

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORLU SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN PORFİRAZİNLER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şükran CENİKLİ BAŞEREN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORLU SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN PORFİRAZİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şükran CENİKLİ BAŞEREN

509071221

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

OCAK 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren, derin kimya bilgisiyle beni yönlendiren ve her türlü imkanı sağlayan çok değerli saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Anorganik Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlisi hocalarıma,

Çalışmalarıma başladığım ilk günden beri bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen, her zaman yanımda olup bana manevi destek veren sevgili hocam Arş. Gör. Şennur ÖZÇELİK'e,

Sabırlarıyla tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan biricik annem Beyhan CENİKLİ'ye, her türlü desteğiyle bugünlere gelebilmemde büyük payı olan biricik babam Zekeriya CENİKLİ'ye ve hayatıma daima neşe veren delidolu biricik kardeşim Büşra CENİKLİ'ye,

Yüreğinde dolup taşan sevgisi, sabrı ve desteğiyle yanımda olan sevgili eşim Kadir Murat BAŞEREN'e

Sonsuz teşekkürler...

OCAK 2011

Şükran CENİKLİ BAŞEREN

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Porfirazinlerin Genel Özellikleri	5
2.2 Spektral Özellikleri.....	6
2.3 Asit-Baz Özelliği	8
2.4 Yükseltgenme ve İndirgenme Özellikleri	9
2.5 Porfirazinlerin Koordinasyon Kimyası	9
2.6 Porfirazinlerin Uygulama Alanları	11
2.7 Süstitüe Olmamış Porfirazinler ve Komplepleri.....	12
2.8 β , β - Süstitüe Porfirazinler	17
2.9 β , β İndirgenmiş Porfirazinler (tetraazaklorinler ve bakteriochlorinler).....	20
2.10 6π -elektronlu Grupların Kondanse Olduğu Heterosiklikli Porfirazinler	23
2.10.1 6Üyeli N-heterosiklik grupların kondanse olduğu porfirazinler	23
2.10.2 5Üyeli heteroaren grupların kondanse olduğu porfirazinler	24
2.10.3 7Üyeli heterosiklik porfirazinler	27
2.11 Periferik Konumlarda Metalli Porfirazinler	29
2.12 Porfirazin Analogları	38
2.13 Boronik Asit	39
2.13.1 Boronik esterin özellikleri.....	39
2.13.2 Boronik ester sentezi.....	39
2.13.3 Boronik asidin kullanım alanları	40
2.14 Nötron Yakalama Terapisinin Kimyası	42
2.14.1 Bor nötron yakalama terapi.....	42
2.14.2 Bor taşıyıcı maddeler	44
2.14.3 Porfirin ve ftalosiyanın'lerde BNCT	45
2.15 ^{10}B ve ^{11}B NMR 'larının Biyomedikal Uygulamaları	48
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	51
4. KULLANILAN ALET VE MADDELER	53
4.1 Kullanılan Maddeler	53
4.2 Kullanılan Aletler	53
5. DENEYSEL KISIM	55
5.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat (1) Sentezi	55
5.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu (2) Sentezi.....	55
5.3 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen (3) Sentezi.....	56

5.4	2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum(II) (4) Sentezi	57
5.5	2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril (5) sentezi	58
5.6	2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum (6) Sentezi	59
6.	SONUÇLAR VE YORUMLAR	61
6.1	1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen	61
6.2	Oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum	62
6.4	{2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum}	65
	KAYNAKLAR	69
	EKLER	77
	ÖZGEÇMİŞ	97

KISALTMALAR

H₂PA	: Metalsiz porfirazin
CoPA	: Kobalt porfirazin
NiPA	: Nikel porfirazin
PdPA	: Paladyum porfirazin
CuPA	: Bakır porfirazin
ZnPA	: Çinko porfirazin
MgPA	: Magnezyum porfirazin
CdPA	: Kadmiyum porfirazin
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran
n-PrOH	: n-propanol
AcOH	: Asetikasit
EtOH	: Etanol
t-BuOMe	: Tersiyer bütül metil eter
Et₂NH	: Dietilamin
UV	: Morötesi (Ultraviyoleet)
Vis	: Görünür bölge (Visible)
IR	: Kızılötesi (Infrared)
BNCT	: Bor nötron yakalama terapisi (Boron neutron capture therapy)
NLO	: Doğrusal olmayan optik (Non-linear optical)
MNDO	: Modifiye diferansiyel ihmal örtüşme (Modified neglect of differential overlap)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Porfirazin ve onun β -süstitüe, β,β -kondanse türevleri.....	3
Şekil 2.2	: Porfirazin türevi $[H_2(\text{meso-N})_n P]$	4
Şekil 2.3	: Subporfirazin[XBSubPA] ve korrolazin $[H_2Cz]$	4
Şekil 2.4	: Benzen veya heteroaren içeren porfirazinler	4
Şekil 2.5	: C=C bağı doymuş porfirazin.....	5
Şekil 2.6	: Porfirazin oluşumundaki sentez şeması.....	6
Şekil 2.7	: Süstitüe olmamış porfirazin ve komplekslerinin sentezi	13
Şekil 2.8	: Porfirazin makrosiklikteki metal yerleşim mekanizması	14
Şekil 2.9	: Bir dienofil porfirazinin Diels-Alder siklokatalması	16
Şekil 2.10	: Süstitüe olmamış porfirazindeki süstitüsyon reaksiyonu.....	16
Şekil 2.11	: Porfirazinlerin hidrojenasyonu	21
Şekil 2.12	: Kararlı hidroporfirazinlerin sentezi	22
Şekil 2.13	: 5 Üyeli heteroarenli porfirazinlerin klasik yapıları	24
Şekil 2.14	: 3,4-tiyenoporfirazinin Diels-Alder reaksiyonu	25
Şekil 2.15	: Tetra(1,2,5-tiyadiazol)porfirazinlerin sentezi	25
Şekil 2.16	: Tetra(1,2,5-selendiazol)porfirazin ve onların periferel modifikasyonlarının sentezi	26
Şekil 2.17	: Hegzafenil(1,2,5-selendiazol) porfirazinin periferel modifikasyonu ...	27
Şekil 2.18	: Tetra(1,4-diazefin)porfirazin ve onun tautomerik sentezi,asit-baz ve redoks süreci	28
Şekil 2.19	: Tetrakis(dialkilkalay)-star-(porfirazin)oktatiyolat için S-S ve S-N-S Türleri	30
Şekil 2.20	: Tetrakis(difosfinonikel)-star-(porfirazin)-oktatiyolat kompleksi.....	31
Şekil 2.21	: Nonanükleer oksa-taç porfirazin	31
Şekil 2.22	: Çok çekirdekli solitaire-porfirazin-ditiyolatların sentezi.....	32
Şekil 2.23	: Solitaire-porfirazinler için S-S ve S-N şelat modları	32
Şekil 2.24	: Multi nükleer gemini-porfirazinler.....	34
Şekil 2.25	: Solitaire-porifrazindiyolat komplekslerinin sentezi	35
Şekil 2.26	: Oktakis(dimetilamino)-star-porfirazin kompleksi.....	36
Şekil 2.27	: Shiff bazı eklenmiş solitaire porfirazin	36
Şekil 2.28	: Gabel ve Miura tarafından elde edilen bor içeren porfirinler	46
Şekil 2.29	: Kahl tarafından elde edilen borlu porfirin	47
Şekil 2.30	: Nikel Tetrakarboranilfenilporfirin yapısı(Ni-TCP).....	47
Şekil 2.31	: BSH ve BPA maddeleri	49
Şekil 5.1	: Sodyumsiyanoditiyaformiyat sentezi	55
Şekil 5.2	: Ditiyomaleonitril disodyum sentezi	56
Şekil 5.3	: 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen sentezi.....	56
Şekil 5.4	: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2-hidroksietiltiya)porfirazinato] magnezyum(II) Sentezi.....	57

Şekil 5.5	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiyo-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril sentezi.....	58
Şekil 5.6	: Fenil boronik asit süstitüe porfirazin	60
Şekil 6.1	: 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen	62
Şekil 6.2	: Oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum	63
Şekil 6.3	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril	65
Şekil 6.4	: {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum.....	67
Şekil A.1	: 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşğinin IR spektrumu	78
Şekil A.2	: 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen bileşğinin ¹ H NMR spektrum	79
Şekil A.3	: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum(II) bileşğinin UV-Vis spektrumu	80
Şekil A.4	: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum(II) bileşğinin IR spektrumu	81
Şekil A.5	: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum(II) bileşğinin ¹ H NMR spektrum	82
Şekil A.6	: Benzen boronik asit IR spektrumu.....	83
Şekil A.7	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşğinin IR spektrumu	84
Şekil A.8	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşğinin ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil A.9	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşğinin ¹³ C NMR spektrumu	86
Şekil A.10	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşğinin ¹¹ B NMR spektrumu	87
Şekil A.11	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşğinin MASS spektrumu.....	88
Şekil A.12	: 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşğinin ¹ H NMR spektrumu	89
Şekil A.13	: {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin UV-Vis Spektrumu	90
Şekil A.14	: {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin IR Spektrumu	91
Şekil A.15	: {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin ¹ H-NMR Spektrumu	92
Şekil A.16	: {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	93
Şekil A.17	: {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin ¹¹ B-NMR Spektrumu	94
Şekil A.18	: {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2 ¹ -(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin farklı konsantrasyonlardaki UVspektrumu 1×10 ⁻⁵ (A), 8×10 ⁻⁶ (B), 6×10 ⁻⁶ (C), 4×10 ⁻⁶ (D), 2×10 ⁻⁶ (E), and 1×10 ⁻⁶ (F)	95

Şekil A.19 : {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H
porfirazinato magnezyum } bileşğine ait
Absorpsiyon-Konsantrasyon grafiği 96

BORLU SÜBSTİTÜENLER İÇEREN PORFİRAZİNLER

ÖZET

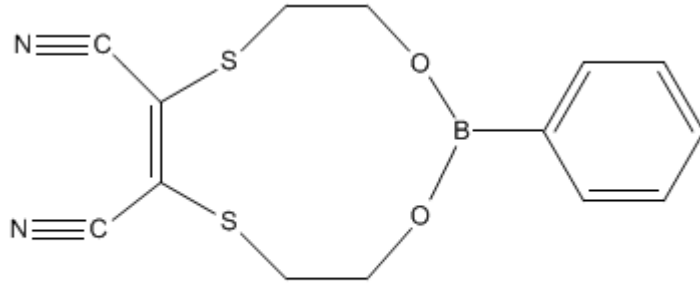
Tetrapireol makrosiklik bileşiklerin arasında yer alan porfirazinler, ftalosiyanimlerle aynı zamanda sentez ve karakterize edilmelerine rağmen bu bileşikler üzerindeki çalışmalar nispeten sınırlı kalmıştır. Ancak yüksek kararlılıkları ve kullanım alanlarının çeşitliliğinden dolayı moleküler kimyada hakettiği yeri almayı başarmıştır. Bu makrosiklik bileşikler karedüzlem moleküler geometrileri, π -elektron sayıları, fiziksel özellikleri açısından incelendiklerinde ftalosiyanim benzeri sistemler olarak tanımlanabilirler.

Periferik konumlarda fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, magnetik ve elektronik özellikleri sergileyecek geniş potansiyele sahiptir. Aynı zaman da porfirazinlerin sahip olduğu karakteristik keskin renkleri de, söz konusu bileşiklere bazı ilave üstün özellikler kazandırmaktadır. Merkezde bulunan geçiş metal iyonu, moleküler özellikleri yeni yönler sevk etme, değiştirme ve kontrol etme imkanlarına sahiptir.

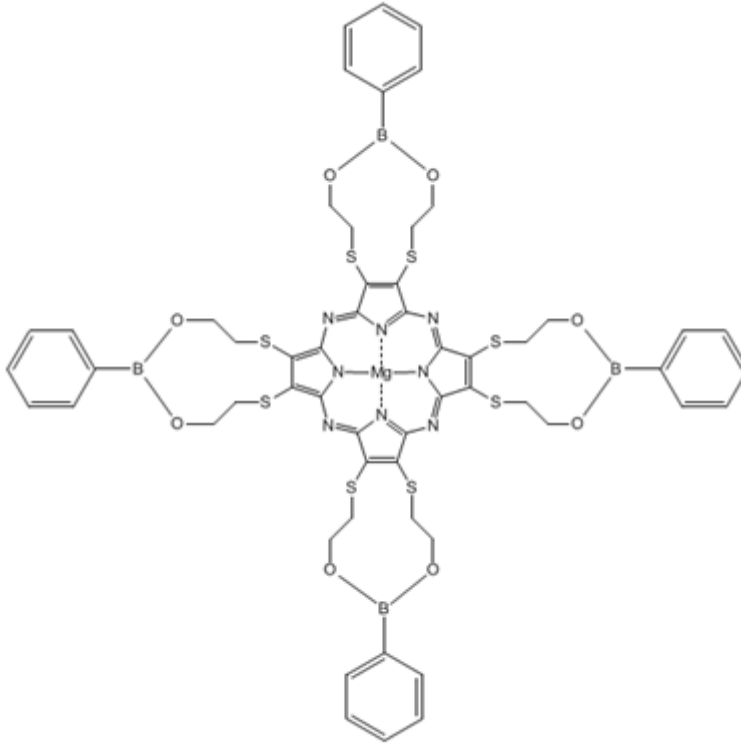
Foto dinamik terapide (PDT) tümör hücrelerinin yok edilmesi amacıyla kullanılan porfirazinler, porfirinler, ftalosiyanimlerle birlikte sınıflandırılmaktadır. Hücre tedavisinde fotoalgılayıcı seçimi çok önemlidir. Bu bileşikler membrandan kolayca geçebilecek kadar akışkan, çözünürlüğü yüksek ve kanserli hücreyi kolayca tanımlayabilecek özellikte olmalıdır.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu, sodyum siyanür ve karbon sülfür'den iki adımda sentezlenmiştir.

Porfirazin sentezinde başlangıç maddesi olarak büyük çoğunlukla doymamış 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiği kullanılmaktadır. Özellikle ditiyomaleonitril disodyum tuzundan türetilen bileşikler sentez şartlarındaki kolaylık açısından tercih edilmektedir. Boronik esterlerin boronik asit ve alkol veya diollerden sentezi etkin bir yöntemdir. Bu çalışmada sentezlenen 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bor esterleri (1) ve bor esterli oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum (2) bileşikler aşağıda gösterilmiştir.

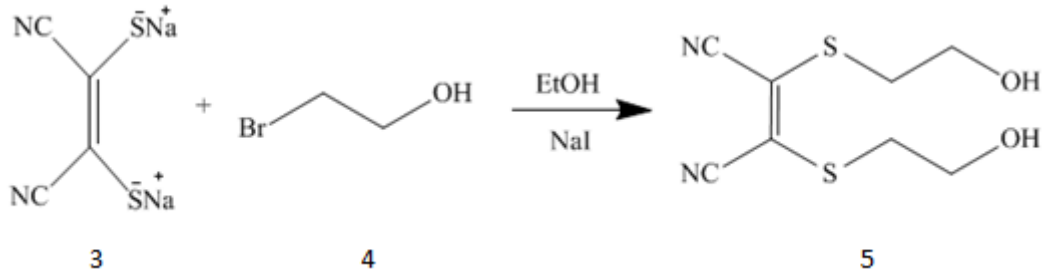


1

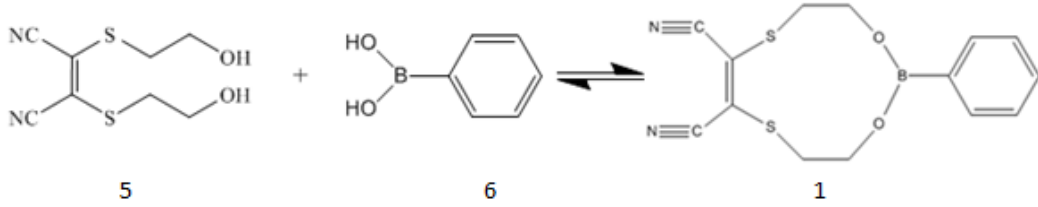


2

Çalışmamızda önemli bir adımda 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiğinin –OH uçlarına fenil boronik asit takılarak bir esterleşme reaksiyonunun gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla ilk madde olarak ditiyomaleonitril disodyum tuzu (**3**) sentezlenmiştir. Doymamış bir 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiği (**5**) için ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 2-bromoetanol (**4**) bileşiği reaksiyona sokulmuş ve istenilen ürün (**5**) elde edilmiştir.

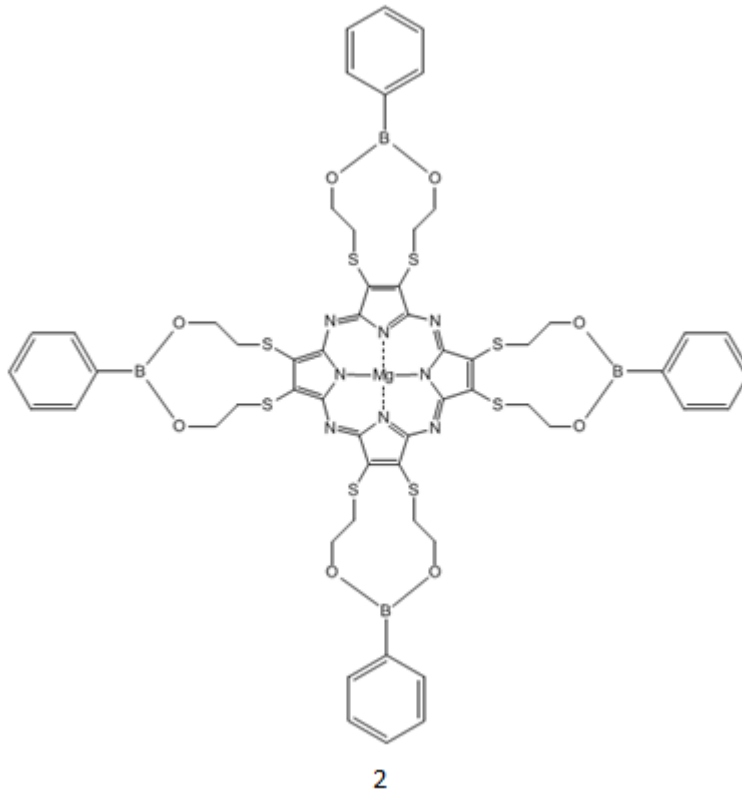
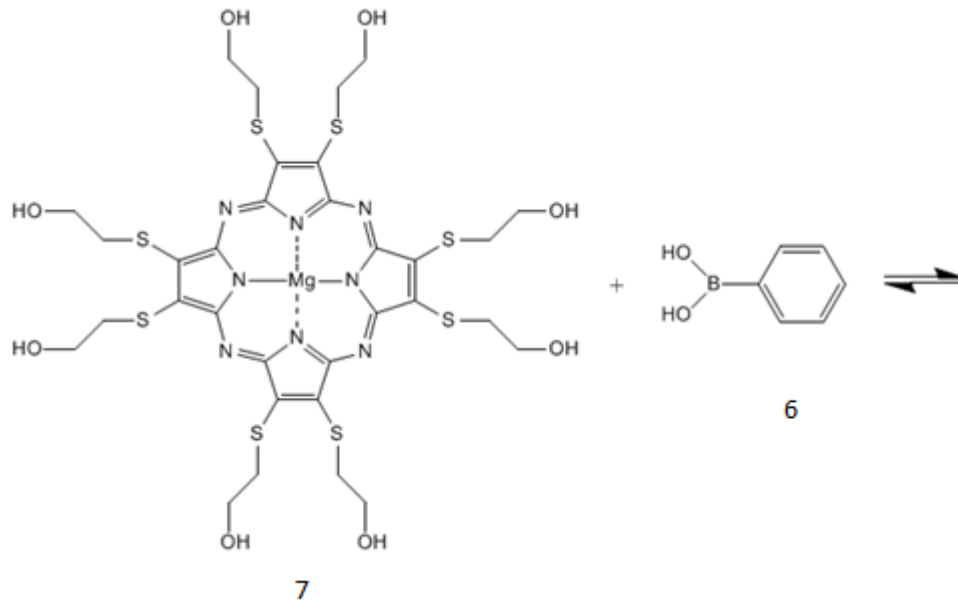


Bir sonraki aşamada ise diklorometan çözücüsü içerisinde (5) bileşiğinin –OH uçları fenilboronik asit (6) ile reaksiyona sokularak istenilen esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bileşiğin (1) varlığı IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR ve MASS spektrumlarında kanıtlanmıştır.



5 bileşiğinin IR spektrumunda 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiğinden farklı olarak boronik asidin aromatik halkasından gelen C – H ($\delta = 3053 \text{ cm}^{-1}$), C = C ($\delta = 1599 \text{ cm}^{-1}$) ve ayrıca B – O ($\delta = 1300 \text{ cm}^{-1}$) gerilme titreşimleri dikkati çekmektedir. ¹H NMR spektrumunda ise boronik asidin fenil grubundaki protonlarından gelen kimyasal kayma değerinin 7,67 – 7,40 ppm’de çıktığı gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda 133,54, 131,12, 128,03 ppm ‘ler boronik asitten gelen fenil grubunun C atomlarına ait olup 131,12 ppm’deki C atomu B atomuna, 133,54 ppm’deki pikler orto konumundaki C atomlarına, 128,03 ppm’deki pikler ise meta ve para konumundaki C atomlarına aittir. ¹¹B NMR incelendiğinde ise 29,22 ppm’de pozitif bölgede tek bir pik halinde görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda ise karakteristik moleküler iyon pikinin 316’ da ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise MgPz’nin (7) periferal konumlarına metiltiya köprüleri ile bağlı fenil boronat (2) içeren esterleşme reaksiyonu amaçlanmıştır. Reaksiyon THF çözücüsü içerisinde 60⁰C’de gerçekleşmiştir.



Sentezlenen bu bileşik IR, UV, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Bor esterli MgPz bileşiğinin (2) IR spektrumunda 2955 cm^{-1} 'de gerilme titreşimi C-H pikleri, 1602 cm^{-1} 'deki C=C atomlarının titreşimleri ve ayrıca 1440 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimleri keskinleşmiştir. Ayrıca B-O grubuna ait olan $1312\text{-}1345\text{ cm}^{-1}$ titreşimleri orataya çıkmıştır.

¹H NMR spektrumunda 7,34 ve 7,79 ppm'deki pikler boronik asitteki fenil grubuna aittir. Ürünün UV spektrumu THF içerisinde incelendiğinde başlangıç maddesi olan saf oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum'un B bandı ester oluşumundan fazla etkilenmemiş ancak fenil gruplarının π - π^* geçişleri 270 nm'de ek bir pik olarak ortaya çıkmıştır. ¹³C NMR'nı incelediğimizde 134,04 ppm'deki pik B atomuna bağlı C atomuna, 129,95 ppm'deki pik bora bağlı olan fenilin orto konumundaki C atomuna, 127,33 ppm'deki pik ise meta ve para pozisyonundaki C atomlarına ait piklerdir. ¹¹B NMR'ı 28,12 ppm'de pozitif bölgede tek bir pik halinde ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada bor esterli 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen ve 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya] 21H 23H porfirazinato magnezyum türevleri sentez ve karakterize edilmiştir.

PORPHYRAZINES WITH BORON CONTAINING SUBSTITUENTS

SUMMARY

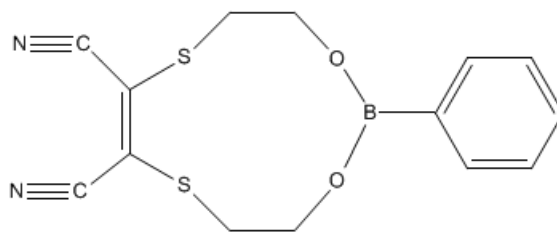
Among the tetrapyrroles, porphyrazines have been a relatively neglected group of compounds although the synthetic procedure covering them were reported about the same decade as phthalocyanine. But recently these compounds have been receiving more frequent attention, mainly due to the utility of these species in molecular materials. Definitely, these macrocycles should be taken as phthalocyanine like systems in term of square-planar molecular geometry, number of π -electrons and physical properties.

Peripherally functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties; also intense colour of porphyrazines maintain some additional features superior to the values met in related metarials. The transition metal ion in the inner core offer new ways to induce, modify and control molecular properties.

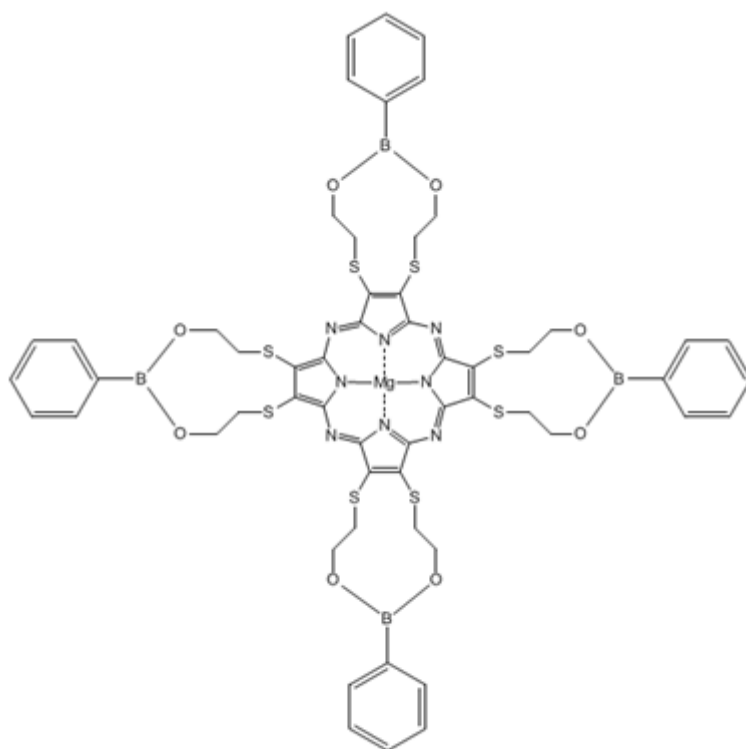
Porphyrazines are classified along with porphyrin and phthalocyanines as powerful candidates for tumour cell destruction in photodynamic therapy (PDT). In the case of tumour cell therapy, the photosensitiser must be well defined, must be fluid soluble to easily penetrate cell membranes and must have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

The starting point for all these compounds is disodium salt of dithiomaleonitrile which is obtained in two steps from carbon disulfide and sodyum cyanide.

In the synthesis of porphyrazines, the precursor is always an unsaturated 1,2-dicyano compound. In particular, compounds derived from disodium salt of dithiomaleonitrile are preferred because of the ease of synthesis conditions. Boronic esters are obtained from boronic acid and alcohol or diols. In this study, 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene boronic (**1**) and boronic ester of Mg-porphyrazine from this precursor (**2**) are synthesized and also shown.

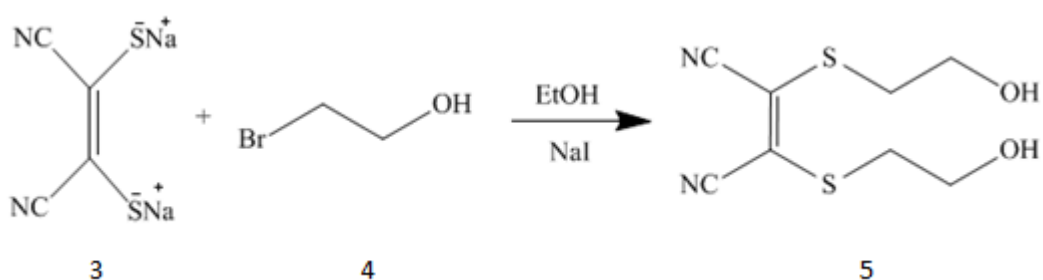


1

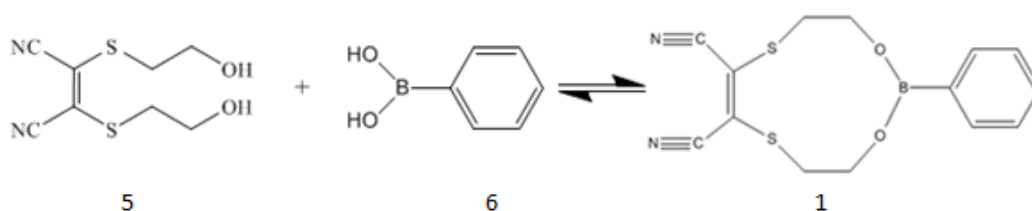


2

In the first part of this work, disodium salt of dithiomaleonitrile (**3**) was chosen as the starting material. Disodium salt of dithiomaleonitrile was reacted with 2-bromoethanol (**4**) and 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene was obtained .

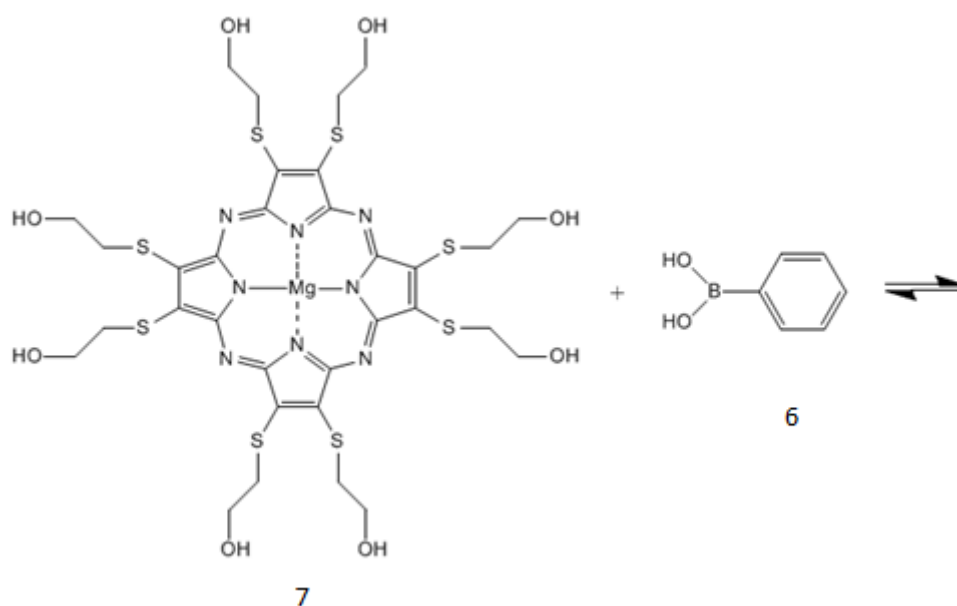


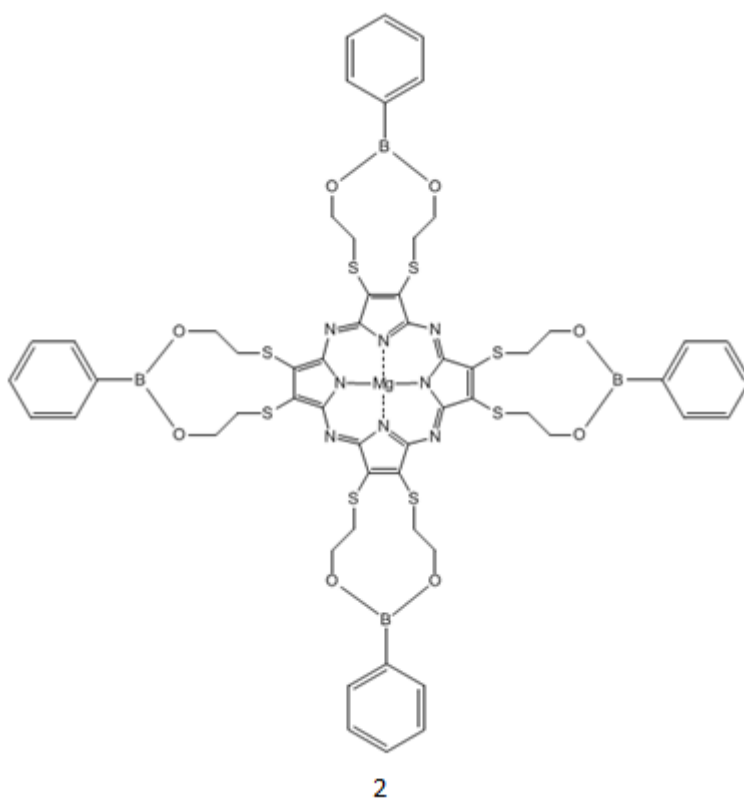
Then 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene (**5**) and phenylboronic acid (**6**) were reacted to synthesize desired product (**1**). The new compound was characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, MASS spectral techniques.



In the IR spectrum of compound (1), C-H stretching vibration of phenyl group at 3053 cm^{-1} , C=C stretching vibration appeared at 1599 cm^{-1} and B-O stretching vibration appeared at 1300 cm^{-1} . Also, ^1H NMR spectrum of this compound exhibited aromatic protons in the range at 7.67 - 7.40 ppm. In the ^{13}C NMR, the peaks at 133.54, 131.12, 128.03 ppm corresponds to phenyl carbons of boronic acid in ortho, meta and para position respectively. Also in ^{11}B NMR a peak 29.22 ppm. In the mass spectrum molecular ion peak at the 316 was observed.

The last part of this work, our aim was the synthesis of Mg-Pz boronic ester (7). The reaction was between Mg-Pz (7) and phenyl boronic acid (6). The reaction was carried out in THF solvent at 60°C .





The new compound was characterized by IR, UV, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, spectral techniques. The IR spectrum of Mg-Pz boron ester C-H stretching vibration at 2955 cm^{-1} , C=C stretching vibration at 1602 cm^{-1} and the peak at 1440 cm^{-1} vibration intensely appeared. Also B-O vibration appeared at $1312\text{-}1345\text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR spectrum shows the aromatic protons around $7.34 - 7.79\text{ ppm}$. Typical electronic spectrum of the product in the THF showed the B bands around 370.4 nm as in the case of Mg-Pz without boronic acid. Additionally, an intense peak around 270 nm corresponding to phenyl groups of the phenylboronic acid came out. In the ^{13}C NMR, the peaks corresponding to aromatic carbons of phenyl ring in ortho, meta and para positions came out at 129.95 and 127.33 ppm respectively. C atom directly attached to boron appeared at 134.04 ppm . Also ^{11}B NMR showed a single peak at 28.12 ppm in the positive region.

In conclusion, two new boronic ester derivatives namely, 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene with boron ester and 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2-(phenylboronate)ethylthio] 21H 23H Mg Porphirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$, were synthesized and characterized in the present work.

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasının ilk temelleri 1895 'de Alfred Werner tarafından atılan bu bilim dalı hem anorganik kimyayı, hem de organik kimyayı ilgilendiren pek çok noktayı kapsamına almaktadır. Tetrapirrol türevleri olarak tanımlayabileceğimiz porfirazinler ise yaklaşık 60 yıldır kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla organik çözücülerde çok daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünürlükleri periferel süstitüentlerinde yapılacak değişikliklerle de arttırabilmektedir.

Porfirazinler ilk olarak Linstead ve Cook tarafından, difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275⁰C 'de 10 dak. reaksiyona sokup %92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözüdür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Porfirazinler ve türevleri tetrapirrol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılar olarak, türevlerinin bazıları hemoglobin, miyaglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin fonksiyonel kısımlarını oluşturduklarından tabiatta fotosentez, hücreleri oksijenle besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirmek suretiyle insan hayatında ilmi ve pratik ilgiye sebep olmaktadır.

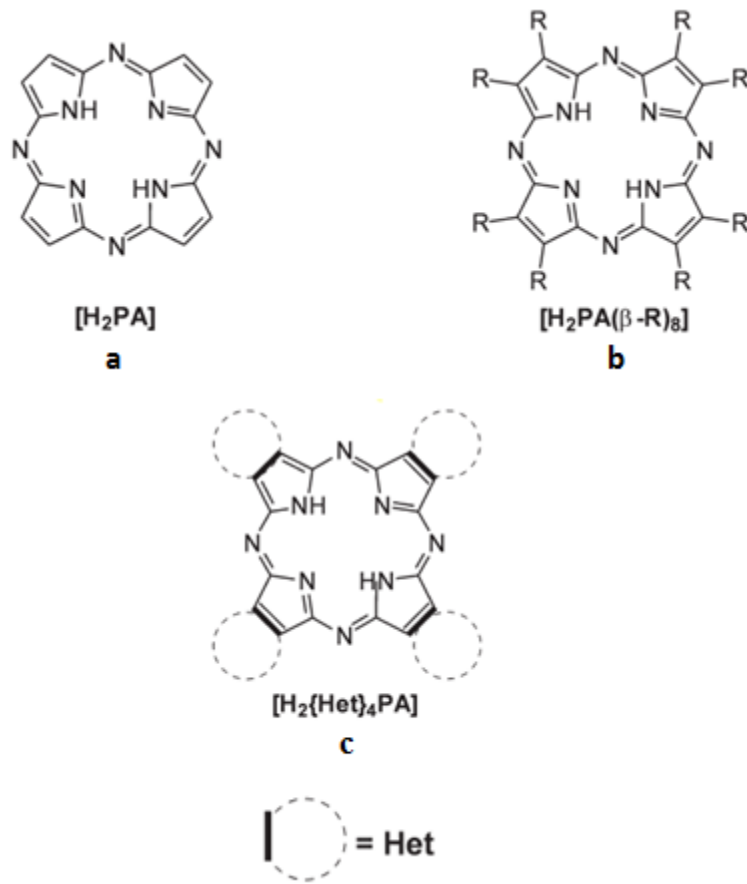
Bir koordinasyon bileşiği genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekölüne bağlı olan gruplara ligand denir. Ligandlar, metale verebilecek serbest elektron çiftleri içerdiğinden Lewis bazı, metaller ise Lewis asididir. Bağ oluşumunda ligandların donör özelliklerinin büyük önemi vardır. Eğer ligand çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara çok dişli ligandlar denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen moleköl, şelat bileşiği olarak adlandırılır.

Porfirazin ve türevlerine nazaran özellikle ftalosiyaninlerin pratikte kullanım alanı geniştir. Ftalosiyaninler kaliteli boya ve pigment olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda lazer teknolojisinde boyar madde olarak, elektrokromik ve elektrofotografik malzeme olarak, katalizör olarak virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde

kullanılmaktadır. Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş oksitlenmesidir. Bunun için de çok kararlı ve uzun süreli katalizörler gerekir. Porfirazin ve ftalosiyanın olumlu özelliklerinden biride kuvvetli oksitleyici katalizör olmalarıdır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan 2p-elektronu) vardır. Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Asidik ortamda baz özelliği gösterme sebebi dört meso azot atomuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asidik özelliği gösterme sebebi ise imino grubunun iyonlaşmasıdır. Serbest porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

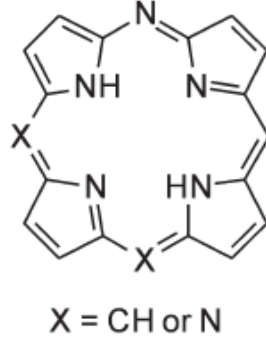
2. GENEL BİLGİLER

Kelime anlamında porfirazin aromatik, tetrapirol yapısında bir makrosiklik halka olup porfirinin mezo, tetraaza sübstitüent yapısındadır. Bu tanım porfirazinin kendisini (a) , β -sübstitüe (b) ve β, β -kondanse (c) içeren yapılarını kapsar.



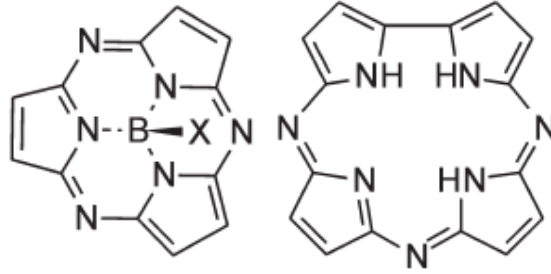
Şekil 2.1 : Porfirazin ve onun β -sübstitüe, β, β -kondanse türevleri

Porfirazin teriminin makrosiklik porfirin benzerleri veya benzerlik gösteren geniş bir anlamı vardır. Bu porfirin benzerleri pirol tipi veya 5-6 üyeli siklik bileşikler makrosiklik halkasının alt üyeleri olup mezo-azot atomları ile birleşirler. Makrosikliklerin bilinen tipleri ayrıca porfirazin benzerleri olarak düşünülebilir[1].



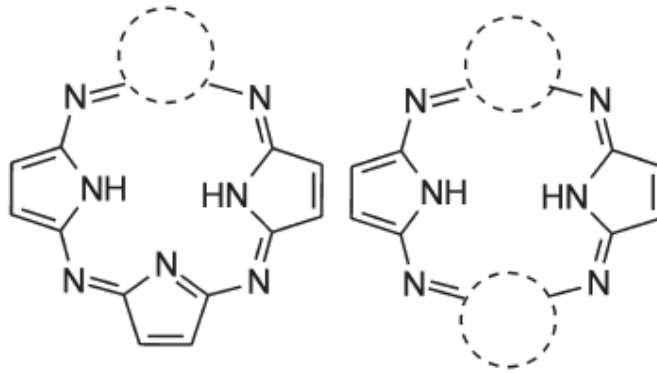
Şekil 2.2 : Porfirazin türevi [$H_2(\text{meso-N})_n\text{P}$]

3 ve 4 pirolük alt üniteleri içeren subporfirazin ve korrolazin nispeten 3 mezo-aza köprüleri tarafından bağlanmıştır.



Şekil 2.3 : Subporfirazin [XBSUBPA] ve korrolazin [$H_2\text{Cz}$]

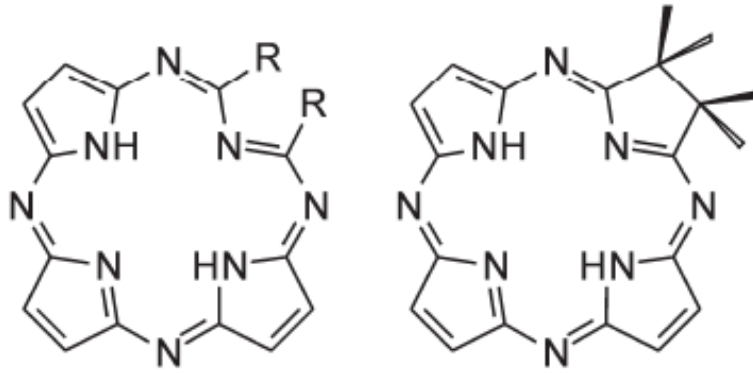
3 çeyrek porfirazin ve hemiporfirazin 1 veya 2 karşılıklı pirol üniteleri ya benzen ya da farklı aromatik heterosiklikler tarafından yer değiştirir.



Şekil 2.4 : Benzen veya heteroaren içeren porfirazinler

Seko-porfirazin ve hidroporfirazin makrosiklik aromatik sistem korunur ve ayrıca mezo-aza köprüsü tarafından bağlı 4 pirol alt ünitesinden daha fazla içeren porfirazin yapısı genişletilir.

Bunlar C=C bağıının doyması veya ayrılmasından dolayı aromatik halkasından 1 veya 2 pirol ünitesini kaybetmesiyle ortaya çıkan türevlerdir. Porfirin halkasındaki 4-mezo methin köprülerinin yer değiştirmesi, 4 azot fonksiyonel grup tarafından porfirin özelliklerinin çoğu yeni özel fizikokimyasal özellikler gösterirken kalan makro aromatik bileşikleri yeni bileşikler vererek çok fazla değişiklikler gösterir. Bu yüzden UV-Vis spektrumu 390-425 nm'deki mavi bölgedeki Soret bant tarafından baskınken, sübtitüe olmamış porfirazinlerin elektronik spektrumu, karşılaştırılabilir iki güçlü absorpsiyonlar tarafından yani 530-620 nm' de kırmızı bölgedeki Q bandı ve 350-330 nm'deki Soret bandı tarafından karakterize edilir.



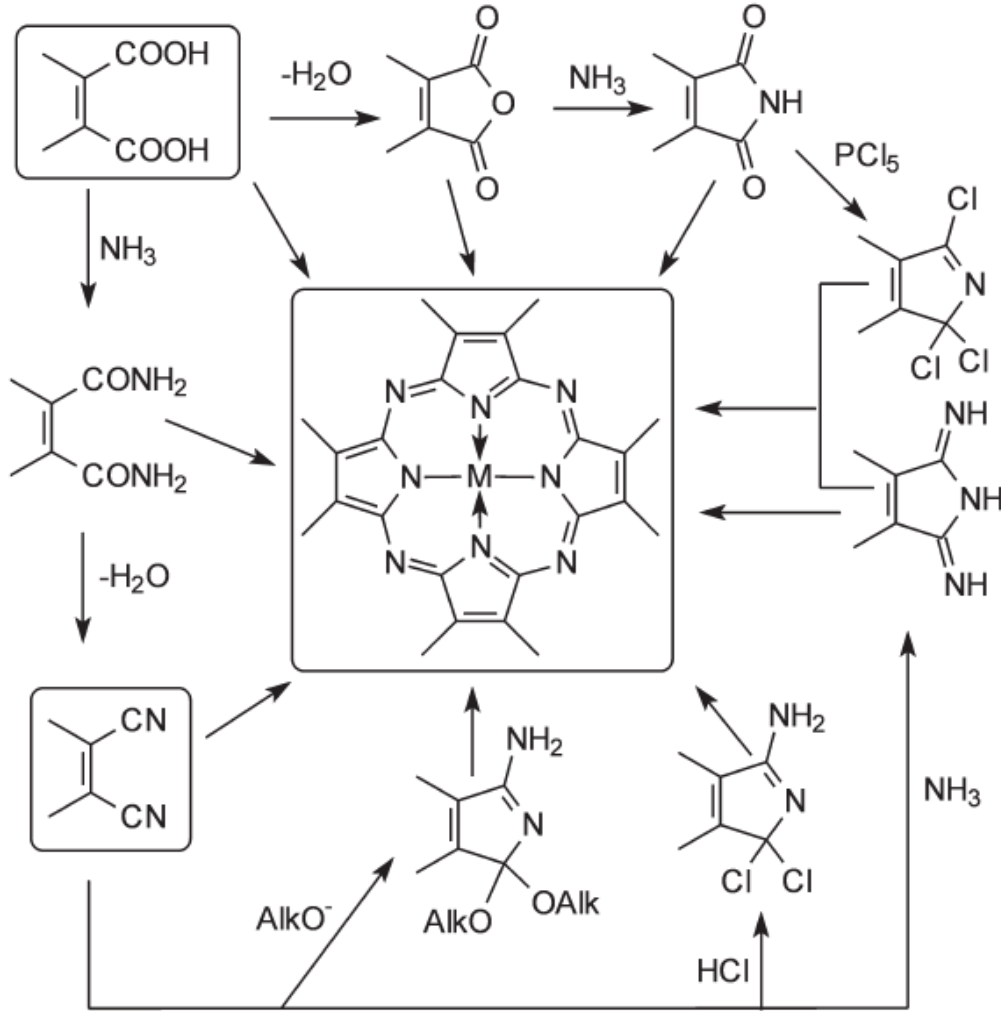
şekil 2.5 : C=C bağı doymuş porfirazin

Porfirinler gibi porfirazinler kendi merkezi küresinin içinde metal iyonlarıyla birleşme gibi kabiliyetleri olmasına rağmen onların daha küçük boşluklarından dolayı daha güçlü α vericidirler ve mezo-azot atomlarının sunduğu elektronegatiflikten dolayı daha güçlü π alıcı özellik gösterirler. Bu olaylar ve diğer güçlü etkiler bu makrosikliklerin koordinasyon özelliklerini etkiler.

2.1 Porfirazinlerin Genel Özellikleri

Genel porfirazinlerin sentez yöntemi sübtitüe/kondanse doymamış vic-dikarboksilik asit ile muamelesinden gelen siklotetramerizasyon sintonlarıdır. Bu sintonların çoğu türleri simetrik ve asimetrik porfirazinleri elde etmek için başarılı olarak kullanılabilmesine rağmen dinitrillerin makro siklizasyonu en uygun ve en yüksek verimli sentez yöntemidir.

β,β - kondanse ve β süstitüe porfirazinlerin sentezi için artan dikkat çekici bir başka strateji ise makrosikliklerin β pozisyonlarına bağlanan periferel süstitüentlerin modifikasyonudur [2,3].



Şekil 2.6 : Porfirazin oluşumundaki sentez şeması

2.2 Spektral Özellikleri

Porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumu, pratik olarak kullanımları açısından en önemli faktördür. Pz molekülünün tetraazakondenzasyonunda π -elektronlarının sayısı değişmez, yani porfirin ve Pz'in moleküler sistemi izoelektroniktir. Porfirinin 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrumu Pz'ne geçişinde ikili spektruma dönüşür.

H₂Pz'nin elektron absorpsiyon spektrumu uzun dalga boyunda 617 ve 547 nm de Q bandını verir. Pz molekülüne ters-bütül grubunun ya da dibenzobarrel fragmentinin girmesi absorpsiyon spektrumunda büyük bir değişime yol açmaz, ama çözünürlüğü arttırıldığında değişim fazla olur.

H₂Pz'nin hegzandaki çözeltisinin Q bandı çok güzel izlenebilmektedir. Pz'in metal komplekslerinde bu bantlar iki banttan tek banda geçer yani molekül simetrisi yükselir. Q bandının yeri Pz'de merkez atomdaki metale bağlıdır. CoPz'de 570 nm de PbPz'de 620 nm'de değişmeye başlar.

MgPz 330 nm de şiddetli B bandı ve zayıf N ve L bantları verir. B bandının durumu merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Pz molekülüne 4 ya da 8 metil grubunun girmesi Q bandını değiştirir. Pz molekülüne alkilamino(ters-bütülamino, dietilamino, allilamino), alkoksi(ters-botoksi, amiloksi) ya da alkilitiyo gruplar(metiltiyo, ters-amiltiyo) bağlandığı zaman Q bantlarında biraz kayma olur. Bu tür olaylar ortaklanmamış elektron çiftlerin makrohalkanın π -sistemine katılması sonucunda olur.

Tetra'dan oktasüstitüe Pz'ne geçerken Q bandı değişim göstermektedir. Örneğin, ters-amiltiyo süstitüe MgPz'de Q bandı 2 nm batokrom değişme göstermekte, okta(ters-bütülamino)süstitüe MgPz'de hipsokrom değişme olmakta, yani 87 nm kayma ortaya çıkmaktadır. Bunların sebebi sterik engellemedir yani bu grupların Pz makrohalkası ile birleşmesini zorlaştırır.

Pz makrohalkasında elektron akseptör süstitüentlerin fazla miktarda olması porfirazinde batokromik kaymaya yol açar ve Q bandı 30 nm, B bandı 20 nm kadar değişir. Pz molekülünde aynı anda dört elektron donör ve dört elektron akseptör süstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda değişme izlenebilir.

Halkaya siyano gruplar, ters-bütülamino ya da n-dialkilaminofenil grupların girmesi Q bandının 300 nm kadar genişlemesine sebep olur. Yani kromofor grubun kayması görülmektedir. Bunlar merosiyanin boyalarda izlenebilir.

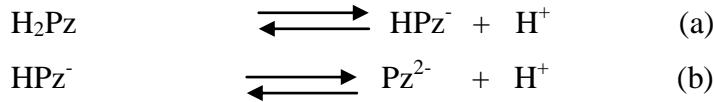
Porfirin molekülü mezo-aza süstitüe bağladığında pirole ait C-H fragmentinin IR spektrumunda değişmeler olmaktadır. IR spektrumunda porfirinde 772 cm⁻¹, H₂Pz'de 803 cm⁻¹'de görülmektedir.

Porfirinlere ait deformasyon bandı (δCH) H_2Pz 'de $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ alanında, CN titreşimi $1350\text{ - }1550\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alır. N-H bağının simetrik gerilme titreşimi 3305 cm^{-1} 'de olup, iyonizasyonda kuvvetli olduğunu ve H_2Pz 'nin porfirinlerden daha asidik olduğunu göstermektedir.

Porfirazinler ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR metodu ile araştırıldığında molekül içi migrasyonları açıklayabiliriz. Yani moleküldeki protonun merkez imino gruptaki azot atomları arasındaki hızlı migrasyonunu görebiliriz. Düşük sıcaklıkta sert yapıdaki porfirinin iki imino protonu karşılıklı birer pirol halkasında yerleşmektedir.

2.3 Asit-Baz Özelliği

Pz makrohalkası serbest halde iken, proton teorik olarak pirol halkasındaki azot atomuna veya mezo-konumundaki azot atomuna atak eder. Tetrametilamonyum hidroksidin DMSO'daki çözeltisinde yapılmış olan spektrofotometrik titrasyon metodu ile H_2Pz 'nin asidik iyonizasyonu araştırılmış ve bu iyonizasyonun iki kademede olduğu görülmüştür (a ve b).



H_2Pz 'nin DMSO'daki çözeltisine baz ilave edildiğinde maddenin elektron absorpsiyon spektrumunda değişiklik olur ve 528 nm 'de pik verir. Bu halde iki çift izobestik nokta belirlenir; $561,605$ ve $566,606$ olurlar.

H_2Pz iyon sabiti simetrisinin değişik olduğunu elektron absorpsiyon spektrumundan hemen öğrenebiliriz. En düşük simetrikteki HPz^- (C_{2v}) spektrumunda 3 pik vermekte, daha yüksek simetrideki Pz^{2-} (D_{4h}) bir pik göstermektedir.

H_2Pz molekülüne elektron akseptör nitro grup bağlandığında N-H protonların hareketi hızlanır. Bundan dolayı H_2Pz nitro süstitüe danyum formu sadece DMF ya da DMSO gibi solventlerde oluşmaktadır.

2.4 Yükseltgenme ve İndirgenme Özellikleri

Pz'nin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırmak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikleri öğrenmek ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonlarını araştırmak da çok gereklidir.

H₂Pz'nin ve Pz'nin süstitüentsiz, tetrametil, oktametil ve tetrasiklohegzil türevlerinin metal kompleksleri katalitik hidrojenlenme sonucunda stabil olmayan bileşikler oluşurmaktadır.

Mg komplekslerinin kontrollü hidrojenlenmesinde katalizör olarak platin teli kullanılmıştır. 2 mol hidrojen absorpsiyonunda daha uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür ve elektron absorpsiyon spektrumunda 30 nm kayma olur.

Elde edilen mavi pigment havada hızla başlangıç Pz'e yükseltgenmekte ve tam karakterize edilemeyen renkli bir madde oluşmaktadır. Oda sıcaklığında sülfat asidinde krom anhidriti ile oktametil- H₂Pz yükseltgendiğinde dimetilmaleimid %80 verimle elde edilir.

Pz'de yükseltgenme indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda da gerçekleşir. H₂S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir.

Pz molekülünün kuantum kimyasal hesaplarına göre, makrohalkaya herhangi bir elektron akseptör girmesi, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjisinin fazla olması yükseltgenme potansiyelinin değişmesine sebep olur. Dört nitro grubu H₂Pz iyonizasyon potansiyelini artırır.

2.5 Porfirazinlerin Koordinasyon Kimyası

Pz koordinasyon kimyası üzerindeki çalışmalar Pc ve porfirinlerinki ile kıyasladığımızda çok az yer tutmakta olduğu görülür. Halbuki bu bileşiklerin molekül yapılarında çok benzerlikler vardır.

Bazı araştırmalar Pz ve porfirin ligandlarının, metal tuzları ile kompleks oluşturmasının stabiliteyi sağladığını göstermektedir. H₂Pz'nin asetatlarla girmiş olduğu reaksiyonlarda piridinli ortamda, Pz'in metal komplekslerinin elde edililişinin kinetiğine göre, Pz'nin çoğunda bimolekül mekanizmasına bağlıdır.

Geçiş metallere tuzları ile reaksiyonunda H₂Pz, porfirinlerden aktiftir. Bunun sebebi de N-H bağının polaritesi ve azasübstitüentün etkisinde dianyon ligandın daha kararlı olmasıdır.

%100 sülfat asidinde H₂Pz oda sıcaklığında yeterince stabildir, asit konsantrasyonun azalması molekülün parçalanma hızının artmasına sebep olur. Bu da onun hidrolizlenme özelliğinden kaynaklanmaktadır. MPz'de sülfat asit sulu çözeltisinde hemen parçalanmaya başlar, yani aynı MPC'deki gibi iki kademeli bir işlem görülür. Proton bağlanan kompleksin tuzla pirolitik disosiasyonunda metalsiz serbest ligand oluşur ve sonra parçalanma devam eder.

Pz sülfat asidinin sulu çözeltisinde ilk olarak H₂Pz'nin ve bazı komplekslerin parçalanması kinetik kararlılığına göre şöyle sıralayabiliriz:

Co>Pd >Ni >Cu> Zn

MPz stabilite açısından MPC'den farklıdır. En stabil olan kobalt Pz'nin sülfat asidindeki disosiasyonu, kobalt Pc'den 10 kat hızlıdır. Oktafenil-MgPz'de disosiasyon süstitüentsiz analogundan hızlıdır. Burada fenil süstitüentün destabilleştirme etkisi söz konusudur.

Son günlerde porfirin, Pc ve Pz komplekslerinin spektral, magnetik ve yarı iletkenlik özellikleri ve nadir toprak elementleri ile oluşturdukları sandviç yapıları büyük ilgi çekmektedir. Son yıllarda Pz'den de analog kompleksler sentezlenmiştir.

İlk sentezlenen Pz'lerden birinde metal iyonlarının iki tip koordinasyonu vardır. Molekülün merkez bölümünde ve aynı zamanda molekülün periferal donör grubuyla Ni(II) kompleksinin dealkillenmesinde sıvı amonyak içerisinde metalik sodyum ile muamelesi sonucunda oktamerkapto-Pz oktasodyum tuzu oluşmaktadır. Bu oluşan bileşik di(ter-s-bütıl)kalay dinitrat ile sulu metanolde ürün vermektedir. Metalsiz bileşiğin diklormetanda alınan elektron absorpsiyon spektrumunda Q bandında dublet uzun dalga boyunda, daha düşük şiddettedir.

2.6 Porfirazinlerin Uygulama Alanları

Pz fonksiyonel boya olarak çok kullanılmaktadır. Boyalar bu genel adlandırma altında insan hayatının çok önemli dallarında büyük iş görmektedir. Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro elektronikte, video cihazlarda, haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır.

İlginç ve perspektif fonksiyonel boyalar arasında Pc ve yakın yapısal analogu Pz'ler ön sırada yer almaktadır. Pz türevlerinin hepsinin kompleks özellikleri olup pratikte fonksiyonel boya olarak kullanılabilir.

Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğünün çok iyi olması, görünür ve yakın IR alanında şiddetli absorpsiyon göstermesi, çok iyi termal kararlılık göstermesi, düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi(Langmuir filmi), iletkenliğinin yarı iletkenlik sınırında bulunması, serbest kararlı radikaller oluşturabilmesi gibi özellikler aranan özelliklerdir. Fonksiyonel boyaların kullanımı, bunların çözeltilerinin spektral özelliklerine dayanmaktadır, yani spektrumun belli bir alanında boyaların selektif absorpsiyonu vardır. Pz fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında kullanılır. Bunlar da IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak H₂Pz ve MPz'nin polimetilmetakrilatta karışımı üzerinde çalışılmıştır. MPz (M= Cu(II), Mg(II), Pd(II))'nin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı filtre olarak kullanılmıştır.

Son zamanlarda optik hafıza cihazı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Burada lazerin selektif olarak ince ipleri kesme etkisine dayanarak yapılmakta, yani kalın kabuklarda boyanın moleküle absorpsiyonu gerekmektedir. H₂Pz'in katı çözeltideki elektron absorpsiyon spektrumunun polistroldeki bağı kesme özelliği araştırılmış. Bu kullanılarak, esas kitle enformasyonu taşıyan cihazlar yapılmıştır. Pz, Pc ve porfirinlerle kıyasladığımızda çok daha kararlı bir katalizör olduğunu görüyoruz.

Katalizör olarak elektron akseptör sübstitüent (nitro, siyano ve o-triflormetilfenil) içeren Pz'de araştırılmaktadır. Tetrasiyanoetra (o-triflormetilfenil)-CoPz'de sikloheksanol ve sikloheksanon %74 verim ile katalizör hiç harcanmadan oluşmuştur. Aynı şartlarda CoPc tamamen bozunmaktadır.

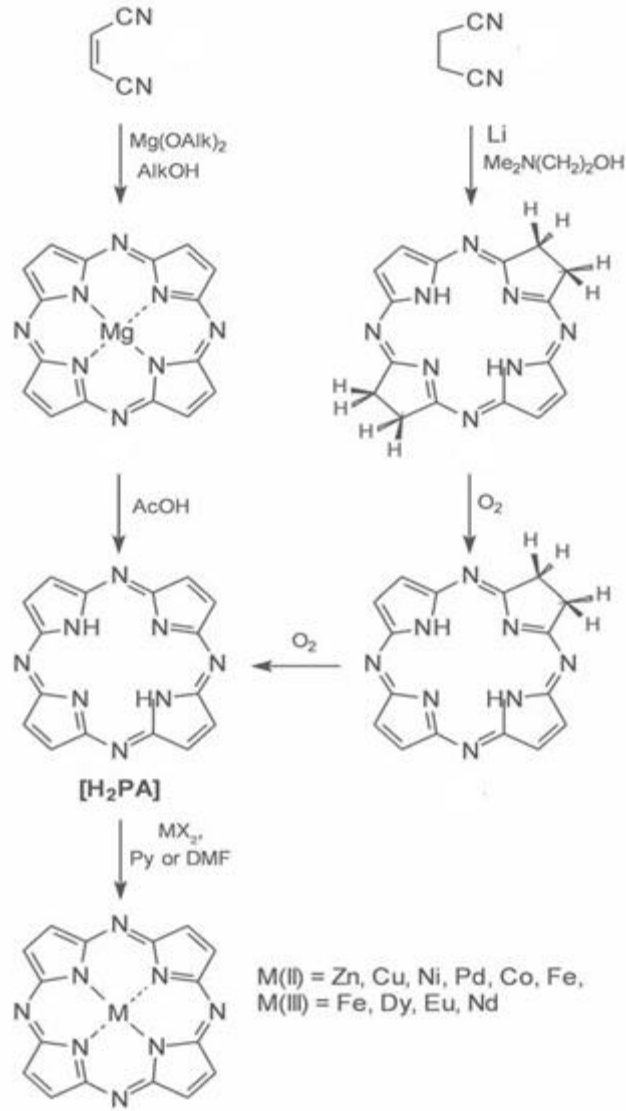
1,5-dihidroksinaftelenin 5-hidroksi-11,4-naftakinona havanın oksijeniyle yükseltgenmesinde Zn(II)Pz sensiblör olarak kullanılır. Bu madde gıda sanayinde çok önemlidir.

Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından % 99 verimle elde edilmesinde CoPz katalizör olarak kullanılmıştır. Oligomer alkilmetakrilatın sentezinde zincirin monomer geçişinde CoPz katalizör fonksiyonu yapmaktadır.

2.7 Sübstitüe Olmamış Porfirazinler ve Komplepleri

Bağlı grubu olmayan porfirazinler ve onların metal kompleksleri 50 yıldan daha önce ilk defa Linstead ve Whalley tarafından hazırlandı [4]. Orjinal olarak, H₂PA Mg(II) ile metallendirilmesi kompleks oluşumunu sağlandı. Bu kompleks Mg(II) propilat varlığında n-PrOH içerisinde zahmetli sentetik maleodinitrilin kondenzasyonu vasıtasıyla oluştu. Daha sonraları bu prosedür n-bütanoldeki n-bütilatın kullanımı ile geliştirildi.

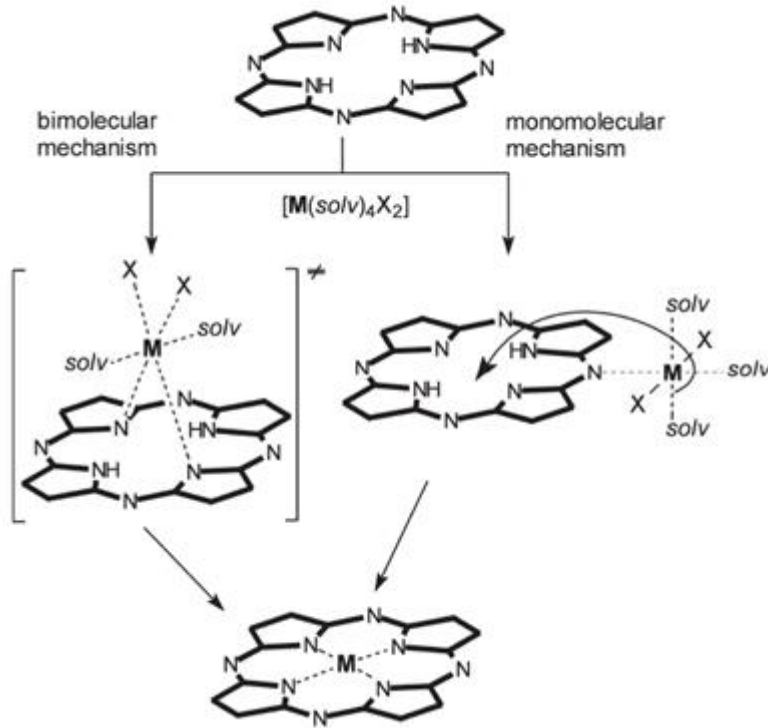
Başka bir şık olarak Mg-Pz, oksitleyici gibi nitrobenzenin varlığında sodyum formiyatla süksinimidin kaynamasıyla düşük verimde elde edildi. Son zamanlarda Luk'yanet ve arkadaşları süksinonitrilden porfirazinin hazırlanışı için daha uygun bir yol buldu [5]. Oksijensiz şartlar altında ilk 80 °C'de CH₃COOH'ta kaynatarak oksitlenebilen türler porfirazini ≤%16 verimle üretilmesini sağladı. Mg propilat veya bütilatın tersine başka metal tuzlarının varlığında maleodinitrilin kondenzasyonu istenmeyen sonuçlar verdi. Bu yüzden Cu(I) ve Ni (II) kloridleriyle maleodinitrilin reaksiyonu sadece %0,1'lik CuPA ve %2,5'lik NiPA'nın verimi elde edildi [4]. Aksine porfirazin metal asetatlarla veya kloritler ile DMF veya piridin içinde çok yüksek verimde ≥%80 oluştu.



Şekil 2.7 : Süstitüe olmamış porfirazin ve komplekslerinin sentezi

Böyle bir şekilde Zn(II) ,Cu(II) , Ni(II) ,Pd(II) ve Co (II) kompleksleri incelenir. DMF içerisinde Fe(II) sülfat ile HCl'yle asitlendirilmiş MgPA'nın kaynatılmasıyla, Fe(II) ve Fe(III) olarak ayrılmış [(Py)₂FePA] ve [ClFePA] gibi demir kompleksleri oluşur [6]. Son zamanlarda Khelevina ve Voinov ilk defa porfirazinin lantanit komplekslerinin [(acac)LnPA] (Ln=Dy, Eu, Nd) sentezlerini rapor ettiler. Bu kompleksler DMF veya piridin içerisinde Ln(acac)₃ ve [H₂PA] uygun asetilasetonatelerden hazırlanır. H₂PA ve ilk geçiş metal tuzları Mg (II)'nin yanı sıra Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) arasında reaksiyonun kinetik çalışması Berezin, Khelevina ve Stuzhin tarafından yürütüldü. Bunlar piridin gibi özellikle çözücülerin içerisinde bu makrosikliklerin çok yüksek kompleks reaktivite gösterir.

Çünkü H₂PA'daki yüksek asitlik gösteren N-H bandlarından kaynaklanır. Bu porfirinden 10 kat daha büyüklüğe sahiptir. Fakat H₂PA'nin deprotonasyonu hidroksit gibi kuvvetli bazik özellik gösterir ve seyreltik bazik çözücülerde kendi kendine oluşmaz. Piridinyum tuzunun oluşumu [(PyH⁺)₂PA] UV ışığıyla bakıldığında piridin çözeltisinde H₂PA'nın sadece üzerinde parlaklık gözlenir. Bunun yanında Et₂NH gibi güçlü bazın çok küçük miktarının (%1) eklenmesi H₂PA komplekslerinin olanaklıklarını sağlar. Kinetik verilerin analizleri genellikle bütün porfirinler için meydana gelen bimoleküler kompleks mekanizmasıyla planlanır. Porfirazin boşluğundaki metal birleşimi ayrıca ara ürünün oluşumunu içeren bir monomoleküler mekanizmayı oluşturur. Bu kinetik veriler periferel metal komplekslerin oluşumu için porfirazindeki mezo-azot atomlarının kabiliyeti ile belirlenmiştir.



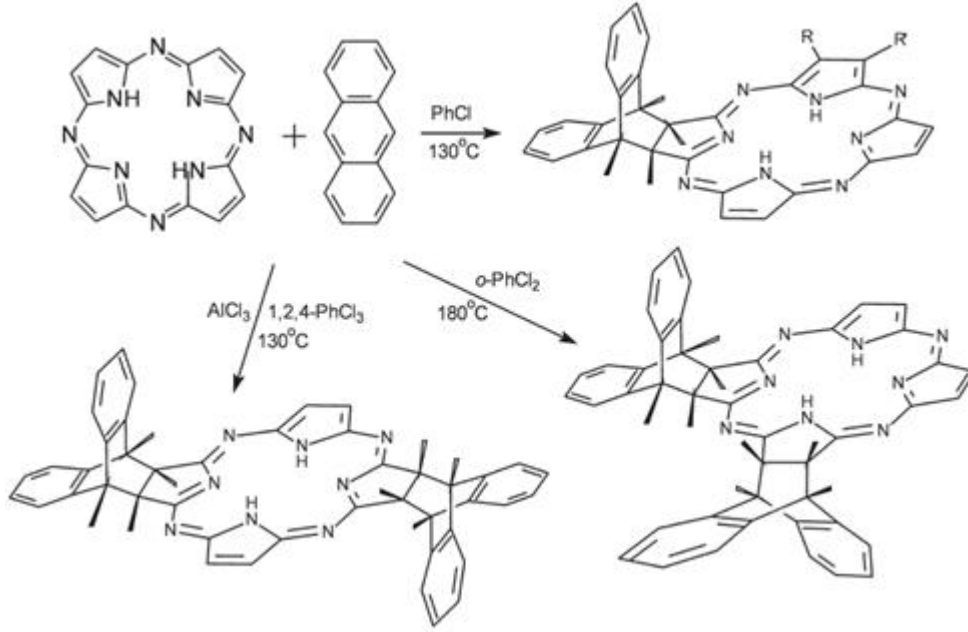
Şekil 2.8 : Porfirazin makrohalkasında metal yerleşim mekanizması

Porfirazinin kararlılığı, durumu ve onun metal ile yaptığı kompleksler asit içerisinde incelenmiştir [7,8]. %100 H₂SO₄ içerisinde süstitüe olmamış porfirazin makrohalkasının 4 mezo-azotunun sadece 2'si protonlanabilir. Bu tam asit-baz etkileşiminde 4 mezo-azot atomları kuşatılabilen ftalosiyanimlere benzemez [9,10]. Mezo-azotların protonlanması UV-Vis spektrumundaki Q bandının batokromik

karakteristik özelliğini gösterir ve onların bazikliği Ac-OH-H₂SO₄ çözeltisi içerisinde spektrofotometrik titrasyon tarafından belirlenir. Sübstitüe olmamış porfirazinlerdeki mezo-azot atomlarının bazikliği şu sırada artar;

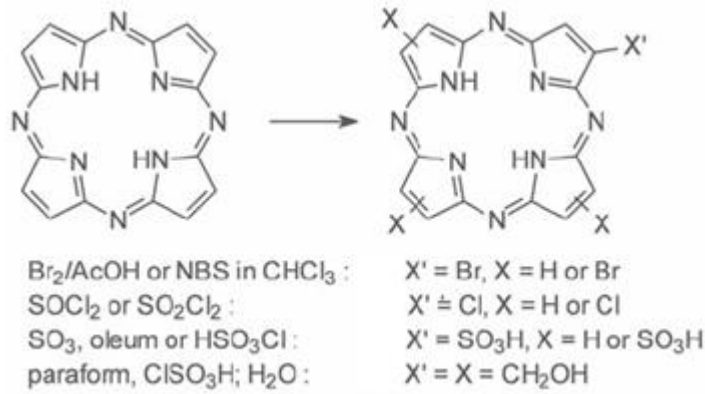
ZnPA>CuPA>CaPA>H₂PA>PdPA. İlginç olan ve genel porfirazinlerin tersine H₂PA'nın içteki pirolin N-atomlarının protonlanması kesin durumlar ortaya çıkarabilir. Bunlar güçlü düzlemsel değişme ve makrosiklik yapının dengesizleşmesi gibi durumlardır. Protonlanmamış H₂PA ve onun mezo protonlanmış kalıpları [H₂PA]H⁺ ve [H₂PA]H₂⁺⁺, iç kısımda protonlanmış kompleksten [H₄PA]⁺⁺ daha yüksek kararlılığa sahiptir [7]. Bir metal ile kompleksi asitteki porfirazin makrosikliğinin kararlılığını etkiler. Sadece (M-N iyonik bağ içeren) Mg(II) ve Cd(II) ile yaptığı kompleksler hafif ortamda (etanol veya piridin içindeki asetik asitin çözeltisi) metalsiz makrosiklik vererek çözülebilir. Geçiş metalleri ile yaptığı kompleksler α bağ ve π geri bağlar tarafından güçlü bir şekilde kararlılığa ulaşmıştır ve birkaç şartlar altında sıcak H₂SO₄ konsantrasyon çözeltileri gibi solvo (hidro) protolitik çözülmeye uğrar. Metalsiz ortamda makrosikliğın oluşumu ardından renksiz ürünler vermek için hemen yok edilir. M(II) kompleksinin kinetik kararlılığı şu sırada azalır; CoPA>NiPA=PdPA>CuPA>>ZnPA>MgPA>>CdPA. Metalsiz hale geçmesi için sağlanan şartlar altında çözünmesi tersinmezdir ve sadece CdPA için hafif asitlendirilmiş piridin ve DMSO içinde sürekli dengede kararlılık gözlemek mümkündür. Ek olarak, onların geniş iyonik çevrelerinden dolayı lantanit kompleksler (Ln⁺⁺⁺) çok değişken olabilir ve asetik asidin metanolik çözeltisinde ve sulu çözeltide türlerinin bir arada oluşmasıyla çözünlüğe uğrar. Bunların kararlılığı MgPA'dan daha düşüktür ve sıralama şu şekilde artar. Nd(III)<Eu(III)<Dy(III) porfirazin ve bazı β -süstitüe türevlerinin fotokimyasal kararlılığı üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Süstitüe olmamış porfirazinler, C _{β} -atomları içeren özel reaksiyonlara katılabilirler. Çünkü pirolin halkasındaki C _{β} =C _{β} bağları ana makrosiklik aromatik 18 π elektron sisteminden yarı yalıtılmıştır. Bunlar dienofilik karakter sunarlar. Bu yüzden onlar antrasen veya tetrasen gibi aktifleştirilmiş dienlerle reaksiyona girerler yani Diels-Alder siklokatalması ürünler verme gibi tetraazoklorin ve bakterioklorin yapılar sunarlar.



Şekil 2.9 : Bir dienofil porfirazinin Diels-Alder siklokattılması

Başka bir şekilde süstitüe olmamış C_{β} pirol pozisyonuna yönelen porfiraziner, aromatik bileşikler β -süstitüe türlere dönüşen süstitüsyon reaksiyonuna uğrayabilirler [3,11]. Bu yüzden Khelevina ve arkadaşları H_2PA 'nın bromlanması, klorlanması, sülfolanması, klorometilasyonu ve onun metal kompleksleri üzerine çalışmalar yaptılar.



Şekil 2.10 : Süstitüe olmamış porfirazinde süstitüsyon reaksiyonu

H_2PA 'nın bromlanması için kullanılan reaksiyon şartları (asetikasit veya kloroformdaki Br_2 veya N-bromosüksinimid), ara ürün bileşikleri tarafından ortaya çıkan spektroya ek olarak, pirolin halkasındaki $C_{\beta}=C_{\beta}$ - bağlarındaki radikal katılma eliminasyonu olarak uygun hale getirilebilen reaksiyonu önerir [3,5].

Bir başka deyişle, π -kompleks ara ürünün oluşumu sayesinde pirol halkasının C_{β} -atomlarının bromlanması elektrofilik süstitüsyon mekanizmasının ortaya çıkmasını sağlar. Bu katalizör veya solvent olarak piridinin varlığında uygundur. Bu prosedür vasıtasıyla 1'den 4'e brom atomu içeren ürünler gözlemlenebilir ve reaksiyon koşullarına göre ayrılabilir. Tetrabromo türevi $[H_2PA(\beta-Br)_4]$ bir 2,7,12,17 izomeri olmak için öncül düşünülmesine rağmen (herbir pirol/enine halkası için bir Br atomu), radikal katılma mekanizması için kanıtın ortaya konulması, 7, 8, 17, 18 veya 2, 3, 12, 13 izomerlerinin (herbir karşı pirol/enine halkasında 2 Br atomu) alternatif görevi hariç tutulamaz. Ek olarak H_2PA 'nın klorlanması, sıvı tanyonil ve sülfürlü kloritler kullanılarak yerine getirilir. Bu şartlar altında β -trikloro ve β -tetrakloro porfirazinler korunabilir. Kuvvetli asitlerde mezo-azot atomlarının protonlanmasından dolayı elektrofilik süstitüsyon için H_2PA 'nın reaktivitesi büyük bir oranda azaltılır. Sülfolanma, piridin veya diklorometanda sadece oleum, kloro, sülfonik asit veya SO_3 gibi güçlü yöneticilerde mümkündür. Bu mono veya tetrasülfon türevleri suda çözünürlük özelliği gösterirler. HNO_3/H_2SO_4 karışımları veya HNO_3 ile H_2PA 'nın muamelesi makrosiklinin yıkımını ve oksidasyonunu sağlar. Tetra-tert-bütül porfirazin $[H_2PA(\beta-Bu)_4]$ 'nın süstitüe olmamış β pozisyonunun elektrofilik nitrasyonu sülfolendeki $[NO_2^+]BF_4^-$ ile veya asetik asitteki HNO_3 ile gerçekleştirilir. Kloroformdaki veya CH_2Cl_2 'deki azot dioksit ayrıca hegzaporfirazin (p-tert-bütülfenil) ve tetrasüstitüe porfirazinlerin $[H_2PA(\beta-Bu)_4]$ boş β pozisyonunun nitrasyonu için kullanılır. Para form ile HSO_3Cl 'deki H_2PA 'nın davranışı klorometil türevlerini $[H_2PA(\beta-CH_2Cl)]$ üretir.

2.8 β, β - Süstitüe Porfirazinler

β, β -süstitüe porfirazinler ya sintonlara benzer ve eş maleik dinitrillerin siklotetramerizasyonu ya da süstitüe olmamış veya β -süstitüe porfirazinlerin periferik modifikasyonu ile sağlanabilir.

Linstead ve arkadaşları ilk olarak β -alkil süstitüe porfirazinleri (tetrametil, oktametil, tetrakis (tetrametilen) porfirazinler) ve onların $Mg(II)$ ve $Ni(II), Cu(II)$ ve /veya $Zn(II)$ komplekslerini hazırlamışlardır. $Mg(II)$ alkolatlarla alkil süstitüe maleodinitrillerin reaksiyonu, eş $Mg(II)$ porfirazinate durumuna yol açar. Geçiş metal tuzlarıyla oluşan başka kompleksler uygun metal kompleksleri oluşturur.

Daha sonraları Luk'yanet ve arkadaşları tetra-tert-bütül süstitüe porfirazinlerin $[H_2PA(\beta\text{-}Bu_4)]$ ve konumsal izomerlerin bir karışımı olarak komplekslerini hazırlamış.

Bu karışımından 3'ü kromotografi ile ayrılmış. β -oktaetilporfirazin ve Mg(II), Fe(II)/(III), Ni(II), Zn(II) ve Rh(III) ile kompleksleri bunun yanında Zr(IV) ve Lu(III)'den oluşan sandviç türleri ve Ru(II), Os(II)'un dimetalik dinükleer kompleksleri hazırlanmış. X-ray kırınımı çalışmalarıyla komplekslerin bazıları için moleküler yapıları açıklanmış. β -oktapropilporfirazin $[H_2PA(\beta\text{-}Pr)_8]$ üçlü (Eu) sandviç lantanit ve çift (Ce,Lu,Eu) komplekslerin hazırlanışı için kullanılır. Ce içeren makrosiklikler kristalografik olarak ayrıca kristalize edilmiş. β - tetrafenilporfirazin $[H_2PA(\beta\text{-}Ph)_4]$ Mg(II) kompleksleri hazırlanmış ve sonradan Fe(III) kompleksine dönüştürülmüş. Mg alkolatlarla veya başka metal tuzlarında maleo veya alkoksi, fenoksi, alkitiyo, ariltiyo, dialkilamino ve/veya siyano gruplar içeren fumarodinitrillerin siklokondenzasyonu β -süstitüe porfirazinlerin sentezi için kullanılmış. Lantanit Ln(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III), Yb(III), Lu(III) ve Zr(IV) içeren sandviç türlerinin yanında Pt(II), Mn(II)/(III), Fe(II)/(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile alkeniltiyoporfirazinlerin veya β -oktaalkillerin kompleksleri Ricciardi ve arkadaşları tarafından hazırlanmış ve kristalografik olarak çalışılmış [12]. Daha sonraları β -oktaalkitiyo ve β -oktakis(dialkilamino) porfirazinleri, periferal olarak metallendirilmiş porfirazinlerin hazırlanışı için kullanan Barret ve Hoffman tarafından yapısal olarak karakterize edilmiş ve hazırlanmış.

β -oktafenil porfirazin $[H_2PA(\beta\text{-}Ph)_8]$ ve bunun metal kompleksleri kolayca elde edilen en uygun β -süstitüe porfirazinlerdir. 1937'nin başlarında Cook ve Linstead bu porfirazinin Mg(II) ve Cu(II) komplekslerini hazırlamış [13] ve ayrıca Fe(II) kompleksinin bazı katalitik özelliklerini tanımlamışlar. Fakat son birkaç yıldır bu yeni β -oktafenil porfirazinler hakkında çalışmalar yapılmamıştır. 1970'lerin sonunda Khelevina ve Berezin Zn(II), Ni(II) ve Cd(II) komplekslerinin hazırlanışını rapor etmişler. Zn(II), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) ile $[H_2PA(\beta\text{-}Ph)_8]$ 'in koordinasyonu ayrıca araştırılmış. Ek olarak, lantanitlerin yanısıra IV. Grup [Sn(IV), Ti(IV) metalleri] ve III.gruplardan bazıları [Ga(III), In(III), Se(III), Y(III)] ile komplekslerin hazırlanışı Kulinich ve Shaposhnikov tarafından tanımlanmış [14,15]. Bu çalışmaların hepsinde rapor edilen kompleksler zayıf bir şekilde karakterize edilmiş.

Son zamanlarda Stuzhin ve arkadaşları Fe(II)/(III) komplekslerinin koordinasyon kimyasını ve sentezini geniş bir şekilde çalışmışlar ve Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III), Mn(III)/(IV) ve In(III) gibi geçiş metalleriyle başka kompleksler üzerine farklı spektroskopik teknikler kullanarak çalışmışlar [16]. Çeşitli metaller ile H₂PA(β -Ph)₈'in kompleksleri 270-280⁰C'de eriyen metal tuzlarında dinitrillerin direkt kondenzasyonu tarafından yüksek verimde veya bromo(kloro) naftilen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücü içerisinde hazırlanabilir. İyodin ve alkolatın varlığında fenilasetonitrilin oksidatif coupling tarafından kolayca uygulanan dinitril trans-konfigürasyonu sunan difenilfumaronitrildir. Porfirazin ve β -fenil halkaları arasındaki dihedral açı bazı konjugasyonların oluşumuna izin verir ve bu olay UV-vis spektrumundaki Q bandının batokromik kaymasında kendisini gösterir.

Bunun gibi fenil halkalarındaki süstitüentlere yönelen β -oktafenil porfirazinler, uygun süstitüe olmuş fenilasetonitril türevlerinden oluşan fumarodinitrillerin siklotetramerizasyonu ile hazırlanabilir. Khelevina ve Chizhova tarafından bir başka alternatif yol rapor edilmiştir. Bunlar CF₃COOH'daki Br₂ ile bromlama, CH₃COOH'daki HNO₃ ile HSO₃Cl'daki paraformla klorometilasyon, HSO₃Cl ile klorosülfolama veya % 100 H₂SO₄ ile sülfolama tarafından β -oktafenil porfirazinlerin para-fenil pozisyonlardaki süstitüentleri tanımlamışlardır. Ek olarak, fenil halkasındaki süstitüentler değişikliğe uğrayabilir. Bu yüzden p-sülfomil türevleri [H₂PA(β -PhSO₂NRR')₈] secondary veya primer aminlerle p-klorosülfonil süstitüe olmuş bileşiklerin [H₂PA(β -PhSO₂Cl)₈] muamelesi tarafından gözlenmiş. Oktakatyonik N-metilpiridinyum porfirazinler [H₂PA(β -PhCH₂⁺Py)₈] piridinle p-klorometil türevlerinin [H₂PA(β -PhCH₂Cl)₈] reaksiyonu tarafından elde edilmiştir. Oktaanyonik sülfonal türevleriyle[H₂PA(β -PhSO₃H)₈] birlikte bu bileşikler suda çözülebilir, porfirazinler meydana getirebilir. Bir başka suda çözülebilir oktakatyonik porfirazin okta (N-metil-4-piridinyum) porfirazindir [H₂PA(β -Py⁺Me)₈].

Porfirazinin β -pozisyonundaki süstitüentler ayrıca farklı mekanizmalar içeren başka gruplar tarafından değiştirilebilir. Örneğin; elektron-çekici mezo-azot atomlarının varlığı porfirazinin β -süstitüsyonundaki nükleofilik süstitüsyonunu destekler. Bu yüzden β -kloro süstitüe porfirazinler β -hidrokso türevleri sağlayarak NaOH ile uygulandığında kolayca hidolizlenebilirler. Bu bileşikler daha sonra alkolatlarla reaksiyona girerek β -alkoksiporfirazinlere dönüşebilirler.

CHCl₃ içinde β-bromo porfirazin [H₂PA(β-Br)₄] veya β-kloro porfirazinlerin [H₂PA(β-Cl)₄] sürekli kaynamasıyla, NaF'ün varlığında β-tetrafloro porfirazinler [H₂PA(β-F)₄] meydana gelir. β-bromo porfirazinlerin brom atomu ayrıca siyano, fenoksi, feniltiyo, feniletanil ve feniletinil grupları tarafından süstitüe olabilir. DMSO içinde K₂CO₃'ın varlığında NaNO₂ ile [ZnPA(β-Br)₄]'ün muamelesi [ZnPA(β-OH)₄] vermek için kolayca hidrolizlenen ZnPA(β-O-N=O)₄ (β-nitrit türevi) türevini verir. Piridin içinde kaynatarak reflux olan [ZnPA(β-Br)₄] tetrakatyonik β-piridinyum süstitüe porfirazinin [ZnPA(β-Py⁺)₄](Br⁻)₄ oluşumunu gerçekleştirir. Ek olarak, [H₂PA(β-SO₃H)₄]'ün β-sülfo grupları NH₃ ve NaOH ile muamele edildiğinde OH ve NH₂ grupları tarafından kolayca süstitüe olurlar.

Periferal olarak belirlenen β-alkiltiyo süstitüe porfirazinlere birbaşka yaklaşım da son zamanlarda ortaya çıkmıştır [17,18]. n-bütanol ve 1,2,4 triklorobenzen'nin karışımı içerisinde reflux olan cis [Pt(II)(PhCN)₂Cl₂] veya CrCl₂ ile β-oktaalkiltiyo porfirazinlerin [H₂PA(SAlk)₈] muamelesi protonlanmış dianyonun [H₂PA(SAlk)₈⁻²(H⁺)₂] oluşumunu sağlar. Bundan sonraki bileşik NBS ile sonradan muamele edilebilir ve β-bromo türevi [H₂PA(Br)(SAlk₇)] verir.

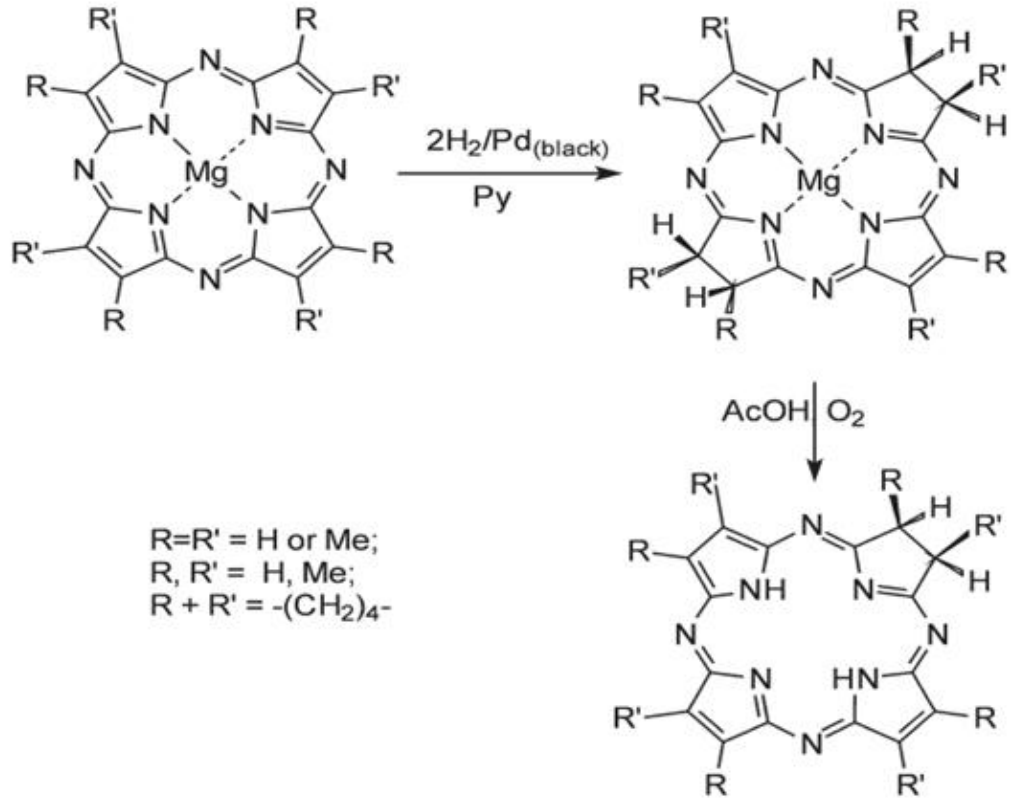
β-süstitüe, porfirazinlerin koordinasyon özelliklerine ve asit-bazdaki etkisine sahiptir. Elektron-çekici grupların etkisi özellikle önemlidir. Bu yüzden β-4-sülfofenil, β-4-nitrofenil, β-N-metil-4 piridinyum grupları içeren β-oktasüstitüe porfirazinlerin yanı sıra β-halojen ve β-SO₃H grupları taşıyan β-tetra süstitüe porfirazinler çok asidik olan N-H bağlarının oluşumunu sağlarlar. Bu gibi β-süstitüe porfirazinler proton alıcı çözücülerde (piridin, DMF, DMSO) çözüldüklerinde kolayca tuz türlerini (H-kompleksleri) oluştururlar ve metal iyonlarıyla kompleks oluşturduklarından çok reaktiftirler. Mezo-azot atomların bazikliği elektron-çekici grupların varlığında azalır. Bu yüzden [H₂PA(β-Br)₄] ve bunun Zn(II) komplekslerindeki mezo-azot atomunun pKa değeri β-süstitüe olmamış türlerinden daha düşüktür.

2.9 β,β İndirgenmiş Porfirazinler (tetraazaklorinler ve bakterioklorinler)

İndirgenmiş C_β=C_β bağları içeren porfirazinler izobakterioklorin, bakterioklorin, ve mezo-tetraazasüstitüe klorin olarak düşünülebilir. 1958'de β,β-hidro porfirazinler Listead ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [19].

Daha sonraları Luk'yanets, Kobayashi bu bileşiğin sentezi ve yapısı üzerinde çalışmalar yapmıştır [5,20,21]. Porfirazinatomagnezyum (II) ve onun β -alkil süstitüe türevleri uygun tetrahidro türevleri [19] vererek piridin içinde paladyum metali katalizörlüğünde 2 mol H_2 absorbe eder.

Ürünler başlangıçta yanlışlıkla β -tetrahidroporfirazin olarak teşhis edilmiş ki bu 7,8 dihidroporfirazin'den meydana gelmiştir. Daha sonra AcOH ile metalin çıkarılması sağlanmıştır. Aslında dimetilaminoetanoldaki lityum dimetilaminoetilatin varlığında süksinonitrilin kondenzasyonu, daha kararlı 7,8-dihidro porfirazine [20] kolayca oksitlenen 7,8,17,18-tetrahidro porfirazinin açığa çıkmasını sağlamış.

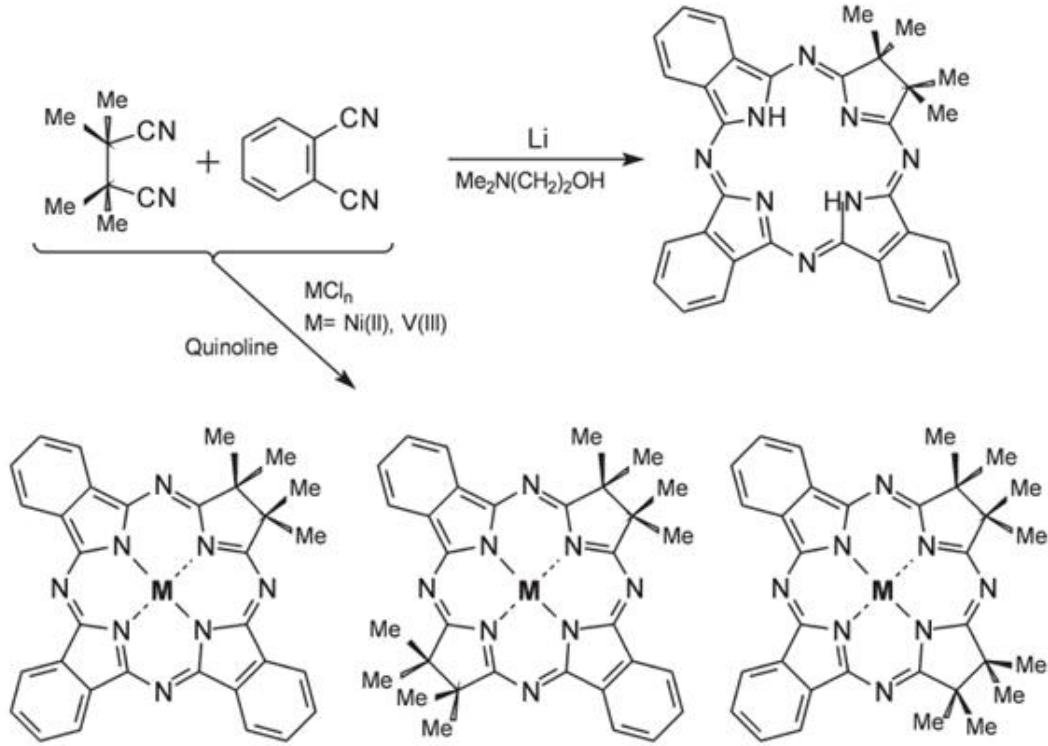


Şekil 2.11 : Porfirazinlerin hidrojenasyonu

Tetrametilsüksinodinitril, 2,3disiyanonaftalin [20,21] veya ftalonitrille karışımı kondenzasyonda kullanıldığında kararlı dihidrotriaren ve tetrahidrotriaren porfirazinler ele geçirilmiş. Bu durumda β,β -hidroporfirazininin bütün β -hidrojen atomları pirol halkasını azaltır. Bu pirol halkaları metil grupları tarafından süstitüe edilir.

Dimetilaminoetanoldaki lityum dimetilaminoetilatin [20,21] varlığında ftalodinitrille tetrametilsüksinodinitril reaksiyonu 7,8-dihidrotribenzo porfirazinin oluşumuna izin verir. Ek olarak 7,8-dihidrotrinafto porfirazinin 2,3-disiyanonaftelenden elde edilmiştir.

Ni(II) veya V(III) kloritlerin varlığında kinolin içinde ftalodinitril ve tetrametilsüksinodinitrilin kondenzasyonu 7,8,17,18 ve 2,3,7,8-tetrahidrodibenzo porfirazinin [20] yanı sıra 7,8-dihidrotribenzo porfirazinin uygun komplekslerinin hazırlanışı için kullanılmıştır. Buna benzer bir durumda sülfolan içerisinde üre varlığında Ni(II) kloritle 2,3-naftalendikarboksilik asitin anhidrit reaksiyonu tetrahidro porfirazinin ve nafto kondanse dihidro porfirazinin Ni(II) ile kompleks oluşturmasını sağlamıştır.



Şekil 2.12 : Kararlı hidroporfirazinlerin sentezi

β,β -indirgenmiş porfirazinelere bir başka orijinal yaklaşım ise pirol $C_\beta=C_\beta$ bağlarının dienofilik karakterini kullanarak geliştirilen yöntemdir. Tetrasen veya antrasen ile süstitüe olmamış porfirazinin Diels-Alder reaksiyonu klorin, bakterioklorin veya isobakterioklorin tipi yapıların oluşumunda önemli rol oynar.

2.10 6 π -elektronlu Grupların Kondanse Olduğu Heterosiklikli Porfirazinler

2.10.1 6 Üyeli N-heterosiklik grupların kondanse olduğu porfirazinler

Azasüstitüe ftalosiyeninler ve onların benzohomologları (kinolin, kinoksalinoporfirazin) olarak düşünülen grupların kondanse olduğu 6 üyeli N-heteroarenler içeren porfirazinler ilk defa Linstead ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [22]. Daha sonraları bu bileşiklerin sentezleri farklı fizikokimyasal özellikleri ve pratik uygulamaları üzerine çalışmalar yapmışlar. Genellikle bunların özellikleri çoğu yönleriyle ftalosiyeninlerle benzer özellik göstermiştir. Bunlar uygun 6 üyeli N-heterosiklik bileşiklerin orto-dikarboksilik asidinden türemiş sintonların siklotetramerizasyonu tarafından elde edilmiştir. Periferel 6 üyeli halkadaki elektronegatif N atomlarının varlığı genellikle porfirazin makrosiklik ligandın δ -donör özelliğini artırır ve π -alıcı özelliğini artırır. Ftalosiyeninlerle karşılaştırınca azaanaloglar yüksek oksidasyon ve düşük indirgenme potansiyeline sahiptir. İç kısımdaki NH gruplarının asitliği ftalosiyenin benzen halkasındaki aza-süstitüsyonu tarafından artırır.

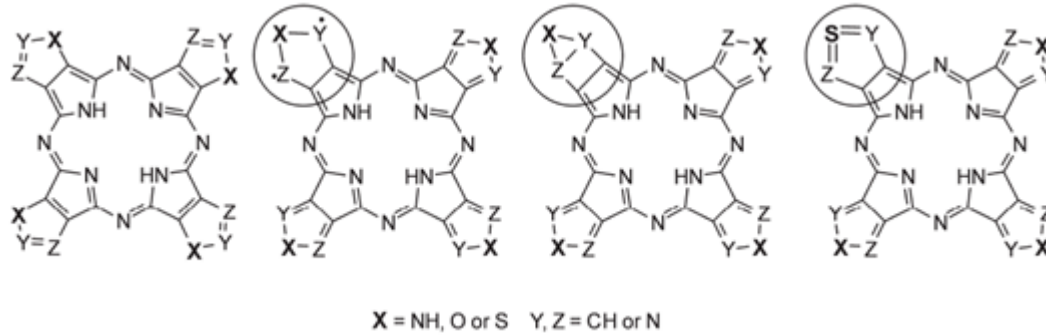
Ftalosiyenin azaanaloglarındaki porfirazin makrosikliği asit içerisinde hidrotolitik yıkımına karşı daha karardır. 6 üyeli kondanse grupların N-heteroarenlerin periferel 6π elektronlu sistem merkezi, 16 üyeli porfirazin π kromofor için ftalosiyeninlerdeki benzoid sistemden daha az kullanışlıdır. Bunun sonucu olarak azaanologların UV-vis spektrumunu hipsokromik olarak değişir. Mezo-N-atomlarının δ -donör özellikleri ayrıca ftalosiyeninlerin azaanologlarında azalır. Mezo-N-atomlarının bazik özellikleri pirido ve pirazinoporfirazinlerde daha düşüktür ve ftalosiyeninlere benzemez. Bu gibi mezo-azotların düşük bazikliği, kondanse halkalardaki elektronegatif N-atomlarının elektron-çekici etkisinden kaynaklanır. Bu halkalar özellikle bu periferel N atomlarının protonlanmasından kaynaklandığı için kuvvetli asitte gelişir. Sırasıyla kondanse 6 üyeli halkalardaki N atomları düşük nükleofilik özellik gösterir. Bunların kuarternizasyonu 2,3 ve 3,4 piridoporfirazinler için sadece rapor edilmiştir ve DMF içinde dimetilsülfat veya alkilbromür ile muamelesinde başarılı olunmuştur.

Hem mezo hemde heterosikliklerin düşük nükleofisitesinden dolayı periferel metalleme porfirazin ve pirido için çok karakteristik değildir.

2.10.2 5 Üyeli heteroaren grupların kondanse olduğu porfirazinler

Farklı heterosikliklerle kondanse olmuş porfirazinler şimdiye kadar çok az bilinen ve çok az çalışılan konudur. Linstead ve arkadaşları tetra (2,3-tiyonafta) ve tetra (2,3-tienol) porfirazinlerin metal komplekslerinin sentezlerini rapor etmişler [22,23] ancak 1,2,5-triazole halkası, isooksazole, furan ve pirollu porfirazinlerin eldesinde başarısız olmuşlardır. Son 10 yılda 2,3-pirol, indol, imidazol, 2,3-furan, 4,5-oksazol ve 4,5-tiyazol kondanse porfirazinlerin kompleksleri bunların yanında 2,3-tiyofen fonksiyonel gruplar yük üreten maddeler ve optikal kaydetme olarak potansiyel uygulamalı türler olarak Japon patentlerinde bahsedilmiştir. Fakat genel fizikokimyasal karakterizasyonu ve sentezleri hakkında detaylar kanıtlanmamıştır. Sentezleri ve spektroskopik özellikleriyle 1,2,5-selendiazol, 1,2,5-tidiazol ve tiyofen, β,β -kondanse olmuş imidazollu porfirazinler bilimsel literatürde tanımlanmıştır.

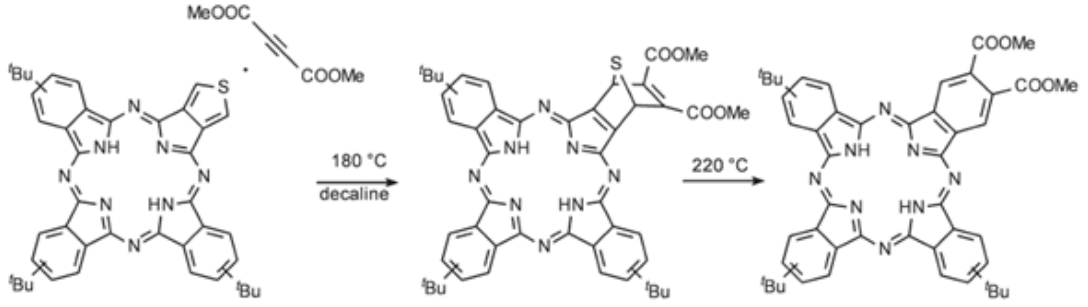
5 üyeli heteroarenlerin vic-disiyano türevleri tamamen geometrik faktör ile ilgisi vardır. Bir başka 5 üyeli heterosiklik kondanse olmuş porfirazin özelliğinde 3,4 izomere karşı veya 2,3-izomere bitişik pirol tipi heteroatoma (N,H,O,S) sahip türler, farklı tür kondenzasyon tipleriyle izomerler arasında geniş yapısal farklılıklar gösterir. Kondanse halkalardan en azından biri çiftleşmemiş elektrona sahip 2 atom içerir ve bu yüzden böyle moleküller kararsızdır.



Şekil 2.13 : 5 Üyeli heteroarenli porfirazinlerin klasik yapıları

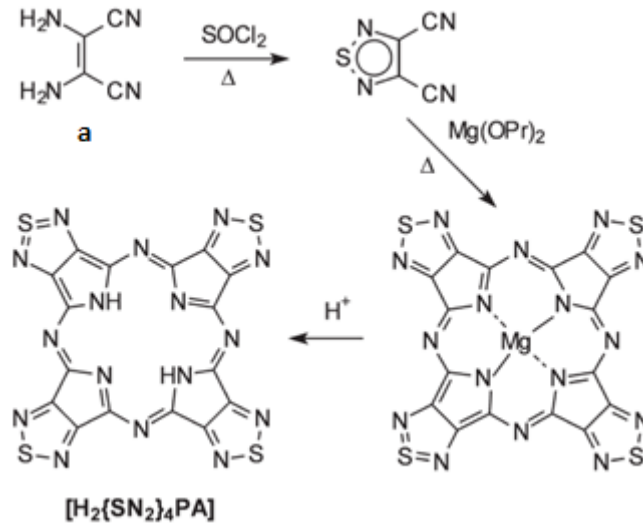
Kararlılık 3 üyeli halka kapanması ile başarılabilir. Bu güçlü gerilmeden dolayı mümkün olabilir.

Aslında Nemykin ve Kobayashi mono-3,4-tiyenoporfirazin için Diels-Alder reaksiyonu rapor ettiler ve bunu dikarboksi süstitüe ftalosiyanine bisiklik türler 3,4 tiyofen fonksiyonel grupların dönüşümü için kullandılar.



Şekil 2.14 : 3,4-tiyenoporfirazinın Diels-Alder reaksiyonu

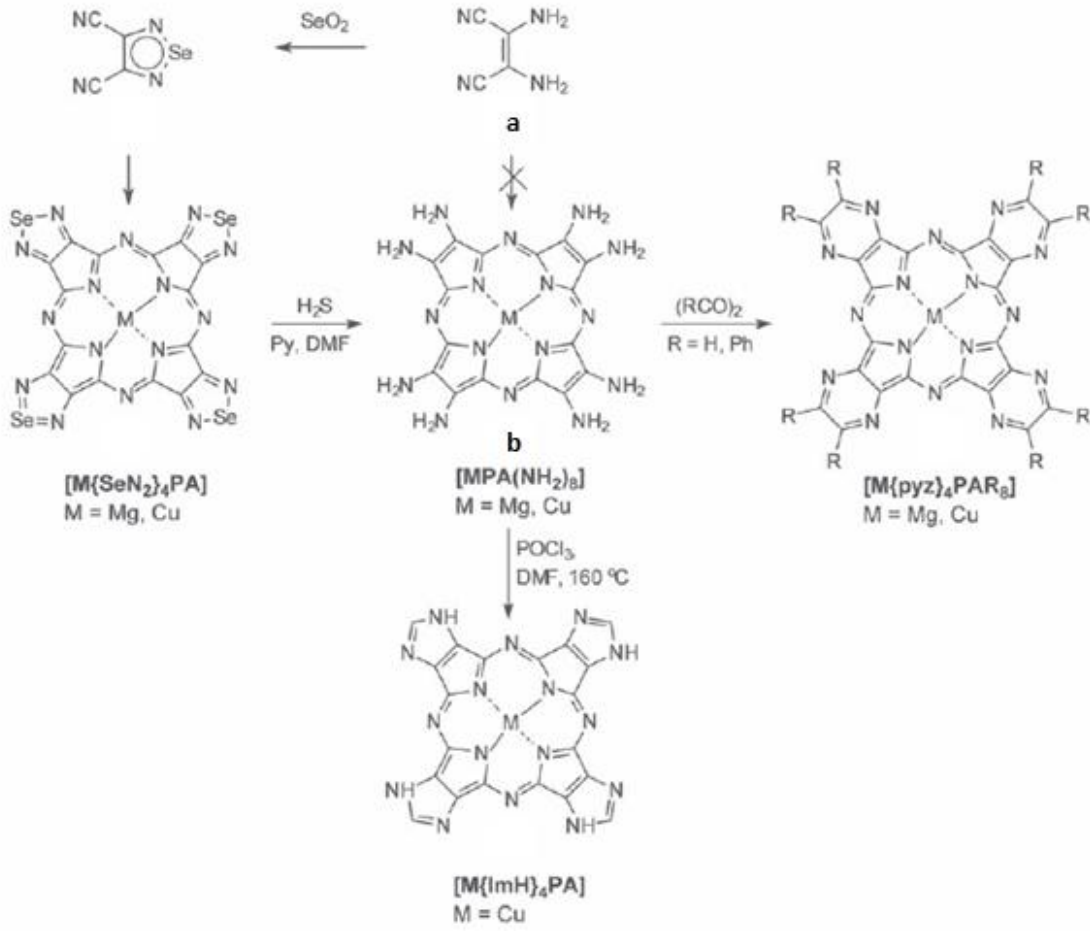
N atomları vasıtasıyla tiyofendeki 2 karbon atomunun süstitüsüyonu MO “dienic” in enerjisini azaltır ve 1,2,5-tiyadiazolporfirazinler gibi çok kararlı türler açığa çıkar. Diaminomaleodinitrilden başlayan tetra (1,2,5-tiadiazol) porfirazinın verimli sentezi Ercolani, Stuzhin ve arkadaşları tarafından dikkatle hazırlanmıştır [24].



Şekil 2.15 : Tetra(1,2,5-tiyadiazolo)porfirazinlerin sentezi

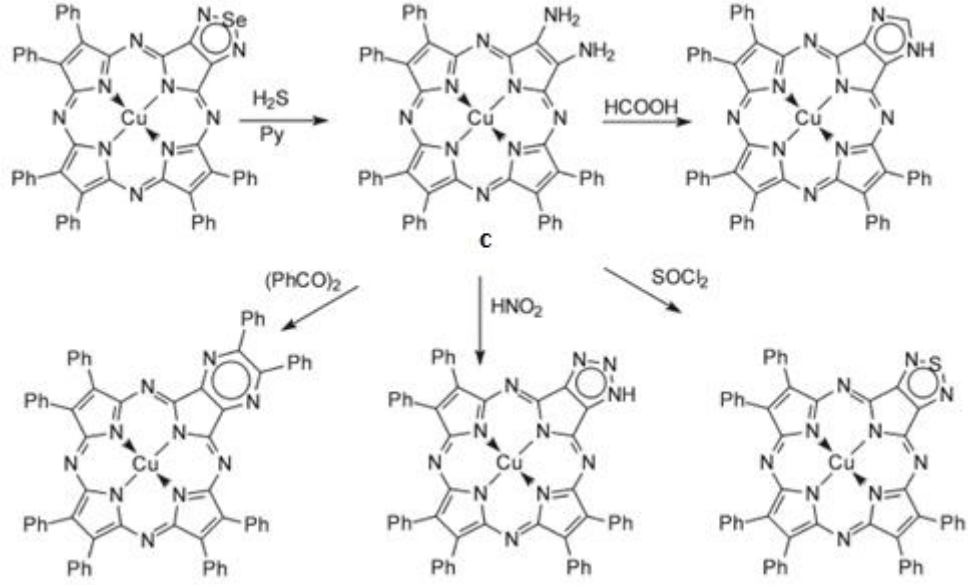
1,2 tiyadiazol kondanse olmuş halkaların δ ve π elektron akseptör özellikleri pirazin halkasından daha karardır ve bütün bilinen tetrapirolik makrosiklikler arasında en kuvvetli N-H asididir. Mezo-azot atomlarının baziklik özellikleri çok düşüktür ($pK=-4,6$ $H_2[SN_2]_4PA$ içinde). Fakat konsantre H_2SO_4 içinde protonlanmış kondanse olmuş 1,2,5-tiyadiazoldeki N atomlarından daha yüksektir.

S analoglarına benzer olarak, 1,2,5-selendiazol halkası içeren porfirazinler 1,2,5-selendiazole-3,4-dikarbonitril’in yüksek verimiyle elde edildiler.



Şekil 2.16 : Tetra(1,2,5-selendiazol)porfirazin ve onların periferel modifikasyonlarının sentezi

Bu türlerin en ilginç özelliği oktaaminoporfirazin veya diaminoporfirazin gibi H₂S varlığında indirgenmesidir. Halka açılma reaksiyonuna uğraması için 1,2,5-selendiazolün kabiliyeti önemlidir.

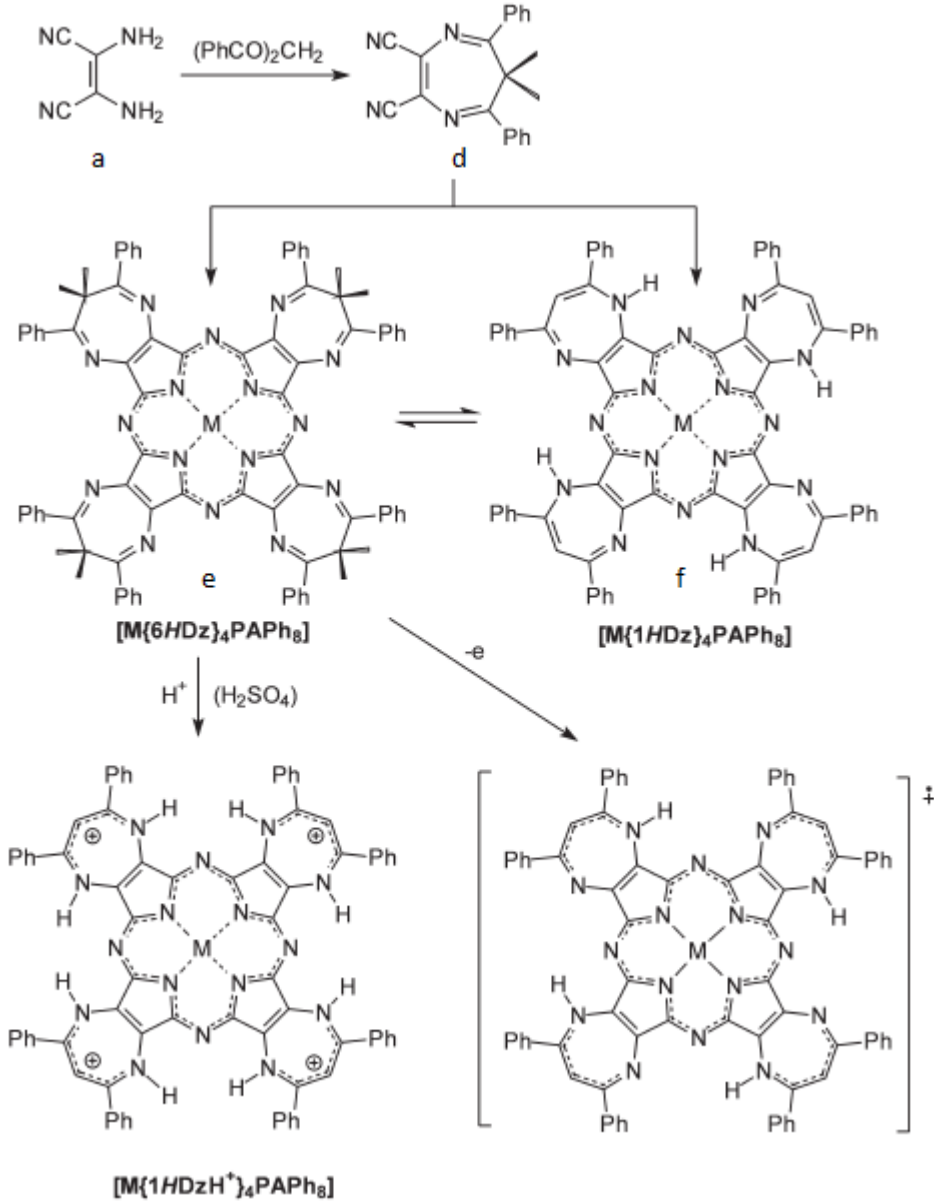


Şekil 2.17 : Hegzafenil(1,2,5-selendiazol) porfirazinin periferel modifikasyonu

Bu tip bileşikler diaminomaleodinitrilin doğrudan template kondenzasyonu tarafından ele geçirilemez. Bu yüzden heterosiklik dinitrilin oluşumuyla onun selenlendirilmesi, NH_2 gruplarının korunması ve aktif sübstitüe olmamış amino gruplarının sentezi için orijinal bir prosedürdür. Bu **b** ve **c**'deki vicinal amino grupları tekrardan ya porfirazin veren başka heterosiklik ünitelerine, kondanse olmuş pirazin, alkillenmemiş imidazole, 1,2,3-triazole yada 1,2,5-thiadiazol [2] fonksiyonel gruplarına kapanabilir veya Schiff bazın oluşumu tarafından ek periferel şelatın inşası için kullanılabilir. Katı formdaki **b** veya **c** gibi vic-diamino unsübstitüe türler şimdiye kadar başarısızlıkla sonuçlanmış. Ancak onların in.situ hazırlanışı ve yeni porfirazin türlerinin dizaynı için sintonlar olarak kullanılışı yeni ve çok ümit verici sentez ipucusudur.

2.10.3 7 Üyeli heterosiklik porfirazinler

Diaminomaleodinitril ayrıca kondanse olmuş 7 üyeli 1,4-diazepin halkalı porfirazinlerin sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu makrosiklik sistem ilk defa Ercoloni ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [25,26]. **a** ve dibenzoyilmetandan hazırlanabilen dinitril Mg , Li veya Na alkolatlarının varlığında Linstead methodu ile **e** veya **f** makrosiklik kompleksler oluşur. Onlar kolayca ya direkt olarak ya da ara ürün free-base porfirazinelere geçiş metal komplekslere dönüşebilir.



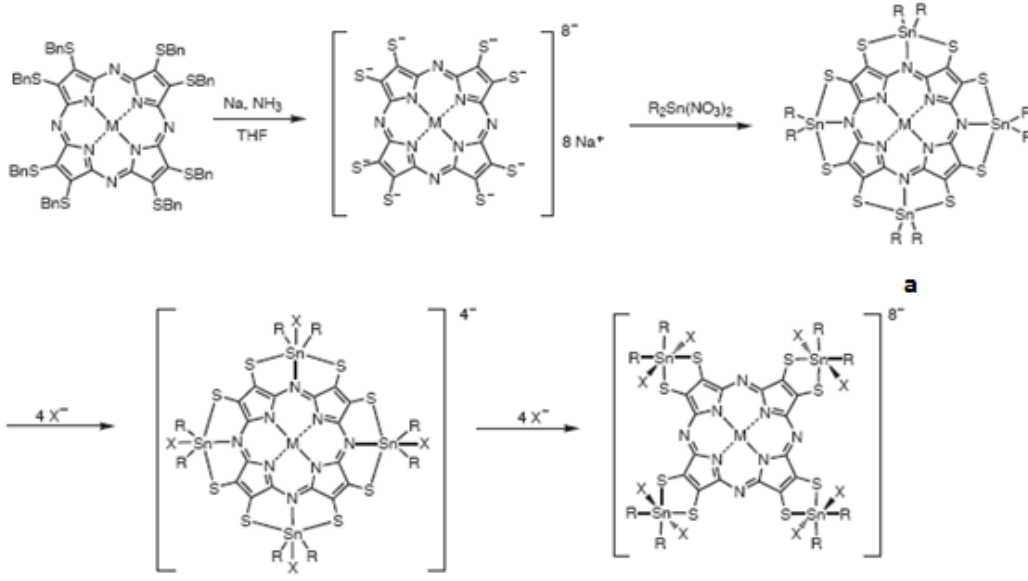
Şekil 2.18 : Tetra(1,4-diazepine)porfirazin ve onun tautomerik sentezi, asit-baz ve redoks süreci

1,4-diazepine halkası açık konjuge sisteminde 6π -elektron içerir ve bu yüzden aromatik değildir. Fakat porfirazin makrohalkasının kondanse olması aromatik benzeri olarak düşünülebilen garip özellikler sağlar. Dinitriledeki **d**'in yanısıra, metallsiz makrosiklikteki 1,4-diazepin halkalar ve onun Na(I), Mg(II), Zn(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) gibi kompleksleri kararlı 6H-tautomerik formu ortaya çıkartır. Spektral veri ayrıca sabit kayık şeklinde konformasyonuna sahip 6H halkalarının N-atomlarının çiftleşmemiş elektronları makrosiklik düzlemle coplanır değildir

ve Q-bandındaki kırmızıya yoğun bir Q-bandı olarak gözlenen düşük $n \rightarrow \pi^*$ geçiş karakter özelliği gösterir. 1,4-diazepine halkalarının tautomerik oluşumu çözücünün özellikleri ve merkez metalin doğasına sahiptir. Bu yüzden Mn(II) ve Na(I) değil, Mn(III) ve Li(I) kompleksleri 1H-formundaki f 1,4-diazepine halkası içerir. CF₃COOH'daki asidik çözücü ayrıca 1H-tautomer için uygundur. %96 H₂SO₄ 'deki diazepine halkasının protonlanması quasiaromatik diazepinyum halkası içeren tetrakatyonu oluşturur. Bu tetrakatyonun Q-bandı bölgesi nötral porfirazinler için karakteristiktir ve ek olarak ftalosiyanindeki Q bandıyla çakışıktır. Bu yüzden mezo-azot atomlarının protonlanmaması kondanse olmuş diazepinyum halkalarının güçlü elektron-çekici özelliğinden kaynaklanır. 6H-tautomerin, 1H-tautomerik kation radikale dönüşümü ayrıca makrosikliğin [26] elektrokimyasal oksidasyonuna sebep olur.

2.11 Periferik Konumlarda Metalli Porfirazinler

Geçiş metalleriyle porfirinik makrohalkanın periferik konumunun süstitüe olması geniş bir konu oluşturur. Çünkü böyle sistemler elektron transfer davranışı, magnetik etkileşim, redoks aktivitesi ve değerlik delokalizasyonu sunar. Bu alandaki çalışmaların çoğu Barret, Hoffman ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. Bu yüzden yeni sınıf ligantlar geliştirmişlerdir [27,28]. Tek, çift elektronlu heteroatoma sahip porfirazinler genelde direkt olarak pirol halkasının β -karbon atomuna bağlıdır ve Soret ile Q-bandları arasında güçlü $n \rightarrow \pi^*$ yük transfer bandları sergiler. Periferik metal komplekslerinde olduğu gibi bu absorpsiyonlar π -donör mümkün olmadığından yok olur. Ek olarak, tek-çift elektrona sahip mezo-azotlar ayrıca makrosiklik periferide metal iyonlarına koordine olabilirler. İlk rapor edilen örnek metal kapsül star-porfirazin kompleksleridir [29].

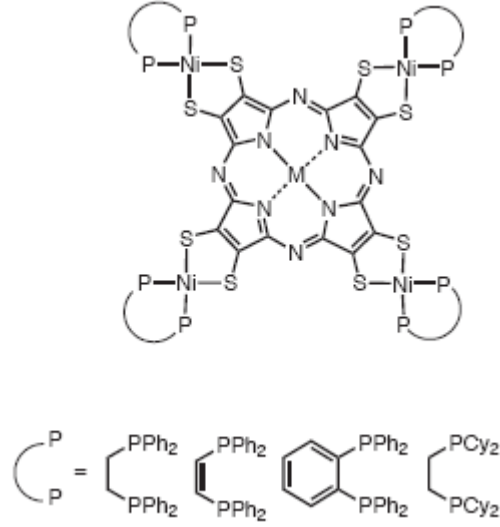


R=tert-butil

Şekil 2.19 : Tetrakis(dialkilkalay)-star-(porfirazin)oktatiyolat için S-S ve S-N-S türleri

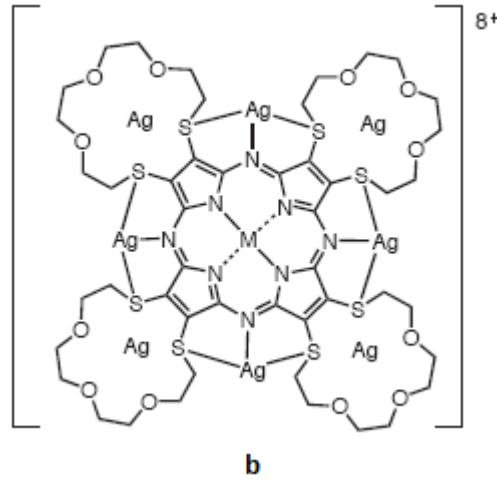
a kompleksinin kristal yapısı tepedeki tert-bütül grubuyla S için kare pirimidal yapıyı gösterir. Ek olarak porfirazinoktatiyolat düzleminin üstünde yer alan S atomlarının ikisi varken, aynı düzlemin aşağısında bir başka ikisi yer alır. Ve quasi-chair konformasyonunu oluşturur. Çözücü içerisinde 4-di-tert-bütilkalay grupları eşdeğerdir.

Dialkilkalay dinitratın yerine kullanılan şelat gibi cis-difosfinler cis-konfigurasyonundaki iki koordinasyonu sağlayan “capping” metal iyon kompleksleri olduğunda ikidışli modu tercih edilir. Bu durumda star-porfirazin **Şekil 2.20** elde edilir. Bileşikler uygun Ni(P-P)X₂ kullanılarak star-tetrakalayporfirazinin via-transmetallenmesi gözlemlenebilir.



Şekil 2.20 : Tetrakis(difosfinonikel)-star-(porfirazin)-oktatiyolat kompleksi

Periferideki 4taç-eter fonksiyonel grubun uygun olduğu porfirazinler sekiz Ag(I) atomuna bağlanabilir. Hem taç-eter hemde mezo-paket koordinasyonu **b**'deki kompleksi verir.

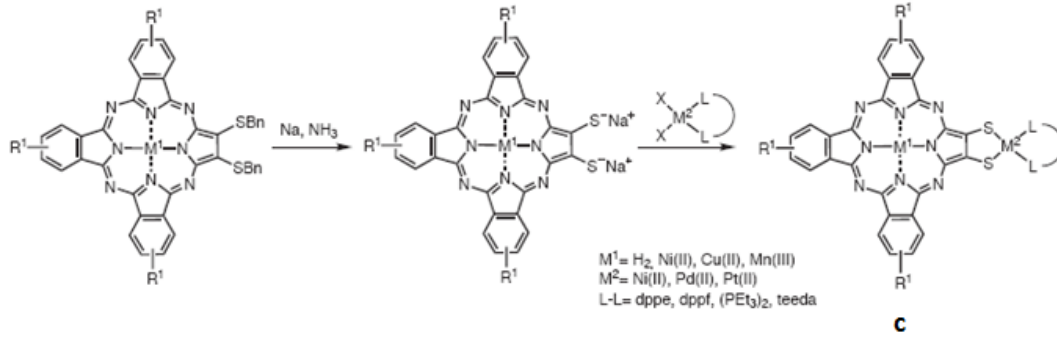


Şekil 2.21 : Nonanuclear oksa-taç pofirazin

Bu yüzden bu bileşik, AgBF_4 'ün varlığında uygun metalloporfirazin uygulamasıyla elde edilir. **b**'nin elektronik spektrumu şunu gösterir; çözücü içerisinde taç-eter, Ag(I)'in bağlanması için bir tercihtir. Çünkü mezo-azot atomlarının katılımı olmaksızın, taç-fonksiyonel gruplar sayesinde sadece uygun Ag(I) iyonları porfirazine koordine olur. Tam tersine yani katı durumda **b** kompleksi (periferide 8 AgI olan) dört Ag iyonu endosiklik de fonksiyonel

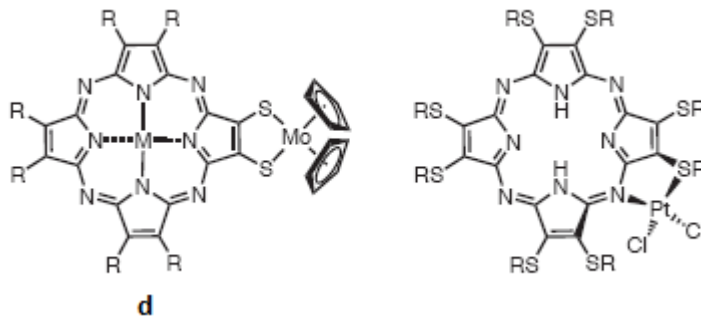
gruplar tarafından koordine olurken, diğer mezo-paketi işgal eden dört tanesi S-N-S üçdeşli durumunda periferel tiyoeterlere bağlandığını gösterir.

Buna benzer başka strateji ise **c** gibi solitaire-porfirazinlerin hazırlanması için kullanılır. Bu sistemler merkezi ve periferel metal iyonları arasındaki metal-metal etkileşimindeki çalışmalar için ilgi çekicidir.



Şekil 2.22 : Çok çekirdekli solitaire-porfirazin-ditiyoatların sentezi

Bu periferale takılı metalli makrosikliklerin elektronik özellikleri tamamen sürpriz vericidir. Çünkü Q-bandlarının yarılması söz konusu değildir. Bunun yerine **c** makrosikliği (M=Ni, Cu ve Mn) simetrik metalli ftalosiyanınin aynı UV-vis spektrumunu sunar. Bu durum ditiyoat köprüsü tarafından araya getirilen 5 üyeli şelat halkasındaki porfirazin π -sisteminin bir uzantısıdır. Başka redoks-aktif molibden ünitesiyle *solitaire*-porfirazinler ditiyolen bağlayıcı sistem sayesinde periferiye kovalent olarak bağlanmış ve sentez edilmiştir .

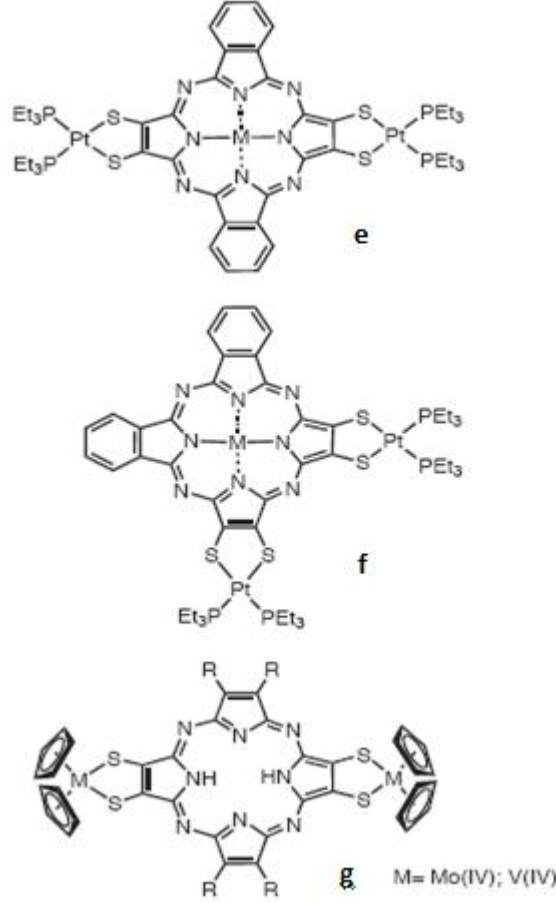


Şekil 2.23 : Solitaire-porfirazinler için S-S ve S-N şelat modları

Elektrokimyasal EPR ve optikal ölçümler hibrit molibden-porfirazin sistem iki bileşiğin tek olarak toplanmasından çok uzak olduğunu gösterir. Bu yüzden **d** kompleksindeki Mo grubu hem elektron-accepting hemde elektron-donating partner olarak porfirazine doğru hareket edebilir.

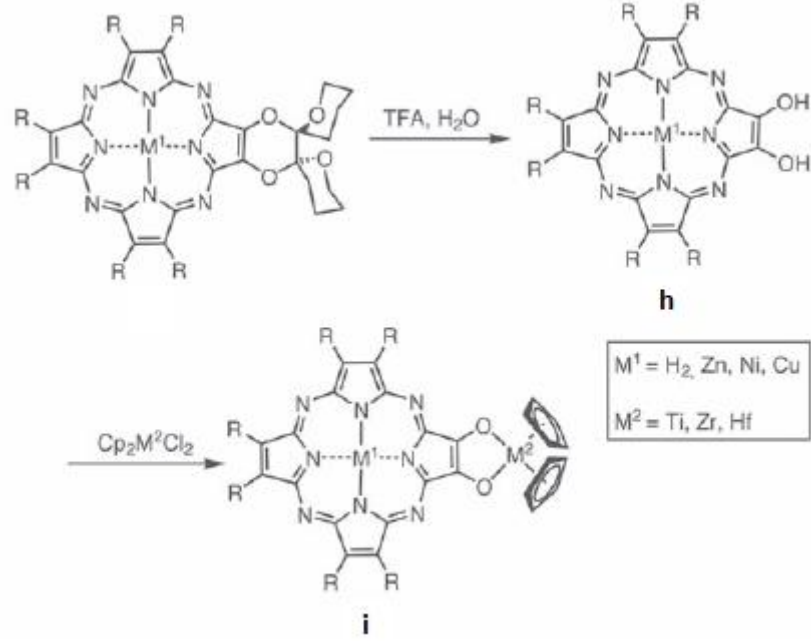
Çok sonraları Ricciardi, Lelj ve arkadaşları *solitaire*-porfirazinlerin farklı yapılarını rapor etmişlerdir. Bunlardan biri periferel platin(II) iyonunu dolu mezo-paketlere bağlanmış halleridir. Ancak hem bir tiyoeter fonksiyonel grup hem de mezo-azotlar sayesinde bir S-N ikidişliye bağlanır.

2 farklı ftalonitril ve maleodinitril türevlerinin siklozasyon reaksiyonu spesifik değildir ve genellikle 6 makrosiklik karışımını verir ki bunlar cis ve trans izomerlerini içerirler. Bunlar 2 periferel metal şelat üyesine uygundur. Genellikle bu bileşikler kromatografik teknikler kullanılarak ayrılmıştır ve **e**, **f** ve **g**'deki gibi gemini porfirazinlerin başlangıcı olarak kullanılmıştır. **e** ve **f** bileşikleri (Et₃P)PtCl₂'nin geri periferel şelatı ve porfirazin tetratiyolat tuzlarını üretmek için indirgeyici debenzilasyon, benzil koruyucu porfirazin tetratiyolatların sentezlerini içeren özdeş sentez metodlarına benzer şekilde hazırlanmıştır. Bu ayrıca 2 porfirazin tetratiyolen başlangıçları için geçerlidir. Fakat periferel metal iyonlarının koordinasyon şartıyla hem cis- hemde trans-gemini porfirazinler **e** ve **f** tek Q-bandı verir. D_{2h} simetrisine sahip trans-porfirazin elektronik spektrumu genellikle Q-bandında geniş yarıklar verirken C_{2v} ve cis- porfirazinleri tek Q-bandı gösterir. Ek olarak gemini porfirazinler (**g**) periferi redoks aktif molibden fonksiyonel gruplara koordine olmuşlardır. Bunlar çok yüksek redoks aktiflerdir. Ayrıca okside olmuş Mo(V) türleri ditiyolat porfirazinlerdeki Mo(V) fonksiyonel grupları geniş delokalisyonu EPR spektrumunda gösterilir. Bir başka deyişle para magnetik V koordine olmuş trans-porfirazinler (**g**) bis(ditiyolen)'e bağlı olup triplet EPR spektrumunda gösterilir.



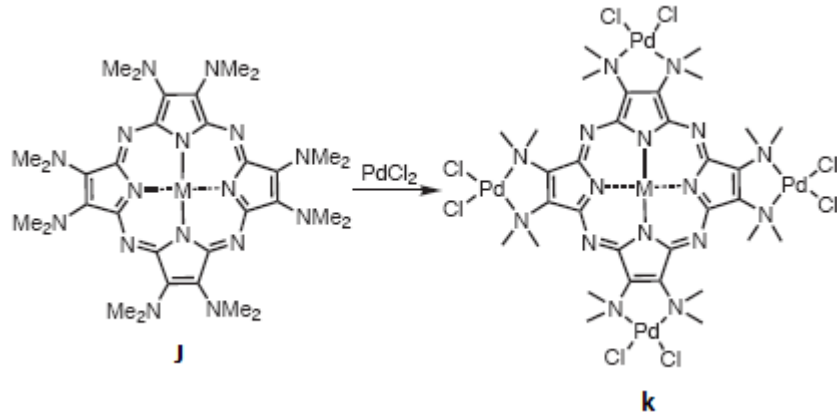
Şekil 2.24 : Multi nükleer gemini-porfirazinler

Porfirazin pirollerinin β -pozisyonuna direkt olarak kaynaşmış fonksiyonel gruplar çok güçlü bir şekilde makrosiklinin içine bağlanmıştır. Bu sisteme ilginç fizikokimyasal özellikler katar. Porfirazin halkasına bir metal iyonun bağlanması, sülfürden daha çok başka heteroatomları kullanarak başarılabilir. Bu yüzden porfirazindioller ayrıca solitaire-porfirazinlere dönüşebilirler. İki alkol grubu içeren maleodinitril başlangıçları sentetik bir yol ile elde edilir. Solitaire-porfirazin (**i**), porfirazin diolün (**h**) deprotonation ve birkaç bis(pentametilciklopentadienil) metalosen diklorürlere koordinasyonu tarafından ele geçirilmiştir. (**i**) kompleksinin elektronik özelliği onların başlangıç maddeleri (**h**) ile çok benzerdir.



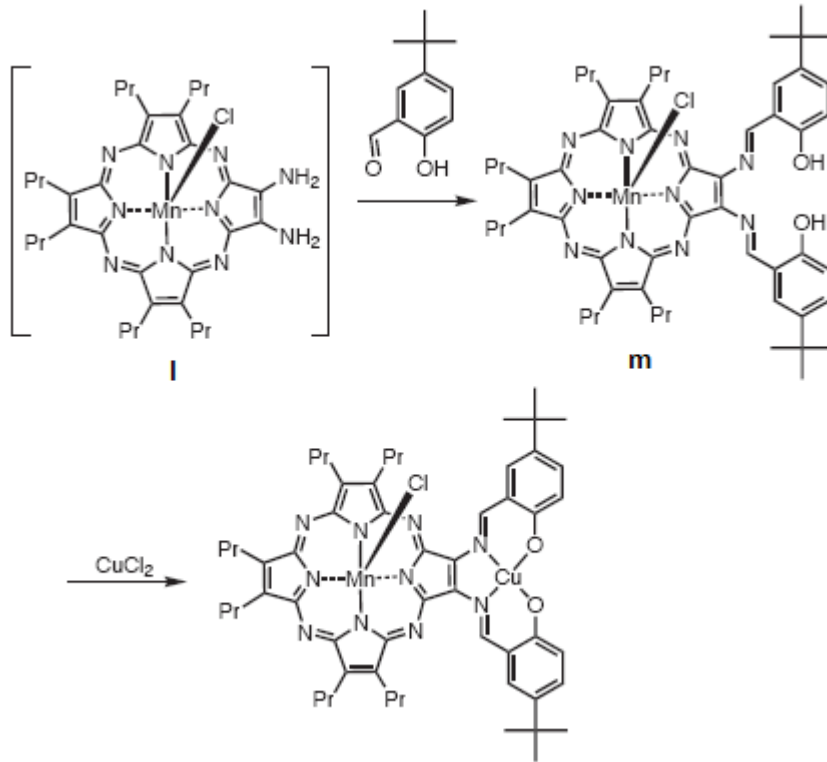
Şekil 2.25 : Solitaire-porfirazindiyolat komplekslerinin sentezi

Porfirazinin azot atomları içermesinin yararlılığı, periferisindeki metal iyonlarını bir araya getirmek içindir. Periferik dimetil amino grupları aşırı derecede elektron zenginliğine sahip bir porfirazini sağlar (**j**). Bir sonuç olarak bu makrosiklik merkezi küreye Mn(II) iyonu uygun olduğunda çok güçlü indirgen olduğunu kanıtlar. Dimetil amino grupları periferik ikidışli şelat olarak yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Bu yüzden star-porfirazin **k** PdCl₂ ile oktakis(dimetilamino) porfirazinin uygulanması ile elde edilebilir. **k** kompleksinin elektronik özelliği $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin yok oluşu ile karakterize edilir ve Q-bandının batokromik kayması gözlenir. Paladyuma dimetilamino gruplarının şelatından dolayı azotdan porfirazin oluşuna yük transferi olur. Bu şekilde konjugasyonun yetersizliği açığa çıkar. Platin(II) iyonun koordine yaptığı solitaire porfirazinler ayrıca rapor edilmiştir [30].



Şekil 2.26 : Oktakis(dimetilamino)-star-porfirazin kompleksi

Periferideki sübstitue olmamış amino gruplarının uygun bir şekilde yöneldiği diğer porfirazinler, tek bir strateji kullanılarak hazırlanmıştır. Bu strateji 1,2,5-selenodiazol halkası olarak korunur ve iki amino grubu içeren maleodinitril türevinin geçit makrosiklizasyonunu içerir. İlave olarak SH₂ kullanılarak indirgen **I** gibi uygun kararsız diaminoporfirazin verir.



Şekil 2.27 : Schiff bazı eklenmiş solitaire porfirazin

Bu bileşik “kapalı” amino porfirazinler veren diketonlarla reaksiyona girebilir. Süstitüe olmamış amino fonksiyonel gruplar daha güçlü bağlanabilirler ve daha verimli elektrondonör porfirazinler yapabilirler. Ek olarak, merkeze bağlayıcı oyuğa Mn(II) yönelen diamino porfirazinin reaksiyonu 5-tert-bütül-4hidroksi-benzaldehitin 2 eşdeğeri ile shiff bazı verir (**m**). Bu bir geçiş metal tuzu ile bir öteki metallenmeyi sunar [31]. Meydana gelen dinükleer kompleks güçlü Heisenberg spini meydana getirir.

2.12 Porfirazin Analogları

Azaporfirinlere farklı analoglar ile değişiklik yapılabilir ve böylece tek fiziksel özellikler ve ilginç supramoleküler yapılar meydana getirilir. Porfirazin halkası halka bükülmesine uğrayabilir veya oksidatif halka kümesi, Diels-Alder siklokatılma gibi pirol fonksiyonel halkalarındaki farklı reaksiyonlara uğrayabilir [32]. Dahası, makrosiklik davranan izoindolin alt birimlerinin birçok çeşidi azaporfirin homologları verir. Daha yüksek homologların sentezi çok yeni bir alandır. Küçük porfirazin analoglarının elde edilmesi için uygulanan sentetik prosedürlerin alanı çok geneldir.

Bir başka mümkün olan değişiklik bir veya daha fazla izoindolin veya azaporfirin iskeletinin pirol alt birimlerinin biçimsel yerdeğiştirmesini içerir. Bu asimetrik azaporfirin analogların özü itibariyle ele geçirilir. Azaporfirindeki bir pirol fonksiyonel grubunun yerdeğiştirmesi 3-çeyrek porfirazini verir ve bu A_3B makrosiklidir. Bozulmuş porfirazin karakterini sunar. Aynı şekilde 2 alt birimin tanımı hemiporfirazinler gibi shiff baz özelliği gösteren A_2B_2 'ye sahip makrosiklik oluşumunu anlatır.

2.13 Boronik Asit

Boronik asitler boranların ikincil hidratasyon ürünleridir. Boronik asitlerin atmosferik oksidasyona karşı stabiliteleri, boranların birincil oksidasyon ürünü olan boronik asitlerden daha yüksektir. Boronik asitler ılımlı Lewis asit özellikleri, azaltılmış reaktivite profilleri, kullanım kolaylıkları, yüksek stabiliteleri nedeniyle oldukça dikkat çeken sentetik ara ürünlerdir. Ayrıca düşük toksiteleri ve son bozunma ürünü olarak doğa dostu borik asitleri oluşturmaları nedeniyle “yeşil” bileşikler olarak kabul edilmektedirler. Boronik asitler, oligomerik anhidritler ile halkalı altı üyeli boroksinlerden oluşan bir karışım halinde bulunan katı maddelerdir. Bu sebepler nedeniyle, boronik asit ve esterleri tercih edilen bileşiklerdir.

Son yirmi yılda boronik asit temelli tedavi edicilerin üretilmesiyle, boronik asitler; ihmal edilmiş bileşikler sınıfından ana sınıf sentetik bileşikler statüsüne yükselmiştir. Boronik asit içeren ilk ticari anti-kanser ajanı olan Velcade'nin üretimiyle birlikte bor grubu bileşiklerinin kimya ve tıp alanlarındaki önemi anlaşılmaktadır.

2.13.1 Boronik esterin özellikleri

Analogları oldukları karboksilik asitler gibi boronik asitlerin de hidroksil gruplarının alkoksi ve ariloksi grupları ile yer değiştirmeleri ile esterlerinin oluşumu gerçekleşir. Hidroksil gruplarının hidrojen bağı oluşturma kabiliyetlerinin yok olması nedeniyle boronik esterlerin, boronik asitlere kıyasla kullanımları kolaylaşır ve daha az polar bileşikler haline gelirler. Bor-karbon bağlarının reaktivitelerini azalttıklarından boronik esterler koruyucu grup olarak kullanılırlar. Düşük molekül ağırlıklı boronik esterlerin çoğu oda sıcaklığında sıvıdır ve damıtma yöntemi ile saflaştırılmaya uygundur.

2.13.2 Boronik ester sentezi

Boronik esterlerin; boronik asit ve alkol veya diollerden sentezi kolaydır. Reaksiyonun bütününe bakıldığında denge reaksiyonu olduğu görülmektedir. Oluşan boronatların reaksiyon çözücüsü içinde çözünmediği durumlarda ileriye doğru olan reaksiyon tercih edilir. Aksi durumlarda; reaksiyon sonucu oluşan suyun Dean-Stark aparatının kullanıldığı azeotropik distilasyon veya magnezyum sülfat gibi dehidratasyon ajanının kullanımıyla reaksiyonun ester oluşumuna doğru ilerlemesi sağlanır.

Boronik esterler diizopropil boronat gibi daha küçük dialkil esterlerin transesterifikasyonu ile da sentezlenebilir. Yan ürün olan uçucu alkolün distilasyonu ile yerdeğiştirme işleminin gerçekleşmesi sağlanır.

Diol ve alkollerden boronik asit esterlerinin senteziyle ilgili gerçekleştirilen ilk çalışma; sıcak su içerisinde mannitol, sorbitol gibi şekerlerden ve pinakol, katehol gibi 1,2-diollerden çeşitli fenilboronik asit esterlerinin sentezini içermektedir. Polar olmayan bu boronik esterler, reaksiyon karışımının soğutulmasıyla çökmektedirler.

Detanolamin boronik esterler, boronik asitlerin kullanışlı bir sınıfını oluştururlar. Azotun çiftlenmemiş elektronları ile bor atomunun boş orbitalleri arasındaki koordinasyon, bu tetrahedral türevlere benzersiz yapısal özellikler kazandırmaktadır. Bu koordinasyon sonucu hidroliz reaksiyonunun istemliliği azalır ve bor atomunun atmosferik oksidasyona karşı stabilitesi artar. Kristal oluşturma eğiliminde olduklarından boronik asit esterler dehidratasyon ajanına gerek duyulmadan yüksek verimlerde sentezlenebilirler. Dietanolamin türevleri genelde kristal yapıda, keskin erime noktalı katılardır. Bu sebepler nedeniyle dietanolamin türevleri boronik asitlerin saflaştırılmasında ve karakterizasyonunda kullanılırlar.

Kinetik olarak suyun atağına karşı savunmasız olduklarından boronik asit esterlerle çalışılırken su ile hidroliz ve havada bulunan nem birer tehdit unsuru olmaktadır. Bütün halkasız boronik esterler ve etilen veya propilen glikolden sentezlenen sterik engelsiz küçük halkalı esterlerin hidrolizleri oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Son zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalar; fenilboron pinakolat gibi sterik engelli esterlerin hidrolizinin çok daha düşük hızlarda gerçekleştiğini ve altı üyeli boronatların beş üyeli analoglarına göre hidrolize karşı daha dayanıklı olduklarını göstermektedir.

2.13.3 Boronik asidin kullanım alanları

Son on yılda, sakkaritler için reseptör ve sensör geliştirilmesi alanındaki uygulanabilirlikleri nedeniyle boronik asitler ile cis-dioller arasındaki etkileşimlere karşı olan ilgi artmıştır. Alizarin kırmızı S (ARS) gibi floresans katehol türevleri, suda boronik asitler ile kovalent etkileşime girmektedirler.

Bu denge, sakkarit bağlanmasının kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesinde rekabet gücü olan renk- ve floresans- bazlı ölçümlerinde kullanılmaktadır.

Karbonhidratların fenilboronik asit esterleri, sakkaritlerin regioselektif sulfolanmasında kullanılmaktadır. Fenilboronik asitlerin nükleositlerle ve mononükleositlerle reaksiyonları uzun zaman önce tanımlanmıştır. Orto-asetamidofenil boronat guplar adenosinin visinal 1,2-diollerinin korunumunda kullanılmaktadırlar. Orto süstitüentin yararlı koordinasyon etkisi nedeniyle, orto-asetamidofenil boronatların fenilboronatlara göre hidrolize karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

Fenilboronik asit; terpen, marolid, protaplendin, kunik asit türevleri antrasiklin, makrohalkalı poliamin ve polieter antibiyotikler gibi doğal ürünlerdeki 1,2- ve 2,3-diol ünitelerinin korunumunda da kullanılmaktadır. Genellikle fenilboronatlar diollerden basit kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenirler. Fenilboronatların başka bir diolle yer değiştirmeleri veya hidrojen peroksitle oksidasyon reaksiyonu sonucu bu fenilboronat korunumu kaldırılabilir. Son zamanlarda; diol, poliöl ve diaminlerin fenilboronik asit ile korunumu katı-faz metodu ile yüksek verimlerde gerçekleştirilmektedir. Bu “bor yakalama” yöntemi polienlerin dehidrolizasyonunda kullanıldığında kısa reaksiyon zamanları, aşırı oksidasyonun azaltılması ve diastereoselektif etki gibi pek çok avantaj elde edilmiştir.

Fenilboronik asidin mikroorganizmalara karşı toksik etki gösterdiği ve daha ağır hayvanlara karşı görece zararsız olduğu yüz yıl öncesinden bilinmektedir. 1930’larda basit arilboronik asit türevlerinin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Bitkiler üzerinde yapılan çalışmalar sonucu, arilboronik asitlerin kök gelişimini hızlandırdığı anlaşılmıştır. Birçok boronik asit ve esterleri potansiyel antifungal aktivite sergilemektedir. Boronik asitler serin proteazı gibi hidrolitik enzimleri inhibe ederler. Bu sınıf enzimlerin kromatografik saflaştırılmalarında sefaroz–temelli arilboronik asit sorbentlerin kullanımının etkinliği kanıtlanmıştır.

Farmoseptik ilaçlar olarak boronik asit temelli enzim inhibitörlerin gelişimi, yüksek hedef seçicilikleri nedeniyle oluşabilecek yan etkilerin azaltılması sağlanmıştır.

Boronik asitlerin, cis-dioller ile ester oluşturma kabiliyetleri bu bileşiklerin oligosakkaritler için sensör ve reseptör geliştirilmesi alanında kullanımlarını arttırmıştır. Bu moleküller; karbonhidratların kromatografik tespitlerinde türevlendirme ajanı olarak ve özellikle küresel bir sağlık konusu olan diabetli

hastalar için kandaki glikoz miktarının ölçülmesi gibi pek çok değişik uygulamalarda kullanılabilirler.

Boronik asitlerin diollerle kompleks oluşturma eğilimleri, lipofilik membranlardaki moleküler taşınımında kullanılma olasılıklarını doğurmuştur. Bu tür taşıma özelliklerine sahip olan bileşiklerin ilaç salınımında potansiyel uygulamaları olasıdır.

2.14 Nötron Yakalama Terapisinin Kimyası

Nötron yakalama terapisi terimi çeşitli çekirdekler tarafından termal nötronların oluşturduğu reaksiyonlardan üretilen radyasyona dayanır. Bu radyasyon enerjisi seçici olarak tahrip edilmiş dokular için vasıta olarak kullanılır. Bu yüzden geniş kullanım alanları vardır. Ancak yalnızca zararlı tümörlerin tedavisinde kullanılmaz. Amaç tümör hücrelerini ve bunların süreçlerinden taviz vermeksizin normal dokulara yakın yada onlara bitişik olan tümörün ortaya çıkışını yok etmektir. Aslen, NCT bir radyasyon terapi prosedürüdür. Bunun amacı da tümör hücrelerini ortadan kaldırmaktır. Bu hücrelerin kesin olarak yerleri bilinmez çünkü bu gibi kötü kanser hücreleri tümörün tekrarı için odaklı değildir. Radyasyon akım teknikleri seçicilik özelliğine sahip değildir ve onların yararlı varlığı normallerinden daha fazla radyasyon hassasiyetine sahip olan zarar verici hücrelerin varsayımına bağlıdır. Bu varsayım malesef her zaman farkına varılamaz ve çeşitli zararlı hücreler hem kemo hem de radyo terapi için pek dayanıklı değildir.

NCT için özellikle borlu bileşikler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Çünkü radyoaktif olmayan ^{10}B çekirdeğinin tek nükleer davranışından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kararlı bor bileşikleri, karbonlu örneklerine fiziksel ve kimyasal özellikler katan yapılarıyla sentezlenebilir ve düzenlenebilir.

2.14.1 Bor nötron yakalama terapi

BNCT, nükleer reaksiyona dayanan bir sistemdir. Bu nükleer reaksiyon alfa parçacıklarının yüksek enerji transferi için düşük enerjili termal nötronlarla Bor-10 ışındığında meydana gelir. BNCT deki klinik ilgi genellikle yüksek derecede beyin tümörlerinin tedavisinde, deri hastalıkları ya da beyin metastaz melanom tedavisinde son zamanlarda ise baş, boyun ve karaciğer kanserlerinde kullanılmıştır. Şimdilerde BNCT için nötron kaynakları nükleer reaktörler için sınırlıdır. Bunlar genelde Amerika Birleşik Devletlerin'de, Japonya'da ve bazı Avrupa ülkelerinde ve

Arjantin'de uygun olarak kullanılır. Klinik olarak bor taşıyıcı maddeler 2 tanedir. Bunlar $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$ ve boron fenilalanin olarak adlandırılan fenilalaninin dihidroksiboril türevidir. Bor taşıyıcı maddelerin geliştirilmesinde önemli bir çaba ise verimli bor konsantrasyonuna ulaşmak, radyasyonun terapik dozajına ulaştırmak, normal tümörlü dokuyu en az toksinli tümör haline getirmek için hedeflenen seçici bir ihtiyaçtır. 20 yılı aşkın sürede pekçok borlu bileşik dizayn edildi ve bor içeren aminoasitler nükleik asitlerin biyokimyasal bileşenleri, DNA-bağlayıcı moleküller ve porfirin türevler sentez edildi. Yüksek molekül ağırlıklı taşıyıcı maddeler monoklonal antikolar ve onların parçalarını içerirler. Bu parçacıklar epidermal ürün faktörü ve lipozomlar gibi bir tümör bağlantılı epitop olarak tanımlanabilir. Fakat herbir madde tümör hücrelerinin çoğuna ya da hepsine hedeflenir.

Yüksek dereceli beyin tümörleri ve özellikle gliyoblastom, hebra hastalığı terapilerin her türüne ameliyat, kemoterapi, radyoterapi, gen terapisine oldukça dayanıklıdır. Terapilerin hepsinde kullanılan tedavi savaşçı olmasına rağmen Amerika Birleşik Devletleri'nde bu hastalıkların tanısı konulan hastaların oranının %5'inden daha azı 5 yıl hayatta kalmış. Bu hastaların tümörleri ameliyat ile alındığı zaman, zarar verici hücreler, çıkartılan yerin ötesine sızar ve hem beyaz hem de gri hücrelerin içerisine yayılır. BNCT bu zarar verici hücrelere seçici bir yıkma özelliği sağlar ve normal sağlıklı hücreleri korur. Bu nükleer yakalamaya ve elementel borun radyoaktif olmayan ^{10}B düşük enerjili termal nötronlarla ışın yayan fisyon reaksiyonuna dayanır.

BNCT'den başarılı bir sonuç almak için tümöre belli verimli miktarlarda verilmeli ve yeterli ^7Li yakalama reaksiyonuna destek olmak için bunlar tarafından absorbe olmalıdır. Yüksek enerjili partiküllerin yıkıcı etkisi bor içeren hücrelerle sınırlıdır. Çünkü yüksek LET parçacıkları dokudaki yol uzunluğunu kısıtlar. BNCT'ye gösterilen klinik ilgi yüksek dereceli beyin tümörleri üzerine kurulmuştur. BNCT'nin radyasyon tedavisindeki türü fizikselden çok biyolojik olduğu için akım şiddeti normal parankima dokusuna yayılan tümör hücrelerini yıkmak için varolur.

2.14.2 Bor taşıyıcı maddeler

Bor taşıyıcı maddelerin BNCT için gelişimi 50 yıl öncesinden başlar ve devam eder. Verimli bor taşıyıcı maddeler için en önemli gereksinimler şunlardır;

- a. Düşük sistematik toksit, yüksek tümörü kaldırma, kandaki tümör konsantrasyon oranı (>3-4:1) ve yüksek beyin tümörün bir arada yer alması,
- b. ~20 mikrogram ¹⁰B / g tümör konsantrasyonu,
- c. Kanda normal dokudaki hızlı yer değiştirme ve BNCT esnasında tümörde kalıcılık.

Bu kriterlerin hepsini tek bir bor taşıyıcı maddeler yerine getiremez. Biyolojik olarak artan bilgi ve yeni kimyasal sentez yöntemlerinin gelişmesi ile etkin maddeler için ihtiyaç duyulan biyokimyasal gereksinimler ve taşıma modelleri birkaç yeni borlu bileşiklerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu gelişmelerde en büyük mücadele seçici tümör için bor konsantrasyonunu iyi ayarlamak, terapi için gerekli radyasyon dozajını ayarlamak, en küçük normal toksitliği ile tümöre karşı koymaktır.

1. ve 2. Jenerasyon; 1950 ve 1960'larda BNCT'nin klinik denemelerde bor taşıyıcı maddeler olarak borik asit ve bunun türevlerinin birkaçı kullanılmıştır. Fakat bu tek kimyasal bileşikler seçici değildir. Bunlar zayıf bir şekilde tümörü tutarlar ve düşük beyin tümör oranlarına ulaşırlar. 1960'larda iki tane bor bileşiği elde edilmiş, bunlardan biri "düşük molekül ağırlıklı borlu bileşikler" 2-4-dihidroksiborilfenilalanin (BPA) olarak adlandırılır ve arilboronik asidin temeline dayanır. Bir diğeri, yeni keşfedilen polihedralboron anyonuna dayalıdır, sodyum merkpto-decahidro-closo-dodekarborat olup BSH olarak adlandırılır. İkinci jenerasyon kompleksler daha düşük toksittedir. BSH ve BPA ¹⁰B ile zenginleştirilmiş olup, sudaki çözünürlüğünü arttırmak için furuktoz ile bileşikleri sentezlenmiştir. Bu ilaçlar ideal olmamasına rağmen onların güvenilirliği yayınlanmıştır.

3. jenerasyon bileşikler genelde kararlı bir bor grubu veya hidrolatik olarak kararlı bir bağ ile bor kümelerine bağlı olarak sentezlenir. Genellikle düşük molekül ağırlıklı biyomoleküller seçici hedef özelliğinin olduğu gösterilir ve antiviral terapi veya fotodinamik terapi, kanser kemoterapi için çeşitli gelişmeleri vardır. Tümörlü hücre çekirdekleri ve DNA özellikle canlı hedeflerdir. Çünkü tümörü yok etmek için sağlanan borun miktarı eğer çekirdeğin yakınında ya da onunla beraber ise nispeten

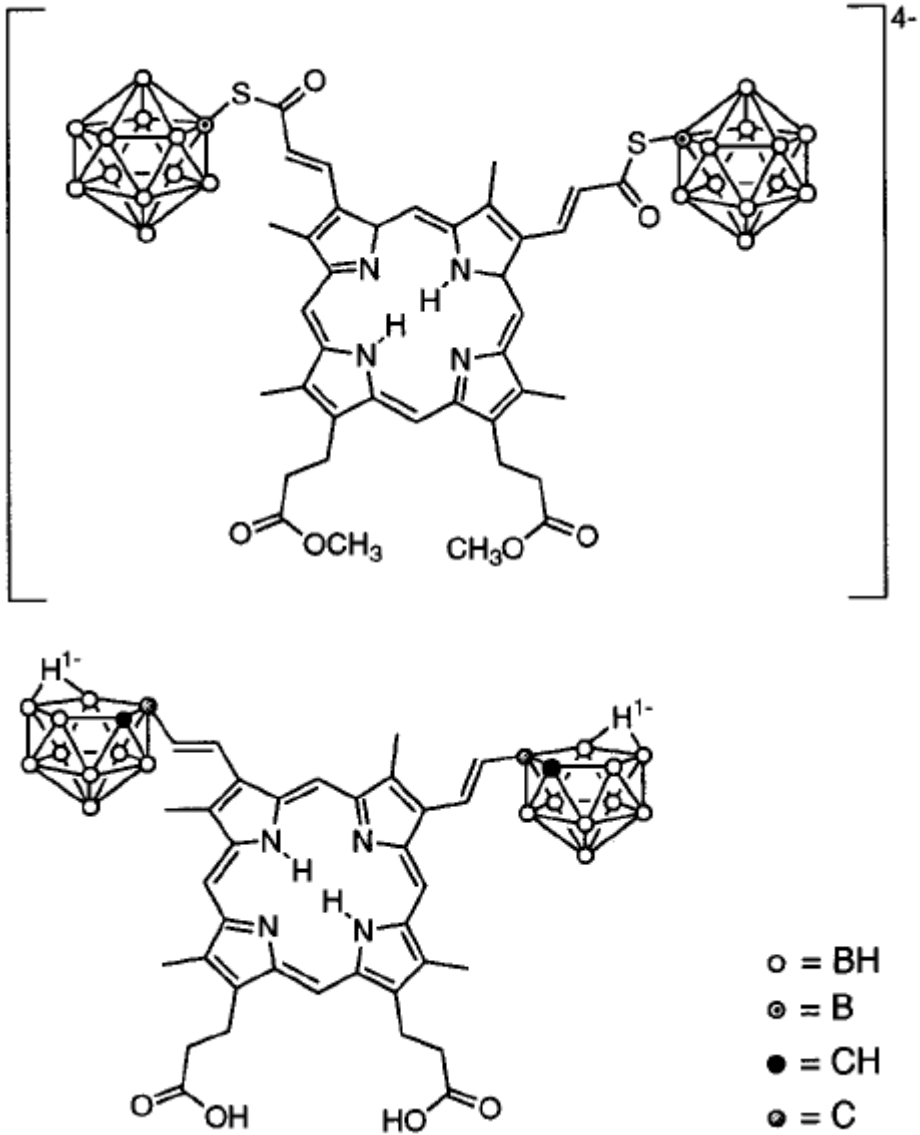
azaltılabilir. Diğer potansiyel hücre hedefleri mitokondri, lizozom, endoplazmikretikulum ve golgi aygıtıdır. Su çözünürlüğü bor bileşiği için önemli bir faktördür. Ayrıca bor içeren taşıyıcıların molekül ağırlıkları da önemlidir. Çünkü bu hem beyin hem de tümörün içindeki difüzyon olayına katkıda bulunur.

2.14.3 Porfirin ve ftalosiyanin’lerde BNCT

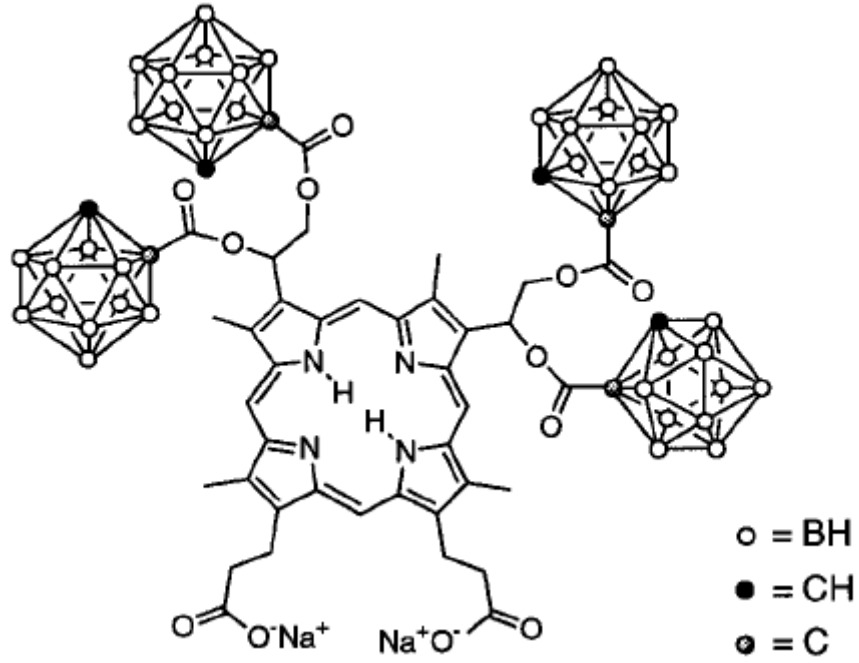
BNCT için önceden kullanılan porfirinler bir başka ikili sistem olan foto dinamik terapi olarak katı tümörlerde Dougherty’nin çalışmalarında geliştirilmiştir. Porfirinlerin incelenmesi ile hem seçici olarak tutulması hem de doğal ve sentetik analogların borlu türevlerinin geliştirilmesinde çok sayıda ortaya çıkan tümörleri göstermiştir. İki grup dihidroksiboril içeren porfirinleri sentezlemiştir. Ancak önemli nokta porfirin çekirdeğini bor küme yapılarının girişimidir. Çünkü bunu yaparak daha yüksek miktarda borlu bileşik elde edilebilir. Böyle bor içeren porfirazini 20 yıl önce Haushalter ve Rudolph sentezlemiştir. Onların amacı yeni BNCT aktif maddeleri dizayn etmek değildi. Asıl amaçları yinelenabilir multi-elektron zayıflatıcılar için katalizör geliştirmektir. Porfirin çekirdeğini aromatik bağlantı ya da metilen yolu ile veya direkt olarak 4 tane nido-closokarboran fonksiyonel gruplarını içeren tetrakarboranilporfirin hazırladılar. Onların bu çalışması BNCT için bor içeren porfirinler üretmede Kahl, Miura ve Gabeli’yi etkiledir. Daha sonraları Phadke ve Morgan’da bunlara katıldı. Katı tümörler vasıtası ile porfirinlerin ilavesi için kesin mekanizma belli değildi. Yine de hemotoporfirin ve tetrafenilporfirin ile ilişkisi olan bu yapılar her BNCT agent için seçici ve hedefleyici başarıda temel olmuştur. Bor içeren porfirinlerin çoğu fotosensör özelliğe sahip olmasına rağmen toksitlikleri molekülün belli bölgelerine bağlı değildir, ancak tüm yapılara bağlıdır.

Porfirinler; Ni, Cu ve Mn gibi çeşitli metallerle kompleks oluşturması mümkündür ve bu radyoaktif metallerle onların kararlı şelatlarını kullanarak borlu porfirinlerin mikro dağılımını incelemek için fırsat sağlar. Daha düşük toksitede sahip önerilen bir bileşik ise 4 karboran grubu içeren nikel tetrafenilporfirindir. Bu molekülün bor içeriği yaklaşık olarak %22 ‘dir. Beyin tümörlerinin tedavisinde bunun kullanım imkanı düşünülürse, biyo dağılım çalışmaları tümör normal beyin ve tümör kan bor farklılıklarını 4 gün sonra nispeten 10 ile 250 oranında gözlemlendi. Tümör bor içeriği terapi için gerekli konsantrasyon miktarıdır.

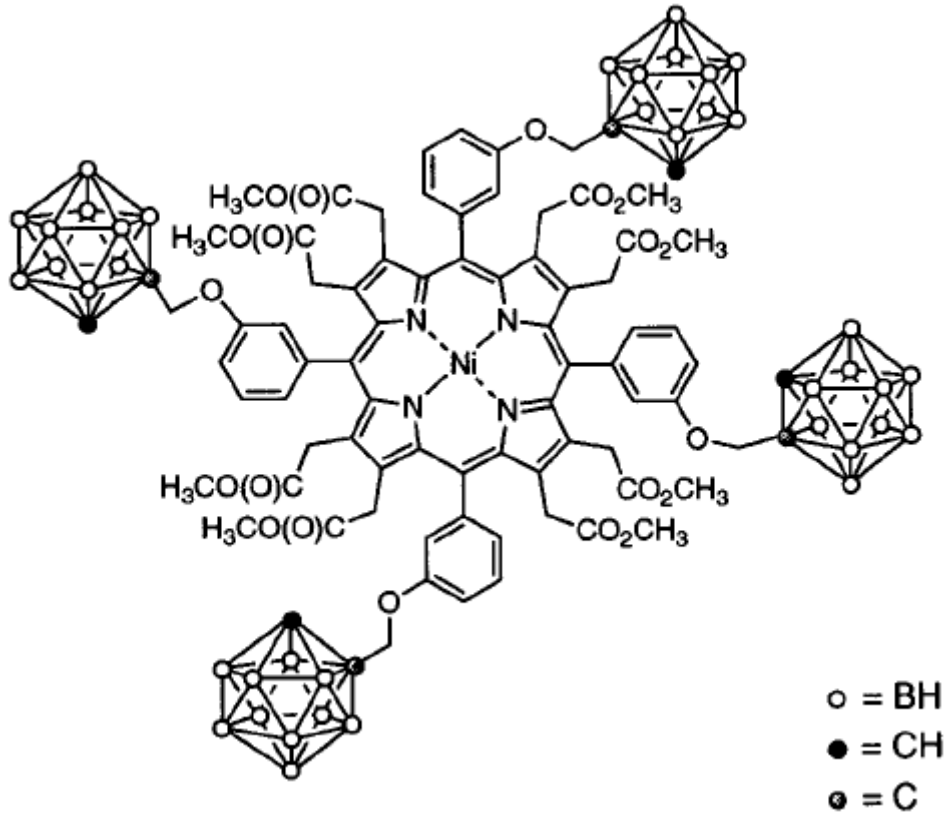
Bor içeren ftalosiyanın çalışmaları, kimyasal oluş ve biyolojik değerlendirme açısından oldukça başlangıç seviyededir. Porfinler gibi ftalosiyanınlar oldukça kararlı metal konjugasyonu oluşumuna sahiptirler ve bu yüzden radyo algılama için bir temel oluşturur. Genelde ftalosiyanınlar kimyasal ve biyolojik olarak daha kararlıdır. Fakat insanlarda iz bırakacak derecede oldukça fotosensörlerdir. Bu kategoride birkaç bileşik sentez edilmiştir ve hem kimyasal hem de biyolojik olarak karakterize edilmiştir.



Şekil 2.28 : Gabel ve Miura tarafından elde edilen bor içeren porfirinler



Şekil 2.29 : Kahl tarafından elde edilen borlu porfirin



Şekil 2.30 : Nikel Tetrakarboranilfenilporfirin yapısı(Ni-TCP)

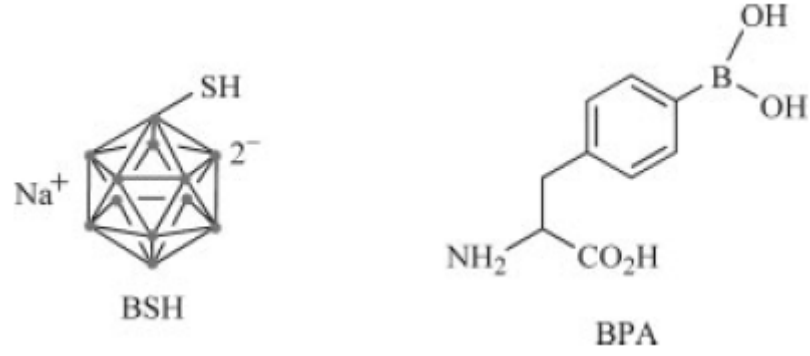
2.15 ^{10}B ve ^{11}B NMR 'larının Biyomedikal Uygulamaları

^{10}B ve ^{11}B NMR'ları bor nötron yakalama terapisi için moleküllerin tanınması ve bulunmasında kullanılır. ^{10}B izotopu içeren borlu moleküller radyoaktiviteyi artırır, tümörü hedef alır ve termal veya epitermal nötronlarla ışın saçarlar. ^{10}B çekirdeğiyle bu nötronların yakalanması hücre bozucu radyasyonu üretir, tek hücre boyutlarını hapseder. NMR araştırmaları başlıca 2 şekilde uygulanır. Birincisi; canlı içerisindeki BNCT aktif maddelerin ilaç kinetiğini ve metabolizmasını araştırmak için, ikincisi ise; bölgesel NMR spektroskopisinde kullanmak için başvurulur.

Bor içeren moleküller, mikroorganizmalar, bakteriler ve bitkilerdeki biyokimyasal fonksiyonlarda bulunmalarına rağmen memeli hücreler veya organlarda hiçbir önemli doğal rolleri olduğu bilinmez. Bu yüzden ^{10}B ve ^{11}B NMR'larının biyomedikal uygulamaları çoğunlukla bileşik oluşturmak için sınırlıdır. Bu bileşikler incelenen biyolojik sistemlere eksojen olarak tanımlanır. Doğal oluşan moleküller için analog olarak kullanılan borlu maddelere karşı birkaç araştırma bulunmaktadır. ^{11}B NMR'ı uygulanarak biyolojik makro moleküllere bağlayıcı özellikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır.

BNCT çift kanser tedavisi olarak sınıflandırılabilir. 2 bileşik içindeki alt-toksitlerin herbir yönetici basamakları istenilen hücre öldürücü etkisini üretmek için birleştirilir. Bu bileşikler arasındaki reaksiyonlar doğrusal enerji transferini ortaya çıkarır. Düşük enerjili nötron ışınları verimli bir şekilde nükleer reaktörlerden elde edilebilir. Bu reaktörler açıkça BNCT'nin çoğalması için zorlu bir güç ortaya çıkarır.

BNCT için kullanılan en yaygın bileşiklerden ikisi; BSH [sodyum merkaptodekahidroksil-dodekarbon ($\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$)] ve BPA (fenilalanin borlu türevi)'dir.



Şekil 2.31 : BSH ve BPA maddeleri

Borlu bileşiklerin nasıl emdirildiği ve yayıldığı hakkında bilgi edinmek gerekir ve düzgün bir şekilde radyasyon miktarı hesaplanmalıdır. İdeal ışın saçılma zamanı kan tümörü veya beyin tümörü konsantrasyon oranının maksimum olduğu andır. Fakat kanser hücrelerinin içindeki veya yakınındaki bor konsantrasyonu ayrıca önemlidir. Burada idrar ve kanın analizi toplam bor içeriğini tanımlamak için alınan doku örneklerini veya farklı borlu molekül türlerini ayırt etmek için çeşitli hassas teknikler geliştirilmiştir. Ancak bu metotlardan hiçbiri tedavi edilen hastalardaki izlenen bor yayılımı için uygulanamaz.

NMR'ın önemli özelliklerinden biri de gözlenen spinlerin moleküler çevresi hakkında bilgi vermesidir. Bu BNCT yöneticilerinin biyolojik çevresinden sonra bileşiklerin metabolik ve ilginç kimyasal farklılıklar oluşturur. BPA'nın sudaki çözünürlüğü azdır ve bu yüzden genellikle fruktoz ve BPA arasında oluşturulan bir kompleks olarak kullanılır. BSH'nin orijinal molekül şekli uzun kan dolaşımında ve iç organlarda gerekli olarak korunamaz. Buradaki S-S bantlarının yanı sıra 2 BSH fonksiyon gruplarının katılması için imkan sağlar, dimerleşme meydana gelir. BSSB ve bir sonraki yükseltgenme ile BSOSB oluşturmak için S-O-S bağları oluşur. Bütün bu süreçler ¹¹B NMR'ı ile gözlemlenebilir. Zarar verici hücrelerdeki dimerik ve monomerik türlerin tutulması arasında önemli farklılıklar vardır.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Son zamanlarda periferik konumlarında fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yüksek simetri, düzlemsellik, elektron delokalizasyonu, yeni optik, manyetik ve elektronik özelliklerinden dolayı pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadır. Bu özellikleriyle elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde ve tek boyutlu kompleks oligomerleri gibi çok geniş spektrumlu bir uygulama alanı açmıştır. Ftalosiyanimlere nazaran tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

Tetrapirrol türevlerinin merkezinde yer alan metal iyonu sayısı 70'e ulaşması yanında porfirazin türevleri genelde periferik konumlardaki farklı süstitüentlerle değişik özellikler kazanır. Bu süstitüentler alkil-, aril-, eter-, sülfonil-, amino-, kuarternize amino grupları olacağı gibi boronik asitlerle de olabilir. Oluşan kompleksler yapıları farklı özellikler katarak değişik alanlarda kullanılması için olanaklar sağlar.

Bu çalışmada porfirazinlerin kullanım alanlarının genişleyebilmesi için porfirazinlerin borlu esterlerinin sentezi amaçlanmıştır. 1,2-disiyano-1,2 bis(2-hidroksietil)etilen ve fenil boronik asit alt ünitelerinden oluşan yeni porfirazin türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları UV, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR, MASS spektrometresi gibi spektroskopik yöntemler ile incelenmiştir.

4. KULLANILAN ALET VE MADDELER

4.1 Kullanılan Maddeler

Sodyum siyanür, DMF, karbondisülfür, fosfor penta oksit, kloroform, sodyum karbonat, dietileter, metanol, etanol, benzen, 2-bromoetanol, tersiyer bütül metil eter, THF, Mg talaşı, n-propil alkol, DMSO, etilasetat, heptan, hekzan, diklorometan, boronik asit, 3 Å'luk moleküler elek.

4.2 Kullanılan Aletler

UV	: Scinso SD 1000
¹ H-NMR	: Bruker B-ACS60 ultrashield TMPLUS 400 Mhz
¹³ C-NMR	: Bruker B-ACS60 ultrashield TMPLUS 400 Mhz
¹¹ B-NMR	: Bruker B-ACS60 ultrashield TMPLUS 400 Mhz
IR	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer (ATR sampling accessory)
Mass	: Perkin Elmer Clarus 500

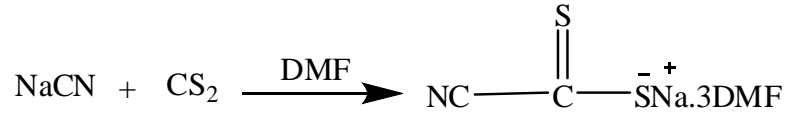
5. DENEYSEL KISIM

5.1 Sodyumsiyanoformiyat (1) Sentezi

100 °C etüvde 1 gece bekletilen kuru NaCN (9,8 gr, 0,2 mol) 60 ml DMF içerisinde 1 saat karıştırılarak bulamaç haline getirilir. Dıştan buz ile soğutulan bu karışıma damla damla 12 ml CS₂ damlatılır. Damlatma bittikten sonra buzlu su uzaklaştırılıp karışım oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırılır.

Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen karışımın üzerine 70 ml izobütanol ilave edilir. Ürün çözününceye kadar kaynatılır. Reaksiyona girmemiş NaCN'den kurtulmak için çözelti sıcakken süzülür. Oda sıcaklığına kadar soğuması beklenilir.

Daha sonra soğukta 1 gece boyunca bekletilir. Ürün uzun iğne halinde kristallenir, süzülür. Çökelti oldukça az miktarda eter ile yıkanır. P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: 59,62 g (%87). Kristaller üç DMF molekülü içermektedir.

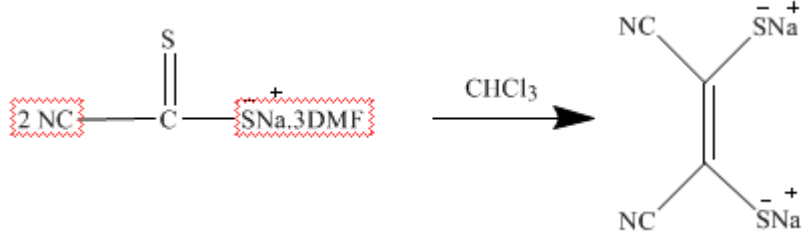


Şekil 5.1 : Sodyumsiyanoformiyat sentezi

5.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu (2) Sentezi

59,62 g sodyumsiyanoformiyat 120 ml kloroform'da çözünür, süzülür. Süzülürken koyu kırmızı kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulup, 4-5 gün boyunca soğukta bekletilir ve süzülür. Ürün kloroform ve eterle yıkanır. 70-80 ml metanol ile geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra süzülerek çözünmeyen kükürt uzaklaştırılır. Süzüntüdeki metanolün bir kısmı evaporatör de uzaklaştırıldıktan sonra eterle kristallendirilir. Limon sarısı kristaller oluş. Süzülerek eter uzaklaştırılır. Su, metanol ve etanolde iyi çözünür.

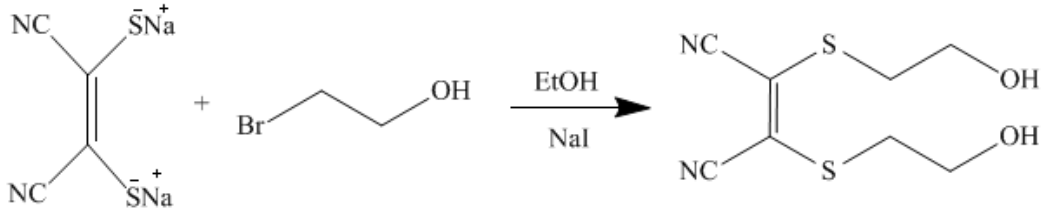
Dietileter, benzen ve kloroformda çözünmez. Ürün sabit ağırlığa kadar kurutulur. 300 °C de erimeden bozunur. Verim: 12 g (%75).



Şekil 5.2 : Maleonitril Sentezi

5.3 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen (3) Sentezi

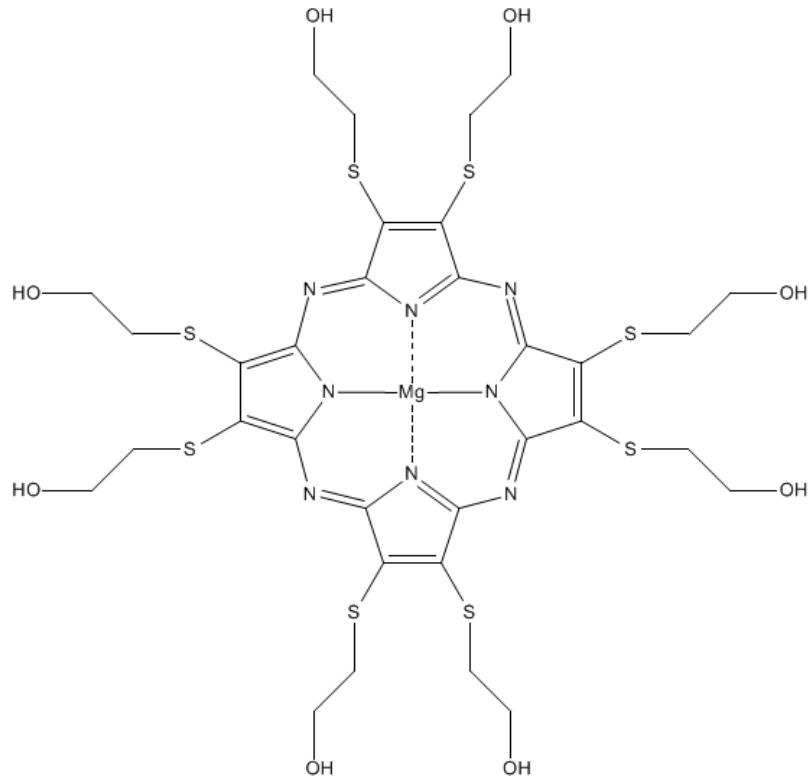
Sentezlenen ditiyomaleonitril disodyum tuzu(5,58 g, 0,03 mol) oda sıcaklığında, etanolde(200 ml), N₂ gazı altında çözülür. 7,5 g (4,26 ml,60 mmol) 2-bromoetanol'ün 10 ml etanoldeki çözeltisi N₂ altında damla damla ilave edilir. 72 saat karıştırılarak bekletilir. Elde edilen kırmızımsı kahverengi yağimsı madde t-BuOMe ile geri soğutucu altında muamele edilerek ürün eter fazına alınır. İşleme t-BuOMe fazı renksiz olana kadar devam edilir. t-BuOMe evaporatörde uzaklaştırılır. Madde eterden yeniden kristallendirilince beyaz iğne kristalleri elde edilir. EN: 63 °C [C₈H₁₀O₂N₂S₂]. Verim: 4,5 g (%65). Ürün propanolde ve THF'de çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, ¹H NMR spektrumları ektedir.



Şekil 5.3 : 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen sentezi

5.4 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum(II) (4) Sentezi

0,368 g (15,33 mmol) Mg talaşı azot atmosferi altında 50 ml kuru n-propil alkolde iyot varlığında geri soğutucu altında kaynatılarak çözülür. Çözünme tamamlandığında 5,3 g (23 mmol) 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya) maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 6 saat sürdürülür, sıcakken süzülür. Kalıntı sıcak n-propil alkol ile yıkanır. Süzüntüler toplanır ve n-propil alkol evaporatörde uzaklaştırılır. Balondaki madde %10 luk Na₂CO₃ çözeltisiyle muamele edilir ve destile su ile yıkayıp kurutulur. Koyu mavi renkli oldukça viskoz ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (1/50 metanol / kloroform). Ürün metanol, etanol, n-propil alkol, DMF, DMSO, THF'te oldukça iyi çözünmekte, etil asetat, benzen, heptan, hekzan, kloroform ve diklorometanda çözünmemektedir. C₃₂H₄₀N₈O₈S₂Mg Verim: 4 g (%75). Bileşiğe ait IR, UV, ¹H NMR spektrumları ektedir.



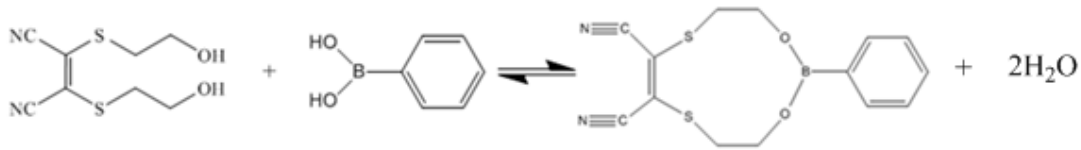
Şekil 5.4 : [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum(II) sentezi

5.5 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril (5) sentezi

2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiyo-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiği iki farklı yöntem kullanılarak sentezlendi.

Yöntem 1 : Geri soğutucu altında kaynatma yöntemi; 100 mg (0,43 mmol) 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiği 10 ml diklorometanda çözülür. 3 Å'luk moleküler elekten bir miktar alıp diklorometan çözücüsünün içerisine konulur. Bu moleküler elek diklorometan içerisinde çözünmüş ligandın içine eklenir. Ayrı bir beherde 53 mg (0,43 mmol) boronik asit diklorometanda çözülür ve karışıma ilave edilir. Karışım 62⁰C de yağ banyosunda bir gece karıştırılır. Karışım süzülür ve çözücüsü uçurulur. Ürün yağımsı sarı renktedir. Kloroform, eter, THF'de çözünmekte, hekzan, benzende çözünmemektedir. C₁₄H₁₃BN₂O₂S₂ Verim:68,5mg(%50). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR ve MASS spektrumları ektedir.

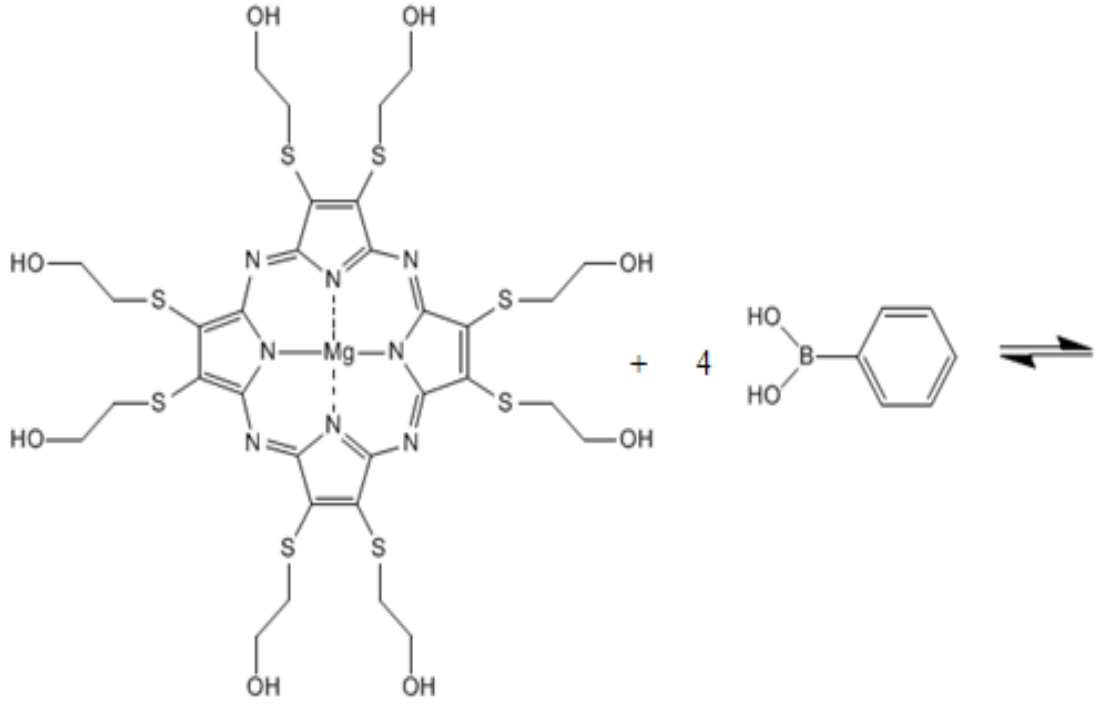
Yöntem 2 : Vakum etüvü yöntemi; 100 mg (0,43 mmol) 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen ve 53 mg (0,43 mmol) boronik asit geniş ağızlı bir kaba konulur ve spatül yardımıyla iyice ezilerek karıştırılır. Kabın ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak üzerine delikler açılır. Karışım vakum etüvünde 70⁰C sıcaklıkta, 0,5 atm basınç altında 24 saat süreyle bekletilir. Ele geçen ürün diklorometanda çözülür, süzülür. Çözücüsü uçurulur, elde edilen madde yağımsı sarı renktedir. C₁₄H₁₃BN₂O₂S₂ Verim: 66 mg (%48). Bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu Ek A12'dedir.

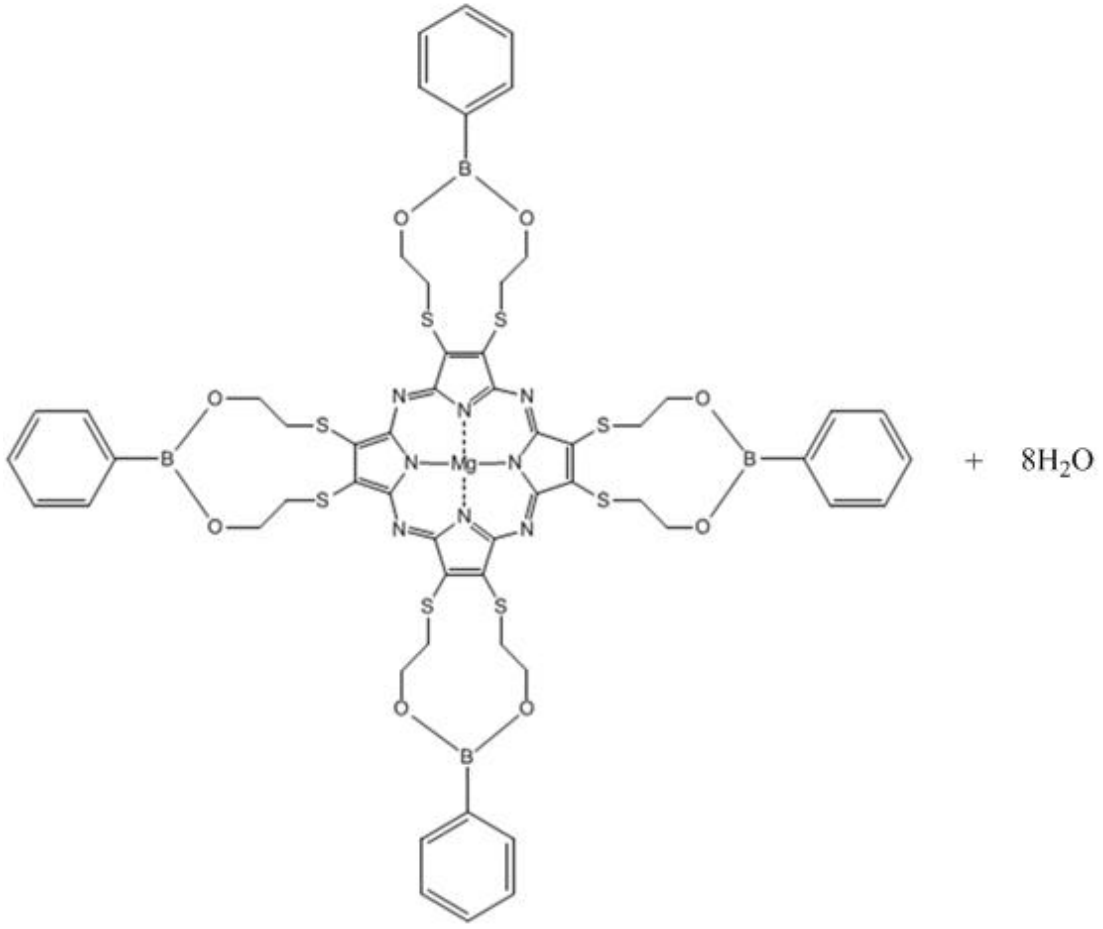


Şekil 5.5 : 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiğinin sentezi

5.6 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum (6) Sentezi

25 mg(0,026 mmol) Mg-porfirazin THF de çözülür. Ayrı bir beherin içinde 3 Å'luk moleküler elek THF'de bekletildikten sonra çözünmüş porfirazine eklenir. Başka bir beherde 13 mg(0,1057 mmol) boronik asit çözülerek reaksiyon balonuna ilave edilir. 60 °C yağ banyosunda kaynatılır. 4 saat sonra karışım süzülür ve çözücüsü uçurulur. Elde edilen madde saf porfirazine göre daha açık renktedir. C₅₆H₅₂B₄MgN₈O₈S₈ Verim: 21 mg (%63). Bileşiğe ait IR, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR ve ¹¹B NMR spektrumları ektedir.





Şekil 5.6 : Fenil boronik asit süstitüe porfirazin sentezi

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

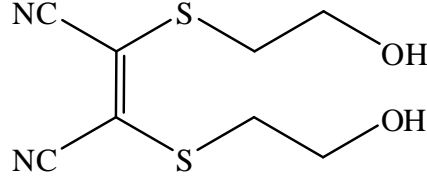
Tetrapireol türevleri ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanımlarına olanak sağlayan çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Bu olası kullanımları nedeniyle araştırma konusu olarak yoğun ilgi çekmektedirler. Bu çalışmada 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen ve benzen boronik asit kullanılarak yeni bir simetrik porfirazinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Porfirazin sentezinde ana çıkış maddesi olarak 1,2-ditiyomaleonitril disodyum tuzu kullanılmıştır. 1,2-ditiyomaleonitril disodyum tuzunu kullanılması, tiyolat üzerine çok farklı fonksiyonel grupların kondanse edilebilmesi ile süstitüe porfirazin türevlerinin sentezini mümkün kıldığından çalışmamızda kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu, sodyum siyanür ve karbonsülfürden iki adımda hazırlanmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen isimler **(3)** 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen, **(4)** [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum(II), **(5)** 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril, **(6)** 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum bileşiklerinin spektrumları ayrıntılı olarak inceleyerek bileşiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

6.1 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen

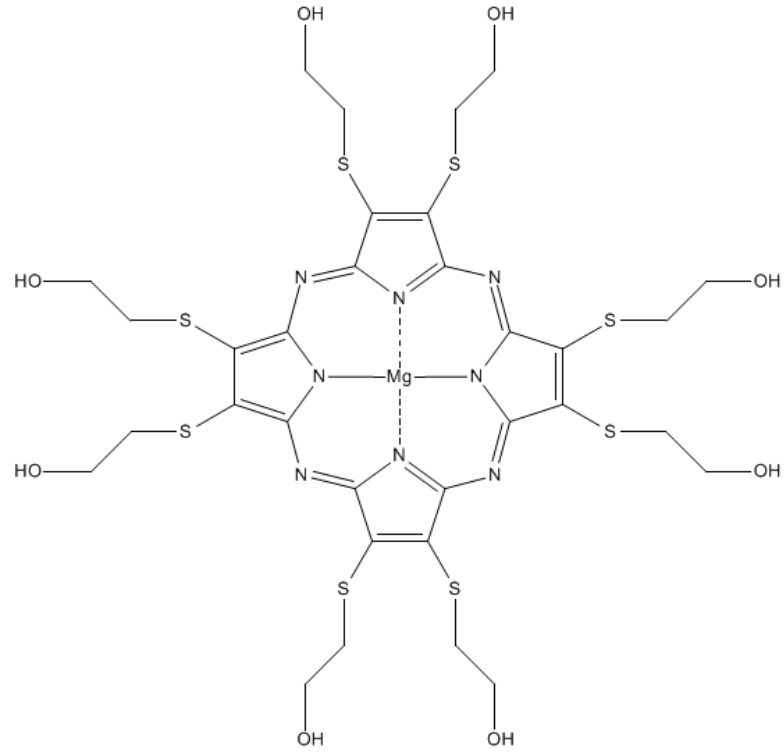
Etanol içerisinde ditiyomaleonitril disodyum tuzunun oda sıcaklığında 2-bromoetanol ile reaksiyonu sonucu elde edilen 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen **(3)** bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik nitril (CN) gerilme titreşimi 2210 cm⁻¹'de tek bir pik halinde çıkarken OH, CH₂, C-O gerilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla 3345, 2940-2880 ve 1153 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumunda 3 tür protona ait pikler beklenen değerlerde gözlenmiştir. Bileşikteki protonlar; S-CH₂ (δ = 3,35 ppm) triplet, O-CH₂ (δ = 3,84 ppm) triplet ve OH (δ = 4,37 ppm) singlet kimyasal kaymalarını göstermiştir.



Şekil 6.1 : 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen

6.2 Oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum

Mg talaşı N_2 altında kuru n-propil alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla oluşan Mg-propanolat bileşiğinin 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya) maleonitril bileşiği ile olan reaksiyonundan elde edilen oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum bileşiğinin (4) IR spektrumunda belli bir şekilde CN ($\delta = 2210 \text{ cm}^{-1}$) gerilme titreşimlerinin yok olması ve hidroksietiltiya süstitüentine ait OH ($\delta = 3235 \text{ cm}^{-1}$), CH_2 ($\delta = 2922 - 2869 \text{ cm}^{-1}$) ve C - O ($\delta = 1060 \text{ cm}^{-1}$) gerilme titreşimleri şiddetli pikler olarak gözlenmesi hedeflenen bileşiğin elde edildiğini kanıtlamaktadır. Simetrik oktakis metaloporfirazinin kloroform çözücüsü içerisinde alınan UV- Görünür Bölge spektrumunda bir tanesi UV'ye yakın bölgede (371 nm) ve diğeri kırmızı bölgede (669 nm) olmak üzere iki adet şiddetli absorpsiyon piki gözlenmektedir. Bunlar sırası ile B ve Q bandları olarak adlandırılmaktadır. 669 nm'de gözlenen pikin singlet yapıda olması bileşiğin metalli bir porfirazin olduğunu kanıtlamaktadır. Bu bileşiğin 1H NMR spektrumu incelendiğinde; S- CH_2 grubuna ait proton pikleri 4,20 ppm'de multipler ve O- CH_2 grubuna ait protonlar 3,90 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. OH grubuna ait proton 4,57 ppm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir.



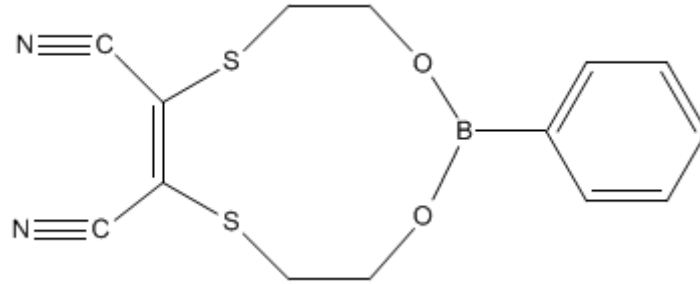
Şekil 6.2 : Oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum

6.3 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril

Bu bileşik 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen (3) bileşiğinin benzen boronik asit ile esterleşme reaksiyonundan 2 farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. İlk yöntemde; 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen diklorometan çözücüsü içerisinde çözülür ve çözeltiye 3 Å'luk moleküler elek eklenir. Benzen boronik asidin diklorometandaki çözeltisi, bu çözeltiye ilave edilir ve reaksiyon karışımı 24 saat süreyle 62⁰C'de kaynatılır. 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril (5) bileşiği %50 verim ile elde edilir. Bileşiğin IR spektrumunda CN ve CH₂ gruplarına ait titreşimler 2212 ve 2941-2890 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiğinin gerilme titreşimlerine ait piklerin yanısıra boronik asitten gelen aromatik halkadaki C-H ($\delta= 3053 \text{ cm}^{-1}$), C=C ($\delta=1599 \text{ cm}^{-1}$) ve ayrıca B-O ($\delta=1300 \text{ cm}^{-1}$) gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. Hedeflenen yapının oluşumunu destekleyen bir diğer veri olarak (3) bileşiğindeki OH gruplarının gerilme titreşimlerine ait olan 3300 cm⁻¹'deki pikin, bileşiğin IR spektrumunda gözlenmemesi ve B-fenil C gerilme titreşiminin 699 cm⁻¹'de gözlenmesidir. Aynı bileşiğin kloroform içerisindeki ¹H NMR spektrumunda 10 tür proton net bir şekilde beklenen değerlerde gözlenmektedir. Bunlar spektrumda kimyasal kayma skalasına göre soldan sağa; 7,67 ve 7,40 ppm'deki pikler boronik asitteki fenil grubundaki protonları, 4,26 – 4,17 ve 3,80 – 3,67 ppm'deki pikler ise 2 farklı O-CH₂ protonlarına, 3,34 – 3,27 ve 3,21 – 3,11 ppm'deki pikler ise 2 farklı S-CH₂ protonlarına ait piklerdir. 4,26 – 4,17 ve 3,80 – 3,67 ppm'deki O-CH₂ protonlarının integral alanlarının toplamı, 3,34 – 3,27 ve 3,21 – 3,11 ppm'deki S-CH₂ protonlarının integral alanlarının toplamına eşit olup bu değer 0,22'dir. Bu ¹H NMR sonuçları bize elde ettiğimiz 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiğinin iki izomerinin olduğunu göstermektedir. Bu bileşiğin bir başka spektrumu olan ¹³C NMR spektrumu kloroform içerisinde incelendiğinde beklenen pikler şu ppm değerlerinde ortaya çıkmıştır; 133,54, 131,12, 128,03 ppm'ler boronik asitten gelen fenil grubunun C atomlarına ait olup 131,12 ppm'deki C atomu B atomuna, 133,54 ppm'deki pikler orto konumundaki C atomlarına, 128,03 ppm'deki pikler ise meta ve para konumundaki C atomlarına aittir. CN, C=C, S-CH₂, O-CH₂ gruplarındaki C atomlarına ait pikler ise sırası ile; 112,34, 122,02, 36,97, 61,17 ppm'lerde ortaya çıkmıştır.

Bir başka spesifik spektrum olan ^{11}B NMR'ı kloroform içerisinde incelendiğinde ise 29,22 ppm'de pozitif bölgede tek bir pik görülmüştür. Bu da B atomunun 3'lü koordine bağ yaptığıının kanıtıdır. Bileşiğin mass spektrumunda ise karakteristik moleküler iyon pikinin 316'da ortaya çıktığı gözlenerek istenilen bileşiğin oluşumunu bu veri desteklemiştir.

Bu amaçla reaktantlar, 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen (**3**) ve fenil boronik asit, geniş ağızlı bir kapta spatül yardımıyla çok iyi karıştırılarak 0,5 atm basınçta, 70°C sıcaklıkta 1 gün boyunca bekletilerek 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiğinin (**3**) –OH grupları ile boronik asidin –OH gruplarının esterleşmesi sağlanmış ve ürün %50 verim ile elde edilmiştir. Ele geçen ürünün IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR ve MASS spektrumları diğer yöntemle elde edilen ürünün spektrumları ile aynıdır. Bir örnek olmak üzere bileşiğin kloroformda alınan ^1H NMR spektrumu **Ek A.12**'de verilmiştir.



Şekil 6.3 : 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek7-en-7,8-dikarbonitril

6.4 {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum }

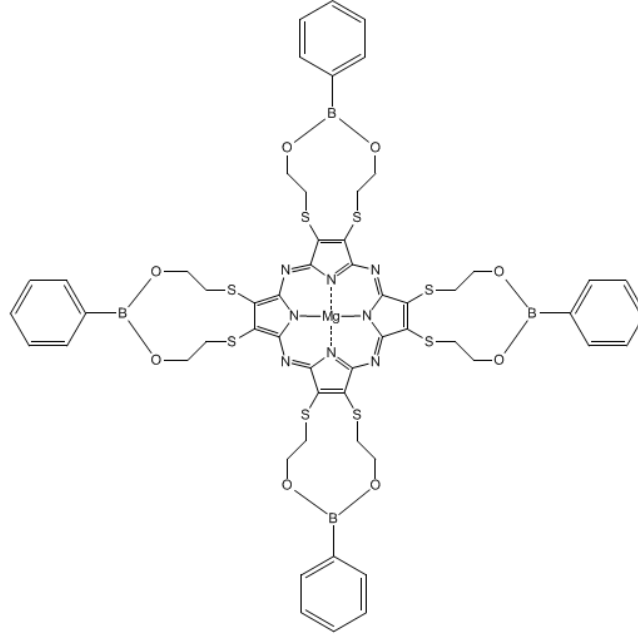
Oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum (**4**), THF içinde çözüldükten sonra 3 Å'luk moleküler elek çözeltiliye eklenir ve üzerine THF'te çözülmüş fenil boronik asit eklenir. Oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyum (**4**) başlangıç maddesi ile benzen boronik asit reaksiyon karışımının 4 saat boyunca 60°C 'de kaynatılması sonucunda boronik asit ile porfirazin arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum} (**6**) ürünü %60 verimle elde edilmiştir.

Bor esterli magnezyum porfirazin bileşiminin (6) IR spektrumunda alifatik CH gerilme titreşimlerinde kaynaklanan pikler 2955 cm⁻¹'de, 1602 cm⁻¹'de C=C titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. 1440cm⁻¹'deki gerilme titreşimleri keskinleşmiştir. Ayrıca B-O titreşimleri 1312-1345 cm⁻¹'de gözlenirken B-fenil C titreşimine ait pik 998 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır.

Elde edilen ürünün THF içerisinde alınan UV spektrumu incelendiğinde başlangıç maddesi olan saf oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato magnezyumun 380,4 nm'deki B bandı büyük bir değişiklik göstermemiş, ancak moleküle bağlanan 4 adet fenil grubu nedeniyle 270 nm'de B bandına yakın şiddette benzen grubuna ait π-π* geçişlerine ait pik ortaya çıkmıştır. Bileşimin THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki davranışı incelenmiştir. Çözücüde, artan bileşik konsantrasyonuna paralel olarak Q bandının şiddetinde de arttığı gözlenirken agregasyon türlerinden dolayı yeni bir bandın olmadığı anlaşıldı. Bu bileşimin Lambert-Beer kanununa uyduğu; 10⁻⁵ - 10⁻⁶mol/l konsantrasyon aralığı için doğrusal davranışını koruduğu görülmüştür. Elde edilen değerlere göre logε değeri 5,16 olarak bulunmuştur. DMSO içerisinde ¹H NMR spektrumunda 7,34 ve 7,79 ppm'deki pikler boronik asitteki fenil grubundaki protonlara ait piklerdir. S-CH₂, O-CH₂ gruplarındaki protonlar sırasıyla 2,52 ve 3,62 ppm'de gözlenmiştir. Hidroksietiltiya-süstitüe-porfirazinde aromatik fenillere ait herhangi bir pik bulunmamasına karşılık bu üründe fenil grubuna ait piklerin yer alması {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2'-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum} bileşiminin (6) varlığını göstermektedir.

DMSO çözücüsünde ¹³C NMR'ını incelediğimizde 134,04 ppm'deki pik B atomuna bağlı C atomuna, 129,95 ppm'deki pik bora bağlı olan fenilin orto konumundaki C atomlarına, 127,33 ppm'deki pik ise meta ve para pozisyonundaki C atomlarına ait piklerdir. 124,95 ppm ve 139,15 ppm'deki pikler ise porfirazin halkasındaki pirol gruplarına ait olup O-CH₂ ve S-CH₂'nin C pikleri sırasıyla 61,09 , 34,09 ppm'de gözlenmiştir. Ürünün (6) DMSO çözücüsünde ¹¹B NMR'ında pozitif bölgede 28,12'de tek bir pik ortaya çıkmıştır. Bu pik porfirazin bileşiminin fenil boronik asit ile esterleşmesi sonucu B atomunun 3'lü koordinasyon yaptığını göstermektedir.

Başlangıç dinitril bileşiğine benzer şekilde; {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[etiltiya]-21H,23H-porfirazin magnezyum} ile boronik asit birlikte geniş ağızlı bir kaptan çok iyi bir şekilde karıştırılarak 0,5 atm basınç, 125⁰C sıcaklıkta 4 saat boyunca bekletilerek porfirazin ve boronik asidin esterleşme reaksiyonu denenmiş ancak hedeflenen bileşik sentezlenememiştir.



Şekil 6.4 : {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum}

Sonuç olarak bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda doymamış bir 1,2-dinitril bileşiği ve bu dinitrilden elde edilen magnezyum porfirazin, fenilboronik asit ile reaksiyona sokulmuş ve iki yeni bor içeren bileşik sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Kobayashi N.**, 2000: In *The Porphyrin Handbook, Heteroporphyrins, Expanded Porphyrins and Related Macrocycles*. Kadish KM, Smith KM, Guillard R. (Eds.), Academic Press: San Diego, **2**, pp 301-360.
- A. Gypser, D. Michel, D. S. Nirschl and K. B. Sharpless**, 1998: Dihydroxylation of Polyenes Using Narasaka's Modification of the Upjohn Procedure. *J. Org. Chem.*, **63**, 7322-7327.
- Adebodun F and Jordan F.**, 1988: 11B Nuclear magnetic resonance studies of the structure of the transition state analogue phenylboronic acidbound to chymotrypsin. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**: 309–310.
- Andersen K, Anderson M, Anderson OP, BaumS, Baumann TF, Beall LS, Broderick WE, Cook AS, Eichhorn DM, Goldberg D, Hope H, JarrellW, Lange SJ, McCubbin QJ, Mani NS, Miller T, Garrido Montalban A, Rodríguez-Morgade MS, Lee S, Nie H, Olmstead MM, Sabat M, Sibert JW, Stern C, White AJP, Williams DGB, Barrett AGM. And Hoffman BM.**, 1998: Star porphyrazines and related multimetallic macrocycles. *J. Heterocyclic Chem.* **35**: 1013-1042.
- Belviso S, Giugliano A, Amati M, Ricciardi G, Lelj F. and Scolaro LM.**, 2004: Two-electron reduction of alkyl(sulfanyl)porphyrazines: a route to free-base and peripherally metallated asymmetric porphyrazines. *Dalton Trans.* 305-312.
- Belviso S, Ricciardi G, Lelj F, Scolaro LM, Bencini A. and Carbonera Ch.**, 2001: Inducing asymmetry in free-base, MnIII, NiII and CuII (ethylsulfanyl)porphyrazines: synthetic aspects and spectro-electrochemical implications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1143-1150.
- Belviso S, Ricciardi G. and Lelj F.**, 2000: Inter-ring interactions and peripheral tail effects on the discotic mesomorphism of 'freebase' and Co(II), Ni(II) and Cu(II) alkenyl(sulfanyl) porphyrazines. *J. Mater.Chem.* **10**: 297-304.
- Bilton JA. and Linstead RP. Phthalocyanines.**, 1937: Part X. Experiments in the pyrrole, isooxazole, pyridazine, furan, and triazole series. *J. Chem. Soc.* 922-929.
- Boronat M, Viruela R. and Ortí E.**, 1995: Electronic structure of novel phthalocyanine analogues containing the 1,2,4-triazole unit. *Synth. Met.* **71**: 2291-2292.
- Coderre JA and Morris GM.**, 1999: The radiation biology of boron neutroncapture therapy. *Radiat. Res.* **151**: 1–18.

- Cook AH. and Linstead RP.**, 1937: Phthalocyanines. Part XI. The preparation of octaphenylporphyrazines from diphenylmaleinitrile. *J. Chem. Soc.* 929-933.
- D. A. Evans and R. P. Polniaszek**, 1986: Studies directed toward the synthesis of lysocellin class polyether antibiotics. The asymmetric synthesis of the C1-C29 ferensimycin synthon. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5683–5686.
- D. A. Evans, R. P. Polniaszek, K. M. DeVries, D. E. Guinn , D. J. Mathre**,1991: Synthetic studies in the lysocellin family of polyether antibiotics. The total synthesis of ferensimycin B. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7613–7630.
- D. G. Hall**, 2005: Boronic Acids Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*
- De la Torre G, Torres T. and Agulló-López F.**, 1997: The phthalocyanine approach to second harmonic generation. *Adv.Mat.*, **9**: 265-269.
- Dembitsky VM, Smoum R, Al-Quntar AA, Abu Ali H, Pergament I and Srebnik M.**, 2002: Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. *Plant Sci.*,**163**: 931–942.
- Donzello MP, Dini D, D’Arcangelo G, Ercolani C, Ou Z, Zhan R, Stuzhin PA. and Kadish KM.**, 2003: Porphyrazines with Annulated Diazepine Rings. 2. Alternative Synthetic Route to Tetrakis-2,3-(5,7-diphenyl-1,4-diazepino)porphyrazines: New Metal Complexes, General Physicochemical Data, Ultraviolet–Visible Linear and Optical Limiting Behavior, and Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties. *J.Am. Chem. Soc.* **125**: 14190-14204.
- Donzello MP, Ercolani C, Stuzhin PA, Chiesi-Villa A. and Rizzoli C.**, 1999: Porphyrazines with Annulated Diazepine Rings, 1 Synthesis and Characterization of Tetrakis-2,3-(5,7-diphenyl-6H-1,4-diazepino)porphyrazine and Its MgII, CuII, and ZnII Complexes – X-ray Crystal Structure of 2,3-Dicyano-5,7-diphenyl-6H-1,4-diazepine. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2075-2084.
- Dougherty and T. J.**,1983: Hematoporphyrin as a photosensitizer of tumors. *Photochem. Photobiol.*, **38**, 377.
- Espósito JN, Sutton LE. and Kenney ME.**, 1967: Infrared and nuclear magnetic resonance studies of some germanium phthalocyanines and hemiporphyrazines. *Inorg.Chem.* **6**: 1116-1120.
- Farr LE, Sweet WH and Robertson JS.**, 1954: et al. Neutroncapture therapy with boron in the treatment of glioblastomamultiforme. *Am J Roentgenol* **71**:279,91.
- Fernández-Lázaro F, de Mendoza J, Mó O, Rodríguez-Morgade S, Torres T**, 1989: Phthalocyanine analogues. Part 1. Synthesis, spectroscopy, and theoretical study of 8,18-dihydrodibenzo[b,l]-5,7,8,10,15,17,18,20-octa-azaporphyrin and MNDO calculations on its related Hückel heteroannulene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 797-803.
- Fernández-Lázaro F and Torres T.**,1998: Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties. *Chem. Rev.* **98**, 563-575.

- Ficken GE, Linstead RP, Stefen E. and WhalleyM.,** 1958: Conjugated macrocycles. Part XXXI. Catalytic hydrogenation of tetrazaporphins, with a note on its stereochemical course. *J. Chem. Soc.* 3879-3886.
- Fukuda T, Makarova EA, Luk'yanets EA. and Kobayashi N.,** 2004: Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Studies of Novel Benzo- or 2,3-Naphtho-Fused Tetraazachlorins, Bacteriochlorins, and Isobacteriochlorins. *Chem.--Eur. J.* **10**: 117-133.
- G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal and V. Stepanenko,** 2003: Waste-Free and Facile Solid-State Protection of Diamines, Anthranilic Acid, Diols, and Polyols with Phenylboronic Acid. *Chem. Eur. J.*, **9**, 4156–4160.
- G. Springsteen and B. Wang,** 2001: Alizarin Red S. as a general optical reporter for studying the binding of boronic acids with carbohydrates. *Chem. Commun.* 1608–1609.
- Gabel D, Foster S and Fairchild RG.,** 1987: The Monte Carlo simulation of the biological effect of the $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ reaction in cells and tissue and its implication for boron neutron capture therapy. *Radiat Res*, **111**:14,25.
- Godwin JT, Farr LE, SweetWH and Robertson JS.** 1955: Pathological study of eight patients with glioblastoma multiforme treated by neutron-capture therapy using boron-10. *Cancer* **8**:601-615.
- Gonca E. and Gül A.,** 2005: Magnesium porphyrinate with eight triphenylphosphonium moieties attached through (2-sulfanyl-ethoxycarbonyl-2-propyl) bridges. *Inorganic Chemistry Communications*, **8**:343-346
- Gonca E., Köseoğlu Y., Aktaş B. and Gül A.,** 2004: Octakis(1-naphthylmethylthio) substituted porphyrazine derivatives. *Polyhedron*, **23**:1845-1849
- H. G. Kuivila, A. H. Keough and E. J. Soboczanski,** 1954: Areneboronates From Diols and Polyols. *J. Org. Chem.*, **8**, 780–783.
- H. Weidman and H. K. Zimmerman, Jr.,** 1958: Borsäure-ester von N-substituierten Aminoalkoholen *Ann. Der Chemie, Justus Liebig*, **619**, 28–35.
- Haushalter, R. C. , Butler and W. M. Rudolph R. W.,** 1981: The preparation and characterization of several meso-tetracarboranylporphyrins *J. Am. Chem.Soc.*, **103**, 2610.
- Haushalter, R. C. and Rudolph, R. W.,** 1978: meso-Tetracarboranylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**,4628.
- Islyaikin MK, Danilova EA, Yagodarova LD, Rodríguez-Morgade MS. and Torres T.,** 2001: Thiadiazole-Derived Expanded Heteroazaporphyrinoids *Org. . Lett.*, **3**: 2153-2156.
- J. E. McMurry and M. D. Erion,** 1985: Stereoselective total synthesis of the complement inhibitor K-76. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2712–2720.
- K. Ditrich, T. Bube, R. Stürmer and R. W. Hoffmann,** 1986: Total Synthesis of Mycinolide V, the Aglycone of a Macrolide Antibiotic of the Mycinamycin Series. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 1028–1030.

- K. Ishihara and H. Yamamoto**, 1999: Arylboron Compounds as Acid Catalysts in Organic Synthetic Transformations. *Eur. J. Org. Chem.* 527–538.
- Khelevina OG, Chizhova NV and Stuzhin PA.**, 2000: Modification of β -positions in porphyrazines by substitution reactions. *J.Porphyrins Phthalocyanines*. **4**: 555-563.
- Khelevina OG, Chizhova NV. and Berezin BD.**, 1998: Review - Electrophilic Substitution in meso-Tetraazaporphyrins. *Russ. J. Org. Chem.* **34**: 607-614.
- Khelevina OG, Stuzhin PA and Berezin BD.**, 1984: Kinetic stability of tetrazaporphin in binary H_2SO_4 -AcOH and H_2SO_4 -DMSO solutions. *Chem. Heterocycl. Comp.* 757.
- Kobayashi N, Inagaki S, Nemykin VN. and Nonomura T. A Novel**, 2001: Hemiporphyrazine Comprising Three Isoindole-diimine and Three Thiadiazole Units. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**:2710-2712.
- Koca A., Sağlam GÖ. and Gül A.**, 2003: Electrochemical Investigation on Porphyrazines with Peripheral Crown-Ether Groups *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, **134**:11-21
- Kulinich VP, Vasil'ev SI, Shaposhnikov GP, Maizlish VE, Doroshina OA. and Smirnov RP.**, 1997: Synthesis and Study of Extracomplexes of Octaphenyltetraazaporphine. *Koord. Khim.* **23**: 737-740.
- L. Garlaschelli, G. Mellerio and G. Vidari**, 1989: High yield preparation of boronic esters of 1,2-diols with lithium trialkylborohydrides. *Tetrahedron Lett.* **30**, 597–600.
- Lange SJ, Nie H, Stern CL, Barrett AGM. and Hoffman BM.**, 1998: Peripheral Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of Bis(dimethylamino)porphyrazine. *Inorg. Chem.* **37**: 6435-6443.
- Linstead RP, Noble EG. and Wright JM.**, 1937: Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, and pyrazine, and a note on the nomenclature. *J. Chem.Soc.* 911-921.
- Linstead RP and Whalley M.**, 1952: Conjugated macrocycles. Part XXII. Tetrazaporphin and its metallic derivatives. *J. Chem. Soc.* 4839-4846.
- M. Groziak**, 2001: Symposium - Boron Therapeutics on the Horizon. *Am. J. Therap.*, **8**, 321–328.
- M. Salomé Rodríguez-Morgade**, 2004: The chemistry of porphyrazines: an overview *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**: 1129-1165
- M.-F. Paugam, J. T. Bien, B. D. Smith, L. A. J. Christoffels, F. de Jong and D. N. Reinhoudt.**, 1996: Facilitated Catecholamine Transport through Bulk and Polymer-Supported Liquid Membranes. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9820–9825.
- Makarova EA, Koroleva GV and Luk'yanets EA.**, 1999: Phthalocyanines and Related Compounds: XXXVI. Synthesis of Tetraazachlorin and Tetraazaporphine from Succinonitrile. *Zh. Obshch. Khim.*, **69**: 1356-1361.

- Makarova EA, Koroleva GV. and Luk'yanets EA.**, 1999: Phthalocyanines and Related Compounds: XXXVI. Synthesis of Tetraazachlorin and Tetraazaporphine from Succinonitrile. *Russ. J. Gen. Chem.* **69**: 1306-1311.
- Mauri PL, Basilio F, Pietta PG, Pasini E, Monti D and Sauerwein W.**, 2003: New approach for the detection of BSH and its metabolites using capillary electrophoresis and electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, **788**: 9-16.
- Michel SLJ, Hoffman BM, Baum SM and Barrett AGM.**, 2001: Peripherally Functionalized Porphyrines: Novel Metallomacrocycles with Broad, Untapped Potential. *Progr. Inorg. Chem.* **50**: 473-590.
- Murikami H., Nagasaki T., Hamachi I. and Shinkai S.**, 1993: Sugar sensing utilizing aggregation properties of a boronic-acid-appended porphyrin. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6273.
- O. C. Ho, R. Soundararajan, J. Lu, D. S. Matteson, Z. Wang, X. Chen, M. Wei and R. D. Willett**, 1995: ((Trityloxy)methyl)boronic Esters. *Organometallics* **14**, 2855-2860.
- Öztürk R. and Gül A.**, 2004: Construction of nonanuclear supramolecular structures from simple modular units. *Tetrahedron Letters*, **45**:947-949
- P. J. Duggan**, 2004: Fructose-Permeable Liquid Membranes Containing Boronic Acid Carriers. *Aust. J. Chem.*, **57**, 291-299.
- P. J. Duggan and E. M. Tyndall**, 2002: Boron acids as protective agents and catalysts in synthesis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1325-1339.
- Probst TU.**, 1999: Methods for boron analysis in boron neutron capture therapy (BNCT). A review. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**:391-403.
- R. A. Bowie and O. C. Musgrave**, 1963: Organoboron compounds. Part V. The hydrolysis of cyclic phenylboronates. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 3945-3949.
- R. Haruta, M. Ishiguro, N. Ikeda and H. Yamamoto**, 1982: Chiral allenylboronic esters: a practical reagent for enantioselective carbon-carbon bond formation. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7667-7669.
- R. Ray and D. S. Matteson**, 1980: Osmium tetroxide catalyzed hydroxylation of hindered olefins. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 449-450.
- Rodríguez-Morgade MS, de la Torre G. and Torres T.**, 2003: Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. In *The Porphyrin Handbook*, Vol.15, Kadish KM.; Smith KM, Guillard R. (Eds.) Academic Press: San Diego, pp 125-159.
- Sağlam Ö. and Gül A.**, 2001: Porphyrines with appending eight crown ethers *Polyhedron*, **20**:269-275
- Snyder HR, Reedy AJ and Lennarz WJ.**, 1958: Synthesis of aromatic boronic acids, aldehyde boronic acids and a boronic acid analog of tyrosine. *J Am Chem Soc*, **80**:835,8.

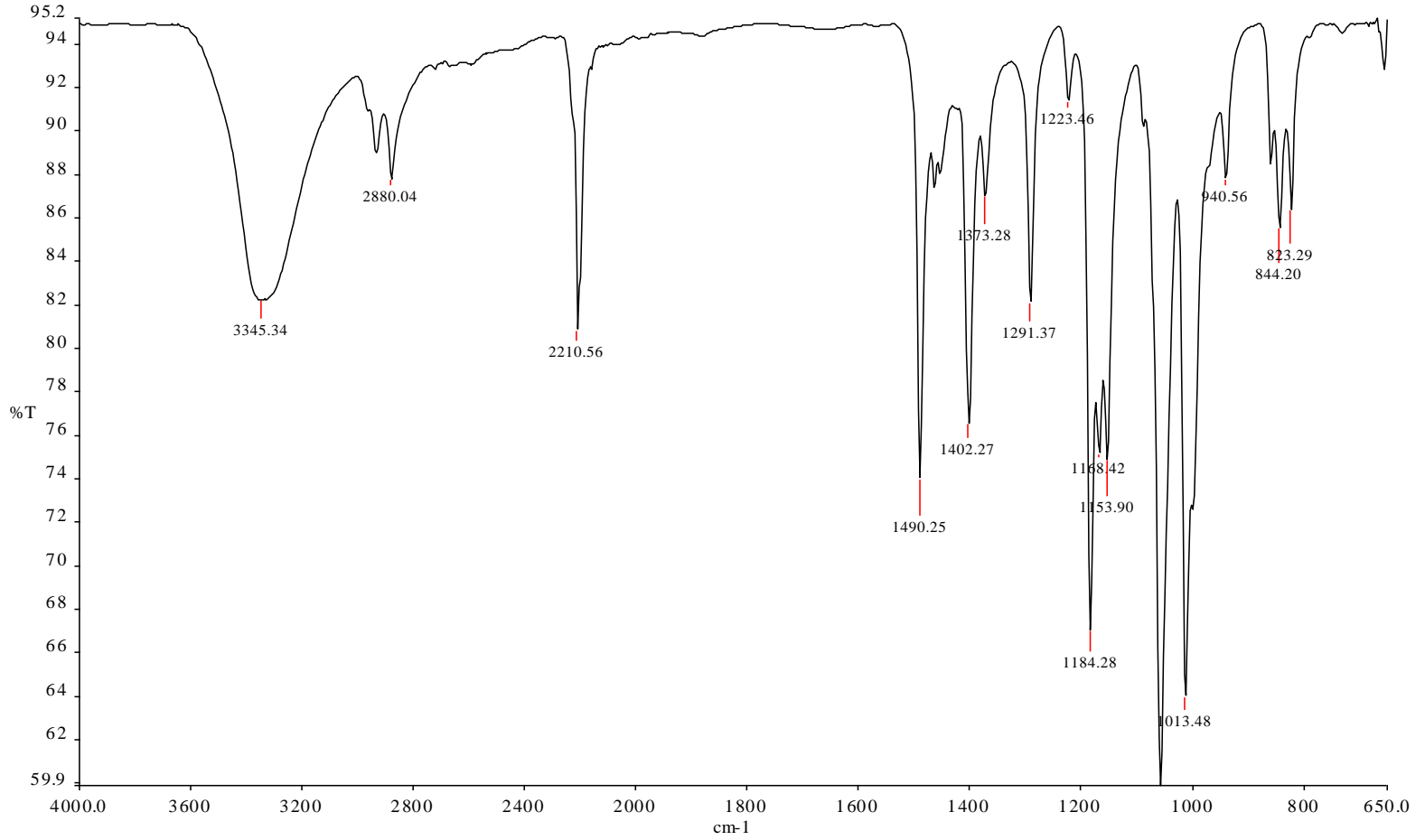
- Soloway AH, Hatanaka H and Davis M A.,** 1967: Penetration of brain and brain tumor. VII. Tumor-binding sulfhydryl boron compounds. *J Med Chem*, **10**:714.
- Stuzhin PA, Bauer EM., Ercolani C.,** 1998: Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines. 1. Syntheses and Properties of Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine and Its Magnesium and Copper Derivatives. *Inorg. Chem.* **37**: 1533-1539.
- Stuzhin PA and Ercolani C.,** 2003: Porphyrazines with Annulated Heterocycles, In *The Porphyrin Handbook*, , Kadish KM, Smith KM, Guillard R. (Eds.), Academic Press: Amsterdam, **15**, pp 263-364.s
- Stuzhin PA, Hueckstaedt H. and Homborg H.,** 2003: In IX International Conference on Chemistry of Porphyrins and their Analogues. Ivanovo, Russia, Sept **8-12**, pp 63-65.
- Stuzhin PA, Khelevina OG, Ryabova MN. and Berezin BD.,** 1990: Spectroscopy of acid-base interaction of tetraazaporphyrin complexes in nonaqueous solutions *J. Appl. Spectrosc.* **52**: 70-75.
- Stuzhin PA, Khelevina OG. and Berezin BD.,** 1996: In Phthalocyanines: Properties and Applications, , Leznoff CC, Lever ABP. (Eds.) VCH:New York, **4**, pp 19-79.
- Stuzhin PA.,** 1999: Azaporphyrins and phthalocyanines as multicentre conjugated amphotites. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* **3**: 500-513.
- Sutton LE. and Kenney ME.,** 1967: Infrared and nuclear magnetic resonance studies of some tin phthalocyanines and hemiporphyrazines. *Inorg. Chem.* **6**: 1869-1872.
- T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake and S. Shinkai,** 1996: Saccharide Sensing with Molecular Receptors Based on Boronic Acid. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 1910-1922.
- T. J. Perun, J. R. Martin and R. S. Egan,** 1974: Cyclic phenylboronates as hydroxyl protecting groups in the synthesis of monoesters of macrolide glycones. *J. Org. Chem.*, **39**, 1490-1493.
- T. Shinbo, K. Nishimura, T. Yamaguchi and M. Sugiura,** 1986: Uphill transport of monosaccharides across an organic liquid membrane. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 349-351.
- Taler G, Eliav U and Navon G.,** 1999: Detection and characterization of boronic acid and borate ion binding to cytochrome c using multiple quantum filtered NMR. *J. Magn. Res.*, **141**: 228-238.
- Taler G, Schejter A and Navon G.,** 1998: ¹H and ¹¹B NMR evidence for specific binding of borate ion to cytochrome c. *Inorg. Chim. Acta*, **273**: 388-392.
- Vasil'ev SI, Kulinich VP, Shaposhnikov GP. and Smirnov RP.,** 1999: Synthesis and Study of Lutecium Complexes of Octaphenyltetraazaporphines. *Russ. J. Gen. Chem.* **69**: 142-144.

- Velázquez CS, Broderick WE and Sabat M.,**1990: Metal-encapsulated porphyrazines: synthesis, x-ray crystal structure and spectroscopy of a tetratin-star-nickel(porphyrazine)S8 complex. *J. Am. Chem. Soc.* **112**: 7408-7410.
- W. R. Roush, A. G. Walts and L. K. Hoong,** 1985: Diastereo- and enantioselective aldehyde addition reactions of 2-allyl-1,3,2-dioxaborolane-4,5-dicarboxylic esters, a useful class of tartrate ester modified allylboronates. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8186–8190.
- W. Seaman and J. R. Johnson,** 1931: Derivatives of Phenylboric Acid, Their Preparation and Action upon Bacteria. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 711–723.
- W. Yang, X. Gao and B. Wang,** 2003: Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents. *Med. Res. Rev.*,**23**, 346–368.
- Zhao M, Stern C, Barrett AGM. and Hoffman BM.,** 2003: Porphyrazines as Molecular Scaffolds: Periphery–Core Spin Coupling between Metal Ions of a Schiff Base Porphyrazine. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**: 462-465.

EKLER

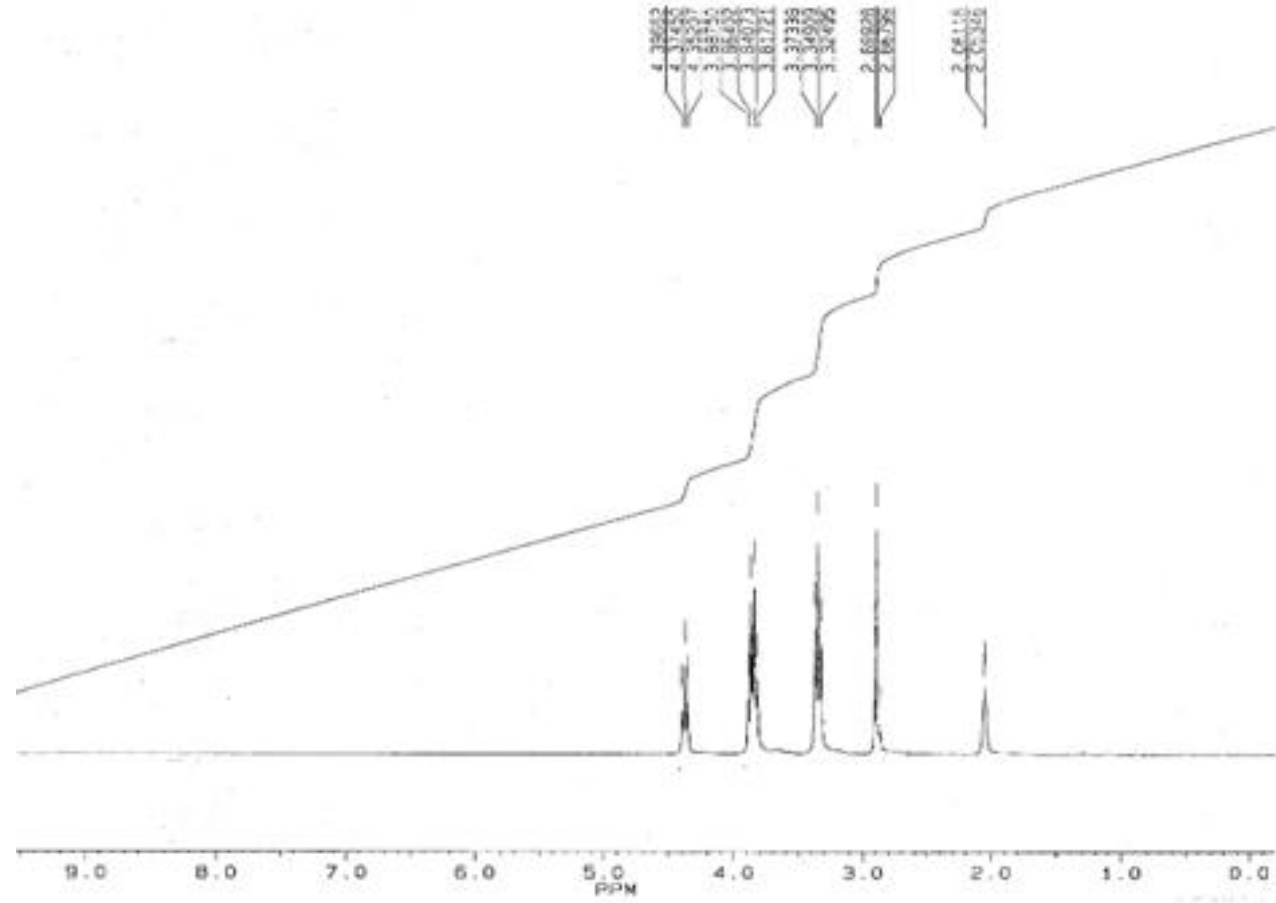
EK A.1 : Spektrumlar

Ek A.1



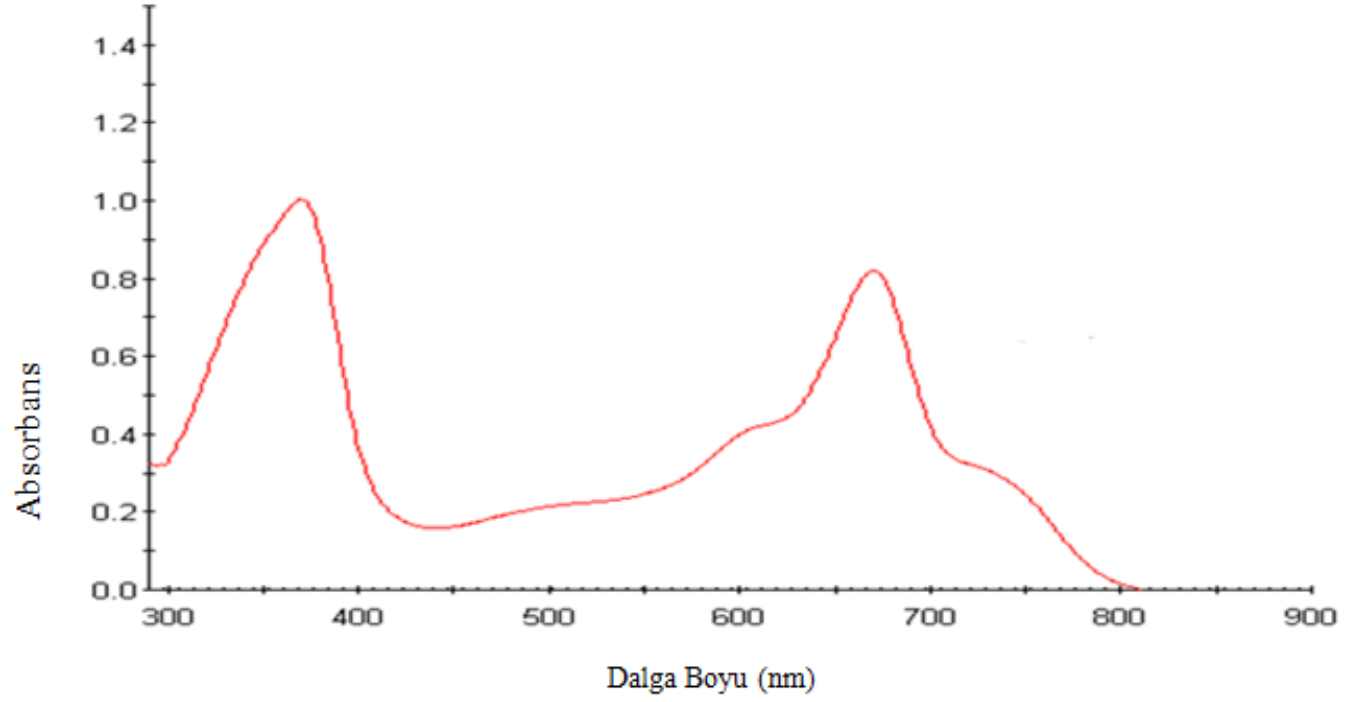
Şekil A.1 : 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiya)etilen bileşiğinin IR spektrumu

Ek A.2



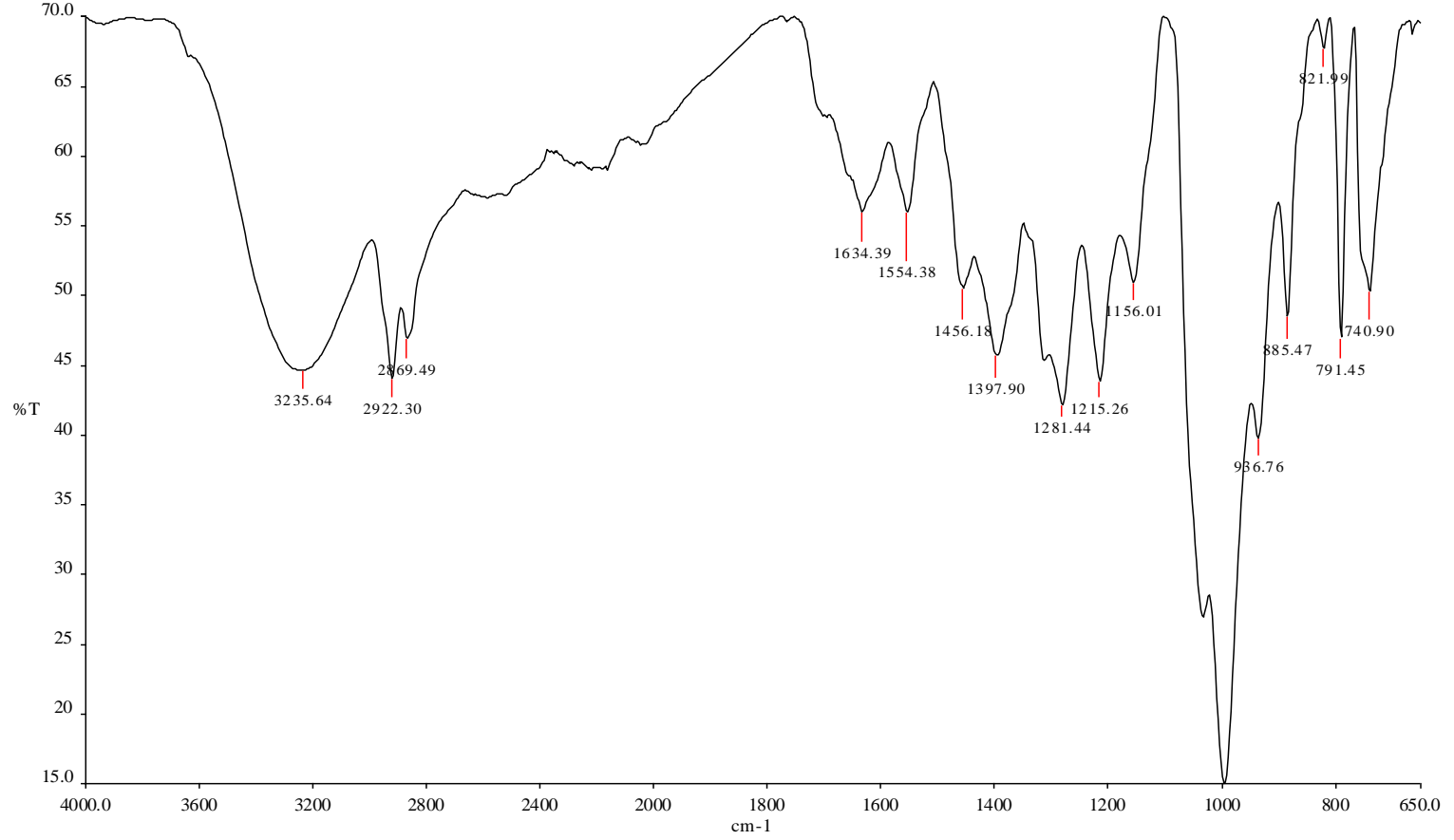
Şekil A.2 : 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiliyo)etilen bileşiğinin ¹H NMR spektrum

Ek A.3



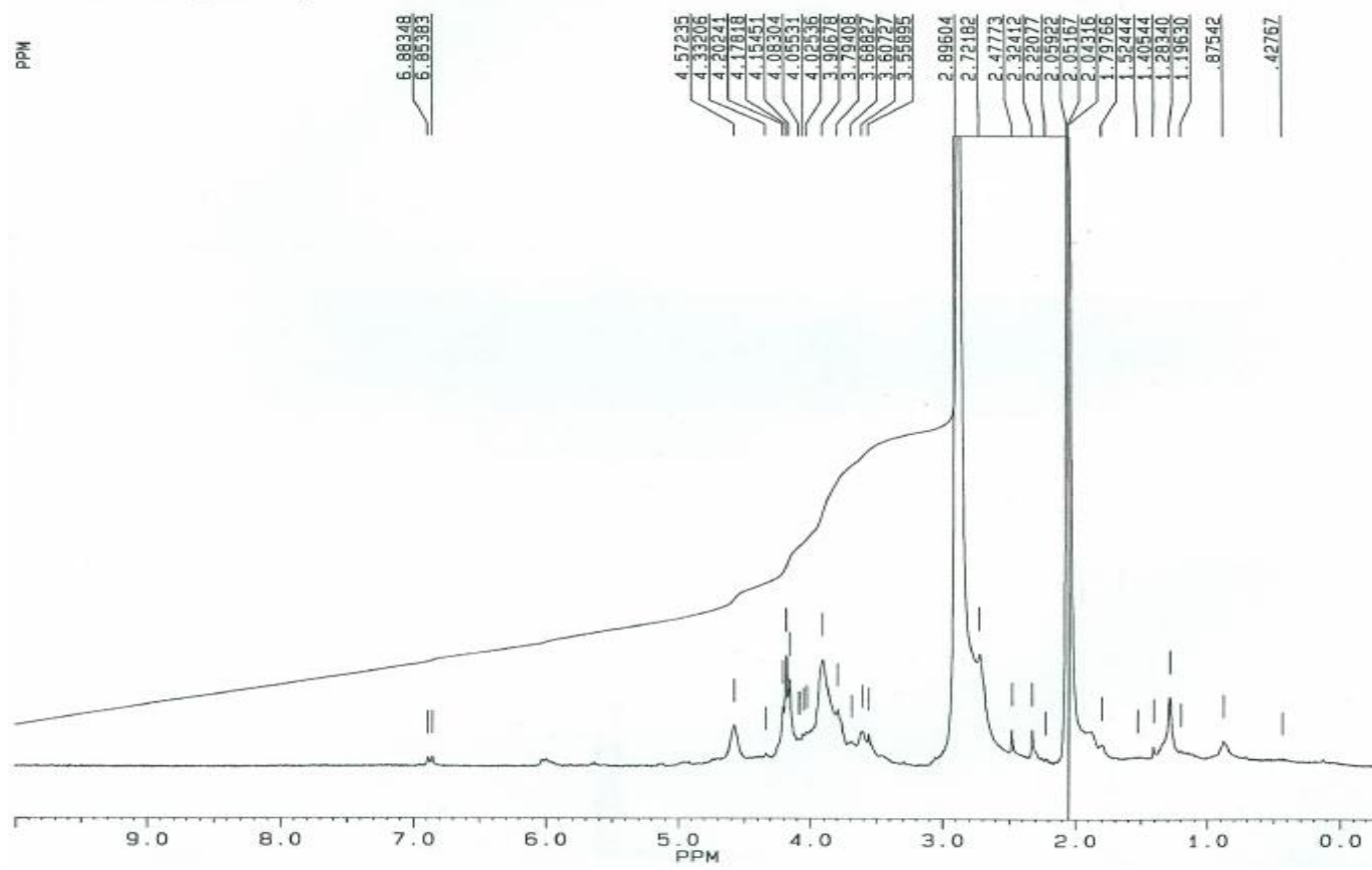
Şekil A.3 : [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiya) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum(II) bileşğinin UV-Vis spekturumu

Ek A.4



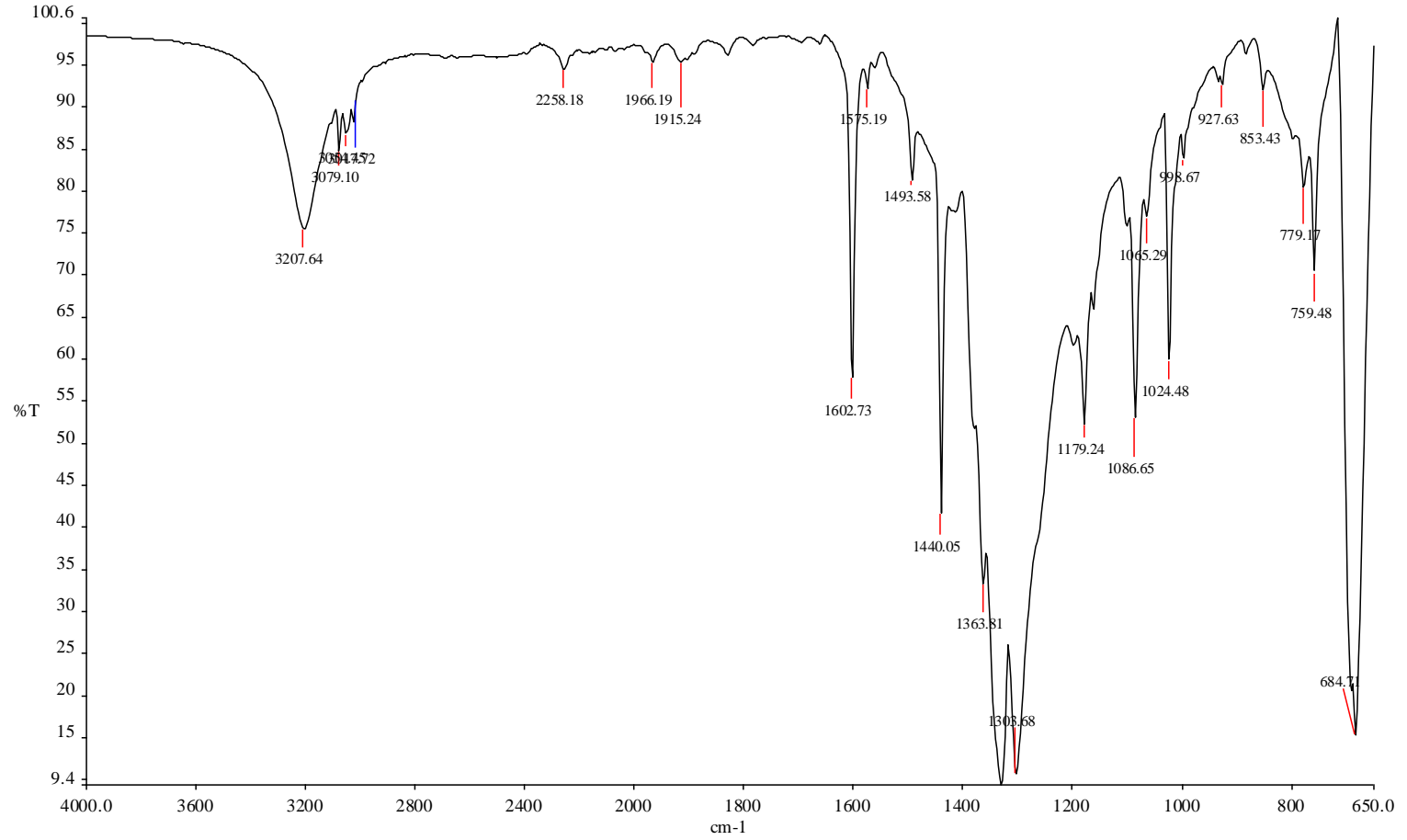
Şekil A.4 : [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2-hidroksietiltiya) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum(II) bileşiminin IR spektrumu

Ek A.5



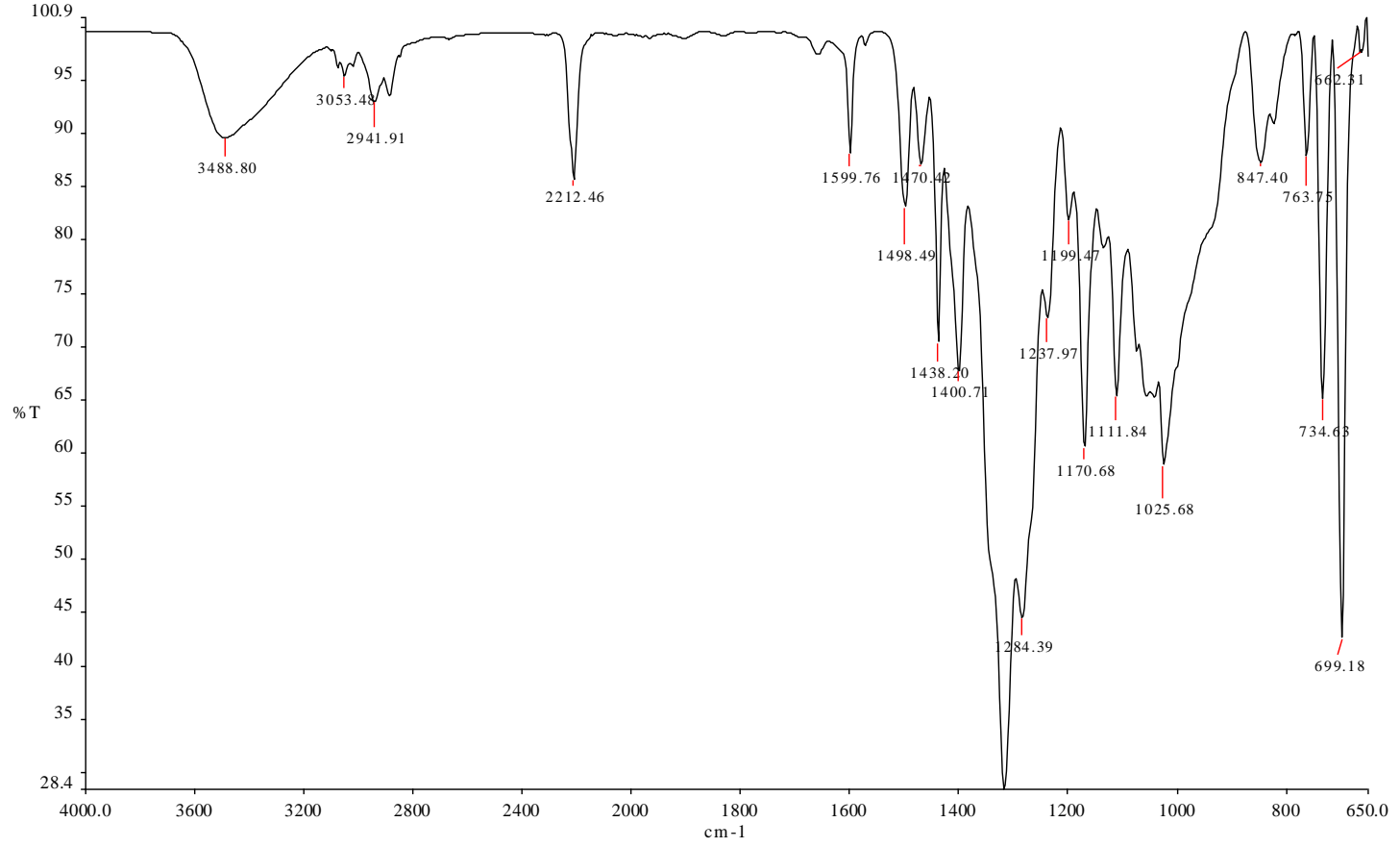
Şekil A.5 : [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidrosetiltiya) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum(II) bileşğinin ¹H NMR spektrumu

Ek A.6



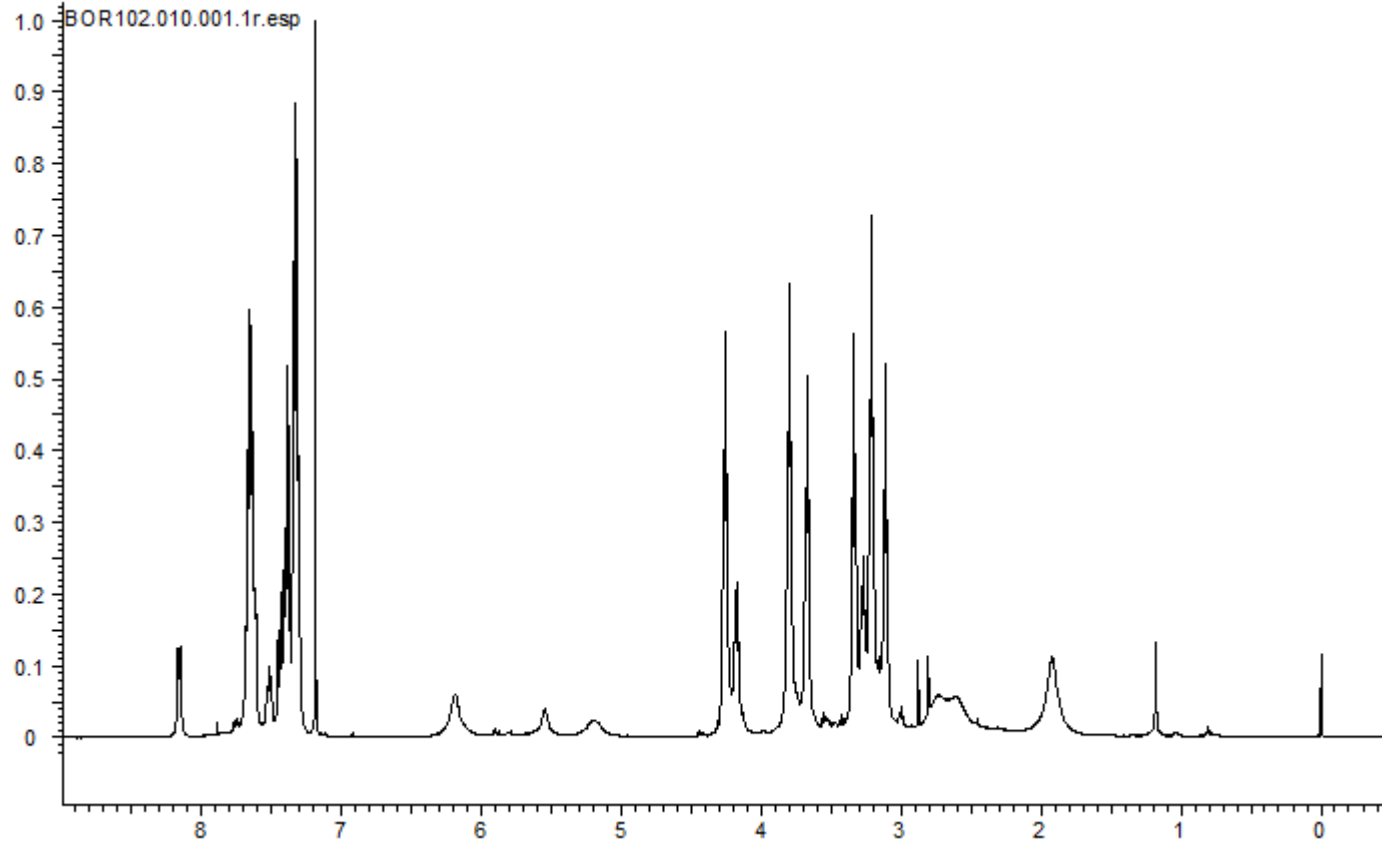
Şekil A.6 : Benzen boronik asit IR spektrumu

Ek A.7



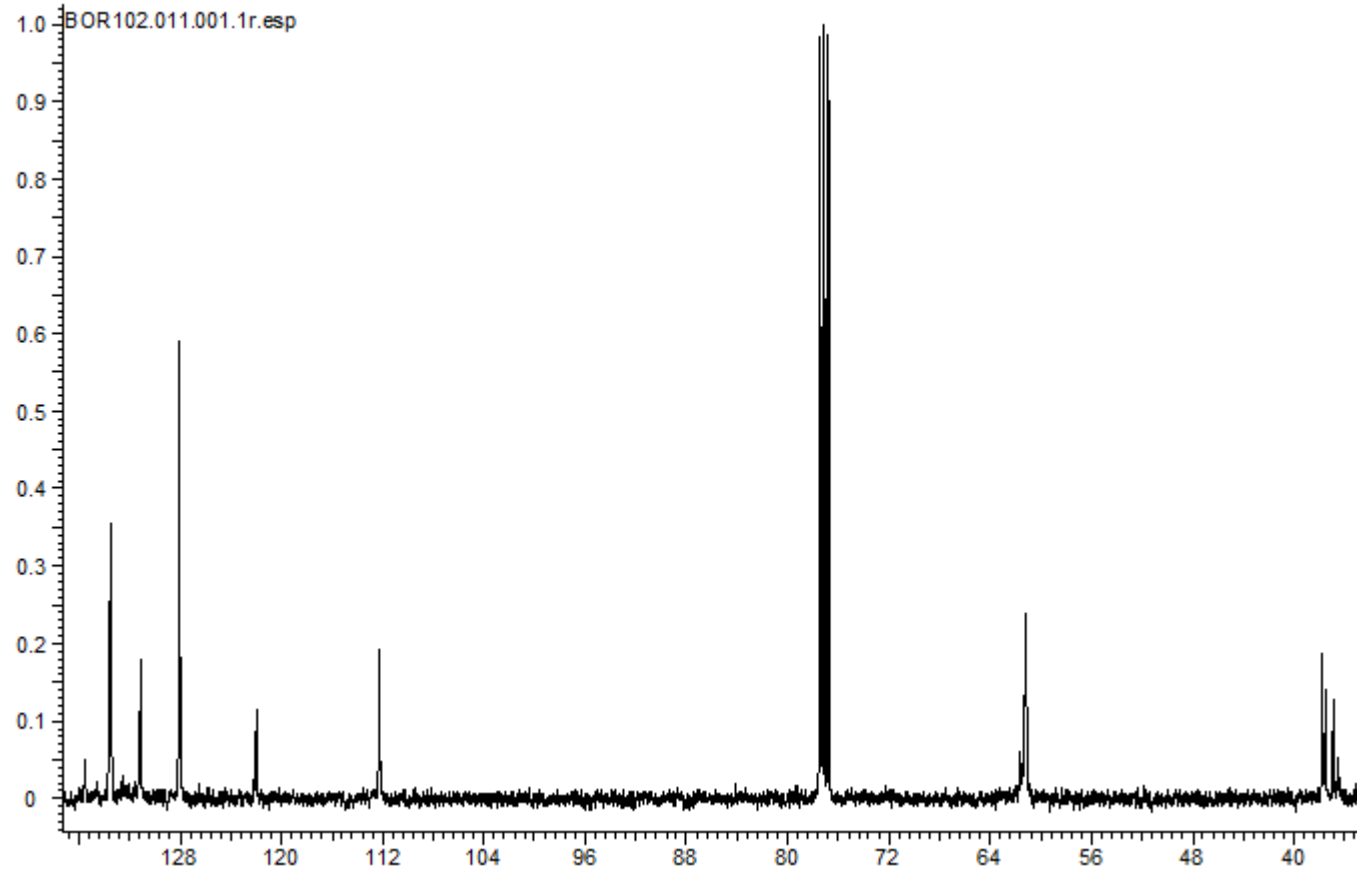
Şekil A.7 : 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiğinin IR spektrumu

Ek A.8



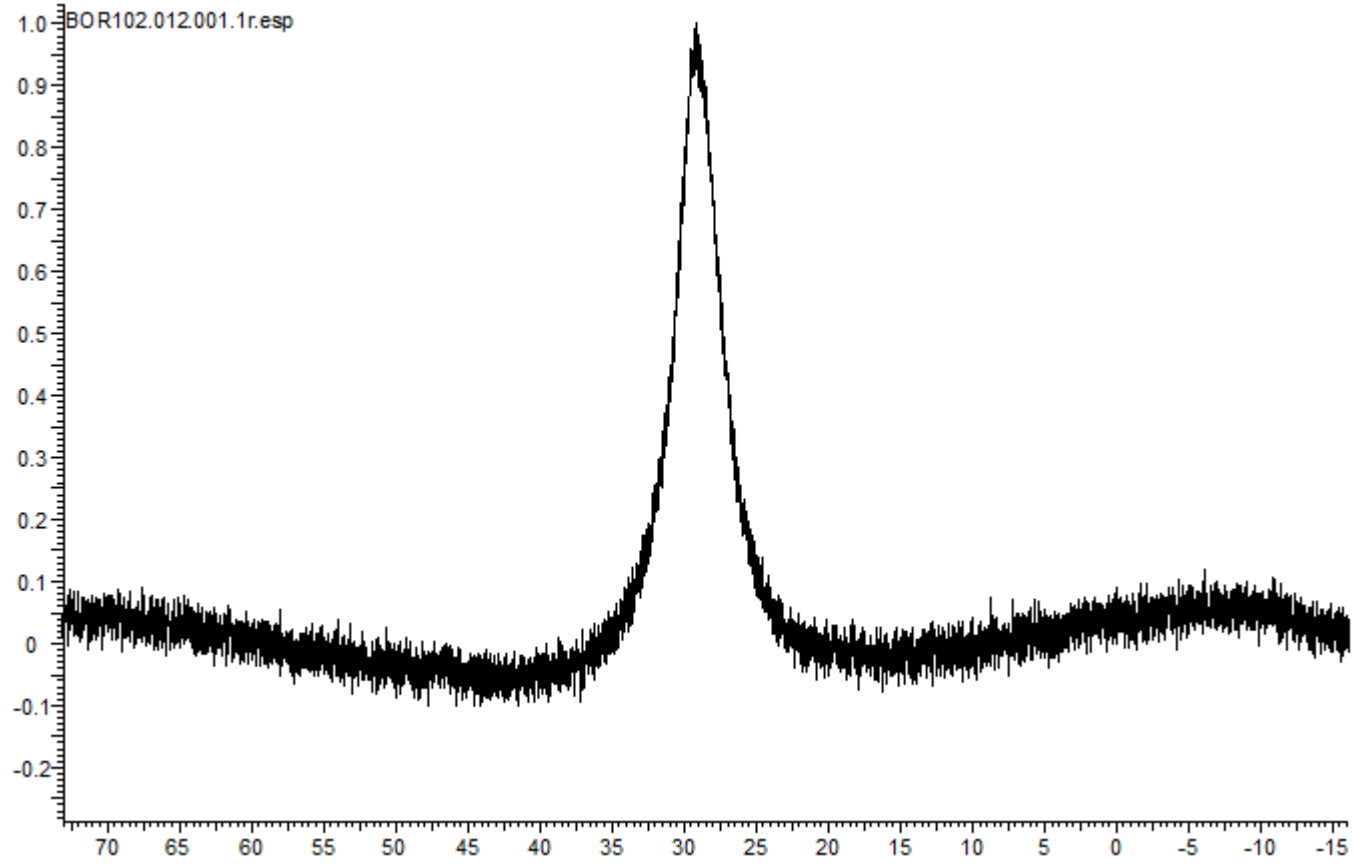
Şekil A.8 : 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Ek A.9



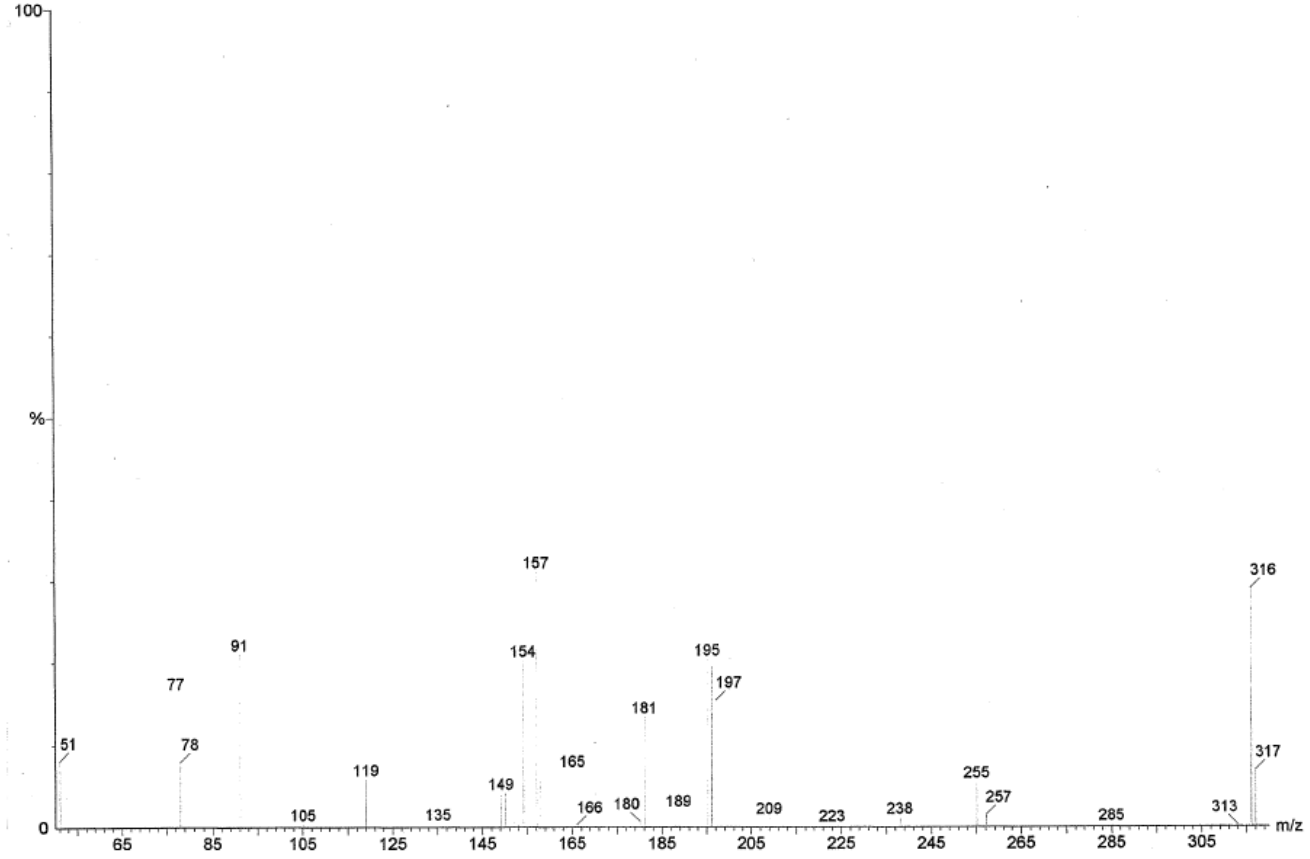
Şekil A.9 : 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu

Ek A.10



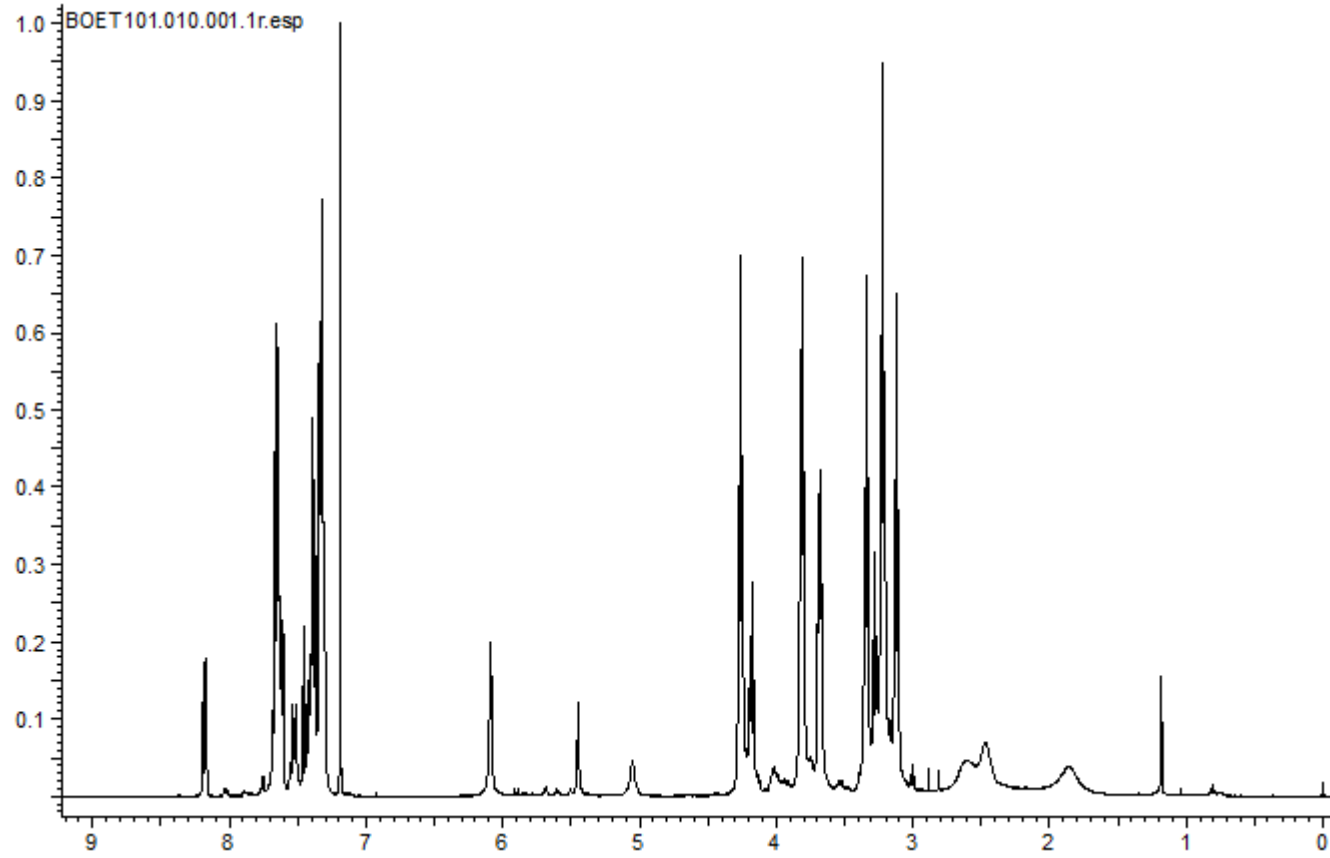
Şekil A.10 : 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu

Ek A.11



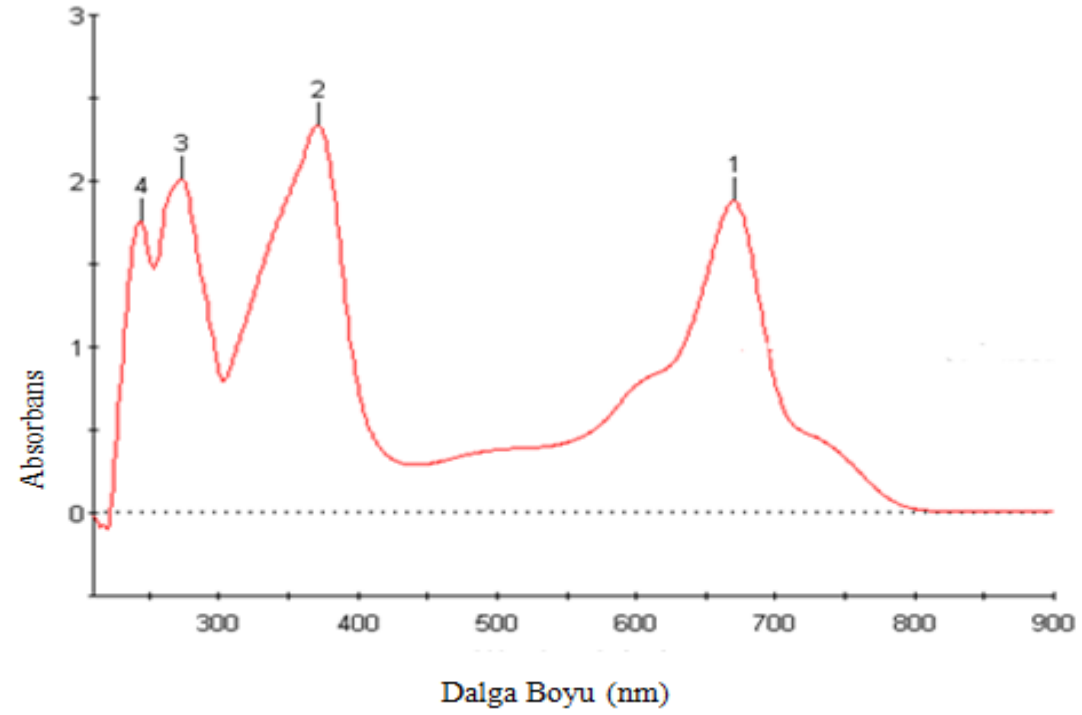
Şekil A.11 : 2 -fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiğinin mass spektrumu

Ek A.12



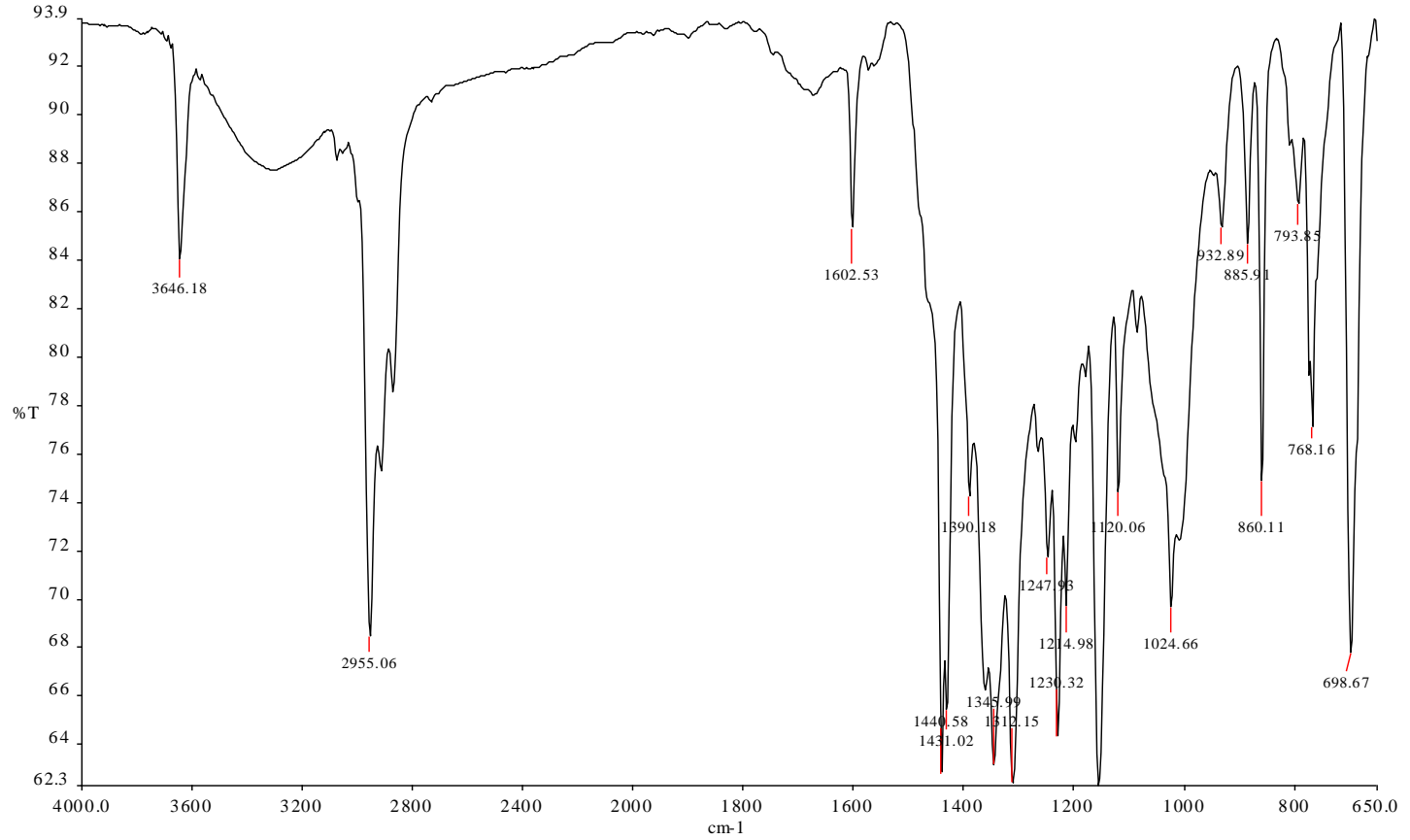
Şekil A.12 : 2-fenil-1,3-dioksa-6,9-ditiya-2-borasikloundek-7-en-7,8-dikarbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Ek A.13



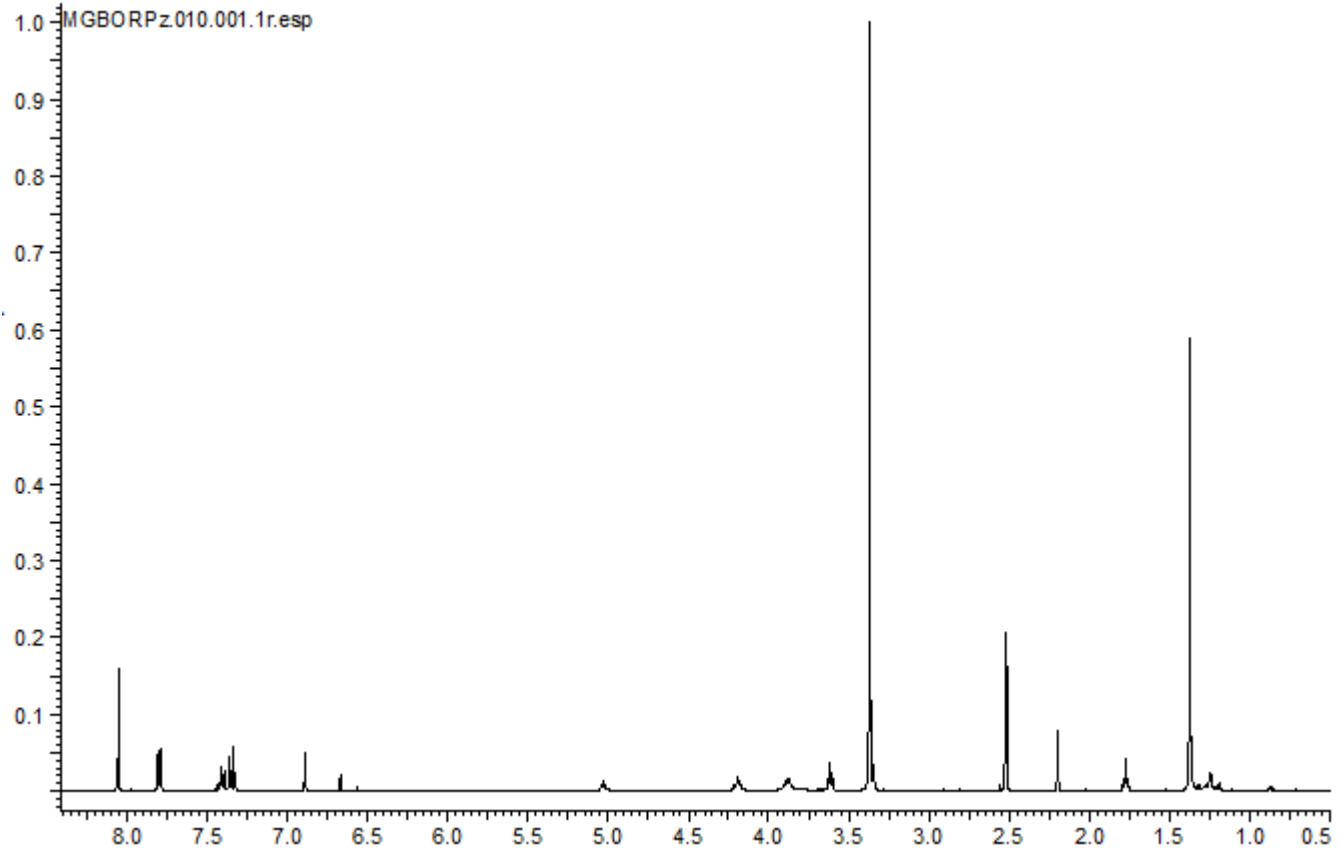
Şekil A.13 : { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum }bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

Ek A.14



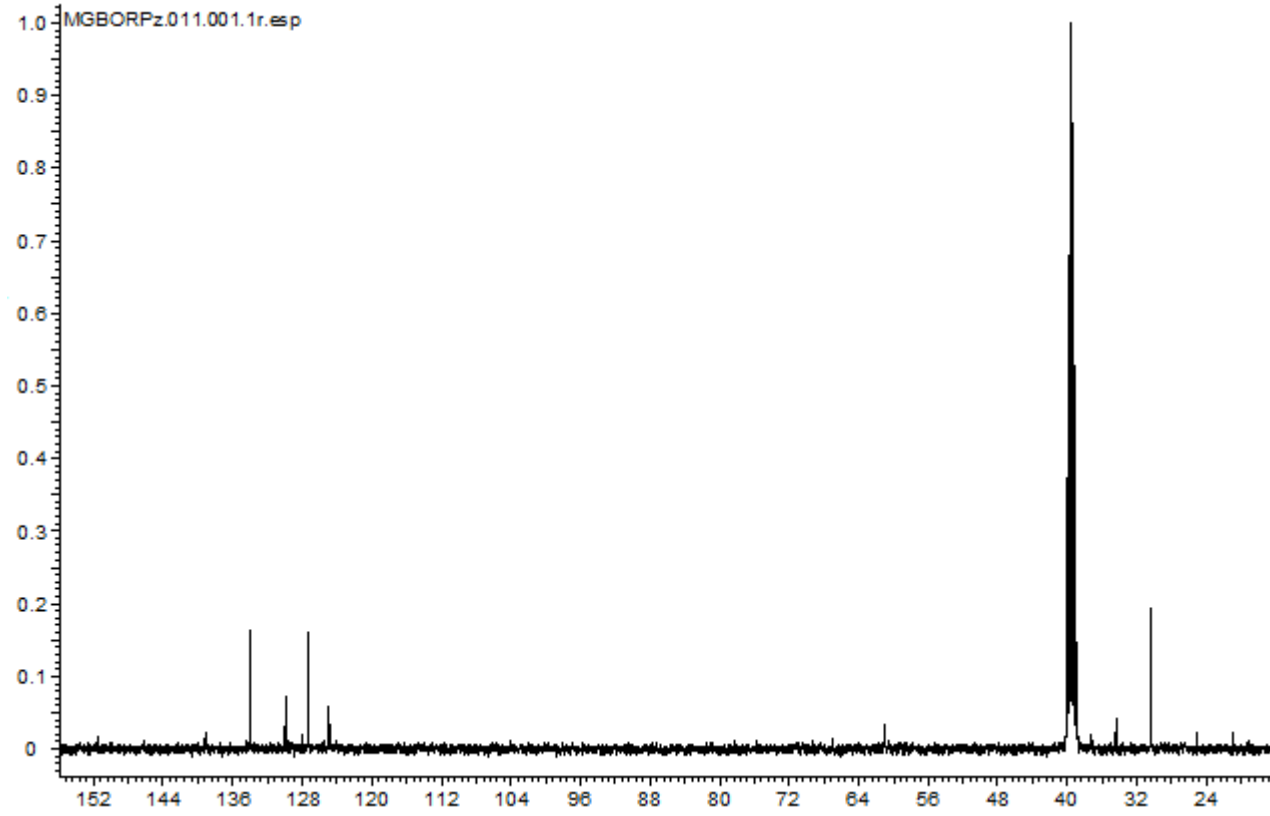
Şekil A.14 : { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H- porfirazinato magnezyum } bileşiğinin IR spektrumu

Ek A.15



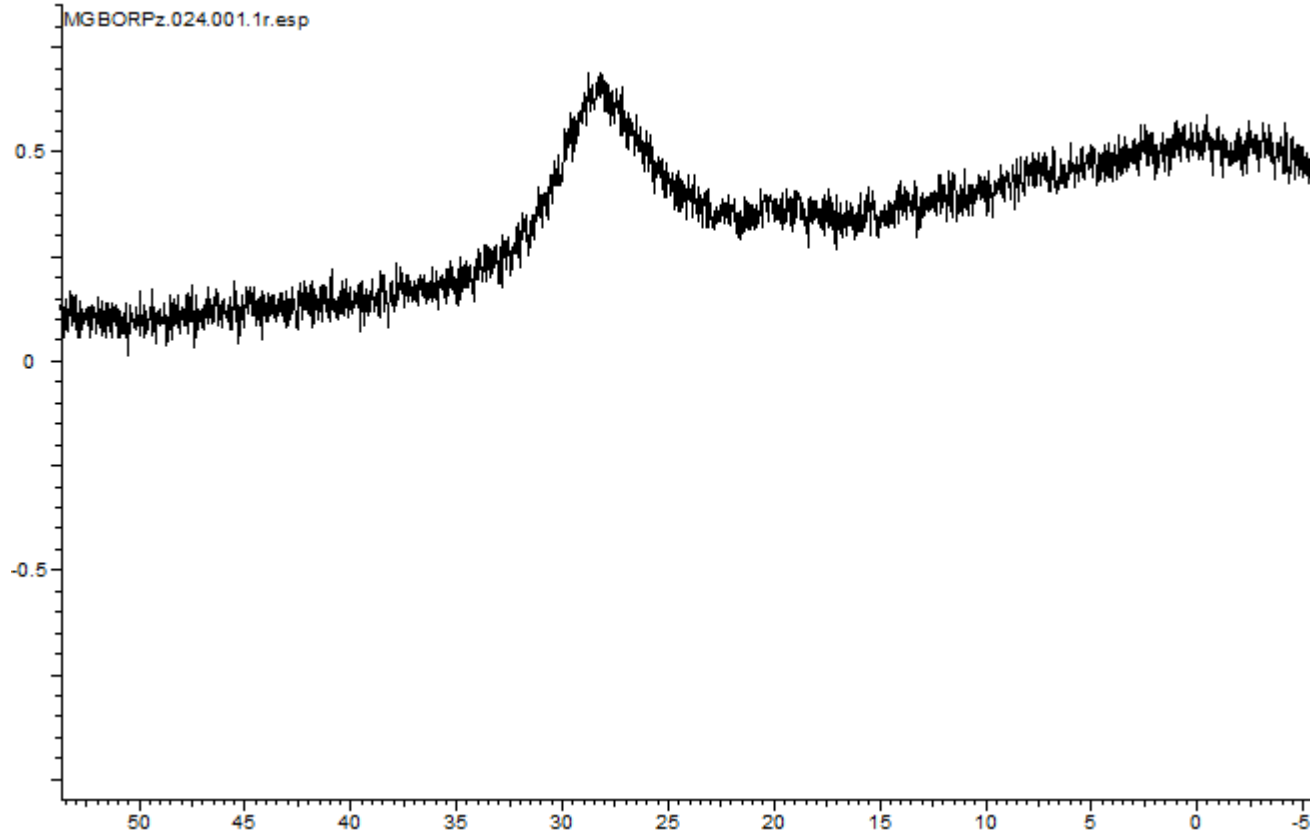
Şekil A.15 : { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Ek A.16



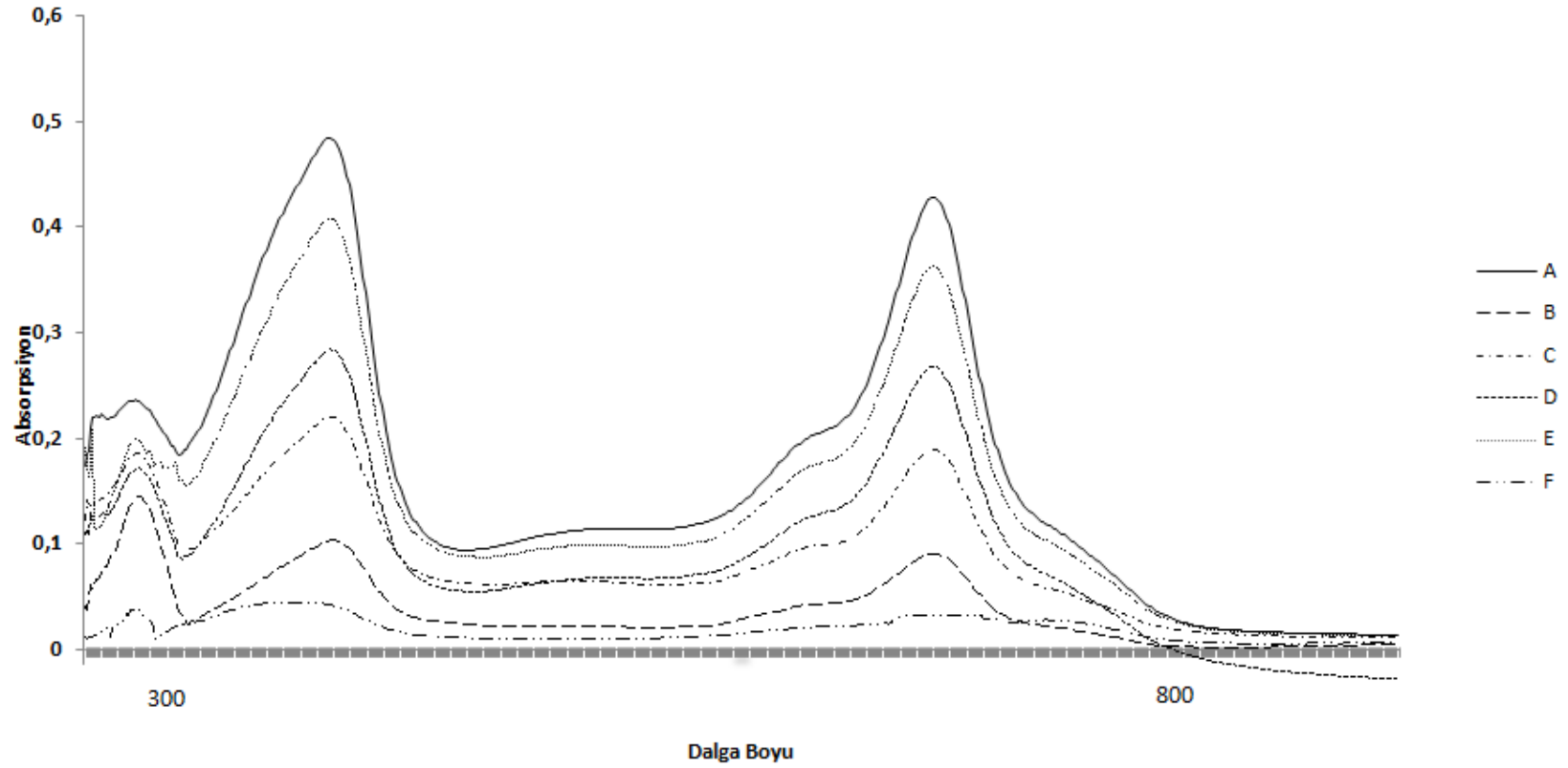
Şekil A.16 : { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

Ek A.17



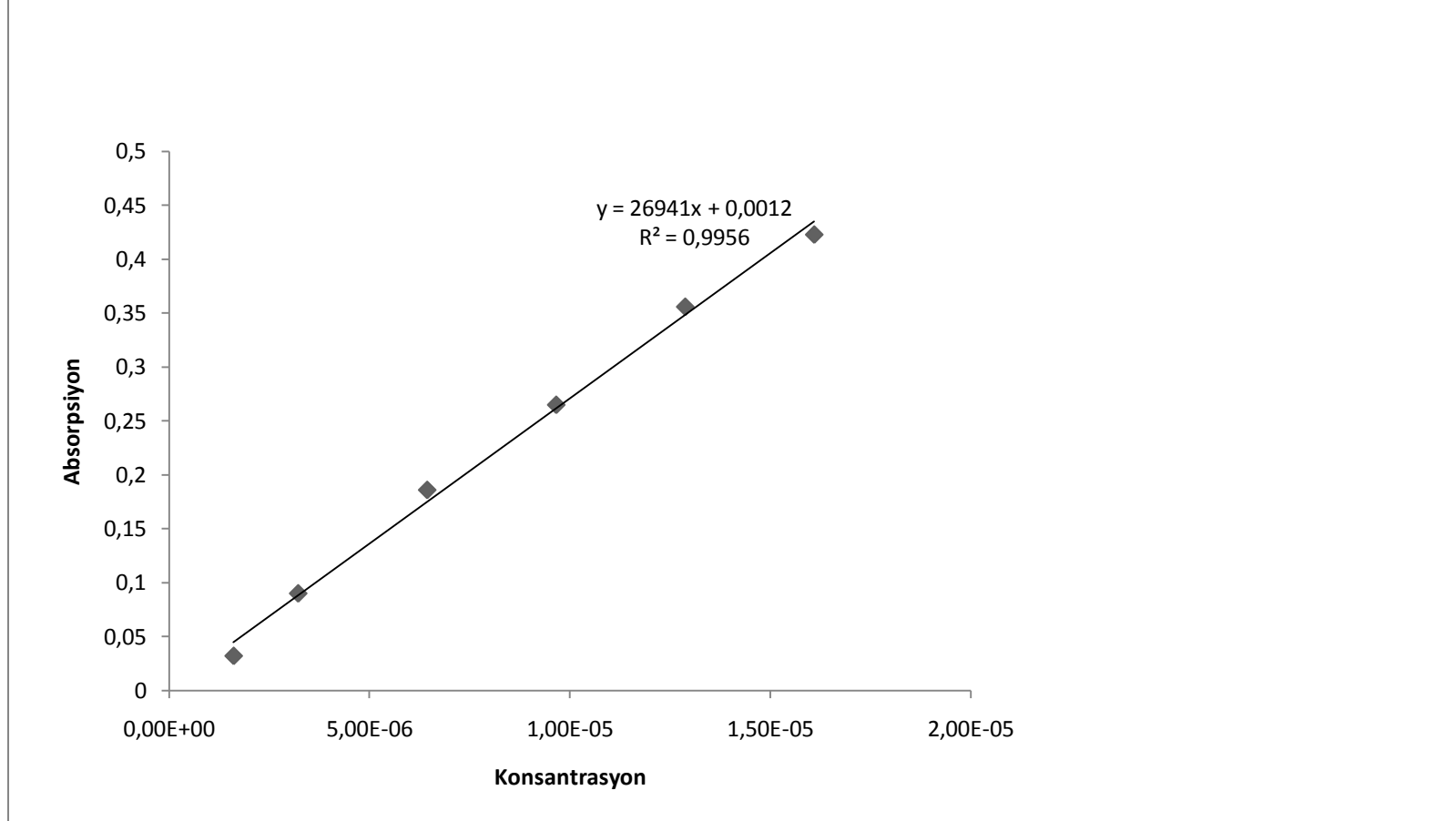
Şekil A.17 : { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin ^{11}B NMR spektrumu

Ek A.18



Şekil A.18 : {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum } bileşğinin farklı konsantrasyonlardaki UVspektrumu 1x10⁻⁵ (A), 8x10⁻⁶ (B), 6x10⁻⁶ (C), 4x10⁻⁶ (D), 2x10⁻⁶ (E), and 1x10⁻⁶ (F)

Ek A.19



Şekil A.19 : { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2¹-(fenilboronate)etiltiya]-21H,23H porfirazinato magnezyum} bileşiğine ait Absorpsiyon-Konsantrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Şükran Cenikli BAŞEREN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 21.07.1985

Adres: Yenişehir Mah. Reyhan cad. Assan Kurtköy Konutları A Blok
Daire:40 Kurtköy/PENDİK

Lisans Üniversitesi: 19 Mayıs Üniversitesi

Yayın Listesi: