PORFİRİN VE GENİŞLETİLMİŞ PORFİRİN BİLEŞİKLERİNİN ÇOKLU PİROLİK YAPILARDAN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SYNTHESIS OF PORPHYRINS AND EXPANDED PORPHYRINS FROM OLIGOPYRROLIC COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

SEDA ÇINAR

PROF. DR. CANAN ÜNALEROĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

SEDA ÇINAR' ın hazırladığı "**Porfirin ve Genişletilmiş Porfirin Bileşiklerinin Çoklu Pirolik Yapılardan Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yaşar DÜRÜST

Başkan .....

Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU

Danışman .....

Prof. Dr. Özdemir DOĞAN

Üye .....

Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Üye .....

Doç. Dr. Barış TEMELLİ

Üye .....

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

Prof.Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma ama 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 kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan **" Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. (1)

- ✓ Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 6 Ay ertelenmiştir. (2)

- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. (3)

10 /08 /2018

Seda ÇINAR

"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"

(1) Madde 6. 1. Lisansüstü tezle ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir

(2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.

(3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

ETİK

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

- 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.

10.08.2018

SEDA ÇINAR

Eğer bir gün benim sözlerim

bilimle ters düşerse, bilimi seçin.

– Mustafa Kemal Atatürk

ÖZET

PORFİRİN VE GENİŞLETİLMİŞ PORFİRİN BİLEŞİKLERİNİN ÇOKLU PİROLİK YAPILARDAN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEDA ÇINAR

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU

Ağustos 2018, 214 sayfa

Porfirinler biyolojik sistemlerde yer alan önemli yapılardır ve bu yapılardan magnezyum-porfirin bileşiği fotosentezde elektron aktarımını, demir-porfirin bileşiği kanda oksijen taşınımını sağlamaktadır. Porfirin bileşikleri son yıllarda kanser araştırmalarında, elektron transfer sistemlerinde ve boya duyarlı güneş pilleri çalışmalarında fotoduyarlaştırıcı organik moleküller olarak uygulama alanı bulmuşlardır. Uygulamaya yönelik fonksiyonel gruplar taşıyan porfirin yapılarının daha yüksek verimlerle seçimli sentezleri önemlidir.

Yapılan çalışmada, *mezo*-aril substitüye oligopirol bileşikleri ile aril substitüye *N*-tosilimin bileşiklerinin Lewis asidi varlığındaki katılma tepkimelerinden A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin seçimli sentezi çalışılmış ve elde edilen makrohalkalı yapıların fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

Bu amaçla yürütülen çalışmanın ilk bölümünde, çıkış bileşikleri olan *mezo*-aril substitüye oligopirol bileşikleri ve aril substitüye *N*-tosilimin bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen çıkış bileşiklerinin katılma ve halkalaşma tepkimelerinden A_4B_2-hekzafirin bileşikleri elde edilmiştir. A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin oluşumuna çıkış bileşiklerinin aril grupları üzerindeki substitüyentlerin

etkisi incelenmiştir. Bu tepkimelerde substitüyente bağlı olarak A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin beraberinde yan ürün olarak A_3B-porfirin bileşiklerinin oluştuğu veya sadece A_3B-porfirinlerin ana ürün olarak oluştuğu gösterilmiştir. A_4B_2-hekzafirin veya A_3B-porfirin bileşiklerinin oluşum mekanizması zamana bağlı kütle spektroskopisi ile çalışılmıştır.

Çalışmanın son bölümünde, molekül içi enerji aktarımı yapabilen ve yapısında BODIPY ve porfirin birimlerini içeren diad sistemleri sentezlenmiştir. Bu sistemlerde kromoforlar arasındaki enerji aktarımına porfirin üzerindeki aril gruplarının ve kromoforlar arasındaki uzaklığın etkisi araştırıldı. Yapılan spektroskopik çalışmalar ile diad yapılarında fotoindüklenmiş molekül içi enerji transferinin olduğu gösterilmiştir.

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, UV-GB, Floresans Spektroskopi ve HR MS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Tripiran, A_3B Porfirin, A_4B_2 Hekzafirin, Enerji Transferi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF PORPHYRINS AND EXPANDED PORPHYRINS FROM OLIGOPYRROLIC COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Seda ÇINAR

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU

August 2018, 214 pages

Porphyrin compounds are important structures found in biological systems where magnesium-porphyrin transfers electrons in photosynthesis and iron-porphyrin is responsible from oxygen transport. In the last decades, porphyrins have found applications as photosensitizing organic molecules in the fields of cancer researches, electron transfer systems or dye sensitized solar cell studies. Selective synthesis of porphyrins having functional groups with high yields is important.

In this work, selective syntheses of A_4B_2-hexaphyrins from Lewis acid catalyzed addition reactions of *meso*-aryl substituted oligopyrroles and aryl substituted *N*-tosylimines has been studied and the photophysical properties of the obtained macrocyclic structures were investigated.

With this purpose in the first part of the work, the synthesis of *meso*-aryl substituted tripyrrane and aryl substituted *N*-tosylimine compounds as the starting materials were carried out. A_4B_2-hexaphyrin compounds were obtained from the addition and cyclization reactions of the starting materials. Effects of substituent on the aryl groups of starting materials on the formation of A_4B_2-hexaphyrin compounds were investigated. In these reactions, substituent dependent formation of A_3B-porphyrins

as side products along with A_4B_2-hexaphyrins or as main product was shown. Formation mechanism of A_4B_2-hexaphyrins A_3B-porphyrins was studied by mass spectroscopy in timely manner.

In the last part of the work, diad systems having BODIPY and porphyrin units were synthesized which are able to transfer energy within the molecule. In these systems, effects of aryl substituents and the distance between the chromophores on energy transfer is searched. Photoinduced intramolecular energy transfer of the diad molecules was shown according to the spectroscopic analysis studies.

Structures of the synthesized molecules during this thesis were identified by ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, UV-visible, Flourescent Spectroscopy and HR MS techniques.

Keywords: Tripyrrane, A_3B Porphyrin, A_4B_2 Hexaphyrin, Energy Transfer

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında tecrübelerini ve bilgi birikimini tereddütsüz aktaran, beni her anlamda cesaretlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Canan Ünaleroğlu'na desteği, sabrı, anlayışı ve bana kattığı değerler için çok teşekkür ederim.

Lisans sürecinde aldığım Organik Kimya Laboratuvar derslerinde tanıştığım, sentez kimyasına karşı merak uyandırıcı davranışları ile lisansüstü çalışmalar yapmayı düşünmemi sağlayan, bilgi birikiminden her şekilde yararlandığım, aynı çalışma ortamında keyifli vakitler geçirdiğim arkadaşım belki de ablam olan çok değerli hocam sayın Yard. Doç. Dilek Işık Taşgın'a desteğini benden hiçbir zaman esirgemediği için çok teşekkür ederim.

Aynı çalışma ortamını paylaştığım laboratuvar arkadaşlarım Gökçen Aydın, Essam H. A.Hanashalshahaby, Efdal Teknikel, Çağatay Gayretli, Gülberil Altundal, Duygu Çelik, Nurcan Tuncer, Pınar Seyitdanlıoğlu ve Güven Kıyak'a tez çalışması sürecindeki arkadaşlıkları ve anlayışları için teşekkür ederim.

Birlikte keyifli ve değerli zamanlar geçirdiğim arkadaşlarım Bensu Tavşanlı ve Volkan Şahin'e lisansüstü çalışmalarım boyunca her zaman yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Doktora tez konumu "TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı" kapsamında "TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlar Yurt İçi Doktora Burs Programı" dahilinde maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na bu desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak, bu aşamaya gelene kadarki süreçlerde aldığım kararlarda beni maddi manevi her anlamda destekleyen ve yanımda olan sevgili aileme değerli varlıkları için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

sayfa

ÖZET i
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEMALAR viii
ŞEKİLLER x
TABLOLAR xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR xviii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİ 3
2.1. Pirol ve Oligopirolik Bileşikler 3
2.2. *N*-Tosilimin Bileşikleri 7
2.3. Porfirin Bileşikleri 11
2.4. Genişletilmiş Porfirin Bileşikleri 18
2.5. Porfirin ve Genişletilmiş Porfirin Bileşiklerinin Kullanım Alanları 25
2.6. Supramoleküler Sistemlerdeki Elektron/Enerji Aktarım Süreçleri ve Porfirin Bileşiklerinin Bu Alandaki Kullanımı 27
3. ÇALIŞMANIN AMACI 37
4. DENEYSEL KISIM 39
4.1. Genel Yöntemler 39
4.2. *N*-Tosilimin Bileşikleri **77**, **109**-**121**'in Sentezi için Genel Yöntem 40
4.3. Oligopirollerin Sentezi için Genel Yöntem 44
4.4. A_3B Porfirin ve A_4B_2 Hekzafirin Bileşiklerinin Sentezi için Genel Yöntem 46
4.5. **150** no.lu Bileşiğin Sentezi için Genel Yöntem 56
4.6. **151** ve **152** no.lu Porfirinlerin Sentezi için Genel Yöntem 56
4.7. BODIPY **153**'ün Sentezi için Genel Yöntem 58
4.8. BODIPY **154** ve **155**'in Sentezi için Genel Yöntem 58
4.9. BODIPY **156** ve **157**'nin Sentezi için Genel Yöntem 59
4.10. Diad Bileşikleri **158**-**161**'in Sentezi için Genel Yöntem 61
5. DENEYSEL BULGULAR 64

5.1. *N*-Tosilimin Bileşiklerinin Sentezi 64
5.2. Oligopirolik Bileşiklerin Sentezi 67
5.3. A_3B-Porfirin ve A_4B_2-Hekzafirin Bileşiklerinin Sentezi 69
5.4. Porfirin ve Hekzafirin Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması Çalışmaları..... 83
5.5. Porfirinik Bileşiklerden Diad Sistemlerinin Sentezi ve Fotofiziksel Özellikleri 99
6. SONUÇ 117
7. KAYNAKLAR..... 122
EKLER 131
EK 1. *N*-Tosil İmin Bileşiklerine Ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektrumları..... 131
EK 2. Oligopirol Bileşiklerine Ait ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{19}F NMR Spektrumları145
EK 3. Porfirin Bileşiklerine Ait ^{1}H NMR ve ^{19}F NMR Spektrumları..... 153
EK 4. **150**-**157** No.lu Bileşikler ve Diad 1-4 Yapılarına Ait ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{19}F NMR Spektrumları..... 179
EK 5. Porfirin ve Hekzafirin Bileşiklerine Ait Absorpsiyon Spektrumları 196
EK 6. Diad Bileşiklerinin Deneysel Kuantum Verimi Hesaplamaları..... 212
ÖZGEÇMİŞ 213

ŞEMALAR

sayfa

Şema 1. Bipirol bileşiğinin sentezi 4
Şema 2. *mezo*-Substitüye oligopiroller için genel sentez yöntemi 5
Şema 3. Aldehitler ve pirolden tripiran sentezi 5
Şema 4. Dikarbinol bileşiklerinden oksa- ve tiya-tripiran sentezi 6
Şema 5. Monoaçildipirolmetan bileşiklerinden tripiran sentezi 6
Şema 6. Dipirolmetandan tripiran sentezi 7
Şema 7. Tosiliminlere 6-fenilheks-3-en-1-in'in (**23**) katılma tepkimesi 8
Şema 8. Tosiliminlere 3-vinilsiklopent-2-en-1-on'un katılma tepkimesi 8
Şema 9. Tosiliminlere dipirolmetan katılmasından tripiran eldesi 9
Şema 10. Tosiliminlerin epoksidasyonu ile *N*-sülfoniloksaziridin eldesi 9
Şema 11. Tosiliminlerin genel sentez yöntemi 9
Şema 12. Tosiliminlerin tellür metali varlığındaki sentezi 10
Şema 13. Tosiliminlerin pirolidin varlığındaki sentezi 10
Şema 14. Porfirin yapılarının genel sentezi 13
Şema 15. MacDonald tipi [2+2] katılması ile uroporfirin-III sentezi 13
Şema 16. Farklı *mezo* substitüye porfirin bileşiklerinin sentezi 14
Şema 17. *mezo*-Substitüye porfirin bileşiklerinin sulu ortamdaki sentezi 15
Şema 18. Tiyofen içeren 21-tiyaporfirin bileşiklerinin sentezi 16
Şema 19. Kalkojen içeren porfirin bileşiklerinin sentezi 17
Şema 20. İki farklı aldehit ve pirolün tepkimesinden porfirin oluşumu 17
Şema 21. Sentezlenen [26]hekzafirin ve [28]hekzafirin bileşikleri 20
Şema 22. [26]Hekzafirin'in üçgen konformasyonu 21
Şema 23. Modifiye Lindsey yöntemi ile genişletilmiş porfirin sentezi 21
Şema 24. A_2B_2 porfirinler ve A_3B_3 hekzafirinlerin sentezi 22
Şema 25. A_6-hekzafirin ve A_9-nonafirin bileşiklerinin seçimli sentezi 22
Şema 26. *N*-Tosilimin bileşiklerinden genişletilmiş porfirinlerin sentezi 23
Şema 27. Kalkojen içeren rubirin bileşiklerinin sentezi 23
Şema 28. A_7-Heptafirin ve A_2B_6-oktafirin bileşiklerinin seçimli sentezi 24
Şema 29. Su yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanılan kobalt-porfirin yapıları 27
Şema 30. Yapay fotosentetik-anten ve tepkime merkezi sistemi **99** 33

Şema 31. *N*-Tosilimin bileşiklerinin sentezi 64
Şema 32. Tripiran ve bilan bileşiklerinin sentezi..... 67
Şema 33. A_6-hekzafirin bileşiğinin sentezi [61]..... 69
Şema 34. A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin sentezi 70
Şema 35. A_4B_2-hekzafirin, A_3B- ve A_2B_2- porfirin bileşiklerinin sentezi..... 72
Şema 36. Kütle analizi için kullanılan model tepkime..... 83
Şema 37. Polipiranların yeniden düzenlenmesi ile azafulven yapısının oluşumu. 88
Şema 38. Dipirolmetansülfonamitlerin sentezi 89
Şema 39. Tripiransülfonamit ve azafulven bileşiklerinin oluşumu için mekanistik yaklaşım 89
Şema 40. Oda sıcaklığında tripiran **6d** ve tosilimin **112**'nin tepkimesinden ürün oluşumu için önerilen mekanizma 92
Şema 41. Oda sıcaklığında tripiran **122** tepkimesinden ürün oluşumu için önerilen mekanizma..... 97
Şema 42. 151 ve **152** no.lu porfirin bileşiklerinin sentezi..... 102
Şema 43. 158 no.lu diad 1 için sentez yöntemi..... 102
Şema 44. 158 no.lu diad 1'in BODIPY-aldehit **156** ve bilan **123**'ten sentezi 103
Şema 45. 159 no.lu diad 2'nin BODIPY **156** ve bilan **88**'den sentezi..... 103
Şema 46. 160 no.lu diad 3 ve **161** no.lu diad 4'ün sentezi..... 104
Şema 47. Tosilimin bileşiklerinin sentezi..... 117
Şema 48. Tripiran bileşiklerinin sentezi..... 118
Şema 49. Tripiran **6d** ve tosiliminlerin tepkimesinden A_3B porfirin ve A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin sentezi 119
Şema 50. Tripiran **122** ve tosiliminlerin tepkimesinden A_3B- ve A_2B_2-porfirin sentezi..... 119
Şema 51. Tepkime ortamında gözlenen ara yapılar..... 120

ŞEKİLLER

sayfa

Şekil 1. Bazı biyolojik aktif pirol bileşikleri 3
Şekil 2. Prodigiosin ailesinin bazı üyeleri 3
Şekil 3. Oligopirolik bileşiklere bazı örnekler 4
Şekil 4. Sülfonamit türevi ilaç molekülleri 7
Şekil 5. Temel porfin ve porfirin yapıları ve sistematik isimlendirmesi 11
Şekil 6. Porfirin bileşiklerinin mezo konumu için farklı isimlendirme 12
Şekil 7. Heme-grubu ve klorofil yapıları 12
Şekil 8. Genişletilmiş porfirin bileşiklerine örnekler 18
Şekil 9. İlk dioksasafirin ve tiyasafirin bileşikleri 18
Şekil 10. İlk pentapirolik safirin bileşikleri 19
Şekil 11. Dörtten fazla pirol içeren bazı genişletilmiş porfirin bileşikleri 19
Şekil 12. [26]Hekzafirin ve [28]hekzafirin bileşiklerinin Hückel ve Möbius konformasyonları 20
Şekil 13. MRI görüntüleme ajanı olarak kullanılan tekzafirin bileşiği 25
Şekil 14. Fosfat anyon sensörü olarak kullanılabilecek olan safirin bileşikleri 26
Şekil 15. Nanoçubuk sentezinde kullanılan porfirin bileşikleri 26
Şekil 16. Jablonski Diagramı'nın bir gösterimi 28
Şekil 17. Yükseltgen ve indirgen PET mekanizmaları 29
Şekil 18. Molekül içi yük transferi mekanizması 29
Şekil 19. Fotoindüklenmiş molekül içi enerji transferi 30
Şekil 20. DSSC'lerin şematik gösterimi 32
Şekil 21. Porfirinlerden sentezlenen **96** ve **97** no.lu verici-π-alıcı molekülleri 33
Şekil 22. DSSC'lerde kullanılabilecek porfirin-rodamin diad sistemleri 34
Şekil 23. DSSC'lerde kullanılabilecek trikromoforik fotoduyarlayıcı molekül 35
Şekil 24. DSSC'lerde %8.10 verimle çalışan fluoren modifiye porfirin bileşiği 35
Şekil 25. β- ve *mezo*-konumlarından kenetlenmiş porfirin dimerleri 36
Şekil 26. Porfirin temelli moleküler fotonik tel yapısı 36
Şekil 27. **117** no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 66
Şekil 28. **117** no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 66
Şekil 29. **130** no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 74

Şekil 30. 130 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 75
Şekil 31. 141 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 76
Şekil 32. 141 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 76
Şekil 33. 147 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 82
Şekil 34. 147 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 82
Şekil 35. Tripiran **6d** ve tosilimin **112**'nin tepkimesinde oluşan ara yapılar 84
Şekil 36. Oda sıcaklığında gözlenen porfirinojen ve hekzafirinojen yapıları 84
Şekil 37. 0 °C, 120. dakika pozitif tarama kütle spektrumu 86
Şekil 38. Oda sıcaklığı, 30. dakika negatif tarama kütle spektrumları 87
Şekil 39. Karbinol ve azafulven uç grubuna sahip oligopiroller 88
Şekil 40. Azafulven **I**'in oluşumu 90
Şekil 41. 0 °C, 30. dakika kütle spektrumunda gözlenen ara yapılar 93
Şekil 42. 0 °C, 30. dakika pozitif ve negatif tarama kütle spektrumları..... 94
Şekil 43. Oda sıcaklığında 30. dakika kütle spektrumunda gözlenen ara yapılar 95
Şekil 44. Oda sıcaklığı 30. dakika negatif tarama kütle spektrumu..... 95
Şekil 45. Enerji ve elektron aktarımı yapan diad ve triad molekülleri **162**, **163** 99
Şekil 46. Enerji ve elektron aktarımı yapan **164** no.lu triad yapısı..... 100
Şekil 47. BODIPY-Porfirin Diadları için sentez yaklaşımı..... 101
Şekil 48. Diad 1-4 bileşikleri ile BODIPY **153** ve A_3B porfirinler **129**, **145** yapıları 105
Şekil 49. Diad 1 **158**, porfirin **145** ve BODIPY bileşiği **153**'e ait absorpsiyon spektrumları (1.0 μM) (Çözücü: Kloroform) 107
Şekil 50. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **145** karışımı, (iii) Diad 1 ve (iv) porfirin **145** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)..... 108
Şekil 51. BODIPY'den porfirin kromoforuna moleküliçi fotoindüklenmiş enerji transferi 109
Şekil 52. Diad 2 **159**, porfirin **129** ve BODIPY bileşiği **153**'e ait absorpsiyon spektrumları (1.0 μM) (Çözücü: Kloroform) 110
Şekil 53. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **129** karışımı, (iii) Diad 2 ve (iv) porfirin **129** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)..... 111

Şekil 54. Diad 1 ve Diad 2'ye ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)..... 112
Şekil 55. a) Diad 3 **160**, porfirin **145** ve BODIPY bileşiği **153**'e **b**) Diad 4 **161**, porfirin **129** ve BODIPY bileşiği **153**'e ait absorpsiyon spektrumları (1.0 μM) (Çözücü: Kloroform)..... 113
Şekil 56. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **145** karışımı, (iii) Diad 3 ve (iv) porfirin **145** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)..... 114
Şekil 57. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **129** karışımı, (iii) Diad 4 ve (iv) porfirin **129** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)..... 114
Şekil 58. Diad 1-4'e ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm) 116
Şekil 59. Diad 1-4 yapıları ve molekül içi enerji aktarımı..... 121
Şekil 60. 109 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 131
Şekil 61. 109 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 131
Şekil 62. 110 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 132
Şekil 63. 110 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 132
Şekil 64. 111 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 133
Şekil 65. 111 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 133
Şekil 66. 112 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 134
Şekil 67. 112 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 134
Şekil 68. 113 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 135
Şekil 69. 113 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 135
Şekil 70. 114 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 136
Şekil 71. 114 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 136
Şekil 72. 115 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 137
Şekil 73. 115 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 137
Şekil 74. 116 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 138
Şekil 75. 116 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 138
Şekil 76. 117 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 139
Şekil 77. 117 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 139
Şekil 78. 118 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 140

Şekil 79. 118 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 140
Şekil 80. 119 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 141
Şekil 81. 119 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 141
Şekil 82. 120 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 142
Şekil 83. 120 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 142
Şekil 84. 121 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 143
Şekil 85. 121 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 143
Şekil 86. 77 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3/CCl_4$) 144
Şekil 87. 77 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3/CCl_4$) 144
Şekil 88. 6d no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 145
Şekil 89. 6d no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 145
Şekil 90. 6d no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 146
Şekil 91. 88 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 147
Şekil 92. 88 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 147
Şekil 93. 88 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 148
Şekil 94. 122 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 149
Şekil 95. 122 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 149
Şekil 96. 122 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 150
Şekil 97. 123 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 151
Şekil 98. 123 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 151
Şekil 99. 123 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 152
Şekil 100. 124 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 153
Şekil 101. 124 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 153
Şekil 102. 125 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 154
Şekil 103. 125 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 154
Şekil 104. 126 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 155
Şekil 105. 126 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 155
Şekil 106. 127 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 156
Şekil 107. 127 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 156
Şekil 108. 128 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 157
Şekil 109. 128 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 157
Şekil 110. 129 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 158
Şekil 111. 129 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 158
Şekil 112. 130 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 159

Şekil 113. 130 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 159
Şekil 114. 131 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 160
Şekil 115. 131 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 160
Şekil 116. 132 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 161
Şekil 117. 132 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 161
Şekil 118. 133 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 162
Şekil 119. 133 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 162
Şekil 120. 134 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 163
Şekil 121. 134 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 163
Şekil 122. 135 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 164
Şekil 123. 135 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 164
Şekil 124. 136 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 165
Şekil 125. 136 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 165
Şekil 126. 137 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 166
Şekil 127. 137 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 166
Şekil 128. 138 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 167
Şekil 129. 138 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 167
Şekil 130. 139 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 168
Şekil 131. 139 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 168
Şekil 132. 140 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 169
Şekil 133. 140 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 169
Şekil 134. 141 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 170
Şekil 135. 141 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 170
Şekil 136. 142 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 171
Şekil 137. 142 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 171
Şekil 138. 143 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 172
Şekil 139. 143 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 172
Şekil 140. 144 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 173
Şekil 141. 144 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 173
Şekil 142. 145 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 174
Şekil 143. 145 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 174
Şekil 144. 146 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 175
Şekil 145. 146 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 175
Şekil 146. 147 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 176

Şekil 147. 147 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 176
Şekil 148. 148 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 177
Şekil 149. 148 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 177
Şekil 150. 149 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 178
Şekil 151. 149 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 178
Şekil 152. 150 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 179
Şekil 153. 150 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 179
Şekil 154. 151 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 180
Şekil 155. 151 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 180
Şekil 156. 152 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 181
Şekil 157. 152 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 181
Şekil 158. 153 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 182
Şekil 159. 153 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 182
Şekil 160. 153 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 183
Şekil 161. 154 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 184
Şekil 162. 154 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 184
Şekil 163. 154 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 185
Şekil 164. 155 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 186
Şekil 165. 155 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 186
Şekil 166. 155 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 187
Şekil 167. 156 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 188
Şekil 168. 156 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 188
Şekil 169. 156 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 189
Şekil 170. 157 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 190
Şekil 171. 157 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$) 190
Şekil 172. 157 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 191
Şekil 173. 158 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 192
Şekil 174. 158 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 192
Şekil 175. 159 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 193
Şekil 176. 159 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 193
Şekil 177. 160 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 194
Şekil 178. 161 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 194
Şekil 179. 161 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$) 195
Şekil 180. 161 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$) 195

Şekil 181. 124 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (4.5 μM, CH_2Cl_2) 196
Şekil 182. 125 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 196
Şekil 183. 126 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 197
Şekil 184. 127 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (0.8 μM, CH_2Cl_2) 197
Şekil 185. 128 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.8 μM, CH_2Cl_2) 198
Şekil 186. 129 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.1 μM, CH_2Cl_2) 198
Şekil 187. 130 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (2.9 μM, CH_2Cl_2) 199
Şekil 188. 131 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.9 μM, CH_2Cl_2) 199
Şekil 189. 132 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 200
Şekil 190. 133 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.3 μM, $CHCl_3$) 200
Şekil 191. 134 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (2.3 μM, CH_2Cl_2) 201
Şekil 192. 135 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (5.4 μM, $CHCl_3$) 201
Şekil 193. 136 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (5.4 μM, $CHCl_3$) 202
Şekil 194. 137 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (4.7 μM, $CHCl_3$) 202
Şekil 195. 138 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (6.2 μM, $CHCl_3$) 203
Şekil 196. 139 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (6.9 μM, $CHCl_3$) 203
Şekil 197. 140 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (7.7 μM, $CHCl_3$) 204
Şekil 198. 141 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (7.7 μM, $CHCl_3$) 204
Şekil 199. 142 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.9 μM, $CHCl_3$) 205
Şekil 200. 143 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 205
Şekil 201. 144 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.9 μM, CH_2Cl_2) 206
Şekil 202. 145 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.5 μM, $CHCl_3$) 206
Şekil 203. 146 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.1 μM, CH_2Cl_2) 207
Şekil 204. 147 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (5.5 μM, CH_2Cl_2) 207
Şekil 205. 148 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (6.5 μM, CH_2Cl_2) 208
Şekil 206. 149 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (7.3 μM, CH_2Cl_2) 208
Şekil 207. 153 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 209
Şekil 208. 158 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 209
Şekil 209. 159 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 210
Şekil 210. 160 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 210
Şekil 211. 161 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$) 211

TABLOLAR

Tablo 1. *N*-Tosilimin Bileşiklerinin Sentezi 65
Tablo 2. Substitüye Oligopirollerin Sentezi 68
Tablo 3. A_3B-Porfirin ve A_4B_2-Hekzafirin Bileşiklerinin Sentezi 73
Tablo 4. A_4B_2-hekzafirin ve A_3B porfirinlerin aldehitlerden sentezi..... 78
Tablo 5. Tripiran **6d** ve tosilimin **112** tepkimesine katalizör etkisi 79
Tablo 6. Tripiran **122** ve tosiliminlerin tepkimesinden A_3B- ve A_2B_2-porfirin sentezi 81
Tablo 7. Şekil 35'te verilen ara ürünlerin kütle analiz değerleri 85
Tablo 8. Diad 1-4 bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri 106

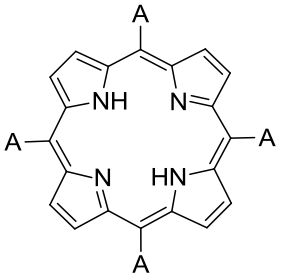
SİMGELER VE KISALTMALAR

		sayfa
BODIPY	Boron-dipirometen	2
CE	Karşı Elektrod	31
DABCO	1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan	8
DMAP	4-(dimetilamino)piridin	8
DMC	Dimetilkarbonat	9
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Pilleri	31
ETA	Endotelin-A	7
FTO	Flor Doplanmış Kalay Oksit	31
ITO	İndiyum-Kalay Oksit	31
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme	25
NLO	Doğrusal olmayan Optik	26
PDT	Fotodinamik Terapi	25
PTSA	*p*-Toluensülfonik asit	10
TCBQ	Tetraklorobenzokinon	17
TCO	Geçirgen İletken Oksit	32
TFMSA	Triflorometansülfonik asit	79

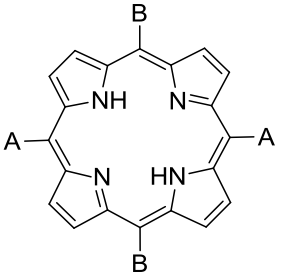
1. GİRİŞ

Porfirin bileşiklerinin metal kompleksleri doğadaki birçok biyoaktif yapıda yer almaktadır. Bu bileşiklerin demir kompleksi oksijen transferinde, magnezyum kompleksi güneş ışınlarını toplamada rol almakta, kobalt kompleksi ise katalizör olarak etkinlik göstermektedir. Porfirin bileşiklerinin doğal sistemlerdeki etkinlik mekanizmasının anlaşılması ile günümüz kimyasında bu molekülleri taklit edecek yeni porfirin türevlerinin sentezi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu özellikleri gösteren porfirin temelli organik moleküllerin geliştirilmesi önemlidir.

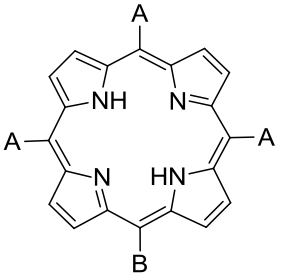
Porfirin bileşiklerinin sentezi literatürde temel olarak pirol ya da oligopirolik (dipirolmetan, tripiran, bilan, vb.) bileşiklerin aldehitler ile olan tepkimesinden gerçekleştirilmektedir. Başlangıç maddesi olarak pirol ya da dipirolmetan kullanıldığında A_4- ya da A_2B_2-tipi porfirinler elde edilirken, tripiran bileşikleri kullanıldığında genişletilmiş porfirin yapıları olan A_6- ya da A_4B_2-tipi hekzafirin bileşikleri sentezlenmektedir. Tetrapirolik yapı olan bilan bileşikleri kullanıldığında ise daraltılmış porfirinler olan korol yapıları ile A_3B-tipi porfirin yapıları elde edilmektedir.



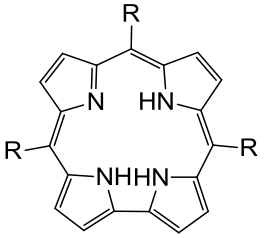
A_4-porfirin



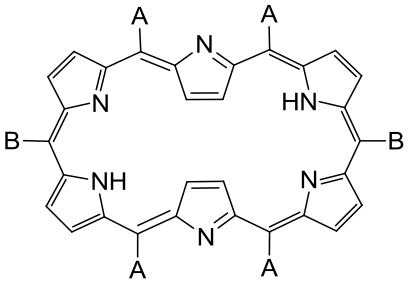
A_2B_2-porfirin



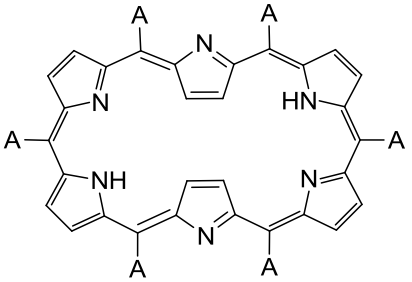
A_3B-porfirin



korol



A_4B_2-hekzafirin



A_6-hekzafirin

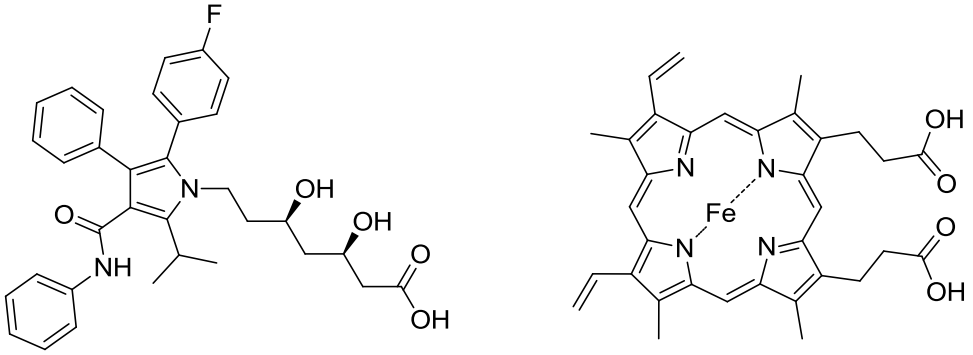
Son yıllarda hekzafirinlerin sentezi bu bileşiklerin yüksek konjugasyonları, metallerle kompleks yapabilme özellikleri ve kararlılıkları nedeniyle sentetik organik kimyacılar için ilgi çekici olmuştur.

Tez kapsamında, oligopirolik bileşiklerden olan *mezo*-substitüye tripiran bileşikleri kullanılarak farklı *mezo*-arilsubstitüye hekzafirin bileşiklerinin sentezi hedeflendi. Bu amaç doğrultusunda, tripiran bileşikleri ile literatürden farklı olarak aldehitler yerine *N*-tosilimin bileşikleri kullanıldı. Kullanılan giriş maddelerindeki substitüyentlere bağlı olarak A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin seçimli sentezi yapıldı. Uygulanan sentez yöntemi substitüyente bağlı olarak A_3B-porfirinlerin oluşumunu sağladı. Tepkimelerden elde edilen A_4B_2-hekzafirin ve A_3B-porfirinlerin oluşum mekanizmaları zamana bağlı kütle spektroskopisi ile araştırıldı. Molekül içi enerji aktarımı yapabilen porfirin-BODIPY diad sistemleri sentezlendi. Bu sistemlerdeki enerji aktarımına olan substitüyent ve bağlayıcı molekül etkisi incelendi.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Pirol ve Oligopirolik Bileşikler

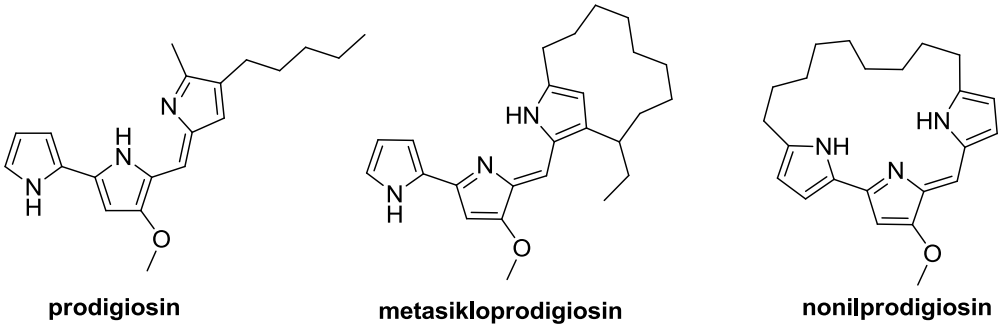
Basit *N*-heterohalkalı moleküller önemli biyolojik özellikleri sayesinde oldukça ilgi çekici yapılardır. Pirol bileşikleri antienflamatuar ilaç [1], antitümor ajanı [2] ya da kolestrol düşürücü ilaç (Atorvastatin) [3] vb. gibi biyolojik aktivite gösterirken iletken polimerlerin sentezi için monomer [4] veya kompozit malzeme yüzeyinde korozyon önleyici [5,6] olarak da uygulama ve kullanım alanı bulmuşlardır. Bunlardan başka canlı hücrelerde oksijen taşınımını sağlayan hemoglobinin Heme-grubu [7] ya da bitkilerdeki fotosentez sürecinde yer alan klorofil pigmenti [8] gibi büyük aromatik halkaların temel bileşenidir (Şekil 1).



Atorvastatin (Lipitor) **Heme grubu**

Şekil 1. Bazı biyolojik aktif pirol bileşikleri

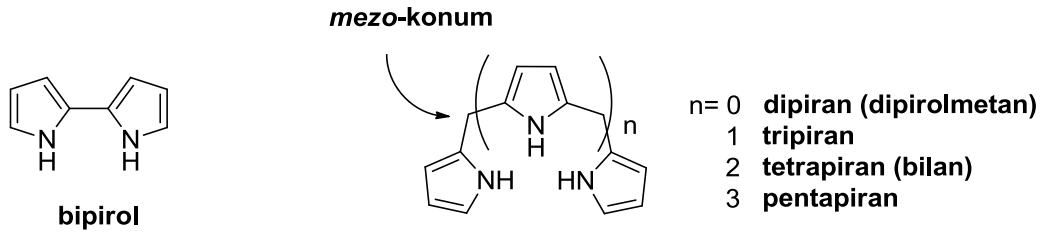
Biyolojik aktivite gösteren pirolik bileşiklere örnek olarak üç pirol birimini içeren tripirolik prodigiosin yapıları gösterilebilir. Şekil 2'de gösterilen bazı prodigiosin molekülleri kırmızı pigmenttir ve *Serratia marcescens* bakterileri tarafından üretilir. Bu bileşiklerin pek çok kanser hücresine karşı sitotoksisite gösterdiği bildirilmiştir [9].



prodigiosin **metasikloprodigiosin** **nonilprodigiosin**

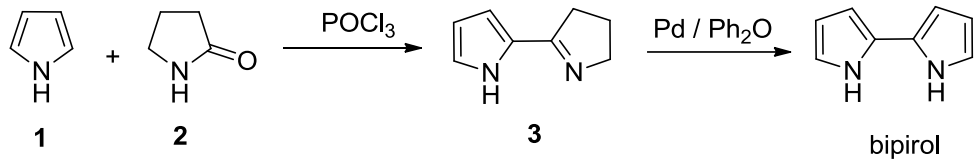
Şekil 2. Prodigiosin ailesinin bazı üyeleri

Tetrapirolik bileşikler, hemoglobin veya klorofil gibi önemli yapılarda bulunmaktadır. Oligopirolik bileşikler pirol birimi sayısı ve pirol halkalarının birbirine doğrudan ya da karbon atomu üzerinden bağlı olmasına göre farklı şekillerde isimlendirilmektedir. Pirol halkalarının doğrudan bağlı olduğu yapı bipirol olarak isimlendirilirken, piroller arasında karbon atomu olan yapılar di-, tri-, tetra-, penta- ön eklerini alarak –piranlar şeklinde adlandırılır. Pirol birimleri arasında yer alan karbon atomları bileşik adlandırmasında *mezo*- şeklinde ifade edilir (Şekil 3).



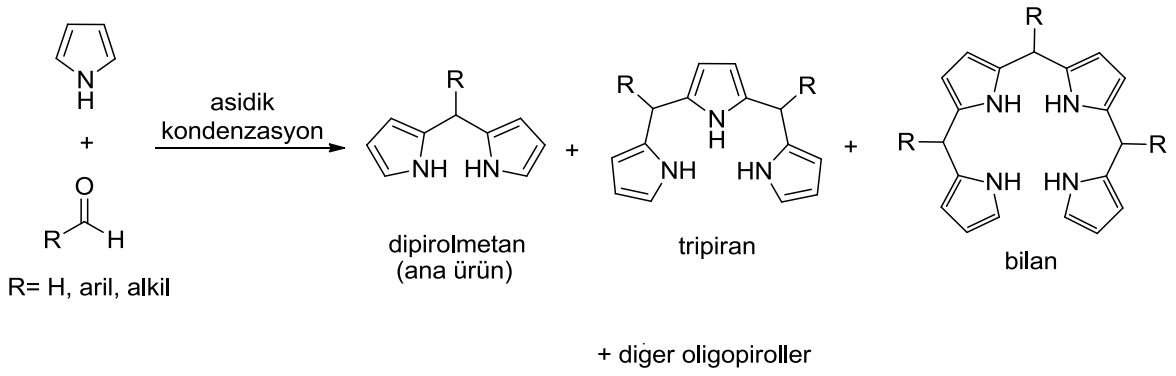
Şekil 3. Oligopirolik bileşiklere bazı örnekler

Bipirol yapısı 1962 yılında Rapoport tarafından prodigiosin sentezi aşamasında elde edilmiştir [10]. Bu bileşik fosfooksiklorür ($POCl_3$) varlığında pirolidin-2-on (**2**) ile pirolün (**1**) tepkimesinden oluşan **3** no.lu pirolidinilpirol yapısının dehidrojenasyonu ile elde edilmiştir (Şema 1).



Şema 1. Bipirol bileşiğinin sentezi

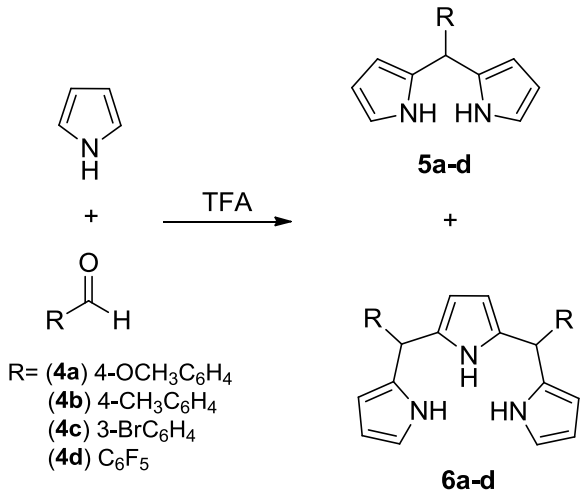
mezo-Karbonu içeren oligopirolik bileşiklerin sentezi genel olarak pirol ve bir aldehitin asit varlığındaki kondenzasyon tepkimesiyle yapılır. Şema 2'de verilen genel sentez yöntemine göre dipirolmetan bileşikleri ana ürün olarak oluşurken yan ürün olarak tripiran, bilan ve diğer oligopiroller elde edilmektedir.



Şema 2. *mezo*-Substitüye oligopiroller için genel sentez yöntemi

Tez kapsamında, yukarıda bahsedilen oligopirollerden olan tripiran bileşiklerinin temel yapı taşı olarak kullanılması nedeniyle tripiran bileşiklerine ilişkin literatür bilgisi verilmektedir.

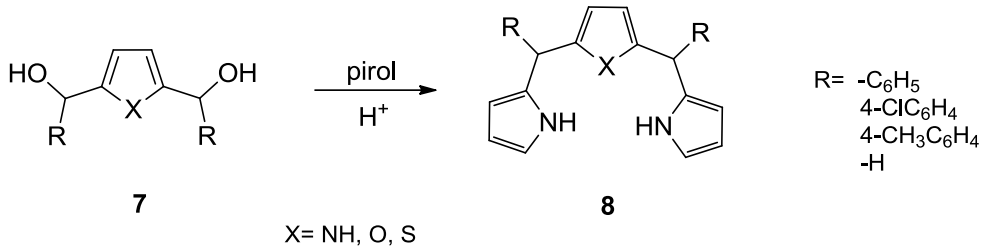
Tripiran bileşikleri dipirolmetan sentezinde yan ürün olarak oluştuğu için verimleri genellikle düşüktür. 2000 yılında Ka ve Lee tarafından yapılan bir çalışmada sunulan yöntemde reaktiflerin tepkime ortamına eklenmesi sıralamasındaki değişikliğe göre dipirolmetan veya tripiran bileşikleri ana ürün olarak elde edilmiştir [11]. Şema 3'te verilen tepkimede belirtilen A-yöntemine göre öncelikle pirol ve TFA karıştırılır ve aldehitler daha sonra ilave edilir. Bu yöntemle dipirolmetan bileşikleri ana ürün olarak oluşmaktadır. B-yöntemine göre ise aldehit ve TFA ilk olarak karıştırılır ve daha sonra pirol tek seferde ilave edilir. Bu yöntemde ise tripiran bileşiklerinin ana ürün olarak oluştuğu bildirilmiştir.



Aldehitler	Yöntem	%verim **5**	%verim **6**
4a	A	42	23
	B	22	27
4b	A	42	34
	B	11	40
4c	A	35	24
	B	24	48
4d	A	41	13
	B	16	44

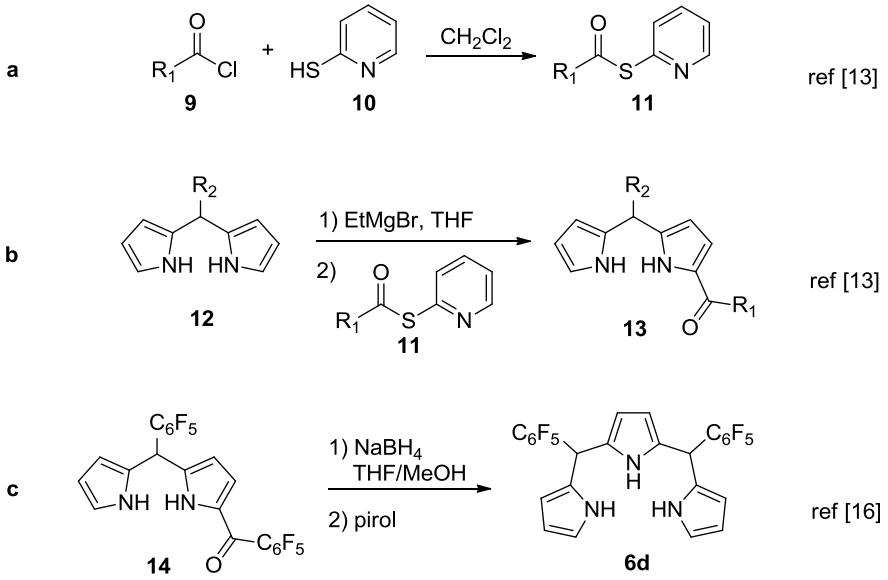
Şema 3. Aldehitler ve pirolden tripiran sentezi

Seçimli tripiran sentezine yönelik 1996 yılında Heo ve Lee tarafından yapılan çalışmada farklı pirol, tiyofen ve furan dikarbinol bileşikleri **7**'nin pirol ile olan tepkimesinden **8** no.lu tripiran bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir [12] (Şema 4).



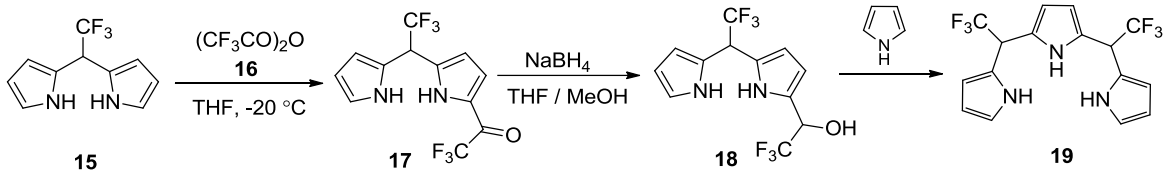
Şema 4. Dikarbinol bileşiklerinden oksa- ve tiya-tripiran sentezi

Tripiran sentezi için uygulanan bir başka yöntem monoaçildipirolmetan bileşiklerinin kullanımıdır. 2000 yılında Lindsey ve arkadaşları tarafından geliştirilen bir yöntemle farklı substitüye dipirolmetanlar **12**'nin **11** no.lu piridiltiyoester bileşiği ile açilleme tepkimesinden monoaçildipirolmetan bileşikleri **13** sentezlenmiştir [13] (Şema 5b). Bu yöntemde öncelikle, **9** no.lu açilklorürler ile 2-merkaptopiridin'in (**10**) kondenzasyon tepkimesinden piridiltiyoesterler **11** elde edilmiştir (Şema 5a). Daha sonra piridiltiyoester yapıları yüksek verimlerle seçimli monoaçilleme tepkimelerinde açilleme reaktifi olarak kullanılmıştır [13-15]. Osuka ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise benzer monoaçilleme tepkimesi kullanılarak pentafloro-substitüye monoaçildipirolmetan bileşiği **14** sentezlenmiş ve pirol ile olan tepkimesinden **6d** no.lu tripiran bileşiği elde edilmiştir [16] (Şema 5c).



Şema 5. Monoaçildipirolmetan bileşiklerinden tripiran sentezi

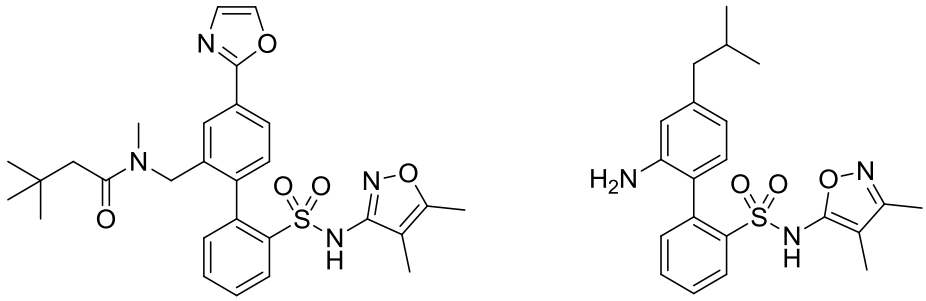
Açilleme yöntemiyle tripiran sentezine yönelik bir çalışma 2006 yılında yine Osuka ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır [17]. Bu yöntemde *mezo*-triflorometil substitüye dipirolmetan bileşiği **15**, trifloroasetik anhidrit **16** kullanılarak **17** no.lu mono-açil türevine dönüştürülmüştür. İndirgen varlığında **17** no.lu yapıdan **18** no.lu karbinol türevi elde edilmiş ve karbinol-dipirolmetan **18**'in daha sonra pirol ile olan tepkimesinden **19** no.lu tripiran bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şema 6).



Şema 6. Dipirolmetandan tripiran sentezi

2.2. *N*-Tosilimin Bileşikleri

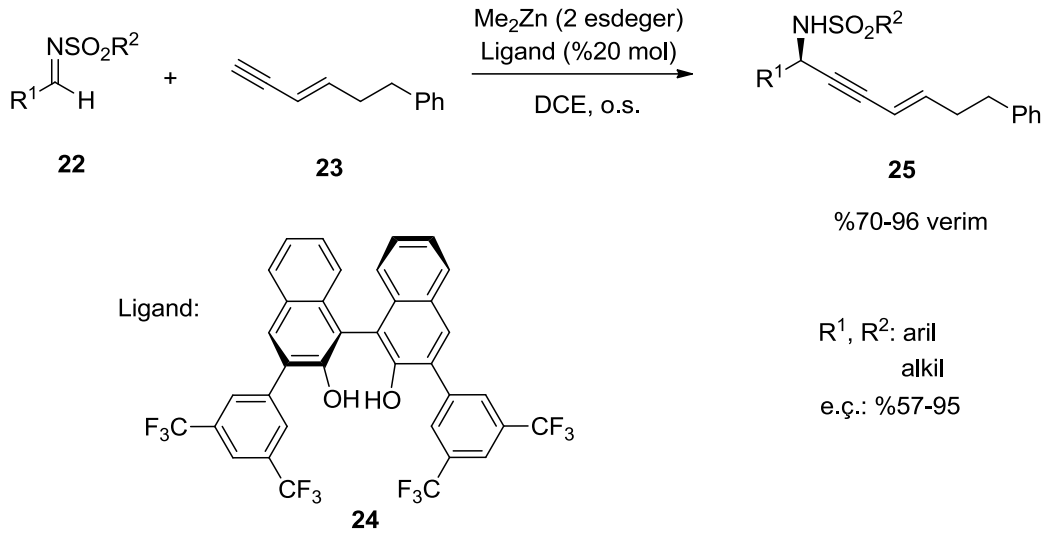
N-tosilimin ya da *N*-tosilaldimin olarak isimlendirilen bileşikler, elektrofil olarak katılma tepkimeleri [18-20], epoksitleşme [21] ya da dienofil olarak siklokatılma tepkimelerinde [22-24] yer alan oldukça fonksiyonel yapılardır. Katılma sonrası oluşturdukları sülfonamit türevlerinin biyolojik aktiviteye sahip olduğu bildirilmektedir. Şekil 4'te gösterilen sülfonamit yapıları **20** ve **21**'in endotelin-A (ETA) antagonisti olarak biyolojik aktiviteye sahip olduğu ve kalp yetmezliği tedavilerinde kullanılabilirliği gösterilmiştir [25, 26].



20 ref [25] **21** ref [26]

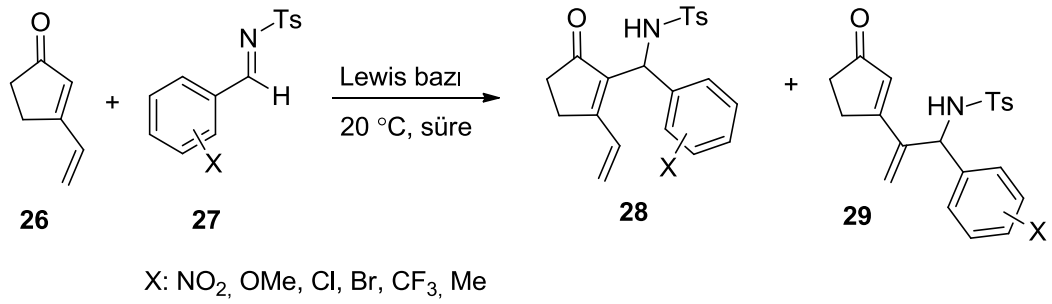
Şekil 4. Sülfonamit türevi ilaç molekülleri

Sülfonamit yapılarının kararlı oluşu, *N*-tosilimin bileşiklerine katılma tepkimelerinin çalışılmasına olanak tanımaktadır. 2015 yılında Ma ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada **22** no.lu tosilimin bileşiklerine kiral ligand **24** varlığında 6-fenilheks-3-en-1-in'in (**23**) katılma tepkimesi gerçekleştirilmiştir [18]. Tepkimeler sonucunda etinil grubunu içeren **25** no.lu katılma ürünleri %57-95 enantiyomerik çokluk ve %70-96 verim aralığında elde edilmiştir (Şema 7).



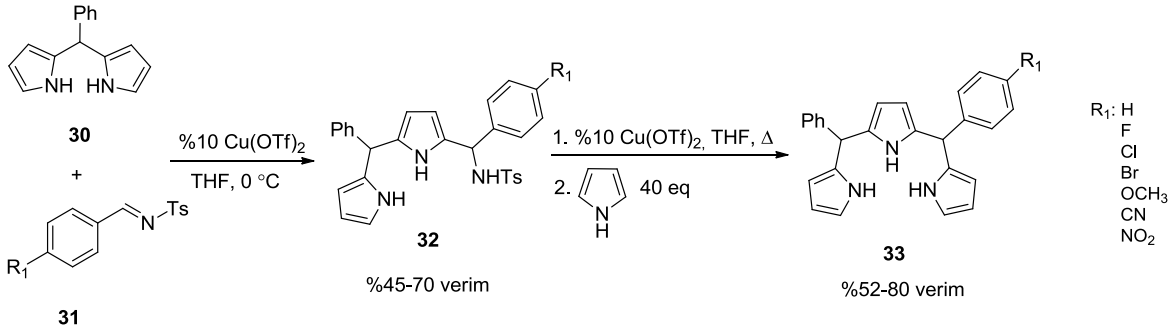
Şema 7. Tosiliminlere 6-fenilheks-3-en-1-in'in (**23**) katılma tepkimesi

N-tosilimilere katılma tepkimelerine başka bir örnek çalışma 2016 yılında Kawabata ve grubu tarafından yapılmıştır [19]. Bu çalışmada, 3-vinilsiklopent-2-en-1-on (**26**) bileşiğinin **27** no.lu tosilimin bileşiklerine katılması Lewis bazı varlığında çalışılmıştır. Baz olarak 1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan (DABCO) kullanıldığında sadece **28** no.lu α-katılma ürünleri elde edilirken, 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) kullanıldığında **29** no.lu γ-katılma ürünlerinin ana ürün olarak elde edildiği gösterilmiştir (Şema 8).



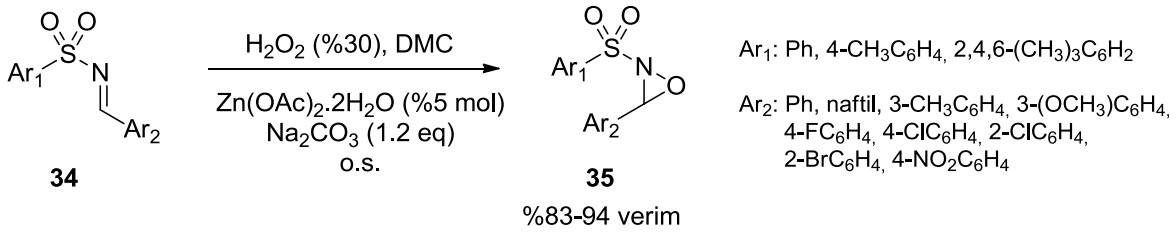
Şema 8. Tosiliminlere 3-vinilsiklopent-2-en-1-on'un katılma tepkimesi

Katılma tepkimelerindeki etkinliği ve kararlılığı göz önüne alınarak Ünaleroğlu ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada substitüye fenil içeren **31** no.lu *N*-tosilimin bileşiklerine 5-fenildipirolmetan **30**'un katılması $Cu(OTf)_2$ katalizörlüğünde çalışılmıştır. Elde edilen izole dipirolmetansülfonamit yapıları **32**, sonraki adımda pirol ile tepkimeye sokularak **33** no.lu simetrik olmayan tripiran bileşiklerinin seçimli sentezinde kullanılmıştır [20] (Şema 9).



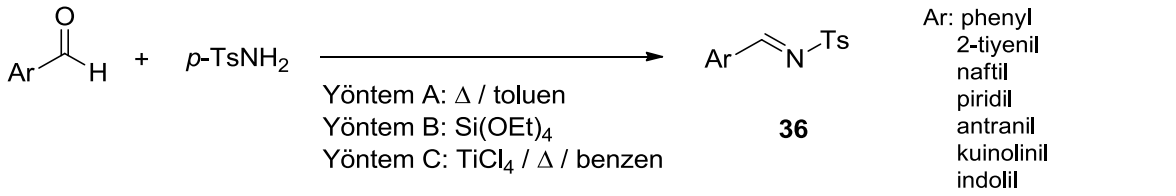
Şema 9. Tosiliminlere dipirolmetan katılmasından tripiran eldesi

Sülfoniliminlerin tepkimelerine bir başka örnek epoksidasyon tepkimesidir. 2016 yılında Ollevier ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada hidrojenperoksit/dimetilkarbonat (H_2O_2/DMC) sistemi kullanılarak çevre dostu şartlarda **34** no.lu imin bileşiklerinden **35** no.lu *N*-sülfoniloksaziridin yapıları yüksek verimlerle sentezlenmiştir [21] (Şema 10).



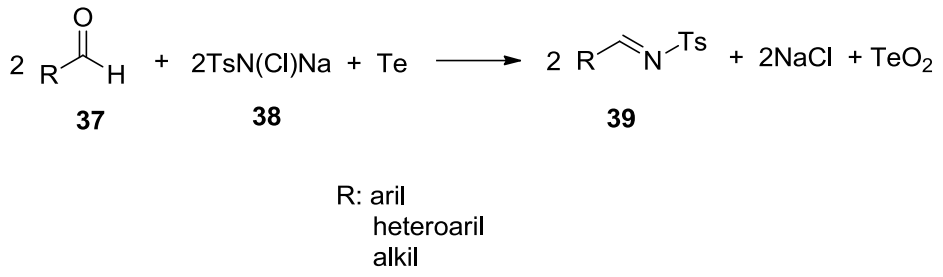
Şema 10. Tosiliminlerin epoksidasyonu ile *N*-sülfoniloksaziridin eldesi

2003 yılında Stalick ve grubu tarafından yapılan çalışmada farklı aril substitüye bir seri *N*-tosilaldimin bileşikleri farklı deney koşulları altında sentezlenmiştir [27]. Şema 11'de gösterilen yöntemler uygulanarak **36** no.lu tosilimin bileşiklerinin sentezi %46-92 verim aralığında gerçekleştirilmiştir.



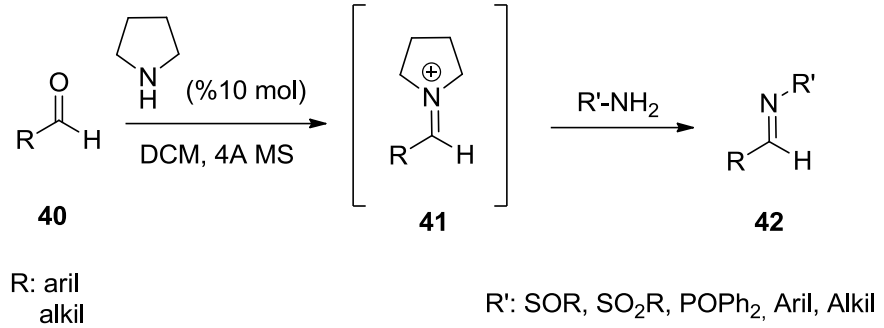
Şema 11. Tosiliminlerin genel sentez yöntemi

Tosilimin bileşiklerinin sentezleri için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. 1991 yılında Trost ve Marrs tarafından yapılan bir çalışmada, *N*-klorotosilamitin sodyum tuzu **38** ve tellür metalinden oluşturulan reaktifin **37** no.lu aril veya alkil substitüye aldehitlerle olan tepkimesinden **39** no.lu tosilimin bileşiklerinin sentezi %84-100 verim aralığında gerçekleştirilmiştir [28] (Şema 12).



Şema 12. Tosiliminlerin tellür metali varlığındaki sentezi

2014 yılında Ruano, Cid ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada pirolidin bileşiği katalizör olarak kullanılmıştır [29]. Yapılan organokatalitik tepkimelerde pirolidin ile **40** no.lu aldehit bileşikleri **41** no.lu iminyum iyonunu oluşturmaktadır. Bu ara yapının primer aminlerle olan tepkimesinden **42** no.lu imin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde pirolidin ile birlikte 4Å moleküler elek kullanıldığı durumlarda ürün verimlerinde artış olduğu bildirilmiştir (Şema 13).

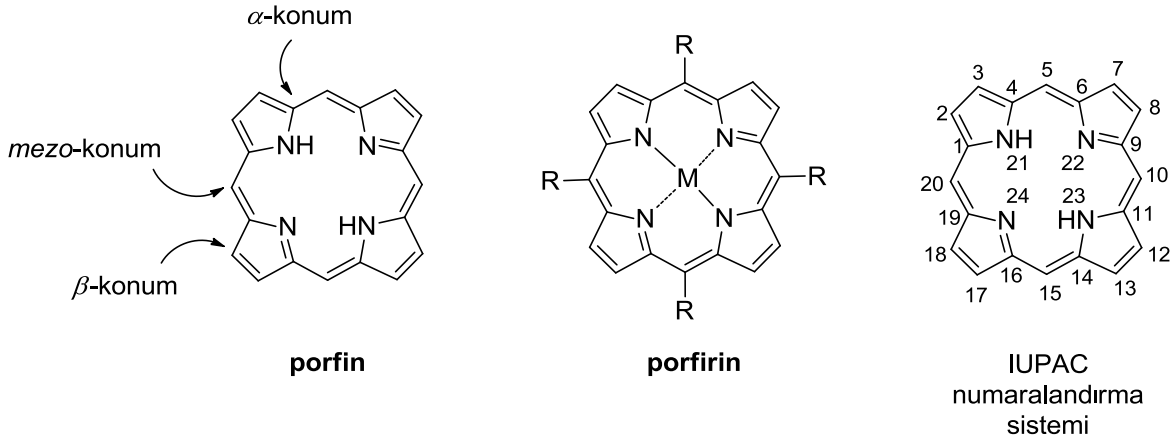


Şema 13. Tosiliminlerin pirolidin varlığındaki sentezi

Benzer *N*-tosilimin bileşiklerinin sentezi için kullanılan bir başka yöntem, aldehit ve *p*-toluenesülfonamit'in *p*-toluensülfonik asit (PTSA) varlığındaki tepkimesidir [30].

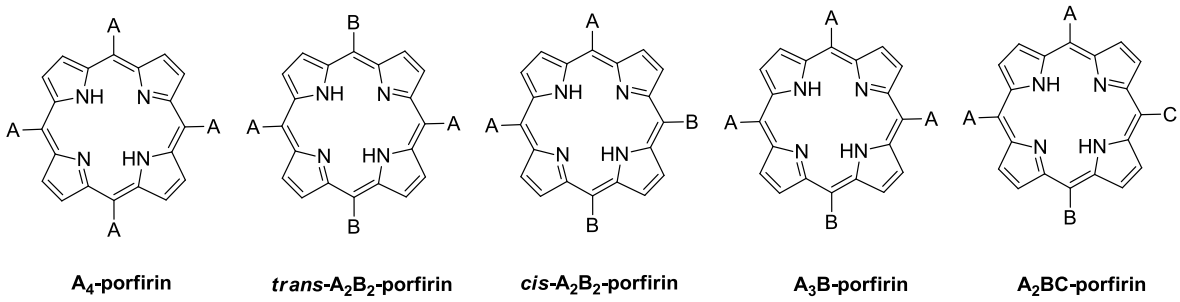
2.3. Porfirin Bileşikleri

Porfirin iskeleti dört pirol biriminin birbirine metin köprüleriyle bağlı olduğu makrohalkalı aromatik bir yapıdır. Metin köprüleri üzerinde substitüyent olmadığı ya da merkez azot atomlarının herhangi başka bir metal atomuna bağlı olmadığı durumdaki yapı serbest porfin olarak tanımlanırken, azot ya da karbon atomlarından substitüye olan porfin iskeleti porfirin olarak tanımlanmıştır. Moleküllerin isimlendirmesinde kolaylık sağlayan numaralandırma IUPAC tarafından belirlenmiş ve kullanım kolaylığı bakımından kabul görmüştür. Bu adlandırma sisteminde bir pirol halkasının C2 karbon atomundan başlayarak porfirin halkasının dış ve iç atomları 1'den 24'e kadar sırasıyla numaralandırılır. Bu numaralandırmadan farklı olarak 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 no.lu karbon atomları *alfa*-konumu, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 no.lu karbon atomları *beta*-konumu ve 5, 10, 15, 20 no.lu metin karbonları *mezo*-konumu olarak da isimlendirilmektedir [31] (Şekil 5).



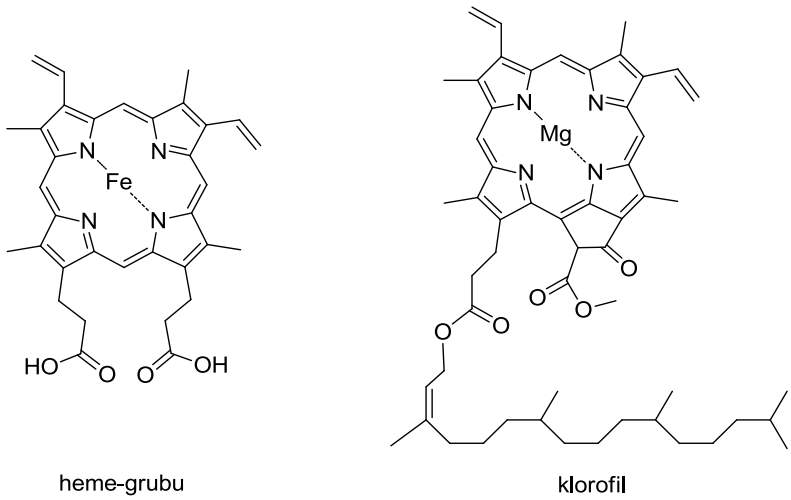
Şekil 5. Porfirin yapıları ve sistematik isimlendirmesi

Porfirin bileşikleri basitleştirilmiş bir yöntem ile *mezo* konumlarındaki substitüyentlerin aynı ya da farklı olmasına göre alfabetik olarak da isimlendirilebilmektedir. *mezo*-Konumundaki substitüyentlerinin dördünün de aynı olması durumunda A_4-porfirin, üçünün aynı birinin farklı olduğu durumda A_3B-porfirin ve benzer şekildeki farklılıklara göre A_2B_2-, A_2BC-, AB_2C- ya da ABCD-porfirinler gibi isim almaktadırlar. A_2B_2-porfirinler aynı substitüyentlerin ardışık olması ya da olmaması durumuna göre sırasıyla *cis*- veya *trans*- olarak isimlendirilirler (Şekil 6).



Şekil 6. Porfirin bileşiklerinin *mezo* konumu için farklı isimlendirme

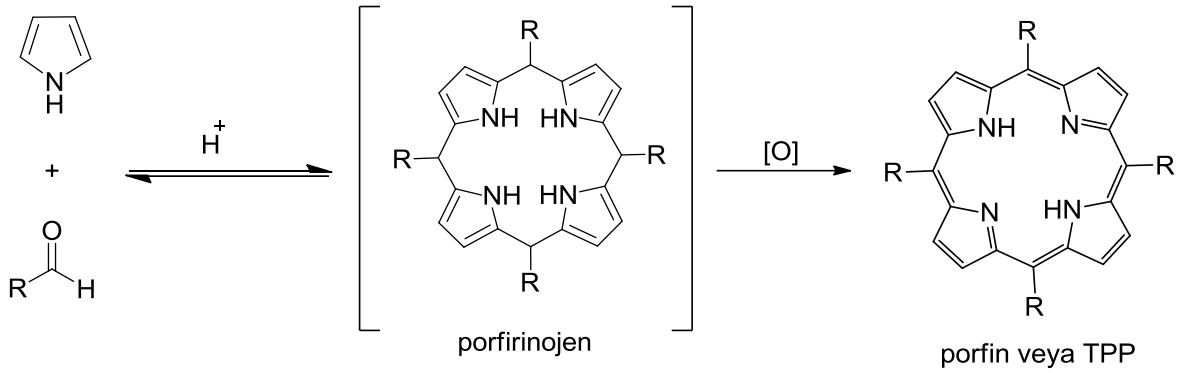
Porfirin bileşikleri halka içerisindeki azot atomlarının metallerle kompleks yapabilmesi bakımından oldukça önemli moleküllerdir. Doğada biyolojik sistemlerde demir kompleksi olarak oksijen taşınımını sağlayan heme-grubunun yapısında, magnezyum kompleksi olarak güneşten gelen enerjinin dönüşümünü sağlayan klorofilin yapısında yer almaktadır (Şekil 7). Bunlara ek olarak, fosil yapılarında [32] ve meteoritlerden elde edilen taş ve toprak örnekleri içerisinde de [33] metal-porfirin komplekslerinin bulunduğu bildirilmiştir.



Şekil 7. Heme-grubu ve klorofil yapıları

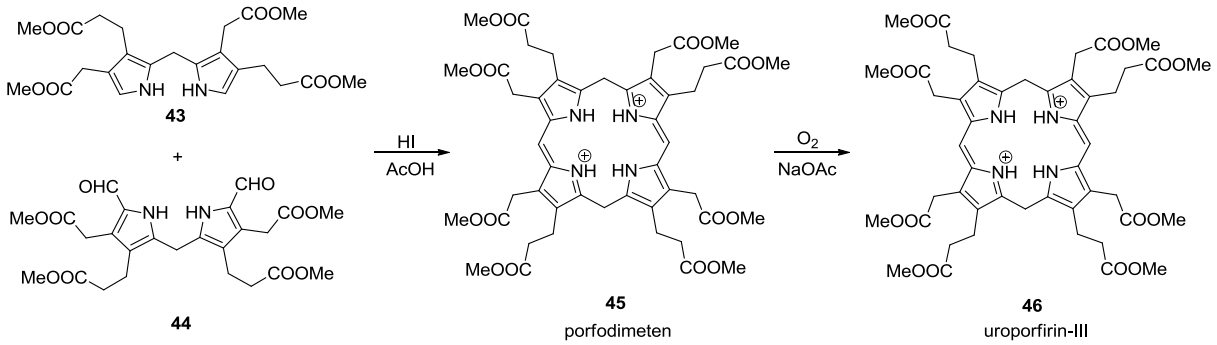
İlk sentetik porfirin yapısı, formaldehit veya asetaldehitin pirol ile olan tepkimelerinden zor koşullarda sentezlenmiş ve 1935 yılında Rothemund tarafından bildirilmiştir [34]. Bu yöntem 1967 yılında Adler ve Longo tarafından modifiye edilerek propiyonik asit varlığında pirol ve benzaldehitin tepkimesinden tetrafenilporfirin'in (TPP) oluşumu gösterilmiştir [35]. Daha sonra 1987 yılında Lindsey, denge koşullarında çalışarak katalitik miktarlarda BF_3 ya da TFA ile yükseltgen olarak DDQ veya *p*-kloranil kullanmış ve TPP'nin iyi verimlerle

oluştuğunu göstermiştir [36]. Bu yöntemleri özetleyen genel sentez gösterimi Şema 14'te verilmiştir.



Şema 14. Porfirin yapılarının genel sentezi

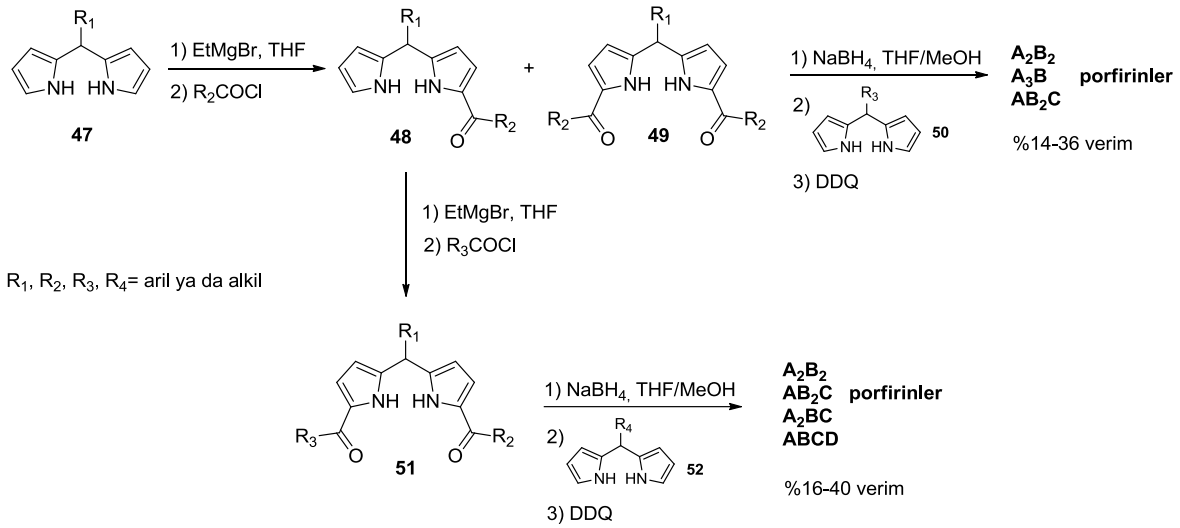
1960 yılında MacDonald ve arkadaşları porfirin sentezinde çıkış bileşiği olarak dipirolmetanları kullanmışlardır [37, 38]. Bu çalışmalarda, dipirolmetan bileşiklerinin 1,9-dikarbaldehit ya da 1,9-dikarboksilik asit türevleri kullanılarak *mezo*-konumlarında substitüyent bulunmayan porfirin türevleri sentezlenmiştir. Şema 15'te, bu çalışmalara örnek olarak uroporfirin-III bileşiğinin sentezi verilmiştir. Dipirolmetan bileşiği **43** ile dipirolmetan-dikarbaldehit bileşiği **44**'ün tepkimesinden **45** no.lu porfodimeten yapısı elde edilmiş ve bu yapının oksijenli ortamda sodyumasetat ile yükseltgenmesinden **46** no.lu uroporfirin-III bileşiği elde edilmiştir [38]. Buna benzer şekilde yapılan porfirin sentezleri [2+2] MacDonald tipi sentez olarak adlandırılmaktadır.



Şema 15. MacDonald tipi [2+2] katılması ile uroporfirin-III sentezi

Şematik gösterimi verilen bu temel çalışmaların sonrasında günümüze kadar olan süreçte, porfirin bileşiklerinin çeşitlendirilmesi ve bu bileşiklerin daha basit sentez yöntemleri kullanılarak yüksek verimlerle eldesi için çok sayıda çalışma yapılmıştır [14, 39, 40].

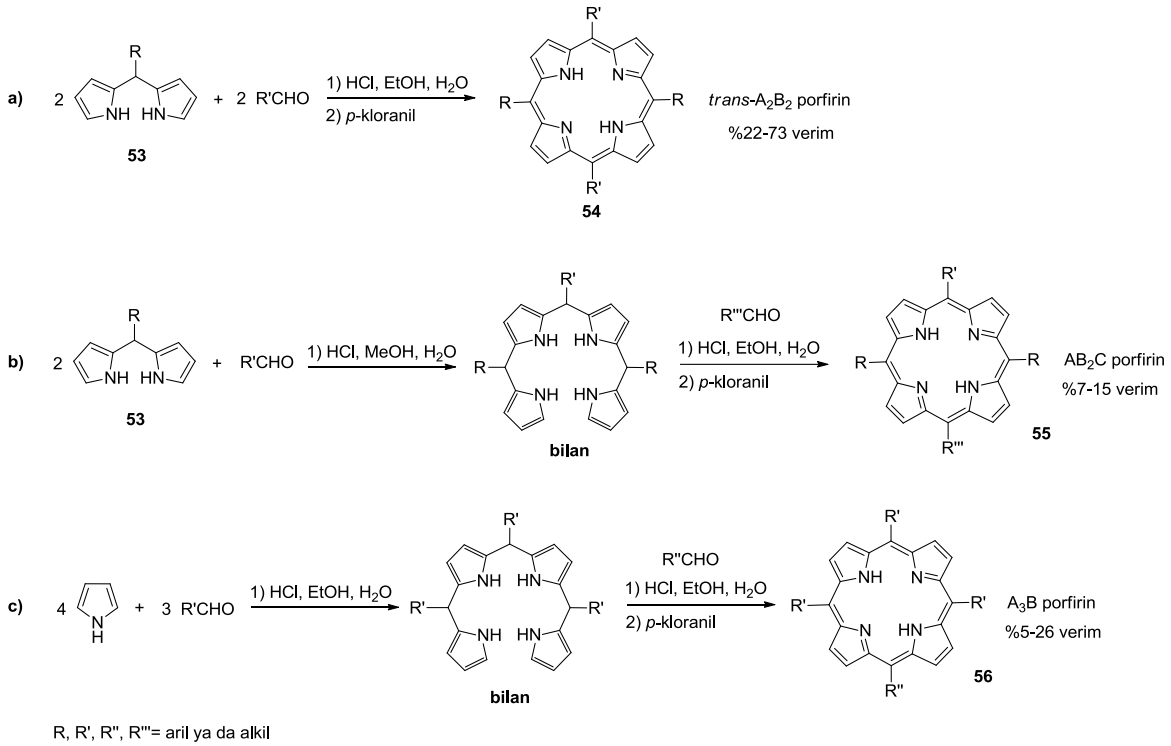
Lindsey ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada *mezo* konumlarında aril ya da alkil substitüyenti bulunan bir seri porfirin bileşikleri sentezlenmiştir [14]. Yapılan çalışmada A_3B-, A_2B_2-, A_2BC-, AB_2C- ya da ABCD-tipi porfirinlerin sentezi gösterilmiştir. Bunun için dipirolmetan bileşikleri **47** etilmagnezyum bromür varlığında farklı substitüye açil klorürler kullanılarak açilasyon tepkimeleriyle 1 ve 9 konumlarından açillenmiş ve iki farklı substitüyent (R_1, R_2) içeren monoaçildipirolmetan **48** ve diaçildipirolmetan **49** bileşikleri elde edilmiştir. Monoaçildipirolmetan bileşiği **48** daha sonra farklı açilklorürler ile 9 konumundan açillenmiş ve üç farklı substitüyent (R_1, R_2, R_3) içeren **51** no.lu diaçildipirolmetan yapıları sentezlenmiştir. Elde edilen **49** ve **51** no.lu yapılar daha sonraki adımda önce indirgenmiş ve sonra sırasıyla **50** ve **52** no.lu farklı substitüye dipirolmetan bileşikleri ile kondenzasyon tepkimesi çalışılarak ilgili porfirin bileşiklerinin sentezi %14-40 verim aralığında gerçekleştirilmiştir (Şema 16).



Şema 16. Farklı *mezo* substitüye porfirin bileşiklerinin sentezi

2015 yılında Gryko ve Balaban'ın yaptığı ortak çalışmada *trans*-A_2B_2-, A_3B- ve AB_2C-porfirinlerin sulu ortamdaki sentezi gerçekleştirilmiştir [40]. Yapılan optimizasyon çalışmalarında su/alkol çözücü sisteminde yürütülen tepkimelerde

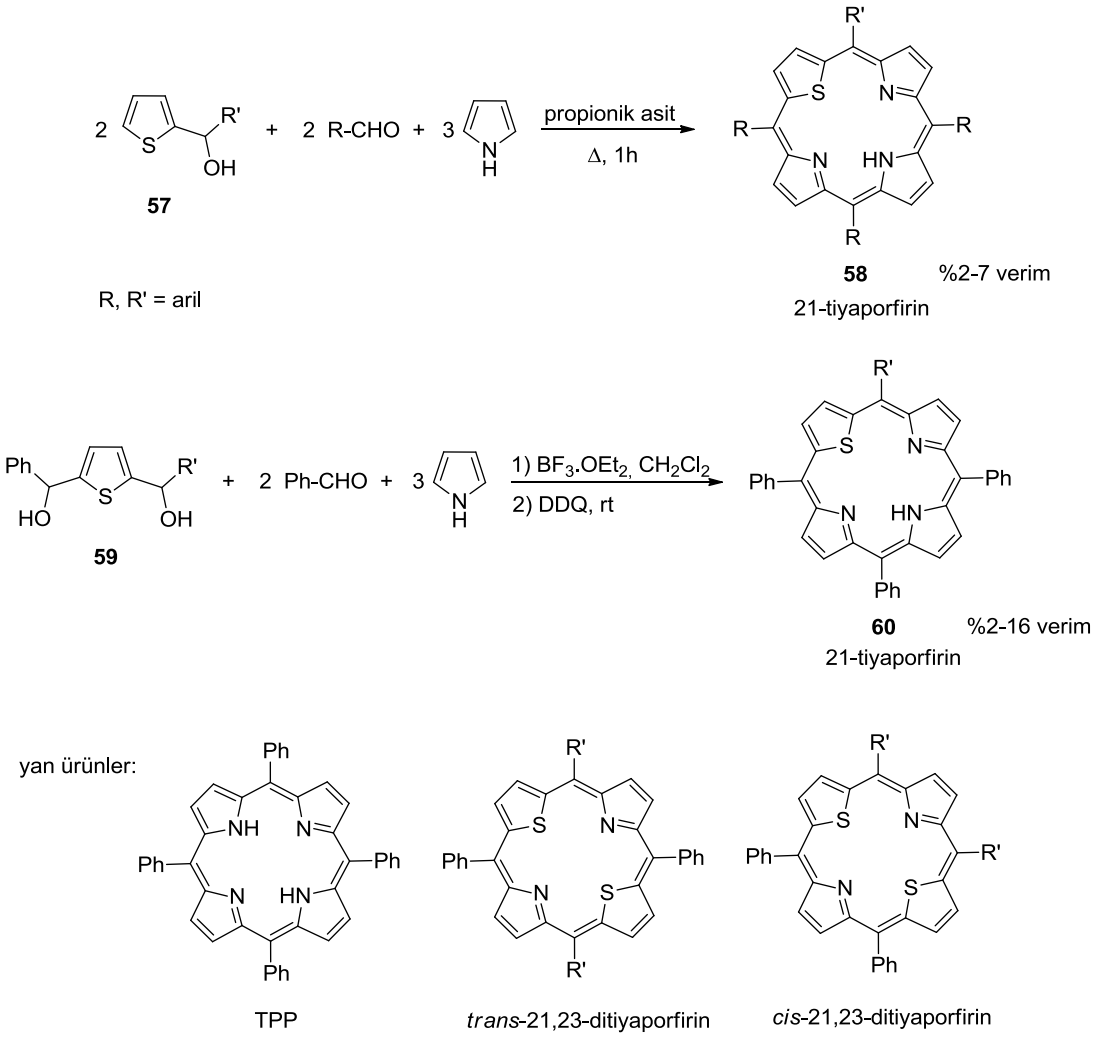
porfirin bileşikleri %5-73 verim aralığında elde edilmiştir. *trans*-A_2B_2 porfirin bileşikleri **54**, **53** no.lu dipirolmetanların aldehitlerle olan asidik kondenzasyon tepkimesinden elde edilmiştir (Şema 17a). AB_2C-porfirinler **55**, **53** no.lu dipirolmetanların aldehitlerle olan tepkimesinden elde edilen bilan yapılarının farklı aldehitlerle olan asidik kondenzasyon tepkimesinden sentezlenmiştir (Şema 17b). Aynı sentez koşulları kullanılarak pirol ve aldehitlerin tepkimesi çalışıldığında elde edilen bilan bileşiklerinin farklı aldehitlerle olan tepkimelerinden **56** no.lu A_3B-porfirinlerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şema 17c).



Şema 17. *mezo*-Substitüye porfirin bileşiklerinin sulu ortamdaki sentezi

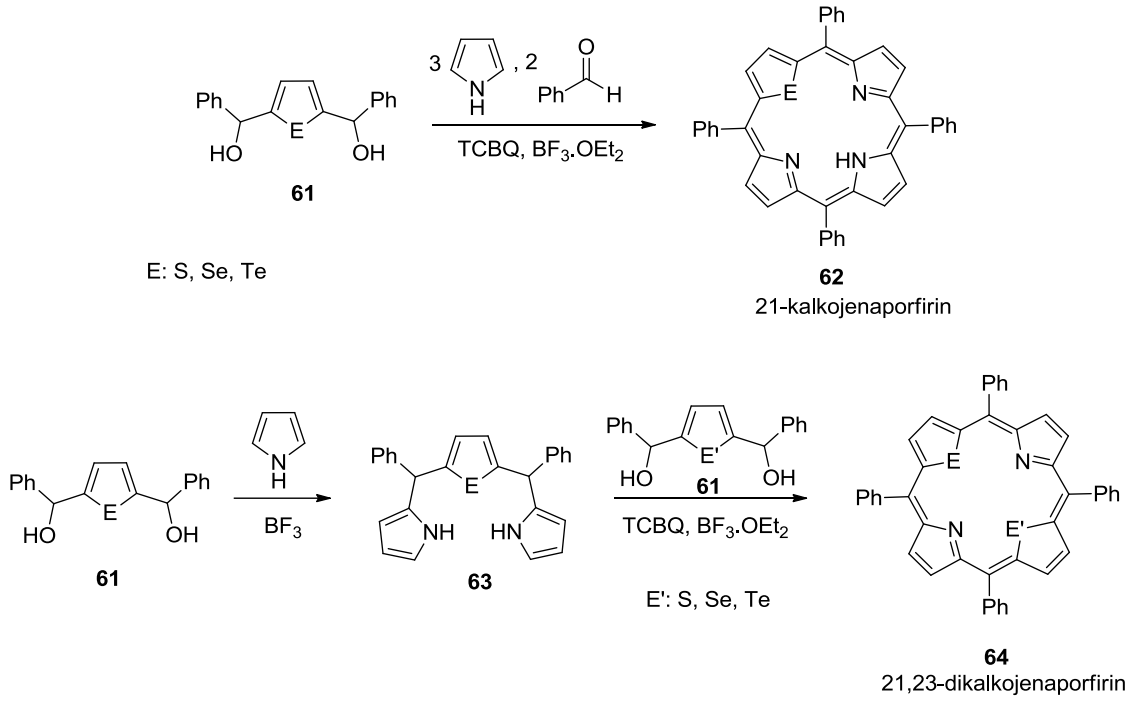
Porfirin bileşiklerinin pirol halkasından farklı olacak şekilde tiyofen, furan ya da selenofen heterohalkalarını içeren türevleri de literatürde yer almaktadır [41-44]. Ravikanth ve grubunun 2004 yılında yaptığı bir çalışmada [45] **57** no.lu tiyofen monokarbinol bileşiğinin propiyonik asit katalizörlüğünde, farklı aldehitler ve pirol varlığında tepkimesi çalışılmış ve **58** no.lu A_3B-tipi 21-tiyaporfirin bileşikleri elde edilmiştir. Aynı çalışmada simetrik olmayan tiyofen dikarbinol bileşiği **59**'un aldehitler ve pirol ile olan tepkimeleri çalışılarak **60** no.lu A_3B-tipi 21-tiyaporfirin bileşikleri sentezlenmiştir. Bu tepkimelerde, hedef A_3B-tipi 21-tiyaporfirin bileşiklerinden başka A_4-tip tetrafenilporfirin (TPP) ile *cis*- ve *trans*-21,23-

ditiyaporfirin bileşikleri de oluşmuştur ve **58** ve **60** no.lu A_3B-tipi porfirinler düşük verimlerle elde edilmiştir (Şema 18).



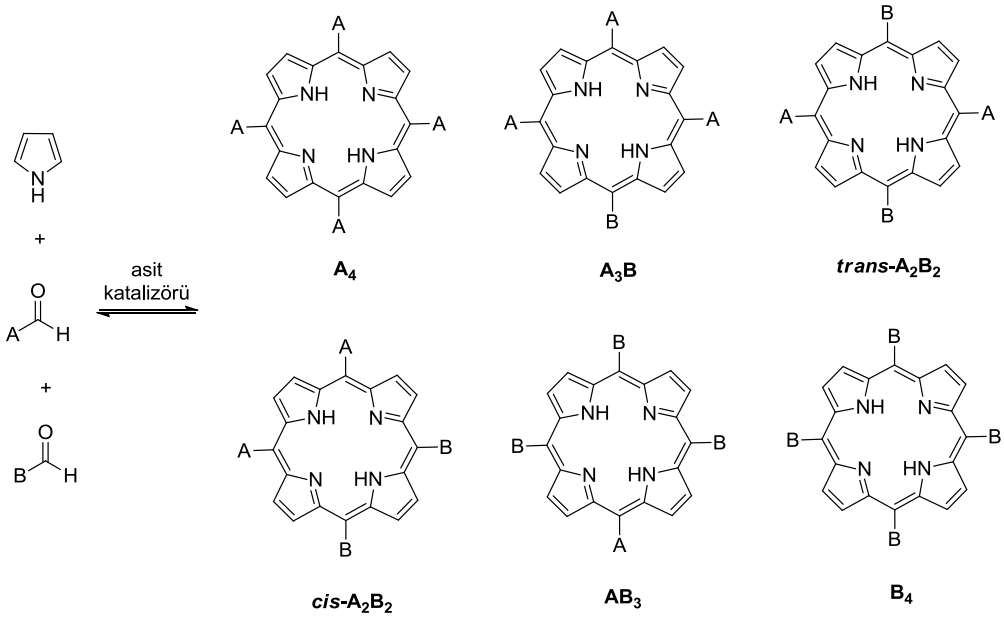
Şema 18. Tiyofen içeren 21-tiyaporfirin bileşiklerinin sentezi

Benzer şekilde yapılan bir başka çalışma 2002 yılında Sukurman, Detty ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmada, periyodik tablonun kalkojen grubundaki heteroatomlardan kükürt, selenyum ve tellür atomlarını içeren porfirin bileşikleri sentezlenmiştir [46]. Bunun için **61** no.lu 2,5-dikarbinol bileşikleri ile pirol ve benzaldehitin tepkimesi yürütülmüş ve tetraklorobenzokinon ile yükseltgeme sonucu bir tane kalkojen atomu içeren **62** no.lu 21-kalkojenaporfirin elde edilmiştir. Benzer şekilde, iki kalkojen atomu içeren **64** no.lu 21,23-dikalkojenaporfirin bileşiklerinin sentezi, dikarbinol **61**'in pirol ile tepkimesinden oluşan **63** no.lu tripiran bileşiklerinin yine **61** no.lu dikarbinol yapılarına katılmasıyla sentezlenmiştir (Şema 19).



Şema 19. Kalkojen içeren porfirin bileşiklerinin sentezi

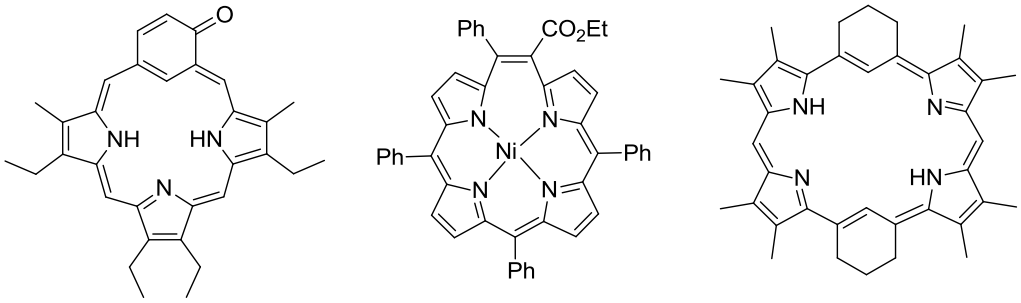
Porfirin bileşiklerinin seçimli sentezleri için kullanılan başka bir yöntem pirol ve iki farklı aldehitin tek kap içerisindeki tepkimesidir. Şema 20'de verilen yöntemle yapılan tepkimeden A_4, A_3B, A_2B_2, AB_3 ve B_4 tipi porfirin bileşikleri oluşmaktadır ancak bu bileşiklerin saflaştırması zahmetli ve uzun kromatografik çalışma gerektirmektedir [47].



Şema 20. İki farklı aldehit ve pirolün tepkimesinden porfirin oluşumu

2.4. Genişletilmiş Porfirin Bileşikleri

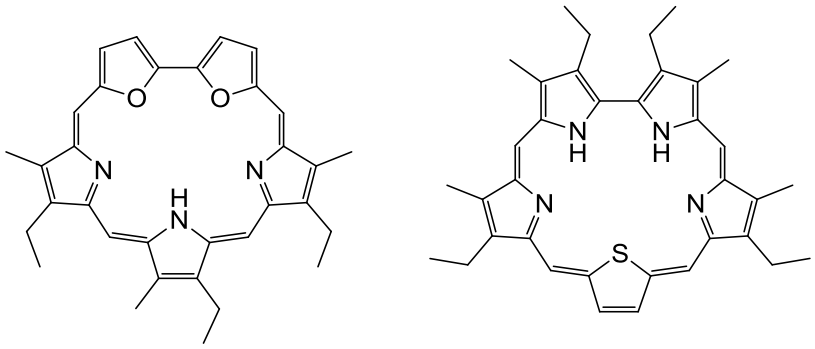
Genişletilmiş porfirin bileşikleri temel porfirin halkasında yer alan dört pirol biriminden daha fazla sayıda pirol içeren ya da *mezo*- ve α-karbonları arasında ekstra bir veya birden fazla atom içeren yapılardır. Pirol birimlerinin altı ya da daha fazla sayıda atom içeren birimlerle yer değiştirdiği yapılar da genişletilmiş porfirinler sınıfına dahil edilmektedir. Bu bileşiklere bazı örnek moleküller (**65**-**67**) Şekil 8'de verilmiştir [48-50].



65 ref [48] **66** ref [49] **67** ref [50]

Şekil 8. Genişletilmiş porfirin bileşiklerine örnekler

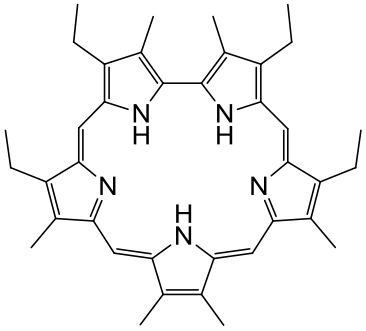
Genişletilmiş porfirin bileşiklerinin ilk örnekleri 1972 yılında Johnson ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda heteroatom içeren birimlerden oluşan dioksasafirin **68** ve tiyasafirin **69** yapılarıdır [51, 52] (Şekil 9).



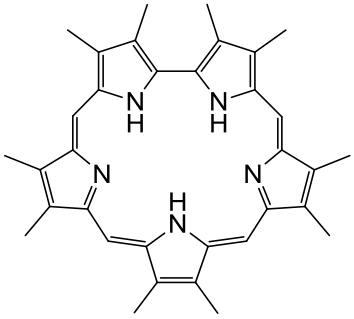
68 ref [51] **69** ref [52]

Şekil 9. İlk dioksasafirin ve tiyasafirin bileşikleri

Pirol sayısı dörtten fazla olan genişletilmiş porfirinlerin ilk örnekleri olan **70** ve **71** no.lu bileşikler 1983 yılında Woodward ve çalışma arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmış ve moleküller kristal formda canlı-mavi renkte parladığı ve safir taşına benzediği için "safirin" olarak isimlendirilmiştir [53] (Şekil 10).



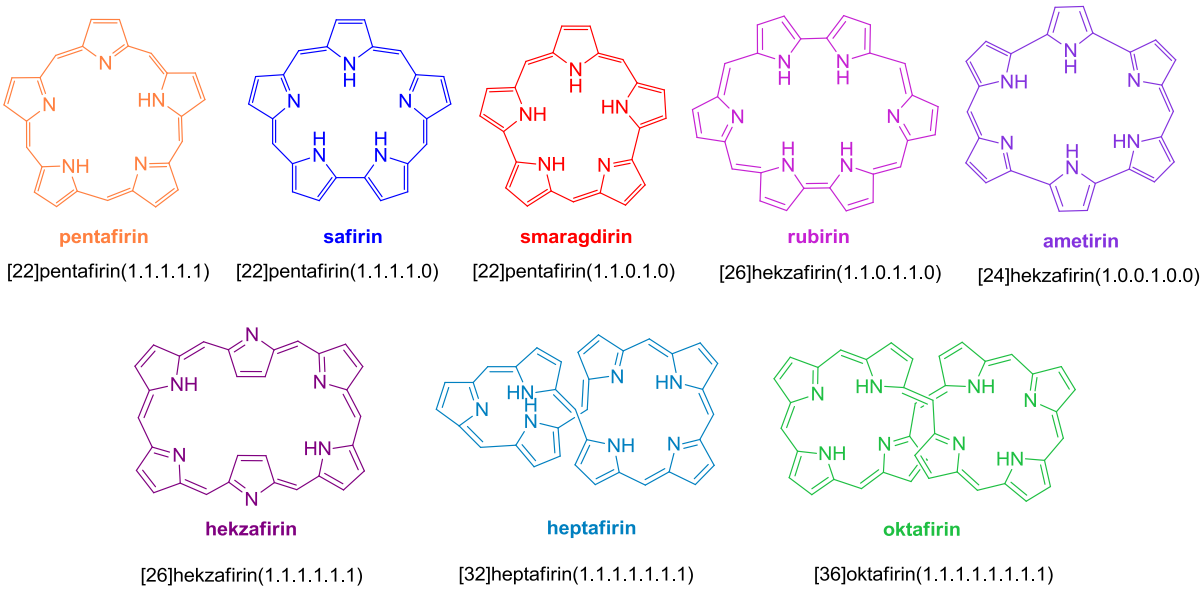
70



71

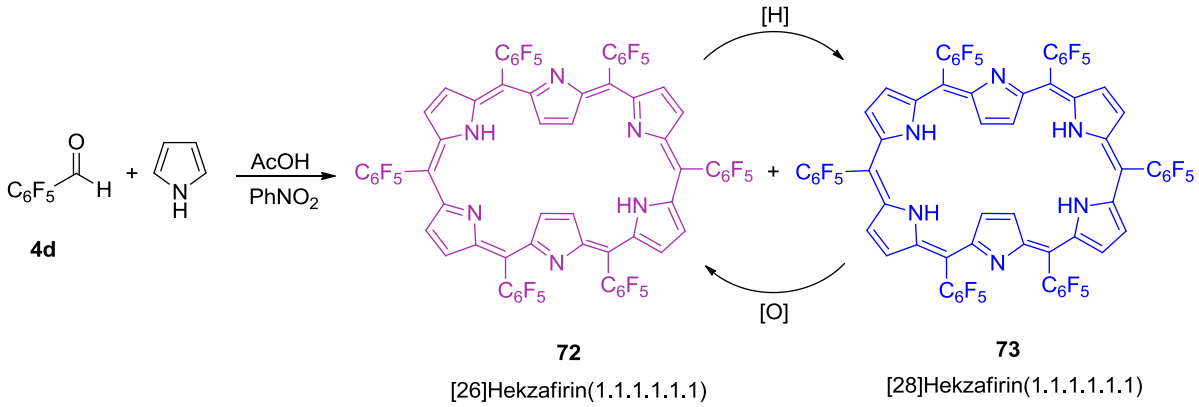
Şekil 10. İlk pentapirolik safirin bileşikleri

Sonraki yıllarda genişletilmiş porfirin bileşiklerinin sentezi için yapılan çalışmalarda elde edilen makrohalkalı moleküller benzer şekilde kelime sonuna "*porfirin*"'den gelen –firin ya da –rin ekleri ilave edilerek isimlendirilmiştir. Genişletilmiş porfirin bileşiklerinin isimlendirmesinde uygulanan sistematik yöntem üç bileşenden oluşur: *i*) köşeli parantez içerisine yazılan sayı (en kısa konjugasyon yoluna katılan π-elektronlarının sayısını ifade eder), *ii*) pirol ya da diğer heterohalkalı birimlerin sayısını belirten iskelet ismi ve *iii*) normal parantez içerisinde, pirol birimlerini birbirine bağlayan köprü atom sayıları [54]. Bu şekilde ifade edilen bileşiklere bazı örnek yapılar ve sistematik isimleri Şekil 11'de verilmiştir.



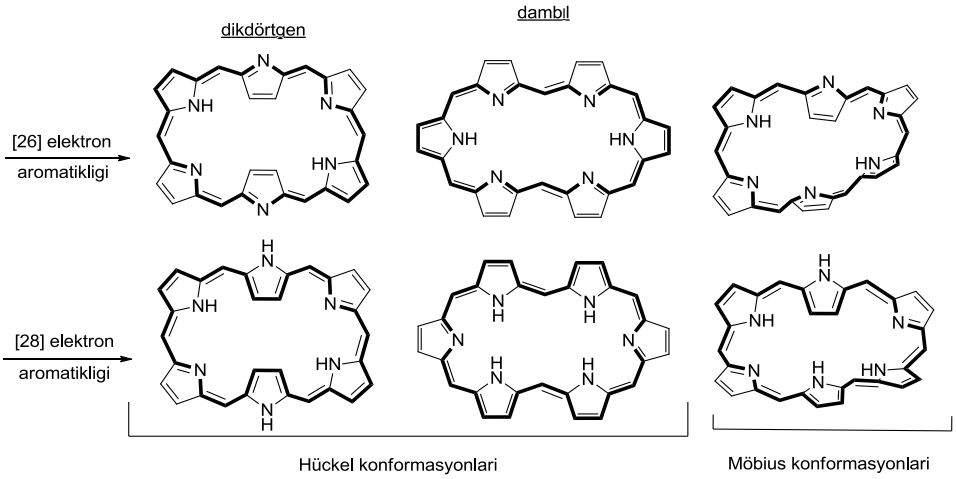
Şekil 11. Dörtten fazla pirol içeren bazı genişletilmiş porfirin bileşikleri

Altı pirol halkası içeren hekzafirin bileşiklerinin sentezi 1999 yılında Cavaleiro tarafından Rothemund porfirin sentezinin modifiye edilmiş koşullarında gerçekleştirilmiştir [55]. Bunun için pentaflorobenzaldehit **4d** ve pirolün kaynar asetik asit ve nitrobenzen karışımındaki kondenzasyon tepkimesinden elde edilen karışımın saflaştırılmasıyla **72** no.lu [26]hekzafirin ve **73** no.lu [28]hekzafirin bileşikleri %1 gibi düşük bir verimle elde edilmiştir (Şema 21). Bu çalışmada elde edilen yapıların indirgenme/yükseltgenme ile birbirine dönüşen hekzafirin yapıları olduğu belirtilmiştir.



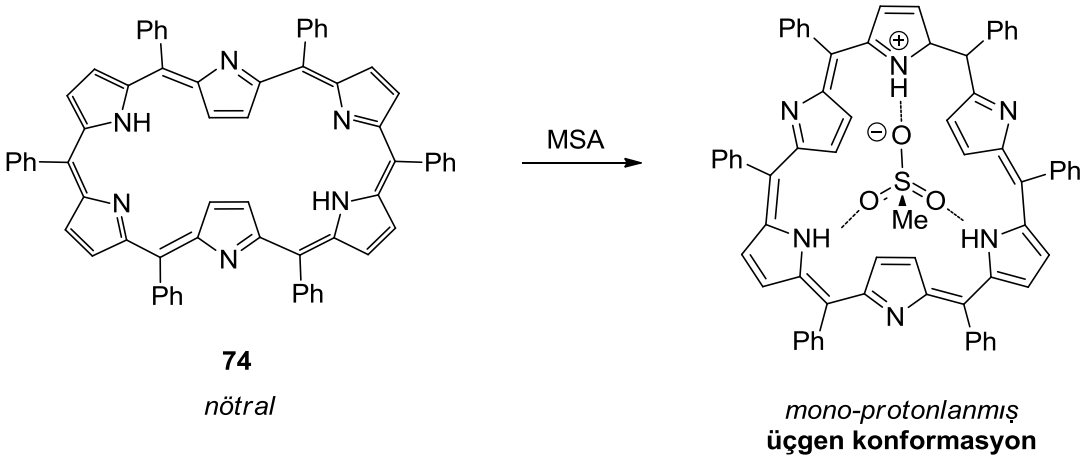
Şema 21. Sentezlenen [26]hekzafirin ve [28]hekzafirin bileşikleri

İlerleyen yıllarda hekzafirin bileşiklerinin konformasyonları ve aromatiklikleri hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu bileşikler yapılarındaki esneklik nedeniyle Şekil 12'de gösterilen Hückel ya da Möbius konformasyonlarında bulunabilirler [56].



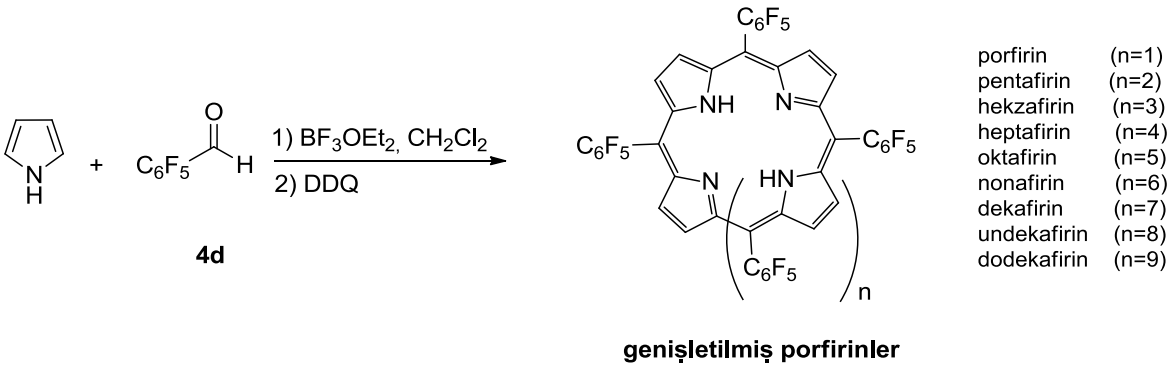
Şekil 12. [26]Hekzafirin ve [28]hekzafirin bileşiklerinin Hückel ve Möbius konformasyonları

Bu konformasyonlardan başka *mezo*-fenil substitüye [26]hekzafirin bileşiği **74** ile yapılan çalışmalarda farklı bir konformasyon daha belirlenmiştir [57]. Hekzafirin bileşiği **74**'ün metansülfonik asit ile mono protonlanması sonucu yapının üçgen konformasyonunda bulunduğu bildirilmiştir (Şema 22).



Şema 22. [26]Hekzafirin'in üçgen konformasyonu

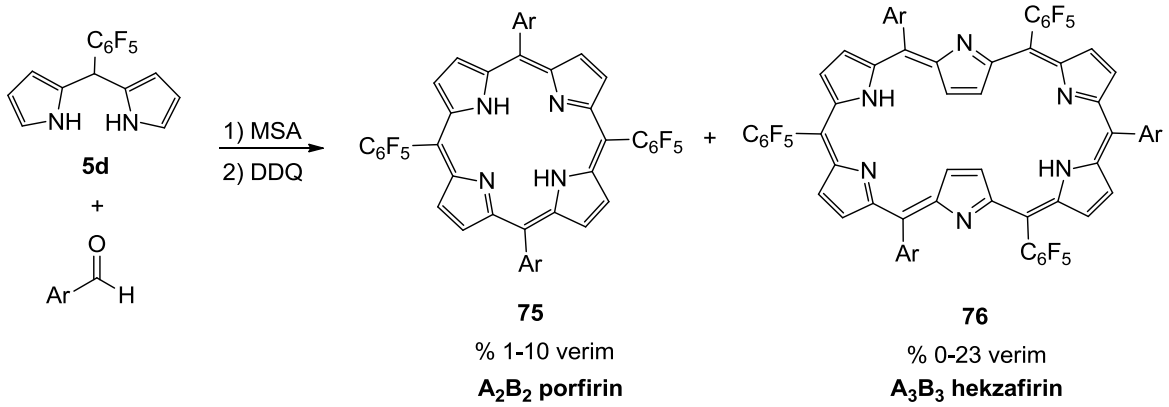
Genişletilmiş porfirin bileşiklerinin sentezi için yapılan temel çalışmalardan biri 2001 yılında Osuka ve grubu tarafından bildirilmiştir [58]. Lindsey yönteminin modifiye koşullarında, daha yüksek konsantrasyonda (67mM) çalışılmış ve Lewis asidi olarak $BF_3.OEt_2$ kullanılmıştır. Asidik ortamdaki pirol ve pentaflorobenzaldehitin (**4d**) tepkimesi ve sonrasında DDQ ile yükseltgemesiyle bir seri *mezo*-pentaflorofenil substitüye genişletilmiş porfirin bileşikleri elde edilmiştir (Şema 23).



Şema 23. Modifiye Lindsey yöntemi ile genişletilmiş porfirin sentezi

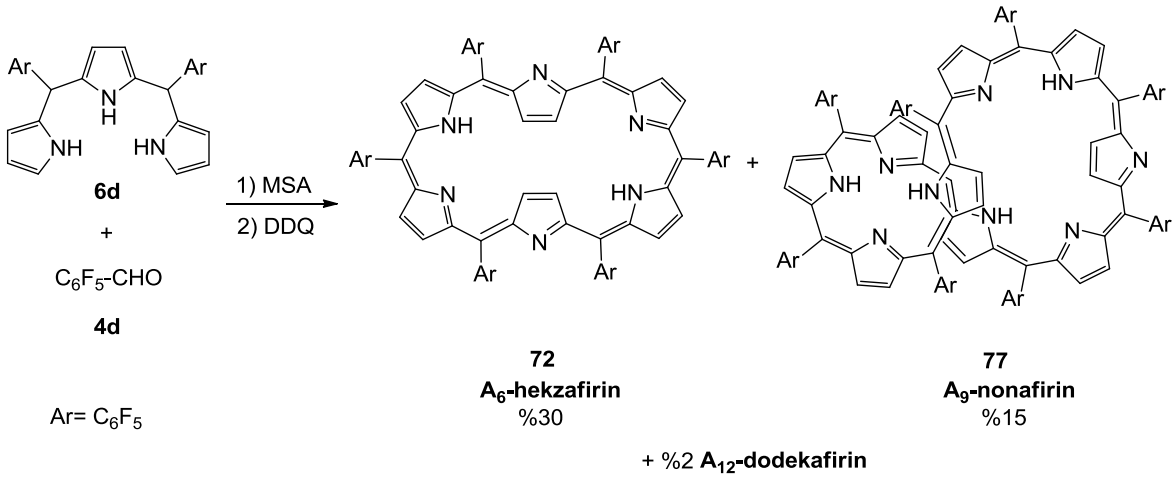
Osuka ve grubu tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada çıkış bileşiği olarak *mezo*-pentaflorofenil dipirolmetan **5d** ve bir seri 2-, 4-, 2,6- ve 2,4,6-substitüye arilaldehitler kullanılmıştır [59]. Metansülfonik asit katalizörlüğündeki tepkimelerden

75 no.lu A_2B_2 tipi porfirinler ve **76** no.lu A_3B_3 tipi hekzafirin bileşikleri sırasıyla %1-10 ve %0-23 verim aralıklarında elde edilmiştir (Şema 24).



Şema 24. A_2B_2 porfirinler ve A_3B_3 hekzafirinlerin sentezi

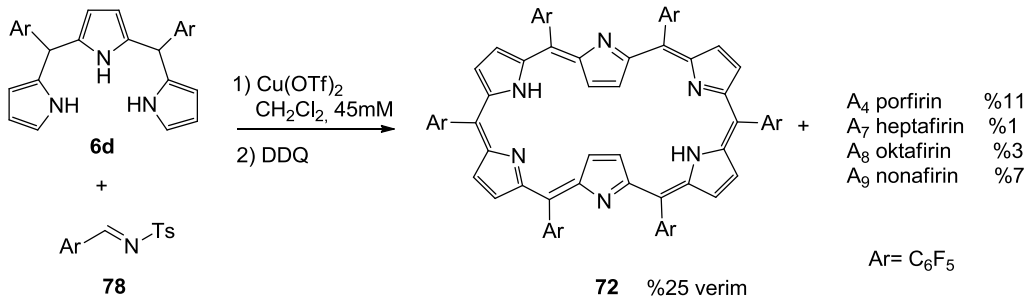
Aynı grubun 2007 yılında benzer sentez koşullarında yaptığı bir başka çalışma genişletilmiş porfirin bileşiklerinin seçimli sentezine yöneliktir [60]. Pentaflorofenil substitüye tripiran bileşiği **6d** ve pentaflorofenilbenzaldehitin (**4d**) reaktif olarak kullanıldığı çalışmada hedef bileşiklerden A_6-hekzafirin **72** %30 verimle sentezlenirken A_9-nonafirin **77** ve A_{12}-dodekafirin bileşikleri sırasıyla %15 ve %2 verimlerle elde edilmiştir (Şema 25).



Şema 25. A_6-hekzafirin ve A_9-nonafirin bileşiklerinin seçimli sentezi

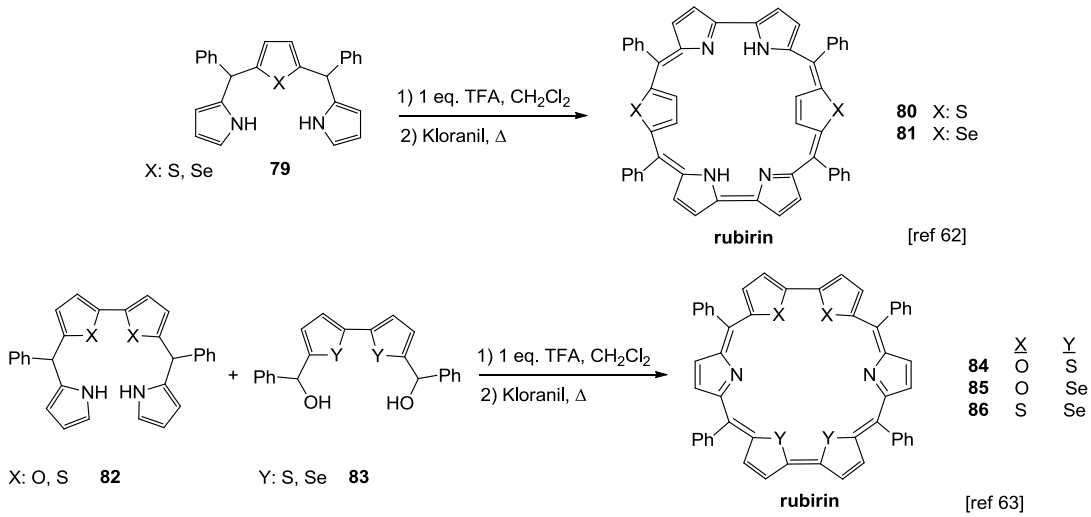
Ünaleroğlu ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise literatürde sıklıkla kullanılan aldehitlerin yerine *N*-tosilimin bileşikleri çıkış maddesi olarak kullanılmıştır [61]. Pentaflorofenil substitüye **78** no.lu *N*-tosilimin bileşiği ile **6d** no.lu tripiranın $Cu(OTf)_2$ varlığındaki tepkimesi çalışılmış ve optimum konsantrasyon 45mM olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada A_6-hekzafirin bileşiği **72** %25 verimle

sentezlenirken yan ürün olarak A_4-porfirin (%11 verim) ve diğer genişletilmiş porfirinler (%1-7 verim) elde edilmiştir (Şema 26).



Şema 26. *N*-Tosilimin bileşiklerinden genişletilmiş porfirinlerin sentezi

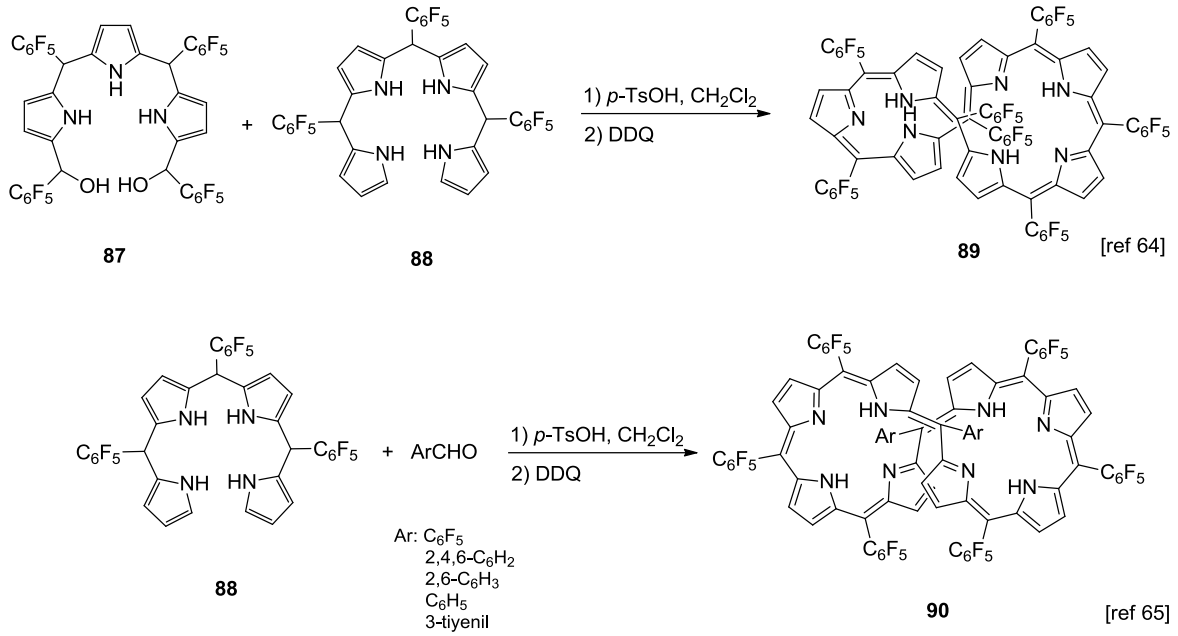
Porfirin bileşiklerinde olduğu gibi altı üyeli hekzafirin bileşikleri de azot atomundan farklı olarak kalkojen grubu heteroatomları içerebilmektedir. 1998 ve 1999 yılında Chandrashekar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda [62, 63] rubirin bileşikleri %8-23 verim aralığında sentezlenmiştir. Kükürt veya selenyum içeren **79** no.lu tripiran bileşiklerinin [3+3]-tipi oksidatif eşleşme tepkimelerinden **80** no.lu tiyarubirin ve **81** no.lu selenarubirin sentezlenirken **82** no.lu tetrapirometan bileşikleri ile **83** no.lu dipirometandikarbinol bileşiklerinin [4+2]-tipi tepkimesinden **84**-**86** no.lu rubirinler elde edilmiştir (Şema 27).



Şema 27. Kalkojen içeren rubirin bileşiklerinin sentezi

Genişletilmiş porfirin bileşiklerinde hekzafirinden başka heptafirin ve oktafirin bileşiklerinin seçimli sentezleri için Osuka ve grubu tarafından sırasıyla 2006 ve 2012 yıllarında çalışmalar yapılmıştır [64, 65]. Yapılan çalışmalarda **87** no.lu tripirandikarbinol bileşiği ve **88** no.lu *mezo*-pentaflorosubstitüye bilan bileşiğinin katılma tepkimesiyle A_7-heptafirin bileşiği **89** %39 verimle, bilan **88**'in farklı

aldehitlerle olan katılma tepkimesiyle **90** no.lu A_2B_6-oktafirin bileşikleri %10-25 verim aralığında sentezlenmiştir (Şema 28).

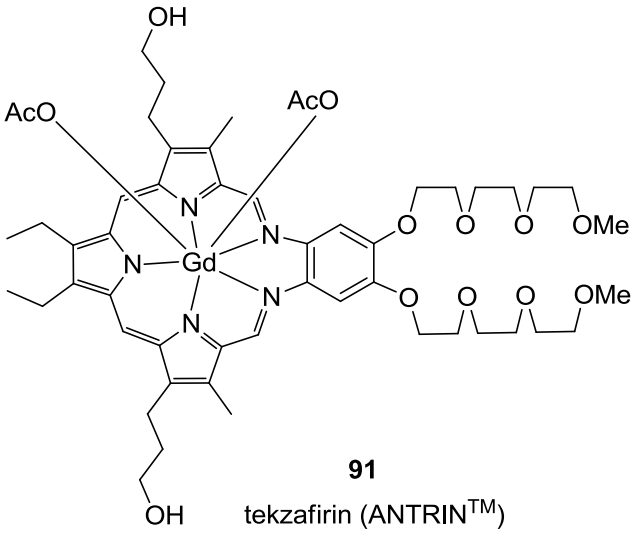


Şema 28. A_7-Heptafirin ve A_2B_6-oktafirin bileşiklerinin seçimli sentezi

2.5. Porfirin ve Genişletilmiş Porfirin Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Porfirin ve genişletilmiş porfirin bileşikleri, makrohalkalı yapılarının merkezindeki kavitede metal atomları ile yaptıkları metal kompleksleri ya da serbest halleri ile güncel uygulamalarda yer alan yapılardır. Bu bileşikler fotodinamik terapide (PDT) fotoduyarlayıcı [66-68], manyetik rezonans görüntülemede (MRI) görüntüleme ajanı [69], aynon sensörü [70, 71], lineer olmayan optik materyal [72-74] ya da katalizör [75-77] olarak kulanılmaktadırlar.

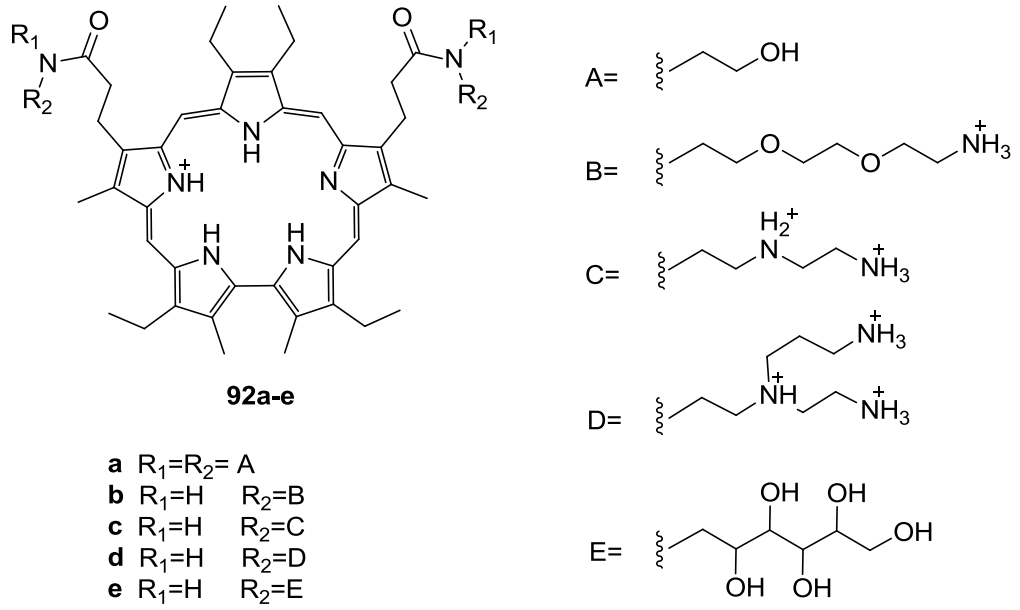
Porfirin bileşiklerinin uygulama bulan en belirgin örneklerinden biri gadolinyum(III)tekzafirin yapısı **91**'dir. Young ve arkadaşları tarafından 1996 yılında yapılan çalışmada **91** no.lu tekzafirin yapısının MRI alanında görüntüleme ajanı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır [69]. Yapılan çalışmada, ajan olarak kullanılan **91** no.lu tekzafirin bileşiğinin çalışılan tümör hücrelerine seçimli olarak yerleşmesi manyetik rezonans görüntüleme ile belirlenmiştir (Şekil 13).



91
tekzafirin (ANTRIN^{TM})

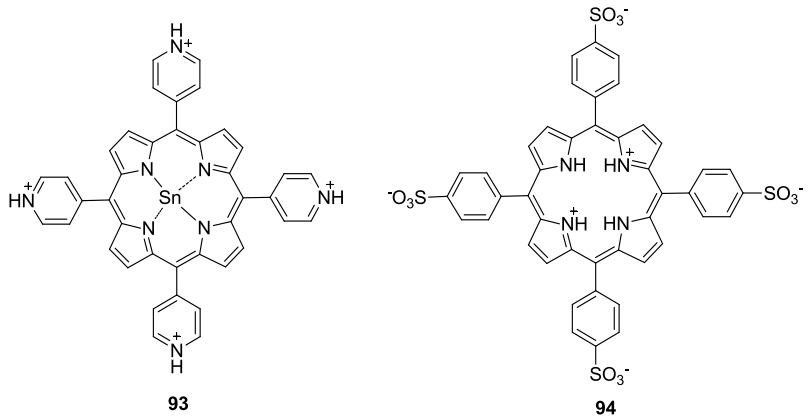
Şekil 13. MRI görüntüleme ajanı olarak kullanılan tekzafirin bileşiği

Anyon sensörü olarak kullanımı bildirilen **92a-e** no.lu safirin bileşikleri Sessler ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [70]. Yapılarında suda çözünmelerini sağlayan amonyum veya hidroksil gruplarını barındıran bu moleküllerin sulu çözeltilerinde fosfat anyonuna karşı tepki verdiği belirtilmiş ve fosfat anyon sensörü olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Şekil 14).



Şekil 14. Fosfat anyon sensörü olarak kullanılabilecek olan safirin bileşikleri

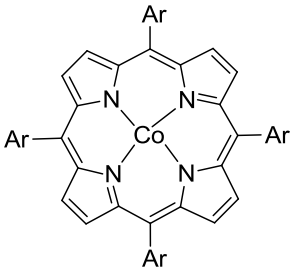
2012 yılında Mongwaketsi, Sahraoui ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada **93** ve **94** no.lu porfirin bileşiklerinin karışımından nanoçubuk yapıları sentezlenmiş ve bu nano yapıların doğrusal olmayan optik (NLO) malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır [73]. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen nanoçubukların NLO malzemesi olarak kullanılabileceği ancak porfirin yapılarına göre daha düşük doğrusal olmayan optik özellik gösterdiği bildirilmiştir (Şekil 15).



Şekil 15. Nanoçubuk sentezinde kullanılan porfirin bileşikleri

Porfirin bileşikleri katalizör olarak da kullanılmaktadır. 2013 yılında yapılan bir çalışmada **95** no.lu suda çözünebilen kobalt kompleksi porfirin bileşiklerinin suyun oksidasyonunda katalizör olarak kullanımı gösterilmiştir [76]. *tris*-(2,2'-Bipiridin)rutenyum ve persülfat varlığında porfirin bileşiğinin indirgenme

yükseltgenme özelliği kullanılarak Şema 29'daki denklemlere göre suyun yükseltgenmesinden oksijen (O_2) üretimi gerçekleştirilmiştir.



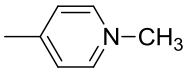
95

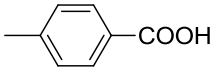
$$Ru^{II}(bpy)_3^{2+} \xrightarrow{hv} Ru^{II*}(bpy)_3^{2+}$$

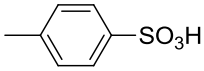
$$Ru^{II*}(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-} \longrightarrow Ru^{III}(bpy)_3^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{-\bullet}$$

$$Ru^{II}(bpy)_3^{2+} + SO_4^{-\bullet} \longrightarrow Ru^{III}(bpy)_3^{3+} + SO_4^{2-}$$

$$4Ru^{III}(bpy)_3^{3+} + 2H_2O \longrightarrow 4Ru^{II}(bpy)_3^{2+} + O_2 + 4H^+$$

Ar= 

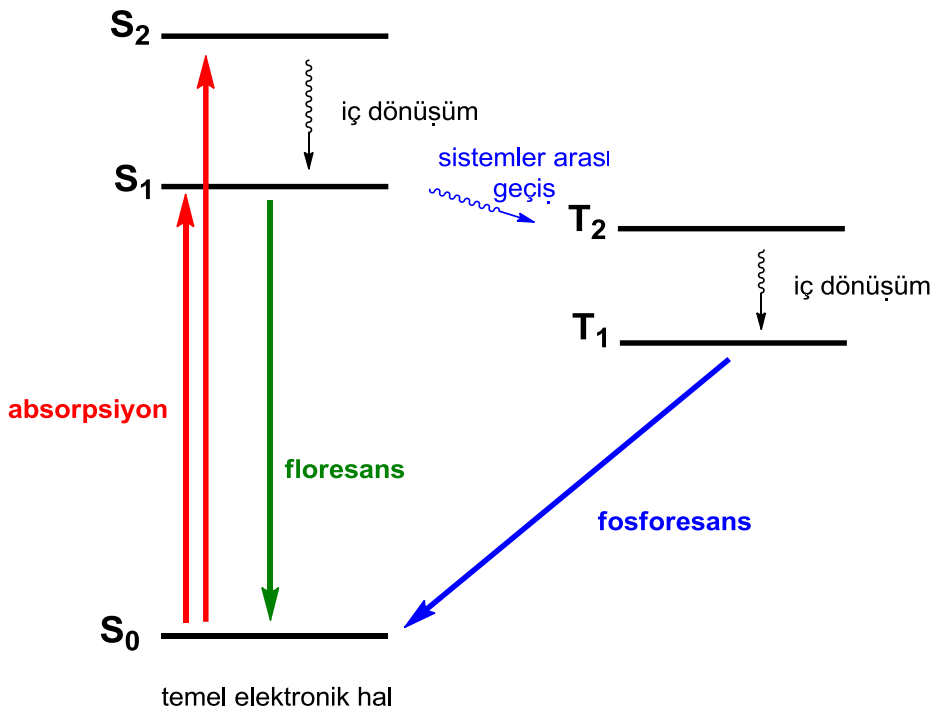
, 

, 

Şema 29. Su yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanılan kobalt-porfirin yapıları

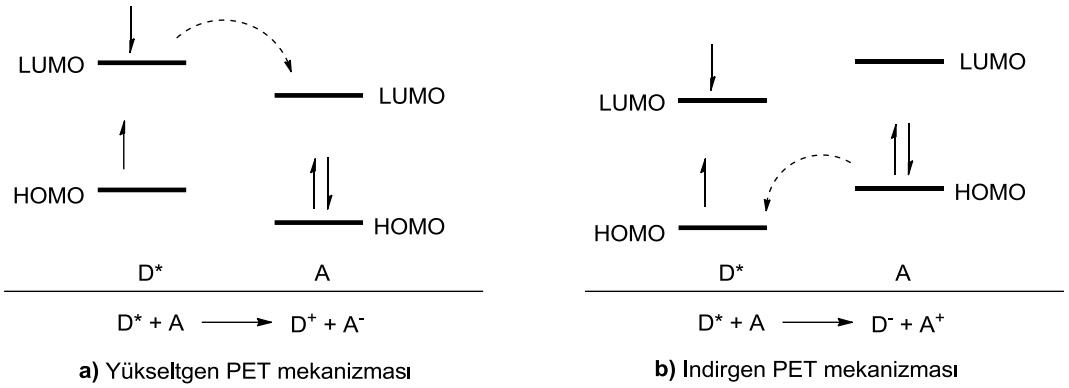
2.6. Supramoleküler Sistemlerdeki Elektron/Enerji Aktarım Süreçleri ve Porfirin Bileşiklerinin Bu Alandaki Kullanımı

Gelen ışını absorplayarak uyarılan kimyasal bir tür, temel enerji seviyesine dönerken enerjisini floresans veya fosforesans yoluyla verir (Jablonski Diagram, Şekil 16). Floresans yapan kimyasal türlerin floresans özelliklerinde meydana gelen değişimler, kimyasal türün uyarılmasından sonrasındaki elektron ya da enerji aktarım süreçleri olarak literatürde tanımlanmış olan farklı mekanizmalara dayanarak açıklanmaktadır. Bu mekanizmalar fotoindüklenmiş elektron transferi, PET (photo induced electron transfer), moleküiçi yük transferi, ICT (internal charge transfer) ve Förster rezonans enerji transferi, FRET (Förster resonance energy transfer) olarak tanımlanmıştır.



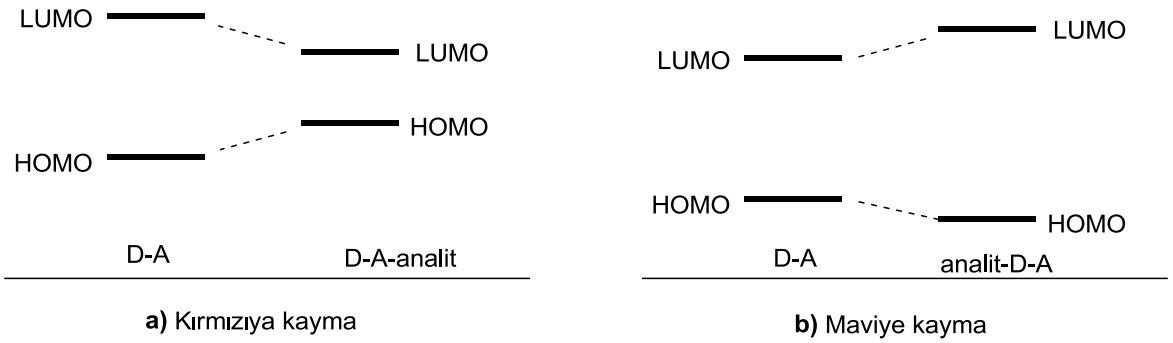
Şekil 16. Jablonski Diagramı'nın bir gösterimi

Floresan bir molekül absorpladığı enerjinin emisyonunu Jablonski diyagramında gösterildiği şekilde floresans yoluyla yapar. Molekülün floresansının engellendiği/sönümlendiği bir durumu açıklamak için kullanılan PET mekanizması Şema 46'da gösterilmiştir. Serbest halde floresans yapan bir D (elektron verici) molekülünün floresansı, D'nin A (elektron alıcı) gibi başka bir kromofora bağlandığında D ve A'nın HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin birbirlerine olan konumlarına göre farklı şekillerde sönümlenir. Uyarılmış D*'nin LUMO seviyesi A kromoforunun LUMO seviyesinin üzerinde ise D*'nin uyarılmış haldeki elektronu A'nın LUMO'suna geçerek D kromoforu yükseltgenirken (D^+) A kromoforu indirgenir (A^-) ve bu türlü sönümlenme mekanizması yükseltgen PET olarak tanımlanır (Şekil 17a). A'nın HOMO-LUMO seviyelerinin D*'nin HOMO-LUMO seviyelerinin üzerinde olması durumunda ise uyarılmış D*'nin HOMO'suna A'nın HOMO'sundan bir elektron aktarılarak D kromoforu indirgenirken (D^-) A kromoforu yükseltgenir (A^+) ve bu türlü sönümlenme mekanizması indirgen PET olarak tanımlanır (Şekil 17b).



Şekil 17. Yükseltgen ve indirgen PET mekanizmaları

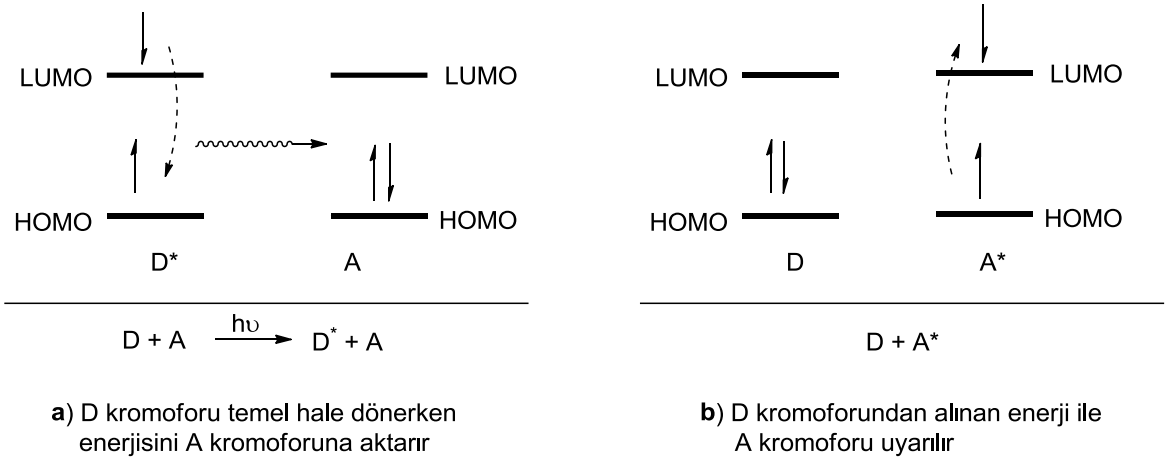
Floresans sönümlenme mekanizmalarından bir diğeri molekül içi yük transferidir. Elektron alıcı (A) ve verici (D) kromofor gruplara sahip olan floresan bir moleküle bağlanan analit, sistemin HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki farkı azaltır ya da artırır. Analitin, sistemin elektron alıcı grubuna bağlanması durumunda HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki fark azalır ve molekülün absorpsiyon maksimumu yüksek dalgaboyuna (kırmızıya kayma) kayar. Analitin, sistemdeki elektron verici gruba bağlanması durumunda ise HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki fark artar ve sistemin absorpsiyon maksimumu düşük dalgaboyuna (maviye kayma) kayar (Şekil 18).



Şekil 18. Molekül içi yük transferi mekanizması

Floresans değişimlerine neden olan bir diğer mekanizma ise sistem içerisinde enerji aktarımıdır (FRET). Buna göre enerji alıcı-verici kromoforlara sahip olan sistemde uyarılmış haldeki D* kromoforu floresans yaparken temel hale dönen fotonun enerjisi sistem içerisindeki diğer kromofor grup olan A tarafından absorplanır ve A uyarılmış hale geçer (A*) (Şekil 19). Kulombik etkileşimlere göre ilerleyen bu enerji aktarım mekanizmasına tipik örnek olarak, doğada fotosentez sürecinde yer alan

anten sistemlerindeki aromatik makromoleküllerin enerji aktarım süreçleri gösterilebilir.



Şekil 19. Fotoindüklenmiş molekül içi enerji transferi

Makromoleküler sistemlerdeki enerji ve elektron aktarımı, bu sistemlerin güncel uygulamalardaki kullanılabilirliklerini artırmıştır. En bilinen uygulama alanlarından biri olan boya duyarlı güneş pilleri (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) kapsamında, supramoleküler organik yapıların kullanımı ilgi çekici bir araştırma alanı olmuştur.

Bilinen geleneksel katıhal yarıiletken sistemler, verebilecek serbest elektronu bulunan n-tipi yarıiletken ve elektron boşluğu olan p-tipi yarıiletkenlerin aralarında oluşan temas yüzeyindeki elektron aktarımı üzerinden çalışmaktadır [78, 79]. Doplanmış silikon kullanılarak oluşturulan bu yarıiletken sistemlerin üretim aşamaları zahmetli ve maliyetlidir. Boya duyarlı güneş hücreleri elektron aktarımı gerçekleştirebilen foto duyarlı bir anot ve bir elektrolitten oluşan fotoelektrokimyasal sistemlerin geliştirilmesiyle ortaya çıkmıştır. DSSC'ler silikondan daha kullanışlı olan gözenekli titanyum dioksit (TiO_2) nanoparçacıklarının üzerine boya moleküllerinin adsorplanmasıyla oluşturulur.

Tipik DSSC mekanizması [80] :

1. *Uyarılma işlemi*: Gelen ışın fotoduyarlayıcı organik molekül (S) tarafından absorplanır ve uyarılmış hale geçer (S^*).

   $$S + hv \rightarrow S^*$$

2. *Enjeksiyon işlemi*: Uyarılmış haldeki elektronlar TiO_2'nin iletkenlik bandına aktarılır ve fotoduyarlayıcı molekül yükseltgenir (S^+).

   $$S^* \rightarrow S^+ + e^- \ (TiO_2)$$

3. *Enerji üretimi*: TiO_2'nin iletkenlik bandına aktarılan elektronlar şeffaf iletken oksit (TCO, transparent conducting oxide) ile temas halindeki TiO_2 nano parçacıkları arasında hareket eder ve daha sonra karşı elektroda (Pt, platin) iletilir.

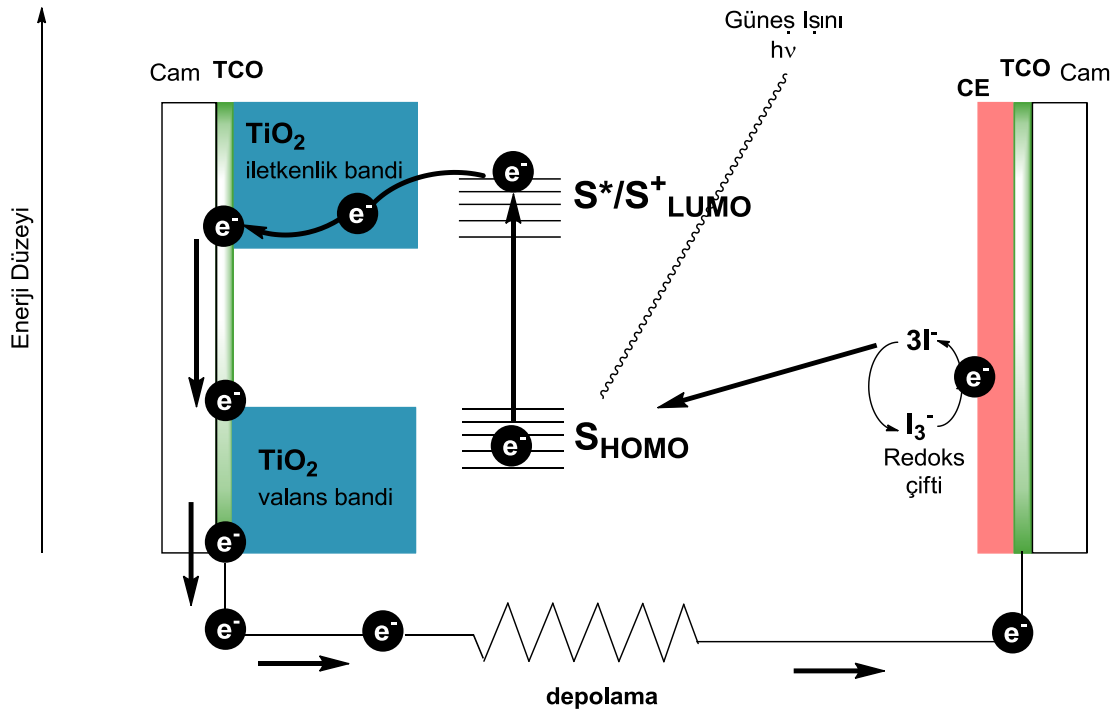
4. *Molekül yenilenmesi*: Yükseltgenmiş fotoduyarlayıcı (S^+), redoks çiftinden (I^-/I_3^-) biri olan I^- iyonundan bir elektron alarak temel haline dönerken I^-, I_3^-'ye yükseltgenir.

   $$S^+ + e^- \rightarrow S$$

5. *Elektronun yeniden alınması*: I_3^- daha sonra karşı elektroda geçerek I^-'ye indirgenir.

   $$I_3^- + 2\ e^- \rightarrow 3\ I^-$$

Bu şeklide ilerleyen mekanizmada, DSSC'lerin etkinliği fotoduyarlayıcı olan boya moleküllerinin temel hal HOMO'su ile uyarılmış hal LUMO'su arasındaki enerji aralığına bağlıdır. DSSC'lerin etkinlikleri yüzde (%) kuantum verimi ile hesaplanmaktadır. Kullanılan boyar molekül bileşiklerinin yapısına bağlı olarak DSSC'lerin etkinliği farklılık göstermektedir. Yukarıda anlatılan DSSC mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 20'de verilmiştir. Kısaca, gelen güneş ışınları ile uyarılan boya molekülündeki uyarılmış elektronlar titanyumdioksit'in iletkenlik bandına aktarılır. Titanyumdioksit / şeffaf iletken oksit [indiyum kalay oksit (ITO) ya da flor doplanmış kalay oksit (FTO)] ara yüzeyinde hareket eden elektronlar bir devre aracılığıyla karşı elektroda (Pt, platin) geçer. Bu aşamada yükseltgenmiş haldeki boya molekülü redoks çiftinden elektron alarak temel haline geri dönerken, redoks çifti de kaybettiği elektronu karşı elektrottan geri alır ve bu şekilde elektron döngüsü sağlanmış olur.



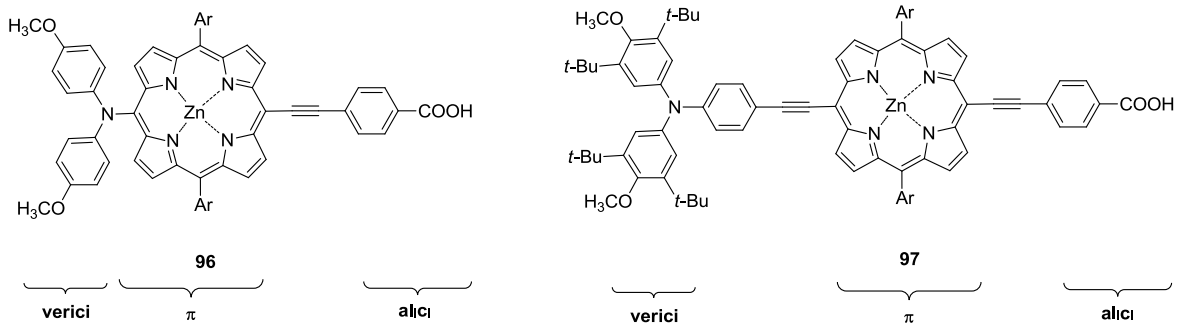
S_{HOMO}: temel haldeki molekülün HOMO seviyesi
S^*/S^+_{LUMO}: uyarılmış haldeki molekülün LUMO seviyesi
TCO: şeffaf iletken oksit
CE: karşı elektrot

Şekil 20. DSSC'lerin şematik gösterimi

Boyar molekül olarak da bilinen porfirin bileşiklerinin yüksek π-bağı konjugasyonu ile katıldıkları birçok elektronik sistem bu enerji dönüşüm sistemlerinde elektron aktarımı yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Porfirin yapılarının gelen ışını absorplama kapasitesinin yüksek olmasından dolayı serbest elektron üretebilme yetenekleri yani kuantum verimleri yüksektir.

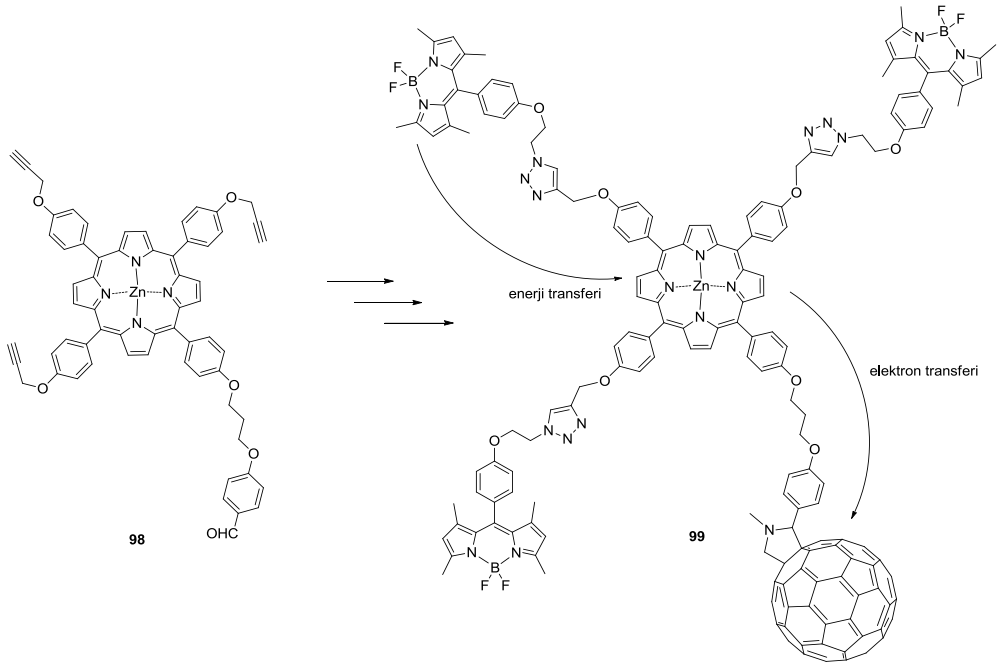
Substitüye porfirin bileşikleri elektron verici-π-alıcı sistem olarak davranan boyalar maddelerin sentezinde kullanılmıştır. Yeh ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada **96** ve **97** no.lu moleküller ve benzeri bir seri porfirin temelli boya molekülleri sentezlenmiştir [81]. Sentezlenen bu boya moleküllerinin π-alıcı grupları aynı kalacak şekilde verici gruplar üzerinde değişiklik yapılmıştır. Sentezlenen moleküllerin absorpsiyon ve elektrokimyasal özellikleri incelenerek verici grupların molekülün elektron aktarım özelliği üzerindeki etkisi ve moleküllerin DSSC kapsamındaki kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elektron verici diarilamino gruplarının porfirin yapılarının *mezo*-konumlarına doğrudan bağlı olduğu **96** no.lu

bileşik gibi yapıların enerji dönüşüm verimliliğinde diğer moleküllere göre daha iyi olduğu belirtilmiştir (Şekil 21).



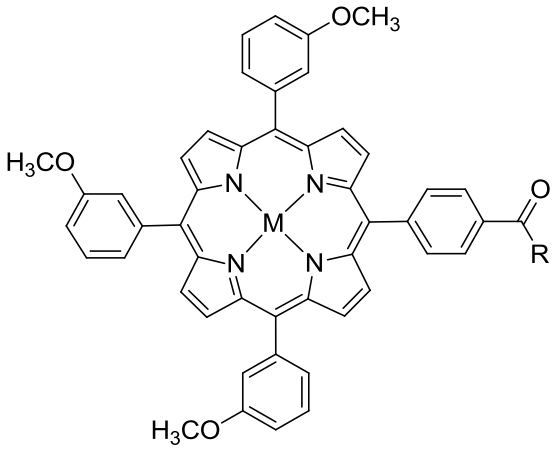
Şekil 21. Porfirinlerden sentezlenen **96** ve **97** no.lu verici-π-alıcı molekülleri

Fukuzumi ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, öncelikle **98** no.lu porfirin bileşiği sentezlenmiş ve ardından uygun tepkime basamakları kullanılarak beş birimli **99** no.lu pentat yapısı elde edilmiştir [82]. Sentezi gerçekleştirilen pentat yapısının ışık indüklü moleküliçi enerji transfer çalışması yapılmıştır. Bunun sonucunda yapının BODIPY birimlerinden Zn-porfirin birimine moleküliçi enerji transferi olurken, porfirin biriminden C60-fulleren birimine elektron aktarımının gerçekleştiği belirlenmiştir. Elde edilen spektroskopik verilere göre bu yapının, yapay fotosentetik olaylarda kompleks olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Şema 30).



Şema 30. Yapay fotosentetik-anten ve tepkime merkezi sistemi **99**

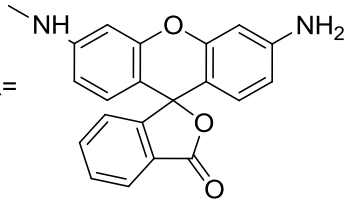
Güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinde kullanımı hedeflenen moleküllere örnek bir çalışma 2013 yılında Cavaleiro ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [83]. Yapılan çalışmada porfirin bileşiğinin metalli ya da metalsiz hali ile rodamin boya bileşiğinin tepkimesinden **100**-**103** no.lu diad yapıları oluşturulmuştur. Sentezi yapılan bu bileşiklerin spektroskopik ölçümleri bu bileşiklerin UV-GB-Yakın-Orta-IR bölgesinde etkin bir şekilde absorpsiyon yaptığını göstermiştir. Buna göre, bu bileşiklerin IR-duyarlı güneş pillerinde kullanılabileceği belirtilmiştir (Şekil 22).



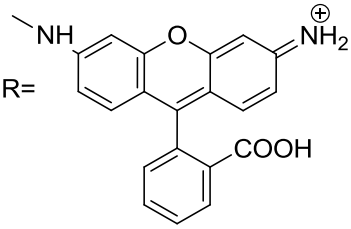
100-103

porfirin-rodamin diadları

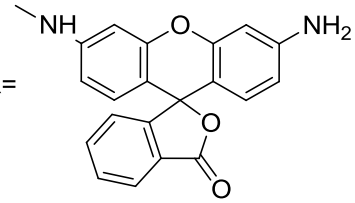
100: M= 2H ; R=



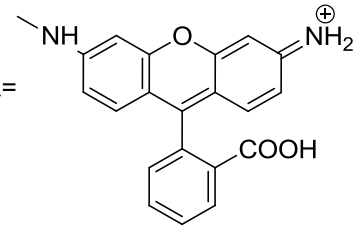
101: M= $4H^{2+}$; R=



102: M= Pd ; R=



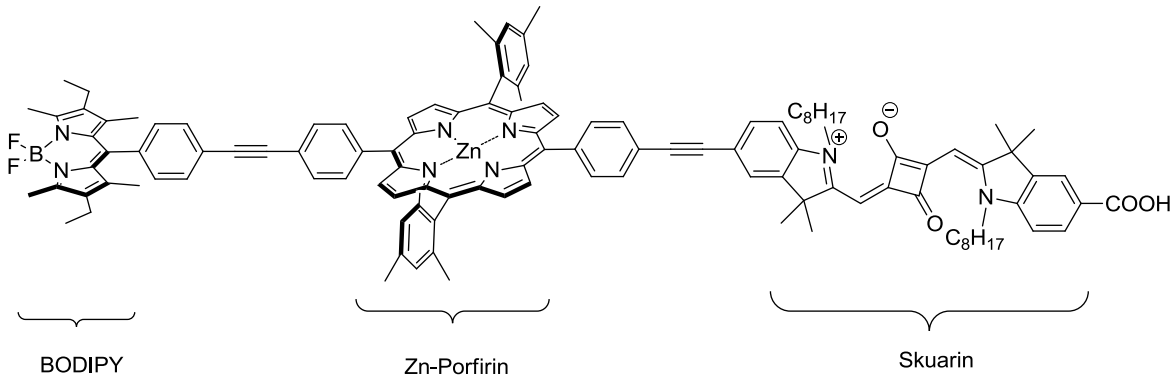
103: M= Pd ; R=



Şekil 22. DSSC'lerde kullanılabilecek porfirin-rodamin diad sistemleri

Odobel ve grubu tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, porfirin bileşiklerinden çıkılarak **104** no.lu trikromoforik bileşik sentezlenmiştir [84]. Sentezlenen bileşiğin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, bileşiği oluşturan BODIPY, çinko porfirin ve skuarin boya molekül birimlerinin her birinin absorpsiyon spektrumunu kapsayan bir spektrum elde edilmiştir. Molekül içi enerji transferinin daha yüksek oranda gerçekleştiği bu molekülün gelen ışını etkin şekilde toplaması

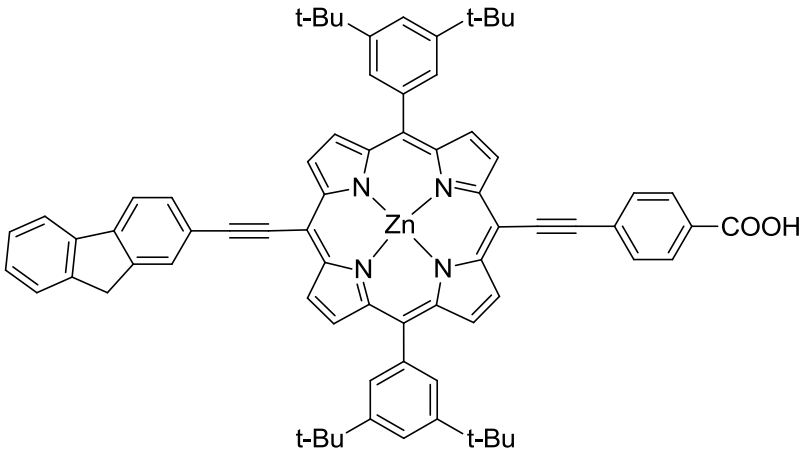
bakımından DSSC'ler için boya duyarlı yeni moleküllerin geliştirilmesinde öncü olabileceği belirtilmiştir (Şekil 23).



104

Şekil 23. DSSC'lerde kullanılabilecek trikromoforik fotoduyarlayıcı molekül

Benzer amaçla, porfirin bileşiklerinin *mezo* konumlarına kromoforlar ilave edilerek π-genişlemiş porfirin yapılarının sentezi çalışılmaktadır. 2012 yılında Lin ve çalışma grubu yaptıkları bir çalışmada fluoren substitüye **105** no.lu porfirin yapısını sentezlemişler ve molekülün DSSC'lerdeki kullanılabilirliğini araştırmışlardır [85]. Elde edilen sonuçlar **105** no.lu boya molekülünün enerji dönüşümünde %8.10 verimle çalıştığını göstermiştir (Şekil 24).

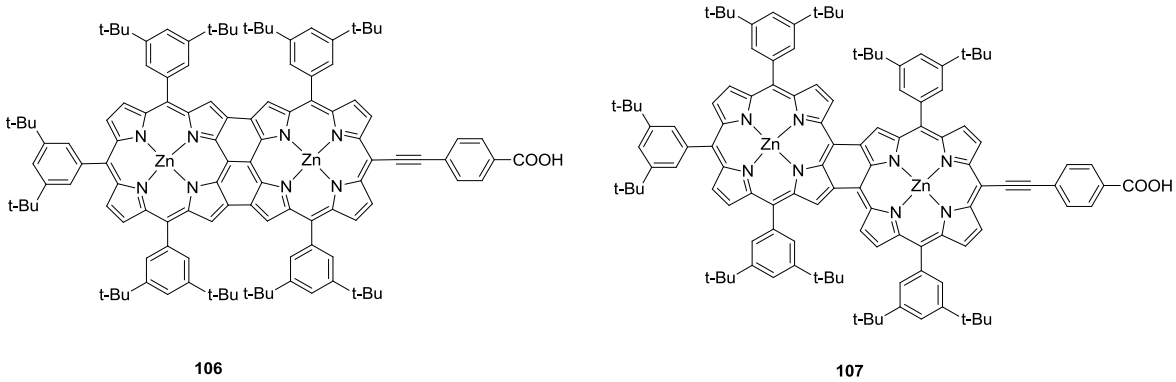


105

Şekil 24. DSSC'lerde %8.10 verimle çalışan fluoren modifiye porfirin bileşiği

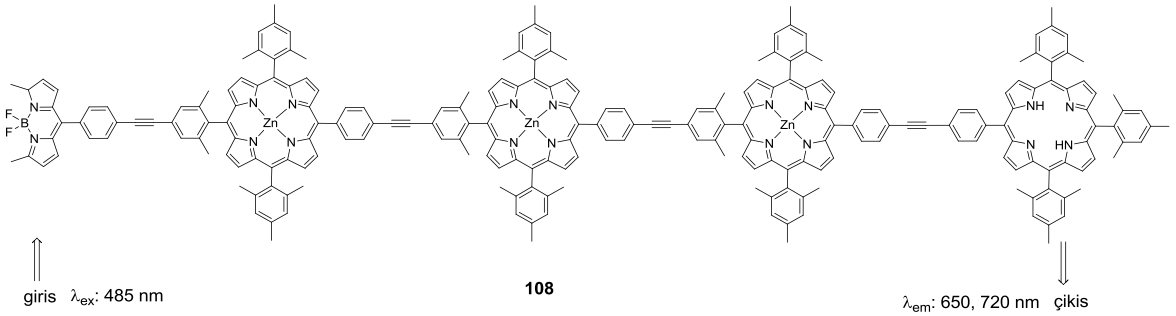
Yeh, Diau ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada β- ya da *mezo*-konumlarından kenetlenmiş porfirin dimerleri olan **106** ve **107** no.lu moleküller sentezlenmiştir [86]. Moleküllerin DSSC çalışmalarında yaklaşık %1.3 gibi düşük

verimle çalıştığı belirlenmiştir. Bu durumun, moleküllerin agregasyona olan yatkınlıkları ve uyarılmış hal ömürlerinin oldukça düşük olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir (Şekil 25).



Şekil 25. *β*- ve *mezo*-konumlarından kenetlenmiş porfirin dimerleri

Enerji aktarımının gösterildiği bir çalışma Lindsey ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [87]. Yapılan çalışmada birbirine seri bağlanmış porfirin halkalarını içeren **108** no.lu yapı sentezlenmiş ve moleküler fotonik tel uygulaması kapsamında yapının enerji aktarımı araştırılmıştır. Yapıdaki BODIPY birimi enerji girişini, porfirin-metal kompleksleri enerji iletimini ve serbest porfirin birimi enerji çıkışını sağlamıştır (Şekil 26). Buna göre, sentezlenen ve sentezlenecek bu gibi yapıların sinyal iletiminde kullanılabileceği bildirilmiştir.

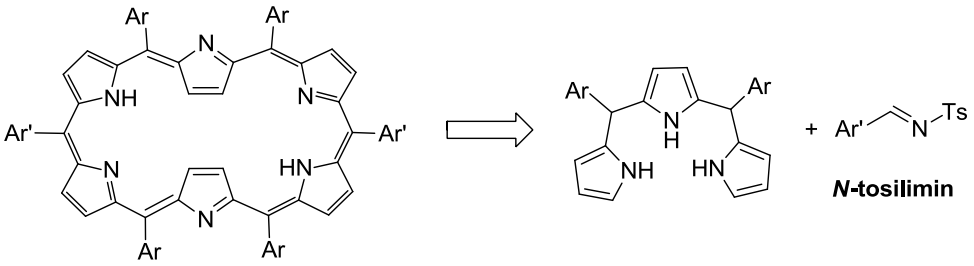


Şekil 26. Porfirin temelli moleküler fotonik tel yapısı

3. ÇALIŞMANIN AMACI

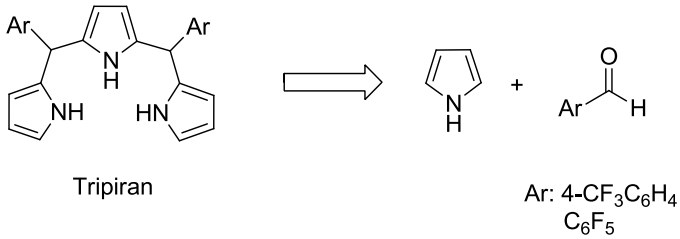
Porfirin bileşikleri demir-kompleksi olan hemoglobin yapısı ile oksijen taşınımını sağlayan ya da magnezyum-kompleksi ile enerji ve elektron aktarımını gerçekleştiren biyolojik öneme sahip yapılardır. Porfirin bileşikleri fotodinamik terapi, lineer olmayan optik malzemeler, manyetik rezonans görüntüleme gibi bir çok alanda uygulama bulmuştur. Porfirin bileşikleri genellikle pirol ve oligopirolik (dipirolmetan, tripiran, bilan vs.) bileşiklerin aldehitler ile olan tepkimelerinden sentezlenmektedir.

Bu çalışmada, çıkış maddeleri olarak farklı aril substitüye tripiran bileşikleri ile farklı aril-, heteroaril substitüye *N*-tosilimin bileşikleri kullanılarak A_4B_2-tip yeni hekzafirin bileşiklerinin seçimli sentezi hedeflendi.



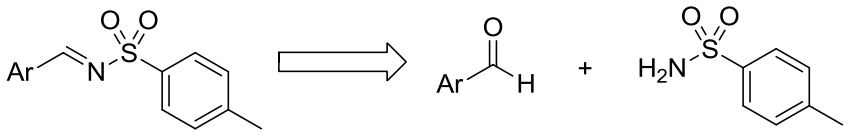
A_4B_2 hekzafirin

Hekzafirin bileşiklerinin eldesi için kullanılacak olan tripiran bileşiklerinin pirol ve aldehitin asidik ortamdaki tepkimesinden sentezlenmesi planlandı. Çalışılacak olan *mezo*-pentaflorofenil substitüye tripiran ve *mezo*-(4-trifloromet il)fenil substitüye tripiran bileşikleri (pentaflorofenil)benzaldehit veya (4-trifloromet il)benzaldehit ile pirolün tepkimesinden elde edilecektir.



Tripiran

Hekzafirin bileşiklerinin sentezinde kullanılacak olan diğer çıkış bileşikleri *N*-tosilimin yapılarıdır. Bu bileşiklerin sentezinin mono-, di-, tri-, penta-substitüye fenil ya da heteroaril grupları içeren aldehitler ve *p*-toluensülfonamit'in tepkimesinden yapılması planlandı.

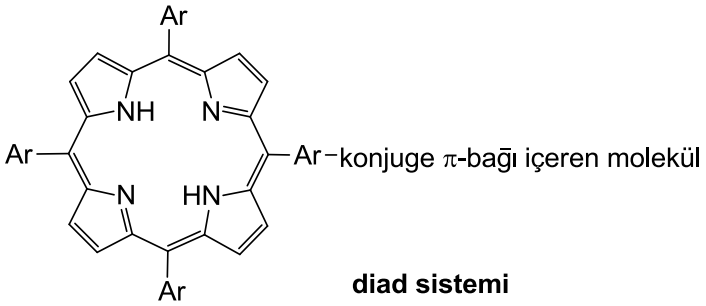


N-Tosilimin *p*-Toluensülfonamit

Bu yapılar üzerindeki substitüyentlerin seçimli A_4B_2 hekzafirin oluşumuna olan etkisini araştırmak için farklı elektron çekici ve verici gruplar içeren *N*-tosilimin ve tripiran bileşiklerinin tepkimelerinin çalışılması amaçlandı.

Tepkime mekanizmasını araştırmak amacıyla örnek tepkimeler üzerinde zamana bağlı HRMS (TOF) kütle analiz çalışması yapılması planlandı.

Çalışmanın son bölümünde, bir önceki bölümlerde elde edilen porfirin ve genişletilmiş porfirin bileşiklerinin BODIPY molekülleri ile olan tepkimelerinden diad sistemlerinin sentezi ve bu sistemlerin enerji aktarım özellikleri araştırılması hedeflendi.



diad sistemi

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Genel Yöntemler

Tüm kimyasallar Aldrich, Sigma, Fisher Scientifics ya da Acros Organics'ten temin edilmiştir. Yüksek saflıktaki çözücüler yeniden saflaştırılmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır. Teknik saflıktaki çözücüler (etil asetat ve hekzan) yeniden destillenerek kullanılmıştır. Tepkime çözücüleri döner buharlaştırıcıda yüksek vakum altında uzaklaştırılmıştır. Organik özütler susuz magnezyum sülfat ile kurutulmuştur.

Tepkimeler ince tabaka kromatografisi, İTK (TLC, Kieselgel 60, F254, E.Merck) ile UV ışığı altında görüntülenmiştir. Tepkime karışımı flaş kolon kromatografisi yöntemi ile silika jel (0.05 – 0.63 mm 230-400 mesh ASTM, E.Merck) ve uygun çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır.

^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{19}F NMR spektrumları Bruker 400, Ultra Shield, 400 MHz, 100 MHz ve 376 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresiyle ve iç standardın tetrametilsilan (TMS) olarak kullanılmasıyla alınmıştır. Spin eşleşme tanımları: t (tek pik), i (ikili pik), ü (üçlü pik), d (dörtlü), pç (pik çokluğu), gt (geniş tek pik), ii (ikilinin ikilisi), iü (ikilinin üçlüsü), id (ikilinin dörtlüsü).

Erime noktaları Gallenkamp ya da OptiMelt (Stanford Research Systems) erime noktası tayin cihazları kullanılarak belirlenmiştir.

HRMS spektrumları Agilent (1200/6210) TOF LC/MS cihazı ile alındı.

UV-Görünür absorpsiyon spektrumları Mapada Instruments UV3100PC Spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

Floresans spektrumları Thermo Scientific Floresans Spektrometre kullanılarak alınmıştır.

4.2. *N*-Tosilimin Bileşikleri 77, 109-121'in Sentezi için Genel Yöntem

N-Tosilimin bileşikleri literatürde verilen yönteme göre sentezlenmiştir [30]. 19.6 mmol (2 mL) benzaldehit, 17.8 mmol (3.05 g) *p*-toluensülfonamit ve 0.0128 mmol (0.039 g) *p*-toluensülfonik asit 50 mL toluen içerisinde çözüldü ve Dean-Stark aparatı kullanılarak kaynama sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Tepkime İTK ile takip edildi. Tepkimenin tamamlanmasından sonra sıcak karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışım flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:6).

***N*-Benziliden-4-metilbenzensulfonamit (109)**: Beyaz katı (%70); R_f = 0.6 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 110-111 °C (Lit. [27] 110-111 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.44 (t, 3H, CH_3), 7.35 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.50 (i, *J*= 7.8 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.62 (ü, *J*= 6.8 Hz, 1H, CH_{fenil}), 7.88 – 7.94 (pç, 4H, CH_{fenil}), 9.03 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 128.1, 129.2, 129.8, 131.3, 132.3, 135.0, 135.1, 144.7, 170.2; HRMS (APCI): *m/z* $C_{14}H_{14}NO_2S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 260.0740; bulunan: 260.0741. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [27]).

4-Metil-*N*-(2,4,6-trimetilbenziliden)benzensulfonamit (110): Beyaz katı (%77); R_f = 0.54 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 90-92 °C (Lit. [88] 80-82 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.31 (t, 3H, CH_3), 2.43 (t, 3H, CH_3), 2.53 (t, 6H, CH_3), 6.91 (t, 2H, $CH_{mesitil}$), 7.33 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.88 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 9.45 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.5, 21.6, 21.7, 126.0, 127.7, 129.6, 130.6, 135.9, 142.9, 144.1, 144.6, 168.9; HRMS (ESI): *m/z* $C_{17}H_{20}NO_2S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 302.1209; bulunan: 302.1213. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [88]).

***N*-(2,6-diklorobenziliden)-4-metilbenzensulfonamit (111)**: Beyaz katı (%30); R_f = 0.40 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 92-95 °C (Lit. [89] 113-115 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.45 (t, 3H, CH_3), 7.35 – 7.41 (pç, 5H, CH_{fenil}), 7.91 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 9.41 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.8, 128.4, 129.6, 129.9, 133.5, 134.3, 137.3, 145.1, 166.4; HRMS (ESI): *m/z* $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2SNa$ için $[M+Na]^+$ hesaplanan: 349.9780; bulunan: 349.9740.

***N*-(4-florobenziliden)-4-metilbenzensulfonamit (112)**: Beyaz katı (%75); R_f = 0.39 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 110-113 °C (Lit. [90] 111-112 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.44 (t, 3H, CH_3), 7.15 – 7.19 (pç, 2H, CH_{fenil}), 7.35 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.88 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.93 – 7.97 (pç, 2H, CH_{fenil}), 8.99 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 116.6, 116.8, 128.1, 129.9, 133.8, 133.9, 135.0, 144.8, 168.6; HRMS (APCI): *m/z* $C_{14}H_{13}FNO_2S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 278.0646; bulunan: 278.0645. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [90]).

***N*-(4-klorobenziliden)-4-metilbenzensulfonamit (113)**: Beyaz katı (%53); R_f = 0.54 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 172-175 °C (Lit. [27] 173-175 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.45 (t, 3H, CH_3), 7.36 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.64 (i, *J*= 8.5 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.79 (i, *J*= 8.5 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.88 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.98 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 128.2, 129.6, 129.9, 130.8, 132.4, 134.8, 141.5, 144.9, 168.7; HRMS (APCI): *m/z* $C_{14}H_{13}ClNO_2S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 294.0350; bulunan: 294.0354. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [27]).

***N*-(4-bromobenziliden)-4-metilbenzensulfonamit (114)**: Beyaz katı (%60); R_f = 0.50 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 182-184 °C (Lit. [91] 181-183 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.44 (t, 3H, CH_3), 7.36 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.63 (i, *J*= 8.5 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.79 (i, *J*= 8.5 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.89 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.99 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 128.2, 129.9, 130.3, 132.4, 132.6, 134.8, 144.9, 168.9; HRMS (APCI): *m/z* $C_{14}H_{13}BrNO_2S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 337.9845; bulunan: 337.9879. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [91]).

4-Metil-*N*-(4-(trifloromet il)benziliden)benzensulfonamit (115): Beyaz katı (%25); R_f = 0.57 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 150-153 °C (Lit. [90] 159-160 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.38 (t, 3H, CH_3), 7.30 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.68 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.83 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.98 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 9.00 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 123.3 (d, *J*= 271.5 Hz), 126.1 (d, *J*= 3.6 Hz), 128.3, 130.0, 131.4, 134.4, 135.3, 135.8 (d, *J*= 32.7 Hz),154.1, 168.4; HRMS (ESI): *m/z* $C_{15}H_{13}F_3NO_2S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 328.0614; bulunan: 328.0634. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [92]).

***N*-(4-hidroksibenziliden)-4-metilbenzensulfonamit (116)**: Beyaz katı (%78); R_f = 0.45 (1:1, EtOAc:hekzan); en= 65-68 °C (Lit. [27] 109-111 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.41 (t, 3H, CH_3), 5.18 (gt, 1H, OH), 6.93 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.32 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.75 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.85 (i, *J*= 8.8 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.85 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 116.6, 124.7, 126.4, 127.8, 129.9, 134.2, 135.2, 144.6, 163.2, 169.8; HRMS (ESI): *m/z* $C_{14}H_{12}NO_3S$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 274.0543; bulunan: 274.0522. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [27]).

***N*-(4-metoksibenziliden)-4-metilbenzensulfonamit (117)**: Beyaz katı (%78); R_f = 0.28 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 125-127 °C (Lit. [91] 110-111 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.43 (t, 3H, CH_3), 3.88 (t, 3H, OCH_3), 6.97 (i, *J*= 8.8 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.33 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.86 – 7.90 (pç, 4H, CH_{fenil}), 8.94 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 55.7, 114.7, 125.2, 127.9, 129.7, 133.8, 135.7, 144.3, 165.3, 169.2; HRMS (APCI): *m/z* $C_{15}H_{16}NO_3S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 290.0845; bulunan: 290.0861. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [91]).

4-Metil-*N*-(tiyofen-2-ilmetilen)benzensulfonamit (118): Beyaz katı (%63); R_f = 0.32 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 120-123 °C (Lit. [27] 98-103 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.35 (t, 3H, CH_3), 7.13 (ü, *J*= 4.4 Hz, 1H, $CH_{tiyofen}$), 7.26 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.67 – 7.71 (pç, 2H, $CH_{tiyofen}$), 7.79 (i, *J*= 8.2 Hz, 2H, CH_{fenil}), 9.03 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.5, 127.9, 128.7, 129.7, 135.4, 136.5, 138.1, 138.8, 144.3, 162.1; HRMS (APCI): *m/z* $C_{12}H_{12}NO_2S_2$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 266.0304; bulunan: 266.0326. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [27]).

***N*-(furan-2-ilmetilen)-4-metilbenzensulfonamit (119)**: Beyaz katı (%51); R_f = 0.50 (1:1, EtOAc:hekzan); en= 93-95 °C (Lit. [91] 100-101 °C); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.35 (t, 3H, CH_3), 6.57 (t, 1H, CH_{furan}), 7.24 – 7.27 (pç, 3H, CH_{furan}, CH_{fenil}), 7.67 (t, 1H, CH_{furan}), 7.80 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.74 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.7, 113.8, 126.5, 128.1, 129.8, 135.1, 144.6, 149.1, 149.8, 155.7; HRMS (APCI): *m/z* $C_{12}H_{12}NO_3S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 250.0532; bulunan: 250.0550. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [91]).

***N*-((1*H*-indol-3-il)metilen)-4-metilbenzensulfonamit (120)**: Beyaz katı (%55); R_f = 0.25 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 134-136 °C (Lit. [27] 151 °C'de bozunma); ^{1}H NMR

(400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.34 (t, 3H, CH_3), 7.19 – 7.25 (pç, 4H, CH_{indol}, CH_{fenil}), 7.37 (i, *J*= 7.0 Hz, 1H, CH_{indol}), 7.78 (i, *J*= 3.0 Hz, 1H, CH_{indol}), 7.83 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.19 (i, *J*= 8.1 Hz, 1H, CH_{indol}), 9.00 (t, 1H, CH=N), 9.41 (gt, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.6, 112.3, 113.7, 122.6, 123.4, 124.6, 124.8, 126.4, 127.4, 129.7, 136.8, 137.2, 143.8, 163.6; HRMS (ESI): *m/z* $C_{16}H_{15}N_2O_2S$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 297.0703; bulunan: 297.0659. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [27]).

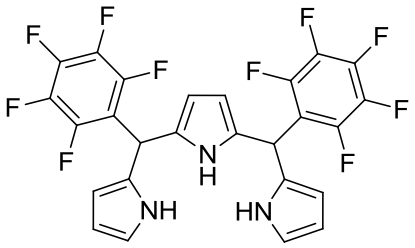
***N*-((1*H*-pirol-2-il)metilen)-4-metilbenzensulfonamit (121)**: Beyaz katı (%50); R_f = 0.45 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 119-121 °C (Lit. [27] 93-95 °C); ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.35 (t, 3H, CH_3), 6.31 – 6.34 (pç, 1H, CH_{pirol}), 6.96 (t, 1H, CH_{pirol}), 7.11 (t, 1H, CH_{pirol}), 7.24 (i, *J*= 8.0 Hz, 1H, CH_{fenil}), 7.76 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.65 (t, 1H, CH=N), 9.42 (gt, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 21.6, 112.9, 125.0, 127.5, 127.6, 128.9, 129.7, 136.3, 144.0, 157.3; HRMS (APCI): *m/z* $C_{12}H_{13}N_2O_2S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 249.0692; bulunan: 249.0693. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [27]).

4-Metil-*N*-((perflorofenil)metilen)benzensulfonamit (77): Beyaz katı (%23); R_f = 0.70 (1:3, EtOAc:hekzan); en= 118-121 °C (Lit. [61] 118-122 °C); ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3/CCl_4$) δ ppm: 2.46 (t, 3H, CH_3), 7.38 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.89 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 9.21 (t, 1H, CH=N); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3/CCl_4$) δ ppm: 21.6, 108.2, 126.3, 128.3, 129.4, 129.8, 134.1, 136.5, 139.0, 143.5, 145.0, 145.9, 148.5, 158.1; HRMS (ESI): *m/z* $C_{14}H_9F_5NO_2S$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 348.0123; bulunan: 348.0159. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [61]).

4.3. Oligopirollerin Sentezi için Genel Yöntem

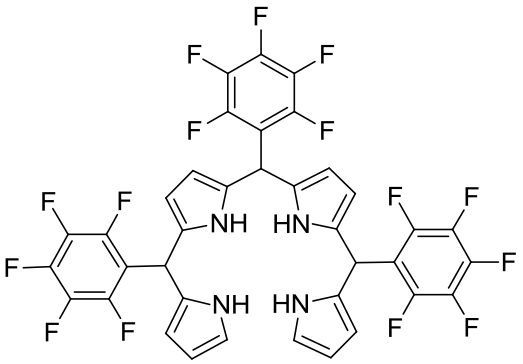
Yöntem 1: 2,3,4,5,6-pentaflorobenzaldehit (5.10 mmol, 0.630 mL) ve trifloroasetik asit (0.510 mmol, 0.0400 mL) 10 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra pirol (25.50 mmol, 1.760 mL) tek seferde karışıma ilave edildi ve yarım saat süreyle karıştırıldı. Tepkime İTK ile takip edildi ve tamamlanan tepkime 20 mL NaOH (0.1 N) ilavesiyle sonlandırıldı. Karışım EtOAc ile ekstrakte edildi, organik faz $MgSO_4$ ile kurutudu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışım flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:40).

2,5-bis((perflorofenil)(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (6d): Kahverengi-siyah katı



(360 mg, %15); R_f = 0.50 (1:3, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 5.82 (t, 2H, CH_{mezo}), 5.92 (t, 2H, CH_{pirol}), 5.99 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.14 (i, *J*= 2.6 Hz, 2H, CH_{pirol}), 6.73 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.01 (gt, 1H, NH), 8.12 (gt, 2H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 33.2, 107.7, 108.0, 108.8, 115.5, 118.2, 127.7, 128.5, 128.6, 136.6, 139.0, 141.6, 143.7, 146.2; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -141.66 (pç, 4F, *o*-F), -155.29 (pç, 2F, *p*-F), -160.93 (pç, 4F, *m*-F); HRMS (ESI): *m/z* $C_{26}H_{14}F_{10}N_3$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 558.1023; bulunan: 558.0995. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [93]).

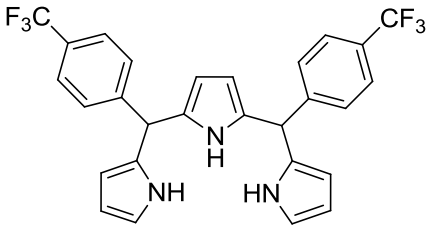
5,5'-((perflorofenil)metilen)bis(2-((perflorofenil)(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol)



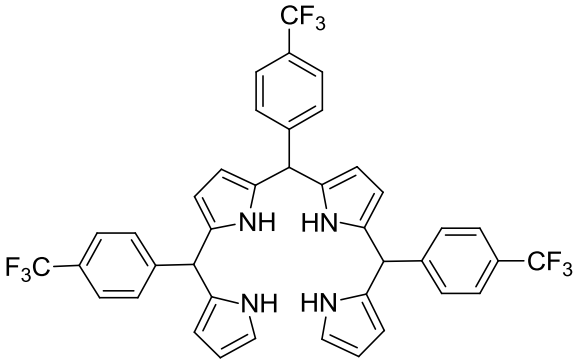
(88): Kahverengi-siyah katı (300 mg, %7.5); R_f = 0.42 (1:3, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 5.75 (t, 1H, CH_{mezo}), 5.82 (t, 2H, CH_{mezo}), 5.86 – 5.92 (pç, 4H, CH_{pirol}), 5.97 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.14 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.72 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.19 (gt, 1H, NH), 8.23 (gt, 1H, NH), 8.29 (gt, 2H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 30.9, 33.1, 107.6, 108.0, 108.7, 115.6, 118.2, 127.9, 128.2, 128.3, 128.6 136.5, 139.0, 141.7, 143.7, 146.1; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -141.73 (pç, 6F, *o*-F), -155.24 (pç, 3F, *p*-F), -160.95 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI): *m/z* $C_{37}H_{16}F_{15}N_4$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 801.1141; bulunan: 801.1161. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [94]).

Yöntem 2: 4-(triflorometil)benzaldehit (28.7 mmol, 5.00 g) 0.18 M HCl (3 mL derişik HCl : 197 mL H_2O) içerisinde 10 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra pirol (143.6 mmol, 9.96 ml) tepkime karışımına tek seferde ilave edildi ve karışım 4 saat karıştırıldı. Tepkime İTK ile takip edildi ve oluşan ürün EtOAc ile özütlendi. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışım flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:20).

2,5-bis((1*H*-pirol-2-il)(4-(triflorometil)fenil)metil)-1*H*-pirol (122): Kahverengi-siyah katı (800 mg, %11); R_f = 0.13 (1:6, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 5.43 (t, 2H, CH_{mezo}), 5.74 (i, *J*= 2.6 Hz, 2H, CH_{pirol}), 5.85 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.13 – 6.16 (pç, 2H, CH_{pirol}), 6.71 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.29 (i, *J*= 8.2 Hz, 4H, CH_{fenil}), 7.56 (i, *J*= 8.2 Hz, 4H, CH_{fenil}), 7.81 (gt, 1H, NH), 7.96 (gt, 2H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 43.9, 107.6, 107.9, 108.6, 117.7, 124.1 (d, *J*= 273 Hz), 125.6 (i, *J*= 3.7 Hz), 128.7, 129.4 (i, *J*= 30.9 Hz), 131.3, 131.8, 146.0; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -62.18 (t, 6F, CF_3); HRMS (ESI): *m/z* $C_{28}H_{20}F_6N_3$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 512.1567; bulunan: 512.1547.



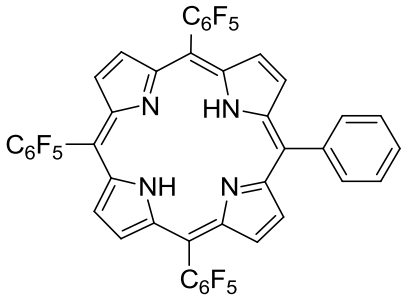
5,5'-((4-(triflorometil)fenil)metilen)bis(2-((1*H*-pirol-2-il)(4-(triflorometil)fenil)metil)-1*H*-pirol) (123): Kahverengi-siyah katı (300 mg, %4.5); R_f = 0.07 (1:6, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 5.35 (t, 1H, CH_{mezo}), 5.42 (t, 2H, CH_{mezo}), 5.68 – 5.73 (pç, 4H, CH_{pirol}), 5.84 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.15 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.71 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.28 (i, *J*= 7.9 Hz, 6H, CH_{fenil}), 7.56 (i, *J*= 7.9 Hz, 6H, CH_{fenil}), 7.80 (gt, 2H, NH), 7.96 (gt, 2H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 43.9, 44.0, 107.6, 107.9, 107.9, 108.6, 117.8, 125.5, 125.6, 128.6, 128.7, 131.4, 131.6, 131.8, 145.8, 145.9; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -62.37 (t, 9F, CF_3); HRMS (ESI): *m/z* $C_{40}H_{28}F_9N_4$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 735.2176; bulunan: 735.2145.



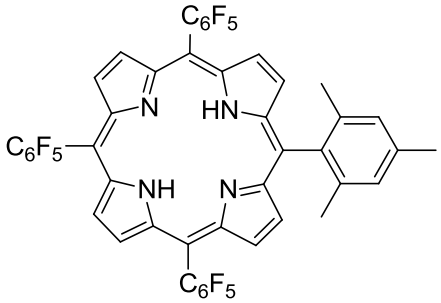
4.4. A_3B Porfirin ve A_4B_2 Hekzafirin Bileşiklerinin Sentezi için Genel Yöntem

Yöntem 1: *N*-tosilimin (**109**-**121**) (0.090 mmol) ve $Cu(OTf)_2$ (0.0090 mmol, 3.2 mg) CH_2Cl_2 (0.5 mL) içerisinde, N_2 atmosferinde çözüldü ve oda sıcaklığında 20-30 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 5,10-bis(pentaflorofenil)tripirometan'ın (**6d**) (0.090 mmol, 50 mg) CH_2Cl_2 (1.5 mL) içerisindeki çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Daha sonra, DDQ (0.180 mmol, 40 mg) ilave edildi ve 2 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan karışıma kısa kolon kromatografisi (çözücü:EtOAc) uygulandı ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışım silica jel kolon kromatografisi ya da ince tabaka kromatografi (İTK) ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:50).

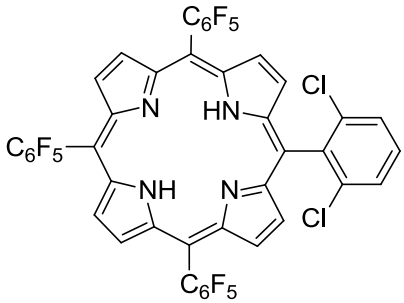
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-fenilporfirin (124): Mor katı (8 mg, %13); R_f = 0.65 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 413.0 (5.393), 508.5 (4.207), 537.0 (3.629), 583.0 (3.741), 638.5 (3.092); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.93 (t, 2H, NH), 7.70 – 7.79 (pç, 3H, CH_{fenil}), 8.14 (i, *J*= 6.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.74 (i, *J*= 4.6 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.82 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.90 (i, *J*= 4.6 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.55 (ii, J_1= 23.9 Hz, J_2= 8.4 Hz, 2F, *o*-F), -136.62 (ii, J_1= 23.4 Hz, J_2= 8.4 Hz, 4F, *o*-F), -151.72 (pç, 3F, *p*-F), -161.59 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{44}H_{16}F_{15}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 885.1130, bulunan: 885.1151. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [65]).



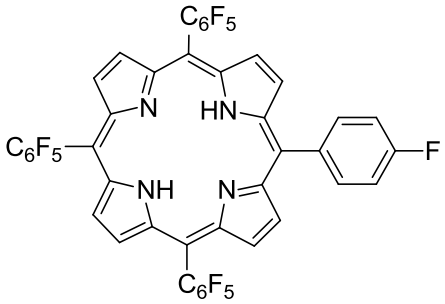
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (125): Mor katı (10 mg, %16), R_f = 0.72 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 415.0 (5.678), 510.0 (4.528), 586.0 (4.138); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.80 (t, 2H, NH), 1.83 (t, 6H, CH_3), 2.65 (t, 3H, CH_3), 7.31 (t, 2H, CH_{fenil}), 8.77 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.82 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.89 (t, 4H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.52 (iü, J_1= 24.7 Hz, J_2= 8.0 Hz, 6F, *o*-F), -151.72 (pç, 3F, *p*-F), -161.58 (id, J_1= 23.8 Hz, J_2= 8.0 Hz, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{47}H_{22}F_{15}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 927.1605, bulunan: 927.1610.



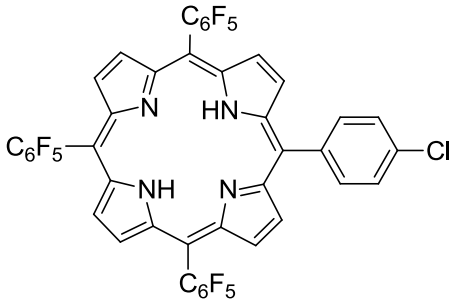
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(2,6-diklorofenil)porfirin (126): Mor katı (8 mg, %12), R_f = 0.33 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 414.0 (5.311), 509.0 (4.067), 590.0 (4.021); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.83 (t, 2H, NH), 7.76 – 7.79 (pç, 1H, CH_{fenil}), 7.83 – 7.86 (m, 2H, CH_{fenil}), 8.81 – 8.83 (pç, 4H, CH_{pirol}), 8.89 (t, 4H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.34 (ii, J_1= 23.8 Hz, J_2= 8.5 Hz, 4F, *o*-F), -136.51 (ii, J_1= 23.8 Hz, J_2= 8.0 Hz, 2F, *o*-F), -151.53 (pç, 3F, *p*-F), -161.51 (m, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{44}H_{14}Cl_2F_{15}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 953.0350, bulunan: 953.0364. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [65]).



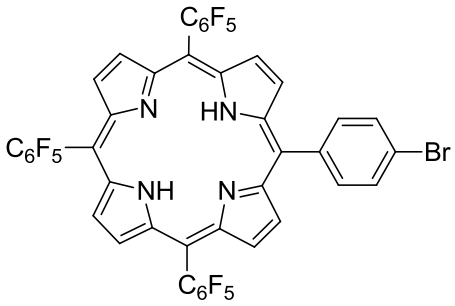
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(4-florofenil)porfirin (127): Mor katı (10 mg, %17), R_f = 0.50 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 413.5 (5.798), 509.0 (4.648), 540.0 (3.952), 584.0 (4.164), 639.0 (3.499); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.88 (t, 2H, NH), 7.48 – 7.52 (pç, 2H, CH_{fenil}), 8.16 – 8.20 (pç, 2H, CH_{fenil}), 8.83 (i, *J*= 4.3 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.90 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.94 (i, *J*= 4.3 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -113.58 (t, 1F, *p*-F), -136.51 (ii, J_1= 23.7 Hz, J_2= 8.0 Hz, 2F, *o*-F), -136.65 (ii, J_1= 23.4 Hz, J_2= 8.3 Hz, 4F, *o*-F), -151.63 (pç, 3F, *p*-F), -161.56 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{44}H_{15}F_{16}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 903.1036, bulunan: 903.1013.



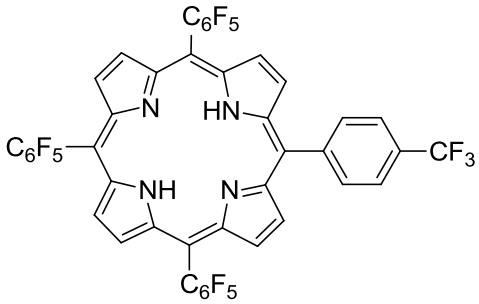
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(4-klorofenil)porfirin (128): Mor katı (6 mg, %10), R_f = 0.46 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 414.0 (5.607), 509.0 (4.405), 539.5 (3.778), 584.5 (3.936), 639.0 (3.304); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.89 (t, 2H, NH), 7.79 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.15 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.83 (i, *J*= 4.8 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.90 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.95 (i, *J*= 4.8 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.51 (ii, J_1= 24.4 Hz, J_2= 9.3 Hz, 2F, *o*-F), -136.65 (ii, J_1= 24.2 Hz, J_2= 8.7 Hz, 4F, *o*-F), -151.64 (pç, 3F, *p*-F), -161.58 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{44}H_{15}ClF_{15}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 919.0740, bulunan: 919.0720.



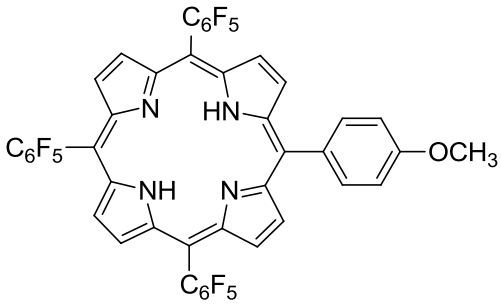
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(4-bromofenil)porfirin (129): Mor katı (10 mg, %15), R_f = 0.59 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 415.0 (4.992), 508.5 (4.150), 540.0 (3.882), 586.0 (3.966), 640.0 (3.097); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.86 (t, 2H, NH), 7.95 (i, *J*= 8.2 Hz, 2H, CH_{phenyl}), 8.09 (i, *J*= 8.2 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.83 (i, *J*= 4.6 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.89 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.95 (i, *J*= 4.6 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.51 (i, J_1= 23.6 Hz, J_2= 8.7 Hz, 2F, *o*-F), -136.65 (ii, J_1= 23.8 Hz, J_2= 8.1 Hz, 4F, *o*-F), -151.64 (pç, 3F, *p*-F), -161.56 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{44}H_{15}BrF_{15}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 963.0235, bulunan: 963.0239.



5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(4-trifloromethilfenil)porfirin (130): Mor katı (9 mg, %14); R_f = 0.42 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 413.0 (5.631), 508.0 (4.465), 537.0 (3.907), 582.5 (4.063), 638.0 (3.639); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.95 (t, 2H, NH), 8.01 (i, *J*= 7.7 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.28 (i, *J*= 7.7 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.77 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.83 (t, 6H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.10 (t, 3F, CF_3), -136.50 (ii, J_1= 23.5 Hz, J_2= 7.9 Hz, 2F, *o*-F), -136.64 (ii, J_1= 23.6 Hz, J_2= 7.9 Hz, 4F, *o*-F), -151.44 (pç, 3F, *p*-F), -161.43 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{45}H_{15}F_{18}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 953.1004, bulunan: 953.0982.



5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(4-metoksifenil)porfirin (131): Mor katı (14 mg, %22); R_f = 0.40 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 416.0 (5.032), 510.5 (3.813), 543.0 (3.121), 586.0 (3,335), 641.0 (2.653); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.83 (t, 2H, NH), 4.12 (t, 3H, OCH_3), 7.33 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.12 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.81 (i, *J*= 4.5 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.88 (t, 4H, CH_{pirol}), 9.01 (i, *J*= 4.6 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.49 (ii, J_1= 23.7 Hz, J_2= 8.3 Hz, 2F, *o*-F), -136.62 (ii, J_1= 23.6 Hz, J_2= 8.2 Hz, 4F, *o*-F), -151.78 (pç, 3F, *p*-F), -161.62 (pç, 6F,



m-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{45}H_{18}F_{15}N_4O$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 915.1241, bulunan: 915.1244.

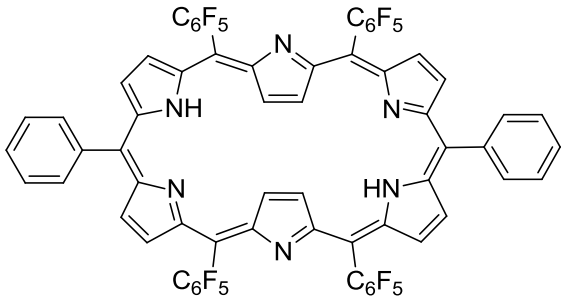
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(2-tiyenil)porfirin (132): Mor katı (6 mg, %10), R_f = 0.83 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 415.0 (5.495), 510.5 (4.276), 585.0 (3.802); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.85 (t, 2H, NH), 7.53 – 7.55 (pç, 1H, $CH_{tiyofen}$), 7.92 (i, *J*= 5.2 Hz, 1H, $CH_{tiyofen}$), 7.96 (i, *J*= 3.2 Hz, 1H, $CH_{tiyofen}$), 8.83 (i, *J*= 4.3 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.88 (t, 4H, CH_{pirol}), 9.19 (i, *J*= 4.4 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.48 (ii, J_1= 23.4 Hz, J_2= 8.1 Hz, 2F, *o*-F), -136.60 (ii, J_1= 23.6 Hz, J_2= 8.1 Hz, 4F, *o*-F), -151.62 (pç, 3F, *p*-F), -161.52 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{42}H_{14}F_{15}N_4S$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 891.0694, bulunan: 891.0674.

5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(2-furil)porfirin (133): Mor katı (10 mg, %17), R_f = 0.48 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 416.0 (4.921), 510.0 (4.024), 591.0 (3.682); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.82 (t, 2H, NH), 7.07 (gt, 1H, CH_{furan}), 7.37 (gt, 1H, CH_{furan}), 8.16 (gt, 1H, CH_{furan}), 8.88 (gt, 6H, CH_{pirol}), 9.31 (i, *J*= 4.7 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.53 (pç, 6F, *o*-F), -151.58 (pç, 3F, *p*-F), -161.48 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{42}H_{14}F_{15}N_4O$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 875.0923, bulunan: 875.0922.

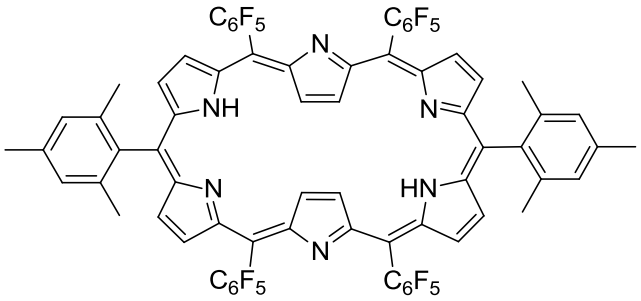
5,10,15-Tris(pentaflorofenil)-20-(3-indolil)porfirin (134): Mor katı (14 mg, %22); R_f = 0.35 (1:3, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 415.0 (5.279), 514.5 (4.387), 542.0 (4.152), 588.0 (4.074), 644.0 (3.821); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.68 (t, 2H, NH), 7.19 (ü, *J*= 7.4 Hz, 1H, CH_{fenil}), 7.44 (ü, *J*= 7.4 Hz, 1H, CH_{fenil}), 7.53 (i, *J*= 8.0 Hz, 1H, CH_{fenil}), 7.76 (i, *J*= 8.2 Hz, 1H, CH_{fenil}), 8.03 (t, 1H, CH_{indol}), 8.75 (i, *J*= 4.4 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.87 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.94 (t, 1H, NH_{indol}), 9.16 (i, *J*= 4.7 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.44 (pç,

6F, *o*-F), -151.93 (pç, 3F, *p*-F), -161.65 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{46}H_{17}F_{15}N_5$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 924.1239, bulunan: 924.1248.

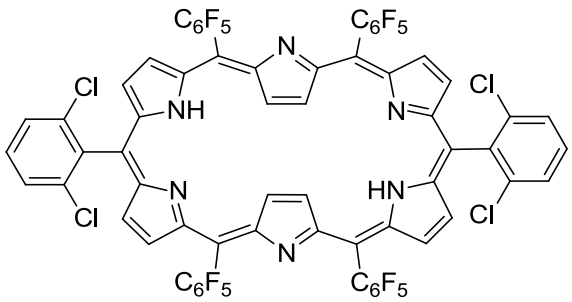
5,20-Bis(fenil)-10,15,25,30-tetrakis(pentaflorofenil) [26]hekzafirin (135): Mor katı (8 mg, %14), R_f = 0.32 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 573.0 (4.705), 721.0 (3.877), 780.0 (3.697), 897.0 (3.382), 1020.0 (3.134); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.64 (t, 4H, $CH_{iç\ pirol}$), 7.91 – 7.92 (pç, 6H, CH_{fenil}), 8.38 – 8.40 (pç, 4H, CH_{fenil}), 9.22 (i, *J*= 4.8 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$), 9.40 (i, *J*= 4.8 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.96 (pç, 8F, *o*-F), -153.42 (pç, 4F, *p*-F), -163.32 (pç, 8F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{66}H_{25}F_{20}N_6$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1281.1816, bulunan: 1281.1791. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [95]).



5,20-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-10,15,25,30-tetrakis(pentaflorofenil) [26]hekzafirin (136): Mor katı (11 mg, %17), R_f = 0.50 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 572.5 (4.779), 722.0 (4.066), 901.0 (3.878), 1035.0 (3.825); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.77 (t, 4H, $CH_{iç\ pirol}$), 2.02 (t, 12H, CH_3), 2.71 (t, 6H, CH_3), 7.42 (t, 4H, CH_{fenil}), 9.08 (i, *J*= 4.7 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$), 9.38 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.91 (pç, 8F, *o*-F), -153.59 (pç, 4F, *p*-F), -163.44 (pç, 8F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{72}H_{37}F_{20}N_6$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1365.2755, bulunan: 1365.2748.

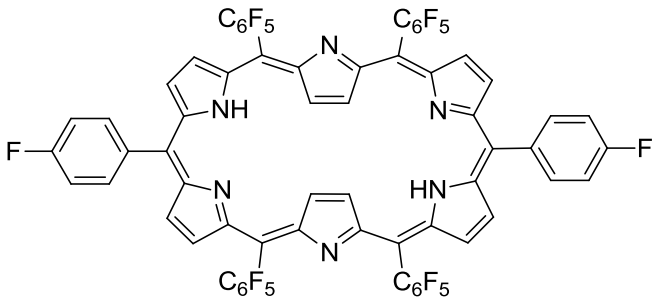


5,20-Bis(2,6-diklorofenil)-10,15,25,30-tetrakis(pentaflorofenil)[26]hekzafirin (137): Mor katı (10 mg, %16), R_f = 0.33 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 572.5 (4.919), 716.5 (4.052), 896.5 (3.662), 1025.5 (3.562); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.62 (t, 4H, $CH_{iç\ pirol}$), -2.37 (gt, 2H, NH), 7.86 –



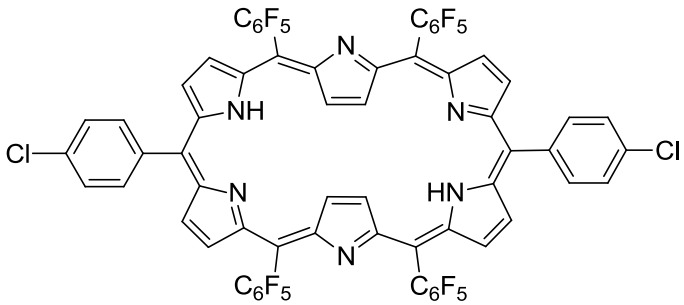
7.89 (pç, 2H, CH_{fenil}), 7.93 – 7.96 (pç, 4H, CH_{fenil}), 9.04 (i, *J*= 4.8 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$), 9.41 (i, *J*= 4.8 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.74 (i, *J*= 21.1 Hz, 8F, *o*-F), -153.34 (ü, *J*= 20.0 Hz, 4F, *p*-F), -163.27 (ü, *J*= 19.5 Hz, 8F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{66}H_{21}Cl_4F_{20}N_6$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1417.0257, bulunan: 1417.0244. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [95]).

5,20-Bis(4-florofenil)-10,15,25,30-tetrakis(pentaflorofenil) [26]hekzafirin (138):



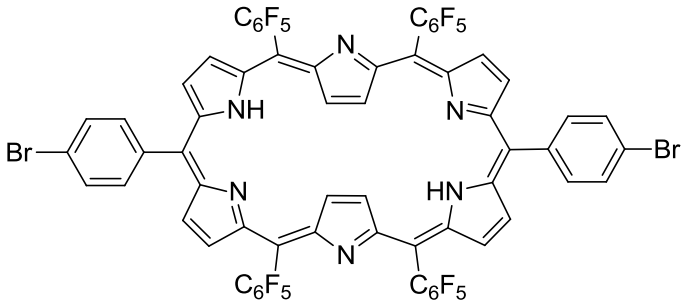
Mor katı (10 mg, %18), R_f = 0.31 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (log*ε*)= 572.5 (4.675), 721.0 (3.780), 782.5 (3.631), 900.0 (3.487), 1023.0 (3.302); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.59 (t, 4H, $CH_{iç\ pirol}$), 7.61 – 7.65 (pç, 4H, CH_{fenil}), 8.35 – 8.38 (pç, 4H, CH_{fenil}), 9.18 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$), 9.40 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -112.57 (t, 2F, *p*-F), -137.03 (i, *J*= 20.9 Hz, 8F, *o*-F), -153.25 (pç, 4F, *p*-F), -163.24 (pç, 8F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{66}H_{23}F_{22}N_6$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1317.1627, bulunan: 1317.1638.

5,20-Bis(4-klorophenyl)-10,15,25,30-tetrakis(pentaflorofenil)[26]hekzafirin



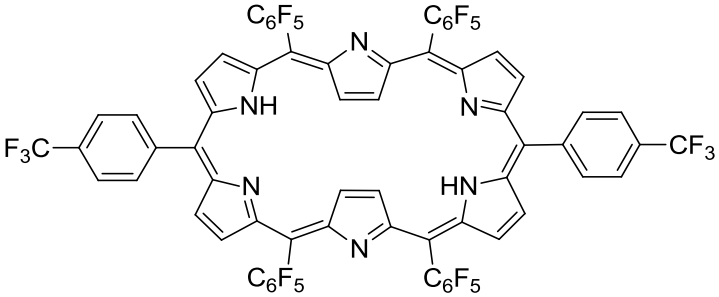
(139): Mor katı (8 mg, %14), R_f = 0.26 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (log*ε*)= 573.5 (4.672), 714.5 (4.041), 896.5 (3.794); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.59 (t, 4H, $CH_{iç\ pirol}$), -2.19 (gt, 2H, NH), 7.91 (i, *J*= 8.2 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.32 (i, *J*= 8.2 Hz, 4H, CH_{fenil}), 9.18 (i, *J*= 4.7 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$), 9.40 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -137.03 (i, *J*= 20.0 Hz, 8F, *o*-F), -153.17 (ü, *J*= 19.6 Hz, 4F, *p*-F), -163.19 (pç, 8F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{66}H_{23}Cl_2F_{20}N_6$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1349.1036, bulunan: 1349.1015.

5,20-Bis(4-bromofenil)-10,15,25,30-tetrakis(pentaflorofenil)[26]hekzafirin



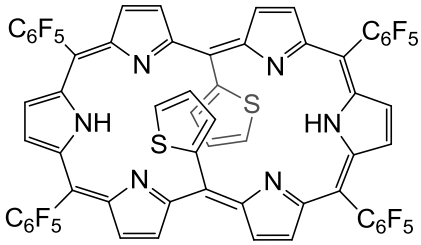
(140): Mor katı (13 mg, %20), R_f = 0.35 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 573.5 (4.627), 716.5 (3.926), 901.0 (3.548); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.66 (t, 4H, $CH_{iç\ pirol}$), 8.00 (i, *J*= 8.2 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.19 (i, *J*= 8.2 Hz, 4H, CH_{fenil}), 9.11 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$), 9.33 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -137.02 (pç, 8F, *o*-F), -153.19 (pç, 4F, *p*-F), -163.20 (pç, 8F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{66}H_{23}Br_2F_{20}N_6$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1437.0026, bulunan: 1436.9979.

5,20-Bis(4-triflorometilfenil)-10,15,25,30-tetrakis(pentaflorofenil)[26]hekzafirin



(141): Mor katı (13 mg, %20), R_f = 0.30 (1:10, EtOAc: hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 571.5 (4.301), 718.0 (3.337), 903.0 (3.113); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.54 (t, 4H, $CH_{iç\ pirol}$), 8.20 (i, *J*= 8.3 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.53 (i, *J*= 8.3 Hz, 4H, CH_{fenil}), 9.13 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$), 9.41 (i, *J*= 4.6 Hz, 4H, $CH_{dış\ pirol}$); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.16 (t, 6F, CF_3), -137.08 (pç, 8F, *o*-F), -153.00 (pç, 4F, *p*-F), -163.12 (pç, 8F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{68}H_{23}F_{26}N_6$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1417.1564, bulunan: 1417.1558.

5,20-Bis(2-tiyenil)-10,15,25,30-tetrakis(pentafloropfenil)[26]hekzafirin (142):

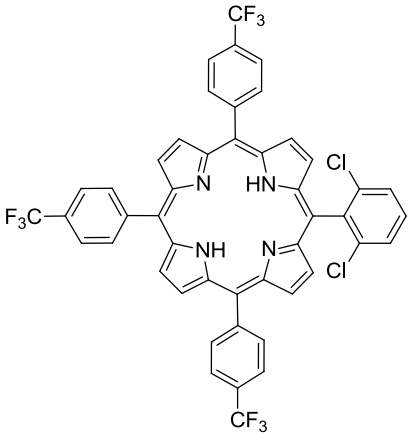


Mor katı (10 mg, %17), R_f = 0.75 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 616.5 (4.889), 898.0 (3.939), 1050.0 (3.810); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.55 (i, *J*= 3.7 Hz, 2H, $CH_{tiyofen}$), 4.92 (ü, *J*= 4.5 Hz, 2H, $CH_{tiyofen}$), 5.35 (i, *J*= 4.8 Hz, 2H, $CH_{tiyofen}$), 7.39 (t, 4H, CH_{pirol}), 7.73 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.16 (i, *J*= 4.5 Hz, 4H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -136.95 (ii, J_1= 23.7 Hz, J_2= 7.3 Hz, 4F, *o*-F), -137.53 (i, *J*= 24.1 Hz, 4F, *o*-F), -151.59 (ü, *J*= 20.7 Hz, 4F, *p*-F), -160.68 (iü, J_1= 22.3 Hz, J_2= 7.8 Hz, 4F, *m*-F), -160.88 (iü, J_1= 22.5 Hz, J_2= 7.8 Hz, 4F, *m*-F);

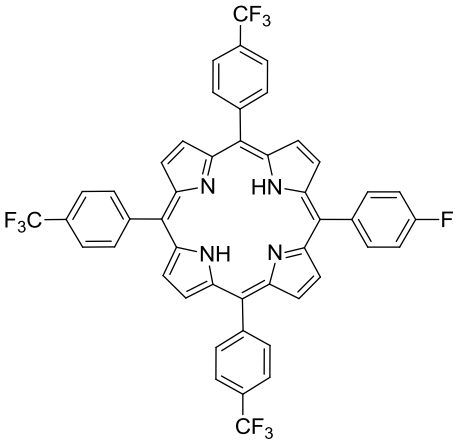
HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{62}H_{21}F_{20}N_6S_2$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1293.0944, bulunan: 1293.0939. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [96]).

Yöntem 2: *N*-tosilimin (0.097 mmol) ve $Cu(OTf)_2$ (0.0097 mmol, 3.5 mg) CH_2Cl_2 (0.5 mL) içerisinde, N_2 atmosferinde çözüldü ve oda sıcaklığında 20-30 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 5,10-bis(4-trifloromet ilfenil)tripirometan'ın (**122**) (0.097 mmol, 50 mg) CH_2Cl_2 (1.5 mL) içerisindeki çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Daha sonra, tepkime ortamına DDQ (0.195 mmol, 44 mg) ilave edildi ve 2 saat süreyle karıştırılmaya devam edildi. Oluşan karışım kısa kolon kromatografisi kullanılarak EtOAc ile süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışım silika jel kolon kromatografisi ya da ince tabaka kromatografisi (İTK) ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:50).

5,10,15-Tris(4-trifloromet ilfenil)-20-(2,6-diklorofenil)porfirin (143): Mor katı (9 mg, %13), R_f = 0.63 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 418.0 (5.503), 513.0 (4.099), 543.0 (3.686); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.76 (t, 2H, NH), 7.73 – 7.77 (pç, 1H, CH_{fenil}), 7.82 – 7.84 (pç, 2H, CH_{fenil}), 8.04 (i, *J*= 7.8 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.32 – 8.37 (pç, 6H, CH_{fenil}), 8.72 (i, *J*= 4.6 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.79 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.82 (i, *J*= 4.4 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.01 (t, 9F, CF_3); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{47}H_{26}Cl_2F_9N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 887.1385, bulunan: 887.1354.

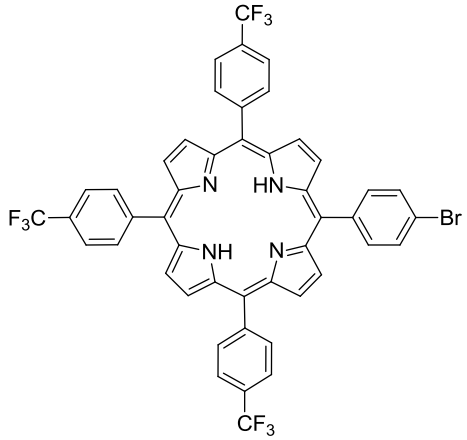


5,10,15-Tris(4-trifloromet ilfenil)-20-(4-florofenil)porfirin (144): Mor katı (17.0 mg, %28), R_f = 0.79 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 416.0 (5.809), 512.5 (4.577), 547.0 (4.210), 588.0 (4.102), 644.0 (3.821); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.82 (t, 2H, NH), 7.46 – 7.51 (pç, 2H, CH_{fenil}), 8.05 (i, *J*= 7.6 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.17 – 8.20 (pç, 2H, CH_{fenil}), 8.35 (i, *J*= 7.6 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.82 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.88 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -

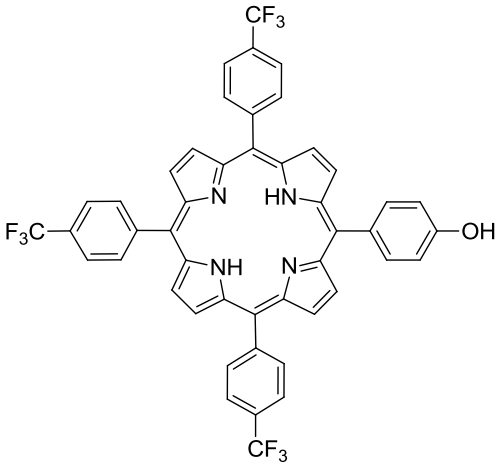


62.01 (t, 9F, CF_3), -114.27 (i, *J*= 47.1 Hz, 1F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{47}H_{27}F_{10}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 837.2071, bulunan: 837.2070.

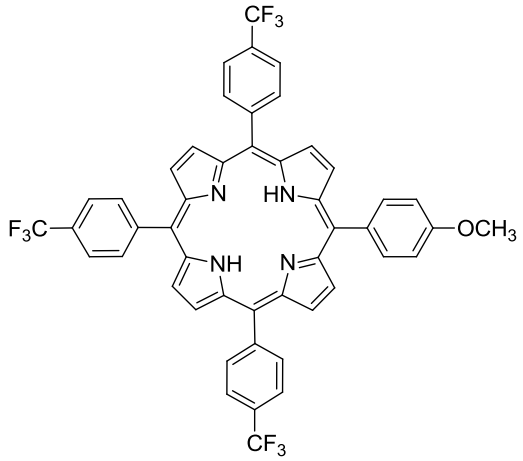
5,10,15-Tris(4-triflorometilfenil)-20-(4-bromofenil)porfirin (145): Mor katı (10.0 mg, %15), R_f = 0.49 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 418.5 (5.375), 513.0 (4.076), 546.0 (3.602), 592.0 (3.329), 645.0 (3.176); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.84 (t, 2H, NH), 7.92 (i, *J*= 8.1 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.06 – 8.09 (pç, 8H, CH_{fenil}), 8.35 (i, *J*= 7.7 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.82 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.87 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.02 (t, 9F, CF_3); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{47}H_{27}BrF_9N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 897.1270, bulunan: 897.1270.



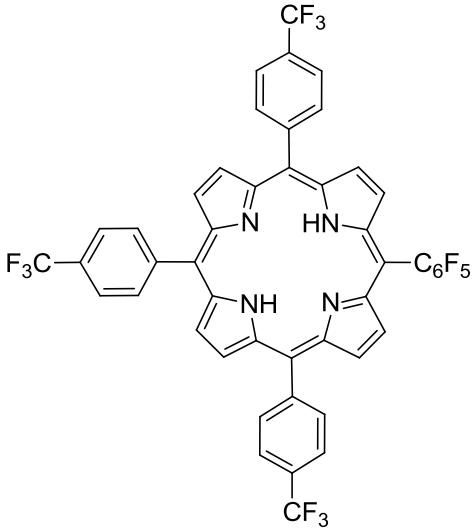
5,10,15-Tris(4-triflorometilfenil)-20-(4-hidroksifenil)porfirin (146): Mor katı (7.5 mg, %12); R_f = 0.33 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 418.0 (5.744), 514.0 (4.428), 549.0 (4.067), 589.0 (3.949), 645.0 (3.768); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.82 (t, 2H, NH), 8.03 – 8.09 (pç, 10H, CH_{fenil}), 8.34 (i, *J*= 7.8 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.80 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.93 (i, *J*= 4.5 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.00 (t, 9F, CF_3); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{47}H_{28}F_9N_4O$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 835.2119, bulunan: 835.2098.



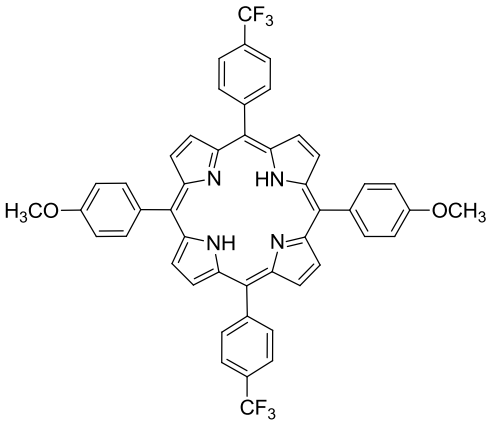
5,10,15-Tris(4-triflorometilfenil)-20-(4-metoksifenil)porfirin (147): Mor katı (13 mg, %21); R_f = 0.48 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 418.0 (5.395), 514.5 (4.039), 549.0 (3.560), 589.0 (3.664), 645.0 (3.197); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.89 (t, 2H, NH), 4.04 (t, 3H, OCH_3), 7.24 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.97 (i, *J*= 7.9 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.05 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.27 (i, *J*= 7.9 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.73 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.85 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.01 (t, 9F, CF_3); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{48}H_{30}F_{19}N_4O$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 849.2270, bulunan: 849.2238.



5,10,15-Tris(4-triflorometilfenil)-20-(pentaflorofenil)porfirin (148): Mor katı (8 mg, %12); R_f = 0.40 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 414.5 (5.450), 510.5 (4.204), 543.0 (3.715), 587.0 (3.742), 642.0 (3.314); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.84 (t, 2H, NH), 8.07 (i, *J*= 7.7 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.35 (i, *J*= 7.7 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.82 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.89 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.05 (i, *J*= 8.1 Hz, 9F, CF_3), -136.85 (pç, 2F, *o*-F), -151.74 (pç, 1F, *p*-F), -161.64 (pç, 2F, *m*-F); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{47}H_{23}F_{14}N_4$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 909.1694, bulunan: 909.1698.



5,15-Bis(4-triflorometilfenil)-10,20-bis(4-metoksifenil)porfirin (149): Mor katı (6 mg, %10); R_f = 0.31 (1:10, EtOAc:hekzan); UV-GB (CH_2Cl_2): λ_{max}[nm] (logε)= 419.5 (5.431), 516.0 (4.091), 552.0 (3.814), 592.0 (3.623), 647.0 (3.504); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.79 (t, 2H, NH), 4.11 (t, 6H, OCH_3), 7.31 (i, *J*= 8.6 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.04 (i, *J*= 7.6 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.13 (i, *J*= 8.6 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.35 (i, *J*= 7.6 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.78 (t, 4H, CH_{pirol}), 8.90

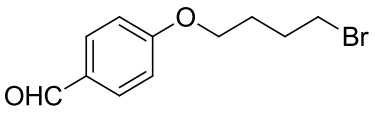


(t, 4H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -61.99 (t, 6F, CF_3); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{48}H_{33}F_6N_4O_2$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 811.2502, bulunan: 811.2486.

4.5. 150 no.lu Bileşiğin Sentezi için Genel Yöntem

150 no.lu bileşik literatürde yer alan yönteme göre sentezlenmiştir [97]. 4-Hidroksibenzaldehit (4.10 mmol, 0.50 g), 1,4-dibromobütan (12.28 mmol, 1.46 mL) ve K_2CO_3 (12.28 mmol, 1.70 g) 10 mL DMF içerisinde çözüldü. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 70 °C'de karıştırıldı. İTK ile takip edilen tepkime tamamlandıktan sonra soğumaya bırakıldı. Soğuk tepkime karışımı buz-su karışımı üzerine döküldü. Oluşan karışım kloroform (20 mL x3) ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımı silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:3).

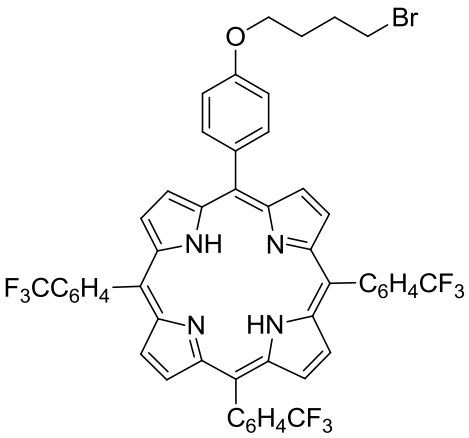
4-(4-bromobutoksi)benzaldehit (150): Kahverengi viskoz (400 mg, %38); R_f = 0.49 (1:3, EtOAc:hekzan); ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.81 – 1.88 (pç, 2H, CH_2), 1.92 – 1.98 (pç, 2H, CH_2), 3.37 (ü, *J*= 6.4 Hz, 2H, CH_2), 3.94 (ü, *J*= 6.4 Hz, 2H, CH_2), 6.87 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.70 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 9.75 (t, 1H, CHO); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 27.7, 29.3, 33.3, 67.3, 114.7, 129.9, 132.1, 163.9, 191.0; HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{11}H_{14}BrO_2$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 257.0172, bulunan: 257.0197. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [98]).



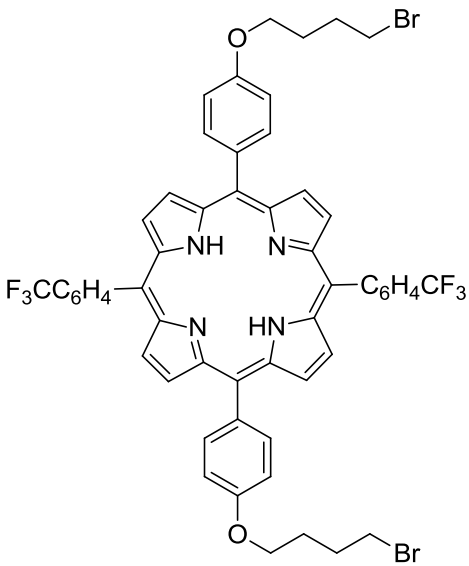
4.6. 151 ve 152 no.lu Porfirinlerin Sentezi için Genel Yöntem

4-(4-Bromobutoksi)benzaldehit (**150**) (0.097 mmol, 25 mg) ve $Cu(OTf)_2$ (0.0097 mmol, 3.5 mg) CH_2Cl_2 (0.5 mL) içerisinde çözüldü ve N_2 atmosferinde, oda sıcaklığında 20-30 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 5,10-bis(4-triflorometilfenil)tripirometan'ın (**122**) (0.097 mmol, 50 mg) CH_2Cl_2 (1.5 mL) içerisindeki çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Daha sonra, DDQ (0.195 mmol, 44 mg) ilave edildi ve 2 saat karıştırıldı. Oluşan karışım kısa silika jel kolon kromatografisinden EtOAc ile süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışım silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:50).

5,10,15-Tris(4-triflorometilfenil)-20-(4-(4-bromobutoksi)fenil)porfirin (151): Mor katı (10 mg, %14); R_f = 0.33 (1:10, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.81 (t, 2H, NH), 2.14 – 2.19 (pç, 2H, CH_2), 2.23 – 2.30 (pç, 2H, CH_2), 3.64 (ü, *J*= 6.5 Hz, 2H), 4.31 (ü, *J*= 5.9 Hz, 2H), 7.29 (i, *J*= 8.5 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.04 (i, *J*= 7.9 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.12 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.34 (i, *J*= 7.8 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.80 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.93 (i, *J*= 4.5 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -62.01 (t, 9F, CF_3); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{51}H_{35}BrF_9N_4O$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 969.1845, bulunan: 969.1845.

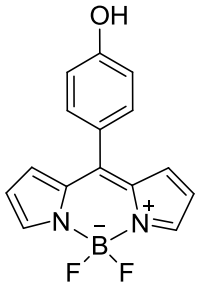


5, 15-Bis(4-triflorometilfenil)- 10,20-bis(4-(4-bromobutoksi)fenil)porfirin (152): Mor katı (10 mg, %12); R_f = 0.22 (1:10, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: -2.80 (t, 2H, NH), 2.12 – 2.19 (pç, 4H, CH_2), 2.23 – 2.28 (pç, 4H, CH_2), 3.64 (ü, *J*= 6.5 Hz, 2H), 4.31 (ü, *J*= 5.9 Hz, 2H), 7.28 (i, *J*= 8.5 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.03 (i, *J*= 8.0 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.12 (i, *J*= 8.5 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.34 (i, *J*= 7.9 Hz, 4H, CH_{fenil}), 8.76 – 8.78 (pç, 4H, CH_{pirol}), 8.89 – 8.92 (pç, 4H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: -61.99 (t, 6F, CF_3); HRMS (ESI-TOF) m/z $C_{54}H_{43}Br_2F_6N_4O_2$ için $[M+H]^+$ hesaplanan: 1051.1652, bulunan: 1051.1629.



4.7. BODIPY 153'ün Sentezi için Genel Yöntem

Pirol (81.9 mmol, 5.7 mL), 4-hidroksibenzaldehit (8.19 mmol, 1.00 g) ve trifloroasetik asit (0.819 mmol, 0.062 mL) 100 mL'lik dibi yuvarlak iki boyunlu balon içerisinde oda sıcaklığında karışıtırıldı. Tepkime İTK ile takip edildi. Dipirolmetan oluşumu belirlendikten sonra tepkime karışımına DDQ (4.62 mmol, 1.05 g) ilave edilerek 2 saat süreyle karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra tepkime ortamına TEA (46.2 mmol, 6.44 mL) ilave edildi ve 30 dakika sonra $BF_3.OEt_2$ (69.3 mmol, 8.55 mL) eklenerek karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin tamamlanmasından sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışım flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:1).

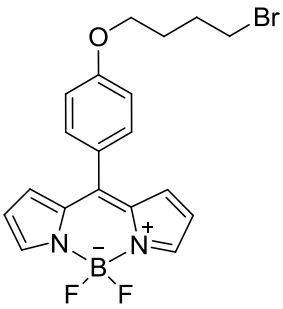


5,5-difloro-10-(4-hidroksifenil)-5*H*-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin-4-yum-5-uid (153): Sarı katı; (800 mg, %90); R_f = 0.54 (1:1, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 500.5 (4.798); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 5.46 (gt, 1H, OH), 6.55 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.97 – 6.99 (pç, 4H, CH_{pirol}, CH_{fenil}), 7.49 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.92 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 115.6, 118.3, 126.4, 131.4, 132.6, 134.8, 143.5, 147.3, 158.4; HRMS (ESI): *m/z* $C_{15}H_{10}BF_2N_2O$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 282.0896; bulunan: 282.0899. Spektroskopik veriler literatürle uyumludur (Lit. [99]).

4.8. BODIPY 154 ve 155'in Sentezi için Genel Yöntem

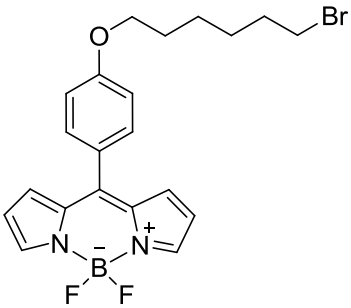
BODIPY bileşiği **153** (0.500 g, 1.76 mmol) 20 mL aseton içerisinde çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (0.973 g, 7.04 mmol) ve 1,4-dibromobütan ve 1,6-dibromohekzan (5.28 mmol) ayrı kaplarda ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırıldı. TLC ile takip edilen tepkime sonlandıktan sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımları flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:1).

10-(4-(4-bromobutoksi)fenil)-5,5-difloro-5*H*-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diaza



borinin-4-yum-5-uid (154): Sarı-kahverengi katı; (500 mg, %68); R_f = 0.76 (1:1, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 1.94 – 2.00 (pç, 2H, CH_2), 2.04 – 2.11 (pç, 2H, CH_2), 3.48 (ü, *J*= 6.5 Hz, 2H, CH_2), 4.06 (ü, *J*= 6.0 Hz, 2H, CH_2), 6.50 (i, *J*= 2.7 Hz, 2H, CH_{pirol}), 6.93 (i, *J*= 4.0 Hz, 2H, CH_{pirol}), 6.99 (i, *J*= 8.7 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.49 (i, *J*= 8.7 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.88 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 27.8, 29.4, 33.4, 67.2, 114.5, 118.3, 126.3, 131.4, 132.5, 134.8, 143.4, 147.4, 161.4; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -145.05 (d, *J*= 30.1 Hz, 2F, BF_2); HRMS (ESI): *m/z* $C_{19}H_{17}BBrF_2N_2O$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 416.0627; bulunan: 416.0619.

10-(4-((6-bromohekzil)oksi)fenil)-5,5-difloro-5*H*-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]

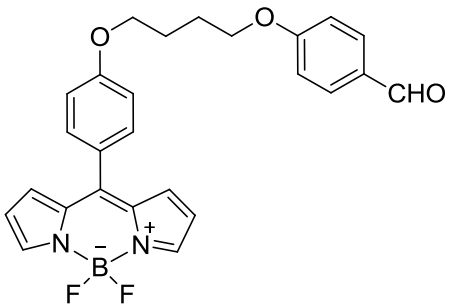


diazaborinin-4-yum-5-uid (155): Sarı-kahverengi katı; (400 mg, %51); R_f = 0.73 (1:1, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 1.56 (t, 4H, CH_2), 1.86 – 1.94 (pç, 4H, CH_2), 3.42 – 3.46 (pç, 2H, CH_2), 4.04 – 4.08 (pç, 2H, CH_2), 6.55 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.98 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.03 (i, *J*= 8.7 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.54 (i, *J*= 8.7 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.92 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 25.3, 27.9, 29.0, 32.6, 33.8, 48.0, 114.5, 118.3, 126.2, 131.4, 132.5, 134.8, 143.4, 147.5, 161.6; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -145.07 (d, *J*= 30.1 Hz, 2F, BF_2); HRMS (ESI): *m/z* $C_{21}H_{21}BBrF_2N_2O$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 445.1013; bulunan: 445.0941.

4.9. BODIPY 156 ve 157'nin Sentezi için Genel Yöntem

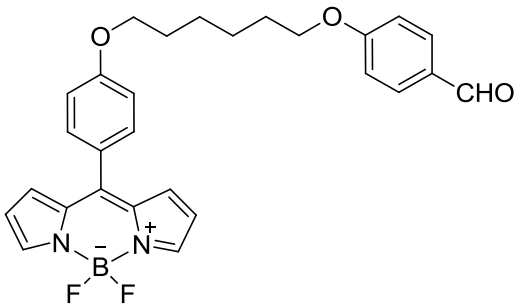
BODIPY bileşikleri **154** ve **155** (1.19 mmol) 50 mL'lik dibi yuvarlak iki boyunlu balonlar içerisinde 20 mL DMF içerisinde çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (1.79 mmol, 247 mg) ve 4-hidroksibenzaldehit (1.19 mmol, 145 mg) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Tepkimeler İTK ile takip edildi. Tepkimeler sonlandıktan sonra çözücüleri döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham karışımlar flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:1).

5,5-difloro-10-(4-(4-(4-formilfenoksi)butoksi)fenil)-5*H*-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*]



[1,3,2]diazaborinin-4-yum-5-uid (156): Sarı-kahverengi katı; (250 mg, %45); R_f = 0.65 (1:3, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.07 (t, 4H, CH_2), 4.15 (t, 4H, CH_2), 6.56 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.98 – 7.05 (pç, 6H, CH_{pirol}, CH_{fenil}), 7.55 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.84 – 7.86 (pç, 2H, CH_{fenil}), 7.92 (t, 2H, CH_{pirol}), 9.89 (t, 1H, CHO); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 25.9, 67.7, 67.8, 114.5, 114.7, 118.3, 126.3, 129.9, 131.3, 132.0, 132.5, 134.8, 143.4, 147.4, 161.4, 164.0, 190.8; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -145.05 (d, *J*= 29.0 Hz, 2F, BF_2); HRMS (ESI): *m/z* $C_{26}H_{22}BF_2N_2O_3$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 458.1733; bulunan: 458.1747.

5,5-difloro-10-(4-((6-(4-formilfenoksi)hekzil)oksi)fenil)-5*H*-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin-4-yum-5-uid (157):



Sarı-kahverengi katı; (200 mg, %34); R_f = 0.48 (1:2, EtOAc:hekzan); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 1.55 – 1.67 (pç, 4H, CH_2), 1.89 (t, 4H, CH_2), 4.08 (ü, *J*= 6.3 Hz, 4H, CH_2), 6.56 (t, 2H, CH_{pirol}), 6.98 – 7.03 (pç, 6H, CH_{pirol}, CH_{fenil}), 7.54 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.85 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.92 (t, 2H, CH_{pirol}), 9.88 (t, 1H, CHO); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 25.8, 25.9, 29.0, 29.1, 68.1, 68.2, 114.5, 114.7, 118.3, 126.2, 129.8, 131.3, 132.0, 132.5, 134.8, 143.4, 147.5, 161.6, 164.2, 190.8; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -145.04 (d, *J*= 28.8 Hz, 2F, BF_2); HRMS (ESI): *m/z* $C_{28}H_{26}BF_2N_2O_3$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 486.2046; bulunan: 486.2059.

4.10. Diad Bileşikleri 158-161'in Sentezi için Genel Yöntem

BODIPY bileşikleri **156** (0.044 mmol, 20 mg) ve **157** (0.041 mmol, 20 mg) ayrı kaplarda CH_2Cl_2 (1 mL) içerisinde çözüldü. Çözeltilere oda sıcaklığında trifloroasetik asit (sırasıyla 0.33 μL, 0.31 μl) ilave edildi. Karışımlara daha sonra bilan bileşikleri **88** ve **123**'ün (sırasıyla 0.044 mmol, 0.041 mmol) CH_2Cl_2 (1 mL) içerisindeki çözeltisi ilave edilerek tepkime başlatıldı. Tepkimeler TLC ile takip edildi. Tepkimeler sonlandıktan sonra ham ürün karışımı ince tabaka kromatografi (İTK) ile saflaştırıldı (EtOAc:hekzan, 1:10).

Diad 1 (158): Turuncu katı; (9 mg, %15); R_f = 0.42 (1:3, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 419.5 (5.335), 500.5 (4.524), 546.0 (3.920), 592.0 (3.889), 647.0 (3.749); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -2.81 (t, 2H, $NH_{iç}$), 2.24 (t, 4H, CH_2), 4.29 (t, 2H, CH_2), 4.39 (t, 2H, CH_2), 6.54 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.00 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.13 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.32 (i, *J*= 8.2 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.59 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.92 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.04 (i, *J*= 7.8 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.13 (i, *J*= 8.0 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8. 34 (i, *J*= 7.7 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.80 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.93 (i, *J*= 4.1 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -61.99 (t, 9F, CF_3), -145.04 (d, *J*= 29.2 Hz, 2F, BF_2); HRMS (ESI): *m/z* $C_{66}H_{43}BF_{11}N_6O_2$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 1170.3407; bulunan: 1170.3390.

Diad 2 (159): Turuncu katı; (10 mg, %18); R_f = 0.30 (1:3, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (logε)= 417.0 (5.172), 500.5 (4.641), 542.0 (4.265), 588.0 (4.271), 640.5 (4.221); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -2.82 (t, 2H, $NH_{iç}$), 2.25 (t, 4H, CH_2), 4.30 (t, 2H, CH_2), 4.40 (t, 2H, CH_2), 6.56 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.02 (i, *J*= 3.6 Hz, 2H, CH_{pirol}), 7.14 (i, *J*= 8.4

Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.34 (i, *J*= 8.3 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.61 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.94 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.13 (i, *J*= 8.2 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.81 (i, *J*= 3.8 Hz, 2H, CH_{pirol}), 8.89 (t, 4H, CH_{pirol}), 9.02 (i, *J*= 4.2 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -136.50 (ii, J_1= 23.4 Hz, J_2= 6.5 Hz, 2F, *o*-F), -136.64 (ii, J_1= 23.3 Hz, J_2= 6.7 Hz, Hz, 4F, *o*-F), -145.07 (d, *J*= 28.6 Hz, 2F, BF_2), -151.73 (pç, 3F, *p*-F), -161.59 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI): *m/z* $C_{63}H_{31}BF_{17}N_6O_2$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 1236.2372; bulunan: 1236.2351.

Diad 3 (160): Turuncu katı; (2.5 mg, %9); R_f = 0.48 (1:3, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (log*ε*)= 419.0 (5.249), 499.5 (4.400), 548.0 (3.570), 593.0 (3.487), 652.0 (3.653); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -2.83 (t, 2H, $NH_{iç}$), 1.75 (gt, 4H, CH_2), 1.99 – 2.07 (pç, 4H, CH_2), 4.16 (ü, *J*= 6.3 Hz, 2H, CH_2), 4.31 (ü, *J*= 6.3 Hz, 2H, CH_2), 6.54 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.00 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.09 (i, *J*= 8.7 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.31 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.57 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.92 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.05 (i, *J*= 7.8 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.12 (i, *J*= 8.5 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8. 34 (i, *J*= 7.8 Hz, 6H, CH_{fenil}), 8.80 (t, 6H, CH_{pirol}), 8.94 (i, *J*= 4.3 Hz, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -61.99 (t, 9F, CF_3), -145.04 (d, *J*= 28.8 Hz, 2F, BF_2); HRMS (ESI): *m/z* $C_{68}H_{47}BF_{11}N_6O_2$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 1198.3720; bulunan: 1198.3740.

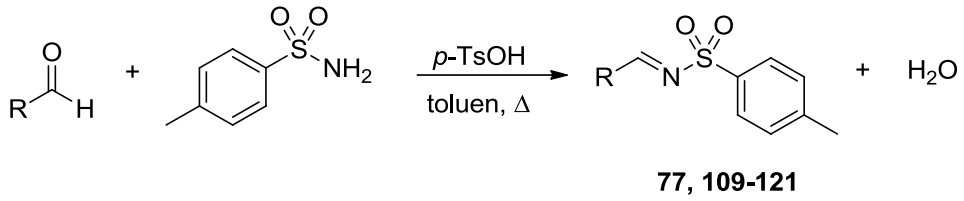
Diad 4 (161): Turuncu katı; (4 mg, %13); R_f = 0.54 (1:3, EtOAc:hekzan); UV-GB ($CHCl_3$): λ_{max}[nm] (log*ε*)= 416.5 (5.368), 500.5 (4.755), 544.0 (3.984), 585.0 (3.958); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -2.84 (t, 2H, $NH_{iç}$), 1.76 (gt, 4H, CH_2), 1.99 – 2.08 (pç, 4H, CH_2), 4.16 (ü, *J*= 6.2 Hz, 2H, CH_2), 4.31 (ü, *J*= 6.2 Hz, 2H, CH_2), 6.56 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.01 (t, 2H, CH_{pirol}), 7.10 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.33 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H,

CH_{fenil}), 7.58 (i, *J*= 8.6 Hz, 2H, CH_{fenil}), 7.93 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.12 (i, *J*= 8.4 Hz, 2H, CH_{fenil}), 8.81 (t, 2H, CH_{pirol}), 8.89 (t, 4H, CH_{pirol}), 9.02 (t, 2H, CH_{pirol}); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -136.50 (ii, J_1= 24.1 Hz, J_2= 8.4 Hz, 2F, *o*-F), -136.62 (ii, J_1= 23.6 Hz, J_2= 7.7 Hz, Hz, 4F, *o*-F), -145.04 (d, *J*= 28.7 Hz, 2F, BF_2), -151.69 (pç, 3F, *p*-F), -161.53 (pç, 6F, *m*-F); HRMS (ESI): *m/z* $C_{65}H_{35}BF_{17}N_6O_2$ için $[M-H]^-$ hesaplanan: 1264.2685; bulunan: 1264.2642.

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. *N*-Tosilimin Bileşiklerinin Sentezi

N-Tosilimin bileşikleri organik sentezlerde kullanılan çok yönlü ara ürünlerdir. Bu bileşikler katılma [18-20] ve epoksidasyon [21] benzeri organik tepkimelerde kullanıldığı gibi sülfonamit türevi ilaçların yapısında yer alan [25, 26] önemli yapılardır. *N*-Tosilimin bileşikleri genel olarak aldehit ve amin'in asit katalizörlüğündeki kondenzasyon tepkimesinden elde edilmektedir. Tez kapsamında kullanılan *N*-tosilimin bileşikleri **77**, **109**-**121** literatürde verilen yöntem [30] kullanılarak *p*-toluensülfonamit ile farklı substitüye aldehitlerin *p*-toluensülfonik asit katalizörü varlığında toluen içerisindeki çözeltilerinin kaynama sıcaklığında yürütülen kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenmiştir (Şema 31).



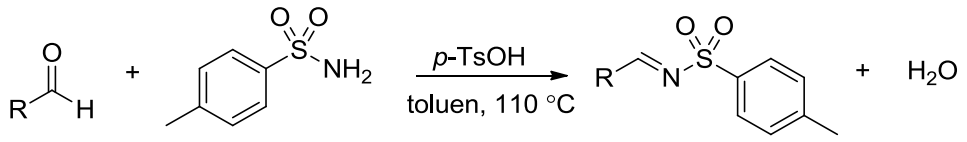
Şema 31. *N*-Tosilimin bileşiklerinin sentezi

Şema 31'de verilen tepkimeye göre sentezlenen *N*-tosilimin bileşikleri **77**, **109**-**121** %30-78 verim aralığında elde edilmiştir (Tablo 1, sıra no 1-14). Bileşiklerin yapıları ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bilinen bu bileşiklerin spektroskopik verileri literatür ile uyumludur [27, 61, 88-92].

N-Tosilimin bileşiklerinin genel yapısını gösteren örnek ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları **110** no.lu metoksi substitüye tosilimin bileşiği için sırasıyla Şekil 27 ve Şekil 28'de verilmiştir. Şekil 27'de verilen ^{1}H NMR spektrumunda, tosil grubunun metil protonları 2.43 ppm'de, metoksi grubunun protonları ise 3.88 ppm'de tekli sinyal olarak görülmektedir. Yapıdaki disubstitüye fenil protonları 6.95 – 7.90 ppm aralığında ikili ve pik çokluğu şeklinde sinyal vermiştir. İmin grubunun karakteristik CH=N protonu 8.94 ppm'de tekli sinyal olarak görülmektedir. Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu yapıyı desteklemektedir. Şekil 28'de görülen spektrumda 21.7 ve 55.7 ppm'de gelen sinyaller sırasıyla tosil grubunun metil karbonu ve fenil üzerindeki metoksi karbonuna aittir. 114.7 – 165.3 ppm aralığında görülen sinyaller aromatik fenil halkalarının karbonlarına ait iken 169.2 ppm'de gelen pik CH=N imin karbonuna

ait karakteristik sinyaldir. Sentezi gerçekleştirilen **77**, **109**, **111**-**121** no.lu imin bileşiklerinin Ek 1'de (syf. 131) verilen ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları maddelerin yapılarıyla uyumludur.

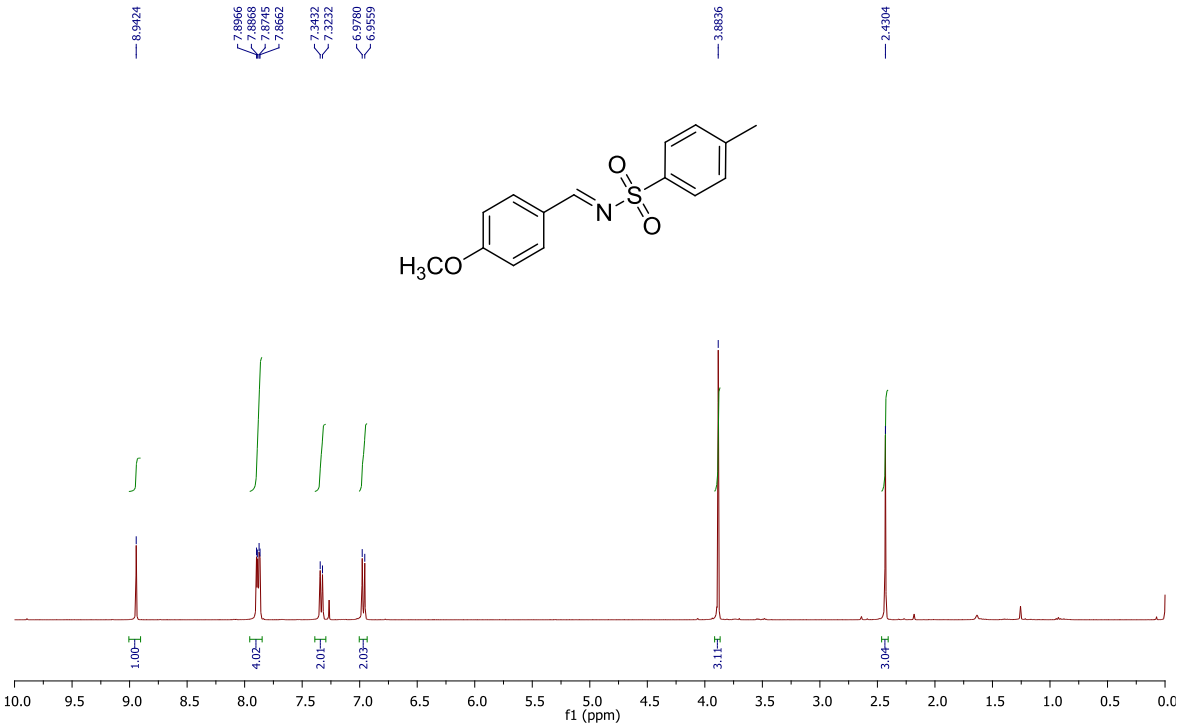
Tablo 1. *N*-Tosilimin Bileşiklerinin Sentezi



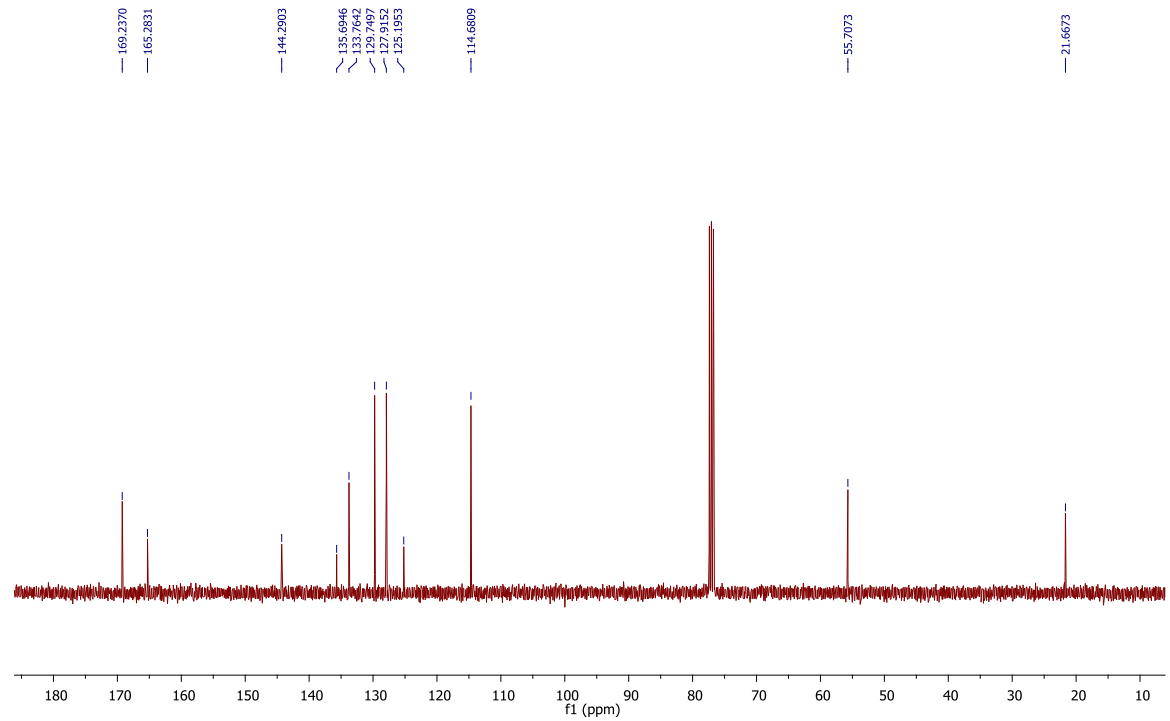
p-toluensülfonamit **77, 109-121**

Sıra No.	Bileşik No.	R	%Verim[a]	Ref.
1	**109**	C_6H_5	70	[27]
2	**110**	2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$	77	[87]
3	**111**	2,6-$Cl_2C_6H_3$	30	[89]
4	**112**	4-FC_6H_4	75	[90]
5	**113**	4-ClC_6H_4	53	[27]
6	**114**	4-BrC_6H_4	60	[91]
7	**115**	4-$CF_3C_6H_4$	25	[92]
8	**116**	4-OHC_6H_4	78	[27]
9	**117**	4-$OCH_3C_6H_4$	78	[90]
10	**118**	2-tiyofenil	63	[27]
11	**119**	2-furanil	51	[91]
12	**120**	3-indolil	55	[27]
13	**121**	2-pirolil	50	[27]
14	**77**	C_6F_5	23	[61]

[a]Flaş kolon kromatografisi ile şaflaştırma sonrası verimler



Şekil 27. 117 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)

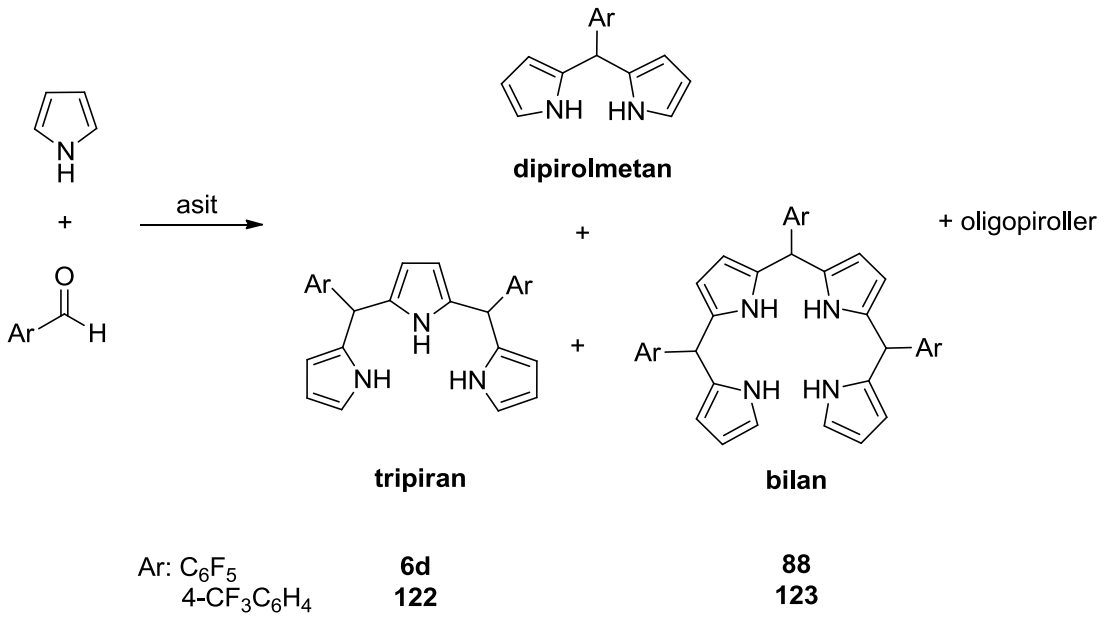


Şekil 28. 117 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)

5.2. Oligopirolik Bileşiklerin Sentezi

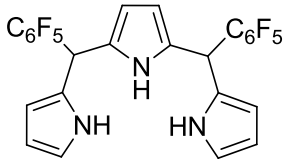
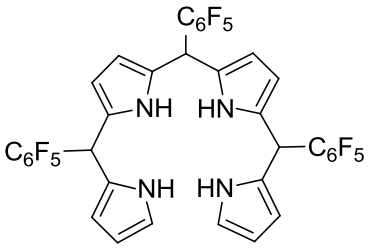
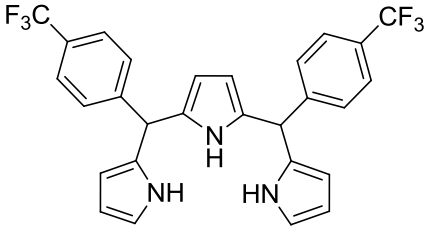
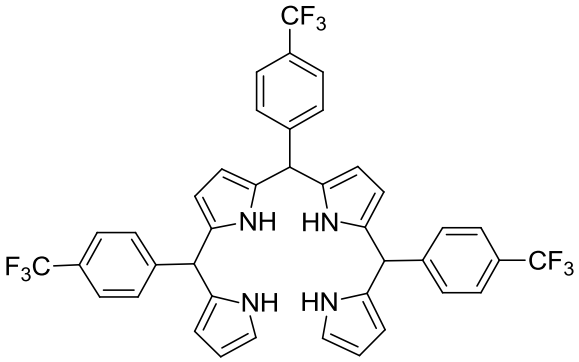
Oligopirolik bileşikler olan dipirolmetan, tripiran ya da bilan yapılarının sentezleri için pek çok yöntem geliştirilmiştir [11-17, 20]. Dipirolmetan bileşikleri genellikle pirol ve aldehitin asidik ortamdaki tepkimesiyle elde edilmektedir. Bu yöntemde aynı zamanda düşük verimli tripiran ve bilan bileşikleri oluşmaktadır. Tripiran ve bilan bileşiklerinin yüksek verimle seçimli sentezleri monoaçildipirolmetanlar [16], piroldikarbinoller [12] ya da dipirolmetansülfonamit bileşiklerinin [20] tepkimeleriyle elde edilebilmektedir.

Tez kapsamında *mezo*-pentaflorofenil substitüye ve *mezo*-(4-trifloromet il)fenil substitüye tripiran ve bilan **6d**, **88**, **122** ve **123** bileşikleri porfirin ve hekzafirin bileşiklerinin sentezinde çıkış maddeleri olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler dipirolmetanların eldesi için kullanılan ve genel bir yöntem olan ilgili aldehit ve pirolün asit katalizli tepkimesinden yan ürün olarak elde edilmiştir (Şema 32). Elde edilen bileşiklerin yapıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{19}F NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklere ait veriler literatür ile uyumludur ve yapılara ait spektrumlar Ek 2'de verilmiştir (sayfa 145-152). Sentezi gerçekleştirilen tripiran ve bilan bileşiklerinin yapıları ve verimleri Tablo 2'de verilmiştir (Tablo 2).



Şema 32. Tripiran ve bilan bileşiklerinin sentezi

Tablo 2. Substitüye Oligopirollerin Sentezi

Sıra No.	Bileşik No.	%Verim[a]	Ref.
1	 **6d**	15	[93]
2	 **88**	7.5	[94]
3	 **122**	11	-[b]
4	 **123**	4.5	-[b]

[a]Flaş kolon kromatografisi ile şaflaştırma sonrası verimler

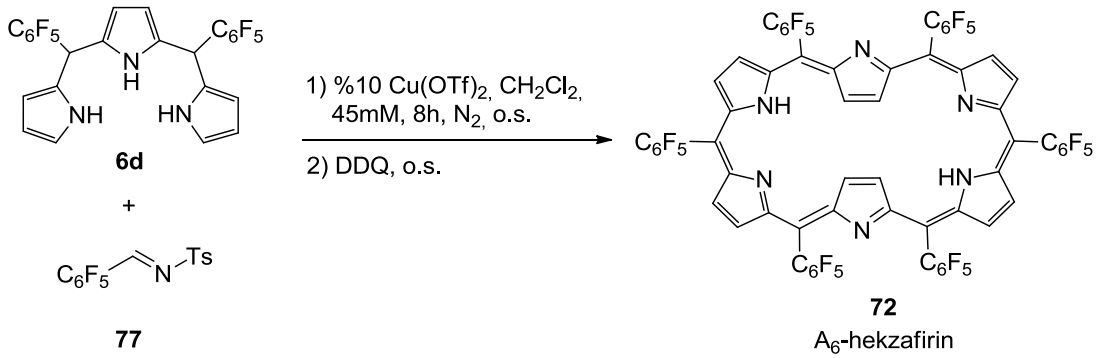
[b]Bu bileşiklere ait literatür bilgisi bulunmamaktadır.

5.3. A_3B-Porfirin ve A_4B_2-Hekzafirin Bileşiklerinin Sentezi

Porfirin bileşikleri metal kompleksleri ile kanda oksijen taşınması veya fotosentez sürecinde enerji ve elektron aktarımı sağlayan ve DNA sentezinde kofaktör olarak biyolojik süreçlerde yer alan önemli yapılardır. Porfirin ya da genişletilmiş porfirin bileşikleri metallerle koordinasyon yapmaları ya da boyar madde olarak kullanılmalarından dolayı uygulamaya açık moleküllerdir. Literatürde *mezo*-konumlarında farklı substitüyent içeren porfirin ve genişletilmiş porfirin bileşiklerinin sentezi için yöntem geliştirme çalışmaları yapılmıştır [39, 40, 58-60]. Ünaleroğlu ve grubu tarafından porfirin bileşiklerine dair yapılan çalışmalarda substitüye tosilimin bileşikleri ile *i*) dipirolmetan bileşikleri kullanılarak A_2B_2-tip porfirinler [100], *ii*) dipirolmetanlardan sentezlenen bilan bileşikleri kullanılarak daraltılmış porfirinler olan A_3- ve A_2B-tip korol bileşikleri [20] ve *iii*) tripiran bileşiklerinden A_6-tip hekzafirin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir [61].

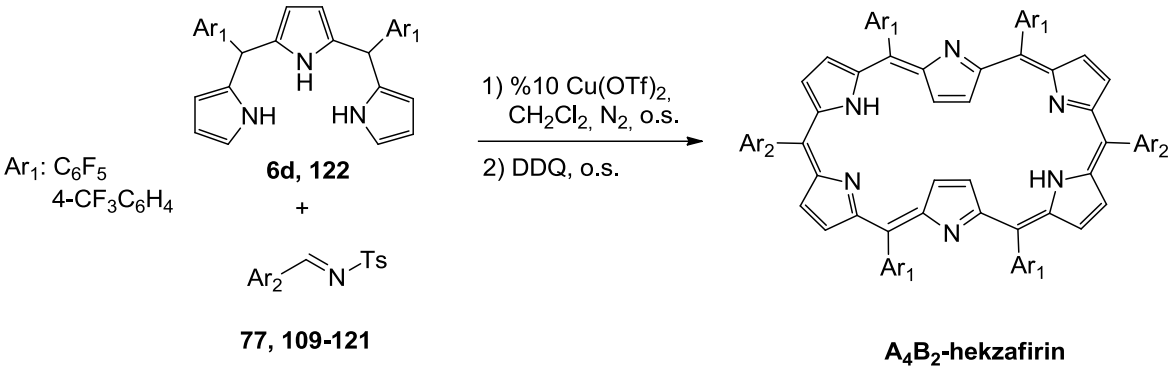
N-Tosilimin bileşiklerine pirol ve dipirolmetanların bakırtrifilat varlığında katılma tepkimesi ile izole edilebilir sülfonamit ara ürünlerinin oluştuğu daha önce bildirilmiştir [20, 30]. Bu çalışmalarda, kararlı sülfonamit yapılarında bulunan tosil grubunun iyi ayrılan grup olma özelliği kullanılarak bu bileşiklerin katılma tepkimeleri çalışılmıştır.

N-Tosilimin bileşiklerinin bu özellikleri baz alınarak Ünaleroğlu ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada aynı aril grubuna sahip (-C_6F_5) tripiran **6d** ve tosilimin **77**'nin tepkimesi optimize edilmiş ve **72** no.lu A_6-tip hekzafirin bileşiğinin sentezi yapılmıştır (Şema 33) [61].



Şema 33. A_6-hekzafirin bileşiğinin sentezi [61]

Bu tez çalışması kapsamında hekzafirin bileşiklerinin eldesinde kullanılan *N*-tosilimin bileşikleri ve tripiran bileşikleri üzerindeki substitüyentlerin ürün oluşumu üzerine etkisi incelendi. Bunun için elektron çekici ve elektron verici substitüyentler içeren **77**, **109**-**121** no.lu *N*-tosilimin bileşiklerinin **6d** ve **122** no.lu 5,10-diarilsubstitüye tripiran bileşikleri ile olan katılma tepkimelerinden oluşması beklenen A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin sentezi çalışıldı (Şema 34).



Şema 34. A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin sentezi

Bu bileşiklerin tepkimeleri için öncelikle, A_6-tip hekzafirin bileşikleri için geliştirilen yöntem kullanıldı [61]. Yapılan ilk sentez çalışmalarında 5,10-bis(pentaflorofenil)tripiran **6d** ve elektron verici fenil grubu içeren **109** no.lu tosilimin bileşiğinin tepkimesi çalışıldı. Öncelikle tosilimin **109** ve $Cu(OTf)_2$ katalizörü 20 dakika boyunca azot atmosferinde diklorometan içerisinde karıştırıldı. Daha sonra tripiran **6d**'nin diklorometan içerisindeki çözeltisi tek seferde ilave edildi ve tepkime halkalaşma basamağında oda sıcaklığında 8 saat boyunca karıştırıldı (45 mM). Bu süre sonunda tepkime ortamında DDQ ilave edildi ve tepkime yükseltgenmenin tamamlanması için gece boyunca karışmaya bırakıldı. Tepkimenin TLC analizinde beklenen A_4B_2 hekzafirin bileşiğinin oluşumu gözlenmedi ancak tepkimenin kütle spektroskopisi ile analizinde hedef A_4B_2 hekzafirin bileşiğinin iyon pikleri görüldü ve bileşiğin eser miktarda oluştuğu belirlendi. Bunun üzerine tepkime aynı koşullarda tekrar edildi ve tepkimenin halkalaşma ve yükseltgenme basamaklarında belirli sürelerde TLC kontrolü yapıldı. Bunun sonucunda, DDQ ile yükseltgenme aşamasında ilk saatlerde A_4B_2 hekzafirin bileşiğinin oluştuğu ve ilerleyen saatlerde bu bileşiğin bozunarak TLC üzerinde kaybolduğu görüldü. Daha sonra tosilimin **109** ve tripiran **6d**'nin tepkimesi halkalaşma ve yükseltgenme süreleri kısaltılarak (sırasıyla 4 saat ve 2 saat) yeniden çalışıldı ve hedef **135** no.lu hekzafirin bileşiği

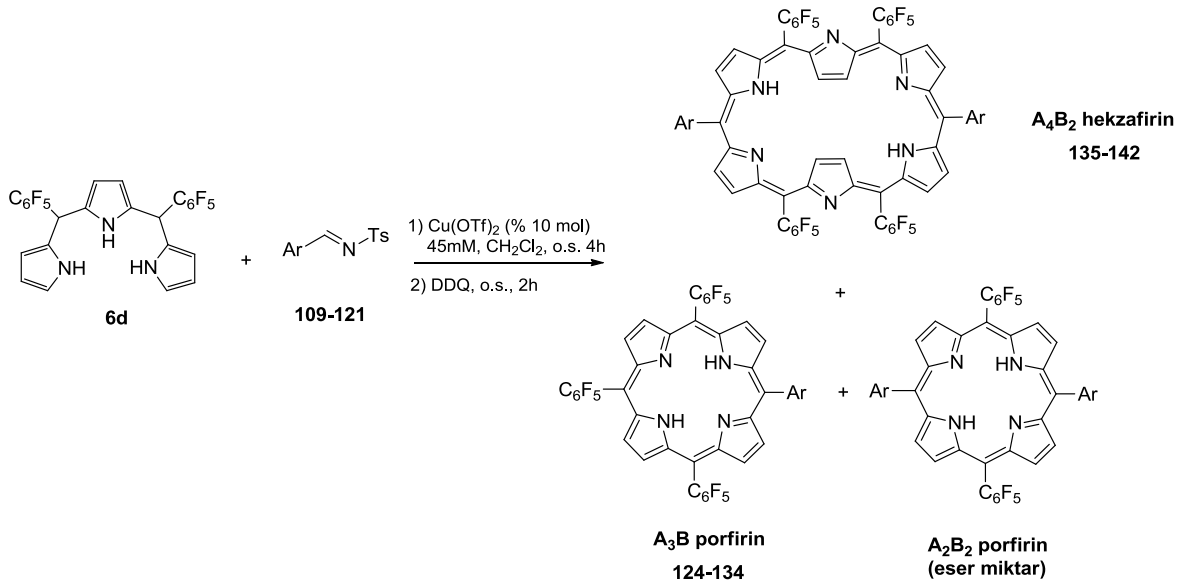
%14 verimle elde edildi (Tablo 3, sıra no 1). Tepkime ortamından izole edilen bir başka bileşiğin yapısı NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen bu yapı **124** no.lu A_3B-porfirin bileşiği olarak belirlendi. Literatürde daha önce *mezo*-pentaflorofenil substitüye oktafirin bileşiklerinin sentez aşamasında [65] elde edilerek tanımlanmış olan **124** no.lu A_3B-porfirin bileşiği bu tez kapsamında %13 verimle sentezlendi (Tablo 3, sıra no 1).

Yaptığımız çalışmada, elektron verici fenil grubundan sonra hacimli mesitil grubunu içeren 2,4,6-trimetilfenil substitüye *N*-tosilimin bileşiği **110** kullanıldı. Tepkime sonucunda hedef ürün olan **136** no.lu A_4B_2-hekzafirin bileşiği genişletilmiş porfirinler kimyası için iyi bir verimle (%17 verim) sentezlendi. Bu tepkimede ikinci bir ürün olarak **125** no.lu A_3B-porfirin bileşiği %16 verimle izole edildi (Tablo 3, sıra no 2). Hekzafirin bileşiklerinin sentezinde kullanılan bir başka tosilimin bileşiği elektron çekici özellikte disubstitüye aril grubu içeren **111** no.lu 2,6-diklorofenil tosilimin yapısıdır. Bu tepkimeden hedef A_4B_2-hekzafirin bileşiği **137** %16 verim ile ana ürün olarak elde edilirken ilgili A_3B-porfirin bileşiği **126** %12 verimle elde edilmiştir (Tablo 3, sıra no 3).

Çalışmanın bu aşamasında, indüktif yollarla elektron çeken ya da elektron veren gruplara sahip mono-substitüye fenil içeren tosilimin bileşikleri **112**-**117** kullanılarak tepkimeler yürütüldü. 4-Konumunda F, Cl, Br ve CF_3 grupları bulunan sırasıyla **112**-**115** no.lu tosilimin bileşiklerinden **138**-**141** no.lu hedef A_4B_2-hekzafirin bileşikleri %14-20 verim aralığında elde edildi. Bu tepkimelerde yan ürün olarak **127**-**130** no.lu A_3B-porfirin bileşikleri %10-17 verim aralığında izole edildi (Tablo 3, sıra no 4-7). Elektron verici OH grubu içeren **116** no.lu tosilimin bileşiği kullanıldığında ürün oluşumu gözlenmezken OCH_3 grubu içeren **117** no.lu tosilimin ile yapılan tepkimeden A_3B-porfirin bileşiği **131** %22 verimle ana ürün olarak izole edildi (Tablo 3, sıra no 8, 9).

Yapılan deneylerde, substitüye fenil grubundan başka heteroaril grupları içeren **118**-**121** no.lu tosilimin bileşikleri de kullanıldı. **118** no.lu tiyofen substitüye tosilimin bileşiği kullanıldığında **132** no.lu A_3B porfirin ve **142** no.lu A_4B_2 hekzafirin bileşikleri elde edildi (Tablo 3, sıra no 10). Furan ve indol substitüye tosiliminler **119** ve **120** kullanıldığında hekzafirin bileşiğinin oluşmadığı ve ana ürün olarak **133** ve **134** no.lu ilgili A_3B porfirin bileşiklerinin oluştuğu belirlendi (Tablo 3, sıra no 11, 12). Pirol substitüye tosilimin bileşiği **121**'in tripiran **6d** ile olan tepkimesinde ürün oluşumu

gözlenmedi (Tablo 3, sıra no 13). Bu tepkimelerden izole edilen ürünlerin kütle spektrumları incelendiğinde her bir tepkime için A_2B_2-tip porfirin yapılarının eser miktarda oluştuğu belirlendi (Şema 35).

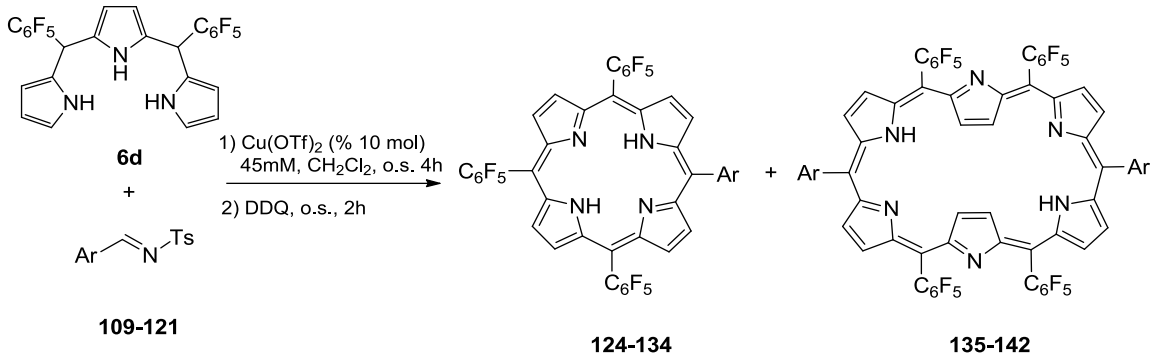


Şema 35. A_4B_2-hekzafirin, A_3B- ve A_2B_2- porfirin bileşiklerinin sentezi

Tüm bu tepkimeler boyunca ana ürün ya da yan ürün olarak A_3B porfirin bileşikleri oluşmaktadır. A_3B porfirin bileşiklerine ait literatürde bu bileşiklerin eldesi için sınırlı sayıda sentez yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler; *i*) iki farklı aldehit ve pirolün tepkimesinden oluşan porfirin karışımlarından saflaştırma [101, 102], *ii*) bilan bileşikleri ve aldehitlerin tepkimesiyle eldesi [40, 103] *iii*) dipirolmetandikarbinol bileşikleri ile dipirolmetanların tepkimesiyle eldesidir [14].

Bu çalışmada, A_3B porfirin bileşiklerinin sentezi doğrudan, tripiran bileşiği **6d** ve tosilimin bileşikleri **109**-**121**'in tek basamaklı tepkimelerinden %10-22 verim aralığında gerçekleştirilmiştir (Tablo 3). Elde edilen bileşiklerden **124** [65] ve **126** [65] no.lu porfirin bileşikleri ile **135** [95], **137** [95] ve **142** [96] no.lu hekzafirin bileşikleri literatürde bulunan yapılardır. Bunun haricindeki A_3B porfirin bileşikleri **125**, **127**-**134** ile A_4B_2 hekzafirin bileşikleri **136**, **138**-**141** bu çalışmada ilk kez sentezlenmiş ve yapıları ^{1}H NMR, ^{19}F NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

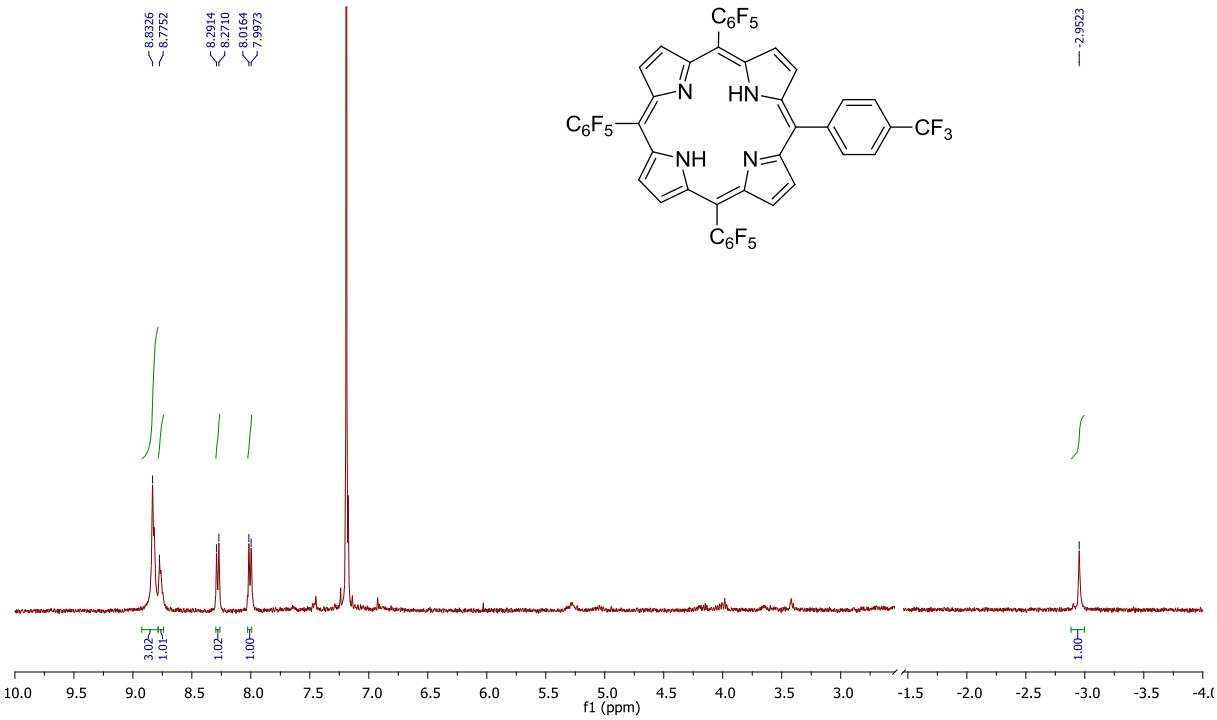
Tablo 3. A_3B-Porfirin ve A_4B_2-Hekzafirin Bileşiklerinin Sentezi



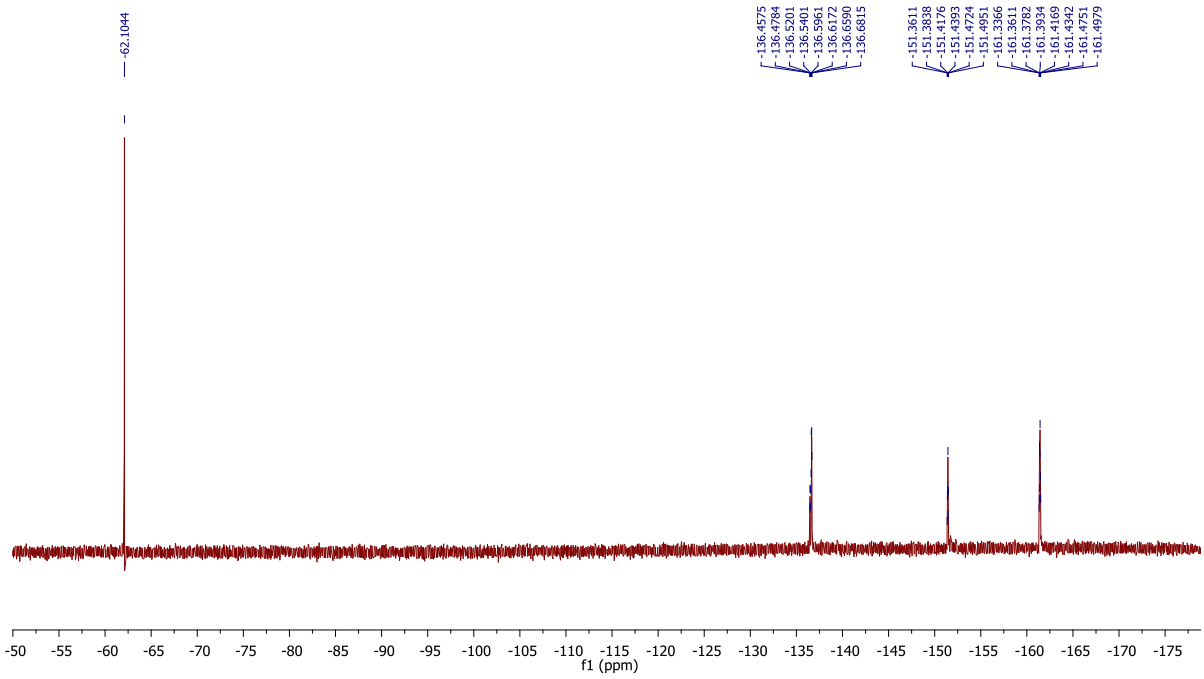
Sıra No	*N*-Tosilimin	Ar	A_3B-porfirin	(%) Verim[a]	A_4B_2-hekzafirin	(%) Verim[a]
1	**109**	C_6H_5	**124**	13	**135**	14
2	**110**	$2,4,6(CH_3)_3C_6H_2$	**125**	16	**136**	17
3	**111**	$2,6\text{-}Cl_2\text{-}C_6H_3$	**126**	12	**137**	16
4	**112**	$4\text{-}FC_6H_4$	**127**	17	**138**	18
5	**113**	$4\text{-}ClC_6H_4$	**128**	10	**139**	14
6	**114**	$4\text{-}BrC_6H_4$	**129**	15	**140**	20
7	**115**	$4\text{-}CF_3C_6H_4$	**130**	14	**141**	20
8	**116**	$4\text{-}OHC_6H_4$	**-**	-	**-**	-
9	**117**	$4\text{-}OCH_3C_6H_4$	**131**	22	**-**	-
10	**118**	2-Tiyenil	**132**	10	**142**	17
11	**119**	2-Furil	**133**	17	**-**	-
12	**120**	3-İndolil	**134**	22	**-**	-
13	**121**	2-Pirolil	**-**	-	**-**	-

[a]Flaş kolon kromatografisi ya da İTK ile şaflaştırma sonrası verimler.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin NMR spektrumlarına bir örnek Şekil 29 ve Şekil 30'da **130** no.lu CF_3 substitüye A_3B porfirin bileşiği için verilmiştir. Şekil 29'da verilen ^1H NMR spektrumunda -2.95 ppm'de görülen tekli pik porfirin halkasının içinde yer alan karakteristik NH protonlarının sinyalidir ve manyetik anizotropi kaynaklı olarak negatif ppm değerlerinde rezonansa gelmiştir. Fenil halkasına ait CH protonlarının sinyalleri 8.01 ve 8.28 ppm'de ikili olarak görülürken, porfirin halkasının pirollerine ait CH sinyalleri 8.77 ppm'de ve 8.83 ppm'de tekli olarak görülmektedir. Bileşiğin Şekil 30'daki ^{19}F NMR spektrumda -62.10 ppm'de görülen tekli pik CF_3 grubunun florlarına aittir. -136.50 ve -136.64 ppm'de ikilinin ikilisi şeklindeki pikler C_6F_5 halkasının *orto*-konumdaki florlarına, -151.44 ve -161.43 ppm'deki pik çoklukları ise sırasıyla *para*- ve *meta*-konumdaki flor atomlarına ait sinyallerdir.



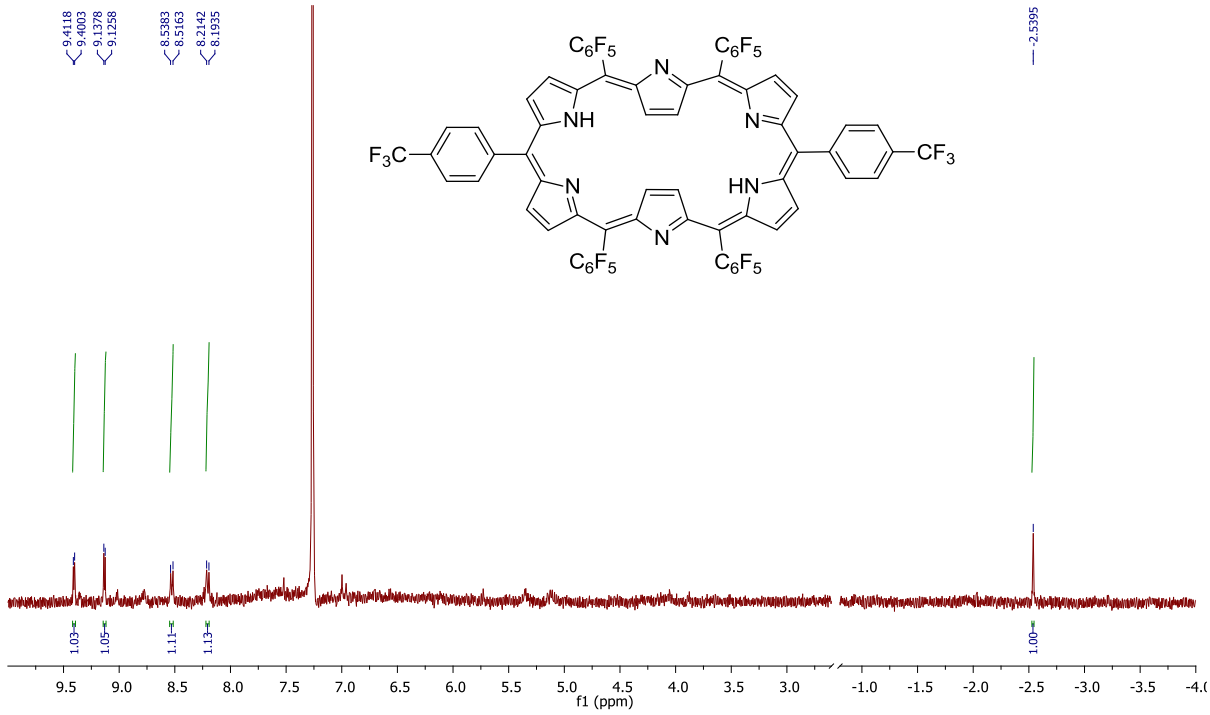
Şekil 29. 130 no.lu bileşiğin ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



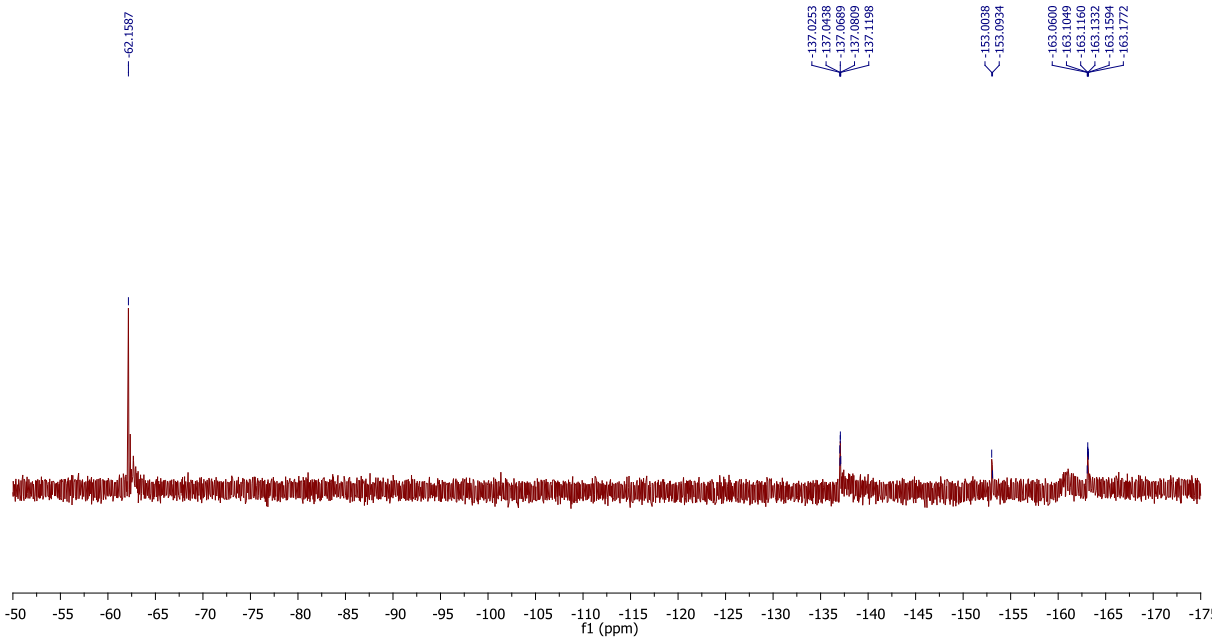
Şekil 30. 130 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

Sentezlenen A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin spektrumlarına bir örnek CF_3 substitüye **141** no.lu hekzafirin bileşiği için Şekil 31 ve Şekil 32'de verilmiştir. Şekil 31'deki ^1H NMR spektrumunda halka içerisinde kalan β-pirol CH protonları -2.54 ppm'de sinyal vermiştir. Yapının iç NH protonlarının sinyalleri net bir biçimde gözlenememiştir. Yapıya ait dış β-pirol CH protonlarının sinyalleri 9.13 ve 9.41 ppm'de ikili olarak, fenil protonlarına ait CH sinyalleri ise 8.20 ve 8.23 ppm'de ikili olarak pik vermektedir. Şekil 32'de verilen ^{19}F NMR spektrumunda -62.16 ppm'deki tekli pik yapıdaki CF_3 florlarını göstermektedir. Yapıdaki C_6F_5 florlarına ait sinyaller ise, *orto*-, *para*- ve *meta*-konum florları için sırasıyla -137.08, -153.00 ve -163.12 ppm'de pik çokluğu olarak sinyal vermiştir.

Hekzafirin bileşikleri literatürde 26 π-elektron sistemine sahip aromatik ve 28 π-elektron sistemine sahip antiaromatik moleküller olarak farklı şekilde tanımlanmıştır. Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen hekzafirin bileşikleri **135**-**142**'nin NMR spektrumlarında gözlenen sinyaller bu bileşiklerin [26]hekzafirin aromatikliğine sahip olduğunu göstermektedir [55, 61].



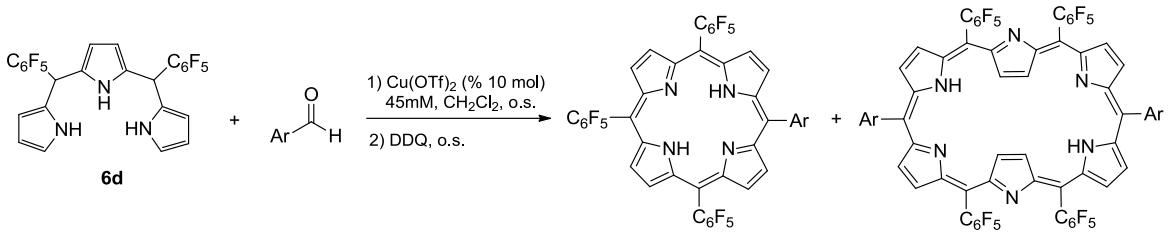
Şekil 31. 141 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 32. 141 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

Yapılan çalışmalarda katalizör olarak $Cu(OTf)_2$ kullanılmıştır. İmin yapılarının lantanit trifilatlar ile seçimli şekilde kompleks oluşturduğu literatür çalışmalarında belirtilmiştir [104, 105]. Bu çalışmalarda aldehitler ve aldimin bileşiklerinin katalitik oranda metal trifilat kullanımı ile seçimli olarak aktifleşmeleri incelenmiş ve aldimin yapılarının aldehitlere göre daha iyi aktifleştiği bildirilmiştir [104]. *N*-Tosilimin bileşikleri kullanılarak A_4B_2-hekzafirin ve A_3B-porfirin bileşiklerinin sentezleri için yapılan deneysel çalışmalar karşılaştırma yapmak amacıyla literatürde porfirin bileşiklerinin sentezi için genellikle kullanılan aldehitler ile $Cu(OTf)_2$ varlığında tekrar edilmiştir. Tablo 4'te verilen sonuçlar porfirin ve hekzafirin bileşiklerinin verimlerinin hemen hepsinde, tosiliminler ile olan tepkimelerden elde edilen verimlere göre azalma olduğunu göstermektedir.

Tablo 4. A_4B_2-hekzafirin ve A_3B porfirinlerin aldehitlerden sentezi

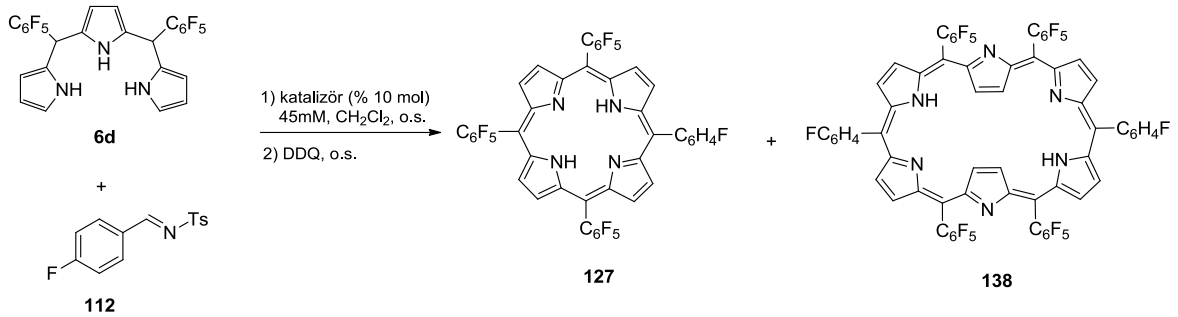


Sıra No	Aldehit Ar	A_3B-porfirin	(%) Verim[a]	A_4B_2-hekzafirin	(%) Verim[a]
1	C_6H_5	**124**	7	**135**	7
2	$2,4,6(CH_3)_3C_6H_2$	**125**	10	**136**	11
3	$2,6\text{-}Cl_2\text{-}C_6H_3$	**126**	9	**137**	9
4	$4\text{-}FC_6H_4$	**127**	8	**138**	20
5	$4\text{-}ClC_6H_4$	**128**	10	**139**	12
6	$4\text{-}BrC_6H_4$	**129**	11	**140**	12
7	$4\text{-}CF_3C_6H_4$	**130**	9	**141**	10
8	$4\text{-}OHC_6H_4$	**-**	-	**-**	-
9	$4\text{-}OCH_3C_6H_4$	**131**	11	**-**	-
10	2-Tiyenil	**132**	13	**142**	10
11	2-Furil	**133**	23	**-**	-
12	3-Indolil	**134**	13	**-**	-

[a]Flaş kolon kromatografisi ya da İTK ile şaflaştırma sonrası verimler.

Çalışılan sistemde katalizörün tepkime üzerine olan etkisini incelemek amacıyla model bir tepkimede $Cu(OTf)_2$'den farklı katalizörler kullanılmıştır. Bunun için tripiran **6d** ve **112** no.lu flor substitüye tosilimin bileşiği model tepkime olarak seçildi ve $Zn(OTf)_2$, $Gd(OTf)_3$ ve $Y(OTf)_3$ katalizörleri kullanılarak deneyler tekrar edildi. Bu trifilatların kullanıldığı durumlarda tepkime ürünlerinin verimlerinde belirgin düşüş ya da tepkimenin yeterince katalizlenmediği görüldü (Tablo 5, sıra no 2-4). Daha sonra, Lewis asidi olarak $BF_3.OEt_2$ ya da TFMSA kullanıldığında ise istenilen A_4B_2-hekzafirin bileşiğinin oluşmadığı ancak A_3B-porfirin bileşiklerinin düşük verimlerle oluştuğu tespit edildi (Tablo 5, sıra no 5, 6).

Tablo 5. Tripiran **6d** ve tosilimin **112** tepkimesine katalizör etkisi



Sıra No	Katalizör	(%) Verim[a] 127	(%) Verim[a] 138
1	**$Cu(OTf)_2$**	**17**	**18**
2	$Zn(OTf)_2$	8	10
3	$Gd(OTf)_3$	eser[b]	eser[b]
4	$Y(OTf)_3$	10	13
5	$BF_3.OEt_2$	4	-
6	TF-MSA	10	-

[a]Flaş kolon kromatografisi ya da İTK ile şaflaştırma sonrası verimler.

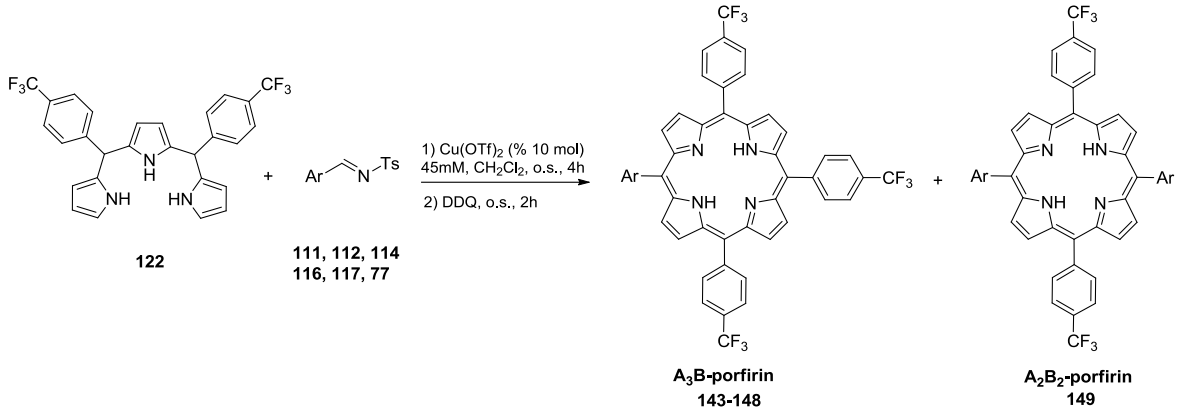
[b]İlgili bileşiklerin oluşumu kütle spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Pentaflorofenil substitüye tripiran **6d** ve *N*-tosilimin bileşikleri **109**-**121**'in $Cu(OTf)_2$ katalizli tepkimelerinde, indüktif yollarla elektron çeken 2,6-Cl_2, 4-F, 4-Cl, 4-Br ve 4-CF_3 substitüye **111**-**115** ile elektron verici fenil, tiyofenil ve hacimli mesitil gruplarını içeren **109**, **110** ve **118** no.lu tosiliminler kullanıldığında hedef A_4B_2 hekzafirinler elde edilmiştir. *N*-Tosilimin bileşikleri üzerindeki substitüyent değişiminin tepkime ürünleri üzerine olan etkisinin araştırıldığı bu deney setinden sonra çalışmanın bu aşamasında, tripiran bileşiklerinin *mezo*-konumundaki substitüyent değişiminin tepkime ürünleri üzerine olan etkisi araştırıldı. Bu amaçla, A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin oluşumunu sağlayan *mezo*-pentaflorofenil substitüye tripiran bileşiği **6d**'den sonra *mezo*-konumunda (4-triflorometil)fenil substitüyenti içeren **122** no.lu tripiran bileşiği ve **77**, **111**, **112**, **114**, **116** ve **117** no.lu tosilimin bileşiklerinin tepkimeleri tripiran **6d**'nin tepkimelerinde kullanılan deney koşullarında çalışıldı.

A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin eldesi için **122** no.lu 5,10-bis(4-(triflorometil)fenil)tripiran bileşiği ile yapılan tepkimelerde ilk olarak **111** no.lu 2,6-diklorofenil halkasını içeren *N*-tosilimin bileşiği kullanıldı. Bu tepkime sonucu A_4B_2-hekzafirin bileşiği oluşmadı ancak bunun yerine **143** no.lu A_3B-porfirin bileşiği ana ürün olarak %13 verimle izole edildi (Tablo 6, sıra no 1). mono-Substitüye fenil halkası ya da pentaflorofenil halkası içeren tosilimin bileşikleri kullanıldığında, benzer şekilde **144**-**148** no.lu A_3B-porfirin yapılarının oluştuğu belirlendi ve A_4B_2-hekzafirin bileşiklerinin oluşumu gözlenmedi. Elde edilen A_3B porfirin bileşikleri %12-28 verim aralığında izole edildi (Tablo 6, sıra no 2-6). 4-Metoksifenil içeren tosilimin bileşiği **117** ile tripiran **122**'nin tepkimesinden ise **147** no.lu A_3B-porfirin bileşiğinden başka ikinci bir bileşik daha izole edildi ve bu yapı **149** no.lu 4-metoksi substitüye *trans*-A_2B_2-porfirin bileşiği olarak tanımlandı (Tablo 6, sıra no 5). Yapılan tepkimelerden elde edilen ürünlerin kütle spektrumları incelendiğinde her bir substitüyent için A_2B_2-porfirin bileşiklerinin eser miktarda oluştuğu belirlendi.

Tepkimeler sonucunda izole edilen porfirin bileşikleri **143**-**149** literatürde daha önce tanımlanmayan yapılardır. Bu bileşiklerin yapıları, ^{1}H NMR, ^{19}F NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tablo 6. Tripiran **122** ve tosiliminlerin tepkimesinden A_3B- ve A_2B_2-porfirin sentezi

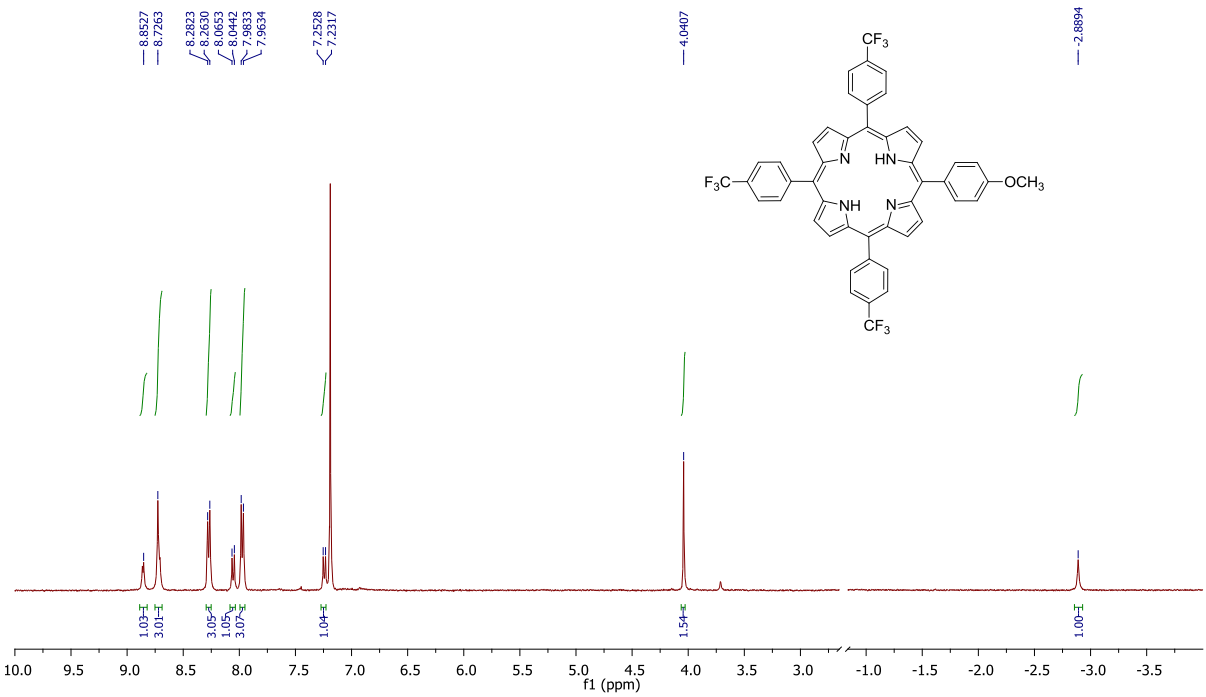


Sıra No	*N*-Tosilimin	Ar	A_3B-porfirin	(%) Verim[a]	A_2B_2-porfirin	(%) Verim[a]
1	**111**	2,6-Cl_2-C_6H_3	**143**	13	-	eser[b]
2	**112**	4-FC_6H_4	**144**	28	-	eser[b]
3	**114**	4-BrC_6H_4	**145**	15	-	eser[b]
4	**116**	4-OHC_6H_4	**146**	12	-	eser[b]
5	**117**	4-$OCH_3C_6H_4$	**147**	21	**149**	10
6	**77**	C_6F_5	**148**	12	-	eser[b]

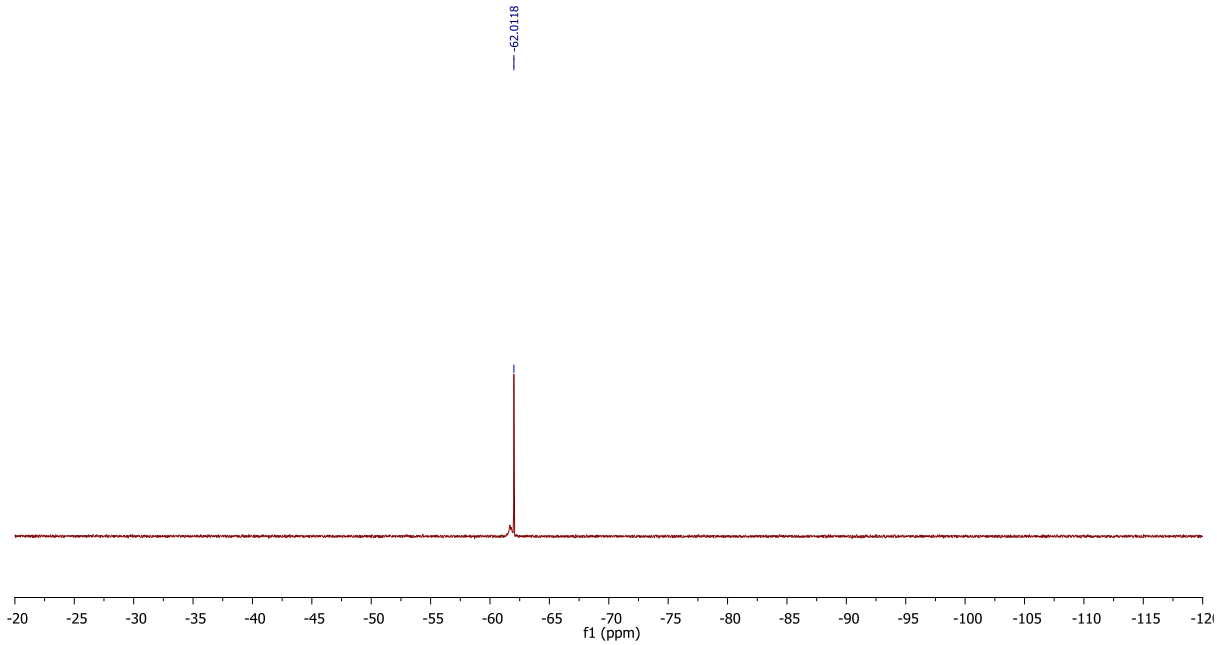
[a]Flaş kolon kromatografisi ya da İTK ile şaflaştırma sonrası verimler.

[b]İlgili bileşiklerin oluşumu kütle spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Bu bileşiklerin yapılarına örnek spektrumlar **147** no.lu metoksi substitüye A_3B-porfirin bileşiği için Şekil 33 ve Şekil 34'te verilmiştir. Şekil 33'te verilen bileşiğe ait ^1H NMR spektrumunda -2.89 ppm'de görülen tekli pik porfirin halkasının iç NH protonlarına aittir. Metoksi grubuna ait sinyal 4.04 ppm'de tekli olarak görülmektedir. 4-Metoksifenil halkasının CH protonları 7.24 ve 8.05 ppm'de ikili olarak sinyal verirken, 4-CF_3-fenil halkasının CH protonları 7.97 ve 8.27 ppm'de ikili olarak gelmiştir. 8.73 ppm ve 8.85 ppm'de tekli olarak görülen sinyaller ise porfirin halkasının pirol CH protonlarına aittir. Yapının Şekil 34'te verilen ^{19}F NMR spektrumu yapıyla uyumludur. Spektrumda -62.01 ppm'de görülen tekli sinyal CF_3 grubunun flor atomlarına aittir.



Şekil 33. 147 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)

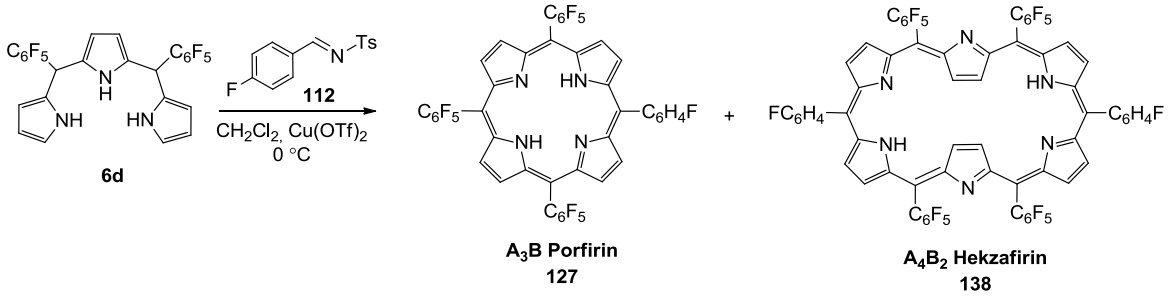


Şekil 34. 147 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

5.4. Porfirin ve Hekzafirin Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması Çalışmaları

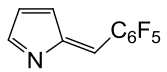
6d ve **122** no.lu tripiran ve **77**, **109**-**121** no.lu tosilimin bileşiklerinin çıkış maddesi olarak kullanıldığı tepklimelerde ana ürün olarak A_4B_2 hekzafirin ya da A_3B porfirin bileşikleri oluştu. Bu tepkimelerde eser miktarda A_2B_2 porfirin bileşiklerinin de oluştuğu belirlendi. Elde edilen bu maddelerin oluşumu kullanılan çıkış maddeleri üzerindeki substitüyente bağlı olarak değişim göstermektedir. Sentezi gerçekleştirilen bu bileşiklerin oluşum mekanizmasını açıklamak amacıyla ana ürünleri A_4B_2 hekzafirin ve A_3B porfirin olan iki model tepkime üzerine çalışıldı.

İlk çalışma **138** no.lu A_4B_2 hekzafirin bileşiğinin ana ürün olduğu flor substitüye tosilimin bileşiği **112** ile 5,10-bis(pentaflorofenil)tripiran **6d**'nin $Cu(OTf)_2$ varlığındaki tepkimesi üzerine yapıldı. (Şema 36).



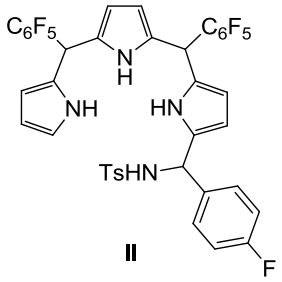
Şema 36. Kütle analizi için kullanılan model tepkime

Tepkimede oluşan ara yapıların takibi amacıyla tepkime oda sıcaklığı yerine 0 °C'de yapıldı. Bu sıcaklıkta öncelikle $Cu(OTf)_2$ ve tosilimin **112** diklorometan içerisinde karıştırıldı ve sonra tripiran **6d**'nin diklorometan içerisindeki çözeltisi tepkime ortamına tek seferde ilave edildi. Tripiran ilavesinden hemen sonra 0 °C'deki tepkime ortamından 0.dk, 1.dk, 2.dk, 5.dk, 10.dk, 20.dk, 30.dk, 60.dk ve 120.dk'larda örnekler alındı ve örneklerin LCMS (ESI) TOF analizleri pozitif ve negatif tarama modunda ayrı ayrı yapıldı. Zamana bağlı 0.dk-120.dk aralığında alınan her bir örneğin kütle spektrumları tarandı ve kütle spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen iyon piklerinin Şekil 35'te verilen **I**-**VI** no.lu sülfonamit ve azafulven uç grubuna sahip ara yapılara ait olduğu bulundu. Bu yapılara ait teorik ve deneysel kütle değerleri Tablo 7'de ve kütle spektrumları Şekil 37'de verilmiştir.



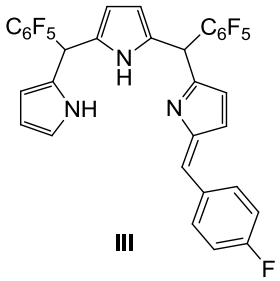
I

Kimyasal Formül: $C_{11}H_4F_5N$
Gerçek Kütle: 245,0264



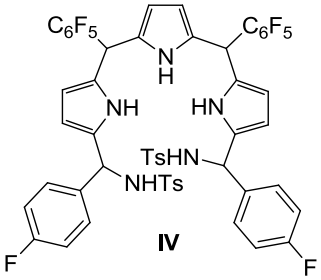
II

Kimyasal Formül: $C_{40}H_{25}F_{11}N_4O_2S$
Gerçek Kütle: 834,1523



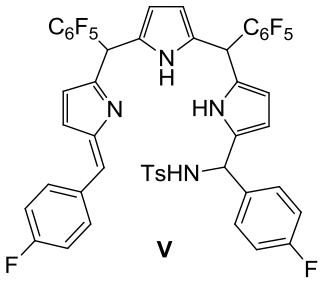
III

Kimyasal Formül: $C_{33}H_{16}F_{11}N_3$
Gerçek Kütle: 663,1169



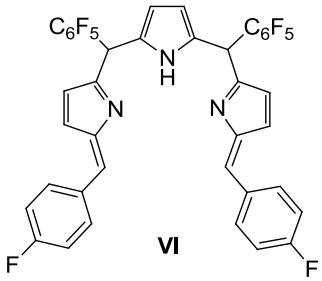
IV

Kimyasal Formül: $C_{54}H_{37}F_{12}N_5O_4S_2$
Gerçek Kütle: 1111,2095



V

Kimyasal Formül: $C_{47}H_{28}F_{12}N_4O_2S$
Gerçek Kütle: 940,1741

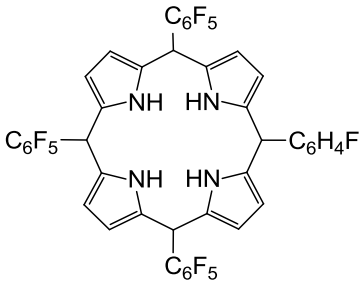


VI

Kimyasal Formül: $C_{40}H_{19}F_{12}N_3$
Gerçek Kütle: 769,1387

Şekil 35. Tripiran **6d** ve tosilimin **112**'nin tepkimesinde oluşan ara yapılar

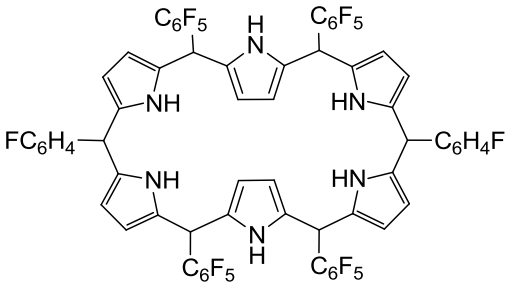
Tepkimede 0 °C'de oluşan ara yapıların tespitinden sonra, tepkimenin sıcaklığı yavaş yavaş oda sıcaklığına getirildi ve 30 dakika sonra tepkime ortamından alınan örneğin kütle spektroskopik analizi yapıldı. Elde edilen spektrumda temel olarak görülen iki pikin Şekil 36'da verilen **VII** no.lu porfirinojen ve **VIII** no.lu hekzafirinojen ara yapılarına ait olduğu belirlendi. Bu yapılara ait negatif tarama modunda alınan kütle spektrumu Şekil 38'de verilmiştir.



porfirinojen

VII

Kimyasal Formül: $C_{44}H_{20}F_{16}N_4$
Gerçek Kütle: 908,1432



hekzafirinojen

VIII

Kimyasal Formül: $C_{66}H_{32}F_{22}N_6$
Gerçek Kütle: 1326,2337

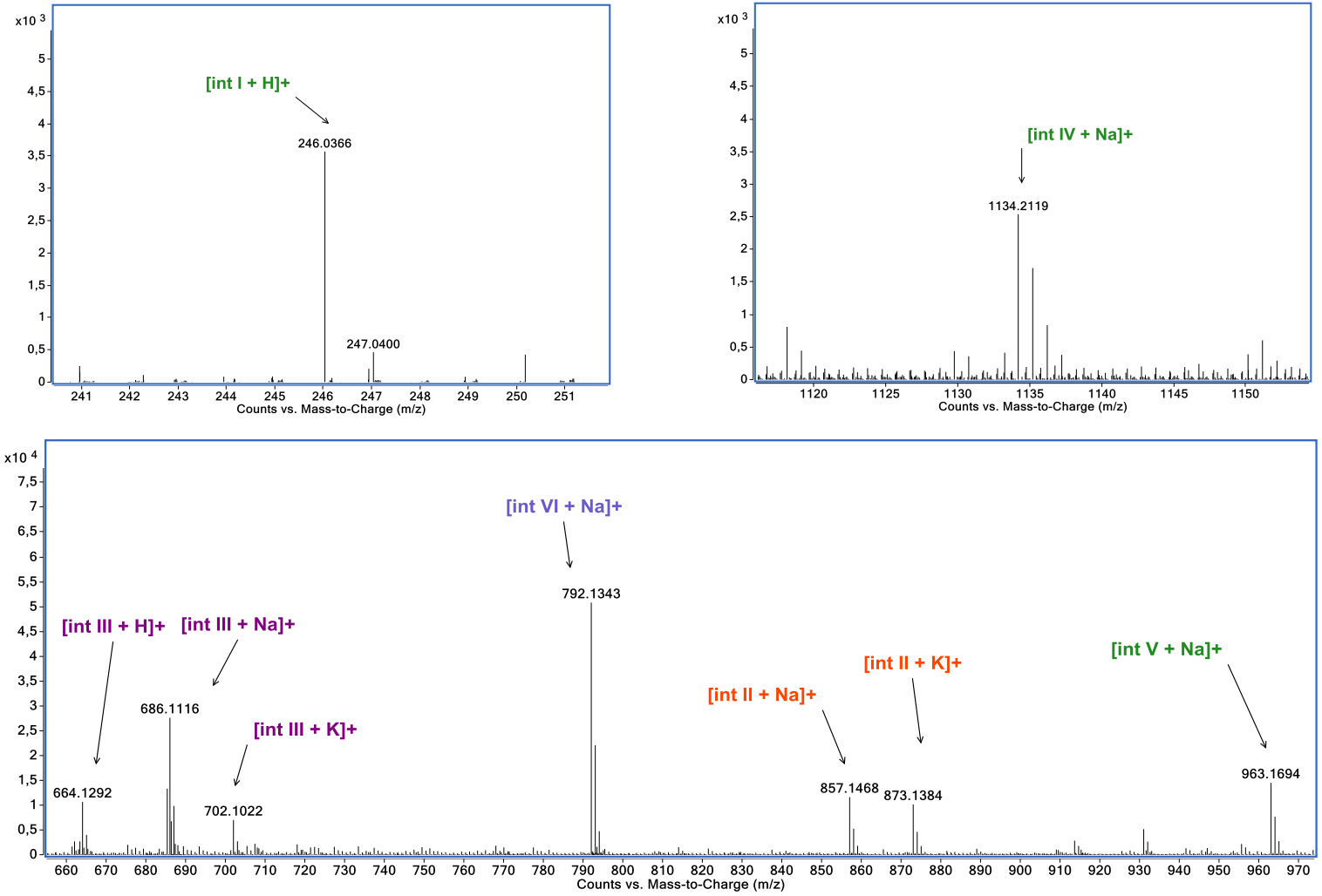
Şekil 36. Oda sıcaklığında gözlenen porfirinojen ve hekzafirinojen yapıları

Tablo 7. Şekil 35'te verilen ara ürünlerin kütle analiz değerleri

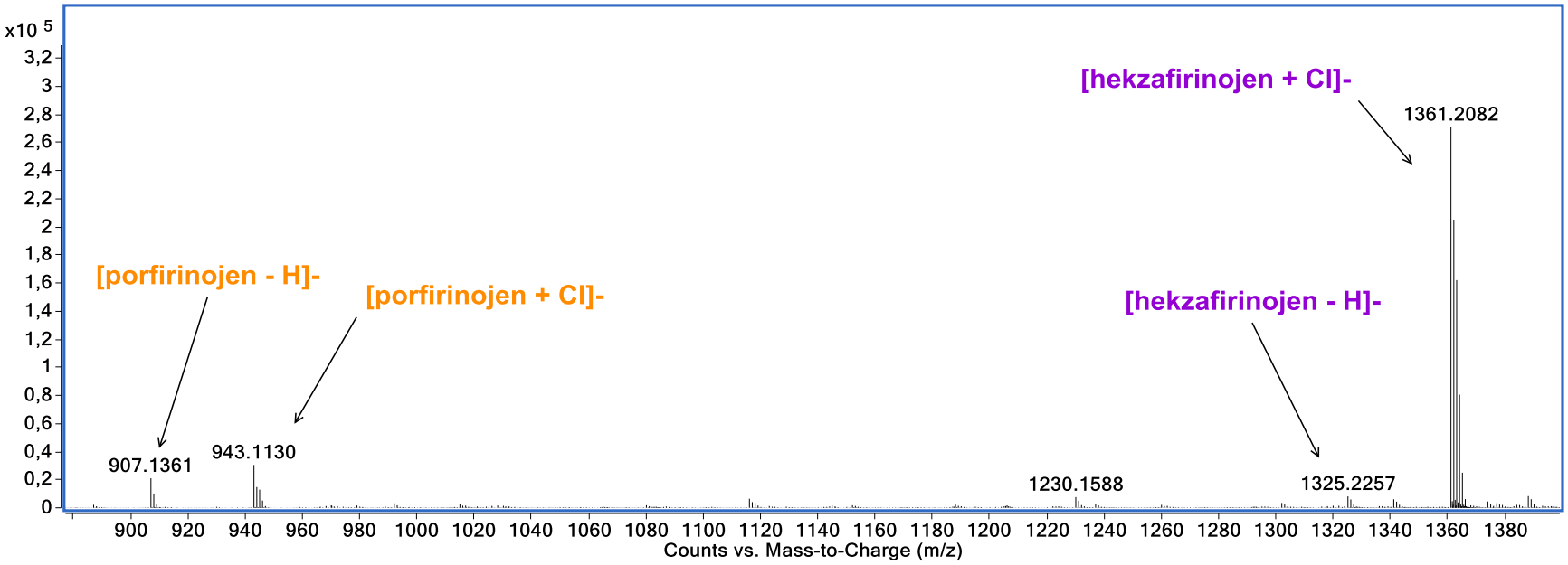
Ara ürün	Hesaplanan	Bulunan[a, b]
I $C_{11}H_4F_5N$ [M]= 245.0264	$[M+H]^+$= 246.0342	$[M+H]^+$= 246.0366
II $C_{40}H_{25}F_{11}N_4O_2S$ [M]= 834.1523	$[M+Na]^+$= 857.1415 $[M+K]^+$= 873.1160	$[M+Na]^+$= 857.1468 $[M+K]^+$= 873.1384
III $C_{33}H_{16}F_{11}N_3$ [M]= 663.1169	$[M+H]^+$= 664.1247 $[M+Na]^+$= 686.1066 $[M+K]^+$= 702.0806	$[M+H]^+$= 664.1292 $[M+Na]^+$= 686.1116 $[M+K]^+$= 702.1022
IV $C_{54}H_{37}F_{12}N_5O_4S_2$ [M]= 1111.2095	$[M+Na]^+$= 1134.1993	$[M+Na]^+$= 1134.2119
V $C_{47}H_{28}F_{12}N_4O_2S$ [M]= 940.1741	$[M+Na]^+$= 963.1639	$[M+Na]^+$= 963.1694
VI $C_{40}H_{19}F_{12}N_3$ [M]= 769.1387	$[M+Na]^+$= 792.1285	$[M+Na]^+$= 792.1343

[a]Veriler 0 °C'deki tepkimenin 120.dk pozitif iyonlaşma kütle spektrumlarına aittir.

[b]Negatif iyonlaşma modunda tüm ara yapıların negatif iyon pikleri gözlenmediği için negatif iyonlaşma kütle verilerine ait tablo hazırlanmamıştır.

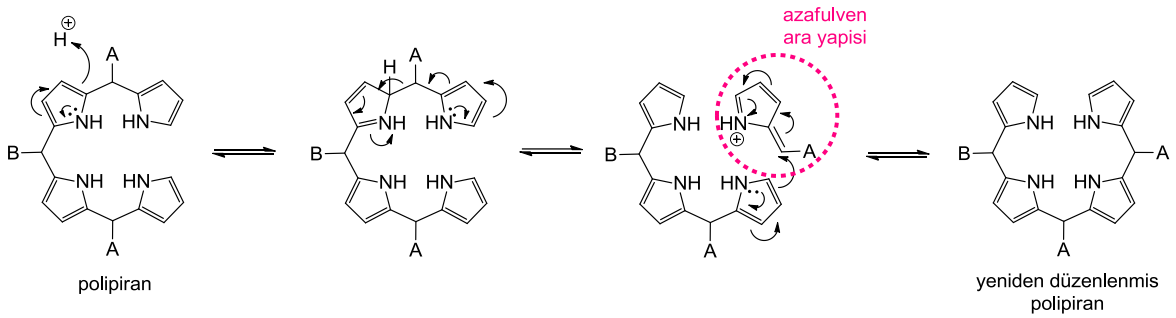


Şekil 37. 0 °C, 120. dakika pozitif tarama kütle spektrumu



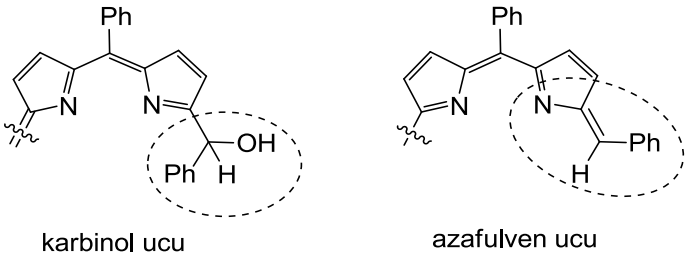
Şekil 38. Oda sıcaklığı, 30. dakika negatif tarama kütle spektrumları

Lindsey ve arkadaşları tarafından 1999 yılında yapılan bir çalışmada dipirolmetan bileşiklerinden A_2B_2 porfirin bileşiklerinin oluşumu LD MS yöntemi ile analiz edilmiştir. Tepkime ortamında oluşan polipiran yapılarının kullanılan aside, inorganik tuzlara, sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı olarak yeniden düzenlenme (scrambling) ile A_4-, B_4-, A_3B- veya AB_3- tipi porfirin bileşiklerini oluşturduğu bildirilmiştir [106]. Bu çalışmada önerilen yeniden düzenlenme ürünlerinin oluşumu Şema 37'deki gibi gösterilmiştir. Azafulven ara yapılarının polipiran yapılarının asidik ortamda parçalanması ve yeniden düzenlenmesi sonucu polipiran yapılarından bir pirolik birimin ayrılmasıyla oluştuğu belirtilmiştir.



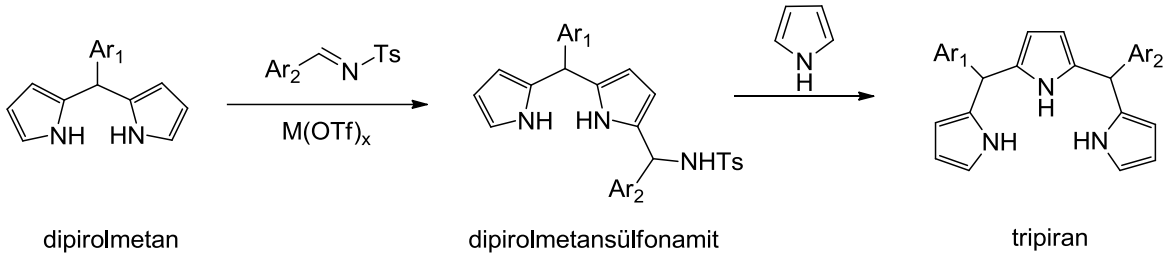
Şema 37. Polipiranların yeniden düzenlenmesi ile azafulven yapısının oluşumu

Lindsey ve arkadaşları yaptığı bir diğer çalışmada pirol ve aldehitlerin asit katalizli tepkimelerinden A_4 tipi porfirin bileşiklerinin oluşum mekanizmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada pirol ve aldehitlerin tepkimesinden oluşan ve farklı sayıda pirol birimi içeren oligopirolik yapılar kütle spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen kütle spektrumlarında Şekil 39'da gösterilen karbinol uç grubuna sahip oligopirolik yapıların daha düşük şiddetli, azafulven uç grubuna sahip oligopirolik yapıların ise daha yüksek şiddetli iyon piklerine sahip olduğu belirtilmiştir [107].



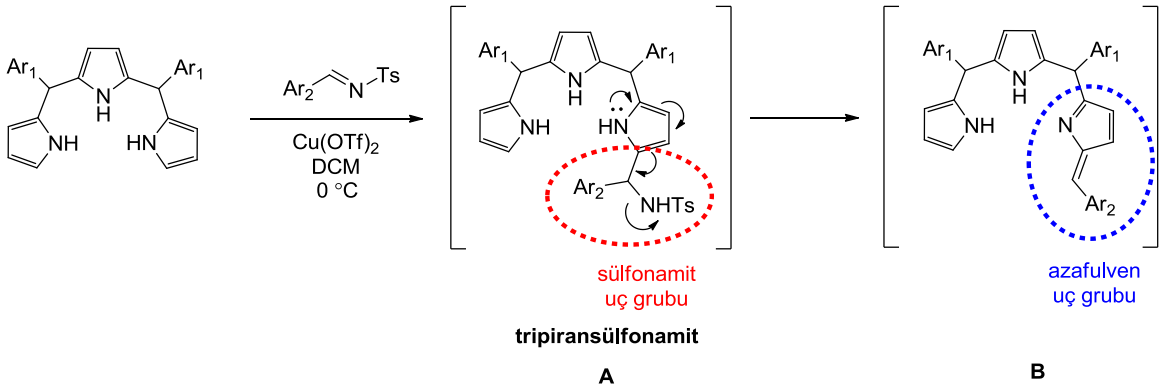
Şekil 39. Karbinol ve azafulven uç grubuna sahip oligopiroller

Yapılan başka bir çalışmada simetrik olmayan tripiran bileşiklerinin sentezi aşamasında dipirolmetan bileşiklerinin tosilimin bileşiklerine katılma tepkimesiyle bir seri dipirolmetansülfonamit bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve yapıları tanımlanmıştır [20] (Şema 38).



Şema 38. Dipirolmetansülfonamitlerin sentezi

Verilen literatür bilgisine ve zamana bağlı yapılan kütle spektroskopisi analiz sonuçlarına göre tripiran **6d**'nin, **109-121** no.lu tosiliminlere katılma tepkimesinde tripiransülfonamit **A** ve azafulven **B** yapılarının oluşumu için Şema 39'da verilen mekanizma önerildi. Bu mekanizmaya göre tripiran bileşiğinin tosilimin bileşiklerine katılmasıyla tripiransülfonamit **A** ve bu yapıdan sülfonamit grubunun ayrılması ile azafulven grubuna sahip tripirolik **B** meydana gelmektedir.

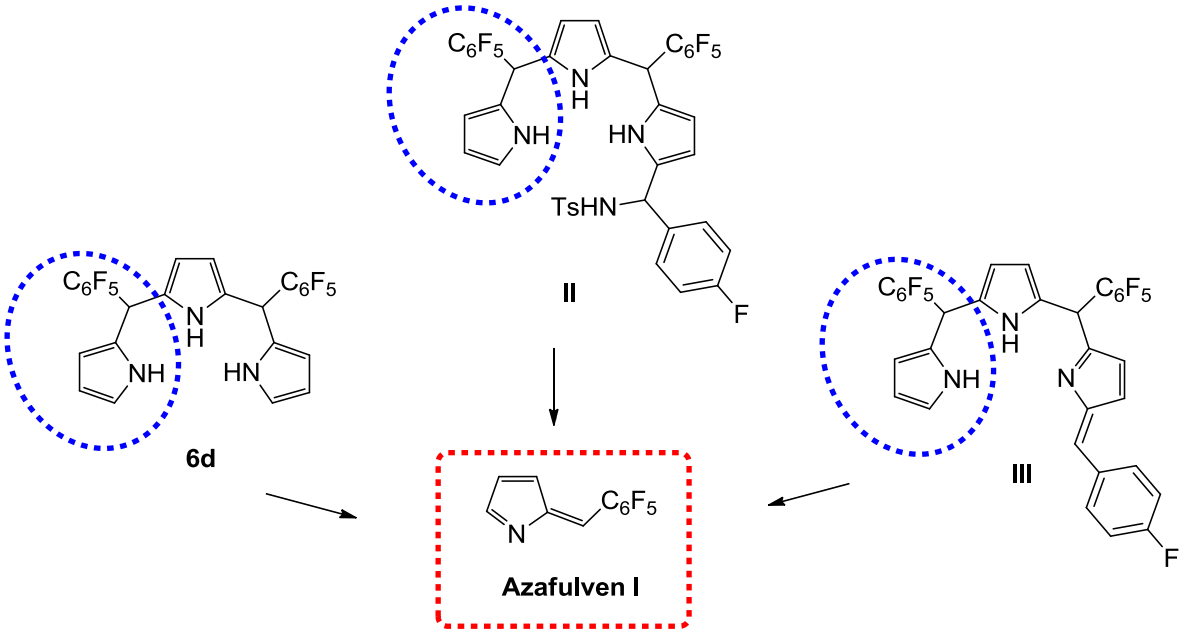


Şema 39. Tripiransülfonamit ve azafulven bileşiklerinin oluşumu için mekanistik yaklaşım

138 no.lu hekzafirin bileşiğinin tripiran **6d** ve tosilimin **112** bileşiklerinin tepkimelerinden oluşumunu açıklamak için yapılan kütle spektroskopisi analizleri sonucu tepkime ortamında oluştuğu belirlenen sülfonamit ve azafulven uç gruplarına sahip **I-VI** no.lu ara yapılar Şema 39'da verildiği gibi tripiransülfonamit ve azafulven yapılarının oluşumunu desteklemektedir. Şekil 35'te verilen **II** ve **IV** no.lu yapılar mono- ve disülfonamit uç gruplarına sahip tripiran yapılarıdır. **I**, **III** ve **VI** no.lu yapılar **II** ve **IV** no.lu yapılardan sülfonamit gruplarının ayrılması ile meydana gelen

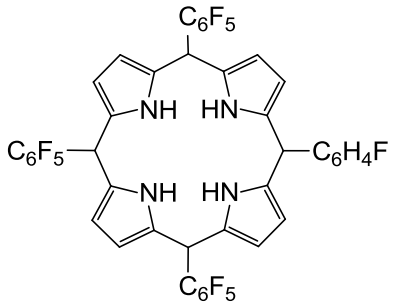
azafulven grubuna sahip ara yapılarıdır. **V** no.lu yapı ise sülfonamit ve azafulven gruplarını içermektedir. Tripiran **6d** ve tosilimin **112** bileşiklerinin 0 °C'deki tepkimesinin 10.dk'sında alınan örnekte **I**, **II**, **III**, **V** ve **VI** no.lu ara yapıların tepkime ortamında oluştuğu belirlendi. Devam eden analizlerde, 20-120 dakika arasında alınan örneklerde de bu yapıların tepkime ortamında bulunduğu görüldü. Disülfonamit gruplarına sahip **IV** no.lu yapıya ait iyon pikleri diğerlerinden farklı olarak 60. dk ve sonrasındaki analizlerde gözlendi.

Azafulven gruplarına sahip **V** ve **VI** no.lu yapılar **IV** no.lu disülfonamit yapısından oluşmaktadır. **IV** No.lu disülfonamit yapısına ait iyon piklerinin tepkimenin 60.dk'sından sonra alınan örneklerde görülmesi, bu yapıdan öncelikle sülfonamit gruplarının ayrılması ile **V** ve **VI** no.lu azafulvenlerin oluştuğunu göstermektedir. Takip edilen tepkimenin her aşamasında görülen bir başka ara ürün **I** no.lu azafulven yapısıdır. Bu yapı tripiran **6d**'nin tosilimin **112**'ye katılmasıyla oluşan **II** ve **III** no.lu ara yapılar ve tripiran **6d**'den Şekil 40'ta gösterilen pirolik birimlerin ayrılmasıyla oluşmaktadır.



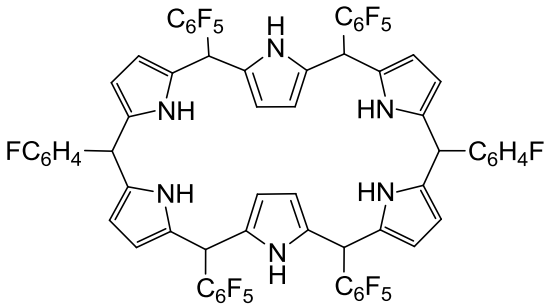
Şekil 40. Azafulven **I**'in oluşumu

Tripiran **6d** ve tosilimin **112**'nin $Cu(OTf)_2$ katalizörlüğündeki tepkimesi 0 °C'de 120 dakika boyunca takip edildikten sonra tepkime sıcaklığı oda sıcaklığına getirildiğinde bu sıcaklıktaki tepkimeden alınan örneklerin kütle analizinde **I**-**VI** no.lu ara yapıların kaybolduğu ve **VII** no.lu porfirinojen ile **VIII** no.lu hekzafirinojen ara yapılarının oluştuğu belirlendi.



porfirinojen

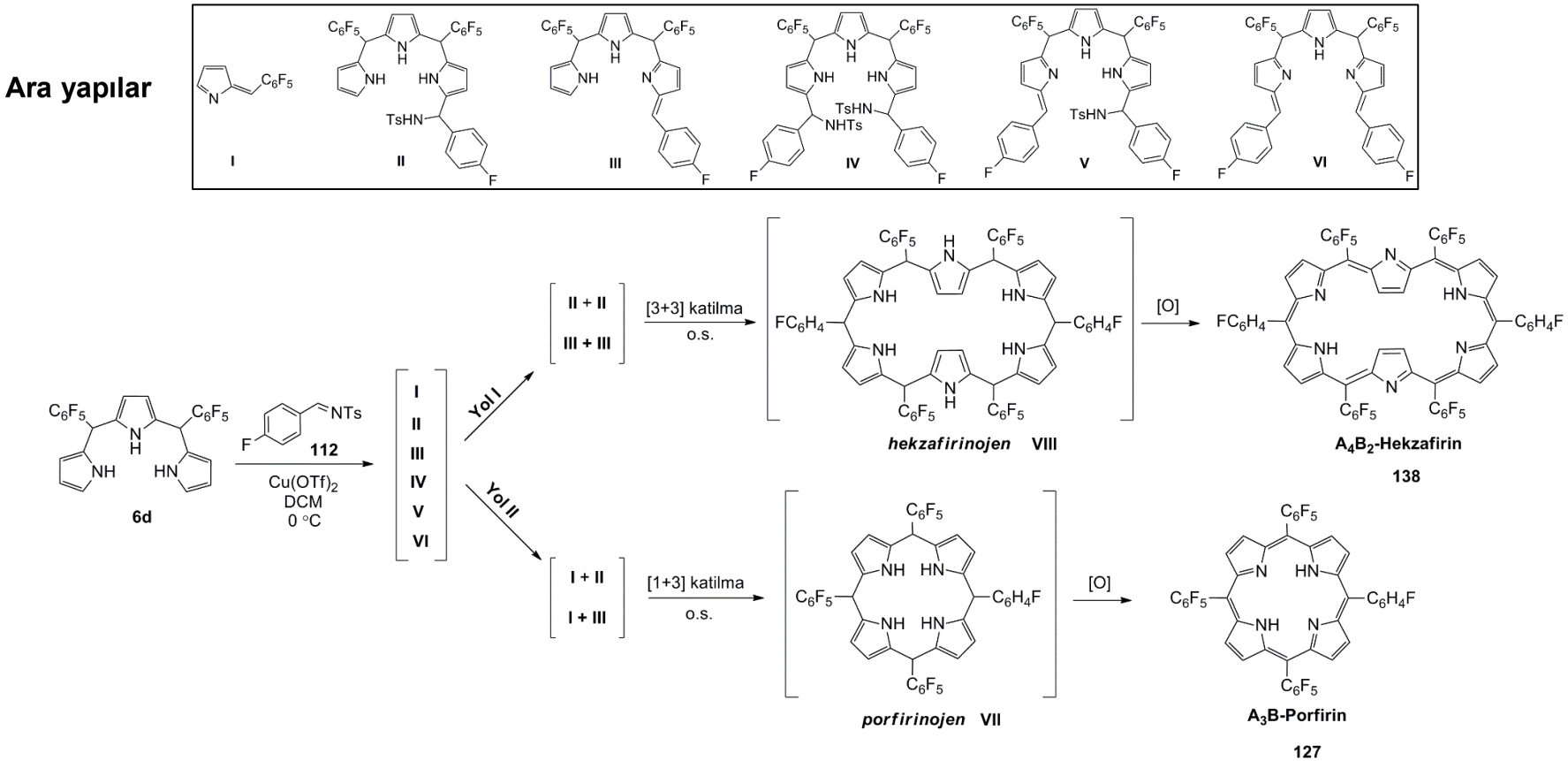
VII



hekzafirinojen

VIII

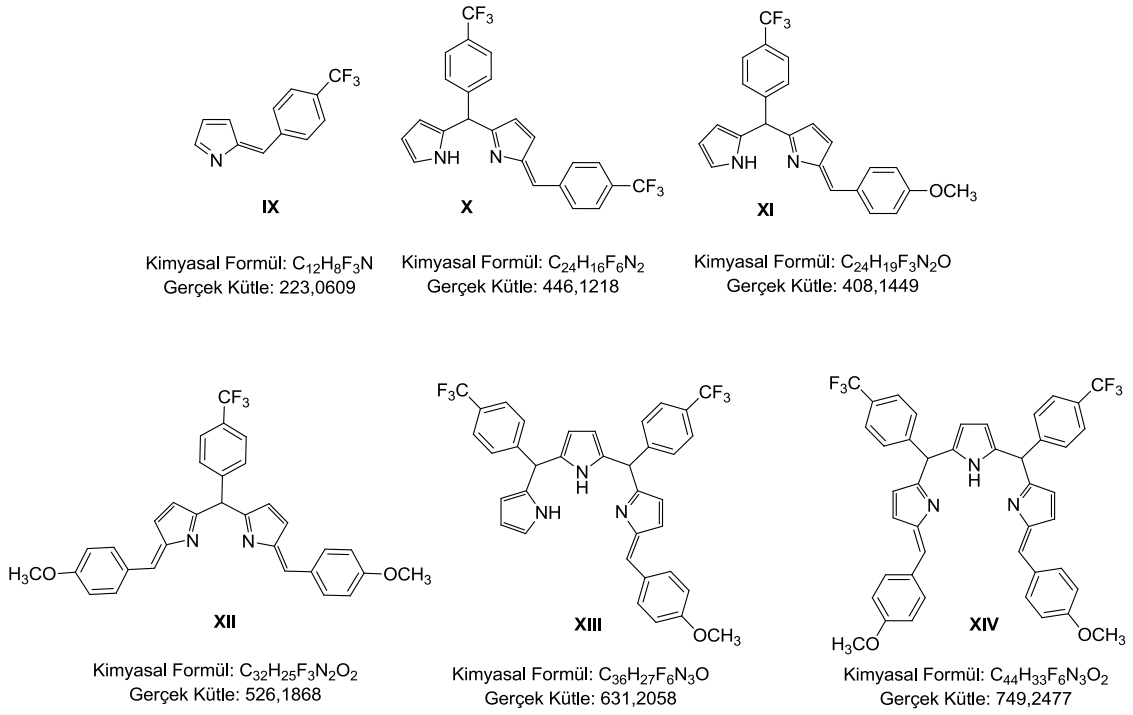
Tripiran **6d** ve tosilimin **112**'nin tepkimesinin sıcaklığa bağlı takibi sonucu elde edilen kütle spektroskopisi analizleri verilerine göre **138** no.lu A_4B_2 hekzafirin ve **127** no.lu A_3B porfirin bileşiklerinin oluşumu için Şema 40'ta verilen mekanizma önerildi. Tepkimede **I**, **II**, **II**, **IV**, **V**, **VI** ara yapıları oluşmakta ve Şema 40'taki I. yolda oluşan ara yapılardan **II** ve **III**'ün kendileriyle yaptığı [3+3]-tipi katılmaları hekzafirinojen **VIII**'i vermektedir. Bu yapının oksidasyonu hekzafirin **138**'i oluşturmaktadır. Şema 40'ta gösterilen II. yolda ise, **127** no.lu A_3B porfirin, **I** no.lu azafulven yapısının sülfonamit grubu içeren tripirolik **II** veya **III** no.lu ara yapılara [1+3]-tipi katılmasından oluşan porfirinojen **VII**'nin yükseltgenmesiyle oluşmaktadır.



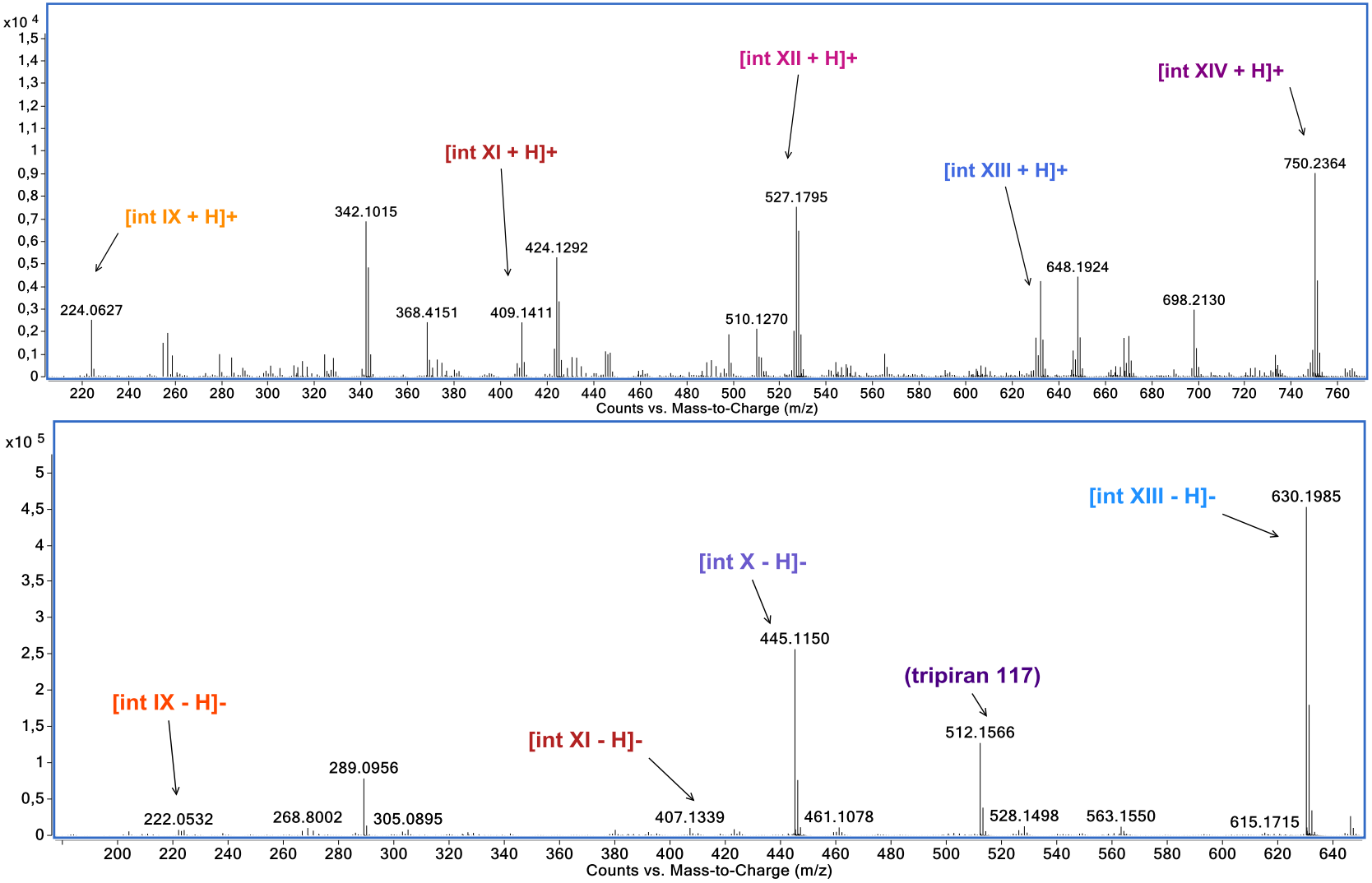
Şema 40. Oda sıcaklığında tripiran **6d** ve tosilimin **112**'nin tepkimesinden ürün oluşumu için önerilen mekanizma

A_3B porfirinlerin ana ürün olarak oluştuğu (4-triflorometil)fenil substitüye tripiran **122** ile **77**, **111**, **112**, **114**, **116** ve **117** no.lu tosilimin bileşiklerinin tepkimelerine örnek olarak tripiran **122** ve metoksi substitüye tosilimin bileşiği **117**'nin tepkimesi model olarak belirlendi ve tepkime mekanizmasına açıklık getirmek amacıyla zamana bağlı benzer bir kütle spektroskopi çalışması bu tepkime için yapıldı.

Tosilimin **117** ve $Cu(OTf)_2$ diklorometan içerisinde karıştırıldı ve daha sonra tripiran **122**'nin diklorometan içerisindeki çözeltisi tepkime ortamına tek seferde ilave edildi. 0 °C'de yapılan tepkimeden 0.dk, 2.dk, 5.dk, 10.dk, 15.dk, 20.dk ve 30.dk'larda örnekler alındı. Alınan örneklerin LCMS (ESI) TOF analizleri pozitif ve negatif tarama modunda ayrı ayrı yapıldı. Her bir örneğin kütle spektrumları analiz edildi ve analiz sonucu elde edilen iyon piklerinin Şekil 41'de verilen azafulven uç grubuna sahip **IX**-**XIV** no.lu ara yapılara ait olduğu belirlendi. Bu yapılara ait 0 °C pozitif ve negatif tarama kütle spektrumları Şekil 42'de verilmiştir.

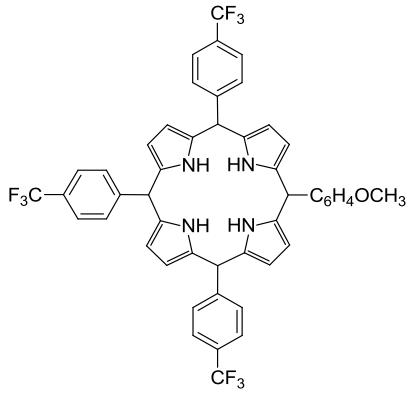


Şekil 41. 0 °C, 30. dakika kütle spektrumunda gözlenen ara yapılar



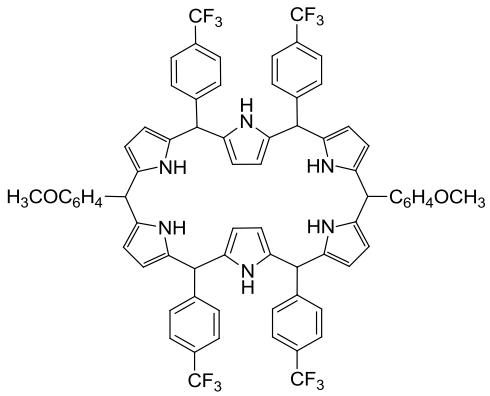
Şekil 42. 0 °C, 30. dakika pozitif ve negatif tarama kütle spektrumları

Devam eden tepkimenin sıcaklığı 0 °C'den, yavaş yavaş oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığına gelen tepkimeden 30.dk'da alınan örneğin spektrumunda temel olarak görülen sinyaller Şekil 43'te verilen **XV** no.lu porfirinojen ve **XVI** no.lu hekzafirinojen ara yapılarına aittir. Belirtilen ara yapılara ait sinyallerin görüldüğü oda sıcaklığındaki 30.dk negatif tarama kütle spektrumu Şekil 44'te verildi.



porfirinojen
XV

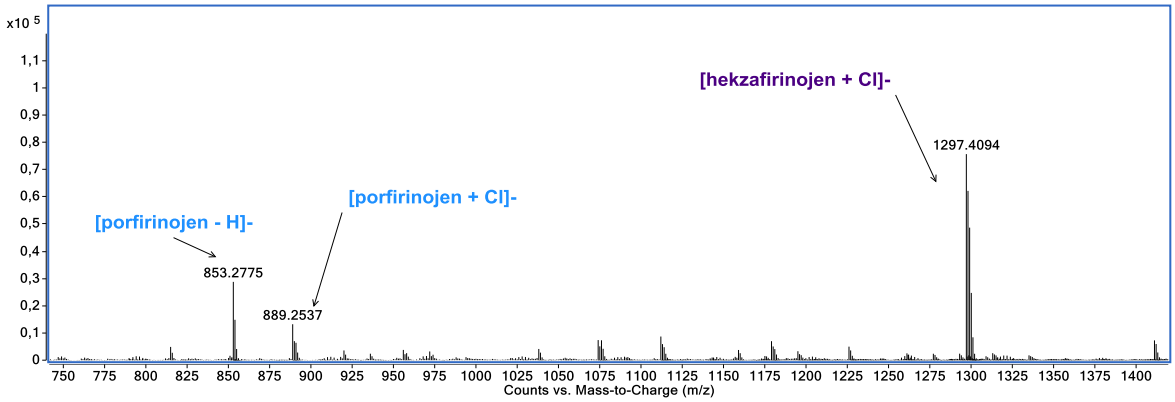
Kimyasal Formül: $C_{48}H_{35}F_9N_4O$
Gerçek Kütle: 854,2667



hekzafirinojen
XVI

Kimyasal Formül: $C_{72}H_{54}F_{12}N_6O_2$
Gerçek Kütle: 1262,4117

Şekil 43. Oda sıcaklığında 30. dakika kütle spektrumunda gözlenen ara yapılar



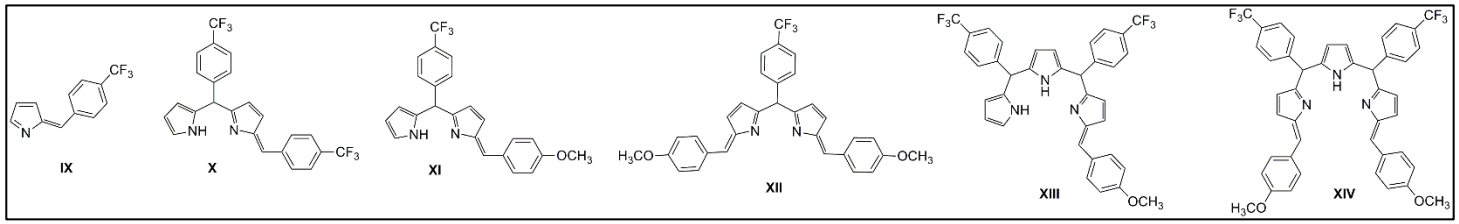
Şekil 44. Oda sıcaklığı 30. dakika negatif tarama kütle spektrumu

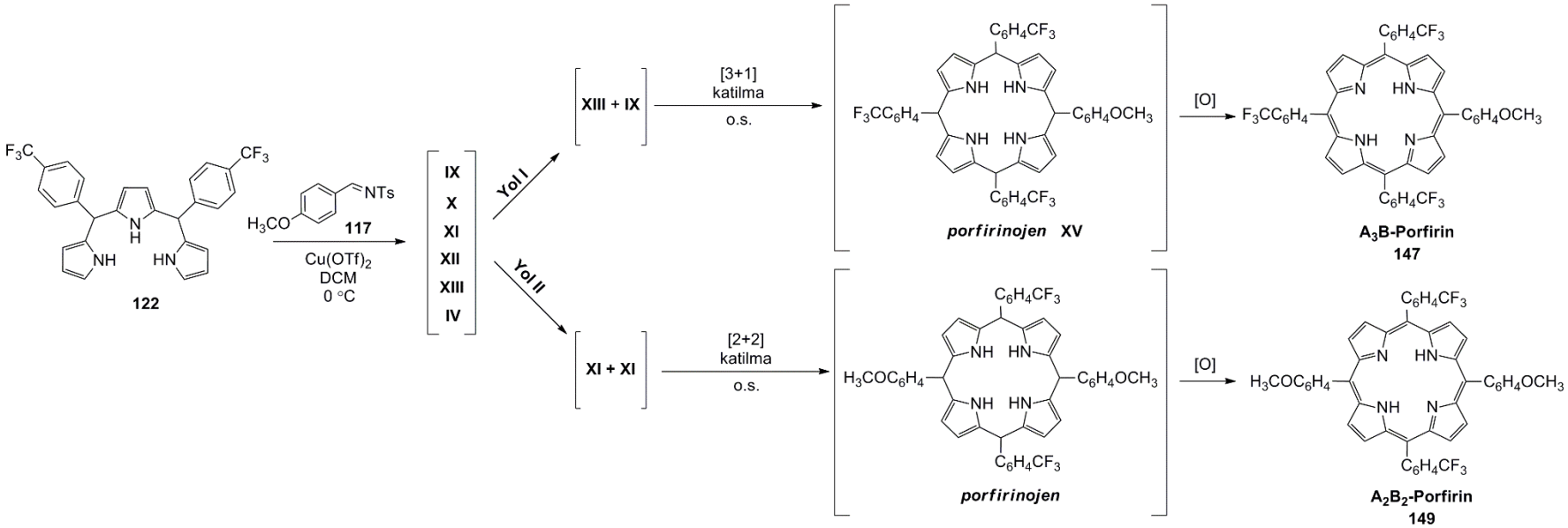
Pentaflorofenil substitüye tripiran **6d** ve tosilimin **112** ile yapılan deneyden farklı olarak tripiran **122** ve tosilimin **117**'nin tepkimesinden 0-30.dk'larında alınan örneklerde sadece azafulven, azafulven uç grubu taşıyan tripirolik ve dipirolik yapıların iyon pikleri görüldü. Tepkimenin 0-30.dk'larında alınan kütle spektrumlarında oluştuğu belirlenen azafulven uç gruplarına sahip **XIII** ve **XIV** no.lu ara yapılar, tripiran **122**'nin tosilimin **117**'ye katılmasıyla oluşan tripiransülfonamit

ara yapılarından sülfonamit grubunun ayrılması sonucu oluşmuştur. **IX** no.lu azafulven ile **X**, **XI** ve **XII** no.lu azafulven uç grubuna sahip dipirolik yapılar tepkime ortamında bulunan tripiran **122** ya da tripirolik **XIII** ve **XIV** yapılarının parçalanması ile oluşmaktadır.

Elde edilen kütle spektroskopisi analiz sonuçlarına göre 0 °C'deki tepkimenin 10-30 dk'larında ara ürün olarak **IX**, **X**, **XI**, **XII**, **XIII** ve **XIV** no.lu yapıların oluştuğu görüldü. Bu analiz sonuçlarına göre, tripiran **122** ve tosilimin **117**'nin tepkimesinden **147** no.lu A_3B porfirin ve **149** no.lu A_2B_2 porfirin bileşiğinin oluşumu için Şema 41'de verilen mekanizma önerildi. Bu mekanizmaya göre $Cu(OTf)_2$ katalizli tepkimenin başlangıcında oluşan azafulven uç grubuna sahip **IX** ve **XIII** no.lu ara yapıların [1+3]-tipi katılmasıyla **XV** no.lu porfirinojen ara yapısı oluşmakta ve bu ara yapı yükseltgen varlığında **147** no.lu A_3B porfirin bileşiğini oluşturmaktadır. Bu tepkimede izole edilen bir diğer yapı **149** no.lu A_2B_2 porfirin bileşiğidir. Şema 41'de gösterilen II. yolda **149** no.lu A_2B_2 porfirin bileşiği, **XI** no.lu azafulven uç grubuna sahip dipirolik ara yapının kendisine [2+2]-tipi katılmasıyla oluşan porfirinojen yapısının yükseltgenmesiyle meydana gelmektedir.

Ara yapılar





Şema 41. Oda sıcaklığında tripiran **122** tepkimesinden ürün oluşumu için önerilen mekanizma

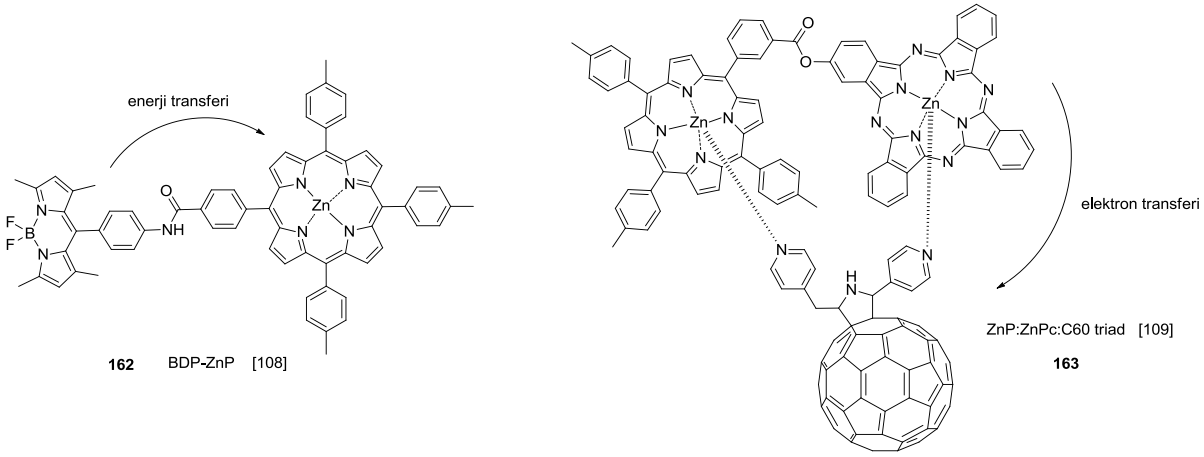
Osuka ve grubu tarafından genişletilmiş porfirin bileşiklerinin sentezi için yapılan çalışmalarda kararlı hekzafirin yapılarının elde edilebilmesi için *mezo* konumlarda 2,6-, 2,4,6- substitüye fenil gibi hacimli grupların olması gerektiği bildirilmiştir [59]. Yaptığımız çalışmada, mesitil ve 2,6-diklorofenil gibi hacimli gruplar bulunduran **110** ve **111** no.lu tosilimin bileşikleriyle yapılan tepkimelerde Osuka ve grubunun belirttiği gibi **136** ve **137** no.lu hekzafirin bileşikleri ana ürün olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmada farklı olarak substitüye olmamış fenil ve mono substitüye fenil yapılarının bulunduğu imin bileşikleri **112**-**115**'in kullanıldığı durumlarda da ana ürün olarak hekzafirin **138**-**141** yapılarının oluştuğu gösterilmiştir.

(4-Triflorometil)fenil substitüye tripiran **122** ile elektron çekici veya elektron verici tosilimin bileşikleri **77**, **111**, **112**, **114**, **116** ve **117**'nin kullanıldığı tepkimelerde ise hekzafirin bileşikleri yerine A_3B porfirinler **143**-**148** ana ürün olarak elde edilmiştir. Tripiran **122** bileşiğinin mono-substitüye fenil içeren tosilimin bileşikleri ile olan tepkimesinden hekzafirinojen ara yapısının oluştuğu saptanmış (Şekil 43) ancak yükseltgenme sonrası oluşması beklenen hekzafirinler elde edilmemiştir. Elde edilen sonuçlar hekzafirin oluşumunun hacimli gruplarla sınırlı olmadığının fakat Osuka ve grubunun yaptığı önermeyi destekler şekilde hekzafirin bileşiklerinin sentezi için tripirolik yapıların *mezo*-fenil grubunun en az 2,6-konumlarında substitüye olması gerektiğini göstermektedir. Ancak, (4-triflorometil)fenil substitüye tripiran bileşiği **122** yeni A_3B porfirin bileşiklerinin eldesi için iyi bir çıkış bileşiğidir.

5.5. Porfirinik Bileşiklerden Diad Sistemlerinin Sentezi ve Fotofiziksel Özellikleri

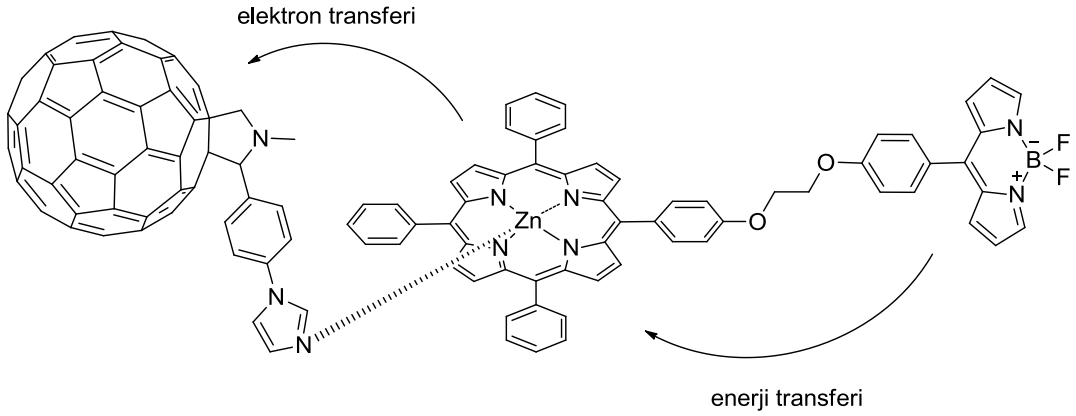
Porfirin bileşikleri doğal sistemlerde yer alan ve enerji dönüşümü sağlayan yapılardır. Fotosentez sürecinde gelen ışını toplayarak elektron üretimi sağlayan klorofil moleküllerinin bu özelliklerine benzer şekilde davranacak porfirin bileşiklerinin sentezi önemlidir. Şekil 45'te verilen **162** ve **163** no.lu porfirin içeren diad ve triad sistemlerinin enerji veya elektron aktarımı yapan bileşikler olduğu bildirilmiştir [108, 109]. **162** no.lu molekül 426, 550 ve 590 nm'de porfirin ve 505 nm'de ise BODIPY'e ait absorsiyon yaparken, 517-525 nm aralığında BODIPY'e, 602 ve 650 nm'de ise porfirine ait emisyon yapmaktadır. Moleküldeki BODIPY kromoforu 495 nm'de uyarılmasıyla absorbladığı enerjinin bir kısmını emisyon yaparken molekül içi enerji transferiyle (EET, elektronik enerji transferi) metalloporfirine aktarmakta ve metalloporfirin aldığı bu enerjiyi Q bantları üzerinden 602 ve 650 nm'de emisyon yapmaktadır [108].

Molekül içi enerji transferi yapan sistemlere örnek olarak fulleren grubu içeren **163** no.lu molekül verilmiştir. Molekül 425 nm'de uyarıldığında porfirin kromoforu absorpladığı enerjiyi 600 ve 650 nm'de emisyon yaparken bu enerjinin bir kısmını molekül içi fotoindüklenmiş enerji transferi ile ftalosiyanin kromoforuna aktarmaktadır. Bu enerji ile uyarılan ftalosiyanin 695 nm'de emisyon yapmaktadır. Yapılan absorpsiyon ölçümlerinde ftalosiyanin kromoforundan fulleren kromoforuna elektron aktarımının gerçekleştiği bildirilmiştir [109].



Şekil 45. Enerji ve elektron aktarımı yapan diad ve triad molekülleri **162**, **163**

2004 yılında D'Souza ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Şekil 46'da verilen **164** no.lu BODIPY-ZnP-C60 triad yapısı sentezlenmiştir [110]. Sentezlenen triad sistemindeki BODIPY-ZnP (çinko porfirin) diad yapısı iki karbonlu eterik yapı ile birbirine bağlanmış olan *mezo*-fenil BODIPY ve *mezo*-tetrafenil(Zn)porfirin kromoforlarından oluşmaktadır. Bu çalışmada, BODIPY-ZnP diad'ı 502 nm'de uyarıldığında BODIPY kromoforundan ZnP kromoforuna moleküliçi fotoindüklenmiş enerji transferinin gerçekleştiği ve ZnP'den fullerene elektron aktarımı olduğu bildirilmiştir.



164

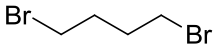
Şekil 46. Enerji ve elektron aktarımı yapan **164** no.lu triad yapısı

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen porfirin ve genişletilmiş porfirin bileşikleri, güneş ışınlarını toplayabilecek yüksek konjugasyona sahip diad ya da triad sistemlerinin oluşturulmasında kullanıldı. Sentezlenen **128** no.lu Cl, **129** no.lu Br substitüye porfirin ya da **139** no.lu Cl, **140** no.lu Br substitüye hekzafirin bileşiklerinin 4-formilfenilboronikasit ile Suzuki eşleşme tepkimeleri çalışıldı ancak yapılan deneylerde oluşması beklenen bileşikler elde edilemedi.

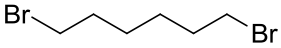
Diad sistemlerinin sentezi için Şekil 47'de verilen yeni bir sentez planı yapıldı. Bu plana göre *mezo* aril BODIPY bileşiği ve *mezo* tetraaril porfirin yapıları kromofor, 1,4-dibromobutan ve 1,6-dibromohekzan yapıları bağlayıcı olarak seçildi.

BODIPY-Porfirin Diad Sistemi

baglayici molekül: 1,4-dibromobütan



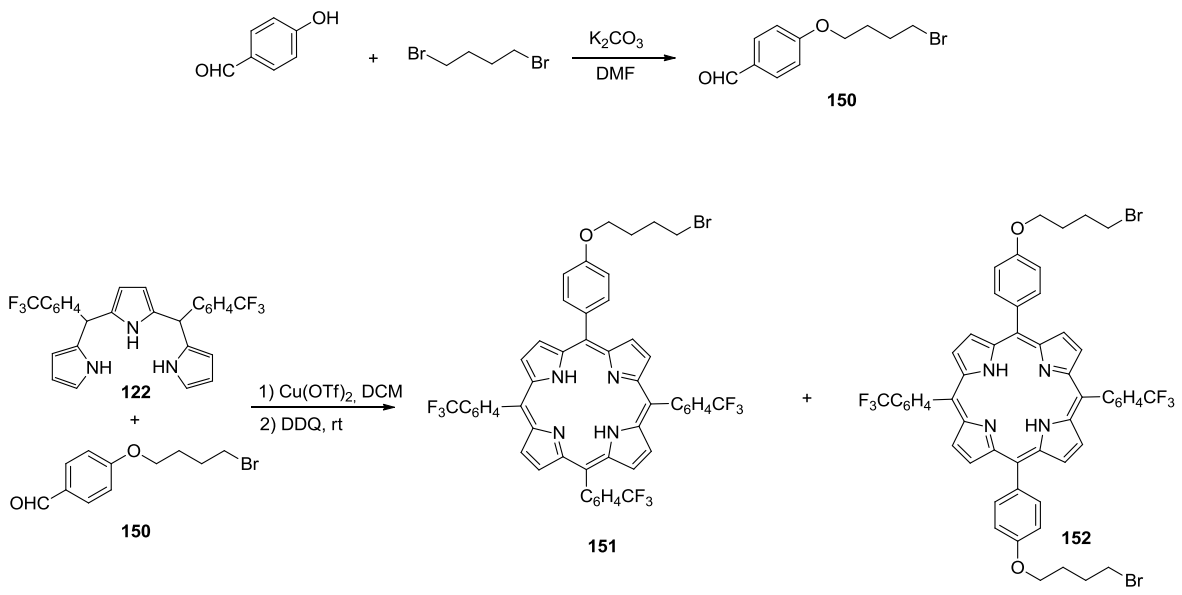
1,6-dibromohekzan



Şekil 47. BODIPY-Porfirin Diadları için sentez yaklaşımı

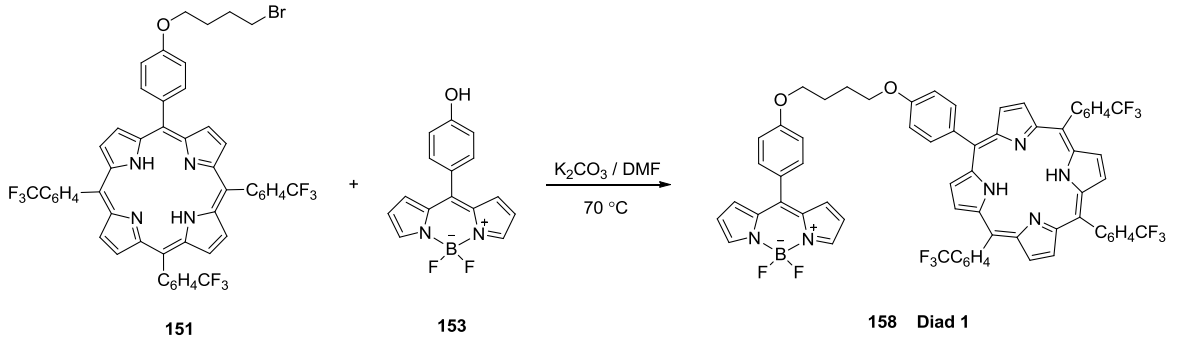
BODIPY-porfirin diad sistemi için porfirin kromoforu olarak Şema 42'de verilen **151** no.lu A_3B porfirinin sentezi planlandı. Literatürde A_3B türü porfirin yapılarının sentezi genel olarak bilan bileşiklerinin aldehitler olan tepkimelerinden, dipirolmetandikarbinollerin farklı dipirolmetanlarla tepkimesinden veya iki farklı aldehitin pirol ile tepkimesi soncu oluşan farklı porfirinlerin saflaştırılması ile yapılmaktadır [14, 40, 101-103]. Bölüm 5.3'te yapılan çalışmada (4-triflorometil)fenil substitüye tripiran **122**'nin tosiliminlerle olan tepkimelerinde tercihli olarak A_4B_2 hekzafirin yerine A_3B türü porfirin bileşiklerinin oluştuğu gösterildi. Geliştirilen bu sentez yaklaşımı **151** no.lu A_3B porfirin yapısının sentezinde kullanıldı.

İlk aşamada 1,4-dibromobütan ve 4-OH-benzaldehitin tepkimesinden **150** no.lu aldehit bileşiği sentezlendi. İkinci aşamada, A_3B porfirin oluşturan tripiran **122**'nin aldehit **150** ile $Cu(OTf)_2$ varlığındaki tepkimesi çalışıldı. Tepkimede oluşan porfirinojen yapılarının DDQ ile yükseltgenmesiyle **151** no.lu A_3B türü porfirin ve yan ürün olarak **152** no.lu A_2B_2 türü porfirin oluştu (Şema 42). Oluşan porfirinler kolon kromotografisi ile ayrıldı.



Şema 42. 151 ve **152** no.lu porfirin bileşiklerinin sentezi

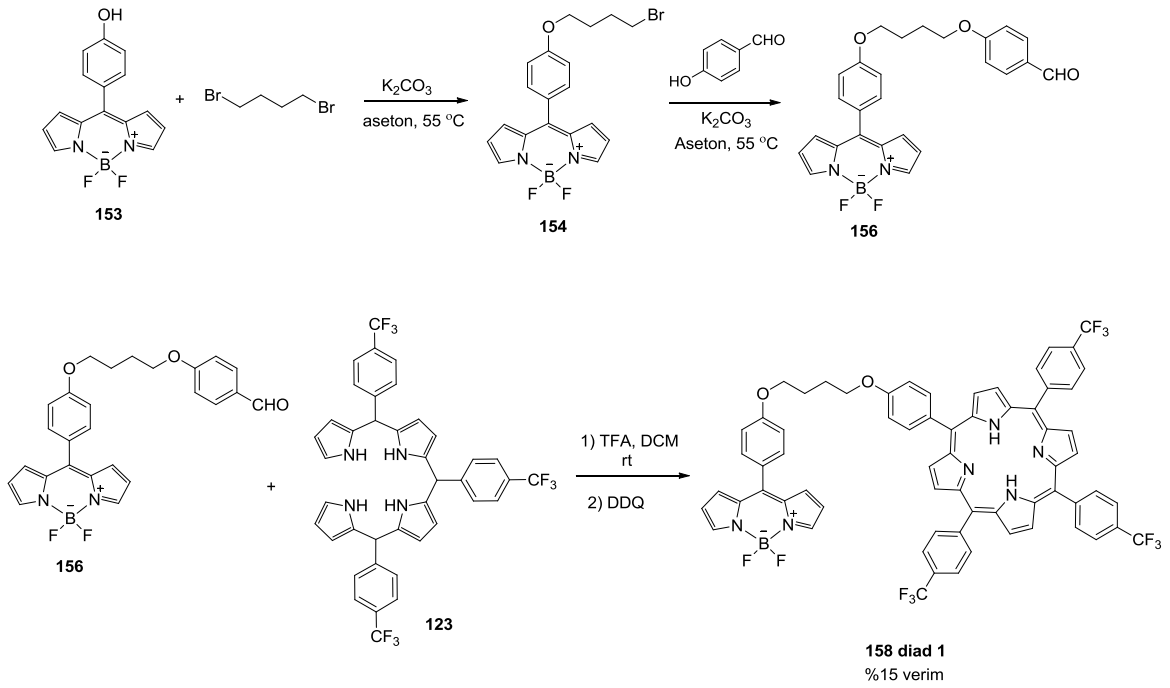
Sentezi planlanan diad sistemi Şema 43'te verilen porfirin ve BODIPY bileşiklerinin eterik yapı üzerinden bağlanmasıyla oluşan **158** no.lu diad 1 sistemidir. Bu yapının eldesi için literatürde bilinen **153** no.lu 4-OH substitüye BODIPY bileşiği sentezlendi [99]. Porfirin **151** ve BODIPY **153**'ün eterleşme tepkimesiyle **158** no.lu diad 1'in oluştuğu kütle spektroskopisi ile belirlendi ancak ürünün çok düşük verimle oluşması nedeniyle yapı saf olarak izole edilemedi.



Şema 43. 158 no.lu diad 1 için sentez yöntemi

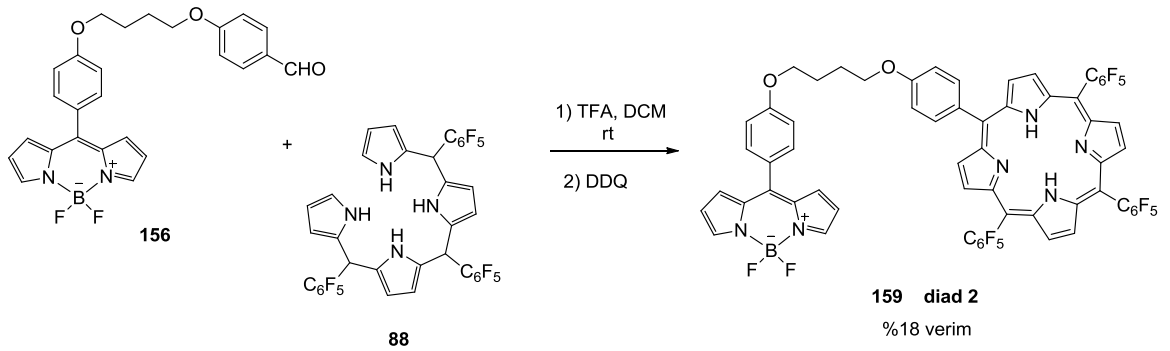
Diad 1 yapısını sentezlemek için Şema 44'te verilen yeni bir sentez planı oluşturuldu. Yeni sentez planına göre öncelikle BODIPY **153** ve 1,4-dibromobütan bileşiklerinin eterleşme tepkimesinden **154** no.lu alkilbrom substitüye BODIPY yapısı sentezlendi. BODIPY **154**'ün 4-OH-benzaldehit ile olan tepkimesinden aldehit fonksiyonel gruplu **156** no.lu BODIPY bileşiği sentezlendi. Bu sentez planında seçilen tetrapirolik bilan bileşiği **123** no.lu bilan yapısıdır. CF_3-substitüye bilan

bileşiği **123**, pirol ve (4-triflorometil)fenilbenzaldehitin tepkimesi sonucu oluşan oligopirolik karışımdan izole edildi. Bilan bileşiği **123**'ün $Cu(OTf)_2$ varlığında BODIPY **156** ile olan tepkimesi TLC takip edildi ancak ürünün çok az miktarda oluştuğu gözlendi. Deney, TFA katalizörü varlığında tekrar yapıldı ve **158** no.lu hedef diad 1 yapısı %15 verimle izole edildi.



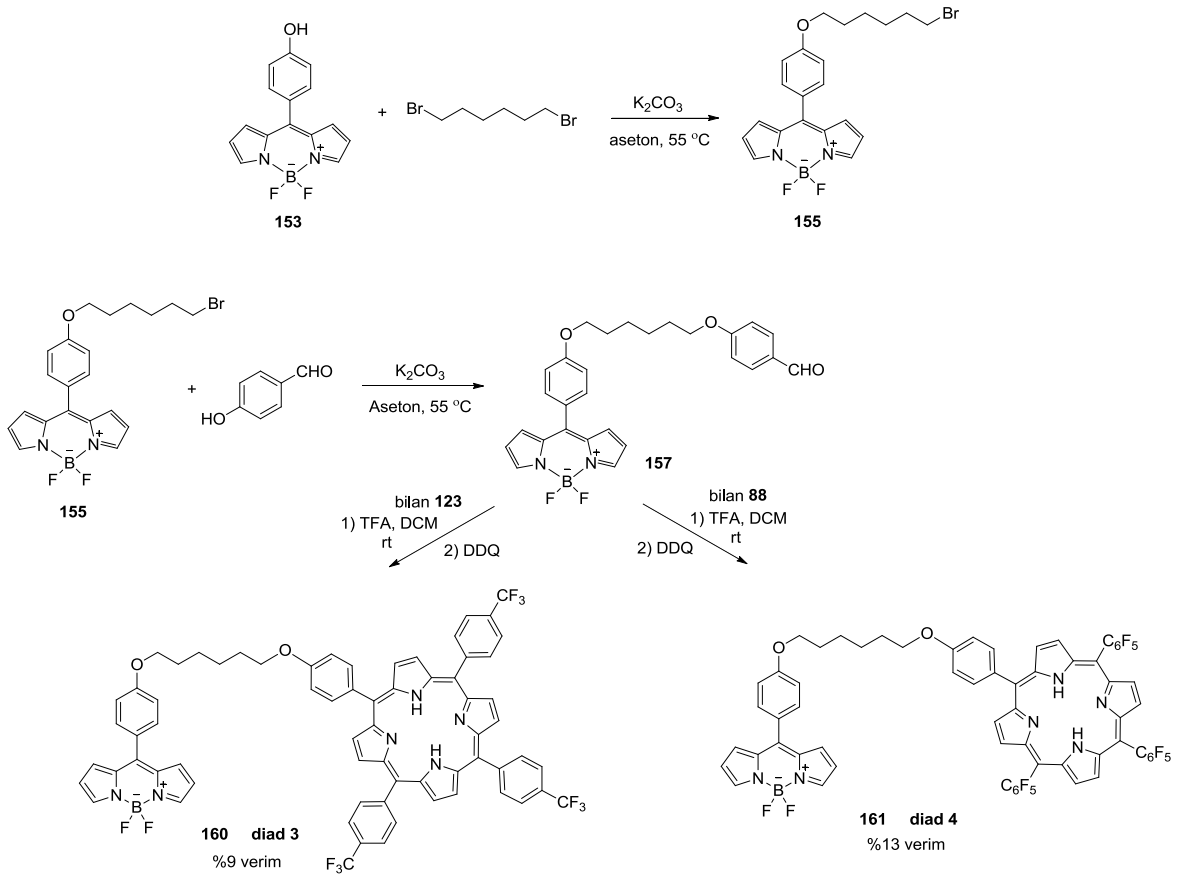
Şema 44. 158 no.lu diad 1'in BODIPY-aldehit **156** ve bilan **123**'ten sentezi

Porfirin yapısındaki substitüyentlerin enerji transferi üzerine etkisini araştırmak amacıyla aynı çalışma bilan **88** kullanılarak yapıldı. *mezo*-Pentaflorofenil substitüye bilan **88,** pirol ve (pentaflorofenil)benzaldehitin tepkimesinden oluşan oligopirol karışımından izole edildi. Şema 45'te verilen sentez yöntemiyle, **159** no.lu diad 2 sistemi, aldehit bileşiği **156** ve *mezo*-pentaflorofenil substitüye bilan **88**'in TFA varlığındaki tepkimesinden %18 verimle sentezlendi.



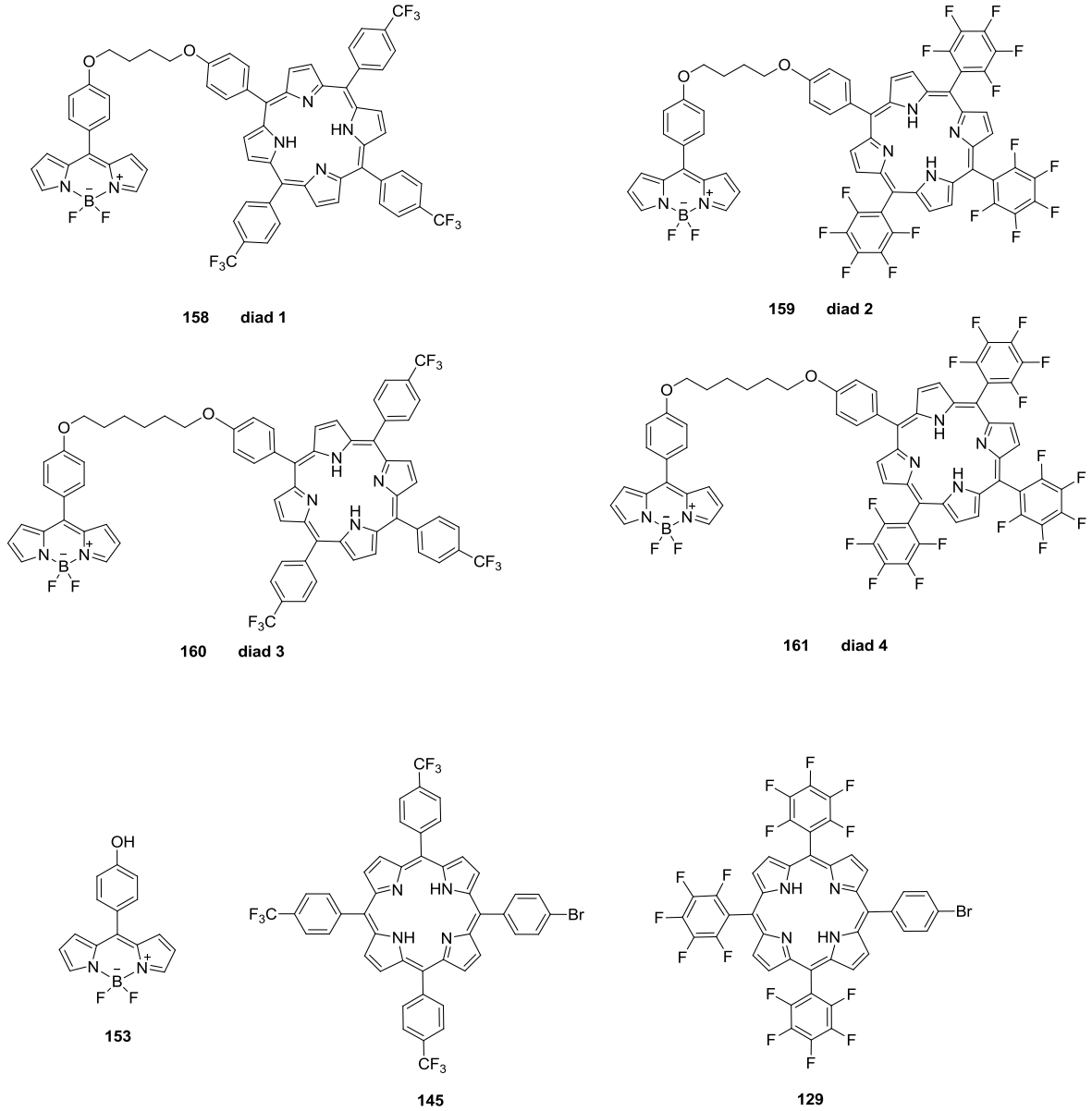
Şema 45. 159 no.lu diad 2'nin BODIPY **156** ve bilan **88**'den sentezi

Sentezlenen **158** ve **159** no.lu diad 1 ve diad 2 molekülleri farklı *mezo*-substitüyenti içeren porfirin ve BODIPY kromoforlarının dört karbonlu –O(CH_2)$_4$O- birimi ile birbirlerinden ayrıldığı yapılardır. İki kromofor grubu arasındaki karbon zinciri uzunluğunun enerji transferi üzerine etkisinin olup olmadığını araştırmak amacıyla 1,4-dibromobütan yerine 1,6-dibromohekzan bileşiği kullanılarak **160** no.lu diad 3 ve **161** no.lu diad 4 sistemleri sentezlendi. BODIPY **153** ve 1,6-dibromohekzan bileşiğinin tepkimesinden **155** no.lu alkilbrom substitüye BODIPY bileşiği ele edildi. BODIPY **155** ve 4-hidroksibenzaldehit'in potasyum karbonat varlığındaki tepkimesinden **157** no.lu aldehit fonksiyonel grubuna sahip BODIPY bileşiği oluşturuldu. Bileşik **157**'nin TFA varlığında bilan yapıları **123** ve **88** ile olan ayrı tepkimelerinden **160** no.lu diad 3 ve **161** no.lu diad 4 sistemlerinin sentezi sırasıyla %9 ve %13 verimle gerçekleştirildi (Şema 46).



Şema 46. 160 no.lu diad 3 ve **161** no.lu diad 4'ün sentezi

Sentezi yapılan **158**-**161** no.lu diad 1-4 bileşiklerinin enerji aktarım özellikleri araştırıldı. Yapıları Şekil 48'de verilen, diad 1-4 yapıları ve bunların alt birimleri olan **129** ve **145** no.lu A_3B porfirinler ile **153** no.lu BODIPY bileşiklerinin kloroform içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Bu bileşiklerin fotofiziksel özelliklerine ait veriler Tablo 8'de verilmiştir.



Şekil 48. Diad 1-4 bileşikleri ile BODIPY **153** ve A_3B porfirinler **129**, **145** yapıları

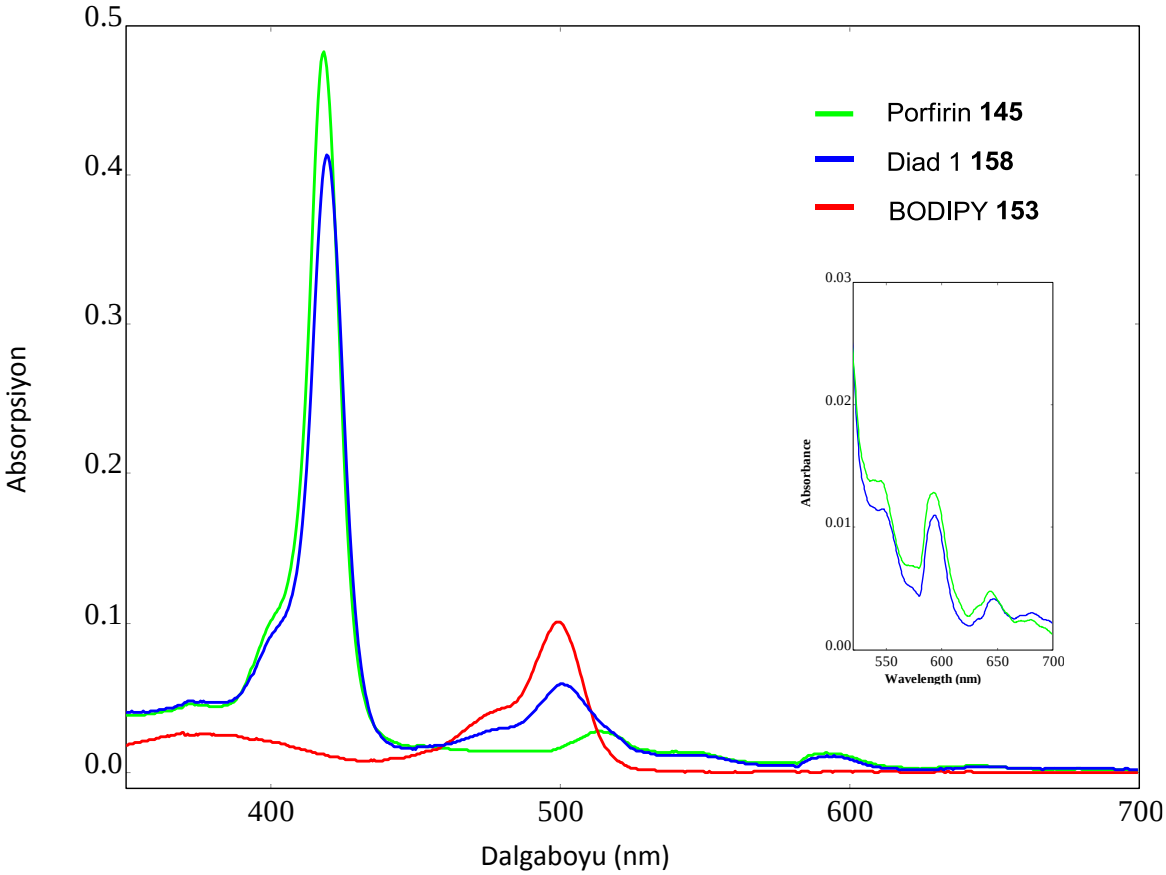
Tablo 8. Diad 1-4 bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri

Molekül No	**$\lambda_{abs,maks}$ (nm)**			**$\lambda_{ems,maks}$ (nm)**			**Ems. Şiddet Azalışı (%)**	**Φ_f**
	BDPY	**Porfirin**	**Diad**	**BDPY**	**Porfirin**	**Diad**		
Diad 1[a]	500	418.5 513.0 546.0 592.0 645.0	419.5 500.5 546.0 592.0 647.0	511	-	512 649 708	83	0.20[b]
Diad 2[a]	500	415.0 508.5 540.0 586.0 640.0	417.0 500.5 542.0 588.0 640.0	511	-	513 646 709	84	0.18[b]
Diad 3[a]	500	418.5 513.0 546.0 592.0 645.0	419.5 499.5 549.0 593.0 647.0	511	-	512 649 712	80	0.11[b]
Diad 4[a]	500	413.5 508.5 540.0 583.0 639.0	416.5 500.5 542.5 586.0	511	-	510 646 707	80	0.10[b]

[a] Çözücü: Kloroform (0.4 μM)

[b] Referans olarak Rodamin B (Etanol içerisinde) kullanılmıştır.

153 No.lu BODIPY ve **145** no.lu porfirin kromoforlardan oluşan diad 1 bileşiği **158** 419.5, 500.5, 546.0, 592.0 ve 647.0 nm'lerde absorpsiyon yapmaktadır. Diad 1 bileşiğindeki BODIPY kromoforunun serbest haldeki absorpsiyon maksimumu 499.5 nm'dedir. Diad 1 sistemindeki ikinci kromofor olan porfirinin serbest haldeki **145** no.lu yapısının kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda Soret bandı 418.5 nm'de, Q-bantları ise 513, 546, 592 ve 645 nm'de absorpsiyon yapmaktadır. Diad 1 sistemine ait ölçülen absorpsiyon spektrumu her iki kromoforun absorbans maksimumlarının sadece 1-2 nm kırmızıya kaydığı toplam spektrumu şeklindedir (Şekil 49).

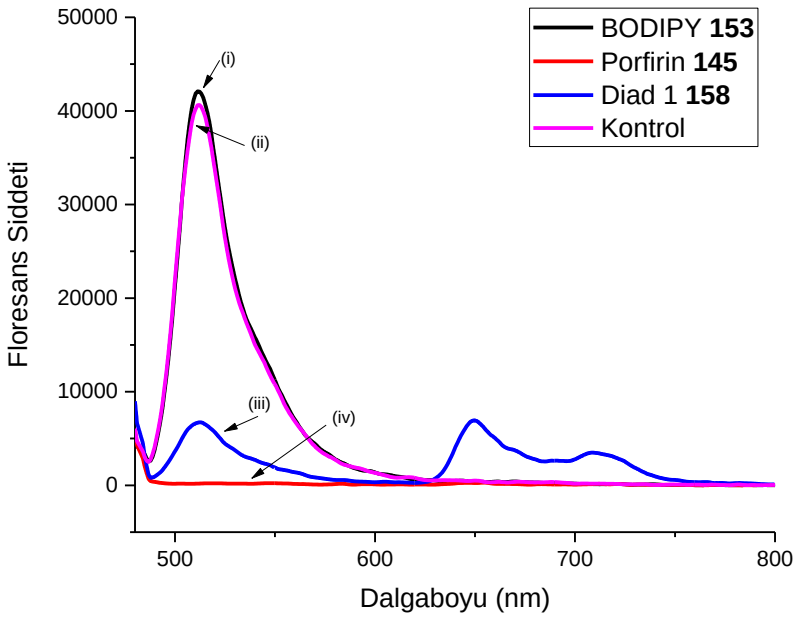


Şekil 49. Diad 1 **158**, porfirin **145** ve BODIPY bileşiği **153**'e ait absorpsiyon spektrumları (1.0 μM) (Çözücü: Kloroform)

158 No.lu diad 1 ve bu sistemi oluşturan serbest porfirin **145** ve BODIPY **153** kromoforlarının floresans emisyon spektrumları kloroform içerisinde alındı. Şekil 50'de bu yapıların aynı derişime sahip örneklerinin (0.4 μM) 470 nm'deki uyarılmalarına ait emisyon spektrumları verilmiştir. **153** no.lu BODIPY molekülü 470 nm'de uyarıldığında 511 nm'de emisyon yapmaktadır. Aynı dalga boyunda uyarılan porfirin **145** bu uyarılma dalga boyunda emisyon yapmamaktadır. 470 nm'de

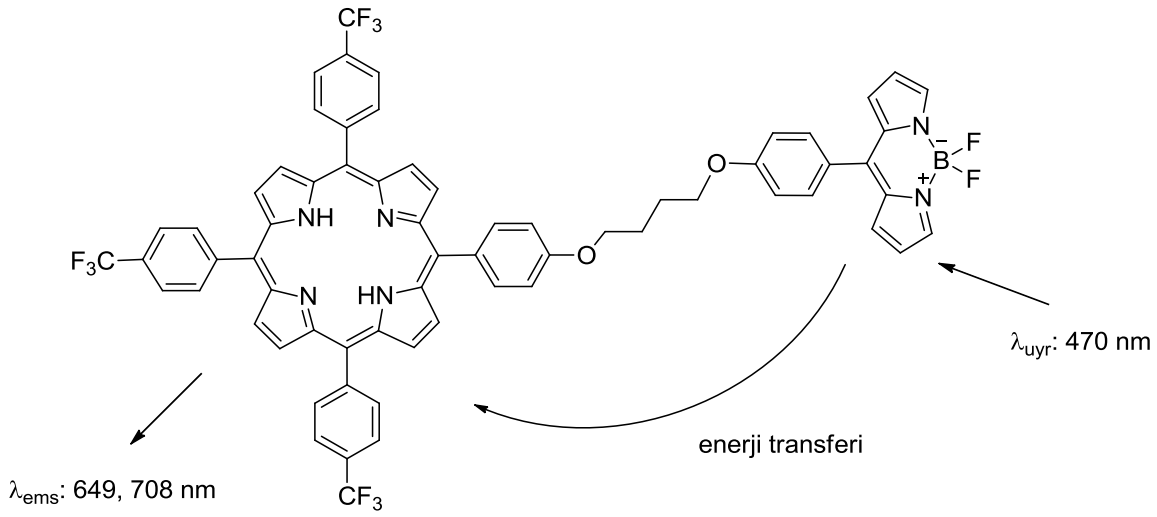
uyarılan **158** no.lu diad 1 bileşiği 512, 649 ve 708 nm'de emisyon yapmıştır. Diad 1 yapısının 512 nm'deki emisyonu BODIPY kromoforu, 649 ve 708 nm'deki emisyon pikleri ise yapıdaki porfirin kromoforu kaynaklıdır. Diad 1 **158** ve BODIPY **153**'ün aynı derişimde ölçülen floresans emisyon spektrumları karşılaştırıldığında diad 1'de ölçülen BODIPY kaynaklı 512 nm'deki emisyon şiddetinin serbest BODIPY **153**'ün emisyon şiddetine göre %83 oranında azaldı. Bu azalmanın nedeni BODIPY kromoforunun absorpladığı enerjinin büyük bir kısmını porfirine aktarmasıdır. Bunun sonucu olarak diad 1 sisteminde uyarılan porfirin 649 ve 708 nm'de emisyon yapmaktadır (Şekil 50).

Porfirin kromoforunun molekül içi enerji transferi ile uyarıldığını göstermek amacıyla kontrol deneyi yapıldı. Bu deneyde aynı derişimlerdeki serbest porfirin **145** ve BODIPY **153** bileşiklerinin kloroform içerisindeki çözeltileri karıştırıldı ve bu karışım 470 nm'de uyarıldı. Elde edilen spektrumda sadece BODIPY yapısına ait emisyon piki görülürken porfirine ait emisyon pikleri görülmedi (Şekil 50, kontrol emisyonu). Bu durum serbest haldeki BODIPY kromoforundan serbest porfirin yapısına enerji aktarımı olmadığını göstermektedir.



Şekil 50. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **145** karışımı, (iii) Diad 1 ve (iv) porfirin **145** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)

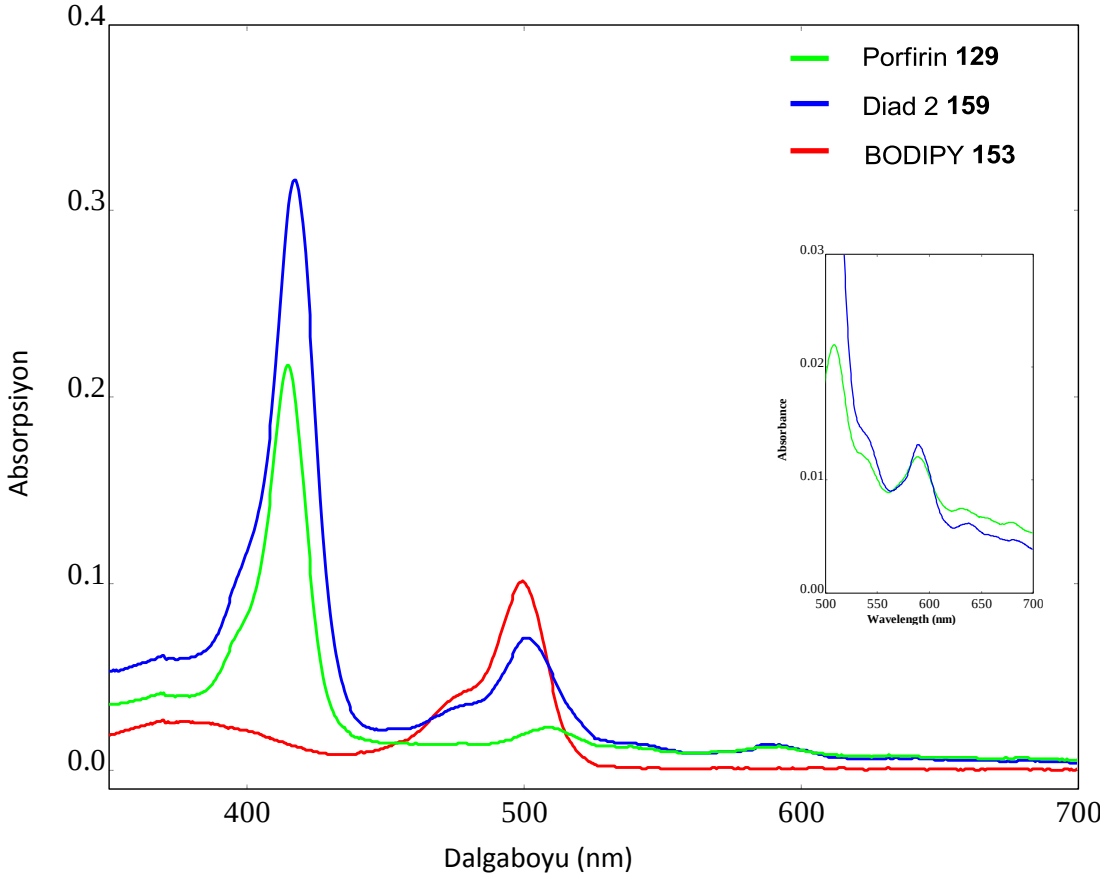
Absorpsiyon ve emisyon ölçüm sonuçları diad 1 sistemindeki BODIPY kromoforunun 470 nm'de uyarılmasıyla absorpladığı enerjinin bir kısmını enerji transferiyle porfirin kromoforuna aktardığını göstermektedir. Fotoindüklenmiş enerji transferi ile uyarılan porfirin absorpladığı enerjiyi 649 ve 708 nm'lerde floresans yoluyla vermiştir (Şekil 51).



Diad 1 158

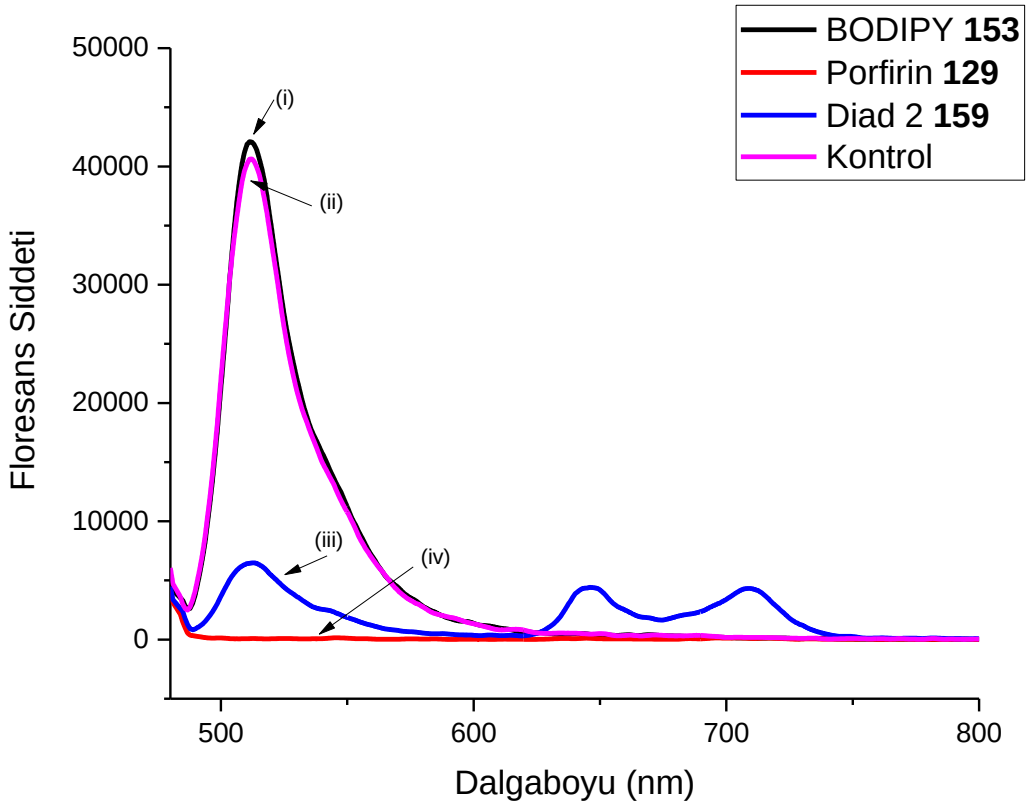
Şekil 51. BODIPY'den porfirin kromoforuna moleküliçi fotoindüklenmiş enerji transferi

BODIPY ve (4-trifloromethil)fenil substitüye porfirin kromoforlarının dört karbonlu eterik yapı ile bağlandığı **158** no.lu diad 1 yapısındaki molekül içi enerji aktarımının gösterildiği absorpsiyon ve emisyon çalışmalarından sonra diad 1'den farklı olarak pentaflorofenil substitüye porfirin kromoforu içeren **159** no.lu diad 2 bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon çalışmaları yapıldı. Diad 2 yapısında bulunan pentaflorofenil substitüyentinin molekül içi enerji aktarımına olan etkisi incelendi. Alınan absorpsiyon spektrumlarında diad 2 bileşiği 417.0, 500.5, 542.0, 588.0 ve 640.5 nm'lerde absorpsiyon yapmaktadır. Elde edilen absorpsiyon spektrumu diad 2 yapısını oluşturan **153** no.lu BODIPY ve **129** no.lu porfirin bileşiklerinin absorpsiyon maksimumlarını içeren sürekli spektrumdur (Şekil 52).



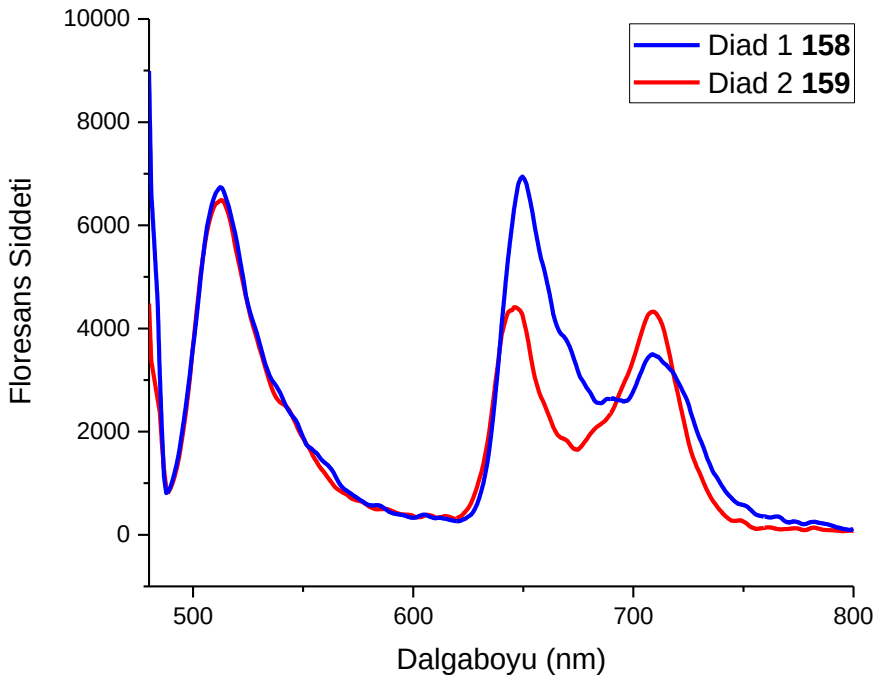
Şekil 52. Diad 2 **159**, porfirin **129** ve BODIPY bileşiği **153**'e ait absorpsiyon spektrumları (1.0 μM) (Çözücü: Kloroform)

Şekil 53'te diad 2 **159** ve bu yapının alt birimleri olan **129** no.lu porfirin ve **153** no.lu BODIPY bileşiklerinin aynı derişime sahip örneklerinin (0.4 μM) 470 nm'deki uyarılmalarına ait emisyon spektrumları verilmiştir. 470 nm'de uyarılan **159** no.lu diad 2 bileşiği 513, 646 ve 709 nm'de emisyon yapmıştır. Diad 2 yapısının 513 nm'deki emisyonu BODIPY kromoforu, 646 ve 709 nm'deki emisyon pikleri ise yapıdaki porfirin kromoforu kaynaklıdır. Diad 2 ve BODIPY **153**'ün aynı derişimde ölçülen floresans emisyon spektrumları karşılaştırıldığında diad 2'de ölçülen BODIPY kaynaklı 513 nm'deki emisyon şiddetinin serbest BODIPY **153**'ün emisyon şiddetine göre %84 oranında azaldığı görüldü (Şekil 53). Bu deneysel veriler diad 1 sistemine benzer şekilde diad 2 sistemindeki BODIPY kromoforundan porfirin kromoforuna molekül içi fotoindüklenmiş enerji transferi olduğunu göstermektedir.



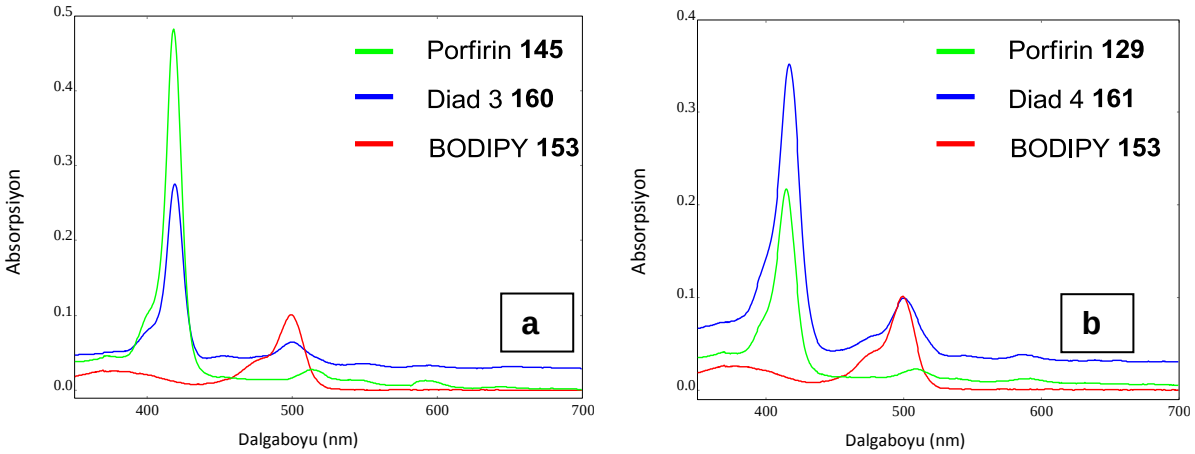
Şekil 53. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **129** karışımı, (iii) Diad 2 ve (iv) porfirin **129** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)

Diad 1 **158** ve diad 2 **159** yapılarının emisyon spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 54'te verilmiştir. Sadece porfirin kromoforundaki *mezo* konumlarındaki substitüyentlerinin farklı olduğu diad 1 ve diad 2 yapılarına ait emisyon spektrumları incelendiğinde BODIPY kromoforunun emisyon bant şiddetinin değişmediği görülmektedir. Porfirin kromoforlarına ait Q-bantlarının emisyon şiddetlerinin farklı olması porfirinlerin *mezo* konumlarındaki arillerin üzerindeki substitüyentlerin farklılığıından kaynaklanmaktadır [111, 112].



Şekil 54. Diad 1 ve Diad 2'ye ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)

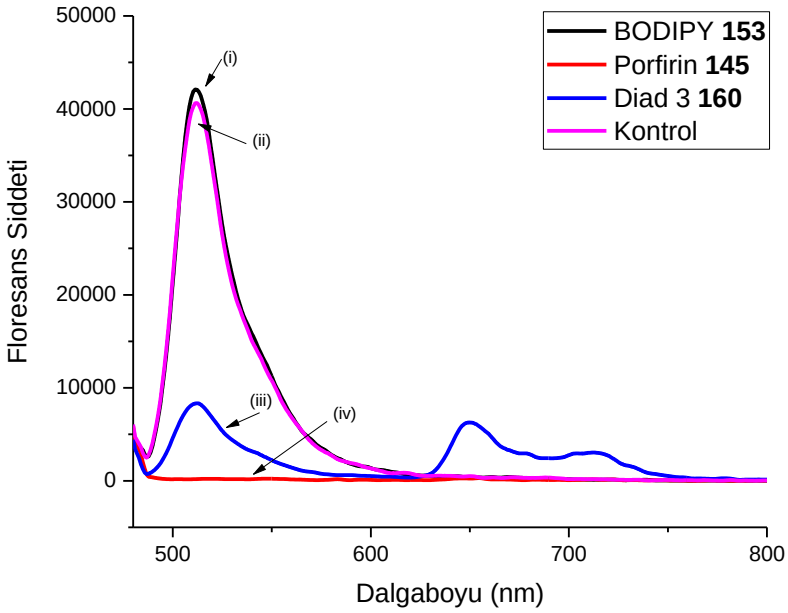
Kromoforlar arasında yer alan bağlayıcı moleküldeki karbon zinciri uzunluğunun sistem üzerine olan etkisini araştırmak için diad 1 ve diad 2'den farklı olarak BODIPY ve porfirin kromoforlarının altı karbonlu eterik yapı ile bağlı olduğu diad 3 **160** ve diad 4 **161** yapıları sentezlendi. Diad 3 **160** ve diad 4 **161** yapılarındaki enerji aktarımının gösterilmesi için benzer spektroskopik çalışmalar yapıldı. Diad 3, diad 4 ve alt birimleri olan BODIPY **153** ile porfirinler **129** ve **145** yapılarına ait absorpsiyon spektrumları Şekil 55'te verilmiştir. Diad 3 bileşiği 419.5, 499.5, 549.0, 593.0 ve 647.0 nm'de, diad 4 bileşiği 416.5, 500.5, 542.5 ve 586.0 nm'de absorpsiyon yapmıştır. Şekil 55a ve Şekil 55b'de sırasıyla diad 3 ve diad 4 bileşikleri için verilen absorpsiyon spektrumları, bu yapıları oluşturan BODIPY ve porfirin alt birimlerinin absorpsiyon maksimumlarını içeren sürekli spektrumlardır.



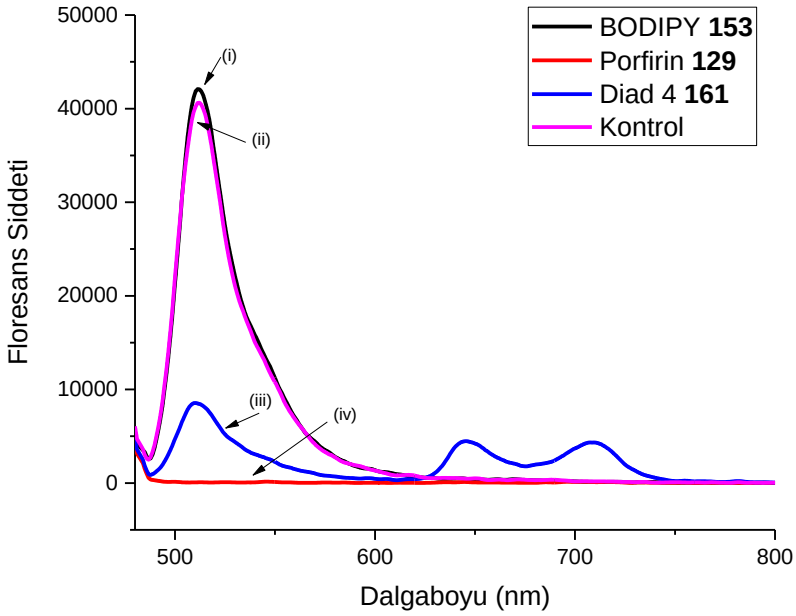
Şekil 55. a) Diad 3 **160**, porfirin **145** ve BODIPY bileşiği **153**'e **b**) Diad 4 **161**, porfirin **129** ve BODIPY bileşiği **153**'e ait absorpsiyon spektrumları (1.0 μM) (Çözücü: Kloroform)

Şekil 56 ve Şekil 57'de sırasıyla **160** no.lu diad 3 ve **161** no.lu diad 4 sistemleri ile bu sistemlerin alt birimleri olan porfirin ve BODIPY bileşiklerinin aynı derişime sahip örneklerinin (0.4 μM) 470 nm'deki uyarılmalarına ait emisyon spektrumları verilmiştir. 470 nm'de uyarılan **160** no.lu diad 3 bileşiği 512, 649 ve 712 nm'de, **161** no.lu diad 4 bileşiği 510, 646 ve 707 nm'de emisyon yapmıştır. Diad yapılarında görülen 510 ve 512 nm'deki emisyon bantları BODIPY kromoforu, 646, 649, 707 ve 712 nm'deki emisyon bantları ise yapılardaki porfirin kromoforu kaynaklıdır. Diad 3 ve diad 4'ün BODIPY **153** ile aynı derişimde ölçülen floresans emisyon spektrumları karşılaştırıldığında diad 3 ve diad 4'te ölçülen BODIPY kaynaklı ≈510 nm'deki emisyon şiddetlerinin serbest BODIPY **153**'ün emisyon şiddetine göre %80 oranında azaldığı görülmüştür (Şekil 56, Şekil 57).

Bu deneysel veriler diad 3 ve diad 4 sistemlerindeki BODIPY kromoforundan porfirin kromoforuna molekül içi fotoindüklenmiş enerji transferi olduğunu göstermektedir.



Şekil 56. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **145** karışımı, (iii) Diad 3 ve (iv) porfirin **145** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)

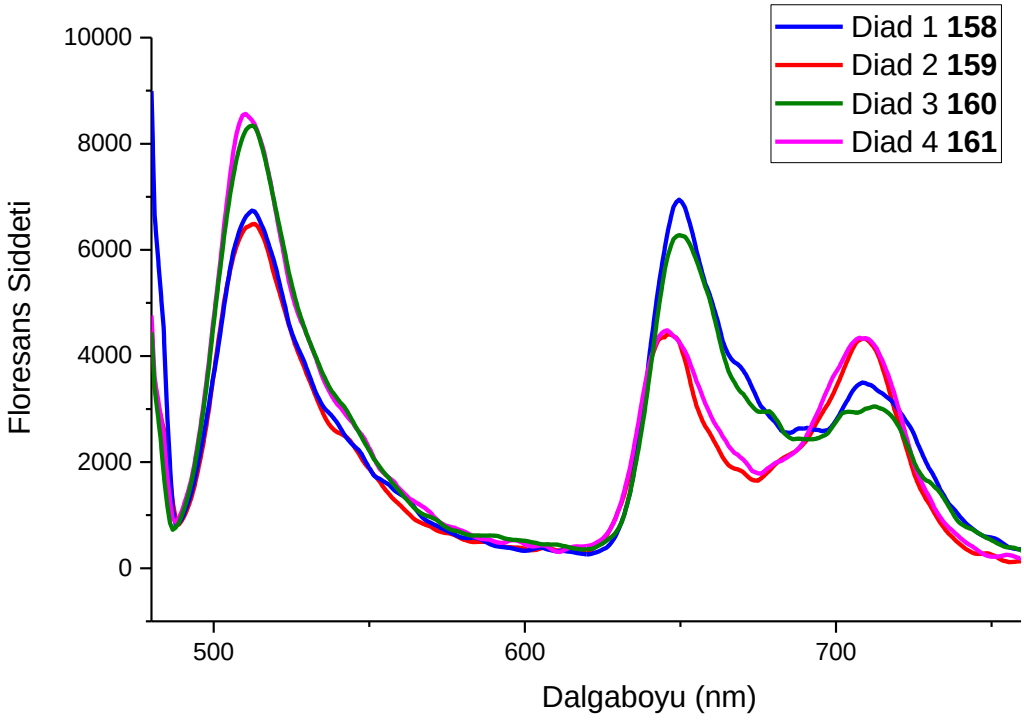


Şekil 57. (i) BODIPY **153**, (ii) Eşit derişimdeki BODIPY **153** ve porfirin **129** karışımı, (iii) Diad 4 ve (iv) porfirin **129** bileşiklerine ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)

Bu çalışmada bağlayıcı molekül uzunluğu ve *mezo*-substitüyent değişimlerinin molekül içi enerji aktarımına olan etkisi incelendi. Daha önce yapılan çalışmalarda *mezo*-substitüyentlerin emisyon bant şiddetlerinde değişikliğe sebep olduğu bildirilmiştir [111, 112]. Bir moleküle ait emisyon şiddeti o molekülün molar absorpsiyon katsayısı ile doğru orantılıdır. Diad 1-4 yapılarındaki porfirin kromoforlarının serbest hallerinde absorpsiyon katsayıları **145** no.lu triflorometilfenil substitüye porfirin için 645.0 nm'de ε= 3.176 ve **129** no.lu pentaflorofenil substitüye porfirin için 639.0 nm'de ε= 3.097'dir. Porfirin kromoforlarının *mezo*-substitüyent değişimi Q-bantlarına ait emisyon dalga boylarını değiştirmedi ancak emisyon şiddetlerinde farklılık görüldü. Triflorometilfenil substitüyenti içeren diad 1 ve diad 3 yapılarının 647.0 nm'deki emisyon şiddeti pentaflorofenil substitüyenti içeren diad 2 ve diad 4 yapılarının 640.0'deki emisyon şiddetinden daha fazladır. Bu sonuç CF_3 substitüyenti içeren diad sistemlerinin daha çok ışın yayma özelliği olduğunu göstermektedir.

Dört karbon zincirli bağlayıcı molekülün bulunduğu diad 1 ve diad 2 yapılarında sırasıyla %83 ve %84, altı karbon zincirli bağlayıcı molekülün bulunduğu diad 3 ve diad 4 yapılarında sırasıyla %80 ve %80 oranlarında BODIPY kromoforundan porfirin kromoforuna enerji aktarımı olduğu belirlendi. Bu durum kromoforlar arasındaki karbon zincirinin uzamasıyla BODIPY kromoforundan olan enerji aktarımının kısmi olarak azaldığını göstermiştir. Şekil 58'de verilen **158**-**161** no.lu diad 1-4 yapılarına ait emisyon spektrumu, yapılardaki bağlayıcı molekül uzunluğunun enerji aktarımı üzerine olan etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

Sentezlenen diad 1-4 sistemleri seçimli olarak λ_{uyr}: 470 nm'de BODIPY kromoforu üzerinden uyarıldığında enerjilerini molekül içi enerji transferi ile porfirin kromoforuna aktaran yapılardır.

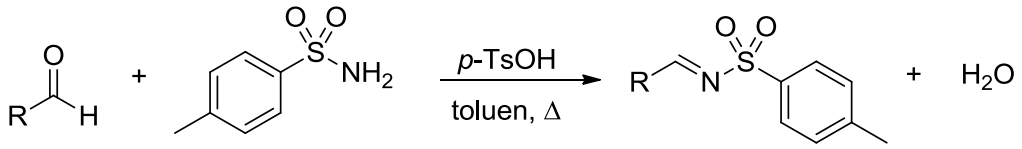


Şekil 58. Diad 1-4'e ait emisyon spektrumları (0.4 μM) (Çözücü: Kloroform) (λ_{uyr}: 470 nm, slit genişlikleri 10nm/10nm)

6. SONUÇ

Literatürde A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin sentezi aldehitler kullanılarak yapılmıştır. Bu tez çalışmasında ise A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin sentezi için *N*-tosilimin bileşikleri ve oligopirolik çıkış bileşiği olarak hekzafirin bileşiklerinin oluşumunu sağlayan **6d** no.lu *mezo*-pentaflorofenil tripiran bileşiği seçildi. *mezo*-Konumlarında yer alan substitüyentlerdeki değişimin ürün oluşumu üzerine olan etkisinin incelenmesi için tripiran **6d**'den farklı olarak **122** no.lu *mezo*-(4-triflorometil)fenil tripiran yapısı da A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin sentezi çalışmalarında kullanıldı. Bu amaçla, yapılan çalışmalarda ilk olarak tosilimin (Şema 47) ve tripiran (Şema 48) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi.

77, **109**-**121** no.lu *N*-tosilimin bileşikleri aldehitlerin *p*-toluensülfonamit ile olan tepkimelerinden %23-78 verim aralığında sentezlendi (Şema 47).

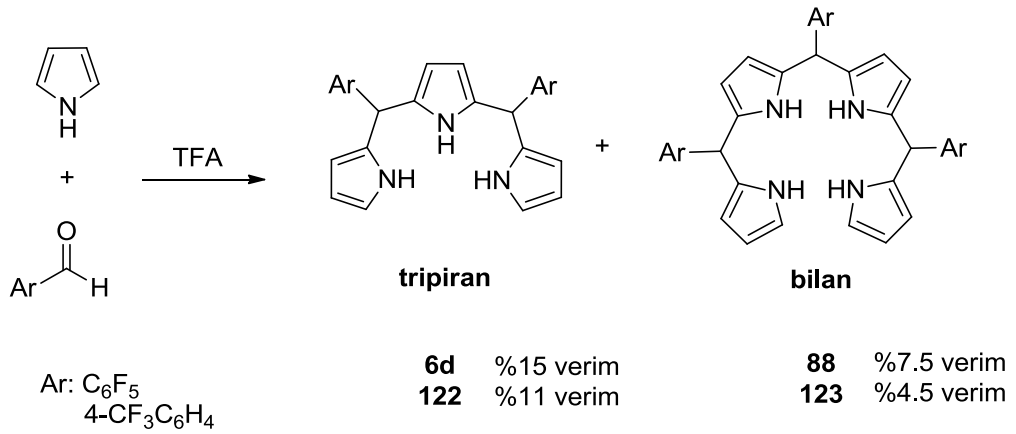


p-toluensülfonamit **77, 109-121**

	% Verim		% Verim
R= (**109**) C_6H_5	70	(**116**) 4-OHC_6H_4	78
(**110**) 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$	77	(**117**) 4-$OCH_3C_6H_4$	78
(**111**) 2,6-$Cl_2C_6H_3$	30	(**118**) 2-tiyofenil	63
(**112**) 4-FC_6H_4	75	(**119**) 2-furanil	51
(**113**) 4-ClC_6H_4	53	(**120**) 3-indolil	55
(**114**) 4-BrC_6H_4	60	(**121**) 2-pirolil	50
(**115**) 4-$CF_3C_6H_4$	25	(**77**) C_6F_5	23

Şema 47. Tosilimin bileşiklerinin sentezi

6d ve **122** no.lu tripiran bileşikleri pentaflorobenzaldehit ya da (4-triflorometil)benzaldehit'in pirol ile olan tepkimelerinden sırasıyla %15 ve %11 verimle sentezlendi. Bu tepkimelerden bilan bileşikleri **88** ve **123** sırasıyla %7.5 ve %4.5 verimle izole edildi (Şema 48).

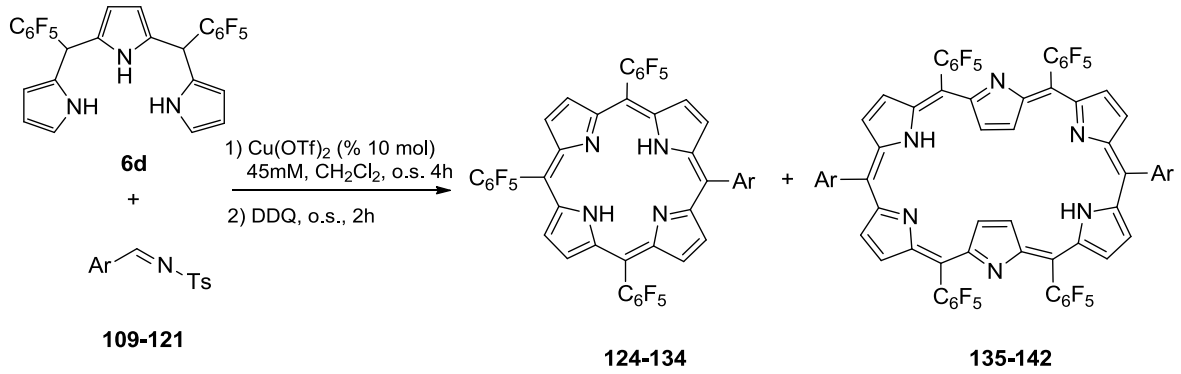


Şema 48. Tripiran bileşiklerinin sentezi

mezo-Pentaflorofenil tripiran **6d** ve *N*-tosilimin'ler **109**-**121**'in tepkimelerinden **124**-**134** no.lu A_3B porfirin (%10-22 verim) ve **135**-**142** no.lu A_4B_2 hekzafirin (%14-20 verim) bileşikleri elde edildi. Hacimli mesitil, mono- veya di- F, Cl, Br, CF_3 substitüye fenil, tiyofenil ya da substitüye olmamış fenil gruplarının bulunduğu tosilimin bileşikleri kullanıldığında ana ürün olarak A_4B_2 hekzafirin, yan ürün olarak A_3B porfirin bileşikleri oluştu. OCH_3 substitüye fenil, furil ya da indolil gruplarının bulunduğu tosilimin bileşikleri kullanıldığında sadece A_3B porfirin bileşikleri elde edildi (Şema 49).

mezo-(4-Triflorometil)fenil tripiran **122** ile *N*-tosilimin'ler **77**, **111**, **112**, **114**, **116**, ve **117**'nin tepkimelerinden ana ürün olarak **143**-**148** no.lu A_3B porfirin ve yan ürün olarak **149** no.lu A_2B_2 porfirin bileşikleri %10-28 verim aralığında elde edildi (Şema 50). Tripiran **122**'nin tepkimelerinden hedef A_4B_2 hekzafirin bileşikleri oluşmadı.

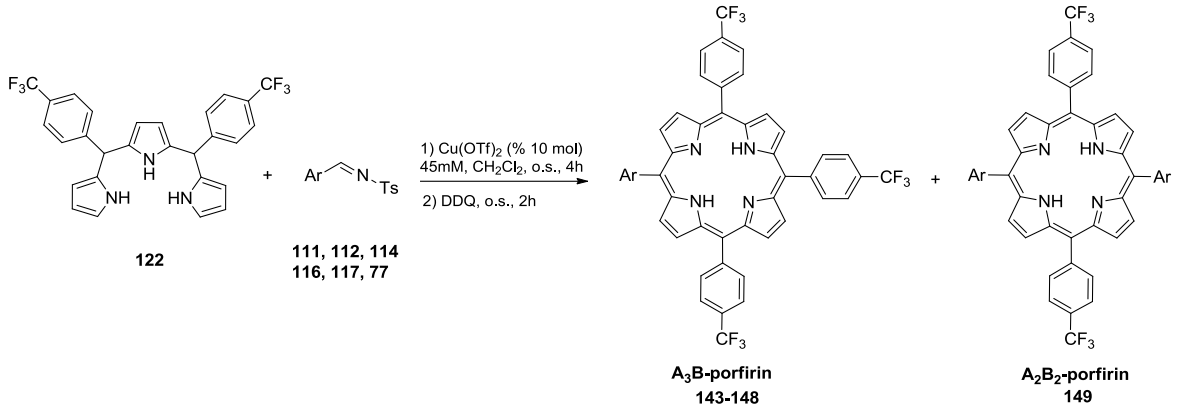
Bu sonuçlar *mezo*-pentaflorofenil tripiran **6d**'nin kararlı A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin oluşumunu sağladığını ve *mezo*-(4-triflorometil)fenil tripiran **122**'nin A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin oluşumunu sağlamadığını göstermektedir. Ancak, *mezo*-(4-triflorometil)fenil tripiran **122**'nin A_3B porfirinlerin eldesi için uygun bir çıkış maddesi olduğunu gösterdi.



	A_3B Porfirin	%Verim
C_6H_5	**124**	13
$2,4,6(CH_3)_3C_6H_2$	**125**	16
$2,6\text{-}Cl_2\text{-}C_6H_3$	**126**	12
$4\text{-}FC_6H_4$	**127**	17
$4\text{-}ClC_6H_4$	**128**	10
$4\text{-}BrC_6H_4$	**129**	15
$4\text{-}CF_3C_6H_4$	**130**	14
$4\text{-}OCH_3C_6H_4$	**131**	22
2-Tiyenil	**132**	10
2-Furil	**133**	17
3-Indolil	**134**	22

	A_4B_2 Hekzafirin	%Verim
C_6H_5	**135**	14
$2,4,6(CH_3)_3C_6H_2$	**136**	17
$2,6\text{-}Cl_2\text{-}C_6H_3$	**137**	16
$4\text{-}FC_6H_4$	**138**	18
$4\text{-}ClC_6H_4$	**139**	14
$4\text{-}BrC_6H_4$	**140**	20
$4\text{-}CF_3C_6H_4$	**141**	20
2-Tiyenil	**142**	17

Şema 49. Tripiran **6d** ve tosiliminlerin tepkimesinden A_3B porfirin ve A_4B_2 hekzafirin bileşiklerinin sentezi

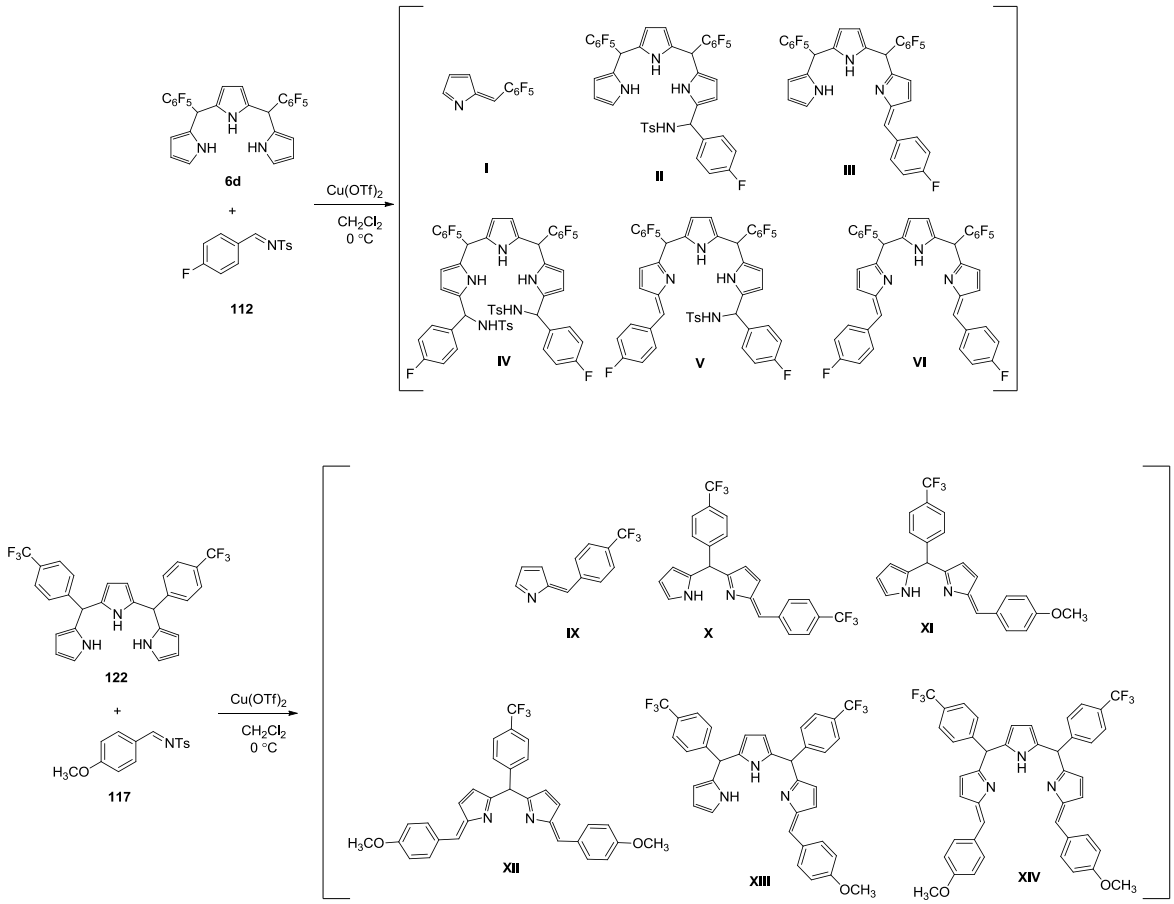


	A_3B Porfirin	%Verim
$2,6\text{-}Cl_2\text{-}C_6H_3$	**143**	13
$4\text{-}FC_6H_4$	**144**	28
$4\text{-}BrC_6H_4$	**145**	15
$4\text{-}OHC_6H_4$	**146**	12
$4\text{-}OCH_3C_6H_4$	**147**	21
C_6F_5	**148**	12

	A_2B_2 Prfirin	%Verim
$4\text{-}OCH_3C_6H_4$	**149**	10

Şema 50. Tripiran **122** ve tosiliminlerin tepkimesinden A_3B- ve A_2B_2-porfirin sentezi

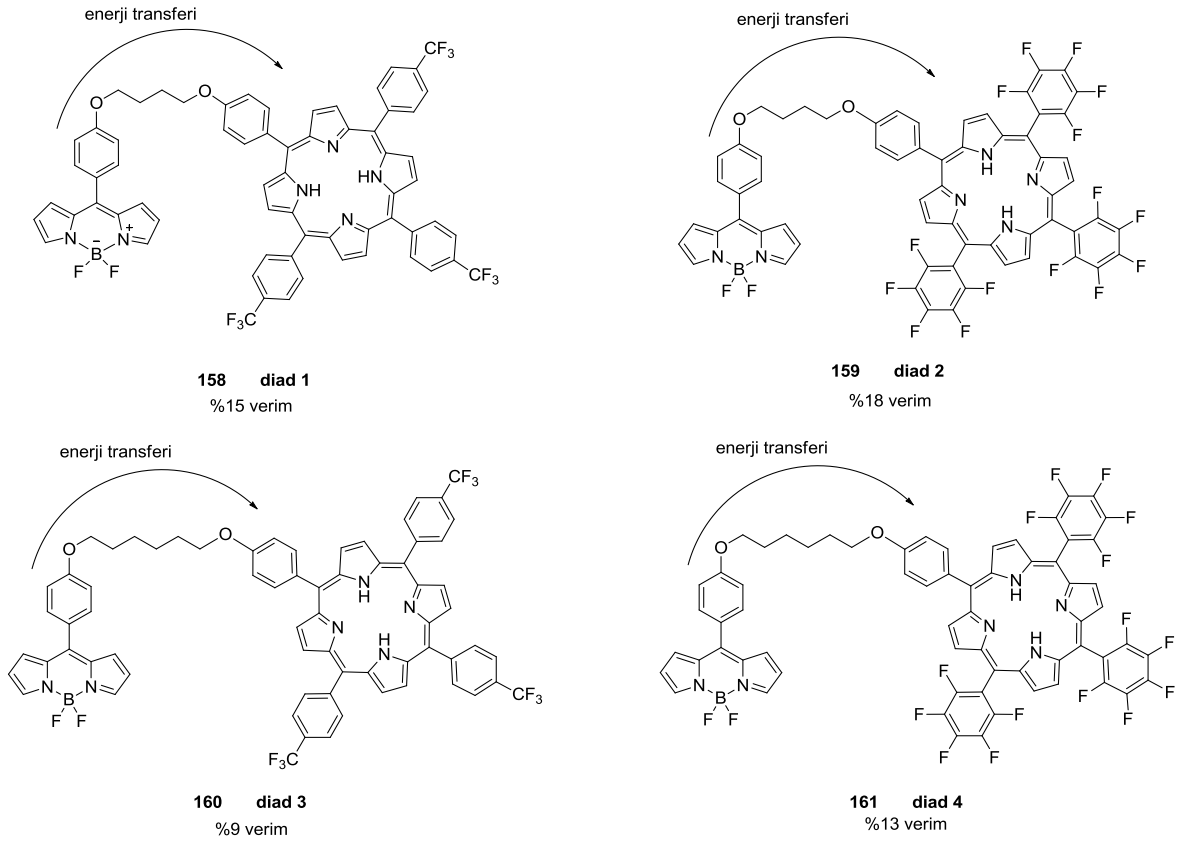
Sentezlenen A_4B_2 hekzafirin ve A_3B porfirin bileşiklerinin oluşum mekanizması zamana bağlı kütle spektroskopik analiz çalışmaları yapılarak araştırıldı. Ana ürünleri **138** no.lu A_4B_2 hekzafirin olan tripiran **6d** ve tosilimin **112**'nin tepkimesi ile **147** no.lu A_3B porfirin olan tripiran **122** ve tosilimin **117**'nin tepkimelerinin LCMS (ESI) TOF analizleri yapıldı. Elde edilen kütle analiz spektrumlarına göre 0 °C'deki tripiran ve tosilimin bileşiklerinin katılma tepkimesinin ilk dakikalarında **I**-**VI** ve **IX**-**XIV** no.lu azafulven ve sülfonamit uç gruplarına sahip ara yapıların oluştuğu belirlendi (Şema 51).



Şema 51. Tepkime ortamında gözlenen ara yapılar.

A_4B_2 hekzafirinlerin tepkime ortamında oluştuğu belirenen sülfonamit ya da azafulven uç gruplarına sahip tripirolik yapıların kondenzasyon tepkimeleriyle oluştuğu, A_3B porfirinlerin ise tripirolik azafulven yapılarının kondenzasyonuyla oluşabileceği gösterildi.

Çalışmanın son bölümünde, BODIPY-porfirin temelli **158**-**161** no.lu diad 1-4 yapıları **156** ve **157** no.lu BODIPY-aldehit ile **88** ve **123** no.lu bilan bileşiklerinin tepkimesinden %9-18 verim aralığında sentezlendi. Diad 1-4 yapılarının spektroskopik analiz sonuçları, bu bileşiklerin içerdikleri BODIPY kromoforunun porfirin kromoforuna molekül içi fotoindüklenmiş enerji transferi yaptığını gösterdi (Şekil 59).



Şekil 59. Diad 1-4 yapıları ve molekül içi enerji aktarımı

Şekil 59'da verilen diad 1-4 sistemleri enerji ve elektron transferi yapabilen triad sistemlerinin oluşturulmasında kullanılabilecek özellikte olan yapı birimleridir.

7. KAYNAKLAR

[1] W. W. Wilkerson, R. A. Copeland, M. Covington, J. M. Trzaskos, Antiinflammatory 4,5-Diarylpyrroles. 2. Activity as a Function of Cyclooxygenase-2 Inhibition, *Journal of Medicinal Chemistry*, 38, 3895 – 3901, **1995**.

[2] H. Lee, J. Lee, S. Lee, Y. Shin, W. Jung, J.-H. Kim, K. Park, K. Kim, H. S. Cho, S. Ro, S. Lee, S. Jeong, T. Choi, H.-H. Chung, J. S. Koh, A Novel Class of Highly Potent, Selective, and Non-Peptidic Inhibitor of Ras Farnesyltransferase (FTase), *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11, 3069 – 3072, **2001**.

[3] V. M. Sonje, L. Kumar, C. L. Meena, G. Kohli, V. Puri, R. Jain, A. K. Bansal, H. G. Brittain, Chapter 1: Atorvastatin Calcium, *Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology, Volume 35*, (Edt. H. G. Brittain), Oxford Academic, 1 – 70, **2010**.

[4] D. D. Ateh, H. A. Navsaria, P. Vadgama, Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues, *Journal of the Royal Society*, 3, 741 – 752, **2006**.

[5] N. Jadvah, M. B. Jensen, V. Gelling, Tungstate and vanadate-doped polypyrrole/aluminum flake composite coatings for the corrosion protection of aluminum 2024-T3, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 259 – 276, **2015**.

[6] N. Jadvah, V. Gelling, Titanium dioxide/conducting polymers composite pigments for corrosion protection of cold rolled steel, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 137 – 152, **2015**.

[7] J. P. Collman, L. Fu, Synthetic Models for Hemoglobin and Myoglobin, *Accounts of Chemical Research*, 32, 455 – 463, **1999**.

[8] R. C. Dougherty, H. H. Strain, W. A. Svec, R. A. Uphaus, J. J. Katz, The Structure, Properties, and Distribution of Chlorophyll c, *Journal of the American Chemical Society*, 92, 2826 – 2833, **1970**.

[9] A. Fürstner, Chemistry and Biology of Roseophilin and the Prodigiosin Alkaloids: A Survey of the Last 2500 Years, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 3582 – 3603, **2003**.

[10] H. Rapoport, N. Castagnoli, 2,2'-Bipyrrole, *Journal of the American Chemical Society*, 84, 2178 – 2181, **1962**.

[11] J.-W. Ka, C.-H. Lee, Optimizing the synthesis of 5,10-disubstituted tripyrromethanes, *Tetrahedron Letters*, 41, 4609 – 4613, **2000**.

[12] P.-Y. Heo, C.-H. Lee, Facile Syntheses of Modified Tripyrranes and Their Application to the Syntheses of Regioisomerically Pure Porphyrin Derivatives, *Bulletin of Korean Chemistry Society*, 17, 515 – 520, **1996**.

[13] P. D. Rao, B. J. Litter, G. R. Geier, J. S. Lindsey, Efficient Synthesis of Monoacyl Dipyrromethanes and Their Use in the Preparation of Sterically Unhindered *trans*-Porphyrins, *The Journal of Organic Chemistry*, 65, 1084 – 1092, **2000**.

[14] P. D. Rao, S. D., B. J. Littler, J.S. Lindsey, Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituents, *The Journal of Organic Chemistry*, 65, 7323 – 7344, **2000**.

[15] J.-P. Strachan, D. F. O'Shea, T. Balasubramanian, J. S. Lindsey, *The Journal of Organic Chemistry*, 65, 3160 – 3172, **2000**.

[16] T. Koide, G. Kashiwazaki, M. Suzuki, K. Furukawa, M.-C. Yoon, S. Cho, D. Kim, A. Osuka, A Stable Radical Species from Facile Oxygenation of meso-Free 5,10,20,25-Tetrakis(pentafluorophenyl)-Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1), *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9661 – 9665, **2008**.

[17] S. Shimizu, N. Aratani, A. Osuka, *meso*-Trifluoromethyl-Substituted Expanded Porphyrins, *Chemistry A European Journal*, 12, 4909 – 4918, **2006**.

[18] Z.-Y. Yang, T.-L. Liu, Y. Zheng, S. Li, J.-A. Ma, Asymmetric Enynylation of N-Sulfonyl Aldimines Catalyzed by Zn-BINOL Complexes, *European Journal of Organic Chemistry*, 18, 3905 – 3912, **2015**.

[19] R. Hyakutake, N. Gondo, Y. Ueda, T. Yoshimura, T. Furuta, T. Kawabata, Catalyst-controlled regiodivergent vinylogous aza-Morita–Baylis–Hillman reactions, *Tetrahedron Letters*, 57, 1321 – 1324, **2016**.

[20] G. Aydin, B. Temelli, C. Unaleroglu, Selective Synthesis of Tripyrranes, Tetrapyrranes, and Corroles, *European Journal of Organic Chemistry*, 34, 7583 – 7593, **2015**.

[21] J. Kraïem, D. Ghedira, T. Ollevier, Hydrogen peroxide/dimethyl carbonate: a green system for epoxidation of N-alkylimines and N-sulfonylimines. One-pot synthesis of N-alkyloxaziridines from N-alkylamines and (hetero)aromatic aldehydes, *Green Chemistry*, 18, 4859 – 4864, **2016**.

[22] D. L. Boger, W. L. Corbett, T. T. Curran, A. M. Kasper, Inverse Electron Demand Diels-Alder Reactions of N-Sulfonyl α,β-Unsaturated Imines: A General Approach to Implementation of the 4π Participation of 1-Aza-1,3-butadienes in Diels-Alder Reactions, *Journal of the American Chemical Society*, 113, 1713 – 1729, **1991**.

[23] D. M. Tschaen, E. Turos, S. M. Weinreb, Stereochemical Studies of Thermal Intermolecular and Intramolecular *N*-Sulfonylimine Ene Reactions, *The Journal of Organic Chemistry*, 49, 5058 – 5064, **1984**.

[24] D. L. Boger, W. L. Corbett, 4π Participation of 1-Aza-1,3-butadienes in [4 + 2] Cycloaddition Reactions: Intramolecular Diels-Alder Reactions of α,β-Unsaturated N-Sulfonylimines, *The Journal of Organic Chemistry*, 58, 2068 – 2074, **1993**.

[25] N. Murugesan, Z. Gu, S. Spergel, M. Young, P. Chen, A. Mathur, L. Leith, M. Hermsmeier, E. C.-K. Liu, R. Zhang, E. Bird, T. Waldron, A. Marino, B. Koplowitz, W. G. Humphreys, S. Chong, R. A. Morrison, M. L. Webb, S. Moreland, N. Trippodo, J. C. Barrish, Biphenylsulfonamide Endothelin Receptor Antagonists. 4. Discovery of *N*-[[2'-[[(4,5-Dimethyl-3-isoxazolyl)amino]sulfonyl]-4-(2-oxazolyl)[1,1'-biphenyl]-2-yl]methyl]-

N,3,3-trimethylbutanamide (BMS-207940), A Highly Potent and Orally Active ETA Selective Antagonist, *Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 125 – 137, **2003**.

[26] N. Murugesan, Z. Gu, P. D. Stein, S. Bisaha, S. Spergel, R. Girotra, V. G. Lee, J. Lloyd, R. N. Misra, J. Schmidt, A. Mathur, L. Stratton, Y. F. Kelly, E. Bird, T. Waldron, E. C.-K. Liu, R. Zhang, H. Lee, R. Serafino, B. Abboa-Offei, P. Mathers, M. Giancarli, A. A. Seymour, M. L. Webb, S. Moreland, J. C. Barrish, J. T. Hunt, Biphenylsulfonamide Endothelin Antagonists: Structure-Activity Relationships of a Series of Mono- and Disubstituted Analogues and Pharmacology of the Orally Active Endothelin Antagonist 2'-Amino-*N*-(3,4-dimethyl-5-isoxazolyl)-4'-(2-methylpropyl)[1,1'-biphenyl]-2-sulfonamide (BMS-187308), *Journal of Medicinal Chemistry*, 41, 5198 – 5218, **1998**.

[27] J. H. Wynne, S. E. Price, J. R. Rorer, W. M. Stalick, Synthesis of Novel Functionalized *N*-Tosylaldimines, *Synthetic Communications*, 33, 341 – 352, **2003**.

[28] B. M. Trost, C. Marrs, A Convenient Synthesis of N-Tosylimines, *The Journal of Organic Chemistry*, 56, 6488 – 6470, **1991**.

[29] S. Morales, F. G. Guijarro, J. L. G. Ruano, M. B. Cid, A General Aminocatalytic Method for the Synthesis of Aldimines, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 1082 – 1089, **2014**.

[30] B. Temelli, C. Unaleroglu, Regioselective addition of pyrrole to *N*-tosyl imines in the presence of $Cu(OTf)_2$, *Tetrahedron Letters*, 46, 7941 – 7943, **2005**.

[31] G. P. Moss, Nomenclature of tetrapyrroles: Recommendations 1986, *European Journal of Biochemistry*, 178, 277 – 328, **1988**.

[32] R. Bonnett, F. Czechowski, Metalloporphyrins in coal. 1. Gallium porphyrins in bituminous coals, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 0, 125 – 131, **1984**.

[33] G. W. Hodgson, Cosmochemical Evolution of Large Organic Molecules: Illustrative Laboratory Simulations for Porphyrins, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 194, 86 – 97, **1972**.

[34] P. Rothemund, Formation of Porphyrins from Pyrrole and Aldehydes, *Journal of the American Chemical Society*, 57, 2010 – 2011, **1935**.

[35] A. D. Adler, F. R. Lomgo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphin, *The Journal of Organic Chemistry*, 32, 476 – 476, **1967**.

[36] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, Rothemund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions, *The Journal of Organic Chemistry*, 52, 827 – 836, **1987**.

[37] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, Pyrromethanes and Porphyrins Therefrom, *Journal of the American Chemical Society*, 82, 4384 – 4389, **1960**.

[38] E. J. Tarlton, S. F. MacDonald, E. Baltazzi, Uroporphyrin 3, *Journal of the American Chemical Society*, 82, 4389 – 4395, **1960**.

[39] D. K. Dogutan, S. H. H. Zaidi, P. Thamyongkit, J. S. Lindsey, New Route to ABCD-Porphyrins via Bilanes, *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 7701 – 7714, **2007**.

[40] A. Nowak-Krol, R. Plamont, G. Canard, J. A. Edzang, D. T. Gryko, T. S. Balaban, An Efficient Synthesis of Porphyrins with Different meso Substituents that Avoids Scrambling in Aqueous Media, *Chemistry A European Journal*, 21, 1488 – 1498, **2015**.

[41] Y. Matano, Synthesis of Aza⁻, Oxa⁻, and Thiaporphyrins and Related Compounds, *Chemical Reviews*, 117, 3138 – 3191, **2017**.

[42] C.-H. Lee, J.-Y. Park, H.-J. Kim, Studies of Porphyrin Synthesis through 3+1 Condensation, *Bulletin of Korean Chemical Society*, 21, 97 – 100, **2000**.

[43] A. Stinivasan, B. Slidevi, M. V. R. Ready, S. J. Namyanan, T. K. Chandrashekar, Improved Synthesis of Meso substituted 21-Oxa and 21-Thia Tetra Phenyl Porphyrins, *Tetrahedron Letters*, 38, 4149 – 4152, **1997**.

[44] I. Gupta, M. Ravikanth, Recent developments in heteroporphyrins and their analogues, *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 468 – 518, **2006**.

[45] I. Gupta, N. Agarwal, M. Ravikanth, Novel and Rapid Synthetic Routes to A_3B- and AB_3-Type 21-Thiaporphyrins and Their Use in the Construction of Unsymmetrical Covalent and Non-Covalent Porphyrin Arrays, *European Journal of Organic Chemistry*, 2004, 1693 – 1697, **2004**.

[46] M. Abe, D. G. Hilmey, C. E. Stilts, D. K. Sukumaran, M. R. Detty, 21-Telluraporphyrins. 1. Impact of 21,23-Heteroatom Interactions on Electrochemical Redox Potentials, ^{125}Te NMR Spectra, and Absorption Spectra, *Organometallics*, 21, 2986 – 2992, **2002**.

[47] M. O. Senge, Nucleophilic Substitution as a Tool for the Synthesis of Unsymmetrical Porphyrins, *Accounts of Chemical Research*, 38, 733 – 743, **2005**.

[48] T. D. Lash, Oxybenziporphyrin, a Fully Aromatic Semiquinone Porphyrin Analog with Pathways for 18π-Electron Delocalization, *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 2533 – 2535, **1995**.

[49] H. J. Callot, T. Tschamber, E. Schaeffer, New Tetrapyrrolic Macrocycles. 18 and 20π Electrons Homoporphyrins and Related Compounds, *Tetrahedron Letters*, 33, 2919 – 2922, **1975**.

[50] R. A. Berger, E. LeGoff, The Synthesis of a 22p-Electron Tetrapyrrolic Macrocycle, [1,3,1,3] Platyrin, *Tetrahedron Letters*, 44, 4225 – 4228, **1978**.

[51] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, Sulphur Extrusion Reactions Applied to the Synthesis of Corroles and Related Systems, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 0, 1124 – 1135, **1972**.

[52] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, The Synthesis of 22π-Electron Macrocycles. Sapphyrins and Related Compounds, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 0, 2111 – 2116, **1972**.

[53] V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, Sapphyrins: Novel Aromatic Pentapyrrolic Macrocycles, *Journal of the American Chemical Society*, 105, 6429 – 6436, **1983**.

[54] J. L. Sessler, D. Seidel, Synthetic Expanded Porphyrin Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 5134 – 5175, **2003**.

[55] M. G. P. M. S. Neves, R. M. Martins, A. C. Tomé, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, V. Félix, M. G. B. Drew, J. A. S. Cavaleiro, *meso*-Substituted expanded porphyrins: new and stable hexaphyrins, *Chemical Communications*, 4, 385 – 386, **1999**.

[56] M. Alonso, P. Geerlings, F. de Proft, Viability of Möbius Topologies in [26]- and [28]Hexaphyrins, *Chemistry A European Journal*, 18, 10916 – 10928, **2012**.

[57] Y.-S. Xie, K. Yamaguchi, M. Toganoh, H. Uno, M. Suzuki, S. Mori, S. Saito, A. Osuka, H. Furuta, Triply N-Confused Hexaphyrins: Near-Infrared Luminescent Dyes with a Triangular Shape, *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 5496 – 5499, **2009**.

[58] J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, meso-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins, *Journal of the American Chemical Society*, 123, 7190 – 7191, **2001**.

[59] M. Suzuki, A. Osuka, Improved Synthesis of meso-Aryl-Substituted [26]Hexaphyrins, *Organic Letters*, 5, 3943 – 3946, **2003**.

[60] Y. Kamimura, S. Shimizu, A. Osuka, [40]Nonaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.1) and Its Heterometallic Complexes with Palladium–Carbon Bonds, *Chemistry A European Journal*, 13, 1620 – 1628, **2007**.

[61] S. Cinar, B. Temelli, C. Unaleroglu, A new reagent for the synthesis of [26]hexaphyrin: N-sulfonyl aldimine, *Tetrahedron Letters*, 55, 544 – 547, **2014**.

[62] S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekar, A. Vij, R. Roy, Sapphyrin Supramolecules through C – H …S and C – H …Se Hydrogen Bonds-First Structural Characterization of meso-Arylsapphyrins Bearing Heteroatoms, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 3394 – 3397, **1998**.

[63] A. Srinivasan, S. K. Pushpan, M. Ravikumar, T. K. Chandrashekar, R. Roy, Novel Heteroatom Containing Rubyrins, *Tetrahedron*, 55, 6671 – 6680, **1999**.

[64] S. Saito, A. Osuka, *N*-Fusion Reaction Sequence of Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1): Singly, Doubly, and Quadruply N-Fused Heptaphyrins, *Chemistry A European Journal*, 12, 9095 – 9102, **2006**.

[65] H. Mori, N. Aratani, A. Osuka, Synthesis of A_2B_6-Type [36]Octaphyrins: Copper(II)-Metalation-Induced Fragmentation Reactions to Porphyrins and *N*-Fusion Reactions of meso-(3-Thienyl) Substituents, *Chemistry An Asian Journal*, 7,1340 – 1346, **2012**.

[66] M. Rojkiewicz, P. Kus, P. Kozub, M. Kempa, The synthesis of new potential photosensitizers [1]. Part 2. Tetrakis-(hydroxyphenyl)porphyrins with long alkyl chain in the molecule, *Dyes and Pigments*, 99, 627 – 635, **2013**.

[67] C. Comuzzi, S. Cogoi, M. Overhand, G. A. Van der Marel, H. S. Overkleeft, L. E. Xodo, Synthesis and Biological Evaluation of New Pentaphyrin Macrocycles for Photodynamic Therapy, *Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 196 – 204, **2006**.

[68] J. Kou, D. Dou, L. Yang, Porphyrin photosensitizers in photodynamic therapy and its applications, *Oncotarget*, 8, 81591 – 81603, **2017**.

[69] S. W. Young, F. Qing, A. Harriman, J. L. Sessler, W. C. Dow, T. D. Mody, G. W. Hemmi, Y. Hao, R. A. Miller, Gadolinium(III) texaphyrin: A tumor selective radiation sensitizer that is detectable by MRI, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 93, 6610 – 6615, **1996**.

[70] J. L. Sessler, J. M. Davis, V. Král, T. Kimbrough, V. Lynch, Water soluble sapphyrins: potential fluorescent phosphate anion sensors, *Organic and Biomolecular Chemistry*, 1, 4113 – 4123, **2003**.

[71] Y. Ding, W.-H. Zhu, Y. Xie, Development of Ion Chemosensors Based on Porphyrin Analogues, *Chemical Reviews*, 117, 2203 – 2256, **2017**.

[72] G. Hailu, G. Tessema, B. D. Ngom, N. Manyala, M. Maaza, Nonlinear optical absorption properties of porphyrins confined in Nafion membrane, *Applied Physics A Material Science and Processings*, 96, 685 – 689, **2009**.

[73] N. Mongwaketsi, S. Khamlich, M. Pranaitis, B. Sahraoui, F. Khammar, G. Garab, R. Sparrow, M. Maaza, Physical origin of third order non-linear optical response of porphyrin nanorods, *Materials Chemistry and Physics*, 134, 646 – 650, **2012**.

[74] M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos, E. M. Ni Mhuircheartaigh, Nonlinear Optical Properties of Porphyrins, *Advanced Materials*, 19, 2737 – 2774, **2007**.

[75] M. A. Schiavon, Y. Iamamoto, O. R. Nascimento, M. das Dores Assis, Catalytic activity of nitro- and carboxy-substituted iron porphyrins in hydrocarbon oxidation Homogeneous solution and supported systems, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 174, 213 – 222, **2001**.

[76] T. Nakazono, A. R. Parent, K. Sakai, Cobalt porphyrins as homogeneous catalysts for water oxidation, *Chemical Communications*, 49, 6325 – 6327, **2013**.

[77] G. L. Elizarova, L. G. Matvienko, N. V. Lozhkina, V. E. Maizlish, V. N. Parmon, Homogeneous Catalysts For Dioxygen Evolution From Water. Oxidation Of Water By Trisbipyridylruthenium(III) In The Presence Of

Metallophthalocyanines, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 16, 285 – 288, **1981**.

[78] C.-T. Sah, *Fundamentals of Solid-State Electronics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **1991**.

[79] P. Hersch, K. Zweibel, *Basic Photovoltaic Principles and Methods*, U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, **1982**.

[80] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc., (Edt. . Luque, S. Hegedus), **2011**.

[81] C.-P. Hsieh, H.-P. Lu, C.-L. Chiu, C.-W. Lee, S.-H. Chuang, C.-L. Mai, W.-N. Yen, S.-J. Hsu, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, Synthesis and characterization of porphyrin sensitizers with various electron-donating substituents for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 1127 – 1134, **2010**.

[82] J.-Y. Liu, M. E. El-Khouly, S. Fukuzumi, D. K. P. Ng, Mimicking Photosynthetic Antenna-Reaction-Center Complexes with a (Boron Dipyrromethene)$_3$–Porphyrin–C_{60} Pentad, *Chemistry A European Journal*, 17, 1605 – 1613, **2011**.

[83] J. A. B. Ferreira, V. V. Serra, A. Sanchez-Coronilla, S. M. G. Pires, M. A. F. Faustino, A. M. S. Silva, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, S. M. B. Costa, The Near-Mid-IR HOMO–LUMO gap in amide linked porphyrin–rhodamine dyads, *Chemical Communications*, 49, 8809 – 8811, **2013**.

[84] J. Warnan, F. Buchet, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, Panchromatic Trichromophoric Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells Using Antenna Effect, *Organic Letters*, 13, 3944 – 3947, **2011**.

[85] C.-H. Wu, T.-Y. Pan, S.-H. Hong, C.-L. Wang, H.-H. Kuo, Y.-Y. Chu, E. W.-G. Diau, C.-Y. Lin, A fluorene-modified porphyrin for efficient dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications*, 48, 4329 – 4331, **2012**.

[86] C.-L. Mai, W.-K. Huang, H.-P. Lu, C.-W. Lee, C.-L. Chiu, Y.-R. Liang, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, Synthesis and characterization of diporphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications*, 46, 809 – 811, **2010**.

[87] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, A Molecular Photonic Wire, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 9759 – 9760, **1994**.

[88] J. K. Laha, K. P. Jethava, K. S. Satyanarayana Tummalapalli, S. Sharma, Synthesis of Mono-N-sulfonylimidazolidines by a 1,3-Dipolar Cycloaddition Strategy, as an Alternative to Selective *N*-Sulfonylation, and Their Ring Cleavage To Afford 1,2-Diamines, *European Journal of Organic Chemistry*, 31, 4617 – 4624, **2017**.

[89] M. Klein, I. Ugi, 2-(4-Toluenesulphonyl)-3-aryloxaziridines as Oxidizing Reagents for P(III) Compounds, *Zeitschrift für Naturforschung*, 47b, 887 – 890, **1992**.

[90] C.-J. Wang, M. Shi, Chiral Binaphthylthiophosphoramide-Cu(I)-Catalyzed Asymmetric Addition of Diethylzinc to *N*-Sulfonylimines, *The Journal of Organic Chemistry*, 68, 6229 – 6237, **2003**.

[91] A. Hasaninejad, H. Sharghi, A Convenient and Efficient Method for the Preparation of N-Sulfonyl Aldimines from Aromatic Aldehydes under Solvent-Free Conditions, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 182, 873 – 880, **2007**.

[92] X.-F. Wu, C. Vovard-Le Bray, L. Bechki, C. Darcel, Iron-catalyzed sulfonylimine synthesis under neutral conditions, *Tetrahedron*, 65, 7380 – 7384, **2009**.

[93] J.-Y. Shin, T. Tanaka, A. Osuka, Q. Miao, D. Dolphin, BODIPY–Hexaphyrin Hybrids, *Chemistry A European Journal*, 15, 12955 – 12959, **2009**.

[94] C. Blumenfeld, K. J. Fisher, L. M. Henling, R. H. Grubbs, H. B. Gray, S. C. Virgil, Control of Oligomerization and Oxidation Steps in the Synthesis of Tris(pentafluorophenyl)corrole, *European Journal of Organic Chemistry*, 14, 3022 – 3025, **2015**.

[95] K. Naoda, H. Mori, A. Osuka, Selective Mono- and Bis-Au(III) Metalations of 5,10,15,20,25,30-Hexaaryl-[26]hexaphyrins(1.1.1.1.1.1), *Chemistry Letters*, 42, 22 – 24, **2013**.

[96] M. Suzuki, A. Osuka, Conformational Control of [26]Hexaphyrins (1.1.1.1.1.1) by meso-Thienyl Substituents, *Chemistry A European Journal*, 13, 196 – 202, **2007**.

[97] C. Zhang, J. Zhao, S. Wu, Z. Wang, W. Wu, J. Ma, S. Guo, L. Huang, Intramolecular RET Enhanced Visible Light-Absorbing Bodipy Organic Triplet Photosensitizers and Application in Photooxidation and Triplet−Triplet Annihilation Upconversion, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 10566 – 10578, **2013**.

[98] K. Sreenath, R. J. Clark, L. Zhu, Tricolor Emission of a Fluorescent Heteroditopic Ligand over a Concentration Gradient of Zinc(II) Ions, *The Journal of Organic Chemistry*, 77, 8268 – 8279, **2012**.

[99] M. Baruah, W. Qin, N. Basaric, W. M. De Borggraeve, N. Boens, BODIPY-Based Hydroxyaryl Derivatives as Fluorescent pH Probes, *The Journal of Organic Chemistry*, 70, 4152 – 4157, **2005**.

[100] B. Temelli, C. Unaleroglu, Synthesis of meso-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosyl imines, *Tetrahedron Letters*, 65, 2043 – 2050, **2009**.

[101] G. N. Lim, C. O. Obondi, F. D'Souza, A High-Energy Charge-Separated State of 1.70 eV from a High-Potential Donor–Acceptor Dyad: A Catalyst for Energy-Demanding Photochemical Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 11517 – 11521, **2016**.

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

[103] I. Hatay, B. Su, M. A. Mendez, C. Corminboeuf, T. Khoury, C. P. Gros, M. Bourdillon, M. Meyer, J.-M. Barbe, M. Ersoz, S. Zális, Z. Samec, H. H. Girault, Oxygen Reduction Catalyzed by a Fluorinated Tetraphenylporphyrin Free Base at Liquid/Liquid Interfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 13733 – 13741, **2010**.

[104] S. Kobayashi, S. Nagayama, Aldehydes vs Aldimines. Unprecedented Aldimine-Selective Nucleophilic Additions in the Coexistence of Aldehydes Using a Lanthanide Salt as a Lewis Acid Catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 10049 – 10053, **1997**.

[105] S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lam, Rare-Earth Metal Triflates in Organic Synthesis, *Chemical Reviews*, 102, 2227 – 2302, **2002**.

[106] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, Investigation of Conditions Giving Minimal Scrambling in the Synthesis of trans-Porphyrins from Dipyrromethanes and Aldehydes, *The Journal of Organic Chemistry*, 64, 2864 – 2872, **1999**.

[107] G. R. Geier III, J. S. Lindsey, Investigation of porphyrin-forming reactions. Part 1. Pyrrole + aldehyde oligomerization in two-step, one-flask syntheses of meso-substituted porphyrins, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2*, 5, 677 – 686, **2001**.

[108] E. Maligaspe, T. Kumpulainen, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, F. D'Souza, Electronic energy harvesting multi BODIPY-zinc porphyrin dyads accommodating fullerene as photosynthetic composite of antenna-reaction center, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 7434 – 7444, **2010**.

[109] C. B. KC, K. Ohkubo, P. A. Karr, S. Fukuzumi, F. D'Souza, A 'two-point' bound zinc porphyrin–zinc phthalocyanine–fullerene supramolecular triad for sequential energy and electron transfer, *Chemical Communications*, 49, 7614 – 7616, **2013**.

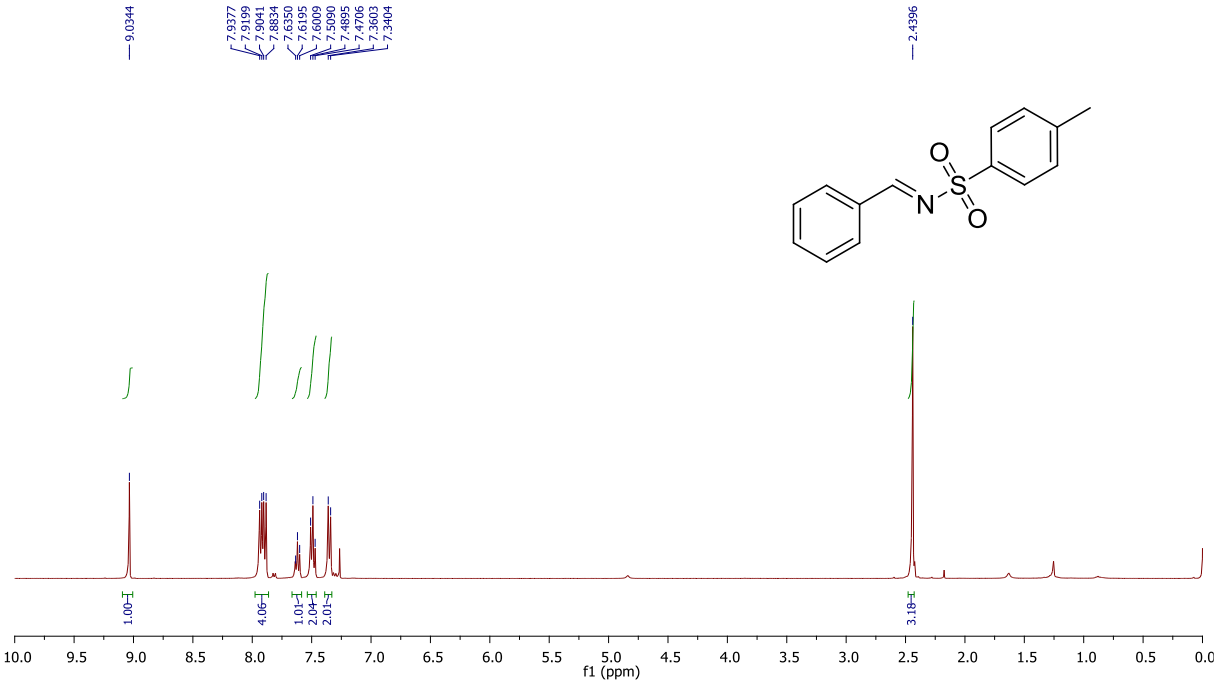
[110] F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, Energy Transfer Followed by Electron Transfer in a Supramolecular Triad Composed of Boron Dipyrrin, Zinc Porphyrin, and Fullerene: A Model for the Photosynthetic Antenna-Reaction Center Complex, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 7898 – 7907, **2004**.

[111] S. I. Yang, J. Seth, J.-P. Strachan, S. Gentemann, D. Kim, D. Holten, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, Ground and Excited State Electronic Properties of Halogenated Tetraarylporphyrins. Tuning the Building Blocks for Porphyrin-based Photonic Devices, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 117 – 147, **1999**.

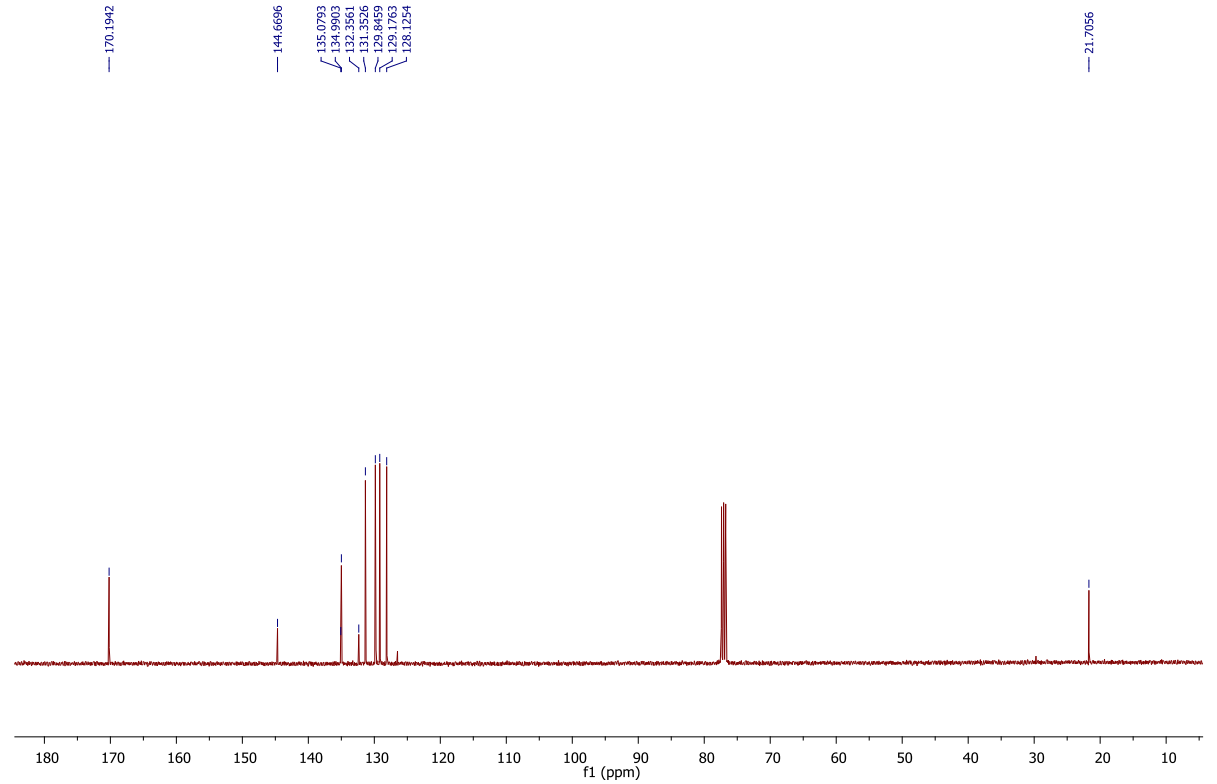
[112] M. Uttamlal, A. S. Holmes-Smith, The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins, *Chemical Physics Letters*, 454, 223 – 228, **2008**.

EKLER

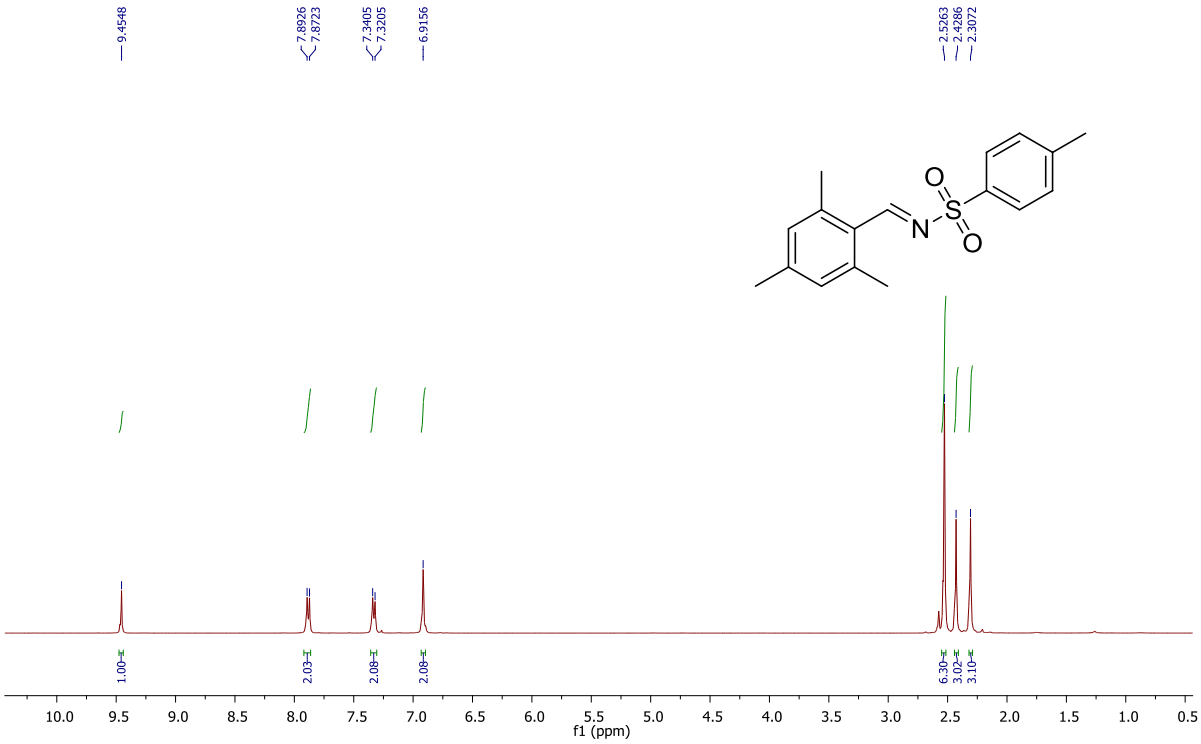
EK 1. *N*-Tosil İmin Bileşiklerine Ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektrumları



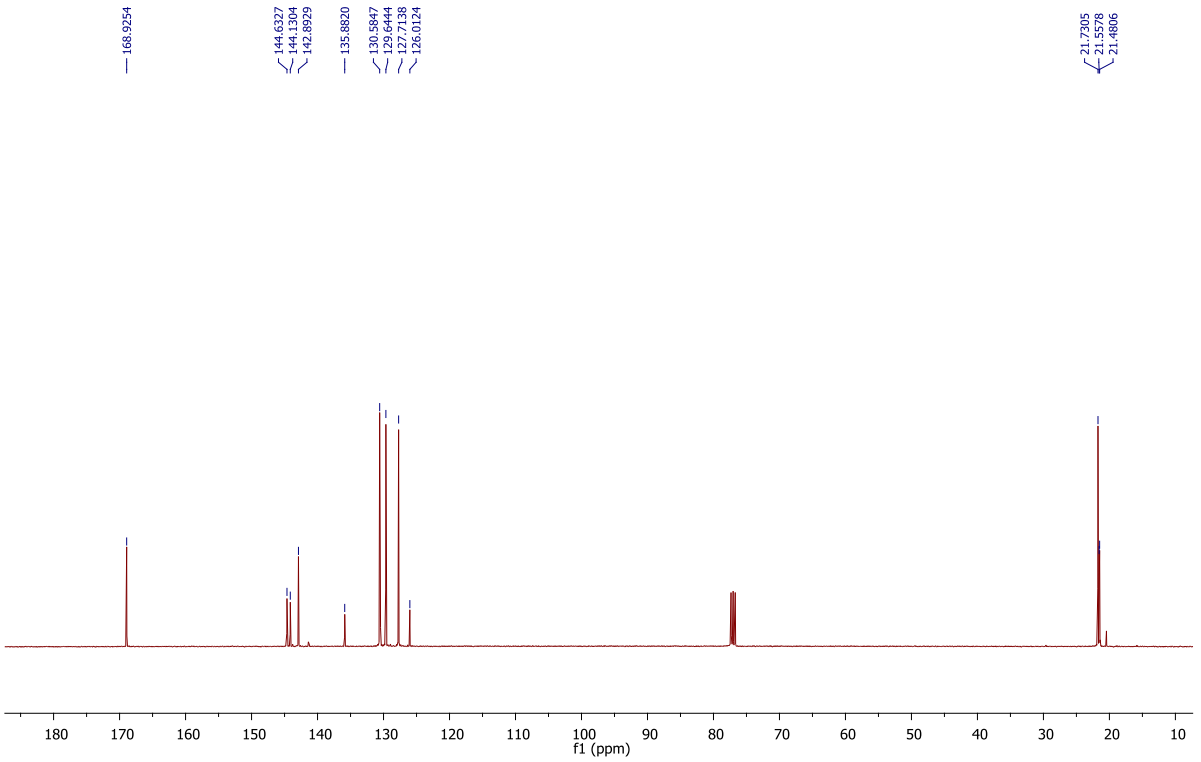
Şekil 60. 109 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



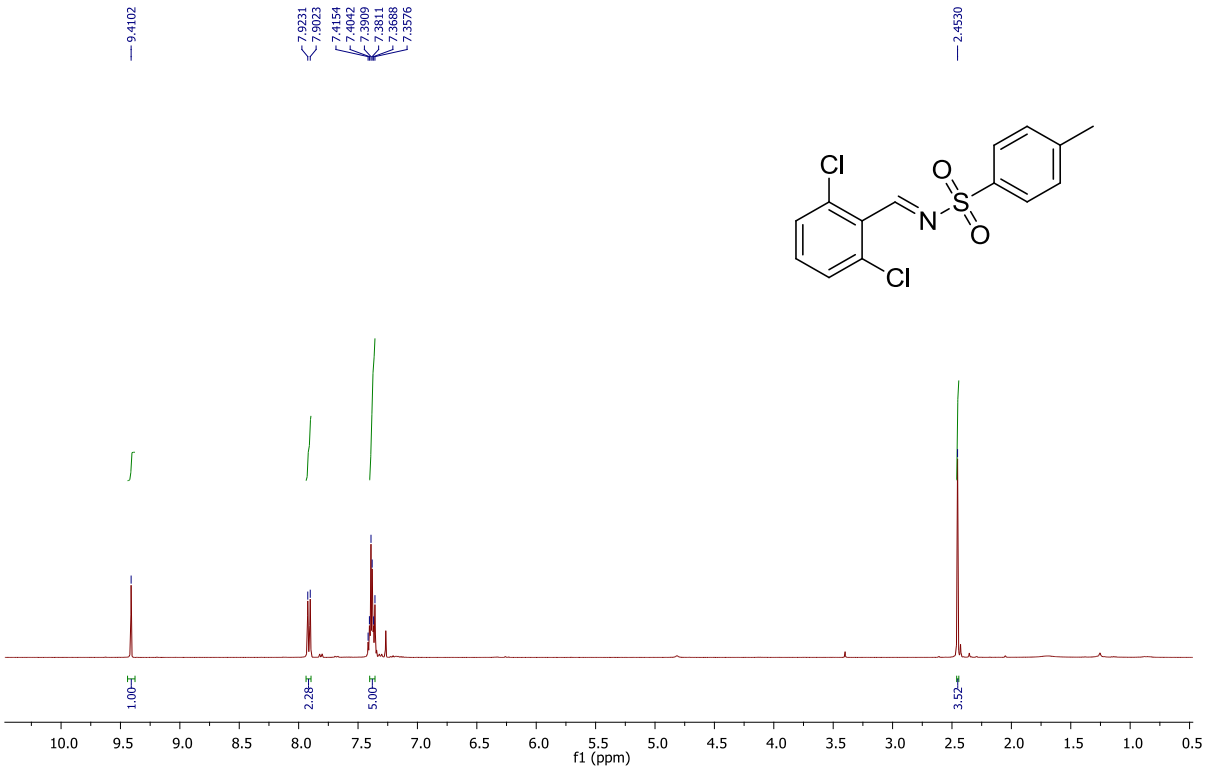
Şekil 61. 109 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



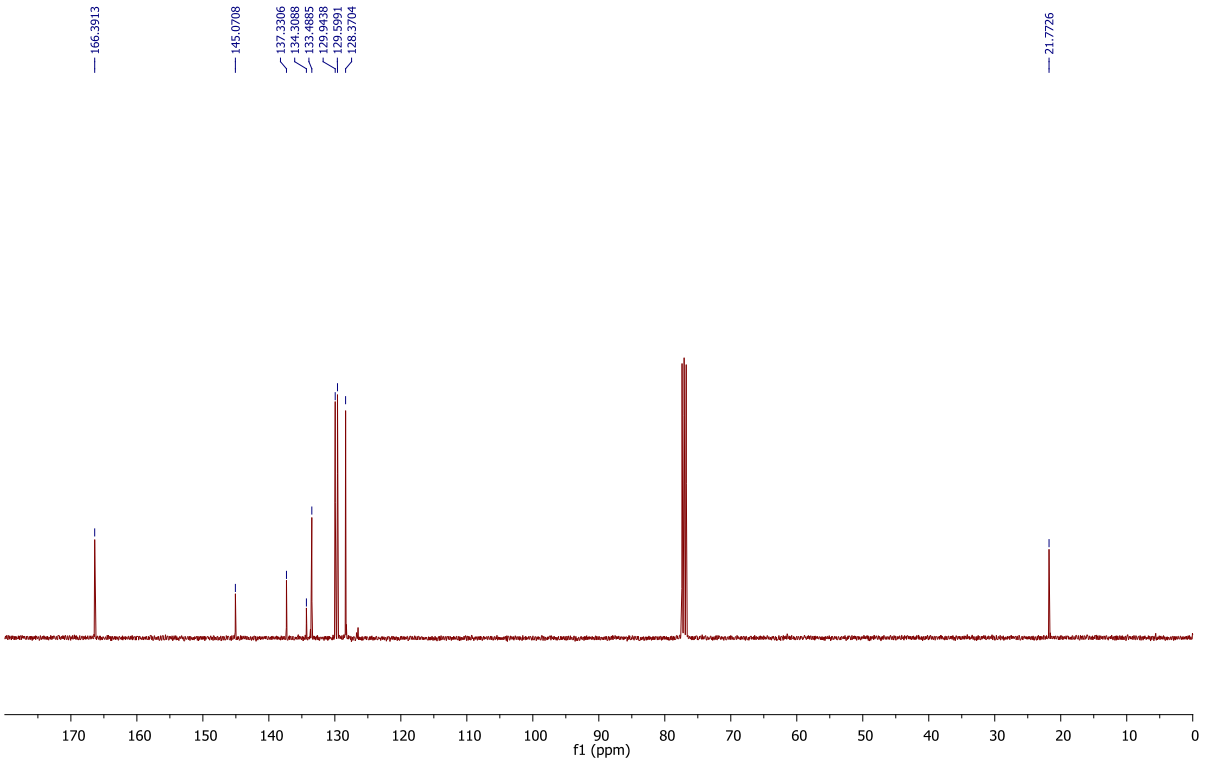
Şekil 62. 110 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



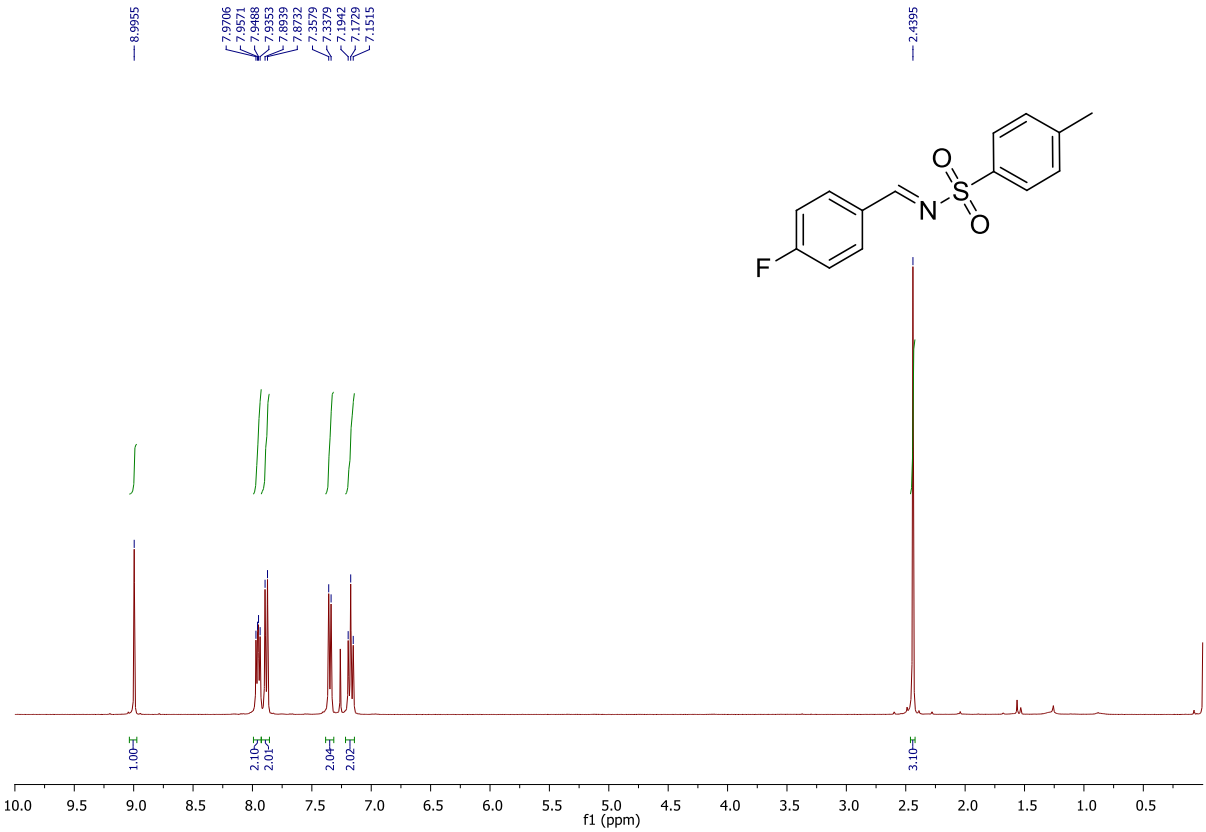
Şekil 63. 110 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



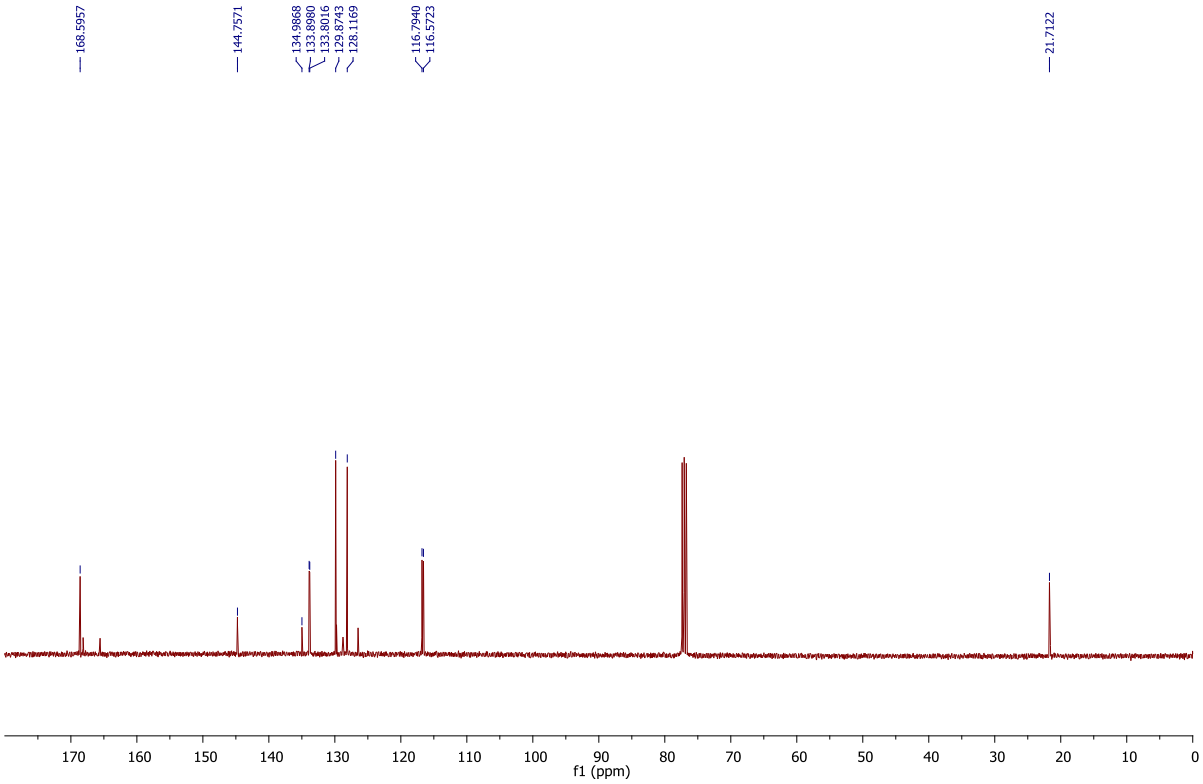
Şekil 64. 111 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



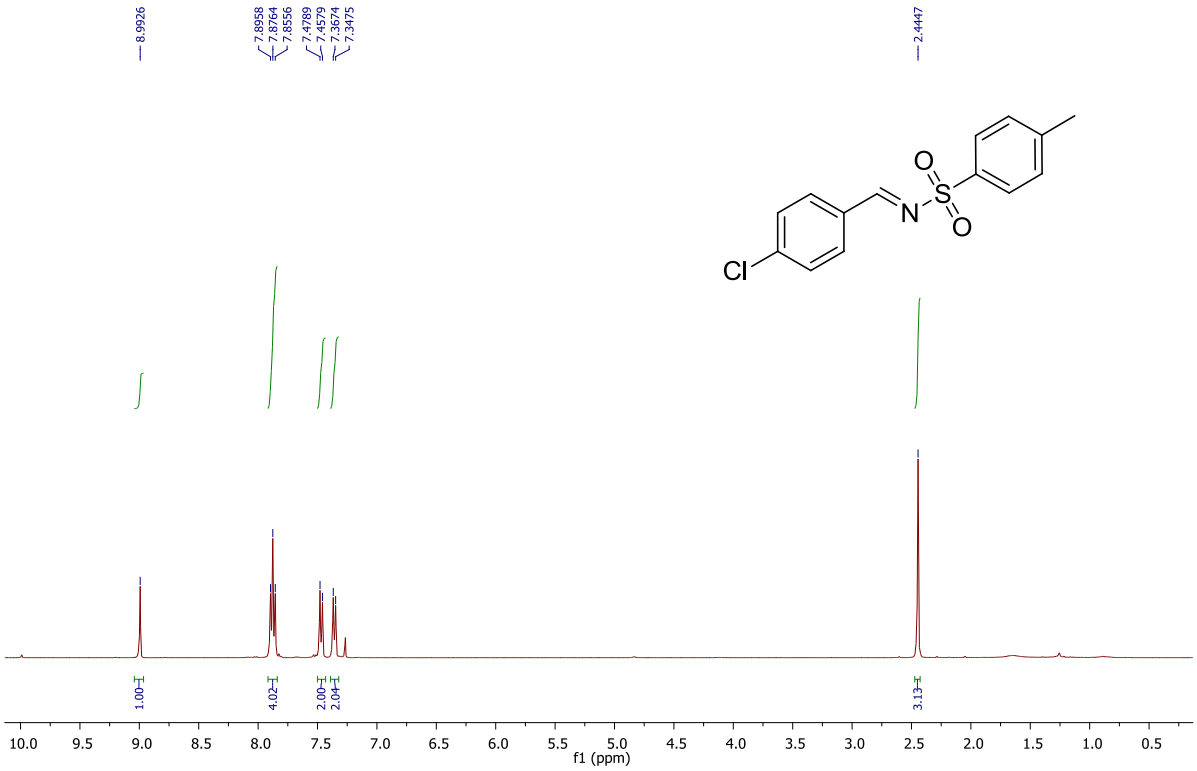
Şekil 65. 111 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



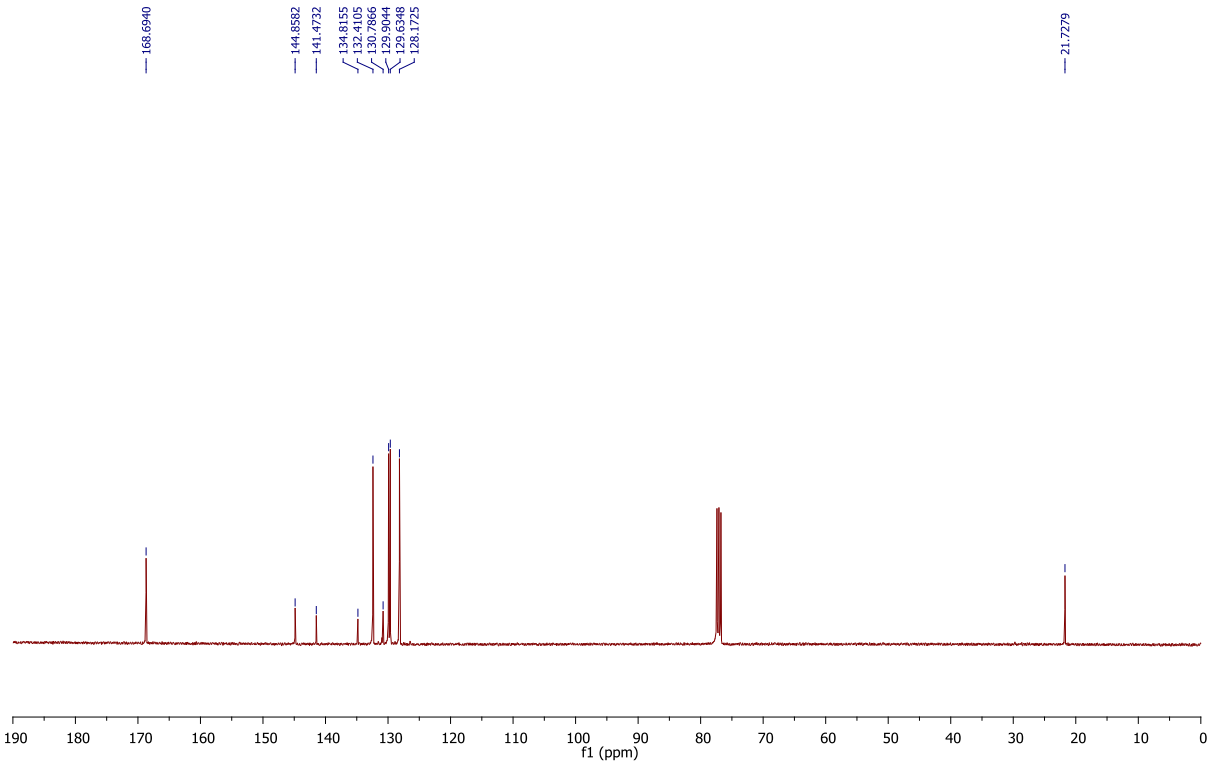
Şekil 66. 112 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



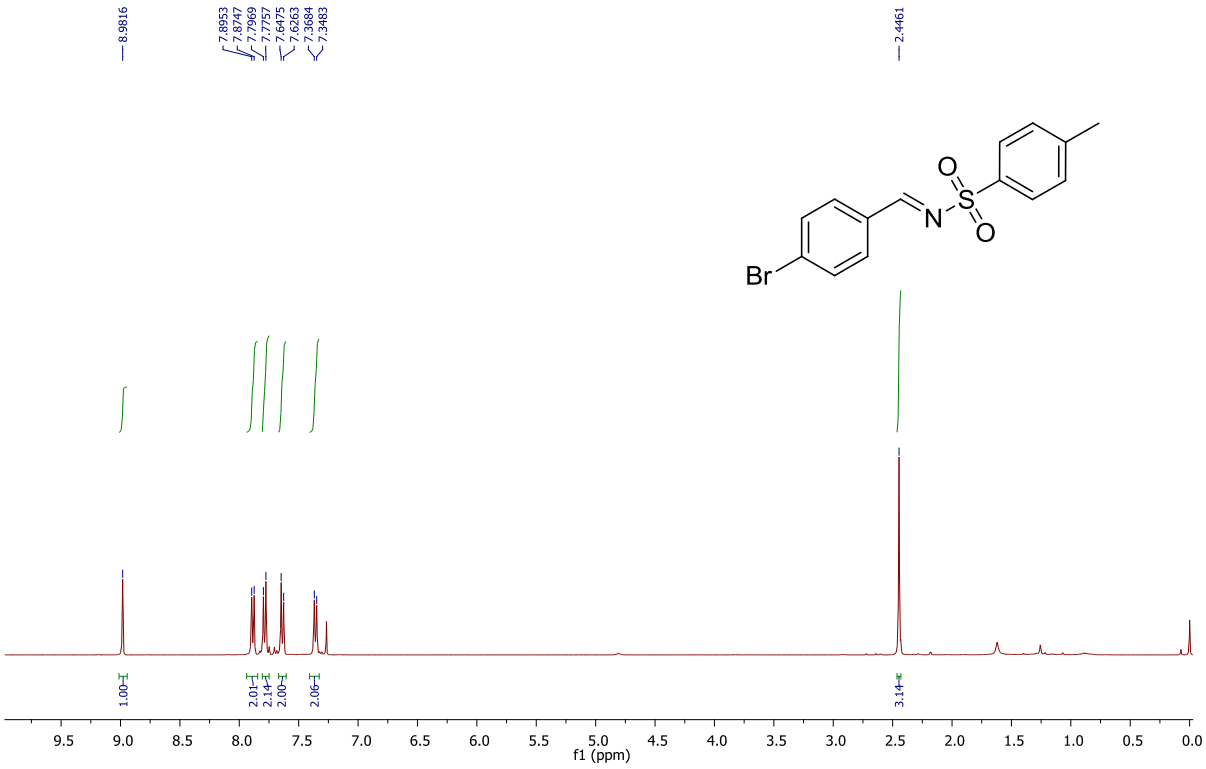
Şekil 67. 112 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



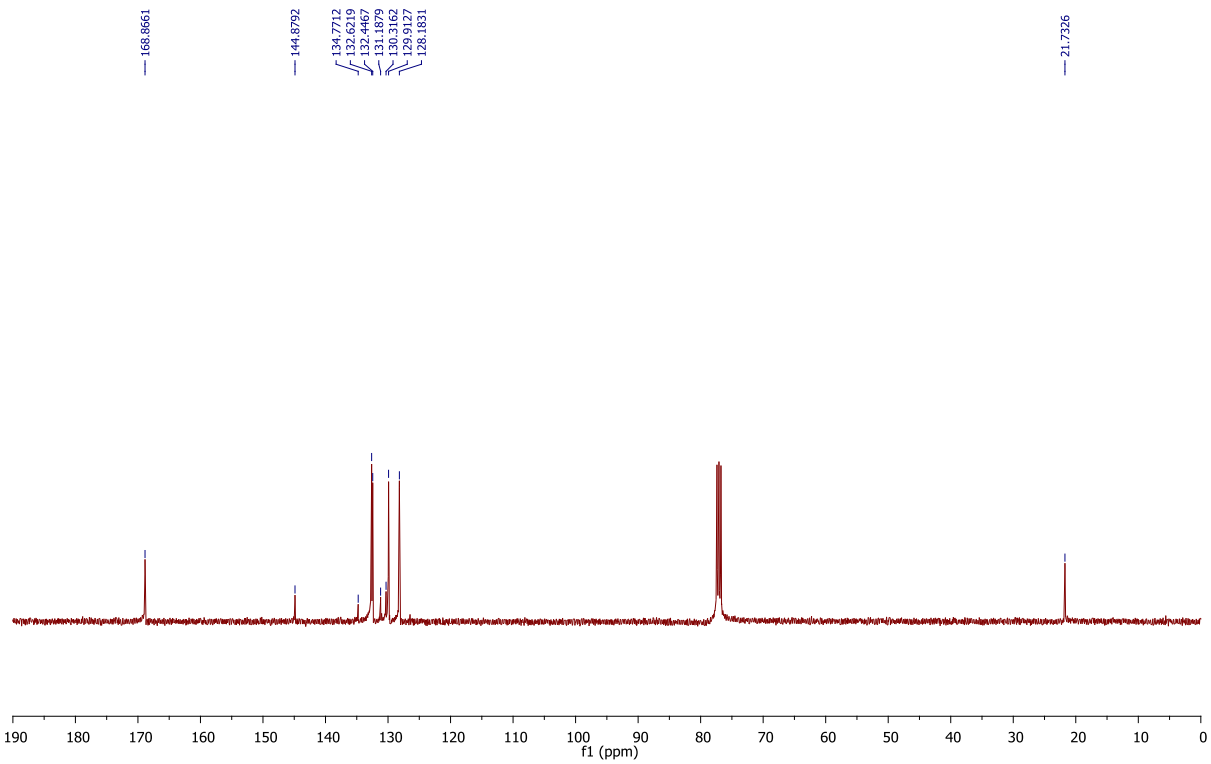
Şekil 68. 113 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



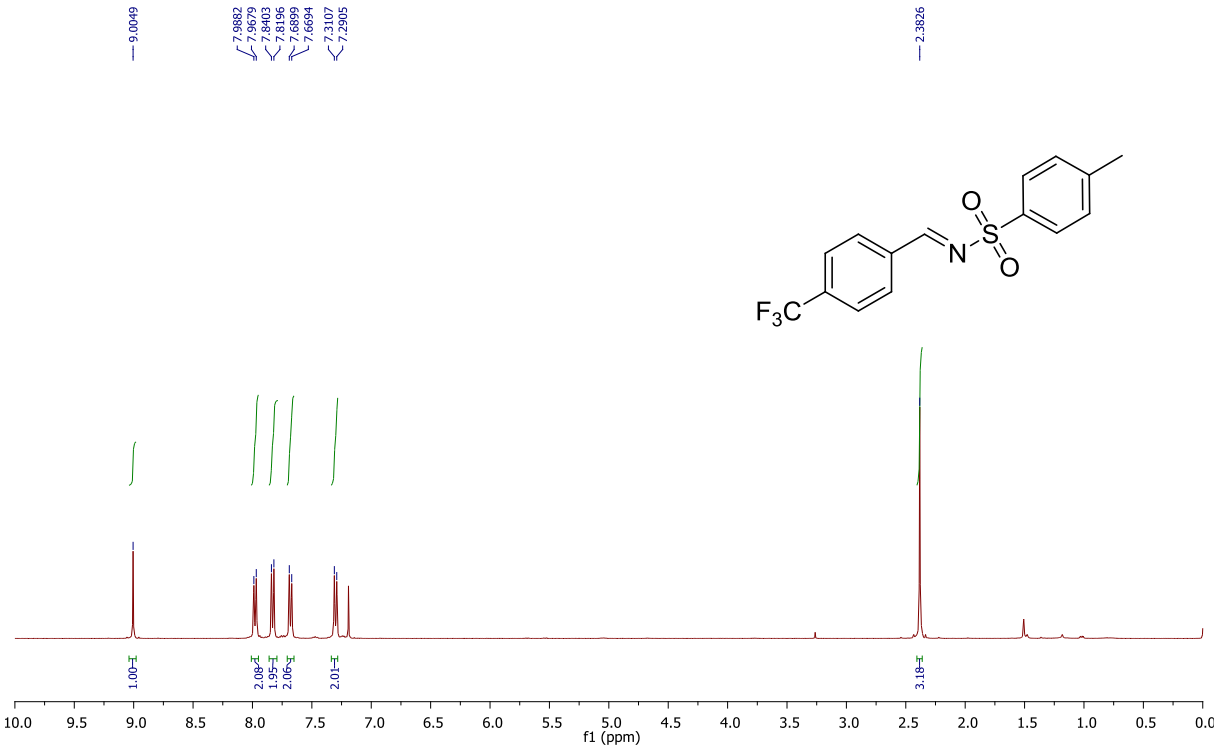
Şekil 69. 113 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



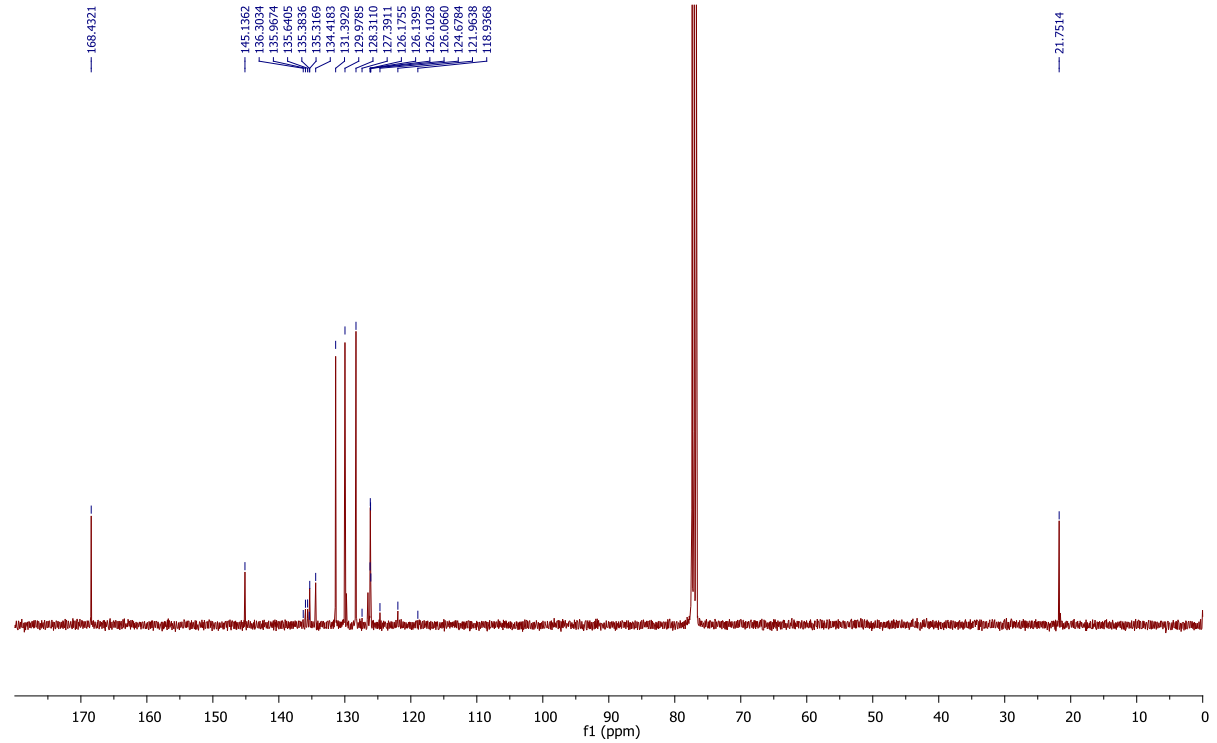
Şekil 70. 114 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



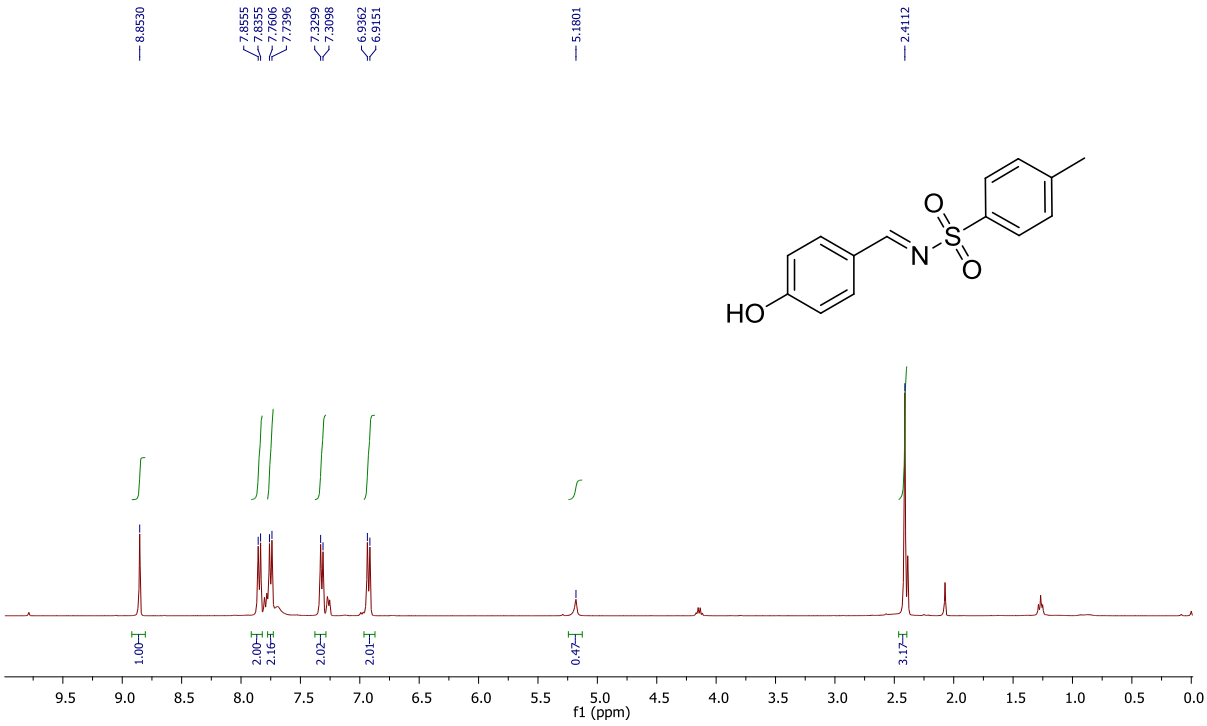
Şekil 71. 114 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



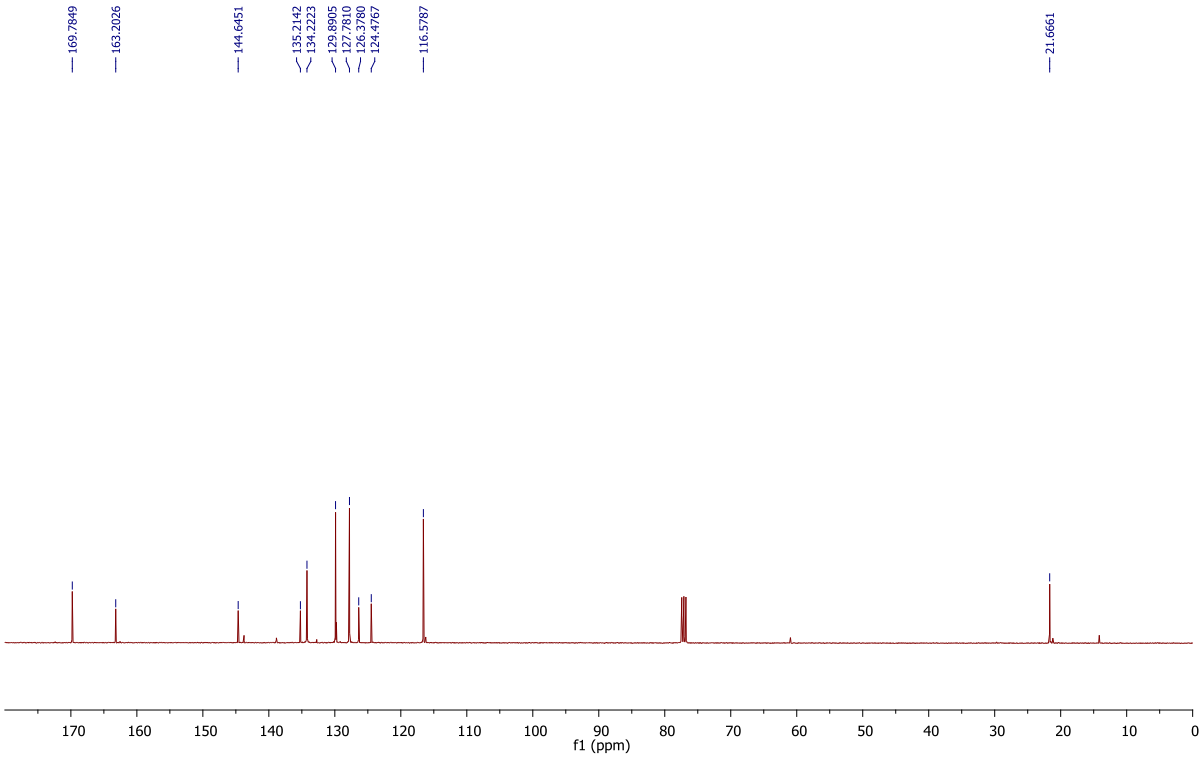
Şekil 72. 115 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



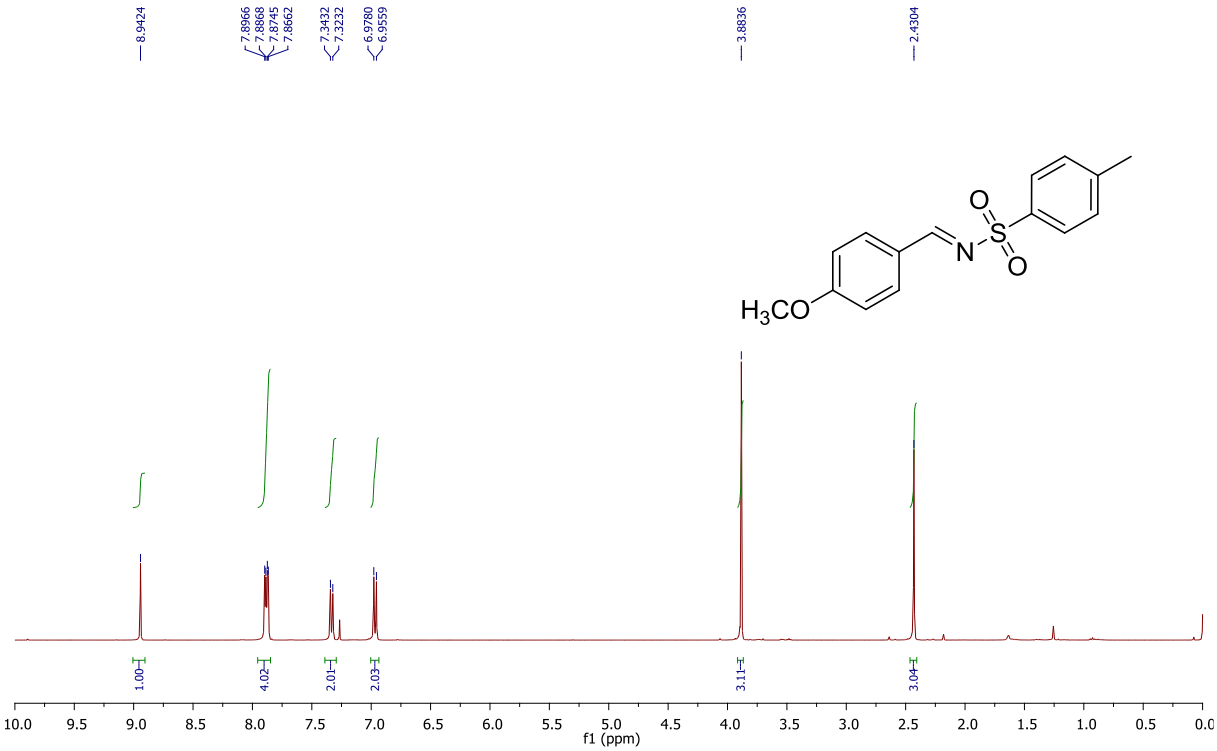
Şekil 73. 115 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



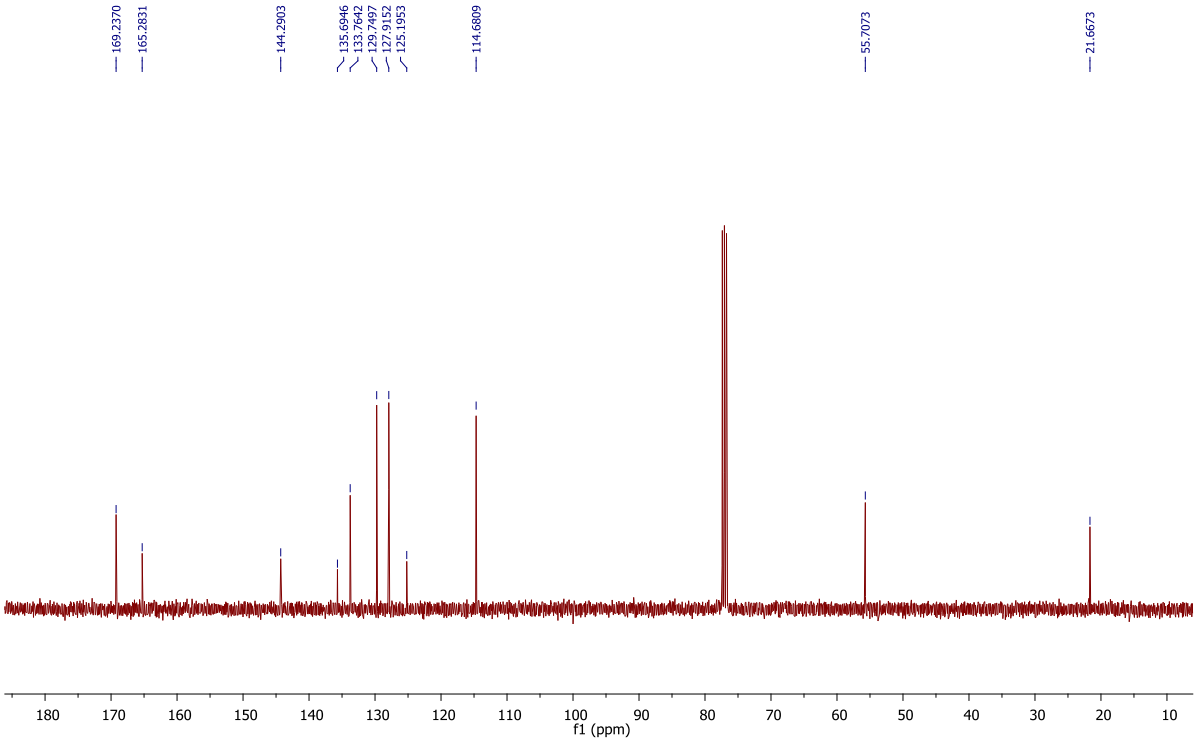
Şekil 74. 116 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



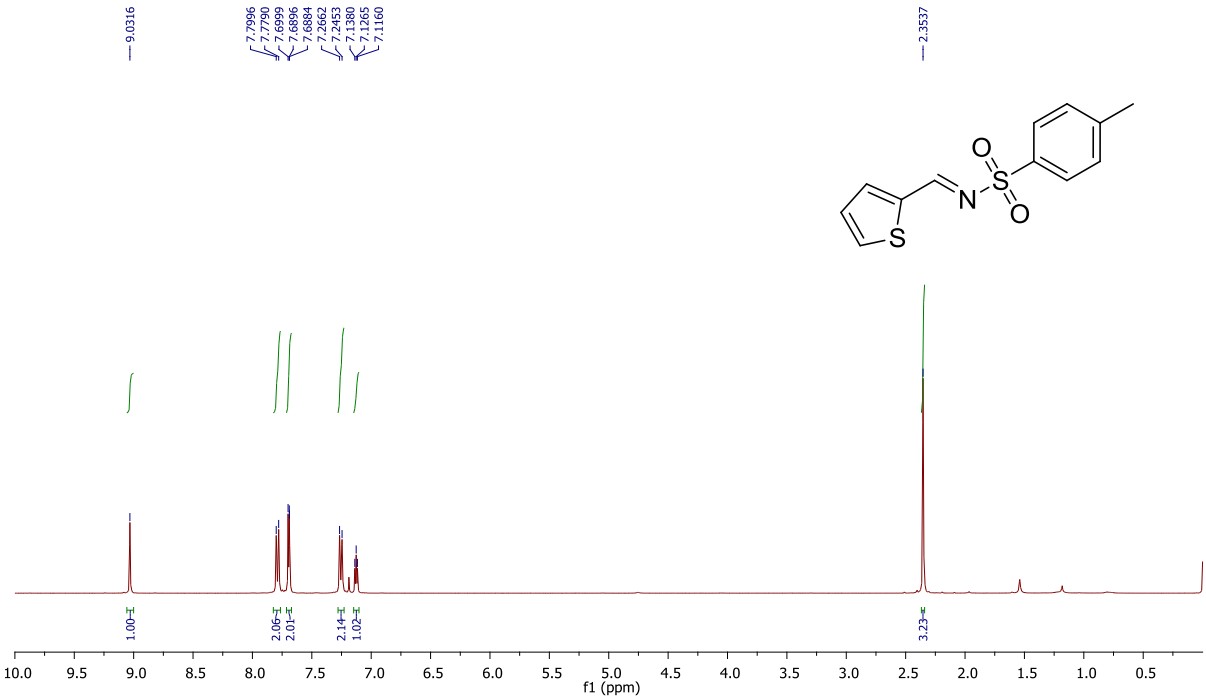
Şekil 75. 116 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



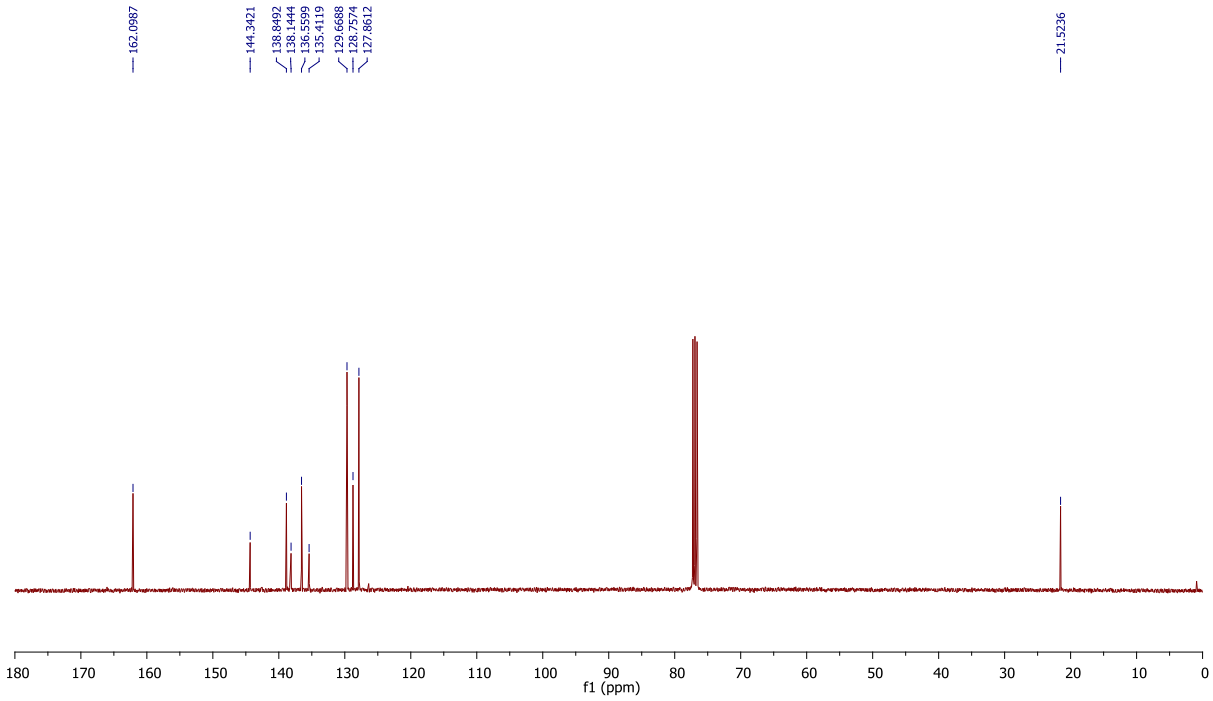
Şekil 76. 117 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



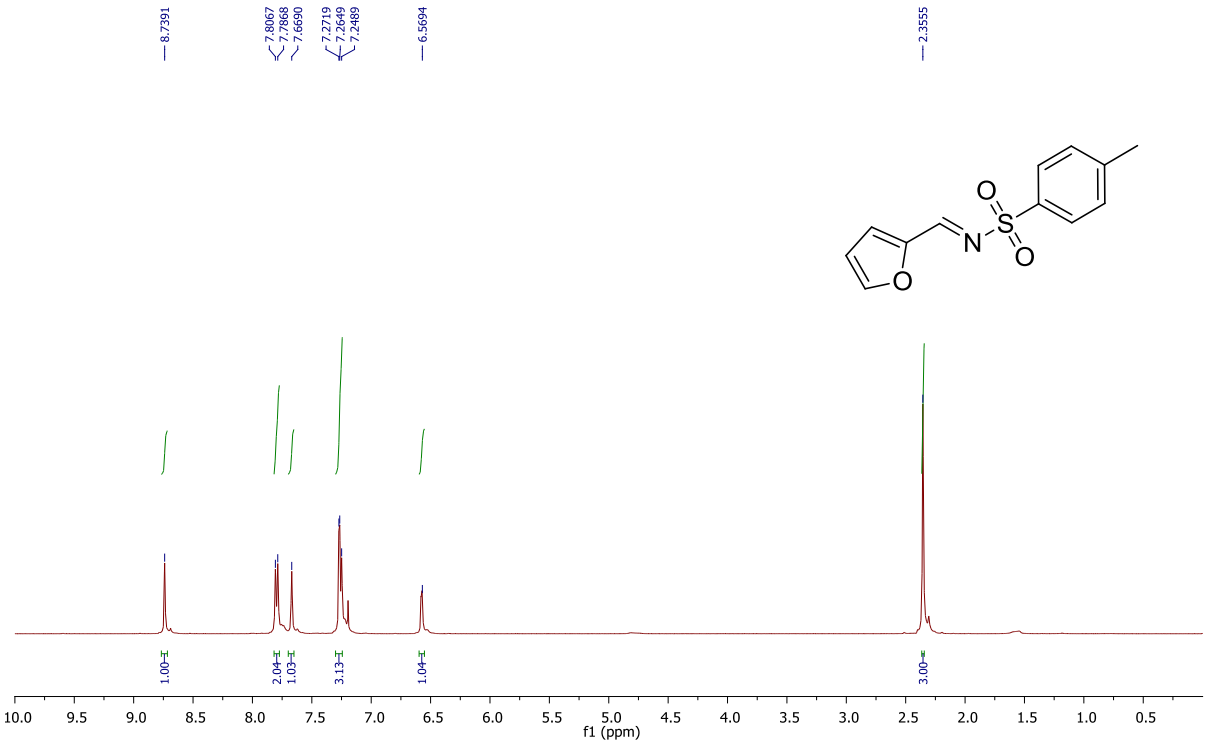
Şekil 77. 117 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



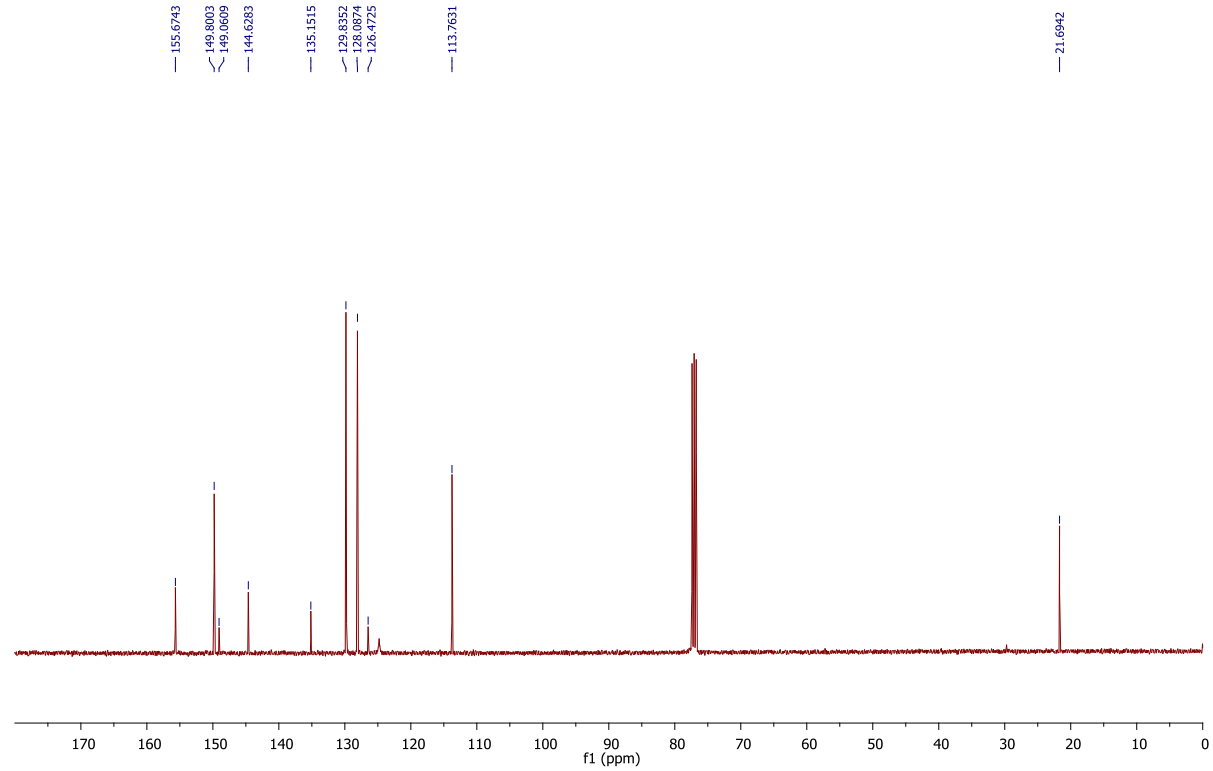
Şekil 78. 118 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



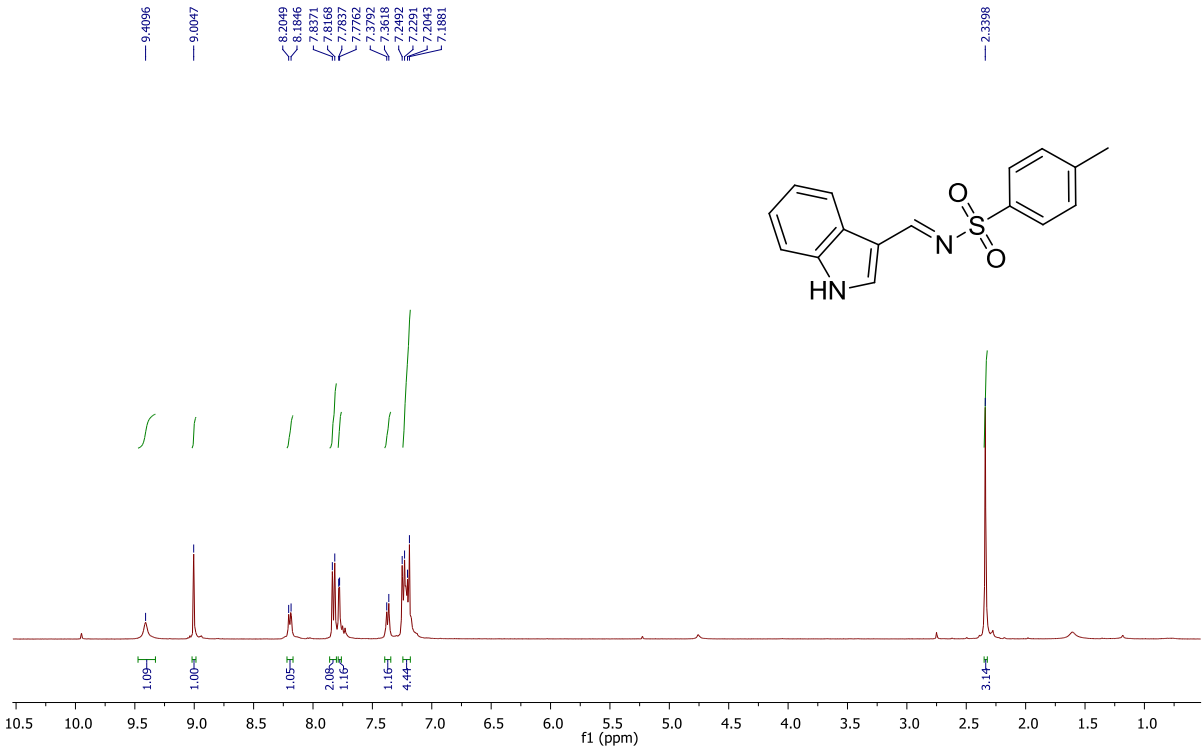
Şekil 79. 118 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



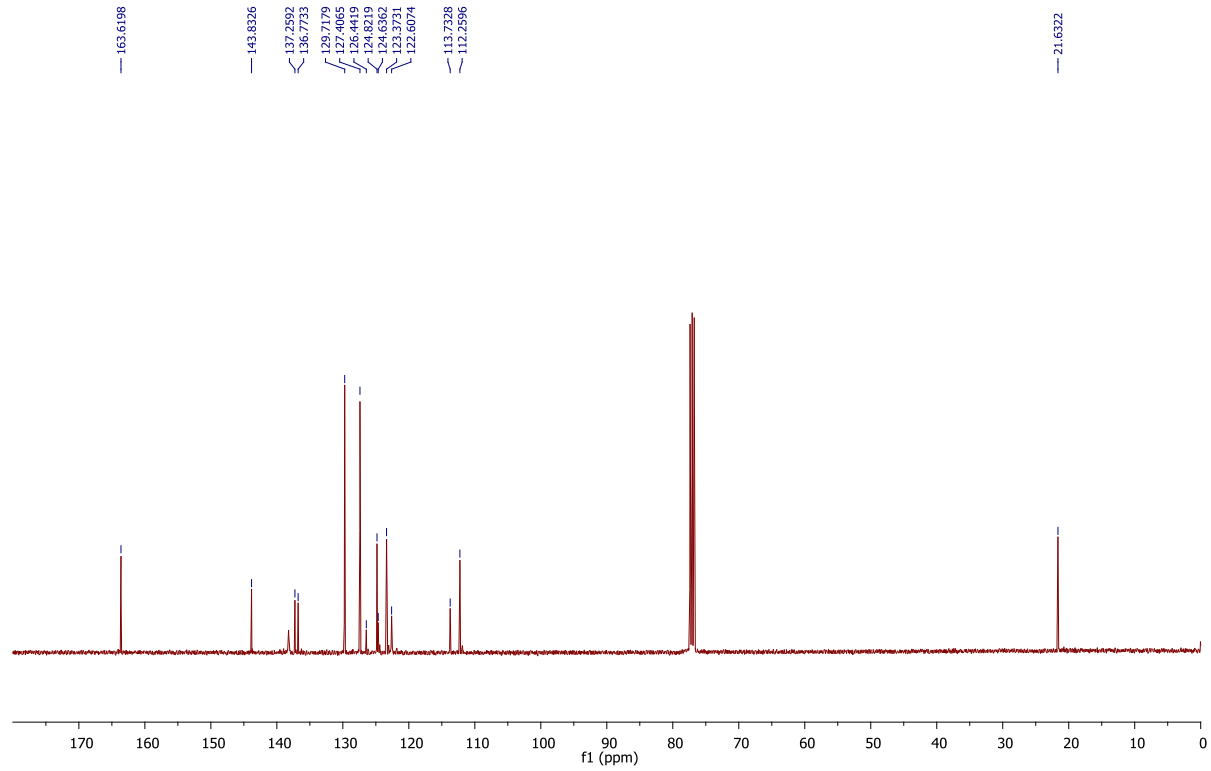
Şekil 80. 119 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



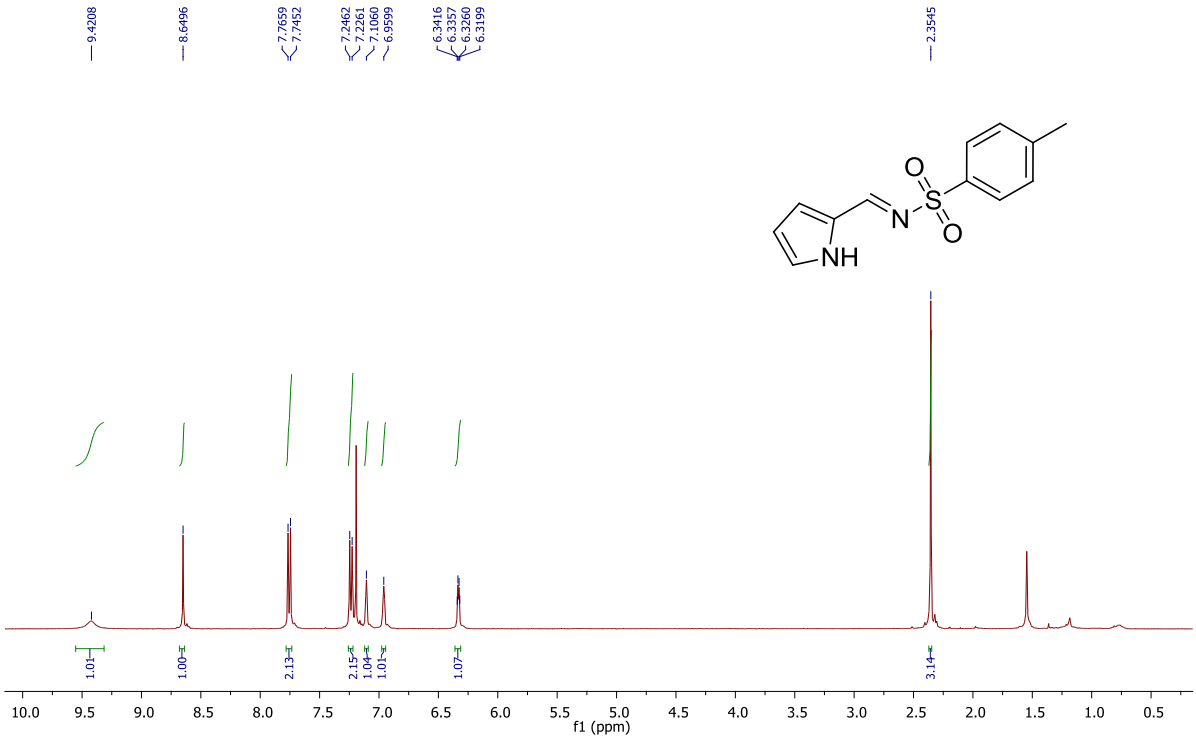
Şekil 81. 119 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



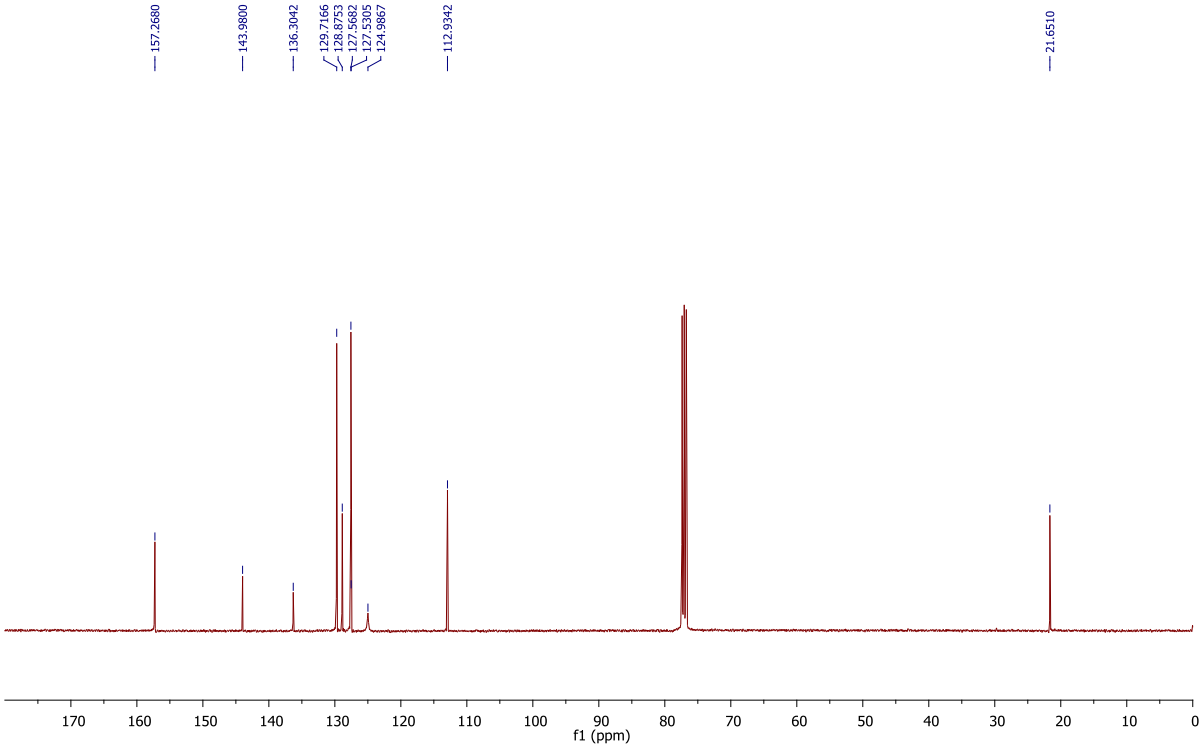
Şekil 82. 120 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



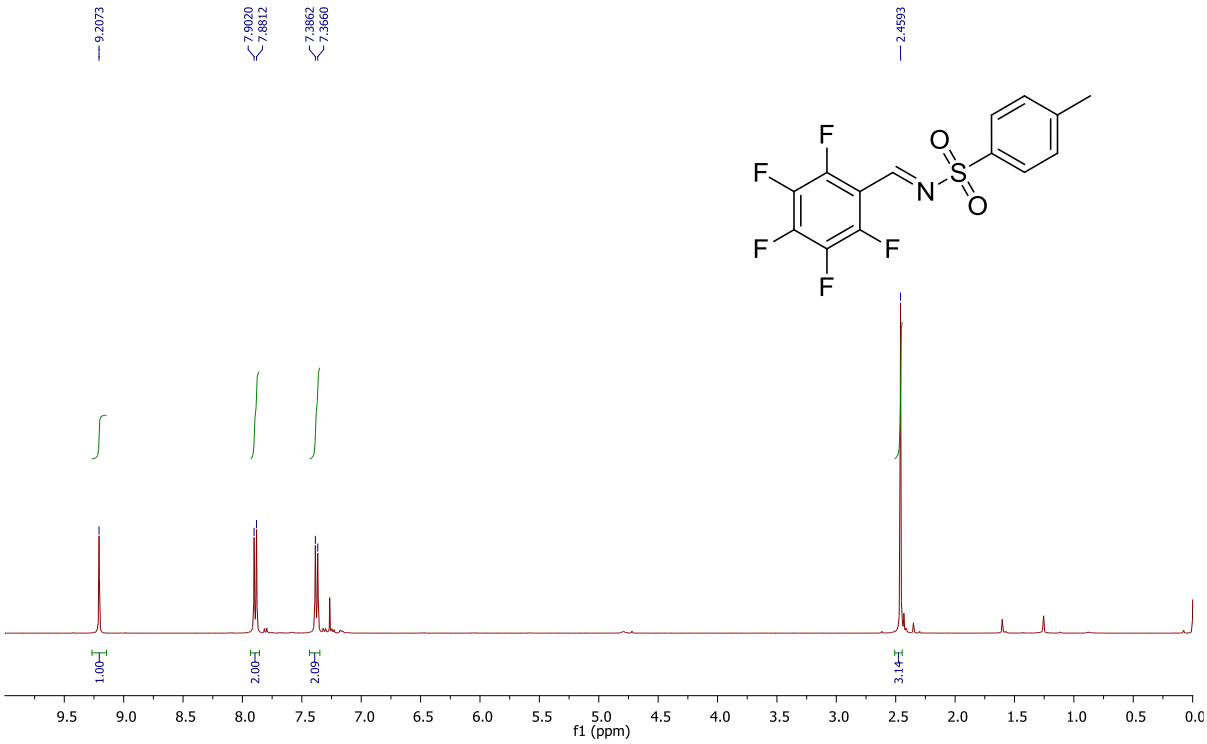
Şekil 83. 120 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



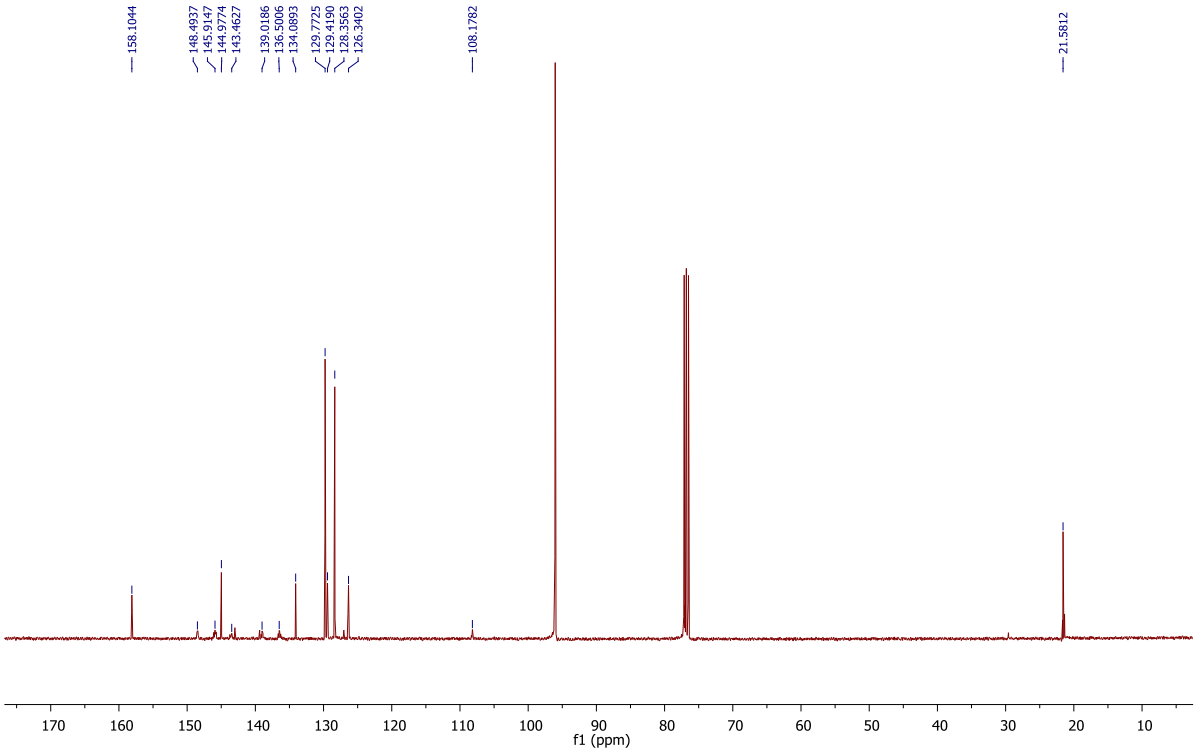
Şekil 84. 121 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 85. 121 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)

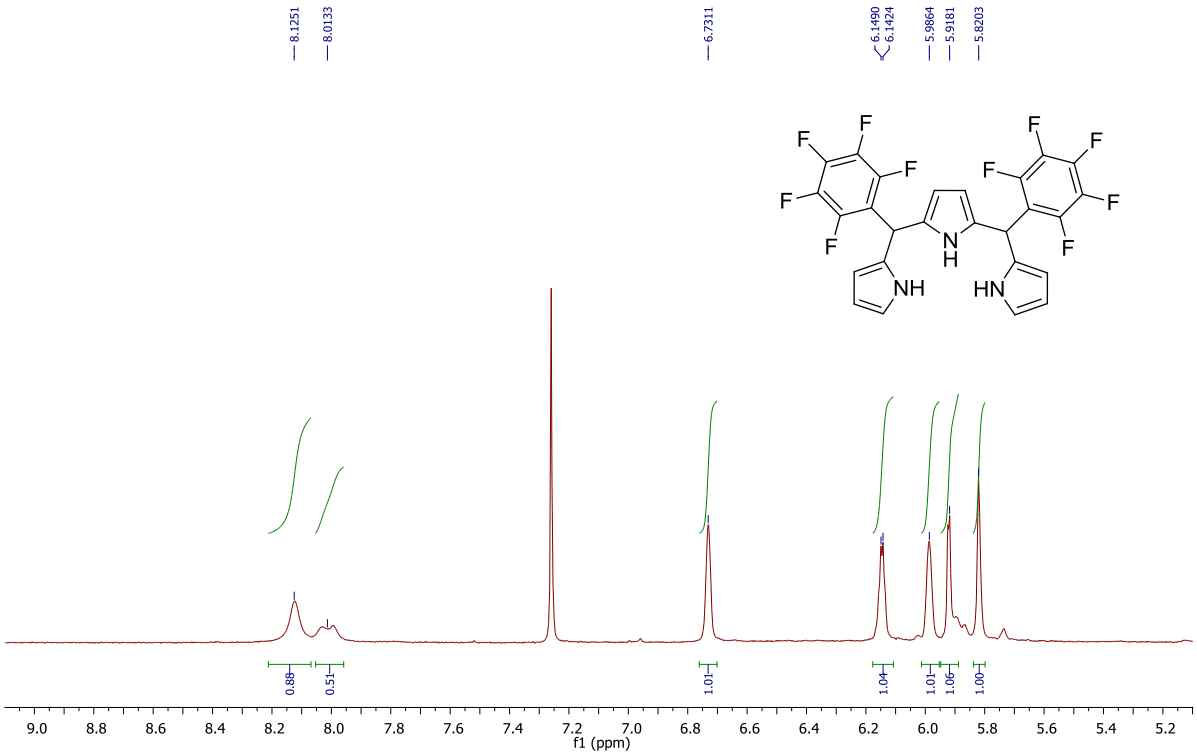


Şekil 86. 77 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3/CCl_4$)

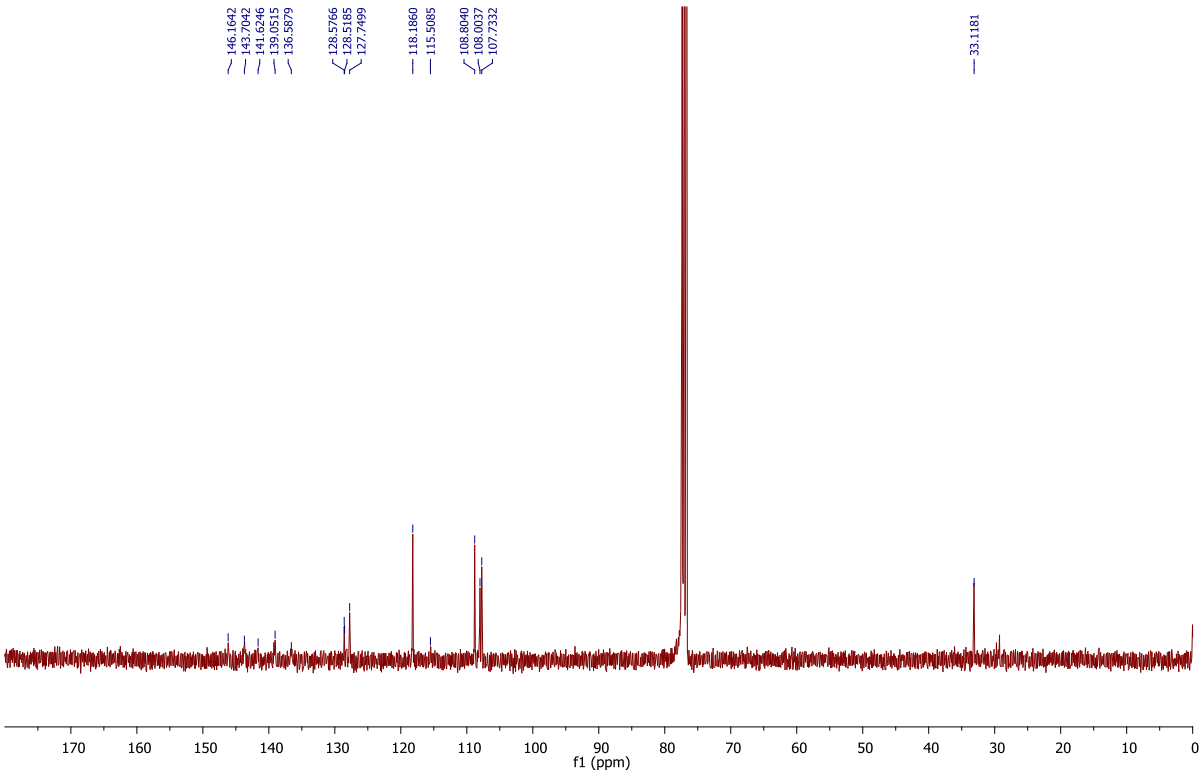


Şekil 87. 77 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3/CCl_4$)

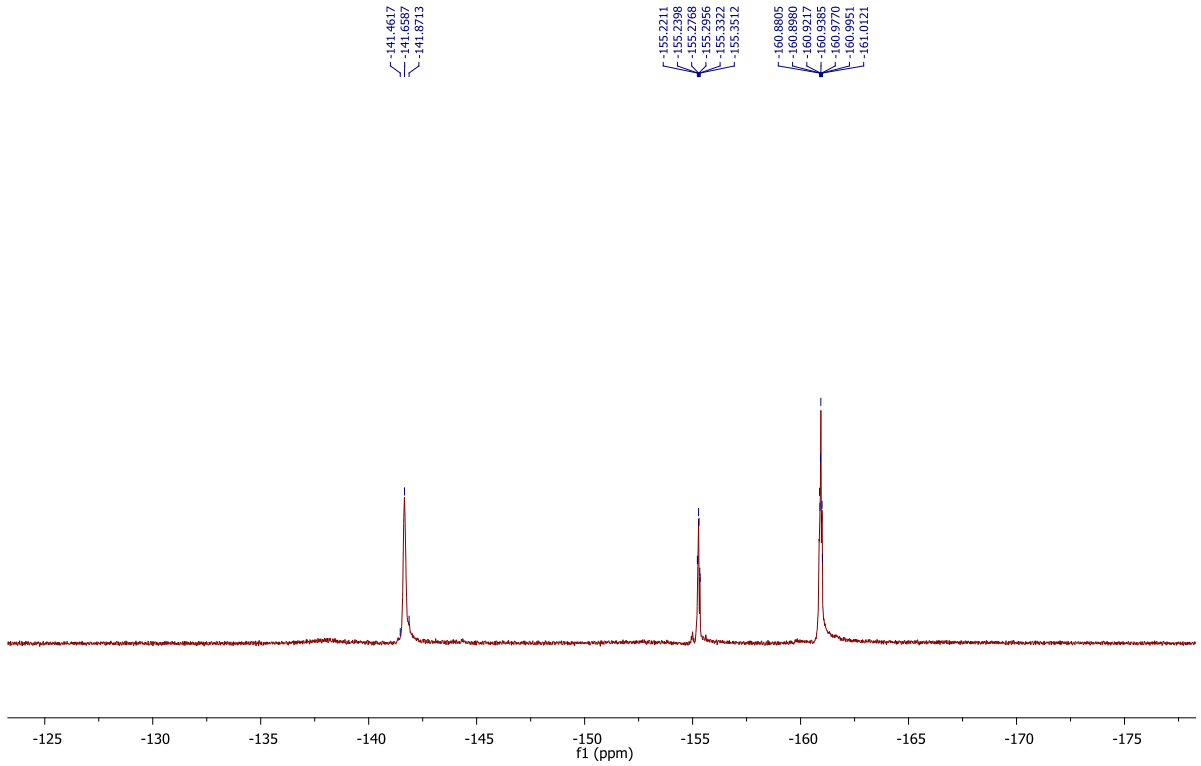
EK 2. Oligopirol Bileşiklerine Ait ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{19}F NMR Spektrumları



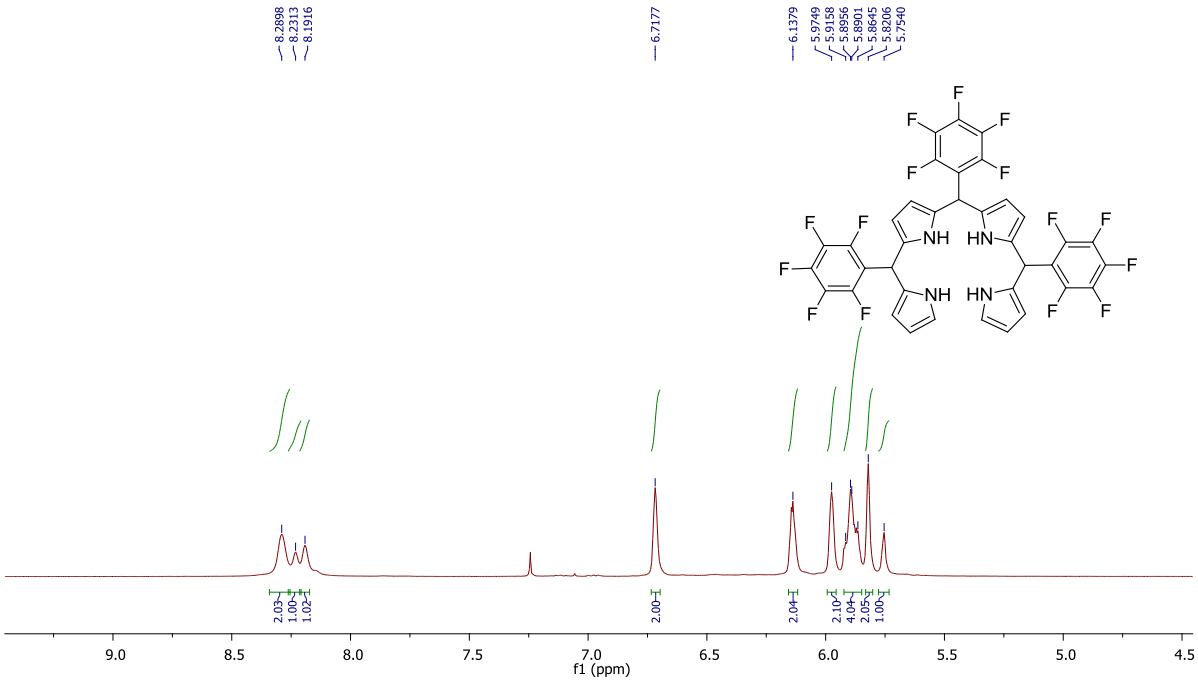
Şekil 88. 6d no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



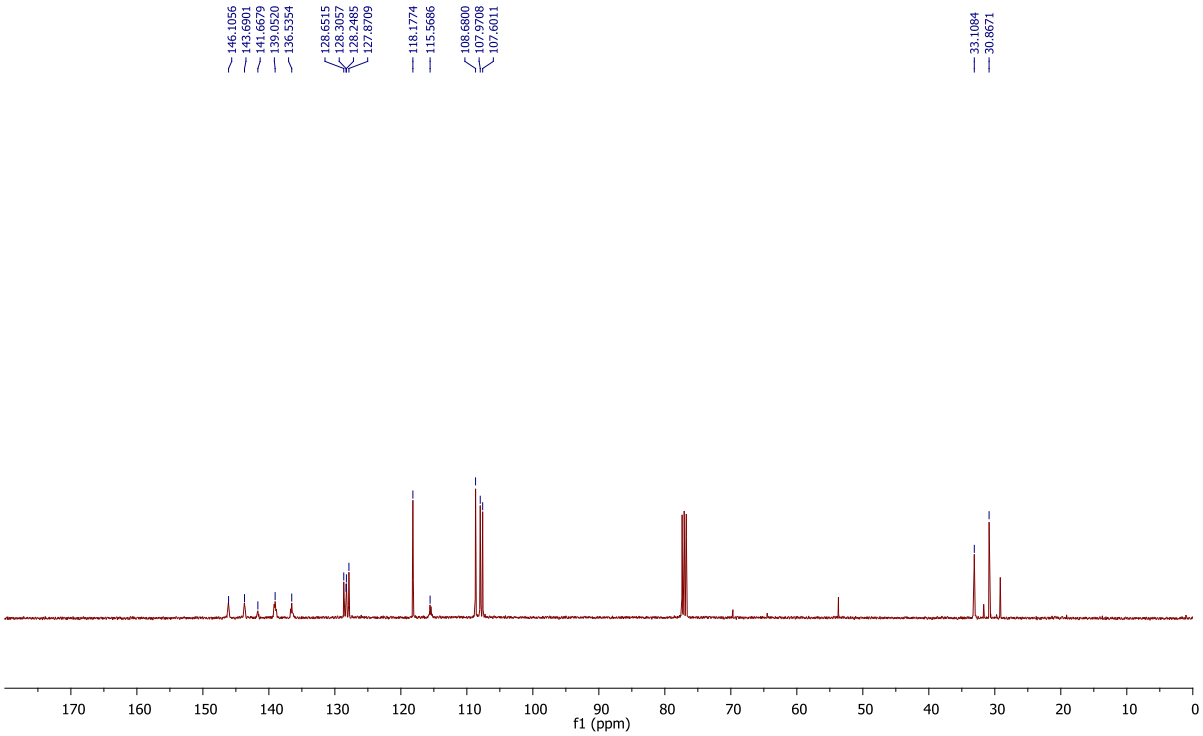
Şekil 89. 6d no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



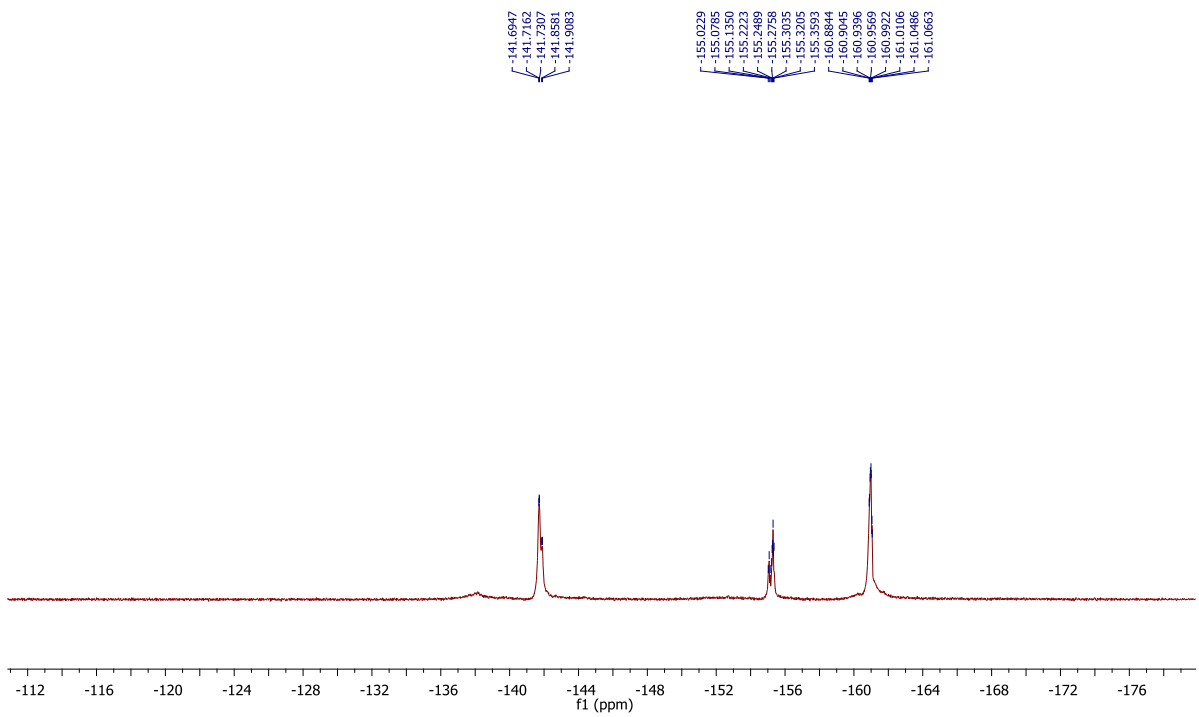
Şekil 90. 6d no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



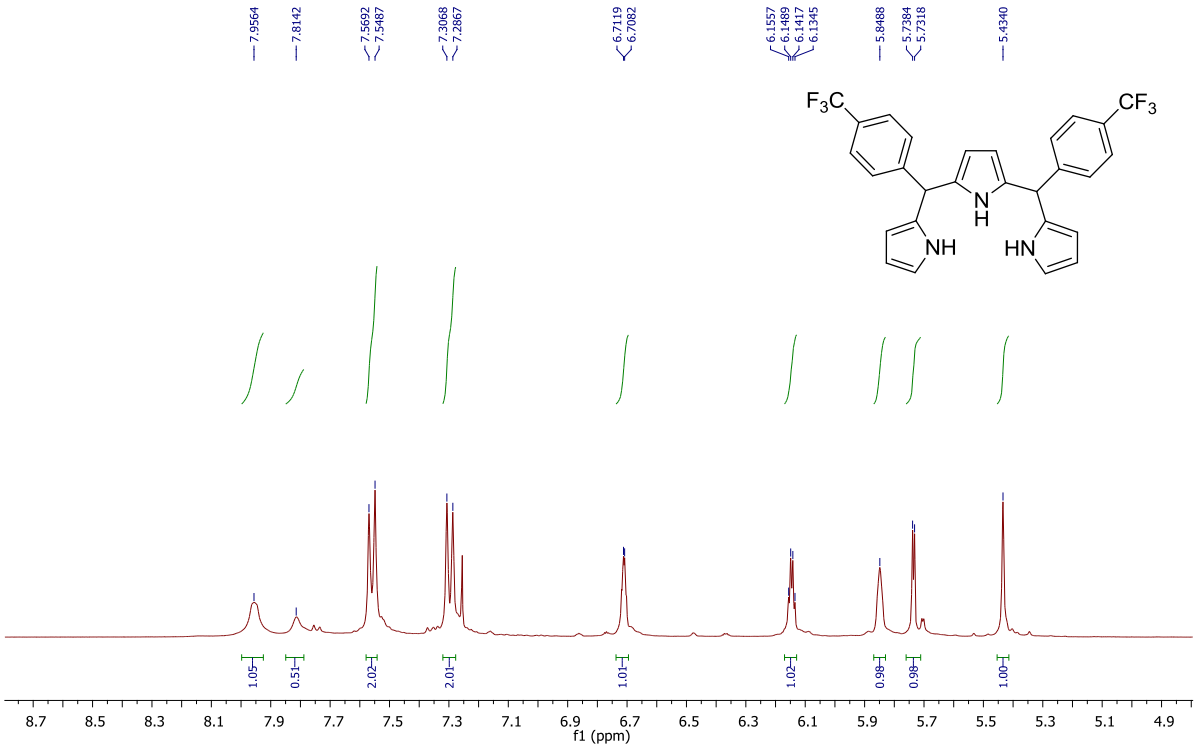
Şekil 91. 88 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



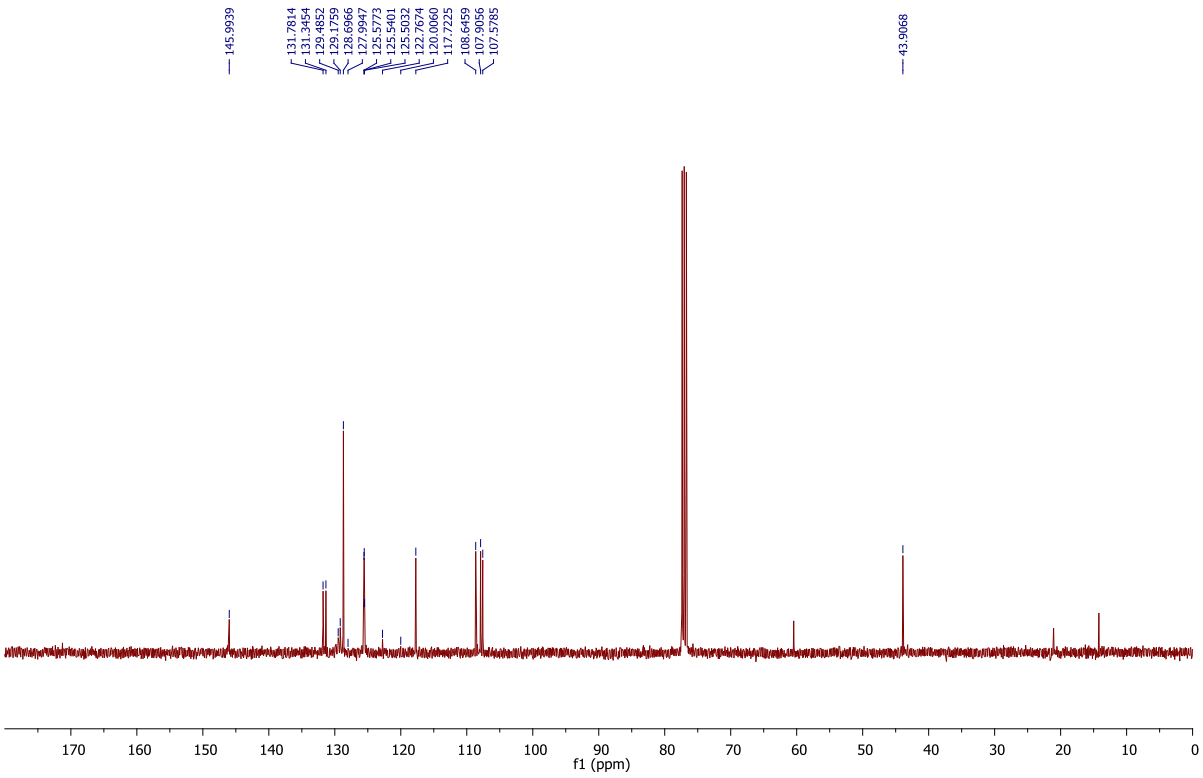
Şekil 92. 88 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



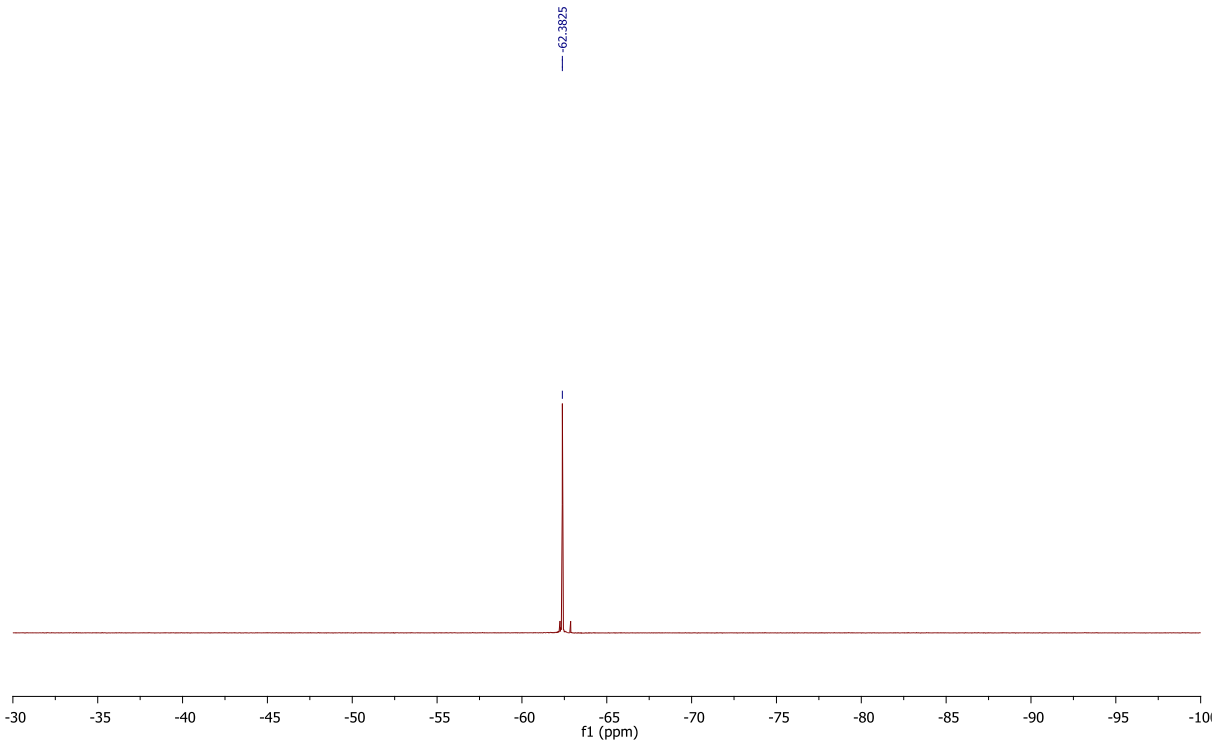
Şekil 93. 88 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



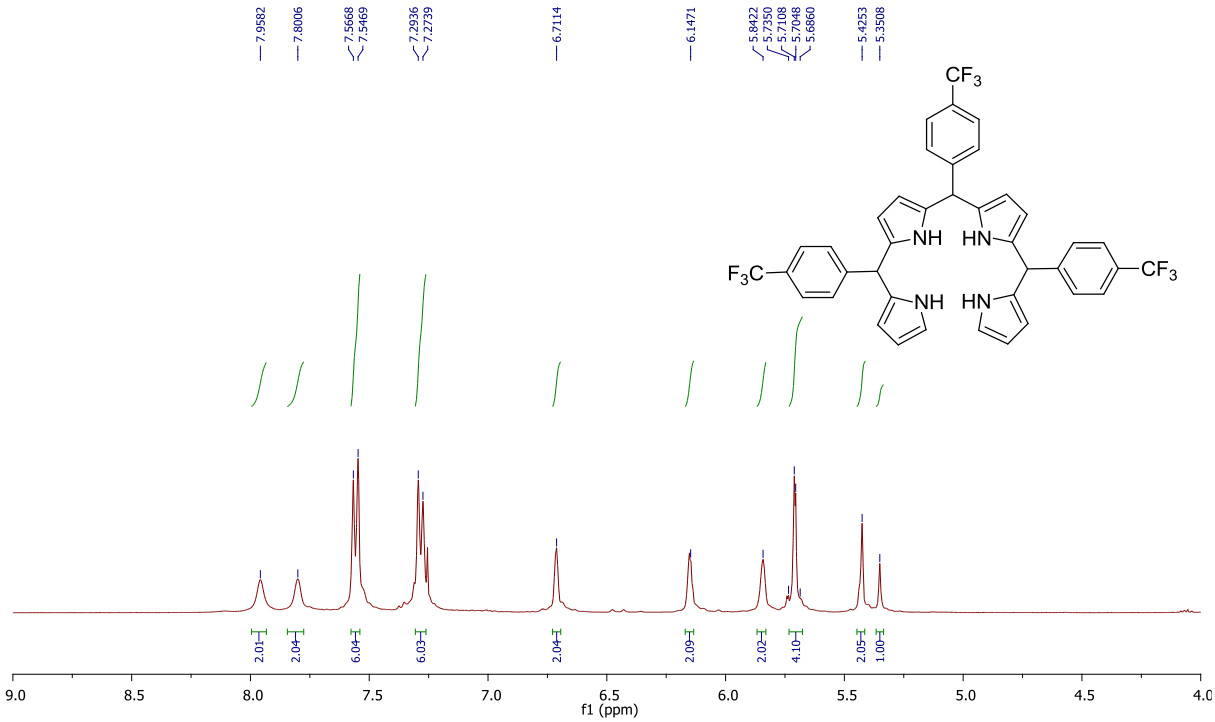
Şekil 94. 122 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



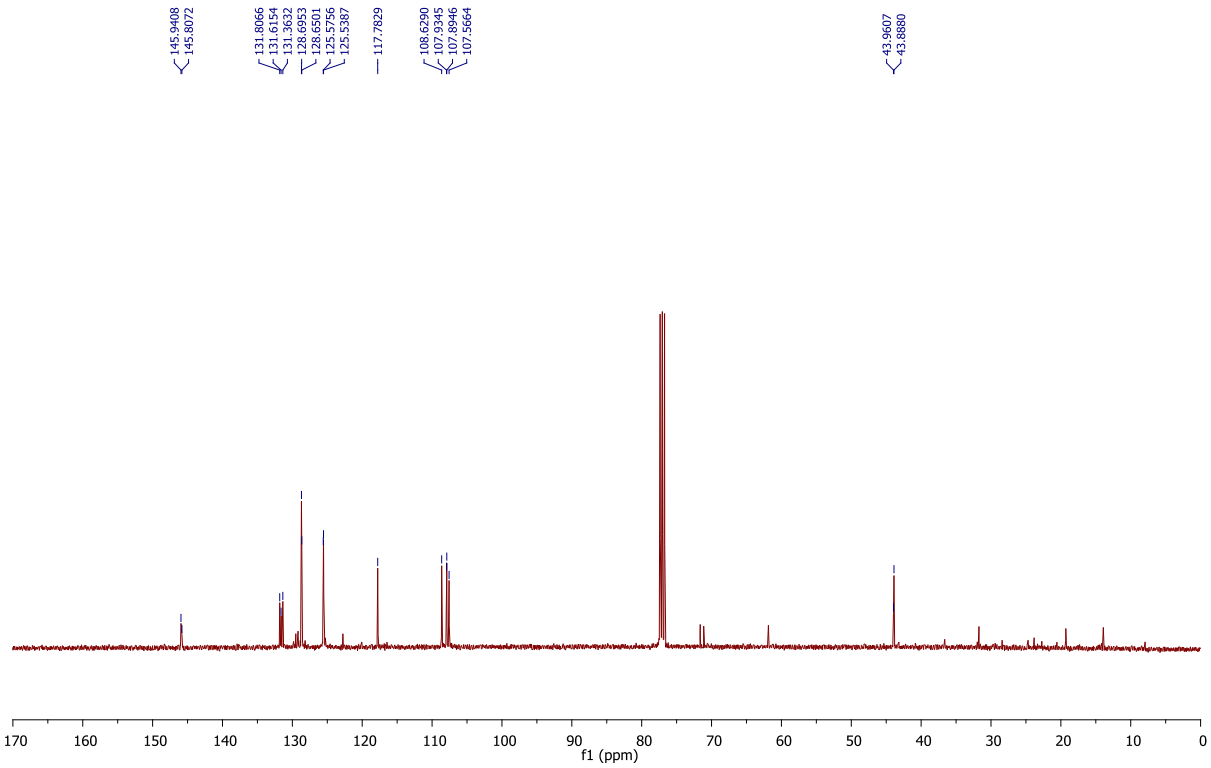
Şekil 95. 122 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



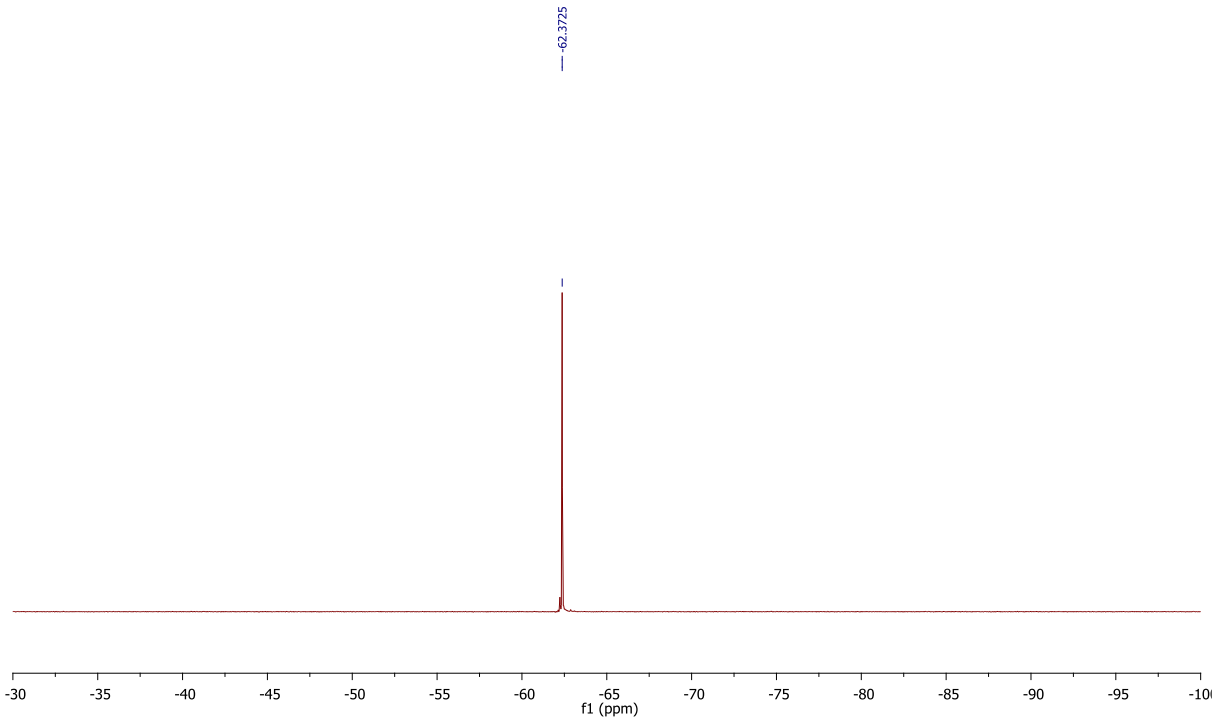
Şekil 96. 122 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 97. 123 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)

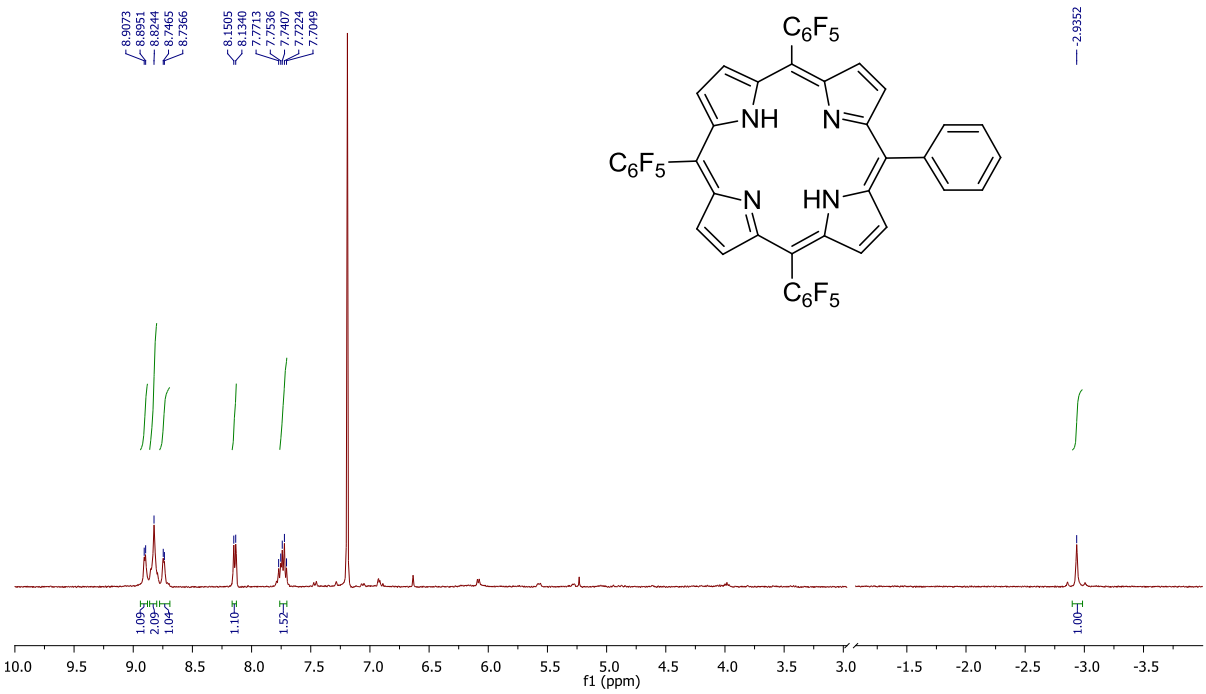


Şekil 98. 123 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)

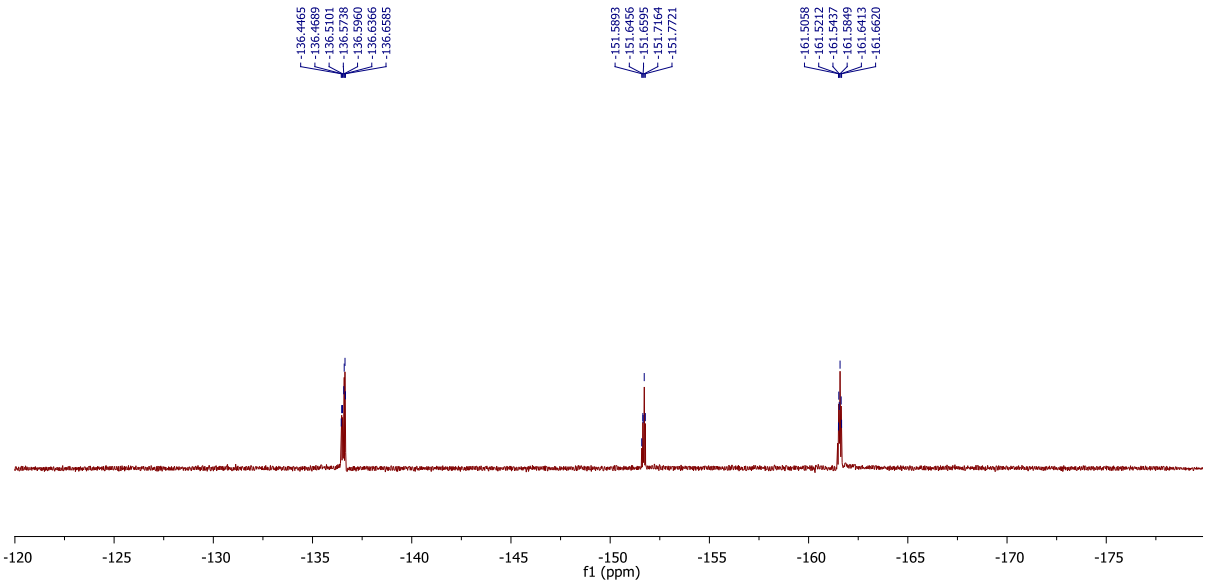


Şekil 99. 123 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

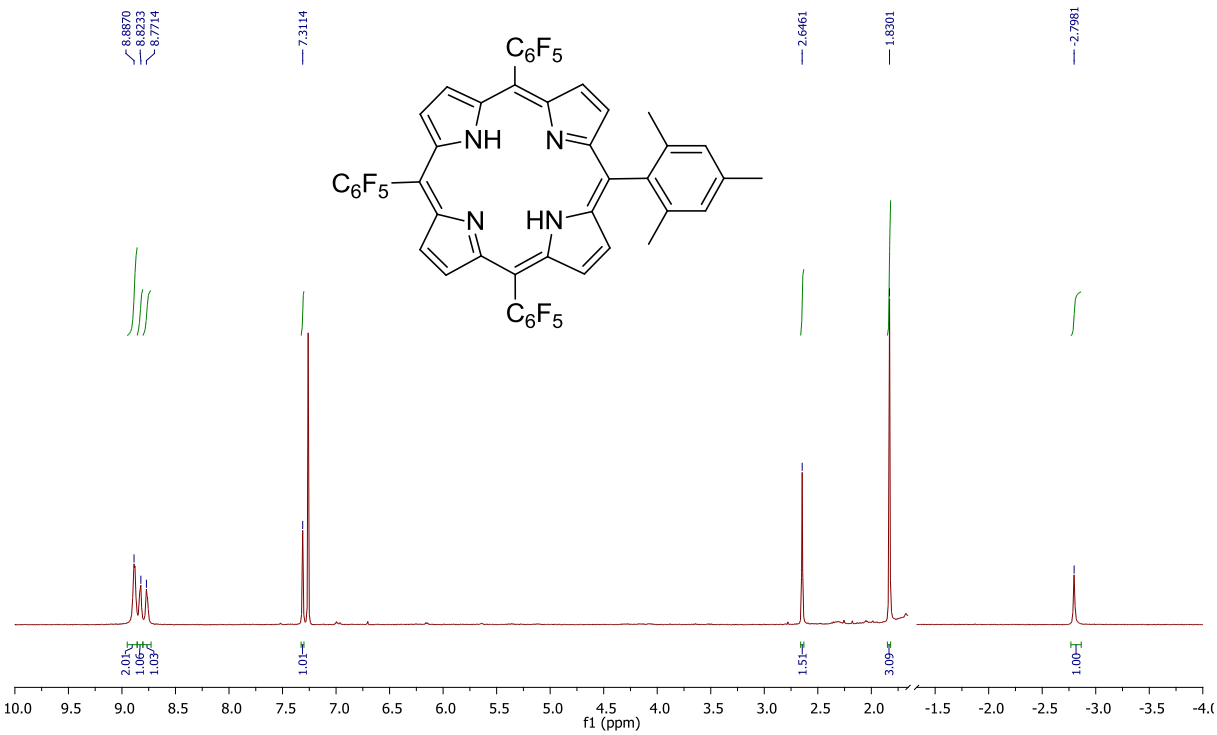
EK 3. Porfirin Bileşiklerine Ait ^{1}H NMR ve ^{19}F NMR Spektrumları



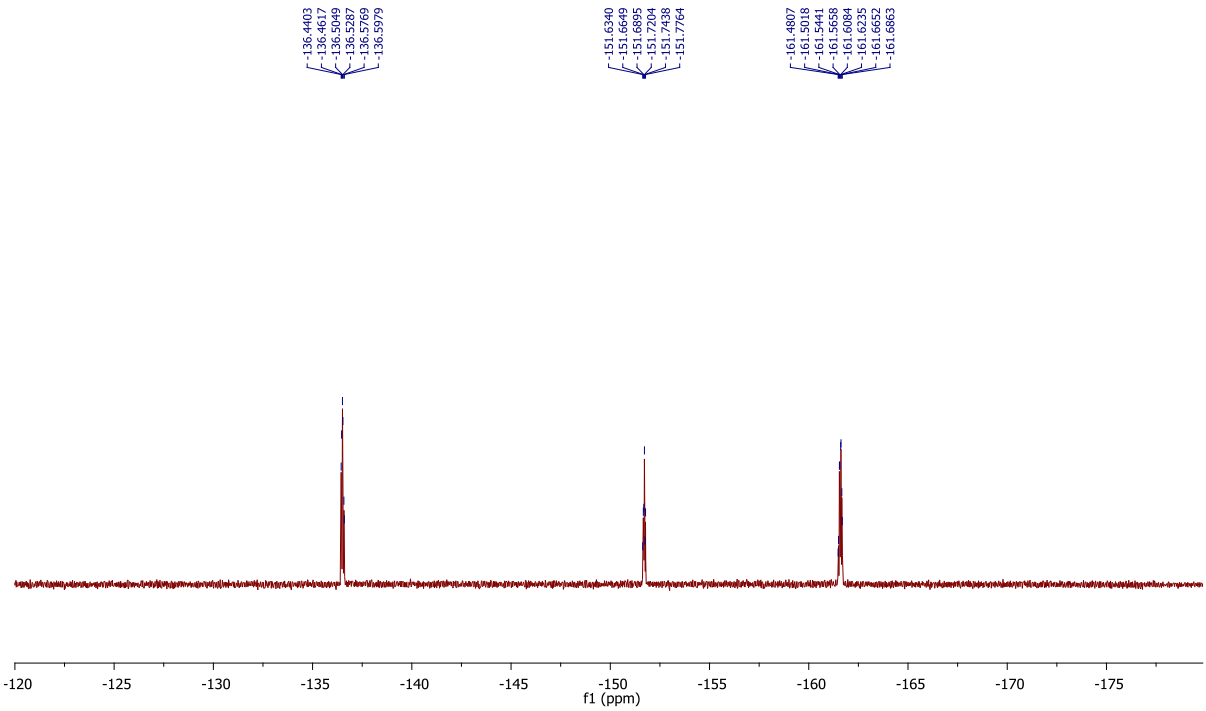
Şekil 100. 124 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



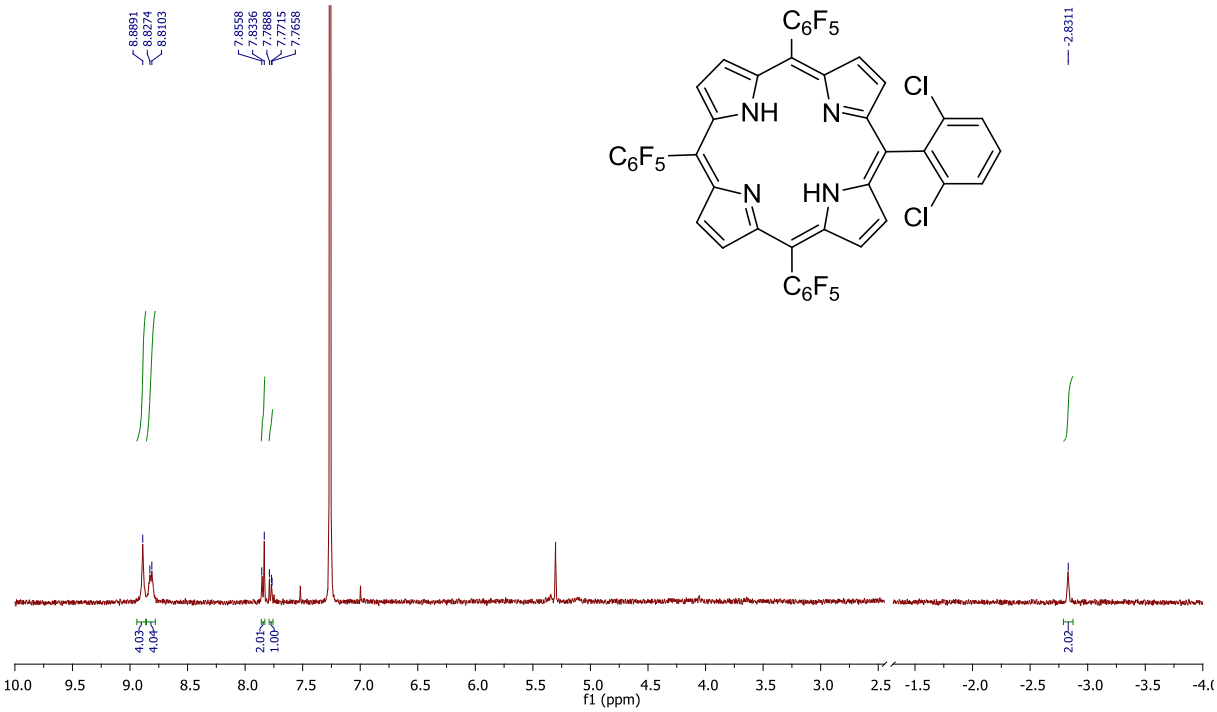
Şekil 101. 124 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



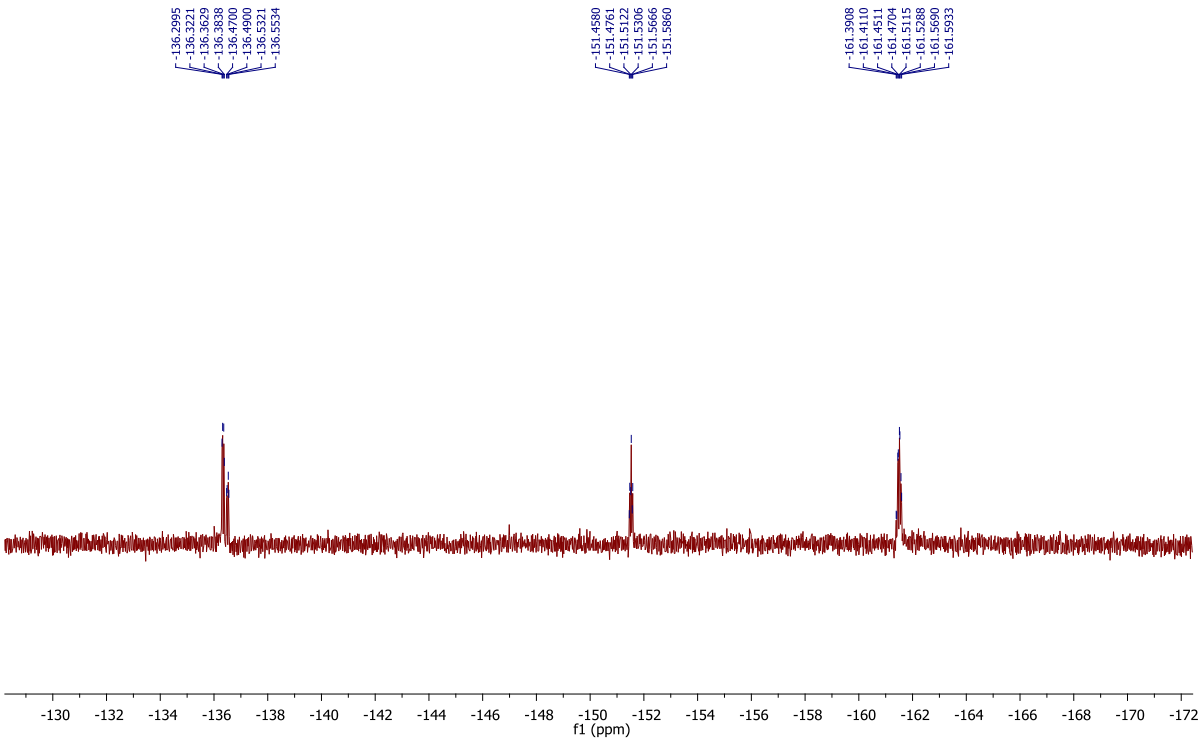
Şekil 102. 125 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



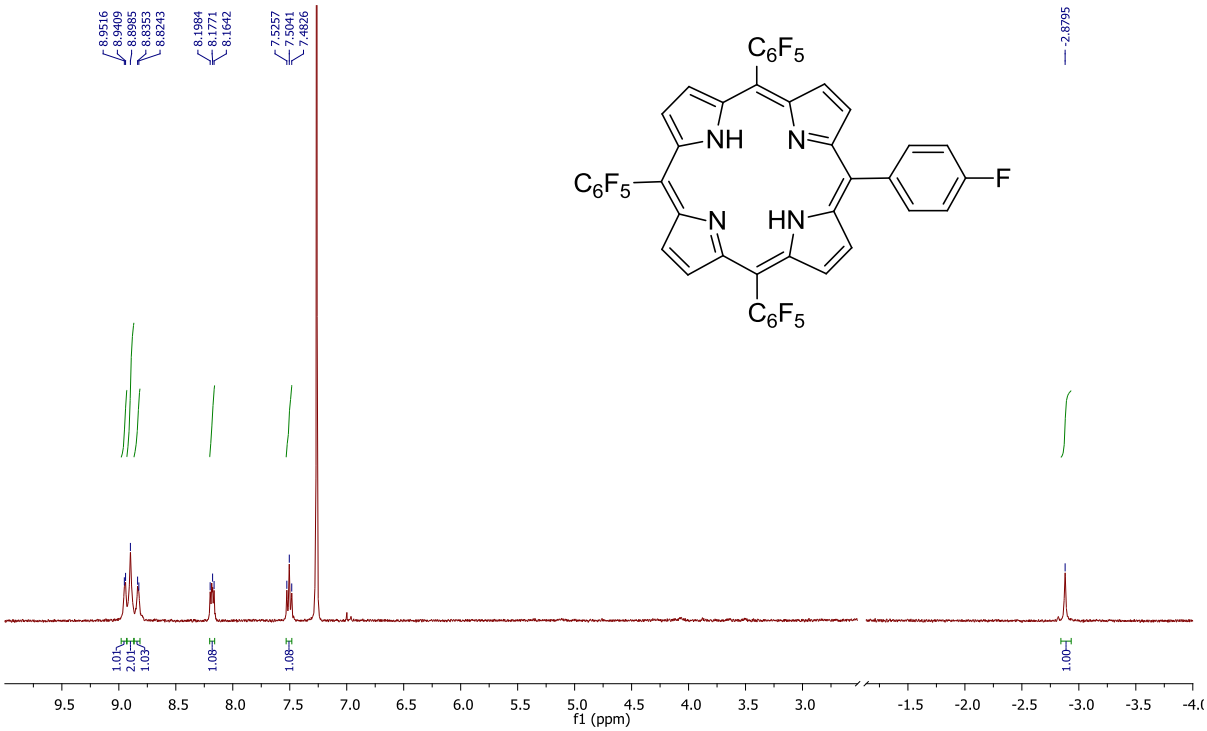
Şekil 103. 125 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



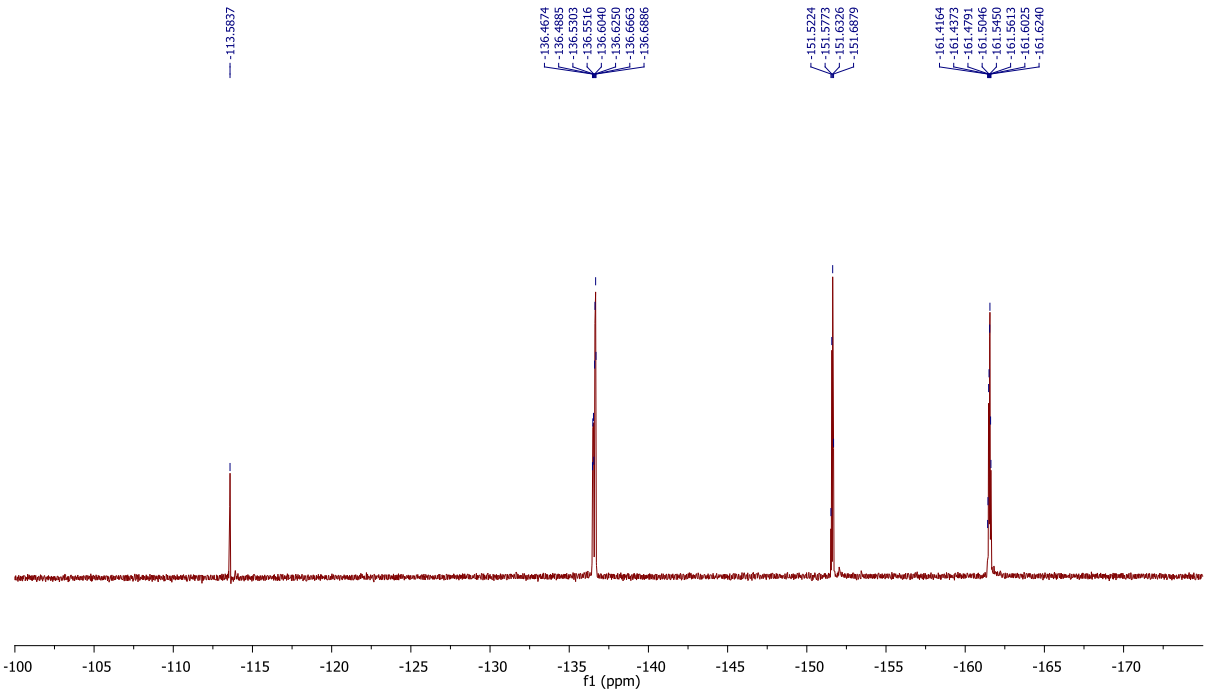
Şekil 104. 126 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



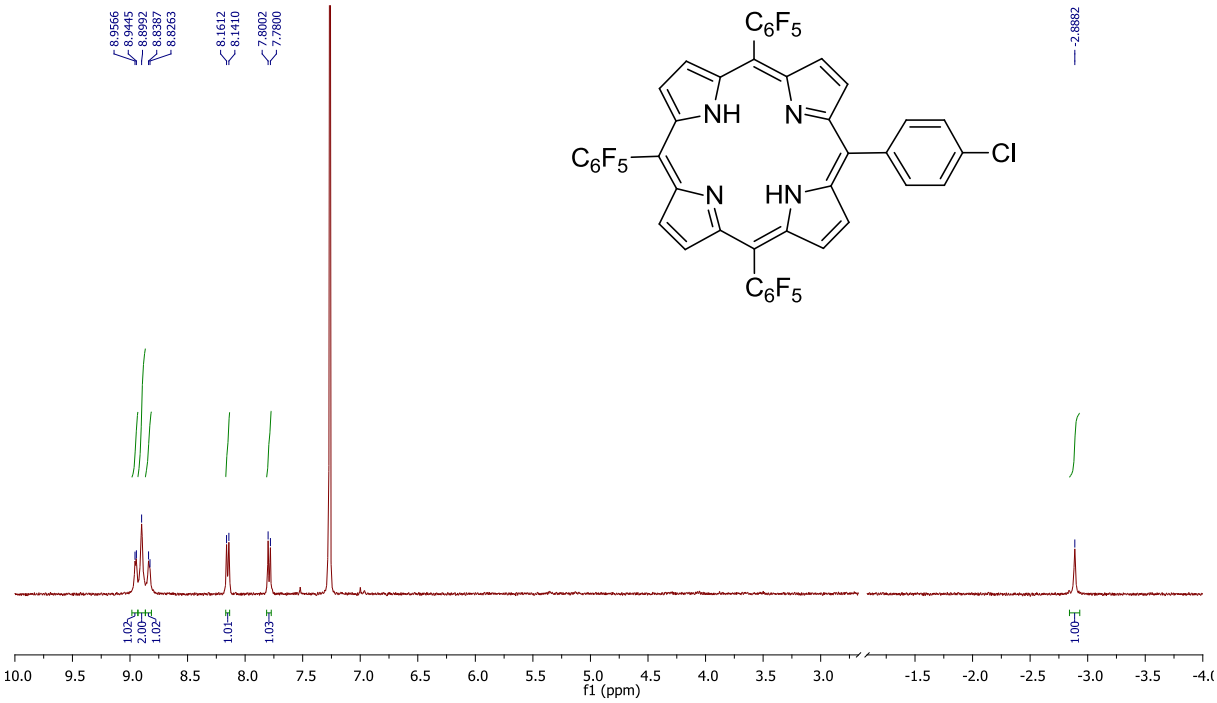
Şekil 105. 126 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



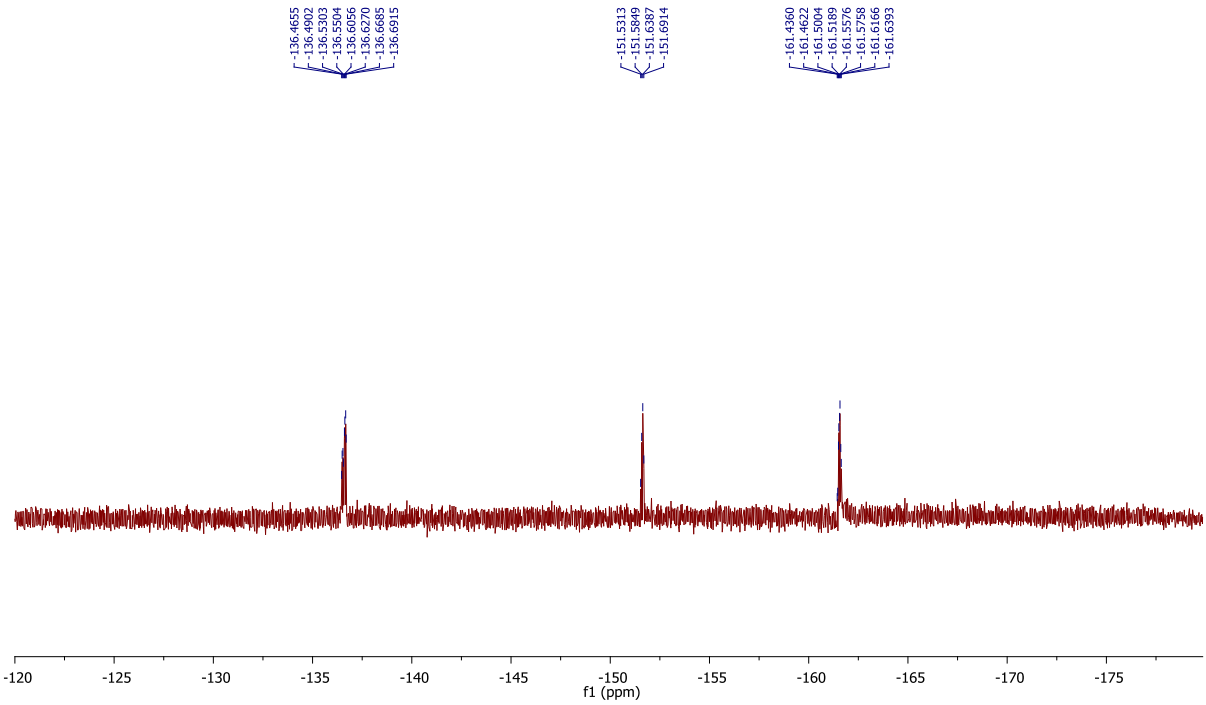
Şekil 106. 127 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



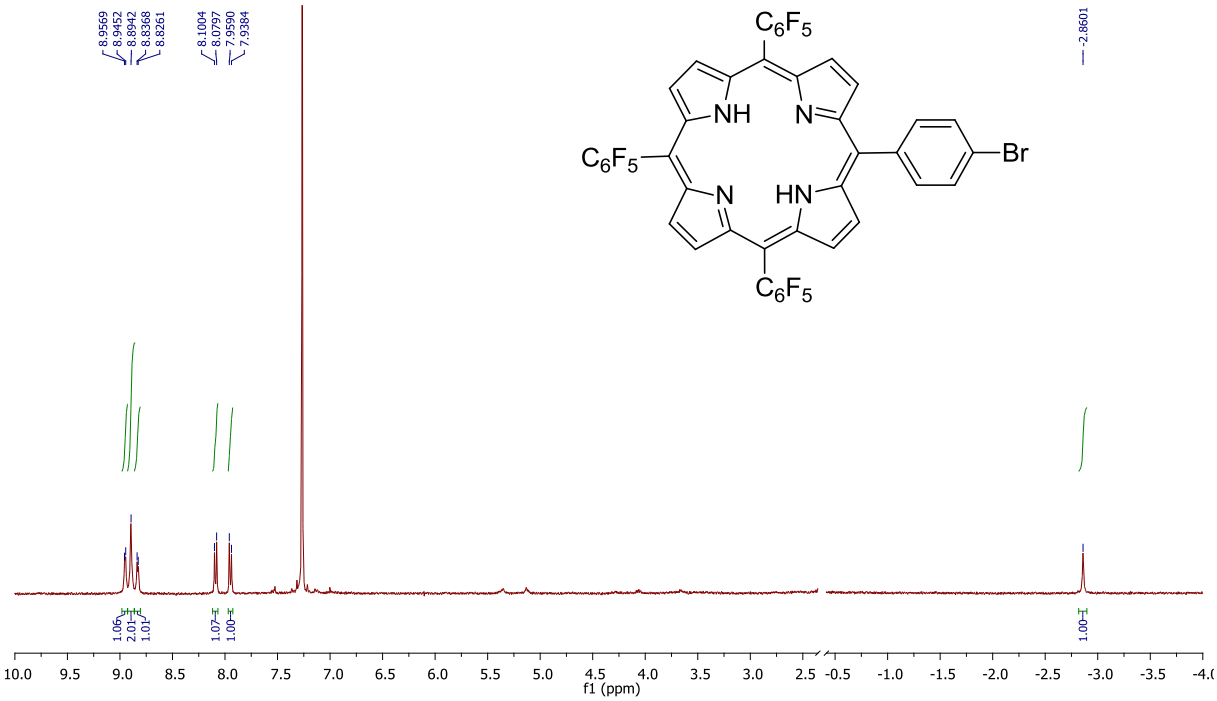
Şekil 107. 127 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



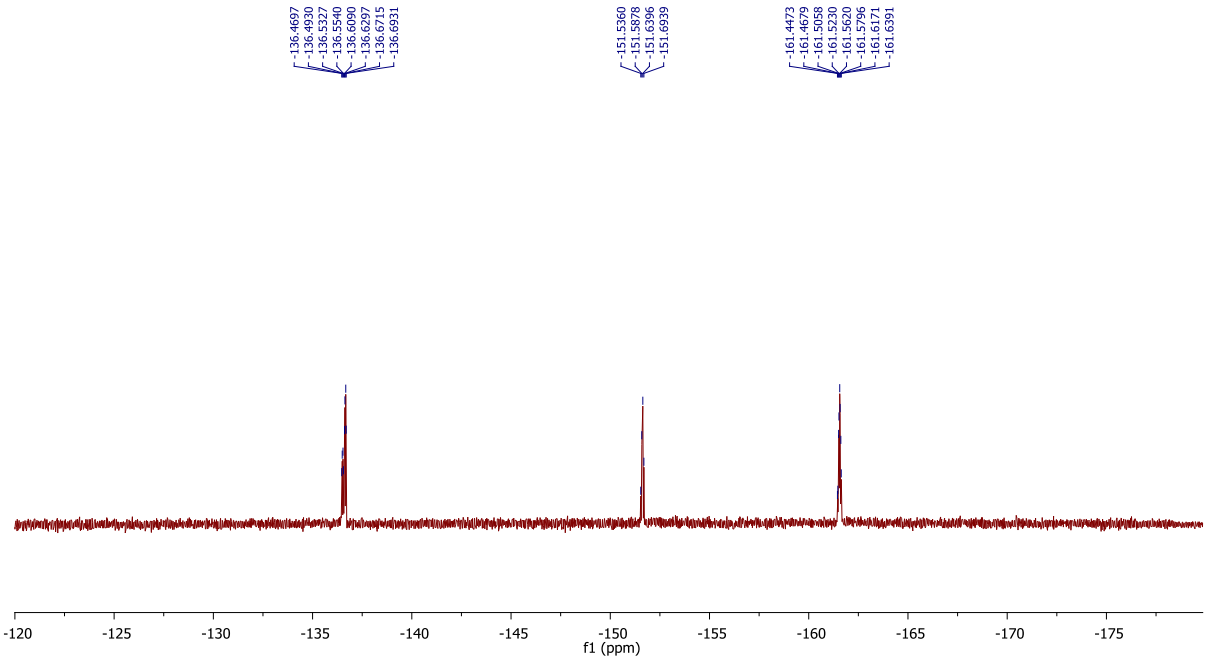
Şekil 108. 128 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



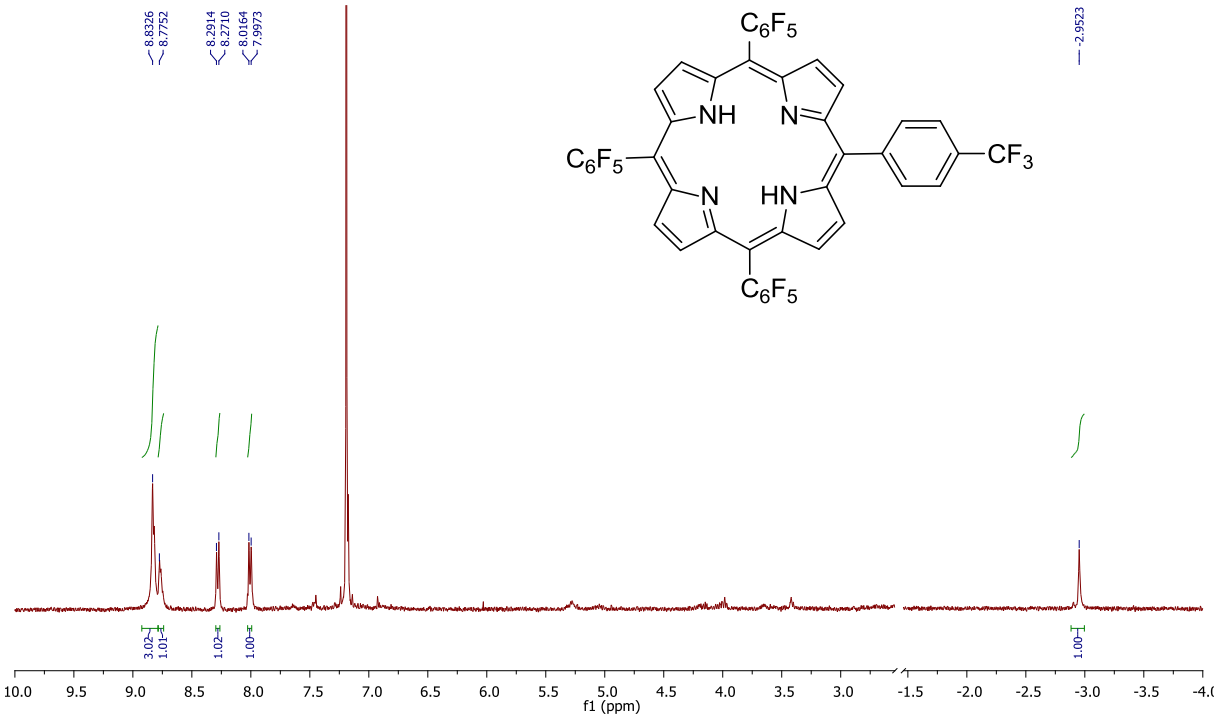
Şekil 109. 128 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



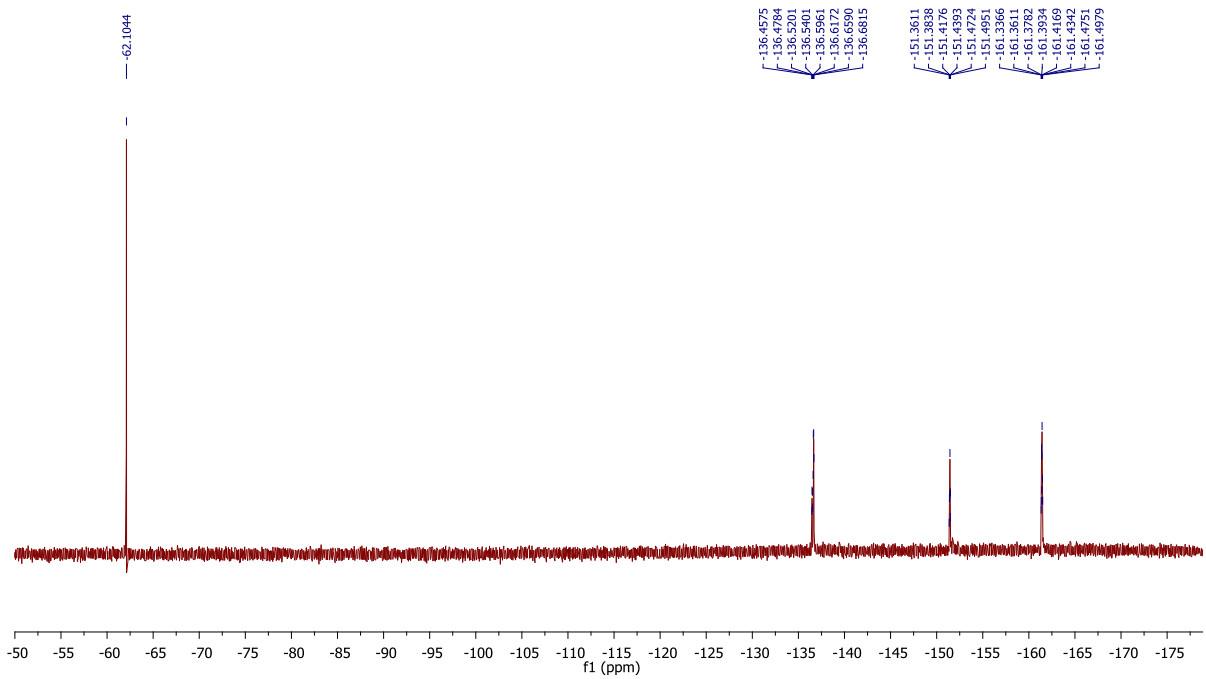
Şekil 110. 129 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



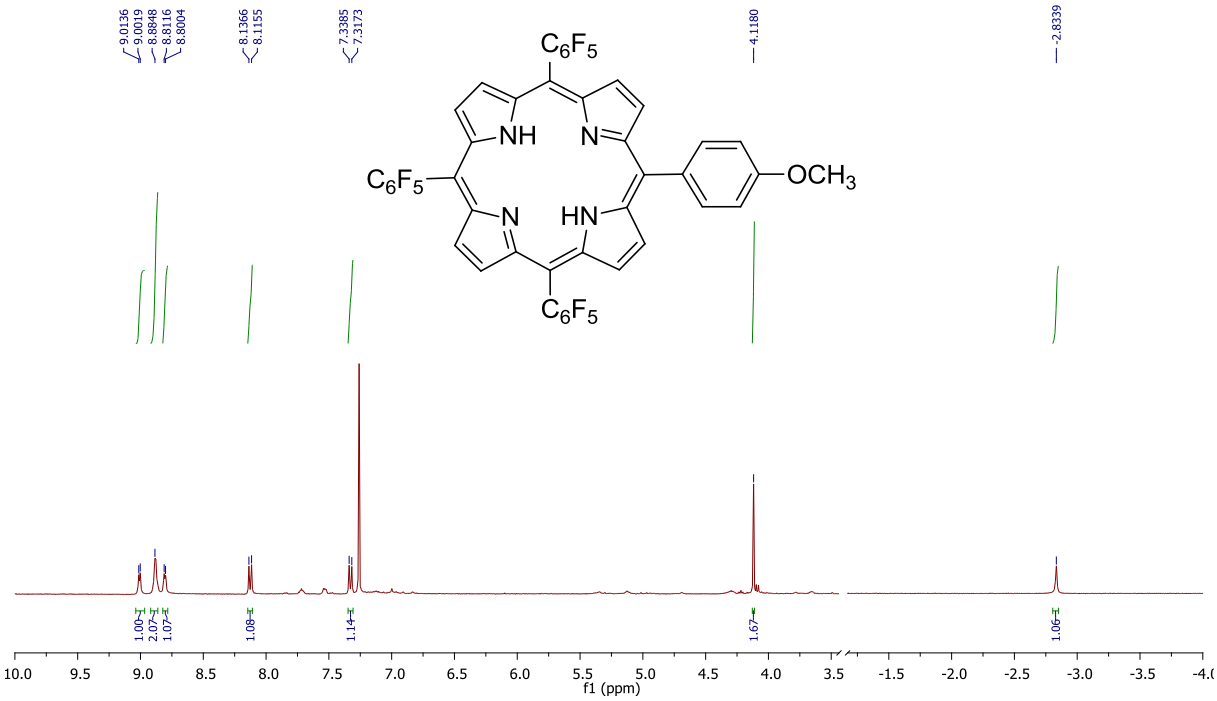
Şekil 111. 129 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



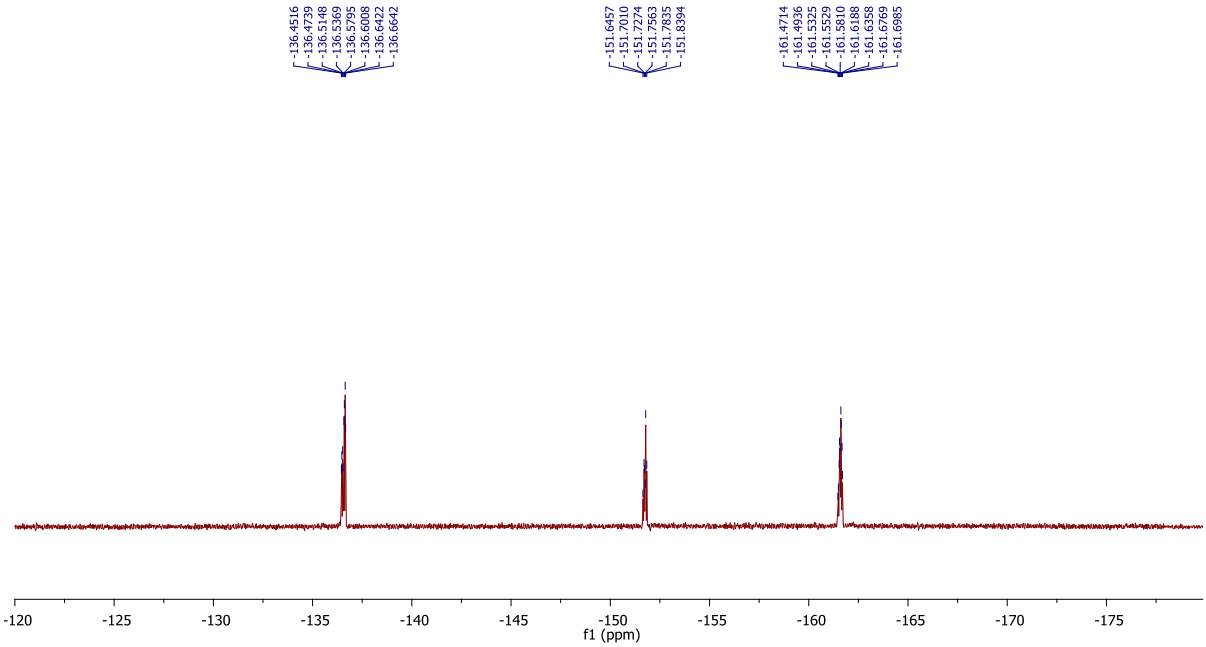
Şekil 112. 130 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



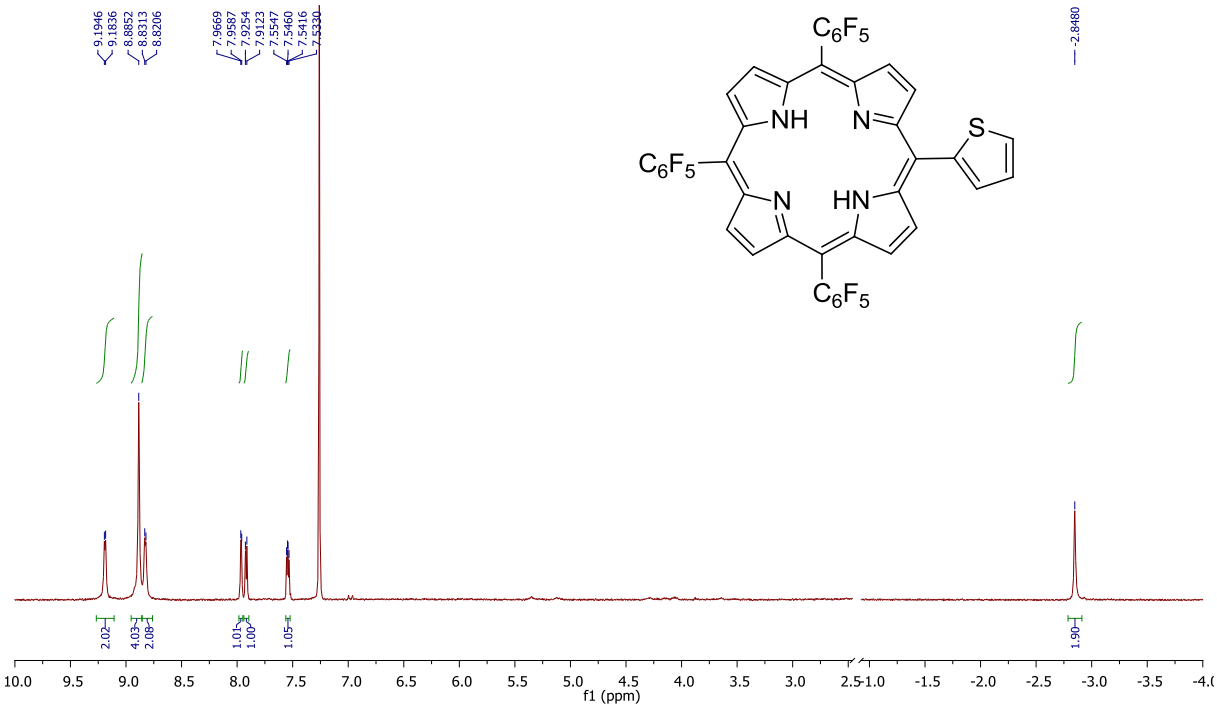
Şekil 113. 130 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



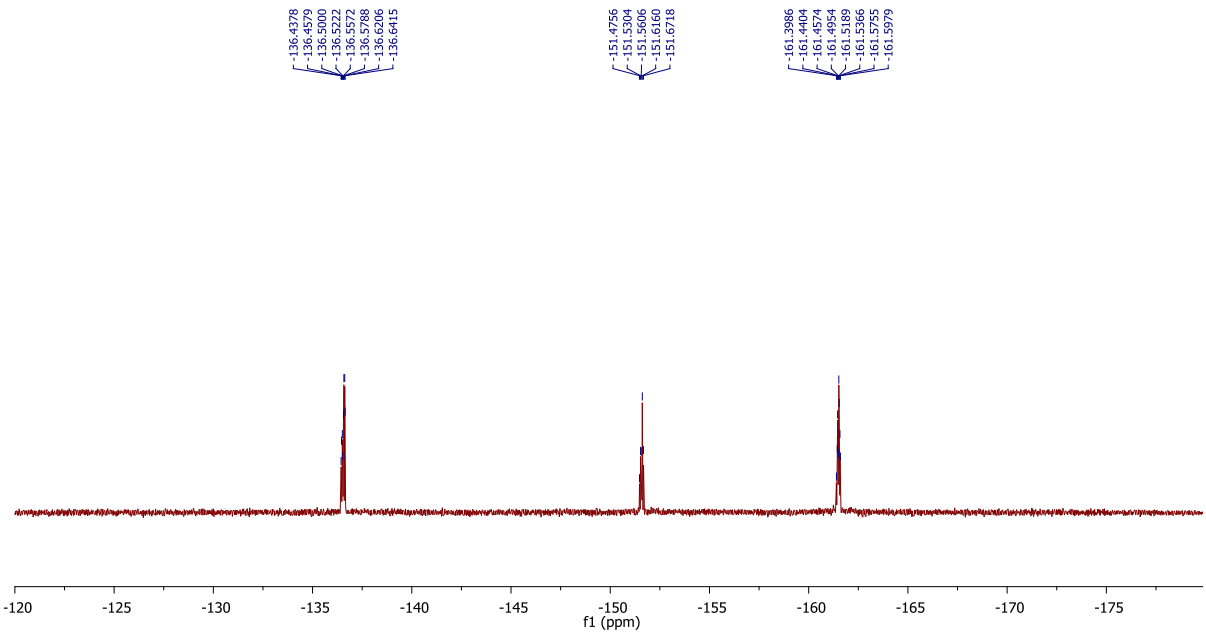
Şekil 114. 131 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



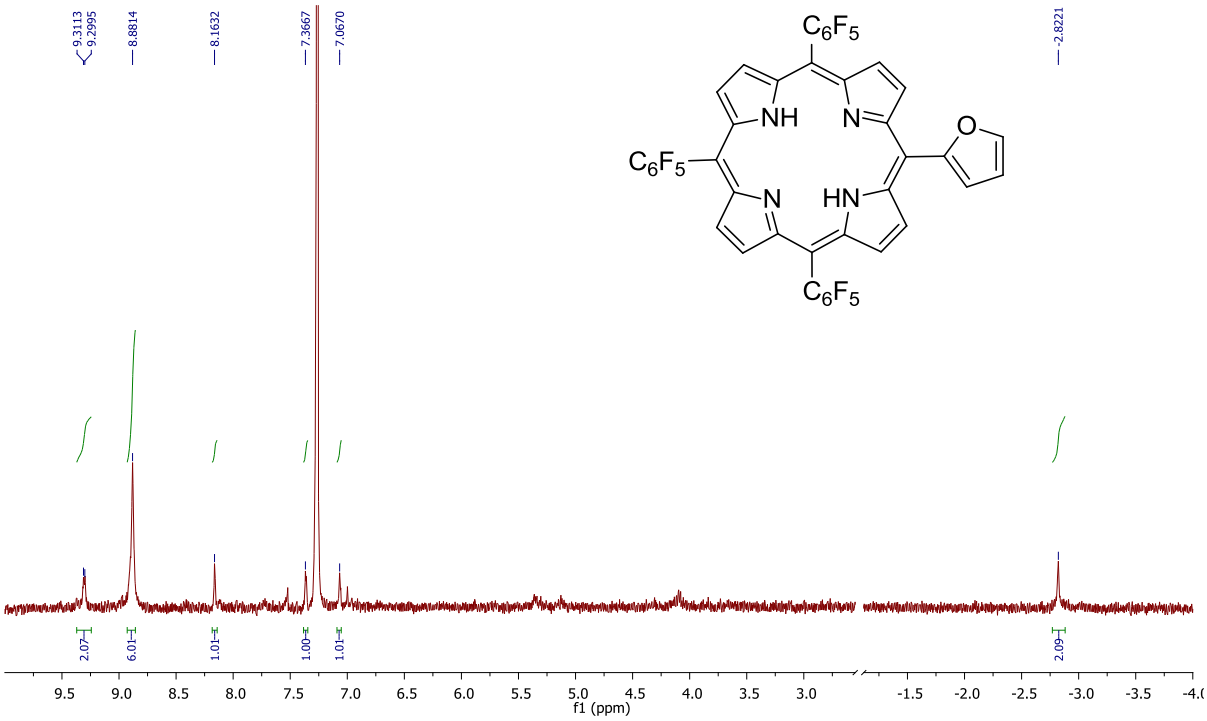
Şekil 115. 131 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



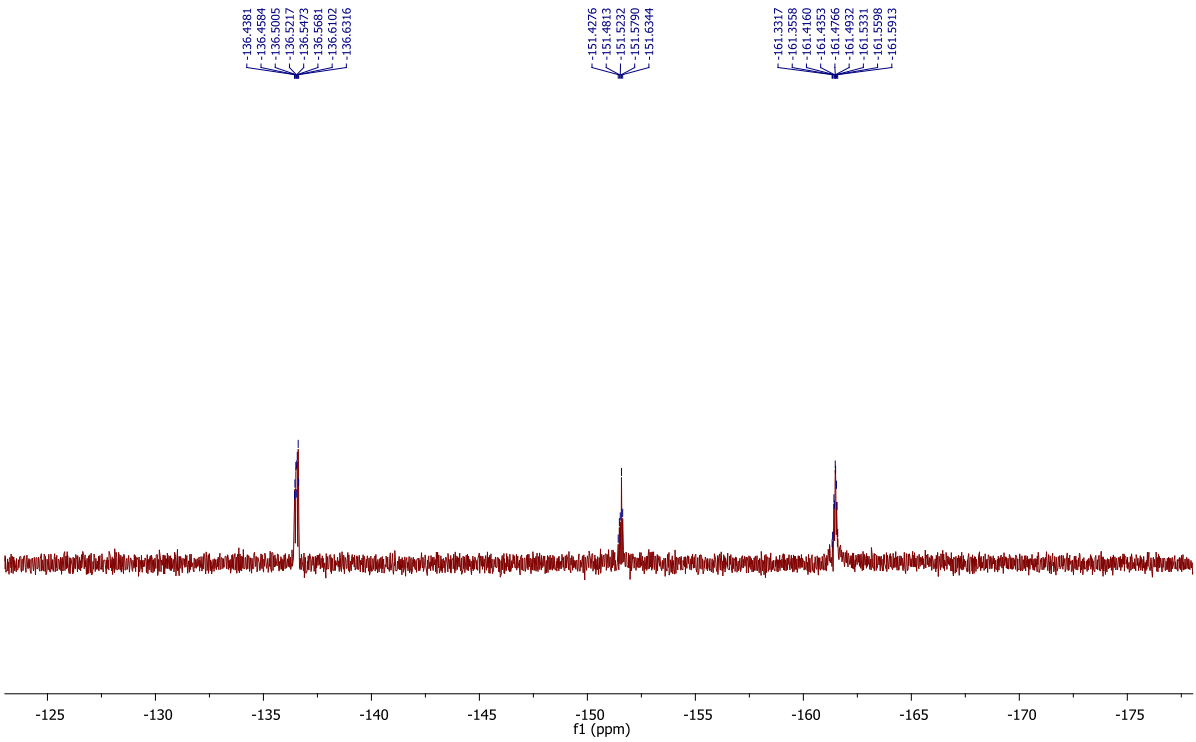
Şekil 116. 132 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



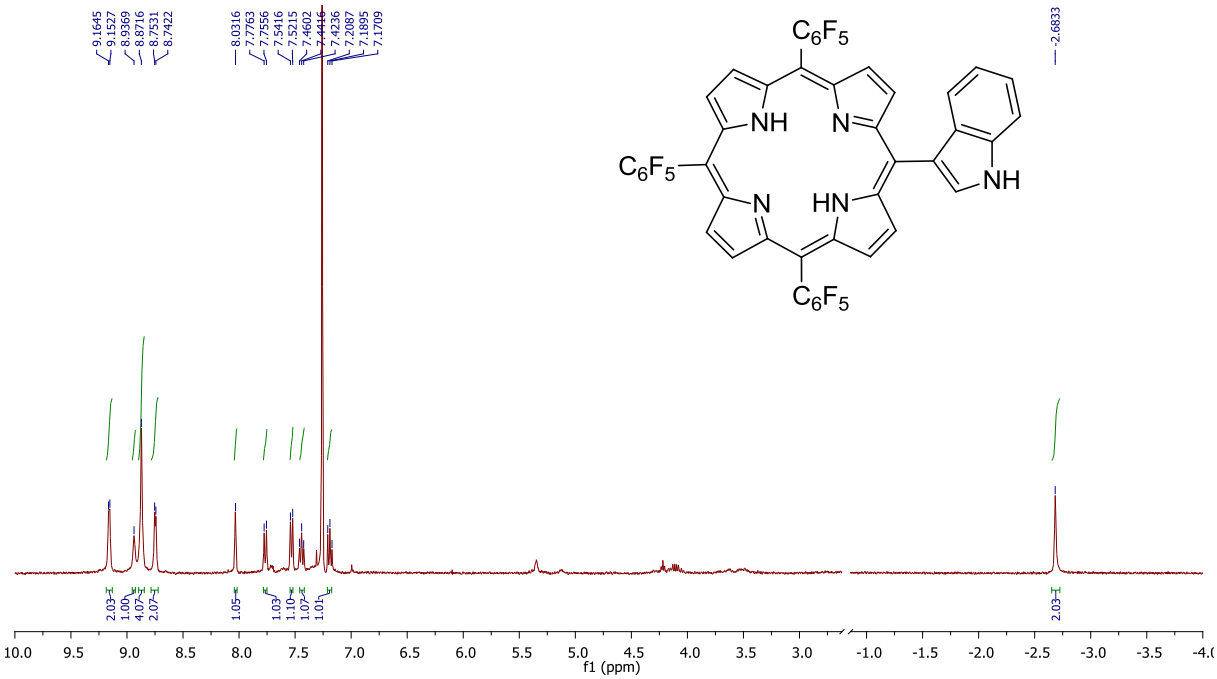
Şekil 117. 132 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



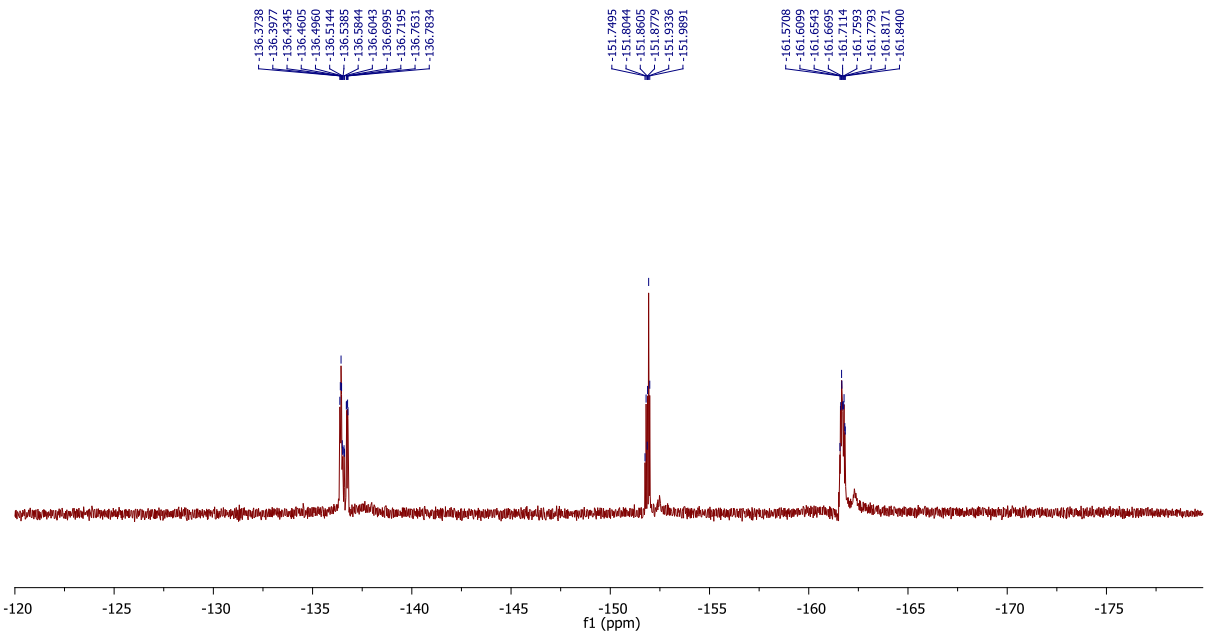
Şekil 118. 133 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



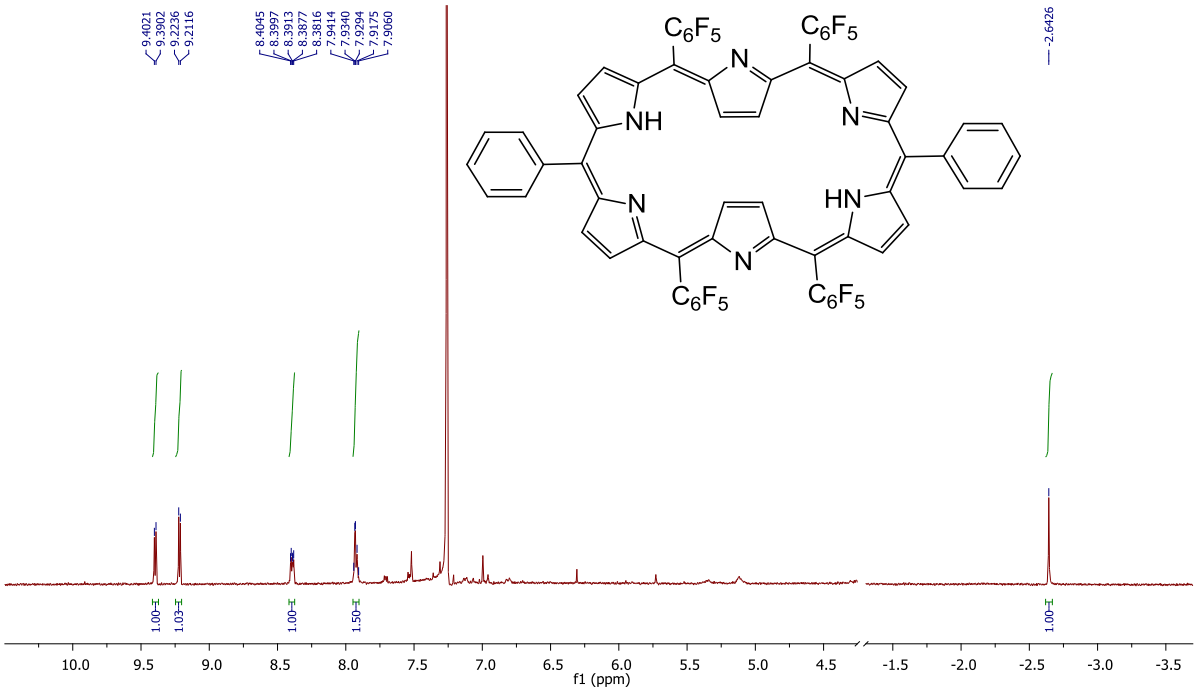
Şekil 119. 133 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



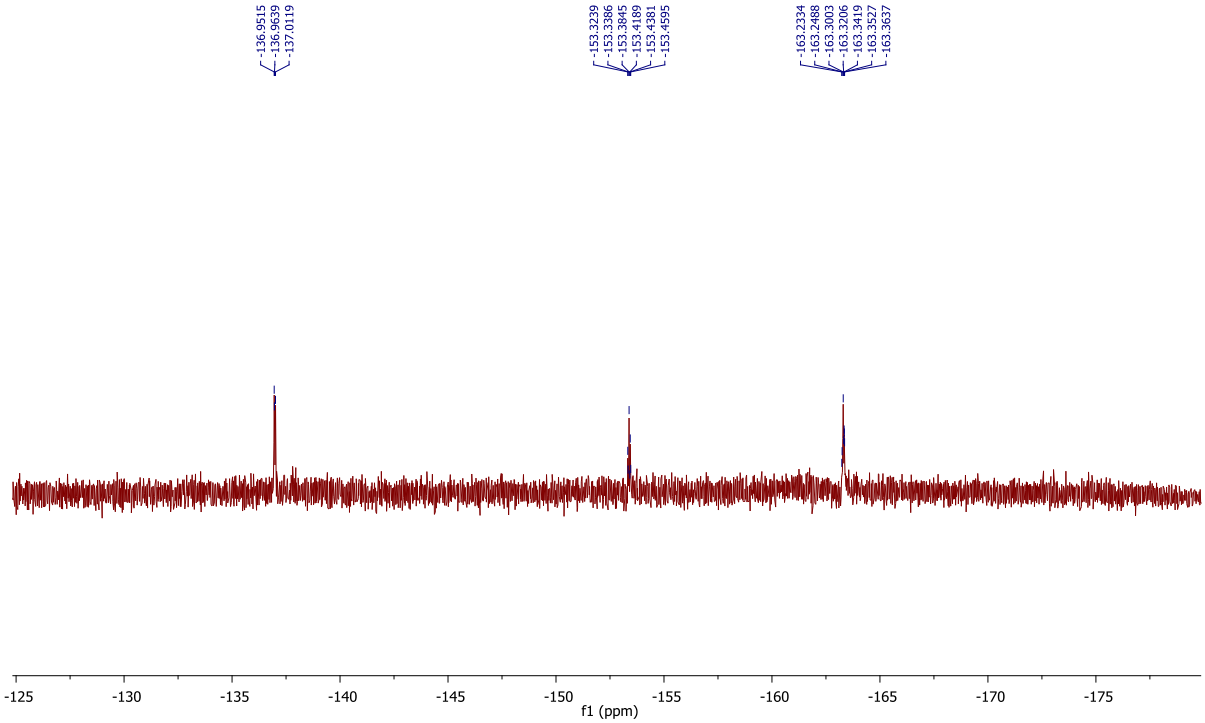
Şekil 120. 134 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



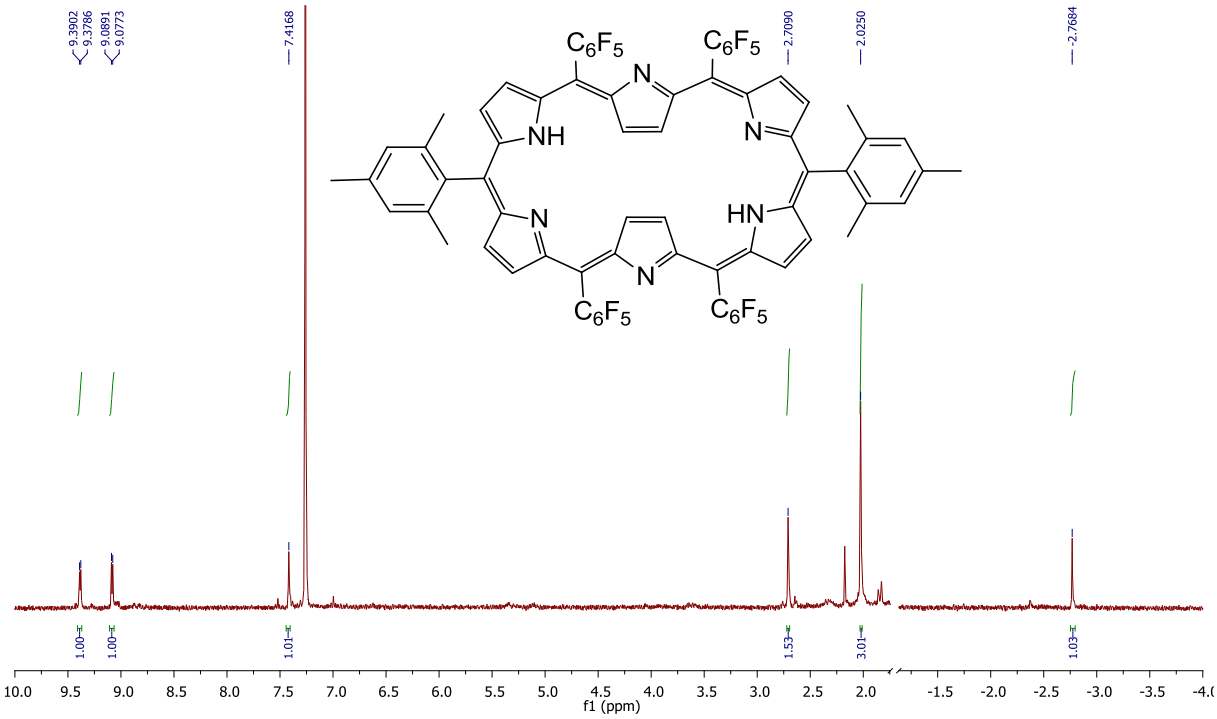
Şekil 121. 134 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



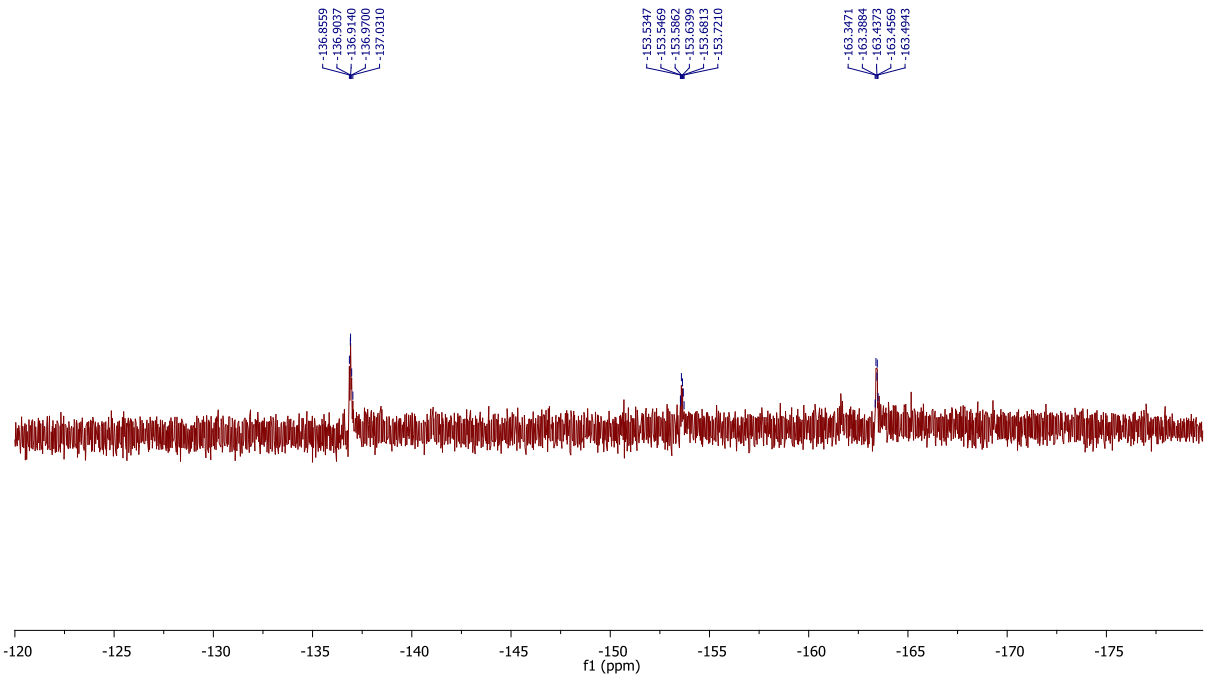
Şekil 122. 135 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



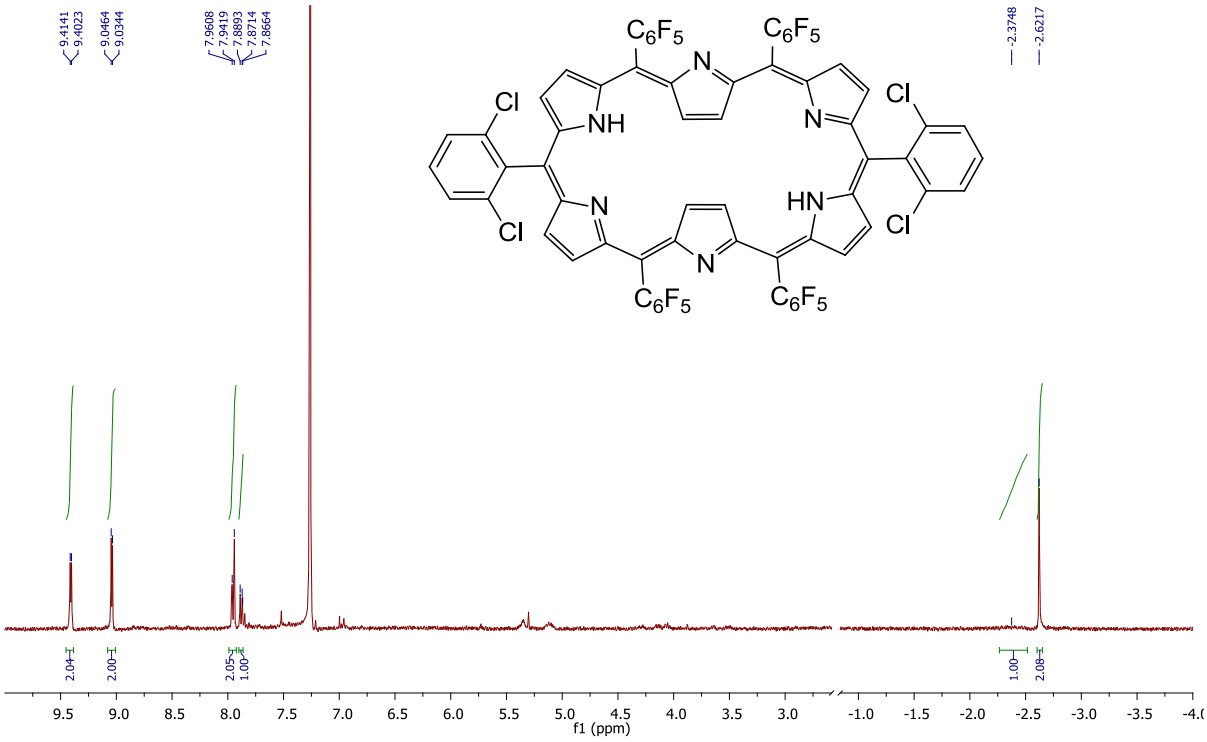
Şekil 123. 135 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



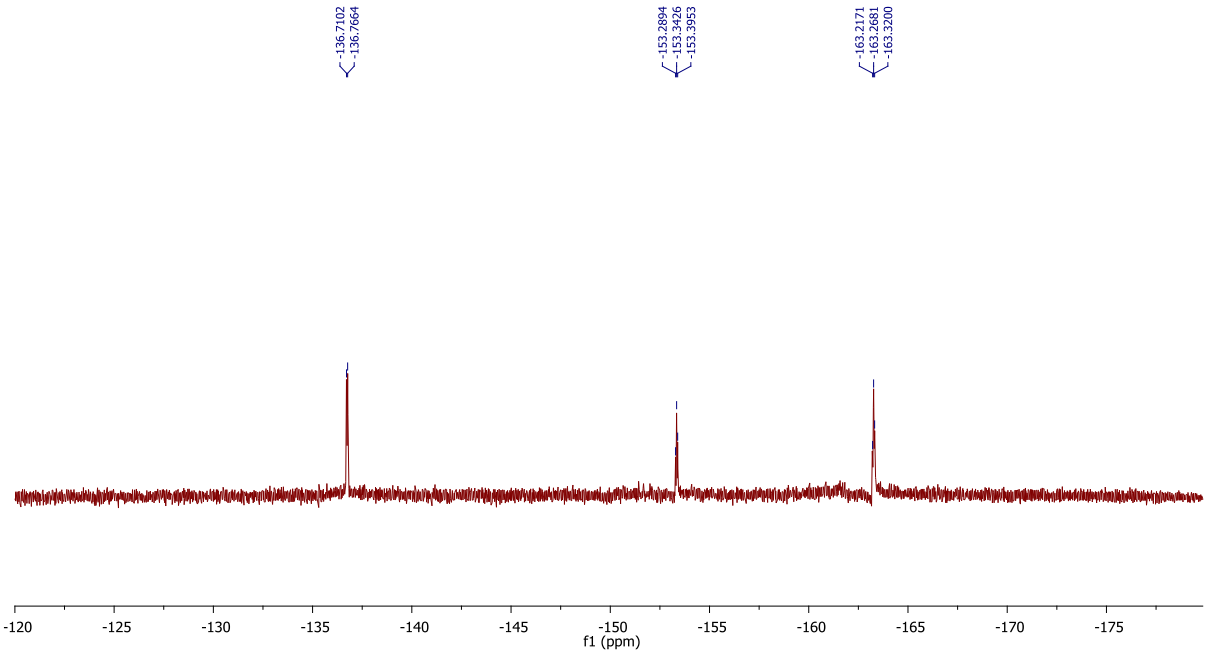
Şekil 124. 136 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



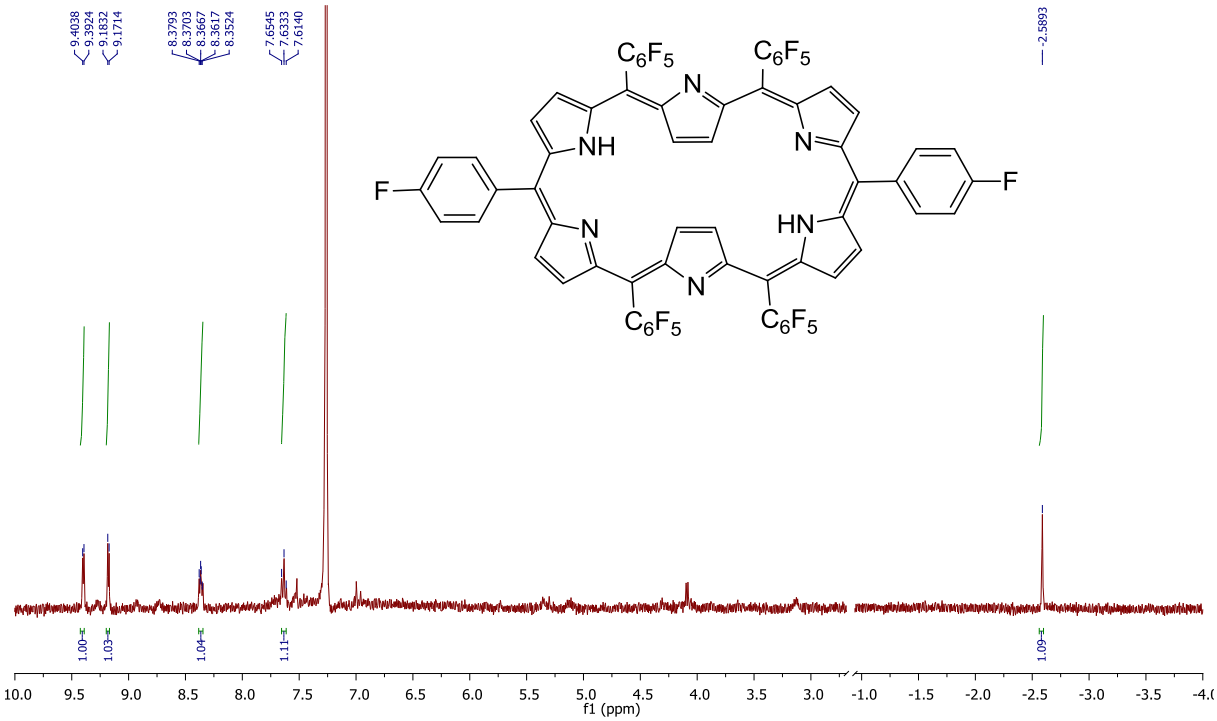
Şekil 125. 136 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



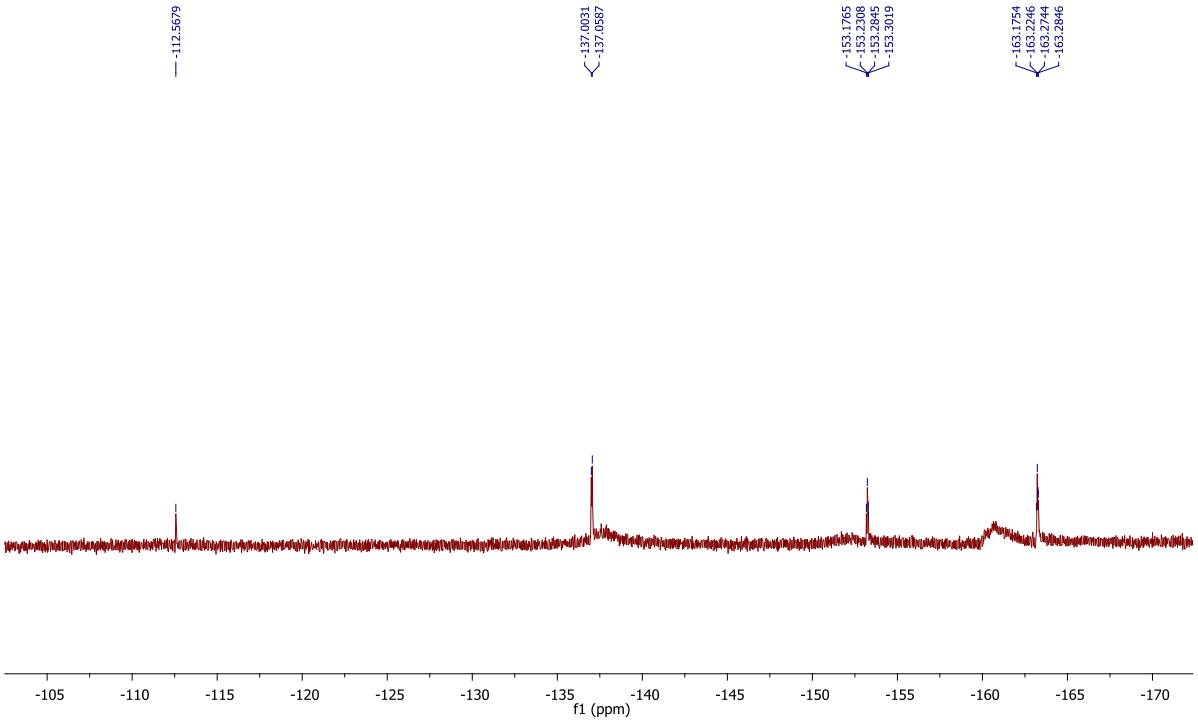
Şekil 126. 137 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



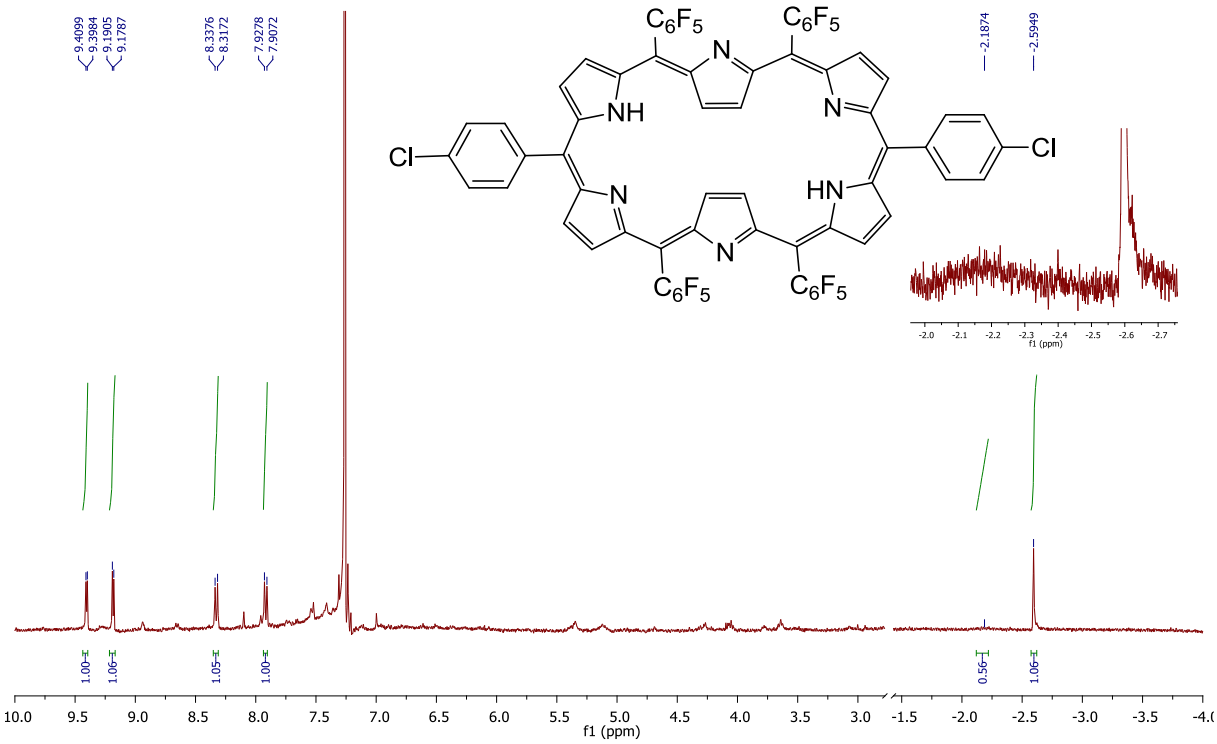
Şekil 127. 137 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



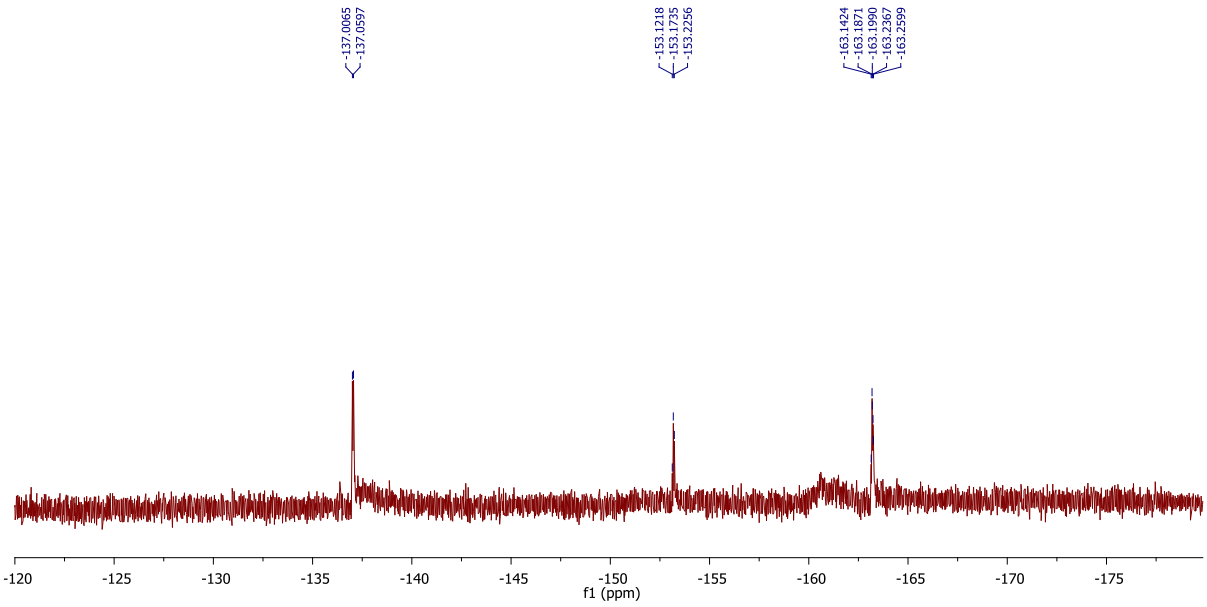
Şekil 128. 138 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



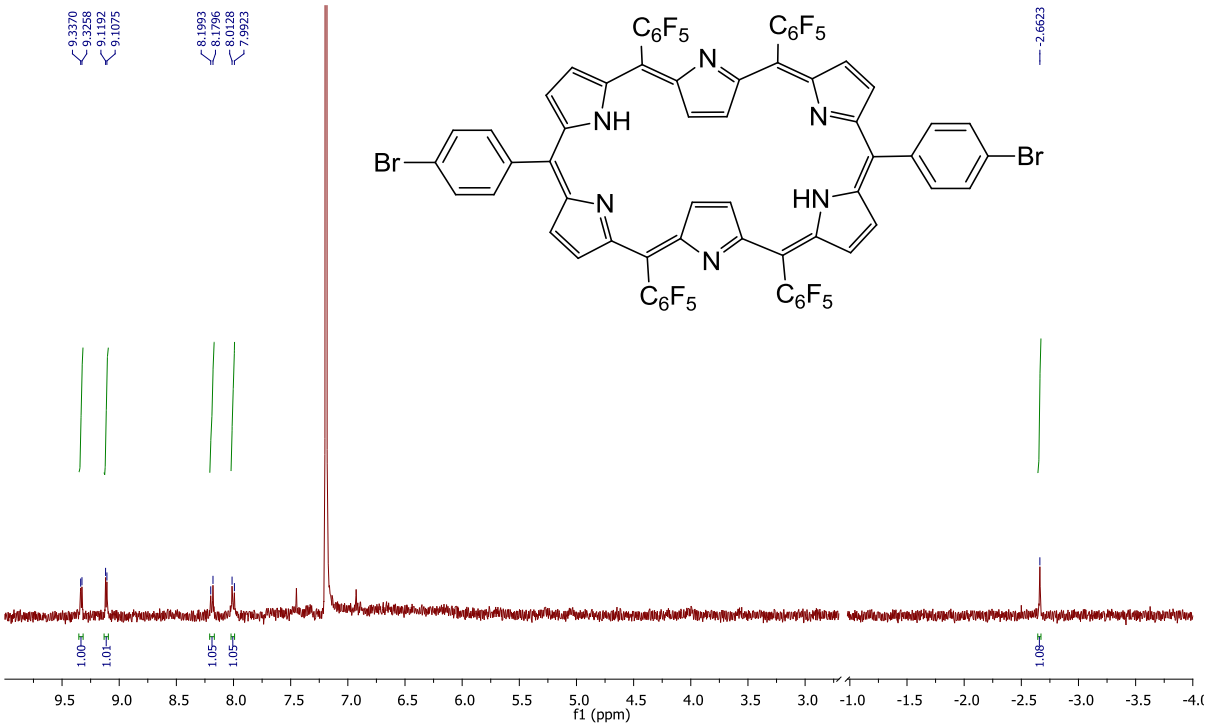
Şekil 129. 138 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



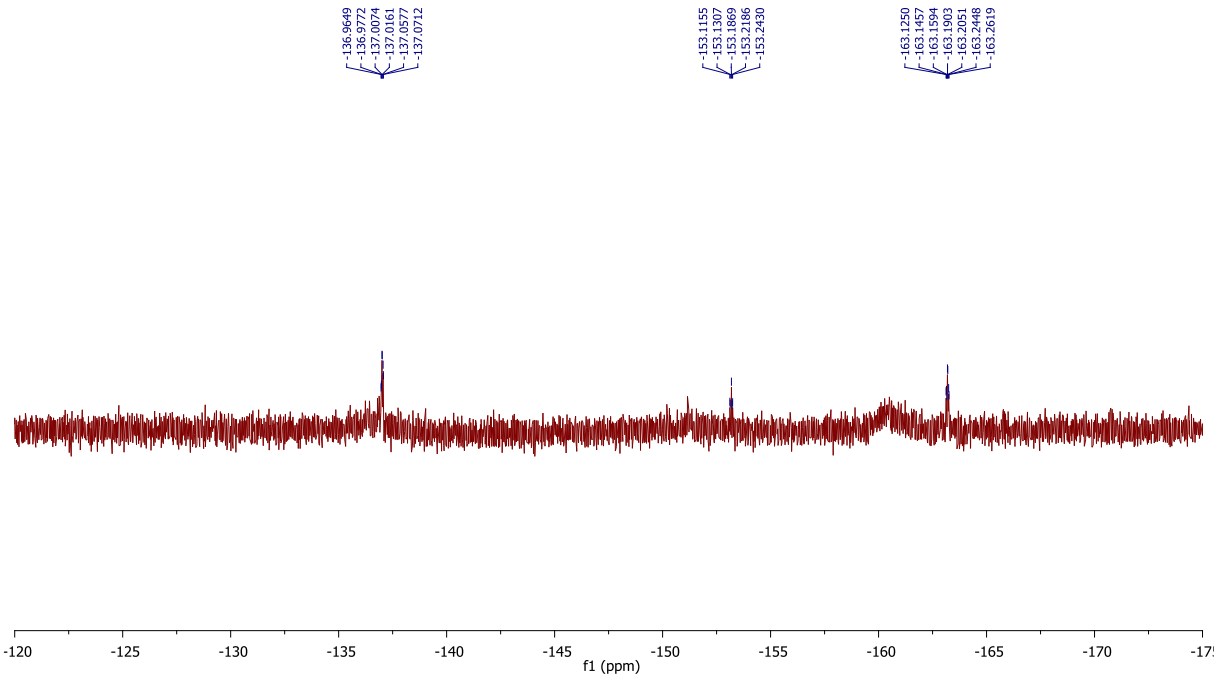
Şekil 130. 139 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



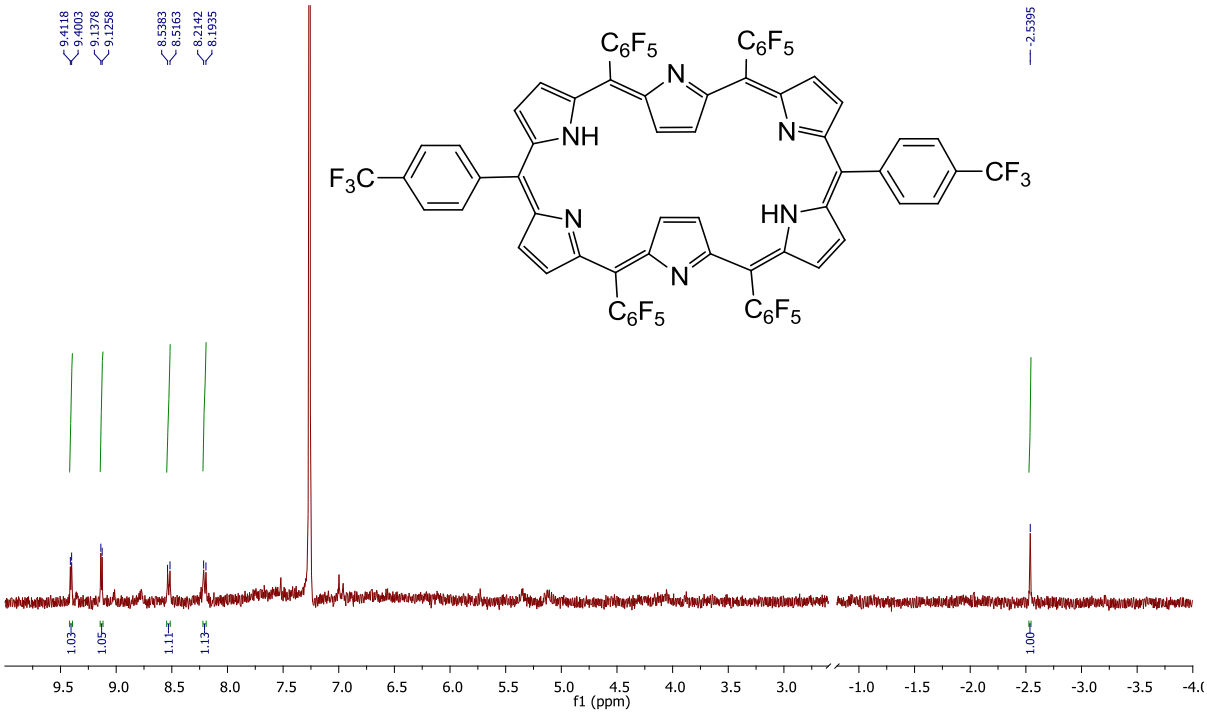
Şekil 131. 139 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



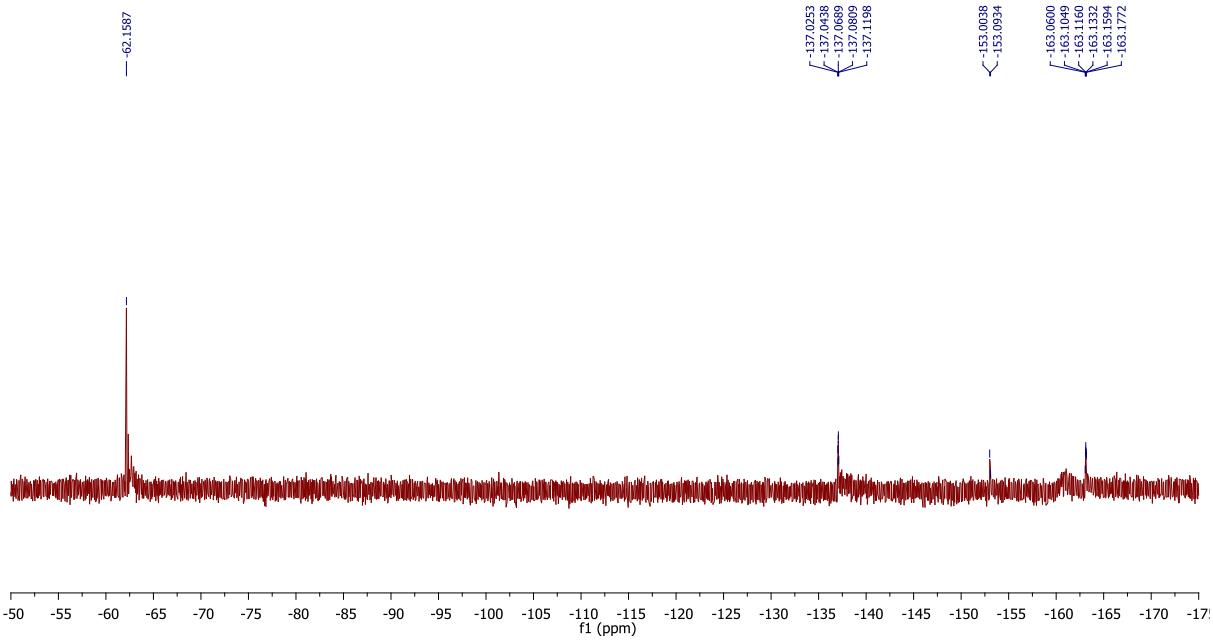
Şekil 132. 140 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



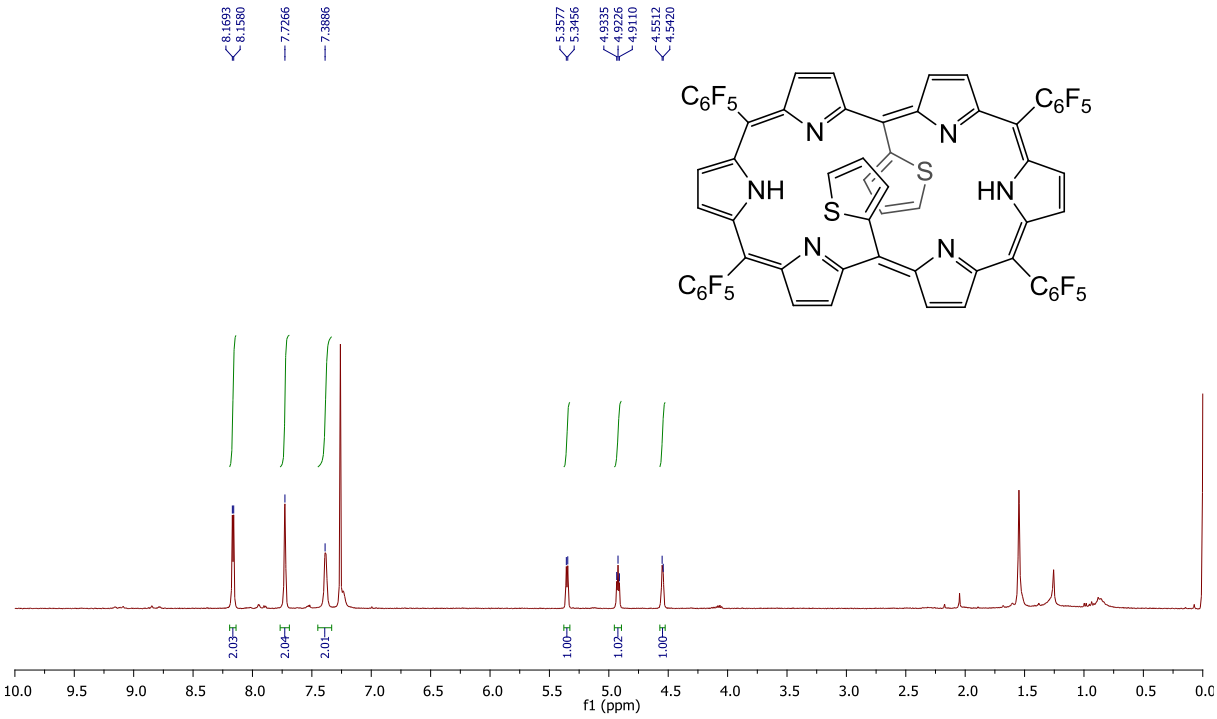
Şekil 133. 140 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



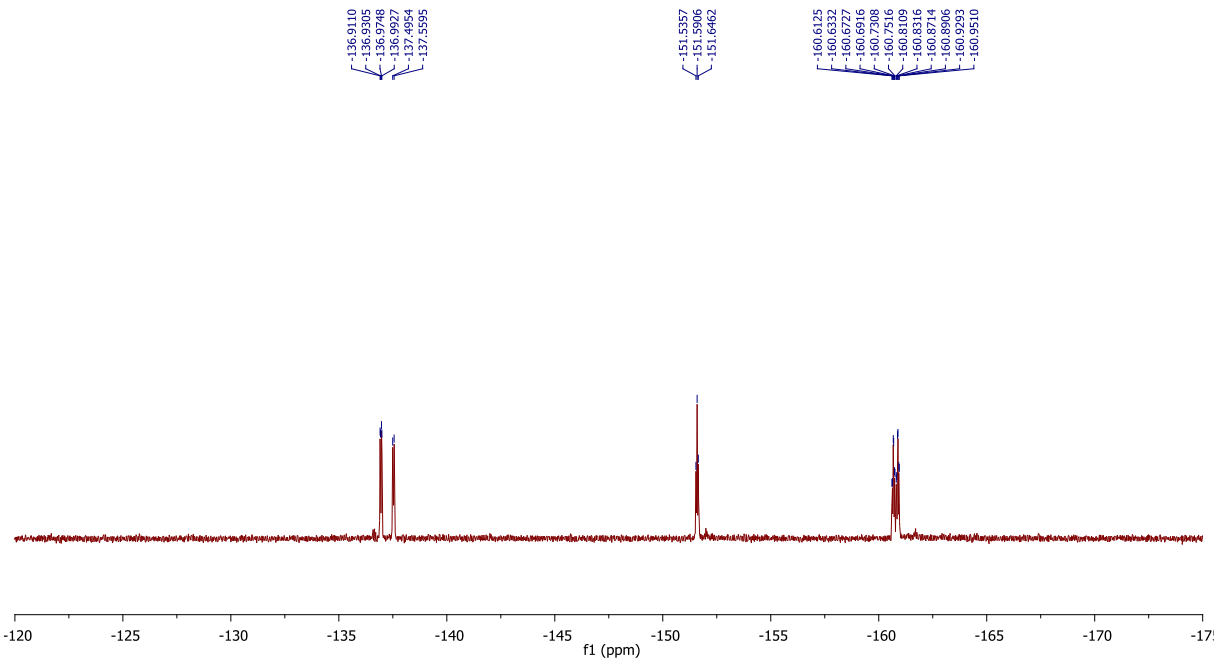
Şekil 134. 141 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



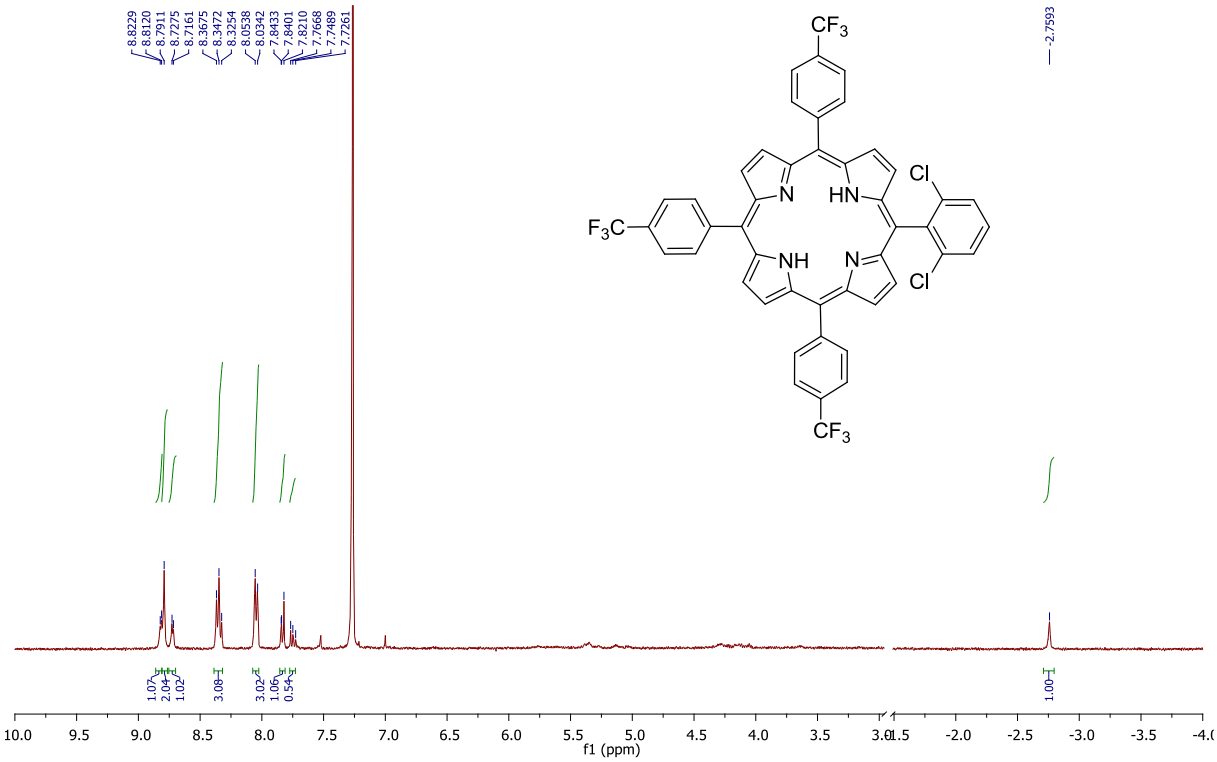
Şekil 135. 141 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



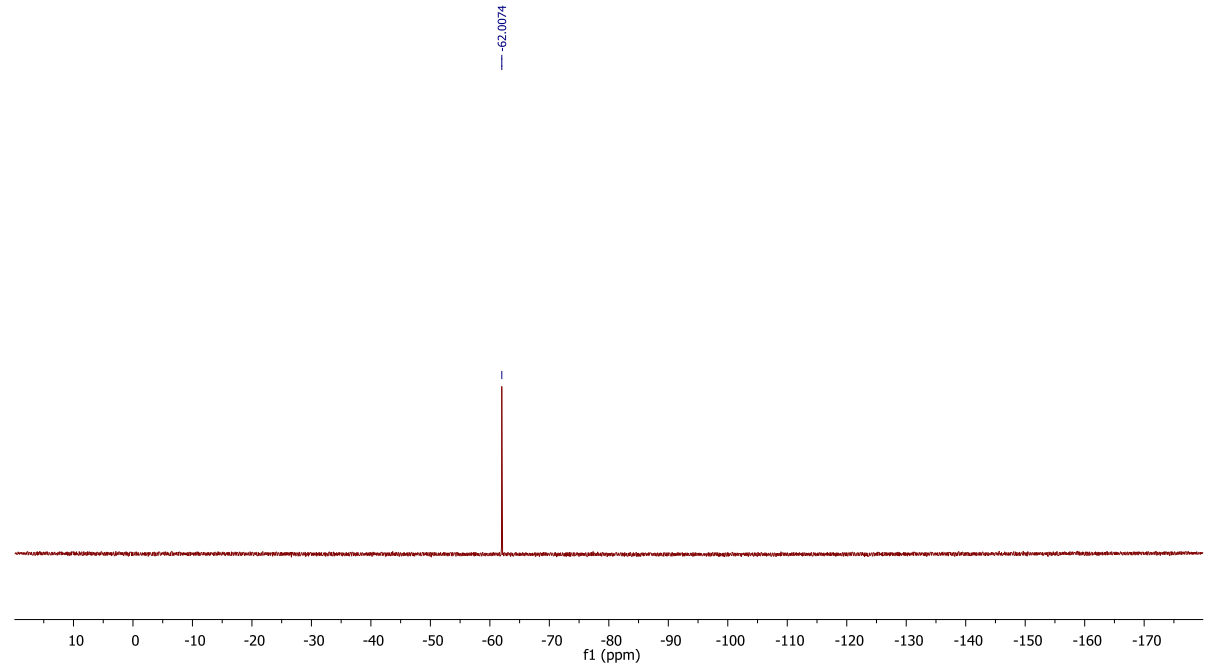
Şekil 136. 142 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



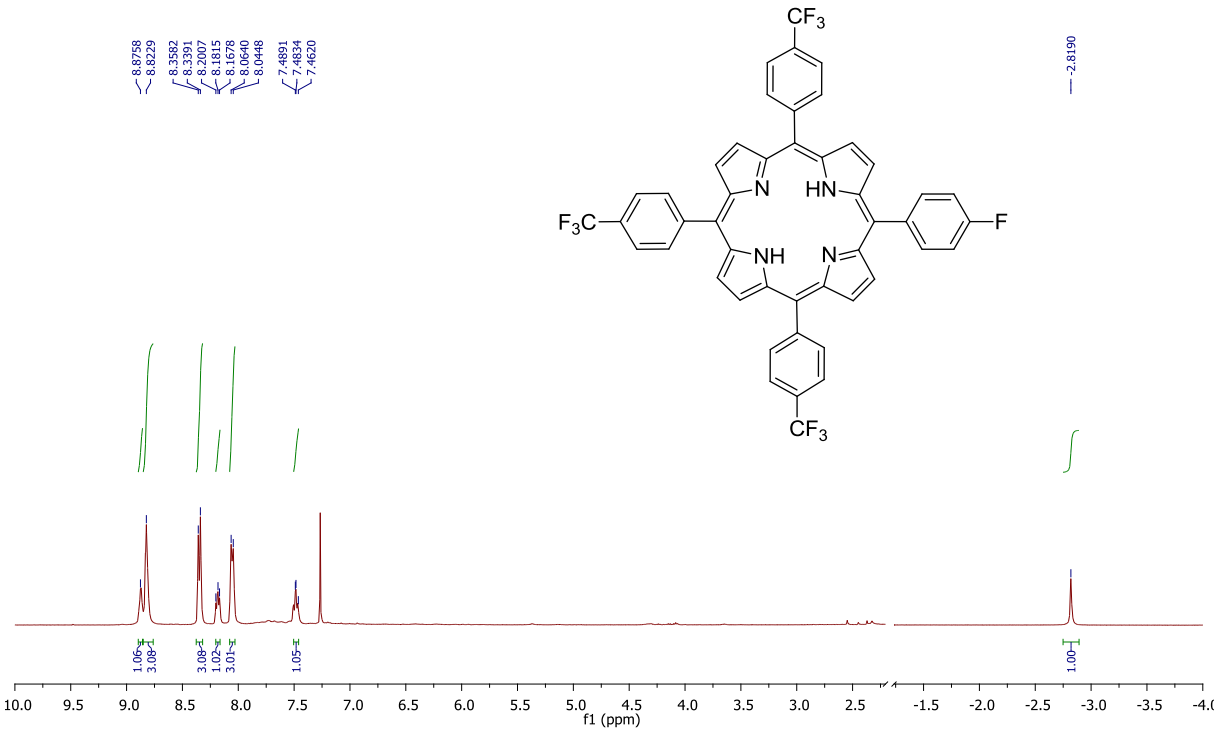
Şekil 137. 142 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



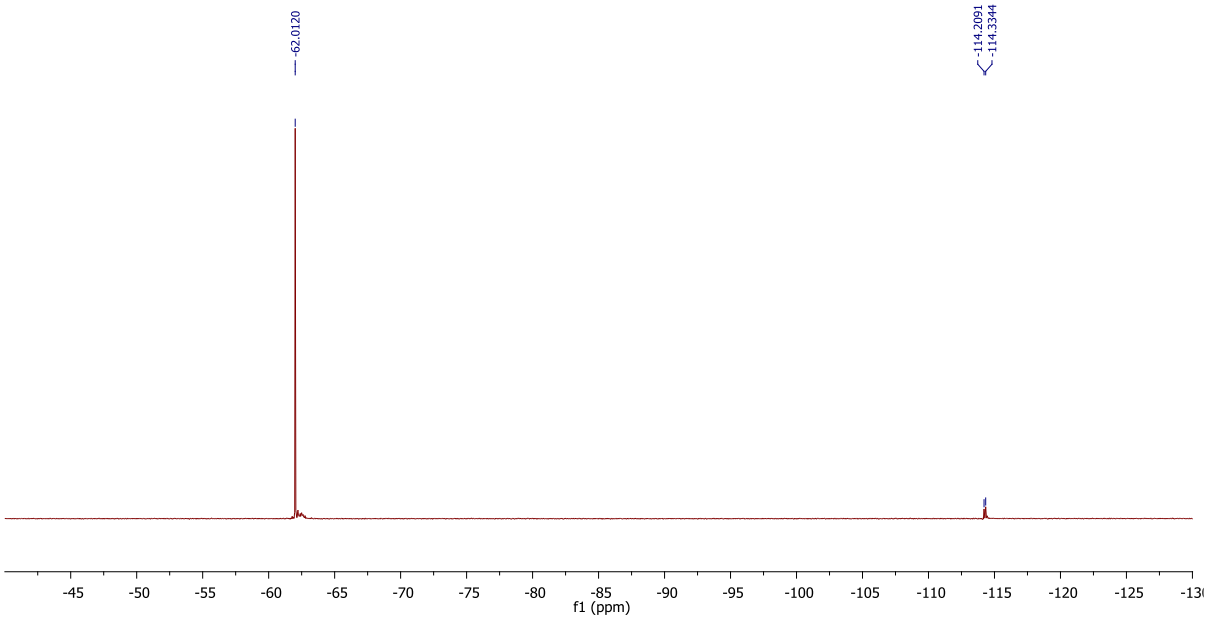
Şekil 138. 143 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



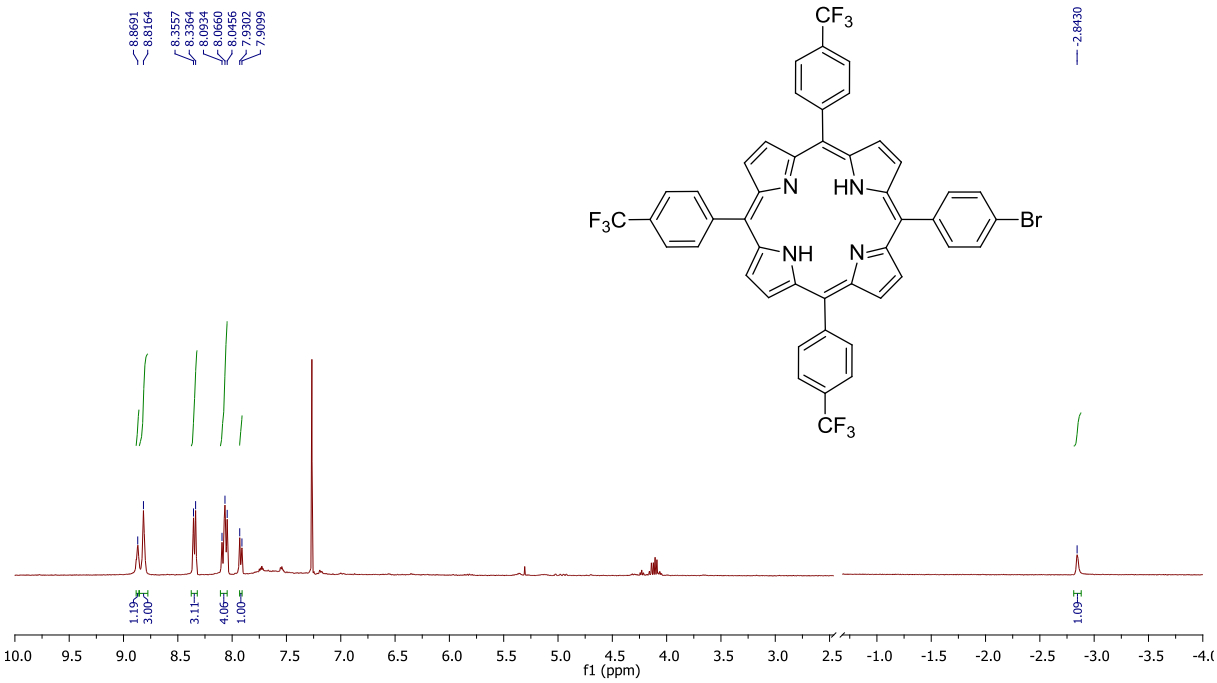
Şekil 139. 143 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



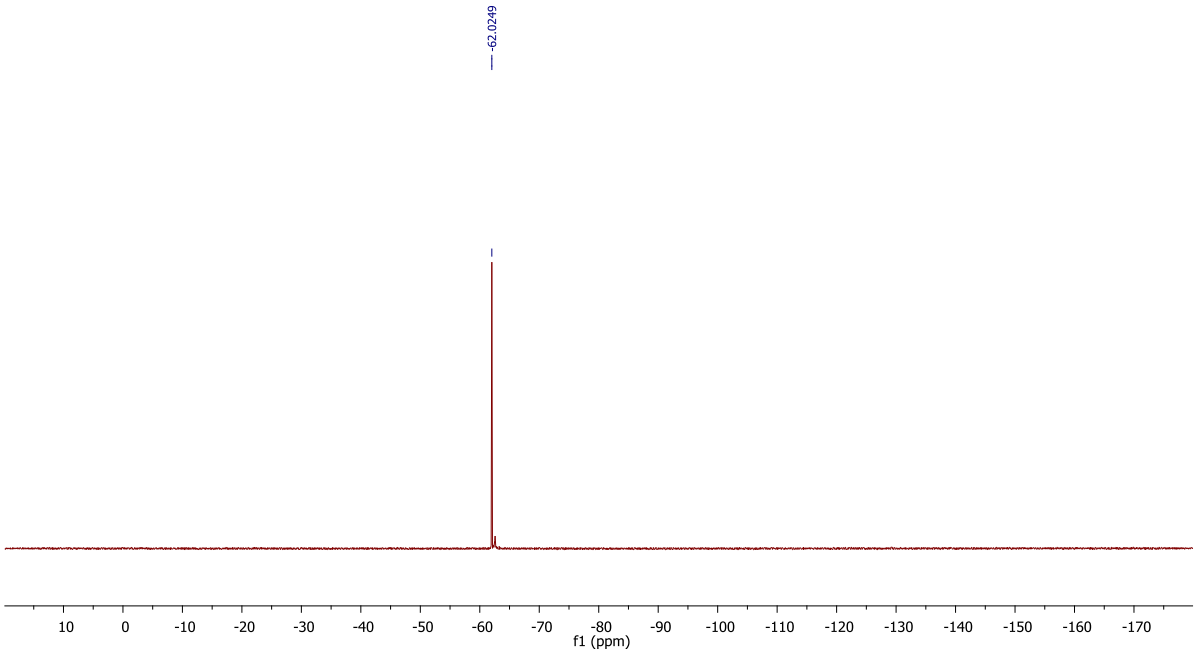
Şekil 140. 144 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



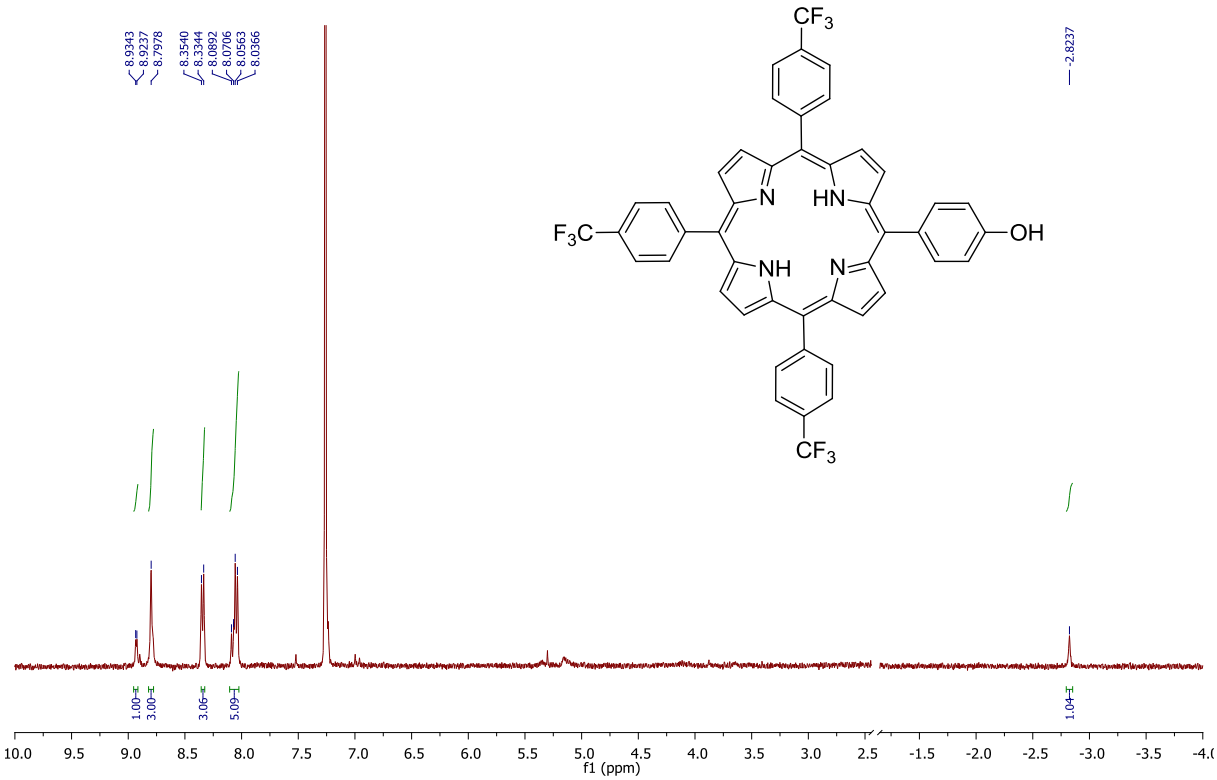
Şekil 141. 144 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



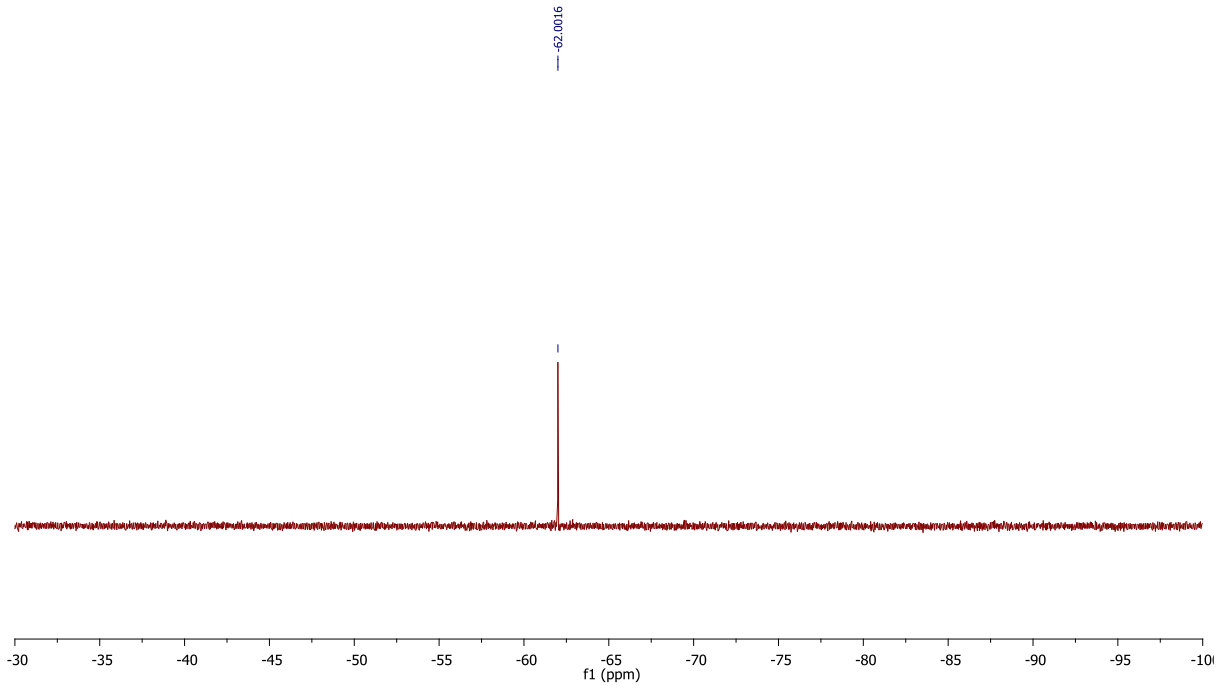
Şekil 142. 145 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



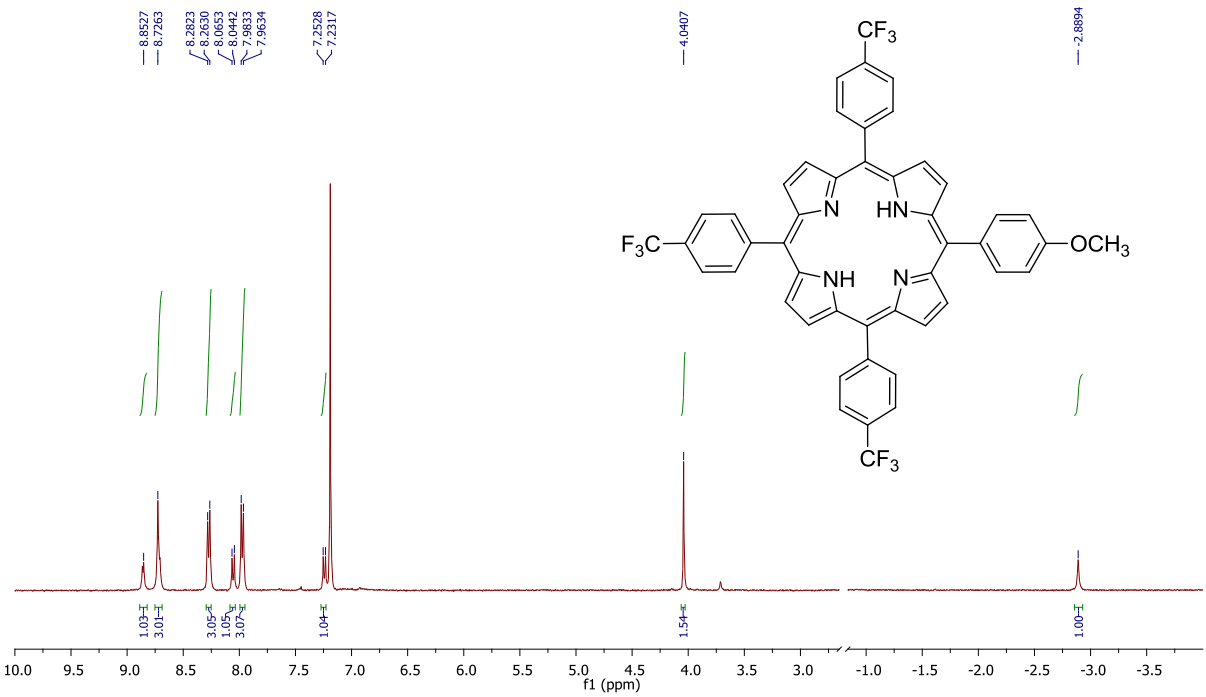
Şekil 143. 145 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



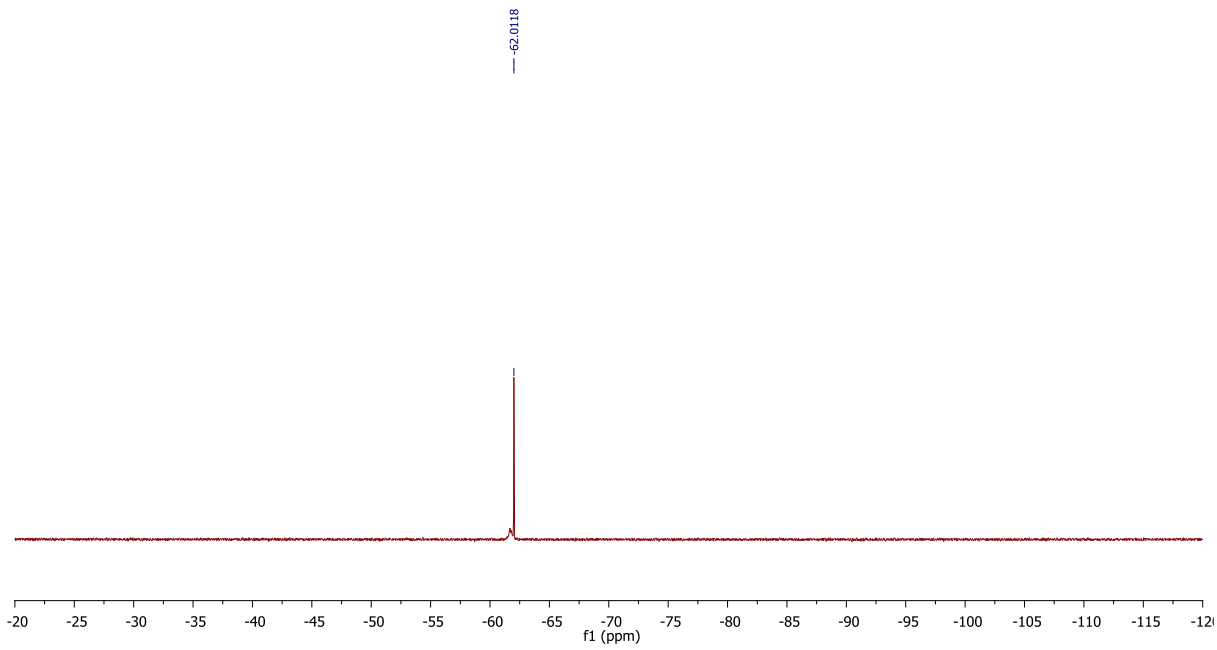
Şekil 144. 146 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



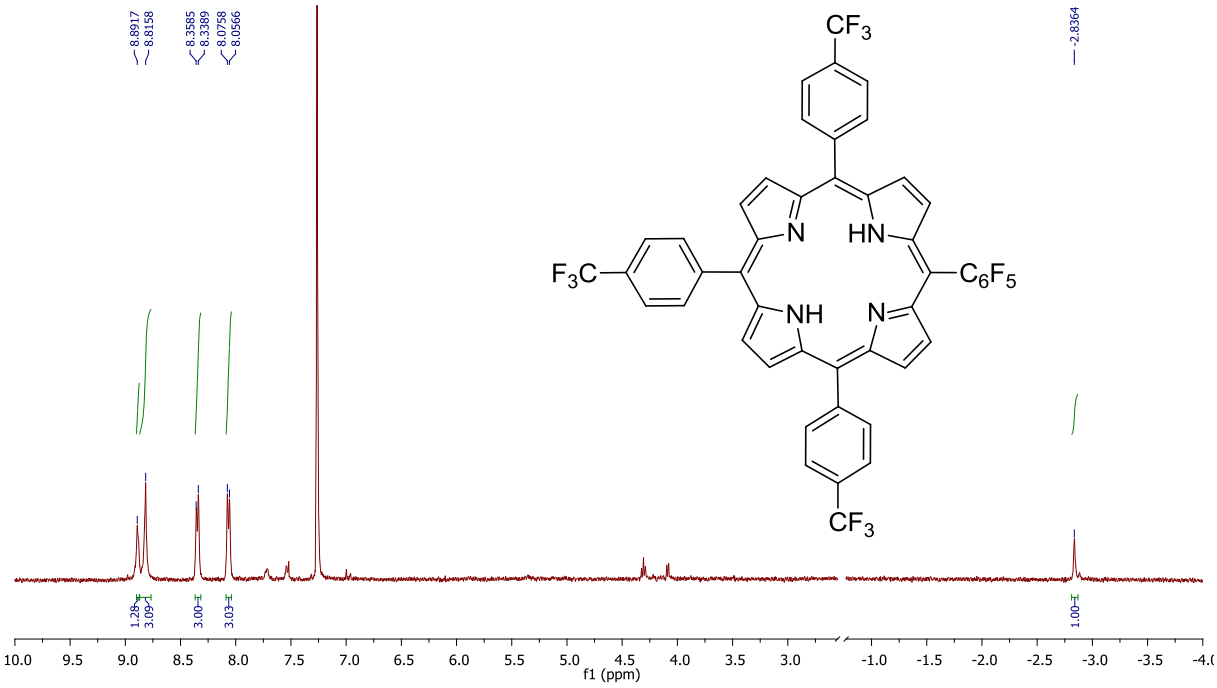
Şekil 145. 146 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



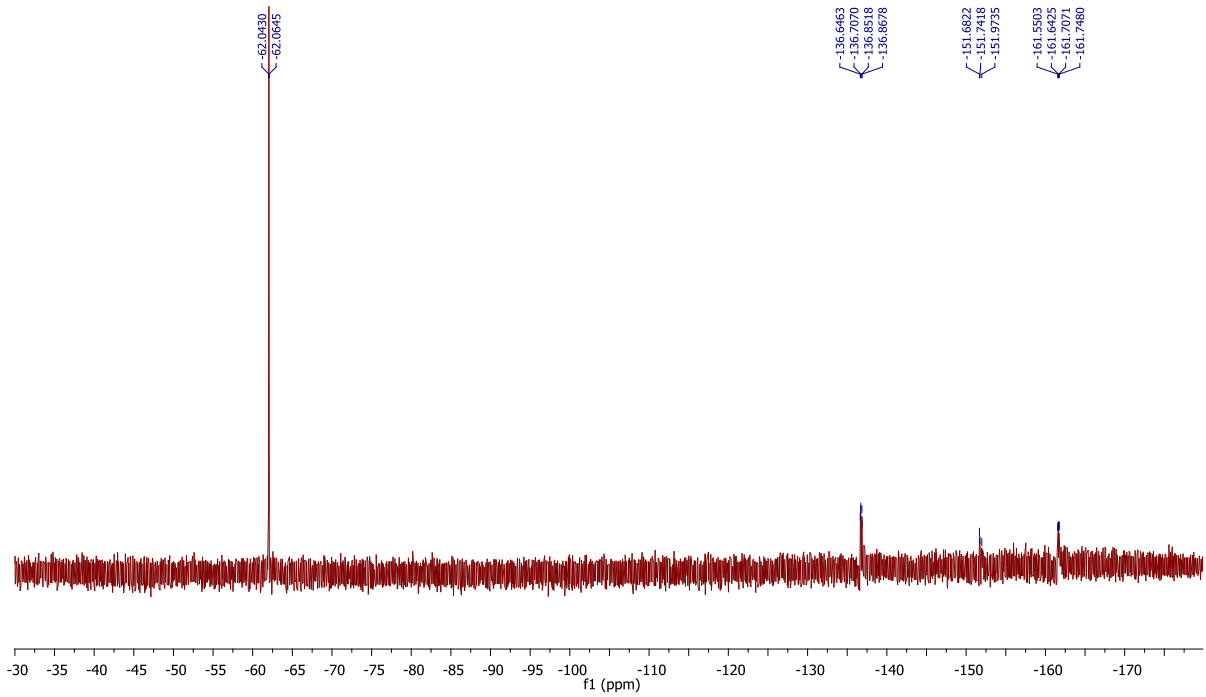
Şekil 146. 147 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



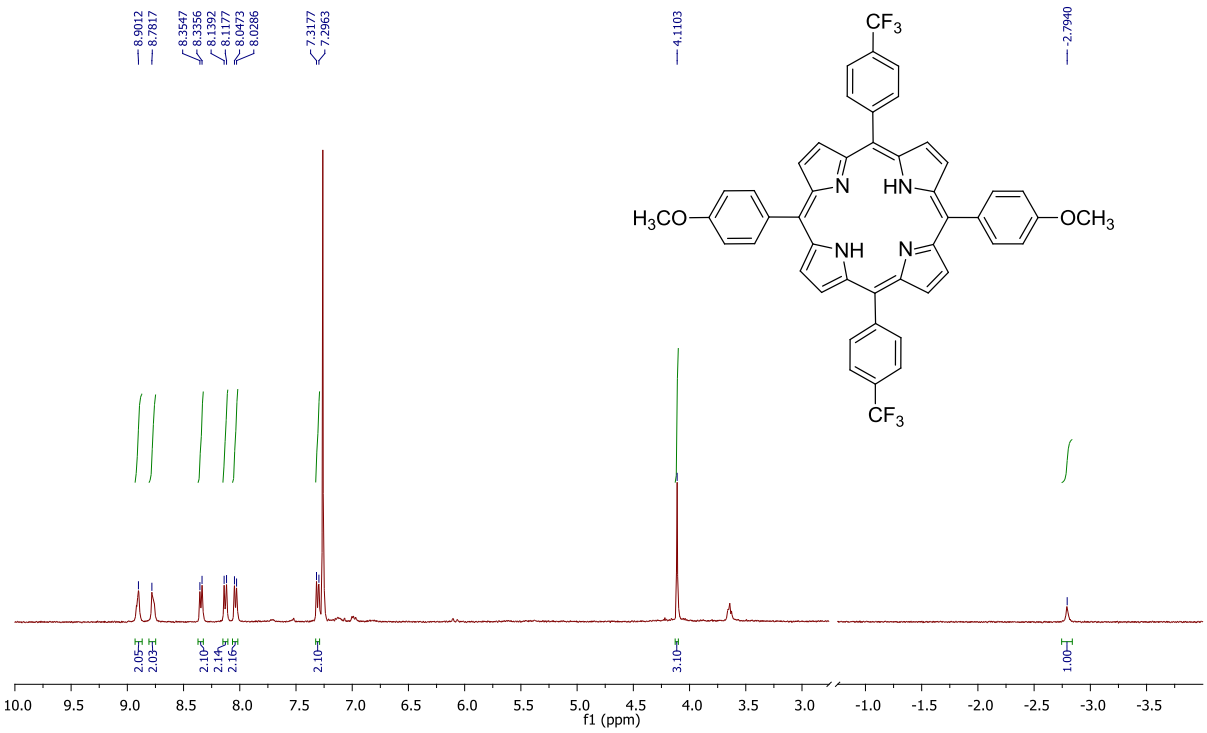
Şekil 147. 147 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



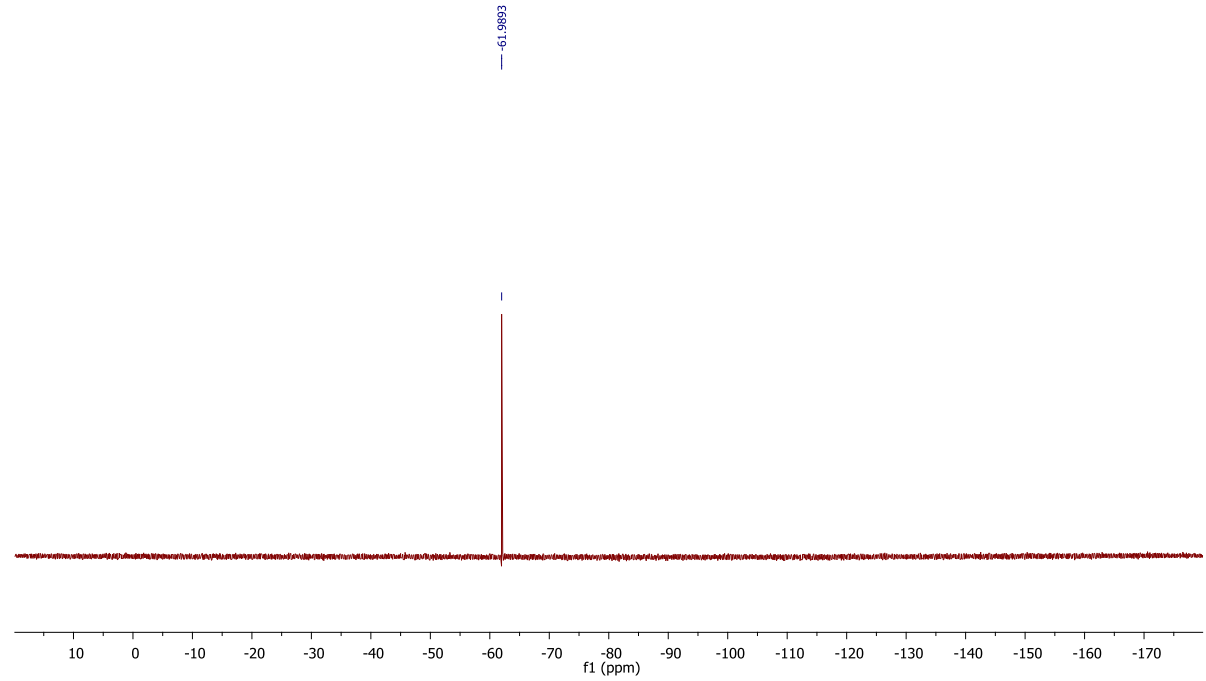
Şekil 148. 148 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 149. 148 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

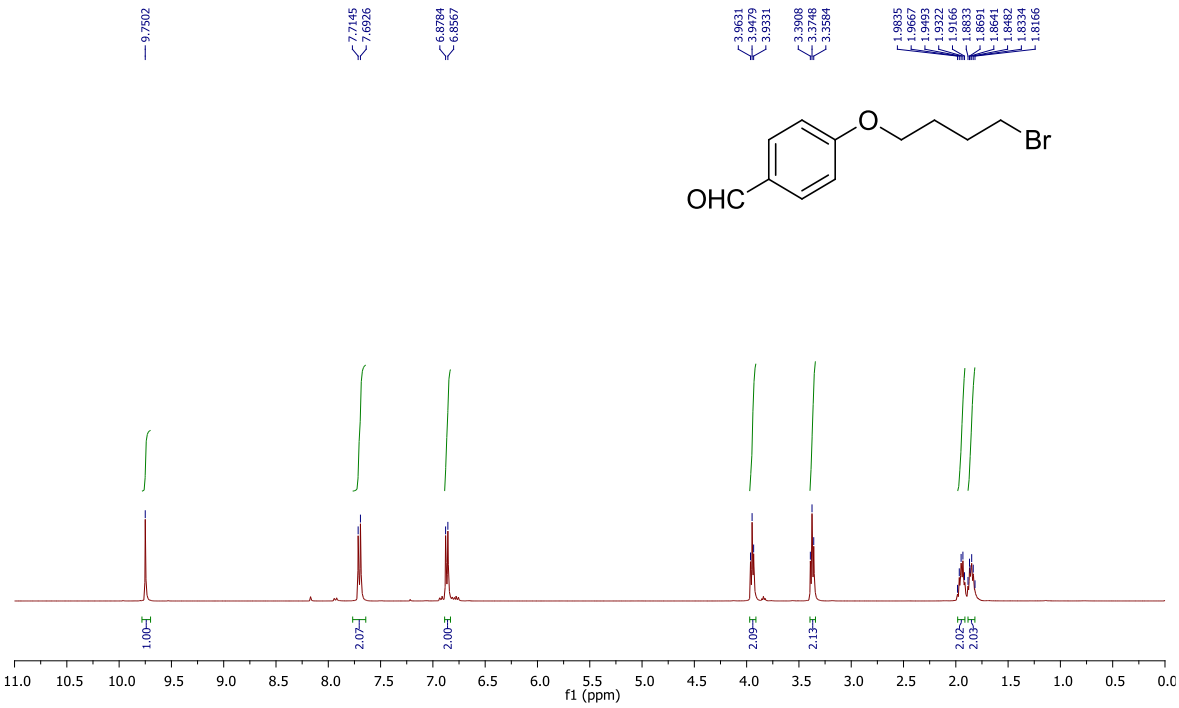


Şekil 150. 149 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)

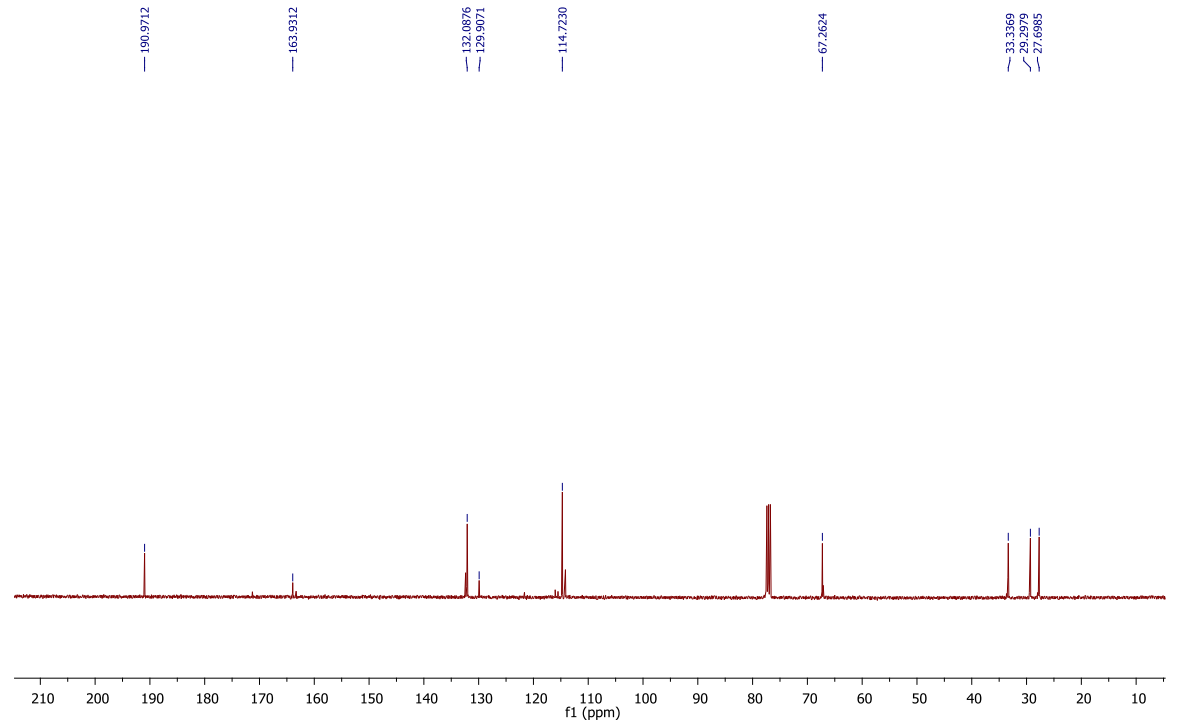


Şekil 151. 149 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

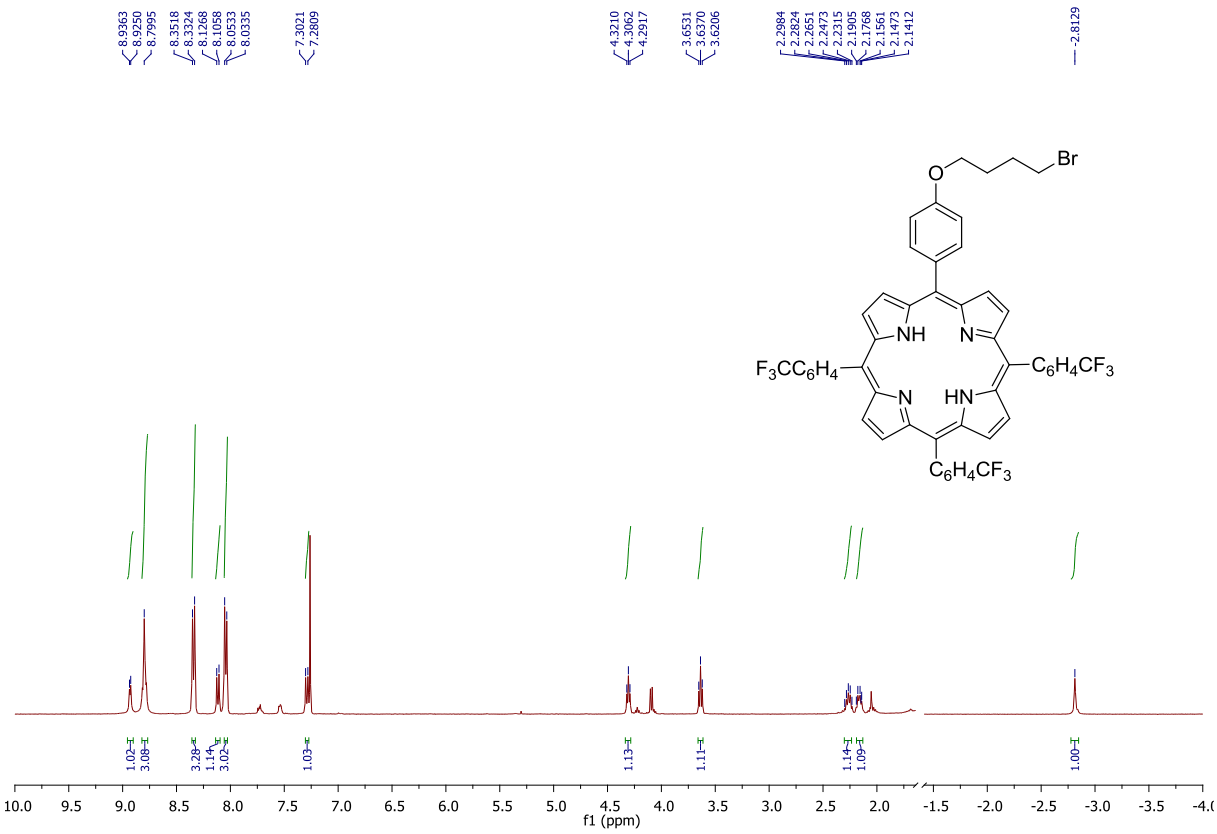
EK 4. 150-157 No.lu Bileşikler ve Diad 1-4 Yapılarına Ait ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{19}F NMR Spektrumları



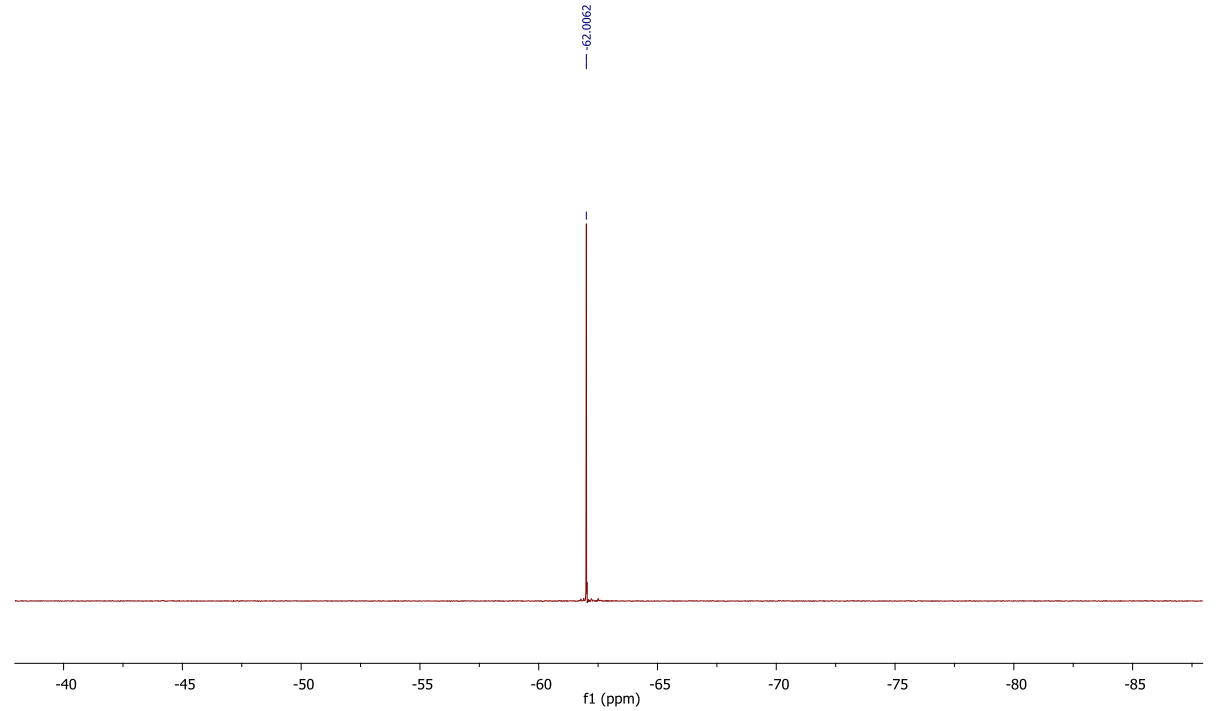
Şekil 152. 150 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



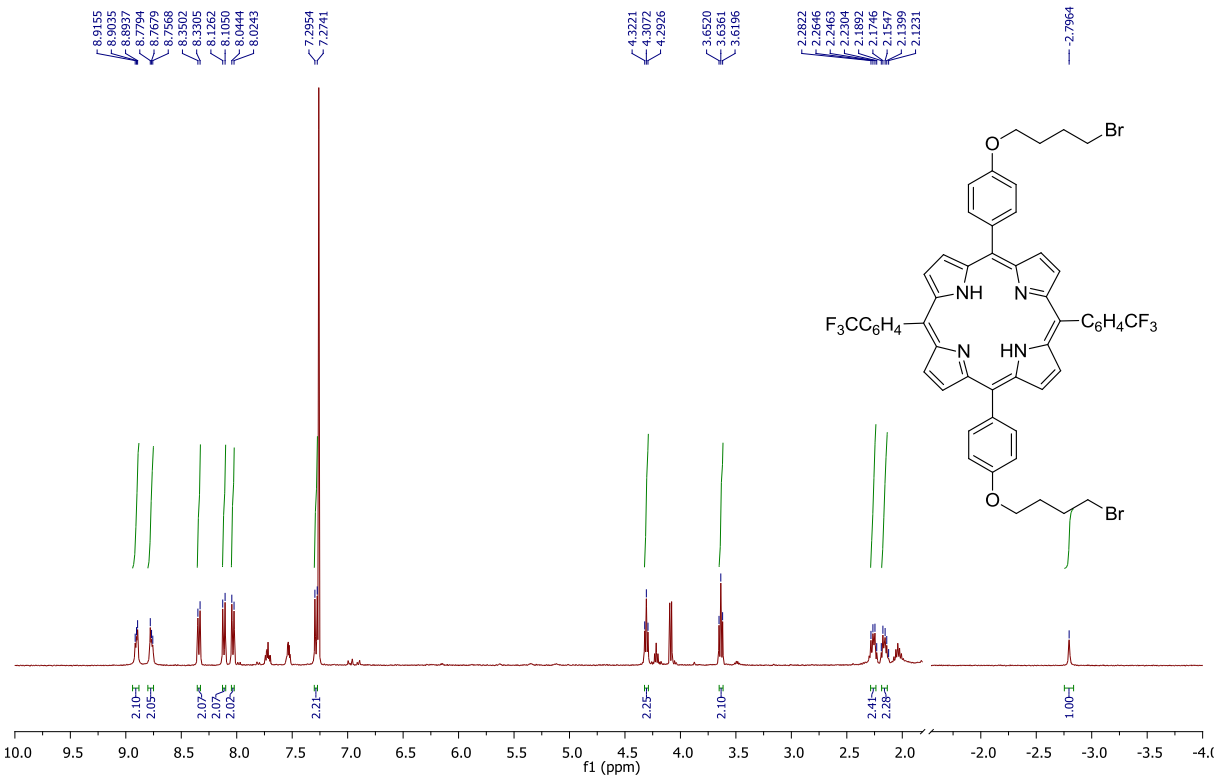
Şekil 153. 150 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



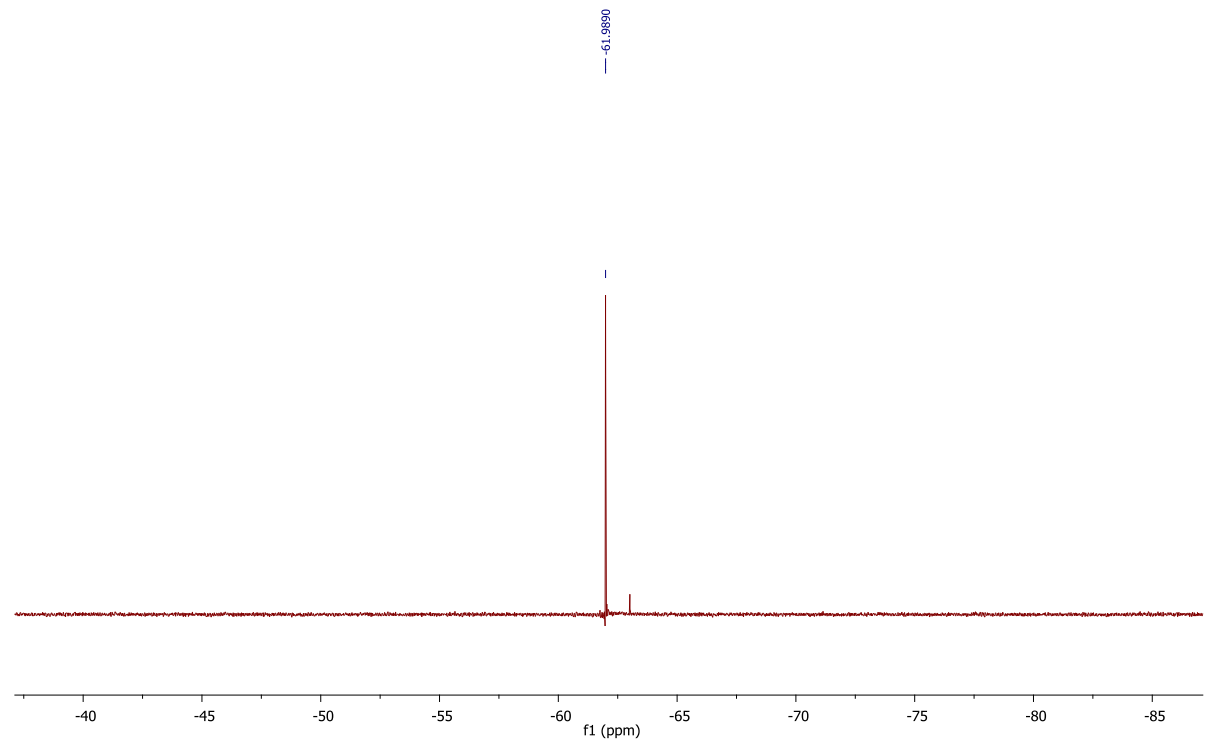
Şekil 154. 151 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



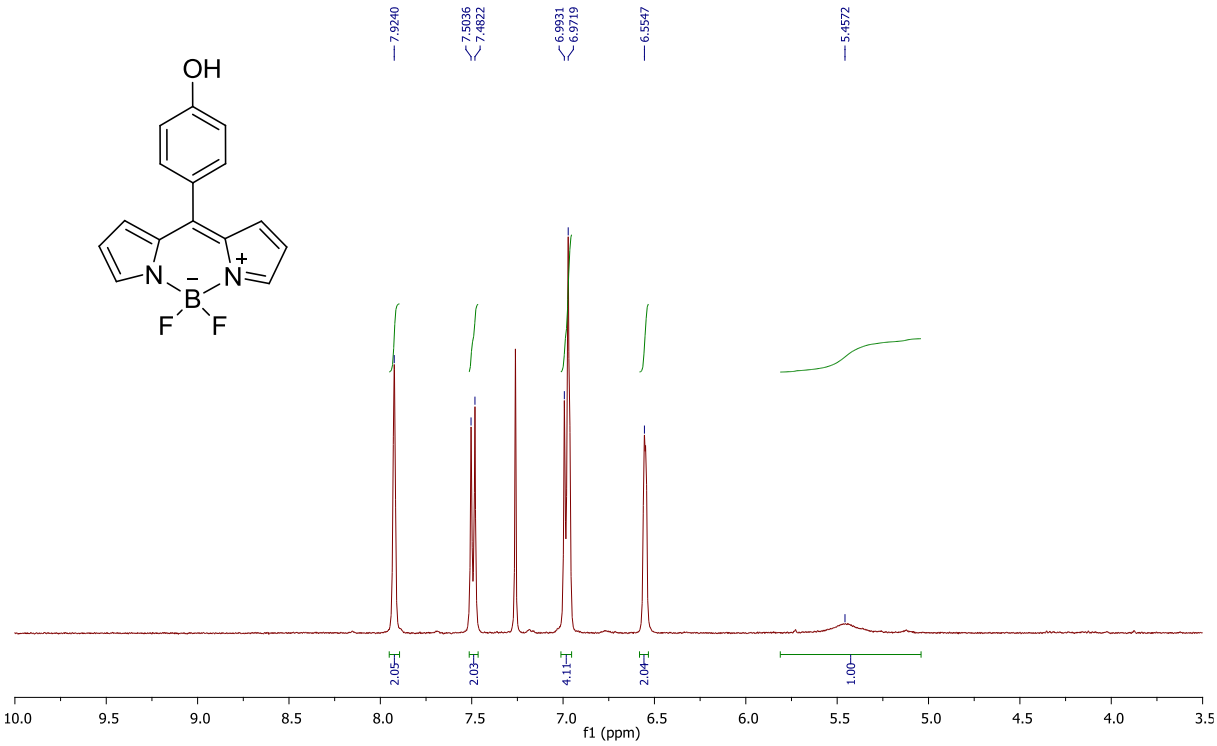
Şekil 155. 151 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



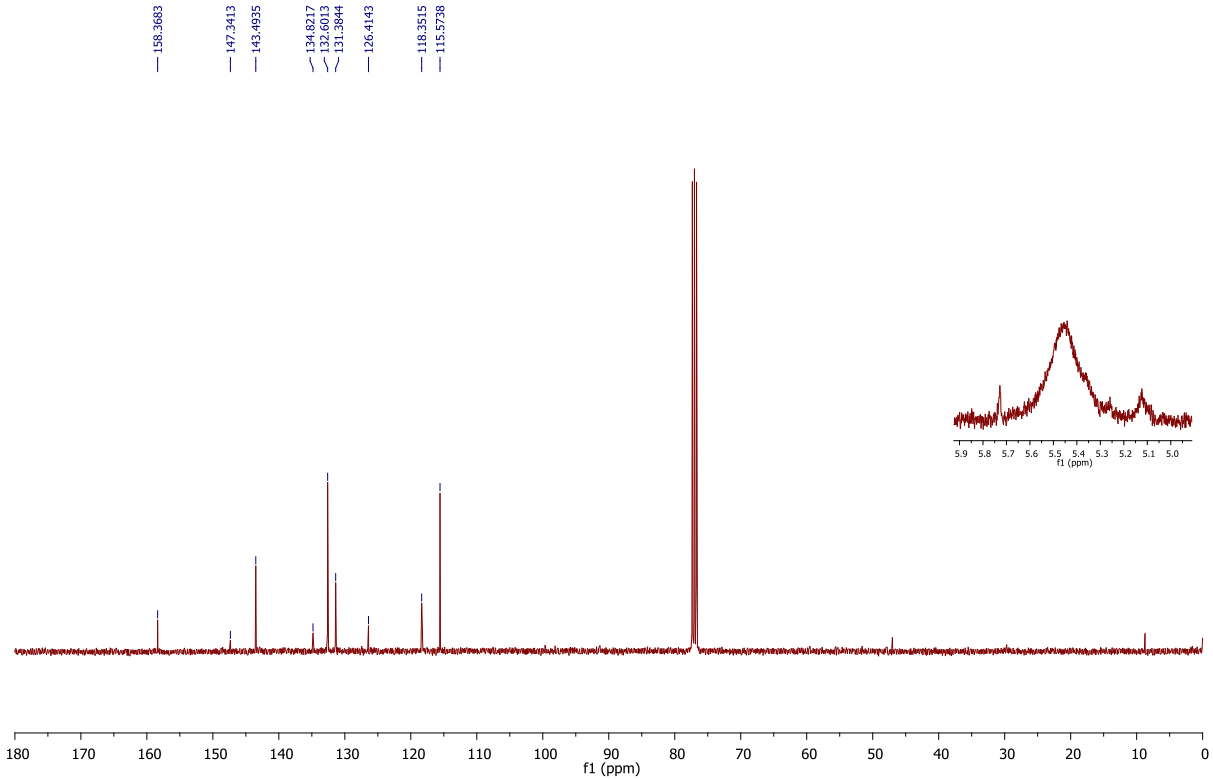
Şekil 156. 152 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



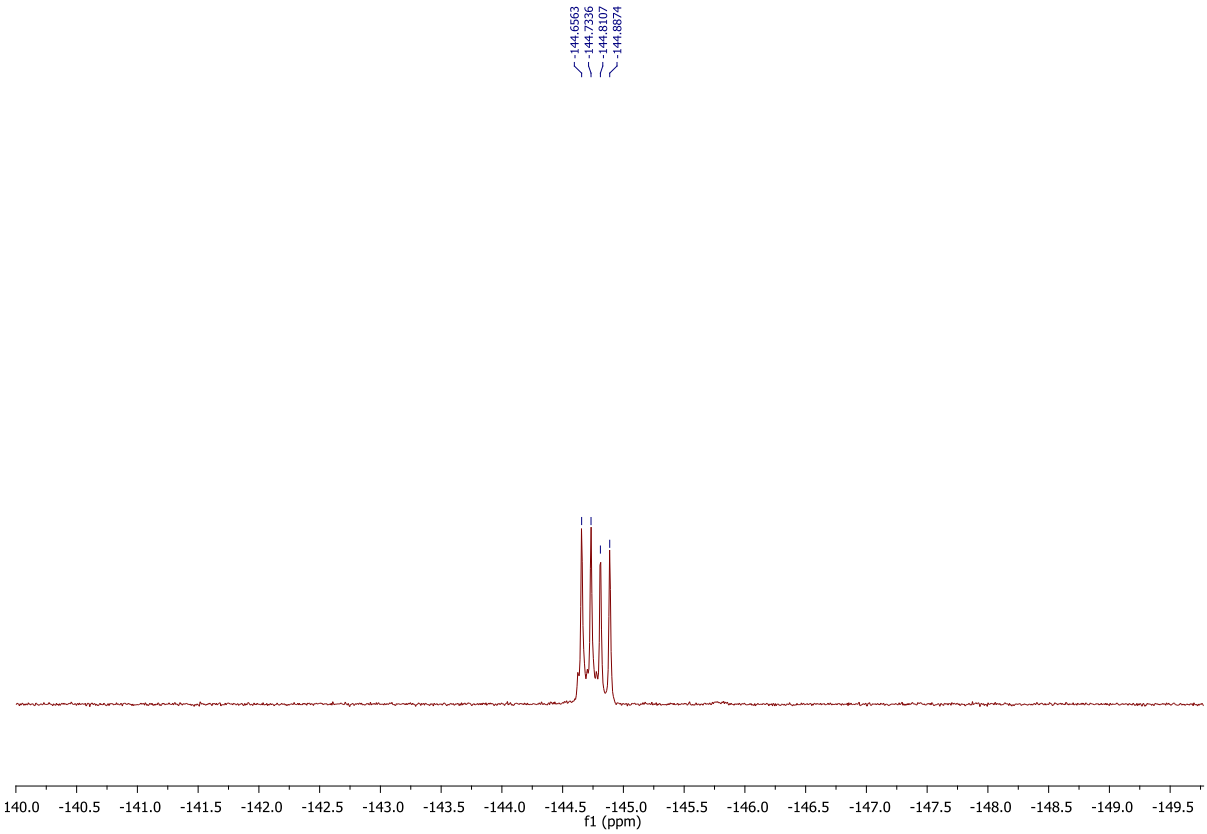
Şekil 157. 152 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



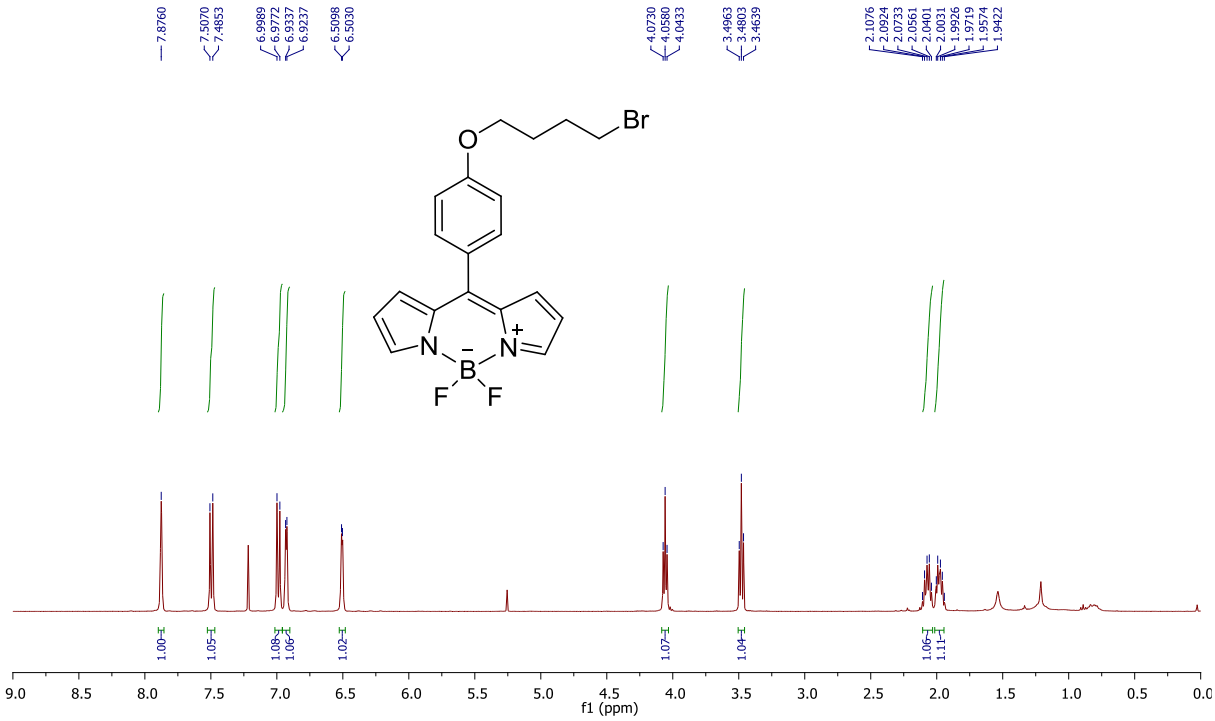
Şekil 158. 153 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



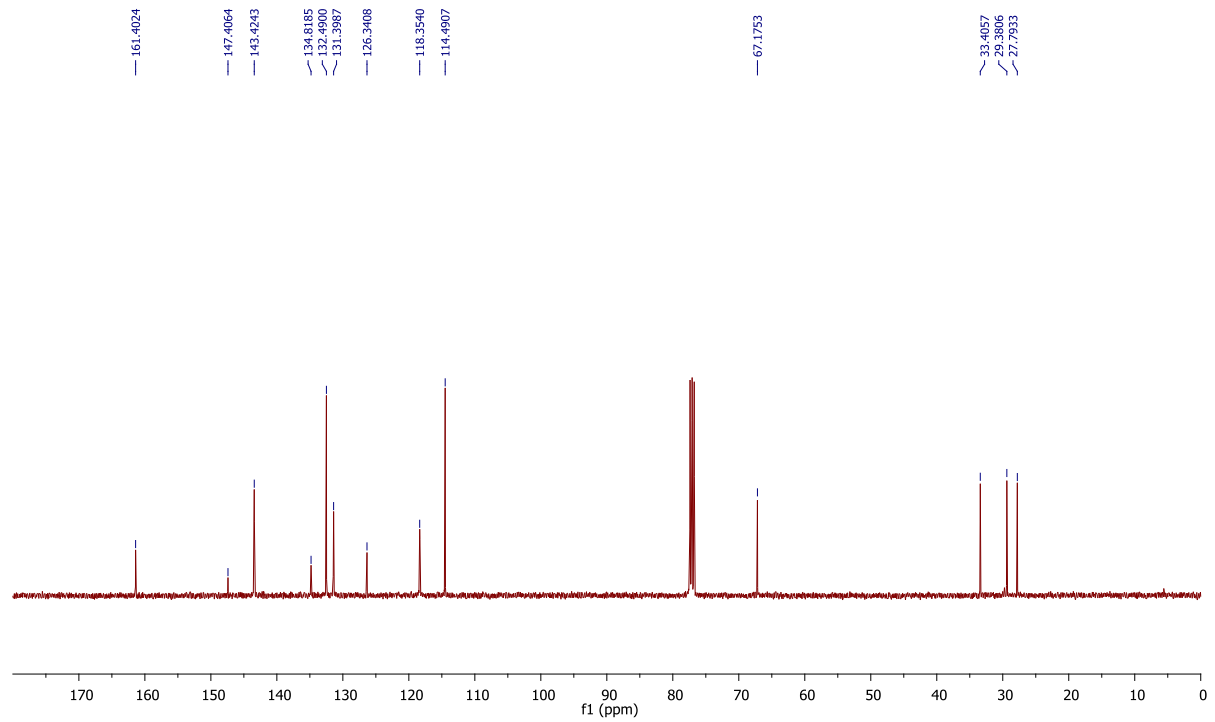
Şekil 159. 153 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



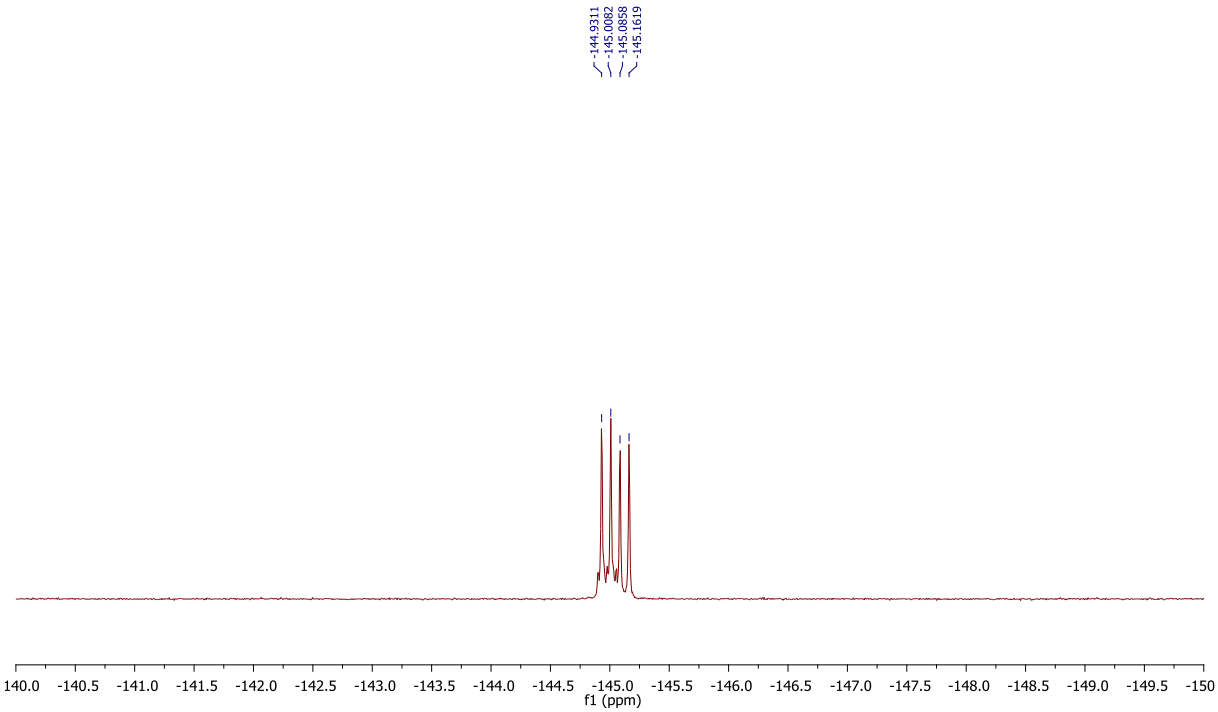
Şekil 160. 153 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



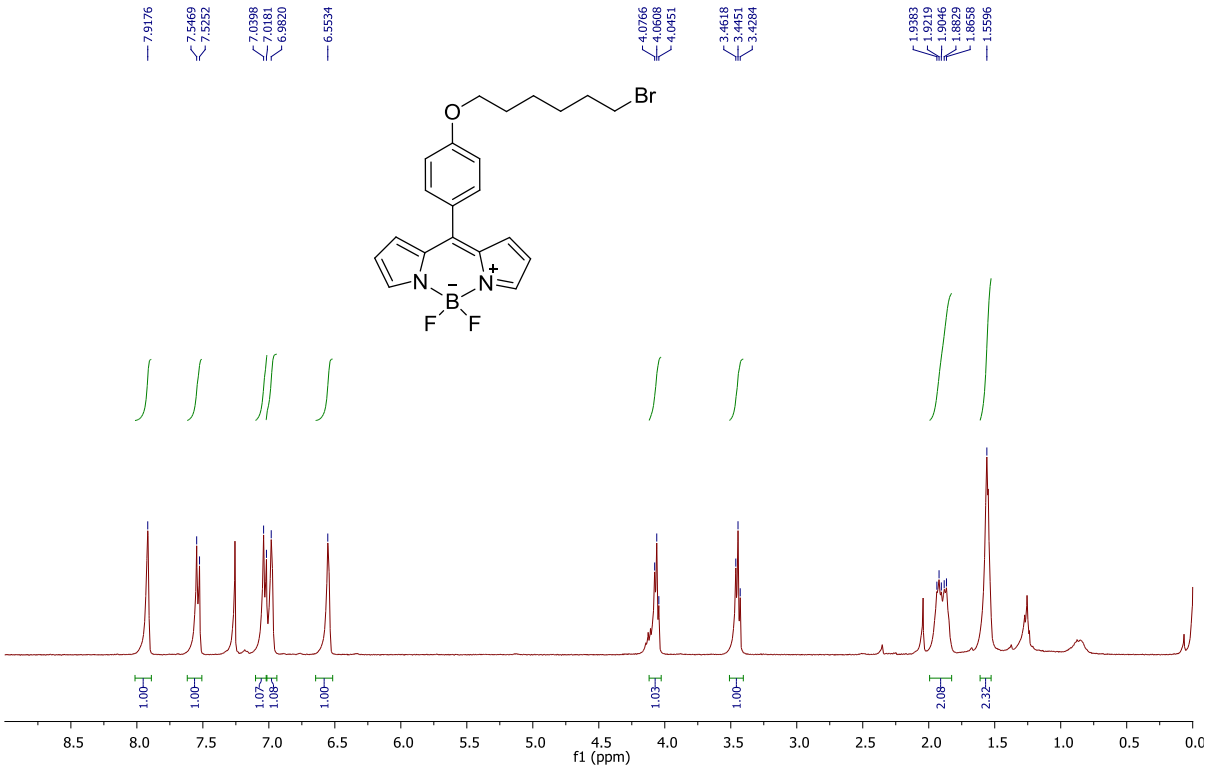
Şekil 161. 154 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



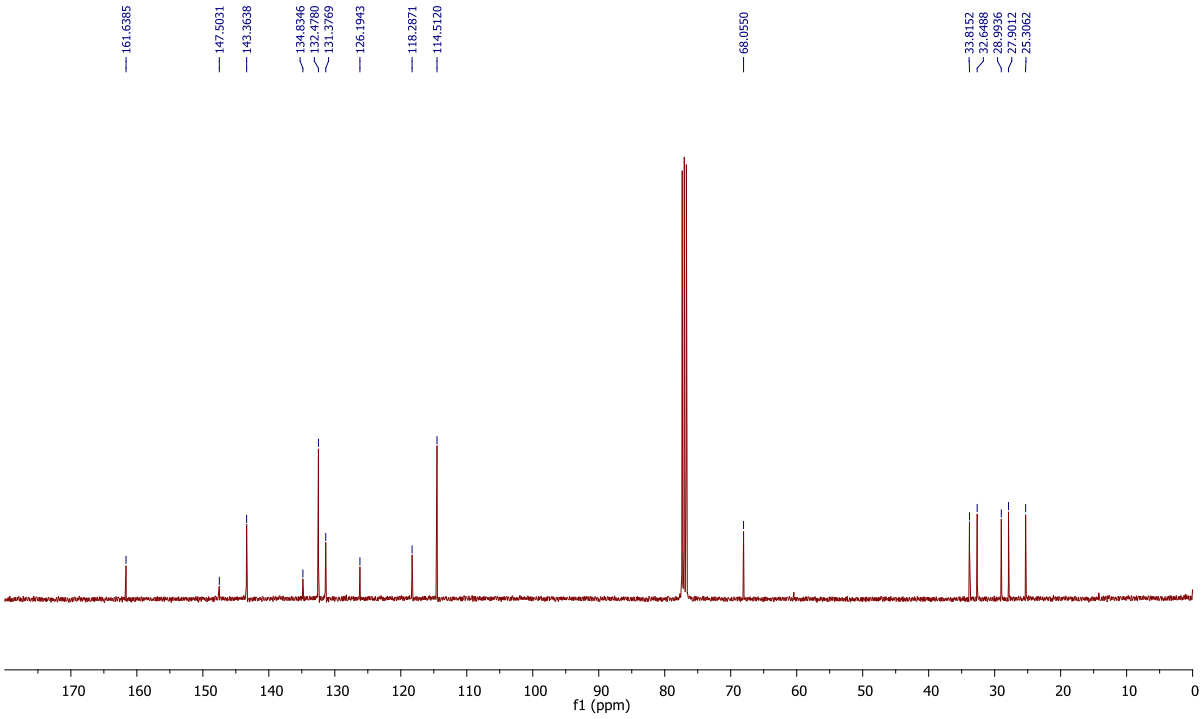
Şekil 162. 154 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



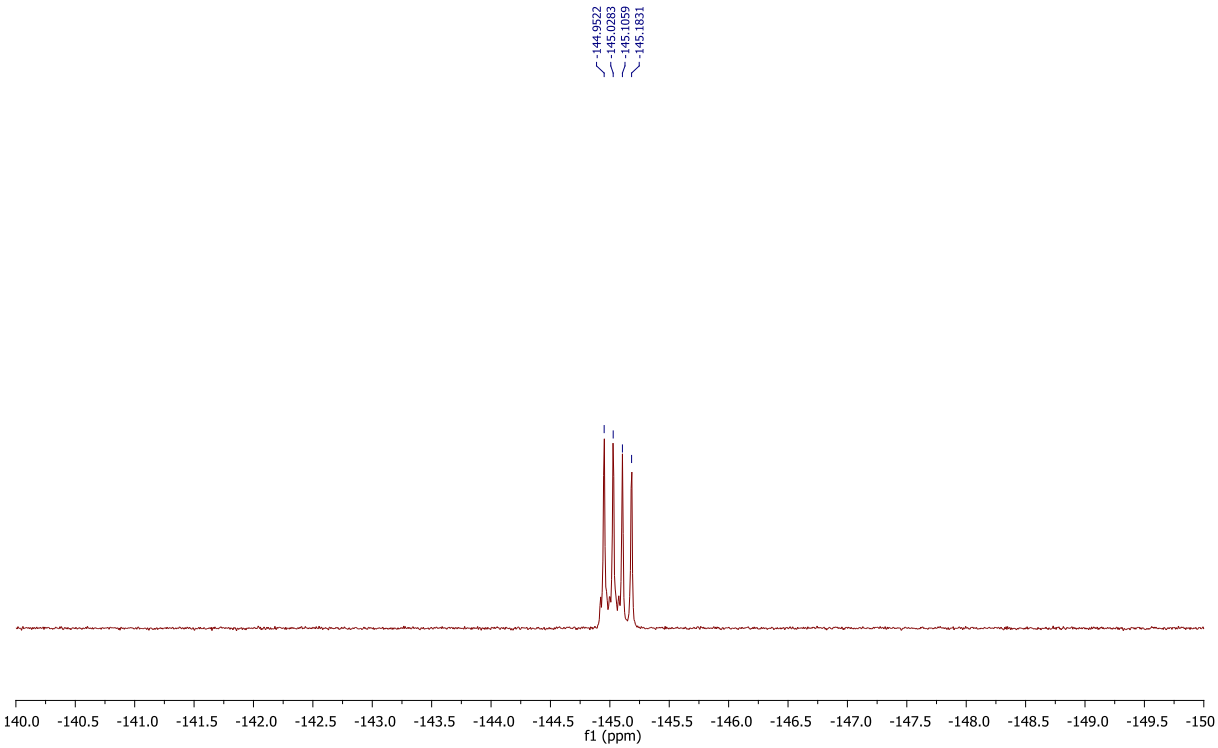
Şekil 163. 154 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



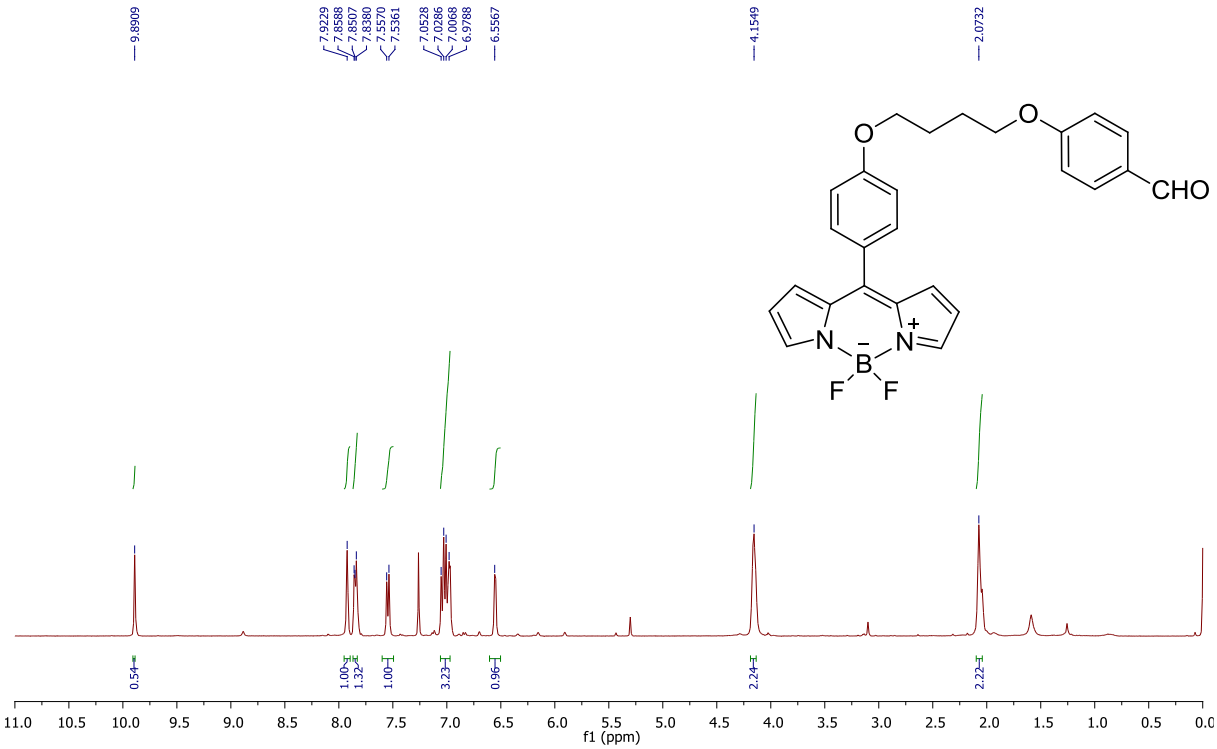
Şekil 164. 155 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



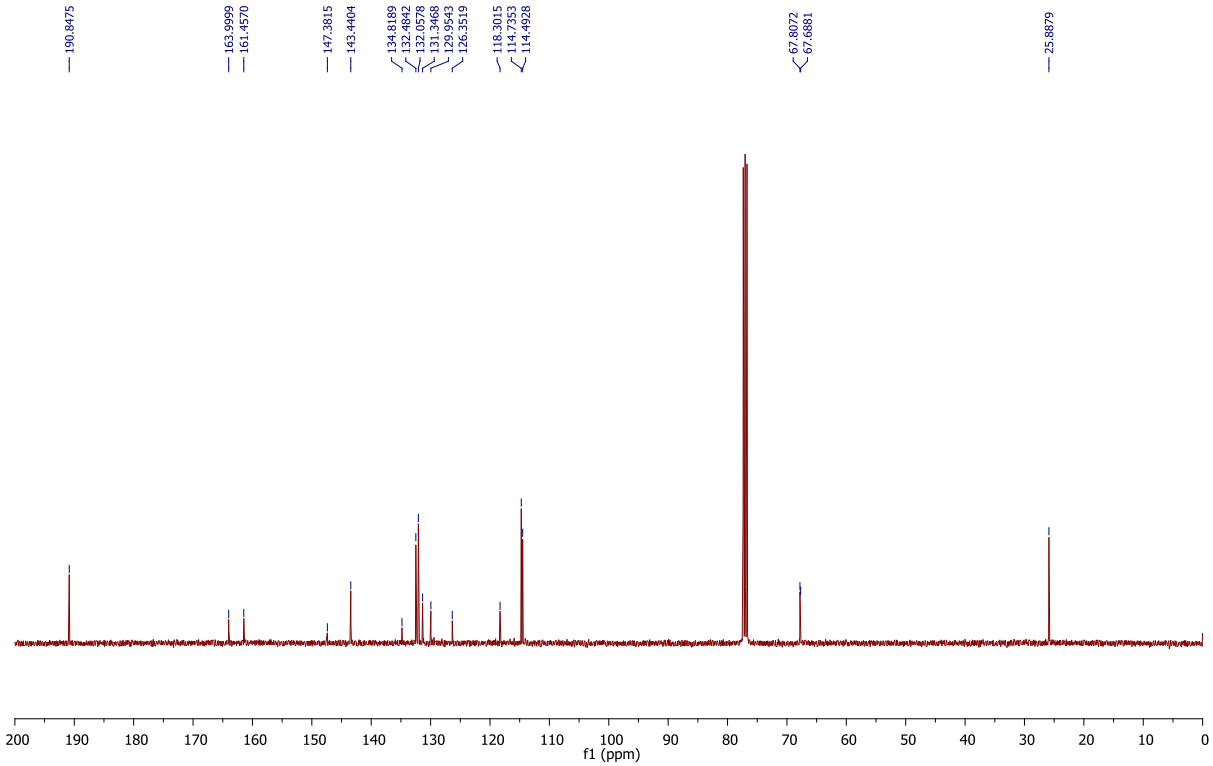
Şekil 165. 155 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



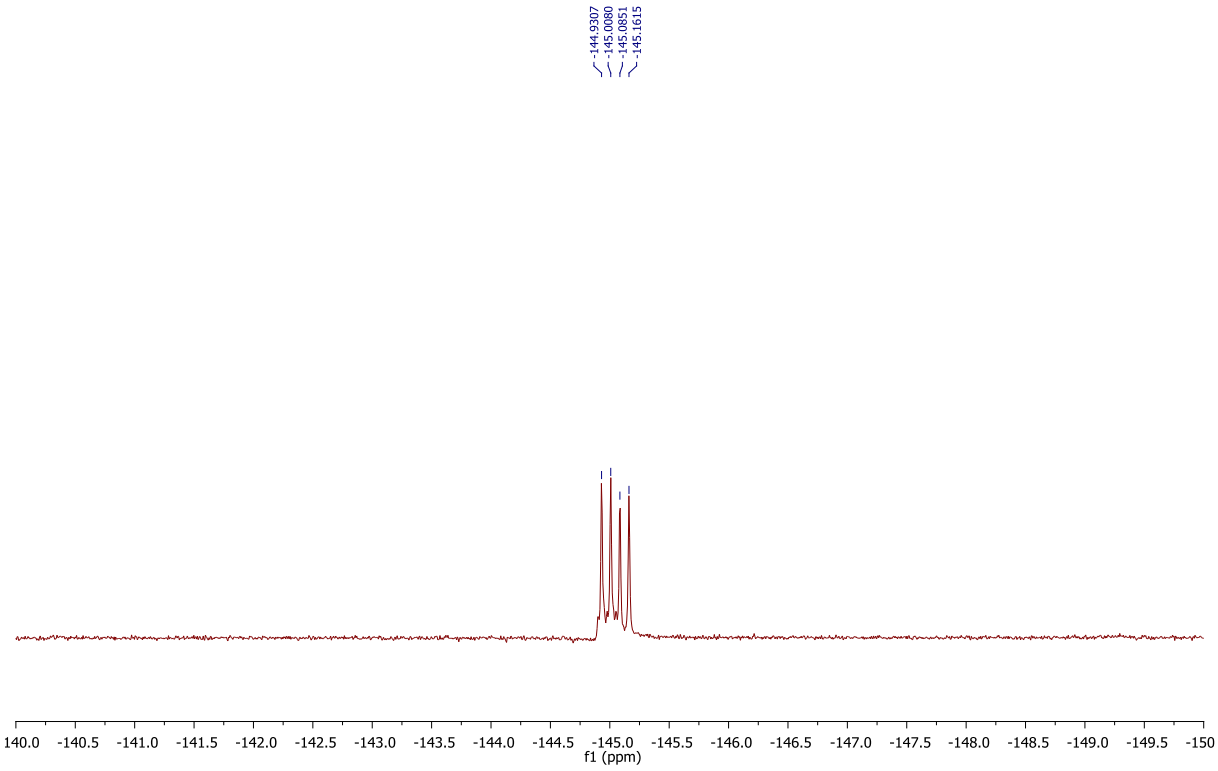
Şekil 166. 155 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



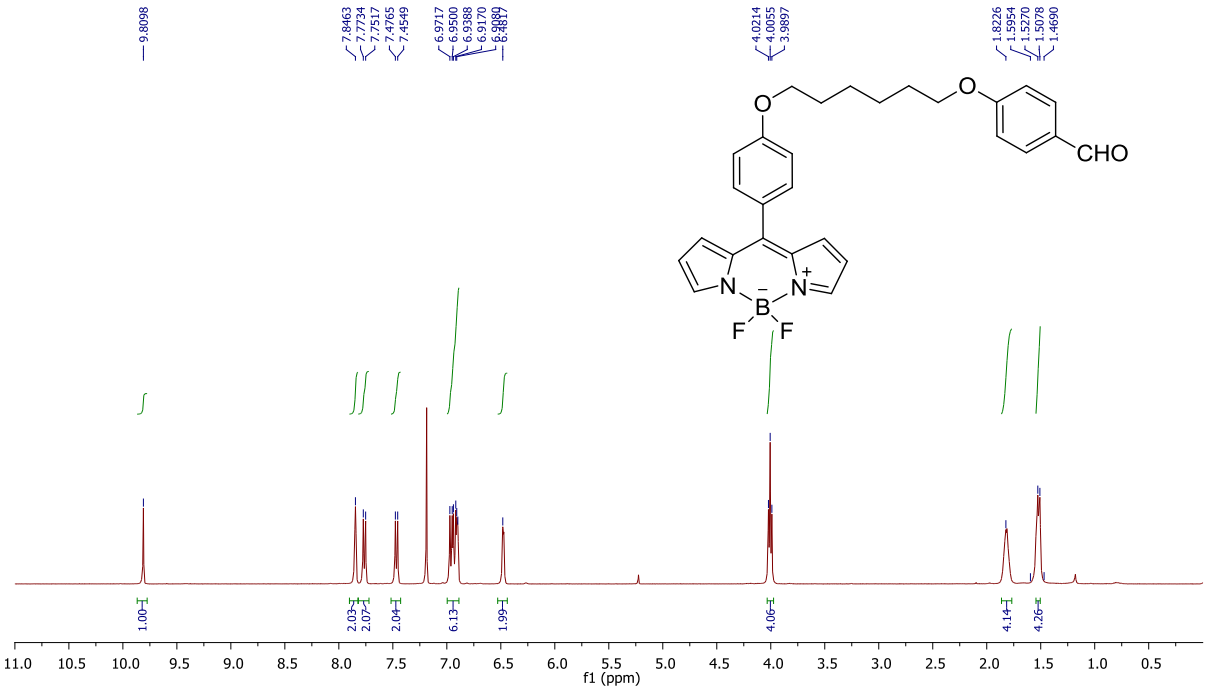
Şekil 167. 156 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



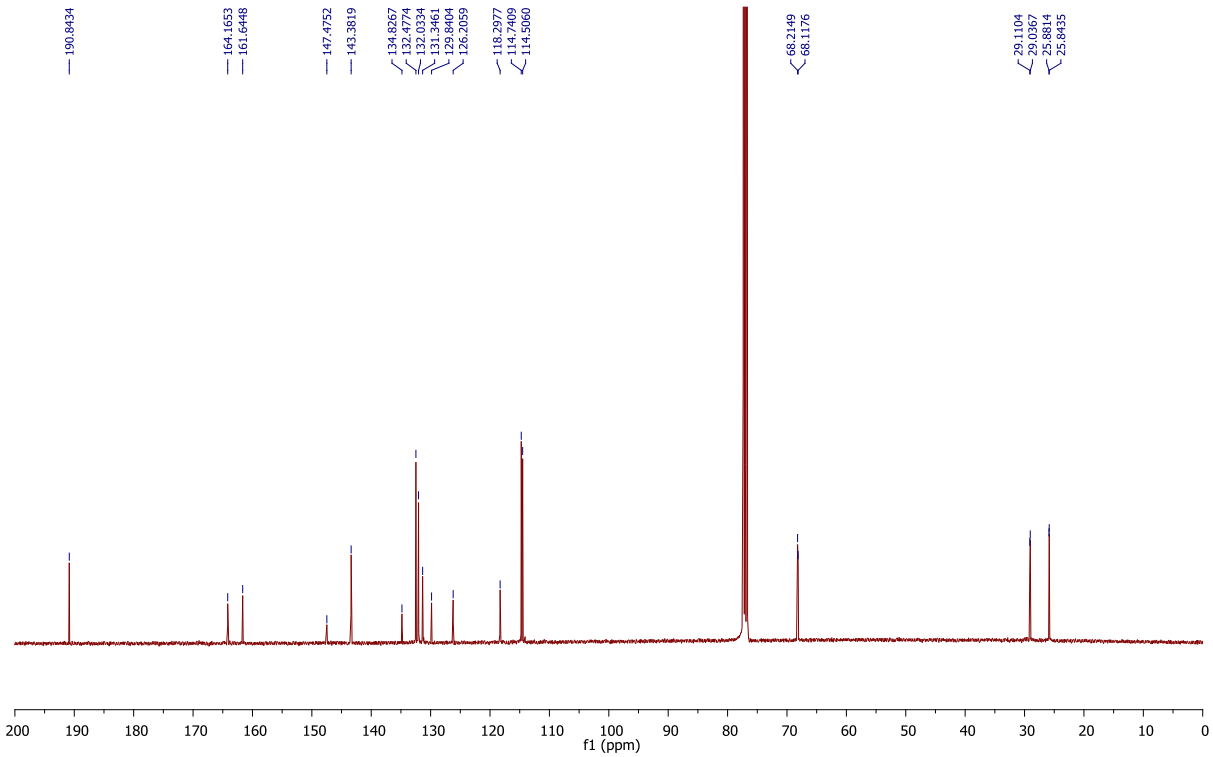
Şekil 168. 156 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



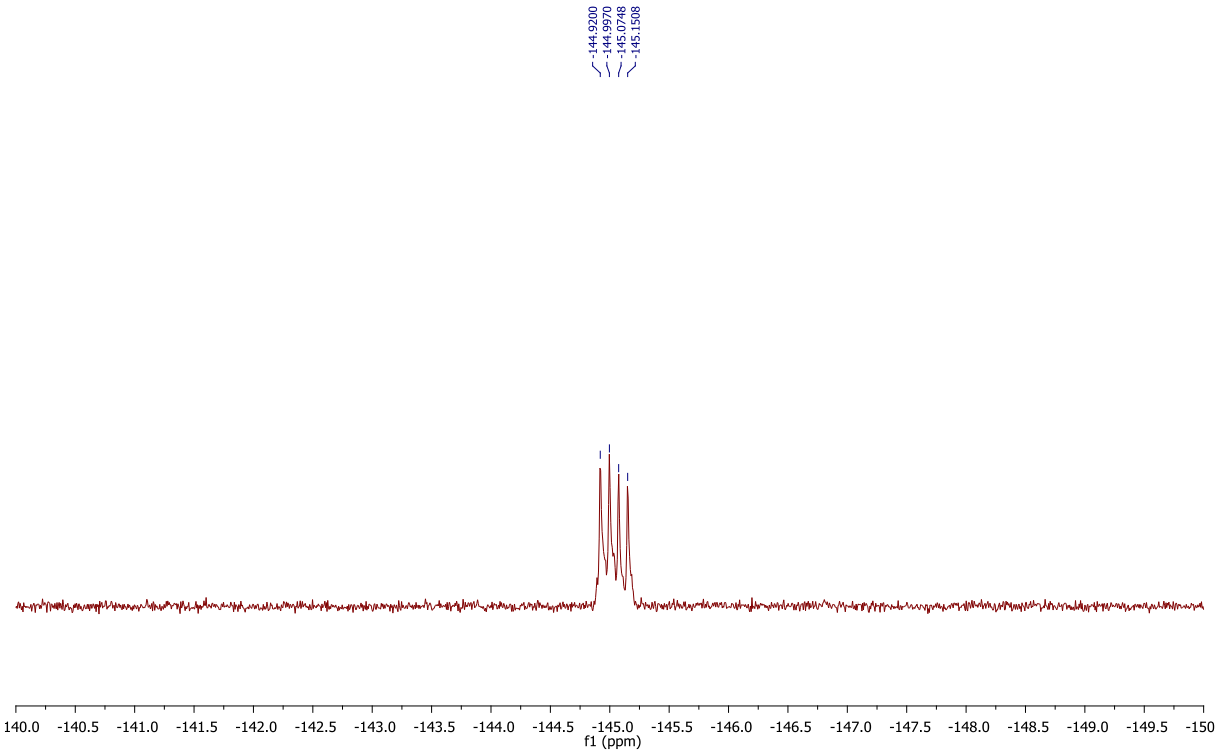
Şekil 169. 156 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



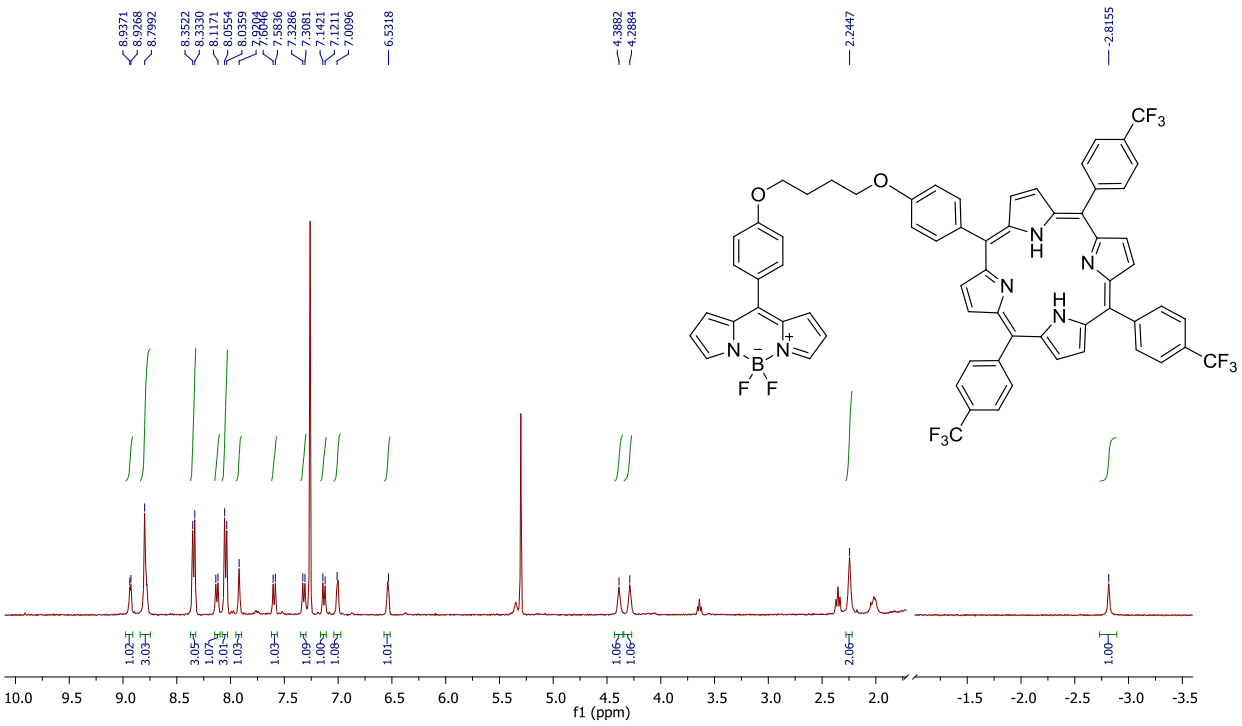
Şekil 170. 157 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



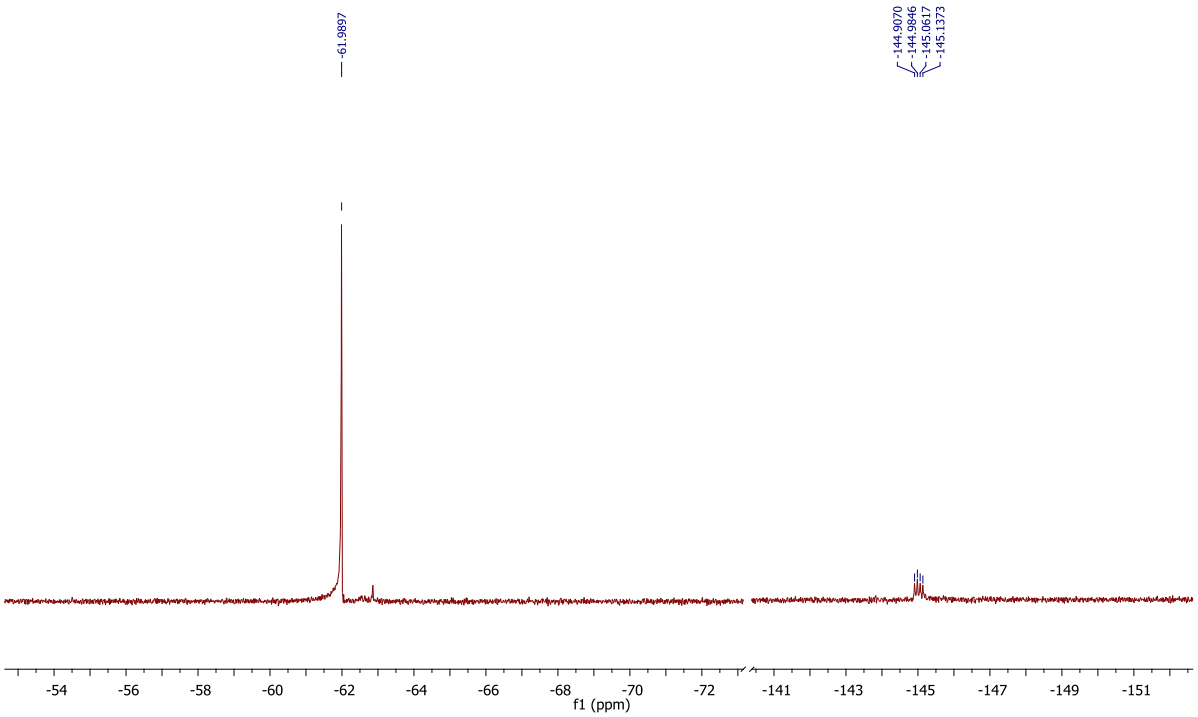
Şekil 171. 157 no.lu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)



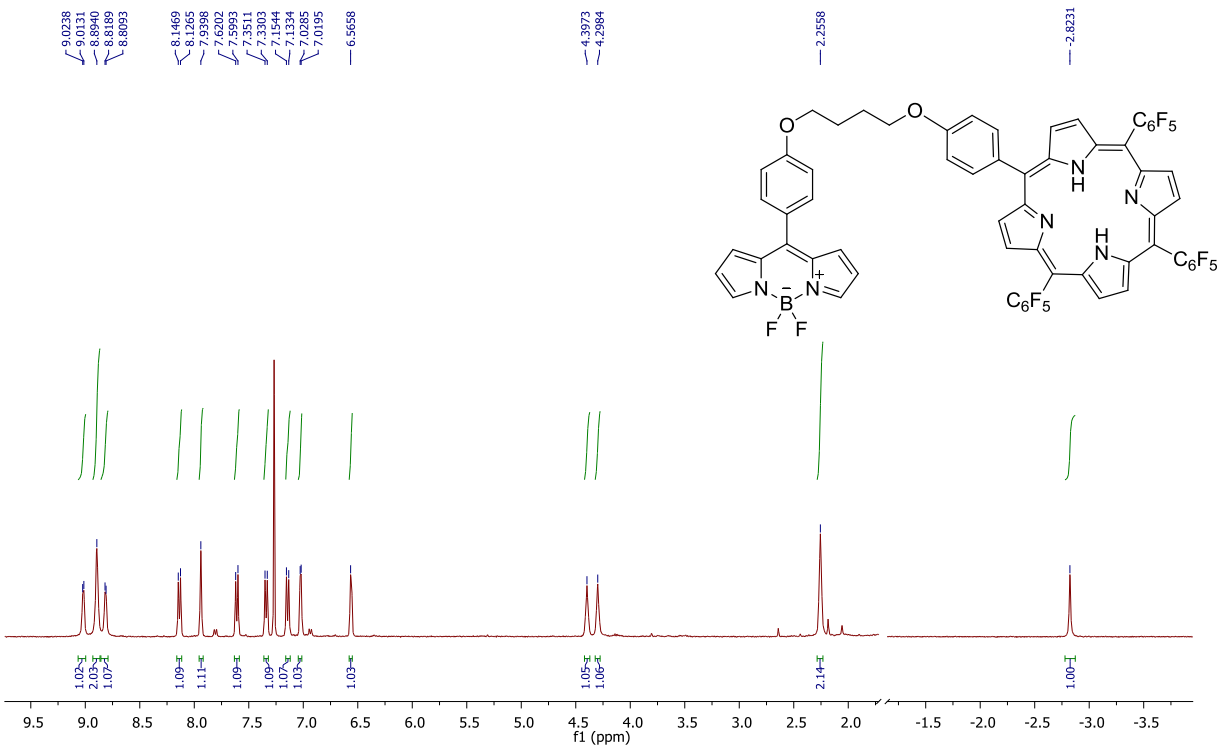
Şekil 172. 157 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



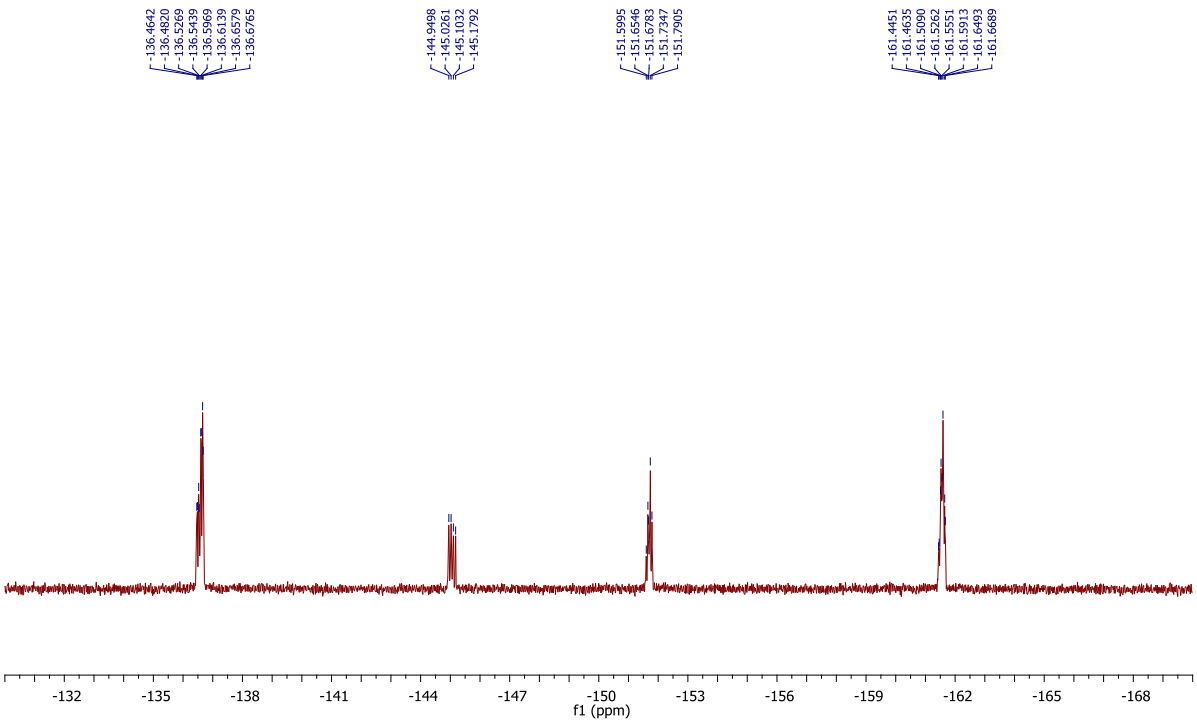
Şekil 173. 158 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



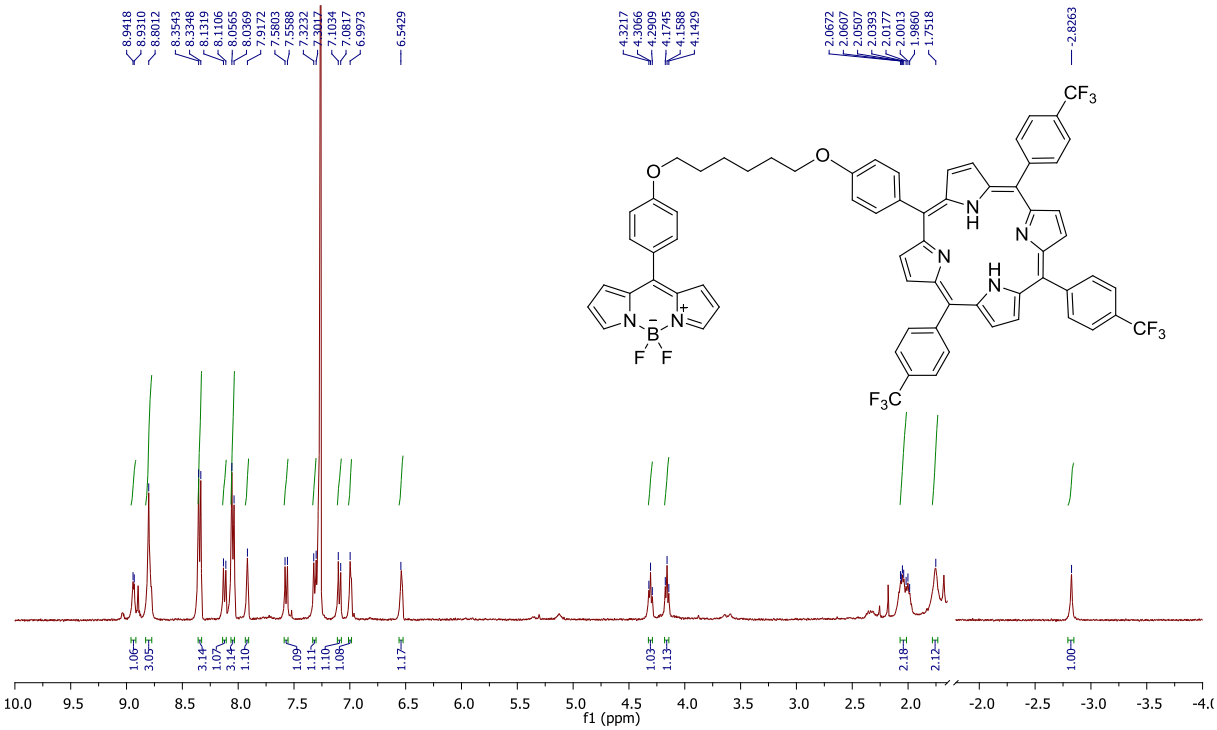
Şekil 174. 158 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



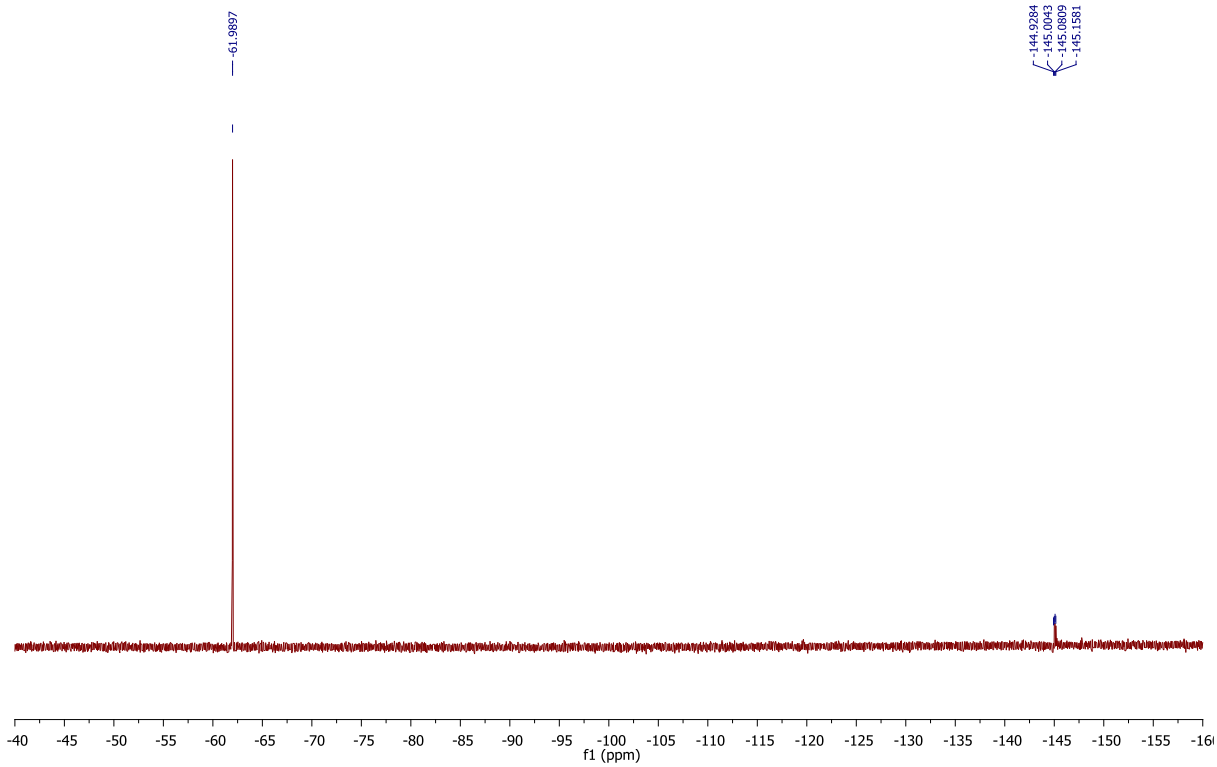
Şekil 175. 159 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



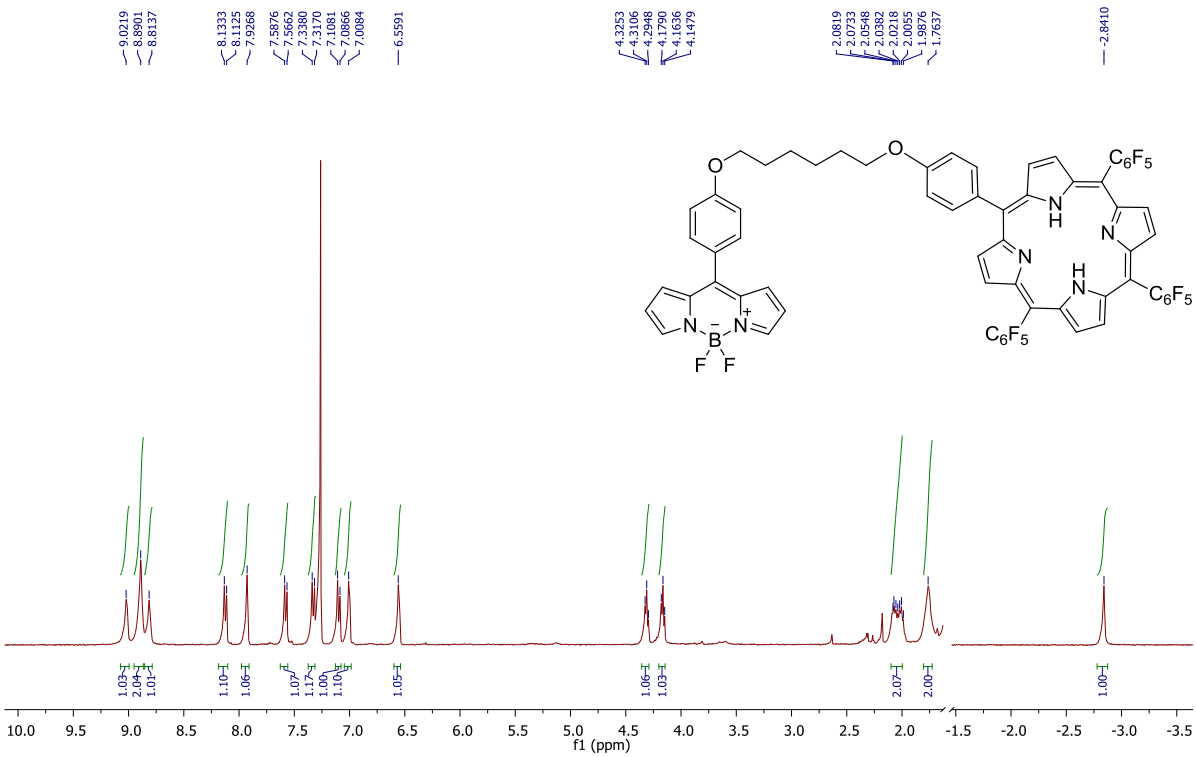
Şekil 176. 159 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)



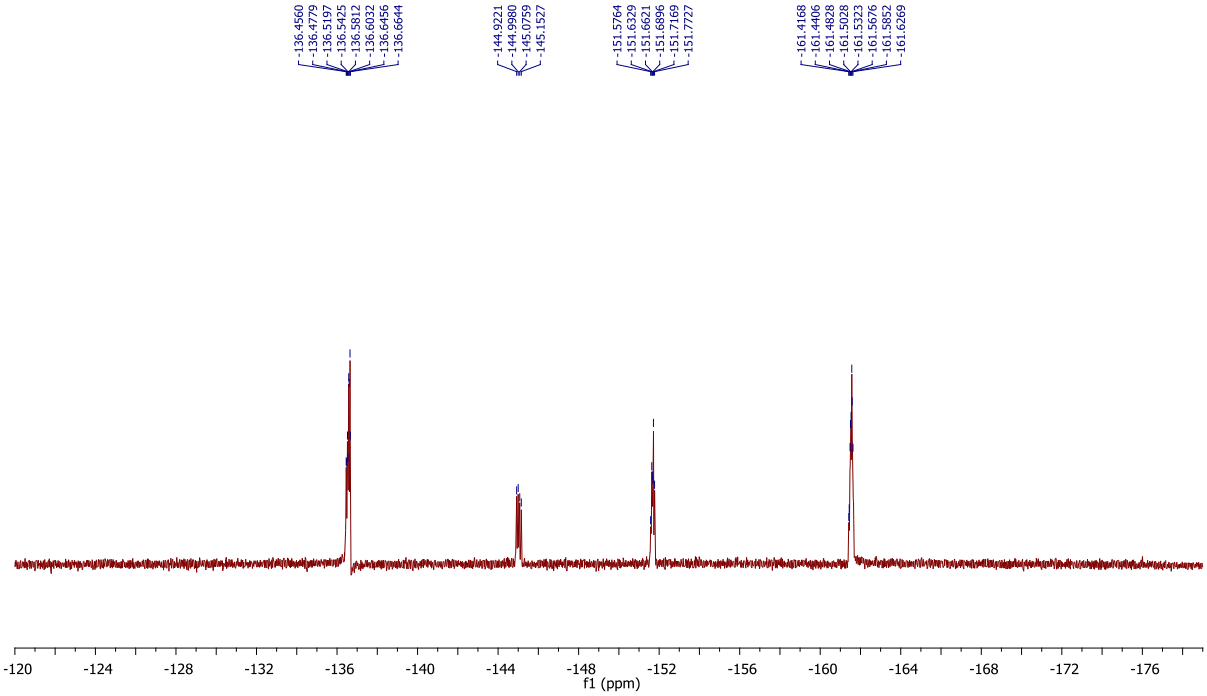
Şekil 177. 160 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 178. 161 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

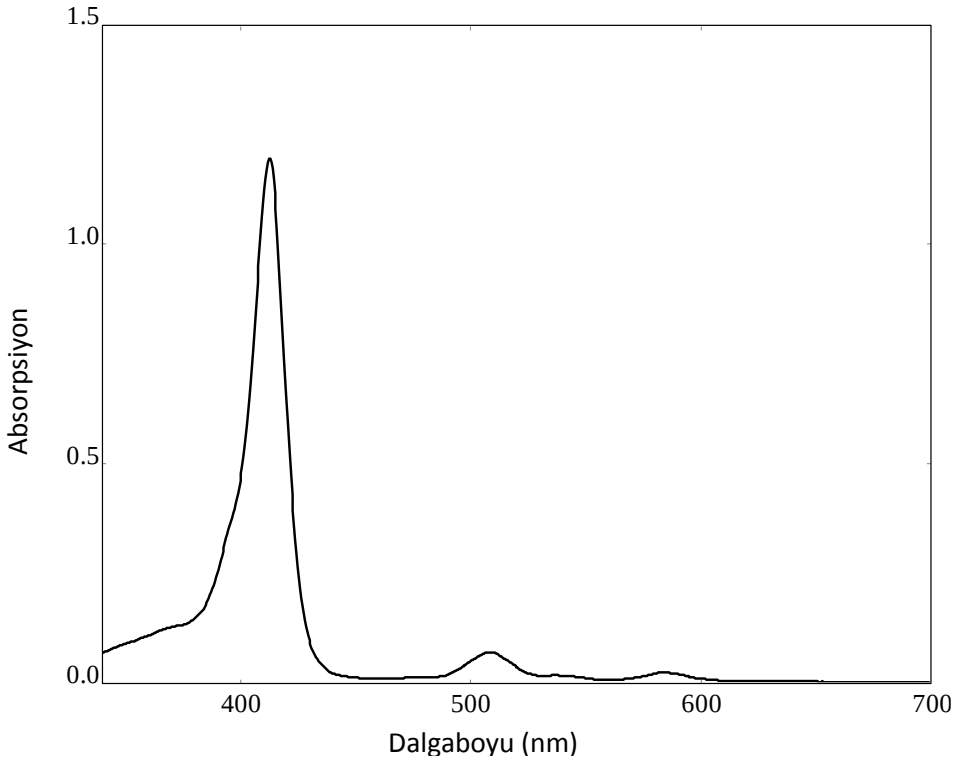


Şekil 179. 161 no.lu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)

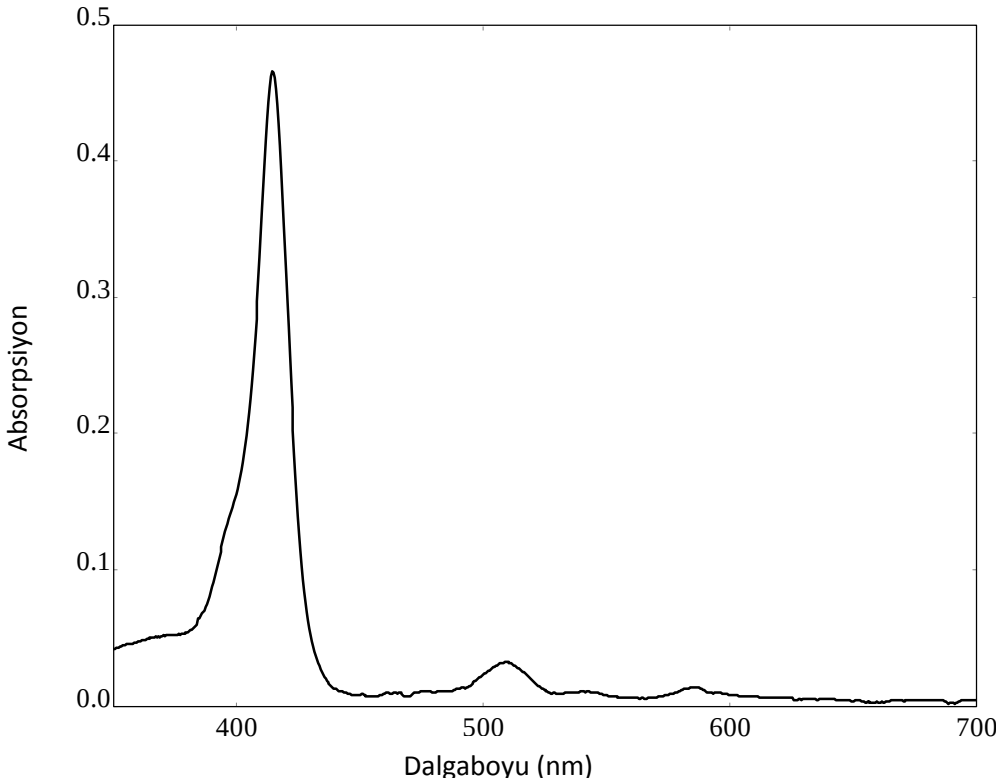


Şekil 180. 161 no.lu bileşiğin ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$)

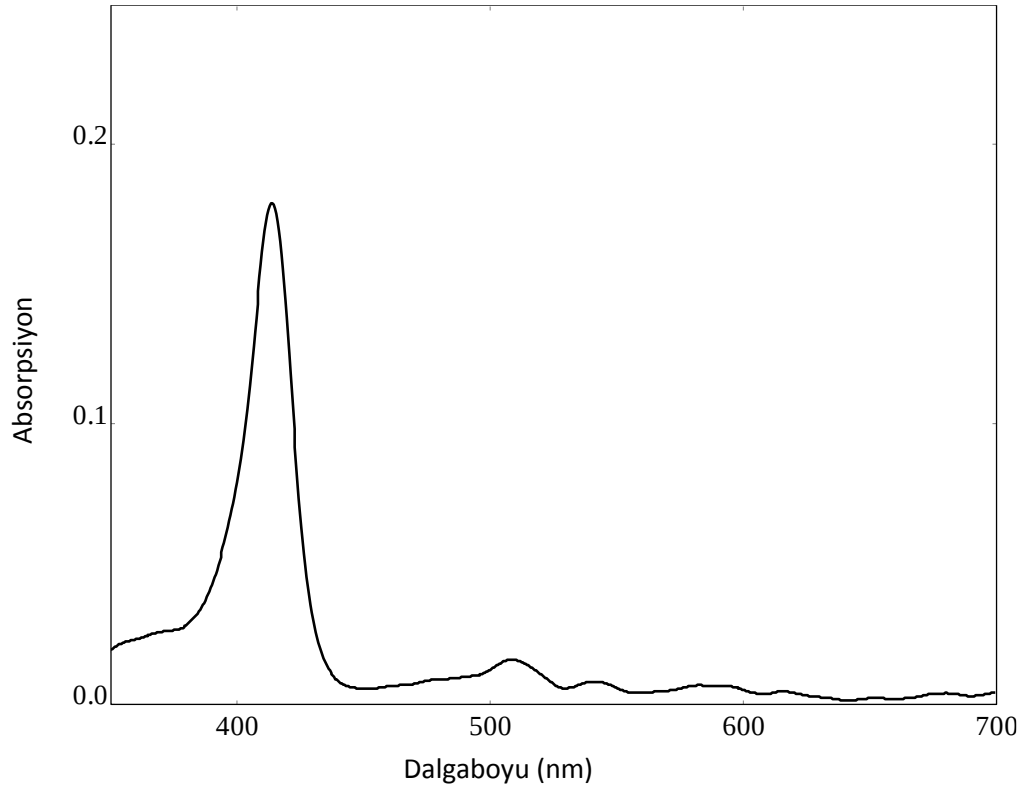
EK 5. Porfirin ve Hekzafirin Bileşiklerine Ait Absorpsiyon Spektrumları



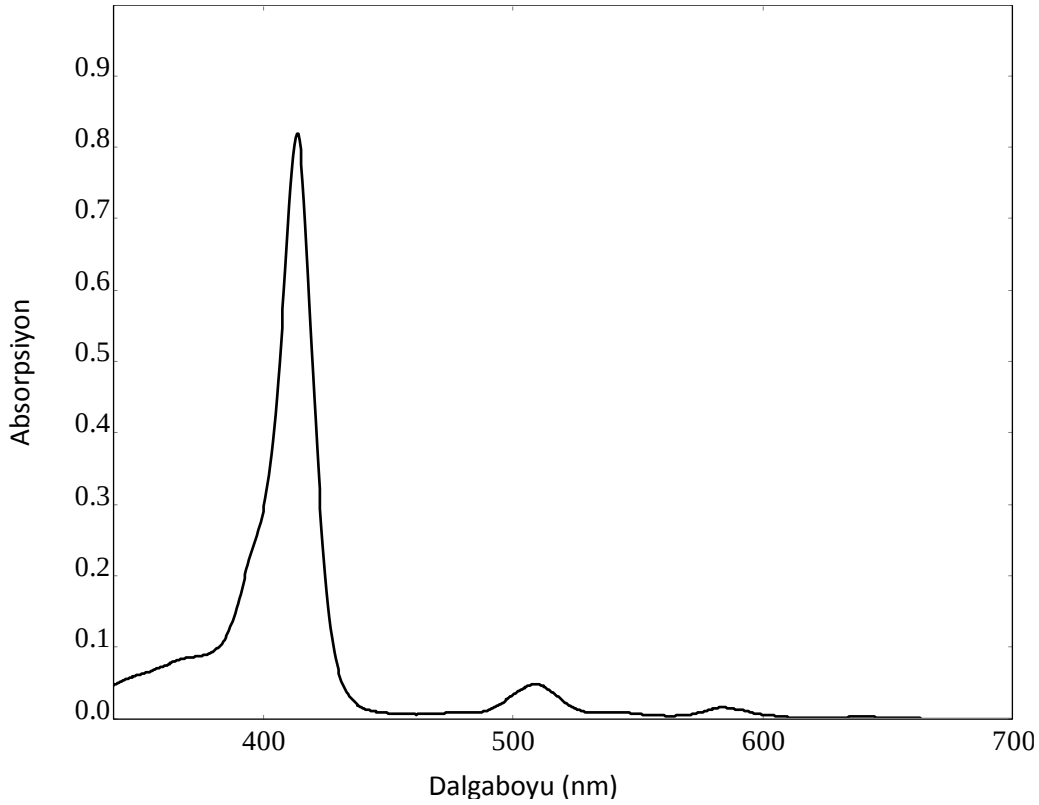
Şekil 181. 124 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (4.5 μM, CH_2Cl_2)



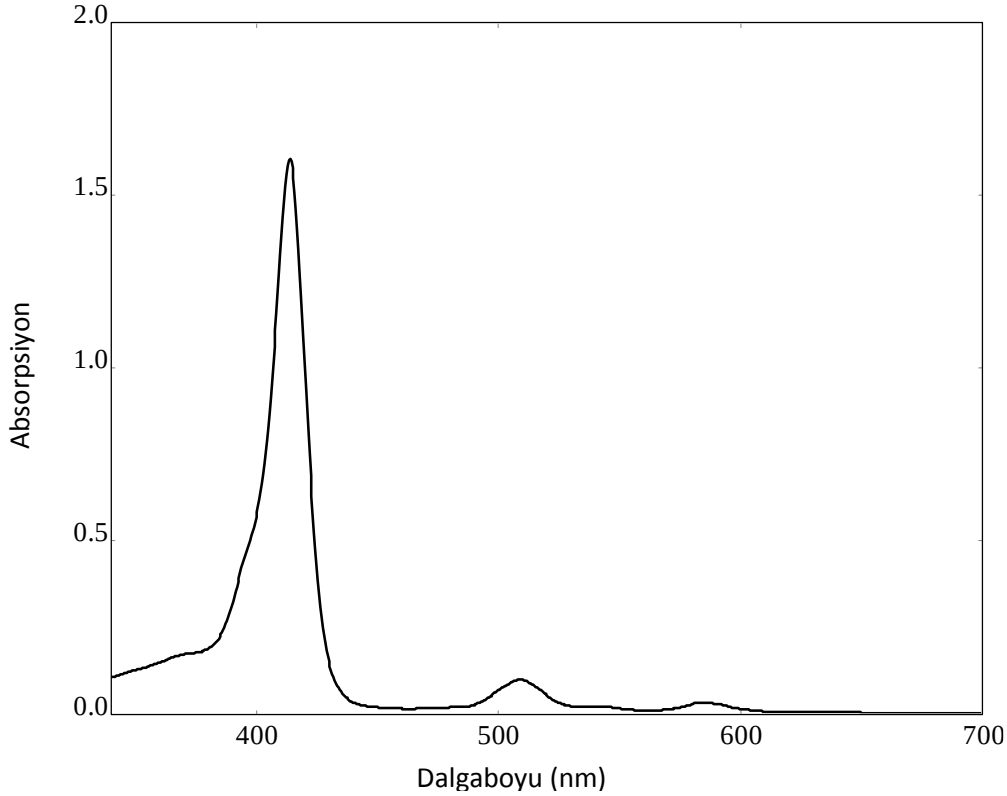
Şekil 182. 125 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



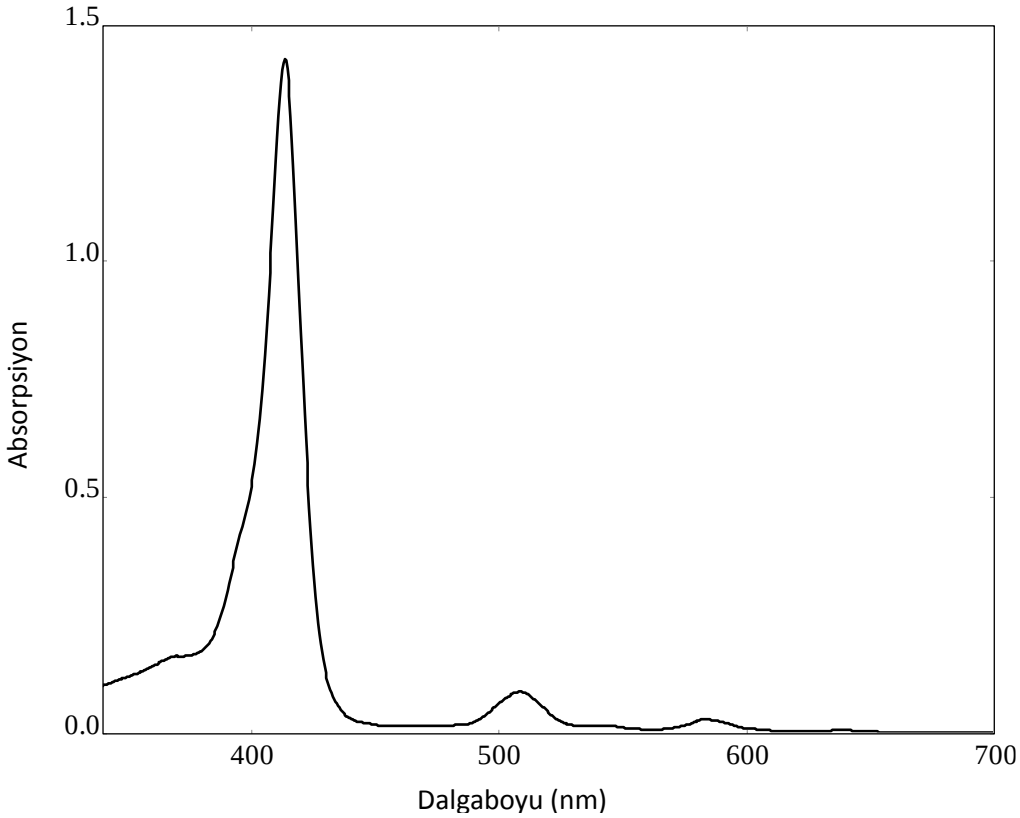
Şekil 183. 126 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



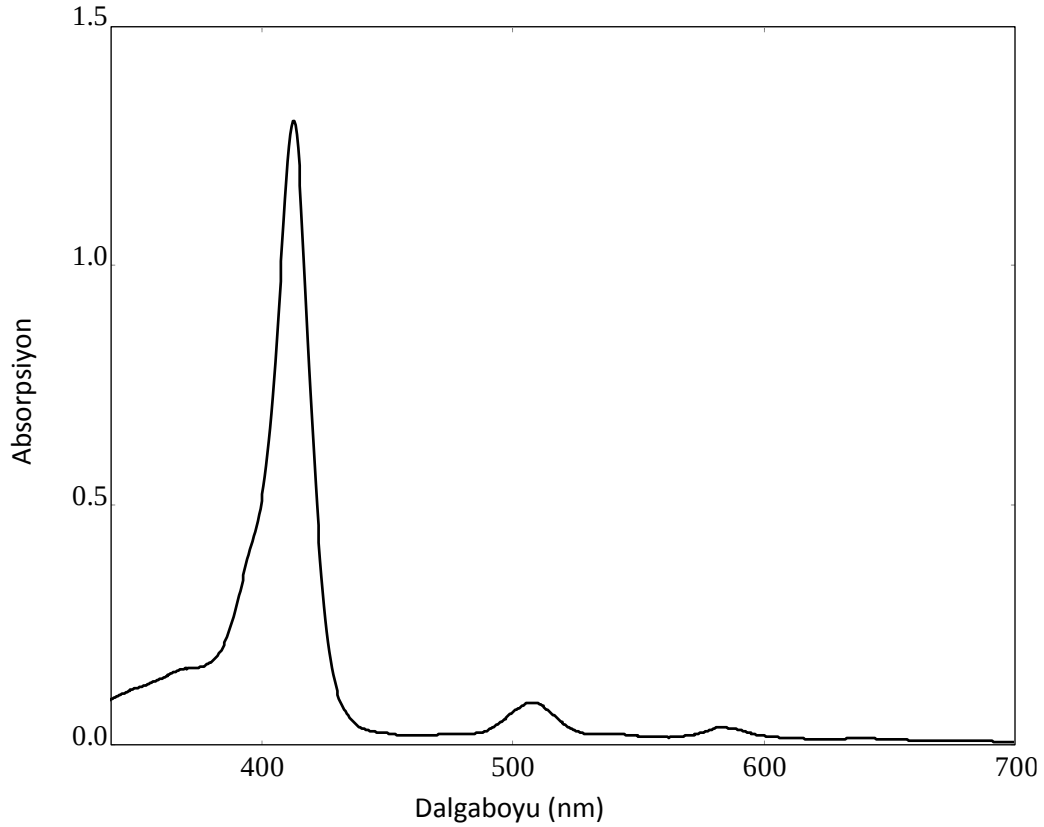
Şekil 184. 127 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (0.8 μM, CH_2Cl_2)



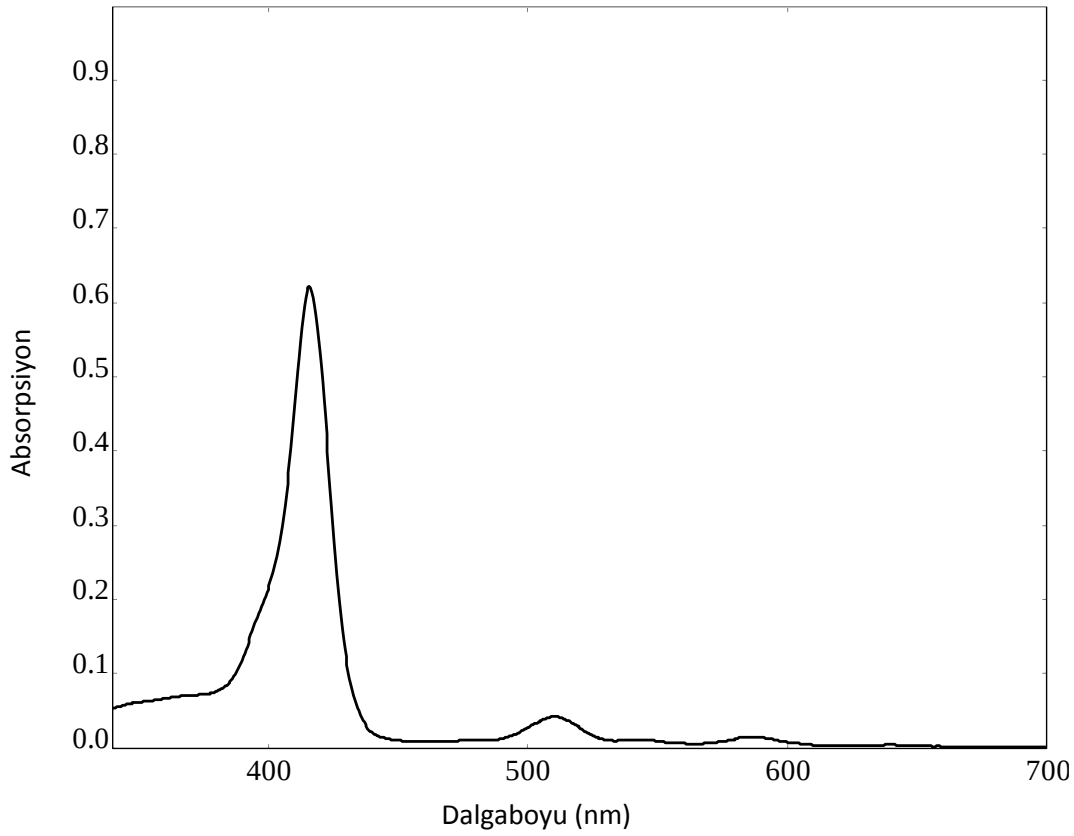
Şekil 185. 128 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.8 μM, CH_2Cl_2)



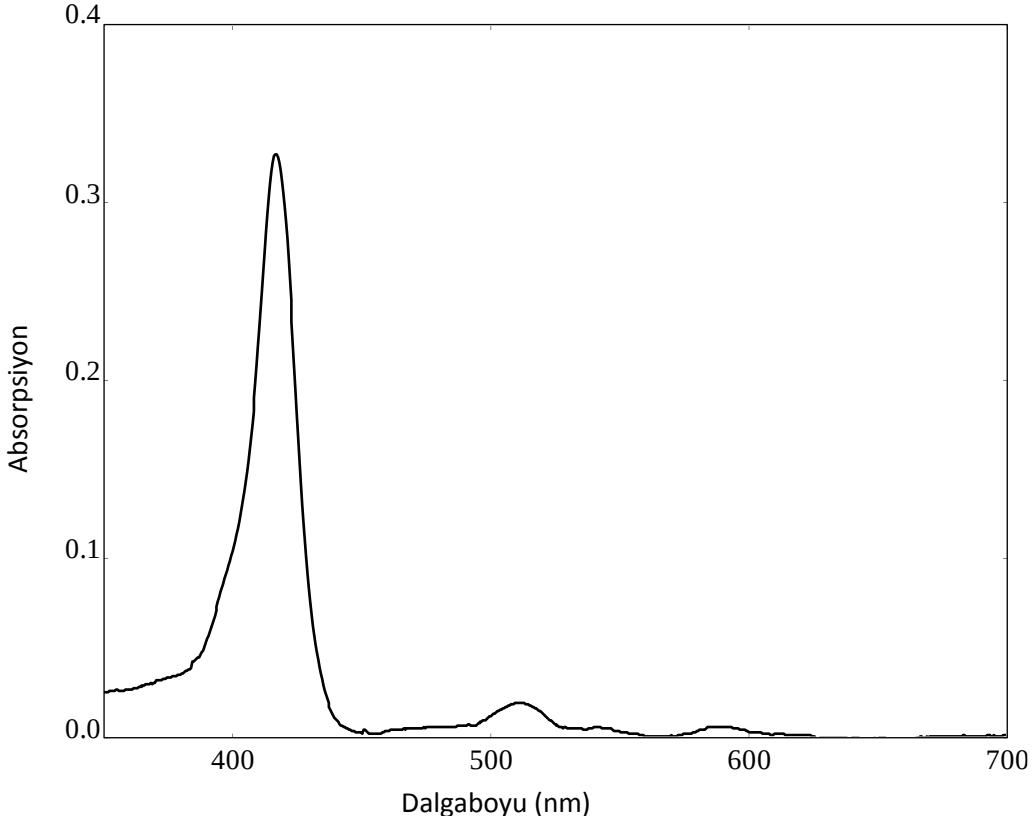
Şekil 186. 129 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.1 μM, CH_2Cl_2)



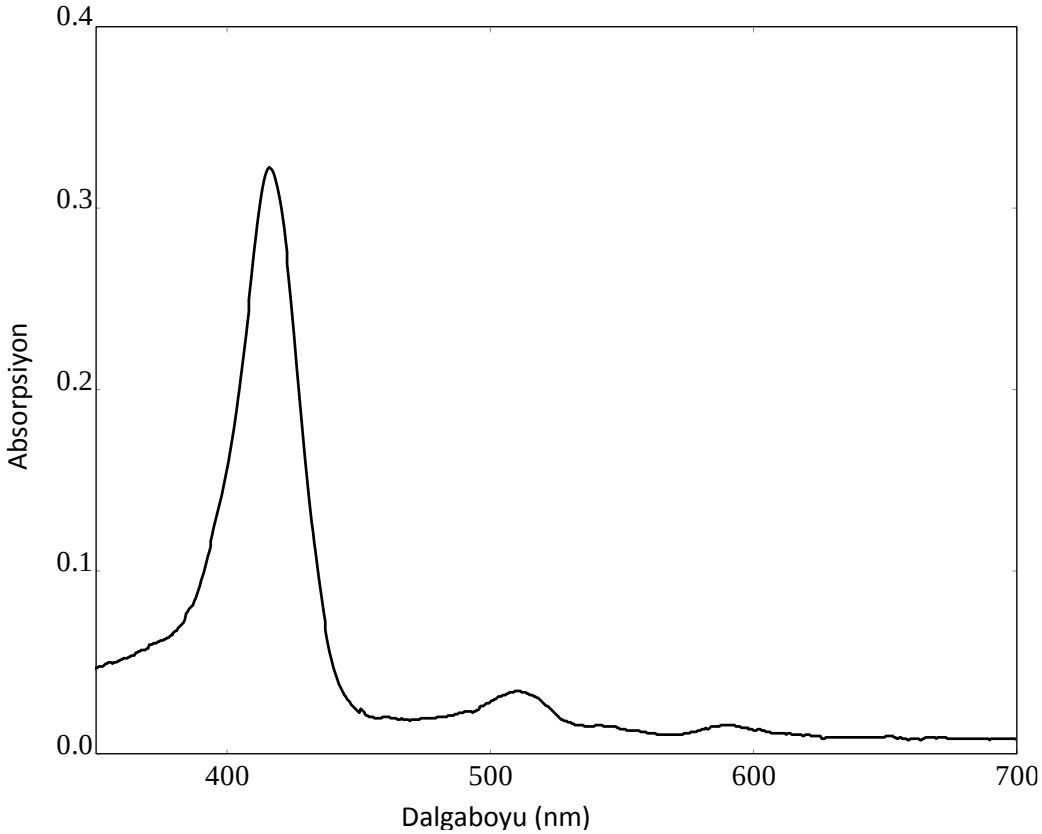
Şekil 187. 130 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (2.9 μM, CH_2Cl_2)



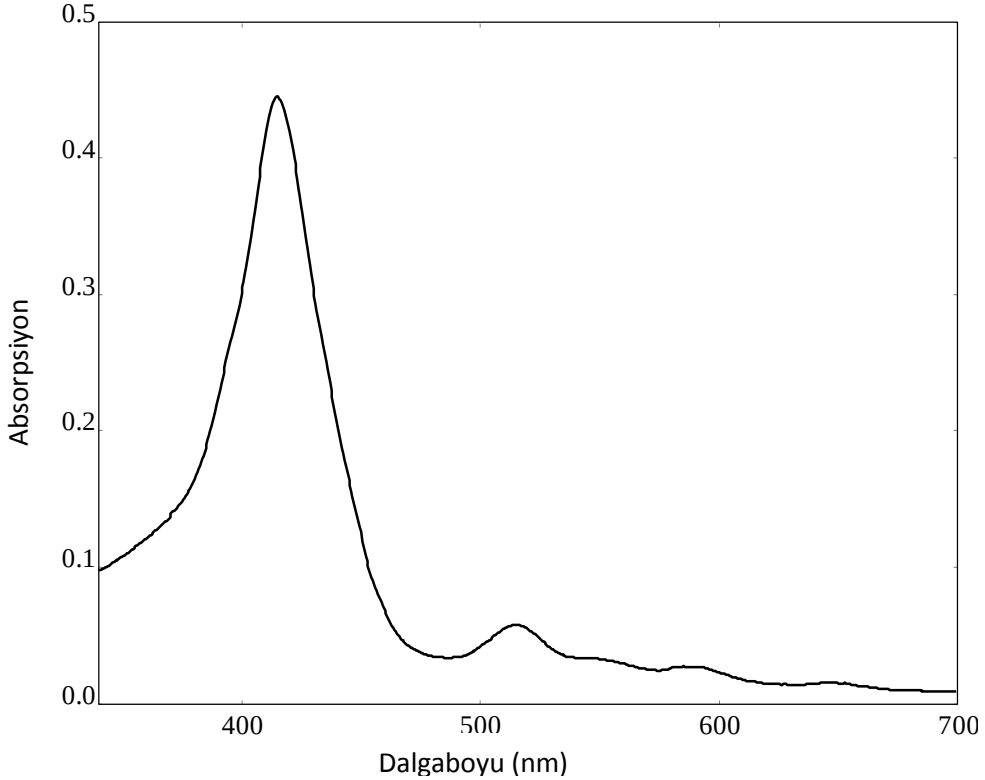
Şekil 188. 131 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.9 μM, CH_2Cl_2)



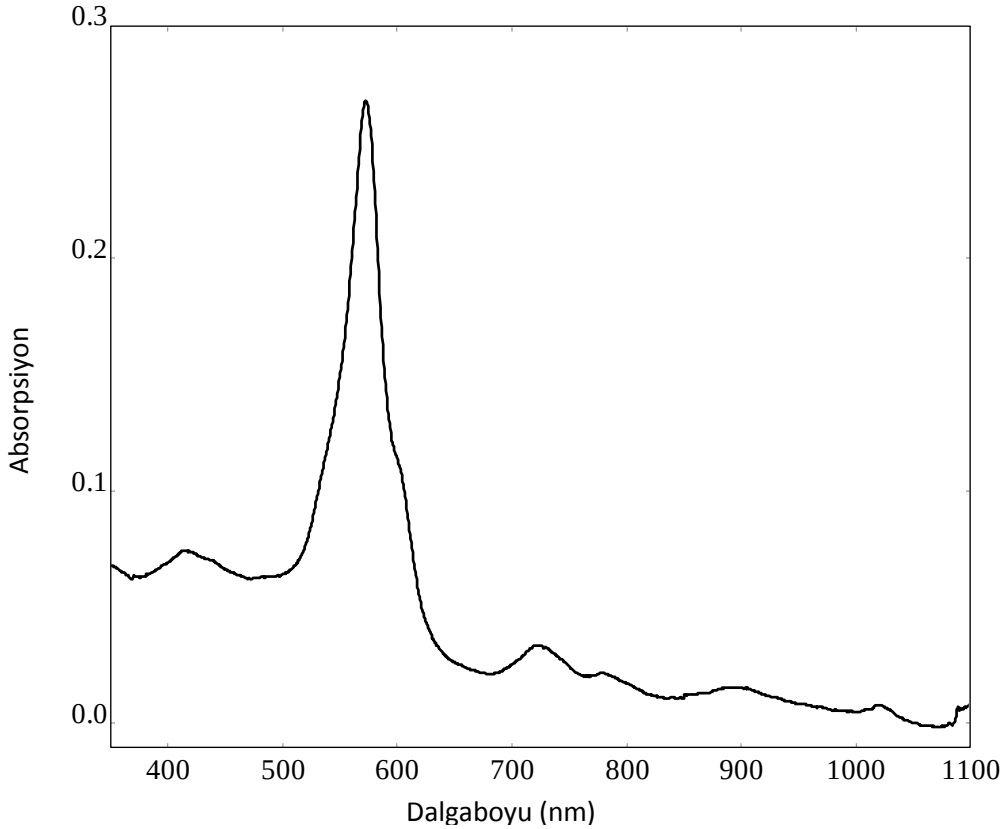
Şekil 189. 132 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



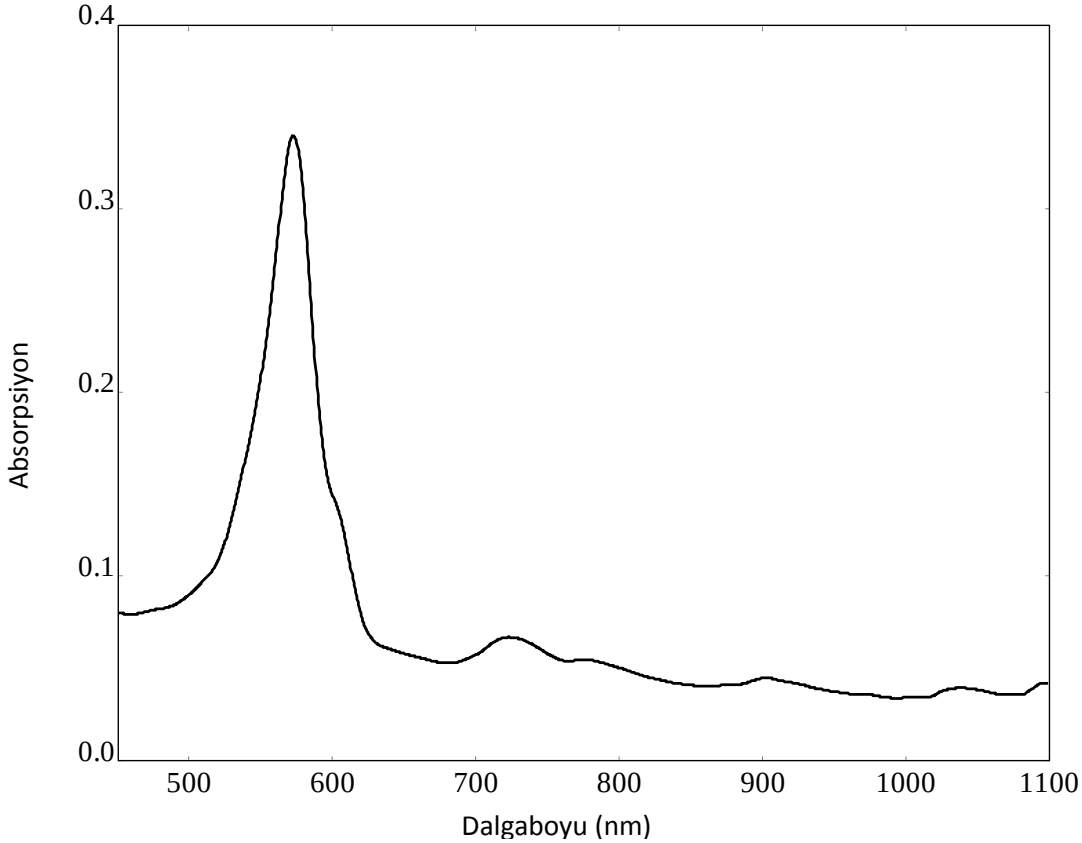
Şekil 190. 133 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.3 μM, $CHCl_3$)



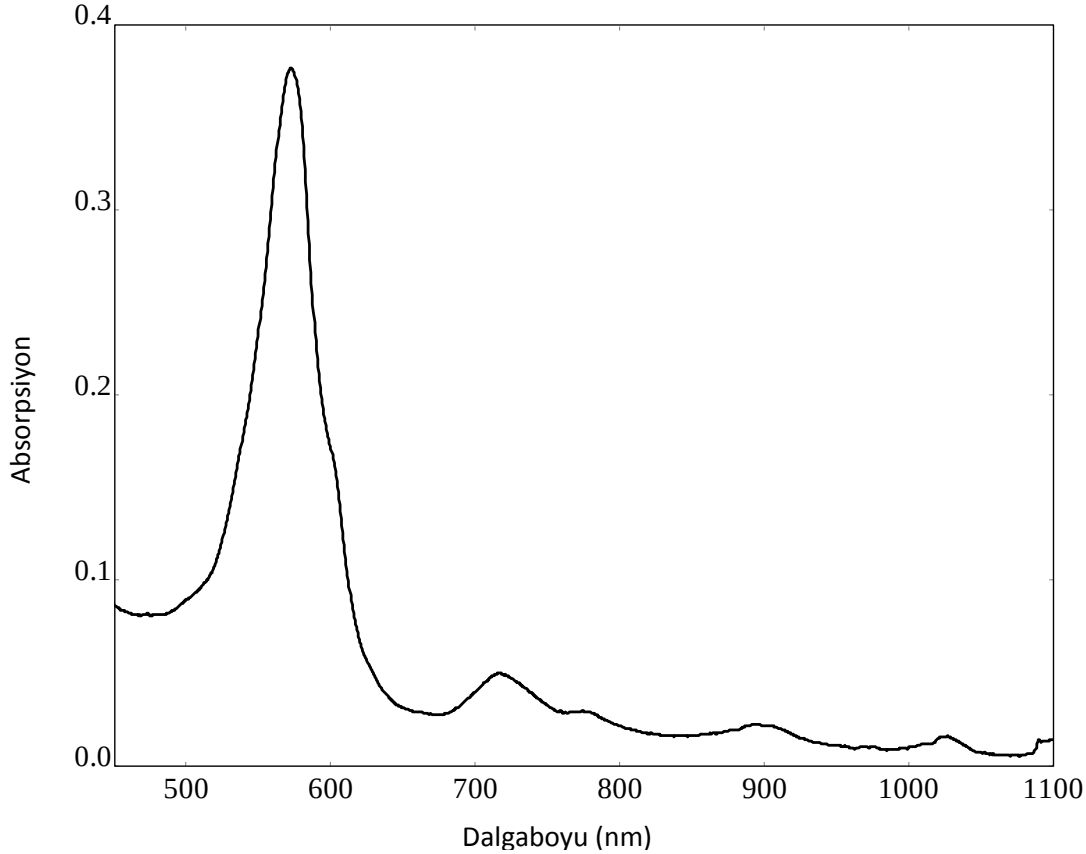
Şekil 191. 134 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (2.3 μM, CH_2Cl_2)



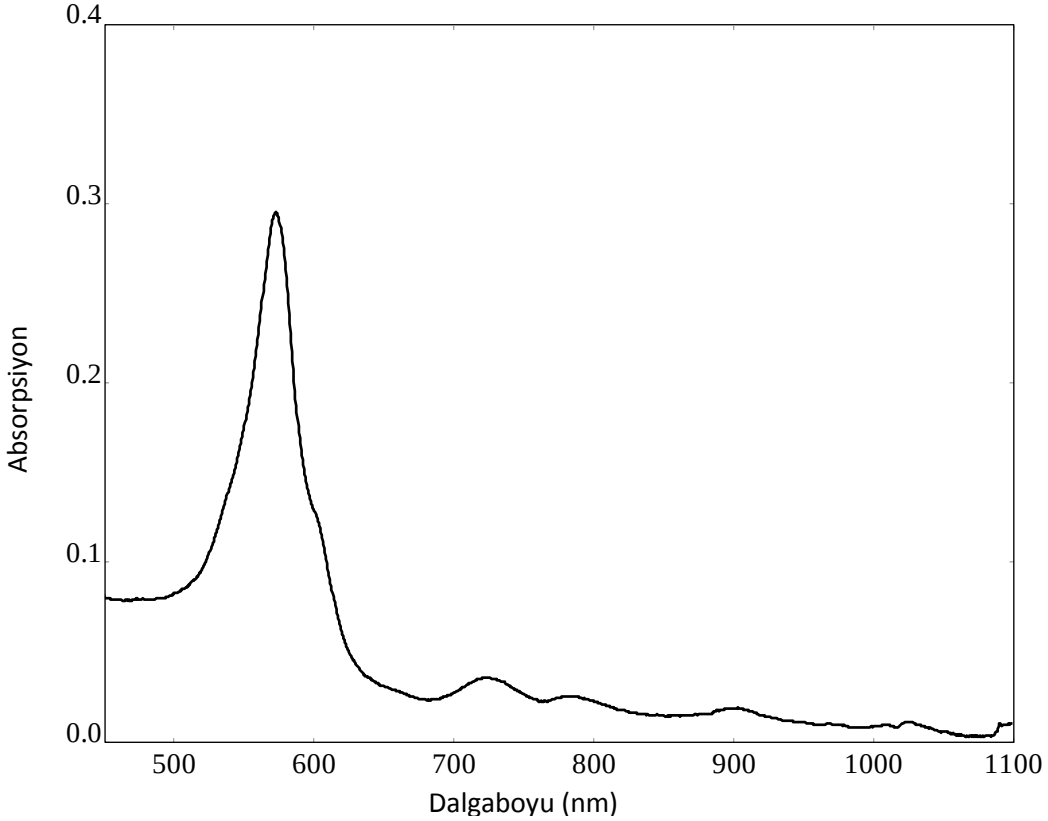
Şekil 192. 135 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (5.4 μM, $CHCl_3$)



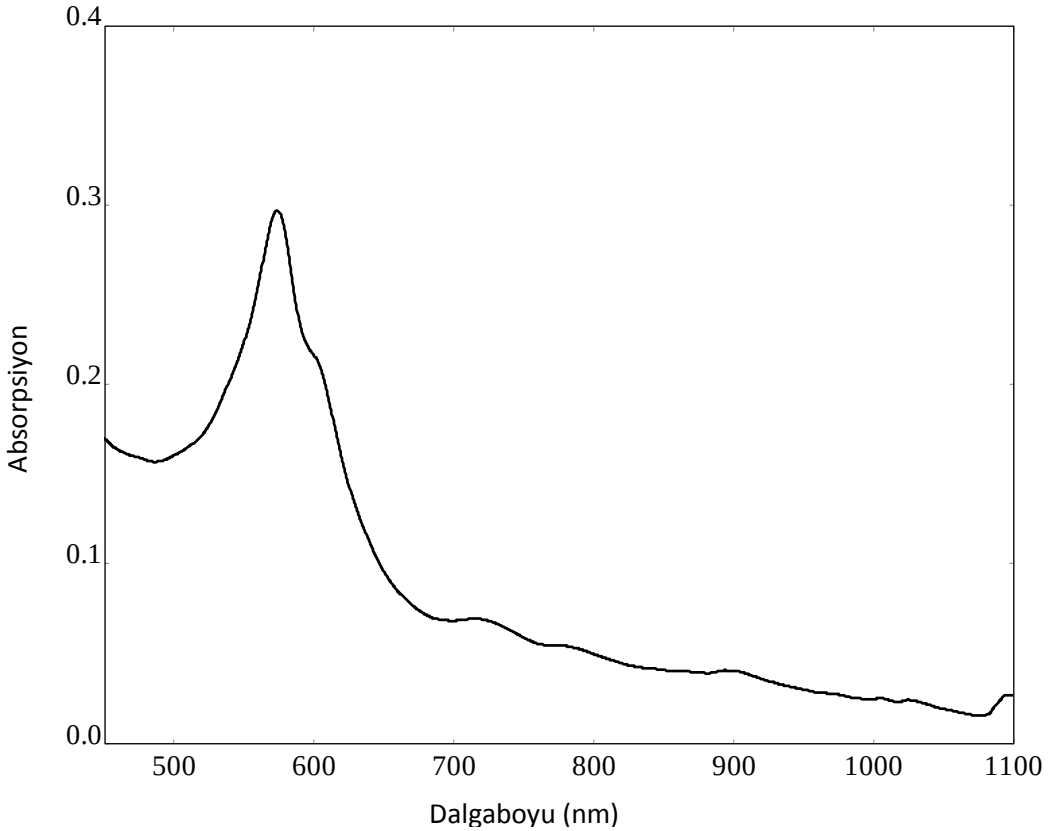
Şekil 193. 136 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (5.4 μM, $CHCl_3$)



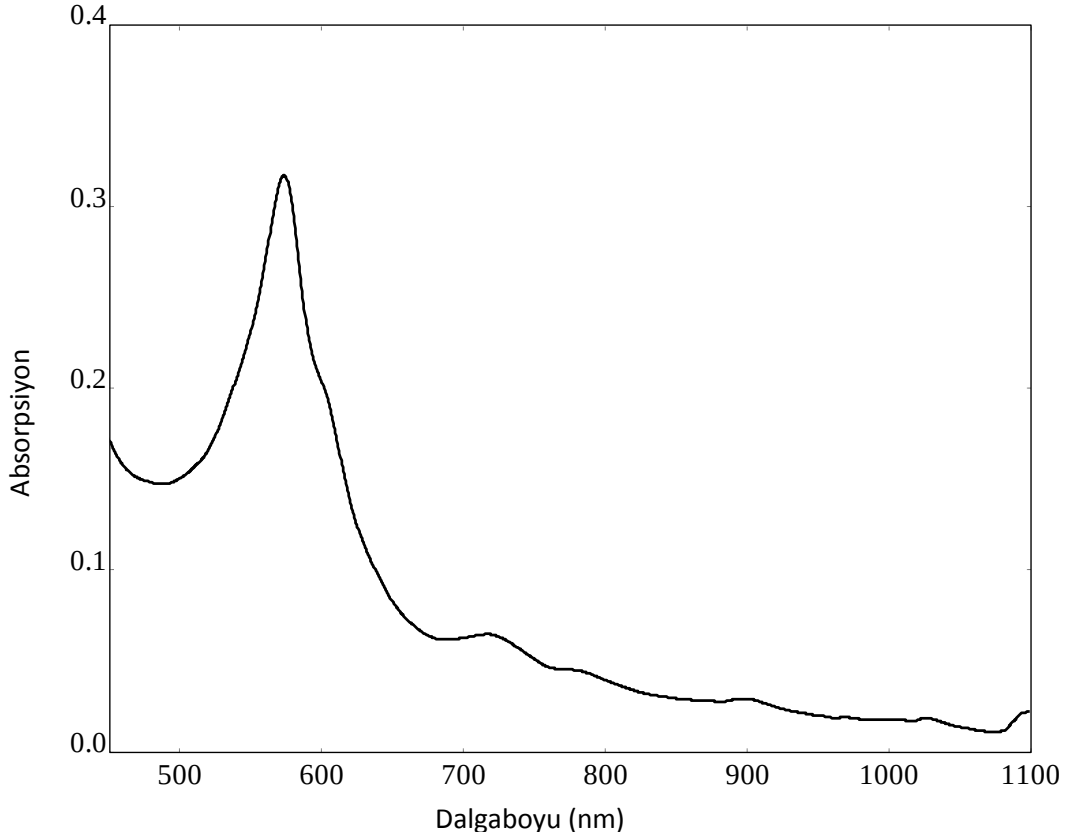
Şekil 194. 137 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (4.7 μM, $CHCl_3$)



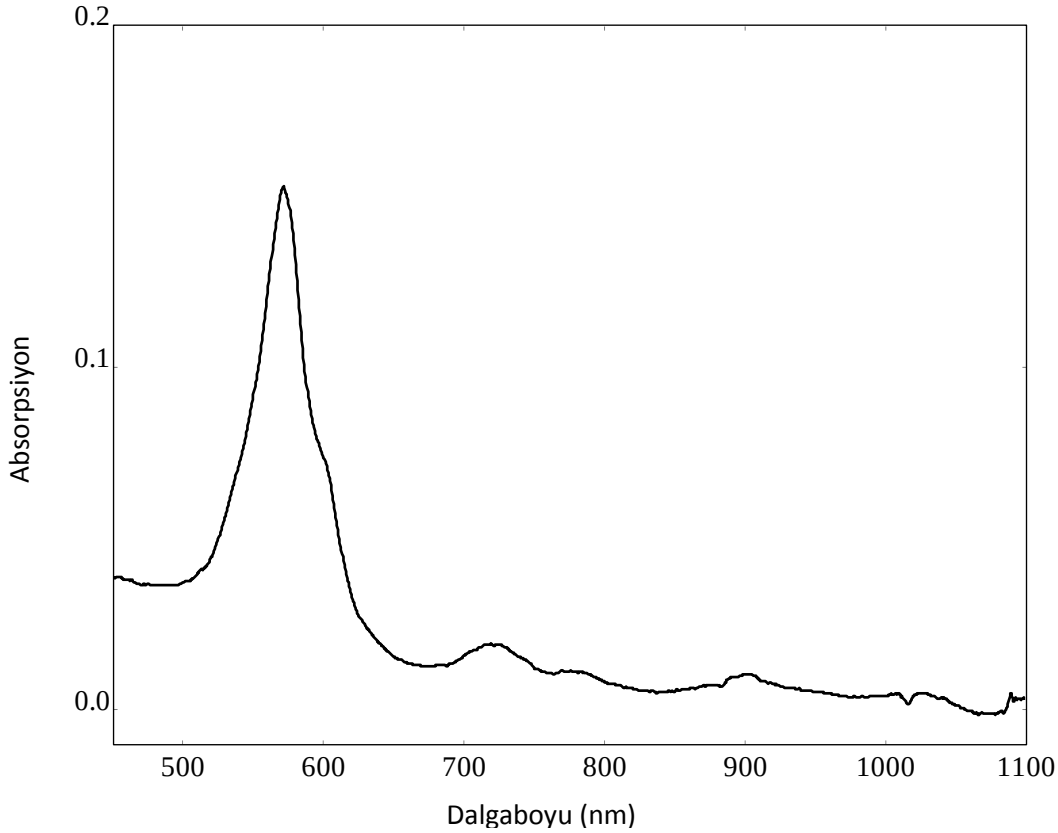
Şekil 195. 138 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (6.2 μM, $CHCl_3$)



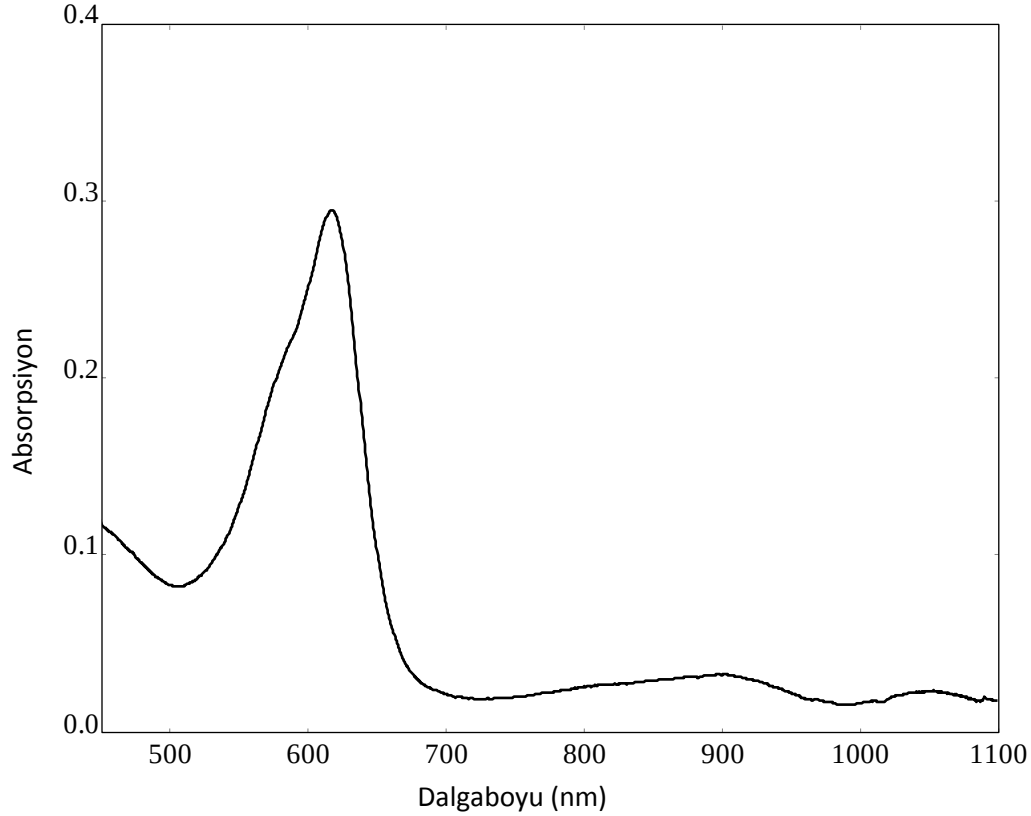
Şekil 196. 139 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (6.9 μM, $CHCl_3$)



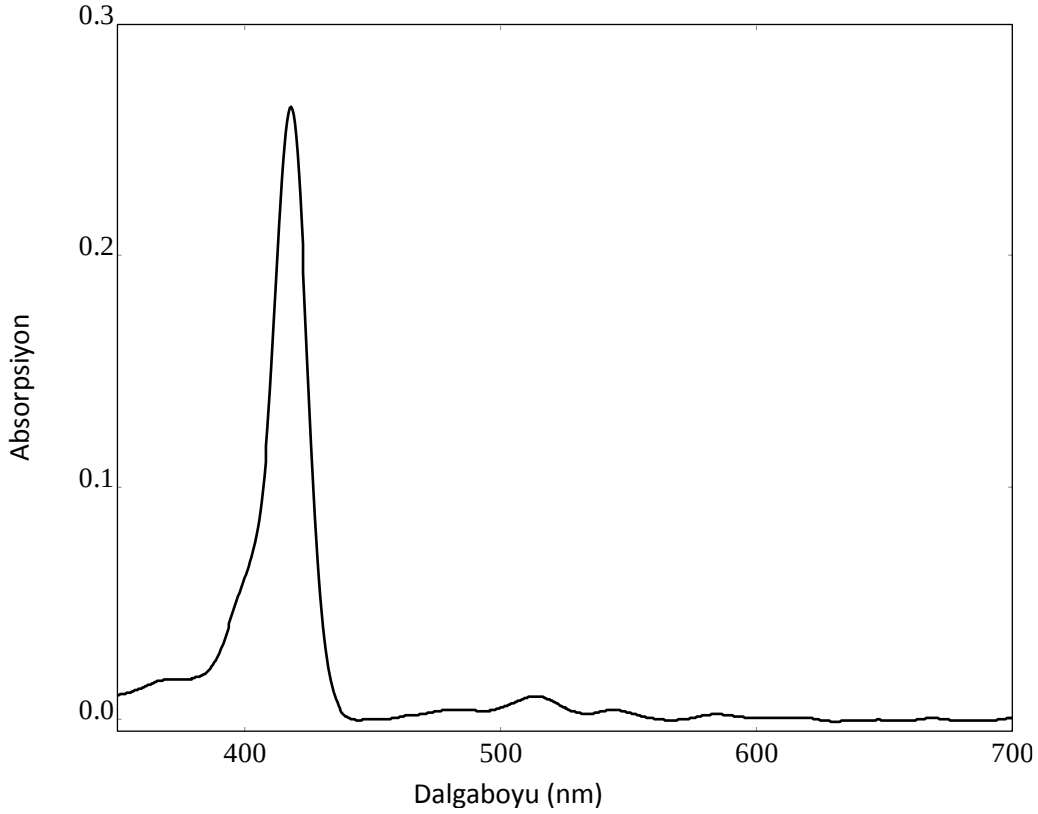
Şekil 197. 140 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (7.7 μM, $CHCl_3$)



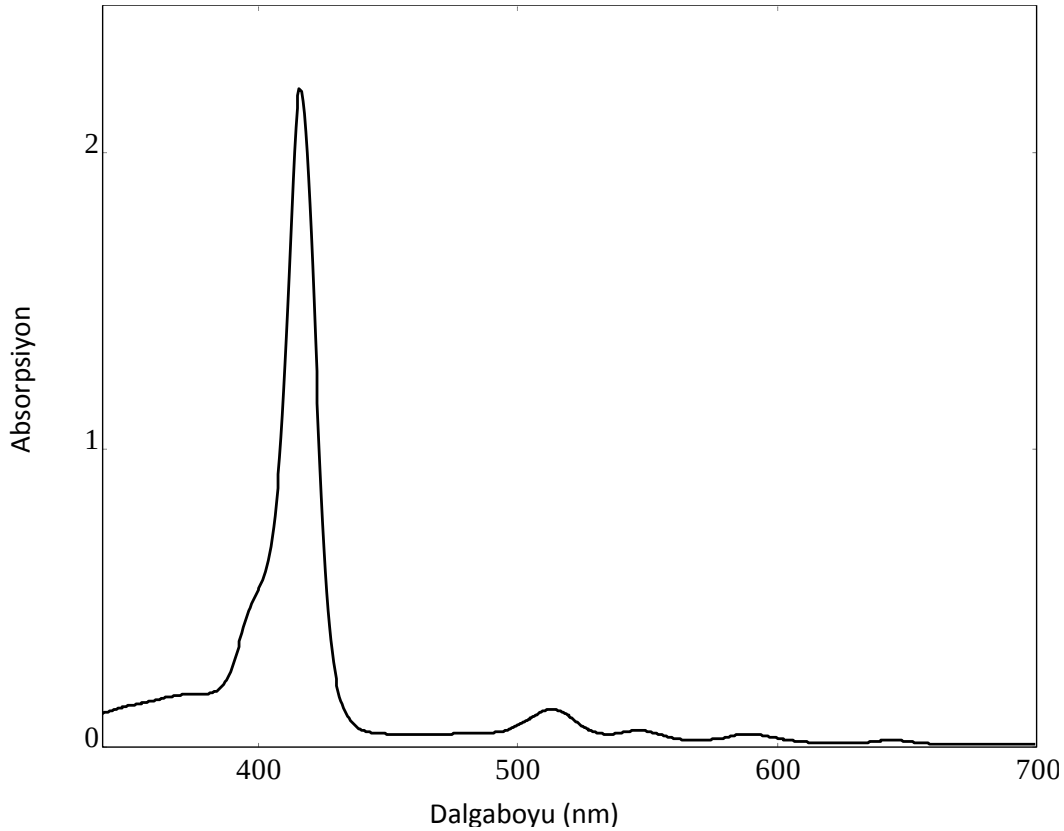
Şekil 198. 141 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (7.7 μM, $CHCl_3$)



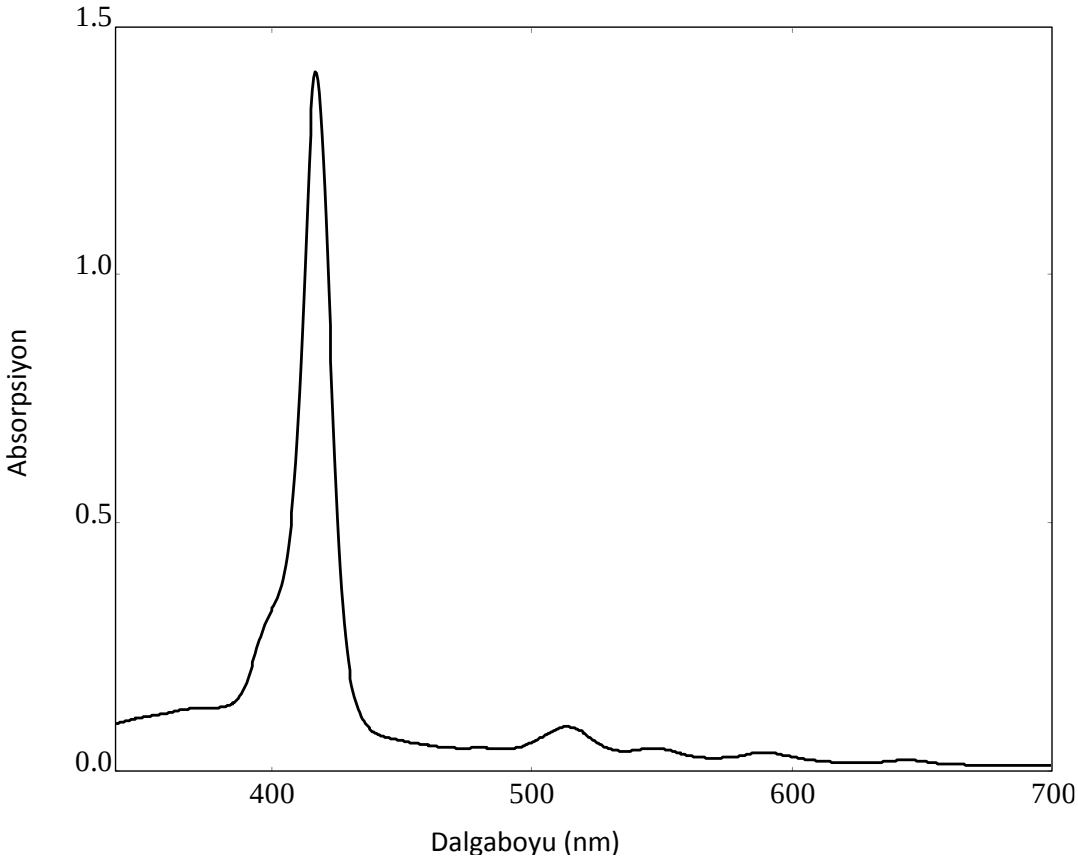
Şekil 199. 142 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.9 μM, $CHCl_3$)



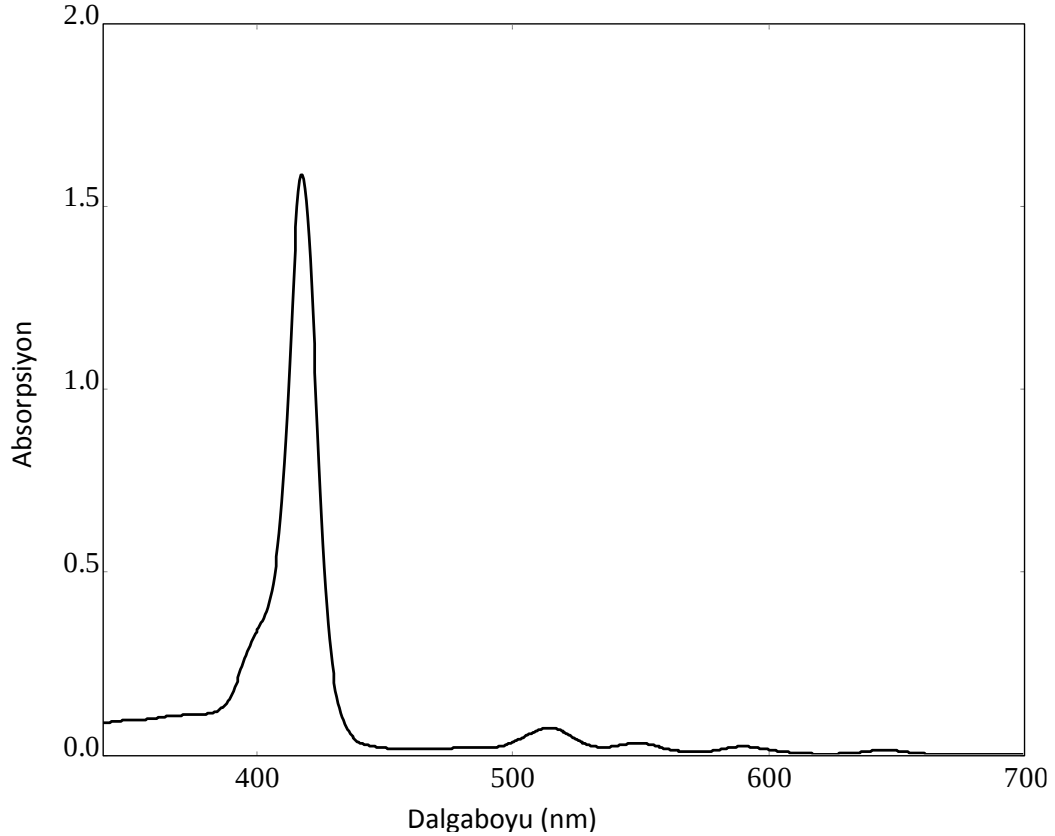
Şekil 200. 143 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



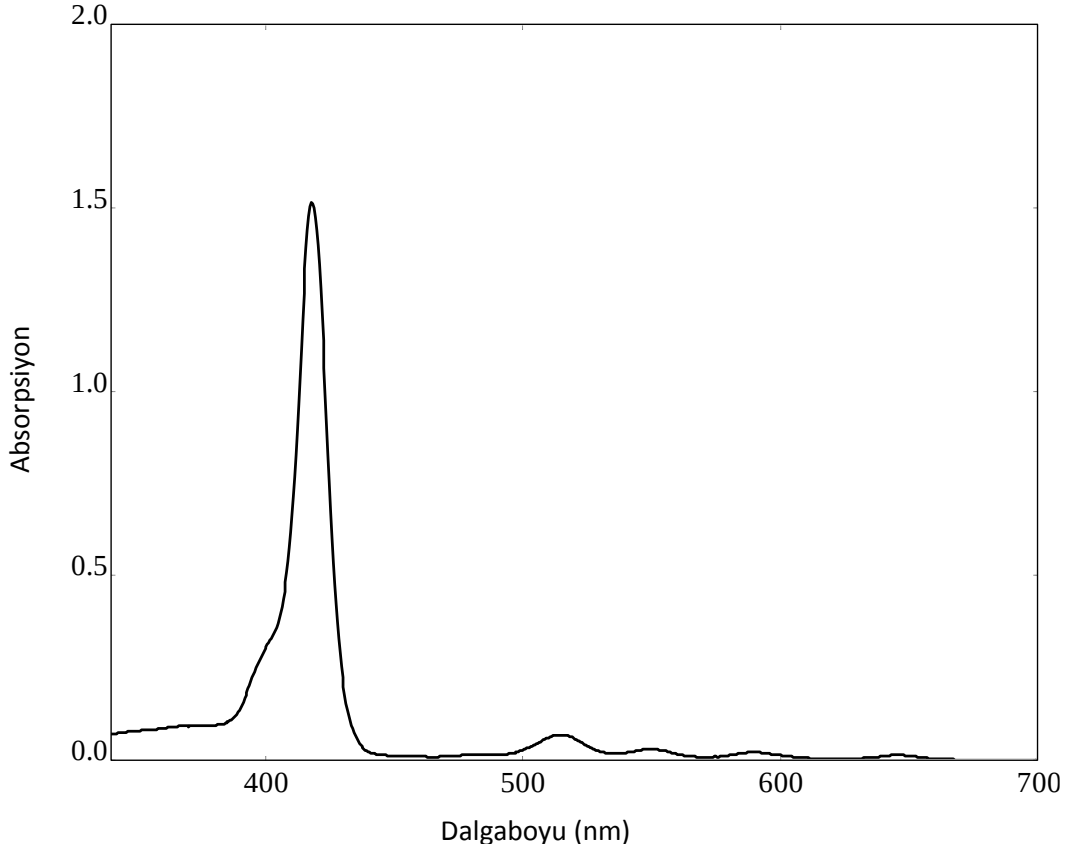
Şekil 201. 144 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.9 μM, CH_2Cl_2)



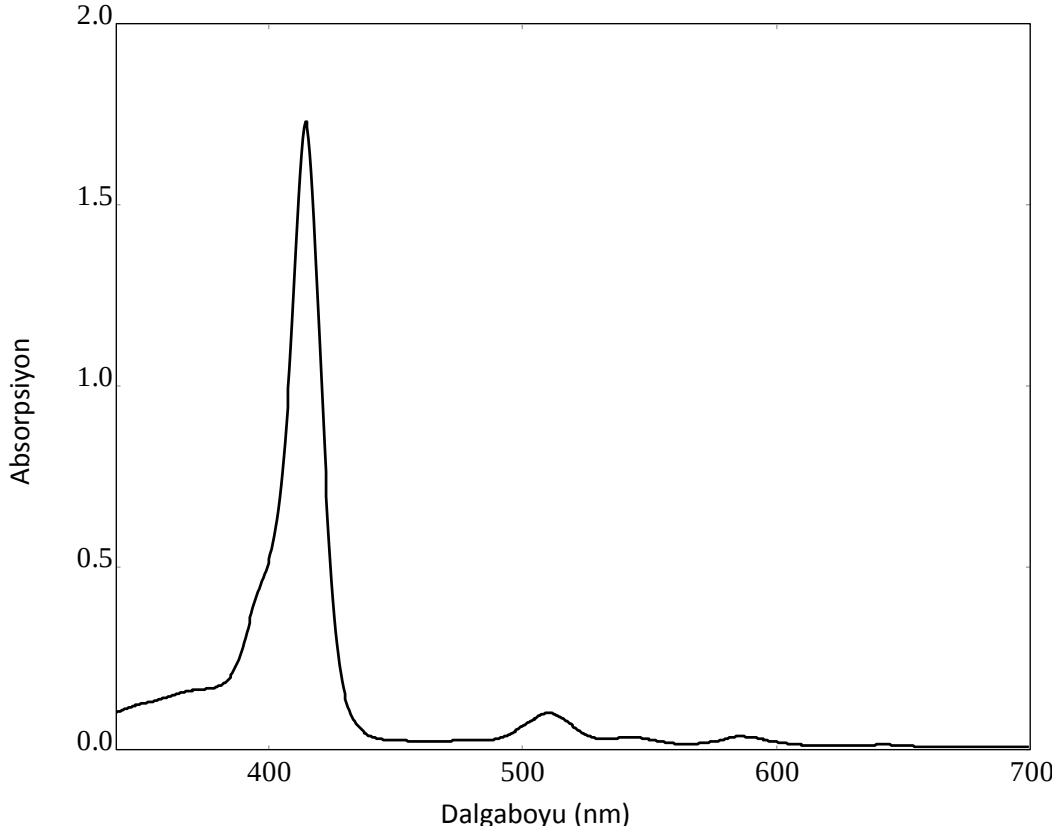
Şekil 202. 145 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.5 μM, $CHCl_3$)



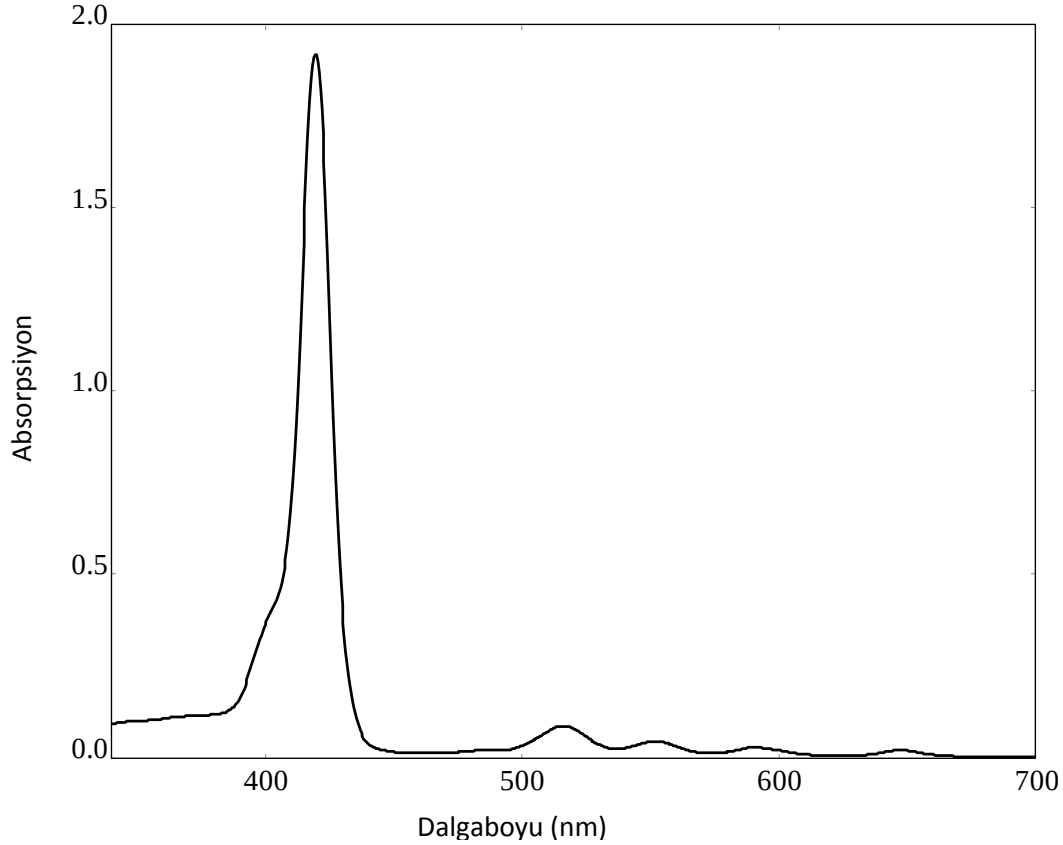
Şekil 203. 146 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (3.1 μM, CH_2Cl_2)



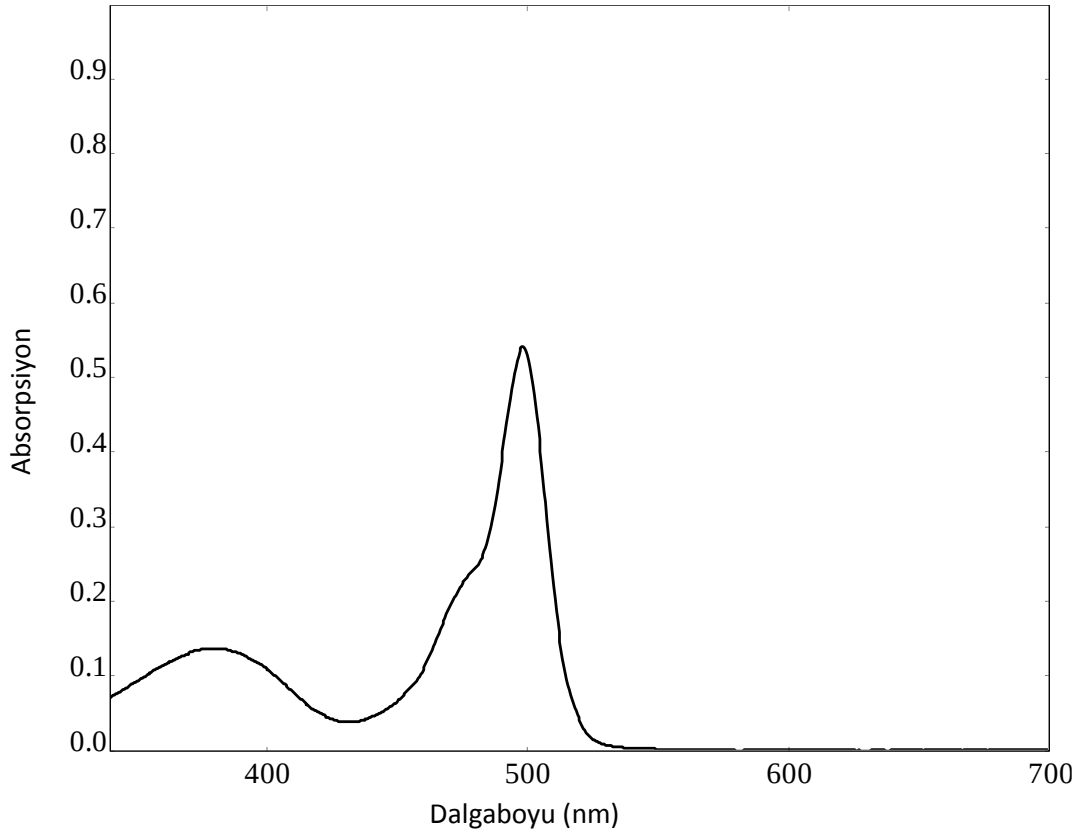
Şekil 204. 147 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (5.5 μM, CH_2Cl_2)



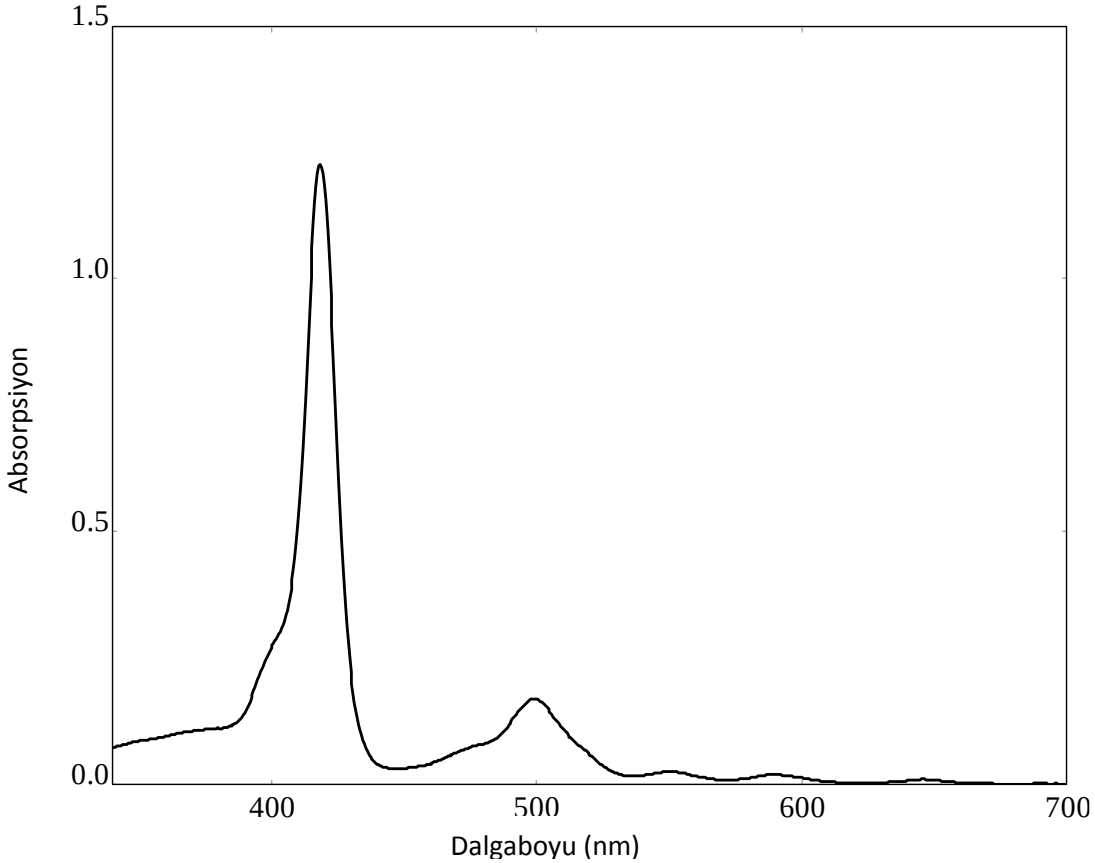
Şekil 205. 148 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (6.5 μM, CH_2Cl_2)



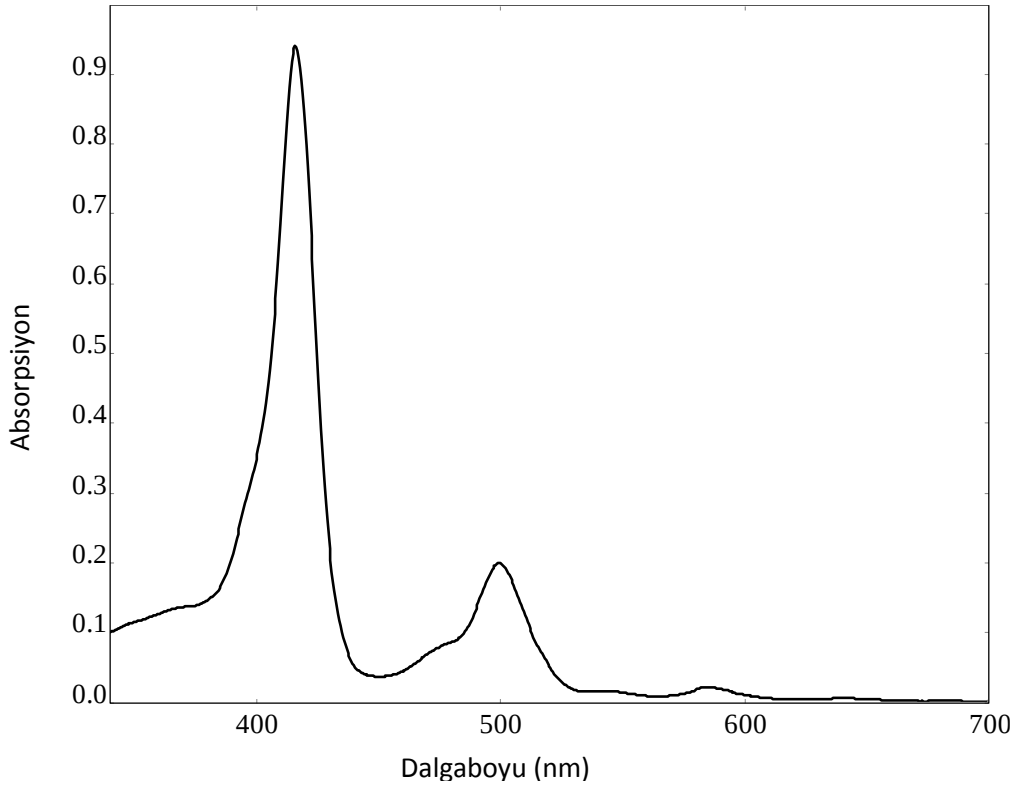
Şekil 206. 149 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (7.3 μM, CH_2Cl_2)



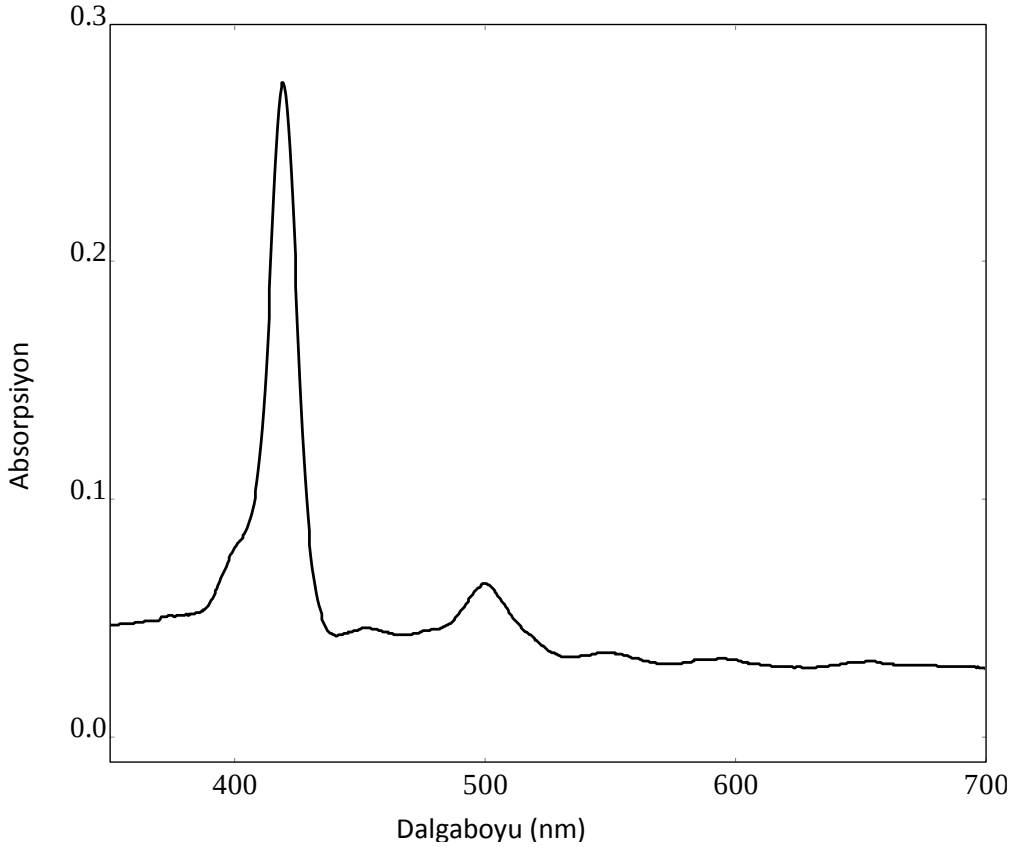
Şekil 207. 153 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



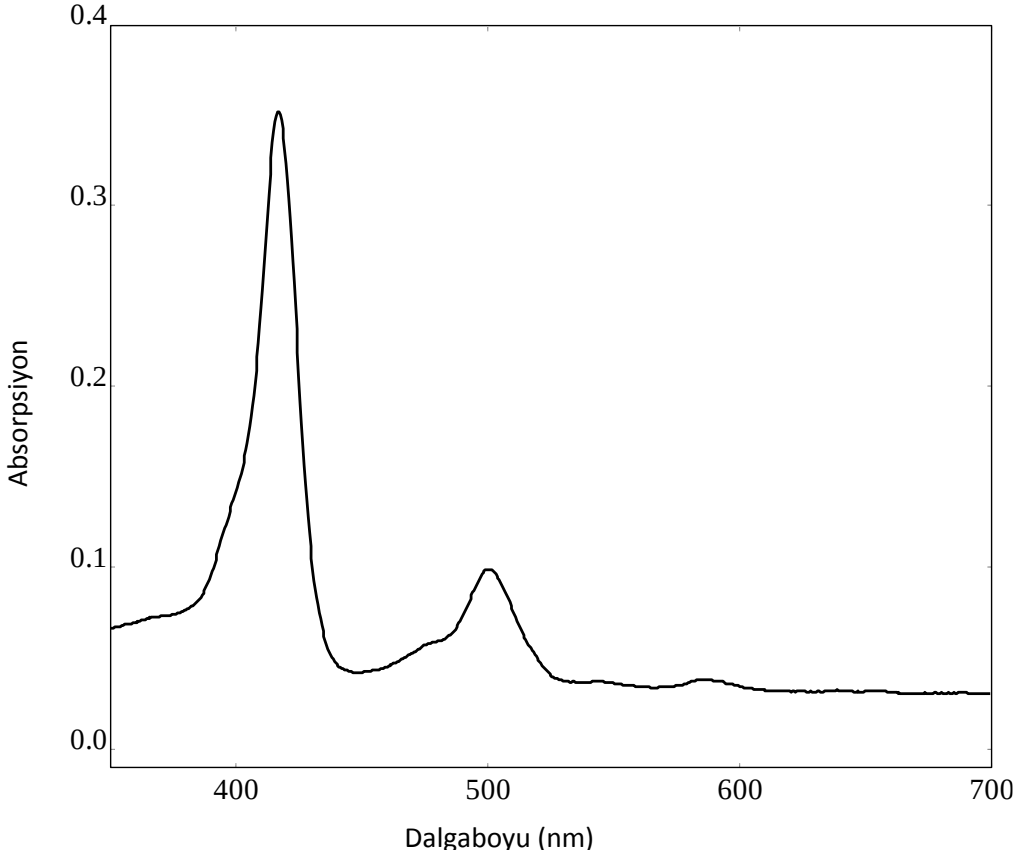
Şekil 208. 158 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



Şekil 209. 159 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



Şekil 210. 160 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)



Şekil 211. 161 no.lu bileşiğin absorpsiyon spektrumu (1.0 μM, $CHCl_3$)

EK 6. Diad Bileşiklerinin Deneysel Kuantum Verimi Hesaplamaları

Diad 1-4 yapılarının floresans kuantum verimleri Denklem 1'e göre hesaplanmıştır. Referans olarak Rodamin B (Etanol içerisinde) kullanılmıştır.

$$\Phi_f = \frac{A_{ref}}{A_{madde}} \times \frac{S_{madde}}{S_{ref}} \times \left[\frac{n_{madde}}{n_{ref}}\right]^2 \times \Phi_{ref}$$

Denklem 1

A_{ref} = Referans molekülün uyarılma dalga boyundaki absorbansı

A_{madde} = Maddenin uyarılma dalga boyundaki absorbansı

S_{ref} = Referansın emisyon pik alanı

S_{madde} = Maddenin emisyon pik alanı

n_{ref} = Referans molekülün çözücüsünün kırılma indisi

n_{madde} = Maddenin çözücüsünün kırılma indisi

Φ_{ref} = Referans molekülün kuantum verimi

Diad 1 için Φ_{ref} hesaplaması:

$$\Phi_f = \frac{0.0039}{0.0230} \times \frac{717982}{686592} \times \left[\frac{1.4486}{1.3614}\right]^2 \times 1 = 0.20$$

Diad 2 için Φ_{ref} hesaplaması:

$$\Phi_f = \frac{0.0039}{0.0212} \times \frac{605363}{686952} \times \left[\frac{1.4486}{1.3614}\right]^2 \times 1 = 0.18$$

Diad 3 için Φ_{ref} hesaplaması:

$$\Phi_f = \frac{0.0039}{0.0423} \times \frac{731418}{686592} \times \left[\frac{1.4486}{1.3614}\right]^2 \times 1 = 0.11$$

Diad 4 için Φ_{ref} hesaplaması:

$$\Phi_f = \frac{0.0039}{0.0464} \times \frac{694951}{686592} \times \left[\frac{1.4486}{1.3614}\right]^2 \times 1 = 0.10$$

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı	:	Seda ÇINAR
Doğum Yeri	:	ANKARA
Medeni Hali	:	Bekar
E-posta	:	sedacnr@hacettepe.edu.tr / sedacnr@gmail.com
Adresi	:	Malazgirt Cad. Deniz Apt. No:37/2 Güneşevler / Altındağ / Ankara

Eğitim

Lisans	:	Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 2009
Yüksek Lisans	:	Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2012
Doktora	:	Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2018

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, iyi

İş Deneyimi

Ağustos 2008 – Eylül 2008	*Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Organik Kimya Sentez Laboratuvarı (I)*, Stajyer
Mayıs 2018 –	*Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Polatlı Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Öğretim Görevlisi*

Deneyim Alanları

Heterosiklik kimya, Porfirin kimyası, Organik Sentez

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

TÜBİTAK BİDEB-2211C Öncelikli Alanlar Yurtiçi Doktora Bursu (Bursiyer)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Sözlü/Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

- Genişletilmiş Porfirin Bileşiklerinin Sentezinde Substitüyent Etkisi
  Seda Çınar, Canan Unaleroglu
  29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017, ODTÜ Ankara, TÜRKİYE (Sözlü Sunum)

- Porfirin Bileşiklerinin Seçimli Sentezi ve Porfirin Kimyası
  Seda Çınar, Canan Unaleroglu
  III. Ulusal Organik Kimya Kongresi, 5-8 Eylül 2016, KTÜ Trabzon, TÜRKİYE (Sözlü Sunum)

- A New Method for the Synthesis of A_3B-Type Porphyrins (*A_3B-Tipi Porfirinlerin Sentezi için Yeni bir Yöntem*)
  Seda Çınar, Canan Unaleroglu
  Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry, TRAMECH VIII 11-15 Kasım 2015, Antalya, TÜRKİYE (Poster Sunumu)

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 16/08/2018

Tez Başlığı / Konusu: PORFİRİN VE GENİŞLETİLMİŞ PORFİRİN BİLEŞİKLERİNİN ÇOKLU PİROLİK YAPILARDAN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 214 sayfalık kısmına ilişkin, 15/08/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 1 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

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

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

Gereğini saygılarımla arz ederim.

16.08.2018

Adı Soyadı:	Seda Çınar
Öğrenci No:	N12144066
Anabilim Dalı:	Kimya
Programı:	Doktora
Statüsü:	☐ Y.Lisans ■ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU