

**ETİN KÖPRÜLÜ İKİLİ VE ÜÇLÜ PORFİRİN-KOROL HİBRİT
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ETHYNE
BRIDGED DYAD AND TRIAD PORPHYRIN-CORROLE
HYBRID COMPOUNDS**

MİNE GÜNDÜZ

Doç.Dr. Barış TEMELLİ
Tez Danışmanı

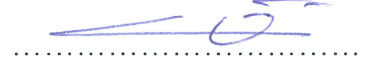
Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2017

Mine GÜNDÜZ'ün hazırladığı “**Etin Köprülü İkili ve Üçlü Porfirin-Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU

Başkan



Doç. Dr. Barış TEMELLİ

Danışman



Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

ETİN KÖPRÜLÜ İKİLİ VE ÜÇLÜ PORFİRİN-KOROL HİBRİT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mine GÜNDÜZ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Barış TEMELLİ

Ocak 2017, 111 sayfa

Son yıllarda giderek artan çevre sorunları, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı arayışları, güneş enerjisinin enerji kaynağı olarak kullanılması ve yapay fotosentez gibi konulara olan ilgiyi artırmaktadır. Porfirin ve daraltılmış porfirin sınıfında yer alan korol bileşiğinin tek bir yapıda çeşitli köprüler vasıtasıyla bir araya getirilmesi ile elde edilen bileşikler fotosentez taklit çalışmalarında enerji transferinin gerçekleştirilmesi için gerekli olan alıcı-verici çiftinin oluşturulması ve üçüncü nesil güneş hücrelerinde boya maddesi olarak kullanılmaları nedeniyle oldukça önemli yapılarıdır.

Tez çalışması kapsamında öncelikle etinil grupları içeren porfirin bileşiklerinin ve *p*-bromo fenil sübstitüe bakır-korol bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerin Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimesi sonucunda *mezo-mezo* pozisyonlarından etin köprüsü ile bağlanmış ikili porfirin-korol ve üçlü korol-porfirin-korol yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın bir sonraki adımında sentezi gerçekleştirilen ikili ve üçlü bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmış ve sentezlenen bileşiklerde porfirin makro halkasının enerji verici, korol makro halkasının ise enerji alıcı olarak davrandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: porfirin, korol, yapay fotosentez, enerji transferi, Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimesi

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ETHYNE BRIDGED DYAD AND TRIAD PORPHYRIN-CORROLE HYBRID COMPOUNDS

Mine GÜNDÜZ

Master's Degree, Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Barış TEMELLİ

January 2017, 111 page

In recent years, increasing environmental problems result with high demands towards clean and renewable energy sources, hence solar energy as an energy resource and artificial photosynthesis have begun to be spotlight. The compounds obtained by combining porphyrin and the reduced porphyrin compound corrole in a single structure by using bridge formations are very important because these structures take role of donor-acceptor for energy transfer in mimicking photosynthesis studies and they are preferred as dye material in the third generation solar cells.

In the first part of the thesis, synthesis of ethynyl substituted porphyrin compounds and p-bromo phenyl substituted corrole compound are carried out. Then dyad porphyrin-corrole and triad corrole-porphyrin-corrole structures with ethyne bridges in meso-meso positions are synthesized by Sonogashira cross-coupling reaction.

In the second part of the thesis, structures of dyads and triads are identified by spectroscopic techniques and porphyrin macrocycle is determined as energy donor group, while corrole acts as a energy acceptor in these structures.

Keywords: Porphyrin, corrole, artificial photosynthesis, energy transfer, Sonogashira cross-coupling reaction

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleriyle bana her konuda yardımcı olan, tezimin her aşamasında değerli vaktini bana ayıran ve mesleki açıdan bana çok büyük katkıları olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Barış TEMELLİ'ye,

NMR ve FTIR analizlerimizi gerçekleştiren, tüm neşesi ve anlayışıyla gerek insani gerekse mesleki hiçbir konuda yardımını esirgemeyen Uzman Beray TEMELLİ'ye,

Tez çalışmam boyunca aynı laboratuvarı paylaştığım, elinden geldiğince bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşım Hilal KALKAN'a,

Organik kimya araştırma laboratuvarındaki tüm eski çalışma arkadaşlarıma,

Çalışmam boyunca beni destekleyen, bu süreçte yanımda olan ve yardımlarıyla beni mutlu eden çok değerli arkadaşım Kübra ALTAYTAŞ'a,

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca her konuda yanımda olup beni koşulsuz destekleyen ve cesaretlendiren, tecrübeleriyle tezime katkıda bulunan ve varlığıyla bana güç veren sevgili Özgün ÖZAŞIK'a,

Tez çalışmasının yürütülmesine 014 09 601 002-723 nolu proje ile maddi destek sağlayan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ve çalışanlarına gösterdikleri yakın ilgi ve desteklerinden dolayı,

Eğitimim konusunda her zaman arkamda durup bu günlere gelmemi sağlayan, sevgilerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, bugüne kadar elde ettiğim başarıların gerçek sahibi olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ŞEMALAR DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	2
2.1. Porfirin Bileşikleri ve Özellikleri	2
2.2. Porfirin Türevleri	5
2.2.1. Genişletilmiş ve İzomerik Porfirinler	5
2.2.2. Daraltılmış Porfirinler	6
2.3. Korol Bileşikleri	7
2.3.1. Korol Bileşiklerinin Sentezi	9
2.3.1.1. A ₃ -Tipi Korol Bileşiklerinin Sentezi	9
2.3.1.2. <i>cis</i> -A ₂ B Korol Bileşiklerinin Sentezi	13
2.3.1.3. <i>trans</i> -A ₂ B Korol Bileşiklerinin Sentezi	13
2.3.1.4. ABC Tipi Korol Bileşiklerinin Sentezi	17
2.4. Porfirin İçeren Çoklu Makrohalkalı Bileşikler.....	19
2.4.1. Porfirin – Korol Hibrit Yapıları	22

2.5. Porfirin Bileşiklerinin Kullanım Alanları	26
2.5.1. Yapay Fotosentez Çalışmaları.....	27
2.5.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri	28
3. ÇALIŞMANIN AMACI	33
4. DENEYSEL KISIM.....	36
4.1. Genel Yöntem.....	36
4.2. Di(1 <i>H</i> -pirol-2-il)metan (62), 2,5-bis((1 <i>H</i> -pirol-2-il)metil)-1 <i>H</i> -pirol (63) Sentezi....	37
4.3. 5,15-Difenilporfirin (64) Sentezi	37
4.4. 5-Bromo-10,20-Difenilporfirin (65) Bileşiğinin Sentezi	38
4.5. 5-Trimetilsililetinil-10,20-difenilporfirinin (67) Sonogashira Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi ile Sentezi.....	38
4.6. 5-Trimetilsililetinil-10,20-Difenilporfirinato Çinko (69) Bileşiğinin Sentezi.....	39
4.7. 5-Etinil-10,20-difenil porfirin (70) Bileşiğinin Sentezi.....	39
4.8. 5-Etinil-10,20-difenilporfirinato Çinko (71) Bileşiğinin Sentezi.....	40
4.9. 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1 <i>H</i> -pirol) (71) Bileşiğinin Sentezi	41
4.10. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol (73) Bileşiğinin Sentezi	41
4.11. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol Bakır (III) (74) Bileşiğinin Sentezi	42
4.12. İkili Porfirin-Korol (75) Bileşiğinin Sentezi	42
4.13. İkili Porfirin-Korol (76) Bileşiğinin Sentezi	43
4.14. 5,15-Dibromo-10,20-difenil porfirin (66) Bileşiğinin Sentezi	43
4.15. 5,15- Bis(trimetilsililetinil)-10,20-Difenil Porfirin (77) Bileşiğinin Sonogashira Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi ile Sentezi.....	44
4.16. 5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-Difenilporfirinato Çinko (78) Bileşiğinin Sentezi	44
4.17. 5,15-Dietinil-10,20-difenil Porfirin (79) Bileşiğinin Sentezi	45
4.18. 5,15-Dietinil-10,20-Difenil Porfirinato Çinko (80) Bileşiğinin Sentezi.....	45
4.19. Üçlü Korol-Porfirin-Korol (81) Bileşiğinin Sentezi.....	46
4.20. Üçlü Korol-Porfirin-Korol (82) Bileşiğinin Sentezi.....	47

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	48
5.1. Etin Köprüsü ile Bağlanmış İkili Porfirin-Korol Bileşiklerinin Sentezi.....	48
5.2. Etin Köprüsü ile Bağlanmış Üçlü Porfirin-Korol Bileşiklerinin Sentezi.....	74
5.3. Sentezlenen Hibrit Bileşiklerinin Foto Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	85
5.3.1. Absorpsiyon Spektrumları.....	85
5.3.2. Emisyon Spektrumları.....	93
5.3.2.1.Dexter Enerji Transfer.....	96
5.3.2.2.Förster Rezonans Enerji Transferi (FRET)	96
5.3.2.3.Işıklı İndüklenmiş Elektron Transferi	97
5.5. Floresans Kuantum Verimlerinin ve Yaşam Sürelerinin Hesaplanması	99
6. SONUÇLAR.....	102
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Prol (1), porfin (2) ve porfirin bileşiklerinde farklı karbon atomları	2
Şekil 2. Simetrik (3) ve asimetrik (4) porfirin yapılarına örnekler.....	3
Şekil 3. Porfirinler için Fischer numaralandırması.....	4
Şekil 4. Porfirinler için IUPAC numaralandırması	4
Şekil 5. Porfirinlerin adlandırılmasıyla ilgili örnekler	4
Şekil 6. Genişletilmiş porfirin bileşiklerine örnekler	5
Şekil 7. Porfisen bileşiğinin yapısı	6
Şekil 8. İzomerik porfirin yapılarına örnekler.....	6
Şekil 9. Daraltılmış porfirin analogları	7
Şekil 10. Porfin, korrin ve korol bileşiklerinin yapısı	8
Şekil 11. mezo-Süstitüe korol bileşikleri.....	8
Şekil 12. Porfirin – saffirin hibrit yapısı ve enerji transferi	21
Şekil 13. Heterobimetalik porfirin-korol hibrit yapıları.....	26
Şekil 14. İkili Porfirin–C ₆₀ fulleren bileşiği	28
Şekil 15. Boya duyarlı güneş pillerinin temel yapısı	30
Şekil 16. Rutenyum içeren boya komplekslerine örnekler	31
Şekil 17. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan bazı porfirin bileşikleri	32
Şekil 18. Benzotiazol içeren porfirin bileşikleri	32
Şekil 19. 62 No'lu bileşiğe ait ¹ H NMR spektrumu (Çözücü:CDCl ₃).....	49
Şekil 20. 62 Nolu bileşiğe ait ¹³ C NMR spektrumu (Çözücü: CDCl ₃)	49
Şekil 21. 63 Nolu bileşiğe ait ¹ H NMR spektrumu (Çözücü CDCl ₃).....	50
Şekil 22. 63 Nolu bileşiğe ait ¹³ C NMR spektrumu (Çözücü CDCl ₃)	51

Şekil 23. 64 Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3).....	53
Şekil 24. 64 Nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)	53
Şekil 25. 67 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)	56
Şekil 26. 67 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	56
Şekil 27. 69 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)	58
Şekil 28. 69 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	58
Şekil 29. 70 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)	60
Şekil 30. 70 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	60
Şekil 31. 71 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF).....	61
Şekil 32. 71 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF)	61
Şekil 33. 72 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)	63
Şekil 34. 72 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	63
Şekil 35. 73 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)	65
Şekil 36. 74 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)	68
Şekil 37. 74 nolu bileşiğe ait ^1H - ^1H COSY spektrumu (Çözücü CDCl_3)	69
Şekil 38. 75 Nolu ikili porfirin-korol bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)	72
Şekil 39. 76 Nolu ikili porfirin-korol bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)	73
Şekil 40. 76 nolu ikili porfirin-korol bileşiğine ait ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu.....	74
Şekil 41. 66 Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	76
Şekil 42. 77 no'lu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)	77
Şekil 43. 77 no'lu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	78
Şekil 44. 78 Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	79
Şekil 45. 79 Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3).....	81
Şekil 46. 80 Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF).....	81
Şekil 47. 81 Nolu üçlü korol-porfirin-korol yapısına ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF).....	83

Şekil 48. 81 Nolu üçlü korol-porfirin-korol bileşiğine ait ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu	84
Şekil 49. 82 nolu üçlü korol-porfirin-korol yapısına ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF).....	85
Şekil 50. Porfirin bileşiklerinin UV-görünür bölge spektrumları	86
Şekil 51. Gouterman'ın 'dört orbital' modeline göre enerji seviyeleri	86
Şekil 52. İkili porfirin-korol bileşiği 75'in başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: CHCl_3 , M: 5×10^{-5}).....	88
Şekil 53. İkili porfirin-korol bileşiği 76'nın başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: CHCl_3 , M: 5×10^{-5}).....	90
Şekil 54. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği 81'in başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: CHCl_3 , M: 5×10^{-5}).....	91
Şekil 55. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği 82'nin başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: THF, M: 5×10^{-5})	92
Şekil 56. İkili porfirin-korol (75) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420 \text{ nm}$, CHCl_3) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)	93
Şekil 57. İkili porfirin-korol (76) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420 \text{ nm}$, CHCl_3) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)	94
Şekil 58. Üçlü porfirin-korol (81) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420 \text{ nm}$, CHCl_3) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)	95
Şekil 59. Üçlü porfirin-korol (82) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420 \text{ nm}$, THF) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)	95
Şekil 60. Dexter enerji transfer mekanizmasının şematik gösterimi.....	96
Şekil 61. Förster enerji değişim mekanizmasının şematik gösterimi.....	97
Şekil 62. Oksidatif elektron transferi (a) ve indirgeyici elektron transferi (b) nin şematik gösterimi.....	97
Şekil 63. Amit köprüsü içeren ikili porfirin-korol alıcı-verici sistemi	98
Şekil 64. Çinko Porfirin ve korol bakır kompleksleri ile meydana gelen ikili hibrit yapısı	98

Şekil 65. Çinko porfirin-bakır korol verici-alıcı konjuge sistemi	99
Şekil 66. 75 ve 76 nolu ikili porfirin-korol bileşikleri.....	102
Şekil 67. 81 ve 82 nolu üçlü korol-porfirin-korol bileşikleri	102

ŞEMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şema 1. Korol eldesi üzerine ilk sentetik çalışma	9
Şema 2. 5,10,15-tris(pentaflorofenil)korol bileşiğinin sentezi	10
Şema 3. Ruthemund tepkimesi ile A ₃ tipi korol sentezi	11
Şema 4. TFA katalizli A ₃ tipi korol sentezi	12
Şema 5. Aldehit ve pirolün kondenzasyonu ile korol sentezi	12
Şema 6. <i>cis</i> -A ₂ B korol sentezi	13
Şema 7. Dipirolmetan ve aldehitin asit katalizörlüğünde yükseltgenmesi ile <i>trans</i> -A ₂ B korol eldesi	14
Şema 8. Su-metanol çözeltisi içerisinde <i>trans</i> -A ₂ B korol sentezi	15
Şema 9. Bortriflorür katalizörlüğünde <i>trans</i> -A ₂ B korol sentezi	15
Şema 10. [2+2] Halkalaşma tepkimesi ile <i>trans</i> -A ₂ B korol sentezi	16
Şema 11. <i>N</i> -Tosil imin bileşikleri kullanılarak <i>trans</i> -A ₂ B korol sentezi	17
Şema 12. Dipirolmetan dikarbinol yapısı ile ABC tipi korol sentezi	18
Şema 13. Yer değiştirme tepkimesi ile ABC tipi korol sentezi	19
Şema 14. Porfirin-heksafirin hibrit yapısı	20
Şema 15. İkili ve üçlü porfirin-BODIPY hibrit yapıları	22
Şema 16. Porfirin–korol ikili hibrit yapısının sentezi	23
Şema 17. Üçlü ve ikili porfirin-korol hibrit yapılarının sentezi	24
Şema 18. Zn(II) porfirin – Cu(III) korol ikili ve üçlü hibrit yapıları	25
Şema 19. İkili porfirin-korol hibrit yapılarının retrosentez planı	34
Şema 20. Üçlü korol-porfirin-korol hibrit yapılarının retrosentez planı	35
Şema 21. Di(1- <i>H</i> -pirol-2-il)metan bileşiğinin sentezi	48

Şema 22. 5,15-Difenil porfirin bileşğinin sentezi	52
Şema 23. 5,15-Difenil porfirinin bromlanma tepkimesi	54
Şema 24. 5-Trimetilsililetinil-10,20-difenil porfirin bileşğinin sentezi	55
Şema 25. 5-Trimetilsililetinil-10,20-difenil porfinato çinko bileşğinin sentezi	57
Şema 26. Etinil grubu içeren porfirin bileşiklerinin sentezi	59
Şema 27. 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1- <i>H</i> -pirol) bileşğinin sentezi	62
Şema 28. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenil korol bileşğinin sentezi	64
Şema 29. İkili Porfirin-Korol Sentez Çalışmaları	66
Şema 30. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol bakır (III) bileşğinin sentezi.....	67
Şema 31. Etinil köprüsü ile bağlanmış ikili porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi .	70
Şema 32. Sonogashira kenetlenme tepkimesi mekanizması.....	71
Şema 33. 5,15-Dibromo-10,20-difenil porfirin bileşğinin sentezi	75
Şema 34. 5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenil porfirin bileşğinin sentezi	76
Şema 35. 5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenilporfinato çinko bileşğinin sentezi ..	78
Şema 36. 5,15-Dietinil-10,20-difenil porfirin ve 5,15-dietinil-10,20-difenilporfinato çinko bileşğinin sentezi	80
Şema 37. Etin köprüsü ile bağlanmış üçlü korol-porfirin-korol bileşiklerinin sentezi .	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1. İkili porfirin-korol bileşiği 75'in ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri.....	89
Çizelge 2. İkili porfirin-korol bileşiği 76'nın ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri	90
Çizelge 3. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği 81 ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri	91
Çizelge 4. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği 82 ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri	93
Çizelge 5. Sentezlenen ikili ve üçlü porfirin-korol bileşiklerine ait fotofiziksel özellikler	101

KISALTMALAR

AcOH:	Asetik asit
DCM:	Diklorometan
DDQ:	2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DIPEA:	<i>N,N</i> -diizopropiletilamin
DMF:	Dimetilformamit
DMSO:	Dimetil sülfoksit
e.n.:	Erime noktası
Et ₃ N:	Trietilamin
EtOH:	Etanol
FT-IR:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HOMO:	En yüksek enerjili dolu orbital
HRMS:	Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi
IUPAC:	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LUMO:	En düşük enerjili boş orbital
MeOH:	Metanol
NBS:	<i>N</i> -bromo süksinimit
nm:	Nanometre
NMR:	Nükleer manyetik rezonans
o.s.:	Oda sıcaklığı
Ph:	Fenil
<i>p</i> -kloranil:	Tetrakloro-1,4-benzokinon
R _f :	Alıkonma faktörü
TBA:	Tetrabütil amonyum
TBAF:	Tetrabütil amonyum florür
TFA:	Trifloroasetik asit
THF:	Tetrahidrofuran
UV/GB:	Mor ötesi / görünür bölge

1.GİRİŞ

Porfirinler ve porfirin türevleri doğada birçok yaşamsal yapıda bulunan oldukça önemli bileşiklerdir. Metallerle kompleks oluşturabilen porfirin bileşikleri hemoglobin, miyoglobin, klorofil, B₁₂ vitamini gibi hayati önem taşıyan birçok yapıyı meydana getirirler. Bu önemli işlevlerinin yanında porfirin ve porfirin türevi bileşiklerin yapay fotosentez, boya duyarlı güneş pilleri, foto dinamik terapi, katalizör ve sensör uygulamaları gibi pek çok uygulama alanı bulunmaktadır.

Korol bileşikleri porfirin türevleri arasında daraltılmış porfirinler sınıfında kendisine yer bulan en önemli yapılardır. Sentetik yollarla elde edilen korol makro halkası doğal bileşiklerde indirgenmiş 'korrin' yapısında bulunur ve porfirinlere göre daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip metallerle kompleks oluşturabilme, daha yüksek N-H asitliğine sahip olma ve yüksek floresans özellikleri gibi birçok üstünlüğe sahip olması nedeniyle üzerinde yoğun çalışmaların yürütüldüğü bir bileşiktir.

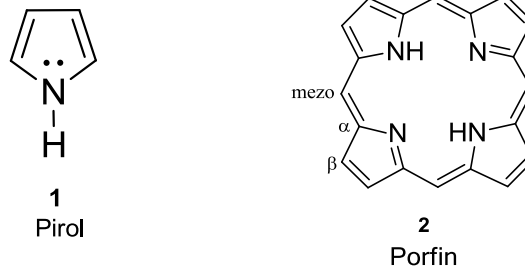
Porfirin, doğal klorofil pigmentine olan benzerliği nedeniyle yapay fotosentez sistemlerinde en çok tercih edilen foto duyarlayıcı yapıdır. Porfirin ve porfirin türevi makro halkalı bileşiklerin tek bir yapıda bir araya getirilmesiyle elde edilen bileşikler yapay fotosentez sürecinde gerçekleşen enerji aktarımı için iyi bir alıcı-verici sistemi meydana getirmektedirler ve bu nedenle porfirin ve türevlerini içeren hibrit yapılarına duyulan ilgi giderek artmaktadır. Aynı zamanda porfirin ve analogları kararlılıklarının yüksek olması, düşük toksisiteleri ve uygun redoks özellikleri nedeniyle üçüncü nesil güneş pillerinde boya maddesi olarak tercih edilen yapılardır.

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında porfirin ve korol yapıları etin köprüleri ile bir araya getirilerek ikili ve üçlü porfirin-korol bileşikleri elde edilmiştir. Çalışma kapsamında gerek ikili gerekse üçlü yapının sentezinde porfirin ve korol bileşiklerinin *mezo* pozisyonları üzerinden etin köprüsü vasıtası ile bağlanma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada hem metal içermeyen serbest porfirin yapısı hem de çinko metali içeren metaloporfirinler ile bakır-korol kompleksi kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen yapıların spektroskopik özellikleri incelenerek yapılar arasında enerji aktarımının gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmış ve enerji aktarımında porfirin yapısının verici, korol yapısının ise alıcı olarak davrandığı anlaşılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

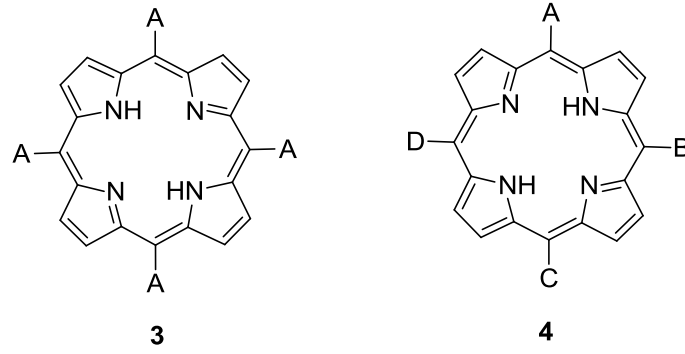
2.1. Porfirin Bileşikleri ve Özellikleri

Porfirin bileşiklerinin temel yapı taşı pirol **(1)** halkasıdır. Porfirinler dört pirolik halkasının metilen (-CH=) köprüleri ile birbirine bağlanmaları sonucunda meydana gelir. Sübstituent içermeyen en basit porfirin yapısı porfin **(2)** olarak adlandırılır. Porfirin bileşiklerinde köprübaşı kuantarner karbonlar α - karbonları, pirol halkası üzerindeki karbonlar β -karbonları ve köprü karbon atomları *mezo*-karbonları olarak adlandırılır (Şekil 1).



Şekil 1. Pirrol **(1)**, porfin **(2)** ve porfirin bileşiklerinde farklı karbon atomları

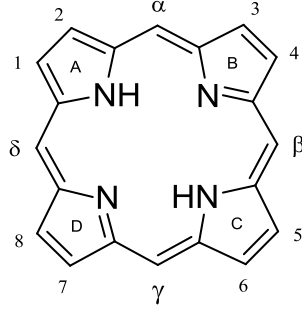
Porfirinler bağlanan yan grubun bağlantı noktasına göre sınıflandırılabilirler. Porfirin halkasında β pozisyonunda bir yan grup bağlı ise β -sübstitüe porfirin olarak adlandırılır. Doğada bulunan porfirin bileşikleri genellikle β -sübstitüe porfirinlerdir. Pirrol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonları üzerinde sübstitüe olmuş gruplar varsa *mezo*-sübstitüe porfirinler olarak adlandırılır. Porfirin bileşiklerinde bulunan sübstituentlerin farklılaşması veya bağlanma pozisyonlarına göre simetrik **(3)** ya da asimetrik **(4)** porfirinler olarak da sınıflandırılabilirler.



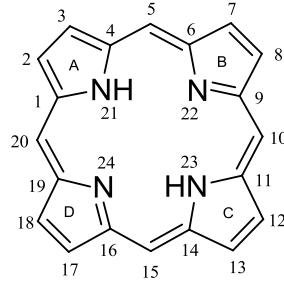
Şekil 2. Simetrik (**3**) ve asimetrik (**4**) porfirin yapılarına örnekler

Porfirin makro halkasında bulunan 22 π elektronunun 18'i konjugasyona katılarak yapının aromatik olmasını sağlar. Aromatik yapı ve konjugasyon nedeniyle porfirinler 400 nm civarında kuvvetli bir absorpsiyon bandına sahiptir. Bu bant B bandı veya Soret bandı olarak adlandırılır. Soret bandının maksimum absorpsiyon dalga boyu, halkaya bağlı olan sübstitüentlerin türüne ve bağlı olan grupların *mezo* veya β pozisyonunda olmasına göre farklılık göstermektedir. Bunun yanında porfirin bileşikleri 480-700 nm aralığında genellikle dört adet zayıf bant verirler. Bu bantlar Q bantları olarak adlandırılır. Q bantlarının şiddeti porfirin halkasının metal içerip içermemesi, bağlı olan sübstitüentlerin türü gibi konularda bilgi verir. Metal içeren porfirin bileşikleri metal iyonu içermeyenlere göre daha simetrik bir yapıya sahip olduğu için Q bantlarının sayısı genellikle dört yerine iki tanedir [1].

Porfirin yapısının adlandırılmasında iki yöntem bulunmaktadır. Bunlardan biri Fischer adlandırması diğeri ise IUPAC adlandırmasıdır. Fischer adlandırmasında, pirol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprüleri α , β , γ ve δ olarak belirtilmektedir (Şekil 3). Porfirin bileşiklerinin sistematik adlandırması ise IUPAC tarafından 1979 yılında geliştirilmiştir ve günümüzde yaygın olarak bu adlandırma kullanılmaktadır. IUPAC tarafından yapılan adlandırmada porfirin temel yapısı üzerindeki tüm atomlar 1'den 24'e kadar numaralandırılmıştır. Numaralandırma soldan sağa doğru yapılmakta olup halka içerisindeki azot atomları en son numaralandırılır (Şekil 4).

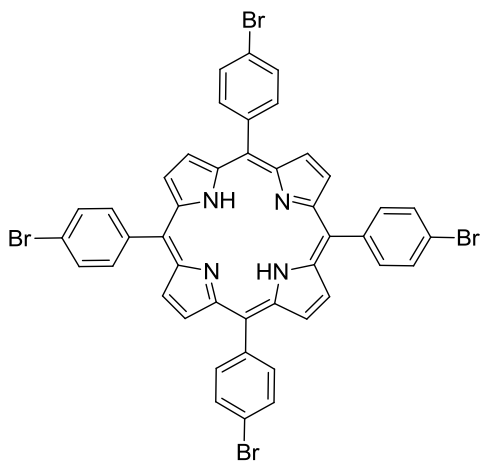


Şekil 3. Porphirinler için Fischer numaralandırması

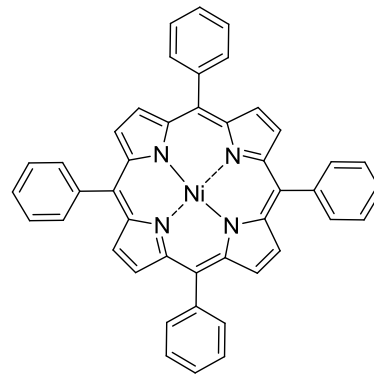


Şekil 4. Porphirinler için IUPAC numaralandırması

Porfirin adlandırılmasında ilk adımda numaralandırma belirtilerek bağlı olan yan grupların yerleri, sayıları ve cinsleri belirtilir ve ardından porfirin kelimesi eklenerek adlandırma tamamlanır. Metal içeren porfirinlerde ise bağlı gruplar belirtildikten sonra farklı olarak porfinato kelimesi getirilerek metalin adı ve yükü eklenir [2]. Porfirin adlandırması için bazı örnekler Şekil 5’de verilmiştir.



5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)-
21,23-dihidroporfirin



5,10,15,20-tetrafenil porfinatonikel(II)

Şekil 5. Porfirinlerin adlandırılmasıyla ilgili örnekler

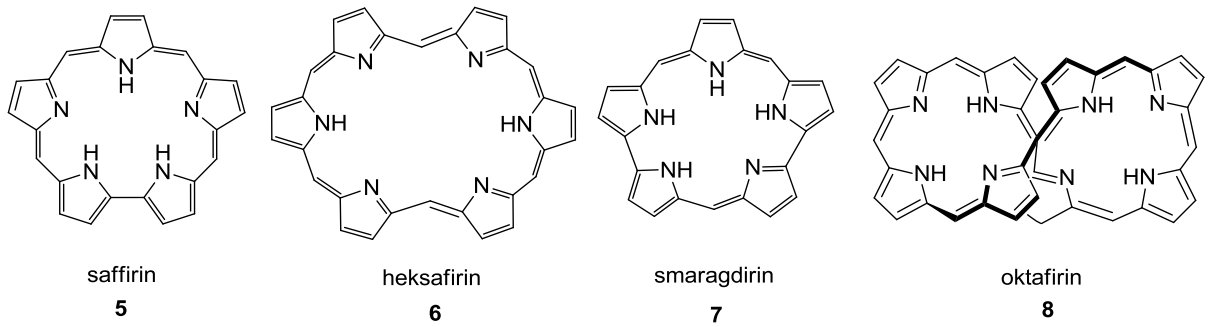
Porfirin halka sistemi içerisinde yer alan azot atomlarının en az birinin metal iyonlarına bağlanması ile metalloporfirin adı verilen bileşikler elde edilir. Mg, Mn, Fe, Cu, Ni, Co ve Zn gibi metallerin iyonlarını içeren metalloporfirinler doğada yaygın olarak bulunurlar. En yaygın metalloporfirinler demir ve magnezyum içerenlerdir. Demir içeren metalloporfirinler hem ya da hemin şeklinde olup hemoglobin, miyogloblin benzeri proteinlerin yapısını meydana getirir. Magnezyum içeren porfirin-metal kompleksleri ise klorofil yapısında yer almaktadır [1].

2.2. Porfirin Türevleri

Porfirin bileşiklerinin analoglarını genişletilmiş, izomerik ve daraltılmış porfirinler olarak üç ana grup altında toplamak mümkündür.

2.2.1. Genişletilmiş ve İzomerik Porfirinler

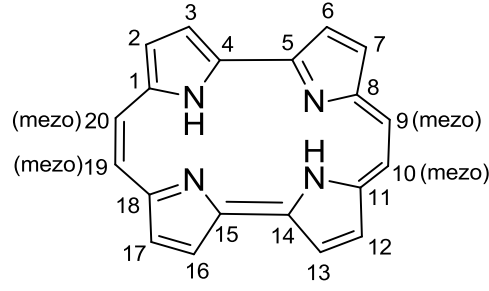
Sessler ve Seidel 2003 yılında genişletilmiş porfirinleri 'pirol, furan, tiyofen ya da diğer heterosiklik alt birimlerin doğrudan ya da dolaylı olarak birbirine bağlanması ile oluşan, makro halkanın en az on yedi atom içermesi sonucu meydana gelen yapılardır' şeklinde tanımlamıştır [3]. Genişletilmiş porfirin kimyası R.B. Woodward'ın tesadüfen saffirin (5) pentapirolik makro halkalı yapısını keşfetmesi ile başlamıştır [4]. Genişletilmiş porfirin bileşikleri adlandırılırken konjugasyona katılan elektron sayısı köşeli parantez içinde, köprü karbonlarının sayısı ise parantez içinde gösterilir. Şekil 6'da verilen heksafirin (6), smaragdirin (7) ve oktafirin (8) bileşikler genişletilmiş porfirin bileşiklerine verilebilecek diğer örneklerdir. Genişletilmiş porfirin bileşiklerinin adlandırılmasına örnek olarak heksafirin (6) bileşiği [26]heksafirin(1.1.1.1.1.1) şeklinde adlandırılmaktadır [5].



Şekil 6. Genişletilmiş porfirin bileşiklerine örnekler

İzomerik porfirin terimi kapalı formülü $C_{20}H_{14}N_4$ olan porfirin türevlerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Porfirin izomerleri üzerindeki çalışmalar porfirinin bir izomeri

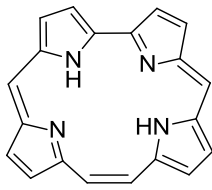
olan porfisenin **(9)** 1986 yılında Vogel ve arkadaşları tarafından sentezlenmesi ile başlamıştır (Şekil 7) [6].



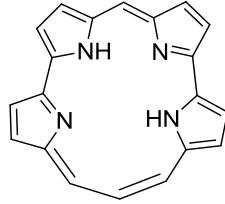
9
porfisen

Şekil 7. Porfisen bileşiğinin yapısı

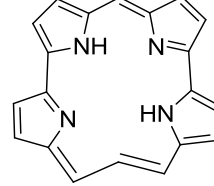
Porfirin izomerleri üzerine çalışmalar yoğun olmasa da bu tarihten itibaren devam etmiş ve Şekil 8'de verilen diğer izomerik yapıların **(10-13)** sentezi gerçekleştirilmiştir [7].



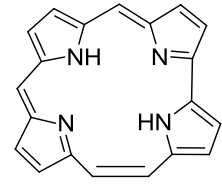
korrifen
10



Z-izoporfisen
11



E-izoporfisen
12



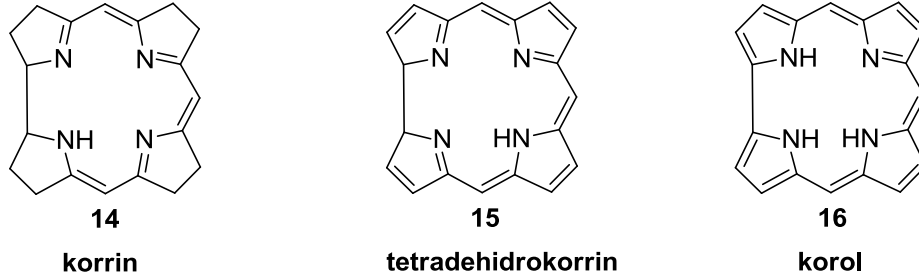
hemiporfisen
13

Şekil 8. İzomerik porfirin yapılarına örnekler

2.2.2. Daraltılmış Porfirinler

Daraltılmış porfirin analogları genellikle, porfirin makro halkasında bir mezo karbonunun eksik olmasına bağlı olarak halka daralmasına uğramış yapılardır. Korrin **(14)**, tetradehidrokorin **(15)** ve korol **(16)** bileşikleri bazı daraltılmış porfirin analoglarına örnek gösterilebilir (Şekil 9). Daraltılmış porfirin bileşikleri üzerindeki çalışmaların B₁₂ vitamininin yapısının aydınlatılması ile başladığı söylenebilir. Korrin

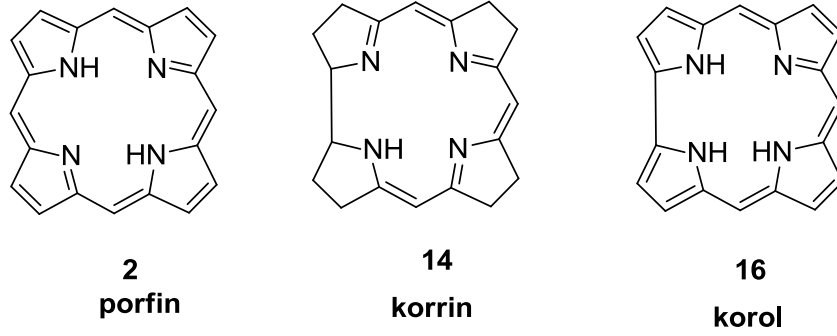
yapısı B₁₂ vitamininin kromofor grubudur ve bu yapının aydınlatılması ile birlikte daraltılmış porfirin türevleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [8]. Güncel literatür bilgileri incelendiğinde ise daraltılmış porfirin bileşikleri üzerine yapılan çalışmaların büyük bir bölümü korrin bileşiklerine göre kararlılığı daha yüksek olan ve sentetik olarak eldesi daha kolay olan korol (**16**) bileşiklerini kapsamaktadır [9].



Şekil 9. Daraltılmış porfirin analogları

2.3. Korol Bileşikleri

Korol tetrapirolik makro halkalı yapısı adını B₁₂ vitamininin yapısında bulunan ve bir kobalt kompleksi olan korrinden almaktadır [10]. Korollar doğrudan bağlanmış iki pirol halkası içeren ve halka içerisinde 18 π elektronun konjugasyona katıldığı makro halkalı tetrapirolik yapılardır. Porfirin makro halkasına oldukça benzeyen korol bileşikleri, porfirine kıyasla daha küçük bir makro halka boşluğuna ve C_{2v} simetrisine sahiptir (Şekil 10). Korol bileşiklerinin en önemli özelliği halka içerisinde üç proton bulundurması nedeniyle oksidasyon basamağı yüksek metallerle trianyonik ligand olarak kompleks oluşturabilmesidir. Benzer porfirinoidlere göre daha yüksek N-H asitliğine sahip olması ve yüksek floresans seviyesi de diğer önemli özellikleridir [11].

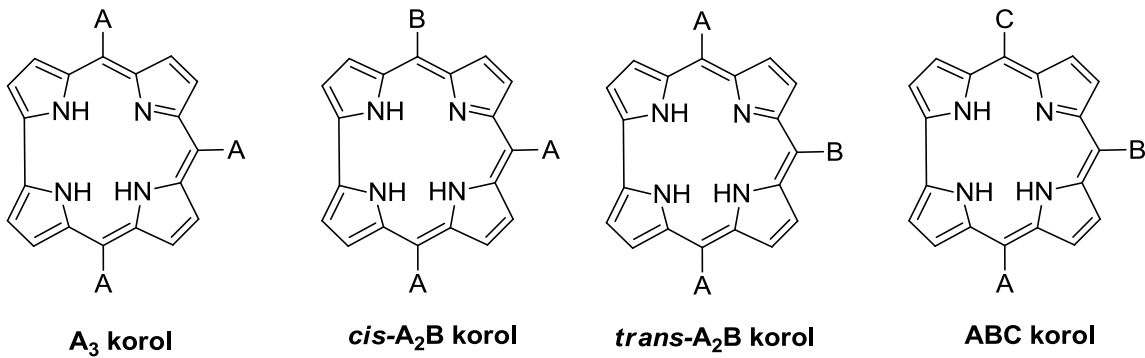


Şekil 10. Porfin, korrin ve korol bileşiklerinin yapısı

Korol kimyasının tarihi 1960'larda başlamış olmasına rağmen yaklaşık 30 yıl çalışmalar çok sınırlı kalmıştır. 1999 yılında Gross ve çalışma grubu tris(pentaflorofenil)korol bileşiğinin sentezini çözücü içermeyen bir yöntem kullanarak gerçekleştirmiş ve %11 verim elde etmiştir [12]. Bu çalışma korol kimyası için önemli bir hamle olmuştur. Aynı zamanlarda Paolesse [13] ve Gryko [14] ayrı ayrı Ruthemund reaksiyonu ile korol sentezini aldehit ve dipirolmetan bileşiklerinin kondenzasyonu ile rapor etmiştir. Bu çalışmaların ardından korol kimyasına olan ilgi artmış ve korol bileşikleri hakkındaki yayın sayısı her geçen gün artış göstermiştir.

Son 10 yılda korol bileşiklerinin porfirinoidler arasında önemli bir yere gelmesinin nedeni; koordinasyon kimyasının zenginliği, reaktivitesi ve foto fiziksel özellikleridir. Bu özellikleri konjuge sistemlerde foto aktif ve elektro aktif yapıtaşları olarak kullanılmasını sağlamaktadır [15].

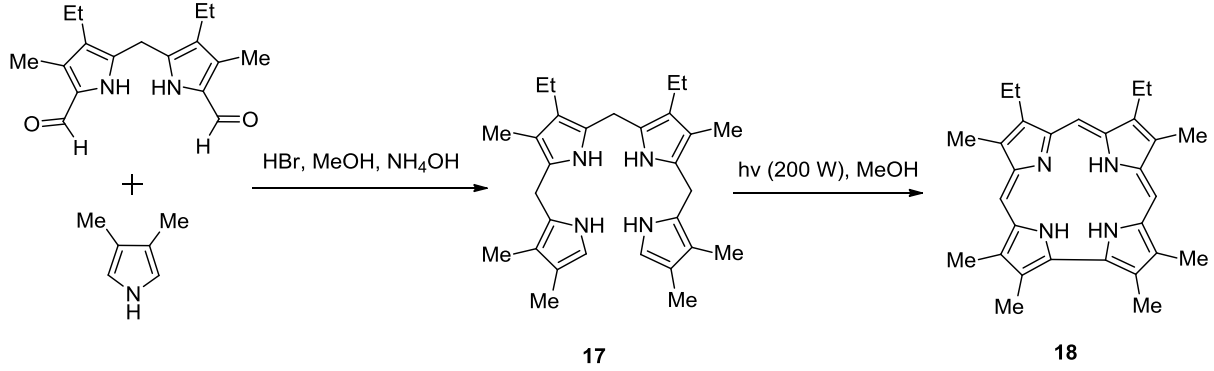
Korol bileşikleri genellikle *mezo* süstitüe olarak sentezlenmektedir. Korollar, *mezo* pozisyonundaki bağlı olan grupların sayısı ve cinsine göre adlandırılmaktadır. *mezo*-Süstitüe korollar için A_3 korol, *cis*- A_2B korol, *trans*- A_2B korol ve ABC korol yapıları farklı korol bileşiklerine örnek gösterilebilir (Şekil 11).



Şekil 11. mezo-Süstitüe korol bileşikleri

2.3.1. Korol Bileşiklerinin Sentezi

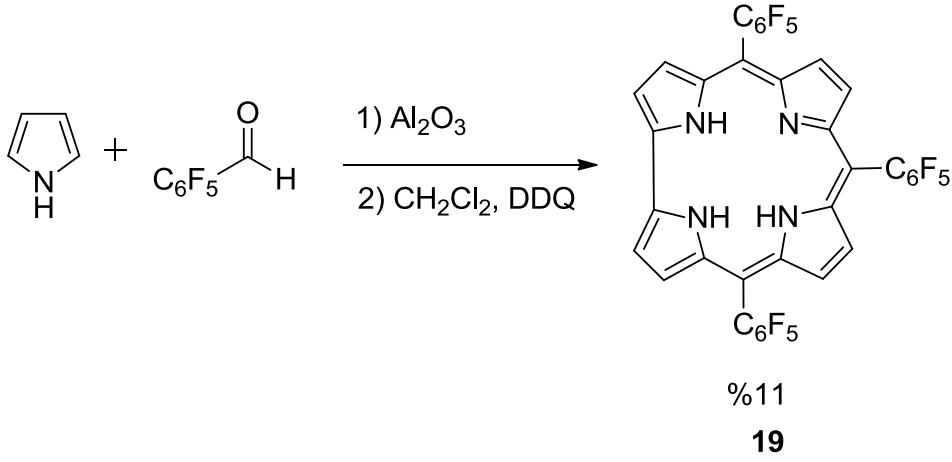
Korol makro halkası ilk kez 1965'de Johnson ve Kay tarafından sentezlenmiştir (Şema 1). Sentez çalışmasında ilk olarak **17** nolu tetrapirolik yapı elde edilmiş daha sonra bu yapının metanol içerisinde 200 watt'lık tungsten lamba kullanılarak 10 dakika yükseltgenmesi ile **18** nolu korol bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir [16].



Şema 1. Korol eldesi üzerine ilk sentetik çalışma

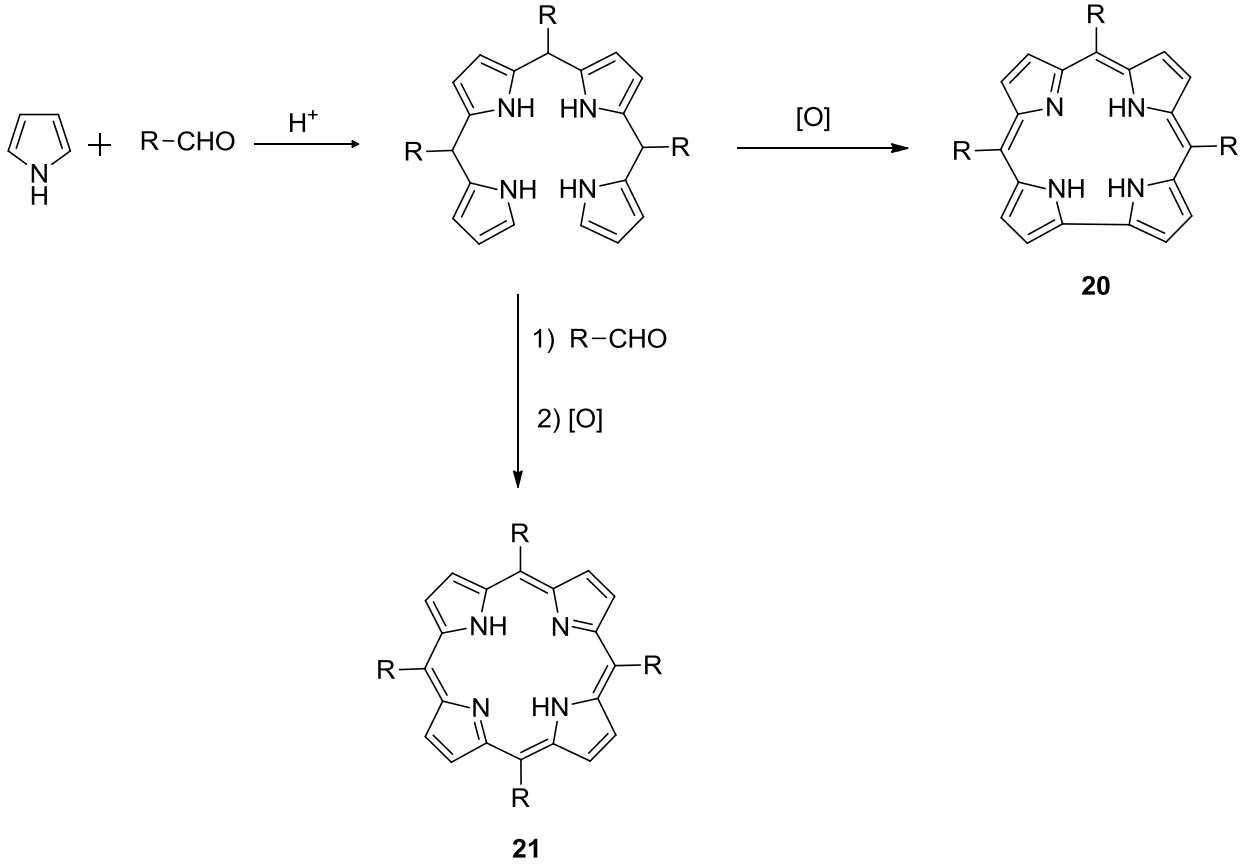
2.3.1.1. A₃-Tipi Korol Bileşiklerinin Sentezi

A₃-tipi korol bileşiklerinin sentezi için aldehit ve pirolün reaksiyona sokulduğu dört farklı prosedür önerilmiştir. Gross ve arkadaşları tarafından 1999 yılında önerilen ilk yöntemde aldehit ve pirol alüminyum oksit ile ısıtılıp DDQ ile yükseltgenerek **19** nolu 5,10,15-tris(pentaflorofenil)korol bileşiğinin sentezi %11 verimle gerçekleştirilmiştir (Şema 2). Bu yöntemde yalnızca güçlü elektron çekici aldehitler kullanılabilir [12].



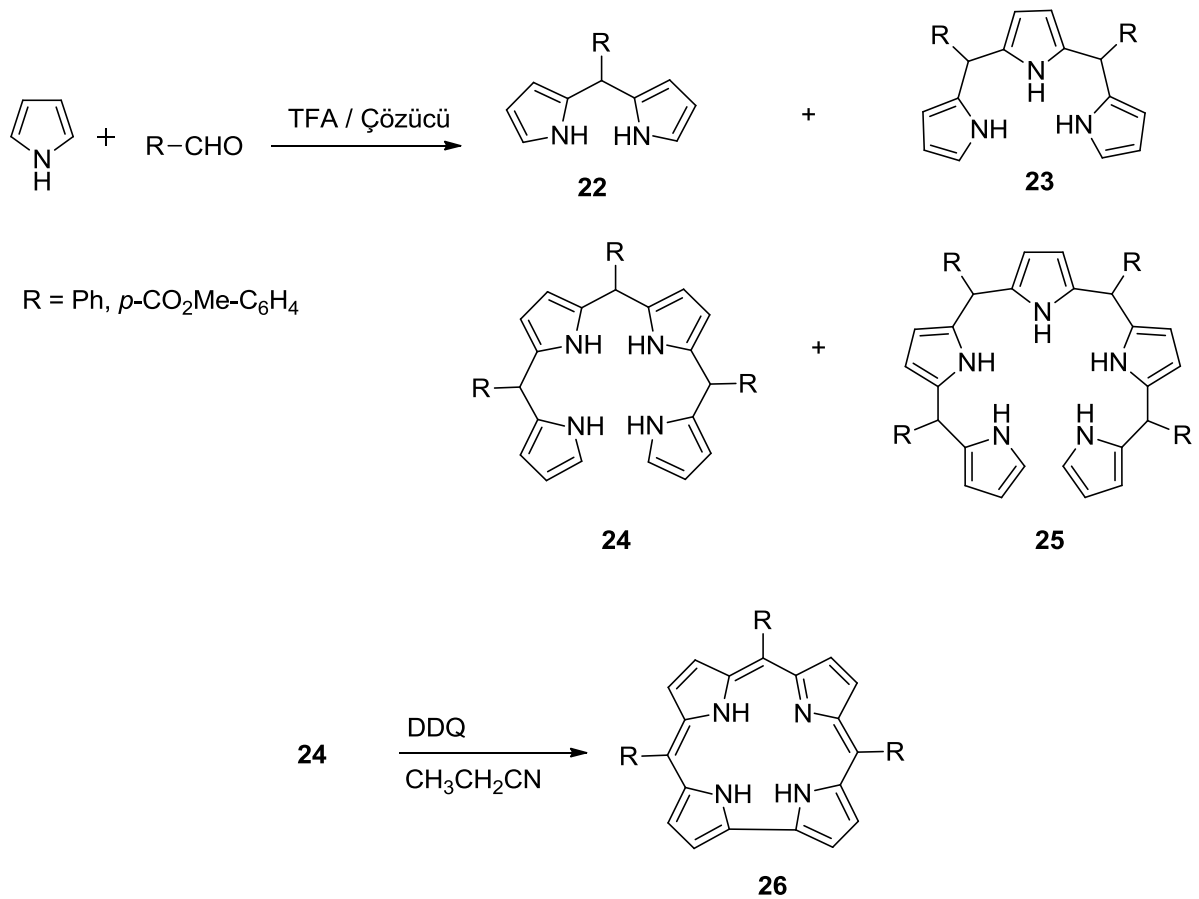
Şema 2. 5,10,15-tris(pentaflorofenil)korol bileşığının sentezi

2001 yılında Paolesse ve arkadaşları Ruthemund yöntemini kullanarak A₃ korol sentezi gerçekleştirmiştir (Şema 3). Ruthemund kondenzasyon tepkimesi, pirol ve aldehitten mezo-tetraporfirinlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaksiyonda pirolün fazlası kullanılarak korol bileşiklerinin sentezi sağlanmıştır. Pirol:aldehit oranı 1:1 den 3:1'e değiştirilerek korol miktarında dikkate değer bir değişim elde edilmiştir. Yapılan çalışmada aldehit ve pirolün tepkimesi ile meydana gelen tetrapirolik yapının tetrakloro-*p*-benzokinon (*p*-kloranil) gibi bir yükseltgen ile yükseltgenmesi sonucunda **20** nolu korol bileşiği meydana gelmiştir ve tepkime süresinde önemli bir azalma görülmüştür. Ancak bu yöntem sterik engelli aldehitler kullanıldığında başarıya ulaşamamaktadır. Bunun yanı sıra bu yöntemde önemli miktarda porfirin yan ürünü **21** meydana gelmektedir [17].



Şema 3. Ruthemund tepkimesi ile A₃ tipi korol sentezi

Lee ve çalışma grubunun 2000 yılında yaptığı çalışmada aldehit ve pirolün trifloro asetik asit katalizli reaksiyonu ile DDQ varlığında korol sentezi gerçekleştirilmiştir (Şema 4). Çalışmada ilk aşamada aldehit ve pirolün kondenzasyonu ile **24** nolu tetrapirrolmetan bileşiği elde edilmiştir. Bu aşamada tepkime ortamında dipirrolmetan **22**, tripiran **23** ve pentapiran **25** gibi birçok ürün de oluşmaktadır. Bu ürünlerin saflaştırılması yöntemde karşılaşılan en büyük problemdir. İkinci aşamada elde edilen tetrapiran **24** bileşiğinin DDQ ile yükseltgenmesi sonucunda **26** nolu korol bileşiği elde edilmiştir. Bu aşamada çeşitli çözücüler ve anorganik katkı maddelerinin tepkime verimine etkisi incelenmiştir. Örneğin diklorometan kullanıldığında %16 verim elde edilirken metanol gibi protik bir çözücü ile çalışıldığında %6 gibi düşük bir verim elde edilmiştir. Çalışmada çözücü olarak propionitril kullanıldığında ise verim %65'e kadar çıkmıştır [18].



Şema 4. TFA katalizli A₃ tipi korol sentezi

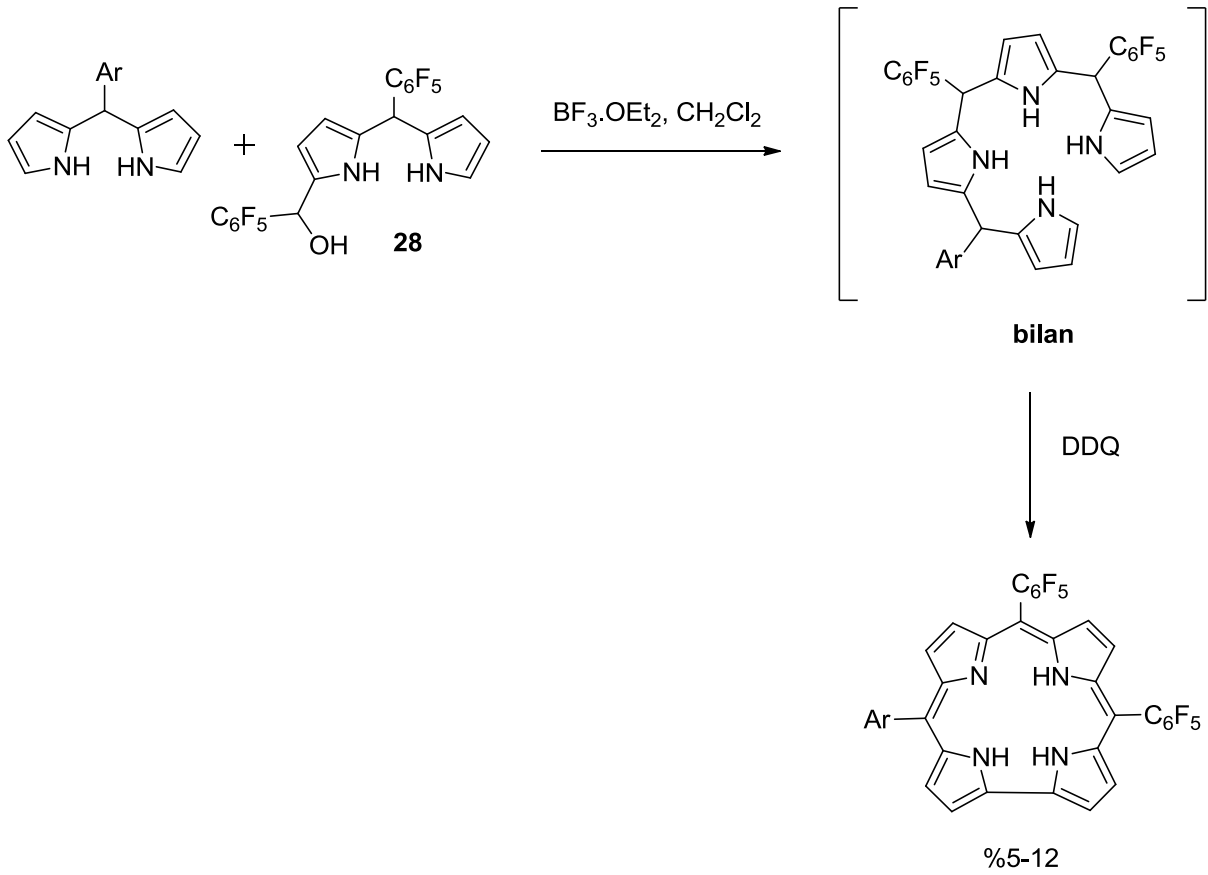
Gryko ve çalışma grubu Lee'nin yöntemini geliştirerek daha yüksek verimli bir metot haline getirmek için çalışmalar yürütmüşlerdir (Şema 5). Lee ve çalışma grubunun yönteminde tetrapirolik yapının saflaştırılması ve toksik nitril bileşiklerinden kaynaklanan problemlerin giderilmesi üzerine çalışılmıştır. Aldehit ve pirolün trifloroasetik asit ve DDQ varlığında doğrudan kondenzasyonu ile ılımlı reaksiyon koşullarında, %7 ile %21 arasında değişen verimlerle **27** nolu A₃-tipi korol bileşiğinin sentezini gerçekleştirilmiştir [19].



Şema 5. Aldehit ve pirolün kondenzasyonu ile korol sentezi

2.3.1.2. *cis*-A₂B Korol Bileşiklerinin Sentezi

Literatürde *trans*-A₂B ve A₃ tipi korol bileşikleri hakkında birçok çalışma bulunmasına rağmen *cis*-A₂B korol bileşikleriyle ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. 2015 yılında Osuka ve çalışma grubu 5-arildipirolmetan ve monokarbinol dipirolmetan **28** bileşiklerinin [2+2] kondenzasyon tepkimesinin ardından oluşan bilan ara ürününün yükseltgenmesi sonucunda *cis*-A₂B korol sentezini gerçekleştirmiştir (Şema 6). Meydana gelen bilan yapısı kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve DDQ ilave edilerek yükseltgenmiştir. Yapılan işlemler sonucunda yaklaşık %10 verimle *cis*-A₂B korol elde edilmiştir [20].

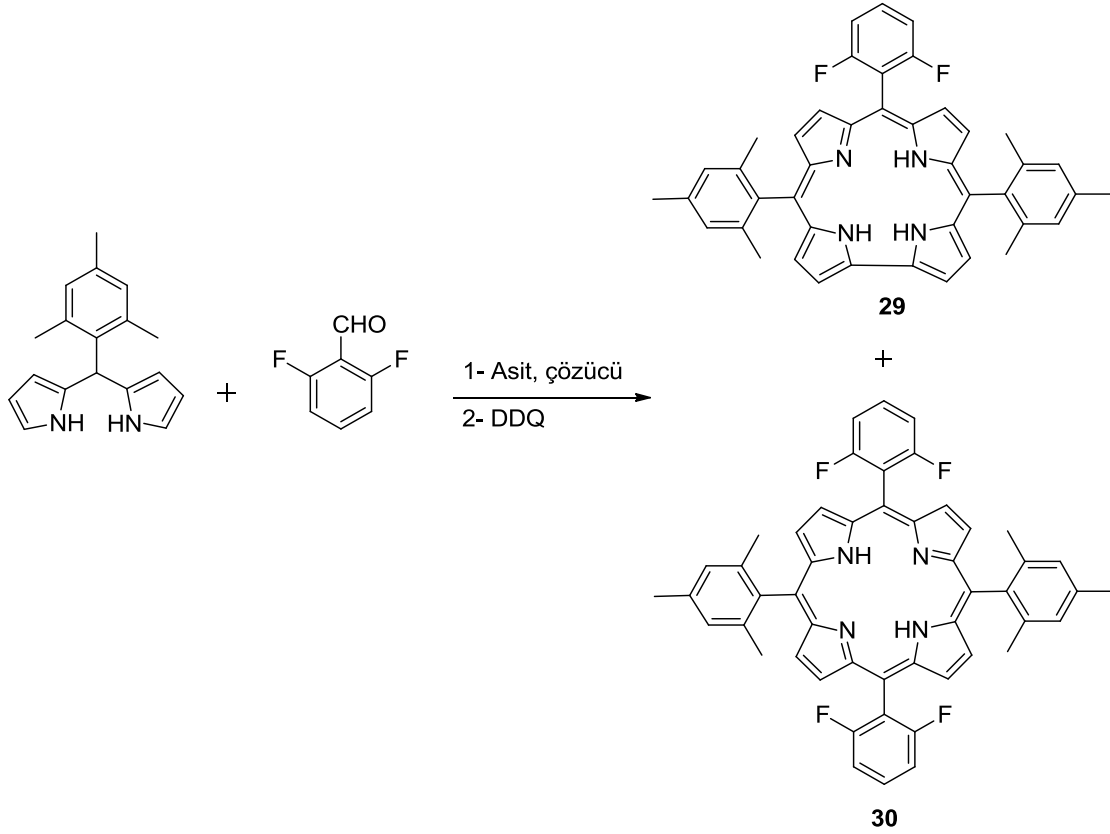


Şema 6. *cis*-A₂B korol sentezi

2.3.1.3. *trans*-A₂B Korol Bileşiklerinin Sentezi

trans-A₂B korol bileşiklerinin sentezi birçok çalışma grubu tarafından ilgi görmüş ve incelenmiş bir araştırma konusudur. Gryko ve grubu 2001 yılında dipirolmetan ve aldehitin asit katalizörlüğünde yükseltgenmesiyle **29** nolu *trans*-A₂B korol bileşiğinin sentezini gerçekleştirmiştir. Bu sentez yönteminde yan ürün olarak **30** nolu *trans*-

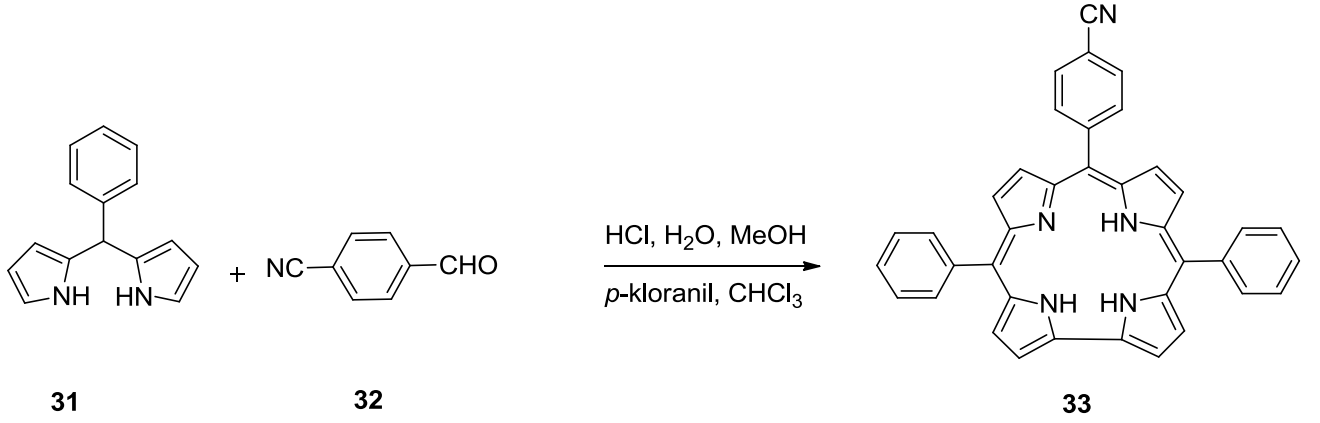
A_2B_2 porfirin bileşiği de oluşmaktadır (Şema 7). Çalışmada korol eldesi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla asit türü ve miktarındaki değişim, çözücü türü gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Buna göre en yüksek verim %22 olup çözücü olarak diklorometan kullanıldığında elde edilmiştir. Ayrıca asit olarak TFA kullanıldığında yan ürün olarak meydana gelen porfirin miktarı en düşük seviyede kalmıştır [21].



Şema 7. Dipirolmetan ve aldehitin asit katalizörlüğünde yükseltgenmesi ile *trans*- A_2B korol eldesi

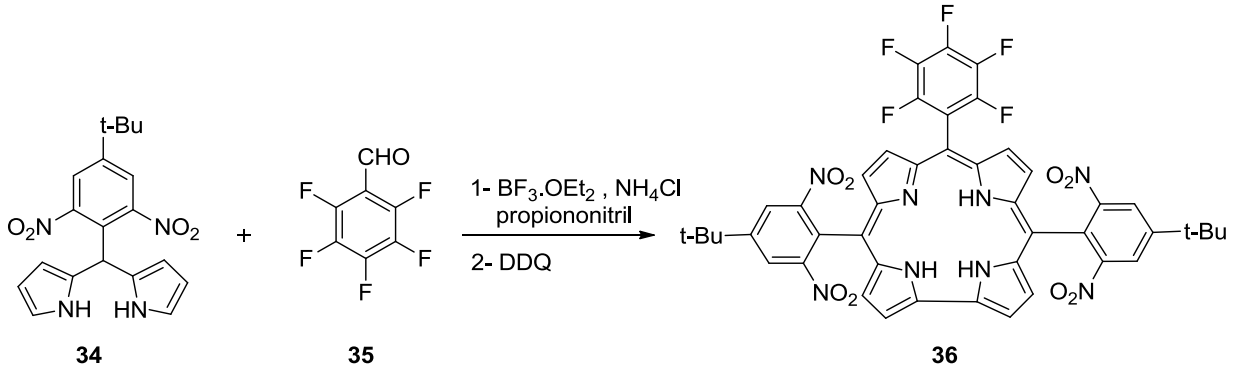
Gryko ve grubunun 2006 yılında yaptıkları çalışmada 5-fenildipirolmetan (**31**) ve 4-siyanobenzaldehit (**32**) bileşiklerinin hidroklorik asit varlığında, metanol-su çözeltilisi içerisinde gerçekleştirilen tepkimesi ve ardından meydana gelen bilan yapısının *p*-kloranil ile yükseltgenmesi ile %56 verimle **33** nolu *trans*- A_2B korol bileşiğinin sentezi gerçekleştirmişlerdir (Şema 8). Daha önce yapılan çalışmalarda genellikle sterik engelli dipirolmetan bileşikleri kullanılarak iyi verimler elde edilmiş olmasına rağmen 5-fenildipirolmetan (**31**) bileşiği kullanılarak gerçekleştirilen korol sentezinde %6-7 gibi düşük verimler elde edilmiştir. Çalışmada reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

ile elde edilen korol bileşiklerinin verimini artırmak üzerine çalışılmıştır [22].



Şema 8. Su-metanol çözeltisi içerisinde *trans*-A₂B korol sentezi

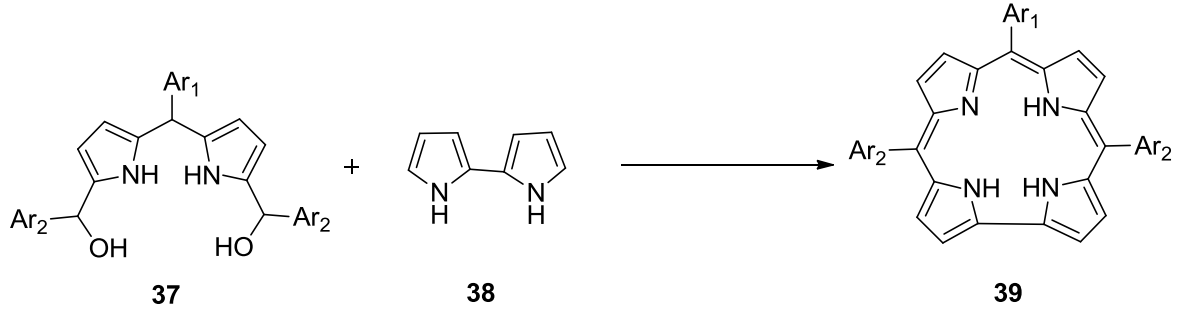
2002 yılında Andrioletti ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada pentaflorobenzaldehit (**35**) ve **34** nolu dipirolmetan bileşiğinin BF₃ katalizli tepkimesi sonucunda **36** nolu *trans*-A₂B korol bileşiği porfirin yan ürünleri oluşmaksızın %24 verimle elde edilmiştir (Şema 9). Çalışmada pentaflorobenzaldehitin (**35**) tercih edilme nedeni; elektronca fakir bir aldehit olması, yüksek reaktivitesi ve simetrisinin A₂B korol sentezi için uygun olmasıdır [23].



Şema 9. Bortriflorür katalizörlüğünde *trans*-A₂B korol sentezi

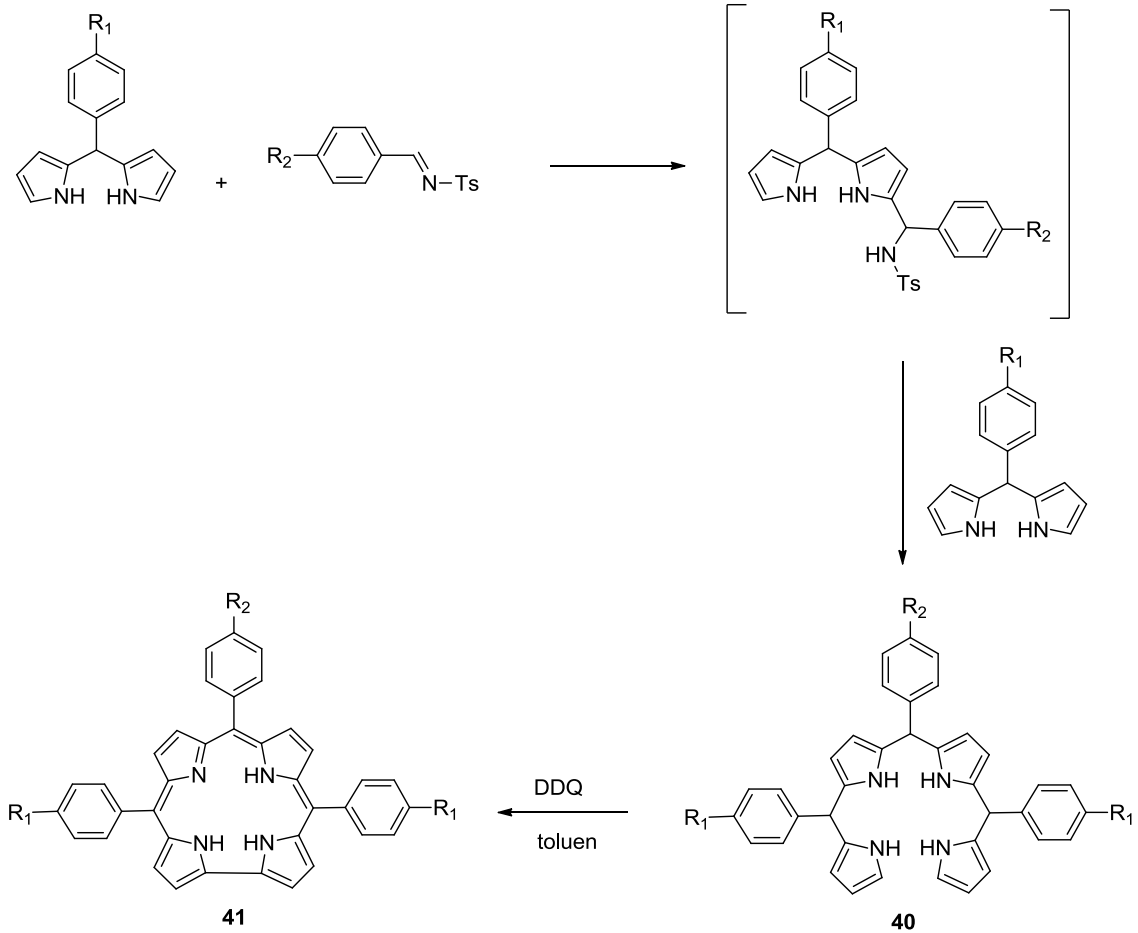
İki adet dipirolik yapı arasında gerçekleşen [2+2] halkalaşma tepkimesi ile gerçekleştirilen *trans*-A₂B korol sentezlerine de literatürde rastlamak mümkündür. Bu yolla gerçekleştirilen korol sentezine bir örnek Collman ve çalışma grubunun 2003 yılında yayınladıkları çalışmadır [24]. Çalışmada **37** nolu dipirolmetan-dikarbinol ve

2,2'-bipirol (**38**) yapılarının bortriflorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen tepkimesiyle **39** nolu *trans*-A₂B korol bileşiğinin sentezi %12 verimle gerçekleştirilmiştir (Şema 10).



Şema 10. [2+2] Halkalaşma tepkimesi ile *trans*-A₂B korol sentezi

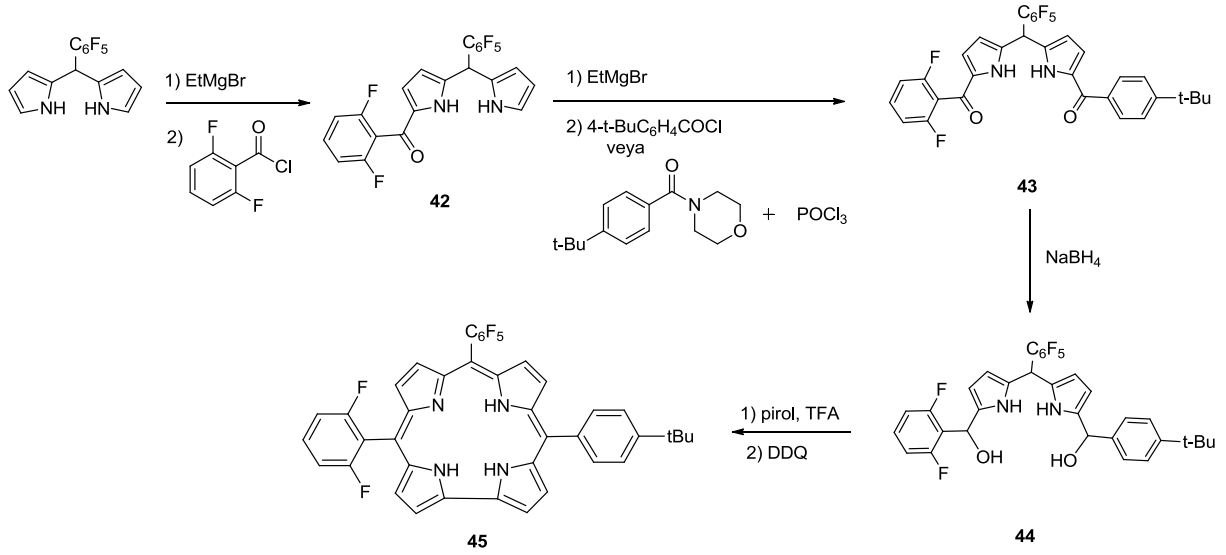
Tetrapiran bileşiklerinin yükseltgenmesi yolu ile korol sentezi yaygın bir yöntemdir. Ünaleröglü ve çalışma grubunun 2015 yılında yaptığı çalışma bu tür sentez yöntemine bir örnektir. Aldehit ile pirol ya da dipirolmetan kondenzasyonu kullanılarak mezo süstitüe triaril korol sentezi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler özellikle zaman alıcı kromotografik ayırma prosedürleri içermektedir. Yapılan çalışmada aldehitler yerine *N*-tosil iminler kullanılarak dipirolmetansülfonamit ara ürünleri üzerinden **40** nolu tetrapiran yapıları %58-75 arasında değişen yüksek verimlerle seçimli olarak sentezlenmiştir. Reaksiyon koşullarının optimizasyonu korol sentezinde en önemli adımdır. Bu nedenle çalışmada çeşitli reaksiyon parametreleri incelenmiş ve %22-53 arasında değişen verimlerle **40** nolu bileşik yükseltgenerek *trans*-A₂B korol **41** sentezi gerçekleştirilmiştir [25] (Şema 11).



Şema 11. *N*-Tosil imin bileşikleri kullanılarak *trans*-A₂B korol sentezi

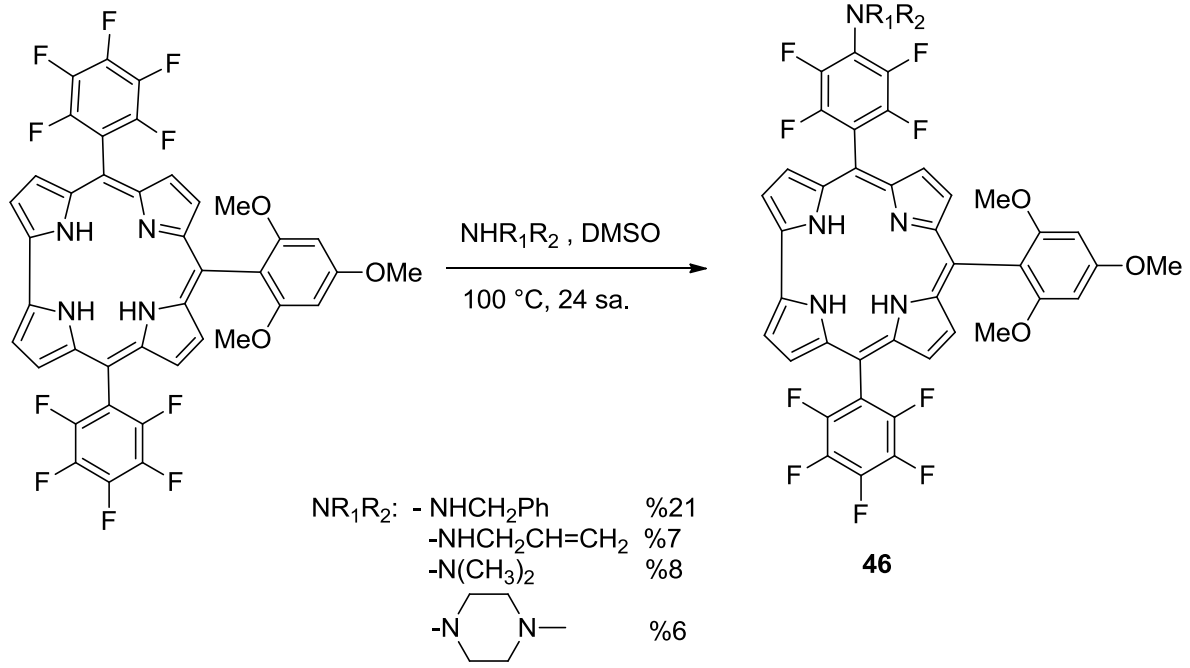
2.3.1.4. ABC Tipi Korol Bileşiklerinin Sentezi

ABC tipi korol bileşiklerinin sentezi de *cis*-A₂B tipi korol bileşiklerinin sentezi gibi üzerinde çok çalışma yapılmamış bir alandır. ABC tipi korol bileşikleri [2+2] veya [2+1+1] kondenzasyon tepkimeleri ile sentezlenebilir. Gryko ve Koszanra tarafından gerçekleştirilen ABC tipi korol sentezi Şema 12'de verilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında dipirolmetan bileşiği Grignard reaktifi kullanılarak iki farklı açılme tepkimesine uğratılmış olup sırasıyla **42** ve **43** nolu bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Diaçillenmiş **43** nolu bileşiğin indirgenmesi sonucunda **44** nolu dipirolmetan-dikarbinol bileşiğinin sentezi sağlanmış ve elde edilen **44** nolu bileşiğin ilk aşamada TFA varlığında pirol ile reaksiyonu ve ikinci aşamada DDQ ile yükseltgenme tepkimesi sonucu ABC korol yapısı **45** elde edilmiştir [26].



Şema 12. Dipirolmetan dikarbinol yapısı ile ABC tipi korol sentezi

2010 yılında Osuka ve Hori ABC tipi korol bileşiklerinin sentezi için farklı bir yaklaşımda bulunmuştur. Buna göre ilk adımda A₂B tipi korol bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşikten yola çıkılarak ABC tipi korol sentezi gerçekleştirilmiştir [27]. Sentezlenen A₂B korol bileşiğinin yüksek sıcaklıkta DMSO ve amin ile etkileştirilmesiyle korol ana yapısına bağlı fenil yan gruplarının birinde bulunan para konumundaki florun değiştirilmesi sonucunda ABC tipi korol bileşiği **46** elde edilmiştir (Şema 13). Ancak yöntemin kısıtlayıcı tarafı sadece flor süstitüenti içeren korol bileşiklerine uygulanabiliyor olmasıdır.



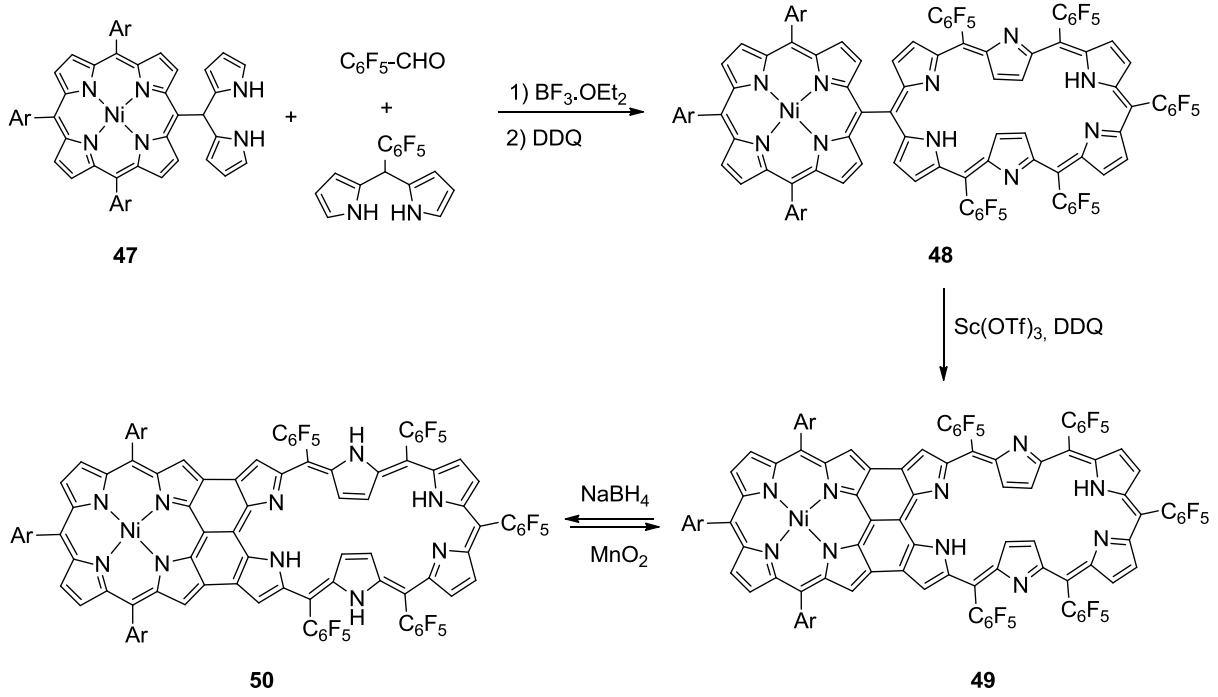
Şema 13. Yer değiştirme tepkimesi ile ABC tipi korol sentezi

2.4. Porfirin İçeren oklu Makrohalkalı Bileşikler

Porfirin bileşiklerinin kimyası üzerine uzun yıllar yapılan yoğun çalışmalar özellikle son yirmi yılda porfirin bileşiklerinin diğer kromofor gruplar ile oluşturduğu hibrit yapılarının elde edilmesi yönünde gelişmiştir. İçerdiği farklı kromofor grupların özelliklerini tek bir molekülde barındıran hibrit bileşikleri oluşturduğu malzemelere farklı özellikler de katmaktadır. Porfirin hibrit yapıları farklı metallerle koordinasyon yeteneği, hızlı enerji ve elektron transferi sağlayabilmeleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bir çalışma alanı haline gelmiştir. Hekzafirin [28], saffirin [29], BODIPY [30] gibi farklı kromofor gruplar ile porfirin bileşiklerinin hibrit yapıları sentezlenmiş ve özellikleri üzerinde çalışmalar yürütülmüştür.

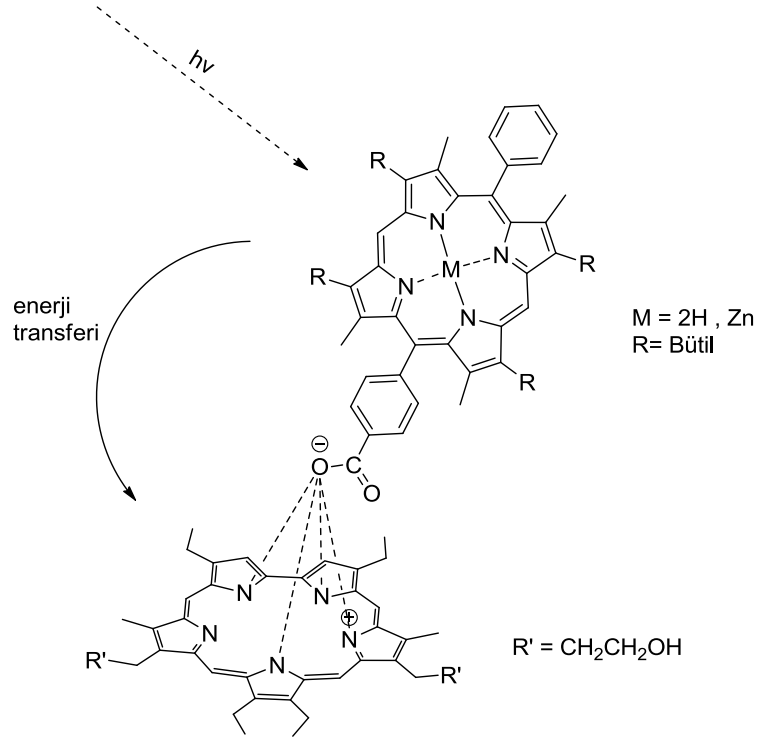
Osuka ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada *mezo-mezo* pozisyonlarından bağlı porfirin-[26]hekzafirin hibrit yapısı **48** *mezo*-porfinildipiroolmetan bileşiğinin **47** pentaflorobenzaldehit ve 5-pentaflorofenil dipiroolmetan ile verdiği kondenzasyon tepkimesi sonucu elde edilmiştir (Şema 14). Sentezlenen **48** nolu hibrit bileşiği DDQ ve Sc(OTf)₃ varlığında tepkimeye sokularak makrohalkalar birbirine β konumlarından bağlanmış ve düzlemsel **49** nolu hibrit bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin NaBH₄ ile indirgenmesi sonucunda ise **50** nolu porfirin-[28]hekzafirin hibrit bileşiğine ulaşılmıştır. **48** nolu bileşiğin düşük elektronik etkileşimler gösterdiği saptanırken, **49**

ve **50** nolu düzlemsel hibrit bileşiklerinde ise kuvvetli π -elektron delokalizasyonunun gözlemlendiği rapor edilmiştir [28].



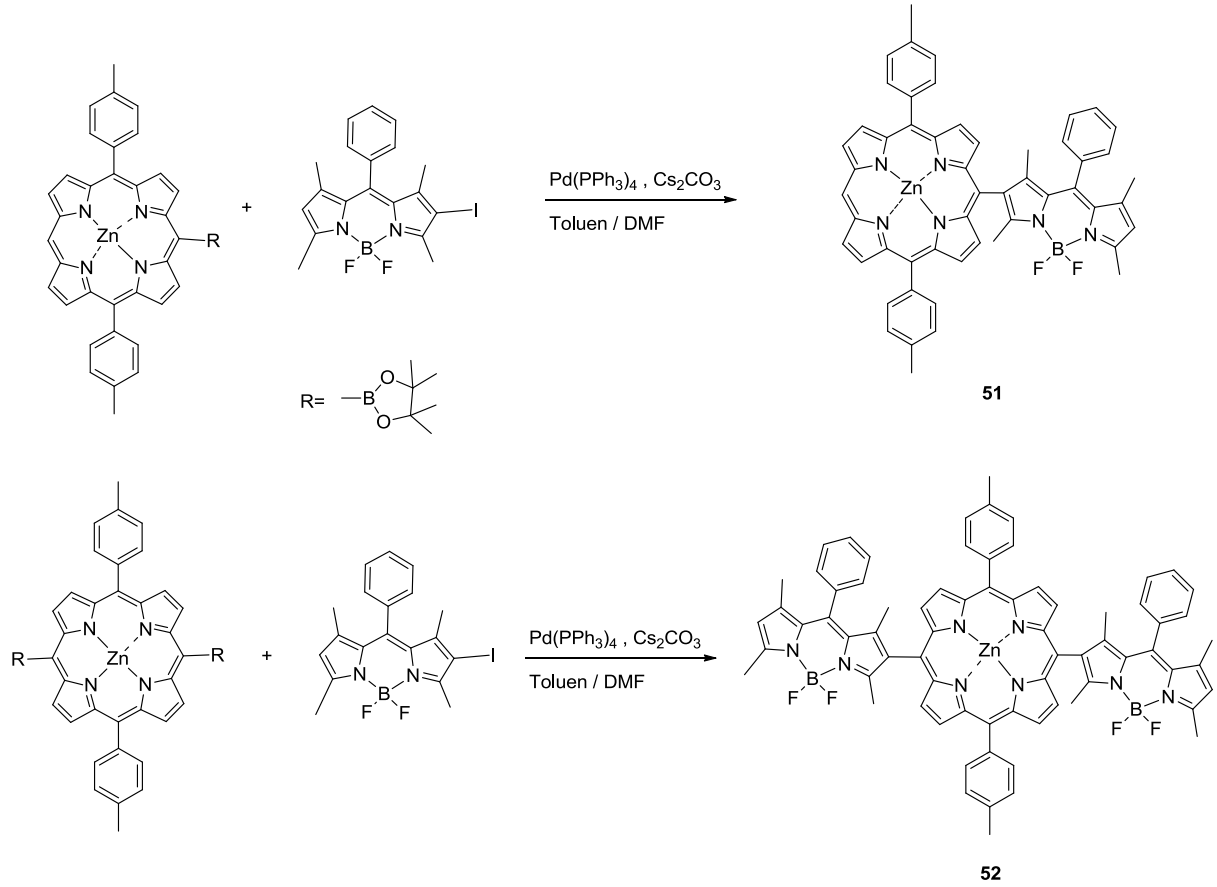
Şema 14. Porphirin-heksafirin hibrit yapısı

1999 yılında Sesler ve grubunun yürüttüğü çalışmada enerji transferi için porfirin-saffirin hibrit yapısının iyi bir ikili olduğu ve porfirinden safirine doğru aralarında kovalent bağlar olmaksızın hızlı bir elektron transferi gerçekleştiği vurgulanmıştır [29] (Şekil 12).



Şekil 12. Porfirin – saffirin hibrit yapısı ve enerji transferi

2015 yılında Zheng ve grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada ikili ve üçlü porfirin–BODIPY hibrit yapıları Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi kullanılarak sentezlenmiş ve **51** nolu ikili hibrit yapısı %33, **52** nolu üçlü hibrit yapısı ise %23 verimle elde edilmiştir (Şema 15). Yapılan çalışmada BODIPY yapısından porfirine etkili bir enerji transferi gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca çalışmada porfirin ve BODIPY yapılarının doğrudan karbon-karbon bağı ile birbirine bağlanmasının diğer porfirin-BODIPY hibrit yapılarına oranla daha hızlı bir enerji transferi sağladığı sonucuna varılmıştır [30].



Şema 15. İkili ve üçlü porfirin-BODIPY hibrit yapıları

2.4.1. Porfirin – Korol Hibrit Yapıları

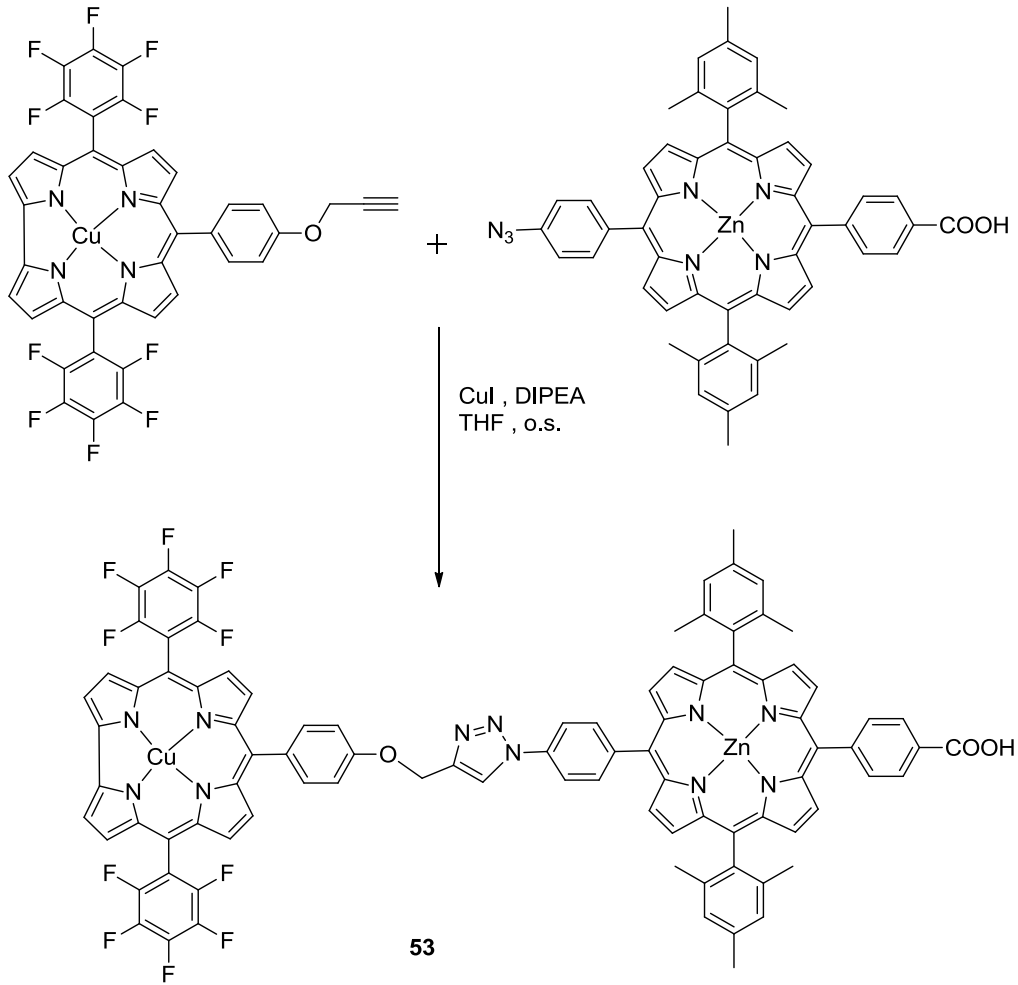
Daraltılmış porfirinler sınıfında yer alan korol, porfirine benzer yapıda olmasına rağmen üç mezo karbonu bulundurması ile daha küçük makrohalka boşluğuna sahip olması ve halka içerisinde üç adet NH protonu bulunmasına bağlı olarak daha fazla sayıda geçiş metaliyle kompleks oluşturabilmesi gibi özellikleri ile porfirinden farklılaşan bir bileşiktir. Özellikle korol bileşiklerinin kararlılığının porfirine göre daha düşük olması korol kimyasının porfirinlere göre daha geç gelişmesinde temel etken durumundadır.

Porfirin-korol hibrit yapıları üzerinde yapılan çalışmalar; korol bileşiğinin sentezinin porfirine göre göreceli olarak zor olması ve elde edilen dimer yapılarının kararlı olmaması gibi nedenlerden dolayı sınırlı kalmıştır [31].

Porfirin-korol hibritleri, son yıllarda önemi giderek artan yapay fotosentez ve boya duyarlı güneş pilleri alanlarında oldukça umut veren yapılardır. Enerji ve elektron

transfer tepkimelerinde alıcı-verici uyumunun anlaşılabilmesi için son derece önemli maddelerdir [32].

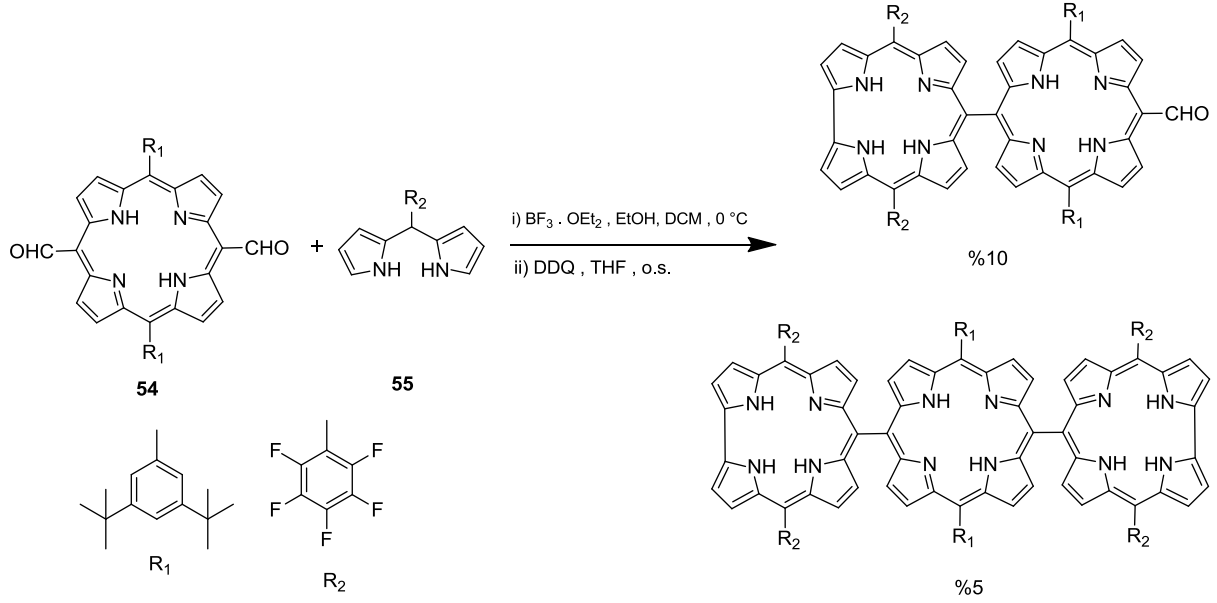
2015 yılında yapılan bir çalışmada korol-bakır kompleksi ve porfirin-çinko kompleksi Huisgen tepkimesi ile oluşturulan triazol köprüsü vasıtasıyla birleştirilmiş ve ikili porfirin-korol hibrit bileşiği **53** %42 verimle sentezlenmiştir. Yapının fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve porfirin yapısının enerji verici, korol yapısının ise enerji alıcı olarak davrandığı ortaya konmuştur [32] (Şema 16).



Şema 16. Porfirin–korol ikili hibrit yapısının sentezi

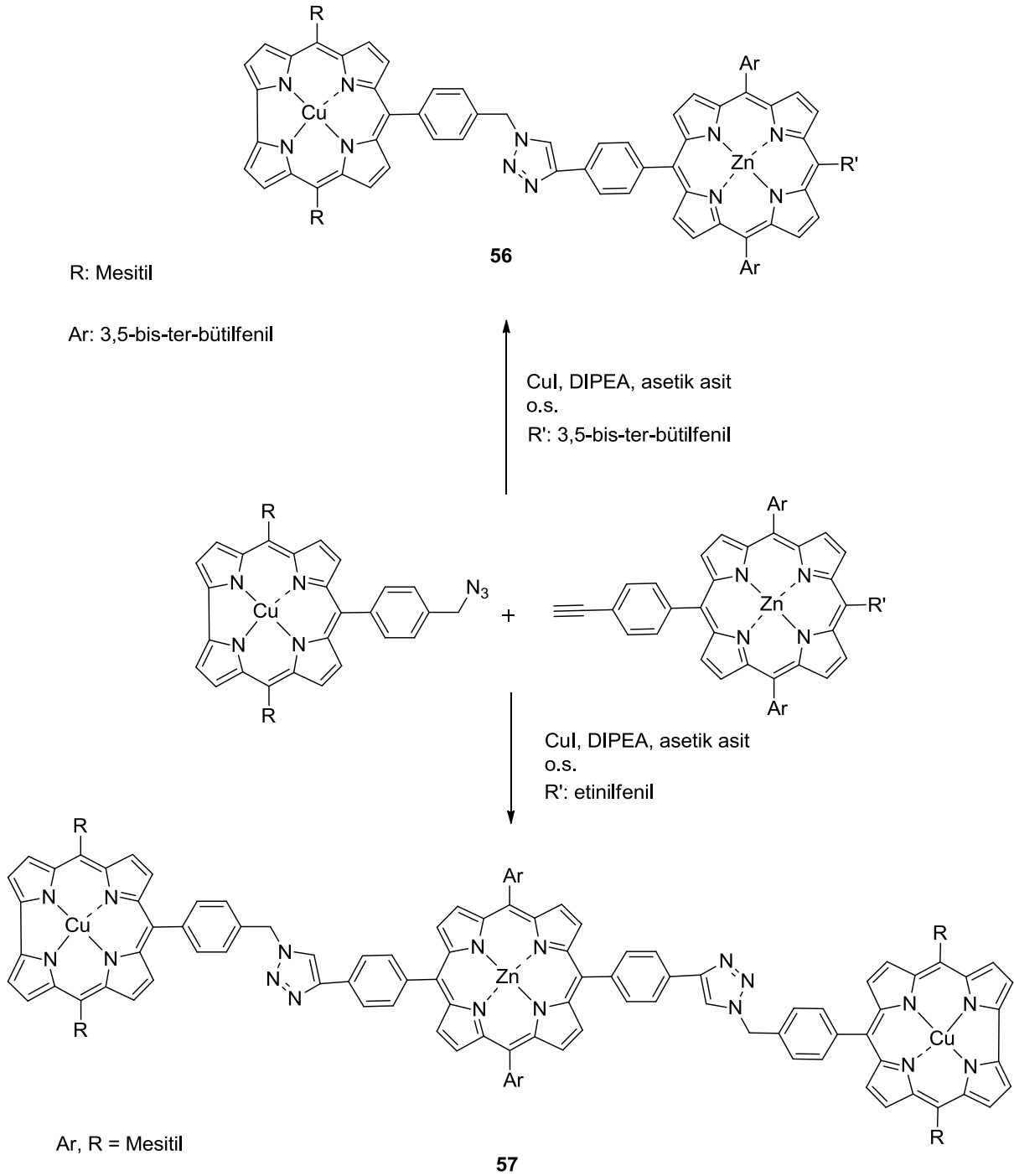
2014 yılında Sankar ve çalışma grubunun gerçekleştirmiş olduğu çalışma *mezo-mezo* pozisyonlarından doğrudan bağlı korol-porfirin-korol hibrit yapıları için rapor edilmiş ilk sentez çalışmasıdır. Çalışmada sentetik yöntem geliştirilirken çözünürlük ve kararlılık dikkate alınmıştır. Çözünürlüğü artırmak amacıyla iki *mezo* pozisyonunda 3,5-di-*ter*-bütilfenil sübstitüenti bulunan 5,15-bis-formil-10,20-bis-(3,5-di-*ter*-butilfenil)-

porfirin (**54**) yapısı kullanılmıştır. Korol bileşiğinin kararlılığını artırmak için ise elektron çekici sübstitüent içeren 5-pentaflorofenildipirolmetan (**55**) seçilmiştir. **54** nolu porfirin bileşiği ile **55** nolu dipirolmetan yapısının trifloroasetik asit katalizörlüğünde tepkimesi ve takiben DDQ ile yükseltgenme reaksiyonu sonucu ikili hibrit yapısı %10, üçlü hibrit yapısı ise %5 verimle elde edilmiştir (Şema 17). Elde edilen üçlü hibrit yapısının yüksek kuantum verimi ve yaşam süresine sahip olduğu gözlenmiştir [33].



Şema 17. Üçlü ve ikili porfirin-korol hibrit yapılarının sentezi

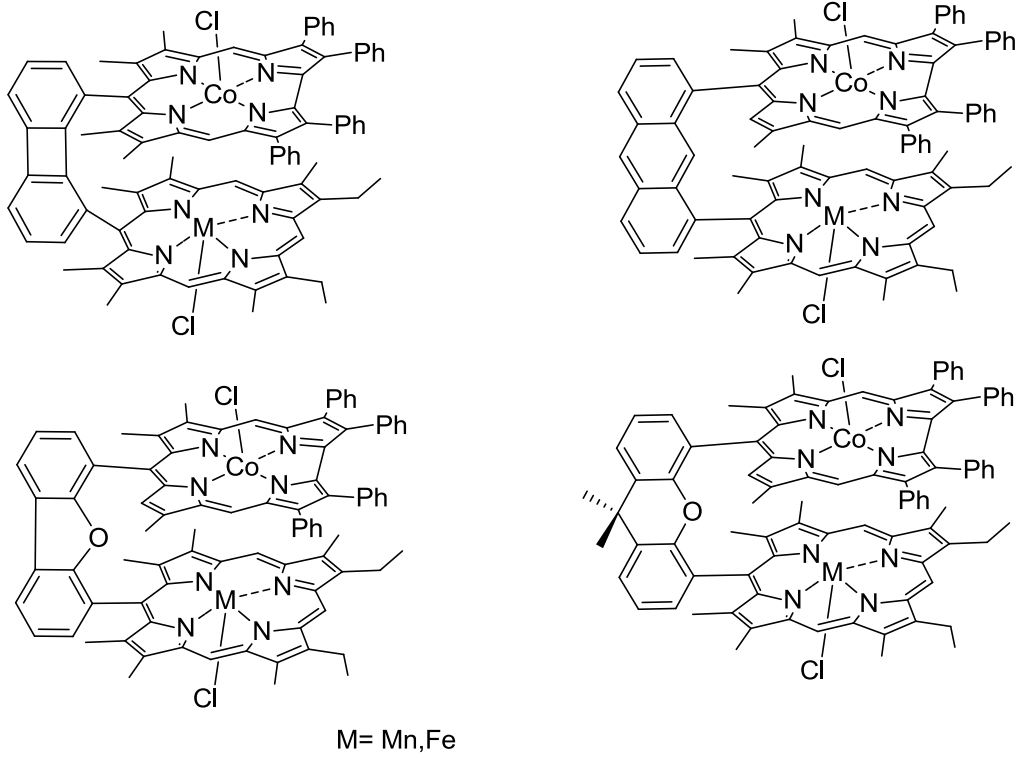
2016'da D'Souza ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları çalışmada bakır içeren korol kompleksi ile çinko içeren porfirin yapısı arasındaki enerji aktarımı triazol köprüleriyle makrohalkaların birbirine bağlanması sonucu incelenmiştir. Elde edilen hibrit yapılarının elektrokimyasal ve fotokimyasal özellikleri incelenerek bakır(III) korol bileşiğinin yapay fotosentez çalışmaları için önemi ortaya koyulmuş ve aynı zamanda bakır(III) korol kompleksinin güçlü bir elektron alıcı olduğu gösterilmiştir [34]. Çalışmada çeşitli bakır katalizör sistemleri denenmiş ve **56** nolu ikili hibrit yapısı en az %88 en çok da kantitatif verimle elde edilmiştir. **57** nolu üçlü hibrit yapısı ise %73-99 arasında değişen verimlerle izole edilmiştir (Şema 18).



Şema 18. Zn(II) porfirin – Cu(III) korol ikili ve üçlü hibrit yapıları

Guilard ve çalışma grubu ikili porfirin-korol hibrit yapılarıyla ilgili çalışmalar yürütmüş ve korol kobalt kompleksleri üzerine yoğunlaşmışlardır [35] [36]. Çalışmalarında çeşitli korol kobalt kompleksleri ile porfirin yapılarının heterobimetalik hibritlerini farklı köprü yapıları üzerinden sentezleyerek foto fiziksel, elektrokimyasal özelliklerini ve

porfirin ile korol arasındaki elektron aktarım mekanizmasını incelemiştir. Guilard ve grubu tarafından sentezlenen bazı hibrit yapıları Şekil 13’de verilmiştir.



Şekil 13. Heterobimetalik porfirin-korol hibrit yapıları

2.5. Porfirin Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Porfirin makro halkalı aromatik bileşikler doğada birçok yaşamsal yapının temelini oluşturmaktadır. Bu önemli işlevin yanı sıra porfirinlerin ve porfirin-metal komplekslerinin kimya ve biyomedikal alanlarda bilinen birçok farklı kullanım alanı bulunmaktadır. Porfirinlerin kullanım alanları bağlı bulunan yan grupların çeşitlerine, metal içerip içermemelerine göre çeşitlilik göstermektedir. Porfirin bileşiklerinin kullanım alanlarından bazıları şunlardır:

- Yapay fotosentez çalışmaları
- Boya duyarlı güneş hücreleri
- Foto dinamik terapi
- Katalizör uygulamaları
- Sensör uygulamaları

2.5.1. Yapay Fotosentez Çalışmaları

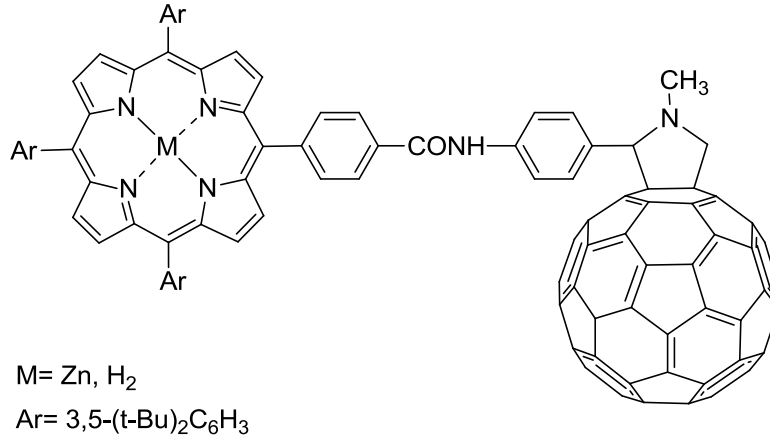
Son zamanlarda gittikçe artan çevre ve temiz enerji sorunları nedeniyle araştırmacılar yapay fotosentez çalışmalarına önem vermektedir. Yapay fotosentez, fotosentez sürecini taklit etme ve bu süreçteki enerji aktarımlarının temel prensiplerini uygulamayı içerir [37]. Yapay fotosentez temiz ve doğa dostu bir yakıt olan hidrojeni üretmek için alternatif ve ucuz bir yöntemdir. En basit anlamıyla yapay fotosentez; güneş enerjisi ve su ile hidrojen ve oksijen üretilmesine dayanan bir süreçtir. Yapay fotosentezdeki pratik değişimler organik güneş hücrelerinin, foto katalizörlerin gelişimiyle doğrudan alakalıdır. Bu alanlar ne kadar gelişirse moleküler araçlar ve yapay fotosentez çalışmaları da o oranda gelişme gösterecektir.

Yapay fotosentezde, doğal fotosentez tepkimesinde gerçekleşen verici ve alıcı arasındaki enerji transferi sentetik olarak gerçekleştirilmeye çalışılır [38]. Güneş enerjisinin yakalanması ve depolanması için kullanılan tepkime yük ayrımı tepkimesi olarak adlandırılmaktadır. Elektron transfer tepkimeleri ise güneş enerjisinin kimyasal enerjiye laboratuvar ortamında dönüştürülmesidir. Yani kısaca elektron transfer tepkimeleri yük ayrımı tepkimelerinin laboratuvar ortamında taklit edilmesidir. Yük ayrımı tepkimeleri çok hızlı gerçekleşmektedir ve ayrıca moleküler sistemler oldukça karmaşıktır. Bu nedenle uygun verici ve alıcılara ihtiyaç duyulmaktadır. Yapay fotosentez için sentetik modeller hazırlanırken aşağıdaki faktörlere dikkat edilmektedir:

- Elektron transfer oran sabitlerine bağımlılık
- Verici ve alıcı arasındaki uyum
- Tepkimenin serbest enerjisi
- Elektronik kenetlenme

Verici ve alıcı arasındaki uyum elektron transferini anlamak için anahtar konumundadır. Yapay fotosentezdeki başarı oranı yukarıda belirtilen faktörler ile doğrudan ilişkilidir [37].

Yapay fotosentez çalışmalarında porfirin bazlı sistemler sıklıkla tercih edilmektedir. Buna Hiroshi Imahori'nin 2004 yılında porfirin-fulleren sistemleri üzerindeki çalışması örnek gösterilebilir (Şekil 14) [37].



Şekil 14. İkili Porphirin–C₆₀ fulleren bileşiği

Bu çalışma ile enerji transferini ve foto indüklenmiş elektron transferini etkileyen faktörler incelenmiştir. Bu amacı gerçekleştirmek için ışık ile indüklenmiş tek basamaklı ve çok basamaklı elektron transferi olmak üzere iki farklı strateji geliştirilmiştir. Tek basamaklı elektron transfer sisteminde verim %12 iken çok basamaklı elektron transfer sistemi ile %83 verim elde edilmiştir. Bu yüksek verim fotosentez yapan bakterilerin verimine çok yakındır. Çalışma sonucunda porfirin bazlı sistemlerin yapay fotosentez için son derece kullanışlı olduğu anlaşılmıştır. Porphirin-fulleren üçlü, dörtlü ve beşli bileşiklerinin yük transfer tepkimesini başarı ile taklit ettiği anlaşılmıştır.

2.5.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

Son yıllarda küresel ısınma ve çevre kirliliğinin atması sebebiyle fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Bu alanda güneş enerjisi temiz ve kendini yenileyebilen bir kaynak olarak ilgi çekmektedir. Güneş pilleri toksik olmamaları, çevreyi kirletmemeleri gibi özellikleri nedeniyle fosil yakıtlara göre birçok üstünlüğe sahiptir. Ayrıca enerji ihtiyacımızın büyük bir bölümünü karşılayabilecek güçtedir.

Fotovoltaik cihazlar yarı iletken malzemeler kullanılarak güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretilmesini sağlayan sistemlerdir. İlk fotovoltaik olay 1839 yılında Becquerel tarafından gözlemlenmiştir. Becquerel'in yaptığı çalışmanın ardından fotovoltaik olay üzerine yeni çalışmalar yapılmış ve fotovoltaik daha detaylı olarak incelenmeye

başlanmıştır. 1877 tarihinde Adams ve Day selenyum elektrotu ışığa tutarak foto voltaj gözlemlenmiştir [39]. Fotovoltaikler ilk zamanlarda metal/yarı iletken yüzeyinde oluşturulurken daha sonra yapılan çalışmalar yarı iletken/ yarı iletken yüzeylerin daha yüksek bir verime sahip olduğunu göstermiştir.

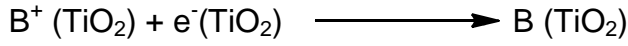
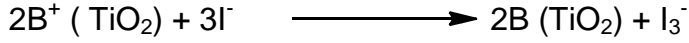
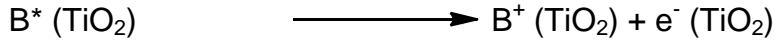
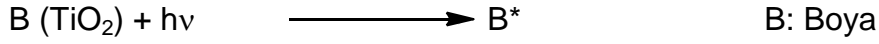
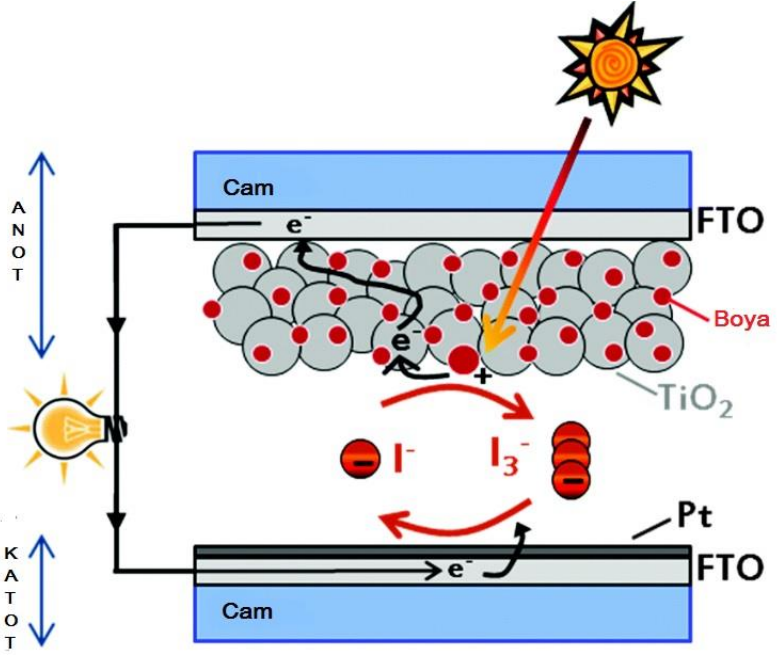
Günümüzde kullanılan silisyum güneş hücreleri birinci nesil güneş hücreleri olarak adlandırılmaktadır. İlk olarak 1954 tarihinde Chapin tarafından üretilmiş olan birinci nesil güneş hücresinden %6 verim elde edilmiş ve üretildiği dönemde büyük ilgi görmüştür [40]. Bu güneş hücreleri silikon yarı iletken malzeme temelindedir. Bu hücrelerde %100'e yakın saflıkta silikon kullanılması gerekmektedir. Bu durum birinci nesil güneş hücrelerinin bir dezavantajı haline gelmiştir. Bunun dışında yüksek maliyet ve yapısının esnek olmaması nedeniyle kullanım alanlarının kısıtlı olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Dezavantajlarına rağmen birinci nesil güneş pilleri %25 enerji verimliliği ile yüksek bir verime sahiptir.

Birinci nesil güneş pillerinin dezavantajlarını gidermek için yapılan çalışmalar ve ilerleyen fotovoltaik teknolojisi neticesinde daha esnek ince filmler kullanılarak ikinci nesil güneş pilleri tasarlanmıştır. Ancak ikinci nesil güneş pillerinde verimin en fazla %20 lere ulaşabildiği tespit edilmiştir [41].

Üçüncü nesil güneş pilleri ise boya duyarlı güneş pilleridir. Boya duyarlı güneş pilleri ilk kez 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından rapor edilmesinden bu yana çok hızlı bir şekilde gelişmiştir [42]. Boya duyarlı güneş hücreleri birinci ve ikinci nesil güneş pillerine göre daha esnek yapıdadır ve üretim maliyetleri daha düşüktür. Bu özellikleri nedeniyle boya duyarlı güneş pilleri son yıllarda üzerinde oldukça fazla çalışma yapılan oldukça ilgi çekici bir alandır.

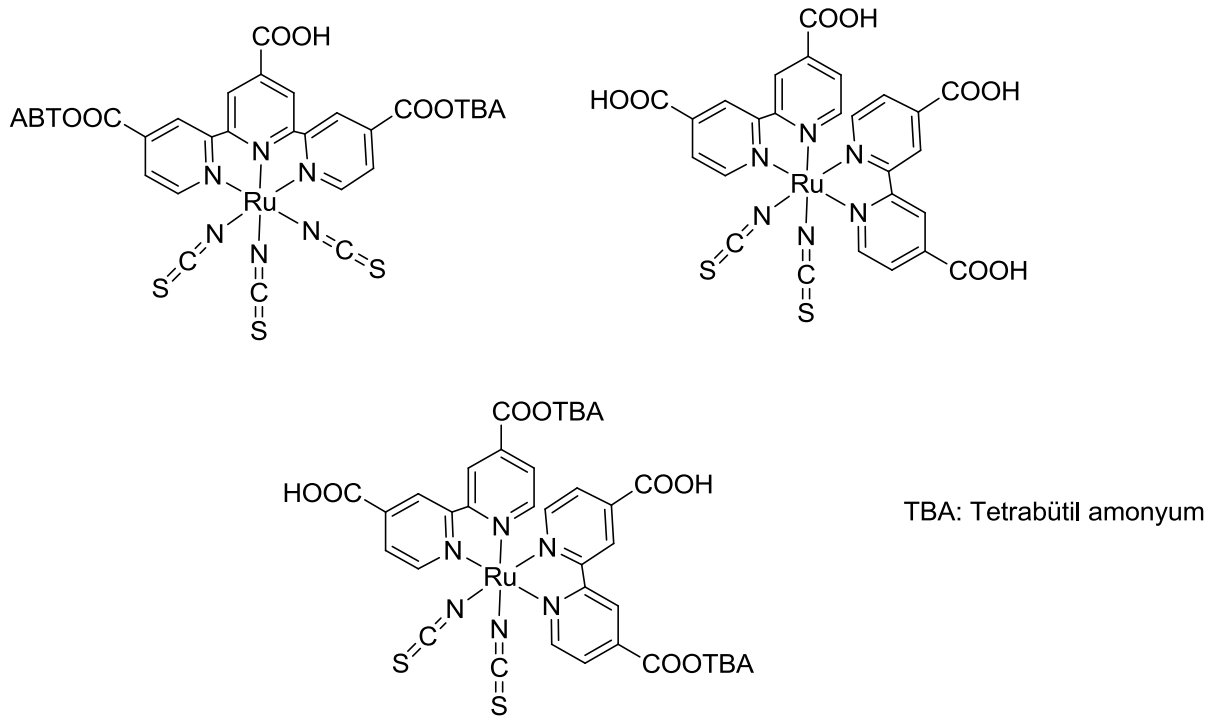
Boya duyarlı güneş pilleri beş temel kısımdan oluşmaktadır ve temel yapı Şekil 15'de görüldüğü gibidir [43]. Bu kısımlar:

- 1- Flor katkılı SnO₂ (FTO) cam taban
- 2- Nanokristal ince film TiO₂ (yarı iletken olarak)
- 3- Boya duyarlayıcı
- 4- Redoks ortamı
- 5- Platin kalanmış cam alt taban



Şekil 15. Boya duyarlı güneş pillerinin temel yapısı

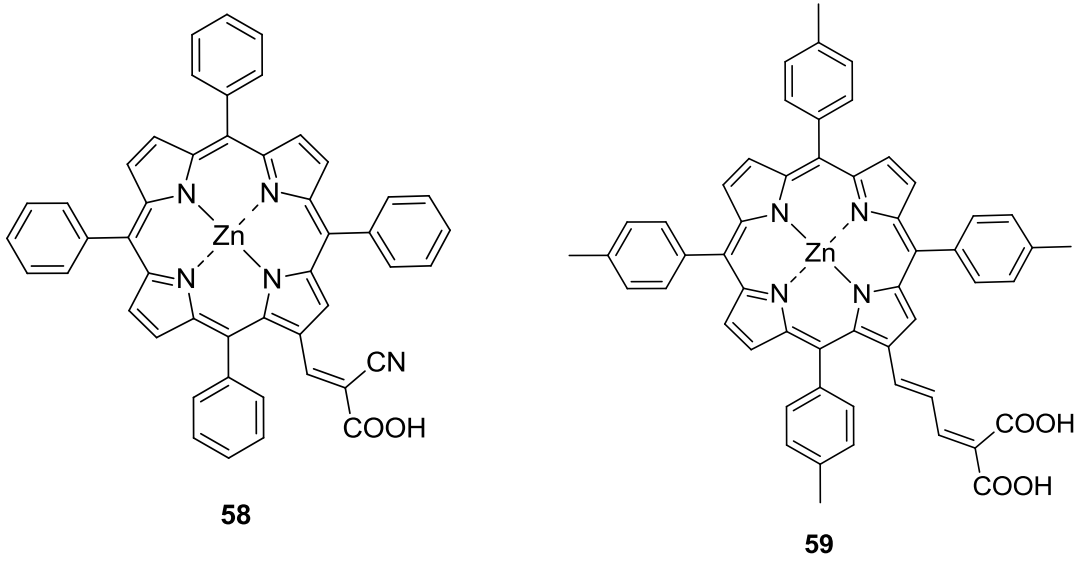
Boya duyarlı güneş pillerinde yarı iletken malzeme olarak TiO_2 tercih edilmektedir. Sistemde boya kullanılmasının sebebi TiO_2 'in güneş enerjisinin görünür bölgeye düşen kısmını absorplayamamasıdır. Boya duyarlı güneş pili sistemlerinde boya olarak genellikle rutenyum polipiridin kompleksleri kullanılmaktadır (Şekil 16). Boyalar bu sistemlerin kararlılığını ve verimliliğini belirlediği için son derece önemlidir.



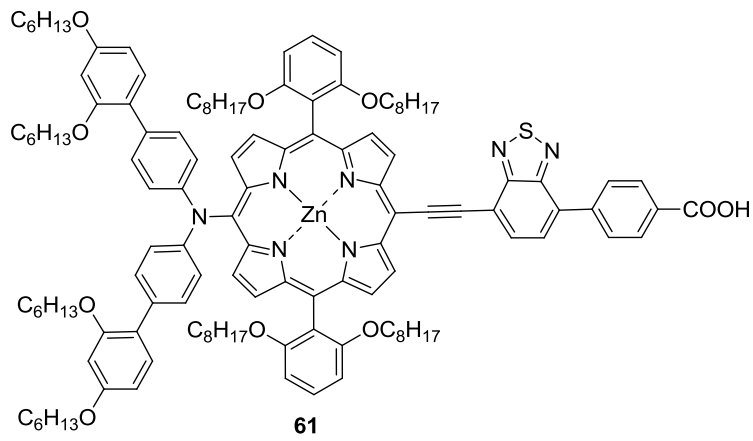
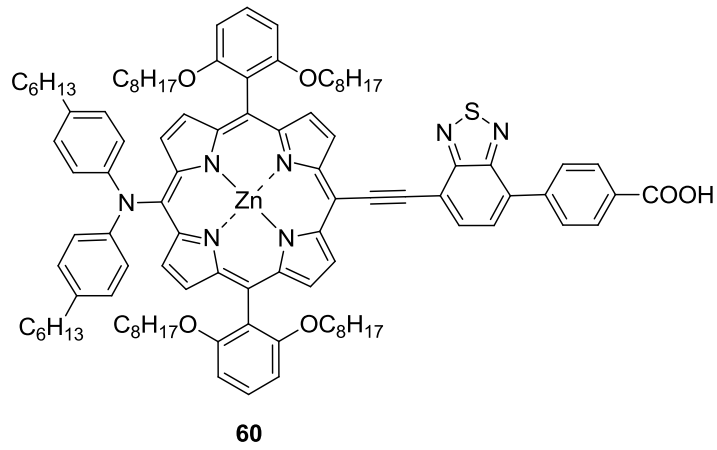
Şekil 16. Rutenyum içeren boya komplekslerine örnekler

Rutenyum boyalarda toksisite, boyaların nadir bulunması ve pahalı olması gibi zorluklar yeni nesil boya malzemelerinin araştırılmasına hız kazandırmış ve porfirinleri bu alanda ön plana çıkarmıştır.

2005 yılında Officer ve Gratzel β pozisyonunda alkenil bağlı olan mezo tetrafenilporfirinler (**58**) kullanarak boya duyarlı güneş pillerinde %6 verim elde etmiştir. Daha sonra 2007 yılındaki çalışmalarında ise kullandıkları oligoalkenil porfirin bileşiği (**59**) ile %7 verim elde etmişlerdir (Şekil 17). Aynı grubun mezo pozisyonuna etinil grubu ile bağlanmış benzotiyazol içeren porfirin bileşikleriyle yaptıkları çalışmalarda çok iyi bir fotovoltajik performans ortaya çıkmış ve **60** nolu bileşik ile %12.7, **61** nolu bileşik ile %13 duyarlayıcı verimliliği elde edilmiştir (Şekil 18) [44].



Şekil 17. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan bazı porfirin bileşikleri



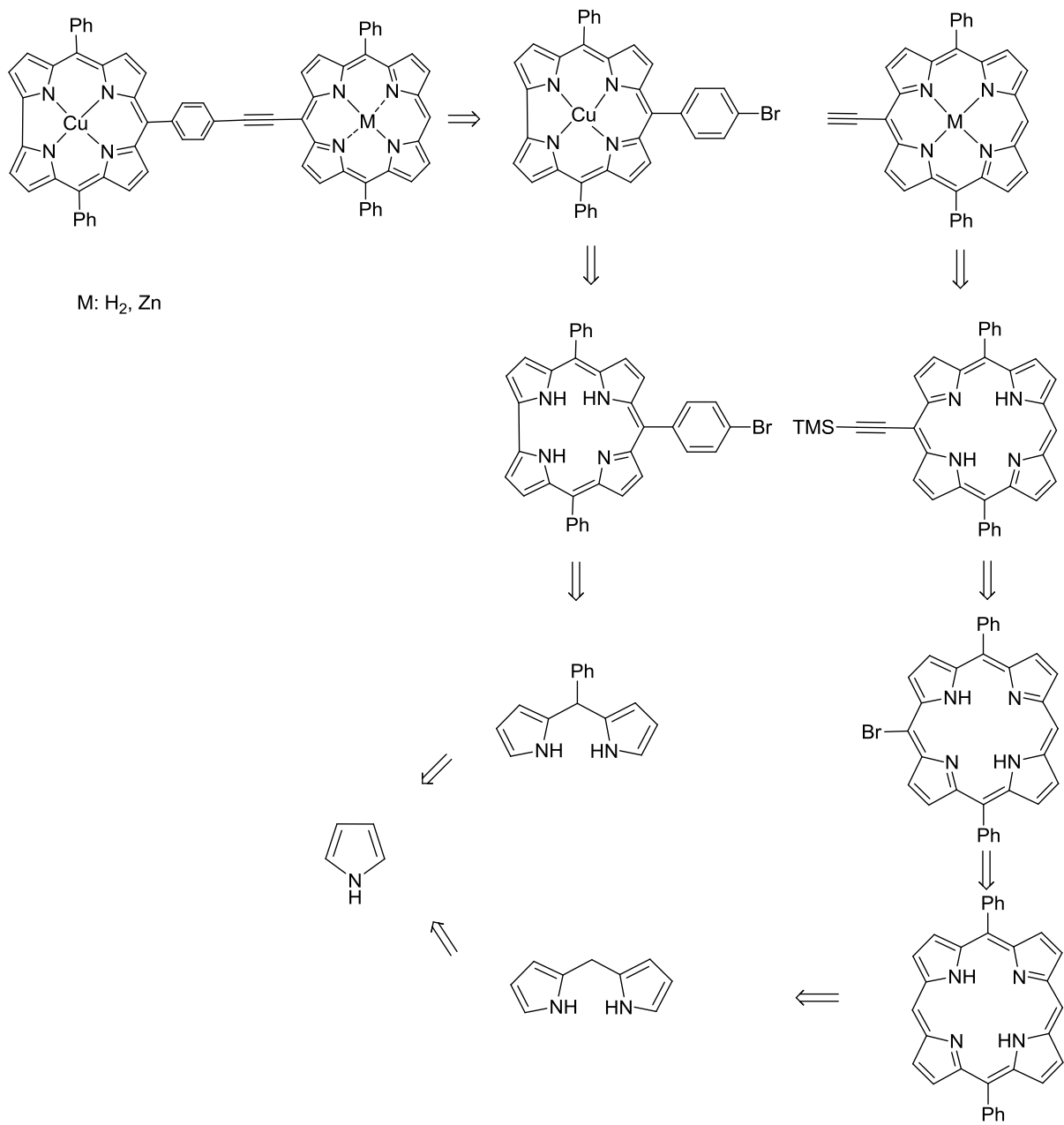
Şekil 18. Benzotiazol içeren porfirin bileşikleri

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda fosil yakıtlardan kaynaklı problemlerin artması ve enerji kaynaklarının kısıtlanması nedeniyle enerji araştırmaları öncelikli araştırma konuları arasına girmiştir. Bu nedenle enerji toplayan malzemeler, özellikle doğal enerji sentezini taklit eden yapılar önem kazanmıştır. Porfirin ve analoglarının bir araya gelerek oluşturduğu hibrit yapıları sahip oldukları ilginç elektronik özellikler nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu bileşikler arasında porfirin ve korol analogları yapı ve özellikleri açısından doğal sistemlere benzemeleri nedeniyle fotosentez gibi doğal süreçlerin taklit edilmesinde bilim insanlarının ilgisini çeken yapılardır. Porfirin ve korol bileşikleri yapay fotosentez çalışmalarının yanı sıra boya duyarlı güneş hücrelerinde boyar madde olarak, foto dinamik terapi çalışmalarında, katalizör ve sensör uygulamalarında da kullanılan yapılardır. Porfirin içeren hibrit yapıları enerji ve elektron transfer süreçlerinin anlaşılabilmesi için hem fizikçiler hem de kimyacılar açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Porfirin ile bağlı olduğu farklı makro halkalı yapılar arasındaki bağlayıcının türü enerji ve elektron transferini etkilemektedir.

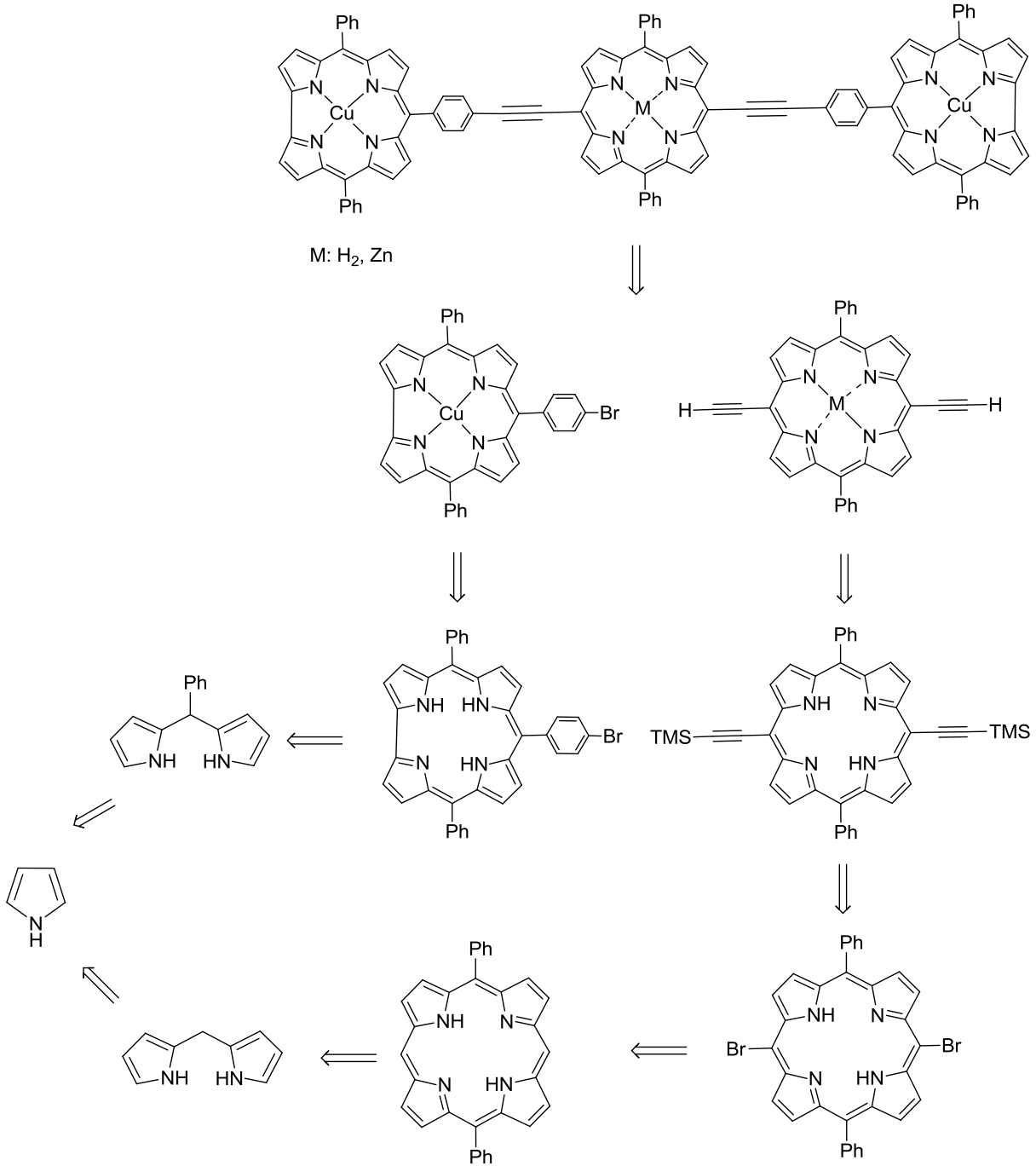
Gerçekleştirilen tez çalışması ile porfirin ve korol bileşiklerinin etinil köprüsüyle tek bir molekülde birleştirilerek ikili ve üçlü porfirin-korol hibrit yapılarının sentezlenmesi, etinil köprüsünün enerji transferi üzerindeki etkisinin tespiti, sentezlenen yapıların spektroskopik ve foto fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda çalışmanın ilk bölümünde ikili porfirin-korol hibrit yapılarının sentezi Şema 19'daki retrosentetik plan çerçevesinde hedeflenmiştir.



Şema 19. İkili porfirin-korol hibrit yapılarının retrosentez planı

Gerçekleştirilen tez çalışmasının ikinci bölümünde üçlü korol-porfirin-korol hibrit yapılarının sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaç doğrultusunda Şema 20'deki retrosentetik plan uygulanmıştır.



Şema 20. Üçlü korol-porfirin-korol hibrit yapılarının retrosentez planı

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Genel Yöntem

Kimyasalların tamamı Sigma Aldrich ve Acros firmalarından temin edildi. Çözücülerden etil asetat ve *n*-heksan teknik olarak alındı ve damıtma işleminden geçirilip saflaştırılarak kullanıldı. Diğer çözücüler yüksek saflıkta alınarak doğrudan kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin kurutulması CaCl₂ kullanılarak gerçekleştirildi ve çözücü uzaklaştırma işlemi düşük basınç altında döner buharlaştırıcı ile yapıldı.

Tepkime takibi ince tabaka kromatografisi (Kiesegel 60, F₂₅₄, E. Merck) ile UV ışığı altında, görünür bölgedeki ışıkta ya da fosfomolibdik asitin metanol çözeltisi ile boyanarak yapıldı. Ürünlerin saflaştırılması işlemi flash kolon kromatografisi ile gerçekleştirildi ve kolon dolgu maddesi olarak silika jel (0.05-0.63 nm, 230-400 mesh, ASTM, Merck) kullanıldı. Preparatif ince tabaka kromatografisi ANALTECH marka cam üzerine silika kaplı plakalar ile gerçekleştirildi.

Elde edilen bileşiklerin yapılarının tanımlanması için ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları Bruker DPX-400, ultra shield, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometrisi ile iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak alındı. Spin çoklukları t (tekli), i (ikili), gt (geniş tekli), pç (pik çokluğu) olarak ifade edildi.

İnfrared spektrumları, Thermo Scientific, Nicolet IS10 FT-IR Spektrofotometrisi ile tayin edildi.

Erime noktaları Gallenkamp kapiler erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlendi.

UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları PG instruments T80 UV/görünür spektrometrisi kullanılarak belirlendi. Sentezi gerçekleştirilen tüm bileşiklerin molar absorpsiyon katsayılarının (ϵ) hesaplanması amacıyla her bir bileşiğin beş farklı derişimde çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilere ait absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirildi. Bileşiklerin absorpsiyon-derişim grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri hesaplandı ve molar absorpsiyon katsayısı hesabı gerçekleştirildi.

Floresans spektrumları Varian Cary Eclipse cihazı kullanılarak alındı.

Floresans yaşam ömürleri HORIBA Jobin Yvon NanoLED cihazı kullanılarak 450 nm dalga boyuna sahip ışık kaynağı ile ölçüldü ve analizler prompt ve decay ölçümleri şeklinde gerçekleştirildi. Decay ölçümleri için emisyon dalga boyu 630 nm olarak seçildi. Işık kaynağından kaynaklanan decay ölçümünü sıfırlamak için prompt ölçümü

yapıldı ve Prompt ölçümünde LUDOX AS 40 koloidal silika kullanıldı. Kullanılan LUDOX çözeltisi deiyonize su içerisinde, örnekler kloroform ve THF içerisinde hazırlandı. Örnek konsantrasyonları Prompt ve decay ölçümlerinde alfa değeri yaklaşık %2.0 olacak şekilde ayarlandı ve sonuçlar DAS6 analiz programı kullanılarak hesaplandı.

Bileşiklere ait HR MS sonuçları Agilent 6224 TOF LC-MS cihazı ile elde edildi.

4.2. Di(1*H*-pirol-2-il)metan (62), 2,5-bis((1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (63) Sentezi

Pirol (129 mmol, 8.64 g) ve formaldehit (3.39 mmol, 0.102 g) 18 mL metanol-asetik asit çözeltisi (1:3 MeOH:CH₃COOH) içerisinde azot atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışım CH₂Cl₂ ile seyreltildi ve organik kısım iki kez 0.1 M KOH (2x30 mL) ve iki kez su ile (2x30 mL) yıkandı. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Ürünler flaş kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı (etil asetat:heksan 1:10). Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [45, 46].

Di(1*H*-pirol-2-il)metan (62) [45]: Beyaz katı; verim: %59; e.n. 75-76 °C (lit. 74-75 °C); R_f: 0.53 (1:3 etil asetat/heksan); IR (ATR): 714, 750, 792, 884, 962, 1024, 1091, 1113, 1224, 1254, 1313, 1395, 1421, 1469, 1564, 2812, 2908, 3101, 3371 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.86 (t, 2H, CH₂), 5.96 (t, 2H, pirol-H), 6.07 (gt, 2H, pirol-H), 6.54 (t, 2H, pirol-H), 7.64 (gt, 2H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 26.4, 106.6, 108.3, 117.5, 129.2.

2,5-bis((1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (63) [47]: Beyaz katı; verim: %14; e.n. 91-92 °C; R_f: 0.40 (1:3 etil asetat/heksan); IR (ATR): 714, 756, 778, 883, 910, 955, 993, 1024, 1089, 1113, 1169, 1251, 1310, 1417, 1469, 1505, 1563, 1586, 2821, 2897, 3096, 3365 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.72 (t, 4H, CH₂), 5.82 (gt, 2H, pirol-H), 5.89 (gt, 2H, NH), 6.04 (gt, 2H, pirol-H), 6.49 (gt, 2H, pirol-H), 7.37 (gt, 1H, NH), 7.67 (gt, 2H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 26.4, 106.2, 106.5, 108.5, 117.2, 128.8, 129.3.

4.3. 5,15-Difenilporfirin (64) Sentezi

Di(1*H*-pirol-2-il)metan (62) (6.84 mmol, 1.00 g) ve benzaldehit (6.84 mmol, 0.726 g) azot atmosferinde 1.3 L diklorometan içerisinde çözüldü. 15 dakika sonra karanlık

ortamda trifloroasetik asit (TFA) (4.275 mmol, 0.487 g) ilave edildi. Üç saat sonra deney ortamına DDQ (10.26 mmol, 2.33 g) eklendi ve tepkime bir saat daha devam ettirildi. Karışım 6.7 mL trietilamin ile nötralleştirildi. Daha sonra flaş kolon kromatografisi kullanılarak ürün saflaştırıldı (kloroform). Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [48].

5,15-Difenilporfirin (64) [48]: Mor katı; verim %50; e.n.> 300 °C; R_f: 0.68 (1:6 etil asetat/heksan); IR (ATR): 652, 692, 717, 785, 854, 956, 1239, 1442, 1481, 1582, 1676, 1715, 2856, 2920, 3280 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -3.18 (t, 2H, N-H), 7.74-7.75 (pç, 6H, Ar-H), 8.20-8.22 (pç, 4H, Ar-H), 9.02 (i, J= 4.5 Hz, 4H, β-H), 9.34 (i, J= 4.5 Hz, 4H, β-H), 10.26 (t, 2H, mezo-H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 105.3, 119.1, 127.0, 127.7, 131.1, 134.9, 141.4, 145.2, 147.2; UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 407 (5.33), 504 (4.10), 536 (3.60), 575 (3.62), 631 (3.04) nm.

4.4. 5-Bromo-10,20-Difenilporfirin (65) Bileşiğinin Sentezi

5,15-Difenil porfirin (64) (0.600 mmol, 0.280 g) 140 mL (9:1) diklorometan:metanol karışımında çözüldü ve çözeltiye NBS (0.604 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldı. 28 mL aseton ilave edilerek deney sonlandırıldı ve çözücüsü uzaklaştırıldı. 5-Bromo-10,20-difenil porfirinle birlikte 5,15-dibromo-10,20-difenil porfirin de deney ortamında oluştu. Madde saflaştırılmadan bir sonraki deney basamağında kullanıldı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [49].

4.5. 5-Trimetilsililetinil-10,20-difenilporfirinin (67) Sonogashira Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi ile Sentezi

5-Bromo-10,20-Difenilporfirin (65) ve 5,15-dibromo-10,20-fenilporfirin (66) karışımı (0.350 g) (Ph₃P)₂PdCl₂ (0.065 mmol, 0.045 g), CuI (0.071 mmol, 0.013 g) 20 mL toluen içinde azot atmosferinde çözüldü. Tüm başlangıç maddesi dibromlanmış 66 nolu bileşik gibi düşünülerek trimetilsililasetilenin fazlası (1,421 mmol, 0.139 g) ve 40 mL trietilamin eklendi. Sıcaklık 80 °C'ye getirilerek deney başlatıldı. 6 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek süzüldü. Çözücü düşük basınçta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (1:2 kloroform:heksan). Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [50].

5-Trimetilsililetinil-10,20-difenilporfirin (67): Mor katı; verim ~%48; e.n.> 300 °C; R_f: 0.70 (1:6 etil asetat:heksan); IR (ATR): 655, 690, 702, 722, 739, 749, 839, 957, 991, 1001, 1031, 1051, 1064, 1118, 1153, 1181, 1197, 1245, 1341, 1404, 1440, 1456, 1556, 1597, 1737, 2138, 2850, 2919, 2955 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -2.81 (t, 2H, N-H), 0.52 (t, 9H, CH₃), 7.57-7.79 (pç, 6H, Ph-H), 8.00-8.13 (pç, 4H, Ph-H), 8.78 (i, J= 3.6 Hz, 2H, β-H), 8.84 (i, J= 4.6 Hz, 2H, β-H), 9.06 (gt, 2H, β-H), 9.65 (i, J= 4.7 Hz, 2H, β-H), 9.93 (t, 1H, mezo-H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 29.3, 99.1, 101.5, 106.2, 107.1, 120.1, 126.6, 127.5, 130.5, 130.8, 131.2, 134.3, 140.9; UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 424 (5.25), 522 (3.93), 558 (3.86), 595 (3.50), 653 (3.34) nm; HRMS (ESI): m/z C₃₇H₃₁N₄Si için hesaplanan [M + H]⁺ 559.2312; bulunan 559.2323.

4.6. 5-Trimetilsililetinil-10,20-Difenilporfinato Çinko (69) Bileşiğinin Sentezi

5-Trimetilsililetinil-10,20-Difenilporfirin (67) (0.18 mmol, 0.100 g) 6 mL metanol ve 22 mL toluen çözeltisi içinde çözüldü. Çözeltiyeye Zn(OAc)₂.2H₂O (0.63 mmol, 0.138 g) ilave edildi. Karanlık ortamda 120 °C'de 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım soğuduktan sonra çözücüsü uzaklaştırıldı. Zn(OAc)₂'in fazlasını uzaklaştırmak için madde sıcak su ile yıkandı.

5-Trimetilsililetinil-10,20-Difenilporfinato Çinko (69): Mor katı; verim %95; e.n.> 300 °C; R_f: 0.85 (1:3 etil asetat/heksan); IR (ATR): 657, 667, 696, 731, 749, 785, 835, 994, 1004, 1064, 1155, 1213, 1247, 1314, 1379, 1440, 1488, 1593, 1806, 2102, 2118, 2853, 2907, 2962, 3059, 3110 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.55 (t, 9H, CH₃), 7.69-7.76 (pç, 6H, Ph-H), 8.11-8.17 (pç, 4H, Ph-H), 8.93 (i, J= 4.4 Hz, 2H, β-H), 8.95 (i, J= 4.6 Hz, 2H, β-H), 9.23 (i, J= 4.5 Hz, 2H, β-H), 9.72 (i, J= 4.6 Hz, 2H, β-H), 10.08 (t, 1H, mezo-H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 29.3, 99.5, 100.8, 107.0, 107.3, 120.9, 126.2, 127.2, 130.6, 131.4, 132.4, 134.1, 141.8, 148.8, 149.4, 150.0, 151.7; UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 424 (5.57), 554 (4.21), 592 (3.85) nm; HRMS (ESI): m/z C₃₇H₂₉N₄SiZn için hesaplanan [M + H]⁺ 621.1447; bulunan 621.1435.

4.7. 5-Etinil-10,20-difenil porfirin (70) Bileşiğinin Sentezi

5-Trimetilsililetinil-10,20-difenilporfirin (67) (0.125 mmol, 0.070 g) 4 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Çözeltiyeye oda sıcaklığında TBAF (0.188 mmol, 0.188 mL) ilave

edildi. Yarım saat sonra 21 µL asetik asit ve 7 mL metanol ilave edilerek 20 dakika daha karıştırıldı. Tepkime karışımı süzüldü ve katı madde metanol ile yıkandı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [51].

5-Etinil-10,20-Difenil Porfirin (70): Mor katı; verim %76; e.n.> 300 °C; R_f : 0.79 (1:3 etil asetat/heksan); IR (ATR): 698, 726, 789, 859, 917, 959, 1056, 1071, 1156, 1178, 1196, 1250, 1341, 1402, 1436, 1481, 1551, 1596, 1809, 2091, 3053, 3274 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): -2.81 (gt, 2H, N-H), 4.13 (t, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.67-7.78 (pç, 6H, Ph-H), 8.10-8.21 (pç, 4H, Ph-H), 8.88 (i, $J= 4.0$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 8.90 (i, $J= 4.7$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 9.22 (i, $J= 4.0$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 9.69 (i, $J= 4.5$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 10.12 (t, 1H, mezo-H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 84.0, 85.9, 106.9, 120.5, 127.0, 127.9, 130.8, 131.3, 131.7, 131.8, 134.7, 141.3; UV/GB (CHCl_3): λ_{mak} (log ϵ) = 420 (5.50), 517 (4.20), 552 (3.90), 593 (3.68), 649 (3.34), nm; HRMS (ESI): m/z $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_4$ için hesaplanan $[\text{M} + \text{H}]^+$ 487.1917; bulunan 487.1932.

4.8. 5-Etinil-10,20-difenilporfirinato Çinko (71) Bileşiğinin Sentezi

5-Trimetilsililetinil-10,20-Difenilporfirinato çinko (69) (0.12 mmol, 0.074 g) 4 mL CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Karışıma oda sıcaklığında TBAF (0.18 mmol, 0.18 mL) ilave edildi. Yarım saat sonra 21 µL asetik asit ve 7 mL metanol ilave edilerek 20 dakika karıştırıldı. Çözücüsü uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi (1:3 etil asetat/heksan) uygulanarak saflaştırıldı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [51].

5-Etinil-10,20-difenilporfirinato Çinko (71): Mor katı; verim %96; e.n.> 300 °C; R_f : 0.71 (etil asetat/heksan); IR (ATR): 656, 672, 697, 715, 733, 744, 785, 823, 867, 908, 917, 935, 993, 1066, 1123, 1155, 1173, 1212, 1258, 1314, 1379, 1440, 1462, 1487, 1523, 1595, 1724, 1800, 2069, 2849, 2918, 3260 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, $d_8\text{-THF}$): δ 4.45 (t, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.59-7.69 (pç, 6H, Ph-H), 8.02-8.13 (pç, 4H, Ph-H), 8.78 (i, $J= 4.4$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 8.82 (i, $J= 4.5$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 9.18 (i, $J= 4.4$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 9.61 (i, $J= 4.6$ Hz, 2H, $\beta\text{-H}$), 10.05 (t, 1H, mezo-H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 83.1, 86.2, 97.6, 106.8, 120.4, 123.9, 125.9, 126.8, 128.2, 129.9, 130.2, 131.2, 131.3, 131.7, 132.3, 134.1, 142.6, 149.2 (iki pik), 150.0, 151.7; UV/GB (CHCl_3): λ_{mak} (log ϵ) = 420 (5.01), 550 (3.68), 587 (3.33) nm; HRMS (ESI): m/z $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Zn}$ için hesaplanan $[\text{M} + \text{H}]^+$ 549.1052; bulunan 549.1048.

4.9. 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1*H*-pirol) (71) Bileşiminin Sentezi

Pirol (120 mmol, 8.05 g) ve benzaldehit (40 mmol, 4.25 g) 200 mL HCl çözeltisi (3 mL HCl:197 mL H₂O) içerisinde konularak oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra üzerine etil asetat ilave edilerek organik ürünler sulu ortamdan ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Daha sonra ürün, flaş kromatografi kullanılarak saflaştırıldı (etil asetat/heksan 1:10). Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [52].

2,2'-(Fenilmetilen)bis(1*H*-pirol) (63) [46, 52]: Beyaz katı; Verim: %40; e.n. 100-101 °C (lit. 100-101°C); R_f: 0.53 (1:3 etil asetat/heksan); IR (ATR): 780, 880, 965, 1020, 1080, 1110, 1390, 1420, 1440, 1485, 1555, 1590, 2970, 3020, 3440 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.50 (t, 1H, mezo-H), 5.92 (gt, 2H, pirol-H), 6.14-6.18 (pç, 2H, pirol-H), 6.60-6.72 (pç, 2H, pirol-H), 7.18-7.35 (pç, 5H, Ar-H), 7.93 (gt, 2H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 43.9, 107.3, 108.5, 117.3, 127.1, 128.5, 128.7, 132.6, 142.1.

4.10. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol (73) Bileşiminin Sentezi

2,2'-(Fenilmetilen)bis(1*H*-pirol) (72) (4.5 mmol, 1.00 g) ve *p*-bromo benzaldehit (2.25 mmol, 0.42 g) 225 mL metanol içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı üzerine hidroklorik asit çözeltisi (11.25 mL HCl:225 mL H₂O) eklenerek oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra sulu faz CHCl₃ ile ekstrakte edildi (3x100 mL). Organik fazlar birleştirilerek iki kere su ile yıkandı ve CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Çözelti CHCl₃ ile 750 mL'ye seyreltildikten sonra *p*-kloranil (6.75 mmol, 1.66 g) eklenerek 20 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü uçurulup madde flaş kolon kromatografi ile saflaştırıldı (1:6 diklorometan:heksan). Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [22].

10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol (73): [25] Yeşil katı; verim %34; e.n.> 300 °C; R_f: 0.55 (1:10 etil asetat:heksan); IR (ATR): 663, 700, 717, 756, 785, 820, 845, 874, 909, 922, 961, 1010, 1033, 1069, 1109, 1174, 1212, 1225, 1239, 1283, 1309, 1333, 1381, 1413, 1437, 1461, 1480, 1550, 1687, 1754, 1803, 3345, 3393 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.69-7.91 (pç, 8H), 8.01 (i, *J*= 7.5 Hz, 2H, Ph-H), 8.33 (i, *J*= 6.8 Hz, 4H, Ph-H), 8.51 (gt, 4H), 8.85 (gt, 4H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 416 (4.49), 575 (3.61), 614 (3.50), 647 (3.43) nm; HRMS (ESI): *m/z* C₃₇H₂₆BrN₄ için hesaplanan [M + H]⁺ 605.1335; bulunan 605.1348.

4.11. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol Bakır (III) (74) Bileşiminin Sentezi

10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol (**73**) (0.33 mmol, 0.20 g), ve Cu(OAc)₂. H₂O (0.99 mmol, 0.20 g) 45 mL THF içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma CHCl₃ ile kısa kolon uygulandı. Çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [53].

10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol Bakır (III) (74): Yeşil katı; verim %89; e.n.> 300 °C; R_f: 0.62 (1:10 etil asetat:heksan); IR(ATR): 661, 675, 706, 731, 756, 768, 789, 811, 843, 881, 982, 1009, 1020, 1052, 1070, 1108, 1191, 1251, 1309, 1338, 1365, 1409, 1466, 1491, 1517, 1565, 1678, 3358 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.22 (i, J= 4.4 Hz, 2H, β-H), 7.34 (i, J= 4.0 Hz, 2H, β-H), 7.46-7.62 (pç, 10H, Ph-H), 7.64 (i, J= 3.9 Hz, 2H, β-H), 7.75 (i, J= 7.2 Hz, 4H, Ph-H), 7.88 (gt, 2H, β-H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 412 (4.69), 528 (3.59), 603 (3.40) nm; HRMS (ESI): m/z C₃₇H₂₃BrCuN₄ için hesaplanan [M]⁺ 665.0397; bulunan 665.0348.

4.12. İkili Porfirin-Korol (75) Bileşiminin Sentezi

Korol **74** (0.093 mmol, 62 mg), CuI (0.0047 mmol, 1 mg) ve PdCl₂(PPh₃)₂ (0.0047 mmol, 3 mg), 10 mL DCM içerisinde argon atmosferi altında çözüldü. Tepkime ortamından vakum uygulanarak oksijen uzaklaştırıldı. Porfirin **70** (0.102 mmol, 50 mg) ve Et₃N (0.280 mmol, 39 µL) reaksiyon karışımına ilave edildi. Tepkime sıcaklığı 40 °C'ye getirildi ve reaksiyon 8 saat boyunca geri soğutucu altında sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımı üzerine 5 mL su ilave edildi. Sulu faz DCM ile (3x5 mL) ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ürün preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (1:1 kloroform:heksan).

İkili Porfirin-Korol (75): Mor katı; verim %60; e.n.> 300 °C; R_f: 0.80 (1:1 kloroform/heksan); IR (ATR): 652, 658, 700, 723, 740, 755, 769, 775, 809, 825, 860, 885, 931, 961, 972, 1026, 1054, 1072, 1103, 1120, 1158, 1197, 1215, 1231, 1247, 1314, 1363, 1390, 1430, 1648, 1668, 1717, 2361, 2855, 2925, 2957, 3630, 3646 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -3.03 (gt, 2H, N-H), 7.17-7.26 (pç, 8H, Ph-H), 7.30-7.36 (pç, 6H, Ph-H), 7.54-7.55 (pç, 4H, kor β-H), 7.75-7.79 (pç, 4H, kor β-H), 7.83-7.87 (pç, 6H, Ph-H), 8.26-8.30 (pç, 4H, Ph-H), 9.07 (i, J= 4.6 Hz, 2H, porf β-H), 9.10 (i, J= 4.8 Hz, 2H, porf β-H), 9.30 (i, J= 4.8 Hz, 2H, porf β-H), 9.39 (i, J=4.6 Hz, 2H,

porf β -H), 10.32 (t,1H, mezo-H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ϵ) = 413 (4.13), 508 (3.14), 539 (2.62), 581 (2.68), 636 (1.84); HRMS (ESI): m/z C₇₁H₄₄CuN₈ için hesaplanan [M + H]⁺ 1071.2979; bulunan 1071.2987.

4.13. İkili Porfirin-Korol (76) Bileşiğinin Sentezi

Korol **74** (0.0826 mmol, 55 mg), Cul (0.0041 mmol, 1 mg) ve PdCl₂(PPh₃)₂ (0.0041 mmol, 3 mg), 10 mL DCM içerisinde argon atmosferi altında çözüldü. Tepkime ortamından oksijenin uzaklaştırılması için vakum uygulandı. Porfirin **71** (0.091 mmol, 50 mg) ve Et₃N (0.248 mmol, 35 μ L) reaksiyon karışımına ilave edildi. Tepkime sıcaklığı 40 °C'ye getirilerek reaksiyon 8 saat boyunca geri soğutucu altında devam ettirildi. Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutulurak üzerine 5 mL su ilave edildi. Sulu faz diklorometan ile (3x5 mL) ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (1:1 kloroform:heksan).

İkili Porfirin-Korol (76): Mor katı; verim %68; e.n.> 300 °C; R_f: 0.83 (1:1 CHCl₃/heksan); IR (ATR): 656, 668, 699, 721, 749, 781, 793, 820, 847, 877, 993, 1002, 1044, 1073, 1093, 1122, 1210, 1272, 1377, 1461, 1492, 1600, 1731, 2853, 2924, 2957 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.10-7.19 (pç, 8H, Ph-H), 7.24-7.28 (pç, 6H, Ph-H), 7.51-7.55 (pç, 4H, kor β -H), 7.69-7.74 (pç, 4H, kor β -H), 7.75-7.80 (pç, 6H, Ph-H), 8.22 (gt, 4H, Ph-H), 9.04-9.08 (pç, 4H, porf β -H), 9.38 (i, J = 4.5 Hz, 2H, porf β -H), 9.56 (i, J = 4.6 Hz, 2H, porf β -H), 10.26 (t, 1H, mezo-H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ϵ) = 418 (4.47), 548 (3.36) nm; HRMS (ESI): m/z C₇₁H₄₂CuN₈Zn için hesaplanan [M + H]⁺ 1133.2114; bulunan 1133.2236.

4.14. 5,15-Dibromo-10,20-difenil porfirin (66) Bileşiğinin Sentezi

5,15-Difenil porfirin (**64**) (1.41 mmol, 0.655 g) 650 mL kloroform ve 5.24 mL piridin içinde çözüldü. Karışıma 0 °C' de NBS (2.96 mmol, 0.527 g) ilave edildi. Bir saat sonunda 100 mL aseton eklenerek deney sonlandırıldı ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [48].

5,15-Dibromo-10,20-difenil porfirin (66): ^[48] Mor katı; verim % 86; e.n.> 300 °C; R_f: 0.73 (1:6 etil asetat:heksan); IR (ATR): 656, 687, 713, 727, 736, 781, 791, 847, 908, 959, 999, 1074, 1199, 1244, 1332, 1442, 1460, 1554, 1596, 1812, 2540, 2604, 2701,

2925, 3022, 3092, 3317 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ -2.81 (gt, 2H, N-H), 7.66-7.76 (pç, 6H, Ph-H), 8.11-8.06 (pç, 4H, Ph-H), 8.76 (i, J = 4.0 Hz, 4H, β -H), 9.54 (i, J = 4.6 Hz, 4H, β -H); UV/GB (CHCl_3): λ_{mak} ($\log \epsilon$) = 421 (5.41), 521 (4.22), 555 (4.04), 600 (3.68), 658 (3.70) nm; HRMS (ESI): m/z $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_4$ için hesaplanan $[\text{M} + \text{H}]^+$ 619.0127 ; bulunan 619.0118.

4.15. 5,15- Bis(trimetilsililetinil)-10,20-Difenil Porfirin (77) Bileşiminin Sonogashira Çapraz-Kenetlenme Tepkimesi ile Sentezi

5,15-Dibromo-10,20-difenil porfirin (**66**) (1.21 mmol, 0.75 g), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (0.121 mmol, 0.085 g), CuI (0.133 mmol, 0.025 g) 38 mL toluen içinde azot atmosferinde çözüldü. Karışıma trimetilsililasetilen (5.32 mmol, 0.522 g) ve 75 mL trietilamin eklendi. Sıcaklık 80 $^\circ\text{C}$ 'ye getirilerek deney başlatıldı. 7 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek süzöldü ve süzgeç kâğıdı toluen ile yıkandı. Çözücüsü düşük basınçta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [50].

5,15- Bis(trimetilsililetinil)-10,20-Difenil Porfirin (77):^[54] Yeşil katı; verim % 80, e.n.> 300 $^\circ\text{C}$; R_f : 0.67 (1:10 etil asetat:heksan); IR (ATR): 660, 688, 699, 720, 746, 759, 794, 836, 972, 1050, 1064, 1137, 1196, 1246, 1345, 1397, 1441, 1470, 1557, 1739, 2140, 2358, 2955, 3065, 3320 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ -2.21, (gt, 2H, N-H), 0.60 (t, 18H, CH_3), 7.74-7.82 (pç, 6H, Ph-H), 8.17 (i, J = 7.3 Hz, 4H, Ph-H), 8.82 (i, J = 4.7 Hz, β -H), 9.60 (i, J = 4.7 Hz, 4H, β -H) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 0.00, 69.2, 100.5, 102.4, 106.5, 121.5, 126.6, 127.7, 134.2, 140.9; UV/GB (CHCl_3): λ_{mak} ($\log \epsilon$) = 432 (5.50), 542 (4.06), 582 (4.62), 618 (3.73), 678 (4.20) nm; HRMS (ESI): m/z $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{Si}_2$ için hesaplanan $[\text{M} + \text{H}]^+$ 655.2708 ; bulunan 655.2708.

4.16. 5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-Difenilporfirinato Çinko (78) Bileşiminin Sentezi

5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-Difenilporfirin (**77**) (0.107 mmol, 0.07 g) 3 mL metanol ve 11 mL toluen çözeltisi içinde çözüldü ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.374 mmol, 0.219 g) ilave edildi. Karışım karanlık ortamda 120 $^\circ\text{C}$ 'de 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğuduktan sonra çözücüsü uzaklaştırıldı. $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 'in fazlasını uzaklaştırmak için madde sıcak su ile yıkandı ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (1:20 etil asetat:heksan).

5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-Difenilporfinato Çinko (78):^[51] Mor katı; verim % 78; e.n.> 300 °C; R_f: 0.87 (etil asetat/heksan); IR (ATR): 654, 664, 705, 737, 755, 792, 838, 993, 1004, 1064, 1162, 1176, 1211, 1245, 1308, 1342, 1377, 1442, 1456, 1504, 1596, 1738, 2104, 2129, 2855, 2927, 2954 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CHCl₃): δ 0.48 (t, 18H, CH₃), 7.62-7.70 (pç, 6H, Ph-H), 8.05 (i, J= 7.0 Hz, 4H, Ph-H), 8.78 (i, J= 4.4 Hz, 4H, β-H), 9.56 (i, J= 4.6 Hz, 4H, β-H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 434 (5.51), 573 (4.07), 618 (4.40); HRMS (ESI): m/z C₄₂H₃₇N₄Si₂Zn için hesaplanan [M + H]⁺ 717.1843 ; bulunan 717.1826.

4.17. 5,15-Dietinil-10,20-difenil Porfirin (79) Bileşiğinin Sentezi

5,15- Bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenil porfirinin (**77**) (0.08 mmol, 0.05 g) 3 mL CH₂Cl₂ içindeki çözeltisine 0.162 mL TBAF ilave edildi. Yarım saat sonra 13 µL asetik asit ve 4 mL metanol ilave edilerek 20 dakika karıştırıldı. Tepkime karışımı süzüldü ve metanol ile yıkama işlemi yapıldı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [50].

5,15-Dietinil-10,20-difenil Porfirin (79):^[54] Mor katı; verim %65; e.n.> 300 °C; R_f: 0.62 (1:10 etil asetat:heksan); IR (ATR): 659, 676, 699, 716, 732, 746, 786, 794, 877, 913, 969, 1028, 1064, 1093, 1159, 1199, 1260, 1347, 1401, 1442, 1475, 1560, 1593, 1806, 2085, 2968, 3265 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -2.40 (gt, 2H, N-H), 4.14 (t, 2H, C≡CH), 7.68-7.79 (pç, 6H, Ph-H), 8.11 (i, J= 7.3 Hz, 4H, Ph-H), 8.79 (i, J= 3.9 Hz, 4H, β-H), 9.59 (i, J= 4.4 Hz, 4H, β-H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 427 (5.32), 531 (4.02), 571 (4.24), 608 (3.64), 670 (3.83) nm; HRMS (ESI): m/z C₃₆H₂₃N₄ için hesaplanan [M + H]⁺ 511.1917; bulunan 511.1920.

4.18. 5,15-Dietinil-10,20-Difenil Porfinato Çinko (80) Bileşiğinin Sentezi

5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenilporfirin çinkonun (**78**) (0.07 mmol, 0.05 g) 4mL CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine TBAF (0.175 mmol, 0.175 mL) ilave edildi. Yarım saat sonra 15 µL asetik asit ve 5 mL metanol ilave edilerek 20 dakika karıştırıldı. Tepkime karışımı süzüldü ve metanol ile yıkama işlemi yapıldı. Sentez için literatürde bulunan prosedür uyarlanmıştır [50].

5,15-Dietinil-10,20-Difenil Porfinato Çinko (80) :^[51] Mor katı; verim %68; e.n.> 300 °C; R_f: 0.78 (1:3 etil asetat/heksan); IR (ATR): 654, 663, 673, 699, 712, 737, 750, 791, 828, 847, 915, 934, 969, 995, 1003, 1066, 1173, 1211, 1229, 1262, 1308, 1342, 1441, 1498, 1595, 1803, 2090, 3259 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, d₈-THF): δ 4.52 (t, 2H, C≡CH), 7.60-7.70 (pç, 6H, Ph-H), 8.06 (i, J= 7.6 Hz, 4H, Ph-H), 8,72 (i, J= 4.6 Hz, 4H, β-H), 9.55 (i, J= 4.6 Hz, 4H, β-H); UV/GB (THF): λ_{mak} (log ε) = 430 (5.29), 575 (3.90), 622 (4.11) nm.

4.19. Üçlü Korol-Porfirin-Korol (81) Bileşiğinin Sentezi

Korol **74** (0.308 mmol, 205 mg), Cul (0.0103 mmol, 2 mg) ve PdCl₂(PPh₃)₂ (0.0103 mmol, 7 mg), 25 mL diklorometan içerisinde argon atmosferi altında çözüldü. Tepkime ortamından vakum uygulanarak oksijen uzaklaştırıldı. Porfirin **79** (0.103 mmol, 50 mg) ve Et₃N (0.618 mmol, 86 µL) reaksiyon karışımına ilave edildi. Tepkime sıcaklığı 40 °C'ye getirildi ve reaksiyon 8 saat boyunca geri soğutucu altında sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımı üzerine 10 mL su ilave edildi. Sulu faz diklorometan ile (3x10 mL) ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ürün preperatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (1:1 kloroform:heksan).

Üçlü Korol-Porfirin-Korol (81): Mor katı; verim %42; e.n.> 300 °C; R_f: 0.71 (1:1 CHCl₃/heksan); IR (ATR): 668, 712, 799, 885, 1011, 1072, 1106, 1160, 1215, 1259, 1376, 1457, 1507, 1559, 1653, 1679, 1717, 2328, 2358, 2850, 2925, 2963 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -2.36 (gt, 2H, N-H), 7.12-7.15 (pç, 4H, Ph-H), 7.24-7.27 (pç, 4H, Ph-H), 7.42-7.45 (pç, 8H, Ph-H), 7.45-7.50 (pç, 8H, 4 kor β-H, 4 Ph-H), 7.51-7.54 (pç, 4H, kor β-H), 7.57-7.60 (pç, 4H, kor β-H), 7.62-7.68 (pç, 8H, Ph-H), 7.70-7.74 (pç, 6H, kor β-H), 7.85-7.90 (pç, 4H, kor β-H), 8.07-8.12 (pç, 4H, Ph-H), 8.74 (i, J= 5.0 Hz, 4H, porf β-H), 9.56 (i, J= 4.6 Hz, 4H, porp β-H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 427 (4.83), 532 (3.76), 571 (3.91), 609 (3.46), 670 (3.58) nm; HRMS (ESI): m/z C₁₁₀H₆₅Cu₂N₁₂ için hesaplanan [M + H]⁺ 1679.4042; bulunan 1679.4074.

4.20. Üçlü Korol-Porfirin-Korol (82) Bileşiminin Sentezi

Korol **74** (0.2727 mmol, 182 mg), CuI (0.0091 mmol, 2 mg) ve PdCl₂(PPh₃)₂ (0.0091 mmol, 7 mg), 25 mL diklorometan içerisinde argon atmosferi altında çözüldü. Tepkime ortamından oksijenin uzaklaştırılması için vakum uygulandı. Porfirin **80** (0.091 mmol, 50 mg) ve Et₃N (0.545 mmol, 76 µL) reaksiyon karışımına ilave edildi. Tepkime sıcaklığı 40 °C'ye getirilerek reaksiyon 8 saat boyunca geri soğutucu altında devam ettirildi. Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine 10 mL su ilave edildi. Sulu faz diklorometan ile (3x10 mL) ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (1:1 kloroform:heksan).

Üçlü Korol-Porfirin-Korol (82): Mor katı; verim %40; e.n.> 300 °C; R_f 0.80 (1:1 CHCl₃/heksan); IR (ATR): 674, 707, 732, 758, 789, 811, 831, 874, 898, 982, 1009, 1020, 1052, 1070, 1108, 1190, 1250, 1310, 1339, 1366, 1422, 1469, 1492, 1516, 1588, 1682, 2850, 2920, 3053, 3375 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.10- 7.15 (pç, 4H, Ph-H), 7.24 (gt, 4H, Ph-H), 7.38-7.44 (pç, 8H, Ph-H), 7.45-7.49 (pç, 8H, 4 kor β-H, 4 Ph-H), 7.49-7.52 (pç, 4H, kor β-H), 7.55-7.79 (pç, 4H, kor β-H), 7.60-7.72 (pç, 14H, Ph-H), 7.86 (gt, 4H, kor β-H), 8.07 (i, J= 6.5 Hz, 4H, Ph-H), 8.73 (i, J= 4.5, 4H, porf β-H), 9.55 (i, J= 4.6 Hz, 4H, porf β-H); UV/GB (CHCl₃): λ_{mak} (log ε) = 441 (4.59), 575 (3.76), 622 (3.90) nm; HRMS (ESI): m/z C₁₁₀H₆₃Cu₂N₁₂Zn için hesaplanan [M + H]⁺ 1741.3177; bulunan 1741.3191.

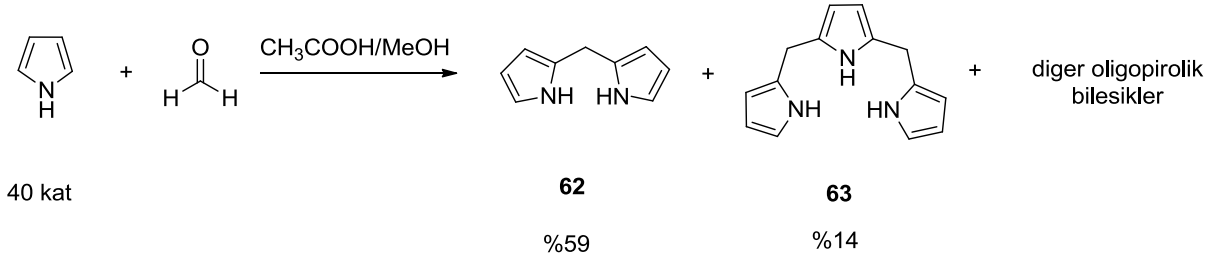
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında etin köprüsü içeren, aynı molekül içerisinde birden fazla aromatik makrohalkayı birleştiren, ikili ve üçlü porfirin-korol bileşiklerinin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen sentetik çalışmalar iki ana başlıkta toplanabilir:

- Etin köprüsü ile bağlanmış ikili porfirin-korol bileşiklerinin sentezi
- Etin köprüsü ile bağlanmış üçlü korol-porfirin-korol bileşiklerinin sentezi

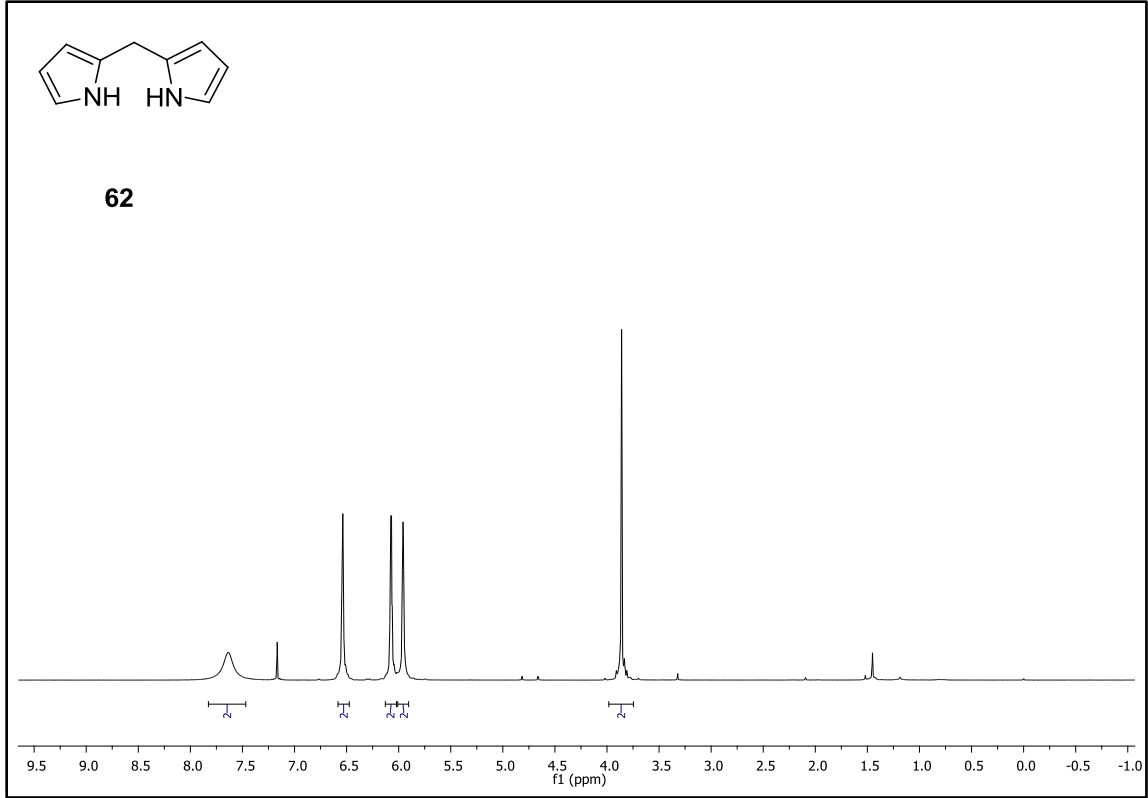
5.1. Etin Köprüsü ile Bağlanmış İkili Porfirin-Korol Bileşiklerinin Sentezi

İkili porfirin-korol hibrit yapısının porfirin bileşeninin sentezi için ilk olarak en basit yapı taşı olan pirolen yola çıkıldı ve di(1-*H*-pirol-2-il)metan (**62**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi [45, 46]. Bunun için pirolün aşırısı (40 kat) ile formaldehit asetik asit katalizörlüğünde tepkimeye sokularak di(1-*H*-pirol-2-il)metan (**62**) bileşiği %59 verimle elde edildi. Tepkime ortamında oluşan birçok oligopirolik ürün arasından tripiran **63** %14 verimle izole edilirken diğer oligopirolik bileşiklerin saflaştırılarak izole edilmesi çalışmaları birbirine oldukça yakın R_f değerine sahip olmaları ve kolon kromatografisi sırasında kısmen bozunmaları nedeniyle gerçekleştirilmedi (Şema 21).

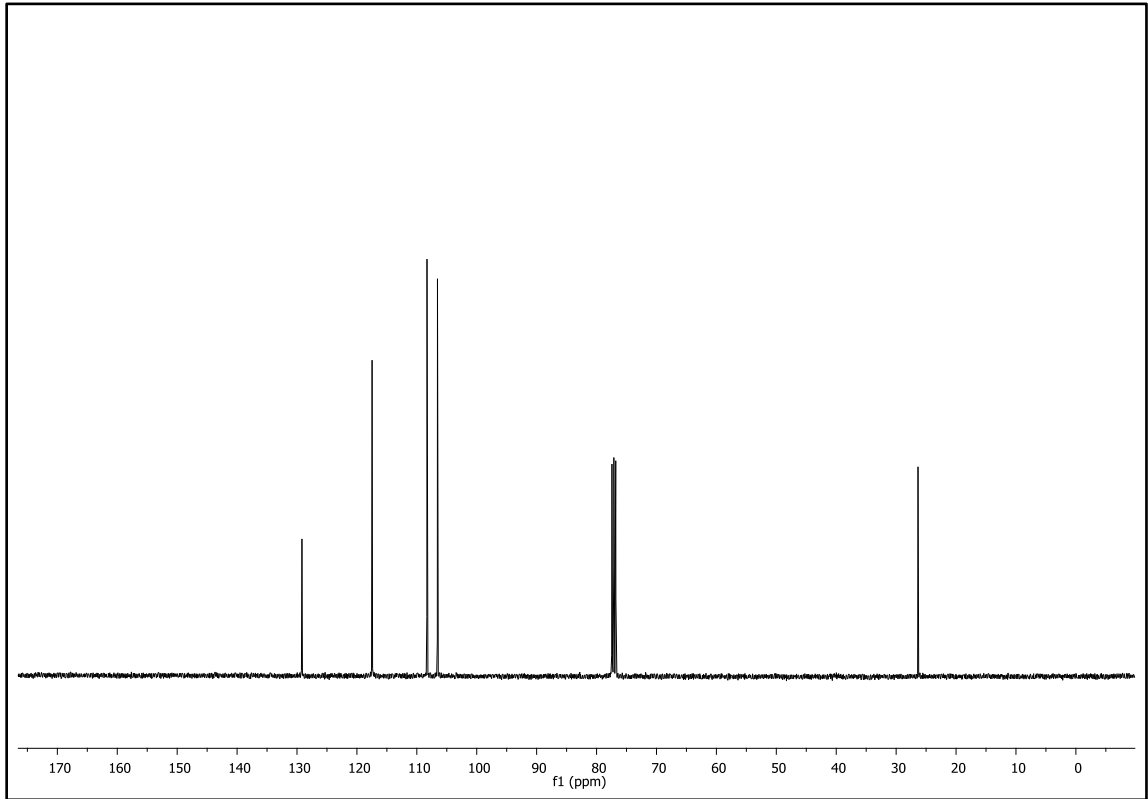


Şema 21. Di(1-*H*-pirol-2-il)metan bileşiğinin sentezi

Sentezlenen **62** nolu dipirolmetan bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 19'da verilmiştir. Yapıda bulunan köprü CH_2 protonları 3.86 ppm'de sinyal verirken pirol halkası üzerindeki CH protonları 5.75-6.75 ppm aralığında geniş tekli pikler şeklinde sinyal vermektedir. Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu da yapıyla uyumlu şekilde beş farklı karbon sinyali içermektedir (Şekil 20).

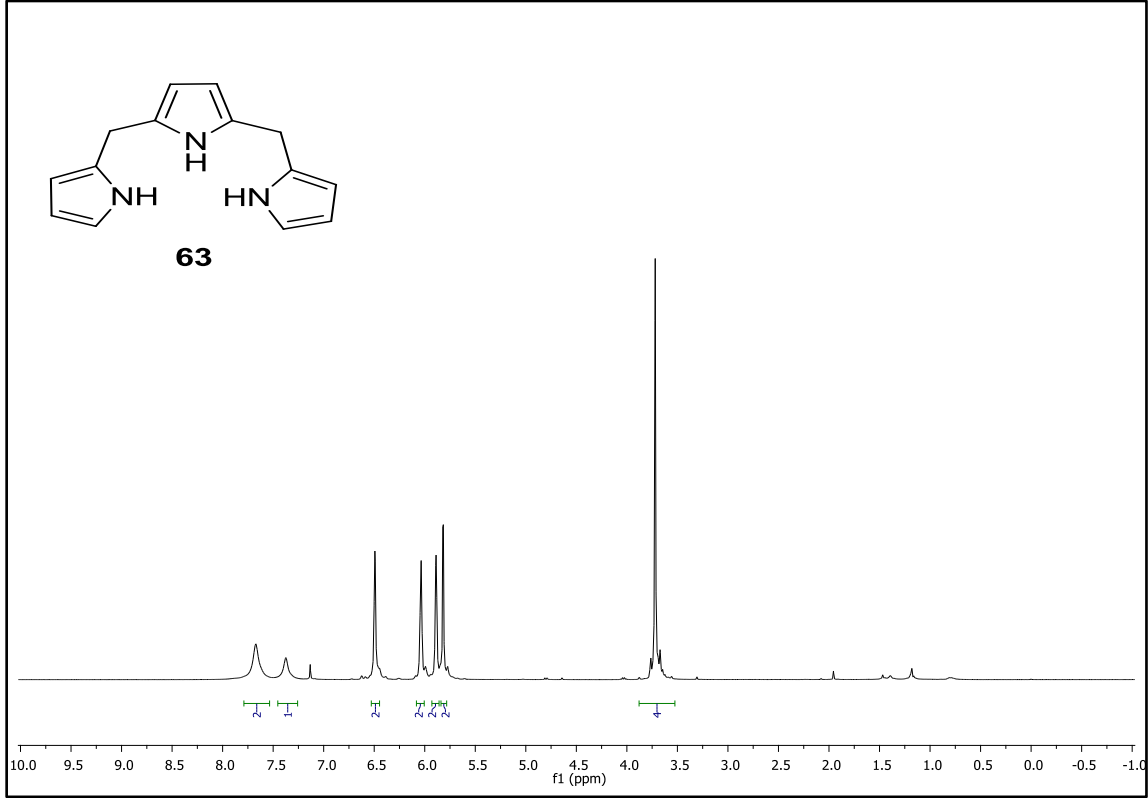


Şekil 19. 62 No'lu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

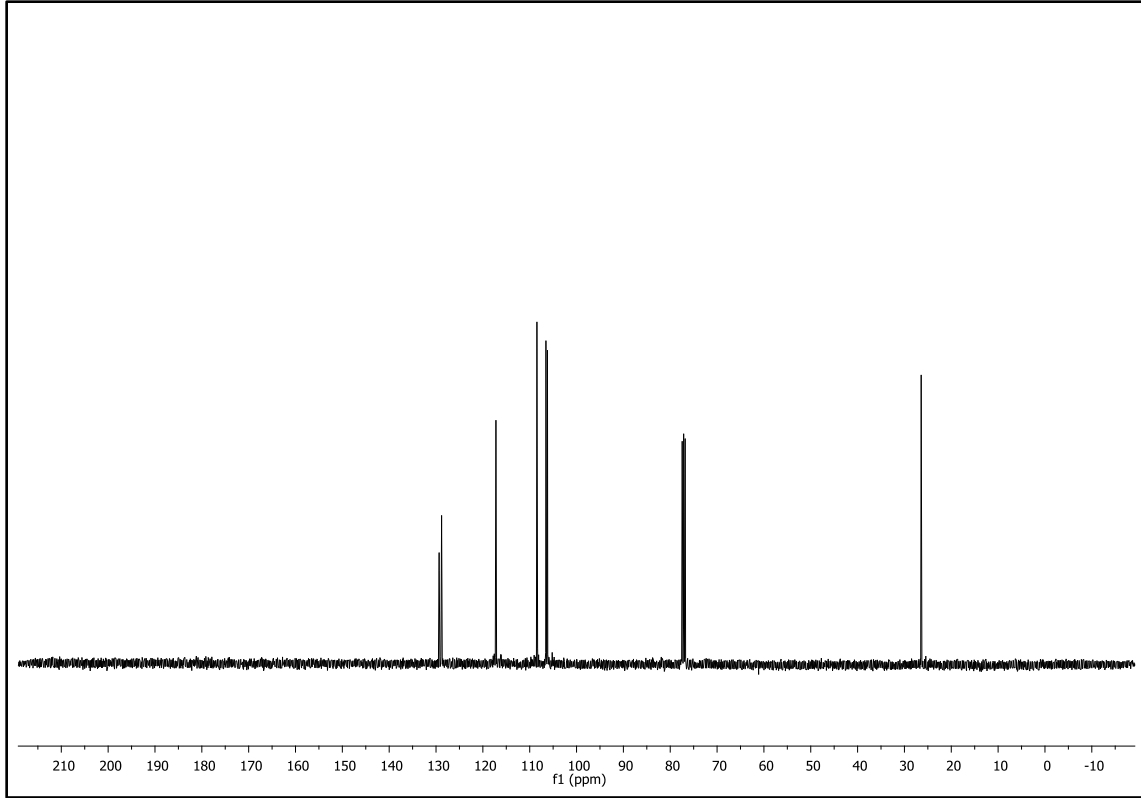


Şekil 20. 62 Nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Tepkime sonunda elde edilen tripiran yan ürünü **63**'e ait ^1H NMR spektrumunda (Şekil 21) dört adet özdeş köprü protonu 3.72 ppm'de sinyal verirken pirol halkası üzerindeki CH protonları ikişer proton integral değerinde geniş tekli sinyaller şeklinde 5.75-7.75 ppm aralığında görülmektedir. Yapıya ait ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 22) bileşik ile uyumludur.

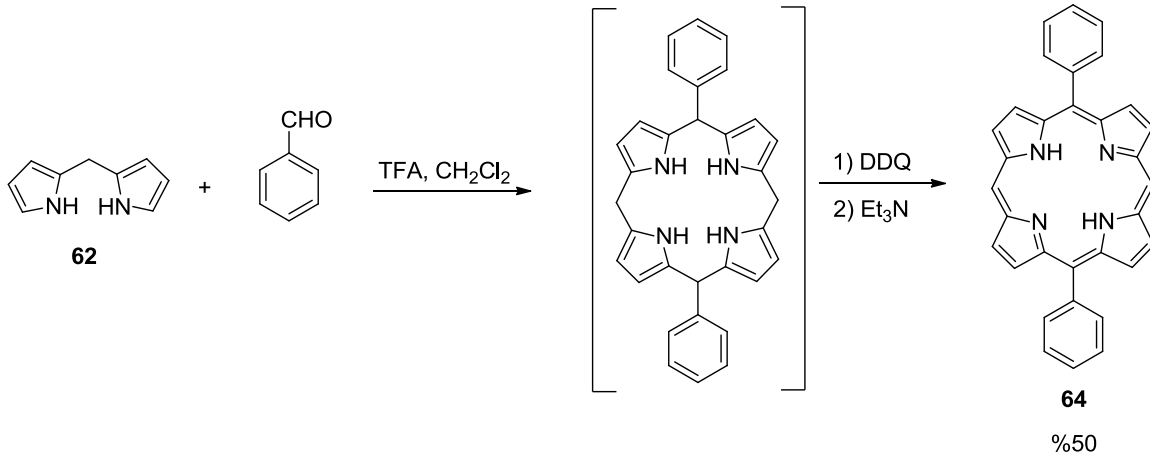


Şekil 21. **63** Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



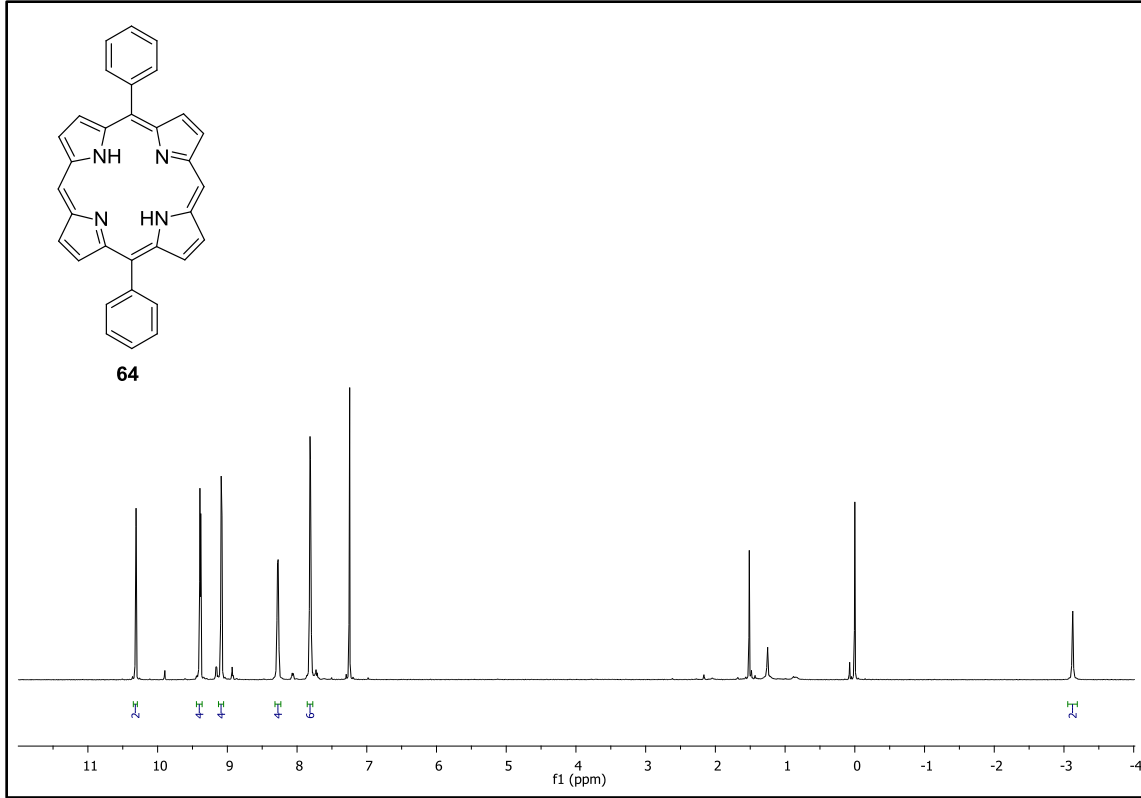
Şekil 22. 63 Nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

Sentezlenen **62** nolu di(1-*H*-pirol-2-il)metan bileşiğinin benzaldehit ile tepkimeye sokulup ardından tepkime ortamında oluşan ara yapının izole edilmeksizin yükseltgenmesi ile iki mezo pozisyonunda fenil sübstitüenti içeren 5,15-difenilporfirin (**64**) bileşiğinin sentezi %50 verimle gerçekleştirildi (Şema 22) [48]. Tepkimenin ardından elde edilen ürün flash kolon kromatografisi (CHCl_3) kullanılarak saflaştırıldı. Tepkimenin yükseltgenme aşamasında yükseltgen madde olarak 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) kullanıldı.

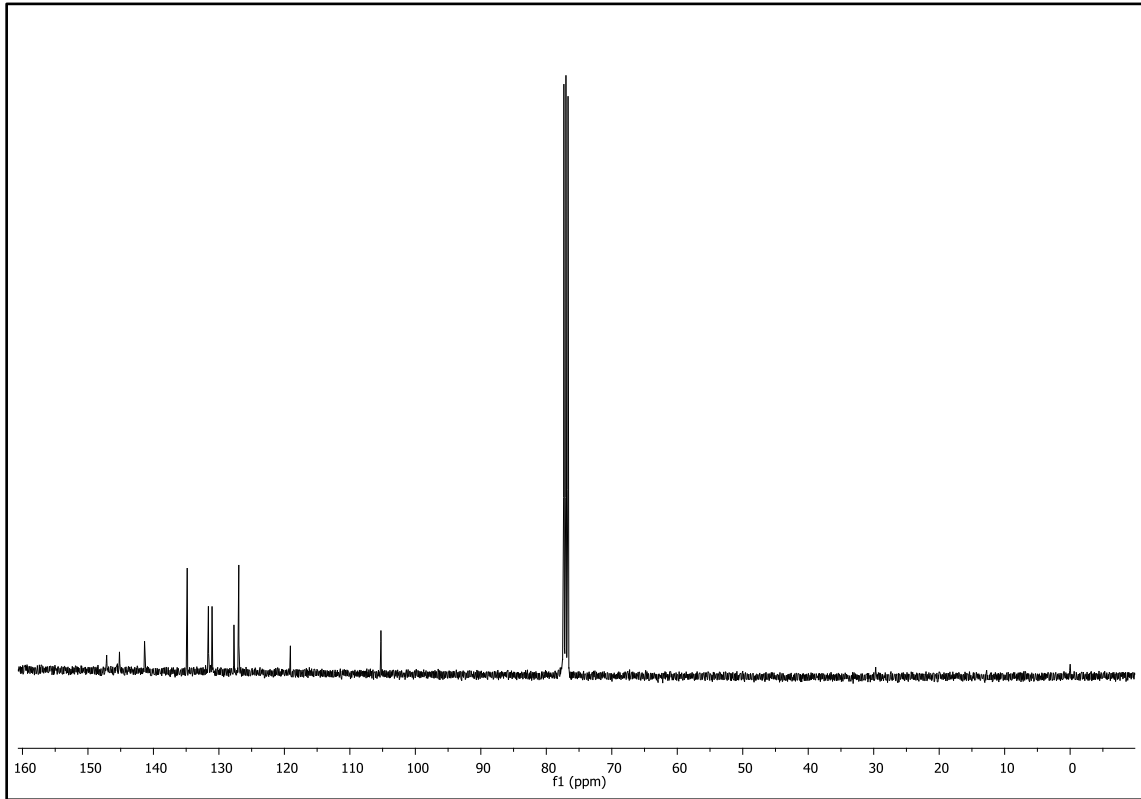


Şema 22. 5,15-Difenil porfirin bileşığının sentezi

Elde edilen **64** nolu porfirin bileşığıne ait ^1H NMR spektrumu -3.18 ppm'de makro halka içerisinde kalan NH protonlarının sinyalinii içermektedir. Aromatik makro halkanın anizotropik etkisi nedeniyle oldukça yüksek alana kaymış NH protonları özellikle porfirin gibi makro halkalı aromatik bileşikler için oldukça karakteristik bir sinyaldir. Porfirin halkası üzerindeki köprü mezo protonları 10.26 ppm'de tekli sinyal verirken β protonları ise 9.02 ve 9.34 ppm'de ikili pikler halinde görülmektedir (Şekil 23). Bileşige ait ^{13}C NMR spektrumu da yapı ile uyumludur (Şekil 24).

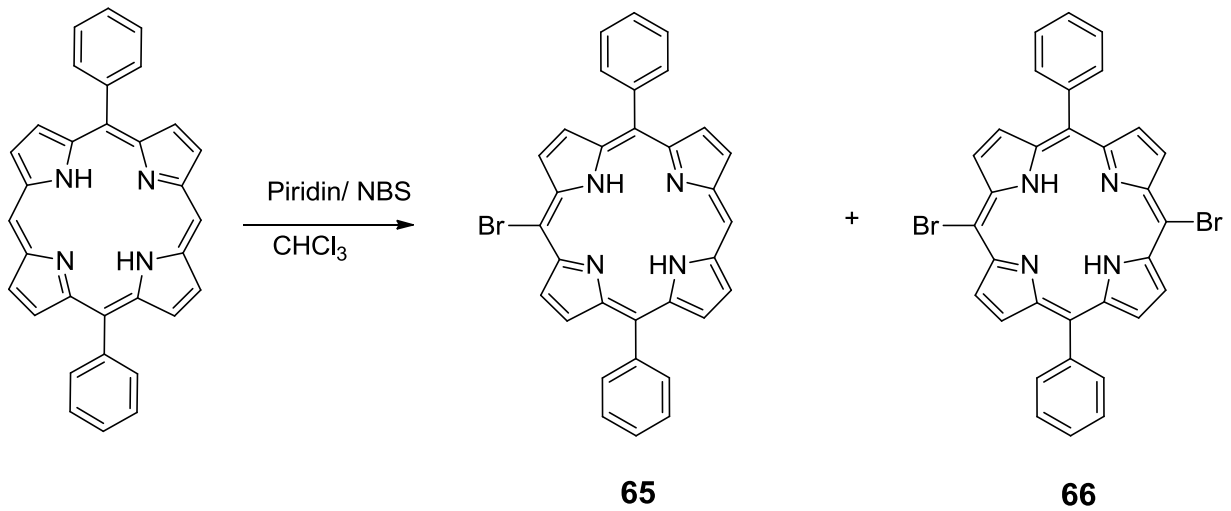


Şekil 23. 64 Nolu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl₃)



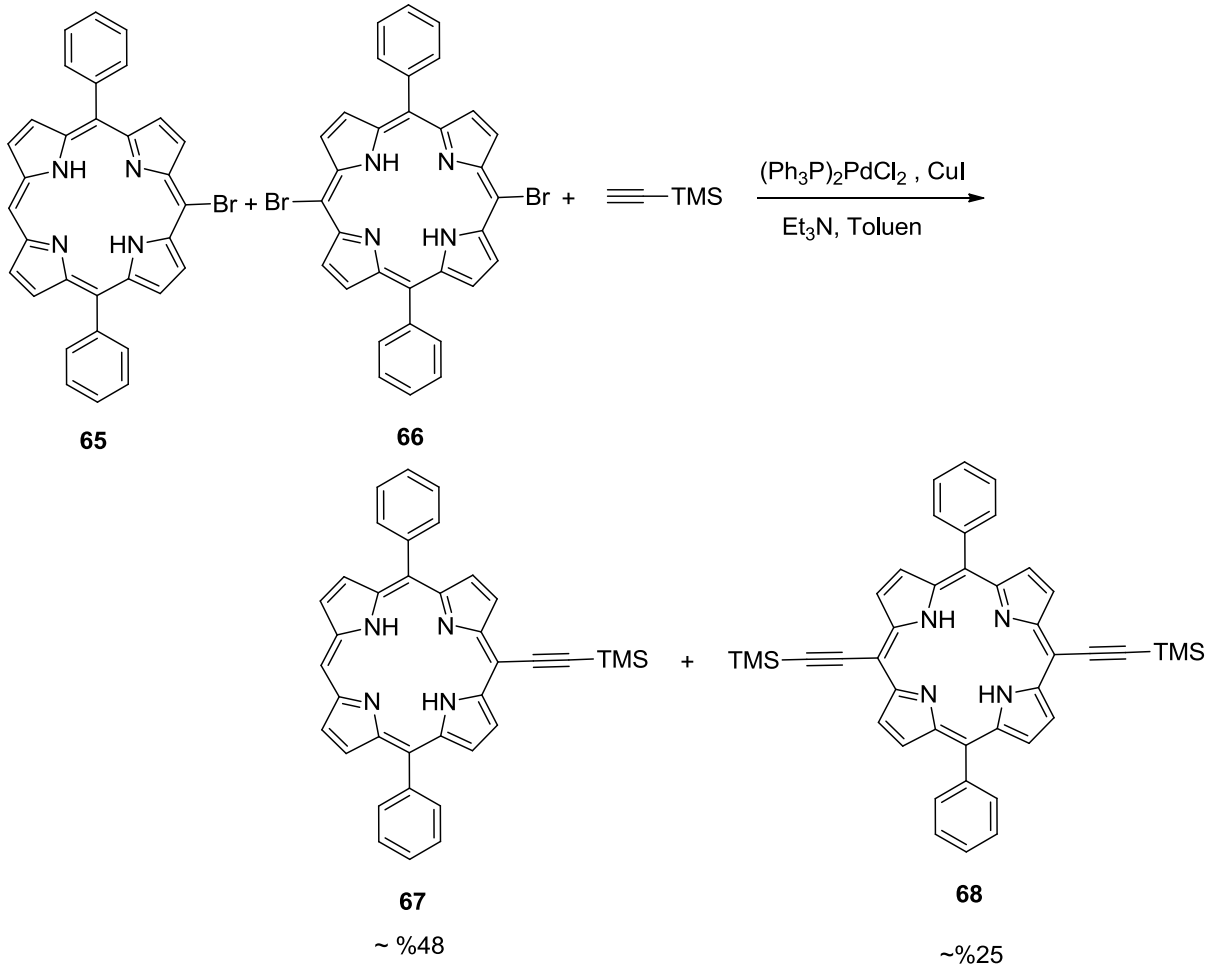
Şekil 24. 64 Nolu bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu (Çözücü: CDCl₃)

64 nolu 5,15-difenil porfirin bileşiğinin *N*-bromo süksinimit (NBS) kullanılarak bromlanması sonucunda mono bromlanmış porfirin (**65**) bileşiği elde edilirken yan ürün olarak dibromlanmış yapı **66** oluştu (Şema 23). Meydana gelen iki ürünün R_f değerlerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle **65** nolu bileşiğin kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılması mümkün olmadı. Ürün karışımı bir sonraki basamakta saflaştırılmadan kullanıldı [49].



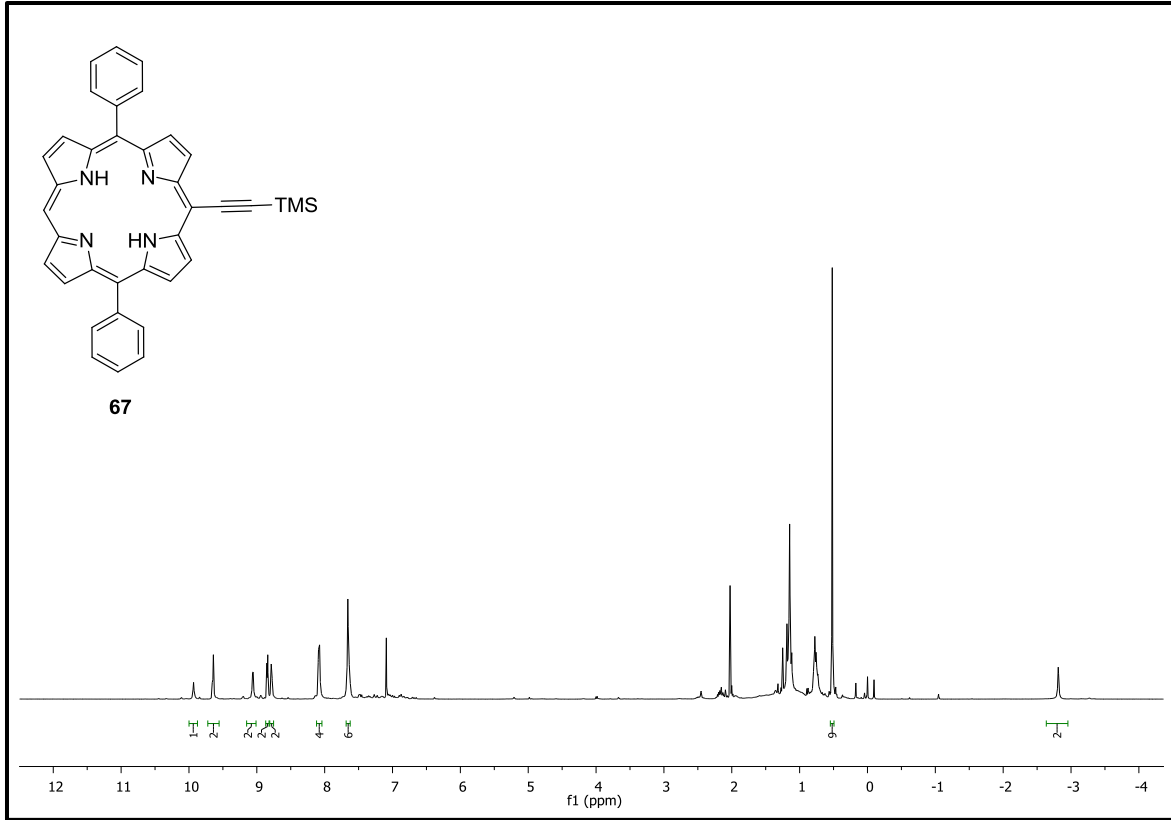
Şema 23. 5,15-Difenil porfirinin bromlanma tepkimesi

Önceki basamakta elde edilen bromlanmış ürün karışımı literatürde bulunan yöntem değiştirilip uyarlanarak [50] trimetilsililasetilen ile toluen/trietilamin çözücü ortamında CuI ve (Ph₃P)₂PdCl₂ katalizörlüğünde azot atmosferinde Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimesine sokuldu ve **67** nolu 5-trimetilsililetinil-10,20-difenil porfirin bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. Tepkime sonunda elde edilen mono ve di trimetilsilil grubu içeren ürün karışımı flash kolon kromatografisi (1:2 kloroform:heksan) ile saflaştırılarak **67** nolu ürün yaklaşık %48, **68** nolu bileşik ise yaklaşık % 25 verimle elde edildi (Şema 24).

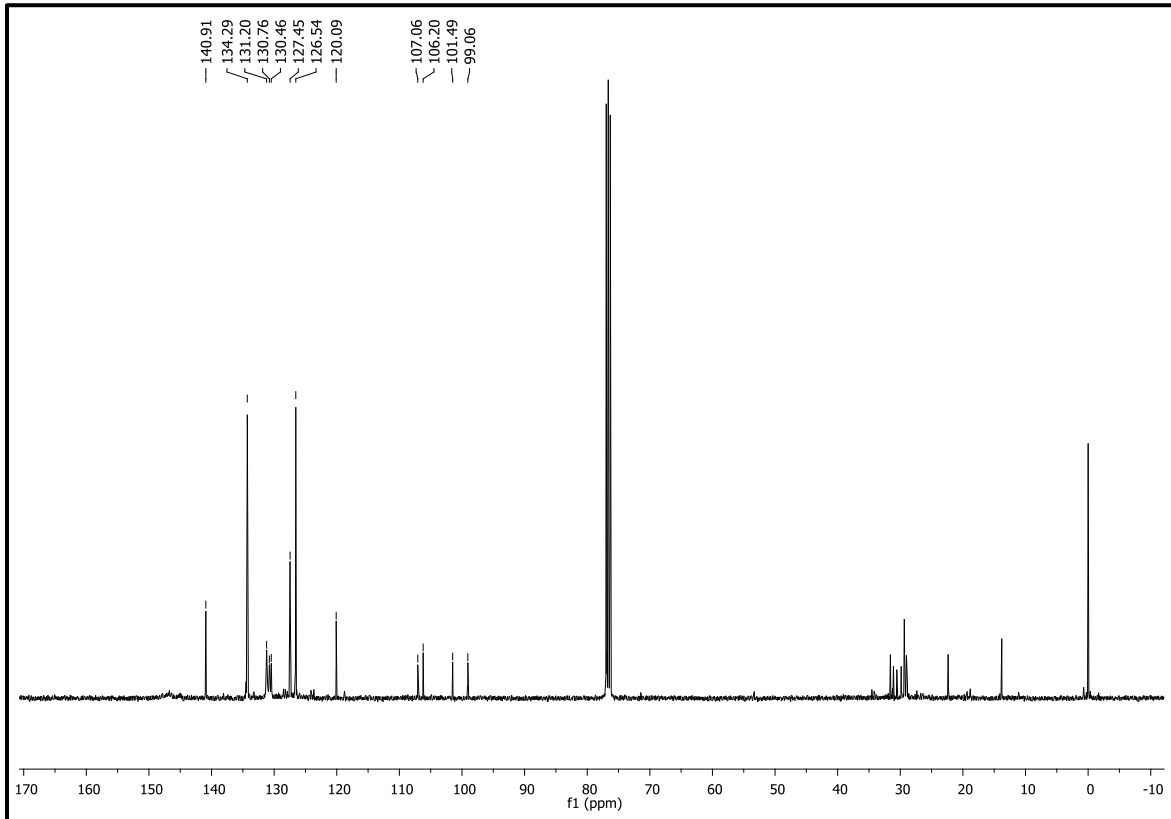


Şema 24. 5-Trimetilsililetinil-10,20-difenil porfirin bileşiğinin sentezi

Elde edilen **67** nolu ürüne ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 25) incelendiğinde sekiz adet β protonunun ikili pikler halinde sırasıyla 8.78, 8.84, 9.06 ve 9.65 ppm'de rezonans verdiği, makro halka üzerinde bulunan mezo protonunun ise tekli pik olarak 9.93 ppm de sinyal verdiği görülmektedir. Bileşik üzerinde bulunan trimetilsilil grubu içerisindeki dokuz adet metil protonu ise 0.52 ppm'de uygun integral alanına sahip olarak gözlenmektedir. Makro halka içerisindeki iki adet NH protonu beklendiği gibi oldukça yüksek alanda -2.81 ppm'de geniş tekli pik vermektedir. Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu yapı ile uyumlu olarak 90-150 ppm aralığında aromatik bölgede sinyaller içermektedir (Şekil 26).

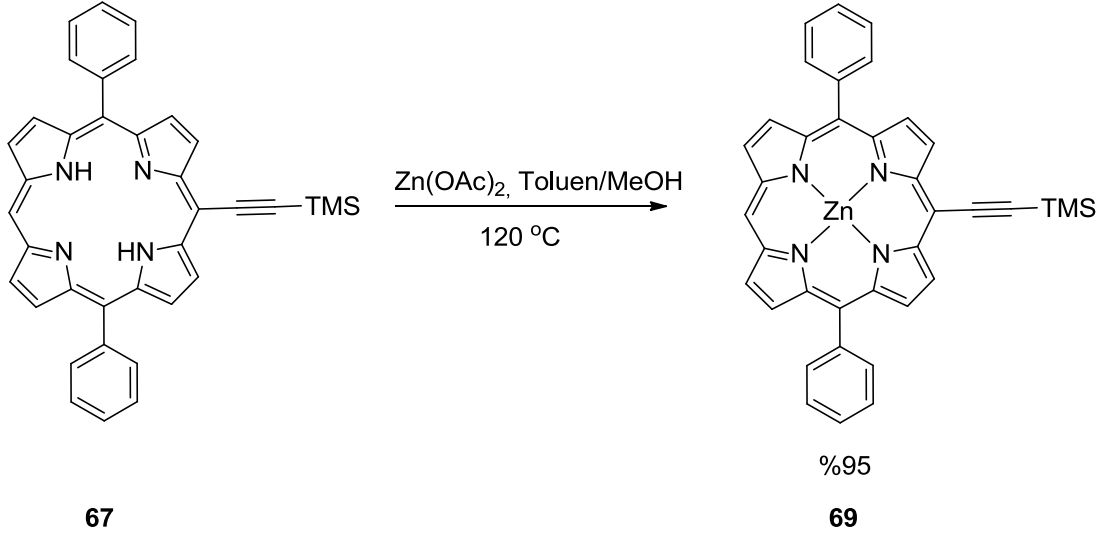


Şekil 25. 67 nolu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



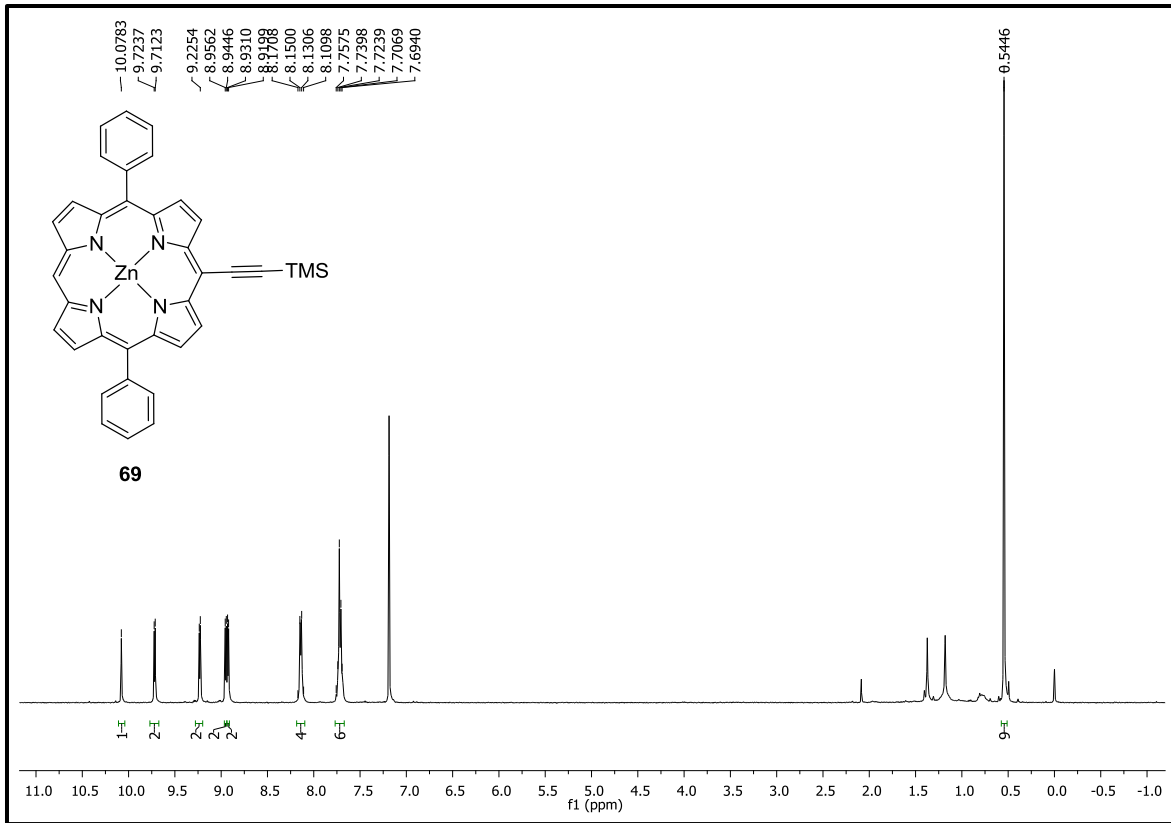
Şekil 26. 67 nolu bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)

Sentezlenen **67** nolu 5-trimetilsililetinil-10,20-difenil porfirin bileşiği tepkime ortamında ışıktan korunarak yüksek sıcaklıkta $Zn(OAc)_2$ ile etkileştirildi ve %95 verimle 5-trimetilsililetinil-10,20-difenil porfinato çinko (**69**) bileşiği izole edildi (Şema 25).

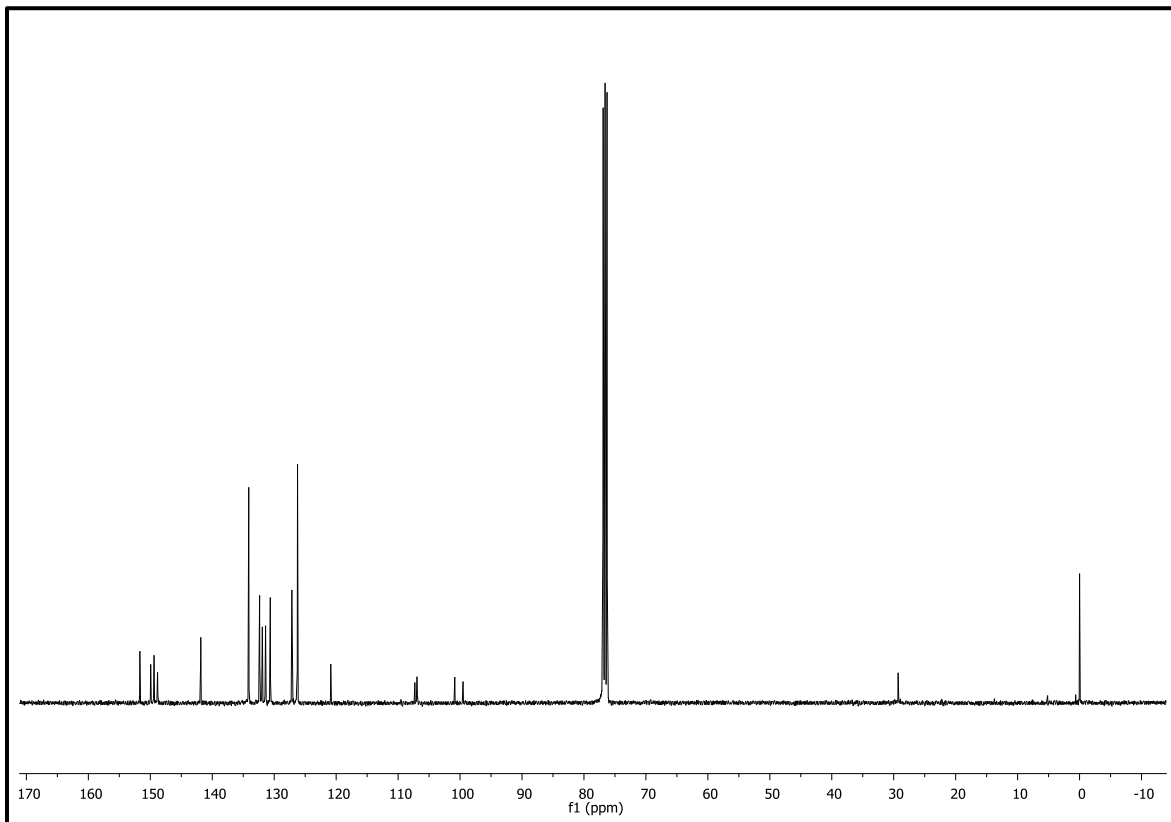


Şema 25. 5-Trimetilsililetinil-10,20-difenil porfinato çinko bileşiğinin sentezi

Yapıya ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde Şekil 25'de verilen **67** nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumundaki -2,81 ppm'de bulunan NH protonlarına ait sinyallerin kaybolduğu görülmektedir ve bu durum yapının metal kompleksine dönüştüğünü göstermektedir. Makrohalka üzerindeki β protonları 8.90-9.80 ppm aralığında gözlenmekte iken mezo protonu 10.08 ppm de sinyal vermektedir (Şekil 27). Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu yapı ile uyumludur (Şekil 28).

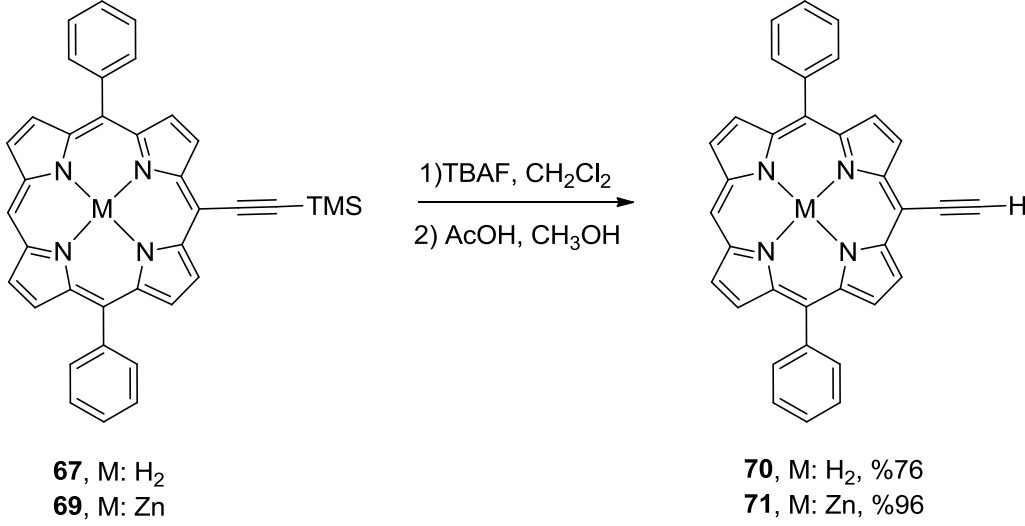


Şekil 27. **69** nolu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



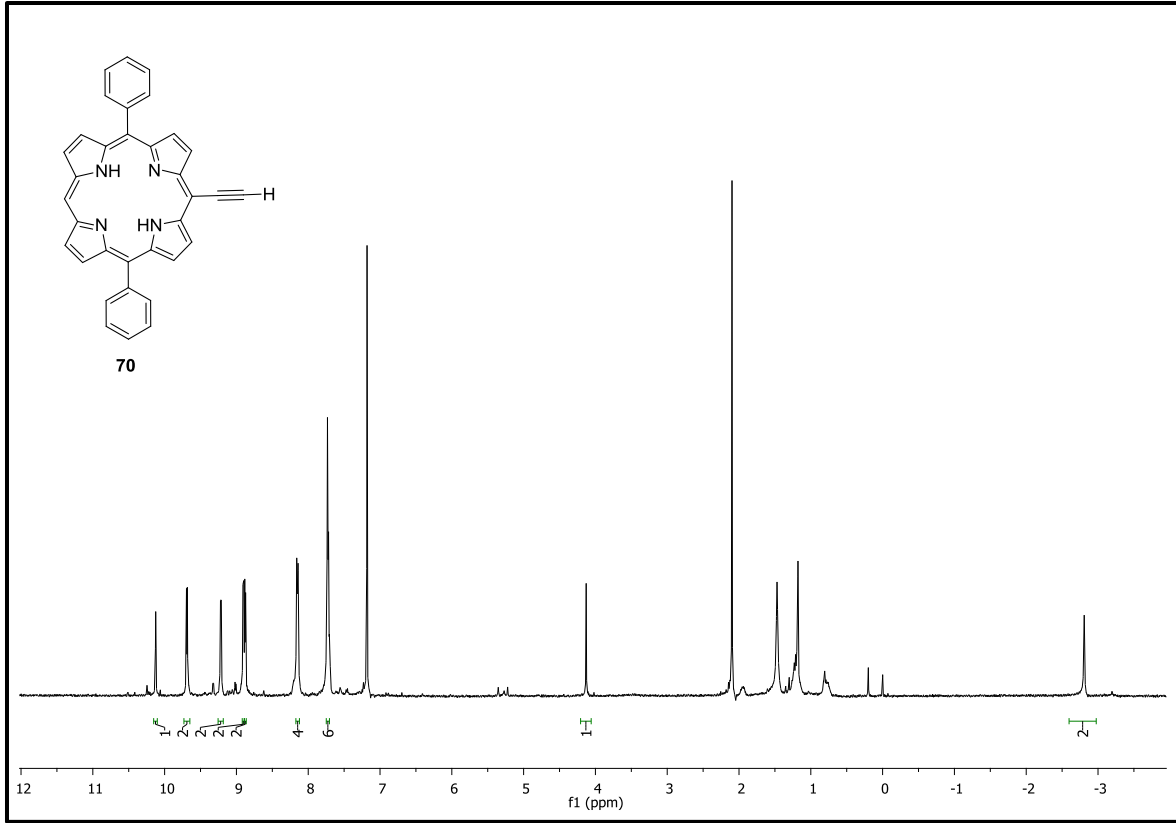
Şekil 28. **69** nolu bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)

Sentetik çalışmaların sonraki adımında **67** ve **69** nolu bileşiklerin üzerinde bulunan koruyucu trimetilsilil grupların tetrabütülamonyum florür (TBAF) kullanılarak uzaklaştırılmasıyla **70** ve **71** nolu etinil grubu içeren porfirin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi [51] (Şema 26).

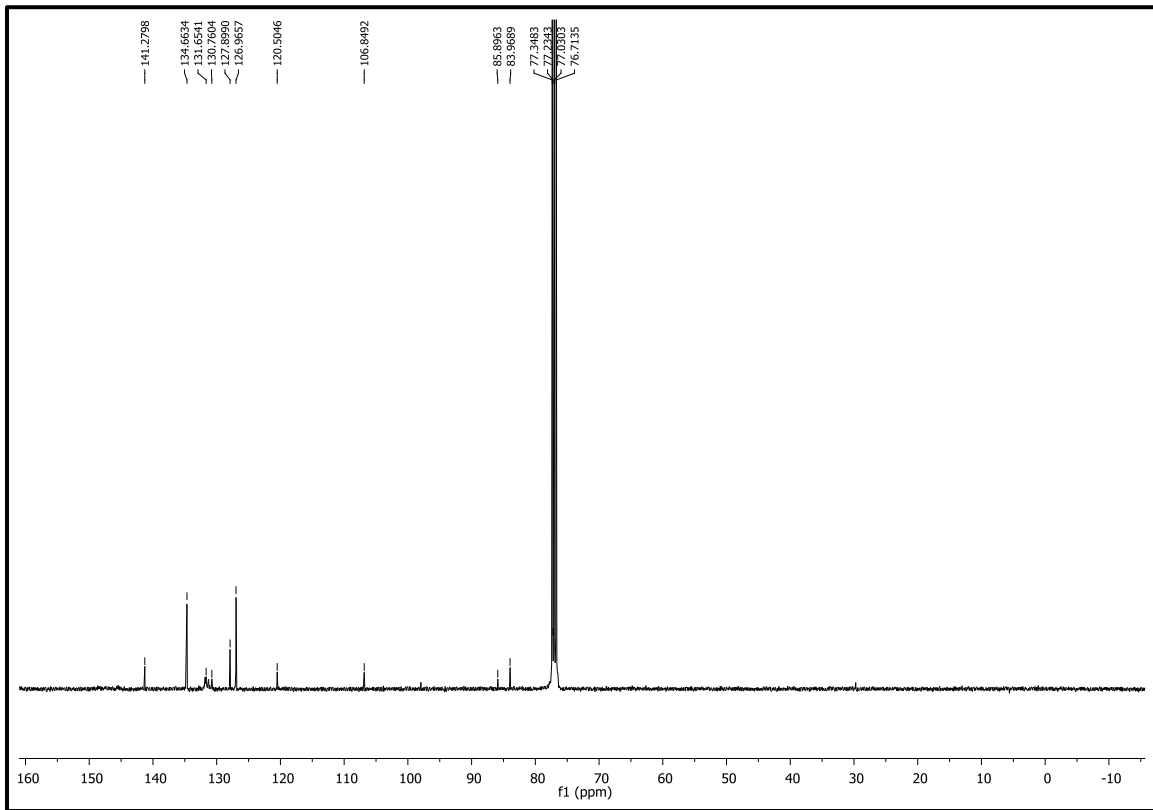


Şema 26. Etinil grubu içeren porfirin bileşiklerinin sentezi

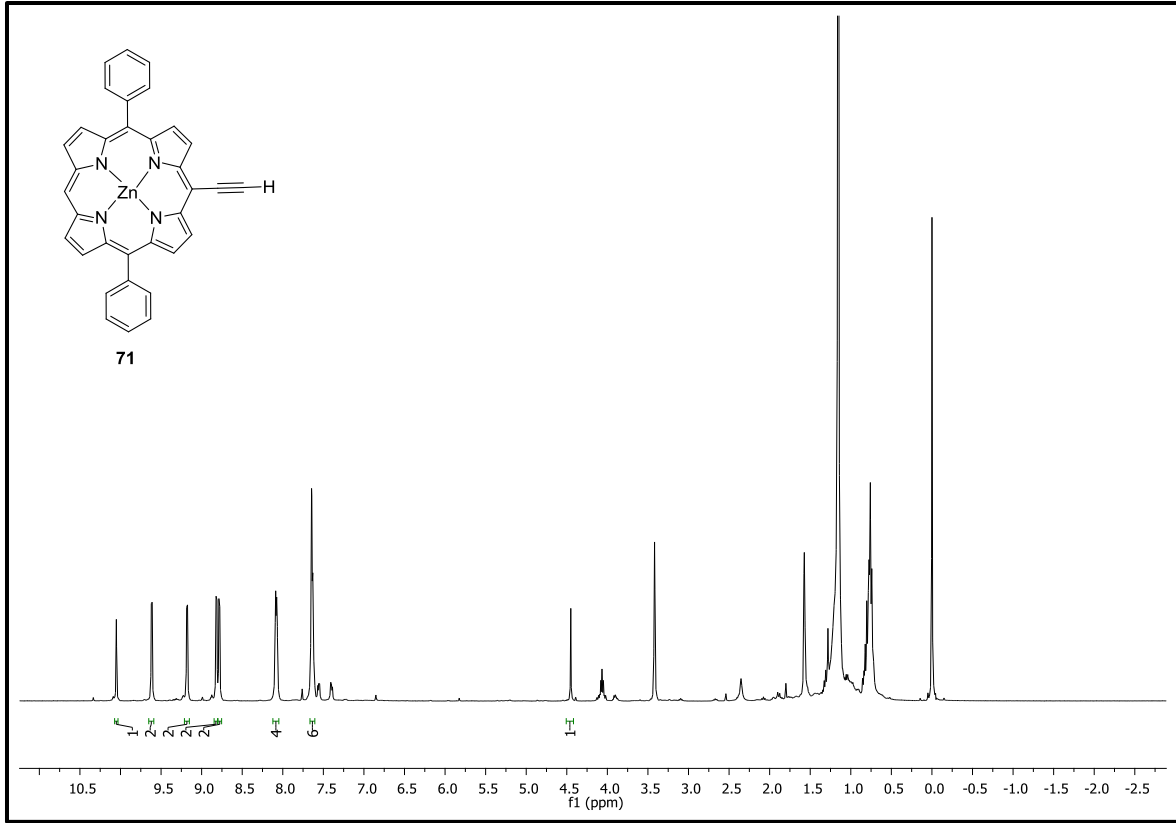
Sentezlenen bileşikler kromatografik yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra çözünürlüklerinin oldukça düşük olduğu tespit edildi. Bu nedenle **70** nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu CDCl₃ içerisinde 40 °C de alınabilirken, **71** nolu bileşiğin spektrumu ancak d₈-THF ile alınabilmiştir. ¹H NMR spektrumları (Şekil 29 ve 31) incelendiğinde makro halka üzerinde bulunan mezo protonunun 10 ppm civarında rezonans verdiği, sekiz adet β protonunun 8.5-10 ppm aralığında dört adet sinyal şeklinde rezonans olduğu görülmektedir. Tepkime sonucu oluşan etinil grubu CH protonları **70** nolu bileşikte 4.13 ppmde, **71** nolu bileşikte ise 4.45 ppmde gözlenmektedir. Bileşiklere ait ¹³C NMR spektrumları (Şekil 30 ve 32) yapılar ile uyumlu olarak aromatik bölgede sinyaller içermektedir.



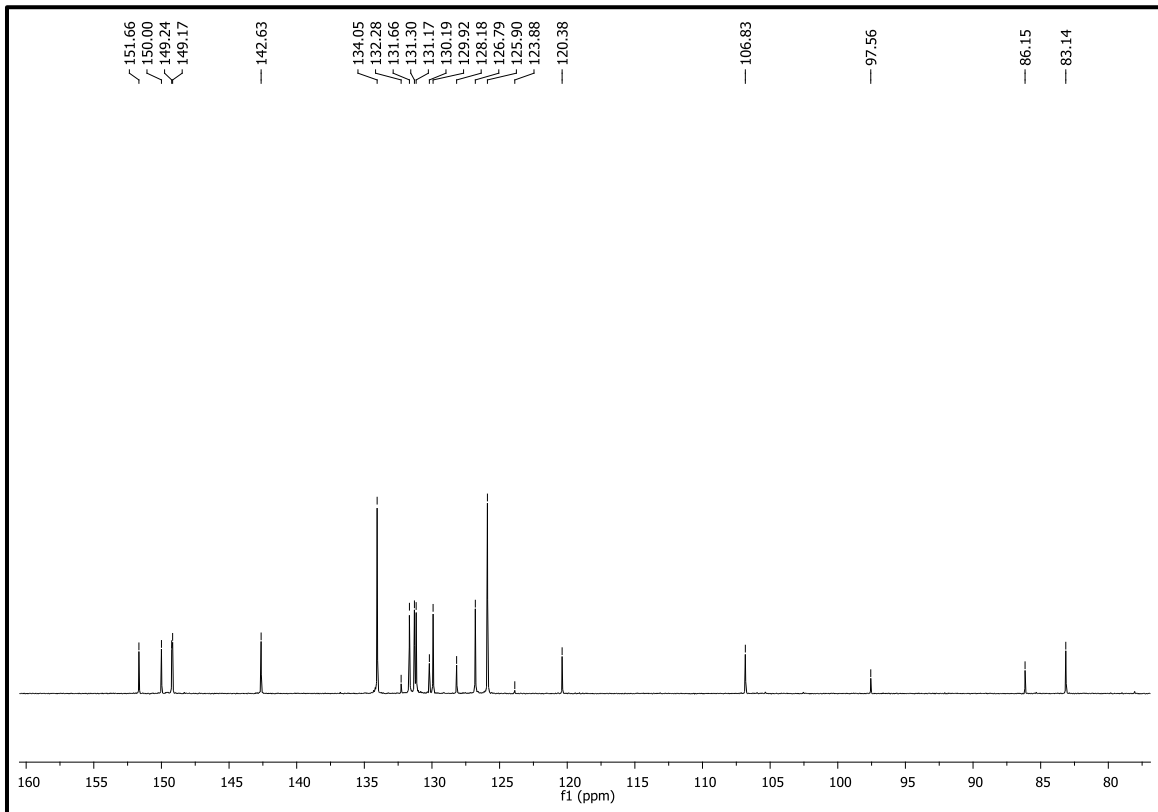
Şekil 29. 70 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



Şekil 30. 70 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

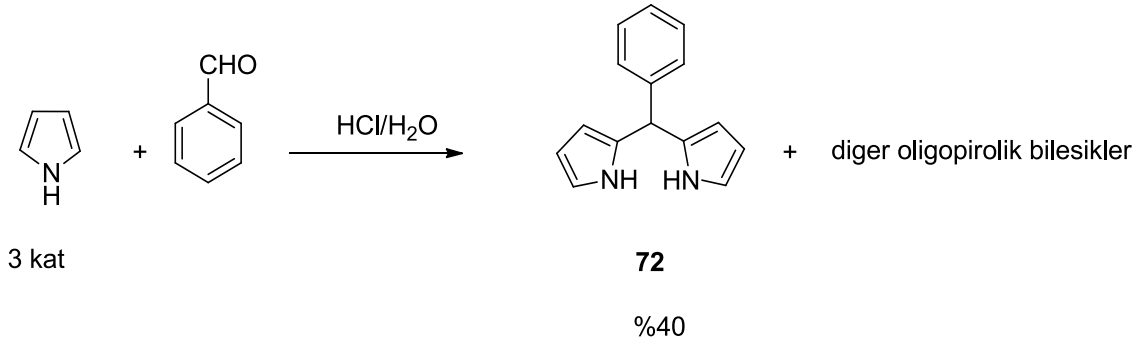


Şekil 31. 71 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF)



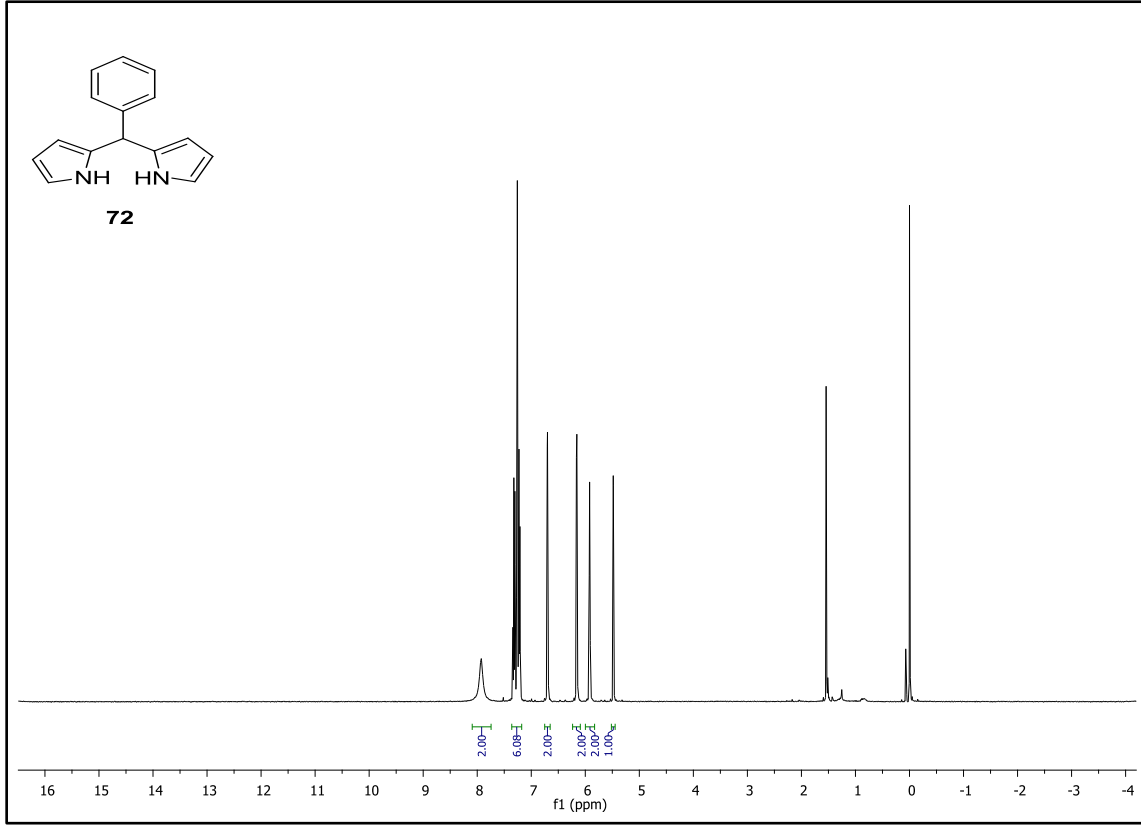
Şekil 32. 71 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF)

İkili porfirin-korol bileşiklerinin porfirin kısmının sentezinin ardından yapılan çalışmalar korol bileşeninin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla ilk olarak 2,2'-(fenilmetilen)bis(1-*H*-pirol) (**72**) bileşiğinin sentezi pirol ve benzaldehit'in sulu ortamda HCl varlığında tepkimesi sonucu %40 verimle gerçekleştirildi (Şema 27). **72** Nolu bileşik ana ürün olarak elde edilirken diğer oligopirolik bileşiklerin varlığı ince tabaka kromatografisi ile gözlenmiş ancak saflaştırılmamıştır.

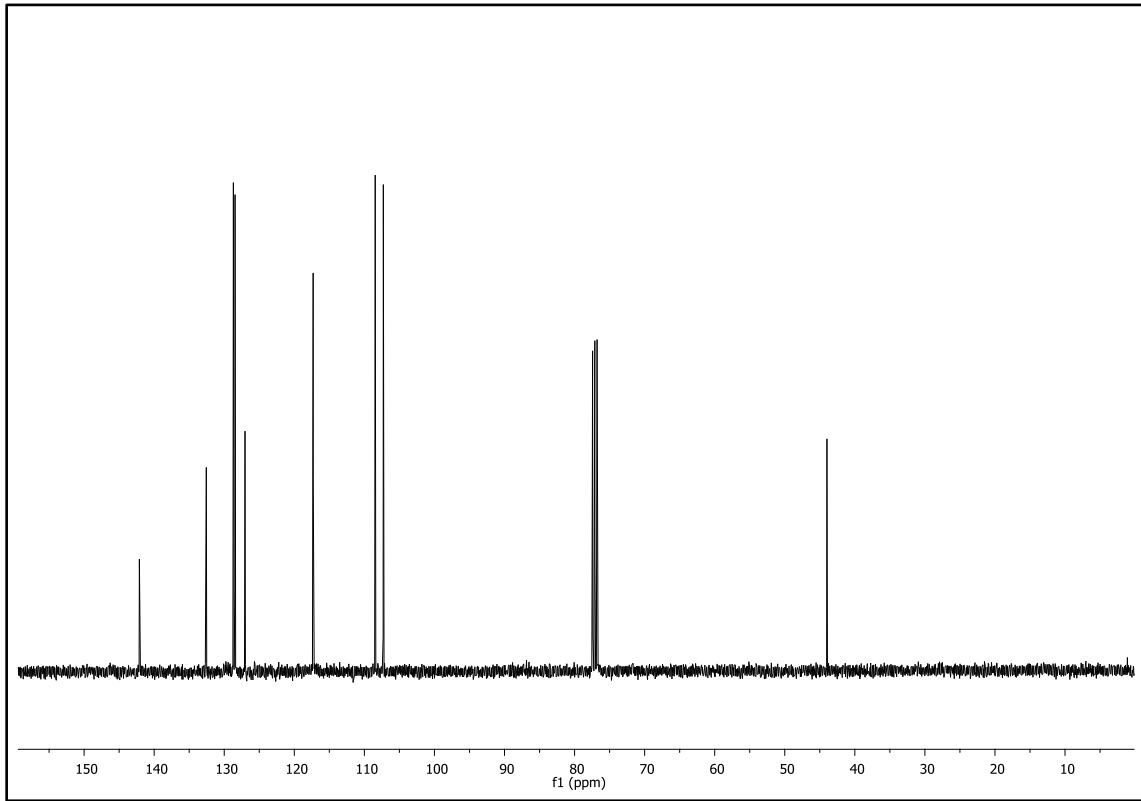


Şema 27. 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1-*H*-pirol) bileşiğinin sentezi

Bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 33) incelendiğinde mezo protonunun 5.50 ppm de sinyal verdiği, 5.90-7.80 ppm aralığında görülen üç adet sinyalin pirol halkası protonlarına ait olduğu görülmektedir. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 34) 40.9 ppm de mezo karbonuna ait sinyali içerirken, 100-142 ppm aralığında aromatik karbon sinyalleri rezonans vermektedir.

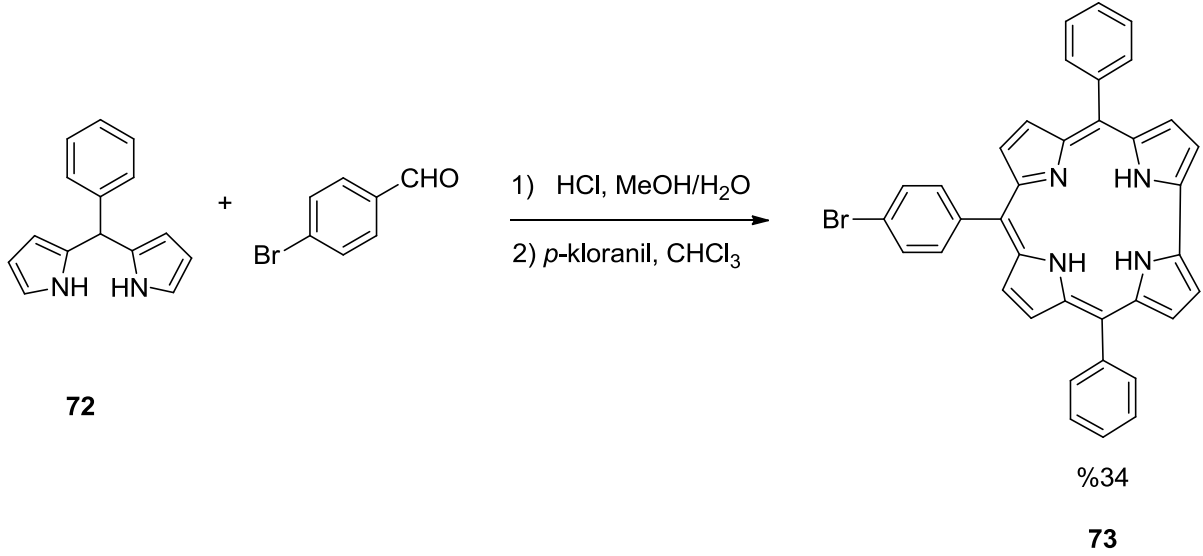


Şekil 33. 72 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



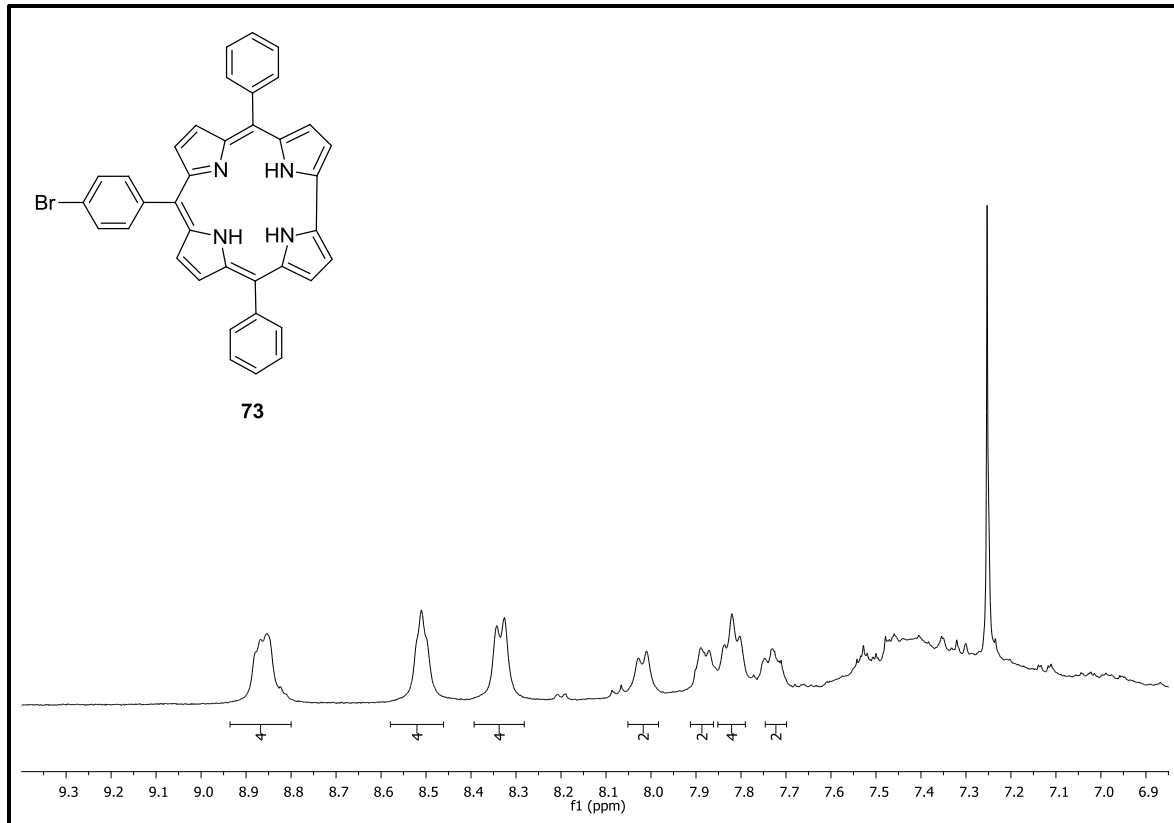
Şekil 34. 72 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

Korol makrohalkasının sentezi için literatürde Gryko ve Koszarna tarafından geliştirilen yöntem uygulandı [22]. Sentezi gerçekleştirilen 2,2'-(fenilmetilen)bis(1-*H*-pirol) (**72**) ve *p*-bromobenzaldehit asidik ortamda tepkimeye sokulduktan sonra elde edilen ürün karışımı kloroform ile ekstrakte edildi ve gece boyunca *p*-kloranil ile yükseltgenmesi sonucunda 10-(4-bromofenil)-5,15-difenil korol (**73**) bileşiği %34 verimle elde edildi (Şema 28).



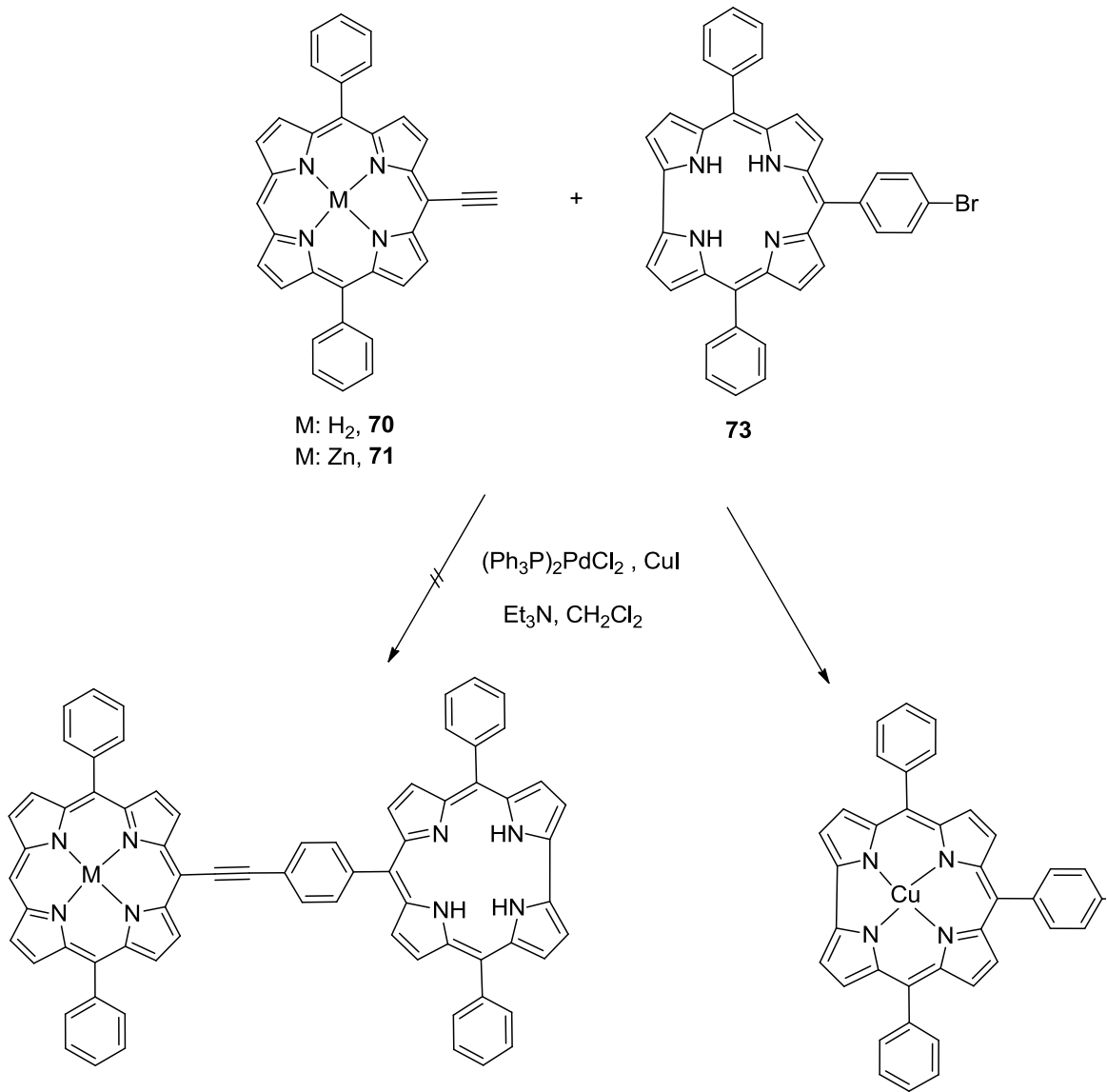
Şema 28. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenil korol bileşiğinin sentezi

Korol bileşiklerinin çözünürlüğünün ve simetrisinin porfirinlere göre daha düşük olması ve makrohalka üzerinde tautomerik yapıların oluşması nedeniyle ¹H NMR spektumları oldukça geniş pikler vermektedir. Bu durumla uyum gösteren **73** nolu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumunda (Şekil 35) 7.5-9.0 ppm aralığında uygun integral değerleri gösteren aromatik proton sinyalleri gözlenmektedir.



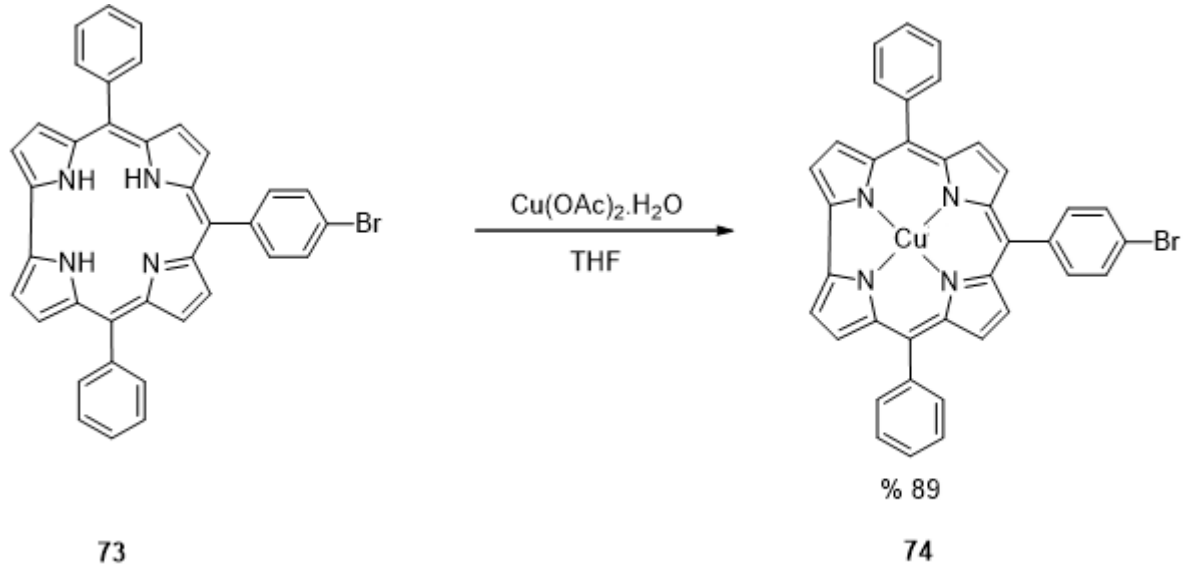
Şekil 35. **73** nolu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)

Sentezi gerçekleştirilen etinil grubu içeren porfirin bileşikleri **70** ve **71** ile korol bileşiği **73**'ün birleştirilmesi amacıyla Sonogashira tepkimesi gerçekleştirildiğinde, ikili porfirin-korol bileşiklerinin yerine tepkime ortamında korol bileşenin bakır kompleksinin oluştuğu tespit edildi (Şema 29). Bu sonuçlar doğrultusunda korol bileşenin Sonogashira tepkimesinde kullanılan bakır tuzu (CuI) ile tepkimeye girmemesi için korol bileşenin bakır kompleksinin oluşturulmasına ve kenetlenme tepkimesinin bu kompleks üzerinden gerçekleştirilmesine karar verildi.



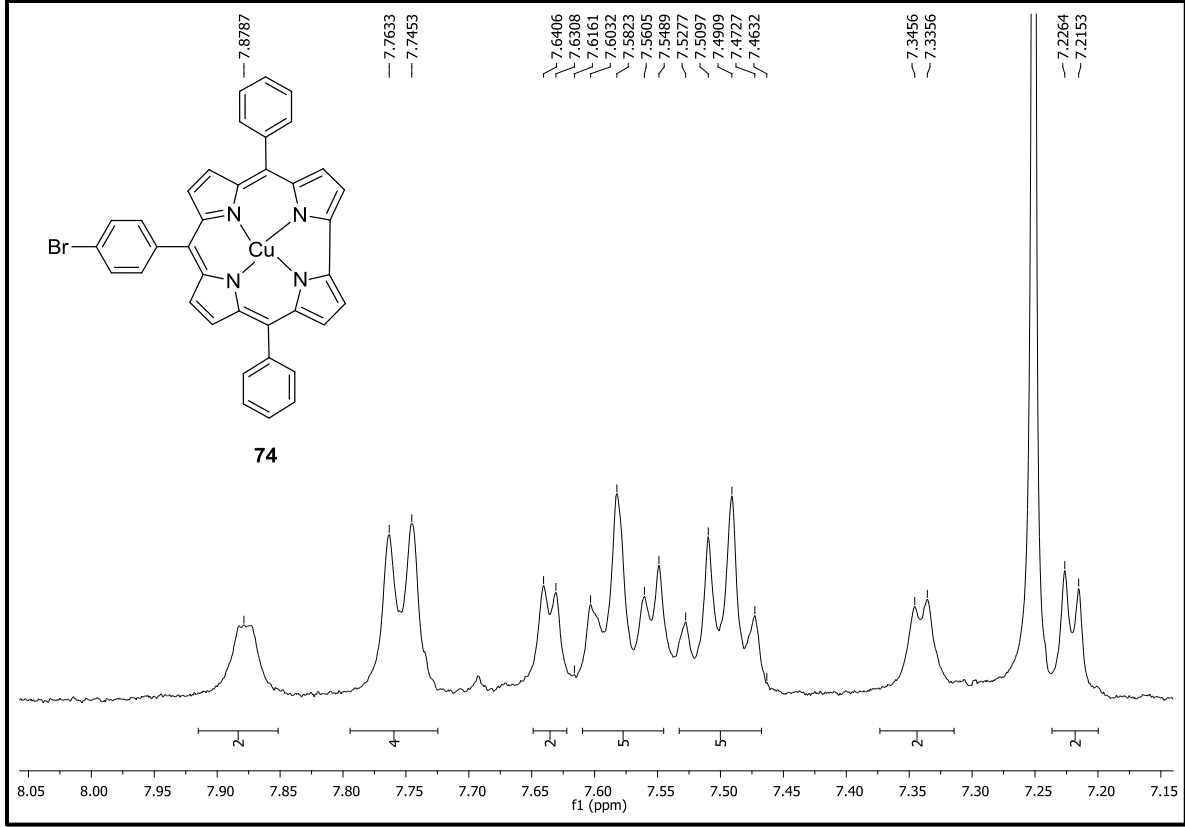
Şema 29. İkili Porphirin-Korol Sentez Çalışmaları

Bu amaçla sentezi gerçekleştirilen 10-(4-bromofenil)-5,15-difenilkorol (**73**) bileşiğinin $Cu(OAc)_2$ ile tepkimeye sokulması sonucunda 10-(4-bromofenil)-5,15-difenilkorol bakır (III) (**74**) bileşiği %89 verimle elde edildi (Şema 30). Ürün flash kolon kromatografisi ($CHCl_3$) ile saflaştırıldıktan sonra diamanyetik bakır kompleksi oluşturan bileşik 1H NMR (Şekil 36), 1H - 1H COSY (Şekil 37) ve HRMS spektrumları kullanılarak tanımlandı.



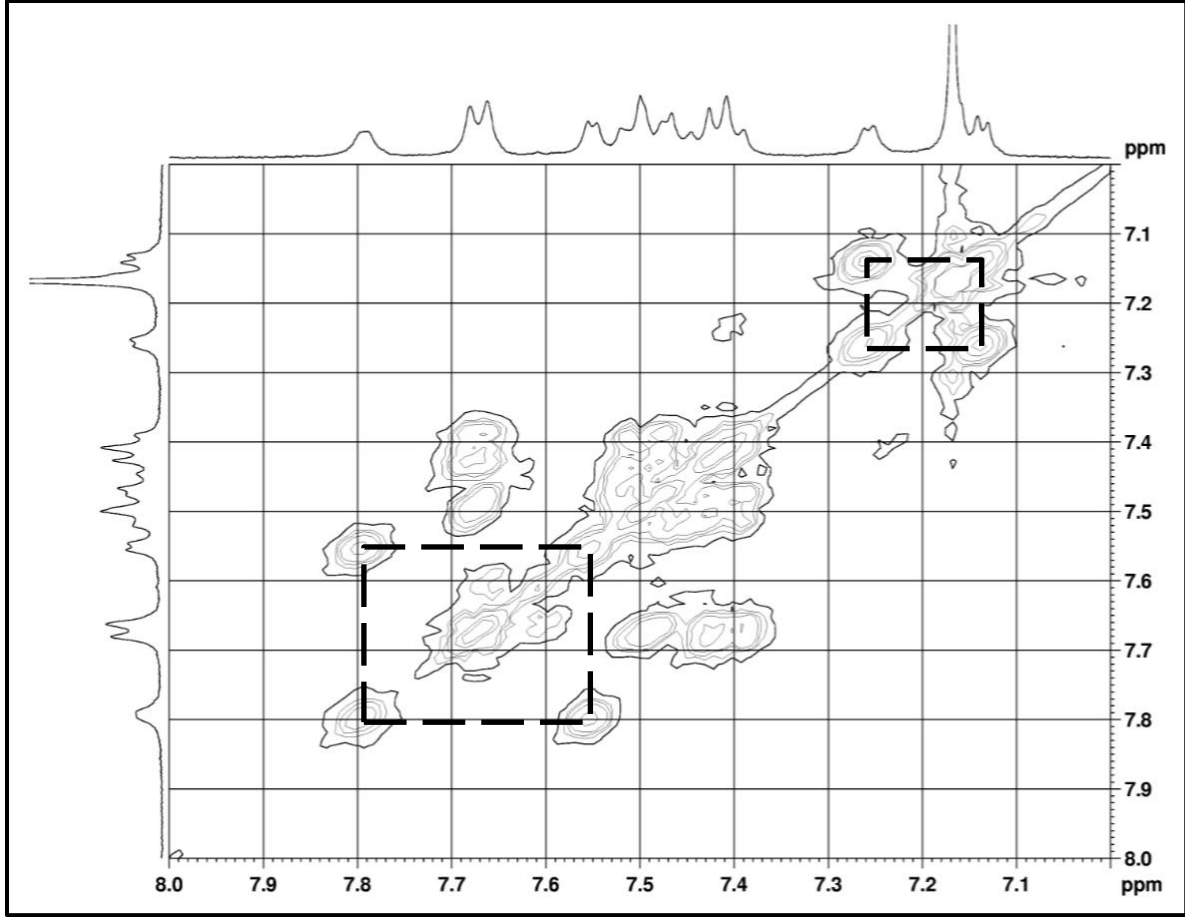
Şema 30. 10-(4-Bromofenil)-5,15-difenilkorol bakır (III) bileşiğinin sentezi

74 Nolu korol-Cu(III) kompleksinin yapısı bakır iyonunun yüküne bağlı olarak diamanyetik metal içerdiğinden ^1H NMR spektrumu alınarak tayin edilebilmiştir. Şekil 36'da verilen ^1H NMR spektrumunda β -protonları 7.22, 7.34, 7.64 ve 7.88 ppm'de ikişer proton integral değerine sahip olarak görülmektedir. 7.46-7.62 ppm arasında sinyal veren on adet proton ve 7.75 ppm'de ikili olarak görülen dört proton halka üzerinde bulunan fenil protonlarına aittir.



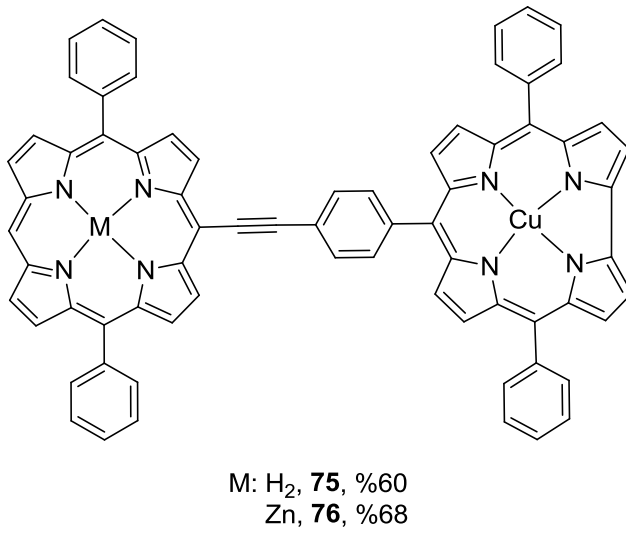
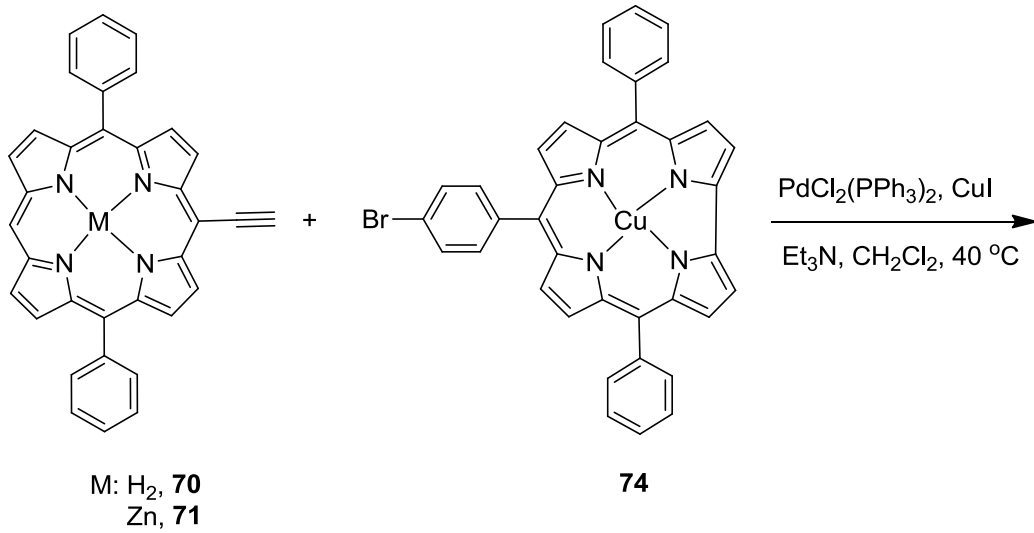
Şekil 36. 74 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

Yapı üzerinde bulunan protonların pozisyonlarının (β veya fenil protonları) tespiti COSY spektrumu alınarak gerçekleştirildi (Şekil 37). 7.22 ppm'de yarıлма sabiti 4.4 Hz olan iki proton 7.34 ppm'de görülen ve yarıлма sabiti 4.0 Hz olan iki proton ile etkileşmektedir. Aynı şekilde 7.64 ppm'de ikili olarak görülen iki proton ile de 7.88 ppm'de rezonans veren iki proton korelasyona girmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda bu dört pikin korol halkası üzerinde bulunan β protonlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Yapı üzerinde bulunan fenil protonları ise 7.46-7.62 ppm aralığında ve 7.75 ppm'de sinyal vermektedir ve bu protonlara ait sinyaller beklendiği gibi sadece kendi aralarında korelasyona girmektedir.



Şekil 37. 74 nolu bileşiğe ait ^1H - ^{13}C COSY spektrumu (Çözücü CDCl_3)

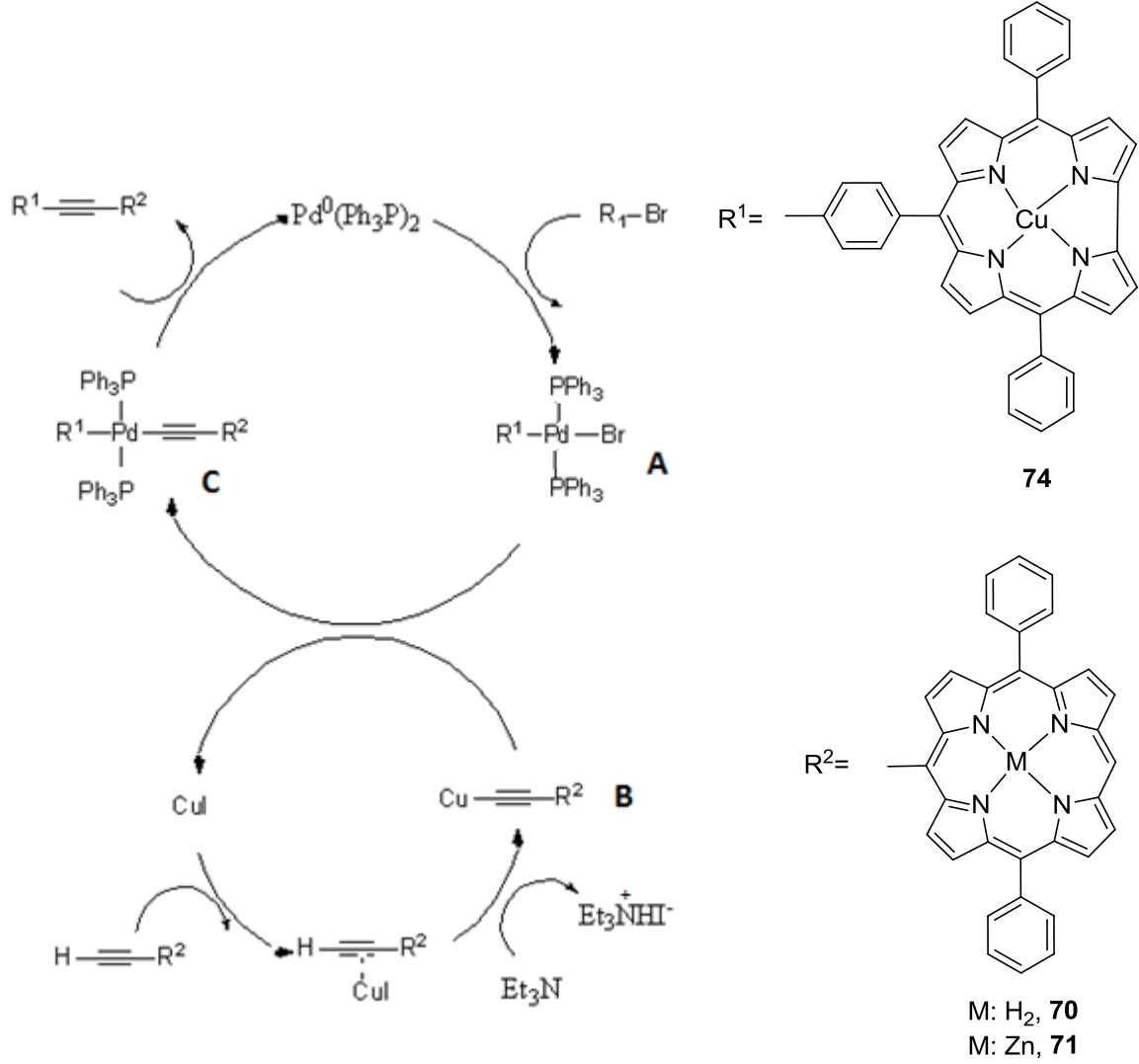
Etinil köprüsü ile bağlanmış ikili porfirin-korol hibrit bileşiklerinin eldesi için yürütülen sentetik çalışmaların son adımında elde edilen **70** ve **71** nolu etinil grubu içeren porfirin bileşikleri ile **74** nolu korol bileşiği Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimesine sokuldu. Bu tepkimeler sonucunda **75** nolu serbest porfirin içeren ikili yapı %60, **76** nolu porfirin-Zn kompleksi içeren ikili yapı ise %68 verimle izole edildi (Şema 31).



Şema 31. Etinil köprüsü ile bağlanmış ikili porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi

Porfirin ve korol makrohalkalarını biraraya getirmek için kullanılan Sonogashira çapraz-kenetlenme tepkimesi ilk kez 1975 yılında Sonogashira, Tohda ve Hogihara tarafından rapor edilmiştir [55]. Bu tepkime aril halojenürler ile terminal alkinlerin reaksiyonu için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bu tepkimede yaygın olarak PdCl₂(PPh₃)₂, PdCl₂/PPh₃, Pd(PPh)₄ katalizörleri, ko-katalizör olarak CuI ve çözücü olarak da aminler kullanılmaktadır [56]. **75** ve **76** nolu ikili porfirin-korol bileşiklerinin Sonogashira tepkimesi ile elde edilmesi için mekanizma Şema 32 de görülmektedir. Tepkime aril halojenür içeren korol makrohalkasının Pd katalizörü ile kompleksleşmesi (**A**) ile başlamaktadır. Bu kompleks daha sonra bazik ortamda asidik etin protonu nedeniyle Cu ile kompleksleşen porfirin makrohalkası (**B**) ile etkileşerek Pd katalizörü

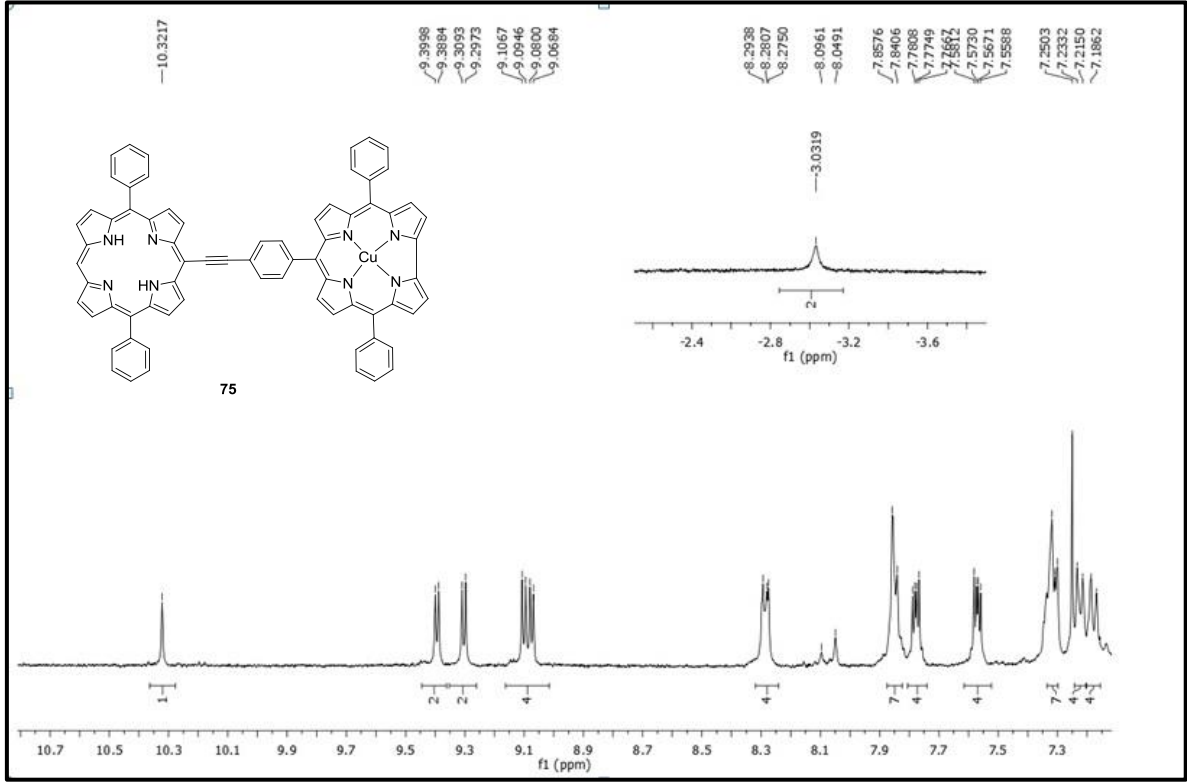
üzerinde her iki makrohalkanın bulunduğu kompleksi (**C**) vermektedir. Katalizör üzerinde gerçekleşen kenetlenme tepkimesi sonucu sentezi amaçlanan yapı katalizörden ayrılarak tepkime tamamlanır.



Şema 32. Sonogashira kenetlenme tepkimesi mekanizması

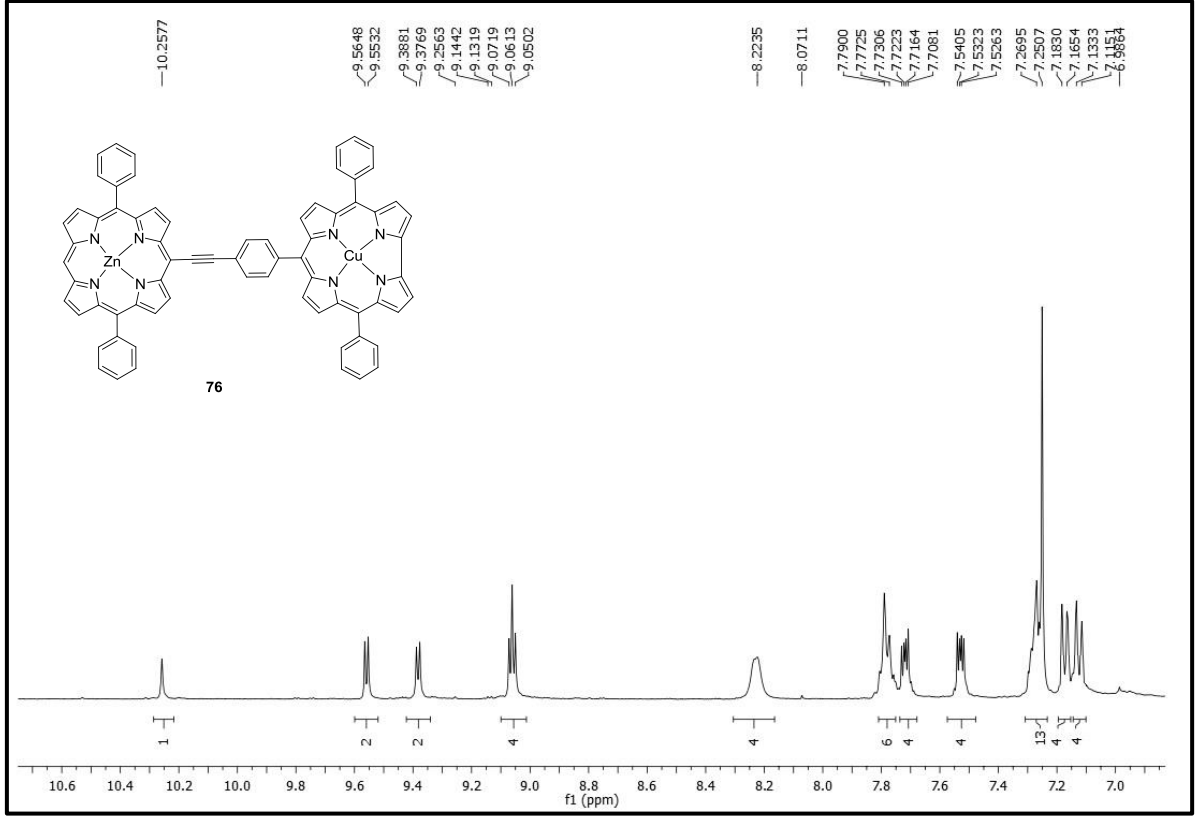
75 nolu ikili porfirin-korol bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Şekil 38) incelendiğinde en düşük alanda 10.32 ppm'de porfirin halkasının mezo protonunun sinyal verdiği görülmektedir. 8.9-9.5 ppm aralığında görülen dört adet ikili sinyal grupları porfirin halkasının β protonlarına ait piklerdir. Korol makro halkasına ait β protonları ise iki adet pik çokluğu şeklinde 7.75-7.79 ve 7.54-7.59 ppm aralığında rezonans vermektedir. Spektrumda görülen diğer pik çoklukları her iki aromatik makro halkaya

bağlı fenil gruplarına ait toplam 24 adet proton sinyalidir. Porfirin halkası içerisindeki iki adet NH protonu ise -3.03 ppm'de rezonans vermektedir.



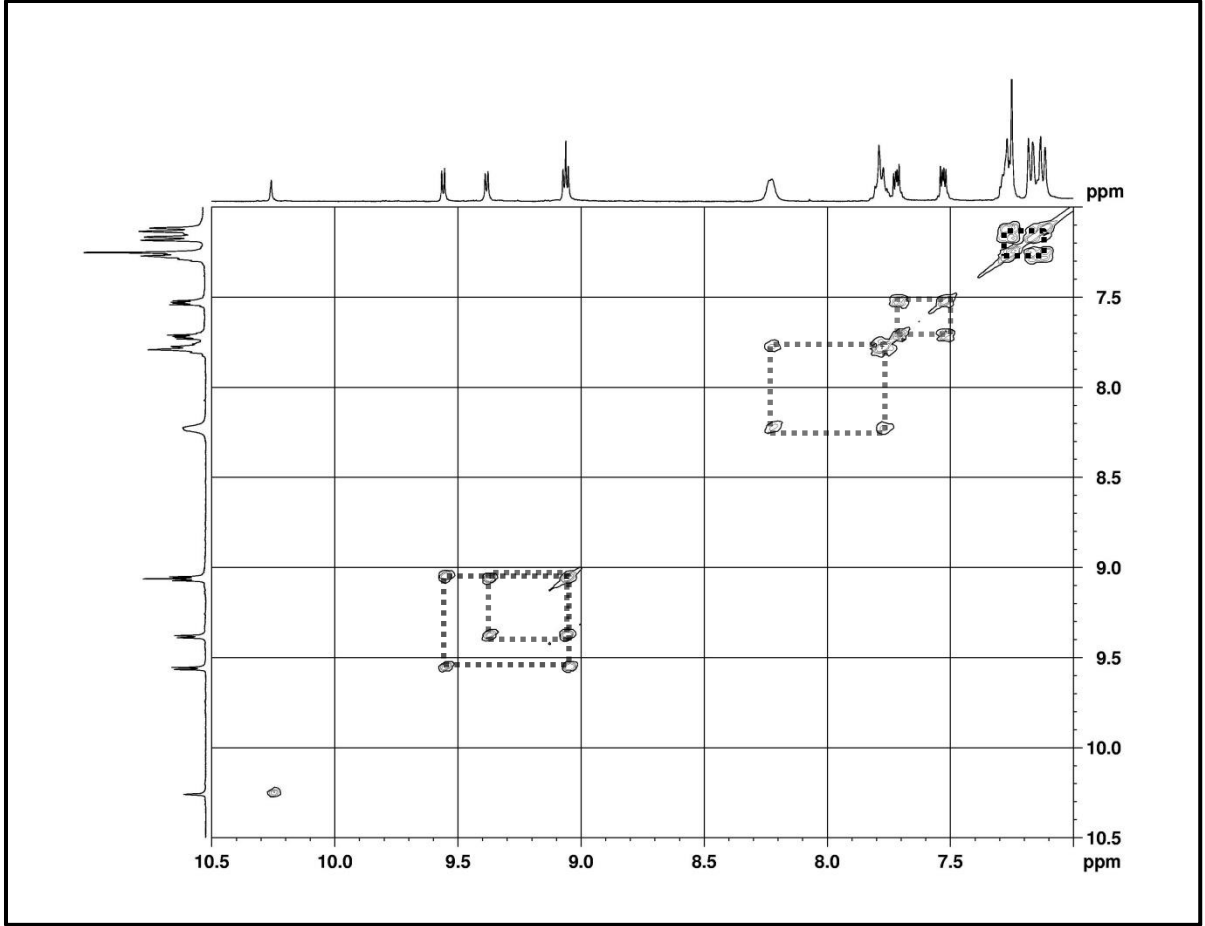
Şekil 38. 75 Nolu ikili porfirin-korol bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl₃)

76 nolu porfirin-Zn kompleksi içeren ikili porfirin korol bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında ¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR ve HRMS tekniklerinden yararlanılmıştır. Bileşiğe ait ¹H NMR spektrumunda (Şekil 39) porfirin halkasına ait mezo protonu 10.26 ppm'de tekli sinyal verirken aynı makro halkaya ait β protonları 9.00-9.26 ppm aralığında iki adet ikili ve bir adet pik çokluğu içeren sinyaller şeklinde görülmektedir. Korol makro halkasına ait β protonları iki adet pik çokluğu şeklinde 7.69-7.74 ve 7.51-7.55 ppm aralığında görülmektedir. Yapı içerisinde bulunan fenil protonları ise 8.22 ppm'de geniş tekli (4H), 7.75-7.80 ppm aralığında pik çokluğu (6H), 7.24-7.19 ppm aralığında pik çokluğu (8H) şeklinde sinyal vermektedir.



Şekil 39. 76 Nolu ikili porfirin-korol bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

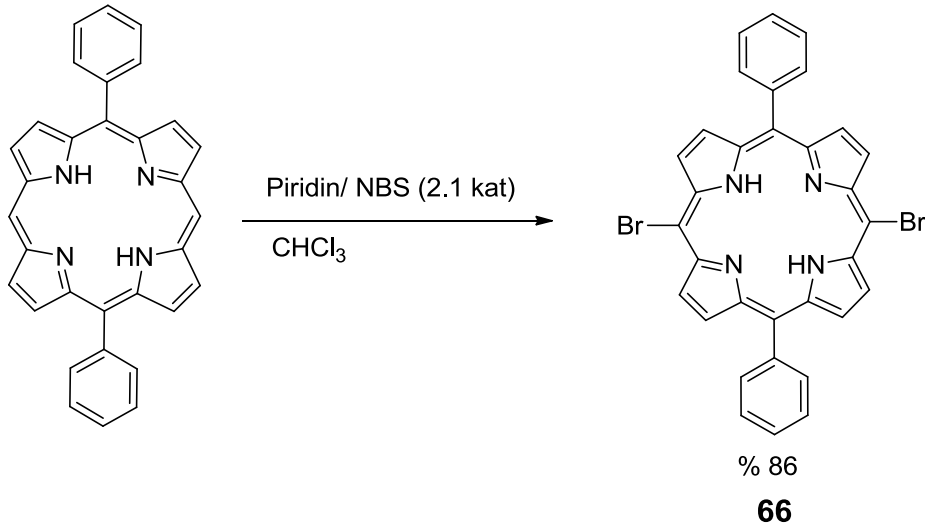
76 nolu yapıya ait ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu incelendiğinde porfirin halkası üzerindeki mezo protonunun (10.26 ppm) beklendiği gibi herhangi bir protonla korelasyona girmediği görülmektedir. Porfirin makro halkası üzerindeki β protonları (9.0-9.6 ppm) kendi içlerinde ikili korelasyonlara girerek sinyal vermektedir. Aynı şekilde korol makro halkası üzerinde bulunan ve dörder protonluk iki adet pik çokluğu şeklinde görülen sekiz adet β protonu (7.69-7.74 ve 7.51-7.55 ppm) birbirleriyle etkileşerek COSY spektrumunda sinyal vermektedir. Bileşik içerisinde bulunan fenil protonlarına ait pikler de kendi içlerinde korelasyona girerek yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 40).



Şekil 40. 76 nolu ikili porfirin-korol bileşiğine ait ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu

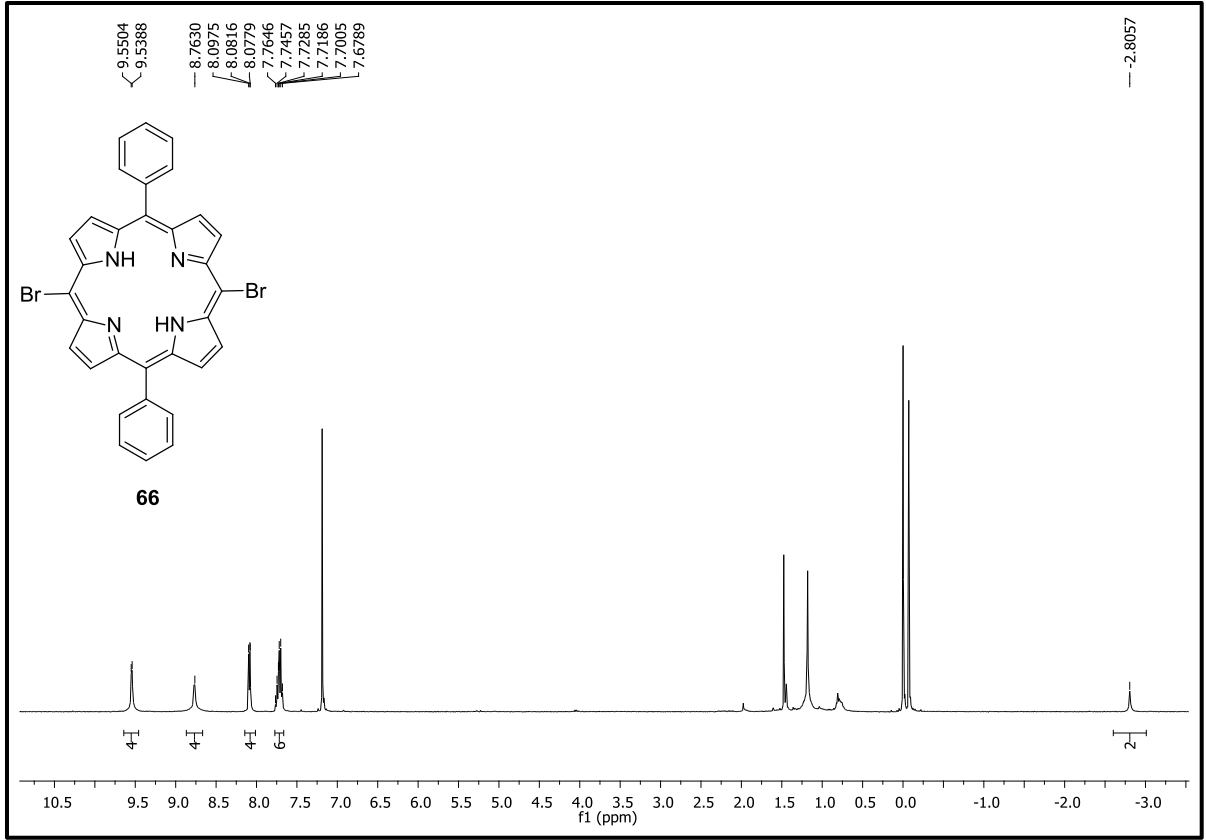
5.2. Etin Köprüsü ile Bağlanmış Üçlü Porfirin-Korol Bileşiklerinin Sentezi

Üçlü porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentez çalışmalarında porfirin bileşeninin sentezi için 5,15-difenil porfirin (**64**) NBS'nin fazlası ile tepkimeye sokularak 5,15-dibromo-10,20-difenil porfirin (**66**) bileşiği %86 verimle izole edildi (Şema 33) [48].



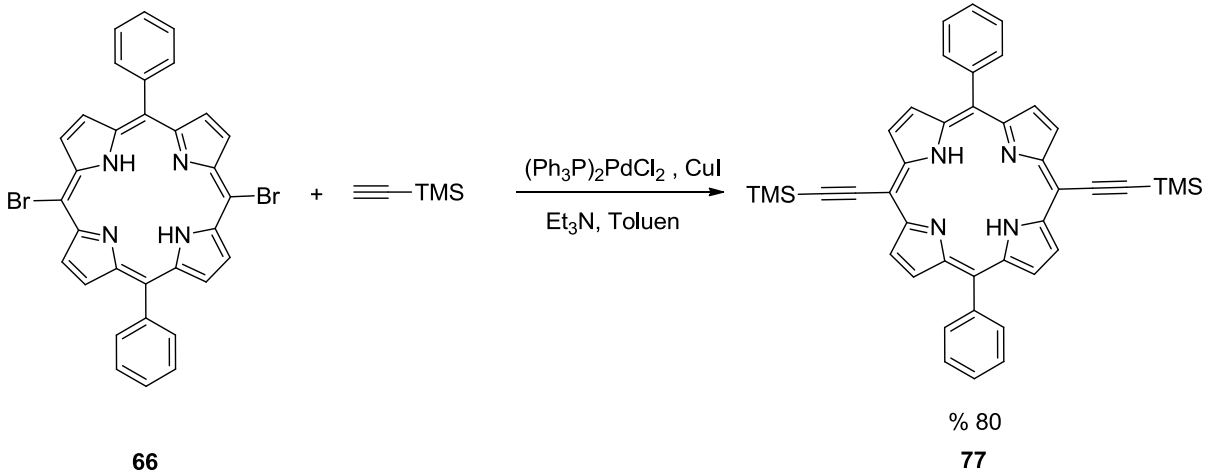
Şema 33. 5,15-Dibromo-10,20-difenil porfirin bileşiğinin sentezi

Bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde makrohalka içerisindeki NH protonlarının -2,81 ppm'de sinyal verdiği, halka üzerindeki β protonlarının dörder proton integral değerine karşılık gelen ikili pikler halinde 8.76 ve 9.54 ppm'de rezonansa girdiği görülmektedir. Spektrumda bulunan diğer sinyaller fenil halkaları üzerinde bulunan protonlara aittir (Şekil 41).



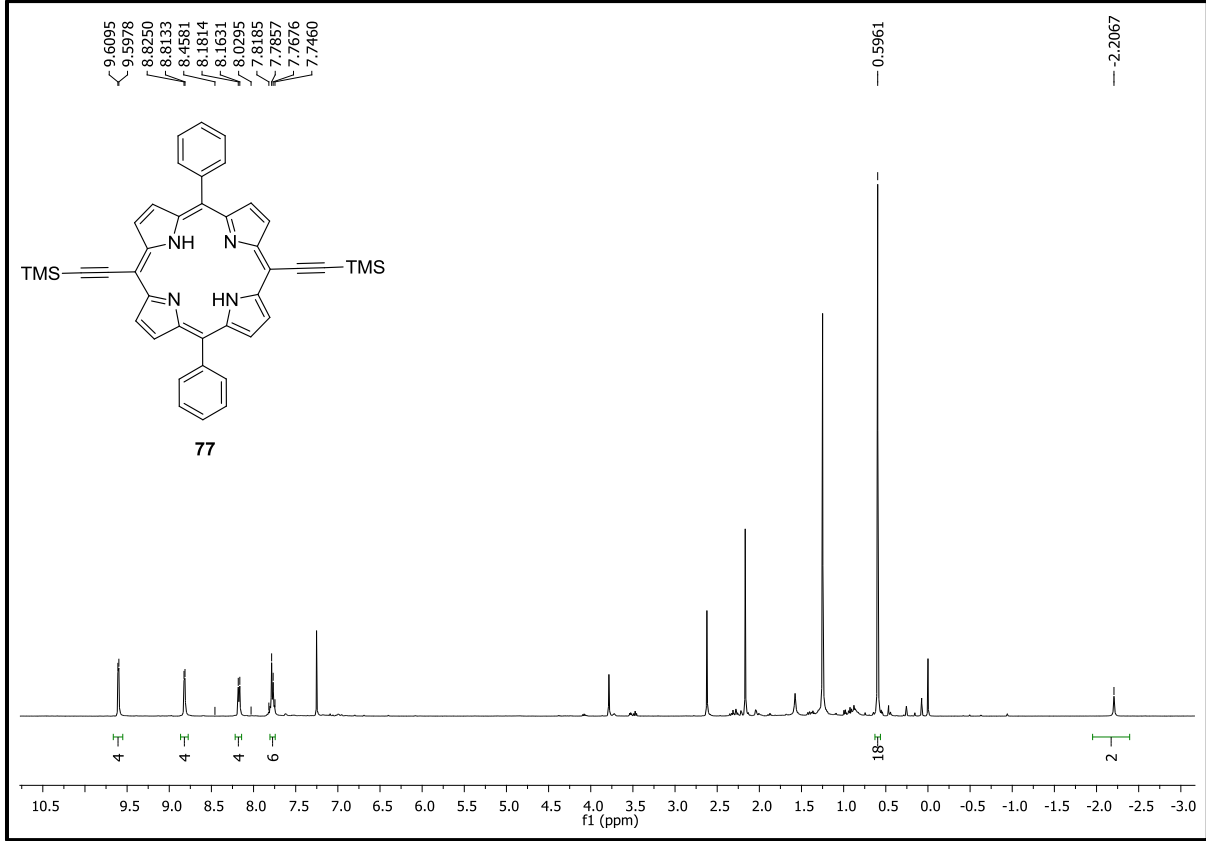
Şekil 41. **66** Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

Sentezlenen dibromo porfirin bileşiği **66** trimetilsilil asetilen ile CuI ve $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ katalizörlüğünde, azot atmosferinde literatürde bulunan yöntem [50] yeniden düzenlenerek Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimesine sokuldu. **77** nolu 5,15-bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenil porfirin bileşiği tepkime sonunda %80 verimle elde edildi (Şema 34).

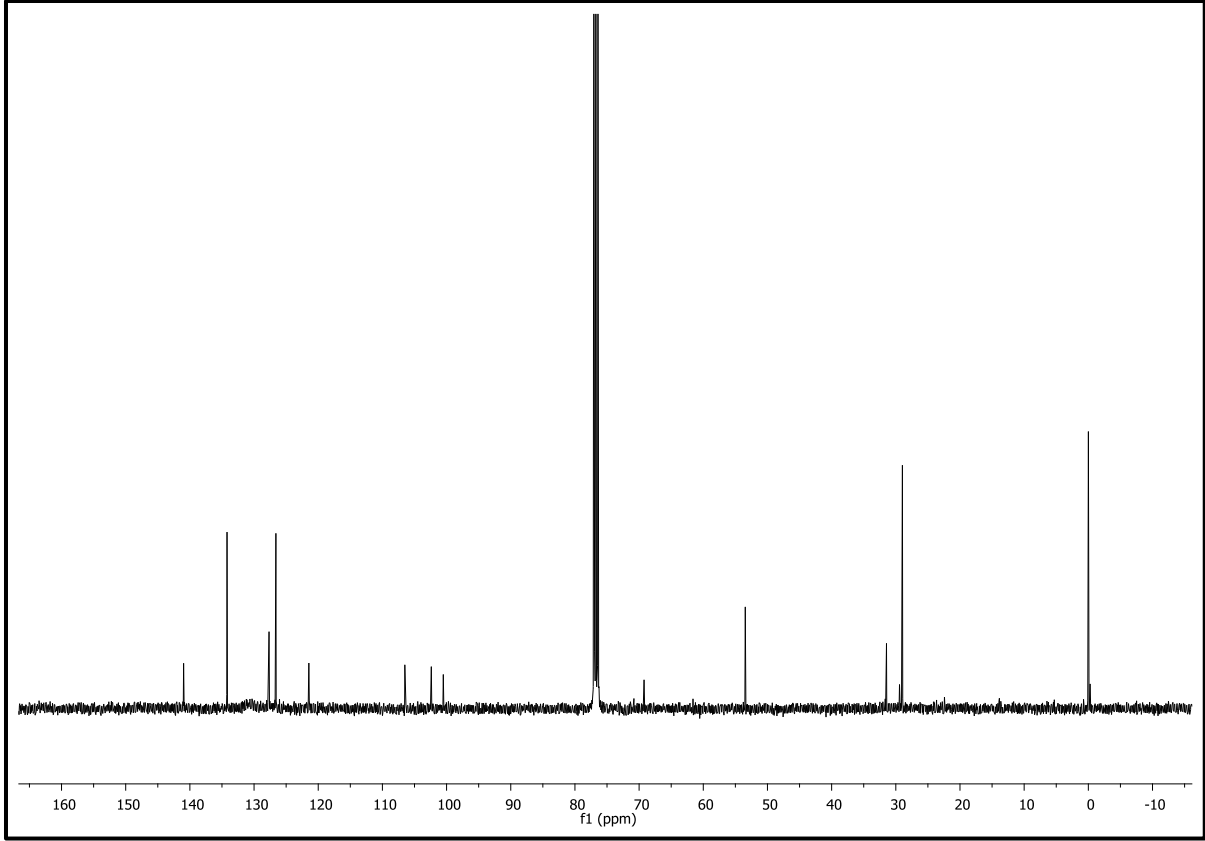


Şema 34. 5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenil porfirin bileşiğinin sentezi

Elde edilen bileşiğe ait ^1H NMR spektrumunda (Şekil 42) NH protonlarına ait sinyaller -2.21 ppm de geniş tekli, onsekiz adet metil protonuna ait olan sinyaller 0.60 ppm de tekli, β protonlarına ait sinyaller ise 8.82 ve 9.60 ppmde gözlenmektedir. 7.5-8.5 ppm aralığında gözlenen diğer sinyaller ise fenil protonlarına aittir. Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu da (Şekil 43) yapı ile uyumlu sinyaller içermektedir.

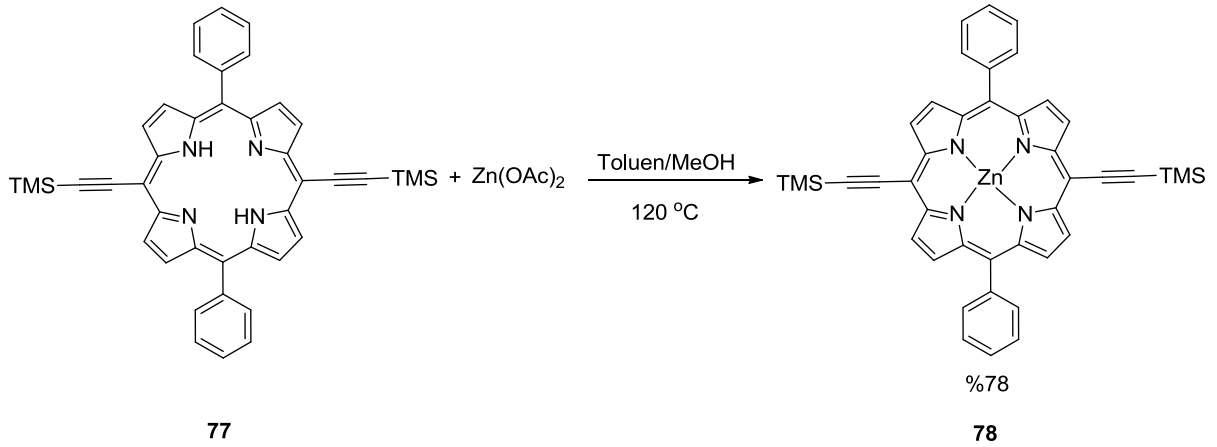


Şekil 42. 77 no'lu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



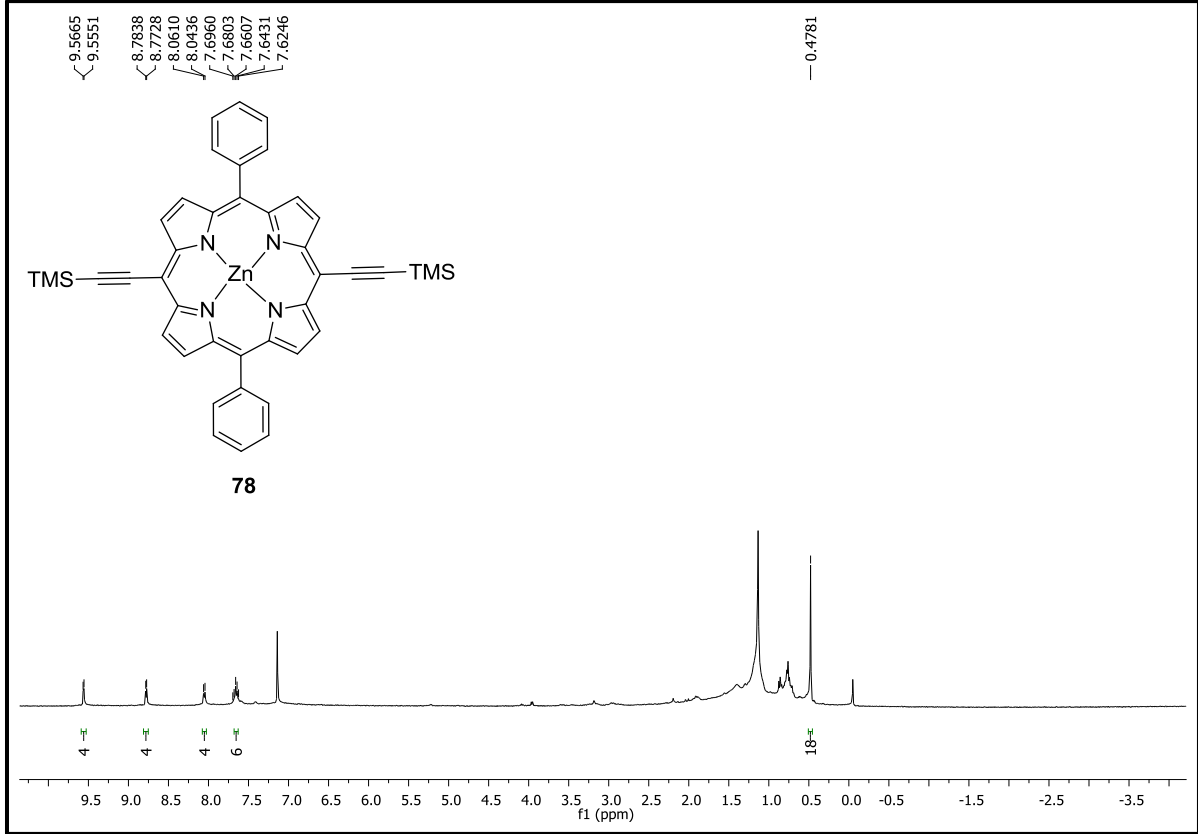
Şekil 43. 77 no'lu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

77 nolu 5,15-bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenil porfirin bileşiğinin karanlık ortamda ve yüksek sıcaklıkta $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ile tepkimesi sonucunda %78 verimle 5,15-bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenilporfinato çinko (**78**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi (Şema 35).



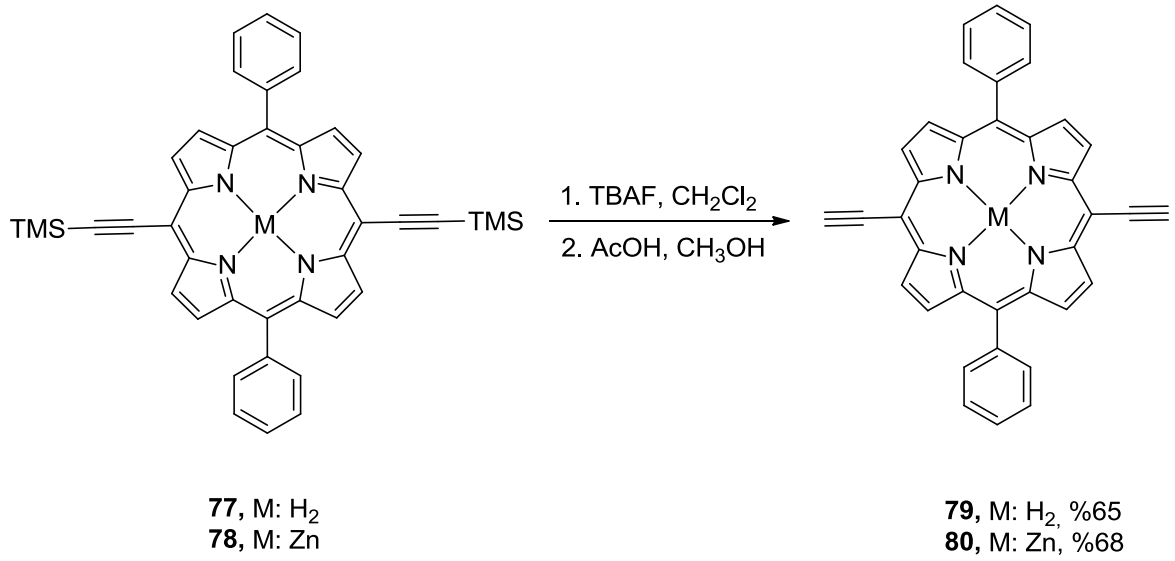
Şema 35. 5,15-Bis(trimetilsililetinil)-10,20-difenilporfinato çinko bileşiğinin sentezi

78 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 44) **77** nolu serbest porfirin analoguna ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 42) ile kıyaslandığında iki spektrumun benzer sinyaller içermesiyle beraber yapının metal kompleksine dönüştüğünü gösteren yüksek alanda gözlenen -2.21 ppm deki NH protonlarının kaybolduğu gözlenmektedir.



Şekil 44. **78** Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)

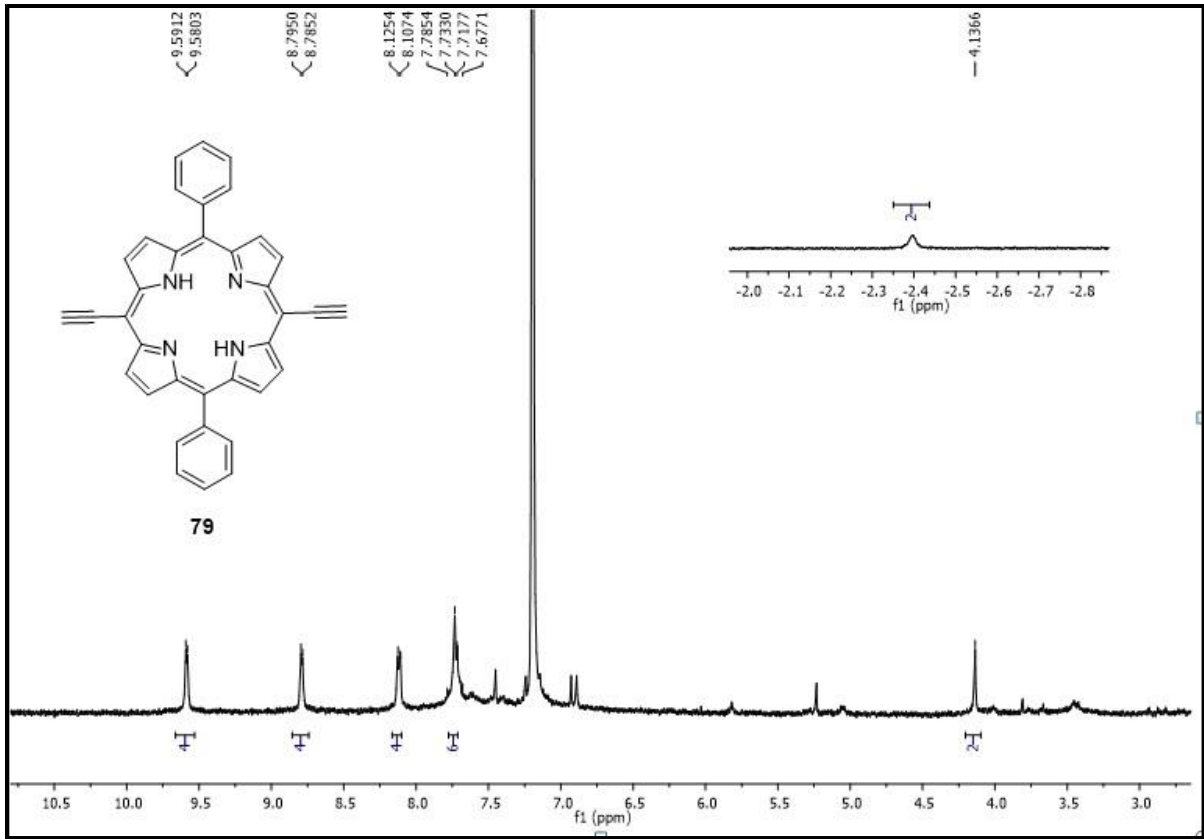
Elde edilen trimetilsililetinil koruyucu grubu içeren **77** ve **78** nolu porfirin bileşiklerinin tetrabütilamonyum florür (TBAF) ile etkileştirilmesi sonucunda yapılarda yer alan koruyucu gruplar uzaklaştırılarak **79** ve **80** nolu etinil grubu içeren porfirin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi (Şema 36) [50]. **79** nolu 5,15-dietinil-10,20-difenil porfirin bileşiği %65, **80** nolu 5,15-dietinil-10,20-difenilporfinato çinko bileşiği ise %68 verimle elde edildi.



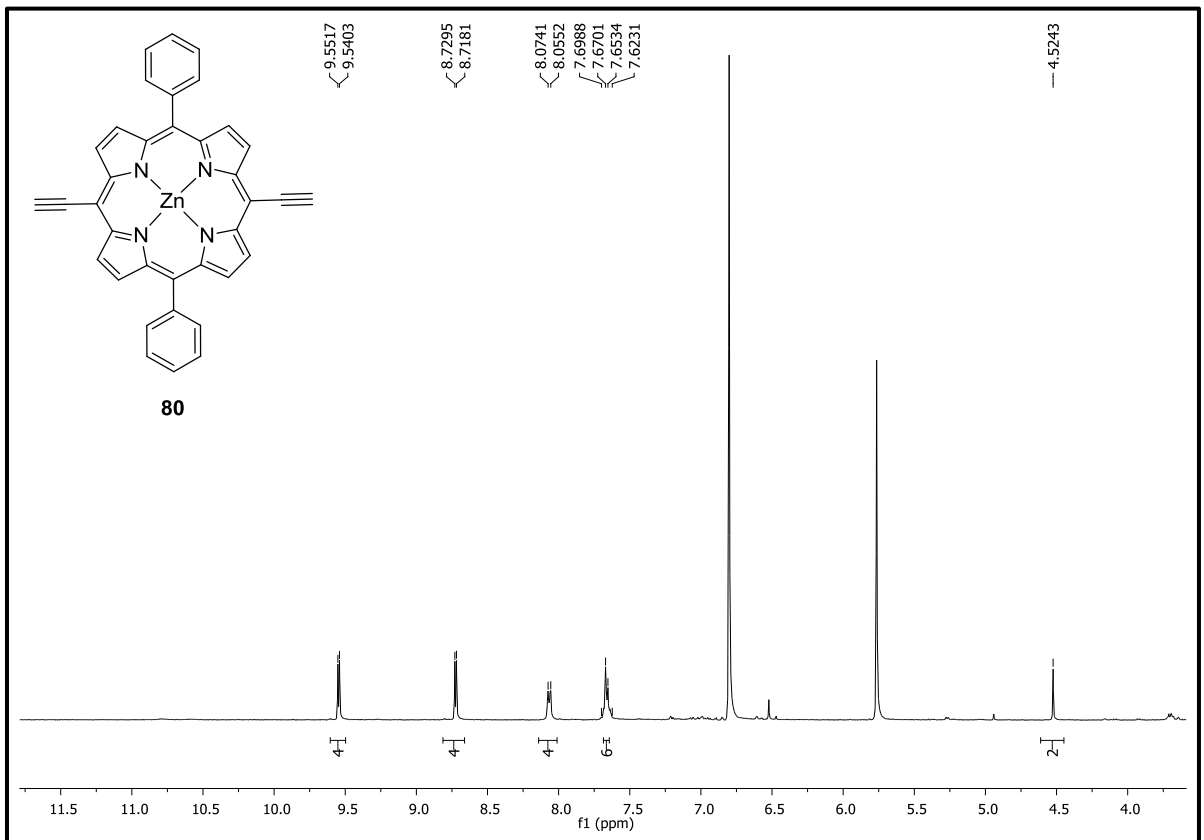
Şema 36. 5,15-Dietinil-10,20-difenil porfirin ve 5,15-dietinil-10,20-difenilporfinato çinko bileşiğinin sentezi

5,15-Dietinil-10,20-difenil porfirin (**78**) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda makro halka içerisinde bulunan NH protonları -2.40 ppm de rezonansa girmektedir. Alkin gruplarına ait CH protonları 4.14 ppm de sinyal verirken 8.79 ve 9.59 ppm deki ikili sinyaller β protonlarına aittir. Spektrumda 7.50-8.25 ppm aralığında görülen diğer sinyaller ise fenil protonlarına aittir (Şekil 45).

5,15-Dietinil-10,20-difenilporfinato çinko (**80**) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda porfirin halkasındaki β protonlarına ait sinyaller 8.72 ve 9.55 ppm de ikili olarak sinyal verirken 4.52 ppm de bulunan alkin protonları ise tekli pik olarak görülmektedir (Şekil 46).

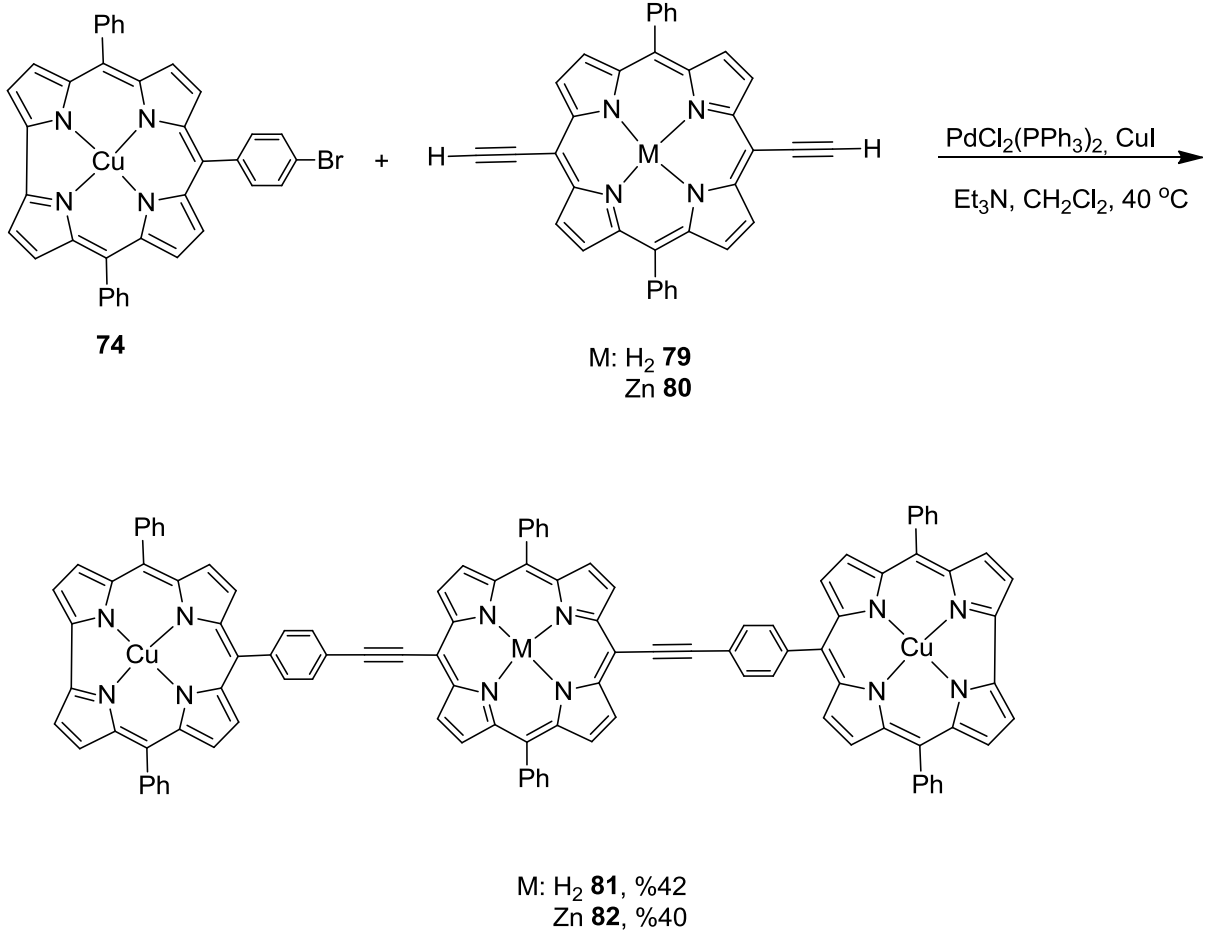


Şekil 45. 79 Nolu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



Şekil 46. 80 Nolu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu (Çözücü: d₈-THF)

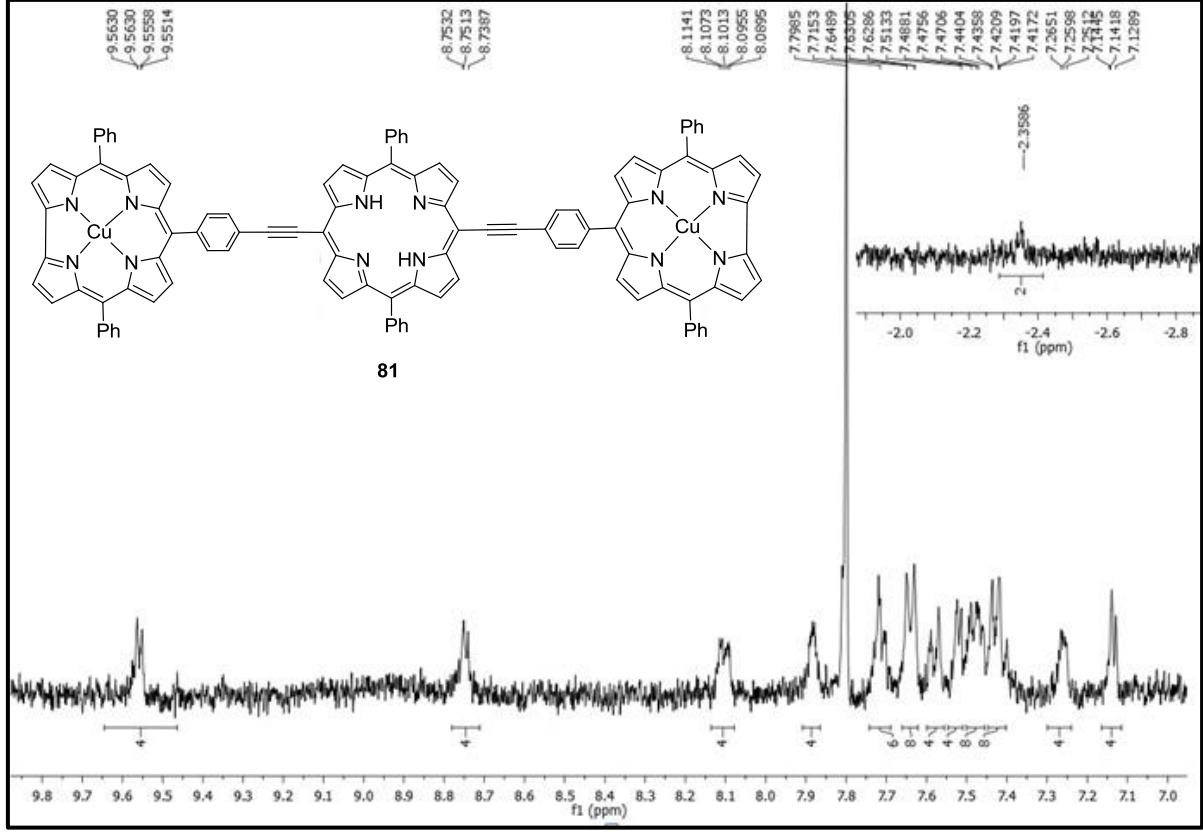
Etinil köprüsü ile bağlanmış üçlü korol-porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi **79** ve **80** nolu etinil grubu içeren porfirin bileşikleriyle **74** nolu korol-bakır kompleksinin Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimesi ile gerçekleştirildi (Şema 37). Tepkimeler sonucunda **81** nolu hibrit yapısı %42, **82** nolu hibrit yapısı ise %40 verimle izole edildi.



Şema 37. Etin köprüsü ile bağlanmış üçlü korol-porfirin-korol bileşiklerinin sentezi

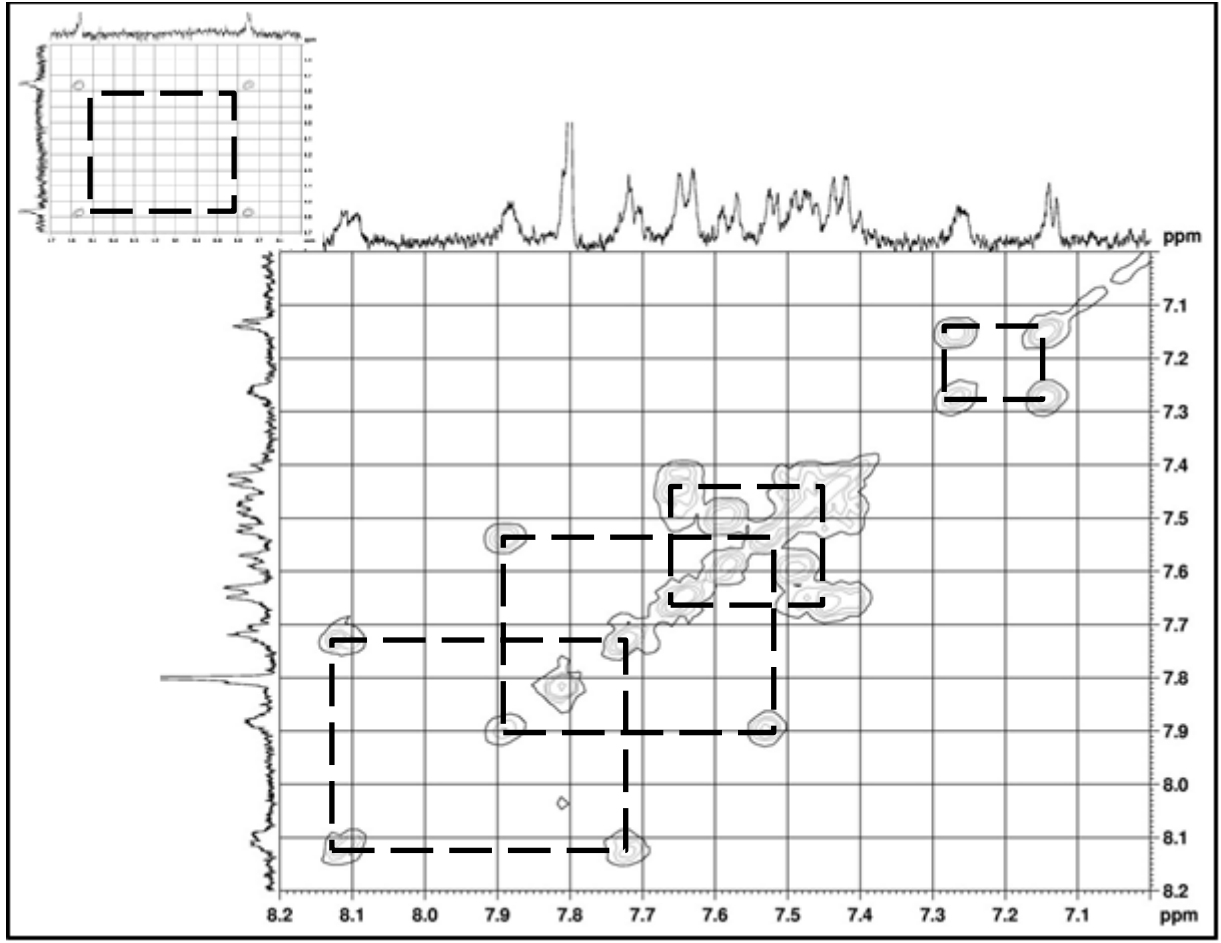
81 ve **82** nolu bileşiklerin izole edildikten sonra tespit edilen en belirgin özelliği oldukça düşük çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Bu durum bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle tanımlanmasında büyük problemler yaratmıştır. **81** Nolu üçlü korol-porfirin-korol bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 47) incelendiğinde porfirin halkasına ait β protonlarının 9.56 ppm ve 8.74 ppm'de ikili pikler verdiği görülmektedir. Korol halkasına ait on altı β protonundan on iki adedi dörder proton integraline sahip üç adet pik çokluğu şeklinde 7.85-7.90 ppm, 7.57-7.60 ppm ve 7.51-7.54 ppm aralığında sinyal vermektedir. Yapı içerisinde bulunan diğer dört adet korol

β protonları ise 7.45-7.50 ppm aralığında rezonans veren pik çokluğu grubu içerisinde yer almaktadır. Porphirin makro halkası içerisinde bulunan NH protonları ise -2.36 ppm değerinde görülmektedir. Spektrumda bulunan diğer sinyaller fenil protonlarına aittir.



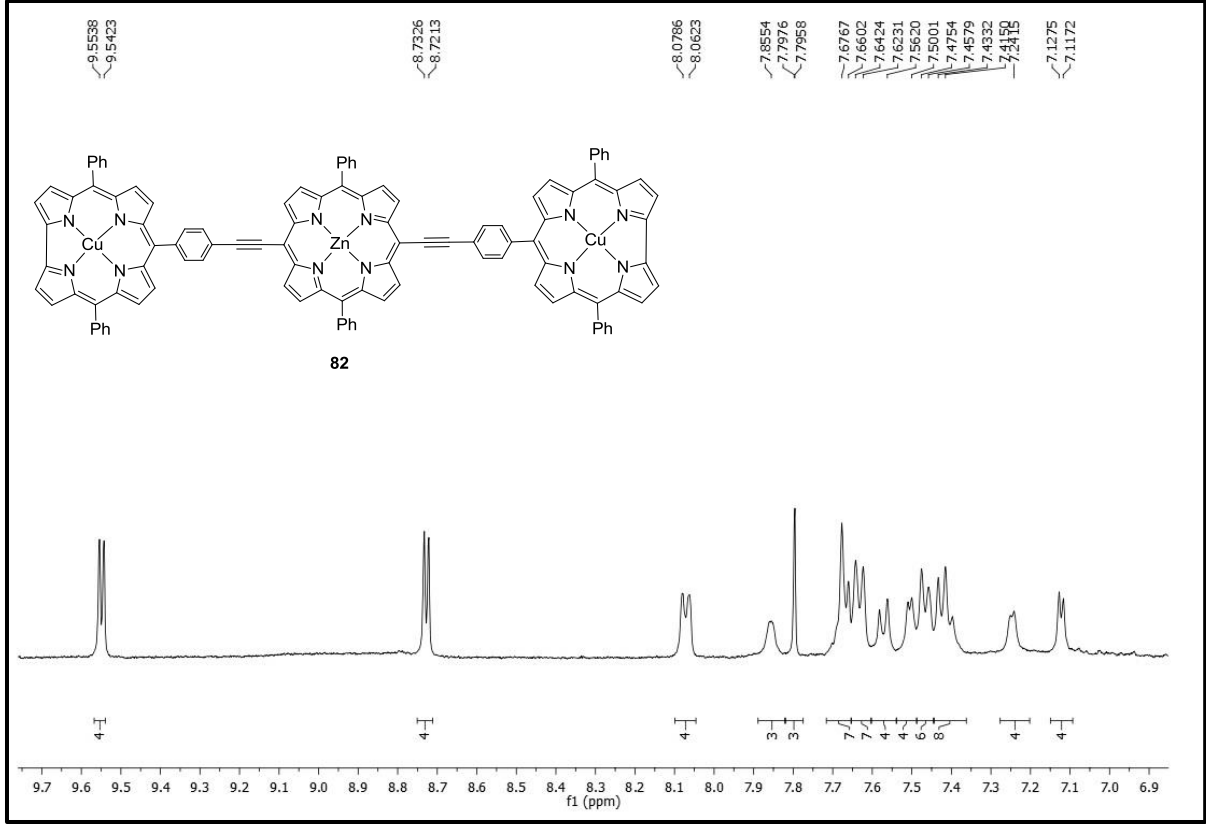
Şekil 47. **81** Nolu üçlü korol-porphirin-korol yapısına ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF)

Sentezlenen **81** nolu bileşiğin detaylı yapı aydınlatması ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu alınarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 48). Yapı içerisindeki porfirin makro halkasına ait β protonları (9.56 ve 8.74 ppm) birbiriyle korelasyona girmektedir. 7.85-7.90 ppm aralığında görülen dört adet korol β protonu 7.51-7.54 ppm aralığında gelen dört adet korol β protonu ile etkileşmektedir. 7.57-7.60 ppm aralığında görülen dört adet korol β protonu ise 7.45-7.50 ppm aralığında görülen pik çokluğu ile korelasyona girmektedir. Spektrumda görülen diğer korelasyonlar molekül içerisindeki fenil protonlarının kendi aralarında yapmış oldukları etkileşimlere aittir.



Şekil 48. 81 Nolu üçlü korol-porfirin-korol bileşiğine ait ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu

Sentezlenen **82** nolu porfirin-Zn kompleksi içeren korol-porfirin-korol üçlü bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 49'da verilmiştir. Spektrumda bulunan 9.55 ve 8.73 ppm'de sinyal veren iki adet ikili pik porfirin makro halkası üzerinde bulunan β protonlarına aittir. Korol makro halkasına ait β protonları ise 7.86 ppm'de geniş tekli, 7.55-7.59 ppm aralığında pik çokluğu, 7.49-7.52 ppm aralığında pik çokluğu ve 7.45-7.49 ppm aralığında pik çokluğu şeklinde görülmektedir. Spektrumdaki diğer sinyaller bileşik içerisinde bulunan fenil protonlarına aittir.

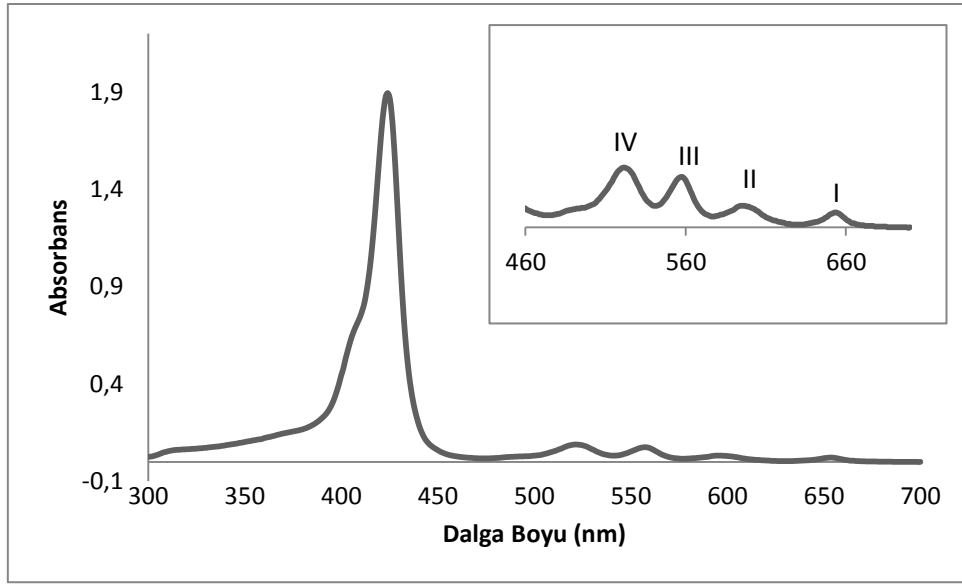


Şekil 49. 82 nolu üçlü korol-porfirin-korol yapısına ait ^1H NMR spektrumu (Çözücü: d_8 -THF)

5.3. Sentezlenen Hibrit Bileşiklerinin Foto Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

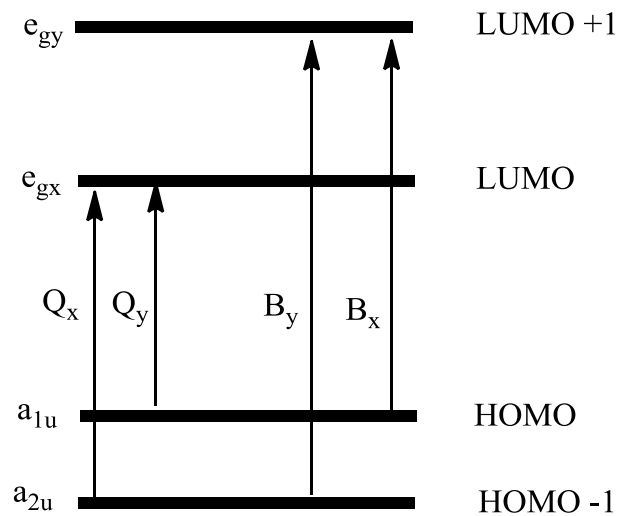
5.3.1. Absorpsiyon Spektrumları

Konjuge π -elektron sistemlerine sahip olan porfirin sistemleri karakteristik UV-görünür bölge spektrumlarına sahiptir. Bu spektrumlar yakın UV ve görünür bölge olarak iki ana bölümden oluşur (Şekil 50).



Şekil 50. Porphirin bileşiklerinin UV-görünür bölge spektrumları

Porphirin bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarının anlaşılması Martin Gouterman'ın 1959 yılında öne sürdüğü 'dört orbital' modeli sayesinde gerçekleştirilmiştir [57]. Bu modele göre porfirin bileşiklerinin absorpsiyonu iki HOMO ve iki LUMO arasında gerçekleşen geçişler sayesinde oluşmaktadır. Bu geçişlerin enerjileri halka içerisinde metal bulunması/bulunmaması ve bağlı sübstitüentlere göre değişebilmektedir. a_{1u} ve a_{2u} olarak tanımlanan HOMO orbitallerinin yanı sıra porfirin bileşiklerindeki iki LUMO dejenere e_g orbitalleri olarak belirtilmiştir. Bu orbitaller arasında yüksek enerjili geçişler Soret bandı olarak gözlenirken düşük enerjili bantlar ise Q bantları olarak tanımlanmıştır (Şekil 51).

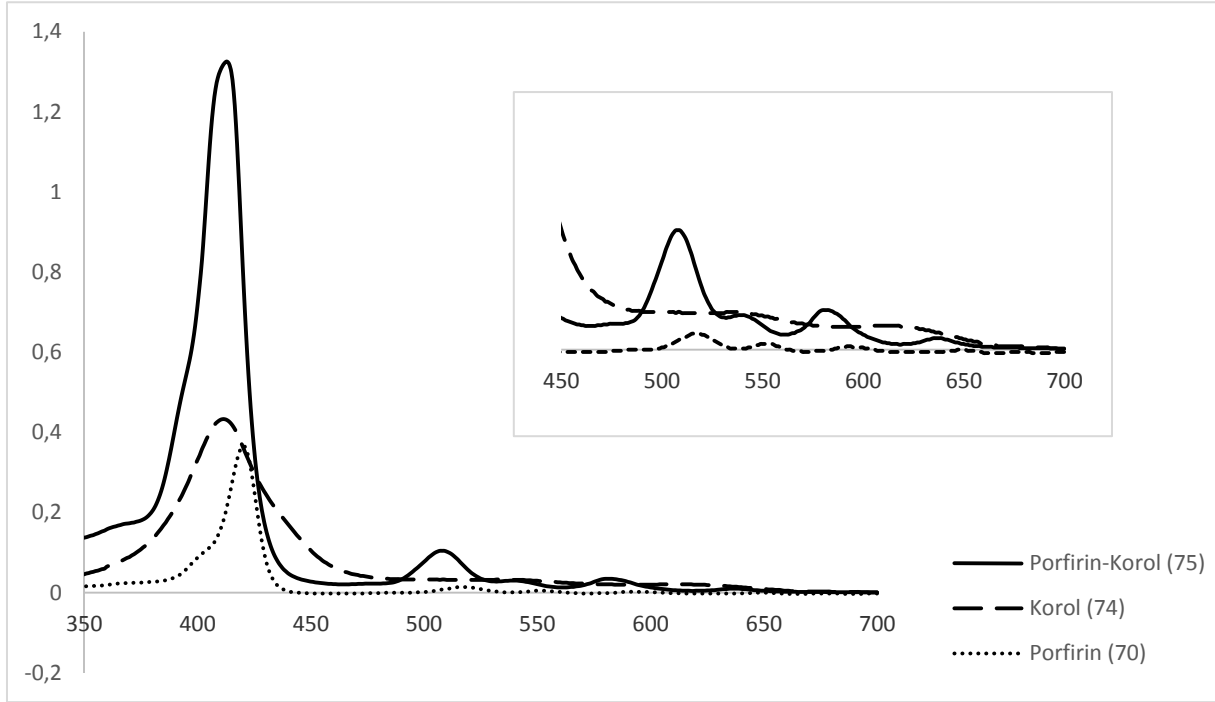
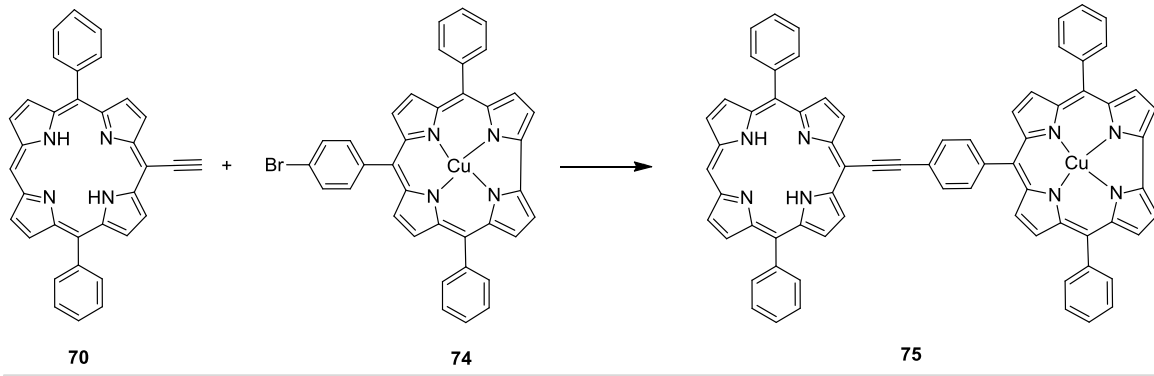


Şekil 51. Gouterman'ın 'dört orbital' modeline göre enerji seviyeleri

Tipik bir porfirin absorpsiyon spektrumu temel düzeyden ikinci uyarılmış düzeye ($S_0 \rightarrow S_2$) geçişe ait Soret veya B bandını içerir ve Soret bandının absorpsiyon maksimumu porfirin bileşiğinin β veya *mezo* süstitüe olmasına bağlı olarak 380-500 nm arasında değişebilir. Porfirin bileşiklerinin absorpsiyon spektrumunun ikinci bölgesi 500-750 nm arasındaki temel düzeyden birinci uyarılmış düzeye ($S_0 \rightarrow S_1$) zayıf geçişlere ait olan Q bantlarıdır. Q bantlarının şiddeti porfirin bileşiklerinin süstitüentleri ve süstitüentlerin bağlı olduğu pozisyonlara dair önemli bilgiler sunar. Bu temelde porfirin bileşikleri sınıflandırıldığında dört porfirin adlandırması karşımıza çıkmaktadır. Q bantlarının şiddeti $IV > III > II > I$ şeklinde sıralandığında porfirinler *etio* porfirinler olarak adlandırılır. Genellikle bu tür porfirinler β pozisyonlarında altı veya daha fazla π -elektronları barındırmayan alkil grupları içerirler. Vinil veya karbonil gibi π -elektronları içeren süstitüentlerin direkt olarak β pozisyonlarında porfirinlere bağlanması Q bantlarının göreceli şiddetini değiştirir ve $III > IV > II > I$ görünümüne sahip *rhodo* porfirinler olarak adlandırılırlar. Q bantlarının şiddet sıralamasının $III > II > IV > I$ şeklinde olduğu spektrumlar *oxo-rhodo* türü spektrumlar olarak adlandırılırken, özellikle *mezo* pozisyonlarında süstitüent bulduran ve şiddet sıralaması $IV > II > III > I$ şeklinde gözlenen spektrumlar ise *phyllo* türü olarak adlandırılır [1] [58].

Sentezlenen ikili porfirin-korol bileşiklerinde serbest porfirin-korol kompleksine (**75**) ait UV/GB spektrumu başlangıç maddeleri (**70** ve **74**) ile karşılaştırmalı olarak Şekil 52 ve Tablo 1’de verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde Soret bandı bölgesinde ikili porfirin-korol bileşiğinin absorpsiyonunun başlangıç maddeleri ile yaklaşık aynı bölgede bulunduğu gözlenmektedir. İkili porfirin-korol bileşiğinin Q bantları bölgesi başlangıç maddesi porfirin ile kıyaslandığında tüm Q bantlarının yaklaşık olarak 10-13 nm daha düşük dalga boyuna kaydığı (maviye kayma) görülmektedir.



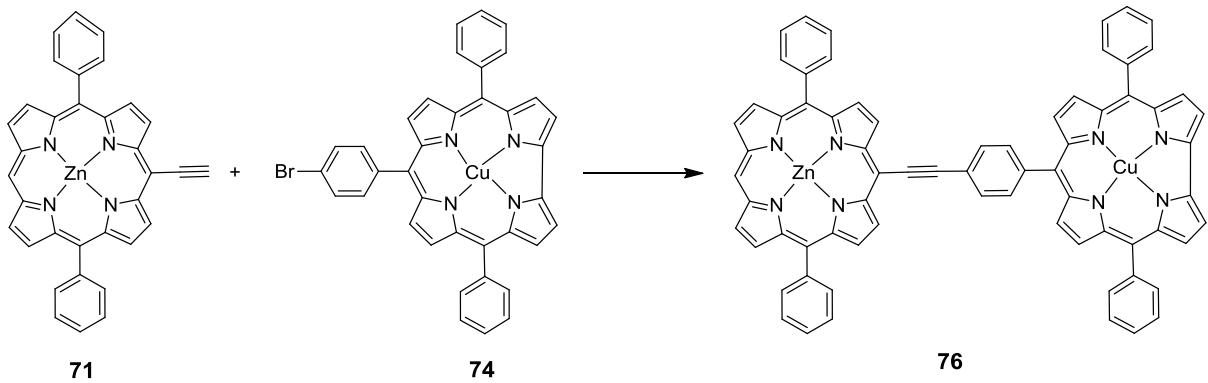
Şekil 52. İkili porfirin-korol bileşiği **75**'in başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: CHCl_3 , M: 5×10^{-5})

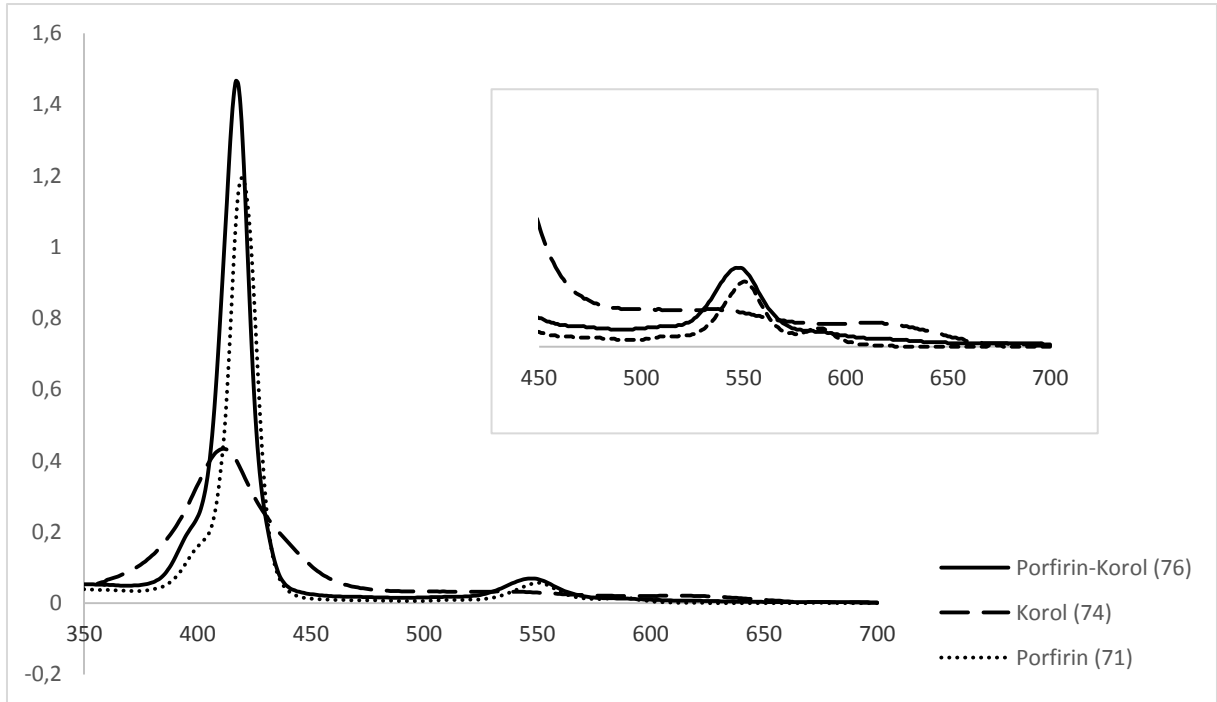
Çizelge 1. İkili porfirin-korol bileşiği **75**'in ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri

Bileşik	$B_{\text{mak}} \lambda \text{ (nm)}$ $[\log(\epsilon) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	$Q_{\text{mak}} \lambda \text{ (nm)}$ $[\log(\epsilon) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
Porfirin (70)	420 (5.50)	517 (4.20) 552 (3.90) 593 (3.68) 649 (3.34)
Korol (74)	412 (4.69)	528 (3.59) 603 (3.40)
Porfirin-Korol (75)	413 (4.13)	508 (3.14) 539 (2.62) 581 (2.68) 636 (1.84)

Sentezi gerçekleştirilen porfirin çinko kompleksi içeren ikili porfirin-korol bileşiği **76**'ya ait karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Şekil 53) ve spektrum verileri (Tablo 2) incelendiğinde ise ikili yapıdaki Soret bandının porfirin ve korol arasında 418 nm'de absorpsiyon yaptığı görülmektedir. Başlangıç maddesi porfirine ait 550 nm'de görülen Q bandı ikili porfirin-korol bileşiğinde yaklaşık olarak aynı dalga boyunda (548 nm) gözlenmektedir. Gerek porfirin başlangıç maddesinde bulunan (587 nm) gerekse korol başlangıç maddesinde bulunan (603 nm) daha düşük şiddetli Q bandı ise ikili yapıda görülmemektedir.

Bu sonuçlar porfirin ve korol makro halkalarının çok kuvvetli olmasa da temel düzeyde ikili yapıda birbirleriyle etkileştiklerinin ancak genel anlamda kendi makro halka absorpsiyon özelliklerini ikili bileşikte koruduklarını göstermektedir.





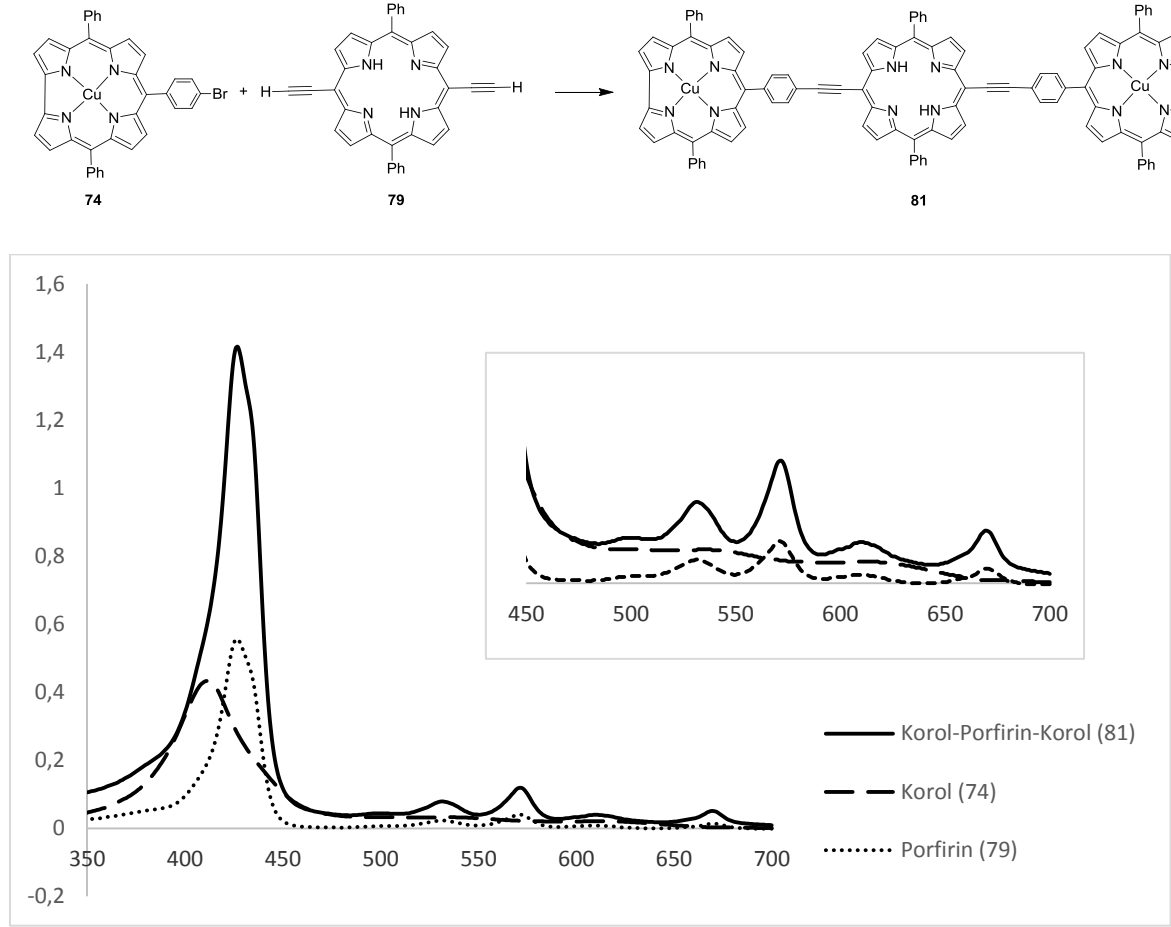
Şekil 53. İkili porfirin-korol bileşiği **76**'nın başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: CHCl_3 , M: 5×10^{-5})

Çizelge 2. İkili porfirin-korol bileşiği **76**'nın ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri

Bileşik	$B_{\text{mak}} \lambda$ (nm) [$\log(\epsilon) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$Q_{\text{mak}} \lambda$ (nm) [$\log(\epsilon) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
Porfirin (71)	420 (5.01)	550 (3.68) 587 (3.33)
Korol (74)	412 (4.69)	528 (3.59) 603 (3.40)
Porfirin- Korol (76)	418 (4.47)	548 (3.36)

Sentezlenen üçlü korol-porfirin-korol bileşiklerinden serbest porfirin içeren üçlü kompleks **81**'e ait UV/GB spektrumu başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 54'de ve spektruma ait veriler Tablo 3'de verilmiştir. Üçlü korol-porfirin-korol yapısına ait spektrum verileri incelendiğinde üçlü yapının Soret bandı porfirin (**79**) ile aynı dalga boyunda gözlenmektedir. Yapıya ait Q bantlarının da yine yaklaşık olarak porfirin bileşeni ile aynı dalga boylarında yer aldığı görülmektedir. Yapının korol **74** bileşenine ait 528 nm ve 603 nm'deki Q bantlarının porfirin **79** başlangıç maddesine

ait 531 nm ve 608 nm'deki Q bantlarına yakın değerlerde ve daha yayvan şekilde bulunması bu absorpsiyonların üçlü yapıda net olarak gözlenmesini engellemiştir.

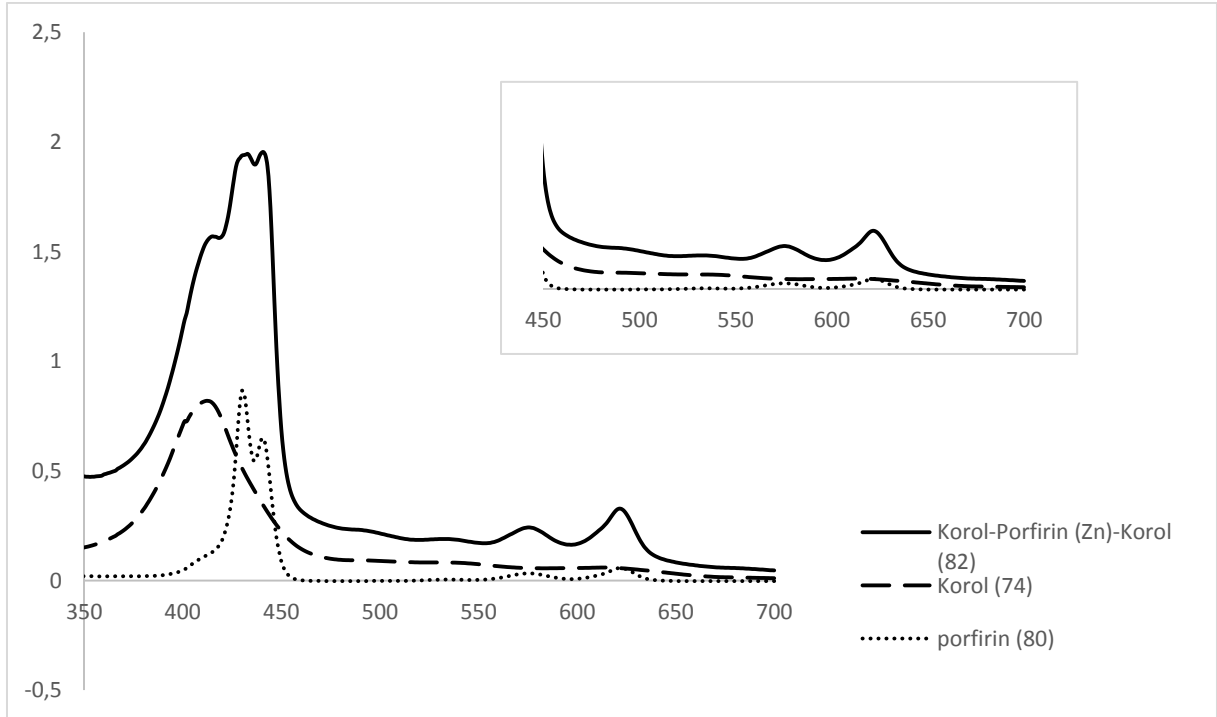
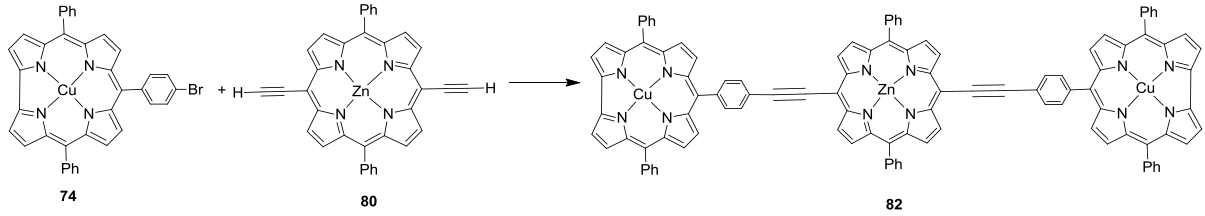


Şekil 54. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği **81**'in başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: CHCl_3 , M: 5×10^{-5})

Çizelge 3. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği **81** ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri

Bileşik	$B_{\text{mak}} \lambda$ (nm) [$\log(\epsilon) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$Q_{\text{mak}} \lambda$ (nm) [$\log(\epsilon) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
Porfirin (79)	427 (5.32)	531 (4.02) 571 (4.24) 608 (3.64) 670 (3.83)
Korol (74)	412 (4.69)	528 (3.59) 603 (3.40)
Korol-Porfirin-Korol (81)	427 (4.83)	532 (3.76) 571 (3.91) 609 (3.46) 670 (3.58)

Sentezi gerçekleştirilen porfirin çinko kompleksi içeren üçlü korol-porfirin-korol **82** bileşiğine ait başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumu (Şekil 55) ve bu spektruma ait veriler (Tablo 4) incelendiğinde üçlü yapıya ait Soret bandının porfirin başlangıç maddesine **80** göre 11 nm daha yüksek dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı görülmektedir. Üçlü korol-porfirin-korol yapısına ait Q bantlarının ise bileşiğin porfirin bileşeni **80** ile yaklaşık olarak aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde korol **74** başlangıç maddesine ait Q bantlarından 603 nm de görülen yayvan bandın porfirin **80** bileşenin Q bandı ile örtüştüğü ve bu bandın altında kaldığı görülmektedir. Korol bileşenine ait 528 nm deki Q bandı ise üçlü yapıda 531 nm de tespit edilmiştir.



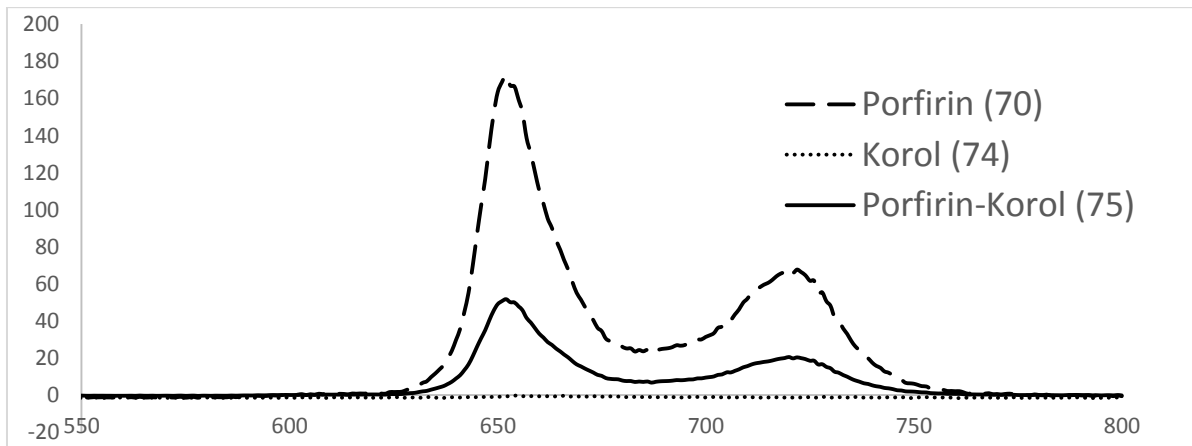
Şekil 55. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği **82**'nin başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı UV/GB spektrumları (Çözücü: THF, M: 5×10^{-5})

Çizelge 4. Üçlü korol-porfirin-korol bileşiği **82** ve başlangıç maddelerinin UV/GB spektrum verileri

Bileşik	B _{mak} λ (nm) [log(ε) M ⁻¹ cm ⁻¹]	Q _{mak} λ (nm) [log(ε) M ⁻¹ cm ⁻¹]
Porfirin (80)	430 (5.29)	575 (3.90) 622 (4.11)
Korol (74)	412 (4.69)	528 (3.59) 603 (3.40)
Korol-Porfirin-Korol (82)	441 (4.59)	531(3.65) 575 (3.76) 622 (3.90)

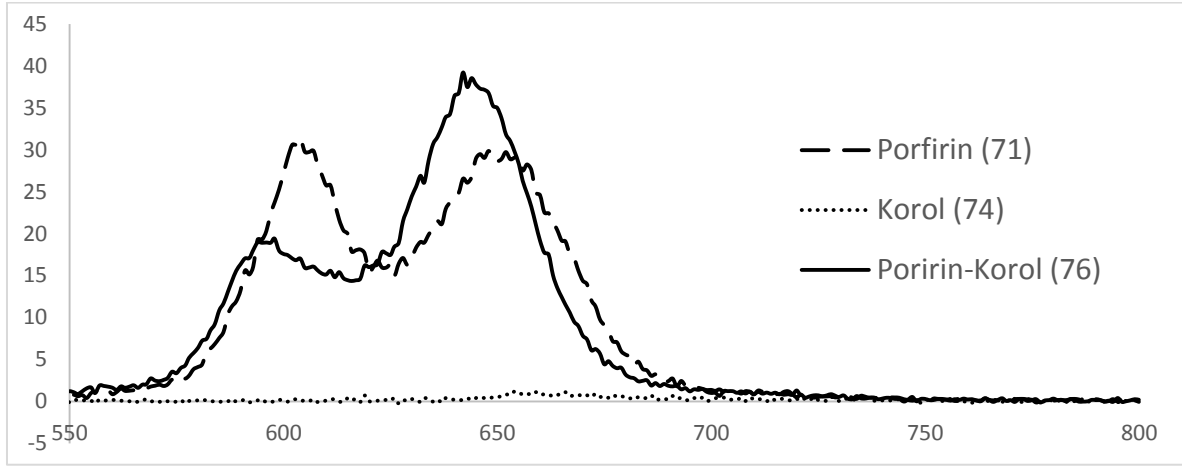
5.3.2. Emisyon Spektrumları

Sentezlenen ikili ve üçlü porfirin-korol bileşikleri 420 nm de uyarılarak floresans spektrumları elde edildi. İkili porfirin-korol bileşiği **75**'in başlangıç maddeleri porfirin **70** ve korol **74** ile eşit derişimlerde (1×10^{-6} M) karşılaştırmalı olarak verilen emisyon spektrumları Şekil 56 da verilmiştir. Bakır-korol kompleksi **74** floresans özellik göstermezken ikili porfirin-korol bileşiği **75**, 653 nm ve 723 nm de emisyon bandına sahiptir. Başlangıç maddesi porfirin **70** in emisyon şiddeti ikili porfirin-korol yapısının emisyonu ile karşılaştırıldığında porfirin bileşeninik ikili yapıda emisyonunun % 70 kadarının azaldığı görülmektedir.



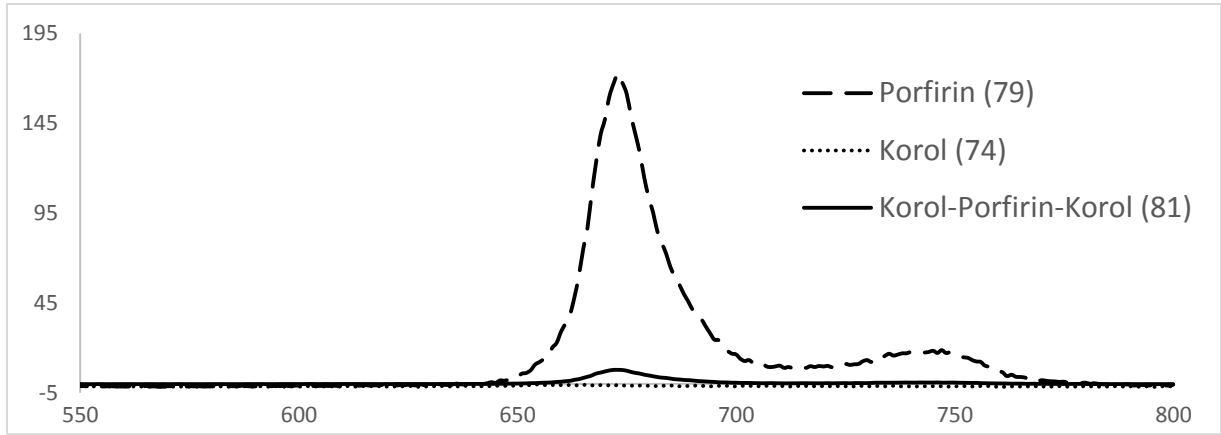
Şekil 56. İkili porfirin-korol (**75**) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420$ nm, CHCl_3) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)

Aynı şekilde sentezlenen ikili porfirin-korol bileşiği **76** nın emisyon spektrumu başlangıç maddeleri ile karşılaştırılarak incelendiğinde (Şekil 57) porfirin-korol bileşiğinin 596 nm ve 650 nm de emisyon bantlarına sahip olduğu görülmektedir. İkili yapıda porfirin bileşeninin 596 nm deki emisyonununun sönme miktarı serbest porfirin içeren **75** nolu bileşikten daha az olup %37 olarak gözlenirken, 650 nm deki emisyon bandı ise ikili yapıda porfirin bileşenine göre %27 artmaktadır.

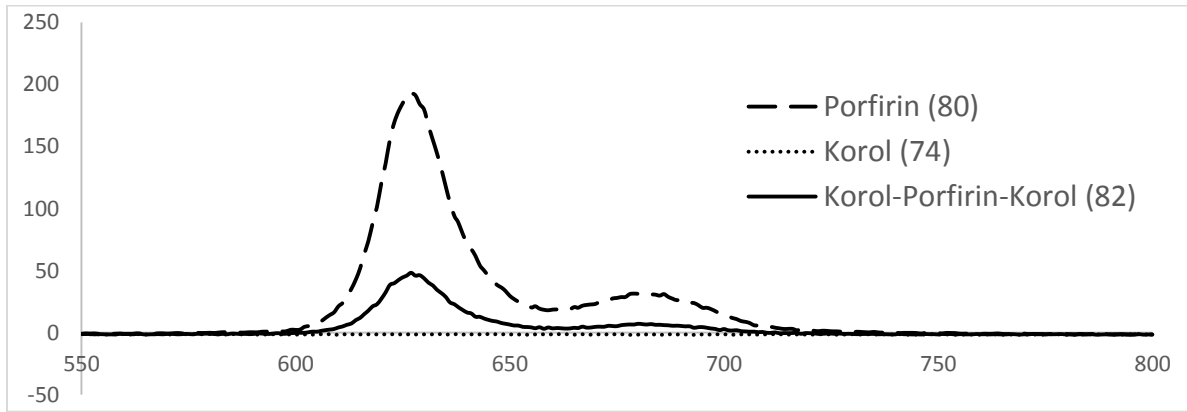


Şekil 57. İkili porfirin-korol (**76**) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420$ nm, $CHCl_3$) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)

İkili porfirin-korol yapılarının ardından üçlü korol-porfirin-korol yapıları **81** ve **82** nin de 1×10^{-6} M daki çözeltileri 420 nm de uyarılarak emisyon spektrumları alındı. Serbest porfirin içeren **81** nolu yapının emisyon miktarının oldukça düşerek (%95 sönme) 674 nm de emisyon bandı verdiği görülmektedir (Şekil 58). **82** nolu porfirin-çinko kompleksi içeren üçlü yapının ise 628 nm ve 685 nm deki emisyon bantlarının porfirin **80** başlangıç maddesine göre %76 azaldığı gözlenmektedir (Şekil 59).

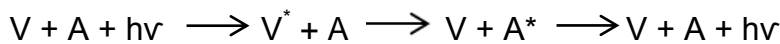


Şekil 58. Üçlü porfirin-korol (**81**) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420 \text{ nm}$, CHCl_3) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)



Şekil 59. Üçlü porfirin-korol (**82**) ve başlangıç maddelerinin floresans spektrumları ($\lambda_{uy} = 420 \text{ nm}$, THF) (M: 1×10^{-6} , slit: 5 nm)

Emisyon spektrum sonuçları incelendiğinde sentezlenen ikili ve üçlü yapılarda porfirin halkasından korol halkasına enerji geçişi ve buna bağlı olarak floresans sönümlenmesinin gerçekleştiği söylenebilir. Özellikle fotosentez taklit çalışmaları ve güneş enerjisinin güneş hücreleriyle dönüşümü çalışmalarında donör-akseptör gruplarını bünyesinde bulunduran çoklu yapıları içeren moleküllerin tasarımı ve uygulamaları oldukça önemlidir. Bir molekül içerisinde uyarılmış düzeyde bulunan verici gruptan uygun uzaklıkta ve uygun koşullarda bulunan bir alıcı grubuna enerji transferi genel olarak iki mekanizma ile mümkündür:



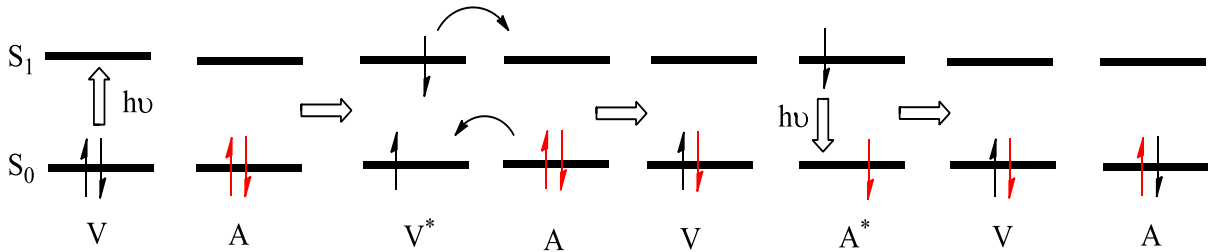
V: Verici

A: Alıcı

1. Dexter enerji transfer mekanizması
2. Förster rezonans enerji transfer mekanizması (FRET)

5.3.2.1. Dexter Enerji Transfer

Dexter tipi enerji transferi alıcı ile verici arasında kovalent bir bağlantıya ihtiyaç duyan 'bağ yoluyla' enerji transferi olarak adlandırılır [59]. Bununla birlikte Dexter uyarılmış transfer mekanizması elektron değişimine dayanır. Bu durum alıcı ile vericinin dalga fonksiyonları arasında bir örtüşmeyi gerektirir. Verici uyarıldığında ve alıcının LUMO'su ile uyumlu olduğunda Dexter enerji transferi mümkündür. Bu durumda vericinin SOMO'sundan gelen elektron alıcının LUMO'suna aktarılabilir ve aynı anda bir elektron alıcının HOMO'sundan (vericinin HOMO'suna eşit veya daha yüksek enerjili olmalıdır) elektron aktarılır. Net sonuç vericiden alıcıya enerji ve elektron transferidir. (Şekil 60)



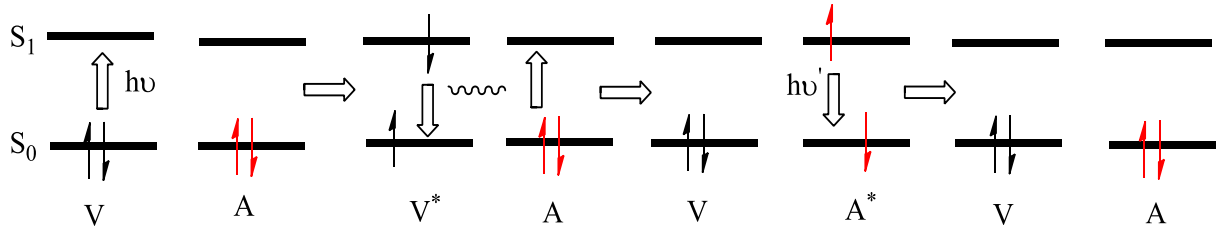
Şekil 60. Dexter enerji transfer mekanizmasının şematik gösterimi

5.3.2.2. Förster Rezonans Enerji Transferi (FRET)

Förster rezonans enerji transferi literatürde sıklıkla floresans rezonans enerji transferi olarak adlandırılmasına rağmen aslında floresans içermez. Bununla birlikte vericinin floresans spektrumu ile alıcının absorpsiyon spektrumu arasındaki örtüşme önemli bir rol oynamaktadır. Dexter mekanizması gibi dalga işlevleri arasındaki örtüşme şart değildir ve elektron değişimi gerçekleşmez. Mekanizma iki salınımlı dipol arasındaki rezonansa dayanmaktadır [60].

Uyarılmış hal ile yakındaki bir molekülün enerji olarak eşleşen salınımlı bir elektrik alana sahip olması durumunda iki dipolün çiftleşmesi mümkündür ve uyarılmış hal enerjisi vericiden alıcıya, elektron değişimi olmadan iletilir ve verici temel hale, alıcı uyarılmış hale geçer (Şekil 61).

$$\Delta E (V^* \longrightarrow V) = (A \longrightarrow A^*)$$

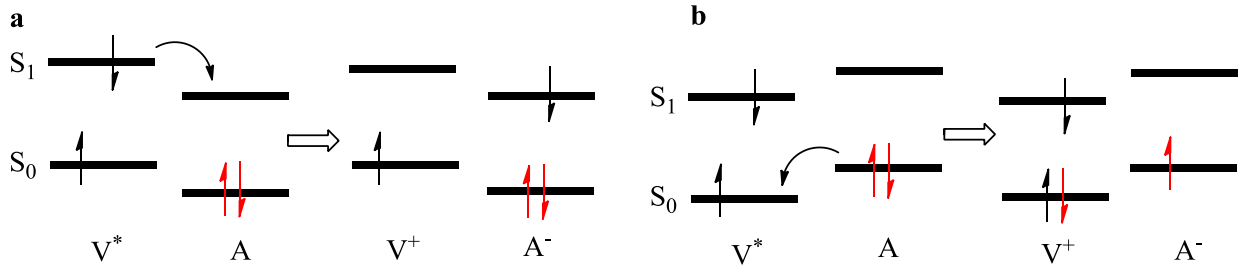


Şekil 61. Förster enerji değişim mekanizmasının şematik gösterimi

5.3.2.3. Işıklı İndüklenmiş Elektron Transferi

Elektron transferi için iki mekanizma vardır. Her iki mekanizmada da verici ile uyumlu bir alıcı gerekir.

- Oksidatif elektron transferi ile elektron, uyarılmış vericiden yakındaki bir alıcının boş LUMO'suna pozitif bir verici ve negatif bir alıcı elde etmek üzere aktarılır.
- Verici uyarılmış haldeyken alıcı, bir elektronu HOMO'dan vericinin HOMO'sundaki boşluğa aktarır ve bunun sonucunda negatif yüklü bir verici ve pozitif yüklü alıcı meydana gelir (Şekil 62).

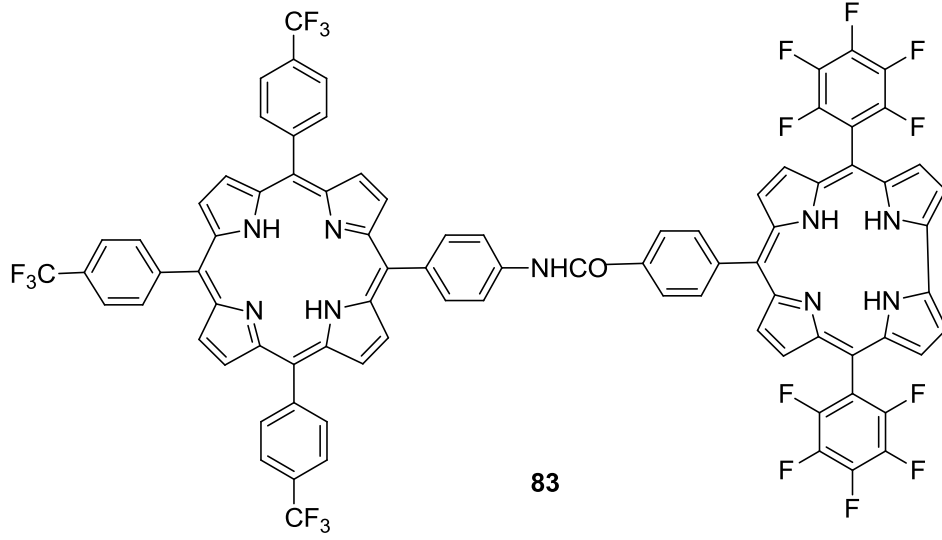


Şekil 62. Oksidatif elektron transferi (a) ve indirgeyici elektron transferi (b) nin şematik gösterimi

Literatür bilgileri incelendiğinde tez kapsamında kullanılan porfirin ve bakır korol kompleksleri arasında enerji transferini rapor eden üç çalışma bulunmaktadır.

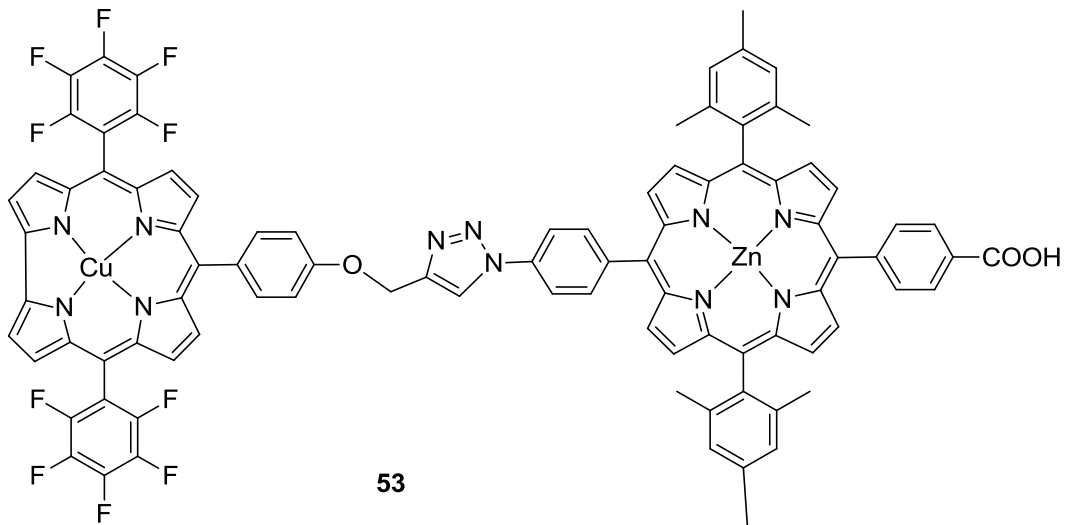
2007 yılınca Gryko ve arkadaşları porfirin ve korol makro halkalarını amit köprüsü ile bir araya getiren ikili yapıyı **83** sentezlemiş ve gerçekleştirdikleri detaylı spektroskopik

ve teorik hesaplamalar sonucunda enerji geçişinin bir denge içerisinde genellikle Förster mekanizmasını kullanarak porfirinden korola ve aynı zamanda koroldan porfirine gerçekleştiğini rapor etmişlerdir (Şekil 63) [61].



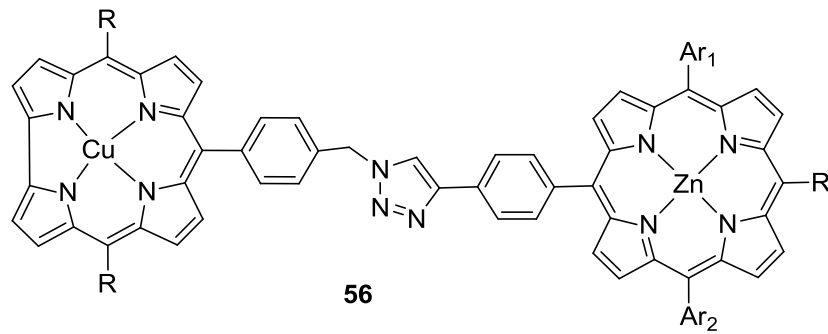
Şekil 63. Amit köprüsü içeren ikili porfirin-korol alıcı-verici sistemi

Yapılan bir diğer çalışmada Coutsolelos ve arkadaşları porfirin çinko kompleksi ile bakır korol kompleksini bir araya getiren **53** nolu bileşiği sentezlemiş ve yapılan elektrokimyasal analizler ve spektroskopik sonuçlar neticesinde enerji geçişinin porfirin halkasından korol halkasına doğru gerçekleştiğini gösterebilir de mekanizma hakkında kesin bir sonuç belirtmemişlerdir (Şekil 64) [32].



Şekil 64. Çinko Porfirin ve korol bakır kompleksleri ile meydana gelen ikili hibrit yapısı

Bu konuda 2016 yılında yapılan güncel bir çalışmada ise porfirin çinko kompleksi triazol köprüleri ile bakır korol makrohalkasına bağlanmış ve ikili yapıda porfirinden korol makro halkasına enerji geçişi gerçekleştiği gösterilerek porfirin floresansının %96 sönümlendiği gözlenmiştir (Şekil 65) [34]. Sentezlenen bileşiklerde enerji ve elektron aktarımının ışıkla indüklenmiş elektron transferi mekanizması ile gerçekleştiği vurgulanmaktadır.



R: Mesitil

Ar₁, Ar₂, R' : 3,5-bis-ter-bütilfenil

Şekil 65. Çinko porfirin-bakır korol verici-alıcı konjuge sistemi

Porfirin ve korol alıcı-verici sistemleri üzerinde yapılan çalışmalar genellikle ışıkla indüklenmiş elektron transferi mekanizmasını işaret etse de gerek enerji transferi gerekse elektron transferi mekanizmaları makro halkanın yapısına ve özellikle kullanılan köprü gruplarının yapısına bağlı olarak oldukça değişken olabilmektedir. Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen verici porfirin gruplarının emisyon spektrumları ile alıcı korol halkasının absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, iki spektrumun en fazla çakışma gösterdiği **76** nolu porfirin-korol bileşiğinde enerji aktarımının minimum olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu nedenle enerji aktarımında Förster mekanizmasının payının düşük düzeyde olabileceği sonucu çıkarılabilir de transfer mekanizmasının tespiti için detaylı teorik ve elektrokimyasal analizlerin yapılması gerekmektedir.

5.5. Floresans Kuantum Verimlerinin ve Yaşam Sürelerinin Hesaplanması

Sentezi gerçekleştirilen **75**, **76** nolu ikili porfirin-korol ve **81**, **82** nolu üçlü korol-porfirin-korol bileşiklerinin floresans kuantum verimleri referans bir madde

kullanımına dayanan karşılaştırmalı yöntem ile hesaplandı. Referans madde olarak kullanılan 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (TPP) ($\Phi=0.11$, toluen) toluen içerisinde ($\eta=1.496$), **75**, **76** ve **81** nolu bileşiklerin kloroform ($\eta=1.445$) içerisinde ve **82** nolu üçlü yapının ise THF ($\eta=1.407$) içerisinde beş farklı derişimde çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin 420 nm'deki absorpsiyon ve emisyon spektrumları kaydedilerek tümleşik floresans integrallerine karşı absorbans verileri grafiğe geçirildi. Grafiklerden elde edilen veriler aşağıdaki formülde yerine koyularak maddelere ait floresans kuantum verimleri hesaplandı.

$$\Phi_x = \Phi_{st} [\text{eğim}_x / \text{eğim}_{st}] \times [\eta_x^2 / \eta_{st}^2]$$

Φ_{st} = Standart maddenin floresans kuantum verimi; eğim_x = Bilinmeyen maddeye ait grafik doğru eğimi; eğim_{st} = Standart maddeye ait grafik doğru eğimi; η_x = Bilinmeyen maddenin çözüdüğü çözücünün kırılma indisi; η_{st} = Standart maddenin çözüdüğü çözücünün kırılma indisi

75, **76**, **81** ve **82** nolu ikili ve üçlü bileşiklere ait floresans yaşam ömürleri HORIBA Jobin Yvon NanoLED cihazı kullanılarak 450 nm dalga boyuna sahip ışık kaynağı ile ölçüldü ve analizler prompt ve decay ölçümleri şeklinde gerçekleştirildi. Decay ölçümleri için emisyon dalga boyu 630 nm olarak seçildi. Işık kaynağından kaynaklanan decay ölçümünü sıfırlamak için prompt ölçümü yapıldı ve Prompt ölçümünde LUDOX AS 40 kolloidal silika kullanıldı. Kullanılan LUDOX çözeltisi deiyonize su içerisinde, **75**, **76** ve **81** nolu örnekler kloroform içerisinde, **82** nolu örnek ise THF içerisinde hazırlandı. Örnek konsantrasyonları Prompt ve decay ölçümlerinde alfa değeri yaklaşık % 2.0 olacak şekilde ayarlandı ve sonuçlar DAS6 analiz programı kullanılarak hesaplandı.

Çizelge 5. Sentezlenen ikili ve üçlü porfirin-korol bileşiklerine ait fotofiziksel özellikler

Bileşik	λ_{em}/nm^a	Φ^b	τ/ns^c
75	653, 723	0.0540	*
76	596, 650	0.0571	*
81	674	0.0376	6.03
82	628, 685	0.0366	2.32

^aFloresans spektrumları **75**, **76** ve **81** için CHCl₃, **82** için THF içerisinde 420 nm'de uyarılarak alınmıştır.

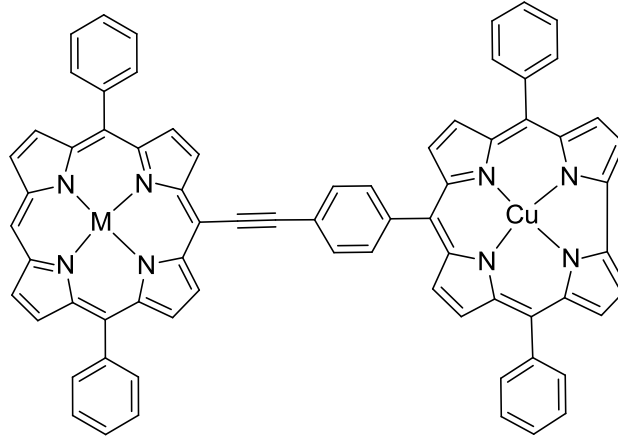
^bKuantum verimleri TPP ($\Phi=0.11$, toluen) standart maddesi kullanılarak hesaplanmıştır.

^cFloresans yaşam ömürleri **75**, **76** ve **81** için CHCl₃, **82** için THF içerisinde 450 nm de uyarılarak ölçüm yapılmıştır.

*Floresans yaşam ömrü ölçümlerinde % 2.0 olan alfa (α) değeri detektöre ulaşması gereken en düşük ışık miktarıdır. **75** ve **76** nolu ikili porfirin-korol yapılarının yüksek konsantrasyonda çözeltileri hazırlanmasına rağmen bileşiklerin yaptığı ışıma cihazın yaşam ömrü ölçümü için yetersiz kalmış ve %2.0 olan α değeri sağlanamamıştır. **75** ve **76** nolu maddelerin yapmış olduğu ışıma miktarı cihazın algılayabileceği ışıma miktarından daha düşük olduğu için bu maddelerin floresans yaşam ömürleri belirlenememiştir.

6. SONUÇLAR

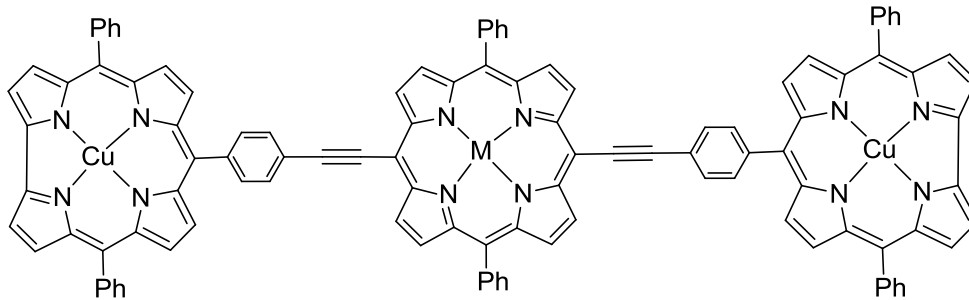
Yapılan tez çalışması ile porfirin ve korol makro halkaları ilk defa etin köprüleri vasıtasıyla birleştirilerek ikili ve üçlü porfirin-korol bileşiklerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı sentetik yöntemler kullanılarak elde edilen porfirin makro halkası ile korol bileşikleri Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimesi kullanılarak biraraya getirilmiş ve ikili porfirin-korol bileşikleri **75** ve **76** sırasıyla %60 ve %68 verimle izole edilmiştir.



M: H₂, **75**, %60
Zn, **76**, %68

Şekil 66. **75** ve **76** nolu ikili porfirin-korol bileşikleri

Üçlü korol-porfirin-korol bileşikleri **81** ve **82** ise sırasıyla %42 ve %40 verimle sentezlenerek elde edilmiştir.



M: H₂ **81**, %42
Zn **82**, %40

Şekil 67. **81** ve **82** nolu üçlü korol-porfirin-korol bileşikleri

Elde edilen bileşiklerin yapıları ^1H NMR, FT-IR, HRMS, UV/GB ve floresans spektrumları alınarak aydınlatılmıştır. Floresans emisyon spektrumları incelendiğinde sentezlenen porfirin ve korol bileşiklerini birarada bulunduran ikili ve üçlü bileşiklerde başlangıç porfirin bileşiklerine göre önemli miktarda emisyon miktarının değiştiği tespit edilmiştir.

Özellikle yapay fotosentez ve boya duyarlı güneş hücreleri çalışmalarında önemli kullanım alanlarına sahip tez kapsamında sentezlenen porfirin-korol çoklu yapılarında köprü gruplarının enerji transferine etkisinin yüksek olduğu düşünüldüğünde yapılan çalışmanın bu alandaki bilgi birikimine önemli bir katkı sunacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Milgrom, L. R., *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, 1. Baskı, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [2] Merritt, J. E., Loening, K. L., Nomenclature of Tetrapyrroles, *Pure and Applied Chemistry*, 51, 2251-2304, **1979**.
- [3] Sessler, J. L., Seidel, D., Synthetic Expanded Porphyrin Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 5134-5175, **2003**.
- [4] Woodward, R. B. In *Aromaticity: An International Symposium*, Sheffield, U.K., Special publication no. 21, *The Chemical Society London*, **1966**.
- [5] Shohei Saito and Atsuhiro Osuka, Expanded Porphyrins: Intriguing Structures, Electronic Properties, and Reactivities, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 4342 – 4373, **2011**.
- [6] Vogel, E., Köcher, M., Schmickler, H., Lex, J., Porphycene-a Novel Porphyrin Isomer, *Angewandte Chemie International Edition England*, 25, 257-259, **1986**.
- [7] Tridib Sarma, B. Sathish Kumar, and Pradeepta K. Panda, β,β' -Bipyrrole Fusion-Driven cis-Bimetallic Complexation in Isomeric Porphyrin, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 14835 –14839, **2015**.
- [8] Jackson, A. H., In *The Porphyrins*, Vol. 1; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 341-363, **1978**.
- [9] Gryko, D.T., *European Journal of Organic Chemistry*, 1735, **2002**.
- [10] Guillard, R., Gryko, D.T., Canard, G., Barbe, M.J., Koszarna, B., Brande`s, S., Tasior, M., Synthesis of Corroles Bearing up to Three Different Meso Substituents, *Organic Letters*, Vol. 4, No. 25, 4491-4494, **2002**.
- [11] Mahammed, A., Weaver, J.J., Gray, H.B., Abdelas, M., Gross, Z., How acidic are corroles and why?, *Tetrahedron Letter*, 44, 2077, **2003**.

- [12] Gross, Z., Galili, N., Simkhovich, L., Saltsman, I., Botoshansky, M., Blaser, D., Boese, R., Goldberg, I., Solvent-Free Condensation of Pyrrole and Pentafluorobenzaldehyde: A Novel Synthetic Pathway to Corrole and Oligopyrromethenes, *Organic Letters*, Vol. 1, No. 4, 599-602, **1999**.
- [13] Paolesse, R., Jaquinod, L., Nurco, D.J., Mini, S., Sagone, F., Boschi, T., Smith, K.M., 5,10,15-Triphenylcorrole: a product from a modified Rothemund reaction, *Chemical Communications*, 1307–1308, **1999**.
- [14] Gryko, D.T., A simple, rational synthesis of meso-substituted A₂B-corroles, *Chemical Communications*, 2243–2244, **2000**.
- [15] Stefanelli, M., Naitana, M.L., Chiarini, M., Nardis, S., Ricci, A., Fronczek, F.R., Lo Sterzo, C., Smith, K.M., Paolesse, R., Efficient Synthesis of β -Alkynylcorroles, *European Journal of the Organic Chemistry*, 6811–6816, **2015**.
- [16] Johnson, A. W., Kay, I. T., The pentadehydrocorrin (corrole) ring system , *Proceedings of the Chemical Society*, 89-90, **1964**.
- [17] Paolesse, R., Nardis, S., Sagone, F., Khoury, R.G., Synthesis and Functionalization of meso-Aryl-Substituted Corroles, *Journal of Organic Chemistry*, 66, 550-556, **2001**.
- [18] Ka, J., Cho, W., Lee, C., Expedient synthesis of corroles by oxidant-mediated, direct a-a coupling of tetrapyrromethanes, *Tetrahedron Letters*, 41, 8121–8125, **2000**.
- [19] Gryko, D.T., Koszarna, B., Refined methods for the synthesis of meso-substituted A₃- and trans-A₂B-corroles, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 1, 350–357, **2003**.
- [20] Ooi, S., Tanaka, T., Osuka, A., Synthesis and Characterization of cis-A₂B-Type meso-Triaryl-Substituted Corroles, *European Journal of the Organic Chemistry*, 130–134, **2015**.
- [21] Gryko, D.T., Jadach, K., A Simple and Versatile One-Pot Synthesis of meso-Substituted trans-A₂B-Corroles, *The Journal of Organic Chemistry* , 66, 4267-4275, **2001**.

- [22] Gryko, D.T., Koszarna, B., Efficient Synthesis of meso-Substituted Corroles in a H₂O-MeOH Mixture, *The Journal of Organic Chemistry*, 71, 3707-3717, **2006**.
- [23] Andrioletti, B., Rose, E., Synthesis of the first superstructured chiral corrole, *Journal of the Chemical Society Perkin Transaction*, 1, 715–716, **2002**.
- [24] Decre'au, R. A., Collman, J.P., Corrole synthesis by dipyrromethane–dicarbinol and 2,2'-bipyrrole condensation, *Tetrahedron Letters*, 44, 3323–3327, **2003**.
- [25] Aydin, G., Temelli, B., Unaleroglu, C., Selective Synthesis of Tripyrranes, Tetrapyrroles, and Corroles, *European Journal of Organic Chemistry*, 7583-7593, **2015**.
- [26] Gryko D.T., Tasiar M., Koszarna B., Parallel synthesis of meso-substituted corroles and meso-substituted [22]pentaphyrins(1.1.1.0.0) from diacyldipyrromethanes, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7, 239–248, **2003**.
- [27] Hori, T., Osuka, A., Nucleophilic Substitution Reactions of meso-5,10,15-Tris(pentafluorophenyl)corrole; Synthesis of ABC-Type Corroles and Corrole-Based Organogels, *European Journal of Organic Chemistry*, 12, 2379-2386, **2010**.
- [28] Tanaka, T., Aratani, N., Lim, J.M., Kim, K.S., Kim, D., Osuka, A., Porphyrin–hexaphyrin hybrid tapes, *Chemical Science*, 2, 1414–1418, **2011**.
- [29] Springs, S.L., Gosztola, D., Wasielewski, M.R., Kra'ľ, V., Andrievsky, A., Sessler, J.L., Picosecond Dynamics of Energy Transfer in Porphyrin-Sapphyrin Noncovalent Assemblies, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 2281-2289, **1999**.
- [30] Hu, Q.Q., Zhu, Y.Z., Zhang, S.C., Tong, Y.Z., Zheng, J.Y., meso-2'-Linked porphyrin–BODIPY hybrids: synthesis and efficient excitation energy transfer, *Dalton Transactions*, 44, 15523–15530, **2015**.
- [31] Paolesse, R., Sagone, F., Macagnano, A., Boschi, T., Prodi, L., Montalti, M., Zaccheroni, N., Bolletta, F., Smith, K.M., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 364, **1999**.

[32] Nikolaou, V., Karikis, K., Farre, Y., Charalambidis, G., Odobel, F., Coutsolelos, A.G., Click made porphyrin-corrole dyad: a system for photo-induced charge separation, *Dalton Transactions*, 44, 30, 13473-13479, **2015**.

[33] Murugavel, M., Reddy, R.V.R., Sankar, J., A new meso-meso directly-linked corrole-porphyrin-corrole hybrid: synthesis and photophysical properties, *The Royal Society of Chemistry*, 4, 13669-13672, **2014**.

[34] Ngo, T.H., Zieba, D., Webre, W.A., Lim, G.N., Karr, P.A., Kord, S., Jin, S., Ariga, K., Galli, M., Goldup, S., Hill, J.P., D'Souza, F., Engaging Copper(III) Corrole as an Electron Acceptor: Photoinduced Charge Separation in Zinc Porphyrin-Copper Corrole Donor-Acceptor Conjugates, *Chemistry - A European Journal*, 22, 1301 - 1312, **2016**.

[35] Kadish, K.M., Shao, J., Ou, Z., Zhan, R., Burdet, F., Barbe, J.M., Gros, C.P., Guillard, R., Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Heterobimetallic Porphyrin-Corrole Dyads. Influence of the Spacer, Metal Ion, and Oxidation State on the Pyridine Binding Ability, *Inorganic Chemistry*, 44, 9023-9038, **2005**.

[36] Guillard, R., Burdet, F., Barbe, J.M., Gros, C.P., Espinosa, E., Shao, J., Ou, Z., Zhan, R., Kadish, K.M., Heterobimetallic Complexes of Cobalt(IV) Porphyrin-Corrole Dyads. Synthesis, Physicochemical Properties, and X-ray Structural Characterization, *Inorganic Chemistry*, 44, 3972-3983, **2005**.

[37] Imahori, H., Porphyrin-fullerene linked systems as artificial photosynthetic Mimics, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2, 1425-1433, **2004**.

[38] Wasielewski, M.R., Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 92, 435-461, **1992**.

[39] Adams, W.G., Day, R.E., On the action of light on selenium, *Proceedings of the Royal Society of London*, 25, 113-117, **1876**.

[40] Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L., A newsilicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of Applied Physics*, 25, 676-677, **1954**.

[41] Chopra, K.L., Paulson, P.D., Dutt, V., Thin-Film Solar Cells: An Overview, *Progress in Photovoltaics*, 12, 69-92, **2004**.

[42] O'Regan, B., Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737-740, **1991**.

[43] Bella, F., Gerbaldi, C., Baroloand, C., Grätzel, M., Aqueous dye-sensitized solar cells, *Chemical Society Reviews*, 44, 3431-3473, **2015**.

[44] Higashino, T., Imahori, H., Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights, *Dalton Transactions*, 44, 448-463, **2015**.

[45] Zhenglai, F., Ronald, B., Metal Coordination-Directed Hydroxylation of Steroids with a Novel Artificial P-450 Catalyst, *Organic Letters*, 8, 251-254, **2006**.

[46] Özaşık, Ö., İkili Makrohalkalı Aromatik Hibrit Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2016**.

[47] Erken, D., Kiral Fonksiyonel Gruplar İçeren Yeni Porfirin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2014**.

[48] DiMugno, S.G., Lin, V.S.Y., Therien, M.J., Facile Elaboration of Porphyrins via Metal-Mediated Cross-Coupling, *The Journal of Organic Chemistry*, 58, 5983-5993, **1993**.

[49] Alba, M., Perez, N.P., Vaz, B., Formentin, P., Tebbe, M., Correa-Duarte, M.A., Granero, P., Ferr-Borrull, J., Alvarez, R., Pallares, J., Fery, A., de Lera, A.R., Marsal, L.F., Alvarez-Puebla, R.A., Macroscale Plasmonic Substrates for Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering, *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 6459-6463, **2013**.

[50] Masaaki, K., Shin-ya, H., Takayuki, T., Hideki, Y., Naoki, A., Osuka, A., Effective meso Fabrications of Subporphyrins, *Angewandte Chemie, International Edition*, 51, 23, 5593-5597, **2012**.

[51] Goldberg, P.K., Pundsack, T.J., Splan, K.E., Photophysical Investigation of Neutral and Diprotonated Free-Base Bis(Arylethynyl)porphyrins, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 10452-10460, **2011**.

[52] Rohand, T., Dolusic, E., Ngo, T.H., Maes, W., Dehaen, W., Efficient synthesis of aryldipyrromethanes in water and their application in the synthesis of corroles and dipyrromethenes, *ARKIVOC*, 10, 307-324, **2007**.

[53] Ngo, T.H., Nastasi, F., Puntoriero, F., Campagna, S., Dehaen, W., Maes, W., meso-Pyrimidinyl-Substituted A₂B- and A₃-Corroles, *Journal of Organic Chemistry*, 6, 2127-2130, **2010**.

[54] Shediach, R., Gray, M.H.B., Uyeda, H. T., Johnson, R.C., Hupp, J.T., Angiolillo, P.J., Therien, M.J., Singlet and Triplet Excited States of Emissive, Conjugated Bis(porphyrin) Compounds Probed by Optical and EPR Spectroscopic Methods, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 29, 7017-7033, **2000**.

[55] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N., A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Idoarenes, and Bromopyridines, *Tetrahedron Letters*, 50, 4467 – 4470, **1975**.

[56] Liang, Y., Xie Y., Li, J., Modified Palladium-Catalyzed Sonogashira Cross-Coupling Reactions under Copper-, Amine-, and Solvent-Free Conditions, *The Journal of Organic Chemistry*, 71, 379 – 381, **2006**.

[57] Gouterman, M., Effects of substitution on the absorption spectra of porphin, *Journal of Chemical Physics*, 30, 1139-1161, **1959**.

[58] Prins, L. J., Reinhoudt, D. N., Timmerman, P., Noncovalent synthesis using hydrogen bonding, *Angewandte Chemie, International Edition*, 40, 2382-2426, **2001**.

[59] Dexter, D. L., A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *The Journal of Chemical Physics*, 21, 836-850, **1953**.

[60] Förster T., Intermolecular Energy Migration and Fluorescence, *Annals of Physics*, 2, 55–75, **1948**.

[61] Flamigni, L., Ventura, B., Tasiar, M., Gryko, D.T., Photophysical properties of a new, stable corrole-porphyrin dyad, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 803–813, **2007**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Mine GÜNDÜZ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 26/09/1992

Medeni Hali : Bekar

E-posta : mine.g10@hacettepe.edu.tr

Adres : 159. Sokak A7/5 Blok No 10-19 3. Etap Eryaman/ANKARA

Eğitim

Lise: 2010, Ufuk Arslan Anadolu Lisesi, Ankara, Türkiye

Lisans: 2014, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye

2017, Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, Kamu Yönetimi Bölümü, Eskişehir, Türkiye

Yüksek Lisans: 2017, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (Orta Seviye)

İş Deneyimi

2013, Staj; Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Merkez ve Acil Laboratuvarları, Ankara, Türkiye

Deneyim Alanları

Organik bileşik sentezi, kimya öğretmenliği

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi – Kapsamlı Araştırma Projesi No: 014 09 601 002-723, 126754,14 TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry, 16 – 19 Mart 2015, Antalya, TÜRKİYE, “The Synthesis of Imine Bridged Porphrin – Corrole Dyads and Triads” (poster).



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

.....Kimya..... ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/1/2017

Tez Başlığı / Konusu: Etin Köprülü ikili ve Üçlü Porfirin-Kesal Hibrit
Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç ve e) Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 126 sayfalık kısmına ilişkin, 26/01/2017 tarihinde ~~çalışmam~~/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- ✓ 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları**'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Mine GÜNDOĞUZ
Öğrenci No: N114226952
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: _____
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

27.01.2017

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Doç. Dr. Barış TEMELLI
(Unvan, Ad Soyad, İmza)



HACETTEPE UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING
THESIS/DISSERTATION ORIGINALITY REPORT

HACETTEPE UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING
TO THE DEPARTMENT OF ...CHEMISTRY.....

Date: 26/1/2017

Thesis Title / Topic: Synthesis and Characterization of Ethyne Bridged
Dyad and Triad Porphyrin - Corrole Hybrid Compounds

According to the originality report obtained by myself/my thesis advisor by using the Turnitin plagiarism detection software and by applying the filtering options stated below on 26/01/2017 for the total of176.... pages including the a) Title Page, b) Introduction, c) Main Chapters, d) Conclusion and e) Bibliography sections of my thesis entitled as above, the similarity index of my thesis is ..6.... %.

Filtering options applied:

1. Bibliography/Works Cited excluded
2. Quotes excluded
3. Match size up to 5 words excluded

I declare that I have carefully read Hacettepe University Graduate School of Science and Engineering Guidelines for Obtaining and Using Thesis Originality Reports; that according to the maximum similarity index values specified in the Guidelines, my thesis does not include any form of plagiarism; that in any future detection of possible infringement of the regulations I accept all legal responsibility; and that all the information I have provided is correct to the best of my knowledge.

I respectfully submit this for approval.

Date and Signature

Name Surname: Mine GÜNDÜZ
Student No: M14226952
Department: Chemistry
Program:
Status: Masters Ph.D. Integrated Ph.D.

27.01.2017

ADVISOR APPROVAL

APPROVED.

Dr. Dr. Boş TOMELL
(Title, Name Surname, Signature)