

S. YARALI

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUĞLA 2024

T.C.

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI ASİMETRİK MESO-ARİL PORFİRİN TÜREVİ
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜMEYYE YARALI

OCAK 2024

MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI ASİMETRİK MESO-ARİL PORFİRİN TÜREVİ
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜMEYYE YARALI

OCAK 2024

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

Sümeyye YARALI tarafından hazırlanan **BAZI ASİMETRİK MESO-ARİL PORFİRİN TÜREVİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ** başlıklı tezinin, 05/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Ramazan GÜP (Jüri Başkanı)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,
Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın

Doç. Dr. Özgül HAKLI (Danışman)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Mehmet UĞURLU

İmza:

Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Özgül HAKLI

İmza:

Danışman, Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 05/01/2024

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Sümeyye YARALI

05/01/2024

ÖZET
BAZI ASİMETRİK MESO-ARİL PORFİRİN TÜREVİ MOLEKÜLLERİN
SENTEZİ

Sümeyye YARALI

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Özgül HAKLI

Ocak 2024, 50 sayfa

Bu çalışmada, farklı substitüentlere sahip simetrik ve asimetric porfirin türevi moleküller sentezlenmiştir. Substituent olarak polioksi ve klor içeren yapı ile uzun zincirli alkil grubu içeren substituentler belirlenmiştir. Substituentlerden bir tanesi alkil grubundan (12C'lu) diğer porfirin türevi moleküldeki substituent ise 3 oksijen, bir klor ve 8 karbon atomu olmak üzere toplam 12 atom içerir. Substituentteki toplam atom sayısı aynı fakat atom türleri farklıdır. Asimetric iki porfirin türevi moleküller özgündür. Simetric olan türev ise literatürde mevcut olup daha önce sentezlenmiştir. Dolayısıyla uygulamalarda substituent etkisini ya da yapı-aktivite ilişkilerini incelemekte iyi bir malzeme olacaktır. Moleküller sentezlenmiş olup moleküllerin karakterizasyonları FT-IR, ¹H NMR ile yapılmıştır.

Bu tez çalışması literatüre yeni mesoaril-substitue asimetric porfirin türevi moleküllerin kazandırılması bakımından önemlidir. Bu türevler hem biyolojik aktivite hem de enerji konusunda uygulama alanı bulacaktır.

Anahtar Kelimeler: Porfirin, Meso-Substitue Porfirin, Simetric ve Asimetric Türevler

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME ASYMMETRIC MESO-ARYL PORPHYRINE DERIVATIVE MOLECULES

Sümeyye YARALI

Master's Thesis

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc.Prof. Özgül HAKLI

January 2024, 50 pages

In this study, symmetrical and asymmetrical porphyrin derivative molecules with different substituents were synthesized. Substituents were identified as having a structure containing polyoxy and chlorine, as well as a long-chain alkyl group. One substituent is an alkyl group (12C), while the other substituent in the other porphyrin derivative molecule consists of a total of 12 atoms, including 3 oxygens, 1 chlorine, and 8 carbon atoms. Although the total number of atoms in the substituent is the same, the types of atoms are different. The asymmetrical porphyrin derivative molecules are unique, while the symmetrical derivative is already available in the literature and has been synthesized before. Therefore, these molecules will be good materials for studying substituent effects or structure-activity relationships in applications. The molecules have been synthesized, and their characterizations were performed using FT-IR and ¹H NMR.

This thesis is important for introducing new mesoaryl-substituted asymmetrical porphyrin derivative molecules to the literature. These derivatives will find applications in both biological activity and energy-related fields.

Keywords: Porphyrin, Meso-Substituted Porphyrin, Symmetrical and Asymmetrical Derivatives.



Sevgili yeğenlerim Ömer Aslan ve Göktuğ'a

ÖNSÖZ

Aylar boyunca ciddi bir emek ile hazırladığım çalışmamı, tezimi tamamlamanın heyecanını ve gururunu yaşıyorum. Bu bölümü yardımlarını esirgememiş ve beni teşvik etmiş insanlara teşekkür etmek için bir fırsat olarak kullanacağım.

Öncelikle yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, tecrübelerini ve bilgilerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, beni cesaretlendiren, öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum, mesleki ve sosyal hayatıma kattığı tüm birikim ve güzellikler adına saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Özgül HAKLI'ya,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her türlü eksik ekipman ve malzeme konusunda gösterdikleri yardımlarından dolayı sayın Prof. Dr. Mehmet Emin DURU'ya,

UV-Vis ve FTIR analizlerini gerçekleştirmeme yardımcı olan sayın Öğr. Gör. Dr. Özge TOKUL ÖLMEZ'e,

Hem laboratuvar ekipman eksikliklerinde hem de bilgi ve birikimleriyle bana yardımcı olan sevgili Öğr. Gör. Dr. Tolga GÖKTÜRK'e,

Her zaman desteklerini hissettiğim ve yanımda olduklarına inandığım değerli arkadaşım Derya DİNÇER ve bana bir abla olan Cankız DELİBALTA'ya,

Çalışmamın son gününe kadar her ihtiyacımda yanımda olup beni çalışmaya teşvik eden, sabır ve anlayışıyla desteğini ve yardımını benden esirgemeyen, varlığı ile hayatıma anlam katan sevgili Yuşa Enes ŞAHBAZ'a,

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

Bu tez kapsamındaki çalışmalar Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 21/131/03/1/4 proje numarası ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi'ne,

Son olarak hayatım boyunca bana yol gösteren, maddi, manevi destekleri ile arkamda olan çok sevgili aileme teşekkürü borç bilirim.

Sümeyye YARALI

Ocak-2024

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	2
2.1. Porfirin Moleküllerinin Yapısı.....	2
2.2. Porfirin Bileşiklerinin Adlandırılması.....	4
2.3. Porfirinin Kısa Tarihçesi.....	5
2.4. Porfirinlerin Sentezi.....	7
2.4.1. Adler Longo metodu.....	7
2.4.2. Lindsey metodu.....	8
2.4.3. MacDonald [2+2] metodu.....	9
2.4.4. [3+1] Metodu.....	9
2.5. Porfirin Sentezi Reaksiyon Mekanizması.....	10
2.6. Porfirin Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumları.....	11
2.7. Porfirin Bileşiklerinin NMR Spektrumları.....	12
2.8. Porfirin Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	13
2.9. Porfirinlerin Uygulama Alanları.....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	14
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	14
3.3. Deneysel Kısım.....	14
3.3.1. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi.....	16
3.3.1.1. 4- (Dodesiloksi) benzaldehit sentezi.....	16
3.3.1.2. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi.....	17
3.3.2. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20-(4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin sentezi	18

3.3.2.1. 4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) benzaldehit sentezi.....	18
3.3.2.2. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) fenil porfirin sentezi.....	19
3.3.3. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi.....	20
3.3.3.1. 4- (Dodesiloksi) benzaldehit sentezi.....	20
3.3.3.2. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	22
4.1. Porfirin Türevi Moleküllerin Spektrumları.....	22
4.1.1. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin molekülünün ¹ H NMR, FT-IR ve UV spektrumları.....	22
4.1.2. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) fenil porfirin molekülünün ¹ H NMR, FTIR, UV spektrumları.....	25
4.1.3. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin molekülünün ¹ H NMR, FT-IR ve UV spektrumları.....	29
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	30
KAYNAKÇA.....	31
ÖZGEÇMİŞ.....	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Piyol, Porfirin, Metin Molekül Yapısı Gösterimi.....	2
Şekil 2.2. Delokalize 18 π -Elektron Sisteminin Gösterimi.....	3
Şekil 2.3. Porfirin Türevi Kompleks Moleküllerin Moleküler Yapıları.....	3
Şekil 2.4. Porfirin Molekülünün Atomlarının Numaralandırılması ve Alfa, Beta, Meso Konumlarının Gösterimi.....	4
Şekil 2.5. Porfirin Türevi Moleküllerin Adlandırılmasına Örnek Moleküller.....	5
Şekil 2.6. Rothemund Metodu İle Porfirin Sentezi.....	6
Şekil 2.7. Adler Longo Metodu İle Porfirin Sentezi.....	6
Şekil 2.8. Adler Longo Metodu İle Tetrafenil Porfirin Sentezi.....	8
Şekil 2.9. Lindsey Metodu İle Tetraaril Porfirin Sentezi.....	8
Şekil 2.10. MacDonald (2+2) Porfirin Sentezi.....	9
Şekil 2.11. (3+1) Sentez Yöntemiyle Porfirin Sentezi.....	10
Şekil 2.12. Porfirin Sentezi Reaksiyon Mekanizması.....	11
Şekil 2.13. Soret ve Q Bantları Gösterimi.....	12
Şekil 3.1. Molekül 1 Reaksiyon Gösterimi.....	15
Şekil 3.2. Molekül 2 Reaksiyon Gösterimi.....	15
Şekil 3.3. Molekül 3 Reaksiyon Gösterimi.....	16
Şekil 3.4. 4- (Dodesiloksi) Benzaldehit Sentezi.....	17
Şekil 3.5. 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin Sentezi.....	18
Şekil 3.6. 4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) Etoksi) Etoksi) Etoksi) Benzaldehit Sentezi.....	19
Şekil 3.7. 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) Etoksi) Etoksi) Etoksi) Fenil) Porfirin Sentezi.....	19
Şekil 3.8. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin Sentezi.....	21
Şekil 4.1. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün ¹ H NMR Spektrumu.....	22
Şekil 4.2. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün FT-IR Spektrumu.....	23
Şekil 4.3. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün UV-Vis Spektrumu.....	24

Şekil 4.4. 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) Etoksi) Etoksi) Etoksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün ¹ H NMR Spektrumu.....	25
Şekil 4.5. 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) Etoksi) Etoksi) Etoksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün ¹³ C NMR Spektrumu.....	26
Şekil 4.6. 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) Etoksi) Etoksi) Etoksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün FT-IR Spektrumu.....	27
Şekil 4.7. 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) Etoksi) Etoksi) Etoksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün UV-Vis Spektrumu.....	28
Şekil 4.8. 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin Türevi Molekülün ¹ H NMR Spektrumu.....	29

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C: Santigrat Derece

α : Alfa

β : Beta

γ : Gama

δ : Sigma

BF₃: Bor Triflorür

BNCT: Bor Nötron Yakalama Terapisi

C: Karbon

CHCl₃: Kloroform

cm: Santimetre

DCM: Diklorometan-Metilen Klorür

DDQ: 2,3-disiyano-5,6-diklorobenzokinon

DMF: Dimetilformamid

DSSC: Boya Esaslı Güneş Pilleri

EtAc: Etil Asetat

FT-IR Spektroskopisi: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

g: Gram

H: Hidrojen

HCl: Hidrojen Klorür

IUPAC: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya

K₂CO₃: Potasyum Karbonat

KN: Kaynama Noktası

MeOH: Metanol-Metil Alkol

MHz: Megahertz

ml: Mililitre

mmol: Milimol

N: Azot

nm: Nanometre

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

PDT: Fotodinamik Terapi

ppm: Milyonda Bir Birim

TPP: Tetrafenilporfirin

UV-Vis Spektroskopisi: Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Molekül 1: 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) Etoksi) Etoksi) Etoksi) Fenil) Porfirin

Molekül 2: 5,10,15- Tris (4- (Tert- Bütil) Fenil)- 20- (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin

Molekül 3: 5,10,15,20- Tetrakis (4- (Dodesiloksi) Fenil) Porfirin



1. GİRİŞ

Porfirinler (Porlar), birbirine bağılı dört pirol halkasından oluşan N-heterohalkalı makro bileşiklerdir. Bunlar, 20 karbon (C) ve 4 azot (N) içeren oldukça konjuge sistemlerdir. 18 π -elektron içermelerinden dolayı aromatik yapıdadırlar. Porfirin molekülü içindeki asidik NH protonları porfirinat anyonlarını oluşturmak üzere deprotonlanırlar. Bu rijit ve düzlemsel dianyonik yapı metal katyonlarına karşı kompleks yapma yeteneğine sahiptir. Örneğin, dört pirol halkasının köprü ile birleşerek oluşturduğu hem yapısının merkezde demir içeriği ile kompleks elde edilir. Tüm omurgalıların kırmızı kan hücrelerindeki hemoglobin içindeki demir içeren oksijen taşıma metalloprotein aracılığıyla oksijeni transfer edebilir. Kandaki hemoglobin, akciğerlerden vücudun geri kalanına oksijen taşır (Birel vd., 2017; Shi, 2022). Organik boya esaslı güneş pillerinde kullanıldığı gibi kimyasal ve biyolojik sensör olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca anti-kanser uygulamaları da vardır (Birel vd., 2017).

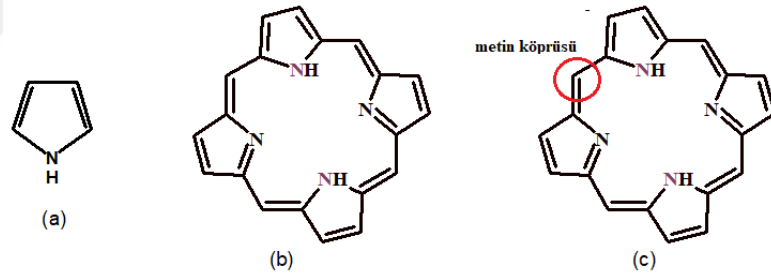
Porfirin türevi moleküllerin kullanım alanları açısından oldukça önemli moleküller olduğu bilinmektedir. Porfirin molekülleri, DSSC (Boya esaslı güneş pilleri), transistörler ve organik ışık yayan diyotlar gibi çeşitli uygulamalarda kimyasal ve biyolojik sensörler olarak kullanılmakta olup aynı zamanda biyolojik ve farmakolojik aktiviteye de sahiptirler (Birel vd., 2017; Tawfik vd., 2019). Porfirin molekülleri 400 nm ile 700 nm arasındaki Soret ve Q bantlarının absorpsiyona sahiptirler. Elektronik özellikler, substitüent seçimi ile bir miktar ayarlanabilir (Tidwell vd., 2007).

Bu bilgiler ışığında gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasındaki amaç farklı substitüentlere sahip meso-aril substitue porfirin türevleri elde edilmesidir. İki özgün asimetrik, bir tane de literatürde bulunan- daha önce sentezlenmiş – porfirin türevleri sentezlenmiştir. Yapı karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis ve ^1H NMR ile yapılmıştır. Literatüre özgün türevler kazandırılacağı gibi farklı uygulamalarda substitüent etkilerinin araştırılmasına da olanak sağlayacaktır.

2. GENEL BİLGİ

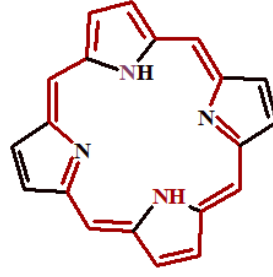
2.1 Porfirin Moleküllerinin Yapısı

“Porfirin” etimolojisi antik Yunan’a dayanır. Yunanca “porphyrá” (veya Latince’de “porphurá”) kelimesinden gelmektedir. Koyu mor veya eflatun rengi ifade etmektedir. Doğadaki biyolojik önemleri dikkate alınarak “yaşamın pigmentleri” adı verilmiştir. (Rezazgui, 2015; Merhi, 2013). Porfirinler (porlar) birbirine bağlı dört pirol halkasından oluşmaktadır. Dört pirol halkası birbirine metin (=CH₂-) köprüsüyle bağlanmıştır (Purtaş vd., 2016). Pirol halkasının kaynaşması sonucu iki pirol (NH), iki pirolenin (=N) birimleri oluşur. Merkezdeki iki azot atomu, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile proton alır ve dikatyonik yapıyı oluşturur. Diğer iki azot ise proton vererek dianyonik yapıyı oluşturur (Rezazgui, 2015).



Şekil 2.1. Pirol (a), Porfirin (b), metin (c) molekül yapısı gösterimi

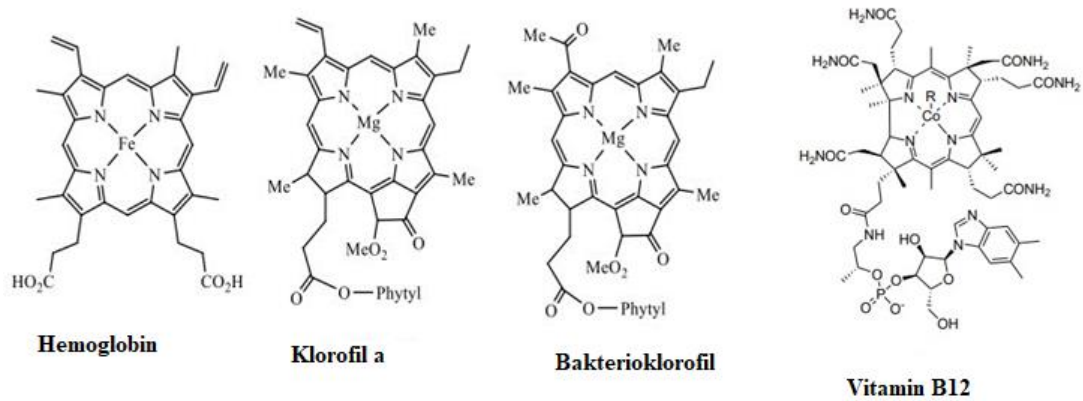
Porfirin makrosiklik bileşiği, 22 π -elektron içeren oldukça konjuge bir moleküldür, ancak bunlardan yalnızca 18’i Hückel’in aromatiklik kuralına göre delokalize olmuştur. ($4n+2$ delokalize π -elektronları, $n = 4$) (Giovannetti, 2012). Porfirinin merkezi dört azot ve iki hidrojen (H) atomundan oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Delokalize 18 π -elektron sisteminin gösterimi (Dissertation, 2012).

Porfirin doğada yaygın olarak bulunur. Bitkilerde ve hayvanlarda temel biyokimyasal fonksiyonlara sahiptir. Tetrapirel çekirdeği oksijen depolama, taşıma, elektron transferi, ışık toplama ve enerji transferi gibi geniş bir aktivite spektrumuna sahiptir (Balaz vd., 2005; Moore, 2009) .

Hem ya da hemin yapıları, hemoglobinde oksijen taşınmasında, miyoglobinde oksijen depolanmasında, sitokromlarda elektron taşınmasında, sitokrom oksidazda ise oksijenin indirgenmesinde rol alan demir kompleksli porfirin bileşiklerine, klorofil ise bitkilerde ışık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesini sağlayan magnezyum kompleksli porfirin bileşiklerine örnek olarak verilebilir. Yine B12 vitamini protein sentezi ve karbonhidrat ile yağ metabolizmasında gerekli olan kobalt kompleksli bir porfirin bileşiğidir. (Temelli, 2008).

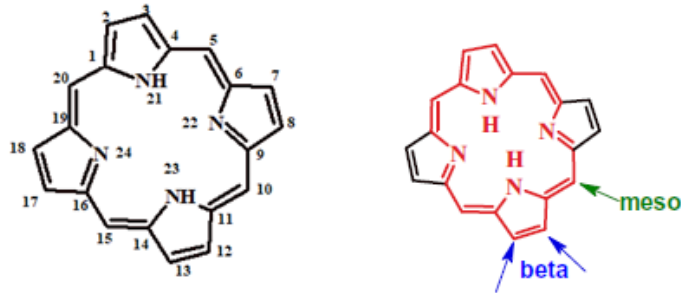


Şekil 2.3. Porfirin türevi kompleks moleküllerin moleküler yapıları

2.2. Porfirin Bileşiklerinin Adlandırılması

Porfirinlerin adlandırılmasına dair ilk sistem Hans Fischer tarafından öne sürülmüştür (Fischer ve Ort, 1937). Fischer sistemine göre adlandırma, halkada farklı konumlarda bulunan gruplara göre yapılmıştır. Porfirin yapısındaki pirol halkalarını birbirine bağlayan metin köprülerindeki konumlar meso olarak isimlendirilmiştir. Alfa (α), beta (β), gama (γ) ve sigma (δ) olarak sembollendirilmiştir. Pirol halkasında bulunan iki karbon beta-karbonlarıdır. Halka üzerindeki azota yakın karbon atomları alfa-karbonları olarak adlandırılmış ve bağ yapamadıklarından dolayı numaralandırmaya dahil edilmemişlerdir (Fischer ve Ort, 1934-1940). Zamanla karmaşık yapılu porfirinler arttıkça bu sistem yetersiz kalmış daha sonra Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya (IUPAC) tarafından yeni bir sistem geliştirilmiştir.

IUPAC'a göre pirol halkasındaki N atomları en sona bırakılarak tüm atomlar sağa doğru 1'den 24'e kadar numaralandırılmıştır (Dolphin vd., 1978; Moss vd., 1995). Pirol halkaları ise A, B, C, D harfleri ile veya 1, 2, 3, 4 rakamlarıyla gösterilmiştir.

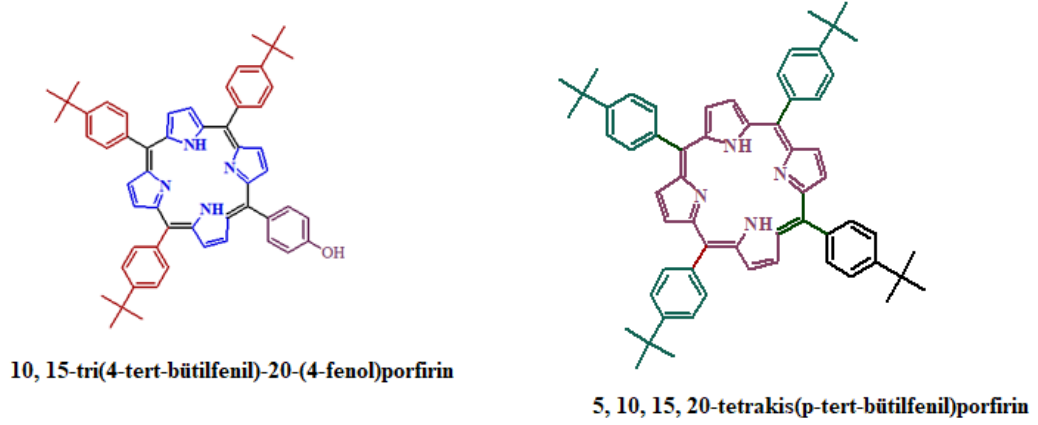


Şekil 2.4. Porfirin molekülünün atomlarının numaralandırılması ve alfa, beta, meso konumlarının gösterimi

Porfirinlerin adlandırılması, yapıda bulunan substitüentlerin yeri, sayısı ve cinsi belirtildikten sonra porfirin kelimesinin eklenmesi ile gerçekleştirilir. Molekülün merkezinde metal bulunması durumunda ise aynı adlandırma sistemi izlenip farklı olarak porfirato kelimesi ile birlikte metalin adı ve yükü eklenmesiyle adlandırma tamamlanmış olur.

Substitüentlerin konumlara göre belirtilmesi, konumdaki bileşiklerin aynı ya da farklı olmasına göre şekillenir. Halka üzerindeki beta-karbonlarında substitüentler

bulunuyorsa beta-substitüe porfirin; pirol halkalarını birbirine bağlayan meten karbonlarında substitüentler bulunuyorsa bu bileşiklere de meso-substitüe porfirin denilir. Bu 4 meso veya 4 beta karbonlarına bağlanan bileşikler aynı ise yapı simetrik, bileşikler farklı ise yapı asimetrik porfirinler olarak adlandırılır. Porfirin bileşiklerinin adlandırılmasına dair örnekler Şekil 2.5.' te verilmiştir.

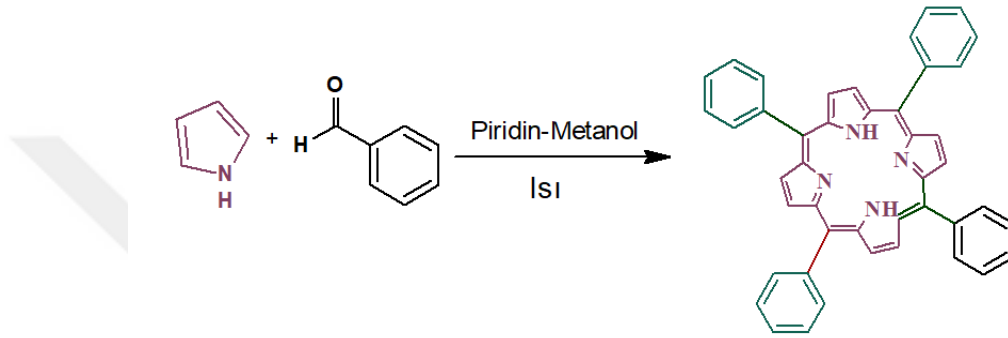


Şekil 2.5. Porfirin türevi moleküllerin adlandırılmasına örnek moleküller

2.3. Porfirinin Kısa Tarihiçesi

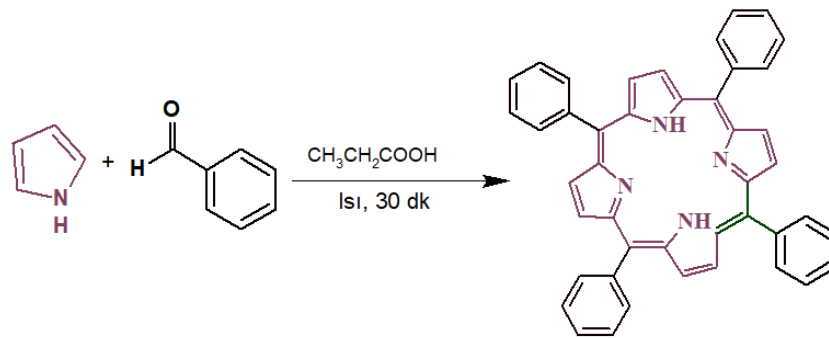
Porfirin moleküllerinin fiziksel özellikleri ve potansiyel uygulamaları 19. yüzyıldan beri ilgi çeken bir konudur. 1818 yılında Pelletier ve Caventou klorofil olarak adlandırılan yaprakların yeşil pigmentleri izole ettiler. Bu bileşik daha sonra porfirin formuna indirgendi. 1844'de Verdeil klorofilin kırmızı pigmente dönüştüğünü gözlemlemesinden sonra hem ve klorofil arasındaki ilişkiyi buldu. 1867 yılı civarında Thudichim tarafından ilk porfirini (şuan hemoglobin olarak bilinmekte) izole etti. Muhteşem kan kırmızısı renkte parlamış mor madde olarak tanımladı. 1884'de Nencki ilk saf porfirini izole etti. Soret hemoglobinin UV-Visible spektrumunda güçlü absorpsiyon bandını (420 nm) gözlemlediğinde 1883 yılında porfirinin spektroskopik kanıtı rapor edildi. Birkaç on yıl sonra 1912 yılında Küster, porfirinin 4 pirol halkasının meten köprüsüyle birbirine bağlanmasıyla oluştuğunu önerdi, kabul görmedi. 1913 yılında Willstatter porfirin yapısını tetrapiroletilen birimleri olarak önerdi (Hollingsworth, 2012).

1926 yılında porfirin ilk kez pirol aldehytlerin asitli ortamda reaksiyona girmesiyle Fischer tarafından elde edilmiştir (Dumanoğulları, 2017; Fischer ve Klarer, 1926). Fischer sentezlediği birçok porfirin molekülünden sonra kanın yapısındaki hemoglobinin bir demir kompleksi olan ‘hem’ bileşimini sentezlemiştir. Daha sonra Rothemund tarafından ağız kapalı bir tüp içerisinde azot ortamında pirol ve aldehyt türevi içeren bileşikler, piridin-metanol çözeltisinde sentezlenmiştir (Erken, 2014; Yaman, 2020).



Şekil 2.6. Rothemund metodu ile porfirin sentezi

Sonraları Krol (Krol, 1959), Treibs (Treibs ve Kreuzer, 1968) gibi birçok araştırmacı farklı yöntemlerle porfirin moleküllerini sentezlemiştir. İlerleyen yıllarda Adler bu yöntemi geliştirerek porfirini, pirol ve benzaldehiti asitli ortamda reflüks ederek sentezlemiştir.



Şekil 2.7. Adler-Longo metodu ile porfirin sentezi

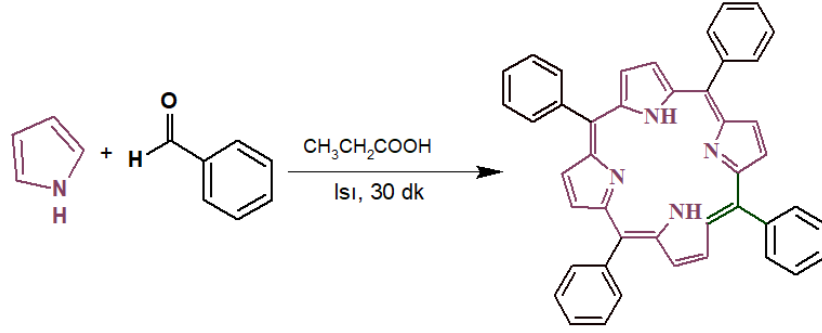
Porfirin molekülleri üzerine yapılan bu çeşitli çalışmalar 1979 yılında ‘The Porphyrins’ isimli 7 ciltten oluşan kitapta incelenmiştir (Dolphin vd., 1978; Kalkan, 2017; Milgrom, 1997; Vicente ve Smith, 2014).

2.4. Porfirinlerin Sentezi

Porfirinler, biyolojik sistemlerde önemli bileşikler olmaları sebebiyle geçmişten günümüze kadar birçok araştırmacı tarafından çalışılan bileşikler olmuşlardır. Moleküllerin sentezine yönelik yapılan çalışmalarda verim oranının yeterince yüksek olmaması ve birçok sentetik basamak içermesi bilim insanlarını daha etkili ve kullanışlı sentez yöntemleri arayışlarına itmektedir. Porfirinin ilk sentez çalışmaları doğal bileşiklerden izolasyonu şeklinde gerçekleşse de daha sonraları laboratuvarında sentetik olarak elde edilebilmiştir. Bu bölümde porfirin moleküllerinin sentezine yönelik en sık kullanılan yöntemlerden bazıları hakkında kısaca bilgi verilecektir.

2.4.1. Adler-Longo metodu

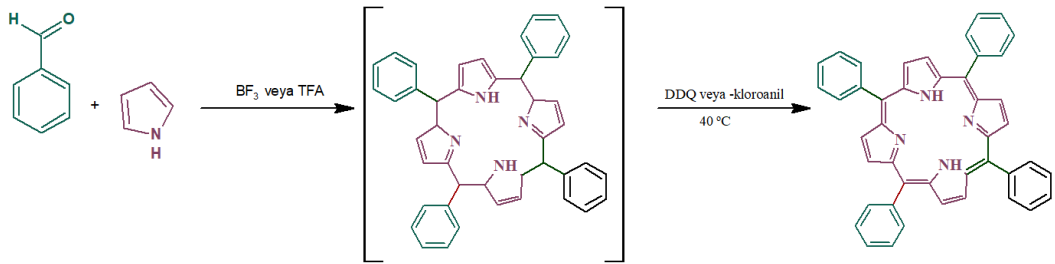
Porfirinin sentezi ilk kez Fischer tarafından pirol α -aldehitlerin formik asit ile reaksiyonundan elde edilmiştir (Fischer ve Klarer, 1926). Daha sonra Rothemund, pirol ve aldehit bileşiklerini kapalı bir tüp içerisinde yüksek sıcaklık altında reaksiyona sokarak tetrafenilporfirin (TPP) bileşiğini sentezlemiştir (Rothemund, 1935; Rothemund, 1936; Rothemund, 1941; Dolphin, 1994). Bu yöntemin dezavantajları verimin çok düşük olması ve sadece belirli sayıda porfirin bileşiği verebiliyor olmasıdır (Shanmugathan vd., 2000). Bu yöntem Adler Longo tarafından geliştirilerek porfirinler, daha yüksek verimle ve çeşitli aldehit bileşiklerinin kullanılabilmesi ile sentezlenebilmiştir. Yönteme göre benzaldehit ve pirol, propiyonik asit ortamında reflüks edilerek %20-25 verimle porfirin elde edilmiştir (Adler vd., 1967; Ita, 2005). Adler Longo yöntemi günümüzde hala kullanılmasına karşın istenmeyen yan ürünlerin oluşması, aside karşı duyarlı aldehitlerin kullanılamaması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Arsenault vd., 1960).



Şekil 2.8. Adler-Longo metodu ile tetrafenil porfirin sentezi

2.4.2. Lindsey metodu

Lindsey tarafından geliştirilen yöntemle Adler Longo yöntemindeki sorunlar çözülmüştür. Metot, pirol ve aldehitin kondenzasyonu ile oluşan ara ürünün, daha sonrasında yükseltgen eklenerek porfirin elde edilmesine dayanır (Lindsey vd., 1987; Lindsey ve Wagner, 1989). Tepkimede genellikle katalizör olarak bor triflorür (BF₃); yükseltgen olarak 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon (p-kloranil) veya 2,3-disiyano-5,6-diklorobenzokinon (DDQ) kullanılmıştır. Bu yöntem, hassas aldehitlerden porfirin bileşiğini %40 kadar daha yüksek verimle daha kolay sentezlenmesine olanak sağlarken tepkimenin gerçekleşmesi için düşük konsantrasyonlarda çalışılması ve büyük ölçekli sentezlerde kullanılamıyor olması gibi olumsuzlukları da içerir (İta, 2005).



Şekil 2.9. Lindsey metodu ile tetraaril porfirin sentezi

2.4.3. MacDonald [2+2] metodu

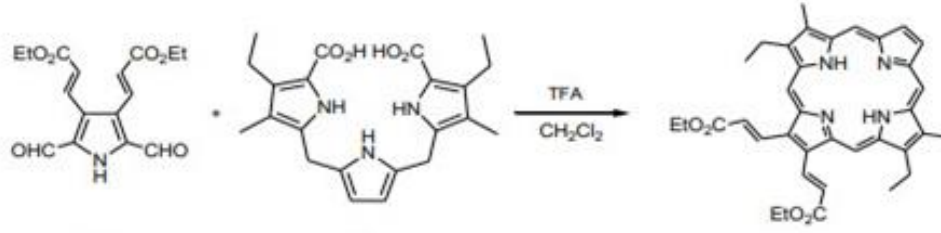
MacDonald tarafından önerilen bu yöntem iki dipirolmetanın çıkış maddesi olarak kullanılmasına dayanır. Yöntemde, α pozisyonunda formil grubu içeren dipirolmetan ve α pozisyonunda substitüent içermeyen dipirolmetan bileşiklerinin kondenzasyonu ile porfirin elde edilmiştir (Arsenault vd., 1960). Porfirin halkasında bulunan meso konumlardaki grupların birbirlerine trans pozisyonlarda olmalarının istendiği durumlarda bu yöntem tercih edilmektedir. Diğer yöntemlere göre avantajı, yüksek verimle ve kolayca ayrışarak porfirin sentezlenebilmesidir.



Şekil 2.10. MacDonald (2+2) porfirin sentezi

2.4.4. [3+1] metodu

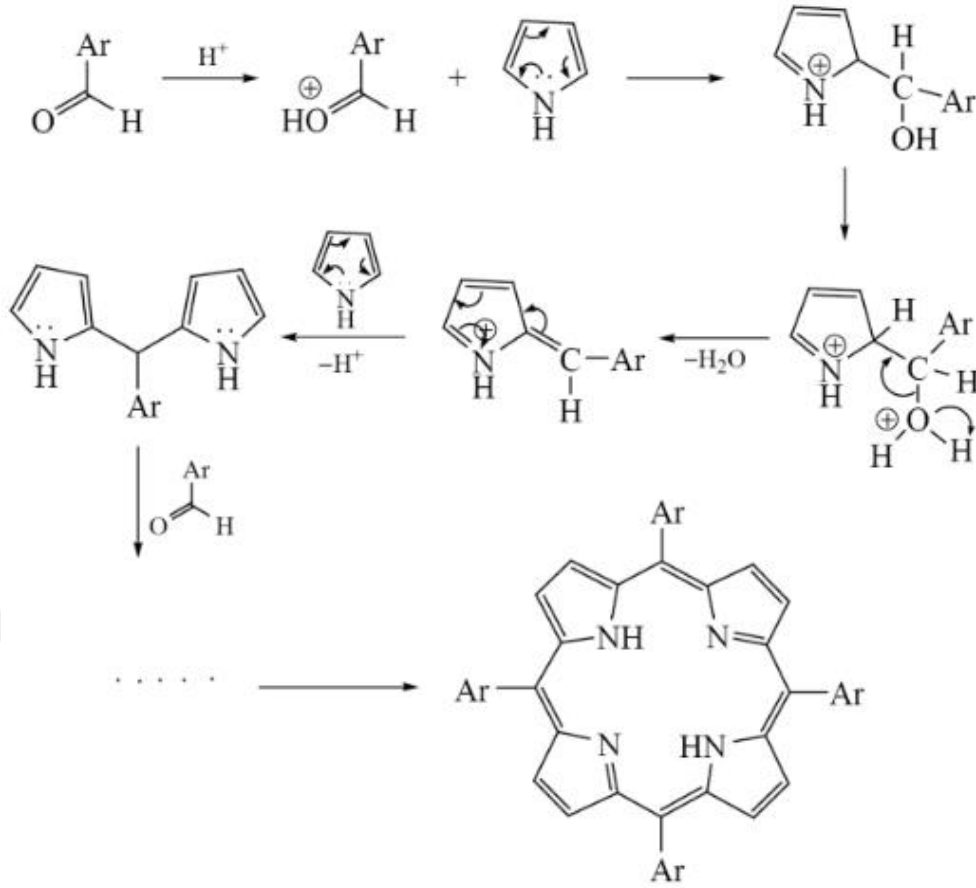
3+1 motodunun ilk örnekleri Momenteau ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Porfirin bu yöntemle, 1,5-diformil pirol ile tripiran bileşiklerinin kondenzasyonu ile elde edilmiştir (Boudif ve Momenteau, 1994; Boudif ve Momenteau, 1996). Yöntem önceleri belirli porfirin türevlerinin sentezine yönelik uygulanırken daha sonraları Lash ve grubu tarafından uygulama alanı genişletilerek geliştirilmiştir (Lash ve Novak, 1995).



Şekil 2.11. (3+1) Sentez yöntemiyle porfirin sentezi

2.5. Porfirin Sentezi Reaksiyon Mekanizması

R alkil gruplarını temsil etmektedir. Aldehit fonksiyonel grup, ortamdaki asidin protonu ile protonlanır. Elektron akışı karbonil grubundaki oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden başlar. Proton yakalanır. Ortaklanmamış elektron çifti hidrojenle arasında bağ kurmada kullanılmıştır. Bu şekilde karbonil grubundaki oksijen protonlanır. Oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti artık ikidir. Oksijen üzerinde (+) yük vardır. Üç bağ yapmıştır. Pürol halkasında bulunan elektron kaynağı olan π bağ elektronları elektropozitif karbonil karbonuna atak yapar ve karbonilde bulunan karbon ve oksijen arasındaki π bağı oksijen üzerine açılır. Bağ elektronu ortaklanmamış elektron çiftine dönüşür. Aromatikliği bozulmuş pürol ve fenil halkaları arasında bir karbon köprüsü bulunmaktadır. Bu karbone hidroksil (OH) bağlıdır. OH grubu asit protonu ile protonlanarak kolay ayrılan grup olan H_2O ya dönüşür. H_2O bağ elektronlarını bırakarak ayrılır ve bağ elektronları köprü karbon ile pürol karbonu arasına katlanarak π bağı oluşturur. Mekanizma bu şekilde toplam dört pürol kullanılarak tekrarlanır ve porfirin türevi molekül elde edilir. Elde edilmek istenen türeve göre aldehit grupları değiştirilir.



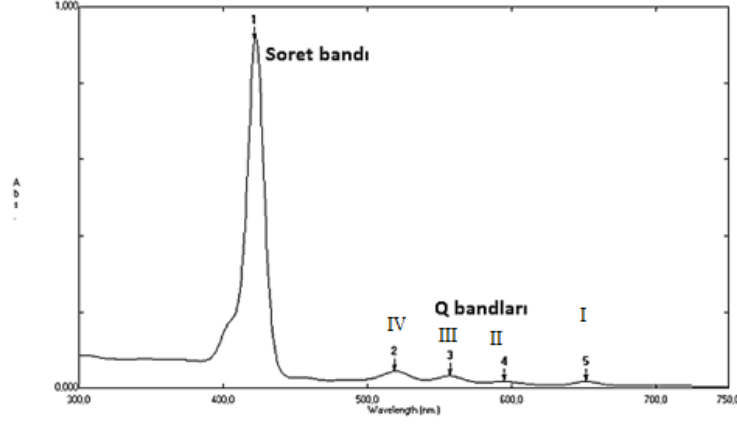
Şekil 2.12. Porphirin sentezi reaksiyon mekanizması (Koifman ve Ageeva, 2022)

2.6. Porphirin Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumları

Porfirin molekülleri, dört pirolik altbirimlerinin metinil karbonu üzerinden alfa karbonu ile kaynaşmasıyla oluşan düzlemsel oldukça konjuge moleküllerdir. En basit porfirin yalnızca pirol halkalarını içeren porfindir. 22 π -elektron sistemine sahiptir. 18 π -elektron sürekliliği ile Hückel kuralına uygunluğu ile aromatiklik kazanmıştır. Yüksek konjugasyon nedeniyle elektromanyetik sepektrumun görünür bölgesinde güçlü absorpsiyon verir. Porfirin bileşiği 380-420 nm arasında şiddetli pik veren Soret bandına ve 400-700 nm aralığında daha zayıf pik veren dört Q bantlarına sahiptir. Porfirinler I, II, III, IV olarak artan dalga boyuna sahip dört Q bandına sahiptir. Absorpsiyon bandlarının yoğunlukları yapılarına bağlıdır. Yoğunluk IV>III>II>I şeklindeki spektruma etiyo-tip denir.

Soret bandının şiddeti porfirin molekülünün beta veya meso pozisyonundaki substitüentlerin sayısına ve çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Molekülün simetrisi

Q bandının şiddetini belirleyen etkenlerden biridir. Gerek Soret bandı gerekse Q bandları $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.13. Soret ve Q bantlarının gösterimi

2.7. Porfirin Bileşiklerinin NMR Spektrumları

Porfirinler, halkadaki protonların kimyasal kayma değerlerini etkileyen halka akımına sahiptir. Bu durum yapının aromatik olmasından kaynaklanır (Smith, 1975). Substitüe olmamış bir porfirin bileşiği 4 tane 10 ppm civarında meso hidrojeni, 8 tane 9 ppm civarında beta hidrojeni pikleri göstermektedir. Pirolik protonlarının gösterdikleri bu kimyasal kaymanın sebebi antiperdelenmedir. Halka içindeki NH'lar ise anizotropik etki ile yüksek alana kayarak -3 ppm civarında pik gösterir. Bu azot hidrojenleri, halkanın merkezine metal bağlanması durumunda pik göstermezler (Smith vd., 1983). Spektrumdaki kimyasal kaymalar simetri gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Porfirin bileşiklerinin ^{13}C NMR spektrumları α , beta ve meso karbonları olmak üzere 3 bölgeye ayrılabilir. Bir porfirin bileşiğinde α -karbonları 145 ppm, beta-karbonları 130 ppm, meso-karbonları ise 95-120 ppm civarında pik verir. N-H tautomerizmi piklerin genişlemesine sebep olduğundan karmaşık şekilde gözlenirler (Kadish vd., 2000; Abraham vd., 1984). Yapıda metal bulunması durumunda meso-karbonları düşük alana kayarken alfa ve beta-karbonları yüksek alana kayarlar.

2.8. Porfirin Bileşiklerinin IR Spektrumları

Porfirinlerin IR spektroskopisi hakkında Adler ve grubu, çeşitli porfirin türevlerini karşılaştırarak yorumlamışlardır (Alben vd., 1973). Beta-hidrojeni içeren tüm porfirin bileşiklerinde $772-805\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen kuvvetli bant, düzlem dışı bükülme titreşimlerini temsil eder. $835-840\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen bant meso-CH gruplarına ait düzlem dışı bükülme titreşimleridir. Meso-CH grubu bulunduran tüm porfirin türevlerinde görülmektedir. Düzlem içi CH bantlarını belirlemek oldukça zor olduğundan 1060 cm^{-1} civarında kabul edilebilir. $690-710\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant düzlem içi NH bükülme titreşimini, $960-990\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant ise düzlem dışı NH bükülme titreşimini temsil eder. Simetrik türevlerde görülen porfirinin halka titreşiminden kaynaklanan güçlü bant $950-970\text{ cm}^{-1}$ 'de görülür. Aromatik halka titreşimleri $1100-1250\text{ cm}^{-1}$ 'de ve $1350-1600\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde bulunmaktadır.

2.9. Porfirinlerin Uygulama Alanları

Porfirin türevi bileşiklerin kimyasal ve geometrik özelliklerinin çeşitliliği moleküllere önemli araştırma alanları sağlamaktadır. Porfirin ligand olarak kullanılabilirdiği gibi, merkezine birçok farklı metalin bağlanabilmesiyle kazandığı yeni özellikler ile uygulama alanı bulmaktadır. Günümüze kadar araştırmacılar, porfirinler üzerinde birçok çalışma yapıp yeni sentez yöntemlerini geliştirmiş ve bunların kullanım alanlarını incelemişlerdir. Doğada önemli görevlerinin yanı sıra bu bileşikler kanser fotodinamik terapi (PDT), mikroorganizmaların fotoinaktivasyonu (aPDT) BNCT, biyomimetrik modelleme çalışmaları, katalizör, sensör ve güneş pili gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Al-Neyadi vd., 2019; Moser ve Thomas, 1983).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

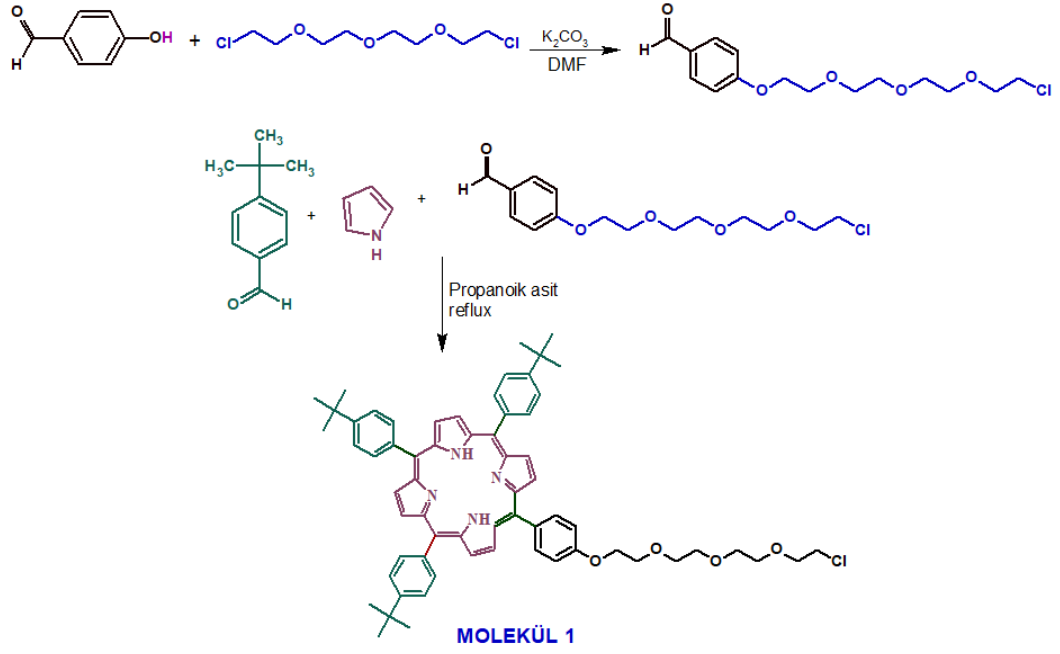
Porfirin türevlerinin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından tedarik edilmiş olup tüm maddeler analitik saflıktadır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

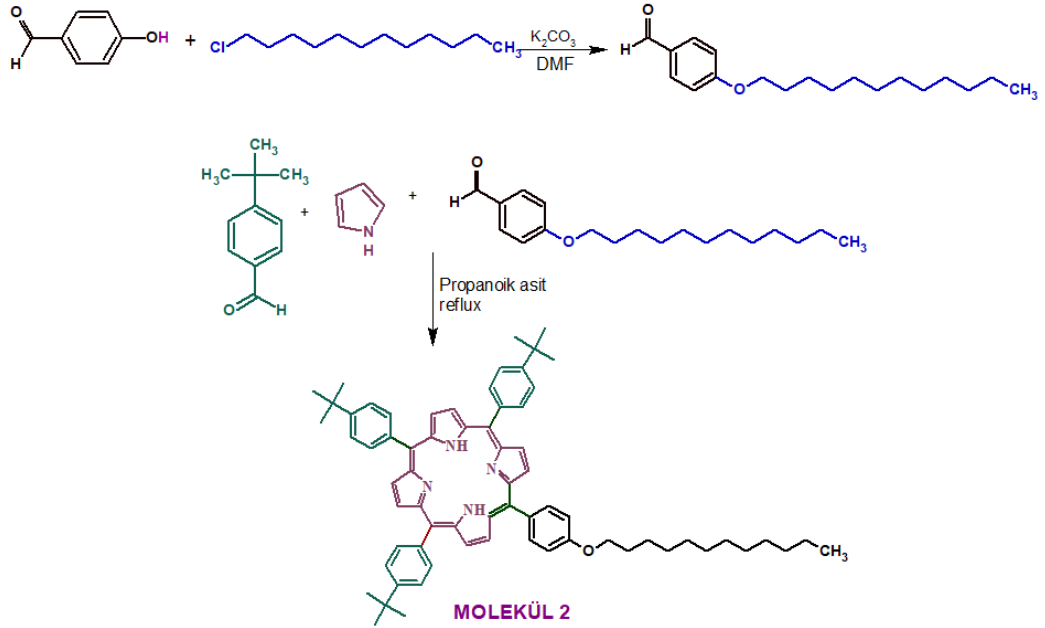
Porfirin türevlerinin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu amacıyla nükleer manyetik rezonans (NMR), Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Sentezlenen porfirin türevlerinin ¹H-NMR analizleri Giresun Üniversitesi-Nükleer Manyetik Rezonans Uydu Laboratuvarında bulunan 400 MHz işletim frekanslı sıvı MERCURY plus-AS 400 model NMR spektrometresi ile hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen porfirin türevi ve nanokompozitin UV-Vis ve FTIR spektrumları, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan UV-Vis (PG Instruments T60) ve FTIR (Thermo-Scientific Nicolet iS10-ATR model) spektrofotometreleri kullanılarak kaydedilmiştir.

3.3. Deneysel Bölüm

Tez kapsamında 2 asimetrik porfirin türevi sentezi gerçekleştirilmiştir.

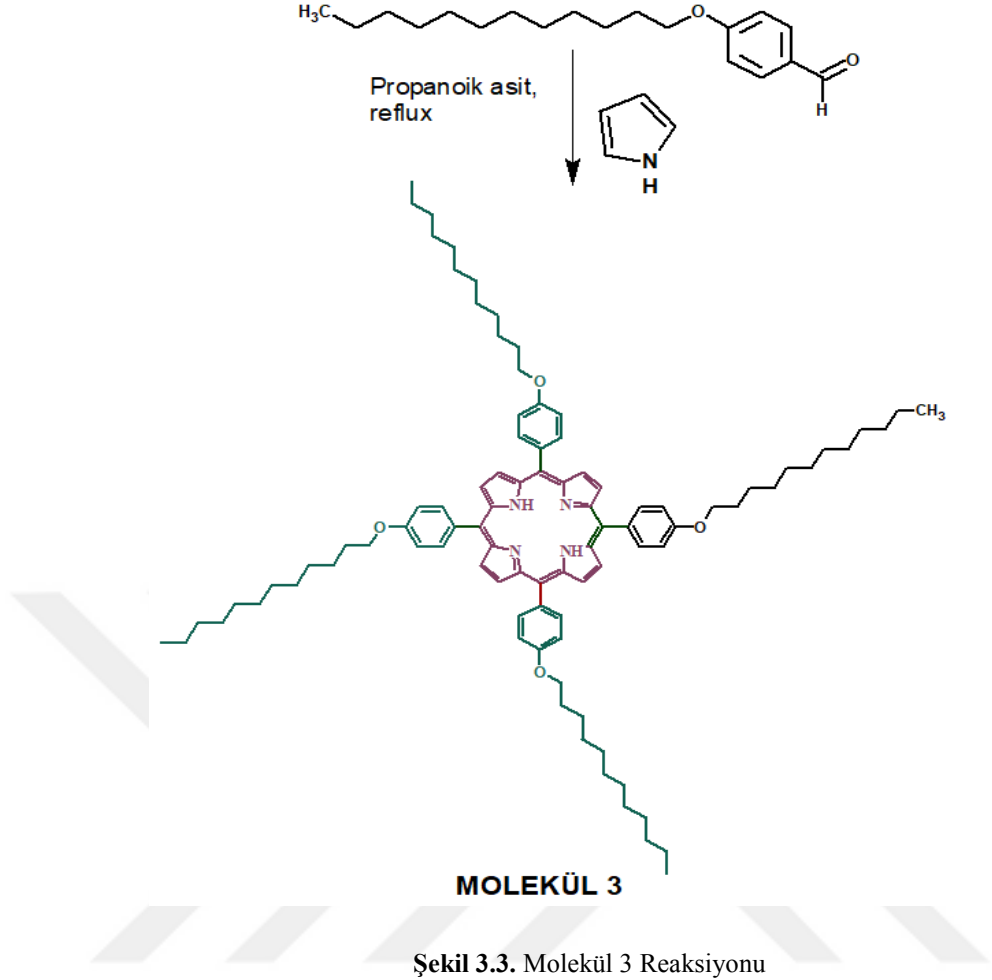


Şekil 3.1. Molekül 1 Reaksiyonu



Şekil 3.2. Molekül 2 Reaksiyonu

Ayrıca bir simetrik porfirin türevi molekül de sentezlenmiştir.



3.3.1. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi (molekül 2)

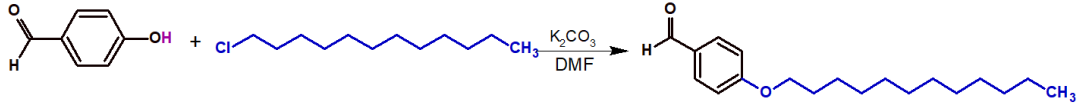
Reaksiyon iki basamakta gerçekleşir.

Birinci basamak;

3.3.1.1. 4- (Dodesiloksi) benzaldehyt sentezi

Molekülün sentezi literatüre göre yapılmıştır (Charisiadis vd., 2016). 4- hidroksi benzaldehyt (8 g, 6.55×10^{-2} mol), 1- klorododekan (16.50 mL, 6.87×10^{-2} mol), K_2CO_3 (9.05 g, 6.55×10^{-2} mol) ve kuru DMF (100 mL) 2 boyunlu balona eklendi. Reaksiyon karışımı $105^\circ C$ de 21.5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye 10

mL H₂O, 20 mL 2 M HCl eklenip seyreltildi ve 3 kez EtAc ile ekstrakte edildi. Organik faz 2:1 oranında Hekzan: EtAc yıkama çözeltisi ile birlikte silika jel üzerinde kolon kromatografisi yapıldı.

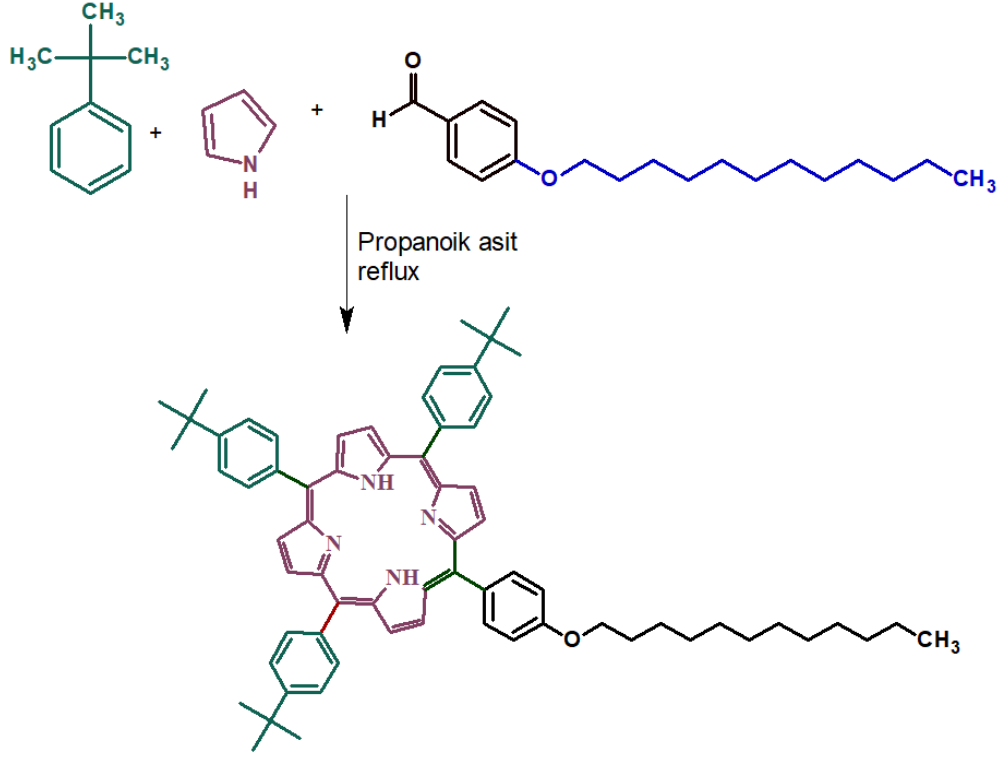


Şekil 3.4. 4- (dodesiloksi) benzaldehit sentezi

İkinci basamak;

3.3.1.2. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi

Molekülün sentezi literatüre göre yapılmıştır (Bera vd., 2019). 4- tert bütül benzaldehit (75 mmol) ve birinci basamakta elde edilen etoksi grubun ve uzun alkil zincirinin bağlandığı aldehit bileşiği (30 mmol) propiyonik asit içerisinde (240 mL) çözüldü. Karışım 30 dakika 60°C de karıştırıldıktan sonra pirol (105 mmol) damla damla karışıma eklendi. Karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. (KN:141.2 °C). Propiyonik asidin 2/3 ü uzaklaştırıldıktan sonra metanol (250 mL) eklendi. Bir gece buzdolabında soğutuldu ve mor katı süzülde. Kolon kromatografisi ile saflandırıldı (CHCl₃: EtAc 100:1).



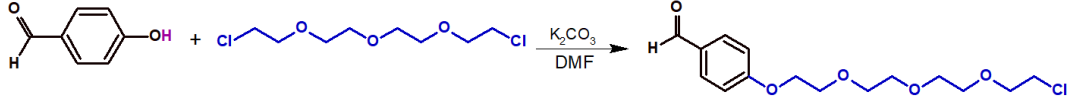
Şekil 3.5. 5,10,15- tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi (molekül 2)

3.3.2. 5,10,15- Tris (4- (tert- bütül) fenil)-20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin sentezi

Reaksiyon iki basamakta gerçekleşir.

3.3.2.1. 4- (2- (2- (2- (2- Kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) benzaldehit sentezi

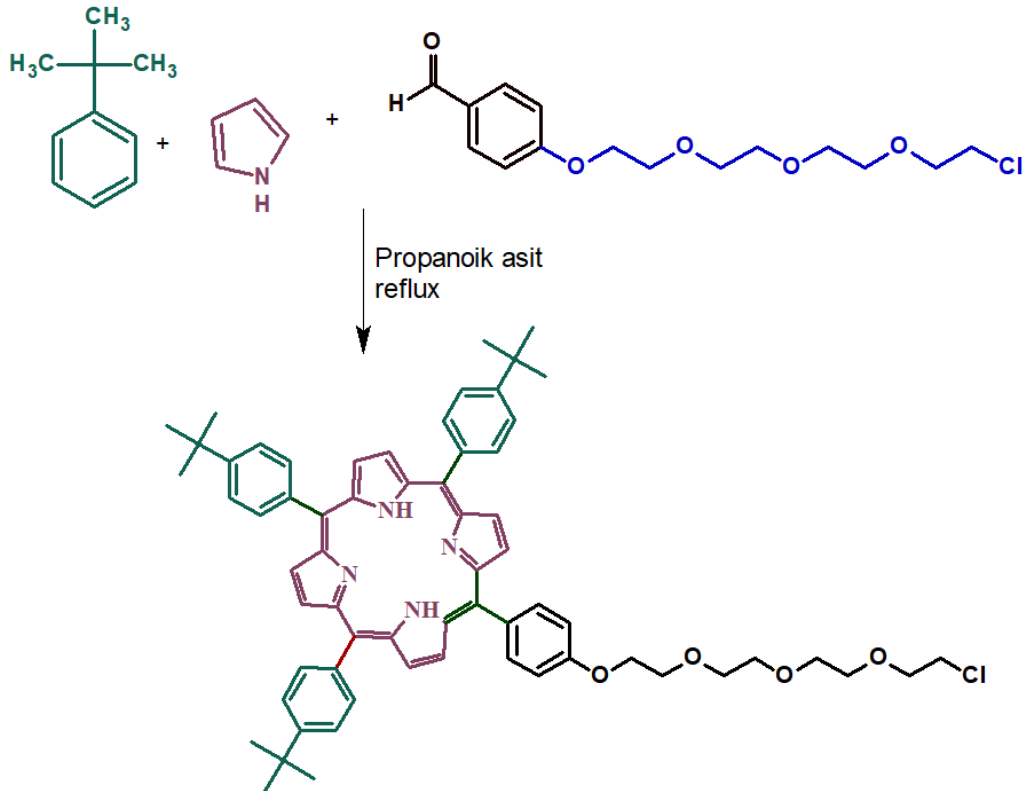
4- hidroksi benzaldehit (8 g, 6.55×10^{-2} mol), Bis [2- (2- kloroetoksi) etil] eter (13.45 mL, 6.87×10^{-2} mol), K_2CO_3 (9.05 g, 6.55×10^{-2} mol) ve kuru DMF (100 mL) 2 boyunlu balona eklendi. Reaksiyon karışımı $105^\circ C$ de 21.5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye 10 mL H_2O , 20 mL 2 M HCl eklenip seyreltildi ve 3 kez EtAC ile ekstrakte edildi. Organik faz silika jel üzerinde kolon kromatografisi yapıldı ($CHCl_3$: MeOH, 10:0.5) (Charisiadis vd., 2016).



Şekil 3.6. 4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) benzaldehit sentezi

3.3.2.2. 5,10,15- Tris (4- (tert-bütül)fenil)-20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin sentezi (molekül 1)

4- tert bütül benzaldehit (75 mmol) ve birinci basamakta elde edilen etoksi grubun ve uzun alkil zincirinin bağlandığı aldehit bileşiği (30 mmol) propiyonik asit içerisinde (240 mL) çözüldü. Karışım 30 dakika 60°C de karıştırıldıktan sonra pirol (105 mmol) damla damla karışıma eklendi. Karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. (KN:141.2 °C). Propiyonik asidin 2/3 ü uzaklaştırıldıktan sonra metanol (250 mL) eklendi. Bir gece buzdolabında soğutuldu ve mor katı süzüldü. Kolon kromatografisi ile saflandırıldı (DCM) (Bera vd., 2019).



Şekil 3.7. 5,10,15- tris (4- (tert- bütül) fenil) -20- (4 -(2-(2-(2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin (molekül 1) sentezi

3.3.3. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi

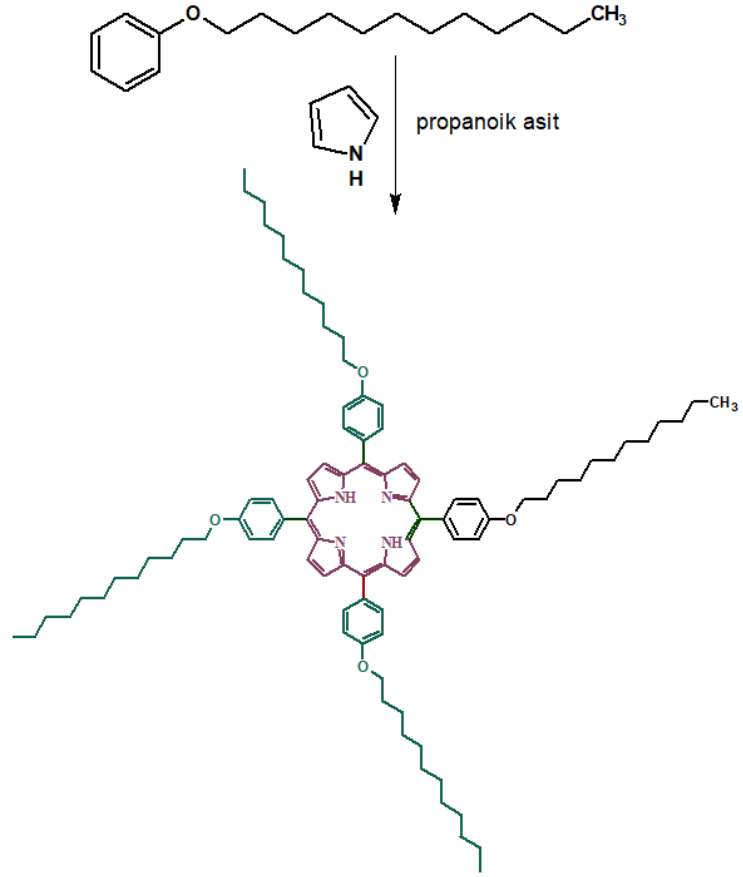
Reaksiyon iki basamakta gerçekleşir.

3.3.3.1. 4- (Dodesiloksi) benzaldehit sentezi

4- hidroksi benzaldehit (8 g, 6.55×10^{-2} mol), 1- klorododekan (16.50 mL, 6.87×10^{-2} mol), K_2CO_3 (9.05 g, 6.55×10^{-2} mol) ve kuru DMF (100 mL) 2 boyunlu balona eklendi. Reaksiyon karışımı $105^\circ C$ de 21.5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra çözeltiliye 10 mL H_2O , 20 mL 2 M HCl eklenip seyreltildi ve 3 kez EtAc ile ekstrakte edildi. Organik faz 2:1 oranında Hekzan: EtAc yıkama çözeltilisi ile birlikte silika jel üzerinde kolon kromatografisi yapıldı (Charisiadis vd., 2016).

3.3.3.2. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin sentezi (molekül 3)

Elde edilen etoksi grubun ve uzun alkil zincirinin bağlandığı aldehit bileşiği (105 mmol) propiyonik asit içerisinde (240 ml) çözülür. Karışım 30 dakika $60^\circ C$ de karıştırıldıktan sonra pirol (105 mmol) damla damla karışıma eklenir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatılır ve oda sıcaklığına kadar soğutulur. Propiyonik asidin $2/3$ ü uzaklaştırıldıktan sonra metanol (250 ml) eklenir. Bir gece buzdolabında soğutulur ve mor katı süzülür. Kolon kromatografisi ile saflandırılır (Sistem: $CHCl_3$) (Bera vd., 2019).

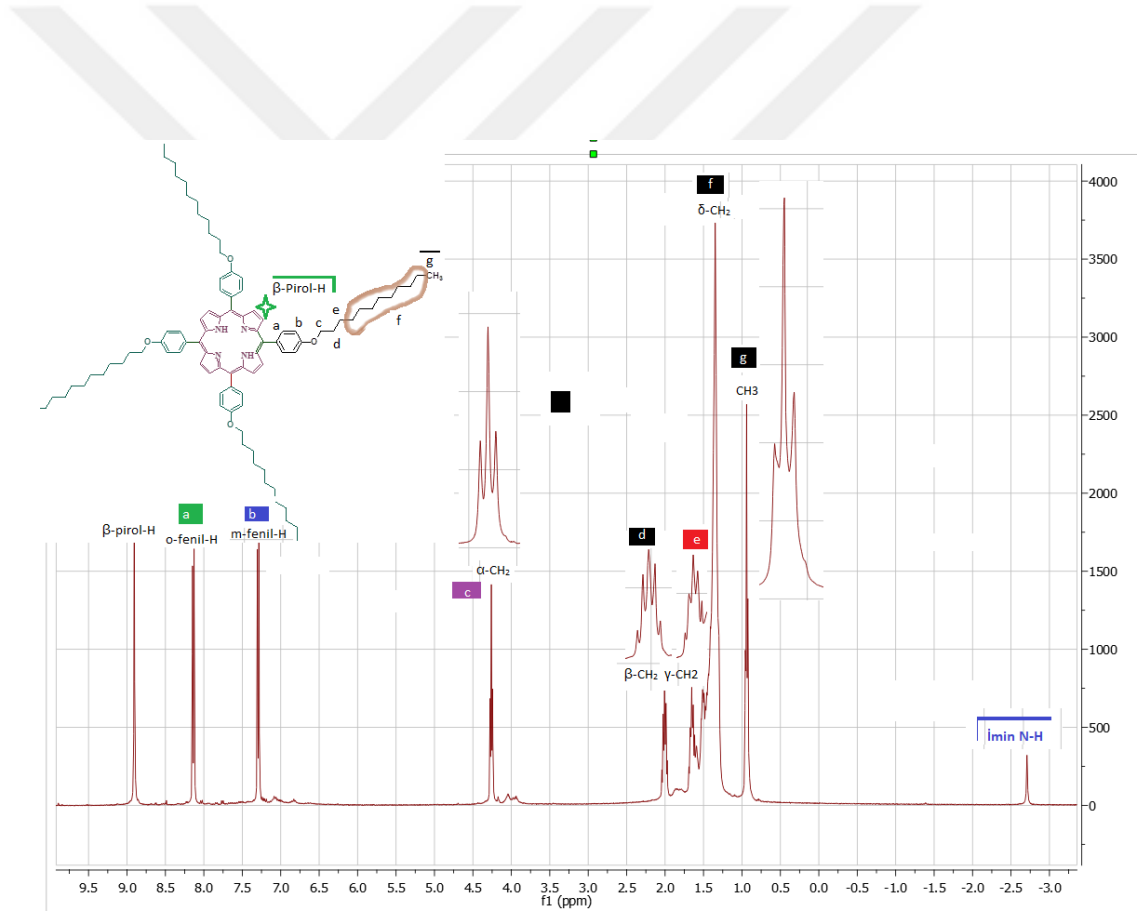


Şekil 3.8. 5,10,15,20- tetrakis (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin (molekül 3) sentezi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Porfirin Türevi Moleküllerin Spektrumları

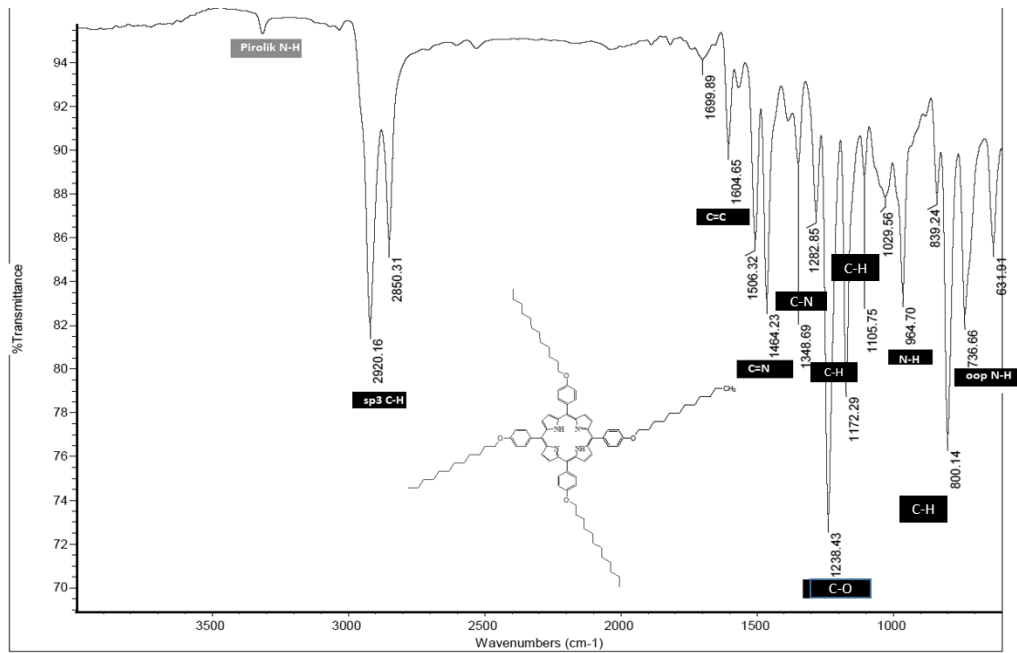
4.1.1. 5,10,15,20- Tetrakis (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin ¹H NMR, FT-IR ve UV spektrumları



Şekil 4.1. 5,10,15,20-tetrakis(4-(dodesiloksi)fenil)porfirin türevi molekülün ¹H NMR spektrumu

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ, ppm 8.91 (s, 4H, β-pyrrole-H), 8.13 (d, 8H, o-phenyl-H), 7.28 (d, 8H, m-phenyl-H), 4.26 (t, 8H, α-CH₂), 2.00 (qnt, 8H, J = 7.34 Hz, β-CH₂), 1.65 (qnt, 8H, γ-CH₂), 1.35 (m, 64H, δ-(CH₂)₈), 0.92 (t, 12H, -CH₃), -2.70 (s, 2H, imino-H). C₉₂H₁₂₆N₄O₄.

Simetrik porfirin türevi sentezi gerçekleştirilmiştir. ¹H NMR spektrumuna göre de yapı doğrulanmıştır. β-pirol-H pikleri singlet şeklinde 8.91 ppm de çıkmıştır. 8.13 ve 7.28 ppm deki dublet pikleri fenil halkasının orto ve meta protonlarına aittir. 4.26 ppm’de çıkan triplet pik fenil halkasındaki oksijene komşu CH₂’ye ait protonlardır. Toplam 8 tanedir. 2.00 ppm’deki beşli yarıma ise oksijene komşu olan ikinci CH₂, 1.65 ppm’deki beşli pik ise oksijene komşu olan ikinci CH₂’ye komşu CH₂’ye ait protonlardır. 1.35 ppm’deki multipler ise CH₂ ile CH₃ arasında kalan toplam 64 protona karşılık gelen piklerdir. 0.92 ppm’deki triplet CH₃ protonuna ait piklerdir. - 2.70 ppm’deki oldukça yüksek alanda çıkan singlet piki ise imino-H protonuna aittir. Porfirin halkasının içinde bulunmaktadır ve protonlar hızlı bir şekilde değişir.

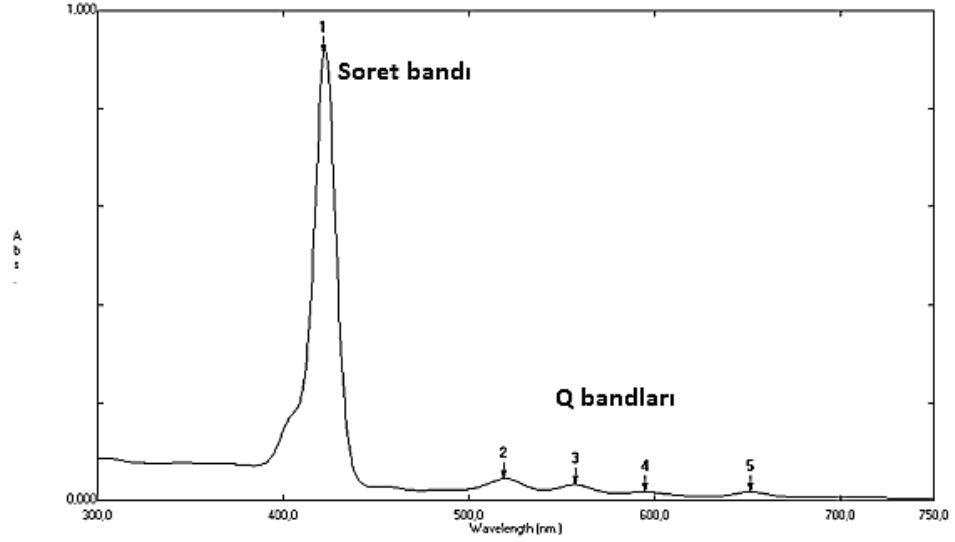


Şekil 4.2. 5,10,15,20-tetrakis(4-(dodesiloksi)fenil)porfirin türevi molekülün FT-IR spektrumu

FT-IR-ATR (cm⁻¹): N-H (~3250), C_{sp3}-H (2920.16), C=C (1604.65), C=N (1464.23), C-N (1348.64), C-O (1238.43), 964.70 (N-H), 736.66 (oop N-H).

3250 cm⁻¹ deki gerilme piki pirolik N-H a aittir. Düzlem üzerinde ve düzlem dışındaki

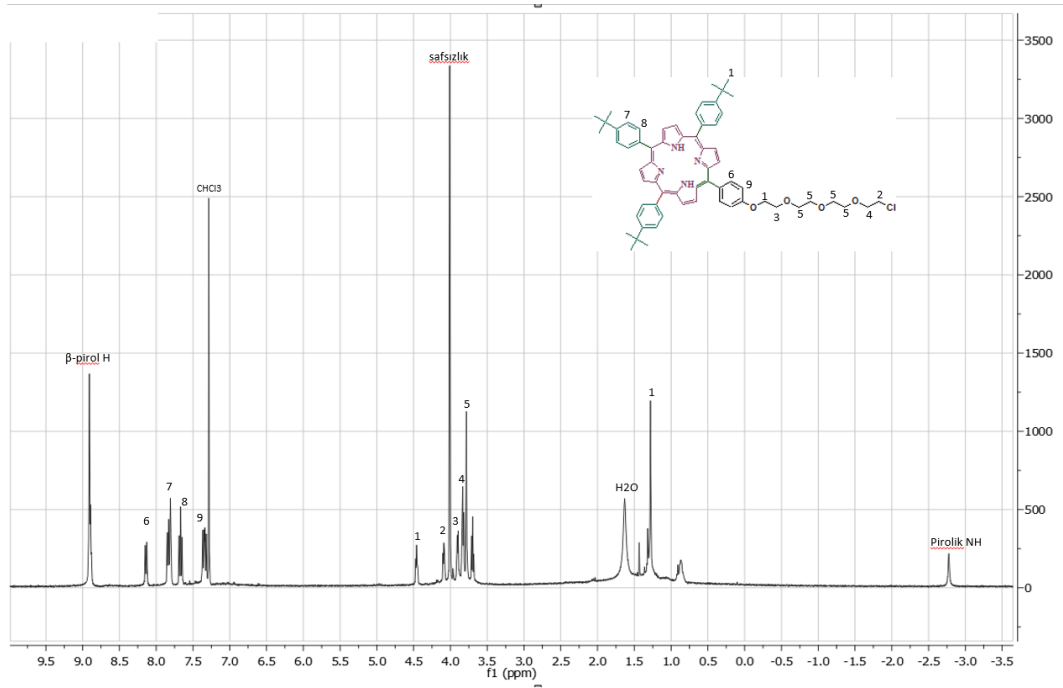
N-H a ait pikler sırasıyla 964.70 cm^{-1} ve 736.66 cm^{-1} de görülmektedir. 1604.65 ve 1464.23 deki pikler ise C=C ve C=N gruplarını desteklemektedir.



Şekil 4.3. 5,10,15,20-tetrakis(4-(dodesiloksi)fenil)porfirin türevi molekülün UV-Vis spektrumu

Porfirinin güçlü absorpsiyon piki olan Soret bandı 400-420 aralığında dört zayıf pik olan Q bandları ise 500-700 nm aralığında çıkmaktadır. Bu pikler porfirinin $\pi-\pi^*$ elektron geçişi ile ilgili piklerdir. 5,10,15,20-tetrakis(4-(dodesiloksi)fenil)porfirin molekülü için UV-Vis (Kloroform içinde): 650 nm (Q-band)₁, 592 nm (Q-bandı), 552 nm (Q band) 515.5 nm (Q bandı), 419.5 nm (Soret bandı).

4.1.2. 5,10,15- Tris (4- (tert-bütül) fenil) -20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin molekülünün ¹H NMR, FT-IR ve UV spektrumları

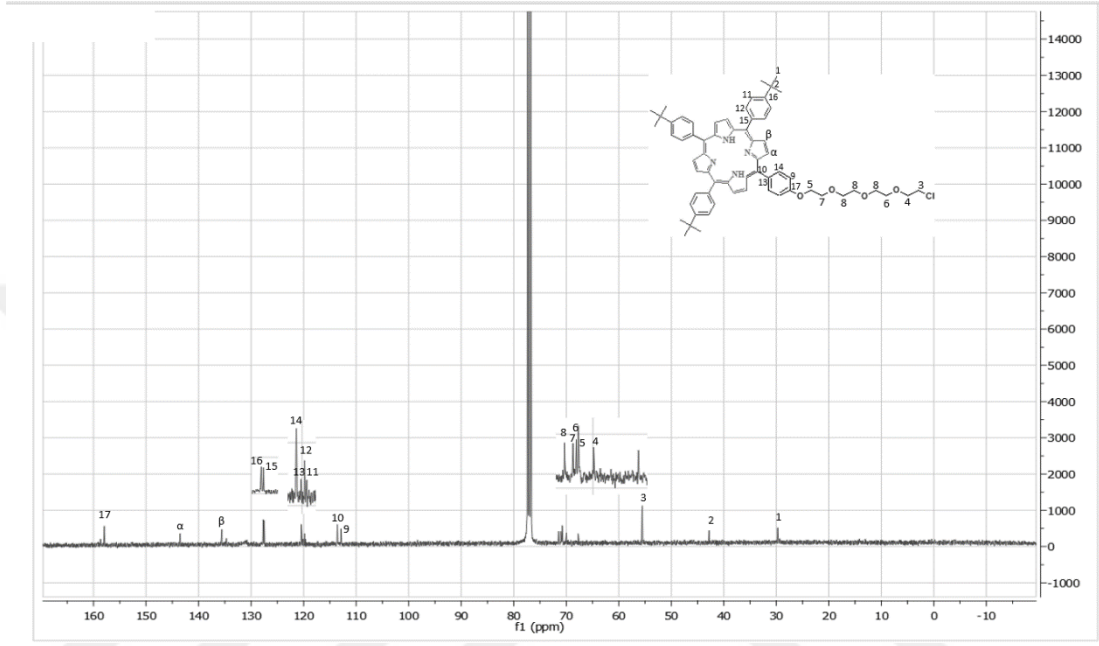


Şekil 4.4. 5,10,15- tris (4- (tert- bütül) fenil)-20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin molekülün ¹H NMR spektrumu

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ , ppm 8.90 (d, 8H, β -pyrrole-H), 8.13 (d, 2H, fenil-H), 7.83 (t, 6H, fenil-H), 7.65 (t, 6H, fenil-H), 7.35 (dd, 2H, fenil-H), 4.44 (t, 2H, fenil-O-CH₂), 4.07 (t, 2H, Cl-CH₂), 3.89 (t, 2H, CH₂), 3.82 (t, 2H, CH₂-CH₂-Cl), 3.78 (s, 8H, O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂), 1.28 (s, 27H, CH₃) -2.78 (s, 2H, pirolik NH). C₆₄H₆₉ClN₄O₄.

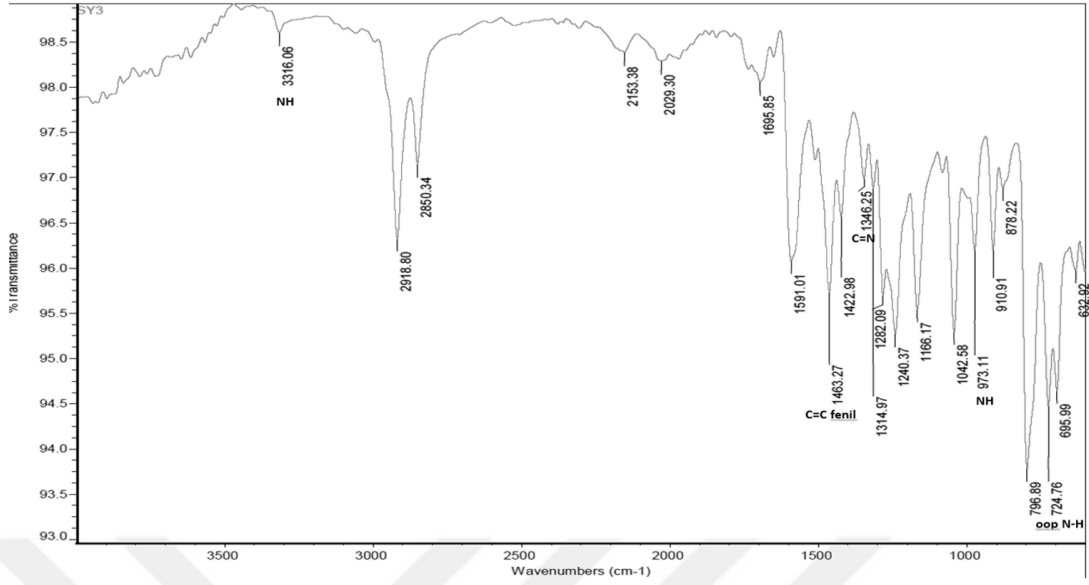
Asimetrik porfirin türevi sentezi gerçekleştirilmiştir. ¹H NMR spektrumuna göre de yapı doğrulanmıştır. β -pirol-H pikleri singlet şeklinde 8.90 ppm'de çıkmıştır. 8.13, 7.28, 7.65, 7.35 ppm'deki pikler fenil halkasının protonlarına aittir. 4.44 pp' de çıkan triplet pik fenil halkasındaki oksijene komşu CH₂'ye ait protonlardır. Toplam 2 tanedir. 4.07 ppm'deki triplet yarılma klor atomuna komşu CH₂'ye ait olup düşük alana kaymıştır. Oksijenlere bağlı CH₂ pikleri singlet şeklinde çıkmış olup 8H 3.78

ppm'dedir. Tert-bütilde bulunan CH₃ protonları 1.28 ppm'de singlet şeklinde çıkmıştır. -2.70 ppm'deki singlet piki ise pirolik NH protonuna aittir. Porphirin halkasının içinde bulunmaktadır.



Şekil 4.5. 5,10,15- tris (4- (tert- bütıl fenil) -20- (4- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin molekülün ¹³C NMR spektrumu

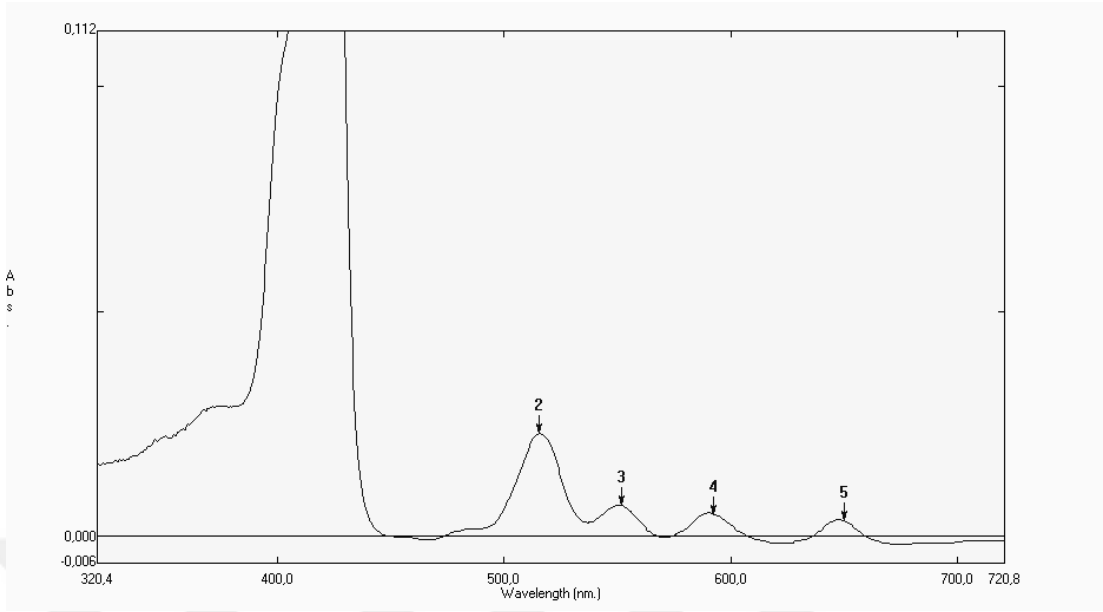
¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 158, 143.4, 135.5, 127.77, 127.64, 120.3, 120.1, 119.8, 119.6, 113.5, 112.8, 71.4, 70.9, 70.8, 70.7, 70, 55.5, 42.8, 29.7.



Şekil 4.6. 5,10,15- tris (4- (tert- bütül) fenil)- 20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin molekülün FT-IR spektrumu

FT-IR-ATR (cm^{-1}): N-H (~ 3316.06), C=C (1463.27), C=N (1346.25), 973.11 (N-H), 724.76 (oop N-H).

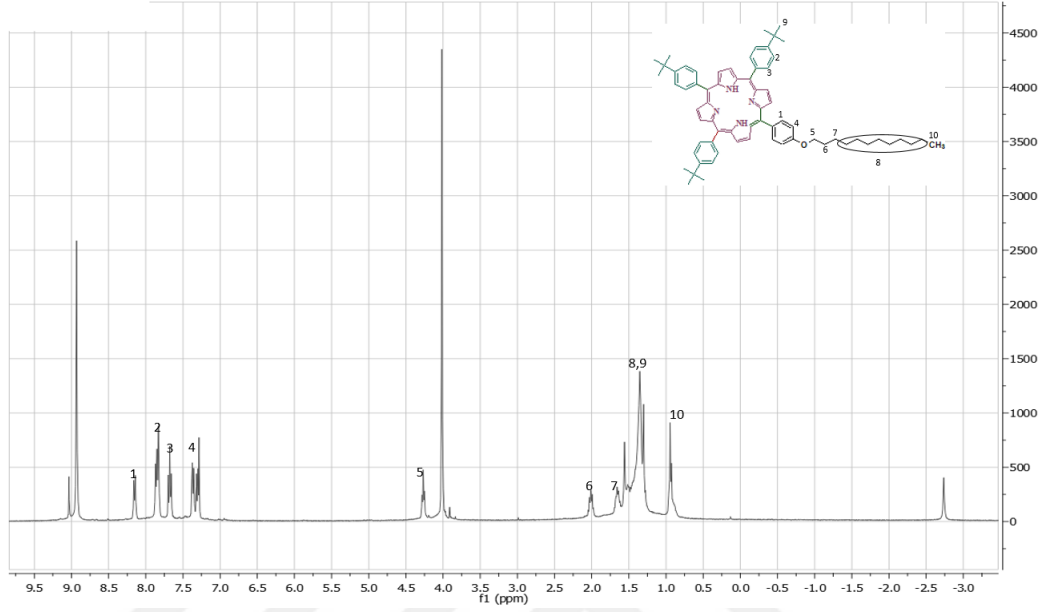
3316 cm^{-1} 'deki gerilme piki pirolük N-H'a aittir. Düzlem üzerinde ve düzlem dışındaki N-H a ait pikler sırasıyla 973.11 cm^{-1} ve 724.76 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1463.27 ve 1346.25 deki pikler ise C=C ve C=N gruplarını desteklemektedir.



Şekil 4.7. 5,10,15- tris (4- (tert- bütül) fenil) -20- (4- (2- (2- (2- (2- kloroetoksi) etoksi) etoksi) etoksi) fenil) porfirin molekülün UV-Vis spektrumu

Porfirinin güçlü absorpsiyon piki olan Soret bandı 400-420 aralığında dört zayıf pik olan Q bandları ise 500-700 nm aralığında çıkmaktadır. Bu pikler porfirinin $\pi-\pi^*$ elektron geçişi ile ilgili piklerdir. 5,10,15-tris(4-(tert-butyl)fenil)-20-(4-(2-(2-(2-(2-kloroetoksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil) porfirin molekülü için UV-Vis (Kloroform içinde): 650 nm (Q-bandı), 592 nm (Q-bandı), 552 nm (Q bandı) 515.5 nm (Q bandı), 419.5 nm (Soret bandı).

4.1.3. 5,10,15-Tris (4- (tert- bütıl) fenil) -20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin molekülünün ¹H NMR, FT-IR ve UV spektrumları



Şekil 4.8. 5,10,15- tris (4- (tert- bütıl) fenil) -20- (4- (dodesiloksi) fenil) porfirin molekülün ¹H NMR spektrumu

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ, ppm 8.90 (s, 8H, β-pyrrole-H), 8.16 (d, 2H, fenill-H), 7.8 (dd, 6H, fenill-H), 7.6 (t, 6H, fenil-H), 7.3 (dd, 2H, fenil-H), 4.2 (t, 2H, fenil-O-CH₂), 1.9 (m, 2H, CH₂), 1.65 (m, 2H, CH₂), 1.35 (s, 16H, (CH₂)₈-CH₃), 1.34 (s, 27H, CH₃) 0.98 (t, 3H, CH₃), 2.73 (s, 2H, pirolük NH). C₆₈H₇₈N₄O.

Asimetrik porfirin türevi sentezi gerçekleştirilmiştir. ¹H NMR spektrumuna göre de yapı doğrulanmıştır. β-pirol-H pikleri singlet şeklinde 8.90 ppm'de çıkmıştır. 8.16, 7.8, 7.6, 7.3 ppm'deki pikler fenil halkasının protonlarına aittir. 4.2 ppm'de çıkan triplet pik fenil halkasındaki oksijene komşu CH₂'ye ait protonlardır. Toplam 2 tanedir. 1.35 ppm'de singlet şeklinde 16H'a ait olan CH₂ grubuna aittir. Tert-bütılde bulunan CH₃ protonları 1.34 ppm'de singlet şeklinde çıkmıştır. -2.73 ppm'deki singlet piki ise pirolük NH protonuna aittir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Proje kapsamında farklı substituentlere sahip 3 porfirin türevi molekül sentezlenmiştir. Porfirin türevi moleküller başarıyla sentezlenerek NMR teknikleriyle karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Türevlerin ikisi klor atomu içermektedir. Sentezlenen bir diğer madde ise meso konumlanmış simetrik porfirin türevidir. Substituent olarak polioksi ve klor içeren yapı ile uzun zincirli alkil grubu içeren substituentler belirlenmiştir. Substituentlerden bir tanesi alkil grubundan (12C'lu) diğer porfirin türevi moleküldeki substituent ise 3 oksijen, bir klor ve 8 karbon atomu olmak üzere toplam 12 atom içerir. Substituentteki toplam atom sayısı aynı fakat atom türleri farklıdır. Dolayısıyla uygulamalarda substituent etkisini ya da yapı-aktivite ilişkilerini incelemekte iyi bir malzeme olacaktır.

Substituentleri üzerinden farklılaşan moleküllerin uygulamada substituentlerin etkisinin biyolojik incelemesi bir diğer çalışma konusu olup gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abraham, R. J., Clezy, P. S., & Thuc, L. (1984). The chemistry of pyrrolic compounds. LV. ^{13}C chemical shift data for the isomeric protoporphyrins. *Aust J Chem*, 37(2), 335-340.
- Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J., & Korsakoff, L. (1967). A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *The Journal of Organic Chemistry*, 32(2), 476-476.
- Alben, J. O., Choi, S. S., Adler, A. D., & Caughey, W. S. (1973). Infrared spectroscopy of porphyrins. *The Porphyrins*, 3(Part A), 323.
- Arsenault, G. P., Bullock, E., & MacDonald, S. F. (1960). Pyrromethanes and porphyrins therefrom. *J Am Chem Soc*, 82(16), 4384-4389.
- Balaz, M., Holmes, A. E., Benedetti, M., Proni, G., & Berova, N. (2005). Porphyrin substituted phosphoramidites: new building blocks for porphyrin-oligonucleotide syntheses. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13(7), 2413-2421.
- Birel, Ö., Nadeem, S., & Duman, H. (2017). Porphyrin-based dye-sensitized solar cells (DSSCs): a review. *J Fluoresc*, 27, 1075-1085.
- Boudif, A., & Momenteau, M. (1994). Synthesis of a porphyrin-2, 3-diacrylic acid using a new '3+ 1' type procedure. *J Chem Soc, Chem Commun*, (18), 2069-2070.
- Boudif, A., & Momenteau, M. (1996). A new convergent method for porphyrin synthesis based on a '3+ 1' condensation. *J Chem Soc, Perkin Trans 1*, (11), 1235-1242.
- da GH Vicente, M., & M Smith, K. (2014). Syntheses and functionalizations of porphyrin macrocycles. *Curr Org Synth*, 11(1), 3-28.

- Dolphin, D. H., Sams, J. R., Tsin, T. B., & Wong, K. L. (1978). Moessbauer-Zeeman spectra of some octaethylporphyrinato-and tetraphenylporphyrinatoiron (III) complexes. *J Am Chem Soc*, 100(6), 1711-1718.
- Dolphin, D. (1994). Photomedicine and photodynamic therapy (1993 Syntex Award Lecture). *Can. J. Chem.*, 72, 1005-1013.
- Dumanoğulları, F. M. (2017) *Bordipirin–porfirin bileşiklerinin sentezi ve optik özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 141s.
- Erken, D. (2014). *Kiral fonksiyonel gruplar içeren yeni porfirin türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 71s.
- Fischer, H., & Klarer, J. (1926). Synthese des Ätioporphyrins, Ätiohämins und Ätiophyllins. *Liebigs Ann Chem*, 448(1), 178-193.
- Fischer, H., & Ort, G. (1937). Chemistry of Pyrrole [Russian translation]. *ONTI, Leningrad*, 122.
- Giovanetti, R. (2012). The use of spectrophotometry UV-Vis for the study of porphyrins. *Macro to nano spectroscopy*, 87-108.
- Hollingsworth, J. (2012). *Synthesis, characterization, and self-assembly of porphyrins conjugated to superparamagnetic colloidal particles for enhanced photodynamic therapy*. Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College.
- Ita, S. (2005). *Synthesis of Porphyrins and Metalloporphyrins for Biological Applications*, Doctoral Dissertation, University of Hull, Yorkshire East Riding, 245s.
- Kadish, K., Smith, K. M., & Guillard, R. (Eds.). (2000). *The Porphyrin Handbook, Volume 3* (Vol. 3). Elsevier.
- Kalkan, H. (2017). *Formil grubu içeren porfirin bileşiklerinin sentezi ve tepkimeleri*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 110s.

- Koifman, O. I., & Ageeva, T. A. (2022). Main Strategies for the Synthesis of meso-Arylporphyrins. *Russ J Org Chem+*, 58(4), 443-479.
- Krol, S. (1959). A New Synthesis of Porphin. *The Journal of Organic Chemistry*, 24(12), 2065-2067.
- Lash, T. D., & Novak, B. H. (1995). Tetraphenanthro [9, 10-b: 9, 10-g: 9, 10-l: 9, 10-q]-porphyrin, ein neues hochkonjugiertes Porphyrinderivat. *Angew Chem-Ger Edit*, 107(6), 723-725.
- Lindsey, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H. C., Kearney, P. C., & Marguerettaz, A. M. (1987). Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *The Journal of Organic Chemistry*, 52(5), 827-836.
- Lindsey, J. S., & Wagner, R. W. (1989). Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenylporphyrins. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(4), 828-836.
- Merhi, A. (2013). *Synthesis of new organic and organometallic Porphyrin Assemblies for Optics*, Doctoral Dissertation, INSA de Rennes, Rennes, 224s.
- Milgrom, L. R. (1997). *The Colours of Life: An introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*. Oxford university press.
- Moore, M. R., An Historical Introduction to Porphyrin and Chlorophyll Synthesis, Chapter 1, Tetrapyrroles: Birth, Life and Death, (edit. Warren, M. J., Smith, A. G.) Landes Bioscience and Springer Science Business Media, 2009.
- Moser, F. H., & Thomas, A. L. (1983). *The Phthalocyanines. Vol. 2 Manufacture and Applications*, United States, 184s.
- Moss, G. P., Smith, P. A. S., & Tavernier, D. (1995). Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(8-9), 1307-1375.
- Purtaş, S., Köse, M., Tümer, F., Tümer, M., Gölcü, A., & Ceyhan, G. (2016). A novel porphyrin derivative and its metal complexes: Electrochemical,

photoluminescence, thermal, DNA-binding and superoxide dismutase activity studies. *J Mol Struc*, 1105, 293-307.

Rezazgui, O. (2015). *Towards a bio-inspired photoherbicide: Synthesis and studies of fluorescent tagged or water-soluble*, Doctoral Dissertation, Université de Limoges, Limoges, 289s.

Rothmund, P. (1935). Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes. *J Am Chem Soc*, 57(10), 2010-2011.

Rothmund, P. A. (1936). New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin1. *J Am Chem Soc*, 58, 625-627.

Rothmund, P., & Menotti, A. R. (1941). Porphyrin studies. IV. 1. The synthesis of α , β , γ , δ -tetraphenylporphine. *J Am Chem Soc*, 63, 267-270.

Shanmugathasan, S., Edwards, C., & Boyle, R. W. (2000). Advances in modern synthetic porphyrin chemistry. *Tetrahedron*, 56(8), 1025-1046.

Shi, L. (2019). *Organic and Organometallic Porphyrins for Optics*, Doctoral Dissertation, INSA de Rennes, Rennes, 361s.

Smith, K. M. (Ed.). (1975). *Porphyrins and metalloporphyrins* (Vol. 9, pp. 3-27). Amsterdam: Elsevier.

Smith, K. M., Goff, D. A., Abraham, R. J., & Plant, J. E. (1983). The NMR spectra of porphyrins: 22—Ring current effects in chlorins versus porphyrins. *Org Magn Resonance*, 21(8), 505-511.

Tawfik, E. H., Fadda, A. A., Soliman, N. N., Abou-Zeid, L., & Negm, A. (2019). New approach for the synthesis, docking of new porphyrins and their antitumor activity. *J Porphyr and Phthalocya*, 23(03), 251-259.

Temelli, B. (2008). *Addition reactions of aromatic compounds to multiple bonds in the presence of metal trifluoromethanesulfonates*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Tidwell, C. P., Bharara, P., Rudeseal, G., Rudeseal, T., Rudeseal Jr, F. H., Simmer, C. A., ... & Belmore, K. (2007). Synthesis and Characterization of 5, 10, 15, 20-Tetra [3-(3-trifluoromethyl) phenoxy] Porphyrin. *Molecules*, 12(7), 1389-1398.

Treibs, A., & Kreuzer, F. H. (1968). Difluorboryl- komplexe von di- und tripyrrylmethenen. *Liebigs Ann Chem*, 718(1), 208-223.

Yaman, H. (2020). *Kalay porfirin türevlerinin sentezi ve bu bileşiklerin epoksi ve lakton polimerizasyonunda kullanılması*, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 221s.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad: S***** Y*****

Uyruk: T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi: Ümraniye/ **.**.****

Medeni Hali: Bekar

E-posta: s*****i@gmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Hasan Ferruh Özgen Anadolu Lisesi	2016
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2020
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2024

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
2023	Focus Hotmelt Turkey Kimya San A.Ş.	Laboratuvar Uzmanı

Yabancı Dil

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma		X	
Anlama		X	
Okuma		X	