

**FORMİL GRUBU İÇEREN PORFİRİN BİLEŞİKLERİNİN  
SENTEZİ VE TEPKİMELERİ**

**SYNTHESIS AND REACTIONS OF FORMYL GROUP-  
CONTAINING PORPHYRIN COMPOUNDS**

**HİLAL KALKAN**

**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

Hilal KALKAN' ın hazırladığı "Formil Grubu İçeren Porfirin Bileşiklerinin Sentezi ve Tepkimeleri" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Özdemir DOĞAN  
Başkan



Doç. Dr. Barış TEMELLİ  
Danışman



Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU  
Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**  
(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)
- Tezimin/Raporumun 14/06/2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**  
(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)
- Tezimin/Raporumun ..... tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**
- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

14 / 06 / 2017

  
Hilal KALKAN

Aileme;

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

13/06/2017



Hilal KALKAN

## ÖZET

# FORMİL GRUBU İÇEREN PORFİRİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE TEPKİMELERİ

Hilal KALKAN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Barış TEMELLİ

Haziran 2017, 110 sayfa

Klorofil ve heme molekülleri gibi pek çok doğal bileşiğe benzerlik gösteren porfirinler ve bu bileşiklerin özellikleri, kimya, biyoloji, tıp ve malzeme bilimlerinde önemli bir araştırma alanına sahiptir. Özellikle yüksek derecede konjugasyona sahip makrohalkalı hibrit bileşiklerinin araştırmaları, organik sentez ve porfirin kimyasında güncel bir konudur.

Bu çalışmada,  $\beta$ -konumunda formillenmiş porfirin bileşikleri ile *mezo*-süstitüe dipirolmetan bileşiklerinin [2+1] asit katalizörlü kondenzasyon reaksiyonu sonucu, ilk kez  $\beta$ -*mezo* pozisyonlarından direkt bağlı porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmasının ikinci bölümünde,  $\beta$ -*mezo* konumlarından direkt bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi için yeni ve basit bir sentetik prosedür tanımlanmıştır. Literatürde Adler-Longo metodu olarak bilinen porfirin sentezi  $\beta$ -formil porfirin bileşikleri için adapte edilerek  $\beta$ -*mezo* pozisyonlarından birbirine direkt bağlı porfirin-porfirin ikili bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

$\beta$ -*mezo* Süstitüe porfirin-korol hibrit bileşikleri ve ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi için tepkime koşulları optimize edilerek, elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Porfirin, korol, porfirin-korol hibrit, porfirin oligomerleri, organik sentez

## ABSTRACT

# SYNTHESIS AND REACTIONS OF FORMYL GROUP-CONTAINING PORPHYRIN COMPOUNDS

Hilal KALKAN

Master's Degree, Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Barış TEMELLİ

June 2017, 110 page

Porphyrin compounds such as chlorophyll and heme molecules and properties of these compounds have been an important research area in chemistry, biology, medicine and material science. Especially, highly conjugated macrocyclic hybrid compounds is a current research topic in organic synthesis and porphyrin chemistry.

In this study, directly linked porphyrin-corrole hybrid compounds were synthesized by the acid catalyzed [2+1] condensation reaction of  $\beta$ -formylated porphyrins and *meso*-substituted dipyrromethanes and their structures were identified.

In the second part of the study, a new and simple synthetic procedure was described for the synthesis of porphyrin-porphyrin dyads which are connected on  $\beta$ - and *meso*- positions.  $\beta$ -*meso* Directly linked porphyrin-porphyrin dyads were synthesized by adapting a method known as "Adler-Longo method" in the literature to  $\beta$ -formylated porphyrin compounds.

Reaction conditions of synthesized  $\beta$ -*meso* substituted porphyrin-corrole hybrid and porphyrin-porphyrin dyad compounds were optimized and structures of product compounds were identified by using spectroscopic techniques.

**Keywords:** Porphyrin, corrole, porphyrin-corrole hybrid, porphyrin oligomers, organic synthesis

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tecrübelerini ve bilgilerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, değerli vaktini ve enerjisini paylaşan, her anımda desteğini yanımda bulduğum, kendisiyle çalışmaktan her zaman gurur ve onur duyacağım, saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Barış TEMELLİ'ye mesleki ve sosyal hayatıma kattığı sonsuz birikim ve güzellikler adına çok teşekkür ederim.

Üniversite hayatım boyunca bilgilerinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU'na,

Tezime gösterdiği özen ve değerli yorumlarından dolayı hocam Sayın Prof. Dr. Özdemir DOĞAN'a,

NMR ve FTIR analizlerini gerçekleştiren ancak bundan önce güzel kalbi, neşesi, enerjisi ve desteği ile hep yanımda olan, hayatı daha yaşabilir kılan, öncelikle abla sonra Merkezi Analiz Laboratuvarı uzman personeli Beray TEMELLİ'ye,

Bu çalışmanın ilk gününden son gününe kadar her ihtiyacım olduğunda yanımda olan, katkısını ve değerini asla unutmayacağım Çağatay GAYRETLİ'ye,

Hem hayatı hem mesleği paylaştığım, desteğini hiç esirgemeyen, en kötü anlarda elimden tutan, çalışmaya cesaretlendiren, bu tezde benim kadar hakkı ve payı olan hayatta kendime seçtiğim kardeşim Derya KAYNARPINAR'a,

Çalışmalarımın büyük çoğunluğunda yanımda olan, bu heyecanı beraber deneyimlediğim eski çalışma arkadaşlarım Mine GÜNDÜZ ve Özgün ÖZAŞIK'a,

Burada isimlerine yer veremediğim ancak tezimin tüm aşamasında desteği ve emeği olan değerli tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Hayattaki en büyük şansım olan, doğduğum günden bugüne her anımı paylaşip bana destek olan, kilometrelere rağmen hep yanımda olamayı başaran, tüm gerginliklerime göğüs gerip bu çalışmada benim kadar emekleri bulunan, en kötü anları mucizeye dönüştüren, hayatta tanıdığım en harika insanlara canım kocaman ailem, annem Ayşegül KALKAN, babam Zekeriye KALKAN ve kardeşlerim Şeyma, Salih, Alperen, Metin ve Yusuf KALKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez kapsamındaki çalışmalar TÜBİTAK115Z886 nolu proje ile desteklenmiştir. TÜBİTAK' a çalışmamıza vermiş olduğu destek nedeniyle teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ŞEMALAR DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ .....	2
2.1. Porfirin Yapısı.....	2
2.2. Doğada Porfirin Bileşikleri .....	2
2.3. Porfirinlerin Genel Tarihçesi .....	3
2.4. Spektroskopik Özellikleri .....	5
2.4.1. UV/GB Spektroskopisi.....	5
2.4.2. NMR Spektrumları .....	7
2.5. Porfirin Sentez Yöntemleri.....	8
2.6. Porfirin Makrohalkasının Tepkimeleri .....	9
2.7. Formil Grubu İçeren Porfirin Bileşikleri .....	12
2.7.1. Çoklu Porfirin Bileşiklerinin Sentezi .....	14
2.7.2. Porfirin Hibrit Bileşiklerinin Sentezi .....	18
3. ÇALIŞMANIN AMACI .....	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
4.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (6) Sentezi .....	34
4.2. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır(II) (72) Sentezi .....	34
4.3. 2-Formil-5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır(II) (73) Sentezi .....	34
4.4. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (74) Sentezi .....	35
4.5. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato Çinko(II) (75) Sentezi.....	36
4.6. 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1 <i>H</i> -pirol) (76a) Sentezi .....	36

4.7. Dipirolmetan Türevleri (76b-d) Sentezi .....	37
4.8. $\beta$ - <i>mezo</i> Konumlarından Bağlı İkili Porfirin-Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi	38
4.9. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirin Sentezi (79) .....	40
4.10. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirinato bakır(II) (80) Sentezi .....	40
4.11. 2-Formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (81) Sentezi .....	40
4.12. $\beta$ - <i>mezo</i> Pozisyonlarından birbirine bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi .....	41
4.12.1. 5,10,15-Trifenil-20-(5',10',15',20'-tetrafenilporfirin-2'-il)-porfirin (78a) .....	41
4.13. 92 Nolu Dipirolmetan Sentezi .....	42
4.14. 5,10,15,20- <i>p</i> -İzopropiltetrafenilporfirin (93) Sentezi .....	42
4.15. 5,10,15,20- <i>p</i> -İzopropiltetrafenilporfirinato bakır (II) (94) Sentezi .....	43
4.16. 2-Formil 5,10,15,20- <i>p</i> -İzopropiltetrafenilporfirin (95) Sentezi .....	43
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR .....	45
5.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....	45
5.1.1. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin Bileşiğinin Sentezi .....	45
5.1.2. Dipirolmetan Bileşiklerinin Sentezi .....	49
5.2. $\beta$ - <i>mezo</i> Pozisyonlarından Birbirine Bağlı Yeni Porfirin-Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi .....	51
5.3. Sentezlenen Hibrit Bileşiklerinin (77a-f) Bazı Fotofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi .....	73
5.3.1. Absorpsiyon Spektrumları .....	73
5.3.2. Floresans Spektrumları ve Floresans Kuantum Verimlerinin Hesaplanması .....	74
5.3.3. Floresans Yaşam Sürelerinin Hesaplanması .....	74
5.4. <i>mezo</i> ve $\beta$ - Pozisyonlarından birbirine bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi .....	76
6. SONUÇLAR .....	101
KAYNAKLAR .....	102
ÖZGEÇMİŞ .....	109

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. a. Porfirin makro halkasının farklı pozisyonları .....	2
Şekil 1. b. IUPAC Numaralandırması .....	2
Şekil 2. a. Hem (1) yapısı .....	3
Şekil 2. b. Klorofil (2) yapısı .....	3
Şekil 3. a. Hematoporfirin (3); b. Coproporphyrin (4).; c. Protoporphyrin (5) yapıları .....	5
Şekil 4. Porfirin bileşiğinin elektronik geçişler .....	6
Şekil 5. Porfirin bileşiklerine ait UV/GB spektrumları [7,20] .....	7
Şekil 6. Porfirin halka sisteminin aromatikliğini sağlayan 18 $\pi$ -elektronu [6] .....	10
Şekil 7. a. Korol (57) yapısı .....	25
Şekil 7. b. Korrin (58) yapısı .....	25
Şekil 8. 72 Nolu bileşiğin HRMS spektrumu .....	47
Şekil 9. 73 Nolu bileşiğin HRMS spektrumu .....	48
Şekil 10. 77a Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) 57	57
Şekil 11. 77a Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (7.4 -9.8 ppm) .....	58
Şekil 12. 77a Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY spektrumu (3 -7 ppm) .....	59
Şekil 13. 77a Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY spektrumu (7.4 -10 ppm) .....	60
Şekil 14. 77b Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) 61	61
Şekil 15. 77b Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (7.5- 10 ppm) .....	61
Şekil 16. 77b Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY spektrumu (7.4 -10 ppm) .....	62
Şekil 17. 77c Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) 63	63
Şekil 18. 77c Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (7.4- 9.9 ppm) .....	64
Şekil 19. 77c Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY spektrumu (7.4 -10 ppm) .....	65
Şekil 20. 77e Nolu bileşiğin HRMS spektrumu .....	66
Şekil 21. 77f Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)..67	67
Şekil 22. 77f Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu (7.5- 10 ppm) .....	67
Şekil 23. 77f Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY spektrumu (7.6 -10 ppm) .....	68
Şekil 24. 81 Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	71
Şekil 25. 81 Nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	72
Şekil 26. 78a Nolu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	77

Şekil 27. 78a Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (7.6- 9.1 ppm) .....	78
Şekil 28. 92 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	83
Şekil 29. 92 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY Spektrumu (4-9 ppm aralığı).....	84
Şekil 30. 94 Nolu bileşiğin HRMS spektrumu .....	86
Şekil 31. 96 Nolu bileşiğe ait HRMS spektrumu (karışım) .....	88
Şekil 32. 96 Nolu bileşiğe ait HRMS spektrumu .....	88
Şekil 33. 6 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	89
Şekil 34. 6 Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	89
Şekil 35. 74 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)...90	
Şekil 36. 74 Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	90
Şekil 37. 75 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)...91	
Şekil 38. 75 Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	91
Şekil 39. 76a Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) 92	
Şekil 40. 76a Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu . .....	92
Şekil 41. 76b Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) 93	
Şekil 42. 76b Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	93
Şekil 43. 76c Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) 94	
Şekil 44. 76c Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	94
Şekil 45. 76d Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	95
Şekil 46. 76d Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	95
Şekil 47. 77a Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY spektrumu .....	96
Şekil 48. 77b Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY spektrumu .....	96
Şekil 49. 77c Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY spektrumu .....	97
Şekil 50. 77f Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H <sup>1</sup> H COSY spektrumu .....	97
Şekil 51. 79 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	98
Şekil 52. 79 Nolu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	98
Şekil 53. 93 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) ..99	
Şekil 54. 93 Nolu bileşiğine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	99
Şekil 55. 95 Nolu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler) 100	
Şekil 56. 95 Nolu bileşiğine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	100

# ŞEMALAR DİZİNİ

## Sayfa

Şema 1. Karbohidrat sentezi ve yıkımında klorofil ve hemoproteinlerin kullanımı ..	3
Şema 2. Rothemund metodu ile porfirin sentezi [23].....	8
Şema 3. Adler-Longo metodu ile porfirin sentezi [24].....	9
Şema 4. Lindsey metodu ile porfirin sentezi [25].....	9
Şema 5. Porfirin halkasının $\beta$ - konumundan verdiği reaksiyonlara örnekler.....	11
Şema 6. Porfirin halkasının <i>mezo</i> - konumundan verdiği reaksiyonlara örnekler ..	12
Şema 7. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (8) bileşiğinin sentezi [28].....	13
Şema 8. mezo Pozisyonunda formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin sentezi [36] .....	13
Şema 9. McMurry kenetlenme tepkimesi ile ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [38]	14
Şema 10. McMurry kenetlenme tepkimesi ile dimerik porfirin yapıların sentezi [39,40] .....	15
Şema 11. $\beta$ -Formil porfirin bileşiğinden eten köprülü dimerik porfirin bileşiklerinin sentezi [41] .....	15
Şema 12 İmin köprülü ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [42].....	16
Şema 13. İmin köprülü ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [43].....	16
Şema 14. BF <sub>3</sub> katalizli çoklu porfirin yapılarının sentezi [45].....	17
Şema 15. [2+2] Kondenzasyon tepkimesi ile çoklu porfirin bileşiklerinin sentezi [46] .....	18
Şema 16. Porfirin-hekzafirin hibrit yapısının sentezi [48].....	19
Şema 17. $\beta$ ve <i>mezo</i> konumlarından bağlanmış porfirin-heksafirin hibrit bileşiklerinin sentezi [48].....	20
Şema 18. Düzlemsel porfirin-hekzafrin indirgenme ve yükseltgenme ürünleri [48] .....	20
Şema 19. BODIPY-porfirin hibrit bileşiğinin sentezi [49].....	21
Şema 20. <i>mezo-mezo</i> Konumlarından birbirine direkt bağlı BODIPY-porfirin- BODIPY üçlü hibrit bileşiğinin sentezi [49].....	22
Şema 21. <i>mezo</i> Konumundan bağlı porfirin-fulleren ikili hibrit bileşiğinin sentezi [50] .....	23
Şema 22. Porfirin-fulleren ikili bileşiklerin sentezi [51].....	24

Şema 23. <i>mezo-mezo</i> Pozisyonlarından bağlı porfirin- korol hibrit bileşiklerinin sentezi [44] .....	26
Şema 24. <i>mezo-mezo</i> Pozisyonlarından bağlı korol-porfirin-korol üçlü hibrit bileşiklerinin sentezi [55].....	27
Şema 25. <i>mezo-mezo</i> Pozisyonlarından bağlı üçlü porfirin-korol-porfirin hibrit bileşiklerinin sentezi [56].....	28
Şema 26. Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu ile ikili porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi [57].....	29
Şema 27. $\beta$ -Formil tetraaril porfirin sentezi.....	31
Şema 28. $\beta$ - <i>mezo</i> Pozisyonlarından direkt bağlı porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi .....	31
Şema 29. $\beta$ - <i>mezo</i> Pozisyonlarından direkt bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi .....	32
Şema 30. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (6) Sentezi.....	45
Şema 31. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır(II) (72) sentezi.....	46
Şema 32. 2- Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) (73) sentezi .....	47
Şema 33. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (74) sentezi .....	48
Şema 34. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato çinko(II) (75) sentezi.....	49
Şema 35. Dipirolmetan türevlerinin sentezi .....	50
Şema 36. Porfirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi .....	52
Şema 37. Porfirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi .....	55
Şema 38. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (79) Sentezi.....	69
Şema 39. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirinato bakır-(II) (80) Sentezi ...	70
Şema 40. 2-Formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (81) Sentezi .....	70
Şema 41. Metoksi sübstitüenti içeren hibrit bileşiğinin sentez çalışması .....	72
Şema 42. Oligomerik porfirin bileşiklerinin sentezi .....	76
Şema 43. $\beta$ - <i>mezo</i> Konumlarından bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiğinin sentezi ...	77
Şema 44. $\beta$ - <i>mezo</i> Konumlarından bağlı ikili ve üçlü porfirin bileşiklerinin sentezi [66].....	80
Şema 45. Suzuki kenetlenme tepkimesi ile $\beta$ - <i>mezo</i> ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [63] .....	80
Şema 46. Oktafirin yapısının yeniden düzenlenmesi ile $\beta$ - <i>mezo</i> ikili porfirin-porfirin bileşiğinin sentezi [67] .....	81
Şema 47. İkili porfirin-porfirin sentezine yönelik mekanizma çalışmaları .....	82

Şema 48. 92 Nolu bileşğin sentezi .....	83
Şema 49. TIPP bileşğinin sentezi .....	85
Şema 50. 5,10,15,20- <i>p</i> -izopropiltetrafenil porfirinato bakır(II) (94) sentezi .....	86
Şema 51. 2-formil-5,10,15,20- <i>p</i> -izopropiltetrafenil porfirin (95) sentezi .....	87
Şema 52. 96 Nolu hibrit bileşğinin sentezi .....	87

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1. 76a-d nolu bileşiklere ait <sup>1</sup> H NMR verileri .....	51
Çizelge 2. Porfirin-Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezinde Tepkime Koşullarının Optimizasyonu.....	53
Çizelge 3. Porfirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezinde Katalizörün Etkisi .....	54
Çizelge 4. Porfirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi .....	56
Çizelge 5. Sentezlenen Hibrit Bileşiklerine Ait Fotofiziksel Özellikler .....	75
Çizelge 6. Porfirin-Porfirin Oligomer Bileşiklerinin Sentezinde Sıcaklığın Etkisi ...	79

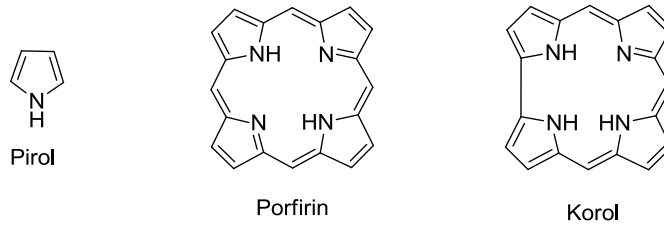


## KISALTMALAR

Ar:	Aril
CDCl <sub>3</sub> :	Dötero kloroform
COSY:	Korelasyon Spektroskopisi
DBU:	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DDQ:	2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DMF:	N,N-Dimetilformamit
e.n.:	Erime noktası
EtOH:	Etanol
FT-IR:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HR-MS:	Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi
IUPAC:	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MeOH:	Metanol
Mes-:	Mesil
nm:	Nanometre
NMR:	Nükleer manyetik rezonans
o.s.:	Oda sıcaklığı
Ph:	Fenil
<i>p</i> -kloranil:	Tetrakloro-1,4-benzokinon
R <sub>f</sub> :	Alıkonma faktörü
TFA:	Trifloroasetik asit
TIPP:	5,10,15,20- <i>p</i> -izopropiltetrafenilporfirin
TSOH :	<i>p</i> -toluen sülfonik asit
TPP:	5,10,15,20-Tetrafenil porfirin
UV/GB:	Mor ötesi / görünür bölge

# 1. GİRİŞ

Porfirinler ve porfirin türevleri biyolojik sistemlerde oldukça önemli rol oynayan organik kromofor bileşiklerdir. Porfirin bileşiklerinin temel yapı taşı pirol halkasıdır. Porfirinler dört pirolik halkanın metilen (-CH=) köprüleri ile birbirine bağlanmaları sonucunda meydana gelir. Korol bileşikleri, porfirin iskeletinde bir köprü karbonunun eksik olduğu makrohalkalı tetrapirolik yapılardır ve bir adet doğrudan pirol-pirol bağı bulundurlar.



Porfirin bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki en önemli görevleri arasında hemoglobin ve miyoglobin yapısında bulunarak oksijen taşınması ve depolanması, klorofil yapısında bulunarak yapay fotosentez çalışmalarında rol oynamaları sayılabilir. Biyolojik sistemlerdeki önemlerinin yanı sıra bu makrohalkalı aromatik bileşikler biyomimetik uygulamalar, fotodinamik terapi, katalizör, sensör ve güneş pili gibi birçok önemli uygulamada kullanılmaktadır.

Son yıllarda çoklu makrohalka içeren bileşiklerin sentezine yönelik çalışmaların yoğunluk kazandığı ve bu bileşiklerin özelliklerinin önemli araştırma konuları arasına girdiği görülmektedir. Porfirin makrohalkalarının kendi aralarında oluşturduğu çoklu porfirin yapıları ve porfirin bileşiklerinin diğer kromofor gruplarla oluşturduğu hibrit bileşikler gösterdikleri üstün özellikler nedeniyle porfirin kimyasında öne çıkan bir konu başlığını oluşturmaktadır.

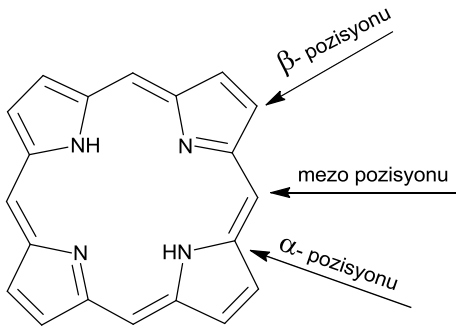
Tez çalışmasında çoklu makrohalka sentezinde oldukça önemli çıkış maddeleri olan formil grubu içeren porfirin bileşikleri temel yapı taşı olarak seçilmiş ve porfirin halkasının  $\beta$ , korol halkasının *mezo* pozisyonlarından bağlı yeni porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Hibrit bileşiklerinin yanısıra, ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi üzerine çalışmalar yürütülmüş ve  $\beta$ -*mezo* pozisyonlarından birbirine bağlı porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİ

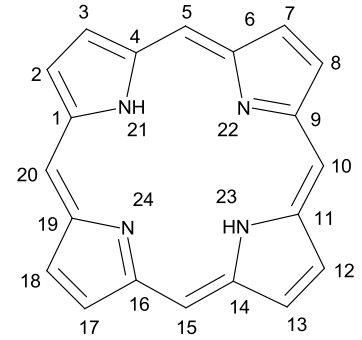
### 2.1. Porfirin Yapısı

Porfirin kelimesi, Yunancada mor anlamına gelen “porphura (πορφυροο)” kelimesinden türetilmiştir. Porfirinler, halka sistemindeki 4 pirol halkasının metilen köprüleriyle birbirine bağlanması sonucu oluşan yapılardır. 22- $\pi$  elektronuna sahip yapı da 18- $\pi$  elektronu delokalizasyona katılarak yapının kararlılığını ve aromatikliğini sağlar.

İlk defa Fischer, *Die Chemie des Pyrrols* adlı kitabında porfirin bileşiklerinin adlandırılması için sistem geliştirmiştir [1]. Fischer'e göre adlandırma, porfirinlerin halka üzerinde farklı pozisyonlarda (Şekil 1-a) içerdikleri sübstitüentlere bağlı olarak yapılmış, ancak daha karmaşık sistemlerde bu yöntemin başarısızlığı görülmüştür. Günümüzde kısmen de olsa Fischer adlandırması hala kullanılmaktadır. 1970 yılında *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) tarafından porfirinlerin adlandırılması kesinleştirilmiştir [2]. Adlandırmada Fischer metodundan farklı olarak tüm karbon atomları 1 den 20'ye kadar numaralandırılmıştır. Azot atomları ise 21- 24 ile numaralandırılmaktadır (Şekil 1-b).



**Şekil 1. a.** Porfirin makro halkasının farklı pozisyonları

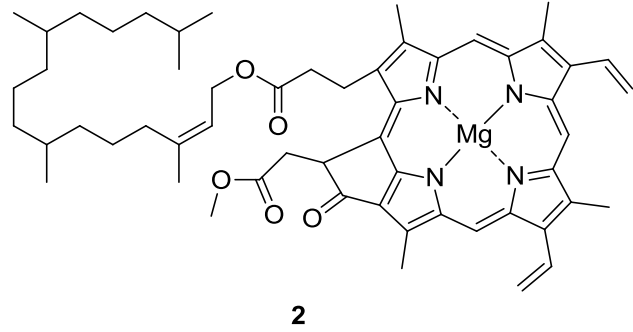
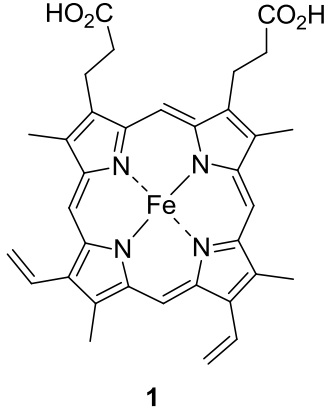


**Şekil 1. b.** IUPAC Numaralandırması

### 2.2. Doğada Porfirin Bileşikleri

Porfirin bileşiklerinde pirol halkalarının azot atomlarına Fe, Mg, Zn, Ni, Cu gibi metallerin iyonlarının bağlanmasıyla metalloporfirin bileşikleri oluşur.

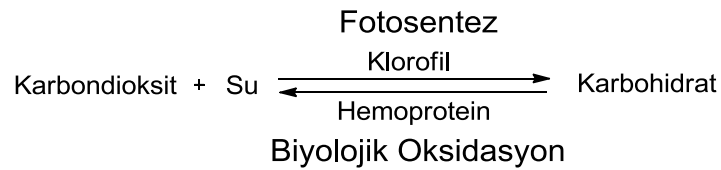
Metalloporfirin bileşiklerinden en yaygın olarak bilineni, eritrositlerde bulunan ve kana kırmızı rengini veren hemoglobinin yapısında bulunan demir içerikli “hem” **(1)** bileşiğidir (Şekil 2-a). Bitkilere yeşil rengini veren klorofil **(2)** ise magnezyum içeren bir porfirin bileşiğidir ve bu bileşikler biyolojik sistemlerde hayati önem taşımaktadır (Şekil 2-b).



**Şekil 2. a.** Hem **(1)** yapısı

**Şekil 2. b.** Klorofil **(2)** yapısı

Porfirinler, "yaşamın pigmentleri" olarak tanımlanmıştır. Hemoglobin ve klorofil yapılarının tayini bu yaklaşımın son derece haklı olduğunu kanıtlar niteliktedir. Porfirin türevleri canlılığı sağlayan fotosentez, solunum ve elektron ve enerji transferi gibi vücutta çeşitli temel biyolojik işlevleri yerine getiren doğal bileşiklerdir (Şema 1) [3].

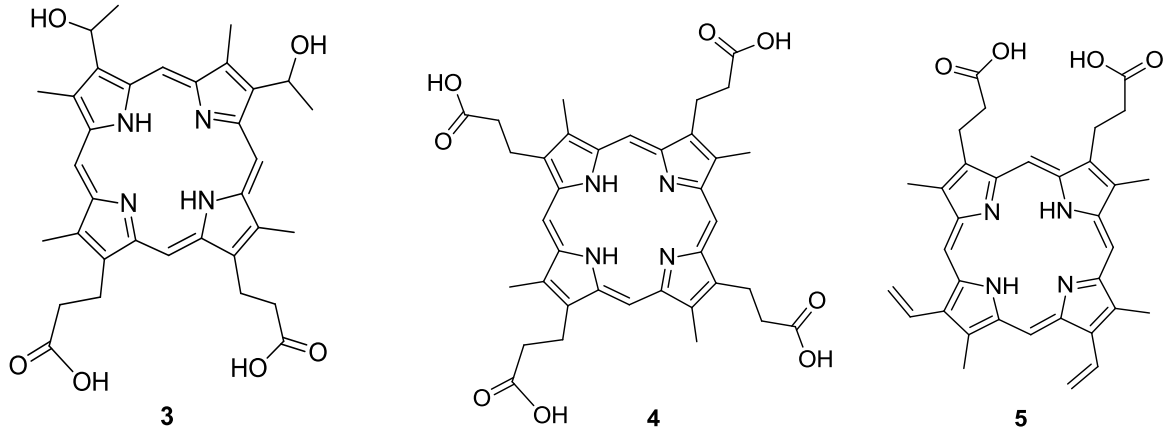


**Şema 1.** Karbonhidrat sentezi ve yıkımında klorofil ve hemoproteinlerin kullanımı.

### 2.3. Porfirinlerin Genel Tarihçesi

Yaşam için çok değerli olan bu malkrohalkalı aromatik bileşiklerin yapılarına dair ilk öneri, 1871 yılında Hoppe-Seyler tarafından porfirin-demir kompleksi olan hem **(1)** grubunun kandan izole edilmesi sonucu yapılmıştır [4]. Bu yapı “hämatorporphyrin”**(3)** olarak adlandırılmıştır. Aynı grup 1879 yılında yaptıkları çalışmada ise klorofil üzerindeki porfirin yapısını incelemiş, klorofil ve hem yapıları

arasındaki benzerlikleri göstermiştir. Ayrıca daha önce 1867 yılında Thudichum tarafından kaydedilen [5] yapıya ait floresans özelliğini ortaya koymuştur [6]. 1883 Yılında ise Soret çalışmasında yapının 400 nm’de absorpsiyon yaptığını gözlemlemiştir [7]. 1888 yılında Nencki ve Sieber tarafından yapılan çalışmada “hematoporfirin” **(3)** yapısının dikarboksilik porfirin yapısı olduğu öne sürülmüştür [8]. 1896 Yılında Sallet üründen “urospectrine” yapısını elde etmiştir ki bu yapı daha sonraları “coproporphyrin” **(4)** olarak adlandırılacaktır (Şekil 3-b) [9]. Eş zamanlı olarak Laidlaw’da “protoporphyrin” **(5)** yapısını sentezlemiştir (Şekil 3-c) [10]. Uzun yıllar sonra, hem’in **(1)** doğru yapısı ilk kez 1912’de Küster tarafından önerilmiş [11]; ancak bu kadar büyük bir halkanın kararsız olacağı varsayılarak Willstatter ve Fischer gibi dönemin önde gelen diğer bilim insanları tarafından yapı reddedilmiştir (Şekil 2-a). Çok kısa bir süre sonra, 1915 yılında Fischer’in “hematoporfirin” **(3)** senteziyle birlikte bu yapının kararlılığı kanıtlanmıştır (Şekil 3-a) [12]. Willstatter ve grubu, klorofil **(2)** (Şekil 2-b) de dahil olmak üzere bitki pigmentlerinin yapısı, özellikle klorofil yapısına dair çalışmaları nedeniyle 1915 yılında Nobel Kimya Ödülü’nü almıştır. Fischer de 1930’da klorofil ve hem yapıları üzerine çalışmaları ve özellikle hem **(1)** yapısının sentezi çalışması ile Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüştür. Fischer bu çalışma ile Küster’in yaklaşık yirmi yıl önce önerdiği yapının doğruluğunu kanıtlamıştır. Fischer bu alanda ölümüne dek pek çok çalışma yapmıştır. 1975 Yılında porfirinler ilk kez birden fazla bilim insanının çalışmasının yer aldığı toplu bir kaynak olarak yayınlanıncaya kadar çoğunlukla bu çalışmalar referans olarak kullanılmıştır. Doğal porfirinlerin yanı sıra sentetik porfirinler üzerine çalışmalarda yoğun ve hızla devam etmiştir. Bu çalışmalar sonucunda 1979 yılında David Dolphin’in editörlüğünde porfirin yapıları üzerine 7 ciltten oluşan “The Porphyrins” serisi yayınlanmıştır [13]. Yakın bir tarihte yirmi ciltten meydana gelen, 120 den fazla bölümlere ayrılmış “The Porphyrin Handbook” serisi yayınlanmıştır [14].



**Şekil 3. a. Hematoporphirin (3); b. Coproporphyrin (4); c. Protoporphyrin (5) yapıları**

Porfirinler önemli kimyasal ve ısı kararlılığına sahiptirler. Porfirin makrohalkasının aromatik yapısı, kimyasal etkinliğinde önemli rol oynamaktadır. Bu aromatik özelliğine dayanarak porfirin bileşikleri bir çok önemli konuda esnek uygulama alanlarına sahip olabilmektedir. Kendilerine has fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri teorik ve spektroskopik alanda bilim insanlarının yoğun ilgisini çekmiş ve bir çok kullanım alanı bulmuşlardır. Moleküler fotonik ve elektronik cihazlar [15], doğrusal olmayan optik malzemeler [16], foto duyarlayıcı madde olarak fotodinamik terapi [17] ve organik güneş pilleri [18], yapay fotosentez [19] bu uygulama alanlarından bazılarıdır.

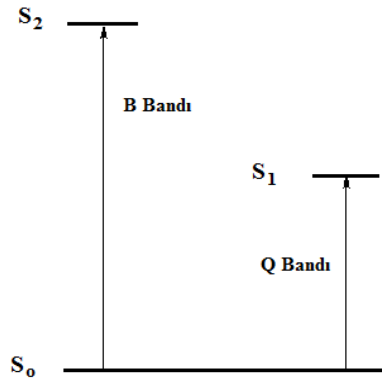
## 2.4. Spektroskopik Özellikleri

Porfirinlerin fotofiziksel özelliklerini incelemek ve aydınlatmak, özellikle doğal fotosentezdeki biyolojik işlevlerini anlamak bu mekanizmaları yapay ortamlarda taklit etmeye çalışan araştırmacılar için çok önemlidir.

### 2.4.1. UV/GB Spektroskopisi

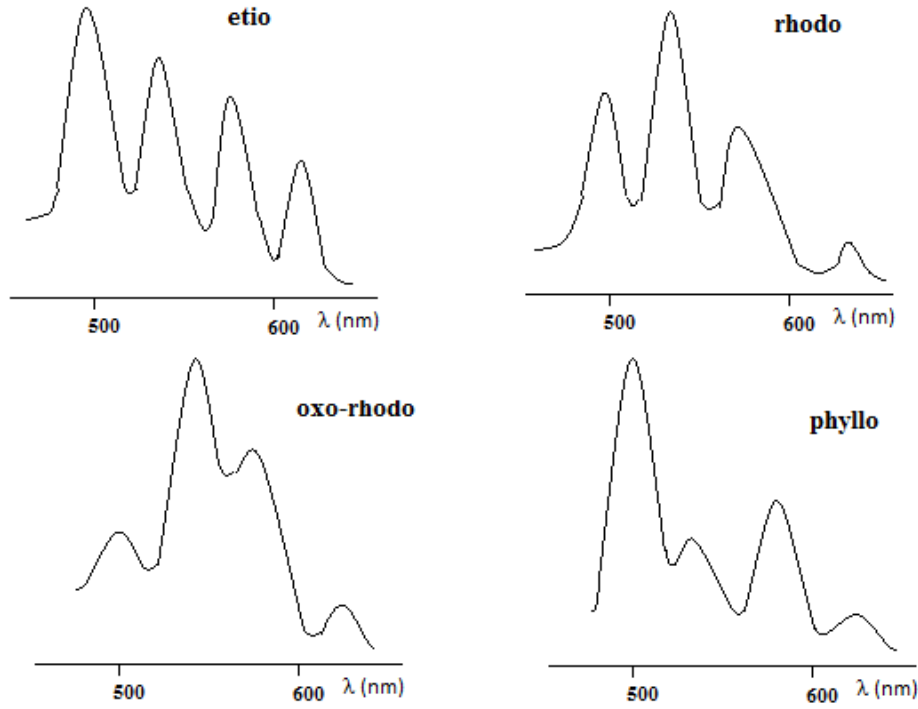
Porfirin bileşiklerinin karakterizasyonunda en sık kullanılan yöntemlerden biri UV/GB spektroskopisidir. Porfirinler optik spektrumun görünür ve yakın infrared bölgesinde ışığı soğurabilmektedirler. Tipik bir porfirin bileşiği iki özel bant göstererek oldukça karakteristik bir spektrum verir [20]. Spektrumun 390 ile 430 nm aralığında, enerjisi oldukça yüksek bir tane Soret (B) bandı gözlenir. Soret bandı adını, ilk defa hemoglobinde bu bandı gözlemleyen bilim insanı “Jacques-Louis Soret” den almıştır [7]. Yapıda aromatikliği sağlayan 18  $\pi$ - elektronunun

varlığı karakteristik Soret bandını görmemizi sağlamaktadır. Soret bandının maksimum absorpsiyon dalga boyu porfirin türevinin  $\beta$ - veya mezo- süstitüye olmasına göre değişmektedir. Bant temel durum  $S_0$ 'dan ikinci singlet uyarılmış hal  $S_2$ 'ye geçişi temsil eder. Spektrumda 500 ile 700 nm arasındaki görünür bölgede ise Q bantları bulunur. Bu bantların şiddeti ve sayısı, porfirin halkasına bağlı bulunan süstitüentler ve halkanın metal içerip içermediği hakkında bilgi sağlar. Q bantları porfirin bileşiklerinin yoğun renginden sorumludur ve temel durum  $S_0$ 'dan ilk singlet uyarılmış durum  $S_1$ 'e geçişi ifade eder. Birbirinden farklı süstitüent içeren yapılar farklı renklere olabirler.



**Şekil 4.** Porfirin bileşiğinin ait elektronik geçişler

Porfirin bileşiğinde farklı konumlarda bağlı süstitüentler, molekülün fotofiziksel özellikleri üzerinde etkilidir ve birbirinden farklı UV/GB spektrumları vermelerine neden olur. Örneğin etio- türü spektrum  $\beta$  süstitüentlerinin tümünün alkil grubu içerdiğini gösterir.  $\beta$  Pozisyonlarında elektron çeken süstitüentler içeren yapılar rhodo- türü, pirol birimlerinde elektron çeken grup bulunduranlar oxo-rhodo- türü, halka üzerindeki  $\beta$  pozisyonları boş durumda ise spektrum phyllo- türü spektrum olarak adlandırılır. Serbest bazlı porfirinler için, genellikle dört Q bandı gözlemlenmektedir. Ancak yapıya metal bağlandığında Q bantlarının sayısı ikiye iner [7,20].



**Şekil 5.** Porphirin bileşiklerine ait UV/GB spektrumları [7,20]

#### 2.4.2. NMR Spektrumları

Porfirinlerin NMR spektrumları üzerindeki ilk çalışmalar Becker ve grubu tarafından başlatılmıştır [21]. Porfirin halkası aromatik yapısından dolayı bir çevrim akımı oluşturur. Bu akım halka içindeki protonların kimyasal kayma değerlerini oldukça etkiler. Manyetik alandan korunaklı olan bu protonlar anizotropik etki ile yüksek alana kayarak yaklaşık -3 ppm değerlerinde sinyal verir.  $\beta$  ve *mezo* karbonlarına ait protonlar ise antiperdeleme etkisi ile 7-9 ppm civarında kimyasal kayma gösterirler.

Metal bağlı porfirin yapılarında ise gözlenen en temel farklılık,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda yüksek alanda, -3 ppm'de, sinyalin bulunmamasıdır. Diğer sinyallerdeki kimyasal kaymalar yapının simetrisine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

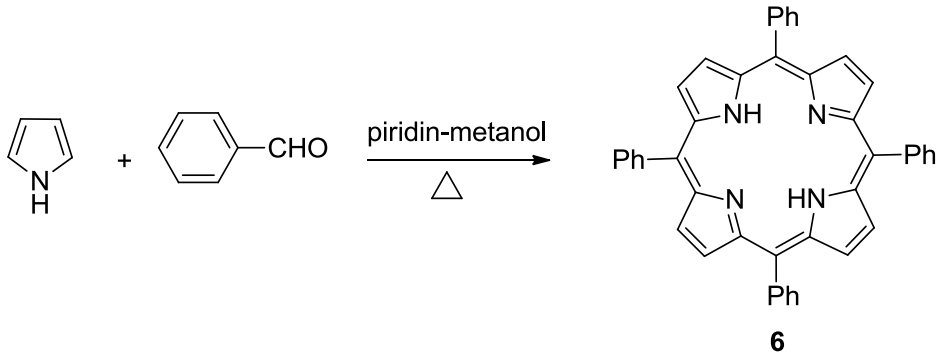
Porfirin bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu üç farklı bölgeye ayrılabilir:  $\alpha$  pirolik,  $\beta$  pirolik ve *mezo* karbonları.  $\alpha$  ve  $\beta$  Karbonları, N-H tautomerizminden dolayı sinyallerin genişlemesiyle çok karmaşık şekilde gözlenirler ve tepe noktalarını tespit etmek oldukça güçtür [22]. Bu sinyaller N-H tautomerliği sıcaklık düştükçe yavaşladığından, düşük sıcaklıklarda daha iyi gözlenebilir. Normalde,  $\alpha$  karbonları



yaklaşık 145 ppm,  $\beta$  karbonları 130 ppm civarında görülürler. Tautomeriden en fazla  $\beta$  karbonları etkilenir. Bu nedenle  $\beta$  karbonları arasındaki kimyasal kayma farkı,  $\alpha$  pozisyonundan daha küçüktür. *mezo* Karbonları ise, genellikle 95- 120 ppm arasında gözlenirler. Porfirin metal kompleksinde ise genellikle alfa ve beta karbonları yüksek alana kayma gösterirken, *mezo* karbonları düşük alana kayar.

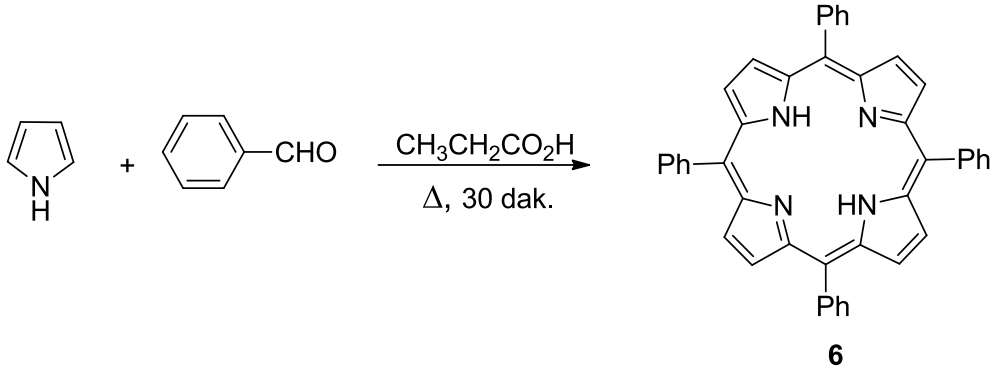
## 2.5. Porfirin Sentez Yöntemleri

Laboratuvar ortamında porfirinlerin sentetik eldesi ilk defa 1936 yılında Rothemund tarafından azot atmosferinde, pirol ve aldehit bileşiklerinin piridin-metanol çözeltisinde, kapalı tüp içerisinde, 90-95 °C sıcaklıkta 30 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Şema 2) [23].



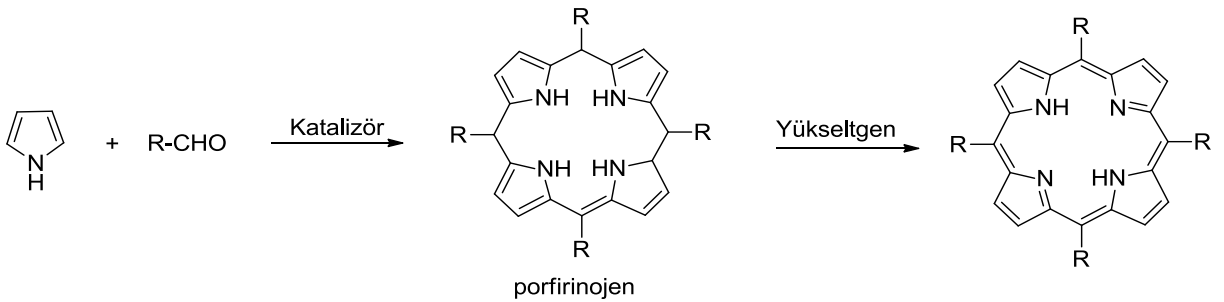
### Şema 2. Rothemund metodu ile porfirin sentezi [23]

1967 Yılında Adler ve arkadaşları tarafından yeni bir yöntem geliştirilene kadar uzun yıllar boyunca Rothemund yöntemi sentez çalışmalarında kullanılmıştır. Adler-Longo yöntemi ile pirol ve benzaldehit'in propiyonik asit içerisinde, 150 °C de 30 dakika boyunca ısıtılması sonucunda 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (**6**) bileşiği elde edilmiştir (Şema 3) [24]. Rothemund yöntemine oranla daha yüksek verimle gerçekleştirilen bu yeni yöntemde porfirin ürünü propiyonik asidin soğutulması ile kristallenirerek ayrılmaktadır. Ancak kristallenmeden kalan ürünün varlığı ve bu ürünün ayrılması ve saflaştırılmasının zorluğu bu yöntemin temel dezavantajıdır. Ayrıca porfirin halkasına orto pozisyonundan sübstituent bağlanması durumunda verim %1 in altına düşmektedir.



### Şema 3. Adler-Longo metodu ile porfirin sentezi [24]

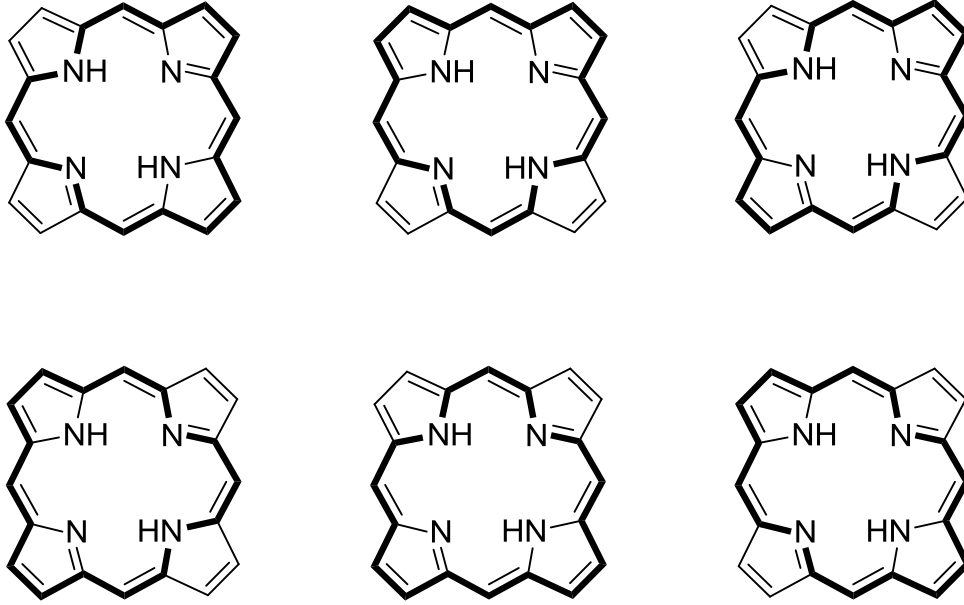
1987 Yılında Lindsey ve arkadaşları Adler-Longo metodunda karşılaşılan bu problemleri büyük oranda ortadan kaldıracak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yeni yöntemde öncelikle bortriforoeterat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde porfirinojen halkası elde edilmiş, ardından uygun bir yükseltgen ile porfirin halkasının sentezi sağlanmıştır (Şema 4) [25]. Reaksiyon ortamı seyreltik tutularak daha büyük yapıların oluşmasının önüne geçilmiş ve bu yöntemle porfirin sentezi %30-40 arası verime ulaşmıştır.



### Şema 4. Lindsey metodu ile porfirin sentezi [25]

## 2.6. Porfirin Makrohalkasının Tepkimeleri

Porfirin makrohalkasında Şekil 6'da gösterildiği gibi çeşitli delokalizasyon yollarıyla aromatikliği sağlayan  $18\pi$  elektronu vardır. Porfirin halkasının bu aromatik yapısı, kimyasal etkinliğini, elektrofilik ve nükleofilik davranışlarını belirler [20]. Bu reaksiyonlar hem porfirin hem de metaloporfirin türevleri üzerinden gerçekleştirilebilir.

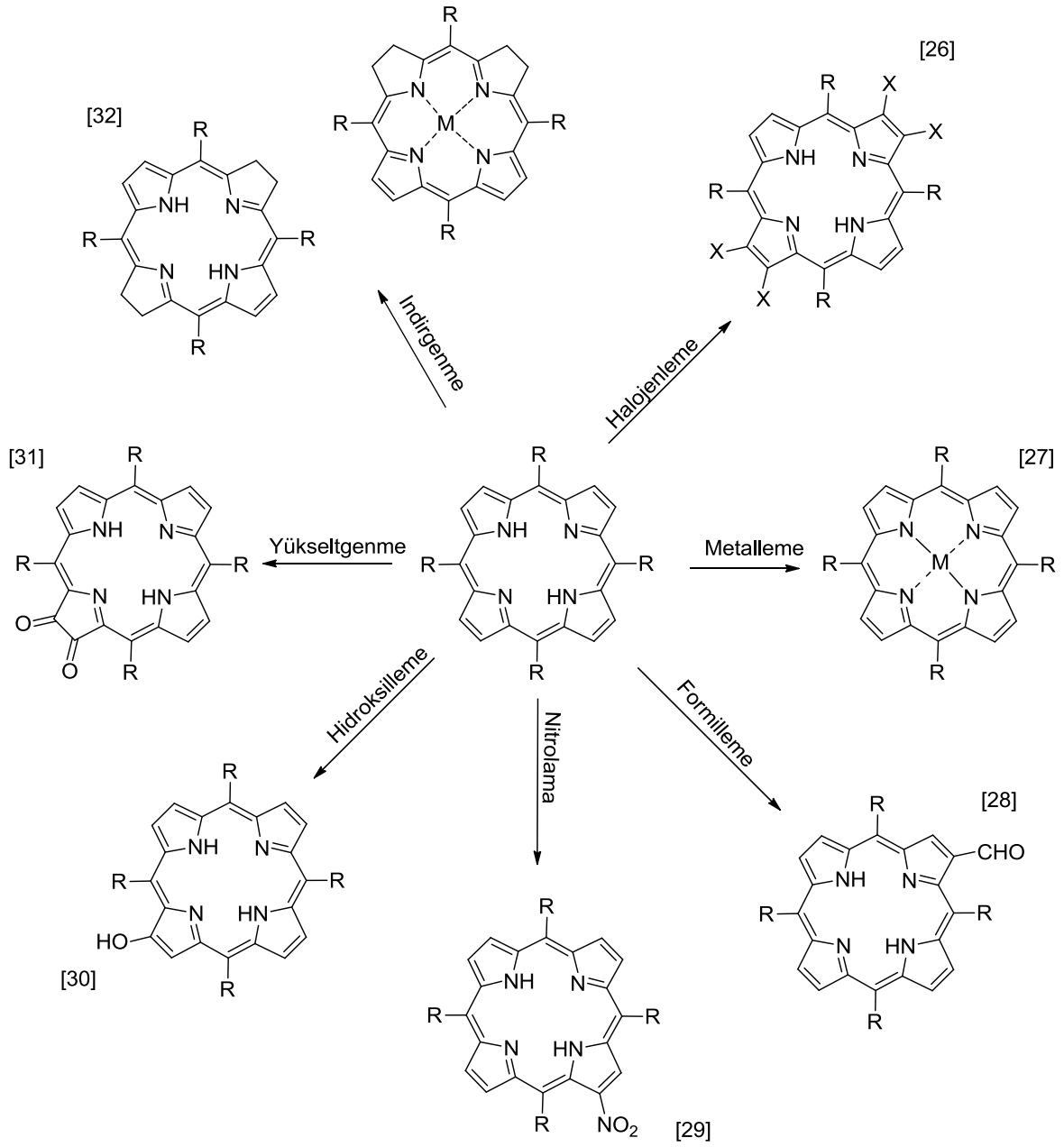


**Şekil 6.** Porphirin halka sisteminin aromatikliğini sağlayan 18  $\pi$ -elektronu [20]

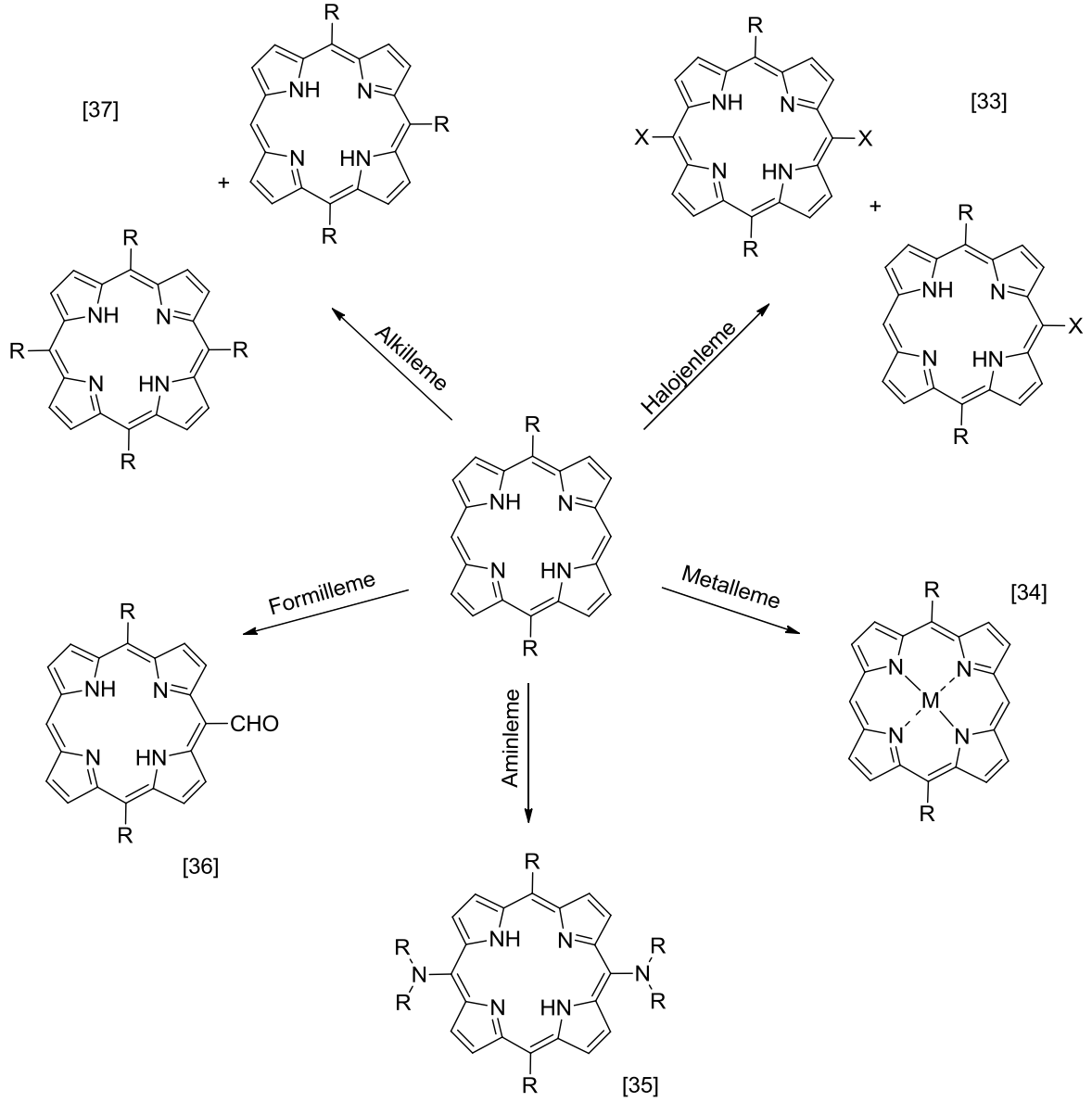
Porfirin halkası üzerinde *mezo* pozisyonları reaksiyon verme eğilimi daha yüksek olan konumlardır. Genellikle elektrofilik aromatik yer değiştirme, katılma ve radikalik reaksiyonlar verirler. Ancak pirol halkaları üzerinde ki  $\beta$ - pozisyonlarına bağlı gruplar bulunduğunda sterik engelleri oldukça yüksek bir hal alır.

Halka içerisinde ki azot atomları kolaylıkla metal kompleksi oluşturabilirler. Metal iyonları  $\pi$  elektron sisteminde önemli bir indükleyici etkiye sahiptir ve halkanın reaktifliğini ve fotofiziksel özelliklerini etkiler.

Halka sisteminin *mezo*- ve  $\beta$ - konumlarından verdiği bazı reaksiyonları Şema 5 ve 6'da verilmiştir.



**Şema 5.** Porphirin halkasının  $\beta$ - konumundan verdiği reaksiyonlara örnekler

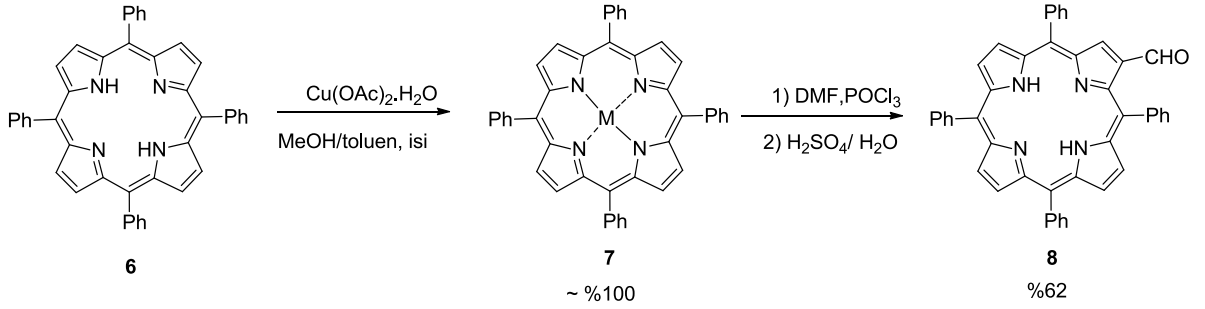


**Şema 6.** Porphirin halkasının *mezo*- konumundan verdiği reaksiyonlara örnekler

## 2.7. Formil Grubu İçeren Porphirin Bileşikleri

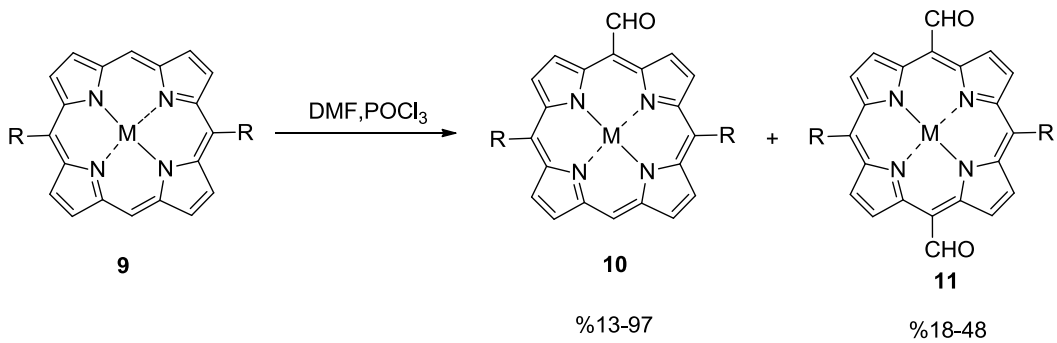
Formil grubu içeren porfirinler porfirin türevleri arasında önemli bir yer tutan ve birçok porfirin bileşiğinin sentezi için yapı taşı olan bileşiklerdir. Gerçekleştirilen tez çalışmasında da en önemli yapıtaşı rolü oynayan bu önemli çıkış maddelerinin sentezi, porfirin makrohalkası üzerinde iki farklı ( $\beta$  ve *mezo*) konumdan gerçekleştirilebilmektedir. Porphirin bileşiklerinin formilleme tepkimeleri incelendiğinde metal kompleksi oluşturmayan serbest porfirinlerin Vilsmeier-Haack formilleme tepkimesi vermediği görülmüştür. Porphirin halkasına formil grubunun takılabilmesi için mutlaka metalo-porphirinlerin kullanılması gerekmektedir. Bu

sentetik yol izlenerek beta konumundan sentezlenen porfirin bileşiklerine örnek olarak 2015 yılında Zhang ve grubu tarafından gerçekleştirilen çalışma verilebilir. Bu çalışmada öncelikle 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**6**) bileşiği toluen-metanol karışımında bakır(II)asetat ile reaksiyona sokularak 5,10,15,20-tetrafenil porfirinato bakır(II) (**7**) kompleksi oluşturulmuştur. Sentezlenen bu metalo-porfirin DMF ve POCl<sub>3</sub> ile tepkimeye sokularak 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**8**) bileşiğinin sentezi % 62 verimle gerçekleştirilmiştir (Şema 7) [28].



#### Şema 7. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**8**) bileşiğinin sentezi [28]

Porfirin makrohalkasının *mezo* pozisyonundan Vilsmeier-Haack reaksiyonu ile formillenmesi ise Senge ve grubu tarafından 2007 yılında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada 5,15-disübstitüe porfirin bileşikleri DMF ve POCl<sub>3</sub> ile 1,2-dikloroetan varlığında 90 °C de reaksiyona sokularak *mezo* konumunda formil grubu içeren metalo-porfirin bileşikleri **10** %13-97 verim aralığında elde edilmiştir. Mono sübstitüe formil ürünün yanısıra, disübstitüe formil grubu içeren ürünün de **11** olduğu görülmüş ve %18-48 verim aralığında izole edilmiştir (Şema 8) [36].



#### Şema 8. *mezo* Pozisyonunda formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin sentezi [36]

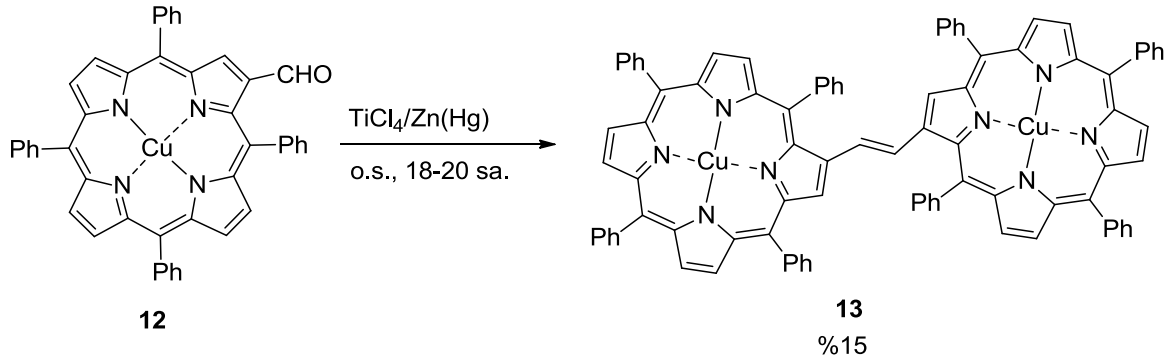
Bu önemli yapıtaşlarının sentetik kimyada kullanım alanlarından birisi birden çok makrohalkayı yapısında bulduran oligomerik porfirin bileşikleri ve porfirin ile farklı makrohalkaları birleştiren hibrit bileşiklerinin sentezidir. Özellikle son yirmi

yılda üzerinde yoğun çalışmalar yürütülen bu bileşiklerin elde edilmesi ile farklı fotofiziksel özellikler gösteren yeni moleküllerin elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Tez çalışmasının da yapısını oluşturan bu sentez yöntemleri iki ana başlık altında toplanarak incelenebilir:

- Çoklu Porfirin Bileşiklerinin Sentezi
- Porfirin Hibrit Bileşiklerinin Sentezi

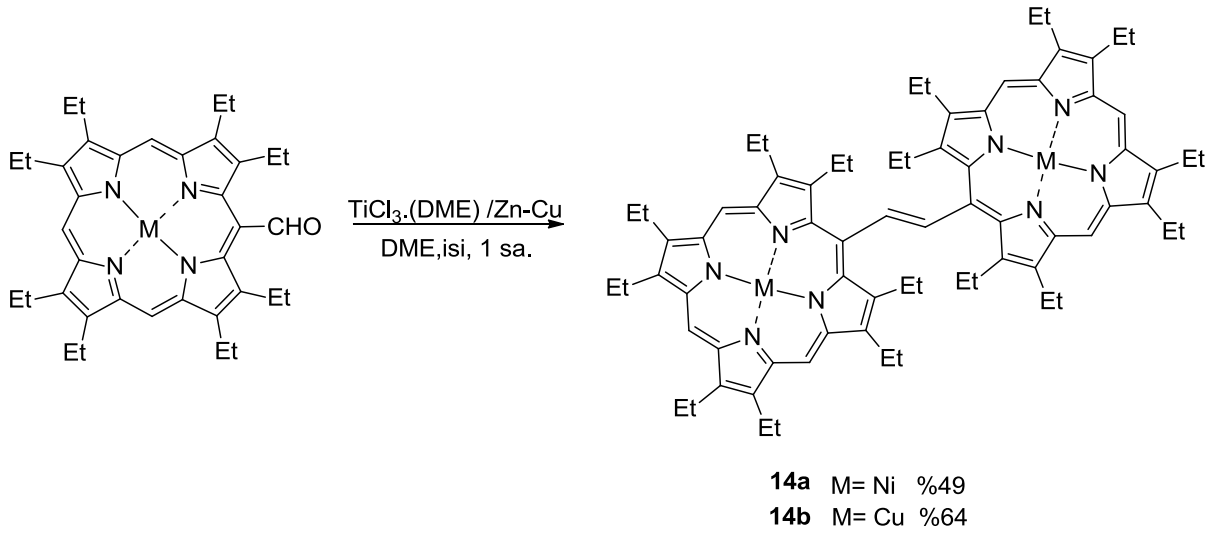
### 2.7.1. Çoklu Porfirin Bileşiklerinin Sentezi

Formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin çoklu porfirin bileşiklerinde kullanımında en önemli sentetik yollardan bir tanesi McMurry kenetlenme tepkimesidir. Zhilina ve grubunun beta formillenmiş Cu(II)TPP **12** kullanarak  $TiCl_4/Zn(Hg)$  katalizörlüğünde gerçekleştirdiği tepkime sonucunda eten köprülü  $\beta-\beta$  pozisyonlarından bağlı dimerik yapı **13** %15 verimle elde edilmiştir (Şema 9) [38].



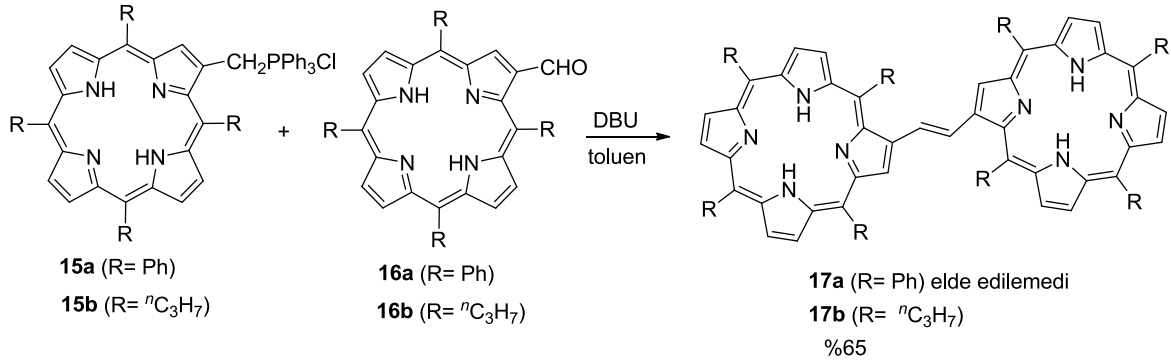
#### Şema 9. McMurry kenetlenme tepkimesi ile ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [38]

Bu protokol Smith ve grubu tarafından modifiye edilerek, yaklaşık on eşdeğer  $TiCl_3.(DME)$  varlığında Zn-Cu eşliğinde eten köprülü *mezo-mezo* pozisyonlarından birbirlerine bağlı dimerik bileşikler **14a** %49, **14b** ise %64 verimle sentezlenmiştir (Şema 10) [39,40].



**Şema 10.** McMurry kenetlenme tepkimesi ile dimerik porfirin yapıların sentezi [39,40]

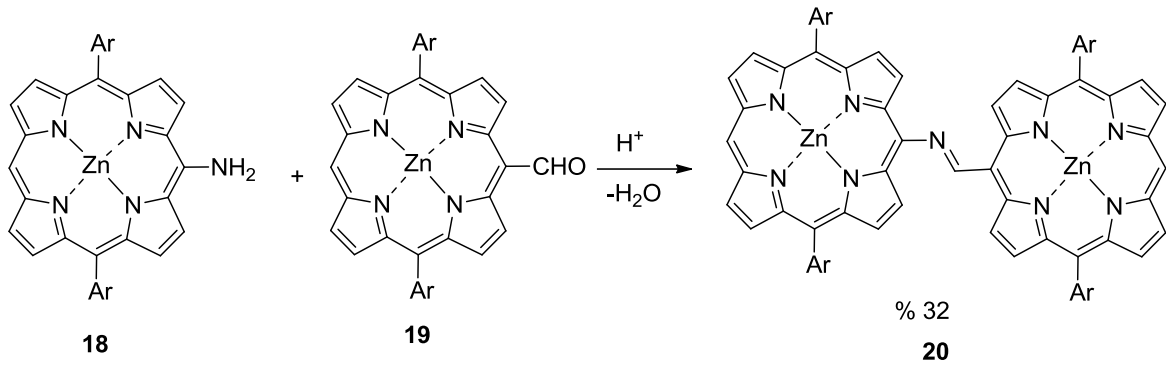
Eten köprülü dimerik porfirin bileşiklerinin sentezi için gerçekleştirilen bir başka reaksiyonda ise  $\beta$ -pozisyonunda formil grubu içeren porfirin bileşikleri **16a,b** porfirin fosfonyum tuzlarıyla **15a,b** reaksiyona sokulmuştur. Tepkime sonunda fenil grubu içeren dimerik yapı **17a** elde edilemezken, propil grubu içeren ürün **17b** %65 verimle elde edilmiştir (Şema 11) [41].



**Şema 11.**  $\beta$ -Formil porfirin bileşiğinden eten köprülü dimerik porfirin bileşiklerinin sentezi [41]

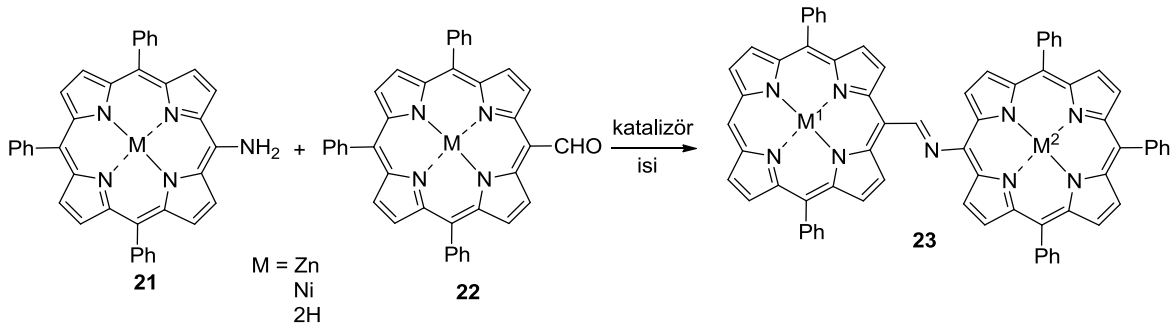
Eten köprüsü dışında porfirin halkalarını bir araya getiren farklı köprü gruplarına imin fonsiyonel grubu örnek verilebilir. Anderson ve çalışma grubu, 2002 yılında *mezo* pozisyonunda amin grubu içere porfirin-Zn kompleksi **18** ile *mezo* formil Zn(II)-porfirin **19**'u tepkimeye sokarak imin köprüsü ile birleştirilmiş ikili porfirin-porfirin bileşiğini **20** %32 verimle elde etmiştir (Şema 12) [42].





**Şema 12** İmin köprülü ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [42]

İmin köprüsü ile bağlanmış çoklu porfirin bileşiklerine bir diğer örnek ise 2015 yılında Arnold ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır. Çalışma da *mezo*-formil porfirin **22** ile aminoporfirin **21** yapıları farklı katalizörler eşliğinde reaksiyona sokularak imin köprülü ikili bileşikler **23** sentezlenmiştir. Çalışmada tepkime üzerine çözücü etkisi, sıcaklık etkisi, katalizör etkisi ve porfirin bileşiklerinde bulunan metallerin etkisi incelenmiştir (Şema 13) [43].

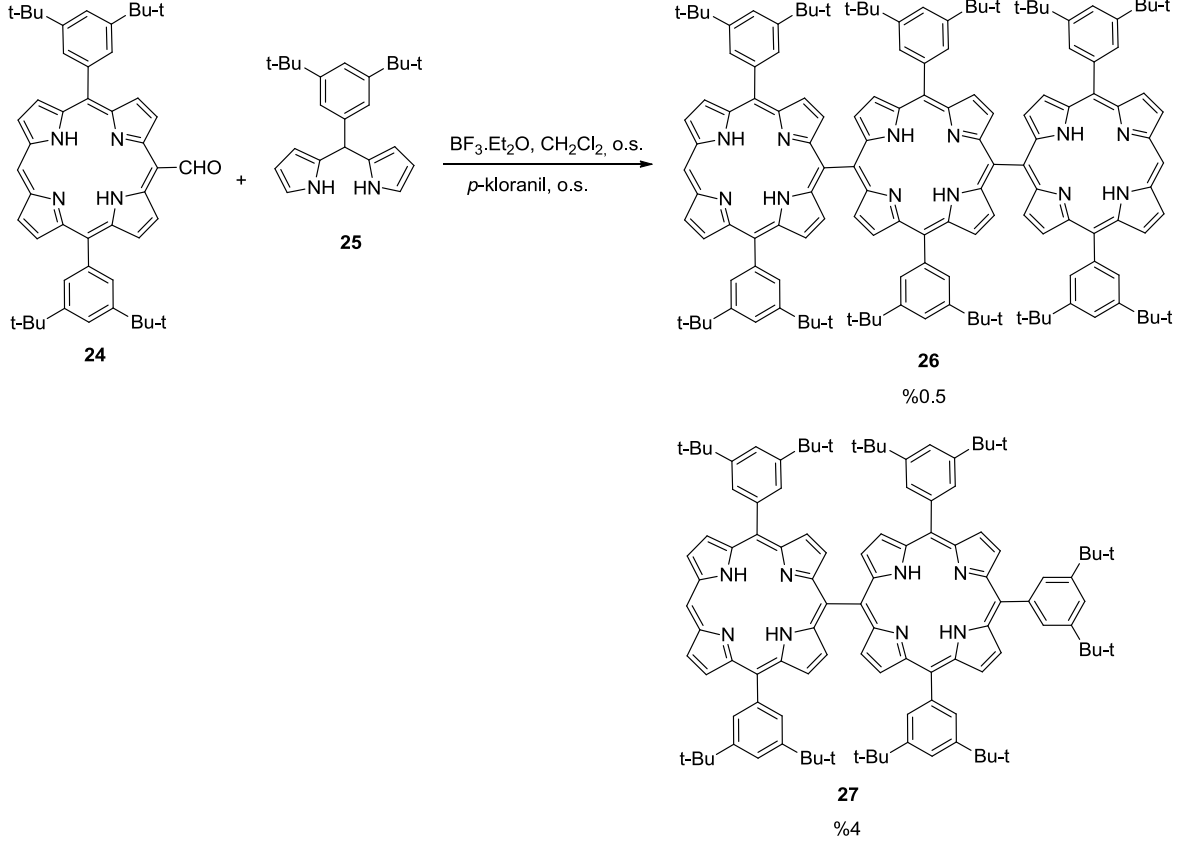


**Şema 13.** İmin köprülü ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [43]

Birbirine imin, etilen gibi köprülerle bağlı çoklu porfirin yapılarının yerine direkt bağlı çoklu porfirin bileşikleri hızlı enerji ve elektron transferi sağlamaları, güçlü eksitonik etkileşimler göstermeleri gibi özelliklerinden dolayı literatürde üzerinde daha yoğun çalışmalar yapıldığı yapılardır. Bu etkileşimler moleküllere baskın spektroskopik ve fotovoltaiik özellikler kazandırır [44]. Ancak formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin direkt bağlı yapıların sentezinde kullanımı üzerine çalışmalar literatürde sınırlı sayıdadır.

Formil gurubu içeren porfirin bileşikleri ile çoklu porfirin halkası içeren yapıların elde edilmesinde gerçekleştirilen ilk çalışma *mezo* formil porfirin bileşiği **24** ile

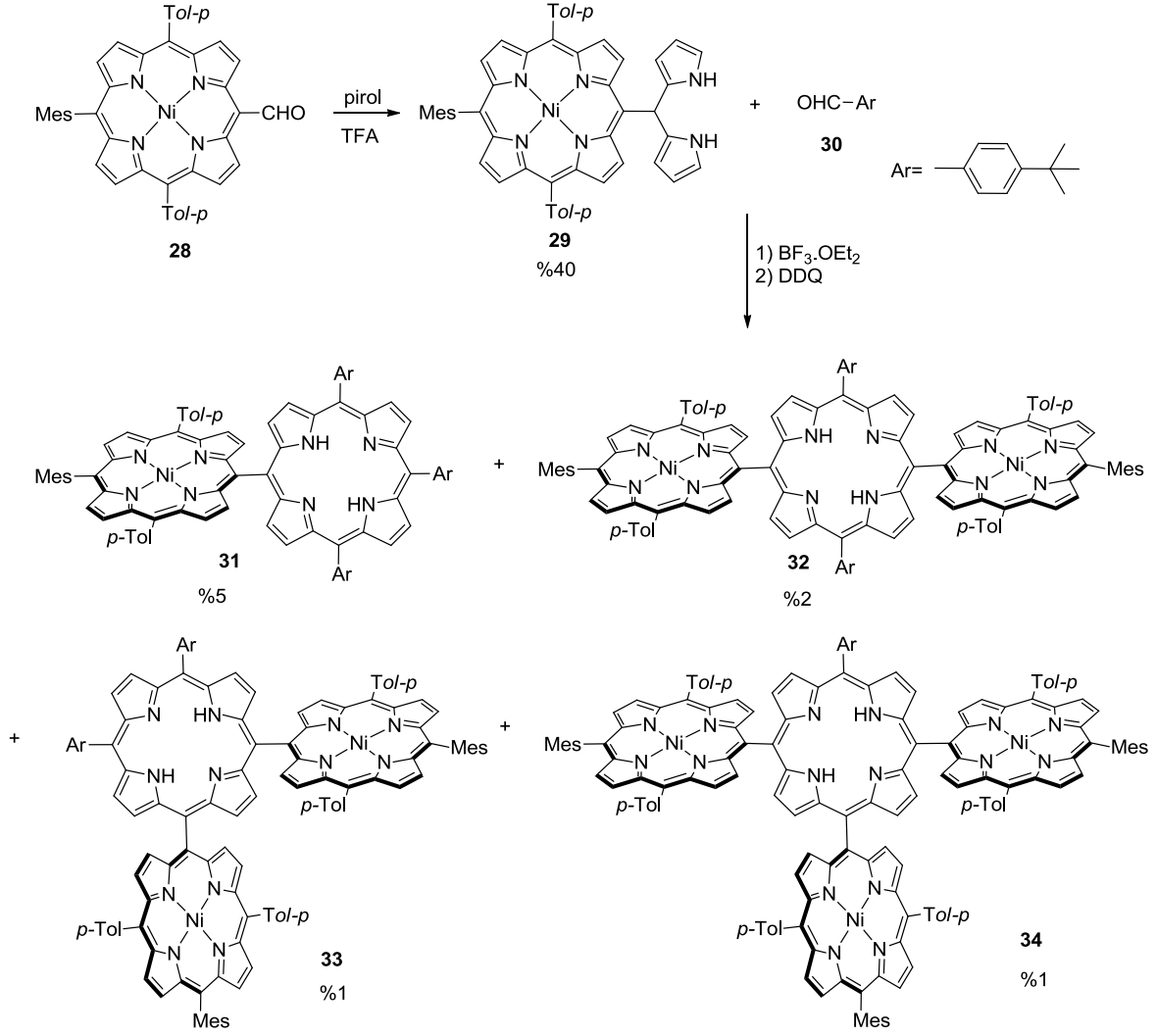
dipirolmetan bileşiği **25** arasında gerçekleştirilen  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  katalizli [2+2] kondenzasyon tepkimesidir (Şema 14) [45].



**Şema 14.**  $\text{BF}_3$  katalizli çoklu porfirin yapılarının sentezi [45]

Tepkime sonunda [2+2] kondenzasyon ürünü olan üçlü porfirin yapısı **26** çok düşük verimle (% 0.5) elde edilirken, beklenmeyen ikili porfirin-porfirin yapısı **27** %4 verimle izole edilmiştir [45].

Direkt bağlı çoklu porfirin yapılarına başka bir örnek 2005 yılında Lee ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Metal kompleksi oluşturulan *mezo*-formil porfirin **28** TFA varlığında pirol ile reaksiyona sokularak *mezo*-porfirinil dipirolmetan **29** bileşiği % 40 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen **29** no'lu bileşik *p*-(*t*-bütil)benzaldehit (**30**) ile [2+2] kondenzasyon tepkimesi sonucunda çoklu porfirin bileşiklerinin eldesi gerçekleştirilmiştir (Şema 15) [46].



### Şema 15. [2+2] Kondenzasyon tepkimesi ile çoklu porfirin bileşiklerinin sentezi [46]

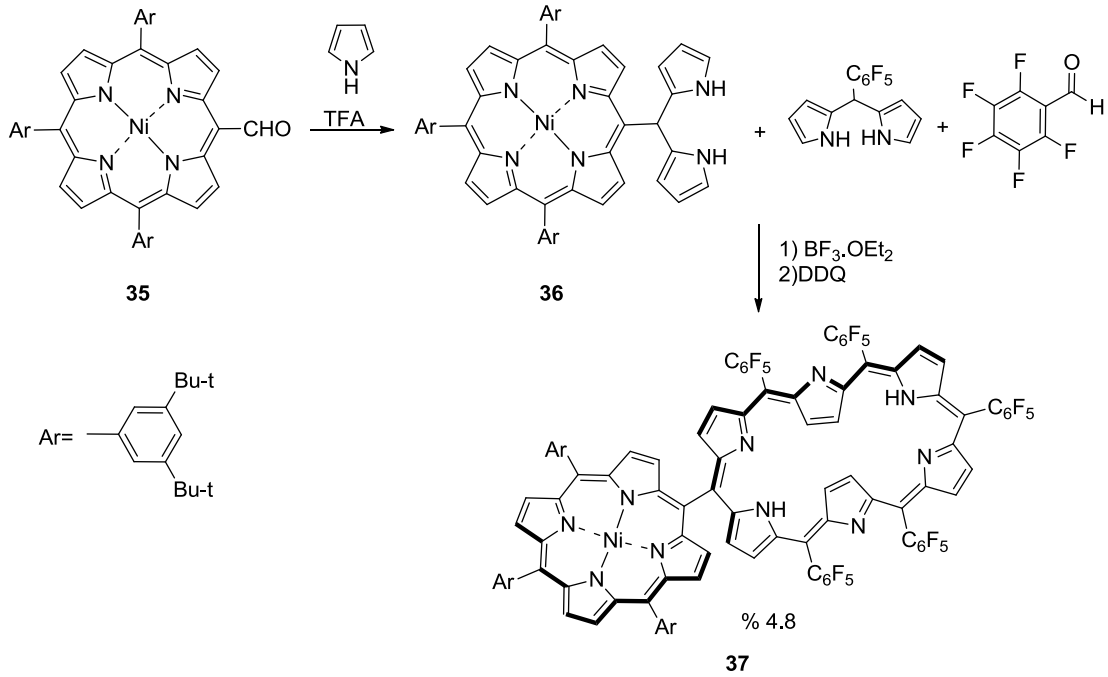
Çalışmanın sonuçlarına göre ana ürün olarak beklenen *mezo-mezo* direkt bağlı üçlü porfirin bileşiği **32** %2 verimle elde edilmiştir. Ancak elde edilen sonuçlar asit katalizli bu tepkimenin DDQ ile yükseltgenmesinden sonra beklenmedik şekilde 4 farklı porfirin oligomerlerinin oluştuğunu göstermektedir (Şema 15). *mezo* konumundan bağlı ikili porfirin bileşiği **31** ana ürün olarak beklenen üçlü yapıya oranla daha yüksek verimle izole edilmiştir. Bunun yanında üçlü porfirin yapısı **33** ve dörtlü porfirin bileşiği **34** çok düşük verimle izole edilmiştir. Bu gibi beklenmedik porfirin bileşiklerinin eldesi literatürde daha önce karşılaşılan bir durumdur [45,47].

#### 2.7.2. Porfirin Hibrit Bileşiklerinin Sentezi

Porfirin kimyasındaki gelişmeler, çoklu porfirin bileşiklerinin sentezinin ardından farklı kromofor grupları ve bu grupların özelliklerini içeren hibrit moleküllerin elde

edilmesine doğru eğilim göstermektedir. Hibrit bileşikleri, porfirin bileşiklerinin içerdiği farklı kromofor grupların özelliklerini tek bir molekülde barındırarak malzemelere farklı özellikler katan sistemlerdir. Birbirlerine çeşitli köprü gruplarla bağlı yapılar olduğu gibi direkt bağlı hibrit bileşikleri de literatürde mevcuttur. Özellikle birbirine direkt bağlı porfirin hibrit yapıları makrohalkalar arası mesafenin kısa olması ile hızlı enerji ve elektron transferi sağlayabilmeleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bir çalışma alanı haline gelmiştir. Ayrıca farklı metallere koordinasyona imkan sağlaması da hibrit bileşiklerine olan yoğun ilginin bir başka nedenidir [44].

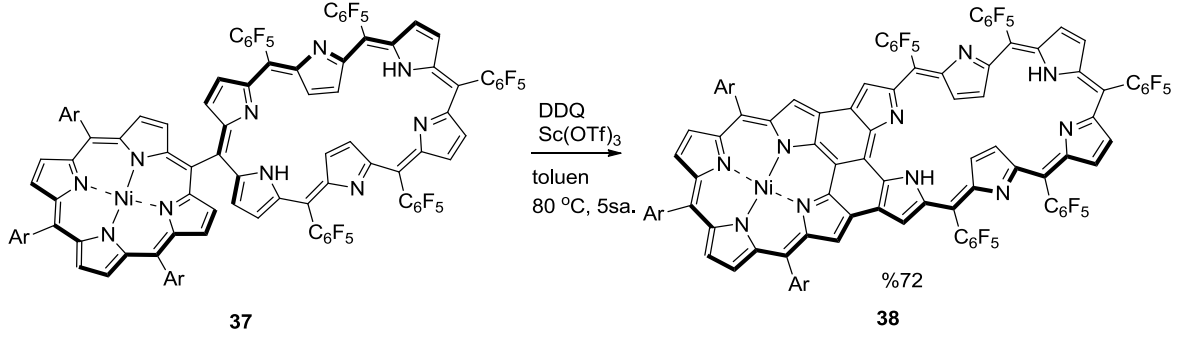
Formil grubu içeren porfirin bileşikleri ile porfirin temelli hibrit bileşiklerinin sentezine ilk örnek çalışma 2011 yılında Osuka ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada öncelikle *mezo* konumundan formil grubu bağlanmış porfirin nikel kompleksinin **35** pirol ile reaksiyonu sonucu *mezo*-porfirinil dipirolmetan bileşiği **36** elde edilmiştir. *mezo*-*mezo* Pozisyonlarından bağlı porfirin-hekzafirin hibrit yapısı **37** sentezlenen **36** nolu bileşiğin pentaflorobenzaldehit ve 5-pentaflorofenil dipirolmetan ile verdiği kondenzasyon tepkimesi sonucu % 4.8 verimle elde edilmiştir (Şema 16) [48].



**Şema 16.** Porfirin-hekzafirin hibrit yapısının sentezi [48]

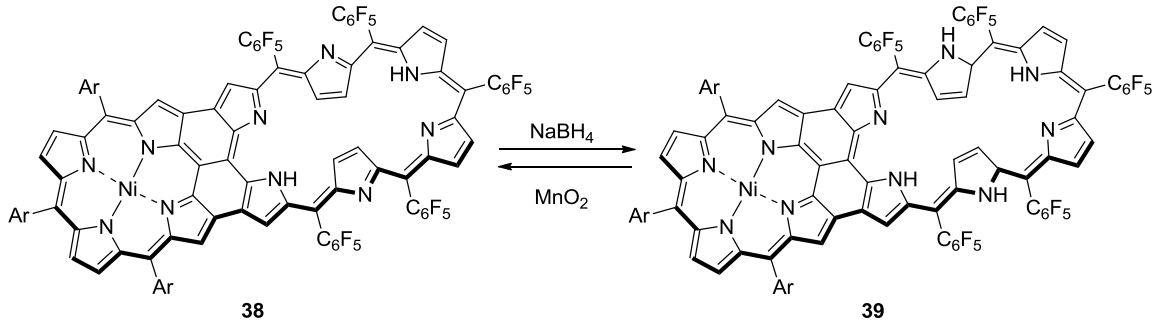
Çalışmanın devamında sentezlenen **37** nolu hibrit bileşiği DDQ ve  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  varlığında, toluen içerisinde, 80 °C de tepkimeye sokulmuş ve halkaları  $\beta$

konumlarından birbirine bağlanarak düzlemsel olan **38** nolu hibrit bileşiği elde edilmiştir (Şema 17).



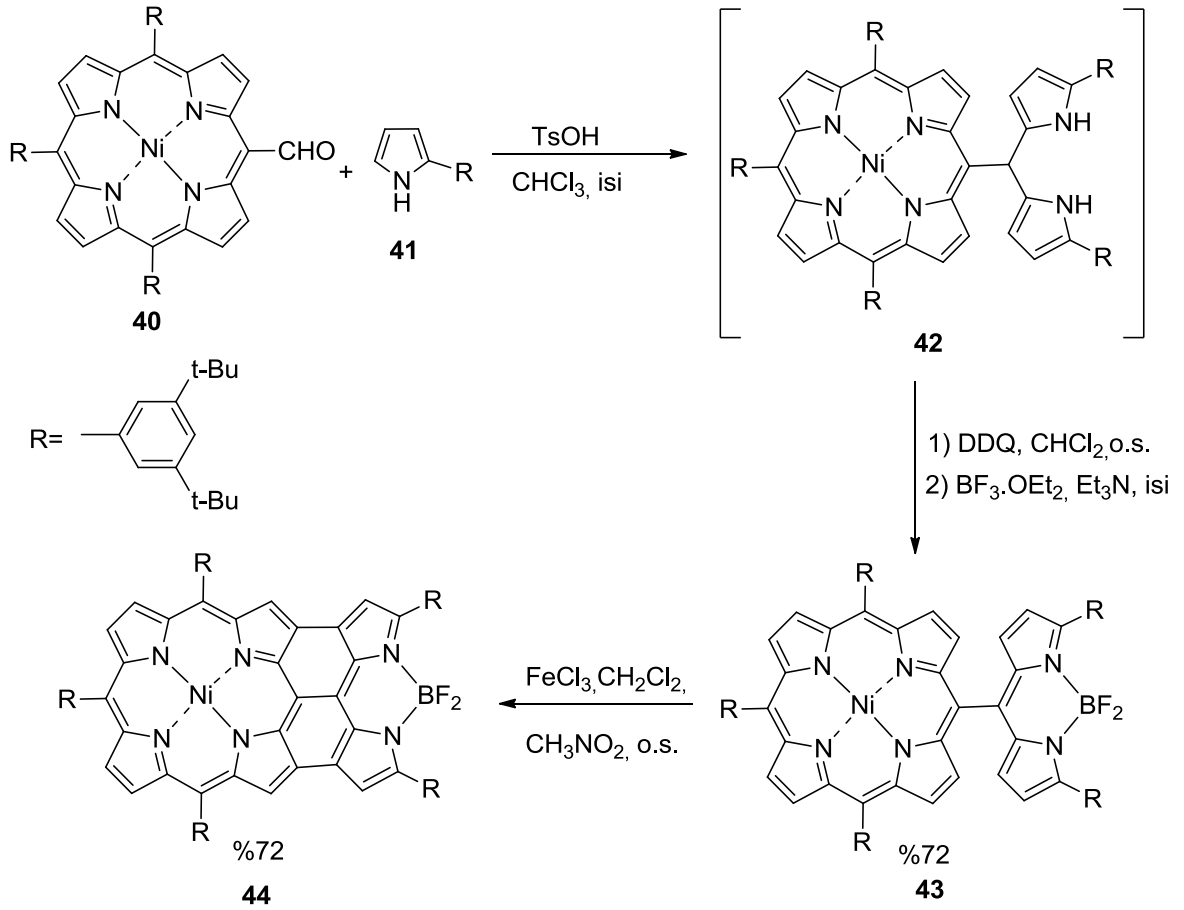
**Şema 17.**  $\beta$  ve mezo Konumlarından bağlanmış porfirin-heksafirin hibrit bileşiklerinin sentezi [48]

Elde edilen bileşiğin NaBH<sub>4</sub> ile indirgenmesi sonucunda **39** nolu porfirin hekzaferin hibrit bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şema 18). Çalışmanın sonucunda **37** nolu bileşik düşük elektronik etkileşimler gösterirken, yükseltgenme ürünü olan **38** ve indirgenme ürünü olan **39** nolu düzlemsel hibrit bileşiklerinin kuvvetli  $\pi$ -elektron delokalizasyonunun gözlemlendiği kaydedilmiştir.



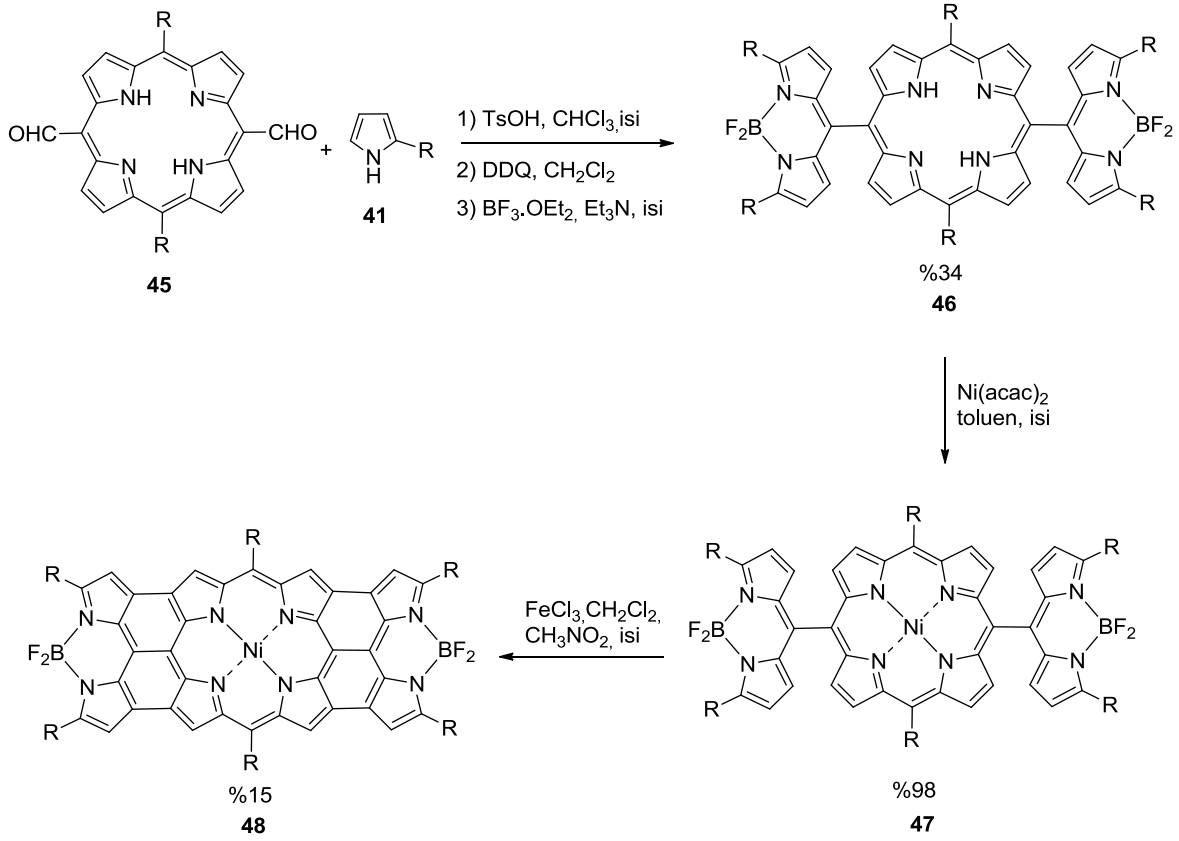
**Şema 18.** Düzlemsel porfirin-hekzaferin indirgenme ve yükseltgenme ürünleri [48]

Hibrit bileşiklerine bir diğer örnek 2011 yılında Wu ve grubunun sentezlediği porfirin-BODIPY hibrit bileşiğidir. 3,5-di(*ter*-Bütül)-fenil sübtitüye pirol bileşiğinin **41** mezo-formil porfirin bileşiği **40** ile kondenzasyonu sonucu mezo-porfirinil dipirolmetan bileşiği **42** sentezlenmiş, ardından DDQ ile yükseltgenmiş ve ürün saflaştırılmadan BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> ile etkileştirilerek porfirin-BODIPY ikili bileşiği **43** üç adımda %72 verimle elde edilmiştir (Şema 19) [49].



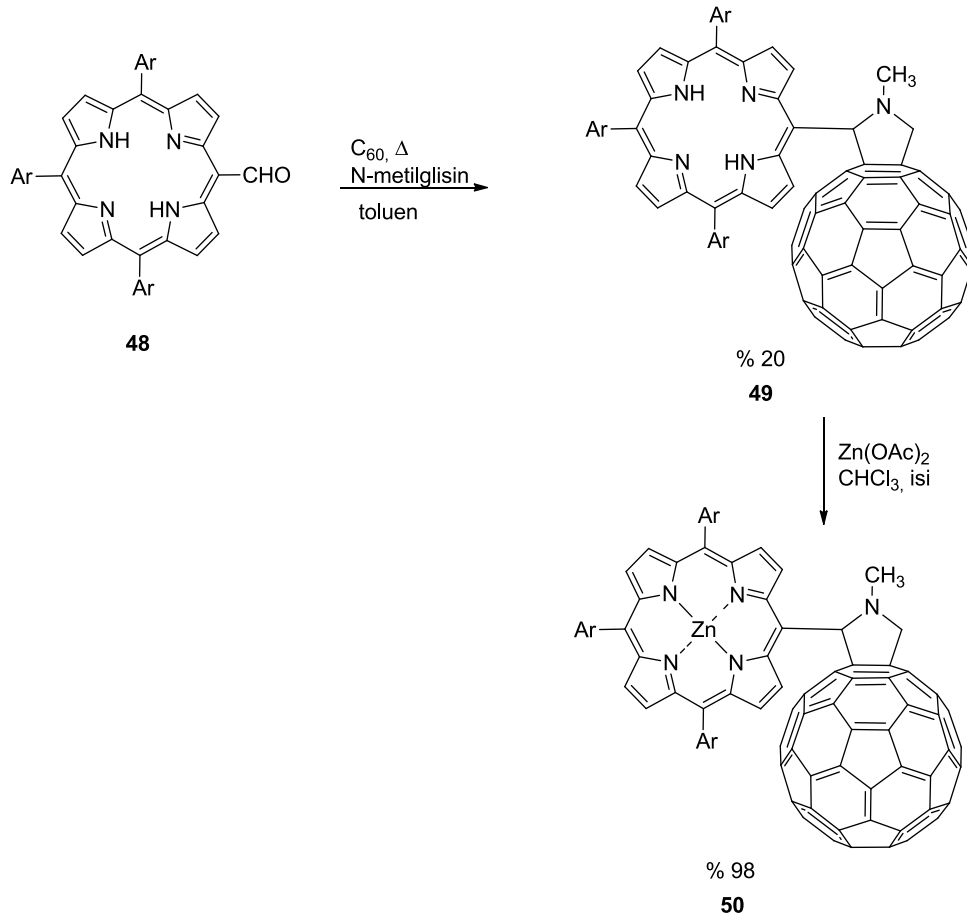
**Şema 19.** BODIPY-porfirin hibrit bileşiğinin sentezi [49]

Aynı çalışmanın devamında hibrit bileşiğinin  $\pi$  konjugasyonunu arttırmak amacıyla diformil grubu içeren porfirin bileşiğinden **44** yola çıkılmış ve benzer adımlar izlenerek %34 verimle **46** no'lu bileşik sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiğin nikel kompleksi **47** oluşturulmuş ve reaksiyonların sonunda *mezo-mezo* pozisyonlarından direkt bağlı BODIPY-porfirin-BODIPY hibrit bileşiği **48** % 15 verimle izole edilmiştir (Şema 20).



**Şema 20.** *mezo-mezo* Konumlarından birbirine direkt bağlı BODIPY-porfirin-BODIPY üçlü hibrit bileşiğinin sentezi [49]

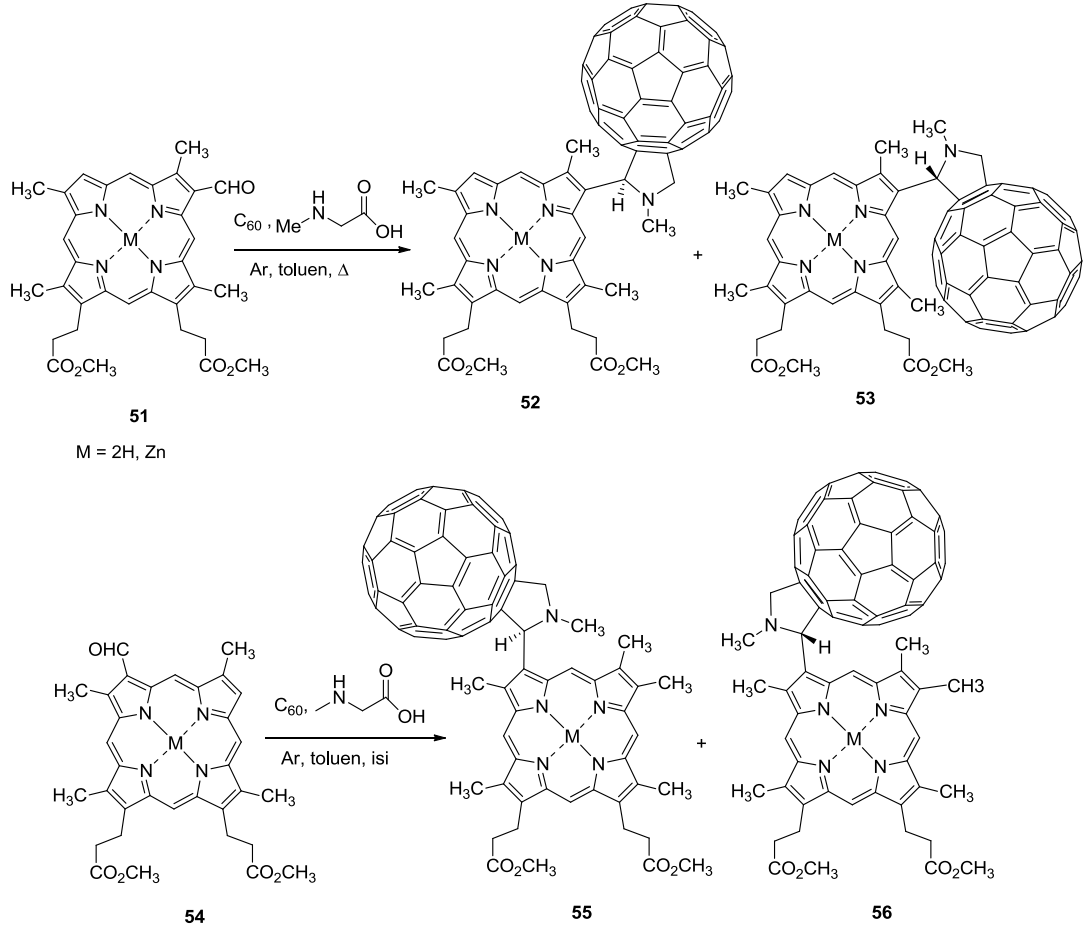
Hibrit bileşiklerine bir diğer örnek ise porfirinler ile fulleren yapılarının bir araya getirildiği bileşiklerdir. 2003 yılında Tkachenko ve grubu *mezo*-formil porfirin bileşiği **48**'in fulleren ve *N*-metil glisin varlığında toluen çözeltisinde 1,3-siklokataliz tepkimesi sonucunda % 20 verimle porfirin-fulleren bileşiğini **49** elde etmişlerdir [50]. Reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirilmiş ve 70 saat sonunda ürüne ulaşılmıştır. **49** No'lu hibrit bileşiği çinkoasetat ile etkileştirilerek porfirin Zn kompleksi içeren ikili porfirin-fulleren hibrit bileşiği **50** % 98 verimle izole edilmiştir (Şema 21).



**Şema 21.** *mezo* Konumundan bağlı porfirin-fulleren ikili hibrit bileşiğinin sentezi [50]

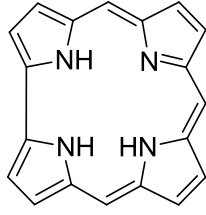
*mezo* Konumundan bağlı ikili porfirin-fulleren hibrit bileşiğinin sentezinin ardından 2008 yılında Leupold ve grubu porfirine  $\beta$ - pozisyonundan bağlı ikili porfirin-fulleren bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir [51]. Çalışmada **51** no'lu 3-formil porfirin bileşiği ve **54** nolu 8-formil porfirin bileşiği ayrı ayrı fullerene C<sub>60</sub> ile azometin ilid varlığında [3+2] halkasal katılma tepkimesine sokularak katılma ürünleri izomer karışımları halinde %61-72 verim aralığında elde edilmiştir (Şema 22).





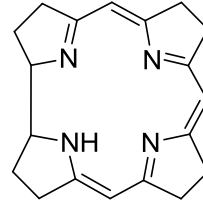
**Şema 22.** Porphirin-fulleren ikili bileşiklerin sentezi [51]

Porfirin halkası içeren hibrit bileşikleri içerisinde porfirin-korol hibrit yapıları literatürde özellikle son yirmi yılda üzerinde önemli çalışmaların yürütüldüğü bir alandır. Korol bileşikleri, porfirin iskeletinde bir *mezo* karbonunun eksik olduğu makrohalkalı tetrapirolik yapılardır ve bir adet doğrudan pirol-pirol bağı bulundurlar (Şekil 7-a). Bu nedenle daraltılmış porfirinler olarak sınıflandırılırlar. Porfirin yapısına benzer olarak korol bileşikleri de aromatikliğe katkı sağlayan  $18\pi$  elektronuna sahiptir. Korol (**57**) adını, “korrin” (**58**) adı verilen ve Vitamin B<sub>12</sub> yapısında bulunan bir kobalt şelatından almaktadır (Şekil 7-b). Korrin ve korol aynı iskelet yapısındadırlar ancak korol bileşiği aromatik bir yapıya sahiptir. Korol yapısı ilk defa 1964 yılında Kay ve Johnson tarafından şans eseri keşfedilmiştir [52].



57

Şekil 7. a. Korol (57) yapısı



58

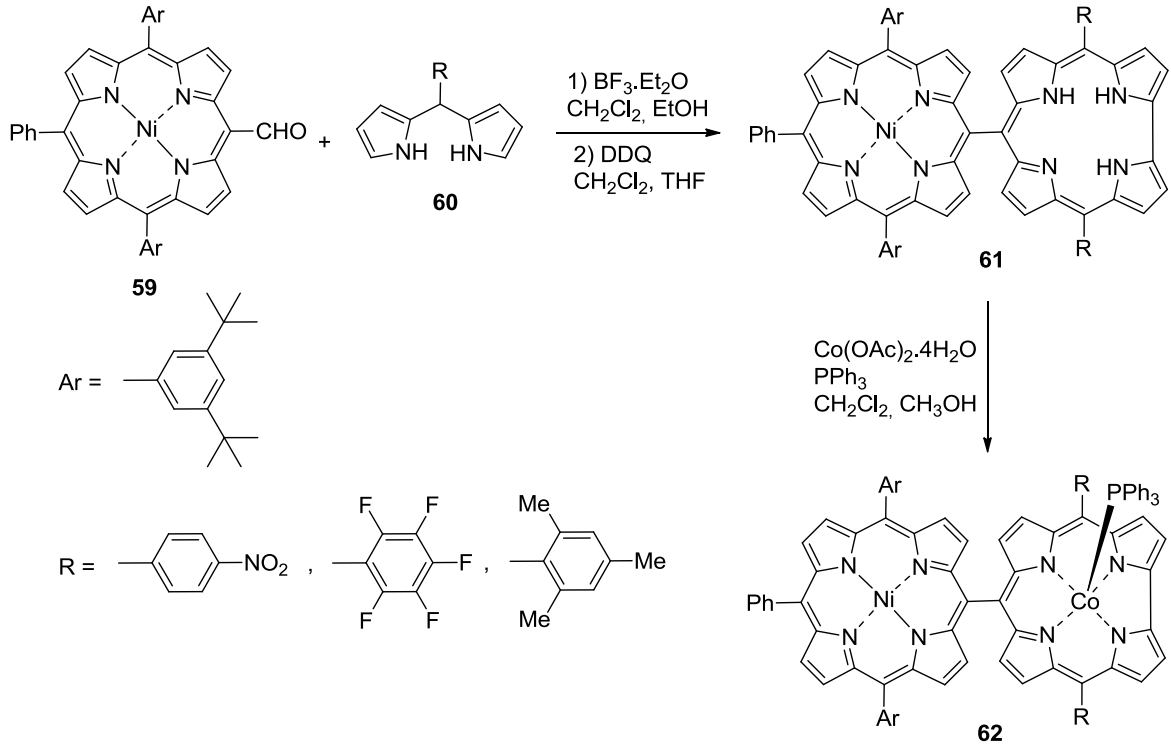
Şekil 7. b. Korrin (58) yapısı

Korol bileşikleri porfirin yapılarına daha çok benzerlik gösterebilirler de, üç *mezo* karbonu bulduklarından daha küçük makrohalka boşluğuna sahiptirler. Aynı zamanda halka içerisinde üç adet NH protonu olduğundan daha fazla sayıda geçiş metaliyle kompleks oluşturabilirler. Korol bileşikleri bu gibi özellikleri ile porfirinlerden daha farklı koordinasyon kimyasına sahiptirler [53].

Korol bileşiklerinin güçlü reaktiviteleri ve fotofiziksel özellikleri, hibrit sentezi çalışmalarında bu bileşiklerin kromofor grup olarak kullanılmasına kapı açmaktadır. Son yıllarda bu yönde yapılan çalışmalar, porfirin-korol hibritlerinin, yapay fotosentez ve boya duyarlı güneş pilleri alanlarında oldukça umut veren yapılar olduğunu göstermektedir [18,19]. Aynı zamanda enerji ve elektron transfer tepkimelerinde alıcı-verici uyumunun anlaşılabilmesi için son derece önemli maddelerdir [54].

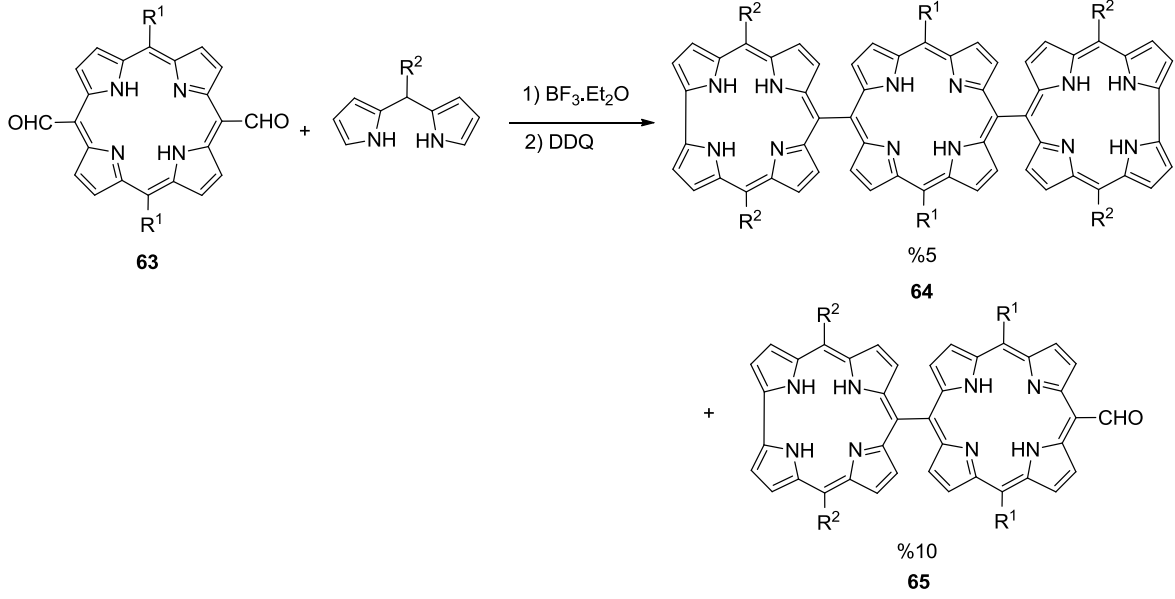
Bu özelliklerine rağmen, yüksek potansiyele sahip direkt bağlı porfirin-korol hibrit yapıları üzerinde yapılan çalışmalar, korol bileşiklerinin kararlılığın düşük olması gibi nedenlere bağlı olarak son derece sınırlıdır.

Formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin kullanıldığı porfirin-korol hibrit çalışmalarına ilk örnek 2013 yılında Zheng ve grubu tarafından asit katalizli [2+1] kondenzasyon tepkimesi ile *mezo-mezo* direkt bağlı porfirin-korol hibrit bileşiğinin sentezi **61** gösterilebilir. Aynı çalışmada hibrit bileşiğinin kobalt kompleksi **62** de sentezlenmiştir (Şema 23) [44]. Hibrit yapının kromofor grupların konjugasyonunu en aza indirildiği ortogonal konformasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları üzerindeki çalışmalar porfirin ve korol kromofor grupları arasında güçlü eksitonik etkileşim olduğunu göstermiştir.



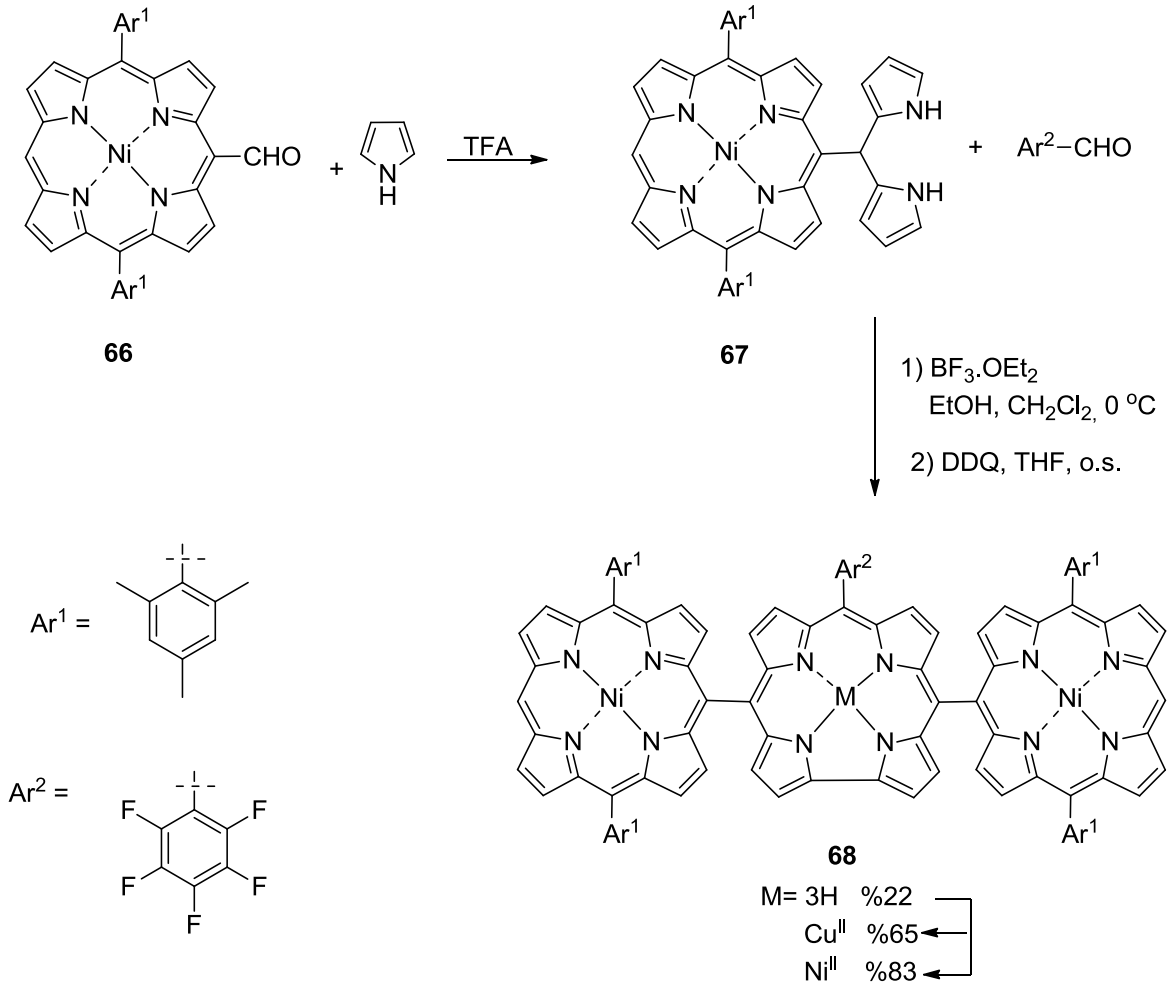
**Şema 23.** *mezo-mezo* pozisyonlarından bağlı porfirin- korol hibrit bileşiklerinin sentezi [44]

2014 yılında Sankar ve çalışma grubunun gerçekleştirmiş olduğu çalışmada trifloroasetik asit katalizörlüğünde [2+1] kondenzasyon tepkimesi sonucunda ilk defa *mezo-mezo* pozisyonlarından direkt bağlı korol-porfirin-korol üçlü hibrit bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şema 24) [55]. Çalışmada **63** no'lu bileşik üzerinde bulunan ter-bütül gupları yapının çözünürlüğü arttırmak amacıyla seçilmiştir. Korol bileşiğinin kararlılığını artırmak için ise elektron çekici sübstitüent içeren 5-pentaflorofenildipiroloktan kullanılmıştır. Elde edilen üçlü hibrit yapısının yüksek kuantum verimi ve yaşam süresine sahip olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon sonunda **64** nolu üçlü hibrit yapısının yanında **65** nolu ikili dimerik yapı da elde edilmiştir [55].



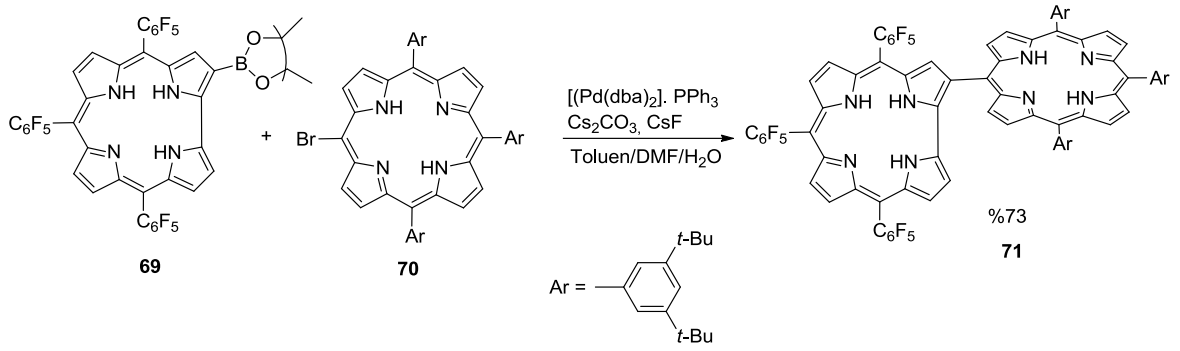
**Şema 24.** *mezo-mezo* Pozisyonlarından bağlı korol-porfirin-korol üçlü hibrit bileşiklerinin sentezi [55]

Formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin çıkış maddesi olarak kullanıldığı porfirin-korol direkt bağlı hibrit yapılarına son örnek 2015 yılında Sankar ve grubunun gerçekleştirdiği çalışmadır. Grup bu çalışmasıyla ilk defa *mezo-mezo* direkt bağlı **68** nolu porfirin-korol-porfirin üçlü hibrit bileşiği sentezlemiştir (Şema 25) [56]. Çalışmada nikel kompleksi olan *mezo* formil porfirin bileşiği **66** pirol ile reaksiyona sokularak *mezo*-porfirinil dipirolmetan **67** bileşiği sentezlenmiştir. **67** nolu bileşiğin pentaflorofenilbenzaldehit ile 0 °C de diklorometan içerisinde BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> katalizörlüğünde tepkimesi ve ardından tepkime ortamında 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1.4-benzokinon (DDQ) ile yükseltgenme tepkimesi sonucu hibrit bileşiği **68** % 22 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen hibrit bileşiğinin bakır ve nikel kompleksleri sonraki adımda % 65 ve 83 verimle oluşturulmuştur.



**Şema 25.** *mezo-mezo* Pozisyonlarından bağlı üçlü porfirin-korol-porfirin hibrit bileşiklerinin sentezi [56]

Literatürde incelenen direkt bağlı porfirin-korol hibrit bileşiği alanında yapılan bu çalışmalara farklı bir örnek olan, formil grubu içeren porfirin bileşiği kullanılmayan çalışma 2005 yılında Osuka ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada porfirin yapısının direkt borilasyonu sonucu elde edilen monoboril korol **69** bileşiğinin *mezo* konumundan brom bağlı porfirin bileşiği **70** ile Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu sonucu *mezo-β* pozisyonlarından bağlı porfirin-korol ikili hibrit bileşiği **71**'in sentezi gerçekleştirilmiştir (Şema 26) [57].



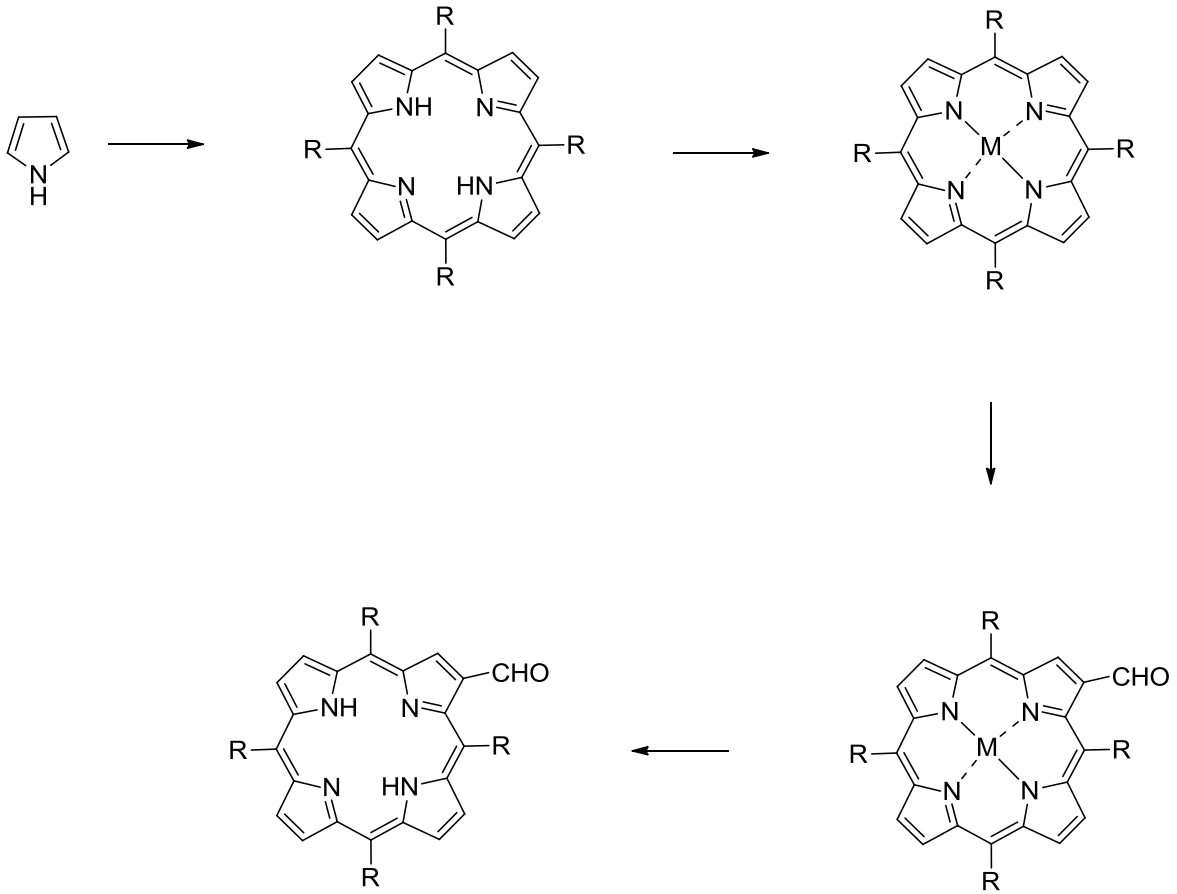
**Şema 26.** Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu ile ikili porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi [57]

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda porfirin ve türevleri üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, özellikle organik iletken malzemeler, yakın kızılötesi boyalar, doğrusal olmayan optik malzemeler ve fotodinamik terapi uygulamalarında gelişme sağlayan  $\pi$ -konjügasyonu arttırılmış bileşikler üzerine yapılan çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Porfirin bileşiklerinin bu uygulamalarının yanısıra, en güncel olduğu konu başlıklarının arasında dünyanın enerji ihtiyacının artması ve kaynaklarının kısıtlılığı sebebi ile enerji uygulamaları gelmektedir. Porfirin ve analogları özellikle yapay fotosentez gibi doğal enerji sentezini taklit edebilmeleri açısından bu alanda en dikkat çeken malzemelerdir [19, 54].

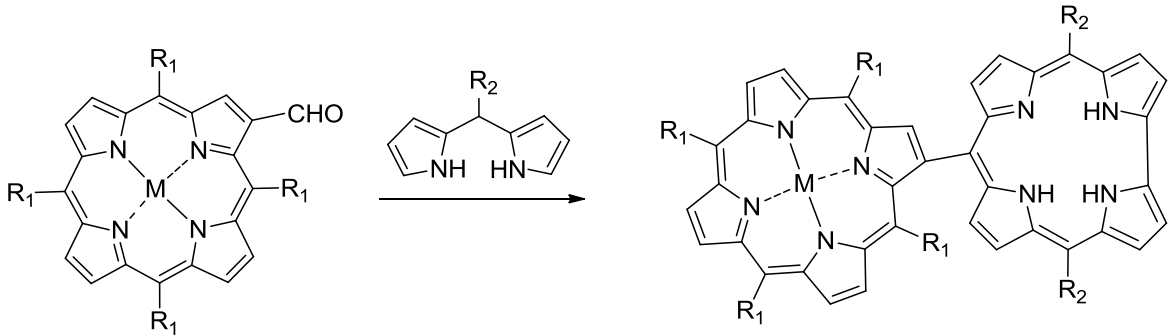
Bu kapsamda özellikle çoklu makrohalka içeren bileşiklerin sentezi literatürde son yıllarda çalışılan güncel araştırma konuları arasındadır. Porfirin analoglarının sentezinin yanısıra bağlı kromofor grubunun da özelliklerini içinde barındıran hibrit yapıları sahip oldukları ilginç elektronik özellikler nedeniyle araştırmaların yoğunlaştırıldığı bir alandır. Porfirin türevlerinin hibrit bileşikleri üzerine çok fazla çalışma yapılsa da porfirinlerin daraltılmış porfirin türevleri olan korollar ile yapmış olduğu hibrit bileşikleri üzerine çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır.

Tez çalışması ile çoklu makrohalkalı bileşiklerin sentezine ait yeni metotlar geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çoklu makrohalka sentezinde oldukça önemli çıkış maddeleri olan formil grubu içeren porfirin bileşikleri temel yapı taşı olarak seçilmiş ve literatürde bilinen yöntemler kullanılarak Şema 27'de verilen sentez planı doğrultusunda elde edilmiştir.



**Şema 27.**  $\beta$ -Formil tetraaril porfirin sentezi

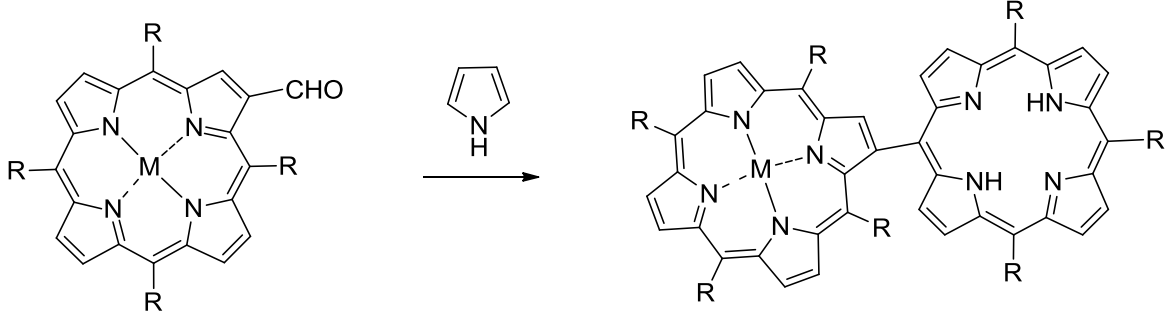
Çalışmanın ilk bölümünde sentezlenen formil grubu içeren porfirin bileşikleri dipirolmetan türevleri ile tepkimeye sokularak literatürde örneği bulunmayan  $\beta$ -*mezo* pozisyonlarından direkt bağlı porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezlenmesi ve yapılarının spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılması amaçlanmıştır (Şema 28).



**Şema 28.**  $\beta$ -*mezo* Pozisyonlarından direkt bağlı porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi



Çalışmanın ikinci kısmında ise, formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin pirol ile reaksiyonu çeşitli tepkime koşullarında incelenerek, ikili  $\beta$ -mezo pozisyonlarından direkt bağlı porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi için yeni bir sentetik metodun geliştirilmesi hedeflenmiştir (Şema 23).



**Şema 29.**  $\beta$ -mezo Pozisyonlarından direkt bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışma boyunca kullanılan kimyasalların tamamı Sigma Aldrich ve Acros firmalarından alındı. Etil asetat ve n-heksan çözücüleri teknik olarak temin edilerek, saflaştırıldıktan sonra kullanıldı. Diğer çözücüler yüksek saflıkta alınıp saflaştırılmadan kullanıldı. Elde edilen ürünlerin kurutma işlemi  $\text{CaCl}_2$  ile yapıldı ve ortamda kalan çözücüler düşük basınç altında döner buharlaştırıcı altında uzaklaştırıldı.

Tepkimeler ince tabaka kromatografisi (Kiesegel 60, F254, E. Merck) ile görünür bölgedeki ışıpta, UV ışığı altında ya da fosfomolibdik asitin etanol çözeltisindeki çözeltisi ile boyanarak takip edildi. Ürünlerin saflaştırılması kolon dolgu maddesi olarak silika jel (0.05-0.63 nm, 230-400 mesh, ASTM, Merck) kullanılarak flash kolon kromatografisi yöntemi ile gerçekleştirildi.

Elde edilen ürünlere ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Bruker DPX-400, ultra shield, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometrisi ile alındı ve standart madde olarak tetrametilsilan kullanıldı. Spin çoklukları t (tekli), gt (geniş tekli), i (ikili), ü (üçlü), d (dörtlü), ii (ikilinin ikilisi) ve pç (pik çokluğu) olarak verildi.

NMR ve COSY spektrumlarında çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  kullanıldı.

Erime noktaları Gallenkamp kapiler erime noktası tayin cihazı ile kaydedildi.

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

HRMS sonuçları Agilent 6224 TOF LC-MS cihazı kullanılarak alındı.

Bileşiklere ait UV/GB absorpsiyon spektrumları PG instruments T80 UV/GB ünür spektrometrisi kullanılarak elde edildi.

Floresans spektrumları Varian Cary Eclipse cihazı ile elde edildi.

Floresans yaşam ömürleri 390 nm dalga boyuna sahip ışık kaynağı kullanılarak HORIBA Jobin Yvon NanoLED cihazı ile hesaplandı. Analizler prompt ve decay ölçümleri şeklinde gerçekleştirildi. Prompt ölçümünde LUDOX AS 40 koloidal silika kullanıldı. Işık kaynağından kaynaklanan decay ölçümünü sıfırlamak için prompt ölçümü yapıldı. Decay ölçümünde emisyon dalga boyu 630 nm olarak

seçildi. 36 LUDOX çözeltisi deiyonize su içerisinde, örnekler kloroform içerisinde hazırlandı. Prompt ve decay ölçümlerinde alfa değeri yaklaşık % 2.0 olacak şekilde örnek konsantrasyonları ayarlandı. Sonuçlar DAS6 analiz programı kullanılarak hesaplandı.

#### 4.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (6) Sentezi

Pirol (106.5 mmol, 7.160 g) ve benzaldehit (106.5 mmol, 11.32 g) 150 °C ye ısıtılmış 400 mL propiyonik asit üzerine ilave edildi. 30 dakika sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında bulunan katı kısım metanol ve sıcak su ile yıkanıp kurutuldu [24].

**5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (6):** Mor katı; verim: %20; e.n.> 300 °C;  $R_f$ : 0.65 (1:6 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 732, 966, 1352, 1594, 3051, 3309  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.85 (gt, 2H, N-H), 7.55-7.85 (pç, 12H, Ar-H), 8.00-8.25 (pç, 8H, Ar-H), 8.77 (gt, 8H,  $\beta$ -H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  120.2, 126.7, 127.7, 131.3, 134.6, 142.2; UV/GB (benzen):  $\lambda_{\text{mak}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 418 (5.71), 483 (3.53), 517 (4.32), 549 (3.93), 647 (3.60) nm. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [24].

#### 4.2. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır(II) (72) Sentezi

Tetrafenilporfirin (6) (5.432 mmol, 3.395 g) ve  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (5.595 mmol, 1.117 g) 725 mL toluen/metanol (7:2) karışımı içerisinde yedi saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulup çözücüsü uçuruldu ve katı madde sıcak su ile yıkandıktan sonra kurutuldu [27].

**5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır-(II) (72):** Mor katı; verim: %99; e.n. > 300 °C;  $R_f$ : 0.86 (1:3  $\text{CHCl}_3$ /hekzan); HRMS (ESI)  $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{CuN}_4$  için hesaplanan  $[\text{M}+\text{H}]^+$  676.1683, bulunan 676.1635. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [27].

#### 4.3. 2-Formil-5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır(II) (73) Sentezi

Buz banyosu ile 0 °C'ye soğutulan DMF (29.6 mmol, 2.160 g) üzerine  $\text{POCl}_3$  (19.74 mmol, 3.03 g) azot atmosferi altında damla damla ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato bakır(II) (72) (0.296 mmol, 200 mg) 20 mL 1,2-dikloroetan içerisinde çözülerek karışıma damla damla ilave edildi. Karışım

beş saat geri soğutucu altında 90 °C'de ısıtıldı. Karışım buzda soğutulmuş 200 mL %5'lik NaOH çözeltisinin üzerine eklendi. Ardından organik faz su ve NaHCO<sub>3</sub> ile yıkandı. Sulu faz diklorometan ile ekstrakte edildi (3x30mL). Organik fazlar CaCl<sub>2</sub> ile kurutulduktan sonra süzülerek çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün flaş kolon kromatografisi (1:6 EtOAc/hekzan) ile saflaştırıldı [28].

**2-Formil-5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır(II) (73)** : Mor katı; verim: % 60, e.n.> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.28 (1:10 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 665, 677, 696, 720, 747, 780, 790, 853, 866, 919, 941, 1002, 1037, 1075, 1121, 1154, 1199, 1236, 1272, 1310, 1339, 1439, 1465, 1494, 1536, 1571, 1600, 1664, 1721, 2850, 2923, 2999, 3056 cm<sup>-1</sup>; UV/GB (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>mak</sub> (log ε) 428 (5.33), 550 (4.08), 591 (3.94); HRMS (ESI) C<sub>45</sub>H<sub>29</sub>CuN<sub>4</sub>O için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 704.1632, bulunan 704.1633. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [58] .

#### 4.4. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (74) Sentezi

2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) (73) (0.177 mmol, 125 mg) 20 mL 1,2-dikloroetan içerisinde çözülerek üzerine 4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi. Çözelti 15 dakika karıştırıldı ve karışım buzda soğutulmuş 150 mL %5'lik NaOH çözeltisinin üzerine eklendi. Organik faz su ve NaHCO<sub>3</sub> ile yıkandı. Sulu faz diklorometan ile ekstrakte edildi (3x30mL). Organik fazlar CaCl<sub>2</sub> ile kurutulduktan sonra süzülerek çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün flaş kolon kromatografisi (1:6 EtOAc/hekzan) ile saflaştırıldı [28].

**2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (74)** : Mor katı; verim: % 95; e.n.> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.48 (1:6 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 641, 658, 697, 730, 755, 797, 852, 932, 963, 980, 1001, 1073, 1163, 1179, 1223, 1349, 1386, 1441, 1475, 1522, 1558, 1666, 1818, 3062, 3321 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.55 (gt, 2H, N-H), 7.71-7.86 (pç, 12H, Ar-H), 8.16-8.26 (pç, 8H, Ar-H), 8.75-8.93 (pç, 6H, β-H), 9.23 (t, 1H, β-H), 9.41 (t, 1H, CHO); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 120.0, 120.3, 120.6, 122.6, 126.9, 127.4, 128.0, 128.2, 129.0, 134.6 (iki pik), 135.0, 141.6, 141.8, 142.5, 190.0; UV/GB (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>mak</sub> (log ε) = 432 (5.28), 526 (4.04), 568 (3.64), 605 (3.54), 664 (3.65) nm; HRMS (ESI) C<sub>45</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>O için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 643.2492, bulunan 643.2492. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [28].

#### 4.5. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato Çinko(II) (75) Sentezi

2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (74) (0.311 mmol, 200 mg) ve Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.34 mmol, 75.09 mg) 700 mL toluen/metanol (7:2) karışımı içerisinde yedi saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ürün flaş kolon kromatografisi (1:6 EtOAc/hekzan) ile saflaştırıldı [59].

**2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato Çinko(II) (75)** : Mor katı; verim: % 80; e.n.> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.10 ( 2:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan ); FT-IR (ATR): 3059, 3010, 2925, 2850, 1660, 1598, 1576, 1521, 1488, 1142, 1339, 1234, 1196, 1156, 1068, 1002, 935, 919, 856, 796, 780, 750, 716, 689 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62-7.74 (pç, 12H, Ar-H), 8.06-8.15 (pç, 8H, Ar-H), 8.78-8.88 (pç, 6H, β-H), 9.16 (t, 1H, β-H), 9.45 (t, 1H, CHO); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 120.9, 121.2, 121.6, 123.6, 126.7, 127.2, 127.7, 127.9, 128.8, 132.3 (iki pik), 132.7, 132.9, 133.0, 133.4, 134.4 (iki pik), 134.5, 134.6, 136.2, 141.6, 142.1, 142.3, 143.2, 146.2, 147.2, 150.1, 150.6, 151.3, 151.7 (iki pik), 151.8, 190.0; UV/GB (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>mak</sub> (log ε): 431 (5.42), 559 (4.16), 601 (4.07); HRMS (ESI) C<sub>45</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>OZn için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 705.1627, bulunan 705.1611. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [59].

#### 4.6. 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1H-pirol) (76a) Sentezi

Pirol (120.0 mmol, 8.05 g) ve benzaldehit (40 mmol, 4.25 g) 200 mL HCl çözeltisi üzerine ilave edildi ve oda koşullarında 2 saat karıştırıldı. Üzerine etil asetat ilave edildi ve ayrılan organik faz su ile yıkandı. Organik fazlar CaCl<sub>2</sub> ile kurutuldu ve çözücünden uzaklaştırıldı. Ürünler flaş kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı (1:10 EtOAc/hekzan). 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1H-pirol) (76a) ana ürün olarak kolondan alındı [60].

**2,2'-(Fenilmetilen)bis(1H-pirol) (76a)**: Beyaz katı; verim: %76; e.n. 100-101 °C (lit. 100-101°C) [60]; R<sub>f</sub>: 0.53 (1:3 EtOAc/heksan); FT-IR (ATR): 3440, 3020, 2970, 1590, 1555, 1485, 1440, 1420, 1390, 1110, 1080, 1020, 965, 880, 780 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 43.9, 107.3, 108.5, 117.3, 127.1, 128.5, 128.7, 132.6, 142.1. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [60].

#### 4.7. Dipirolmetan Türevleri (76b-d) Sentezi

Pirol (120.0 mmol, 8.05 g) ve aldehit (4.8 mmol) azot atmosferinde yaklaşık 5 dakika boyunca karıştırıldı. Üzerine trifloroasetik asit (0.1 eq, 35.6 µL) ilave edildi ve oda koşullarında 5 dakika daha karıştırıldı. Karışım 0.1 M NaOH çözeltisi ile muamele edildi. Üzerine etil asetat ilave edilerek organik faz su ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri ile yıkandı. Organik fazlar birleştirilerek CaCl<sub>2</sub> ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldı ve ürünler flaş kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı [61].

**4.7.1. 2,2'-((Perflorofenil)metilen)bis(1H-pirol) (76b)** : Açık sarı katı; verim: %60; e.n. 130-131 °C (lit. 130-131 °C) [62]; R<sub>f</sub>: 0.46 (CHCl<sub>3</sub>); FT-IR (ATR): 655, 695, 719, 730, 743, 786, 802, 884, 934, 987, 10024, 1031, 1096, 1115, 1257, 1317, 1365, 1416, 1434, 1497, 1520, 1560, 1657, 2929, 3362; <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.83 (t, 1H, *mezo*-H), 5.95 (gt, 2H, pirol-H), 6.05-6.11 (pç, 2H, pirol-H), 6.64-6.67 (pç, 2H, pirol-H), 8.06 (gt, 2H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 33.0, 107.6, 108.6, 118.1, 128.1. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [61].

**4.7.2. 2,2'-((4-Nitrofenil)metilen)bis(1H-pirol) (76c)** : Açık yeşil katı, verim: %56, e.n. 159-160 °C (lit. 159-160 °C) [61]; R<sub>f</sub>: 0.48 (1:3 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 657, 682, 723, 739, 777, 803, 832, 857, 871, 958, 975, 1012, 1028, 1088, 1114, 1124, 1184, 1250, 1343, 1424, 1463, 1489, 1510, 1561, 1590, 1603, 1714, 2929, 3099, 3355, 3392 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.52 (t, 1H, *mezo*-H), 5.80 (t, 2H, pirol-H), 6.11 (ii, J<sub>1</sub>= 2.8 Hz, J<sub>2</sub>= 5.9 Hz, 2H, pirol-H), 6.66-6.69 (pç, 2H, pirol-H), 7.30 (i, J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.93 (gt, 2H, NH), 8.10 (i, J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 43.8, 107.8, 108.8, 118.0, 123.8, 129.3, 130.8, 146.9, 149.7. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [61].

**4.7.3. 2,2'-((4-Metoksifenil)metilen)bis(1H-pirol) (76d)** : Beyaz katı; verim: %60; e.n. 99-100 °C (lit. 99 °C) [61]; R<sub>f</sub>: 0.49 (1:3 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 682, 722, 736, 768, 781, 796, 815, 842, 885, 975, 1020, 1030, 1097, 1111, 1176, 1252, 1302, 1443, 1461, 1511, 1553, 1581, 1610, 3339 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.72 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.35 (t, 1H, *mezo*-H), 5.83 (gt, 2H, pirol-H), 6.06-6.09 (pç, 2H, pirol-H), 6.61 (gt, 2H, pirol-H), 6.77 (i, J= 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (i, J= 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (gt, 2H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 43.2, 55.4, 107.3,

108.4, 114.1, 117.4, 129.5, 133.1, 134.5, 158.5. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [61].

#### 4.8. $\beta$ -mezo Konumlarından Bağlı İkili Porfirin-Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi

Dipirolmetan (0.600 mmol) ve 2-formil-tetrafenilporfirin türevi (0.100 mmol) 5 mL  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözülerek azot atmosferinde %10  $\text{InCl}_3$  (**77b** bileşiği için %100  $\text{AlCl}_3$ ) eklendi. Reaksiyon karışımı 60 °C de 24 saat ısıtıldı. Oda koşullarına soğutulan karışım üzerine *p*-kloranil (0.400 mmol) eklendi ve bir gece boyunca karıştırıldı. Karışımın çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürünler flaş kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

**4.8.1. 77a nolu hibrit bileşiği:** Mor katı, verim: %19; e.n > 300 °C;  $R_f$ : 0.44 (1:10 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 669, 701, 726, 752, 801, 880, 965, 979, 1002, 1074, 1126, 1176, 1263, 1374, 1464, 1542, 1559, 1598, 1634, 1654, 1683, 1699, 1716, 2851, 2924, 2955  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2,46 (gt, 2H, N-H), 4.05 (ü,  $J= 7.3$  Hz, 1H, *p*-20<sup>4</sup>, Fenil -H), 4.64 (ü,  $J= 7.4$ , 2H, *m*-20<sup>3,5</sup>, Fenil -H), 6.62 (i,  $J= 7.2$  Hz, 2H, *o*-20<sup>2,6</sup>, Fenil-H), 7.60-7.80 (pç, 18H, Fenil-H), 8.00 (i,  $J= 5.0$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.08-8.12 ( pç, 2H, Fenil-H), 8.20-8.27 (pç, 5H, 3 Fenil-H, 2 Korol  $\beta$ -H), 8.42 (i,  $J= 7.0$  Hz, 2H, Fenil-H), 8.50 (i,  $J= 5.0$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.59 (i,  $J= 5.0$  Hz, 2H, Korol  $\beta$ -H), 8.62 (i,  $J= 4.8$  Hz, 2H, Korol  $\beta$ -H), 8.75-8.79 (pç, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.80-8.84 (pç, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.86-8.89 (pç, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.90-8.93 (pç, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.96 (i,  $J= 4.3$  Hz, 2H, Korol  $\beta$ -H), 9.63 (t, 1H, Porfirin  $\beta$ -H); UV/GB ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{mak}}$  (log  $\epsilon$ ) 421 (5.35), 520 (4.34), 552 (4.08), 595 (4.03), 652 (3.92); HRMS (ESI)  $\text{C}_{75}\text{H}_{51}\text{N}_8$  için hesaplanan  $[\text{M}+\text{H}]^+$  1063.4231, bulunan 1063.4212.

**4.8.2. 77b nolu hibrit bileşiği:** Mor katı, verim: % 20; e.n > 300 °C;  $R_f$ : 0.51 (1:1  $\text{CHCl}_3$ /hekzan); FT-IR (ATR): 668, 705, 753, 802, 929, 981, 1057, 1214, 1263, 1378, 1481, 1527, 1718, 2847, 2923, 2956  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -2.43 (gt, 2H, N-H), 3.93 (ü,  $J= 7.5$  Hz, 1H, *p*-20<sup>4</sup>, Fenil-H), 4.56 (ü,  $J= 7.2$ , 2H, *m*-20<sup>3,5</sup>, Fenil-H), 6.61 (i,  $J= 7.8$  Hz, 2H, *o*-20<sup>2,6</sup>, Fenil-H), 7.68-7.83 (pç, 11H, 9 Fenil-H, 2 Korol-H), 8.11 (i,  $J= 4.6$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.17 (i,  $J= 7.1$  Hz, 2H, Fenil-H), 8.29-8.32 (pç, 2H, Korol-H), 8.48-8.52 (pç, 4H, Fenil-H), 8.62 (gt, 2H, Korol  $\beta$ -H), 8.67 (i,  $J= 4.7$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.96 (i,  $J= 4.7$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H).

H), 9.00 (i,  $J= 4.8$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.08 (i,  $J= 4.8$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.11 (i,  $J= 4.6$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.17 (i,  $J= 4.3$  Hz, 2H, Korol  $\beta$ -H), 9.86 (t, 1H, Porfirin  $\beta$ -H); UV/GB (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{mak}}$  (log  $\epsilon$ ) 420(5.21), 443(5.07), 521(4.32), 554(4.10), 591(4.06), 646(3.86); HRMS (ESI) C<sub>75</sub>H<sub>41</sub>F<sub>10</sub>N<sub>8</sub> için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 1243.3289, bulunan 1243.3306.

**4.8.3. 77c nolu hibrit bileşiği:** Mor katı, verim: % 16; e.n > 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.89 (CHCl<sub>3</sub>); FT-IR (ATR): 669, 701, 726, 751, 799, 846, 865, 884, 964, 980, 1002, 1073, 1107, 1178, 1223, 1267, 1336, 1375, 1464, 1516, 1540, 1558, 1592, 1717, 2852, 2925, 2955 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.40 (gt, 2H, N-H), 4.07-4.14 (gt, 1H,  $p$ -20<sup>4</sup>, Ar-H), 4.68 (ü,  $J= 7.2$ , 2H,  $m$ -20<sup>3,5</sup>, Ar-H), 6.69 (i,  $J= 7.8$  Hz, 2H,  $o$ -20<sup>2,6</sup>, Ar-H), 7.50-7.56 (pç, 1H, Fenil-H), 7.67-7.86 (pç, 12H, 10 Fenil-H, 2 Korol  $\beta$ -H), 8.04-8.09 (pç, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.14-8.20 (pç, 2H, Fenil-H), 8.27-8.33 (pç, 2H, Korol-H), 8.40-8.45 (pç, 2H, Fenil-H), 8.48-8.54 (pç, 2H, Fenil-H), 8.56-8.73 (pç, 9H, 2 Korol  $\beta$ -H, 6 Fenil-H, 1 Porfirin  $\beta$ -H), 8.82-8.86 (pç, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.87-8.91 (pç, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.98-9.03 (pç, 2H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.09-9.16 (pç, 2H, Korol  $\beta$ -H), 9.71 (t, 1H, Porfirin  $\beta$ -H); UV/GB (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{mak}}$  (log  $\epsilon$ ) 421 (4.94), 518 (4.08), 596 (3.90), 662 (3.81); HRMS (ESI) C<sub>75</sub>H<sub>49</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub> için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 1153.3933, bulunan 1153.3923.

**4.8.4. 77e nolu hibrit bileşiği:** Mor katı, verim: %19; e.n> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.30 (1:10 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 701, 722, 741, 799, 966, 980, 996, 1004, 1038, 1071, 1122, 1178, 1275, 1345, 1381, 1466, 1724, 2854, 2923, 2955 cm<sup>-1</sup>; UV/GB (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{mak}}$  (log  $\epsilon$ ) 418(4.65), 438(4.47), 542(3.68), 656(2.94); HRMS (ESI) C<sub>75</sub>H<sub>48</sub>CuN<sub>8</sub> için hesaplanan [M] 1123.3298, bulunan 1123.3341.

**4.8.5. 77f nolu hibrit bileşiği:** Mor katı, verim: %21; e.n> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.22 (1:10 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 701, 759, 802, 969, 999, 1075, 1130, 1278, 1339, 1375, 1457, 1697, 2853, 2926, 2962 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.80 (gt, 2H, N-H), 4.00 (ü,  $J=7.5$  Hz, 1H,  $p$ -20<sup>4</sup>- Fenil-H), 4.71 (ü,  $J= 7.6$ , 2H,  $m$ -20<sup>3,5</sup>, Fenil-H), 6.88 (i,  $J= 7.6$  Hz, 2H,  $o$ -20<sup>2,6</sup> Fenil-H), 7.65-7.85 (pç, 16H), 8.14-8.20 (pç, 5H), 8.30 (i,  $J= 4.8$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.31-8.34 (pç, 4H), 8.43-8.47 (pç, 2H), 8.57-8.58 (pç, 2H), 8.63 (i,  $J= 4.8$  Hz, 2H), 8.71 (i,  $J= 4.6$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 8.86 (gt, 3H), 8.97 (i,  $J= 4.8$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.00 (i,  $J= 4.6$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.07 (i,  $J= 4.7$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.10 (i,  $J= 4.7$  Hz, 1H, Porfirin  $\beta$ -H), 9.83 (t, 1H,



Porfirin  $\beta$ -H); UV/GB (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{mak}}$  (log  $\epsilon$ ) 421(4.57), 442(4.46), 524(3.49), 553(3.64), 657(2.98); HRMS (ESI) C<sub>75</sub>H<sub>49</sub>N<sub>8</sub>Zn için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 1125.3366, bulunan 1125.3303.

#### 4.9. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirin Sentezi (79)

Pirol (7.00 mmol, 0.463 g) ve *p*-anisaldehit (7.00 mmol, 0.953 g) oda sıcaklığında 35 mL propiyonik asit üzerine ilave edildi. Ardından 2 saat boyunca 150 °C de geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözülden çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Karışım CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözülerek doymuş NaHCO<sub>3</sub> ve su ile yıkandı. Organik fazlar toplandı ve çözücünden uzaklaştırıldı. Katılar MeOH ve su ile yıkanıp, kurutuldu [62].

**5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (79)** : Mor katı; verim: %30; e.n.> 300 °C; FT-IR (ATR): 660, 676, 684, 711, 736, 785, 802, 840, 875, 965, 982, 1032, 1072, 1106, 1171, 1245, 1288, 1350, 1438, 1458, 1470, 1502, 1573, 1604, 1745, 2835, 2923, 3317 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -2.83 (gt, 2H, N-H), 4.03 (t, 12H, OMe), 7.22 (i, *J*= 8.5 Hz, 8H, Ar-H), 7.94(i, *J*= 8.5 Hz, 8H, Ar-H), 8.79 (gt, 8H,  $\beta$ -H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  55.6, 112.2, 119.7, 134.7, 135.6, 159.4. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [62].

#### 4.10. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirinato bakır(II) (80) Sentezi

5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (79) (0.245 mmol, 180 mg) ve Cu(OAc)<sub>2</sub> (0.252 mmol, 50.41 mg) 40 mL toluen/metanol (7:2) karışımı içerisinde yedi saat boyunca geri soğutucu altında 120 °C de ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan çözücüsü uçuruldu ve katı madde sıcak su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [27]. Madde saflaştırılmadan bir sonraki basamakta kullanıldı.

#### 4.11. 2-Formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (81) Sentezi

Buz banyosu ile 0 °C'ye soğutulan DMF (27.7 mmol, 2.02 g) üzerine POCl<sub>3</sub> (18.4 mmol, 2.82 g) azot atmosferi altında damla damla ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirinato bakır(II) (80) (0.277 mmol, 220 mg) 20 mL 1,2-dikloroetan içerisinde çözülerek karışıma damla damla ilave edildi. Karışım beş saat geri soğutucu altında 90 °C'de ısıtıldı. Ardından buzda soğutulmuş 200 mL %5'lik NaOH çözeltisinin üzerine eklendi. Organik faz su ve NaHCO<sub>3</sub> ile yıkandı. Sulu faz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi (3x30mL). Organik

fazlar CaCl<sub>2</sub> ile kurutulduktan sonra süzülerek çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün flaş kolon kromatografisi (1:2 EtOAc/hekzan) ile saflaştırıldı [28].

**2-Formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (81):** Mor katı; verim: %50, e.n.> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.22 (1:1 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 668, 751, 787, 804, 841, 966, 1035, 1078, 1170, 1172, 1215, 1247, 1290, 1351, 1439, 1457, 1505, 1576, 1606, 1670, 1718, 2854, 2925, 3005, 3323 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ - 2.52 (gt, 2H, N-H), 4.05 (t, 3H, OMe), 4.07 (t, 6H, OMe), 4.08 (t, 3H, OMe), 7.27 (i, J= 8.1 Hz, 8H, Ar-H), 8.09 (i, J= 8.2 Hz, 8H, Ar-H), 8.74-8.79 (pç, 2H, β-H), 8.87 (gt, 2H, β-H), 8.88-8.93 (pç, 2H, β-H), 9.30 (gt, 1H), 9.39 (t, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 55.6 (iki), 109.4, 112.3 (iki), 112.4, 112.5, 112.9, 119.7, 119.9, 120.2, 122.3, 124.4, 128.8, 129.5, 130.5, 130.9, 131.0, 132.4, 132.5, 133.3, 134.0, 134.2, 134.8, 134.9, 135.7 (iki), 135.9, 136.2, 136.7, 157.3, 159.5, 159.7, 160.3, 167.7, 167.8, 189.5; UV/GB (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>mak</sub> (log ε): 437(4.32), 530(3.05), 574(2.72), 608(2.51), 672(2.72); HRMS (ESI) C<sub>49</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 763.2915, bulunan 763.2915.

#### 4.12. β-mezo Pozisyonlarından birbirine bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi

Pirol (0.500 mmol) ve 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (74) (0.100 mmol) bileşiği 3 mL propiyonik asit içerisinde 150 °C de 5 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda koşullarına soğutulan karışım su ve NaHCO<sub>3</sub> çözeltileri ile yıkandı. Sulu fazlar DCM ile ekstrakte edildi. Karışımın çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürünler flaş kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

**4.12.1. 5,10,15-Trifenil-20-(5',10',15',20'-tetrafenilporfirin-2'-il)-porfirin (78a) :** Mor katı; verim: %13; e.n.> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.14 (1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan); FT-IR (ATR): 667, 700, 749, 801, 964, 980, 1002, 1032, 1072, 1122, 1174, 1215, 1349, 1441, 1472, 1560, 1597, 1717, 2853, 2926, 3023 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ - 2,83 (gt, 2H, N-H), -2,38 (gt, 2H, N-H), 4.04 (ü, J= 6.8 Hz, 1H, p-20<sup>4</sup>, Ar-H), 4.73 (ü, J= 7.6 Hz, 2H, m-20<sup>3,5</sup>, Ar-H), 6.88 (i, J= 6.9 Hz, 2H, o-20<sup>2,6</sup>, Ar-H), 7.62-7.83 (pç, 18H, Ar-H), 8.14-8.23 (pç, 6H, 5 Ar-H, 1 β-H), 8.28-8.34 (pç, 4H, Ar-H), 8.36-8.41 (pç, 1H, Ar-H), 8.44-8.47 (pç, 2H, Ar-H), 8.58 (i, J= 4.8 Hz, 2H, β-H), 8.61-8.66 (pç, 2H, β-H), 8.83-8.92 (pç, 5H, β-H), 8.90 (i, J= 4.5 Hz, 1H, β-H), 8.97(i, J= 4.7 Hz, 1H, β-H), 9.00 (i, J= 4.7 Hz, 1H, β-H), 9.68 (t, 1H, β-H); HRMS (ESI) C<sub>82</sub>H<sub>55</sub>N<sub>8</sub>

için hesaplanan  $[M+H]^+$  1151.4550, bulunan 1151.4548. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [63].

#### 4.13. 92 Nolu Dipirolmetan Sentezi

2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) (0.300 mmol) ile pirol (12.0 mmol) azot atmosferinde, TFA (%0.03 mmol) katalizörlüğünde ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Karışıma 5 mL ilave edildi ve sulu faz  $CH_2Cl_2$  ile ekstrakte edildi. Çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürünler ince tabaka kromatografisi (3:2  $CHCl_3$ / n-hekzan) ile saflaştırıldı.

**92 Nolu dipirolmetan:** Mor katı; verim: % 70; e.n.> 300 °C;  $R_f$ : 0.67 ( $CHCl_3$ ); FT-IR (ATR): 2955, 2930, 2857, 1720, 1595, 1472, 1445, 1384, 1350, 1262, 1225, 1179, 1124, 1075, 1008, 968, 806, 751, 696, 663  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -2.72 (gt, 2H, Porfirin N-H), 4.20-4.23 (pç, 1H, *mezo*-H), 5.65-5.66 (pç, 2H, C3-H), 6.00-6.01 (pç, 2H, C4-H), 6.54-6.68 (pç, 2H, C5-H), 7.52-7.66 (pç, 13H), 7.88-7.90 (pç, 2H), 8.12-8.22 (pç, 7H), 8.52-8.53 (pç, 1H), 8.70-8.94 (pç, 6H); UV/GB ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{mak}$  (log  $\epsilon$ ): 425(5.05), 525(3.94), 600(3.61), 655(3.53); HRMS (ESI)  $C_{53}H_{39}N_6$  için hesaplanan  $[M+H]^+$  759.3231, bulunan 759.3216.

#### 4.14. 5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirin (**93**) Sentezi

Pirol (10.0 mmol, 0.67 g) ve *p*-izopropil benzaldehit (10.0 mmol, 1.48 g) 150 °C ye ısıtılmış 38 mL propiyonik asit üzerine ilave edildi. İki saat sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında bulunan katı kısım metanol ve sıcak su ile yıkanıp kurutuldu [24].

**5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirin (**93**):** Mor katı; verim: % 21; e.n.> 300 °C;  $R_f$ : 0.33 (1:3  $CHCl_3$ /hekzan); FT-IR (ATR): 710, 736, 802, 846, 878, 919, 967, 1021, 1055, 1097, 1147, 1188, 1223, 1299, 1350, 1404, 1470, 1505, 1559, 2860, 2927, 2955  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  - (2.71-2.76) (pç, 2H, N-H), 1.53-1.55 (pç, 24H,  $CH_3$ ), 3.24-3.28 (pç, 4H, CH), 7.60 (i,  $J= 7.8$  Hz, 8H, Ar-H), 8.13 (i,  $J= 7.8$  Hz, 8H, Ar-H), 8.84 (t, 8H,  $\beta$ -H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  34.1, 120.1, 123.5, 124.8, 126.5, 128.8, 134.7(iki pik), 139.5, 139.6, 148.2;  $\lambda_{mak}$  (log  $\epsilon$ ): 425(5.44), 520(4.07), 560(3.76), 595(3.55), 655(3.54); HRMS (ESI)  $C_{56}H_{55}N_4$  için hesaplanan  $[M+H]^+$  783.4421, bulunan 783.4398. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [64].

#### 4.15. 5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirinato bakır (II) (94) Sentezi

5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirin (96) (0.245 mmol, 180 mg) ve Cu(OAc)<sub>2</sub> (0.252 mmol, 50.41 mg) 40 mL toluen/metanol (7:2) karışımı içerisinde yedi saat boyunca geri soğutucu altında 120 °C de ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan çözücüsü uçuruldu ve katı madde sıcak su ile yıkandıktan sonra kurutuldu [27].

**5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirinato bakır (II) (94):** Mor katı; verim: %100; e.n. > 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.65 (1:3 CHCl<sub>3</sub>/hekzan); FT-IR (ATR): 104, 580, 721, 757, 797, 858, 1002, 1054, 1072, 1182, 1210, 1262, 1347, 1384, 1457, 1509, 1598, 1735, 2860, 2924, 2958 cm<sup>-1</sup>; λ<sub>mak</sub>, (log ε): 420(5.46), 545(4.15); HRMS (ESI) C<sub>56</sub>H<sub>52</sub>CuN<sub>4</sub> için hesaplanan [M] 843.3452, bulunan [M] 843.3488. Bileşiğe ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [64].

#### 4.16. 2-Formil 5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirin (95) Sentezi

Buz banyosu ile 0 °C'ye soğutulan DMF (38.8 mmol, 2.84 g) üzerine POCl<sub>3</sub> (25.0 mmol, 3.84 g) azot atmosferi altında damla damla ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. 5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirinato bakır (II) (97) (0.38 mmol, 255 mg) 27 mL 1,2-dikloroetan içerisinde çözülerek karışıma damla damla ilave edildi. Karışım beş saat geri soğutucu altında 90 °C'de ısıtıldı. Ardından buzda soğutulmuş 270 mL %5'lik NaOH çözeltisinin üzerine eklendi. Organik faz su ve NaHCO<sub>3</sub> ile yıkandı. Sulu faz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi (3x30mL). Organik fazlar CaCl<sub>2</sub> ile kurutulduktan sonra süzülerek çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün flaş kolon kromatografisi (1:2 EtOAc/hekzan) ile saflaştırıldı [28].

**2-Formil 5,10,15,20-*p*-İzopropiltetrafenilporfirin (95):** Mor katı; verim: % 44, e.n.> 300 °C; R<sub>f</sub>: 0.61 (1:6 EtOAc/hekzan); FT-IR (ATR): 669, 757, 806, 925, 971, 1020, 1060, 1191, 1216, 1347, 1469, 1497, 1558, 1671, 1741, 2368, 2857, 2927, 2961 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ - (2.55-2.59) (pç, 2H, N-H), 1.39 (gt, 24H, CH<sub>3</sub>), 3.10 (gt, 4H, CH), 7.44 (t, 8H, Ar-H), 8.00 (t, 8H, Ar-H), 8.67-8.79 (pç, 6H, β-H), 9.11 (t, 1H, β-H), 9.35 (t, 1H, CHO); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 76.8, 77.1, 77.4, 120.1, 120.4, 120.7, 123.7, 125.0, 125.2, 131.0, 134.0, 134.8, 139.1, 140.1, 148.5, 148.7, 150.0, 150.3, 189.6; λ<sub>mak</sub> (log ε): 440(5.02), 530(3.77), 575(3.42), 610(3.29), 670(3.44); HRMS (ESI) C<sub>57</sub>H<sub>55</sub>N<sub>4</sub>O için hesaplanan [M+H]<sup>+</sup> 811.4370,

bulunan 811.4356. Bileşige ait spektroskopik veriler literatür bilgileriyle uyumludur [65].

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

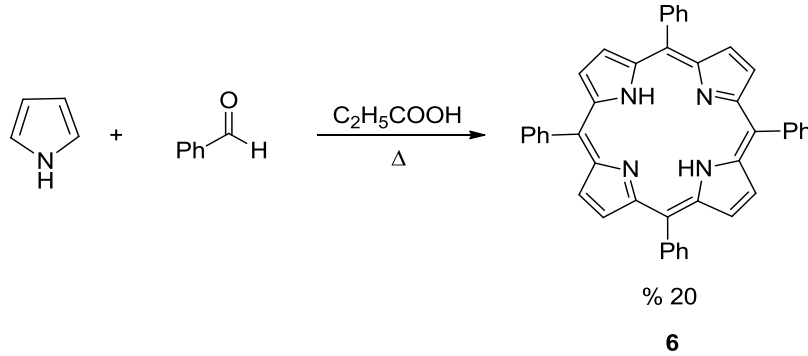
Çalışma kapsamında gerçekleştirilen sentetik çalışmalar, üç ana başlık altında toplanmıştır.

- Başlangıç maddelerinin sentezi
- $\beta$ -mezo Pozisyonlarından birbirine bağlı yeni porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi
- $\beta$ -mezo Pozisyonlarından birbirine bağlı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi

### 5.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 5.1.1. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin Bileşiğinin Sentezi

Çalışma boyunca yürütülen sentetik çalışmaların temel çıkış maddesi olan 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) bileşiği ve metal komplekslerinin sentez çalışmalarında öncelikle 5,10,15,20-tetrafenil porfirin (**6**) makrohalkasının sentezi gerçekleştirildi. Porfirin bileşiği **6** literatürde sıkça kullanılan Adler-Longo metodu ile benzaldehit ve pirolün propiyonik asit içerisinde tepkimesi sonucu % 20 verimle elde edildi (Şema 30) [24].

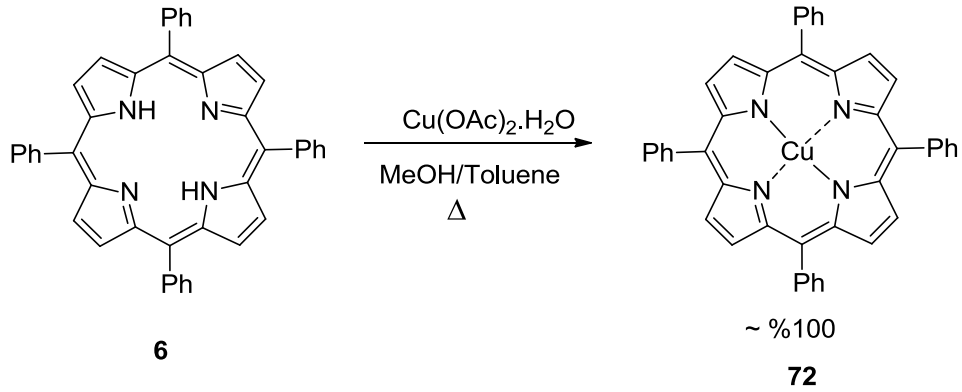


#### Şema 30. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (**6**) Sentezi

5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (**6**) bileşiğinin yapı tanımlaması için  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektrumları alındı ve literatür ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü [24].  $^1H$  NMR spektrumu (Şekil 33, sayfa 89) incelendiğinde, makrohalka içerisindeki N-H protonlarına ait piklerin beklendiği üzere oldukça yüksek alana kaydığı ve -2.85 ppm de geniş tekli sinyal halinde gözlemlendiği görülmektedir. Makrohalka üzerindeki özdeş sekiz adet  $\beta$ -protonlarının 8.77 ppm de sinyal

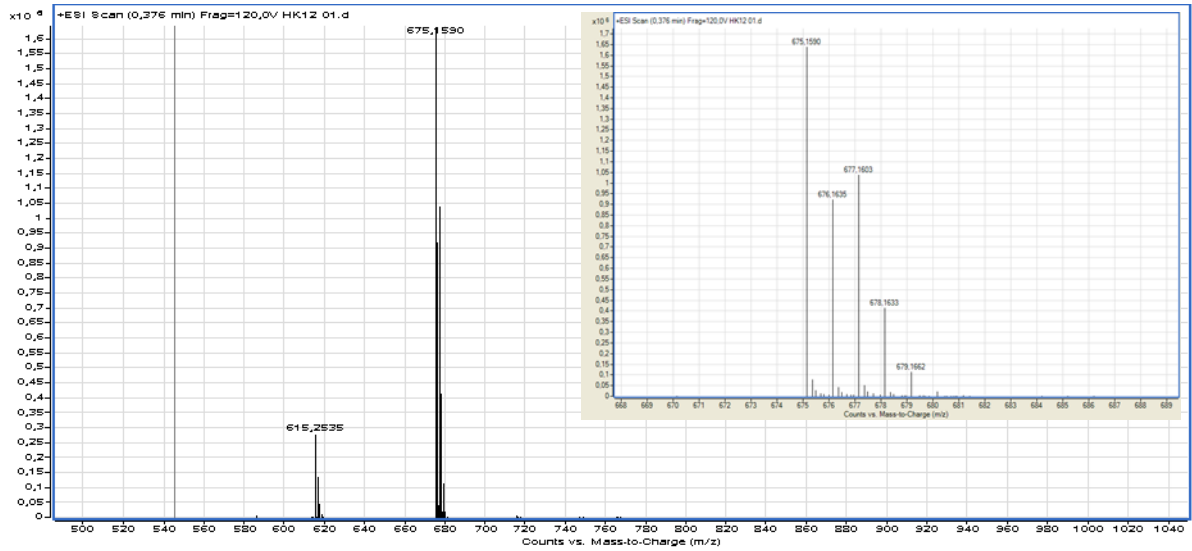
verdiği, fenil halkalarına ait piklerin ise 7.55-7.85 ppm aralığında ve 8.00-8.25 ppm aralığında pik çokluğu şeklinde sinyal verdiği gözlemlenmiştir. Bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (Şekil 34, sayfa 89) da yapı ile uyumludur. Makrohalka üzerindeki köprü karbonları 120.2 ppm de rezonans verirken,  $\beta$ -karbonları geniş pik şeklinde 131.3 ppm de sinyal vermektedir. Porphirin bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında makrohalka içerisindeki N-H tautomerisine ve bileşiklerin düşük çözünürlüklerine bağlı olarak  $\beta$ - karbonları oldukça geniş pikler halinde gözlenirken,  $\alpha$ - karbonları gözlenememektedir [22]. Bu nedenle özellikle kompleks porfirin bileşiklerinin yapı tanımlamasında  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Elde edilen 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**6**) bileşiği bir sonraki basamakta  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  ile tepkimeye sokularak kantitatif verimle 5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) bileşiği (**72**) elde edildi (Şema 31) [27].



**Şema 31.** 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato Bakır(II) (**72**) sentezi

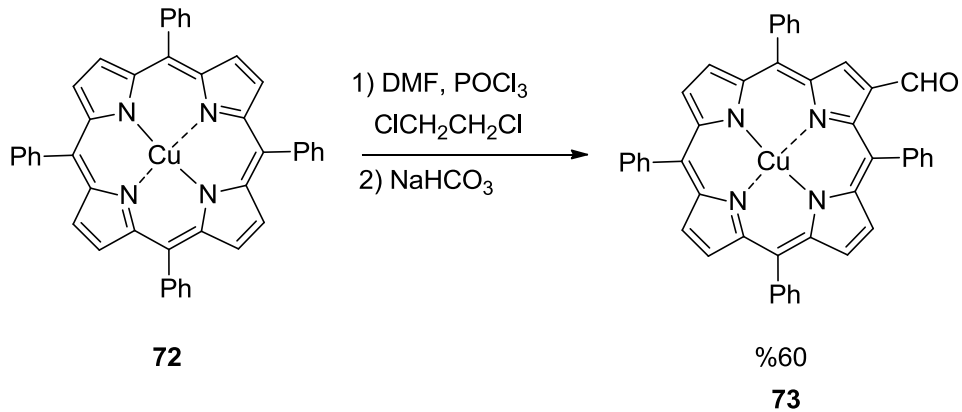
Sentezlenen 5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) (**72**) bileşiği paramanyetik bakır (II) iyonu içerdiği için bileşiğe ait NMR spektrumları kaydedilemedi. Bileşiğe ait yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu alınarak yapı aydınlatıldı ( $m/z$   $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CuN}_4$   $[\text{M}] = 675.1610$  (hesaplanan),  $M = 675.1590$  (bulunan) (Şekil 8).



**Şekil 8.** 72 nolu bileşiğin HRMS spektrumu

Porfirin bileşiklerinin formilleme tepkimeleri incelendiğinde metal kompleksi oluşturmayan serbest porfirinlerin Vilsmeier-Haack formilleme tepkimesi vermediği, formil grubunun takılabilmesi için mutlaka metalo-porfirinlerin kullanılması gerekliliği göze çarpmaktadır. Bu nedenle sentezi gerçekleştirilen **72** nolu metalo-porfirin kullanılarak projenin önemli başlangıç bileşikleri olan 2-formil-porfirin türevlerine geçiş yapıldı.

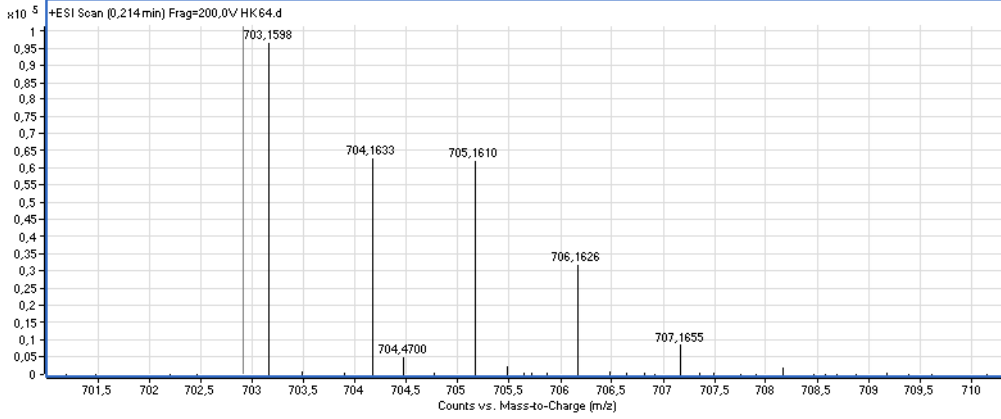
İlk aşamada 5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) (**72**) DMF ve  $\text{POCl}_3$  ile tepkimeye sokularak % 60 verimle 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) (**73**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi (Şema 32) [28].



**Şema 32.** 2- Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) (**73**) sentezi

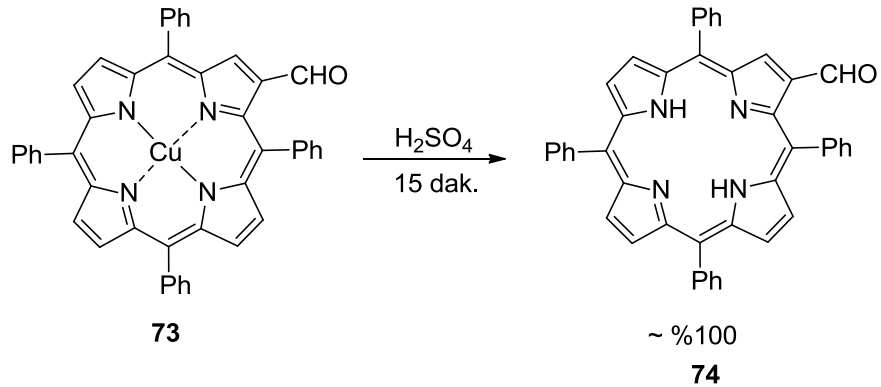


Sentezlenen (**73**) nolu 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) kompleksinin tanımlanması yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu alınarak gerçekleştirilmiştir ( $m/z$   $C_{45}H_{28}CuN_4O$   $[M]= 703.1559$  (hesaplanan),  $[M]= 703.1598$  (bulunan) (Şekil 9).



**Şekil 9.** **73** nolu bileşiğin HRMS spektrumu

Formil grubu içeren serbest baz porfirin bileşiği 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) in sentezi için bir önceki basamakta sentezlenen 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato bakır(II) (**73**) bileşiği kuvvetli asidik ortamda tepkimeye sokuldu ve kantitatif verimle ürün izole edildi (Şema 33) [28].

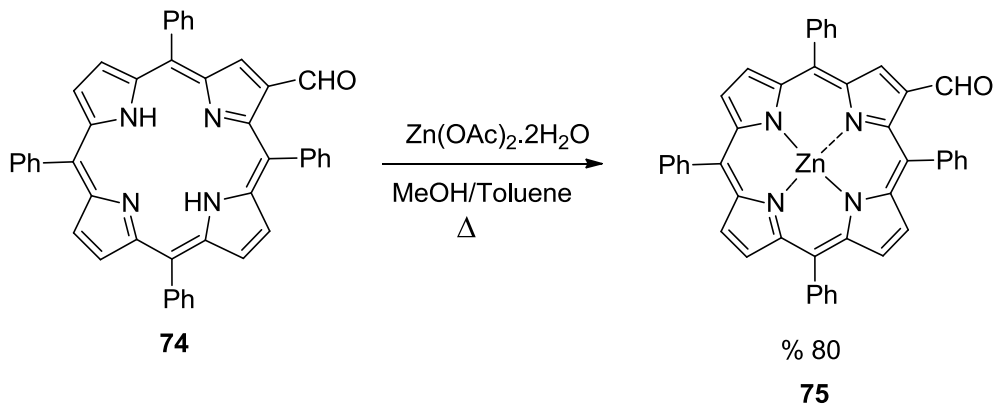


**Şema 33.** 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) sentezi

Sentezlenen **74** nolu bileşiğe ait  $^1H$  NMR (Şekil 35, sayfa 90) ve  $^{13}C$  NMR spektrumları (Şekil 36, sayfa 90) literatür verileriyle uyumludur [28]. Bileşiğe ait  $^1H$  NMR spektrumu incelendiğinde formil grubuna ait protonun 9.41 ppm de tekli olarak sinyal verdiği görülmektedir. Makrohalka üzerindeki  $\beta$ - protonları 8.76-8.92 ppm aralığında pik çokluğu olarak gözlenirken, formil grubuna komşu 3-nolu  $\beta$

protonu tekli pik olarak 9.23 ppm de rezonans vermektedir. Aromatik bölgede yer alan diğer sinyaller bileşikteki fenil protonlarına aittir (Şekil 35, sayfa 90). Bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda formil grubuna ait karakteristik karbon piki 189.4 ppm de sinyal vermektedir (Şekil 36, sayfa 90). Spektrumda bulunan diğer sinyaller yapı ile uyumludur.

Sentetik çalışmaların bir sonraki adımında formil grubu içeren tetrafenilporfirin bileşiğinin çinko kompleksi olan **75** nolu bileşik, 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) in  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile MeOH/toluen karışımı içerisinde ısıtılması sonucu % 80 verimle elde edildi (Şema 34) [59].



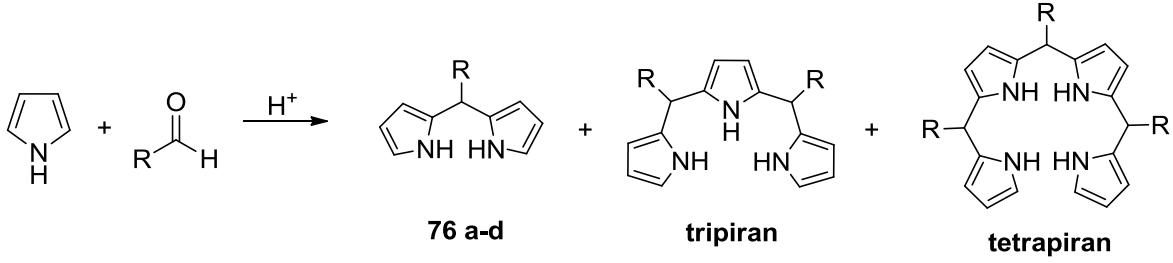
#### Şema 34. 2-Formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato çinko(II) (**75**) sentezi

Elde edilen **75** nolu bileşik  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları ile karakterize edildi. NMR spektrum verileri literatür verileriyle karşılaştırılarak uyumlu olduğu görüldü [59]. Bileşiğe ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Şekil 37, sayfa 91) incelendiğinde serbest baz porfirinlere ait -(2-3) ppm aralığında görülen N-H protonlarına ait sinyalin tamamen ortadan kalktığı, formil grubuna ait pikin 9.45 ppm de tekli sinyal verdiği, diğer  $\beta$ -protonlarının ise 8.70-9.20 aralığında rezonansa girdiği gözlenmektedir.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Şekil 38, sayfa 91) ise karbonil karbonuna ait karakteristik sinyal 190 ppm de gözlenmektedir.

#### 5.1.2. Dipirolmetan Bileşiklerinin Sentezi

Çalışma kapsamında 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin türevleriyle tepkime verecek olan 5-arildipirolmetan bileşikleri pirol ile aldehitlerin asidik ortamda tepkimesi sonucu elde edildi. Kondenzasyon tepkimesi sonucunda dipirolmetan (**76**) ana ürünlerinin yanısıra literatürde de karşılaşılan [60] tripiran ve tetrapiran

gibi yan ürünlerde oluşmasına rağmen tez kapsamında kullanılacak olan dipirolmetan bileşikleri tepkime ortamından kolon kromatografisi ile saflaştırıldı,  $R_f$  değerleri birbirine oldukça yakın olan diğer yan ürünler izole edilmedi (Şema 35).



**76a**, R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, %76

**76b**, R= C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, %60

**76c**, R= *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, %56

**76d**, R= *p*-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, %60

### Şema 35. Dipirolmetan türevlerinin sentezi

Gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda dipirolmetan türevleri **76a-d** % 56-76 verim aralığında sentezlendi ve yapıları literatürde bulunan verilerle karşılaştırılarak karakterize edildi. Çizelge 1 de toplu olarak verilen <sup>1</sup>H NMR spektrumlarına (Şekil 39-46, sayfa 92-95) ait veriler incelendiğinde bileşiklerde bulunan mezo-H' lerinin 5.00-6.00 ppm aralığında rezonans verdiği görülmektedir. Bileşikler üzerinde bulunan pirolik protonlar 5.80-6.80 ppm aralığında sinyal verirken, pirol halkaları üzerindeki N-H protonları yayvan tekli pikler olarak 7.80-8.10 ppm aralığında tespit edilmiştir.

**Çizelge 1. 76a-d nolu bileşiklere ait <sup>1</sup>H NMR verileri**

	<b>mezo-H</b>	<b>Ar-H</b>	<b>(Pirrol) C-H</b>	<b>N-H</b>
<b>76a</b> [60]	5.50 (t, 1H)	7.18-7.35 (pç, 5H)	5.92 (gt, 2H ) 6.14-6.18 (pç, 2H) 6.60-6.72 (pç, 2H)	7.93 (gt, 2H)
<b>76b</b> [61]	5.83 (t, 1H)	-	5.95 (gt, 2H) 6.05-6.11 (pç, 2H) 6.64-6.67 (pç, 2H)	8.06 (gt, 2H)
<b>76c</b> [61]	5.52 (t, 1H)	7.30 (i, $J= 8.7$ Hz, 2H) 8.10 (i, $J= 8.7$ Hz, 2H)	5.80 (t, 2H) 6.11 (ii, $J^1= 2.8$ Hz, $J^2= 5.9$ Hz, 2H) 6.66-6.69 (pç, 2H)	7.93 (gt, 2H)
<b>76d*</b> [61]	5.35 (t, 1H)	6.77 (i, $J= 7.8$ Hz, 2H) 7.12 (i, $J= 8.2$ Hz, 2H)	5.83 (gt, 2H) 6.06-6.09 (pç, 2H) 6.61 (gt, 2H)	7.82 (gt, 2H)

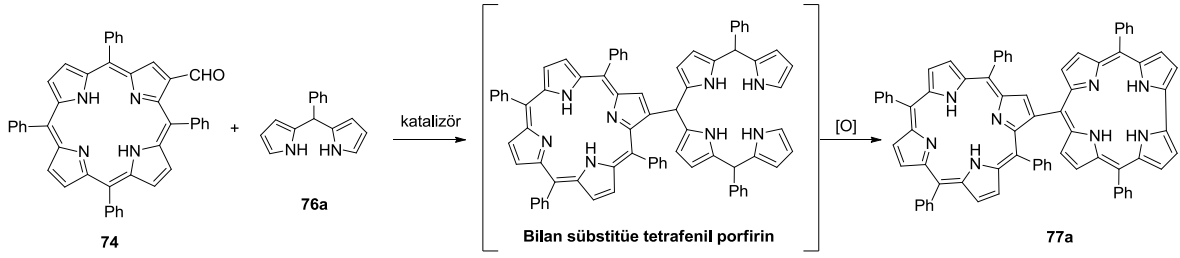
\* **76d** için ek olarak : 3.57 (t, 3H, OCH<sub>3</sub>)

Başlangıç malzemelerinin elde edilmesinin ardından yeni porfirin türevlerinin sentezlenmesi üzerine çalışıldı. Bu kapsamda öncelikle yeni porfirin-korol türevlerinin sentezlenmesi çalışmaları yürütüldü.

## **5.2. $\beta$ -mezo Pozisyonlarından Birbirine Bağlı Yeni Porfirin-Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi**

Yeni porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentez çalışmaları 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) ile 5-fenildipirrolmetan (**76a**) bileşiğinin tepkimesi model reaksiyon alınarak incelendi (Şema 36). Kondenzasyon tepkimesinde ilk aşamada dipirrolmetan bileşiğinin fazlası tepkime ortamında kullanılarak mezo pozisyonunda porfirin halkası içeren bilan ara ürününün sentezi ve tepkime ortamında oluşacak bu ara ürünün yükseltgenmesi sonucu birbirlerine porfirin halkasının  $\beta$ , korol

halkasının mezo pozisyonlarından direkt bağlı hibrit bileşiğinin elde edilmesi amaçlandı (Şema 36).



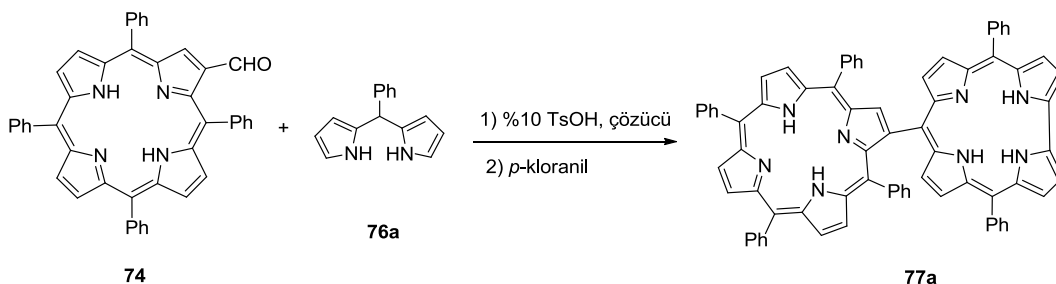
### Şema 36. Porphirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi

Tepkime koşullarının optimizasyonuna tepkime sıcaklığının araştırılması ile başlandı. İlk aşamada model tepkimede porfirine göre dört katı dipirolmetan kloroform içerisinde *p*-toluen sülfonik asit (TsOH) varlığında reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığı ve 40 °C de 48 saat sürdürülen tepkimeler neticesinde herhangi bir ürün oluşumu gözlenmedi (Çizelge 2, sıra 1-2). Tepkime sıcaklığı 60 °C ye yükseltildiğinde sentezi amaçlanan  $\beta$ -mezo pozisyonlarından bağlı porfirin-korol hibrit bileşiği %6 verimle elde edildi (Çizelge 2, sıra 3). Tepkime sıcaklığının artırılmasının ürün verimi üzerine bir etkisinin olmadığı gözlendikten sonra (Çizelge 2; sıra 3-4) bir sonraki aşamada çözücü optimizasyonuna geçildi.

Model tepkime korol sentezi için literatürde temel olarak kullanılan üç farklı çözücü (CHCl<sub>3</sub>, MeOH, Toluen) kullanılarak gerçekleştirildiğinde (Çizelge 2, sıra 3,5,6) en yüksek verim CHCl<sub>3</sub> ile elde edildi (Çizelge 2, sıra 3).

Porfirin bileşiklerinin sentezini, ürün dağılımını ve verimini etkileyen en önemli faktörlerden birisinin de reaktant oranı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (74) bileşiğiyle reaksiyona girecek dipirolmetan (76a) miktarı değiştirilerek ürün verimi üzerindeki etkisi araştırıldı (Çizelge 2, sıra 3,7-9). Dipirolmetan (76a) miktarı 2 kat kullanıldığında %1 olarak görülen verim, 4 kat dipirolmetan ile %6 ya, 6 kat dipirolmetan ile düşüğe olsa bir artış göstererek %7 verime ulaştı. Reaktif oranının daha fazla artırılması tepkime ortamında tanımlanamayan farklı ürünlerin oluşmasına neden olarak hibrit bileşiğinin verimini %4 e düşürmüştür (Çizelge 2, sıra 9).

**Çizelge 2.** Porfirin-Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezinde Tepkime Koşullarının Optimizasyonu



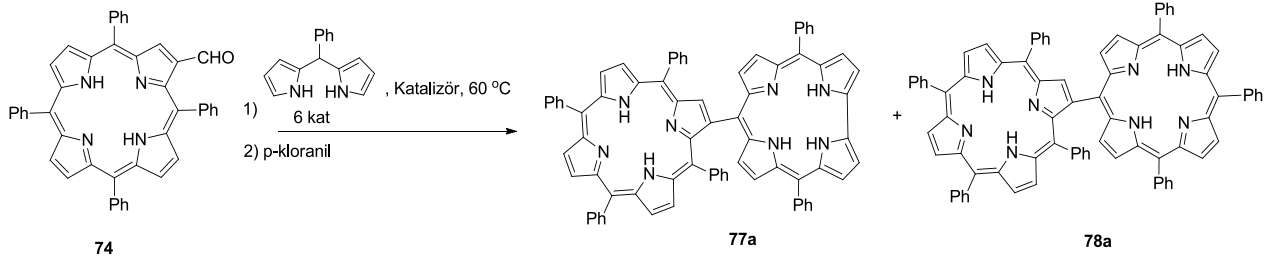
Sıra	74/76a Oranı	Çözücü	Sıcaklık	Tepkime süresi	Verim (%) <sup>a</sup>
1	1:4	CHCl <sub>3</sub>	o.s	48 sa.	-
2	1:4	CHCl <sub>3</sub>	40 °C	48 sa.	-
3	1:4	CHCl <sub>3</sub>	60 °C	24 sa.	6
4	1:4	CHCl <sub>3</sub>	80 °C	24 sa.	6
5	1:4	MeOH	60 °C	24 sa.	2
6	1:4	Toluen	60 °C	24 sa.	4
7	1:2	CHCl <sub>3</sub>	60 °C	24 sa.	1
8	1:6	CHCl <sub>3</sub>	60 °C	24 sa.	7
9	1:10	CHCl <sub>3</sub>	60 °C	24 sa.	4

<sup>a</sup> Kolon kromatografisi sonrasında izole edilen verim

Model tepkime üzerinde tepkime sıcaklığı, çözücü ve reaktant oranının optimizasyonundan sonra farklı katalizörler kullanılarak reaksiyon tekrarlandı (Çizelge 3). Kullanılan kil katalizörlerinden Montmorillonit K-10 ile ürün oluşumu gözlenmezken Montmorillonit KSF ile sadece %2 verim ile ürün elde edildi (Çizelge 3; sıra 1-2). Tepkime üzerinde kullanılan Lewis asit katalizörlerinden bakır triflat (Cu(OTf)<sub>2</sub>) ile %4 verimle ürün elde edilirken bor trifloro eterat (BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>) katalizörü ile ürün oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3; sıra 3-4). Tepkimede kullanılan reçine bazlı katalizör Amberlyst-15 ile de ürün verimi %3 üzerine çıkamamıştır (Çizelge 3; sıra 5). Düşük verimlerle ürün gözlenen tüm

katalizörlerde elde edilen porfirin-korol hibrit yapılarının yanında yan ürün tespit edilmemiştir. Model tepkimeyi yüksek verimle katalizleyen beş katalizör arasında (AgOTf, AlCl<sub>3</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>) (Çizelge 3; sıra 6-9) en yüksek verim InCl<sub>3</sub> kullanıldığında %19 dur. Bu katalizörler ile porfirin-korol hibrit bileşiklerinin yanısıra porfirin-porfirin ikili bileşiği **78a** da yan ürün olarak %2-4 verim aralığında elde edilmiştir.

### Çizelge 3. Porfirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezinde Katalizörün Etkisi



Sıra	Katalizör	Tepkime süresi	Verim (%) <sup>a</sup>	
			<u>77a</u>	<u>78a</u>
1	Mont. K-10 <sup>b</sup>	24 sa.	-	-
2	Mont. KSF <sup>b</sup>	24 sa.	2	-
3	Cu(OTf) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	24 sa.	4	-
4	BF <sub>3</sub> .OEt <sub>2</sub> <sup>d</sup>	24 sa.	-	-
5	Amberlyst-15 <sup>b</sup>	24 sa.	3	-
6	AgOTf <sup>c</sup>	24 sa.	17	3
7	AlCl <sub>3</sub> <sup>d</sup>	5 sa.	14	3
8	ZnBr <sub>2</sub> <sup>c</sup>	5 sa.	15	2
9	InCl <sub>3</sub> <sup>c</sup>	24 sa.	19	4
10	TsOH <sup>c</sup>	24 sa.	6	-

<sup>a</sup> Kolon kromatografisi sonrasında izole edilen verim

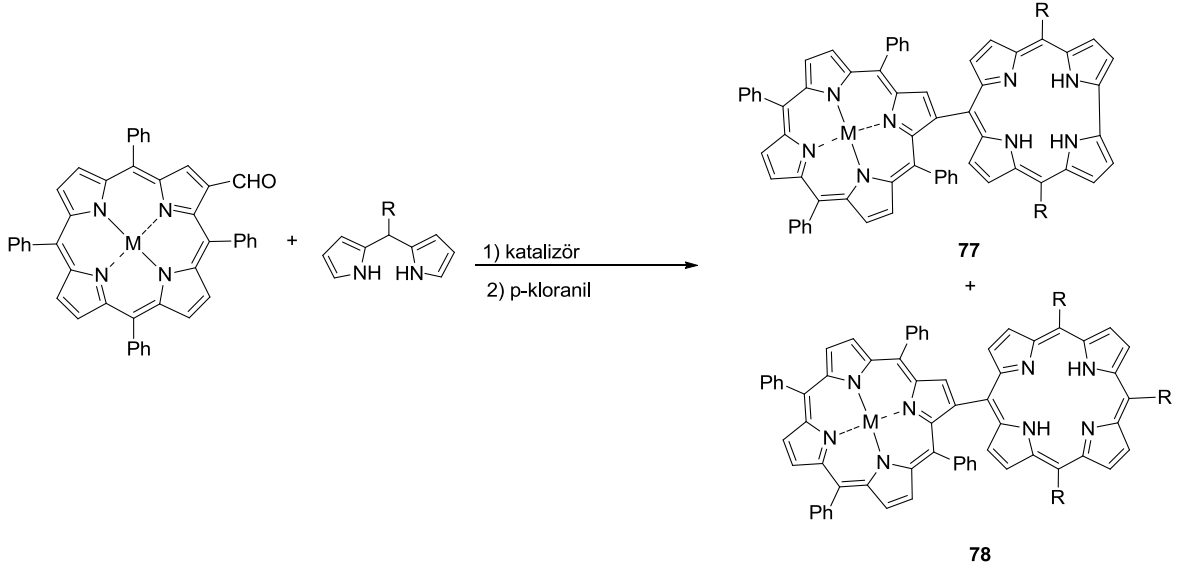
<sup>b</sup> Katalizör miktarı: 1 mmol reaktant/1 gram katalizör

<sup>c</sup> Katalizör miktarı: %10 mol

<sup>d</sup> Katalizör miktarı: %100 mol

Özellikle yan ürün oluşan tepkimelerin ürün saflaştırma işlemleri oluşan ana ürün **77a** ve yan ürün **78a** nın neredeyse aynı olan  $R_f$  değerleri nedeniyle oldukça güç ve çok basamaklı ayırma teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. İki bileşiğin saflaştırılması çeşitli çözücü sistemlerinde kolon kromatografisi denendikten sonra, ancak preparatif ince tabaka kromatografisi kullanılarak başarıldı.

Tepkime koşullarının optimizasyonunun ardından farklı dipirolmetan ve porfirin bileşikleri kullanılarak porfirin-korol hibrit türevlerinin elde edilmesi çalışmaları yürütüldü (Şema 37).



### Şema 37. Porfirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi

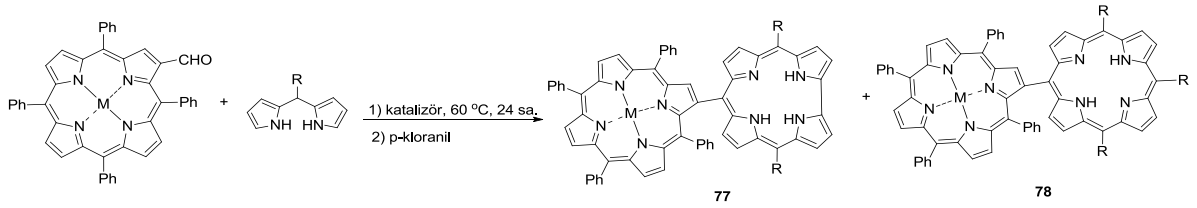
Bu amaçla öncelikle dipirolmetan bileşiği üzerinde bulunan *mezo* pozisyonuna elektron çeken ( $C_6F_5^-$  ve  $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ) ve elektron veren ( $p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ) gruplar bağlanarak ürün oluşumu incelendi. Elektron çeken pentaflorofenil grubu bağlı ürün **77b**  $\text{InCl}_3$  ile optimize edilen katalizörle tepkime vermeyince deney  $\text{AlCl}_3$  ile tekrar edildi ve %20 verimle **77b** bileşiği izole edildi (Çizelge 4; sıra 2-3). Nitro grubu bağlı ürün **77c** ise %16 verimle tepkime sonunda yan ürün gözlenmeksizin elde edildi (Çizelge 4; sıra 4). Dipirolmetan bileşiğinde bulunan fenil sübstitüentinin üzerine elektron veren metoksi grubu bağlandığında ürün oluşmadığı görüldü (Çizelge 4; sıra 5). Ürün oluşumu için gerçekleştirilen tüm çabalar (katalizör değişimi, sıcaklık değişimi) tepkime üzerine olumlu sonuç vermedi.

Hibrit bileşiklerinin sentezinde dipirolmetan üzerindeki sübstitüentlerin değiştirilmesinden sonra farklı metaloporfirinler kullanılarak yeni porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi (Çizelge 4, sıra 6-7). Bu doğrultuda 2-formil-



5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) bileşiğinin Cu ve Zn kompleksleri (**73** ve **75**), 5-fenildipirrolmetan (**76a**) ile tepkimeye sokuldu. Tepkime sonunda %19 verimle porfirin-Cu kompleksi içeren hibrit bileşiği **77e**, porfirin-Zn kompleksi içeren hibrit bileşiği **77f** ise %21 verimle elde edildi. Cu-kompleksi içeren hibrit bileşiği sentezinde yan ürün gözlenmezken, Zn-kompleksinde yaklaşık %2 verimle porfirin-porfirin yan ürünü **78f** gözlemlendi. **78f** Bileşiğinin R<sub>f</sub> değeri **77f** bileşiğiyle hemen hemen aynı olduğundan preparatif ince tabaka kromatografisi ile **77f** saf olarak izole edilirken **78f** bileşiği saflaştırılmadı.

#### Çizelge 4. Porfirin- Korol Hibrit Bileşiklerinin Sentezi

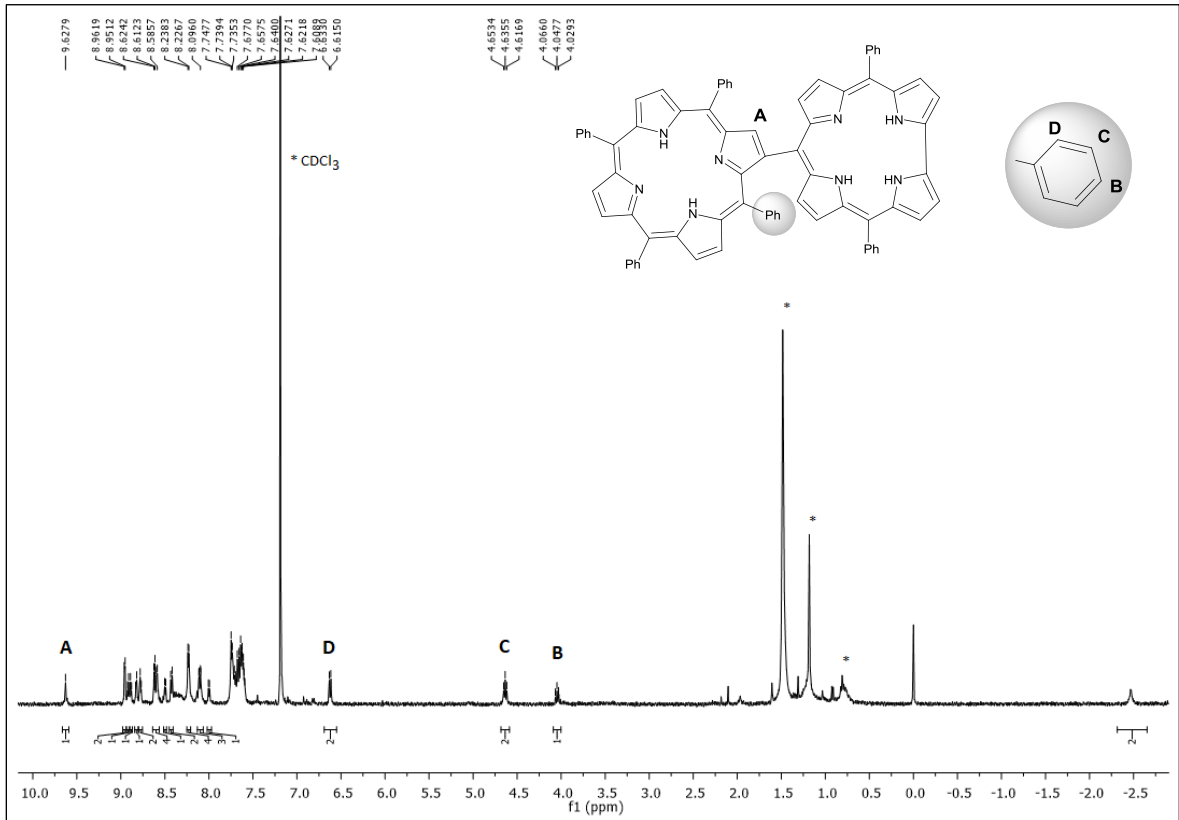


Sıra	M	Katalizör	R	Verim (%) <sup>a</sup>	
				<b>77</b>	<b>78</b>
1	H <sub>2</sub>	InCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	19 ( <b>77a</b> )	4
2	H <sub>2</sub>	InCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -	-	-
3	H <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -	20 ( <b>77b</b> )	-
4	H <sub>2</sub>	InCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	16 ( <b>77c</b> )	-
5	H <sub>2</sub>	InCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
6	Cu	InCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	19 ( <b>77e</b> )	-
7	Zn	InCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	21 ( <b>77f</b> )	2

<sup>a</sup> Kolon kromatografisi sonrasında izole edilen verim

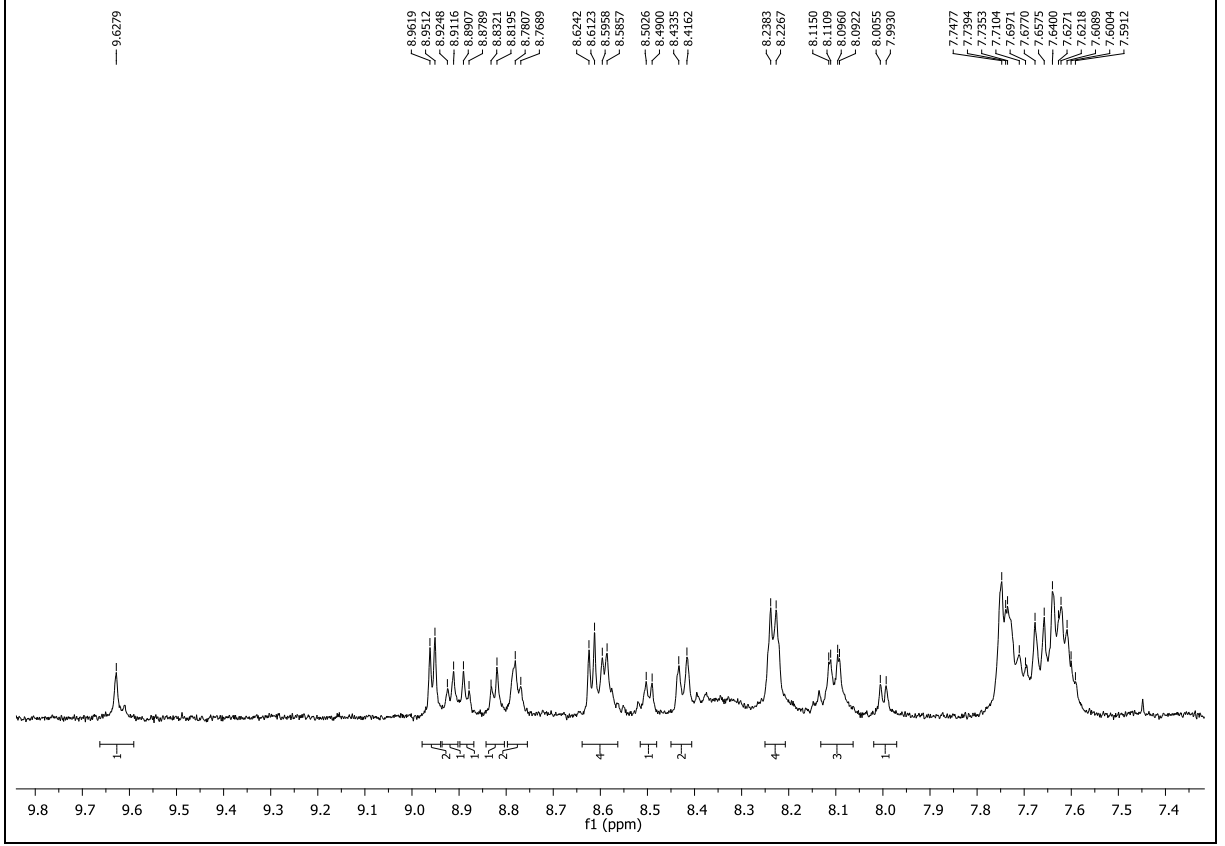
**77a** nolu hibrit bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 10 da ve 7-10 ppm aralığında genişletilmiş spektrumu Şekil 11 de verilmiştir. Molekül içerisinde bulunan iki makroaromatik halkaya ait halka içi N-H protonlarından porfirine ait N-H protonları beklendiği gibi makrohalkanın anizotropik etkisiyle oldukça yüksek alana kayarak -2.46 ppm de rezonansa girmektedir. Korol halkasına ait olan N-H

protonları ise spektrumda gözlenememiştir. Bu durum literatürde korol bileşiklerinin porfirinlere göre daha düşük simetriye sahip olması ve buna bağlı olarak daha fazla tautomerik yapı bulundurmaları neticesinde N-H protonlarının oldukça fazla genişlemesi ve çoğu zaman N-H protonlarının gözlenememesiyle açıklanmaktadır [22]. Yapı içerisinde porfirin ve korol halkalarının birbirine bağlandığı karbon atomuna, porfirin halkası üzerindeki komşu  $\beta$  protonu (**A**) spektrumda en düşük alanda sinyal vererek 9.63 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğe ait oldukça ilginç kimyasal kayma değerleri, porfirin halkasına bağlı fenil gruplarından sadece birisine ait protonlara aittir. Normalde 7-8 ppm aralığında beklenen 20 konumunda bağlı fenil halkasına ait proton sinyallerinin korol halkasının anizotropik etkisinden dolayı yüksek alana kaydığı gözlenmektedir [63]. Fenil halkasına para konumunda bağlı bir proton (**B**) 4.05 ppm ve meta konumunda bağlı iki proton (**C**) 4.64 ppm de üçlü sinyal verirken, orto protonları (**D**) ise 6.62 ppm de ikili sinyal halinde görülmektedir (Şekil 10).



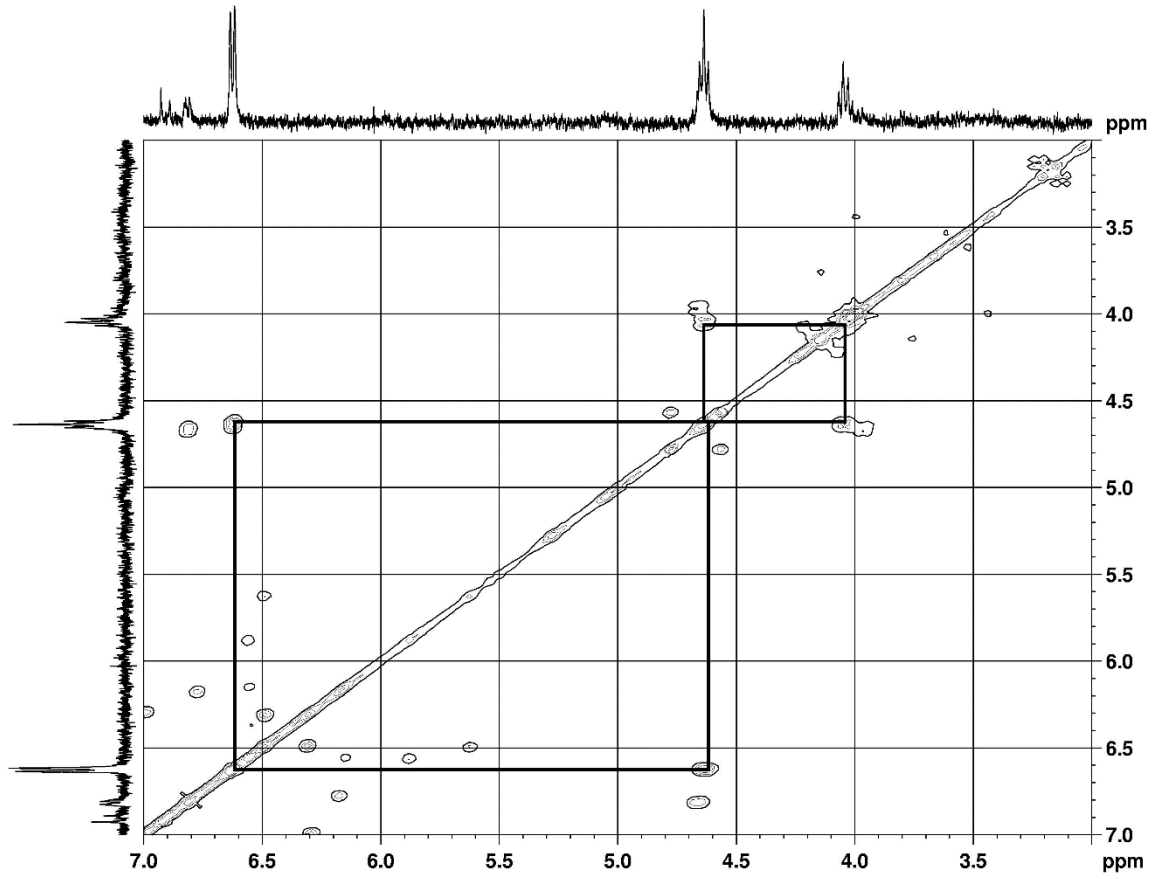
Şekil 10. 77a nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (\* Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)

**77a** bileşiğinin diğer fenil protonları ve A protonu hariç makrohalkalar üzerinde bulunan  $\beta$  protonları 7.5 – 9.00 aralığında görülmektedir (Şekil 11).



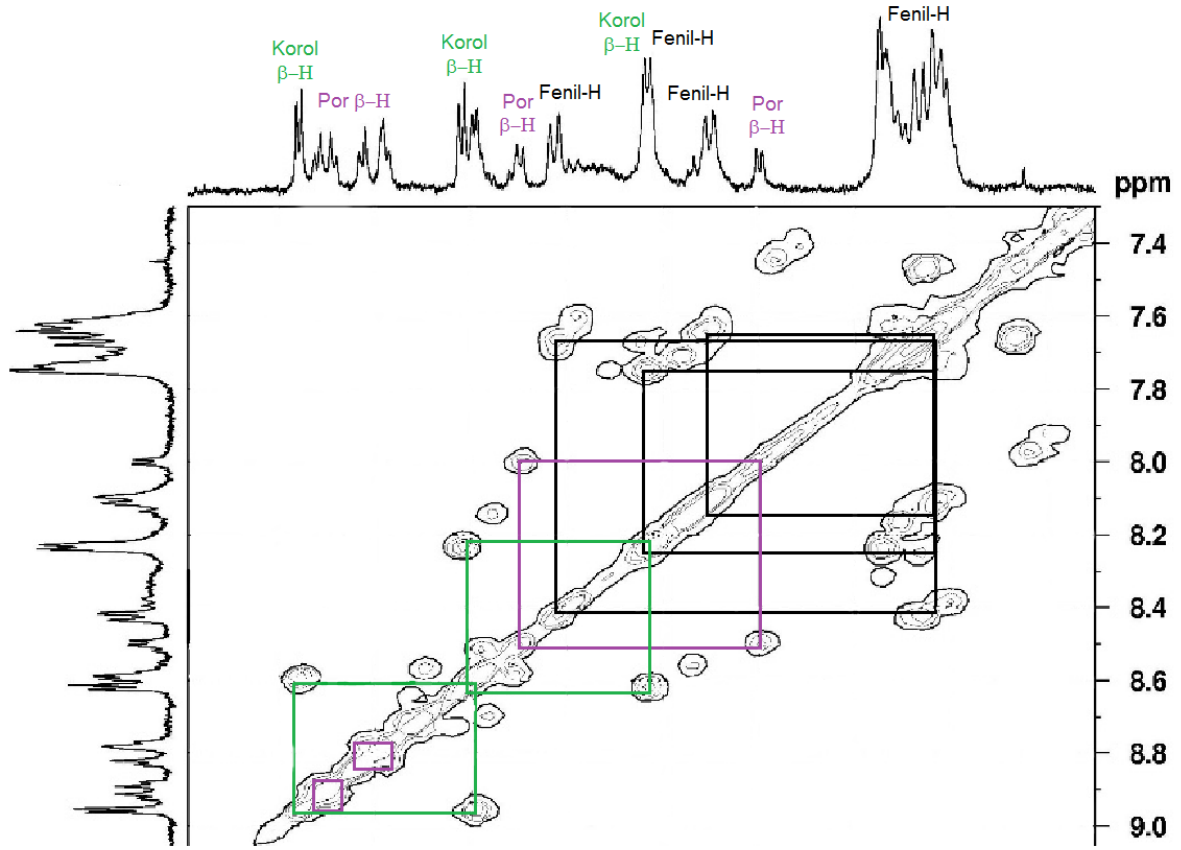
**Şekil 11.** **77a** Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (7.4 -9.8 ppm)

$^1\text{H}$  NMR spektrumunun da  $\beta$  ve aromatik protonların ayırımını sağlamak amacıyla **77a** hibrit bileşiğinin COSY spektrumu alınarak yapı daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şekil 47 (sayfa 96) da verilen bileşiğe ait genel COSY spektrumunda 9.63 ppm de görülen  $\beta$ - protonunun (**A**) beklendiği üzere herhangi bir korelasyona girmedeği gözlenmektedir. Şekil 12 de verilen 3-7 ppm aralığına ait COSY spektrumunda 4.64 ppm de görülen korolun etkisinde kalan fenile ait meta protonları 4.05 ppm ve 6.62 ppm de bulunan protonlar ile korelasyon vermektedir. 4.05 ppm de bir proton integral değerine sahip para protonu ve 6.62 de görülen iki proton integraline sahip sinyaller sadece 4.6 ppmdeki meta protonlarıyla korelasyona girmektedir.



**Şekil 12.** 77a Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu (3 -7 ppm)

Bileşik üzerinde bulunan diğer fenil ve  $\beta$  protonları 7.4-9.0 ppm aralığında sinyal vermektedir. Fenil ve  $\beta$  protonlarının ayrımı COSY spektrumunda gözlenen korelasyonlara göre belirlendi (Şekil 13). Spektrum üzerinde fenil protonlarının gözlemlendiği 7.5-7.8 ppm aralığında bulunan pik çoklukları ile korelasyona giren protonlar fenil protonu olarak tespit edildi. Diğer protonlar ise  $\beta$  protonları olarak tespit edilerek kendi aralarında da korelasyon verdikleri gözlemlendi. Porifin halkasına ait olan protonlar Şekil 13 de mor renk ile gösterilirken, korol makrohalkasına ait protonların korelasyonları yeşil renkli olarak verilmiştir.



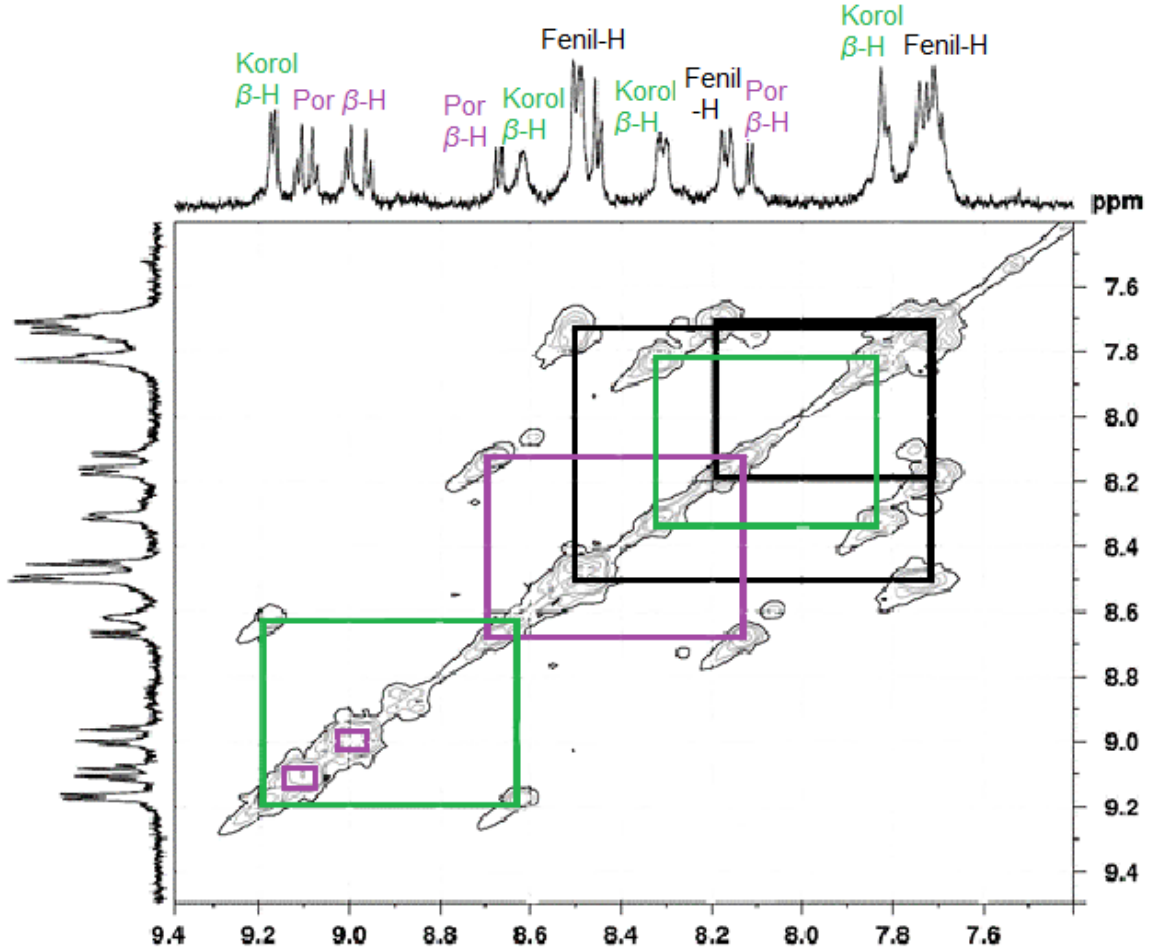
**Şekil 13.** **77a** Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu (7.4 -10 ppm)

Elde edilen diğer hibrit bileşiklerinin yapı tanımlaması **77a** bileşiğine benzer şekilde gerçekleştirildi. Bileşiklere ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR spektrumları ayrı ayrı incelendi.

**77b** Nolu hibrit bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 14 de ve 7.5-10 ppm aralığında genişletilmiş spektrumu Şekil 15 de verilmiştir. Molekül içerisinde bulunan iki makroaromatik halkadan porfirine ait N-H protonları beklendiği gibi oldukça yüksek alana kayarak -2.43 ppm de rezonansa girmektedir. Korol halkasına ait olan N-H protonları ise **77a** yapısı ile benzer sebeplerle spektrumda gözlenememiştir. Porfirin ve korol halkalarının birbirine bağlandığı karbon atomuna, porfirin halkası üzerindeki komşu  $\beta$  protonu (**A**) spektrumda en düşük alanda sinyal vererek 9.86 ppm'de gözlenmektedir. Porfirin halkasına bağlı dört fenil grubundan birine ait protonlar korolun etkisiyle beklenenden daha yüksek alanda rezonansa girerek, para konumunda bağlı bir proton (**B**) 3.93 ppm, meta konumunda bağlı protonlar (**C**) 4.56 ppm de üçlü sinyal verirken, orto protonları (**D**) ise 6.61 ppm de ikili sinyal halinde gözlenmektedir.

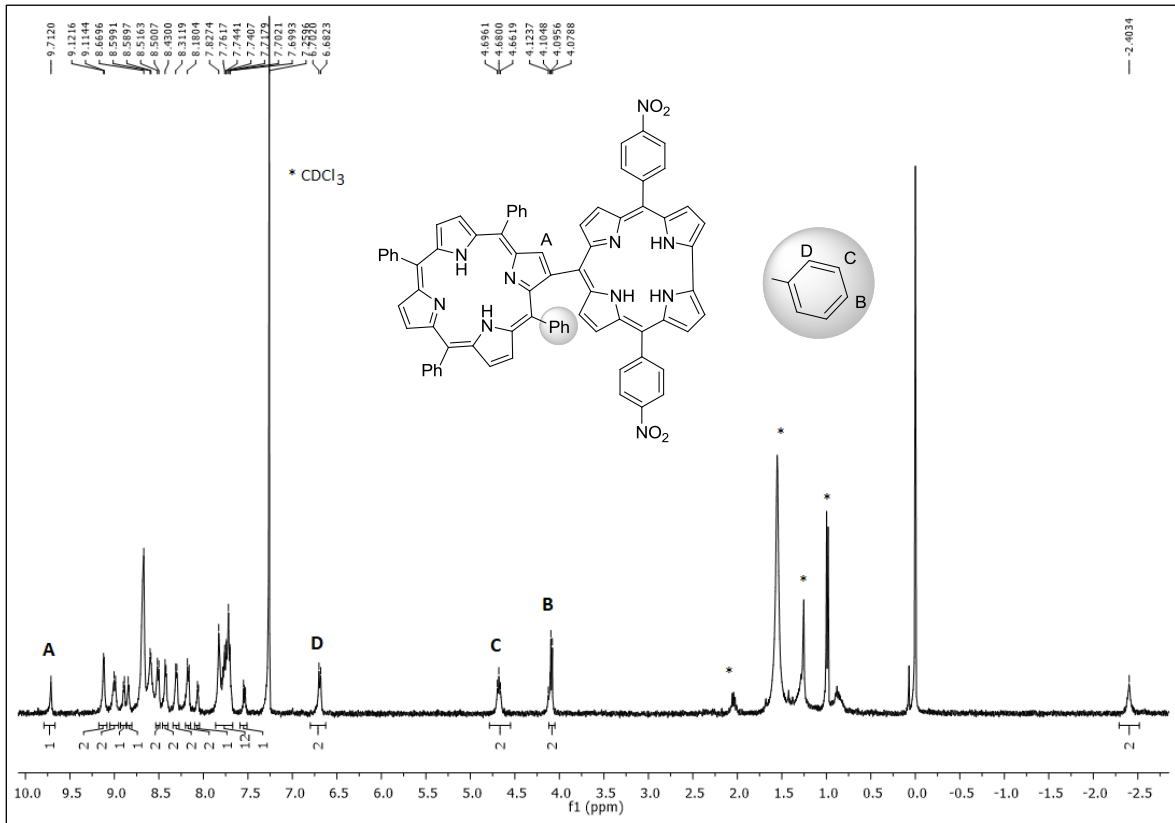


**77b** Hibrit bileşiğinin COSY spektrumu incelendiğinde ise Şekil 48 (sayfa 96) de verilen COSY spektrumunda 9.86 ppm de görülen  $\beta$ - protonu herhangi bir korelasyona girmemektedir. Spektrum üzerinde fenil protonlarının gözleendiği 7.6-7.8 ppm aralığında bulunan pik çoklukları ile korelasyona giren protonlar fenil protonu olarak belirlendi (Şekil 16, siyah renkli korelasyonlar). 8.11, 8.67, 8.96 , 9.00, 9.08 ve 9.11 ppm de gözlenen sinyallerin porfirin halkasına ait  $\beta$  protonlarına ait olduğu ve kendi aralarında korelasyona girdiği görülmektedir (Şekil 16, mor renkli korelasyonlar). Spektrumda görülen diğer protonlar ise korol halkasına ait  $\beta$  protonlarıdır ve kendi aralarındaki korelasyonları yeşil renkle gösterilmiştir.



**Şekil 16.** 77b Nolu bileşiğın  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu (7.4 -10 ppm)

Şekil 17'de verilen **77c** nolu hibrit bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ise porfirine ait N-H protonları -2.40 ppm de rezonansa girerken,  $\beta$  protonu (**A**) spektrumda en düşük alanda sinyal vererek 9.71 ppm'de gözlenmektedir. Korol halkasına ait olan N-H protonları ise spektrumda gözlenememiştir. Porfirin halkasına 20 konumunda bağlı fenil halkasına ait protonlar, korol halkasının etkisiyle yüksek alana kayarak para protonu (**B**) 4.07-4.14 ppm de, meta protonları (**C**) 4.68 ppm de ve orto protonları (**D**) ise 6.69 ppm de görülmektedir.

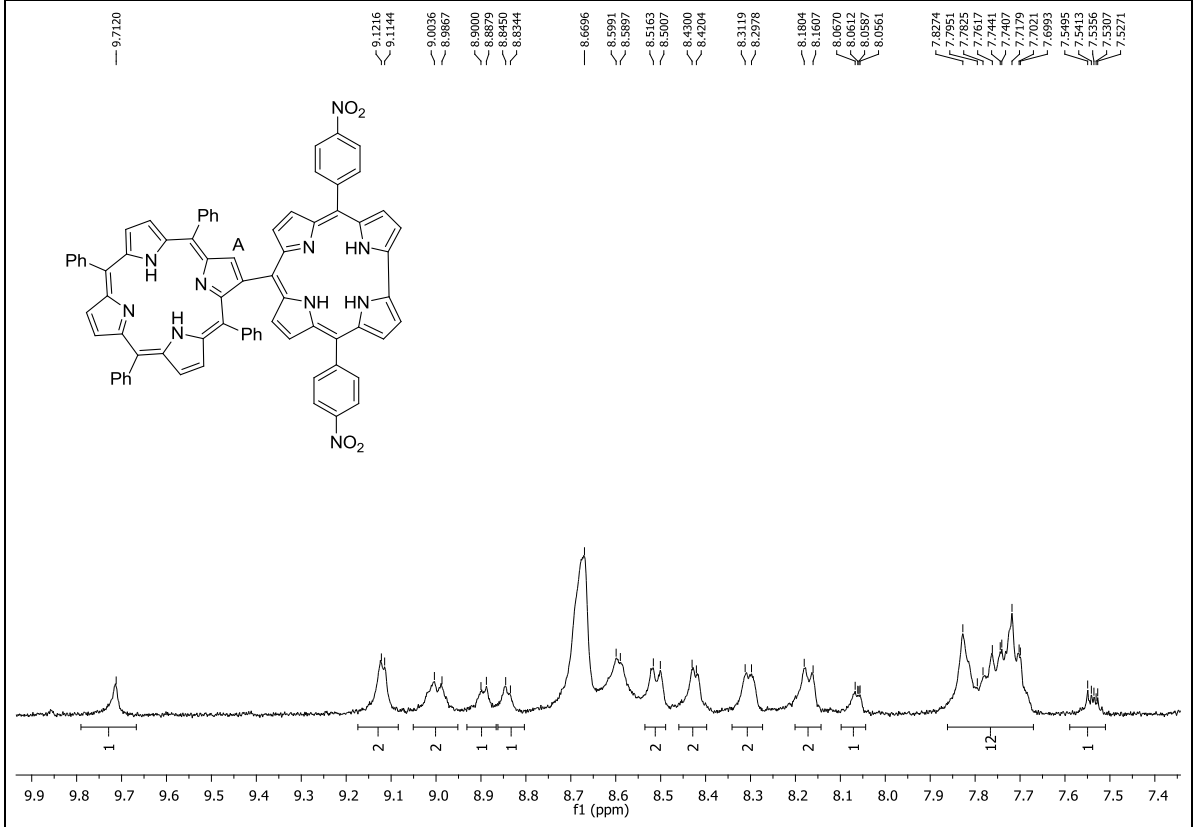


**Şekil 17.** **77c** Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( \* Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)

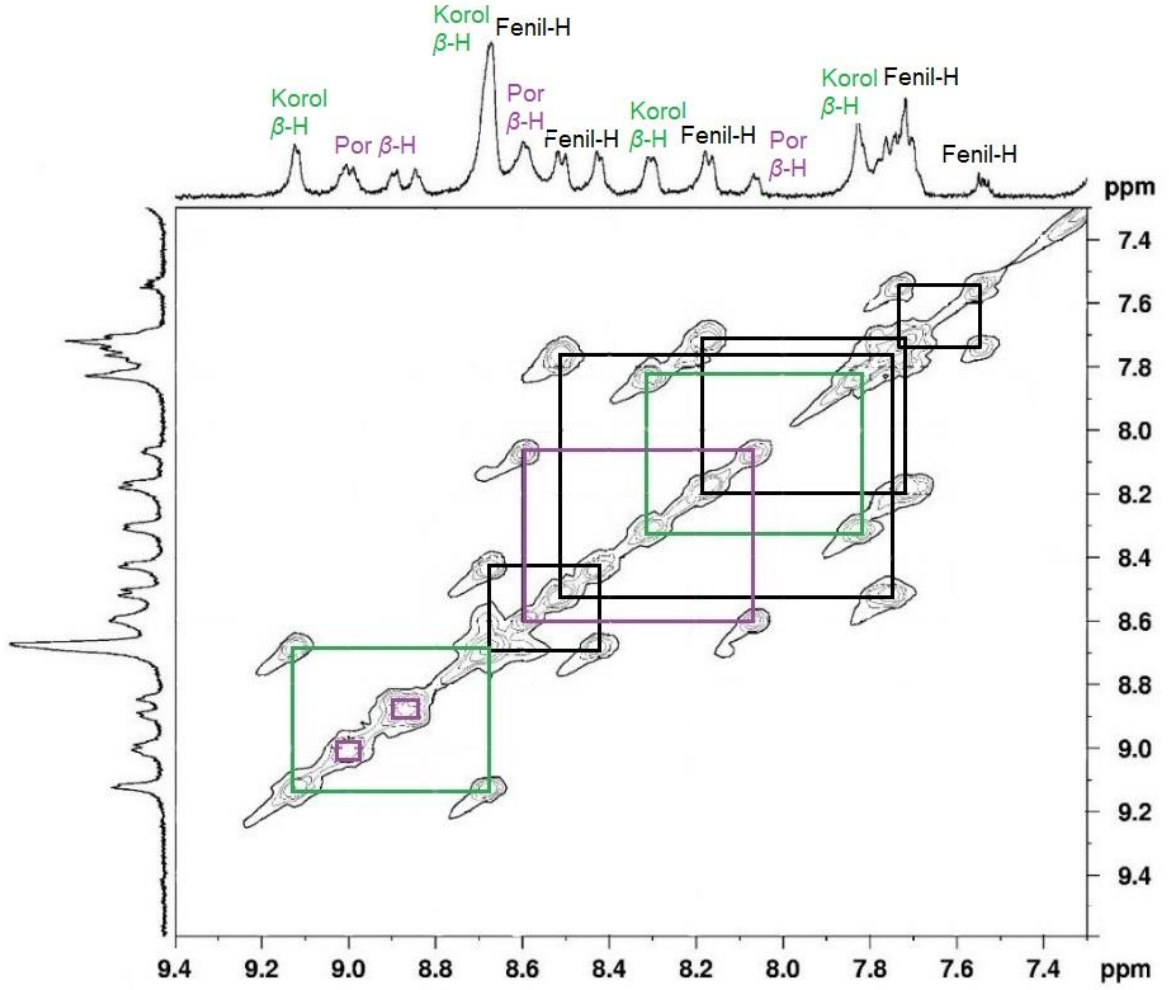
Bileşik üzerinde bulunan diğer fenil ve  $\beta$  protonları 7.5-9.2 ppm aralığında sinyal vermektedir (Şekil 18). Fenil ve  $\beta$  protonlarının ayrımı tek başına  $^1\text{H}$  NMR ile tespit edilemeyeceğinden bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR spektrumu alındı. Bileşiğe ait COSY spektrumu Şekil 49, sayfa 97 incelendiğinde 9.71 ppm de görülen  $\beta$ -protonunun beklendiği üzere herhangi bir korelasyona girmediği görüldü. Şekil 19 de verilen 7.4-9.4 ppm aralığında genişletilmiş COSY spektrumunda birbirleriyle korelasyona giren 9.09-9.16 ppm aralığında görülen pik çokluğu ve 8.56-8.73 ppm aralığında görülen çokluğunun korol makrohalkasına ait protonlar olduğu tespit



edildi. Korol halkasına ait diğer dört proton ise 8.27-8.33 ppm aralığında ve 7.67-7.86 ppm aralığındaki pik çokluğu içerisinde bulunan iki proton olarak tanımlanmıştır (Şekil 19, yeşil renkli korelasyonlar). Porphirin makrohalkasına ait protonlar ise Şekil 19 de verilen mor renkli korelasyonlarla gösterilmiş olup diğer hibrit bileşiklerinin sinyalleri ile uyum göstermektedir.

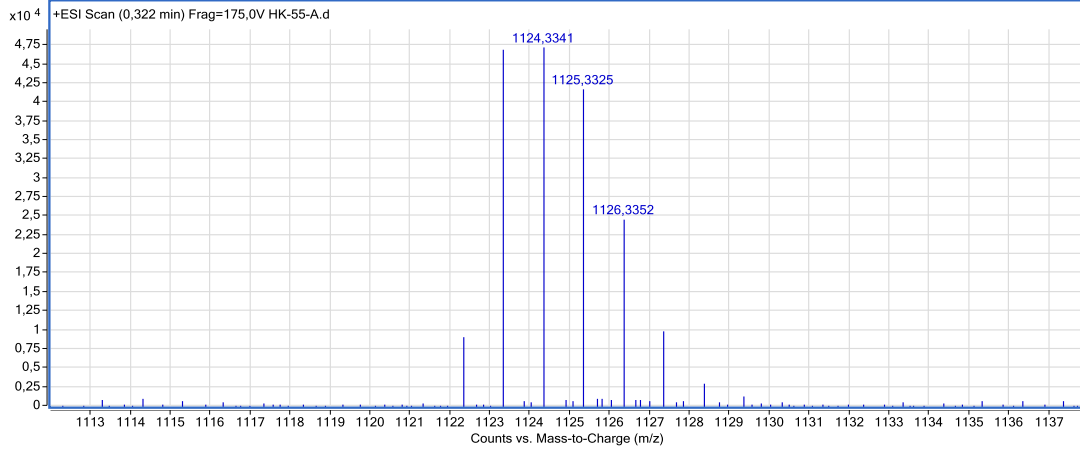


Şekil 18. 77c Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (7.4- 9.9 ppm)



**Şekil 19.** 77c Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu (7.4 -10 ppm) )

**77e** Nolu bileşik paramanyetik bakır iyonu içerdiğinden yapıya dair  $^1\text{H}$  NMR spektrumu kaydedilemedi. Bu nedenle yapı tanımlaması yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu (HRMS) alınarak gerçekleştirildi.  $\text{C}_{75}\text{H}_{48}\text{CuN}_8$  m/z [M]= 1123.3298 (hesaplanan), [M]= 1123.3341 (bulunan) (Şekil 20).

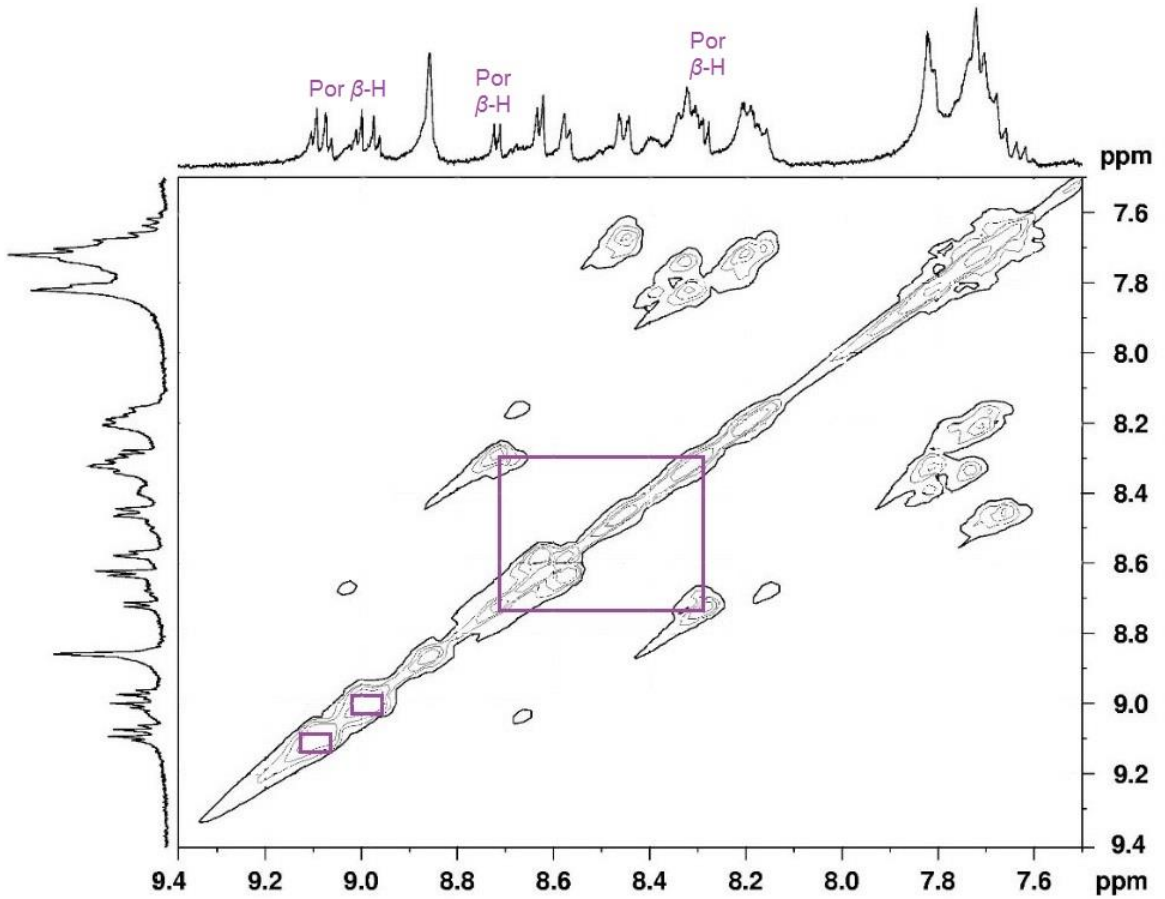


**Şekil 20.** 77e Nolu bileşiğin HRMS spektrumu

Sentezlenen hibrit bileşiklerinin çinko kompleksi olan **77f** nolu bileşiğe ait Şekil 21’de verilen <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde beklendiği gibi yaklaşık -(2.3-2.4) aralığında rezonansa giren porfirine ait N-H protonunun gözlenmediği bununla birlikte -2.79 ppm de korol halkasına ait N-H protonlarının rezonansa girdiği görüldü. Porphirin halkası üzerindeki β protonu (**A**) spektrumda en düşük alanda sinyal vererek 9.83 ppm’de gözlendi. Yine diğer hibrit bileşikleriyle uyumlu olarak 20 konumunda bağlı fenil halkasına ait proton sinyallerinin yüksek alana kaydı gözlenerek, (**B**) 4.00 ppm, (**C**) 4.71 ppm ve (**D**) 6.88 ppm de sinyaller tespit edildi.



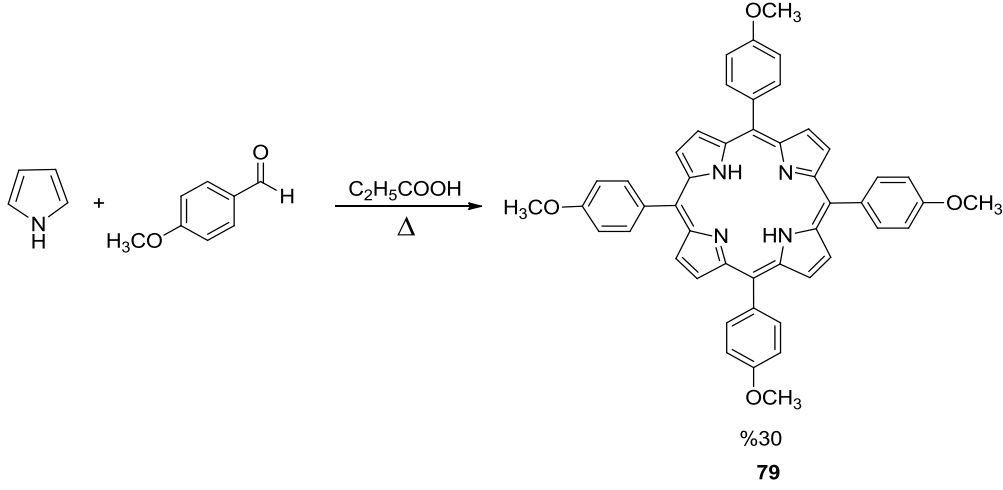
Hibrit bileşiğine ait COSY spektrumu alınarak yapı daha ayrıntılı olarak incelendi. Bileşiğe ait COSY spektrumunda (Şekil 50, sayfa 97) 9.83 ppm de görülen  $\beta$  protonu herhangi bir korelasyona girmemektedir. Şekil 24 de verilen 7.5-9.5 ppm aralığına ait COSY spektrumu incelendiğinde ise 8.30 ve 8.71 ppm de sinyal veren protonların kendi aralarında korelasyona girdikleri, ayrıca 8.97-9.10 de sinyal veren 4 protonunda kendi aralarında etkileşime girdikleri gözlenerek porfirin halkasına ait  $\beta$  protonları oldukları tespit edildi ( Şekil 23). Yapıdaki diğer protonlar korol halkasına ait  $\beta$  ve fenil protonlarıdır. Bu protonların integral değerleri yapıda bulunan proton sayısı ile uyumlu iken protonların konumlarının tespit edilmesi mevcut spektrum ile mümkün olmamıştır.



**Şekil 23.** 77f Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu (7.6 -10 ppm)

Porfirin-korol hibrit bileşiklerinin elde edilmesi çalışmalarında korol makrohalkası üzerinde bulunan fenil gruplarında elektron veren metoksi sübstitüentinin tepkime üzerine olumsuz etkisinin gözlenmesi nedeniyle, aynı sübstitüentin porfirin halkası üzerinde bulunması durumunda tepkimenin nasıl etkileneceği çalışmanın gelinen

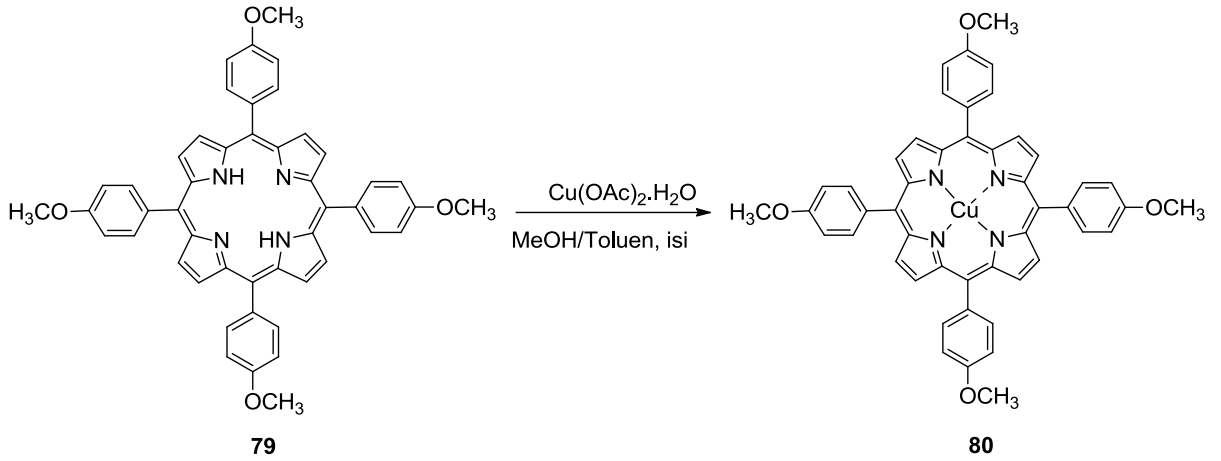
noktasında araştırıldı. Bu amaçla öncelikle pirol ile *p*-anisaldehit propiyonik asit içerisinde tepkimeye sokularak 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (**79**) bileşiği %30 verimle elde edildi (Şema 38) [62].



**Şema 38.** 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (**79**) Sentezi [62]

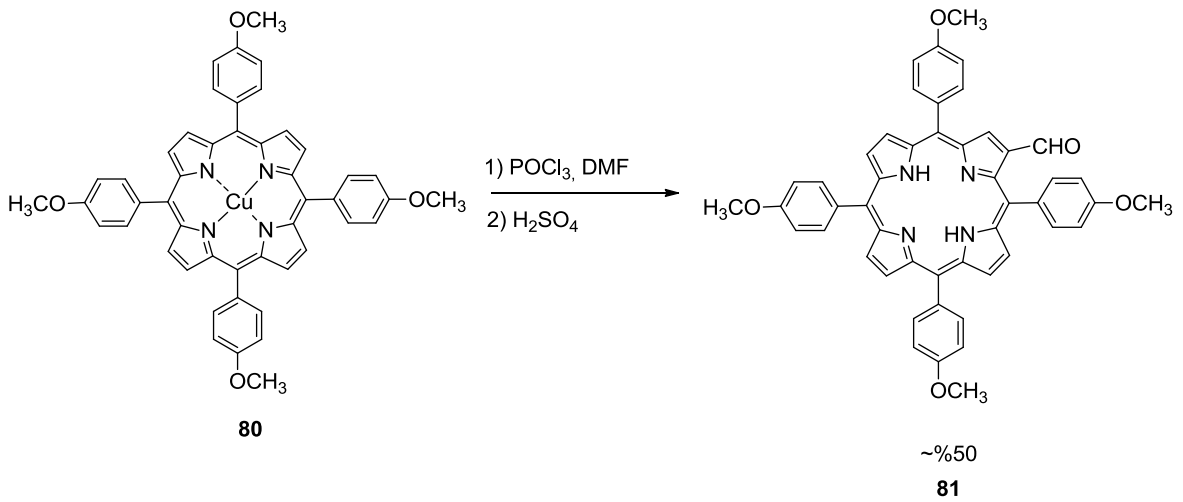
Bileşiğe ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Şekil 51-52, sayfa 98) [62]. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirin'e (**79**) ait Şekil 47, sayfa 95 de verilen  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda makrohalka içerisindeki N-H protonlarına ait pik -2.83 ppm de geniş tekli sinyal halinde görülmektedir. Makrohalka üzerindeki özdeş sekiz adet  $\beta$ -protonlarının 8.79 ppm de sinyal verdiği, fenil halkalarına ait sekizer protonun ise 7.22 ve 7.94 ppm de ikili pikler halinde sinyal verdiği gözlenmektedir. Yapıda fenil sübstitüentinde bulunan metoksi gruplarına ait özdeş on iki proton ise 4.03 ppm de tekli olarak sinyal vermektedir.

Elde edilen porfirin bileşiği formillenebilmesi amacıyla Cu kompleksine dönüştürüldü ve elde edilen **80** nolu bileşik saflaştırılmadan bir sonraki basamakta kullanıldı (Şema 39).



**Şema 39.** 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfirinato bakır-(II) (**80**) Sentezi

Sentezlenen **80** nolu porfirin-bakır kompleksi formilleme tepkimesine sokulduktan sonra aynı tepkime ortamında kuvvetli asit varlığında metali uzaklaştırılarak **81** nolu 2-formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin yaklaşık % 50 verimle elde edildi (Şema 40).

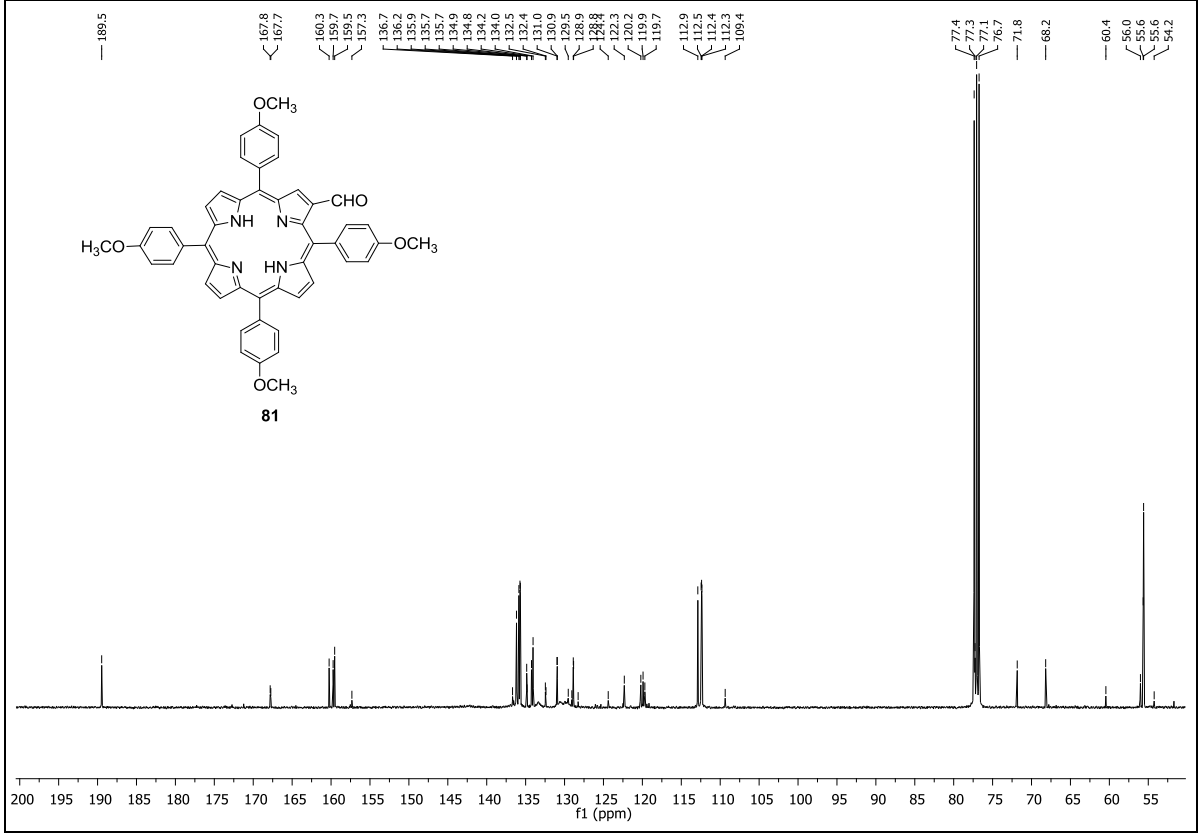


**Şema 40.** 2-Formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (**81**) Sentezi

Literatürde daha önce örneği bulunmayan 2-Formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (**81**) bileşiğinin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapıldı. Bileşiğe ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Şekil 26 ve 27'da verilmiştir. Bileşiğe ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Şekil 24) incelendiğinde spektrumun en yüksek alanında makrohalkaya ait halka içi N-H protonları -2.52 ppm de sinyal vermektedir.

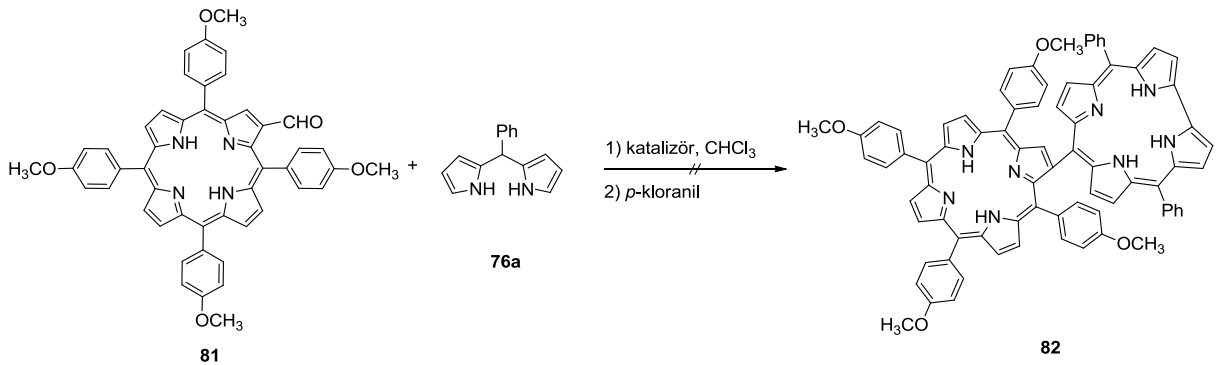






**Şekil 25.** 81 Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Metoksi grubu içeren porfirin-korol hibrit bileşiğinin sentez çalışması 2-formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (**81**) ile 5-fenil dipirolmetan (**76a**) bileşiğinin daha önce optimize edilen tepkime koşulları kullanılarak incelenmiştir (Şema 41).



**Şema 41.** Metoksi süstitüenti içeren hibrit bileşiğinin sentez çalışması

Ancak yapılan çalışmalar sonucunda porfirin bileşiğinde bulunan fenil süstitüentinin üzerine elektron veren metoksi grubu bağlandığında istenilen ürünün oluşmadığı, başlangıç maddesi olan aldehitin büyük oranda reaksiyon

ortamında tepkimeye girmeden kaldığı yapılan ince tabaka kromatografisi çalışmaları ile gözlemlendi. Tepkimenin gerçekleşebilmesi için belirlenen optimum şartlar dışında farklı katalizörler ve tepkime koşulları denense de tepkime sonunda sentezi amaçlanan **82** nolu bileşik elde edilemedi.

### **5.3. Sentezlenen Hibrit Bileşiklerinin (77a-f) Bazı Fotofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi**

#### **5.3.1. Absorpsiyon Spektrumları**

Aromatik yapıda 18  $\pi$  elektronuna sahip porfirinler, UV/GB bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Porfirin bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları temelde iki bölgeye ayrılabilir. Bunlardan biri 380-500 nm aralığına karşılık gelen Soret veya B bandı, ikinci uyarılmış düzeye geçişe aittir. Kuvvetli gözlenen Soret bandının yanı sıra ikinci bölgede 500-800 nm aralığında daha düşük şiddette birinci düzey geçişlerine ait Q bantları bulunmaktadır. Q bantlarının sayıları porfirin bileşiklerine bağlı olan gruplara göre değişkenlik göstermektedir.

Sentezi gerçekleştirilen hibrit bileşiklerinin çözünürlüklerinin çok düşük olması nedeniyle, en iyi çözündükleri çözücü olan kloroform kullanılarak ve 300-900 nm aralığında çalışılarak absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Hibrit bileşiklerinin molar absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) hesaplanırken öncelikle bileşiklere ait 5 farklı derişimde çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltilere ait absorpsiyon spektrumları alındı. Bileşiklerin molar absorpsiyon katsayılarını yüksek doğrulukla hesaplamak amacıyla, her bir örneğin ölçülen absorpsiyon maksimumu için, absorbans değerlerine karşı derişim değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun eğiminden molar absorpsiyon katsayıları hesaplandı. Sentezlenen hibrit bileşiklerine ait maksimum absorpsiyon dalgaboyları ve molar absorpsiyon katsayıları Çizelge 5'de verilmiştir.

### 5.3.2. Floresans Spektrumları ve Floresans Kuantum Verimlerinin Hesaplanması

Hibrit bileşiklerinin floresans spektrumları kloroform çözeltileri 420 nm da uyarılarak kaydedildi. Floresans kuantum verimleri literatürde de sıklıkla başvuru olan karşılaştırmalı yöntem ile hesaplandı. Referans maddesi olarak 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (TPP) ( $\Phi=0.11$ , toluen), toluen ( $\eta=1.496$ ) alındı. Hibrit bileşiklerinin kloroform ( $\eta=1.445$ ) içerisinde beş farklı derişimde çözeltileri hazırlandı ve çözeltilerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları ( $\lambda_{uy}= 420$  nm) kaydedildi. Tümleşik floresans integrallerine karşı absorbans verileri grafiğe geçirilerek elde edilen eğimler aşağıdaki formülde kullanıldı ve kuantum verim hesabı yapıldı.

---

$$\Phi_x = \Phi_{st} [eğim_x / eğim_{st}] \times [\eta_x^2 / \eta_{st}^2]$$

---

$\Phi_{st}$ = Standart maddenin floresans kuantum verimi

eğim<sub>x</sub>= Bilinmeyen maddeye ait grafik doğru eğimi

eğim<sub>st</sub>= Standart maddeye ait grafik doğru eğimi

$\eta_x$ = Bilinmeyen maddenin çözündüğü çözücünün kırılma indisi

$\eta_{st}$ = Standart maddenin çözündüğü çözücünün kırılma indisi

### 5.3.3. Floresans Yaşam Sürelerinin Hesaplanması

Floresans yaşam ömürleri 390 nm dalga boyuna sahip ışık kaynağı kullanılarak HORIBA Jobin Yvon NanoLED cihazı ile ölçüldü. Analizler prompt ve decay ölçümleri şeklinde gerçekleştirilirken, prompt ölçümünde LUDOX AS 40 kolloidal silika kullanıldı. Işık kaynağından kaynaklanan decay ölçümünü sıfırlamak için prompt ölçümü yapıldı. Decay ölçümünde emisyon dalga boyu 630 nm olarak seçildi ve LUDOX çözeltileri deiyonize su içerisinde, örnekler kloroform içerisinde hazırlandı. Prompt ve decay ölçümlerinde alfa değeri yaklaşık % 2.0 olacak şekilde örnek konsantrasyonları ayarlandı. Sonuçlar DAS6 analiz programı kullanılarak hesaplandı.

Sentezlenen hibrit bileşiklerine ait floresans kuantum verimleri, floresans yaşam ömürleri ve Stokes kayma değerleri Çizelge 8'de verilmiştir.

**Çizelge 5.** Sentezlenen Hibrit Bileşiklerine Ait Fotofiziksel Özellikler

Sıra	Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>	$\Phi$ <sup>c</sup>	$\tau/\text{ns}$ <sup>d</sup>	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
1	77a	421(5.35), 520(4.34), 552(4.08), 595(4.03), 652(3.92)	664,723	0.10	7.4	277
2	77b	420(5.21), 443(5.07), 521(4.32), 554(4.10), 591(4.06), 646(3.86)	663,717	0.27	5.4	397
3	77c	421(4.94), 518(4.08), 596(3.90), 662(3.81)	692	0.04	8.5	655
4	77e	418(4.65), 438(4.47), 542(3.68), 656(2.94)	-	-	-	-
5	77f	421(4.57), 442(4.46), 524(3.49), 553(3.64), 657(2.98)	663,728	0.41	7.8	138

<sup>a</sup>Absorpsiyon spektrumları  $\text{CHCl}_3$  içerisinde alınmıştır.

<sup>b</sup>Floresans spektrumları  $\text{CHCl}_3$  içerisinde 420 nm de uyarılarak alınmıştır.

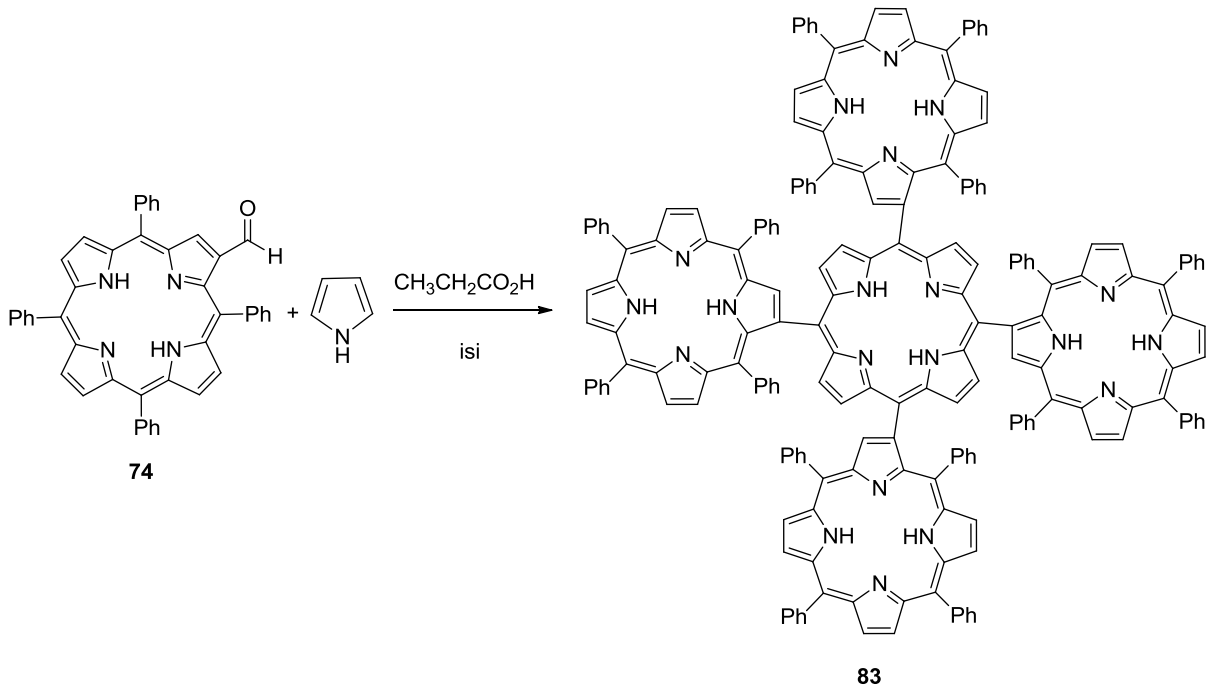
<sup>c</sup>Kuantum verimleri TPP ( $\Phi=0.11$ , toluen) standart madde alınarak hesaplanmıştır.

<sup>d</sup> Floresans yaşam ömürleri  $\text{CHCl}_3$  içerisinde 390 nm de uyarılarak tespit edilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen hibrit bileşiklerine ait fotofiziksel özellikler literatürde bu tür bileşikler için elde edilen veriler ile örtüşmektedir. Literatürde 0.10-0.16 aralığında elde edilen kuantum verimleri [44,56] sentezi gerçekleştirilen **77b** nolu elektron çekici grup ( $\text{C}_6\text{F}_5^-$ ) bağlı bileşikte 0.27 değerinde (Çizelge 5, sıra 2), **77f** nolu çinko kompleksi ile de 0.41 değerinde (Çizelge 5, sıra 5) gözlenerek literatür verimlerinin üzerinde değerler kaydedilmiştir.

#### 5.4. mezo ve $\beta$ - Pozisyonlarından birbirine bağı ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezi

Tez çalışmasının ikinci kısmında çoklu porfirin-porfirin yapılarının sentezi için çalışmalar yürütüldü. Bu kapsamda başlangıç maddesi olarak çalışmanın ilk kısmında sentezlenen formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin pirol ile verdikleri reaksiyon sonucu oluşabilecek yeni porfirin oligomerleri üzerine çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla beşli oligoporfirin **83** sentezi için 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) bileşiği ile pirolün propiyonik asit içerisindeki Adler-Longo tepkime koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonu incelendi (Şema 42).

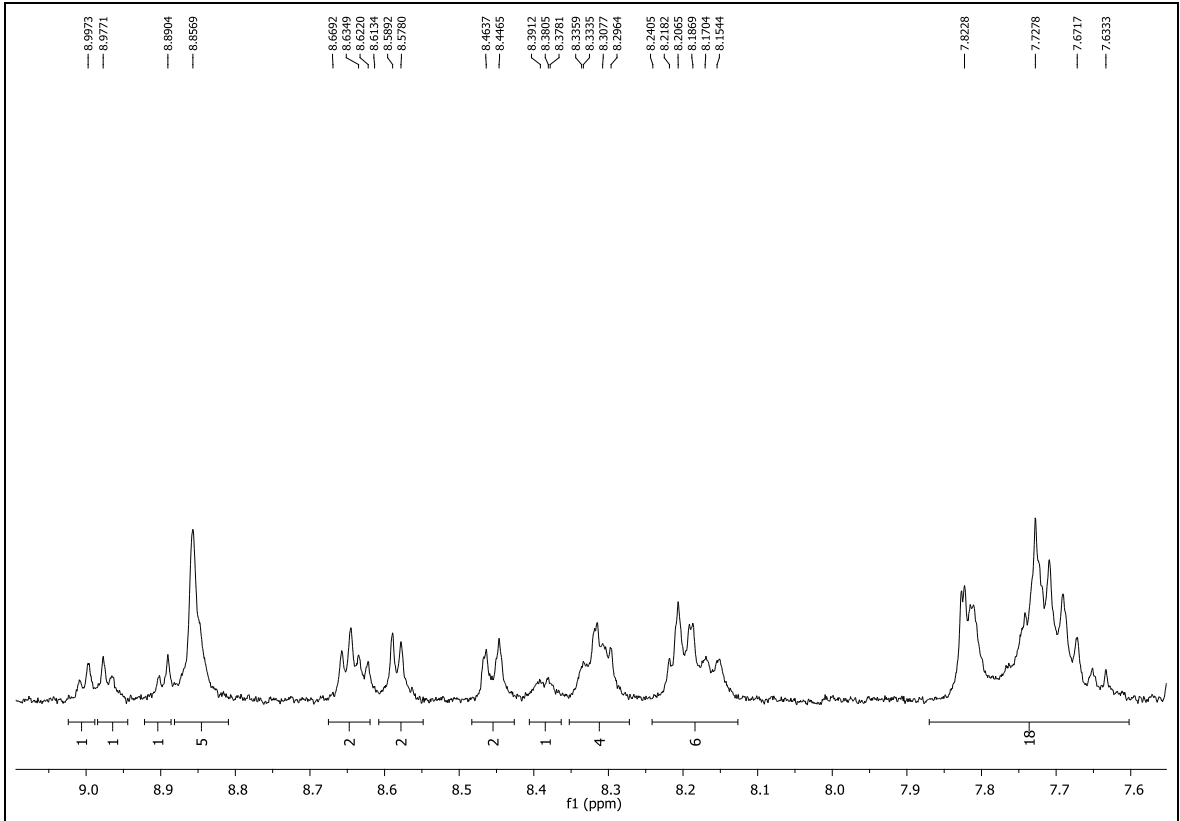


#### Şema 42. Oligomerik porfirin bileşiklerinin sentezi

Eşit stokiometrik oranlarda pirol ve aldehit ile  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen ilk tepkimenin ince tabaka kromatografisi ile takip edilmesi sonucunda ürün oluşmadığı gözlemlendi. Tepkimeye porfirin bileşiğinin üç katı kadar pirol ilave edildiği durumda ise beş saat sonunda gözlenen ürün spotunun kolon kromatografisi sonucu saflaştırılması ile beklenen **83** nolu beşli oligoporfirin yapısının yerine beklenmeyen  $\beta$ -mezo konumlarından bağı ikili porfirin bileşiğinin **78a** oluştuğu gözlemlendi (Şema 43).



Yapıda bulunan diğer protonlar 7.60-9.10 ppm aralığında sinyal vermektedir (Şekil 27). 8.14-8.23 ppm de gözlenen altı integral değerine ait pik çokluğu içerisinde bir proton ve 8.58- 9.00 aralığında gözlenen sinyallerin tamamı  $\beta$  protonlarına aittir. 7.62-8.47 ppm aralığında görülen diğer pikler ise fenil halkasına ait aromatik protonlardır. **78a** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR verileri literatürle karşılaştırıldığında, uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür [63].



**Şekil 27.** **78a** Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (7.6- 9.1 ppm)

Elde edilen  $\beta$ -mezo ikili porfirin yapısının karakterizasyonundan sonra, Şema 43 de verilen reaksiyon model alınarak optimizasyon çalışmaları yapıldı. Tepkime koşullarının optimizasyonuna tepkime sıcaklığının araştırılması ile başlandı. İlk aşamada model tepkimede porfirin üç katı pirol ile propiyonik asit içerisinde oda koşullarında reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığı ve 100 °C de 12 saat sürdürülen tepkimeler neticesinde herhangi bir ürün oluşumu gözlenmedi (Çizelge 6; sıra 1-2). Tepkime sıcaklığı 150 °C ye yükseltildiğinde sentezi amaçlanan  $\beta$ -mezo pozisyonlarından bağlı porfirin-porfirin hibrit bileşiği %9 verimle elde edildi (Çizelge 6; sıra 3). Tepkime sıcaklığının daha fazla artırılmasının ürün verimi üzerine bir

etkisinin olmadığı gözlemlendikten sonra (Çizelge 6; sıra 3-4) ürün dağılımını ve verimini etkileyen en önemli faktörlerden birisi olan reaktant oranı incelemek amacıyla pirol miktarı değiştirilerek ürün verimi üzerindeki etkisi araştırıldı. Pirol miktarı eşit oranda kullanıldığında ürün gözlenmezken, 3 kat pirol ile %9, 5 kat pirol ile %13 verime ulaşıldı (Çizelge 6; sıra 3,5,6). Reaktif oranının daha fazla artırılması tepkime ortamında tanımlanamayan farklı ürünlerin oluşmasına neden olarak oligomer bileşiğinin verimini düşürmüştür (Çizelge 6; sıra 7-8).

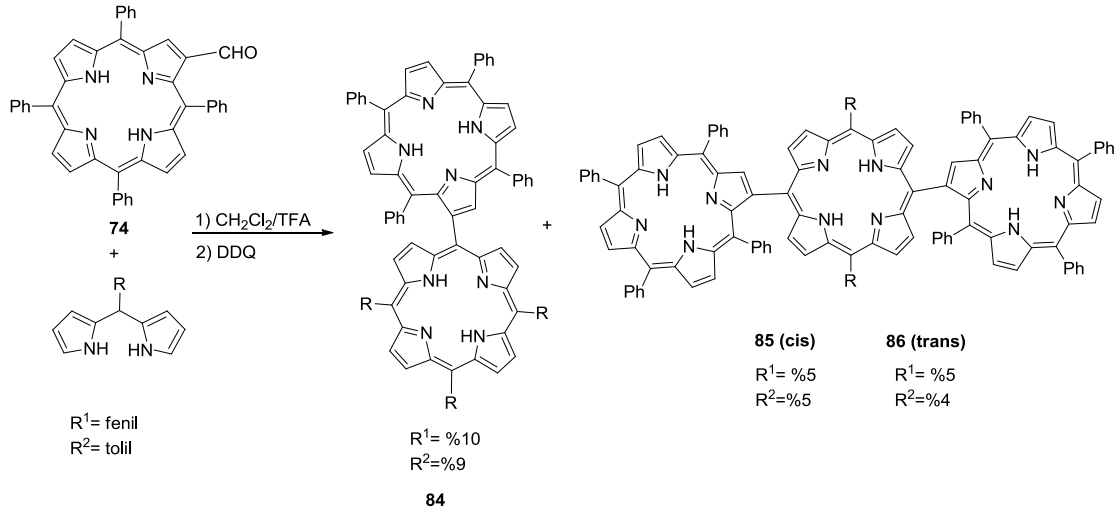
**Çizelge 6.** Porfirin-Porfirin Oligomer Bileşiklerinin Sentezinde Sıcaklığın Etkisi

Sıra	74/Pirol Oranı	Sıcaklık	Tepkime süresi (saat)	Verim (%) <sup>a</sup>
1	1:3	o.s	12	-
2	1:3	100 °C	12	-
3	1:3	150 °C	5	9
4	1:3	200 °C	5	9
5	1:1	150 °C	5	-
6	1:5	150 °C	5	13
7	1:7	150 °C	5	7
8	1:10	150 °C	5	4

<sup>a</sup> İnce tabaka kromatografisi sonrasında izole edilen verim

Birbirlerine  $\beta$ -mezo konumlarından direkt bağlı porfirin-porfirin ikili bileşiklerin sentezine yönelik literatürde üç çalışma mevcuttur. Bunlardan ilki 2004 yılında Senge ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [66]. Çalışma da 2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirin (**74**) bileşiği mezo süstitüye dipirolmetan bileşikleriyle tepkimeye sokularak asit katalizörlüğünde kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan ara ürün DDQ ile yükseltgenerek ikili **84** ve üçlü yapılar **85**, **86** elde edilmiştir (Şema 44).

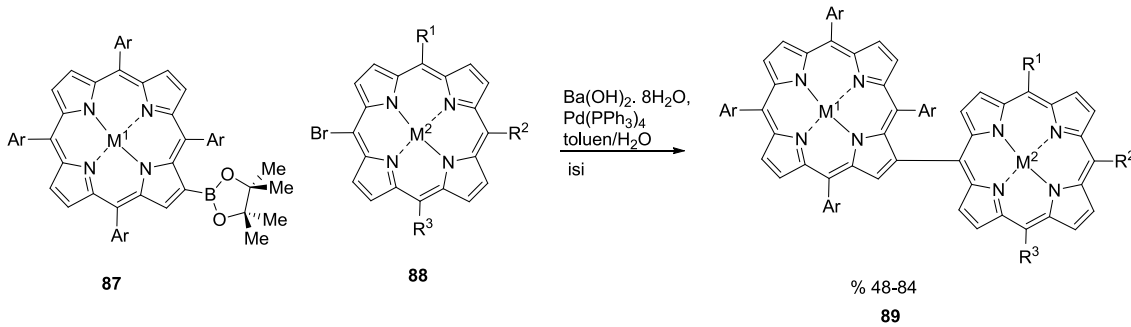




**Şema 44.**  $\beta$ -mezo Konumlarından bağlı ikili ve üçlü porfirin bileşiklerinin sentezi [66]

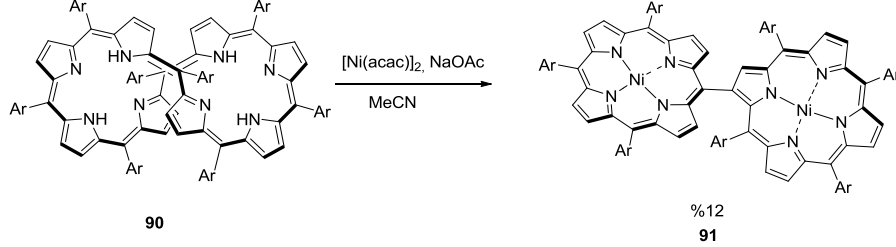
Tez kapsamında gerçekleştirilen bu yeni sentez yöntemi ile, Senge ve grubunun çalışmasına kıyasla reaksiyon ortamında yan ürün olarak oluşan ve birbirinden kromatografik yöntemlerle ayırımı güç üçlü oligoporfirin bileşikleri gözlenmemiştir. Ayrıca tez kapsamında gerçekleştirilen çalışma ile  $\beta$ -formil tetraaril porfirinlerden çıkmış olmasına rağmen dipirolmetan sentezine gerek duyulmaksızın daha yüksek verimle ikili porfirin-porfirin bileşiği elde edilmiştir.

2009 yılında Senge ve grubu,  $\beta$ -boril 5,10,15,20-tetraarilporfirin **87** bileşikleri ile 5,10,15- konumlarında sübstitüent bulunan porfirin bileşikleri **88** arasında Suzuki kenetlenme tepkimesi gerçekleştirerek ikili porfirin bileşiklerini elde etmişlerdir (Şema 45) [63]. Oldukça çok sayıda basamak içermesi ve gerek boril bağlı porfirin başlangıç maddesinin gerekse sadece bir mezo pozisyonunda brom içeren porfirin bileşiğinin sentezinde ve saflaştırılmasında bulunan zorluklar bu yöntemin kısıtlayıcı tarafını oluşturmaktadır.



**Şema 45.** Suzuki kenetlenme tepkimesi ile  $\beta$ -mezo ikili porfirin bileşiklerinin sentezi [63]

2011 yılında Osuka ve grubu yaptıkları çalışmada oktafirin yapısının nikel ile metallenmesi ile oluşan yeniden düzenlenme tepkimesini incelemiştir (Şema 46) [67]. Çalışma sonucunda **90** nolu oktafirin yapısının halka kırılması sonucu farklı düzenlenme ürünlerinin yanısıra,  $\beta$ -mezo ikili porfirin yapısı **91** %12 verimle elde edilmiştir.

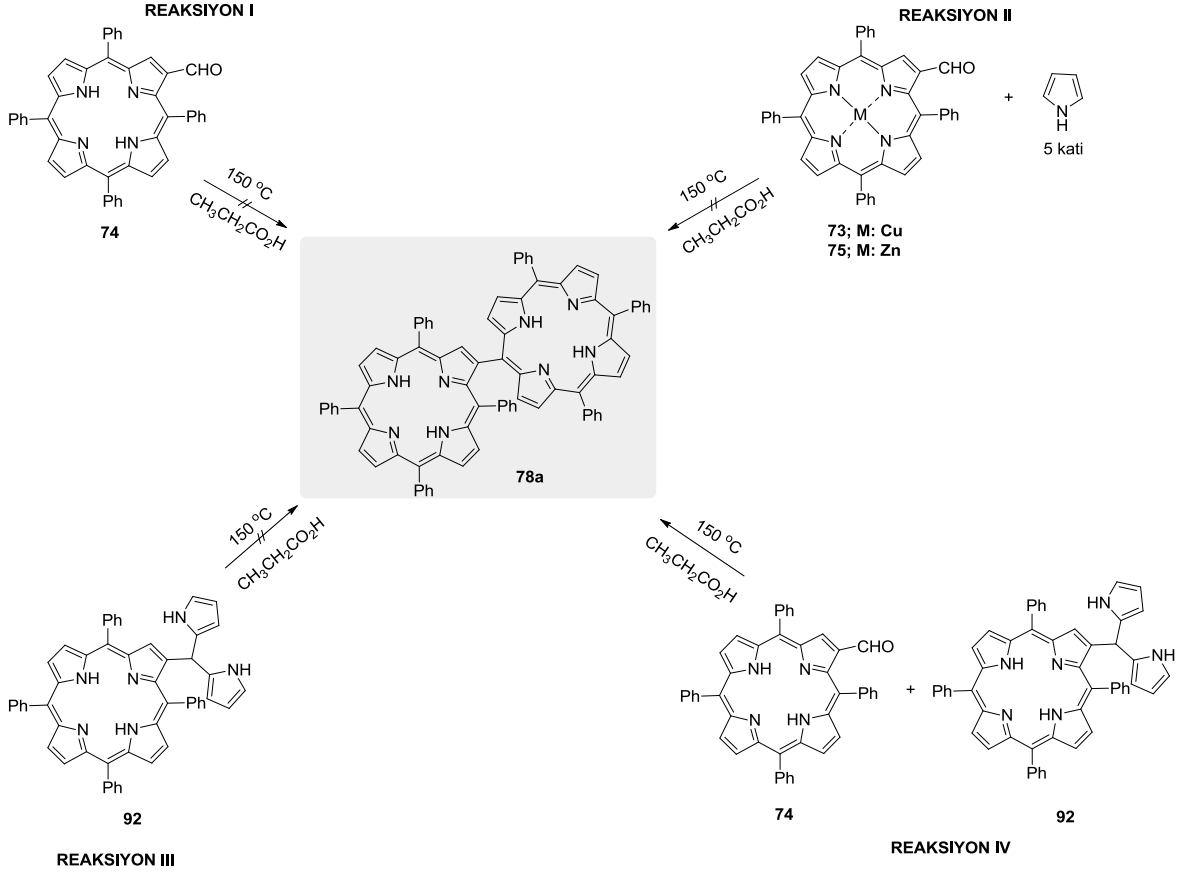


**Şema 46.** Oktafirin yapısının yeniden düzenlenmesi ile  $\beta$ -mezo ikili porfirin-porfirin bileşiğinin sentezi [67]

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların bir sonraki adımında sentezlenen ikili porfirin-porfirin bileşiğinin tepkime ortamında hangi yolu izleyerek oluştuğunu anlayabilmek adına mekanizma çalışmaları yürütüldü. İlk aşamada ürün oluşumuna reaksiyon ortamındaki pirolün etkisi model tepkimenin pirolsüz 150 °C'de gerçekleştirilmesi ile incelendi. Tepkime sonunda herhangi bir ürünün oluşmadığı, başlangıç maddesi olan **74** nolu bileşiğin tepkime ortamında kararlılığını koruyarak kaldığı tespit edildi (Şema 47, Reaksiyon I). Ürün oluşumunda tepkime ortamında bulunan pirolün etkisinin tespitinin ardından, model tepkimede serbest porfirinlere göre kararlılığı daha yüksek olan formil grubu içeren metaloporfirinler (**73** ve **75**) kullanılarak başlangıç maddesi olan porfirin bileşiğinin kararlılığının etkisi incelendi. Şema 47, Reaksiyon II de belirtilen tepkime sonucunda ürün gözlenmemesi sonucu ikili porfirin-porfirin ürününün oluşumuna formil grubu içeren porfirin başlangıç bileşiklerinin kararlılığının artmasının olumsuz yönde etki ettiği tespit edildi.

Ürün oluşumunun mekanizması üzerine yapılan çalışmaların ikinci aşamasında tepkime ortamından alınan numuneler kütle analizine tabi tutuldu ve tepkime ortamında başlangıç maddesi olan **74** nolu bileşiğe pirol katılması sonucu oluşan **92** nolu mezo konumunda  $\beta$ -tetrafenil porfinil içeren dipirolmetan bileşiğinin varlığı tespit edildi. Bu nedenle öncelikle **92** nolu bu ara ürün sentezlenerek, reaksiyon III te (Şema 47) propiyonik asit içerisinde 150 °C de bozunma tepkimesi ve reaksiyon IV te (Şema 47) başlangıç maddesi olan **74** nolu bileşik ile yine aynı sıcaklıkta

tepkimesi incelendi. **92** nolu bileşiğin bozunması sonucu **78a** nolu ürünün oluşmadığı gözlenirken (Şema 47, Reaksiyon III), reaksiyon IV neticesinde **78a** nolu bileşik %5 verimle elde edildi.

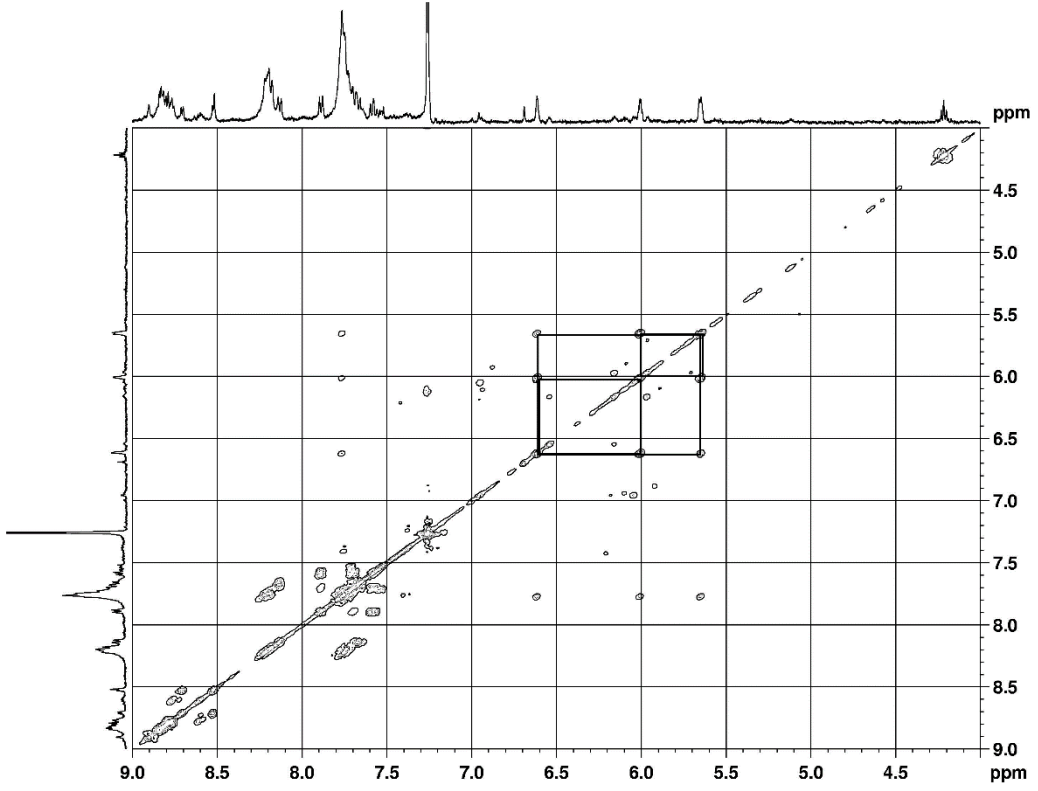


### Şema 47. İkili porfirin-porfirin sentezine yönelik mekanizma çalışmaları

Şema 47 de gösterilen dört tepkimenin sonucunda, ikili porfirin-porfirin bileşiklerinin, tepkime ortamında oluşan **92** nolu dipirolmetan ara ürününün bozunması sonucu oluşan parçalanma ürünleri ile **74** nolu başlangıç maddesinin tepkimesi ile oluştuğu sonucuna varıldı.

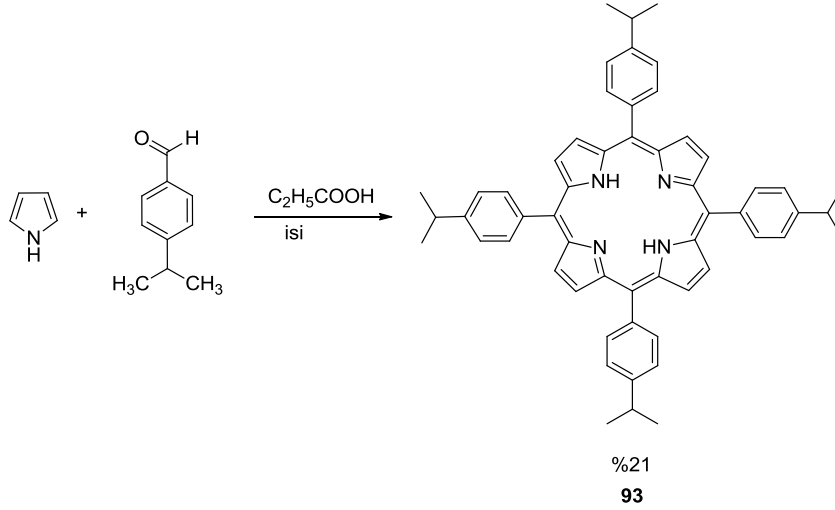
**92** nolu dipirolmetan bileşiği, **74** nolu aldehit ile pirolün fazlasının (40 katı) TFA katalizöründe 3 saatlik tepkimesi sonucu %70 verimle elde edildi (Şema 48).





**Şekil 29.** 92 Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY Spektrumu (4-9 ppm aralığı)

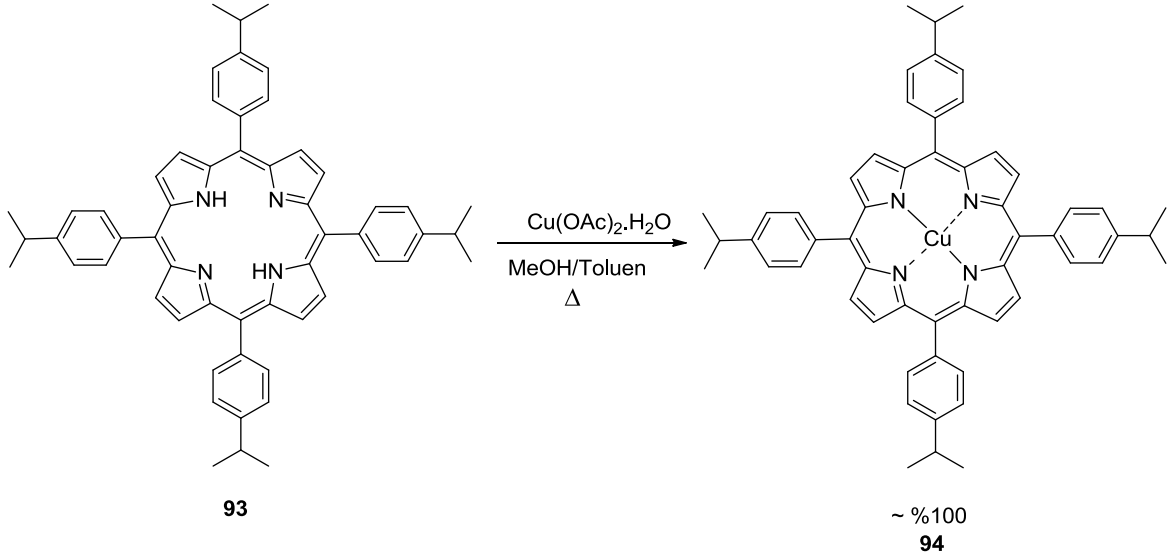
İkili porfirin-porfirin bileşiklerinin sentezine bir başka örnek oluşturmak üzere porfirin halkası üzerindeki sübstitüent değiştirilerek tepkimenin tekrar edilebilir olduğu gösterilmeye çalışıldı. Bu amaçla *p*-izopropil benzaldehit ile pirol reaksiyona sokularak **93** nolu 5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenilporfirin (TIPP) bileşiği %21 verimle sentezlendi (Şema 49) [24].



#### Şema 49. TIPP bileşiğinin sentezi

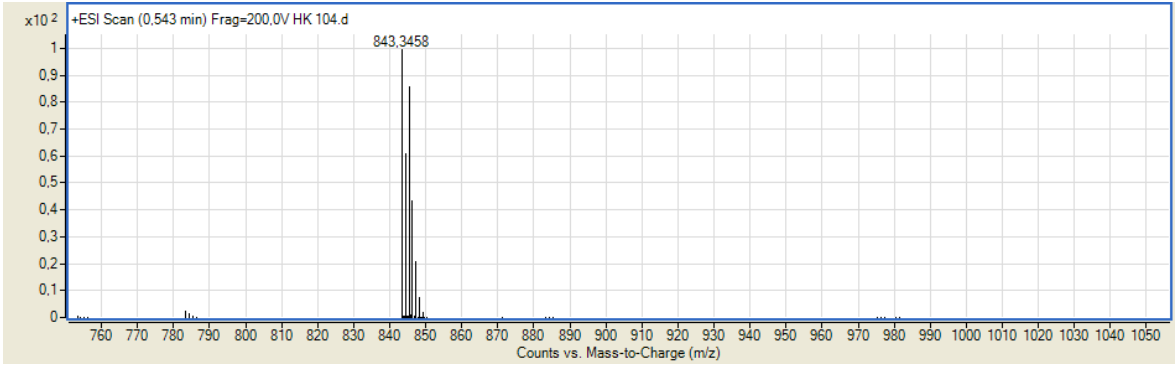
5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenilporfirin (**93**) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları literatür datasıyla uyumludur ve spektrumlar Şekil 53-54 , sayfa 99 da verilmiştir. Bileşiğe ait  $^1\text{H}$  NMR incelendiğinde  $-(2.71-2.76)$  ppm aralığında görülen iki integral değerine sahip protonlar porfirin halkası içerisinde kalan N-H protonlarıdır. Yapıda bulunan yirmi dört metil protonu 1.53-1.55 ppm aralığında pik çokluğu olarak görülmektedir. Fenil sübstitüentine bağlı özdeş dört C-H protonu 3.24-3.28 ppm aralığında pik çokluğu olarak gözlenirken piroller üzerinde bulunan özdeş sekiz  $\beta$ - protonları 8.84 ppm de tekli sinyal vermektedir. Fenil halkası üzerinde bulunan sekizer protonlar 7.60 ve 8.13 ppm de tekli sinyal olarak görülmektedir [64].

Elde edilen 5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenilporfirin (**93**) bileşiği bir sonraki basamakta  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  ile tepkimeye sokularak kantitatif verimle 5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenil porfirinato bakır(II) bileşiği (**94**) elde edildi (Şema 50).



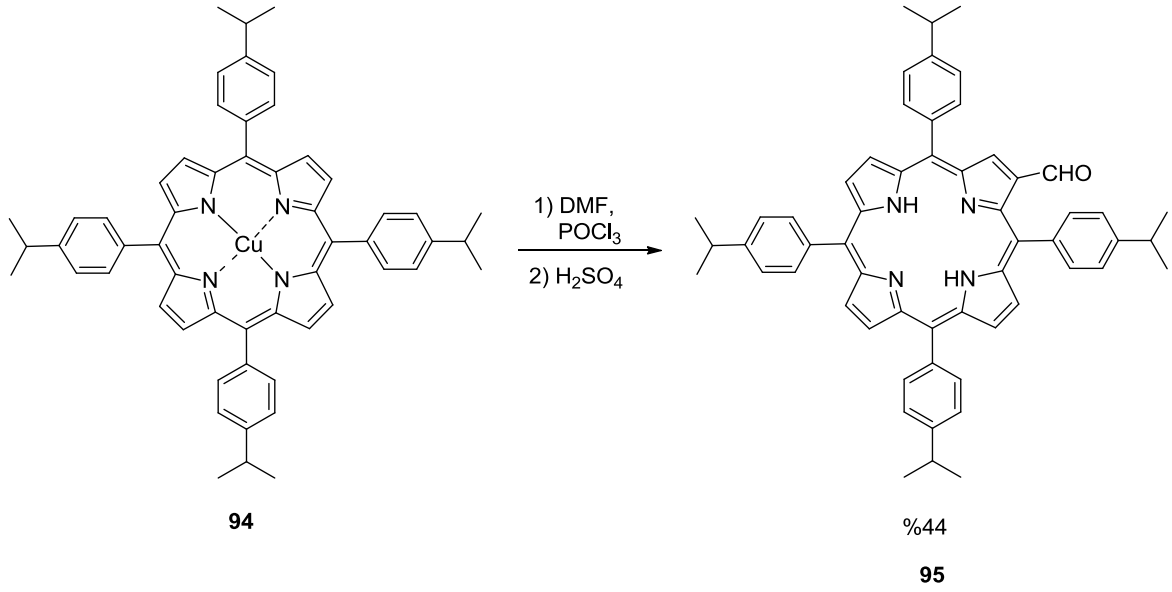
**Şema 50.** 5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenil porfirinato bakır(II) (**94**) sentezi

Sentezlenen 5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenil porfirinato bakır(II) (**94**) bileşiği paramanyetik bakır metali içerdiği için bileşiğe ait NMR spektrumları kaydedilemedi. Bileşiğe ait yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu alınarak yapı aydınlatıldı aydınlatıldı ( $m/z$   $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{CuN}_4$   $[M]= 843.3488$  (hesaplanan),  $M= 843.3458$  (bulunan) (Şekil 30).



**Şekil 30.** **94** nolu bileşiğin HRMS spektrumu

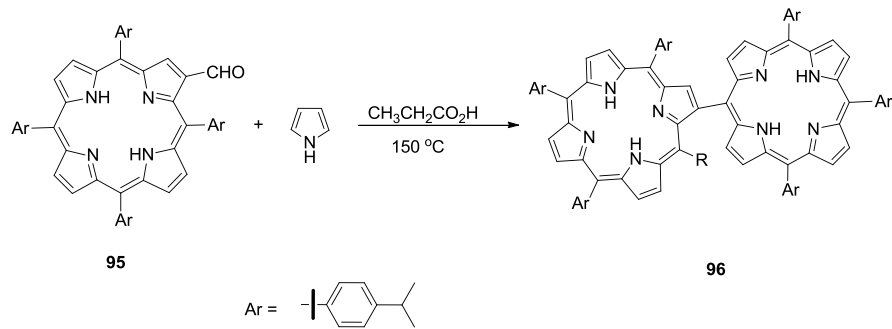
5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenil porfirinato bakır(II) (**94**) bileşiği DMF ve  $\text{POCl}_3$  ile tepkimeye sokuldu, daha sonra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile etkileştirilerek % 44 verimle 2-formil-5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenil porfirin (**95**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi (Şema 51).



**Şema 51.** 2-formil-5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenil porfirin (**95**) sentezi

**95** no'lu bileşiğe ait bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Şekil 55-56, sayfa 100, de verilmiştir. Şekil 55 de verilen  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $-(2.55-2.59)$  ppm aralığında pik çokluğu halinde halka içi N-H protonları en yüksek alanda sinyal vermektedir. 1.39 ppm de metil gruplarına ait yirmi dört proton ve 3.1 ppm de dört adet C-H protonları geniş tekli pikler halinde gözlenmektedir. 7.44 ve 8.00 ppm de yapıda bulunan toplam on altı fenil protonu tekli sinyal vermektedir. 8.67-8.79 de pik çoklukları olarak gözlenen sinyaller altı proton integraline sahip  $\beta$ -pirolik protonlara aittir. Yapıda bulunan formil grubuna ait C-H protonu en düşük alana kayarak 9.35 ppm de ve ona komşu olan karbona ait 9.11  $\beta$ - protonu ise 9.11 ppm de sinyal vermektedir [65].

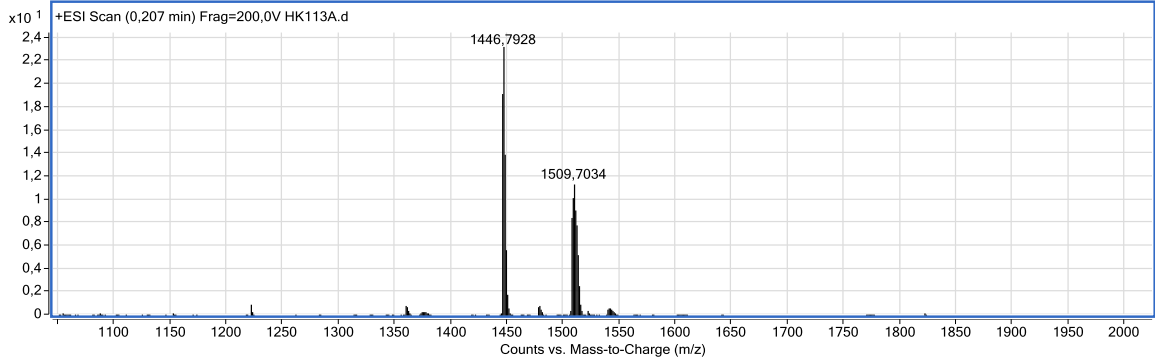
Sentezlenen 2-formil-5,10,15,20-*p*-izopropiltetrafenil porfirin (**95**) bileşiği optimize edilen reaksiyon koşulları esas alınarak pirol ile tepkimeye sokuldu. Reaksiyon sonunda **96** bileşiği elde edildi (Şema 52).



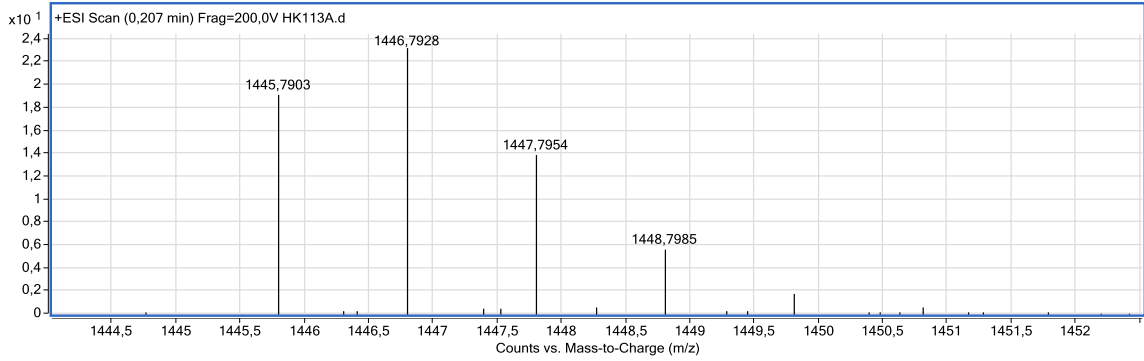
**Şema 52.** **96** Nolu hibrit bileşiğinin sentezi



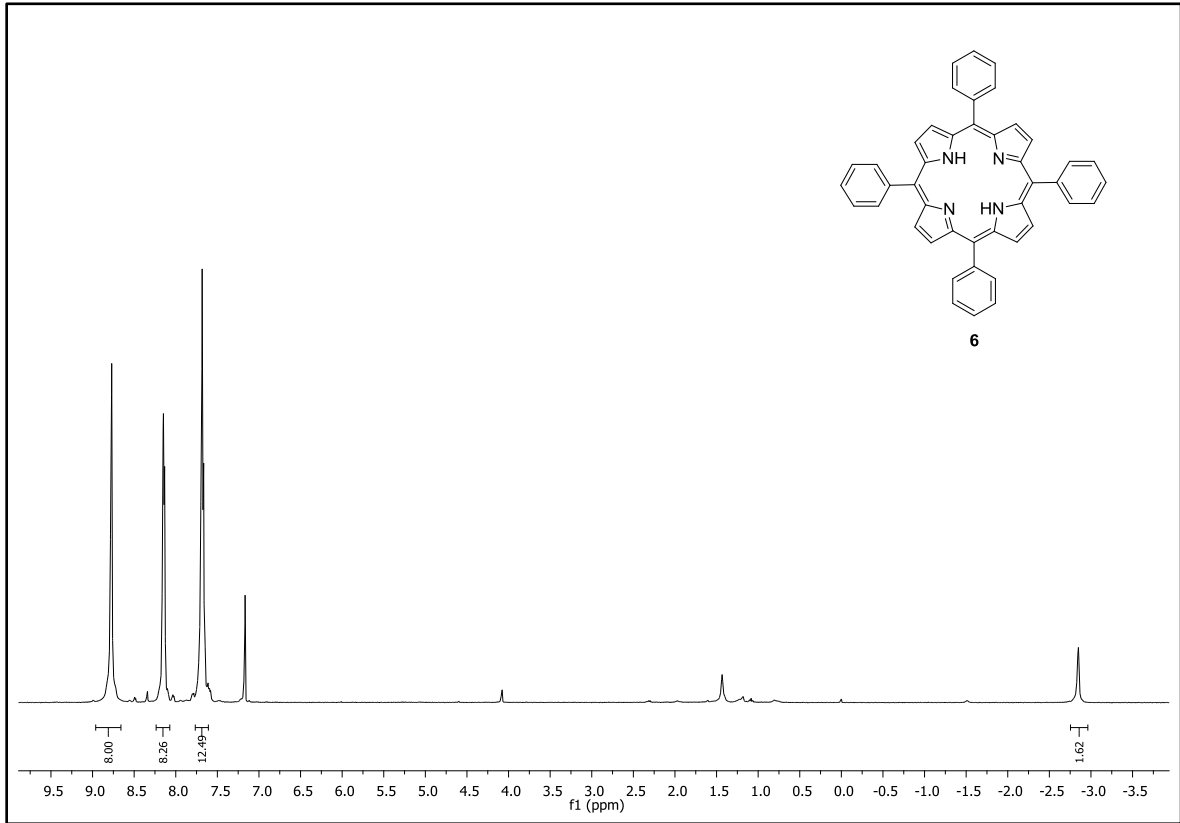
Bileşğin saflaştırma işlemleri sırasında Rf değeri **96** nolu bileşik ile aynı olan 1509.7034 molekül ağırlıklı bileşik ile beraber olduğu HRMS analizi ile tespit edildi ve birçok çözücü sistemi ve kromatografik ayırma işlemleri uygulanmasına rağmen **96** nolu bileşik saf olarak elde edilemedi (Şekil 31). **96** nolu bileşik için ( $m/z$ )  $C_{103}H_{97}N_8$   $[M+H]^+ = 1445.7831$  (hesaplanan),  $[M+H]^+ = 1445.7903$  (bulunan) (Şekil 32).



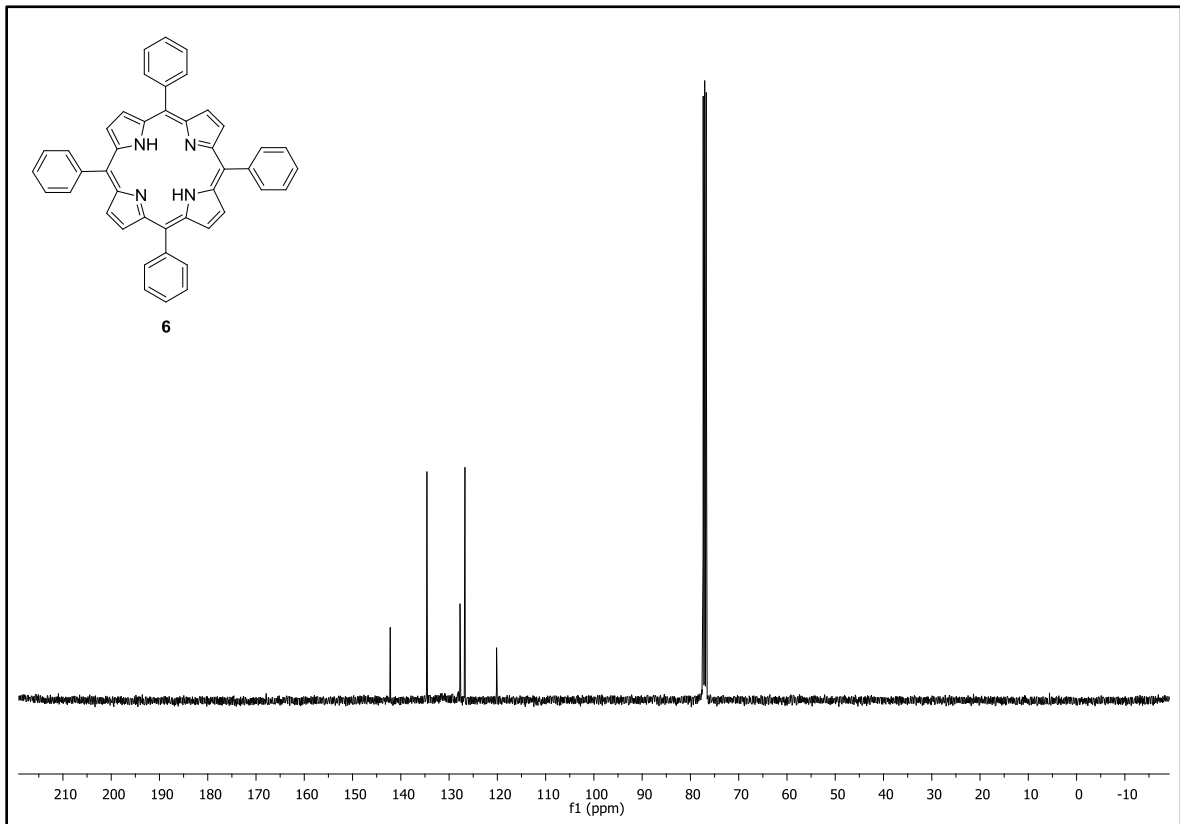
**Şekil 31.** 96 Nolu bileşiğe ait HRMS spektrumu (karışım)



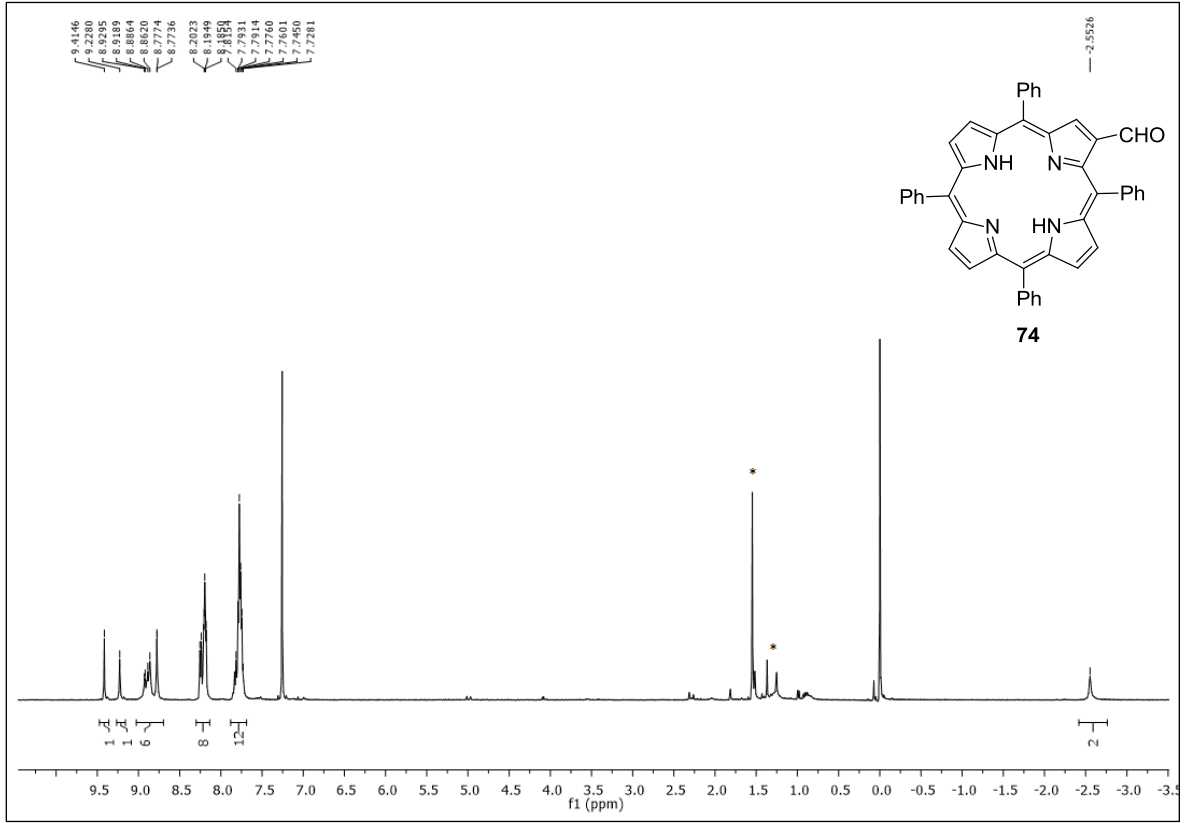
**Şekil 32.** 96 Nolu bileşiğe ait HRMS spektrumu



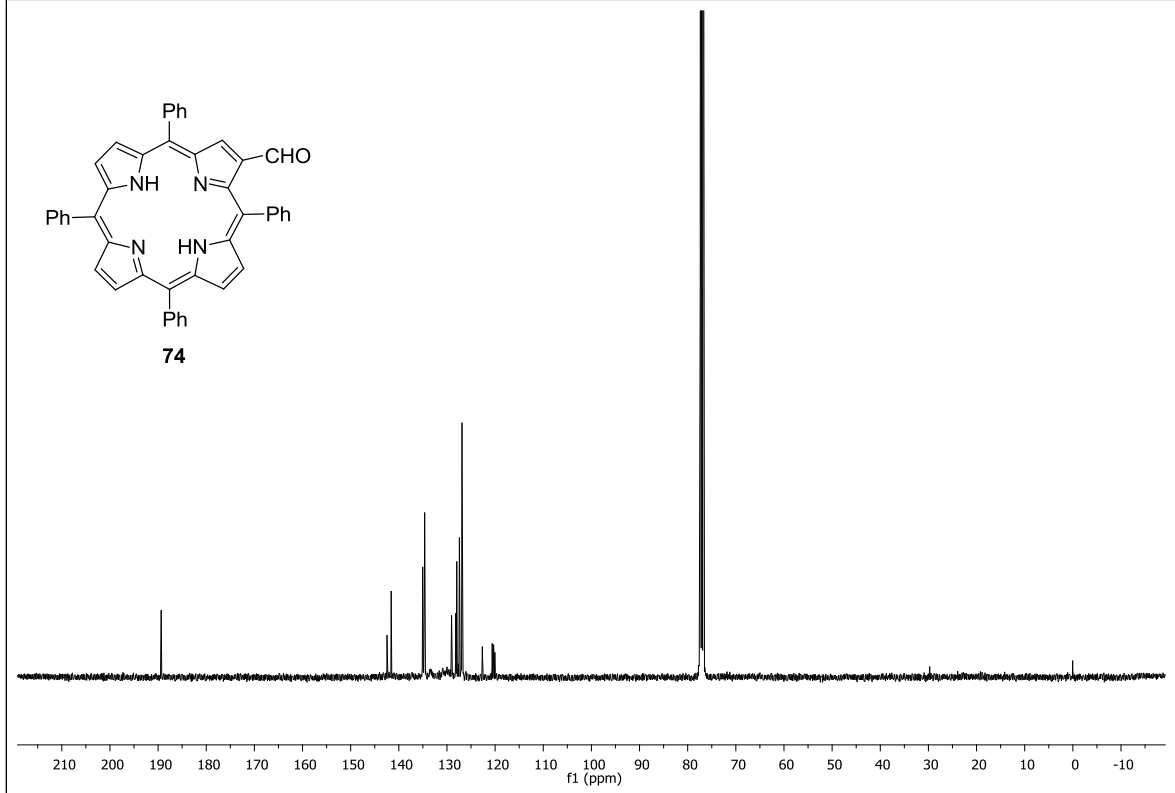
Şekil 33. 6 Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



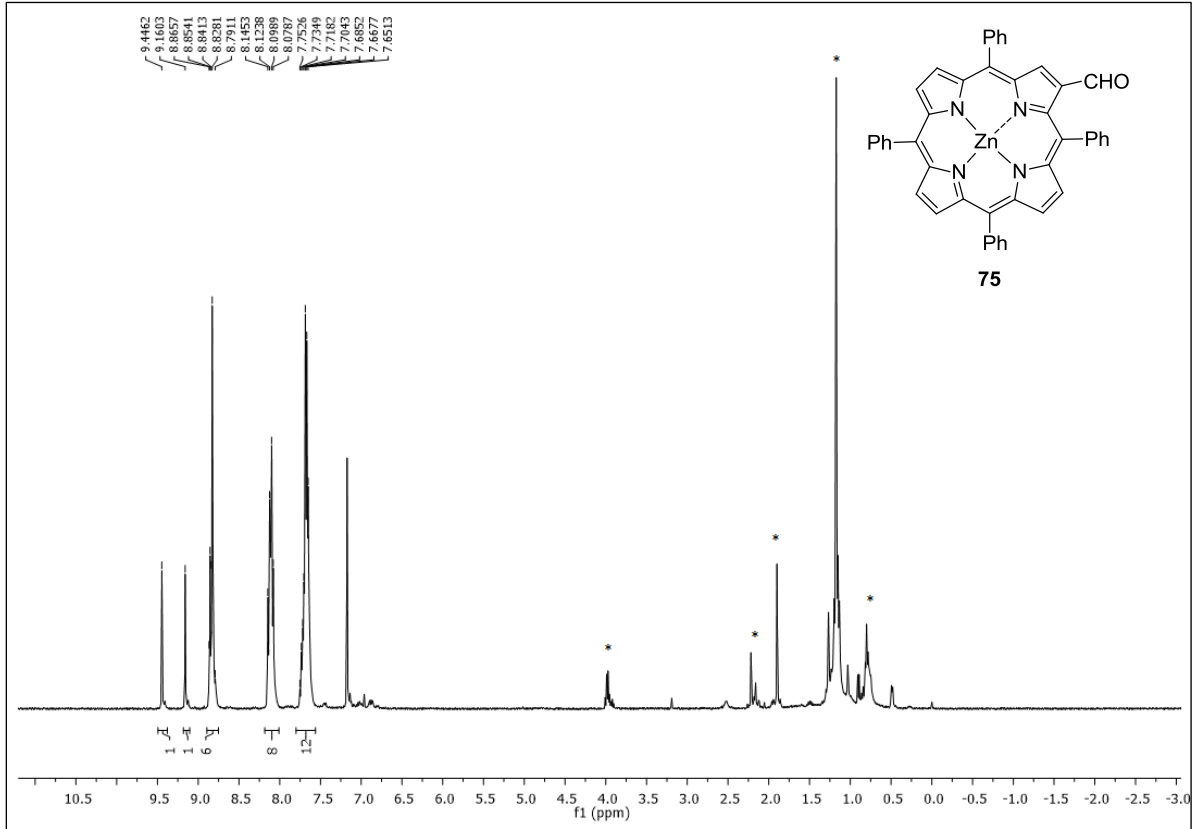
Şekil 34. 6 Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



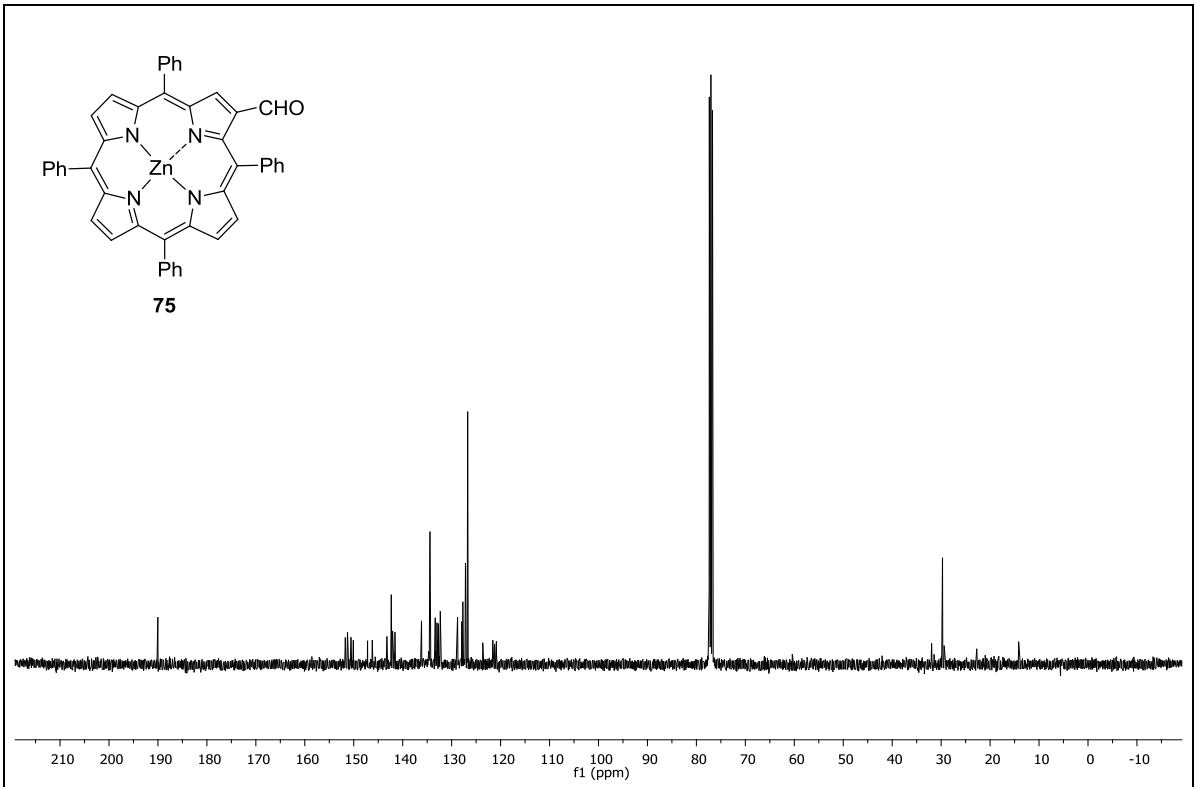
Şekil 35. 74 Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (\*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)



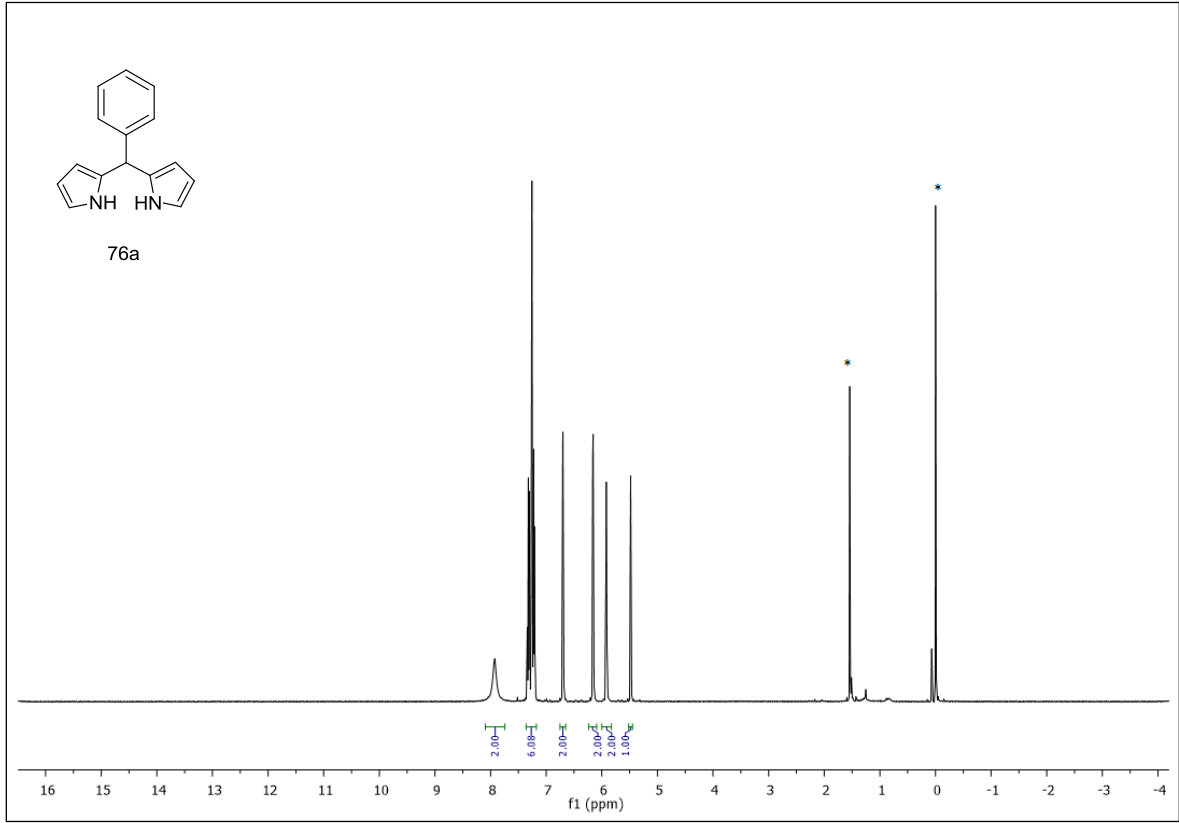
Şekil 36. 74 Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



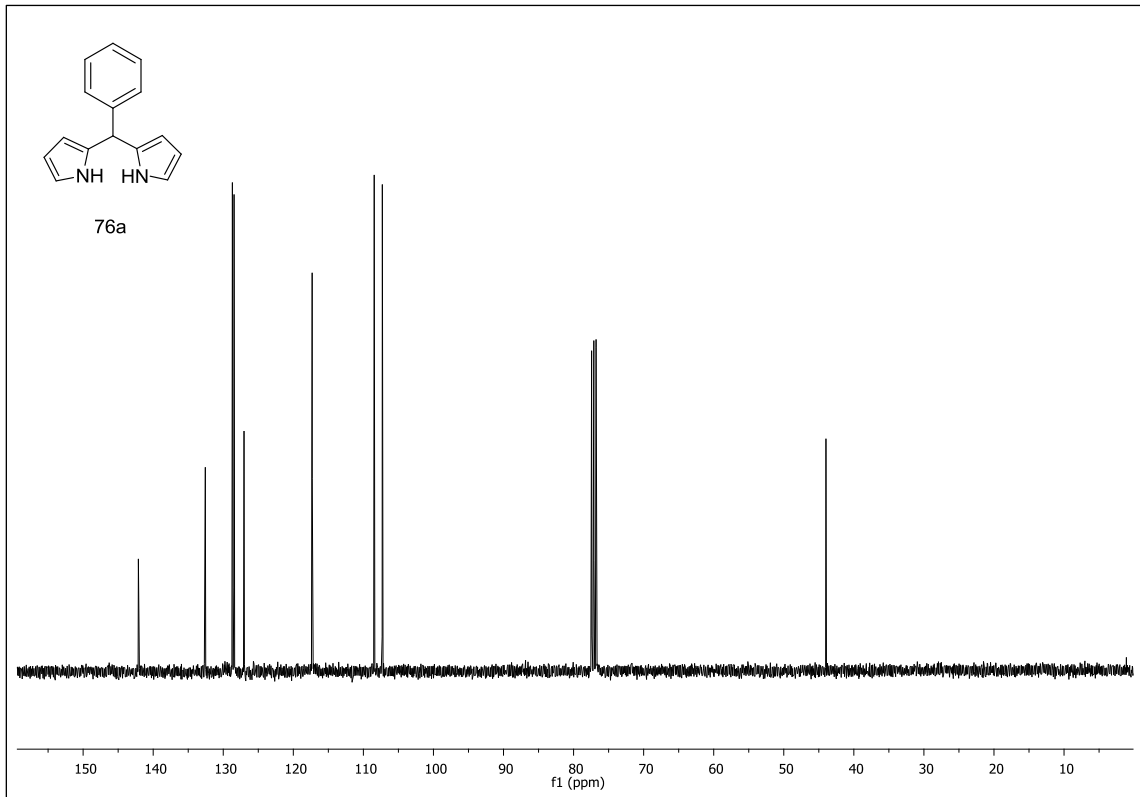
Şekil 37. 75 Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( \*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)



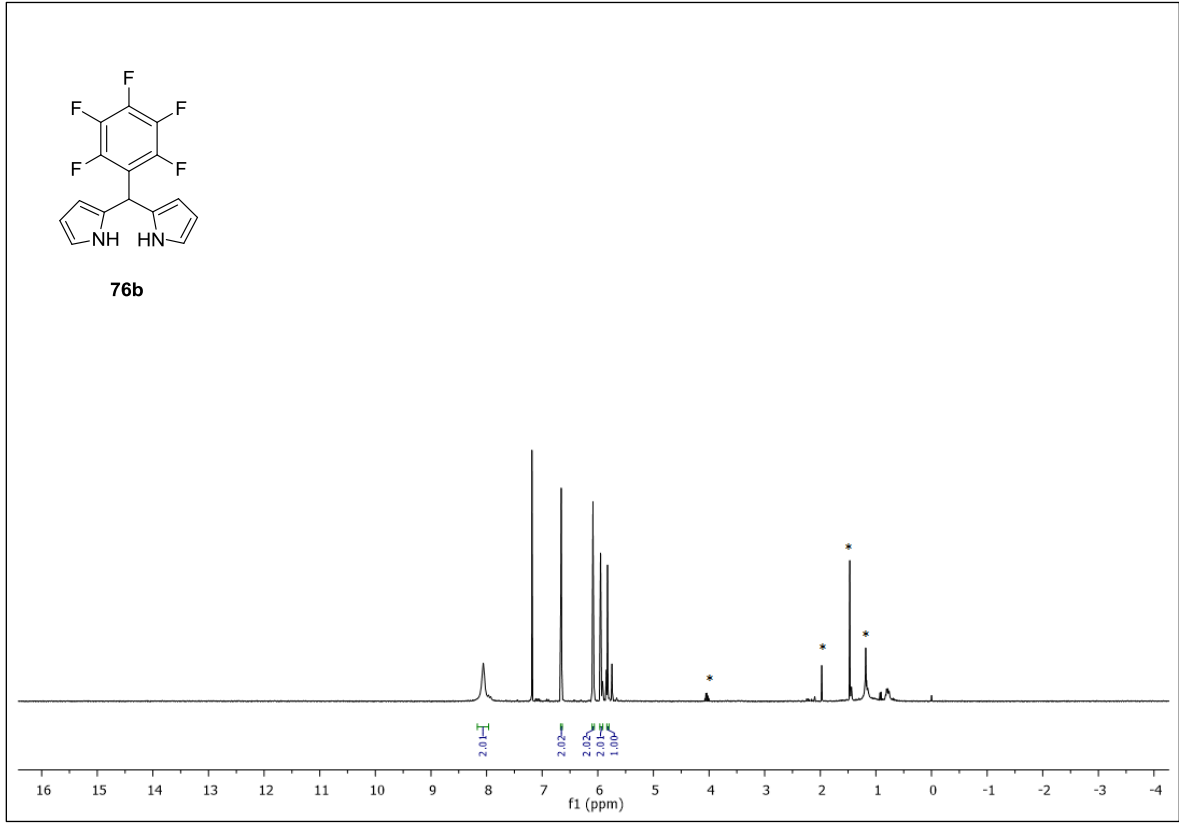
Şekil 38. 75 Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



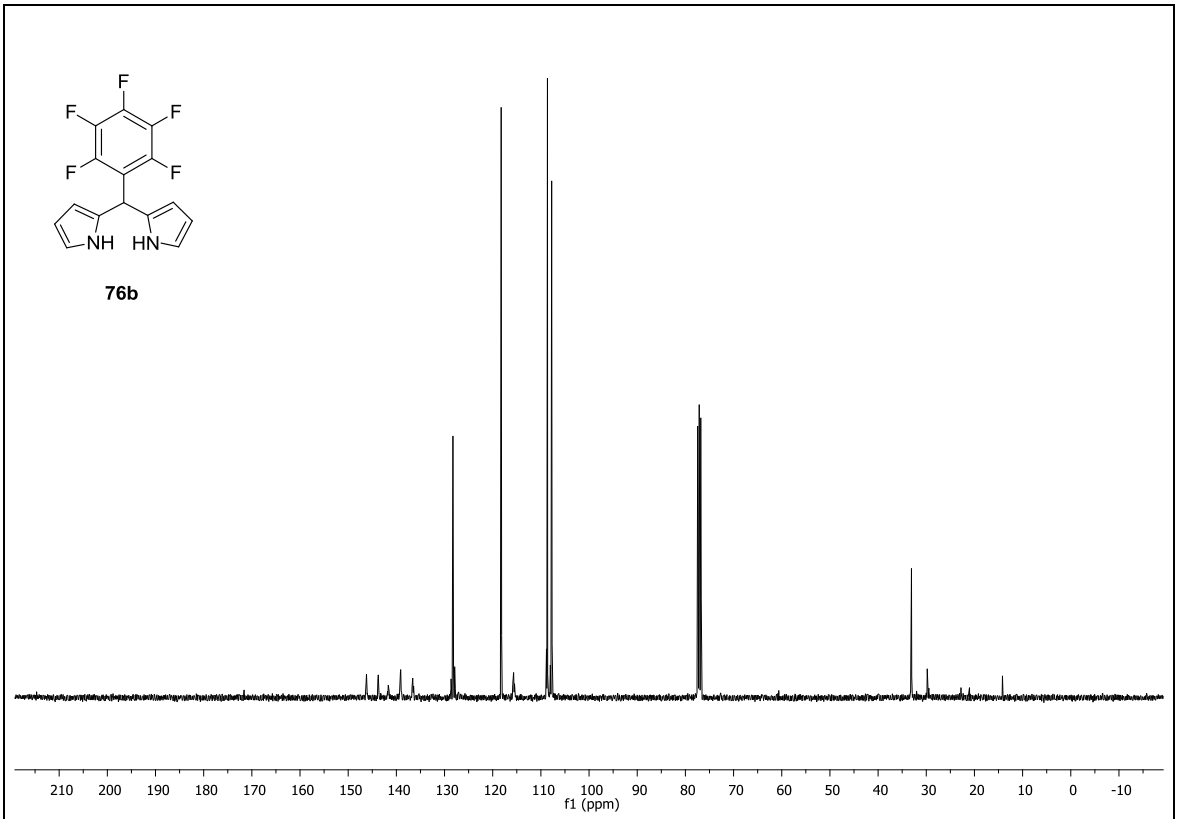
Şekil 39. 76a Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( \*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)



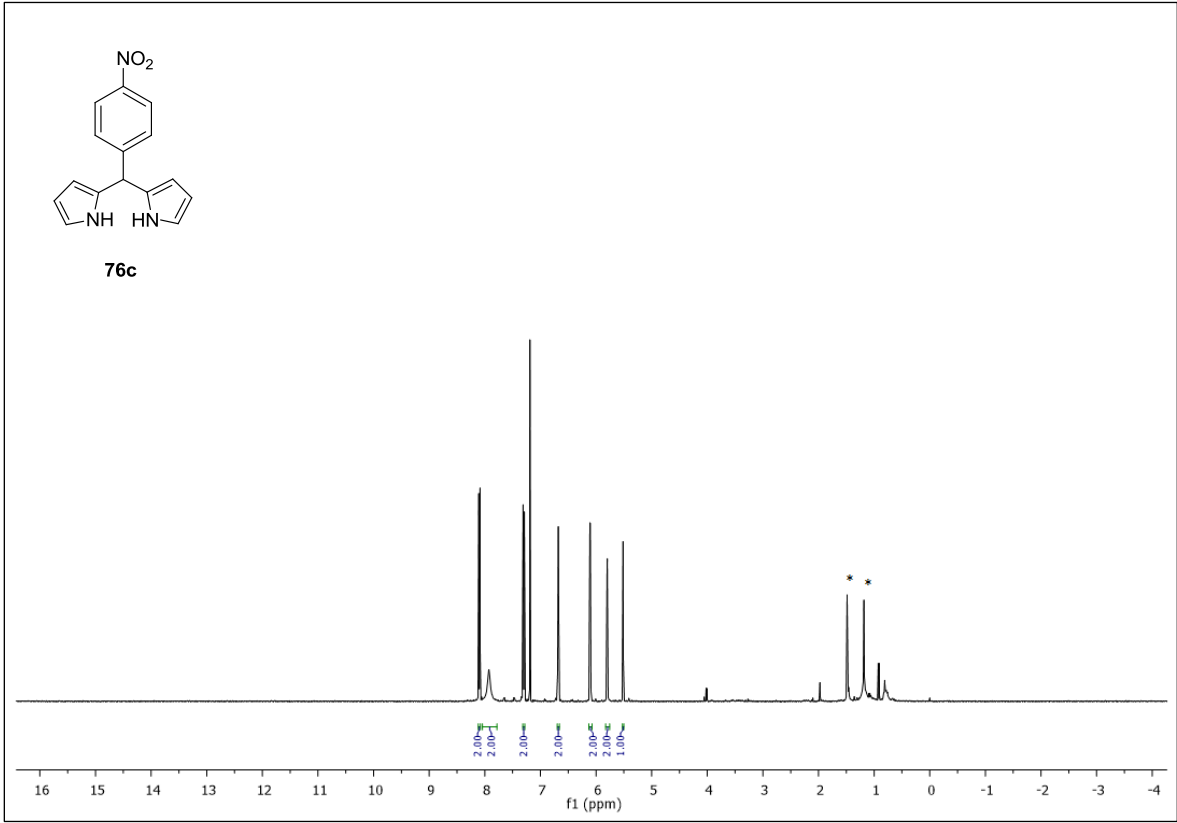
Şekil 40. 76a Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



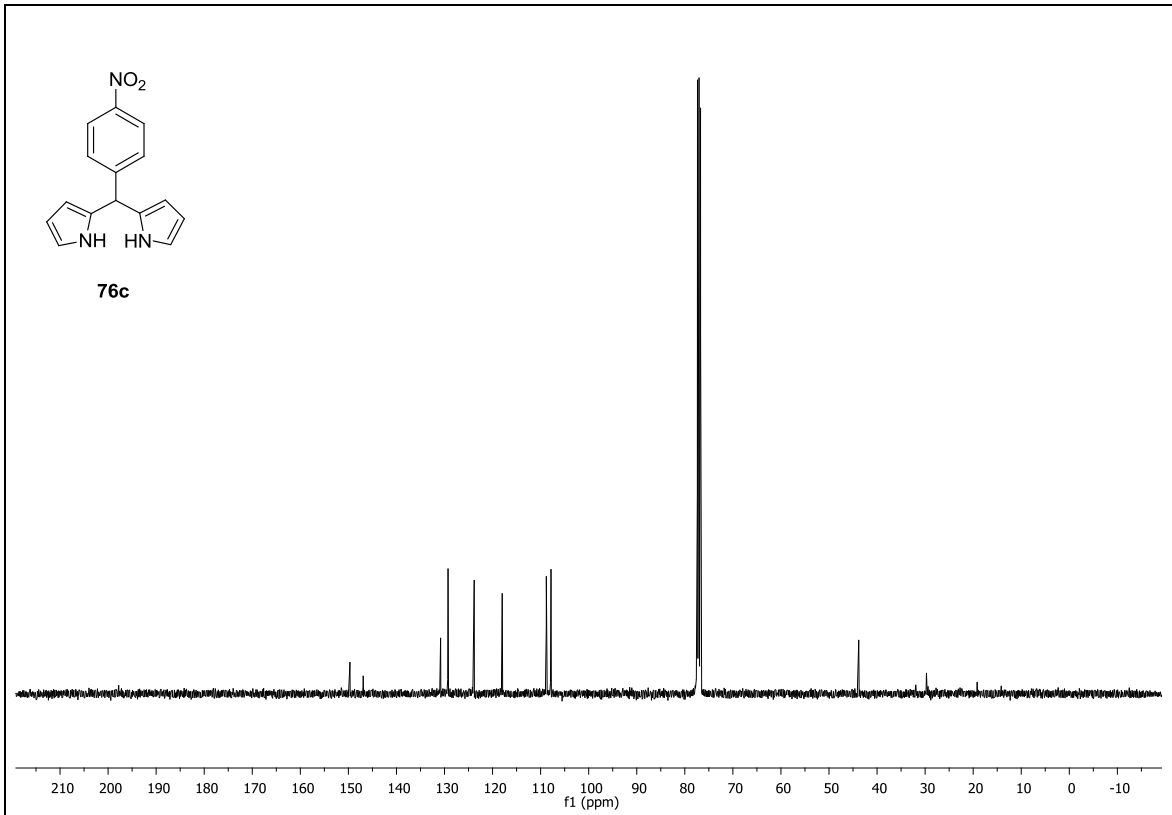
**Şekil 41.** 76b Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( \*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)



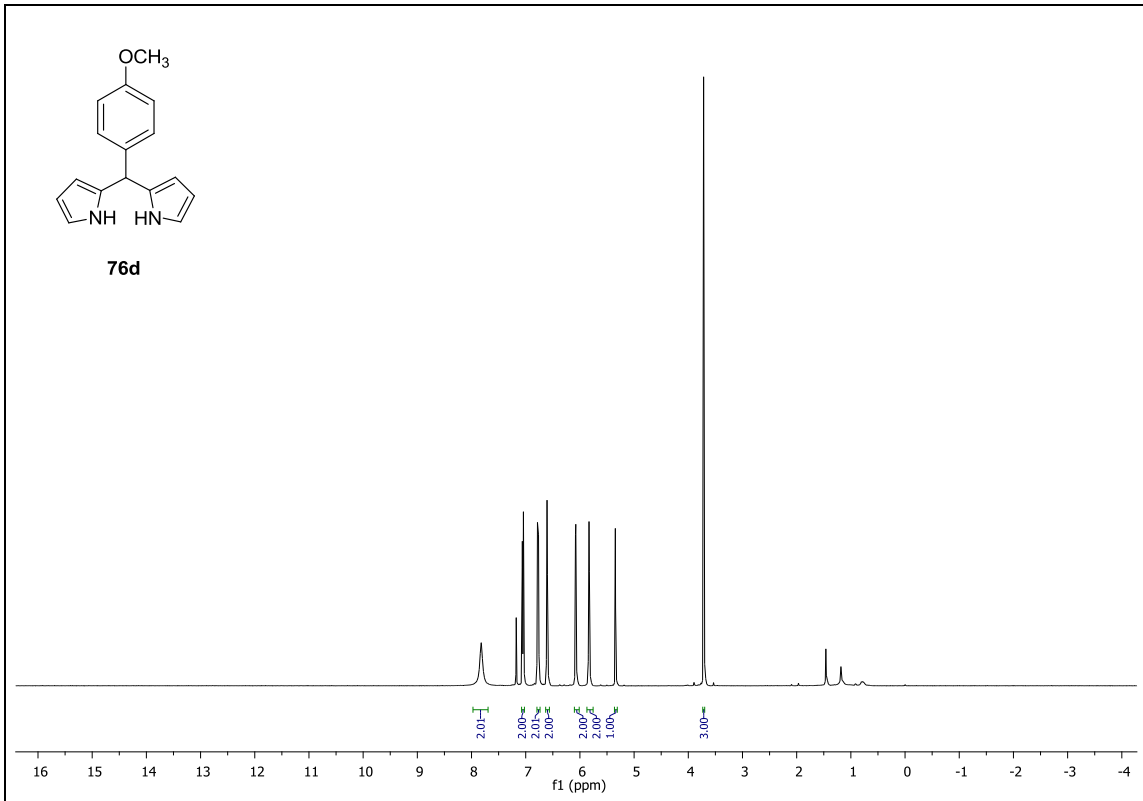
**Şekil 42.** 76b Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



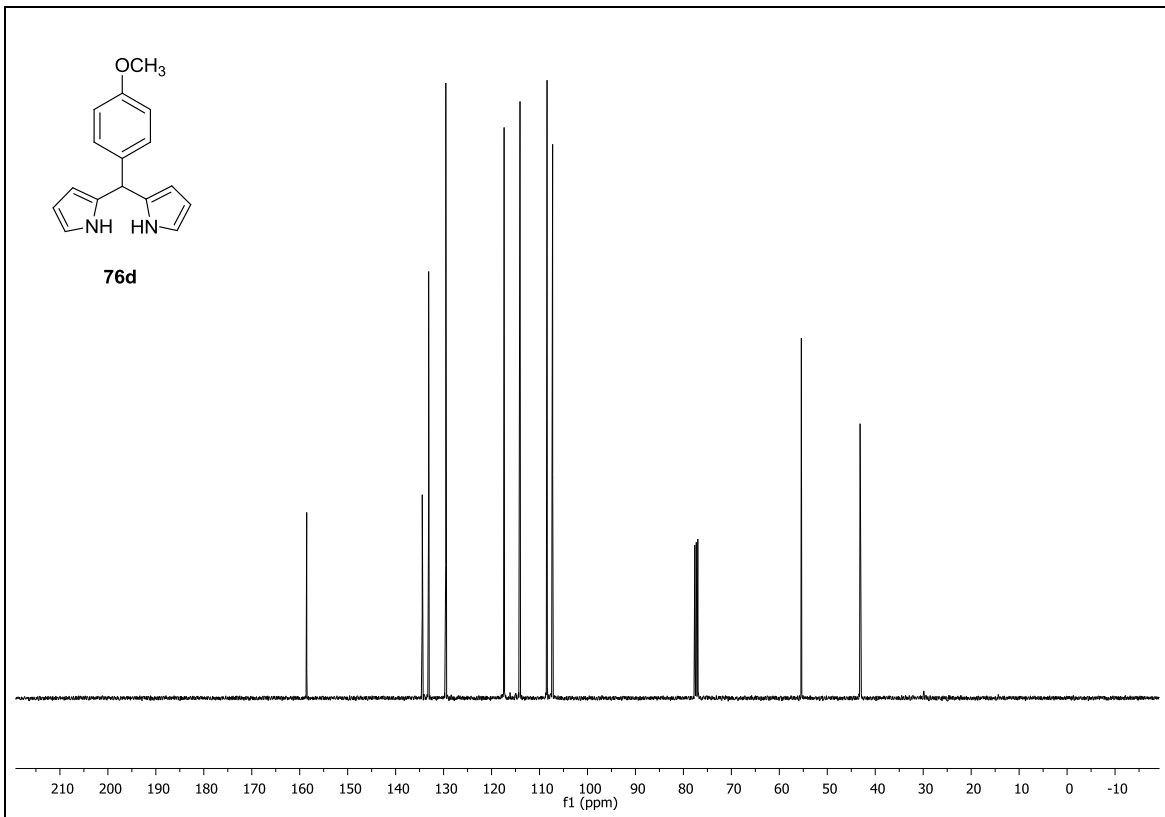
**Şekil 43.** 76c Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( \*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)



**Şekil 44.** 76c Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

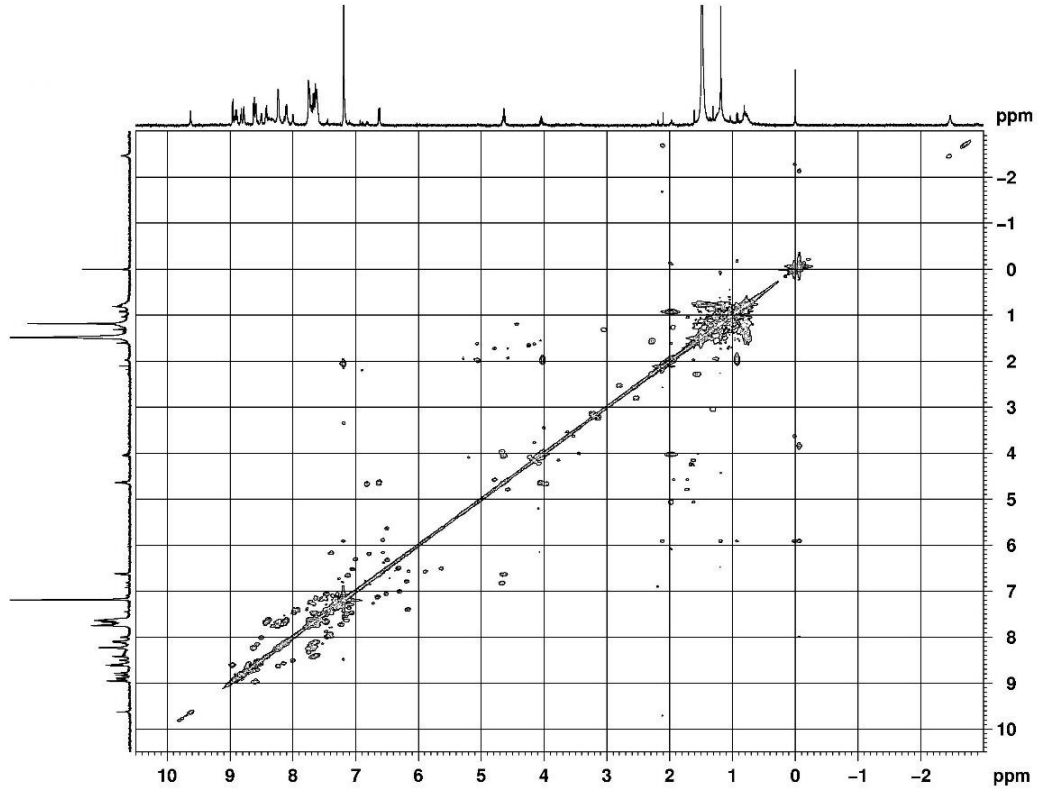


**Şekil 45.** 76d Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

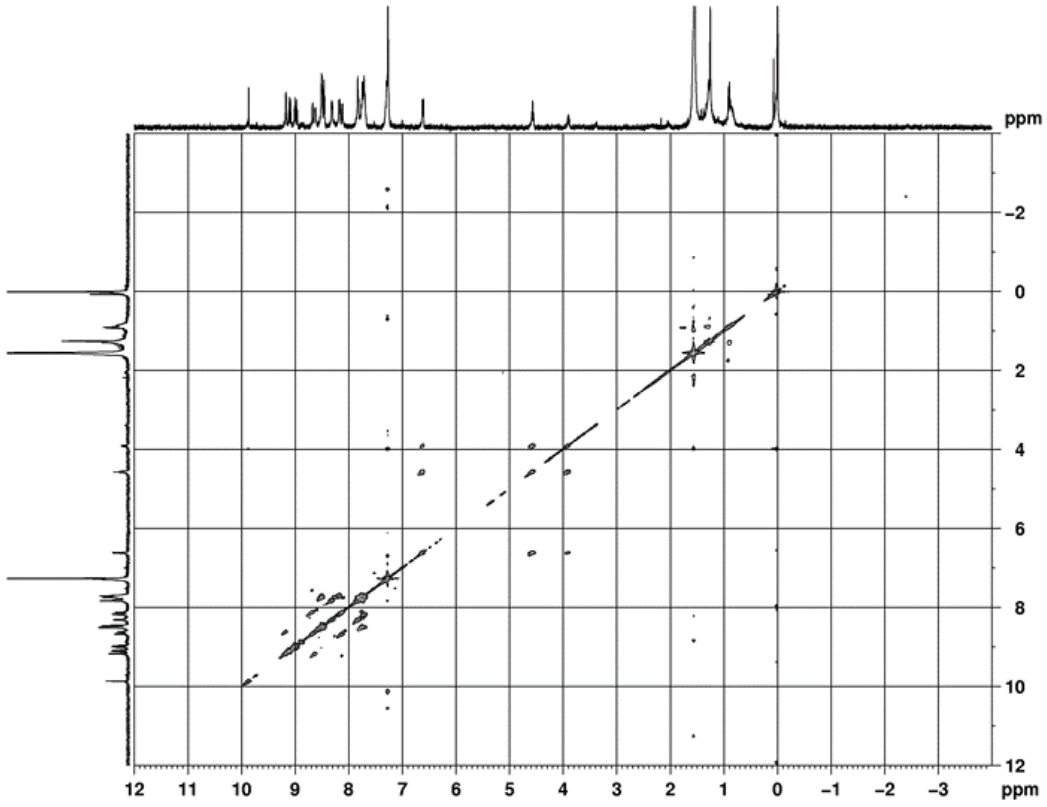


**Şekil 46.** 76d Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

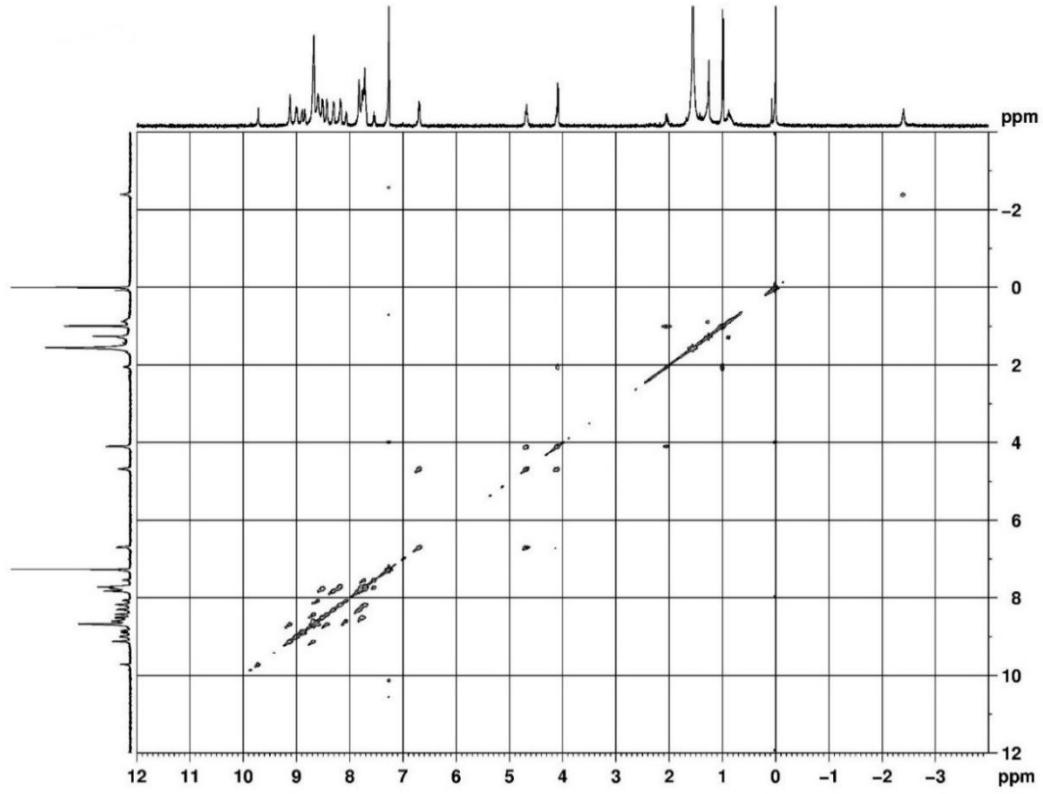




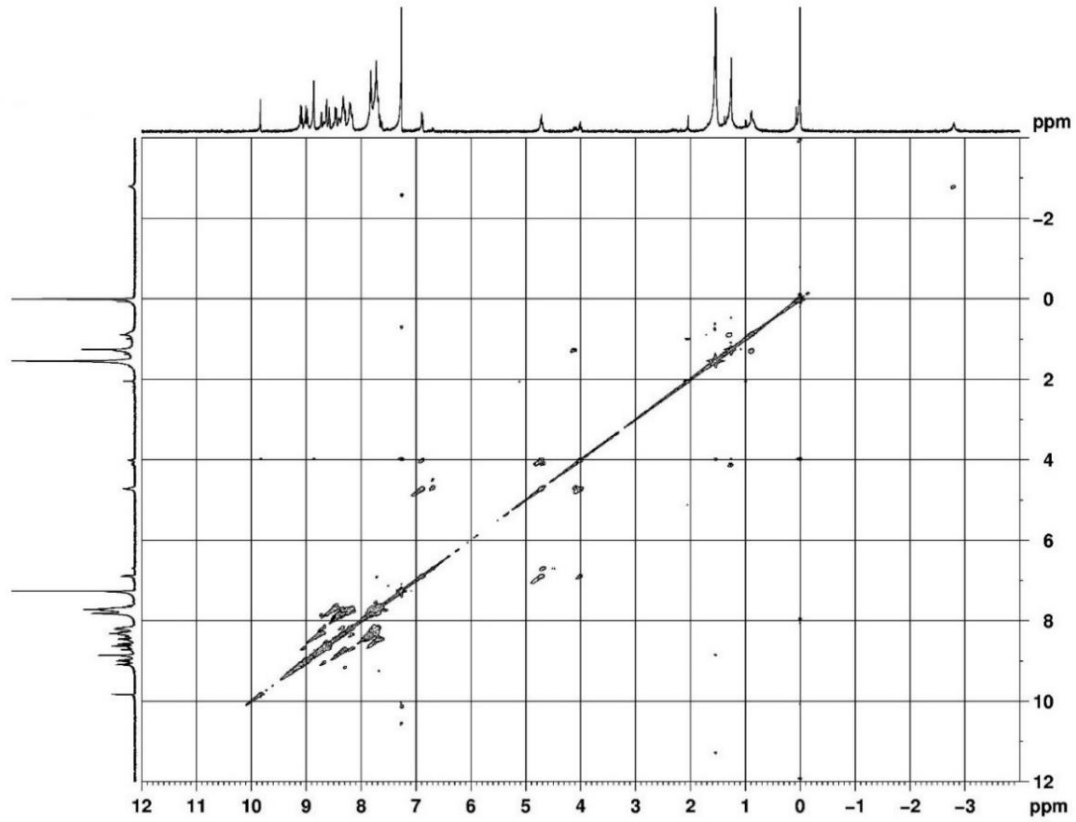
Şekil 47. 77a Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu



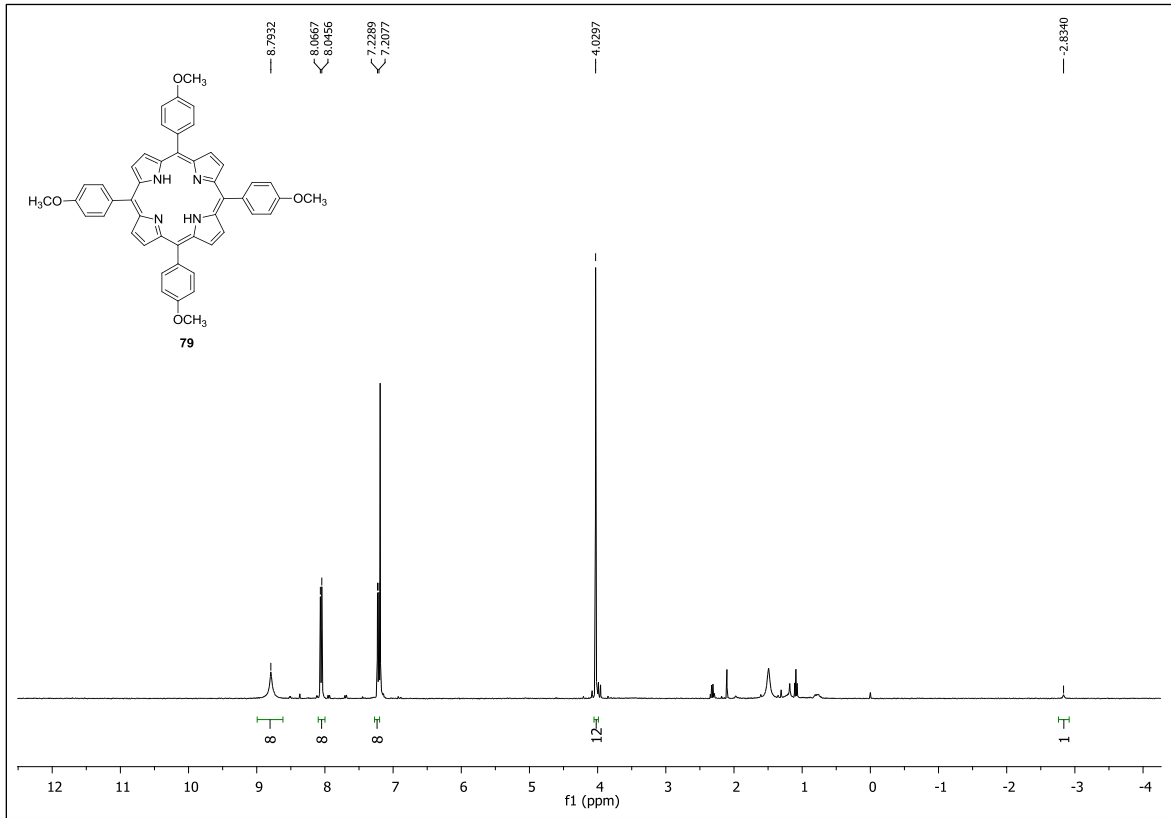
Şekil 48. 77b Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu



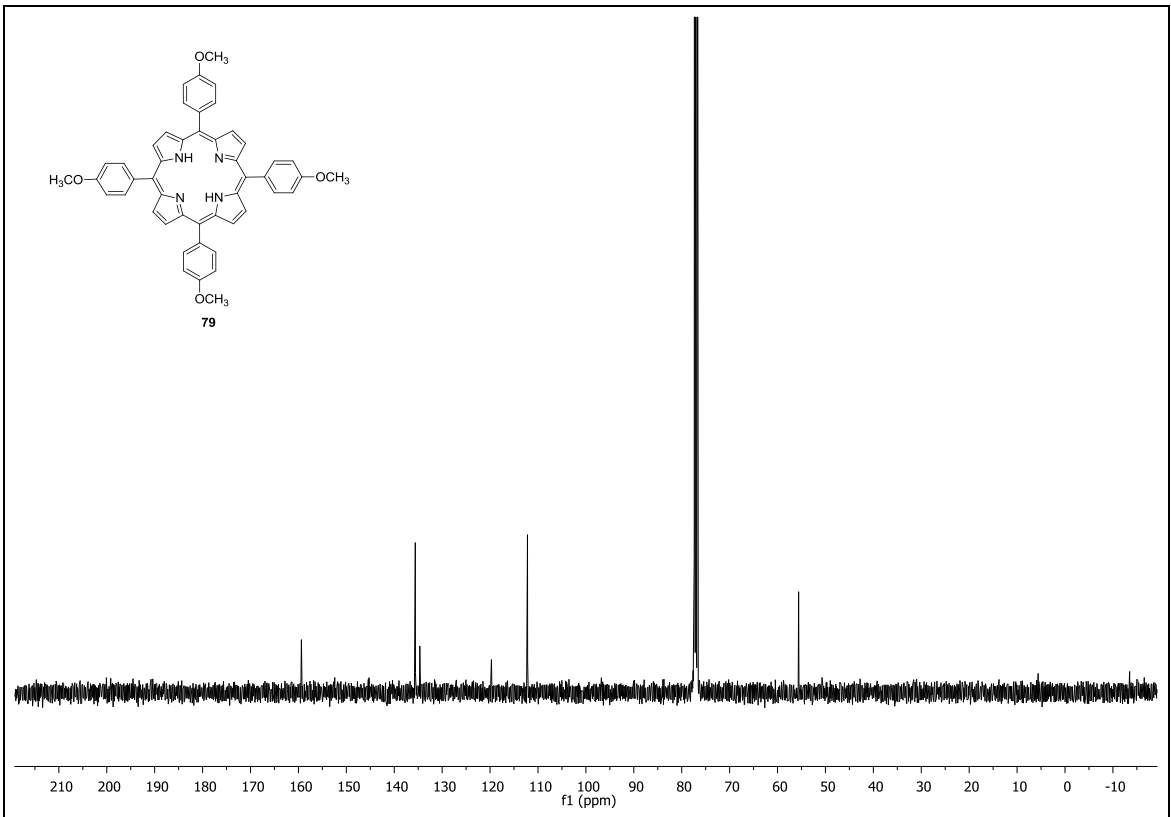
Şekil 49. 77c Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrumu



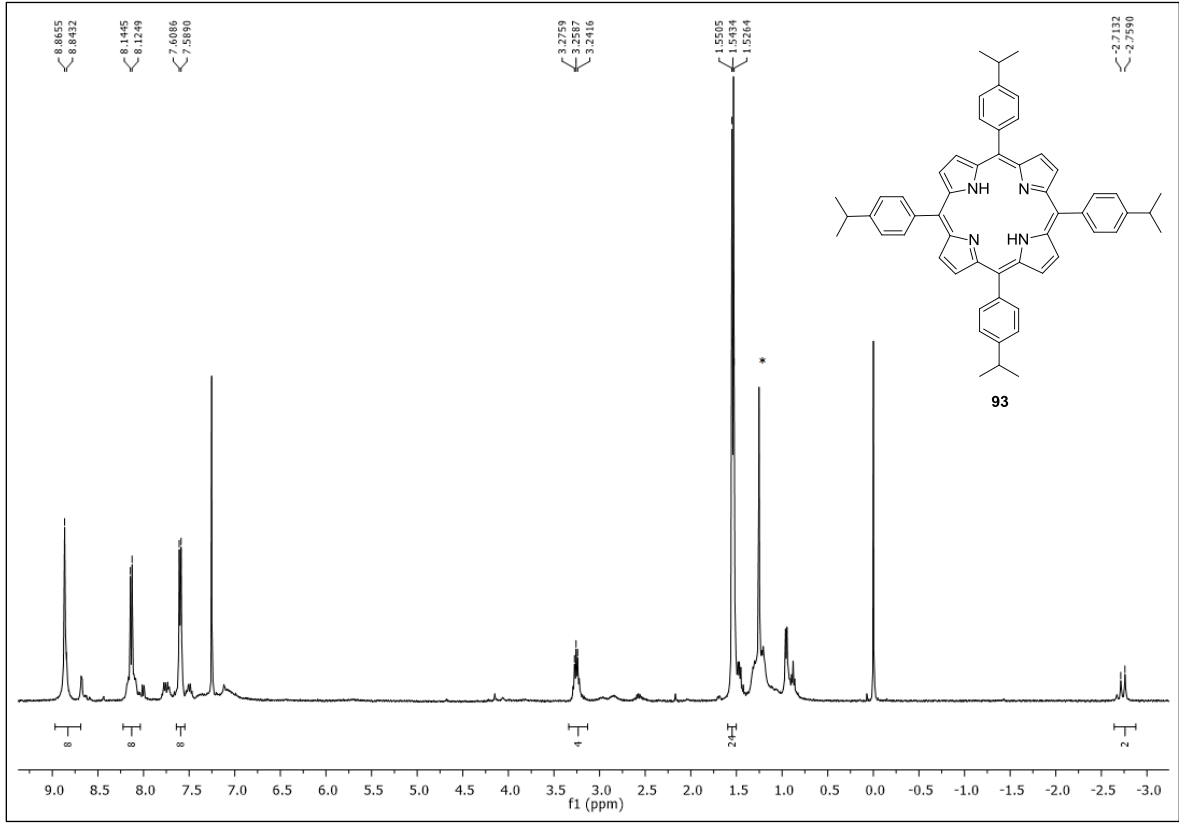
Şekil 50. 77f Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  COSY spektrumu



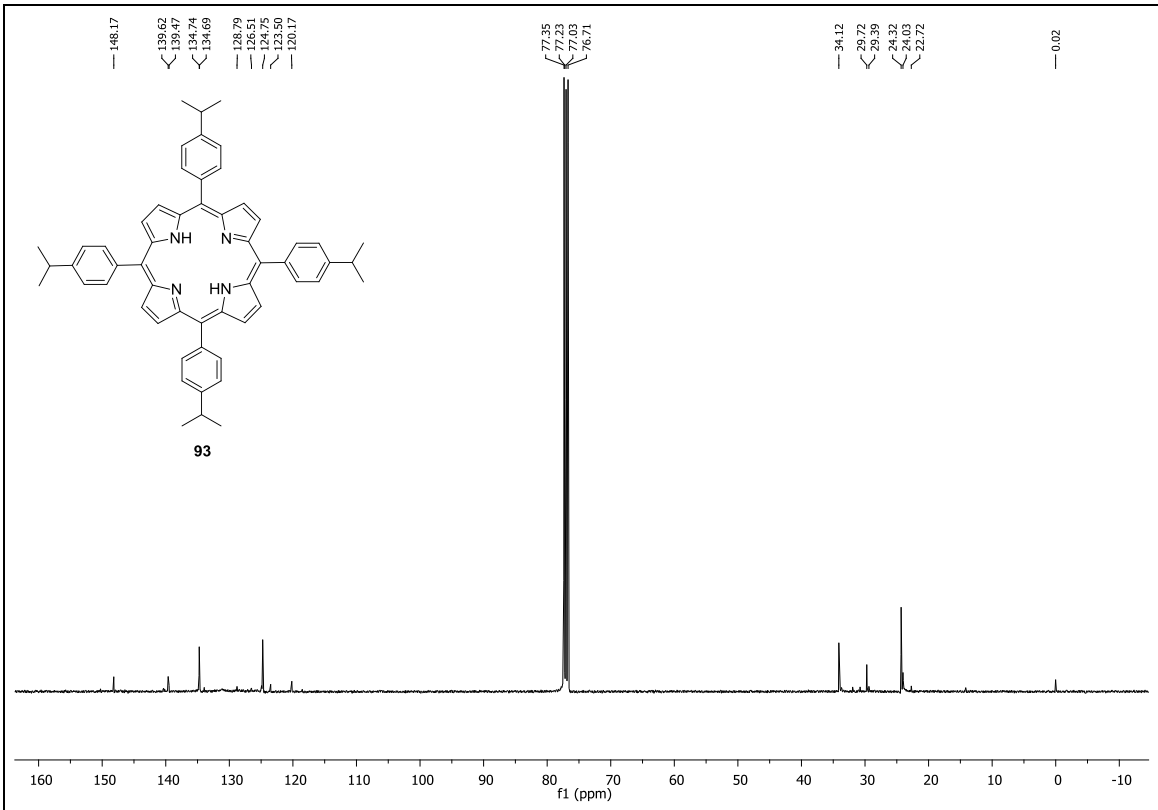
Şekil 51. 79 Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



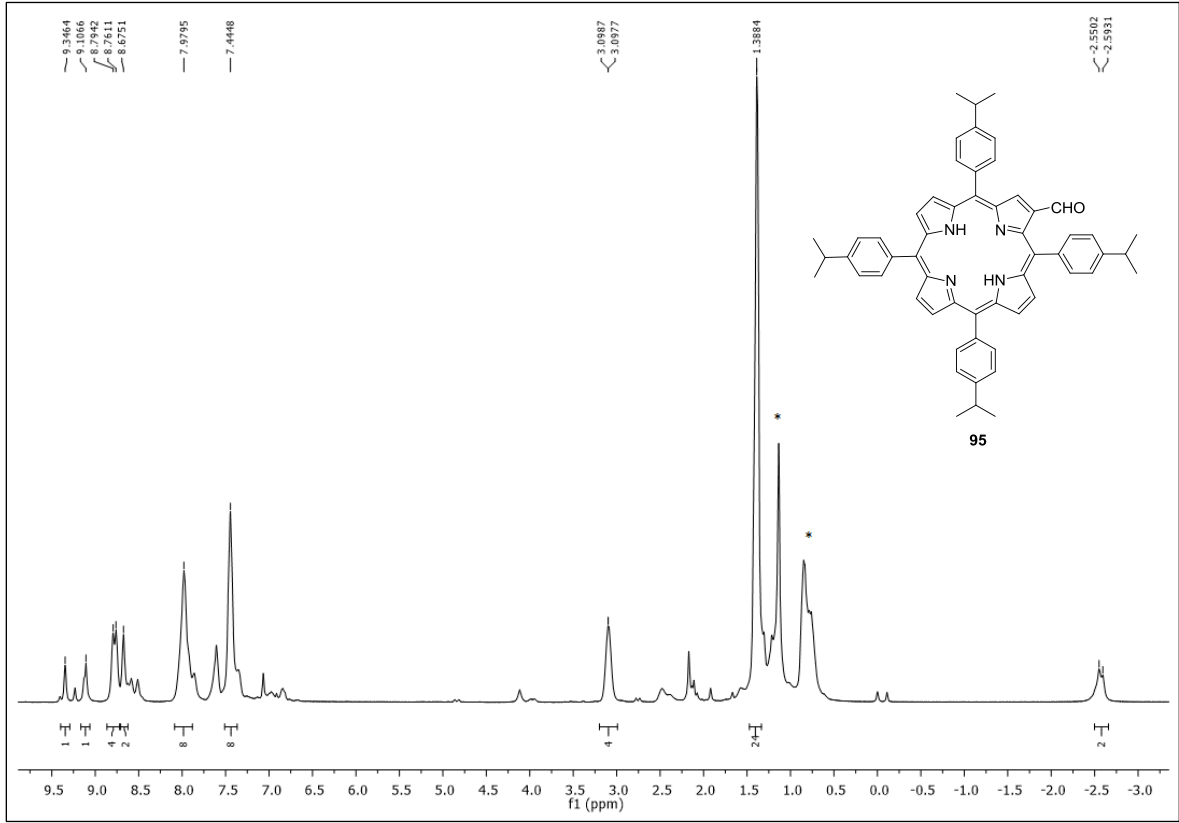
Şekil 52. 79 Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



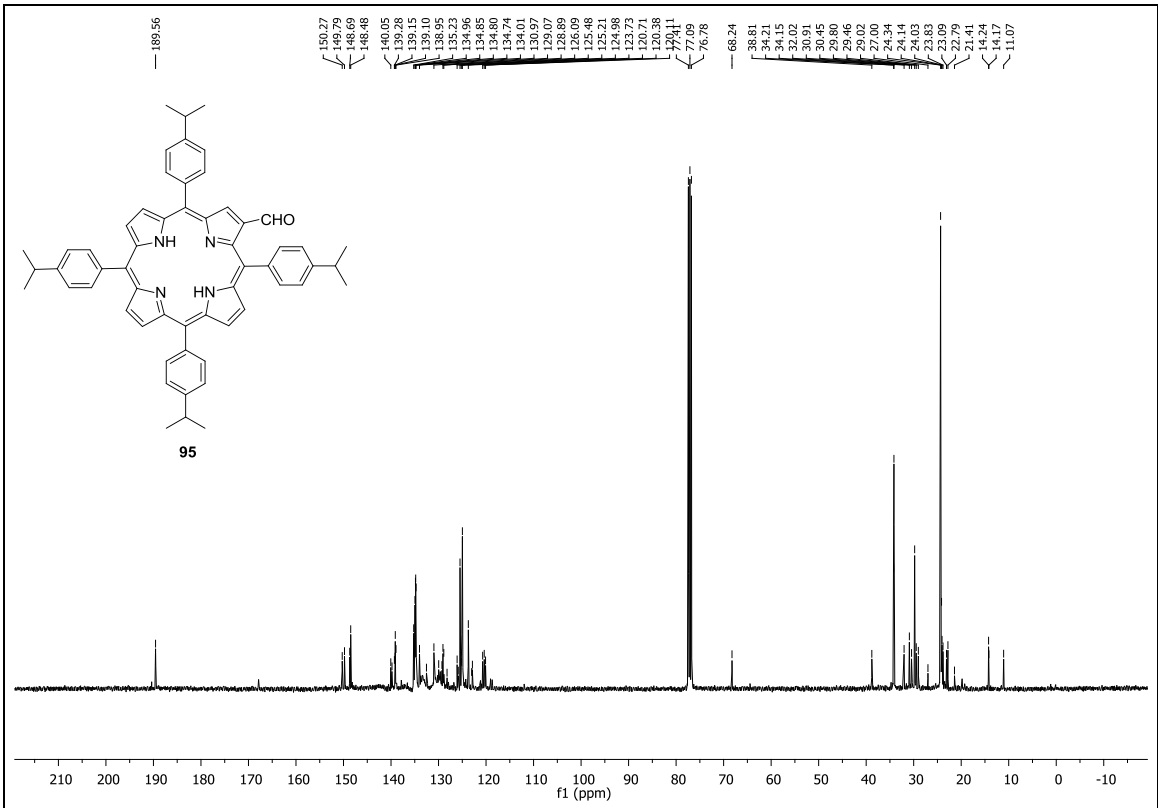
Şekil 53. 93 Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (\*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)



Şekil 54. 93 Nolu bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



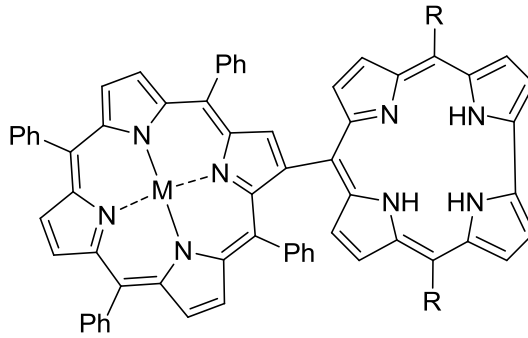
**Şekil 55.** 95 Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (\*Çözücü kirliliği kaynaklı pikler)



**Şekil 56.** 95 Nolu bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

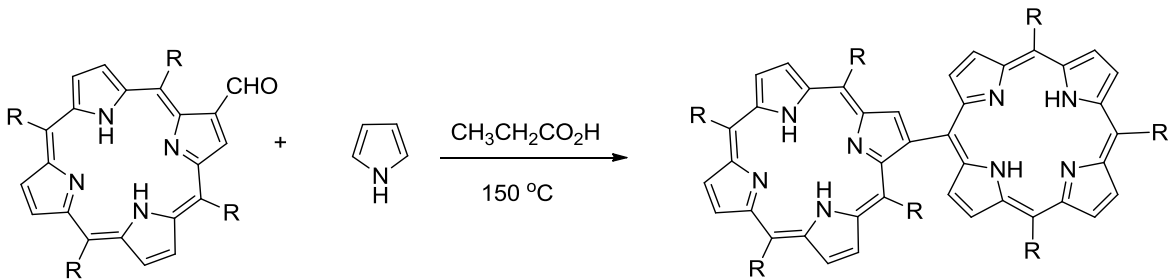
## 6. SONUÇLAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda  $\beta$ -*mezo* konumlarından direkt bağlı porfirin-korol hibrit bileşiklerinin sentezine yönelik yeni bir metot geliştirilmiş ve optimizasyon çalışmaları yürütülerek literatürde daha önce sentezi gerçekleştirilmemiş olan **77 a-c**, **77e-f** bileşikleri %16-19 verim aralığında elde edilmiştir. Sentezlenen hibrit bileşikler spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir.



- 77a** M: H<sub>2</sub> R: Ph (%19)  
**77b** M: H<sub>2</sub> R: C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (%20)  
**77c** M: H<sub>2</sub> R: *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (%16)  
**77e** M: Cu R: Ph (%19)  
**77f** M: Zn R: Ph (%21)

Çalışmanın ikinci bölümünde  $\beta$ -*mezo* konumlarından direkt bağlı ikili porfirin-porfirin **78a** yapısı için literatürde Adler-Longo metodu olarak bilinen metot uyarlanarak yeni bir metot geliştirilmiştir. Tez kapsamında uygulanan metot literatürde bu tür bileşikler için bulunan üç farklı metot ile kıyaslandığında daha az basamak içerdiği, daha kolay gerçekleştirilen sentez prosedürüne sahip olduğu ve daha yüksek verimle ürün oluşturduğu görülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] Fischer, H., Orth, H., *Die Chemie des Pyrrols*, Vol. I-III, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1934-1940**.
  
- [2] Dolphin, D., *The Porphyrins*: Vol. III, Part A; Academic Press, Inc., New York, **1978**; (Dixon, H. B. F., Cornish-Bowden, A., Liebecq, C., Loening, K. L., Moss, G. P., Reedijk, J., Velick, S. F., Venetianer P., Vliegthart, J. F. G., Nomenclature of tetrapyrroles, *Pure Application Chemistry*, 59, 779-832, **1987**).
  
- [3] Moore, M. R., An Historical Introduction to Porphyrin and Chlorophyll Synthesis, Chapter 1, *Tetrapyrroles: Birth, Life and Death*, (edit. Warren, M. J., Smith, A. G.) Landes Bioscience and Springer Science Business Media, **2009**.
  
- [4] Hoppe-Seyler, F., Das Hämatin, *Tubingen Medicinal Chemistry*, Untersuchungen, 4, 523-533, **1871**.
  
- [5] Thudichum, JLW., *Report on researches intended to promote an improved chemical identification of disease*, 10th Report of the Medicinal Officer, London: Privy Council, H.M.S.O., 152-233, **1867**..
  
- [6] Hoppe-Seyler, F., Über das chlorophyll der pflanzen, *Hoppe-Seyler's Z Physiol Chem*, 205, 193-197, **1879**
  
- [7] Soret, JL., Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets par diverses substances, *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, 10, 430-485, **1883**.
  
- [8] Nencki, M., Sieber, N., Über das hämatoporphyrin, *Archiv Fur Experimen telle Pathologie Und Pharmakologie*, 24, 430-446, **1888**.
  
- [9] Sallet, H., De l'urospectrine (ou urohématoporphyrine urinale normlae), *Reviews In Medical*, 16, 542-552, **1896**.
  
- [10] Laidlaw, PP., Some observations on blood pigments, *Journal of Physiology*, 31, 464-472, **1904**.

- [11] Kuster, W., Beitrage zur Kenntnis des Bilirubins und Hämins, *Hoppe-Seylers Zeitschrift Fur Physiologische Chemie*, 82, 463, **1912**.
- [12] Fischer, H., Uber das urinporphyrin,1, Mitteilung, *Hoppe-Seylers Zeitschrift Fur Physiologische Chemie*, 95, 34-40, **1915**.
- [13] Dolphin, D., *The Porphyrins: Volume I*, Academic Press, New York, **1979**.
- [14] Kadish, K., Smith, K., Guilard, R., *The Porphyrin Handbook: Volume I*, Academic Press, New York, **1999**.
- [15] Dewey Holten, D., Bocian, D.F., Lindsey, J.S., Probing Electronic Communication in Covalently Linked Multiporphyrin Arrays. A Guide to the Rational Design of Molecular Photonic Devices, *Accounts of Chemical Research*, 35, 57-69, **2002**.
- [16] Tsuda, A., Design of Porphyrin Nanoclusters toward Discovery of Novel Properties and Functions, *The Chemical Society of Japan*, 82, 11–28, **2009**.
- [17] Byrne, C. J., Cooper, M. A., Cowled, P. A., Johnstone, R. A., Mackenzie, L., Marshallsay, L. V., Morris, I. K., Muldoon, C. A., Raftery, M. J., Yin, S. S., Ward, A. D., The Photodynamic Therapy (PDT) Anticancer Activity of a Range of Porphyrin Dimers and Related Compounds Derived from Hematoporphyrin, *Australian Journal of Chemistry*, 57, 1091-1102, **2004**.
- [18] Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diau, E. W. G., Yeh, C. Y., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency, *Science*, 334, 629-633, **2011**.
- [19] Aratani, N., Kim, D., Osuka, A., Discrete Cyclic Porphyrin Arrays as Artificial Light-Harvesting Antenna, *Accounts of Chemical Research*, 42, 1922–1934, **2009**.
- [20] Milgrom, L. R., *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, 3, **1997**.



- [21] Becker, E. D., Bradley, R. B., Effects of "Ring Currents" on The NMR Spectra of Porphyrins, *Journal of Physical Chemistry*, 31, 1413-1414, **1959**.
- [22] Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., *The Porphyrins Handbook*, 5, 31, **1999**. (Abraham, R. J., Clezy, P. S., Thuc, L. V., The chemistry of pyrrolic compounds <sup>13</sup>C chemical shift data for the isomeric protoporphyrins, *Australian Journal of Chemistry*, 37, 335-340, **1984**.)
- [23] Rothmund, P., Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes, *Journal of the American Chemical Society*, 57, 2010, **1935**.
- [24] Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J., Korsakoff, L., A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine, *Journal of Organic Chemistry*, 32, 476, **1967**.
- [25] Lindsey, J. S., Hsu, H. C., Schreiman, I. C., Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions, *Tetrahedron Letters*, 27, 4969, **1986**.
- [26] Crossley, M.J, Burn, P.L., Chew, S.S., Cuttance, F.B., Newsom, I.A., Regiospecific introduction of four substituents to porphyrin systems at antipodal pyrrolic positions. *Journal of the Chemical Society*, 1564-1566, **1991**.
- [27] Nefedov, V.A., Pavlov, A.M., Unusual properties of tetraphenylporphyrin copper complex, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 45, 449-451, **2009**.
- [28] Zhang, W., Xing, L., Wang, H., Liu, X., Feng, Y., Gao, C., Preparation of Novel Porphyrin Nanomaterials Based on the pH Responsive Shape Evolution of Porphyrin Microspheres, *American Chemical Society, Langmuir*, 31, 4330-4340, **2015**.
- [29] Ozette, K., Battioni, P., Leduc, P., Bartoli, J.-F., Mansuy, D., A new manganese-β-heptanitro-porphyrin with extreme redox potentials: spectral, electrochemical and catalytic properties, *Inorganica Chimica Acta*, 272, 4, **1998**.
- [30] Callot, H.J., Bromination of m-tetraphenylporphine, Preparation of alkyl derivatives and polycyanoporphines, *Bulletin De La Societe Chimique De France*, 1492, **1974**.

- [31] Beavington, R., Rees, P.A., Burn, P.L., A study on the oxidation of 2-hydroxyporphyrins to porphyrin- $\alpha$ -diones , *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 2847-2852, **1998**.
- [32] Kämpfen, U., Eschenmoser, A., Porphyrin synthesis by ring transplantation, *Tetrahedron Letters*, 26, 5899-5902, **1985**.
- [33] DiMugno, S.G., Lin, V.S-Y., Therien. M.J., Facile elaboration of porphyrins via metal-mediated cross-coupling, *Journal of Organic Chemistry*, 58, 5983-5993, **1993**.
- [34] Song, X.Z., Jentzen, W., Jia, S.L., Jaquinod, L., Nurco, D.J., Medforth, C.J., Smith, K.M., Shelnutt, J.A., Representation of Nonplanar Structures of Nickel(II) 5,15-Disubstituted Porphyrins in Terms of Displacements along the Lowest-Frequency Normal Coordinates of the Macrocycle, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 12975-12988, **1996**.
- [35] Crossley, M.J, Burn, P.L., Chew, S.S., Cuttance, F.B., Newsom. I.A., Regiospecific introduction of four substituents to porphyrin systems at antipodal pyrrolic positions., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1564-1566, **1991**.
- [36] Dahms, K., Senge, M.O., Bakar, M.B., Exploration of meso-Substituted Formylporphyrins and Their Grignard and Wittig Reactions, *European Journal of Organic Chemistry*, 23, 3833–3848, **2007**.
- [37] Senge, M.O., Feng, X., Regioselective reaction of 5,15-disubstituted porphyrins with organolithium reagents - synthetic access to 5,10,15-trisubstituted porphyrins and directly meso-meso-linked bisporphyrins, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 3615-3621, **2000**.
- [38] Zhilina, Z. I., Ishkov, Y. V., Voloshanovskii I. S., Andronati, A. S. A., Reductive dimerization of the cuprous complex of 2-formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 303, 377-380, **1988**.

- [39] Vicente, M. G. H., Smith, K. M., Vilsmeier reactions of porphyrins and chlorins with 3-(dimethylamino)acrolein to give meso-(2-formylvinyl) porphyrins: new syntheses of benzochlorins, benzoisobacteriochlorins, and benzobacteriochlorins and reductive coupling of porphyrins and chlorins using low-valent titanium complexes, *Journal of Organic Chemistry*, 56, 4407-4418, **1991**.
- [40] Senge, M. O., Gerzevske, K. R., Vicente, M. G. H., Forsyth, T. P., Smith, K. M., Models for the photosynthetic reaction center. Synthesis and structure of cis- and trans-ethene bridged and angular hydroxymethylene bridged porphyrin dimers, *Angewandte Chemie*, 32, 750, **1993**.
- [41] Jiang, X., Li, P., Wang, Y., Shen, Q., Tao, J., Shi, W., Synthesis of  $\beta,\beta'$ -Porphyrin Dimer Linked by Vinylene, *China Journal Chemistry*, 30, 405, **2012**.
- [42] Screen, T. E.O., Blake, I. M., Rees, L. H., Clegg, W., Borwick, S. J., Anderson, H. L., Making conjugated connections to porphyrins: a comparison of alkyne, alkene, imine and azo links , *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 320, **2002**.
- [43] Harper, S. R., Pfrunder, M. C., Esdaile, L. J., Jensen, P., McMurtrie, J. C., Arnold, D. P., Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of Bis(porphyrinzinc) Complexes Linked by Two-Atom Conjugating Bridges, *European Journal of Organic Chemistry*, 2807-2825, **2015**.
- [44] Chen, C., Zhu, Y-Z., Fan, Q-J., Song, H-B., Zheng J-Y., Syntheses, Crystal Structure, and Spectroscopic Properties of MesoMeso-Linked Porphyrin Corrole Hybrids, *Chemical Letters*, 42, 936-938, **2013**.
- [45] Susumu, K., Shimidzu, T., Tanaka, K., Segawa, H., Synthesis of Novel Porphyrin Arrays Directly-linked through the Meso-carbons, *Tetrahedron Letters*, 37, 8399-8402, **1996**.
- [46] Lee, C-H., Jeoung, E., Hong, S-K., meso-meso linked hybrid porphyrin arrays from meso-formylated porphyrins, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 9, 285-289, **2005**.
- [47] Hammel, D., Erk, P., Schuler, B., Heinze, J., Müllen, K., Synthesis and Reduction of 1,4-Phenylene-Bridged Oligoporphyrins, *Advanced Materials*, 4, 737, **1992**.

- [48] Tanaka, T., Aratani, N., Lim, J. M., Kim, K. S., Kim, D., Osuka, A., Porphyrin–hexaphyrin hybrid tapes, *Chemical Science*, 2, 1414, **2011**.
- [49] Jiao, C., Zhu, L., Wu, J., BODIPY-Fused Porphyrins as Soluble and Stable Near-IR Dyes, *Chemistry A European Journal*, 17, 6610-6614, **2011**.
- [50] Tkachenko, N. V., Lemmetyinen, H., Sonoda, J., Ohkubo, K., Sato, T., Imahori, H., Fukuzumi, S., Ultrafast Photodynamics of Exciplex Formation and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads Linked at Close Proximity, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 8834-8844, **2003**.
- [51] Leupold, S., Shokati, T., Eberle, C., Borrmann, T., Montforts, F-P., Synthesis of Porphyrin–Fullerene Dyads and Their Spectroscopic Properties, *European Journal of Organic Chemistry*, 2621–2627, **2008**.
- [52] Johnson, A. W., Kay, I. T., *Corroles. Part I. Synthesis*, The University, Nottingham, 306, **1964**.
- [53] 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  $\beta$ -Alkynylcorroles, *European Journal of Organic Chemistry*, 6811–6816, **2015**.
- [54] Wasielewski M. R., Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis, *Chemical Reviews*, 92, 435-461, **1992**.
- [55] Murugavel, M., Reddy R. V. R., Sankar, J., A new meso–meso directly-linked corrole–porphyrin–corrole hybrid: synthesis and photophysical properties, *RSC Advances*, 4, 13669–13672, **2014**.
- [56] Murugavel, M., Reddy R. V. R., Dey, D., Sankar, J., First Example of a Modular Porphyrinoid Assembly Capable of Stabilizing Different Metal Ions in a Single Molecular Scaffold, *Chemistry A European Journal*, 21, 14280-14286, **2015**.
- [57] Hiroto, S., Hisaki, I., Shinokubo, H., Osuka, A., Synthesis of Corrole Derivatives through Regioselective Ir-Catalyzed Direct Borylation, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 6763-6766, **2005**.

- [58] Momenteau, M., Loock, B., Bisagni, E., Rougee, M., Can, J., Five-coordinate iron(II) porphyrins derived from meso- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$  tetraphenylporphin: synthesis, characterization, and coordinating properties, *Journal of Chemistry*, 57, 1804-1813, **1979**.
- [59] Wang, Q., Campbell, W. M., Bonfantani, E., Jolley, K. W., Officer, D. L., Walsh, P. J., Gordon, K., Humphry-Baker, R., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., "Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 15397-15409, **2005**.
- [60] Pratibha, K., Boric acid catalyzed efficient synthesis of dipyrromethanes in water, *Research Journal of Chemical Sciences*, 4, 58-62, **2014**.
- [61] Littler, B. J., Miller, M. A., Hung, C. H., Wagner, R. W., O'Shea, D. F., Boyle, P. D., Lindsey, J. S., Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrromethanes, *Journal of Organic Chemistry*, 64, 1391-1396, **1999**.
- [62] Singh, K., Sharma, A., Behal, S., Kaur, P., Synthesis of meso-Aryl Substituted Porphyrins: Simple and High Yielding Modification of the Adler Procedure, *Letters in Organic Chemistry*, 4, 374-377, **2007**.
- [63] Götz, D. C. G., Bruhn, T., Senge, M. O., Bringmann, G., Synthesis and Stereochemistry of Highly Unsymmetric  $\beta$ ,Meso-Linked Porphyrin Arrays, *Journal of Organic Chemistry*, 74, 8005-8020, **2009**.
- [64] Yaseen, M., Ali, M., NajeebUllah, M., Munawar, M. A., Khokhar, I., Microwave-Assisted Synthesis, Metallation, and Duff Formylation of Porphyrins, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 46, 251, **2009**.
- [65] Dehghani, H., Fathi, F., Synthesis of 1:2 molecular complexes between free base meso-tetraarylporphyrins and sulfur trioxide, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 11, 742-748, **2007**.
- [66] Senge, M. O., Roßler, B., Gersdorff, J., Schäfer, A., Kurreck, H., The meso- $\beta$ -linkage as structural motif in porphyrin-based donor-acceptor compounds, *Tetrahedron Letters*, 45, 3363-3367, **2004**.
- [67] Tanaka, Y., Mori, H., Koide, T., Yorimitsu, H., Aranati, N., Osuka, A., Rearrangements of a [36]Octaphyrin Triggered by Nickel(II) Metalation: Metamorphosis to a Directly meso- $\beta$ -Linked Diporphyrin, *Angewandte Chemie-International Edition*, 50, 11460-11464, **2011**.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : HİLAL KALKAN  
Doğum Yeri : Bursa  
Doğum Tarihi : 03/07/1991  
Medeni Hali : Bekar  
E posta : [hilalkalkan09@hacettepe.edu.tr](mailto:hilalkalkan09@hacettepe.edu.tr)  
Adresi : Şehit Erdönmez Sok. Uğur Apt. No.9 Daire.3 Maltepe/ANKARA

### Eğitim

Lise : 2008, Osman Ötken Anadolu Lisesi, Hatay, TÜRKİYE  
Lisans : 2014, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü,  
Ankara, TÜRKİYE - Mezuniyet Derecesi : 2.lik  
Yüksek Lisans : 2017, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya  
Anabilim Dalı, Ankara, TÜRKİYE

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (İleri Seviye)  
Almanca (Orta Seviye)

### İş Deneyimi

2012, Staj; Hatay Gıda Kontrol Laboratuvarı Müdürlüğü Katkı ve Mineral,  
Mikotoksin, Fiziksel, Kalıntı, Kimyasal Laboratuvarları, Antakya, HATAY  
2015 - 2017, Kimya Öğretmeni, Sınav Temel Lisesi, Ümitköy, ANKARA

### Deneyim Alanları

Organik bileşik sentezi, kimya öğretmenliği

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

TÜBİTAK , Proje No:115Z886, 60.000,00 TL

### **Tezden Üretilmiş Yayınlar**

Tez kapsamında yapılan çalışmaları kapsayan iki yayın SCI kapsamındaki dergilere sunulmak üzere hazırlanmaktadır.

### **Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar**

28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin, TÜRKİYE, 15-21 Ağustos 2016, "Synthesis and Characterization of New *meso-β* Directly Linked Porphyrin-Corrole Hybrid Dyad", Poster (Birincilik Ödülü).

6<sup>th</sup> EuCheMS Chemistry Congress, Seville, İSPANYA, 11-15 Eylül, 2016, "Preparation of New Porphyrin-Corrole Hybrid Dyads", Poster.



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

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
.....KİMYA..... ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:14/6/2017

Tez Başlığı/Konusu : Formil Grubu İçeren Porfirin Bileşiklerinin Sentezi ve Tepkimeleri

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 104 sayfalık kısmına ilişkin, 14/6/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 'tır.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları dâhil

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik 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.

14.06.2017  
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Hilal Kalkan  
Öğrenci No: N14127413  
Anabilim Dalı: Kimya  
Programı:  
Statüsü:  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

Doç. Dr. Barış TEMELLİ

(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:14/6/2017

Thesis Title / Topic: Synthesis And Reactions of Formyl Group-Containing Porphyrin 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 14/6/2017 for the total of 104 pages including the a) Title Page, b) Introduction, c) Main Chapters, d) Conclusion 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 included
3. Match size up to 5 words included

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.

14.06.2017  
Date and Signature

Name Surname: Hilal Kalkan  
Student No: N14127413  
Department: Chemistry  
Program:  
Status:  Masters  Ph.D.  Integrated Ph.D.

**ADVISOR APPROVAL**

APPROVED.

Assoc. Prof. Dr. Barış TEMELLİ

(Title, Name Surname, Signature)