

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ETİLEN GLİKOL ARA BAĞLAYICISI İÇEREN PORFİRİN-
RESORSİNAREN KAVİTAND HİBRİTLERİN HAZIRLANMASI
VE PİRİDİNLİ FULLEREN İLE ETKİLEŞİMİNİN
İNCELENMESİ**

TUĞBA KÜÇÜK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİLEN GLİKOL ARA BAĞLAYICISI
İÇEREN PORFİRİN-RESORSİNAREN
KAVİTAND HİBRİTLERİN
HAZIRLANMASI VE PİRİDİNLİ
FULLEREN İLE ETKİLEŞİMİNİN
İNCELENMESİ

TUĞBA KÜÇÜK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. FABIENNE DUMOULİN

GEBZE

2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PREPARATION OF PORPHYRIN-
RESORCINARENE CAVITAND HYBRIDS
WITH ETHYLENE GLYCOL SPACER AND
INVESTIGATION OF THEIR
INTERACTION WITH PYRIDINE
FULLEREN**

TUĞBA KÜÇÜK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. FABIENNE DUMOULIN

GEBZE

2018

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/01/2018 tarih ve 2018/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/01/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tuğba Küçük'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN



ÜYE

: Prof. Dr. Vefa AHSEN



ÜYE

: Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Son zamanların ilgi çekici araştırma alanlarında biri de biyolojik sistemlerde gerçekleşen enerji-elektron transfer işlemleridir. Porfirinler fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri gereği görünür bölgede yüksek absorpsiyon ve yüksek elektron verici özelliklere sahiptir. Bu sebeple enerji-elektron transferi konularında sıkça kullanılmaktadır. Porfirinlerin fulleren ile etkileşimleri de elektron transferleri, π - π etkileşimleri ve kararlılıkları sayesinde konuk-konak etkileşimleri için uygun yapılardır. Ayrıca porfirindeki çinko metali ile fonksiyonlandırılmış fulleren çözeltisindeki azot atomu etkileşimi de kararlılığı artırıcı yönde etki etmektedir. Resorsinarenler de hidrojen-bağı, π - π istifleme ve elektrostatik etkileşimler yoluyla, etkili enerji ve elektron transferi için uygun moleküllerdir. Kavite yapıları sayesinde fulleren için uygun konuk molekül olarak davranabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı biz bu tez kapsamında çinko metali içeren porfirin resorsinaren kavitand hibritler sentezlenmiştir.

Öncelikle brom ile fonksiyonlandırılmış resorsinaren kavitandlar tasarladık ve bunları AB₃ tipi asimetrik, elektron verici gruplar içeren porifinlere etilen glikol ara bağlayıcısı ile birbirine bağladık ve çinko metali ile metalleme gerçekleştirdik. Daha sonra elde ettiğimiz porfirin resorsinaren kavitand hibritlerin porfirin miktarına bağlı olarak değişimini görebilmek için karakteristik özellikleri ile konuk-konak etkileşimini inceledik ve fulleren ile etkileşimini gözlemledik.

Anahtar kelimeler: Porphirin, resorsinaren kavitand, elektron transferi ve fulleren

SUMMARY

One of the interesting research areas of recent times is complex energy-electron transfer processes in biological systems. Porphyrins have high absorption and high electron donating properties in the visible region due to their photophysical and photochemical properties. For this reason it is frequently used in energy / electron transfer. The interaction of porphyrins with fullerenes is also made suitable for guest-host interactions through electron transfers, π - π interactions and stability. In addition, the interaction of the nitrogen atom in the solution of fullerene, which is functionalized with zinc metal in porphyrin, also acts to increase stability. Resorcinarens are also suitable molecules for efficient energy and electron transfer through hydrogen bonding, π - π stacking and electrostatic interactions. Thanks to the cavity structure, it can act as a suitable guest molecule for fullerenes. For these reasons, in this thesis, we have synthesized porphyrin resorcinaren cavitand hybrids containing zinc metal.

First, we designed resorcinaren cavitands functionalized with bromine and ligated them with porphyrins containing asymmetric, electron donating groups of type AB₃ with ethylene glycol spacer and metallized with zinc metal. We then examined the guest-host interaction with the characteristics of the porphyrin resorcinaren cavitand hybrids, depending on the amount of porphyrin, and observed their interaction with fullerenes.

Keywords: Porphyrin, resorcinaren cavitand, electron transfer and fulleren

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin tüm aşamalarında gerek bilgi ve tecrübeleriyle, gerekse manevi destekleriyle her anımda yanımda ve yardımcı olan tez danışmanım, çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Fabienne DUMOULİN'e ve projesinde birlikte çalıştığım sayın hocam Doç Dr. Ümit İŞCİ'ye sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Tez jürimde yer alan ve değerli görüşlerini aldığım sayın Prof. Dr. Vefa AHSEN, Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN'A, Yrd. Doç. Dr. Cem GÖL'e, GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi-manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Gökhan KÜÇÜK'e, gösterdikleri sabırdan dolayı oğlum Talha Yusuf KÜÇÜK'e ve bu süreçte fedakârlığın en büyük kısmını yapan annem Hatice KORKMAZ ve babam Servet KORKMAZ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım boyunca deneyimlerini paylaşan, yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Zeynel ŞAHİN, Dr. Gülçin EKİNEKER ve Dr. Sümeyra BAYIR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 114Z590 nolu "Süpramoleküler konuk-konak etkileşimleri ile fulleren/Zn tetrapirel arasındaki enerji ve elektron transferinin optimizasyonu" başlıklı TÜBİTAK-COST projesini kapsamında yapıldığı için tüm maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	2
2.1. Porfirinler	2
2.1.1. Porfirin Sentezi	4
2.1.2. Mezo Sübstitüeli Asimetrik Porfirin Sentezi	7
2.1.3. Porfirin Uygulamaları	8
2.1.4. Porfirin – Fulleren Etkileşimleri	10
2.2. Resorsinarenler	11
2.2.1. Resorsinaren Sentez ve Yapısı	12
2.2.2. Stereokimya	14
2.2.3. Resorsinaren – Fulleren Etkileşimleri	15
2.3. Porfirin Resorsinaren-Kavitand Hibritler	15
3. TEZ AMACI VE TASARIM	21
3.1. Optimize Edilen Sentez Stratejisi	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Porfirin Sentezi ve Karakterizasyonu	25
4.2. Resorsinaren Sentezi ve Karakterizasyonu	28
4.3. Resorsinaren Kavitand Hibritlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	31

4.4. Resorsinaren Kavited Hibritlerin UV-vis Ve Floresans Çalışmaları	33
5. DENEYSEL KISIM	43
5.1. 4 Numaralı Bileşiğin Sentezi	43
5.2. 6 Numaralı Bileşiğin Sentezi	46
5.3. 7 Numaralı Bileşiğin Sentezi	50
5.4. 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi	51
5.5. 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi	52
5.6. 10,11,13 ve 14 Numaralı Bileşiklerin Sentezi	53
5.7. 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi	58
5.8. 15 Numaralı Bileşiğin Sentezi	59
5.9. 16 Numaralı Bileşiğin Sentezi	61
5.10. 17 Numaralı Bileşiğin Sentezi	65
5.11. 18 Numaralı Bileşiğin Sentezi	67
5.12. 19 Numaralı Bileşiğin Sentezi	71
5.13. 20 Numaralı Bileşiğin Sentezi	73
5.14. Piridinli Fullerenin Sentezi	77
6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR	79
6.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar	79
6.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Maddeler	79
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
O ₂	: Moleküler oksijen
¹ O ₂	: Singlet oksijen
³ O ₂	: Triplet oksijen
CDCl ₃	: Dötorokloroform
d ₈ -THF	: Dötorotetrahidrofuran
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamid
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier transform-infrared
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
LDL	: Düşük yoğunluklu lipoprotein
LC	: Sıvı kristal
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MALDI-	: Matriks destekli lazer desorpsiyon/ionizasyon-uçuş zamanı-
TOF-MS	kütle spektrometresi
NLO	: Non-lineer optik
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
PDT	: Fotodinamik terapi
POM	: Polarize optik mikroskop
PS	: Fotosensitizer
ROS	: Reaktif oksijen türevleri
T	: Triplet
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge
XRD	: X-Işını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1: Hemoglobinin yapısı.	2
2.2: Prol ve porfirinin yapısı.	3
2.3: Porfirinlerin Fischer (soldaki) ve IUPAC (sağdaki) numaralandırması.	3
2.4: Rothemund metoduna göre tetra-fenilporfirin sentezi.	4
2.5: Adler metodu.	5
2.6: Lindsey Metodu.	5
2.7: Porfirin reaksiyon mekanizması.	7
2.8: Little yöntemi ile porfirin sentezi.	8
2.9: Yapay fotosentez.	10
2.10: Resorsinaren kavitant yapısı.	12
2.11: Resorsinaren oluşum mekanizması.	13
2.12: Resorsinarenin yapısı.	13
2.13: Makrosiklik halkanın stereoizomerleri.	14
2.14: Rezorsinarenlerin konfigrasyonu- metilen köprülerindeki substitüentlere göre bağlı konformasyonlar.	15
2.15: Rebek tarafından sentezlenen kavitant hibrit.	16
2.16: Naruta tarafından sentezlenen kavitant hibrit.	17
2.17: Nakawaza grubu tarafından sentezlenen kavitant hibritler.	17
2.18: Paolesse grubunun hibrit reaksiyonu.	18
2.19: Azemi grubunun çalışmaları.	19
2.20: Verboom tarafından sentezlenen hibrit.	20
3.1: Tez kapsamında tasarlanan moleküllerin şematik gösterimi (Proje öneri formundan alınmıştır).	22
3.1: Tez kapsamında tasarlanan moleküllerin şematik gösterimi (Proje öneri formundan alınmıştır).	22
3.2: Hedeflenen moleküllerden mono, di ve tri fonksiyonlandırılmış porfirin resorsinaren kavitant hibritler.	23
3.3: UV-vis ve Floresans Çalışmalarında Kullanılan Piridinli Fulleren	24
4.1: Porfirin sentezinin genel şeması.	25
4.2: 4 ve 6 Numaralı Porfirinlerin IR Spektrumları.	26
4.3: 4 ve 6 Numaralı Porfirinlerin ¹ H NMR Spektrumları (CDCl ₃).	27

4.4: 4 ve 6 Numaralı Porfirinlerin ^{13}C NMR Spektrumları (CDCl_3).	27
4.5: Resorsinaren sentezi.	28
4.6: Kavitantların fonksiyonlandırılması.	28
4.7: 10 , 11 ve 13 Numaralı Bileşiklere Ait IR Spektrumu.	29
4.8: 10 , 11 ve 13 Numaralı Bileşiklere Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	30
4.9: 10 , 11 ve 13 Numaralı Bileşiklere Ait ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).	30
4.10: Monobromo kavitant hibrit sentezi.	31
4.11: 16 , 18 ve 20 Numaralı Bileşiklere Ait IR Spektrumu.	32
4.12: 16 , 18 ve 20 Numaralı Bileşiklere Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	33
4.13: 16 Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Toluen).	34
4.14: 18 Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Toluen).	34
4.15: 20 Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Toluen).	35
4.16: Monoporfirin hibrit 16 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).	35
4.17: Diporfirin hibrit 18 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).	36
4.18: Triporfirin hibrit 20 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).	36
4.19: Monoporfirin hibrit 16 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, $1,2 \times 10^{-5}$ M).	37
4.20: Diporfirin hibrit 18 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, 2×10^{-6} M).	37
4.21: Triporfirin hibrit 20 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, 2×10^{-6} M).	38
4.22: Tez Çalışmaları Boyunca Elde Edilen Maddeler.	39
5.1: 4 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	43
5.2: 4 Numaralı Bileşiğe Ait MALDI Spektrumu.	44
5.3: 4 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	44
5.4: 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).	45
5.5: 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).	45
5.6: 4 Numaralı Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Kloroform).	46
5.7: 6 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	46
5.8: 6 Numaralı bileşiğe MALDI spektrumu.	47

5.9: 6 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	48
5.10: 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3)	48
5.11: 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).	49
5.12: 6 Numaralı Bileşiğin UV-vis Spektrumu (Kloroform).	49
5.13: 7 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	50
5.14: 7 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.	51
5.15: 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	51
5.16: 8 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.	52
5.17: 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	52
5.18: 9 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.	53
5.19: 10, 11, 13 ve 14 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	53
5.20: 10 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	55
5.21: 11 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	55
5.22: 13 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	56
5.23: 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	56
5.24: 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	57
5.25: 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	57
5.26: 10 Numaralı Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu.	58
5.27: 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	58
5.28: 5 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.	59
5.29: 15 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	59
5.30: 15 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.	60
5.31: 16 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	61
5.32: 16 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.	62
5.33: 16 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	62
5.34: 16 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	63
5.35: 16 Numaralı Bileşiğe ait UV-vis Spektrumu (Toluen).	63
5.36: Monoporfirin hibrit 16 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).	64
5.37: Monoporfirin hibrit 16 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, $1,2 \times 10^{-5}$ M).	64
5.38: 17 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	65
5.39: 17 numaralı bileşiğin MALDI spektrumu.	66

5.40: 18 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	67
5.41: 18 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).	69
5.42: 18 Numaralı Bileşiğe Ait UV-Vis Spektrumu (Toluen).	69
5.43: Diporfirin hibrit 18 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).	70
5.44: Di porfirin hibrit 18 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, 2×10^{-6} M).	70
5.45: 19 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	71
5.46: 19 Numaralı Bileşiğe ait MALDI Spektrumu.	72
5.47: 19 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	72
5.48: 20 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	73
5.49: 20 Nolu Bileşiğe Ait MALDI Spektrumu.	74
5.50: 20 Nolu Bileşiğe Ait IR Spektrumu.	75
5.51: 20 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).	75
5.52: 20 Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Kloroform).	76
5.53: Triporfirin hibrit 20 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).	76
5.54: Triporfirin hibrit 20 molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, 2×10^{-6} M).	77
5.55: Piridinli Fullerenin Sentezi.	77
5.56: Piridinli Fullerene Ait MALDI Spektrumu.	78

TABLÖLAR DİZİNİ

2.1: Porfirin sentez yöntemleri.	6
6.1: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapısının İncelenmesi İçin Kullanılan Cihazlar	79
6.2: Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	79

1. GİRİŞ

Enerji ve elektron transferi olaylarının birçok biyolojik olayda meydana gelmesi, son yıllarda araştırmaların bu alanda yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Süpramoleküler sistemlerde hidrojen-bağı, π - π istifleme ve elektrostatik etkileşimler yoluyla, etkili enerji ve elektron transferi için moleküller tasarlanmaktadır. Bugüne kadar kavitede içeren sınırlı sayıda süpramoleküler sistemler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar çoğunlukla azataç eterler, siklodekstrinler, siklotriveratrilinler ve kaliksarenlerin bulunduğu çalışmalardır.

Porfirinler fotokimyasal/fotofiziksel özelliklerinden dolayı elektron transfer çalışmaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. En önemli noktalardan biri de, porfirinlerin kavitelerine çoğu geçiş metallerinin bağlanabilmesi ve bu metallere birçok ligandın, porfirin halkasının düzlemine göre eksenel konumlarda bağlama yeteneğine sahip olmasıdır.

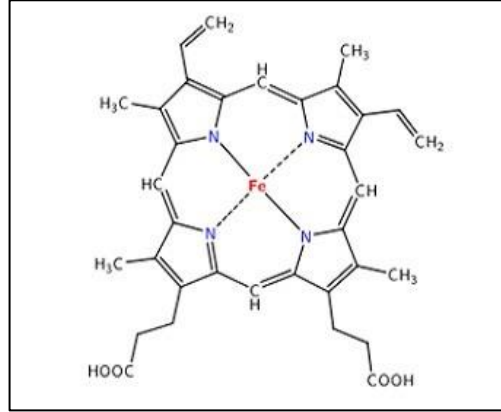
Fulleren içeren süpramoleküler kompleksleştirme, yeni nano yapıların oluşturulması ve konuk-konak kimyası alanında büyük bir ilgi oluşturmuştur. Mevcut moleküllerin sınırlı olması nedeniyle alternatif süpramoleküler sistemlerin tasarımı çok ilgi çekmektedir.

Bu tezin amacı, etkili enerji ve elektron transferinin optimizasyonu için, resorsinaren kavitede-porfirin hibritler sentezlemek ve fulleren ile etkileşimini gözlemlemektir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

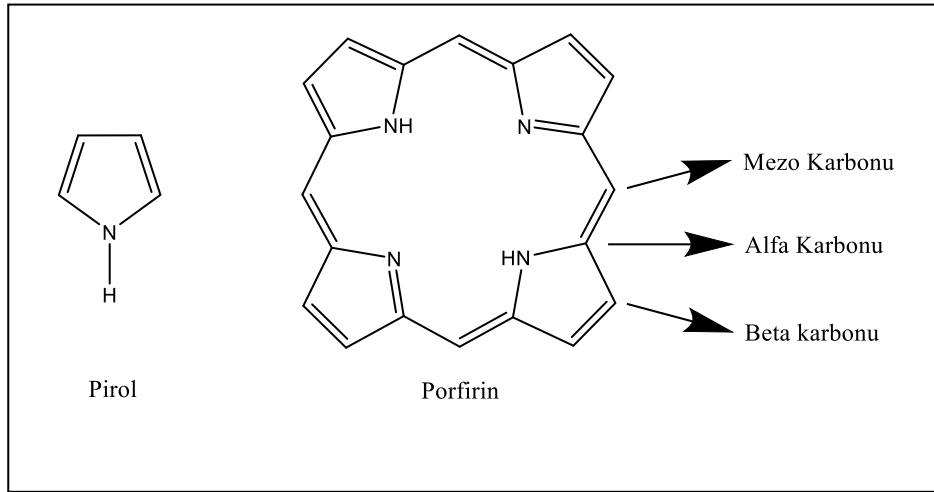
2.1. Porfirinler

Porfirinler günümüzde oksijen taşınması ve depolanması, fotosentez, elektron taşınması, solunum, ilaç kimyası gibi konuları içeren kimya, fizik, biyoloji ve tıp gibi bilim alanlarında araştırma konusu olan yoğun renkli, makro halkalı yapılardır. Porfirin ismi Yunanca mor (purple, porphua) kelimesinden türetilmiştir. Porfirinler birçok biyolojik fonksiyonların içinde yer aldığı için “hayat pigmentleri” olarak tanımlanmıştır [Milgrom, 1997]. O₂ taşıma ve depolamada hemoglobin (Şekil 2.1) ve miyoglobin, O₂ aktivasyonu ve kullanımında sitokrom P450 ve sitokrom oksidaz ve elektron taşımada sitokrom b ve c iyi bilinen doğal porfirinlere örnektir.



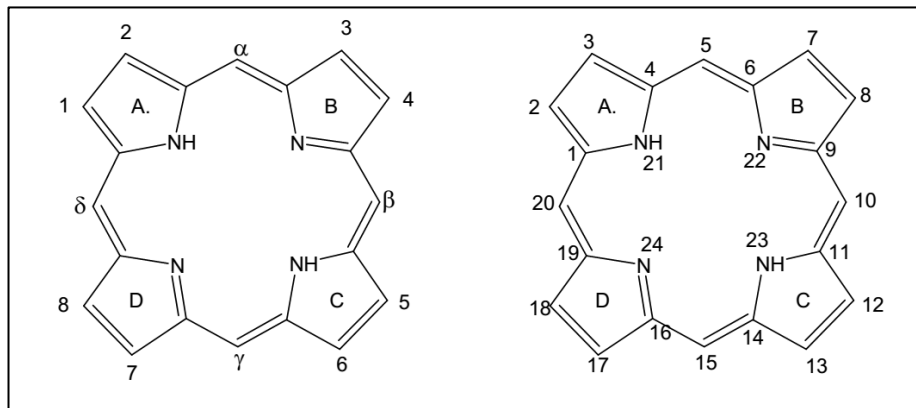
Şekil 2.1: Hemoglobinin yapısı.

Yapısal olarak porfirin, dört pirol halkasının 4 meten köprüsüyle birbirine bağlanmasıyla oluşan makrosiklik yapılardır ve konjuge 18 π elektronuna sahiptir. İçerdikleri çift bağlardan dolayı (UV ve floresans ölçümlerinde) 400 nm’de absorpsiyon oluştururlar (soret bandı). Porfirine süstitüe eklemek için α , β ve mezo karbonlara bağlı süstitüeli pirol veya aldehit kullanılmaktadır. Mezo karbonlarına bağlı olan gruplar aynı ise simetrik, farklı ise asimetrik porfirin olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.2: Piról ve porfirinin yapısı.

Porfirinlerde yapının numaralandırılmasında ve adlandırılmasında iki farklı metot bulunmaktadır. Fischer adlandırmasında porfirin, temel yapı olarak alınmıştır. Metenil köprüleri alfa (α), beta (β), gama (γ) ve delta (δ) olarak gösterilmiştir. IUPAC (IUB Joint Commision on Biochemical Nomenclature) referans alınarak yapılan numaralandırmada, temel yapı olarak yine porfirin alınmış fakat yapıdaki tüm atomlar 1' den 24' e kadar numaralandırılmıştır. Numaralandırma sola sağa doğru yapılmış ve N atomları en son numaralandırılmıştır. Piról halkaları A, B, C, D harfleri ile gösterilebilirken bazı kaynaklarda 1, 2, 3, 4 rakamları ile de ifade edilebilmektedir (Şekil 2.3).

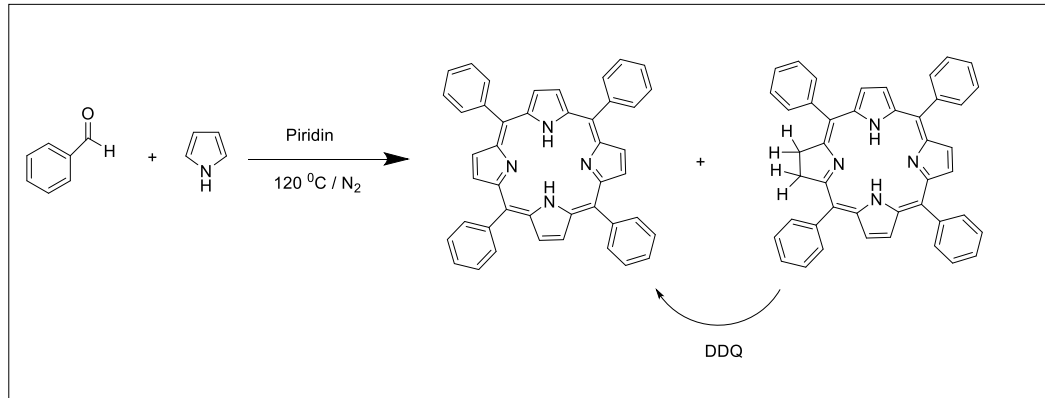


Şekil 2.3: Porfirinlerin Fischer (soldaki) ve IUPAC (sağdaki) numaralandırması.

Adlandırmada önce, numaralarına göre süstitüentlerin yerleri, cinsleri ve sayıları belirtilir ve sonuna porfirin eklenir. Metalloporfirinler de ise; süstitüentler aynı şekilde belirtildikten sonra sonuna porfinoato getirilip metalin adı ve yükü eklenir.

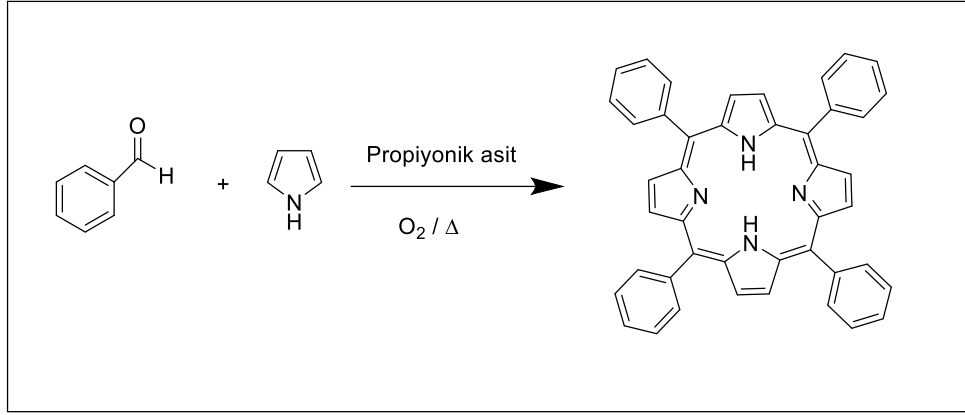
2.1.1. Porfirin Sentezi

Sentetik porfirin ise ilk kez 1935 yılında Rothemund tarafından pirol ile aldehitin, metanol- piridin çözeltileriyle azot atmosferi altında 90-95 °C’de yaklaşık 30 saat ısıtılarak reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir [Rothemund, 1936]. Reaksiyon sonucu yan ürün olarak porfirinoidler grubundan klorin elde edilmiş ve oksidasyon ile porfirine çevrilmiştir (Şekil 2.4). Bu yöntemle verim yaklaşık yüzde 0,01 olsa da uzun yıllar bu yöntem porfirin için bilinen tek sentez yöntemi olarak kalmıştır.



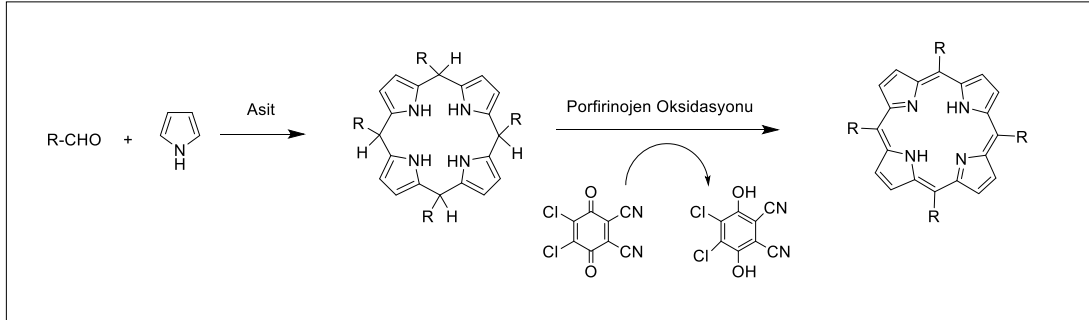
Şekil 2.4: Rothemund metoduna göre tetra-fenilporfirin sentezi.

Daha sonra Adler tarafından 1967 yılında geliştirilen sentez yöntemiyle günümüzde kullanılan porfirin sentez metodlarından biri bulunmuştur (Şekil 2.5). Adler Metodu’nda pirol ve benzaldehit, kaynama sıcaklığındaki propiyonik asitle 30 dakika reaksiyona sokulmuş ve % 20 verimle tetrafenilporfirin elde edilmiştir [Adler et al., 1964]. Adler metodunun iki önemli sorunu bulunmaktadır: Porfirin yan ürün olarak elde edildiğinden saflaştırma işlemi çok güçtür ve orto süstitüeli meso porfirin reaksiyonlarında verim çok fazla düşmektedir.



Şekil 2.5: Adler metodu.

Günümüzde kullanılan diğer sentez yöntemini ise 1987 yılında Lindsey ve arkadaşları geliştirmiştir. Lindsey Metodu'nda pirol ve aril aldehitler bortrifloroüretat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde oda sıcaklığında 30- 60 dakika karıştırılarak pofirinojen elde edilmiştir. Elde edilen porfirinojeni porfirine dönüştürmek için ise reaksiyon ortamına 2,3dikloro-5,6-disiyanobenzokinon veya 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon oksidant olarak eklenmiştir (Şekil 2.6). Verimin % 40'a kadar çıktığı ve reaksiyon şartlarının Adler Metodu'na göre daha yumuşak olduğu gözlemlenmiştir [Lindsey et al.,1986].

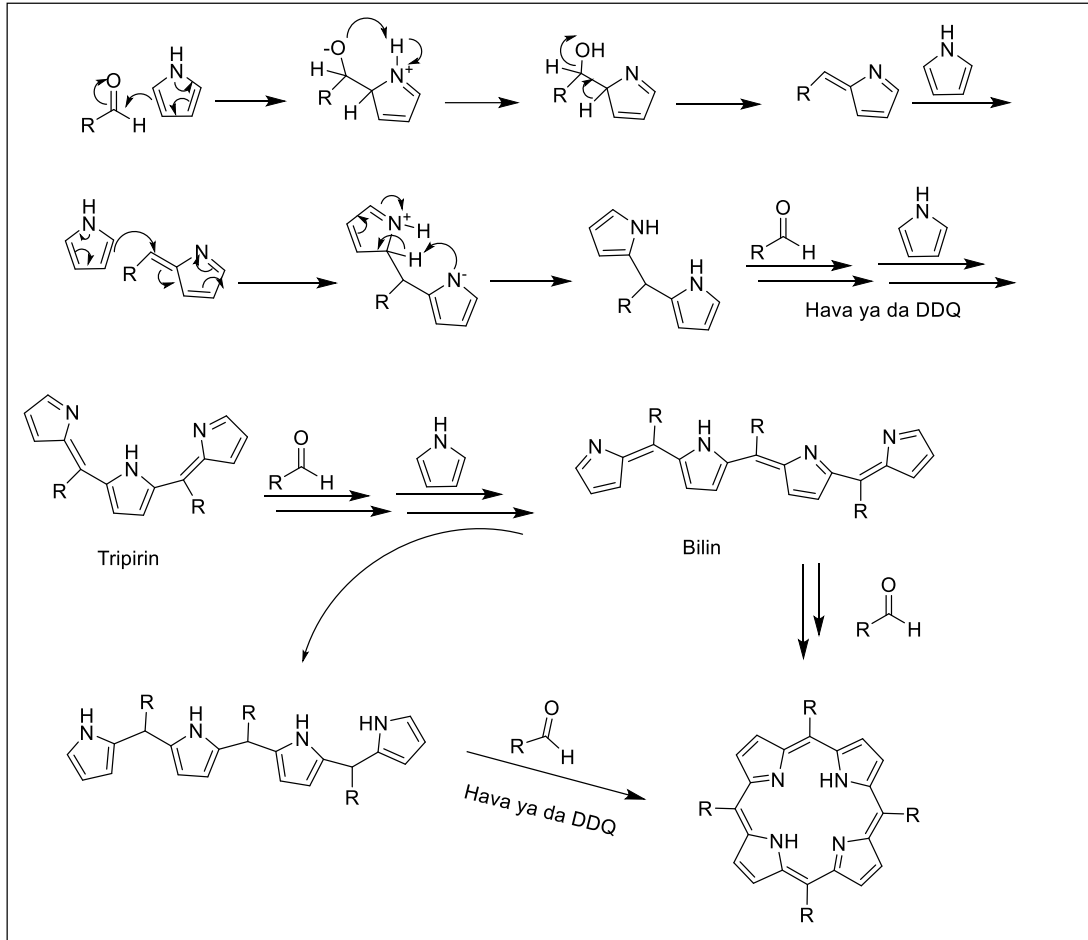


Şekil 2.6: Lindsey Metodu.

Bilinen bu üç önemli metodun karşılaştırması tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1: Porfirin sentez yöntemleri.

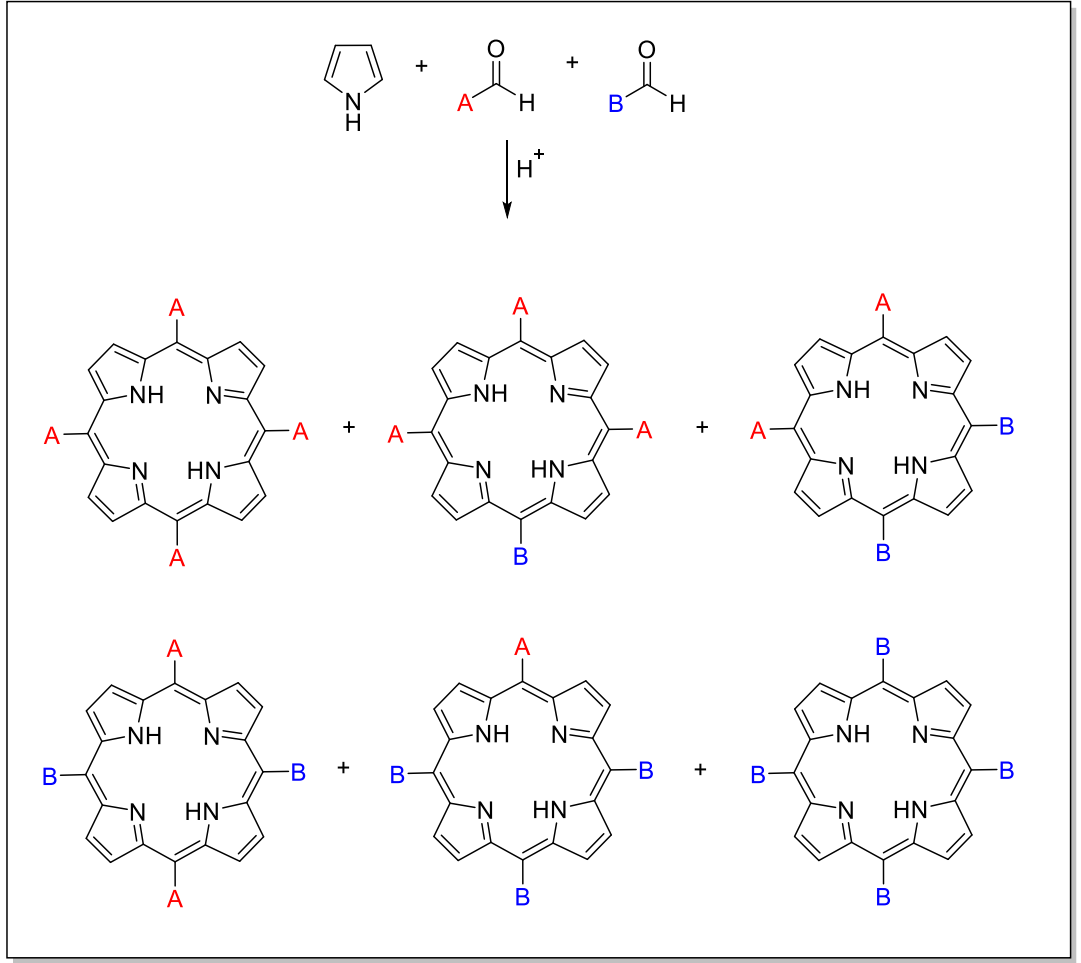
	Rothemund	Adler	Lindsey
Çözücü	Piridin	(I) Propiyonik asit (II) Asetik asit	Diklorometan Kloroform
Sıcaklık	220°C	(I) 141°C (II) 120°C	25°C
Katalizör	-	Çözücü ile aynı	TFA BF ₃ eterat BF ₃ eterat/etanol
Oksidan	-	O ₂	DDQ ya da p-kloranil
Reaktant Konsantrasyonu	3.6 mol.dm ⁻³	0.3-1.0 mol.dm ⁻³	0.001-0.1 mol.dm ⁻³
Reaksiyon Süresi	48 s	0.5-1.0 s	1 s
	Tek		
Basamak Miktarı	Basamaklı	Tek basamaklı	Çift Basamaklı
Saflaştırma Metodu	Kristalleşme	Filtrasyon	Kromatografi
Verim	<%10	~%20	%40'a kadar
Yöntem Aralığı	Kısıtlı	Orta	Geniş



Şekil 2.7: Porfirin reaksiyon mekanizması.

2.1.2. Mezo Süstitüeli Asimetrik Porfirin Sentezi

Simetrik olmayan porfirin sentezleyebilmek için Little tarafından yapılan çalışmalarda iki farklı aldehit ve pirol reaksiyona sokulmuştur [Little et.al., 1975]. Bu yöntemle altı farklı porfirin (A₄, AB₃, ABAB, A₂B₂, A₃B ve B₄ tipi) elde edilebilir (Şekil 2.8) fakat tek porfirin elde etmek mümkün değildir. İstenen porfirin tipini elde edebilmek için aldehit oranları değiştirilir. Oluşan ürünler kolon kromatografisi ile birbirinden ayrılır.



Şekil 2.8: Little yöntemi ile porfirin sentezi.

2.1.3. Porfirin Uygulamaları

Porfirinlerin belirli dalga boylarında radyasyon enerjisini absorplama özellikleri vardır. Bu da porfirinlere geniş ve önemli kullanım alanı sağlamaktadır. Bilindiği gibi doğal porfirinler (hemoglobin, sitokromlar vb.) O_2 taşınması ve depolanmasında, elektron tranferinde kullanılmaktadır [Milgrom, 1997].

Sentetik porfirinler ise floresans indikatör olarak tümörlü dokuları iyileştirmek için kemoterapik maddelerde [Badger et al., 1964], sudan hidrojen üretilmesinde ve ışığa duyarlı güneş pilleri olarak güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesinde [Wamser et al., 2002] yaygın olarak kullanılırlar. En yaygın kullanım alanlarında biri de enerji ve elektron transferidir.

- Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (PDT) sitotoksik aktivite yoluyla tümör hücrelerine ulaşmayı hedeflediğinden ışık, moleküler oksijen ve fotosensitör içerir [Lee DK. et al., 2011]. Fotosensitörler ışığa maruz kaldıklarında aktive edilir ve oksijen ile tepkimeye girerek reaktif oksijen türleri oluşturur. PDT, fotosensitizerlerin hastaya damar yoluyla verilmesi (veya topikal olarak uygulanmasını) sonrasında ilacın tümörlü dokuda birikmesi, uygun dalgaboyundaki ışık ile uyarılması ve singlet oksijen oluşumu ile tümörü yok etmesi prensibine dayanır [Dougherty, 1998], [Bonnett, 2000]. PDT'nin erken klinik denemelerinde ilk nesil fotosensitörler olan hematoporfirin türevi (HpD) ve fotofrin II kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda fotofrinin düşük absorpsiyon gösterdiğini ve cilt yüzeyine ışık miktarı gönderilirken büyük kısmının yüzeyde tıkanıp görülmüştür [Gomer, 1991]. Modifiye edilmiş porfirinler, klorinler, bakterioklorinler ve ftalosiyeninler gibi ikinci nesil fotosensitizerler hedeflenen dokuya (tümör dokusu v.b.) karşı seçici olma, yüksek dalga boyunda absorpsiyona sahip olma gibi özelliklere sahiptir. Yeni fotosensitizerler daha önceki dezavantajları ortadan kaldırmak için yapılmakta ve bu yönde çalışmalar devam etmektedir.

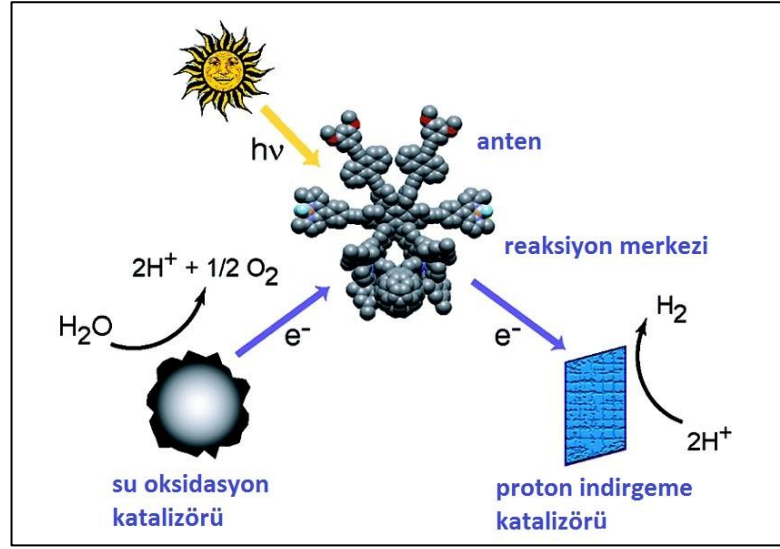
- Güneş pilleri

Yenilenebilir enerji, özellikle güneş enerjisi için uygulanabilir bir alternatiftir. Şu anda kullanılan silikon tabanlı güneş panelleri verimli fakat hem maliyeti çok yüksek hem de arındırması çok güç olmaktadır [Braga et al., 2008]. Güneş ışığını absorblama kapasiteleri nedeniyle, porfirinler; boya duyarlılaştırılmış güneş pillerinde boyalar olarak verimli bir şekilde kullanılabilir [Walter et al., 2010]. Ayrıca elektrokimyasal özellikleri sayesinde porfirinler, ışık absorblama işleminden sonra kinon, fulleren gibi organik olarak kullanılabilen elektron alıcıları ile birlikte şarj oluşturmak için de fotovoltaiik cihazlar veya OPV (Organik Güneş Hücreleri)'ler olarak kullanılırlar [Lin et al., 2011].

- Yapay fotosentez

Yapay fotosentezin, doğal fotosentez (güneşten enerji yakalamak ve elektrokimyasal enerjiye dönüştürmek) sürecinin taklit edilmesiyle, gelecek için sürdürülebilir bir enerji sisteminin oluşturulmasında önemli bir etken olması beklenmektedir. Yapay fotosentez, yenilenebilir ve küresel iklim değişikliğini

etkilemeden kullanılabilir sıvı yakıtların üretilmesine olanak sağlamaktadır (Şekil 2.9: “Acc. Chem. Res. 2009, 42 (12), 1890–1898” kaynağından izin ile alınmıştır.).



Şekil 2.9: Yapay fotosentez.

Küçük moleküller genelde organik yarı iletkenlerin yapımında kullanılır, bunlar yalıtkanlar ve metaller arasındaki elektriksel iletkenlik derecesini gösterir. Polimerler ise güneş pillerinde veya transistörlerde kullanılırlar. Porfirinler ve ftalosiyaninler fulleren etkileşimleriyle bu alanda incelenmektedir [Meville et al., 2015].

2.1.4. Porfirin – Fulleren Etkileşimleri

19. yüzyıldaki endüstriyel devrimden bu yana enerji tüketimimiz ve dolayısıyla enerji talebimiz hızla artmaktadır. Doğal kaynakların kısıtlılığı, küresel ısınma ve kirlilik gibi olumsuzlukların varlığı bilim insanlarını temiz, verimli alternatif enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Güneş enerjisi tükenmez, temiz ve yenilenebilir olması sebebiyle son zamanların araştırma odağı haline gelmiştir.

Enerji ve elektron transferi çalışmalarında porfirinlerin tercih edilme sebeplerinden en önemlileri absorpsiyon, simetri ve elektron verici özelliklerinin çok yüksek olmasıdır. En önemli noktalardan biri de, porfirin makrosikliklerin kavitelerine birçok geçiş metallerinin bağlanabilmesi ve bu metallere birçok ligandın, porfirin halkasının düzlemine göre eksenel konumlarda bağlama yeteneğine sahip olmasıdır [Smith, 1972], [Dolphin, 1978].

Fullerenler karbon atomlarından oluşan, kapalı, üç boyutlu kafes yapılardır. Çok reaktif yapılardır, ısı dirençleri yüksektir ve süperiletkenlik özelliğine sahiptir. Bu

özelliklerinden dolayı farklı 3D yapıların geliştirilmesi için önemli bir yapıtaşı olmuştur [Kratschmer vd. 1990; Kroto, 1990]. Elektron verici-alıcı kovalent sistemlerde, fotovoltaiik cihazlarda potansiyel uygulamalarda, yapay fotosentetik komplekslerde, güneş enerjisi dönüşümlerinde, fotodinamik terapi gibi biyolojik uygulamalarda araştırma konusu olmaktadır.

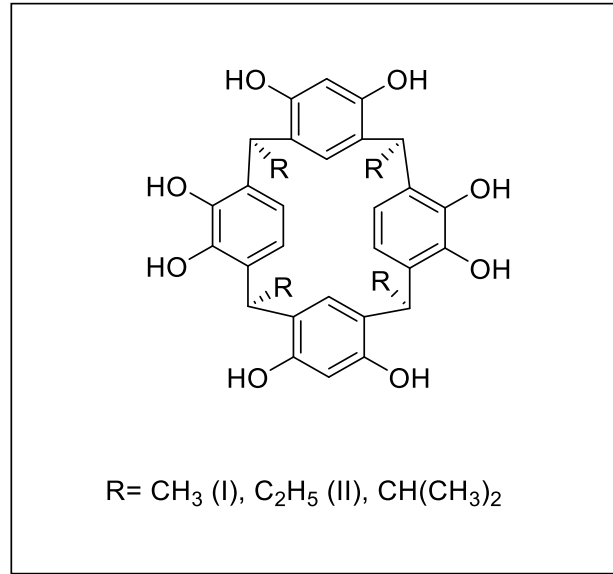
Porfirin ve fulleren arasındaki etkileşim, daha karmaşık porfirin-fulleren sistemlerinin tasarımının yolunu açtı [Balch ve Olmstead, 1999; Boyd ve Reed, 2005]. Tashiro ve arkadaşları π - π etkileşimleri ile bir arada duran, porfirin ve fulleren içeren oldukça kararlı, konuk-konak (host-guest) kompleksi elde ettiler [Tashiro ve Aida, 2007; Tashiro vd. 1999]. Bu yüz-yüze (face-to-face) sıklık dimer yapı, benzen çözeltisi içinde, elektron verici - elektron alıcı etkileşimler ile 1:1 oranda C60 içeren kararlı bir komplekstir.

2.2. Resorsinarenler

Resorsinol ve aldehitin asidik ortamda reaksiyona girmesiyle elde edilen resorsinarenler, basit organik bileşikleri veya iyonları içinde barındırabilecek kaviteye sahiptir. Rijit yapısı sayesinde sensörler, katalitik odalar, reseptörler, moleküler reaksiyon kapları ve metal kompleks ajanları gibi bir çok uygulama alanında kullanılmaktadır [Cram et al., 1994], [Timmerman et al., 1996], [Asfari et al., 2001]. Ayrıca son zamanlarda nükleer atık arıtma ve fotoaktif bileşiklerin kapsül konuk-konak etkileşimi gibi alanlarda da kullanılmaya başlanmıştır.

Resorsinaren bilim dünyasına ilk kez 1870'te Adolf Von Baeyer'in fenol bazlı boyalar üzerinde çalışırken resorsinol ve benzaldehiti konsantre sülfirik asitle reaksiyona soktuğunda kırmızı renkli bir madde gözlemlemesiyle katıldı [Baeyer, 1872]. Zamanla bu kırmızı ürünün kristalleştiği gözlemlenmiştir. 1883'te Michael bu kristal maddenin 1:1 oranında benzaldehit ve resorsinolün bir araya gelmesiyle ve aynı oranda su çıkmasıyla elde edildiğini ileri sürmüştür [Michael, 1883]. Michael maddenin elemental formülünün $(C_{13}H_{10}O_2)_n$ olduğunu ve maddenin yüksek erime noktasına sahip olduğunu ileri sürmüştür. İlerleyen yıllarda Niederl ve Vogel alifatik aldehit ve resorsinolü kullanarak çeşitli kondenzasyon tepkimeleri yapmışlardır ve sonunda maddenin oluşabilmesi için aldehit ve resorsinol oranının 4:4 olması

gerektiğini tespit etmişlerdir [Niederl and Vogel, 1940]. Bu çalışmada aynı zamanda halkalı tetramer yapıda olan maddenin porfirin yapısına benzediği de belirtilmiştir.



Şekil 2.10: Resorsinaren kavitant yapısı.

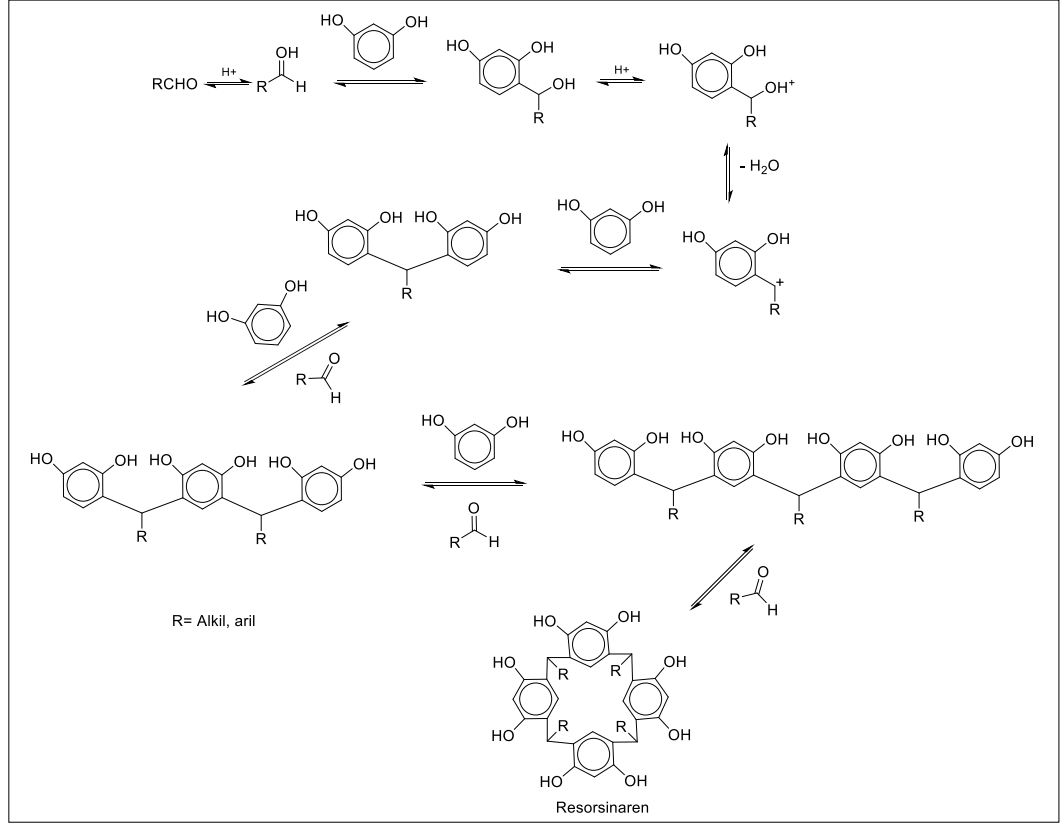
1968’de Erdtman tarafından yapılan X-ışını kırınım analizleri sonucunda resorsinarenin moleküler yapısı saptanmıştır [Erdtman et al., 1679-1682]. Literatüre yeni katılan IUPAC ismi (R1=alifatik, R2=H) 2,8,14,20-tetraalkylpentacyclo[19.3.1.13,7.19,13.115A9]octacosa-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-4,6,10,12,16,18,22,24-octol olan bu bileşiklerin isimlendirmesini Gutsche ve Böhmer calix[4]resorsinarene veya resorsinol türevli kaliks[4]arenler şeklinde yaparken [Gutsche and Stoddart, 1989], [Vicens et al., 1991], resorsinaren ismi 1994’te Scheneider tarafından önerilmiştir.

2.2.1. Resorsinaren Sentez ve Yapısı

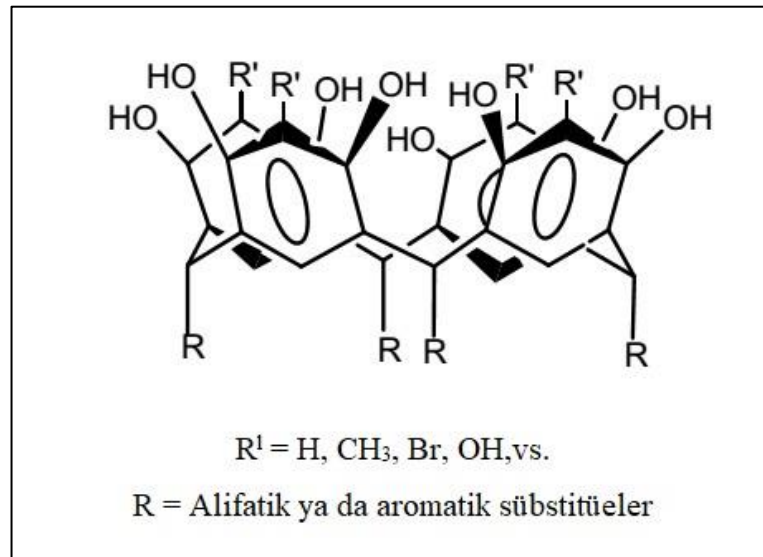
Dört eşmolar aldehit ve resorsinolün tepkimeye girerek dört molar H₂O ve bir molar resorsinaren elde edilmesiyle reaksiyon sonlanır. İlk basamakta aldehit protonlanır ve resorsinole bir elektrofilik katılmış olur. Aldehitin bağlanmasıyla oluşan –OH grubu pozitif yüklü olduğundan asidik ortamda su olarak kaybolur ve ikinci resorsinolün bağlanmasına sebep olarak dimer oluşur. Reaksiyon bu şekilde devam ederek son ürün olarak resorsinareni oluşturur [Weinelt and Schneider, 1991].

–OH grupları daha kuvvetli hidrojen bağları yapmak için büküldüğünden oluşan konformasyon halkalı yapı şeklindedir.

Yapısal olarak üst bölgede hidrofilik, alt bölgede hidrofobik ve orta bölgede kavite olarak adlandırılan merkezi bir boşluğa sahiptir [Timmerman et al., 1996].



Şekil 2.11: Resorsinaren oluşum mekanizması.



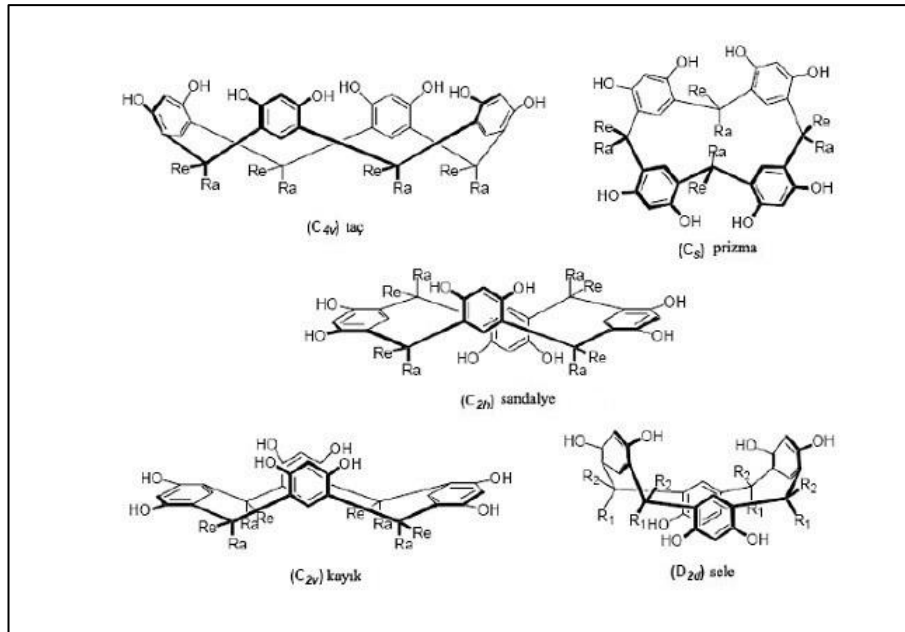
Şekil 2.12: Resorsinarenin yapısı.

2.2.2. Stereokimya

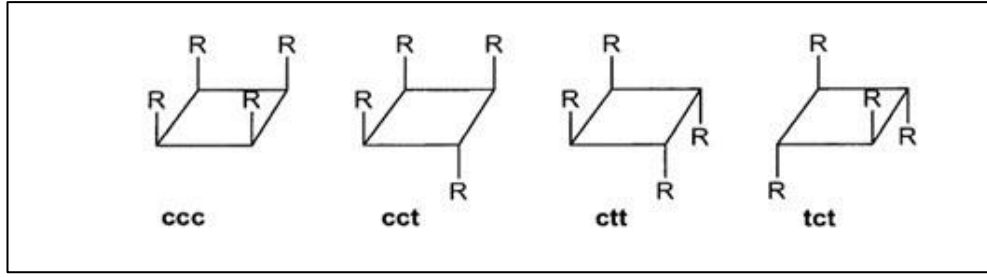
Teorik olarak resorsinaren makrosiklik yapısının hangi izomer yapıda olduğunu belirleyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. İlk olarak konformasyon beş farklı simetrik yapıda olabilir : (crown) taç (C_{4v}), (boat) kayık (C_{2v}), (chair) sandalye (C_{2h}), (diamond) prizma (C_s) ve (saddle) sele (D_{2d}). Bunlardan en yaygını kayık ve sandalye yapılarındakilerdir. Tepkime şartlarına bağlı olarak hangi izomerin daha fazla oluşacağı değişiklik gösterir.

Metilen köprüsü üzerindeki sübstitüentlerin bağlanma şekline göre gerçek konfigürasyon hepsi cis- formunda ise (ccc), cis-cis-trans formunda (cct), cis-transtrans ise (ctt), ve trans-cis-trans formunda ise (ctt) olarak adlandırılır.

Üçüncü faktör, sübstitüentlerin aksiyel ya da ekvatoryel yönlenmeleri gibi bireysel konformasyonlarıdır [Timmerman et al., 1996].



Şekil 2.13: Makrosiklik halkanın stereoizomerleri.



Şekil 2.14: Rezorsinarenlerin konfigrasyonu- metilen köprülerindeki substitüentlere göre bağlı konformasyonlar.

Resorsinarenler kapatıldıktan sonra hepsi ccc tipi konfigürasyona sahip olmaktadır.

2.2.3. Resorsinaren – Fulleren Etkileşimleri

Fullerenler 1985'te keşfedilmesinin hemen ardından bilim dünyasının yeni araştırma konusu haline geldi [Kroto, 1985]. Yapılarındaki π - π ve Van der Waals etkileşimleri sayesinde konak olabilmek için uygun yapıya sahiptir.

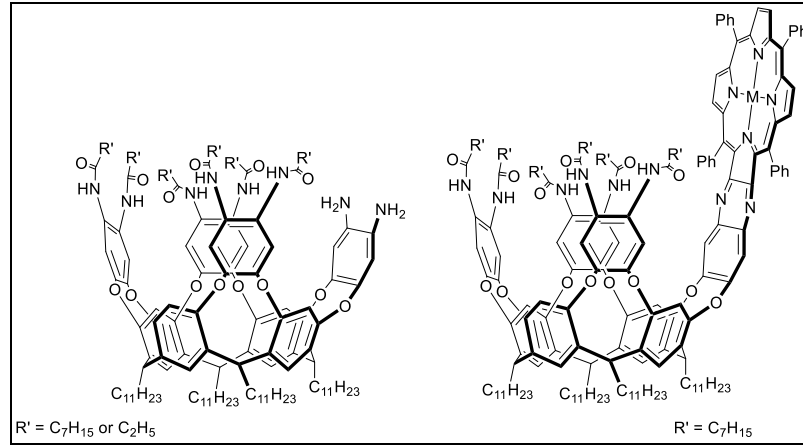
Kaliksaren, kron eter, siklodekstrin ve resorsinaren gibi supramoleküller fullereni konuk olarak kullanabilmek için uygun kavite boyutlarına sahiptir [Martinez, 2000].

Literatürde fullerenler için ilk defa konuk olarak tasarlanan madde azataç eterlerdir. Daha sonra yapılan çalışmada ise suda çözünürlüğünü incelemek için γ -siklodekstrinlerle etkileşimi tasarlanmıştır [Anderson, 1992]. Kaliksarenler, bis-porfirin türevlerinin kolay bir şekilde sentezlenmesi için, uygun bir şekilde modifiye edilebilen yapıya sahiptir. Boyd ve arkadaşları, bis-porfirin içeren, çözünür, kaliksaren-porfirin konjugatları dizayn etmişlerdir [Sun vd., 2002]. Daha da önemli olan, bu çalışma, fullerene ile kaliksaren-porfirin arasında oluşan kompleksin yük transferini içeren elektronik etkiler, yapısal kısıtlamalar ve çözülme enerjisinin anlaşılmasına yol açmıştır.

2.3. Porfirin Resorsinaren-Kavitand Hibritler

Porfironoid kavitand hibritlerle alakalı günümüze kadar yapılan önemli literatür çalışmalarına Ahsen ve grubunun çıkardığı el kitabından ulaşabilmek mümkündür [Isci et al., 2016]. Porfirin resorsinaren-kavitand hibritler konusu üzerindeki ilk

literatür çalışmasını Julius Rebek yapmıştır (Şekil 2.15) [Starnes et al., 2000]. Rebek kinetik ve termodinamik stabilite özelliklerini gözlemlemek amacıyla porfirin diketon ile resorsinareni birleştirmiş ve Zn ile porifini metallemiştir. Konuk-konak etkileşimlerini incelemek için adamantan ve piridin içeren çeşitli konuk moleküller kullanılmış ve adamantan ile piridin gruplarının ikisini de içeren konunun porfirin resorsinaren kavitaında hibrit için daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada piridindeki azot atomunun porfirindeki Zn metali ile etkileştiği, adamantan kısmının ise resorsinaren kavitesi içine girdiği düşünülmektedir.

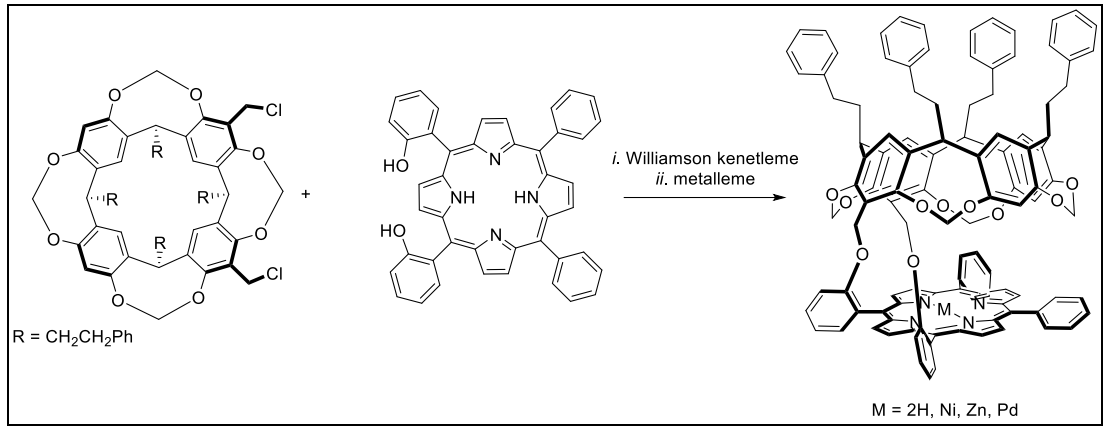


Şekil 2.15: Rebek tarafından sentezlenen kavitaında hibrit.

Rebek diğer bir çalışmasında ise porifini iki resorsinaren kavitaında bağlayarak konuk- konak etkileşimlerini incelemiştir [Starnes et al., 2001]. Kapsül şekilli hibritte de yine aynı konuk grubunun daha iyi etkileşimde olduğu görülmüştür.

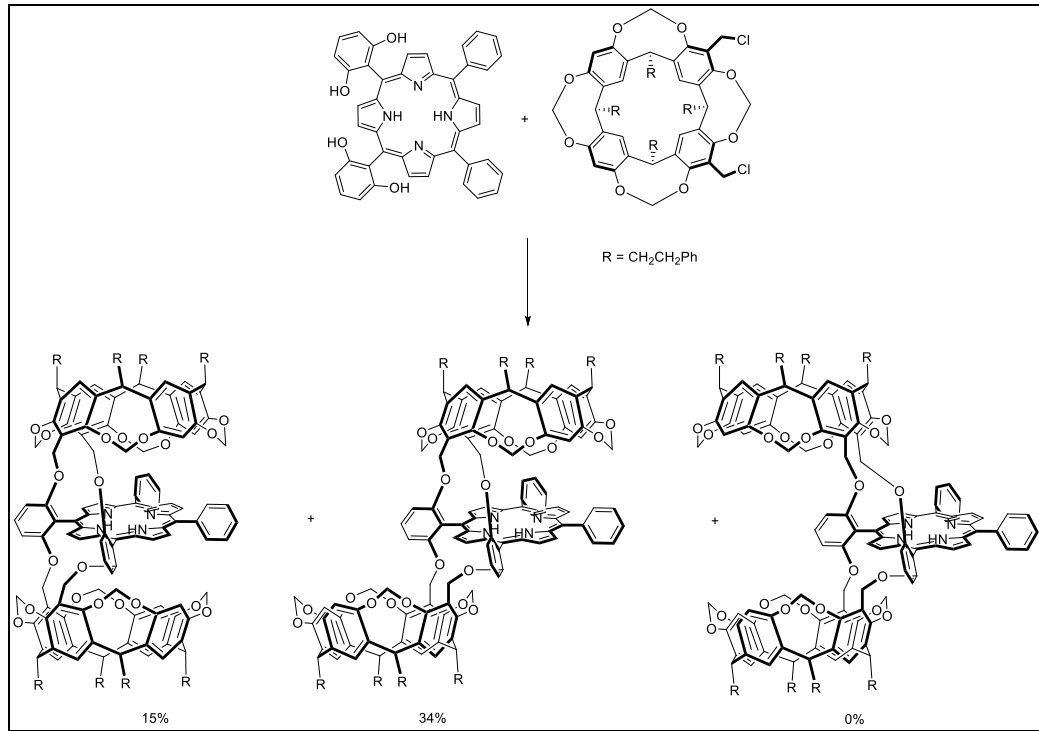
Naruta ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise metan, etan gibi küçük hidrokarbonlu konuklar için yeni bir kovalent porfirin resorsinaren hibrit sentezlenmiştir [Nakazawa et al., 2005]. Kavitaında ve porfirin iki eter bağı ile birbirine bağlanmıştır (Şekil 2.16). Kapsüllenme seçiciliği olarak konukların hacminin ve şeklinin önemli olduğu yorumlanmış ve ¹H NMR verilerinden yola çıkarak en iyi bağlanma yeteneğini içerdiği π bağlarından dolayı asetilen göstermiştir. Bağlanma yetenekleri sırasıyla asetilen>> metan> etilen>> siklopropan $\approx$ etan olmuştur.

Boyut uygunluğuna ek olarak küçük moleküllerin elektron çifti ile kapsüllenmesi Zn metaline aksiyal koordinasyonuyla gerçekleşmiştir fakat Ni ve Pd ile gerçekleşmemiştir.



Şekil 2.16: Naruta tarafından sentezlenen kavitant hibrit.

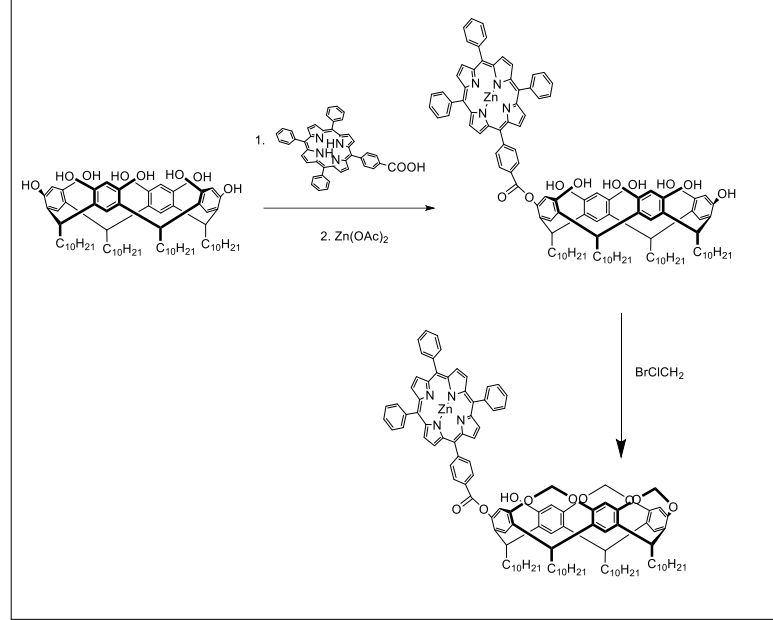
Aynı strateji ile P1:R2 hibritleri hazırlanmıştır [Nakazawa el al., 2012]. Muhtemel üç izomerden sadece ilk iki bileşik ürün olarak elde edilmiş ve siterik olarak ikinci hibrit ana ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Nakawaza grubu tarafından sentezlenen kavitant hibritler.

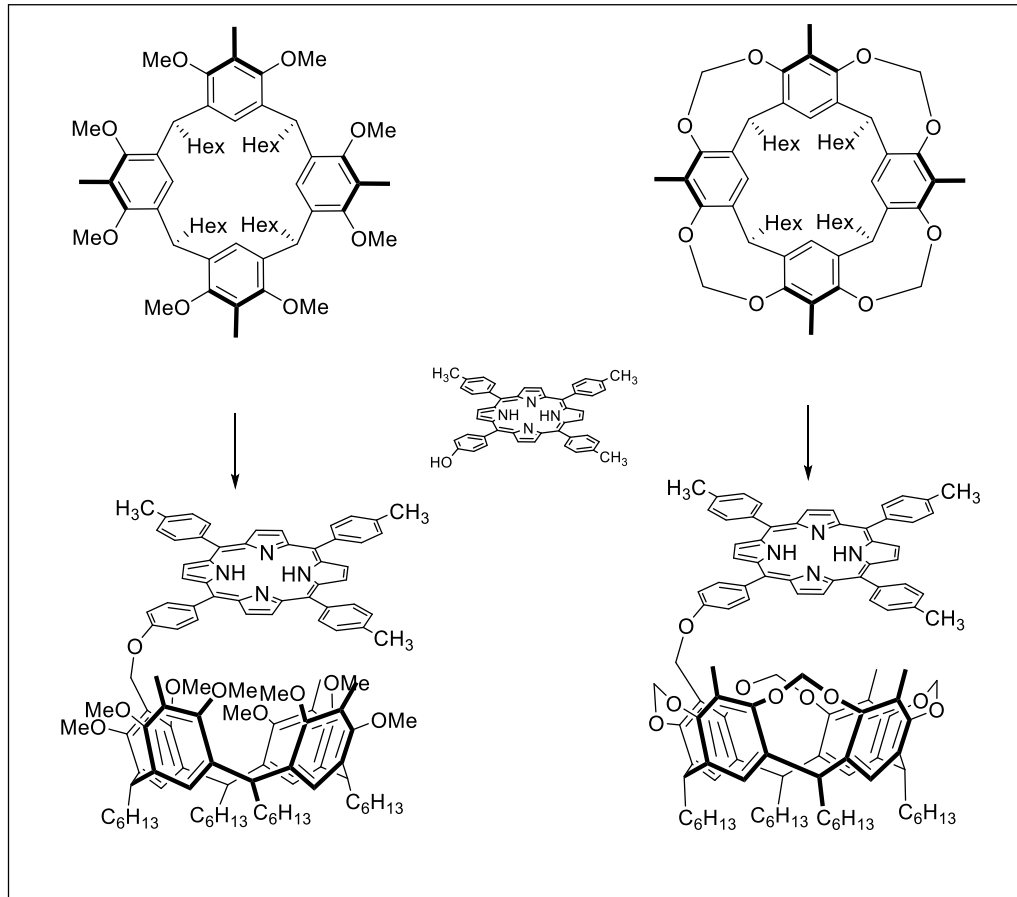
Bu alandaki çalışmalardan biri de Paolesse ve Monti tarafından oktol formdaki resorsinarenin karboksile porfirin ile monoesterleme reaksiyonuyla yapılmıştır. Porfirinin Zn ile metallenmesinden sonra bromoklorometan ile resorsinaren kapatılarak daha rijid hale getirilmiştir (Şekil: 2.18). Piridin ve kinolin türevleri

kullanılarak konuk-konak etkileşimleri incelenmiştir [Stefanellia et al., 2008]. Çinko porfirin ve resorsinaren kavitesinin bir araya getirilmesiyle ligand-metal korrdinasyonu ve kafes etkisi oluşturması beklenmiştir.



Şekil 2.18: Paolesse grubunun hibrit reaksiyonu.

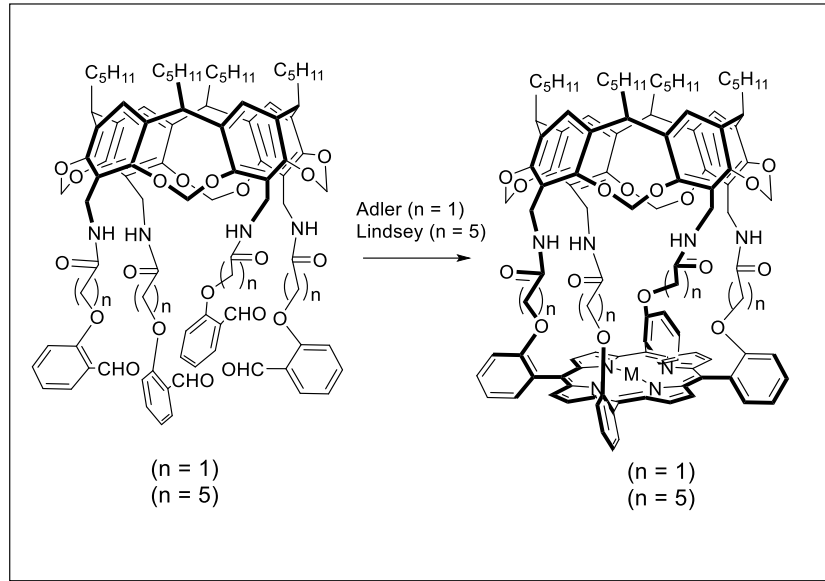
Bu çalışmayla ilgili olarak, monohidroksile porfirin, kapalı formdaki monobromo kavitan ve oktol formdaki bileşiğin üzerine aşılanmıştır. Farklı benzokinonlar kullanılarak porfirin floresanına karşı söndürme kabiliyeti araştırılmıştır. Kavitenin söndürme kabiliyetini (quenching ability) artırdığı görülmüştür [Al-Azemi et al., 2011].



Şekil 2.19: Azemi grubunun çalışmaları.

Adler yöntemi ile monohidroksile porfirinler sentezlenmiş, porfirinlerin birine elektron verici grup olarak metoksi grupları, diğerine elektron çekici grup olarak nitro grupları takılmıştır. Bu porfirinler monobromo resorsinaren ile birleştirilerek hibrit oluşturulmuş, konuk-konak etkileşimleri incelenmiştir.

2001'de Reinoudt ve Verboom tarafından yapılan bir çalışmada ise, resorsinarene dört kenarından da bağlı porfirin sentezlenerek kafes tipi hibrit elde edilmiştir [Middel et al., 2001]. Sentez için farklı zincir uzunluklarında aldehytler kullanılmıştır. Bir karbon zincirli aldehyitten porfirin elde etme reaksiyonunda Adler yöntemi kullanılırken, beş karbon zincirli porifini Lindsey metoduyla elde edebilmişlerdir.



Şekil 2.20: Verboom tarafından sentezlenen hibrit.

Bu çalışmaların devamında resorsinarene iki kenarından bağlı porfirinler de sentezlenmiştir.

3. TEZ AMACI VE TASARIM

Son yıllarda süpramoleküler sistemlerde hidrojen-bağı, π - π istifleme ve elektrostatik etkileşimler yoluyla, etkili enerji ve elektron transferi için moleküller tasarlanmaktadır. Bugüne kadar kavitede içeren sınırlı sayıda süpramoleküler sistemler üzerine çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar çoğunlukla azataç eterler, siklodekstrinler, siklotriveratrilene ve kaliksarenlerin dâhil olduğu çalışmalardır.

Mevcut moleküllerin sınırlı olması nedeniyle alternatif süpramoleküler sistemlerin dizaynı çok ilgi çekmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında; en önemli amacımız fulleren- porfirin arasındaki **enerji veya elektron transferini optimize etmektir**. Ayrıca fullerenin hem porfirinlerle hem resorsinaren kavitede olan önemli etkileşiminden dolayı, sentezlenen hibritlerin fullerenle etkileşimini incelemektir.

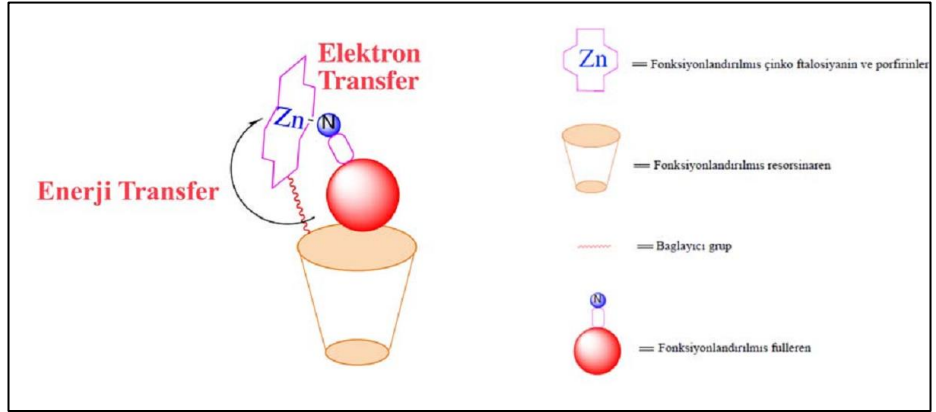
İki farklı etkileşimi inceleyebilmek amacıyla;

- Piridinli fulleren,
- Çinko metali kullanılacaktır.

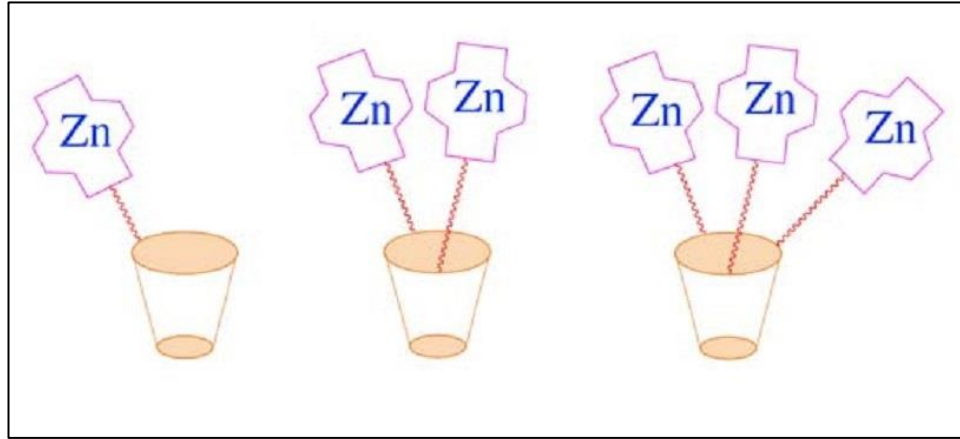
Hibrit içerisindeki **porfirin miktarının** enerji-elektron transferine etkisini gözlemlemek için **etilen glikol** ara bağlayıcısı ve **elektron verici** metoksi grupları içeren,

- Monoporfirin
- diporfirin
- triporfirin

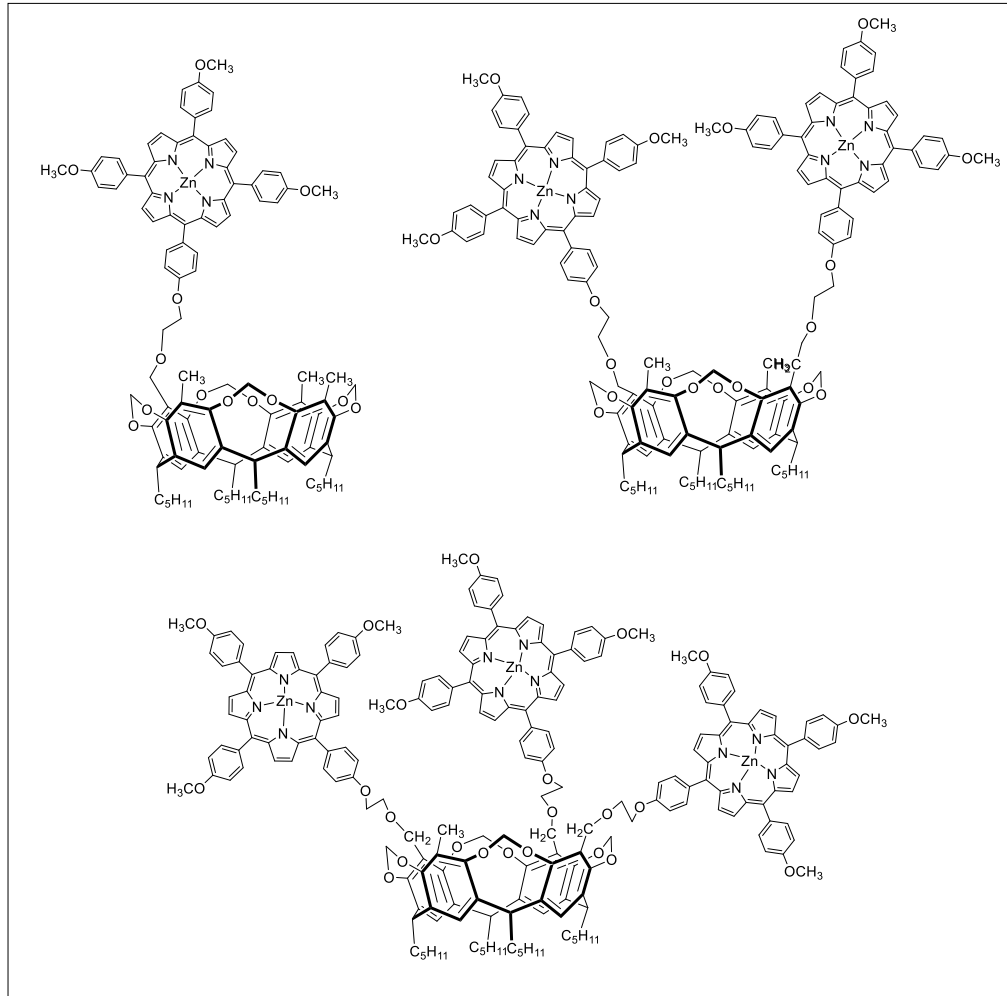
resorsinaren kavitede-porfirin hibritler tasarlanmıştır.



Şekil 3.1: Tez kapsamında tasarlanan moleküllerin şematik gösterimi.

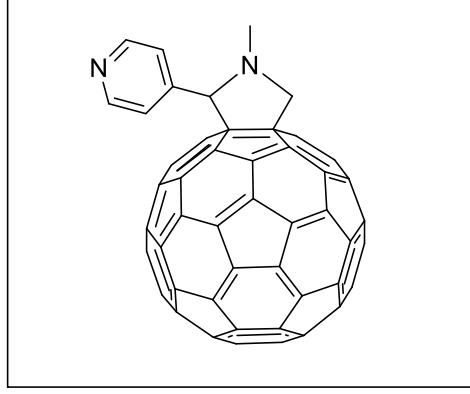


Şekil 3.1: Tez kapsamında tasarlanan moleküllerin şematik gösterimi.



Şekil 3.2: Hedeflenen moleküllerden mono, di ve tri fonksiyonlandırılmış porfirin resorsinaren kavittand hibritler.

Fullerene piridin grubu bağlanarak bir yandan fullerenin resorsinaren için konuk olması diğer yandan ise porfirin halkasındaki çinko ile piridin koordineli olması hedeflendi.



Şekil 3.3: UV-vis ve Floresans Çalışmalarında Kullanılan Piridinli Fulleren

3.1. Optimize Edilen Sentez Stratejisi

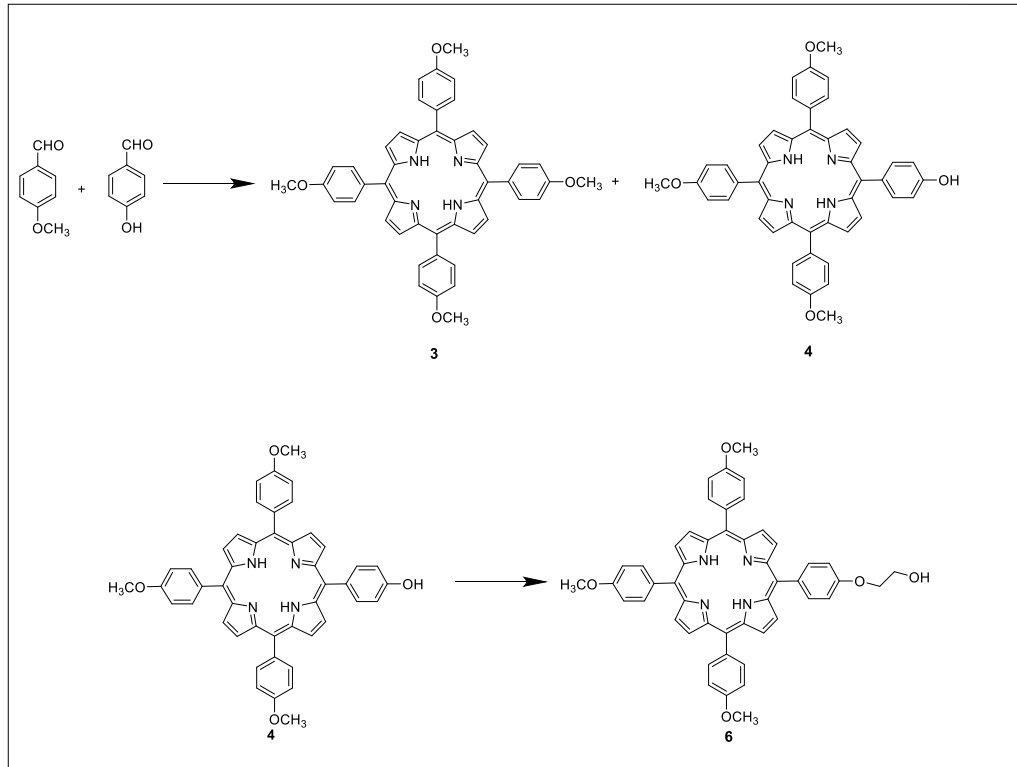
Porfirinlerin metalleme reaksiyonları genellikle yüksek verim ile gerçekleşmektedir. Ancak proje kapsamında hazırlanan asimetric porfirinin $Zn(OAc)_2$ ile metallenmesi sonucunda asimerik Zn-porfirin oldukça düşük verim ile (30 %) elde edilmiştir. Dolayısıyla biz porfirin-resorsinaren kavited hibritlerin sentezlenmesinde aşağıdaki stratejiyi uyguladık:

- A₃B tipi porfirin sentezi
- Etilen glikol ara bağlayıcısı eklenmesi
- Resorsinaren sentezi ve fonksiyonlandırılması
- Resorsinaren sentezi ve fonksiyonlandırılması
- Metalleme

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Porfirin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında gerekli olan AB₃ tipi porfirin her seferinde aynı yöntemle sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak 4-hidroksi benzaldehit ve 4-metoksi benzaldehit kullanılmış ve porfirin tek basamakta elde edilmiştir. İki farklı aldehit kullanıldığı için ana ürün olarak AB₃ tipi porfirini elde edebilmek için metoksi benzaldehit ve hidroksi benzaldehit oranı 9:1 olarak kullanılmıştır. Ürün olarak AB₃ ve B₄ tipi porfirinler elde edilmiş ve ince tabaka kromatografisinde görülen yürüme farklılıklarında dolayı kolon kromatografisi ile kolaylıkla ayrılmıştır.



Şekil 4.1: Porphirin sentezinin genel şeması.

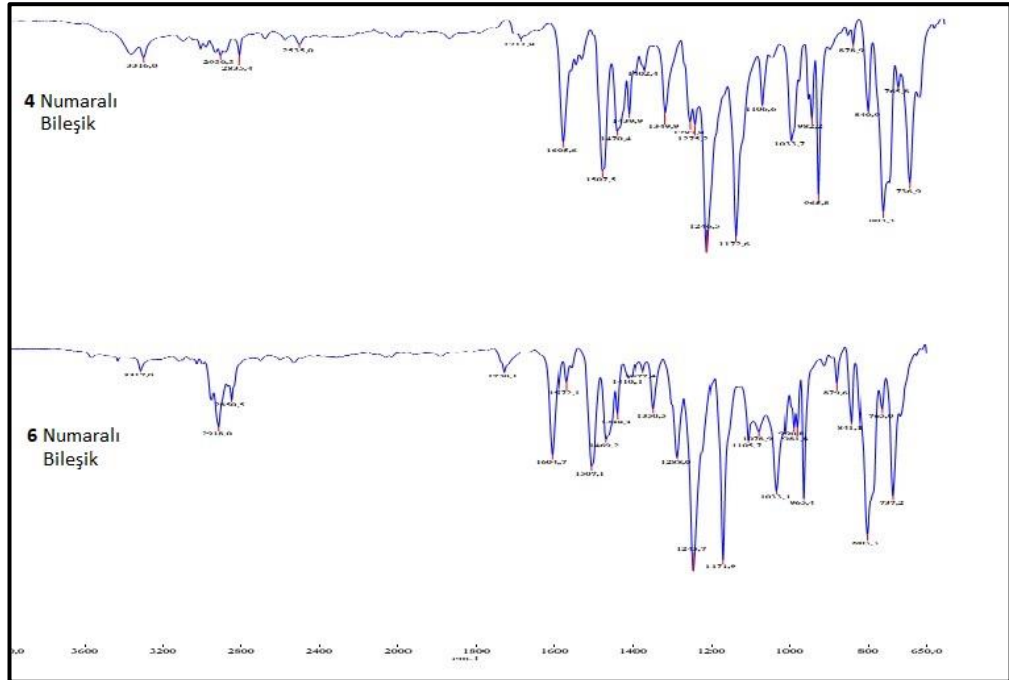
Adler Yöntemi ile gerçekleştirilen reaksiyonda solvent olarak propiyonik asit kullanılmıştır. Yaklaşık % 25 verimle elde edilmiştir ve bu verim porfirin sentezi için memnun edicidir.

İlk porfirini sentezleyip saflaştırdıktan sonra ara bağlayıcıyı hidroksi fenol tarafına bağlayabilmek için bromoetanol ve kloroetanol ile ayrı ayrı reaksiyonlar

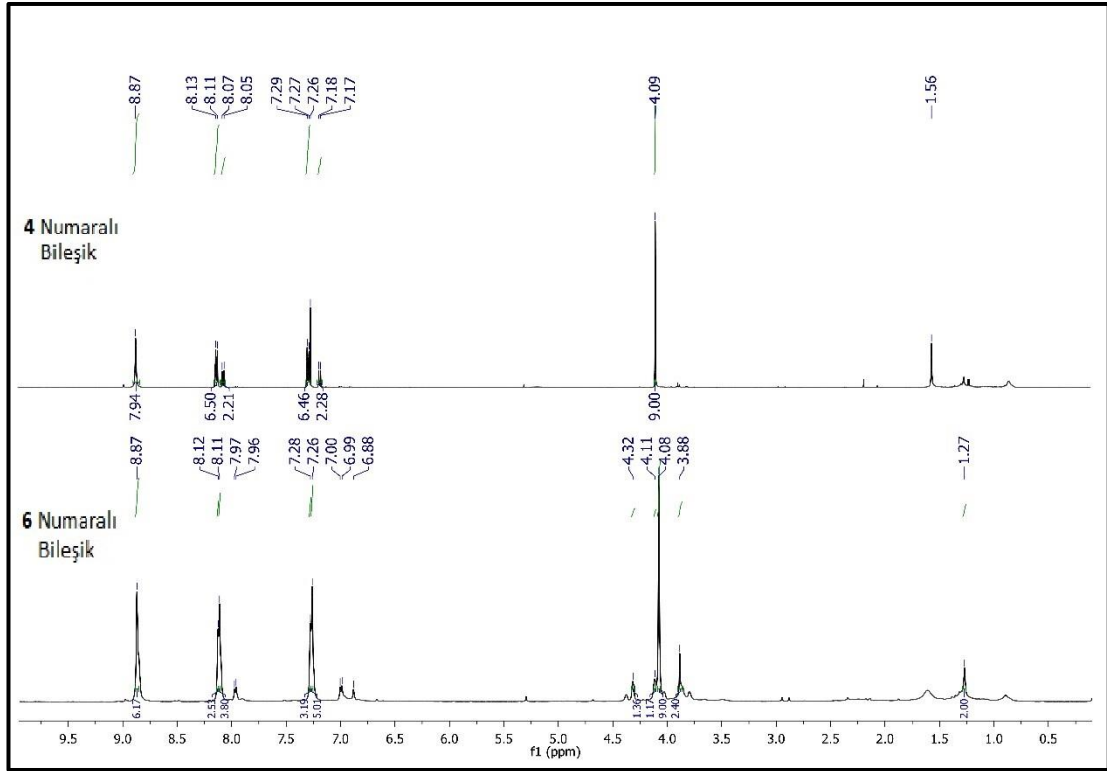
denenmiştir. Kloroetanol, potasyum karbonat ve DMF ile kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyondan daha iyi verimler elde edilmiştir. Reaksiyon tek basamakta gerçekleşti fakat saflaştırma işlemi uzun sürmüştür.

Porfirin bileşiklerine ait IR spektrumlarında, 3315-3317 cm^{-1} arasında O-H gerilmelerine ait, 3000-3100 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilmelerine ait, 2835-2850 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmelerine ait, 803 cm^{-1} üzerinde pirol halkasına ait ve 965 cm^{-1} üzerinde porfirin halka titreşimine ait piklerin bulunması beklenen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 4.2). N-H gerilmelerine ait pik ise 3300-3350 cm^{-1} arasında , =C-N , C=N titreşimlerini gösteren pikler ise 1470 ve 1349 cm^{-1} de görülmüştür. Porfirinlerin IR spektrumları birbirleriyle benzerlik göstermektedir (Şekil: 4.2).

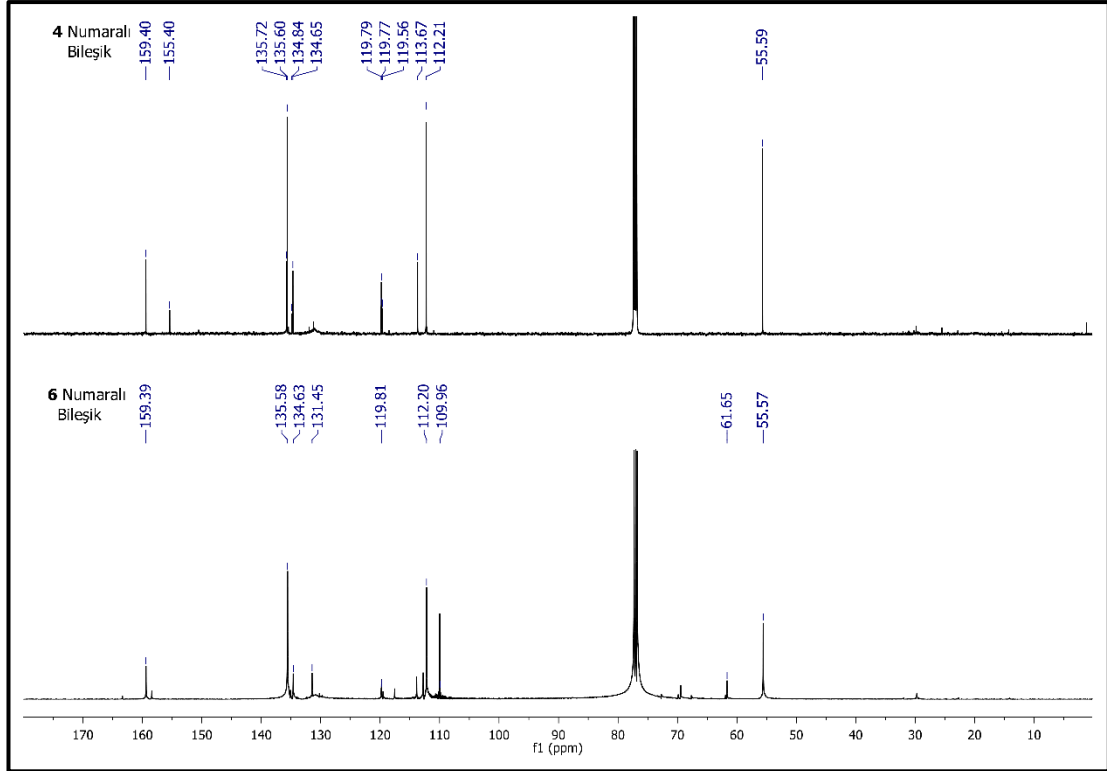
Sentezlenen ve saflaştırılan AB₃ tipi porfirin bileşiklerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları CDCl₃ içerisinde alınmış ve elde edilen spektrumlar, teorik hesaplamalar yardımıyla yorumlanmıştır. 6 numaralı bileşiğe ait ¹H NMR spektrumunda 3.88 ve 4.32 ppm'de etilene ait CH₂ pikleri görülmektedir. NMR verileri maddelerimizi destekler niteliktedir.



Şekil 4.2: 4 ve 6 Numaralı Porfirinlerin IR Spektrumları.



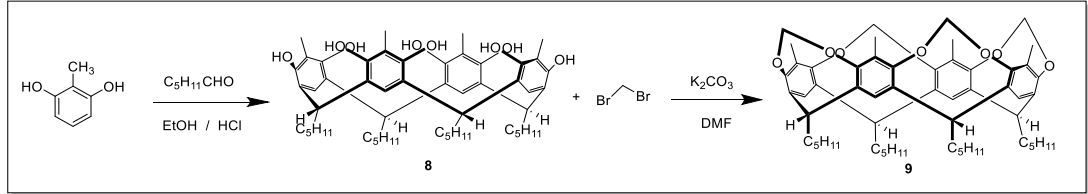
Şekil 4.3: 4 ve 6 Numaralı Porfirinlerin ^1H NMR Spektrumları (CDCl_3).



Şekil 4.4: 4 ve 6 Numaralı Porfirinlerin ^{13}C NMR Spektrumları (CDCl_3).

4.2. Resorsinaren Sentezi ve Karakterizasyonu

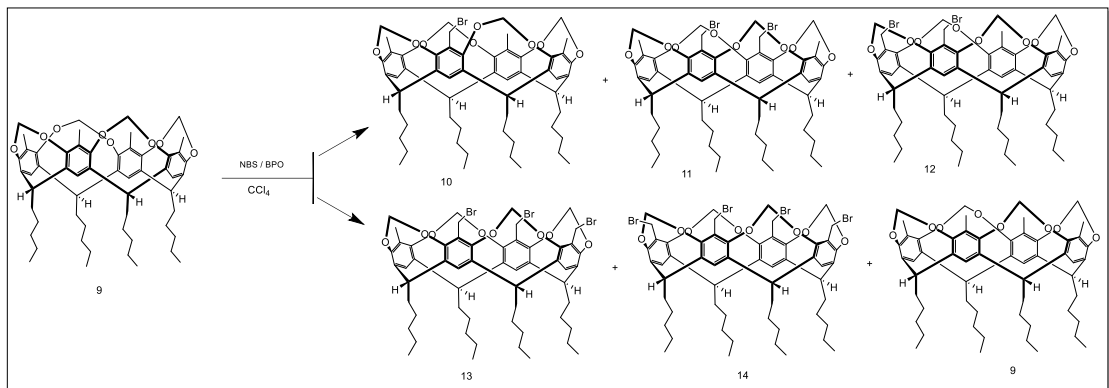
2-metil resorsinol ve hekzanalden yola çıkarak resorsinaren elde edilir. Resorsinol ve asit çözündükten sonra buz banyosu üzerinde hekzanal yavaş yavaş eklenir. Daha sonra reaksiyona 65 °C'de devam edilir. Safsızlıklardan kurtulmak için kolon kromografisi uygulanır. Verim yaklaşık % 85 olarak gerçekleşir.



Şekil 4.5: Resorsinaren sentezi.

Resorsinarene brom takmak için ise N-bromosüksinimid, benzoilperoksit ve karbon tetraklorür kullanıldı. Reaksiyon sonucunda nonbromo, monobromo, AABB tipi dibromo, ABAB tipi dibromo, tribromo ve tetrabromo kavitant olmak üzere altı farklı ürün elde edilmiştir. Bu altı kavitandı birbirinden ayırabilmek için hekzan: etilasetat kolonu kurulmuştur. Saflaştırma işlemi çok güç olduğundan kolon ve plak kromatografisi birkaç kez uygulanmıştır. Özellikle AABB ve ABAB tipi dibromo kavitantları hekzan: etilasetat çözücü sistemi ile ayırmak mümkün olmadığından sikloheksan:etilasetat çözücü sistemi uygulanmıştır.

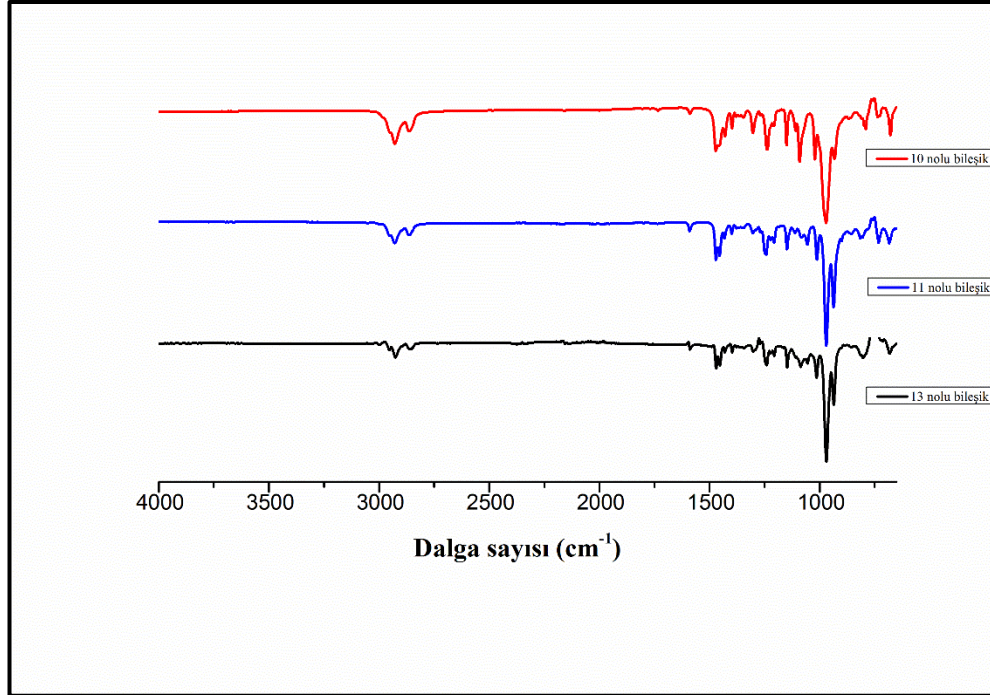
Analiz sonuçlarında elde edilen veriler maddelerimizi kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.6: Kavitantların fonksiyonlandırılması.

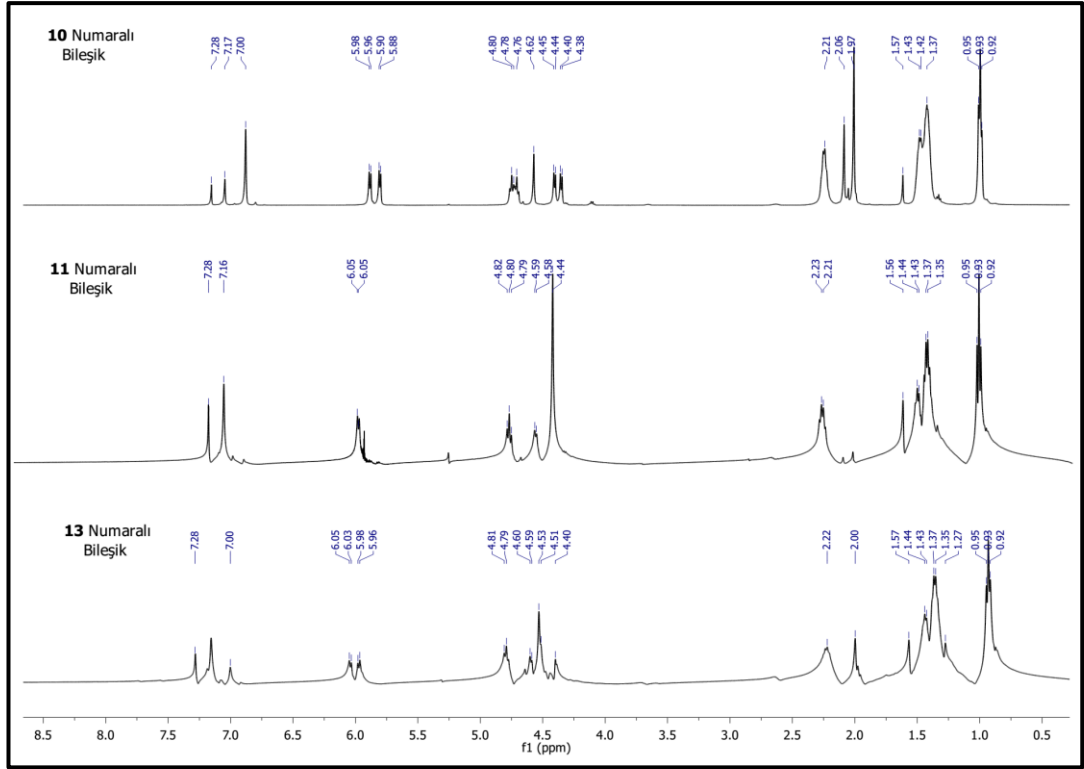
Mono, di ve tribromo kavitantların FT-IR spektrumları birbirleri ile benzerlik göstermektedir. FT-IR spektrumunda (4.4) dibromo kavitant (**11**) molekülüne ait

aromatik ve alifatik CH pikleri 2863 cm^{-1} ve 2928 cm^{-1} de, tri bromo kavitant (**13**) molekülüne ait aromatik ve alifatik CH pikleri de 2867 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} de görülmektedir Bu değerler yapı ile uyumludur

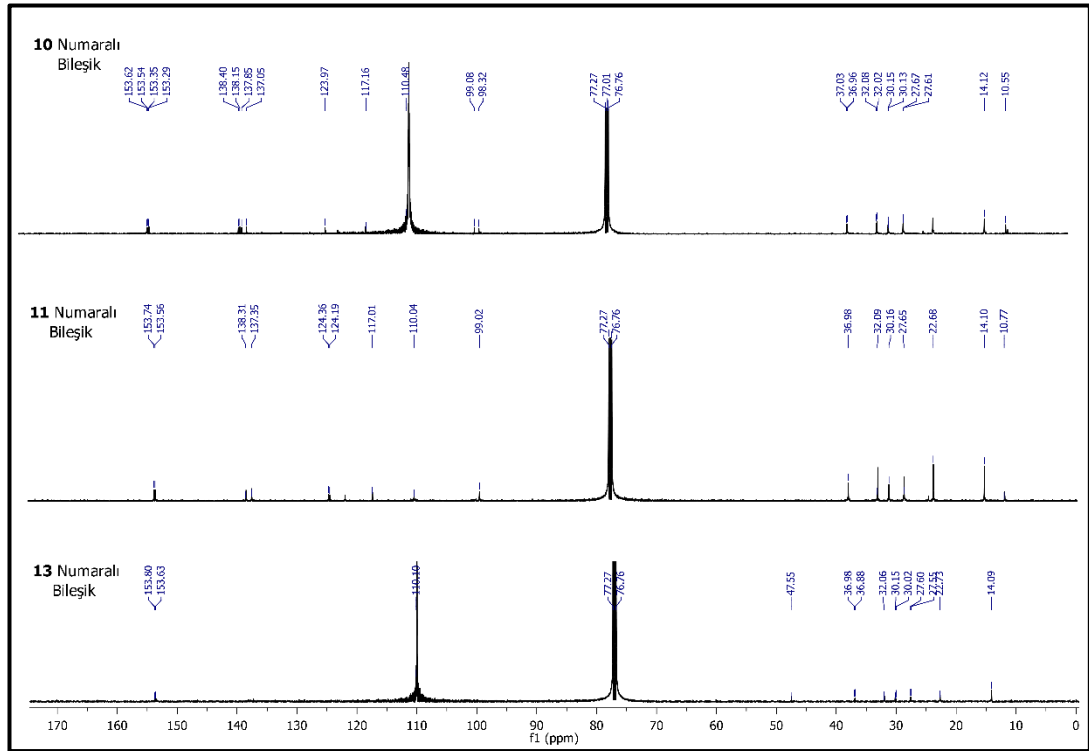


Şekil 4.7: **10**, **11** ve **13** Numaralı Bileşiklere Ait IR Spektrumu.

Bromokavitantların yapıları benzer olduğundan NMR verileri arasında küçük farklılıklar bulunmaktadır (Şekil 4.8). **11** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda 7.0 ppm ile 7.25 ppm arasındaki iki eşit integrasyona sahip pikler yapımızda dibromo olduğunu (kavitantın iki fonksiyonel grup içerdiği) göstermektedir. Tribromo kavitant (**13**) molekülüne ait ^1H NMR spektrumunda 7.1 ppm de içiçe geçmiş 1H (Br içermeyen metile para konumundaki aromatik proton) ve 3H (Br içeren metile para konumundaki aromatik proton) toplam 4H piki ve 5.9 ppm’de 4H ($\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ deki CH protonları) piki görülmektedir. Bu sonuçlar kavitant yapıları ile uyumludur.



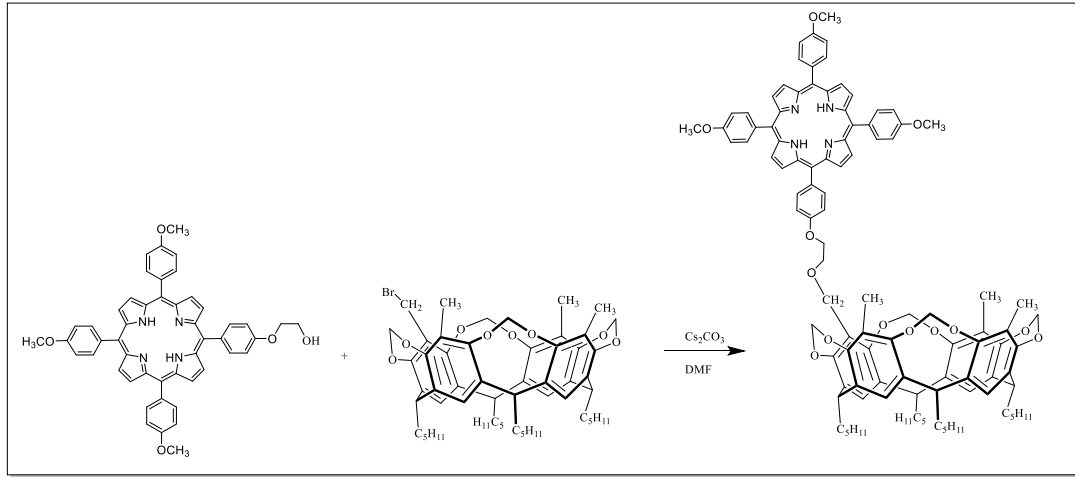
Şekil 4.8: 10, 11 ve 13 Numaralı Bileşiklere Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şekil 4.9: 10, 11 ve 13 Numaralı Bileşiklere Ait ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

4.3. Resorsinaren Kavitan Hibritlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Monobromo kavitan ile ara bağlayıcısı olan porfirin Cs_2CO_3 ve DMF eşliğinde argon atmosferi altında oda sıcaklığında reaksiyona sokulur. Oluşan safsızlıklardan kurtulmak için ince tabaka kromatografisi uygulanır. Reaksiyon tek basamaklıdır fakat büyük bir molekül olduğu için kütle analizinde kopmalar görülmektedir.



Şekil 4.10: Monobromo kavitan hibrit 15 sentezi.

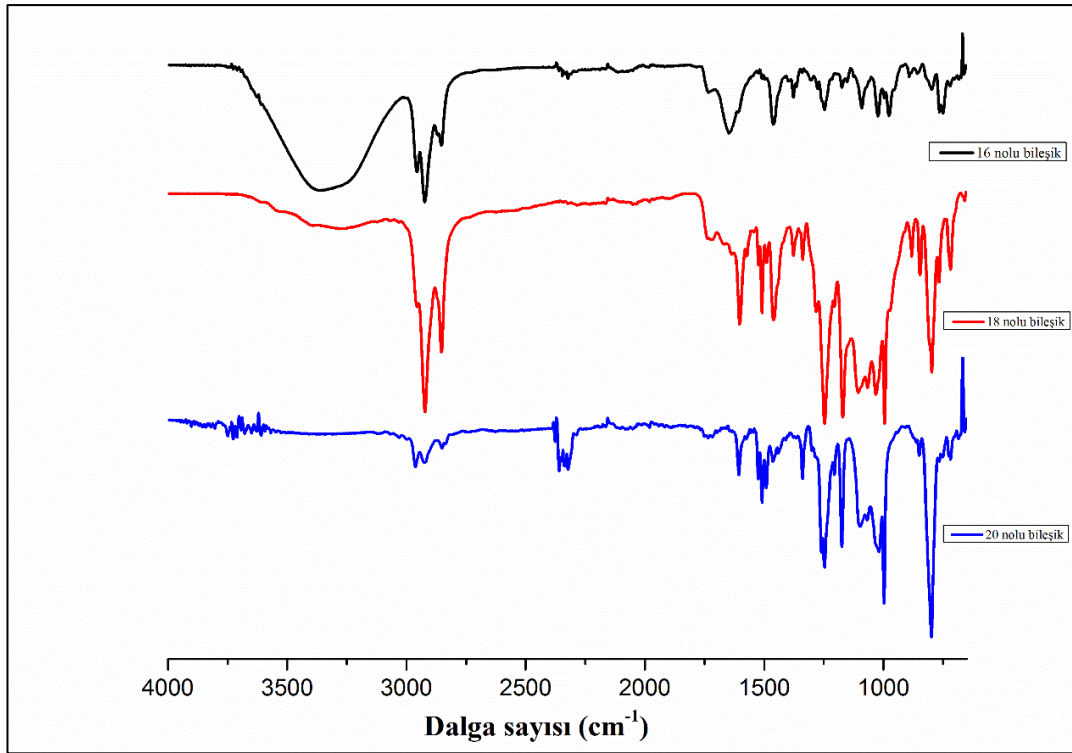
Dibromo kavitanda porfirini bağlamak istediğimizde monobromo kavitan hibrit sentezindeki yöntemi denediğimizde beklenen verimde ürün alınamamıştır. Potasyum karbonat ve DMF kullanarak oda sıcaklığında ve kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyonlardan da beklenen verim elde edilememiştir. Son olarak NaH ve kuru THF oda sıcaklığında ve kaynama sıcaklığında yapılan denemelerde kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyon sonucu diporfirin resorsinaren kavitan hibrit 17 beklenen verimde elde edilmiştir.

Metalleme işlemi ilk basamaklarda yapıldığında istenilen verime ulaşamadığından porfirin ile resorsinaren kavitan hibriti elde ettikten sonra çinko metali ile reaksiyona sokulmuştur. Metalleme reaksiyonlarında verimler yaklaşık %20 civarında olmuştur. Bu da bu tip reaksiyonlar için memnun edicidir.

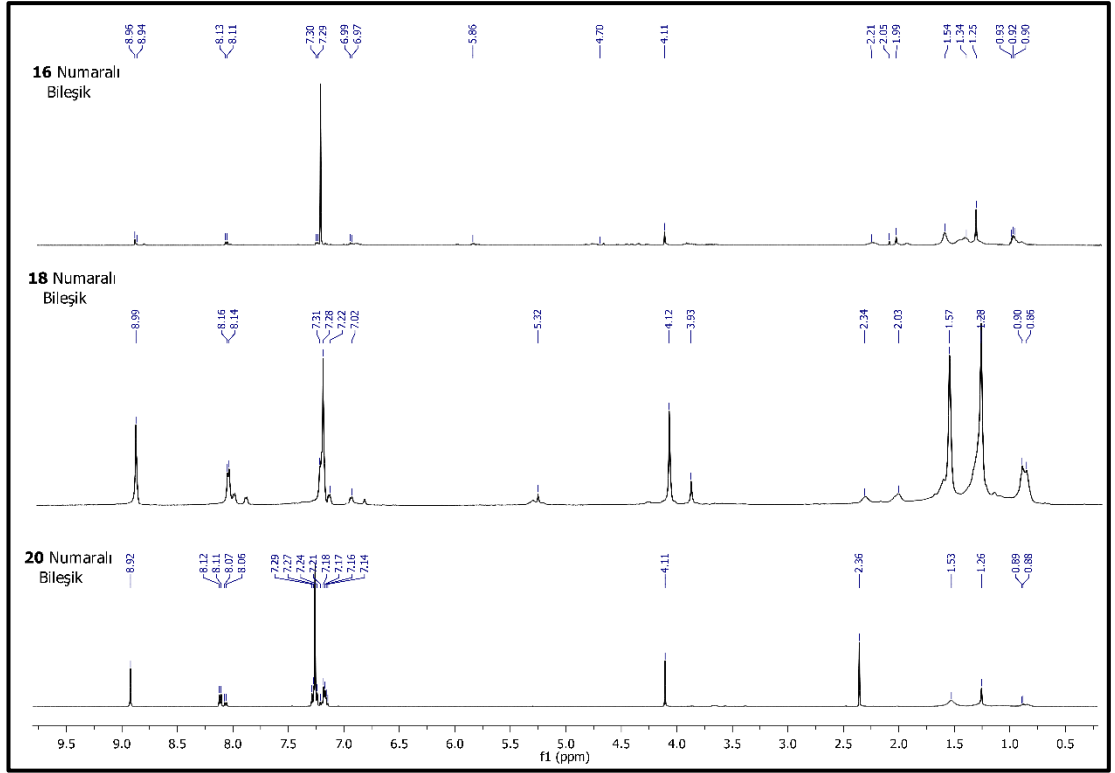
16, 18 ve 20 numaralı bileşiklerin toluen çözeltisi içerisindeki UV-vis spektrumları incelendiğinde derişime bağlı olarak absorbansın arttığı görülmüştür. Fakat fonksiyonlandırılmış fulleren ile titrasyon boyunca derişim ve şiddetin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu değişimler hibrit ile fullerenin etkileşimini doğrulamaktadır.

Proton NMR verileri incelendiğinde porfirin kavitalarının benzer verilere sahip olduğu görülmüştür.

16, **18** ve **20** numaralı bileşiklerin IR spektrumlarında farklılıklar gözlemlenmektedir. Bunun sebebi monoporfirin resorsinaren kavitalar olan **16** numaralı bileşikte kopma olabileceği veya madde içerisinde su piki bulunabileceği şeklinde yorumlanabilir (Şekil: 4.7).



Şekil 4.11: **16**, **18** ve **20** Numaralı Bileşiklere Ait IR Spektrumu.

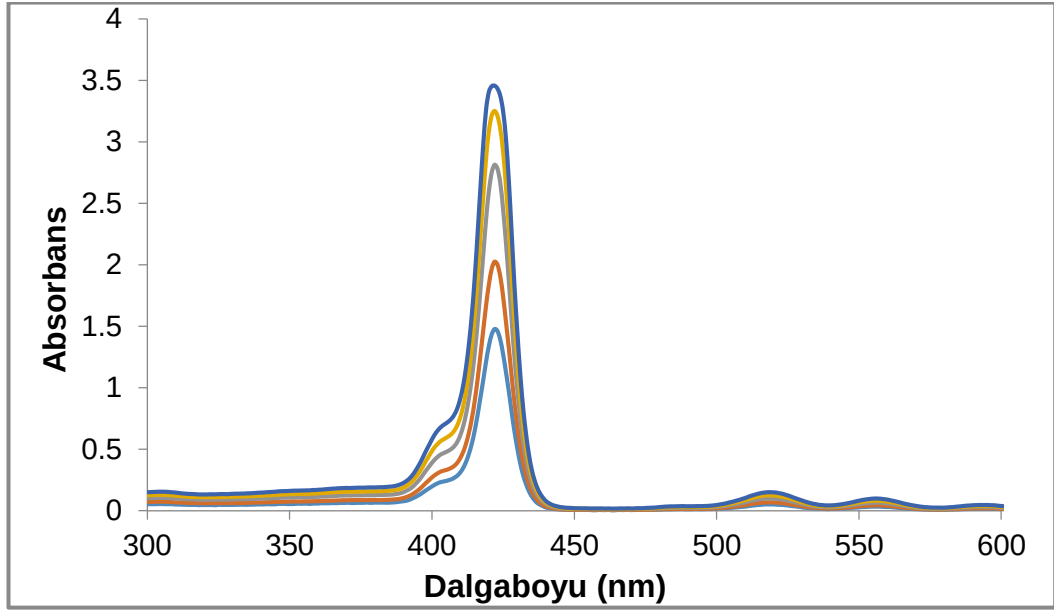


Şekil 4.12: 16, 18 ve 20 Numaralı Bileşiklere Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

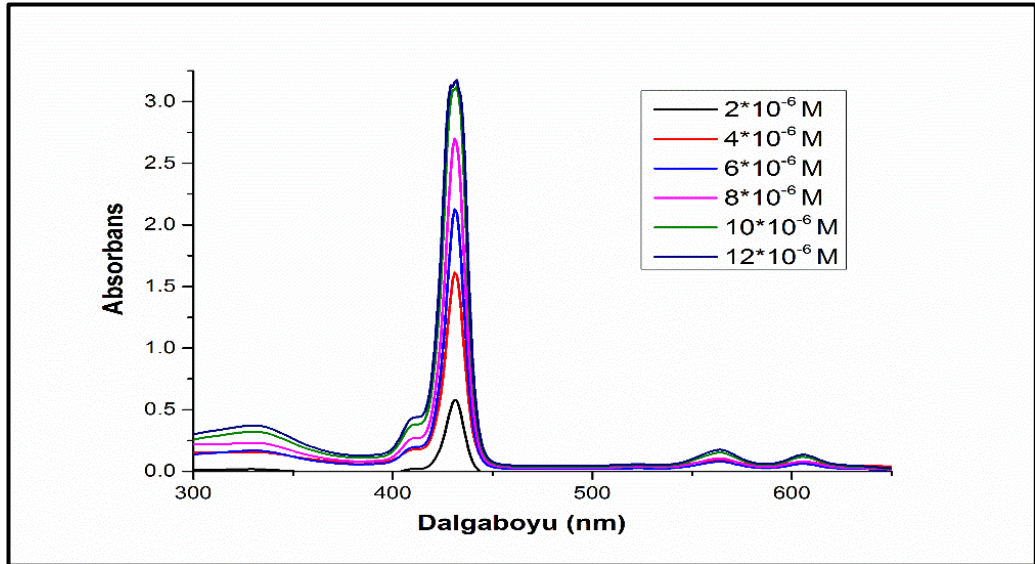
4.4. Resorsinaren Kavitan Hibritleerin UV-vis Ve Floresans Çalışmaları

Üç hibrite ait 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 6×10^{-6} , 8×10^{-6} , 10×10^{-6} ve 12×10^{-6} M derişimlerinde toluen çözeltileri hazırlanmış ve UV-vis çalışmaları yapılmıştır. UV-vis çalışmalarında derişim arttıkça absorbansın arttığı ve grafiklerin benzerlik gösterdiği görülmüştür.

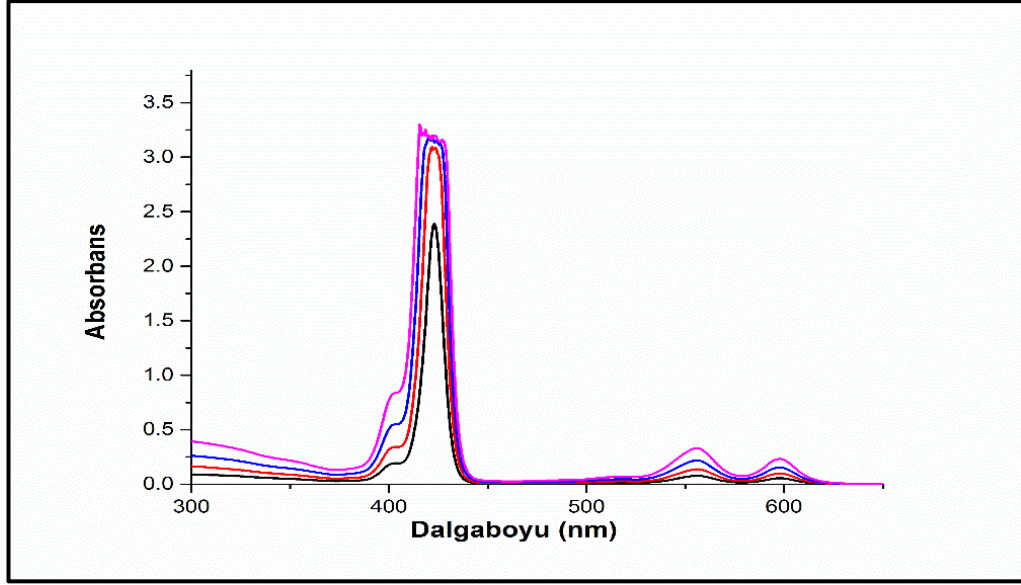
Piridinli fullerenin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiş ve toluen çözeltileri hazırlanmıştır [Prato et al., 1996].



Şekil 4.13: **16** Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Toluen).

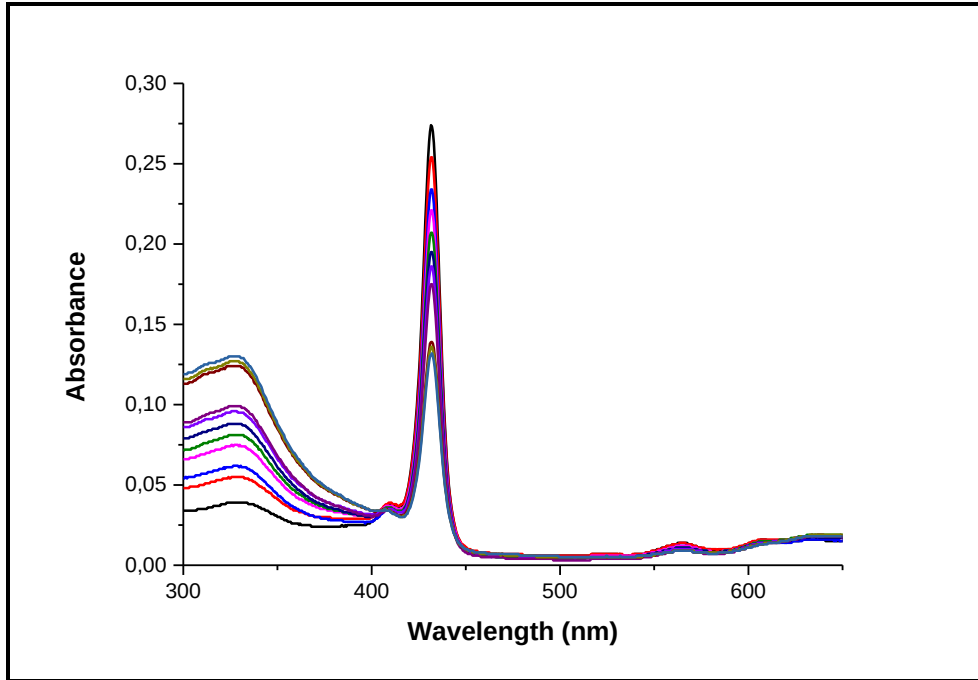


Şekil 4.14: **18** Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Toluen).

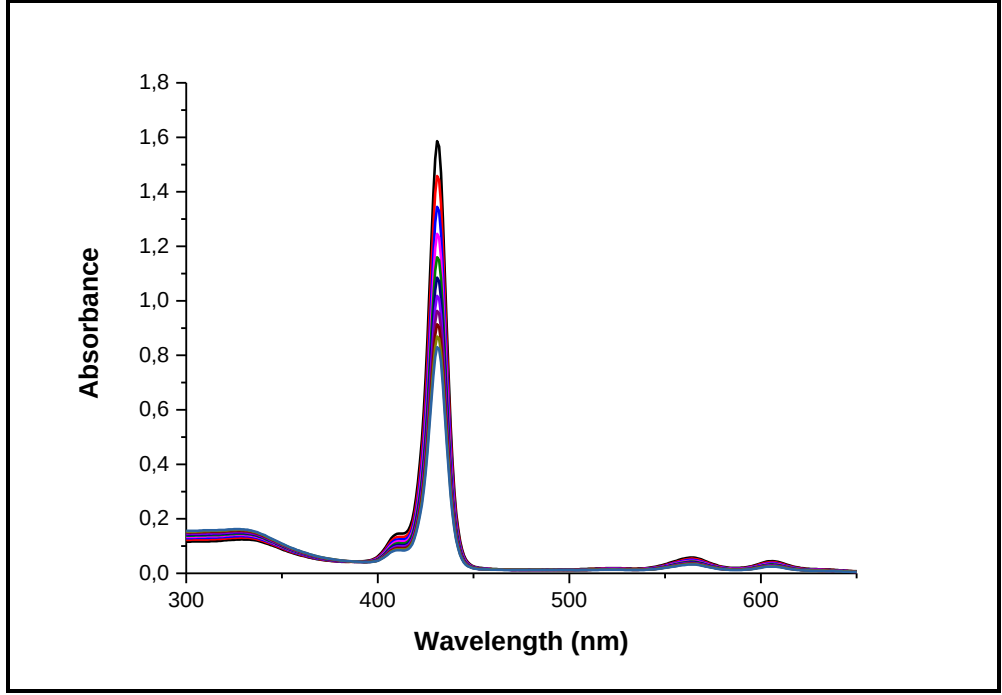


Şekil 4.15: **20** Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Toluen).

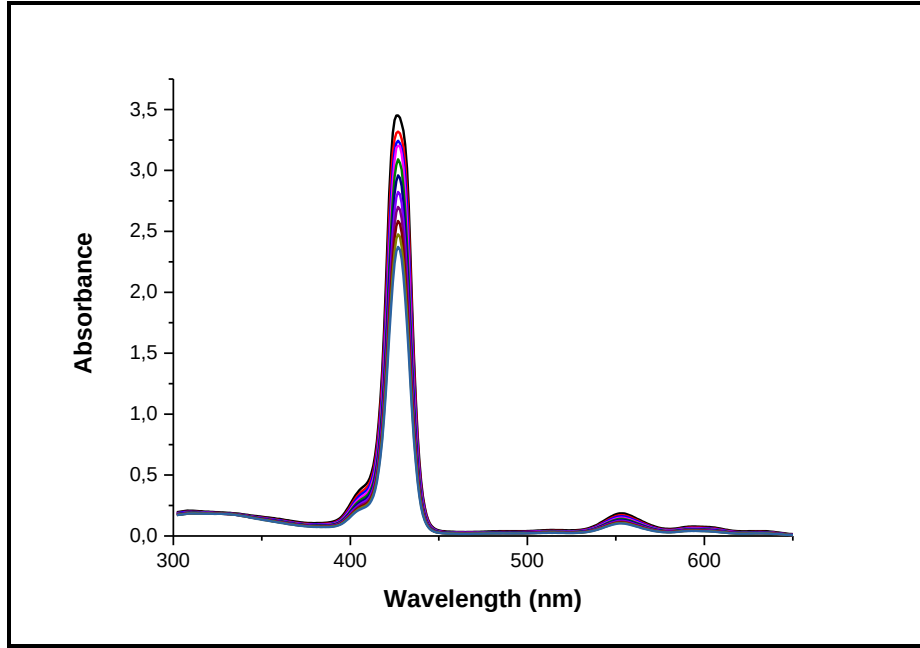
Aşağıdaki üç şekilde de görüldüğü gibi **16,18** ve **20** moleküllerine 0.1-1 eq. piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu görülmektedir. Fulleren ilavesi ile birlikte hibritlerin Soret ve Q bandının absorbans değeri düşmektedir. Porfirin hibrit **16**, **18** ve **20** moleküllerinden piridin fulleren molekülüne elektron transferi gerçekleşmektedir.



Şekil 4.16: Monoporfirin hibrit **16** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).

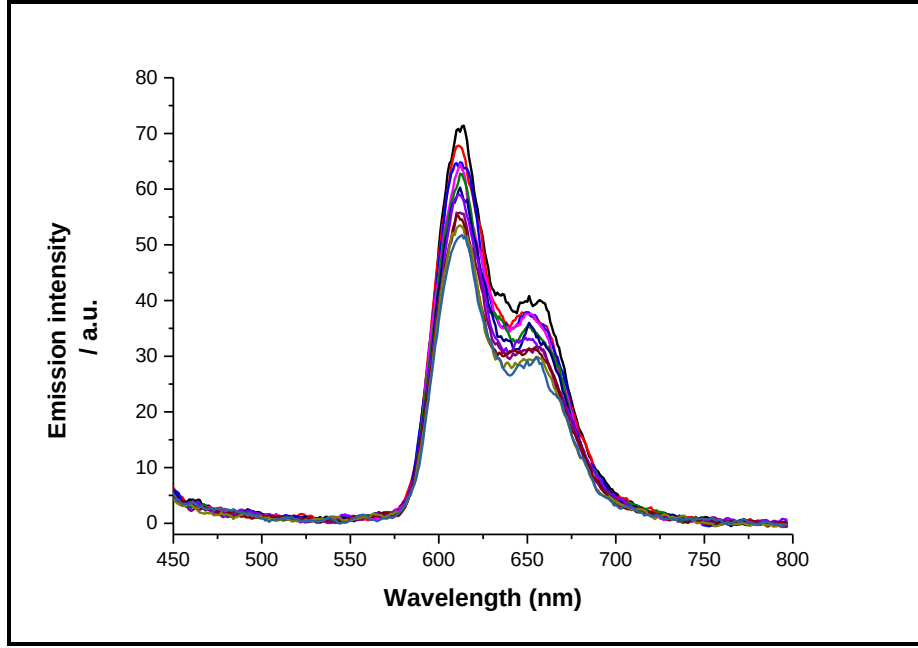


Şekil 4.17: Diporfirin hibrit **18** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).

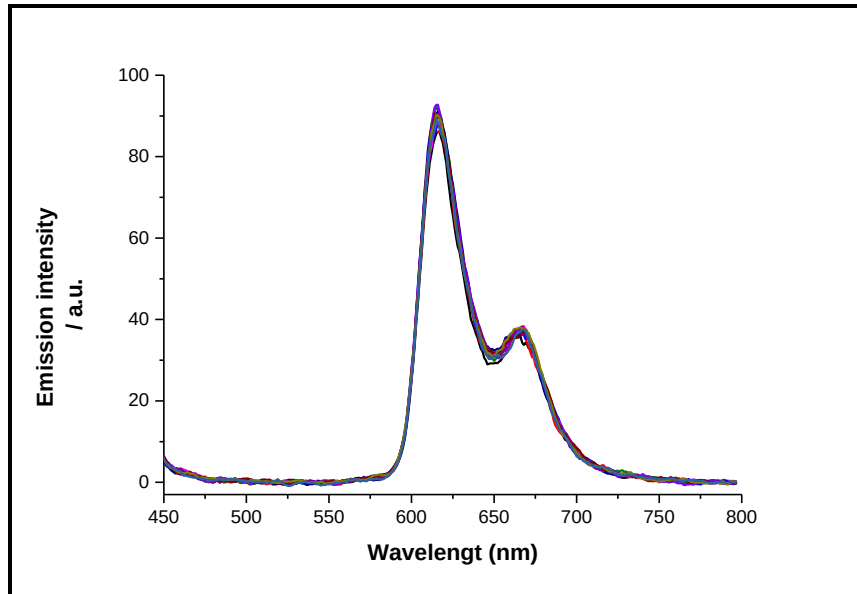


Şekil 4.18: Triporfirin hibrit **20** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).

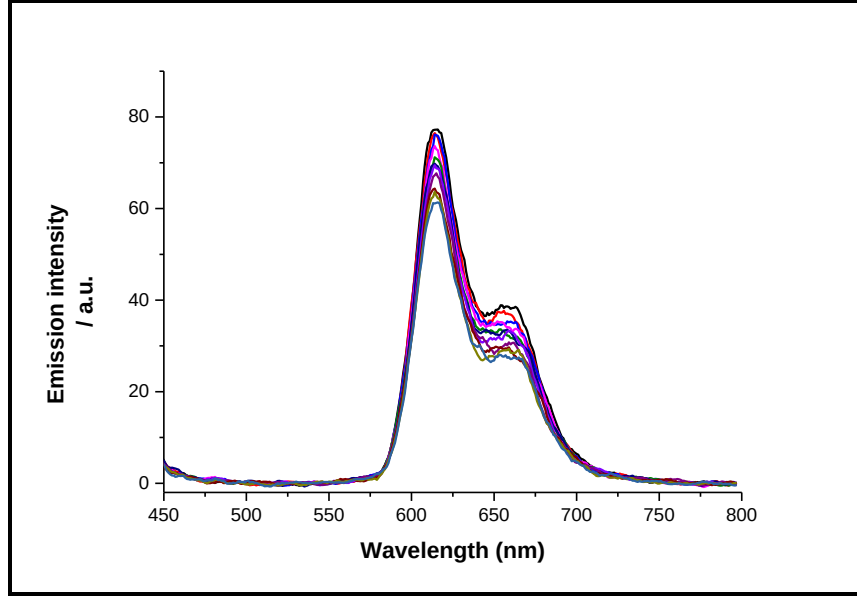
Porfirin hibrit **16**, **18** ve **20** moleküllerine 0.1-1 eq. piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu görülmektedir. Piridin fulleren ilavesi ile Floresans şiddetinde gözlenen değişimler çok düşük olmuştur.



Şekil 4.19: Monoporfirin hibrit **16** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluene, $1,2 \times 10^{-5}$ M).

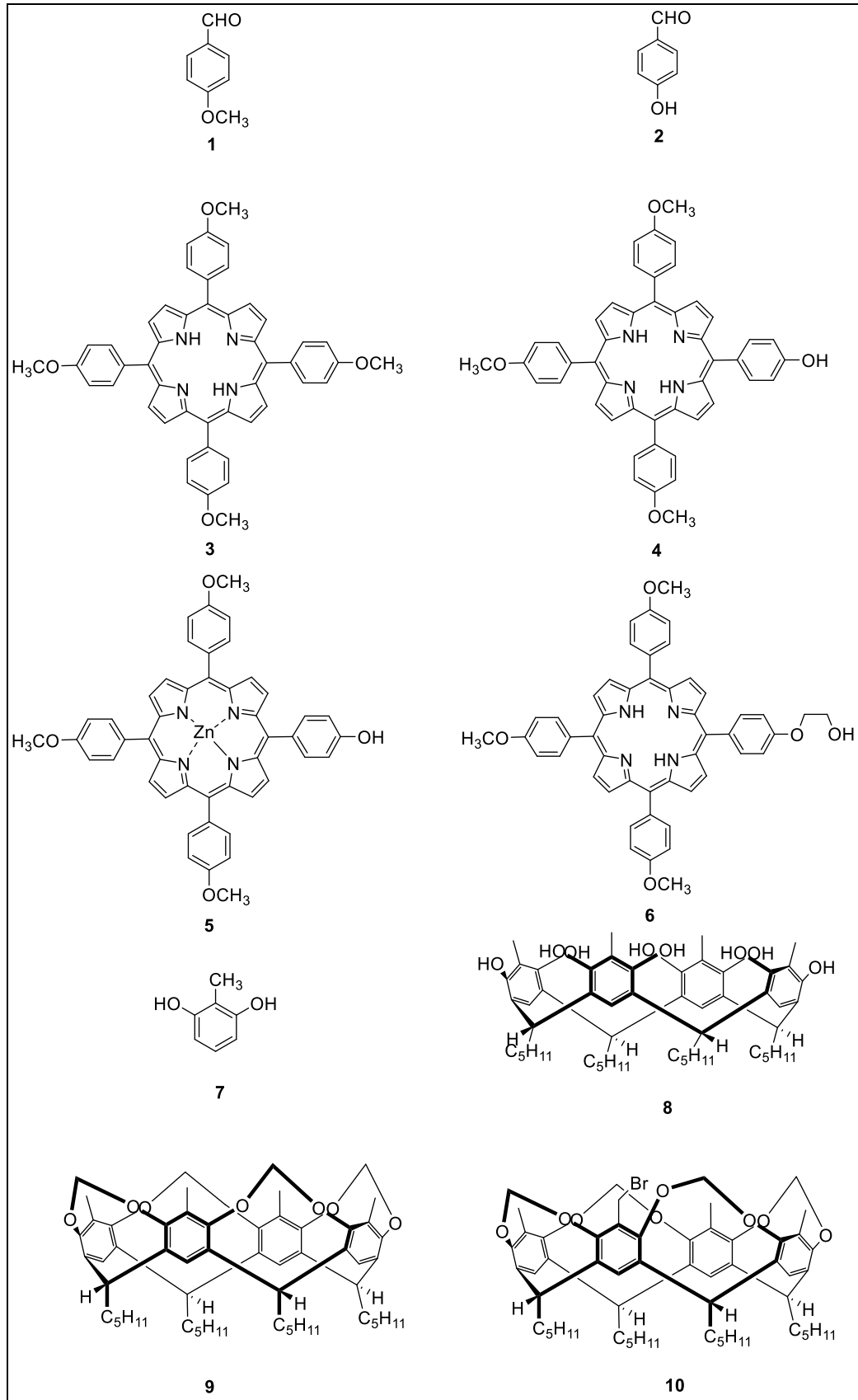


Şekil 4.20: Diporfirin hibrit **18** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluene, 2×10^{-6} M).

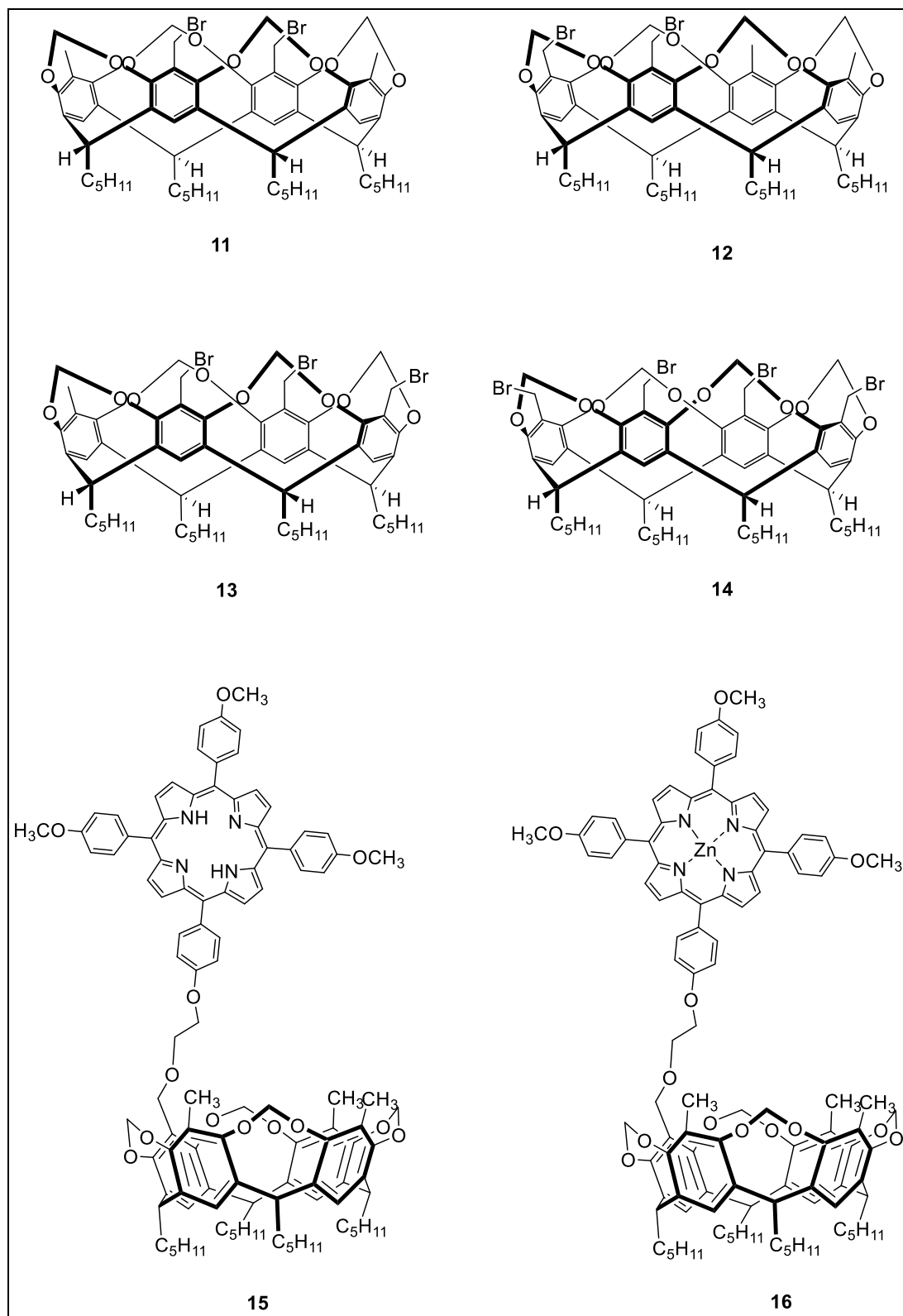


Şekil 4.21: Triporfirin hibrit **20** molekülüne piridin fullerene ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluene, 2×10^{-6} M).

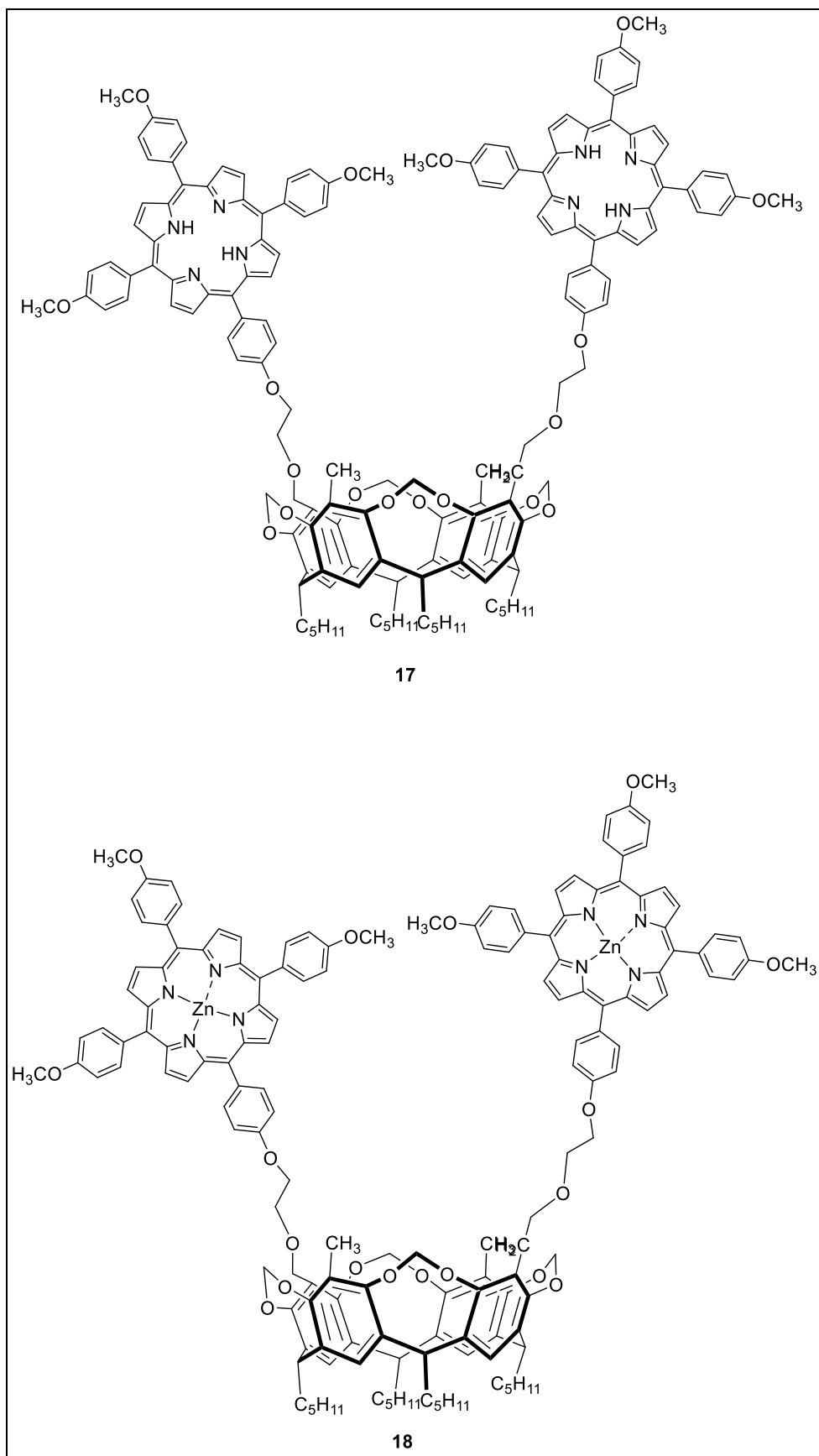
Tez çalışmalarını daha rahat anlatabilmek için elde edilen maddeler numaralandırılmıştır.(Şekil 4.22)



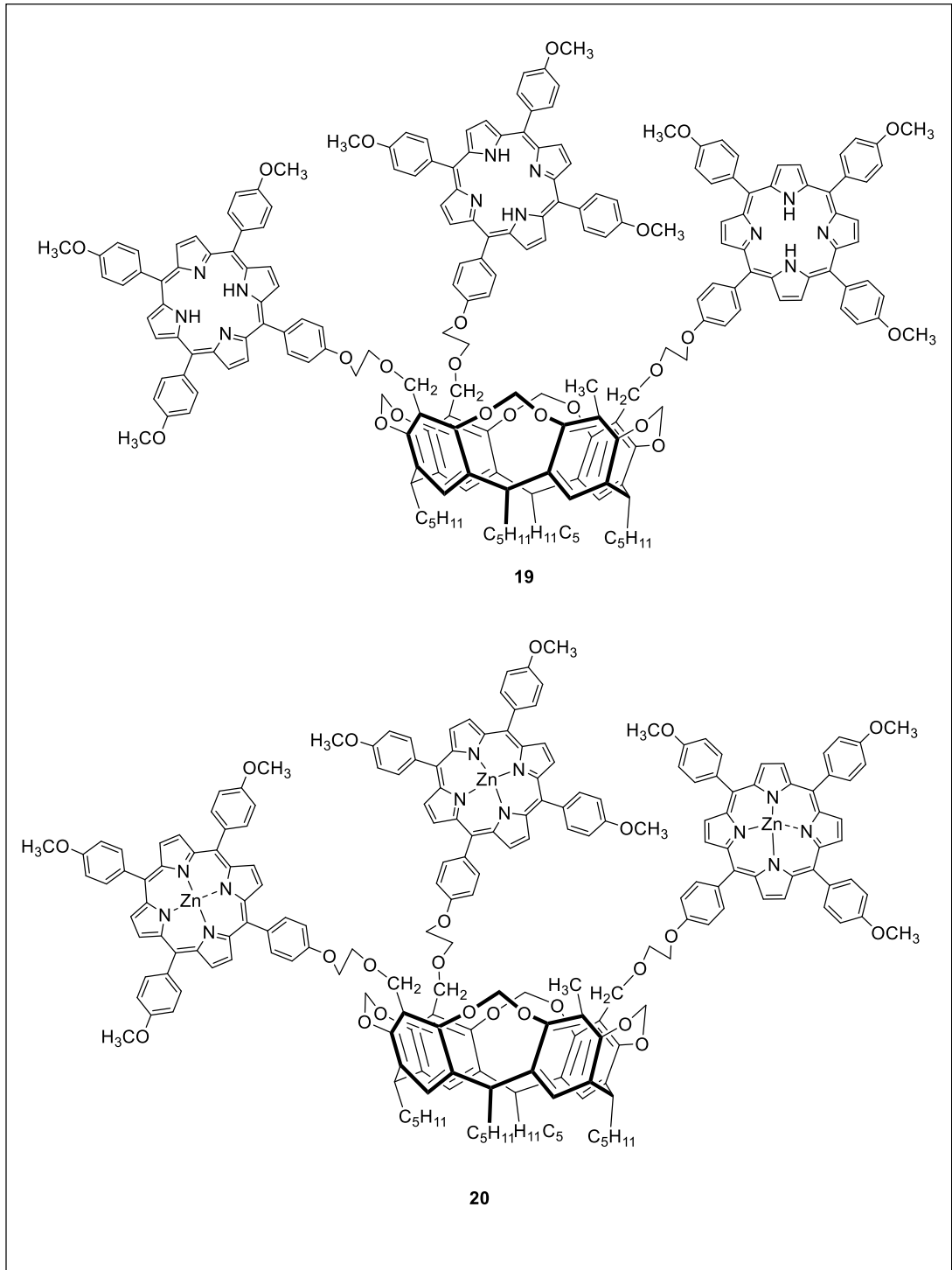
Şekil 4.22: Tez Çalışmaları Boyunca Elde Edilen Maddeler.



Şekil 4.22: Devamı.



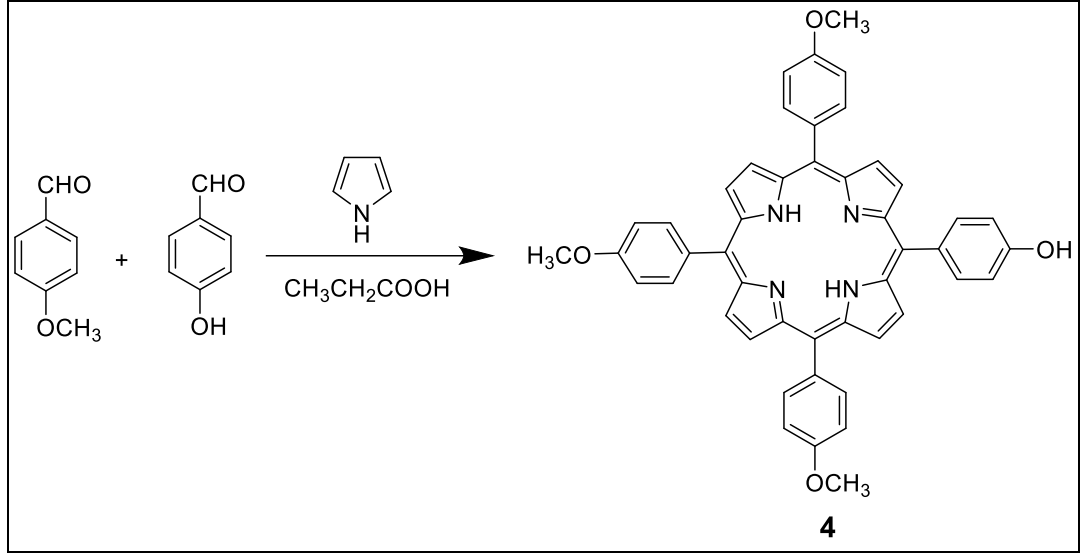
Şekil 4.22: Devamı.



Şekil 4.22: Devamı.

5. DENEYSEL KISIM

5.1. 4 Numaralı Bileşiğin Sentezi

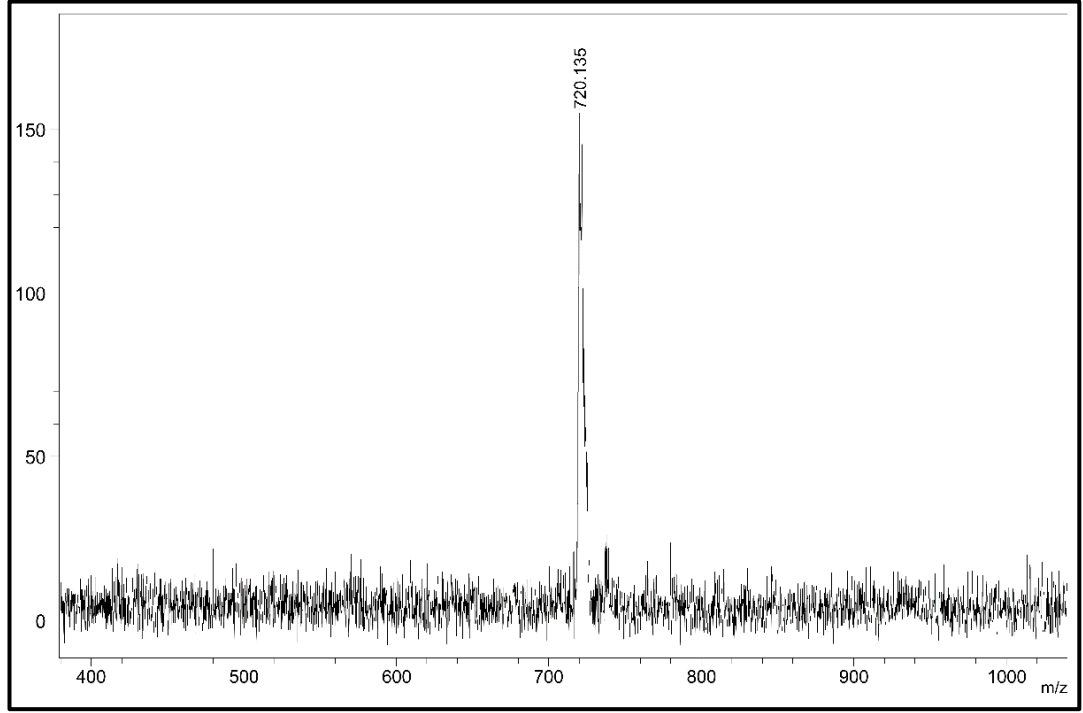


Şekil 5.1: 4 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

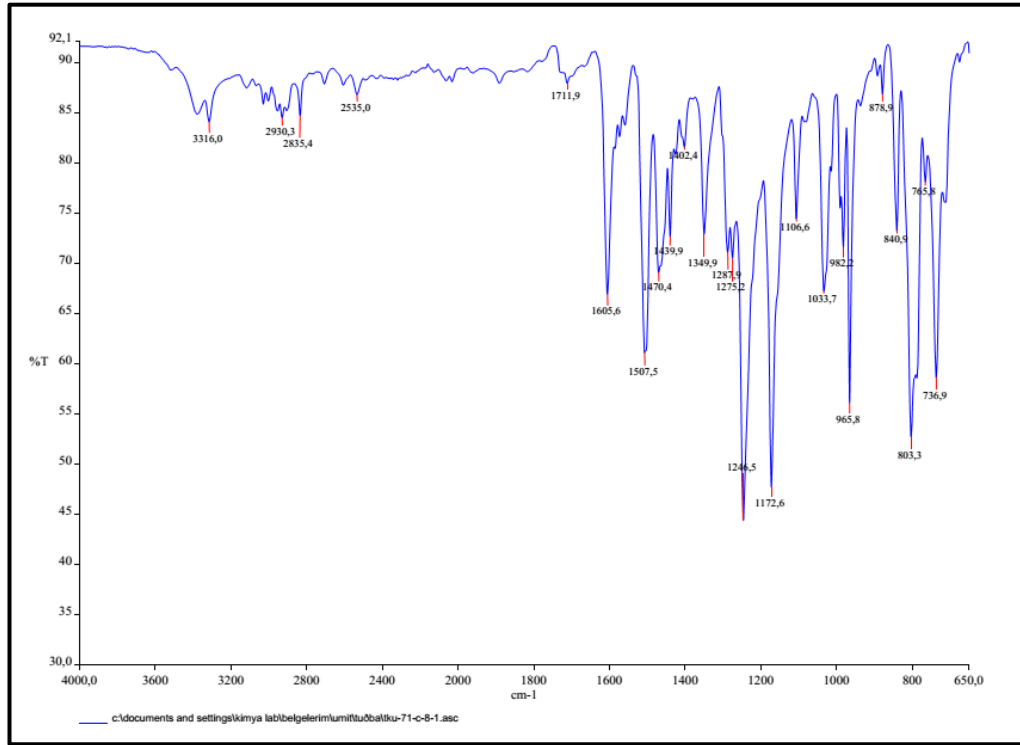
Bir litrelik balona 500 mL propiyonik asit ilave edilir ve kaynama sıcaklığına getirildi. 4-metoksi benzaldehit (18.23 mL, 150 mmol) , 4-hidroksi benzaldehit (1.83 gr, 5 mmol) ve pirol (12.54 mL, 363 mmol) propiyonik asite eklendi ve 45 dakika sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına su eklendi ve çökmeye bırakıldı. Elde edilen çökeltiler süzerek ayrıldı, su ile yıkandı ve asit uzaklaştırıldı. Çökelti DCM ile çözülür. Na₂SO₄ eklenerek süzme işlemi yapıldı. Elde edilen madde DCM kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Polaritesi yavaş yavaş artırılarak en son 10/1 DCM/Etanol sistemine kadar devam edildi. Verim: % 25

- C₄₇H₃₆N₄O₄, MA: 720.83.
- Mor katı.
- Erime noktası: 250 °C'den büyük
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3316.0, 2930.3, 2835.4, 2535.0, 1711.9, 1605.6, 1507.5, 1470.4, 1439.9, 1402.4, 1349.9, 1287.9, 1275.2, 1246.5, 1172.6, 1106.6, 1033.7, 982.2, 965.8, 878.9, 840.9, 803.3, 736.9.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 8.8 (s, 8H), 8.1 (d, 7H), 8.1 (d, 2H), 7.3 (d, 6H), 7.2 (d, 2H), 4.1 (s, 9H), -2.5 (s, 2H)..

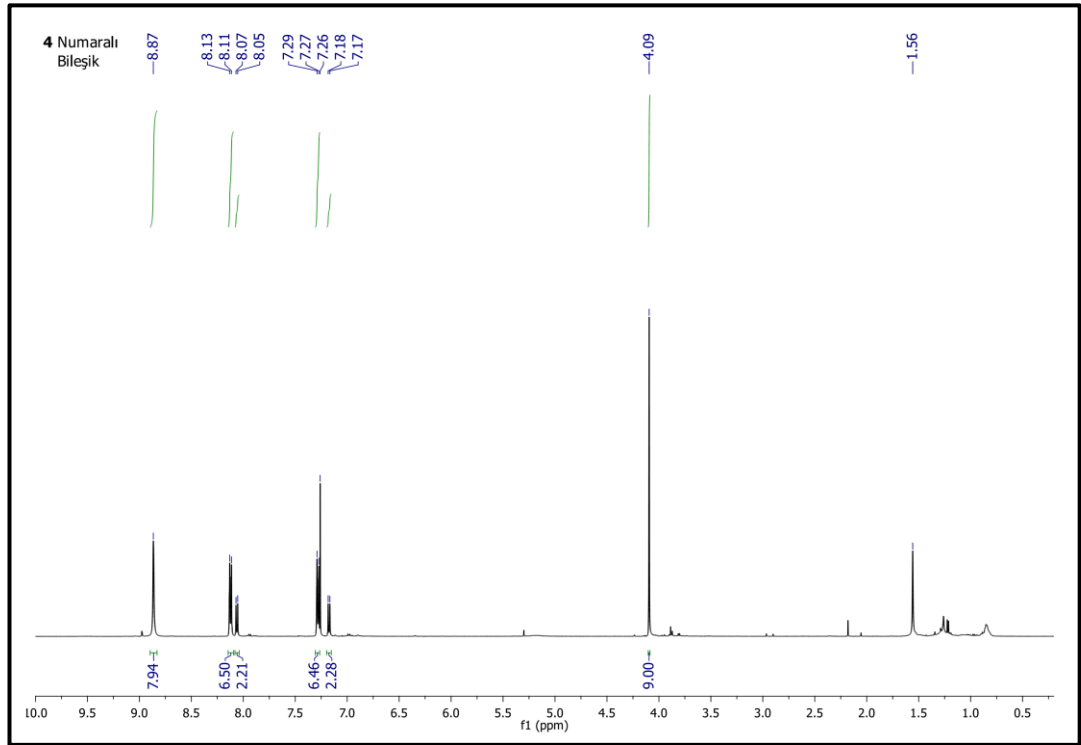
- ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3); δ ppm: 159.4, 155.4, 135.7, 135.6, 134.8, 134.6, 119.8, 119.7, 119.6, 113.7, 112.2, 55.6.



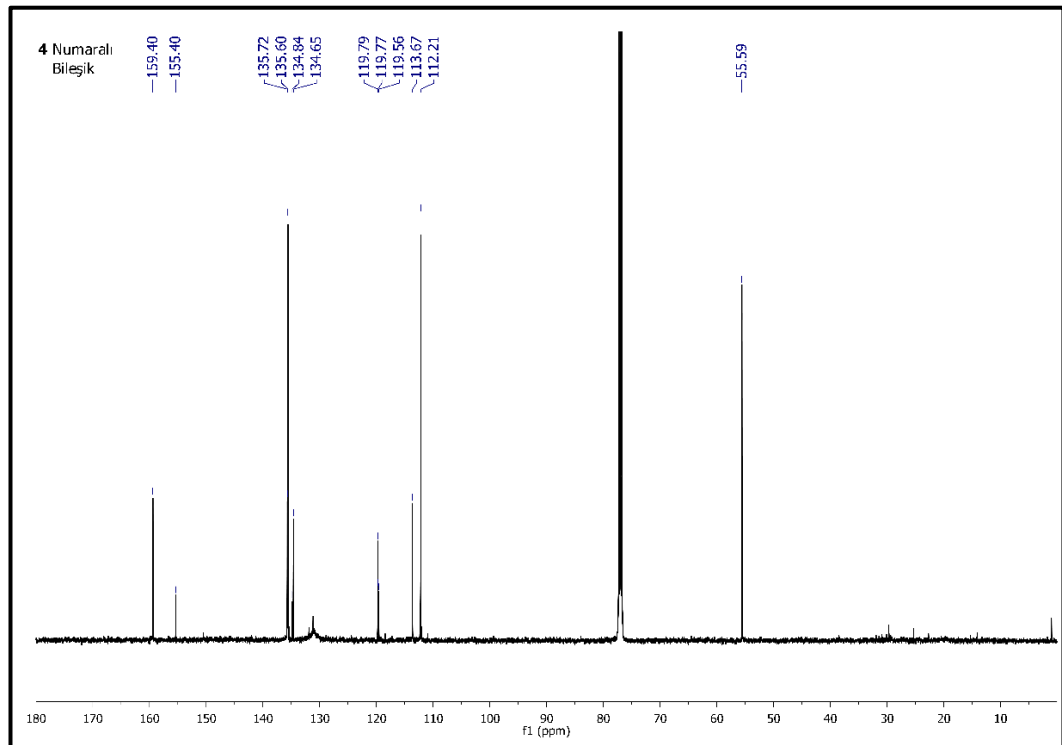
Şekil 5.2: 4 Numaralı Bileşiğe Ait MALDI Spektrumu.



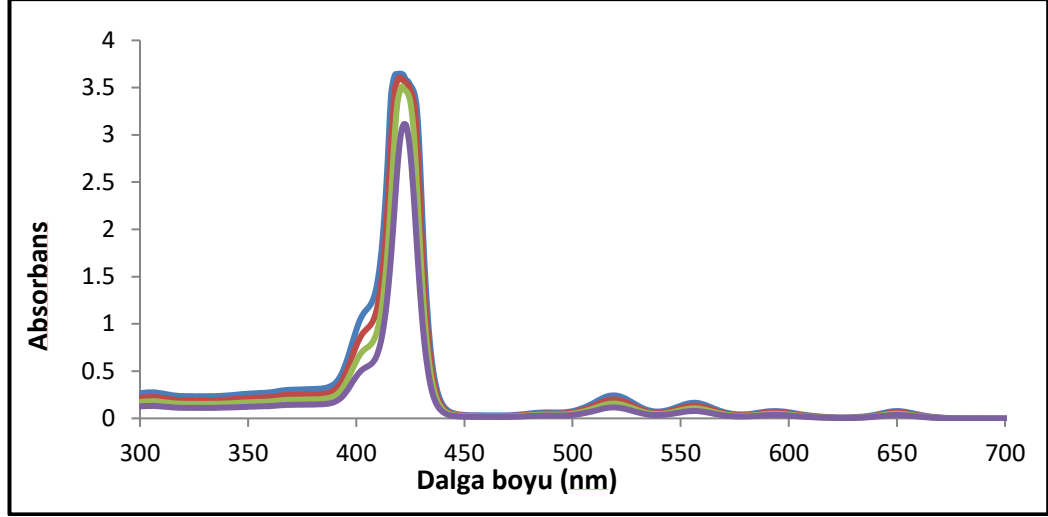
Şekil 5.3: 4 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.



Şekil 5.4: 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).

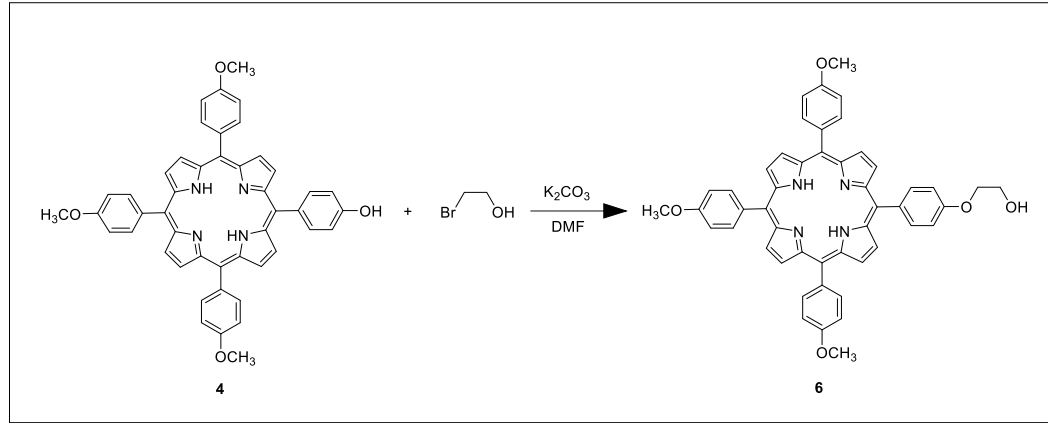


Şekil 5.5: 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.6: 4 Numaralı Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Kloroform).

5.2. 6 Numaralı Bileşiğin Sentezi

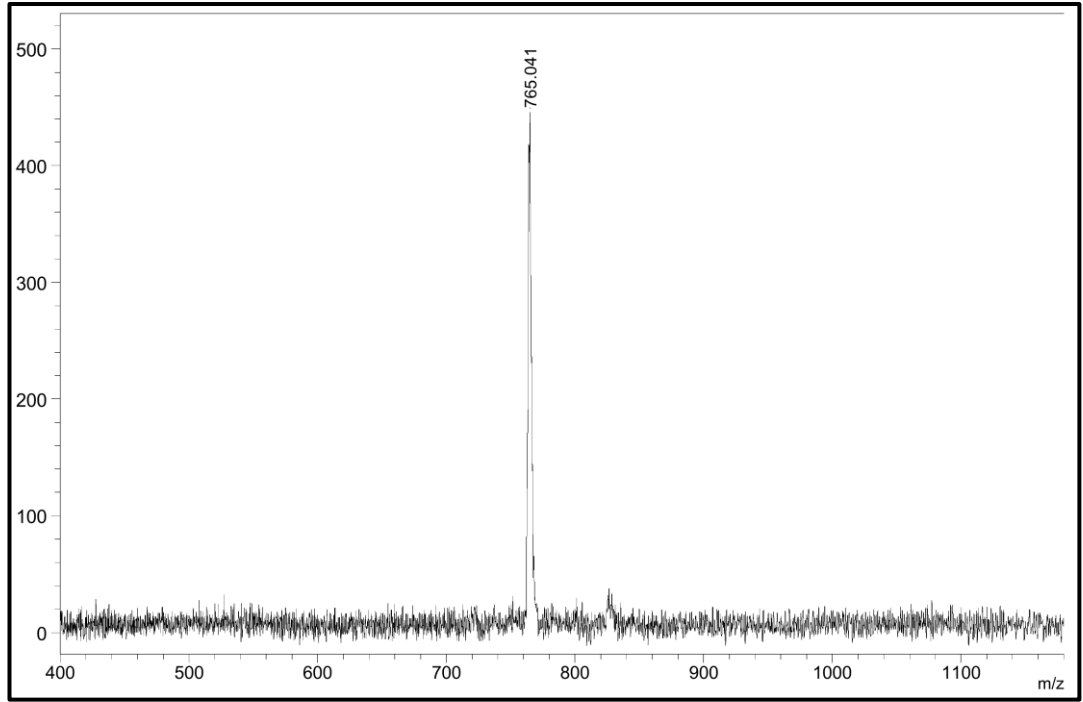


Şekil 5.7: 6 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

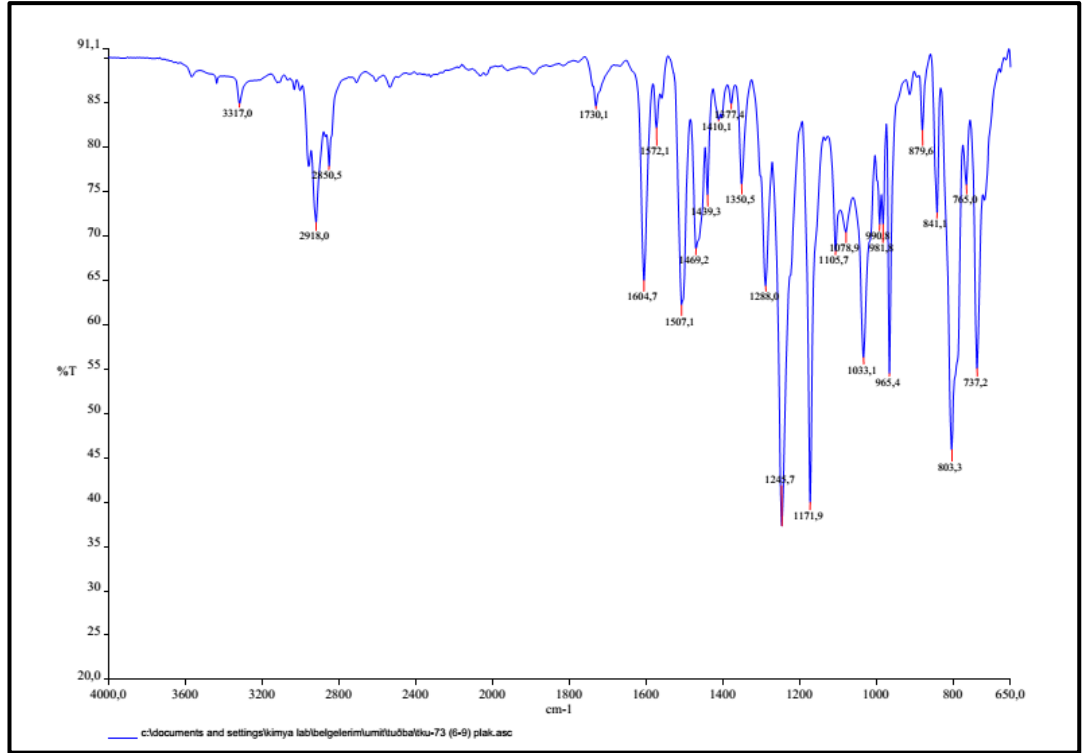
Porfirin (0.27 g, 0.374 mmol) DMF (20 mL) içerisinde argon atmosferi altında karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon balonuna kuru K_2CO_3 (5 g, 36.4 mmol) eklenip karıştırıldıktan sonra bromoetanol (1 mL) eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı.

Reaksiyon karışımına su eklendi ve çökmesi için beklendi. Su ile yıkanıp DMF uzaklaştırıldı. Diklorometanda çözüldü ve madde içerisinde kalan suyu tutması için Na_2SO_4 eklenip yarım saat karıştırıldı. Süzüldü, distillendi ve saflaştırmak için DCM kolonu kuruldu. Verim: % 60

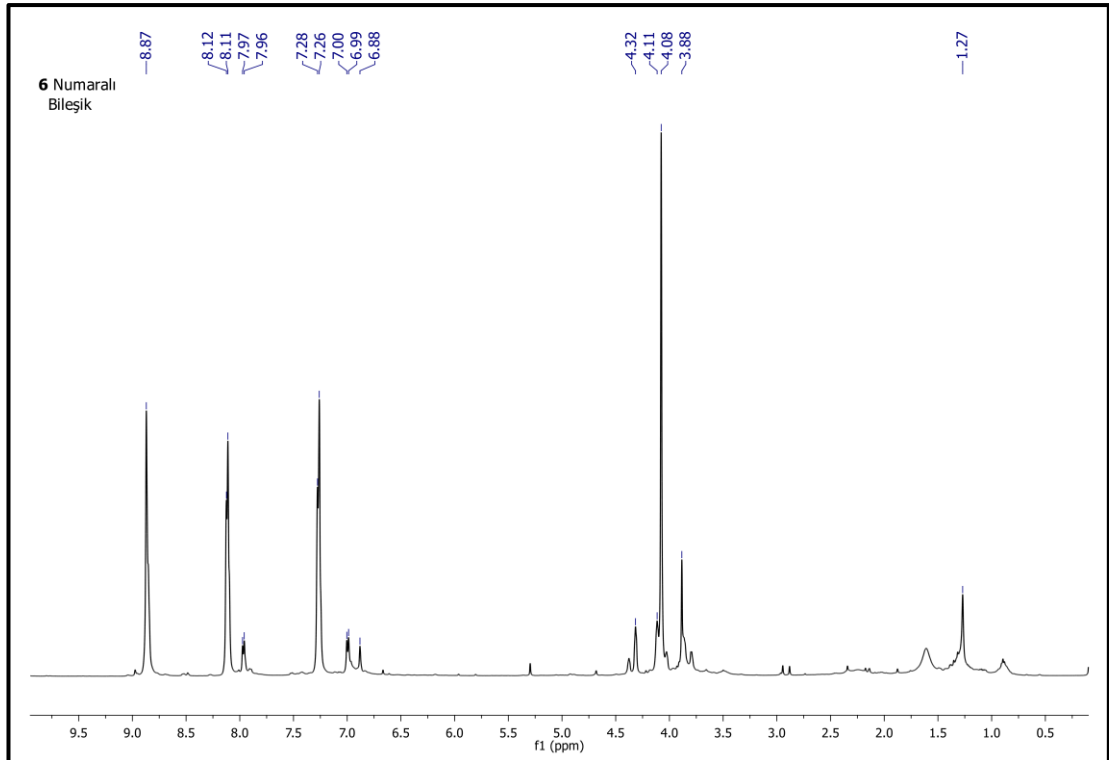
- $C_{49}H_{40}N_4O_5$, MA: 764.88.
- Mor katı.
- IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1}): 3317.0, 2918.0, 2850.5, 1730.1, 1604.7, 1572.1, 1507.1, 1469.2, 1439.3, 1410.1, 1377.4, 1350.5, 1288.0, 1245.7, 1171.9, 1105.7, 1078.9, 1033.1, 990.8, 981.8, 965.4, 879.6, 841.1, 803.3, 765.0, 737.2.
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 8.9 (s, 8H), 8.1 (d, 7H), 7.9 (d, 2H), 7.3 (d, 6H), 7.0 (d, 2H), 4.3 (s, 2H), 4.1 (s, 9H), 3.9 (s, 2H), -2.5 (s, 2H).
- ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 159.4, 135.6, 134.6, 131.5, 119.8, 112.2, 109.9, 61.7, 55.6.



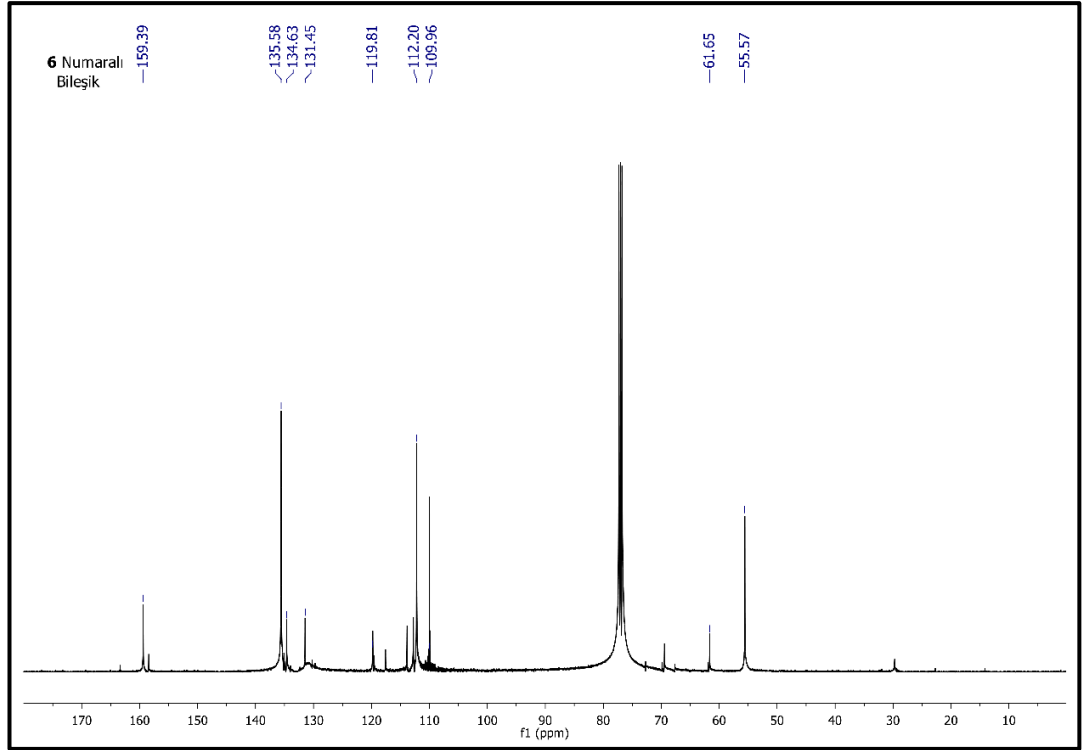
Şekil 5.8: **6** Numaralı bileşiğe MALDI spektrumu.



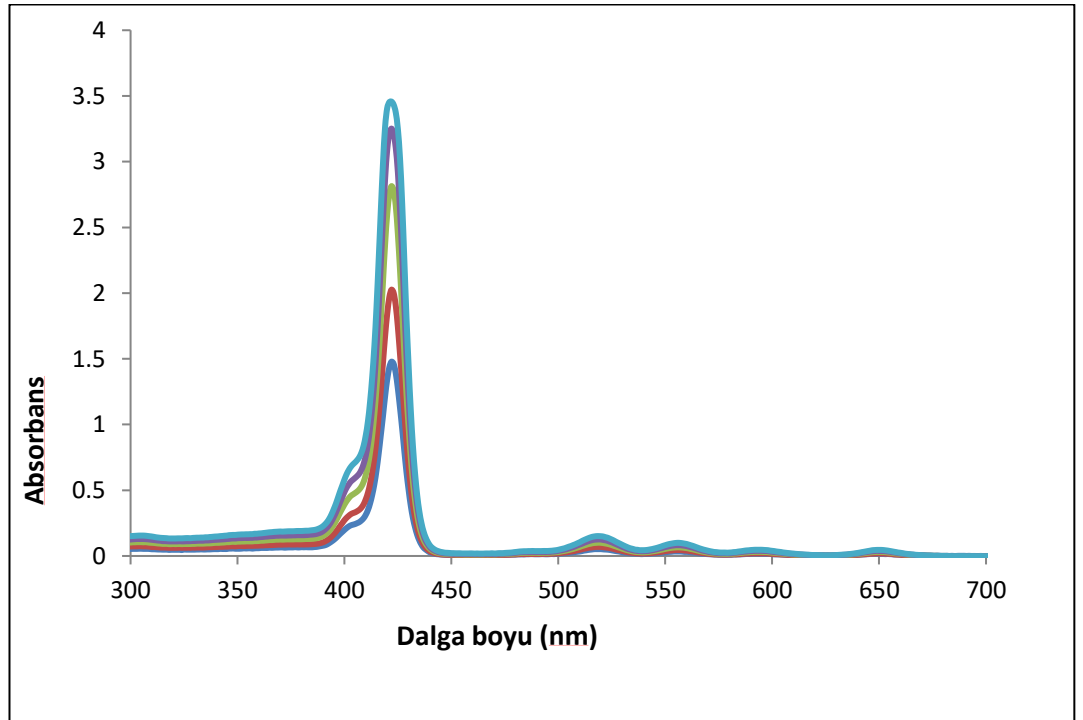
Şekil 5.9: 6 Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.



Şekil 5.10: 6 Numaralı Bileşiğe Ait ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃)

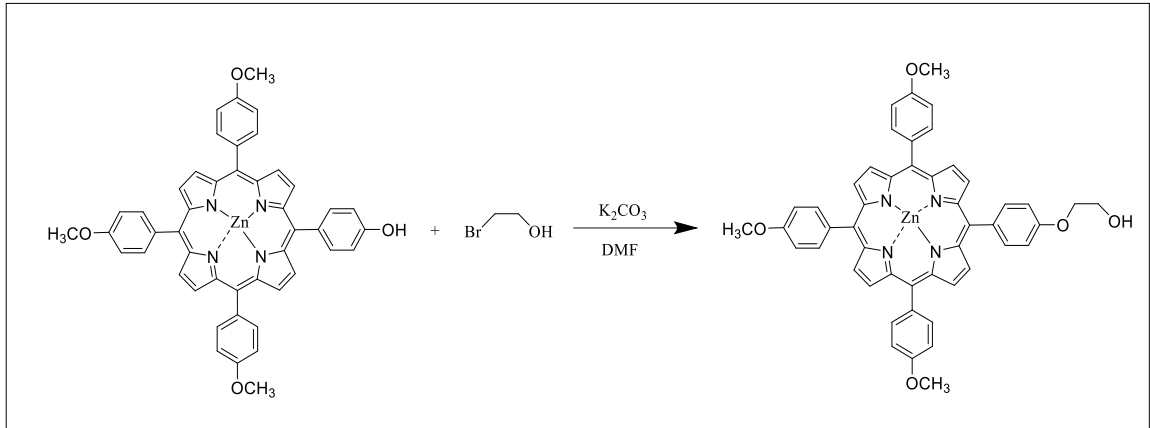


Şekil 5.11: **6** Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.12: **6** Numaralı Bileşiğin UV-vis Spektrumu (Kloroform).

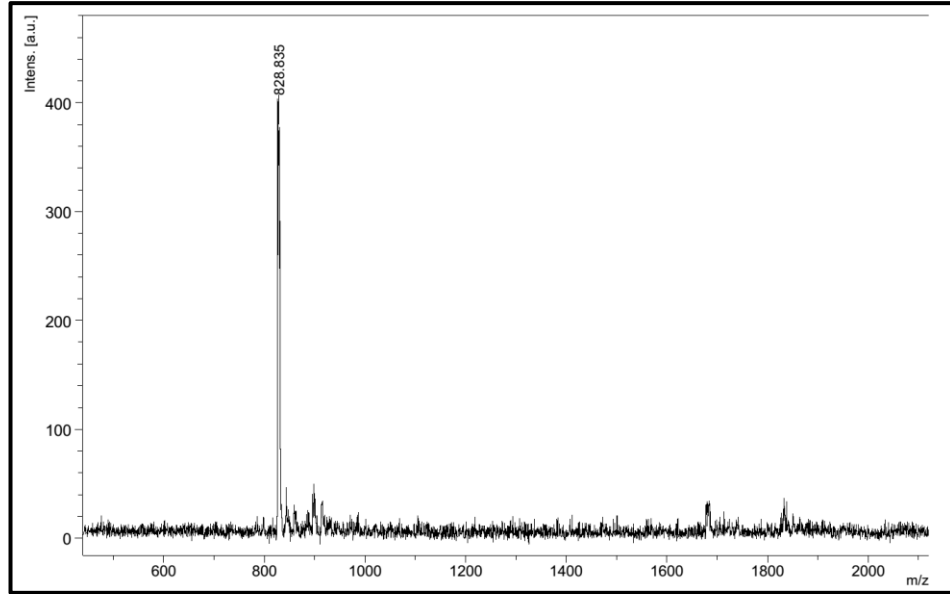
5.3. 7 Numaralı Bileşğin Sentezi



Şekil 5.13: 7 Numaralı Bileşğin Sentezi.

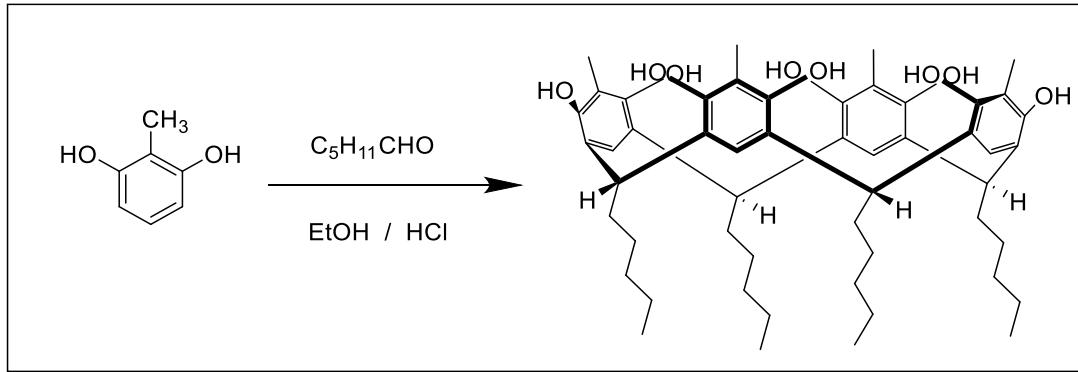
Porfirin (0.13 g, 0.165 mmol), dimetilformamid (20 ml) içerisinde argon atmosferi altında karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon balonuna kuru K₂CO₃ (5 g, 36.4 mmol) eklenip karıştırıldıktan sonra bromoetanol (1.13 ml, 16.05 mmol) eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon karışımına su eklendi ve çökmesi için beklendi. Su ile yıkanıp DMF uzaklaştırıldı. Diklorometanda çözüldü ve saflaştırmak için DCM kolonu kuruldu. Verim: % 56

- C₄₉H₃₈N₄O₅Zn, MA: 828.25.
- Mor katı.



Şekil 5.14: 7 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.

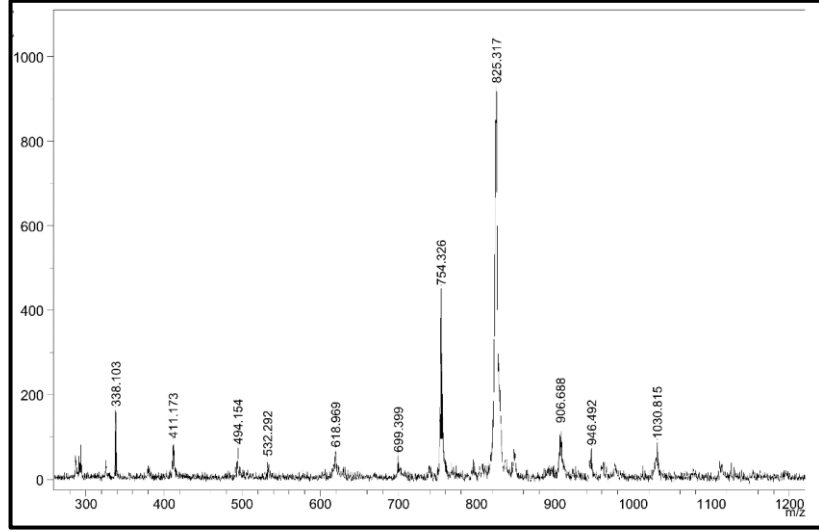
5.4. 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi



Şekil 5.15: 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

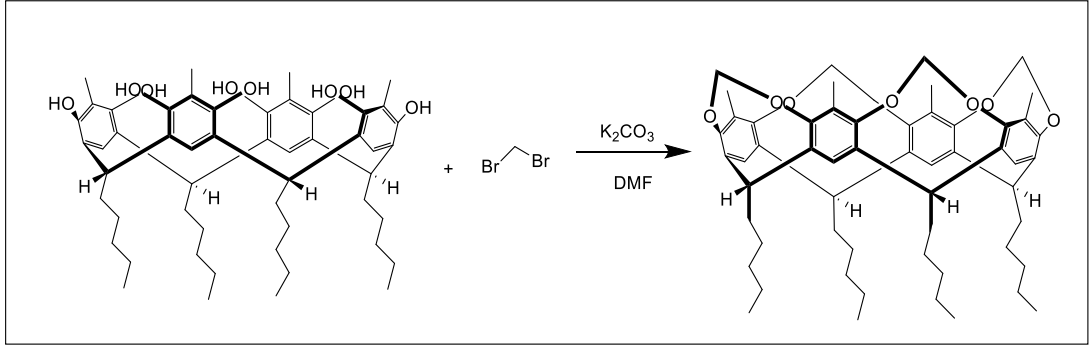
Metil resorsinol (30 g, 0.243 mol) 190 mL etanolde çözüldü ve 45.3 mL HCl ilave edildi. Karışım buz banyosu ile soğutuldu ve hekzanal (29.2 mL, 0.243 mol) damla damla 30 dakikada ilave edildi. Daha sonra karışım 65 °C' da 12 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 1 L suya döküldü. Oluşan çökelti süzüldü ve nötralleşene kadar su ile yıkandı. Katı madde asetonda (500 mL) çözüldü ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Karışım süzüldü ve çözücü distillenerek tetrametil resorsinaren **16** 70% verimle elde edildi. Verim: % 89

- $C_{52}H_{72}O_8$, MA: 825.14.
- Sarımsı katı.



Şekil 5.16: **8** Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.

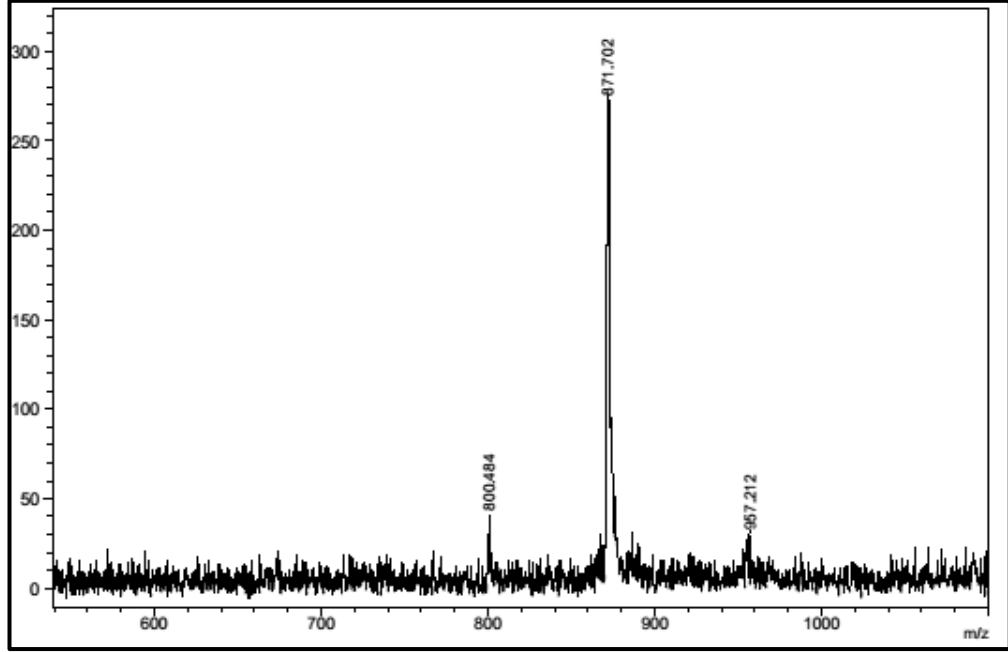
5.5. 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi



Şekil 5.17: **9** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

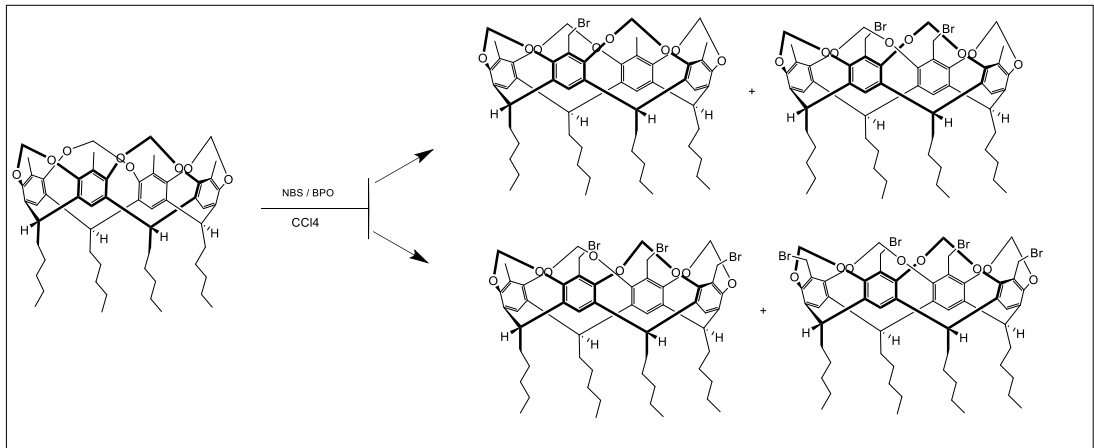
Tetrametil resorsinaren (29.9 g, 36.24 mmol) argon altında DMF' de (300 mL) çözüldü ve potasyum karbonat (124 g, 897 mmol) ilave edildi. Karışımın sıcaklığı 65 °C' ye çıkarıldı ve dibromometan (64 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve suya (1 L) döküldü. Oluşan çökeltiler süzüldü ve su ile yıkandı. Tetrametil resorsinaren kavited kolon kromatografisi (silika jel, diklorometan) ile saflaştırıldı. Verim: 80 %

- $C_{57}H_{74}O_7$, MA: 871,21.
- Sarımsı katı.



Şekil 5.18: 9 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.

5.6. 10,11,13 ve 14 Numaralı Bileşiklerin Sentezi



Şekil 5.19: 10, 11, 13 ve 14 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Tetrametilresorsinaren (8 g, 9.169 mmol) karbontetraklorür (300 ml) içerisinde çözüldü. N-bromo süksinimid (4.9 g, 27.507 mmol) ve benzoil peroksit (326 mg, 1.345

mmol) eklendi ve bir gün karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü ve distillendi. Solvent olarak hekzan ve etil asetat kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

- Monobromo kavitant için $C_{56}H_{71}BrO_8$, MA: 952.08
Dibromo kavitant için $C_{56}H_{70}Br_2O_8$, MA: 1030.98
Tribromo kavitant için $C_{56}H_{69}Br_3O_8$, MA: 1109.87
Tetrabromo kavitant için $C_{56}H_{68}Br_4O_8$, MA: 1188.77
- Krem rengi katı.
- Erime noktası: Bütün ürünlerin erime noktası 200 °C'den büyüktür.

Monobromo kavitant **10** için;

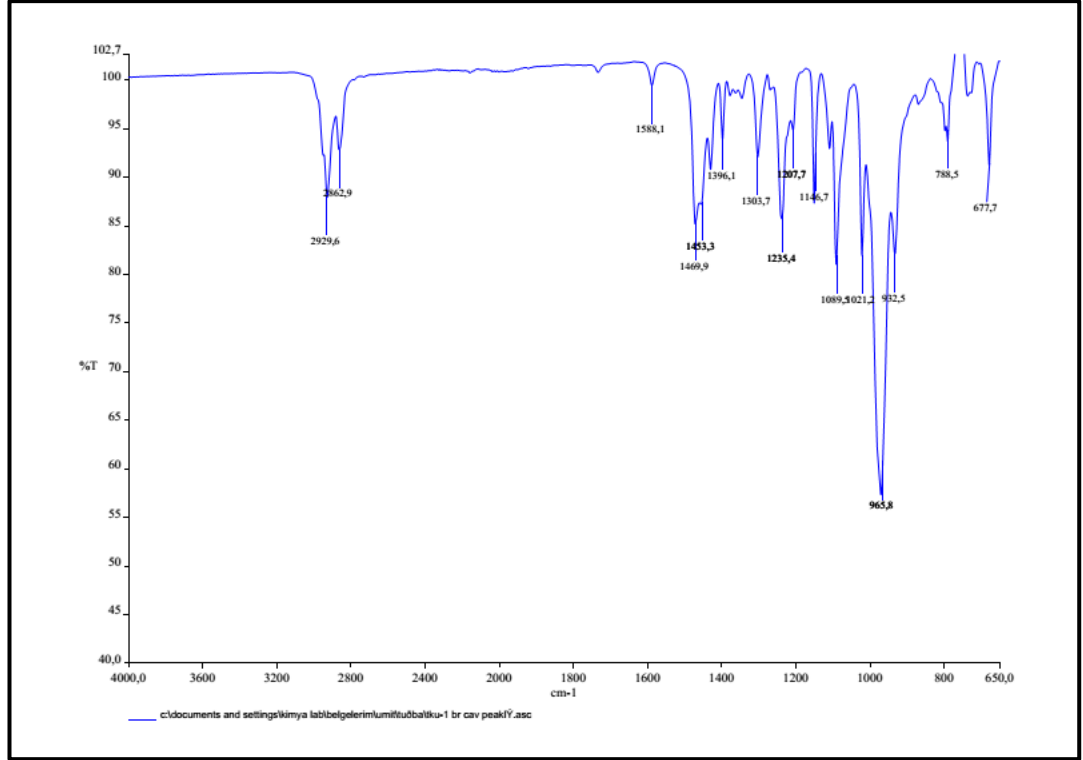
- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2929.6, 2862.9, 1588.1, 1469.9, 1453.3, 1396.1, 1303.7, 1235.4, 1207.7, 1146.7, 1089.5, 1021.2, 965.8, 932.5, 788.5, 677.7
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 7.2 (s, 2 H), 7.1 (s, 3H), 6.1 (d, 4 H), 4.8 (m, 4 H), 4.6 (s, 8 H), 2.5–2.0 (m, 14 H), 1.4–1.3 (m, 24 H), 1.00 (s, 12 H)

Dibromo kavitant **11** için;

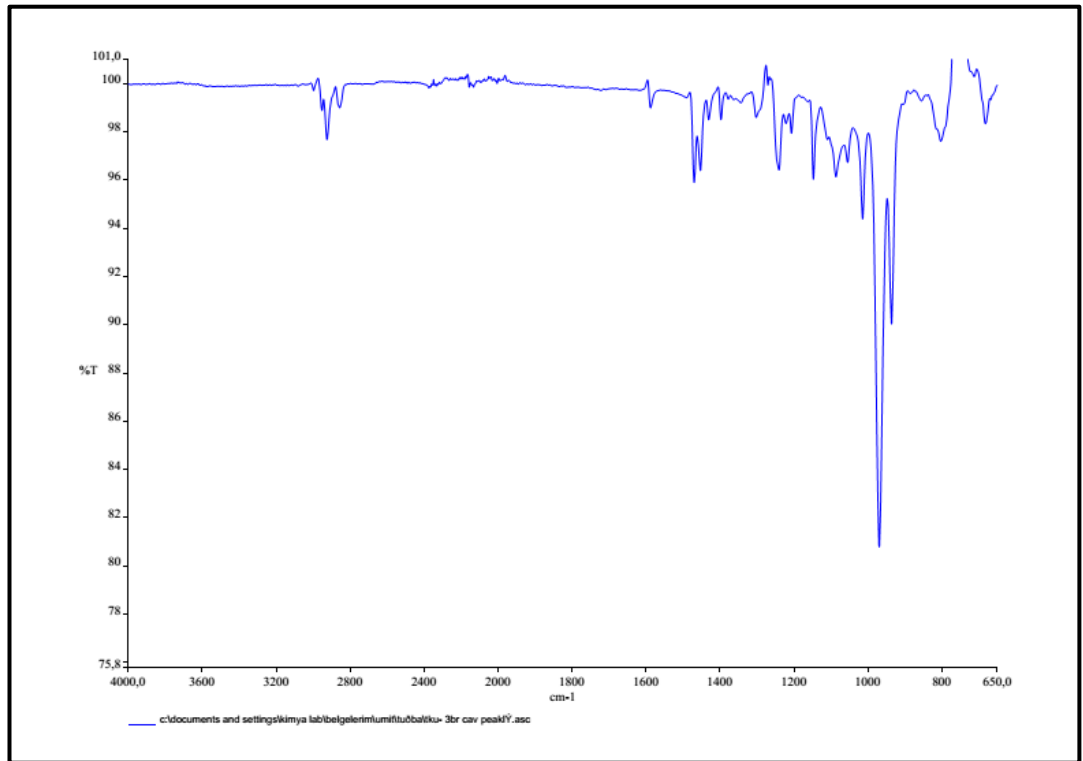
- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2928.3, 2864.7, 1588.7, 1470.6, 1454.6, 1432.4, 1398.9, 1303.3, 1232.4, 1207.1, 1152.2, 1055.5, 1013.0, 969.8, 936.5, 815.2, 732.2
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 7.2 (s, 2H), 7.0 (d, 2H), 6.0 (s, 2H), 5.9 (d, 2H), 4.8 (t, 4H), 4.7 (s, 1H), 4.6 (d, 3H), 4.5 (d, 3H), 2.2(d, 10H), 2.0 (s, 6H), 1.6 (s, 2H), 1.5 (d, 5H), 1.4 (d, 7H), 1.3 (s, 7H), 0.9 (s, 12H).

Tribromo kavitant **13** için;

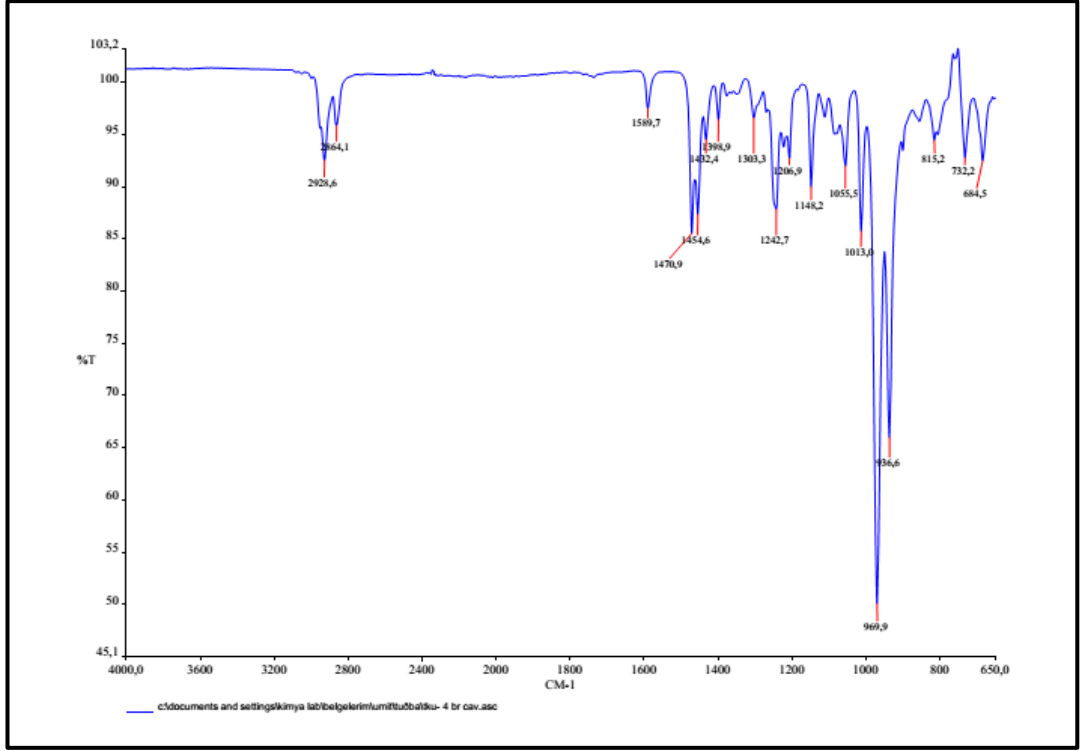
- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2928.6, 2864.1, 1589.7, 1470.9, 1454.6, 1396.1, 1303.7, 1235.4, 1207.7, 1146.7, 1089.5, 1021.2, 965.8, 932.5, 788.5, 677.7
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 7.1 (s, 1H), 7.0 (d, 3H), 6.0 (d, 2H), 5.9 (d, 2H), 4.8 (m, 4H), 4.6 (m, 2H), 4.5 (d, 2H), 4.4 (d, 2H), 2.2(d, 10H), 1.9 (s, 6H), 1.6 (s, 1H), 1.4 (d, 7H), 1.3 (s, 7H), 0.9 (s, 12H).



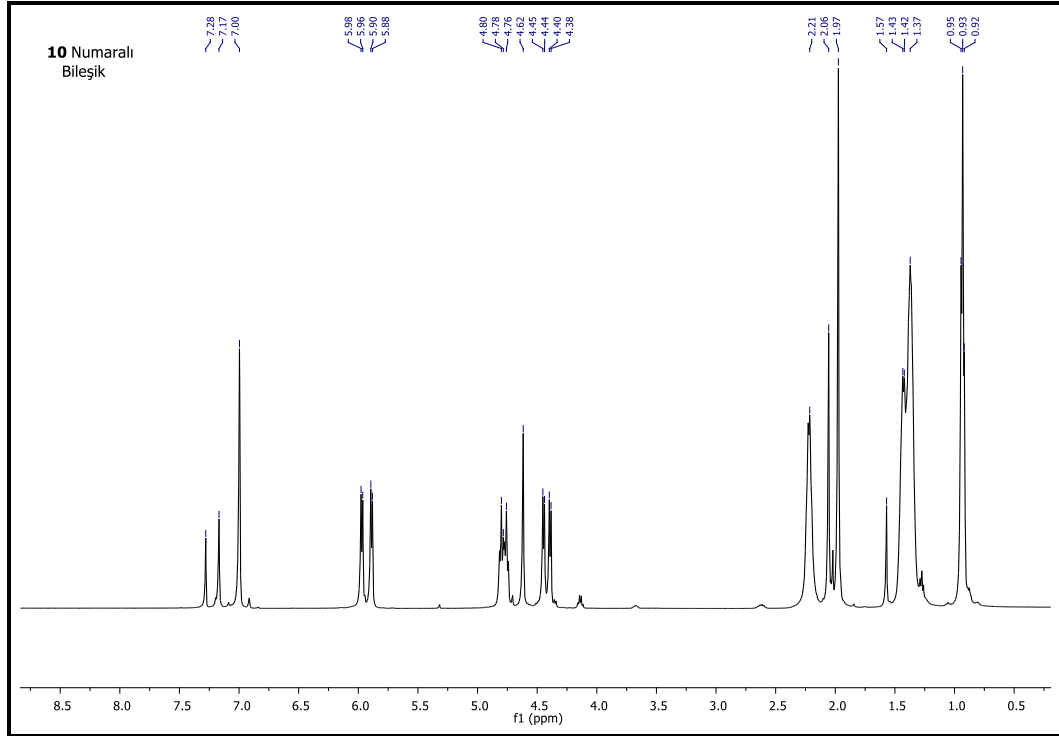
Şekil 5.20: **10** Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.



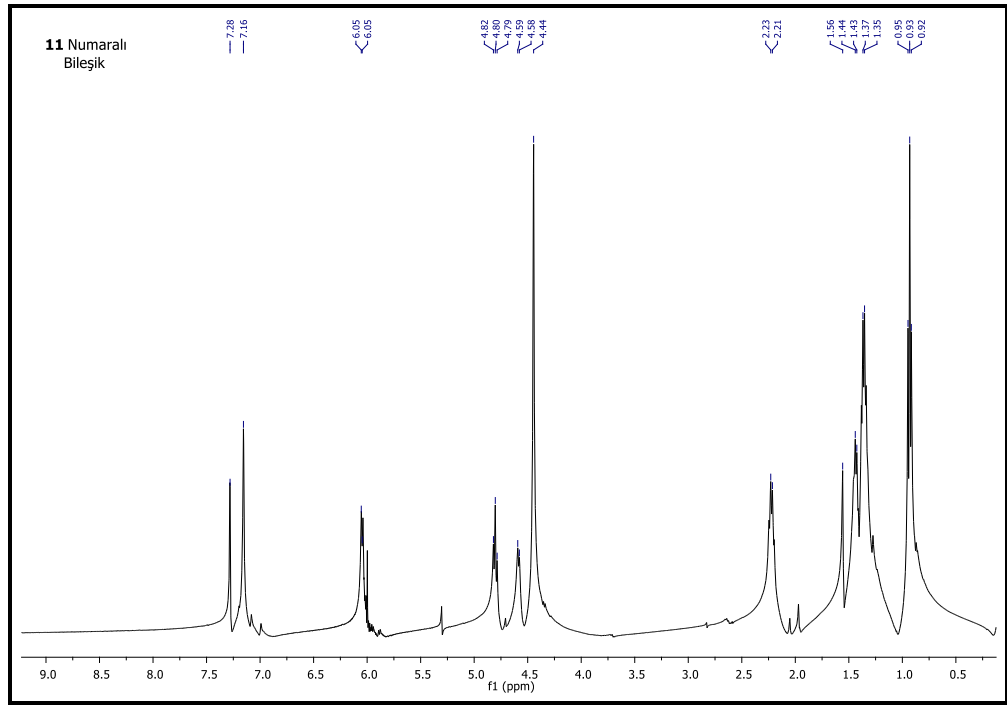
Şekil 5.21: **11** Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.



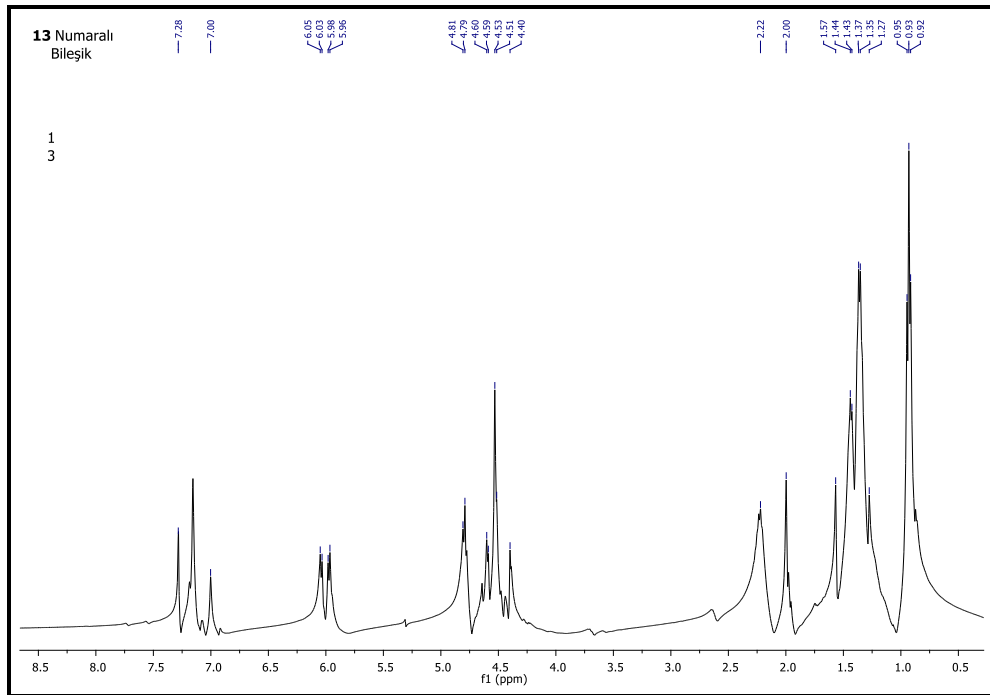
Şekil 5.22: **13** Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.



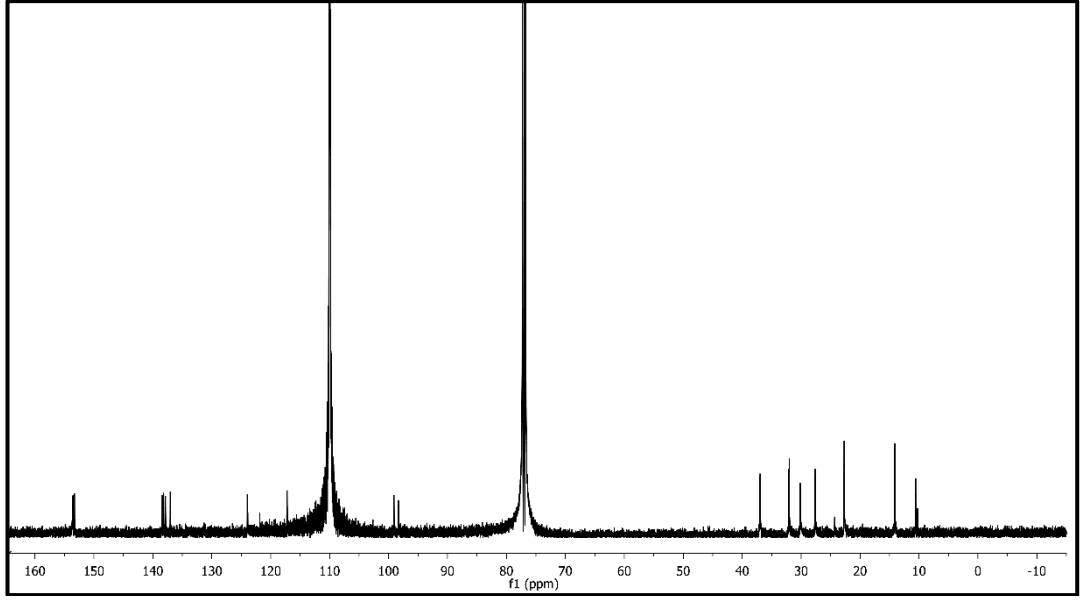
Şekil 5.23: **10** Numaralı Bileşiğe Ait ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.24: **11** Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

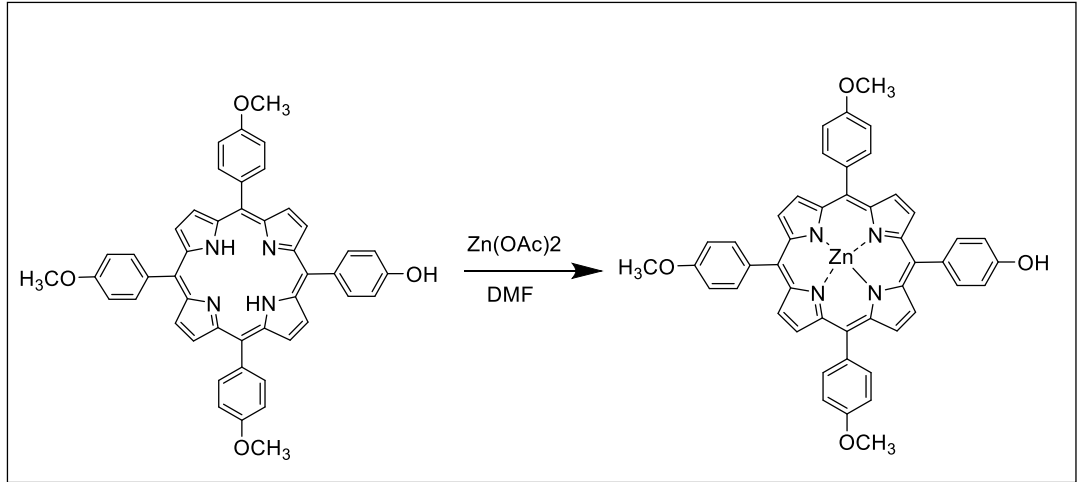


Şekil 5.25: **13** Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.26: 10 Numaralı Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu.

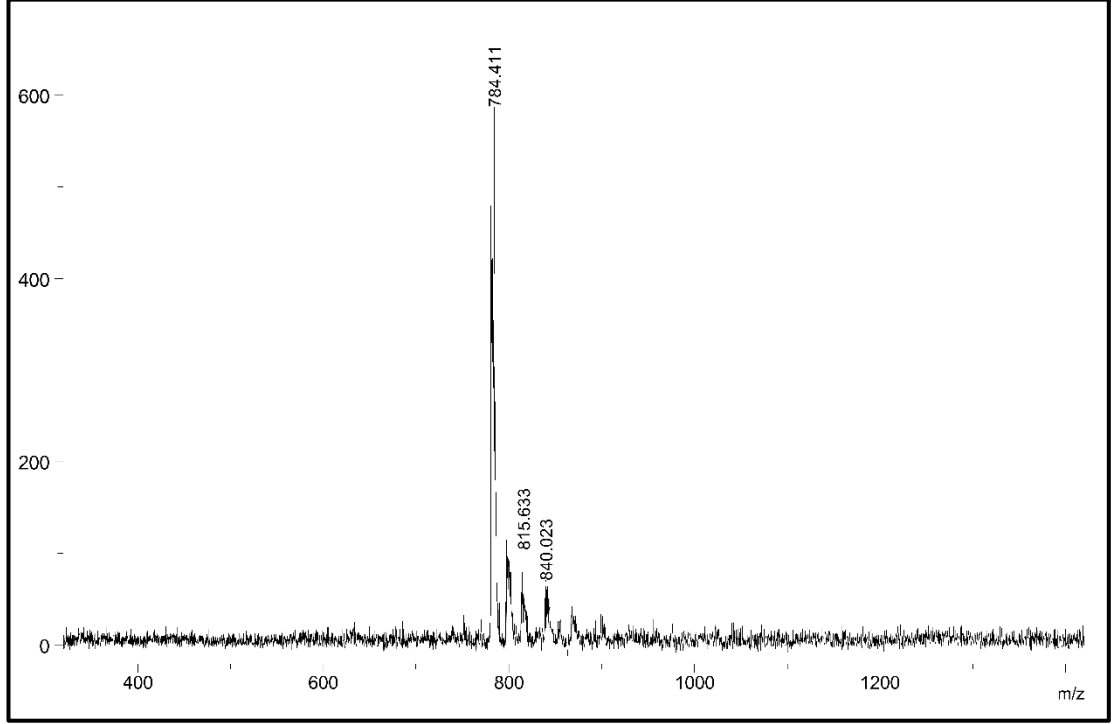
5.7. 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi



Şekil 5.27: 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

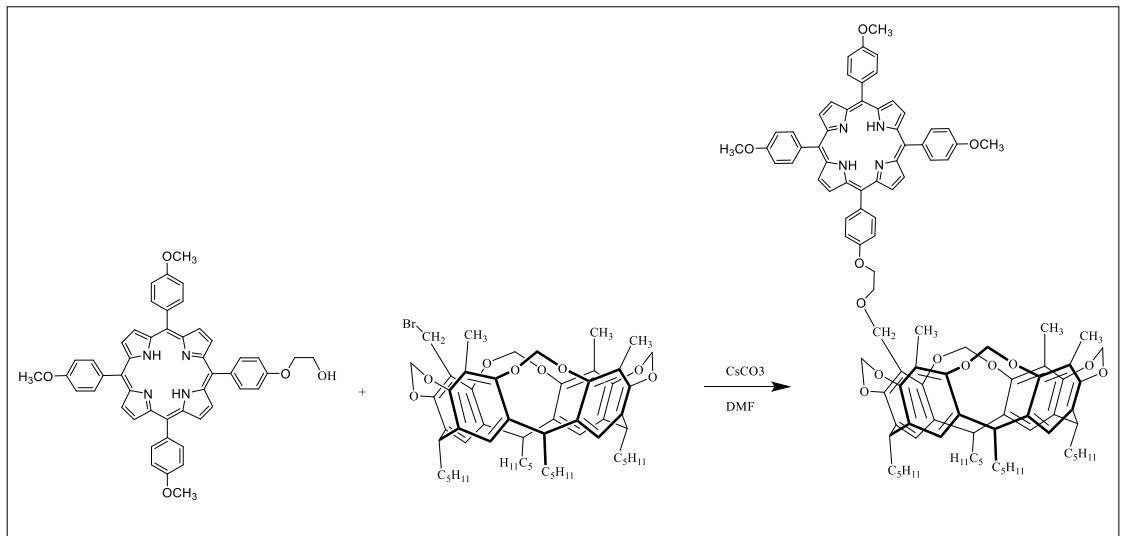
Porfirin (0.137 g , $1.903 \times 10^{-4}\text{ mol}$) ve çinkoasetat (0.15 g , $8.176 \times 10^{-4}\text{ mol}$) DMF (30 ml) içerisinde Argon atmosferi altında bir gece kaynama sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımına su eklenir ve çökmesi beklenir. Oluşan çökeltiler süzerek ayrılır, su ile yıkandıktan sonra DCM ile çözülür. İçerisinde kalan suyu uzaklaştırmak için Na_2SO_4 eklenip karıştırılır. Tekrar süzülür, DCM rotada uzaklaştırılır. DCM kolonu kurarak saflaştırılır.

- $C_{47}H_{34}N_4O_4Zn$, MA: 784.19.
- Mor katı.



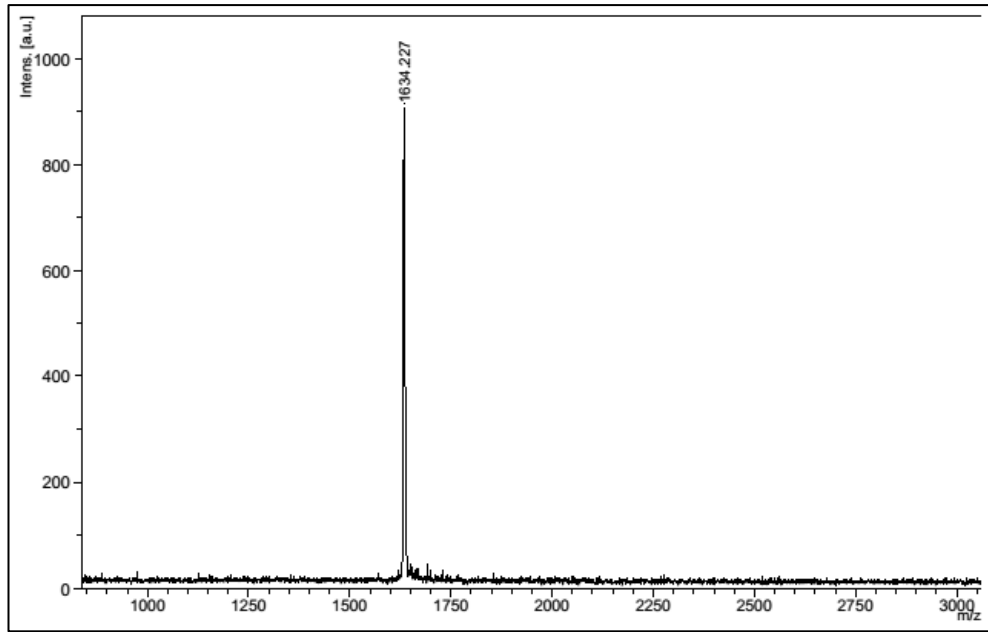
Şekil 5.28: 5 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.

5.8. 15 Numaralı Bileşiğin Sentezi



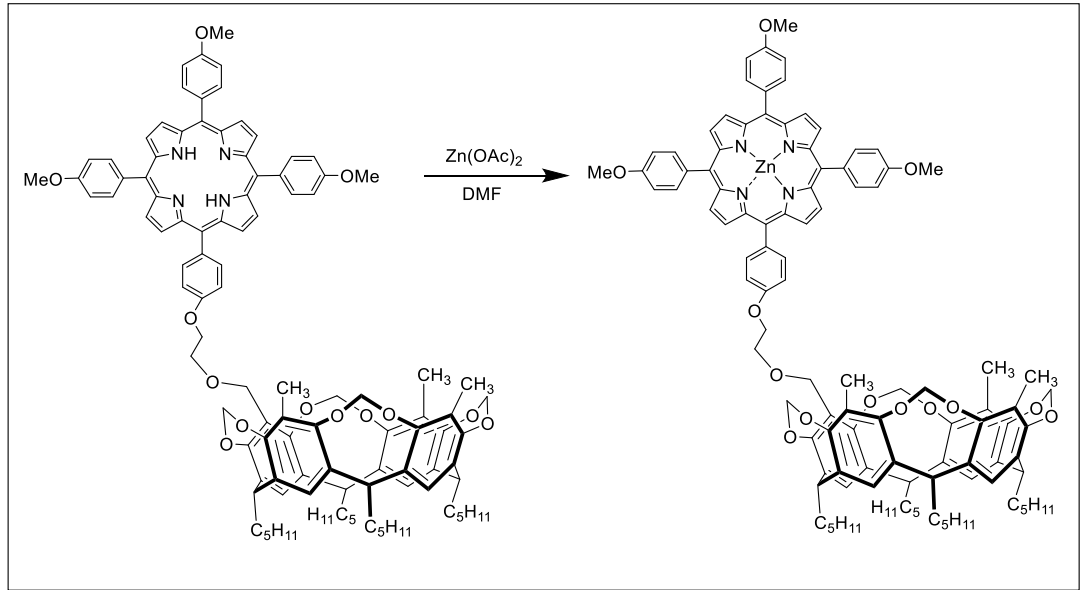
Şekil 5.29: 15 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Porfirin (30 mg, 0.039 mmol), mono bromo kavitan (73.6 mg, 0.078 mmol), sezyumkarbonat (383.1 mg, 1.17 mmol) ve dimetilformamid (10 ml) argon atmosferi altında 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımına su eklenir ve çökmesi beklenir. Elde edilen çökelti süzülerek ayrılır, su ile yıkanır kurutulur. Diklorometan ile çözülerek içerisinde kalan suyu tutması için sodyumsülfat eklenir, 1 saat karıştırılır. Süzülür, solventi uzaklaştırılır. Diklorometan:etanol/100:1 çözücü sisteminde preparatif ince tabaka kromatografi tekniği ile madde saflaştırılır.



Şekil 5.30: 15 Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.

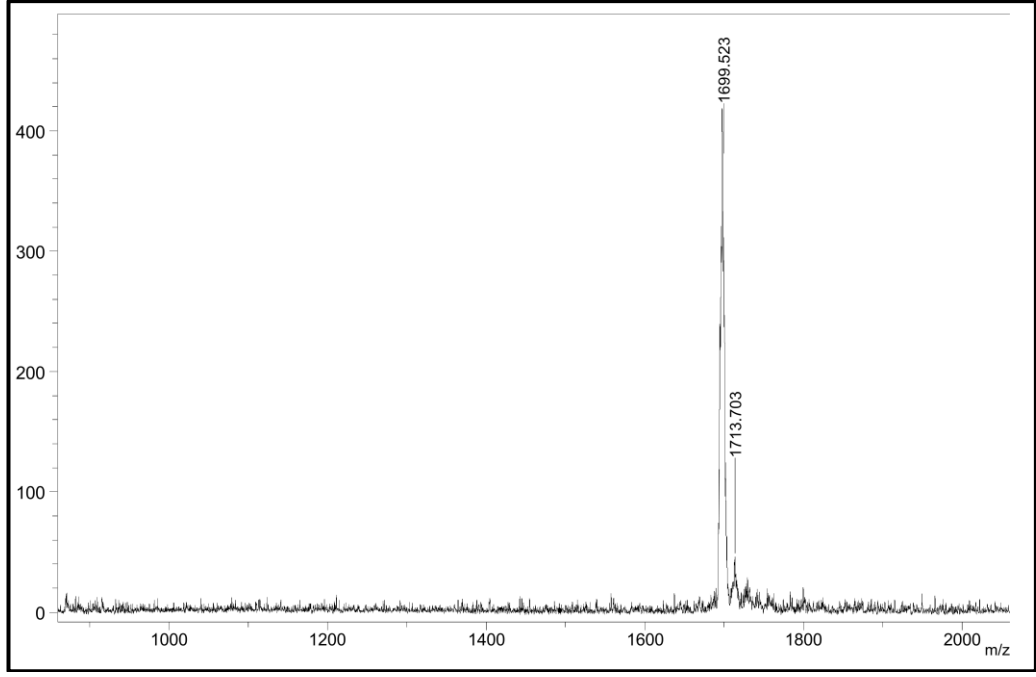
5.9. 16 Numaralı Bileşiğin Sentezi



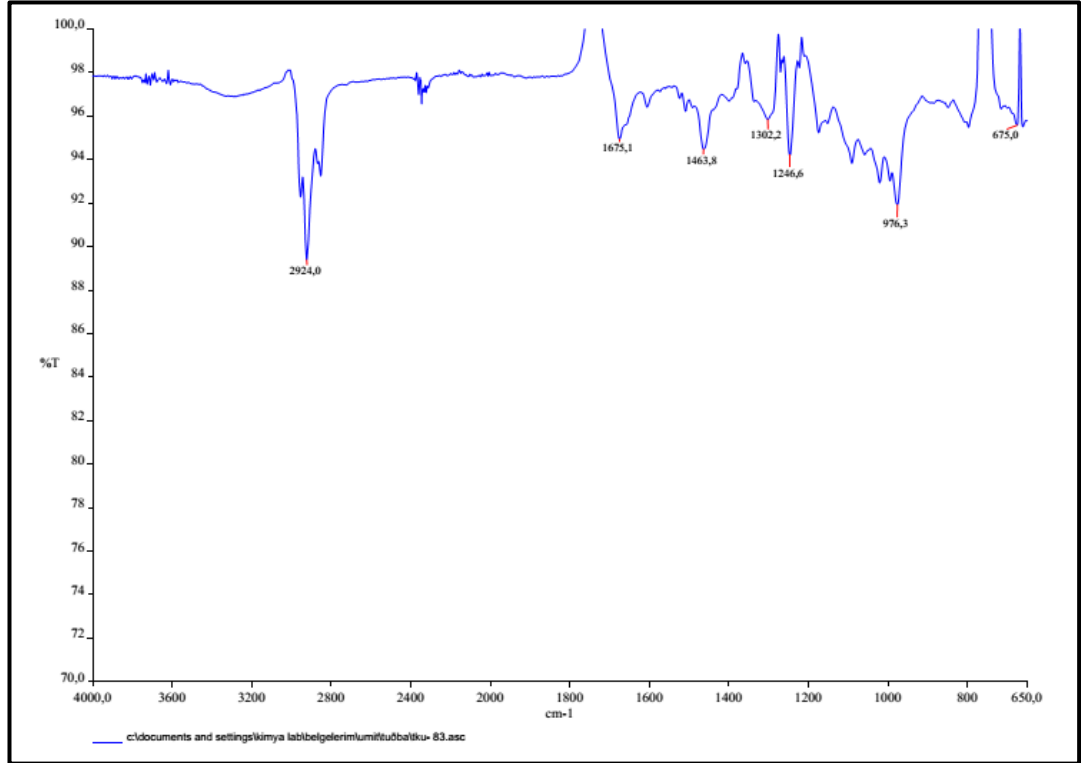
Şekil 5.31: 16 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Resorsinaren kavitaand hibrit, DMF (20 mL) ve çinko asetat (50 mg, 2.72×10^{-4} mol) bir balon içine koyulur. Argon atmosferi altında bir gece kaynama sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyonu sonlandırmak için oda sıcaklığına getirilen balona su eklenir ve çökmesi beklenir. Oluşan çökeltiler süzülür, DCM ile çözülür. Na_2SO_4 eklenerek içinde kalan su uzaklaştırılır. Tekrar süzülür ve DCM rotada uzaklaştırılır. Plak yaparak madde saflaştırılır. Verim: % 40.

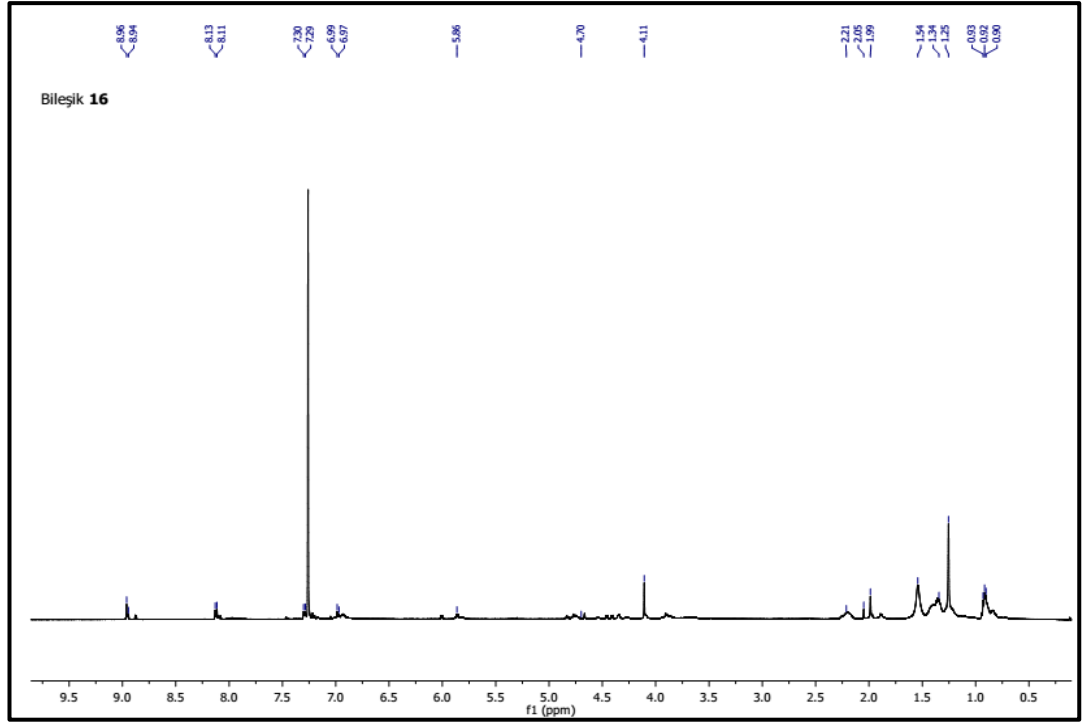
- $\text{C}_{105}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Zn}$, MA: 1696.72.
- Mor katı.
- IR [ν_{max} (cm^{-1}): 2929.6, 2924.0, 1675.1, 1463.8, 1302.2, 1246.6, 1207.7, 1146.7, 1089.5, 976.8, 932.5, 788.5, 675.0
- ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3); δ ppm: 8.9 (d, 14H), 8.9 (s, 11H), 8.2 (s, 3H), 7.3 (d, 33H), 6.9 (d, 2H), 5.9 (d, 2H), 4.7 (m, 4H), 4.1 (d, 11H), 2.2 (d, 7H), 2.0 (s, 6H), 1.3 (s, 7H), 0.9 (t, 12H).



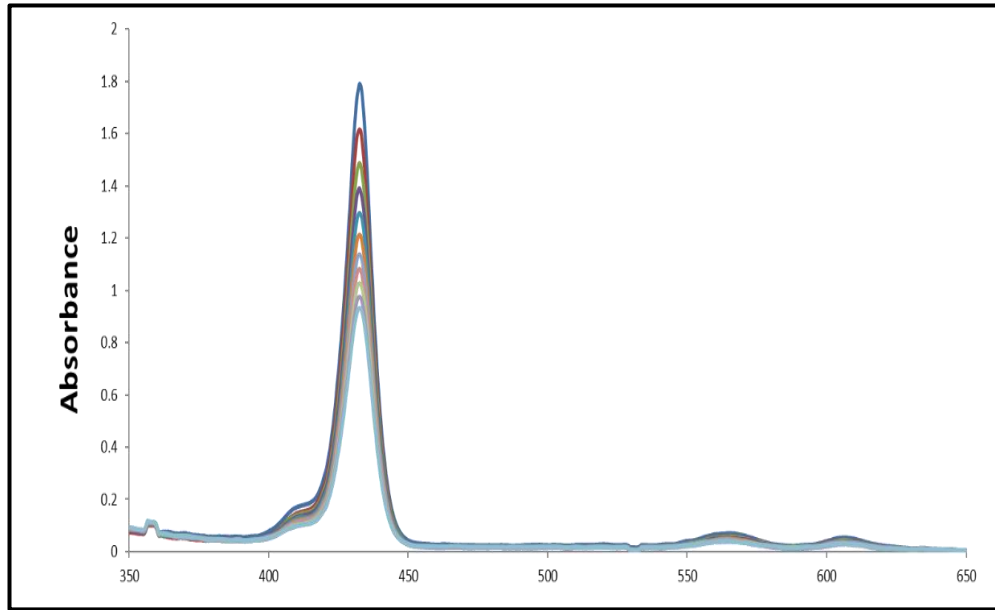
Şekil 5.32: **16** Numaralı bileşiğe ait MALDI spektrumu.



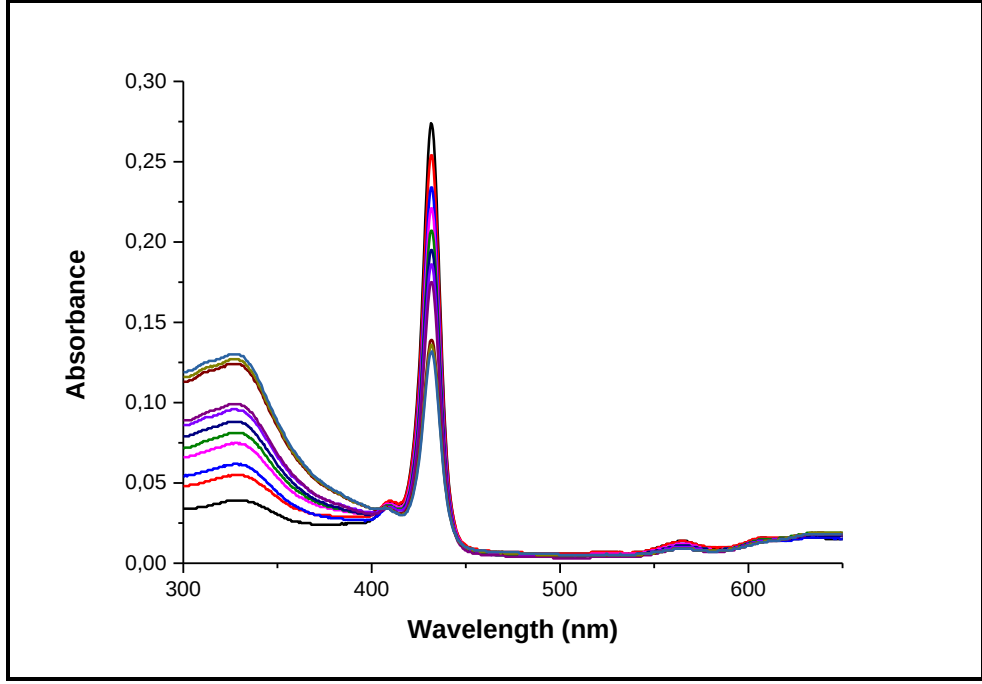
Şekil 5.33: **16** Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.



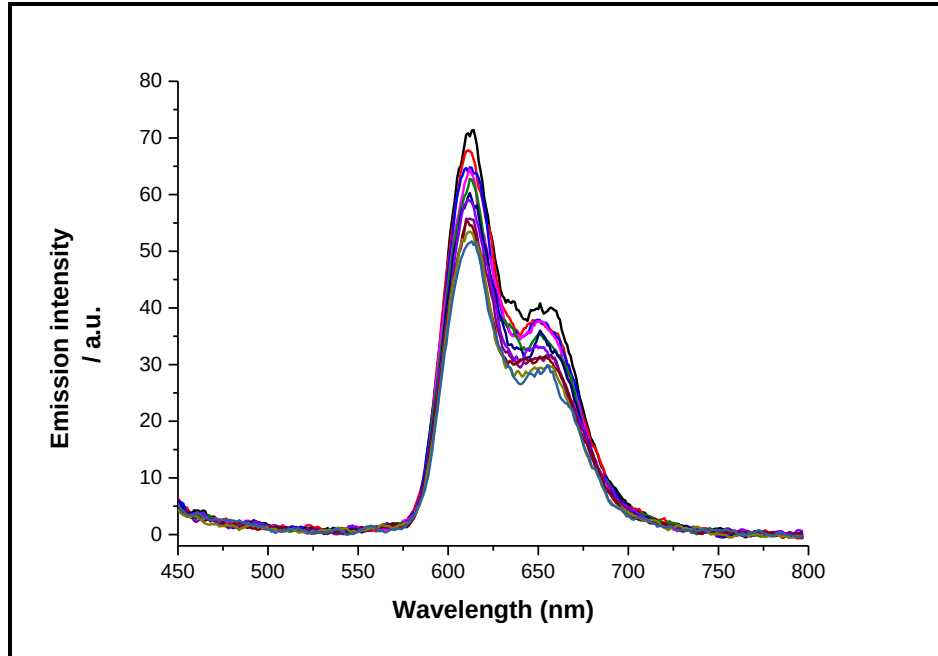
Şekil 5.34: **16** Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.35: **16** Numaralı Bileşiğe ait UV-vis Spektrumu (Toluen).

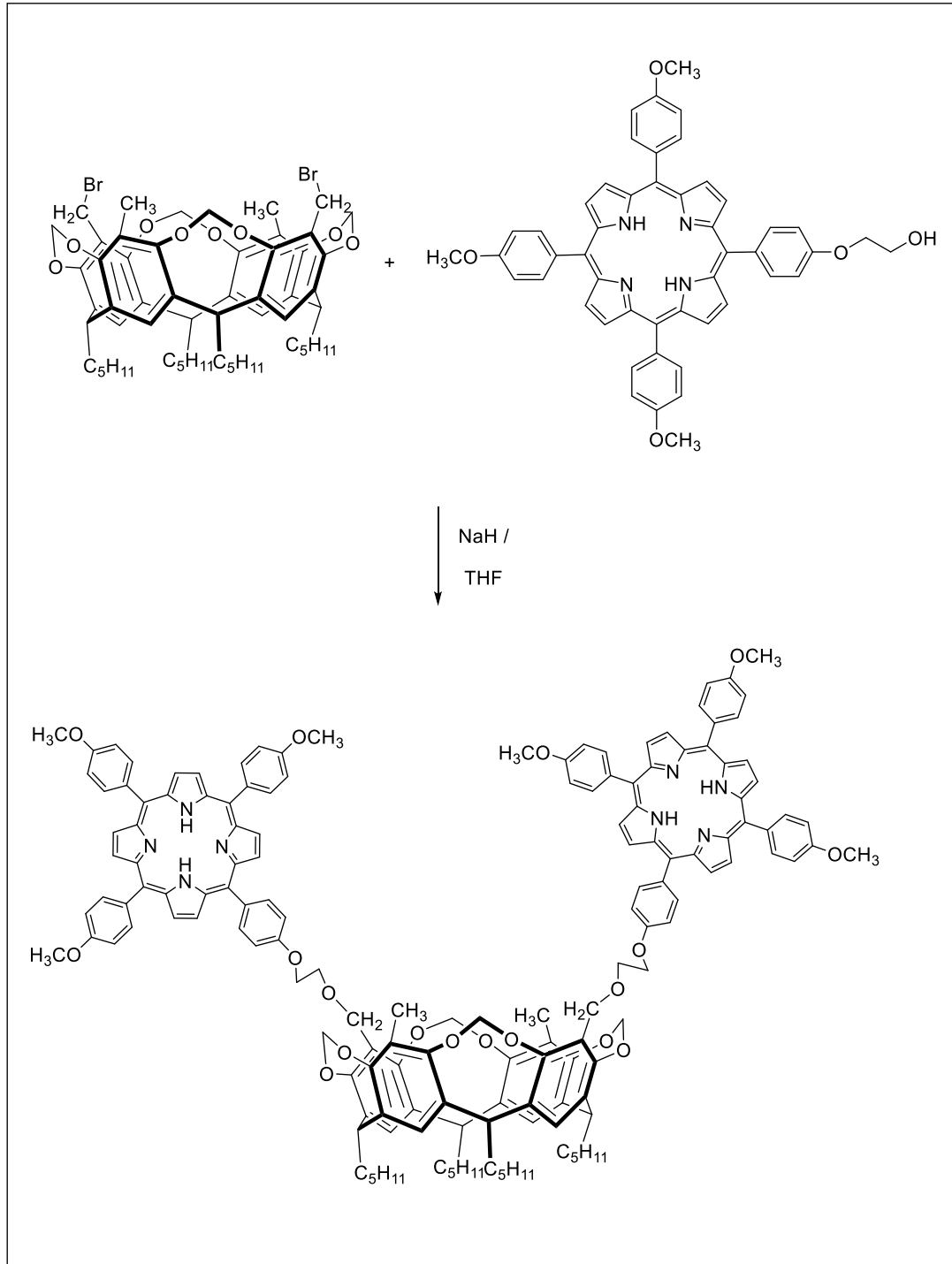


Şekil 5.36: Monoporfirin hibrit **16** molekülüne piridin fullerene ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluene, 4×10^{-6} M).



Şekil 5.37: Monoporfirin hibrit **16** molekülüne piridin fullerene ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluene, $1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.10. 17 Numaralı Bileşiğin Sentezi

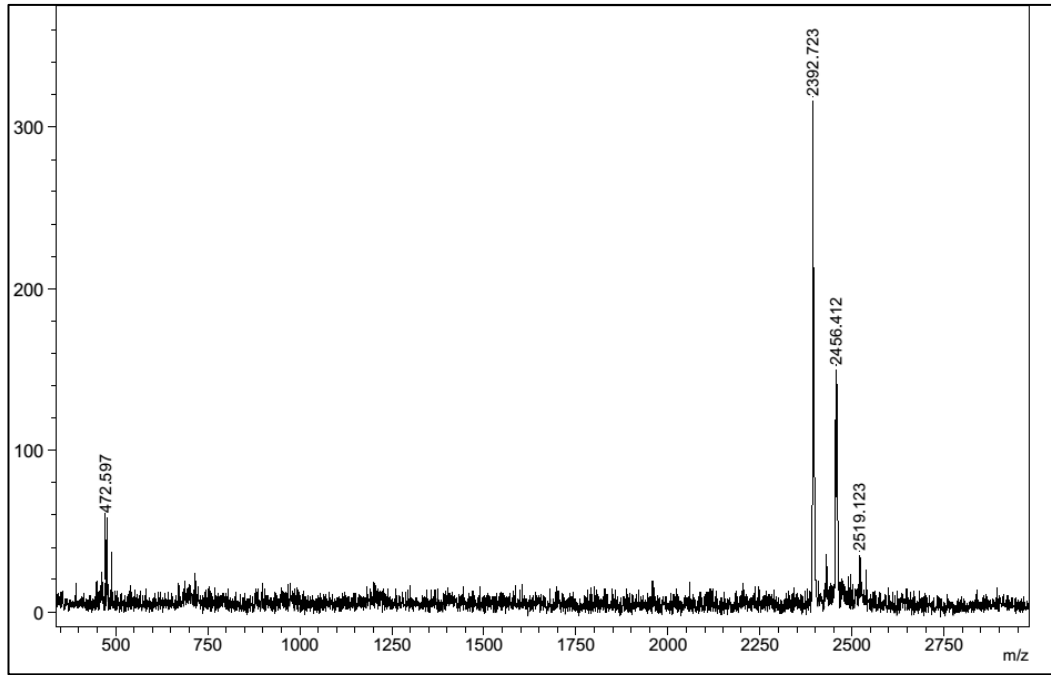


Şekil 5.38: 17 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Porfirin (38.0 mg, 4.97×10^{-5} mol) ve dibromo kavitant (12.8 mg, 1.24×10^{-5} mol) bir balon içerisine alınır. Kuru tetrahidrofuran (30 mL) ve NaH (300 mg) balon içerisine eklenir ve 48 saat kaynama sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyonu sonlandırmak

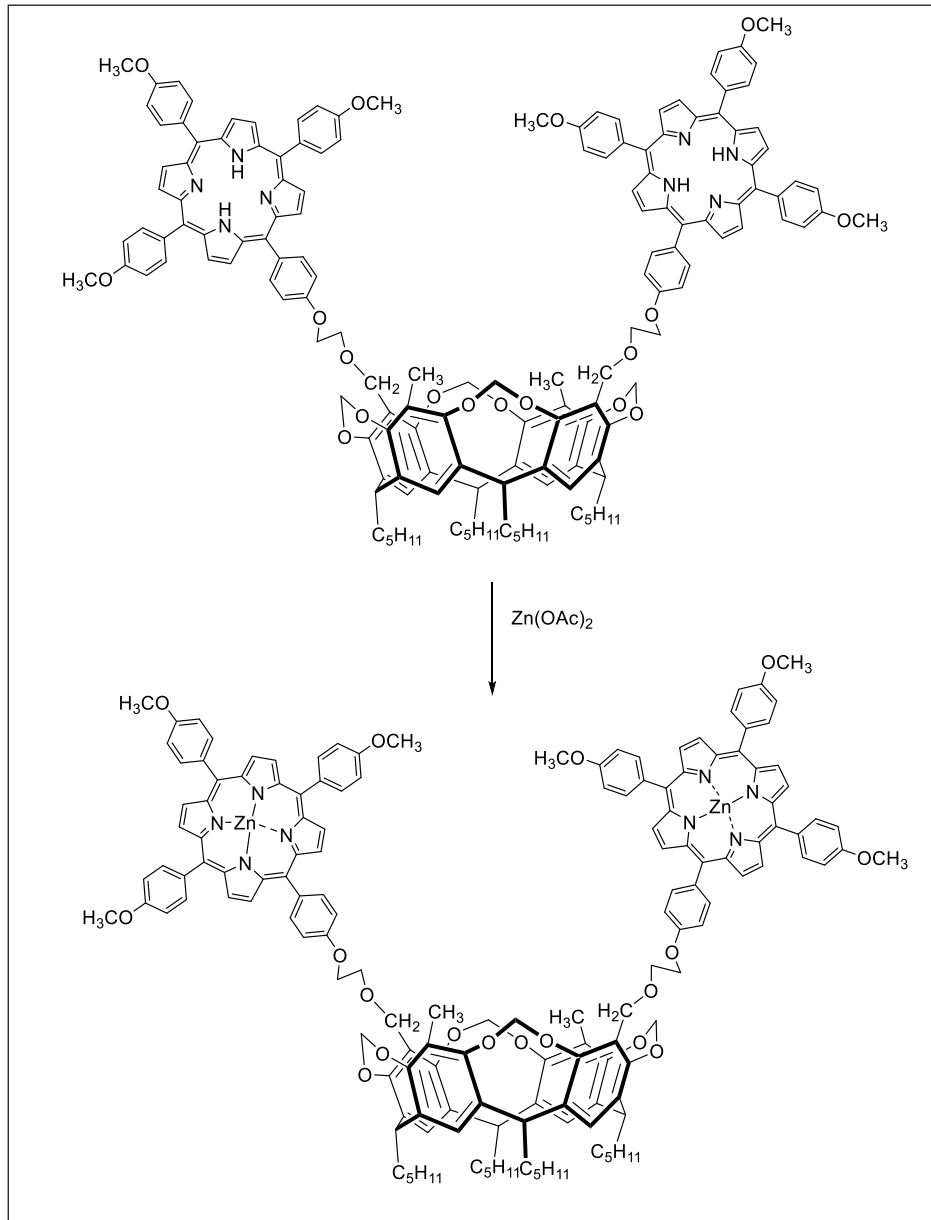
için balonun oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Balon içindeki NaH'ü uzaklaştırmak için balon içerisine etanol eklenir ve H₂ (g) çıkışı gözlenir. Sodyum etonlatı uzaklaştırmak için beher içerisine su eklenir ve reaksiyon karışımı beher içerisine dökülür. DCM ve su ile ekstraksiyon yapılır. DCM fazına Na₂SO₄ eklenir, süzülür ve kurutulur.

- C₁₅₄H₁₄₈N₈O₁₈, MA: 2398.18.
- Mor katı.



Şekil 5.39: 17 numaralı bileşiğin MALDI spektrumu.

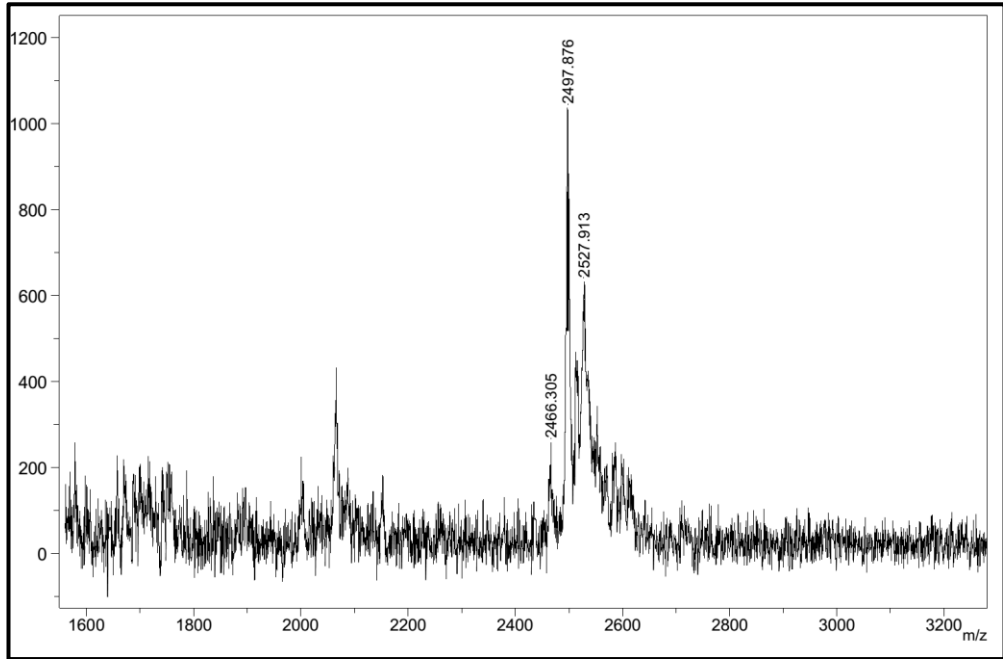
5.11. 18 Numaralı Bileşiğin Sentezi



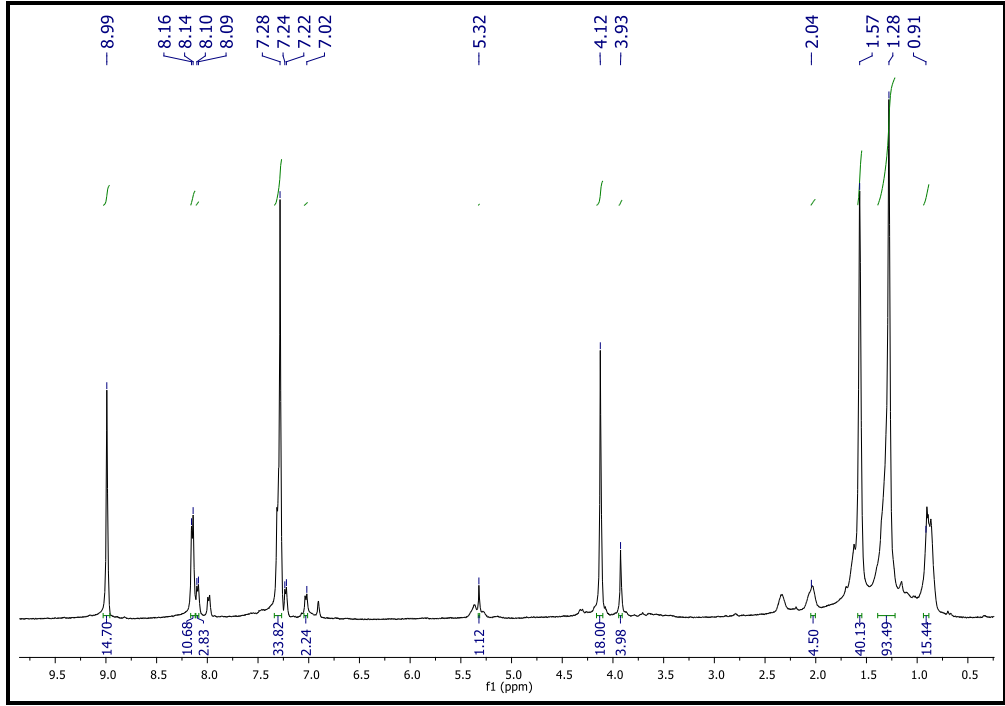
Şekil 5.40: 18 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Dibromo resorsinaren kavitant hibrit (111 mg, 4.66×10^{-5} mol) ve çinko asetat (17 mg, 9.32×10^{-5} mol) bir balon içerisine konur. DMF (30 mL) balona ilave edilir ve reaksiyon 130°C 'de bir gece boyunca karıştırılır. Reaksiyonu sonlandırmak için balona su eklenir, çökmesi beklenir. Su ile yıkanır, süzülür. DCM ile çözülür ve kurutulur. Saflaştırmak için plak kromatografisi uygulanır. Verim: % 18.

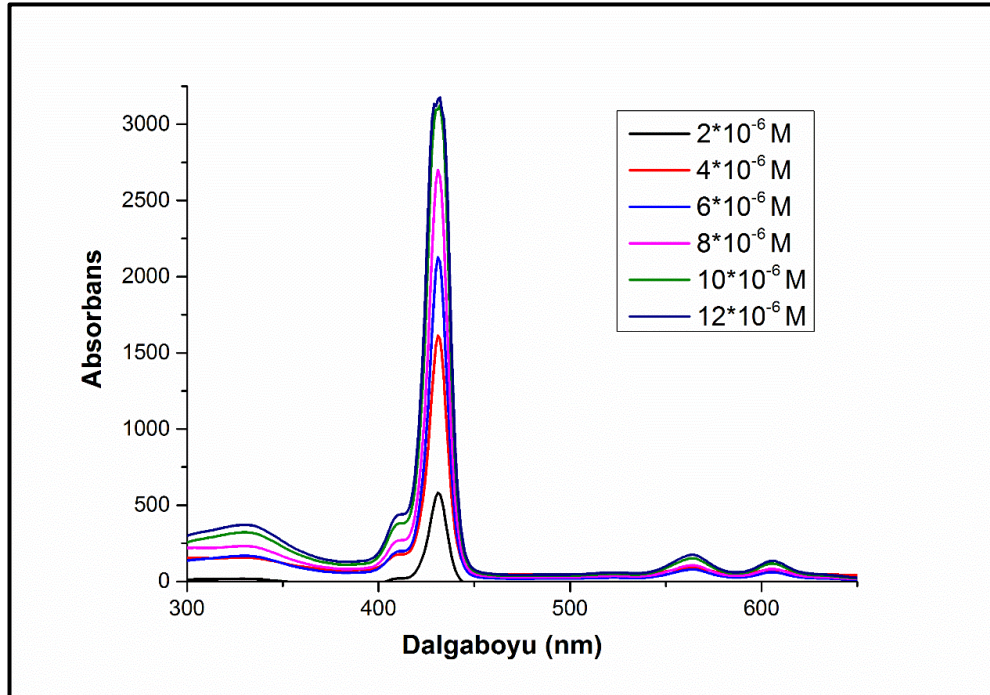
- $C_{154}H_{146}N_8O_{18}Zn_2$, MA: 2398.18.
- Mor
- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2929.6, 2862.9, 1588.1, 1469.9, 1453.3, 1396.1, 1303.7, 1235.4, 1207.7, 1146.7, 1089.5, 1021.2, 965.8, 932.5, 788.5, 677.7
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 9.0 (s, 14H), 8.2 (d, 11H), 8.1 (d, 3H), 7.2 (s, 33H), 7.0 (d, 2H), 5.3 (s, 1H), 4.1 (s, 18H), 3.9 (s, 4H), 2.0 (s, 5H), 1.6 (s, 40H), 1.3 (s, 7H), 0.9 (s, 10H).



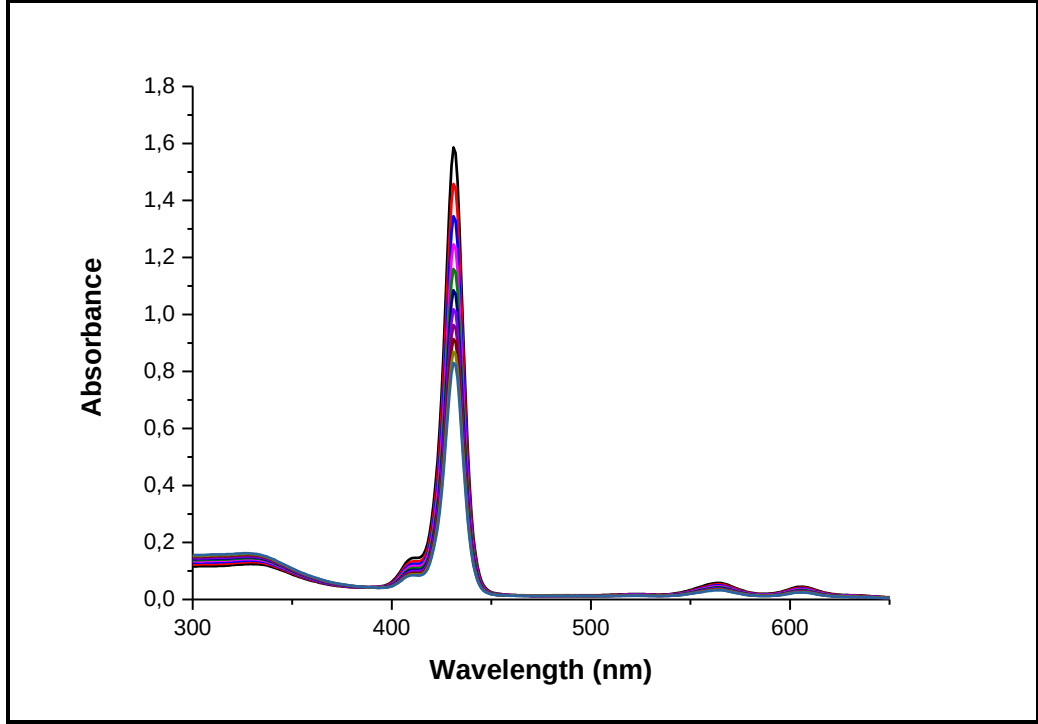
Şekil 5.41: **18** numaralı bileşiğin MALDI spektrumu.



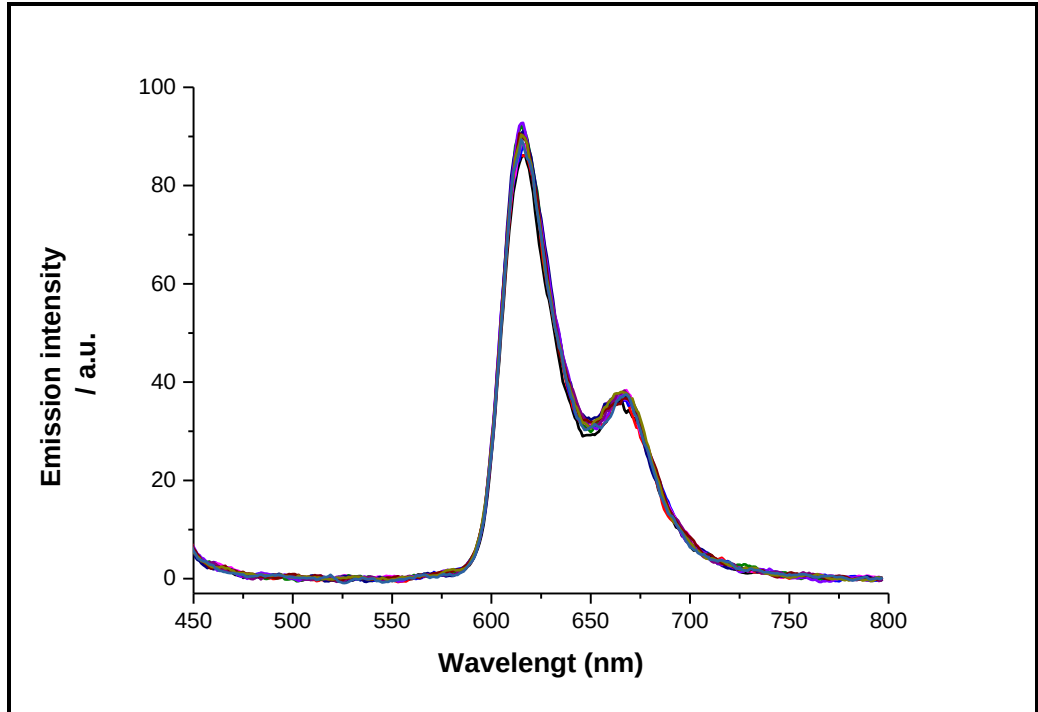
Şekil 5.42: **18** Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.43: **18** Numaralı Bileşiğe Ait UV-Vis Spektrumu (Toluen).

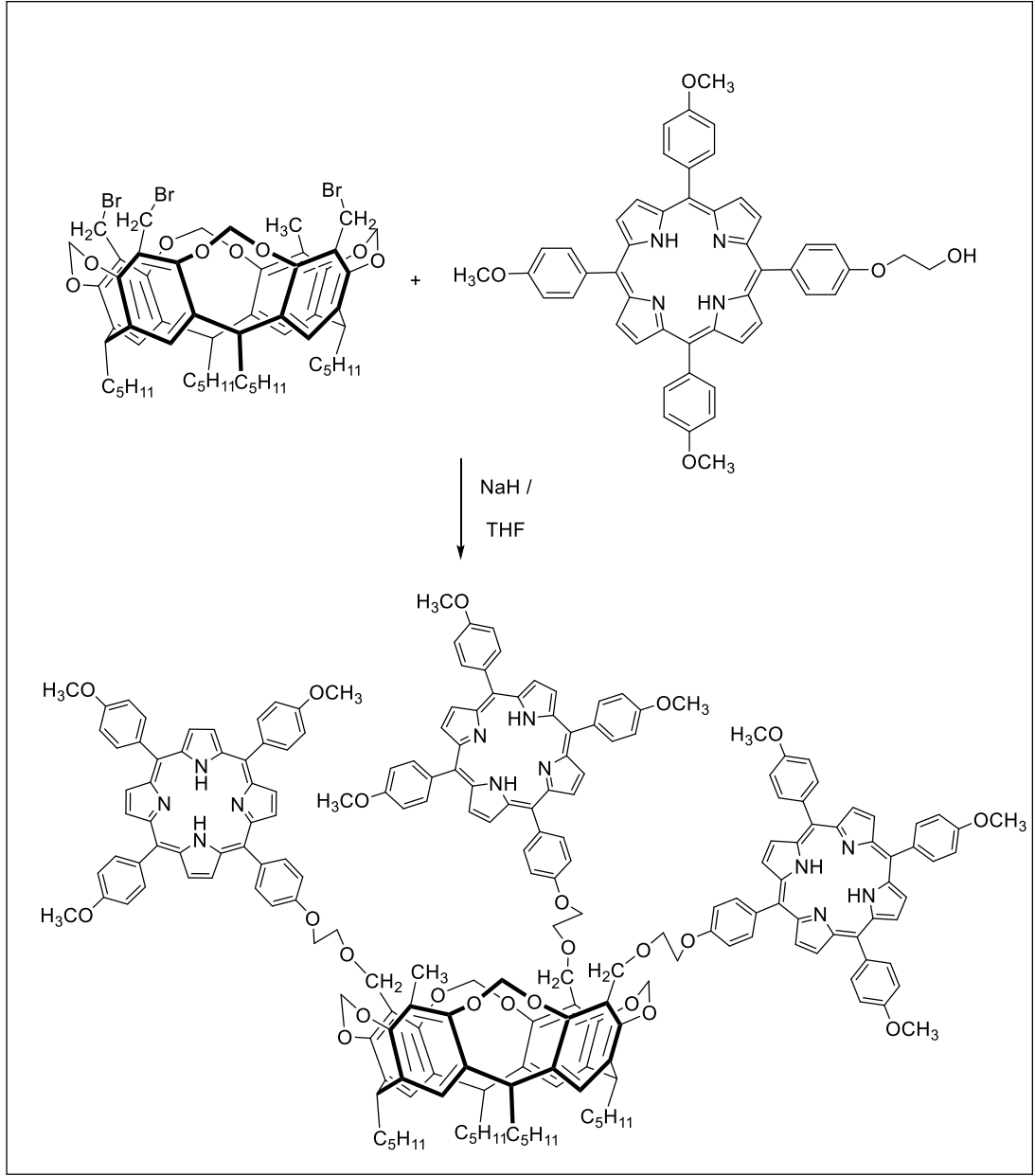


Şekil 5.44: Diporfirin hibrit **18** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluen, 4×10^{-6} M).



Şekil 5.45: Di porfirin hibrit **18** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, 2×10^{-6} M).

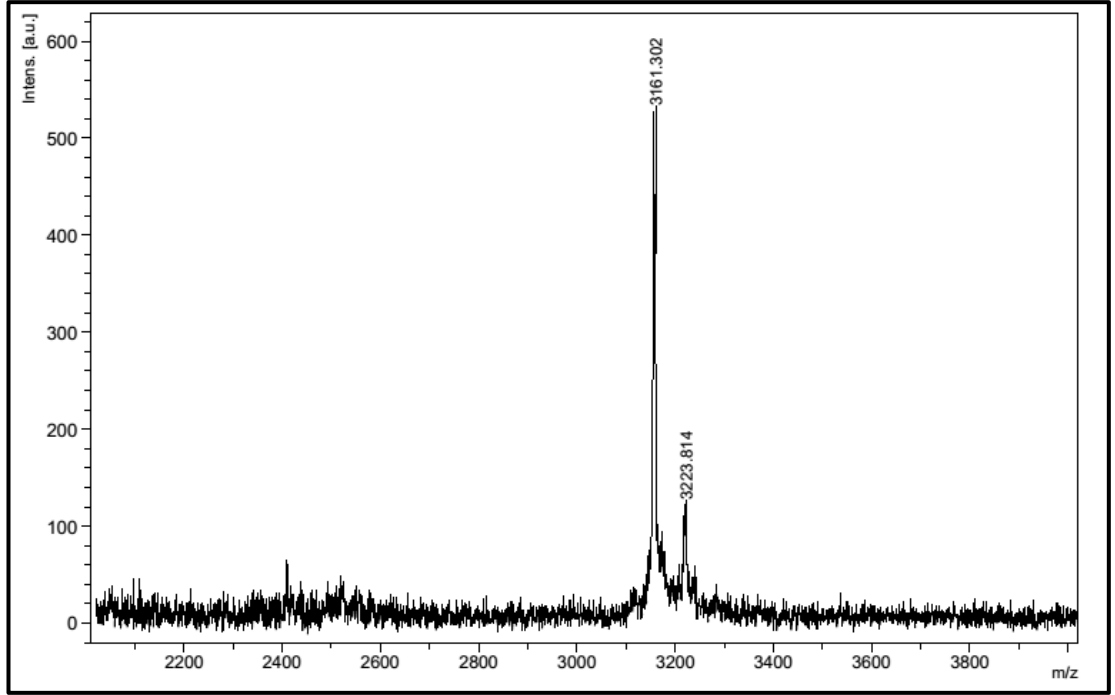
5.12. 19 Numaralı Bileşiğin Sentezi



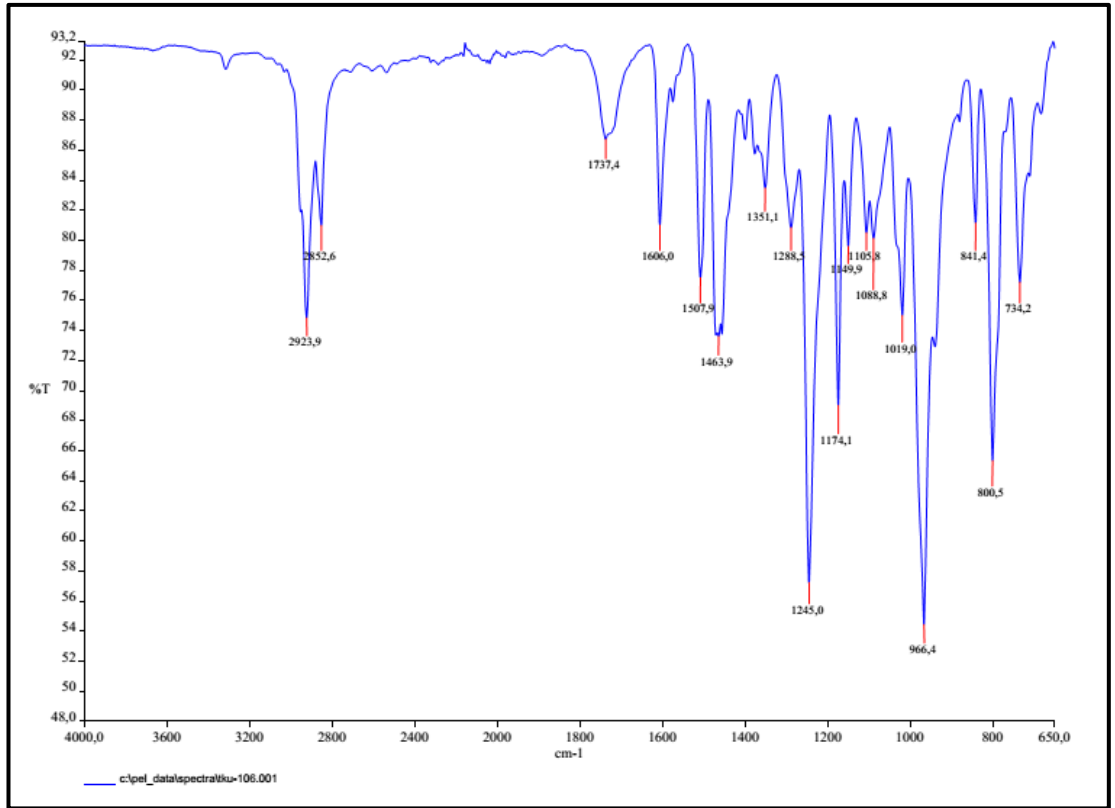
Şekil 5.46: 19 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Porfirin (92.5 mg, $1.2 \cdot 10^{-4}$ mol) ve tribromo kavitant (22.37 mg, $2 \cdot 10^{-5}$ mol) bir balon içerisine alınır. Kuru THF ve NaH balona ilave edilir ve kaynama sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Reaksiyonu sonlandırmak için balonun oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Balon içindeki NaH'ü uzaklaştırmak için balon içerisine etanol eklenir ve $H_2(g)$ çıkışı gözlenir. Sodyum etonlatı uzaklaştırmak için beher içerisine su eklenir ve reaksiyon karışımı beher içerisine dökülür. DCM ve su ile ekstraksiyon yapılır. DCM fazına Na_2SO_4 eklenir, süzülür ve kurutulur.

- $C_{203}H_{186}N_{12}O_{23}$, MA: 3161.78.
- Mor katı.

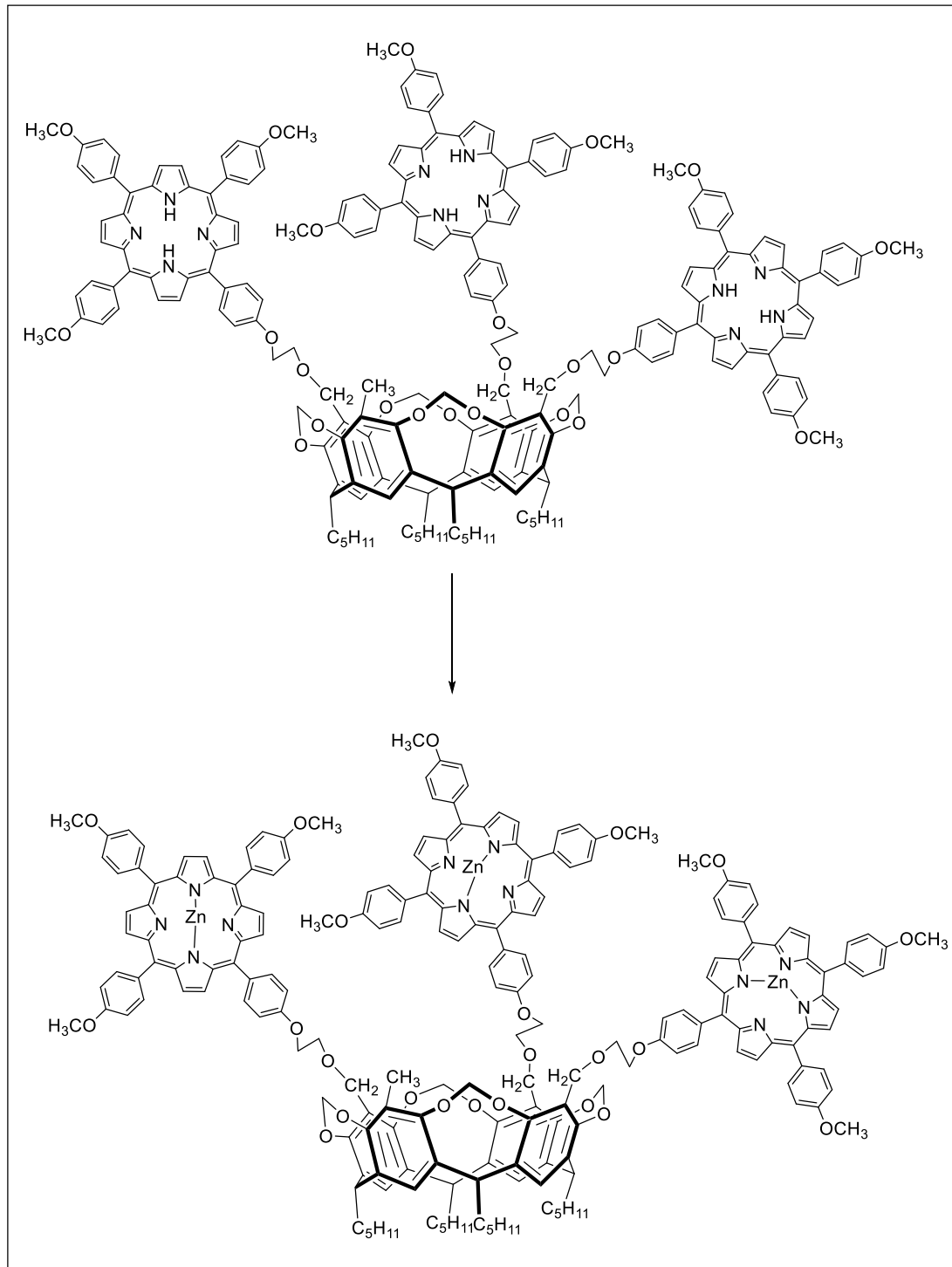


Şekil 5.47: **19** Numaralı Bileşiğe ait MALDI Spektrumu.



Şekil 5.48: **19** Numaralı Bileşiğe Ait IR Spektrumu.

5.13. 20 Numaralı Bileşiğin Sentezi

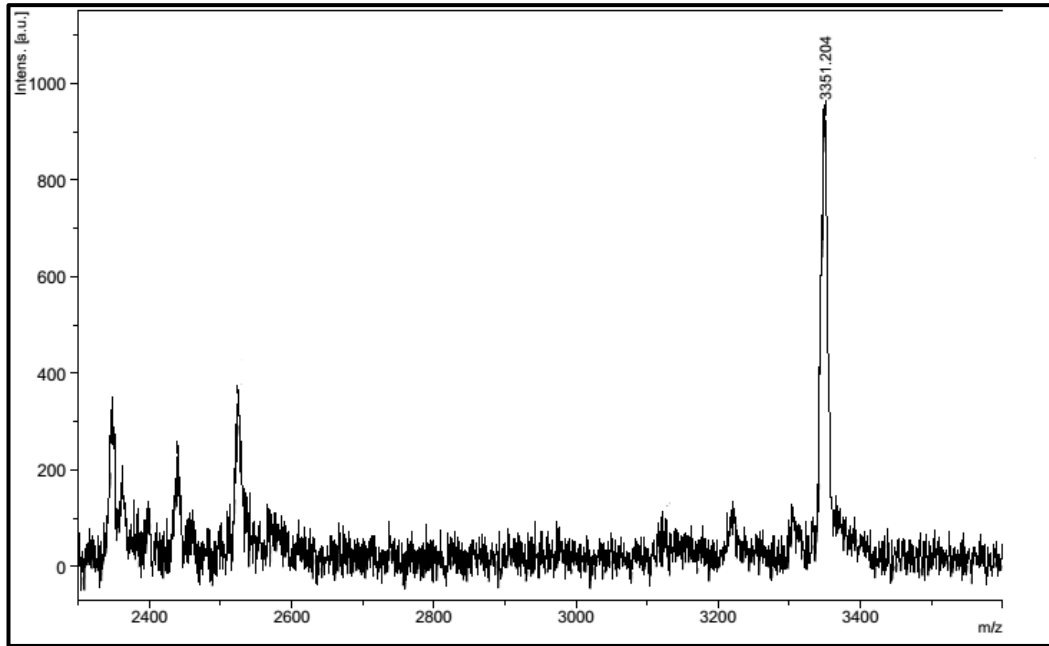


Şekil 5.49: 20 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

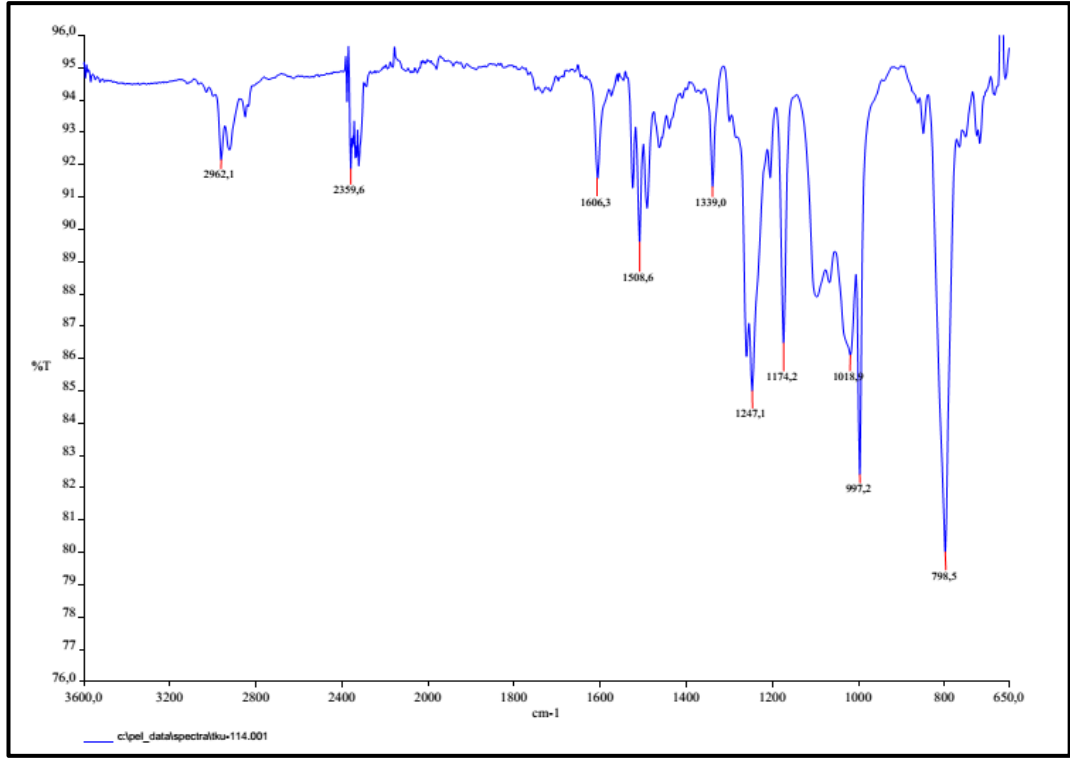
Tribromo resorsinaren kavita nd hibrit (13 mg, $4.11 \cdot 10^{-6}$ mol) ve çinko asetat (4.53 mg, $2.47 \cdot 10^{-5}$ mol) bir balon iç erisine konur. DMF (30 ml) balona ilave edilir ve reaksiyon 130 °C’de bir gece boyunca karıştırılır. Reaksiyonu sonlandırmak için

balona su eklenir, çökmesi beklenir. Su ile yıkanır, süzülür. DCM ile çözülür ve kurutulur. Saflaştırmak için plak kromatografisi uygulanır. Verim: % 15.

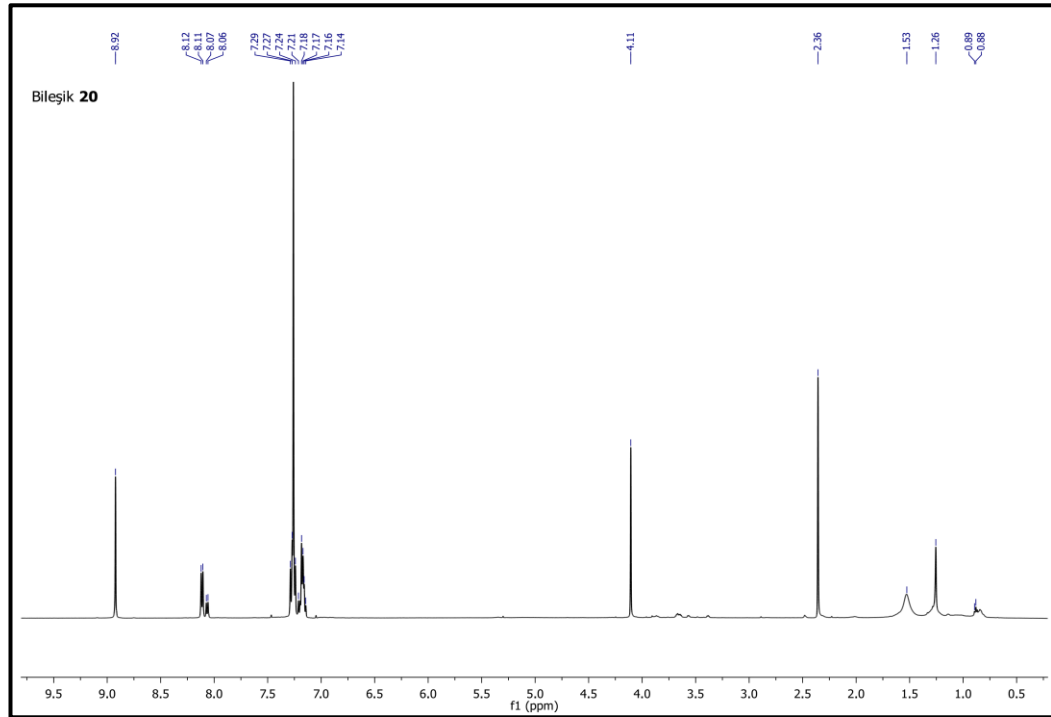
- $C_{203}H_{180}N_{12}O_{23}Zn_3$, MA: 3351.
- Mor katı.
- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2929.6, 2862.9, 1588.1, 1469.9, 1453.3, 1396.1, 1303.7, 1235.4, 1207.7, 1146.7, 1089.5, 1021.2, 965.8, 932.5, 788.5, 677.7
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: : 9.0 (s, 14H), 8.2 (d, 11H), 8.1 (d, 3H), 7.2 (s, 33H), 7.0 (d, 2H), 5.3 (s, 1H), 4.1 (s, 18H), 3.9 (s, 4H), 2.0 (s, 5H), 1.6 (s, 40H), 1.3 (s, 7H), 0.9 (s, 15H).



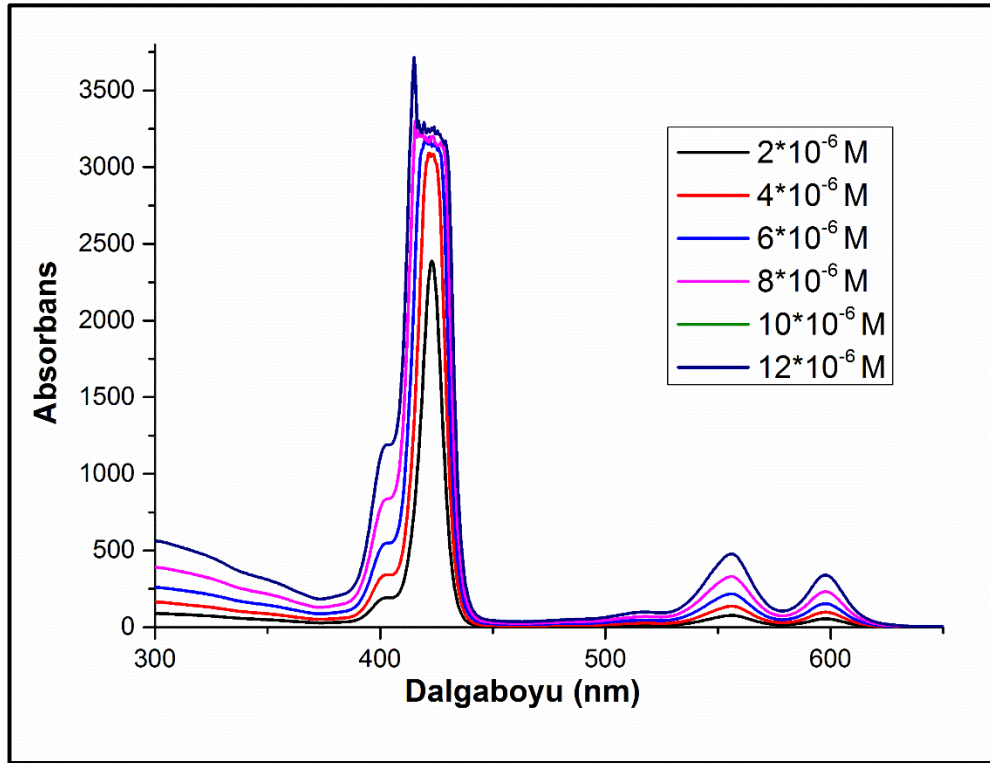
Şekil 5.50: **20** Nolu Bileşiğe Ait MALDI Spektrumu.



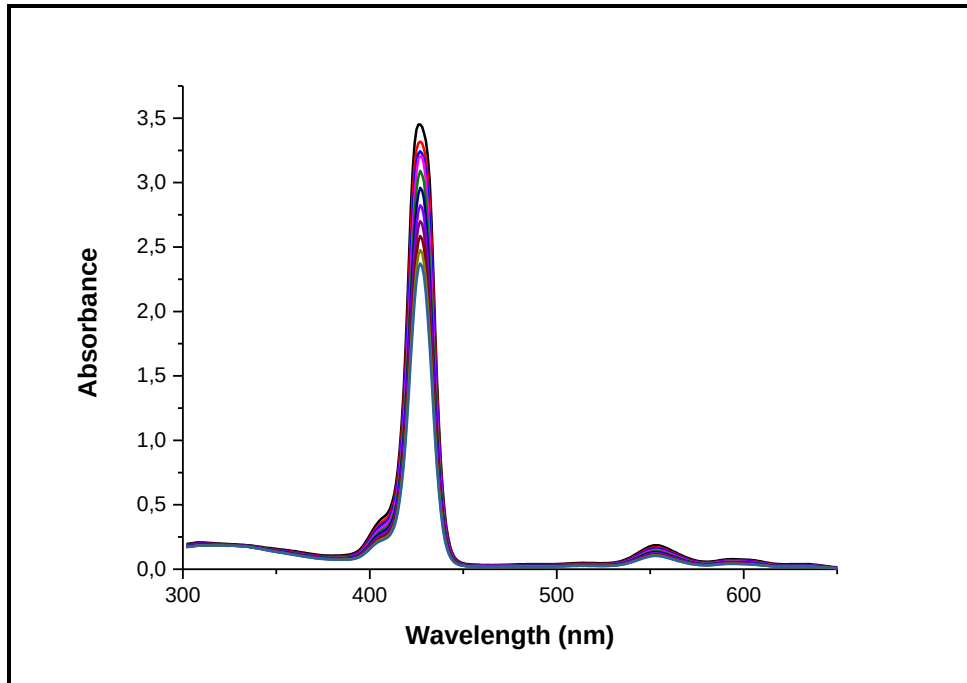
Şekil 5.51: **20** Nolu Bileşiğe Ait IR Spektrumu.



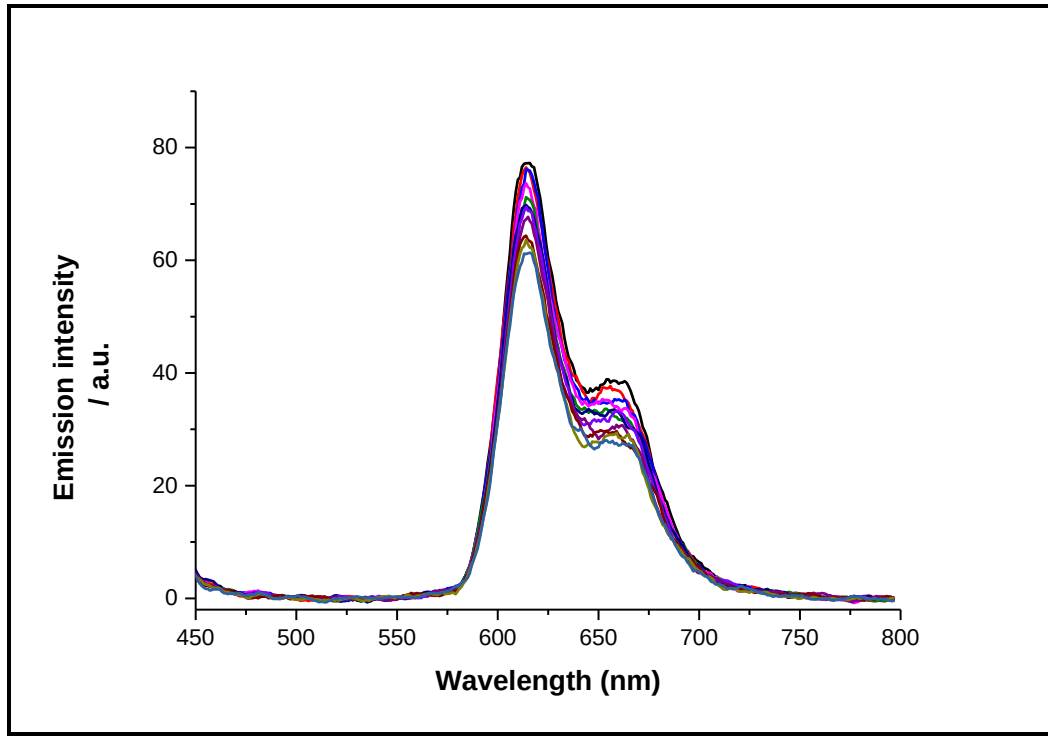
Şekil 5.52: **20** Numaralı Bileşiğe Ait ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.53: **20** Nolu Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu (Kloroform).

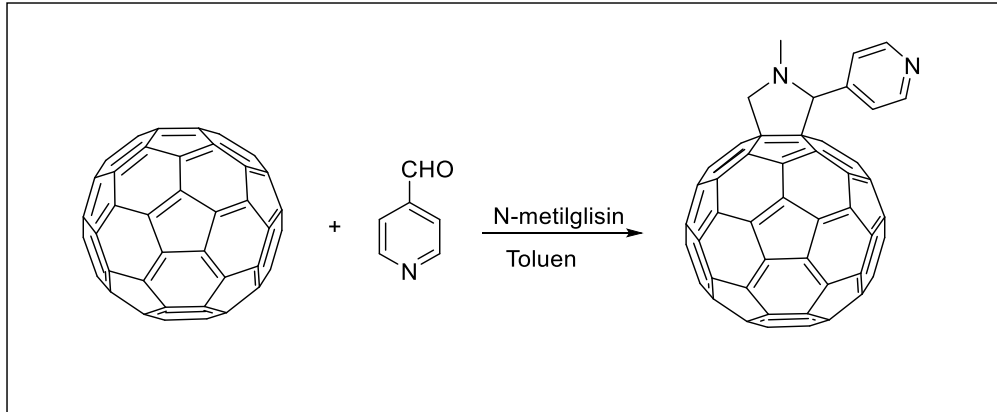


Şekil 5.54: Triporfirin hibrit **20** molekülüne piridin fullerene ilavesi ile elde edilen UV-vis spektrumu (Çözücü: Toluene, 4×10^{-6} M).



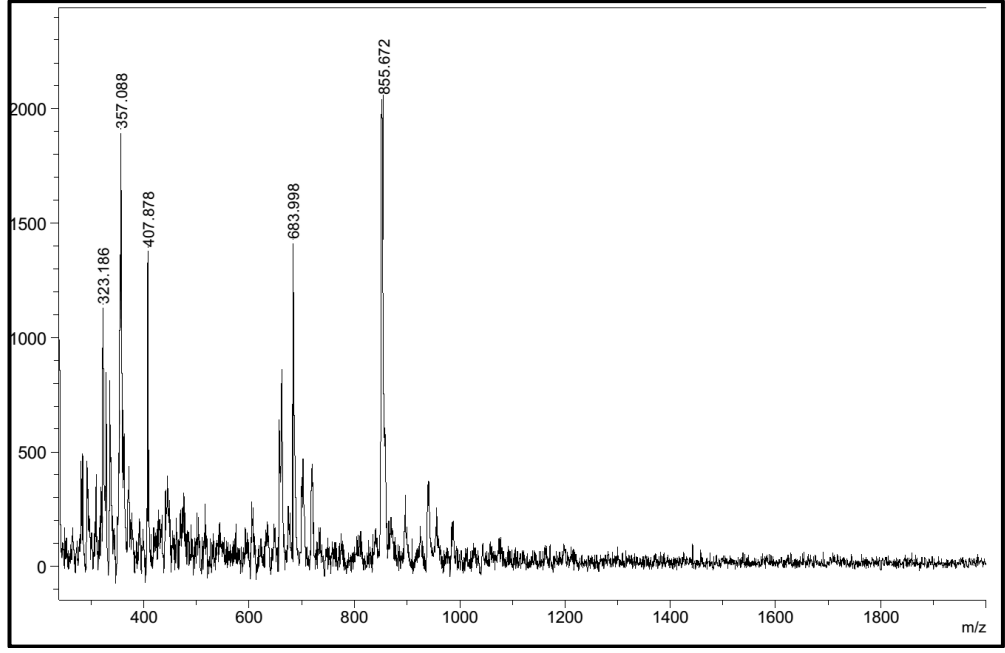
Şekil 5.55: Triporfirin hibrit **20** molekülüne piridin fulleren ilavesi ile elde edilen Floresans spektrumu (Çözücü: Toluen, 2×10^{-6} M).

5.14. Piridinli Fullerenin Sentezi



Şekil 5.56: Piridinli Fullerenin Sentezi.

100 mg (0.14 mmol) fulleren, 75 mg (0.70 mmol) piridin 4-karboksialdehit ve 31 mg (0.35 mmol) N-metilglisin reaksiyon balonuna alındı ve 90 mL toluen ilave edildi. Karışım 8 saat 110°C da karıştırıldı. Toluen distillenerek uzaklaştırıldı ve piridin-fulleren **29** kolon kromatografisi ile (toluen /etil asetat 9:1) elde edildi. Verim 25 %.



Şekil 5.57: Piridinli Fullerene Ait MALDI Spektrumu.

6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

6.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar

Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapısının İncelenmesi İçin Kullanılan Cihazlar

Tablo 6.1: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapısının İncelenmesi İçin Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	GTÜ
FT-IR Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GTÜ
MALDI-MS	Bruker microTOF	GTÜ
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	GTÜ
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	GTÜ

6.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Maddeler

Tablo 6.2: Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
4-5-Dikloroftalik asit	Aldrich	56962-08-04	Sentez için
Formamid	Merck	1.04008	Ekstra saf
DMF	Merck	1.03053	Saf
Tiyonil klorür	Fluka	88952	Saf
%98'lik H ₂ SO ₄	Merck	1.00748	Sentez için
%65'lik HNO ₃	Merck	1.00443	Ekstra saf
Ftalimid	Fluka	79780	Saf
Hekzanal	Aldrich	66-25-1	Saf
NBS	Aldrich	128-08-05	Saf

Dibromometan	Aldrich	74-95-3	Saf
4-metoksibenzaldehit	Aldrich	123-11-5	Saf
4-hidroksibenzaldehit	Aldrich	123-08-0	Saf
Na ₂ SO ₄	Merck	1.06645	Susuz, Ekstra saf
K ₂ CO ₃	Riedel-de Haen	12611	Susuz
4-iyodobenzaldehit	Aldrich	15164-44-0	Saf
4-nitrobenzaldehit	Aldrich	555-16-8	Saf
Aseton			Teknik
Etanol			Teknik
n-hekzan			Teknik
Diklorometan			Teknik
Etil asetat			Teknik
propantiyol	Aldrich	107-03-9	Teknik
HCl	Ak Kimya A.Ş.		Teknik
Silikajel 60	Merck	1.07734	0.063- 0.200 mm
DMSO	Merck	8.02912	Sentez için
Hidrojen Peroksit	Aldrich	7722-84-1	Sentez için

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışması sonucunda;

Metoksi benzaldehit ve hidroksi benzaldehit kullanılarak (9:1 oranında) asimetrik mono hidroksi porfirin sentezlenmiştir. Etilen glikol bağlı porfirin ise mono hidroksi porfirinin bromo etanol veya kloro etanol ile reaksiyonu sonucunda oldukça iyi verim ile elde edilmiştir. Resorsinaren kavitant porfirin hibrit hazırlamak için öncelikle fonksiyonel resorsinaren kavitantların hazırlanması gerekir. İlk aşamada metil resorsinolden yola çıkılarak tetra metil resorsinaren (oktol form) hazırlanmıştır. Daha sonra dibromoetan ile tetra metil resorsinaren kavitant hazırlanmıştır. Kavitanddaki metil gruplarının radikalik bromlanması ile hedef ürünlerimiz mono, di ve tri bromo resorsinaren kavitantlar sentezlenmiştir.

Bromoresorsinaren kavitantların etilen glikol içeren porfirin ile reaksiyonu sonucunda porfirin resorsinaren kavitantlar elde edilmiştir. Son olarak ise bu hibridlerin Zn tuzu ile reaksiyonunda Zn-porfirin resorsinaren kavitant hibritler elde edilmiştir.

Piridin ile Fonksiyonlandırılmış fullerene ile hazırlanan mono, di ve tri porfirin kavitant hibritlerin etkileşimleri UV-vis ve Floresans Spektroskopisi ile incelenmiştir. Genel olarak piridin fullerendeki N atomu ile Zn-porfirin resorsinarendeki Zn atomu arasında bir elektron transferinin olduğu UV-vis spektrumlarında gözlemlenmiştir. Floresans spektrumlarında ise piridinli fullerene ile Zn-porfirin resorsinaren kavitant arasında bir enerji transferinin olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışması 114Z590 nolu “Süpramoleküler konuk-konak etkileşimleri ile fulleren/Zn tetrapirel arasındaki enerji ve elektron transferinin optimizasyonu” başlıklı TÜBİTAK-COST projesini kapsamında yapılmıştır.

KAYNAKLAR

Adler A.D., Longo F.R., Shergalis W., (1964), "Mechanistic Investigations of Porphyrin Syntheses. I. Preliminary Studies on ms-Tetraphenylporphin", Journal of The American Chemical Society, 86 (15), 3145-3149.

Al-Azemi TF., Vinodh M., (2011), "Synthesis of porphyrin conjugates based on conformationally rigid and flexible resorcin[4]arene frameworks", Tetrahedron, 67, 2585-2590.

Andersson T., Nilsson K., Sundahl M., Westman G., Wennerström O., (1992), "C₆₀ embedded in γ -cyclodextrin: a water-soluble fullerene", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 0, 604-606.

Asfari Z., Bohmer V., Harrowfield J., Vicens J., Saadioui M., (2001), "Calixarenes", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Badger G. M., Jones R. A., Laslett R. L., (1964), "Porphyrins. VII. The synthesis of porphyrins by the Rothmund reaction", Australian Journal of Chemistry, 17 (9), 1028- 1035.

Baeyer A., (1872), "Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen", Ber. Disch. Chem. Ges., 5, 25-26.

Bonnett R., (2000), "Chemical Aspects of Photodynamic Therapy", Gordon and Breach Science Publishers, 1, 57-112.

Cram, D.J., Cram, J. M., (1994), "Container Molecules and their Guests", Royal Society of Chemistry; Cambridge, 85-106.

Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbelik M., Moan J., Peng Q., (1998), "Photodynamic Therapy", Journal of the National Cancer Institute, 90 (12), 889-905.

Erdtman H., Högberg S., Abrahamsson S., Nilsson B., (1968), "Cyclooligomeric phenol-aldehyde condensation products I", Tetrahedron Letters. 9 (14), 1679-1682.

Gomer CJ., (1991), "Preclinical examination of first and second generation photosensitizers used in photodynamic therapy", Photochemistry Photobiology, 54, 1093–1107.

Gutsche C. D., Stoddart, J. F., (1989), "Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry", Royal Society of Chemistry: Cambridge, Vol:1.

Isci U., Sahin Z., Dumoulin F., Ahsen V., (2016), "Molecular hybrids of cavitands and porphyrinoids", in "Handbook of Porphyrin Science", 41, 165-297.

Lee D.K., Choi Y., Shon S.M., Schellingerhout D., Park J.E., Kim D.E., (2011), "Atorvastatin and clopidogrel interfere with photosensitization in vitro", *Photochemical Photobiological Science*, 10, 1587–1592.

Lindsey J.S., Hsu H.C., Schreiman I.C., (1986), "Synthesis of Tetraphenylporphyrins Under Very Mild Conditions", *Tetrahedron Letters*, 27, 4969-4970.

Martinez G.M., Teran C.R., Tlapanco O.A., Toscano A., Almanza R.C., (2000), "Supramolecular complexes between fullerene [60]- and [70], and resorcinarene", *Fullerene Science and Technology*, 8 (6), 475-482.

Middel O., Verboom W., Reinhoudt D. N., (2001), "Cavitand Zn(II)-porphyrin capsules with high affinities for pyridines and N-methylimidazole", *Journal of Organic Chemistry*, 66 (11), 3998-4005.

Milgrom L.R., (1997), "The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds", 1th Edition, Oxford University Press.

Nakazawa J., Hagiwara J., Mizuki M., Shimazaki Y., Tani F., Naruta Y., (2005), "Size-selective and reversible encapsulation of single small hydrocarbon molecules by a cavitand-porphyrin species", *Angewandte Chemie*, 117, 3810-3812.

Nakazawa J., Hagiwara J., Shimazaki Y., Tani F., Naruta Y., (2012), "Synthesis, characterization, and small hydrocarbon encapsulation of dicavitand-porphyrins", *The Chemical Society of Japan*, 85, 912-919.

Niederl J. B., Vogel H. J., (1940), "Aldehyde-resorsinol condensations", *Journal of the American Chemical Society*, 62, 2512.

Prato M., Maggini M., Giacometti C., Scorrano G., Sandona G., Farnia G., (1996), "Synthesis and Electrochemical Properties of Substituted Fulleropyrrolidines", *Tetrahedron*, 52, 5221-5234.

Rothmund P. J., (1936), "A new porphyrin synthesis. the synthesis of porphin", *Journal of The American Chemical Society*, 58, 625–627.

Starnes S. D., Rudkevich D. M., Rebek J. Jr., (2001), "Cavitand-porphyrins", *Journal of the American Chemical Society*, 123, 4659-4669.

Starnes S.D., Rudkevich D.M., Rebek J Jr., (2000), "A cavitand-porphyrin hybrid", *Organic Letters*, 2, 1995–1998.

Stefanellia M., Monti D., Van Axel Castelli V., Ercolani G., Venanzia M., Pomarico G., Paolesse R. J., (2008), "Chiral supramolecular capsule by ligand promoted self-assembly of resorcinarene-Zn porphyrin conjugate", *Journal Porphyrins Phthalocyanines*, 12, 1279-1288.

Timmerman P., Verboom W., Reinhoudt D., (1996), "Resorcinarenes", *Tetrahedron*, 52, 2663–2704.

Vicens, J., Bohmer, V., (1991), "Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds", Kluwer Academic Press: Dordrecht.

Wamser C., Kim H. S., Lee J. K., (2002), "Solar cells with porphyrin sensitization", Optical Materials, 21, 221-224.

Weinelt, F., Schneider, H.J., (1991), "Host-guest chemistry. 27. Mechanisms of macrocycle genesis. The condensation of resorcinol with aldehydes", Journal of Organic Chemistry, 56, 5527–5535.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba Küçük, 1989 yılı Kadıköy doğumludur. İlk ve orta öğretimini Kocaeli/ Gebze’de tamamlamıştır. Lise eğitimini de yine Gebze’de Gebze Anadolu Lisesi’nde almıştır. 2007 yılında Boğaziçi Üniversitesi Kimya bölümünde lisans eğitimine başlamıştır. 2015 Ocak ayında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.