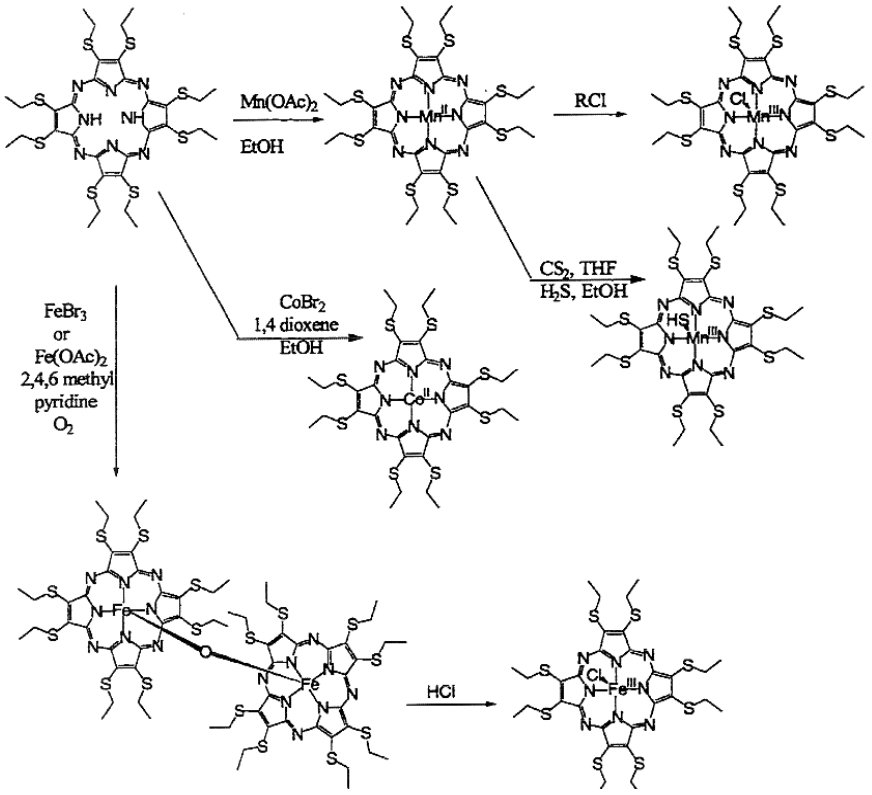
Periferal konumlarda kükürt içeren bileşiklerin ilkini Schramm ve Hoffman 1980 yılında sentezlemiştir. Elde edilen oktakis(S-R) porfirazin Mg[Pz(S-Me)8] bileşiği dinitrilin magnezyumun template etkisiyle sentezlenmiştir (Şekil 2.24) [30].



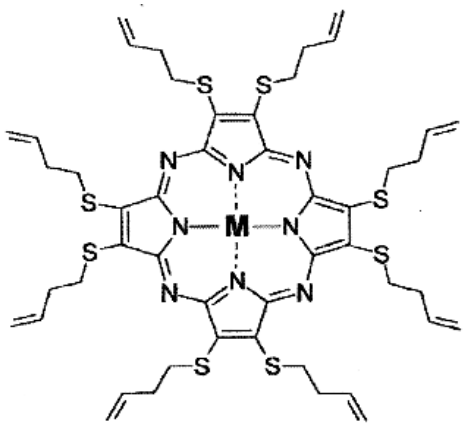
Şekil 3.24 Sülfür-metil eter porfirazinlerin sentezi

3.4.9. Periferal konumlarda alkenil(sülfanil) içeren porfirazinler

Periferal konumlarda sülfanil içeren porfirazinlere örnek olarak okta kükürt-etil porfirazinler sentezlenmiştir (Şekil 2.25). Bu bileşiğin Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} komplekslerinin diskotik nematik mesofaz özellik gösterdiği saptanmıştır (Şekil 2.26) [33].



Şekil 3.25 Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil porfirazinlerin hazırlanması



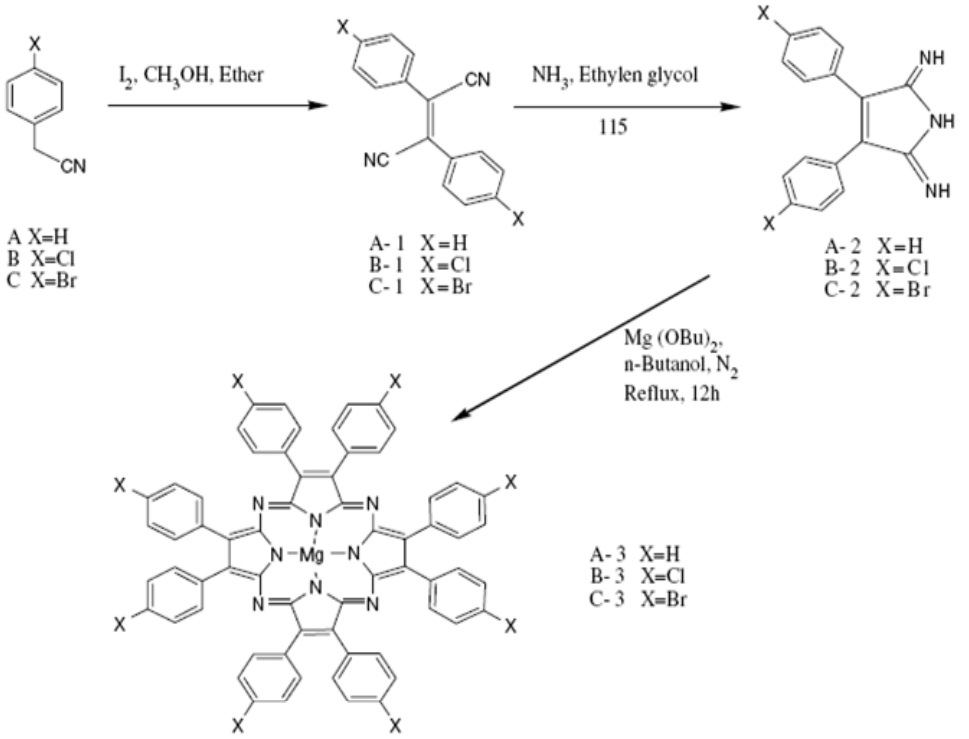
Şekil 3.26 Alkenil(sulfanil) porfirazin (M= Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+})

3.4.10. Oktafenil-porfirazinlerinler

Okta(4-halojen-fenil)-Pz-Mg Şekil 2.27'de gösterilen sentez basamakları ile elde edilmiştir. 4-halojen fenilasetonitril ile başlanan sentezde Linstead prosedürü takip edilmiştir. Bu yöntemle iyi derecede bir verimle bis(4-halojen-fenil)-fumaronitril elde edilmiştir.

Oluşan fumaronitril etilen glikol içerisinde amonyak gazının kabarcıklar oluşturacak şekilde geçirilmesi ile %5,4 verimle pridindiimine çevrilmiştir.

Magnezyum (II) nin template etkisiyle pridindiiminden MgPz bileşiği %49,2 verimle elde edilmiştir. Yukarıda anlatılan yöntemle iyodürlü porfirazin türevleri sentezlenmiştir [34].

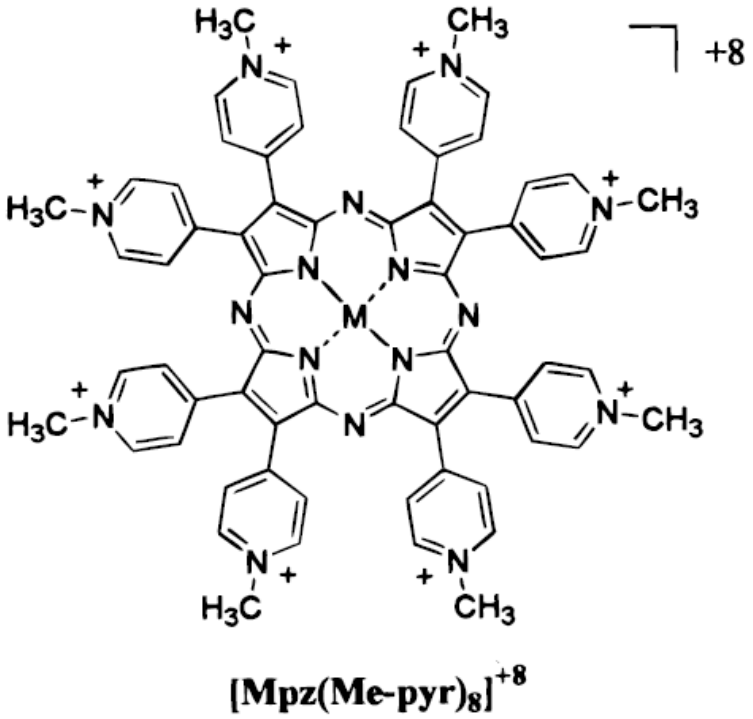


Şekil 3.27 Okta(4-halojenfenil)-Pz-Mg sentezi

3.4.11. Oktakatyonik Porfirazinler

Katyonik porfirinik makrohalkalı yapılar biyolojik uygulamalarda, katalizörlerde ve materyallerde kullanılan bileşiklerdendir. Sekiz adet periferal piridil grupları içeren porfirazinler sulu asitlerde çözünmektedir (Şekil 2.28).

Piridil gruplarının metillenmesi sonucu oluşan oktakatyonik porfirazin suda oldukça geniş pH aralığında çözünmektedir.



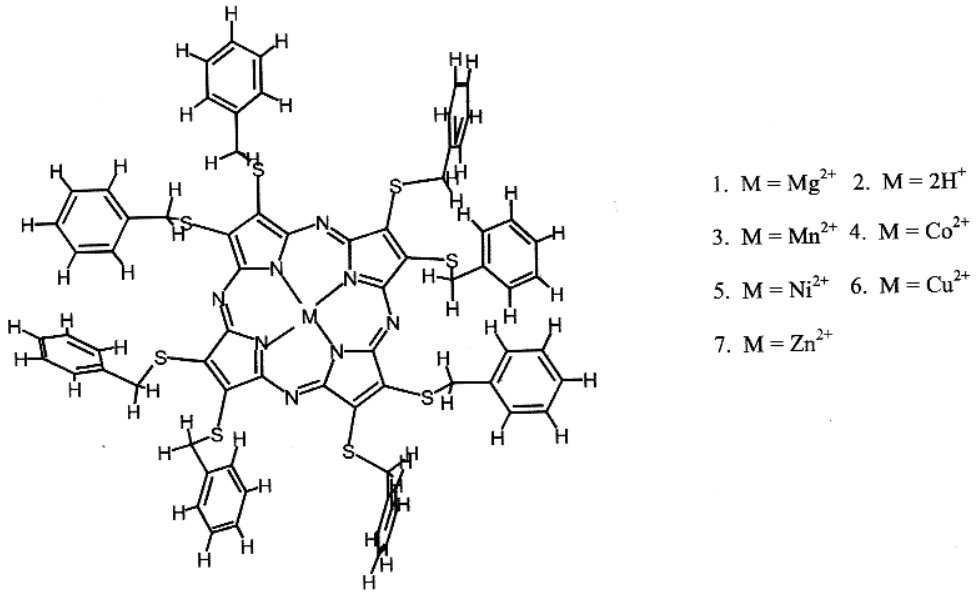
Şekil 3.28 Oktakatyonik porfirazin

3.4.12. Oktakis(benziltiyo)porfirazinler

Bu tür porfirazinlerden biri olan oktakis(benziltiyo)porfirazinin UV-Vis bölge spektrumlarında B bandları 370-316 nm arasında, Q bandları 627-671 arasında, metalsiz türevinde ise Q bandı 602 ve 667 nm de olmak üzere ikiye bölünmüş olarak gözlenir.

Bu komplekslerin benzen, kloroform, diklormetan ve THF'de oldukça iyi çözündüğü belirlenmiştir. ^{1}H NMR verilerinde 3,84-4,99 ppm aralığında iki tane CH_2 piki verdiği, ancak Zn^{+2} kompleksinin 2,84, 2,94, 3,60 ppm'de üç adet pik verdiği çalışmada tespit edilmiştir.

Voltametrik incelemelerinde ise Mn^{2+}, Co^{2+}, ve Cu^{2+} kompleksleri tersinir oksidasyon dalgası vermiştir. Metalsiz türevinde ise iki tersinir olmayan oksidasyon dalgaları elde edilmiştir. Ni^{2+} ve Zn^{2+} komplekslerinin ise hiçbir oksidasyon dalgaları vermediği gözlenmiştir [35]. Şekil 2.29'da oktakis(benziltiyo) porfirazin yapısı gösterilmiştir.

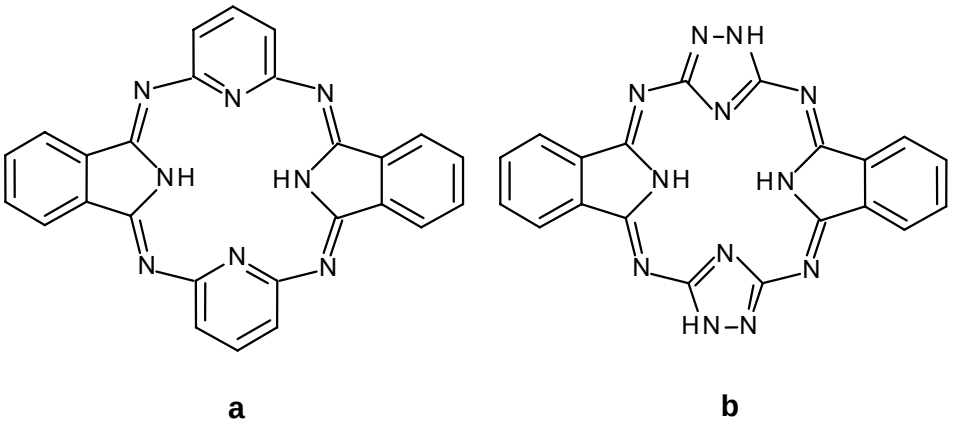


Şekil 3.29 Oktakis(benziltiyo)porfirazin

3.4.13. Hemiporfirazinler

Birbirine azot atomları ile bağlı iki pirol ve iki hetero-aromatik üniteden oluşan hemiporfirazinler, ftalosiyanin benzeri makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.30).

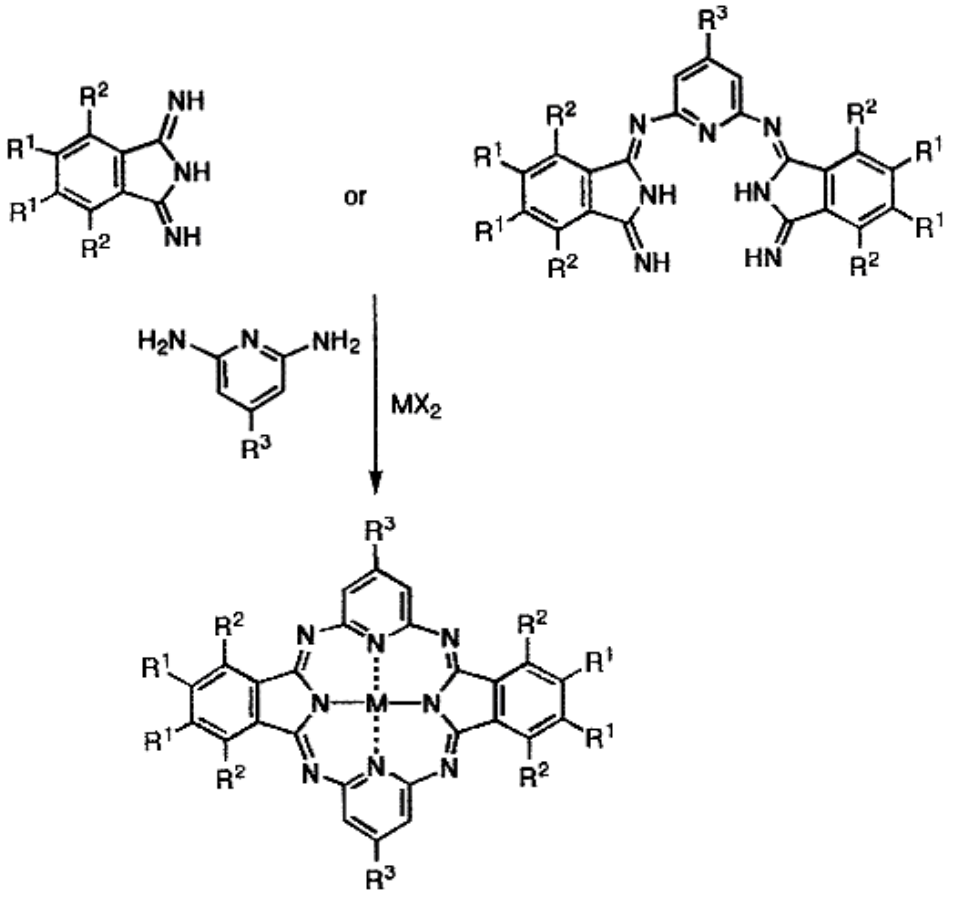
Elvidge ve Linstead tarafından ilk olarak 1952 yılında 1,3-diiminoizoindolin ve 2,6-diaminopiridinin kondenzasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni makrosiklik yapı 20 π elektronu içermekte ve ftalosiyaninden oldukça farklı özellikler göstermekteydi. İki yıl sonra Linstead diamino bileşiğini değiştirmek suretiyle literatüre birçok yeni hemiporfirazin örneği kazandırmıştır.



Şekil 3.30 a) Hemiporfirazin b) Triazolohemiporfirazin

Bu bileşikler termal olarak çok kararlı bileşiklerdir. Ayrıca Schiff baz özelliklerinden dolayı asidik ortamda oldukça labil özellik göstermektedirler. Sübstitüe olmamış hemiporfirazinler inorganik asitlerde, CF_3COOH gibi organik asitlerde, veya kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek organik çözücülerde kısmen çözünür.

Periferal sübstitüsyon ile çözünen ürünler elde edilir [36, 37]. 610 nm civarında Q bandı vermesi aromatik porfirazinin karakteristik özelliklerinden biridir. Hemiporfirazinlerin genel elde yöntemleri Şekil 2.31' de gösterilmiştir.

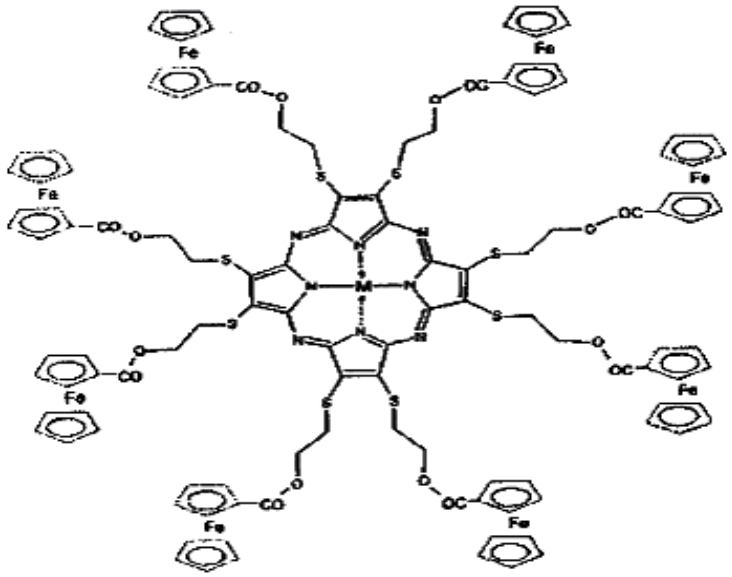


Şekil 3.31 Hemiporfirazinlerin sentezi

3.4.14. Ferrosen Sübstitüe Porfirazinler

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

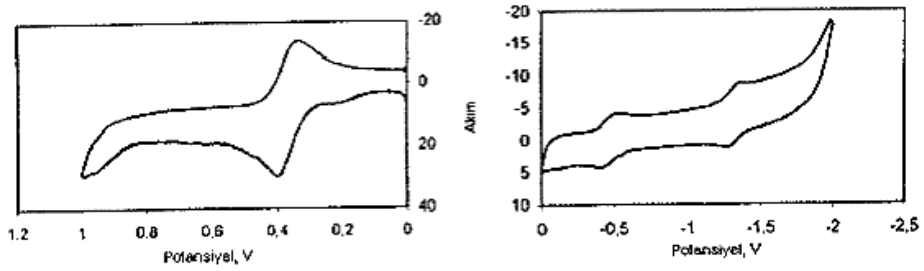
İlk kez porfirazine sekiz adet ferrosen grubunun sübstitüsyonu sonucunda elde edilen ürünün yapısal özellikleri ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir [38]. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği magnezyum propanolat varlığında n-propanol içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen hidroksiporfirazin, ferrosenin karboksilik türevi ile disiklokarbodiimid (DCCI) ve p-toluensülfonikasit varlığında reaksiyona girerek sekiz adet hidroksil gurubunun tamamı esterleştirilmiştir. Sonuçta oktakis(ferrosen)sübstitüe magnezyum porfirazin elde edilmiştir. Son ürün trifloroasetik asitle muamele edilerek metalsiz porfirazin elde edilmiştir. Metalsiz porfirazin Zn(II), Co(II) ve Cu(II) asetat tuzları ile reaksiyona sokularak metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.32).



M^{+2}= Mg^{+2} , $2H^{+2}$, Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2}

Şekil 3.32 Oktakis(ferrosen)-sübstitüe porfirazin türevleri

Elde edilen tüm ürünler ^{1}H NMR, IR, UV-görünür bölge spektrumları ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Periferal pozisyonlarda bulunan ferrosen gruplarının elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri yöntemiyle incelenmiş ve ferrosen gruplarına ait elde edilen sonuçlarda aynı potansiyelde görülen organometalik kısımların, birbirinden ve porfirazin kümesinden yeteri kadar etkilenmediği görülmüştür (Şekil 2.33).



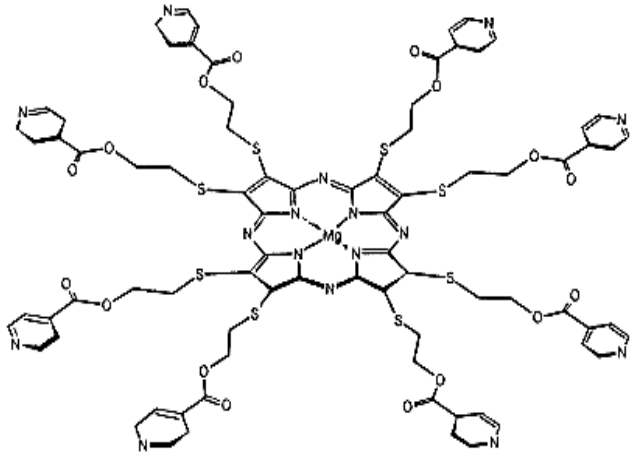
Şekil 3.33 CoPz`nin MeCN`de alınan CV grafiği

3.4.15. N-Donör Sübstitüe Porfirazinler

Periferel konumlarda donör gruplar içeren porfirin ve ftalosiyaninler çok çalışılan konular arasında yer almıştır. Periferal konumdaki N- donör grupların kuaternizasyonuyla elde edilen katyonik yapılar fotodinamik kanser tedavisinde, antiviral materyaller olarak, DNA miktarını tayini ve proteinlere bağlanabilme gibi özelliklerinden dolayı biomedikal uygulamalarda yer almaktadır. Bu nedenle periferel konumlarda N- donör gruplar (piridin, terpiridin, amino) içeren porfirinlerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

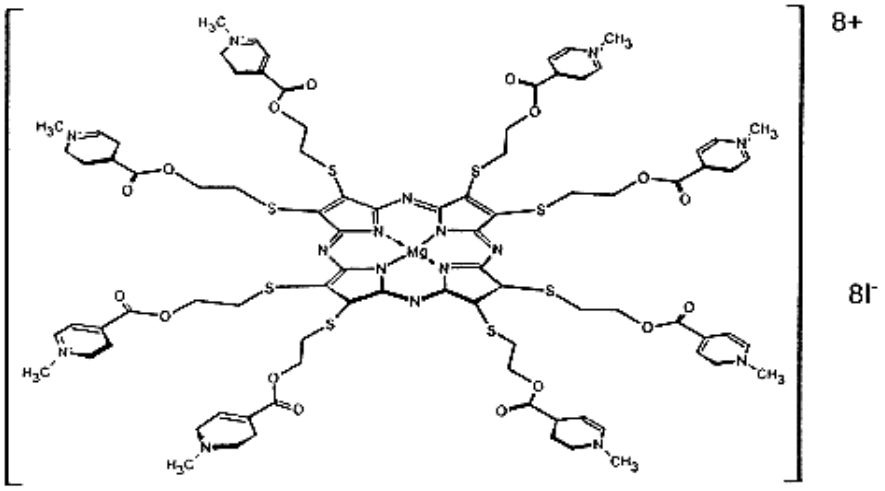
N-donör gruplar üzerinden değişik metal (Ru, Pt, W, Pd, Fe) koordinasyonları ile elde edilen makrosiklik bileşikler, enerji dönüşümü ve çok bileşenli sistemlerin oluşturulması açısından önem arz etmektedir.

Öztürk ve Gül tarafından 2004 yılında periferal konumda sekiz adet piridin donör grup taşıyan yeni bir porfirazin yapısı oktaetilhidroksi porfirazin molekülünün piridin karboksilik asit ile kondensazyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.34).



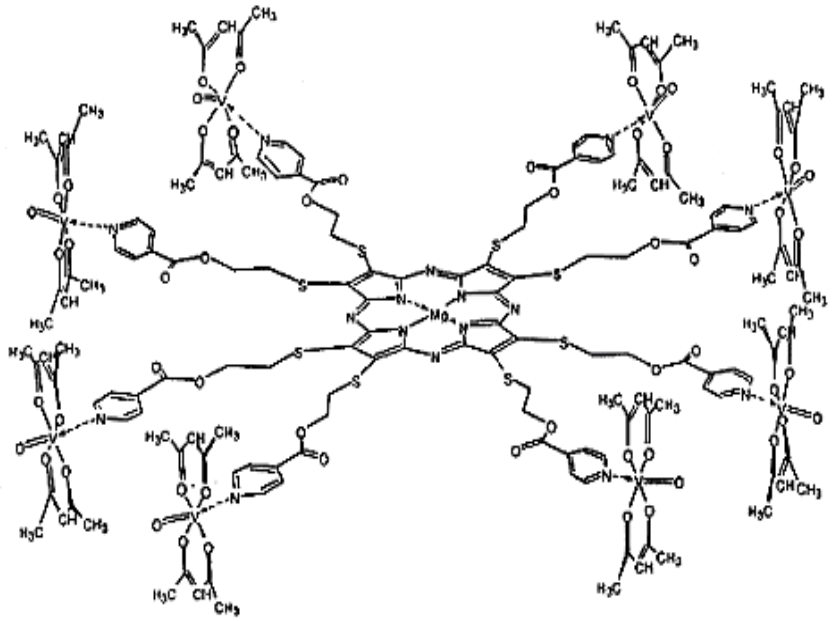
Şekil 3.34 MgPyPz molekülü

Daha sonra periferal piridinler kuaternize edilerek okta-katyonik yapı elde edilmiştir (Şekil 2.35) [38].



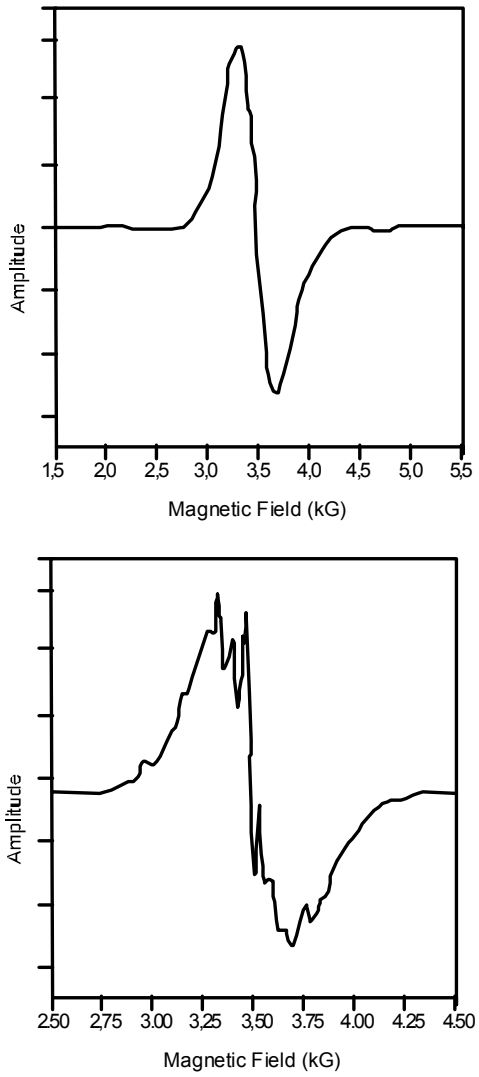
Şekil 3.35 Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz)

Periferal piridinler üzerinden paramanyetik metal merkezleri ile koordinasyon bağları oluşturmuş ve nonanükleer supramoleküler yapılar sentezlenmiştir (Şekil 2.36) [38].



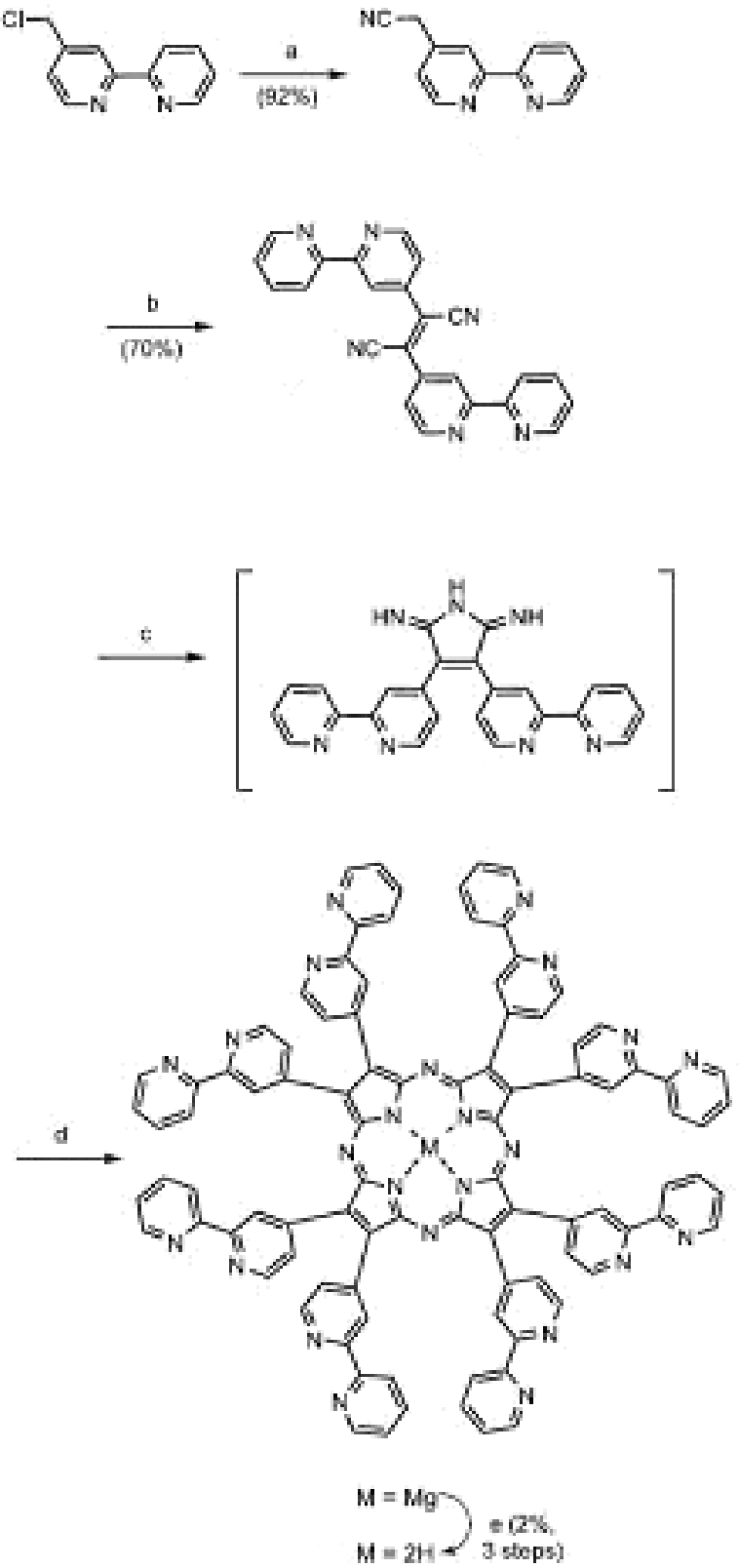
Şekil 3.36 Vanadil bis(asetilaseton) içeren oktakis(4-piridoksi)porfirazinatomagnezyum

Sentezlenen paramanyetik supramolekülün EPR yöntemi ile yapısı incelenmiş (Şekil 2.37) ve katyonik porfirazinin proteinlerle biomedikal etkileşimleri incelenmiştir [39] .



Şekil 3.37 a) $VO(acac)_2$ ve **b)** supramoleküle ait X-band EPR spektrumları

Amino grupları ile fonksiyonel hale getirilmiş değişik porfirazinlerin sentezlendiği (Şekil 2.38) rapor edilmiştir. Bunlar amino-gruplarının makrohalkanın periferal konumlara nasıl bağlandığını gösterir. Bu amino grupları porfirazinin fiziksel özelliklerinin yanında elektron absorbsiyonunu ve reaktivitesini de etkiler. Bu şekilde elde edilen makrosiklik bileşiklerin biyomedikal ajan, yük-transfer kompleksi ve non-lineer optiklerde kullanılabileceği beklenmektedir [40].



Şekil 3.38 Kimyasallar ve ortam a) KCN, 18-crown-6, MeCN. b) I_2, NaOMe, MeOH, D c) NH_3, Na, $HOCH_2CH_2OH$, D d) $Mg(OBu)_2$, BuOH, D, 24 saat e) TFA

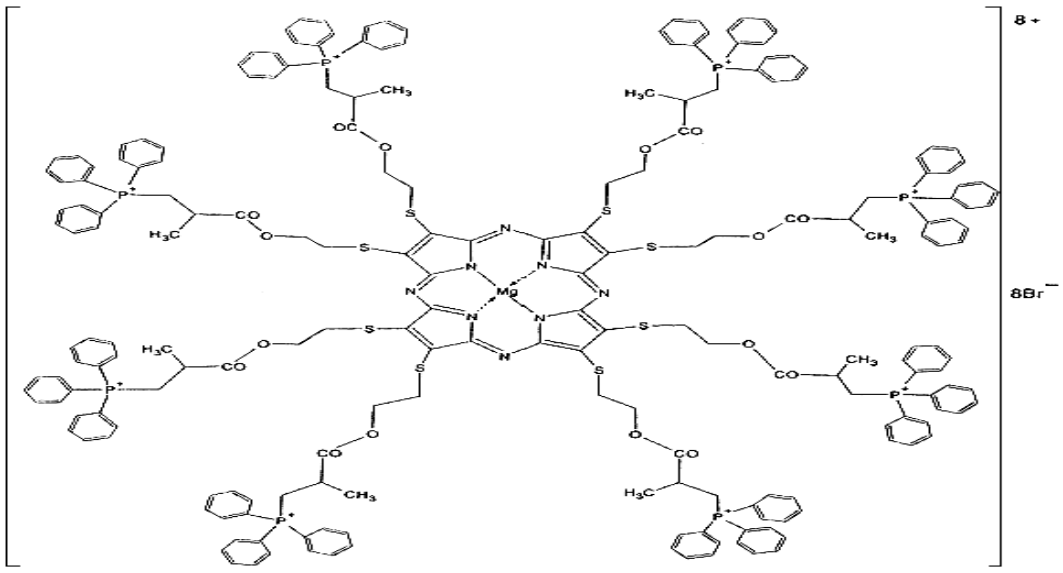
3.4.16. Fosfonyum Grupları İçeren Porfirazinler

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

Trifenil fosfonyum grupları taşıyan porfirazin türevi, elektronca zengin hale gelmiştir. Yapılan çalışma, elde edilen porfirazinin kuaterner amonyum birimleri içeren porfirazinler ile karşılaştırma imkanı sağlanmıştır [41].

Disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 2-brometanol ile mutlak alkol etanol içersinde oda sıcaklığında 3 gün süren reaksiyonu ve soğuk dietileter ile tekrar kristallendirilme işlemlerinin sonucunda 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril ürünü elde edilmiştir.

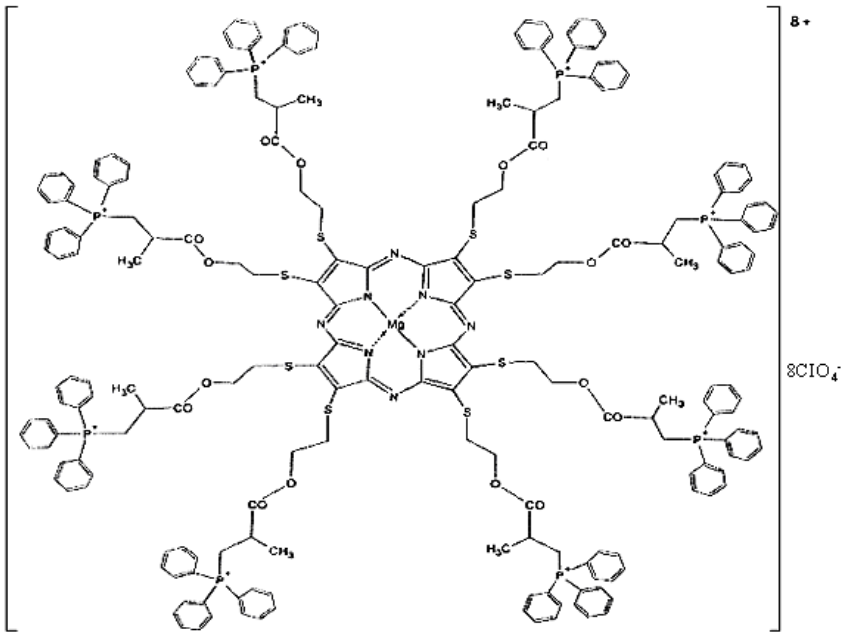
Porfirazin sentezinde genel olarak kullanılan yöntem, magnezyum alkolat varlığında doymamış 1,2-dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonudur [42]. 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiğinin magnezyum bütilat varlığında bütanol içersindeki reaksiyonu ile koyu mavi renkli ürün olan oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum elde edilmiştir ve fosfor içeren birimle reaksiyona sokulmuştur.



Şekil 3.39 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]porfirazinato-magnezyum}-oktabromür

Fosfonyumil porfirazin, tetrapirol halkanın π düzleminin periferal posizyonunda +8 yüklüdür. Porfirazindeki katyonik bölgeler ester köprüleri ile birbirinden ayrılmıştır. Bu okta-katyonik yapılar indüktif etkiyle elektron yoğunluğunu etkileyen katyonik merkezlere sahip katyonik porfirazin türevlerinden tamamen farklıdır. Yani porfirazinde aromatik π düzleminin elektronik özellikleri oldukça etkilenir. Oluşan ürünün (Şekil 2.39) sudaki çözünürlüğü çok azdır.

Ürünün katyonik yapıda olduğunu kanıtlamak için sodyum perkloratın etanoldaki doymuş çözeltisi, kloroformda çözünmüş olan ürüne damla damla ilave edilmiş ve ürünün çökmesiyle bromürden perklorata (Şekil 2.40) iyon değişimi gözlenmiştir.



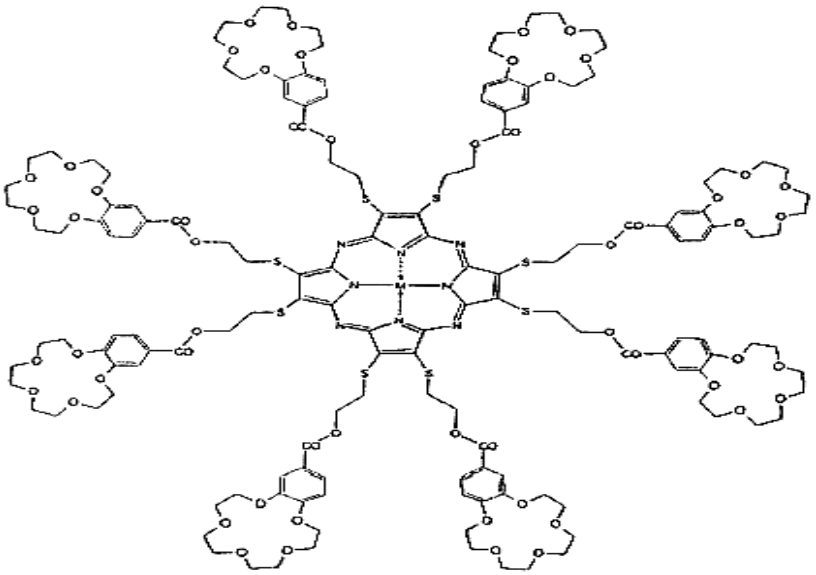
Şekil 3.40 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum] porfirazinatomagnezyum}-oktaperklorat

Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, UV-görünür bölge, FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{31}P NMR spektrumları ile yapılmıştır.

3.4.17. Taç Eterli Porfirazinler

Sağlam ve Gül tarafından 2001 yılında ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun uygun reaktanlarla alkillendirilmesiyle sekiz sülfür donör atomuna ilave edilmiş

taç eter içeren porfirazin sentezlenmiştir. Taç eterlerin tetrapirol makrohalkalarına ilave edilmesiyle oluşturulan bileşiğin sentezinden sonra, taç eter grupları ile sübstitüe edilmiş yeni bir porfirazin sentezlenmiştir (Şekil 2.41). Bu sentez disiklokarbodiimid (DCCI) varlığında, oktaetilhidroksi porfirazin ve benzo-15-krown-5`in karboksilik asit türevi ile reaksiyona sokulmuş ve porfirazin çekirdeğine esnek gruplarla bağlı sekiz adet taç eter grubu taşıyan yeni bir bileşiğin elde edilmesi ile gerçekleştirilmiştir [43].



M^{+2}= Mg^{+2} , $2H^{+2}$, Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2}

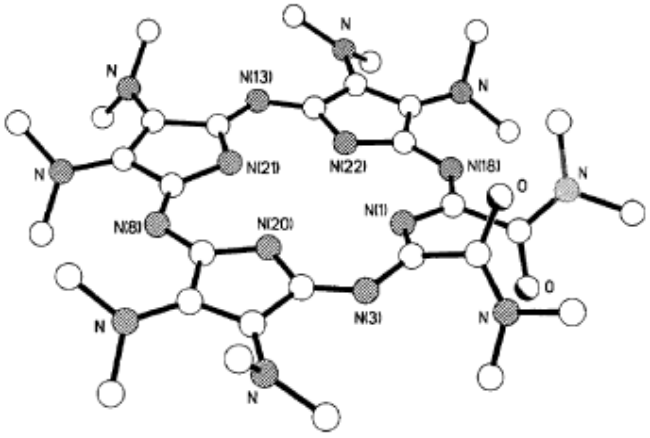
Şekil 3.41 Oktakis(krown-eter)sübstitüe porfirazin türevleri

3.4.18. Seko-porfirazinler

Pofirazin halkasındaki C_β=C_β bağlarından en az birinin kırılması ile oluşan yapılara seko-porfirazin adı verilir. Bu kırılma porfirazinin aromatik karakterinin değişmesine neden olmaz. Elektronik spektrumları aromatik aza-porfirinin varlığını gösterir. Q bandı iki keskin pike yarılır ve 50-70 nm ile kırmızıya kayar. Soret bandında daha az yarılma gözlenebilir.

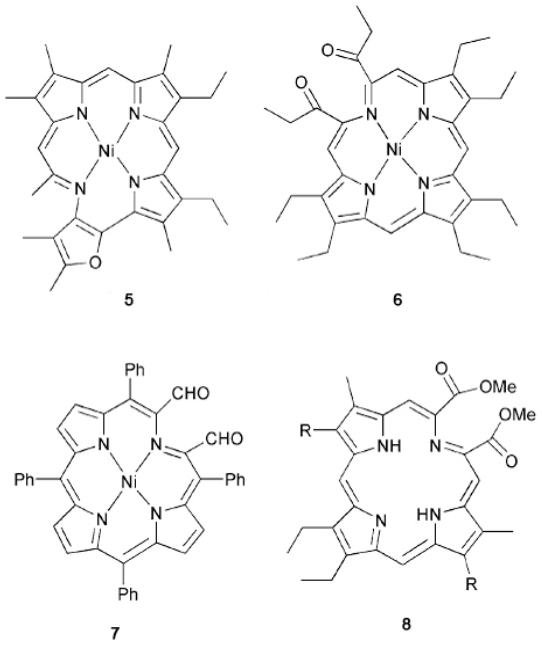
1992 yılında Hoffman ve ekibinin yapmış olduğu çalışmalarda **6b** porfirazin yapısını sentezlerken yeni bir yapıyı fark ettiler. Bu yapının ^1H ve ^{13}C NMR spektrum çalışmaları yapının göstermesi gereken D_{4h} simetrisinden saptığının

ortaya koymuştur. X-ışını kristal grafiği belirleme çalışmaları Şekil 2.42'deki yapının oluştuğunu ortaya koymuştur ki bu yapı bir seko-porfirazindir.



Şekil 3.42 Seko-porfirazinin molekül yapısı

İlk olarak elde edilen porfirin türü makro-siklo (**5**) bileşik korrinato nikel(II) kompleksinin beklenmedik şekilde halkasının açılmasıyla izole edilmiştir. Daha sonra seko-klor diketonlar (**6**) ve dialdehitler (**7**) de uygun nikel(II) klor dioller kullanılarak elde edilmiştir.



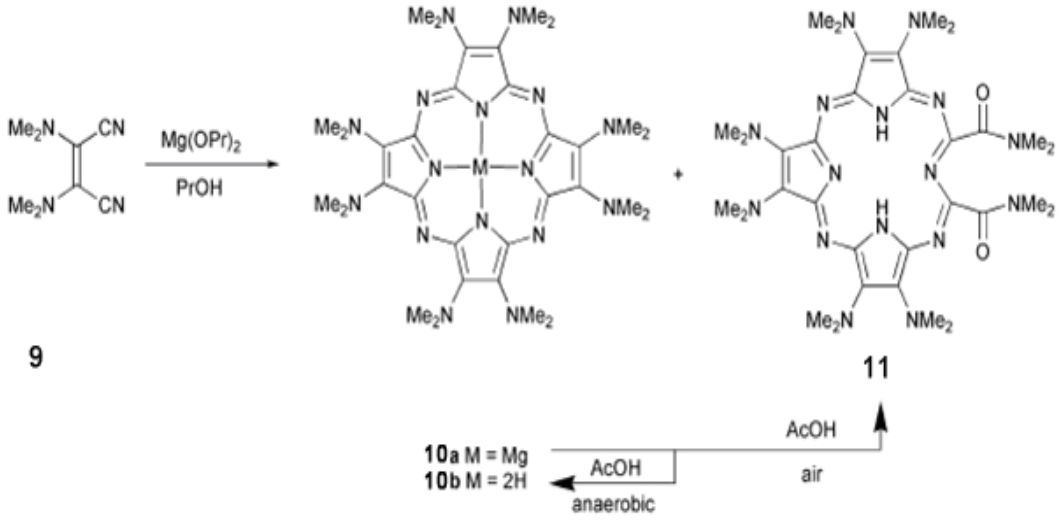
Şekil 3.43 Bağ kırılması ile oluşan bazı porfirin yapıları

Ancak ilk metalsiz yapı (**8**) yakın zamanda Sesler ve ekibi tarafından rapor edien ve dimetoksi-substitüent porfirinlerin yükseltgenme sonucu oluşan halka açılması ile meydana gelen yapılardır (Şekil 2.43).

Makro yapılardaki bütün bağ açılmalar optik ve/veya foto-fiziksel özelliklerde iyileşmeye neden olmuştur. Bu da bu tür yapıların fotodinamik terapi gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilme özelliklerini artırmıştır [44].

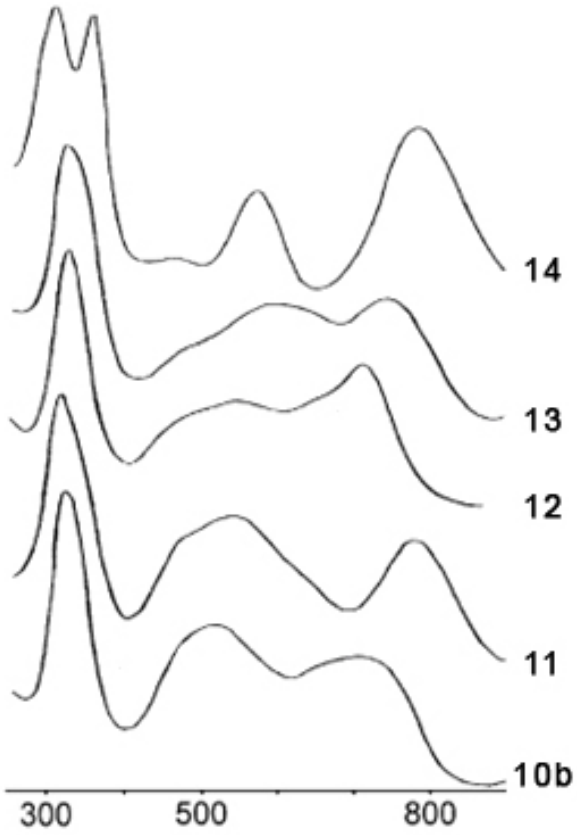
3.4.18.1. Seko-porfirazinlerin sentezi

1996 yılında bis(dimetilamino)maleonitril **9** yapısının Linstead makro halkalanması sonucunda bir yan ürün olarak seko-porfirazin **11** yapısı elde edilmiştir (Şekil 2.44). Bu reaksiyonda sürpriz olarak magnezyum(II) iyonu uzaklaşıyor ve simetrik yapı bozuluyordu.



Şekil 3.44 Seko-porfirazin **11'**in sentezi

10a yapısı amino porfirazinlerde olduğu gibi Q bandında 752 nm de geniş bir band, 599 nm de yağun bir pik ve Soret bölgesinde 335 nm bir band gösterirken **11** yapısı UV-Vis bölgede simetrinin bozulmasından dolayı Q bandında 752 nm den 788 nm bir kırmızı kayma göstermektedir. Ayrıca periferal konumlardaki azot atomlarının tek elektronun n-π* geçişine karşılık gelen 599 nm piki de gözlenmiştir (Şekil 2.45).



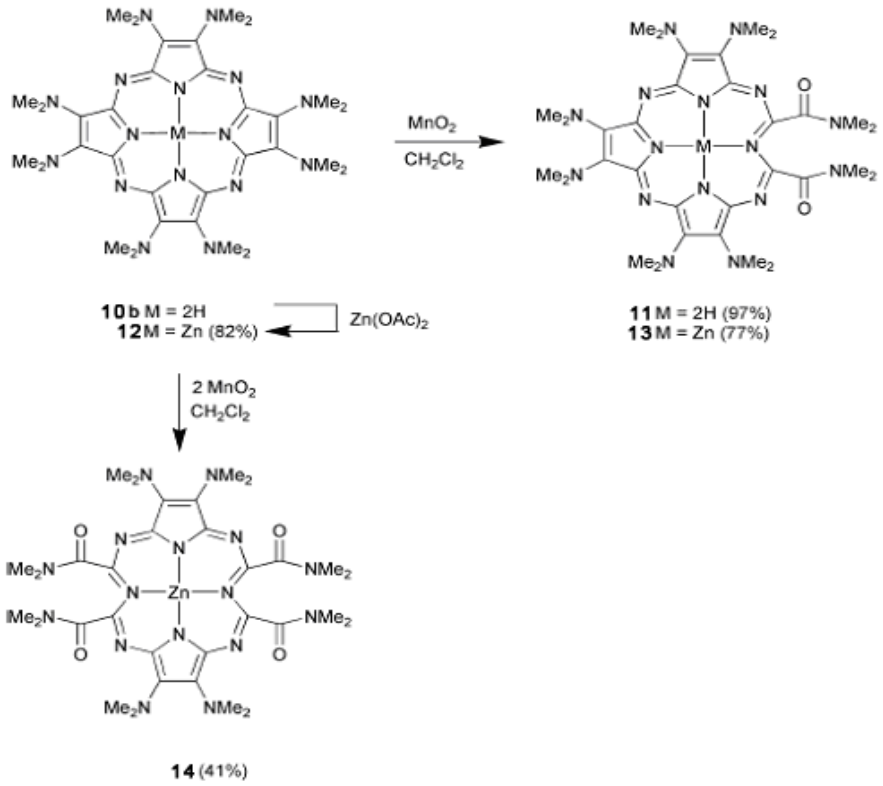
Şekil 3.45 Porfiazin **10b**, **11** ve **12-14** lerin CH_2Cl_2 deki UV-Vis spektrumları

Magnezyum porfirazinin **10a** asidik ortamda ve havada metalsizleştirilmesi sırasında pirol haksının açıldığı ve seko-porefirazin oluştuğu gözlenmiştir. seko-porfirazin **11** yapısı havada %62 oranında elde edilirken havasız ortamda istenen metalsiz porfirazin %69 oranında elde edilmiştir.

10b makro halkasındaki 18 π-elektron yapısı ve dimetilamino grubunun bir arada hareket etmesi sonucu güçlü elektron donör bir yapı oluşur. Bunun sonucu olarak oksijence zengin iki bağ oluşur. Seko-porfirazinin siglet oksijenin aktiflenmiş pirol halkalarından birine formal 2+2 siklokatılımı ile oluştuğu tahmin edilmektedir.

Buradan yüksek oksitlenme basamağına sahip metallerin benzer halka kırılmalarına neden olabileceği sonucu çıkarılmıştır. Daha sonra kontrollü ikinci pirol halkası da oksitlendirilerek trans-diseko-porfirazinler elde edilmiştir.

Seko-porfirazin **11** seyreltik oktakis(dimetilamino) porfirazin (H_2ODMAPz) den yüksek verimle elde edilmiştir. Ancak yüksek derişimlerde ve aşırı mangan (IV) oksitle yapılan deneylerde seko- veya diseko-porfirazinlerin oluşmadığı gözlenmiştir. Dolayısıyla sadece merkezinde metal bulunan ODMSPz nin oksitlenmesi ile mono veya diseko porfirazinler elde edilebilmiştir (Şekil 2.46).



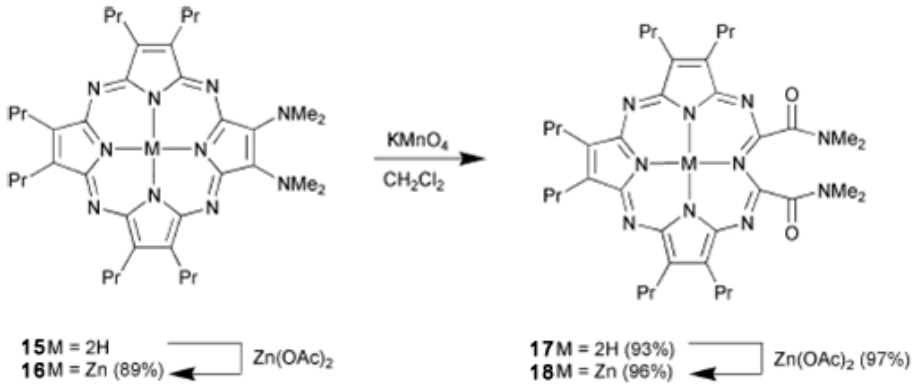
Şekil 3.46 Simetrik diseko-porfirazin 16 nın eldesi

ZnODMAPz **12** bileşiği H_2ODMAPz nin Zn(II) asetat ile reaksiyonunda yüksek verimle (%82) elde edilmiştir. Çinko kompleksinin **12** seko-porfirazine **13** dönüşmesi mangan(IV) oksitle 4 saat kaynatılması ile geçilmiştir. Zamanın uzatılması veya oksidantın miktarının artırılması **13'**ün verimin düşmesine neden olmakla beraber bir miktar diseko yapısının oluşmasına neden olmaktadır.

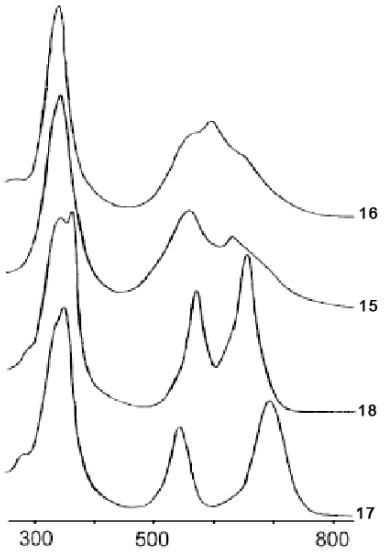
Eğer mangan oksit iki eşdeğer kullanılırsa ve reaksiyon süresi 24 saate çıkarılırsa %41 oranında kararsız diseko-porfirazin **14** elde edilir. Diseko-porfirazinin **14** elektrospektrum analizlerinde düşük derecede simetri gösterdiği (D_{4h} –> D_{2h}) belirlenmiştir. Ayrıca 789 ve 579 nm lerdeki piklerin Q bandındaki

kırmızı-kaymalara ait olduğu ve n-π* piki 470 nm de küçülmüş bir omuz meydana getirdiği gözlenmiştir. Soret bölgesi de iki 363 ve 314 nm deki iki absorbansa ayrılmıştır (Şekil 2.45).

Yukarıdaki metot daha sonra simetrik olmayan porfirazinlerde de kullanılmıştır. Metalsiz **15** porfirazini Zn(II) asetat ile çinko kopleksi **16** bileşiği %89 verimle elde edilmiştir. Hem **15** ve hem de **16** yapıları mangan oksitle tepkime vermez. Fakat **15** ve **16** bileşikleri potasyum permanganat ile beklenen seko-porfirazinleri **17** ve **18** sırasıyla 93 ve %96 verimle verir. Ayrıca çinko-seko-porfirazin **18** seko-porfirazin 19 ile Zn(II) asetatın tepkimesinden %97 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.47).



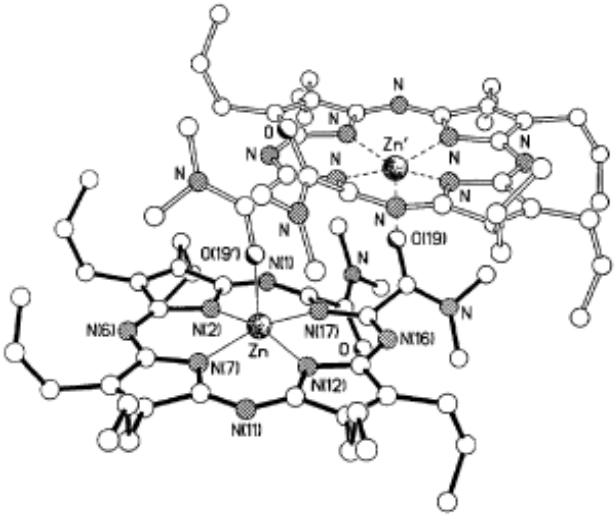
Şekil 3.47 Potasyum permanganatta yüksek verimle seko-porfirazin **18** 'in eldesi



Şekil 3.48 Porfirazin 15-18 in CH_2Cl_2 içindeki UV-Vis spektrumları

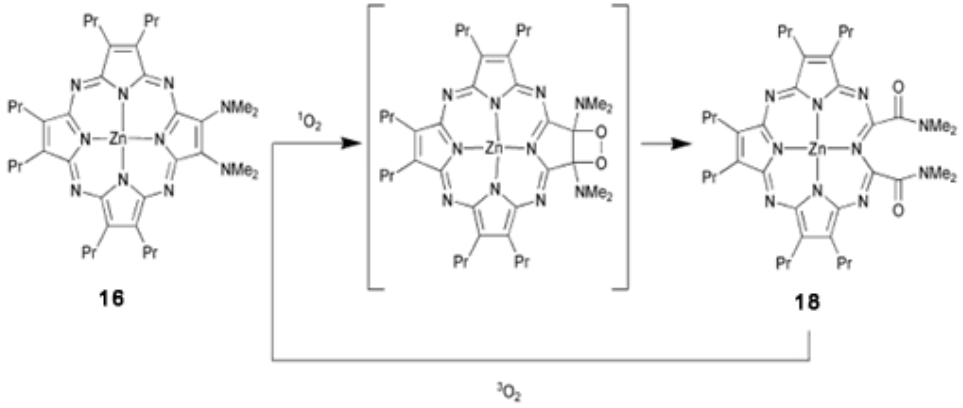
Oksitlenmemiş porfirazinler **15** ve **16** in elektronik absorbsiyon spektrumuna karşın **17** ve **18** seko-porfirazinleri sırasıyla Q bandında 693 ve 543 nm de ve 649 ve 565 nm de kırmızı kayma gösterir (Şekil 2.48). Ayrıca **18** seko-porfirazini Soret bölgesinde 356 ve 339 nm de yarılmış band oluşturmaktadır.

CH_2Cl_2-heksan içinde (1:1) oranında **18** pofirazinle elde eilen çözeltinin yavaşça çözücüsünün buharlaştırılmasıyla elde edilen kristallerin X-ışını kristalografisi yapılmıştır. Burada **11** porfirazininden farklı olarak **18** porfirazinin yüz-yüze dimerleştiği gözlenmiştir (Şekil 2.49).



Şekil 3.49 Porfirazin **18** 'in molekül yapısı

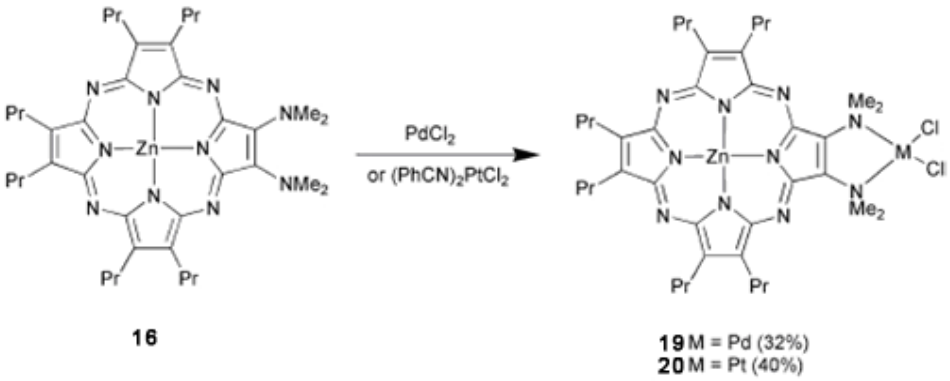
Yapılan kinetik çalışmalarında **16** pofirazinin **18** porfirazinine dönüşüm mekanizması incelenmiştir (Şekil 2.50).



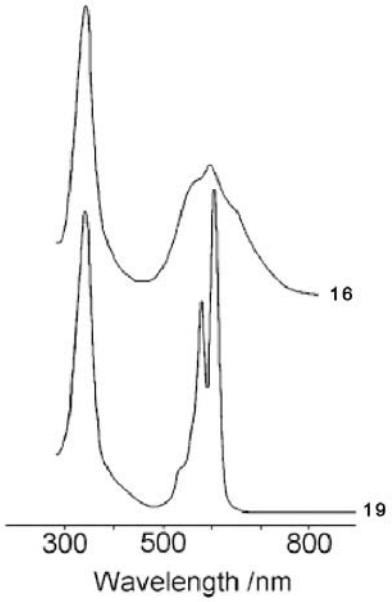
Şekil 3.50 Porfirazin **16**'nın seko-porfirazin **18'e** dönüşmesine ait mekanizma

Bu çalışmalar reaksiyonun oto-katalitik olduğunu ve reaktifin haracanma hızının ürün oluşma hızına eşit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca **16** yapısına göre **18** porfirazininin flüoresans özellik gösterdiği ve singlet oksijenin oluşturulması için oldukça iyi bir yapı olduğu belirlenmiştir.

Fotofiziksel özelliklerinin **16** ve **18** porfirazinlerinde farklı olması periferal azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin birbirini itmesiyle ilgili olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle **16**'nın fotofiziksel özelliklerinin periferal metallenmelerde de gözlenmesi beklenir. Eşit mollerde Zn-porfirazin **16** ile $PdCl_2$ kloroform ve asetonitril (3:1) de geri soğutucu altında kaynatılmasıyla porfirazin **19** elde edilmiştir (Şekil 2.51 ve Şekil 2.52).



Şekil 3.51 Solitair porfirazin **19** ve **20** porfirazinlerinin **16**'dan elde edilişi



Şekil 3.52 Porfirazin **16** ve **19**'un CH_2Cl_2 içindeki absorbsiyon spektrumları

Daha sonra yapılan çalışmalarda hem oksitlenme sonucu kırılan halka hem de periferal konumlarda koordine metal bulunduran yapılar sentezlenmiştir. Bu sentez çalışmalarında birçok

Eşit mol sayısında **9** ve **21** yapıları kullanılarak cis ve trans Mg-porfirazinleri **22a** ve **23a** elde edilmiştir.

Daha sonra Şekil 2.53'de gösterildiği gibi diğer bileşikler elde edilmiştir. **22b** ve **23b** bileşikleri magnezyum kompleksinden ayırmak zor olduğu için kolon kromatografisi ile sırasıyla %11 ve %10 verimle elde edilmiştir.

22b ve **23b** bileşikleri ayrı ayrı kuru DMF içinde çinko asetat ile tepkimeye sokularak **22c** ve **23c** oluşumu sağlanmıştır.

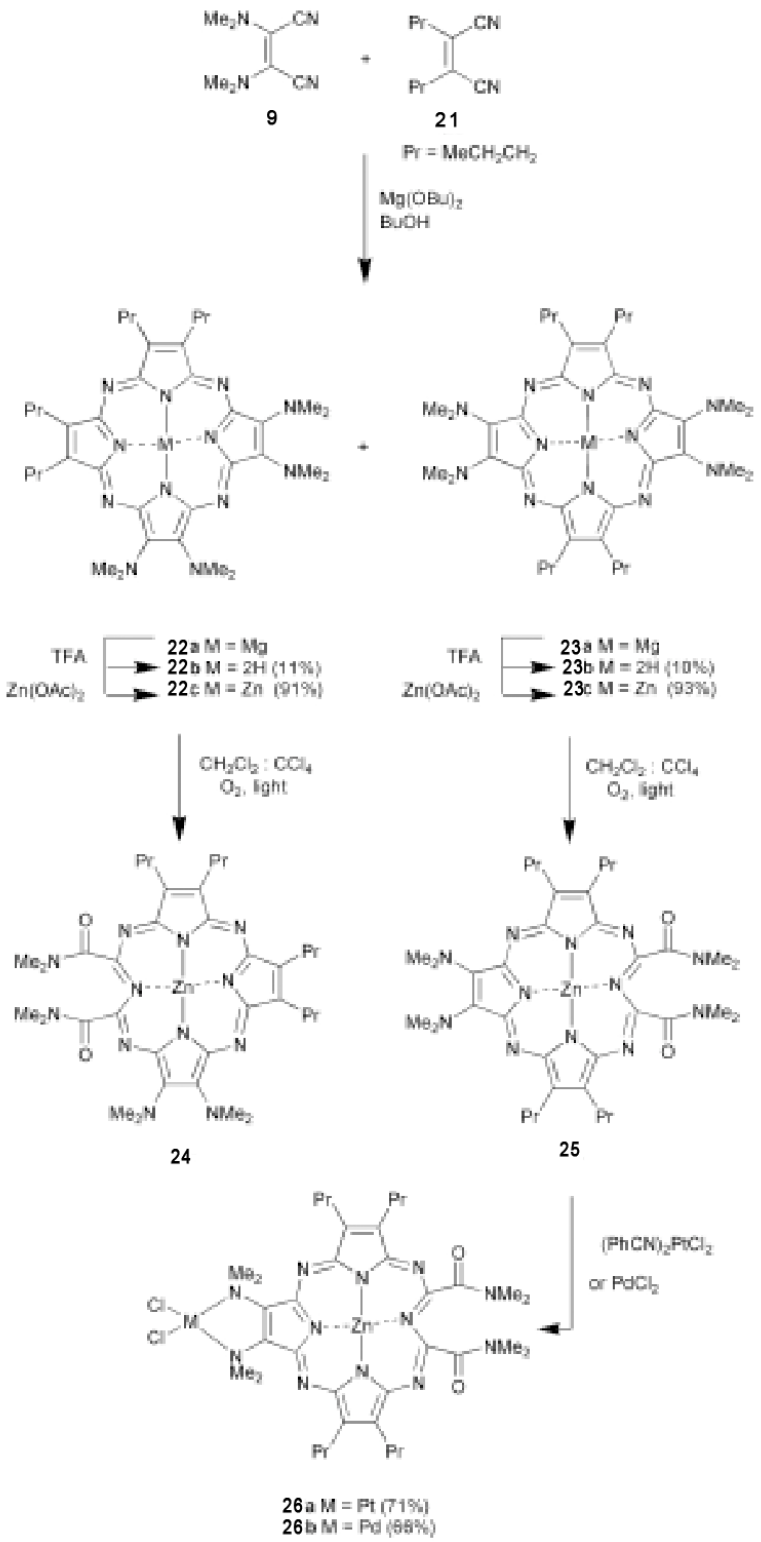
Mono seko-porfirazin elde edebilmek için **22c** ve **23c** porfirazinleri (1:1) karbontetraklorür ve diklorometan çözeltisinde havada ve ışık altında bekletilmiştir. **23c** nin **22c** den daha hızlı oksitlendiği gözlenmiştir.

Diğer taraftan yeterli miktarda (%86 verimle) **24** porfirazini elde edebilmek için 4 gün beklenmiştir. Her iki durumda da elde edilen yeni porfirazinler izole edilmiştir. Çünkü daha uzun sürelerde çözelti içinde yapılar kararsızdır.

Seko-porfirazin **25**'in fotolitik oksitlenmesi ile diseko-porfirazin oluşmaktadır. Ne yazık ki cis seko-porfirazin **24** inert atmosferde iki günden sonra bozunmuştur.

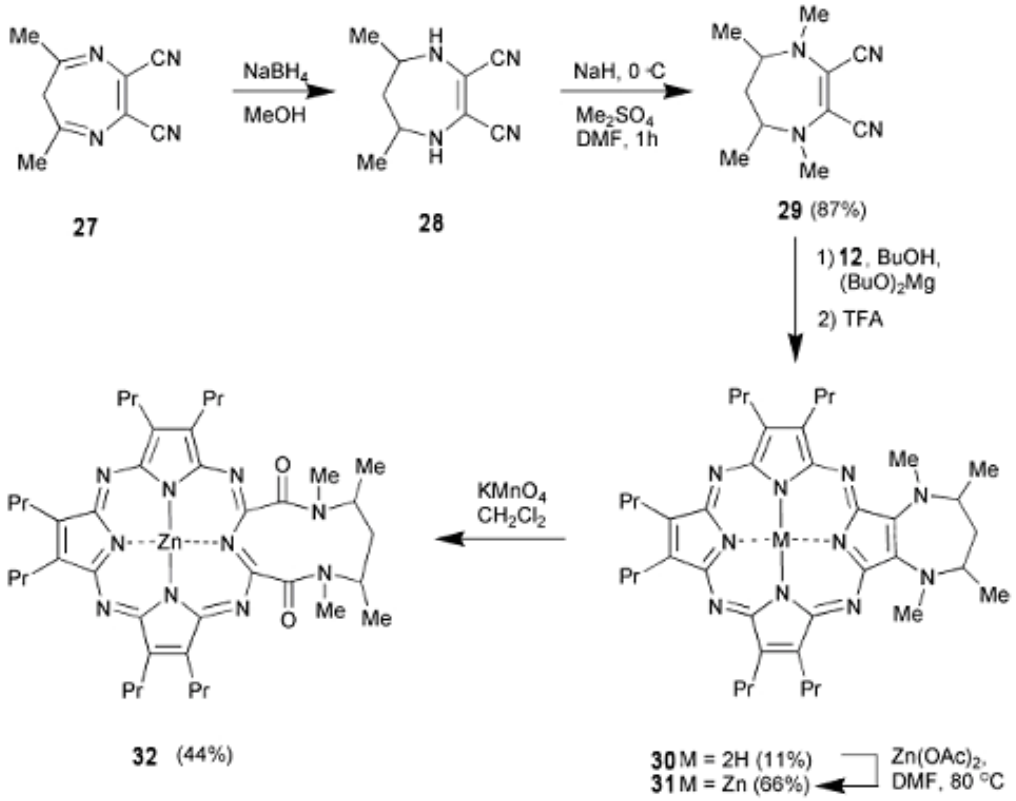
Porfirazin **25**'in $Pt(PhCN)_2Cl_2$ ile 1,2-dikloretan içinde reaksiyonuyla istenen **26a** ürünün %71 oranla elde edilmiştir. Aynı işlem paladyum(II) klorür ile gerçekleştirilerek **26b** ürünün %66 oranla elde edilmiştir.

Diazaperin bileşiğine **28** dimetil eklenerek elde edilen ürün **29**'un dipropilmaleo-nitril ile halkalı yapıya geçilerek porfirazin **30** elde edilmiştir (Şekil 2.53).



Şekil 3.53 Hem halka açılması hem de periferal konumlarda metal koordinasyonu içeren bileşiklerin sentezi

Elde edilen **30** porfirazini ile çinko(II) asetat tepkimeye sokularak kararlı **31** çinko kompleksi %66 verimle oluşturulmuştur. Diğer tarafatan çinko kompleksi **31** potasyum permanganat ile seko-porfirazin **32**'ye %44 verimle yükseltgenmiştir (Şekil 2.54) [44].

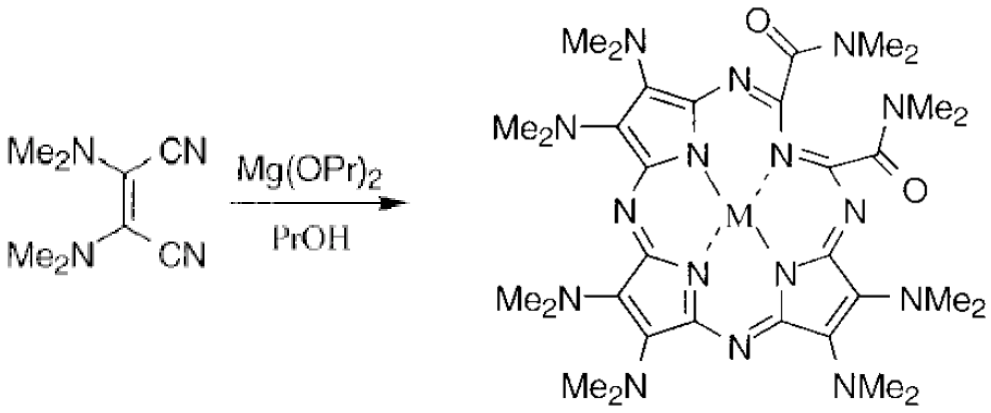


Şekil 3.54 Porfirazin **32**'nin sentezi

Bis(dimetilamino)maleonitrilin Linstead makrohalkalaşması sonucu bir yan ürün olarak Şekil 2.55'deki mor pigment olan seko-porfirazini elde edilmiştir.

Burada magnezyum porfirazinin asidik ortamda metalinin uzaklaştırılması sonucu bir periferal konumdaki bir pirol halkasının oksitlenmesi sonucu seko-porfirazin oluşmuştur [45].

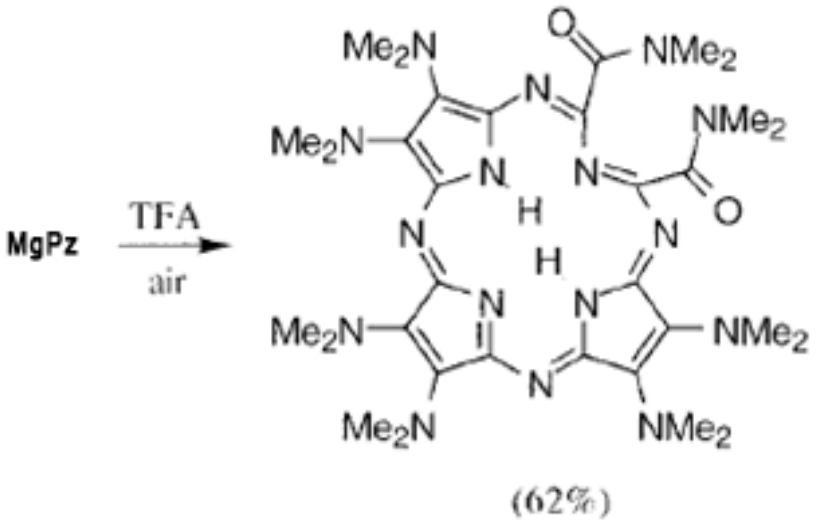
Bu yapıların gerekli spektrum analizleri yapılarak karakterizasyonları da sağlanmıştır.



Şekil 3.55 Bis(dimetilamino)maleonitrilin sentezi

Bu porfirazinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spekrumlarında biribirinden farklı beş N-metil grubu, altı adet halka karbonu ve bir amid karbonilin gözlenmesi seko-porfirazinin yapısını desteklemektedir. Bu çalışmadan sonra benzer yapılar (2,3-seko-klor-2,3-dion) tanımlanmıştır [46].

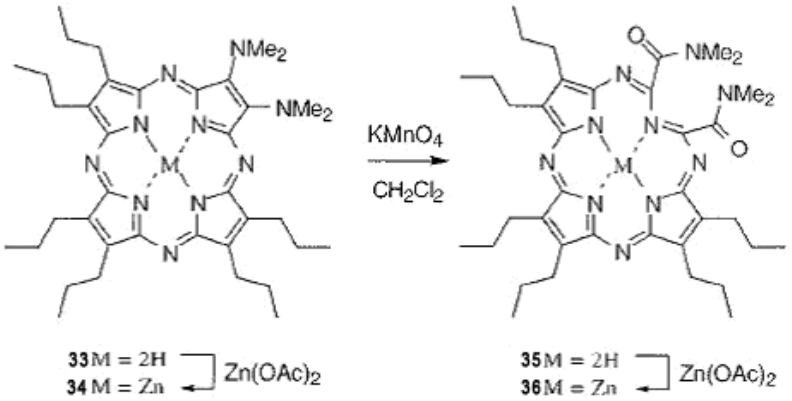
MgPz nin trifloroasetik kullanılarak havanın bulunduğu ortamda seko-porfirazinin elde edildiği gözlenmiştir. Burada seko-porfirazin aktiflenmiş bir pirol halkasına formal 2+2 siglet oksijenin sikloeklenmesi sonucu oluşur (Şekil 2.56).



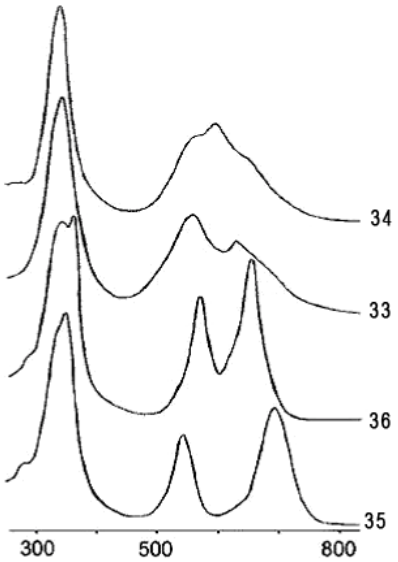
Şekil 3.56 Seko-porfirazinin oluşması denklemi

Bunlara ek olarak kontrollü ikinci pirol kırılması ile de trans-diseko-porfirazinler elde edilmiştir. Metalsiz seko-porfirazin ^{1}H NMR spektrumunda keskin bilinen piki oluştururken Zn-seko-Pz ve Zn-diseko-Pz yapıları ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarında oldukça yayvan sinyal oluşturmaktadır.

Zn-seko-Pz ve H_2-seko-Pz yapılarının elektronik absorbsiyon spektrumlarının ZnPz ve H_2Pz yapılarının spektrumlarından farklı olarak Q bandında kırmızı kaymanın 693 ve 543 nm ve 649 ve 565 nm de yarılma olduğu gözlenmiştir. Q bandındaki kırmızı kaymanın yanında, Zn-seko-Pz nin optik spektrumu Soret bandında 356 ve 339 nm de de yarılma olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.57 ve Şekil 2.58).



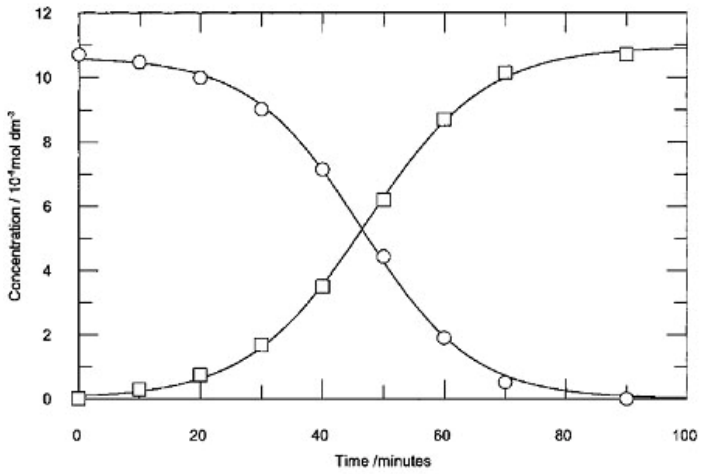
Şekil 3.57 $KMnO_4$ altında seko-porfirazinlerin oluşumu



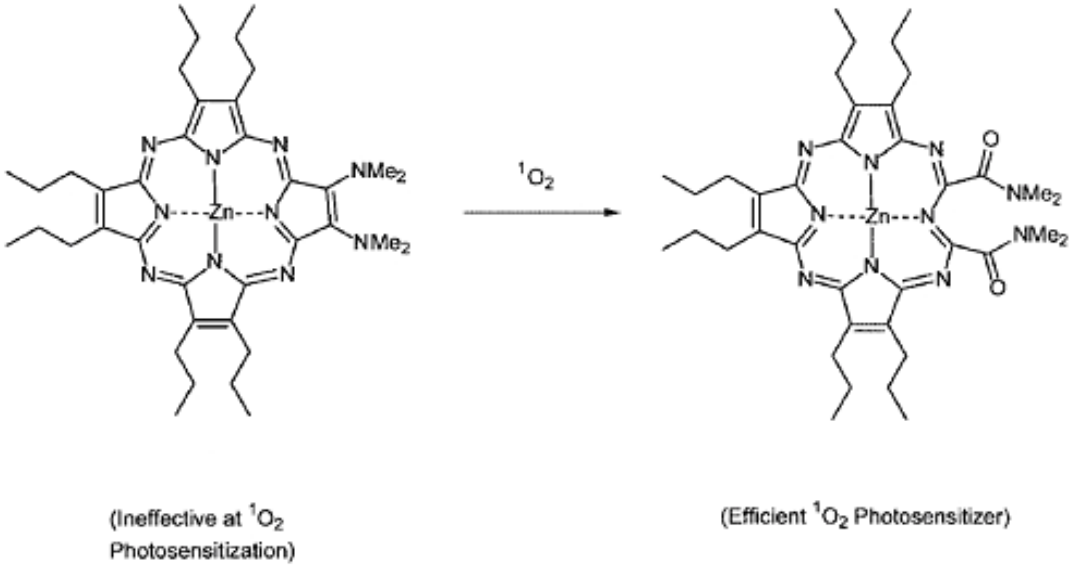
Şekil 3.58 Yukarıda verile **33-36** porfirazinlerin UV spektrumları

Seko-Pz ler fotofiziksel olarak oldukça ilginçtir. Seko-Pz ile elde edilen $^1O_2$ nin foto-algılayıcı ürünlerinin verimli olması bu ürünleri oldukça fototoksik yapar. Şekil 2.59'daki grafikten de çıkarılabilineceği gibi yükseltgenmeye reaktiflerin uyarması sonucu oluşan $^1O_2$ neden olmaz. Buna ürünlerin uyarması sonucu oluşan $^1O_2$ neden olmaktadır.

Sonuç olarak singlet oksijenin derişimi seko-ZnPz ile doğru orantılıdır [47].

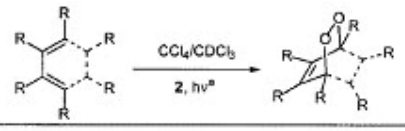


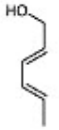
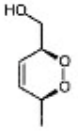
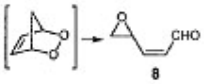
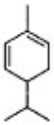
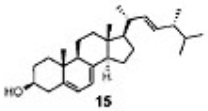
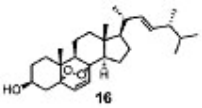
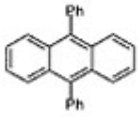
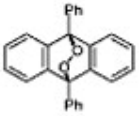
Şekil 3.59 ZnPz (elmas) ve seko-ZnPz (kare) yapılarının derişiminin zamana bağlı ışımasının fonksiyonu



Şekil 3.60 Seko-porfirazinlerde $^1O_2$ 'nin etkin hâle gelmesi

Tablo 3.2 Singlet oksijenin 2 katalizörlüğünde 1,3-dienlere siklo-eklenmesi



Entry	Diene	% cat	T(°C)	t(h)	Endoperoxide[b]	Yield[c]
1	 3	0.30	rt	64	 4	—
2	 5	0.025	-20	24	 6	75 (68)
3	 7	0.30	-20	4	 8	(65)
4	 9	0.17	-20	2.5	 10	85
5	 11	0.13	-20	3	 12	95
6	 13	0.12	0	3	 14	95
7	 15	1	20	0.5	 16	90 (73)
8	 17	0.30	-20	4	 18	95
9	 19	0.30	-20	6	 20	67 (38)
10	 21	0.30[d]	-20	6	 22	24
11	 23	0.12[d]	-20	40	 24	20

Buradaki olay genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir (Şekil 2.60) [48].

seko-ZnPz + hv	→	seko-ZnPz*	(foton absorbsiyonu)
seko-ZnPz*	→	seko-ZnPz*	(inter-sistem geçiş)
seko-ZnPz* + O_2	→	seko-ZnPz + $^1O_2$	(singlet oksijenin üretimi)
$^1O_2$ + ZnPz	→	seko-ZnPz	(peroksitlenme)

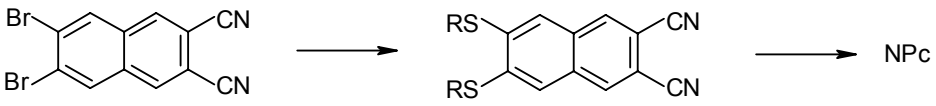
Seko-Pz katalizörlüğünde singlet oksijenin 1,3-dienlere [4+2] siklo-eklenmesinde de etkin olarak kullanılmıştır (Tablo 2.2) [49].

3.5. Naftelen Sübstitüenti Taşıyan Makrosiklik Yapılar

3.5.1. Naftalosiyaninler

Her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının ilave edilmesiyle oluşan naftalosiyaninler (NPc) ftalosiyaninlerin bir başka türevidir (Şekil 2.61) [50].

Naftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristalli bileşiklerdir ve kolayca süblimleşmezler. Genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar



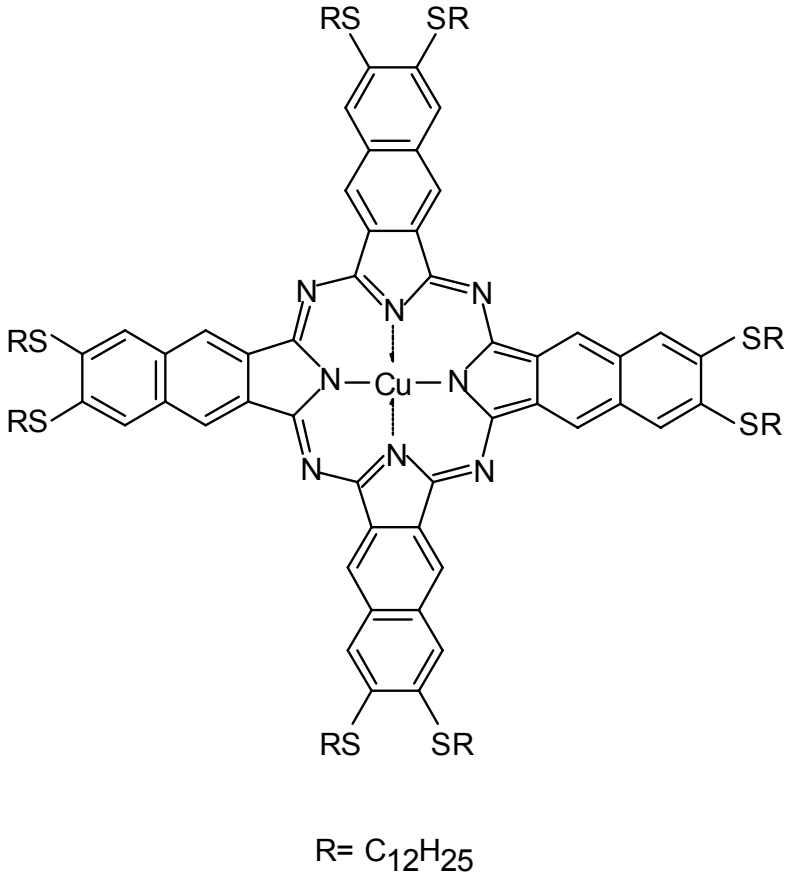
Şekil 3.61 Sübstitüe naftalosiyanin **s**entezi

Naftalosiyaninler elektronik spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftalosiyaninler ilave π-elektron sistemleri nedeni ile oldukça ilgi çekici bileşiklerdir (Şekil 2.62).

Bu π-elektron sitemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [50, 51].

Ftalosiyaninlerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur. Fenoksi MPc 'lerde çözelti ortamında fenil halkasının ftalosiyanin halkası ile eş düzlemli olması π sisteminde genişlemeye neden olduğundan

kırmızıya kayma gözlenir. Benzer şekilde ftalosiyaninler, benzohelisenosiyanin (BHc) veya helisenosiyanin (Hc) (Şekil 2.63) ile kıyaslandığında BHc ve Hc'de kırmızıya kayma gözlenir.

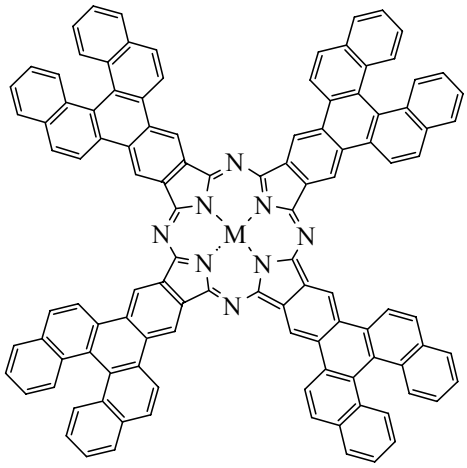


Şekil 3.62 Tiyoalkil Sübstitüe Naftalosiyanin

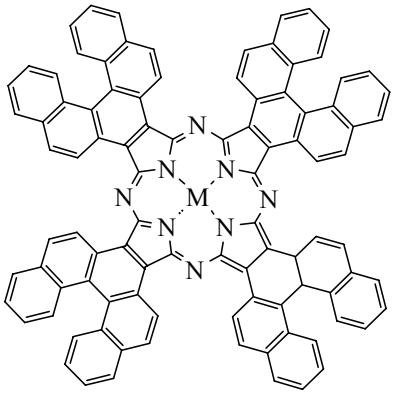
Helisenosiyaninde konjugasyonun devamlılığı naftil gruplarındaki bükülmeden dolayı kesildiği için kırmızıya kayma daha az gözlenir. Ayrıca bu iki kompleks Soret bandı bölgesinde uyarıldığı zaman 465 nm ve 900 nm'de beklenmedik şekilde iki emisyon piki verir.

Ftalosiyanin veya naftalosiyaninlerde π sisteminin simetrik genişlemesi Q bandını yarılmaya neden olmadan kırmızıya kaydırırken, simetrik olmayan genişlemelerde Q bandında yarılma gözlenir. Makrosiklik halkadaki yapısal değişimler, simetrinin azalması ftalosiyaninlerin veya porfirazinlerin spektrumlarında yarılma bazen de yayvanlaşma görülmesine neden olur. Ftalosiyanin halkasına bağlı gruplar da spektrumu etkilemektedir.

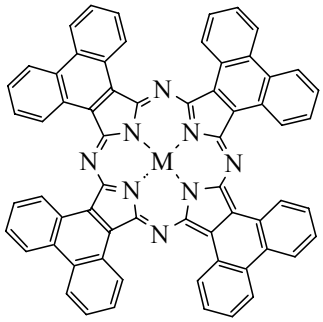
Özellikle 18 π elektron sistemine katılabilen amino, feniltiyo veya fenil gibi gruplar non-periferal pozisyonlara bağlandığında Q bandında kırmızıya kayma gözlenir. NO_2 grubu ile ftalosiyaninin benzen halkalarının aynı düzlemde olmamasından dolayı non-periferal pozisyona nitro grubu bağlandığında ise Q bandında kayma beklenmedik derecede küçüktür.



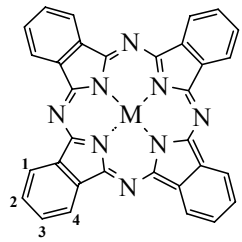
Benzohelisenosiyanin



Helisenosiyanin



Fenantralosiyanin



Metalloftalosiyanin

Şekil 3.63 Konjuge ftalosiyanin türevleri

Non-periferal pozisyonda O-alkil grupları içeren GePc ve SiPc'nin absorpsiyon ve fluoresans spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenir. Non-periferal pozisyonlara hacimli grupların ilave edilmesi ftalosiyanin halkasında bozunmaya neden olmaktadır. Bu nedenle Q bandında yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

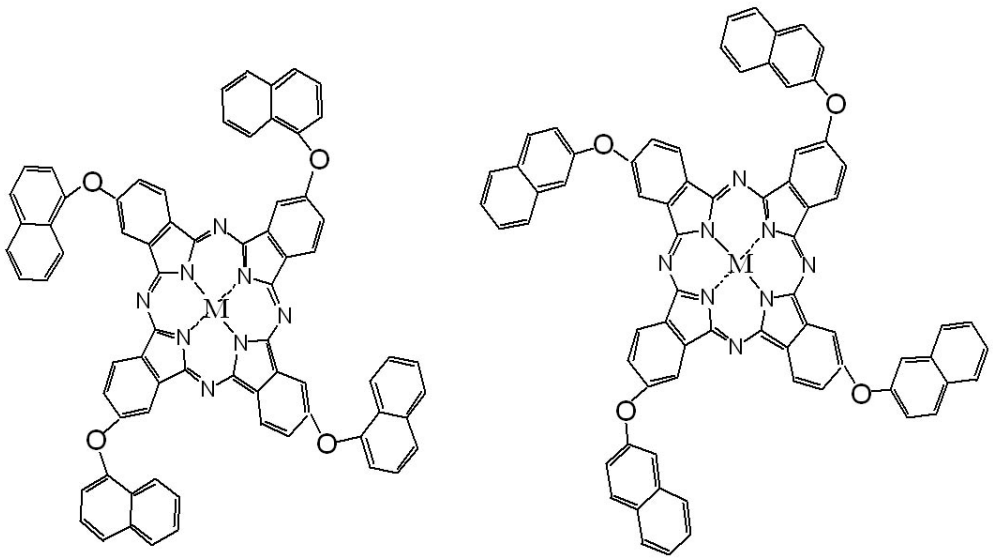
Kobayashi ve grubu ayrıca sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin elektronik spektrumlarını film olarak da incelemiştir.

Periferal sübstitüe ftalosiyaninler, non-periferal sübstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında Q bandı periferal sübstitüe ftalosiyaninde daha düşük dalga boyuna kayarken non-periferal sübstitüe de yüksek dalga boyuna kaymaktadır.

Film olarak veya çözelti ortamında alınan spektrumlarda Q bandının pozisyonundaki farklılıklar aggregasyon ile açıklanabilir.

3.5.2. Periferal konumda dört adet naftoksi sübstitüenti taşıyan ftalosiyaninler

Naftalosiyaninlerle ilgili yapılan pek çok çalışmalar olmasına rağmen, naftil sübstitüenti taşıyan ftalosiyaninler, periferal konumda α-naftoksi birimleri ile birlikte nitro grubu taşıyan bazı ftalosiyanin örnekleriyle sınırlıdır (Şekil 2.64) [52].

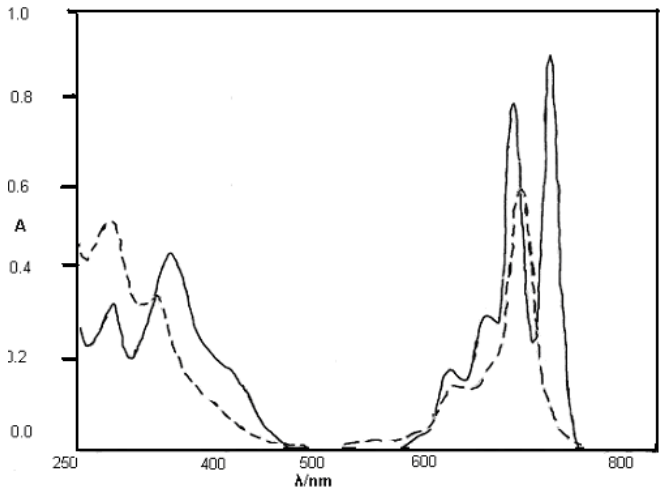


M= 2H (37a)
M= Co (37b)
M= Ni (37c)
M= Zn (37d)

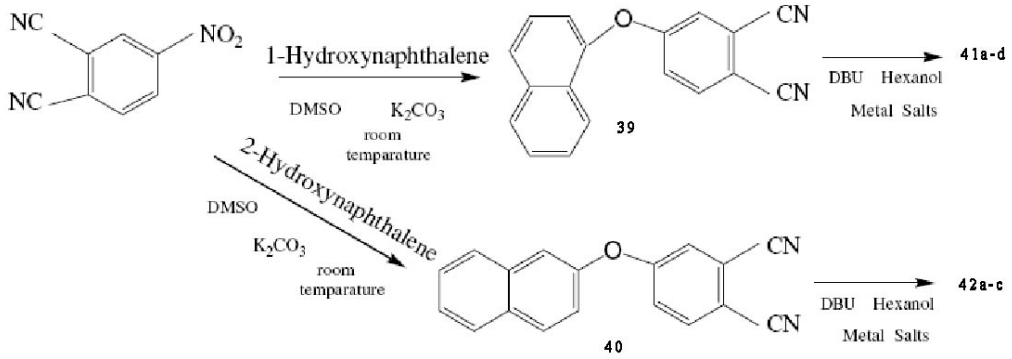
M= 2H (38a)
M= Co (38b)
M= Ni (38c)

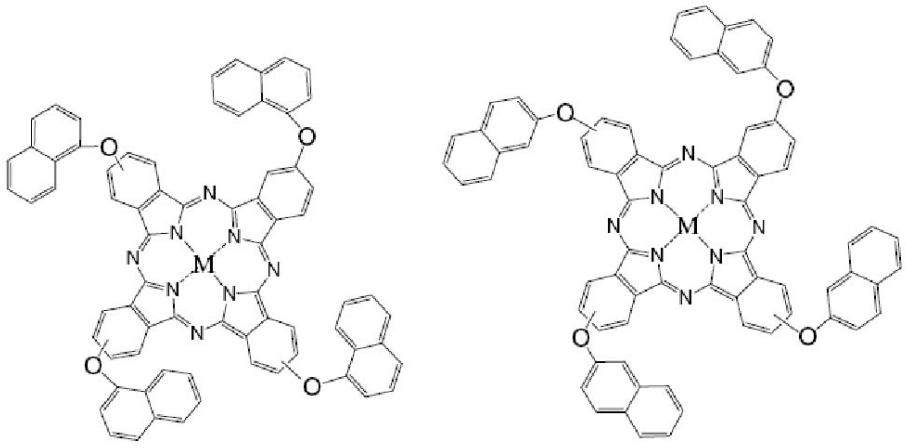
Şekil 3.64 Dört adet naftoksi sübstitüenti taşıyan ftalosiyanin türevleri

Bu bileşiğe ait elektronik spektrumda ftalosiyanin halkasındaki karakteristik Q ve B bandındaki piklerle birlikte naftil grubuna ait şiddetli π-π* geçişleri 285 nm'de gözlenmiştir (Şekil 2.65) [53].



Şekil 3.65 Metalsiz-Pc 38a (—) ve Co(II)-Pc 38b (- - -) ait UV-görünür bölge spektrumları





M= 2H (41a)
M= Co (41b)
M= Ni (41c)
M= Zn (41d)

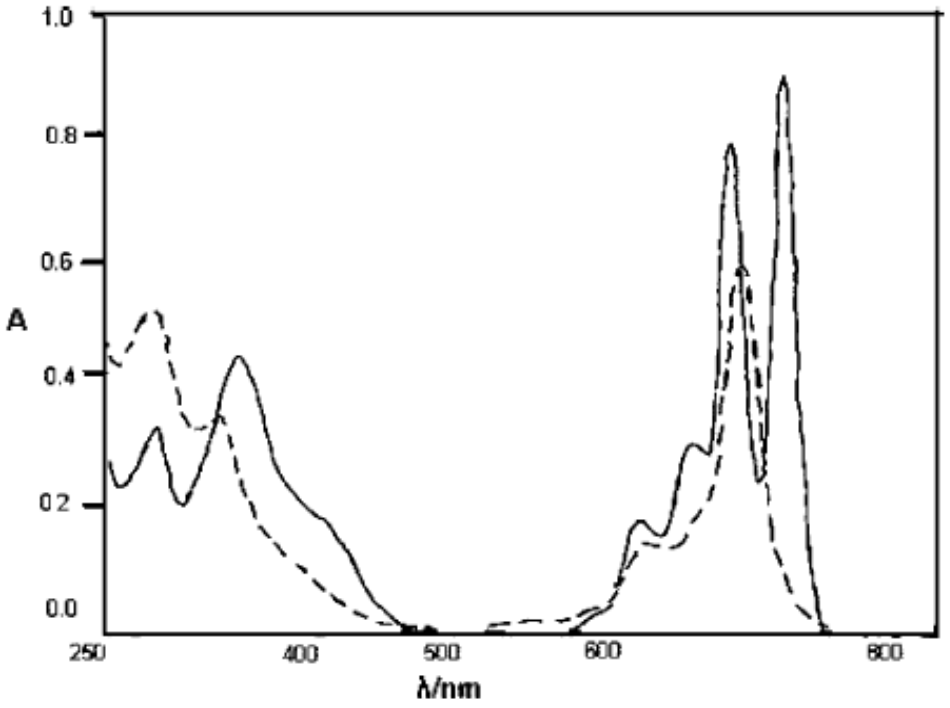
M= 2H (42a)
M= Co (42b)
M= Ni (42c)

Şekil 3.66 Metalli ve metalsiz dört adet naftoksi sübstitüent taşıyan porfirazinlerin sentezi

Metalli ve metalsiz dört adet naftoksi sübstitüent taşıyan fitalosiyaninler elde edilmiştir. 4-nitroftalonitrilin 1-naftol ve 2-naftol ile yer değiştirmesi sonucu fitalonitril türevleri olan 39 ve 40 bileşikleri elde edilmiştir.

1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en ve/veya metal tuzları ortamında 39 ve 40 bileşiklerinin metalsiz ve metallik-fitalosiyaninlere (41a-d, 42a-c) dönüşümü sağlanmıştır (Şekil 2.66).

Bu yeni bileşikler elemental analiz, IR, Uv-Vis ve NMR spektrumlarıyla karakterize edilmiştir (Şekil 2.67) [54].

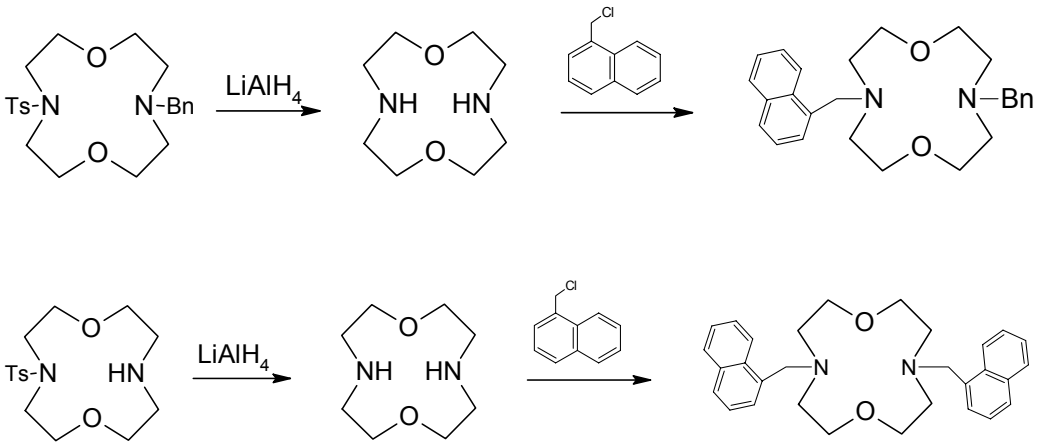


Şekil 3.67 Metalsiz fitalosiyaninin 5b(——) ve Co kompleksinin (– – –) UV-Vis spektrumları

3.5.3. Taç Eterli Yapılar

Naftalen ve antrasen supramoleküler sistemlerde luminofor olarak sıklıkla kullanılan ve oldukça iyi bilinen fluoresans moleküllerdir (Şekil 2.68). Naftalenli azataç eterli bileşiklerin nötral halde fluoresans emisyonu 440 nm'de maksimum gösterir. Trifluoroasetik asit ile asitlendirildikten sonra, maksimum absorpsiyon değeri birkaç nm kırmızıya kayar ve şiddetli naftalen emisyonu 340 nm'de gözlenir . Bu durum, protonlanma ile en düşük uyarılmış haldeki

değişimin sonucudur. Bununla birlikte, dört naftil birimi içeren azataç eterlerin naftalen türü fluoresansı ile ilave edilen proton sayısı paralellik göstermez [55].



Şekil 3.68 Dioksa-diaza-12-crown-4'ten yola çıkılarak flüoresans reseptörlerin sentezi

3.5.4. Dendrimerik Yapılar

Çok iyi tanımlanmış dendrimerler kompleks yapılara sahip kimyasal bileşiklerdir. Yapılarının önceden belirlenmiş bölgelerinde istenilen kimyasal birimleri içeren türlerini hazırlamak mümkündür.

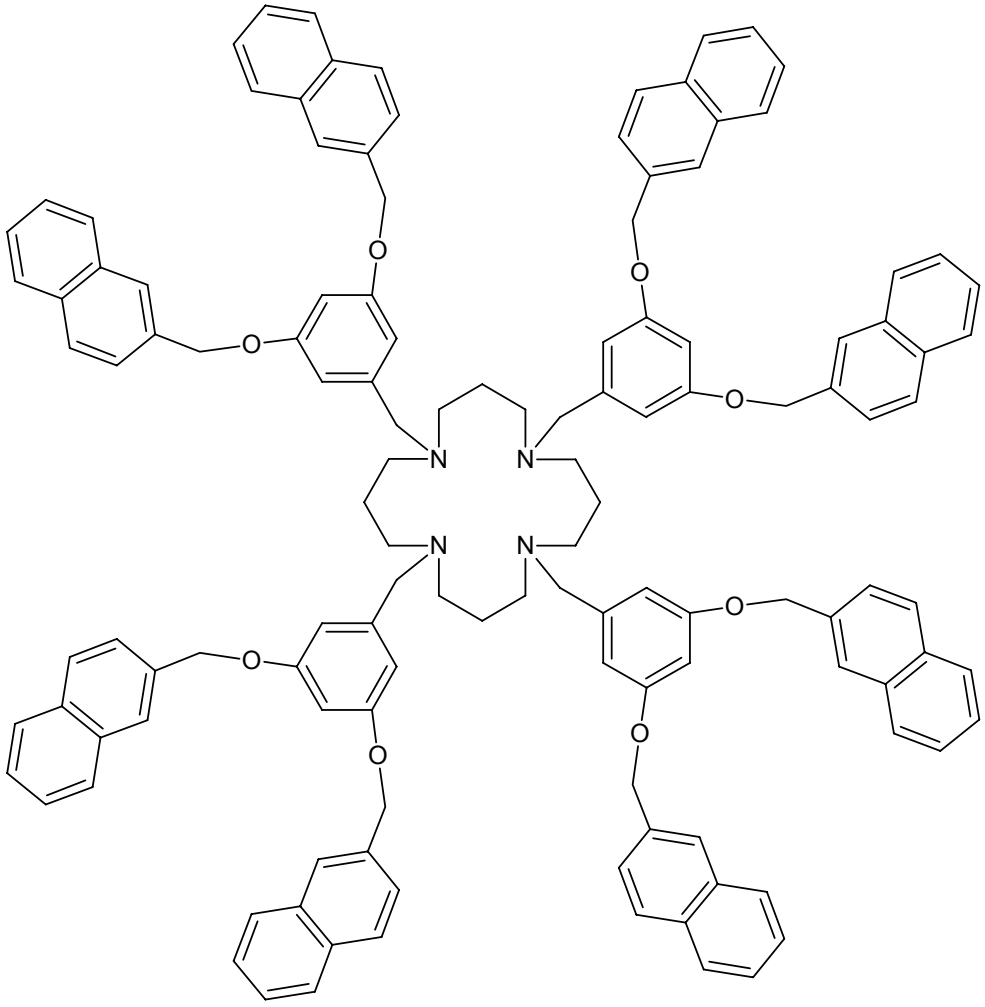
Bu bileşikler sıradışı kimyasal ve fiziksel özellikleri ve geniş bir uygulama potansiyeline sahip olduklarından halihazırda çok sayıdaki bilim adamının dikkatini çekmektedir.

Tetraaza çekirdeği üzerinde naftalen birimleri içeren dendrimerik yapılar da mevcuttur. Bu yapılarda da birden fazla naftalen grubu bulunur. Dendrimetrik bir yapı sı olan bileşikler sentezlenmiş ve yine fluoresans özellikleri incelenmiştir [56].

Dendrimerlerin dinamik iç boşluklara sahiptir. Bu özellik, dendrimerlerin iç kısımlarında bulunan metal iyonlarının kullanımını kolaylaştırır. Ev sahibi-konuk sistemlerindeki araştırmalar, dendrimer yapılarının araştırılması, kaplanmış metal nano-parçacıklarının hazırlanması, dioksijen bağlanması, kademeli kompleksleşme ve tersinir metal kompleks yapıları içeren bileşikler gibi değişik amaçlar için yapılmıştır.

Metal iyonları dendrimer sentezinde kollara ayırma merkezi olarak ve dendronların koordinasyonunda kullanılır. Sürpriz olarak şimdiye kadar metal koordine edebilecek gruplara sahip dendrimerlerden sadece birkaç adet yapılmıştır.

Dört adet dimetoksibenzen ve sekiz adet naftil birimi bağlı tetraazasiklotetradekan dendrimer (**10**) (Şekil 2.69) sentezlenmiştir [57]. Bu bileşiklerin absorpsiyon ve luminesans spektrumları ve tetraazasiklotetradekan halkalarının protonlanması ile oluşan değişiklikler incelenmiştir. Asetonitril-diklormetan (1:1, v/v) çözeltisinde üç çeşit emisyon bandı görülmüştür.



10

Şekil 3.69 Dört adet dimetoksibenzen ve sekiz adet naftil birimi bağlı tetraazasiklotetradekan dendrimer**.**

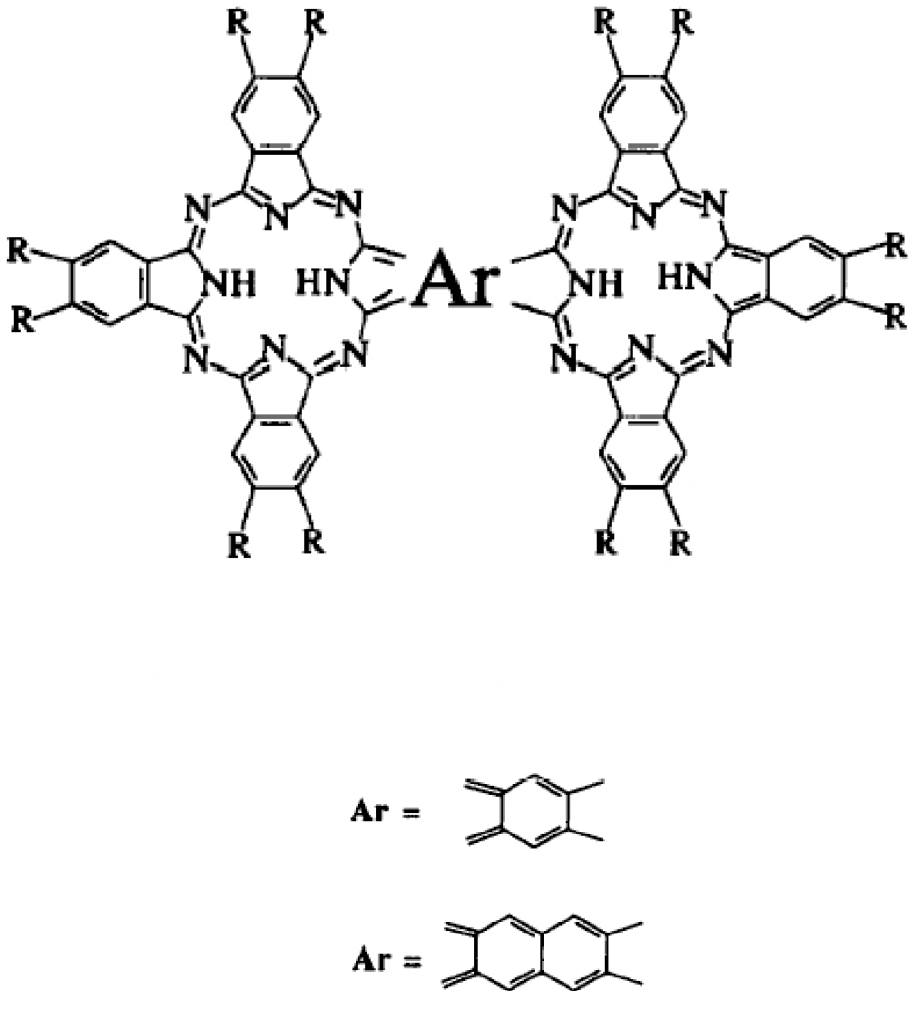
3.5.5. Binükleer ftalosiyaninler

Dimerlerinde köprü konumunda naftalen birimi içeren bileşikler de mevcuttur [58].

Binükleer porfirinlerin zamanla katalitik aktivitelerini kaybettikleri bilinmektedir. Bu nedenden dolayı, termal ve fotokimyasal yönden kararlı ftalosiyanin çekirdeği içeren binükleer fotokatalizörler elektrokimyasal ve fotokatalitik çalışmalarda sentezlenen çok değerli moleküllerdir.

Kovalent bağlı benzen ve naftalen halkaları içeren simetrik binükleer

ftalosiyaninlerin (Şekil 2.70) sentezi ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.



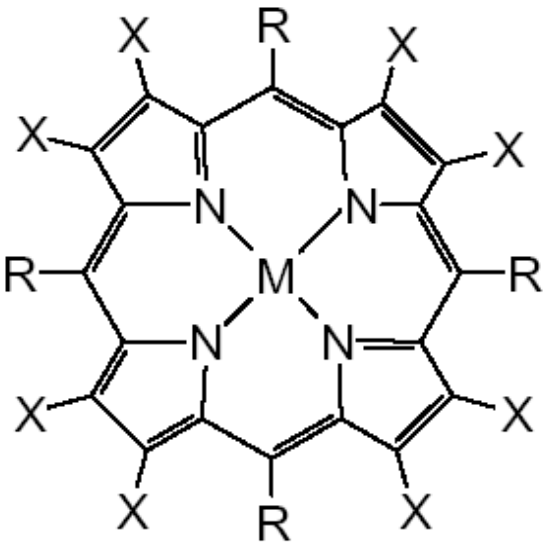
Şekil 3.70 Benzen ve naftalen halkası içeren binükleer ftalosiyaninler [**60**].

Binükleer ftalosiyaninlerin çeşitli yöntemlerle sentezlenmelerine rağmen, naftalen halka içeren binükleer ftalosiyanin ilk defa sentezlenmiştir. Q band absorpsiyonu, spektrumun uzak kırmızı bölgesinde daha düşük enerjiye kaymıştır.

Bu yapının lazer boya, optik veri depolama, iletken metallomak-rosiklik polimer sentezi, elektrokatalitik ve fotokatalitik uygulama gibi birçok alanlarda kullanılma potansiyeli olduğunu göstermiştir [59].

3.5.6. Meso-konumunda çeşitli tolil ve naftil sübstitüenti taşıyan porfirin türevleri

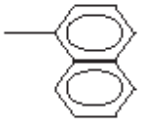
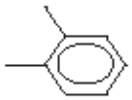
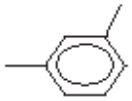
β-pirol konumunda halojen ve diğer sübstitüentleri taşıyan oktabromo türevleri (H_2TTBP, H_2TNBP) [58, 59] ve bu yapıların Zn(II) kompleksleri [61] sentezlenmiş (Şekil 2.71) ve ^{1}H NMR, elektronik, fluoresans spektrumlar ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir.



Şekil 3.71 β-pirol konumunda halojen ve diğer sübstitüentleri taşıyan okta-bromo türevleri (H_2TTBP, H_2TNBP)

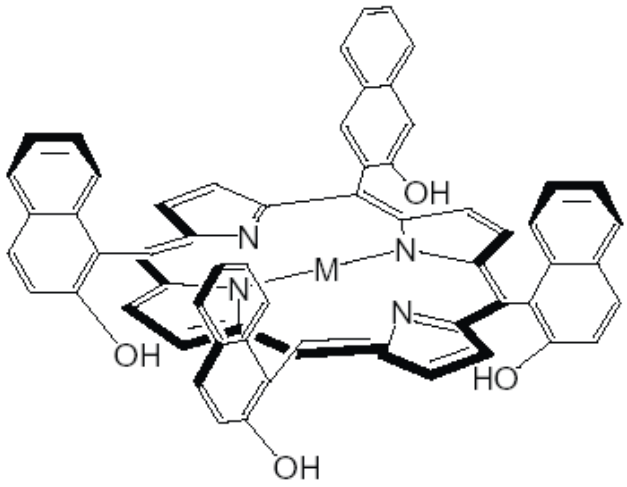
Bu yapılar tolil gruplarının orto-, meta- ve para- konumlarından ve naftil gruplarının α- ve β- konumlarından meso-karbonlara bağlanmıştır (Tablo 2.3). ZnTTHP ve ZnTNHP'nin elektronik spektrumunda hemen hemen aynı Q ve B bandlarına sahip oldukları tespit edilmiştir. Fakat H_2TNHP türevinin B bandında, H_2TTHP'den daha yüksek dalgaboyunu absorbladığı gözlenmiştir.

Tablo 3.3 Orto-, meta-, para—konumlarına bağlı tolil ve mezo karbonlarına α- ve β-konumlarından bağlı naftil grupları içeren porfirinler

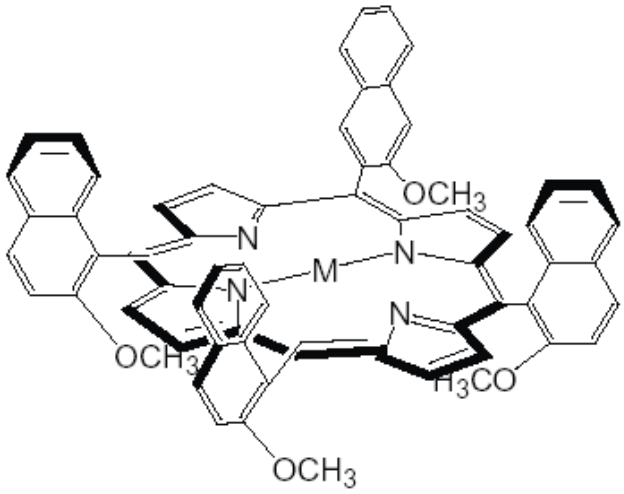
R	X	M	Porfirin
	H	2H	H_2TNαHP
	Br	2H	H_2TNαBP
	H	Zn	ZnTNαHP
	Br	Zn	ZnTNαBP
	H	2H	H_2TNβHP
	Br	2H	H_2TNβBP
	H	Zn	ZnTNβHP
	Br	Zn	ZnTNβBP
	H	2H	H_2TToHP
	Br	2H	H_2TToBP
	H	Zn	ZnTToHP
	Br	Zn	ZnTToBP
	H	2H	H_2TTmHP
	Br	2H	H_2TTmBP
	H	Zn	ZnTTmHP
	Br	Zn	ZnTTmBP
	H	2H	H_2TTpHP
	Br	2H	H_2TTpBP
	H	Zn	ZnTTpHP
	Br	Zn	ZnTTpBP

Mezo-tetrakis(2-hidroksi-1-naftil)porfirin (THNP:24) ve meso-tetrakis(2-metoksi-1-naftil) porfirin (TMNP: 25) ince membran taşıyıcısı olarak hazırlanmıştır (Şekil 2.72 ve Şekil 2.73) [62].

Kurşun iyonunun seçici olarak tepki vermesi, porfirinin meso-konumda naftil grubuna bağlı dört (o-hidroksi veya o-metoksi)sübstitüentinin ve atropisomerlerin bulunma etkisi, PVC ince membran kullanılarak araştırılmıştır. Nötral iyonofor içeren polimerik ISE'ler çok hassas ölçme metodu sağlar, çünkü bunlarla hedef iyonun çap ve şekline göre çeşitli algılayıcı elementleri seçmek mümkündür. Atropisomerleri arasında oluşan (α,α,α,α)-meso-tetrakis(2-hidroksi-1-naftil)porfirin içeren ISE'nin, kurşun iyonuna göre daha iyi seçicilik ve hassasiyet gösterdiği tespit edilmiştir [62].



Şekil 3.72 *meso*-tetrakis(2-hidroksi-1-naftil)porfirin



Şekil 3.73 *meso*-tetrakis(2-metoksi-1-naftil) porfirin

Alkil zincirlerinden basit aromatik gruplara kadar çok değişik periferal sübstitüentler taşıyan porfirazinler hazırlanmıştır. 1,2-dinitril grubu bir makrohalka bünyesinde yer aldığında, ürün bu makrohalkayı periferal konumlarında taşıyacaktır (örneğin, ditia-15-crown-5, tritiasikloheptan, vs.). Çok büyük hacimli gruplar dinitril birimine bağlı olduğunda, siklotetramerizasyon sterik olarak engellenebilir. Bu problem için bir çözüm, önce porfirazin yapısını reaktif bir uç grubu ile hazırlamak, daha sonra hacimli grupları bu reaktif uçlar yoluyla bağlamaktır.

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, tetrapirol türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyaninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Bunların boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

Bu çalışmada İTÜ Kimya Bölümü Anorgonik Kimya Anabilim Dalında sürdürülmekte olan tetrapirol türevleri üzerindeki çalışmaların bir devamı olarak merkezde bir porfirazin ünitesi ve buna bağlı fonksiyonel gruplar içeren moleküller sentez edilecektir.

Supramoleküllerin oluşumunda π-π etkileşimleri de yaygın olarak kullanılagelmektedir. İlk aşamada porfirazin çekirdeğinin aromatik π elektronlarına doğrudan bağlı naftalen birimlerinin istenilen π elektron yoğunluğunu sağlayabileceği düşünülerek yeni bir sentez programı hazırlanmıştır.

Çıkış maddesinin 1- klorometil naftalen olduğu bu şemada önce siyanometil türevi elde edilip bu ürünün I_2 ile oksidasyonu fumaro ve maleonitril türevlerini verecektir. Porfirazin sentezi için gereken maleonitril türevi magnezyum alkolat ile siklotetramerizasyon reaksiyonuna sokulacaktır.

Burada ilk akla gelebilecek engel hacimli naftalen sübstitüentlerinin sterik olarak ortaya çıkaracakları sorunlar olsa da, bu durum ancak deneysel sonuçlarla kanıtlanabilir.

5. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

5.1. Kullanılan Maddeler

1-(klorometil)naftalin, Etanol, potasyum siyanür, sodyum sülfat, iyot, metanol Et_2O, azot gazı, amonyak gazı, glikol, Na metali, magnezyum talaşı, n-bütanol, kloroform, silika jel, diklormetan, aseton, triftaloasetik asit, $Cu(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2$ ve $CHCl_3$.

5.2. Kullanılan Cihazlar

IR spektrumları için : Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi

Uv-Vis spektrumları için : Unicam UV-Vis spektrofotometresi

Elementel Analiz için : TUBITAK Marmara araştırma merkezi

^{1}H-NMR spektrumları için : Bruker 250 MHz spektrometre (TMS referansıyla)

Kütle spektrunları için : Varian 711 ve VG Zabspec spektrometresi

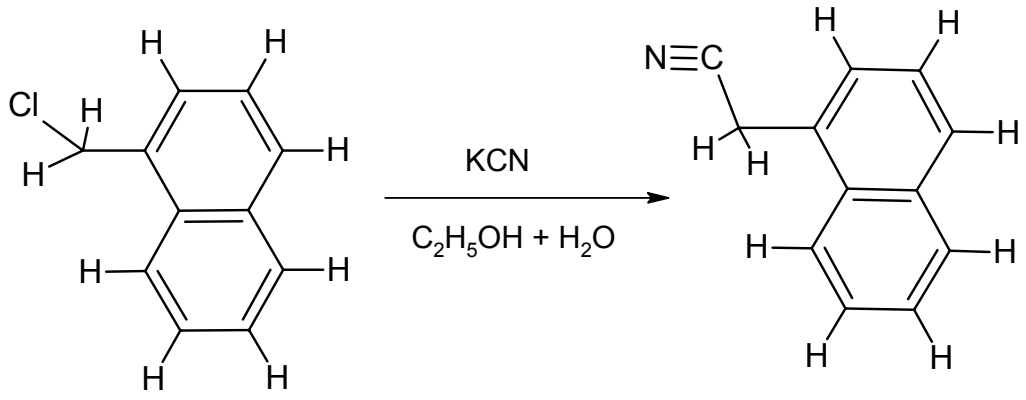
6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. 1-naftilasetonitril Sentezi

5 g 1-(klorometil)naftalen 20 mL sıcak etanol içinde çözüldü. Ayrıca 8 mL su ve 4 mL etanol karışımı hazırlanarak içinde 2 g KCN tuzu çözüldü. Daha sonra bu iki karışım geri soğutucu altında 7 saat süreyle kaynatıldı.

Sonuçta kırmızı renkli iki ayrı fazı olan bir madde oluştu. Karışım süzüldükten sonra oluşan madde etanol fazına alındı. Etanol fazı Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra tekrar süzüldü ve elde edilen süzüntünün etanolü uçuruldu.

Sonuçta oluşan madde dietil eterde çözüldü ve aktif karbon ile geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Aktif karbon süzülerek ayrıldı ve karışımdan dietil eter uçuruldu. Geride kalan madde soğutuldu ve beyaz kristallerin çöktüğü gözlendi (Şekil 5.1). Bu maddenin IR'si çekildiğinde 1-naftilasetonitril'in elde edildiği görüldü.



Şekil 5.1 1-naftilasetonitril Sentezi

6.2. 1,2-bis(naftil)dinitril türevleri

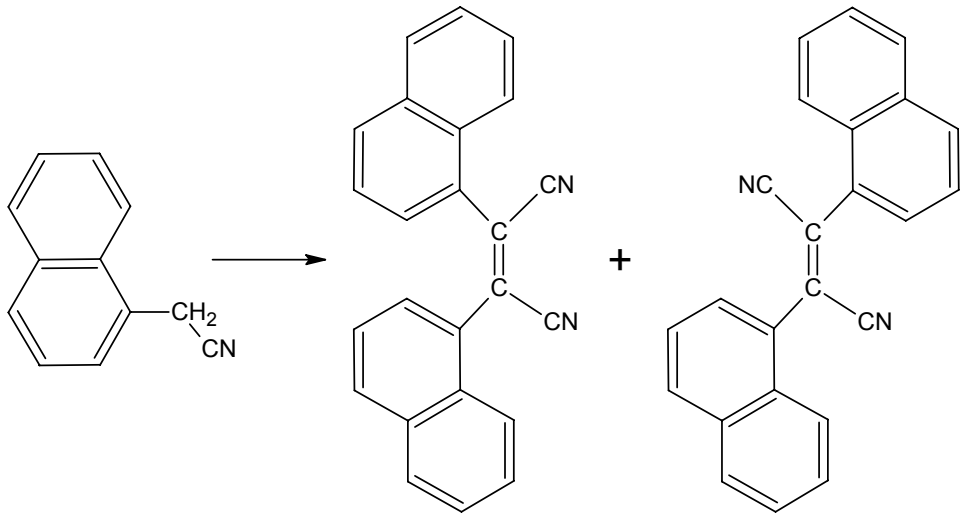
2,10 g (12,56 mmol) 1-naftilasetonitril ve 3,19 g I_2 (12.56 mmol) alınarak 10 mL (1:1) Et_2O-MeOH içerisinde çözüldü. Daha sonra bu karışım azot ortamında ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklılğına kadar soğutulduktan sonra taze hazırlanan 2,0 M 14 mL NaOMe (2,2 equvalent) çözeltisi 30 dakika içinde damla damla azot ortamında eklendi.

Elde edilen yeni karışım azot ortamında ve geri soğutucu altında 3-4 saat kaynatıldı. Bu süre içerisinde oluşan çökelek miktarı arttı. Daha sonra oluşan çökelti oda koşullarında filtre edilerek karışımdan ayrıldı. Elde edilen katı oda koşullarında su ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

Elde edilen katının IR'si çekildiğinde 1,2-bis(naftil)maleonitril'in (Şekil 5.2) elde edildiği görüldü. Ancak madde maleonitril ve fumaronitril karışımıdır.

Tablo 5.4 1,2-bis(naftil)dinitril

Tepkimenin verimi: 0,87g, %21
FT-IR, $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3058 (H-Ar), 2197 (C≡N), 1607, 1509, 1341, 1245, 1164, 1087, 950, 843, 800, 770 cm^{-1}.



Şekil 5.2 1,2-bis(naftil)maleonitril sentezi

6.3. 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin

0,5 g (1,51 mmol) 1,2-bis(naftil)maleonitrile 30 mL etilen glikol ilave edildi. Karışım 115^{o}C a kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta karışıma küçük bir parça (~0,12 g) Na metali eklendi. Daha sonra karışımın içerisinden NH_3 gazı baloncuklar oluşturacak şekilde gönderildi ve karışım karıştırılarak 1,5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen karışım sıcak olarak süzüldü.

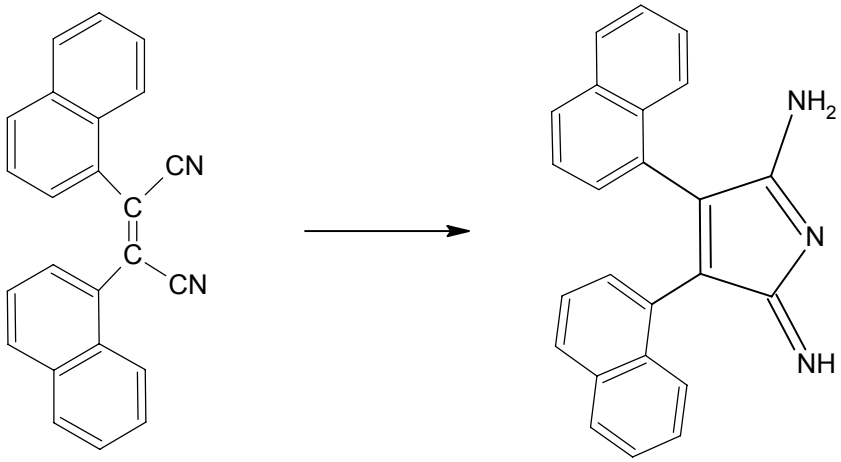
Oluşan süzüntü buz (~200 mL) üzerine döküldü. Açık kahverengi renkli çökeltinin oluştuğu gözlendi. Çökelti süzüldü ve suyla yıkandı. Elde edilen katı kloroform içinde çözülerek istenen maddenin kloroform ortamına geçmesi sağlandı.

Çözelti daha sonra Na_2SO_4 kullanılarak kurutuldu. Çözücü olan kloroform vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan ürünün sarı-kahverengi bir madde olduğu gözlendi (Şekil 5.3).

Etilen glikoldan filtre edilen ayrılan ve tepkimeye girmeyen fumaronitril tekrar kullanılmak üzere kurutuldu ve saklandı.

Tablo 5.2 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin

Tepkimenin verimi : 94 mg (%18)
FT-IR, ν_{max}/(cm^{-1}): 3291 (N-H), 3054 (H-Ar), 1645, 1509, 1391, 1214, 1163, 1086, 947, 859, 799, 773 cm^{-1}.



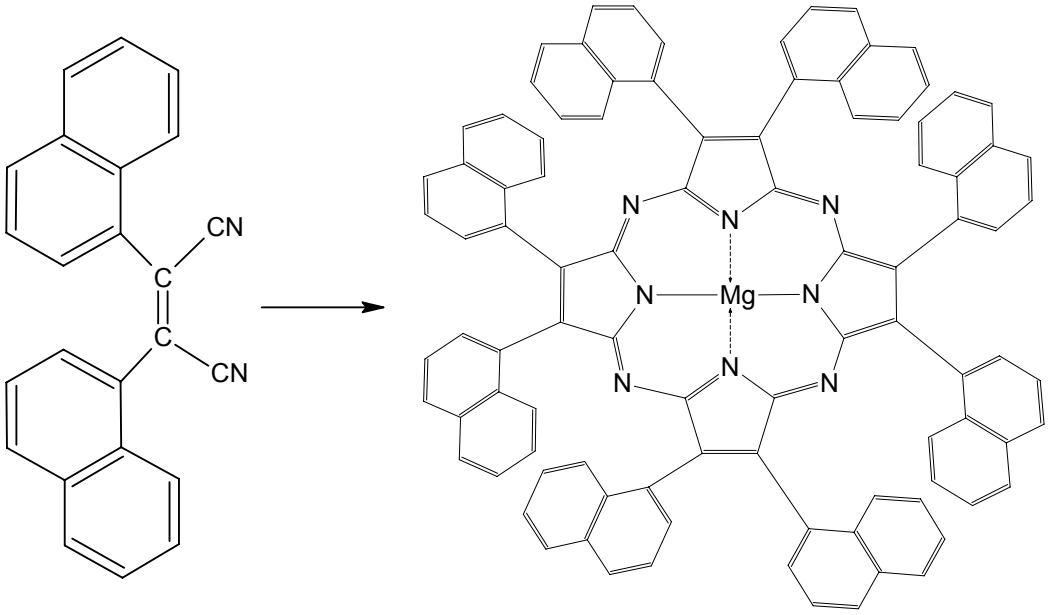
Şekil 5.3 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin sentezi

6.4. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato]magnezyum(II)

6 mg (0,25 mmol) Mg ve küçük bir I_2 kristali 20 mL n-bütanolde yaklaşık 8 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılarak. Mg un çözünerek magnezyum butilat oluşturması sağlanmıştır. Magnezyum butilat çözeltisine 174 mg (0,5 mmol) 3,4-(1-naftil)prolin-2,5-diimin azot altında ilave edildi ve 10 saat geri soğutucu altında kaynatma işlemine devam edildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü ve çöken kısım alındı.

Ham ürün etanol ve saf su ile yıkandı. Kalıntı kloroform fazına alınarak süzüldü. Kloroform fazı susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutularak, uçuruldu. Sonuçta koyu yeşil renkli ürün olan 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinat]magnezyum(II) elde edildi (Şekil 5.4).

Son olarak saf porfirazin silika jel üzerinde metanol/kloroform (1:20) karışımı ile kromatografi ile elde edildi. Ürün kloroformda çok iyi çözünmektedir. Bu bileşiğe ait FT-IR, UV-görünür bölge ve ^{1}H-NMR spektrumları alındı. Elde edilen ürün kloroform, diklorometan ve asetonda çözünmekte n-heksanda çözünmemektedir.



Şekil 5.4 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato]magnezyum(II) sentezi

Tablo 5.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato]magnezyum(II)

Tekimenin verimi : 117,76 (%70)
FT-IR, $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3053 (H-Ar), 1593, 1506, 1388, 1253, 1213, 1140, 1048, 943, 843, 795, 756 cm^{-1}.
^1H NMR (d- kloroform 250 MHz): 7,52-7,24 (m, 7H, Ar-H).
MS (FAB): m/z $C_{96}H_{56}N_8Mg$ için hesaplanan : $[M]^+$, 1345,86 Bulunan : $[M^{+2}]^+$, 1347,95

6.5. [2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion]

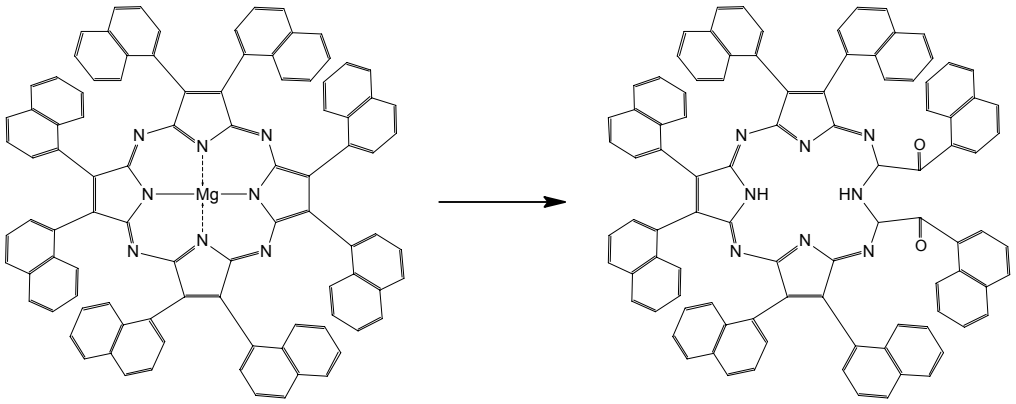
2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazin]magnezyum(II) bileşiğinden 135 g (0,1 mmol) minimum miktardaki trifloroasetik asitte (~3 mL) çözüldü ve oda sıcaklığında azot altında 3 saat karıştırlıdı. Reaksiyon karışımı damla damla buzun üzerine eklendikten sonra %25 lik amonyak çözeltisiyle nötralize edildiğinde çökelti oluşmuştur. Karışım filtre edildi. Çökelek kloroform fazına alındı ve kloroform çözeltisi iki kere su ile ekstrakt edildi.

Organik fazı Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü uçuruldu ve yeşil renkli metalsiz seko-porfirazin elde edildi (Şekil 5.5). Son olarak ham seko-porfirazin silika jel üzerinde metanol/kloroform (1:20) karışımı ile kromatografi yapılarak saflaştırıldı.

Table 5.4 [2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion]

Tepkime verimi : 79,41 mg (60%).
FT-IR, $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3286 (N-H), 3046 (H-Ar), 1720 (C=O), 1653, 1503, 1336, 1260, 1083, 940, 856, 798, 743 cm^{-1}.
^1H NMR (d-kloroform 250 MHz): 7,88-7,25 (m,7H, Ar-H), -0.85 (br s, 2H, NH).
MS (FAB): m/z $C_{96}H_{58}N_8O_2$ için hesaplanan : $[M]^+$, 1355,569 Bulunan : $[M]^+$, 1355,832

Bu bileşiğe ait FT-IR, UV-görünür bölge ve ^1H-NMR spektrumları eklerde verilmiştir.



Şekil 5.5 [2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] sentezi

6.6. Metalli seko-porfirazinlerin genel elde yöntemleri

132 g [2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] bileşiği 10 mL $CHCl_3$ içeriside [Cu(OAc)2 (181,6 mg, 1 mmol), Zn(OAc)2 (183,4 mg, 1 mmol) veya Co(OAc)2 (177 mg, 1 mmol)] metal tuzlarıyla 15 mL etanolda karıştırılır ve yaklaşık 4 saat süreyle azot altında geri soğutucu ile kaynatılır. Karışımın süzülmesiyle elde edilen çökelekte ham ürün ve fazla olan metal tuzu bulunur. Çözünmeyen metal tuzları filtre edilerek ayrılır. Süzüntünün düşük basınçta hacmi minimum yapılır ve 100 mL n-heksana damla damla eklenir.

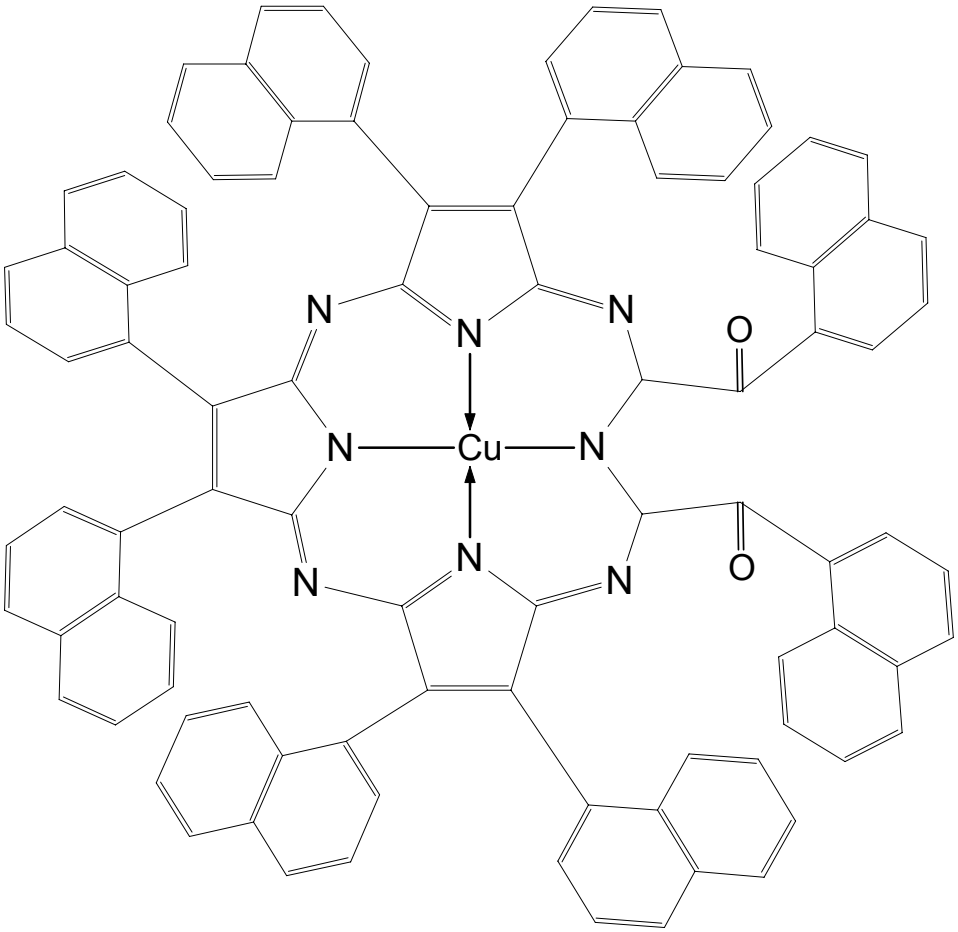
Son olarak ham seko-porfirazin silika jel üzerinde metanol/kloroform (1:50) karışımı ile kromatografi yapılarak saflaştırılır.

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Cu(II)

Yukarıda anlatılan yöntemle elde edilen bakır(II) seko-porfirazinin (Şekil 5.6) FT-IR spektrumu ve UV-Vis spektrumu ekte verilmiştir.

Table 5.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Cu(II)

Tepkime verimi : 42 mg (30%).
FT-IR, $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3040 (H-Ar), 1706 (C=O), 1583, 1506, 1420, 1333, 1256, 1213, 1083, 1013, 950, 860, 793, 750 cm^{-1}.



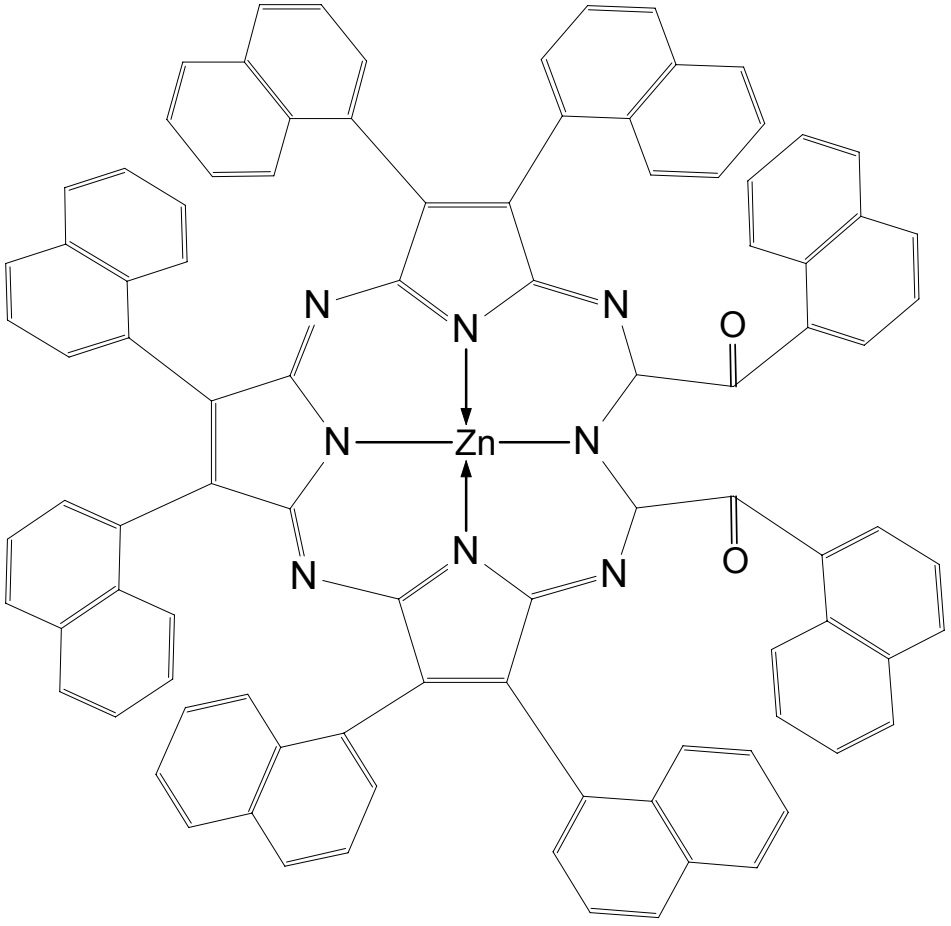
Şekil 5.6 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Cu(II)

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Zn(II)

Yukarıda anlatılan yöntemle elde edilen çinko(II) seko-porfirazinin (Şekil 5.7) FT-IR spektrumu ve UV-Vis spektrumu ekte verilmiştir.

Table 5.6 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Zn(II)

Tepkime verimi : 28 mg (20%).
FT-IR, $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3046 (H-Ar), 1713 (C=O), 1555, 1510, 1413, 1340, 1256, 1203, 1020, 948, 856, 796, 750 cm^{-1}.
^1H NMR (d- kloroform 250 MHz): 7,76-7,25 (m, 7H, Ar-H).



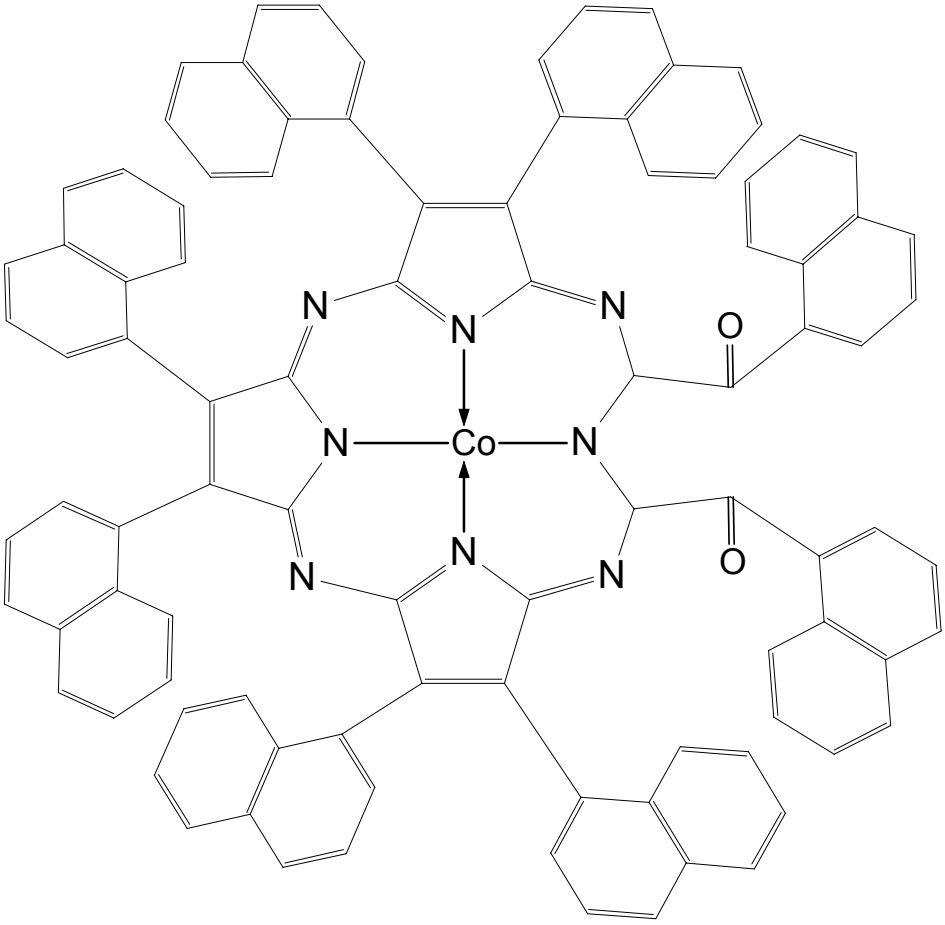
Şekil 5.7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Zn(II)

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Co(II)

Yukarıda anlatılan yöntemle elde edilen kobalt(II) seko-porfirazinin (Şekil 5.8) FT-IR spektrumu ve UV-Vis spektrumu ekte verilmiştir.

Table 5. 7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]Co(II)

Tepkime verimi : 48 mg (35%).
FT-IR, $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3060 (H-Ar), 1720 (C=O), 1556, 1533, 1406, 1333, 1253, 1210, 1156, 1023, 940, 856, 793, 770 cm^{-1}.



Şekil 5.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Co(II)

7. SONUÇLAR VE YORUMLAR

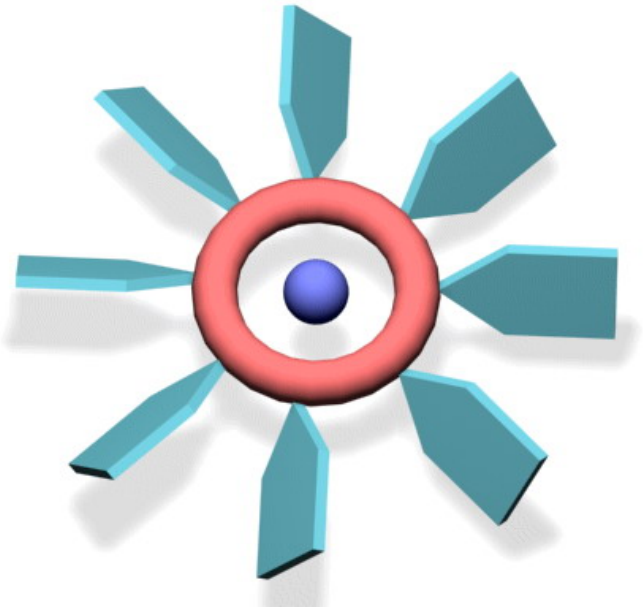
Simetrik porfirazin türevleri genel olarak cis-konumundaki doymamış 1,2-dinitril türevlerinin uygun bir metalin (genellikle magnezyum) kalıp (template) etkisiyle oluştuğu bilinmektedir. 1937 yılında ilk defa Linstead tarafından sentezi yapılan porfirazin bileşiği de difenilmaleonitrilin siklotetramizasyonu ile elde edilen oktakis(fenil)porfirazinatomagnezyum bileşiği olumuştur.

Porfirazin bileşikleri aynen ftalosiyaninlerde olduğu gibi Linstead'ın bu yoğun ve bilinçli araştırmaları ile literatüre kazandırılmış bileşiklerdir. Porfirazin üzerindeki araştırmaların ftalosiyaninlerin ölçeğine varmamasının en önemli nedenlerinden biri ve hatta birincisi doymamış cis-1,2-dinitril başlangıç maddesinin elde edilmesindeki güçlük olmuştur. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu gibi istenilen yapıyı sağlayan başlangıç maddeleri daha sonra sentez edilmeye başlanmış ve bir ölçüde de olsa porfirazin kimyasında önemli bir canlanma sağlanmıştır. Ancak bu bileşiklerin hepsinde yer alan 8-S-sübstitüenti bir ölçüde birbirine benzer kimyasal ve spektral özelliklerine sahip ürünlerin oluşmasına yol açmıştır.

Doymamış 1,2-dinitril bileşiğini elde edebilmek için uygulanabilecek yöntemlerden biri arilasetonitril'in I_2 ile yükseltgen kapling (kenetlenme) reaksiyonudur. Bu reaksiyon piridin-4-asetonitril dimerleştirilmesinde başarıyla uygulanmış 1,2-bis(4-pridil)maleonitril iyi bir verimle elde edilebilmiştir.

Porfirazinlerdeki düzlemsel yapı nedeniyle agregasyon çok önemli olmakta ve moleküllerin spektral etkilerinin büyük ölçüde etkilemektedir. Periferal konumlardaki sübstitüentler bu noktada önem kazanmakta ve yerine göre agregasyonu asgariye indirebilmektedir. Oktakis(tiyoalkil veya aril) sübstitüe türevlerde bu durum pek çok örnekle kanıtlanmıştır. Hacimli naftalen gruplarının doğrudan periferal konumlara eklenmesi sonucunda elde edilecek ürünlerin, naftalen birimlerinin porfirazin ile aynı düzlemde yer almamasından

ötürü agregasyonun bozulacağı ve daha iyi çözünen bir porfirazin bileşiğinin ortaya çıkacağı düşünülerek bu çalışma başlatılmıştır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Periferal konumlarda sekiz adet naftil bulunduran MgPz modeli

Ancak magnezyum porfirazin hâlinde beklenilen yapı korunurken, metalsiz porfirazine geçilmek istendiğinde pirol ünitelerinden birinin oksidasyonu sonucu kısmen yükseltgenmiş seko-porfirazin yapılarının oluşumu ile karşılaşılmıştır.

Periferal konumlarda sekiz adet grup (1-naftil) bulunduran yeni yapı olan 1,2-bis(naftil)dinitril bileşiği 1-naftilasetonitril bileşiğinin I_2 ortamında oksidatif çiftleşmesi ile elde edilmiştir [63]**.** Katı ürün olan 1,2-bis(naftil)dinitril bileşiği %21 verimle oluşturulmuştur. Bu madde maleonitril ve fumaronitril karışımıdır. Naftil gruplarının hacimli yapıları nedeniyle maleo-nitril türevinin karışımda az miktarda bulunacağı beklenmekteydi. Elde edilen madde de beklendiği gibi bir durum olduğu ve ihmal edilebilir miktarda maleo-nitril olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünün normal koşullarda ($Mg(OR)_2$ nin porpanol veya bütanolda geri soğutucu altında kaynatılması) porfirazine dönüşmemesindeki isteksizliği de karışımdaki maelonitril oranın oldukça düşük olduğu sonucunu desteklemiştir. Bu sorun fumaronitril türevinin, bu bileşiğe karşılık gelen ve

propanolda veya bütanolda geri soğutucu altında kaynatılma ile daha kolay makrohalkalı yapıya dönüşebilen pirolin türevine aktivasyonu ile çözüldü [64].

Ftalonitrilden izoiminoindoline geçilmesinde olduğu gibi sodyum alkolat içeren bir ortamda fumaronitril türevi çözülüp kaynamakta olan çözeltiden NH_3 gazı geçirildiğinde 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen bileşik porfirazin oluşumu için son derece uygun bir ara üründür.

3,4-(1-nafatil)pirolin-2,5-diimin bileşiğinin porfirazine dönüşümü magnezyum bütanolatın template etkisiyle sağlanmıştır. Siklotetramizasyon sonucu yeşil renkli oktakis(1-naftil)porfirazinatomagnezyum %70 verimle elde edilmiştir. Elde edilen bileşiğin kloroform, diklorometan ve aseton içinde çözünürken n-heksan gibi apolar hidrokarbon çözücülerde çözünmediği belirlendi.

İlk başta elde edilen porfirazinin oktakis(dimetilamino)porfirazin de olduğu gibi seko-porfirazine yükseltgenmesi beklenmiyordu. Kuvvetli asitlerle muamele edilen magnezyum porfirazinlerde genel olarak karşılaşılan sonuç makrohalka çekirdeğinde yer alan magnezyum iyonunun iki proton ile yer değiştirmesi yani metalsiz porfirazine geçilmesidir.

Bu aşamada kuvvetli asit olarak HCl veya H_2SO_4'ün oldukça derişik sulu çözeltileri kullanılabileceği gibi doğrudan trifloroasetik asit kullanarak bu organik asidin hem kuvvetli bir asit hem de iyi bir çözücü olmasından yararlanılabilmektedir. Çözünmüş ara adım reaksiyonun %100 oranında metalsiz porfirazine dönüşümü mümkün kılmaktadır. Magnezyum porfirazin, metalsiz porfirazin dönüşümü sırasında tek beklenmedik reaksiyon Hoffmann ve Burrett grubu tarafından seko-porfirazin oluşumuyla ortaya çıkan oktakis(dimetilamino)porfirazinatomagnezyumdur.

Ancak substitüenlerin beklenmedik şekilde farklı olması bizi farklı mekanizmaları araştırmaya yöneltmiştir [44,47,65]. Öncelikle naftil gruplarının porfirazin çekirdeğindeki 18-π elektron sistemine elektron donorlüğü bakımından dimetilamino grupları ile karşılaştıramayacak kadar farklıdır. Bu durumu naftil substitüent içeren yapılara ait Q bandındaki absorbsiyon kayması da desteklemektedir. Metalsiz porfirazine geçiş reaksiyonunda kullanılan göreceli olarak güçlü asitler (trifloroasetik asit gibi) dimetilamino gruplarının çekirdeğe elektron vericiliğine naftil gruplarına göre daha fazla engel oluşturur.

Pirol halkalarından birinin kırılmasını asıl nedenlerinden biri de porfirazin çekirdeği etrafında bulunan sekiz tane büyük naftil gruplarının sterik etkisidir. Bunların sonucu olarak metalsize geçişte önceki çalışmalarda bahsedilen [44] singlet-oksijenin siklo katılması sonucu yükseltgenme gerçekleşmektedir. Fenil türevlerinde böyle bir durum bildirilmediği dikkate alınırsa seko-porfirazine geçişte ana nedenin sterik etki olduğu sonucu çıkarılabilir.

Metalsiz porfirazine geçiş işlemi inert ortamda yapılmasına karşın beklendiği şekilde metalsiz porfirazin oluşmamış seko-porfirazin oluşmuştur. Bu da substitüentleri naftil olan porfirazinlerin seko-porfirazin türevlerine yükseltgenme eğiliminin dimetilamino sübstitüentleri içeren yapılara göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kütle spektrumu sonuçlarından da magnezyum porfirazinattan metalsiz seko-porfirazine geçiş açık bir şekilde görülmektedir.

Metalsiz seko-porfirazinden diğer porfirazinler için uygulanan yöntemle Cu(II), Zn(II) ve Co(II) tuzları kullanılarak bu metallerin kompleksleri elde edilmiştir. Bunlarla ilgili elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerler birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermiştir (Tablo 6.1).

Tablo 6.1 Porfirazinlerin elementel analiz sonuçları*.

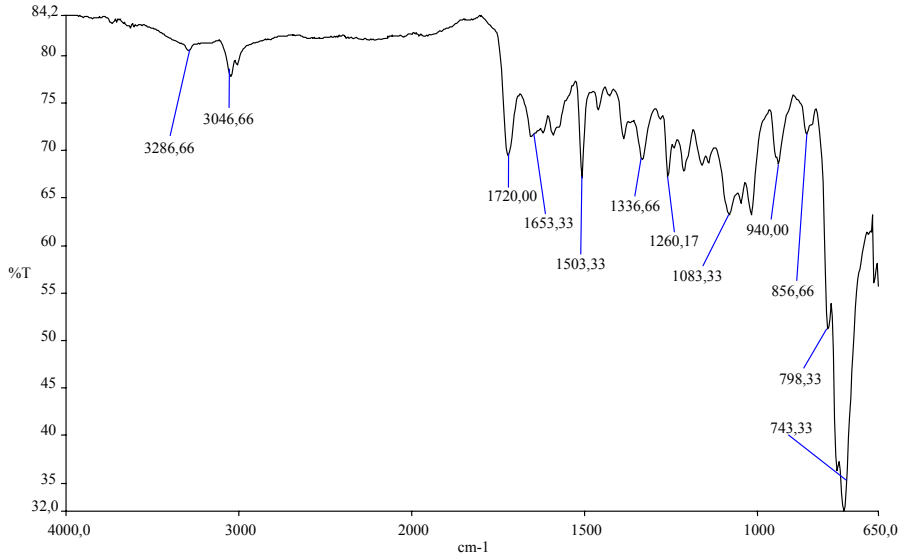
Bileşikler	C	H	N
MgPz	85.43 (85.67)	4.37 (4.19)	8.54 (8.33)
Seko-H_2Pz	87.25 (87.12)	4.30 (4.42)	8.32 (8.47)
Seko-CuPz	83.37 (83.25)	4.18 (4.07)	8.17 (8.09)
Seko-ZnPz	83.28 (83.14)	4.19 (4.07)	8.21 (8.08)
Seko-CoPz	83.40 (83.53)	3.98 (4.09)	8.01 (8.12)

* Gerekli değerler parantez içinde verilmiştir.

7.1. IR Spektrumları

3,4-(1-fenil)pirolin-2,5-dimin bileşiğinin FT-IR spectrumunda N–H gerilim titreşimi 3291 cm^{-1} de, aromatik C–H pikleri 3054 cm^{-1} de ve substitüent naftalenlerin karakteristik piki 773 cm^{-1} de olduğu gözlenmiştir. Bu değerler literatürlerde daha önceden belirtilen değerlerle örtüşmektedir.

3,4-(1-fenil)pirolin-2,5-dimin yapısının porfirazine geçişinden sonra N–H titreşimi (3291 cm^{-1}) kaybolmaktadır. Metalsiz porfirazin çekirdeğindeki N–H gerilim absorbsiyonu 3286 cm^{-1} de gözlenmiştir. Magnezyum porfirazinin asidik ortamda metalsizleştirilmesinde periferal konumdaki bir pirol halkasında yükseltgenme oduğunu 1700 cm^{-1} de absorbsiyon pikinin oluşması desteklemektedir (Şekil 6.2) **[**47,65**].**



Şekil 6.2 Metalsiz seko-porfirazinin FT-IR spektrumu

Bütün porfirazin türevlerinin FT-IR spektrumlarında aromatik C–H pikleri 3060-3040 cm^{-1} ve substituent naftatilin gruplarının karakteristik pikleri 773-750 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu sonuçlar da bize bu yapıların naftil substituent içeren seko-porfirazinler olduğunu gösterir.

7.2. NMR Spektrumları

Metalsiz seko-porfirazin çekirdeği içindeki N–H taki proton ^{1}H NMR spektrumunda geniş bantta δ= -0,85 ppm de belirlenmiştir. Çekirdekteki protonların tipik perdelenmesi metalsiz porfirazinlerin ^{1}H NMR spektrumundaki karakteristik özelliğidir.

Burada porfirazinin aromatik yapıda bir 18-π elektron sistemine sahip olması ana nedendir. Molekülün tam ortasında yer alan iki protonun π-elektronlarınca

perdelenmesi normal organik bileşiklerde karşılaşılan bir durum olmayıp; ftalosiyanin, porfirazin ve porfirin gibi tetrapirol türevlerinin karakterizasyonunda büyük ölçüde yardımcı olur.

Tetrametilsilan (TMS)'dan daha kuvvetli alandaki bu protonlar porfirazin ve ftalosiyaninlerde çözücü ve konsantrasyona bağlı olmakla birlikte genellikle -5,0 ile -10,0 ppm arasında bir kimyasal kayma değeri gösterirler. Burada iç N-H protonları için gözlenen d=-0,85 ppm değeri aromatik yapının seko-porfirazine dönüşüm sonucu kısmen deformasyonuna dayanabilir.

^{1}H NMR spektrumunlarında diamagnetik olan 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazin]magnezyum(II), [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil))-2-seko-2,3-diokso-porfirazinato]çinko(II) bileşiklerinde beklendiği şekilde naftil gruplarına ait bir kimyasal kayma açıkca görülmüştür. Naftil protonuna ait bir multiplet 7-8 ppm civarında gözlenmiştir.

7.3. Elektronik Spektrumlar

Elektronik spektrum özellikle porfirazinlerin yapısını belirlemek için kullanılır. Porfirazinlerin UV-Vis spektrumunda Q bandında 640 nm ve B bandında UV bölgesine yakın yerlerde 348 nm civarında π-π^* geçişine karşılık gelen yoğun absorbsiyonlar baskın olarak bulunur.

Periferal konumlarda elektron verici grupların bulunması Q bandında betakromik kaymaya neden olur. Bu çalışmadaki porfirazinlerin ($CHCl_3$ içinde) UV-Vis spektrumlarında π-π^* geçişine karşılık gelen tek B band absorbsiyonu 340–348 nm civarında (Tablo 6.2) gözlenmiştir. Metalsiz seko-porfirazin türevinde ise Q bandı porfirazin çekirdeğinin simetrisindeki azalmadan dolayı 620 ve 676 nm de bulunan iki pike ayrışmıştır.

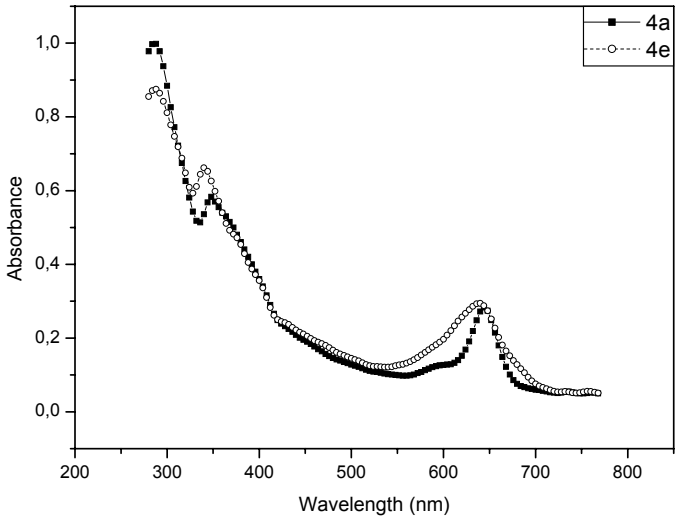
Uzun dalga absorbsiyonundaki Q bandında hemen hemen hiçbir anlamlı kaymanın olmaması naftil sübstituent içeren seko-porfirazinler ile dimetilamino substituent içeren porfirazinler arasındaki önemli farklardandır (Şekil 6.3).

Değişik konsantrasyonlara karşılık gelen absorbsiyon çalışmaları büyük naftalin gruplarından dolayı 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazin]magnez-

yum(II), [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] bileşiklerinde bir agregasyon gözlenmemiştir.

Tablo 6.2 Porfirazinlerin kloroformdaki UV-Vis verileri

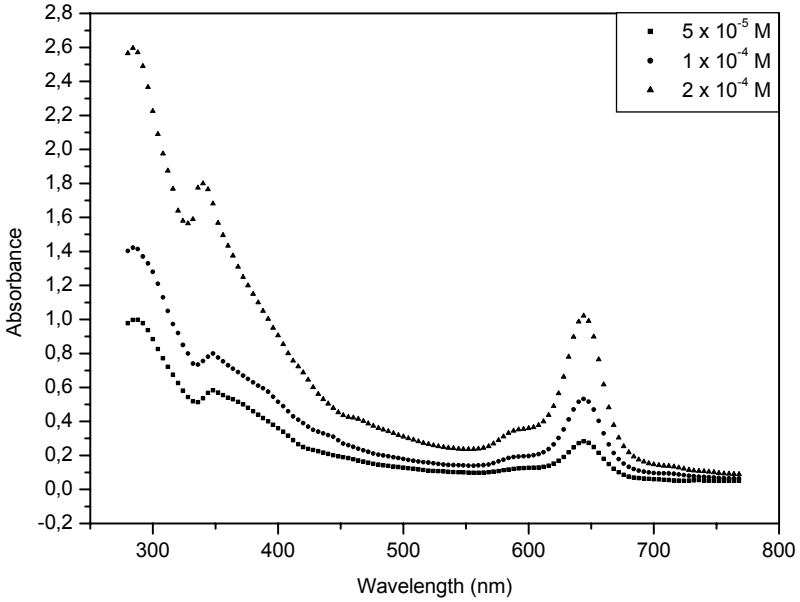
Bileşikler	λ/nm (log ε / dm^3 mol^{-1} cm^{-1})			
MgPz	288 (3.70)	348 (3.46)	644 (3.15)	
Seko-H_2Pz	284 (3.69)	348 (3.52)	620 (2.94)	676 (3.01)
Seko-CuPz	288 (3.68)	348 (3.55)	632 (3.16)	
Seko-ZnPz	288 (3.67)	344 (3.58)	644 (3.35)	
Seko-CoPz	288 (3.64)	340 (3.52)	640 (3.17)	



Şekil 6.3 MgPz ve seko-CoPz nin kloroformda UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

Beklendiği gibi elde edilen porfirazin türevlerinde, 1-naftil substituenti bulunan porfirazinlerde çekirdeğin absorbsiyonun yanı sıra naftil gruplarının π-π* geçişine karşılık gelen UV-Vis bölgesinde 284-288 nm aralığında yoğun bir absorbsiyon oluşmuştur.

Magnezyum porfirazinatın 2.10^{-4} – 5.10^{-5} M aralığındaki elektronik spektrumları alındığında çalışılan bu konsantrasyon aralığında perifral büyük naftil gruplarından dolayı agregasyona uğramadığı belirlenmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4 MgPz nin kloroformda değişik derişimlerdeki UV-Vis spektrumları

Sonuç olarak periferal konumlarda sekiz naftil grubu bulunan yeni bir magnezyum porfirazin tanımlanmıştır. Metalsiz türevine dönüştürme aşamasında porfirazinin seko-porfirazine yükseltgenmesine neden olan en önemli faktör sekiz tane büyük yapılı naftil grubunun sterik etkisidir.

KAYNAKLAR

[1] **Gündüz, T.,** 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara.

[2] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.,** 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol II. CRC, Florida.

[3] **De Diesbach, H. and Von der Weid, E.,** 1927. Quelques Sels Complexes des o- dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.

[4] **Kopranenkov, V. N. , Luk'yanets, E. A. ,** 1995. Porphyrazines, Synthesis, Properties, Applications, Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. , **12**: 2320–2336.

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

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

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

[8] **Khelevina, O. G., Rumyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. ve Migalova, I. S.,** 2003. "Acid-base Properties of Octaaryltetra-azaporphyrins", *Russian Journal of General Chemistry* **73**., 3: 478-481.

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

[10] **Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J**., 1996., Synthesis and Photochemical of Octacinnamoly-substituted Tetraazaporphyrins. J. Chem. Soc. Perkin Trans., **2**:1801-1811.

[11] **Bykova V. V.,** 1981. Dissertation, Institute of Chemical Technology, Ivanovo, :139)

[12] **Pullen, A. E., Faulman, C. ve Cassoux, P.,** 1999. "Synthesis and İnvestigation of Chalcogen Atom Substitued Dinitriles and Porphyrazines", Eur. J. Inorg. Chem., 269-276.

[13] **Stuzhin, P. A.,** 1999. Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphalites, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*,. **3**: 500-513.

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

[15] **Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R**., 2003. Acetylenic Quinoxalinoporphyrazines as Photosensitisers for Phtodynamic Therapy, *Chem. Eur. J*., **5**:1233-1241.

[16] **Anderson, M. E., Barett, A. G. M. ve Hoffman, B. M.,** 2000. Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA, *Journal of Inorganic Biochemistry*., **80**: 257-260.

[17] **Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G.,** 2005. Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrazine–Magnesium, Inorganic Chem. *Communications 8*., **3**: 285-288.

[18] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.,** 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.

[19] **Tsai, C. Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C.,** 1998. Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrazine Derivatives, *Chemical Physics*., **240**: 191-196.

[20] **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 Lenght on Third-order Optical Nonlinearity of Two-dimensional Molecules, *Chemical Physics.,* **245**: 17-26.

[21] **Haritoglou, C., Yu, A., Freyer, W., Priglinger, G., Alge, C., Eibl, K., May, C.A., Welge-Luessen,** U., Kampik A., 2005. Invest. Ophthalmol. Vis. Sci., **46**: 3315-3322.

[22] **Toyama, M. M.; Franco, M.; Catalani, L. H.; Araki, K.; Toma, H. E.,** 1998. *J. Photochem. Photobiol.* A, 118, 11.

[23] **Toyama, M.M.; Araki, K.; Toma, H.E., 1998.** *Spectrosc. Lett.*, **31**: 1065.

[24] **Vesper, B. J.; Salaita, K.; Zong, H.; Mirkin, C. A.; Barrett, A. G., and Hoffman, B. M.: 2004.** Surface-bound porphyrazines: controlling reduction potentials of self-assembled monolayers through molecular proximity/orientation to a metal surface. *J. Amer. Chem. Soc.,* **126**, 16653-16658.

[25] **Linstead, R.P., Noble, E. G., Wright, J. M. J.,** 1937. Chem. Soc., 911-921.

[26] **Kudrevich, S.V., van Lier, J.E.,** 1996. Azaanalogs of Phthalocyanine: Synthesis and Properties. Coord. Chem. Rev., 156, 163-182.

[27] **Cook, A. H., and Linstead, R. P.,** 1937. A further note on the purification of piperidine.. *J. Chem. Soc.,* 929.

[28] **Ficken, G.E. and Linstead, R.P.,** 1952. Conjugated Macrocycles, XXIII, Tetracyclohexenotetraazaporphine, *J. Chem. Soc.*, 4846-4854.

[29 **Ficken, G.E. and Linstead, R.P.,** 1955. Heterocyclic Imines and Amines. IV. Imidines from 3,4,5,6-tetrahydrophthalic Acid and *cis*-

hexahydrophthalicacid. An Unusual Dehydrogenation, *J. Chem. Soc.*, 3525-3529.

[30] **Schramm, C. J. ve Hofmann, B. M.,** 1980. Bis(alkilthio)tetraazaporphyrins, *Inorg. Chem.,* **19**:383-385.

[31] **Riccardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F.,** 1996. Synthesis, Structure, Magnetic, Spectroskopic and Electrochemical Behaviour of chloro-iron (III) and Manganese (III) complex of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanly)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, *J. Chem. Soc.* Dalton Trans., 2799-2807.

[32] Mitzel F., FitzGerald S., Beeby A., Faust R., **2004. The Synthesis of Arylalkyne-Substituted Tetrapyrazinoporphyrazines and an Evaluation of Their Potential as Photosensitisers for Photodynamic Therapy, *Eur. J. Org. Chem*. 1136–1142.**

[33] **Belviso, S.,** Ricciardi, G. ve Lelj, F., 2000. Inter-ring İnteractions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mezomorphism of `free-base`and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines, *J. Mater. Chem*., **10**: 297-304.

[34] **Gan Q., Xiong F., Li S., Wang S., Shen S., Xu H., Guoqiang Yang Q. Gan et al., 2005.** Inorganic Chemistry Communications **8**: 285–288.

[35] **Prasad, R ve Kumar, A.,** 2004. Synthesis of New Octakis(benzylthio)tetra-azaporphyrin Complexes with Bivalent Transition Metal Ions and an Investigation of Their Spectral, Redox and Catalytic Properties", *Transition Metal Chemistry* , **29**: 714-721.

[36] **Lazaro, F.F., Torres, T., Hauschel, B. and Hanack, M.,** 1998. Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, **98**: 563-575.

[37] **Rodriguez-Morgade, M. S. ve Stuzhin, P. A.,** 2004. The Chemistry of Porphyrazines: an Overview, *J. Porphyrins Phthalocynnines*, **8**: 1129-1165.

[38] **Akkuş, H. ve Gül, A.,** 2001. Octakis(ferrocene)-substitued Porphyrazines, *Transition Metal Chemistry*., **26**: 689-694.

[39] **Öztürk, R. and Gül, A.,** 2004. Construction of nonanuclear supramolecular structures from simple modular units, *Tetrahedron Letters,* **45**: 947-949.

[40] **Fuchter M. J., Beall L. S., Baum S. M., Montalban A. G.,. Sakellariou E. G., Mani N. S., Miller T., Vesper B. J., White A. J. P., Williams D. J., Barretta A. G. M., Hoffman B. M.,** 2005. Synthesis of porphyrazine-octaamine, hexamine and diamine derivatives. Tetrahedron 61: 6115–6130.

[41] **Gonca E**., 2004. Periferal konumlarda Naftalenli ve Fosforlu Gruplar İçeren Porfirazinler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[42] **Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard G.,** 2000. The Porphyrin Handbook, Vol. 2, 301, *Acedemic Press*, San Diego, CA..

[43] **Sağlam, Ö. ve Gül, A.,** 2001. Porphyrazines with Appending Eight Crown Ethers, *Polyhedron*., **20**: 269-275.

[44] **Montalban A. G., Baum S. M., Barrett A. G. M.,Hoffman B. M.,** 2003. Studies on *seco*-porphyrazines: a case study on serendipity, *Dalton Trans.,* 2093 – 2102.

[45] **Eichhorn, D. M.; Yang, S.; Jarrell, W.; Baumann, T. F.; Beall, L. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1703.

[46] **Adams, K. R.; Bonnett, R.; Burke, P. J.; Salgado, A.; Valles, M. A.** *J.* 1997. *Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 1769.

[47] **Montalban A. G., Meunier H. G.,, Ostler R. B., Barrett A. G. M., Hoffman B. M., and Rumbles G.,** 1999. Photoperoxidation of a Diamino Zinc Porphyrazine to the *seco*-Zinc Porphyrazine: Suicide or Murder, *J. Phys. Chem. A*, **103***,* 4352-4358.

[48] **Trabanco A. A., Montalban A. G., Rumbles G., Barrett A. G. M., and Hoffman B. M.,** 2000. A seco-Porphyrazine: Superb Sensitizer for Singlet Oxygen Generation and Endoperoxide Synthesis, *Synlett*, No. 7.

[49] **Garrido A., Meunier H. G., Ostler R. B. Barrett A. G. M., Hoffman B. M., and Rumbles G.,** Photoperoxidation of a Diamino Zinc Porphyrazine to the *seco*-Zinc Porphyrazine: *J. Phys. Chem. A* 1999, *103,* 4352-4358

[50] **Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. and Schmid, S.,** 1991. Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, **56**, 3501-3509.

[51] **Ali, H. and Van Lier, J.E.,** 1999. Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.

[52] **Zhou, Z, Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö.,** 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.

[53] **Quici, S., Manfredi, A., Maestri, M., Manet, I., Passaniti, P. and Balzani, V.,** 2000. Synthesis and photophysical properties of polyazacrown ethers with appended naphthyl or antracenyl units, *Eur. J. Org. Chem.,* 2041-2046.

[54] **Yenilmez H. Y., Özçeşmeci, Okur A. İ., Gül A.,** 2004. Synthesis and characterization of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents, *Polyhedron* 23: 787–791.

[55] **Jaung j.,** 2004, Synthesis and Spectral Properties of Phenylene Dendrimers Based on Porphyrazines, *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**: 1453–1454

[56] **Piechocki, C., Boulou, J. C., Simon, J.,** 1987. Annelides .22. discotic Mesogens Possessing an Electrical Dipole-moment Perpendicular to the Molecular Plane - synthesis and Mesomorphic Properties, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **149:**115-120.

[57] **Maria P. D., Zoungping O., Meneghetti D. D. M., Ercolani C., Kadish K. M.,** 2004. Tetra–2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 2. Metal Complexes of Tetrakis–2,3-[5,6-di(2-pyridyl)pyrazino]porphyrazine: Linear and Nonlinear Optical Properties and Electrochemical Behavior, *Inorganic Chemistry*, 43: 8637–8648.

[58] **Yang, J. and Van De Mark, M. R.,** 1993. Synthesis of binuclear phthalocyanines sharing a benzene or naphthalene ring, *Tetrahedron Letters,* **34**:5223-5226.

[59] **Liu, M. O., Tai, C. H. and Hu, A. T.,** 2004. The fluorescent and photoelectric conversion properties of phthalocyanines-perylene tetracarboxylic complexes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, in press.

[60] **Stuzhin, P. A., Bauer, E. M. and Ercolani, C.,** 1998. Tetrakis(thiadiozole) porphyrazine. Synthesis and properties of tetrakis(thiadiozole) porphyrazine and its magnesium and copper derivatives, *Inorg. Chem.*, **37**: 1533-1539.

[61] **George, R. G. and Padmanabhan, M.,** 2003. Studies on some new meso-aryl substituted octabromo-porphyrins and their Zn(II) derivatives, *Polyhedron,* **22**: 3145-3154.

[62] **Lee, H. K., Song, K., Seo, H. R., Choi, Y. K. and Jeon, S.,** 2004. Lead(II)-selective electrodes based on tetrakis(2-hyhroxy-1-naphthyl) porhyrins: The effect of atropisomers, *Sensors and Actuators B,* in press.

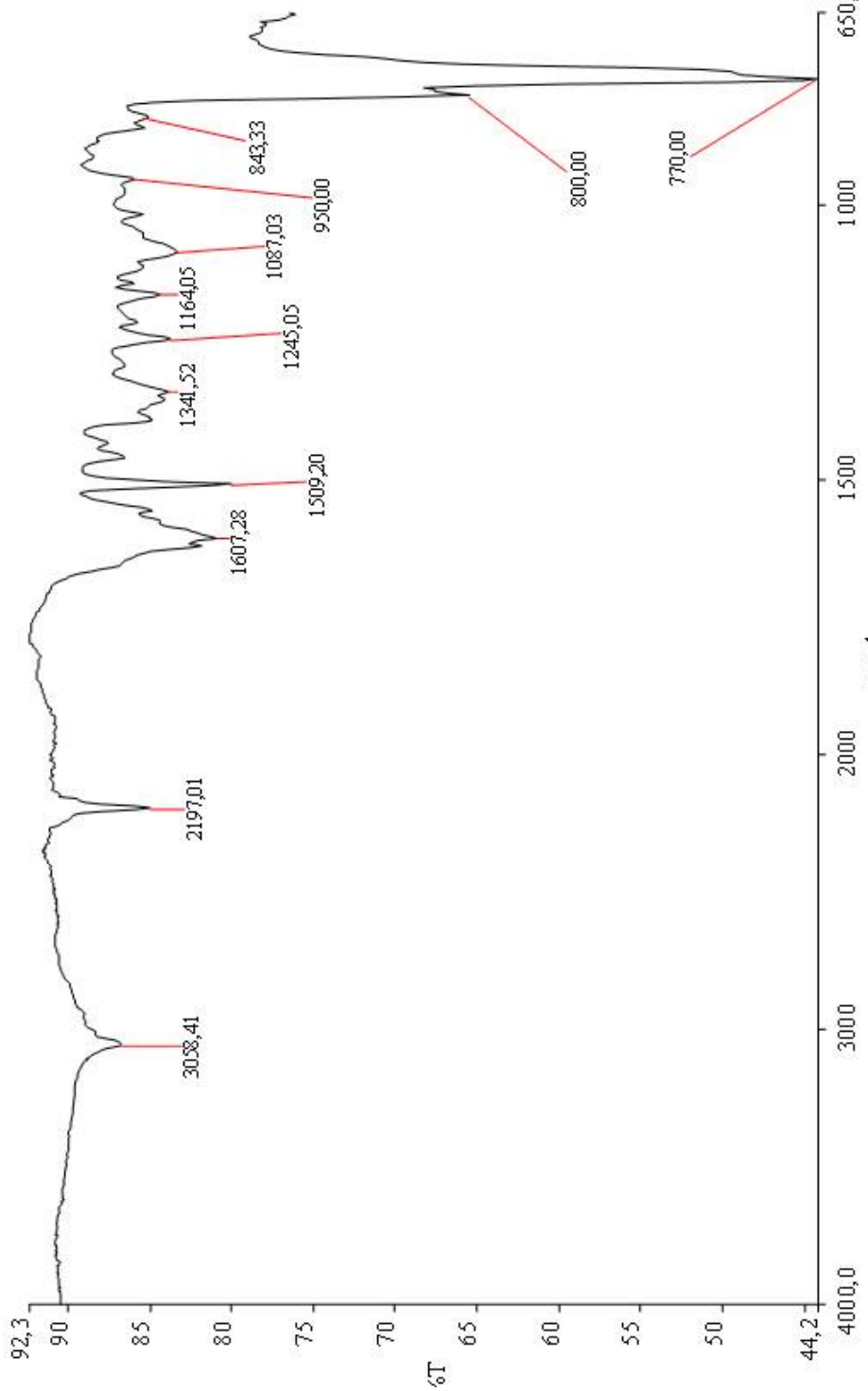
[63] **Anderson M. E., Barrett A. G. M. and Hoffman B. M.**, 1999. Super charged porphyrazines: Synthesis and physical properties of octacationic tetraazaporphyrines. *Inorg. Chem.* **38**, 6143.

[64] **Baumann T. F., Barrett A. G. M. and Hoffman B. M.**, 1997. Porphyrazine binairies: synthesis characterization, and spectroscopy of a metal*linked trinuklear porphyrazine dimer. *Inorg. Chem.* **36**, 5661.

[65] **Nie H., Stern C. L., Barrett A. G. M. and Hoffman B. M.**, 1999. Decapitation of dihydroporphyrazinediol derivatives: Synthesis and X-ray structure of a noval seco-porphyrazine. *Chem. Commun.* 703.

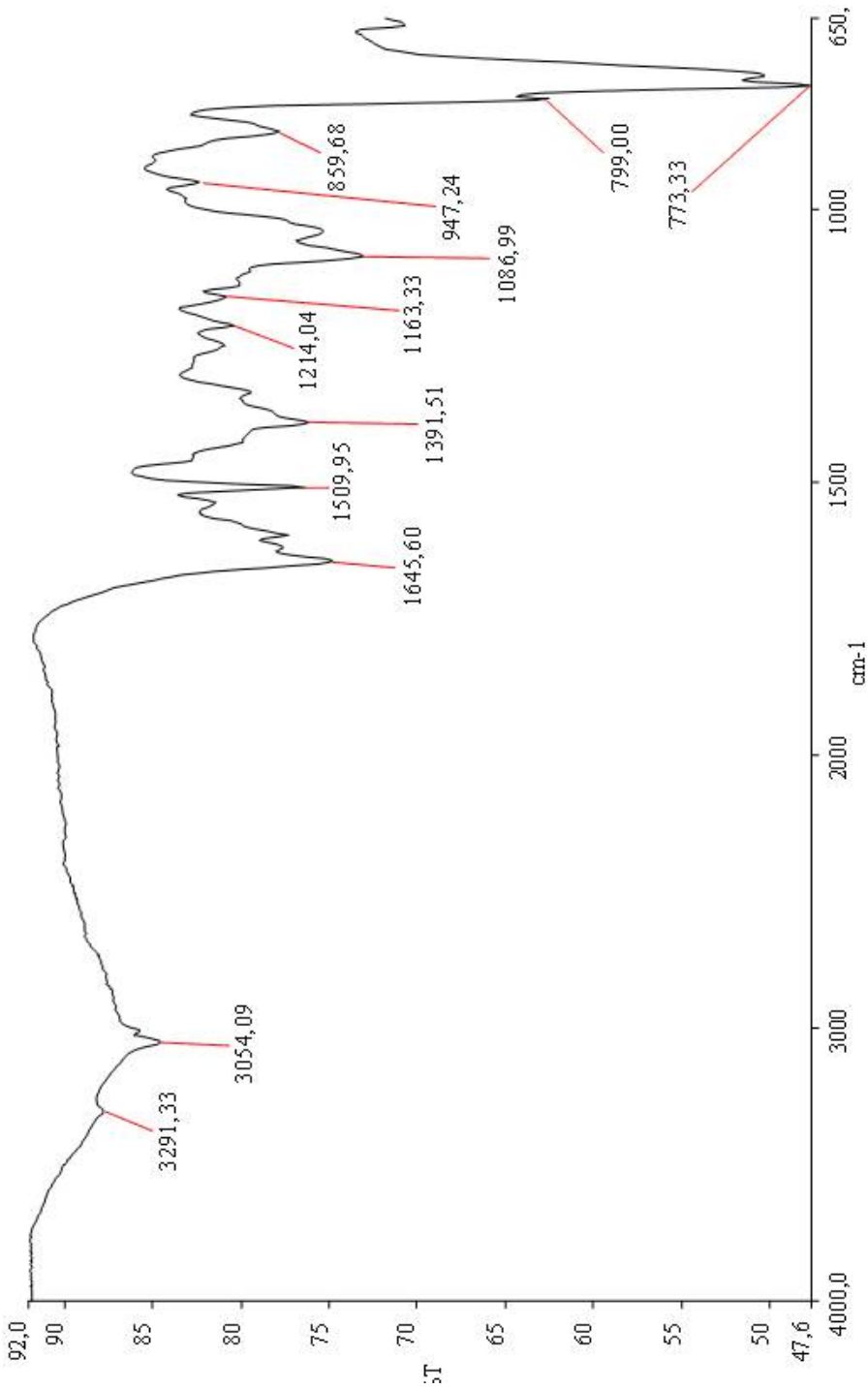
EKLER

EK A1



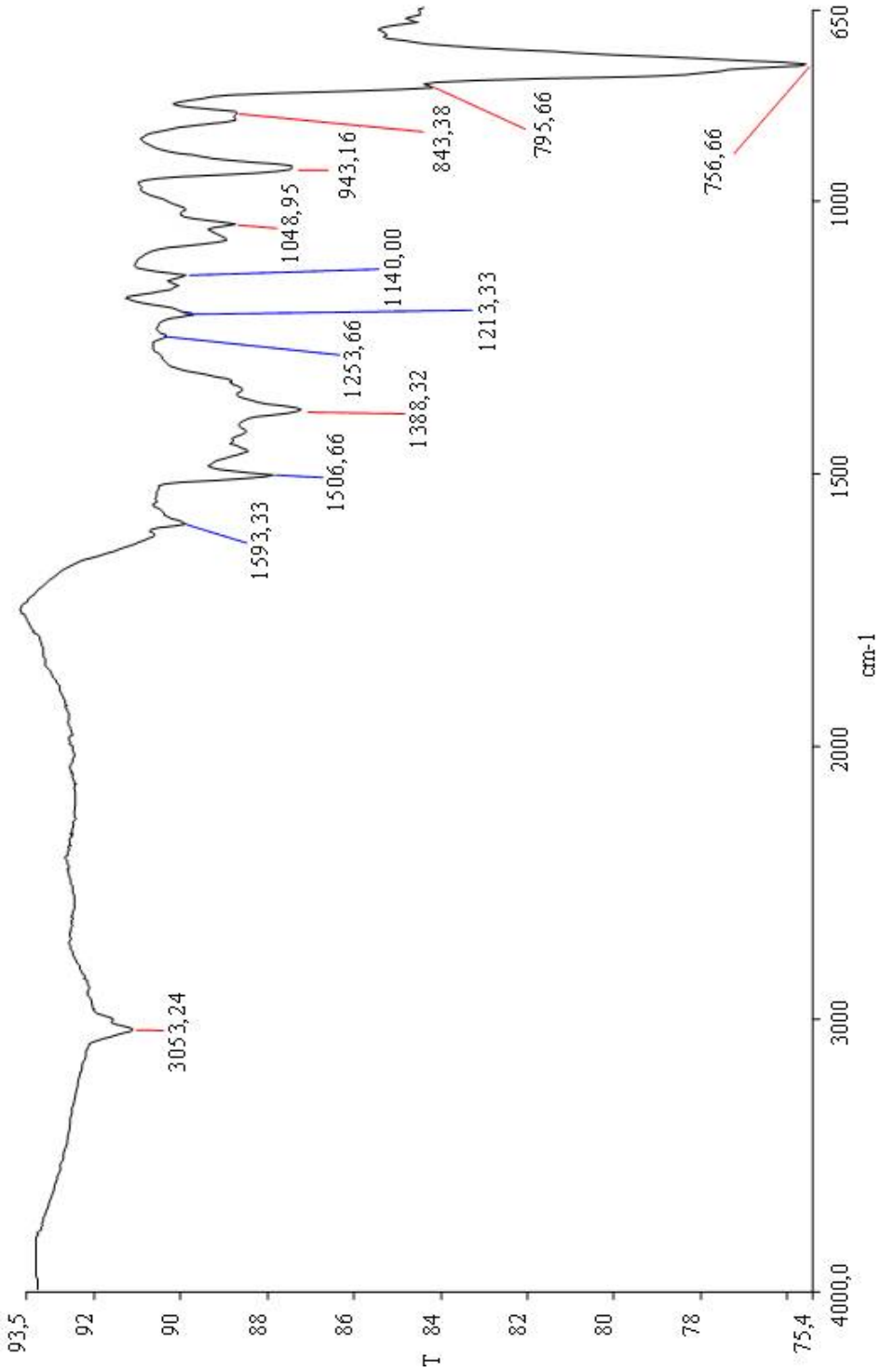
Şekil A.1 1,2-bis(1-naftil)dinitril molekülünün IR spektrumu

EK A2



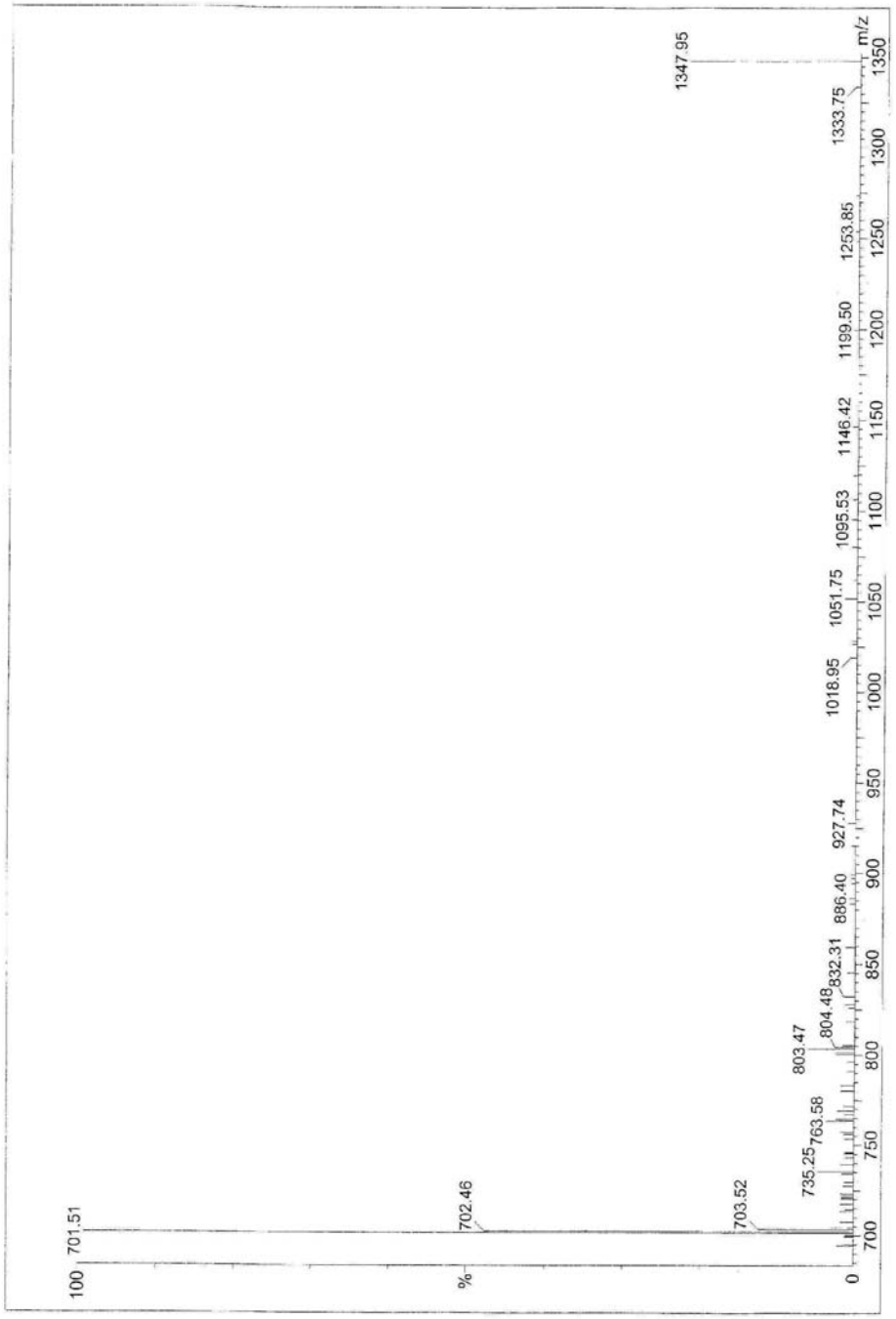
Şekil A.2 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin molekülümüm IR spektrumu

EK A3



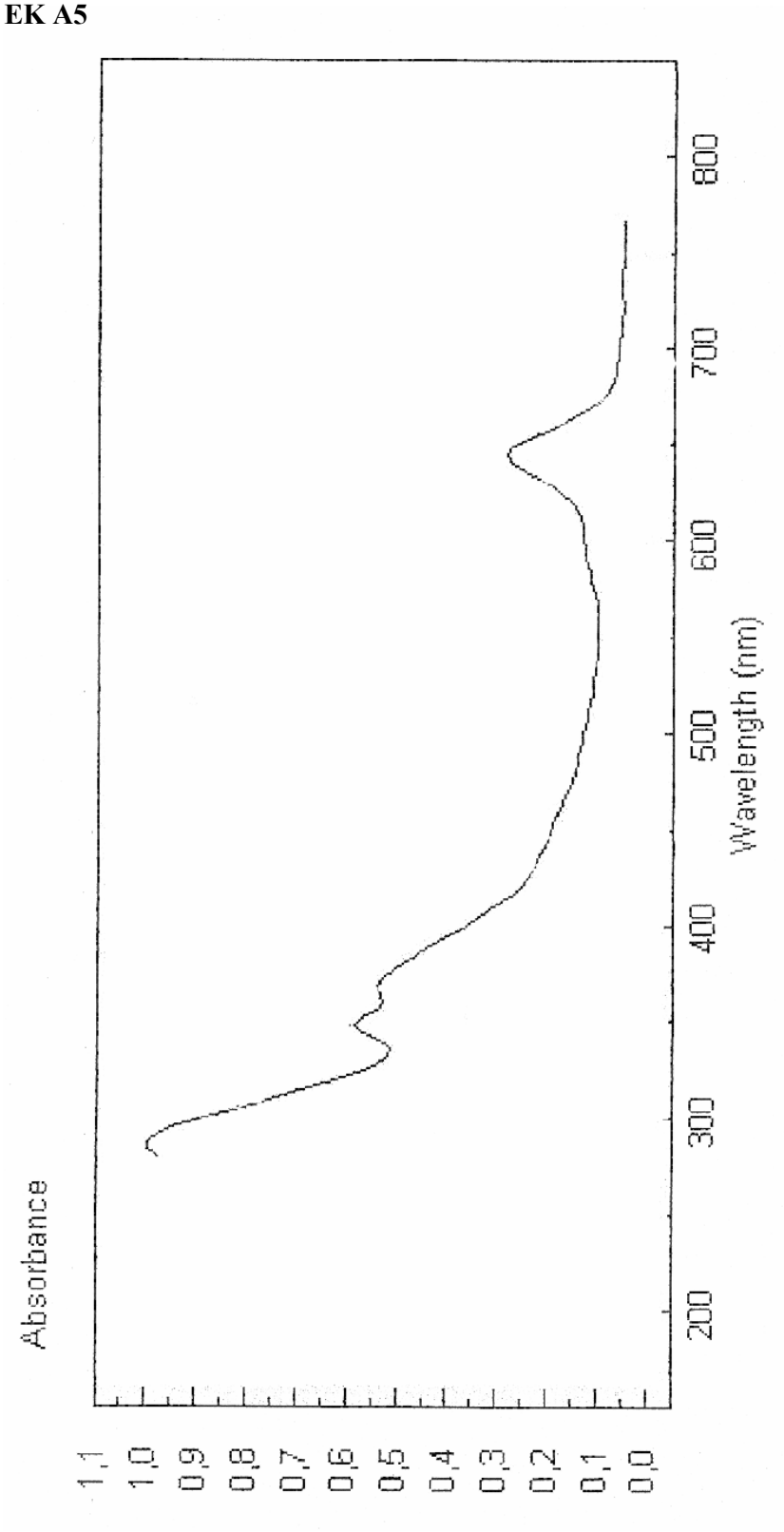
Şekil A.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm IR spektrumu

EK A4



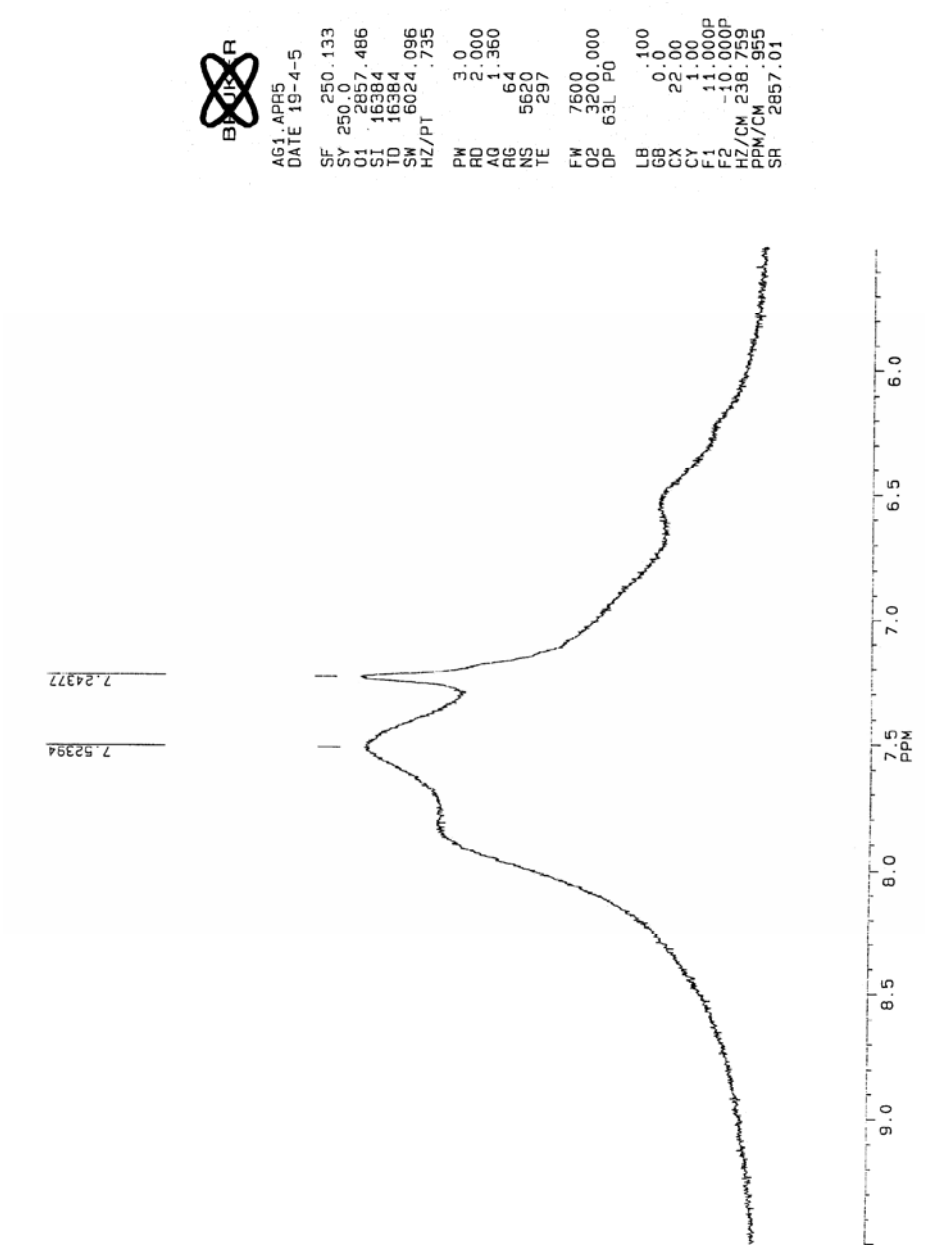
Şekil. A.4 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm kütle spektrumu

EK A5



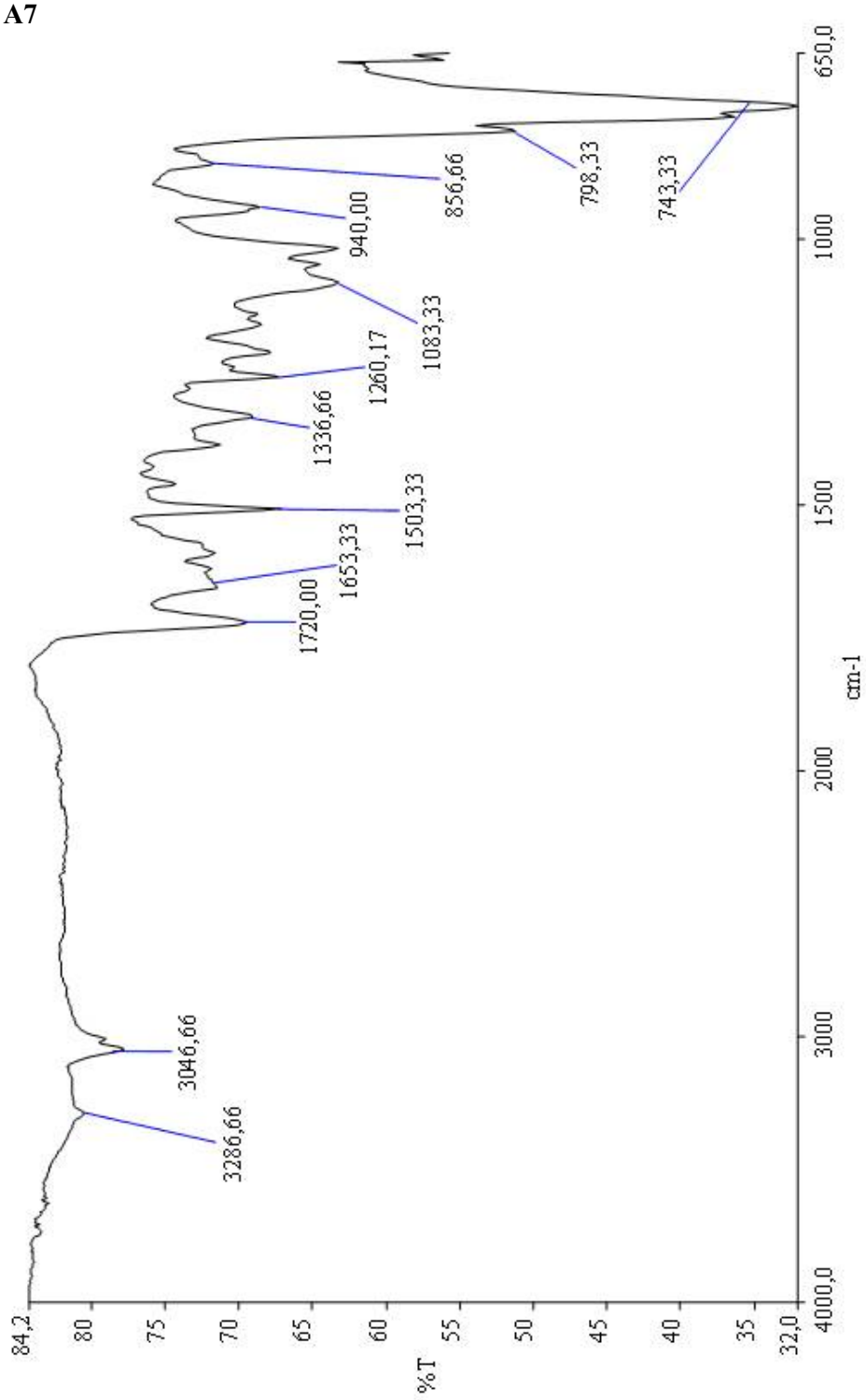
Şekil. A.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu

EK A6



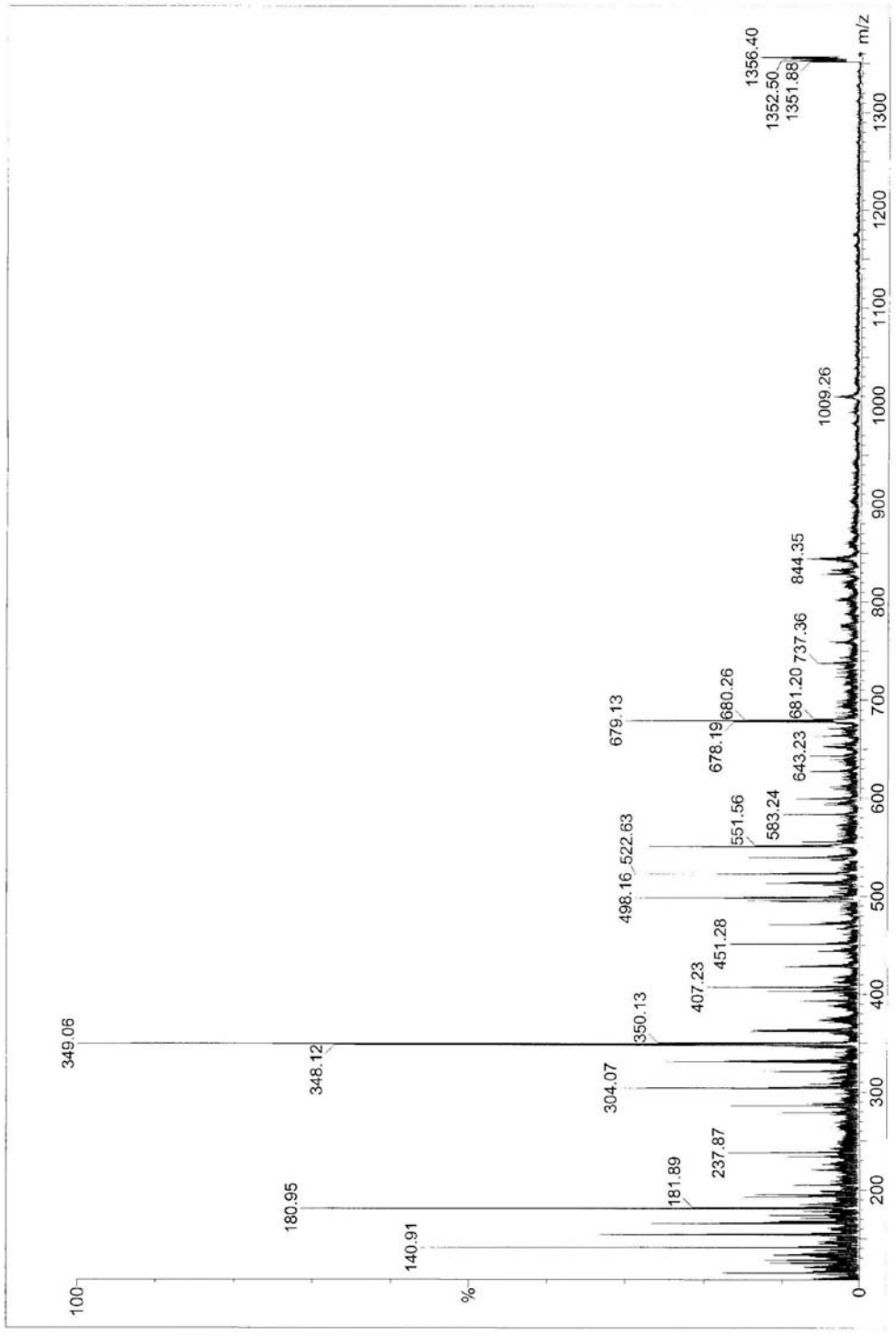
Şekil. A.6 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato] Mg(II) molekülümüm ^{1}H-NMR spektrumu

EK A7



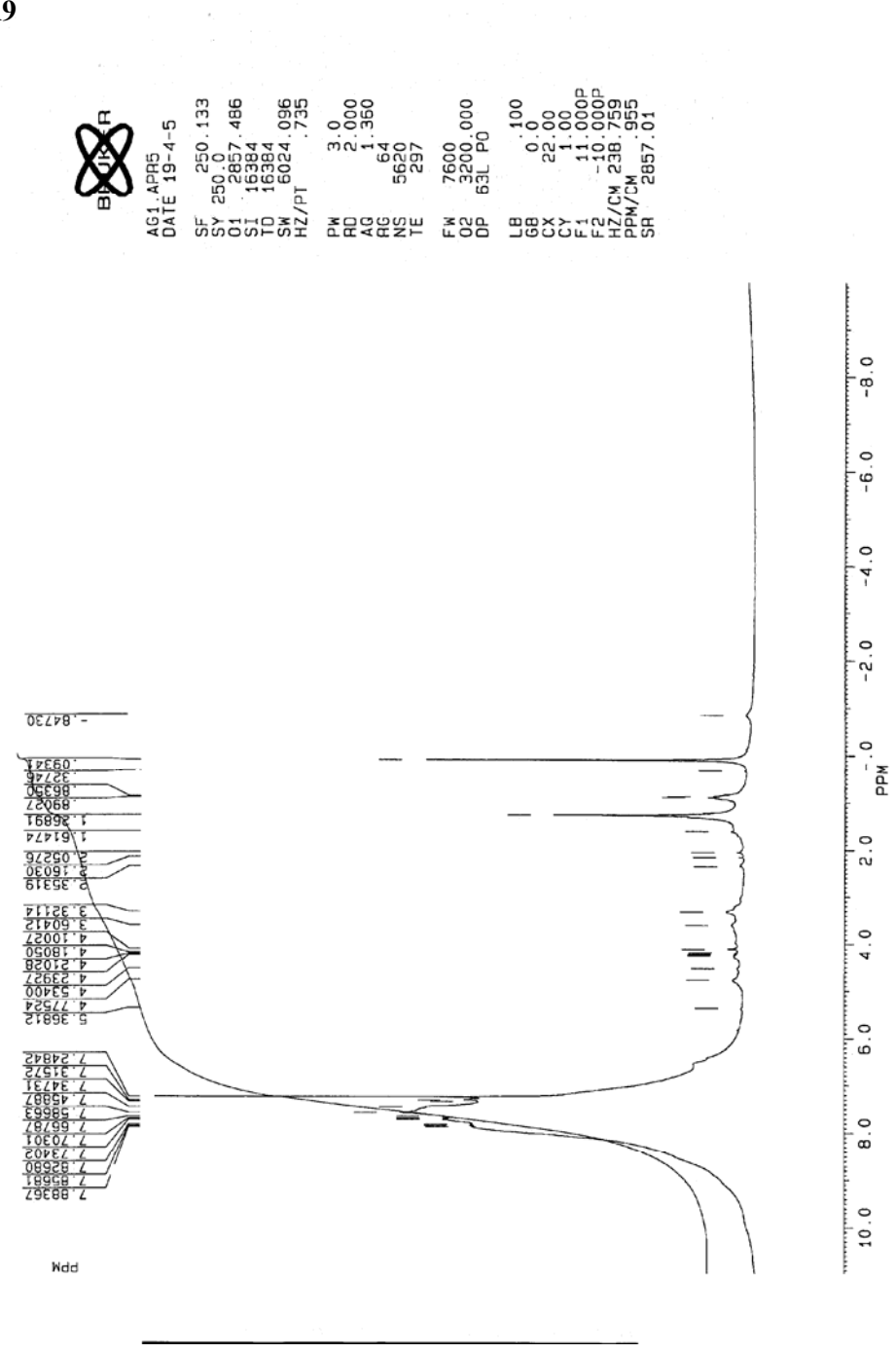
Şekil A.7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm IR spektrumu

EK A8



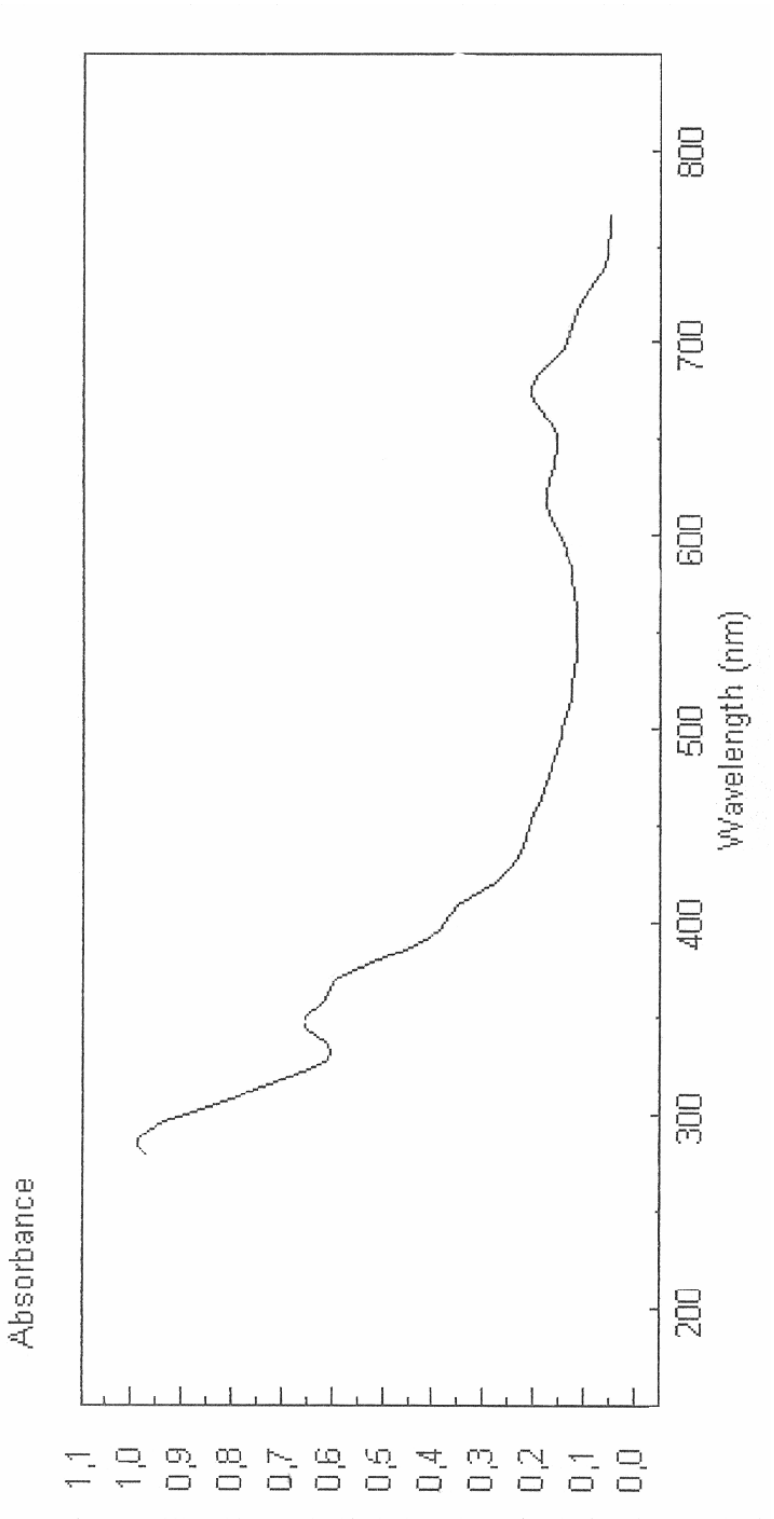
Şekil. A.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm kütle spektrumu

EK A9



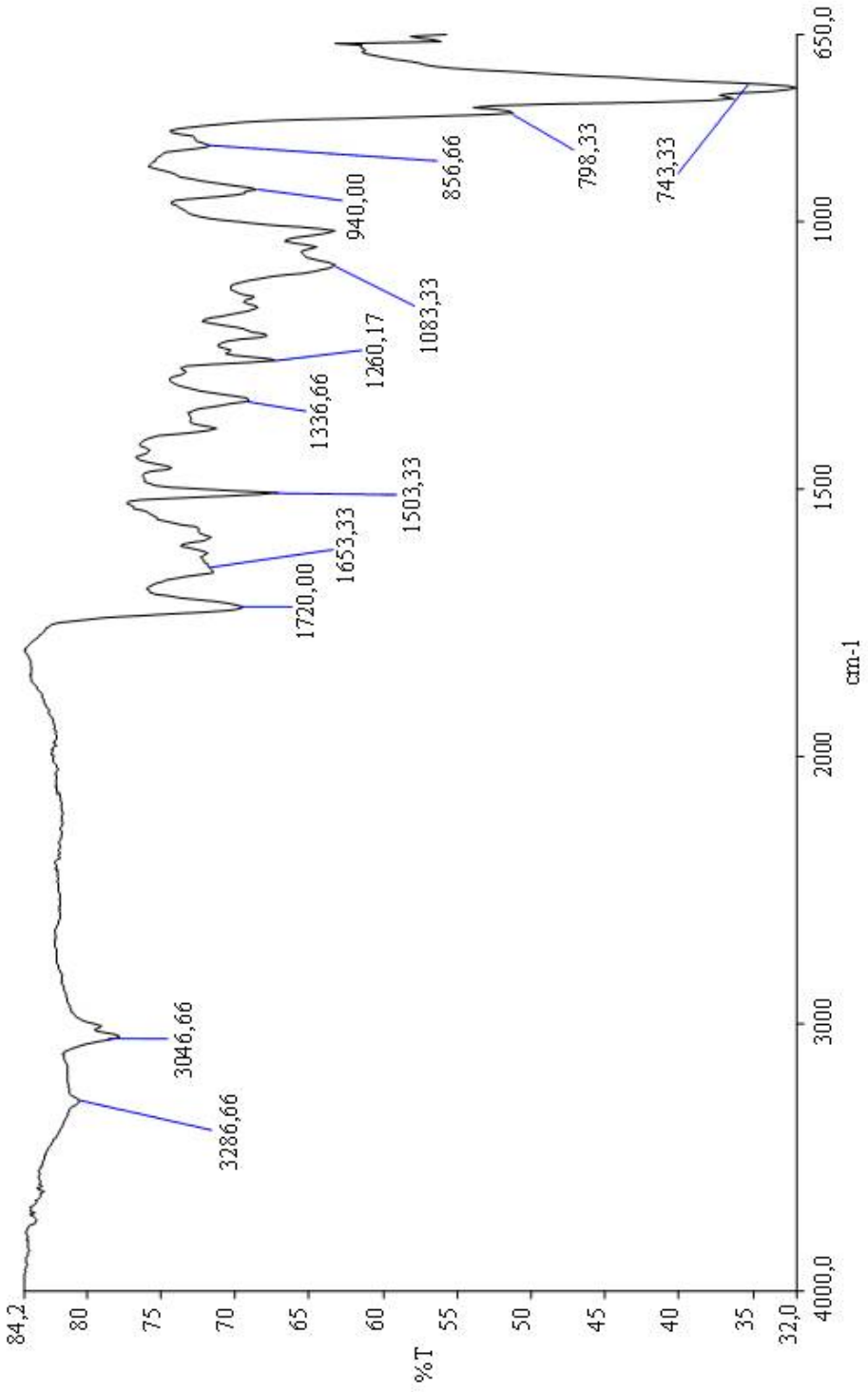
Şekil. A.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm ^{1}H-NMR

EK A10



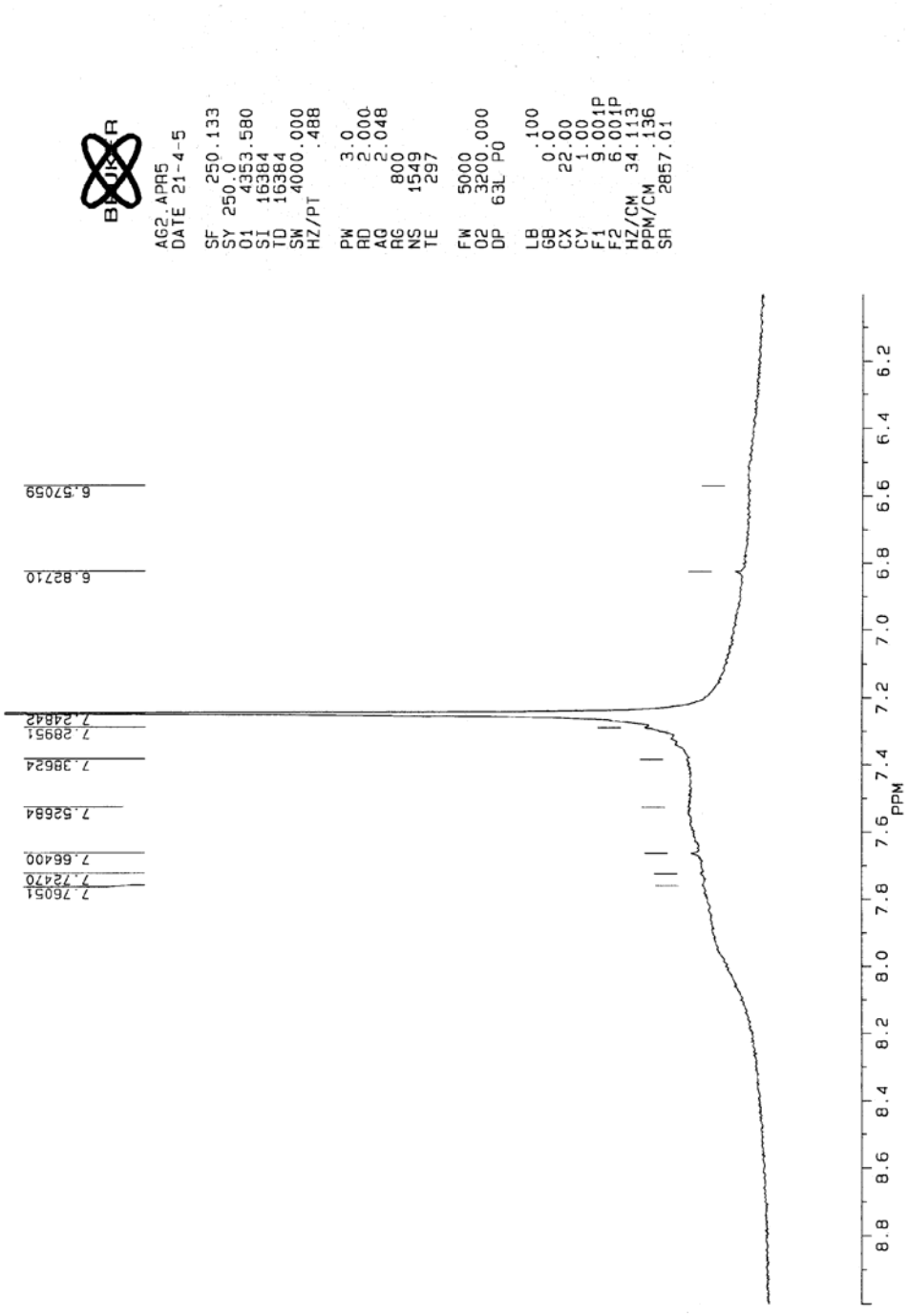
Şekil. A.10 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] molekülümüm UV-Vis spektrumu

EK A11



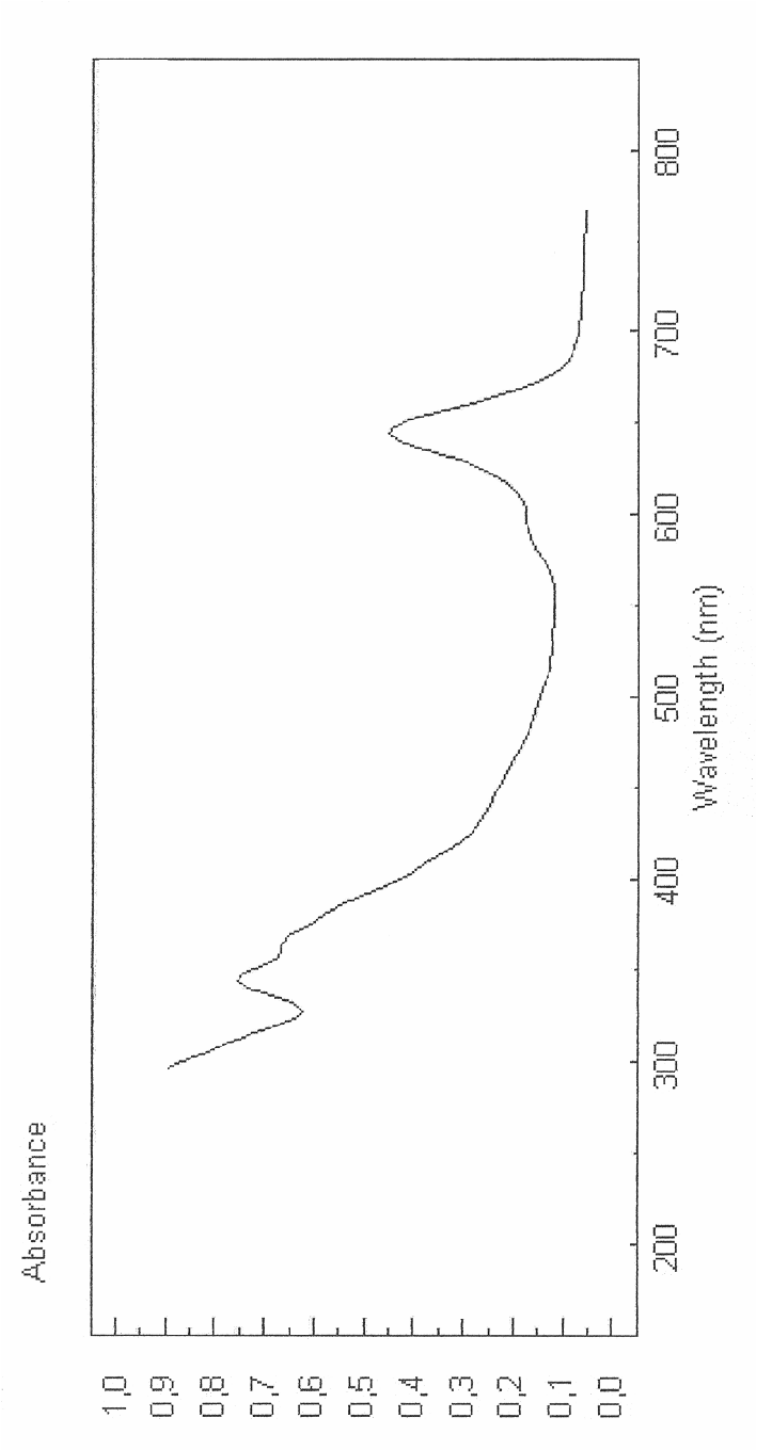
Şekil A.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Zn(II) molekülümüm IR spektrumu

EK A12



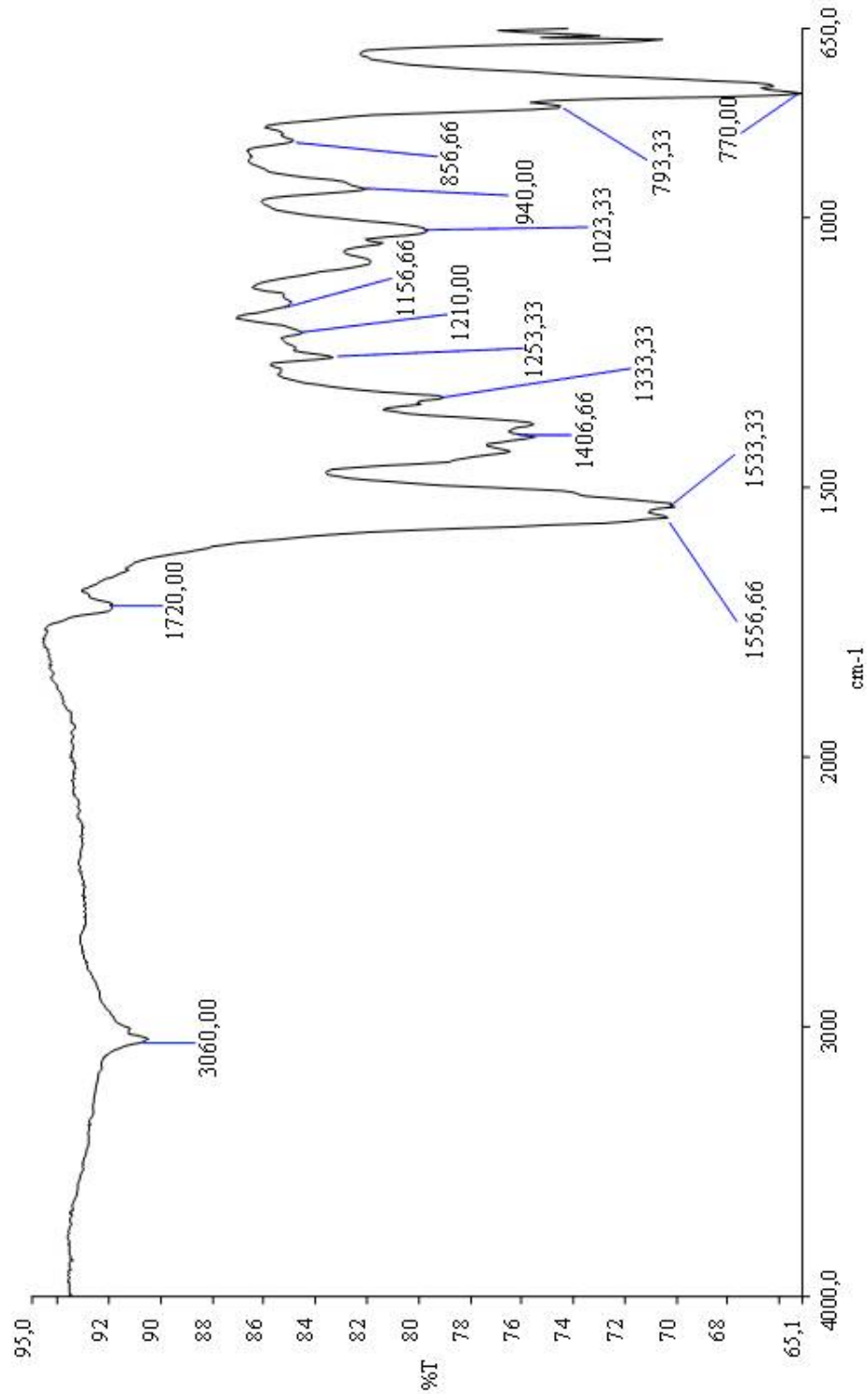
Şekil. A.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Zn(II) molekülümüm ^{1}H-NMR spektrumu

EK A13



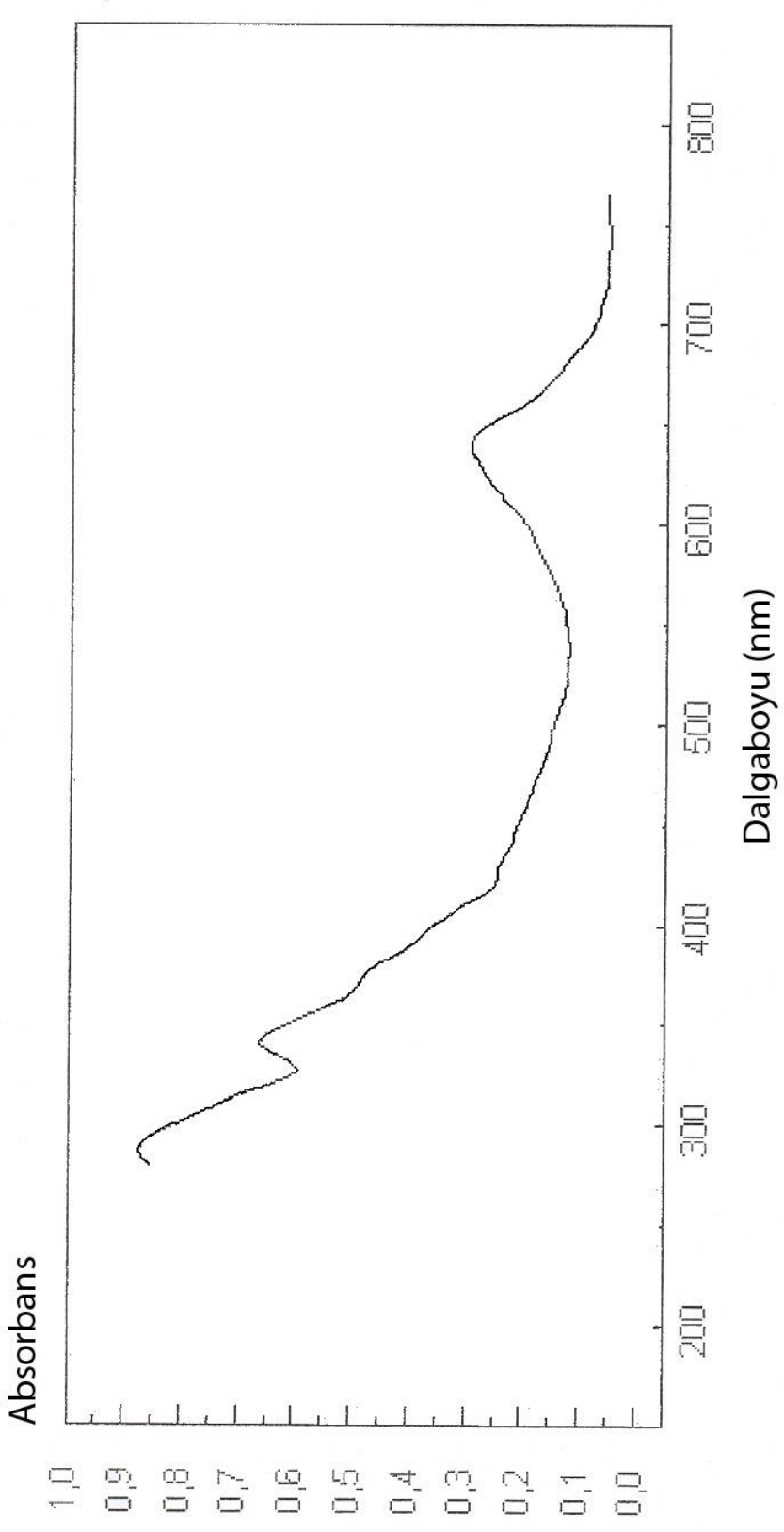
Şekil. A.13 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Zn(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu

EK A14



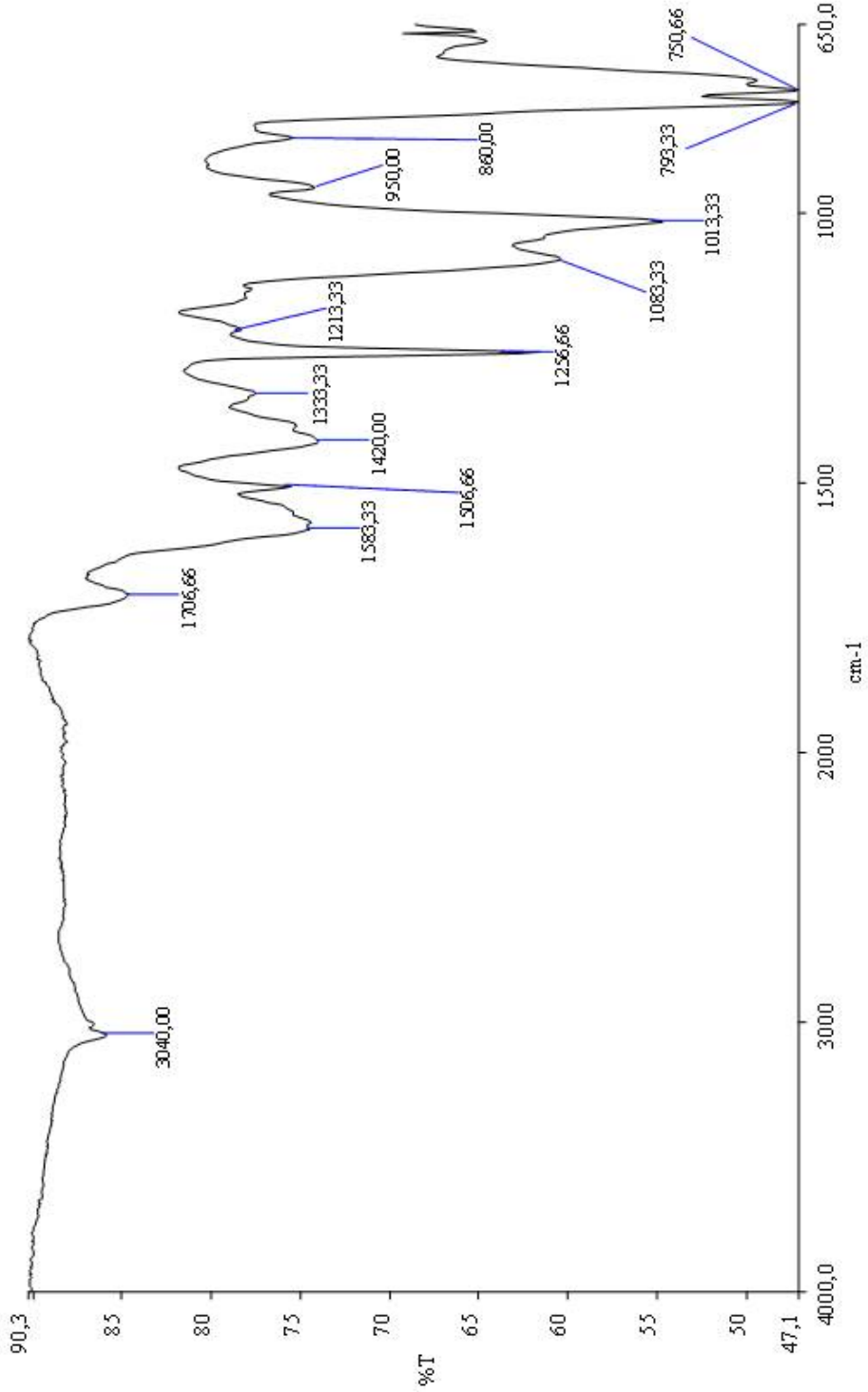
Şekil A.14 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Co(II) molekülümüm IR spektrumu

EK A15



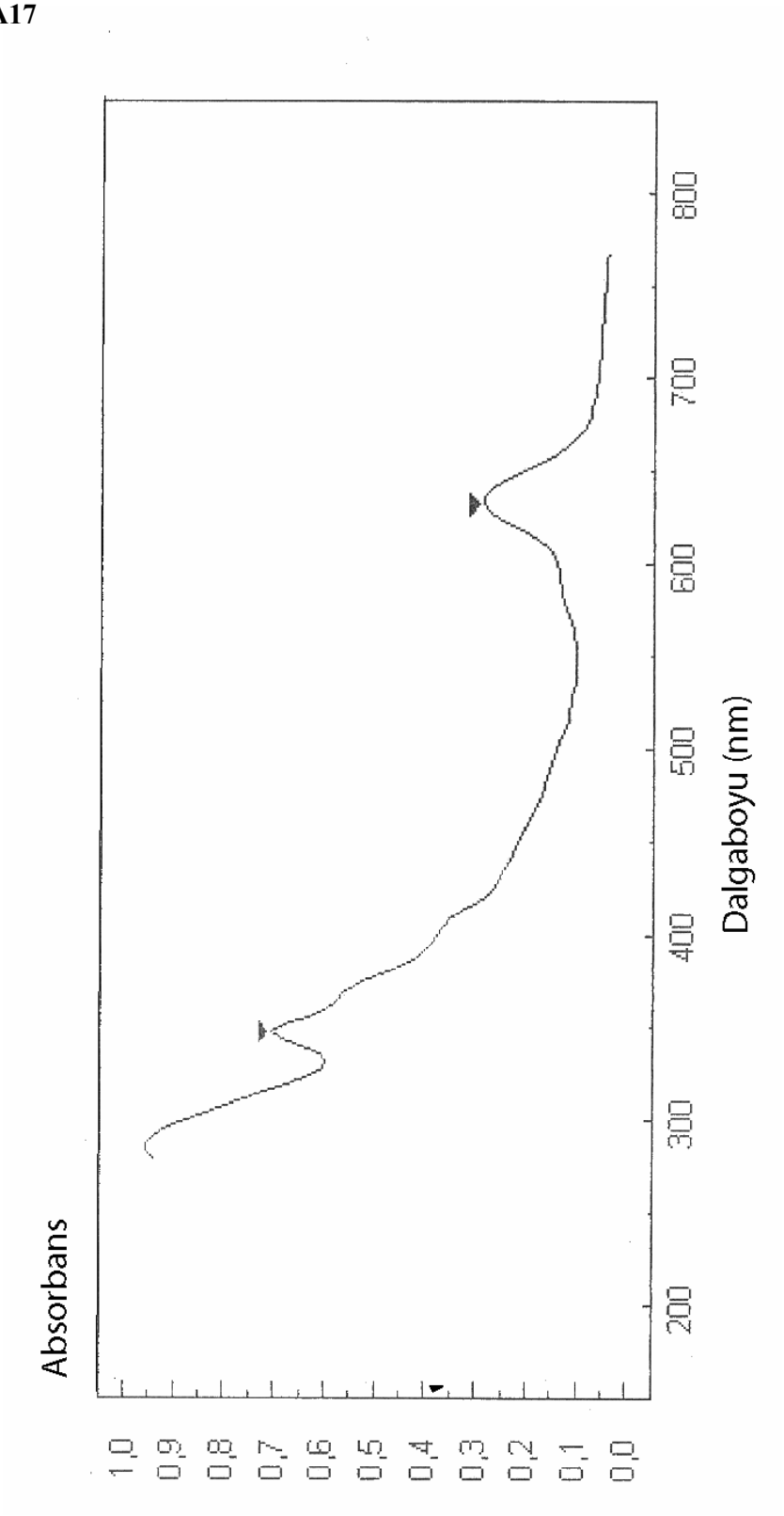
Şekil. A.15 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Co(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu

EK A16



Şekil A.16 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Cu(II) molekülümüm IR spektrumu

EK A17



Şekil. A.17 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato] Cu(II) molekülümüm UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Ankara'da tamamlayarak 1985 yılında Ankara Atatürk Lisesi'nde mezun oldu. 1987 yılında Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 1994 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra dört yıl değişik özel kurumlarda kimya öğretmenliği yaptı. 1998 yılında İstanbul Fatih Üniversitesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine araştırma görevi ile beraber başladı. 2000 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Kimyagerlik programında doktora eğitimine kabul edildi. Halen özel bir kuruluşta çalışmaktadır. Evli ve iki kız babasıdır.

Doktora çalışmasının bir kısmının yayınlandığı makale.

- **Nazlı A., Gonca E., ve Gül A.**, 2006. Partially oxidized porphyrazines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **10**, 996-1002.