

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ PORFİRAZİNLERİN SENTEZİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Özge KURT**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ PORFİRAZİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Özge KURT
(509061231)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İÜ)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince derin kimya bilgisiyle beni yönlendiren ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Bitirme ödevine yazıldığım ilk günden beri bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen, her zaman yanımda olup bana güç veren değerli tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM'a;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan ve sorularıma içtenlikle cevap veren Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Yrd. Doç. Dr. Behice Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep USLU, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Altuğ Mert SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ, Araş. Gör. Yasemin Yenilmez AKKURT ve Uzman Barbaros AKKURT'a;

Her koşulda yanımda olup, dertlerimi dinleyen ve sıkıntılarıma ortak olan sevgili ev arkadaşım, can dostum Kübra BİNGÖL'e;

Mutlu ve sıkıntılı günlerimde güler yüzüyle hep yanımda olan ve beni güçlendiren sevgili Emrah Can YAYLI'ya;

Desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlerimi borçlu olduğum canım annem Jale KURT, babam Ali Cengiz KURT, ağabeyim Özgür KURT, bana ablam kadar yakın Senem KURT ve ailemize yeni katılan biricik Levin KURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran, 2009

Özge KURT

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Porfirazinlerin Yapısı	3
2.2 Porfirazinlerin Sentezleri.....	4
2.3 Heteroatom Bağlanmış Porfirazinler.....	8
2.3.1 6-üyelı n-heterohalkalar bağlanmış porfirazinler.....	8
2.3.2 5-üyelı heteroarenler bağlanmış porfirazinler	9
2.3.3 7-üyelı halkalar bağlanmış porfirazinler	11
2.4 Porfirazinlerin Spektroskopik Özellikleri	12
2.5 Porfirazinlerin Kullanım Alanları	13
2.5.1 Lazer ışınlarında.....	13
2.5.2 Fotodinamik tedavide.....	14
2.5.3 Optik veri depolamada	16
2.5.4 Nanoteknolojide	20
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	23
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	25
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	25
4.2 Kullanılan Maddeler	25
5. DENEYSEL KISIM.....	27
5.1 4'-formil-benzo-15-crown-5 (1) Bileşiğinin Sentezi [42]	27
5.2 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5 (2) Bileşiğinin Sentezi [43]	27
5.3 4'-klorometil-benzo-15-crown-5 (3) Bileşiğinin Sentezi [43].....	28
5.4 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)etilen (4) Bileşiğinin Sentezi.....	28
5.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(benzo-15-crown-5metiltiyo) porfirazinato-N ²¹ ,N ²² , N ²³ , N ²⁴] Mg(II) Sentez Denemesi	29
5.6 4-klorometilbifenil (5) Bileşiğinin Sentezi.....	30
5.7 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetiltiyo)etilen (6) Bileşiğinin Sentezi	30
5.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo)porfirazinato-N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] Mg(II) (7) Bileşiğinin Sentezi	31
5.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo) 21H, 23H porfirazin N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] (8) Bileşiğinin Sentezi.....	31
5.10 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen (9) Bileşiğinin Sentezi	32
5.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato-N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] Mg(II) (10) Bileşiğinin Sentezi	33
5.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo) 21H, 23H porfirazin N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] (11) Bileşiğinin Sentezi.....	33

5.13 [2,3,7,8,12,13-hekzakis(hegziltiyo)-17,18-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)-porfirazinato] Mg(II) Sentez Denemesi.....	34
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	37
6.1 4'-formil-benzo-15-crown-5	37
6.2 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5	37
6.3 4'-klorometil-benzo-15-crown-5	38
6.4 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)etilen	38
6.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(benzo-15-crown-5metiltiyo)porfirazinato N ²¹ ,N ²² , N ²³ , N ²⁴] Mg(II) Sentez Denemesi	38
6.6 4-klorometilbifenil.....	39
6.7 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetiltiyo)etilen	39
6.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo)porfirazinato-N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] Mg(II).....	39
6.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo) 21H, 23H porfirazin N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴]	40
6.10 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen	40
6.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato-N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] Mg(II).....	40
6.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo) 21H, 23H porfirazin N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴]	41
6.13 [2,3,7,8,12,13-hekzakis(hegziltiyo)-17,18-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)-porfirazinato] Mg(II) Sentez Denemesi.....	41
KAYNAKLAR.....	43
EKLER.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

NaMNT	: Ditiyomaleonitril disodyum tuzu
DAMN	: Diaminomaleonitril
MPA	: Magnezyum Porfirazin Kompleksleri
H₂Pz	: Metalsiz Porfirazin
H₂PA	: Metalsiz Süstitüe Porfirazin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
PDT	: Fotodinamik Terapi
¹H-NMR	: Proton-1 Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: İnfra-red
MS	: Kütle Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Porfirazin halkası ve okta-süstitue porfirazin halkası.	3
Şekil 2.2: Porfirazin oluşumundaki sentez şeması.	4
Şekil 2.3: Porfirazinin oluşumu ve metal giderme işlemi.....	5
Şekil 2.4: Süstitüe MNT bileşiğinin oluşumu.	6
Şekil 2.5: DAMN reaksiyon basamakları.	6
Şekil 2.6: DAMN alkilleme reaksiyonu.	7
Şekil 2.7: Çapraz-kapanma sonucunda oluşan izomerler.	7
Şekil 2.8: 5-üyel heterohalkanın bağlanmasında sterik gerilimi.	9
Şekil 2.9: 5-üyel heterohalkalar taşıyan porfirazilerin genel yapıları.	10
Şekil 2.10: 3,4-tienoporfirazilerin Diels-Alder reaksiyonu.	10
Şekil 2.11: Tetra(1,2,5-tiyadiazalo)porfirazilerin sentezi.....	11
Şekil 2.12: Tetra(1,4-diazepino)porfirazin sentezi ve tautomerik, asit-baz ve redoks süreçleri.	12
Şekil 2.13: Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin.....	14
Şekil 2.14: CH ₂ Cl ₂ içindeki M[Pz(A ₂ B ₂)]'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R) ₂ , trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo).	15
Şekil 2.15: Foto-algılayıcı olan (ışığa duyarlı) ve olmayan porfirazidler.	16
Şekil 2.16: Fotokromik olay.	18
Şekil 2.17: Tetraepidoksiporfirazinin absorpsiyon spektrumu.	18
Şekil 2.18: µ-[(3,4-piridin)porfirazin]-tetrakis(bidpiridin(kloro)rutenyum(II)).	19
Şekil 2.19: TrPz kompleksinin etanoldaki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm de) ve uyarılma (725 nm de) spektrumları.	19
Şekil 2.20: Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (2) porfirazin yapıları.....	21
Şekil 5.1: 4'-formil-benzo-15-crown-5 (1) bileşiğinin sentezi 27	27
Şekil 5.2: 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5 (2) bileşiğinin sentezi 27	27
Şekil 5.3: 4'-klorometil-benzo-15-crown-5 (3) bileşiğinin sentezi..... 28	28
Şekil 5.4: 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)etilen (4) bileşiğinin sentezi..... 29	29
Şekil 5.5: Porfirazin denemesi..... 29	29
Şekil 5.6: 4-klorometilbifenil (5) bileşiğinin sentezi 30	30
Şekil 5.7: 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetil)tiyo etilen (6) bileşiğinin sentezi..... 30	30
Şekil 5.8: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo)porfirazinato-N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] Mg(II) (7) bileşiğinin sentezi..... 31	31
Şekil 5.9: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo) 21H, 23H porfirazin N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] (8) Bileşiğinin Sentezi 32	32
Şekil 5.10: 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen (9) bileşiğinin sentezi..... 32	32
Şekil 5.11: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato-N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴]Mg(II) (10) bileşiğinin sentezi..... 33	33
Şekil 5.12: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo) 21H, 23H porfirazin N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴] (11) Bileşiğinin Sentezi 34	34
Şekil 5.13: Asimetrik porfirazin denemesi 35	35

Şekil A.1: (1) bileşiğine ait IR spektrumu	47
Şekil A.2: (2) bileşiğine ait IR spektrumu	48
Şekil A.3: (3) bileşiğine ait IR spektrumu	49
Şekil A.4: (4) bileşiğine ait IR spektrumu	50
Şekil A.5: (4) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	51
Şekil A.6: (5) bileşiğine ait IR spektrumu	52
Şekil A.7: (6) bileşiğine ait IR spektrumu	53
Şekil A.8: (6) ait ^1H NMR spektrumu	54
Şekil A.9: (7) bileşiğine ait IR spektrumu	55
Şekil A.10: (7) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	56
Şekil A.11: (7) bileşiğinin, CHCl_3 'te çekilmiş UV-Vis spektrumu	57
Şekil A.12: (8) bileşiğinin, CHCl_3 'te çekilmiş UV-Vis spektrumu	58
Şekil A.13: (9) bileşiğine ait IR spektrumu	59
Şekil A.14: (10) bileşiğine ait IR spektrumu	60
Şekil A.15: (10) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	61
Şekil A.16: (10) bileşiğinin, CHCl_3 'te çekilmiş UV-Vis spektrumu	62
Şekil A.17: (11) bileşiğinin, CHCl_3 'te çekilmiş UV-Vis spektrumu	63

ÇEŞİTLİ PORFİRAZİNLERİN SENTEZİ

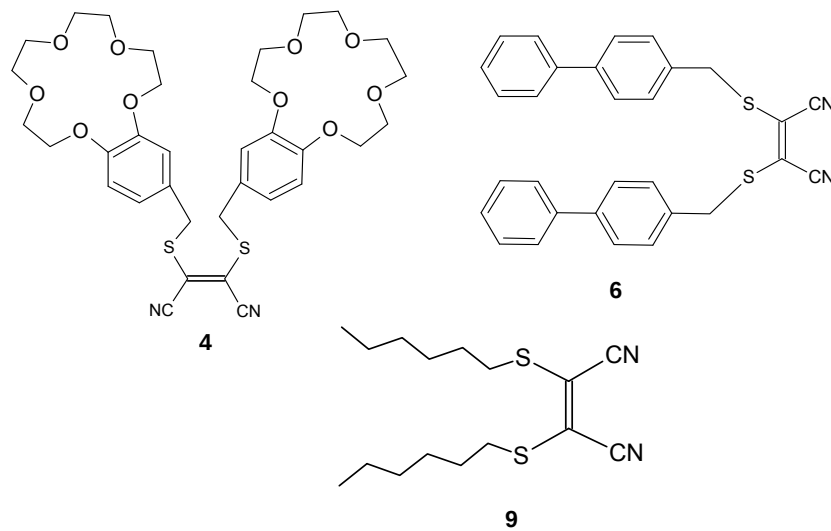
ÖZET

Metalotetrapirel türevleri elektron ve elektron taşınımına aracılık etme, redoks katalizörü olarak kullanılabilmesi, dinamik ve fotofiziksel özellikleri nedeniyle bu sistemler supramoleküler kimyada büyük ilgi uyandırmaktadır. Yönlendirilmiş metal-ligand koordinasyonu çözelti ve ince tabaka yapılarında olduğu gibi katı hal polimerik makroyapılardaki organometalik nanoyapıların formüle edilmesinde en etkin yöntemlerden biridir. Böyle malzemeler fotofiziksel sensörler, nanoskopik cihazlar, organik mıknatıslar ve hatta anorganik zeolitlerin fonksiyonel ve yapısal analogları gibi birçok potansiyel uygulama alanı ile ilgili olabilir.

Porfirazinler, magnezyumun template etkisiyle maleonitril, fumaronitril veya ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenirler. Porfirazinin fonksiyonel gruplara sahip olması sonucunda kullanılabileceği alanlar genişler. Bu nedenle, başlangıç maddesi olarak amaca uygun dinitril türevlerinin seçilmesi gerekmektedir.

Fotodinamik terapide (PDT) tümör hücrelerinin yok edilmesi amacıyla da kullanılan porfirazinler, porfirinler ve ftalosiyaninlerle birlikte sınıflandırılmaktadır. Hücre tedavisinde fotosensitizer seçimi çok önemlidir. Bu bileşikler, membrandan kolayca geçebilecek kadar akışkan, çözünürlüğü yüksek ve kanserli hücreyi kolayca tanıyabilecek özellikte olmalıdırlar.

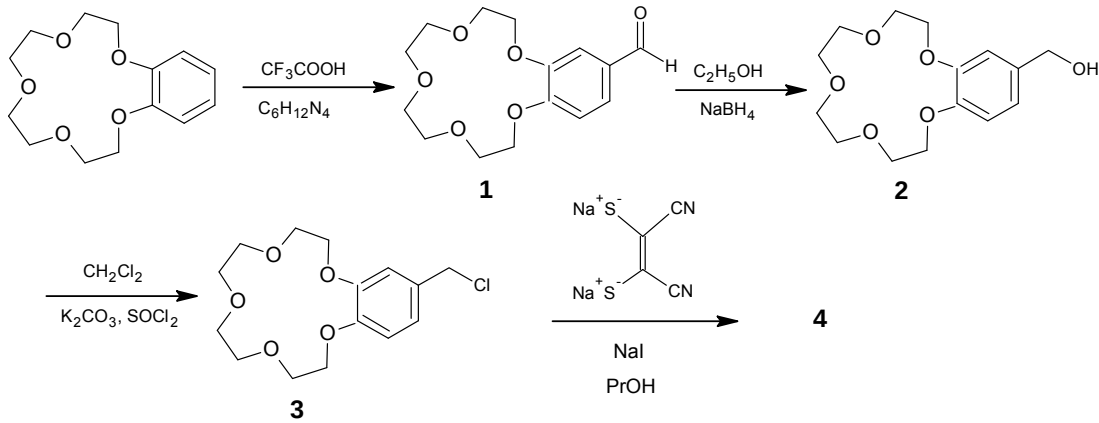
Porfirazin sentezinde başlangıç maddesi bir doymamış 1,2-disiyano bileşiğidir. Özellikle, ditiyomaleonitril disodyumtuzundan türetilen bileşikler sentez şartlarındaki kolaylık nedeniyle tercih edilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen üç farklı dinitril bileşiği Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1 Porfirazin molekülleri için sentezlenen dinitril bileşikleri

Çalışmanın ilk kısmında, periferel konumlara metiltiyo köprüleriyle bağlı taç eter grupları içeren porfirazin sentezi amaçlanmıştır. Başlangıç maddesi olarak benzo-15-crown-5 seçilmiş ve sırasıyla 4'-formil-benzo-15-crown-5 (**1**), 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5 (**2**), 4'- klorometil-benzo-15-crown-5 (**3**) bileşikleri sentezlenmiştir. Doymamış bir 1,2-disiyano bileşiği olan ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile (**3**) bileşiği reaksiyona sokulmuş ve 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5metiltiyo)etilen (**4**) elde edilmiştir (Şekil 2). Bir sonraki aşamada n-propanol, n-butanol ve n-pentanol çözücülerini ile magnezyum porfirazin sentezi denenmiş fakat her üç durumda da porfirazin molekülü oluşmamıştır.

1 bileşiğinin IR spektrumunda benzo-15-crown-5'in spektrumundan farklı olarak 1682 cm^{-1} 'de aldehit grubuna ait C=O gerilme titreşimleri görülmektedir. **2** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde alkol OH grubunun karakteristiği olan yayvan pik 3431 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Aldehit C=O grubuna ait 1682 cm^{-1} 'deki keskin pik kaybolmuştur. **3** no'lu yapıya ait IR spektrumunda, **2** bileşiğinkinden farklı olarak 3431 cm^{-1} 'deki yayvan OH pikin kaybolduğu gözlenmiştir. **4** bileşiğinin IR spektrumunda 2179 cm^{-1} 'de C≡N gerilme titreşimleri görülmektedir. Aynı zamanda bu bileşiğe ait H-NMR spektrumunda (Ar-CH₂-S) grubundaki protonların kimyasal kayma değerinin 4.21 ppm'de, aromatik protonların kimyasal kayma değerinin 6.84 ppm ve 6.76 ppm'de, eterik yapıya ait protonların ise 4.10, 3.75-3.70 ppm aralığında çıktığı gözlenmiştir.

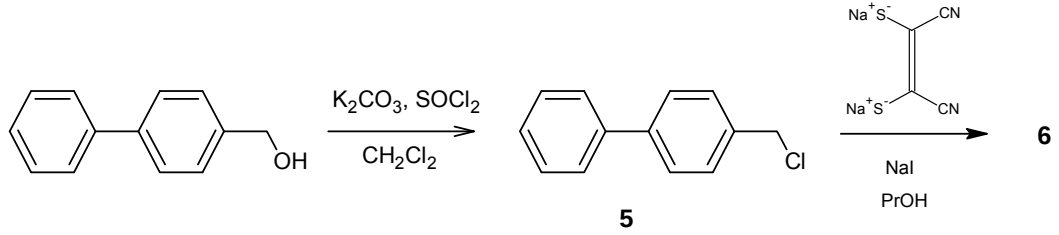


Şekil 2 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5metiltiyo)etilen (**4**) sentezi

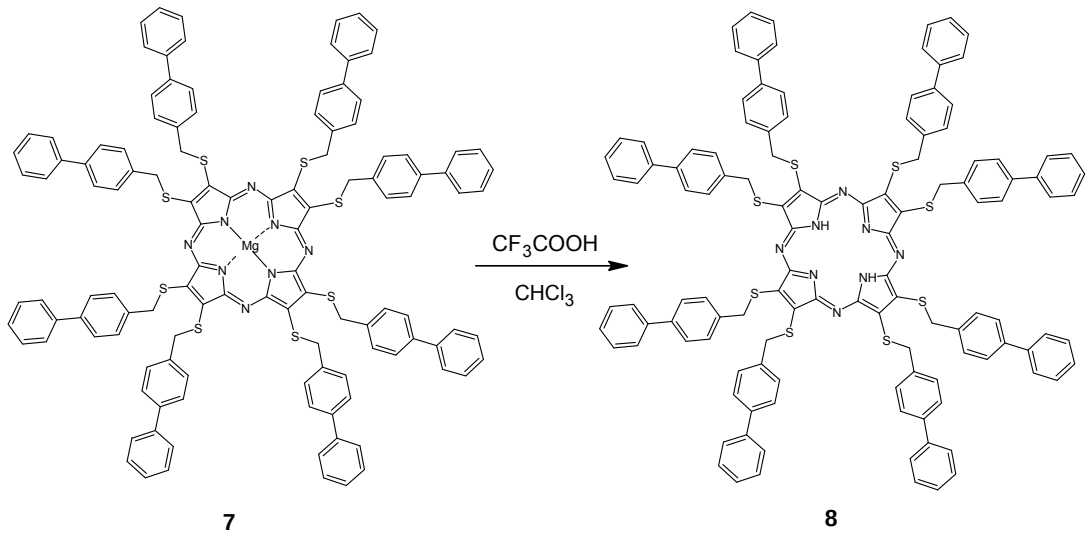
Çalışmanın ikinci kısmında, periferel konumlara metiltiyo köprüleriyle bağlı bifenil grupları içeren magnezyum porfirazin ve metalsiz porfirazin sentezlenmiştir. 4-bifenilmetanol'den 4-klorometilbifenil (**5**) bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile **5** no'lu bileşik, n-propanol ortamında reaksiyona sokularak 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetil)tiyo etilen (**6**) elde edilmiştir (Şekil 3). Bu bileşiğin magnezyum metali ile n-butanol içerisindeki siklotetramerizasyonu sonucunda oktakis(bifenilmetiltiyo) magnezyum porfirazin (**7**) ve daha sonra kloroform içerisinde trifluoroasetik asit ile magnezyumun çıkmasıyla metalsiz porfirazin (**8**) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 4).

Sentezlenen bu yeni bileşikler IR, ¹H-NMR ve UV-Vis spektrometrik yöntemler ile karakterize edilmiştir. **5** bileşiğinin IR spektrumunda 4-bifenilmetanol'de gözlemlenen 3300 cm^{-1} 'deki OH grubunun gerilme titreşimlerinin yok olduğu görülmüştür. **6** no'lu yapıya ait IR spektrumunda 2210 cm^{-1} 'de orta şiddette C≡N

gerilme titreşimleri çıkmıştır. Yine bu yapıya ait H-NMR spektrumu incelendiğinde (Ar-CH₂-S) grubuna ait 2 protonun kimyasal kayma değerinin 4.34 ppm'de, aromatik halkalara ait protonların ise 7.55-7.52 ppm ve 7.44-7.34 ppm aralığında çıktığı görülmüştür. **7** bileşiğinin IR spektrumunda 2210 cm⁻¹'deki **6** bileşiğine ait C≡N gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmiştir. **7** no'lu porfirazin bileşiğinin H-NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.52, 7.32, 7.22 ppm aralığında çıkmıştır. UV-Vis spektrumunda bifenil grubunun yaptığı π - π^* geçişleri 380 nm'de B bandı ve 680 nm'de Q bandı olarak gözlenmektedir. **8** bileşiğinin UV-Vis spektrumunda Q bandı 647 ve 710 nm'de ikiye ayrılmış, B bandı ise 380 nm'den 347 nm'ye kaymıştır.

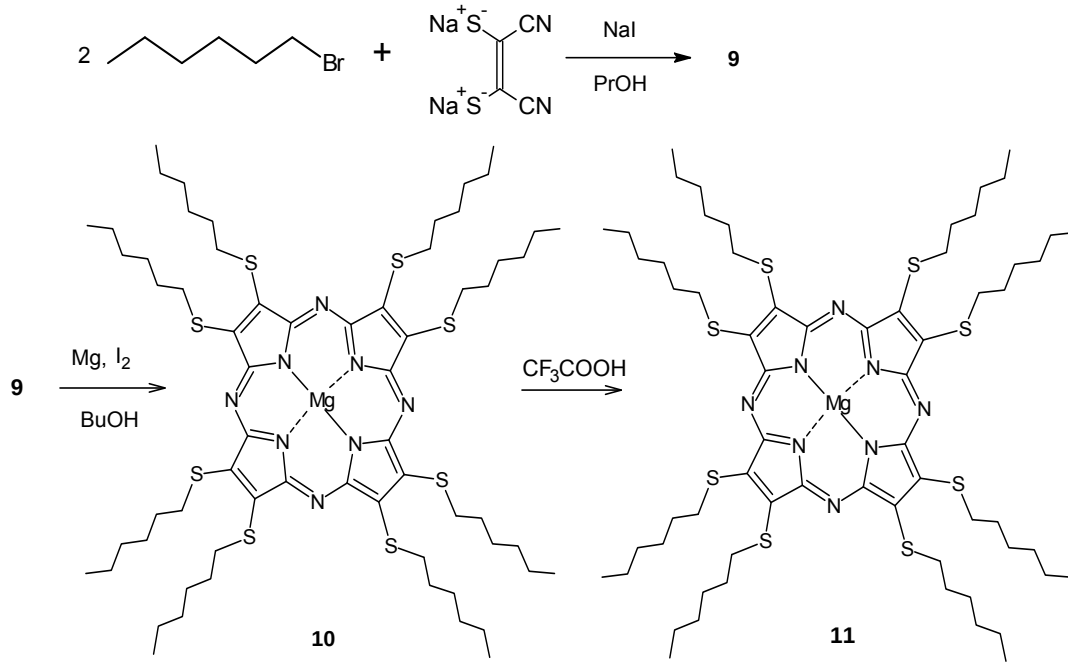


Şekil 3 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetil)tiyo etilen (**6**) sentezi



Şekil 4 Magnezyum porfirazin ve metalsiz porfirazin (**7** ve **8**) yapıları

Çalışmanın son kısmında ise sekiz adet hegziltiyo süstitüenti içeren simetrik porfirazin sentezi gerçekleştirilmiş ve hacimli taç eter grupları ile hegziltiyo grupları 2/1, 1/1 ve 1/3 oranında reaksiyona sokularak asimetrik yapıda magnezyum porfirazin sentezi amaçlanmış fakat asimetrik yapıya ulaşılamamıştır. Bunun için öncelikle 1-bromohekzan'dan yola çıkılarak simetrik porfirazin sentezi gerçekleştirilmiştir. 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen (**9**) bileşiği ve magnezyum butanolat varlığında **9** bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile oktakis(hegziltiyo) magnezyum porfirazin (**10**) ve sonrasında trifluoroasetik asit ile magnezyumun çıkmasıyla metalsiz porfirazin (**11**) bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5 9, 10 ve 11 bileşiklerin sentezleri

Sentezlenen bu iki bileşiğin IR spektrumları incelendiğinde, **9** no'lu yapıya ait spektrumda 2210 cm^{-1} 'deki orta şiddetli $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimi görülürken, **10** no'lu magnezyum porfirazin bileşiğinde beklediği gibi bu pikin kaybolduğu görülmüştür. **10** bileşiğinin dötrokloroform ile alınan H-NMR spektrumu incelendiğinde; CH_3 grubuna ait protonlar 0.86 ppm 'de, alifatik SCH_2 , SCCH_2 , CCH_2C gruplarına ait protonlar ise 3.45 ppm , 1.84 ppm , 1.59 ppm ve 1.27 ppm 'de çıkmıştır. Yine bu bileşiğin UV-Vis spektrumunda B bandı 371 nm 'de ve Q bandı 674 nm 'de gözlenmektedir. **11** bileşiğinin UV-Vis spektrumunda Q bandı 641 ve 712 nm 'de ikiye ayrılmış, B bandı ise 371 nm 'den 351 nm 'ye kaymıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada iki adet magnezyum porfirazin sentezlenmiş ve metalsiz türevleri elde edilmiştir. Oktakis(benzo-15-crown-5 metiltiyo) magnezyum porfirazin için aynı reaksiyonlar denenmiş fakat porfirazin elde edilememiştir.

SYNTHESIS OF VARIOUS PORPHYRAZINES

SUMMARY

The important role played by metallotetrapyrroles in mediating electron and energy transfer, their utility as redox catalysts, and their dynamic photophysical properties have stimulated extensive interest in the supramolecular chemistry of these systems and the design of diverse architectures. Directed metal-ligand coordination is one of the most effective means of formulating stable organometallic nanostructures in solution and thin layers, as well as of polymeric assemblies in solid state. Such materials were shown to be relevant for a variety of potential applications, e.g. as photophysical sensors, nanoscopic devices, organic magnets or even as structural and functional analogs of inorganic zeolites.

As porphyrazines are synthesised via a magnesium template *tetra*-macrocyclisation reaction of maleonitrile or fumaronitrile or phthalonitrile derivatives, and because a focus of this research was the synthesis of porphyrazines with peripheral functionality, a lot of effort went into the preparation of the dinitrile precursors. Bearing in mind that porphyrazines having peripheral substituents might have improved physical properties such as solubility in aqueous media that were functionalised with dinitrile derivatives.

Porphyrazines are classified along with porphyrins and phthalocyanines as powerful candidates for tumour cell destruction in photodynamic therapy (PDT). In the case of tumour cell therapy, the photosensitiser must be well defined, must be fluid soluble (to easily penetrate cell membranes) and must have increased cellular recognition.

Synthesis of porphyrazines, precursor is a unsaturated 1,2-dicyano compound. In particular, disodium salt of dithiomaleonitrile derived compounds are preferred because of ease of synthesis conditions. In this study, the three different dinitrile derivatives are synthesized and also shown Figure 1.

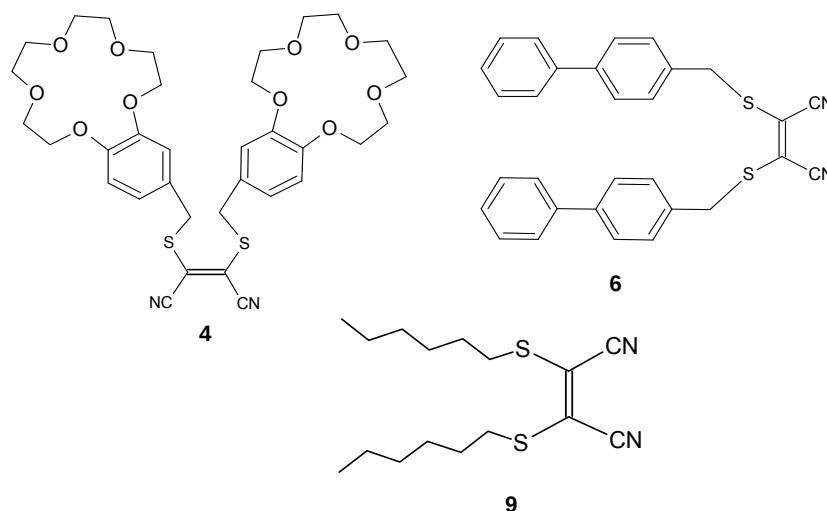


Figure 1 Dinitriles synthesized for porphyrazine reaction

In the first part of this work, Our aim was the synthesis of porphyrazine which carries crown ether substituents containing methylthio bridge on peripheral positions. Benzo-15-crown-5 was chosen as a starting material and then respectively 4'-formylbenzo-15-crown-5 (**1**), 4'-hydroxymethylbenzo-15-crown-5 (**2**), 4'-chloromethylbenzo-15-crown-5 (**3**) compounds have been synthesized. Disodium salt of dithiomaleonitrile was reacted with compound **3** and 1,2-dicyano-1,2-bis (benzo-15-crown-5 methylthio) ethylene (**4**) has been obtained (Figure 2). In the next step, we tried to synthesis the magnesium porphyrazine molecule in n-propanol, n-butanol and n-pentanol as a solvent for each reaction. Unfortunately, porphyrazine molecule couldn't be synthesized in all cases.

In the IR spectra of compound **1**, the absorption band at 1682 cm^{-1} , corresponding to C=O vibrations of aldehyde function are examined. In the IR spectra of compound **2**, the stretching band at 3431 cm^{-1} is indicated the presence of alcohols-OH group and the sharp peak at 1682 cm^{-1} which belongs to the aldehyde group disappeared. In the IR spectrum of compound **3**, the stretching vibrations of OH group at 3431 cm^{-1} disappeared. IR spectrum of compound **4**, C $\equiv$ N stretching vibrations are seen at 2179 cm^{-1} . Also, in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of this compound exhibited (Ar-CH₂-S) protons at 4.21 ppm, aromatic protons at 6.84 ppm and 6.76 ppm, the OCH₂, OCCH₂ protons at 4.10 ppm and in the range at 3.75-3.70 ppm.

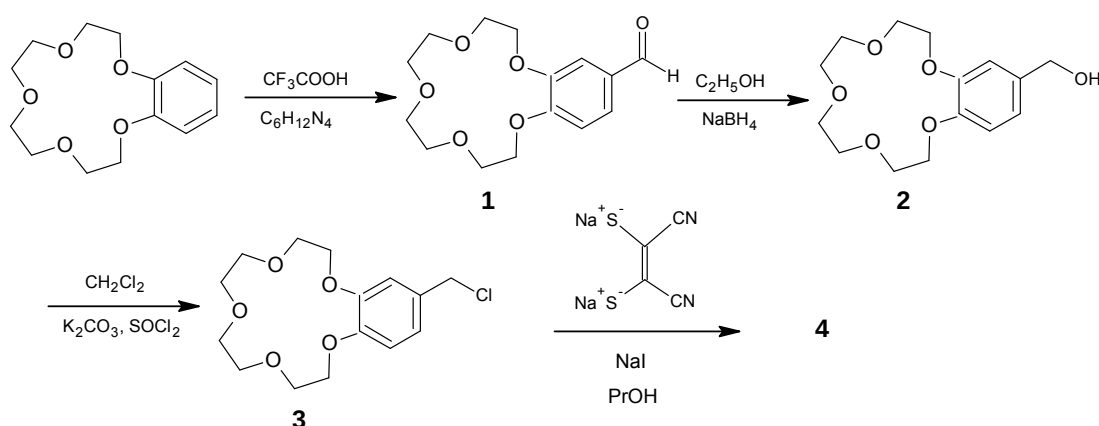


Figure 2 Synthesis of 1,2-dicyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5methylthio)ethylene (**4**)

In the second part of this work, we reported on the synthesis and characterization of magnesium porphyrazine and metal-free porphyrazine which carries biphenyl substituents containing methylthio bridge on peripheral positions. 4-chloromethylbiphenyl (**5**) was prepared from 4-biphenylmethanol. Then compound **5** were reacted with disodium salt of dithiomaleonitrile in n-propanol and 1,2-dicyano-1,2-bis(biphenylmethylthio) ethylene (**6**) was obtained (Figure 3). Further the cyclotetramerization of compound **6** refluxing in magnesium butanolate gave octakis (biphenylmethylthio)porphyrazinato magnesium (**7**) and this compound was demetallated by treatment with trifluoroacetic acid in chloroform to give the metal-free derivative (**8**) (Figure 4).

The new compounds were characterized by IR, $^1\text{H-NMR}$ and UV-Vis spectral techniques. In the IR spectra of compound **5**, the O-H stretching vibrations of 4-biphenylmethanol at 3300 cm^{-1} disappeared. IR spectrum of dinitrile compound **6**, the C $\equiv$ N stretching vibrations appeared at 2210 cm^{-1} . Also, in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum

of this compound exhibited (Ar-CH₂-S) protons at 4.34 ppm, aromatic protons at in the range at 7.55-7.52 ppm and 7.44-7.34 ppm. After conversion of **6** into magnesium porphyrazine (**7**), this characteristic band of C≡N at 2210 cm⁻¹ disappeared. ¹H-NMR spectra of porphyrazine has been shown the typical chemical shifts for aromatic protons at 7.52, 7.32, 7.22 ppm. The electronic absorption spectra of **7** exhibits a Q band absorption at 680 nm and B band at 380 nm. A typical spectrum of the metal-free porphyrazine (**8**) showed the split Q bands at 647 and 710 nm and B band at 347 nm.

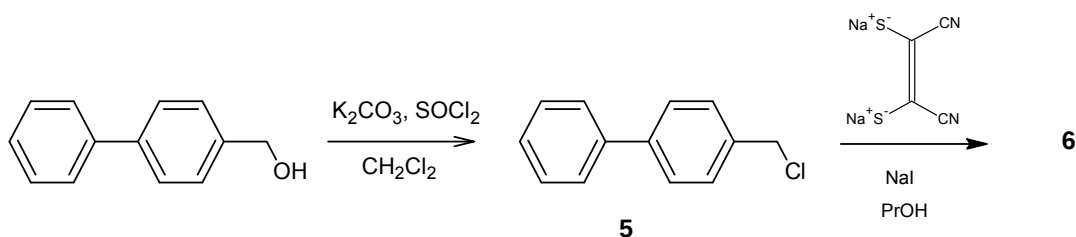


Figure 3 Synthesis of 1,2-dicyano-1,2-bis(biphenylmethyl)thio ethylene (**6**)

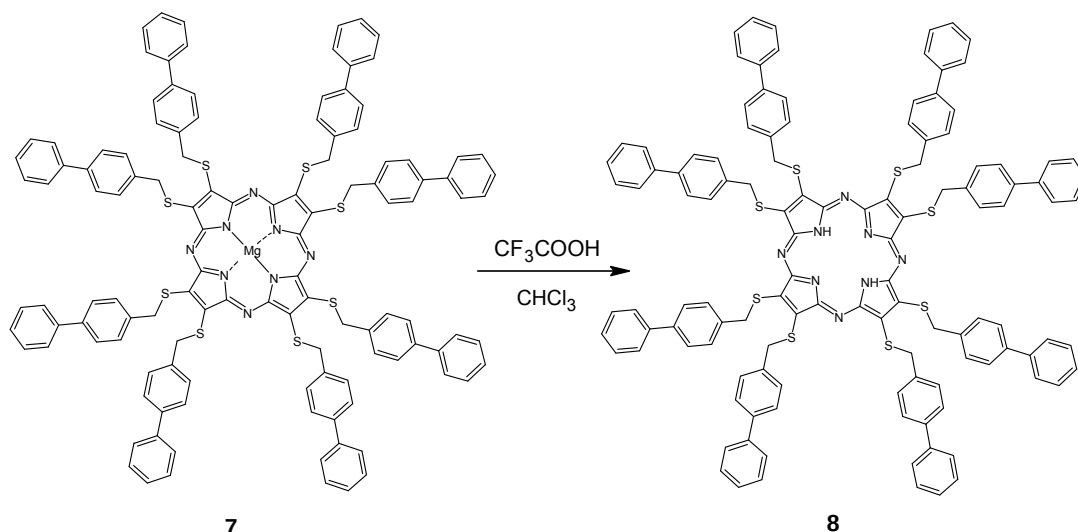


Figure 4 Magnesium porphyrazine and its metal-free derivative (**7** and **8**)

In the last part of this work, we reported on the synthesis and characterisation of magnesium porphyrazine which carries eight hexylthio substituents containing on the periphery. Although, all our efforts to convert this bulky crown ether groups and hexylthio groups into asymmetric porphyrazine, the reactions are failed and no asymmetric product could be observed.

Later on, as a dinitrile compound, 1,2-dicyano-1,2-bis(hexylthio)ethylene (**9**) was synthesized by treating 1-bromohexane with disodium salt of dithiomaleonitrile. Octakis(hexylthio) magnesium porphyrazine (**10**) has been synthesized from the cyclotetramerization of **9** in the presence of magnesium butanolate and this compound was demetallated by treatment with trifluoroacetic acid to give the metal-free derivative (**11**) (Figure 5).

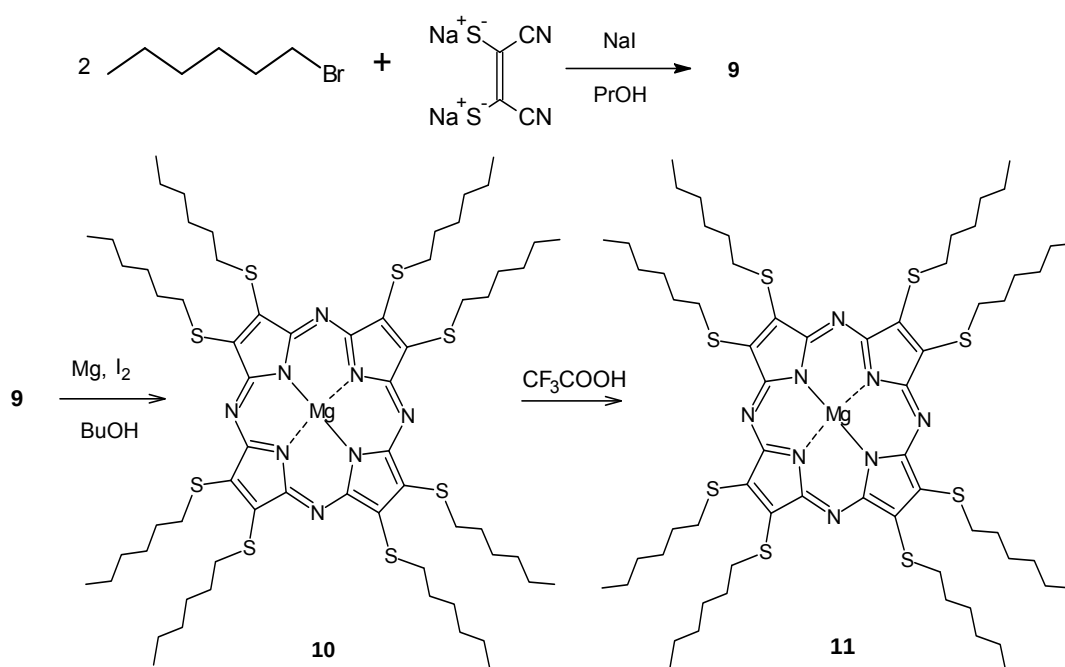


Figure 5 Synthesis of compounds **9**, **10** and **11**

In the IR spectrum of compound **9**, the stretching vibration of C≡N peak is observed at 2210 cm⁻¹. After the conversion of dinitrile derivative **9** to porphyrazine **10**, the sharp C≡N vibration peak disappeared. In the ¹H-NMR spectra of **10**, CH₃ protons appeared at 0.86 ppm, aliphatic SCH₂, SCCH₂, CCH₂C protons at 3.45 ppm, 1.84 ppm, 1.59 ppm and 1.27 ppm, respectively. UV-Vis spectra of porphyrazine core are dominated by two intense bands, the Q band around 674 nm and the B band in the near UV region around 371 nm. A typical spectrum of the metal-free porphyrazine **11** showed the split Q bands at 641 and 712 nm and B band at 351 nm.

In conclusion, two magnesium porphyrazines and a metal-free porphyrazine of octakis(biphenylmethylthio)porphyrazinato magnesium were synthesized in this study. However, octakis(benzo-15-crown-5methylthio) magnesium porphyrazine molecule has not been synthesized.

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan ve tetrapirel türevleri olarak adlandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok araştırmacının çalışma konusu olmuştur [1]. Elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi çok geniş spektrumlu bir uygulama alanı açmıştır [2,3].

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum 275 °C'deki reaksiyonundan %92 verimle MgPz elde etmiştir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazin elde etmeyi başarmışlardır. Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla organik çözücülerde daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünürlükleri periferale süstitüentlerinde yapılacak değişikliklerle de artırılabilir. Yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla elektrik, optik, manyetik özellikler açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklara sahiptirler. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirel sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18 π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı 2-p-elektronu) vardır. Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Asidik ortamda baz özelliği gösterme sebebi dört meso atomuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği gösterme sebebi ise imino grubunun iyonlaşmasıdır. Serbest porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

Porfirazin türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerinden dolayı fonksiyonel boya olarak da kullanılırlar. Fonksiyonel boyaların kullanımı bunların çözeltilerinin spektral özelliklerine dayanır. Yani spektrumun belirli bir alanında boyanın seçici absorpsiyonu vardır. Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğünün iyi olması, görünür ve yakın IR alanlarında şiddetli absorpsiyon göstermesi, düzgün sıralanmış molekül tabakalarının

oluşturulabilmesi, iletkenliğinin yarı iletkenlik sırasında bulunması, serbest kararlı radikaller oluşturabilmesi aranılan özellikleridir.

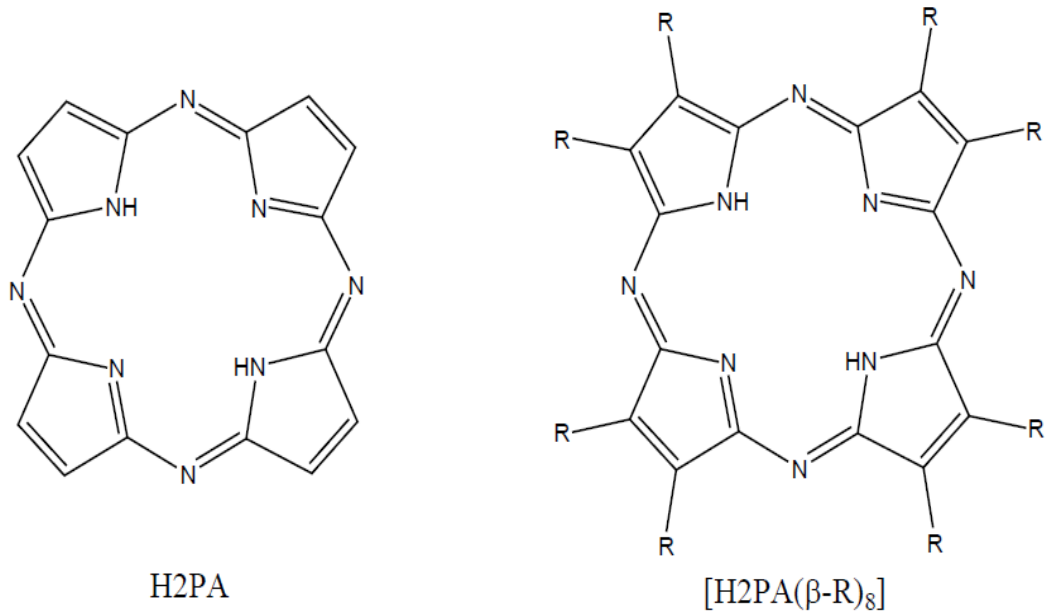
Porfirazinler ayrıca radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro elektronikte, video cihazlarda, haberi gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar. Bunlar da IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yapar.

Bu çalışmada kullanım alanlarının genişleyebilmesi için çözünürlüğü yüksek porfirazinlerin sentezi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Porfirazinlerin Yapısı

Porfirazin bir başka deyişle tetraazaporfirin yaygın bir sınıf olan makrosiklik porfirin analoglarını ve heteroanaloglarını içermektedir. Bu tanımlama aynı zamanda, Şekil 2.1’de H_2PA ve $[H_2PA(\beta-R)_8]$ olarak gösterilen porfirazin halkasını ve onun sübstitue türevlerini de kapsamaktadır [4].

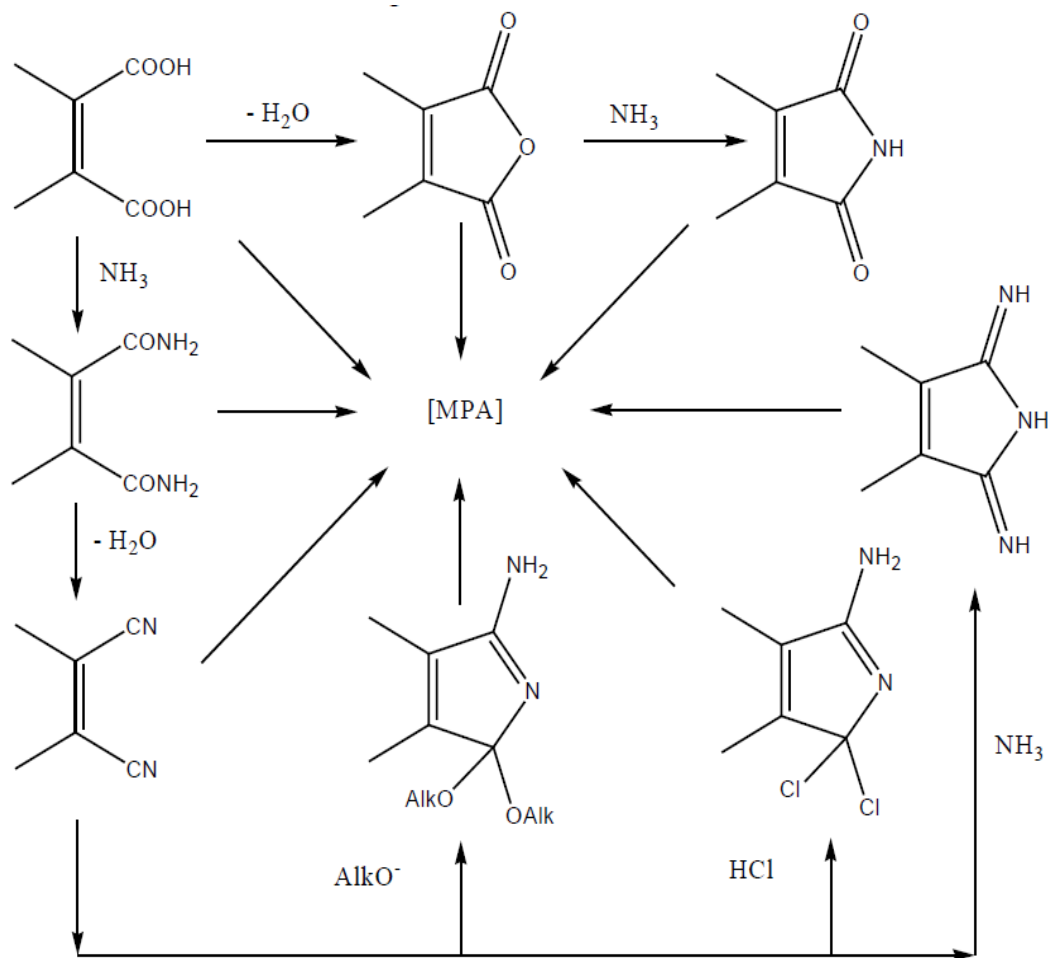


Şekil 2.1: Porfirazin halkası ve okta-sübstitue porfirazin halkası.

Bu iki sınıfın yapısal benzerliği, porfirinlerde görülen birçok fizikokimyasal özelliğin porfirazinlerde de görülmesine neden olmaktadır. Porfirinlerin UV-Vis spektrumunda mavi bölgede 390-425 nm arasında bir band, porfirazinlerde ise 330-350 nm ve 530-620 nm bölgelerinde kuvvetli iki band gözlenmektedir [5]. Ayrıca porfirinlerde olduğu gibi porfirazinlerde de, halka oyuğuna metal iyonu bağlama özelliği bulunmaktadır. Bu nitelikleriyle porfirazinler, fotovoltaiik piller, fotoiletkenler ve yarıiletkenler, foto kataliz gibi birçok alanda malzeme olarak kullanılmaktadır.

2.2 Porfirazinlerin Sentezleri

Porfirazin kimyasının babası olarak bilinen Reginald P. Linstead, ilk olarak bir molekül sentezlemiş ve bu alanda yeni bir araştırma konusu başlatmıştır. Bugünlerde de birçok porfirazin sentezi “Linstead halka-kapanması” yöntemiyle yapılmaktadır. Bu sentez yönteminin temel aşaması, doymamış vic-dikarboksilikasit türevlerinden meydana getirilen sintonların (synthons) siklotetramerizasyonudur. Sonuçta magnezyum porfirazin kompleksleri (MPA) oluşmaktadır (Şekil 2.2) [4].

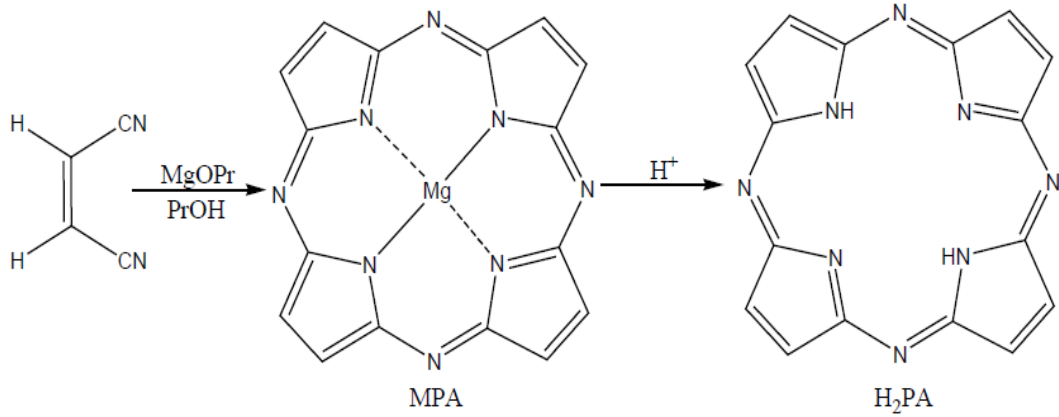


Şekil 2.2: Porfirazin oluşumundaki sentez şeması.

Bu şemadaki en etkili ve en önemli yöntem, dinitril bileşiğinden yola çıkılarak gerçekleştirilen siklotetramerizasyon yöntemidir. Bunun için öncelikle magnezyum metali, kuru n-propil alkol veya n-butil alkole eklenir ve reaksiyonu başlatmak üzere küçük bir parça iyot bu karışıma atılır. Yüksek sıcaklıkta, propanol içinde oluşan magnezyum propanolata, kuru propanolde çözünmüş olan dinitril bileşiği ilave edilir. Meydana gelen pigmentler, magnezyum alkolat parçacıkları yüzeyinde görülür ve sonuçta magnezyum porfirazin kompleksi oluşur [MPA]. Merkezdeki magnezyum

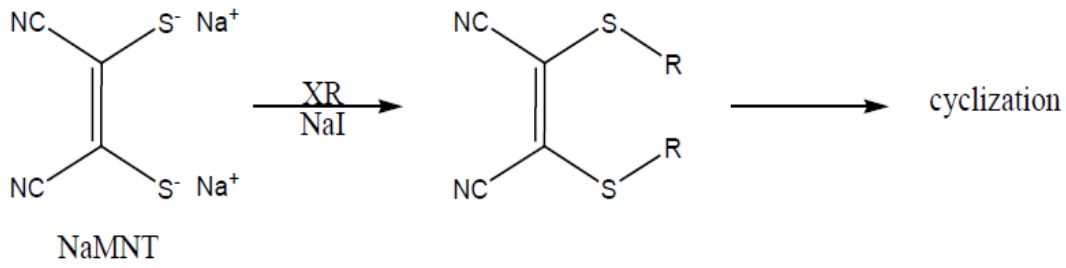
iyonunu çıkarmak ve metalsiz porfirazin (H_2PA) elde etmek için kuvvetli bir asit veya asit çözeltisi kullanmak şarttır. (Şekil 2.3) [6].

Propanol, porfirazin oluşumunda en çok kullanılan alkol türü olarak görülmektedir. Bunun nedeni, diğer alkollele yapılan bazı denemelerde, alkoldeki karbon zinciri uzunluğunun, halkalaşmayı etkilemesi sebebiyle kompleks oluşmaması veya verimin çok düşük olmasıdır.



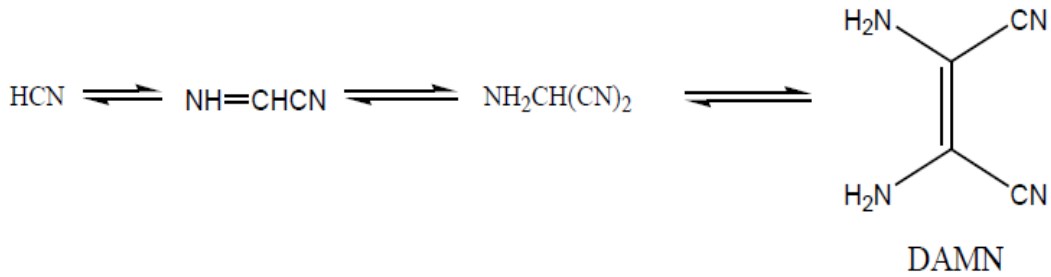
Şekil 2.3: Porfirazinin oluşumu ve metal giderme işlemi.

Porfirazin yapısındaki dört pirol halkasının β konumlarına süstitüent eklemek mümkündür. Çoğunlukla bu süstitüe grubun eklenmesi, halkalaşmadan önceki dinitril bileşiğine bağlanarak yapılmaktadır [7-11]. Bu difonksiyonel dinitril bileşiklerini elde etmek için iki tür başlangıç maddesi kullanılır: Ditiyomaleonitril disodyum tuzu ($NaMNT$) ve diaminomaleonitril ($DAMN$). $NaMNT$, DMF içinde sodyum siyanür ve karbon sülfür arasındaki reaksiyonla sentezlenir. Siyanür iyonunun karbon sülfür bileşiğindeki karbon atomuna nükleofilik atağı ile $NCCS_2Na \cdot 3 DMF$ kompleksi ve hidroliz reaksiyonu sonucunda ditiyomaleonitril disodyum tuzu oluşur [12]. $NaMNT$ bileşiği, aseton ortamında sodyum iyodürün kataliziyle bir alkil halojenür ile (XR) reaksiyona sokularak, daha sonrasında porfirazin oluşturmak üzere kullanılacak dinitril bileşiğini meydana getirir. (Şekil 2.4)



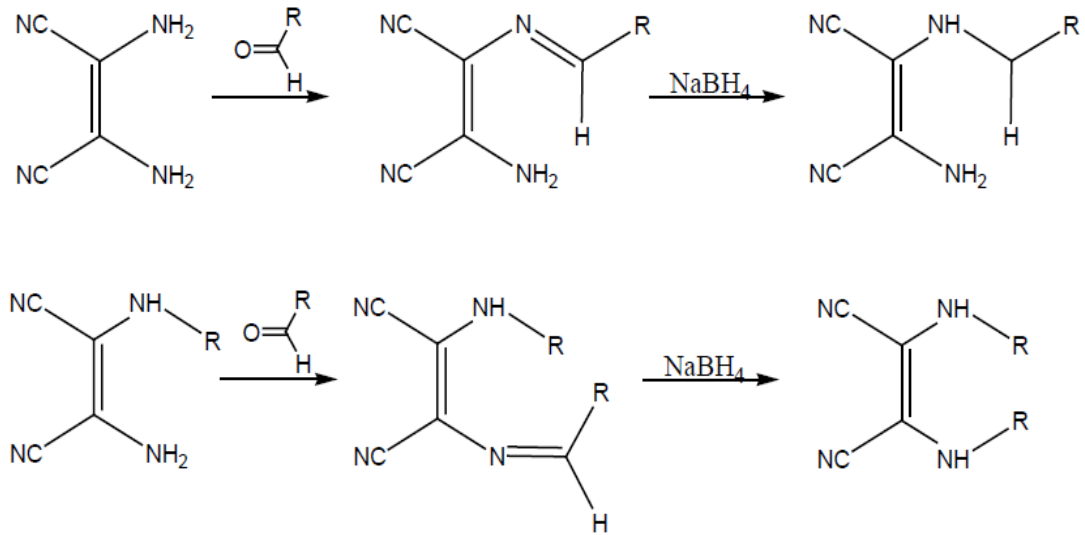
Şekil 2.4: Sübstitüe MNT bileşiğinin oluşumu.

Porfirazin oluşumu için en çok kullanılan bir diğer bileşik diaminomaleonitril'dir. DAMN, çok iyi bilinen bir reaksiyon olan, hidrojen siyanürün kondenzasyonu sonucu meydana gelir [13,14]. Bu tepkimenin adımlarında sırasıyla, dimer, trimer ve nihayetinde DAMN oluşur (Şekil 2.5)



Şekil 2.5: DAMN reaksiyon basamakları.

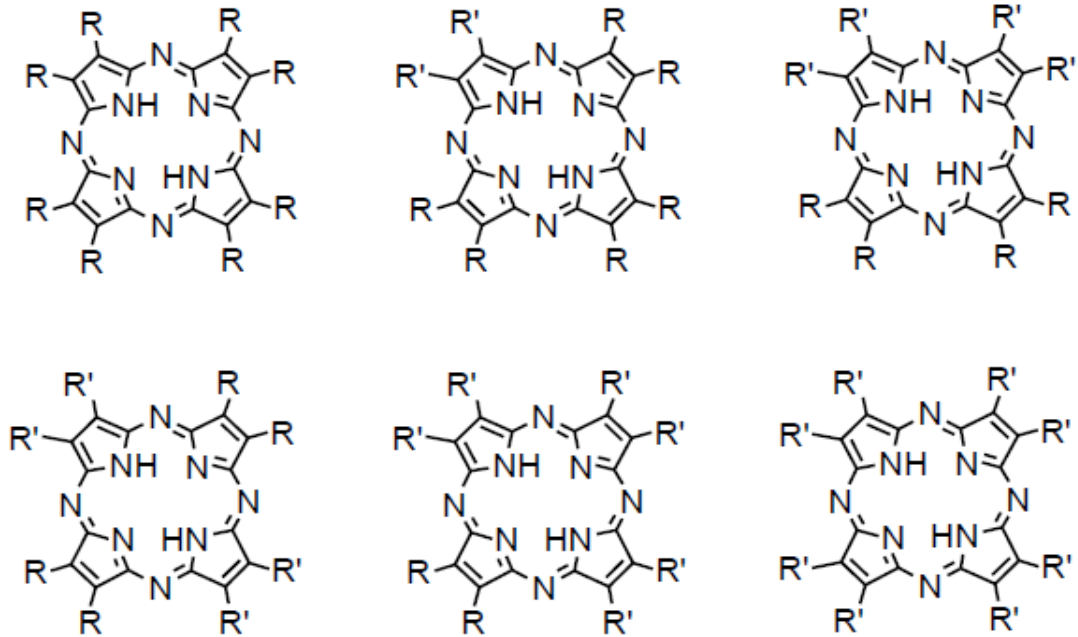
Alkil halojenür ile DAMN reaksiyona sokmak, mono-sübstitüe dinitril yerine di-sübstitüe dinitril türevlerinin oluşmasına yol açar. Bu duruma örnek olarak DAMN'nin metil iyodür ile reaksiyonu verilebilir [15]. Sonuçta difonksiyonel ürün oluşur. Monofonksiyonel ürün elde etmek için ilk olarak diaminomaleonitrili Schiff bazı oluşturmak üzere bir aldehit ile reaksiyona sokarız ve sonrasında indirgenerek sadece bir amino grubu üzerinden alkil uçlu türevler meydana gelir. İkinci amino grubunu eklemek için sonraki aşamada da aynı işlemleri yapmak gerekir. Schiff bazı oluşturulur ve indirgeme reaksiyonu ile alkil grubu bağlanmış olur (Şekil 2.6) [16].



Şekil 2.6: DAMN alkilleme reaksiyonu.

Ancak halkanın kapanması için, iki amino grubundaki azot atomlarının alkillenmesi şarttır [17]. Aksi takdirde azotlar korunmaz ve halka kapanması gerçekleşmez.

Şimdiye kadar sadece bir tür dinitril bileşiğinden porfirazin oluşabileceğinden bahsettik, fakat farklı türdeki dinitril bileşiklerinden de porfirazin sentezlemek mümkündür. Bu tarz reaksiyonlar çapraz-halka kapanması ya da asimetrik reaksiyonlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak altı tane izomer meydana gelir (Şekil 2.7) [10].



Şekil 2.7: Çapraz-kapanma sonucunda oluşan izomerler.

İzomerlerin oluşması ve dağılımı, reaksiyona giren dinitril bileşiklerinin ve diğer grupların aktivitelerine bağlıdır. İçlerinden biri diğer dinitril bileşiklerinden daha aktif olduğu zaman, porfirazin molekülü bu dinitril bileşiğince zengin demektir. İzomerlerin bu dağılımı yukarıdaki figürde görüldüğü gibidir. Bu dağılımı ayarlayanın tek yolu, iki dinitril bileşiğini uygun stokiometrik oranda reaksiyona sokmaktır.

2.3 Heteroatom Bağlanmış Porfirazinler

Özellikle, makrosiklik yapıya periferik konumlarda S, N, O gibi heteroatom içeren porfirazinlerin sentezi ile zenginleştirilmiştir. Porfirazinler periferik konumlarda süstitüe olduğu zaman oldukça iyi çözünmektedirler. Örnek olarak, oktakis (dimetil amino) porfirazin, hekzandan metanole kadar birçok yaygın solventte çözünmektedir. Oktakis (dimetil amino) porfirazin elektronca çok zengindir. Bu bileşik asidik şartlar altında hava ile veya mangandioksit ile seco-porfirazine yükseltgenebilir. Bu maddenin yapısı X-ışını kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Oktakis (dimetil-amino)porfirazinato çinko(II)'nin mangandioksit ile oksidasyonu, reaksiyonun stokiometresine göre seco- yada trans-diseco porfirazinleri vermiştir. Bir $\text{Me}_2\text{NC}=\text{CNMe}_2$ ünitesinin kopması şeklinde gözlenen bu oksidasyon hekzapropil (dimetil-amino) porfirazinato çinko(II) içinde tespit edilmiştir. Bir X-ışını kristalografi çalışması, çinkonun aksiyel koordinasyon köprüsü ile bir dimer oluşturduğunu göstermiştir. Oktakis (dimetilamino) porfirazinin IR spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi ile yapıları kesin bir şekilde ortaya konulmuş TCNQ ile verdikleri bileşikler 1:1 yük transfer kompleksi yapısındadır. Ek olarak, oktaamin C_{60} ile 2:1 oranında toluen solvatu olarak kompleks oluşturur. Bu kompleksin yapısı X-ışını kristalografisi ile aydınlatılmıştır [18].

2.3.1 6-üyelik n-heterohalkalar bağlanmış porfirazinler

6 üyelik N-heteroarenleri (pirido ve pirazinoporfirazinler) bağlanmış porfirazinler, azasüstitüe ftalosiyeninler ve bunların benzohomologları (kinolino-, kinoksalinoporfirazinler vb.) olarak tanımlayabiliriz. İlk kez Linstead ve arkadaşları tarafından hazırlanmışlardır. Bunların özellikleri genelde ftalosiyeninler ile aynıdır. Bunlar uygun 6-üyelik N-heterohalkanın ortodikarboksilik asitinden (nitriller veya diiminoimidler) türetilen sintonların siklotetramerizasyonu ile kolayca elde edilirler.

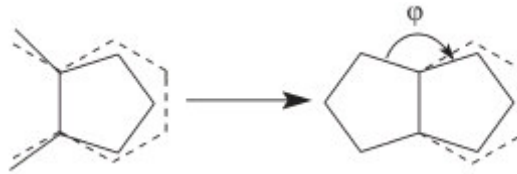
Ftalosiyaniinlere göre azaanalogue, yüksek oksidasyon ve düşük indirgenme potansiyelleri gösterirler.

Ftalosiyaniin azaanaloguelarındaki porfirazin makrohalkası asit ortamındaki hidroprotolitik parçalanmaya karşı daha dayanıklıdır. Halkalanmış 6 üyeli N-heteroarenlerin periferel 6- π elektron sistemleri, merkezi 16 üyeli porfirazin π -kromoforu ile konjugasyon için ftalosiyaniinlerin benzoid sisteminden daha az uygundur. Sonuç olarak, azaanalogueların UV- görünür spektrumlarındaki Q-bandının yeri hipsokromik olarak kayar.

2.3.2 5-üyeli heteroarenler bağlanmış porfirazinler

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

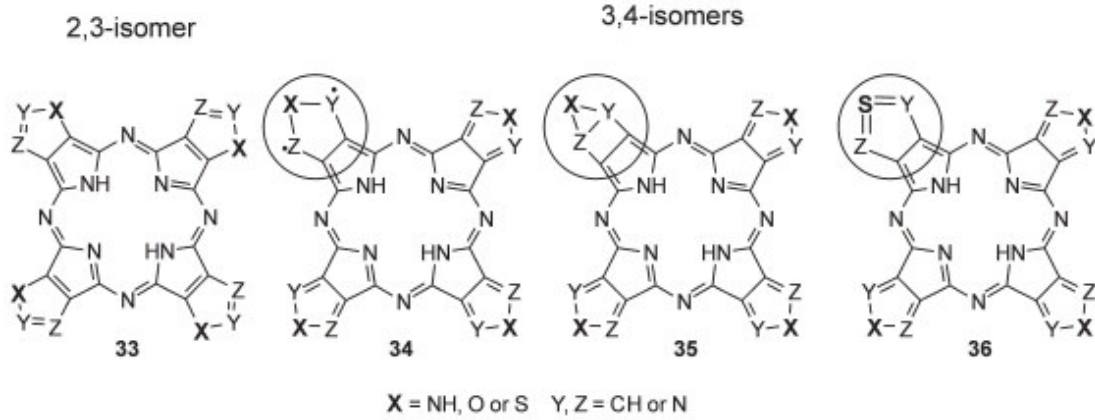
5-üyeli heteroarenler bağlanmış maleodinitriller birçok nedenden dolayı Linstead makrohalkalaşma reaksiyonlarına 6-üyeli heterohalkalardan daha az meyillidirler. Bunun birinci nedeni geometrik nedendir. Buna göre, iki 5-üyeli grubun birbirine bağlanması sterik gerilme oluşturmaktadır (Şekil 2.8). İkinci olarak da, 5-üyeli halkada pirolik N-H grubu varsa, bunun protosuzlaştırılması anyon oluşumuyla sonuçlanır. Elektron çeken gruplar dinitrilin siklotetramirizasyon için aktifliğini artırırken, elektron donör gruplar aktifliği düşürdüğü için bu anyon düşük aktifliğe sahip olur.



Şekil 2.8: 5-üyeli heterohalkanın bağlanmasında sterik gerilimi.

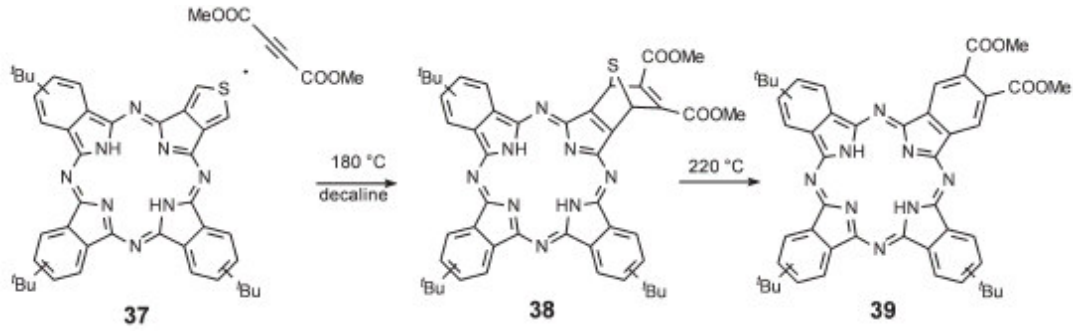
5-üyeli heterohalkalı porfirazinlerin önemli bir özelliği de, izomerler arasındaki büyük yapısal farklılıktır. Tekli ve çift bağlı klasik kararlı yapılar 2,3-halkalı türler için Linstead tarafından belirtilmiştir (Şekil 2.9). 3,4-izomerlerinde bağlanmış

halkalardan en az bir tanesi çiftleşmemiş elektronlar içeren iki atom içerir ve bu yüzden kararsızdır.



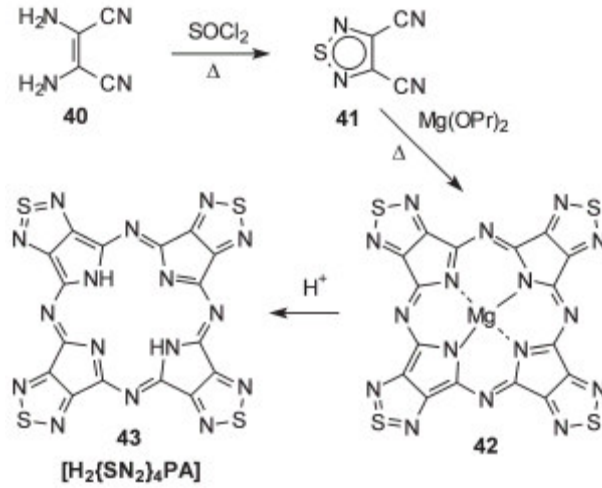
Şekil 2.9: 5-üyel heterohalkalar taşıyan porfirazinlerin genel yapıları.

Nemykin ve Kobayashi mono-3,4-tienoporfirazin 37 için Diels-Alder reaksiyonu önermişlerdir ve bunu bisiklik türler 38 üzerinden dikarboksi-sübsitüe ftalosiyaniinlere 39 doğru 3,4-tiyofenin çevrimi için kullanmışlardır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: 3,4-tienoporfirazilerin Diels-Alder reaksiyonu.

Tiyofen halkasındaki iki karbon atomunun N-atomlarıyla sübsitüasyonu dienik MO'nun enerjisini düşürür ve 1,2,5-tiyadiazoloporfirazinler süblime olabilen kararlı türler olarak ortaya çıkar. Dimaleodinitril'den başlayan tetraporfirazinlerin (1,2,5-tiyadiazolo) verimli sentezleri Ercolani, Stuzhin ve arkadaşları tarafından detaylı incelenmiştir (Şekil 2.11).

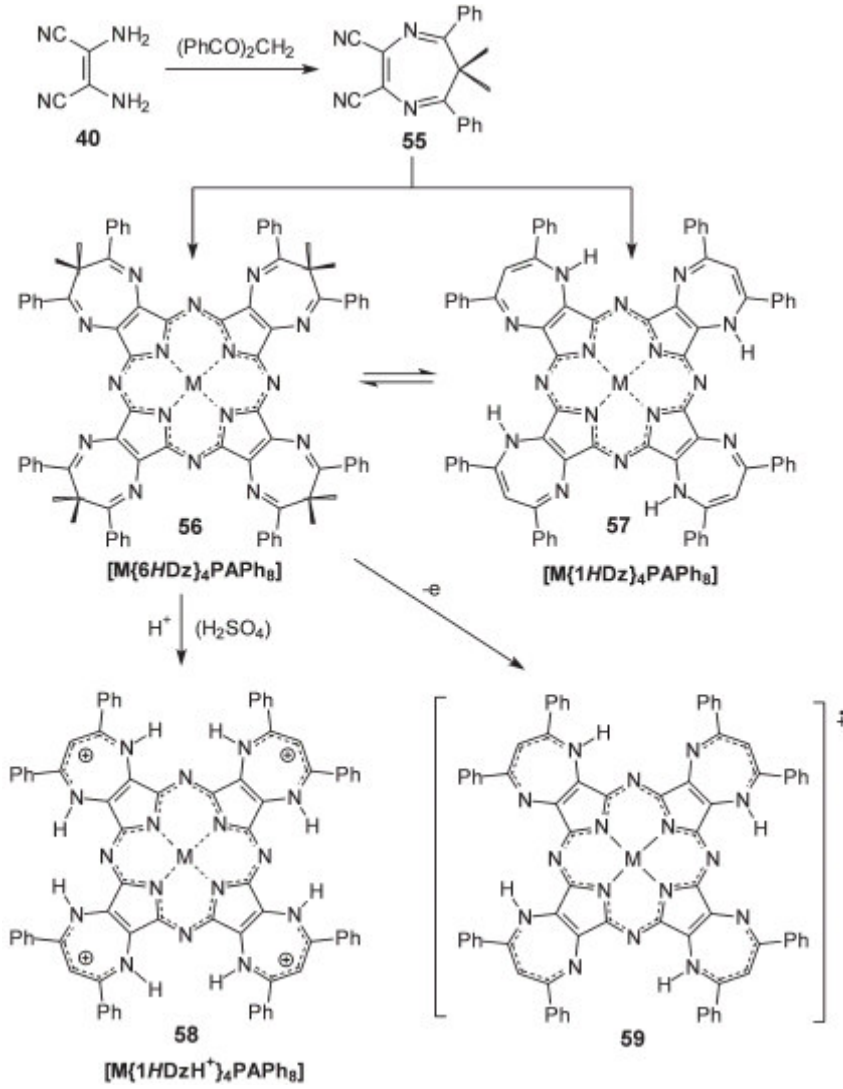


Şekil 2.11: Tetra(1,2,5-tiyadiazalo)porfirazinlerin sentezi.

2.3.3 7-üyelı halkalar bağlanmış porfirazinler

Dibenzoilmetan ve 40'dan hazırlanan dinitril 55, Linstead metoduyla Mg, Li ve Na alkolatlar varlığında kolayca makrosiklik kompleksleri 56, 57 verirler. Bunlar kolayca direk olarak veya ara ürün bazsız porfirazinler oluşturarak geçiş metalleri komplekslerine dönüştürülebilirler (Şekil 2.12).

1,4-diazepin halkası açık konjuge sistemde 6 π -elektron taşıır ve bu yüzden aromatik değildir. Diğer yandan, porfirazin makrohalkasına bağlanmış olması aromatiksi (quasiaromatik) olarak algılanmasına neden olur. 6H formundaki diazepin halkalarındaki N-atomlarının tek elektronları makrosiklik düzlemi ile eşdüzlem (coplanar) değildir ve karakteristik düşük seviyeli $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine neden olur. Bu Q-banddan şiddetli kırmızıya kaymış Q_n -bandı olarak görünür. 1,4-azepin halkalarının tautomerik formu merkezi metal ve çözücü özelliklerine duyarlıdır. Buna bağlı olarak, Mn(II) ve Na(I)'nın tersine Mn(III) ve Li(I) kompleksleri 1H formunda 1,4-diazepin halkaları 57 taşıırlar. Bu halkalar, Q_n -bandlarının olmamasıyla ve batokromik olarak daha çok kaymış Q-bandıyla karakterize edilirler. Diazepin halkalarının %98 H_2SO_4 içerisinde protonlanması yarı aromatik diazepinyum halkaları taşıyan tetrakatyonlarını 58 verir. 6H-tautomerinin 1H-tautomerik katyon-radikaline 59 dönüştürölmesi, makrohalkanın elektrokimyasal yükseltgenmesiyle de olur [19].



Şekil 2.12: Tetra(1,4-diazepino)porfirazin sentezi ve tautomerik, asit-baz ve redoks süreçleri.

2.4 Porfirazinlerin Spektroskopik Özellikleri

Yarım asırdır porfirin ve porfirazin komplekslerinin spektroskopik özellikleri dikkate değer oranlarda deneysel ve teorik çalışmaların ilgi alanı olmuşlardır. Temelde bu ilginin nedeni bunların fotosentez ve solunum gibi temel biyolojik proseslerde oynadıkları hayati rolleridir. Bu sistemlerin lineer ve nonlineer özellikleri: moleküler, elektronik, optikelektronik ve fotonik alanlar için materyaller dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu açısından geniş bir şekilde incelenmiştir [20].

Meso-tetraaza sübsitüsyonun porfirazinlerin UV-görünür absorbsiyon bandlarındaki etkileri bugüne kadar çok iyi incelenmiştir. Örneğin; porfirazin kompleksleri önemli bir kırmızıya kayma, π - π^* geçişinin sebep olduğu, en düşük enerjili Q-bandı ve

azametinin grupları tarafından, π - π^* Soret band, alanı gösterirler. Porfirin ve porfirazin çemberlerinin farklı doğası; makrohalka merkezli yük transferleri ile birleşik spektral özelliklerin yanında, geçiş metalleri komplekslerinde gözlenen metal ligand yük transferi (MLCT) ve ligand metal yük transferi (LMCT) geçişlerinde kendini gösterir.

Metal porfirinlerin Q ve B bandları Gouterman'ın dört orbital modeli ile başarılı bir şekilde açıklanmıştır [21]. Geçmişten beri porfirinik iskelet için siklik polien modeli önemli bir rol oynamıştır ve porfirinler zayıf Q ve kuvvetli B bandlarını anlamada hala kaynak olarak gösterilmiştir. Dört orbital modeline göre B ve Q bandları en üst dolu orbital için (a_{1u} ve a_{2u}) bir üst ve en düşük boş (e_g) orbitaller arasındaki geçişlere göre açıklanır. $a_{1u}^1 - e_g^1$ yakın bozulması $a_{2u}^1 - e_g^1$ uyarılmış konfigürasyonları , B banda uygun bir yüksek seviye duruma ve Q banda alçak ve seviye duruma sebep olan kuvvetli konfigürasyon etkileşimlerine rol açar. Karışan konfigürasyon Q band zayıfken, B bandı hemen hemen bütün yoğunluğu kapsayacak şekilde görülen tek bir elektron atlamalarının atlama dipollerini birleştirir. Bu model ayrıca porfirazinlerin optik özelliklerini açıklamak için de kullanılmaktadır. Porfirinik makrohalkadaki metin köprülerinin aza sübsitüsyonu a_{1u} ve a_{2u} orbitallerinin tesadüfi dejenarasyonunu önemli ölçüde kırar. Bu $(a_{1u})^1(e_g)^1$ ve $(a_{2u})^1(e_g)^1$ konfigürasyonlarının arasındaki etkileşimi bozar ve düşük enerji geçişinin yasaklılık karakterini ortadan kaldırır. Bu sayade, porfirazinlerde Q bandı artık zayıf değildir [22,23].

2.5 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

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

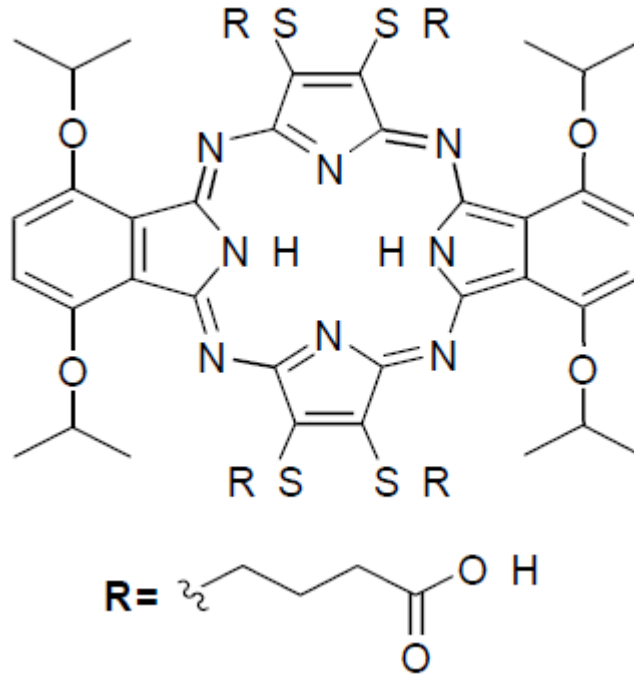
2.5.1 Lazer ışınlarında

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

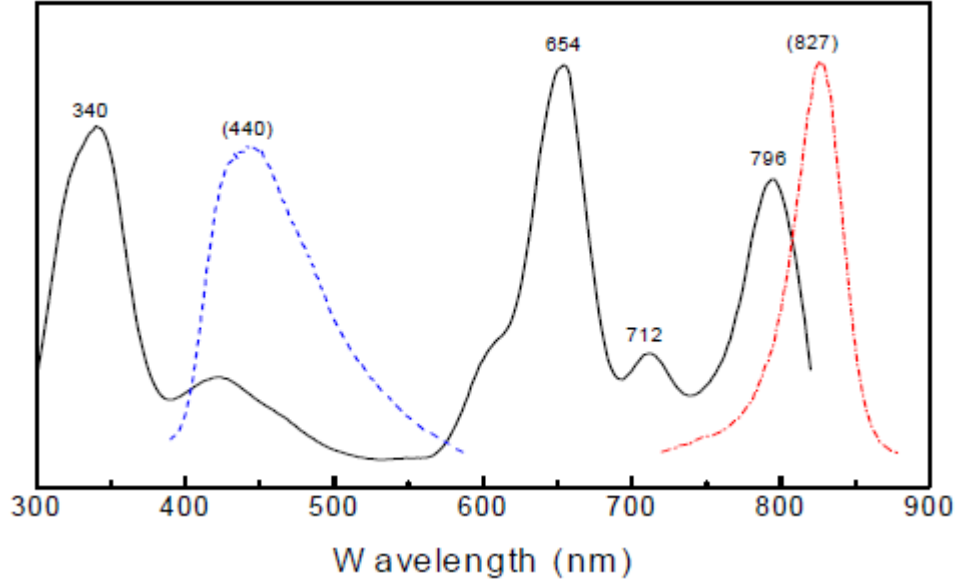
Metalli porfirazin olarak Mg (II), Pd(II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır. Porfirazinlerin diğer tetrapiröl türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Örneğin nitritin katalitik redüksiyonu karbon elektrotlarda Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir [24].

2.5.2 Fotodinamik tedavide

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



Şekil 2.13: Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin.



Şekil 2.14: CH_2Cl_2 içindeki $\text{M}[\text{Pz}(\text{A}_2\text{B}_2)]$ 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)₂, trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo).

Zehirli olmayan ve kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazinler sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Bu yapılar tümörlerin görüntülenmesinde gerekli olan absorpsiyon/flüoresans oranına uygun karaktere sahiptirler (Şekil 2.14).

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

Elde edilen porfirazinle ilgili yapılan çalışmalarda bu maddenin yakın IR bölgesinde absorpsiyon gösterdiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla Bu yapının foto-oksidasyon özelliğine sahip olduğunu ve ileride foto-dinamik tedavide foto-algılayıcı olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür [25].

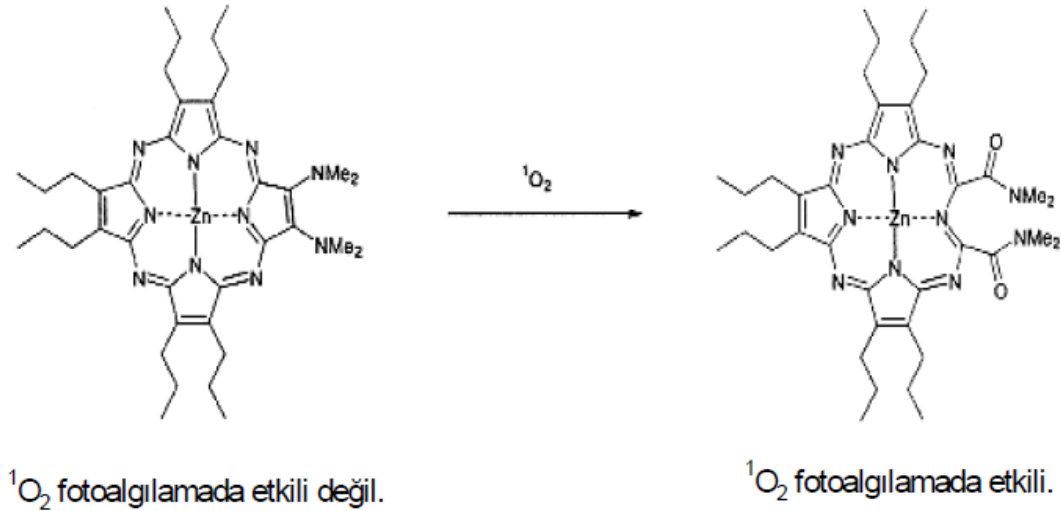
DNA ile ilgili yapılan çalışmalarda ZnPz^{8+} 'nin pH=7'de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılmış ve absorbans değerlerindeki değişimler incelendiğinde porfirazinin DNA 'ya bağlandığı belirlenmiştir [26].

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

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

Fotodinamik tedavide kullanılan maddelerin yüksek fotokararlılığa, tümörlere karşı seçicilik göstermesine, sitotoksiteye sahip olması gerekmektedir (Şekil 2.15). fotodinamik tedavide kullanılan yapılar ışıqla uyarıldığı zaman dokulara ışığın iyi nüfuz eden bölgesi olan 600–800 nm arasında kuvvetli absorpsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimleri olması gereklidir.

Ayrıca kullanılacak yapıların triplet hâl ömürlerinin verimliliği artıracak şekilde uzun olması gerekir [27].



Şekil 2.15: Foto-algılayıcı olan (ışıqla duyarlı) ve olmayan porfirazinler.

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

2.5.3 Optik veri depolamada

Birçok teknolojik uygulama için organik materyallerin diğer yüzeylerle etkileşiminin kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Metal yüzeyleri üzerinde kendi kendine tekli tabaka oluşturan yapıların var olması organik-inorganik süpermoleküllerin yapılmasını desteklemektedir. Organik filmlerin yüzey özellikleri terminal fonksiyonel grupların oryantasyonu ve paketlenmesinden etkilenmektedir.

Absorblanan yapının konformasyonunun kontrol edilmesi organik-inorganik makromoleküllerin reaktivitesini ve yüzeylerdeki etkileşimini düzenlenmesini sağlar.

Optik veri depolama alandaki araştırmalar, yarı iletken diot lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır [28]. Örneğin; hemiporfirazin oldukça iyi derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Delokalize olmuş iki boyutlu π - elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

İkinci derece nonlineer optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlarda bulunmasını gerektirir [29]. Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlineerliğin belirli bir düzeyde arttığı gözlenmiştir.

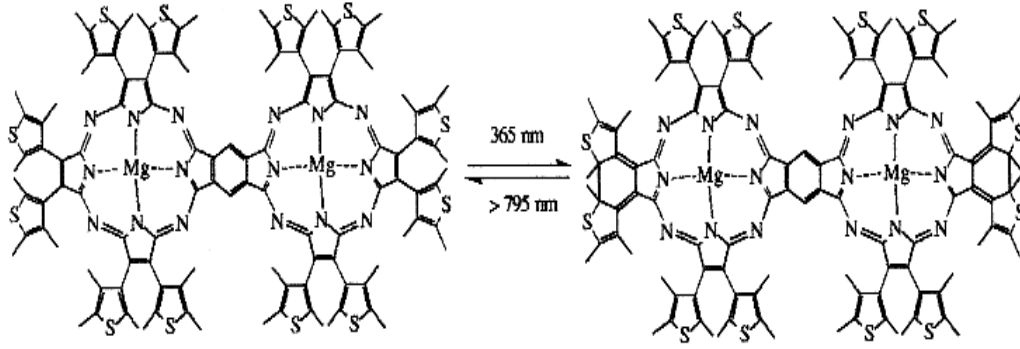
Porfirazinler nonlineer optik ve optoelektronik alanda ilgi çekmektedir. Örneğin bazı germanyum porfirazin türevlerinin ince filmleri oluşturulmuş ve bunların üçüncü derece nonlineer optik suseptibilitesi ölçülmüştür [30].

Ayrıca metalloftalosiyeninler yazıcı ve fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır.

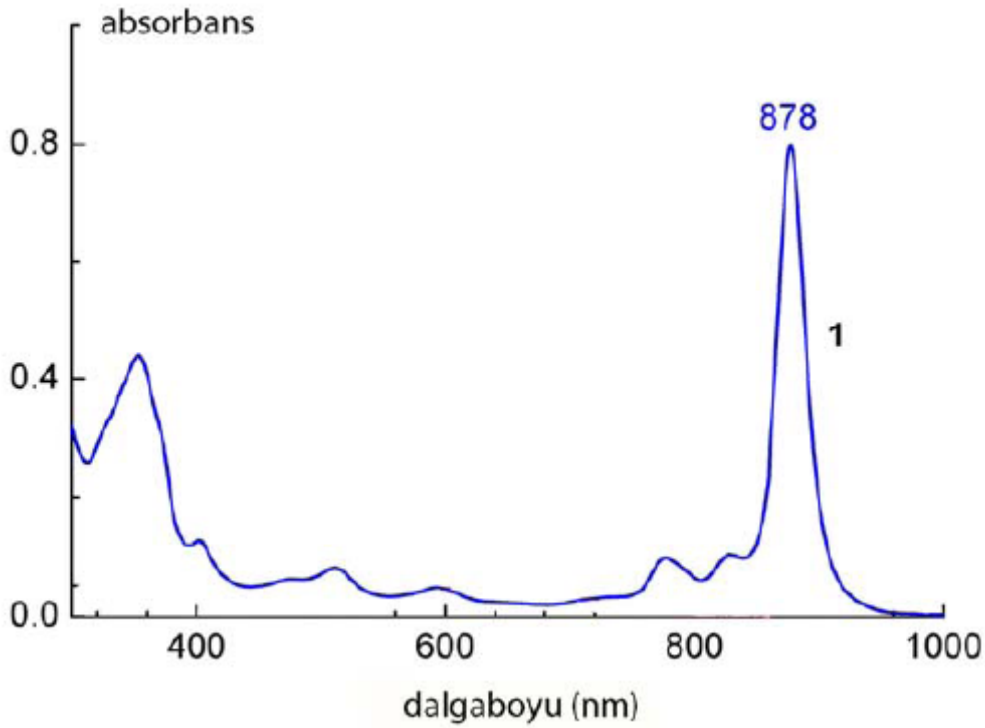
Fotokromik moleküllerin bilgi depolama amaçlı disklerde kullanılabilmesi için moleküllerin uygun şekilde dizayn edilerek sentezlenmesi gereklidir. Bu tür maddeler uygun dalga boyundaki ışınlar ile iki izeomerik form arasında dönüşüm sağlanmaktadır (Şekil 2.16).

Porfirazinlerin metal kompleksleri arasında IR bölgesinde de yüksek floresans gösterdiği için fotokromik olaylarda değişikliklere duyarlı ikili optik okuma aracı olarak kullanılabilir.

Tetraantraporfirazine dayalı fotokromik sistemlerde vardır. Bu sistemlerde oksijen antrasen ile kovalent bağlıdır. Bileşiğin Q bandı bölgesinde birbirini takip eden iki-foton absorpsiyonu ile uyarılması sonucu oksijen serbest bırakılır. Dört adet oksijen molekülüne kadar serbest bırakma olabilir. Tetraepidoksiporfirazinin absorpsiyon spektrumu Şekil 2.17’de verilmiştir [31].

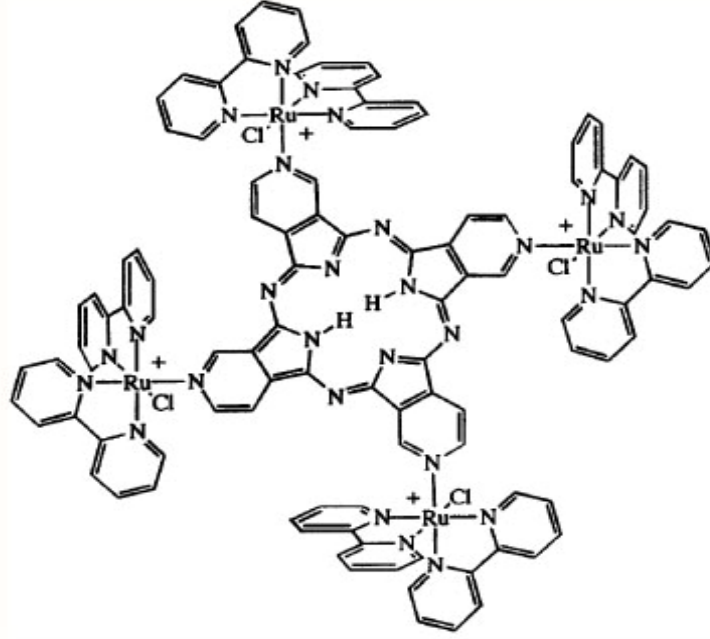


Şekil 2.16: Fotokromik olay.



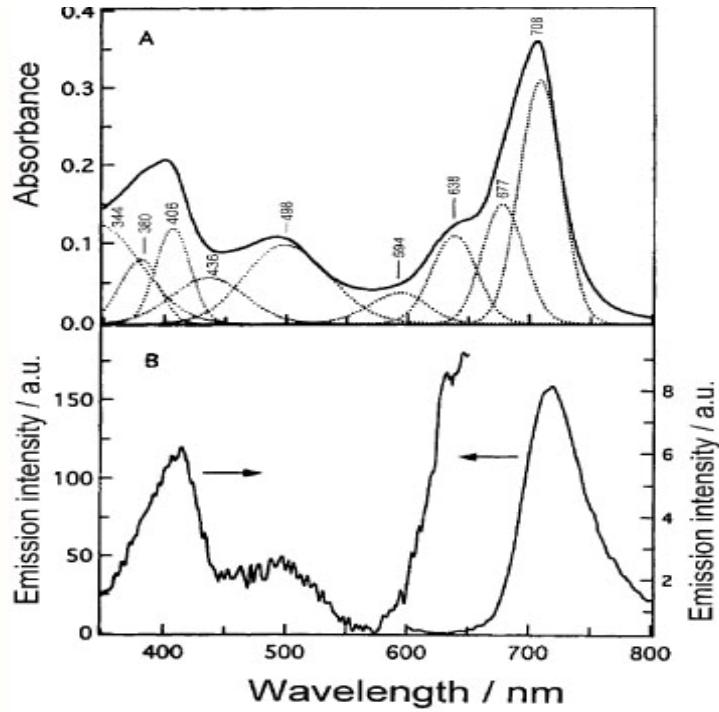
Şekil 2.17: Tetraepidoksi porfirazinin absopsiyon spektrumu.

(3,4-pridil)porfirazinin dört adet $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$ grupları ile oluşturduğu tetraütanat porfirazin oldukça ilginç bir makromoleküldür [32]. Bu sistemde meso-tetra(4-pridil)porfirin yapısından farklı olarak pridil grupları makrosiklik halkaya bağlanmıştır (Şekil 2.18). TPyP de merkezi ve periferel konumlardaki kompleksler arasında güçlü bir elektronik etkileşime izin verir [33].



Şekil 2.18: μ -[(3,4-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-pyridinediyl)pyridine)porphyrin]-tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-pyridinediyl)chlororuthenium(II).

TrPz nin etanoldeki elektronik spektrumu Şekil 2.19’da verilmiştir. Bu spektrumda gaussian fonksiyonunu temel alan 380 (B_{0-1}), 406 (B_{0-0}), 594 (Q_{y0-1}), 638 (Q_{x0-1}), 677 (Q_{y0-0}) ve 708 nm (Q_{x0-0}) porfirazin bantları gözlenmiştir.



Şekil 2.19: TrPz kompleksinin etanoldeki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm de) ve uyarılma (725 nm de) spektrumları.

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

2.5.4 Nanoteknolojide

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

Metal yüzeylerindeki indirgenme potansiyeli değişimi yüzeye yakın olan iyonların indirgenmesini etkiler. Makrosiklik bileşikler bu değişimin redoks potansiyellerinin ölçülmesi ile takip edilmesinde kullanılabilirler.

İki yeni porfirazin türevi (Şekil 2.20) bu redoks potansiyellerinin ölçmek için kullanılmıştır. Bu yapılar yüzeye yapıştıklarında kendiliklerinden farklı pozisyonlar oluşturmaktadırlar. Porfirazin türevlerinden **1** tiol bacaklarına sahiptir ve yüzeye dikey geometride yapışır. Diğer bileşik **2** ise yüzeye paralel olarak tutunur. Ancak bileşiklerin ikisi de çözeltide benzer indirgenme potansiyellerine sahiptir.



Yukarıdaki yapılar altın yüzeyine yapıştığında **1** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,43 V iken yüzeye daha yakın olan **2** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,80 V a kayar. Moleküllerin metal üzerine yapışması altın iyonunun çözünmesi için gerekli olan enerjinin azalmasına neden olur [34].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanın ve porfirazinin benzer yapısal özelliklerine rağmen, porfirazinler ftalosiyaninlere göre daha az çalışılmış yapılardır. Periferik konumlarında fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptir; aynı zamanda porfirazinin türevlendirilmesindeki bazı kolaylıklar, söz konusu maddelere olan ilginin artışına olanak sağlamıştır [35-38].

Tetrapirrol türevlerinin merkezinde yer alabilen metal iyonu sayısının 70'e ulaşması yanında, porfirazin türevleri genelde periferik konumlarındaki farklı süstituentlerle (alkil-, aril-, eter-, sülfanil-, amino-, kuaternize amino-grupları, vb.) değişik özellikler kazanır [39-41]. Bu süstituentler ürüne farklı solvent ortamlarında çözünürlük, alkali veya geçiş metal iyonu ile etkileşim, mezofaz oluşumu gibi yeni işlevler getirir.

Bu çalışmada kullanım alanlarının genişleyebilmesi için çözünürlüğü yüksek porfirazinin sentezi amaçlanmıştır. Üç farklı dinitril bileşiği sentezlenmiş; ikisinden porfirazin elde edilirken diğerinden sonuçlar ve tartışma bölümünde belirtilen sebeplerden dolayı porfirazin sentezi mümkün olmamıştır. Sentezlenen bütün bileşikler UV-Vis, IR, ¹H-NMR yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	:	Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer
Ultraviyole-Visible Spektrometresi	:	Scinco SD-1000 UV-VIS Spectrophotometer
¹ H NMR Spektrometresi	:	Bruker-Spectrospin 250 MHz, Inova 500

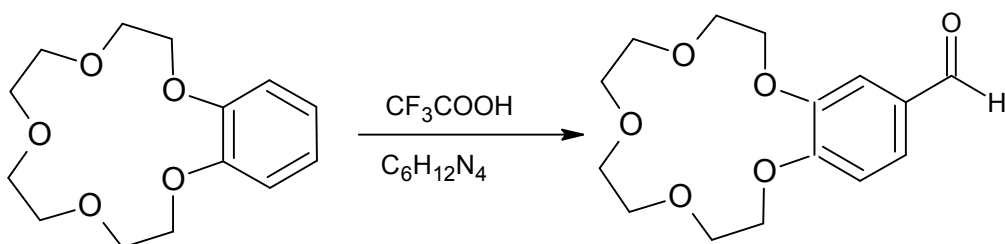
4.2 Kullanılan Maddeler

Benzo-15-crown-5, trifloroasetikasit, heksametilentetraamin, kloroform, sodyum sülfat, etanol, sodyumborhidrür, diklorometan, potasyum karbonat, tiyonil klorür, ditiyomaleonitril disodyum tuzu, sodyum iyodür, propanol, magnezyum talaşı, iyot, 1-butanol, 1-pentanol, 4-bifenilmetanol, 1M NaOH çözeltisi, %25'lik NH₃ çözeltisi, 1-bromohekzan, dietileter, dötorokloroform

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4'-formil-benzo-15-crown-5 (1) Bileşiğinin Sentezi [42]

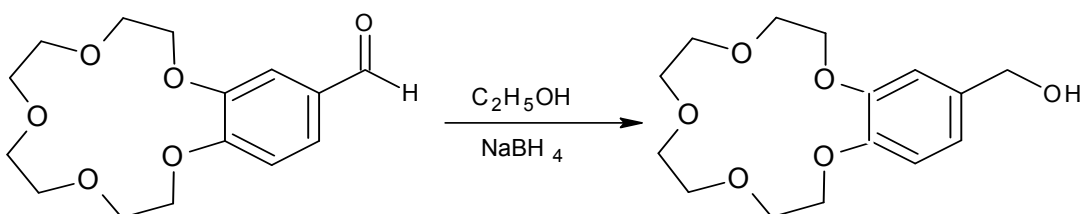
1 g (3.73 mmol) benzo-15-crown-5, 2.8 ml trifloroasetikası ve 0.55 g (3.75 mmol) hekzametilentetraamin 85-90 °C'de azot gazı geçirilerek 12 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür. 1 saat daha karıştırılır. Ürün kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücü rotary ile uzaklaştırılır ve kalıntı n-hegzan ile kristallendirir. C₁₅H₂₀O₆ Verim: 0.6 g (%54) E.N. 81 °C. Bileşiğe ait IR spektrumu ektedir.



Şekil 5.1: 4'-formil-benzo-15-crown-5 (1) bileşiğinin sentezi

5.2 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5 (2) Bileşiğinin Sentezi [43]

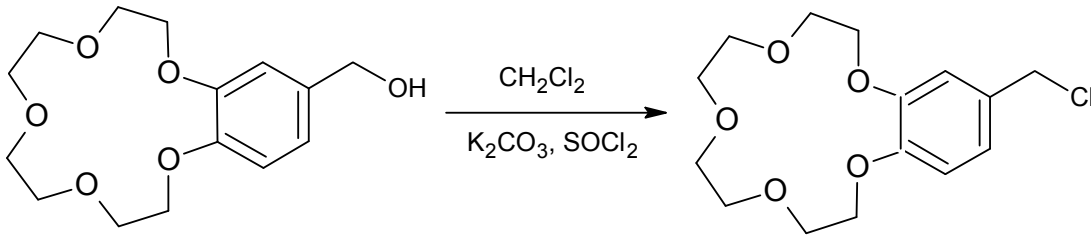
0.55 g (1.86 mmol) 4'-formil-benzo-15-crown-5, 12 ml etanolde çözülür. Karışım buz banyosu içinde 0 °C'ye soğutulduktan sonra 0.068 g (1.79 mmol) NaBH₄ azar azar eklenir ve 0 °C'de 2 saat daha karıştırmaya devam edilir. Solvent uçurulur. Kalıntı su ile yıkanır ve CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir. C₁₅H₂₂O₆ Verim: 0.5 g (%90) E.N. 101 °C. Bileşiğe ait IR spektrumu ektedir.



Şekil 5.2: 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5 (2) bileşiğinin sentezi

5.3 4'-klorometil-benzo-15-crown-5 (3) Bileşiğinin Sentezi [43]

0.5 g (1.67 mmol) 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5, 5 ml CH_2Cl_2 içinde çözülür. 0.76 g (5.5 mmol) K_2CO_3 eklenir. Karışım azot gazı ortamında 0°C 'ye soğutulur. 0.67 ml (9.3 mmol) SOCl_2 , 15 ml CH_2Cl_2 içerisinde seyreltilerek karışıma damla damla eklenir. Reaksiyon 2 saat karıştırılır. Çözelti süzülür ve solvent uçurulur. Elimizde yarı katı ürün kalır. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$ Verim: 0.45 g (%84). Bileşiğe ait IR spektrumu ekteedir.



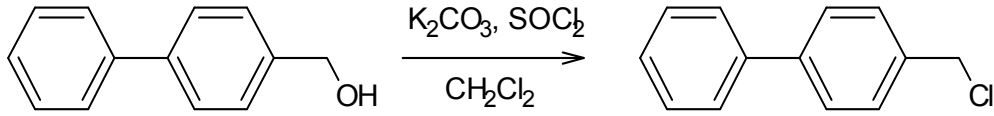
Şekil 5.3: 4'-klorometil-benzo-15-crown-5 (3) bileşiğinin sentezi

5.4 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)etilen (4) Bileşiğinin Sentezi

0.126 g (0.68 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu, 0.101 g (0.68 mmol) sodyum iyodür, 3 ml n-propanol içerisinde 10 dakika karıştırılır. 0.43 g (1.36 mmol) 4'-klorometil-benzo-15-crown-5, 10 ml n-propanolde çözülerek karışıma damla damla ilave edilir. Reaksiyon azot altında oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür, sıcak su ve etanol ile yıkanır ve kurutulur. $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ Verim: 0.21 g (%45) E.N. $165\text{--}167^\circ\text{C}$. Bileşiğe ait IR ve ^1H NMR spektrumları ekteedir.

5.6 4-klorometilbifenil (5) Bileşiğinin Sentezi

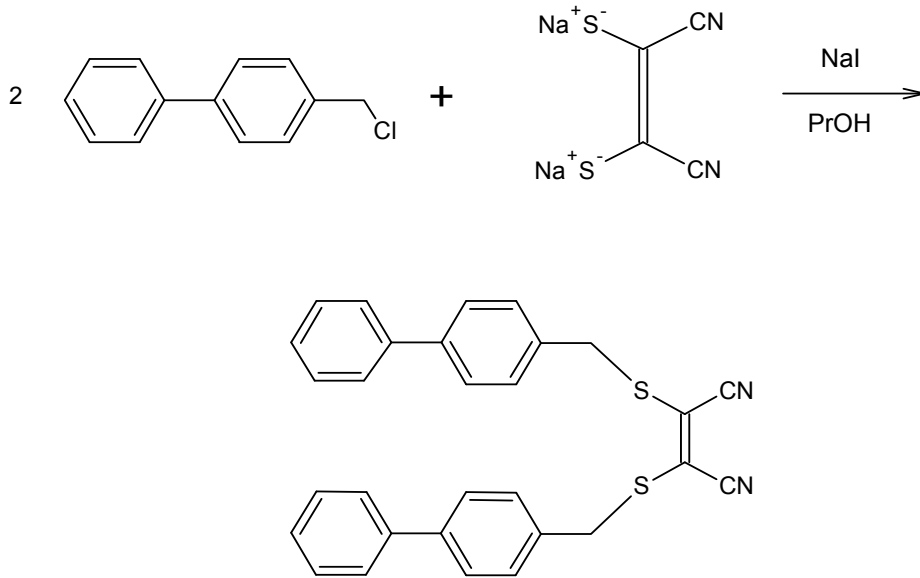
0.184 g (1 mmol) 4-bifenilmetanol, 5 ml CH_2Cl_2 ve 0.456 g (3.3 mmol) K_2CO_3 oda sıcaklığında ve azot altında 10 dakika karıştırılır. 0°C 'ye soğutulur. 0.4 ml (5.5 mmol) SOCl_2 , 10 mL CH_2Cl_2 içerisinde seyreltilerek damla damla karışıma ilave edilir. Reaksiyon 2 saat daha karıştırılmaya devam edilir. Çözelti süzülür ve çözücü rotary'de uçurulur. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}$ Verim: 0.2 g (%97). Bileşiğe ait IR spektrumu ektedir.



Şekil 5.6: 4-klorometilbifenil (5) bileşiğinin sentezi

5.7 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetil)tiyo etilen (6) Bileşiğinin Sentezi

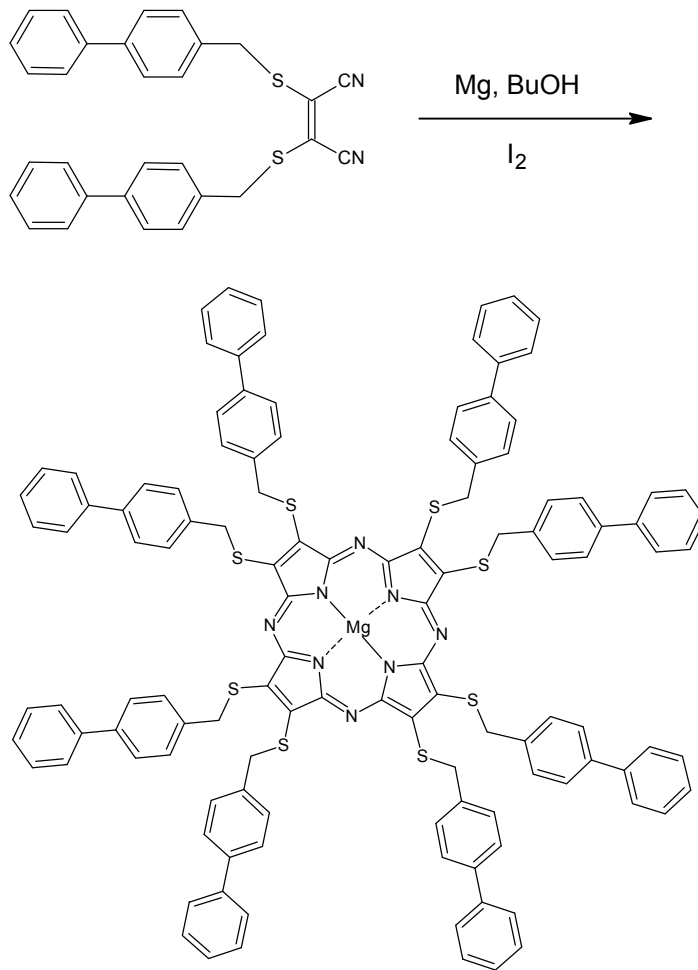
0.075 g (0.4 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu, 0.061 g (0.4 mmol) sodyum iyodür, 3 ml n-propanol içerisinde 10 dakika karıştırılır. 0.2 g (1 mmol) 4-klorometilbifenil, 10 ml n-propanolde çözülerek karışıma damla damla ilave edilir. Reaksiyon azot altında oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür, sıcak su ve etanol ile yıkanır ve kurutulur. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2$ Verim: 0.12 g (%52) E.N. $137\text{--}138^\circ\text{C}$. Bileşiğe ait IR ve ^1H NMR spektrumları ektedir.



Şekil 5.7: 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetil)tiyo etilen (6) bileşiğinin sentezi

5.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo)porfirazinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴] Mg(II) (7) Bileşiğinin Sentezi

0.007 g (0.29 mmol) magnezyum talaşı, 0.01 g (0.07 mmol) iyot ve 5 ml n-butanol azot altında gece boyunca karıştırılır. Oluşan magnezyum butanolat karışımına 0.12 g (0.25 mmol) 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetiltiyo)etilen katı olarak eklenir ve 24 saat daha reflux ettirilir. Reaksiyon karışımı soğutulur ve süzülür. Çökelti etanol ve saf su ile yıkanır. Kalıntı kloroform fazına alınır, susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücüsü uçurulur. C₁₂₀H₈₈MgN₈S₈ Verim: 0.05 (%40). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir.

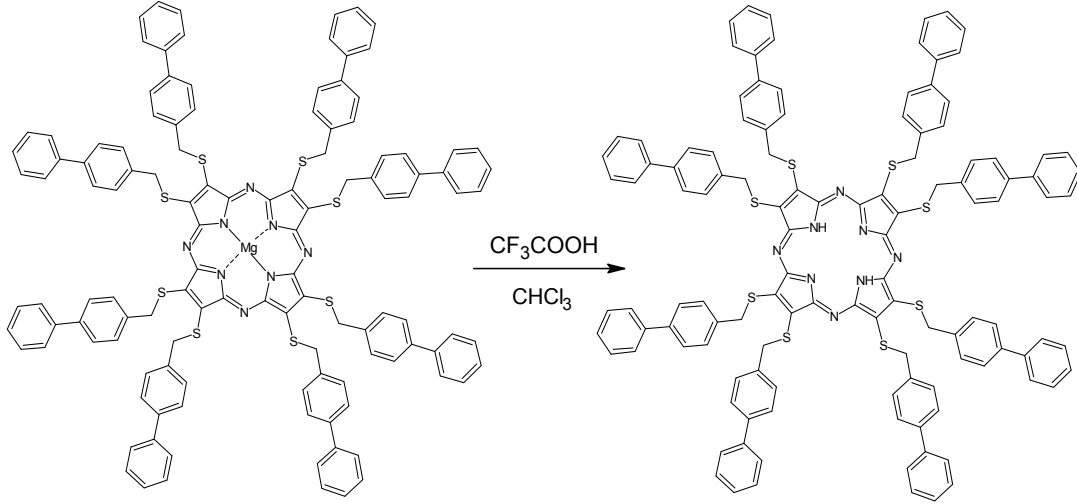


Şekil 5.8: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo)porfirazinato N²¹,N²²,N²³,N²⁴] Mg(II) (7) bileşiğinin sentezi

5.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo) 21H, 23H porfirazin N²¹,N²²,N²³,N²⁴] (8) Bileşiğinin Sentezi

0.030 g (0.015 mmol) magnezyum porfirazin (7) bileşiği 20 ml kloroform içerisinde çözülür ve üzerine 0.3 ml trifluoroasetikasit eklenerek oda sıcaklığında 3 saat süreyle

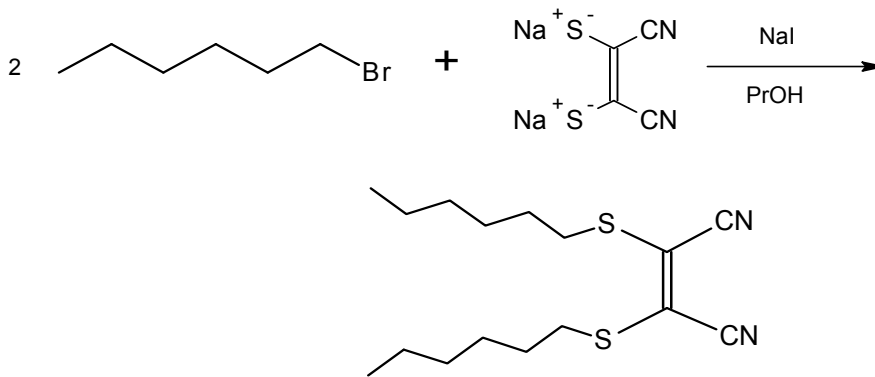
kariştırılır. Daha sonra 1 M NaOH çözültisi ile nötralleştirilir ve bol miktarda saf su ile yıkanır, CHCl₃ fazı susuz Na₂SO₄ ile kurutulur ve çözücü rotary'de uçurulur. C₁₂₀H₉₀N₈S₈ Bileşişe ait UV-Vis spektrumu ektedir.



şekil 5.9: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo) 21H, 23H porfirazin N²¹,N²²,N²³,N²⁴] (8) Bileşiğinin Sentezi

5.10 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen (9) Bileşiğinin Sentezi

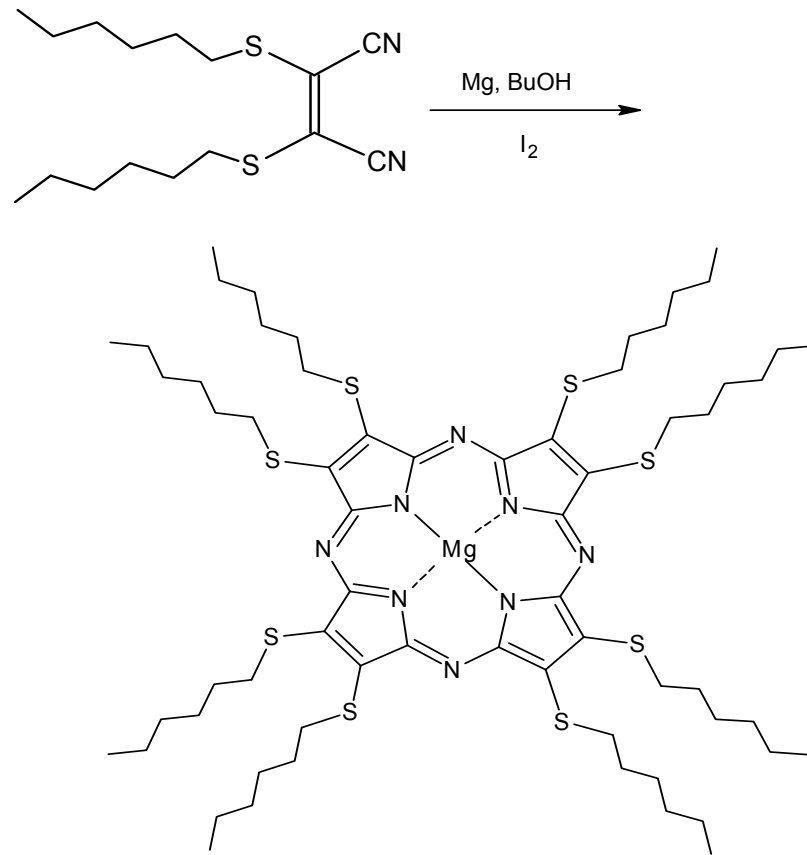
0.093 g (0.5 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu, 0.075 g (0.5 mmol) sodyum iyodür, 5 ml etanol içerisinde 10 dakika kariştırılır. 190 µl (1.35 mmol) 1-bromoheksan, 10 ml n-propanolde seyreltilerek karişıma damla damla ilave edilir. Reaksiyon azot altında oda sıcaklığında 48 saat kariştırılır. Oluşan çökelti süzölerek ayrılır ve etanol uçurulur. Kalıntı kloroform fazına alınır ve çöken safsızlıklar süzölerek ayrıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. C₁₆H₂₆N₂S₂ Verim: 0.13 g (%63). Bileşişe ait IR spektrumu ektedir.



şekil 5.10: 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen (9) bileşiğinin sentezi

5.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴] Mg(II) (10) Bileşiğinin Sentezi

0.007 g (0.29 mmol) magnezyum talaşı, 0.01 g (0.07 mmol) iyot ve 3 ml n-butanol azot altında gece boyunca karıştırılır. Oluşan magnezyum butanolat karışımına 0.13 g (0.42 mmol) 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen, 2 ml n-butanol ile çözülerek eklenir ve 24 saat daha reflux ettirilir. Reaksiyon karışımı soğutulur ve süzülür. Çözücü rotary evaporatörde uçurulur. Kalıntı 20 ml CHCl₃ ile çözülüp, su ile ekstrakte edilir. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü uzaklaştırılır. C₆₄H₁₀₄MgN₈S₈ Verim: 0.1 (%75). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir.

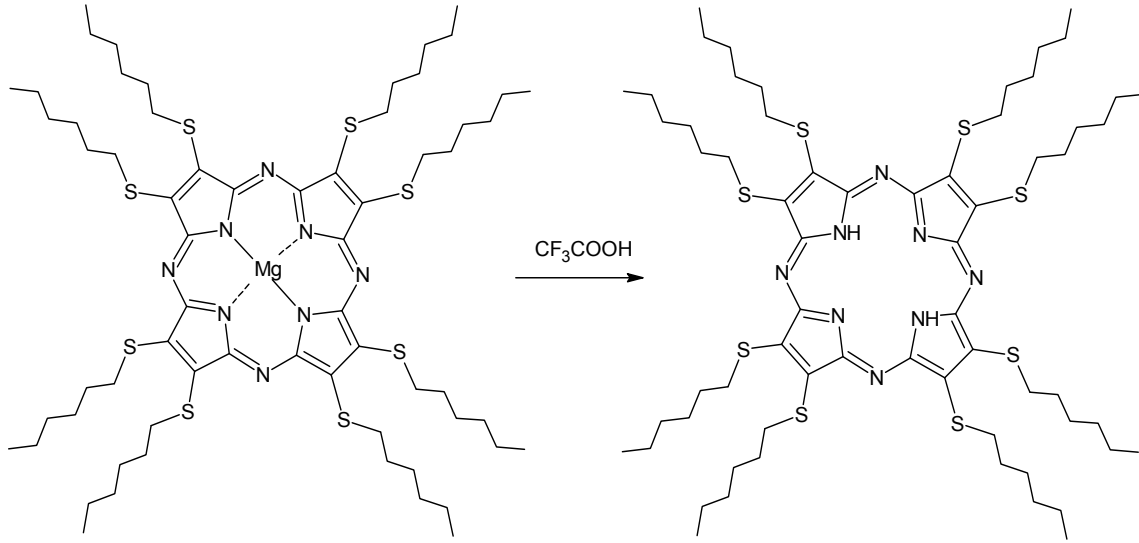


Şekil 5.11: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴]Mg(II) (10) bileşiğinin sentezi

5.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo) 21H, 23H porfirazin N²¹,N²²,N²³,N²⁴] (11) Bileşiğinin Sentezi

0.010 g (0.008 mmol) magnezyum porfirazin (10) bileşiğinin üzerine 1 ml trifluoroasetikasit eklenerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra buzlu suyun üzerine damla damla ilave edilir. %25'lik NH₃ çözeltisi ile nötralleştirilerek

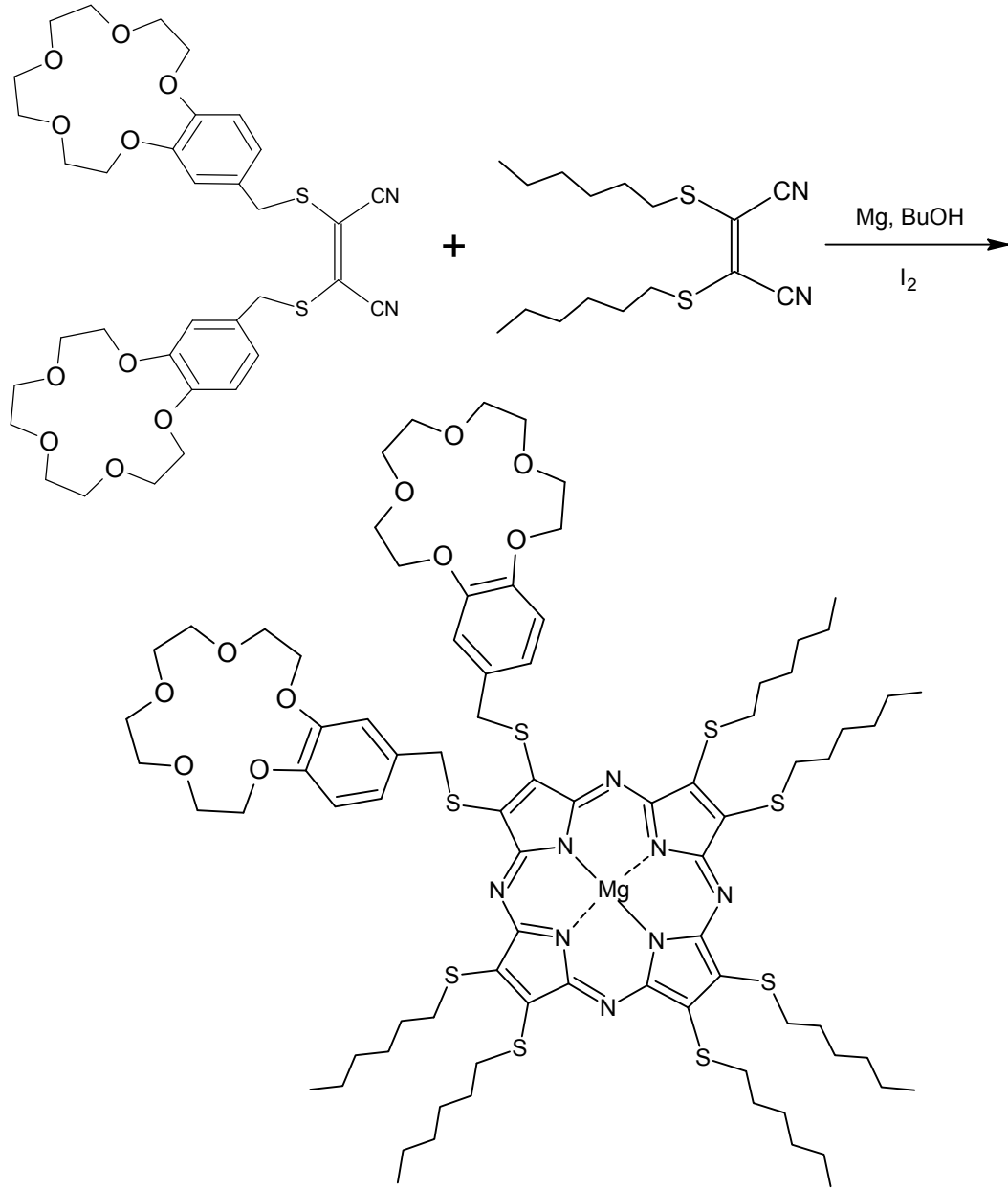
çöktürülür, süzülür, ürün destile su ve etanol ile yıkanır. Kloroform fazına alınarak susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve kloroform uçurulur. $\text{C}_{64}\text{H}_{106}\text{N}_8\text{S}_8$ Bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ektedir.



Şekil 5.12: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo) 21H, 23H porfirazin $\text{N}^{21}, \text{N}^{22}, \text{N}^{23}, \text{N}^{24}$] (11) Bileşiğinin Sentezi

5.13 [2,3,7,8,12,13-hekzakis(hegziltiyo)-17,18-bis(benzo-15-crown-5metiltiyo)-porfirazinato] Mg(II) Sentez Denemesi

0.003 g (0.12 mmol) magnezyum talaşı, 0.01 g (0.07 mmol) iyot ve 3 ml n-butanol azot altında gece boyunca karıştırılır. Oluşan magnezyum butanolat karışımına 0.025 g (0.035 mmol) 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5metiltiyo)etilen ve 0.032 g (0.105 mmol) 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen eklenerek bir hafta boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve çözücü rotary evaporatörde uçuruldu. Kalıntı 20 ml CHCl_3 ile çözülüp, su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. TLC ve UV-Vis spektrometresi ile yapılan incelemeler sonucunda, asimetrik porfirazin oluşmadığı yalnızca [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato- $\text{N}^{21}, \text{N}^{22}, \text{N}^{23}, \text{N}^{24}$] Mg(II) bileşiğinin oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 5.13: Asimetrik porfirazin denemesi

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada 3 farklı başlangıç maddesi, ditiyomaleonitril disodyum tuzu (2/1 oranında) ile reaksiyona sokularak kendilerine karşılık gelen bis yapıları sentezlenmiştir. Daha sonra Mg butanolat varlığında üç adet bis yapısı için ayrı ayrı magnezyum porfirazin eldeleri denenmiş ardından metalsiz porfirazin yapısına geçilmesi hedeflenmiştir.

Oktakis(bifenilmetiltiyo) magnezyum porfirazin ve Oktakis(hegziltiyo) magnezyum porfirazin elde edilmiş fakat 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)etilen bileşiği oktakis(benzo-15-crown-5metiltiyo)magnezyum porfirazin vermemiştir. Sonuç olarak; bileşikteki oldukça hacimli taç eter gruplarının sterik engellemeleri nedeniyle siyano gruplarının porfirazin oluşturacak şekilde yönleneemedikleri düşünülmüştür.

Oktakis(bifenilmetiltiyo) magnezyum porfirazinin metalsiz türevine geçilme aşamalarında asetik asit, sülfürik asit ve trifluoroasetik asit denenmiş ve yapının bozulduğu gözlenmiştir. Daha sonra kloroform içerisine trifluoroasetik asit ilave edilerek ve seyreltik çalışılarak metalsiz porfirazin yapısına ulaşılmıştır.

6.1 4'-formil-benzo-15-crown-5

Benzo-15-crown-5 bileşiğinin, trifluoroasetik asit varlığında hekzametilentetraamin ile reaksiyonu sonucunda 4'-formil-benzo-15-crown-5 (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. **1** bileşiğinin IR spektrumunda 2868 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri ve benzo-15-crown-5'in spektrumundan farklı olarak 1682 cm^{-1} 'de aldehit grubuna ait C=O gerilme titreşimleri görülmektedir. Spektrumda C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1120 cm^{-1} 'de keskin bir pik olarak çıkmıştır. Aromatik-O-C gruplarının gerilmeleri 1267 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. (Ek A.1)

6.2 4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5

4'-hidroksimetil-benzo-15-crown-5 (**2**) bileşiği, **1** bileşiğinin NaBH_4 ile $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de indirgenmesi sonucu elde edilmiştir. Çözücü olarak etanolün kullanıldığı indirgenme

reaksiyonu %90 verimle 2 saat içerisinde gerçekleşmiştir. **2** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde alkol OH grubunun karakteristiği olan yayvan pik 3431 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Aldehit C=O grubuna ait 1682 cm^{-1} 'deki keskin pikin kaybolması ve erime noktalarının farklı olması **2** bileşiğinin oluştuğunu ispatlamıştır. (Ek A.2)

6.3 4'-klorometil-benzo-15-crown-5

2 bileşiğinin, CH_2Cl_2 varlığında SOCl_2 ile reaksiyonu sonucunda 4'-klorometil-benzo-15-crown-5 (**3**) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyon %84 verimle $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda, **2** bileşiğinkinden farklı olarak 3431 cm^{-1} 'deki yayvan OH pikin kaybolduğu gözlenmiştir. 2871 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pik görülmektedir. Aromatik C=C gerilme titreşimleri $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. Spektrumda C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin pikler olarak gözlenmiştir. (Ek A.3)

6.4 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)etilen

3 bileşiğinin ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile reaksiyonu sonucu 1,2-disiyano-1,2-bis(benzo-15-crown-5 metiltiyo)etilen bileşiği (**4**) sentezlenmiştir. **4** bileşiğine ait IR spektrumunda 2179 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri görülmektedir. 1607 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli pik, disüstitüe cis yapıya bağlı C=C gerilme titreşimidir. (Ek A.4)

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde çekilen H-NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik halkaya bağlı eterik ilk karbonlara ait protonların kimyasal kayma değeri 4.10 ppm 'de, ikinci karbonlara ait protonlar $3.75\text{-}3.70\text{ ppm}$ aralığında triplet olarak çıkmıştır. Aromatik halkaya en uzaktaki eterik karbonlara bağlı protonlar 3.67 ppm 'de gözlenmiştir. Bileşikteki aromatik protonların kimyasal kayma değeri 6.84 ppm ve 6.76 ppm 'de dublet olarak görülmektedir. (Ar- CH_2 -S) grubundaki protonların kimyasal kayma değeri 4.21 ppm 'de singlet olarak gözlenmiştir. (Ek A.5)

6.5 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(benzo-15-crown-5metiltiyo)porfirazinato $\text{N}^{21}, \text{N}^{22}, \text{N}^{23}, \text{N}^{24}$] Mg(II) Sentez Denemesi

4 bileşiğinden yola çıkılarak periferik konumlara taç eter halkalarının bağlanması amaçlanmıştır. Reaksiyon n-propanol, n-butanol ve n-pentanol içerisinde denenmiş fakat siklotetramerizasyon sağlanamamış koyu yeşil veya lacivert bir ürün elde edilememiştir. UV-Vis spektrumu da bu sonucu desteklemektedir. Bis yapıdaki

oldukça hacimli taç eter gruplarının sterik engellemeleri nedeniyle siyano gruplarının porfirazin oluşturacak şekilde yönleneemedikleri düşünülmüştür.

6.6 4-klorometilbifenil

Başlangıç maddesi olarak 4-bifenilmetanol'ün kullanıldığı reaksiyonda %97 verimle 4-klorometilbifenil (**5**) bileşiği sentezlenmiştir. 0 °C'de SOCl₂ ile OH grubu alkil halojenüre dönüştürülmüştür. Bu bileşiğin IR spektrumunda 3033 cm⁻¹ ve 3058 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 1565 cm⁻¹'de aromatik grubun C=C gerilme titreşimi görülmektedir. 4-bifenilmetanol'de gözlemlenen 3300 cm⁻¹'deki OH grubunun gerilme titreşimleri de bu spektrumda yok olmuştur. 800-600 cm⁻¹ bölgesindeki şiddetli pikler C-Cl gerilme titreşimlerine aittir. (Ek A.6)

6.7 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetiltiyo)etilen

Ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile **5** bileşiğinin reaksiyonu sonucu 1,2-disiyano-1,2-bis(bifenilmetiltiyo)etilen (**6**) bileşiği elde edilmiştir. **6** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 2210 cm⁻¹'de orta şiddette C≡N gerilme titreşimleri görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3030 cm⁻¹ civarındadır. 1563 cm⁻¹'de görülen pik aromatik grubun C = C gerilme titreşimi ve parmak izi bölgesindeki şiddetli pikler de C-H grubunun eğilme titreşimlerinin işaretidir. (Ek A.7)

6 bileşiğinin CDCl₃ içerisinde alınan H-NMR spektrumunda (Ar-CH₂-S) grubuna ait 2 protonun kimyasal kayma değeri 4.34 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzil halkasının aromatik dört protonu ile fenil grubunun para pozisyonundaki bir protonunun kimyasal kayma değeri 7.44-7.34 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir. Fenil grubunun orto ve meta pozisyonundaki dört protona ait kimyasal kayma değeri ise multipler olarak 7.55-7.52 ppm aralığında çıkmıştır. (Ek A.8)

6.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo)porfirazinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴] Mg(II)

Magnezyum butanolat varlığında **6** bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile periferik konumlara bağlanmış sekiz adet bifenilmetil grubu içeren, mavi renkli [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo)porfirazinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴] Mg(II) (**7**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda, 2210 cm⁻¹'deki **6**

bileşiğine ait $C\equiv N$ gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3027 cm^{-1} 'de ve porfirazin halkasındaki $C=N$ gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} 'de çıkmıştır. (Ek A.9)

Bileşiğin H-NMR spektrumunda benzil halkasının aromatik dört protonu ile fenil grubunun para pozisyonundaki bir protonun kimyasal kayma değeri 7.32-7.22 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir. Fenil grubunun orto ve meta pozisyonundaki dört protona ait kimyasal kayma değeri ise multipler olarak 7.52-7.32 ppm aralığında çıkmıştır. (Ar-CH₂-S) grubuna ait 8 protonun kimyasal kayma değerleri 3.70-3.61 ppm arasında singlet olarak gözlenmiştir. (Ek A.10)

7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumunda 380 nm'de B bandı ve 680 nm'de Q bandı gözlenmektedir. Bunlar bifenil grubunun yaptığı $\pi-\pi^*$ geçişleridir. (Ek A.11)

6.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo) 21H, 23H porfirazin N²¹,N²²,N²³,N²⁴]

7 bileşiği trifluoroasetik asitle muamele edilerek metalsiz porfirazin türevine geçilmiştir. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(bifenilmetiltiyo) 21H, 23H porfirazin N²¹,N²²,N²³,N²⁴] (8) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 7 ve 8 yapıları arasında D_{4h}'dan D_{2h}'a simetri değişimi, 647 ve 710 nm'de Q bandının yarılması sonucunu doğurmuştur. B bandı ise 380 nm'den 347 nm'ye kaymıştır. (Ek A.12)

6.10 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen

Ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 1-bromoheksan'ın kullanıldığı reaksiyonda, %63 verimle 1,2-disiyano-1,2-bis(hegziltiyo)etilen (9) bileşiği sentezlenmiştir. 9 bileşiğinin IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ arasında keskin pikler olarak görülmektedir. 2210 cm^{-1} 'deki orta şiddetli pik $C\equiv N$ gerilme titreşimlerinin işaretidir. Alifatik C-H eğilme titreşimleri ise 1499 cm^{-1} 'de ve 1465 cm^{-1} 'de çıkmıştır. 1180 cm^{-1} 'de görülen keskin pik -S- grubunun gerilme titreşimi olarak gözlenmiştir. (Ek A.13)

6.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato-N²¹,N²²,N²³,N²⁴] Mg(II)

9 bileşiğinin magnezyum butanolat varlığında siklotetramerizasyonu ile periferik konumlara bağlanmış sekiz adet hegzil grubu içeren, mavi renkli

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo)porfirazinato- $N^{21},N^{22},N^{23},N^{24}$] Mg(II) (**10**) bileşiği sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda, 2210 cm^{-1} 'deki **9** bileşiğine ait $C\equiv N$ gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşimleri $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ arasında ve porfirazin halkasındaki $C=N$ gerilme titreşimleri 1633 cm^{-1} 'de çıkmıştır. (Ek A.14)

10 bileşiğine ait H-NMR spektrumu incelendiğinde; CH_3 grubuna ait protonlar 0.86 ppm'de triplet olarak, alifatik SCH_2 , $SCCH_2$, CCH_2C gruplarına ait protonlar ise 3.45 ppm, 1.84 ppm, 1.59 ppm ve 1.27 ppm'de sırasıyla triplet, quintet, multiplet olarak bulunmuştur. (Ek A.15)

Bu bileşiğin UV-Vis spektrumunda B bandı 371 nm'de ve Q bandı 674 nm'de çıkmıştır. (Ek A.16)

6.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo) 21H, 23H porfirazin $N^{21},N^{22},N^{23},N^{24}$]

10 bileşiği trifluoroasetik asitle muamele edilerek metalsiz porfirazin türevine geçilmiştir. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(hegziltiyo) 21H, 23H porfirazin $N^{21},N^{22},N^{23},N^{24}$] (**11**) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda **10** ve **11** yapıları arasında D_{4h} 'dan D_{2h} 'a simetri değişimi, 641 ve 712 nm'de Q bandının yarılmaması sonucunu doğurmuştur. B bandı ise 371 nm'den 351 nm'ye kaymıştır. (Ek A.17)

6.13 [2,3,7,8,12,13-hekzakis(hegziltiyo)-17,18-bis(benzo-15-crown-5metiltiyo)-porfirazinato] Mg(II) Sentez Denemesi

Hacimli taç eter grupları ile hegziltiyo grupları 2/1, 1/1 ve 1/3 oranında reaksiyona sokularak asimetrik yapıda magnezyum porfirazin sentezi amaçlanmış fakat asimetrik yapıya ulaşılamamıştır. Oluşan koyu mavi renkli ürünün TLC ve UV-Vis spektrometresi ile yapılan incelemeleri sonrasında, yalnızca **10** bileşiğinin oluştuğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

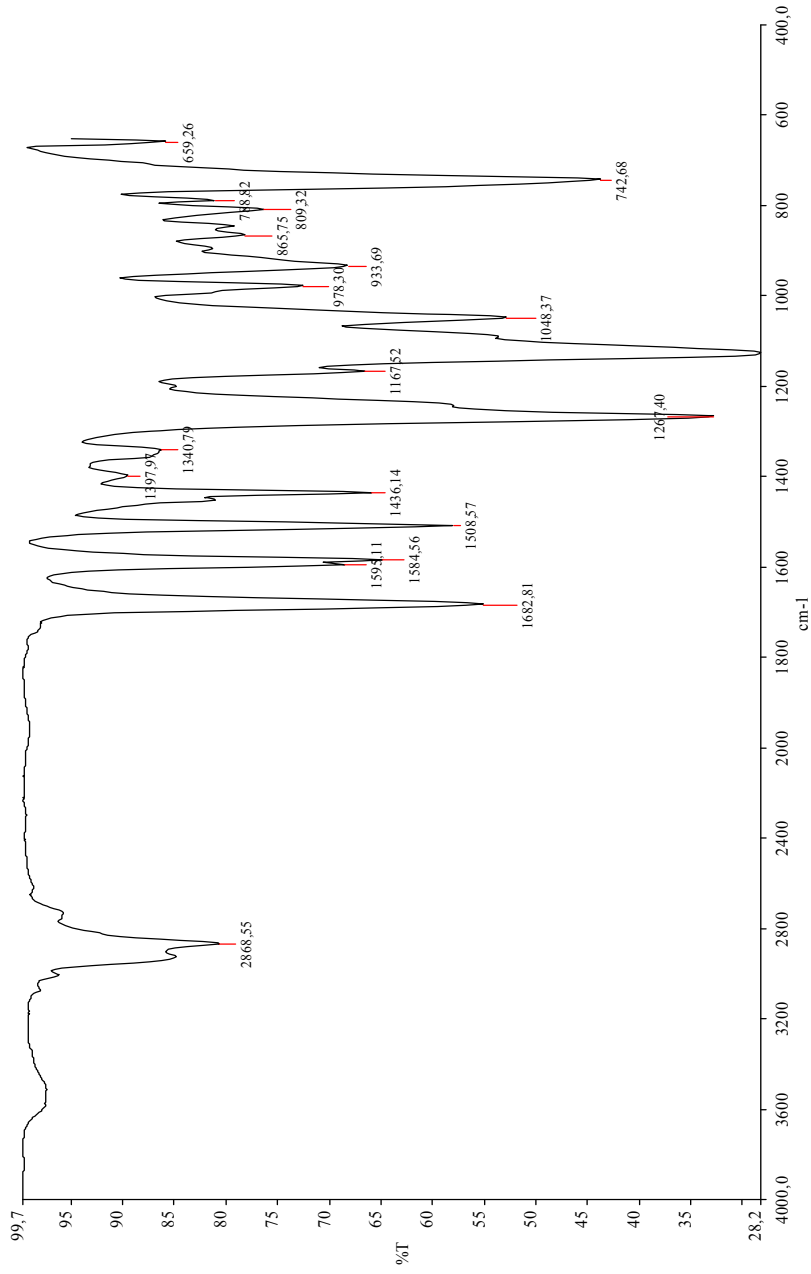
- [1] Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., (1989-1996). *Phthalocyanines Properties And Applications*, VCH, Weinheim, Vol.1-4.
- [2] McKeown, N.B., (1999). *Adv. Mater.*, **11**, 67.
- [3] Luk'yanets, E.A., (1992). *Mol. Mater.*, **1**, 209.
- [4] Ratajski, M., Wielkopolska, S., (2005). Boronated porphyrazines as a potential boron neutron capture therapy agent, University of Bremen.
- [5] Rodriguez- Morgade, M. S., Stuzhin, P. A. , (2004). The chemistry of porphyrazines: an overview. *J. Porphyr. Phthalo.*, **8**, 1129-1165.
- [6] Linstead, R.P., Whalley, M., (1952). Conjugated macro cycles. Part XXII. Tetrazaaporphyrin and its metallic derivatives. *Journal of chemical society*, 4839-4845.
- [7] Wöhrle, H., Eichhorn, H., Rutloh, M., Stumpe, J., (1996). Synthesis and photochemical properties of octacinnamoyl-substituted tetraazaporhyrines. *J. Chem. Soc. Per. Trans.*, **2**, 1801-1810.
- [8] Hoffman, B.M., Barrett, A.G., Stern, C.L., Montalban, A.G., Williams, D.B., Forsyth, T.P., (1998). A facile and regioselective synthesis of trans-heterofunctionalized porphyrazines derivatives. *J. Org. Chem.* **63**, 331-336.
- [9] Hoffman, B.M., Barrett, A.G., Montalban, A.G., Jarrell, W., Riguet, E., McCubbn, Q.J., Anderson, M.E., White, A.J.P., Williams, D.J., (2000). Bis(dimethylamino)porphyrazines: Synthetic, structural and spectroscopic investigations. *J. Org. Chem*, **65**, 2472-2478.
- [10] Hoffman, B.M., Barrett, A.G., Wiliams, W.D., White, A.P., Lee, S., (2001). Synthesis of near- IR absorbing/emitting porphyrazine derivatives with tunable solubility. *J. Org. Chem.* **66**, 461-465.
- [11] Gül, A., Saglam, Ö., (2001). Porphyrazines with appending eight crown ethers. *Polyhedron*, **20**, 269-275.
- [12] Davison, A., Holm, R.H., (1967). Metal complex derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithieete. *Inorg. Synth*, **10**, 8-26.
- [13] Sanchez, R.A., Ferris, J.P., Orgel, L.E., (1967). Studies in prebiotcsynthesis. IV. Conversion of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile derivatives to ourines. *J. Mol. Biol.* **80**, 223.
- [14] Ferris, J. P. , Donner, D. B. , Loti, W. , (1972). The mechanism of the oligomerization of hydrogen cyanide and its possible role in the origins of life. *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6968-6974.

- [15] Hoffman, B.M., Barrett, A.G., Nie, H., (1999). Porphyrazine hexamines and dinitroporphyrazines: Synthesis, characterization and complementary electrochemistry. *J. Org. Chem.*, **64**; 6791-6796.
- [16] Shepard, W.A., Begland, R.W., Hartter, D.R., Jones, F.N., Sam, D.J., Webster, O.W., Weigert, F.J., (1974). Hydrogen cyanide chemistry VIII. New chemistry of diaminomaleodinitrile. Heterocyclic Synthesis. *J. Org. Chem.* **39**, 2341-2350.
- [17] Hoffman, B.M., Barrett, G.M., Montalban, A.G., Lange, S.J., Beakk, L.S., Mani, N.S., Williamson, D.J., White, A.J.P., (1997). Secoporphyrazines: Synthetic, structural, and spectroscopic investigations. *J. Org. Chem.*, **62**, 9284-9289.
- [18] Anderson, K., Anderson, M. E., Anderson, O. P., Baum, S., Bauman, T. F., Beall, L. S., Broderick, W. E., Cook, A. S., Eichhorn, D. M., Golberg, D., Hope, H., Jarrell, W., Lange, S. J., McCubbin, Q. J., Mani, N. S., Miller, T., Garrido, Montalban A. G., Rodríguez-Morgade, M. S., Lee, S., Nie, H., Olmstead, M. M., Sabat, M., Sibert, J. W., Stern, C., White A. J. P., Williams D. G. B. , Barrett A.G. M. and Hoffman B.M., (1998). Star Porphyrazines and related Multimetallic Macrocycles., *J. Heterocyclic Chem.*, **35**, 1013-1042.
- [19] Rodriguez-Morgade, M. S., Stuzhin P.A., (2004). The Chemistry of Porphyrazines, *J. Porphyrins and Phthalocyanines.*, **8**, 1129-1165.
- [20] Liao, M. S., Scheiner, S., (2002). Comparative Study of Metal-Porphyrins, Porphyrazines, and Phthalocyanines.
- [21] Gouterman, M., Wagniere, G., Snyder, L. C., (1963). *J. Mol. Spectrosc.*, **11**, 108.
- [22] 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.
- [23] Tran, T. H.-Thi., (1997). Assemblies of phthalosyanines with Porphyrins and Porphyrazines: Ground and Excited States Optical Properties, *Coord. Chem. Rev.*, **160**, 53-91.
- [24] Thamae, M., ve Nyokong, T., (1999). Cobalt(II) Porphyrazine Catalysed Reduction of Nitrite, *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, **470**, 126-135.
- [25] Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003). Acetylenic Quinoxalinoporphyrazines as Photosensitisers for Photodynamic Therapy, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1233-1241.
- [26] Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000). Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA, *Journal of Inorganic Biochemistry.*, **80**, 257-260.
- [27] Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., (2005). Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrazine-Magnesium, *Inorganic Chem. Communications* **8**, **3**, 285- 288.

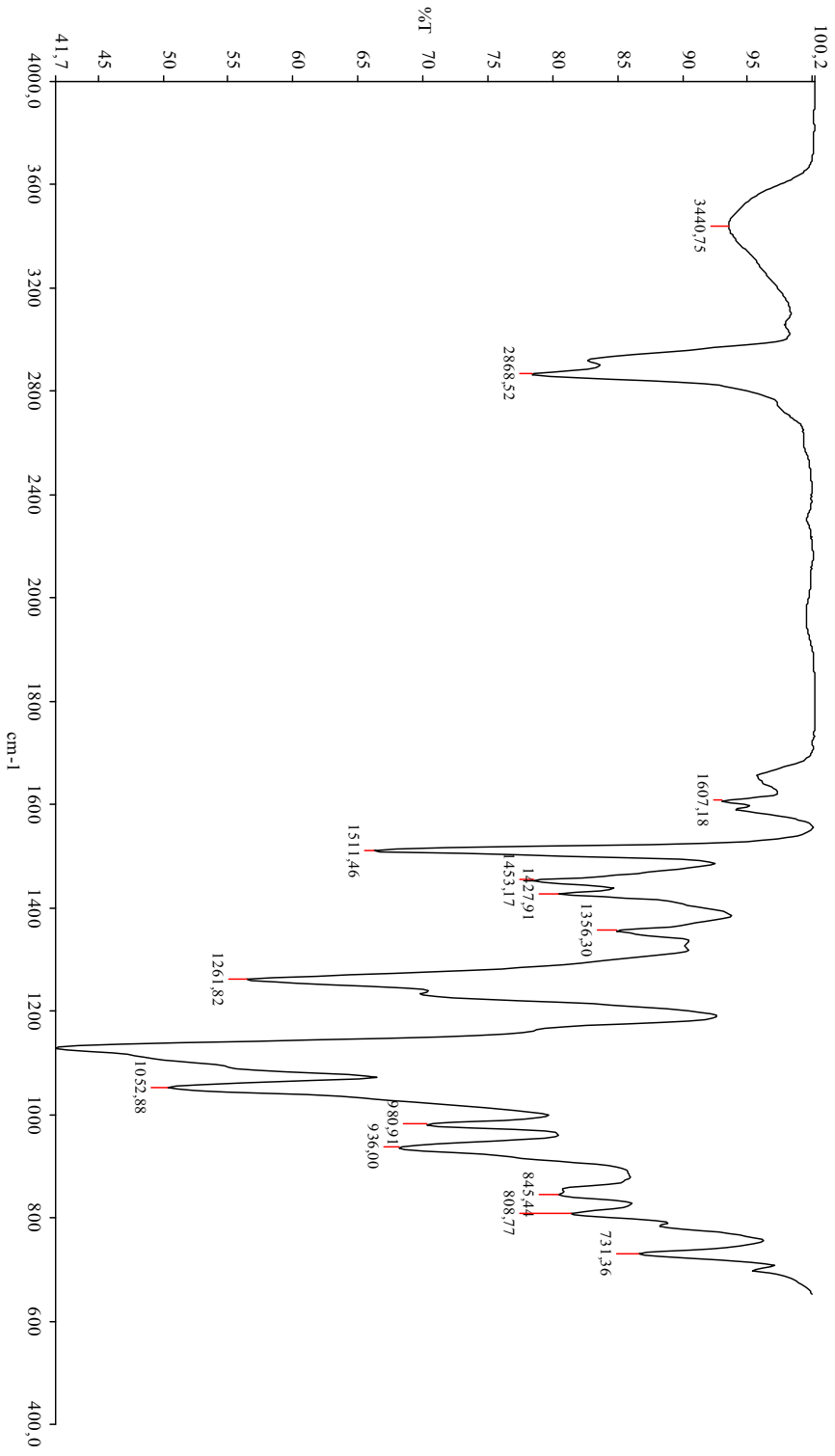
- [28] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.
- [29] Tsai, C. Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C., (1998). Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrazine Derivatives, *Chemical Physics*, **240**, 191-196.
- [30] Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M. K., (1999). Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrazine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating the Effect of π -conjugation Length on Third-order Optical Nonlinearity of Twodimensional Molecules, *Chemical Physics*, **245**, 17-26.
- [31] Haritoglou, C., Yu, A., Freyer, W., Priglinger, G., Alge, C., Eibl, K., May, C.A., Welge-Luessen, U., Kampik A., (2005). Invest. Ophthalmol. Vis. Sci., **46**, 3315-3322.
- [32] Toyama, M. M.; Franco, M.; Catalani, L. H.; Araki, K.; Toma, H. E., (1998). *J. Photochem. Photobiol. A*, 118, 11.
- [33] Toyama, M.M.; Araki, K.; Toma, H.E., (1998). *Spectrosc. Lett.*, **31**, 1065.
- [34] Vesper, B. J.; Salaita, K.; Zong, H.; Mirkin, C. A.; Barrett, A. G., and Hoffman, B. M., (2004). Surface-bound porphyrazines: controlling reduction potentials of self-assembled monolayers through molecular proximity/orientation to a metal surface. *J. Amer. Chem. Soc.*, **126**, 16653-16658.
- [35] Nolte, R.J.M., Nostrum, C.F., (1996). *Chem. Commun.* 2385.
- [36] Pullen, A.E., Faulmann, C., Cassoux, P., Eur, J., (1999). *Inorg. Chem.* 269.
- [37] Khelevina, O.G., Chizhova, N.V., Stuzhin, P.A., (2000). *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. **4** 555.
- [38] Vagin, S., Barthel, M., Dini, D., Hanack, M., (2003). *Inorg. Chem.* **42** 2683.
- [39] McKeown, N. B., (1998). *Phthalocyanine Materials*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [40] Bauer, E. M., Ercolani, C., Stuzhin, P. A., (1998). Tetrakis(thiadiazole) porphyrazine 1. Synthesis and properties of tetrakis(thiadiazole) porphyrazine and its magnesium and copper derivatives, *Inorganic Chemistry*, **37**, 1533-1539.
- [41] Anderson, M. E., M. Barrett, A. G., Hoffman, B. M., (1999). Super-charged porphyrazines. Synthesis and physical properties of tetraazaporphyrins, *Inorganic Chemistry*, **38**, 6143-6151.
- [42] Hirayama, H., Wada, F., Namiki, H., Kikukawa, K., Matsuda, T., (1980). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **53**, 1473-1474.
- [43] Kryatova, O., P., Kolchinski, A., G., Rybak- Akimova, E., V., (2003). *Tetrahedron*, **59**, 231.

EKLER

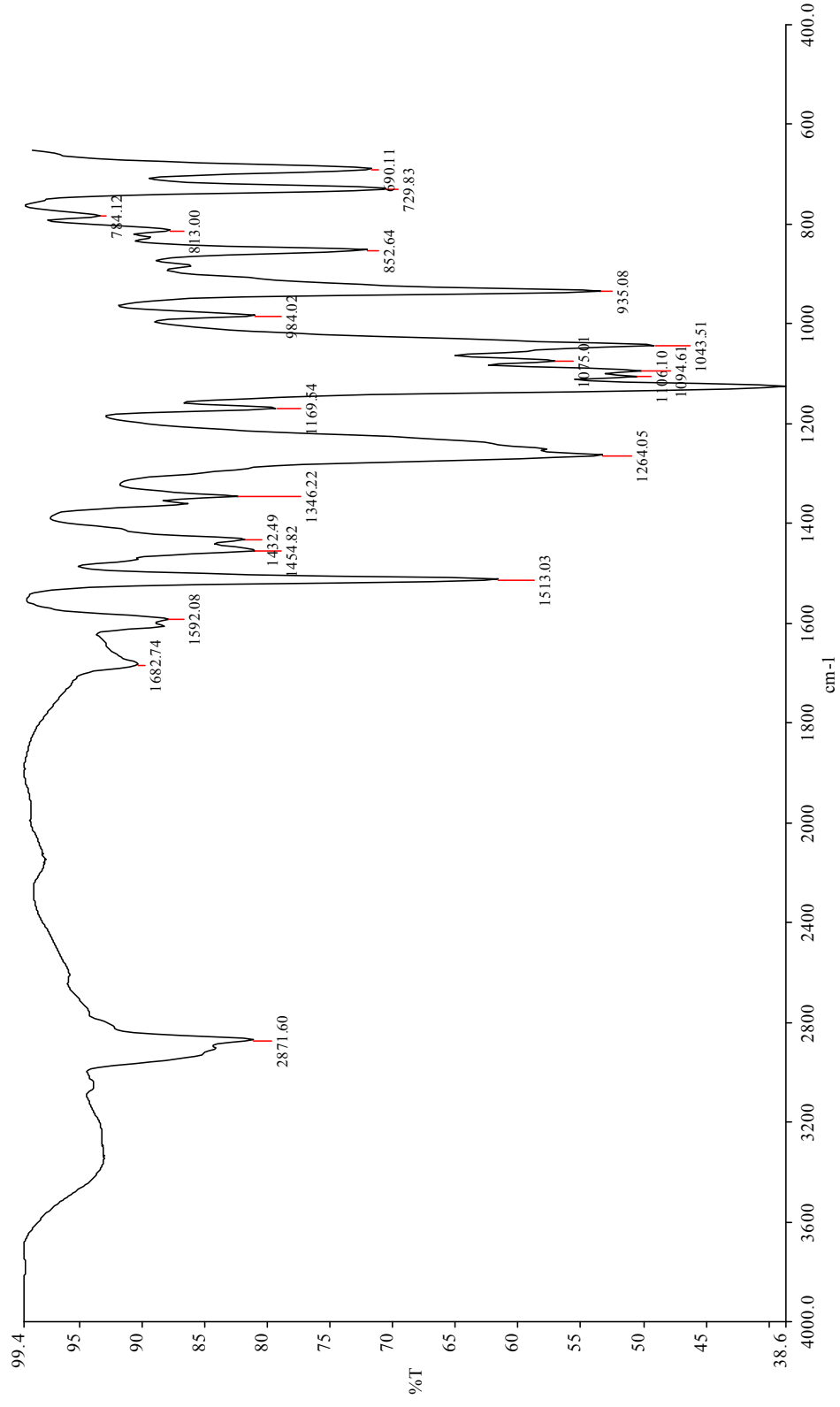
EK A.1



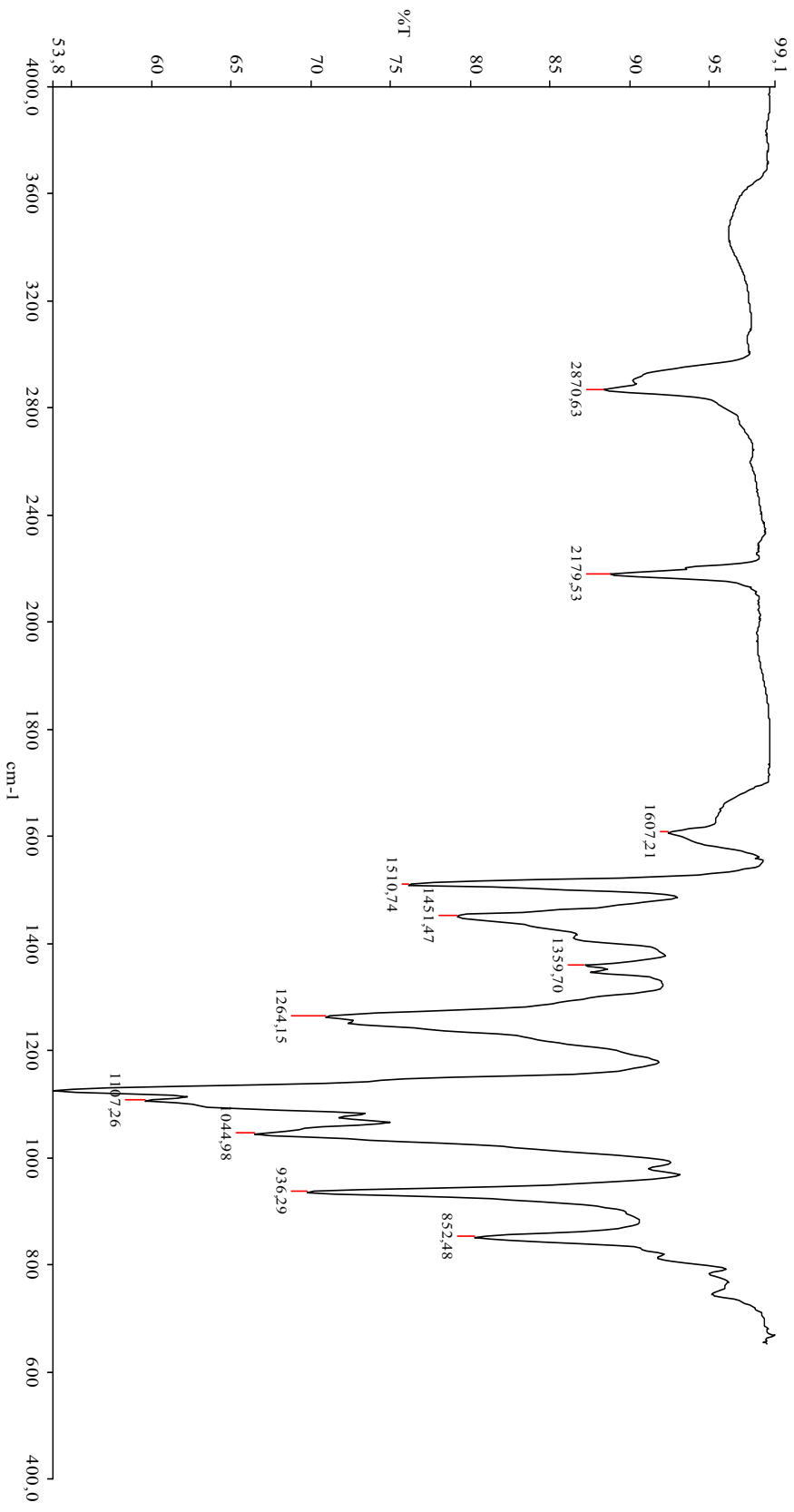
Şekil A. 1 : (I) bileşiğine ait IR spektrumu



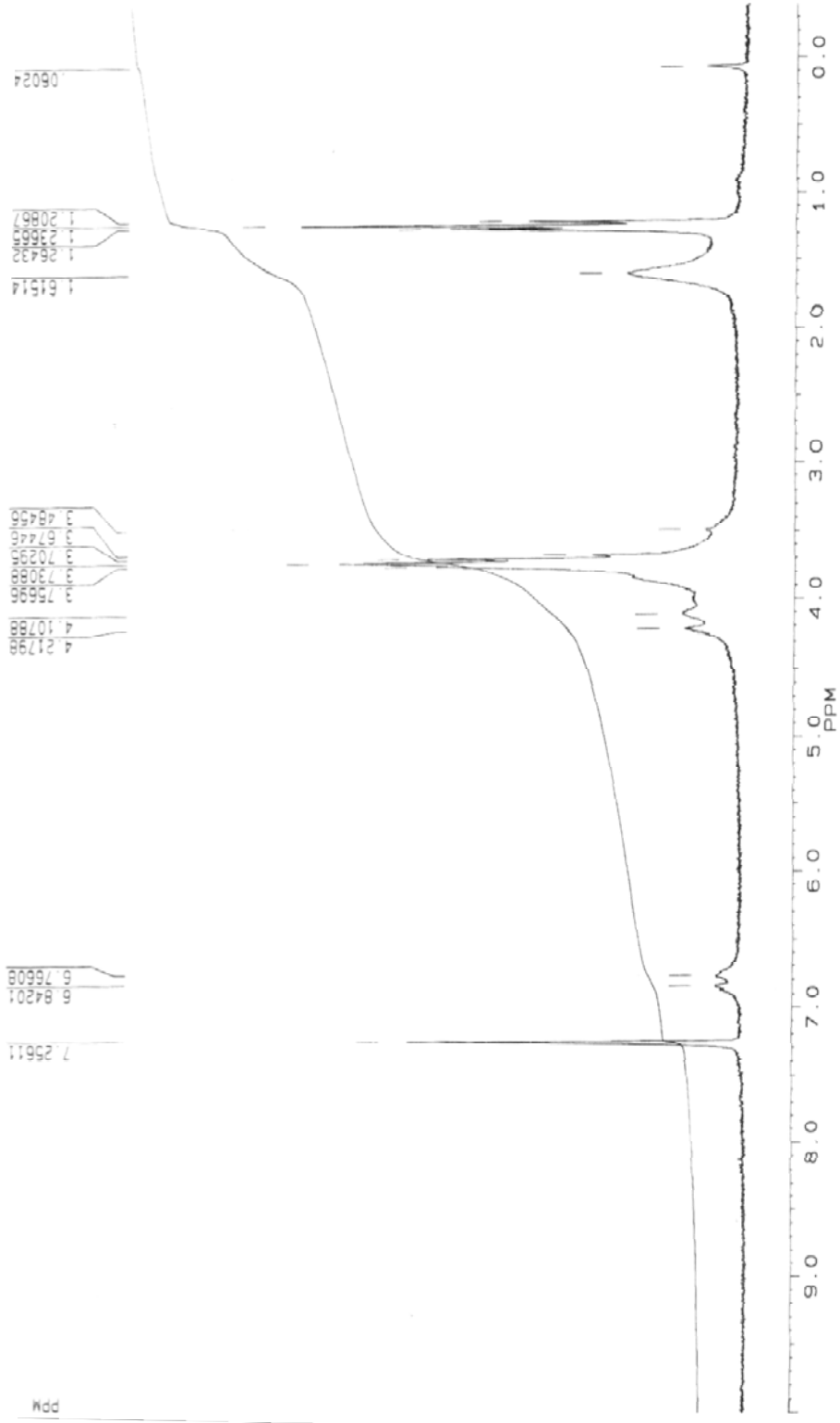
Şekil A.2: (2) bileşiğine ait IR spektrumu



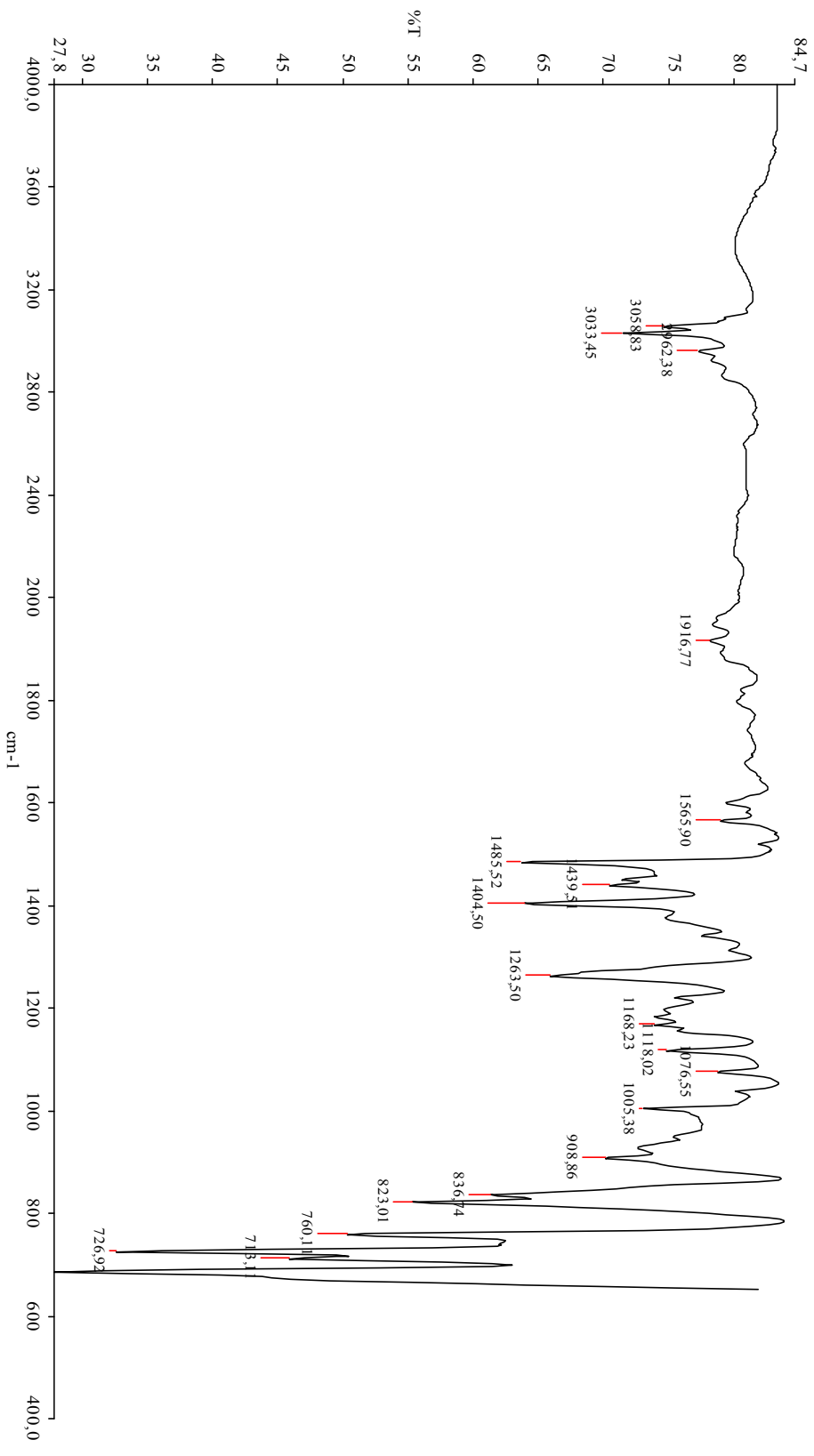
Şekil A. 3: (3) bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil A. 4: (4) bileşiğine ait IR spektrumu



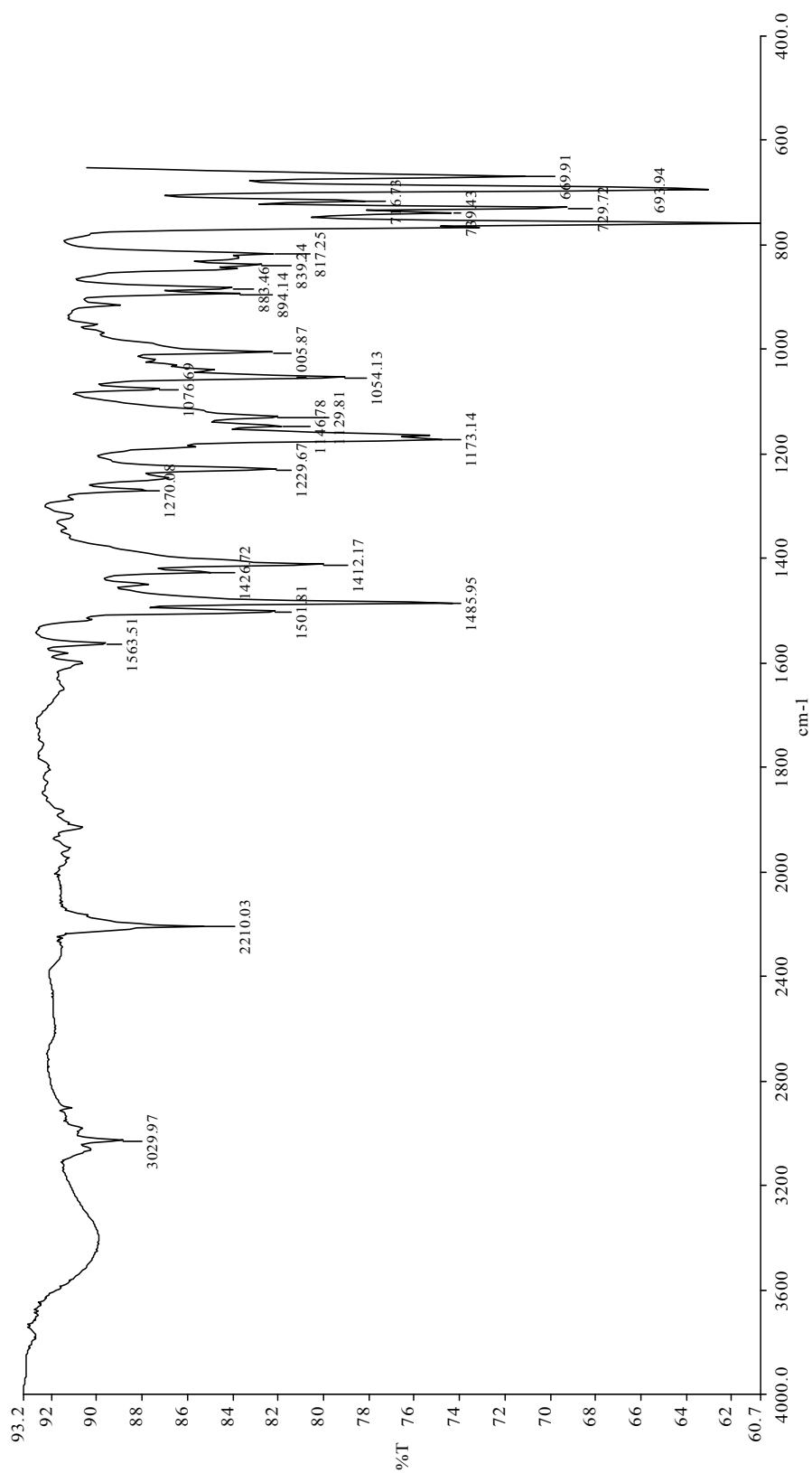
Şekil A. 5: (4) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.



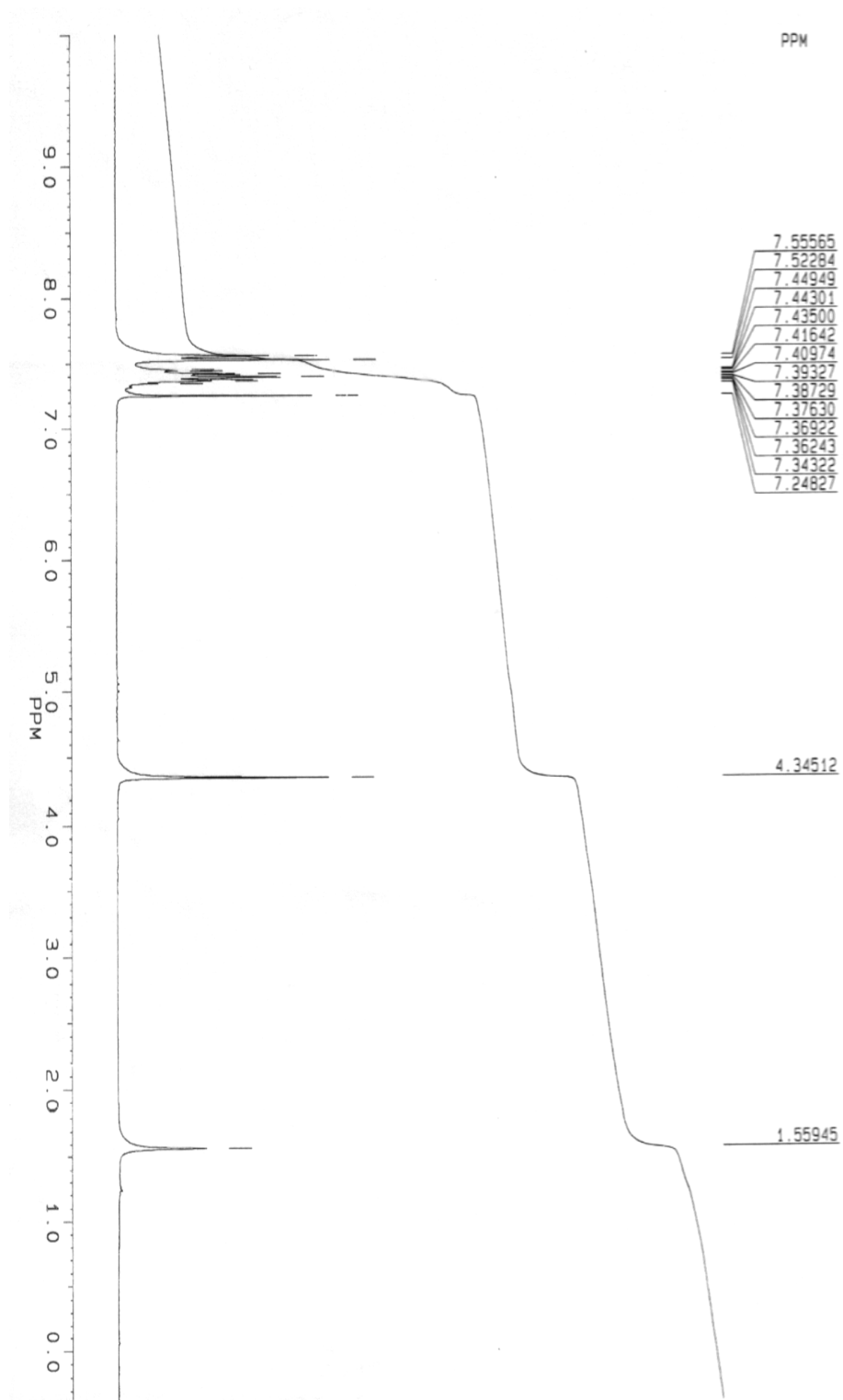
EK A.6

Şekil A.6: (5) bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.7

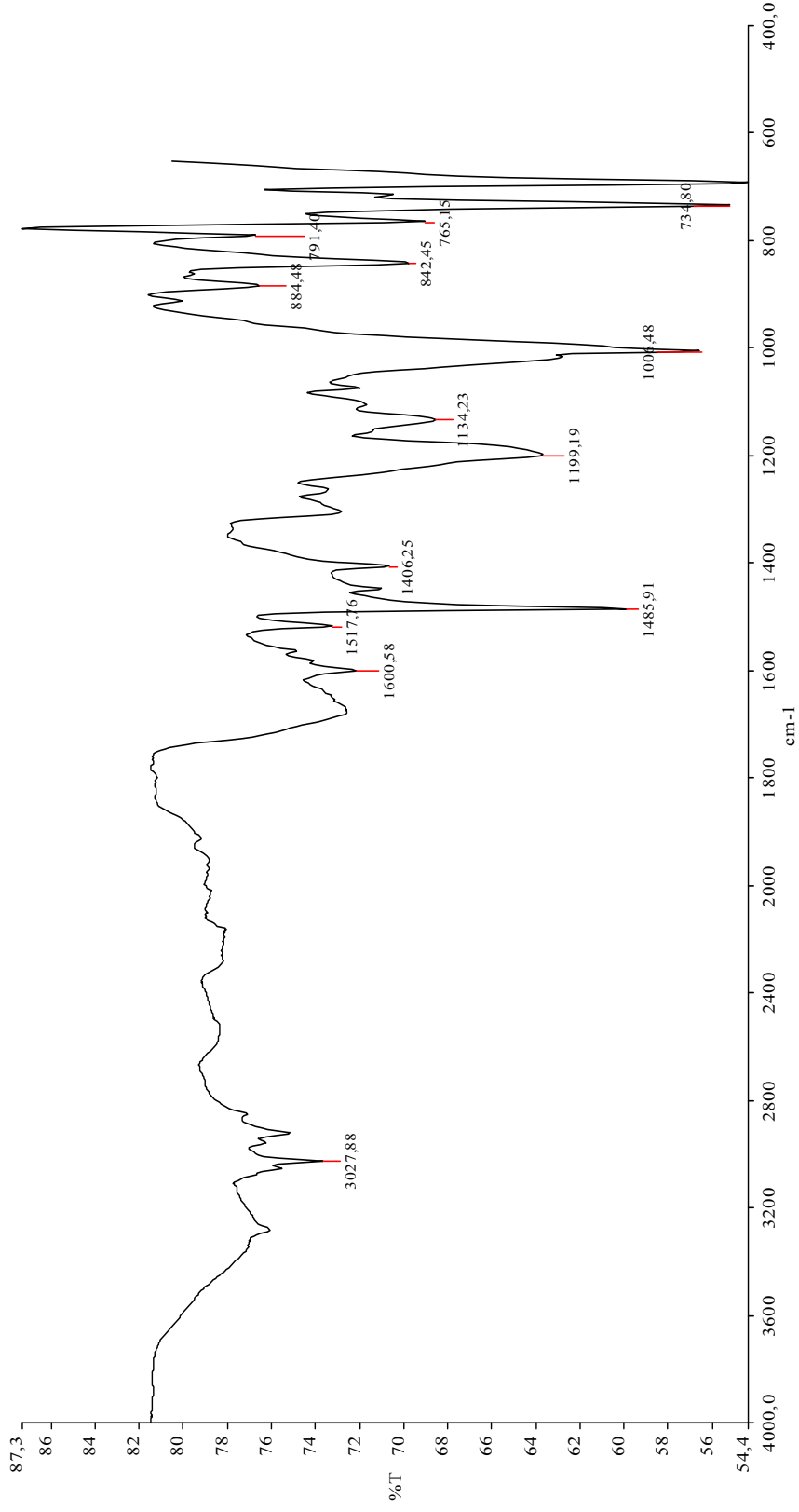


Sekil A. 7: (6) bilesigine ait IR spektrumu

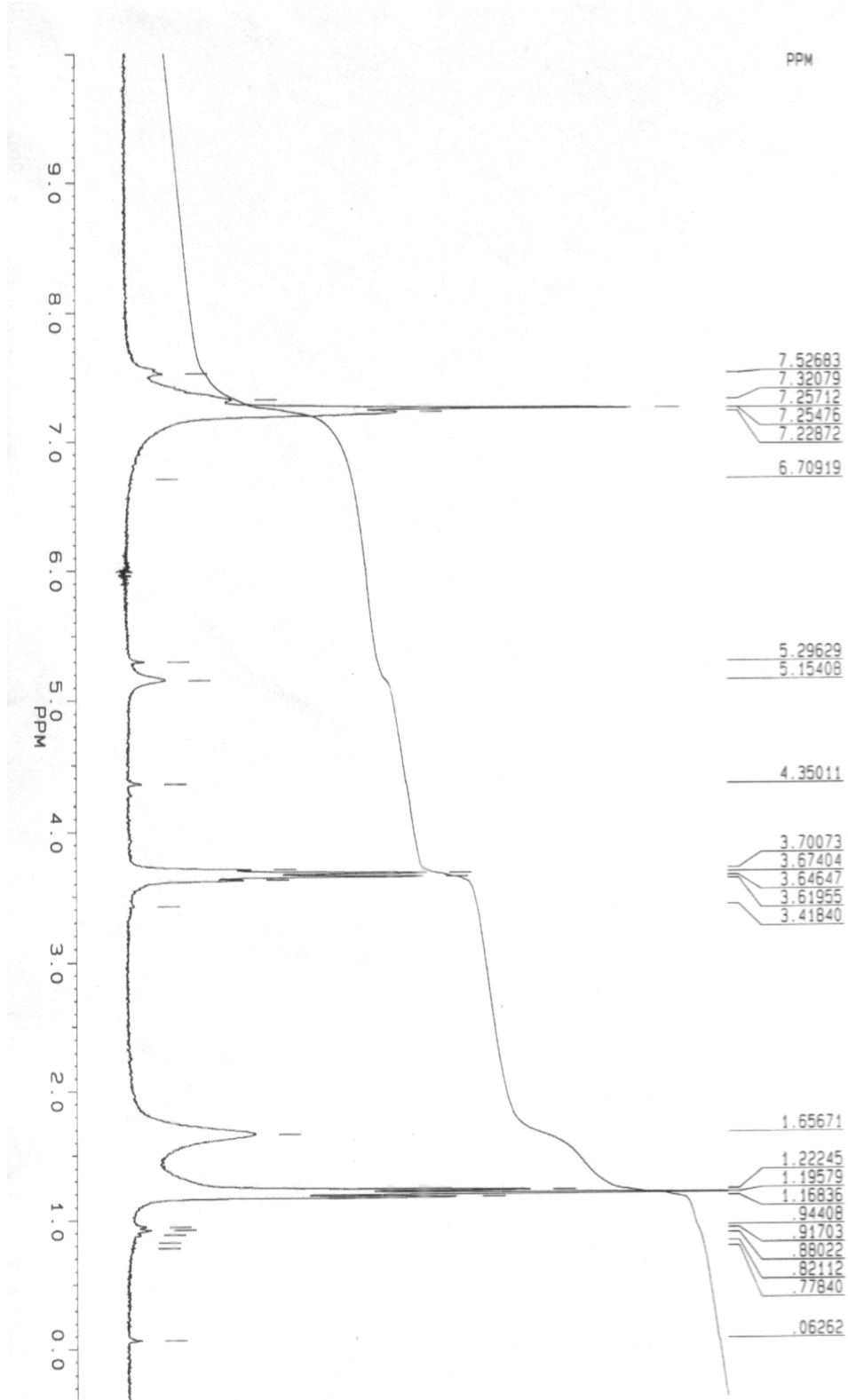


Sekil A. 8: (6) ait ^1H NMR spektrumu

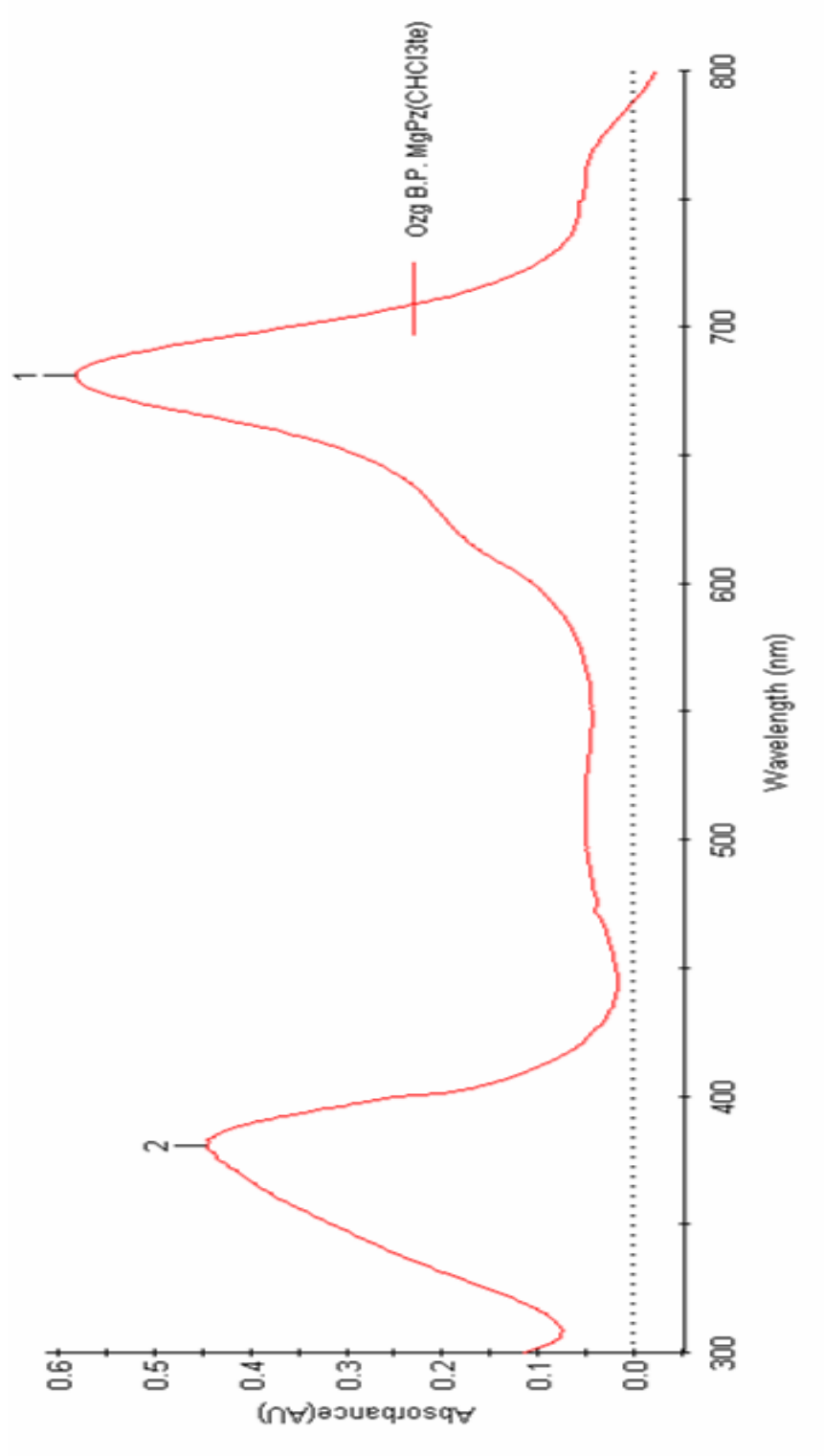
EK A.9



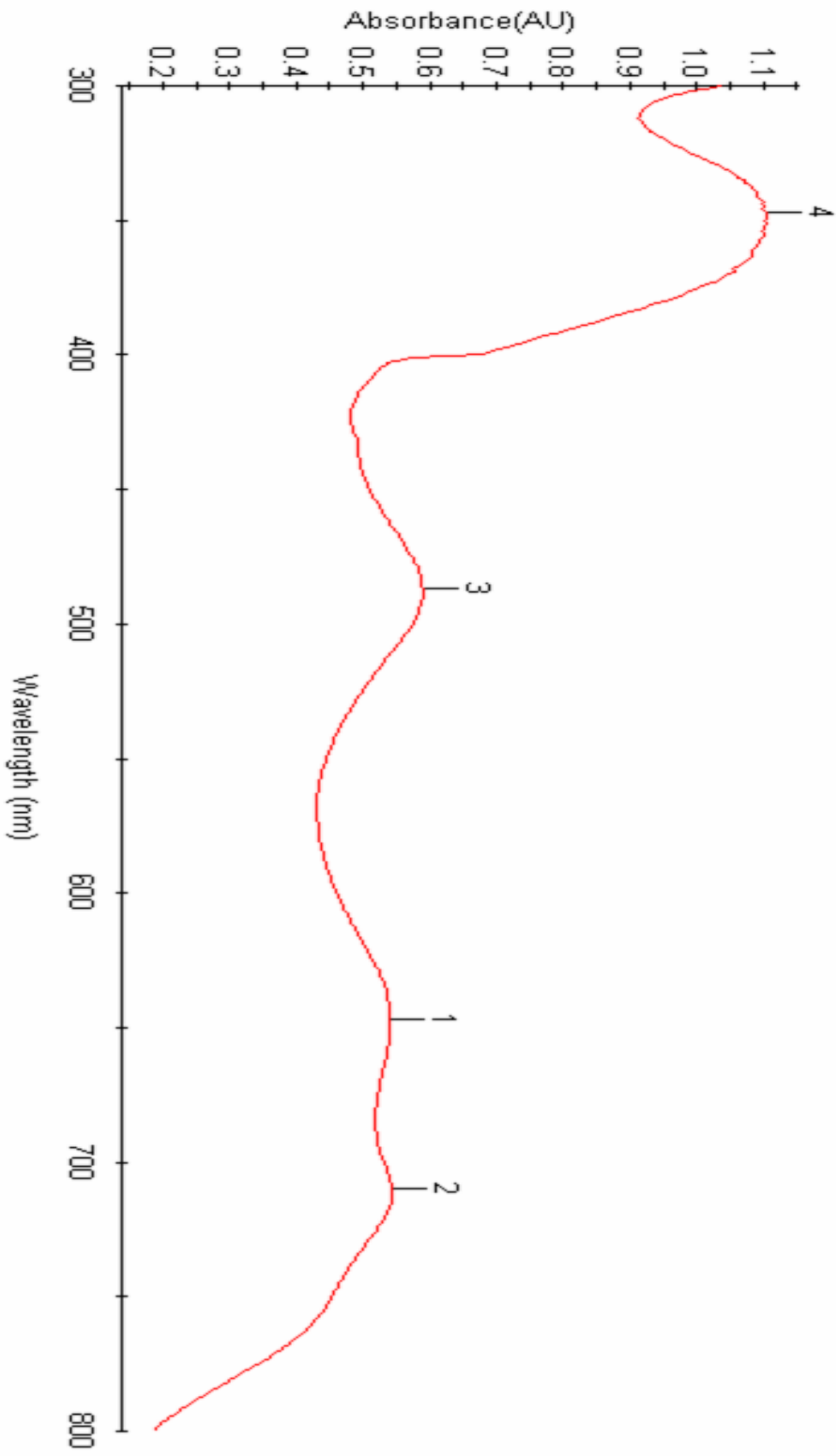
Şekil A. 9: (7) bileşiğine ait IR spektrumu



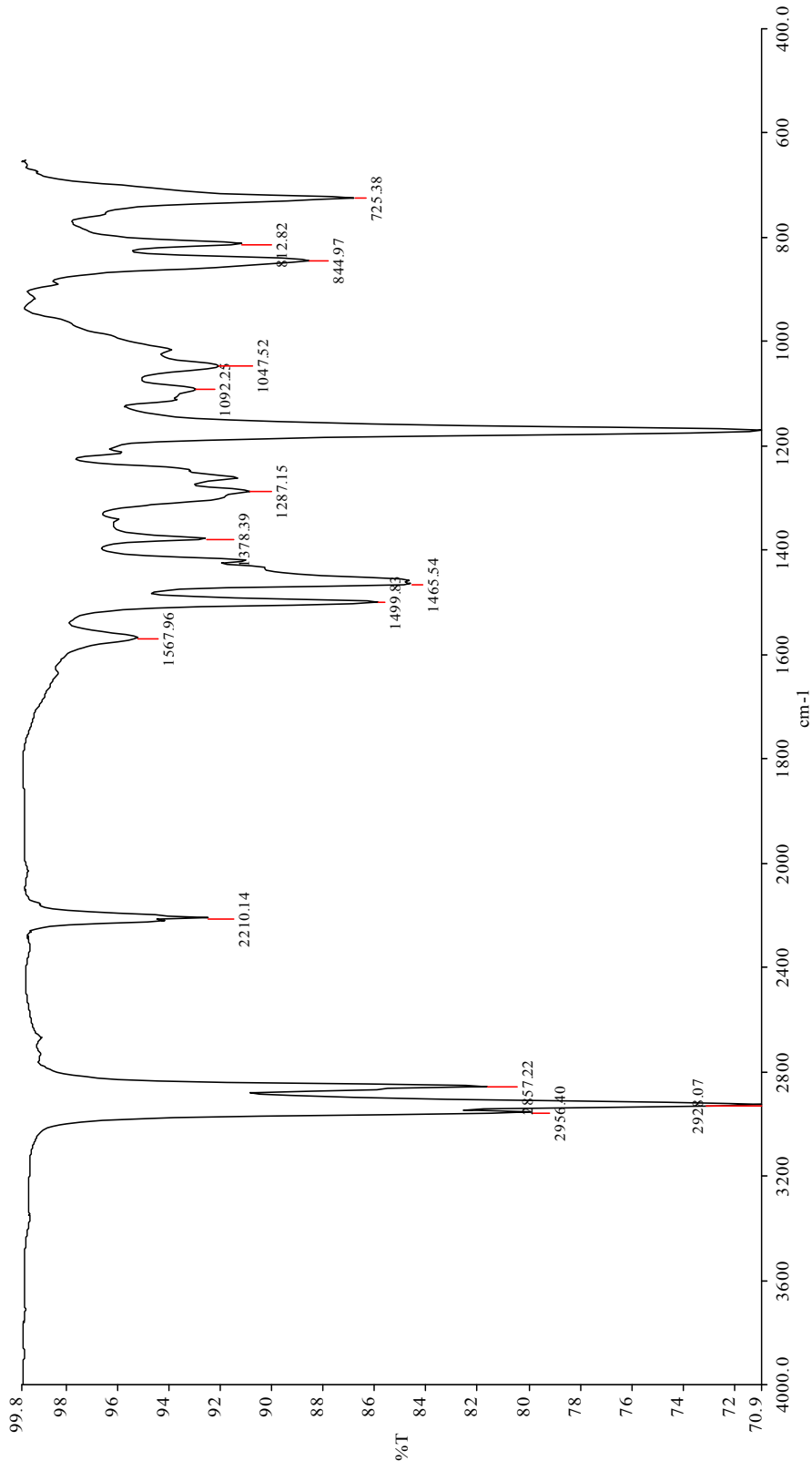
Şekil A. 10: (7) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



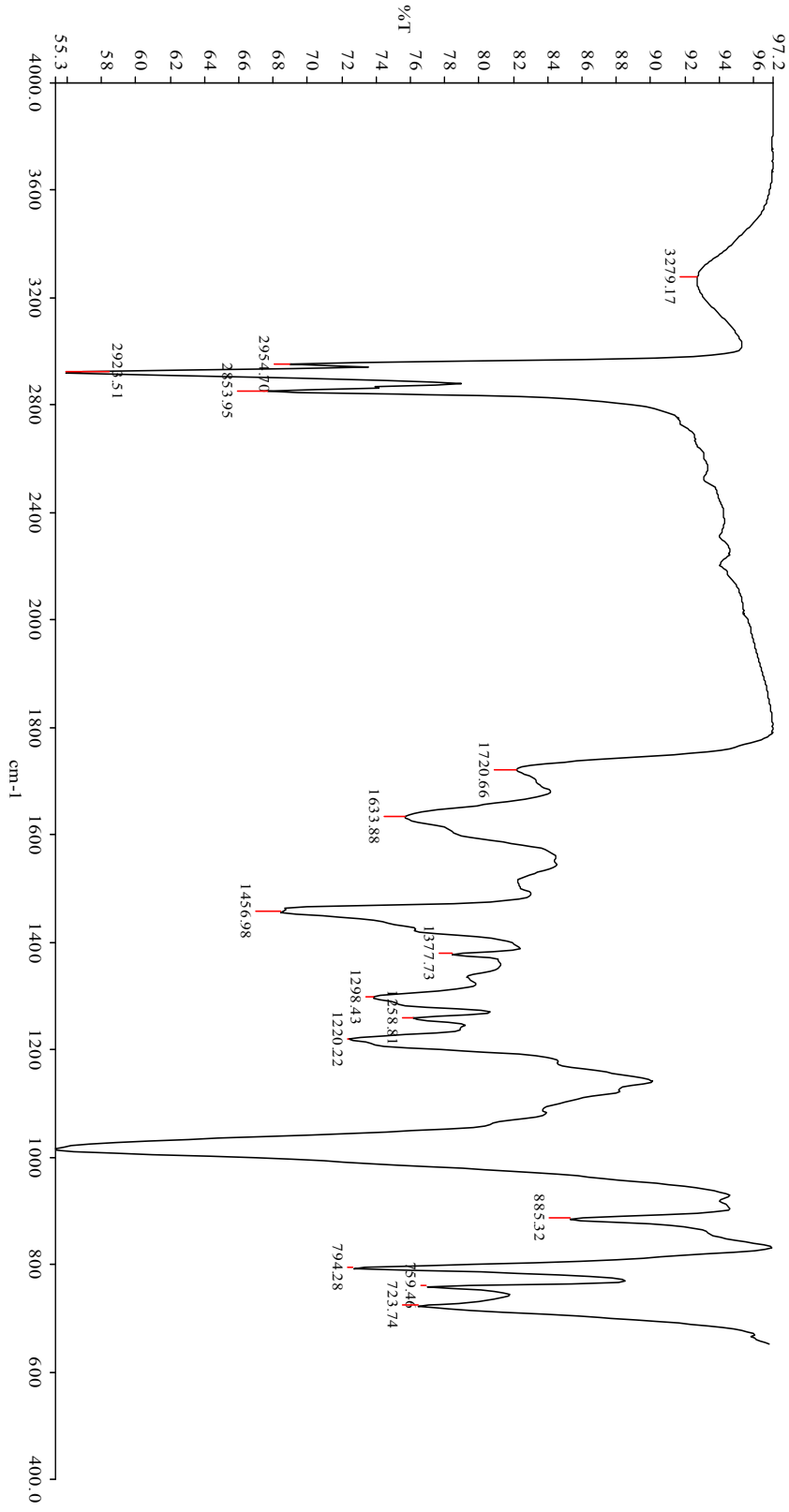
Şekil A. 11: (7) bileşiğinin, CHCl₃’te çekilmiş UV-Vis spektrumu



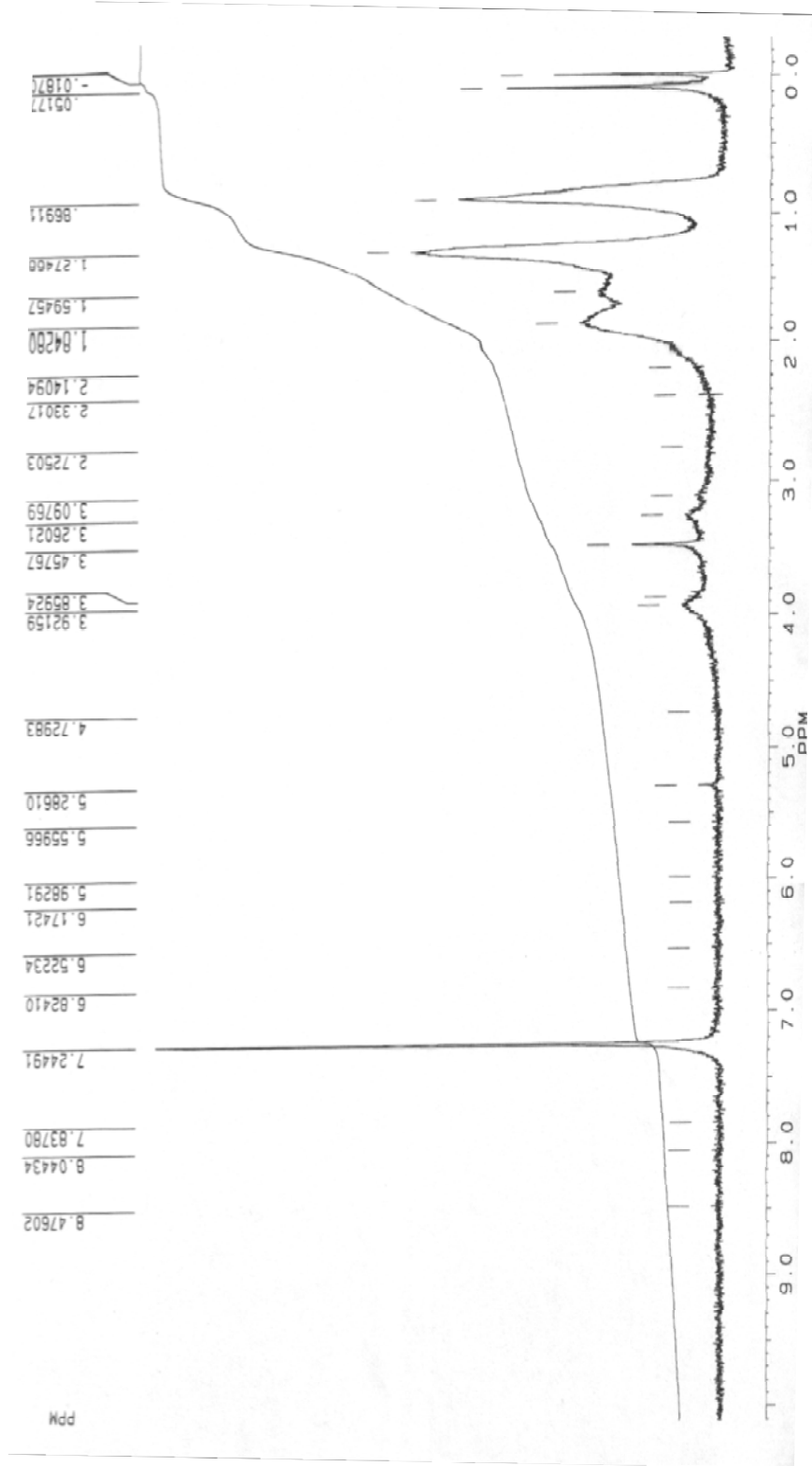
Şekil A.12: (8) bileşiğinin, CHCl_3 'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

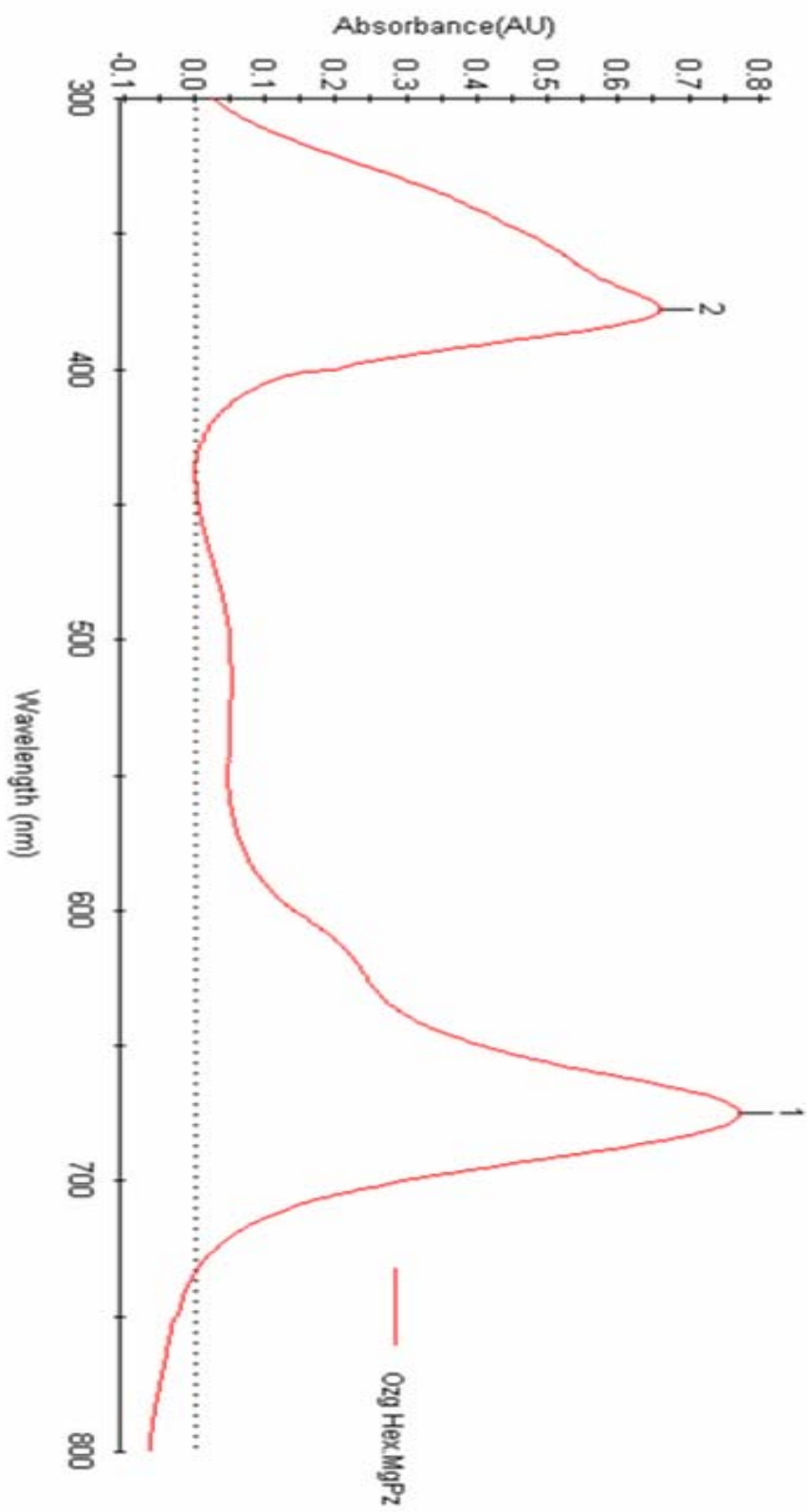


Şekil A.13: (9) bileşiğine ait IR spektrumu

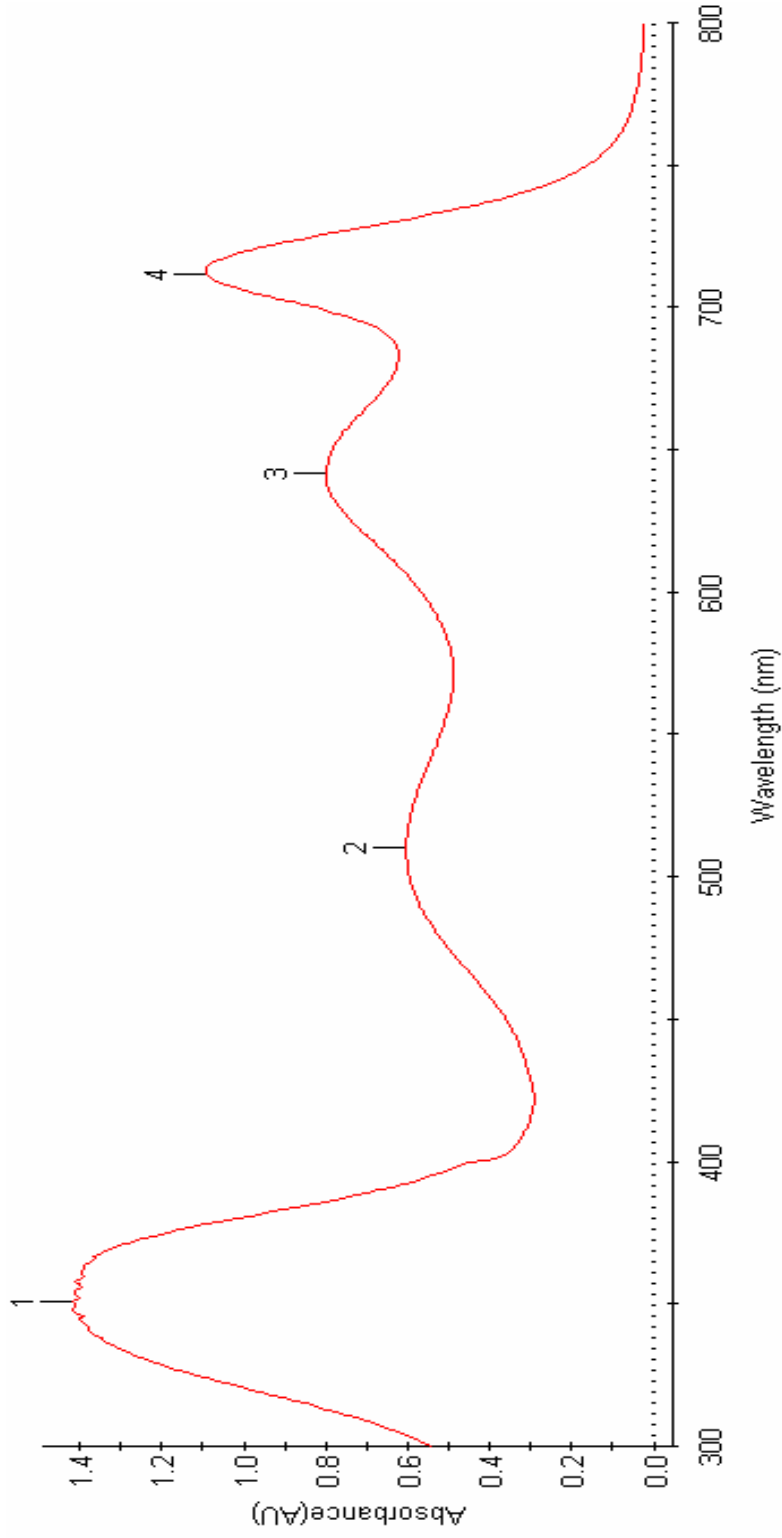


Şekil A.14: (10) bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil A.15: (10) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil A.16: (10) bileşiğinin, CHCl_3 'te çekilmiş UV-Vis spektrumu



Şekil A.17: (11) bileşiğinin, CHCl_3 ’te çekilmiş UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Özge Kurt

Doğum Yeri ve Tarihi: 02.12.1982 , İstanbul

Adres: Vişnezade Mh. Şair Nedim Cd. Sporcu Adil Sk. No:34/12 Beşiktaş, İstanbul

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi-2006