

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROSEN SÜBSTİTÜE PORFİRAZİNLER

DOKTORA TEZİ
Y.Kimyager Haluk Akkuş
(509940008008)

100769

100769

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Şubat 2000

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet GÜL

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Çakıl ERK (İ.T.Ü)

Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü)

Prof.Dr. Vefa AHSEN (G.Y.T.E)

ŞUBAT 2000

AC. YÜZKÜÇÜ
DOKÜ.

ÖNSÖZ

Koordinasyon Kimyası konusunda Türkiye'deki araştırmaların öncüsü olan ve bu çalışmanın gerçekleşmesinde en büyük katkıyı sağlayan İTÜ Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na;

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde çalışma hayatına başladığım ilk andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımlarını esirgemeyen, her türlü imkanı sağlayan ve değerli önerileri ile bana yol gösteren tez yöneticim hocam sayın Prof.Dr. Ahmet GÜL'e; çalışmalarım süresince daima yardımcı olan Sayın Prof.Dr. Ali İhsan OKUR, Doç.Dr. Ali CİHAN ve Doç.Dr. Makbule KOÇAK başta olmak üzere tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına; Doktora çalışmalarım ile ilgili olarak yurt dışına gitme imkanını sağlayan Tinçel Kültür Vakfına ve laboratuvarlarını bana açıp her türlü desteği sağlayan Oxford Üniversitesinden Prof.Dr. Paul D.Beer'e;

Eğitim ve öğrenimimde hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan Annem ile Babama ve çalışmalarım sırasında manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve beni sonsuz anlayışla karşılayan eşim ve kızıma;

Tezi büyük bir titizlikle yazan arkadaşım Altuğ AKA'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Aralık 1999

Haluk AKKUŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
KISALTMALAR.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Porfirazin Ligandlarının Sentezi.....	5
2.2. Heteroatom Süstitüe Porfirazinlerin Özellikleri.....	13
2.3. Heteroatom Süstitüe Porfirazinlerin Periferik Metal İyon Kompleksleri.....	17
2.4. Porfirazin Kimyasında Grubumuzda Sağlanan Gelişmeler.....	37
2.5. Ferrosen ve Türevleri.....	42
2.5.1. Oluşumu.....	42
2.5.2. Özellikleri.....	43
2.6. Siklik Voltametre (CV).....	47
2.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	52
3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER.....	53
3.1. Maddeler.....	53
3.2. Aletler.....	53
4. DENEYSEL KISIM.....	54
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerinin Sentezi.....	54
4.1.1. Sodyumsiyano ditiyo formiyat sentezi.....	54
4.1.2. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi.....	54
4.1.3. 1,2-bis (2-hidroksietiltiyo) maleonitril sentezi.....	55
4.1.4. [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (II) sentezi: MgPz.....	55
4.1.5. Asetil ferrosen Sentezi.....	56
4.1.6. Ferrosenkarboksilik asit sentezi.....	57
4.1.7. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } magnezyum (II) sentezi: MgPz _I	58
4.1.8. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo] 21H 23H porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } : H ₂ Pz _I sentezi.....	59
4.1.9. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } kobalt(II) sentezi: CoPz _I	60

4.1.10	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } çinko (II) sentezi: ZnPz _I	6..... 61
4.1.11	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } bakır(II) sentezi: CuPz _I	7..... 61
4.2.	Ferrosen Sübstitüe porfirazinlerin elektrokimyasal incelenmesi.....	62
4.2.1.	Çalışma Şartları.....	62
5.	SONUÇLAR VE YORUMLAR	63
5.1.	Ferrosen Sübstitüe Porfirazinlerin İndirgenme-Yükseltgenme Özellikleri	68
5.1.1.	MgPz _I	68
5.1.2.	H ₂ Pz _I	70
5.1.3.	CoPz _I	72
5.1.4.	CuPz _I	74
5.1.5.	ZnPz _I	75
	KAYNAKLAR	78
	EKLER	86
	ÖZGEÇMİŞ	107

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Ftalosiyanin ve porfirazin 2
Şekil 2.2	Porfirazinoktatiyolat ($[pzS_2]_4^{8-}$) 3
Şekil 2.3	Porfirazinditiyolat ($[(pzS_2):(pc)_3]^{2-}$) 3
Şekil 2.4	Porfirazin trans-tetratiyolat ($[\text{trans} - (pzS_2)_2 : (pc)_2]^{4-}$) 4
Şekil 2.5	Porfirazin cis-tetratiyolat $[\text{cis} - (pzS_2)_2 : (pc)_2]^{4-}$ 4
Şekil 2.6	Taç eter süstitüe porfirazin ($[(S_2, O_3 \text{ crown}]_4 pz)$ 5
Şekil 2.7	Oktakis (benziltiyolat) süstitüe Mg porfirazin sentezi 6
Şekil 2.8	Benziltiyolat süstitüe metalsiz ve nikel porfirazin sentezi 6
Şekil 2.9	Alkil süstitüe Mg, metalsiz ve Ni porfirazin oktaaminlerin sentezi 7
Şekil 2.10	Porfirazin-oktaollerin sentezi 7
Şekil 2.11	Tetra-dispoke porfirazinoktaol'ün X-ışını kristal yapısı 8
Şekil 2.12	Dialkiltiyo süstitüe asimetrik porfirazin türevlerinin sentezi 9
Şekil 2.13	Para-[(bütilloksi)karbonil] benzil süstitüe Mg porfirazin ditiol sentezi 10
Şekil 2.14	2,3-bis(alkiltiyo) maleonitril türevi ile ftalonitril'in çapraz makrosiklizasyon reaksiyonu 10
Şekil 2.15	Süstitüe maleonitriller ile 4,7-di isopropoksi-1,3-diimino-isoindolin'inin makrosiklizasyon reaksiyonu 11
Şekil 2.16	Trans dimetilamino (isopropoksi porfirazin) ftalosiyenin hibridinin ORTEP diyagramı 11
Şekil 2.17	Trans yapıdaki porfirazin/ftalosiyenin hibridinin X-ışını kristal yapısı 12
Şekil 2.18	Trans yapıdaki porfirazin-ftalosiyenin tetraol türevinin sentezi 12
Şekil 2.19	Oktakis (dimetilamino) porfirazin ve bu bileşiğin siklik voltamogramı 13
Şekil 2.20	Oktakis (dimetilamino) porfirazinin hava ile seco-porfirazine yükseltgenmesi 14
Şekil 2.21	Oktakis (dimetilamino) porfirazinin MnO_2 ile seco-porfirazine yükseltgenmesi 14
Şekil 2.22	Oktakis (dimetilamino) seco-porfirazinin ORTEP diyagramı 15
Şekil 2.23	Hekzapropil (dimetilamino) porfirazinato çinko (II)'nin aksiyel koordinasyon köprüsü ile bir dimer oluşturduğunu gösteren X-ışını kristal yapısı 15
Şekil 2.24	Oktakis (dimetilamino) porfirazinin TCNQ ile yük-transfer kompleksi 16
Şekil 2.25	Oktakis (dimetilamino) porfirazinin fulleren ile kompleksi 16

Şekil 2.26	Oktakis (dimetilamino) porfirazinin fulleren ile verdiği kompleksin X-ışını kristal yapısı.....	17
Şekil 2.27	Oktakis (N-metil-N-2-pridil metil) porfirazinin CoCl_2 (1,2,3,4 eşdeğer gram) ile titrasyonunda UV-görünür bölge spektrumunda görülen değişiklikler	18
Şekil 2.28	Taç eterli : HgClO_4 (0,1,2,3,4 eşdeğer gram) ile titrasyonunda UV-görünür bölge spektrumunda görülen değişiklikler.....	18
Şekil 2.29	Oktabenziltiyo porfirazinato Ni(II) 'den star-porfirazine geçiş reaksiyonu.....	19
Şekil 2.30	Star-porfirazinin X-ışını kristal yapısı.....	20
Şekil 2.31	Star-porfirazindeki meso-cep içinde 4 tane 5 koordine di-tert-butilkalay ürününü gösteren X-ışını kristal yapısı.....	20
Şekil 2.32	Star-porfirazinin Bu_4NF ile olan reaksiyon ürünü.....	21
Şekil 2.33	Star-porfirazinin farklı Ni(II) tuzları varlığında UV-görünür bölge spektrumu	21
Şekil 2.34	Tetra-nikel star porfirazin sentezi.....	22
Şekil 2.35	Tetra-nikel star porfirazin türevinin X-ışını kristal yapısı.....	22
Şekil 2.36	Tetra-nikel star porfirazinin X-ışını kristal yapısı	23
Şekil 2.37	Tetra-nikel star porfirazinin UV-görünür bölge spektrumu	23
Şekil 2.38	Solitaire ftalosiyanın sentezi.....	24
Şekil 2.39	Solitaire ftalosiyanın molekülünün yapısı	24
Şekil 2.40	Solitaire ftalosiyanın molekülün X-ışını kristal yapısı	25
Şekil 2.41	Solitaire Ni ftalosiyanın molekülünün X-ışını kristal yapısı	25
Şekil 2.42	Mo(IV) içeren solitaire porfirazinin siklik voltamogramı	26
Şekil 2.43	Mo(IV) içeren solitaire porfirazinin X-ışını kristal yapısı.....	26
Şekil 2.44	P grupları içeren Gemini porfirazinin ^{31}P NMR spektrumları	27
Şekil 2.45	Trans yapıdaki Gemini porfirazinin X-ışını kristal yapısı.....	28
Şekil 2.46	Mono- ve dinükleer $(\text{Cp}_2\text{V})\text{Pz}$ komplekslerinin sentezi.....	28
Şekil 2.47	Dinükleer $(\text{Cp}_2\text{V})\text{Pz}$ kompleksinin X-ışını kristal yapısı	29
Şekil 2.48	Mono ve dinükleer Cp_2V komplekslerinin EPR spektrumları	29
Şekil 2.49	Taç eter ihtiva eden maleonitril türevlerinin sentezi	30
Şekil 2.50	Taç eter ihtiva eden maleonitril türevinin gümüş tetrafloroborat ile reaksiyonu.....	31
Şekil 2.51	Taç eter ihtiva eden maleonitril türevinin gümüş tetrafloroborat ile reaksiyonu.....	31
Şekil 2.52	Taç eter ihtiva eden maleonitril türevinin civa (II) klorür ile olan kompleksi.....	31
Şekil 2.53	Ditia-15-crown-5 maleonitrilin gümüş tetrafloroborat ile etkileşimine ait X-ışını kristal yapısı	32
Şekil 2.54	Ditia-15-crown-5 maleonitril Ag^+ kompleksinin X-ışını kristal yapısı.....	32
Şekil 2.55	Şerit şeklinde polimer yapının Ag-N geri bağı ile koordine olduğunu gösteren X-ışını kristal yapısı	32
Şekil 2.56	Ditia-18-crown-6 maleonitril Ag^+ kompleksinin X-ışını kristal yapısı.....	32
Şekil 2.57	Ditia-18-crown-6 maleonitrilin şerit şeklinde oluşturduğu bileşiğin X-ışını kristal yapısı.....	33
Şekil 2.58	Ditia-18-crown-6 maleonitrilin civa (II) klorür ile şerit şeklinde oluşturduğu bileşiğin X-ışını kristal yapısı	33

Şekil 2.59	Taç eter sübstitüe porfirazin türevlerinin sentezi	34
Şekil 2.60	Tetra-15-crown-5 porfirazinato Ni(II) nin aşırı miktarda AgBF ₄ ile reaksiyonu.....	34
Şekil 2.61	Tetra-15-crown-5 porfirazinato Ni(II) nin AgBF ₄ ile verdiği ürünün X-ışını kristal yapısı	35
Şekil 2.62	Taç eter ihtiva eden Ni porfirazinin AgBF ₄ ile verdiği komplekslerin X-ışını kristal yapıları	35
Şekil 2.63	Şerit şeklindeki porfirazin yapıları	36
Şekil 2.64	Yaprak şeklindeki porfirazin yapıları	36
Şekil 2.65	Ni(II)-Ni(III)-Ni(II) solitaire dimerinin yapısı ve EPR spektrumu	37
Şekil 2.66.	Oktahedral bis(pridin) Fe kompleksi	38
Şekil 2.67.	Şiş kebab türü kompleks.....	38
Şekil 2.68.	Oktakis(heksiltiyo) porfirazinin Mg, VO ²⁺ , MoO ₂ ²⁺ , Th ⁴⁺ kompleksleri	39
Şekil 2.69.	Tetrakis(1,3-ditiyo-2-tiyono) porfirazinin Mg türevi	39
Şekil 2.70.	Kuaterner yapıda porfirazin türevi	40
Şekil 2.71.	Oktakis(2-tosilaminoetiltiyo) porfirazin türevleri.....	40
Şekil 2.72.	Oktakis(crown-eter) sübstitüe.....	41
Şekil 2.73.	Siklofan köprülü porfirazin.....	41
Şekil 2.74.	Multi sübstitüe siklopentadienler.....	43
Şekil 2.75.	Ferrosenin sübstitüsyon reaksiyonları.....	45
Şekil 2.76.	Ferrosenlerde elektrofilik sübstitüsyon mekanizması.....	46
Şekil 2.77.	Ferrosen bileşiğine <i>exo</i> ve <i>endo</i> elektrofilik atak.....	46
Şekil 2.78.	Siklik voltamogram.....	49
Şekil 4.1.	Oktakis(2-hidroksietiltiyo) porfirazin.....	56
Şekil 4.2.	Ferrosen sübstitüe porfirazin (MgPz ₁).....	58
Şekil 4.3.	Metalsiz porfirazin.....	59
Şekil 4.4.	Metal porfirazin türevleri.....	60
Şekil 5.1.	Oktakis(2-hidroksietiltiyo) porfirazin.....	64
Şekil 5.2.	Ferrosen sübstitüe porfirazin.....	65
Şekil 5.3.	Metalli ve metalsiz porfirazinler (M = 2H, Co, Zn, Cu).....	67
Şekil 5.4.	MgPz ₁ 'nin 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	69
Şekil 5.5.	MgPz ₁ 'nin 20 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	69
Şekil 5.6.	MgPz ₁ 'nin 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	69
Şekil 5.7.	MgPz ₁ 'nin 20 mV s ⁻¹ de (ferrosenlere ait) CV çalışması.....	70
Şekil 5.8.	MgPz ₁ ferrosenlerinin akıma karşı tarama hızı grafiği.....	70
Şekil 5.9.	H ₂ Pz ₁ ferrosenlerinin akıma karşı tarama hızı grafiği.....	71
Şekil 5.10.	H ₂ Pz ₁ 'nin 20 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	71
Şekil 5.11.	H ₂ Pz ₁ 'nin 200 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	71
Şekil 5.12.	H ₂ Pz ₁ 'nin 200 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	72
Şekil 5.13.	CoPz ₁ 'nin 40 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	73
Şekil 5.14.	CoPz ₁ 'nin 40 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	73
Şekil 5.15.	CoPz ₁ 'nin 400 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	73
Şekil 5.16.	CuPz ₁ ferrosenlerinin akıma karşı tarama hızı grafiği.....	74
Şekil 5.17.	CuPz ₁ 'nin 20 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	74
Şekil 5.18.	CuPz ₁ 'nin 60 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	75
Şekil 5.19.	CuPz ₁ 'nin 80 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	75
Şekil 5.20.	ZnPz ₁ 'nin 20 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	76
Şekil 5.21.	ZnPz ₁ 'nin 60 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	76

Şekil 5.22.	ZnPz ₁ 'nin 200 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si.....	76
Şekil A.1	(1) Bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil A.2	(1) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	87
Şekil A.3	(2) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu.....	88
Şekil A.4	(2) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	89
Şekil A.5	(3) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu.....	90
Şekil A.6	(3) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	91
Şekil A.7	(3) Bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	92
Şekil A.8	(3) Bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	93
Şekil A.9	(3) Bileşiğine ait Kütle spektrumu.....	94
Şekil A.10	(4) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu.....	95
Şekil A.11	(4) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	96
Şekil A.12	(4) Bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	97
Şekil A.13	(4) Bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	98
Şekil A.14	(4) Bileşiğine ait Kütle spektrumu.....	99
Şekil A.15	(5) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu.....	100
Şekil A.16	(5) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	101
Şekil A.17	(6) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu.....	102
Şekil A.18	(6) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	103
Şekil A.19	(6) Bileşiğine ait Kütle spektrumu.....	104
Şekil A.20	(7) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu.....	105
Şekil A.21	(7) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	106

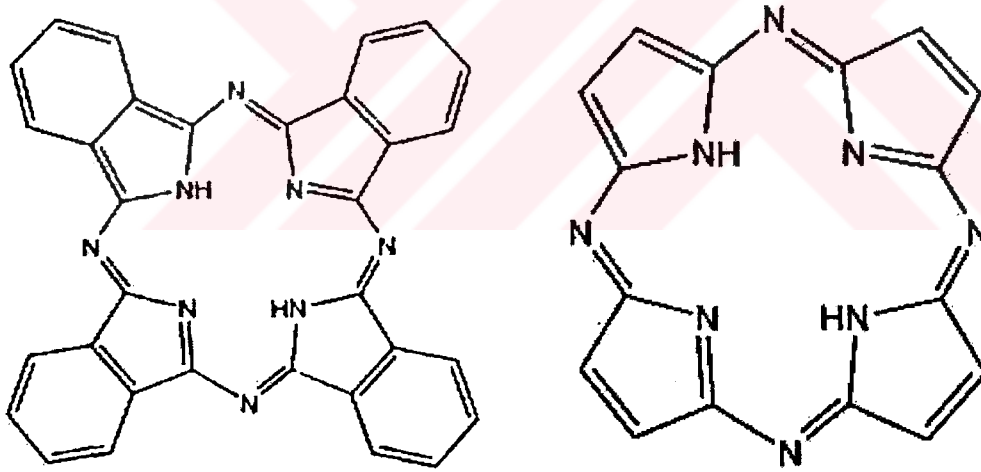
KISALTMALAR

Fc	: Ferrosen
Pz	: Porfirazin
MgPz	: Magnezyum porfirazin
MgPz _I	: Ferrosen sübstitüe magnezyum porfirazin
H ₂ Pz _I	: Serbest porfirazin
CoPz _I	: Kobalt porfirazin
ZnPz _I	: Çinko porfirazin
CuPz _I	: Bakır porfirazin
ORTEP	: Oak Ridge termal elipsoid program
TCNQ	: Tetraşyanokinondimetan
EPR	: Elektron paramagnetik rezonans
THF	: Tetrahidrofüran
DMSO	: Dimetilsülfoksit
TBABF ₄	: Tetraütülamonyum tetrafloroborat
TMS	: Tetrametilsilan
CV	: Siklik voltametre
v	: Tarama hızı
E	: Elektrod potansiyeli
E°	: Standart elektrod potansiyeli
E _{pa} ve E _{pc}	: Tepe potansiyelleri
F	: Faraday sabiti
I	: Akım
t	: Zaman
D _o ve D _R	: Difüzyon katsayıları
C _o ^{yüzey} ve C _R ^{yüzey}	: Elektrod yüzeyindeki O ve R'nin konsantrasyonları
k°	: Elektron transfer katsayısı
λ	: Difüzyon tabakası
TAP	: Tetraazaporfirin
DCCI	: Disiklohekzilkarbodiimid
IR	: İnfra-red
NMR	: Nüklüer magnetik rezonans
MS	: Kütle spektroskopisi
UV-vis	: Ultraviyole/visible
FAB	: Fast atom bombardment
ES	: Elektro sprej

FERROSEN SÜBSTİTÜE PORFİRAZİNLER

ÖZET

Tetrapirel türevleri içinde porfirazinler, ftalosiyeninler ile aynı zamanlarda sentez ve karakterize edilmelerine rağmen, bu bileşikler arasında nispeten ihmal edilen bir grup olmuştur(Şema 1). Gerçekten periferik konumlarında fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler, yeni optik, magnetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptir; aynı zamanda porfirazinlerin keskin renk göstermesi söz konusu maddelerde karşılaşılan değerlerde bazı ilave üstün özelliklerini teyit etmiştir. İç kürede bulunan geçiş metal iyonu moleküler özellikleri yeni yönlerle sevkette, değıştirme ve kontrol etme imkanlarına sahiptir.



Şema 1 Ftalosiyenin ve porfirazin

Tetraazaporfirinler veya ftalosiyeninler gibi disk şeklindeki porfirinlerin kolayca nematik veya kolon halinde sıralanma eğiliminde olduğu bilinir. İki boyut sıralanmalar veya kolon şeklinde mezofazlar oluşturan bu sistemler, anisotropik özellik gösteren filmler haline getirilebilir. Kolon şeklindeki sıralanış göçü, elektriksel iletkenlik veya foto iletkenlik gibi transfer proseslerinin tek boyutta oluşmasını sağlar. Diğer yandan, monomerik camsı porfirinler makrosiklik yapının kuvvetli bir şekilde düzenli agregasyon oluşturma eğiliminden dolayı nadiren literatürde tanımlanmıştır. Ancak, bu tür malzemeler optik ve fotokatalitik özellikleri bakımından incelenerek kullanılabilirler.

Ferrosen üniteleri, 1-8 atomdan oluşan kısa bir köprü ile ayrıldığı zaman, Fe^+/Fe redoks proseslerinin birbirini etkileyerek yarılmalara yol açtığı gözlenmiştir. Ancak daha uzun zincirlerle ayrıldığında bağımsız olarak hareket ederler. Bu etkileşimi göstermek üzere bazı farklı tris (diferrosenilbipiridil) rutenyum bileşikler, iki veya daha fazla ferrosen yan dalı taşıyan bir seri makrosiklik bileşikler ve bazı ferrosen süstitüe piridin ve salisilik asit türevleri yayınlanmıştır. Bütün bu örneklerde ferrosen ünitelerinin hepsi aynı potansiyelde okside olmuştur: Her bir $E_{1/2}$ değerinin çok az farklı olmasına neden olan istatistiksel bir etki olmalıdır, fakat bu ayrılma genellikle farkedilememiştir.

Görülen istisnai bir durum, üç Fe^{III} ve bir Fe^{II} bis (siklopentadienil) ünitelerinin birlikte farklı valens değerliklerinde bulunduğu meso-tetraferrosenil porfirindir. Böyle karışık valens türlerinin varlığı bis(siklopentadienil) demir üniteleri arasında bir elektronik etkileşime sebep olur. Ferrosen ünitelerinin eklenen bir benzen halkası ile porfirin halkasından uzaklaştırılması sonucu oluşturulan meso-tetrakis (4-ferrosenilfenil) porfirinde bütün dört ferrosenin ortak bir potansiyelde (0.54V v.s SCE) tekrar oksidasyona uğradığını göstermiştir. Kadish ve çalışma grubu ferrosen oksidasyon potansiyelinin 0.18V yarıldığını gösteren ilginç bir bis(ferrosenil) germanyum oktaetilporfirin için verileri yayınladılar, fakat burada iki ferrosen ünitesi tek germanyum atom ile birbirinden ayrılmıştır.

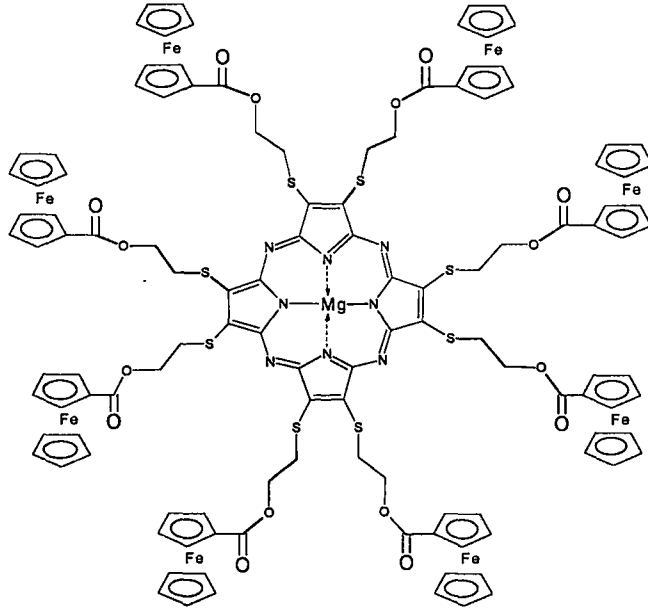
Birbirinden dört veya daha fazla atomla ayrılan ferrosen birimleri birbirini bağlayan konjuge bir grup olsa bile etkileşmemektedir. Ancak meso-tetraferrosenil porfirinde ortaya çıkan istisnai durum nedeniyle porfirazin türlerini aynı amaçla incelemenin uygun olacağı kanısına varılmıştır.

Bu çalışmanın amacı esnek zincirlerle periferik pozisyonlardan bağlanmış sekiz ferrosen grubu içeren yeni bir porfirazin yapısı hazırlamaktır.

Bu bileşik için başlangıç maddesi olarak sodyum siyanür ve karbondisülfürden iki kademede sentez edilen ditiyomaleonitrildisodyum tuzu seçilmiştir. Hacimli elektron donor grup olarak bilinen S-gruplarının varlığında porfirazinlerin optik özellikleri ve kimyasal kararlılıkları artırılmıştır. Maleonitrilindisodyum tuzunun 2-bromoetanol ile muamelesi sonucunda magnezyum propanol varlığında porfirazine siklotetramerizasyon için uygun bir o-dinitril bileşiği sentez edilmiştir. Bu koyu-mavi porfirazin türevi kolon kromatografisinden saflaştırılmıştır.

Bu porfirazini hedef moleküle çevirmek için ferrosenin monokarboksilik türevi hazırlanmış ve sadece disikloheksildikarbodiimid varlığında sekiz -OH grubunun tamamı esterleştirilebilmiştir.

Oktakis (ferrosen) süstitüe porfirazinato magnezyum merkezi çekirdekte farklı metal iyonları taşıyan porfirazinler hazırlamak için çok uygun bir iç ara üründür. Bunun için en uygun metod trifloroasetik asit ile porfirazin çekirdeğindeki metali çıkarıp metalsiz türevine geçtikten sonra, farklı metal iyonlarını içeren türlerine



Şema 2 Ferrosen süstitüe porfirazin

ulaşmak için kobalt (II), çinko (II) ve bakır (II) asetatları ile reaksiyona sokmaktır (Şema 2). Bütün bu porfirazinlerin en yaygın özelliği kloroform ve diklormetan da oldukça iyi çözünebilmesidir.

Bu yeni porfirazinlerin yapıları elementel analiz, IR, NMR, kütle (mass) ve UV-görünür bölge spektrumları ile karakterize edilmiştir. IR spektrumunda alifatik ve ferrosen gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri genellikle 2928 ve 3106 cm^{-1} civarlarında görülmüştür. İlave olarak, H_2Pz_1 için -NH gerilme titreşimleri umulduğu gibi 3260 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

MgPz_1 nin ^1H NMR spektrumunda ferrosenler ($4.05\text{-}4.38\text{ ppm}$), $\text{O-CH}_2\text{-C}$ (4.686 ppm) ve $\text{S-CH}_2\text{-C}$ (4.055 ppm) için tipik kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. İntegral değerleri önerilen yapıya uygunluk göstermektedir.

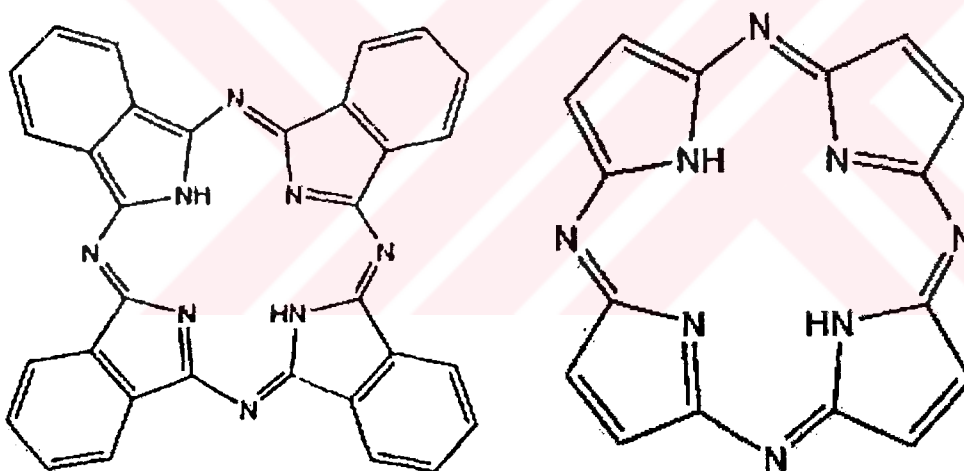
Porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumu yapılarını daha fazla aydınlatmada kullanılmaktadır. Şiddetli Q absorpsiyon bandları verilen sıraya göre Mg, Co, Zn ve Cu türevleri için 669 , 641 , 671 ve 667 nm de gözlenmiştir. MPz_1 ve H_2Pz_1 arasında D_{4h} dan D_{2h} a simetri değişimi 637 ve 705 nm de Q bandlarının yarılması sonucunu doğurmuştur. Ferrosen gruplarının etkisiyle 450 nm civarında geniş bir absorpsiyon gözlenmiştir.

Periferal pozisyonlardaki ferrosen gruplarının elektrokimyasal özellikleri siklik voltametre kullanılarak incelenmiş ve ferrosen gruplarına ait elde edilen sonuçlarda aynı potansiyelde görülen organometalik kısımların, birbirinden ve porfirazin kümesinden yeteri kadar etkilendiğini göstermiştir.

FERROCENE SUBSTITUTED PORPHYRAZINES

SUMMARY

Among the tetrapyrroles, porphyrazines have been a relatively neglected group of compounds although the synthetic procedure covering them were reported about the same decade as phthalocyanines (Scheme 1). Indeed, peripherally functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties; also serve intense colour of porphyrazines maintain some additional features superior to the values met in related materials. The transition metal ion in the inner core offer new ways to induce, modify and control molecular properties.



Scheme 1 Phthalocyanine and porphyrazine

Disc-like porphyrins like phthalocyanines or tetraazaporphyrins are known to readily arrange into stacks possessing nematic or columnar order. The columns themselves can form two-dimensional superlattices or columnar mesophases, which can be macroscopically aligned in films with anisotropic properties. The columnar order provides the opportunity for one-dimensional transport processes such as energy migration, electrical conductivity or photoconductivity. On the other hand, monomeric glassy porphyrins are rarely described in the literature because of the strong tendency of the macrocycles to form ordered aggregates. However, such materials may be employed in investigating optical and photocatalytic properties.

Ferrocene units couple together when separated by a short bridge, 1-8 atoms, exhibiting a splitting of the Fc⁺/Fc redox process: however they frequently behave independently (uncoupled) at longer separations. Thus several different tris

(diferrocenylbipyridyl) ruthenium species, a range of macrocyclic species with two or more pendant ferrocene moieties, and some ferrocene substituted pyridine and salicylic acid derivatives have been reported. In these cases, all the ferrocene units oxidized at essentially the same potential: there must actually be a statistical effect which separated the individual $E_{1/2}$ to a small degree, but this separation is not usually resolved.

An apparent exception is the *meso*- tetraferrocenylporphyrin which forms a mixed valence species with 3 Fe^{III} and Fe^{II} bis(cyclopentadienyl) units. The existence of such mixed valence species indicates an electronic interaction between the bis(cyclopentadienyl)iron units. Moving the ferrocene units further out from the porphyrin ring, by a conjugated benzene ring, in *meso*-tetrakis(4-ferrocenylphenyl)porphyrin led to the more common situation where all four ferrocene units were again oxidized at a common potential (at ca 0.54 V vs. CSE). Kadish *et al.* published data for an interesting bis(ferrocenyl) germanium octaethylporphyrin which does show a splitting of ferrocene oxidation potentials of 0.18 V, but in this case the two ferrocene units are bridged by a single germanium atom.

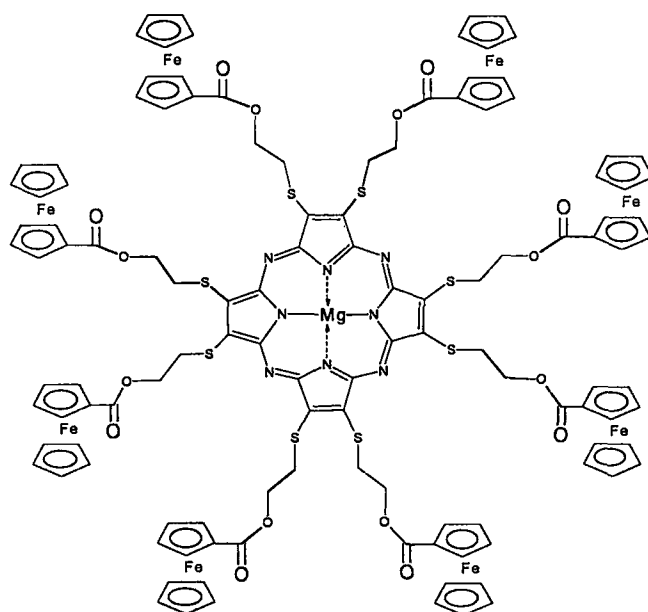
Thus, it would appear that ferrocene units at sites more than about four atoms separate from one another do not interact even when there is an apparent conjugated pathway linking them. However given the observation of an exception to the rule in the form of *meso*- tetraferrocenylporphyrin, there appeared to be merit in exploring the porphyrazine species.

In the present paper our aim has been to prepare a novel porphyrazine structure with eight ferrocene groups bound to the periphery through flexible chains.

The starting point for this compounds is disodium salt of dithiomaleonitrile which is obtained in two steps from carbon disulfide and sodium cyanide. The presence of bulky electron donating S-groups is expected to enhance the chemical stability and optical property of porphyrazines. Treatment of disodium salt of maleonitrile with 2-bromoethanol results with an o-dinitrile compound suitable for cyclotetramerization to porphyrazine in the presence of magnesium propanolate. The dark-blue crude porphyrazine derivative was recrystallized from column chromatography.

In order to convert this porphyrazine to the target molecule, monocarboxylic acid derivative of ferrocene was used and only in the presence of dicyclohexyldicarbodiimide all eight -OH groups could be esterified.

Octakis (ferrocene) substituted porphyrazinato magnesium is a very suitable intermediate to prepare porphyrazines with different metal ions in the core. The usual method of treatment with trifluoro acetic acid led to metal free derivative, which was further reacted with cobalt(II), zinc(II) and copper(II) acetate to reach products



Scheme 2 Ferrocene substituted porphyrazine (MgPz_1)

containing either of these metal ions in the porphyrazine core (Scheme 2). A common property of all these porphyrazines is the ease of solubility in chloroform, dichlormethan.

These novel compounds are characterized by elemental analysis IR, NMR mass and UV-vis spectral data. In the IR spectra, C-H stretching vibrations of aliphatic and ferrocene groups appear around 2928 and 3106 cm^{-1} , respectively. In addition, for H_2Pz_1 -NH stretching vibrations come out at 3260 cm^{-1} as expected.

^1H NMR spectrum of MgPz_1 is relatively simple with typical chemical shift values for ferrocenes (4.05-4.38ppm), O- CH_2 -C (4.686 ppm) and S- CH_2 -C (4.055 ppm). The integral values also confirm the proposed structure.

UV-vis spectra of porphyrazines provide further evidence. Intence Q absorption bands appear at 669, 641, 671 and 667 nm for Mg, Co, Zn and Cu derivative, respectively. B bands appear near uv region between 345-378 nm. The change of symmetry from D_{4h} to D_{2h} between MPz_1 and H_2Pz_1 result with the splitting of Q bands in the latter at 637 and 705 nm. The consequence of ferrocene groups is a broad absorption around 450 nm.

The electrochemical behaviour of ferrocene groups on the periphery has been investigated by cyclic voltammetry and the immediate result is that all ferrocene groups are reduced simultaneously at the some potential indicating that the organometallic moieties are sufficiently apart from the porphyrazine core and from each other.

1. GİRİŞ

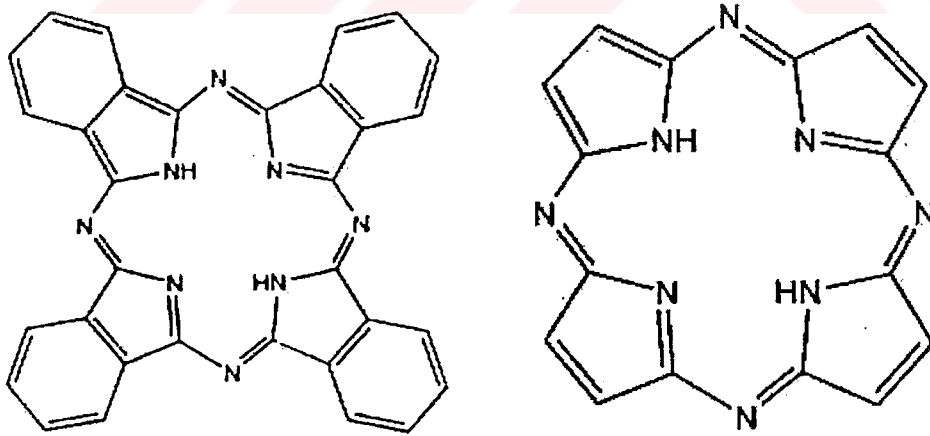
Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment dışında değişik teknolojik uygulamaları açısından ele alınan ftalosiyaninlerin aksine, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Son yıllarda gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pekçok özellikleri açısından ftalosiyaninlere benzerlikleri oktatiyo-porfirazinleri gündeme getirmiş ve artan sayıda makalelerin konusu olmaya başlamıştır.

Tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir ve bu açıdan ftalosiyaninler teknik uygulama alanlarına girmiştir. Atık sulardaki merkaptan ve fenol bileşiklerinin oksidasyonu, petrolde kükürt giderme ve benzinin oktan sayısını artırma gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca fotokatalitik etki ile suyun O_2 ve H_2 'ye ayrıştırılması, CO_2 'in metanol ve diğer bazı organik bileşiklere indirgenmesi gibi temiz enerji elde edilmesinde en kritik noktalarda ftalosiyaninler kullanılmaya başlanmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Öte yandan organometal benzeri moleküller 1960'lardan beri elektrokimyasal karakterizasyonda, uygun malzeme ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Demir porfirinler, elektron transferi şeklinde enzimlerde kofaktör olarak ve oksijen bağlayıcı proteinlerde (hemoglobin ve miyoglobin) kritik komponent olarak önemlidir ve vitamin B_{12} de kobalt porfirin karbon-transfer fonksiyonları için gereklidir. 15 yıl boyunca elektron transfer prosesleri ve termodinamiği hakkında (aksiyel gruplu veya aksiyel grupsuz) birçok güvenilir kaynağa rastlanmıştır, fakat sistematik karşılaştırmalar, porfirin, solvent-çözelti koşulları ve elektrod materyalindeki varyasyonlar açısından yapılamamıştır.

Bu çalışmada kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlere son derece benzeyen ve daha iyi çözünme ve daha kolay sentez edilebilme gibi üstünlükleri bulunan oktatiyoporfirazinlerin organometalik gruplar taşıyan türevlerinin sentezi ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

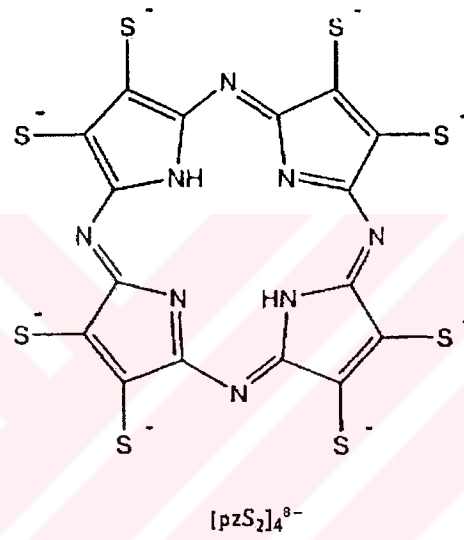
Tetrapirolik makrosiklik halka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle ftalosiyaninleri içeren tetraazaporfirinler ve porfirinlerdir [1-2]. Porfirinler ve ftalosiyaninler oldukça iyi çalışılmalarına rağmen porfirazinler elli yıl önce ilk sentez edildikleri tarihten beri daha az çalışılan grup olmuşlardır. Cözünür türevlerinin son zamanlarda etkin bir şekilde sentez edilmesi ile, porfirazinlerin yapı türevleri önemiyet kazanmaya başladı. Porfirinler, ftalosiyaninler ve porfirazinler merkezi kavitelelerinin içinde çok sayıdaki metal iyonlarını koordine edebilirler. Tetraazaporfirinlerin porfirinlerden farkı, meso-pozisyonundaki azotun makrohalkanın elektronik karakterlerini değiştirmesidir. Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve geniş π -sistemi periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleri ile çok metalli komplekslerin geniş bir çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır (Şekil 2.1).



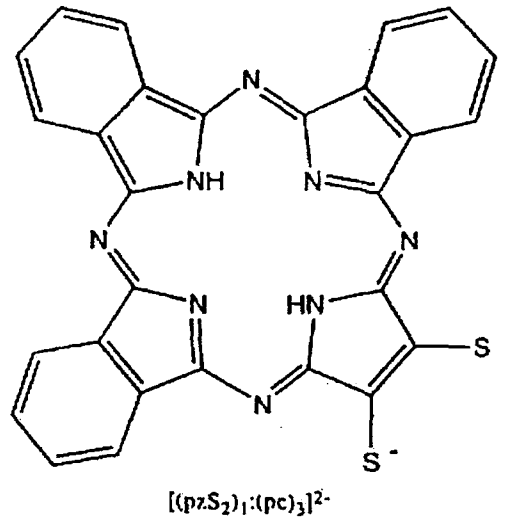
Şekil 2.1 Ftalosiyanin ve porfirazin

Hoffman ve Barrett grupları, porfirazinin makrosiklik çekirdeğine doğrudan bağlı heteroatomları içeren çeşitli porfirazin türevlerinin sentezi ve karakterize edilmesi üzerine çok sayıda çalışmayı başarmışlardır [3-31]. Bu çalışmalar porfirazinoktatiolat

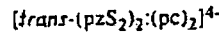
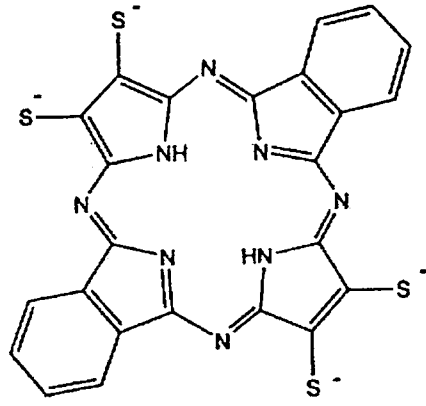
$[\text{pzS}_2]_4^{8-}$, tiolat $[(\text{pzS}_2):(\text{pc})_3]^{2-}$ ve iki tetratiolat $\text{trans}-[(\text{pzS}_2)_2:(\text{pc})_2]^{4-}$ ve $\text{cis}-[(\text{pzS}_2)_2:(\text{pc})_2]^{4-}$ ile örneklendirilmiştir. Bu porfirazinler hem periferel bağlı ligandlar vasıtası ile, hem de makrosiklik kavileri içinden metal atomlarını bağlaması sayesinde koordinasyon kimyasına olağan dışı örnekler oluştururlar. Metal iyonunun ya iki dışlı S-CH=CH-S ünitelerine yada S-N-S birimleri üzerinden meso-cep bağlanma yolu şeklinde oluştuğu açıkça görülmektedir. İlaveten, elektronca zengin bu tür porfirazinler olağandışı UV-görünür bölge spektrumları, elektrokimya, magnetik özellikler vs. gösterirler (Şekil 2.2-4).



Şekil 2.2 Porfirazinoktatiyolat ($[\text{pzS}_2]_4^{8-}$)

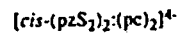
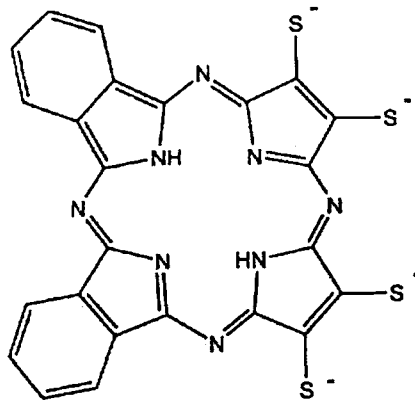


Şekil 2.3 Porfirazinditiyolat ($[(\text{pzS}_2):(\text{pc})_3]^{2-}$)

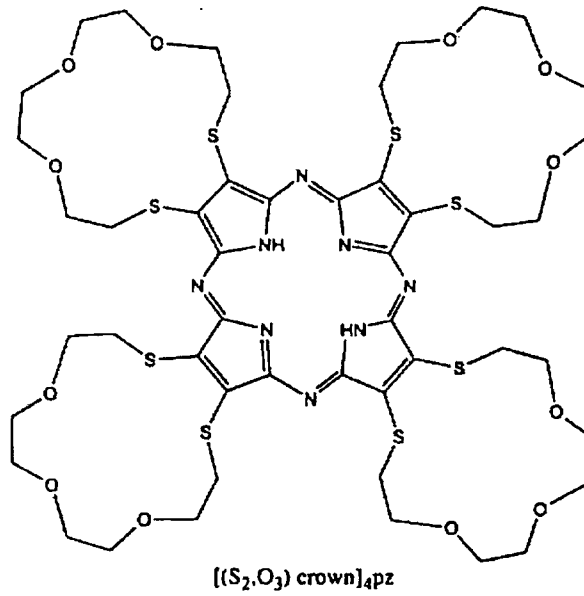


Şekil 2.4 Porfirazin trans-tetratiyolat $[[trans - (pzS_2)_2 : (pc)_2]^{4-}]$

Ftalosiyenin-taç eter türevleri çok iyi karakterize edilmiş bileşiklerdir [32]. Taç eter-porfirazin sistemleri üzerindeki ilk çalışmalar Imperial Kolej ve Northwestern Üniversitelerinde gerçekleştirilmiş, daha sonra Hollanda da Nolte ve çalışma grubu bu tür bileşikler üzerinde yoğun çalışmalar yapmıştır. $[(S_2, O_3 \text{ crown}]_4 \text{ pz}$ şeklinde kısaca gösterebileceğimiz bu tür bileşikler, zengin ve çeşitli koordinasyon kimyası göstermiştir. Birleşik haldeki ftalosiyenin-taç eter sistemlerinden belirgin farkı, $[(S_2, O_3 \text{ crown}]_4 \text{ pz}$ 'deki taç eter gruplarına metal iyonu koordinasyonunun UV-görünür bölge spektrumları ve diğer özellikleri üzerinde derin etkisidir ki, burada taç eter kükürt donörleri merkezi makrosiklik kromor ile doğrudan elektronik temas halindedir (Şekil 2.5-6).



Şekil 2.5 Porfirazin cis-tetratiyolat $[cis - (pzS_2)_2 : (pc)_2]^{4-}$

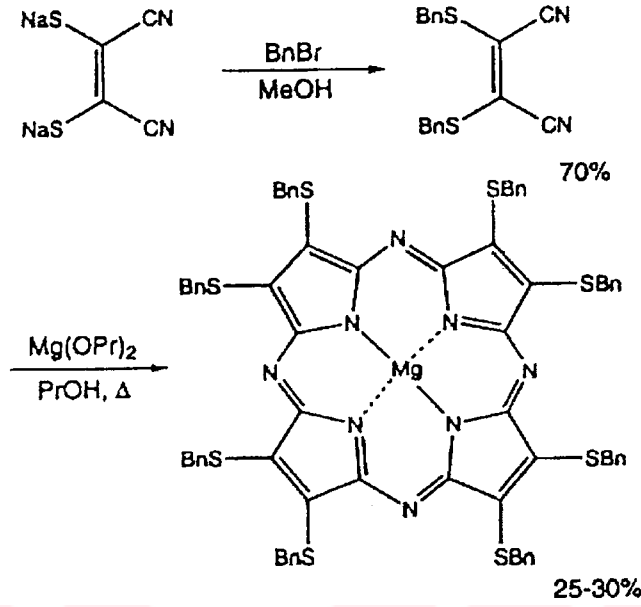


Şekil 2.6 Taç eter sübtitüe porfirazin ([(S₂, O₃ crown)₄ pz)

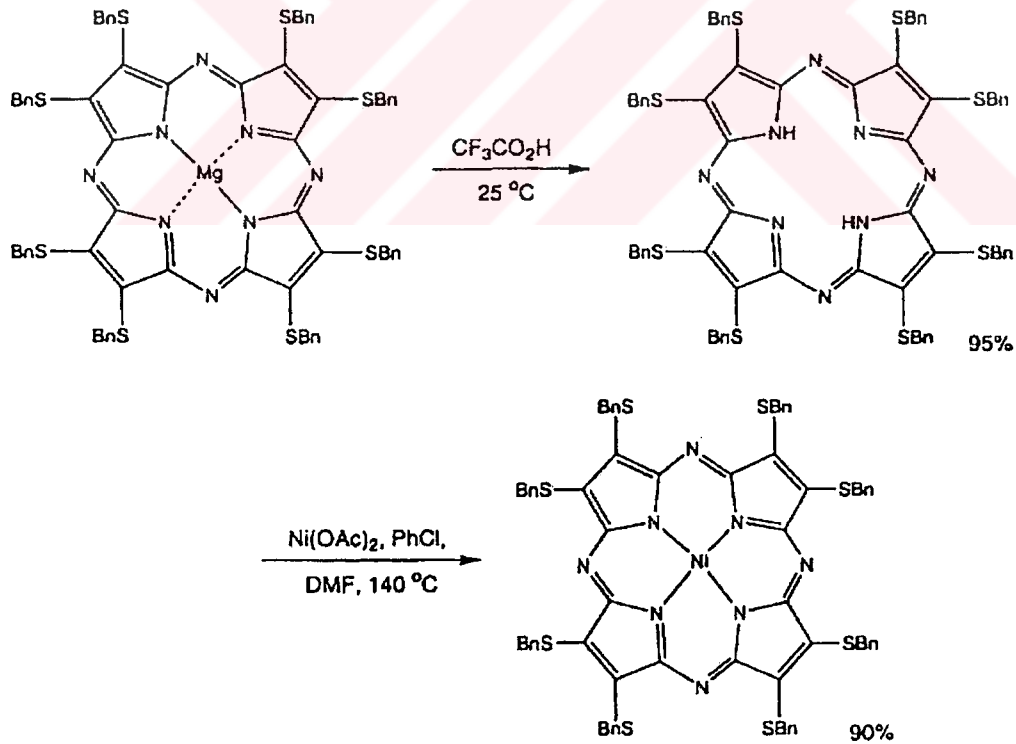
2.1. Porfirazin ligandlarının sentezi

Bütün porfirazinler Linstead yöntemine göre bir alkolde geri soğutucu altında kaynatılarak, makrosiklizasyon reaksiyonu için magnezyum alkoksit ile heteroatom sübtitüe edilmiş maleonitrillerin bir araya getirilmesi suretiyle hazırlanmıştır. Bu reaksiyonlara örnek olarak 2,3-dimerkapto-, 2,3-diamino ve 2,3-dihidroksi-maleonitril türevlerinin porfirazin-oktatiollere, -oktaaminlere ve -oktaollere dönüşümü gösterilebilir. Her birinde template etkisi nedeniyle kullanılan magnezyum iyonu asidik şartlar altında uzaklaştırılmış ve Ni(II) veya Zn(II) gibi diamagnetik iyonlar ile veya Cu(II) veya Mn(III) gibi paramagnetik iyonlar yerleştirilmiştir. Oktatiol sistemlerinde, merkaptto grubu benzil veya sübtitüe benzil türevleri halinde uygun bir şekilde tamamen korunmuştur. Porfirazinoktaol türevlerinin hazırlanmasında Ley dispoke koruma yöntemi etkin şekilde kullanılırken, amin türevlerinin hazırlanmasında amin üzerinde farklı gruplar taşıyan başlangıç maddeleri [R¹R²N (R¹R²N = NMe₂, NMeBn, NMeCH₂-pridil, vb.)] başarılı bir şekilde uygulanmıştır [33-37]. İfade edilmeli ki, bu sentezler porfirin/ftalasiyanin/porfirazin sınıflarına ait homoçiral koordinasyon komplekslerinin açıklanması için en öz yöntemleri oluşturmaktadır. Aşağıda gösterildiği gibi, Mg iyonu çıkarılmasını takiben tetra-dispoke porfirazinoktaol

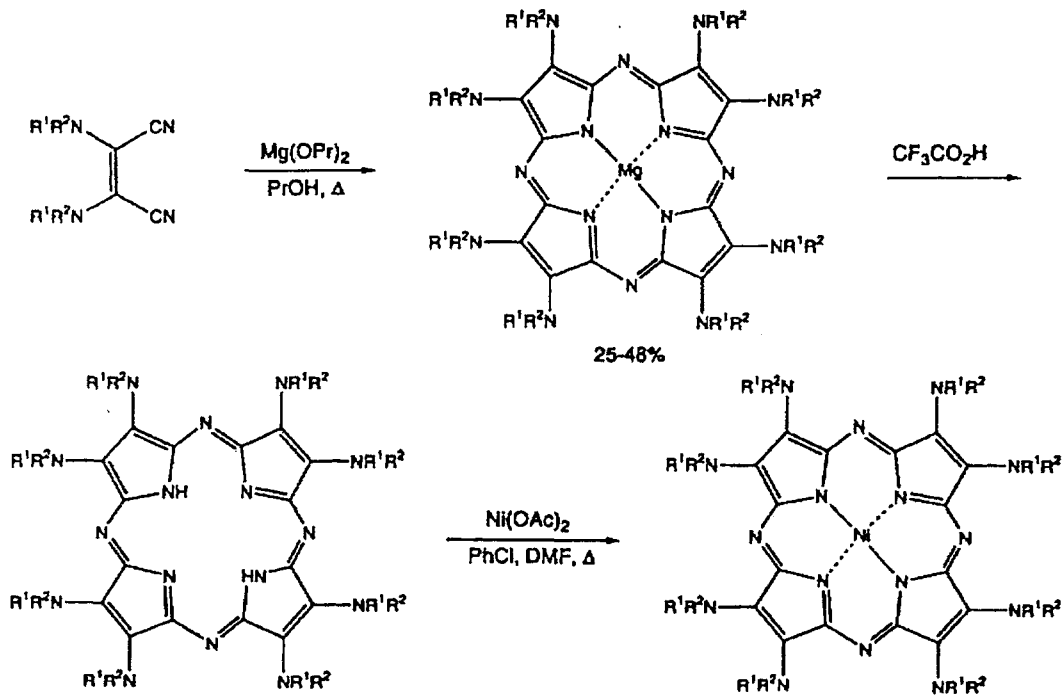
anabileşğinin X-ışını kristal yapısı, bu heterosikliklerin doğal çiralitelerini açıkça göstermektedir (Şekil 2.6-10).



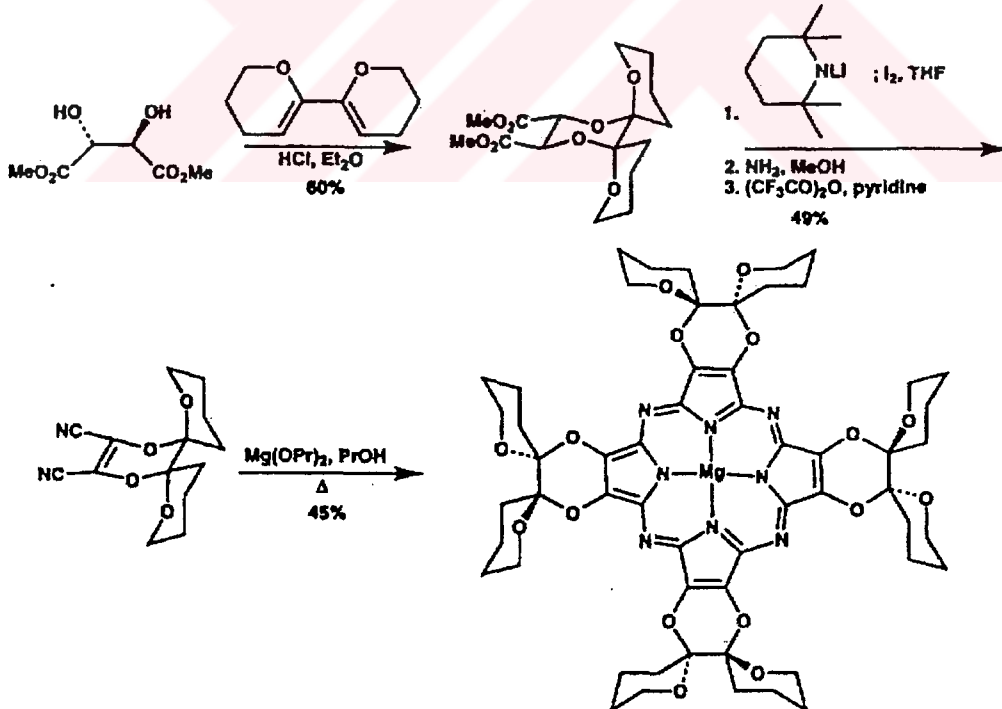
Şekil 2.7 Oktakis (benziltiyolat) sübstitüe Mg porfirazin sentezi



Şekil 2.8 Benziltiyolat sübstitüe metallsız ve nikel porfirazin sentezi

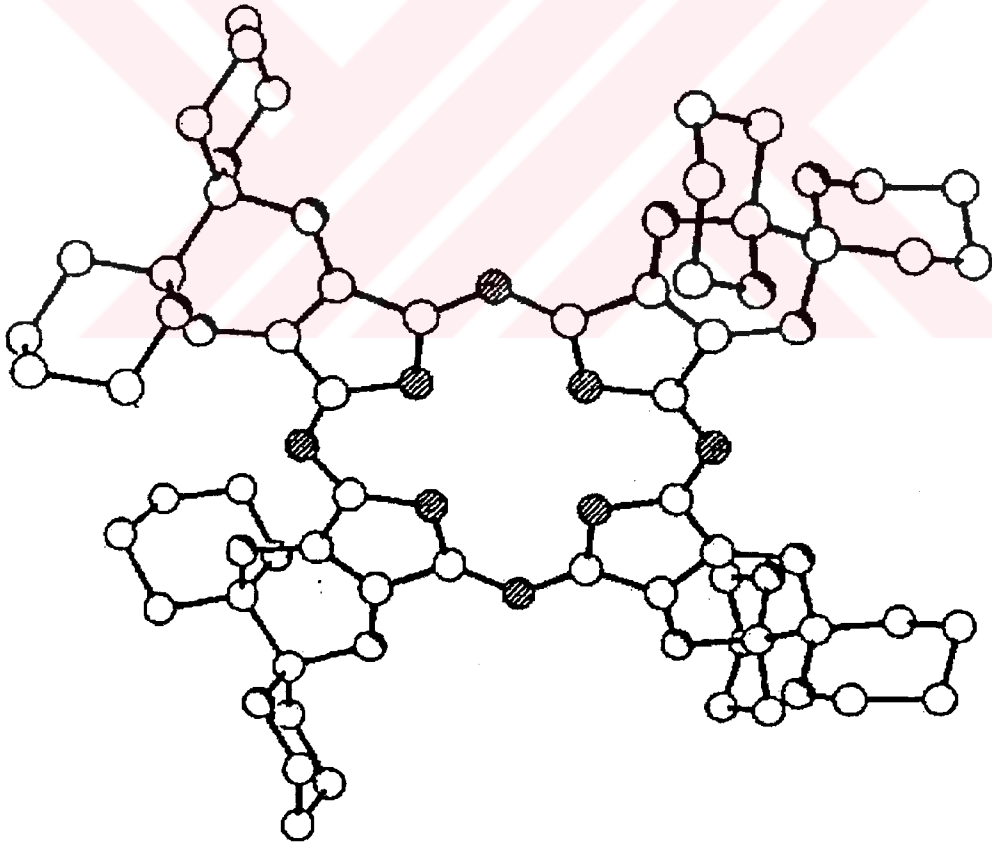


Şekil 2.9 Alkil süstitüe Mg, metalsız ve Ni porfrazin oktaaminlerin sentezi

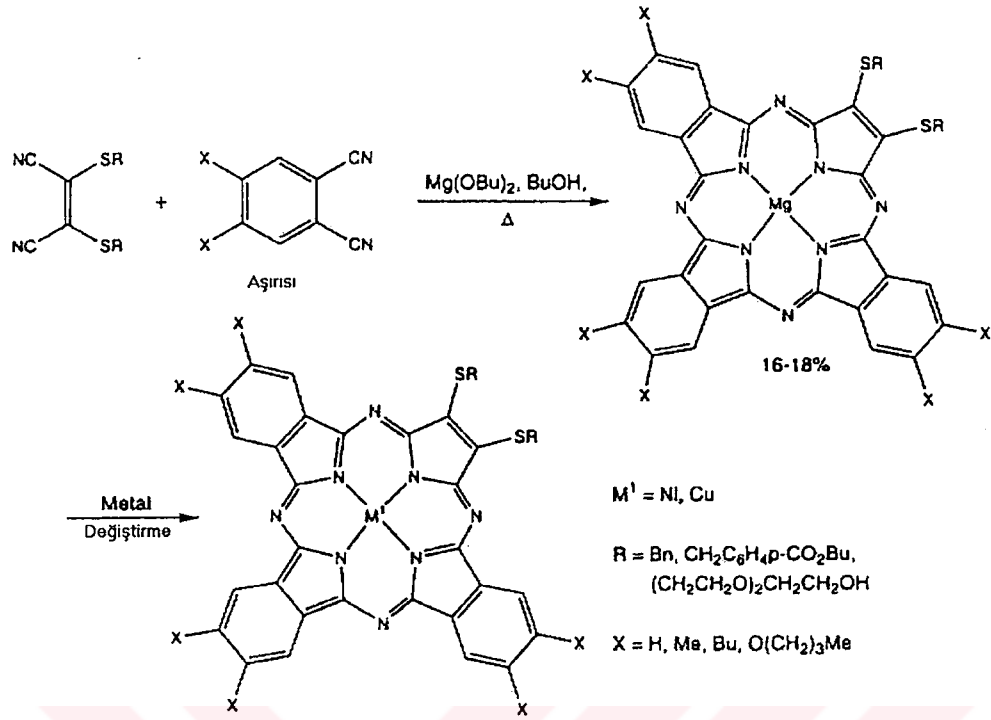


Şekil 2.10 Porfirazin-oktaollerin sentezi

8 yerine 2,4 veya 6 heteroatom taşıyan porfirazinlerin elde edilmesi için Linstead makrosiklizasyonunu uyarlamak mümkündür. Bu şartlarda, iki nitrilin karışımından magnezyum bütoksit etkisiyle bütün mümkün porfirazinlerin bir karışımını üretmek mümkün olmuştur. Tabiki istatiks l bir karışımından makrosiklizasyon ürünlerini saflaştırma esnasında sıkıntı ve zorluklar yaşanmaktadır. Bunları en aza indirmek için çeşitli çalışmalar devam etmektedir. Örneğin, porfirazinditiol türevleri, sübstitüe disiyanobenzen aşırısı ile bir 2,3-dimerkapto-maleonitril karışımının makrosiklizasyonundan kolayca izole edilmiştir. Bu olayda saflaştırma, ftalosiyaninin     nmeyen bir ürün olmasına ve X ile ve tiol  koruyan R grubunun seçilmesinde gösterilecek özene bağlı olacaktır. Aynı şekilde, koruyucu grup bağlanmış bir dimerkapto-maleonitril ile bir diiminopirolinin Linstead makrosiklizasyonundan, porfirazinditiol türevleri elde edilmesi basit bir uygulamadır (şekil 2.11-12).

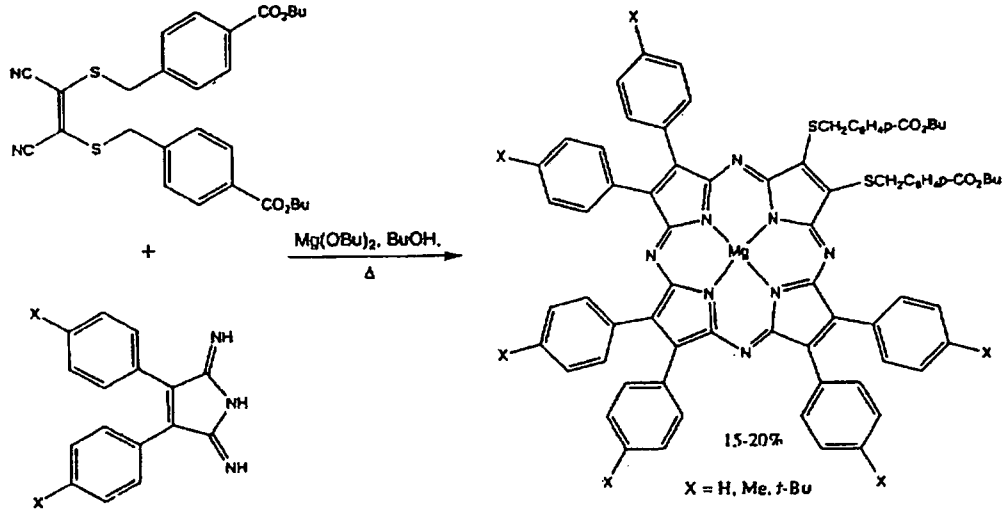


şekil 2.11 Tetra-dispore porfirazinoktaol' n X-ışını kristal yapısı

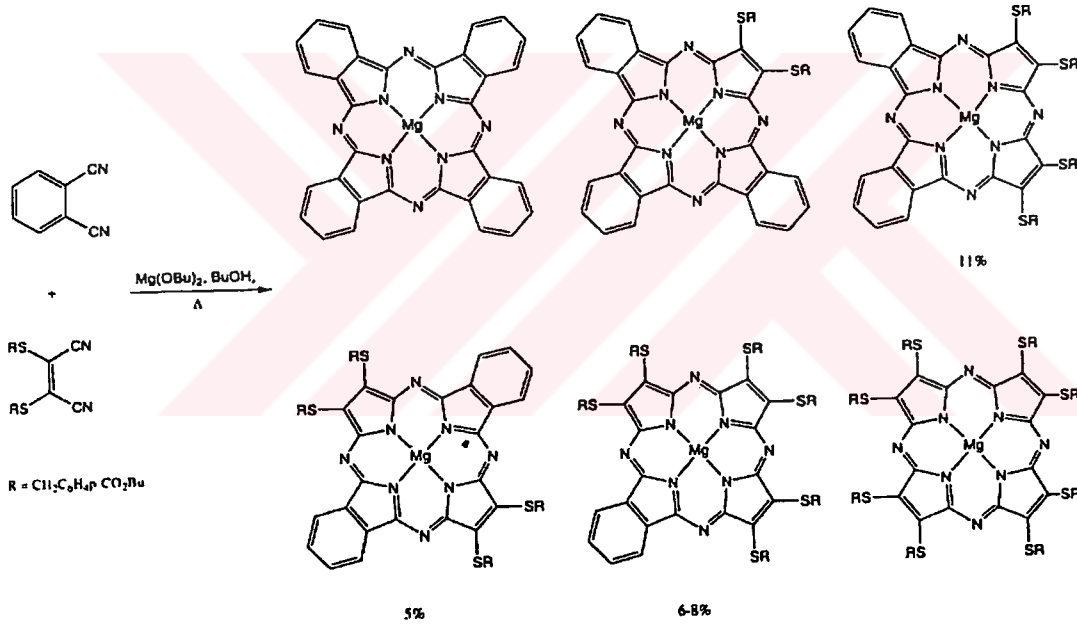


Şekil 2.12 Dialkiltiyo sübstitüe asimetrik porfirazin türevlerinin sentezi

Bir 2,3-dimerkaptomaleonitril türevi ile bir ftalonitrilin ekivalent oranlardaki çapraz makrosiklizasyonu sonucu 6 makrosiklik bileşiğin bir karışımı halinde ürün sentez edilir. para -[(bütiloksi) karbonil] benzil koruyucusunun kullanılması kromatografik ayırımın gerçekleştirilebilmesi için hayati öneme haizdir, çünkü aynı konumdaki benzil türevlerinden daha polardır. Bu yöntemle S₆ sistemleri ile cis- ve trans-porfirazin tetratiol sistemlerini karakterize ve izole etmek mümkün olmuştur. Bütün bu çapraz makrosiklizasyon uygulamaları N₂, cis-N₄, trans-N₄, N₆, O₂ cis-O₄, trans-O₄ ve O₆ sistemlerinin sentezleri için uygulanmıştır. Sübstitüe maleonitriller ile 4,7-di-isopropoksi-1,3-dimino-isoindolin'inin makrosiklizasyonu porfirazin-tetratiol,

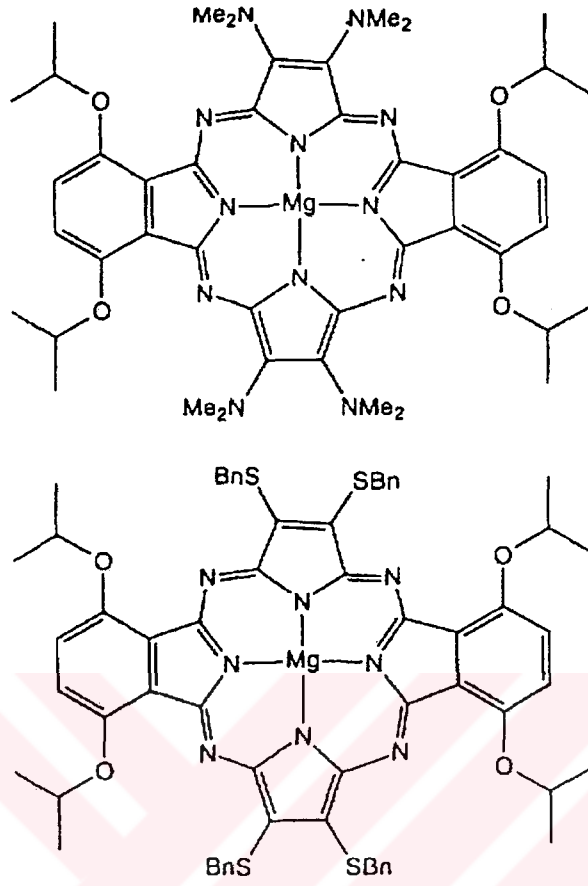


Şekil 2.13 Para-[(bütiloksi)karbonil] benzil süstitüe Mg porfirazin ditiol sentezi

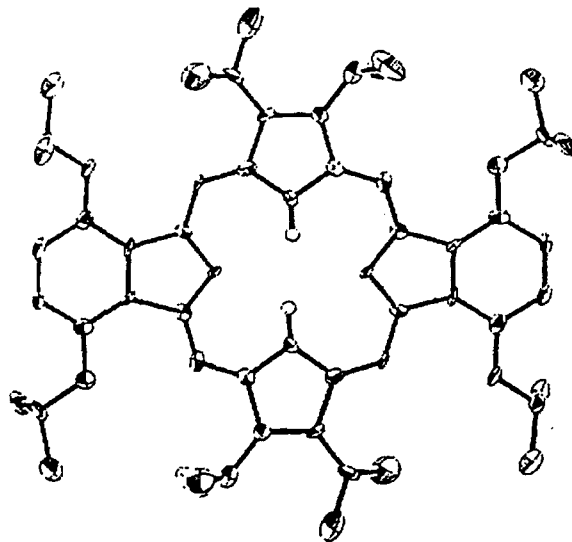


Şekil 2.14 2,3-bis(alkiltiyo) maleonitril türevi ile ftalonitril'in çapraz makrosiklizasyon reaksiyonu

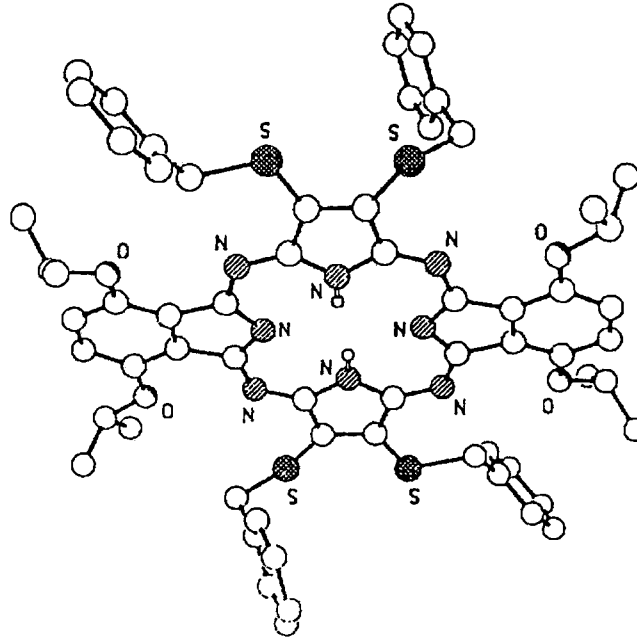
-tetraamin ve -tetraol türevlerini içeren, trans-porfirazinlerin ayrıntılı bir şekilde incelenmesinde özellikle etkili olmuştur. Muhtemelen izo-propoksi gruplarından kaynaklanan sterik engellemeler, tekabül eden cis-izomerlerinin oluşumunu önlemiştir. Metodun etkinliği, dispoke korunmuş porfirazin tetraol sisteminin hazırlanmasında dikkate değer katkılarıyla bir kere daha ispatlanmıştır. Trans-yapıda makrosiklizasyon olduğu iki X-ışını kristalografik çalışması ile kanıtlanmıştır (Şekil 2.13-18).



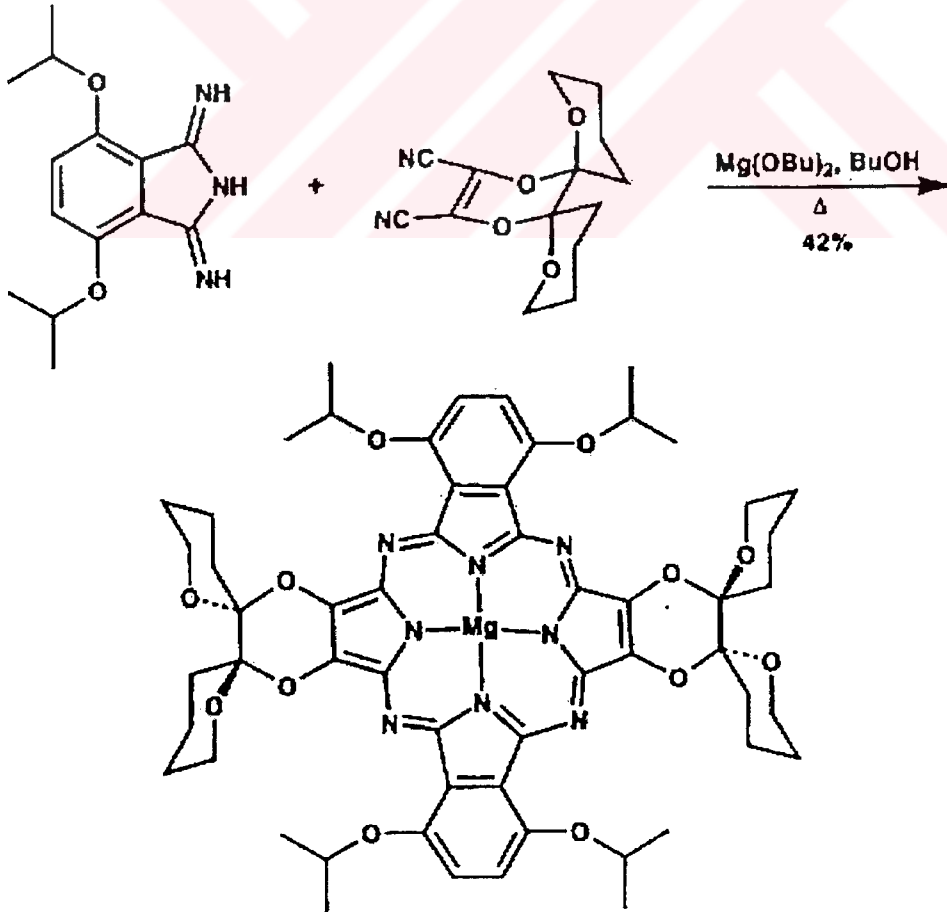
Şekil 2.15 Sübstitüe maleonitriller ile 4,7-di isopropoksi-1,3-diimino-isoindolin'inin makrosiklizasyon reaksiyonu



Şekil 2.16 Trans dimetilamino (isopropoksi porfirazin) ftalosiyanin hibridinin ORTEP diyagramı



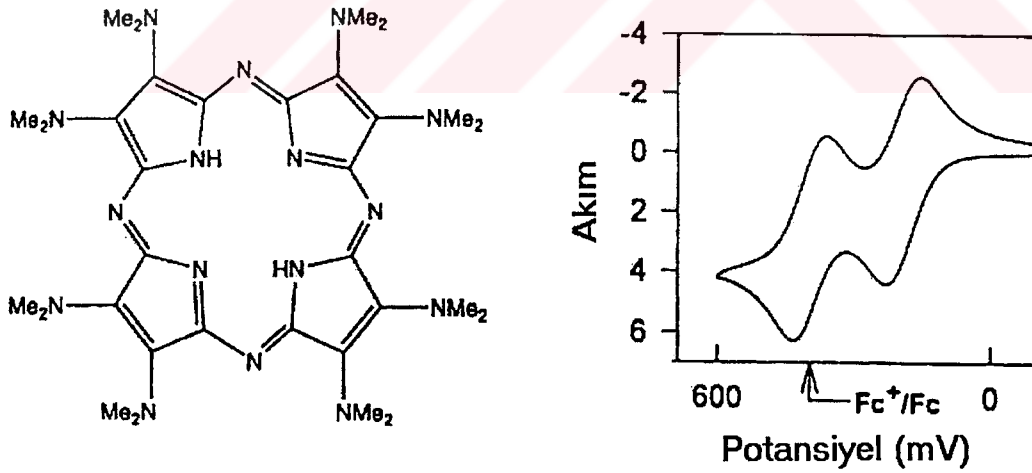
Şekil 2.17 Trans yapıdaki porfirazin/ftalosiyenin hibridinin X-ışını kristal yapısı



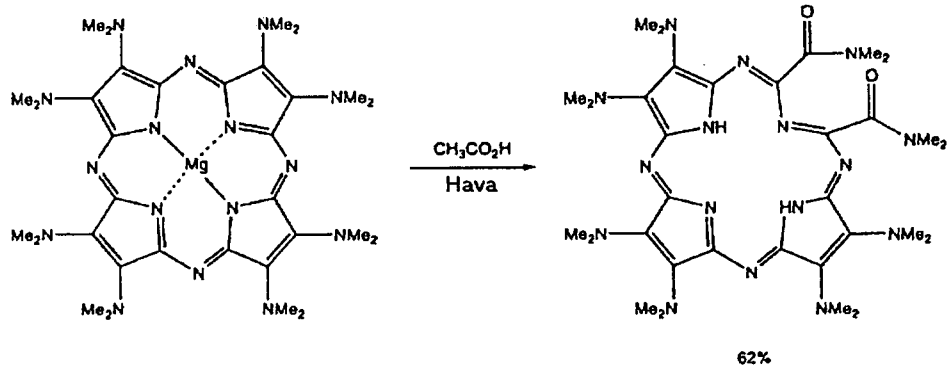
Şekil 2.18 Trans yapıdaki porfirazin-ftalosiyenin tetraol türevinin sentezi

2.2. Heteroatom süstitüe porfirazinlerin özellikleri

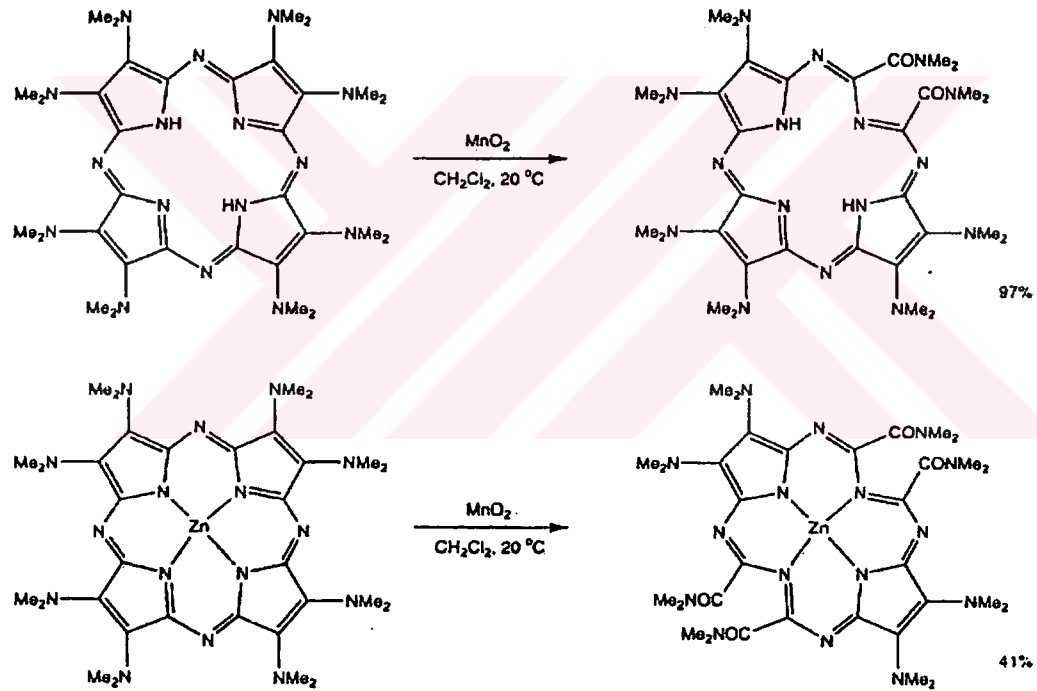
Genelde ftalosiyeninler, konsantre sülfürik asit istisna olmak üzere, birçok solventte düşük çözünürlüğü olan kararlı bir bileşiktir. Porfirazinler, özellikle periferall pozisyonlarda süstitüe olduğı zaman muhtelif solventlerde oldukça iyi çözünürler. Örneğın, oktakıs (dimetil-amino) porfirazin heksandan metanole kadar bütün yaygın çözücülerde çok iyi çözünür. Hidroksialkil zincirleri içeren porfirazinler ise suda bile çözünür. Oktakis (dimetil-amino) porfirazin elektronca çok zengindir: siklik voltametre yardımıyla bu pigmentin ferrosenin ferrosenyum kationuna oksidasyonundan daha kolay okside olduğı gösterilmiştir. Böyle iken, bu bileşik ya asidik şartlar altında hava ile yada mangandioksit ile seco-porfirazine okside olabilir. Bu maddenin yapısı bir X-ışını kristalografisi çalışması ile açıkça aydınlatılmıştır. Oktakis (dimetil-amino) porfirazinato çinko (II)'nin mangandioksit ile oksidasyonu, reaksiyonun stokiometrisine bağılı olarak ya seco- ya da trans-diseco porfirazinleri verdi. Bir $\text{Me}_2\text{NC}=\text{CNMe}_2$ ünitesinin kopması şeklinde gözlenen bu oksidasyon heksapropil (dimetil-amino) porfirazinato çinko (II) için de tesbit edilmiştir. Bir X-ışını kristalografi çalışması, çinko'nun aksiyel koordinasyon köprüsü ile bir dimer oluşturduğunu göstermiştir (Şekil 2.19-23).



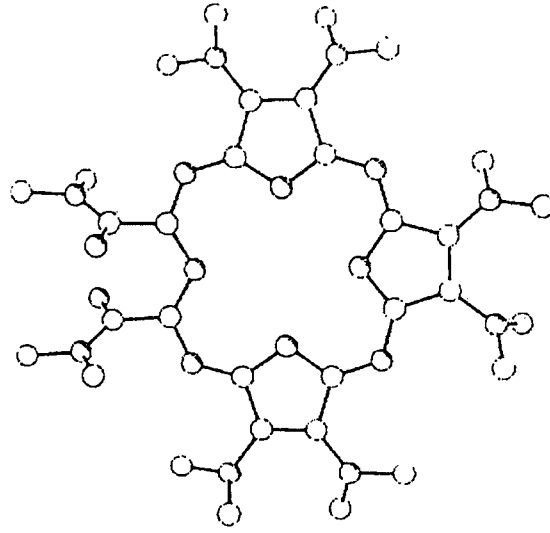
Şekil 2.19 Oktakis (dimetilamino) porfirazin ve bu bileşiğın siklik voltamogramı



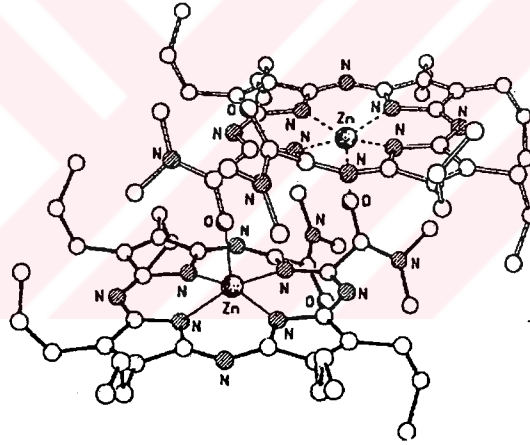
Şekil 2.20 Oktakis (dimetilamino) porfirazinin hava ile seco-porfirazine yükseltgenmesi



Şekil 2.21 Oktakis (dimetilamino) porfirazinin MnO_2 ile seco-porfirazine yükseltgenmesi

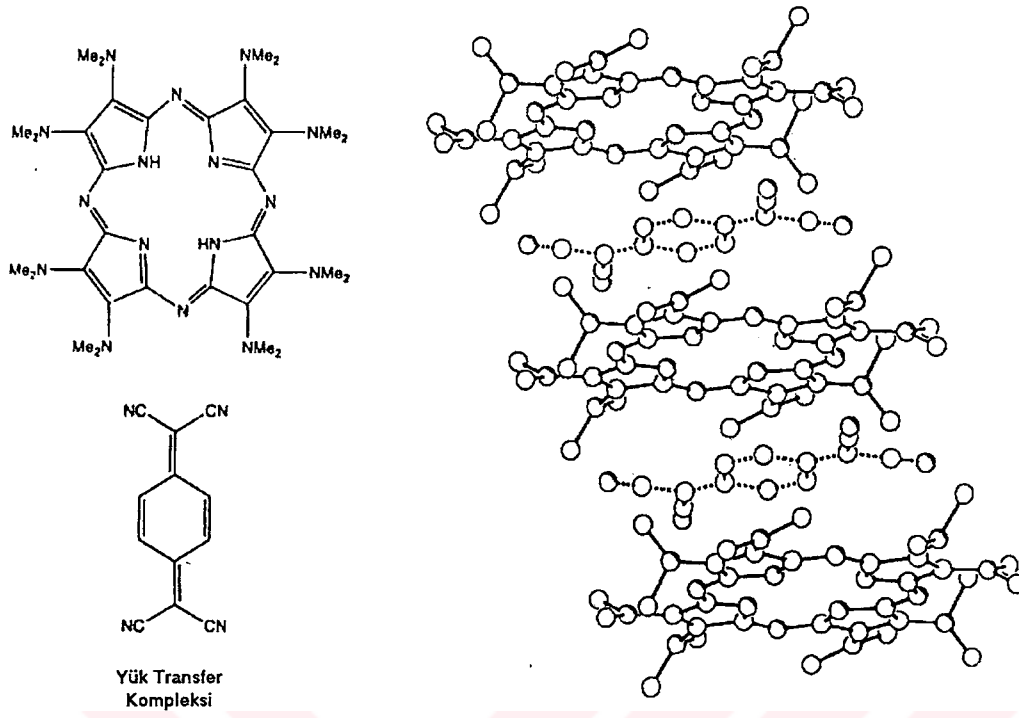


Şekil 2.22 Oktakis (dimetilamino) seco-porfirazinın ORTEP diyagramı

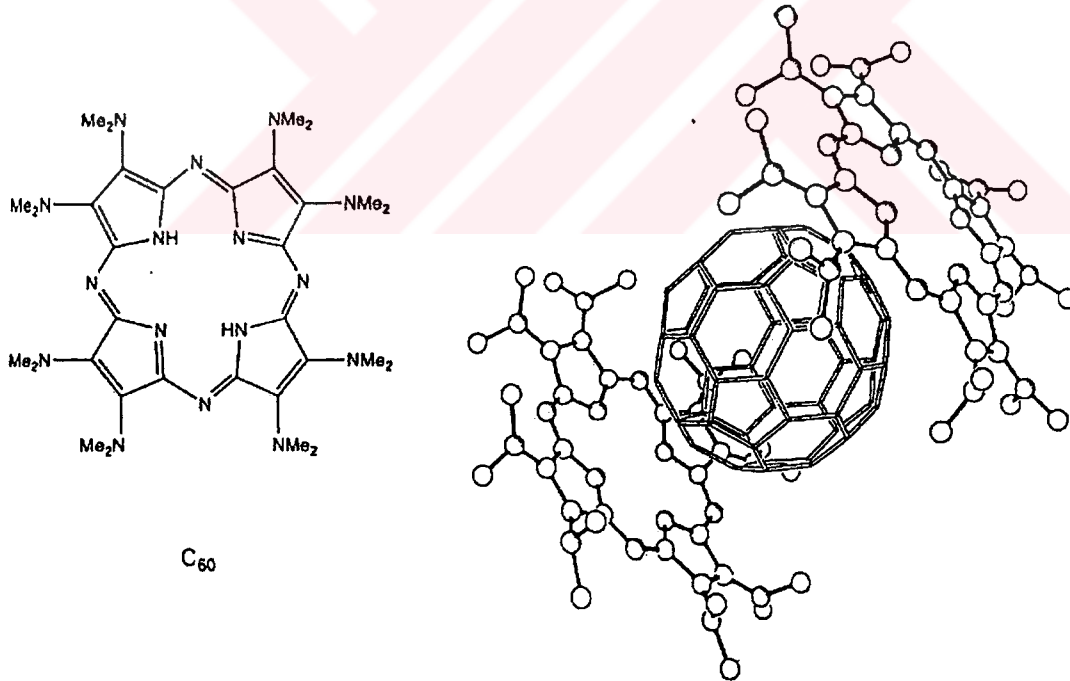


Şekil 2.23 Hekzapropil (dimetilamino) porfirazinato çinko (II)'nin aksiyel koordinasyon köprüsü ile bir dimer oluşturduğunu gösteren X-ışını kristal yapısı

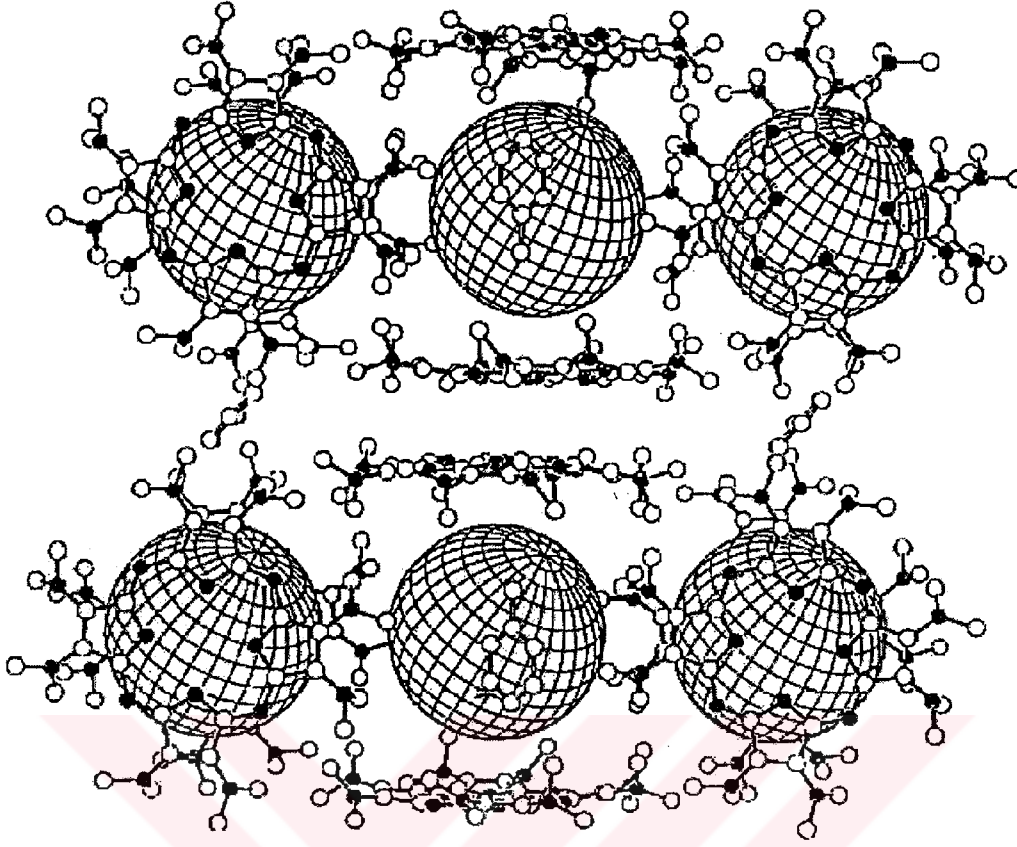
Önceden açıklandığı gibi, oktakis (dimetil amino) porfirazin elektronca zengin bir pigmenttir. IR spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi ile yapıları kesin bir şekilde ortaya konulmuş TCNQ ile oluşturdukları katılma bileşikleri 1:1 yük transfer kompleksi yapısındadır. Oktaamine ilaveten bir toluen solvatu gibi C_{60} ile 2:1 kompleks meydana getirmiştir. Bu kompleksin yapısı X-ışını kristalografi çalışması ile tamamen ispat edilmiş ve makrohalkaların fullerene kürelerini sararken düzlemsel yapıdan sapma gösterdiğini belirlemiştir (Şekil 2.24-26).



Şekil 2.24 Oktakis (dimetilamino) porfirazinin TCNQ ile yük-transfer kompleksi



Şekil 2.25 Oktakis (dimetilamino) porfirazinin fulleren ile kompleksi

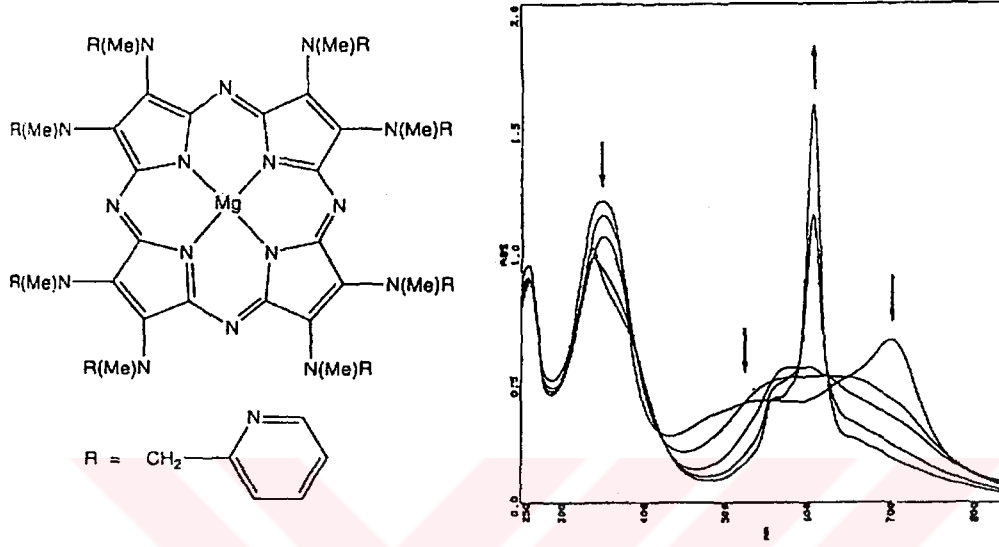


Şekil 2.26 Oktakis (dimetilamino) porfirazinin fulleren ile verdiği kompleksin X-ışını kristal yapısı

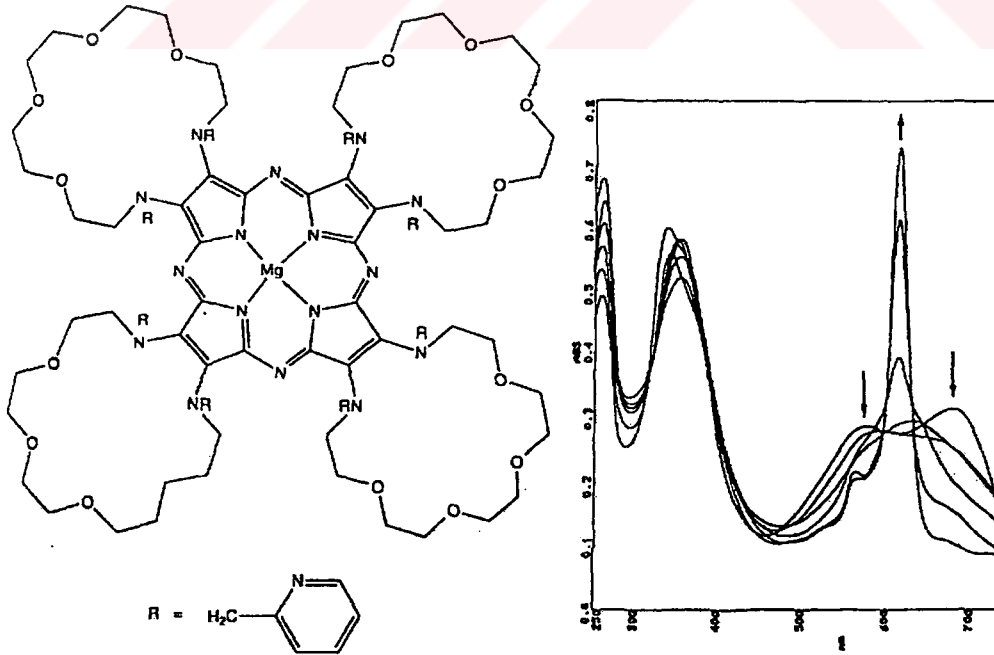
2.3 Heteroatom süstitüe porfirazınların periferel metal iyon kompleksleri

Giriş kısmında bahsedildiği gibi periferel heteroatom taşıyan porfirazınler de makrosiklik kaviti içinde tutulan metale ilave olarak, üstünde metal iyonları bağlayabilir. Heteroatomlar aromatik π -sistemi ile doğrudan elektronik temasta olduklarından UV-görünür bölge spektrumundaki değişiklikler vasıtası ile kolayca anlaşılmalıdır. Örneğin, 8 tane N-metil-N-2-pridil metil grubu içeren porfirazının Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile periferel donör gruplar üzerinden koordinasyon yapar ve metal tuzunun sadece cüzi bir miktardaki fazlalığı $n-\pi^*$ pikinin kaybolmasına sebep olur ve Q bandı kesinleşir. Aynı porfirazin Hg(II), Cd(II) ve Ag(I) ile de daha düşük etkinlikte kompleks oluşturmuştur. Benzer taç eterli porfirazin kolay ve etkin bir şekilde Hg(II), Pb(II) ve Ag(I) koordine olabilirken; Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Cd(II) ile daha zayıf bağlanma göstermiştir. UV-görünür bölge titrasyonlarına ait bazı

sonuçlar, aşağıda verilmiştir. Açıkça, metal iyon koordinasyonu neticesinde UV-görünür bölge spektrumunda gözlenen bu değişiklikler iyon seçici sensör uygulamaları için çok önemlidir (Şekil 2.27-28).

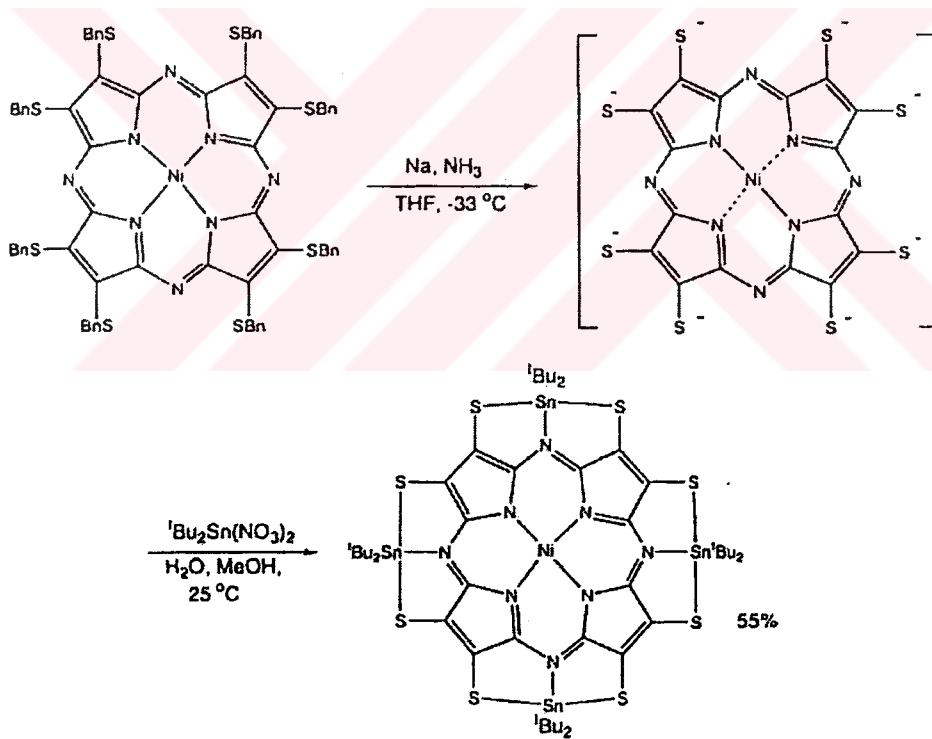


Şekil 2.27 Oktakis (N-metil-N-2-piridil metil) porfirazinin CoCl₂ (1,2,3,4 eşdeğer gram) ile titrasyonunda UV-görünür bölge spektrumunda görülen değişiklikler

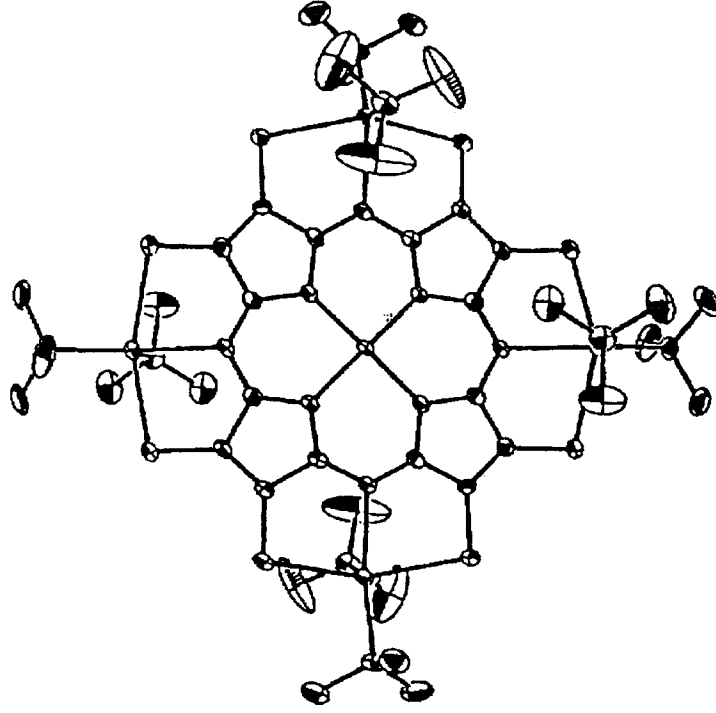


Şekil 2.28 Taç eterli HgClO₄(0,1,2,3,4 eşdeğer gram) ile titrasyonunda UV-görünür bölge spektrumunda görülen değişiklikler

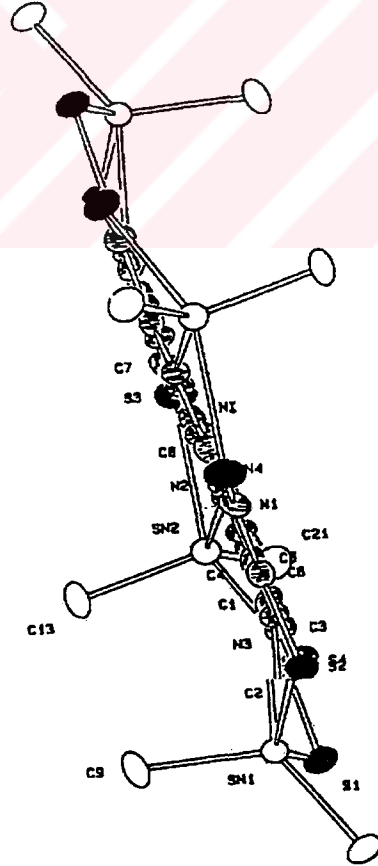
Oktabenziltiyo porfirazinato Ni(II)'nin çözünen metalle redüksiyonu, ilgili oktatiol olduğu tahmin edilen suda çözünen, havaya karşı hassas ve keskin mor renkli ürünü verdiği anlaşılmıştır. Buradan havada kararlı yeşil-siyah kristal halinde star-porfirazinlere geçiş tert-butil kalaydinitrat ile kompleks oluşumu sonunda meydana gelmiştir. Bu maddenin yapısı bir X-ışını kristalografi çalışması ile aydınlatılmış ve bu meso-cep içinde 4 tane 5 koordine di-tert-butilkalay ürününün bağlı halini içeren molekül ile gösterilmiştir. Bu koordinasyon UV-görünür bölge spektrumunda daha kısa dalga boyuna kaydığı için görülemeyen Soret bandının kaybolmasında çok büyük etkiye sahiptir. Star-porfirazinin tetra-butil amonyumflorür ile titrasyonu $[\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{F}_2]^{2-}$ yapısında olduğu yönünde tahmin yürütülen yeni bir, havada kararlı mor star-porfirazin oluşumu için sekiz eşdeğer gram metal tuzuna gereksinim göstermiştir (Şekil 2.29-32).



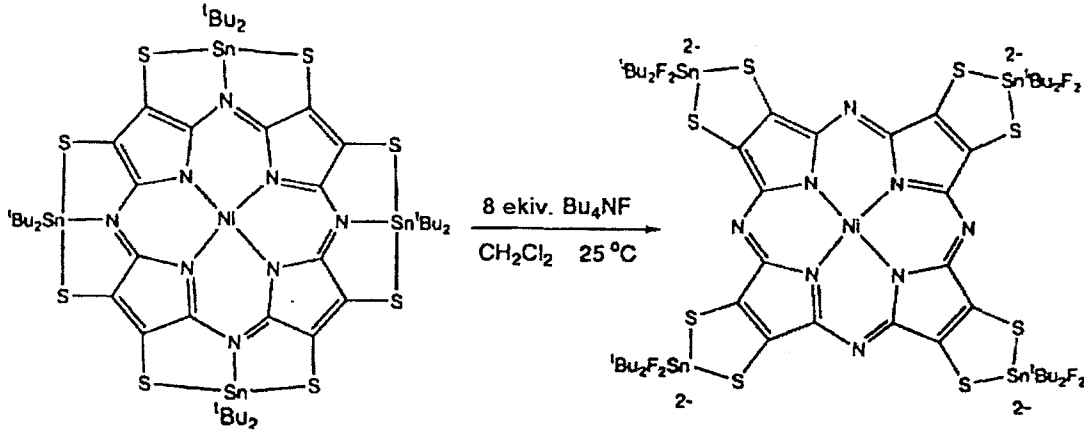
Şekil 2.29 Oktabenziltiyo porfirazinato Ni(II)'den star-porfirazine geçiş reaksiyonu



Şekil 2.30 Star-porfirazinin X-ışını kristal yapısı



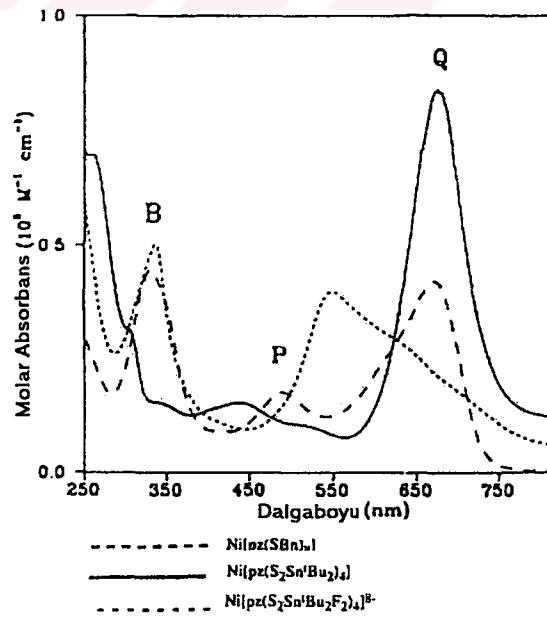
Şekil 2.31 Star-porfirazindeki meso-cep içinde 4 tane 5 koordine di-tert-butilkalay ürününü gösteren X-ışını kristal yapısı



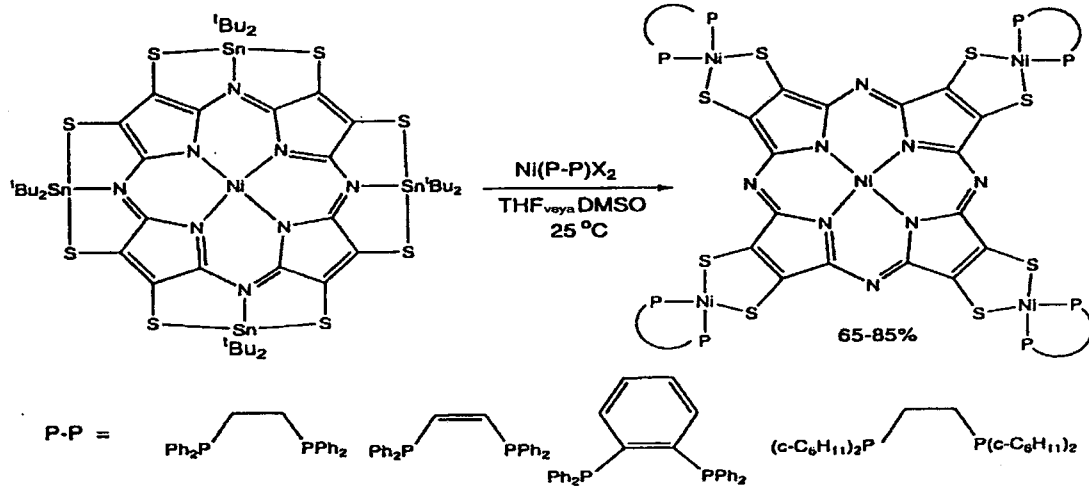
STAR PORFİRAZİNLER

Şekil 2.32 Star-porfirazinın Bu_4NF ile olan reaksiyon ürünü

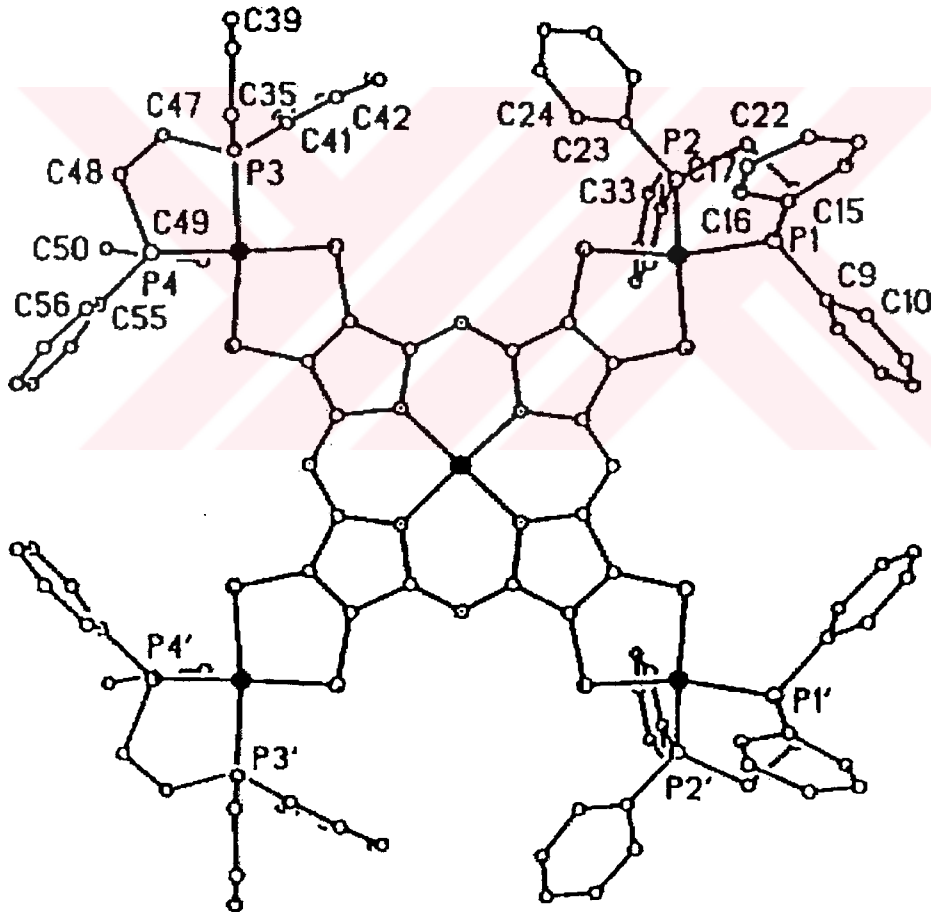
Tetra-kalay star porfirazin, diğer multimetallik yapıların hazırlanması için uygun bir başlangıç materyali olmuştur. Böylece, di(phos) NiCl_2 veya benzer tuzlar ile bu yeşil makrosiklik yapının reaksiyonu, tekabül eden tetra-nikel star porfirazinleri oluşturmuştur. Bu komplekslerin yapıları hem X-ışın kristalografik verileri ile, hem de hepsinde UV-görünür bölge spektrumunda Soret bandının görülmesi ile açıkça izah edilmiştir. Metallerin bu metatetik değişimleri, havada bozunma endişesi taşıyan porfirazin oktatiyolat'ın yerine tetra-kalay star porfirazin kullanılabilmesi sonucunda özellikle önemli bir gelişme sağlamaktadır (Şekil 2.33-37).



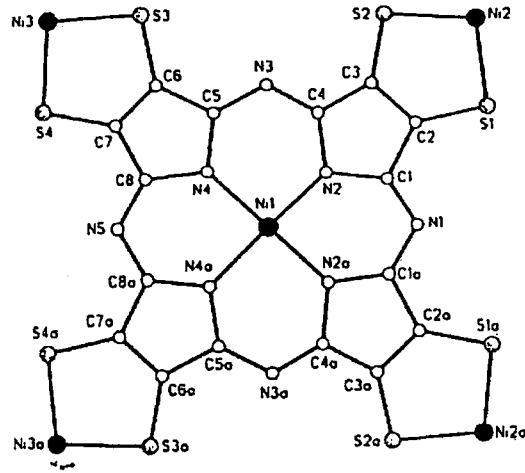
Şekil 2.33 Star-porfirazinın farklı Ni(II) tuzları varlığında UV-görünür bölge spektrumu



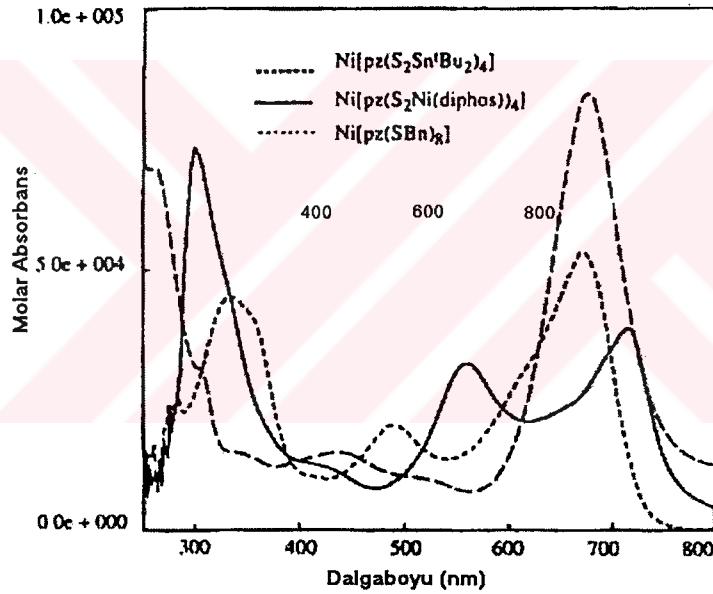
Şekil 2.34 Tetra-nikel star porfirazin sentezi



Şekil 2.35 Tetra-nikel star porfirazin türevinin X-ışını kristal yapısı

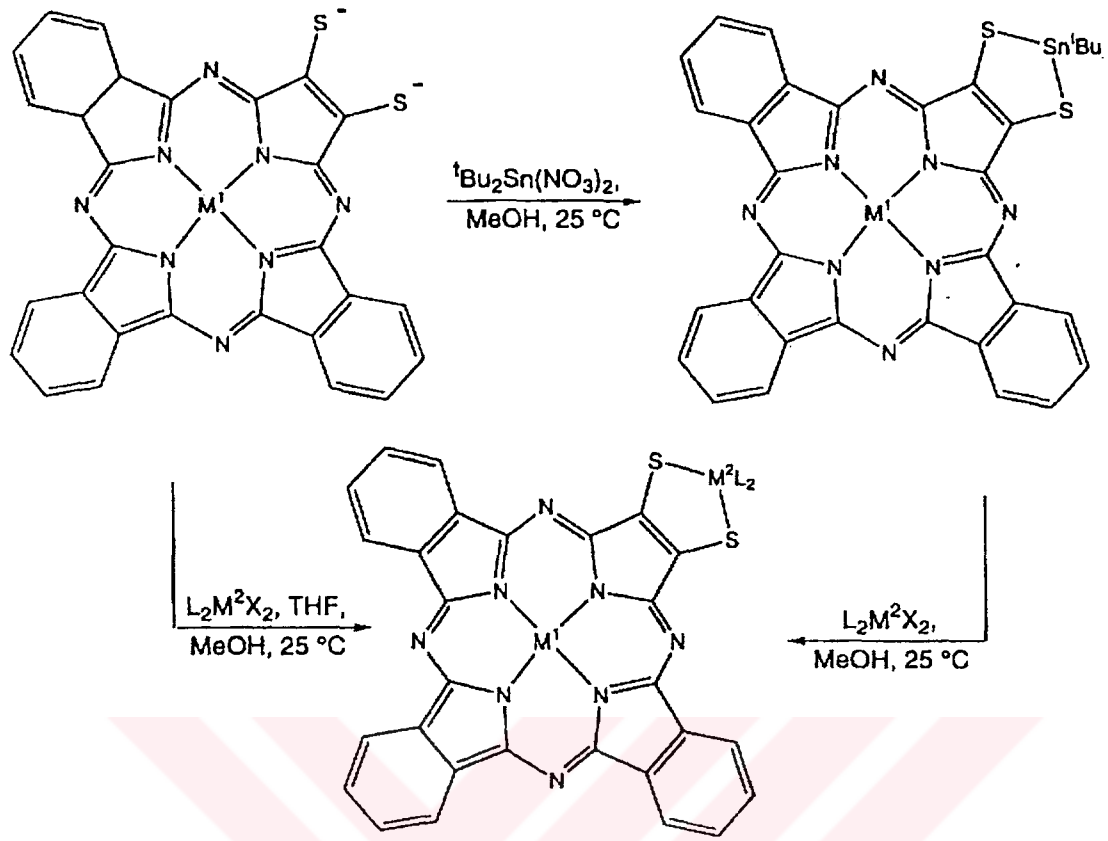


Şekil 2.36 Tetra-nikel star porfirazin'in X-ışını kristal yapısı

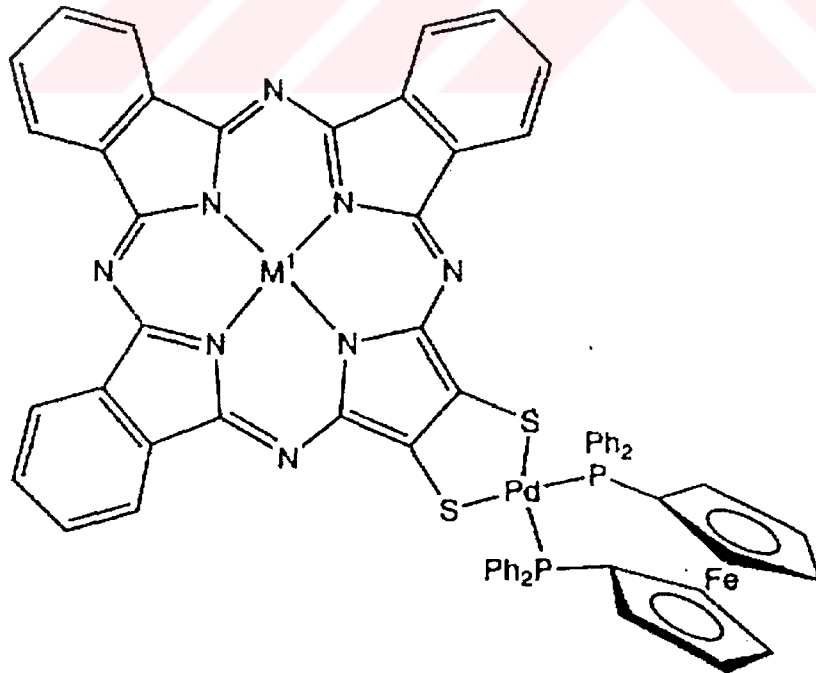


Şekil 2.37 Tetra-nikel star porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumu

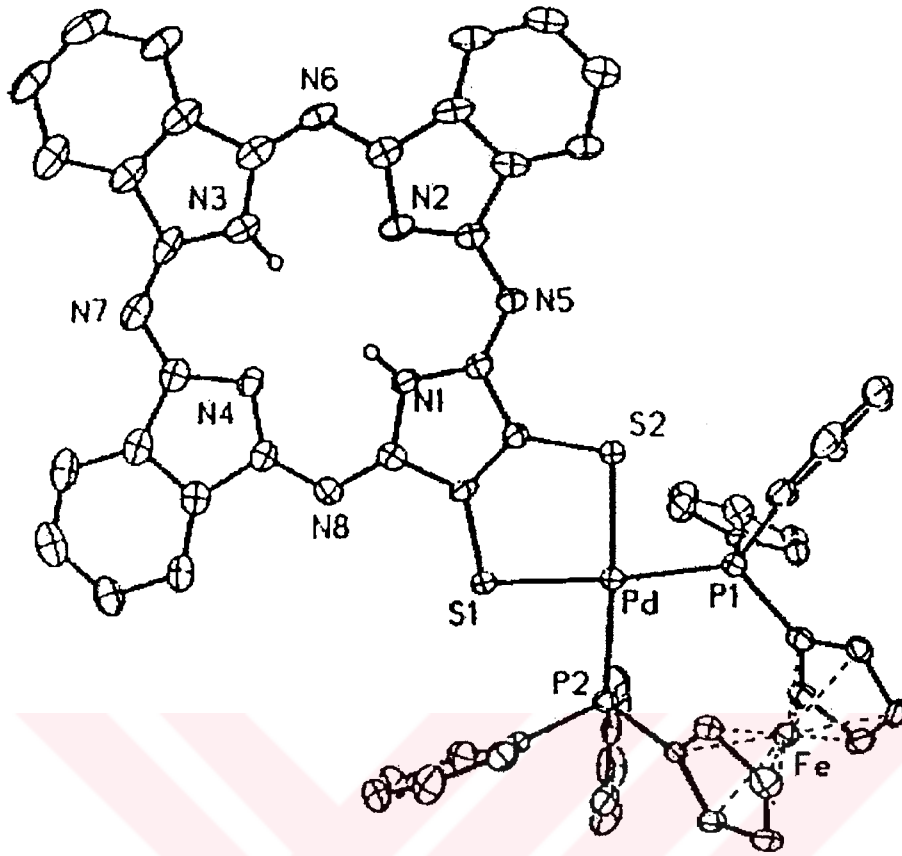
Benzil ve para-[(butiloksi) karbonil] benzil grupları ile korunmuş porfirazin ditiol ve tetratiollerin çözünen metal redüksiyonu sonucu ortaya çıkan havaya hassas tiolat türevleri, periferik metal komplekslerine dönüştürülebilir. Çalışılan bazı örneklerde tek bir palladyum, platin veya molibdenin makrohalkaya doğrudan bağlanması ile solitaire ftalosiyanın hazırlanması gösterilebilir. Bu olağan dışı koordinasyonlu kompleksler X-ışını kristalografik yöntemler sayesinde kesin bir şekilde ispatlanmıştır. Sadece Mo(IV) bileşiği zengin bir elektrokimya göstererek siklik voltametrede 5 tersinir redoks dalgası göstermiştir (Şekil 2.38-43).



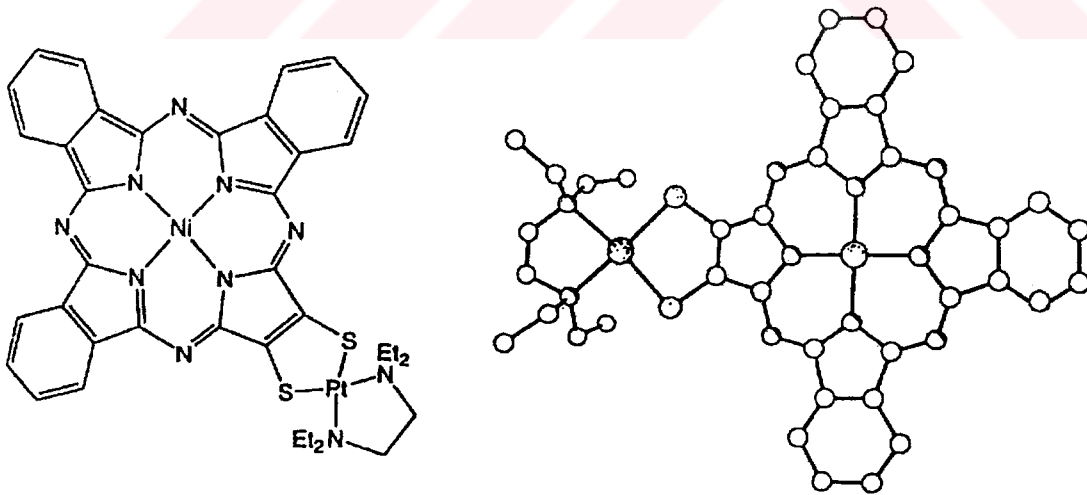
Şekil 2.38 Solitaire ftalosiyenin sentezi



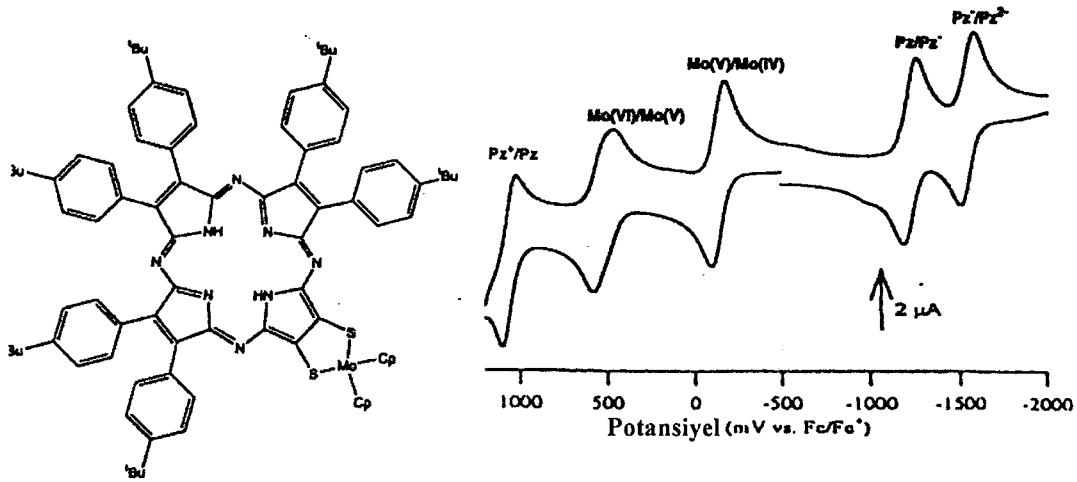
Şekil 2.39 Solitaire ftalosiyenin molekülünün yapısı



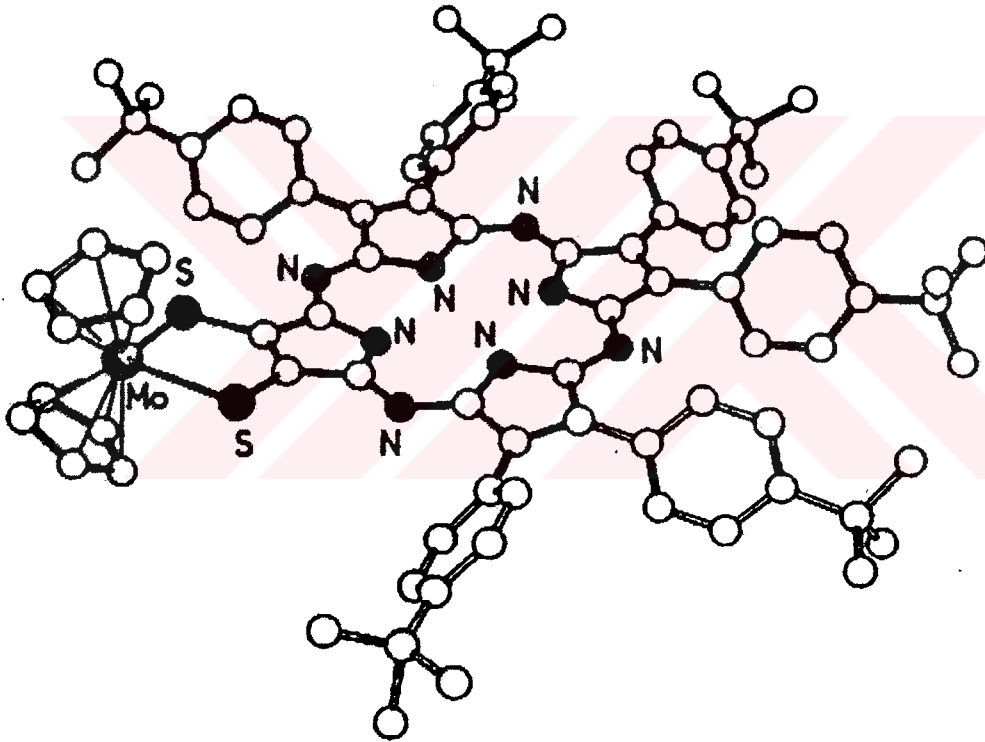
Şekil 2.40 Solitaire ftalosiyanin molekülünün X-ışını kristal yapısı



Şekil 2.41 Solitaire Ni ftalosiyanin molekülünün X-ışını kristal yapısı



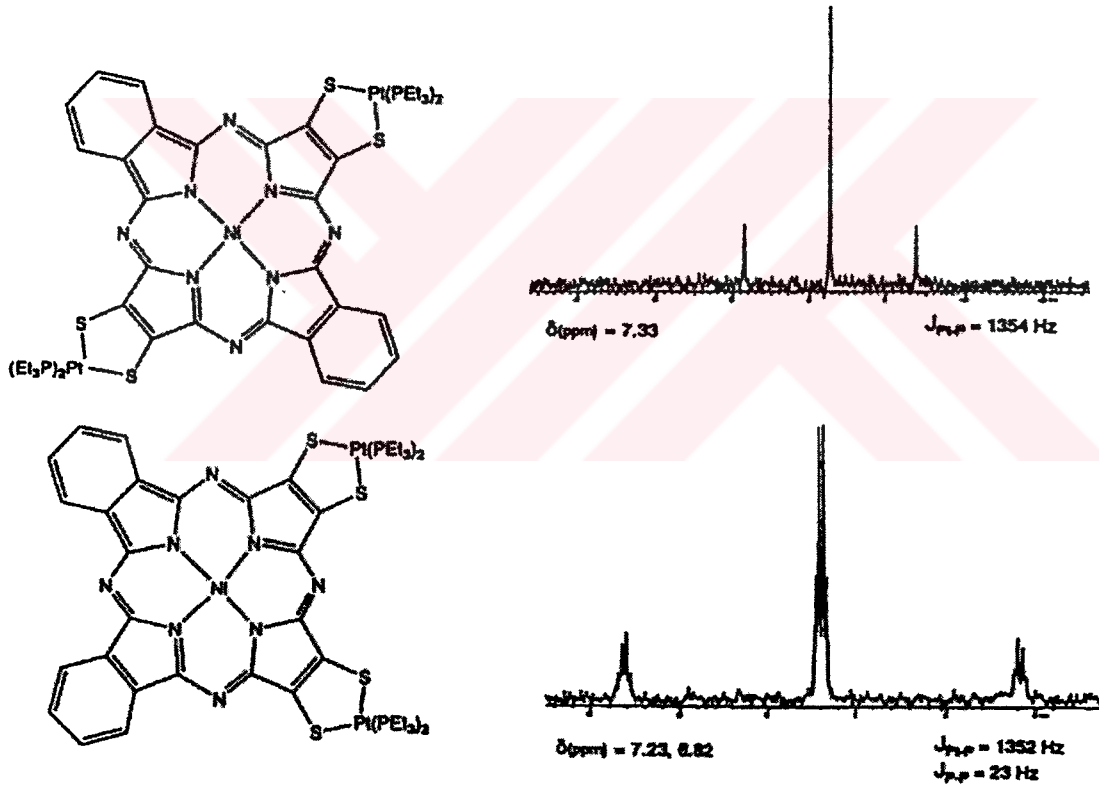
Şekil 2.42 Mo(IV) içeren solitaire porfirazinin siklik voltamogramı



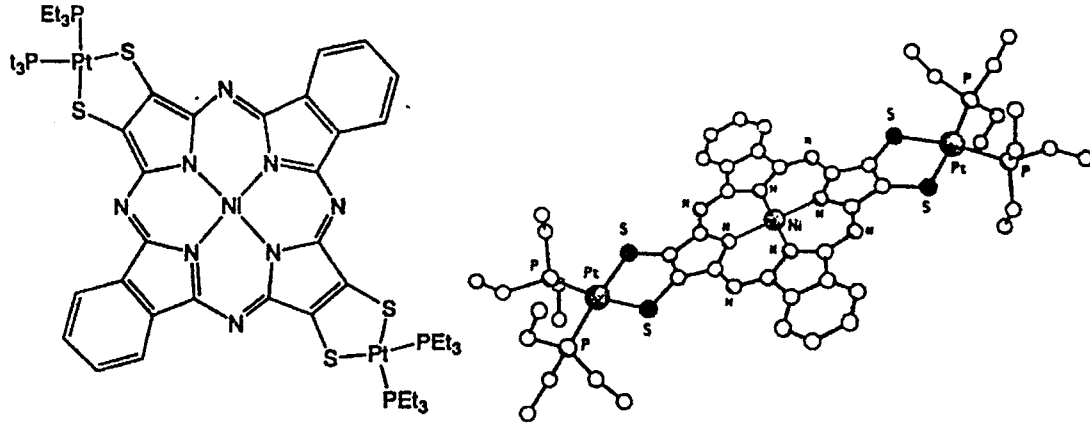
Şekil 2.43 Mo(IV) içeren solitaire porfirazinin X-ışını kristal yapısı

Aynı şekilde, çözünmüş metal redüksiyonu yöntemiyle ilgili korunmuş tetratiollerden hazırlanan porfirazine tetratiolatlar, metal tuzları ile kondense edilerek *Gemini-porfirazinler* denen 2 periferel metal ile koordine olmuş yapıları meydana getirmiştir. Her bir olayda, tamamiyle *cis*- ve *trans*- yapıda, 2 muhtemel geometrik izomer vardır. Örneğin, 2 tane periferel bağlı (Et₃P)₂ Pt taşıyan ürünlerde 2 mümkün izomer vardır ve merkezde makrosiklik içinde Ni(II) bulunmaktadır. Her ikisi de açıkça diamagnetiktir ve NMR spektroskopisi yardımıyla mükemmel bir şekilde izah

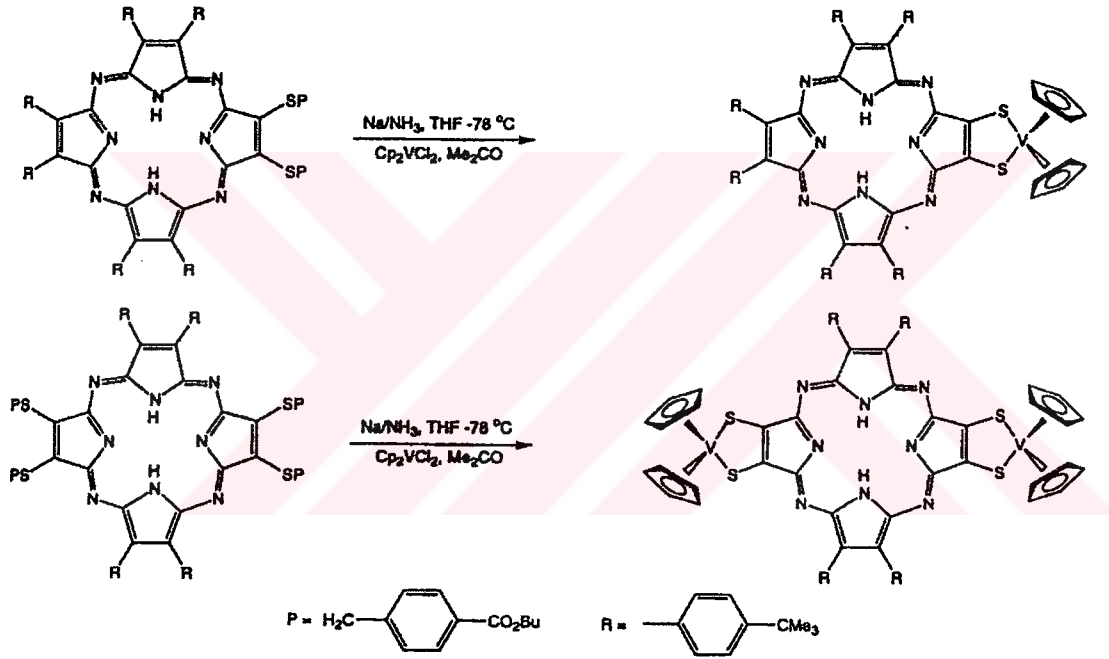
edilmiştir. ^{31}P NMR spektrumunda, *trans*- izomerde iki uydu ($J_{\text{Pt-P}}=1353$ Hz) ile sadece bir tek pik görülür. Bunun aksine *cis*- izomerinde AB dörtlü uydusu ile ($J_{\text{Pt-P}}=1353$ Hz, $J_{\text{P-P}}= 23$ Hz) bir AB dörtlülerini gösterir. Açıkça, bu sonuçlar kare düzlemsel platin yapısı ile ve önerilen geometriler ile tutarlıdır. Bu sterokimyasal yapı *trans*-izomeri için X-ışını kristalografik çalışması ile aydınlatılmıştır. Uzun mesafeli metal-metal etkileşimini test etmek için hem *solitaire*- hem de *Gemini*-porfirazinleri kullanmak mümkündür. Burada özetlenen sentetik metodlara 2 porfirazinin hazırlanması için başvurulmuştur. Bunlar bir veya iki tane disiklopentadienil Vanadyum (IV) yan dalı ihtiva eden porfirazinlerdir. Bunlar EPR ile de gösterildiği gibi paramagnetik karakterdeki komplekslerdir. Yine önerilen yapı X-ışını kristalografik çalışmaları ile açıklanmıştır (Şekil 2.44-48).



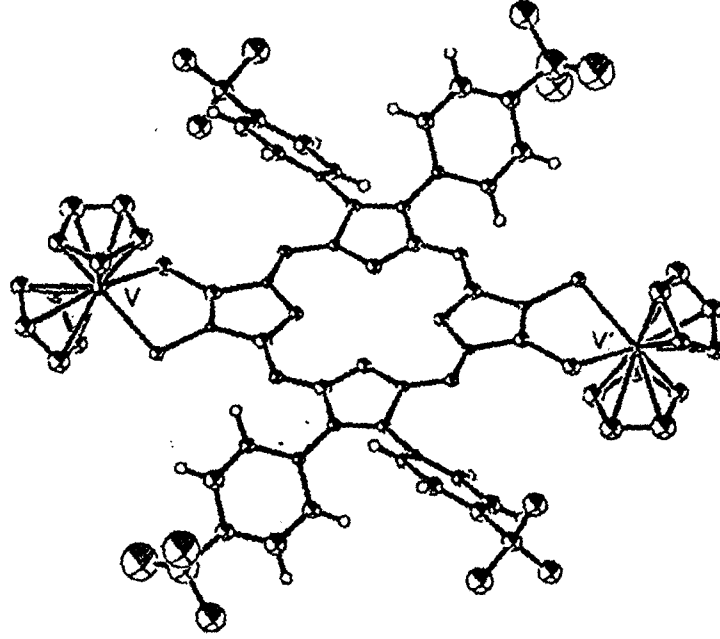
Şekil 2.44 P grupları içeren Gemini porfirazinlerin ^{31}P NMR spektrumları



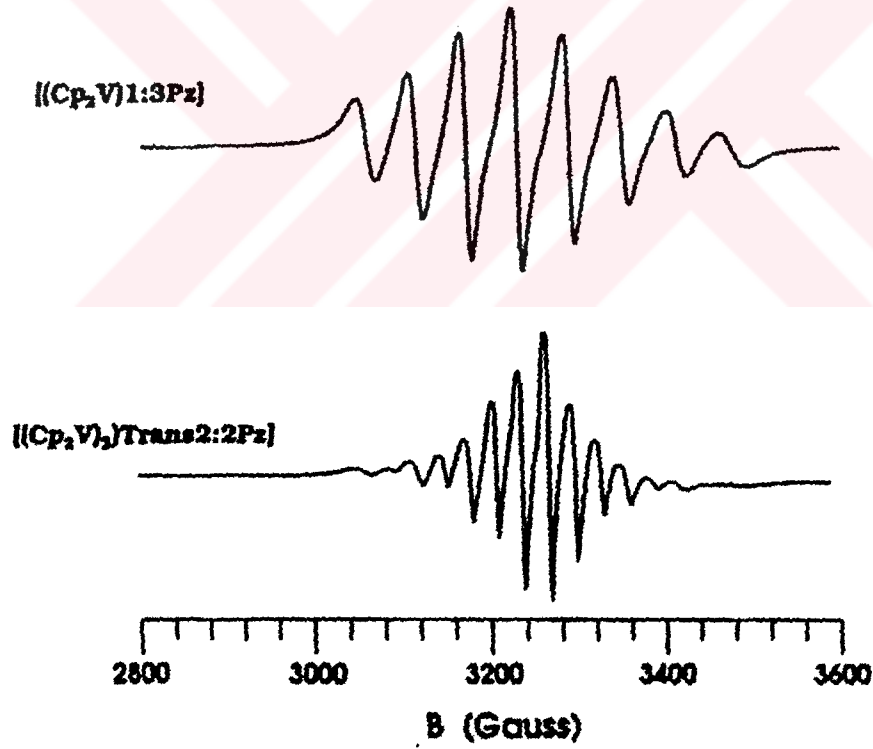
Şekil 2.45 Trans yapıdaki Gemini porfirazinin X-ışını kristal yapısı



Şekil 2.46 Mono-ve dinüklüer (Cp₂V)Pz komplekslerinin sentezi



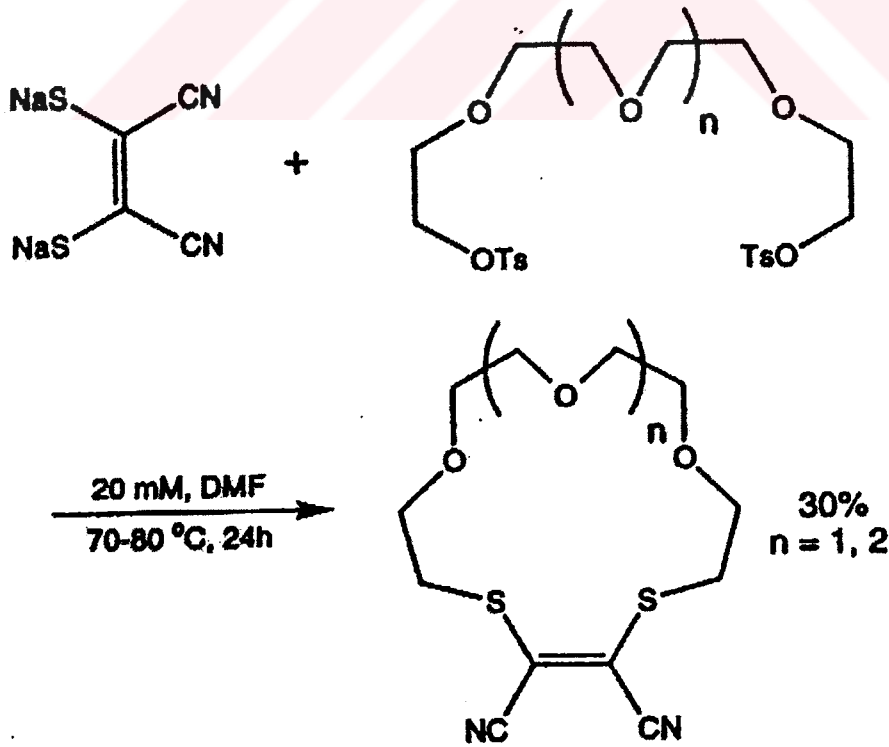
Şekil 2.47 Dinüklüer $(Cp_2V)Pz$ kompleksinin X-ışını kristal yapısı



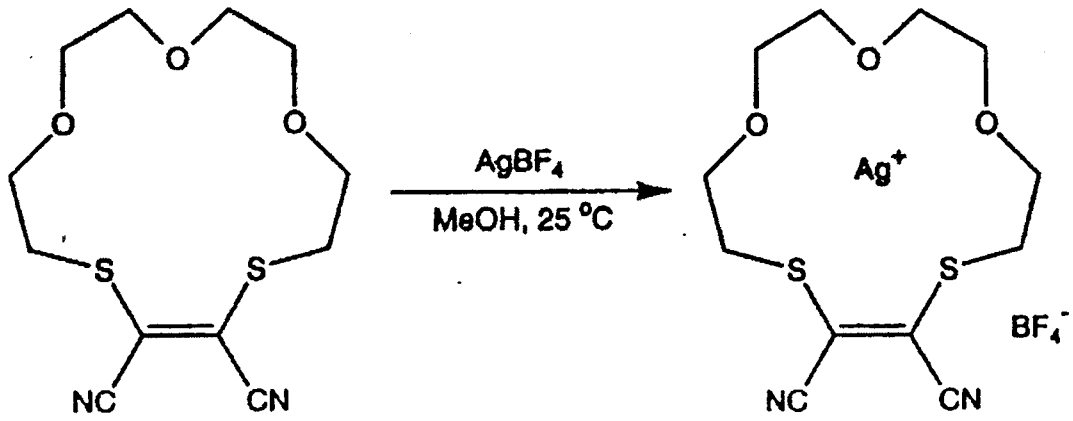
Şekil 2.48 Mono ve dinüklüer Cp_2V komplekslerinin EPR spektrumları

Porfirazinlerin periferel metal iyon bağıyla ilgili olan çalışmalarının bu bölümünde, taç eterler ile çevrelenmiş porfirazinlerin incelenmesi yapılmıştır ve bu sebeple elektronik iletişimin merkez makrosiklik ile olan ilişkisine değinilmiştir. Bu çalışmada, taç eterli maleonitril türevlerinin koordinasyon kimyası, ilaveten

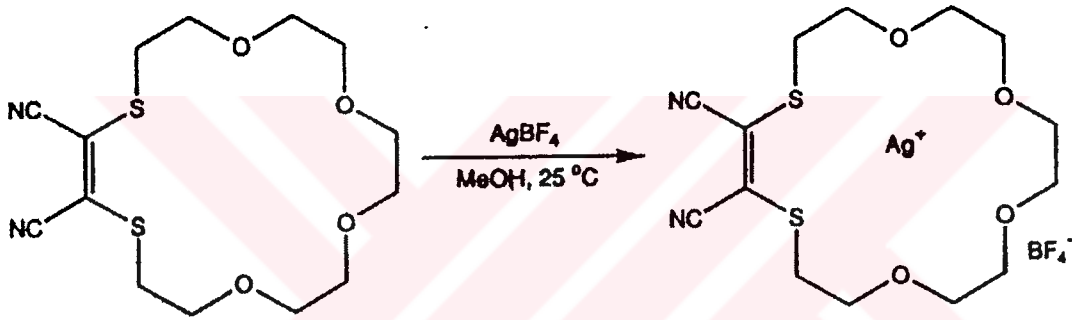
çalışılmıştır. 2,3-disiyano- 1,4-ditia- 7,10,13-trioksa-2Z-pentadeken ve 2,3-disiyano- 1,4-ditia-7,10,13,16-tetraoksa-2Z-oktadeken'in her ikisi de uygun poli-glikol ditosilatlardan hazırlanmıştır. Her iki ditia taç yapısı, X-ışını kristalografik çalışmalar ile karakterize edilerek gümüştetrafloroborat ile kristal kompleksleri şeklinde incelenmişlerdir. Ditia-15-crown-5 sistemi 2 farklı kristal yapıdadır. İlk şekli monomer bir kompleks olan ve her bir gümüş iyonu iki halka oksijeni ve 2 halka sülfürü tarafından koordine edilmiş ve bir tetrafloroborat'daki florür ile belli bir yakınlık içinde olduğu tespit edilmiştir. Polimerik bir kompleks olan ikinci kristalde her bir gümüş iki halka sülfürü ve bir eterik oksijen tarafından koordine edilmiştir. Şerit şeklindeki polimer yapı bir bitişik nitril grubu tarafından gümüş iyonunun koordinasyonundan sonuçlanan bir Ag-N geri bağı ile koordine edilir. Ditia-18-crown-6 sistemi bitişik bir N halkasıyla koordinasyonundan dolayı, bir tek polimerik özellik taşıyan AgO_2S üniteleriyle bağlanması sonucu kristallendirilmiştir. 2,3-disiyano-1,4-ditia-7,10,13,16-tetraoksa-2Z-oktadeken civaklorür ile olağan olmayan bir şekilde 1:1 kompleks yapısındadır. Bu bileşiğin X-ışını kristal yapısı lineer Cl-Hg-Cl ünitesinin sülfür ile değil de makrosiklikteki 2 bitişik eter oksijeni ile irtibatla olduğunu göstermiştir (Şekil 2.49-58).



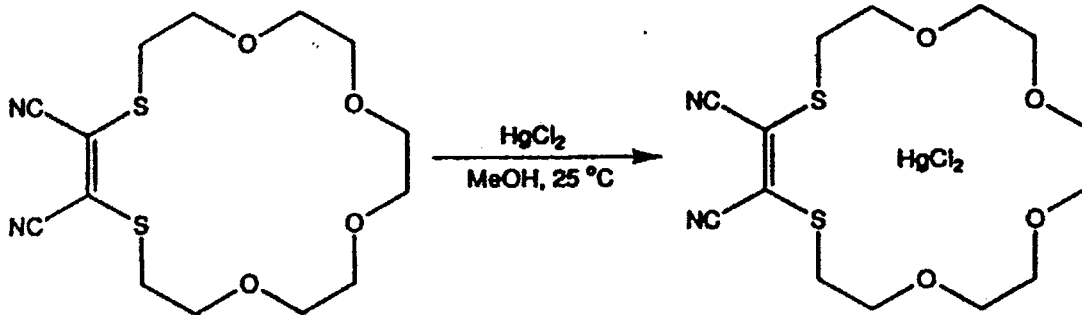
Şekil 2.49 Taç eter ihtiva eden maleonitril türevlerinin sentezi



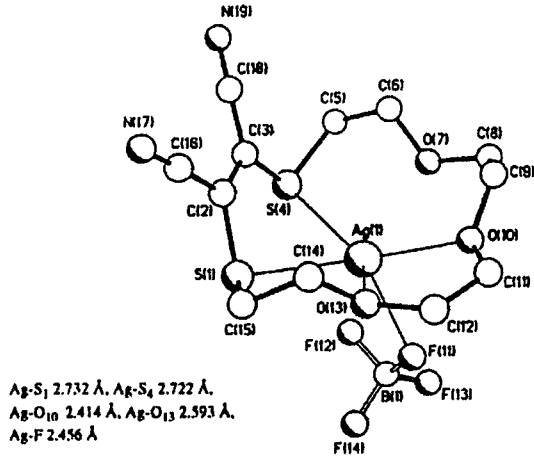
Şekil 2.50 Taç eter ihtiva eden maleonitril türevinin gümüş tetrafloroborat ile reaksiyonu



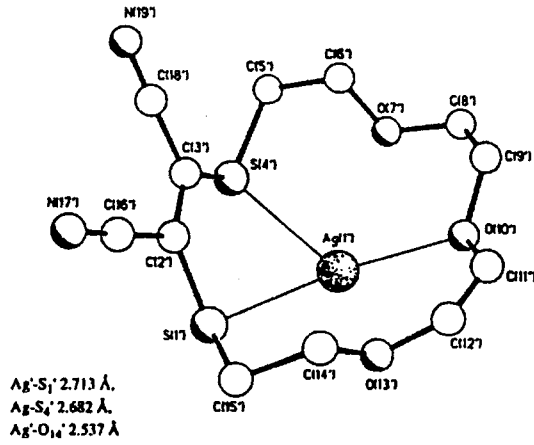
Şekil 2.51 Taç eter ihtiva eden maleonitril türevinin gümüş tetrafloroborat ile reaksiyonu



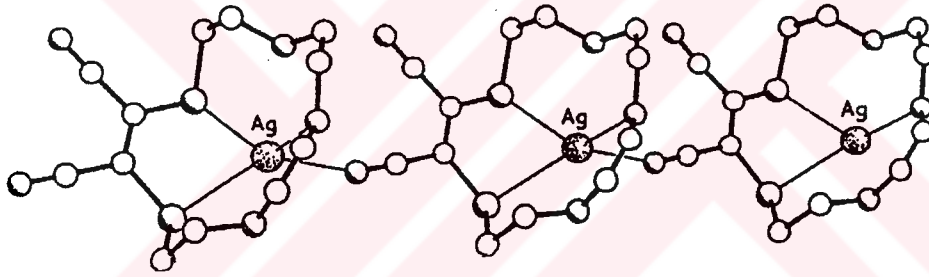
Şekil 2.52 Taç eter ihtiva eden maleonitril türevinin civa (II) klorür ile olan kompleksi



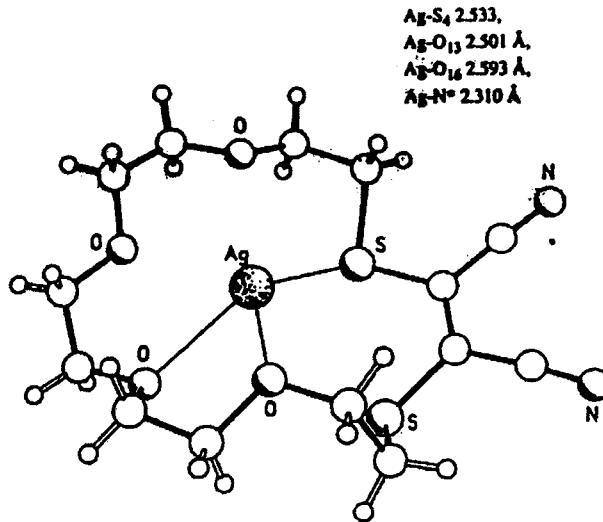
Şekil 2.53 Dithia-15-crown-5 maleonitrilin gümüş tetraflorborat ile etkileşimine ait X-ışını kristal yapısı



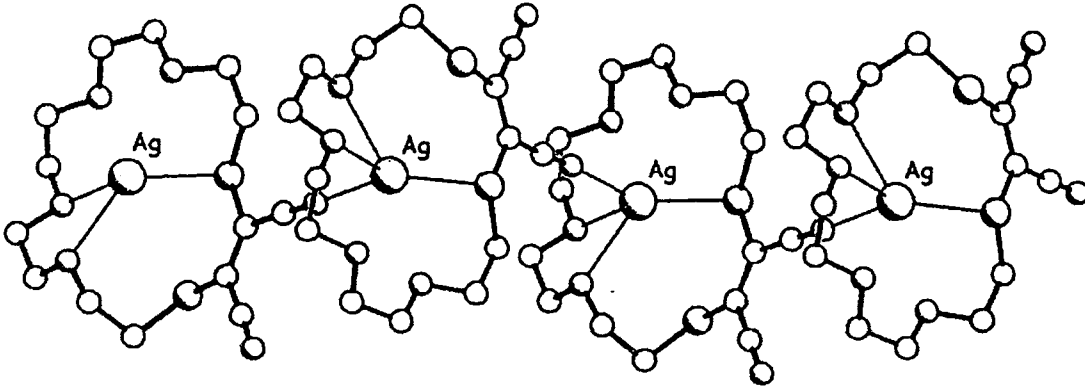
Şekil 2.54 Dithia-15-crown-5 maleonitril Ag⁺ kompleksinin X-ışını kristal yapısı



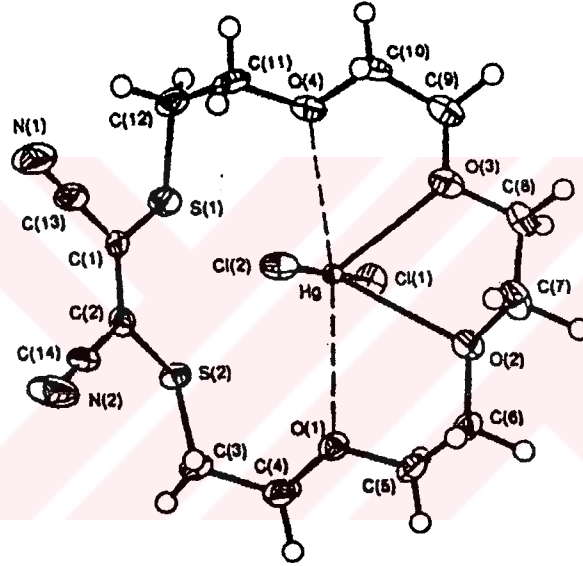
Şekil 2.55 Şerit şeklinde polimer yapının Ag-N geri bağı ile koordine olduğunu gösteren X-ışını kristal yapısı



Şekil 2.56 Dithia-18-crown-6 maleonitril Ag⁺ kompleksinin X-ışını kristal yapısı



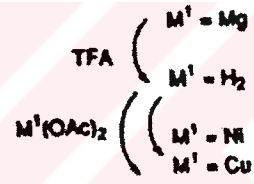
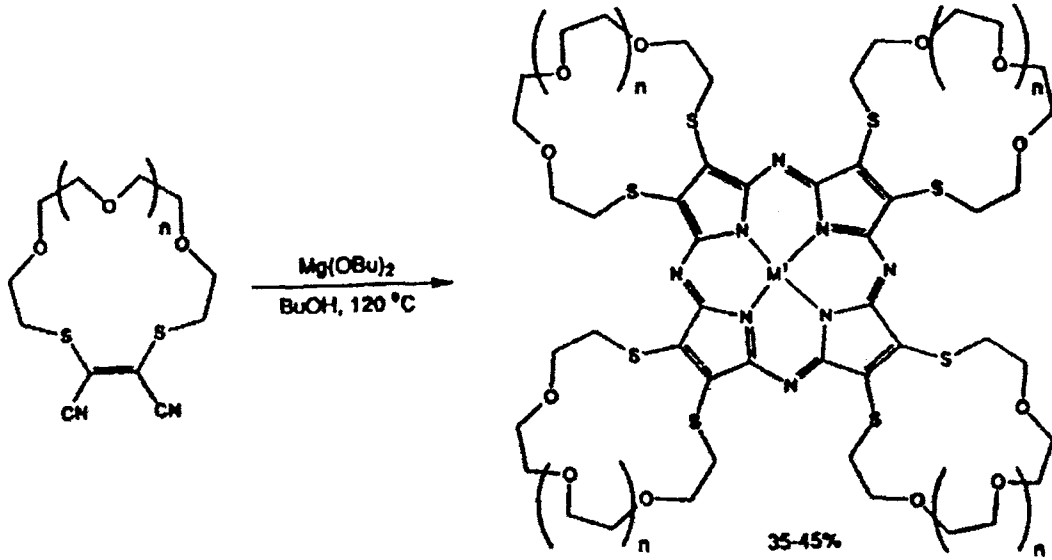
Şekil 2.57 Ditia-18-crown-6 maleonitrilin şerit şeklinde oluşturduğu bileşiğin X-ışını kristal yapısı



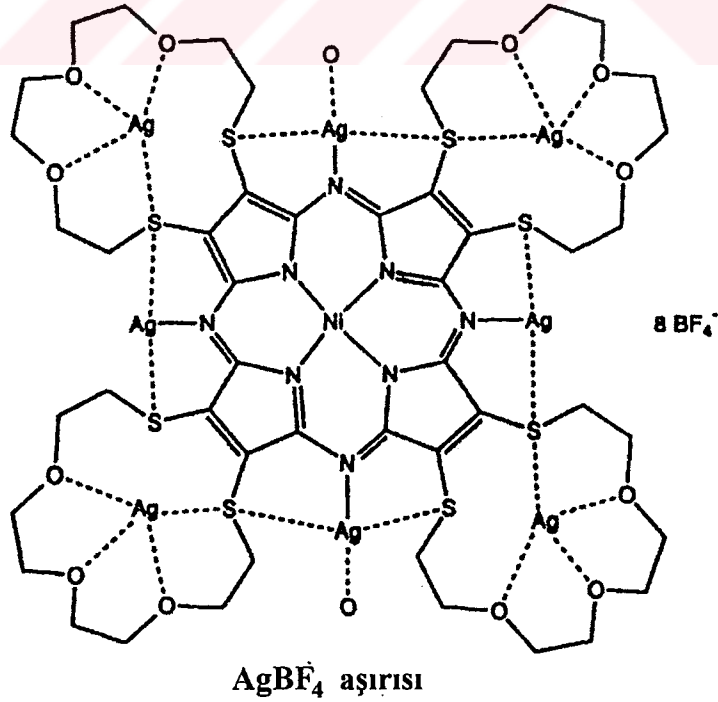
Şekil 2.58 Ditia-18-crown-6 maleonitrilin şerit şeklinde oluşturduğu bileşiğin X-ışını kristal yapısı

Taç eter grubu taşıyan iki maleonitrilin Linstead makrosiklizasyonu, tekabül eden tetra-taç eterli porfirazinleri vermiştir. Bu çok dişli ligandlar çeşitli şekillerde metal iyonu bağlar ve 2 kompleksi X-ışın kristalografisi ile karakterize edilmiştir. Bunun sonucunda, tetra-15-crown-5-porfirazinato Nikel (II)'nin aşırı miktarda gümüş tetrafloroborat ile olan reaksiyonunda iki ayrı kristal elde edilmiştir. İlkinde, dört gümüş iyonu periferik haldeki taç eterlerin içine bağlanmıştır. İlave olarak dört gümüş iyonu da porfirazindeki meso-ceplerde S-N-S koordinasyonuna doğrudan bağlanmıştır. Reaksiyonun diğer ürünü tekrar periferik taç eter gruplarında dört gümüş iyonu ile koordine olmuştur. Bu komplekste, ilave olarak dört gümüş iyonu meso-cep pozisyonlarında S-N-S şeklinde değil de yüz yüze bakan porfirazin

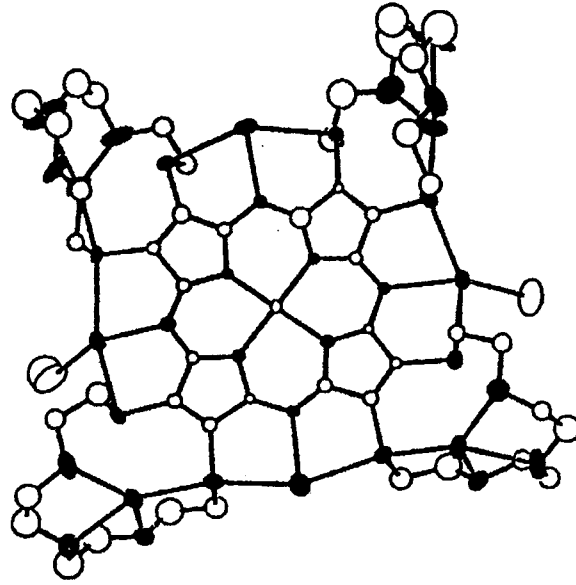
dimerinde bir gümüş köprüsü şeklinde iki ayrı makrosiklikteki birer S grubuna gümüş atomu tarafından bağlanmıştır (Şekil 2.59- 62).



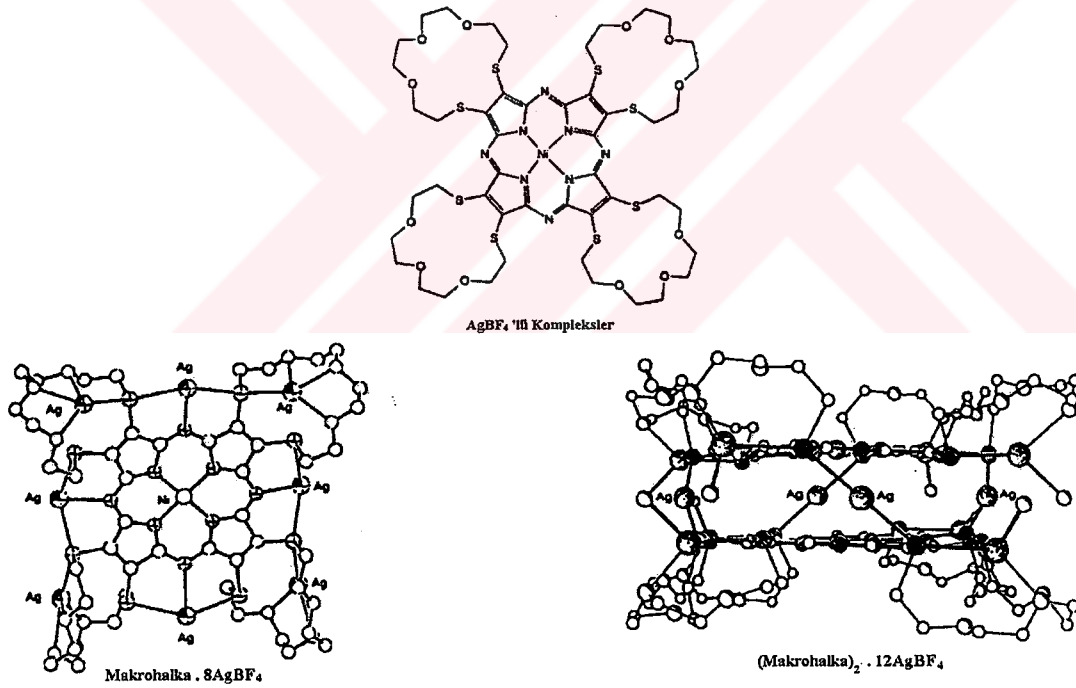
Şekil 2.59 Taç eter süstitüe porfirazin türevlerinin sentezi



Şekil 2.60 Tetra-15-crown-5 porfirazinato Ni(II) nin aşırı miktarda AgBF_4 ile reaksiyonu



Şekil 2.61 Tetra-15-crown-5 porfirazinato Ni(II) nin AgBF_4 ile verdiği ürünün X-ışını kristal yapısı

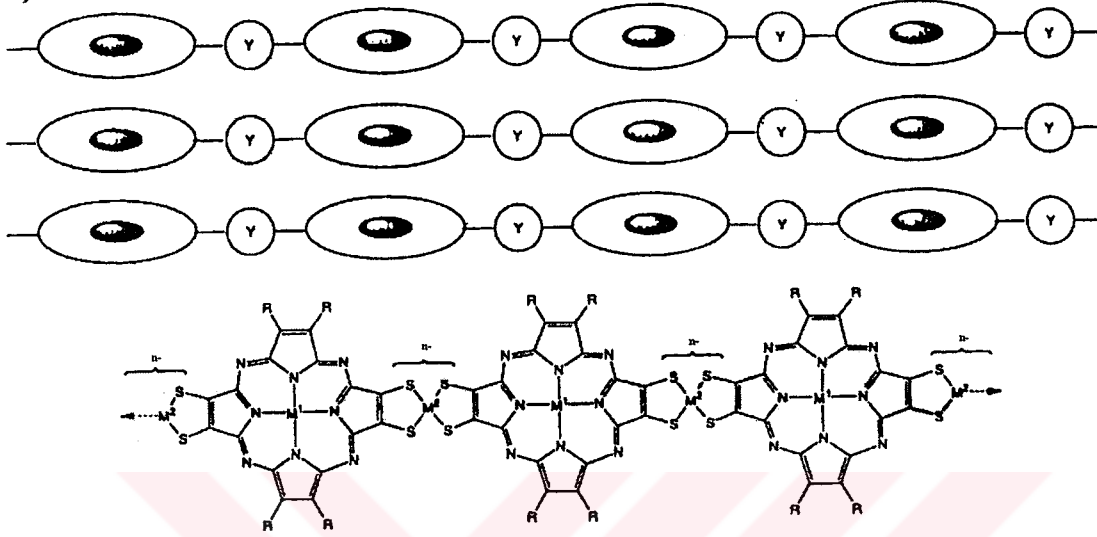


Şekil 2.62 Taç eter ihtiva eden Ni porfirazinin AgBF_4 ile verdiği komplekslerin X-ışını kristal yapıları

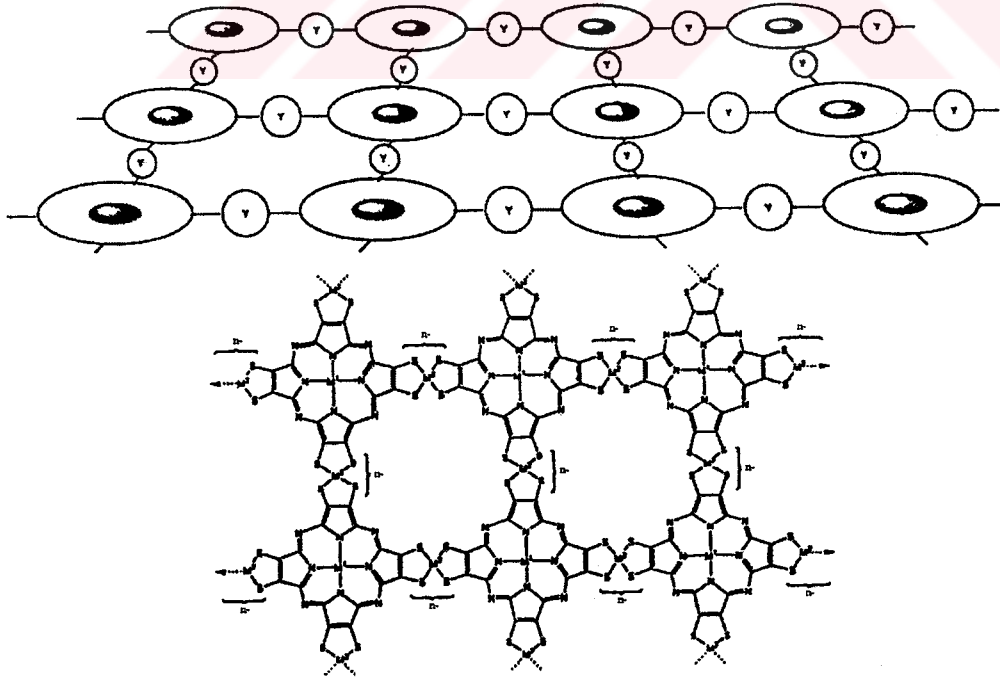
Solitaire, *Gemini* ve *star*-porfirazin ünitelerinin tümü bitişik porfirazinler tarafından periferel metal iyon paylaşımı ile dimer-, trimer- ve daha yüksek değişik oligomerlerin dikkatle işlenmesi için yapı bloğu gibi düşünülebilir. Şematik olarak, şerit ve yaprak polimerler aşağıda resmedilmiştir. Bu yapılarda, oligomerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen R grupları, periferel heteroatomlar

(sadece S ele alınmıştır), metal köprüleri M^2 ve kavitedeki metal iyonları M^1 ile gösterilmiştir. Bir ön deneme olarak Ni(II)-Ni(III)-Ni(II)-solitaire dimeri hazırlanmış ve EPR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Porfirazin oligomerlerinin bu yapısal sınıfı gelecekteki gelişmeler ve uygulamalar için çok ümit vericidir.

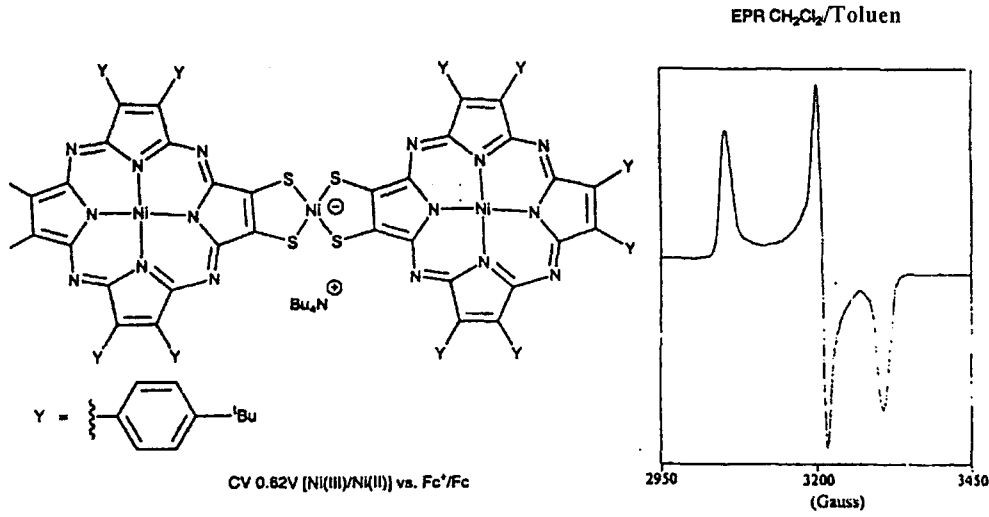
(Şekil 2.63-65).



Şekil 2.63 Şerit şeklindeki porfirazin yapıları



Şekil 2.64. Yaprak şeklindeki porfirazin yapıları

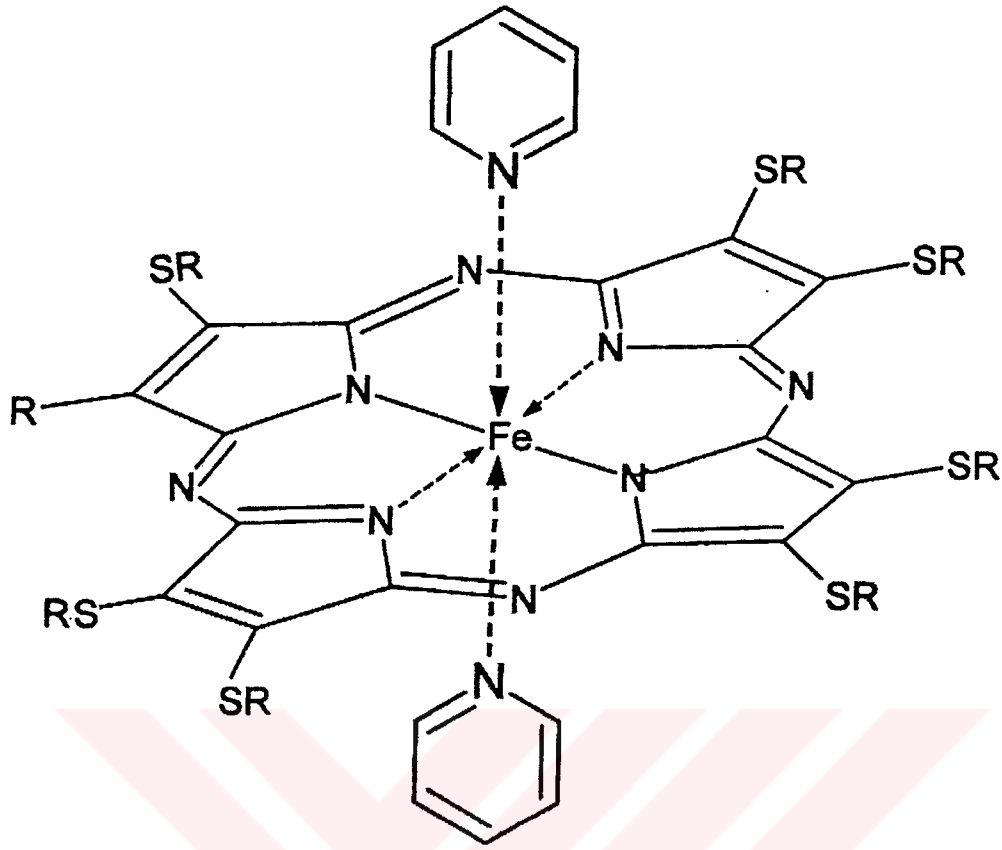


Şekil 2.65. Ni(II)-Ni(III)-Ni(II) solitaire dimerinin yapısı ve EPR spektrumu

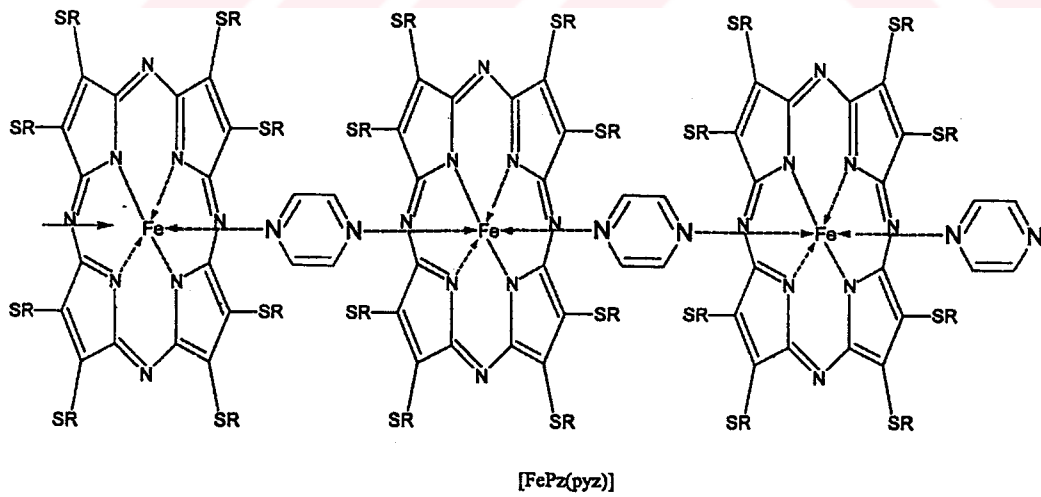
2.4. Porfirazin Kimyasında Grubumuzda Sağlanan Gelişmeler

Taç eter süstitüe ftalosiyanın gibi ilginç bir bileşiğin sentezinden sonra, çok farklı makrosiklik bileşiklerle kombine edilmiş ftalosiyanınlar bu alanda bir çıkır açmış; iletkenlik, kimyasal sensör, sıvı kristal özellik gibi değişik yönleriyle uygulama açısından incelemeye alınmıştır [38-39]. Bu çalışmaları diğer bir tetrapirrol türevi olan porfirazinlerde paralel şekilde geliştirmek amacıyla bir seri bileşik sentezi gerçekleştirilmiştir.

Porfirazin sentezinde önemli bir başlangıç maddesi olan ditiyomaleonitril disodyum tuzunun S-grupları üzerinden alkillenmesi ile elde edilen bis(alkil) türevinin, magnezyum alkolat varlığında propanol içerisinde reaksiyona sokulmasıyla oktakis (alkiltiyo) porfirazinato magnezyum sentez edilmiş, trifluoroasetik asid etkisiyle metalsiz türevine geçtikten sonra demir (III) ve Co (II) porfirazinler elde edilmiştir. Fe (III) PzCl piridinde kaynatıldığında merkezi metal iyonu indirgenerek oktahedral bis (piridin) kompleksi oluşmuş, pirazin takdirinde ise "şiş kebab" türü kompleksler elde edilmiştir [40] (Şekil 2.66-67).

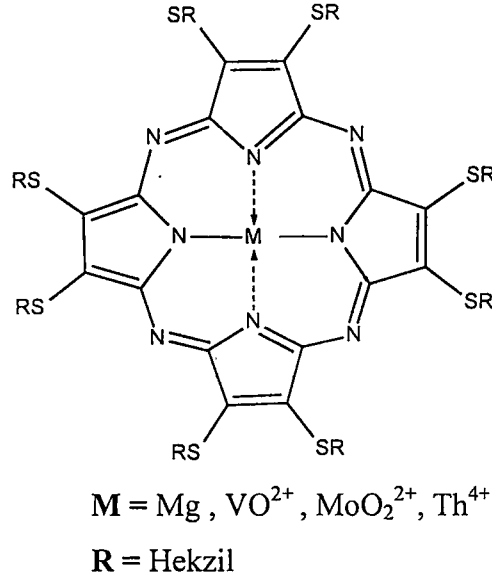


Şekil 2.66 Oktahedral bis(piridin) Fe kompleksi



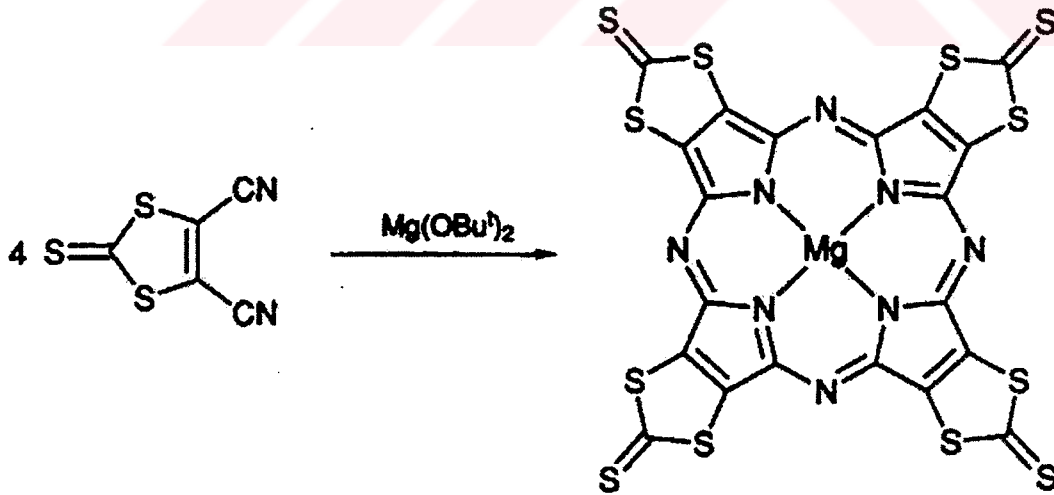
Şekil 2.67 Şiş kebab türü kompleks

Aynı porfirazinin VO^{2+} , MoO_2^{2+} ile monomerik, Th^{4+} ile hem monomerik, hem de sandviç yapısında kompleksleri izole edilmiştir [41-42] (Şekil 2.68).



Şekil 2.68 Oktakis(heksiltiyo)porfirazinin $Mg, VO^{2+}, MoO_2^{2+}, Th^{4+}$ kompleksleri

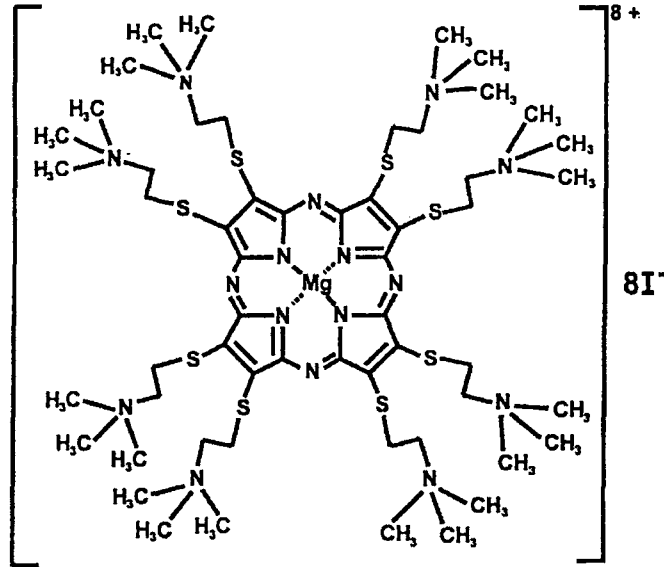
Ditiyomoleonitril disodyum tuzunun tiyofosgen ile reaksiyonu sonucu elde edilen 4,5-disiyono-1,3-ditiol-2-tion'un magnezyum alkoksit ile verdiği porfirazin, güç çözünmesi yönüyle ftalosiyaninlere büyük ölçüde benzemektedir. Ayrıca bu bileşikte magnezyum iyonunun trifluoroasetik asitten bile etkilenmemesi önemli bir farklılık oluşturmaktadır [43] (Şekil 2.69).



Şekil 2.69 Tetrakis(1,3-ditiyol-2-tiyono)-porphyrazin magnezyum türevi

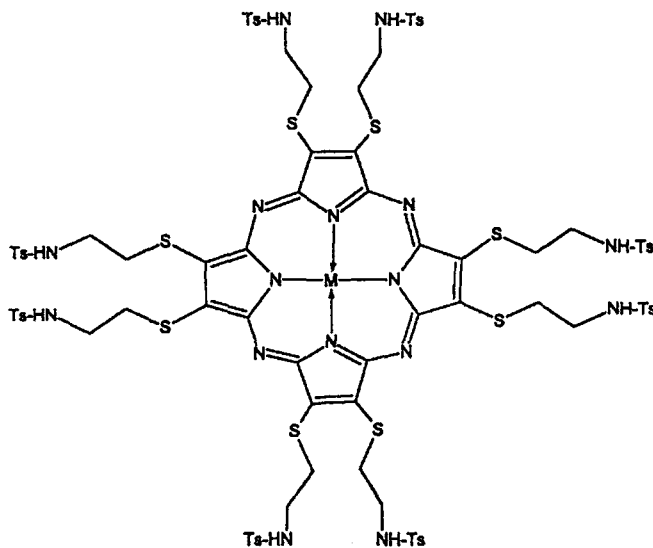
Dimetilaminoetilklorür'ün aynı başlangıç maddesiyle reaksiyonundan elde edilen bis(2-dimetilaminoetiltiyo) maleonitril'in siklotetramerizasyonundan elde edilen octakis-(2-dimetiaminoetiltiyo) porfirazin türevleri organik çözücülerde çok iyi

çözünmektedir. Tersiyer amin grubunun metiliyodür ile kuaternerleştirilmesi suda çok iyi çözünen bir boyar maddenin elde edilmesini sağlamıştır [44] (Şekil 2.70).



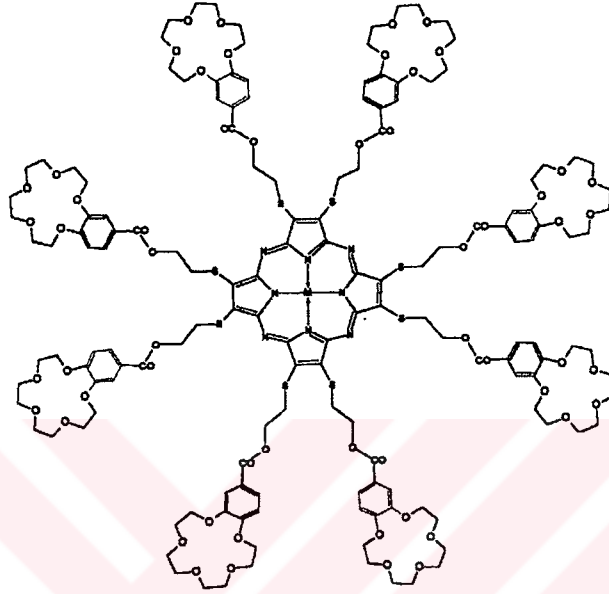
Şekil 2.70 Kuaterner yapıda porfirazin türevi

Ditiyomaleonitril disodyum tuzunda tiyo gruplarına tosylaminoetil gruplarının eklenmesi sonucu elde edilen başlangıç maddesinden hazırlanan porfirazinde, reaktif tosilamin grupları porfirazinslere çok farklı birimlerin kombine edilmesine imkan sağlayacağından önem taşımaktadır, İlk örnek olarak uzun zincirli alkil halojenürlerin Ts-NH grubuyla kolayca reaksiyon verebileceği gösterilmiştir [45] (Şekil 2.71).



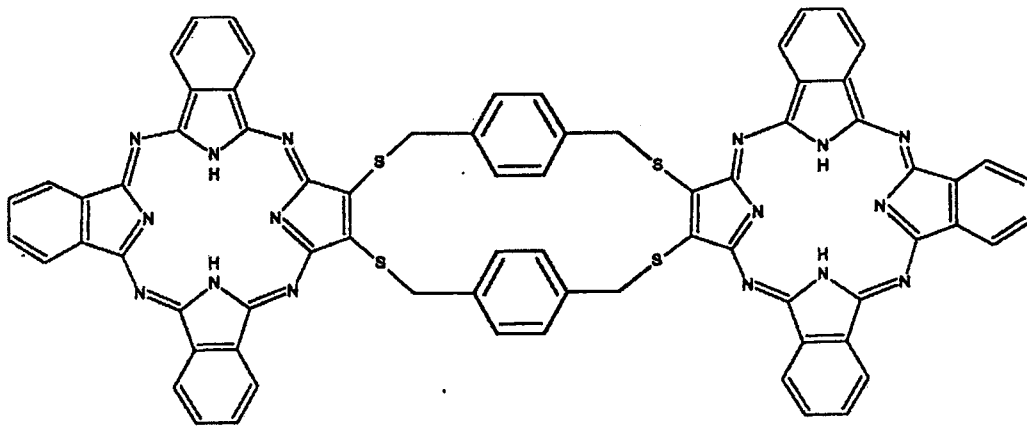
Şekil 2.71 Oktakis(2-tosilaminoetiltiyo)porfirazin türevleri

Porfirazinde periferel konumdaki reaktif grupların yeni bileşikler hazırlanmasındaki kullanımına diğerk bir örnek sekiz hidroksietiltia grubu taşıyan porfirazindir. Disikloheksilkarbodiimid varlığında benzo-15-crown-5'in karboksilik asid türevi ile reaksiyona sokulması porfirazin çekirdeğine esnek gruplarla bağılı sekiz taç eter grubu taşıyan yeni bir bileşiğe ulaşılmasını sağlamıştır [46] (Şekil 2.72).



Şekil 2.72 Oktakis(crown-eter) sübstitüe porfirazin

Siklofan köprülü bis(tetrapireol) bileşiklerinin sentezi amacıyla gerçekleştirilen diğerk bir çalışmada önce ditiyomaleonitril disodyum tuzu ve p-ksilendibromürden bir doymamış tetranitril bileşiği hazırlanmış, bunun magnezyum alkoksid varlığında ftalonitril ile karışım halinde kondensasyonu, muhtemel diğerk ürünler yanında istenilen bis(porfirazin) yapısını da vermiştir [47] (Şekil 2.73).

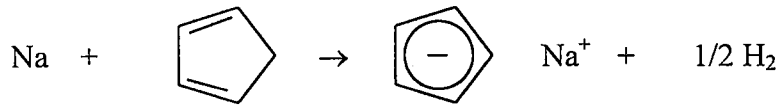


Şekil 2.73 Siklofan köprülü porfirazin

2.5. Ferrosen ve Türevleri [48]

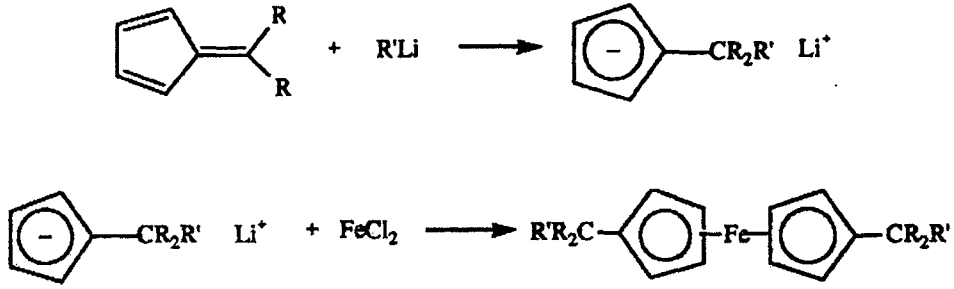
2.5.1. Oluşumu

Orijinal iki yöntemden demiroksit ve siklopentadienilden yüksek sıcaklıkta hazırlanması tarihsel ilişkisinden dolayı unutulmamalıdır. Diğer taraftan daha etkili olan Grignard yöntemi sadece ferrosene değil, aynı zamanda türevlerinin de temel yapısını oluşturur. Siklopentadienilsodyum, siklopentadienil metal komplekslerinin hazırlanmasında reaktif olarak kullanılır. THF gibi uygun polar solventlerde metal ile siklopentadien den doğrudan elde edilir.



Bu çözeltiler, bazı ortamlarda çözünmeyen metal tuzlarıyla bile reaksiyona girecek kadar reaktiftirler (FeCl₂ içerenler gibi), halbuki siklopentadienil magnezyum bromür sadece çözünen metal türevleri ile reaksiyona girer (FeCl₃, Fe(acac)₂). Bu yüzden ferrosen oluşumunun kolaylığı ve kararlılığı, diğer metallerin siklopentadienil türevlerinin de elde edilmesini sağlamıştır. Ortamda siklopentadienil anyonun çok az bir miktarda oluşumu yeterlidir. Bundan dolayı genel prosesler, aminler gibi zayıf bazların kullanımını gerektirir ve susuz ortamda çalışmak zorunluluğu getirmez. Böylece çok basit bir proses dimetilsülfoksit içinde çözülmüş baz olarak potasyum hidroksit ile hidrate demir (II) sülfat (FeSO₄·4H₂O)'dan gerçekleştirilebilir.

Alkali metallerle düzgün bir reaksiyon vermeyen multi-sübstitüe siklopentadienler butil lityum kullanılarak hazırlanan lityum tuzları ile reaksiyona sokulabilirler. Lityum siklopentadienler diğer reaksiyonlar içinde başlangıç materyali olarak kullanılabilir. Örneğin; tuzları alkil (yada aril) lityumların ilavesiyle fulvenlere dönüşen tert-alkilsiklopentadienler ve 1,1'-di(tert-alkil) ferrosenler oluşturmakta direkt olarak kullanılırlar (Şekil 2.74).



Şekil 2.74 Multi-sübstitüe siklopentadienler.

Yukarıdaki prosedürlerden birinin seçimi ile, çoğu alkil ve aril içeren poli sübstitüe siklopentadienler, di- ve polisübstitüe ferrosenlere ve benzoferrosenlere dönüştürülebilir. Bununla beraber, mono sübstitüe ferrosenler sadece siklopentadienler ile sübstitüe siklopentadienlerin karışımlarından düşük verimle elde edilebilir ve az miktarda da fonksiyonel sübstitüentler oluşturan siklopentadienler hazır olarak elde edilebilir. Bu nedenle elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında ferrosenin yüksek reaktif oluşunu kullanarak bir sübstitüe veya iki (ya da daha fazla) fonksiyonel grup takmak hemen hemen her zaman oldukça kolaydır.

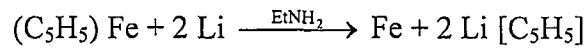
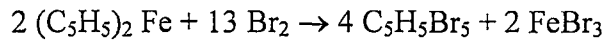
2.5.2. Özellikleri

Ferrosen, 174°C'de süblimleşerek portakal renginde kristaller verir. Çoğu organik solventlerde çözünebilir, fakat suda çözünmez. 470°C'ye kadar kararlıdır ve özellikle asitlerin varlığında oldukça kolay okside olur (örneğin %90 etanol/HClO₄/NaClO₄ de redoks potansiyeli normal hidrojen elektrotta -0,56 V'tur). Okside olmuş yapısı ferrosenyum katyonudur ((C₅H₅)₂Fe⁺). Bu çözelti halinde belirgin mavi renge dönüşür ve paramagnetik yapısından dolayı düşük stabiliteli olmasına neden olur. Bazı basit tuzları su içinde çözünebildiği gibi (örneğin halojenürler, sülfat, v.s.) bazı anyonlarla çöktürülebilir (triiodür, hekzaflorofosfat, pikrat v.s) [49]. Elektron-çekici gruplar ferrosen çekirdeğinin oksitlenmesini engeller. [(C₂Me₅)₂Fe]⁺-[TCNE]⁻ tuzu 60 K'nin üzerinde ferromagnetiktir [50].

Ferrosenin yapısı çeşitli X-ışınları ve elektron difraksiyon çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Tüm karbon atomlarından eşit uzaklıktaki demir atomu paralel olan halkaları sağlamlaştırır. Birbirine bağlı iki halkanın dönüşümünde çok küçük bir enerji bariyerinin olduğu bilinir ve oda sıcaklığında kristal şeklinde de bu hareketlilik kalabilir. Daha önceki X-ışınları paralel halkaları birbirine göre çapraz

konfigürasyonunda olduğunu göstermiş, fakat düşük sıcaklıklarda (98K) gaz fazında eclipsed yapısında olduğu ispatlanmıştır [51]. Dekametilferrosenin elektron difraksiyonu [52] da kristal X-ışını çalışmalarında olduğu gibi gaz fazında çapraz konformasyonunda olduğunu göstermiştir [53].

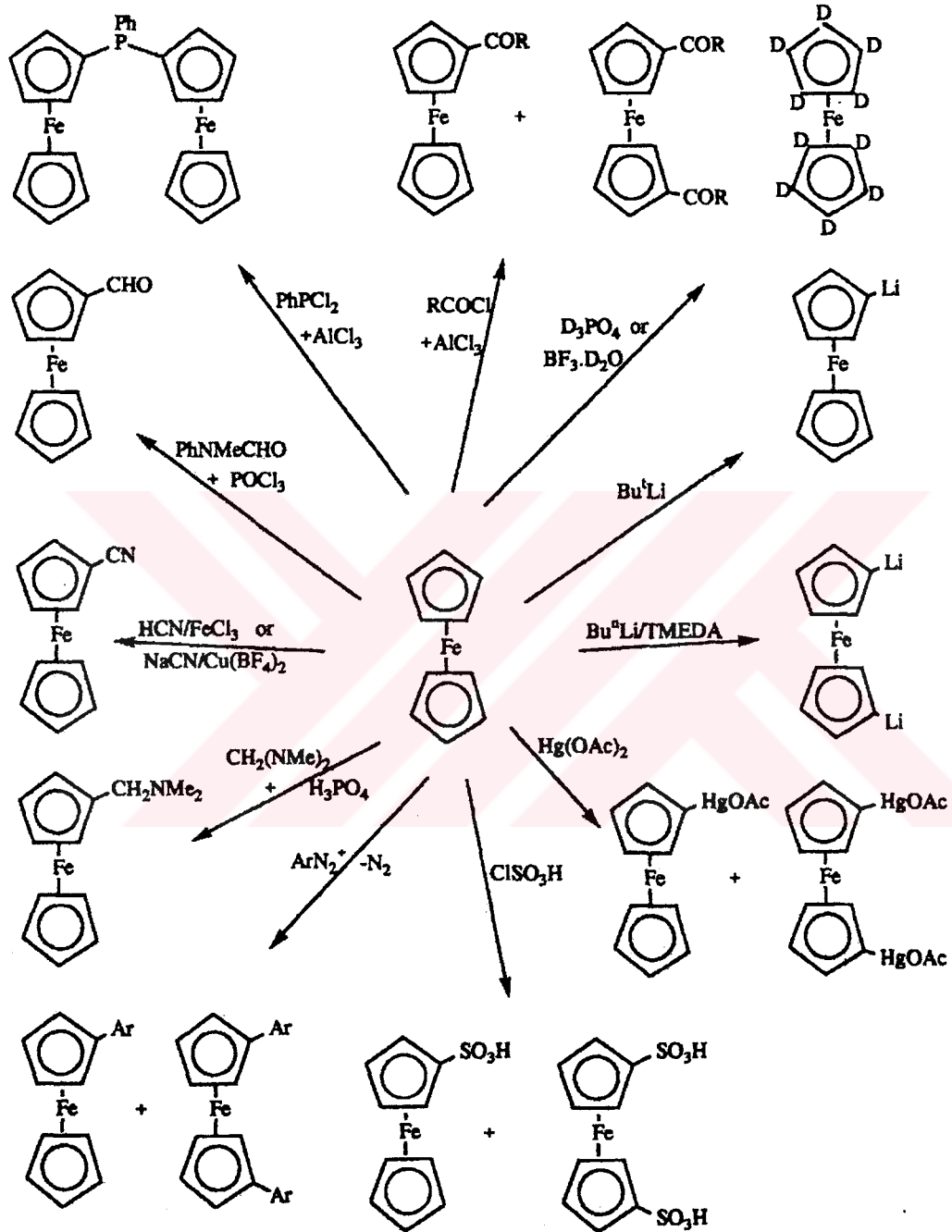
Benzenin sikloheksana indirgendiği şekilde ferrosenin hidrojenasyonu aşağıdaki koşullarda gerçekleşmez, ama metil/amin sistemleri, demir metaline ve siklopentadienid iyonuna indirgemıştır:



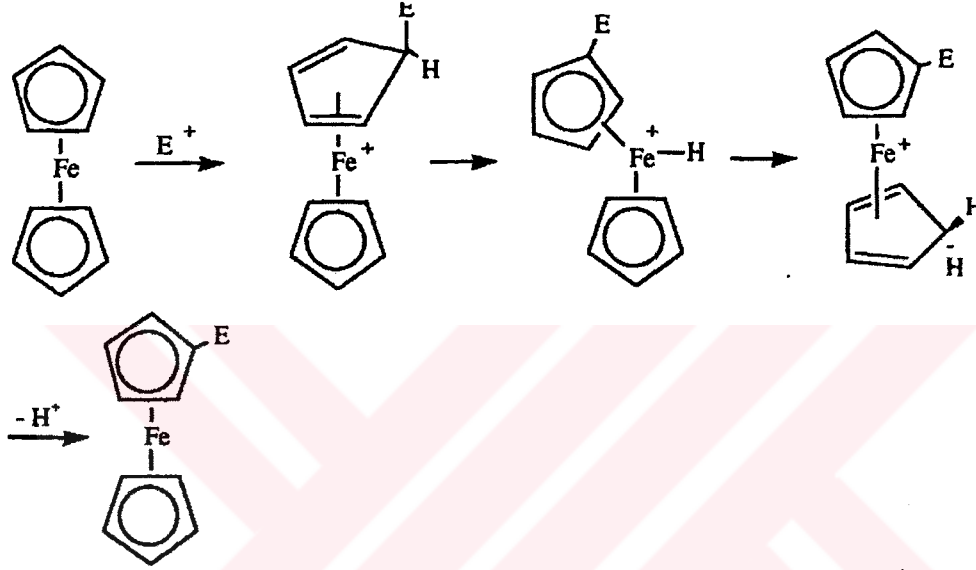
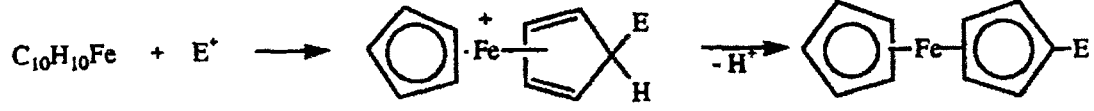
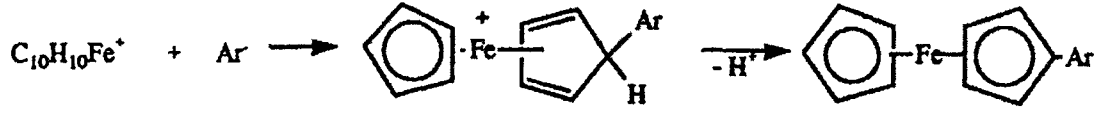
Bromun aşırısında yükseltgen parçalanma sonucu pentabromosiklopentan ürünü oluşur.

Çok az miktarda halojen, nitrolama reaktifi gibi davranır ve oksidasyon sonucu ferrosenyum tuzu oluşturur. Ferrosenyum iyonundaki pozitif yükün elektrofilik özelliği engellendiğinde, direkt olarak ferrosenin halojenlenme ve nitrolanması da engellenmiş olur. Fakat ferrosen diğer elektrofillerin çoğu ile süstitüe olmaya çok yatkındır. Reaktivitesi, fenol veya anilin gibi kuvvetli aktifleyici grupları taşıyan benzen türevleri ile aynı düzeydedir. Bazı çok kullanılan süstitüsyon reaksiyonları ve tercih edilen reaktifler Şekil 2.75’de özetlenmiştir. Radikal eşleşme ile yürüyen ve elektron transferiyle gerçekleştiğine inanılan bu iki tür reaksiyon arilleme ve siyanürleme reaksiyonlarıdır (Şekil 2.76). Genellikle Wheland tipin gerçek elektrofilik proseslerde oluşabileceğine inanılması bir ara ürün üzerinden reaksiyonların oluştuğunu göstermiştir.

Elektrofilik atağın tercih edilen şekli *endo* protonunun sonraki transfer ile *exo* tarafından demir atomuna doğru transferidir [54]. Karbon halkasındaki *exo* protonunun uzaklaştırılması ile reaksiyonun işleyişi tamamlanır. Proton bağlamış demirin bu şekli spektroskopik olarak gözlenmiş ($\text{E}=\text{H}$), fakat bu mekanizmaya göre metal atomuna direkt atakta bulunulmamıştır.

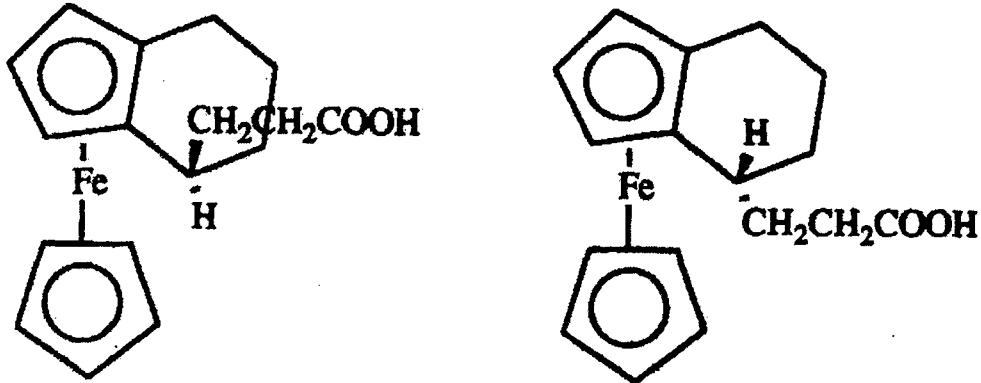


Şekil 2.75 Ferrosenin süstitüsüyon reaksiyonları



Şekil 2.76 Ferrosenlerde elektrofilik süstitüsyon mekanizması

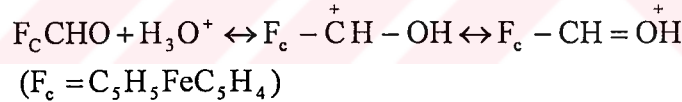
Elektrofillerin *endodan* daha hızlı *exo* ile gerçekleştiğini gösteren ilk kanıtlar aşağıdaki izomerlerin halka oluşturma hızıyla karşılaştırılarak anlaşılmıştır. Fakat sonuncusu, elektrofilin *endo* katılmasında mümkün olduğunu göstermektedir [55].



Şekil 2.77 Ferrosen bileşiğine *exo* ve *endo* elektrofilik atak

Basit Friedel-crafts açılasyonu, denenen ilk elektrofilik sübstitüsyondur ve hem ferrosenin yüksek reaktivitesini hemde bir halkadan diğer bir halkaya sübstitüentin geçiş etkilerini göstermektedir. Bundan dolayı, ferrosen daha ılımlı şartlar altında benzenden daha çok açılasyon reaksiyonuna uğramamasına rağmen, anisolun 10 ekivalent molü varlığında, asetil klorürün sınırlı bir miktarı ile reaksiyona girerse, metoksi-asetofenon varlığı tespit edilemez, bu şartlar altında sadece asetilferrosen oluşmaktadır. Kantitatif bir çalışma, ferrosenin asetil ferrosenden 10^4 kadar yüksek bir hız faktörü ile açıldığını göstermektedir [56] (Şekil 2.77).

Ferrosenin çok reaktif oluşu hem Vilsmeier formillendirme hem de Mannich aminometillendirme reaksiyonlarına girme kabiliyetiyle tasvir edilmiştir. Aminometilasyon daha zorlayıcı şartlarda 1,1'-disübstitüe bileşiği oluşturabilse de her ikisi de yüksek oranda mono-sübstitüe bileşiği vermektedir. Ferrosenkarboksialdehitin çeşitli reaksiyonları kayıt edilmiştir. Bunun davranışı elektronca zengin bir halkaya bağlanan formil grubunda olduğu gibi tipik bir aromatik aldehit şeklindedir. Bundan dolayı benzoin kondenzasyonuna uğramaz. Bu aldehitin göze çarpan bir özelliği de protonlanmış katyon olarak sulu mineral asitlerde çözünemesidir.



2.6. Siklik Voltametre (CV)

Voltametri, elektrod potansiyeline (E), akıma ve durağan olmayan haller söz konusu ise zamana (t) bağlı olarak bir elektrod-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal proseslerin incelenmesidir. Bir voltamogram, I'a karşı E değerlerini deneysel zaman skalasını belirterek gösterir. Genellikle voltametri farklı akım veya potansiyel dalgalanmaları uygulayarak, farklı fiziksel ve kimyasal özellikteki ve geometrideki elektrodlar kullanılarak ve elektrokimyasal çözeltide kontrol edilebilir bir konveksiyonu zorlayarak yürütülür. Şimdi biz yardımcı elektrod içeren bir çözeltide ve sadece stabil oksidasyon halindeki O ligandını ve bunun indirgenerek oluşturacağı R ürününden oluşan çözeltideki ilişkileri gözden geçirelim:



Eğer elektrod tipik olarak milimetre kare mertebesinde düzgün yüzeye (A) sahip ise, I-E arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$I = n F A k^{\circ} \left[c_o^{\text{yüzey}} \exp \left(\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E^{\circ}) \right) - c_R^{\text{yüzey}} \exp \left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E^{\circ}) \right) \right] \quad (A.2)$$

ve aynı zamanda Fick'in birinci konumuna göre dönüştürülebilirler:

$$I = -n F \frac{dc_o^{\text{yüzey}}}{dt} = -n F D_o \frac{dc_o^{\text{yüzey}}}{dx} \quad (A.3)$$

$$I = n F \frac{dc_R^{\text{yüzey}}}{dt} = n F D_R \frac{dc_R^{\text{yüzey}}}{dx} \quad (A.4)$$

F ve E° Faraday sabiti ve standart elektrod potansiyeli iken; $c_o^{\text{yüzey}}$ ve $c_R^{\text{yüzey}}$ elektrod yüzeyindeki O ve R'nin konsantrasyonlarıdır. D_o ve D_R difüzyon katsayılarını verir; standart hız sabiti (elektron transferi) ve elektron transfer katsayısı olarak bilinen k° ve α ise elektron transferinin uygulanmasını karakterize eden kinetik parametrelerdir; x, elektrod yüzeyine olan uzaklıktır.

Elektrotda E_o 'a yakın bir potansiyelde reaksiyon başlayınca, elektrodun karşısındaki çözeltinin ince bir tabakasında O ve R'den her ikisinin konsantrasyonları, c_o ve c_R , ana çözelti kütesinden farklı oluşur. Bu tabaka difüzyon tabakası olarak bilinir. Difüzyon tabakasının ötesinde, çözelti doğal ve zorlanmış konveksiyonların etkisi altındadır. Reaksiyon devam ederken difüzyon tabakası (ℓ)'nin kalınlığı durağan bir hale ulaşıncaya kadar zamanla artar. Bu davranış bir voltamogramın bazı özellikleri için hesaplanabilir ve bunlar relaksasyon prosesleri olarak bilinir.

Elektrod potansiyellerinin yanında (A.3) ve (A.4) eşitlikleri elektrod akım çıktısının konsantrasyon gradientleri $dc_o^{\text{yüzey}}/dx$ veya $dc_R^{\text{yüzey}}/dx$ ile orantılı olduğunu gösterir.

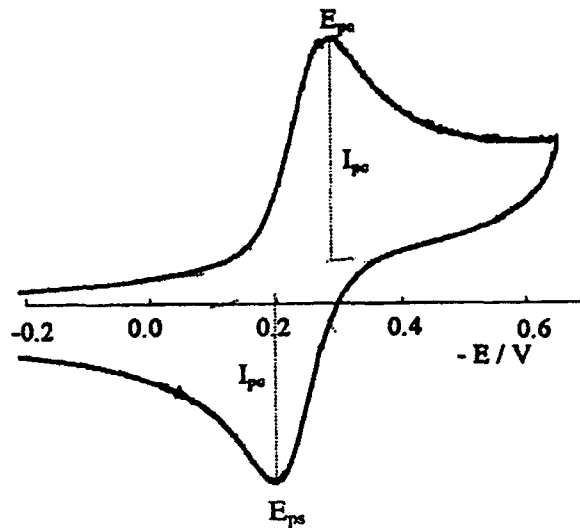
Eğer diffüzyon tabakasının konsantrasyon dağılımı hemen hemen doğrusal ise, durağan halde doğru olan bu durumun (A.5) denkleminde belirtildiği şekilde kalitatif olarak genelleştirilebileceğini söyleyebiliriz.

$$\frac{dc_o^{yüzey}}{dx} \approx \frac{c_o - c_o^{yüzey}}{\ell} \quad (A.5)$$

Bu yaklaşım, siklik voltametrede nitel değerlendirmeler için çok kullanışlıdır.

En popüler voltametrik yöntem, teorideki son gelişmeleri kapsamı ve ticari olarak geliştirilmiş cihazlarının temin edilebilmesi bakımından muhtemelen siklik voltametredir (CV). Bu teknik, hiçbir reaksiyonun oluşmadığı bir noktadan başlayıp, E° 'dan geçip diğer bir potansiyele doğru ve sonra da tekrar başlangıç potansiyeline dönecek şekilde elektrod potansiyelinin zamana göre doğrusal taranmasıdır. Bu sebeple, zaman değişkeni tarama hızı, v , ile temsil edilebilir.

Bir CV voltamogramı elektrodun yapısına ve çözeltinin konveksiyon şekline bağlı olarak ya dinamik ya da durağan bir şekilde kaydedilebilir. Geleneksel disk şeklindeki bir elektrodla durgun bir çözeltide, eğer tarama hızı durağan olmayan halin bulunduğunu gösterecek kadar yüksekse akım ileriye ve geriye doğru taramalarda farklı tepki gösterecektir. Aşağıdaki şekil tersinir bir indirgeme için tipik bir CV'yi göstermektedir (Şekil 2.78).



Şekil 2.78 Siklik voltomogram

CV, asimetrik pik şeklinde bir akım dalgası veya dalga çifti gösterir. Potansiyel tarama hızının artırılması akım çıktısını artırır ve CV'nin pik şeklini belirleyen başlıca unsur potansiyel tarama hızıdır.

Eğer potansiyel tarama hızı çok yavaşsa, difüzyon yüzeyinin relaksasyonu daima $c_o^{yüzey}$ 'deki değişikliğe bağlı olarak ilerler ve durağan hal (steady state) voltamogramı (SSV) kayıt edilir. Daha yüksek bir tarama hızında $c_o^{yüzey}$ 'deki değişiklik difüzyon tabakası relaksasyonundan daha hızlı olur; verilen bir potansiyel de daha büyük bir akım çıktısı aşağıdaki denkleme göre daha ince bir difüzyon tabakası sonucunda bulunur (A.5).

Bu, CV akımının tarama hızına bağımlılığı nedeniyledir. Öte yandan $c_o^{yüzey}$ etkin bir şekilde O'a yaklaştırıldığı zaman potansiyeldeki ek artışlar akım çıktısını artık etkilemeyecektir. Ancak, bu safhada difüzyon tabakası kararlı halden oldukça uzaktır, fakat tabaka kalınlığının artmasına yol açan relaksasyon devam eder. Yukarıdaki denkleme göre, bu CV'nin tepe şeklini oluşturacak ve akım çıktısında da bir azalmayla sonuçlanacaktır.

Benzer bir tartışma, potansiyel taraması geriye döndüğü zaman görülen tekrar yükseltgenme prosesinde ortaya çıkabilir. Ancak tarama geriye döndürüldüğünde difüzyon tabakasının sadece R'yi değil aynı zamanda O'da içerdiği belirtilmelidir. Taramanın geri döndürülmüş olmasına rağmen O'nun indirgenmesi devam eder ve R'nin yükseltgenmesi baskın unsur olduğu potansiyele tarama işleminde yaklaşıncaya kadar akım çıktısının ana unsuru olur. Bu, oksidasyon dalgasının daha küçük olan tepe akımı, ana çözeltiye difüzyon ve bu süre içerisinde yeniden yükseltgenemeyen üründen kaynaklanmaktadır.

CV ölçümlerindeki anahtar parametreler dalga şekli, tepe potansiyelleri, E_{pa} ve E_{pc} ve daha önemlisi tarama hızına bağımlılık dereceleridir. Tersinir ve quasi tersinir proseslerde, E_{pa} ve E_{pc} 'nin ortalama değerleri $E_{1/2}$ 'ye eşit veya buna çok yakındır. 25°C de $O + ne \rightleftharpoons R$ reaksiyonu gibi bir elektrod indirgenmesinin tersinir olup olmadığına karar vermek için kullanılan kriterler şunlardır.

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n \text{ mV}$

2. $|I_{pa}/I_{pc}| = 1$
3. Hem I_{pa} , hem de I_{pc} $v^{1/2}$ ile orantılıdır.
4. Hem E_{pa} , hem de E_{pc} tarama hızından bağımsızdır.
5. E_{pc} veya E_{pa} 'nın dışındaki potansiyellerde, I , $t^{-1/2}$ ile orantılıdır.

Yukarıdaki kriterlerden herhangi bir sapma kinetik komplikasyonların belirtisi olup ayrı ayrı incelenmelidir. Ancak bir durumun not edilmesi yerinde olur, sudan başka çözeltiler içinde genellikle kompanse edilmeyen ve oldukça büyük bir değerdeki çözelti direncinden kaynaklanan IR düşüşünün bir sonucu olarak ΔE_p için çoğu kez 70 ve 100 mV arasında tipik değerler gözlenir. IR kompensasyon teknikleri mevcut ise de her zaman güvenilir değildirler ve ölçülen ΔE_p değerlerini aynı şartlar altında ölçülmüş bilinen bir tersinir reaksiyonun ki ile karşılaştırmak daha uygundur.

Elektrokimyasal tanıma çalışmalarında sık karşılaşılan kinetik bir durum EC mekanizması olarak adlandırılır ki burada elektron transferini takiben kimyasal mekanizma meydana gelir. Bir çeşit kimyasal reaksiyon ligandın oksidasyon hal değişimi sonucunda kompleksleşme veya kompleks ayrışmasının meydana gelmesidir. Diğer bir tip reaksiyon, iyon çifti oluşumu hali gibi, konuk türler ile redoks merkezi arasında gerçekleşen elektron transferinden sonraki reaksiyondur. Her iki durumda da elektron transfer reaksiyon ürünü kimyasal reaksiyon da sarfedildiğinden elektron transferi hızlıdır, fakat onun geri dönüşüm prosesi oldukça yavaş olur. Buna karşılık CV'de görülen değişimler, ileri tarama dalgası tarama yönüne zıt yönde kayar, geri dönüş taraması daha küçük olur ve kaybolur.

Tamamiyle tersinir olmayan bir reaksiyon için, pik potansiyeli CV'den alınan tek bir potansiyel parametresi olan bir tek akım dalgası olacaktır. Bu durumda, tepe potansiyeli muhtemelen tarama hızına bağlı olacağından, sadece SSV tarafından elde edilebilen $E_{1/2}$ 'yi değerlendirmek için kullanılamaz. Ancak, pik potansiyeli ve onun bağlı olduğu tarama hızının belirlenmesi $E_{1/2}$ değerinin ifadesinden daha az önemli olduğu anlamına gelmez ve daha kapsamlı bilgiler her iki veriyi de birlikte sunup, tarama hızındaki ve diğer deneysel şartlardaki değişimler sonucunda ortaya çıkan farkların araştırılmasını da içerebilir.

2.7 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı kimyada üzerinde önemle durulan konulardan birini, tetrapirel türevleri olarak gruplayabileceğimiz porfirazinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler oluşturmaktadır. Porfirazin olarak da adlandırılan tekraazaporfirinler (TAP) ise 1952'den sonra, kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. TAP bileşikler, organik solventlerde ftalosiyeninlerden çok daha fazla çözünürler. 1980'den itibaren ditiyomaleonitril disodyum tuzundan çıkılarak porfirazin sentezi üzerinde yoğun araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Tetrapirel türevlerinin ferrosen grupları ile kombinasyonu son yıllarda ftalosiyenin ve porfirinler için denenmiş, periferik konumda ki organometalik grupların elektrokimyasal özelliklerinin makrohalkadaki π -elektronları ile etkileşime girip girmediği araştırılmıştır. Bu etkileşimin, ferrosen ve tetrapirel çekirdeği arasındaki köprü grubunun uzunluğu ile yakından ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu konunun porfirazinler takdirindeki durumunun incelenmesi bu tezin ana konusunu oluşturmaktadır.

Bu çalışmada ditiyomaleonitril disodyum tuzundan çıkılarak ferrosen süstitüe porfirozinlerin sentez edilmesi amaçlanmıştır. Hedeflenen porfirazinin sentezi için ilk önce Mg-alkolat ortamında bu metal iyonunun template etkisi sonucu oluştuğundan magnezyum-porfirazin türevi olacak, daha sonra ferrosenin uygun monokarboksilik asit türevi ile muamele edilecektir.

Ferrosen süstitüe magnezyum porfirazinin asitle muamelesi metalsiz porfirazin verecektir. Diğer metal türevlerinin hazırlanması metalsiz porfirazin üzerinden olacaktır. Ayrıca bu sentez edilen tüm porfirazinlerin elektrokimyasal çalışmaları da incelenecektir.

Elde edilen bileşikler elementel analiz, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle ve UV-görünür bölge spektrofotometresi gibi spektroskopik yöntemler ile incelenecek ve yapıları ortaya konulacaktır.

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Maddeler

Sodyum siyanür, dimetil formamid, karbonsülfür, iso-bütanol, dietil eter, fosforpentoksit, kloroform, metanol, iso-propil alkol, benzen, mutlak alkol, 2-bromo etanol, t-butil metil eter, Mg talaşı, n-propil alkol, iyot, sodyum karbonat, sodyum sülfat, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran, etilasetat, heptan, hegzan, diklormetan, ferrosen, asetikanhidrit, fosforik asit, aseton, piridin, sodyum hidroksit, glacial asetik asit, hidroklorik asit, disikloheksilkarbodiimid, silikagel, trifloroasetik asit, amonyak, 2-klor etanol, Co(II) asetat, Zn(II) asetat, Cu(II) asetat Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir. Gerekli olan solventler kullanılmadan önce azot altında literatürlerde belirtildiği şekilde saflaştırılmışlardır (*Ref: Purification of organic compounds).

3.2. Aletler

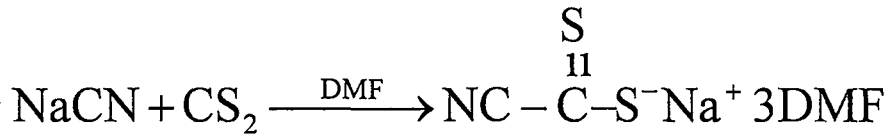
İnfrared spektrofotometresi	:Mattson 1000 FTIR	} Anorganik Kimya ABD.
Ultraviole-visible spektrofotometresi	: Unicam UV/VIS	
Elementel Analiz	:Carlo-Erba 1106 TUBİTAK-MAM	
NMR Spektrometresi	:Brucker AM 300 MHz	} Oxford Üniv.
	:Varian-Unity 500 MHz	
Kütle Spektrometresi	:VG ZAB Spec TUBİTAK-MAM, Oxford Üniv.	
Elektrokimya Çalışmaları 273	: Princeton Applied Research Potentiostat/ Galvanostat Model 273	} Oxford Üniv.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1. Sodyumsiyano ditiyo formiyat sentezi [57]

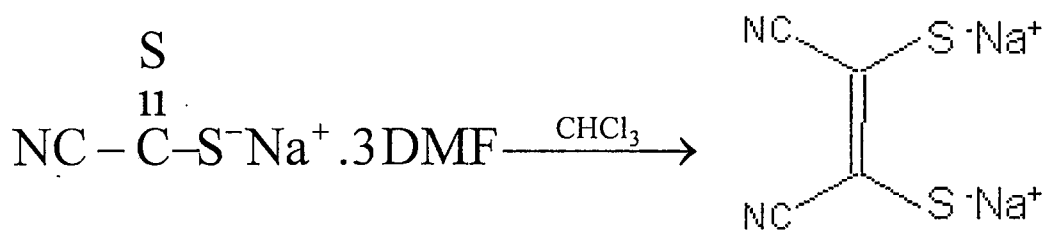
4.9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 30 ml DMF içerisinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 ml (7,6 g, 0,1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobutanol ile doldurulup ürün çözününceye kadar ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN'den kurtarmak için çözelti sıcakken süzülür. Çözelti soğumaya bırakıldığında uzun iğne halinde ürün kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 31 g (%91). Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir.



4.1.2. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi [57]

34.5 g (0.1 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 110 ml CHCl₃ da çözülüp süzüldüğünde koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 4-5 gün kendi haline bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanol de çözülür, eter ilavesi ile ürünün çökmesi sağlanır. Limon sarısı kristaller oluşur. Su ve metanolde hafif, etanol

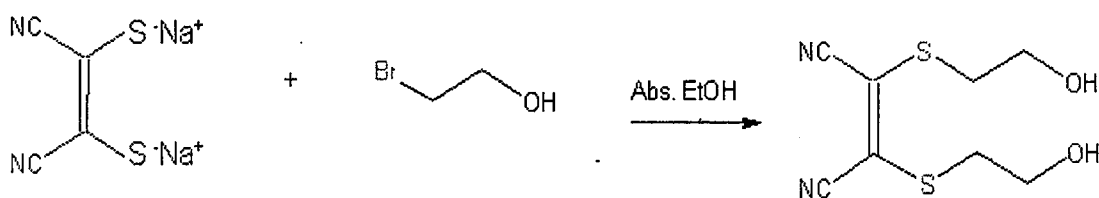
de iyi, isopropil alkol de az çözünür. Dietileter, benzen ve CHCl_3 da çözünmez. 300°C de erimeden bozunur. Verim 9 g (%96)



4.1.3. 1,2-bis (2-hidroksietiltiyo) maleonitril sentezi 1

5.58 g (0.03 mol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 200 ml mutlak alkolde çözülür ve 7.5 g (4.28 ml, 0.032 mol) 2-bromoetanol azot altında ilave edilir. Oda sıcaklığında 3 gün tutulan reaksiyon karışımı süzülür ve süzüntüden alkol uçurulur. Yağimsı kalıntı t-butil metil eter ile muamele edilir ve t-butil metil eter uçurulur. Yağimsı ürünün bir müddet kendi haline bırakıldığında katılaştığı görülür ve soğuk dietileter ile çalkalanıp süzüldüğünde beyaz iğne kristaller sentez edilir. Verim 4.49 g (~%65) (E.N:63°C). Maddeye ait IR, ^1H NMR spektrumları ekte mevcuttur.

Elementel Analiz	C	H	N
% Teorik	41.71	4.38	12.16
% Pratik	41.67	4.45	12.08



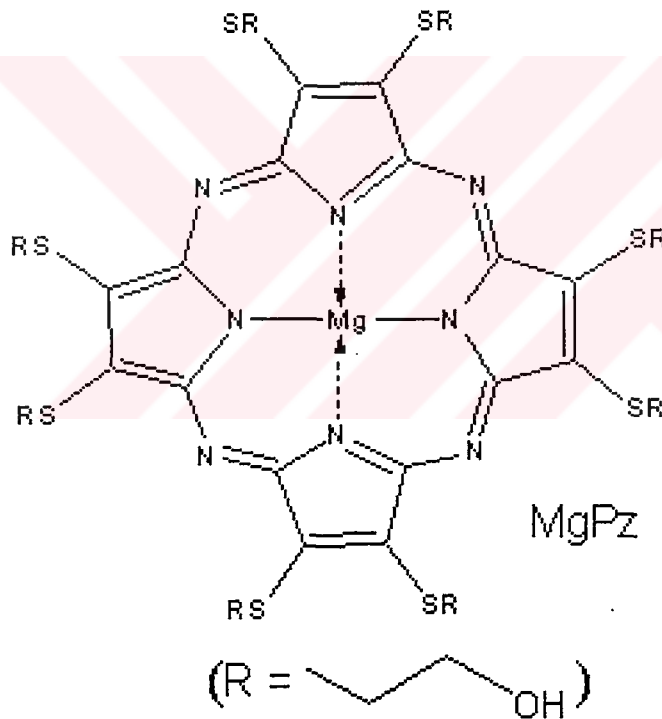
4.1.4. [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$] magnezyum (II) sentezi: MgPz 2

0,368 g (15,33 mmol) Mg n-propil alkolde geri soğutucu altında çözülür. Başlangıçta bir miktar iyot ilavesi de yapılır. Renk gri bulanık hale gelince N_2 altında 5,3 g (23 mmol) 1,2-bis (2-hidroksietiltiyo) maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 6 saat geri soğutucu altında tutulur ve reaksiyon kesilir kesilmez sıcakta süzülür. Kalıntı bol sıcak n-

propil alkolde yıkanır (~100 ml). Süzüntüler alınır ve solvent rotada uçurulur. Balondaki kalıntı %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ile muamele edilir. Bol su ile yıkanır ve kalıntı kurutulur. Metanol de çözülür ve süzülür. Solvent uçurulur. Koyu mavi renkli viskoz ürün kromatografi ile saflaştırılır (1/50 metanol/ CHCl_3). Ürün metanol, etanol, n-propil alkol, DMF, DMSO, THF de oldukça iyi çözünmekte, etil asetat, benzen, heptan, hegzan, kloroform ve diklormetanda ise çözünmemektedir. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_2\text{Mg}$.

Verim: 3.8 g (%71). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumu ekte mevcuttur.

Elementel Analiz	C	H	N
% Teorik	40.67	4.23	11.86
% Analiz	40.59	4.25	11.78

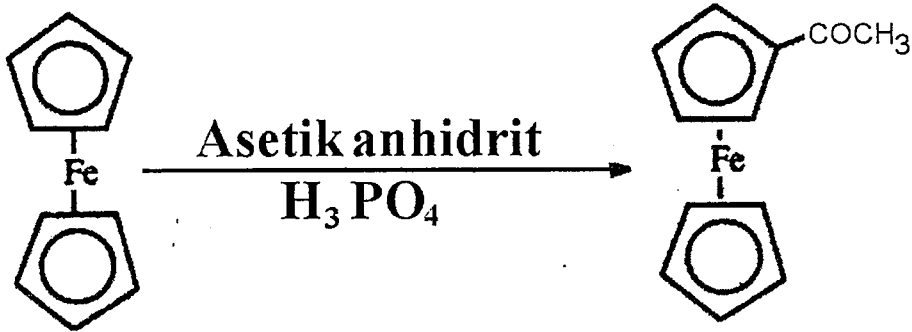


Şekil 4.1 Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazin

4.1.5. Asetil Ferrosen Sentezi [58]

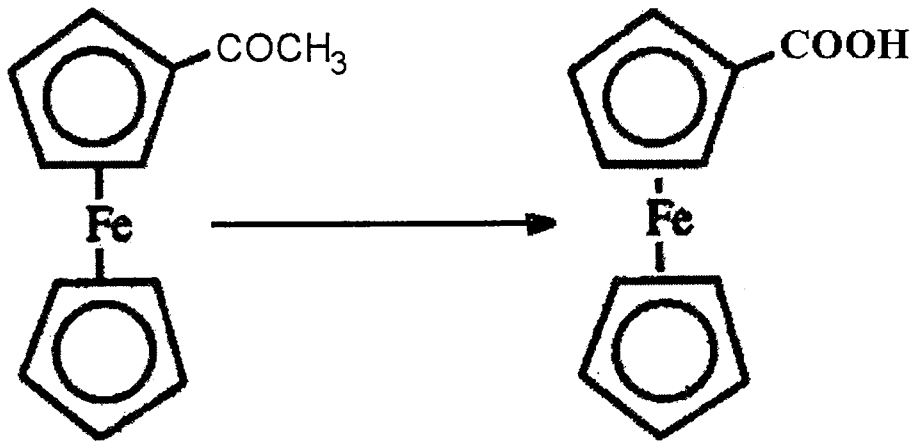
9.3 g (0.05 mol) ferrosen 25 ml asetikanhidrit ve 2 ml %85'lik H_3PO_4 ile 100°C de ısıtılır. Reaksiyon 15 dakika sonra kesilir ve soğutularak buzlu suya dökülür. Karışım bir gece bekletilip Na_2CO_3 çözeltisi ile nötralleştirildikten sonra süzülür ve bol su ile yıkanır. Kahverengi kristaller P_2O_5 üzerinden kurutulur. n-heptan ile tekrar

kristallendirilebilir. Verim 9.4 g (~%80) E.N: 85-86°C. Alkol, eter ve aseton da oldukça iyi çözünmektedir.



4.1.6. Ferrosenkarboksilik asit sentezi [59]

2.28 g (0.01 mol) asetil ferrosen ve 2.794 g (0.011 mol) I₂, 6 ml pridin içerisinde yaklaşık 12 h oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra karışım 90 dakika 100°C de ısıtılır. Katılaşıp ürüne oda sıcaklığında 0.6 N NaOH çözeltisi ilave edilir ve 24 h karıştırmaya bırakılır. Sonra 1 saat 90°C de tutulan karışım süzülür. Süzüntü glasial asetik asitle asitlendirilir. Çöken kısım alınır ve eterde çözülür. Eterli kısım Na₂CO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilerek Na₂CO₃ fazına alınır, ve buradaki çözelti HCl ile asitlendirilir. Çöken kısım süzülür ve bol su ile yıkanır, kurutulur. Verim 0.5 g (~%22) ürün 208.5°C de erimeden bozunmaktadır. CHCl₃ dan tekrar kristallendirilebilir.

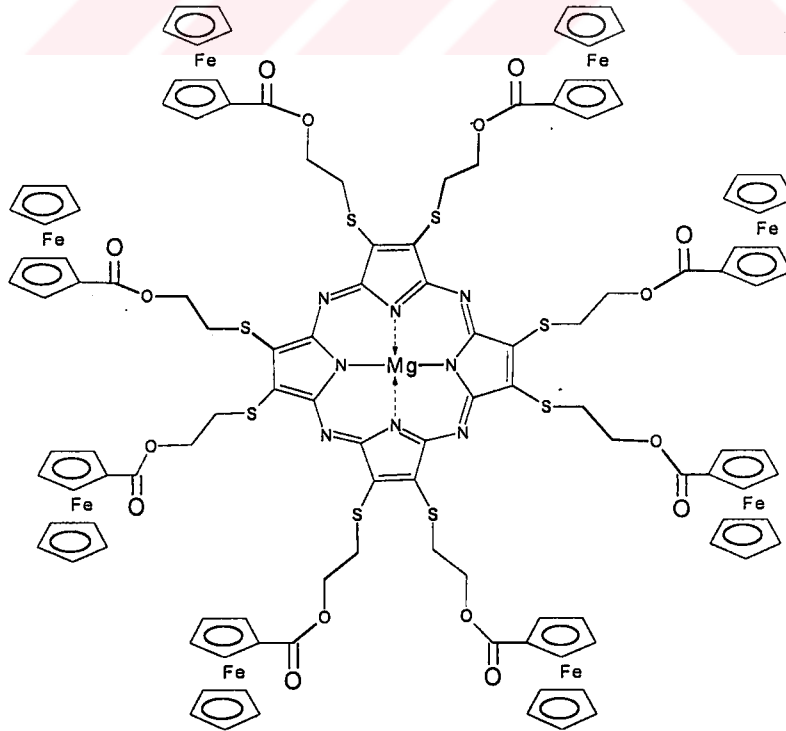


4.1.7. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis[2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo]porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴} magnezyum (II) sentezi: MgPz₁

3

0.472 g (0.5 mmol) MgPz, 2.208 g (12 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0.086 g (0.5 mmol) p-toluen sülfonik asit ve 2.760 g (12 mmol) ferrosen karboksilik asit 50 ml kuru pridin de oda şartlarında azot altında çözülür. Reaksiyon 72 h devam ettirilir. Karışım süzülür ve solvent uçurulur. Kloroform fazına alınan ürün %10 Na₂CO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı destile su ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Solvent vakumda uçurulur. Ürün soğuk etil alkol ile birkaç kez yıkanarak DCCI ve reaksiyona girmemiş ferrosenkarboksilik asit fazlasından uzaklaştırılır. Katı olarak ele geçen ürün kurutulur ve silikajelde kromatografi ile saflaştırılır (1/50 metanol/CHCl₃). C₁₂₀H₁₀₄N₈O₁₆S₈Fe₈Mg verim: 0.4 g (%30) Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumu ¹H NMR, ¹³C NMR ve Mass spektrumları ektedir.

Elementel Analiz	C	H	N
% T	54.55	3.97	4.24
% P	54.51	3.92	4.28



Şekil 4.2. Ferrosen süstitüe porfirazin (MgPz₁)

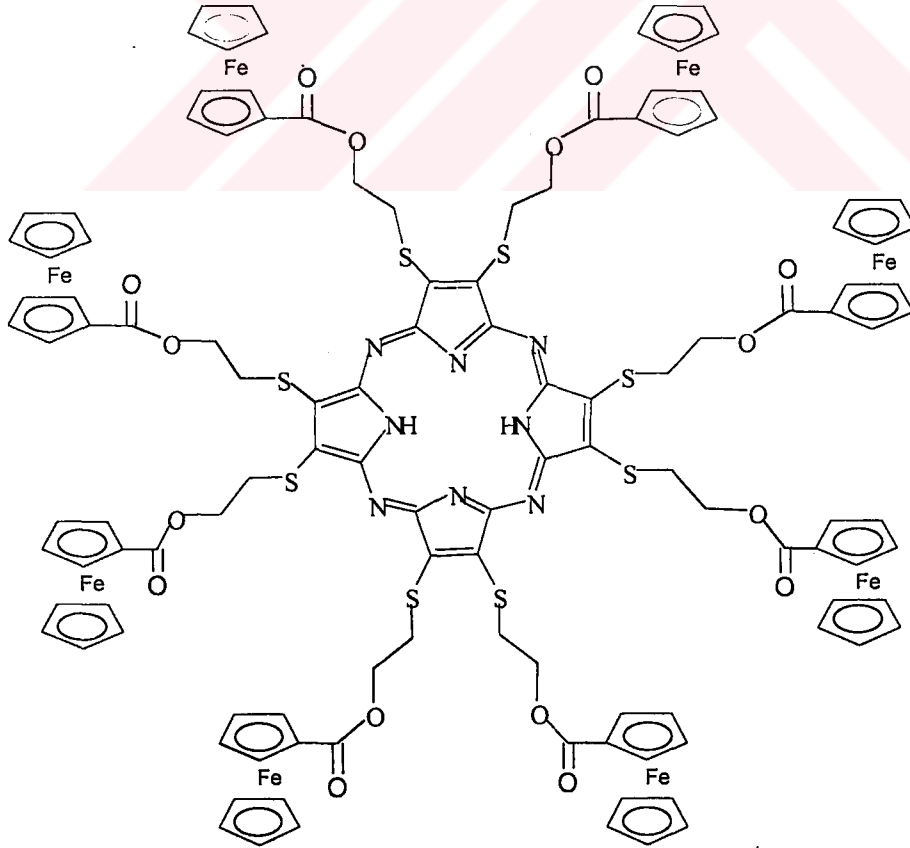
4.1.8. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo] 21H 23H porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴} H₂Pz_I sentezi 4

0.2640 g (0.1 mmol) MgPz_I 2 ml CF₃COOH içinde oda sıcaklığında çözülür. 3 h sonra buzun üzerine damla damla ilave edilir ve %25'lik NH₃ çözeltisi ile muamele edilerek çöktürülür, süzülür. Ürün en son bol destile su ile yıkanır. Etil alkol ile temizlenen ürün eter ile kurutulur, kromatografi ile saflaştırılır (silikajel, 1/30 metanol/CHCl₃). Ürünün rengi patlıcan moru şeklindedir. C₁₂₀H₁₀₆N₈O₁₆S₈Fe₈ .

Verim: 0.170 g (~%65).

Ürün 2-kloretanol, kloroform ve diklormetan gibi solventlerde oldukça iyi çözünmektedir. Maddenin IR, NMR, kütle, UV-vis spektrum sonuçları ekte mevcuttur.

Elementel Analiz	C	H	N
% Teorik	55.00	4.05	4.27
% Analiz	54.96	4.03	4.29



Şekil 4.3. Metalsiz porfirazin

4.1.9. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis[2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyo]

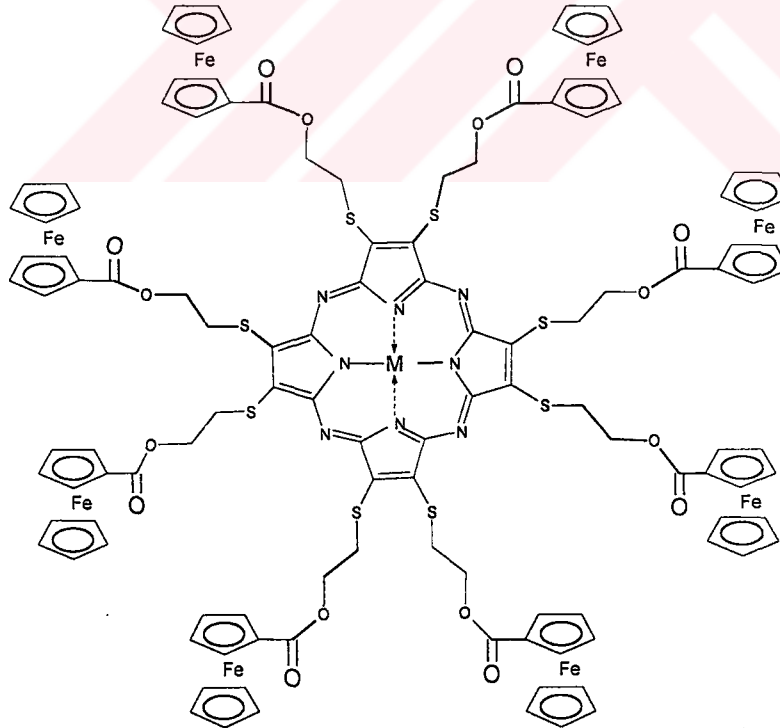
porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } kobalt (II) sentezi: CoPz_I

5

0,2618 g (0.1 mmol) H₂Pz_I'nin 10 ml 2-klor etanoldeki karışımına 0.18 g (1 mmol) susuz Cq (OAc)₂'in 15 ml etanoldeki çözeltisi azot altında ilave edilir. 4 h geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş Co(OAc)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülür, CHCl₃ ile yıkanarak porfirazin süzünüye alınır. Birleştirilen süzünümler vakumda tamamen buharlaştırılır. Balondaki kalıntı az miktarda CHCl₃ da çözülüp hegzan üzerine damlatılarak çöktürülür. Sonuçta mavi renkli ürün silikajel de kromotografi ile saflaştırılır (1/20 metanol/CHCl₃). C₁₂₀N₁₀₄N₈O₁₆S₈Fe₈Co. Verim: 0.1 g (%40).

Ürün kloroform, diklormetan gibi solventlerde oldukça iyi çözünmektedir. Bu maddeye ait IR, UV-görünür bölge spektrumları ektedir.

Elementel Analiz	C	H	N
% Teorik	53.79	3.88	4.18
% Analiz	53.76	3.90	4.15



M = Co, Zn, Cu

Şekil 4.4 Metal porfirazin türevleri

4.1.10. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis[2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyol]

porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } çinko (II) sentezi: $ZnPz_I$ 6

0.2618 g (1 mmol) H_2Pz_I 'nin 10 ml 2-kloretanoldeki karışımına 0.183 g (1 mmol) susuz $Zn(OAc)_2$ 'ın 15 ml etanoldeki çözeltisi azot altında ilave edilir. 5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş $Zn(OAc)_2$ tuzundan ibaret çökelti süzülür, $CHCl_3$ ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler vakumda tamamen buharlaştırılır. Balondaki kalıntı az miktarda $CHCl_3$ da çözülüp hegzan üzerine damlatılarak çöktürülür. Sonuçta mavi renkli ürün silikajelde kromotografi ile saflaştırılır (1/20 metanol/ $CHCl_3$). $C_{120}N_{104}N_8O_{16}S_8Fe_8Zn$. Verim: 0.110 g (%35).

Ürün kloroform, diklormetan gibi solventlerde oldukça iyi çözünmektedir. Bu maddeye ait, IR, kütle ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir.

Elementel Analiz	C	H	N
% Teorik	53.67	3.87	4.17
% Analiz	53.64	3.90	4.15

4.1.11. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis[2'-(ferrosenkarboksi)etiltiyol]

porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } bakır (II) sentezi: $CuPz_I$ 7

0.2618 g (1 mmol) H_2Pz_I 'nin 10 ml 2-klor etanoldeki çözeltisine 0.181 g (1 mmol) susuz $Cu(OAc)_2$ 'ın 15 ml etanoldeki çözeltisi azot altında ilave edilir. 5 h geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş $Cu(OAc)_2$ tuzundan ibaret çökelti süzülür, $CHCl_3$ ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler vakumda tamamen buharlaştırılır. Balondaki kalıntı az miktarda $CHCl_3$ da çözülüp hegzan üzerine damlatılarak çöktürülür. Sonuçta mavi renkli ürün silikajel de kromotografi ile saflaştırılır (1/20 metanol/ $CHCl_3$). $C_{120}N_{104}N_8O_{16}S_8Fe_8Cu$. Verim: 0.098 g (~%30).

Ürün kloroform, diklormetan gibi solventlerde oldukça iyi çözünmektedir. Bu maddeye ait IR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir.

Elementel Analiz	C	H	N
% Teorik	53.70	3.88	4.18
% Analiz	53.68	3.90	4.16

4.2. Ferrosen Sübstitüe porfirazinlerin elektrokimyasal incelenmesi

4.2.1. Çalışma Şartları

CaH₂ üzerinden kurutulmuş ve destile edilmiş olan asetonitril ve diklormetan solvent olarak 1:1 oranlarında kullanılmıştır. Bu solvent karışımının seçilmesinin nedeni ligandın diklormetanda çözünmesi fakat asetonitril içinde çözünmemesindendir. Asetonitrile yük transferi için ve ölçüm aralığının daha geniş olmasından dolayı ihtiyaç duyulmuştur.

10 ml 0.1 M tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBABF₄) çözeltisi destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Bir camımsı karbon çalışma elektrodu, platin elektrod ile beraber kullanılmıştır. Referans elektrodu TBA-BF₄ ile AgNO₃ içinde gümüş telden bir Ag/Ag⁺ akımını sağlayacak şekilde oluşturulmuştur. Çözeltiden CV ölçümleri alınmadan önce argon gazı geçirilip hava ile irtibatı engellenmiştir. Tarama hızları 20 mVs⁻¹ dan 1000 mVs⁻¹ a adım adım hızların artırılması ile elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tetrapirel türevleri arasında önemli yer tutan ftalosiyeninler, porfirinler ve porfirazinler, şiddetli renklerinden dolayı pigment ve boyar madde olarak kullanıldıkları gibi başka pekçok önemli ileri teknoloji uygulamaları için de yaygın uygulama alanları bulmaktadırlar. Burada özellikle katalitik ve elektrokatalitik uygulamalar açısından örnek teşkil edebilecek yeni malzemelerin sentezi amaçlanmıştır.

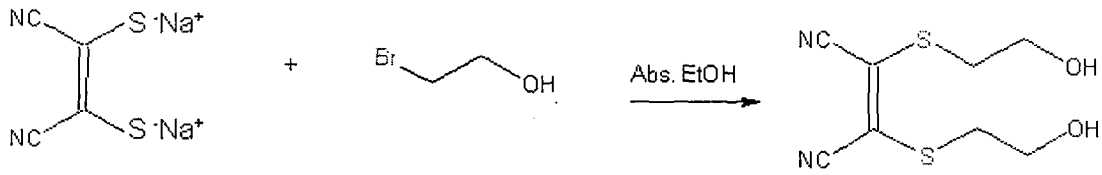
Ferrosen, elektrokimyasal açıdan karakteristik özellikleri nedeniyle kendi başına bir standart olarak değerlendirilebildiğinden, ftalosiyenin ve tetrafenilporfirin çekirdeklerine ve arganometalik grup eklenmek suretiyle hem ferrosenler arasındaki, hem de ferrosen-tetrapirel yapısı arasındaki etkileşimler incelenmiş; ayrıca ferrosen gruplarının standart elektrokimyasal davranışlarına göre tetrapirel ünitesinin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir [60-63].

Bu çalışmada ilk defa porfirazinin sekiz adet ferrosen grubu ile süstitüsüyonu sonucunda elde edilen ürünlerin yapısal özellikleri ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

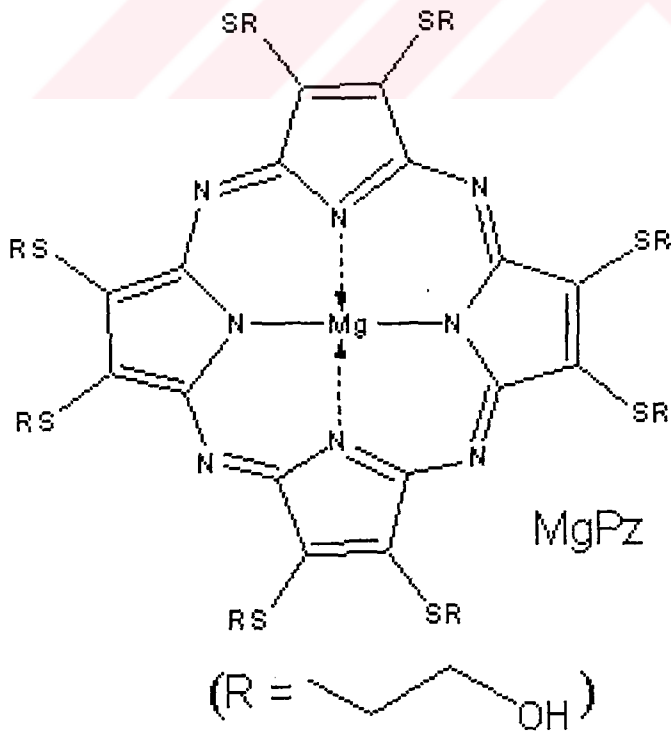
Sentez çalışmalarında çıkış bileşiği olarak düşünölen ditiyomaleonitril disodyum tuzu, sodyum siyanür ve karbonsülfürden iki adımda hazırlanmıştır. Bu bileşikteki tiyolat gruplarının alkillenmesi sonucu elde edilen doymamış 1,2-disiyano bileşikleri pek çok porfirazin sentezinde başarıyla kullanılmış ve hacimli elektron-donor bir grup olarak tiyoeterlerle süstitüe olmuş porfirazinlerin optik özellikleri ve kimyasal kararlılıkları artmıştır.

Genel olarak süstitüe porfirazin türevlerinin sentezinde uygulanan yöntem, doymamış dinitril bileşiği halinde iken süstitüentlerin yapıya eklenmesi ve bunu takiben siklotetramerizasyonun gerçekleştirilmesidir [64-69]. Ancak daha önceki bazı çalışmalarda karşılaşıldığı gibi dinitril üzerindeki hacimli süstitüentler siklotetramerizasyonun oluşmasını sterik olarak engellemektedirler [70]. Aynı

durumla bu çalışmada da karşılaşıldığından, ditiyomaleonitril disodyum tuzunun önce reaktif uç taşıyan bir alkil grubu ile reaksiyona sokularak porfirazin oluşumuna geçilmesi yöntemi benimsenmiştir. Daha önce 3-bromopropanol ve daha yüksek homologları ile denenen yöntem [71], bu çalışmada ilk defa 2-bromoetanol ile yürütülmüştür. 1,2-Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (1), disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 2-bromoetanol ile mutlak alkol etanol içerisinde oda sıcaklığında yaklaşık 3 gün süren reaksiyonundan elde edilmiş ve dietileterde rekristalizasyon sonucu verim %65 olmuştur.



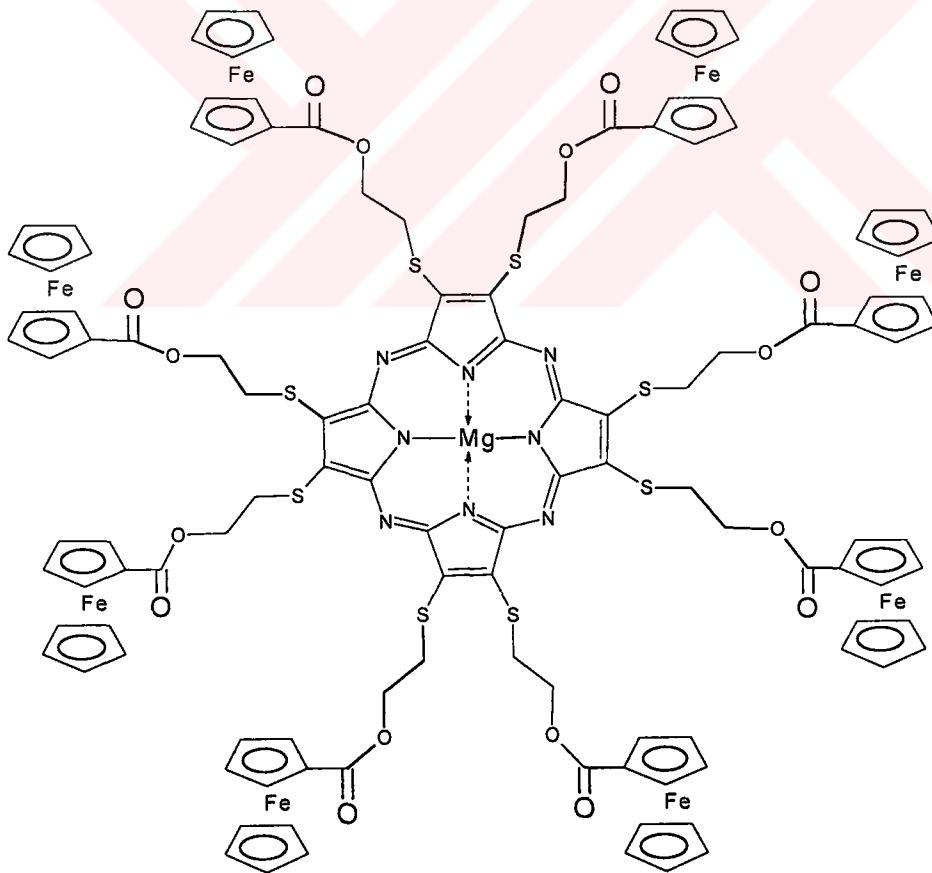
1 bileşiğinin magnezyum propanolat varlığında propanol içerisindeki reaksiyonu çok hızlı gelişir ve çözelti kısa bir sürede koyu mavi renk alır. Reaksiyonun tamamlanması için karışım yine de 6 saat kaynama sıcaklığında tutulmuştur. Dendrimerik yapılarda kullanılan adlandırmaya benzer şekilde bu ürünü "birinci kuşak porfirazin (MgPz)" olarak adlandırabiliriz [72-73] (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazin

Metanol, etanol, pridin de çok iyi çözünen MgPz'in IR spektrumunda periferale hidroksietilü-süstitüentlerine ait titreşimler $\nu(\text{O-H})$ 3300, $\nu(\text{C-H})$ 2920-2810 ve $\nu(\text{C-O})$ 1660 nm'de ortaya çıkmaktadır. UV-Görünür bölge spektrumunda da Q bandı 666 nm'de ve B bandı 370 nm'de çıkmakta olup, alkiltü süstitüe porfirazinler için tipik değlerdedir [74].

MgPz'den bu çalışmanın ana hedefini oluşturan ferrosen süstitüe porfirazinlere geçmek için önce asid klorürü halindeki ferrosen reaktantını MgPz'in -OH grupları ile esterleştirme reaksiyonu düşünölmüş, ancak değışik solventler ve çok kuru ortamlar denenmesine rağmen porfirazin üzerindeki sekiz -SCH₂CH₂OH grubundan ancak üç veya dört tanesinin esterleştirilebildiği görölmüşür. Bunun üzerine farklı esterleştirme reaksiyonları incelenmiş, en uygun yöntemin çok etkin su çekici bir bileşik olarak davranan disikloheksilkarbodiimid (DCCI) kullanılarak gerçekleştirilebileceği görölmüşür [71] (Şekil 5.2).



MgPz₁

Şekil 5.2 Ferrosen süstitüe porfirazin

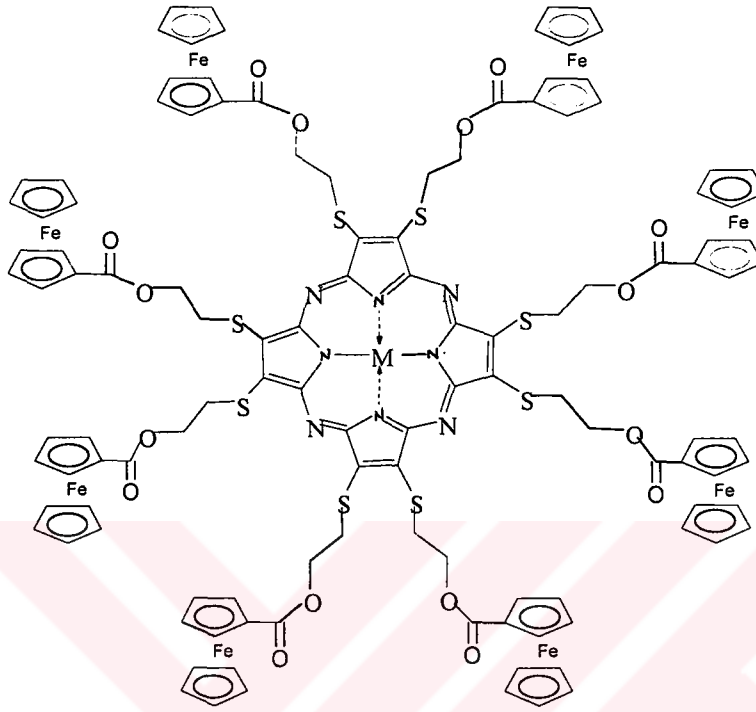
Çok iyi kurutulmuş MgPz, stokiometrik olarak gereken miktarın üç katı Fc-COOH ve aynı miktarda DCCI ile katalitik miktarda toluen-p-sulfonik asid içeren karışım kuru piridin içerisinde oda sıcaklığında ~3 gün karıştırıldığında bütün -OH gruplarının ferrosen karboksilik esterine dönüştüğü tesbit edilmiş ve silikajel üzerinde metanol:kloroform (1/50) kullanılarak ayrılan ana ürünün istenilen bileşik olduğu tesbit edilmiştir.

Sekiz ferrosen ünitesi ile süstitüe porfirazin'in (MgPz₁) yapısını aydınlatmak, elementel analiz yanında IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-görünür bölge ve kütle spektrumlarının kullanılması suretiyle mümkün olmuştur. IR spektrumu bir önceki adımdaki MgPz'ninki ile karşılaştırıldığında -OH gerilme titreşimlerine tekabül eden 3300 cm⁻¹ deki piklerin kaybolduğunu, buna karşılık 3106 cm⁻¹ de ferrosen'lere ait ν_{CH} titreşimleri ile 1685 ve 1250 cm⁻¹ de esterlere ait titreşimlerin net bir şekilde ortaya çıktığını söyleyebiliriz. ¹H NMR spektrumlarında ferrosen gruplarına ait kimyasal kayma değerlerini beklenildiği gibi 4.05'de multiplet olarak görmekteyiz. Ayrıca ¹³C NMR spektrumunda D_{4h} simetrisindeki moleküle ait carbon atomuna ait titreşimler 173.049, 158.064, 141.265, 77.000, 71.119, 69.672, 63.608, 33.070, 28.930 ppm'de çıkmıştır. Bunlardan en zayıf olanda görülen (C=O) grubuna aittir. FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon (M⁺) ait pik hesaplandığı gibi 2642'de çıktığından molekülün istenilen oktakis ferrosen süstitüe yapıda olduğu kesinlik kazanmaktadır.

Çeşitli metal iyonlarının porfirazin çekirdeğine yerleştirilmesinde genel olarak kabul gören yöntem, magnezyum türevi halinde elde edilen porfirazinin kuvvetli asidlerle muamele edilerek önce metalsiz porfirazine geçilmesi, sonra diğer metal tuzlarının aşırısı ile reaksiyona sokularak istenilen metal türevine geçilmesidir [75-76].

Bu çalışmada MgPz₁'den metalsiz türevi H₂Pz₁'ye geçmek için en kuvvetli organik asidlerden biri olan trifluoroasetik asit kullanılmıştır. H₂Pz₁'nin ¹H NMR spektrumunda süstitüentlere ait kimyasal kayma değerleri MgPz₁'deki yerlerini korurken, porfirazin halkası içerisinde 18-π elektron sistemi tarafından çok kuvvetli bir şekilde perdelenen N-H protonları beklenildiği gibi TMS'den daha kuvvetli alanda -1.75 ppm'de gözlenmiştir [75]. ES yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda 2622 (m/z)'de görülen pik (M+2)⁺ iyonuna aittir ve metalsiz porfirazin türevine geçişte süstitüentleri ile birlikte molekül bütünlüğünün korunduğunu

kanıtlamaktadır. H_2Pz_1 oluştuğunu gösteren diğer bir veri IR spektrumunda 3260 cm^{-1} de ortaya çıkan ve metallsiz tetrapirrol türevlerinde genel olarak görülen çekirdek içi N-H titreşimleridir. (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Metalli ve metallsiz porfirazinler ($M = 2H, Co, Zn, Cu$)

H_2Pz_1 den MPz_1 şeklinde gösterebileceğimiz metal türevlerine geçişte $Co(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2$ ve $Zn(OAc)_2$ tuzları kullanılmıştır. Koyu mavi-yeşil renkteki bu ürünlerin hepsi de organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Her üç bileşiğin IR spektrumları büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. $ZnPz_1$ 'nin ES yöntemi ile iyonlaştırma sonucu elde edilen kütle spektrumu 2685 (m/z) 'de mol piki vermiştir.

Aromatik yapıda $18-\pi$ elektronuna sahip porfirazinler, UV ve görünür bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-Görünür Bölge Spektrumları, tetrapirrol türevlerinde en önemli araçlardan biri olmaktadır. Zira porfirazinlerde $300-400\text{ nm}$ bölgesinde görülen B bandı ve $600-700\text{ nm}$ arasında ortaya çıkan Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Molekölün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metallo-porfirazinler tek bir tane kuvvetli absorpsiyon piki gösterirlerken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz porfirazinler aynı aralıkta eşit şiddette iki pike yarılmaktadır. Porfirazinlerdeki absorpsiyon şiddeti

için molar absorplama katsayısı ϵ 'nin 10^4 - 10^5 mertebesinde olduğunu belirtirsek aynı bölgede geçiş metali komplekslerinde görülen $d \rightarrow d$ geçişlerinden ne kadar farklı olduğu kolayca anlaşılabilir. Bu çalışmada sentez edilen ferrosen süstitüe Mg, Co, Zn ve Cu porfirazin türevlerinde Q absorpsiyon bandları beklenildiği gibi 669, 641, 671 ve 667 nm'lerde görülmüştür. B bandları ise yakın UV-görünür bölgede 345-378 nm arasında kaydedilmiştir. D_{4h} simetrisindeki bu metal komplekslerinden farklı olarak D_{2h} simetrisindeki H_2Pz_1 nin spektrumunda Q bandları 637 ve 705 nm'lerde iki kuvvetli pik halinde çıkmıştır. Bu bileşiklerde ferrosen gruplarına ait absorpsiyon ise 450 nm civarındaki geniş pik ile kendisini göstermiştir.

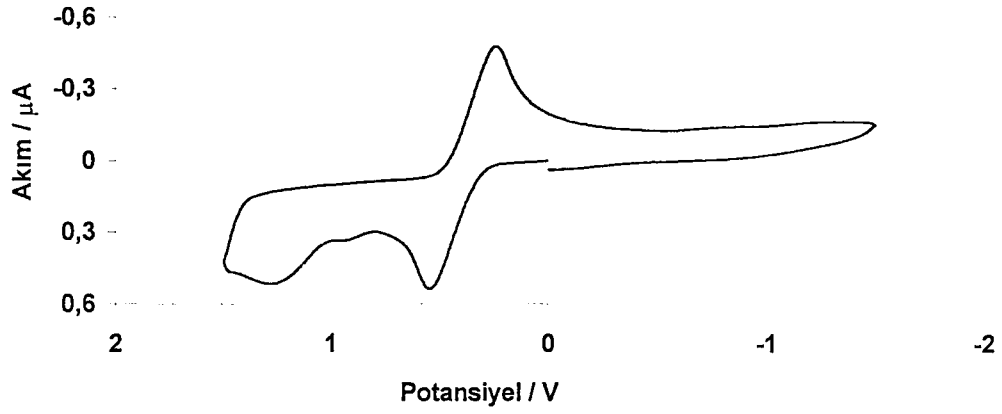
5.1. | Ferrosen Süstitüe Porfirazinlerin İndirgenme-Yükseltgenme Özellikleri

Sentez edilen komplekslerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucunda elde edilen bulgular şöyledir:

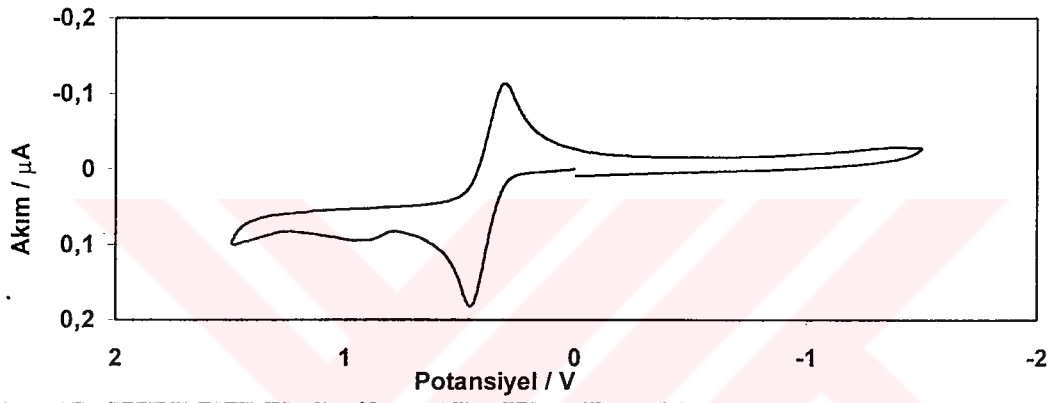
5.1.1. | $MgPz_1$

Bu kompleksin siklik voltametre ile yapılan ölçümlerinde 0 V ile +1.5 V aralığında sekiz ferrosen grubuna ait ve aynı potansiyele sahip klasik tersinir tek bir oksidasyon pikine rastlanmıştır [61, 77-78]. Bu ferrosen/ferrosenyum çifti genellikle +0,45 V civarında gözlenmiştir. Bu oksidasyon pikine karşı gelen redüksiyon piki ise +0,35 V da ölçülmüştür ve her iki pik 20 mVs^{-1} den 1000 mVs^{-1} e kadar olan tarama hızlarının tümünde gözlenmiştir. Ayrıca +1.0 V civarlarında çok nadir gözlediğimiz bir oksidasyon pikine de rastlanmıştır. Fakat bu pik her zaman kaydedilememiştir. Siklik voltametrede 0 V ile -2.0 V aralığında yaptığımız incelemelerde hiçbir redüksiyon piki gözlenememiştir. Bazı tarama hızlarında (100 mVs^{-1}) -1.45 V ta bir redüksiyon piki yapılan hassas incelemeler sonucunda zorlukla tespit edilebilmiştir.

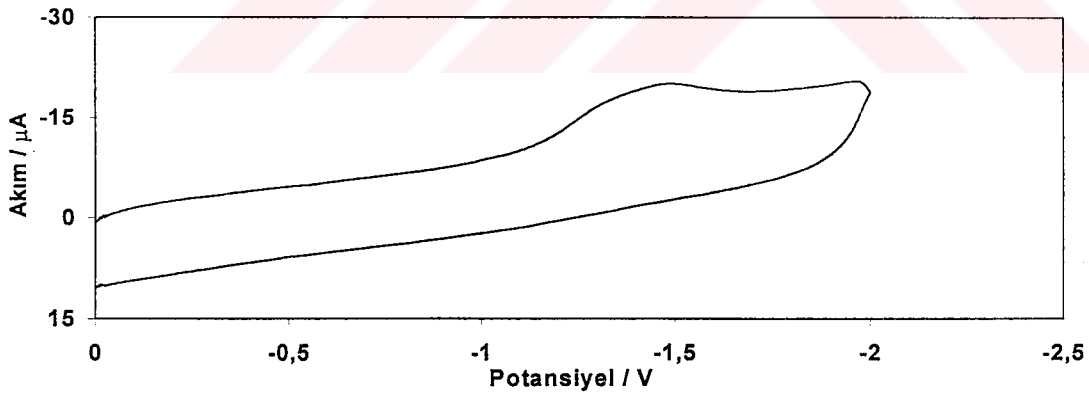
(Şekil 5.4-8).



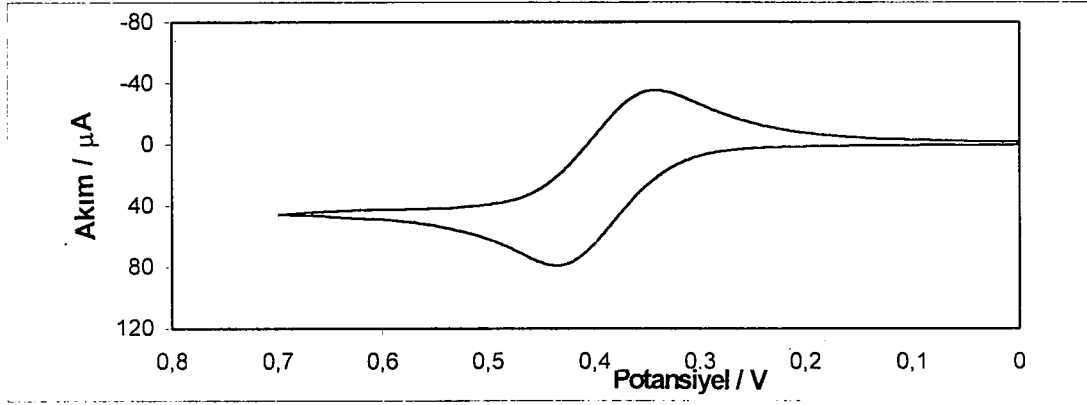
Şekil 5.4 MgPzI'nin 100 mV s^{-1} tarama hızı ile alınan CV'si



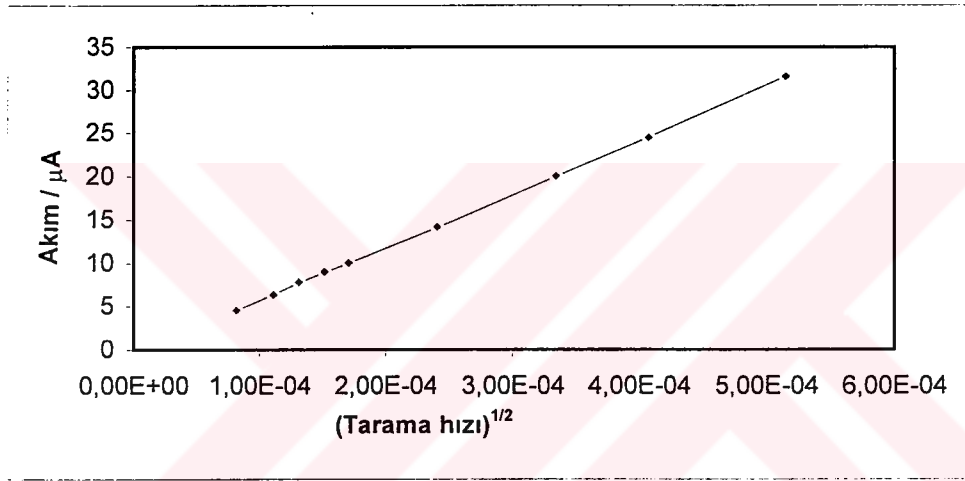
Şekil 5.5 MgPzI'nin 20 mV s^{-1} tarama hızı ile alınan CV'si



Şekil 5.6 MgPzI'nin 100 mV s^{-1} tarama hızı ile alınan CV'si



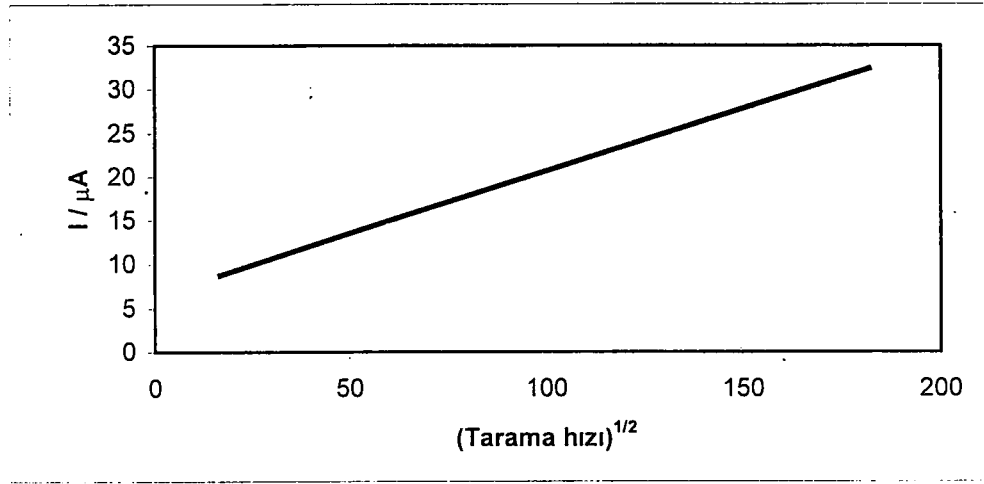
Şekil 5.7 MgPzI'nin 20 mV s⁻¹ de (ferrosenlere ait)siklik voltametrede ki çalışması



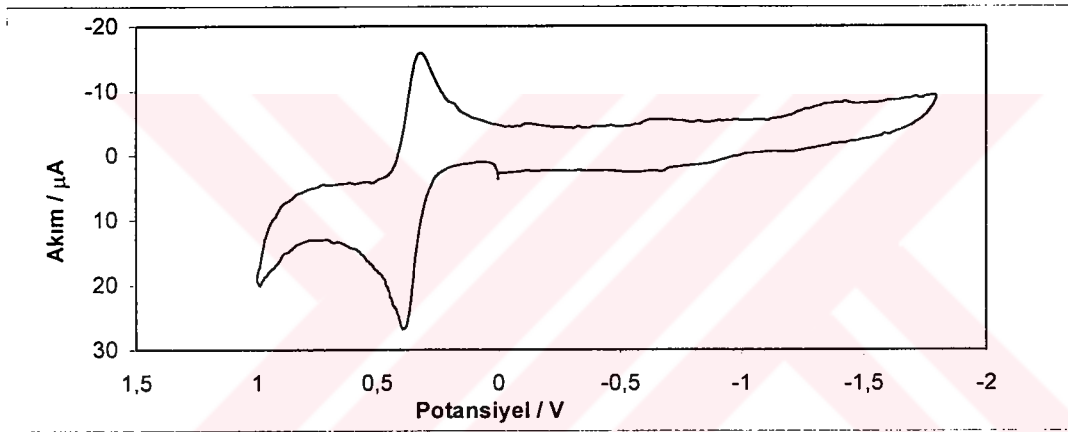
Şekil 5.8. MgPzI ferrosenlerin akıma karşı tatama hızı grafiği

5.1.2. H₂PzI

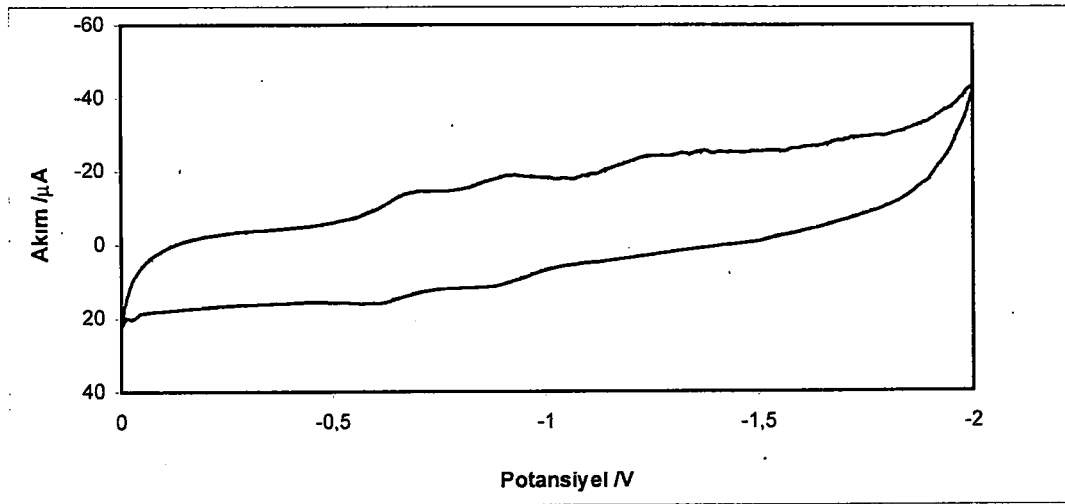
Bu kompleksin siklik voltametre ile yapılan ölçümlerinde 0 V ile +1,5 V aralığında sekiz ferrosen grubuna ait ve aynı potansiyele sahip tersinir tek bir oksidasyon pikine (+0,4 V) ve redüksiyon pikine (+0,3 V) rastlanmıştır. Bu pikler 20 mVs⁻¹ den 1000 mVs⁻¹ e kadar olan ölçüm hızlarının tümünde gözlenmiştir. Negatif bölgede yapılan incelemelerde (0 V ile -2,0 V) 200 mVs⁻¹ de 3 tane redüksiyon piki kaydedilmiş (-0,75 V, -0,93 V ve -1,3 V) ve bunlara karşı gelen iki oksidasyon piki (-0,6 V ve -0,8 V) gözlenmiştir. Bu piklerin bazıları çeşitli ölçüm aralıklarında çok net olarak kaydedilmiştir (Şekil 5.9-12).



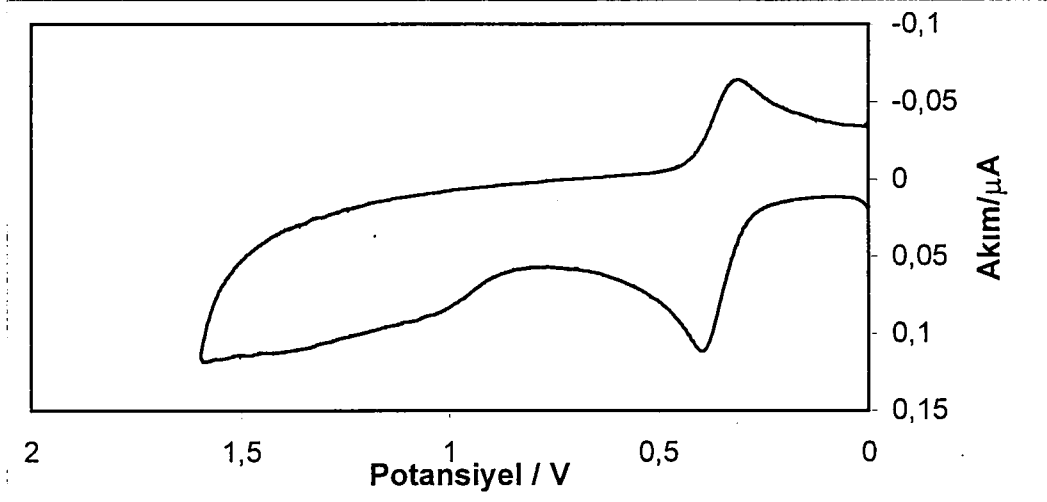
Şekil 5.9 H_2Pz_1 ferrosenlerin akıma karşı tatama hızı grafiği



Şekil 5.10 H_2Pz_1 'nin 20 mV s^{-1} tarama hızı ile alınan CV'si



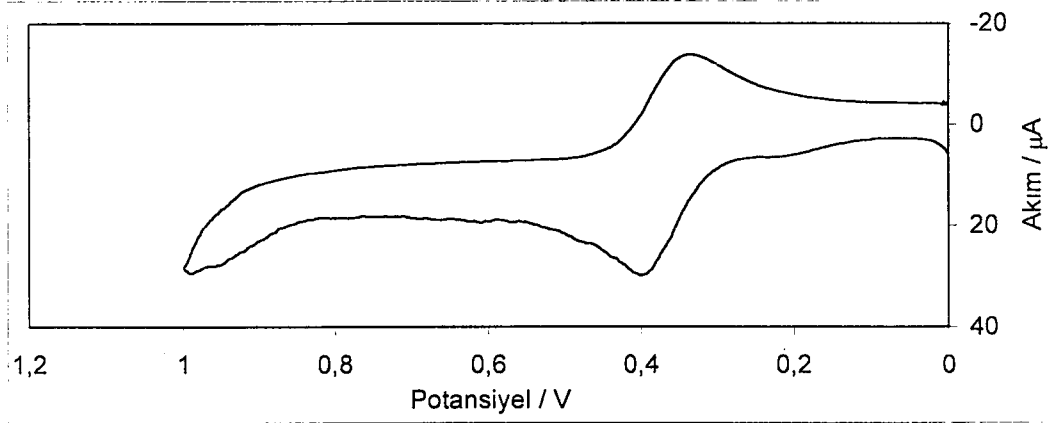
Şekil 5.11 H_2Pz_1 'nin 200 mV s^{-1} tarama hızı ile alınan CV'si



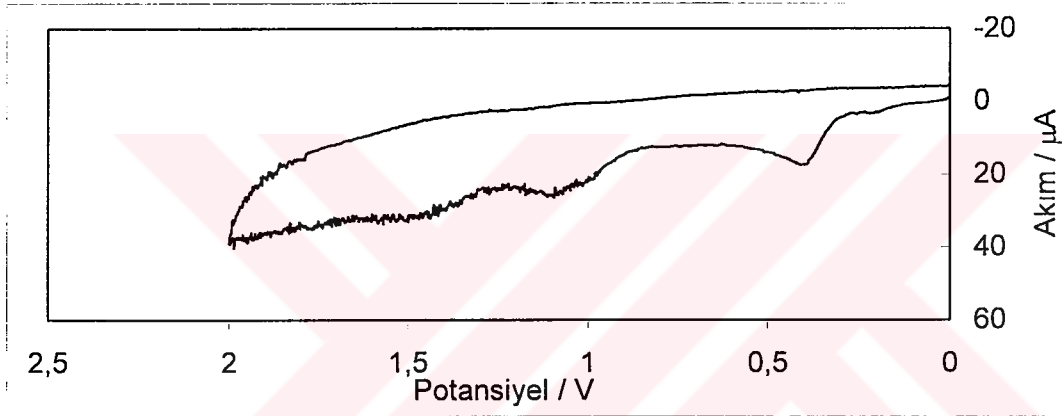
Şekil 5.12 H_2PzI 'nin 200 mV s^{-1} tarama hızı ile alınan CV'si

5.1.3. $CoPzI$

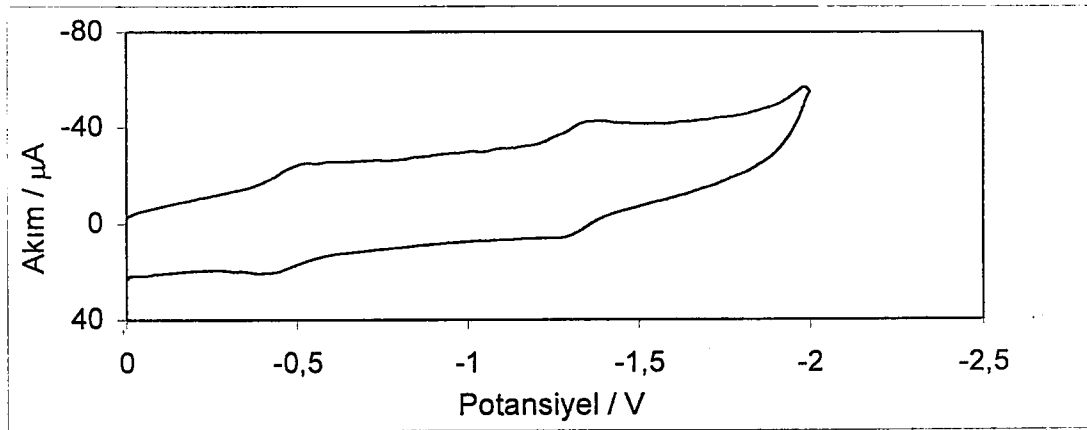
Bu komplekste de diğerlerinde olduğu gibi 0 V ile +1.5 V aralığında ferrosen gruplarına ait ve aynı potansiyele sahip tersinir tek bir oksidasyon piki (+0.4 V) ve redüksiyon piki (+0.3 V) 20 mVs^{-1} den 1000 mVs^{-1} e kadar olan tüm ölçüm hızlarında kaydedilmiştir. Fakat 0 V ile +2.0 V aralığında yapılan ölçümlerde çok farklı bir sonuçla karşılaşmıştır. Önceden belirttiğimiz gibi ferrosen gruplarına ait oksidasyon piki 40 mVs^{-1} de +0.4 V civarında gözlenmesine rağmen, herhangi bir redüksiyon pikine rastlanmamıştır. Sadece sıfıra doğru uzanan düzgün bir eğri ile karşılaşmış ve bu aralık için sistemin tersinir olmadığı anlaşılmıştır. Bu arada kayda değer diğer bir nokta aynı aralıkta iki oksidasyon pikinin daha gözlenmesidir (+1.1 V ve +1.5 V). Bu esnada çalışma elektrodunun yüzeyinin mavi bir katı ile kaplandığı ve ancak temizlenmesi sonucu tekrar ölçümlere devam edilebileceği yapılan incelemeler sonucunda anlaşılmıştır. Muhtemelen bu piklerin kobaltın yükseltgenmesine ait olabileceği kanısına varılmıştır. Negatif bölgede (0 V ile -2.0 V) yapılan ölçümlerde ise iki redüksiyon piki (-0.5 V ve -1.37 V) ve iki oksidasyon piki (-0.38 V ve -1.27 V) bütün ölçüm hızlarında gözlenmiştir (Şekil 5.13-15).



Şekil 5.13 CoPzI'nin 40 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si



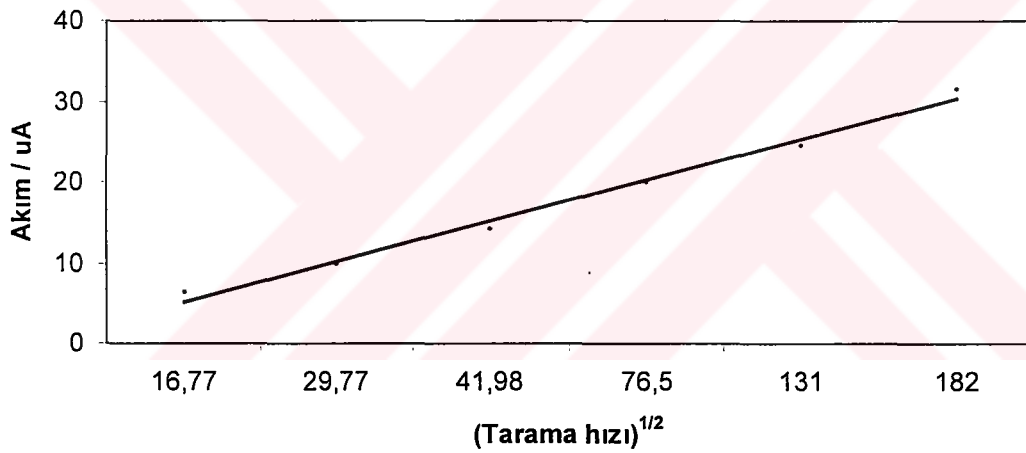
Şekil 5.14 CoPzI'nin 40 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si



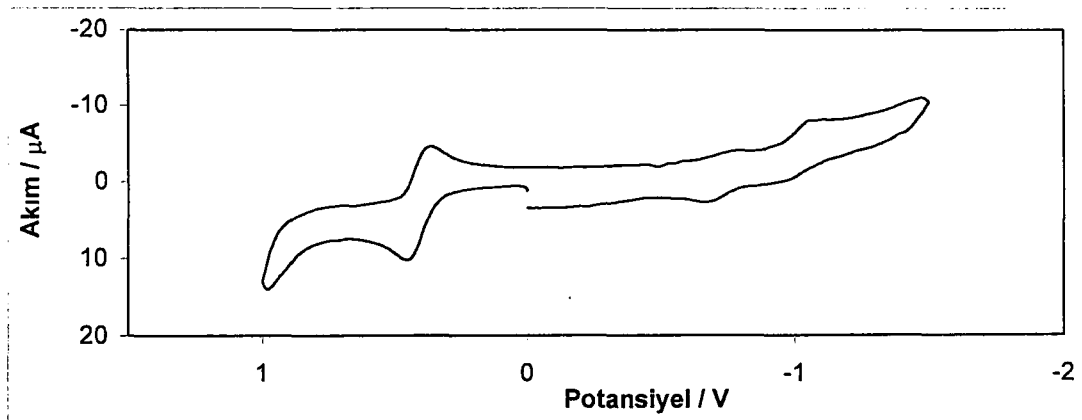
Şekil 5.15 CoPzI'nin 400 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si

5.1.4. CuPz₁

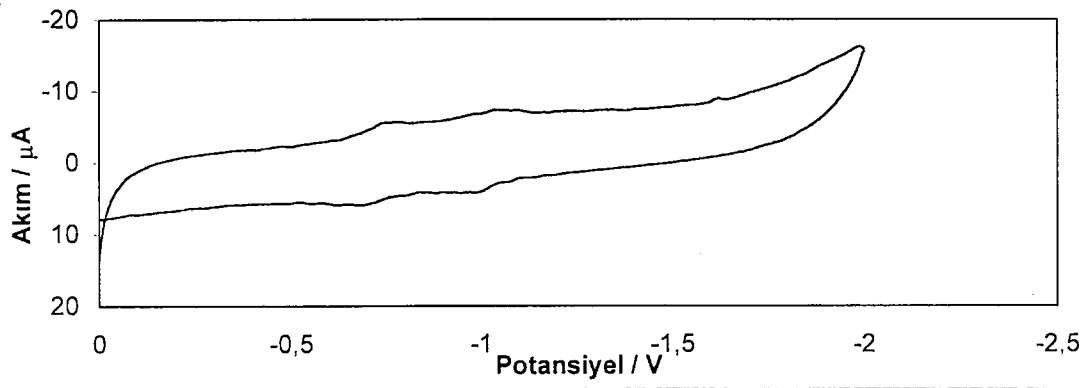
CuPz₁ in siklik voltametre ile yapılan ölçümlerinde 0 V ile +1.5 V aralığında ferrosen gruplarına ait tersinir bir oksidasyon (+0.42 V) ve redüksiyon piki (+0.35 V) bütün tarama hızlarında kaydedilmiştir. CoPz₁ de olduğu gibi bu kompleksi 0 V ile +2.0 V aralığında incelediğimizde ferrosenlere ait oksidasyon piki gözlemlendiği halde redüksiyon pikine rastlanmamış ve sistemin bu aralık için tersinir olmadığı kanısına varılmıştır. Çalışma elektrodunun mavi bir katı ile kaplanması sonucu devre dışı kaldığı, sonraki alınan sonuçlardan anlaşılmış ve ancak temizlenmesi sonucu ölçümlere tekrar devam edilebilmiştir. 0 V ile -2.0 V aralığında yapılan ölçümlerde ise iki redüksiyon piki (-0.75 V ve -1.1 V) ve onların karşılığı olan iki oksidasyon piki (-0.65 V ve -0.95 V) bütün tarama hızlarında gözlenmiştir. Bu pikler CoPz₁ deki pikler ile karşılaştırıldığında birbirlerine daha yakın oldukları sonucuna varılmıştır. (Şekil 5.16-18).



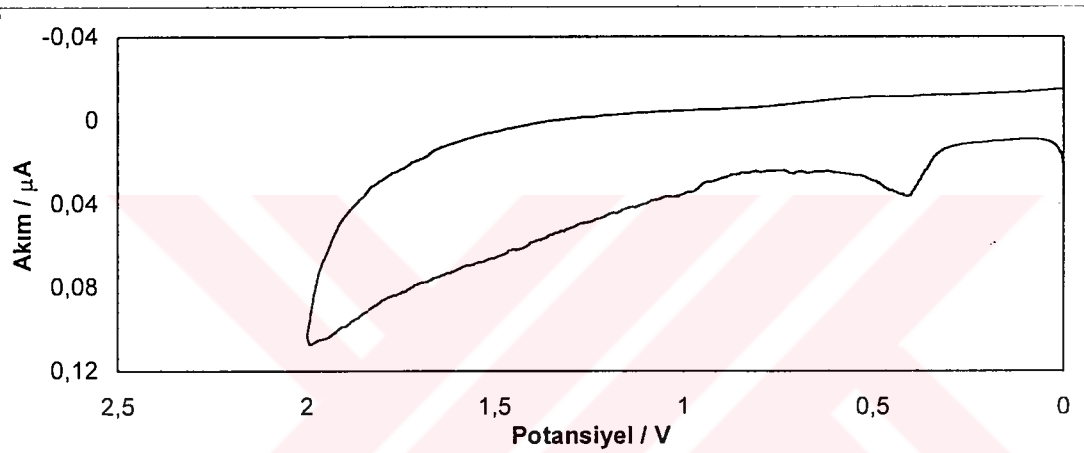
Şekil 5.16 CuPz₁ ferrosenlerinin akıma karşı tarama hızı grafiği



Şekil 5.17 CuPz₁'nin 20 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si



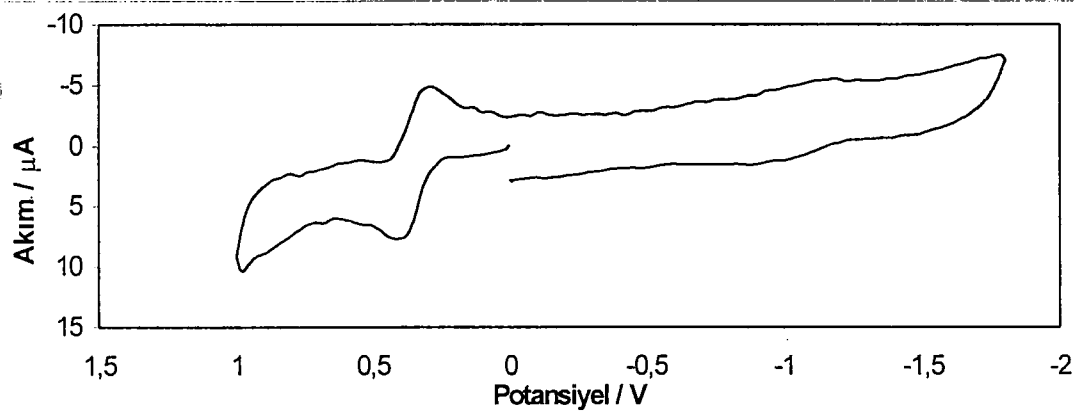
Şekil 5.18 CuPzI'nin 60 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si



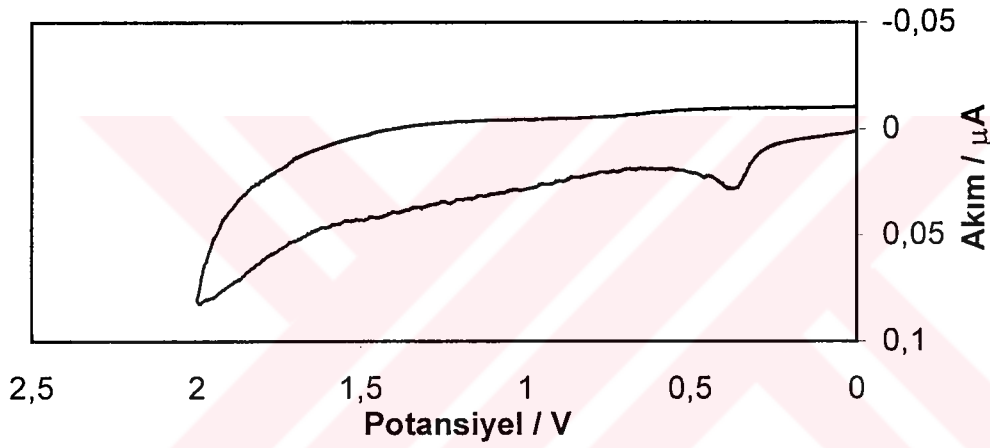
Şekil 5.18 CuPzI'nin 80 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si

5.1.5. ZnPzI

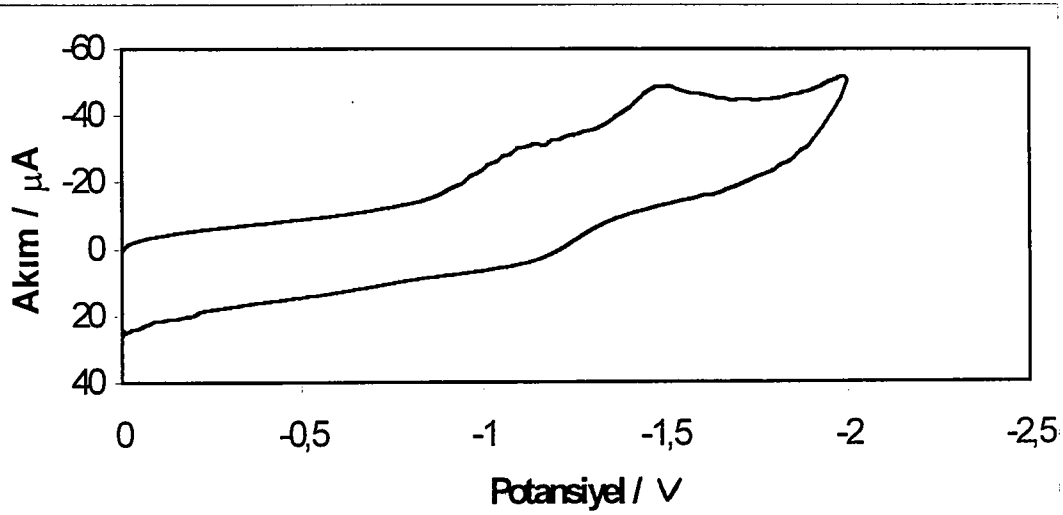
Bu kompleksin 0 V ile +1.5 V arasında siklik voltametre ile yapılan ölçümlerinde diğer komplekslerde olduğu gibi aynı sonuçlar elde edilmiştir ve 0 V ile +2.0 V aralığında yapılan incelemelerde de sistemin tersinir olmadığı sonucu çıkarılmış ve çalışma elektrodu temizlenmeden yeni ölçüm alınamamıştır. ZnPzI için siklik voltametrede 0 V ile -2.0 V aralığında yapılan ölçümlerde tek bir redüksiyon (-1.1 V) ve ona karşılık gelen oksidasyon piki (-0.95 V) kaydedilmiştir. Bazı tarama hızlarında (200 mVs⁻¹) iki redüksiyon pikine de rastlanmıştır (Şekil 5.19-21).



Şekil 5.19 ZnPzI'nin 20 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si



Şekil 5.20 ZnPzI'nin 60 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si



Şekil 5.21 ZnPzI'nin 200 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınan CV'si

Sonuç olarak bu çalışmada sekiz ferrosen grubu taşıyan porfirazinler ilk defa sentez ve karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal incelemesinde ferrosen ünitelerinin hepsinin tek bir potansiyelde indirgenme ve yükseltgenme göstermeleri, bu organometalik grupları porfirazin çekirdeğine bağlayan esnek zincirlerin yeterince uzun olması nedeniyle ferrosen-porfirazin ve ferrosen-ferrosen etkileşimin meydana gelmediğini kanıtlamıştır.

Tablo 5.1 Ferrosen ve Porfirazinler için Electrokimyasal Datalar (3-7)

Bileşik	ferrosen			porfirazin					
	$E_{1/2} (ox)$	ΔE	$ i_{p,a}/p,c $	$E_{1/2}(red1)$	ΔE	$ i_{p,a}/p,c $	$E_{1/2}(red2)$	ΔE	$ i_{p,a}/p,c $
3	458	138	1.01	-----	-----	-----	-----	-----	-----
4	412	114	0.99	-708	90	1.14	-916	50	1.05
5	440	80	1.02	-512	88	1.20	-1364	90	1.07
6	404	78	1.01	-780	144	1.22	-1080	136	1.14
7	356	58	1.01	-1100	106	1.15	-----	-----	-----

KAYNAKLAR

- [1] **Mashiko, T. and Dolphin, D.**, 1987. Porphyrins, Hydroporphyrins, Azaporphyrins, Phthalocyanines, Corroles, Corrins and Related Macrocycles, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol 2, Chapter 21.1, Ed, Wilkinson, G., Pergamon, Oxford, 1987, p 813; [b] **Smith, K.M.**, 1984. Porphyrins, Corrins and Phthalocyanines in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol 4, Chapter 3.07, Eds, Katritzky, A.R. and Rees, C.W., Pergamon, Oxford, p 377; [c] The Porphyrins, Vols 1-7, Ed, Dolphin, D., Academic, New York, 1978; [d] **Schultz, H., Lehmann, H., Rein, M. and Hanack, M.**, *Struct. Bonding* 74, 41 1991; [e] Phthalocyanines, 1989, Vol 1, 1993, Vol 2, Eds, Leznoff, C.C and Lever, A.B.P., VCH, New York; [f] **Beresin, B.D.**, 1981. Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley, Chichester. [g] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, Vols 1 and 2, CRC, Boca Raton.
- [2] **Fischer, H. and Endermann, F.**, 1937. Synthese des Tetra-imido-ätioporphyrins, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 531, pp 245-250 ; [b] **Cook, A.H. and Linstead, R.P.**, 1937. Phthalocyanines, Part XI. The Preparation of Octaphenylporphyrazines from Diphenylmaleonitrile, *J.Chem.Soc.*, pp 929-933.
- [3] **Velazquez, C.S., Fox, G.A., Broderick, W.E., Andersen, K.A., Anderson, O.P., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.**, 1992. Star-Porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectral Linvestigation of Complexes of the Polynucleating Porphyrazineoctathiolo Ligand, *J.Am.Chem.Soc.*, 114, 7416-7424.
- [4] **Velazquez, C.S., Broderick, W.E., Sabat, M., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.**, 1990. Metal-Encapsulated Porphyrazines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure and Spectroscopy of a Tetratin-Star-Nickel (porphyrazine)₈ Complex, *J.Am.Chem.Soc.*, 112, 7408-7410.
- [5] **Velazquez, C.S., Baumann, T.F., Olmstead, M.M., Hope, H., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.**, 1993. Star Porphyrazines; Peripheral Chelation of Porphyrazineoctathiolo by Diphosphinonickel Ions, *J.Am.Chem.Soc.*, 115, 9997-10003.
- [6] **Cook, A.S., Williams, D.B.G., White, A.J.P., Williams, D.J., Lange, S.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.**, 1997. Enantiomerically Pure "Winged" Spirane Porphyrazinooctaoils, *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, 36, 760-761.

- [7] Goldberg, D.P., Telser, J., Krzystek, J., Montalban, Garrido A., Brunel, L.C., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1997. EPR spectra from "EPR-Silent" Species: High 7 -Field EPR Spectroscopy of Manganese (III) Porphyrins, *J.Am.Chem.Soc.*, submitted.
- [8] Baumann, T.F., Sibert, J.W., Olmstead, M.M., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1994. Solitaire Porphyrazines: X-Ray Crystal Structure and Spectroscopy of [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]-(norphthalocyanine)dithiolato]palladium(II), *J.Am. Chem. Soc.*, 116, 2639-2640.
- [9] Sibert, J.W., Lange, S.J., Stern, C., Hoffman, B.M. and Barrett, A.G.M., 1994. Unusual Coordination of HgCl₂ by a Mixed Oxathioether Crown, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1751-1752.
- [10] Mani, N.S., Beall, L.S., Miller, T., Anderson, O.P., Hope, H., Parkin, S.R., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1994. Synthesis and Characterization of Porphyrazinooctamine Derivatives: X-Ray Crystallographic Studies of [2,3,7,8,12,13,17,18-Octakis(dibenzylamino)porphyrazinato]magnesium(II) and [2,3,7,8,12,13,17,18-Octakis[allyl(benzyl)amino]porphyrazinato]nickel(II), *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2095-2096.
- [11] Mani, N.S., Beall, L.S., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1994. Serendipitous Desymmetrization during Porphyrazine Synthesis: an X-Ray Crystallographic Study of 2,3,7,8,12,13,17,18-Octakis(dimethylamino)-2-secoporphyrazine-2,3-dione, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1943-1944.
- [12] Eichhorn, D.M., Yang, S., Jarrell, W., Baumann, T.F., Beall, L.S., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1995. [60] Fullerene and TCNQ Donor-Acceptor Crystals of Octakis(dimethylamino)porphyrazine, *J. Chem. Soc., Chem.Comm.*, 1703-1704.
- [13] Sibert, J.W., Lange, S.J., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1995. Octathiophyrazine Crown Ethers: an Octanuclear AgI Complex with Coordination in the Meso Pocket, *Angew. Chem., Int.Ed.Engl.*, 34, 2020-2022.
- [14] Lange, S.J., Sibert, J.W., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1995. Macrocyclic Dithiomaleonitrile Derivatives Containing Sulfur and Nitrogen Heteroatoms, *Tetrahedron*, 51, 8175-8188.
- [15] Sibert, J.W., Lange, S.J., Hoffman, B.M., Williams, D.J. and Barrett, A.G.M., 1995. Heavy Metal Complexes of Oxa-Crowned Derivatives of Dithiomaleonitrile, *Inorg.Chem.*, 34, 2300-2305.

- [16] Guo, L., Ellis, D.E., Hoffman, B.M. and Ishikawa, Y., 1996. Ligand Substitution Effect on Electronic Structure and Optical Properties of Nickel Porphyrazines, *Inorg. Chem.*, 35, 5304-5312.
- [17] Baumann, T.F., Nasir, M.S., Sibert, J.W., White, A.J.P., Olmstead, M.M., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1996. Solitaire-Porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigation of Complexes of the Novel Binucleating Norphthalocyanine-2,3-dithiolato Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10479-10486.
- [18] Sibert, J.W., Baumann, T.F., Williams, D.J., White, A.J.P., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1996. Gemini-Porphyrazines: The Synthesis and Characterization of Metal-Capped *cis*- and *trans*-Porphyrazine Tetrathiolates, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10487-10493.
- [19] Hoffman, B.M. and Barrett, A.G.M., 1997. Heteroatom-functionalized porphyrazines and multimetallic complexes and polymers derived therefrom, *PCT Int. Appl.*, p 84.
- [20] Beall, L.S., Goldberg, D.P., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1998. Norphthalocyanines Bearing Nitrogen Donor Pockets: Metal Sensor Properties, *J. Org. Chem.*, 63, 5806-5817.
- [21] Baumann, T.F., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1997. Porphyrazine Binaries: Synthesis and Characterization of a Trinuclear Metal-Linked Bis(porphyrazinedithiolate)Dimer, *Inorg. Chem.*, 36, 5661-5665.
- [22] Goldberg, D.P., Montalban, Garrido A., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1997. Metal-ion Binding to Octakis(dimethylamino)porphyrazine: Core Coordination of Mn(III) and Peripheral Coordination of Pb(II), *Inorg. Chem.*, 37, 2873-2879.
- [23] Lange, S.J., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1999. Heavy Metal Complexes of Thia-Crowned Derivatives of Dithiomaleonitrile. *Inorg. Chem.*, submitted.
- [24] Lange, S.J., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1998. Peripherally *N*-Functionalized Tetraazaporphyrins: Synthesis, Structural, and Spectroscopic Investigation of Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of the Novel Binucleating Bis(dimethylamino)porphyrazine Ligand, *Inorg. Chem.*, 37, 6435.
- [25] Goldberg, D.P., Michel, S.L.J., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1997. Vanadocene- and Molybdocene capped Solitaire and *trans*-Gemini Porphyrazines, *Abstr. pap. Am. Chem. Soc. Symposium*, 214: 419, Inor Part.

- [26] Forsyth, T.P., Williams, D.B.G., Montalban, A.Garrido, White, A.J.P. Williams, D.J., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1998. A Facile and Regioselective Synthesis of *trans*-Hetero-functionalized Porphyrazines Derivatives, *J. Org. Chem.* 63, 331-336.
- [27] McCubbin, Q.J., Montalban, A.Garrido, White, A.J.P., Williams, D.J. Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., Metallated Phenanthroline-Derivatized Porphyrazines: Synthetic, Structural and Spectroscopic Investigations, manuscript in preparation.
- [28] Lange, S.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., A Cu(II) Complex of a Singly Tetrathia-crowned Porphyrazine, manuscript in preparation.
- [29] Montalban, A.Garrido, Lange, S.J., Beall, L.S., Mani, N.S., White, A.J.P. Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1997. *Seco*-Porphyrazines: Synthetic, Structural and Spectroscopic Investigations, *J. Org. Chem.*, 62, 9284-9289.
- [30] Ehrlich, L.A., Jarrell, W., Forsyth, T.P., Armstrong, N., Skrdla, P., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., Polyetherol-appended porphyrazines, manuscript in preparation.
- [31] Anderson, M.E., McCubbin, Q.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1998. Novel Water-Soluble Porphyrazines: the octacationic [2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(N-methyl-pyridinium)porphrazinato] M(II) macrocycles (where M=H₂, Ni, Cu), *Abstr. Pap. Am.Chem.*, 216,U182-U183.
- [32] Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., 1996. Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules, *J.Am.Chem.Soc.*, 118, 1073-1085.
- [33] Downham, R., Kim, K.S., Ley, S.V. and Woods, M., 1994. Dispiroketal in Synthesis (Part 6): Highly Stereoselective Alkylation of Dispiroketal Protected Lactate and Glycolate Enolates, *Tetrahedron Letters*, 35, 769.
- [34] Entwistle, D.A., Hughes, A.B., Ley, S.V. and Visentin, G., 1994. Dispiroketal in Synthesis, Part 8, Regioselective Protection of D-Glucopyranose Substrates, *Tetrahedron Letters*, 35, 777.
- [35] Ley, S.V., Woods, M. and Zanotti-Gerosa, A., 1992. Dispiroketal in Synthesis: Preparation of a Stable, Sterically Demanding Glyceraldehyde Ketal and Diastereoselective Reactions with Simple Organometallic Reagents, *Synthesis*, 52.
- [36] Ley, S.V., Leslie, R., Tiffin, P.D. and Woods, M., 1992. Dispiroketal in Synthesis, Part 2, A New Group for the Selective Protection of Diequatorial Vicinal Diols in Carbohydrates, *Tetrahedron Letters*, 33, 4767.

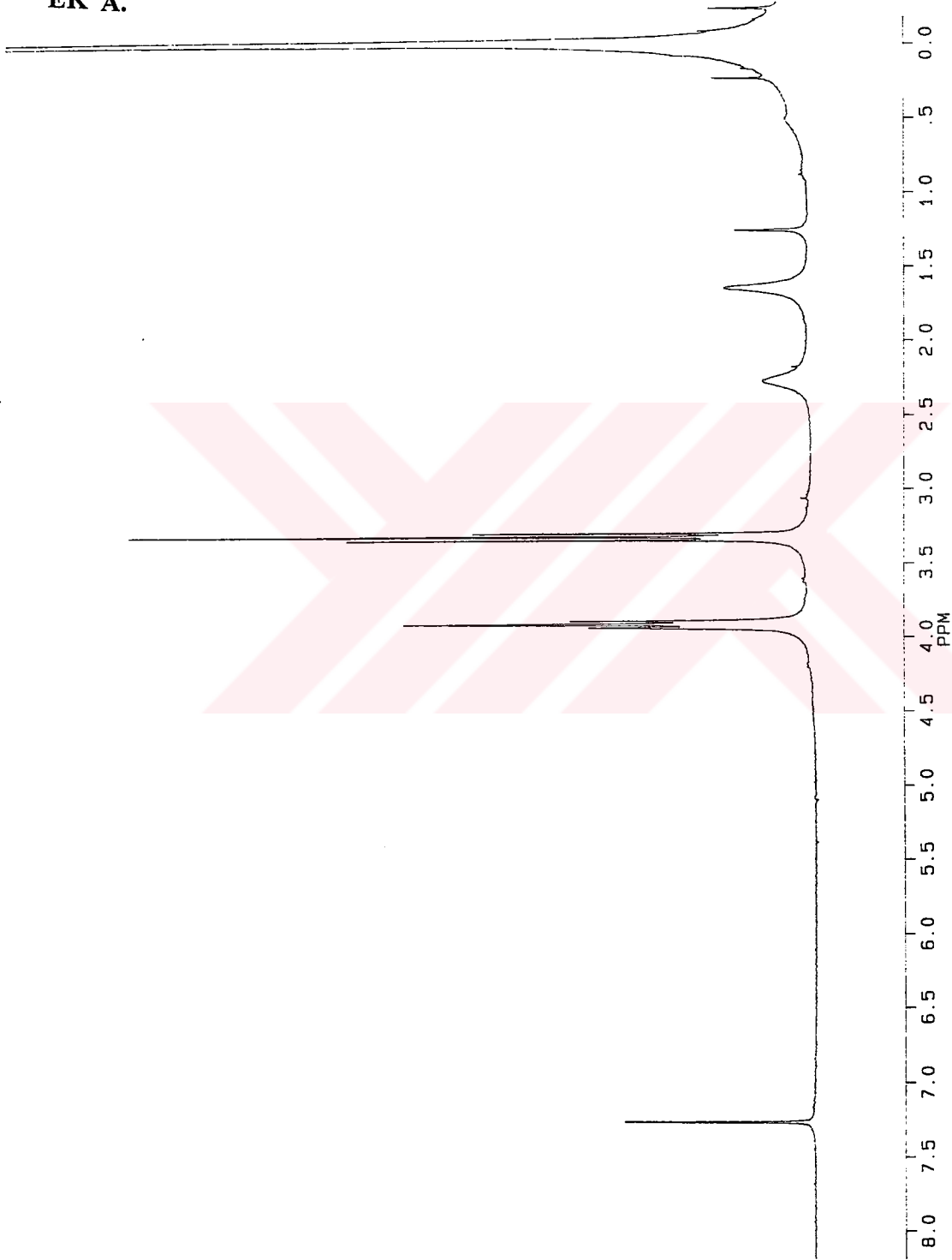
- [37] Edwards, P.J. and Ley, S.V., 1995. Dispiroketal in Synthesis, Part 1, Regioselective and Enantioselective Protection of Symmetric Polyol Substrates Using an Enantiopure (2S,2'S)-Dimethyl-bis-dihydropyran, *Synlett.*, 898-900.
- [38] Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., 1986. Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown ether Moieties, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, 932.
- [39] Bekaroğlu, Ö., 1996. Phthalocyanines Containing Macrocycles, *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 605.
- [40] Hasanov, B., 1997. Çözünür Yeni Kobalt ve Demir Porfirazin Türevlerinin Sentezi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] Öztürk, R., Güner, S., Gül, A., Aktaş, B., 1999. Vanadil Porfirazin Sentezi ve Karakterizasyonu, *XIII. Ulusal Kimya Kongresi*, 19 Mayıs Üniversitesi, Samsun, 31 Ağustos-4 Eylül, s.608.
- [42] Gonca, E., Gül, A., 1999. Yeni Çözünür Toryum Porfirazin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *XIII. Ulusal Kimya Kongresi*, 19 Mayıs Üniversitesi, Samsun, 31 Ağustos-4 Eylül, s.213.
- [43] Polat, M., Gül, A., 1999. Synthesis of [Tetrakis(1,3-dithiol-2-thiono)-porphyrazinato] magnesium, *J.Chem.Research*(5), 130-131.
- [44] Polat, M., 1998. Yeni Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] Uslu, R.Z., Gül, A., 1999. Novel Porphyrazines with Tosylaminoethylthia Substituents, *5th FGIPS Meeting in Inorganic Chemistry*, Toulouse, France, October 26-31.
- [46] Sağlam, Ö., Gül, A., 1999. Octakis (crown ether) Substituted Porphyrazines, *5th FGIPS Meeting in Inorganic Chemistry*, Toulouse, France, October 26-31.
- [47] Sungur, B.S., Gül, A., 1999. Synthesis of New Bis(tetrapyrrole) Derivatives, *5th FGIPS Meeting in Inorganic Chemistry*, Toulouse, France, October 26-31.
- [48] Pauson, P.L., 1993. Organo-iron Compounds, Ed, Silver, J., Chemistry of Iron, *Blackie Academic & Professional, London*, pp.73-169.
- [49] Hendrickson, D.N., Sohn, Y.S. and Gray, H.B., 1971. Dicorballide Compounds, Magnetic Susceptibility Study of Various Ferricenium and Iron (III), *Inorg.Chem.*, 10, 1559.

- [50] Miller, J.S., Calabrese, J.C., Rommelmann, H., Chittipeddi, S.R., Zhang, J.H., Reiff, W.M., Epstein, A.J., 1987. Ferromagnetic Behavior of $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$. Structural and Magnetic Characterization of Decamethylferrocenium Tetracyanoethenide, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$. MeCN and Decamethylferrocenium pentacyanopropenide, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{C}_3(\text{CN})_3]^-$, *J.Am.Chem.Soc.*, 109, 769-781.
- [51] Bilgram, J.H., Duering, U., Waechter, M., Seiler, P., 1982. Zone Refining and Structure Determination of Salol Crystals, *J.Cryst.Growth*, 57(1), 1-5.
- [52] Almenningen, A., Haaland, A., Samdal, S., Brunvoll, J., Robbins, J.L., Smart, J.C., 1979. The Molecular Structure of Decamethylferrocene Studied by gas Phase Electron Diffraction. Determination of Equilibrium Conformation and Barrier to Internal Rotation of the ligand rings, *J. Organomet.Chem.*, 173, 293.
- [53] Struchkov, Yu.T., Andrianov, V.G., Sal'nikova, T.N., Lyatifov, I.R., Materikova, R.B., 1978. Crystal and Molecular Structures of two Polymethylferrocenes: Sym-octamethyl-ferrocenes: Sym-octamethyl-ferrocene and Decamethylferrocene, *J.Organomet. Chem.*, 145(2), 213-223.
- [54] Cunningham, A.F., 1991. Friedel-Crafts Acetylation of Bis(trimethylsilyl)- and Bis(tributylstannyl)ferrocene: Implications on the Mechanisms of Acylation and Proton Exchange of Ferrocene Derivatives, *J.Am.Chem.Soc.*, 113(13), 4864-4870.
- [55] Rosenblum, M. and Abbate, F.W., 1966, *J.Am.Chem.Soc.*, 88, 4178.
- [56] Rosenblum, M., Santer, J.O. and Howells, W.G., 1963, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 1450.
- [57] Davison, A. and Holm, R.H., 1967. Metal Complexes Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and Bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete, *Inorg. Synth.*, 10,8.
- [58] Houser, C.R. and Lindsay, J.K., 1957. Certain Acylations of ferrocene and Some Condensations Involving the α -Hydrogen of Acetylferrocene, 22, 482-485.
- [59] Lindsay, J.K. and Houser, C.R., 1957. Aminomethylation of ferrocene to Form N,N-Dimethylaminomethylferrocene and Its Conversion to the corresponding Alcohol and Aldehyde, *The Journal of Organic Chemistry*, 22, 355-358.
- [60] Sawyer, D.T., Sobkowiak, A., Roberts, J.L., John Wiley, Jr.NY., 1995. Electrochemistry for Chemists, Second Edition.

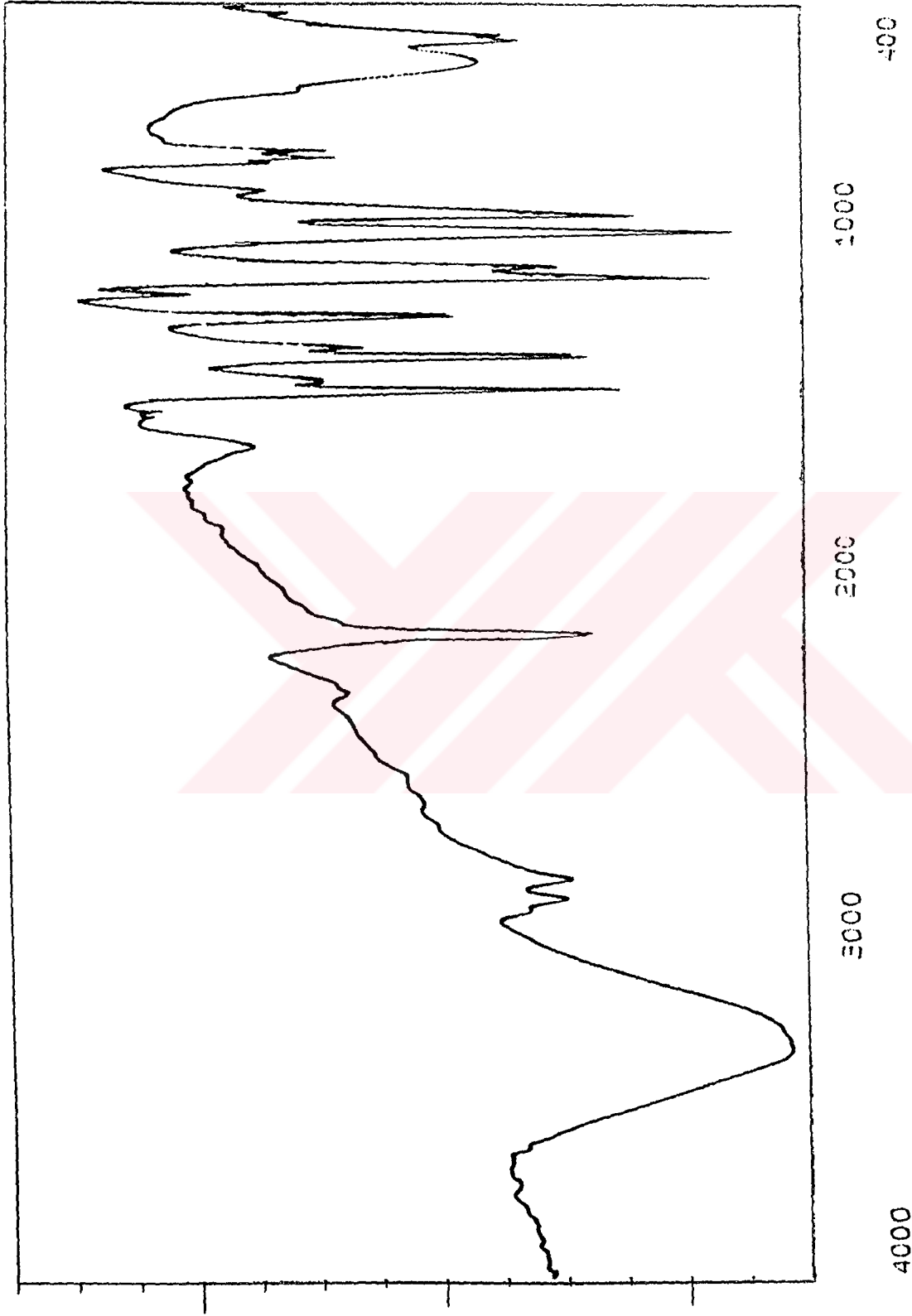
- [61] Jin, Z., Nalon, K., McArthur, C.R., Lever, A.B.P. and Leznoff, C.C., 1994. Synthesis, electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Metal-free 2,9,16,23-tetraferrocenylphthalocyanine, *Journal of Organo.Chem.*, 468, 205-212.
- [62] Poon, Ka-Wo, Yan, Yan., Xi-you Li and Dennis K.P. Ng., 1999. Synthesis and Electrochemistry of Ferrocenylphthalocyanines, *Organometallics*, 18, 3528-3533.
- [63] Schmidt, E.S., Calderwood, T.S. and Bruce, T.C 1986. Synthesis and Characterization of α meso-Tetrakis (4-ferrocenylphenyl)porphyrin and Examination of its Ability To Undergo Intramolecular Photocatalyzed Electron Transfer, *Inorg. Chem.*, 25, 3718-3720.
- [64] Morelli, G., Ricciardi, G., 1991. Discotic Mesomorphism of the 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(octylthio) tetraazaporphyrin Copper (II) Complex, *Chemical Physics Letters*, 185, 468-472.
- [65] Ricciardi, G., Bencini, A., Belviso, S., Bavoso, A. and Lelj, F., 1998. Formation, Crystal Structure and Co-Ordination Chemistry of the $[\text{Mn}^{11}(\text{oespz})(\text{SH})][\text{oespz}^{2-}=2,3,7,8,12,13,17,18\text{-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinate dianion}]$ Complex, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1985-1991.
- [66] Wolf, W., Degener, E. and Petersen, S., 1960. Dicyano-di thia-cyclohexen, ein Neues Heterocyclisches Dinitril zur Herstellung von Phthalocyaninen, *Angew.Chem.*, 24, 963-968.
- [67] Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S. and Luk'yanets, E.A., 1979. Phthalocyanines and Related Compounds. XVI. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Amino-, Alkoxy-, and Alkylthio-Substituted Porphyrines, *J.Org.Chem.USSR*, 15, 1076-1082.
- [68] Ricciardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A. And Lelj, F., Crystal Structure of high-Spin ($S = \frac{5}{2}$) Manganese (II) 2,3,7,8, 12, 13,17,18-oktakis(ethylsulfonil)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinate, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 3243-3249.
- [69] Ricciardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A. And Lelj and Bonosi, F., 1996. Synthesis, Structure, Magnetic, Spectroscopic and Electrochemical Behaviour of Chloro-iron (III) and -Manganese(III) Complexes of 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (ethylsulfonil)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 2799-2807.
- [70] Yang, J., Rogers, T.C. and Mark, M.R.V.D., 1993. Synthesis of 1,2,3,4-Tetraphenyl-9,10,16,17,23,24-hexadodecyclophthalocyanine, *J.Heterocyclic Chem.*, 30, 571-573.

- [71] **Eichhorn, H., Rutlon, M., Wöhrle, D. And Stumpe, J.**, 1996. Synthesis and Photochemical properties of octacinnamoyl-substituted tetraazaporphyrins, *J.Chem.Soc., Perkin Trans 2*, 1801-1810.
- [72] **Shu, C.F. and Shen, H.M.**, 1997. Organometallic Ferrocenyl Dendrimers: Synthesis, Characterization and Redox Properties, *J.Mater.Chem.*, 7(1), 47-52.
- [73] **Newkome, G.R., Moorefield, C.N., Vögtle, F.**, 1996. Dendritic Molecules Concepts, Syntheses, Perspectives, VCH, Weinheim, NewYork, Basel, Cambridge, Tokyo.
- [74] **Bonosi, F., Ricciardi, G., Lelj, F. and Martini, G.**, 1994. Monolayers and Langmuir-Blodgett Films of a Newly Synthesized Asymmetric Tetraazaporphyrin Derivative, *J.Phys.Chem.*, 98, 10613-10620.
- [75] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 2, VCH. Weinheim.
- [76] **Kopranenkov, V.N., Lukyanets, E.A.**, 1995. Porphyrazines, Synthesis, Properties, Applications, *Izv. Akad. Nauk., Ser. Khim*, 12, 2320-2336.
- [77] **Lloris, J.M., Martinez-Manez, R., Pardo, T., Soto, J. and Padilla-Tosta, M.E.**, 1998. Binding, Electrochemical and Metal Extraction Properties of the New Redox-active Polyazacycloalkane 1,4,7,10,13,16-hexa(ferrocenylmethyl)-1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2635-2641.
- [78] **Beer, P.D., Gale, P.A. and Chen, Z.**, 1999. Electrochemical Molecular Recognition: Pathways Between Complexation and Signalling, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1897-1909.

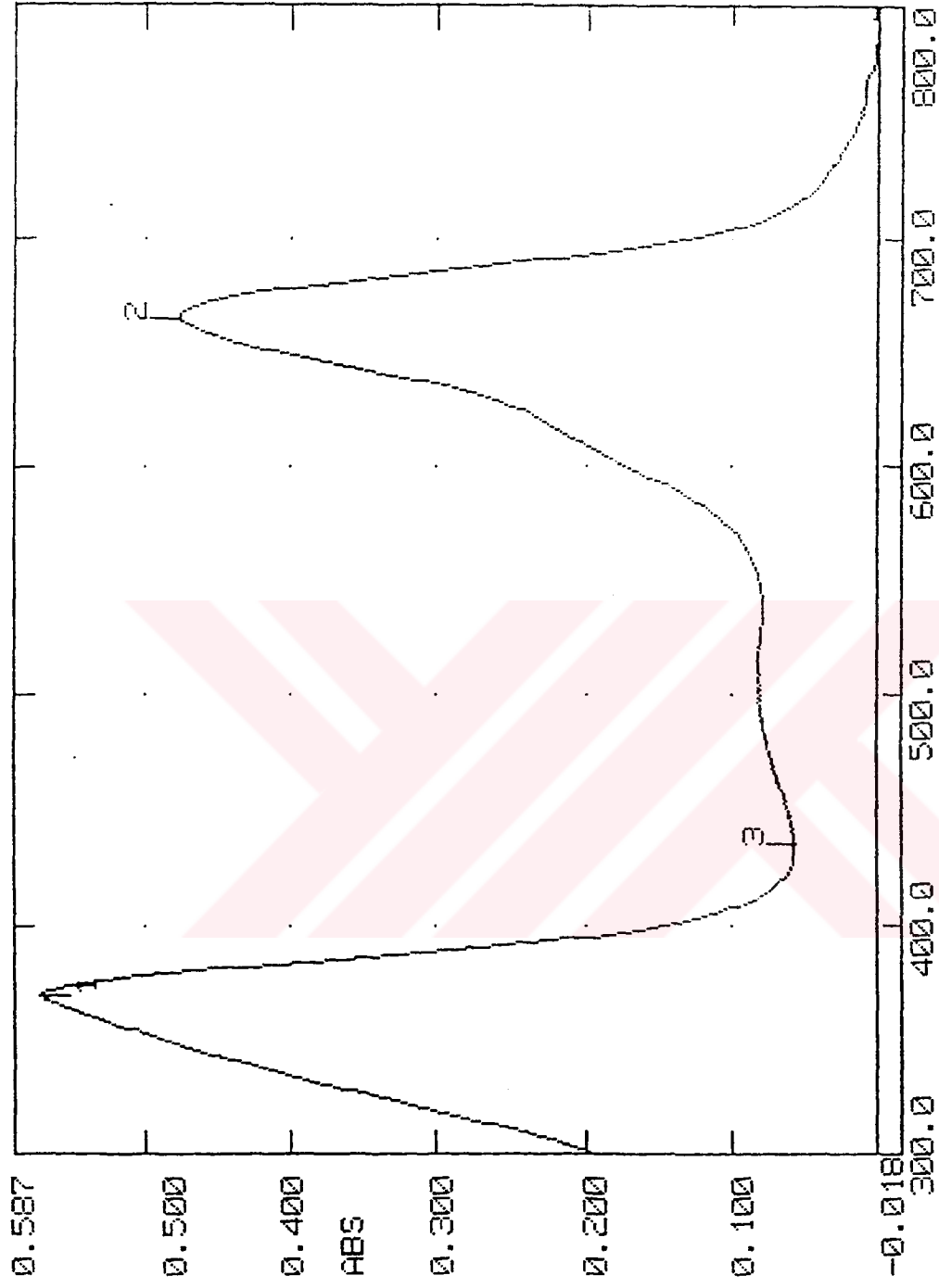
EKLER
EK A.



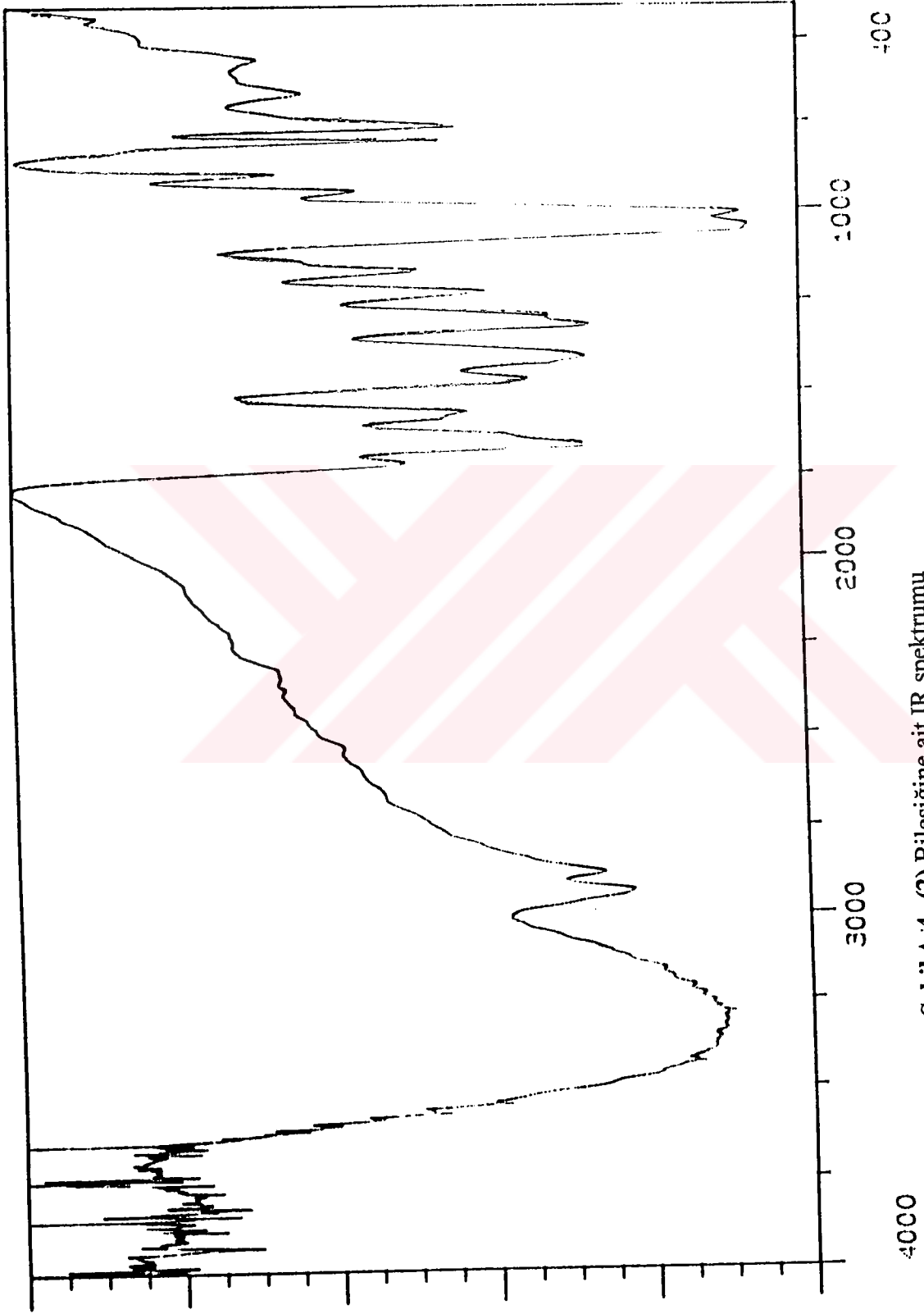
ŞekilA. 1 (1)Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



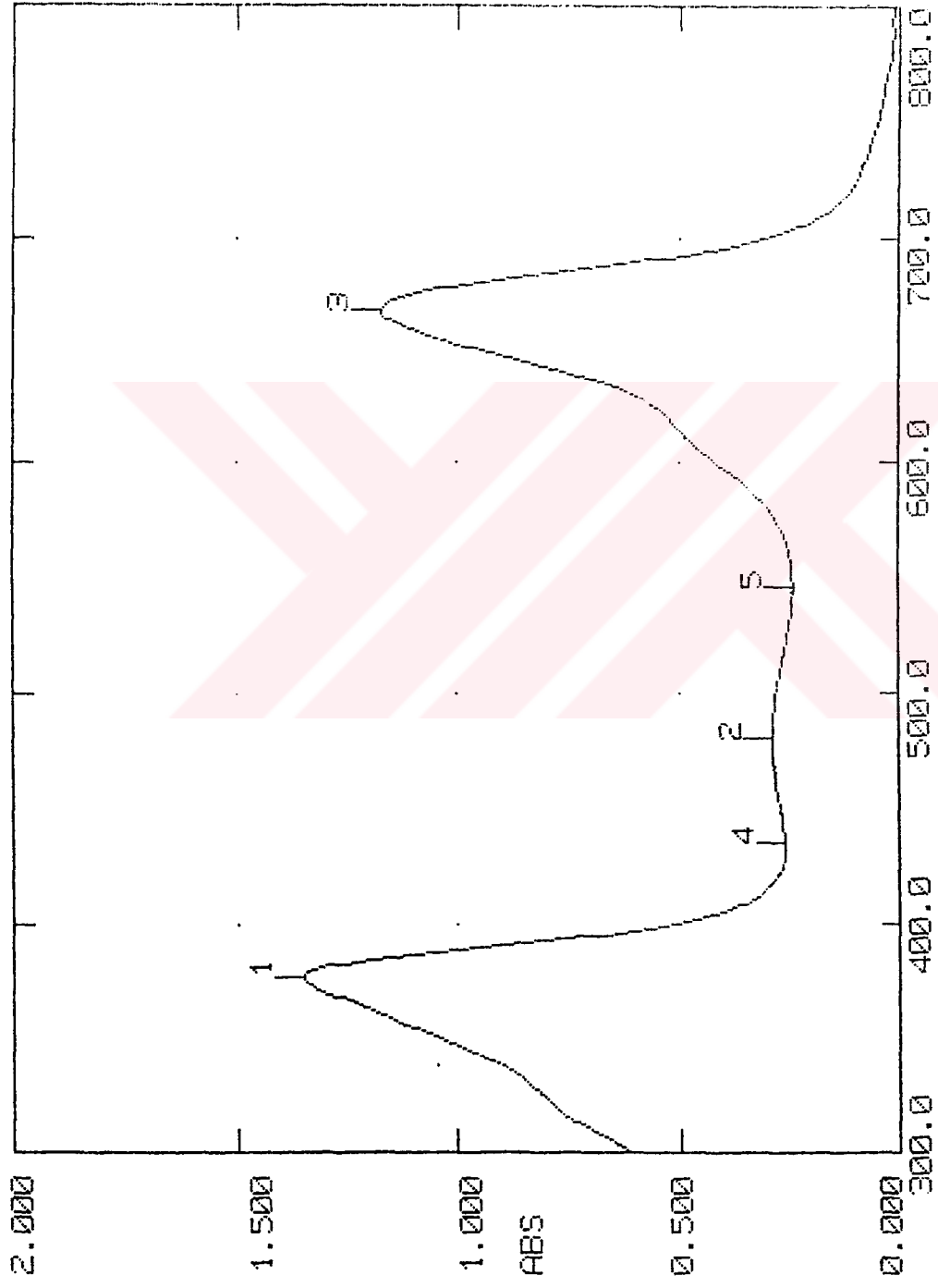
ŞekilA.2 (1) Bileşiğine ait IR spektrumu



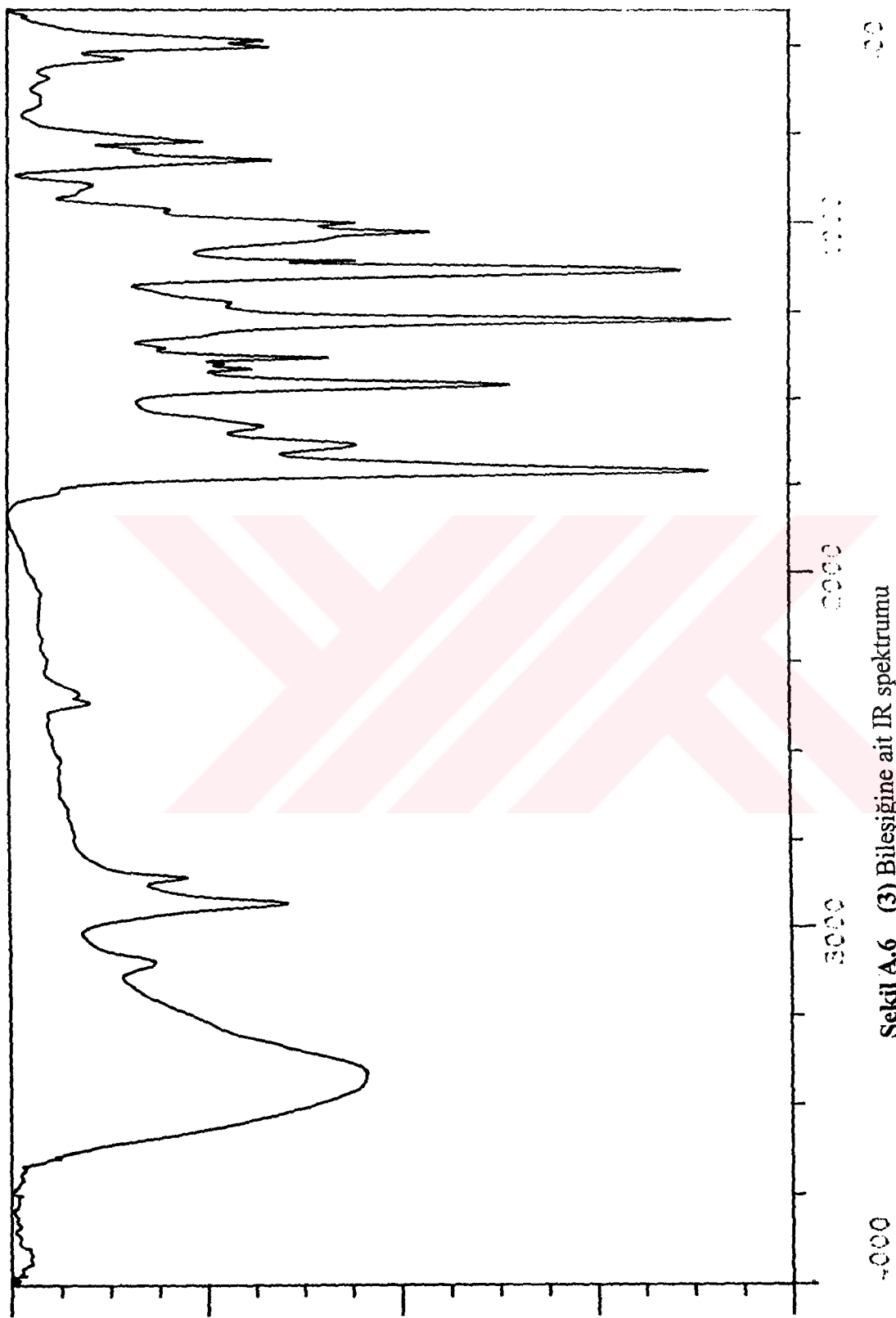
Şekil A.3 (2) Bileşiğine ait UV -görünür bölge spektrumu



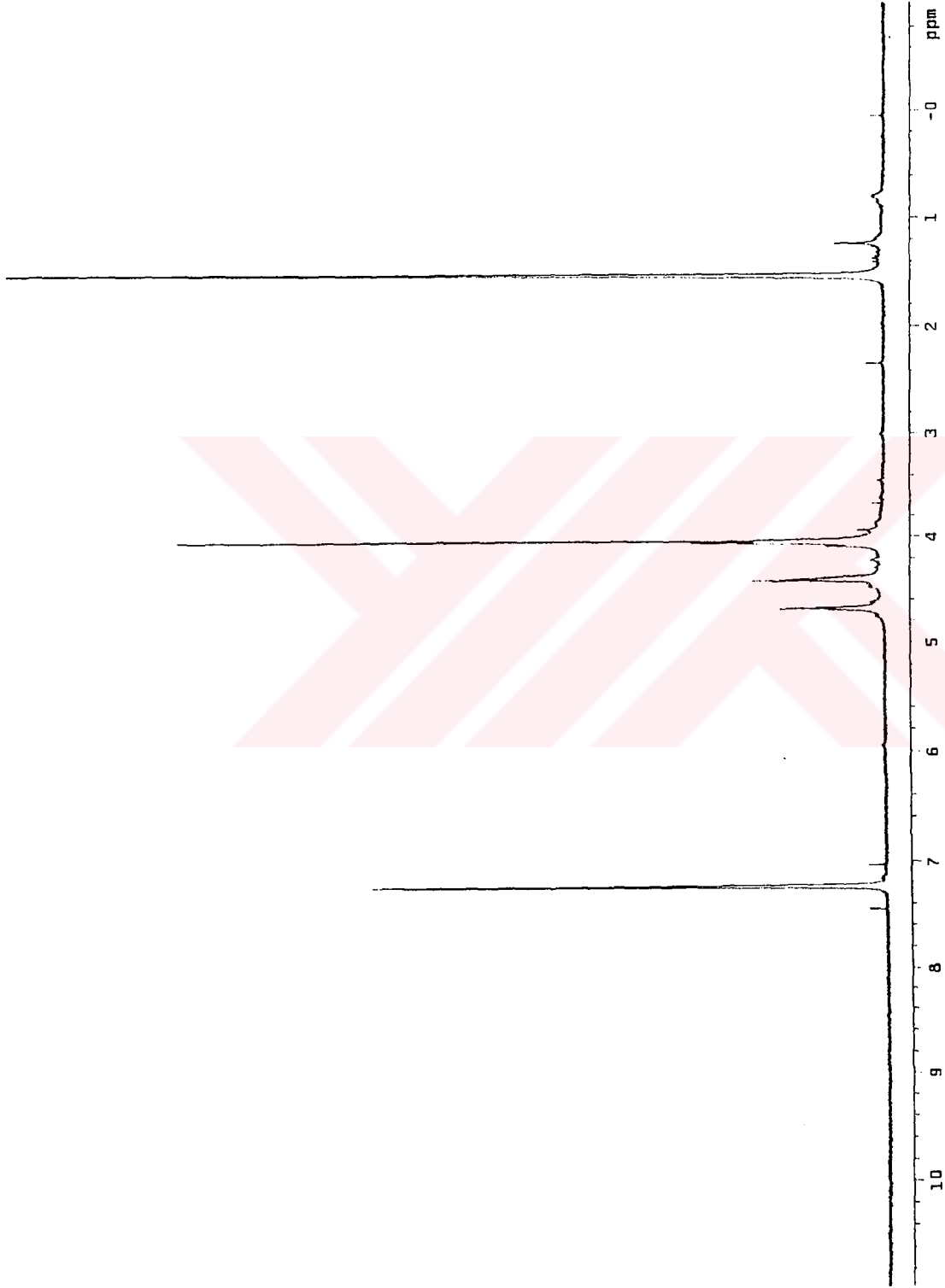
Şekil A.4 (2) Bileşiğine ait IR spektrumu



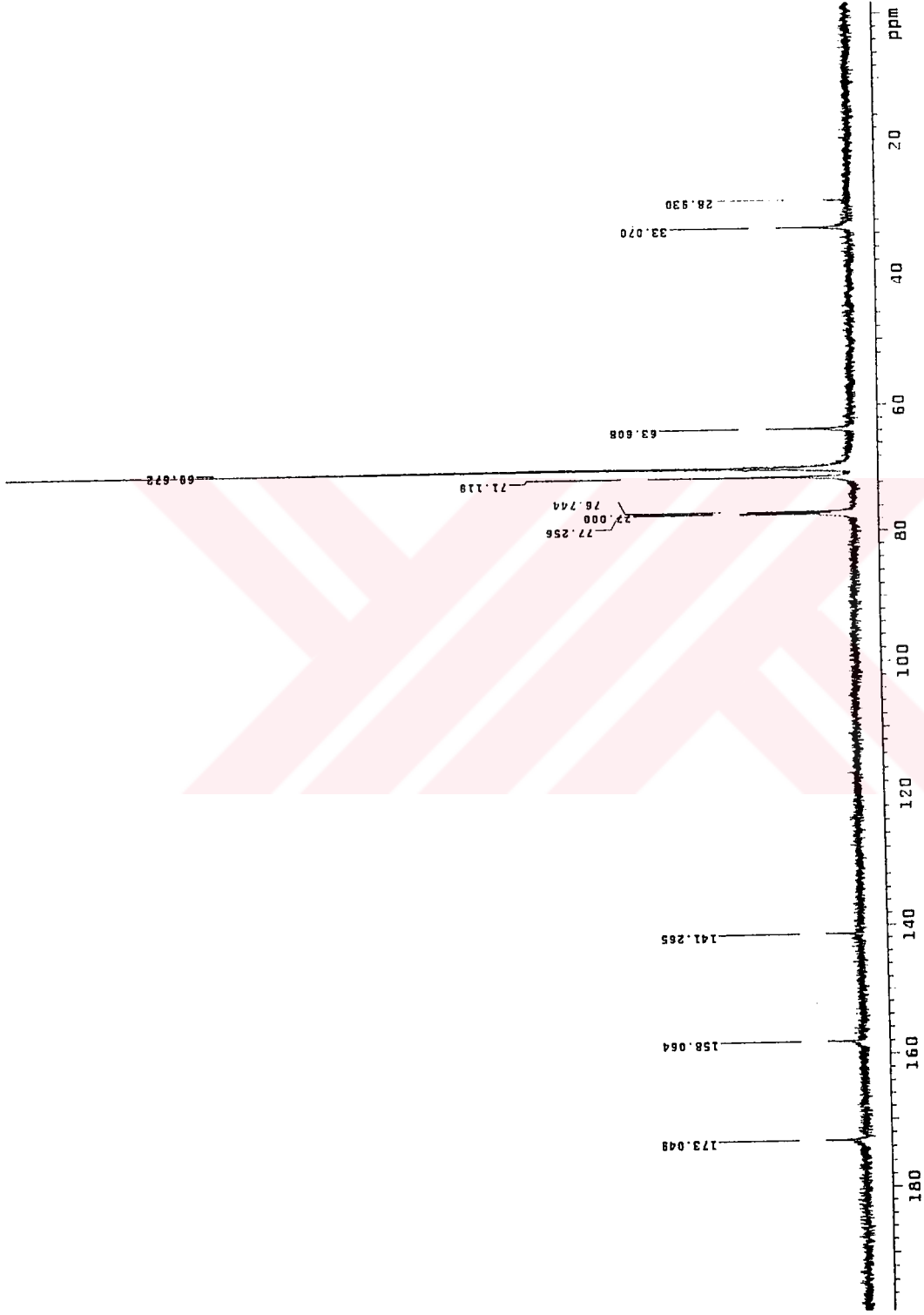
Şekil A.5 (3) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu



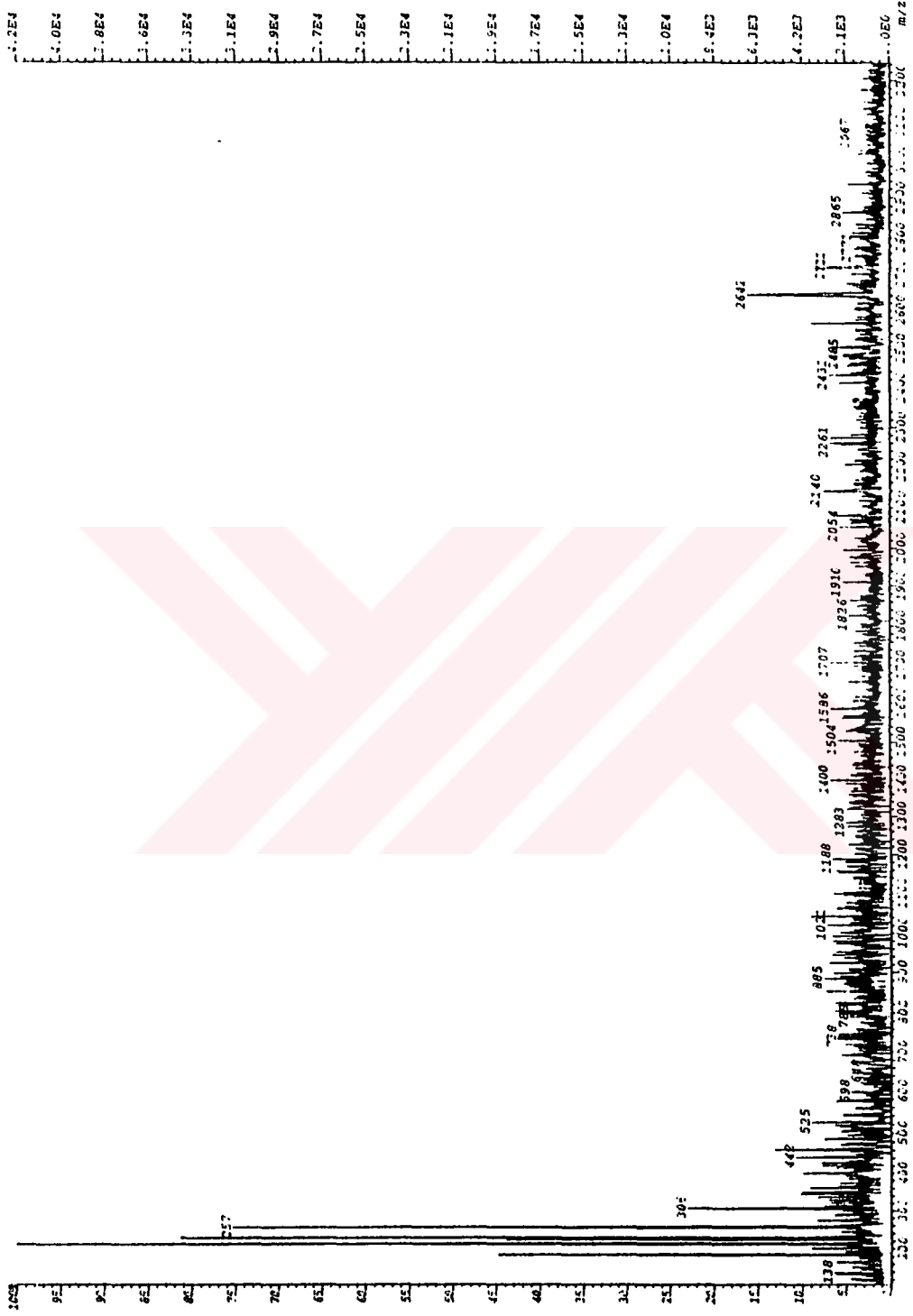
Şekil A.6 (3) Bileşiğine ait IR spektrumu



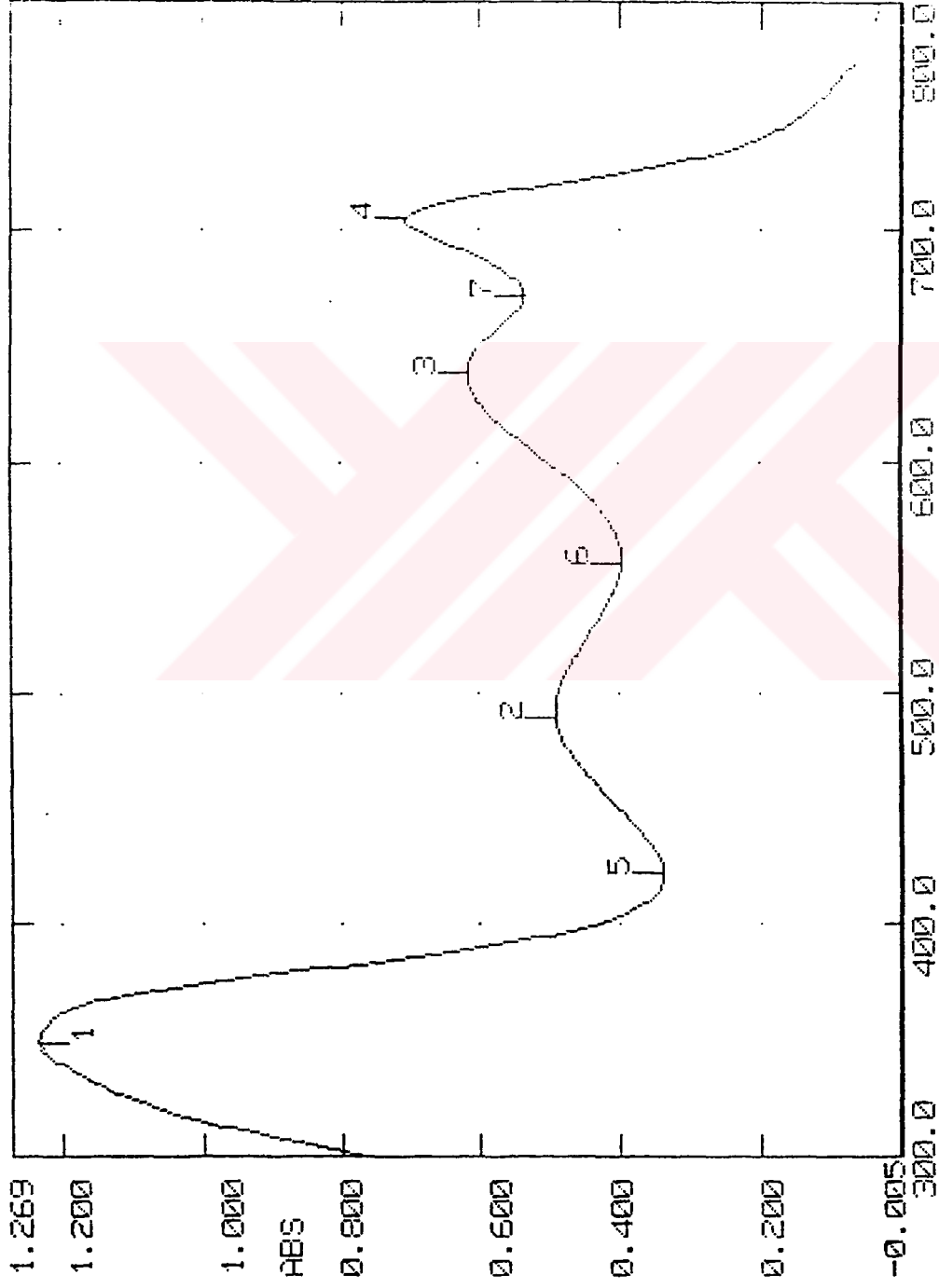
Şekil A.7 (3)Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



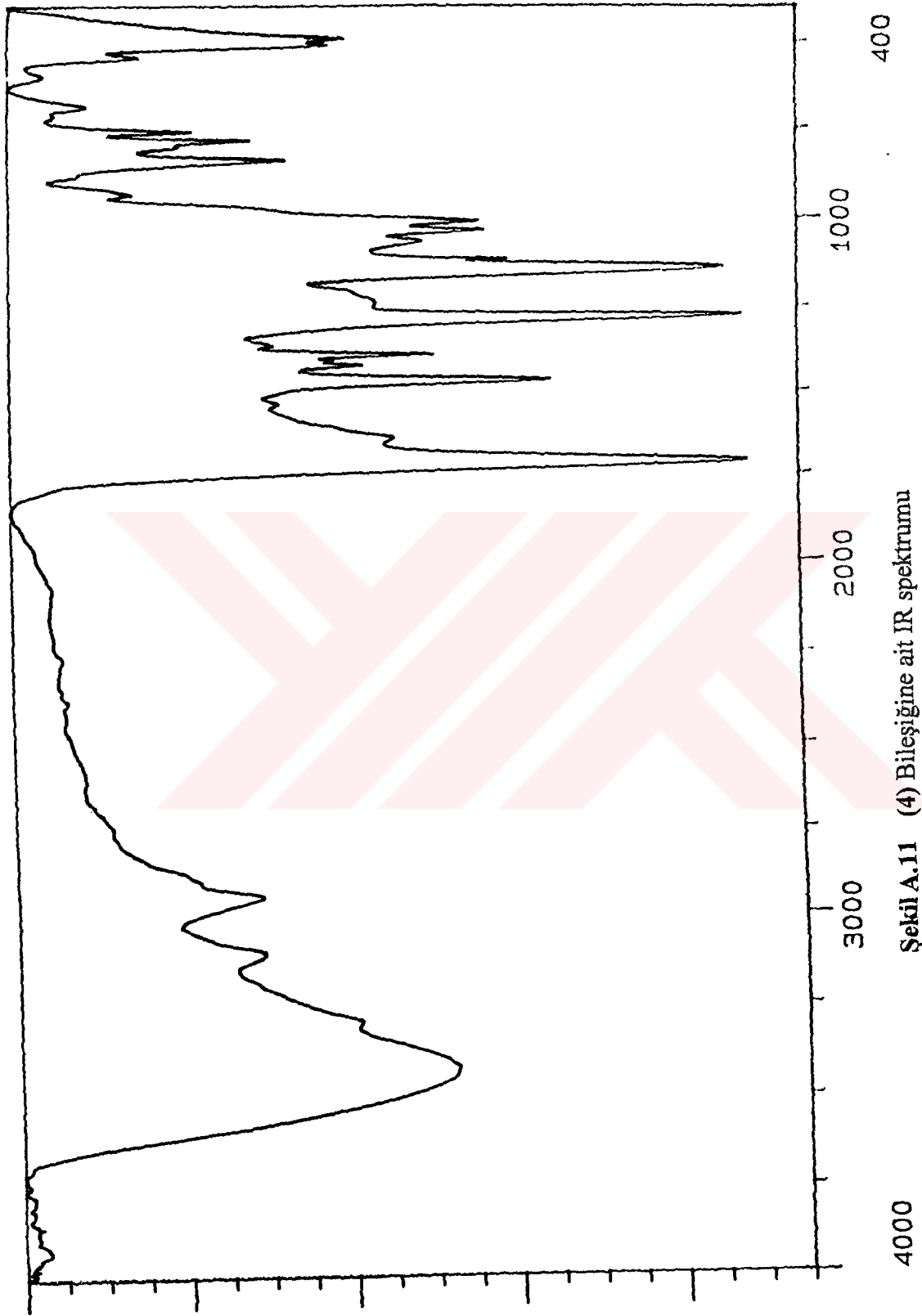
Şekil A.8 (3) Bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



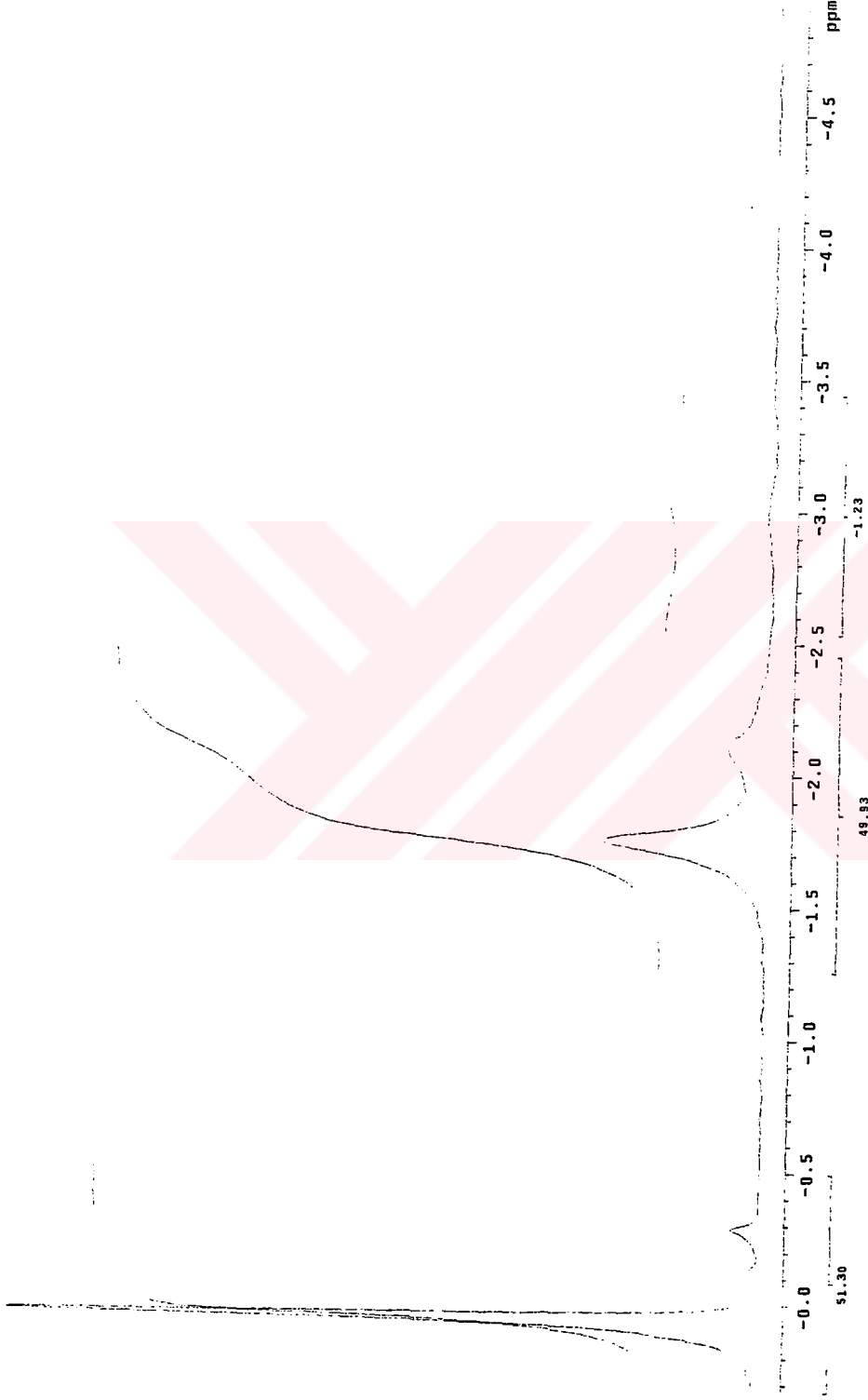
Şekil A.9 (3) Bileşiğine ait Kütle spektrumu



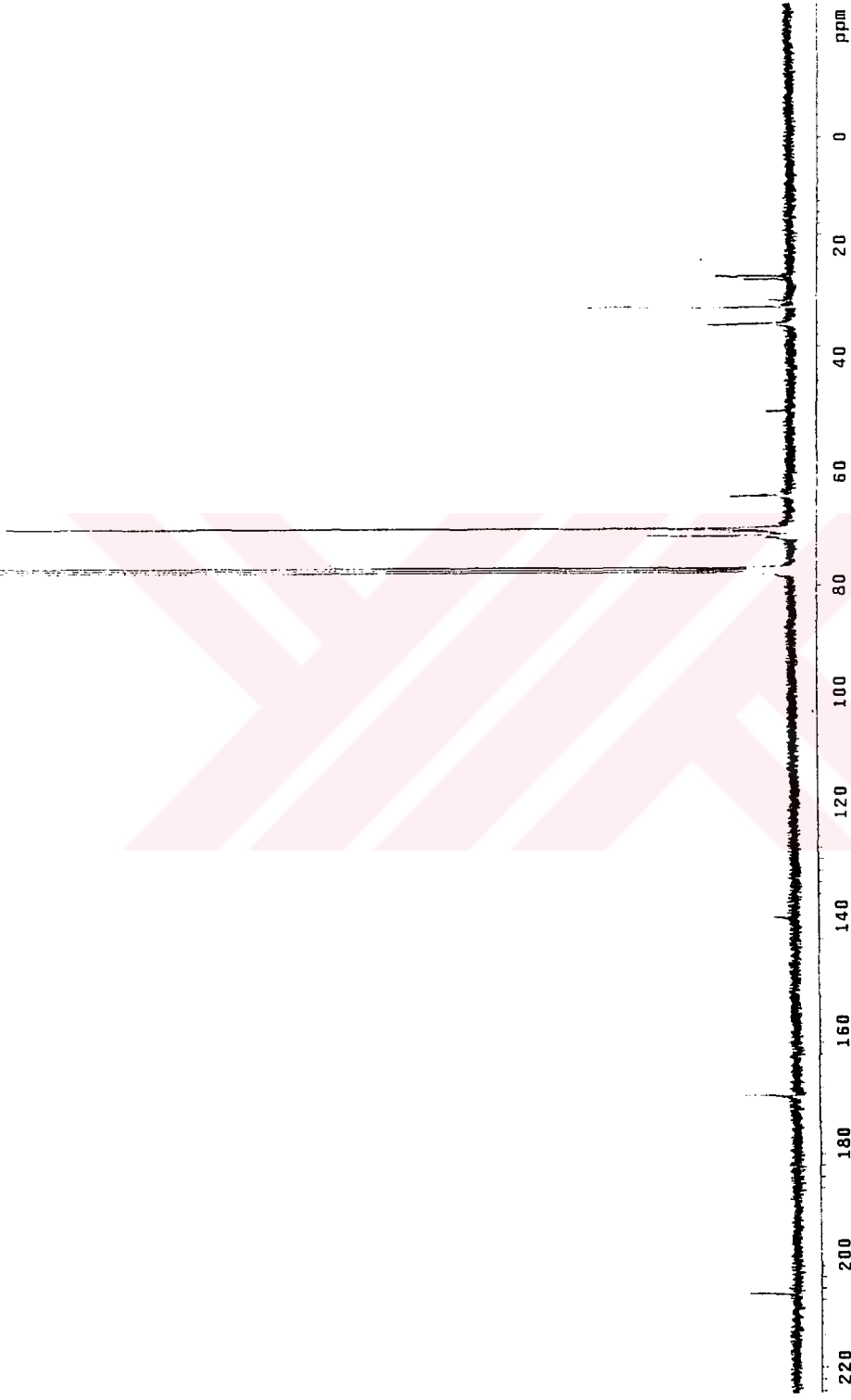
Şekil A.10 (4) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu



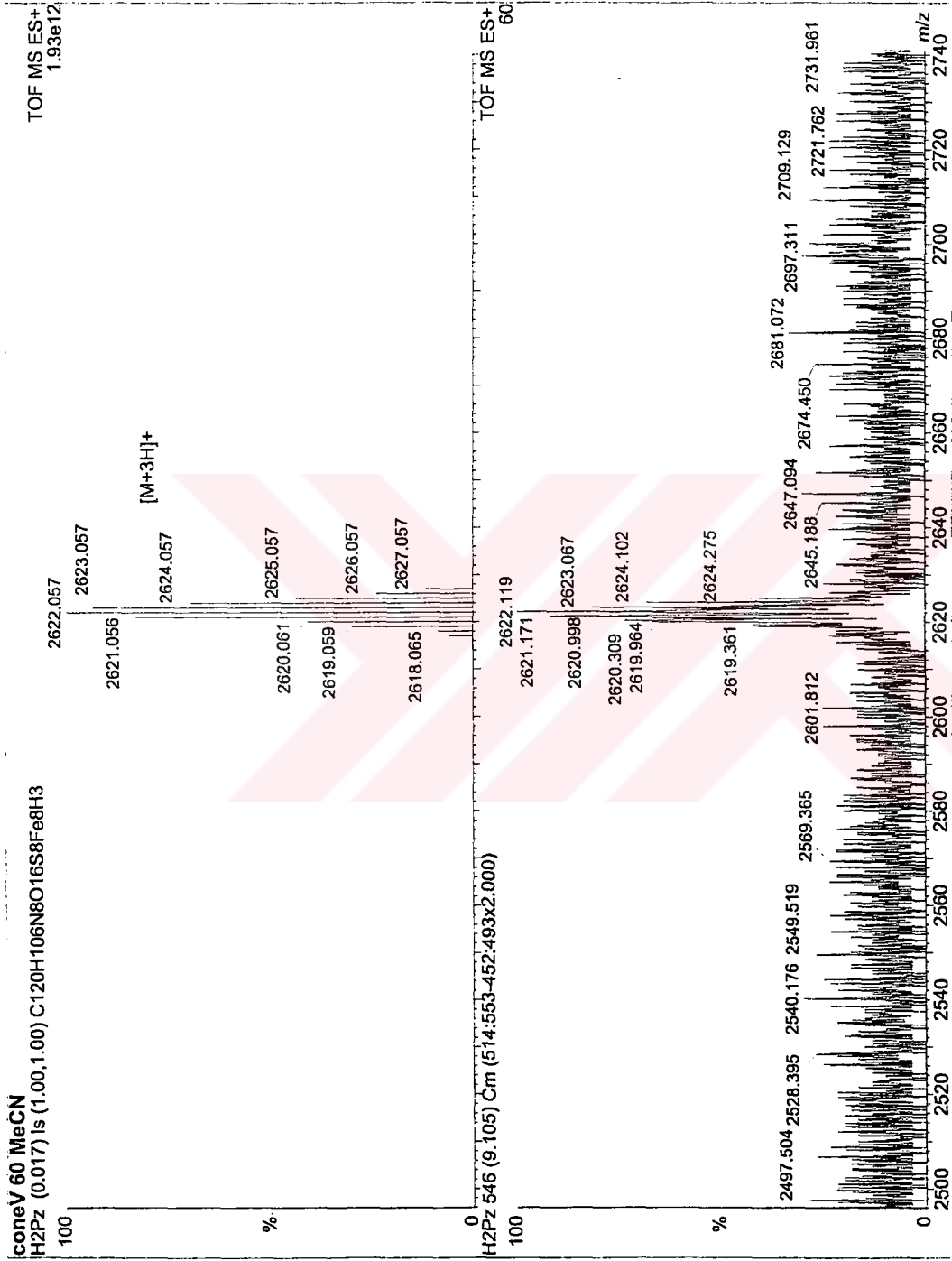
TC. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
ORTAOKULU



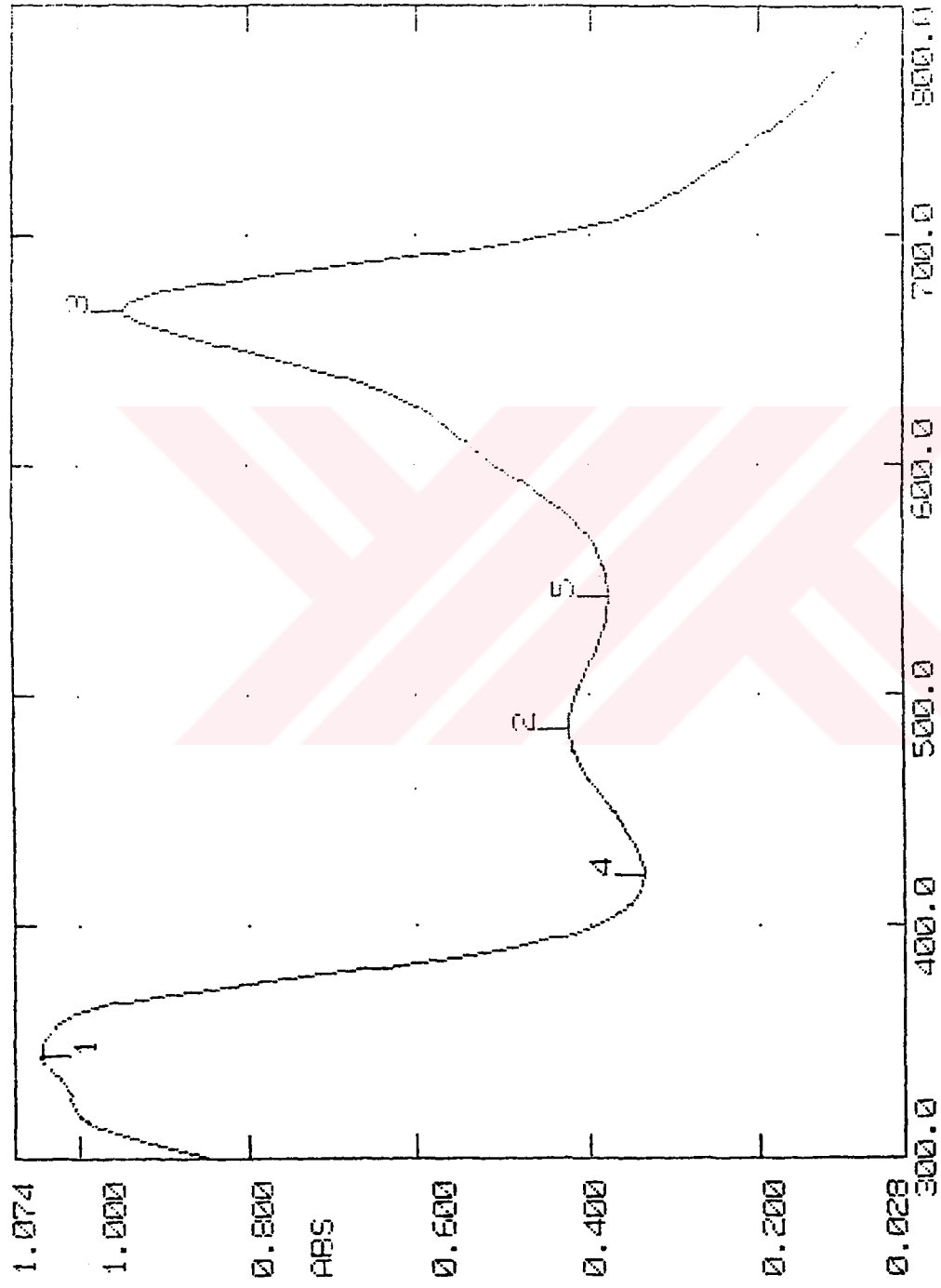
Şekil A.12 (4)Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



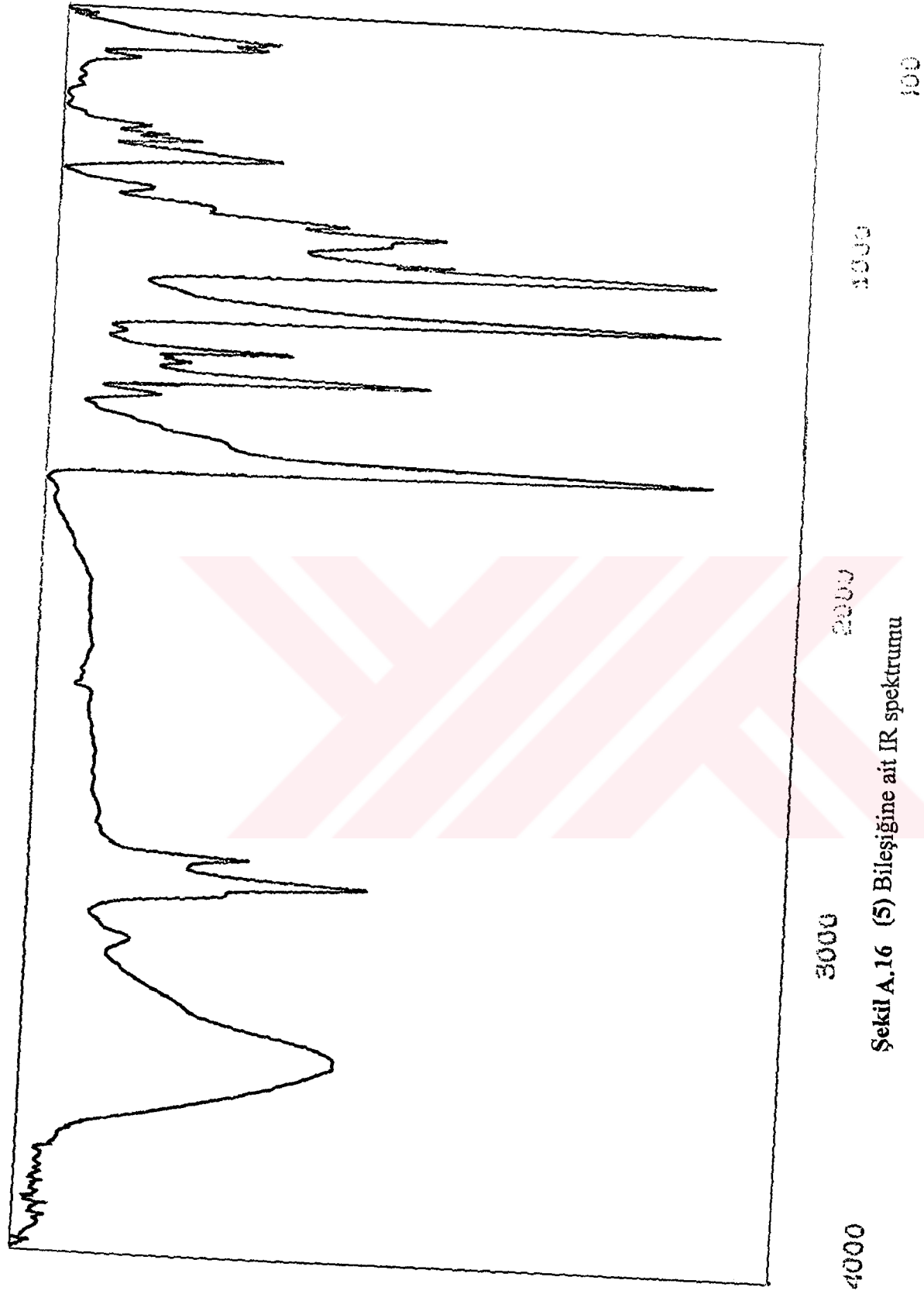
Şekil A.13 (4)Bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



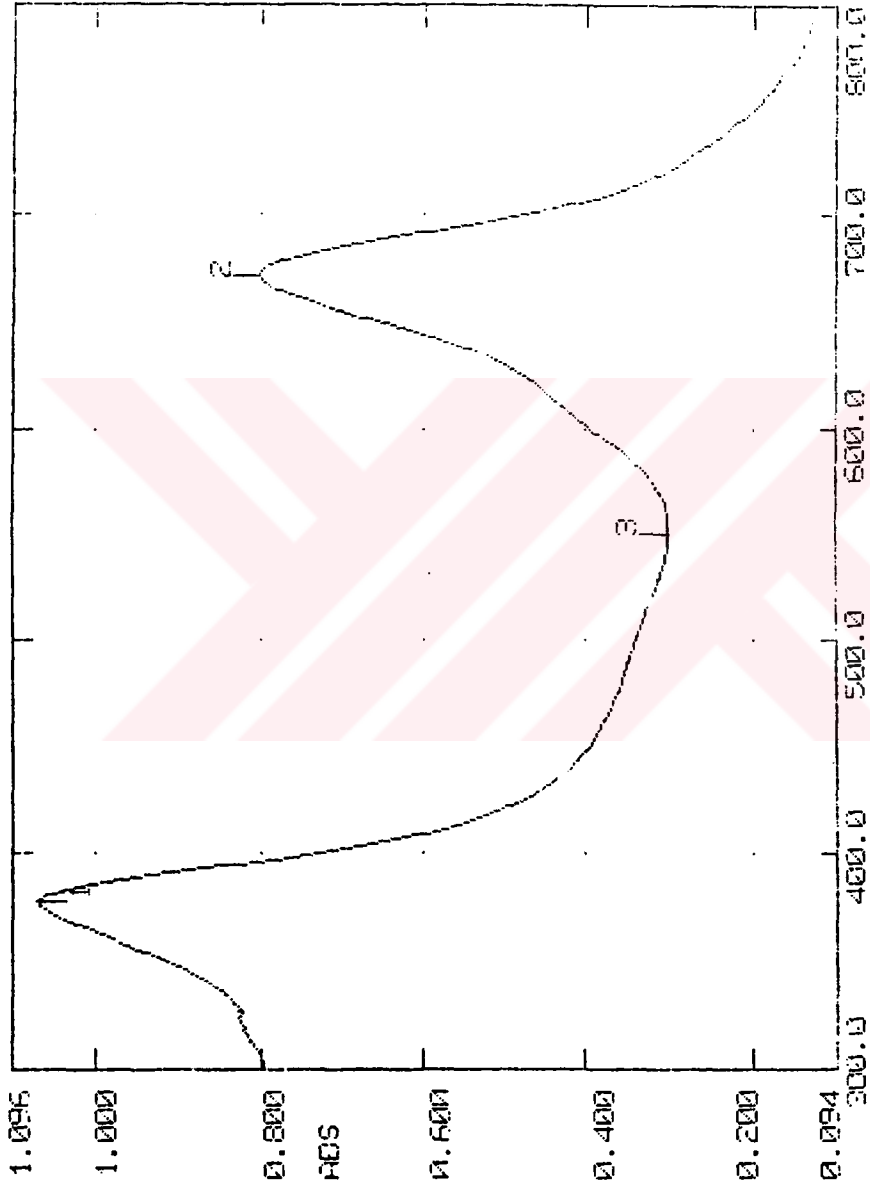
Şekil A.14 (4)Bileşiğine ait kütle spektrumu



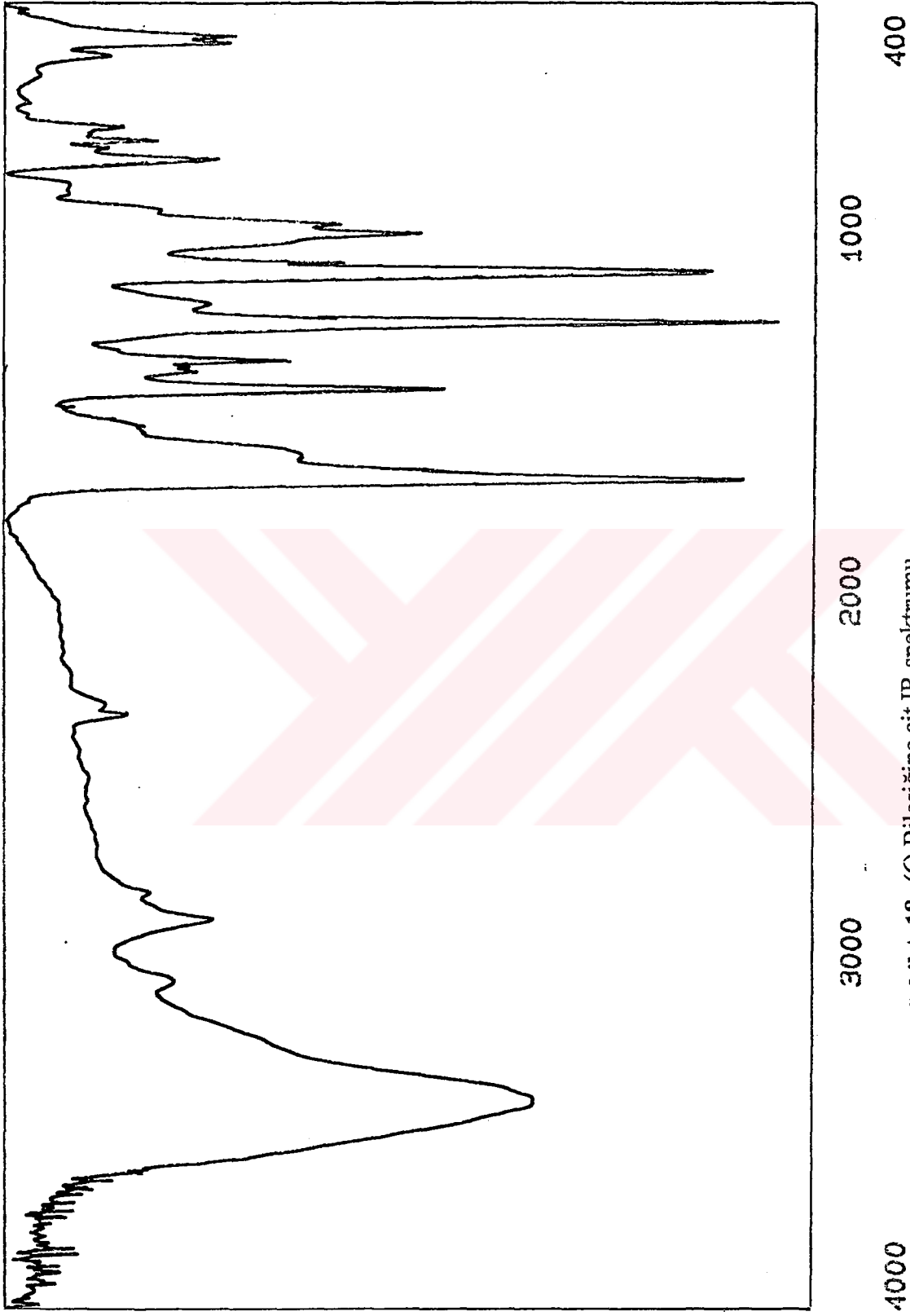
Şekil A.15 (5) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu



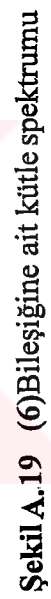
Şekil A.16 (5) Bileşiğine ait IR spektrumu

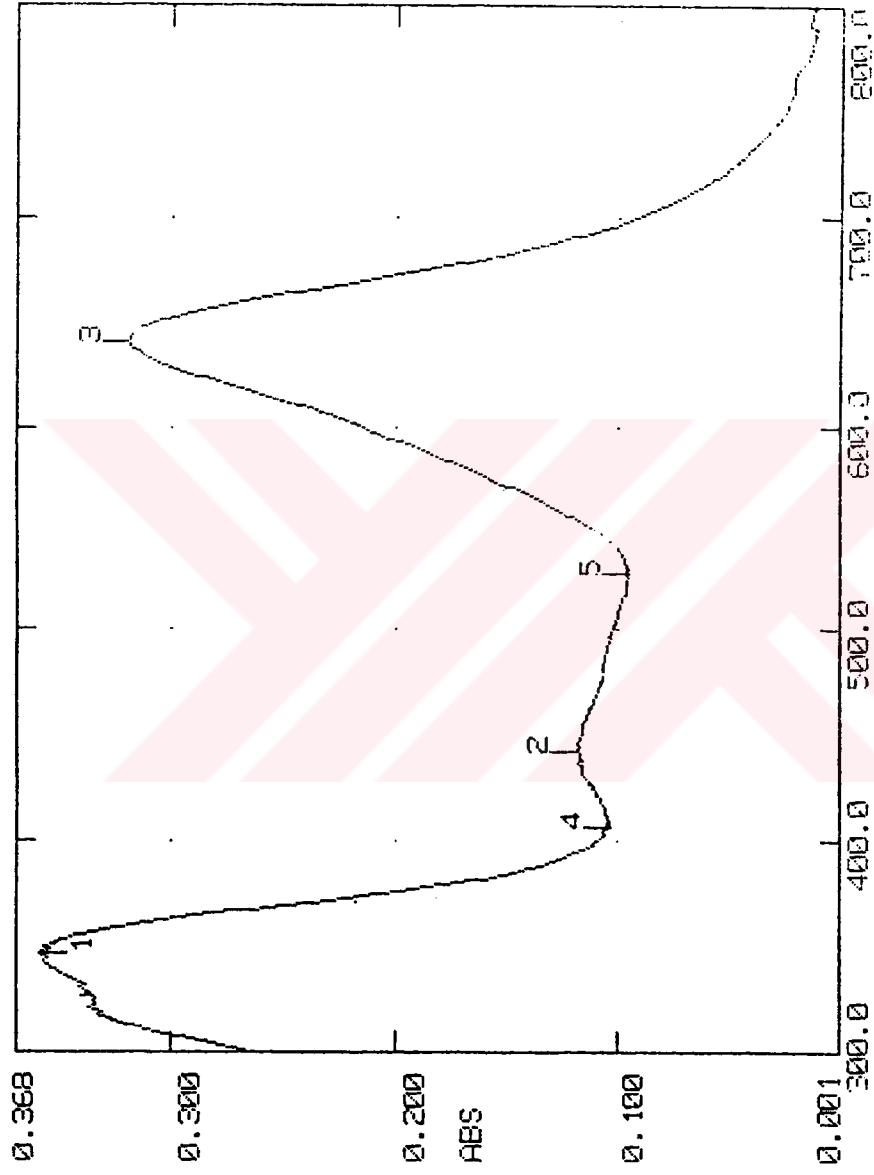


Şekil A.17 (6) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu

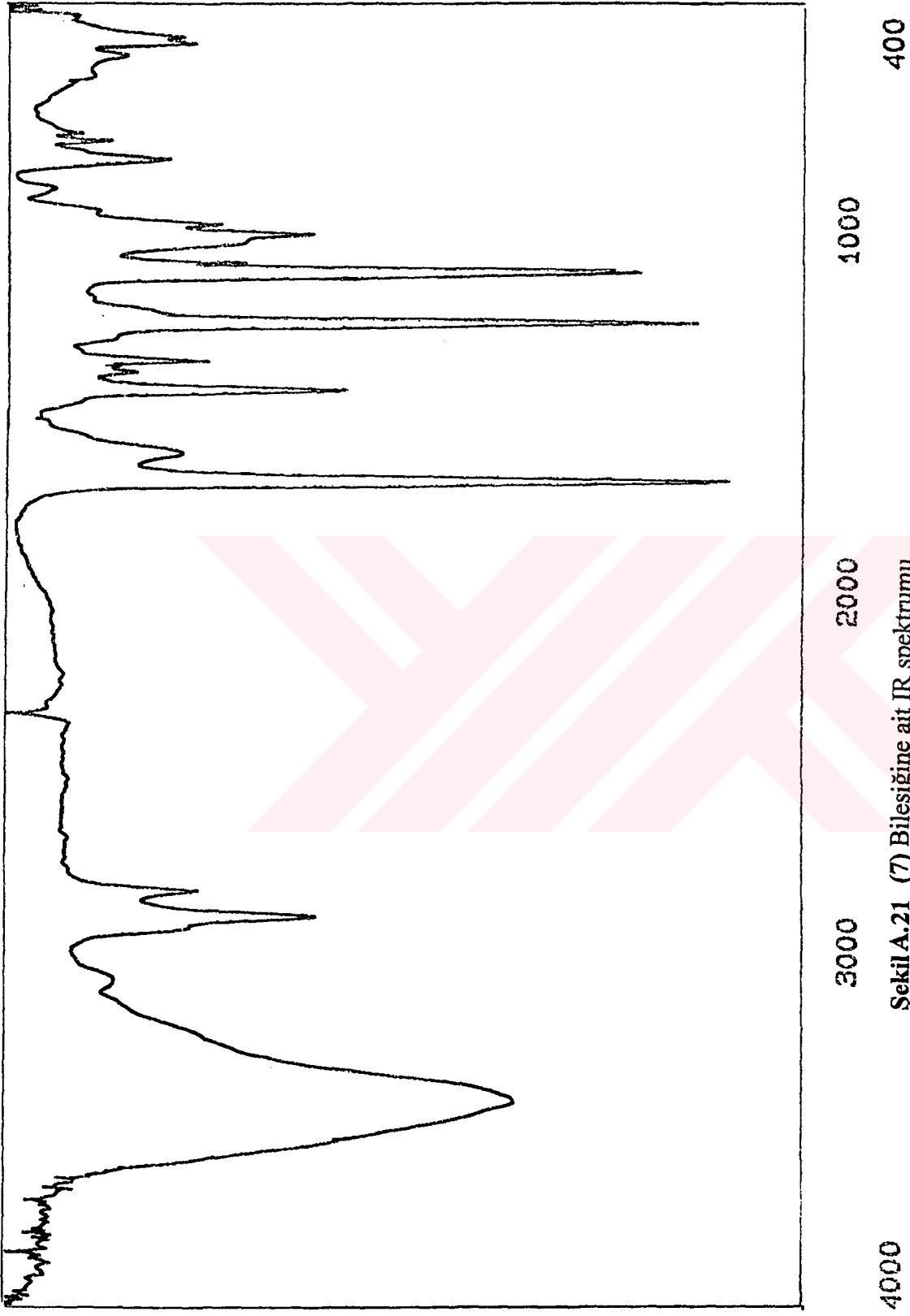


Şekil A.18 (6) Bileşiğine ait IR spektrumu





Şekil A.20 (7) Bileşiğine ait UV-görünür bölge spektrumu



Şekil A.21 (7) Bileşiğine ait IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Mardin'de doğru. 1986 yılında Kocamustafa Paşa Lisesinden mezun oldu. 1991 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager olarak mezun oldu. 1992 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimyagerlik programında Yüksek Lisansa başlayıp 1994 yılında bitirdi. Aynı yıl ve aynı programda doktora çalışmasına başladı. Temmuz 1996 yılında Doktora Yeterlilik sınavından sonra Temmuz 96-Kasım 97 tarihleri arasında yedek subay olarak vatani görevini yaptı. 1999 yılında 3 aylık yurt dışı bursu ile İngiltere, Oxford Üniversitesinde Prof.Dr. Paul D.Beer'in grubunda sentez ettiği yeni bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini inceledi. 1992 tarihinden itibaren İTÜ Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir. Evli ve bir kız çocuk babasıdır.

