

175883

N-DONÖR SÜBSTİTÜE PORFİRAZİNLER

DOKTORA TEZİ

Y. Kim. Ramazan ÖZTÜRK
(509992108)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Ocak 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Mart 2004

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Vefa AHSEN (G.Y.T.E)

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (Y. Ü)

Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK (İ.T.Ü)

Prof. Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü)

MART 2004

ÖNSÖZ

Akademisyenlik hayatımda her zaman kendisini örnek alacağım ve Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarında bana maddi ve manevi her türlü yardımını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

İhtiyaç duyduğum her an bana yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ali İhsan Okur, Prof. Dr. Makbule Koçak, Prof. Dr. Vefa Ahsen, Prof. Dr. Ulvi Avcıata, Doç. Dr. Ali Cihan, Doç. Dr. Esin Hamuryudan, Doç. Dr. Zehra Altunbaş Bayır, Doç. Dr. İsmail Yılmaz, Yard. Doç. Dr. Özgül Sağlam, Dr. Haluk Akkuş ve Anorganik Kimya Anabilim dalında görevli tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

Bizimle beraber ortak çalışma yapan ve katkılarını unutamayacağım Prof. Dr. Bekir Aktaş ve Yard. Doç. Dr. Sadık Güner'e,

Akademik hayata başlarken kader ortaklığı yaptığım değerli arkadaşlarım Ergün Gonca, Faruk Yılmaz, Ali Ekrem Müftüoğlu, M. Fatih Abasıyanık ve diğer mesai arkadaşlarıma,

Her an sevgisini ve desteğini hissettiğim değerli eşim Sibel ve oğlum Saim Bera'ya,

Bana maddi ve manevi destek olan aileme ve eşimin ailesine

Sonsuz Teşekkürler.....

Mart 2004

Ramazan ÖZTÜRK

ÖNSÖZ

Akademisyenlik hayatımda her zaman kendisini örnek alacağım ve Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarında bana maddi ve manevi her türlü yardımını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

İhtiyaç duyduğum her an bana yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ali İhsan Okur, Prof. Dr. Makbule Koçak, Prof. Dr. Vefa Ahsen, Prof. Dr. Ulvi Avcıata, Doç. Dr. Ali Cihan, Doç. Dr. Esin Hamuryudan, Doç. Dr. Zehra Altunbaş Bayır, Doç. Dr. İsmail Yılmaz, Yard. Doç. Dr. Özgül Sağlam, Dr. Haluk Akkuş ve Anorganik Kimya Anabilim dalında görevli tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

Bizimle beraber ortak çalışma yapan ve katkılarını unutamayacağım Prof. Dr. Bekir Aktaş ve Yard. Doç. Dr. Sadık Güner'e,

Akademik hayata başlarken kader ortaklığı yaptığım değerli arkadaşlarım Ergün Gonca, Faruk Yılmaz, Ali Ekrem Müftüoğlu, M. Fatih Abasıyanık ve diğer mesai arkadaşlarıma,

Her an sevgisini ve desteğini hissettiğim değerli eşim Sibel ve oğlum Saim Bera'ya,

Bana maddi ve manevi destek olan aileme ve eşimin ailesine

Sonsuz Teşekkürler.....

Mart 2004

Ramazan ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	x
SUMMARY	xv

1. GİRİŞ

1.1. Porfirazinler Hakkında Genel Bilgiler	1
1.1. Porfirazinlerin Spektral Özellikleri	2
1.2. Periferel Konumdaki Donör Gruplar Üzerinden Değişik Metal Kompleksleriyle Koordinasyon Yapmış Porfirin, Ftalosiyanin Ve Porfirazinler.	4
1.2.1. Meso Konumda Donör Grupları Olan Porfirin Moleküllerinin Pt Kompleksleri İle Oluşturdukları Kendiliğinden Sıralanan Supramoleküler Yapılar	4
1.2.2. Periferel Konumda Rutenyum (II) Kompleksleri İçeren Supramoleküler Yapıda Porfirin Ve Porfirazinler	7
1.2.3. Tungsten Pentakarbonil Kompleksi İçeren Çinko-Aril Supramoleküler Porfirinler	14
1.2.4. Pentasiyanodemir(II) İçeren Supramoleküler Porfirinler	16
1.2.5. Periferel Konumunda Pd(II) Kompleksi İçeren Porfirazinler	18
1.2.6. Porfirinlerin Polinükleer Klasterlerle Oluşturdukları Supramoleküler Yapılar	21
1.3. Multiporfirinik Sistemler	
1.3.1. Merkezil-Metal Bağlantılı Oligoporfirinler	22
1.3.2. Periferel Pozisyonda Koordine Bağlı Multiporfirin Sistemleri	24
1.3.3. Pt(II), Pd(II), Ve Re(I) İyonlarından Oluşan Porfirin Kümeleri	26
1.3.4. Çinkoporfirin Ve Metalsiz Porfirinlerin Oluşturdukları Kendiliğinden Sıralı Oligomerler	29
1.3.5. Rutenyum Piridilporfirin Oligomerler	31
1.3.6. Ftalosiyanin Merkezli Dimerik, Trimerik Ve Oligomerik Yapılar	36
1.3.7. Rutenyum Ftalosiyanin, (Rupc) Ve Piridil Porfirin Supramoleküler Sistemleri	37
1.3.8. Bir Ftalosiyanin Ve 4 Tane Terpiridin Ligandı İçeren Çok Bileşenli Sistemler	37
1.4. Katyonik Yapıdaki Porfirin, Ftalosiyanin Ve Porfirazin Moleküllerinin Katalitik Ve Biomedikal Uygulamaları:	39
1.4.1. DNA'ya bağlanabilen tetraپیروller (porfirin, ftalosiyanin ve	

porfirazin)	40
1.4.2. Porfirin Agregatlarının DNA miktarının tayin edilmesinde Kullanılması	46
1.5 Çalışmanın Amacı	49
2. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR	50
2.1. Kullanılan Maddeler	50
2.2. Kullanılan Cihazlar	50
3. DENEYSEL KISIM	
3.1. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi	50
3.2. Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgOHPz) sentezi	51
3.3. Piridin 4-karboksilik asit (isonikotidik asit) sentezi	52
3.4. Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgPyPz) sentezi	53
3.5. Metallsiz porfirazin (H ₂ PyPz) sentezi	54
3.6. Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato kobalt (CoPyPz) sentezi	55
3.7. Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz) sentezi	56
3.8. Vanadilasetilasetonat(VO(acac) ₂) sentezi	57
3.9. Nonanükleer supramoleküler Porfirazin [(VO(acac) ₂) ₈ MgPyPz'nin Sentezi	57
3.10. EPR Ölçümleri	58
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR	59
4.1. Sentez Çalışması	60
4.2. EPR Çalışması	66
KAYNAKLAR	70
EKLER	77
ÖZGEÇMİŞ	96

KISALTMALAR

Pz	: Porfirazin
P	: Porfirin
Pc	: Ftalosiyanin
MgOHPz	: Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum
MgPyPz	: Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum
QMgPyPz	: Oktakatyonik porfirazin
VO(acac)₂	: Vanadilbis(asetilasetonat)
H₂PyPz	: Metalsiz piridin porfirazin
CoPyPz	: Kobalt piridin porfirazin
HOMO	: En düşük enerjili dolu molekül orbitali
LUMO	: En yüksek enerjili boş molekül orbitali
PDT	: Fotodinamik Kanser Terapi
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsulfoksit
CV	: Dönüşümlü voltametre
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Çift Rezonans
4-PyCOOH	: 4-Piridin karboksilikasit(isonikotinik asit)
typ	: Terpiridin
Py	: Piridin
TPP	: Tetrapiridilporfirin
UV-vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
bipy	: bipiridin
dppp	: 1,3-bis(difenilfosfanil)propan
RLS	: Resonance Light Scattering
RuP	: Rutenyum porfirin
RuPc	: Rutenyum ftalosiyanin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1	: H_2Pz 1	1
Şekil 1.2	: Metallo porfirazin.....2	2
Şekil 1.3	: TPyP'nin Platin(II)diimine metal kompleksi ile oluşturduğu supramoleküler system.....4	4
Şekil 1.4	: Kompleksin; UV-vis elektronik spektrumu (A) RLS spektrumu (B) ve emisyon spektrumu (C).....5	5
Şekil 1.5	: Porfirin heksamerinin kloroform içerisinde platin metal kompleksi ile titrasyonu sonucu elde edilen supramoleküler yapı..6	6
Şekil 1.6	: Porfirin heksamerinin kloroform içerisinde platin metal kompleksi ile titrasyonu sonucu elde edilen supramoleküler yapının a) UV-vis spektrumu b) floresans spektrumu.....6	6
Şekil 1.7	: a) Monomerik porfirin ve heksakis porfirinato benzen moleküllerinin kloroform içerisindeki ve b) heksakis porfirinato benzen molekülünün etanol ve kloroform içerisindeki UV-vis spektrumları.....7	7
Şekil 1.8	: (3,4-piridil) porfirazinin dört adet $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ kompleksi ile oluşturdukları katyonik supramoleküler yapı.....8	8
Şekil 1.9	: a) TRuPyPz'ye ait elektronik ve emisyon spektrumları b) TRuPyPz'ye ait siklik Voltammogram.....9	9
Şekil 1.10	: TetrafenantrolinRutenyumTPyP kompleksi.....10	10
Şekil 1.11	: 1:1 oranındaki Ru-PyP kompleksleri.....11	11
Şekil 1.12	: 1:2 oranında dimerik yapıya sahip Ru-MpyP.....11	11
Şekil 1.13	: (<i>trans</i> -DPyP)[<i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>cis</i> -RuCl ₂ (DMSO) ₂ (CO)] ₂ dimerik kompleksi12	12
Şekil 1.14	: Tetra koordine Ru kompleksi, (TPyP)[<i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>cis</i> - RuCl ₂ (DMSO) ₂ (CO)] ₄12	12
Şekil 1.15	: Kare yapısındaki moleküler kompleksin sentez şeması.....13	13
Şekil 1.16	: [Pd(dppp){ <i>cis</i> -4'-TPyP([Ru] ₂)}] ₂ (OTf) ₄ kompleksinin DMSO içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....14	14
Şekil 1.17	: Periferik konumda W(CO) ₅ koordine porfirin supramolekülü ve sentez şeması.....14	14
Şekil 1.18	: W(CO) ₅ porfirinin THF içerisindeki a) UV-vis, b) uyarılma spektrumu.....15	15
Şekil 1.19	: Re(CO) ₃ Br Koordine porfirin supramolekülü.....15	15
Şekil 1.20	: Re(CO) ₃ porfirinin THF içerisindeki a) UV-vis, b) uyarılma spektrumu.....16	16
Şekil 1.21	: μ -{meso-tetra(3-piridil)porfirin}-tetrakis(pentasiyanoferrat(II) TBA) ₁₂ [(H ₂ (3-PCFP)) süpermolekülü.....17	17
Şekil 1.22	: H ₂ (3-PCFP)' nin değişik pH larda (pH=1.2-7.1) alınmış UV-vis Spektrumu.....17	17

Şekil 1.23	: Porfirin halkasının asidik ortamda protonlanması.....	18
Şekil 1.24	: Periferik konumda Pd kompleksleri içeren MnPz.....	18
Şekil 1.25	: a) [Mn(Et2dtc)ODMAPz] ve b) [MnClODMAPz] moleküllerine ait X-ışını analiz sonuçları.....	19
Şekil 1.26	: UV-vis spektra (λ_{max} , nm (log ϵ) değerleri: H ₂ ODMAPz (3) [NiODMAPz (4) (Et2dtc)ODMAPz] (1) diklorometanda, [Ni(ODMAPz)(PdCl ₂) ₄](5) DMF’de.....	20
Şekil 1.27	: Hekzanükleer klasterin 4,4’-dipiridil ligandı ile oluşturduğu moleküler kare.....	21
Şekil 1.28	: Hekzanükleer klasterin tetrapiridilporfirin ligandı ile oluşturduğu supramolekül.....	22
Şekil 1.29	: Merkez metal üzerinden koordinasyon yapan bazı Metalloporfirinler.....	23
Şekil 1.30	: Meso donör gruplar üzerinden merkezdeki metalle koordinasyon sonucu oluşan pendantlar.....	23
Şekil 1.31	: Periferik (meso) konumda X-donör (X= N, O, OH) gruplar içeren porfirinlerin oluşturdukları supramoleküler yapıların şematik gösterimleri.....	24
Şekil 1.32	: Koordinasyon bileşikler üzerinden bağlanmış multiporfirin sistemleri.....	24
Şekil 1.33	: Metal koordinasyonlu üç boyutlu oligoporfirinler.....	25
Şekil 1.34	: Periferik donör gruplar üzerinden değişik metal kompleksleri içeren porfirin kümeleri.....	26
Şekil 1.35	: 21 üyeli bir yapıya sahip olan multi porfirin sistemi.....	27
Şekil 1.36	: Pd kompleksi içeren 6’lı piridilporfirin dendrimeri.....	28
Şekil 1.37	: Rutenyum iyon köprülü triad.....	28
Şekil 1.38	: Çinko porfirin ve metallsiz porfirinin oluşturduğu a) dimer b) tetramer.....	29
Şekil 1.39	: a) metallsiz porfirinin ve Zn porfirinlerin oluşturduğu pentamer b) Zn porfirin lerin oluşturduğu trimer.....	29
Şekil 1.40	: Çinko-porfirin dimer çifti.....	30
Şekil 1.41	: Çinko porfirinlerin N-donör gruplara sahip ligandlarla oluşturdukları dimerik, trimerik ve tetramerik halkalar.....	31
Şekil 1.42	: Metallsiz porfirin ve Ru kompleksinin oluşturduğu dimerik yapı ve ¹ H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 1.43	: Metallsiz porfirinin Ru ve Pd kompleksleriyle oluşturduğu dimerik yapıların oluşum şeması.....	33
Şekil 1.44	: Metallsiz porfirin ve Ru kompleksinin oluşturduğu moleküler kare ve ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 1.45	: Ru kompleksi ve porfirin moleküllerinin oluşturduğu moleküler kare yapılarının karışım halindeki izomerleri.....	34
Şekil 1.46	: Rutenyumporfirin ile metallsiz porfirin arasındaki iki tip Trimerleşme.....	34
Şekil 1.47	: İki tane üçlü porfirin dendronunun bir rutenyum porfirine koordine olmasıyla elde edilen yedili porfirin sistemleri.....	35
Şekil 1.48	: Meso konumlarında piridil donör grubu olan RuP’lerin oluşturduğu siklik tetramerler.....	35
Şekil 1.49	: Bir metallsiz porfirin etrafındaki dört adet RuP’ nin oluşturduğu pendant.....	36

Şekil 1.50	: RuPc' lerin supramoleküler etkileşmesi.....	37
Şekil 1.51	: Metalsiz porfirin ve iki tane RuPc' nin supramoleküler Etkileşmesi.....	37
Şekil 1.52	: Terpiridin içeren ZnPc nin Ru kompleksi ile oluşturduğu çok bileşenli sistemler.....	38
Şekil 1.53	: Terpiridinli supramoleküler yapının DMF içerisindeki UV-vis spektrumu.....	39
Şekil 1.54	: Katyonik porfirin türevlerinin DNA'ya bağlanabilme türleri; a) dışardan yığıntılı bağlanma, b) dışardan bağlanma, c) içine yerleşme.....	40
Şekil 1.55	: a) Metalsiz b) metalli (Cu(II)), <i>meso</i> -tetra-(N-metillpiridil)porfirin (TMPyP).....	41
Şekil 1.56	: Metallotetrakis(pirazoliumil)porfirinin değişik metal türevleri, [MPzP] ₄	42
Şekil 1.57	: a). [MnPzP] ₄ b) [NiPzP] ₄ 'nin UV-vis, CD ve MCD spektrumları:.....	43
Şekil 1.58	: Oktakasyonik N-metil-pidiril metalloporfirazin.....	44
Şekil 1.59	: [CuPz] ⁸⁺ molekülünün kendisinin ve DNA ile titre edilmiş hallerine ait elektronik absorpsiyon spektrumu.....	45
Şekil 1.60	: [ZnPz] ⁸⁺ molekülünün kendisinin ve DNA ile titre edilmiş hallerine ait elektronik absorpsiyon spektrumu.....	45
Şekil 3.1	: 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril.....	50
Şekil 3.2	: Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgOHPz).....	52
Şekil 3.3	: Piridin 4-karboksilkasit (Py-4-COOH).....	52
Şekil 3.4	: Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgPyPz).....	53
Şekil 3.5	: Metalsiz porfirazin (H ₂ PyPz).....	54
Şekil 3.6	: Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato kobalt(CoPyPz).....	55
Şekil 3.7	: Oktakasyonik porfirazin (QMgPyPz).....	56
Şekil 3.8	: Vanadilasetilasetonat (VO(acac) ₂).....	57
Şekil 3.9	: Nonanükleer supramoleküler porfirazin, [(VO(acac) ₂) ₈ MgPyPz].....	58
Şekil 4.1	: MgPyPz ve H ₂ PyPz bileşiklerinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumları.....	63
Şekil 4.2	: QMgPyPz'nin su içerisinde alınmış UV-vis spektrumu.....	64
Şekil 4.3	: MgPyPz ve supramolekülün kloroform içerisindeki UV-vis spektrumları.....	65
Şekil 4.4	: Katı haldeki VO(acac) ₂ Molekülüne ait deneysel ve teorik EPR spektrumları.....	66
Şekil 4.5	: Kloroform içerisinde çözelti haldeki VO(acac) ₂ molekülünün deneysel ve teorik EPR spektrumları.....	67
Şekil 4.6	: Nonanükleer porfirazin, [(VO(acac) ₂) ₈ MgPyPz, molekülünün oda sıcaklığında katı haldeki EPR spektrumu.....	68
Şekil A.1	: 1,2 bis 2-hidroksietiltiyo maleonitril ligandının IR spektrumu...	77
Şekil A.2	: MgOHPz molekülünün IR spektrumu.....	78
Şekil A.3	: MgOHPz molekülünün UV-vis spektrumu.....	79
Şekil A.4	: 4-PyCOOH (isonikotinik asit)'in IR spektrumu.....	80
Şekil A.5	: MgPyPz molekülünün IR spektrumu.....	81
Şekil A.6	: MgPyPz Molekülünün UV spektrumu.....	82

Şekil A.7	: MgPyPz bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	83
Şekil A.8	: MgPyPz bileşiğinin Kütle spektrumu.....	84
Şekil A.9	: H ₂ PyPz molekülünün IR spektrumu.....	85
Şekil A.10	: H ₂ PyPz Molekülünün UV-vis spektrumu.....	86
Şekil A.11	: H ₂ PyPz molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	87
Şekil A.12	: CoPyPz molekülünün IR spektrumu.....	88
Şekil A.13	: CoPyPz molekülünün UV-vis spektrumu.....	89
Şekil A.14	: QMgPyPz molekülünün IR spektrumu.....	90
Şekil A.15	: QMgPyPz molekülünün UV-vis spektrumu.....	91
Şekil A.16	: QMgPyPz molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	92
Şekil A.17	: VO(acac) ₂ 'ın IR spektrumu.....	93
Şekil A.18	: Nonanükleer porfirazin,[(VO(acac) ₂) ₈ MgPyPz bileşiğinin IR spektrumu.....	94
Şekil A.18	: Nonanükleer porfirazin,[(VO(acac) ₂) ₈ MgPyPz bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	95

N- DONÖR SÜBSTİTÜE PORFİRAZİNLER

Özet

Periferal konumdaki N-donör gruplar içeren ve bunların kuaternerleştirilmesi ile katyonik yapılara dönüşen porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin yapısındaki moleküller, medikal biyoloji, ileri teknolojik malzemeler ve kanser terapisi gibi güncel alanlarda çok yönlü çalışılan malzemelerdir. Özellikle medikal ve biyolojik uygulamalarının yanı sıra endüstriyel alanda ve tekstil boyalarının oluşturduğu çevre kirliliğinin yok edilmesi konusunda da üzerinde çalışılan önemli malzemeler olmuşlardır.

Ayrıca periferal konumda bulunan tetra veya okta N donör grup içeren moleküllerin gerek molekül içi gerekse moleküller arası yaptığı koordinasyonlar neticesinde de ilginç özelliklere sahip metallo-oligomer yapılarına ulaşılmıştır. Özellikle okta katyonik yapıda sentezlenen bu büyük moleküller biyoloji ve tıp alanındaki kayda değer uygulamaları ile de dikkatleri üzerlerine çekmişlerdir. Gerek DNA'ya bağlanabilme ve gerekse singlet oksijen üretimi sayesinde tıpta alternatif tedavi edici malzemeler olarak kullanılmaktadır. Hem kemoterapide hem de fotodinamik kanser tedavisinde etkin olarak kullanılan bu malzemeler son zamanların yoğun araştırma konuları içine girmiştir.

Supramoleküler yapıdaki porfirin, ftalosiyanin ve porfirazin moleküllerinin sentezlenmesi ve değişik alanlardaki uygulamaları son zamanların üzerinde çalışılan önemli konularından olmuştur. Periferal veya meso konumunda N-donor gruplar içeren porfirin ve ftalosyaninler fotodinamik terapi, DNA'ya bağlanabilen maddeler, anti-bakteriyel ve anti-viral malzeme konularında önemli uygulama alanlarına sahiptirler.

Ayrıca bu maddelerin periferal donör grupları üzerinden elde edilebilecek değişik metal kompleksleri fotofiziksel ve katalitik özellikleriyle enerji çevrimi ve depolanması, supramoleküler katalizör, optik ve elektronik konularında uygulama alanları bulabilmektedirler. Periferal konumda donör gruplar üzerinden değişik geçiş metal kompleksleriyle modüler supramoleküler yapılar oluşturan porfirin, porfirazin ve

ftalosiyaninler günümüzde supramoleküler mimari alanında hızla önem kazanan bileşiklerdir. Özellikle porfirin bileşiklerinde meso konumda bulunan donör gruplar üzerinden olan koordinasyonlar moleküllere ilginç fotokimyasal özellikler katabilmektedirler. Bununla birlikte bu moleküllerin Ru, Pt ve Fe komplekslerinin koordinasyonları önemli spektroeletrokimyasal ve fotofiziksel özelliklere sahip olmalarının yanı sıra değişik biyojik uygulamalara da imkan verebilen ayrı birer araştırma konularıdır. (3,4-Piridil)porfirazinin dört adet $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ kompleksi ile oluşturdukları supramoleküler yapıların elektrokimyasal aktif filmler haline getirilip birçok kimyasal ve biyolojik analizlerde sensor olarak kullanılabilirler.

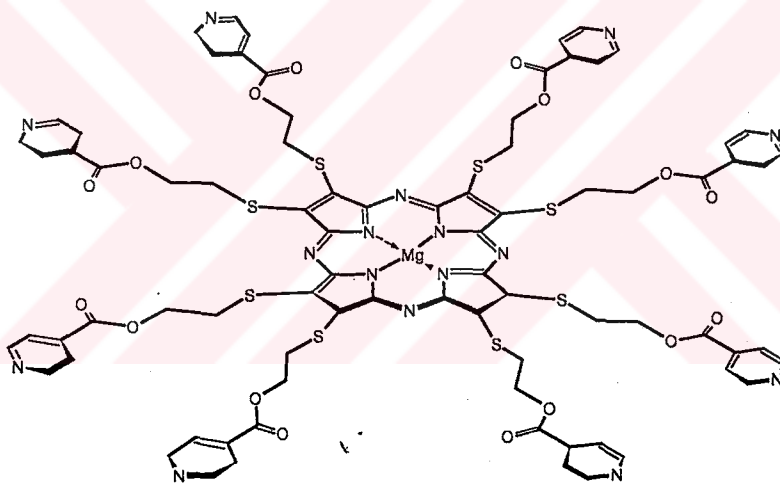
Nolte ve grubu tarafından sentezlenen hegzakis(porfirinato) benzen bileşiği porfirin supramoleküler kimyasına güzel bir örnektir. Hekzakis porfirinato benzen bileşiği merkez benzen halkasına kovalent bağlı 6 tane porfirin grubu içermektedir. Herbir porfirin halkası 3 tane fonksiyonel piridin grubu içermekte olup 18 tane potansiyel olarak koordinasyon yapabilecek uca sahiptir. Bu uçlar üzerinden platin diimin(dodesil)₂ kompleksi ile metalin yönlendirdiği kendiliğinden sıralanmış supramoleküler yapıya ulaşılmış ve spektroskopik olarak incelenmiştir.

Supramoleküler yapıdaki porfirazin moleküllerinin sentezlenmesi genellikle periferall konumlarda bulunan donör gruplar üzerinden non kovalent metal koordinasyonları ile gerçekleştirilmektedir. Porfirazin çekirdeğine bağlı periferall konumda fonksiyonel gruplar ftalosiyaninlerinkine göre daha rahat hazırlanabilmekte ve daha etkin halde kalabilmektedirler. Bu sebepten dolayı bu çalışmada düşünülen supramoleküler yapıyı sentezlemek için birinci kademe olarak porfirazin çekirdeğinin etrafında 8 tane hidroksietiltiyo grupları oluşturulmuş ve bunlar üzerinden hedeflenen yapıya ulaşılmıştır.

Hedeflenen supramoleküler yapının hazırlanması için daha önce çalışma grubumuz tarafından sentezlenmiş olan oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinatomagnezyum molekülü yeniden sentezlenmiştir. Bu molekülün sentez aşamasında öncelikle 1,2 bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ligandı (1) hazırlanmış ve magnezyum butanolat içerisinde tetramerizasyon sonucunda mavi renkli oktakis(2-hidroksietiltiyo) porfirazinatomagnezyum MgOHPz molekülü elde edilmiştir. Elde edilen 2 bileşiği

bilinen spektral metodlarla karakterize edilmiş ve literatür değerleriyle uygun olduğu görülmüştür.

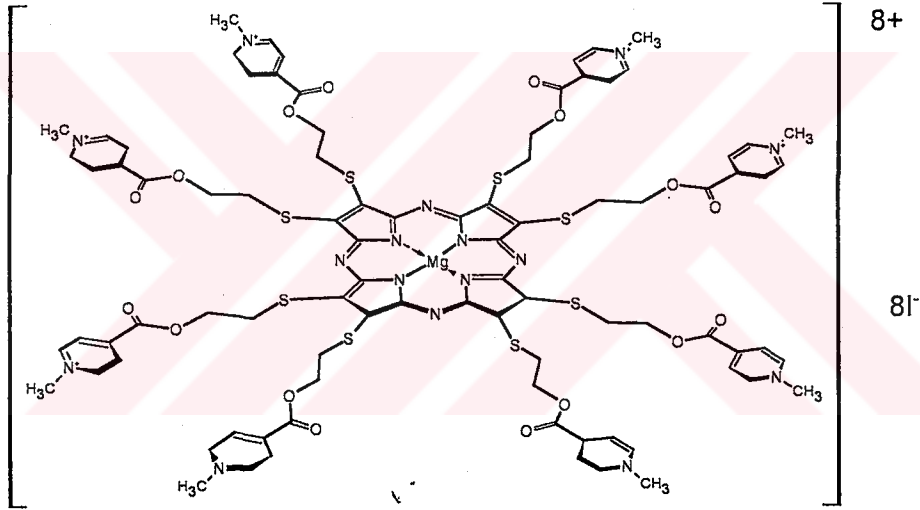
Supramoleküler yapının ilk aşaması olan N-donör grupların porfirazin halkasına bağlanmasının bilinen esterleşme reaksiyonlarıyla gerçekleştirilmesi düşünülmüştür. Porphirazin çekirdeğinin periferik konumlarında bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının piridin 4-karboksilik asit (isonikotinik asit) ile ester oluşturması hedeflenmiştir. Bu esterleşme reaksiyonu denenen çok çeşitli yöntemler arasında en iyi sonuç veren piridin içerisinde oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum MgOHPz ve piridin 4-karboksilik asitin azot altında, DCCI (disikloheksilkarbodimid) ve p-TSA (paratoluensulfonik asit) katalizörlüğünde 10 gün süre oda sıcaklığında reaksiyona sokulmasıyla sağlanmıştır.



Şekil 1. MgPyPz molekülü

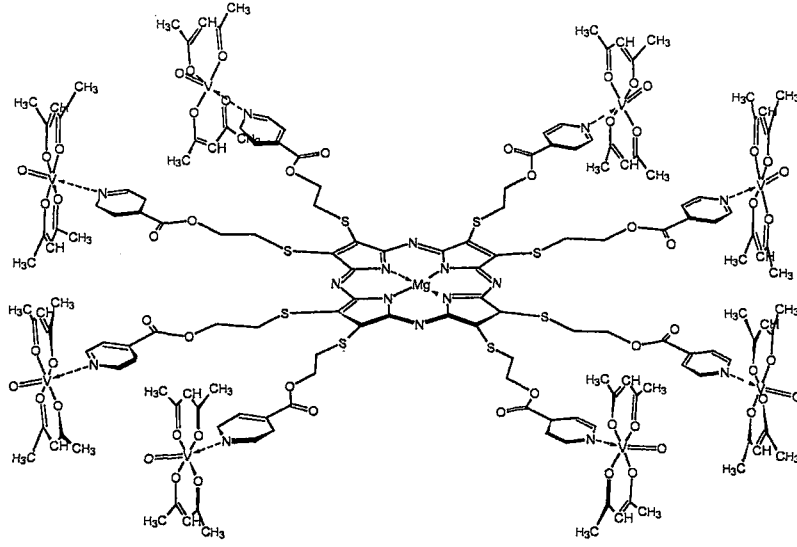
Esterleşme sonucunda elde edilen oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum MgPyPz bileşiğinin FTIR spektrumunda 1727 cm^{-1} 'deki ester C=O piki ve $2900\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik ve alifatik C-H gerilim titreşimlerinin varlığı ve 3430 cm^{-1} deki O-H gerilim titreşimlerindeki azalma ve oluşan ürünün kloroformda çok iyi çözünüyor olması reaksiyon sonucunda esterleşmenin gerçekleştiğinin ilk kanıtıdır. Ürünün UV-görünür bölge spektrumunda MgOHPz bileşiğinkinden farklı olmadığı tespit edilmiş

ve bunun sebebinde periferik konumlardaki süstitüsyonun Q ve B band absorpsiyonlarına sebep olan porfirazin merkez halkasındaki elektron yoğunluğunu fazla etkilememesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. MgPyPz bileşiminin $^1\text{HNMR}$ spektrumunda da piridin halkasına ait 8.17 ve 7.43 ppm de iki tane dublet ve SCH_2 ve OCH_2 gruplarına ait 4.39 ve 4.81 ppm de iki tane triplet pikler tespit edilmiştir. MgPyPz bileşiminin 6 M H_2SO_4 içerisinde 0°C 'de çözünmesiyle mor renkli metalsiz porfirazin (H_2PyPz) elde edilmiştir. Bundan sonra ele alınan diğeri bir aşama ise periferik konumlardaki piridin gruplarının kuvaternize edilerek suda çözünür hale getirilmesidir. MgPyPz bileşiminin metil iyodür ile muamelesi sonucu suda çözünür oktakatyonik yapı elde edilmiştir.



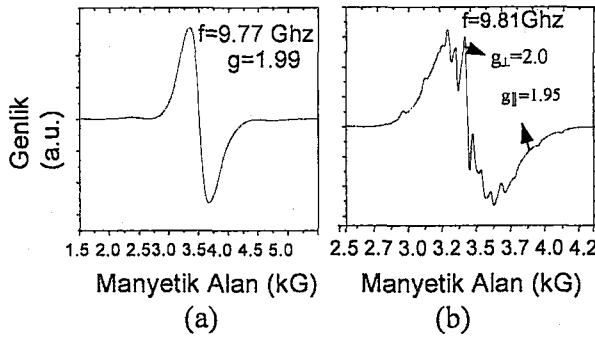
Şekil 2. Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz)

Çalışmanın diğeri amacı da periferik konumdaki N-donör gruplar üzerinden nonanükleer supramoleküler yapılara ulaşmaktır. MgPyPz bileşiminin $\text{VO}(\text{acac})_2$ ile kloroform içerisinde 6 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmasıyla nonanükleer yapı elde edilmiştir. Reaksiyon TLC (silika jel, eluent 1:50 $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$) ile takip edilmiştir. Supramoleküler yapının kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda Q ve B bandlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bunun sebebi, periferik konumdaki $\text{VO}(\text{acac})_2$ gruplarındaki vanadillere ait d-d geçişlerinin molar absorplama katsayısı çok yüksek olan porfirazinlerin Q ve B bandları içerisinde kaybolmalarıdır.



Şekil 3. Nonanükleer supramoleküler porfirazin

Elde edilen supramolekülün yapısının aydınlatılması için yapıda bulunan paramanyetik $\text{VO}(\text{acac})_2$ birimleri ESR ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Moleküldeki $\text{VO}(\text{acac})_2$ gruplarının koordine olmamış serbest halinin ve supramolekülün alınan EPR spektrumlarında, VO^{2+} paramanyetik merkezin periferal konumdaki piridinlerle yaptığı koordinasyonu ile spektrumda aşırı ince yarımalar oluşmuştur. Bunun sebebi olarak karakteristik anizotropik yapının, vanadil iyonunun piridinle koordinasyon sonrası oktahedral geometrideki eksenel simetriye ulaşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Böylece ortamda herhangi bir serbest vanadile ait pikin bulunmaması ve supramoleküle ait spektrumdaki anizotropik ve eksenel simetrik yapının varlığı, hedeflenen supramoleküler yapıya ulaşıldığının bir kanıtı olarak gösterilmektedir.



Şekil 4. a) $\text{VO}(\text{acac})_2$ ve b) supramoleküle ait X-band EPR spektrumları

N- DONOR SUBSTITUTED PORPHYRAZINES

Summary

Supramolecular structures with well-defined geometries have been attracting attention because of their potential use in diverse fields such as materials science, molecular electronics and sensor development. In all these instances noncovalent assemblies are of special importance while the order of the functional sites throughout the entire material is closely related to their properties. Starting with a multifunctional inner core, we are trying to develop a general route to obtain supramolecular architectures. As the multifunctional core any one the tetrapyrrole groups can be used. However, it has been proved that functional groups fused to the peripheral positions of porphyrazines are integrated to the macrocyclic core more effectively than those of phthalocyanines.

Octakis(2-hydroxyethylthio)porphyrazinatomagnesium, MgOHPz, was synthesized as previously reported: first the 1,2 bis(2-hydroxyethylthio)maleonitrile (**1**) was prepared and cyclotetramerized in the presence of magnesiumbutanolate which gave the dark blue colored product of octakis(2-hydroxyethylthio)porphyrazinatomagnesium (MgOHPz). The product was well characterized by spectroscopic methods and provided the corresponding values in the literature.

The second step of the supramolecular structure was the addition of pyridyl donors on the peripheral positions of the porphyrazine unit. For this purpose, MgOHPz was reacted with pyridine-4-carboxylic acid to give the ester units on the periferies of porphyrazine. Octakis(4-pyridoxyethylthio)porphyrazinato magnesium,(MgPyPz) was prepared by the complete esterification of all the OH-groups in MgOHPz with with pyridine-4-carboxylic acid (isonicotinic acid in pyridine by the presence of dicyclohexylcarbodiimide and 4-toluenesulphonic acid as catalysts in seven days at ambient temperature. In the FTIR spectra, the presence of the C=O peaks around 1727 cm^{-1} , the aromatic and aliphatic C-H peaks around $2900\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ and the

disappearance of the O-H peaks around 3430 cm^{-1} together with the high solubility in chloroform are all evidences for the formation of MgPyPz.

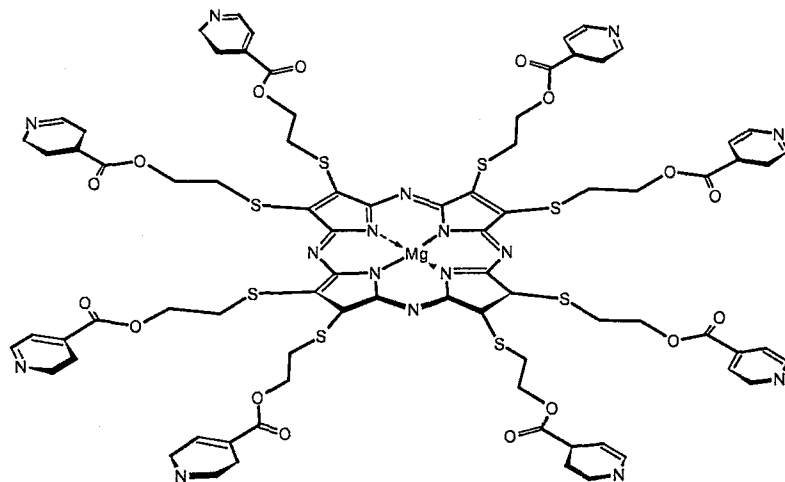


Figure 1. MgPyPz molecule

For the preparation of the water soluble octacationic molecule, the pyridine groups on the periferal positions of MgPyPz were quaternized by using iodomethane (CH_3I). The ready solubility of the product in water confirms the proposed structure.

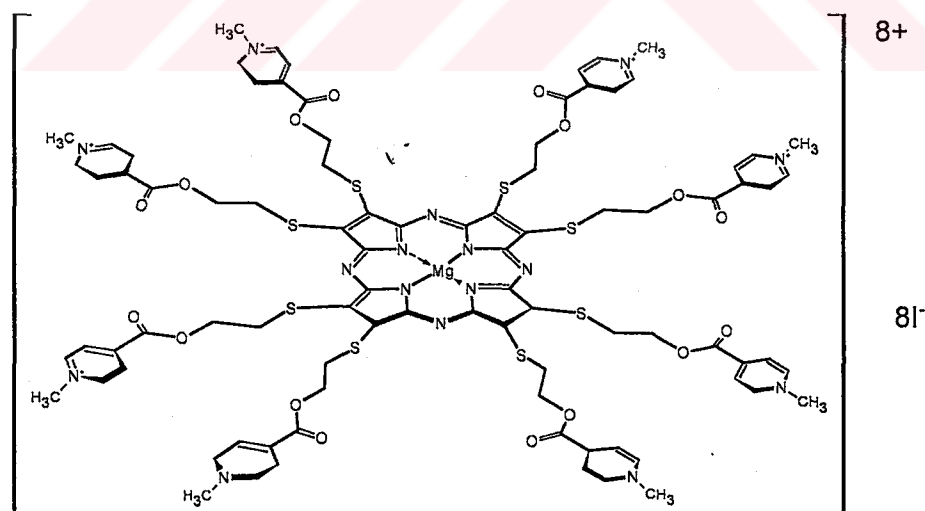


Figure 2. Octacationic porphyrine (QMgPyPz)

Demetallization of MgPyPz to the metal free form (H₂PyPz) was accomplished by the treatment of MgPyPz with 6 M H₂SO₄ at 0°C. The resultant product was well characterized by the common spectral methods.

The primary goal of this study was the construction of supramolecular structure of porphyrazine molecule. Taking into account the ready coordination of VO(acac)₂ with pyridine donors, the interaction of this reagent with MgPyPz was performed in chloroform at reflux temperature for six hours. The reaction was monitored by TLC (silica; MeOH/CHCl₃ 1:50). The nonanuclear dark green solid nonanuclear supramolecular product, [VO(acac)₂]₈MgPyPz was obtained in high yield (76%).

The proposed structures of the octakis(pyridyl) derivative MgPyPz and the supramolecule are consistent with their spectral characterization; the visible absorption spectra of MgPyPz and supramolecule in chloroform are similar. Since VO(acac)₂ complexes are not expected to have intense absorptions comparable with the B and Q bands of porphyrazines, this result is meaningful. Although the Q bands are known to be extremely sensitive to aggregation of the tetrapyrrole cores, complexation of pyridine units on the periphery has negligible effect in this sense.

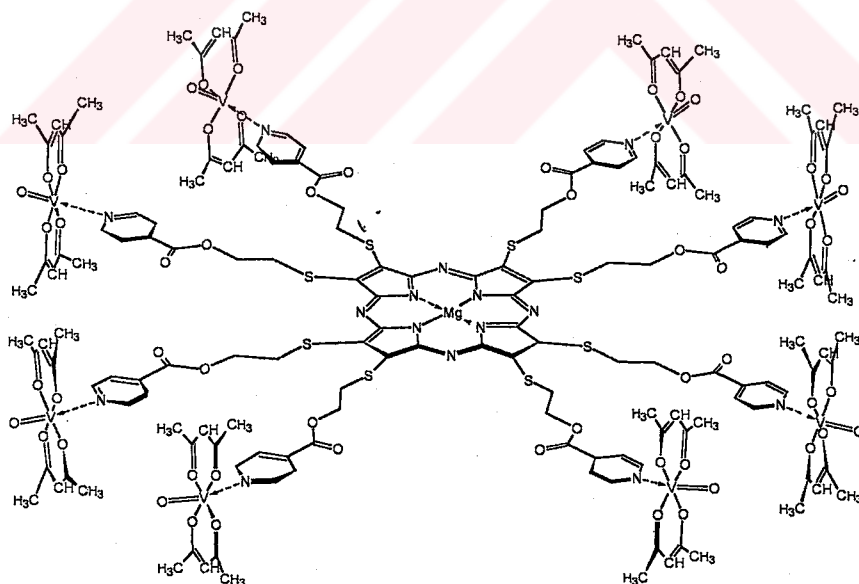


Figure 3. Nonanuclear supramolecular porphyrazine

Coordination of the $\text{VO}(\text{acac})_2$ groups to the pyridine donors on the periphery of diamagnetic MgPyPz resulted in the paramagnetic supramolecular structure. This phenomena has been followed by the EPR technique. The EPR spectra of supramolecule in powder form or as a chloroform solution clearly indicated the presence of paramagnetic centers. When compared with the EPR spectrum of the $\text{VO}(\text{acac})_2$ precursor, typical hyperfine splitting of the X-band EPR spectrum in supramolecule is evident.

The signal recorded in the case of the supramolecular structure has a characteristic and anisotropic curve that specifies a uniaxial symmetry for the compound with $g_{\perp}$ slightly greater than $g_{\parallel}$. Here, $g_{\perp}$ and $g_{\parallel}$ denote the effective-g-values when the external DC field is perpendicular and parallel, respectively, to the symmetry axis of the crystal field around the paramagnetic center. Both the parallel and perpendicular parts of the spectrum contain hyperfine peaks. At the perpendicular part of the spectrum, 7 hyperfine peaks are well separated due to their location at the central region. For the parallel part, 6 hyperfine peaks are clearly observed at both sides of the perpendicular region. However, 8 hyperfine peaks are expected due to the interaction between the electronic spin of the magnetic electrons and the nuclear spin of the $\text{V}^{4+}(I=7/2)$ ion for both the parallel and perpendicular parts of this porphyrazine compound. The reason for the appearance of fewer peaks is probably due to superimposition and line broadening in the spectrum.

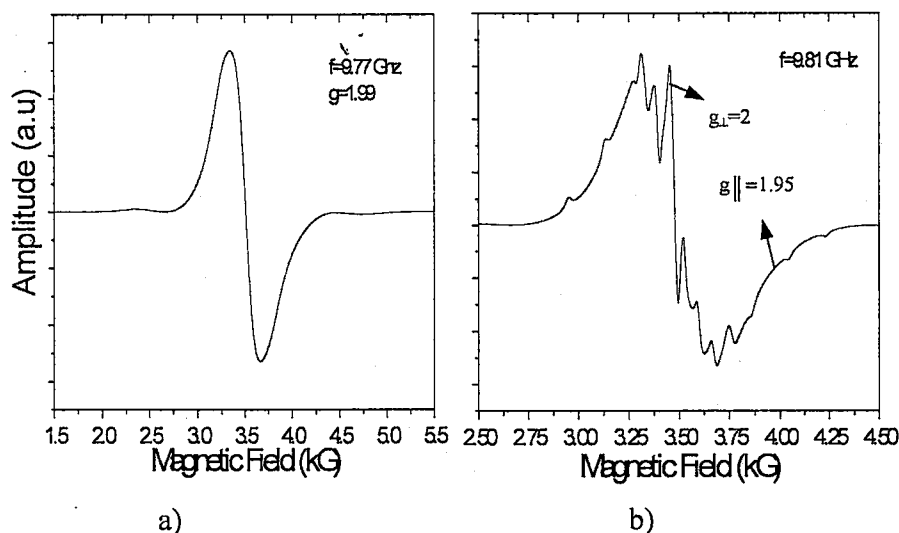


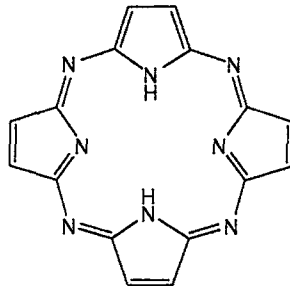
Figure 4. X-band EPR spectra of (a) $\text{VO}(\text{acac})_2$ and (b) Supramolecule in powder form at 300 K

1. GİRİŞ

1.1. PORFİRAZİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Porfirazinler, diğer tetrapirel türevlerinden olan porfirin ve ftalosiyeninler gibi son yıllarda hem ileri uygulama alanlarında, hem de bilimsel çalışmalar için önemli malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu grubun önemli üyelerinden olan porfirinler ve ftalosiyeninler boyar madde ve pigment olarak endüstride kullanılmasının yanı sıra enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal gibi alanlarda pek çok uygulama alanlarının olduğu gibi, tedavi edici ileri teknoloji malzemeler olarak da tıp alanında araştırmacıların hayli ilgisini çekmiş ve çekmeye de devam etmektedir. Bu grupta, sonradan keşfedilmiş ama en az diğerleri kadar önemli olan porfirazinler, porfirin ve ftalosiyenlere ait birçok temel özellikleri üzerinde taşımasının yanında sentezlenmesi ve izolasyonundaki kolaylık nedeniyle ftalosiyenlere ve porfirinlere alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. [1]

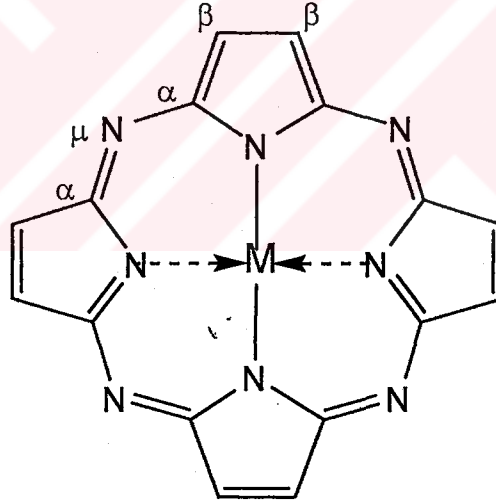
Porfirinler ve bazı analogları, görünür ışığı kimyasal enerjiye çeviren klorofildeki ilginç doğal sensörlerdir. Son yıllarda bu konularda ftalosiyenin üzerinde yapılan çalışmalar, kanser tedavisinde foto dinamik terapi amacıyla kullanılmasında önem arz etmektedir. Pozitif yüklü ftalosiyeninler kanserin foto dinamik terapisinde genelde kullanılan hemotoporfirinlerden daha yüksek fotodinamik aktivite gösterirler. H_2Pz 'nin (tetraazaporfirin) IUPAC adlandırması; 2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazopentasilko [16,2,1,1^{3,6},1^{8,11},1^{23,26}] tetrakozaundekan dır.



Şekil 1.1. H_2Pz

H₂Pz, moleküler olarak karşılıklı simetrik bir yapıda olup 18 π -elektron sisteminde düzlemsel bir yapıdaki D_{2h} simetrisine sahiptir.

Metalsiz porfirazin (H₂Pz) molekülünün geometrisi, metalsiz porfirininkine (H₂P) benzerdir. Pofirazin molekülündeki bütün C _{α} -C _{β} bağ aralıkları porfirin molekülündekiler (1.30-1.31 Å) gibidir. C _{α} -N-C _{α} açısı, protonsuz azot atomunda 106.9° ve protonlu azot atomunda 111.7° civarındadır. H₂Pz'nin H₂P'den önemli bir farkı da C _{α} -N_{pyr} bağının, H₂Pz'de (1.31 Å) iken H₂P'de (1.38 Å) dir. Bunun nedeni olarak, ölçümü belli olan diagonale karşılıklı yerleşen merkezi protonlu azot atomunun arası H₂Pz ve H₂P için 3.99 ve 4.18 Å, protonsuz azot atomunun arası 3.86 ve 4.04 Å olup bu maddelerin metallerle koordinasyona yatkınlığını göstermektedir. Pofirazin halkasının amfoter özellik göstermesinin sebebi, 4 tane μ -N atomunun asit ortamında baz özelliği göstermesinin yanında, imino gruplarının bazik ortamda asit özelliği göstermesidir. [2,3]



Şekil 1.2. Metallo porfirazin

1.1.1. Porfirazinlerin Spektral özellikleri

Porfirazinin elektron absorpsiyon spektrumu porfirininkine benzer özellikler sunmaktadır. Porfirazin molekülünün tetraaza substitüsyonunda π -elektronlarının sayısı değişmez, yani porfirin ve porfirazin molekülleri

izoelektroniktir. Porfirine ait 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrum porfirazine geçişte ikili spektruma dönüşür.

Meso-tetraaza sübstütüsyonunun porfirinin elektronik absorpsiyon spektrumuna etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

Porfirazin komplekslerinin π - π^* Q band absorpsiyonları porfirinlere göre daha şiddetlidir ve büyük bir batokromik kayma gösterirler. Soret band absorpsiyonları da π - π^* geçişine ek olarak azamethin gruplarının sebep olduğu n - π^* geçişlerinden oluşmaktadır. Porphirin ve porfirazin molekülleri, halka yapılarına ait elektronik geçişlerinin farklılığının yanı sıra geçiş metalleriyle yapılan komplekslerdeki ligandtan metale yük transferi (LMCT) ve metalden ligandta yük transferi (MLCT) geçişleri yönüyle de farklılıklar gösterirler. Koordinasyon oyuğunun farklılığı porfirin ve porfirazin moleküllerinin komplekslerinde farklı ligand-metal etkileşimleri ortaya çıkarmaktadır.

Metal-porphirin komplekslerine ait Q ve B band absorpsiyon büyüklükleri Gouterman'ın dört-orbital modeli ile başarıyla açıklanmıştır. Öteden beri porfirin iskeletine ait zayıf Q band ve kuvvetli B band absorpsiyonlarını kalitatif olarak ifade etmek için kullanılan siklik polien modeli başarılı olarak kullanılmış ve halen kaynak olarak gösterilmektedir. Dört-orbital modeline göre elektronik geçiş en üst düzeydeki dolu orbitallerle (a_{1u} ve a_{2u}) en düşük düzeydeki boş orbitaller (doubly degenerate e_g) arasında olmaktadır. $a_{1u}^1 e_g^1$ ve $a_{2u}^1 e_g^1$ uyarılmış konfigürasyonlarının yakın eşenerjilikleri güçlü konfigürasyon etkileşimlerine sebep olur, bu da, yüksek seviyede B bandının ve düşük seviyede Q bandının oluşmasına neden olur. Konfigürasyon karışımı, birer elektron geçişinin oluşturduğu geçiş dipollerini yaklaşık bütün büyüklüğün güçlü B bandında ve kalanının zayıf Q bandında olacak şekilde birleştirir. Bu model porfirazinlerin spektral özelliklerini açıklamak içinde kullanılmaktadır.

Porfirin makrohalkasındaki metin köprülerinin aza sübstütüsyonu a_{1u} ve a_{2u} orbitallerinin kontrolsüz eşenerjiliklerini durdurur. Bu durum, $a_{1u}^1 e_g^1$ ve $a_{2u}^1 e_g^1$ konfigürasyonlarındaki etkileşmeyi yok eder ve düşük enerji geçişinin yasaklılık (forbidden) karakterini uzaklaştırır. Böylece, porfirazinlerde Q bandı, porfirinin aksine daha büyük olur [4,5].

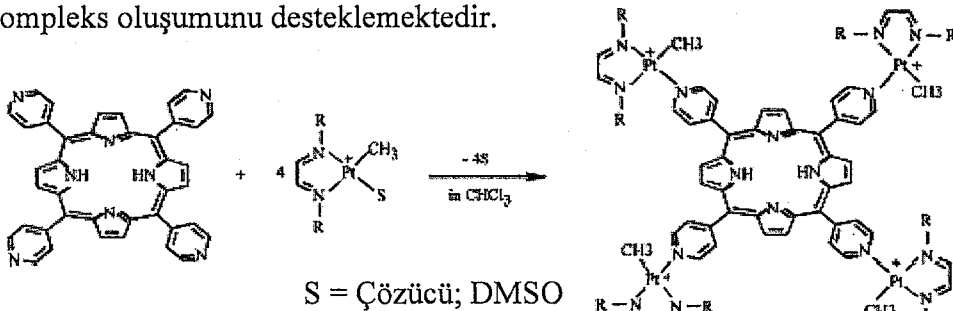
1.2. PERİFERAL KONUMDAKİ DONÖR GRUPLAR ÜZERİNDEN DEĞİŞİK METAL KOMPLEKSLERİYLE KOORDİNASYON YAPMIŞ PORFİRİN, FTALOSİYANİN VE PORFİRAZİNLER.

Periferal konumda donör gruplar üzerinden değişik geçiş metal kompleksleriyle modüler supramoleküler yapılar oluşturan porfirin, porfirazin ve ftalosiyaninler günümüzde supramoleküler mimari alanında hızla önem kazanan bileşiklerdir. Özellikle porfirin bileşiklerinde meso konumda bulunan donör gruplar üzerinden olan koordinasyonlar moleküllere ilginç fotokimyasal özellikler katabilmektedirler. Bununla birlikte bu moleküllerin Ru, Pt ve Fe komplekslerinin koordinasyonları önemli spektroeletrokimyasal ve fotofiziksel özelliklere sahip olmalarının yanı sıra değişik biyolojik uygulamalara da imkan verebilen metal koordinasyonlarının varlığı ayrı birer araştırma konusudur [6-11].

1.2.1. Meso konumda donör grupları olan porfirin moleküllerinin Pt Kompleksleri ile oluşturdıkları kendiliğinden sıralanan supramoleküler yapılar.

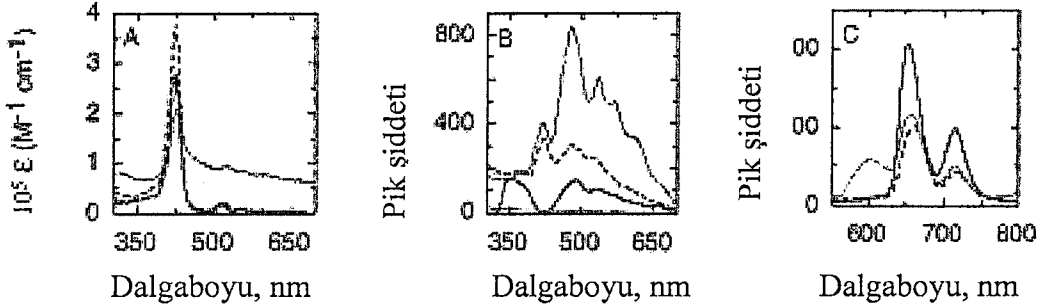
Supramoleküler yapıda sentezlenen porfirin kompleksleri enerji depolanması ve çevrimi, supramoleküler katalizör, optik ve elektronik alanlarında kullanılabilmektedirler.

$\text{Pt}[(\text{Cy}_2\text{dim})\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SO})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$; (Cy_2dim =Disikloheksildiimin) kompleksinin stokiyometrik orandaki TpyP(tetrapiridil porfirin) ile kloroform ortamındaki reaksiyonuyla kompleksdeki DMSO nun TpyP(tetrapiridil porfirin) ile yer değiştirmesiyle tetranükleer yapı elde edilmiştir. Dereceli olarak platin koordinasyonu ^1H -NMR spektroskopisi ile takip edilmiştir. Aromatik bölgedeki TpyP'ne ait sinyallerdeki azalma ve ara geçiş grupları olan mono, di ve tri sübstitüsyonlarına ait piklerdeki artış 4:1 metal-porfirin oranındaki tetra sübstitüe kompleks oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 1.3. TPyP'nin Platin(II)diimine metal kompleksi ile oluşturduğu supramoleküler sistem

UV-vis elektronik spektrumunda aseton içerisinde yapılan ölçümlerde 422 nm deki kuvvetli Soret bandında batokromik kaymalar serbest haldeki TpyP moleküllerinden kaynaklanmaktadır ($\Delta\lambda = +9$ nm).



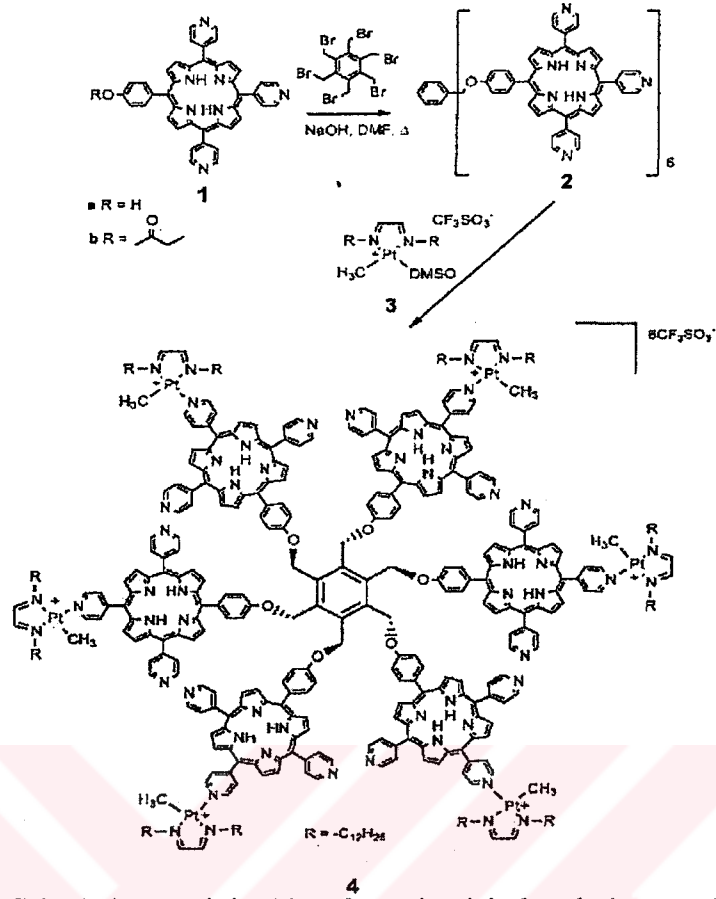
Şekil 1.4. Kompleksin; UV-vis elektronik spektrumu (A) RLS spektrumu (B) ve emisyon spektrumu (C).

—— aseton , ----- SDS çözelti TX-100 içerisinde

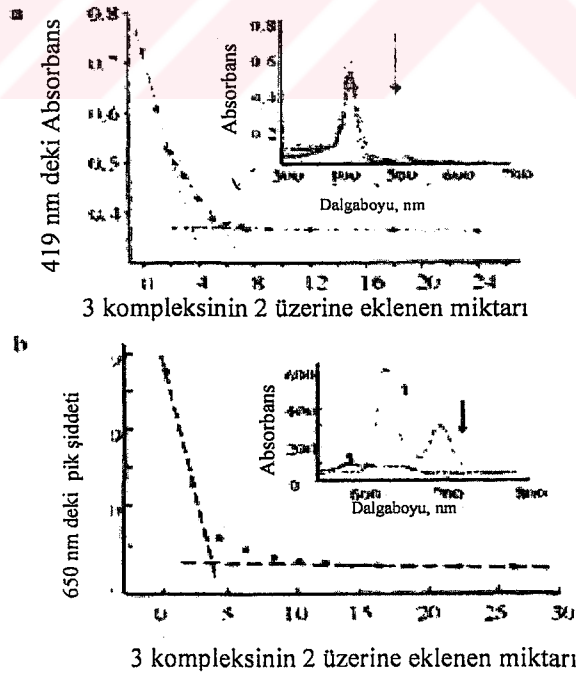
Kompleksin UV-vis elektronik absorpsiyon spektrumunda 382 nm'de platin(diimine) yapısındaki MLCT geçişlerine ait bir omuz görülmektedir. Asetondaki RLS spektrumunda daha düşük şiddette pik görülmesinin sebebi örmeğin bu bölgedeki kuvvetli absorpsiyon göstermesidir. Platin koordine olmuş porfirin aseton içerisinde çok kuvvetli emisyon vermektedir. Emisyon spektrumunda 653 ve 715 nm de iki tane kuvvetli pik bu komplekse aittir [12].

Nolte ve grubu tarafından sentezlenen heksakis porfirinato benzen bileşiği porfirin supramoleküler kimyasına güzel bir örnektir. Heksakis porfirinato benzen bileşiği merkez benzen halkasına kovalent bağlı 6 tane porfirin grubu içermektedir. Her bir porfirin halkası 3 tane fonksiyonel piridin grubu içermekte olup 18 tane potansiyel olarak koordinasyon yapabilecek uca sahiptir. Bu uçlar üzerinden platin diimin(dodesil)₂ kompleksi ile kendiliğinden sıralı σ metalce yönlendirilmiş supramoleküler yapıya ulaşılmış ve spektroskopik olarak incelenmiştir. Piridin donör grup içeren hekza-porfirin molekülü beklenen 18 koordinasyon yerine 6 tane metal koordinasyonu yapabilmıştır. Bunun sebebi olarak platin komplekslerinin sterik engellemesinin olduğu belirtilmektedir.

¹H-NMR spektroskopisi ile heksamerik yapı aydınlatılmıştır. Aynı yapının kloroform içerisinde UV-vis spektrumunda 419 nm de Soret bandında platin metal koordinasyonu ile batokromik bir kayma görülmektedir. ($\Delta\lambda = +10$ nm). ¹H-NMR spektrumlarındaki piklerdeki genişlemeler porfirin heksamerden platin kompleksiyle koordine olmuş yapıya geçiş için delil oluşturmaktadır.

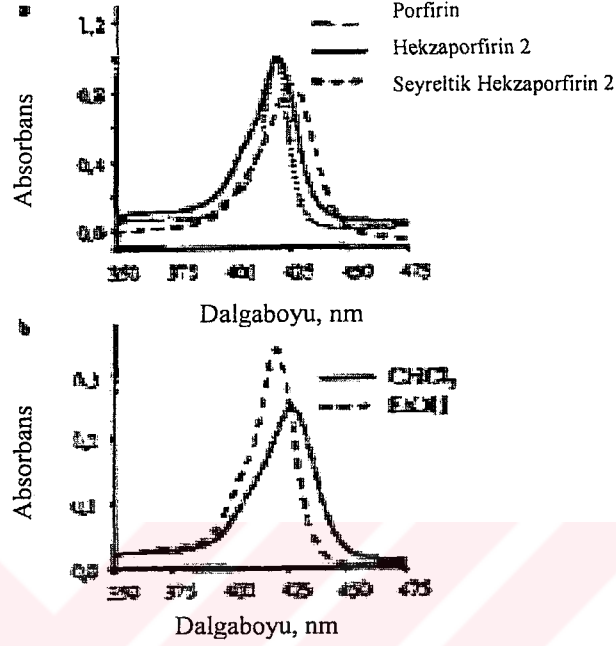


Şekil 1.5. Porfirin hekzamerinin kloroform içerisinde platin metal kompleksi ile titrasyonu sonucu elde edilen supramoleküler yapı.



Şekil 1.6. Porfirin hekzamerinin kloroform içerisinde platin metal kompleksi ile titrasyonu sonucu elde edilen supramoleküler yapının a) UV-vis spektrumu b) floresans spektrumu

Monomerik ve hegzamerik moleküllerin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumları karşılaştırıldıklarında hegzamerik yapının içinde 418 nm deki Soret bandında genişleme olduğu görülmektedir [13].

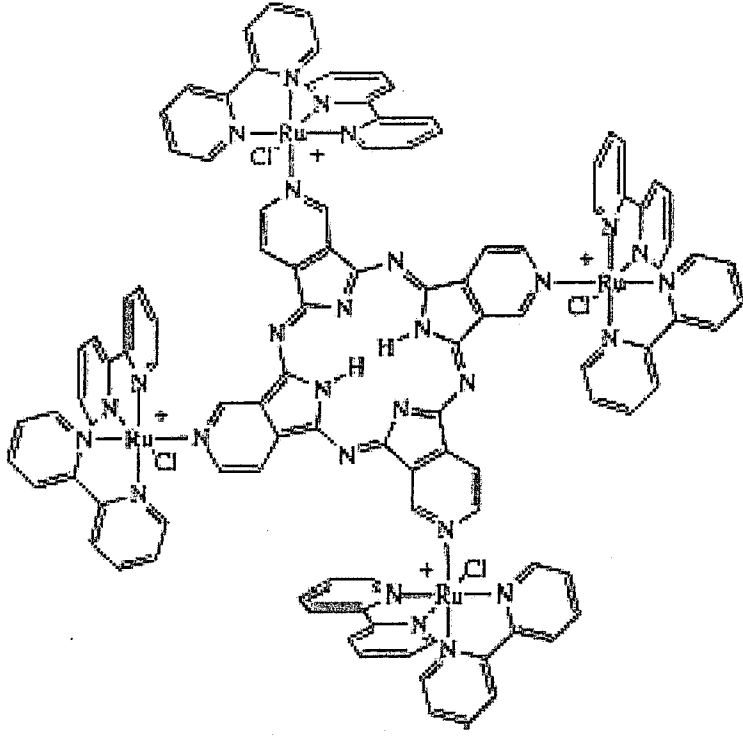


Şekil 1.7. a) Monomerik porfirin ve hegzakis porfirinato benzen moleküllerinin kloroform içerisindeki ve b) hegzakis porfirinato benzen molekülünün etanol ve kloroform içerisindeki UV-vis spektrumları.

1.2.2. Periferik Konumda Rutenyum (II) kompleksleri içeren supramoleküler yapıda porfirin ve porfirazinler

Kendiliğinden sıralanmış supramoleküler yapıdaki porfirin sistemlerinin sentezi periferik konumlardaki donör grupları üzerinden değişik metal koordinasyonları ile yeni bir boyut kazanmıştır. Örnek olarak, tetrapiridilporfirinlerin, $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{edta})]^-$, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ ve $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ gruplarıyla oluşturdukları multinükleer yapılar enerji transferi, elektrokatalitik ve fotoelektrokatalitik özellikler gösteren önemli materyallerdir [14,15].

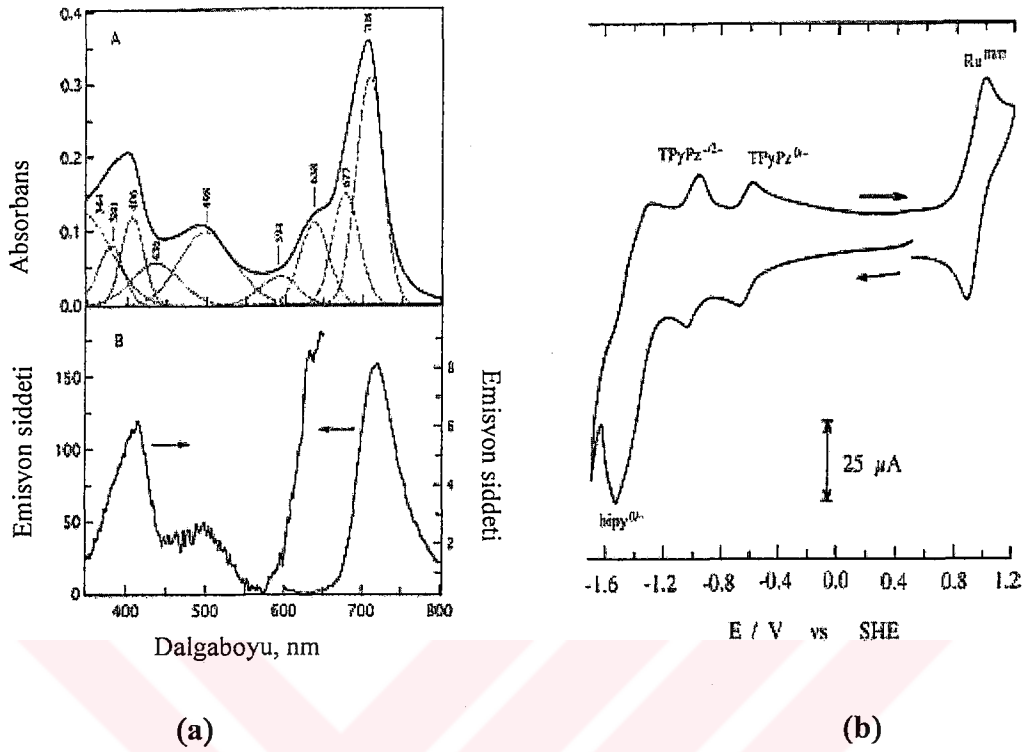
(3,4-piridil) porfirazinin dört adet $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ kompleksi ile oluşturduğu supramoleküler yapılar elektrokimyasal aktif filmler haline getirilip birçok kimyasal ve biyolojik analizlerde sensor olarak kullanılabilirler.



Şekil 1.8. (3,4-piridil) porfirazinin dört adet $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ kompleksi ile oluşturdıkları katyonik supramoleküler yapı

Daha önceden çalışılmış olan dört tane $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ kompleksinin tetrapiridil porfirinle, [meso-(TPyP)], oluşturdıkları supramoleküler yapının spektroskopik ve luminesans özelliklerinin incelenmesinde; periferel rutenyumlar üzerinden intramoleküler enerji transferindeki verimin çok düşük olduğu belirtilmektedir. Bunun sebebi ortogonal piridinler ve porfirin halkası arasındaki orbital etkileşimlerinin zayıf olmasıdır.

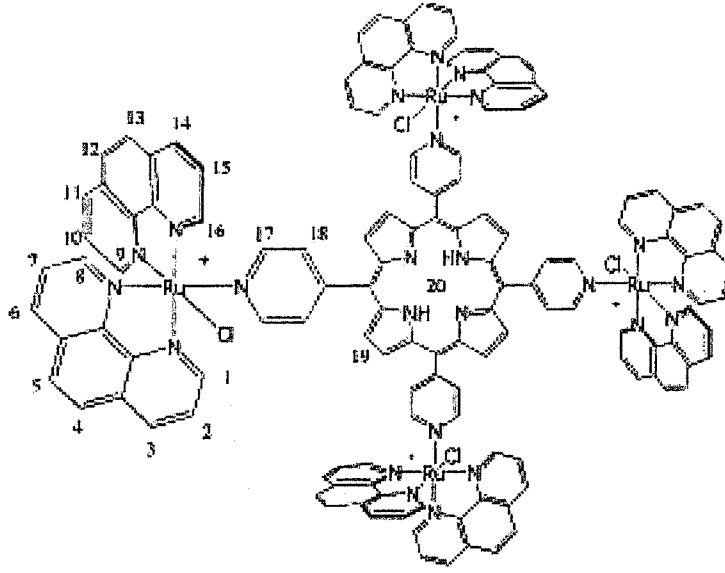
Bu konuyu daha da geliştirebilmek ve daha iyi verim elde edebilmek için, (3,4-piridil) porfirazinin geliştirildiği ve bunun dört tane rutenyum kompleksi ile modifiye edildiği ifade edilmektedir. Bu durumda piridin grupları porfirazin halkasına dahil edilerek halkanın sahip olduğu π sistemi genişletilmiş oldu. Böylece koordine olmuş rutenyumlar üzerinden enerji transferi daha yüksek verimde elde edilmiş oldu.



Şekil 1.9. a) TRuPyPz'ye ait elektronik ve emisyon spektrumları b) TRuPyPz'ye ait siklik voltammogram

TPyPz supramolekülünün trifloroetanol içerisinde alınan elektronik spektrumunda karakteristik absorpsiyonlar 330 and 610 nm lere Soret ve Q bandları olarak tespit edilmiştir. 344, 436 ve 498 nm deki pikler bipy (π - π^*), $Ru^{II}(d\pi)$ -bipy($p\pi_2^*$), $Ru^{II}(d\pi)$ -py($p\pi^*$), ve $Ru^{II}(d\pi)$ -bipy($p\pi_1^*$) geçişlerine aittir [14].

Rutenyum bipyridin ve porfirinle ile yapılan çalışmalardan sonra benzer çalışmalar rutenyum fenantrolin kompleksi ile de gerçekleştirmiş ve istenilen supramoleküler yapıya ulaşılmıştır. Tetrapiridilporfirin molekülünün $[Ru(phen)_2Cl_2]$ ile oluşturduğu supramoleküler yapı 4:1 oranında $[Ru(phen)_2Cl_2]$ ile meso-tetra(4-piridil)porfirinin trifloroetanol içerisindeki reaksiyonu sonucu elde edilmiş ve spektroskopik olarak önerilen yapı kanıtlanmıştır. Bu bileşikle yapılan UV-vis çalışmasında 418 nm deki porfirine ait Soret bandı, 519, 561, 589, ve 645 nm civarında Q bandları ve 266, 290 ve 470 nm civarında da rutenyum kompleksine ait geçişler tespit edilmiştir.

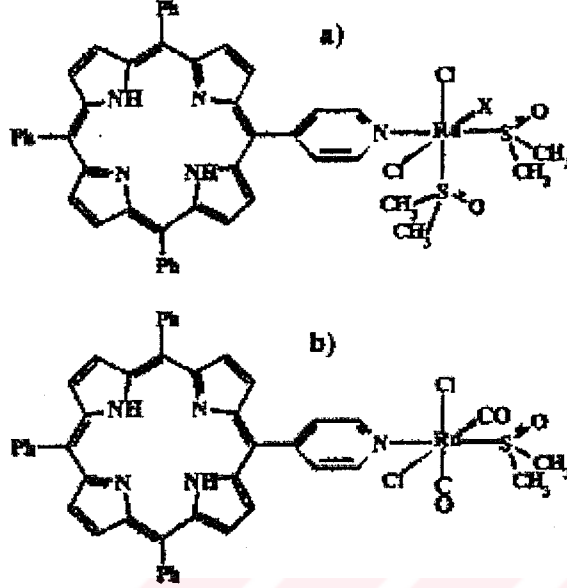


Şekil 1.10. TetrafenantrolinRutenyumTPyP kompleksi, $[TPyP\{Ru(phen)_2Cl\}_4]$

Porfirin ve metalli porfirin içeren supramoleküler yapılar, fotokimyasal ve redoks özelliklerinden dolayı ilgi çekici konulardır. Son zamanlarda geniş hacimli porfirin kümeleri “yapı bloku metodu” ile elde edilmektedir. Bu tür supramoleküler yapıların örneklerini; yapay fotosentez, ışık toplayıcı kümeler, organik yarı iletkenler, moleküler anahtarlar ve üçüncü merteye non linear optik materyellerde görmek mümkün olmaktadır. Uygun oyuga sahip makrosiklik porfirinik oligomerlerin seçici molekül algılama ve homojen katalizör olarak uygulama alanları bulunmaktadır[16]. Bu bahsedilen alanlarda kullanılan yapılar genellikle; 4-piridil/fenil porfirinlerin metal merkezler arasında bağlayıcı(köprü) gruplar oluşturmasıyla elde edilmektedir. 4-piridil grupları üzerinden, farklı metal merkezleriyle ve onlar üzerinden diğer porfirin gruplarına veya başka koordinasyon bileşiğine bağlanma şeklinde çok farklı yapılara ulaşılır [17].

Enzo Alessio ve grubu son zamanlarda dikey konumdaki porfirinlerle ZnPyP ve $Ru(TPP)CO(EtOH)$ üzerinden oligomer yapılar elde etmişlerdir. Aynı grup, oktahedral yapıdaki $RuCl_2(Me_2SO)_4$ kompleksinin N-donor gruba sahip PyP ler ile oluşturduğu supramoleküler yapılar elde etmişlerdir.

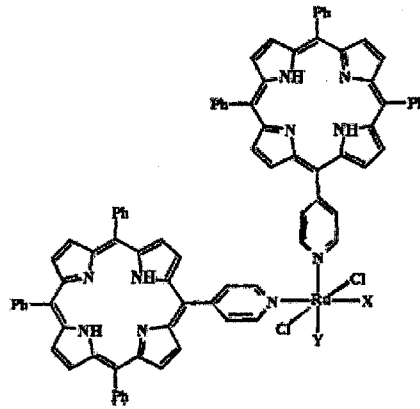
Bu kompleksin sentez aşamasında, $\text{RuCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_4$ ve karbonil türevleri sentezlenip PyP ile reaksiyona sokulmasıyla değişik pozisyonlarda kompleksler izole edilerek elde edilmiş ve ^1H -NMR ile de karakterize edilmiştir.



Şekil 1.11. 1:1 oranındaki Ru-PyP kompleksleri: a) $\text{RuCl}_2\text{X}(\text{DMSO})_2$, $\text{X}=\text{CO}$ ve b) $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{DMSO}$

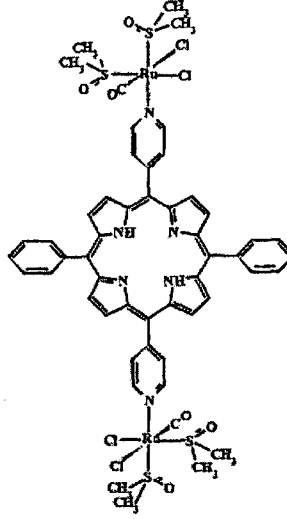
trans,cis,cis- $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{MPyP})_2$ kompleksi dimerik yapıya sahip bir oligomer olup *trans,cis,cis*- $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{DMSO})_2$ 'in 2 mol MPyP ile reaksiyonuyla elde edilmiştir. Yapıya ait olan *trans* klorlar ve *cis* CO ler ^{13}C NMR ile tesbit edilmiştir. ^1H -NMR spektrumu da mono süstitüe kompleksinkine bezer pikler göstermektedir.

Benzer yapıdaki diğer bir dimerik molekül olan *cis*-disubstitue kompleks, (*trans,cis,cis*- $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{CO})(\text{MPyP})_2$), *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{CO})$ ile 2 mol MPyP nin reaksiyonuyla elde edilmiştir. Kompleks içindeki birbirine *trans* konumdaki iki DMSO molekülünden biri porfirin ile yer değiştirerek dimerik yapıyı oluşturur.



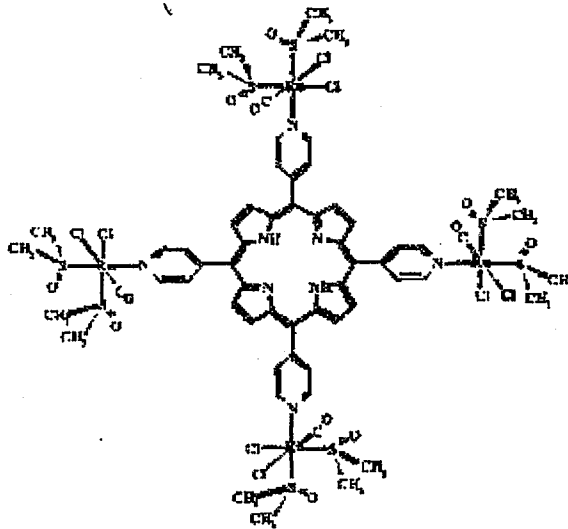
Şekil 1.12. 1:2 oranında dimerik yapıya sahip Ru-MPyP, $\text{X}=\text{Y}=\text{DMSO}$

Benzer olarak, (*trans*-DPyP)[*cis,cis,cis*-RuCl₂(DMSO)₂(CO)]₂ dimerik kompleksi de *trans*-DPyP molekülünün 2 mol *cis, fac*-RuCl₂(DMSO)₃(CO) ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen yapıların ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektrumları dimerik yapıyı doğrular şekildedir.



Şekil 1.13. (*trans*-DPyP)[*cis,cis,cis*-RuCl₂(DMSO)₂(CO)]₂ dimerik kompleksi

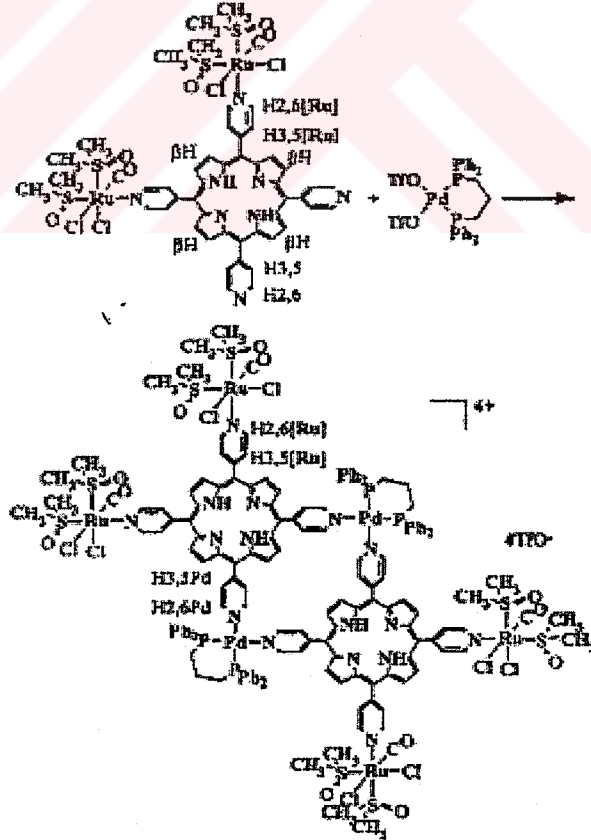
Bir sonraki aşama olan tetra koordine Ru kompleksi, (TPyP)[*cis,cis,cis*-RuCl₂(DMSO)₂(CO)]₄, ise porfirin etrafında dört adet N-donör grup içeren TPyP molekülünün fazla miktardaki *cis, fac*-RuCl₂(DMSO)₃(CO) kompleksi ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Oluşan tetramer diğer komplekslere göre kloroform içerisinde daha fazla çözünürlüğe sahiptir[18].



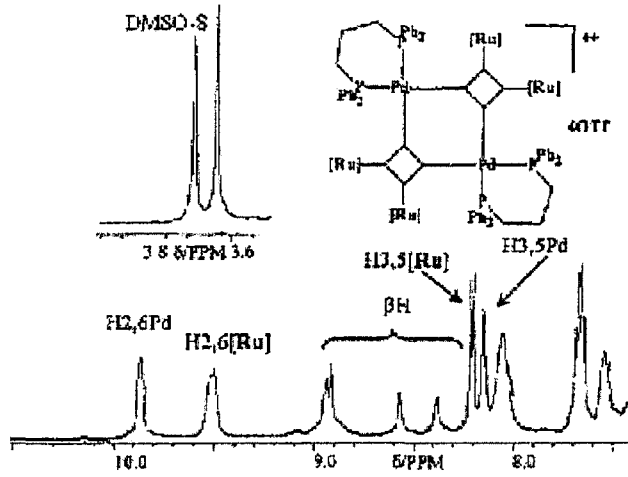
Şekil 1.14. Tetra koordine Ru kompleksi, (TPyP)[*cis,cis,cis*-RuCl₂(DMSO)₂(CO)]₄

Yine aynı araştırma grubu ikili veya çok dişli N-donör ligandların oluşturdukları metal bağlantılı iki veya üç boyutlu kendiliğinden sıralanan supramoleküler yapıların sentezlenmesi ve özellikle kare yapısındaki multiporfirinik kümelerin (moleküler kareler) ve bunların kromoforik özelliklerinin incelenmesi konusunda da çalışmalar yapmıştır. Temel olarak porfirin esaslı moleküler kareler, yapı bloku olarak meso-di(4'-piridil)porfirin molekülüne, uygun koordinasyon bileşiklerinin 90° lik açılar oluşturacak şekilde koordine olmalarıyla elde edilmiştir ve bunların sayıları da oldukça azdır. Şekil 1.15. de verilen örnekte dört tane 4'-(N)py donör grup içeren 4'-TPyP molekülü ile metal bağlantılı kare yapıdaki multiporfirin supramolekülü görülmektedir.

Molekül oluşturulurken 2 adet *cis, fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(CO)] kompleksinin porfirin molekülünün iki tane piridin grubuna koordine olmasından sonra [Pd(dppp)(OTf)₂]; [dppp = 1,3-bis(diphenylphosphanyl)propane, OTf = triflate] kompleksi ile iki porfirin molekülü periferik konumlarındaki piridinler üzerinden kare yapısı oluşturacak şekilde koordinasyon vermiştir. Oluşan tüm yapılar ¹H-NMR ve diğer spektral tekniklerle incelenmiştir [19].



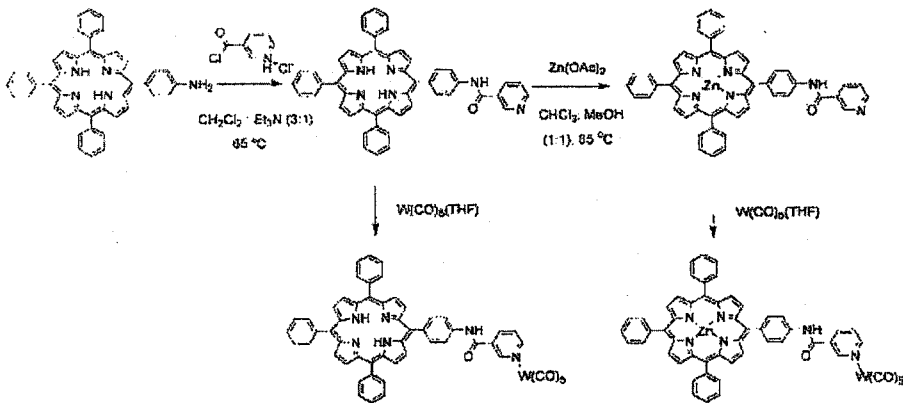
Şekil 1.15. Kare yapısındaki moleküler [Pd(dppp){*cis*-4'-TPyP-([Ru])₂}]₂(OTf)₄ kompleksinin sentez şeması.



Şekil 1.16. $[\text{Pd}(\text{dppp})\{\text{cis-4'-TPyP}([\text{Ru}])_2\}_2](\text{OTf})_4$ kompleksinin DMSO içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

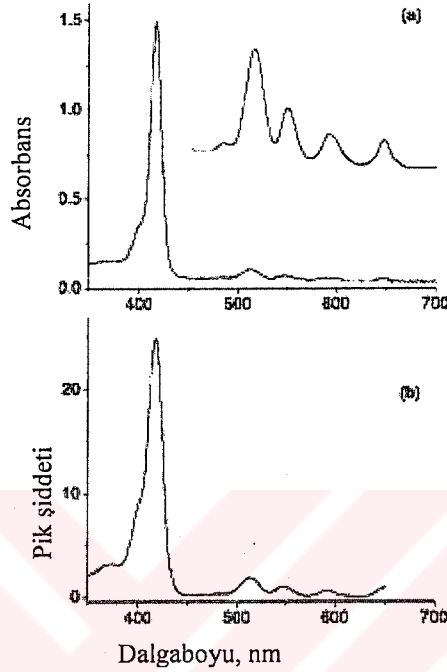
1.2.3. Tungsten pentakarbonil kompleksi içeren çinko-aril supramoleküler porfirinler

Periferal konumlarında piridin donor grup içeren porfirinlerin metal karbonil bileşikleriyle oluşturdukları yapılar supramoleküler mimarinin önem arzeden diğer bir konusudur. John R. Lindsay Smith ve grubunun yaptığı çalışmada tungsten pentakarbonil kompleksinin altıncı koordinasyonundaki solvent molekülünün porfirin üzerindeki periferel piridinle yer değiştirmesiyle elde edilen metalli ve metalsiz supramoleküler yapıların sentezlenmesi ve iki kromofor arasındaki intramoleküler fotokimyasal etkileşimlerin incelenmesi çalışmanın temel amacını oluşturmuştur [20].



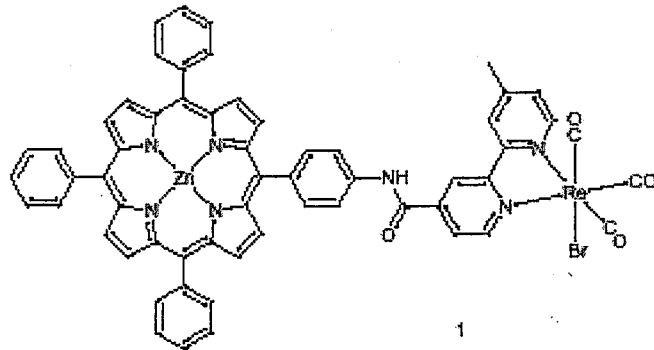
Şekil 1.17. Periferal konumda $\text{W}(\text{CO})_5$ koordine porfirin supramolekülü ve sentez şeması

Tungsten haricindeki diğer metal karbonilleri; [örneğin, $\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{W}(\text{CO})_5$, $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2\text{CO}$, $\text{Re}(\text{CO})_3$ -(halejenür) ve $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$] ile hazırlanan bu tür supramoleküler yapıların birçoğu fotokimyasal olarak incelenmemiştir.

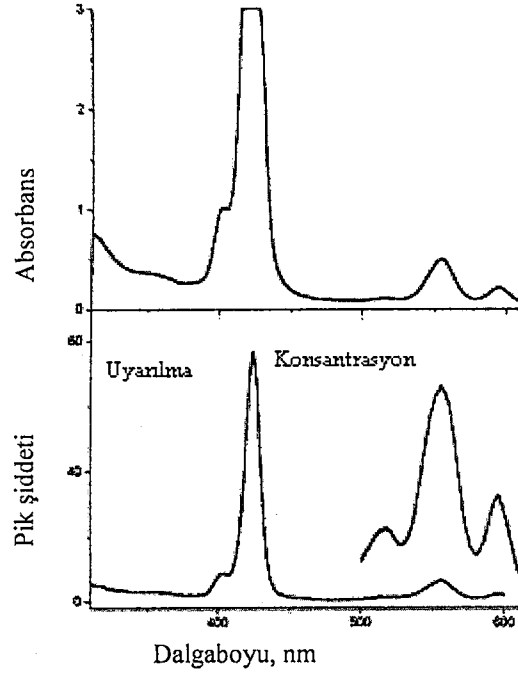


Şekil 1.18. $\text{W}(\text{CO})_5$ porfirinin THF içerisindeki a) UV-vis, b) uyarılma spektrumu

Yine aynı grubun yaptığı diğer bir çalışmada da porfirin molekülünün meso konumda bir amid köprüsü ile bağlı bipiridin üzerinden $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ koordinasyonu ile yaptığı supramoleküler yapı fotokimyasal olarak incelenmiş, $\text{Re}(\text{CO})_3$ gruplarının varlığı ^{13}C -NMR ile tespit edilmiştir. Metalliporfirin üzerindeki bipiridinlerin metal koordinasyonu Soret bandında bir genişlemeye sebep olmuş ve maddenin rengini mordan kırmızıya çevirmiştir [21].



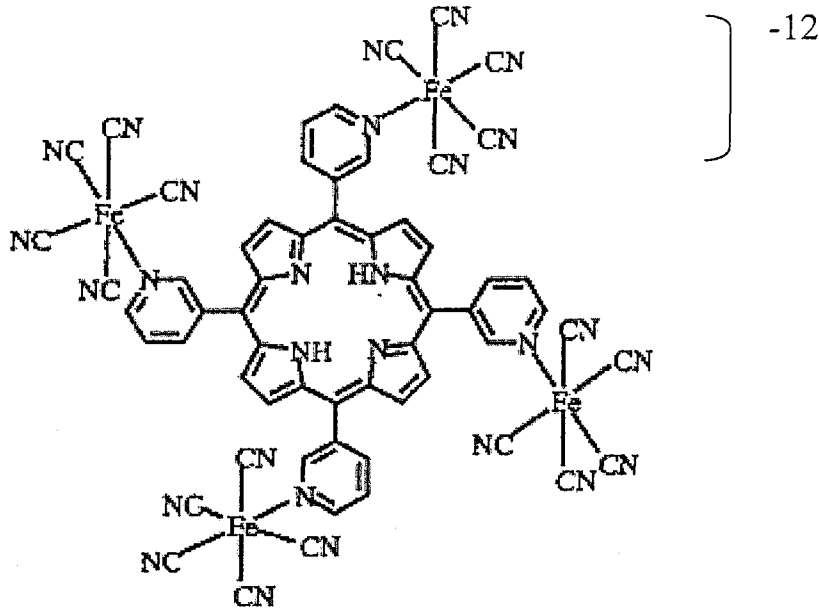
Şekil 1.19. $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$ koordinasyonlu metalliporfirin supramolekülü



Şekil 1.20. $\text{Re}(\text{CO})_3$ porfirinin THF içerisindeki a) UV-vis, b) uyarılma spektrumu

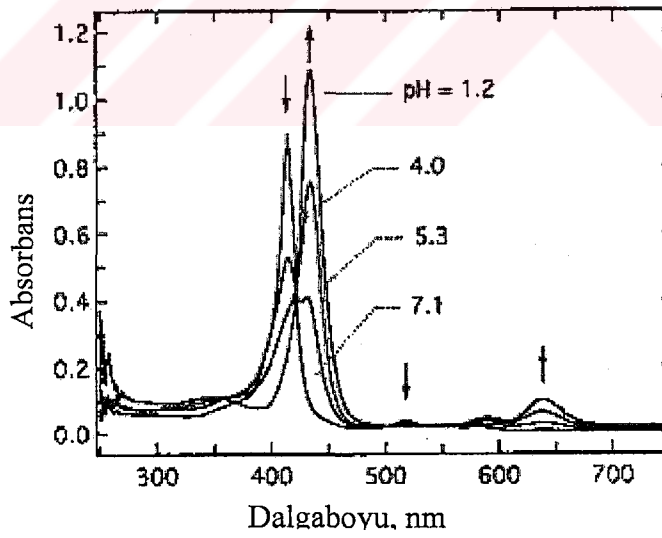
1.2.4. Pentasiyanodemir(II) içeren supramoleküler porfirinler

$[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, pentasiyanodemir(II) terminal metal kompleksinin piridin içeren değişik ligandlarla yaptığı koordinasyonlar sonucu elde edilen supramoleküler yapılar elektrokatalitik, fotokimyasal ve elektrokimyasal alanlarda önem arz eden yapılardır. Meso konumunda piridin donör grup içeren porfirin molekülünün pentasiyanodemir(II) ile oluşturduğu kompleksler hem porfirine ait özellikleri hemde siyanodemir yapısına ait özellikleri beraber taşıyan Prusya mavisi tipinde komplekslerdir. μ -{5,10,15,20-(3-pyridyl)porphyrin}-tetrakis-pentasiyanoferrat(II) $\text{H}_2(3\text{-CFP})$ supermolekül; Tetrabutylamonyum μ -{meso-tetra(3-piridil)porphyrin}-tetrakis-pentasiyanoferrat(II), $(\text{TBA})_{12}[(\text{H}_2(3\text{-PCFP}))]$ süpermolekülü, $\text{H}_2(3\text{-TPyP})$ ile fazla miktardaki(stokiyometrik miktarın iki katı) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$ 'nin reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, pentasiyanodemir(II) suda çok iyi çözülmesine rağmen organik solventlerde hiç çözünmemektedir. Bu yüzden kompleks tetrabutylamonyum iyon değişimiyle $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -su karışımında biraz çözünür hale getirilmiş ve porfirinle reaksiyona sokulmuştur.



Şekil 1.21. μ -{meso-tetra(3-piridil)porfirin}-tetrakis(pentasiyanoferrat(II)TBA)₁₂ [(H₂(3-PCFP))] süpermolekülü

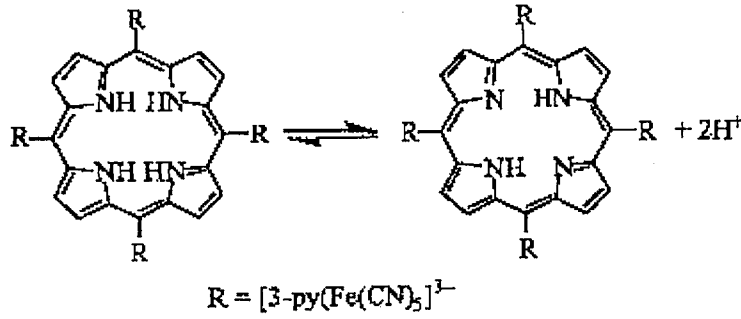
(TBA)₁₂[(H₂(3-PCFP))] koyu yeşil renkli ve hemen hemen metanol gibi bir çok polar çözücüde çözünmemektedir. Buna rağmen suda çok iyi çözünmektedir.



Şekil 1.22. H₂(3-PCFP)' nin değişik pH larda (pH=1.2-7.1) alınmış UV-vis spektrumu

UV-vis spektrumu incelendiğinde Soret bandına ait porfirin karakteristik pikinin 413 nm civarında ve Q band absorpsiyonlarının da 517, 550, 585 ve 640 nm lerde

beklenen değerler olduğu görülmektedir. pH=1 de yapılan ölçümde Soret bandında kırmızı bölgeye doğru kayma olurken Q bandında da 594 ve 646 nm lerde pikler görülür. Bunun sebebi olarak da porfirin halkasındaki azot atomlarının protonlanmasının olduğu belirtilmektedir [22].

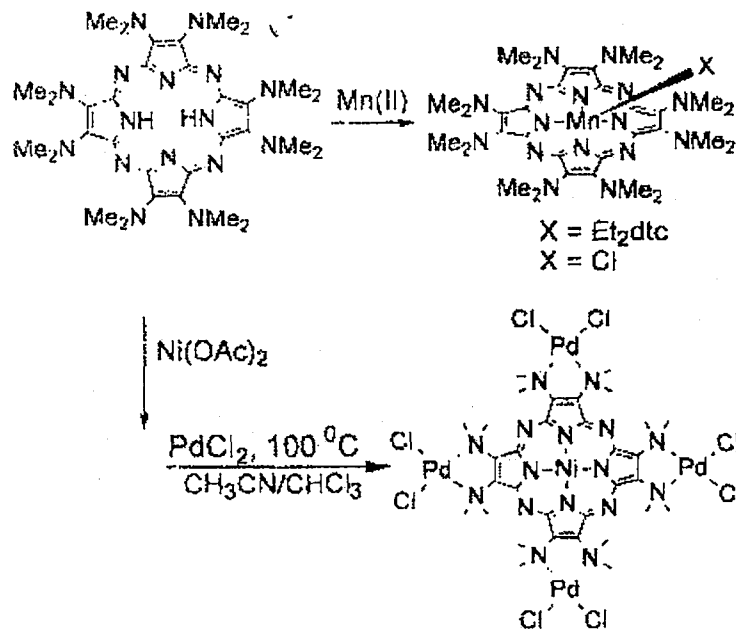


Şekil 1.23. Porphirin halkasının asidik ortamda protonlanması

1.2.5. Periferal konumunda Pd(II) kompleksi içeren porfirazinler

Ftalosiyanın, porfirin ve porfirazin moleküllerinin Mn(II) kompleksleri yapı bloku olarak son zamanlarda özellikle moleküler manyetik malzemeler konusunda dikkatleri üzerine çekmiştir.

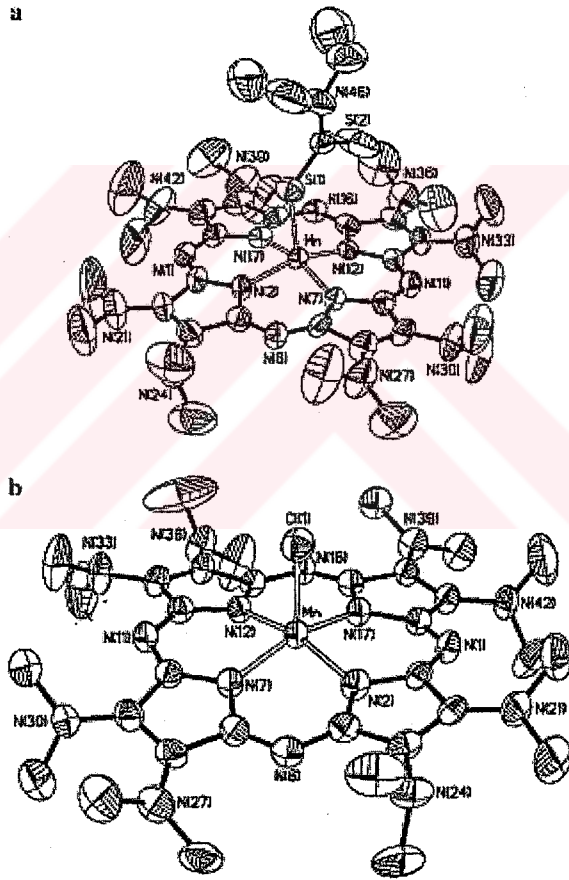
Hoffman ve grubunun yapmış olduğu çalışmada, mangan porfirazin kompleksleri olan $[\text{Mn}(\text{Et}_2\text{dtc})\text{ODMAPz}]$ ve $[\text{MnClODMAPz}]$ molekülleri sentezlenip bunların, X-ışını yapı analizi, elektrokimyasal analiz ve manyetik özellikleri incelenmiştir [23,24,25].



Şekil 1.24. Periferal konumda Pd kompleksleri içeren MnPz

Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda elektronca zengin Mn(II)ODMAPz moleküllerinin çok kuvvetli indirgeyici olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yapılan manyetik ölçümlerde, Mn(II)porfirazinlerin iyi birer donör-akseptör özelliği gösterdiği ve bu yüzden moleküler magnet olarak kullanılabileceği anlatılmaktadır.

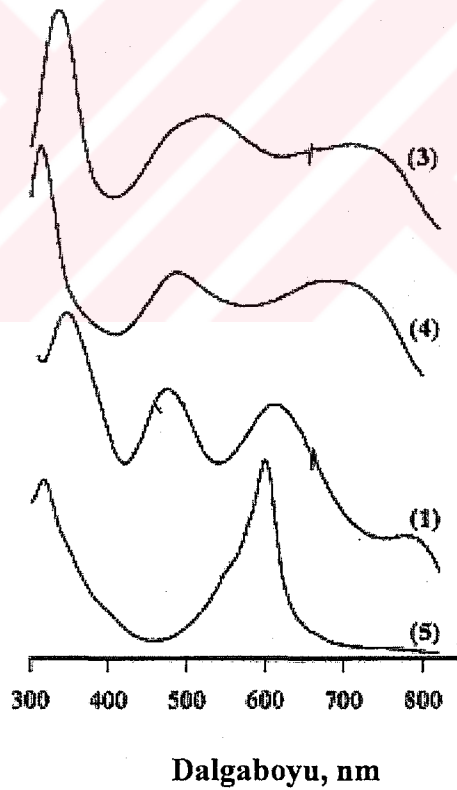
X-ışını ölçümlerinde Mn(II) iyonunun periferik konumdaki dimetilamino gruplarıyla şelat oluşturmayıp, doğrudan merkez oyuga yerleştiği belirtilmektedir. Ayrıca molekülün geometrik yapısının kare piramit olduğu ve porfirazin halkasının kare piramitin tabanını oluştururken aksiyel olarak merkezdeki Mn(III)(yükseltgenerek) iyonuna bağlı klor atomunda piramitin yüksekliğini oluşturduğu görülmektedir.



Bununla beraber, periferik konumlarında β -karbon atomlarına bağı N-donör grup içeren Ni(II)ODMAPz porfirazinin dört adet eşdeğer miktardaki palladyum klorür (PdCl_2) ile koordinasyon oluşturduğu belirtilmektedir.

NiODMAPz'nin PdCl_2 ile oluşturduğu şelatın ve diğer sentezlenen porfirazinin UV-vis spektrumları incelenmiş ve mevcut Soret ve Q bandlarına ait elektronik geçişler belirtilmiştir. Bu incelemeye göre NiODMAPz'nin PdCl_2 ile oluşturduğu şelatın spektrumunda diğer moleküllerde varlığı tespit edilen periferik konumda diamino gruplarına ait 522 nm civarındaki $n-\pi^*$ geçişine ait piklerin Pd ile yaptığı koordinasyon sonucunda kaybolduğu gözlenmektedir.

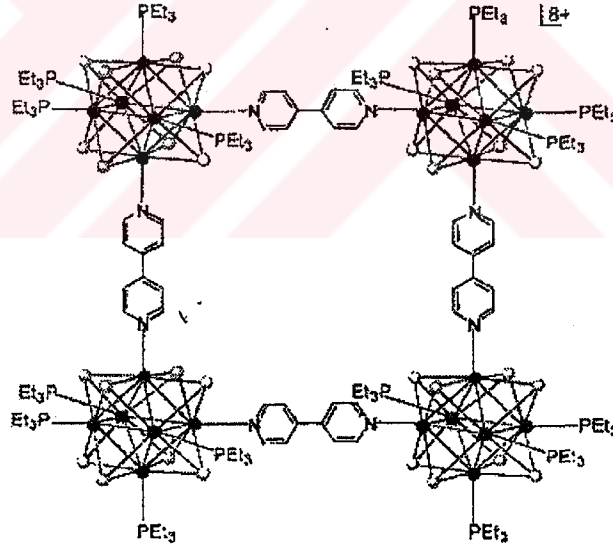
Star-porfirazin olarak isimlendirilen Pd şelatının DMF hariç bir çok organik çözücüde çözünmeyip kristal olarak değil de katı madde olarak izole edilmiş ve yapısının elementel analiz ve optikal spektroskopisi ile aydınlatıldığı rapor edilmiştir.



Şekil 1.26. UV-vis spektra (λ -max, nm ($\log$) değerleri: H_2ODMAPz (3) $[\text{NiODMAPz}]$ (4) $(\text{Et}_2\text{dtc})\text{ODMAPz}$ (1) diklorometanda, $[\text{Ni}(\text{ODMAPz})(\text{PdCl}_2)_4]$ (5) DMF'de.

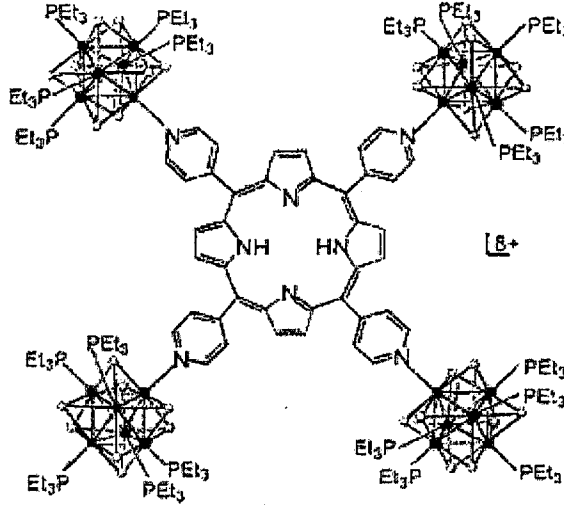
1.2.6. Porfirinlerin polinükleer klasterlerle oluşturdıkları supramoleküler yapılar

Polinükleer klasterler, yapılarında ligandlarla koordinasyon yapabilen çoklu metal merkezleri bulundurdıkları için supramoleküler kimya açısından son zamanların ilgi çeken konuları olmuştur. Metal-metal bağı içeren ve ilginç fizikokimyasal özelliklere sahip bu klasterlerin düzlemsel geometrideki ligandlarla oluşturdıkları moleküler kareler ve supramoleküler yapılar bir çok araştırmacının ilgi odağı olmuştur. Örneğin Shriver ve arkadaşlarının yaptıkları bir uygulamada $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8]^{4+}$ hekzanükleer klaster çekirdeği ile 4,4'-dipiridil köprü ligandı içeren supramoleküler yapının mikroporoziteye sahip büyüklük seçici iyon değiştirici kserojel olarak kullanımını önermişlerdir. Zheng ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmanın konularından birisi, cis- $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$ klasterinin 4,4'-dipiridil ligandının reaksiyonu ile hekzanükleer klaster içeren moleküler kare sentezlemektir. Bu reaksiyonu klorobenzen/diklorometan içerisinde 30 dakika geri soğutucu altında gerçekleştirmiş ve ürünün yapısı X-ışını analiziyle aydınlatmışlardır.



Şekil 1.27. Hekzanükleer klasterin 4,4'-dipiridil ligandı ile oluşturduğu moleküler kare

Çalışmanın diğer kısmında ise tetrapiridilporfirin (tpyp) ligandı ile ekivalent miktardaki hexanükleer klasterin reaksiyonu sonucu oluşan yıldız yapısındaki supramoleküldür. Sentezlenen bu molekülün yapısı de X-ışını analizi ile aydınlatılmıştır[27].



Şekil 1.28. Hekzanükleer klasterin tetrapiridilporfirin ligandı ile oluşturduğu supramolekül.

1.3. MULTİPORFİRİNİK SİSTEMLER

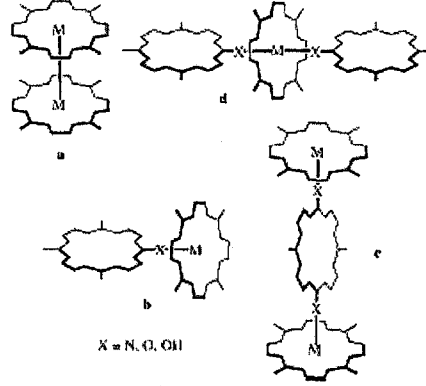
İleri teknolojinin ihtiyacı olan elektron ve enerji transferlerinde kullanılabilen moleküler cihazlar konusu porfirin ve türevleri kimyasının yeni ve hızla gelişen bir alanıdır. Son yıllarda moleküler cihaz olarak üretilen bir çok oligoporfirinler bu özelliklerinin yanı sıra moleküler anahtarlar, optoelektronik, fotonik iletkenler ve moleküler bilgi depolayıcılar gibi çok değişik alanlarda da kullanılabilmektedirler. Ayrıca, bazı oligoporfirinlerin kanserin fotodinamik terapisinde ve DNA etkileşimlerinde de kullanıldıkları bildirilmiştir [28].

1.3.1. Merkezil-Metal bağlantılı oligoporfirinler

Değişik metal bileşenleri üzerinden kendiliğinden sıralanan oligoporfirin sentezlerinin hem yüksek verim hem de çok sofistike supramoleküllerin sentezlenebilmesine olanak verebilmesi açısından, kovalent bağlı çok bileşenli porfirin sentezlerine önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [29,30].

Belli sayıda molekülden oluşan (discrete) veya polimerik porfirin ve metalloporfirin sentez mimarisi iki önemli yolla oluşturulabilir;

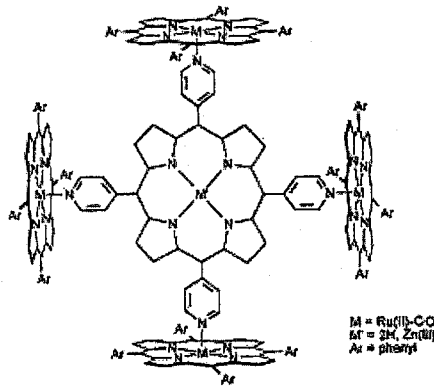
1- Metalloporfirinlerin merkezlerindeki metal atomlarının “alıcı yapı blokları” olarak en az bir eksenel koordinasyon yapabilme özelliğinin olması. Böylece çok dişli ligandlar ve uygun koordinasyon geometrilili metal atomları (genellikle beşli veya altılı koordinasyon yapabilen) sayesinde eksenel koordinasyonlu çok değişik oligomer, polimer ve dendrimerlerin sentezlenmesi mümkün olabilmektedir [31].



Şekil 1.29. Merkez metal üzerinden koordinasyon yapan bazı metalloporfirinler

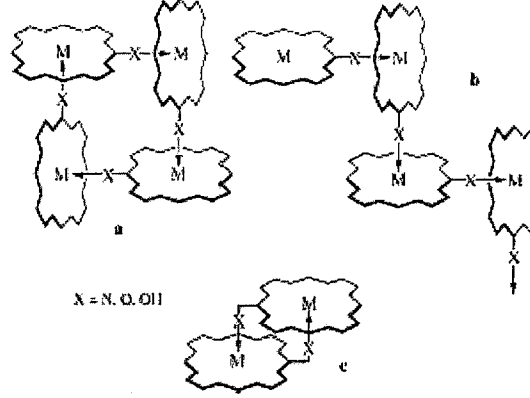
Merkezdeki metallerin labillikleri ve donör gruplara olan ilgileri metalin cinsinin ve yük değerinin değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Metal-ligand bağ enerjileri de metale ve liganda bağlı olarak değişmektedir.

2- Periferik konumda donör grup içeren porfirinler “verici yapı blokları” özelliği göstererek uygun metal merkezlere koordine olabilirler. Bu konuda rapor edilmiş çalışmaların birçoğu meso konumda kovalent bağlı hidroksi veya N-donör (imidazol, pirazol, amin, piridin) gruplar üzerinden olan koordinasyonlardır. Bununla beraber, meso-piridil/fenil porfirinler veya benzer yapıdaki diğer kromoforlar yapı blokları olarak tanımlanabilir. Geometrik olarak düzgün sıralanmış dört meso-piridil porfirin molekülü merkezlerindeki metaller üzerinden yaptığı koordinasyonlar sayesinde pendantlar oluştururlar.



Şekil 1.30. Meso donör gruplar üzerinden merkezdeki metalle koordinasyon sonucu oluşan pendantlar

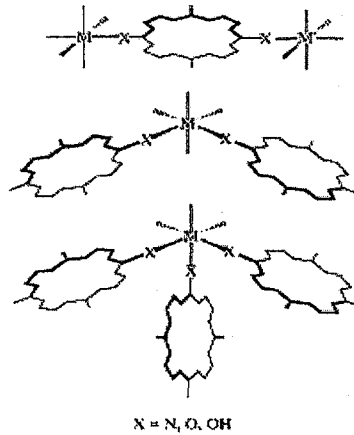
Bu iki tip alıcı ve verici (akseptör ve donör) porfirin modülleri, serbest olarak uygun pozisyonlarda kendiliğinden sıralanmış multiporfirin sistemleri oluşturabilirler. O ve N donör grupları olan metalloporfirinler Zn(II), Ru(II), Rh(III) ve Sn(IV) gibi metaller üzerinden sıralanmış sistemleri oluşturabilirler [31,32].



Şekil 1.31. Periferel (meso) konumda X-donör (X= N, O, OH) gruplar içeren porfirinlerin oluşturdukları supramoleküler yapıların şematik gösterimleri.

1.3.2. Periferel pozisyonda koordine bağlı multiporfirin sistemleri

Porfirin moleküllerinin oluşturdukları supramoleküler sistemlerin sentezleri için önemli stratejilerden biri de porfirin halkası üzerindeki donör gruplarla koordinasyon yapabilen iyonik veya kompleks yapıdaki metal bileşiklerinin varlığı ve bunların uygun geometrideki koordinasyonlarıdır. Bu koordinasyonları etkileyen faktörler, metallerin yükü, bileşiklerin polaritesi ve ligandın koordinasyon güçleridir. Örneğin üç boyutlu bir sistemin oluşturulması için uygun donör grupları içeren porfirin molekülü ile koordinasyon yapacak metal bileşiklerinin uygun boyutta bir kavite oluşturabilecek şekilde seçilmesi gerekir.



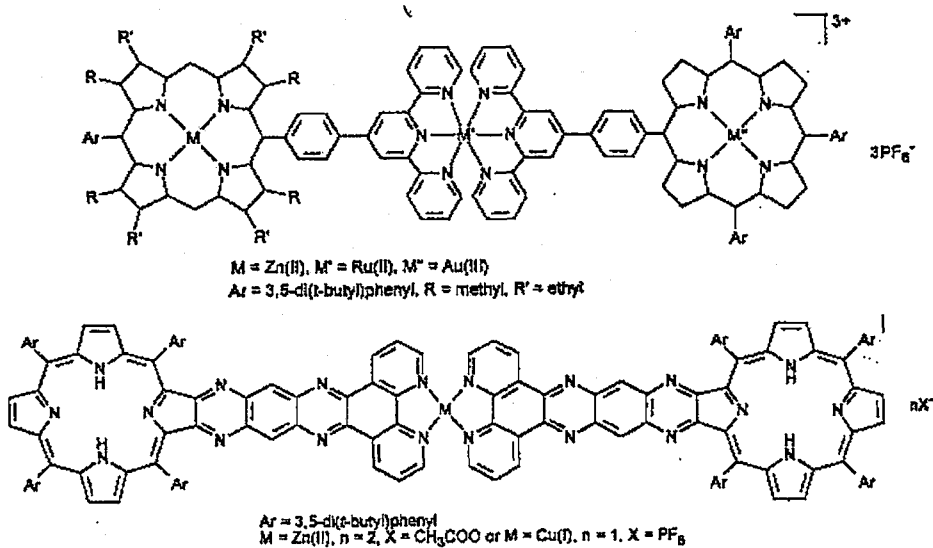
Şekil 1.32. Koordinasyon bileşikleri üzerinden bağlanmış multiporfirin sistemleri

İki boyutlu kare düzlemsel yapıdaki metal ile halka oluşturmuş porfirinler meso-bis(4'-piridil) porfirinlerin (örneğin; 4'-cisDPyP ve 4'-transDPyP) ile lineer veya açısıl yapıdaki metal kompleksleri olan *trans*-[PdCl₂(dmsO)₂], *cis*-[PdCl₂(dmsO)₂], ve [Pt(dppp)(OTf)₂] veya [Pd(dppp)(OTf)₂] arasındaki uygun koordinasyon sonucunda elde edilir.

Üç boyutlu yapılar 4' pozisyonundan 3'-PyP molekülü ile 3'-N(py)-M bağ yapısının oluşumuna geçiş ile elde edilir. Örneğin bis(porfirin)palladium kompleksi 3'-MPyP molekülünün *trans*-PdCl₂ ile koordinasyonundan elde edilir.

Bu moleküllerde koordinasyon, periferal pozisyonda bulunan donör gruplar üzerinden gerçekleşirken metalin kompleksleşmesi esnasında iki veya daha fazla metaloporfirin molekülünü bir araya getirmesiyle oligomerik yapıya ulaşılır ve genelde de kendiliğinden sıralanma şeklinde oluşur. Bu metodla elde edilen dimerler, tetramerler ve porfirinik moleküler düzlemler çoğunlukla periferal konumdaki piridillerin metallerle (Pt(II), Pd(II), Ru(II)) yaptığı koordinasyonlar sonucu oluşturulur. Bununla beraber mono(4-piridil)porfirinlerin Pd(II) organometallik kompleksleriyle dentrimerler oluşturduklarıda belirtilmektedir.

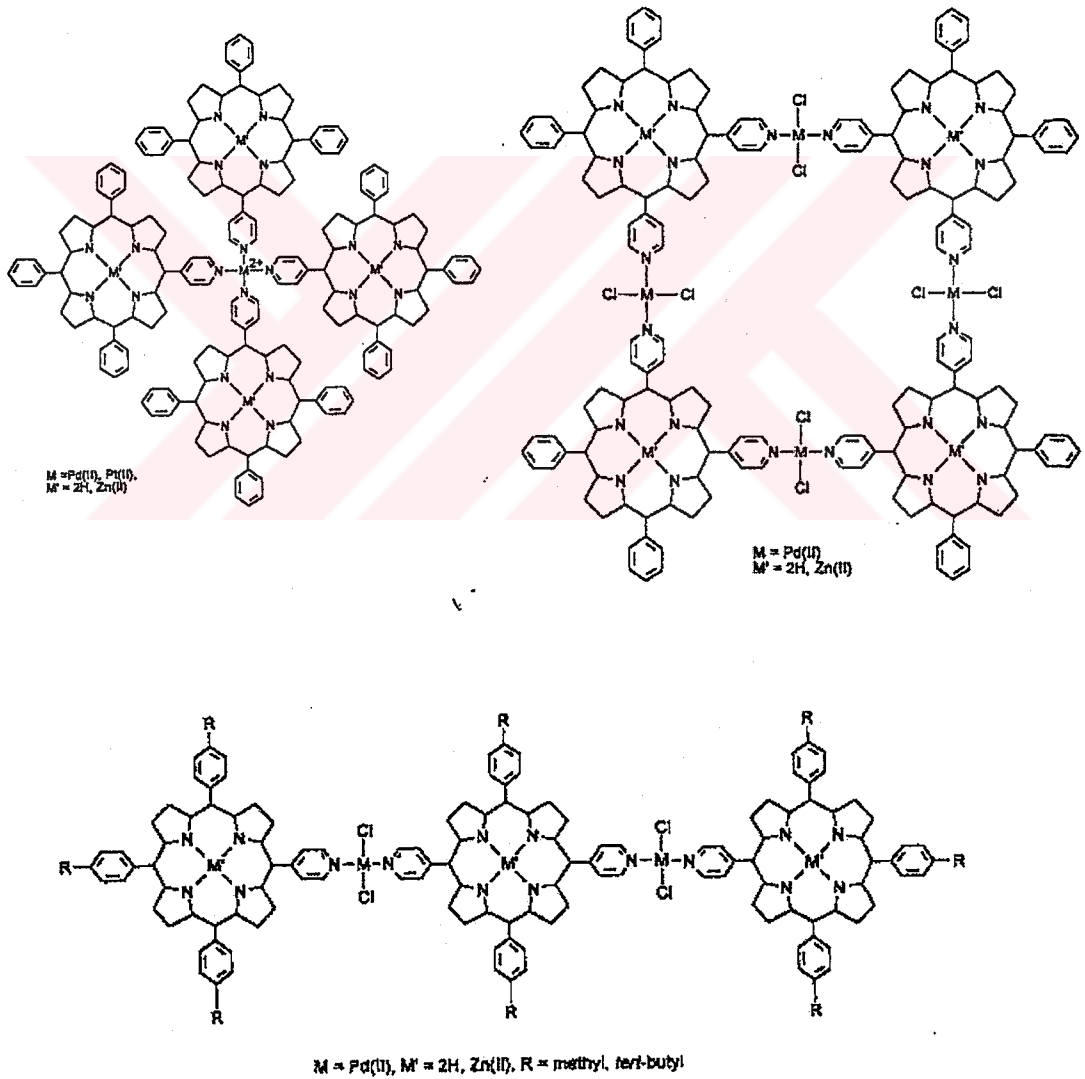
Ayrıca, tek boyutlu polimerik yapı 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirinler ve civa(II) kompleksleşmesiyle elde edilirken, Cd(II) ve Pb(II) kullanımıyla da iki boyutlu polimerik yapıya ulaşılmıştır. Bunun yanında yeni bir tip üç boyutlu polimerik yapı tetrakis(4-piridil)porfirinin Cd(II), Cu(II) veya Ru(II)merkezleriyle olan koordinasyonlarıyla elde edilmiştir [31,32].



Şekil 1.33. Metal koordinasyonlu üç boyutlu oligoporfirinler

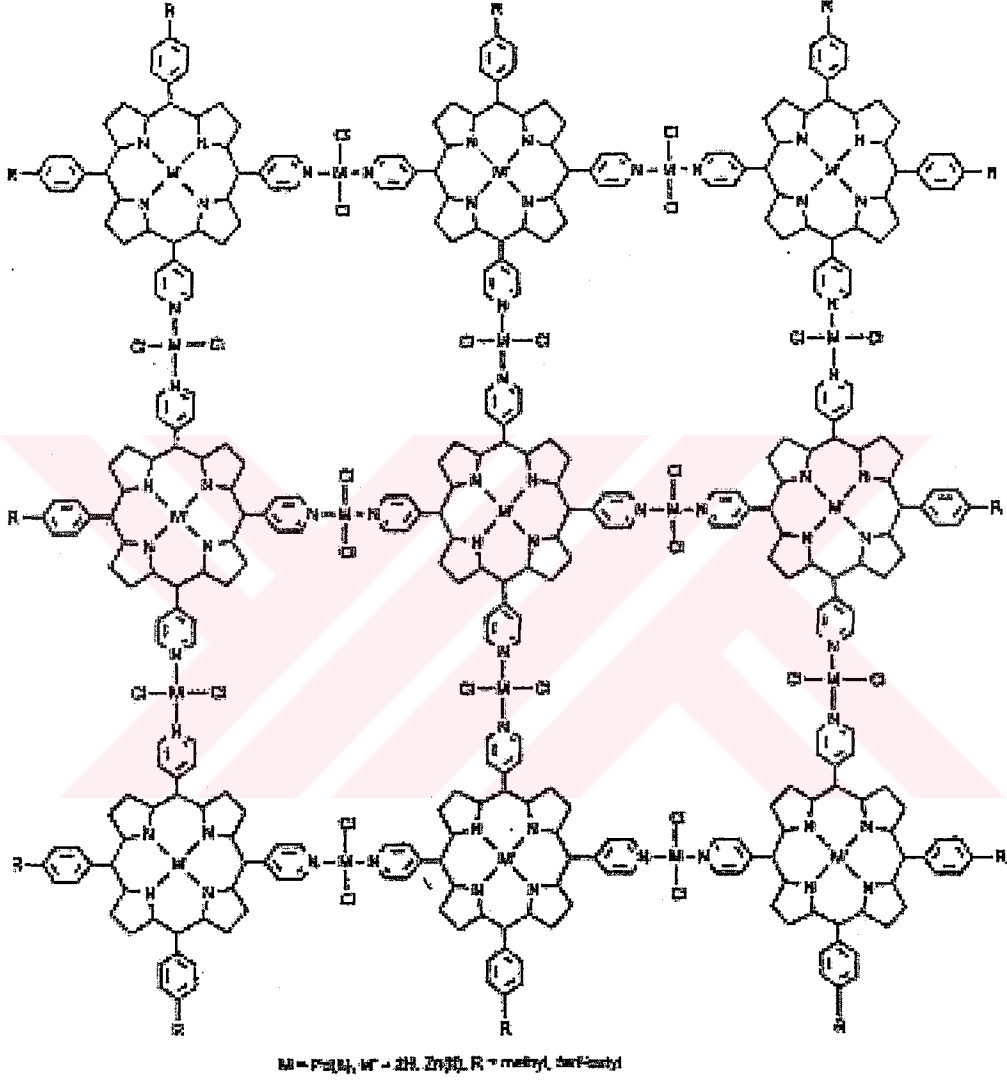
1.3.3. Pt(II), Pd(II), ve Re(I) iyonlarından oluşan porfirin kümeleri

Multiporfirinik sistemlerin sentezlenmesi yaklaşımlarından bir tanesi de meso konumdaki piridilporfirinlerin metal iyonlarıyla kompleksleşme vererek dimerler ve tetramerler oluşturmalarıdır. H_24-PyP_3P ve isomerleri olan *cis*- $H_24-Py_2P_2P$ ve *trans*- $H_24-Py_2P_2P$ düzgün ve sıralı porfirinik dimer ve kare tetramerler oluştururlar. ($Zn4-PyP_3P$ ve $Zn4-Py_2P_2P$ gibi). Tetramerik porfirinin çözelti ortamındaki 1H -NMR çalışması merkezdeki metal iyonu etrafında 4 porfirin molekülünün bulunduğunu ve metalin kare düzlemsel geometride olduğunu göstermiştir [33,34].



Şekil 1.34. Periferik donör gruplar üzerinden değişik metal kompleksleri içeren porfirin kümeleri

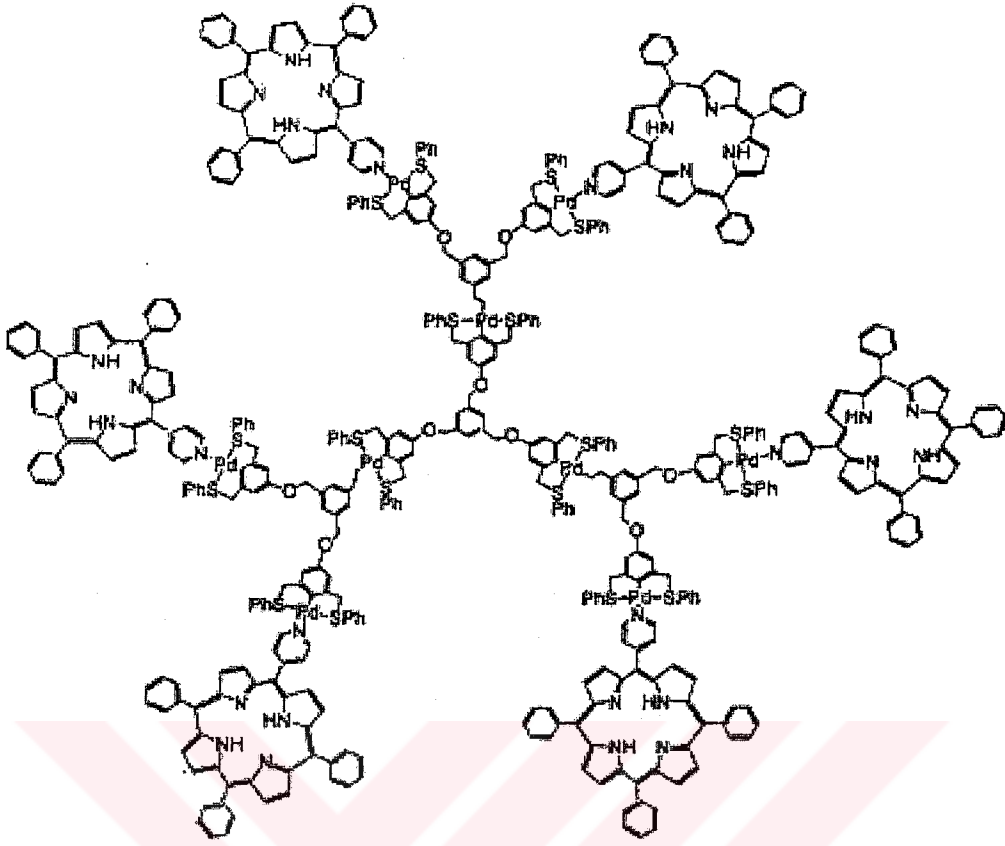
21 üyeli bir yapıya sahip olan multi porfirin sistemi üç farklı grupta 9 adet supramoleküler yapıdaki meso piridilporfirin molekülü ile 10 adet palladyum(II) diklorür biriminin kendiliğinden sıralanmış kompleksleşmesi sonucu oluşturulmuştur. Nonamerik moleküllerin parlatılmış cam yüzeylere kaplanmasıyla nanopartiküler kümeler elde edilmiştir [33].



Şekil 1.35. 21 üyeli bir yapıya sahip olan multi porfirin sistemi

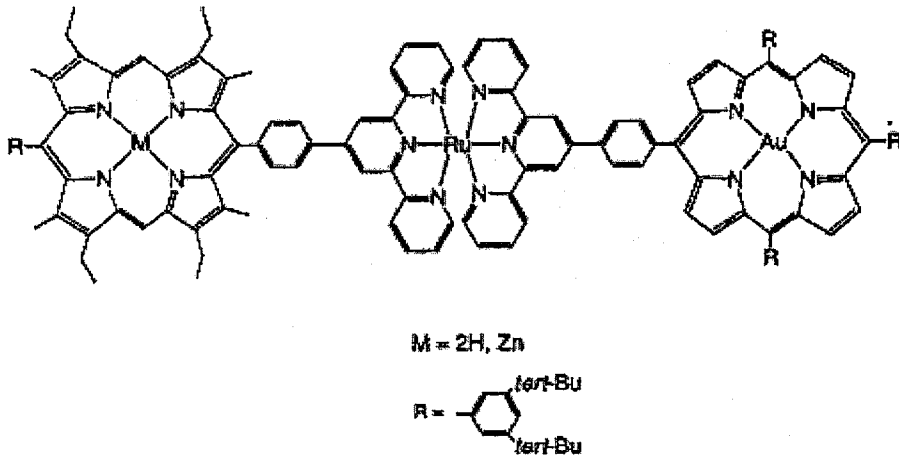
AFM (Atomic Force Microscopy) ile yapılan inceleme sonucu nonamerik yapının potansiyel nanokristal özellikte olduğu anlaşılmıştır.

Kovalent olmayan kontrollü sentez sonucunda ucunda 12'li piridilporfirine kadar çıkabilen metallodendrimeryerler üretilmiştir. Aşağıdaki 6'lı piridilporfirin dendrimerinin ortasında trinükleer palladyum kompleksi bulunmaktadır [32,33].



Şekil 1.36. Pd kompleksi içeren 6'lı piridilporfirin dendrimeri.

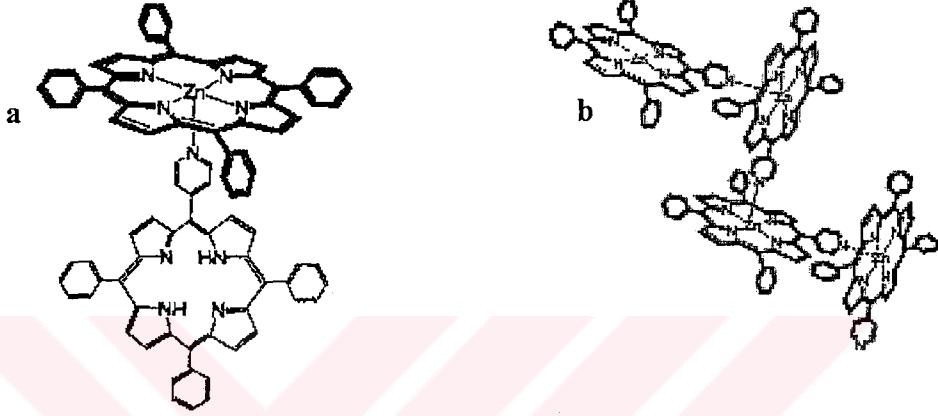
Uzun dizinlerde yük dağılımını sağlayabilmek için bazı triadlar (3 tane metal merkez ve 2 tane porfirin molekülü) sentezlenmiştir. Aşağıdaki örnekte, iki farklı süstitüe olmuş donör konumundaki çinko, etioporfirin ve akseptör konumundaki altın(III) tetraarilporfirinlerin meso konumlarındaki feniliterpiridil grupları üzerinden rutenyum(II) iyon köprüleri ile yaptıkları triad gösterilmektedir [32].



Şekil 1.37. Rutenyum iyon köprülü triad

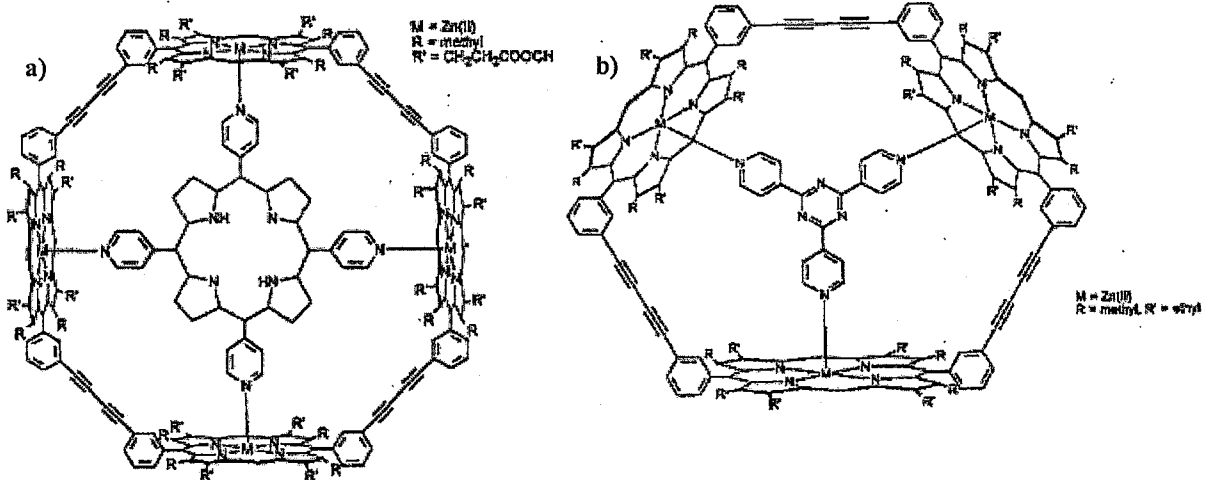
1.3.4. Çinkoporfirin ve metalsiz porfirinlerin oluşturdukları kendiliğinden sıralı oligomerler

Çinkoporfirin ve metalsiz porfirinlerin koordinasyon sonucu oluşturdukları oligomerler üzerinde yapılan çalışmalar oldukça yaygındır [32,33,35,36]. Dimer olarak sentezlenmiş $[Zn(TPP)](H_24-PyP_3P)$ ve iki farklı trimer $[Zn(TPP)]_2(cis-H_24-Py_2P_2P)$ ve $[Zn(TPP)]_2(trans-H_24-Py_2P_2P)$ örnek olarak verilebilir. Ayrıca tek kristal olarak sentezlenen $[Zn(4-PyP_3P)]_n$ 'nin X-ışını analizi yapıyı desteklemektedir [32].



Şekil 1.38. Çinko porfirin ve metalsiz porfirinin oluşturduğu a) dimer b) tetramer

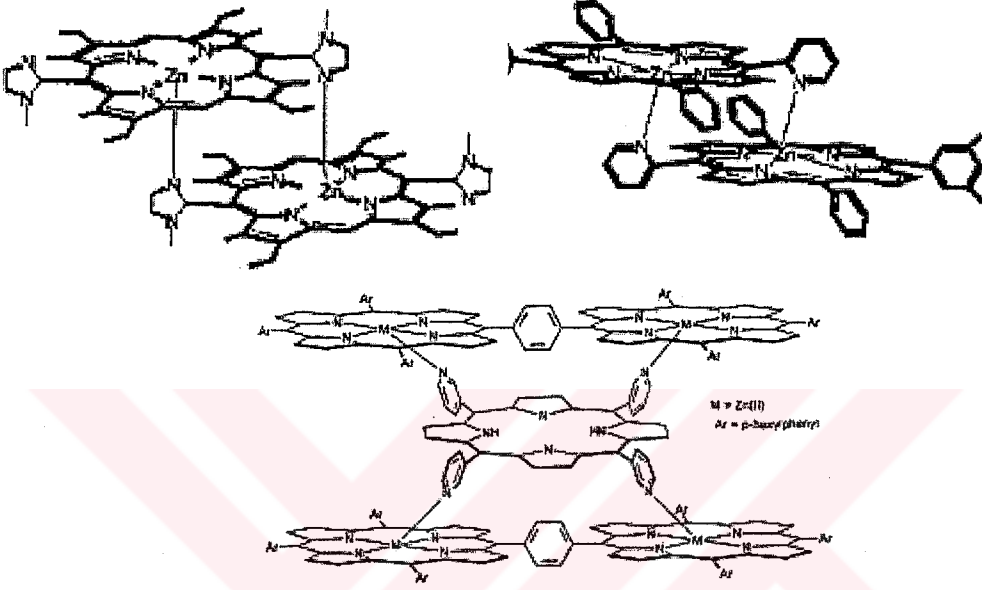
Elde edilen sonuçlara göre porfirin halkası üzerindeki piridin grupları hemen yanındaki porfirinlerin merkezindeki metallere koordine olarak uzun zincirli zigzag yapıdaki polimerleri oluşturuyorlar. Piridilporfirinler siklik çinkoporfirin sistemlerinin içine dahil olabildikleri için metalsiz porfirinin template etkisiyle pentandları oluştururlar [33].



Şekil 1.39. a) metalsiz porfirinin ve Zn porfirinlerin oluşturduğu pentamer b) Zn porfirin lerin oluşturduğu trimer.

İki tane çinkoporfirin dimeri olan $Zn(1,4bis[5-(10,15,20-tri-p-hekzilfenilporfirinil)]-benzen)$ ve $([ZnHTPP]_2)$ bir metalsiz tetrapiridil-(4-Py veya 2-Py) porfirin ile pentamer oluştururlar.

Bu arada Zn-porfirin dimer çiftinin floresanlık özelliği tetrapiridil metalsiz porfirinle yapmış olduğu kompleksleşmeden dolayı azalma göstermektedir [33].



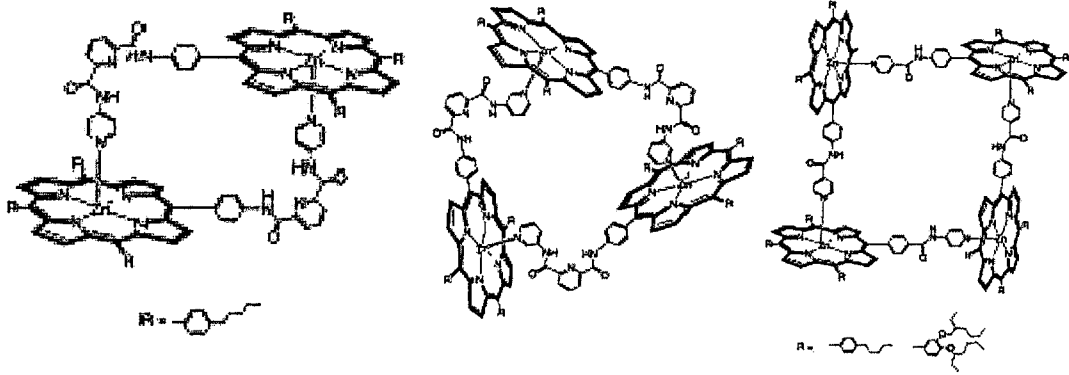
Şekil 1.40. Çinko-porfirin dimer çifti

Çinko iyonlarının tetraetiltetrametil porfirinlerin meso konumundaki iki N-metilimidazol grupları ile koordinasyonu sonucunda dimerik yapılar oluşur ve bu yapılar UV-vis spektrumunda güçlü kromoforik etkileşme gösterir.

meso veya β -konumlarında piridin grupları içeren $H_2(2-Py-10,15, 20-trisubstitue-porfirin)$ nin $Zn(II)$ iyonlarıyla muamelesi sonucunda dimerik kompleksler oluşur. Hemen hemen bütün meso konumunda 2-piridil grupları içeren dimerlerin Soret band absorpsiyonlarında $890-1040\text{ cm}^{-1}$ civarında yarılmalara oluşur. Öte yandan β konumunda 2- piridil grupları içeren Zn kompleksleri çoğunlukla oda sıcaklığında dimerik yapıda olmalarına rağmen ^1H-NMR spektrumunda görülen piklerdeki genişlemenin dimerik yapıdan monomerik yapıya biraz geçişlerden kaynaklandığı belirtilmektedir.

meso-konumunda piridil donor grup içeren Zn-porfirinler kendi içlerinde makrosiklik yapı oluşturabilirler. Bu şekilde siklik yapı oluşturan oligomerler monomerlerin

kovalent yapılarına bağlıdır ve bu monomerlerde kararlı dimerik, trimerik ve tetramerik makrohalkalar oluşturabilecek şekilde seçilmelidir [32].



Şekil 1.41. Çinko porfirinlerin N-donör gruplara sahip ligandlarla oluşturdukları dimerik, trimerik ve tetramerik halkalar.

1.3.5. Rutenyum piridilporfirin sistemleri

Daha önce bahsedilen oligomerlerin çoğunlukla Zn(II) iyon merkezli olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise Zn oligomerlerin çok iyi fotokimyasal özellik göstermenin yanında biomimetic uygulamalara da imkan tanımasıdır. Fakat, Zn(II) iyonları substitüsyonlar için labil bir metal iyonudur ve metal-oligomerler de genellikle çözelti ortamında oligomer-monomer dengesi oluştururlar. Böylece piridil porfirinlerin kendiliğinden sıralanmasında daha az labil olan Ru ve Os gibi metal iyonlarının kullanılması daha iyi sonuçlar doğurmaktadır [31].

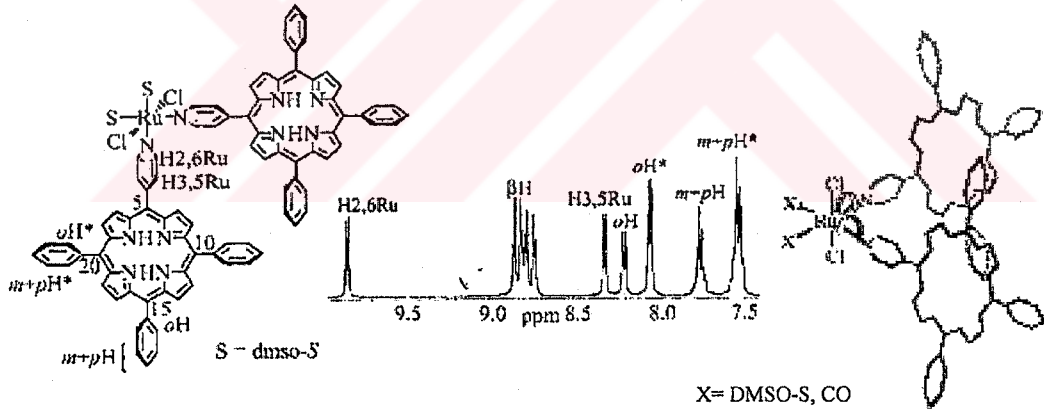
Bu tür oligomerlerin sentezlenmesi ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi son yılların önemli konularından olmuştur. Rutenyum üzerinden 4'-piridilporfirin ile oktahedral koordinasyon sonucu elde edilen supramoleküler yapılar önemle çalışılan alanlardan biridir [31]. Ru(II)-dmso komplekslerindeki, {trans-[RuCl₂(dmso-S)₄], trans,cis,cis- [RuCl₂(dmso-O)₂(CO)₂] ve trans,cis,cis- [RuCl₂(dmso)₃(CO)]} iki adet cis-dmso grupları kolaylıkla çıkıp N-donör gruplarla (4'-piridilporfirin) yeni Ru-N bağlarını oluşturmaktadır ve oluşan bu koplekslerde hem kararlı hem de inerttir.

^1H -NMR spektroskopisi bu tür komplekslerin yapılarının aydınlatılması için kullanılan etkin yollardan biridir. Ru koordinasyonu porfirin üzerindeki piridil gruplarına ait rezonanslarda zayıf alan kaymasına sebep olmaktadır [$(\Delta\delta(\text{H}_{2,6})$ 0.3 den 0.9'a ve $\Delta\delta(\text{H}_{3,5})$ 0.03'den 0.18 ppm'e].

Pirol halkasına ait protonların rezonansı porfirin geometrisi hakkında bilgi verirken dmsö-S sinyalleri de koordinasyon çevresi hakkında bilgi vermektedir.

IR ve ^{13}C -NMR spektrumları Cl, dmsö ve karbonil ligandlarına ait değerleriyle ürünün geometrisi hakkında bilgi vermektedir.

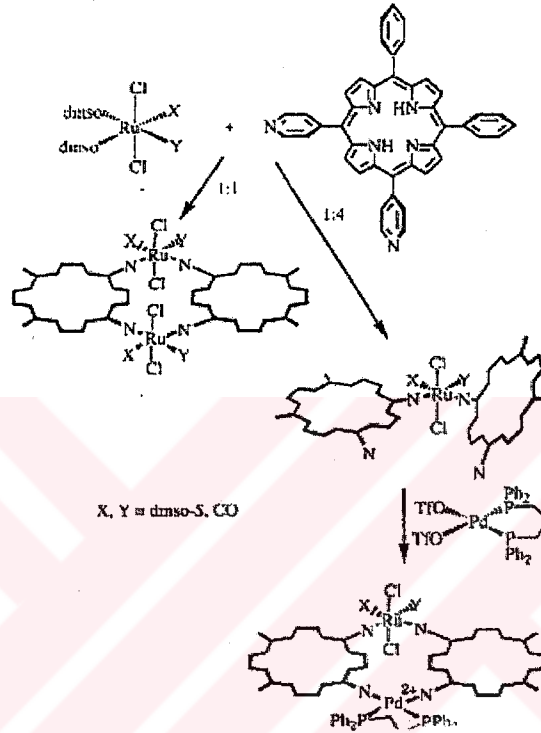
Genel olarak bütün ürünler Soret (10 nm) ve Q(2-6 nm) bandlarındaki küçük batokromik kaymalar ve pik şiddetlerindeki küçük değişimler haricinde 4'-PyP'lerle benzer UV/vis spektrumlarına sahiptirler. Bu da porfirin üzerindeki elektron yoğunluğunun Ru-piridin bağı üzerine kayması şeklinde açıklanabilir. *cis*-disüstitüe 4'-PyP'lerin, örneğin, *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dmsö-S)₂(4-MPyP)₂] kompleksinin ^1H -NMR spektrumunda Ru metale *cis* pozisyonunda koordine olmuş piridilporfirinlere ait metal-piridin eksenlerinin varlığı ve bu koordinasyonları tarif eden 1:2 oranına sahip *cis*-porfirinlere ait iki adet multipler fenil protonlarının sinyalleri tespit edilir.



Şekil 1.42. Metalsiz porfirin ve Ru kompleksinin oluşturduğu dimerik yapı ve ^1H -NMR spektrumu

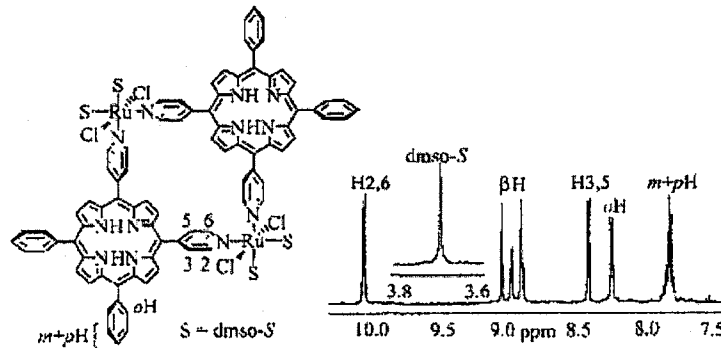
Küçük orandaki yüksek alan kayması iki porfirinin de serbest olarak dönebilmesine bağlanmaktadır. *cis*-koordine rutenyum kompleksi ve 4'-*cis*DPyP porfirin yapı blokları ile olan reaksiyonlarında iki tür ürün elde edilmiştir; moleküler kareler denilen ve stokiyometrik orandaki birleşmelerden elde edilen ürün ve fazla miktarda 4'-*cis*DPyP kullanılarak elde edilen bis(piridil)porfirin kompleksidir.

Aşağıdaki şema da bahsedildiği gibi Ru kompleksinin stokiyometrik orandaki 4'-cisDPyP ile kloroform içerisinde ve ortam sıcaklığında muamele edilmesi sonucunda 2+2 formatında homonükleer nötral porfirin kompleksleri elde edilmiştir. (*trans,cis,cis*-[RuCl₂(X)(Y)(4-*cis*DPyP)]₂ (X =Y= dmsö-S, X=Y=CO; X =dmsö-S, Y=CO:). Bu ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve NMR ve FAB-kütle spektrometrik teknikleriyle de tamamen karakterize edilmiştir.



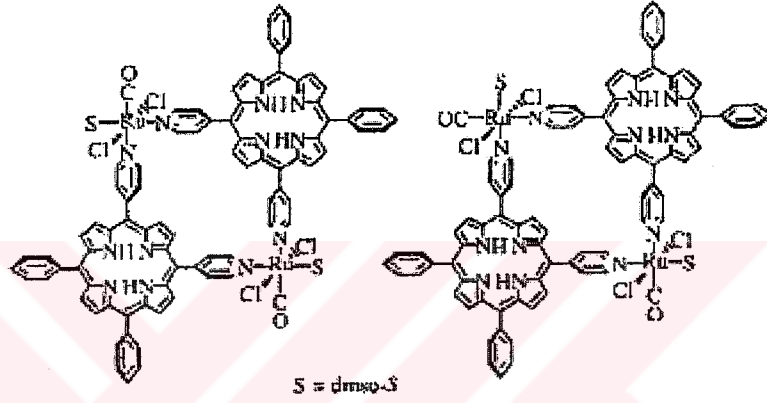
Şekil 1.43. Metalsiz porfirinin Ru ve Pd kompleksleriyle oluşturduğu dimerik yapıların oluşum şeması

trans,cis,cis-[RuCl₂(dmsö-S)₂(4-*cis*DPyP)]₂'ye ait ¹H-NMR spektrumu metallosiklik (moleküler kare) yapıyı ve yüksek simetriyi (D_{2h}) göstermektedir. (bağlanmamış piridil halkalarına ait sinyal yoktur.)



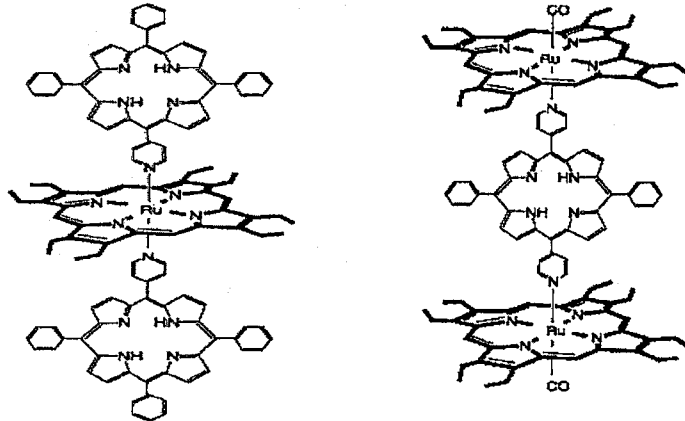
Şekil 1.44. Metalsiz porfirin ve Ru kompleksinin oluşturduğu moleküler kare ve ¹H-NMR spektrumu

Metallosiklik yapıda diğer bir molekül olan *trans,cis,cis*-[RuCl₂(dmsO-S)(CO)(4'-*cis*DPyP)]₂ iki geometrik isomerin ekimolar karışımı halinde bulunmaktadır. İsoomerlerin birinde her bir porfirindeki 4'-N(py) grupları CO ve dmsO-S ligandlarına *trans* konumunda olup oluşan metallasiklik molekül C_{2v} simetrisindedir. Diğer isomerde ise bir 4'-*cis*DPyP molekülündeki iki tane 4'-N(py) ligandları CO ligandına *trans* konumundayken diğer porfirinin 4'-N(py) ligandları ise dmsO-S ligandına *trans* konumunda bulunurlar ve oluşan metallasiklik yapı C_{2h} simetrisindedir. Bu iki isomer kolon kromatografisi ile birbirlerinden ayrıştırılamaz. Yalnızca piridil gruplarına ait protonlar ¹H-NMR da aromatik bölgede biraz farklılık oluşturur [31].



Şekil 1.45. Ru kompleksi ve porfirin moleküllerinin oluşturduğu moleküler kare yapılarının karışım halindeki izomerleri

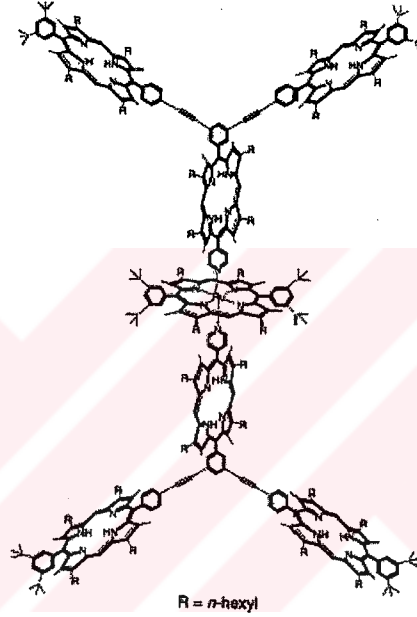
Ru(II) dimer ve trimer sentezlerinde genellikle, metallsiz porfirinler aksiyel (H₂-PyP₃P) veya köprü (*trans*-H₂4-Py₂P₂P) ligandları olarak kullanılırlar. Oligomerlerde metallsizporfirinler bir rutenyumporfirine ya koordine olurlar veya iki rutenyumporfirin arasında köprü olurlar [32].



Şekil 1.46. Rutenyumporfirin ile metallsiz porfirin arasındaki iki tip trimerleşme

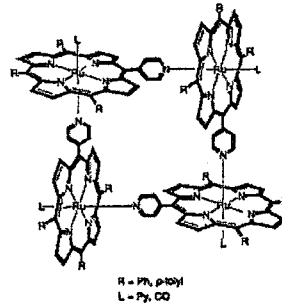
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OEP})(\text{CO})(\text{H}_2\text{4-PyP}_3\text{P})$ kompleksinin X-ışını yapı karakterizasyonu yapılmış olup trimerin UV-vis spektrumunda iki eksenel porfirin ligandı arasındaki etkileşme tespit edilmiştir.

Karbonil ihtiva eden dimer ve trimerlerin siklik voltomogram ölçümlerinde rutenyuma ait redoks değişimlerine rastlanmamıştır. Bunun sebebi olarak da eksenel olarak bağlanan CO ligandlarının rutenyumun(II) oksidasyon katsayısını kararlı hale getirmesidir. Öte yandan bis-piridil trimerler $\text{Ru}(\text{III/II})$ redoks değişimi gösterirler. Bu yaklaşımlarla iki tane üçlü porfirin dendronunun bir rutenyum porfirine koordine olmasıyla elde edilen yedili porfirin sistemleri oluşturulmuştur.



Şekil 1.47. iki tane üçlü porfirin dendronunun bir rutenyum porfirine koordine olmasıyla elde edilen yedili porfirin sistemleri

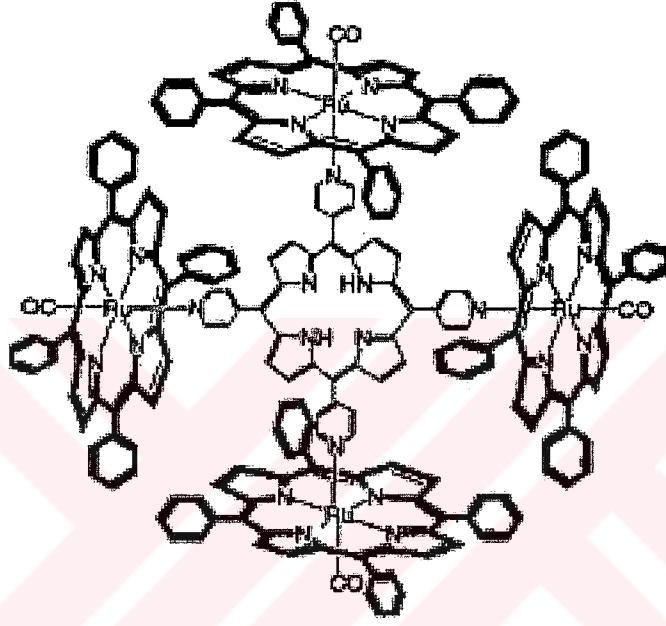
Rutenyum porfirin tetramerleri olan $[\text{Ru}(4\text{-PyP3P})(\text{CO})]_4$, $[\text{Ru}(4\text{-PyT3P})(\text{CO})]_4$, ve $[\text{Ru}(4\text{-PyT3P})(\text{Py})]_4$ ler sentezlenmiş olup değişik sıcaklıklardaki ^1H -NMR ölçümleriyle yapı analizleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Tetramerler fazla miktardaki piridinlerle reaksiyona girip monomer kompleksler oluştururlar.



Şekil 1.48. Meso konumlarında piridil donör grubu olan RuP 'lerin oluşturduğu siklik tetramerler

Soret bandta oluşan pikin keskinleşip şiddetinde artma görülmesi bu tetramerik moleküllerdeki monomerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesiyle aynı yöne bakan pozisyonundaki rutenyum porfirin grupları arasındaki etkileşme sebebiyle oluştuğunu göstermektedir. Elektrokimyasal analiz sonuçları da rutenyum porfirin grupları arasındaki etkileşme olduğu fikrini desteklemektedir.

H₂4-Py₄P molekülünün Ru(TPP)(CO)(EtOH) ile koordinasyonu sonucunda [Ru(TPP)(CO)]₄(H₂4-Py₄P) pentandını oluştur [32].



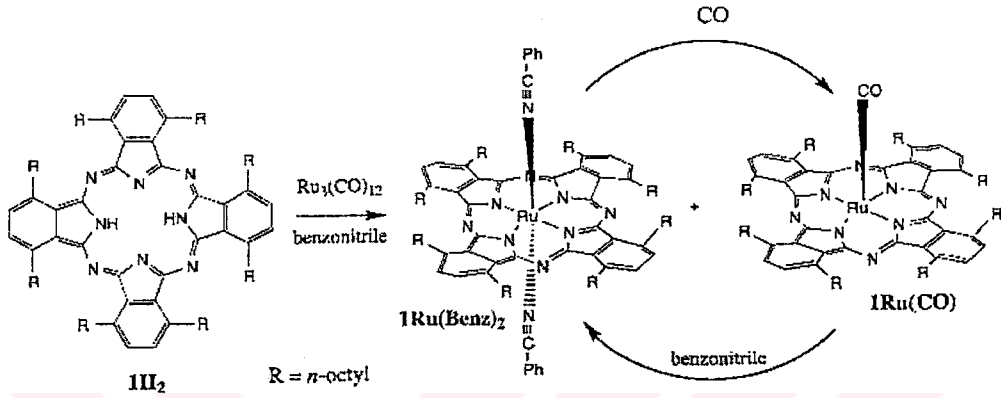
Şekil 1.49. Bir metalsiz porfirin etrafındaki dört adet RuP' nin oluşturduğu pentand.

1.3.6. Ftalosiyanın merkezli dimerik, trimerik ve oligomerik yapılar

Porfirin moleküllerine çok benzer yapıya sahip olan ftalosiyaninler endüstride boyar madde olarak kullanılmalarının yanı sıra katyonik yapılarının fotodinamik terapide kullanıldıkları bilinmektedir. Periferik konumlarında heterosiklik yapılar (taç eter) ihtiva eden ftalosiyaninlerin hem toprak alkali metallerle olan etkileşmeleri ve hem de iyon kanalı oluşturabilme özellikleri incelenmiş ve ilginç sonuçlara varılmıştır [36]. Dimerik ve oligomerik yapıdaki ftalosiyaninler çoğunlukla merkezdeki metal üzerinden double decker yapısında (LuPc) veya TiPc de ki gibi sandviç yapısında elde edilirler [38-40].

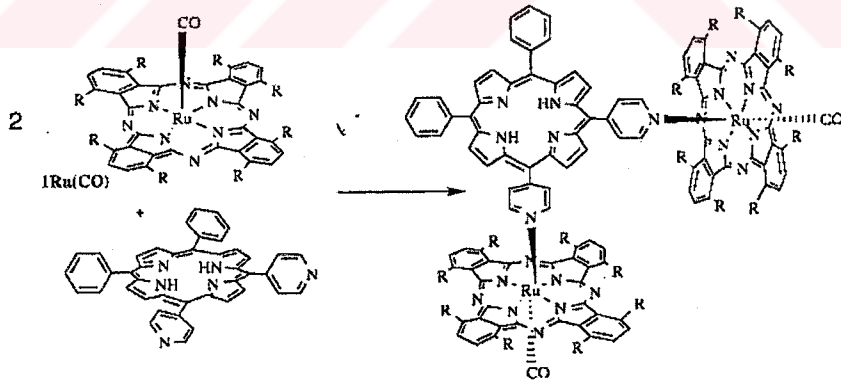
1.3.7. Rutenyum ftalosiyenin, (RuPc) ve piridil porfirin supramoleküler sistemleri

Rutenyum ftalosiyenler fotokimyasal pillerdeki fotosensitazörler olarak kullanılması açısından üzerinde önemle çalışılan moleküllerdendir. RuPc, metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc), $Ru_3(CO)_{12}$ ile benzonitril içinde kaynama sıcaklığında muamele edilmesi sonucu elde edilmiştir [41].



Şekil 1.50. RuPc' lerin supramoleküler etkileşmesi

RuPc nin yapı bloğu olarak kullanıldığı ve iki tane RuPc ve metalsiz piridil pofirin kullanılarak elde edilen supramoleküler sistemde %70 verime ulaşılmıştır.



Şekil 1.51. Metalsiz porfirin ve iki tane RuPc' nin supramoleküler etkileşmesi

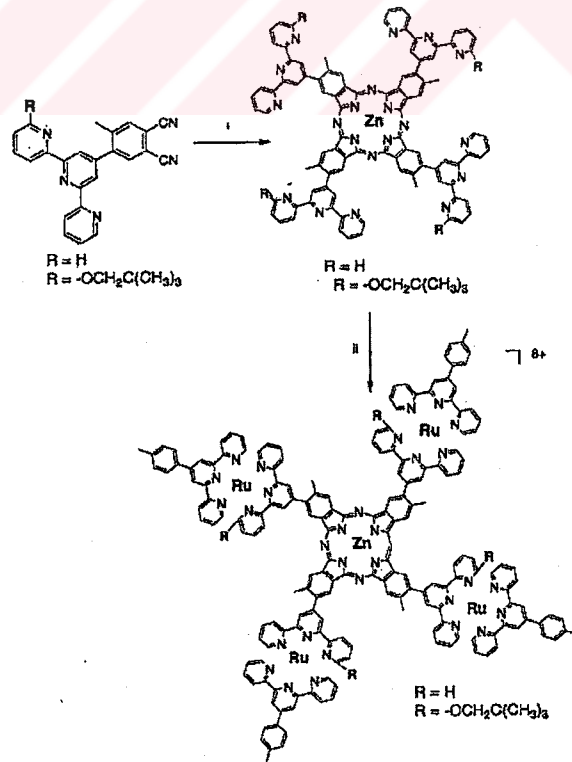
1.3.7. Bir ftalosiyenin ve 4 tane terpiridin ligandı içeren çok bileşenli sistemler

Polipiridil ligand içeren supramolekül mimarisi üzerinde çok çalışılan konulardır. Bu yapıların genel kullanım alanları dyadlar, triadlar, katenanlar ve dentrimerlerdir.

Özellikle elektronik, manyetik, katalitik ve fotonik özellikleri ile ileri teknolojide kullanılabilen malzeme sentezleri için önem arz etmektedir.

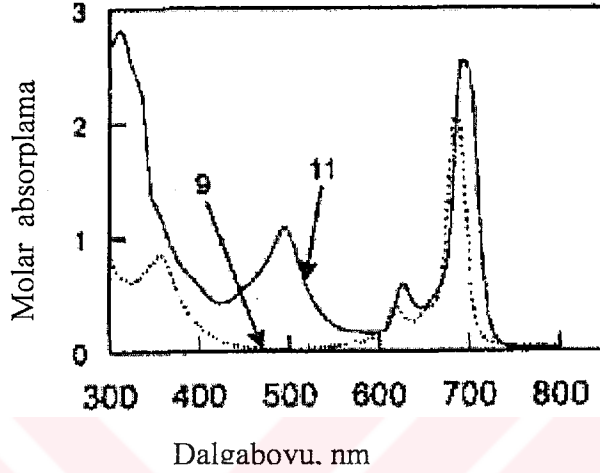
Porfirinlerden çok bileşenli sistemlerin sentezlendiği ve üzerinde değişik çalışmaların yapıldığı bilinmektedir. Ancak ftalosiyaninler üzerinde bu tür çalışmalar çok sınırlı sayıdadır. Bunlardan ftalosiyanine bağlı tetratiyafulvalen, C_{60} , porfirin, ferrosen gibi moleküller içeren çok bileşenli sistemler rapor edilmiştir. Kimura ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada periferik konumlarında üç dişli N-donör gruplardan olan terpiridin içeren ftalosiyanin sentezlenmiş ve bunlar üzerinden rutenyum kompleksi içeren penta nükleer yapılara geçilmiştir. Bu komplekslere ait Uv-vis spektrumlarında, $Ru(tpy)_2^{2+}$ 490 nm civarında yayvan bir pike sahip olup, bu pik ftalosiyaninin karakteristik Q ve Soret bandlarının arasında çıkmaktadır.

Ftalosiyanin çekirdeği ve Rutenyum terpiridinler arasında güçlü elektronik etkileşimleri ve terpiridin ligandlarının birçok değişik metallerle yapabileceği kompleksleşmeler bu araştırmacıların ilgilendiği konular olmuştur. Ftalosiyaninlerin sentez aşamasında, başlangıçta 4,5 dibromo ksilenden 8 basamaklı bir reaksiyon sonucunda ftalosiyanine ulaşıp, rutenyum kompleksi ile muamelesi sonucu hedeflenen supramoleküler yapı sentezlenmiştir. Elde edilen yapılar HPLC, 1H NMR, UV-vis, Kütle ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır [42].



Şekil 1.52. Terpiridin içeren ZnPc nin Ru kompleksi ile oluşturduğu çok bileşenli sistemler.

Yapılan UV-vis çalışmaları ZnPc ye ait 350 ve 684 nm deki B ve Q bandlarının yanı sıra, Ru(tpy)₂²⁺ kompleksine ait metalden liganda yük transfer (MLCT) ve ligand merkezli (Ligand centered) geçişler görülmektedir. Buna ek olarak ftalosiyanine ait Q band geçişlerinde biraz genişleme ve kırmızı bölgeye kayma gözlenmiş ve bunun Ru kompleksinin ZnPc ile elektronik etkileşmesi sonucu olduğu belirtilmiştir [42].



Şekil 1.53. Terpiridinli supramoleküler yapının DMF içerisindeki UV-vis spektrumu.

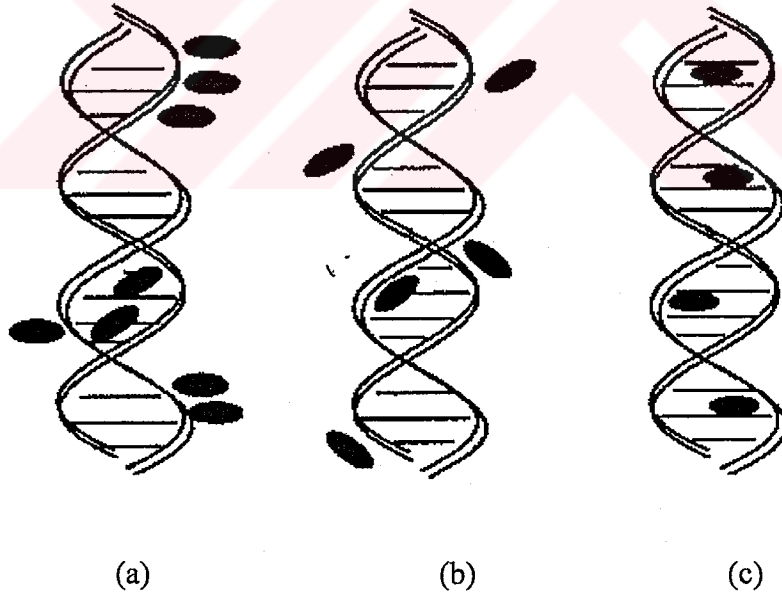
1.4. KATYONİK YAPIDAKİ PORFİRİN, FTALOSİYANİN VE PORFİRAZİN MOLEKÜLLERİNİN KATALİTİK VE BİOMEDİKAL UYGULAMALARI:

Katyonik porfirinik makrohalkalar biyoloji, tıp, katalizör ve ileri teknoloji materyelleri olarak geniş bir alanda uygulamaları olan yapılardır [43-50]. Genel olarak meso veya periferik konumlarında N-donör gruplara sahip olan bu tür makrohalkaların gerek donör gruplar üzerinden değişik metal koordinasyonlarıyla, gerekse donör grupların kuaternizasyonu ile kationik yapılara ulaşılır. [44,51,52]. Elde edilen bu yapıların en önemli grubunu oluşturan tetrapiridilporfirinin (tpyp) hem metal koordinasyonu ile hem de kuaternize edilmesiyle elde edilen tetrakatyonik yapılar DNA ile etkileşme, antiviral ve anti bakteriyel uygulamalarının yanı sıra Ru, Fe ve Pt gibi metal koordinasyonlarıyla da fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin uygulamaları olan enerji değişimi ve depolanması gibi önem arz eden konularda ilgi çekici hale gelmişlerdir [53-58].

Katyonik yapıdaki ftalosiyaninlerin singlet oksijen üretebilme özellikleri sayesinde endüstriyel açıdan tekstil boyaların uzaklaştırılması, tıbbi uygulama açısından da fotodinamik kanser terapisinde kullanılması gibi çok yönlü uygulama alanlarına sahiptir [54,55].

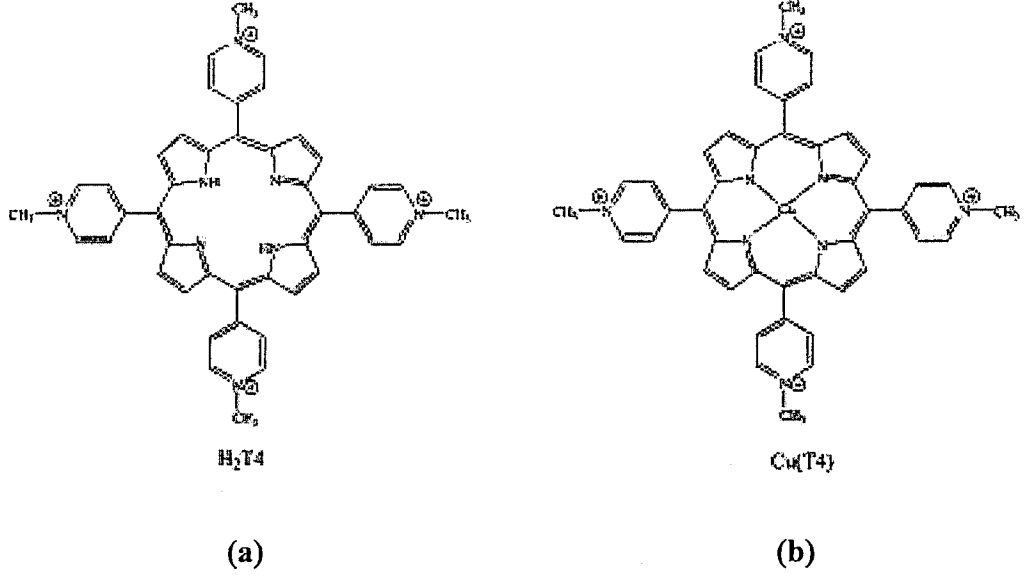
1.4.1. DNA'ya bağlanabilen tetrapiroller (porfirin, ftalosiyanin ve porfirazin)

Katyonik yapıdaki makrosiklik bileşiklerin biyoloji ve medikal alanlardaki geniş uygulamaları son zamanlarda üzerinde önemle çalışılan konulardır. Genellikle meso konumundaki piridin donör gruplarının kuaternize edilmesiyle elde edilen katyonik porfirinlerden en çok bilinen ve ilk uygulamaları bulunan katyonik porfirin molekülü olan *meso*-tetra-(N-metilpiridil)porfirin (TMPyP), suda çözünür halde geniş pH aralığında çalışılan ilk molekül olmanın yanında DNA ile de etkileşimleri çalışılan ilk porfirinik moleküldür. Bu etkileşimler, DNA'ya dışardan bağlanabilme (external binding) veya içerisine girebilme (intercalation) şeklinde tarif edilebilir [56].



Şekil 1.54. Katyonik porfirin türevlerinin DNA'ya bağlanabilme türleri; a) dışardan yığıntılı bağlanma, b) dışardan bağlanma, c) içine yerleşme

Katyonik yapıdaki porfirinler, DNA'ya bağlama reaktifi, fotodinamik terapi için sensitizörler, antisens oligonükleotidler için nuklease-resistant taşıyıcı moleküller ve nükleik asit ve peptidler için problemler gibi alanlarda araştırılmaktadırlar.



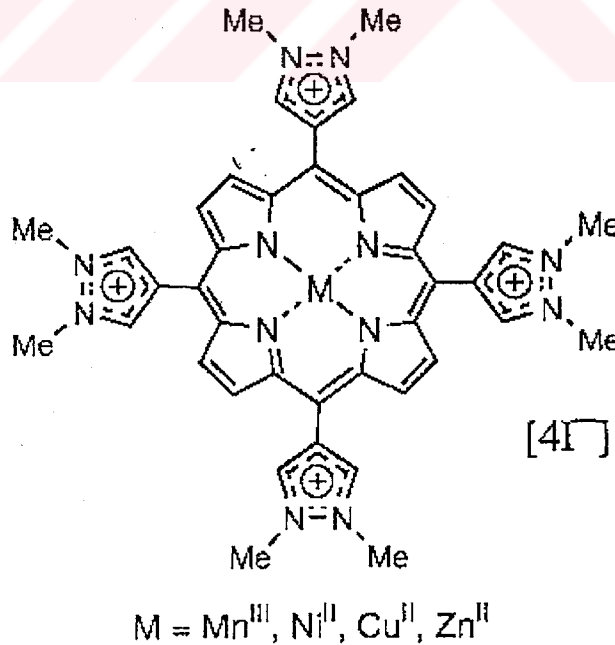
Şekil 1.55. a) Metalsiz b) metalli ($Cu(II)$), *meso*-tetra-(N-metillpiridil)porfirin (TMPyP)

Porfirinlerin DNA'ya bağlanabilmesi, molekülün periferel ve meso konumlarındaki pozitif yük ile DNA'nın üzerindeki fosfat oksijenleri üzerindeki negatif yük arasındaki elektrostatik etkileşme ile oluşmaktadır. DNA'ya içerisine girerek bağlanabilme şekillerinden olan (intercalation) durumunda, porfirin makrohalkası ve nükleik asitteki bazik çift arasındaki aromatik π - π yığılma etkileşmesi görülmektedir. Porfirin halkası düzlemseldir, fakat periferel substitüentler ile perdelenmiş halde olur. Bu durum katyonik porfirinleri DNA'ya bağlanabilen diğer maddeler olan Etidiyum bromür, proflavin, daunomisin den farklı kılar. Bunun sebebi, bu moleküller düzlemsel yapıda olup aromatik halkalar içerir ve DNA baz çiftlerinin arasına kayıp girebilir, fakat DNA sarmalında bir değişiklik yapmazlar. Fakat metallo katyonik porfirinler ve oligonükleotidler arasındaki etkileşmelerin aydınlatılması için yapılan kristalografik çalışmalarda katyonik porfirinlerin içine girmesi durumunda DNA'da önemli bir konformasyonel değişiklik yani bazik çiftlerin ayrılması şeklinde bir bozunma oluşturmaktadır. Buna rağmen, DNA etkileşimleri için kullanılan katyonik porfirinler sınırlı sayıdadır. Çoğunlukla meso konumundaki substitüentlerden yalnızca piridinyum ve anilinyum veya az miktardaki pozitif yüklü meso-tetraaril porfirinlerden ibarettir. *meso*-tetrakis(N-metilpiridinyum-4-yl)porfirin (H_2TMPyP) ve bazı türevleri, kullanılan katyonik porfirinlerden bazılarıdır. Metalsiz porfirinlerin yanı sıra bazı metalli porfirinler üzerinde de DNA-etkileşimleri çalışmaları vardır. Metalli porfirinlerin DNA'ya dışardan veya içerden

bağlanma ile olan etkileşimleri değişik metal iyonlarıyla çeşitlilik göstermektedir. Örneğin H_2TMPyP nin ince kare düzlemsel bakır(II), palladyum(II), ve platin(II) türevlerinin DNA' nın içine girme özellikleri tespit edilmiştir. Çünkü bu metalli porfirinlerde metalin eksenel konumunun herhangi bir akua ligandla doldurulmadığı için DNA baz çiftinin arasına girebilirler. Öte yandan H_2TMPyP nin Mn(III), Fe(III), Zn(II) ve Co(II) türevleri eksenel konumdaki H_2O ligandları üzerinden DNA'ya içerden bağlantı yapamayıp ancak dışardan bağlanabilmektedirler.

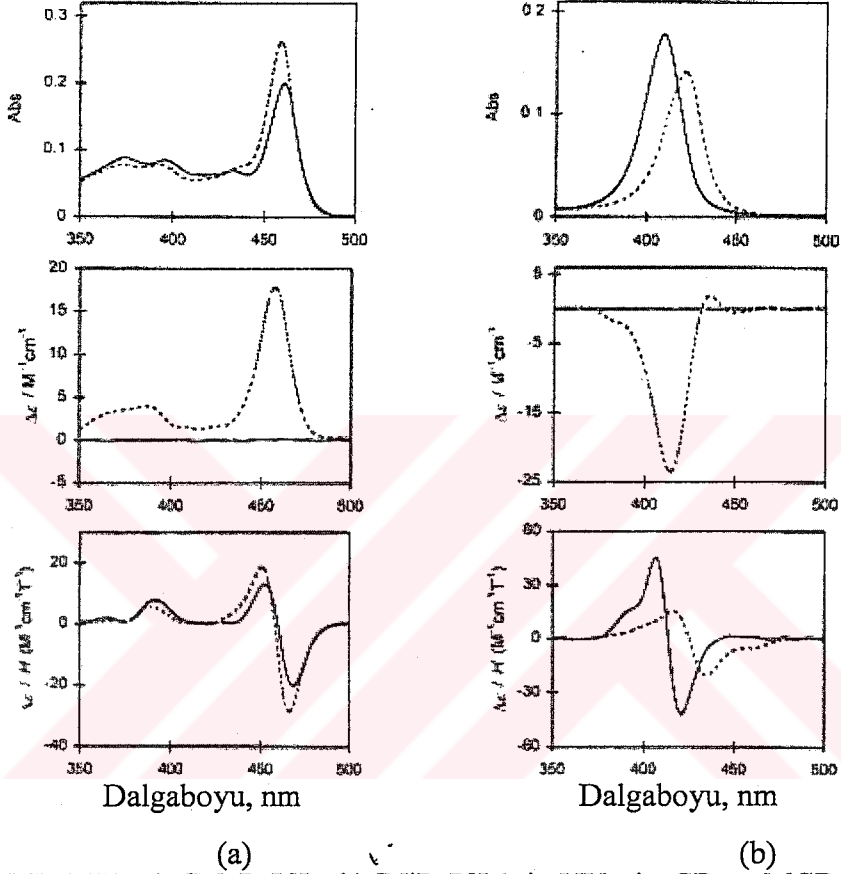
Deneysel şartlar olan pH, iyonik kuvvet, DNA-porfirin molar oranı ve porfirinlerin genel özellikleri DNA'ya bağlanabilme konusunda önemli rol oynarlar. Bu yüzden DNA'ya bağlanabilen katyonik porfirinlerin dizaynı ve sentezi çok önem arz etmektedir.

Son zamanlarda sentezlenen, meso konumunda beş üyeli halka içeren katyonik porfirinlerin DNA ile etkileşimleri rapor edilmiştir. Bu molekülün, DNA ile H_2TMPyP 'den daha fazla etkileşim gösterdiği belirtilmektedir. Bunun sebebinin meso substitüentlerle porfirin halkası arasındaki yük dağılımının farklı olması şeklinde yorumlanmıştır. Bununla beraber meso konumdaki substitüentlerin farklılığı ve sayısı DNA'ya bağlanabilme özelliğini etkilemektedir.



Şekil 1.56. Metallotetrakis(pirazoliumil)porfirinin değişik metal türevleri, $[MPzP]_4$

meso-Tetrakis(1,2-dimetilpirazolyum-4-yl)porfirinin değişik geçiş metal komplekslerinin DNA ile olan etkileşimi; UV-vis daki Soret ve Q bandlarındaki değişiklik, yeniden oluşturulmuş cicular dichroism, magnetik circulardichroism değişikliklerinin takip edilerek incelenmiş ve metalsiz H₂PzP ile karşılaştırılmıştır. Sonuç ta metalli PzP nin porfirin-DNA etkileşmesini termodinamik açıdan etkilediği belirtilmiştir [57].



Şekil 1.57. a). [MnPzP]I₄ b) [NiPzP]I₄'nin UV-vis, CD ve MCD spektrumları: Serbest porfirin (kalın çizgili), ctDNA- bağlı (kesik çizgili), [Fosfat tampon çözeltisi içinde (pH= 6.8, μ =0.2 M), viskozite, R= ([MnP] / [DNA])=0.02, NiP/[DNA]=00.2

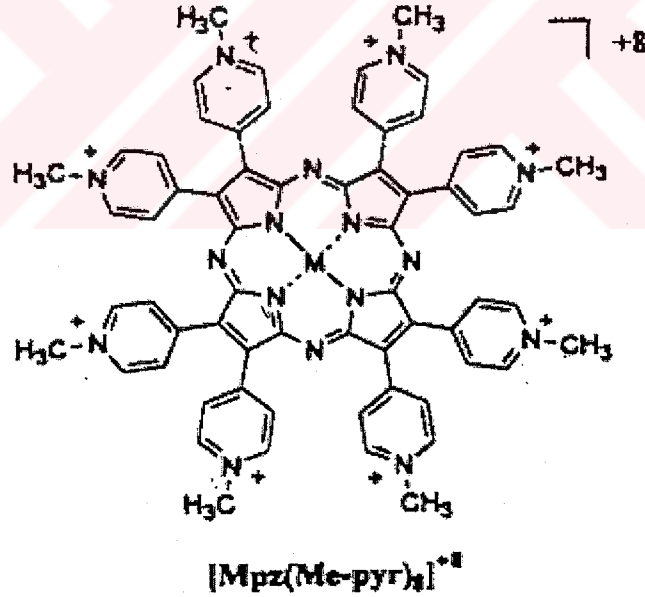
MnPzP'nin ctDNA ile etkileşmesinde, Soret bandında küçük oranda (2nm) mavi bölgeye doğru kayma ve %29 oranında hiperkromik değişiklik sonucunda 459 nm de yeni tek bir pik olduğu gözlenmektedir. MCD spektrumunda 2nm mavi bölgeye kayma tespit edilmiş ve bunun sebebi $\Delta\epsilon/H$ oranındaki artma olarak belirtilmiştir. CD spektrumunda 458 nm de kuvvetli pozitif band görülmüş ve bunun sonucu olarak da MnPzPnin ctDNA'ya kenardan bağlandığı söylenmiştir.

NiPzP'nin ctDNA ile etkileşmesinde Soret bandında %21 oranında hiperkromik değişikliğin yanı sıra 12 nm civarında da kırmızı bölgeye doğru kayma tespit edilmiştir. CD spektrumunda 415 nm de kuvvetli negatif ve 436 nm de zayıf pozitif

band tespit edilmiştir. Bunun sonucunda da NiPzP nin ctDNA sarmallarının içine bağlandığı sonucuna varılmıştır. MCD spektrumunda içeriye bağlanmadan kaynaklanan 11 nm civarında uzun dalga boyuna doğru kayma ve dolayısıyla $\Delta\epsilon/H$ oranında azalma olduğu belirtilmiştir.

Katyonik tetrazaporfirinler olan porfirazinler, aynı grupta bulunan ftalasiyanin ve porfirinlerle benzer birçok özellikler göstermesinin yanında medikal uygulamalar için önem arz eden uzun dalga boyundaki kuvvetli absorpsiyonlarıyla da bu tür uygulamalarda diğerleri için kuvvetli bir alternatif olabilmektedirler. Sentezlerinin, porfirinlerde olduğu gibi pirol ve aldehit kondenzasyonundan farklı olarak fonksiyonalize maleonitrillerin metal siklotetramerizasyonu şeklinde olmasıyla, molekül üzerinde değişik fonksiyon grupları içerebilen ve medikal uygulamalarda aktif uçlar olan periferel β -karbonları teşekkül etmiş olur.

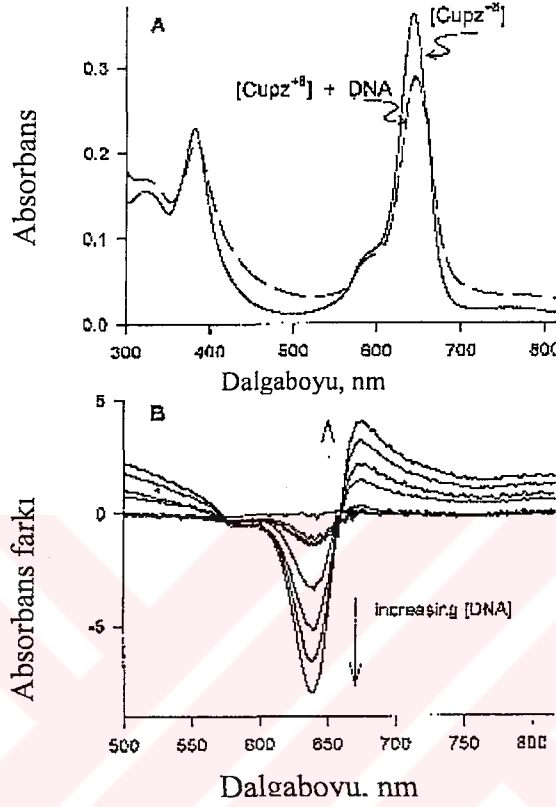
Hoffman ve grubunun daha önce sentezlemiş oldukları oktakatyonik bakır ve çinko porfirazinlerin DNA ya bağlanabilme özellikleri incelenmiş ve emisyon ve elektronik absorpsiyon spektroskopileriyle takip edilmiştir [56].



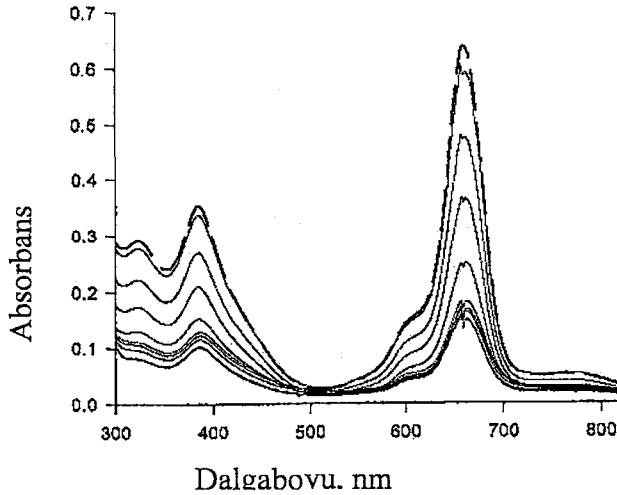
Şekil 1.58. Oktakatyonik N-metil-pidiril metalloporfirazin

Bu makro halkalar sentezlenirken isomerik saflaştırma ve agregasyon problemini yaşamamak ve makarohalka başına düşen yük miktarını yükseltmek (oktakatyonik) için β -pirol karbonu üzerine piridin donör gruplar bağlanmıştır. Böylece negatif uçlara sahip DNA molekülüne 8 tane katyonik grubun çok daha iyi bağlanabileceği

düşünülmüştür. Yapılan deneyde 10 μM lık porfirazin çözeltisyle 5-20 μl lik DNA çözeltileri titre edilmiştir. Titrasyon esnasında porfirazin molekülüne ait 644 nm deki Q bandındaki azalma takip edilmiştir. Porfirazin moleküllerinin konsantrasyonundaki azalma pik absorpsiyonu ile takip edilmiştir.



Şekil 1.59. $[\text{CuPz}]^{8+}$ molekülünün kendisinin ve DNA ile titre edilmiş hallerine ait elektronik absorpsiyon spektrumu. Bütün çözeltiler 0.1 M NaCl ve 0.01 M fosfat içerisinde pH=7 tampon halindedir.



Şekil 1.60. $[\text{ZnPz}]^{8+}$ molekülünün kendisinin ve DNA ile titre edilmiş hallerine ait elektronik absorpsiyon spektrumu. Bütün çözeltiler 0.1 M NaCl ve 0.01 M fosfat içerisinde pH=7 tampon halindedir.

[ZnPz]⁸⁺ ile yapılan deneyde de DNA ile muamele edilmemiş molekül CuPz ile benzer absorpsiyon gösterirken, DNA eklendikten sonra 660 nm deki pik şiddetindeki azalmanın yanı sıra yeşil renkli çökeltilerde oluşmuştur. Oluşan bu çökeltiler bilinen organik çözücülerde çözünmemektedir.

Yapılan spektroskopik ölçümler sonunda ortaya çıkan sonuç; [CuPz]⁸⁺ ve [ZnPz]⁸⁺ katyonik porfirazin molekülleri DNA ile çok kuvvetli etkileşime girmişlerdir. Fakat bu etkileşimlerin net olarak DNA'ya içten veya dıştan bağlanma olduğuna dair net bilgiler yoktur [57].

Porfirinlerle yapılan bir başka çalışmada tetrakatyonik yapılar olan Hg(TmPyP)⁴⁺, Pb(TmPyP)⁴⁺, Cd(TmPyP)⁴⁺, H₂(TmPyP)⁴⁺ moleküllerin DNA parçalanmasına(cleavage) olan etkileri jel elektroforez, UV-vis ve Circular dichoroism(CD) yöntemleri ile açıklanmaya çalışılmıştır. Değişik DNA konsantrasyonlarının hazırlanıp uygulandığı bu çalışmada elektroforez sonuçlarına göre DNA konsantrasyonlarının 10⁻⁶, 10⁻⁷ ve 0.2 µM civarında olduğu ve kadmiyum ve kurşun porfirinlerin DNA konsantrasyonunun 2 katına çıkarıldığı ortamda DNA parçalanmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Civa porfirinin 10⁻⁵ ile 10⁻⁷ M konsantrasyondaki varlığında bölünme olduğu tespit edilmiştir.

UV-vis ve CD spektral sonuçları bu porfirinlerin DNA ile farklı şekillerde etkileştiğini göstermektedir. Civa porfirinin DNA ile etkileşiminde Hg²⁺ iyonu porfirin merkezinden çıkıp metalsiz porfirin ve Hg²⁺ iyonu olarak ayrışırken DNA da β- formundan Z- konformasyon değişimine sebep olurlar [58].

1.4.2. Porfirin Agregatlarının DNA miktarının tayin edilmesinde kullanılması

DNA konsantrasyonunun hızlı ve doğru tayin edilmesi gen haritası, moleküler klonlama ve DNA elektroforetik analiz gibi biyolojik uygulamalarda önem arz etmektedir. Maalesef bu konuda hem hız, hem de doğruluk olarak uygulanan teknik sayısı oldukça azdır. En çok bilinen ve uygulanan spektrometrik tayin yöntemidir. Bu yöntemde UV bölgesindeki (250-280 nm) purinik ve pirimidinik baz gruplarının sebep olduğu güçlü absorpsiyonların ölçülmesidir. Düşük konsantrasyondaki DNA ölçümlerinde ise floresant metodlar kullanılmaktadır. Bu tür maddeler DNA'ya bağlanırlar(Etidyum bromür). Floresans miktarı nükleik asit miktarıyla doğru orantılı olduğu için, DNA konsantrasyonu ölçülen floresans miktarının standartlarla karşılaştırılmasıyla bulunabilmektedir.

H₂TPPS/poly-Lysine supramoleküler sistemi DNA miktarının tayininde hem hız hem de doğruluk olarak iyi sonuçlar vermiştir. Yapılan çalışmada pozitif yüklü protonlanmış poly-Lysine üzerinde agregate olmuş anyonik H₂TPPS porfirin molekülünün emisyonunu tamamen söndürmüştür. DNA'nın bu supramolekül üzerine eklenmesiyle porfirin nükleik asit ile yer değiştirir ve poly-Lysine DNA kompleksi oluşurken porfirin monomerleri çözeltiye geçerler. 640 nm deki floresan absorpsiyonundaki artış miktarı eklenen DNA ile orantılı olduğu gözlenmiştir. Böylece bilinen DNA konsantrasyonlarıyla yapılan standardizasyondan sonra bilinmeyen DNA konsantrasyonu tespit edilebilmektedir [47].



1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Porfirazinler, diğer tetrapirel türevlerinden olan porfirin ve ftalosiyeninler gibi son yıllarda hem ileri uygulama alanlarında, hem de bilimsel çalışmalar için önemli malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu grubun önemli üyelerinden olan porfirinler ve ftalosiyeninler gerek boyar madde ve pigment olarak gerekse ileri teknoloji malzemeleri olarak araştırmacıların hayli ilgisini çekmiş ve çekmeye de devam etmektedir. Bu grupta, sonradan keşfedilmiş ama en az diğerleri kadar önemli olan porfirazinler, porfirin ve ftalosiyenlere ait birçok temel özellikleri üzerinde taşımasının yanında sentezlenmesi ve izolasyonundaki kolaylık nedeniyle ftalosiyenlere ve porfirinlere alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır.

Periferal konumlarında donör gruplar içeren porfirin ve ftalosiyeninler özellikle supramoleküler kimyanın üzerinde yoğunlukla çalışılan konuları olmuştur. Özellikle N-donör gruplar (piridin, terpiridin, amino) ihtiva eden porfirinler supramoleküler kimya alanında çok yoğun çalışılmaktadır. Periferal konumdaki N-donor grupların kuvaternizasyonu ile elde edilen katyonik yapılar DNA ve proteinlere bağlanabilme, fotodinamik kanser terapisi, antiviral materyaller, DNA miktarını tayini gibi biomedikal uygulamalar açısından oldukça ilgi çekicidir.

Ayrıca, N-donör gruplar üzerinden değişik metal (Ru, Pt, W, Pd, Fe) kooordinasyonları sayesinde elde edilen supramoleküler yapılar gerek enerji dönüşümü ve gerekse çok bileşenli sistemlerin oluşturulmasında önem arz etmektedir.

Bu tez kapsamında; yukarıda bahsedilen konuların paralelliğinde ilk olarak okta etilhidroksi porfirazin molekülünün piridin karboksilik asit ile kondenzasyonundan sonra oluşacak periferal konumda 8 tane piridin donör grup içeren yeni bir porfirazin yapısının sentezlenmesi, ikinci adımda periferal piridinlerin kuaternize edilip okta katyonik yapıya ulaşılması amaçlanmıştır. Son aşama olarak da periferal piridinler üzerinden paramanyetik metal merkezleri ile koordinasyon bağları oluşturup nonanükleer supramoleküler sistemlerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca sentezlenen paramanyetik supramolekülün ESR yöntemi ile yapısı incelenecek ve katyonik porfirazinin proteinlerle biyomedikal etkileşimleri ele alınacaktır.

2. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

2.1. Kullanılan Maddeler

DMF, CS₂, NaCN, isobutanol, Kloroform, Metanol, Dietileter, Disikloheksilkarbodiimid (DCCI), Piridin, Na₂CO₃, HCl, H₂SO₄, paratoluensulfonikasıit (p-TSA), Piridin4-karboksilikasıit, VOSO₄.5H₂O, Asetilasetonat, Kobalt(II) asetat, Magnezyum talaşı, CF₃COOH, DMSO, ter-butilmetileter, 2-bromoetanol, diklorometan, iyot, mutlak alkol.

2.2. Kullanılan Cihazlar

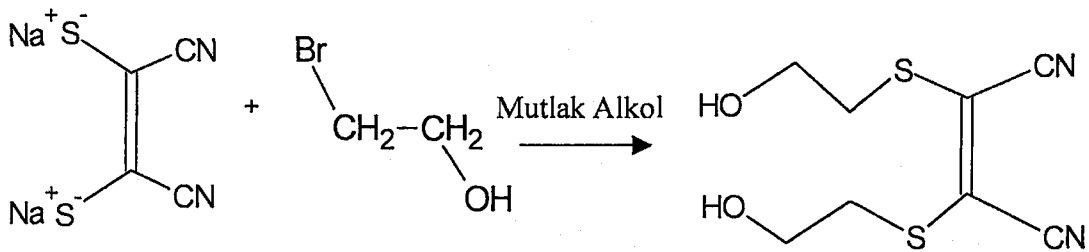
IR Spektrofotometresi	: Mattson Genesis II FTIR
UV-vis Spektrofotometresi	: Unicam UV/Vis Helios
Elementel Analiz	: Carlo Erba 1106
¹ H-NMR Spektrofotometresi	: Bruker AC-250 MHz
ESR Cihazı	: Bruker X-Band

3. DENEYSEL KISIM

3.1. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi (1) [59,60]

8.37 g (0.045 mol) ditiyo maleonitrildisodyum tuzu 250 ml mutlak alkolde çözülüp üstüne 11.25 g (6.42 ml, 0,048 mol) 2-bromoetanol azot altında ilave edilir. 3 gün oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda karışım süzülüp, alkol uçurulur. Kalan yağimsı kısım, t-butilmetileter ile ekstrakte edilir. Elde edilen çözeltiden t-butilmetileter uçurulur ve kalan yağimsı kısmı bir müddet sonra katılaşır. Katılaşan kısmı soğuk eter ile muamele edildiğinde iğne şeklinde beyaz renkli kristaller oluşur. ($C_8H_{10}N_2O_2S_2$, 230 g/mol). Verim 5.75 g (% 68). E.N: 65 °C. Maddeye ait IR spektrumu ekte verilmiştir.

Elementel Analiz	C	H	N
%Teorik	41.71	4.38	12.16
% Deneysel	41.53	4.42	12.09

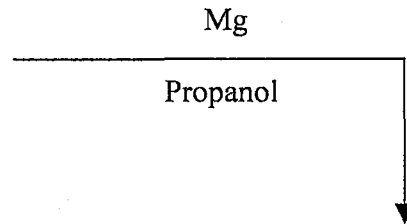
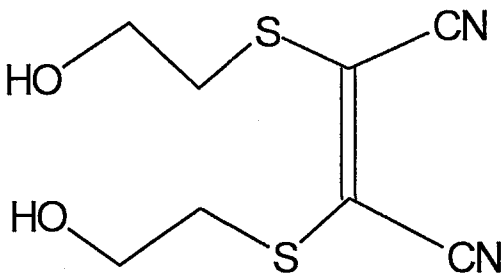


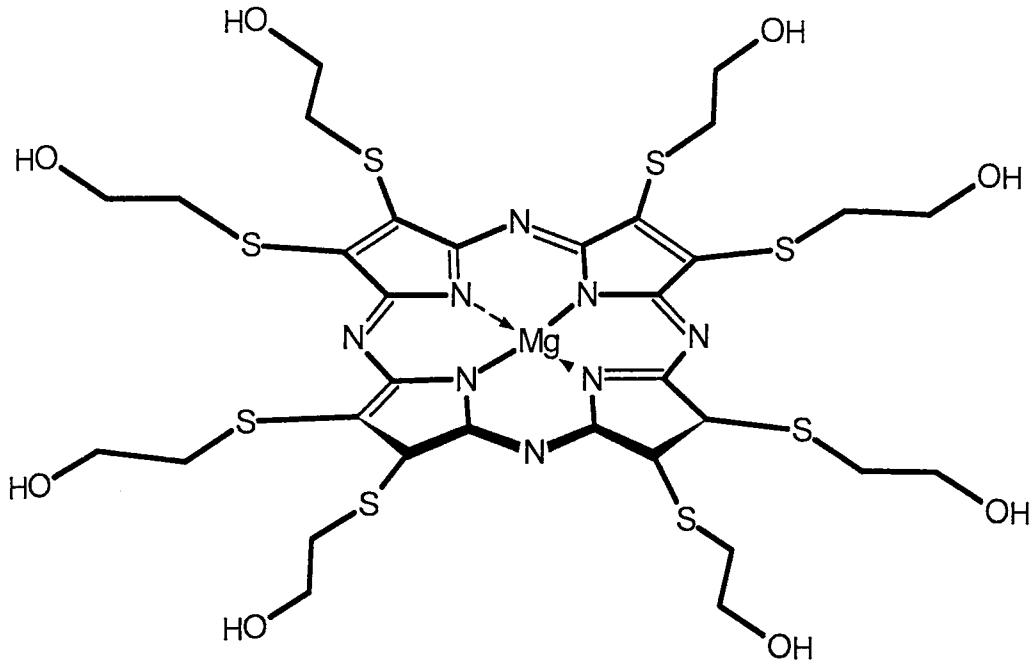
Şekil 3.1. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril

3.2. Oktakis(2-hidroksietiltio)porfirazinato magnezyum (MgOHPz) sentezi, [59,60]

0.155 g (0,0065 mol) Mg ve bir iyot kristali 30 ml propanol içerisinde 24 saat azot altında kaynatılır. Oluşan magnezyum propanolatın üzerine yine azot altında 2.6 g (0.0011 mol) 1,2 bis(2-hidroksietiltio)maleonitril ilave edilir. İlave edilir edilmez önce kahverengine dönüşen çözelti daha sonra koyu mavi renge dönüşür. Reaksiyon 48 saat devam ettirilir. Reaksiyon sonunda koyu mavi renkli karışım sıcak olarak süzülüp süzüntüden çözücü uzaklaştırılır. Kalan katı kısım önce %10 luk Na_2CO_3 ile muamele edilir daha sonra bol su ile yıkanır ve kurutulur. Oluşan katı metanol ile muamele edilerek çözünen kısım alınır daha sonra metanol uçurularak koyu mavi renkli katı ürün elde edildi. Elde edilen katı ürün minimum miktardaki saf etanolde çözülüp soğuk eter üstüne damlatılır. Çöktürülen ürün kurutulur ve nem kapabildiği için havasız ortamda saklanır. Ürün, metanol, etanol, DMSO ve piridinde çözünmekte, kloroform diklorometan gibi halojenli çözücülerde çözünmemektedir, Verim 1.35 g (% 55) . Maddenin UV-vis ve IR spektrumları ekte verilmiştir. ($\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8\text{Mg}$, 944 g/mol).

Elementel Analiz :	C	H	N
%Teorik	40.67	4.23	11.86
% Deneysel	40.56	4.28	11.81

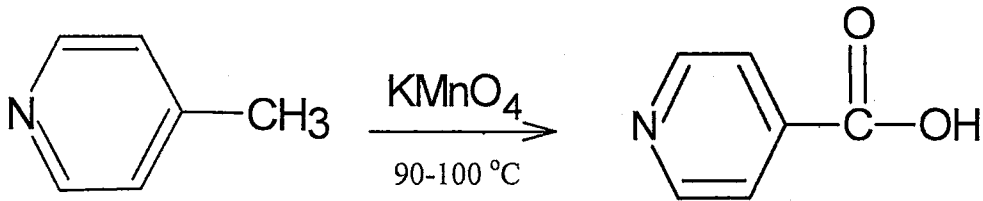




Şekil 3.2. Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgOHPz)

3.3. Piridin 4-karboksilik asit (isonikotinik asit) sentezi, [61]

10 g (10.1 ml) γ -pikolin (piridin 4-karboksilikasit) 150 ml suda çözülür ve üzerine 45 g KMnO_4 'ın $\frac{1}{4}$ 'ü eklenir ve mor renk gidinceye kadar bir saat 90-100 °C'de geri soğutucu altında ısıtılır. Sonra kalan kısmı yine $\frac{1}{4}$ 'lük porsiyonlar halinde eklenir ve ısıtılır. En son kısım eklendikten sonra bir saat daha 90 °C civarında ısıtılır ve sıcak iken süzülür. Süzüntü 40 ml'ye kadar buharlaştırılır ve oda sıcaklığına kadar soğutulup pH değeri 3.6 oluncaya kadar konsantre HCl ile asitlendirilir. pH=3.6 civarına gelirken isonikotinik asit (piridin 4-karboksilikasit) beyaz katı olarak çöker. Çöken katı madde 100 ml suda 90-100 °C de ısıtılıp çözülür ve süzülür. Süzüntü oda sıcaklığında bırakıldığında beyaz renkli ürün kristal olarak çöker. Çöken kristaller süzülür ve kurutulur. Verim 10.35 g (% 65). E. N: 311°C



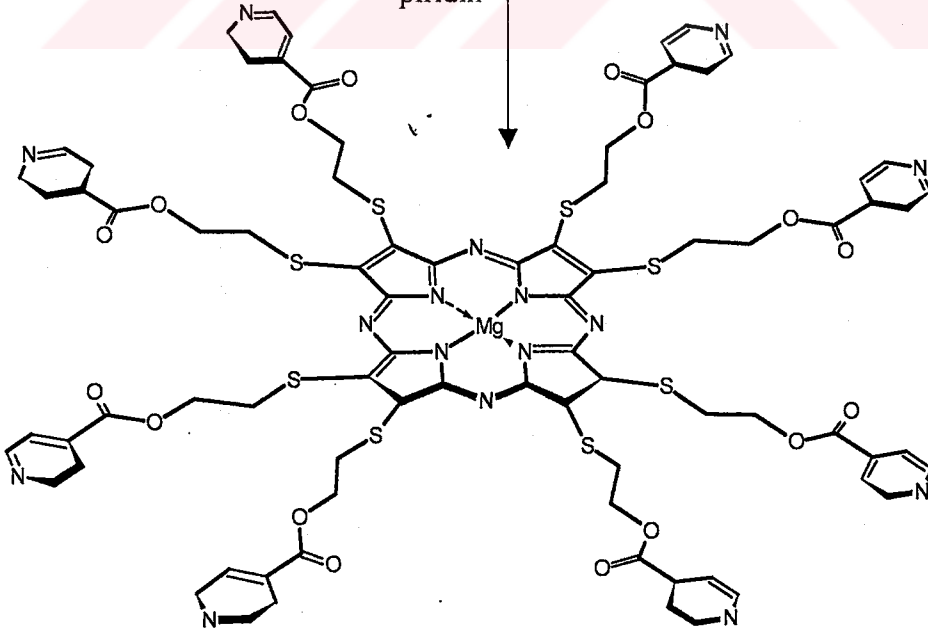
Şekil 3.3. Piridin 4-karboksilikasit (Py-4-COOH)

3.4. Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgPyPz) sentezi

0.472 g (0.5 mmol) MgOHPz, 2.208g (12 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0.086 g (0.5 mmol) p-toluensülfonikası ve 1.584 g (12 mmol) piridin 4-koarboksilikası 40 ml kuru piridin içerisinde, azot altında ve oda sıcaklığında 10 gün reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyonun sonunda karışım süzülür ve çözücü uçurulur. Kloroform fazına alınan ürün 100 ml, 10% luk Na₂CO₃ ile muamele edilir. Daha sonra defalarca su ile yıkanır. Kloroform fazı susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü uçurulur. Sonra katı ürün, oluşan disikloheksilüre den kurtarılacak için, soğuk siklohekzan- etanol (1:1) karışımı ile iki gün karıştırılır ve aynı çözücü karışımıyla defalarca yıkanır. Sonuçta koyu mavi renkli ürün 0.525 g, 41 % verimle elde edilir. Ürün diklorometan, kloroform, piridin gibi çözücülerde çok iyi çözünürken metanol, etanol gibi çözücülerde çözünmemektedir. Bu ürünün UV-vis, IR, kütle analizi ve NMR spektrumları ekte verilmiştir. (C₈₀H₆₄N₁₆O₁₆S₈Mg, 1786 g/mol)

Elementel Analiz :	C	H	N
%Teorik	53.79	3.61	12.55
% Deneysel	52.62	4.07	12.01

MgOHPz + Py-4-COOH $\xrightarrow[\text{piridin}]{\text{DCCI, p-TSA}}$



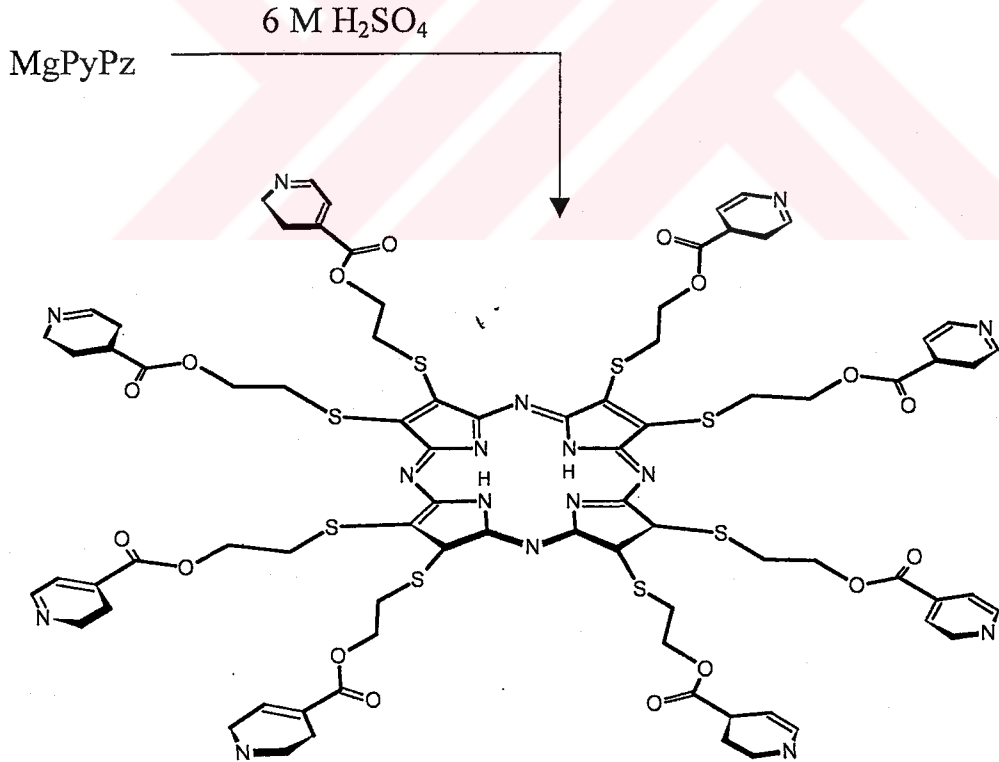
Şekil 3.4. Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgPyPz)

3.5. Metalsiz porfirazin (H_2PyPz) sentezi

0.1786 g (0.1 mmol) MgPyPz, minimum miktardaki (3-4 ml) 6 M H_2SO_4 içerisinde çözülür. Asit eklenir eklenmez mavi olan molekülün rengi mor renge dönüşür. Elde edilen çözelti buz üzerine damlatılıp derişik NH_3 ile önce nötralleştirilir; sonrada asitlendirme esnasında piridinyum haline dönen piridin uçlarını tekrar nötralleştirmek için 1 M NaOH ile muamele edilir. Katı olarak çöken ürün kloroform fazına alınır ve kloroform uçurularak mor renkli katı ürün izole edilir. Ürün kloroform, diklorometan ve 2-kloroetanol de çözünmekte, metanol ve etanol de çözünmemektedir. Verim 0.125 g (% 70). Bu ürüne ait IR ve UV-vis spektrumları ekte verilmiştir.

($C_{80}H_{66}N_{16}O_{16}S_8$, 1764 g/mol)

Elementel Analiz :	C	H	N
%Teorik	54.45	3.70	12.56
% Deneysel	53.62	3.87	12.21

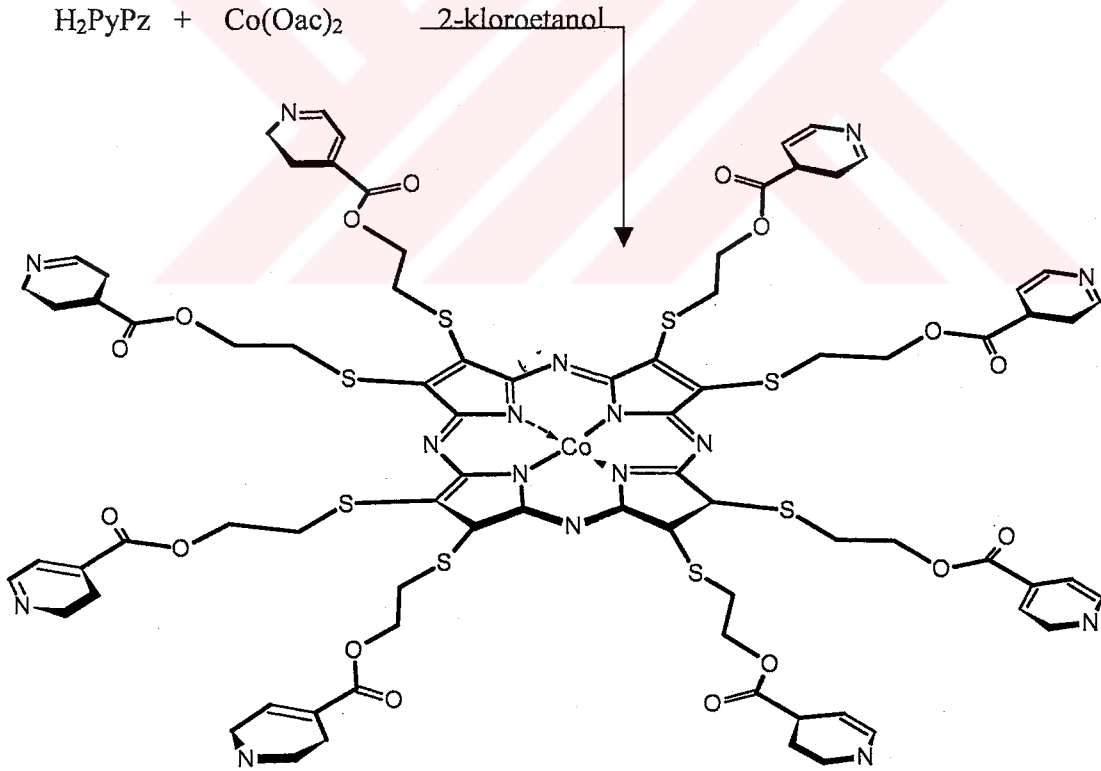


Şekil 3.5. Metalsiz porfirazin (H_2PyPz)

3.6. Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato kobalt (CoPyPz) sentezi

0.166 g (0.1 mmol) H₂PyPz'nin 15 ml 2-kloroetanoldeki çözeltisine, 0.18 g (1 mmol) Co(Oac)₂'ın 10 ml mutlak alkoldeki çözeltisi azot altında ilave edilerek 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. İlk başta mor renkli olan karışımın rengi reaksiyon sonunda koyu mavi renge döner. Reaksiyon sonucunda karışım sıcakken süzülür ve çözücü uzaklaştırılır. Oluşan ham ürün önce hekzan ile sonra da soğuk alkol ile yıkanır ve kurutulur. Verim 0.12 g (% 45). Bu ürüne ait IR ve UV-vis spektrumları ekte verilmiştir. (C₈₀H₆₄N₁₆O₁₆S₈Co, 1821 g/mol)

Elementel Analiz :	C	H	N
%Teorik	52.71	3.51	12.30
% Deneysel	53.21	3.87	12.21

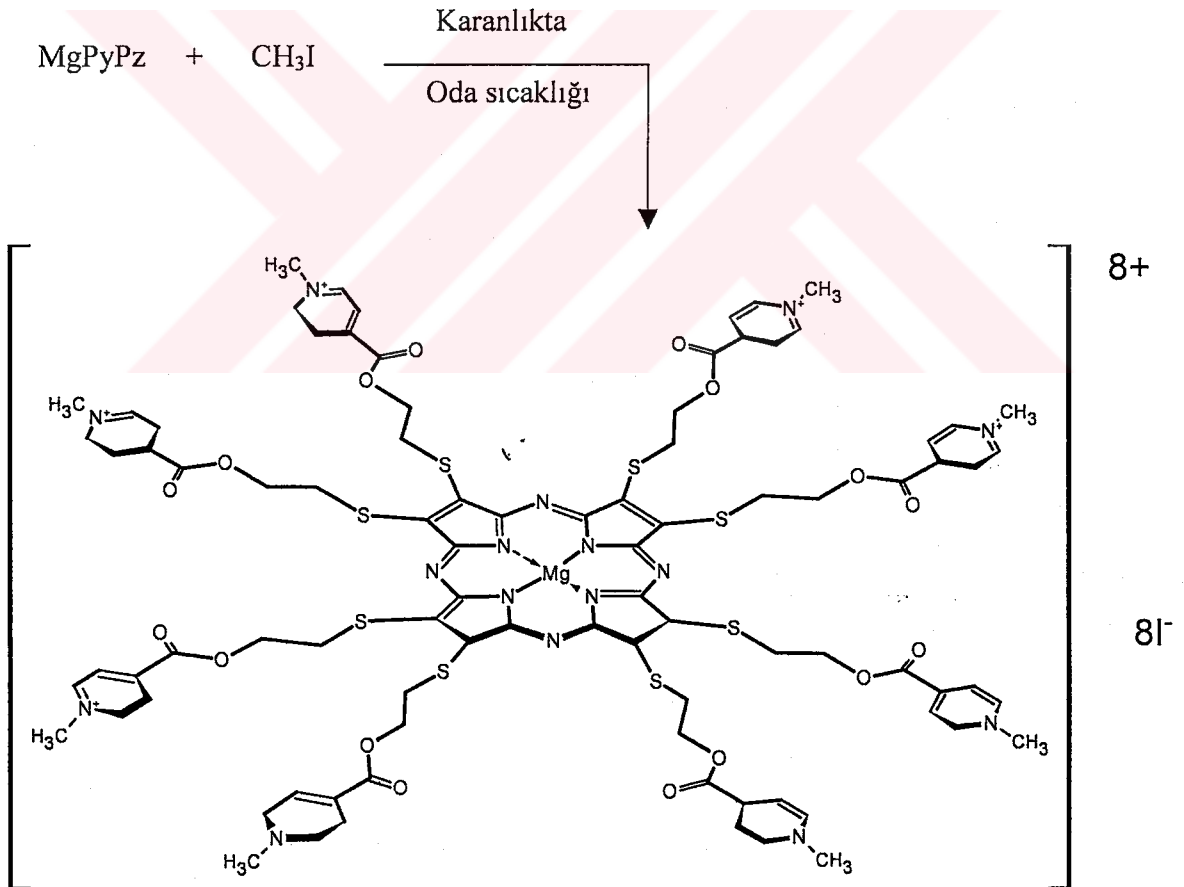


Şekil 3.6. Oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato kobalt(CoPyPz)

3.7. Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz) sentezi

0.1786 mg (0.1mmol) oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum MgPyPz bileşiği 1.6 ml (25.6 mmol) metiliyodür (CH_3I) ile 20 ml diklorometan içerisinde karanlıkta oda sıcaklığında 24 saat reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyon sonucunda katı olarak çöken ürün defalarca diklorometan ve sonra dietileter ile yıkandıktan sonra kurutulur. Ürün suda ve DMSO da çok iyi çözünmektedir. Verim 0.14 g (%68). Bu ürüne ait ^1H -NMR, IR ve UV-vis spektrumları ekte verilmiştir. ($\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_8\text{Mg}$, 1906 g/mol)

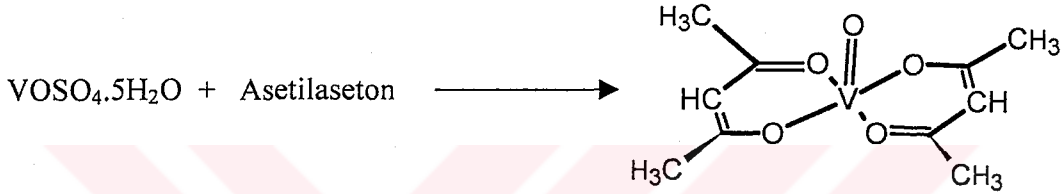
Elementel Analiz :	C	H	N
%Teorik	55.40	4.62	11.75
% Deneysel	55.81	4.72	11.88



Şekil 3.7. Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz)

3.8. Vanadilasetilasetonat($\text{VO}(\text{acac})_2$) sentezi, [62]

2.59 g, (0.01 mol) $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 ml suda çözülüp, üstüne 1.94 g (2ml, 0.02 mol) asetilaseton damlatılır ve 15 dakika karıştırılır. Sonra karışım %10 luk Na_2CO_3 çözeltisi ile nötrale edilip 15 dakika buz içerisinde bekletildiğinde yeşil renkli katı madde çöker. Çöken ürün süzülerek alınır ve soğuk su ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen katı ürün minimum miktardaki diklorometanda çözülüp süzülür. Süzüntü üzerine 60 ml petrol eteri (k.n. 40/60°C) eklenir ve yeşil renkli kristaller çöker. Çöken kristaller süzülür ve kurutulur. Verim 3.70 g (%70). Bu ürüne ait IR spektrumu ekte vrilmiştir. E.N: 250 °C

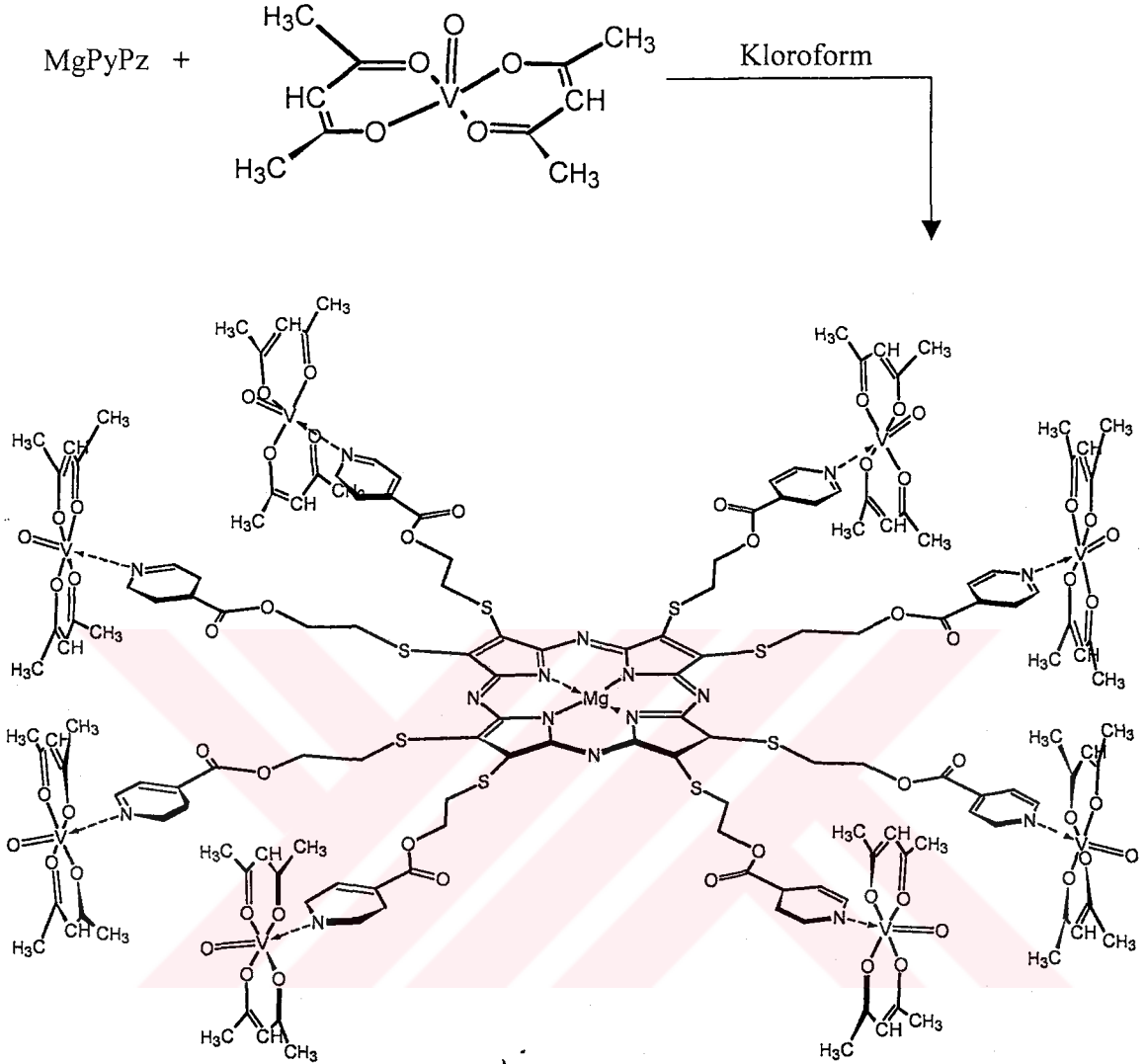


Şekil 3.8. Vanadilasetilasetonat [$\text{VO}(\text{acac})_2$]

3.9. Nonanükleer supramoleküler porfirazin, [$\text{VO}(\text{acac})_2$] $_8$ MgPyPz'nin sentezi

0.1786 g (0.1 mmol) oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum MgPyPz, bileşiği 30 ml diklorometan içerisinde 0.8 mmol, 0.212 g vanadilasetilasetonat [$\text{VO}(\text{acac})_2$] (1:8 oranında) ile geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyon TLC (silika jel, eluent 1:50 Metanol/Kloroform) ile sürekli takip edilip serbest vanadilasetilasetonat kalmayana kadar devam ettirilir (yaklaşık 6 saat). Reaksiyon sonunda çözücünün uçurulmasıyla yeşil renkli nonanükleer porfirazin katı olarak elde edilir. Ürün kloroform ve diklorometanda çözünmektedir. Bu ürüne ait IR ve UV-vis spektrumları ekte mevcuttur. Verim 0.356 g (%80). ($\text{C}_{160}\text{H}_{176}\text{N}_{16}\text{O}_{56}\text{S}_8\text{V}_8\text{Mg}$, 3906 g/mol)

Elementel Analiz :	C	H	N	V
%Teorik	49.19	4.54	5.74	10.45
% Deneysel	49.23	4.06	5.85	10.32



Şekil 3.9. Nonanükleer supramoleküler porfirazin, $[(VO(acac)_2)_8MgPyPz]$

3.10. EPR Ölçümleri

$VO(acac)_2$, MgPyPz ve nonanükleer supramolekülün katı ve kloroform içindeki çözeltilerinin 300 K'de ayrı ayrı X-bant EPR ölçümleri alınmış ve $VO(acac)_2$ kompleksi ile nonanükleer supramoleküler porfirazin yapısındaki koordine olmuş $VO(acac)_2$ kompleksinin EPR spektrumları karşılaştırmalı olarak sonuçlar kısmında verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Supramoleküler yapıdaki porfirin, ftalosiyanın ve porfirazinlerin sentezlenmesi ve değişik alanlardaki uygulamaları son zamanlarda araştırmacıların üzerinde yoğun olarak çalıştıkları moleküllerdir [13,14,31-33, 63,64]. Periferik konumda donör gruplar üzerinden değişik geçiş metal kompleksleriyle modüler supramoleküler yapılar oluşturan porfirin, porfirazin ve ftalosiyanınlar günümüzde supramoleküler mimari alanında hızla önem kazanan bileşiklerdir. Özellikle porfirin bileşiklerinde meso konumda bulunan donör gruplar üzerinden olan koordinasyonlar moleküllere ilginç fotokimyasal özellikler katabilmektedirler.

18 π elektron sistemine sahip düzlemsel yapıdaki bu makrohalkalar, hem periferik hem de meso konumlarındaki donör gruplar üzerinden modüler sistemde supramoleküler yapıları oluşturabilirler. Oluşturulan supramoleküler sistemlerde çoğunlukla yapı bloğu olarak kullanılan bu moleküller hem yüksek termal stabiliteye hemde amfoterik özellikler sahip olmaları dolayısıyla endüstride, tıp ve biyoloji alanlarında kullanılabilme imkanları vardır [65,66].

Periferik veya meso konumlarında piridin donör grup ihtiva eden moleküllerin gerek değişik metal koordinasyonlarıyla gerekse kuaternize edilmeleriyle elde edilen suda çözünen tetra veya okta katyonik yapılar hem biyolojinin hem de endüstrinin üzerinde yoğun olarak çalıştığı konulardır. Katyonik yapıdaki ftalosiyanınların singlet oksijen üretebilme özelliği sayesinde hem PDT (fotodinamik kanser terapisi) hemde tekstil boyalarının uzaklaştırılması alanlarında kullanılabilirlikleri belirtilmektedir [54,55,67].

Bu grup içerisinde genelde benzer özelliklere sahip olan fakat diğerleri kadar çalışılmamış olan porfirazinler gerek sentezlenmesindeki kolaylık gerekse kolay izole edilebilmesi sayesinde tüm bahsedilen çalışmalarda bu moleküllere alternatif olabilecektir.

Genel olarak ditiyomaleonitil ligandının magnezyum alkolat ortamında siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenebilen porfirazinler periferik konumdaki sekiz

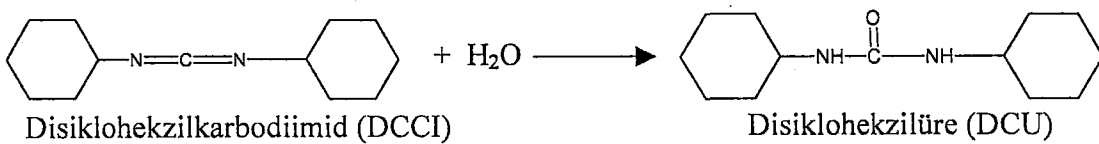
tane kükürt üzerinden fonksiyonalize edilip supramoleküler sistemler için yapı blokları olarak kullanılabilmektedirler .

4.1. Sentez Çalışmaları

Supramoleküler yapının çekirdeğini oluşturan porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan başlangıç maddesi olan 1,2 bis(hidroksietiltiyo)maleonitril (**1**) bileşiği literatüre göre sentezlenmiş ve spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir [59,60]. Bu bileşik bir yandan doymamış dinitril grubuyla porfirazine dönüştürülebilirken, diğer yandan hidroksi-fonksiyonel grupları ile ileri aşamalarda reaksiyona girebilecek yapılardır.

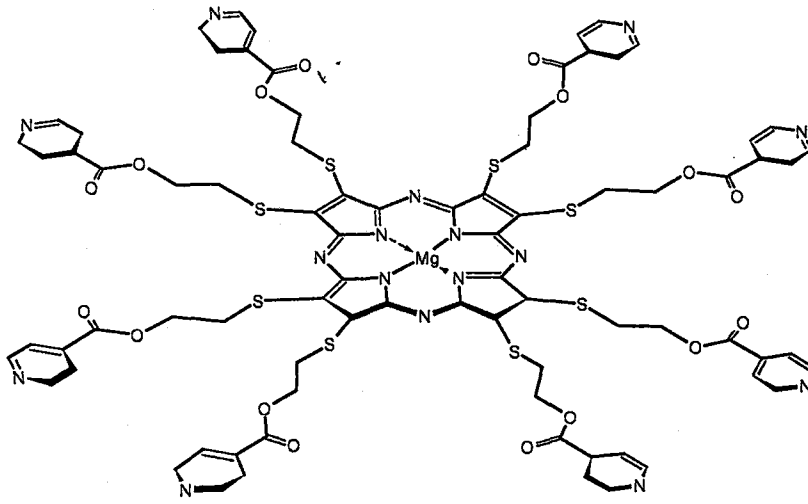
Sentezlenen ligand **1** yine literatürde [59,60] belirtildiği gibi magnezyum butanolat içerisinde 24 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutulmuş ve beklenen koyu mavi renkli oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgOHPz) bileşiği oluşmuş ve belirtilen saflaştırma yöntemleriyle de %50 verimle saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen ürünün metanol içerisindeki UV-vis spektrumunda; porfirazin merkez halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait 368 ve 668 nm deki B ve Q band pikleri ve FTIR spektrumundaki 2920 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilim titreşimi piki ve 3428 cm^{-1} deki O-H gerilim titreşimi pikleri literatür değerleriyle uyumludur [59,60].

Supramoleküler etkileşimleri gerçekleştirebilecek N-donör grupların porfirazin halkasına bağlanmasının bilinen esterleşme reaksiyonuyla elde edilmesi düşünülmüştür. Porfirazin çekirdeğinin periferik konumlarında bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının piridin 4-karboksilik asit (isonikotinik asit) ile ester oluşturması hedeflenmiştir. Esterleşme reaksiyonları muhtelif şartlarda gerçekleştirebilirse de, sekiz hidroksi grubunun tamamında bu reaksiyonun meydana gelmesi oldukça güçlükle sağlanabilmektedir. Asit klorürleri, vs. üzerinde yapılan reaksiyonlar istenilen ürünü sağlayamamış ve esterleşme 3 veya 4 hidroksi grubunda ancak gerçekleştirilebilmiştir. Çok kuvvetli bir su çekici olarak bilinen DCCI'nın kullanılması reaksiyonun %100 tamamlanmasını sağlamıştır [68].



Bu esterleşme reaksiyonu piridin içerisinde MgOHPz ve piridin 4-karboksilik asit azot altında, DCCI (disikloheksilkarbodimid) ve p-TSA (paratoluensulfonik asit) katalizörlüğünde 10 gün süre oda sıcaklığında reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. Reaksiyonda kullanılan DCCI esterleşme reaksiyonlarında kullanılan bir katalizör olup ortamdan su çekmek suretiyle esterleşmeyi hızlandırdığı bilinmektedir [68]. Reaksiyon sonunda karışımın süzülüp piridin uçurulmasıyla koyu yeşil renkli katı madde elde edilmiştir. Esterleşme ürününü reaksiyon boyunca DCCI nin ortamdan su çekerek DCU (disikloheksilüre)'ye dönüşmesiyle oluşan safsızlıktan kurtarmak amacıyla ham ürün 1:1 etanol/sikloheksan karışımıyla buz içerisinde iki gün karıştırılıp sonrasında defalarca aynı karışımla yıkanmıştır. Ürünün saflığı TLC ile sürekli kontrol edilmiştir (silika jel, MeOH/CHCl₃ 1:50). Bu saflaştırma sonucunda verim %35 civarında olmuştur.

Esterleşme sonucunda elde edilen oktakis(4-piridoksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgPyPz) bileşiğinin FTIR spektrumunda 1727 cm⁻¹'deki ester C=O piki, 2900-3050 cm⁻¹ arasındaki aromatik ve alifatik C-H gerilim titreşimlerinin varlığı ve 3430 cm⁻¹ deki O-H gerilim titreşimlerinin kaybolması ve oluşan ürünün kloroformda çok iyi çözünüyor olması reaksiyon sonucunda esterleşmenin gerçekleştiğinin ilk kanıtıdır. MgPyPz bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumunda porfirazine ait 372 ve 664 nm de ortaya çıkan Q ve B bandlarındaki geçişlerin, MgOHPz bileşiğinden çok farklı olmadığı gözlenmiştir.



MgPyPz

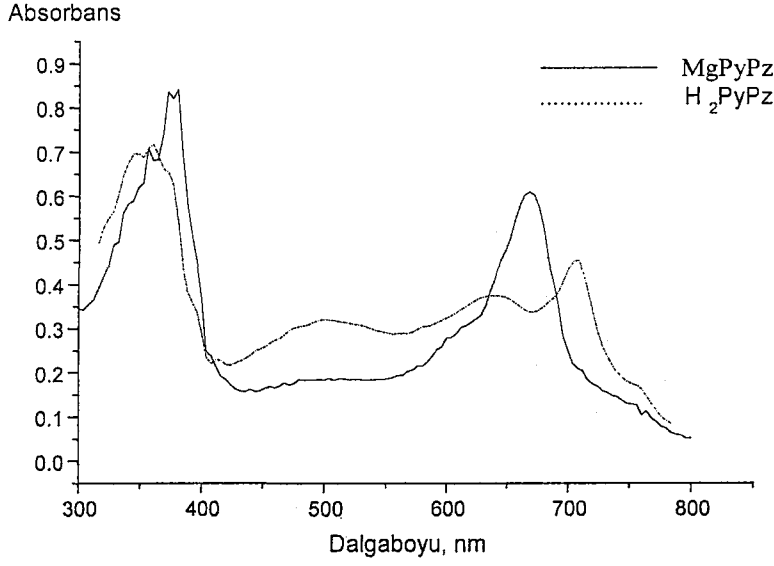
Bunun sebebinin de porfirazine ait Q ve B band geçişlerinin halka yapısındaki pirollere ait $\pi-\pi^*$ geçişleri olduğu ve periferik konumda yapılan süstitüsyonların merkez halka üzerindeki elektron yoğunluğuna pek fazla etkisi olmadığından ve Q ve B band geçişlerinde herhangi bir kaymaya sebep olmamasıdır [4].

MgPyPz bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, piridin gruplarına ait 8.17 ve 7.43 ppm de iki tane dublet ve SCH_2 ve OCH_2 gruplarına ait 4.39 ve 4.81 ppm de iki tane triplet pik tespit edilmiştir. Kütle spektrumu analizinde de moleküle ait 1788 m/z 'de $(\text{M}+2)^+$ pik önerilen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Porfirazin sentezinde genellikle uygulanan yöntem uygun bir şekilde MgPyPz bileşiğinin metallsiz türevlere dönüştürülmesi kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H_2SO_4 , HCl olabildiği gibi trifloroasetik asit gibi kuvvetli bir organik asit de olabilmektedir [59,60]. MgPyPz bileşiğinin 6 M H_2SO_4 içerisinde 0°C sıcaklığında çözünmesiyle mor renkli metallsiz porfirazin (H_2PyPz) elde edilmiştir. Bu reaksiyonun yeterince düşük sıcaklıkta (0°C) yapılması deesterifikasyona yol açmamak amacıyla. Asitle muamele esnasında protonlanan piridinler 1 M NaOH ile muamele edilerek tekrar nötral piridin haline getirilince ürün katı olarak izole edilmiştir.

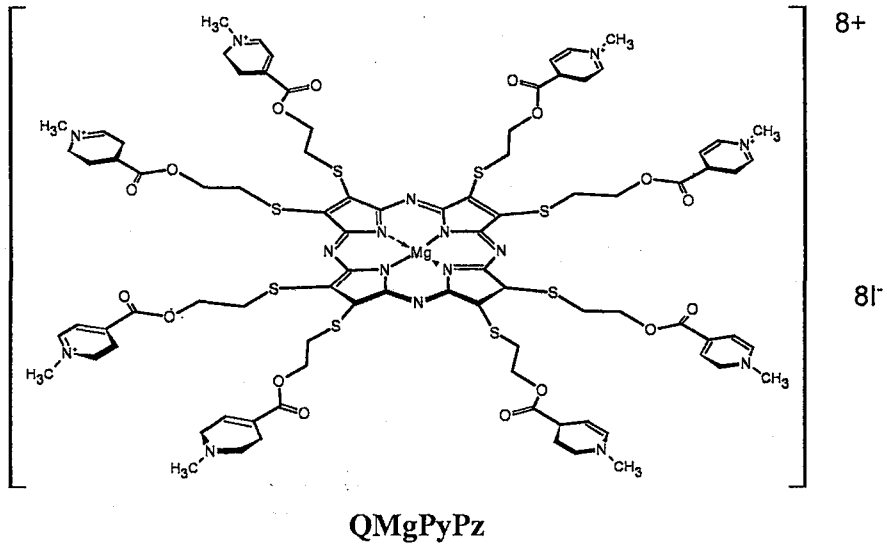
Metallsiz porfirazine ait FTIR spektrumunda merkezdeki N-H'a ait gerilim titreşimleri 3293 cm^{-1} civarında tespit edilmiştir. Aromatik porfirazin çekirdeğinin tam ortasında yer alan bu protonları karakterize etmek için daha uygun bir yöntem $^1\text{H-NMR}$ spektrumudur. Zira bu protonlar TMS'den bile daha kuvvetli alanda çıkmaktadırlar. Yapılan $^1\text{H-NMR}$ ölçümünde, negatif bölgede beklenen N-H protonları -1.97 ppm de gözlenmiştir.

İki değerlikli metallo-porfirazinlerde D_{4h} simetrisindeki çekirdek $\pi-\pi^*$ geçişlerine tekabül eden tek bir Q bandı ile karakterize edilirken, metallsiz porfirazinlerde bu geçiş D_{2h} simetrisinden dolayı yarılmakta ve nispeten daha düşük şiddette biri daha uzun dalga boyunda diğeri daha kısa dalga boyunda iki pike yarılmaktadır [1]. Bu çalışmadaki metallsiz porfirazine ait karakteristik Q bandındaki yarıma ve kayma H_2PyPz bileşiğinin kloroform içerisinde alınan UV-vis spektrumunda 640 ve 704 nm'de tespit edilmiştir.

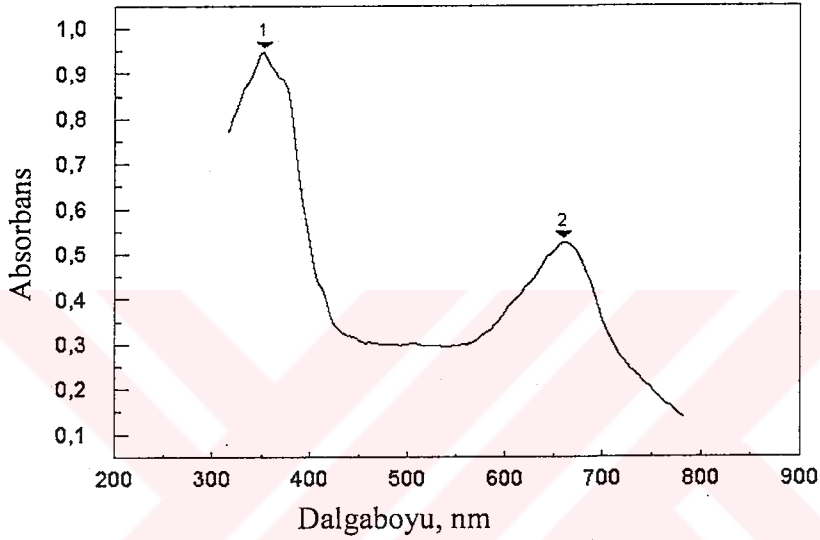


Şekil 4.1. MgPyPz ve H₂PyPz bileşiklerinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumları

Porfirazin çekirdeğine esnek bir köprü ile bağlanan piridin gruplarının varlığı supramoleküler yapılara geçiş için çok önemli bir adımı oluşturmuştur. Bu çalışmanın amaçlarından biri olan periferel konumdaki piridin gruplarının kuaternize edilmesiyle hedeflenen suda çözünen oktakatyonik yapı (QMgPyPz), MgPyPz bileşiğinin periferel konumundaki piridin gruplarının karanlıkta diklorometan içerisinde metil iyodürle 24 saat oda sıcaklığında muamele edilmesiyle elde edilmiştir.



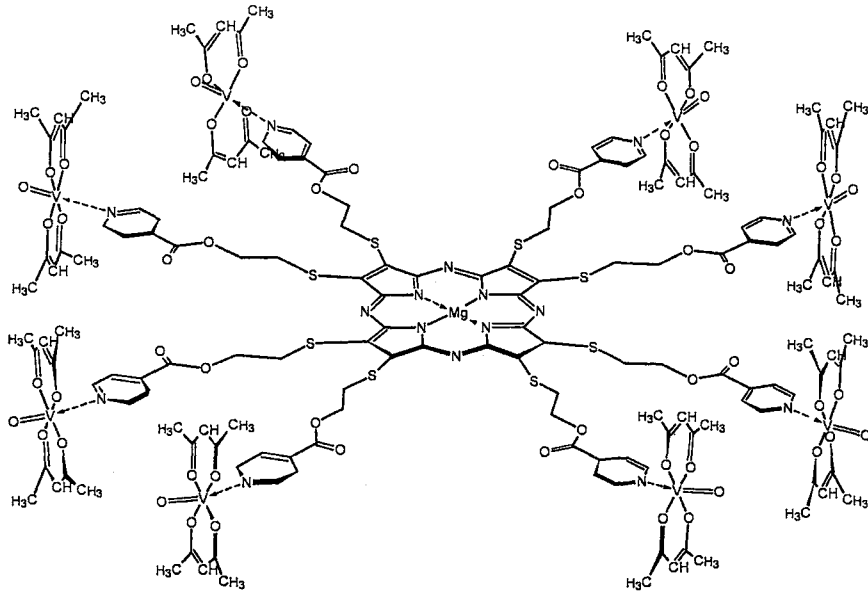
Piridin gruplarının porfirazinden bağımsız olması, bu geçişlere ait elektronik geçişlerin kuaternizasyondan etkilenmemesini sağlamıştır. Bu durum MgPyPz'nin CHCl_3 'de alınan spektrumu ile QMgPyPz'in sudaki spektrumunun çözücü polaritesindeki çok büyük farka rağmen aynı olmasıyla kanıtlanmıştır. DMSO içerisinde alınmış olan ^1H -NMR spektrumundaki metilpiridinyumlardaki N-CH_3 grubuna ait 4.28 ppm deki singlet pikin varlığı da molekülün kuaternize olduğunun ayrıca ispatıdır.



Şekil 4.2. QMgPyPz'nin su içerisinde alınmış UV-vis spektrumu

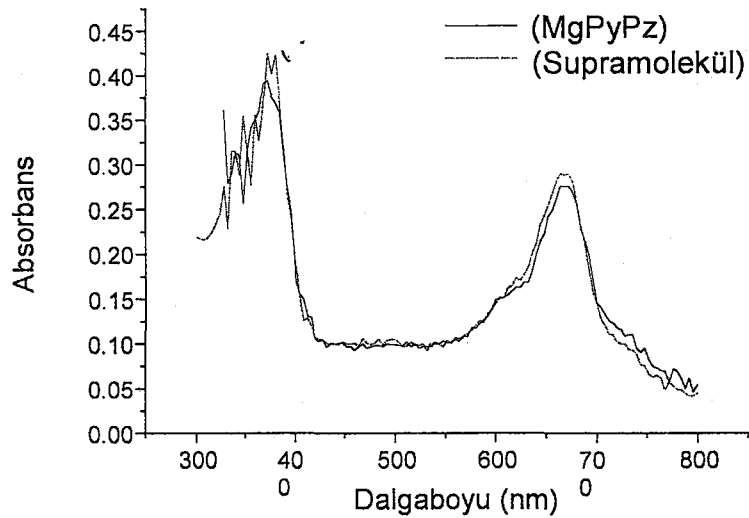
Porfirazin çekirdeğini çevreleyen sekiz piridil grubu donör özellikleri nedeniyle koordinatif bağ oluşturmaya çok yatkındır. Bundan yararlanarak supramolekül yapılar oluşturmak mümkündür. Bundan dolayı çalışmanın diğer amacı da periferik konumdaki N-donör gruplar üzerinden nonanükleer supramoleküler yapılara ulaşmaktır. $\text{VO}(\text{acac})_2$ penta koordine bir kompleks olup altıncı koordinasyonu boştur. Bu noktaya piridin donör gruplarının kolayca bağlanabildiği literatürde verilmiştir [69].

MgPyPz bileşiğinin $\text{VO}(\text{acac})_2$ ile kloroform içerisinde 6 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmasıyla nonanükleer supramoleküler yapı elde edilmiştir. Reaksiyon TLC (ince tabaka kromatografisi) 1/50 MeOH/ CHCl_3 ile takip edilmiştir. Reaktifler 1: 8 oranında reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonucunda ince tabaka ile yapılan gözlemlerde oluşan ürün içerisinde sebest halde reaksiyona girmemiş $\text{VO}(\text{acac})_2$ bulunmadığı tespit edilmiştir.



Nonanükleer Supramolekül

Piridil gruplarının $\text{VO}(\text{acac})_2$ birimlerini koordine ettiği IR spektrumlarınca kolaylıkla görülebilmektedir. 1527 ve 1373 cm^{-1} ' de asetilasetonat grupları ve 995 cm^{-1} ' de ise $\text{V}=\text{O}$ gerilme titreşimi belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır. Nonanükleer Supramolekül yapısının kloform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda Q ve B bandlarında değişiklikler gözlenmemiştir. Periferel konumdaki $\text{VO}(\text{acac})_2$ gruplarındaki vanadillere ait d-d geçişlerinin molar absorplama katsayısı çok yüksek olan porfirazinlerin Q ve B bandları içerisinde görülemesi zaten beklenemez.

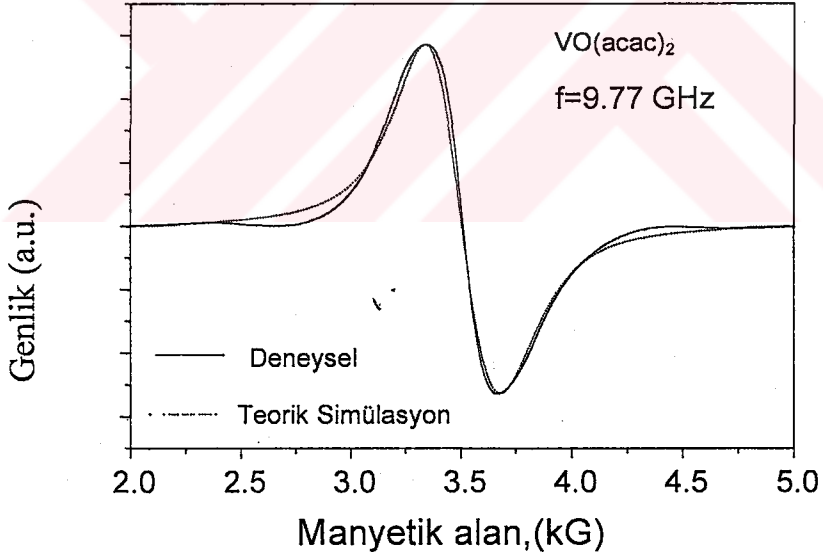


Şekil 4.3. MgPyPz ve supramolekülün kloform içerisindeki UV-vis spektrumları

4.2. EPR Çalışmaları

Nonanükleer supramoleküler yapının periferal konumundaki piridin gruplarına koordine olmuş paramanyetik iyon (V^{+4}) içeren $VO(acac)_2$ grupları bulunmaktadır. Supramoleküler bu yapının aydınlatılmasında önemli bir metod da bu paramanyetik merkezlerin EPR çalışmasıyla tespit edilmesidir [70-73].

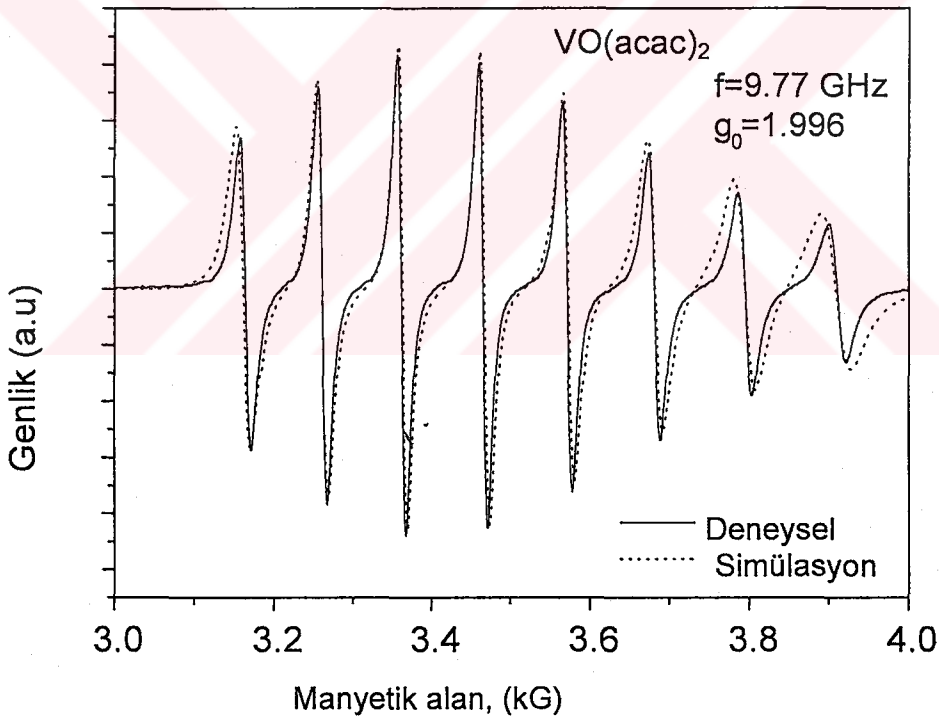
Nonanükleer yapının EPR ile aydınlatılması çalışmasında önce koordinasyon yapmamış serbest $VO(acac)_2$ kompleksinin oda sıcaklığında katı ve kloroform çözeltisindeki hallerinin ayrı ayrı EPR ölçümleri alınmıştır. Yapılan ölçümlerde $VO^{2+}(^2D_{3/2})$ iyonunun literatüre uygun pikler gösterdiği görülmüştür [70-73]. Bunun yanısıra yapılan teorik çalışma neticesinde de bu pike uygun teorik simülasyon başarı ile çizilmiştir.



Şekil 4.4. Katı haldeki $VO(acac)_2$ kompleksine ait deneysel ve teorik EPR spektrumları

Katı haldeki, V^{+4} iyonu içeren $VO(acac)_2$ bileşiğinin oda sıcaklığında alınan birinci türev X-bant EPR spektrumundaki sinyal beklenildiği gibi şiddetli çıkmıştır. Gözlenen pikin çizgi şeklinde asimetri olup negatif kısım daha kısa ve geniştir. Sinyalde herhangi bir aşırı ince yarımalar görülmemiştir. Bununla beraber teorik analizde molekülde dipolar etkileşme ile anizotropik Zeeman etkileşimlerinin olduğu tespit edilmiştir.

$VO(acac)_2$ bileşiğinin kloroform içerisindeki çözelti halinde alınan EPR spektrumunda beklendiği gibi manyetik elektronun elektronik spini ile $V^{+4}(I=7/2)$ iyonunun nükleer spinlerinin etkileşmesiyle oluşan 8 tane aşırı ince yarılma pikleri tespit edilmiştir. Düşük alandan yüksek alana doğru aşırı ince yarımaların farklı pik genişliği ve şiddet gösterdikleri görülmektedir. Bu durum izotropik Breit-Rabi etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.

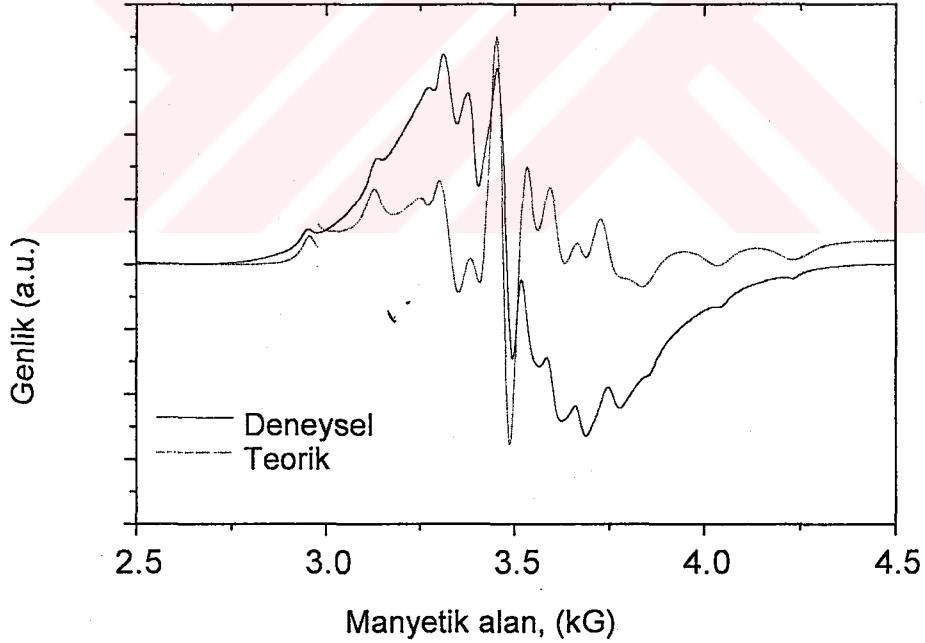


Şekil 4.5. Kloroform içerisinde çözelti haldeki $VO(acac)_2$ kompleksinin deneysel ve teorik EPR spektrumları.

Teorik fit çalışması neticesinde çözelti ortamında aşırı ince piklerinin gözlenmesine sebep olarak, atomun manyetik momenti ile elektron arasındaki dipolar etkileşim miktarındaki azalma olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca çözelti ortamında manyetik merkezlerin birbirlerinden uzaklaşmasından dolayı dipolar etkinin azalması ve pik daralması normaldir.

MgPyPz'nin oda sıcaklığında katı ve çözelti hallerindeki EPR ölçümleri alınmış ve çok dar ve zayıf bir pik tespit edilmiştir. Ölçülen bu pikin EPR değeri açısından bir önemi olmadığı görülmektedir. Böylece MgPyPz bileşiğinin VO(acac)₂ ile koordinasyon yapmadan önce herhangi bir paramanyetik özelliğe sahip olmadığı vurgulanmıştır.

Supramoleküler nonanükleer yapının oda sıcaklığında katı halde alınan EPR spektrumundaki karakteristik ve anizotropik pikin varlığı, VO(acac)₂ molekülünün eksenel simetriye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Nonanükleer porfirazin, [(VO(acac)₂)₃MgPyPz, molekülünün oda sıcaklığında katı haldeki EPR spektrumu.

$g_{\perp}$ değeri $g_{\parallel}$ değerinden biraz fazla büyüktür. Spektrumun hem paralel hem de dik kısımlarında süper ince yarılma mevcut. Dik kısımda yedi tane aşırı ince yarılma açık bir şekilde görülmektedir. Bunun yanında paralel kısımda da altı tane aşırı ince yarılma görülmektedir. Normalde V^{+4} ($I=7/2$) iyonundan sekiz tane aşırı ince yarılma piki beklenirken pik sayısının daha az gözlenmesinin sebebi piklerin genişleme ve çakışma gibi nedenlerdir.

$VO(acac)_2$ ve supramolekül yapısına ait spektrumların karşılaştırıldıklarında, $VO(acac)_2$ spektrumunda herhangi bir eksenel simetrik karakter görülmezken nonanükleer supramolekül porfirazin periferik konumundaki piridin gruplarına koordine olmuş $VO(acac)_2$ 'in oktahedral yapıdaki eksenel simetriye sahip olduğu kesinlikle görülmektedir. Bu durumda, reaksiyon ortamındaki bütün $VO(acac)_2$ 'lerin $MgPyPz$ üzerindeki piridin donör gruplar üzerinden koordinasyon yaptığını ispat etmektedir.

REFERANSLAR

- [1] Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, G., 2000. *The Porphyrin Handbook* Vol. 2, 301, Academic Press, San Diego, CA.
- [2] Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., 1996. Azaporphyrins: structure of the reaction center and reactions of complex formation, *Coord. Chem. Rev.*, 147, 41-86.
- [3] Kopranenkov, V.N., Lukyanets, E.A., 1995. Porphyrazines, synthesis, properties, applications, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, 12, 2320-2336
- [4] Baerends, E.J., Ricciardi, G., Rosa, A., van Gisbergen, S.J.A., 2002. A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 230, 5-27
- [5] Tran. T. H.-Thi, 1997. Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties, *Coord. Chem. Rev.*, 160, 53-91.
- [6] Castriciano, M., Romeo, A., Romeo, R., Scolaro L.M., 2002. Mesoscopic globular self-assemblies of platinum(II) complexes containing porphyrins, *Eur. J. Inorg. Chem.* 531-534.
- [7] Song, R., Sang-Kim, Y., Soo Sohn, Y., 2002. Synthesis and selective tumor targeting properties of water soluble porphyrin-Pt(II) conjugates, *J. Inorg. Biochem.*, 83, 83-88.
- [8] Hagrman, D., Hagrman, P.J., Zubieta, J., 1999. Solid-State Coordination Chemistry: The Self-Assembly of Microporous Organic-Inorganic Hybrid Frameworks Constructed from Tetrapyridylporphyrin and Bimetallic Oxide Chains or Oxide Clusters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 3165-3168.
- [9] Andersen, K., Anderson, M., Anderson, O.P., Baum, S., Baumann, T.F., Beall, L.S., Broderick, W.E., Cook, A.S., Eichhorn, D.M., Goldberg, D., Hope, H., Jarrel, W., Lange, S.J., McCubbin, Q.J., Mani, N.S., Miller, T., Montalban, A.G., Rodriguez-Morgade, M.S., Lee, S., Nie, H., Olmstead, M. M., Sabat, M., Sibert, W., Stern, C., White, A.J.P., Williams, D.B.G., Williams, D.J., Barret, A.G.M., Hoffman, B.M., 1998. Star porphyrazines and related multimetallic macrocycles, *J. Heterocyclic Chem.*, 35, 1013-1039.
- [10] Michel, S.L., Goldberg, D.P., Stern, C., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M.,

2001. Solitaire and Gemini metallocene porphyrazines, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4741-4748.
- [11] 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.
- [12] Scolaro L. M., Donato, C., Castriciano, M., Romeo, A., Romeo, R., 2000. Micellar aggregates of platinum(II) complexes containing porphyrins, *Inorganica Chimica Acta*, 300-302, 978-986.
- [13] Lensen, M. C., Castriciano, M., Coumans, R. G., Foekema, J., Rowan, A. E., Scolaro L. M., Nolte, R. J. M., 2002. Hexakis (pyridyl-functionalized porphyrinato)benzene as a building block for the construction of multi-chromophoric arrays, *Tetrahedron Letters*, 43, 9351-9355.
- [14] Toma, H. E., Araki, K., 2000. Supramolecular assemblies of ruthenium complexes and porphyrins, *Coord. Chem. Rev.*, 96 307–329.
- [15] Prodi, A., Indelli, T. M., Kleverlaan, C. J., Alessio, E., Scandola, F., 2002. Energy transfer pathways in pyridyl porphyrin metal adducts and side-to-face arrays, *Coord. Chem. Rev.*, 229, 51-58.
- [16] Toyama, M. M., Franco, M., Catalani, L. H., Araki, K., Toma, E. H., 1998. Spectroelectrochemical and photophysical properties of a (3,4-pyridyl) porphyrazine supermolecule containing $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ groups, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 118, 11-17.
- [17] Araki, K., Araujo, L. A., Toyama, M. M., Franco, M., Azavedo, C. M. N., Angnes, L., Toma, E. H., 1998. Spectroscopic and electrochemical study of tetrapyrrolylporphyrin modified with four bis(1,10-phenanthroline)chlororuthenium(II) complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanine*, 2, 467-472.
- [18] Prodi, A., Kleverlaan, C. J., Indelli, T. M., Scandola, F., 2001. Photophysics and pyridylporphyrin Ru(II) adducts: Heavy-atom effects and intramolecular decay pathways, *Inorg. Chem.*, 40, 3498-34508.
- [19] Alessio, E., Macchi, M., Heath, S. L., Marzilli, L. G., 1997. Ordered supramolecular porphyrin arrays from a building block approach utilizing pyridylporphyrins and peripheral ruthenium complexes and identification of a new type of mixed-metal building block, *Inorg. Chem.*, 36, 5614-5623.
- [20] Iengo, E., Minatel, R., Milani, B., Marzilli, L. G., Alessio, E., 2001. Metal-mediated self-assembly of molecular squares of porphyrins rimmed with coordination compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 609-612.

- [21] Aspley, C.J., Smith, J.R.L., Perutz, R.N., Pursche, D., 2002. Synthesis and photochemistry of free base and zinc tetraaryl porphyrins mono-substituted with tungsten pentacarbonyl *via* a pyridine linker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 170–180.
- [22] Aspley, C.J., Smith, J.R.L., Perutz, R.N., 1999. Systematic synthesis and photochemistry of tetraaryl porphyrins mono-substituted with transition metal carbonyl: characterization of zinc porphyrin-rhenium carbonyl complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2269–2271.
- [23] Winnischofer, H., Engelman, F.M., Toma, E.H., Araki, K., Rechenberg, R.H., 2002. Acid-base and spectroscopic properties of a novel supramolecular porphyrin bonded to four pentacyanoferrate(II) groups, *Inorganica Chimica Acta*, 338, 27–35
- [24] Goldberg, D.P., Montalban, A.G., White, A.J.P., Williams, D.J., Barret, A.G.M., Hoffman, B.M., 1998. Metalion binding to octakis(dimethylaminoporphyrizine: core coordination of Mn(III) and peripheral coordination of Pd(II), *Inorg.Chem.*, 37, 2873–2879.
- [25] Sakallariou, E.G., Montalban, A.G., Meunier, H.G., Ostler, B.R., Rumbles, G., Barret, A.G.M., Hoffman, B.M., 2000. Synthesis and photophysical properties of peripherally metallated bis(dimethylamino)porphyrazines, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 136, 185–187.
- [26] Zhao, M., Stern, C., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., 2003. Porphyrazines as Molecular Scaffolds: Periphery Core Spin Coupling between Metal Ions of a Schiff Base Porphyrizine, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 42, 462–464.
- [27] Selby, H.D., Roland, B.K., Zheng, Z., 2003. Ligand-bridged oligomeric and supramolecular arrays of the hexanuclear rhenium selenide clusters-exploratory synthesis, structural, characterization, and property investigation, *Acc. Chem. Res.*, 36, 933–944.
- [28] Purello, R., Gurrieri, S., Lauceri, R., 1999. Porphyrin assemblies as chemical sensors, *Coord. Chem. Rev.*, 190–192, 683–706.
- [29] Ercolani, G., 2001. Comment on ‘Self-assembled multiporphyrin arrays mediated by self-complementary quadrupole hydrogen bond motifs, *Chem. Commun.*, 1416–1417.
- [30] Posner, D.Y., Patra, G.M., Goldberg, I., 2001. Supramolecular assembly of metalloporphyrins in crystals by axial coordination through amine ligands, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2775–2782
- [31] Iengo, E., Zagrandò, E., Alessio, E., 2003. Discrete supramolecular assemblies of porphyrins mediated by coordination compounds, *Eur. J.Chem.*, 2371–2384.

- [32] Imamura, T., Fukushima, K., 2000. Self-assembly metallopyridylporphyrin oligomers, *Coord. Chem. Rev.*, 198, 133-156.
- [33] Wojaczynski, J., Latos-Grazynski, L., 2000. Poly- and oligometalloporphyrins associated through coordination, *Coord. Chem. Rev.*, 198, 133-156
- [34] Drain, C.M., Nifiatis, F., Vasenko, A., Batteas, J.D., 1998. Porphyrin tessellation by design: metal-mediated self-assembly of large arrays and tapes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 2344-2347.
- [35] Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D.M., Porta, F., 2003. Open Network Architectures from the Self-Assembly of AgNO_3 and 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin (H_2tpyp) Building Blocks: The Exceptional Self-Penetrating Topology of the 3D Network of $[\text{Ag}_8(\text{Zn}(\text{II})\text{tpyp})_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_8$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 317-322.
- [36] Kumar, R.K., Goldberg, I., 1998. Supramolecular Assembly of Heterogeneous Multiporphyrin Arrays: Structures of $[\{\text{Zn}(\text{II})(\text{tpp})\}_2(\text{tpyp})]$ and the Coordination Polymer $[\{\text{Mn}(\text{III})(\text{tpp})\}_2(\text{tpyp})(\text{ClO}_4)_2]$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 3027-3030
- [37] Samorí, P., Engelkamp, H., Witte, P., Rowan, A.E., Nolte, R.J.M., Rabe, J.P., 2001. Self-Assembly and Manipulation of Crown Ether Phthalocyanines at the Gel Graphite Interface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2348-2350
- [38] Kobayashi, N., 2002. Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 227, 129-152.
- [39] Ishikawa, N., Kaizu, Y., 2002. Synthetic, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 226, 93-101.
- [40] Sutton, J.M., Boyle, R.W., 2001. First synthesis of porphyrin-phthalocyanine heterodimers with a direct ethynyl linkage *Chem. Commun.*, 2014-2015.
- [41] Berber, G., Cammidge, A.N., Chambrier, I., Cook, M.J., Hough, P.W., 2003. Controlled synthesis of ruthenium phthalocyanines and their use in the construction of supramolecular arrays, *Tetrahedron Letters*, 44, 5527-5529.
- [42] Kimura, M., Hamakawa, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N., 2001. Synthesis of multicomponent systems composed of one phthalocyanine and four terpyridine ligands, *Inorg. Chem.*, 40, 4775-4779.
- [43] Sasai, R., Sugiyama, D., Takahashi, S., Tong, Z., Shichi, T., Itoh, H., Takagi, K., 2002. The removal and photodecomposition of n-nonylphenol

using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 223-229.

- [44] Polat, M., Gül, A., 1999. Synthesis of new porphyrazines with tertiary or quaternized aminoethyl substituents, *Dyes and Pigments*, 45, 195-199.
- [45] Thomas, J.L., Allen, N.S., 2002. The degradation of dyed cotton fabrics by the sensitised production of singlet oxygen via an aqueous soluble phthalocyanine dye, *Dyes and Pigments*, 53, 195-217.
- [46] Kasuga, K., Fukuyama, T., Sugimori, T., Handa, M., 2003. Photoactivity of cationic phthalocyanine derivative of zinc(II)-loaded natural zeolites, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 623-625.
- [47] Lauceri, R., Campagna, T., Raudino, A., Purello, R., 2001. Porphyrin binding and self-aggregation onto polymeric matrix: a combined spectroscopic and modelling approach, *Inorganica Chimica Acta*, 317, 282-289.
- [48] Feng, S.X., Yu, M.X., Liu, H.G., Qian, D.J., Mu, J., 2000. Studies on the composite langmuir-blodgett films of tetracationic porphyrazines cobalt and methyl orange, *Langmuir*, 16, 9385-9389.
- [49] Dargiewicz, J., Makarska, M., Radzki, S., 2002. Spectroscopic characterization of water-soluble cationic porphyrins in sol-gel silica matrices and coatings, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 208, 159-165.
- [50] Saitoh, K., Tanji, H., Zheng, Y., 2001. Practical approach to chemical speciation of petroporphyrins, *Analytical Science*, 17, 1511-1513.
- [51] Anderson, M.E., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., 1999. Super charged porphyrazines: synthesis and physical properties of octacationic tetraazaporphyrins, *Inorg. Chem.*, 38, 6143-6151.
- [52] Malinowski, V., Tumir, L., Piantanida, I., Zinic, M., Schneider, H.J., 2002. New porphyrin-nucleobase hybrid compounds and their interaction with nucleosides and nucleic acids, *Eur. J. Org. Chem.*, 3785-3795.
- [53] Ponce, P.L., McMillin, D.R., 2000. DNA-binding studies of Cu(T4), a bulky cationic porphyrin, *Coord. Chem. Rev.*, 208, 169-191.
- [54] Thomas, J.A., Metcalfe, C., 2003. Kinetically inert transition metal complexes that reversibly bind to DNA, *Chem. Soc. Rev.*, 32, 215-224.

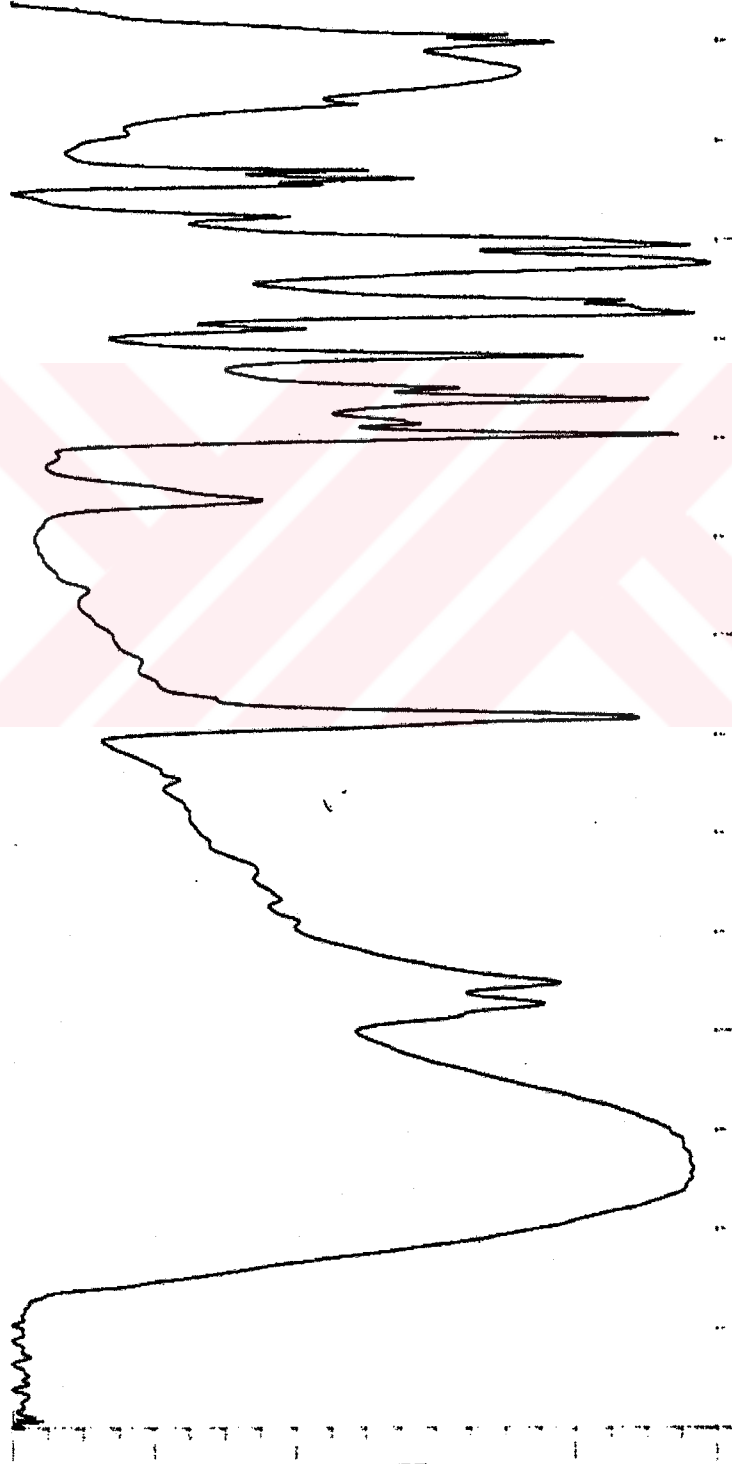
- [55] **Arthanari, H., Bolton, P.H.**, 1999. Porphyrins can catalyze the interconversion of DNA quadruplex structural types, *Anti-cancer Drug Design*, 14, 317-326.
- [56] **Gandini, C.M.S., Yushmanov, V.E., Perussi, J.R., Tabak, M., Borissevitch, I.E.**, 1999. Binding of the Mn(II) complex of meso-tetrakis(4-N-methyl-pyriniumyl)porphyrin to DNA. Effect of ionic strength, *J. Inorg. Biochem.*, 73, 35-40.
- [57] **Izbicka, E., Nishioka, D., Marcell, V., Raymond, E., Davidson, K.K., Lawrence, R.A., Wheelhouse, R.T., Hurley, L.H., Wu, R.S., Von Hoff, D.D.**, 1999. Telomere-interactive agents affect proliferation rates and induce chromosomal destabilization in sea urchin embryos, *Anti-Cancer Drug Design*, 14, 355-365.
- [58] **Seotsanyana, I.M., Kuznetsova, N., Nyokong, T.**, 2001. Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporpphyrazines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140, 215-222.
- [54] **Zemcik, P., Miletin, M., Ponec, J., Kostka, M., Fiedler, Z.**, 2002. Synthesis and studies on photodynamic activity of new water soluble azaphthalocyanines, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 155, 127-131.
- [55] **Vzorov, A., Marzilli, L.G., Compans, R.W., Dixon, D.W.**, 2003. Prevention of HIV-1 infection by phthalocyanines, *Antiviral Research*, 59, 99-109
- [56] **Anderson, E.M., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M.**, 2000. Binding of octa-plus porphyrazines to DNA, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 257-260
- [57] **Tjahjono, D.H., Mima, S., Akutsu, T., Yoshioka, N., Inoue, H.**, 2001. Interaction of metallopyrazoliumporphyrins with calf thymus DNA, *J. Inorg. Biochem.*, 85, 219-228.
- [58] **Tabata, M., Nyarko, E.**, 2001. Interactions of tetracationic mercury(II), cadmium(II) and lead(II) porphyrins with DNA and their effects on DNA cleavage, *J. Porphyrins Phthalocyanine*, 5, 873-880.
- [59] **Sağlam, Ö., Gül, A.**, 2000. Octakis(crownether)substituted porphyrazines, *Polyhedron*, 20, 269-275.
- [60] **Akkus, H., Gül, A.**, 2001. Octakis(ferrocene)substituted porphyrazines, *Trans. Met. Chem.*, 26, 689-694.
- [61] **Vogel, A.I.**, 1948. A Text book of Practical Organic Chemistry, 3. Ed. Longman, London, p 847-849.
- [62] **Woolins, J.D.**, Ed., 1994. Inorganic Experiments, VCH, Weinheim, p116.
- [63] **Redl, F.X., Lutz, M., Daub, J.**, 2001. Chemistry of Porphyrin-Appended

Cellulose Strands with a Helical Structure: Spectroscopy, Electrochemistry, and in situ Circular Dichroism Spectroelectrochemistry. *Eur. J. Chem.*, 7, 5350-5358.

- [64] Kossanyi, A., Tani, F., Nakamura, N., Naruta, Y., 2001. Properties of a Binaphthyl-bridged Porphyrin-Iron Complex Bearing Hydroxy Groups inside its Cavity. *Eur. J. Chem.*, 7, 2862-2872.
- [65] Islyaikin, M. K., Ferro, V. R. García de la Vega, J. M., 2002. Aromaticity in tautomers of triazoleporphyrazine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2104-2109.
- [66] Kudrevich, S.V., van Lier, J.E., 1996. Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties, *Coord. Chem. Rev.*, 156, 163-182.
- [67] Farrell, N., 2002. Biomedical uses and applications of inorganic chemistry. An overview *Coord. Chem. Rev.*, 232, 1- 4
- [68] Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D., Stumpe, J., 1996. Sythesis and photochemical properties of octacinnamoyl-substituted tetraazaporphyrins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, 1801-1810.
- [69] Ebdon, J.R., Guisti, L., Hunt, B.J., Jones, M.S., 1998. The effects of some transition-metal compounds on the flame retardance of poly(styrene-co-4-vinyl pyridine) and poly(methyl methacrylate-co-4-vinyl pyridine), *Polymer Degradation and Stability*, 60, 401-407.
- [70] Shechter, Y., Goldwaser, I., Mironchik, M., Fridkin, M., Gefel, D., 2003. Historic perspective and recent developments on the insulin like actions of vanadium; toward developing vanadium-based drugs for diabetes, *Coord. Chem. Rev.*, 237, 3-11.
- [71] Öztürk, R., Güner, S., Aktaş, B., Gül, A., 2001. Synthesis and characterization of a soluble vanadyl porphyrazine, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31, 1623-1630.
- [72] Maurya, R.M., 2003. Development of the coordination chemistry of vanadium through bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV): synthesis, reactivity and structural aspects, *Coord. Chem. Rev.*, 237, 163-181.
- [73] Espinosa, P.M., Campero, A., Salcedo, R., 2001. Electron Spin Resonance and Electronic structure of vanadyl-porphyrin in heavy crude oils, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 4543-4549

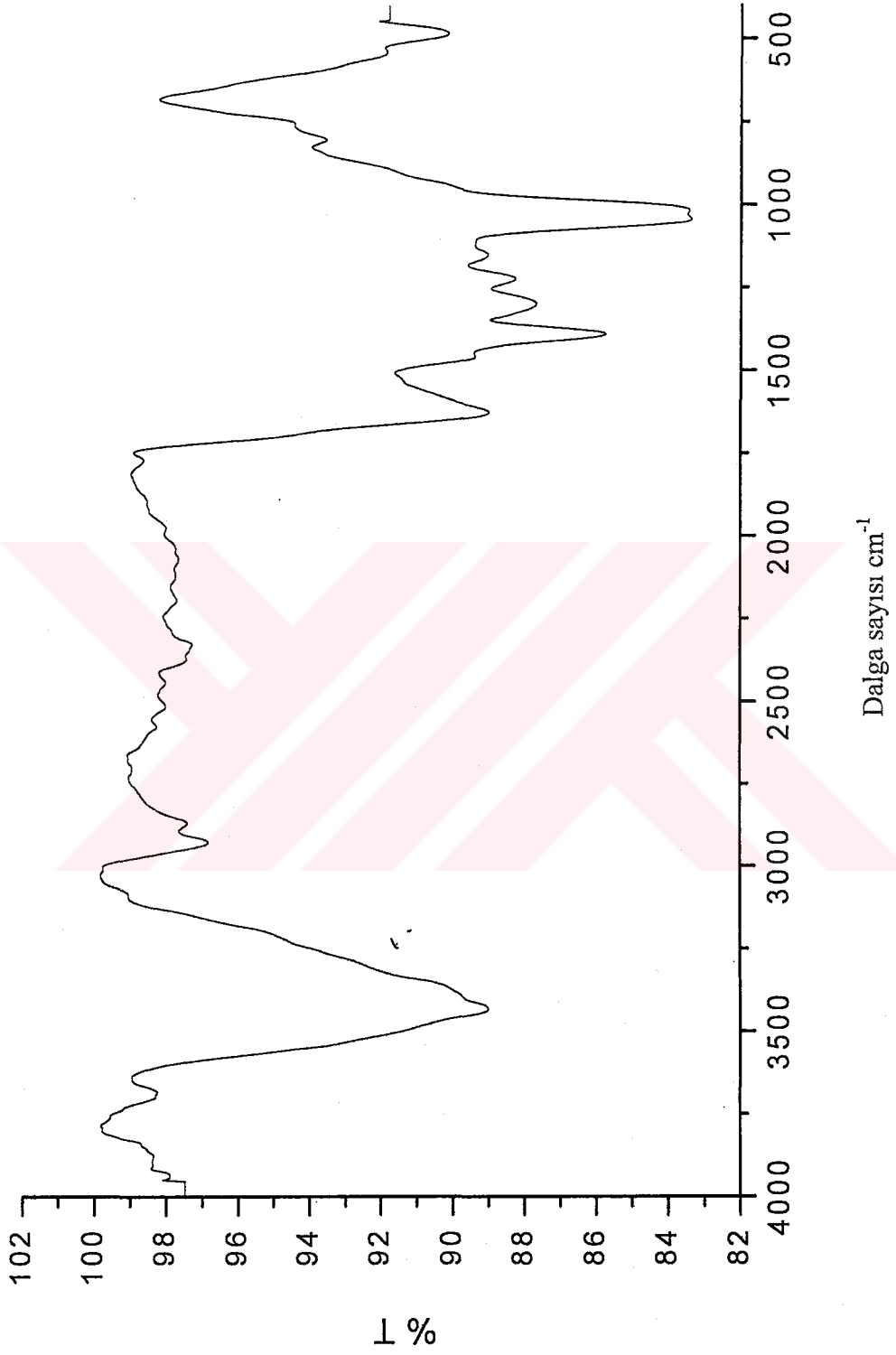
EKLER

EK A1



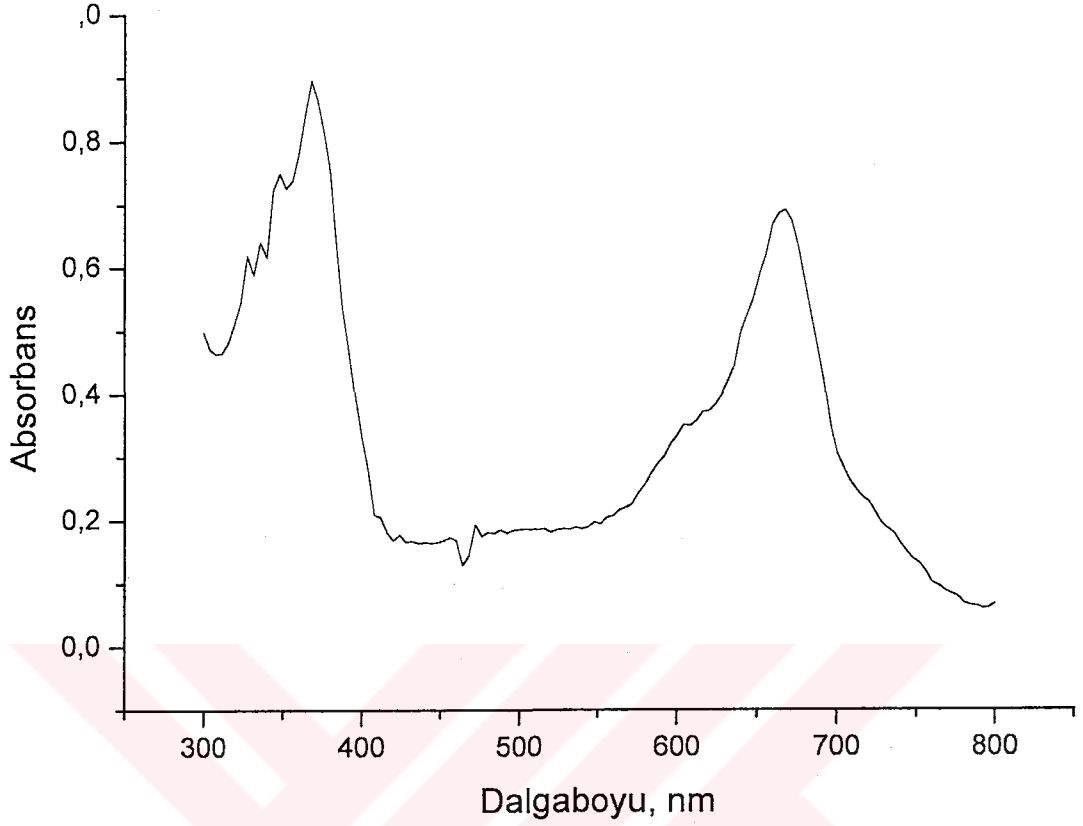
Şekil A.1. 1,2 bis 2-hidroksietilto maleonitril ligandının IR spektrumu

EK A2



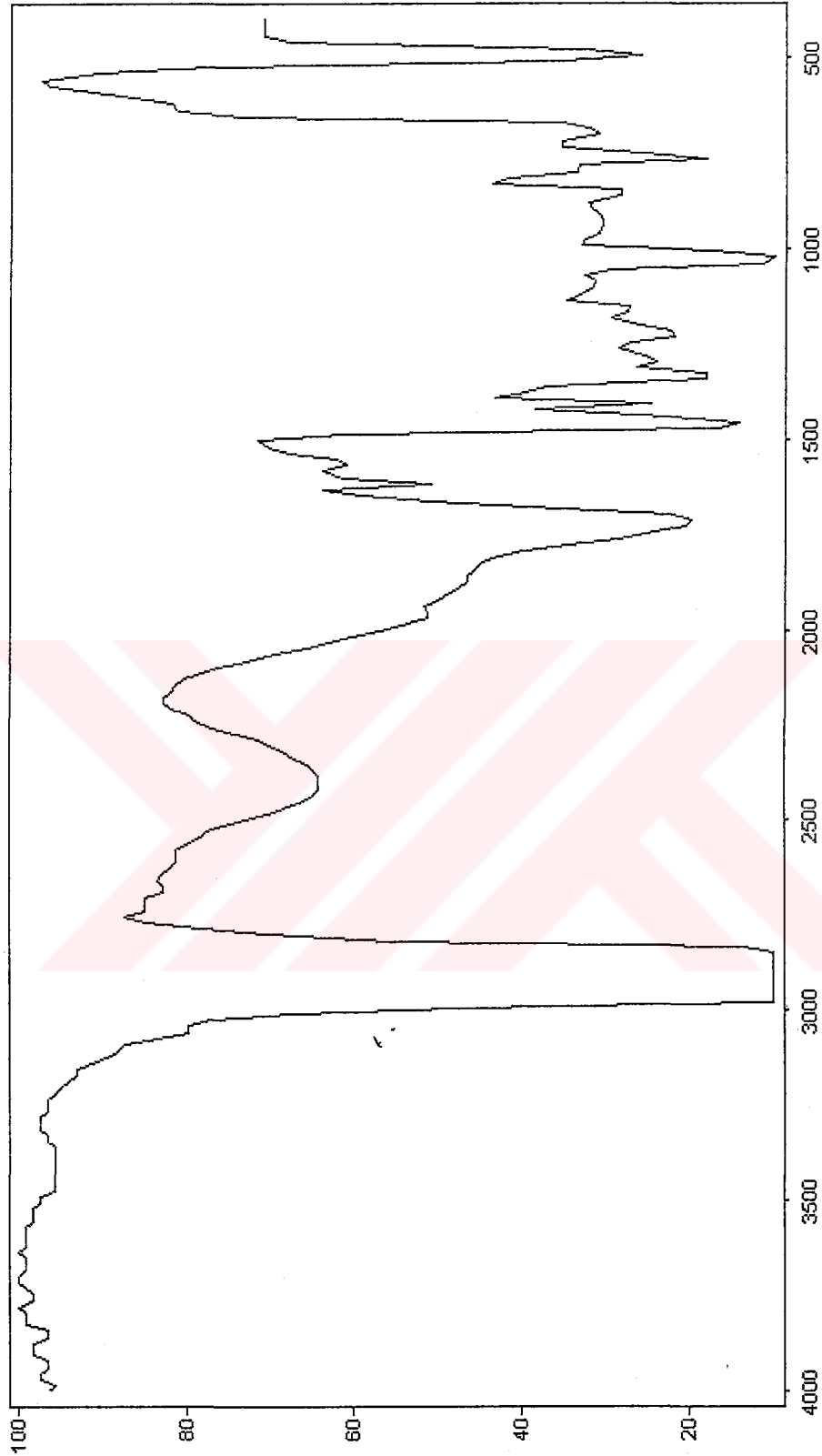
Şekil A.2. MgOHPz molekülünün IR spektrumu

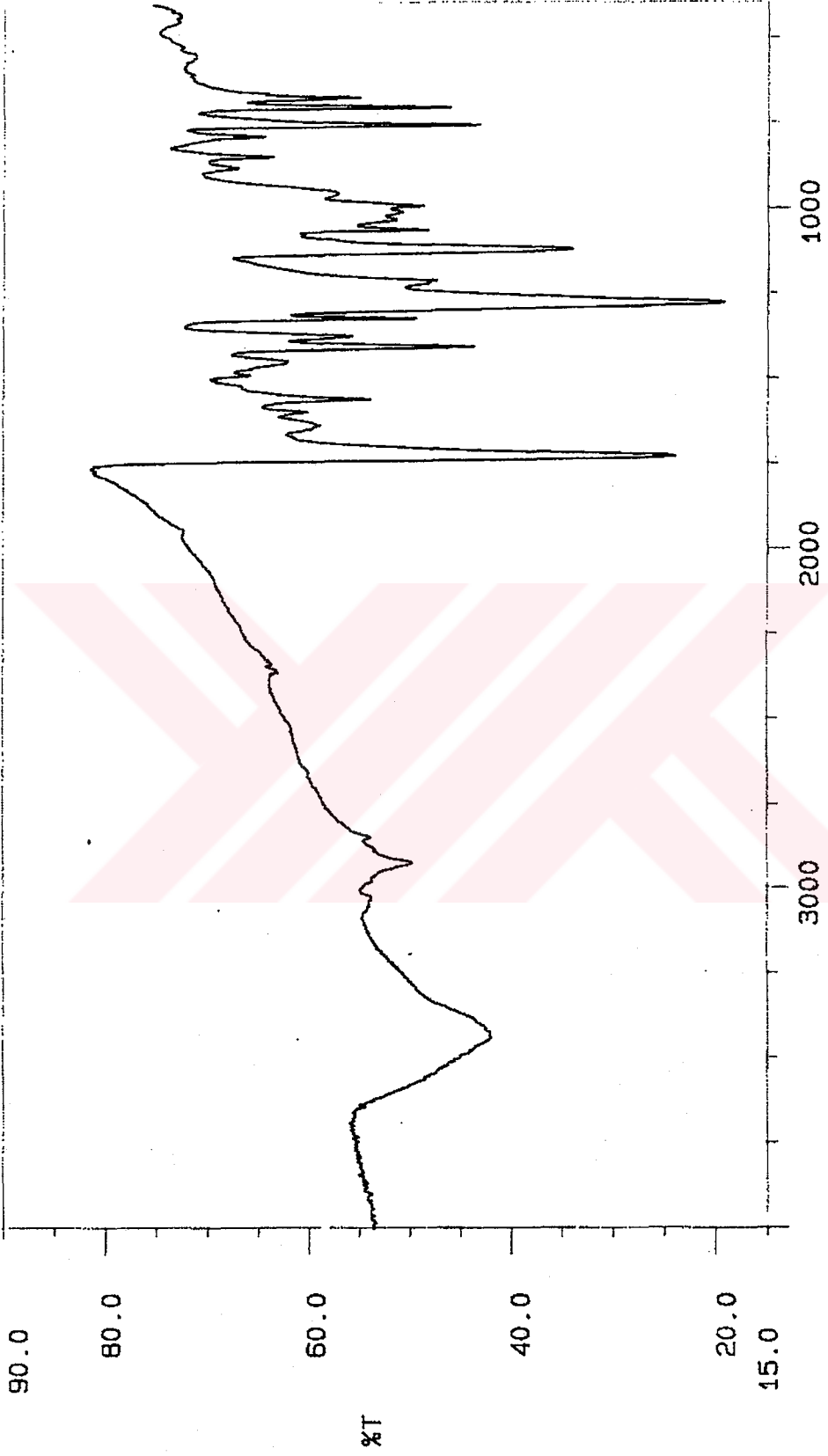
EK A3



Şekil A.3 MgOHPz molekülünün UV-vis spektrumu

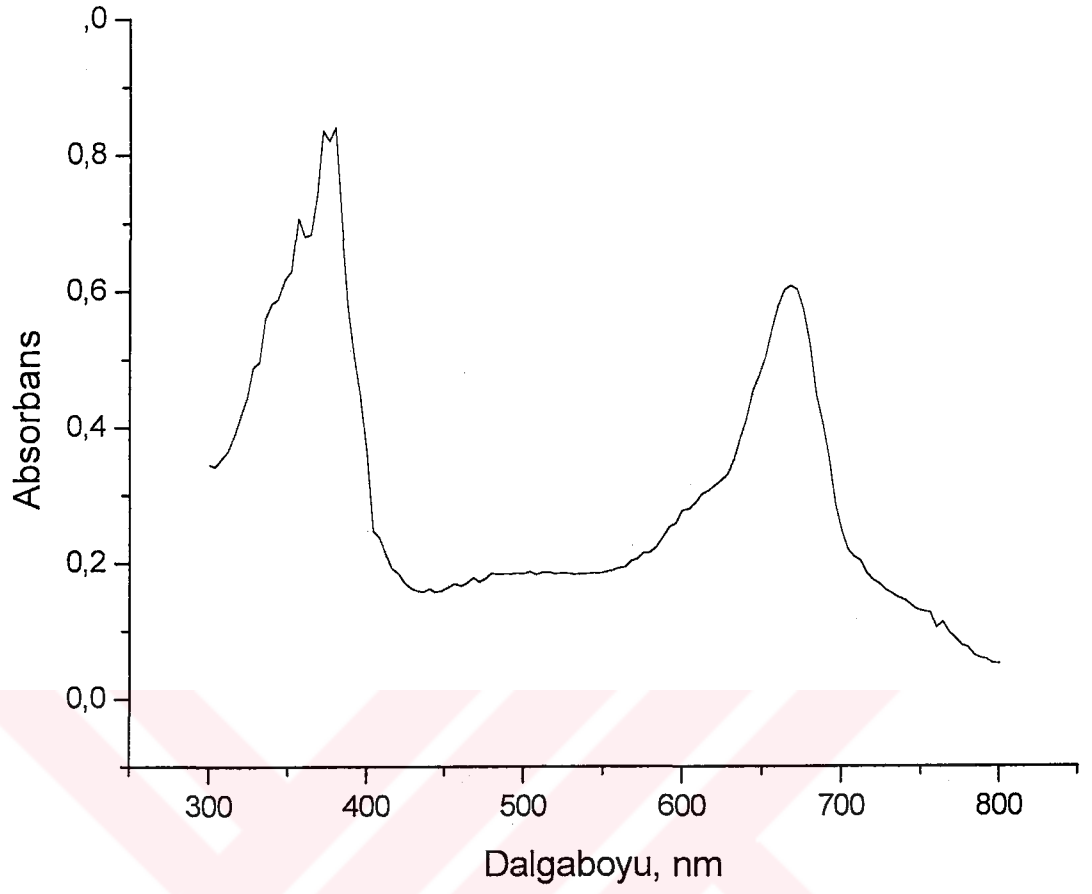
EK A4



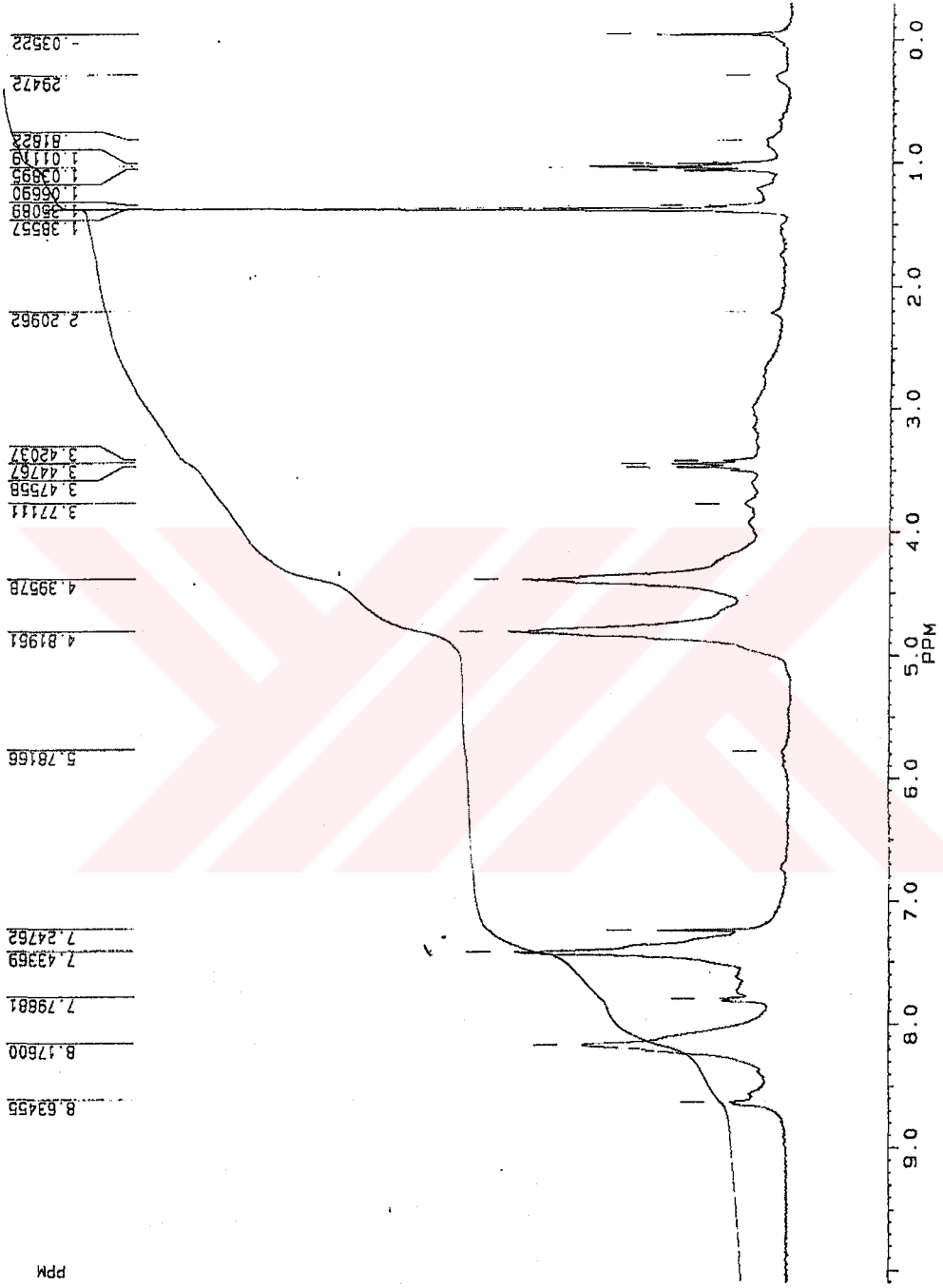


Şekil A.5. MgPyP molekülünün IR spektrumu

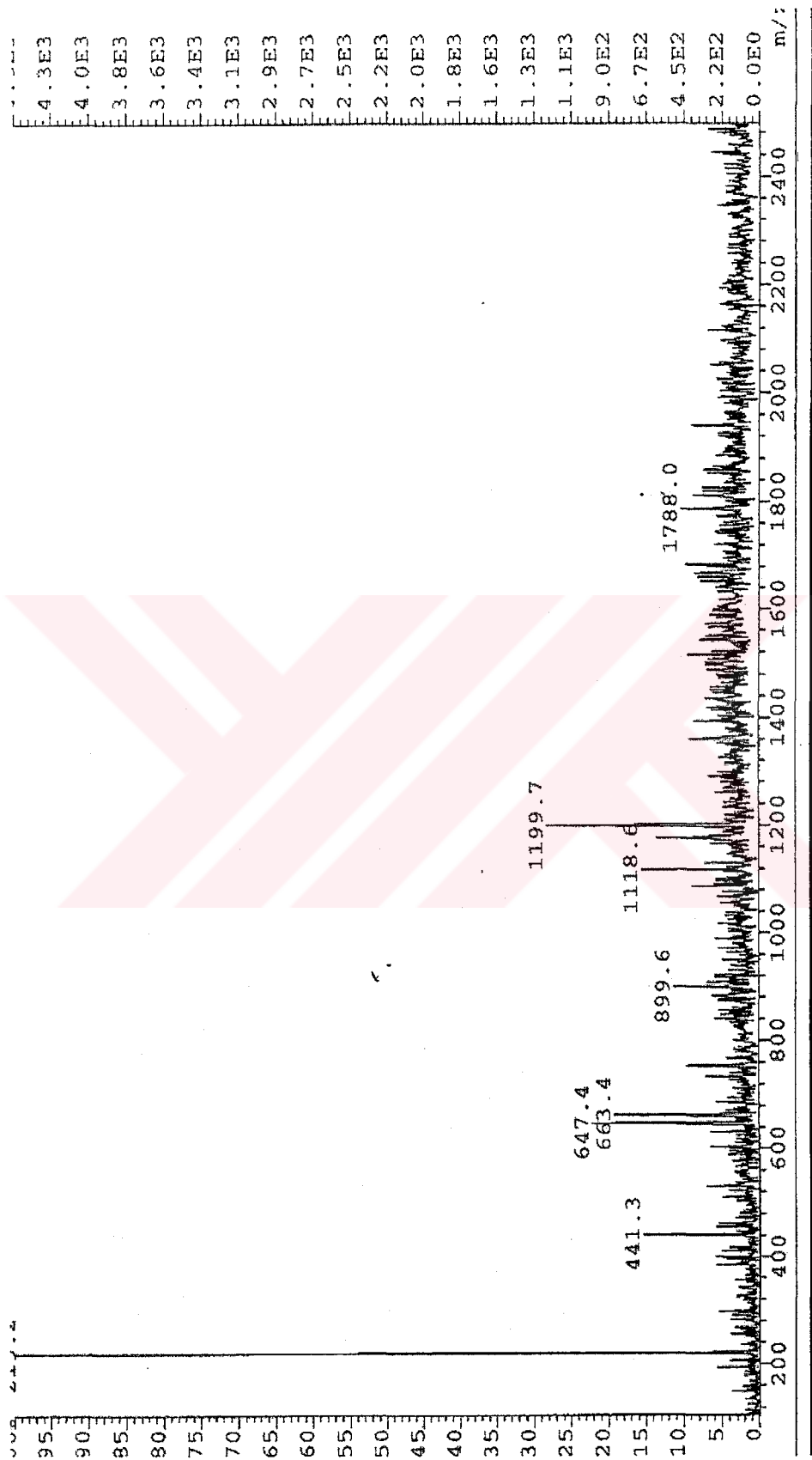
EK A6



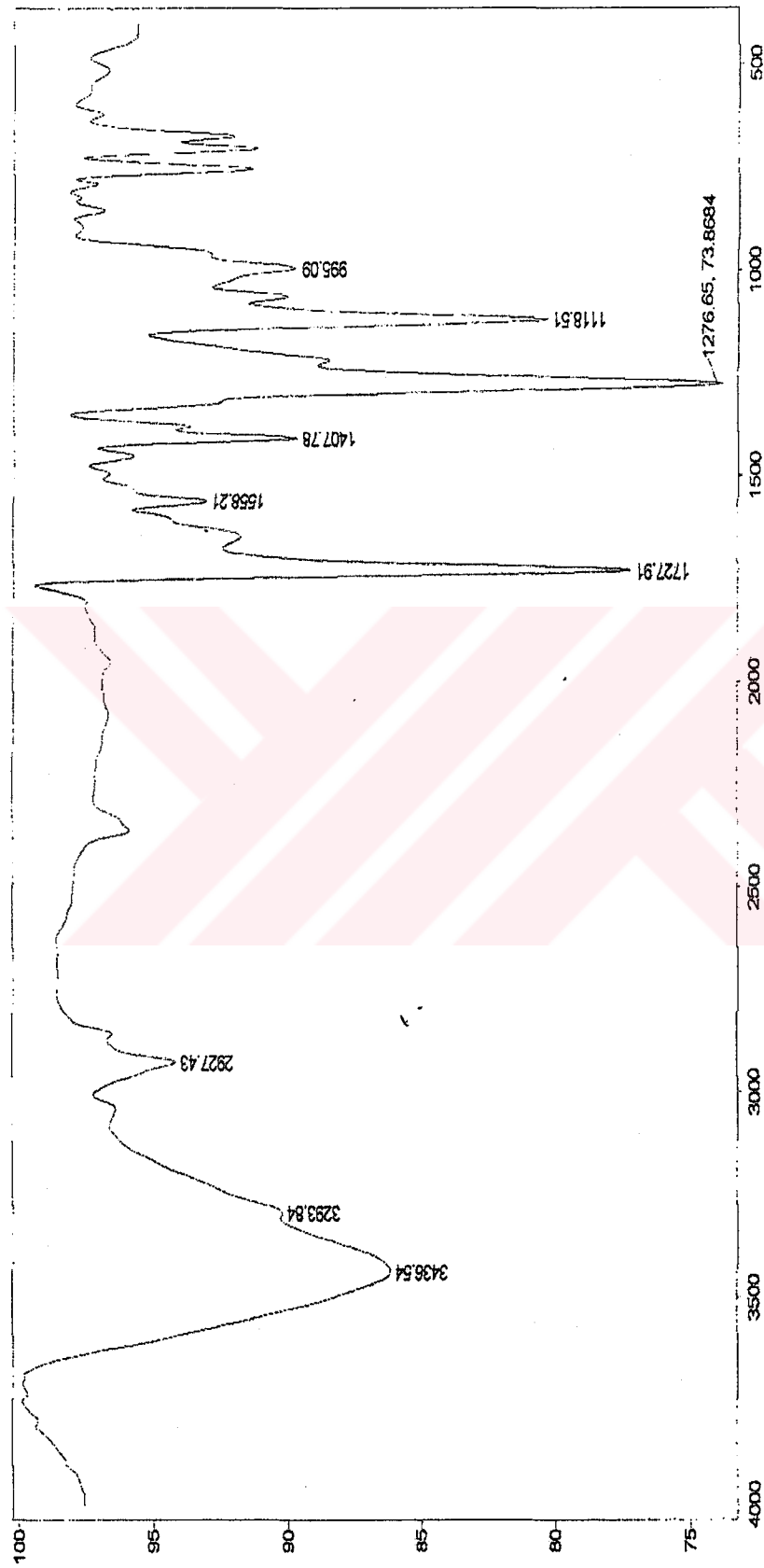
Şekil A.6. MgPyPz Molekünün UV-vis spektrumu



Şekil A.7. MgPyPz bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

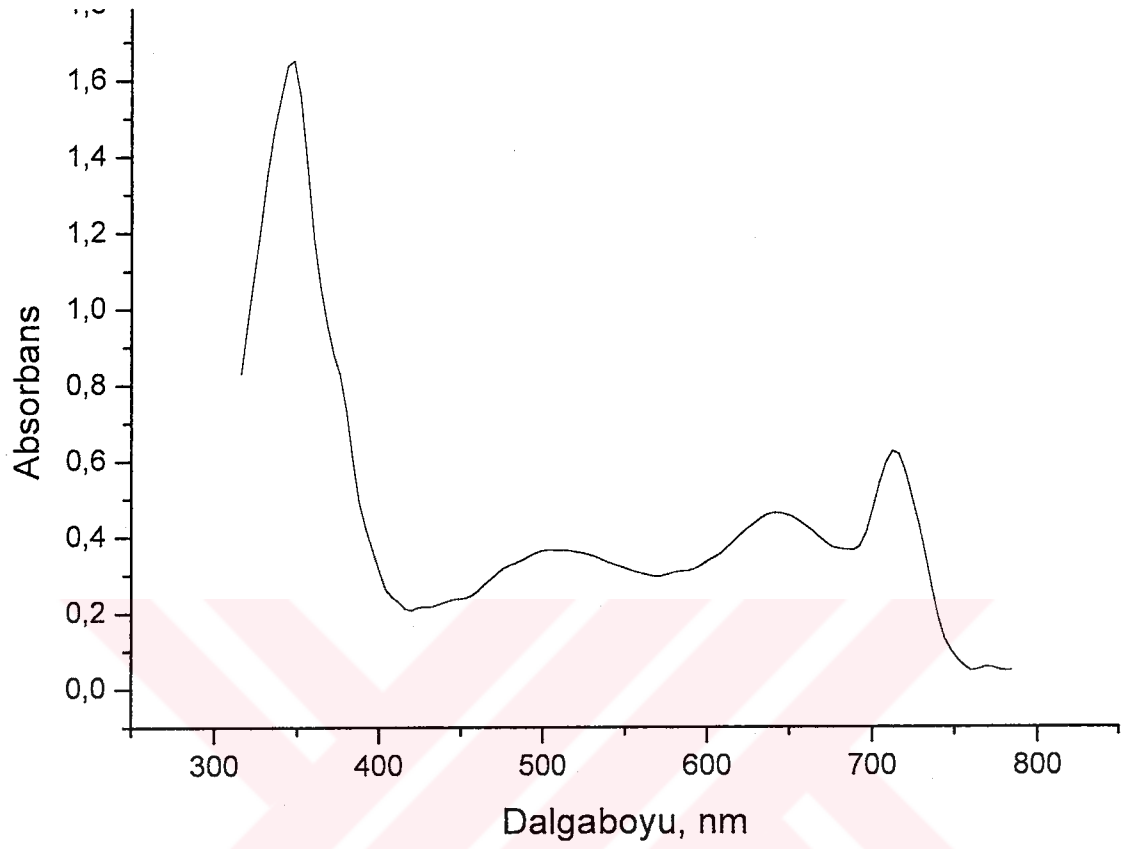


Şekil A.8. MgPyPz bileşiğinin Kütle spektrumu

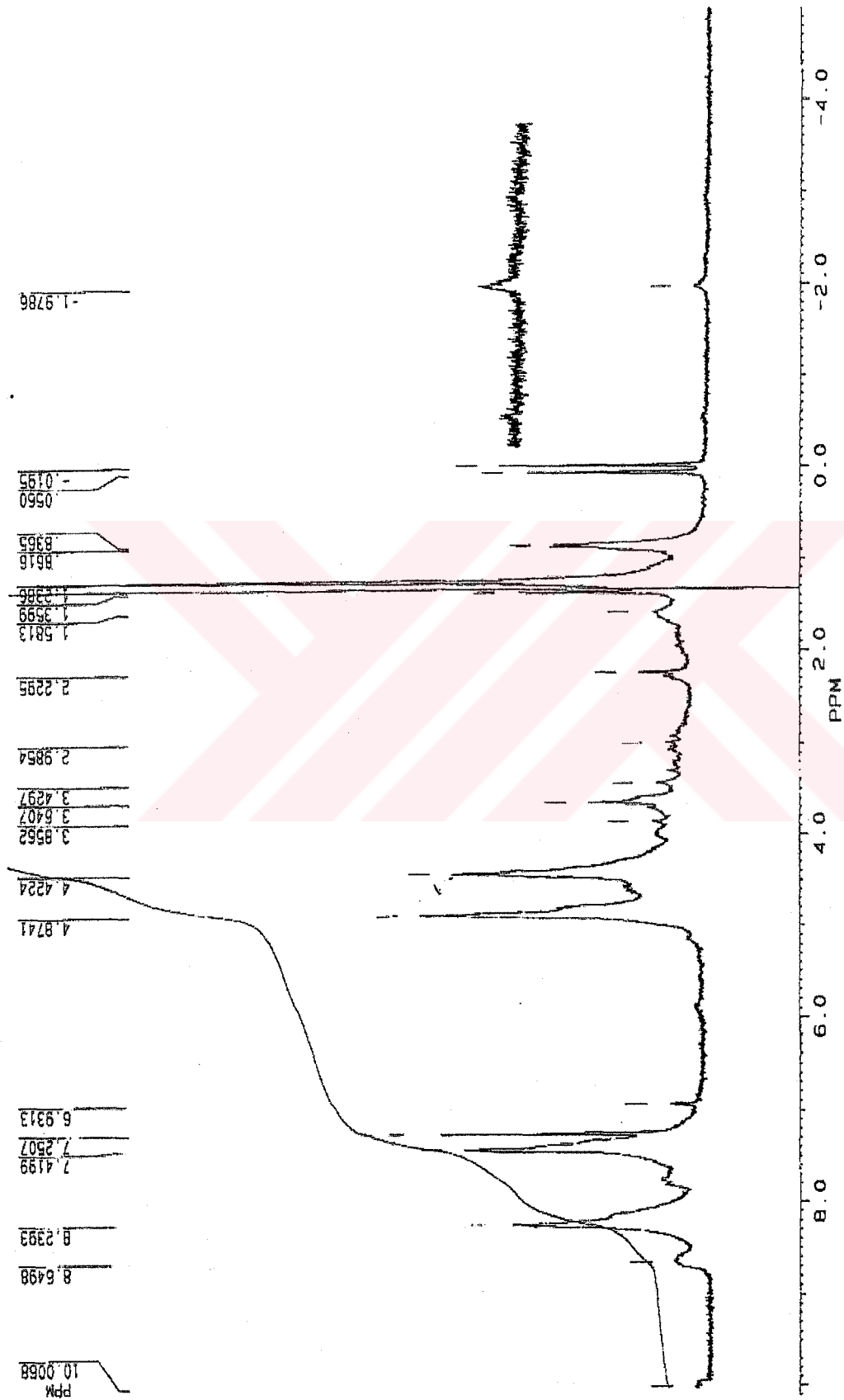


Şekil A.9. H_2PyPz molekülünün IR spektrumu

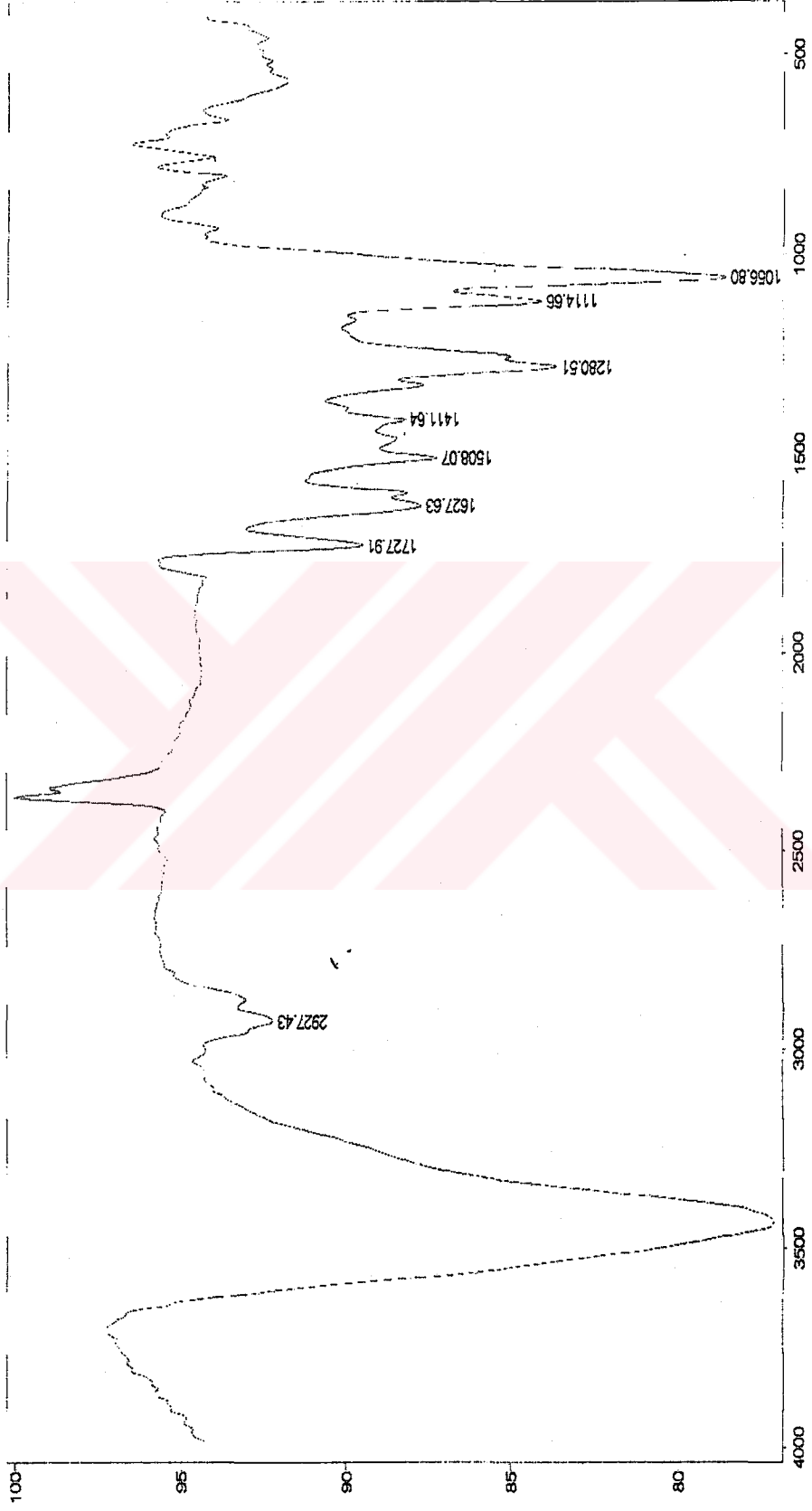
EK A10



Şekil A.10. H₂PyPz Molekünün UV-vis spektrumu

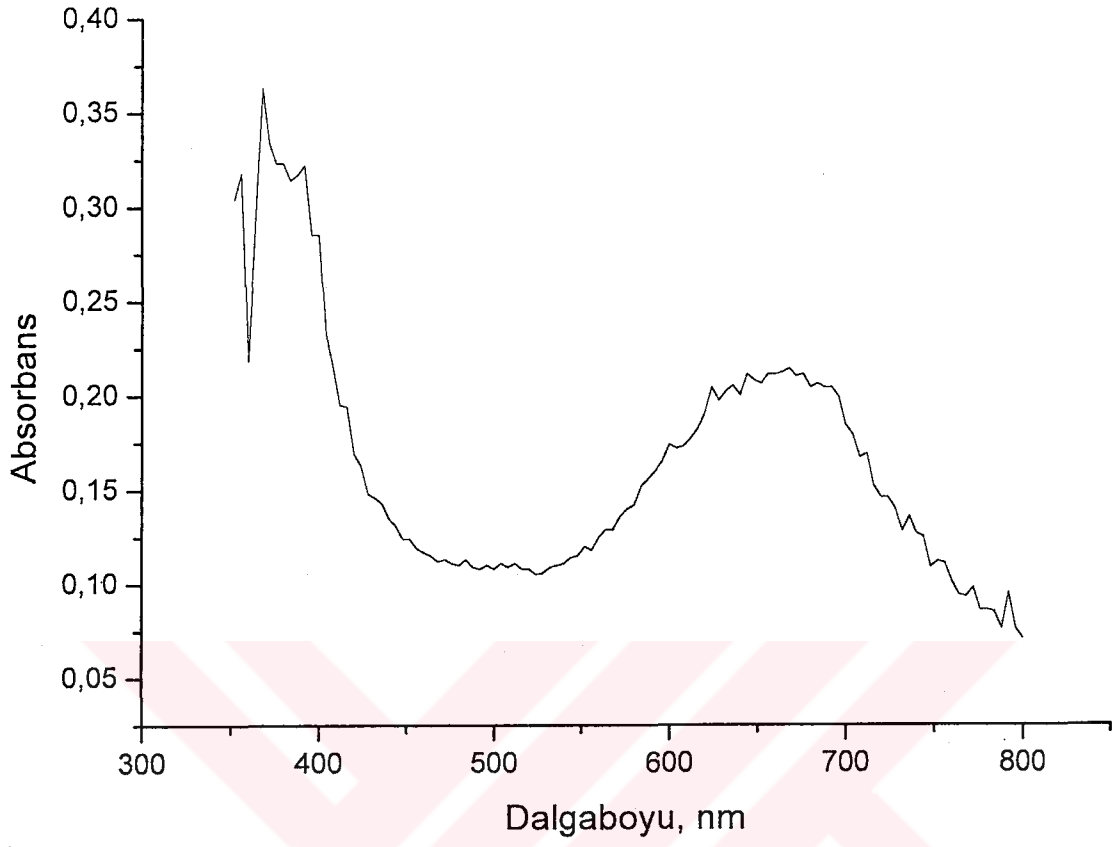


Şekil A.11. H₂PyPz molekülünün ¹H-NMR spektrumu

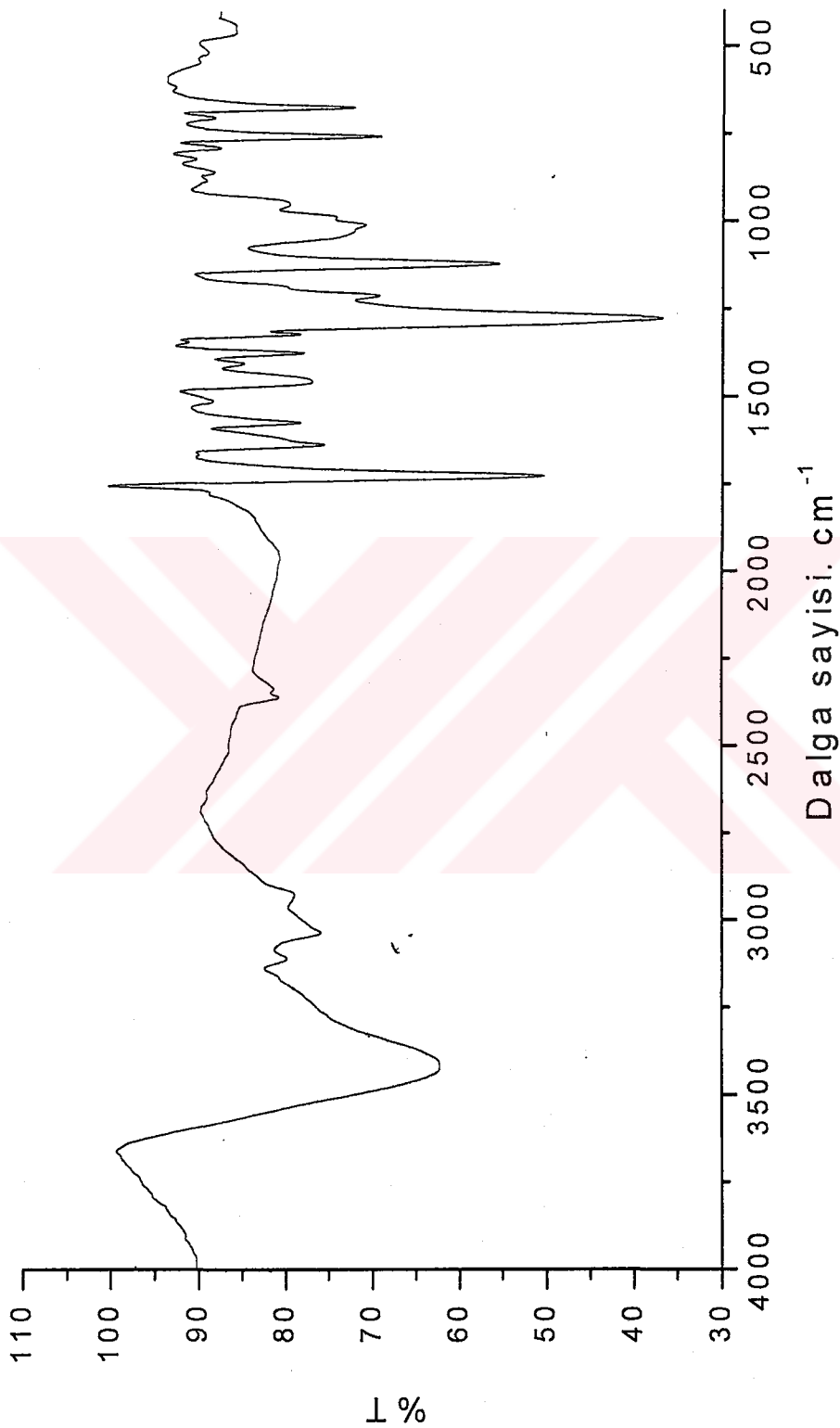


Şekil A.12. CoPyPz molekülünün IR spektrumu

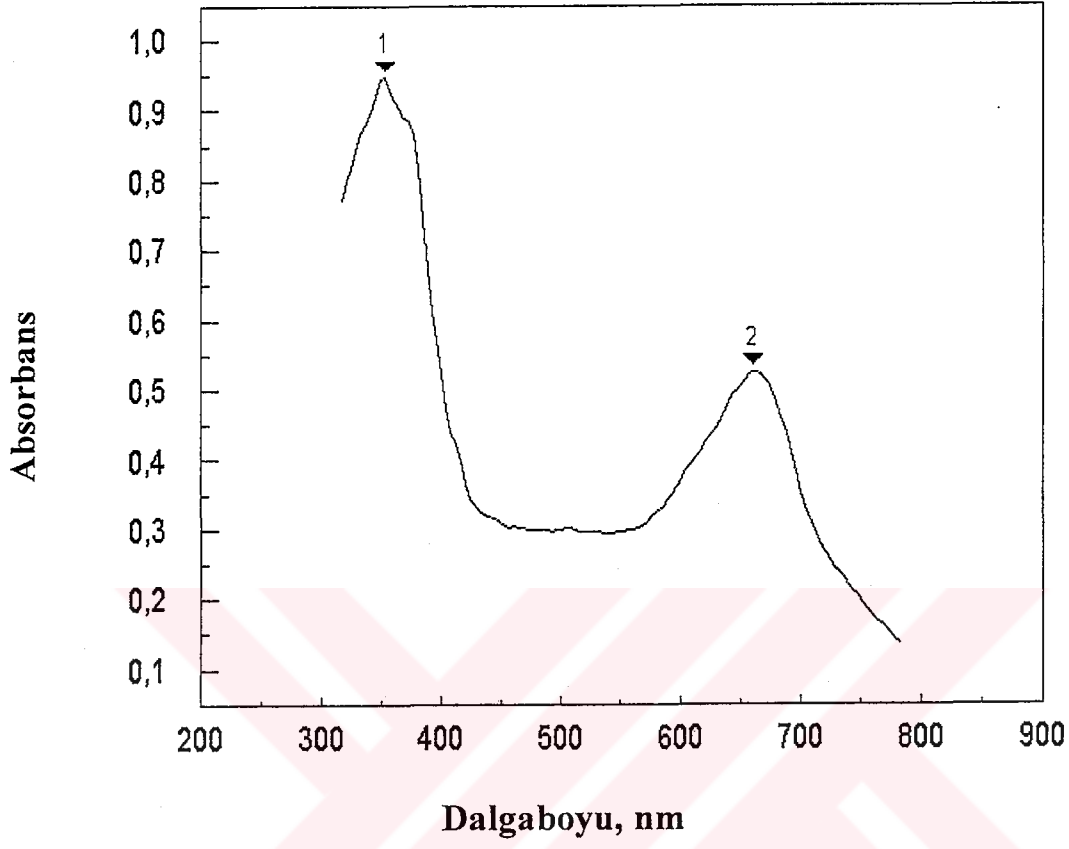
EK A13



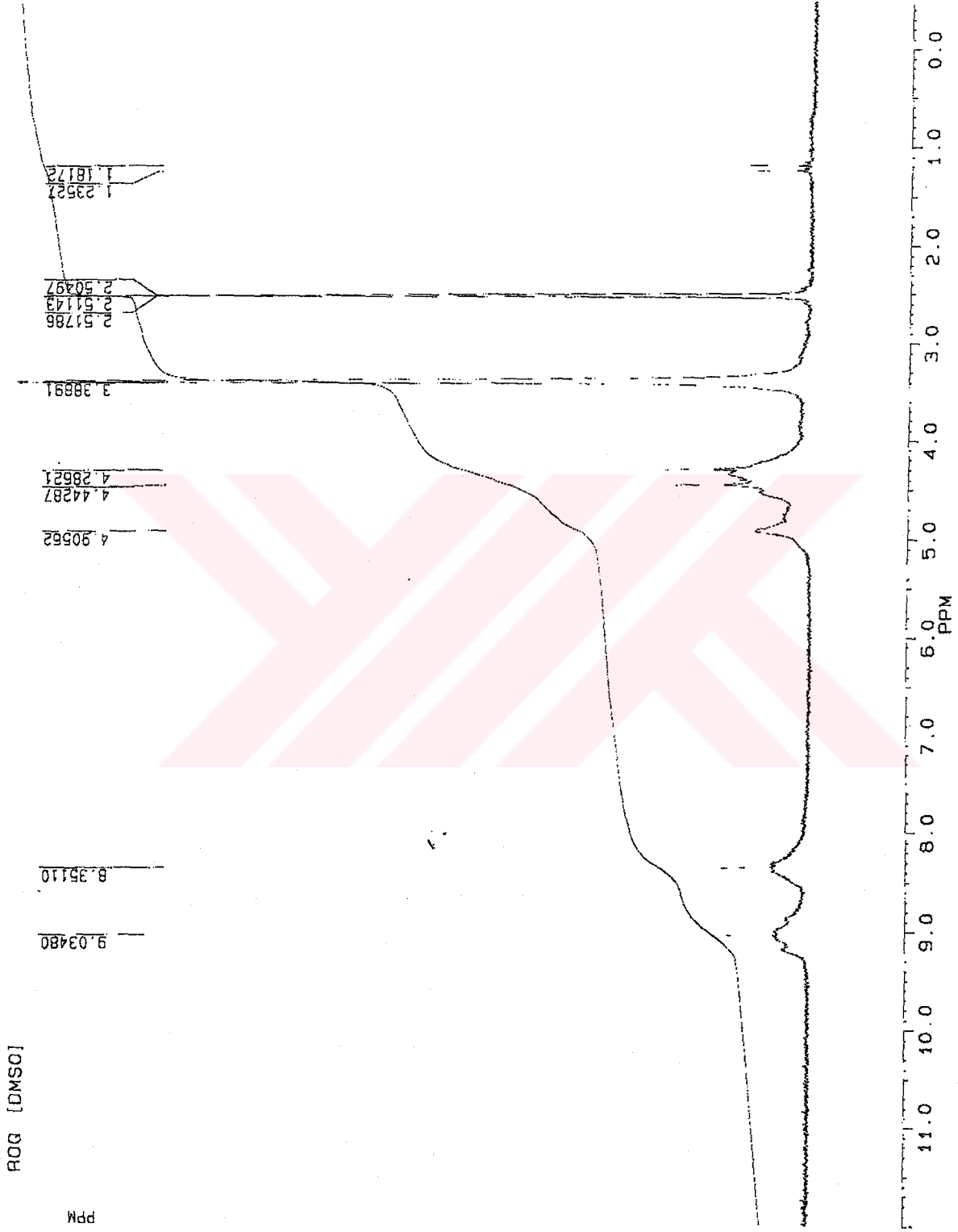
Şekil A.13. CoPyPz molekülünün UV-vis spektrumu



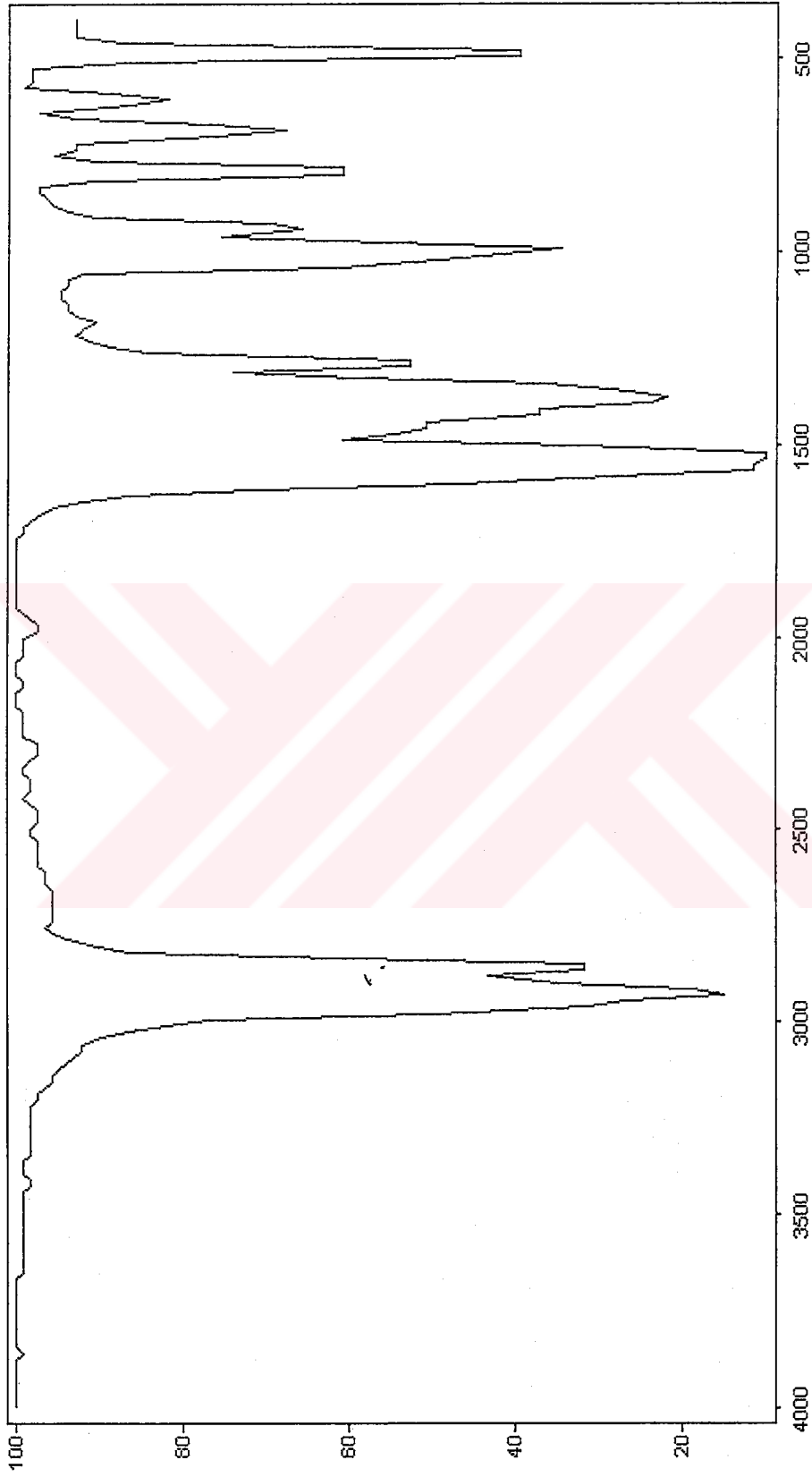
Şekil A.14. QMgPyPz molekülünün IR spektrumu



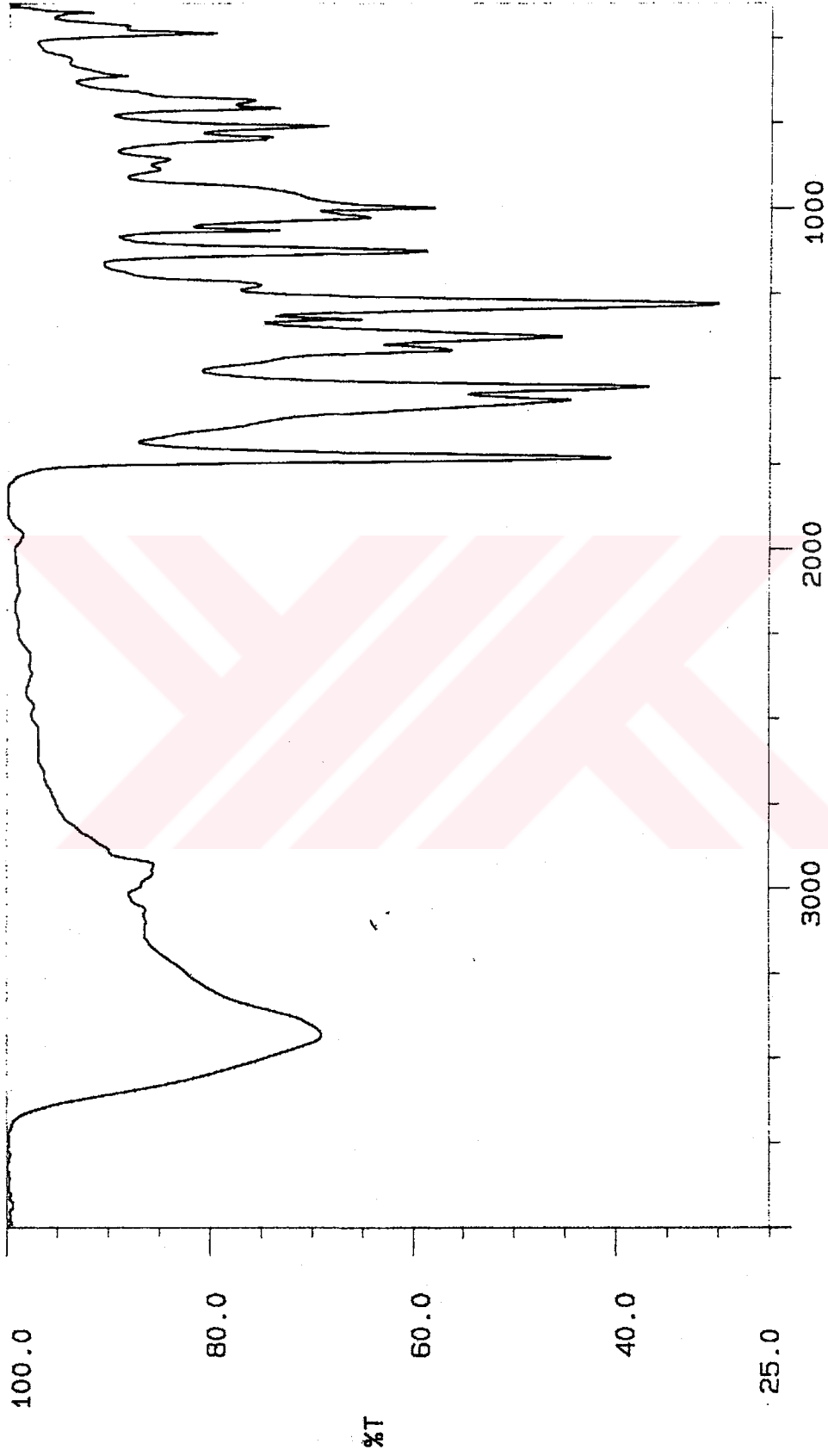
Şekil A.15. QMgPyPz molekülünün su içerisinde alınmış UV-vis spektrumu



Şekil A.16. QMgPyPz molekülünün ¹H-NMR spektrumu

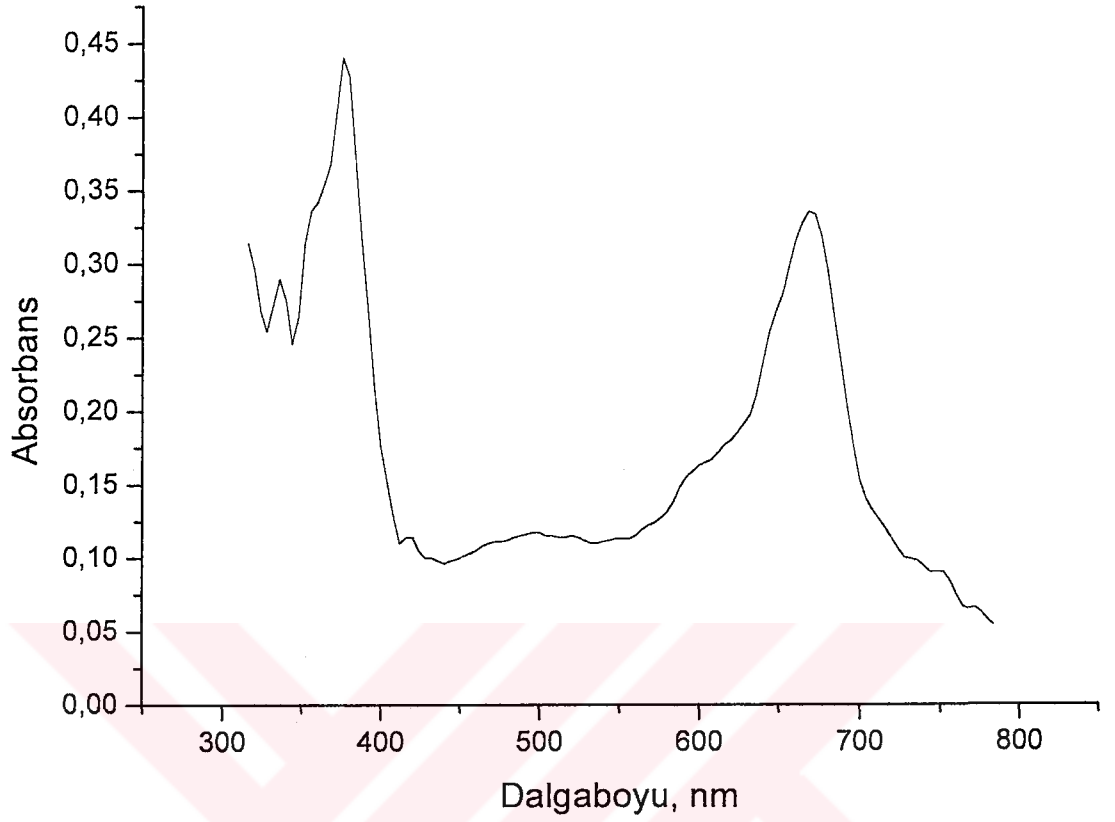


Şekil A.17. $\text{VO}(\text{acac})_2$ 'in IR spektrumu



Şekil A.18. Nonantikleer porfirazin, [(VO(acac)₂)₈MgPyPz bileşiminin IR spektrumu

EK A19



Şekil A.19. Nonanükleer porfirazin, $[(VO(acac)_2)_8MgPyPz]$ bileşiğinin UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğdu. 1989 yılında İstanbul Kadir Has Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı. Bu bölümden 1995 yılında mezun oldu ve iki yıl özel bir eğitim kurumunda Kimya öğretmenliği yaptı. 1997 yılında İstanbul Fatih Üniversitesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine ve Araştırma Görevliliğine başladı. 1999 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamlayıp aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Kimyagerlik programında Doktora eğitime kabul edildi. 2001 yılında Fatih Üniversitesi Kimya Bölümünde Öğretim Görevliliğine başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir. Evli ve bir erkek çocuğu babasıdır.

Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarının bir kısmının yayınlandığı makaleler;

- R. Öztürk, S. Guner, B. Aktaş, A. Gül., 2001. Synthesis and ESR studies of a soluble vanadyl porphyraxine, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 31, 1623-1630.
- Ramazan Öztürk and Ahmet Gül, 2004. Construction of nonanuclear and supramolecular structures from simple modular units, *Tetrahedron Letters*, 45, 947-949