

Oktakatyonik ve supramoleküler porfirazinler

Ramazan ÖZTÜRK*, Ahmet GÜL

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada oktakatyonik ve nona nükleer supramoleküler porfirazin kompleksleri sentezlenmiş ve spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Hedeflenen oktakatyonik ve supramoleküler yapıların hazırlanması için daha önce çalışma grubumuz tarafından sentezlenmiş olan oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinatomagnezyum (MgOHPz) molekülü yeniden sentezlenmiştir. Supramoleküler yapının ilk basamağı olan MgOHPz molekülünün DCCI katalizörlüğünde piridin karboksilik asit ile kondenzasyonundan sonra oluşacak periferik konumda 8 tane piridin donör grubu içeren yeni bir porfirazin yapısı sentezlenmiş, ikinci adımda periferik piridinler kuaternize edilip okta katyonik yapıya ulaşılmıştır. Son aşama olarak da periferik piridinler üzerinden paramanyetik VO(acac)₂ metal merkezleri ile koordinasyon bağları oluşturmak suretiyle nonanükleer supramoleküler sistemler elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen paramanyetik supramolekülün EPR yöntemi ile yapısı aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Porfirazin, supramolekül, EPR, Kompleks.

Octacationic and supramolecular porphyrazines

Abstract

In this study, octacationic and nonanuclear supramolecular porphyrazines were synthesized and characterized by the common spectral methods. For the synthesis of target octacationic and supramolecular structures, first the octakis(2-hydroxyethylthio)porphyrzinatomagnesium (MgOHPz) which was required for the designing of the core of the supramolecule, was synthesized as given in the literature. The second step of the supramolecular structure was the addition of pyridyl donors on the periferik positions of the porphyrzine unit. For this purpose, MgOHPz was reacted with pyridine-4-carboxylic acid to give the ester units on the periferies of porphyrzine. Octakis(4-pyridoxyethylthio)porphyrzinato magnesium, (MgPyPz) was prepared by the complete esterification of all the OH-groups in MgOHPz with with pyridine-4-carboxylic acid (isonicotinic acid) in pyridine by the presence of dicyclohexylcarbodiimide and 4-toluenesulphonic acid as catalysts in seven days at ambient temperature. The blue-green color octakis(4-pyridoxyethylthio)porphyrzinatomagnesium, MgPyPz, was isolated with good yield. The octacationic molecule was obtained after the quaternization of the MgPyPz with iodomethane in the dark. The ready solubility of the product in water confirms the proposed structure. The nonanuclear supramolecule was prepared by the coordination reaction of the vanadylacetylacetonate, VO(acac)₂ with MgPyPz and characterized by EPR technique together with the usual spectral data.

Keywords: Porphyrzine, supramolecule, EPR, Complex..

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ramazan ÖZTÜRK. rozturk@fatih.edu.tr; Tel: (212) 889 08 10 dahili: 2092.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "N-donör süstitüe porfirazinler" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 25.03.2004 tarihinde dergiye ulaşmış, 09.06.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

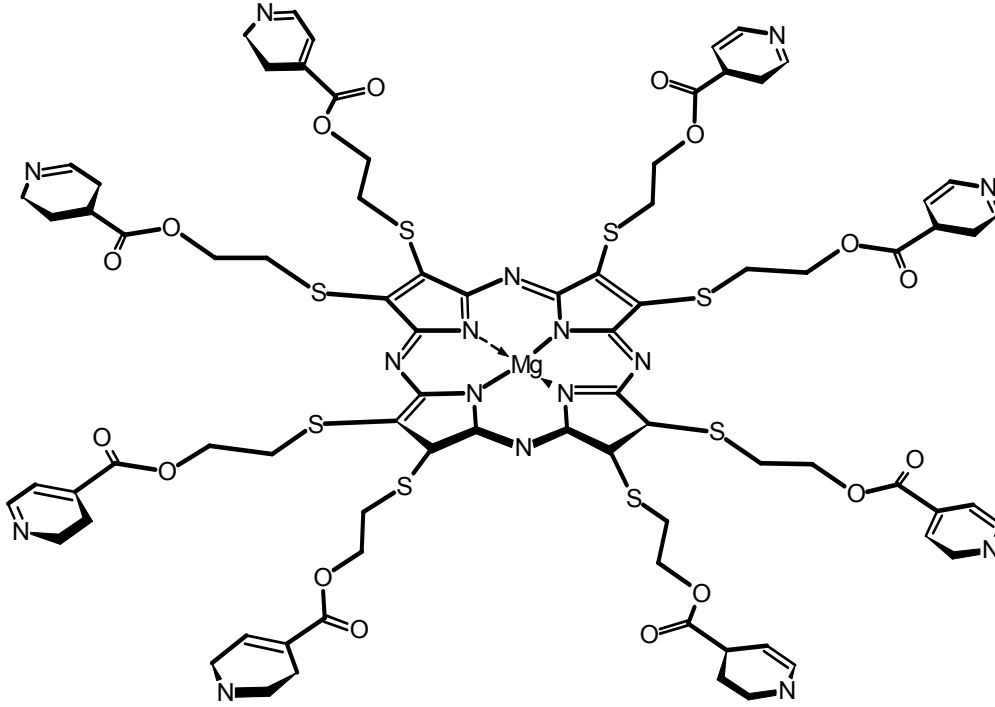
Periferal konumdaki N-donör gruplar içeren ve bunların kuaternerleştirilmesi ile katyonik yapılara dönüşen porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın yapısındaki moleküller, medikal biyoloji, ileri teknolojik malzemeler ve kanser terapisi gibi güncel alanlarda çok yönlü çalışılan malzemelerdir. Özellikle medikal ve biyolojik uygulamalarının yanı sıra endüstriyel alanda ve tekstil boyalarının oluşturduğu çevre kirliliğinin yok edilmesi konusunda da üzerinde çalışılan önemli malzemeler olmuşlardır. Ayrıca periferal konumda bulunan tetra veya okta N donör grup içeren moleküllerin gerek molekül içi gerekse moleküller arası yaptığı koordinasyonlar neticesinde de ilginç özelliklere sahip metallo-oligomer yapılarına ulaşılmıştır (Alessio vd., 1997; Iengo vd., 2001; Imamura vd., 2000; Tran, 1997; Wojaczynski, ve Latos-Grazynski, 2000). Özellikle okta katyonik yapıda sentezlenen bu büyük moleküller biyoloji ve tıp alanındaki kayda değer uygulamaları ile de dikkatleri üzerlerine çekmişlerdir. Gerek DNA'ya bağlanabilme ve gerekse singlet oksijen üretimi sayesinde tıpta alternatif tedavi edici malzemeler olarak kullanılmaktadır. Özellikle porfirin bileşiklerinde meso konumda bulunan donör gruplar üzerinden olan koordinasyonlar moleküllere ilginç foto-kimyasal özellikler katabilmektedirler. Bununla birlikte bu moleküllerin Ru, Pt ve Fe komplekslerinin koordinasyonları önemli spektroeletrokimyasal ve fotofiziksel özelliklere sahip olmalarının yanı sıra değişik biyolojik uygulamalara da imkan verebilen ayrı birer araştırma konularıdır. Hem kemoterapide hem de fotodinamik kanser tedavisinde etkin olarak kullanılan bu malzemeler son zamanların yoğun araştırma konuları içine girmiştir (Castriciano vd., 2002; Kimura vd., 2001; Lensen vd., 2002; Thomas, ve Allen, 2002; Winnishofer vd., 2002). Supramoleküler yapıdaki porfirin, ftalosiyanın ve porfirazin moleküllerinin sentezlenmesi ve değişik alanlardaki uygulamaları son zamanların üzerinde çalışılan önemli konularından olmuştur (Toma ve Araki, 2000). Periferal veya meso konumunda N-donor gruplar içeren porfirin ve ftalosiyanın fotodinamik terapi, DNA'ya bağlanabilen maddeler, anti-bakteriyel and antiviral malzeme konularında önemli uygulama alanlarına sahiptirler (Anderson vd., 2000; Gandini vd., 1999; Artharani vd., 1999; Malinovski vd.,

2002; Ponce, ve McMillin, 2000; Song vd., 2002; Prodi vd., 2001; Vzorov vd., 2003; Zemcik vd., 2002). Ayrıca bu maddelerin periferal donör grupları üzerinden elde edilebilecek değişik metal kompleksleri fotofiziksel ve katalitik özellikleriyle enerji çevrimi ve depolanması, supramoleküler katalizör, optik ve elektronik konularında uygulama alanları bulabilmektedirler. Periferal konumda donör gruplar üzerinden değişik geçiş metal kompleksleriyle modüler supramoleküler yapılar oluşturan porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın günümüzde supramoleküler mimari alanında hızla önem kazanan bileşiklerdir. Oluşturulan supramoleküler yapının manyetik özellikleri EPR yardımıyla incelenmiştir (Prodi vd., 2001; Espinosa vd., 2001; Seotsanya vd., 2001; Toyama vd., 1998).

Bu çalışmada öncelikle periferal konumunda 8 tane piridil donör grup ihtiva eden porfirazin molekülünün sentezlenmesi, bunların kuaternerleştirilerek oktakatyonik suda çözünür porfirazin elde edilmesi ve donör gruplar üzerinden paramanyetik metal kompleksi koordinasyonu ile supramoleküler yapılara ulaşılması hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalar

IR spektrumları Mattson 1000 FTIR spektrofotometresinde KBr pellet kullanılarak kaydedilmiş, elektronik spektrumlar için Unicam UV-vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yapılmıştır. ¹H NMR spektrumları Bruker 250 MHz spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Kütle spektrumları için VG Zab-Spec spektrometresi kullanılmıştır. Hedeflenen supramoleküler yapının hazırlanması için daha önce çalışma grubumuz tarafından sentezlenmiş olan oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum molekülü yeniden sentezlenmiştir. Bu molekülün sentez aşamasında öncelikle 1,2 bis (2-hidroksietiltiyo)maleonitril ligandı (**1**) hazırlanmış ve magnezyum butanolat içerisinde tetramerizasyon sonucunda mavi renkli oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum MgOHPz molekülü elde edilmiştir. Elde edilen MgOHPz bileşiği bilinen spektral metodlarla karakterize edilmiş ve literatür değerleriyle uygun olduğu görülmüştür (Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2000).



Şekil 1. Oktakis(4-piridoksietiltiyo) porfirazinato magnezyum (MgPyPz)

Oktakis(4-piridoksietiltiyo) porfirazinato magnezyum MgPyPz bileşiminin sentezi

0.472 g (0.5 mmol) MgOHPz, 2.208g (12 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0.086 g (0.5 mmol) p-toluensülfonikası ve 1.584 g (12 mmol) piridin 4-koarboksilikası 40 ml kuru piridin içerisinde, azot altında ve oda sıcaklığında 10 gün reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyonun sonunda karışım süzülüp ve solvent uçurulur. Kloroform fazına alınan ürün 100 ml, 10% luk Na₂CO₃ ile muamele edilir. Daha sonra defalarca su ile yıkanır. Kloroform fazı susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü uçurulur. Sonra katı ürün, oluşan disikloheksilüre den kurtarılacak için, soğuk sikloheksan- etanol (1:1) karışımı ile iki gün karıştırılır ve aynı çözücü karışımıyla defalarca yıkanır. Sonuçta koyu mavi renkli ürün 0.525 g, 41 % verimle elde edilir. Ürün diklorometan, kloroform, piridin gibi çözücülerde çok iyi çözünürken metanol, etanol gibi çözücülerde çözünmemektedir. C₈₀H₆₄N₁₆O₁₆S₈Mg 1786 g/mol için hesaplanan: %, C, 53.79; H, 3.61; N, 12.55. Bulunan, % C, 52.62; H, 4.07; N, 12.01. IR(KBr)/cm⁻¹: 3050 (CH, py), 2945- 2960 (CH), 1727 (C=O), 1284 (C-O). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ, ppm: 4.39(t, 2H, SCH₂), 4.81 (t, 2H,

OCH₂), 8.17 (d, 2H, piridin, J=5.6 Hz) ve 7.43 (d, 2H,piridin, J=5.2 Hz). UV/vis(CHCl₃), λ_{max},nm: 372, 672. FAB-MS (M+2)⁺:1788.

Oktaktyonik porfirazin (QMgPyPz) sentezi

0.1786 mg (0.1mmol) MgPyPz bileşiği 1.6 ml (25.6 mmol) metiliodür (CH₃I) ile 20 ml diklorometan içerisinde karanlıkta oda sıcaklığında 24 saat reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyon sonucunda katı olarak çöken ürün defalarca diklorometan ve sonra dietileter ile yıkandıktan sonra kurutulur. Ürün suda ve DMSO da çok iyi çözünmektedir. Verim 0.14 g (%68). C₈₈H₈₈N₁₆O₁₆S₈Mg, 1906 g/mol için hesaplanan: C, 55.40; H, 4.62; N, 11.75. Bulunan, C, 55.81; H, 4.72; N, 11.88. IR(KBr)/cm⁻¹: 3050 (CH, py), 2945- 2960 (CH), 1727 (C=O), 1284 (C-O). UV/vis(CHCl₃), λ_{max},nm: 368, 675.

Nonanükleer supramoleküler porfirazin,[VO(acac)₂]₈MgPyPz'nin sentezi

0.1mmol, 0.1786 g oktakis(4-piridoksietiltiyo) porfirazinato magnezyum MgPyPz, bileşiği 30 ml diklorometan içerisinde 1:8 oranında ki 0.8

mmol, 0.212 g vanadilasetilasetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) ile geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyon TLC (silika jel, eluent 1:50 Metanol/ Kloroform) ile sürekli takip edilip serbest vanadilasetilasetonat kalmayana kadar devam ettirilir (yaklaşık 6 saat). Reaksiyon sonunda çözücünün uçurulması sonucu yeşil renkli nona nükleer porfirazin katı olarak elde edilir. (Şekil 3). Ürün kloroform ve diklorometanda çözünmektedir. Verim 0.356 g (%80). $\text{C}_{160}\text{H}_{176}\text{N}_{16}\text{O}_{56}\text{S}_8\text{V}_8\text{Mg}$, 3906 g/mol için hesaplanan, %: C, 49.19; H,4.54; N, 5.74; V,10.45. Bulunan, % C, 49.23; H, 4.06; N, 6.57; V, 10.32. UV/vis(CHCl_3), λ_{max} , nm: 372, 672. IR(KBr)/ cm^{-1} 3050 (CH, py), 2945-2960 (CH), 1727 (C=O), 1284 (C-O),1527 1373 (acac), 995 (V=O).

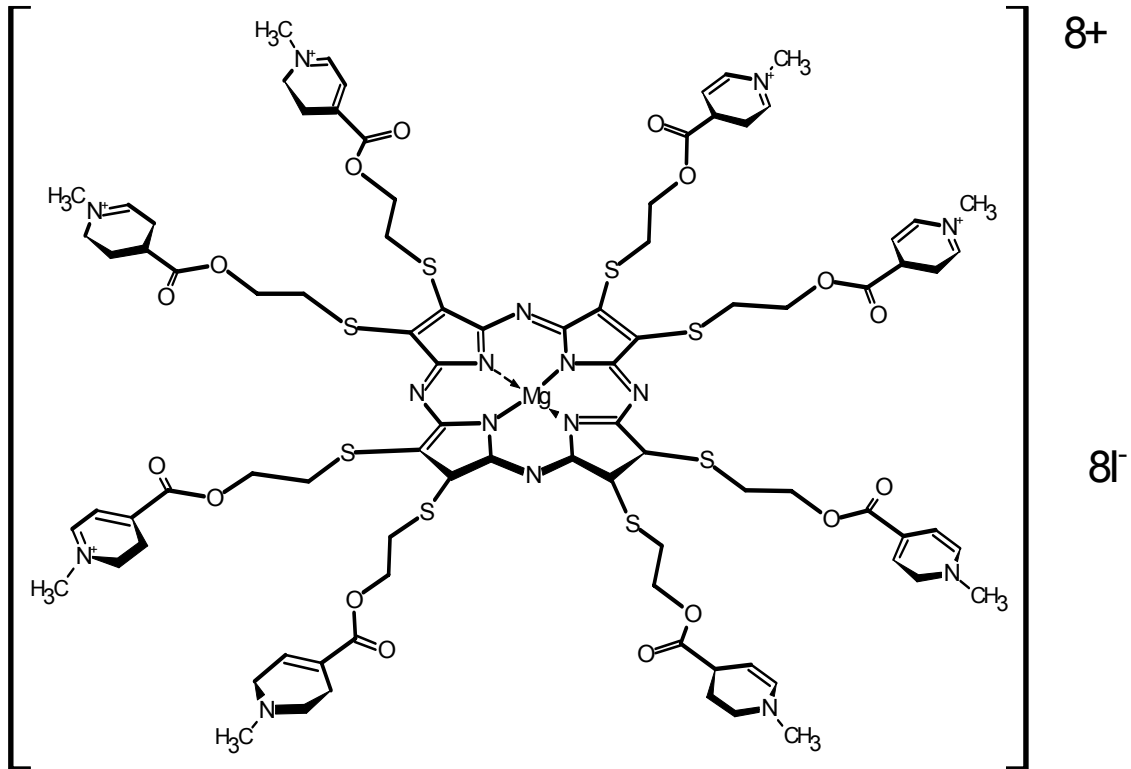
EPR ölçümleri

Serbest $\text{VO}(\text{acac})_2$ kompleksinin, MgPyPz ve nonanükleer supramolekülün oda sıcaklığında katı ve kloroform içindeki çözeltideki hallerinin 300 K'de ayrı ayrı X-bant EPR ölçümleri alınmış ve serbest hal vanadil kompleksi ile nonanükleer yapıdaki koordine olmuş vanadil komp-

lekslerinin EPR spektrumları karşılaştırmalı olarak sonuçlar kısmında verilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

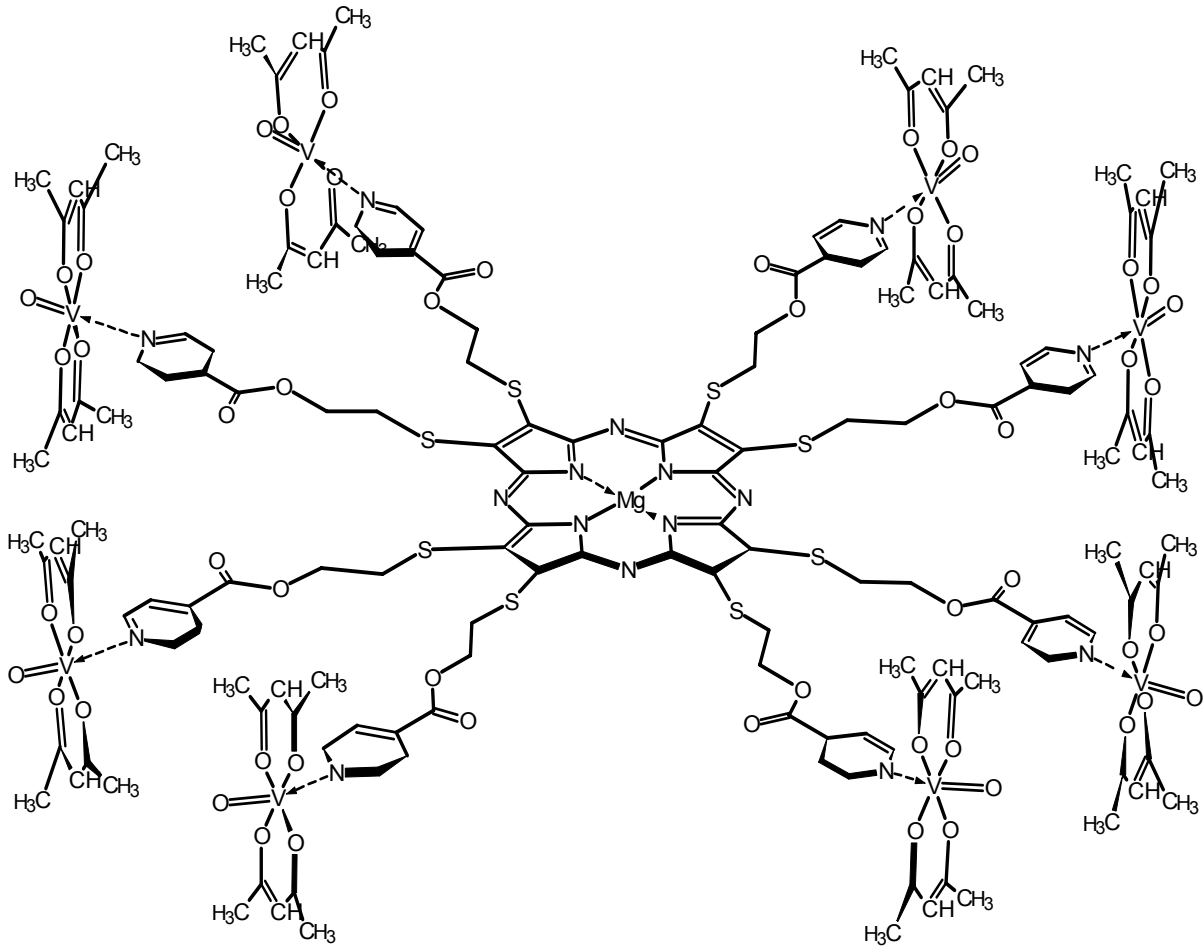
Supramoleküler yapının çekirdeğini oluşturan porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan başlangıç maddesi olan 1,2 bis (hidroksietiltiy) maleonitril (1) bileşiği literatüre göre sentezlenmiş ve spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu bileşik bir yandan doymamış dinitril grubuyla porfirazine dönüştürülebilirken, diğer yandan hidroksi-fonksiyonel grupları ile ileri aşamalarda reaksiyona girebilecek yapılardır. Sentezlenen ligand 1 yine literatürde belirtildiği gibi magnezyum butanolat içerisinde 24 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutulmuş ve beklenen koyu mavi renkli oktakis(2-hidroksietiltiy) porfirazinato magnezyum (MgOHPz) bileşiği oluşmuş ve belirtilen saflaştırma yöntemleriyle de %50 verimle saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen ürünün metanol içerisindeki UV-vis spektrumunda; porfirazin merkez halkasındaki π - π^* geçişlerine ait 368 ve 668 nm deki B ve Q band pikleri ve FTIR



Şekil 2. Oktakationik porfirazin (QMgPyPz)

spektrumundaki 2920 cm⁻¹ deki alifatik C-H gerilim titreşimi piki ve 3428 cm⁻¹ deki O-H gerilim titreşimi pikleri literatür değerleriyle uyumludur (Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2000). Supramoleküler etkileşimleri gerçekleştirebilecek N-dönör grupların porfirazin halkasına bağlanmasının bilinen esterleşme reaksiyonuyla elde edilmesi düşünülmüştür. Porfirazin çekirdeğinin periferel konumlarında bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının piridin 4-karboksilik asit (isonikotinkasit) ile ester oluşturması hedeflenmiştir. Esterleşme reaksiyonları muhtelif şartlarda gerçekleştirebilirse de, sekiz hidroksi grubunun tamamında bu reaksiyonun meydana gelmesi oldukça güçle sağlanabilmektedir. Asit klorürleri, vs. üzerinde yapılan reaksiyonlar istenilen ürünü sağlayamamış ve esterleşme 3 veya 4 hidroksi grubunda ancak gerçekleştirilebilmiştir. Çok kuvvetli bir su çekici olarak bilinen DCCI'nin kullanılması reaksiyonun %100 tamamlanmasını sağlamıştır.

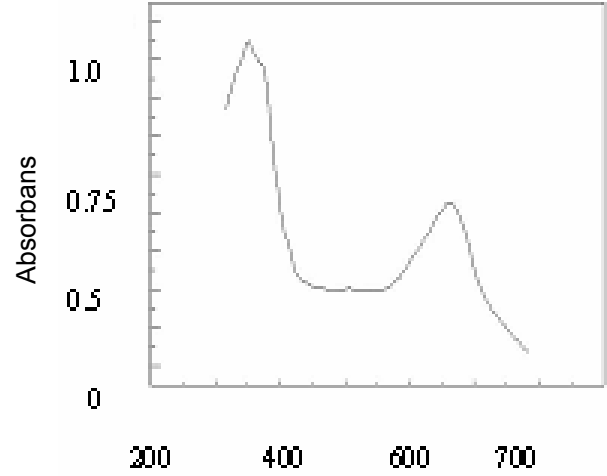
Bu esterleşme reaksiyonu piridin içerisinde MgOHPz ve piridin 4-karboksilik asit azot altında, DCCI (disikloheksilkarbodimid) ve p-TSA(paratoluensulfonik asit) katalizörlüğünde 10 gün süre oda sıcaklığında reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. Reaksiyonda kullanılan DCCI esterleşme reaksiyonlarında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



Şekil 3. Nonanükleer Supramolekül

Esterleşme sonucunda elde edilen oktakis(4-piridoksietiltiyo) porfirazinatomagnezyum (MgPyPz) bileşiğinin FTIR spektrumunda 1727 cm^{-1} 'deki ester C=O piki, $2900\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik ve alifatik C-H gerilim titreşimlerinin varlığı ve 3430 cm^{-1} deki O-H gerilim titreşimlerinin kaybolması ve oluşan ürünün kloroformda çok iyi çözünüyor olması reaksiyon sonucunda esterleşmenin gerçekleştiğinin ilk kanıtıdır. MgPyPz bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda porfirazine ait 372 ve 664 nm de ortaya çıkan Q ve B bandlarındaki geçişlerin, MgOHPz bileşiğinden çok farklı olmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin de porfirazine ait Q ve B band geçişlerinin halka yapısındaki pirollere ait $\pi\text{-}\pi^*$ geçişleri olduğu ve periferik konumda yapılan süstitüsyonların merkez halka üzerindeki elektron yoğunluğuna pek fazla etkisi olmadığından ve Q ve B band geçişlerinde herhangi bir kaymaya sebep olmamasıdır. MgPyPz bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda, piridin gruplarına ait 8.17 ve 7.43 ppm de iki tane dublet ve SCH_2 ve OCH_2 gruplarına ait 4.39 ve 4.81 ppm de iki tane triplet pik tespit edilmiştir. Kütle spektrumu analizinde de moleküle ait 1788 m/z 'de $(\text{M}+2)^+$ pik önerilen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Porfirazin çekirdeğine esnek bir köprü ile bağlanan piridin gruplarının varlığı supramoleküler yapılara geçiş için çok önemli bir adımı oluşturmuştur. Bu çalışmanın amaçlarından biri olan periferik konumdaki piridin gruplarının kuaternize edilmesiyle hedeflenen suda çözünen oktakatyonik yapı (QMgPyPz), MgPyPz bileşiğinin periferik konumundaki piridin gruplarının karanlıkta diklorometan içerisinde metil iyodürle 24 saat oda sıcaklığında muamele edilmesiyle elde edilmiştir. (Polat, ve Gül, 1999). Piridin gruplarının porfirazinden bağımsız olması, bu geçişlere ait elektronik geçişlerin kuaternizasyondan etkilenmemesini sağlamıştır. Bu durum Şekil 4'teki MgPyPz'nin CHCl_3 'de alınan spektrumu ile QMgPyPz'in sudaki spektrumunun çözücü polaritesindeki çok büyük farka rağmen aynı olmasıyla kanıtlanmıştır.

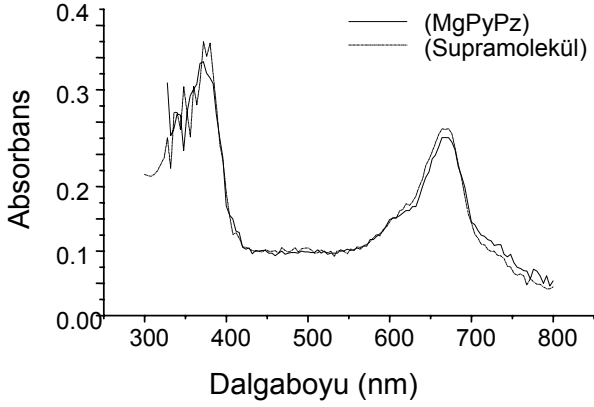
Porfirazin çekirdeğini çevreleyen sekiz piridil grubu donör özellikleri nedeniyle koordinatif bağ oluşturmaya çok yatkındır. Bundan yararlanarak



Şekil 4. Oktakatyonik QMgPyPz nin su içerisindeki UV-vis spektrumu

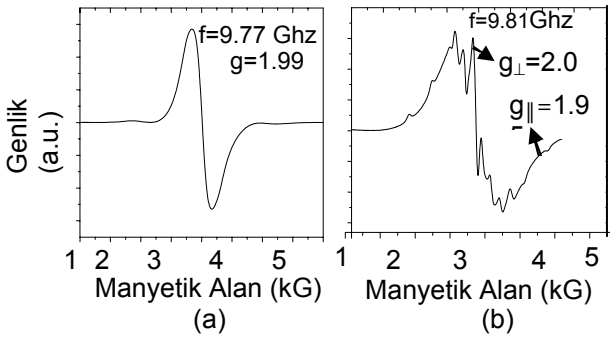
arak supramoleküler yapılar oluşturmak mümkündür (Scolaro vd., 2000). Bundan dolayı çalışmanın diğer amacı da periferik konumdaki N-donör gruplar üzerinden nonanükleer supramoleküler yapılara ulaşmaktır. $\text{VO}(\text{acac})_2$ penta koordine bir kompleks olup altıncı koordinasyonu boştur. Bu noktaya piridin donör gruplarının kolayca bağlanabildiği literatürde verilmiştir (Maurya vd., 2003; Ebdon vd., 1998). MgPyPz bileşiğinin $\text{VO}(\text{acac})_2$ ile kloroform içerisinde 6 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmasıyla nonanükleer supramoleküler yapı elde edilmiştir. Reaksiyon TLC (ince tabaka kromatografisi) $1/50\text{ MeOH/CHCl}_3$ ile takip edilmiştir. Reaktifler $1:10$ oranında reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonucunda ince tabaka ile yapılan gözlemede oluşan ürün içerisinde serbest halde reaksiyona girmemiş $\text{VO}(\text{acac})_2$ bulunmadığı tespit edilmiştir. Piridil gruplarının $\text{VO}(\text{acac})_2$ birimlerini koordine ettiği IR spektrumlarınca kolaylıkla görülebilmektedir. 1527 ve 1373 cm^{-1} 'de asetilasetonat grupları ve 995 cm^{-1} 'de ise $\text{V}=\text{O}$ gerilme titreşimi belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır. Nonanükleer Supramoleküler yapısının kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda Q ve B bandlarında değişiklikler gözlenmemiştir.

Periferik konumdaki $\text{VO}(\text{acac})_2$ gruplarındaki vanadillere ait d-d geçişlerinin molar absorplama katsayısı çok yüksek olan porfirazinlerin Q ve B bandları içerisinde görülememesi zaten beklenemez.



Şekil 5. MgPyPz ve supramoleküle ait UV-vis spektrumları

Elde edilen supramolekülün yapısının aydınlatılması için yapıda bulunan paramanyetik VO(acac)₂ birimleri EPR ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Moleküldeki VO(acac)₂ gruplarının koordine olmamış serbest halinin ve supramolekülün alınan EPR spektrumlarında, VO²⁺ paramanyetik merkezin periferik konumdaki piridinlerle yaptığı koordinasyon sonrasında supramoleküle ait spektrumundaki aşırı ince yarılmalara karakteristik anizotropik yapının, vanadil iyonunun piridinle koordinasyon sonrası oktahedral geometrideki eksenel simetriye ulaşmasının sonucuna varılmıştır. Böylece Şekil 6'da ortamda herhangi bir serbest vanadile ait pikin bulunmaması ve supramoleküle ait spektrumdaki anizotropik ve eksenel simetrik yapının varlığı, hedeflenen supramoleküler yapıya ulaşıldığının bir kanıtı olarak gösterilmektedir.



Şekil 6. a) VO(acac)₂ ve b) supramoleküle ait X-band EPR spektrumları

Semboller

MgPyPz : oktakis(4-piridoksietiltiyo) porfirazinato magnezyum

MgOHPz : oktakis(2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum
 QMgPyPz : Oktakatyonik porfirazin
 EPR : Elektron paramagnetik rezonans

Kaynaklar

- Akkuş, H., Gül, A., (2001). Octakis(ferrocene) substituted porphyrazines, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 689-694.
- Alessio, E., Macchi, M., Heath, S.L., Marzilli, L.G., (1997). Ordered supramolecular porphyrin arrays from a building block approach utilizing pyridylporphyrins and peripheral ruthenium complexes and identification of a new type of mixed-metal building block, *Inorganic Chemistry*, **36**, 5614-5623.
- Anderson, E.M., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., (2000). Binding of octa-plus porphyrazines to DNA, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **80**, 257-260.
- Anderson, M.E., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., (1999). Super charged porphyrazines: synthesis and physical properties of octacationic tetraazaporphyrins, *Inorganic Chemistry*, **38**, 6143-6151.
- Araki, K., Araujo, L.A., Toyama, M.M., Franco, M., Azavedo, C.M.N., Angnes, L., Toma, E.H., (1998). Spectroscopic and electrochemical study of tetrapiridylporphyrin modified with four bis (1,10-phenanthroline)chlororuthenium(II) complexes, *Journal of Porphyrins Phthalocyanine*, **2**, 467-472.
- Arthanari, H., Bolton, P.H., (1999). Porphyrins can catalyze the interconversion of DNA quadruplex structural types, *Anti-cancer Drug Design*, **14**, 317-326.
- Castricchio, M., Romeo, A., Romeo, R., Scolaro L.M., (2002). Mesoscopic globular self-assemblies of platinum(II) complexes containing porphyrins, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 531-534.
- Ebdon, J.R., Guisti, L., Hunt, B.J., Jones, M.S., (1998). The effects of some transition-metal compounds on the flame retardance of poly(styrene-co-4-vinyl pyridine) and poly(methyl methacrylate-co-4-vinylpyridine), *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 401-407.
- Espinosa, P.M., Campero, A., Salcedo, R., (2001). Electron Spin Resonance and Electronic structure of vanadyl-porphyrin in heavy crude oils, *Inorganic Chemistry*, **40**, 4543-4549.
- Gandini, C.M.S., Yushmanov, V.E., Perussi, J.R., Tabak, M., Borissevitch, I.E., (1999). Binding of the Mn(II) complex of meso-tetrakis(4-N-methylpyridinium)porphyrin to DNA. Effect of ionic

- strength, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **73**, 35-40.
- Iengo, E., Minatel, R., Milani, B., Marzilli, L.G., Alessio, E., (2001). Metal-mediated self-assembly of molecular squares of porphyrins rimmed with coordination compounds, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 609-612.
- Iengo, E., Zagrandò, E., Alessio, E., (2003). Discrete supramolecular assemblies of porphyrins mediated by coordination compounds, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2371-2384.
- Imamura, T., Fukushima, K., (2000). Self-assembly metallopyridylporphyrin oligomers, *Coordination Chemistry Reviews*, **198**, 133-156.
- Kasuga, K., Fukuyama, T., Sugimori, T., Handa, M., (2003). Photoactivity of cationic phthalocyanine derivative of zinc(II)-loaded natural zeolites, *Inorganic Chemistry Communications*, **6**, 623-625.
- Kimura, M., Hamakawa, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N., (2001). Synthesis of multicomponent systems composed of one phthalocyanine and four terpyridine ligands, *Inorganic Chemistry*, **40**, 4775-4779.
- Lensen, M.C., Castriçiano, M., Coumans, R.G., Foekema, J., Rowan, A.E., Scolaro L.M., Nolte, R.J.M., (2002). Hexakis (pyridyl-functionalized porphyrinato)benzene as a building block for the construction of multi-chromophoric arrays, *Tetrahedron Letters*, **43**, 9351-9355.
- Malinovski, V., Tumir, L., Piantanida, I., Zinic, M., Schneider, H.J., (2002). New porphyrin-nucleobase hybrid compounds and their interaction with nucleosides and nucleic acids, *European Journal of Organic Chemistry*, 3785-3795.
- Maurya, R.M., (2003). Development of the coordination chemistry of vanadium through bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV): synthesis, reactivity and structural aspects, *Coordination Chemistry Reviews*, **237**, 163-181.
- Polat, M., Gül, A., (1999). Synthesis of new porphyrazines with tertiary or quaternized aminoethyl substituents, *Dyes and Pigments*, **45**, 195-199.
- Ponce, P.L., McMillin, D.R., (2000). DNA-binding studies of Cu(T4), a bulky cationic porphyrin, *Coordination Chemistry Reviews*, **208**, 169-191.
- Prodi, A., Kleverlaan, C.J., Indelli, T.M., Scandola, F., (2001). Photophysics and pyridylporphyrin Ru(II) adducts: Heavy-atom effects and intramolecular decay pathways, *Inorganic Chemistry*, **40**, 3498-3450.
- Prodi, A., Indelli, T.M., Kleverlaan, C.J., Alessio, E., Scandola, F., (2002). Energy transfer pathways in pyridyl porphyrin metal adducts and side-to-face arrays, *Coordination Chemistry Reviews*, **229**, 51-58.
- Sağlam, Ö., Gül, A., (2000). Octakis(crown ether) substituted porphyrazines, *Polyhedron*, **20**, 269-275.
- Scolaro L.M., Donato, C., Castriçiano, M., Romeo, A., Romeo, R., (2000). Micellar aggregates of platinum(II) complexes containing porphyrins, *Inorganica Chimica Acta*, **300-302**, 978-986.
- Seotsanyana, I.M., Kuznetsova, N., Nyokong, T., (2001). Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporpphyrazines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **140**, 215-222.
- Song, R., Sang-Kim, Y., Soo Sohn, Y., (2002). Synthesis and selective tumor targeting properties of water soluble porphyrin-Pt(II) conjugates, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **83**, 83-88.
- Thomas, J.L., Allen, N.S., (2002). The degradation of dyed cotton fabrics by the sensitised production of singlet oxygen via an aqueous soluble phthalocyanine dye, *Dyes and Pigments*, **53**, 195-217.
- Toma, H.E., Araki, K., (2000). Supramolecular assemblies of ruthenium complexes and porphyrins, *Coordination Chemistry Reviews*, **96**, 307-329.
- Toyama, M.M., Franco, M., Catalani, L.H., Araki, K., Toma, E.H., (1998). Spectroelectrochemical and photophysical properties of a (3,4-pyridyl) porphyrazine supermolecule containing [Ru(bipy)₂Cl]⁺ groups, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **118**, 11-17.
- Tran, T. H.-Thi, (1997). Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties, *Coordination Chemistry Reviews*, **160**, 53-91.
- Vzorov, A., Marzilli, L.G., Compans, R.W., Dixon, D.W., (2003). Prevention of HIV-1 infection by phthalocyanines, *Antiviral Research*, **59**, 99-109.
- Winnischofer, H., Engelman, F.M., Toma, E.H., Araki, K., Rechenberg, R.H., (2002). Acid-base and spectroscopic properties of a novel supramolecular porphyrin bonded to four pentacyanoferrate(II) groups, *Inorganica Chimica Acta*, **338**, 27-35.
- Wojaczynski, J., Latos-Grazynski, L., (2000). Poly- and oligometalloporphyrins associated through coordination, *Coordination Chemistry Reviews*, **198**, 133-156.
- Zemcik, P., Miletin, M., Ponec, J., Kostka, M., Fiedler, Z., (2002). Synthesis and studies on photodynamic activity of new water soluble azaphthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **155**, 127-131.