

# Klorin A ve B Türevlerinin Farklı pH'larda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH ve NaOCl Oksidantlarına Karşı Yapısal Kararlılığı

Hüseyin BERBER<sup>1</sup>, Sedat YURDAKAL<sup>2</sup>

## Özet

Bu çalışmada feofitin a ve b, feoforbid a ve b ve klorofilid a ve b pH 1.00-14.00 aralığında oksidantsız ve pH 8.00-14.00 aralığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH ve NaOCl oksidantlarına karşı karanlıkta, oda sıcaklığında yapısal kararlılıkları incelenmiştir. İncelenen klorin kompleksleri, asidik ortamda (pH<7.00) kararsız, bazik ortamda (pH>8.00) ise kararlı olduğu görülmektedir. Klorin komplekslerinin aynı koşullar altında, NaOCl oksidantına göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve t-BuOOH oksidantlarında daha kararlı olduğu bulunmuştur. Feofitin a bütün oksidantlarda incelenen diğer moleküllerden daha kararlı olduğu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve t-BuOOH oksidantlarında feofitin b, NaOCl oksidantında ise klorofilid a'nın en kararsız olduğu görülmüştür. Feoforbid a ve b, feofitin a'ya göre kararsız olurken, klorofilid a ve b ve feoforbid b'ye göre daha kararlı olduğu bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Klorin a ve b kararlılığı, Klorinlerin bozunması, Feofitin, Klorofilid, Feoforbid.

## Abstract

This study investigated the structural stability of pheophytine a and b, pheophorbide a and b, and chlorophyllide a and b in an oxidant free medium at a pH level between 1.00-14.00, in the dark and at room temperature. This study also investigated the structural stability of pheophytine a and b, pheophorbide a and b, and chlorophyllide a and b towards the oxidants H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH, and NaOCl at a pH level between 8.00-14.00, in the dark and at room temperature. It is observed that the examined chlorine complexes are instable in an acidic medium (pH<7.00) but stable in a basic medium (pH > 8.00). It was found that chlorine complexes under the same circumstances are more stable in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and t-BuOOH oxidants compared to the

---

1 Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 26470 Eskişehir, Türkiye. E-mail:hberber@anadolu.edu.tr  
2 Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 03200 Afyon, Türkiye

NaOCl oxidant. It was found that pheophytine a is more stable than the other molecules examined in all the oxidants, that pheophytine b is most stable in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and t-BuOOH oxidants, and that chlorophyllide a is the most instable in the NaOCl oxidants. While pheophorbide a and b are more stable compared to pheophytine a, chlorophyllide a and b are more stable compared to pheophorbide b.

**Keywords:** Chlorine a and b stability, Chlorine degradation, Pheophytine, Chlorophyllide, Pheophorbide.

## 1. GİRİŞ

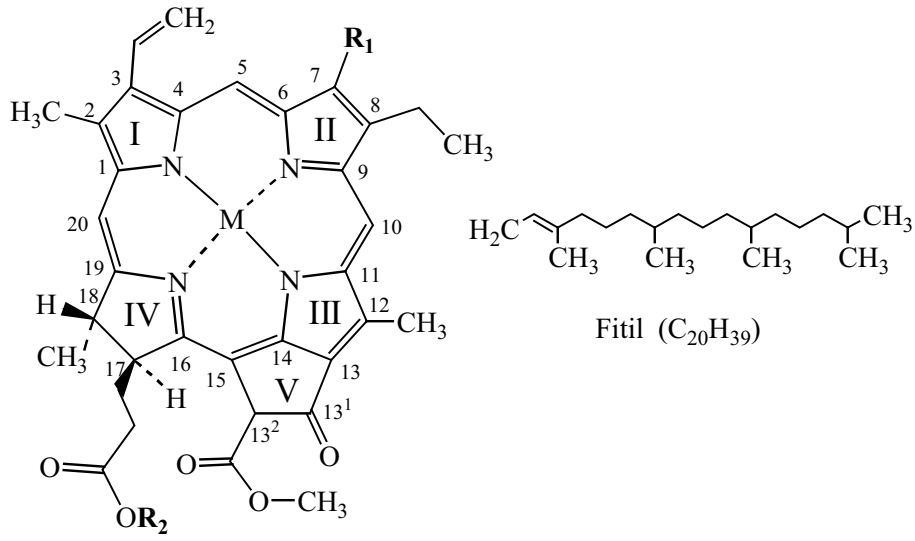
Klorofiller doğada bitkilerde, alglerde ve bakterilerde fotosentezden sorumlu (18)-dianulenin 18 p-elektron sistemine sahip, aromatik yapıdan oluşmuş 17,18-dihidroporfirin yapısında makrosiklik bileşiklerdir [1,2]. Porfirin ve klorinlerin (süstitüye klorofiller) (Şekil 1) birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerinden, düzlemsel aromatik  $\pi$ -elektron sistemi sorumludur [3]. Porfirin ve klorinler endüstriyel alanda gittikçe önem kazanmaktadır; örneğin, ışık yayıcı diyotlar, foto-terapi, moleküler termometreler, ışığa hassas aletler, sensorler, p-tipi foto kondüktörler, solar hücre uygulamaları ve oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak uygulamaları verilebilir [4-13].

Katalizörler endüstriyel önemi olan maddelerdir ve birçok kimyasal reaksiyonun daha verimli ve hızlı gerçekleşmesini sağlarlar. Sitokrom P-450 enzimi canlı sistemlerde dioksijen ve elektronlar kullanarak hidroksilasyonlara, epoksidasyonlara ve diğer oksidasyonlara etkin ve hızlı bir şekilde aracılık eder. Sitokrom P-450'nin aktif merkezinde dioksijeni bağlayan, indirgeyen demir(III) protoporfirin IX prostetik grup bulunur. Son yıllarda birçok çalışma sitokrom P-450'nin taklit edilerek özellikle hidrokarbonların oksidasyonunda metalloporfirin kompleksleri üzerinde çalışılmaktadır [14]. Süstitüye aromatik halkanın oksitlenmesiyle anti oksidant olarak bilinen timokinon gibi aromatik yapıların sentezlenmesinde süstitü metalloporfirinler kullanılmaktadır [15,16].

Porfirinlerin sentezi pahalı ve zordur [17,18]. Porfirinlerin sentezi sırasında zararlı kimyasal atıkların olması çevreyi kirletmektedir. Porfirinlerin bu zor sentezi ve oksidant varlığında kararsız yapılar olması nedeniyle endüstride kullanımını verimli olamamaktadır. Daha kolay ve daha ucuz katalizör sentezi sanayi için oldukça önemlidir.

Klorinler oksidasyon sırasında bozunmaktadır. Bu bozunma reaksiyonları öncelikle metalin çıkması, fitol zincirinin ve metil asetat gruplarının hidrolizi ve en sonunda klorin molekülünün parçalanmasıyla bilin türevlerinin elde edildiği gözlenmiştir [19].

Yapılan bu çalışmada çevreyi kirlenmeden daha kolay ve daha ucuz ekstre edilen klorofil a ve b fazla işleme gerek kalmadan klorofil türevlerinin hazırlanmasıyla oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilmesi ve oksidasyon reaksiyonu sırasında kararlı ortamı araştırmaktır. Bunun için öncelikle süstitüye klorinlerin oksidasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan  $H_2O_2$ ,  $t\text{-BuOOH}$  ve  $NaOCl$  oksidantlarında farklı pH'lardaki kararlılıklarına bakılmıştır.



### Klorofil

Klorofil a	M= Mg	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>39</sub>
Klorofil b	M= Mg	R <sub>1</sub> = CHO	R <sub>2</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>39</sub>
Klorofilid a	M= Mg	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H
Klorofilid b	M= Mg	R <sub>1</sub> = CHO	R <sub>2</sub> = H
Feofitin a	M= 2H	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>39</sub>
Feofitin b	M= 2H	R <sub>1</sub> = CHO	R <sub>2</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>39</sub>
Feoforbid a	M= 2H	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H
Feoforbid b	M= 2H	R <sub>1</sub> = CHO	R <sub>2</sub> = H

Şekil 1. Klorofil türevlerinin molekül formülleri

## **2. MATERYAL VE METOD**

### **2.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar**

Görünür bölge spektrumları, Shimadzu UV-2101PC UV Spektrofotometresi kullanılarak oda sıcaklığında (25±3 °C) ve 10 mm ışık yollu kuartz küvetler kullanılarak alınmıştır. pH ölçümleri Orion marka 420 model pH-metre kullanılarak yapılmıştır. Tüm çalışmalarımızda Merck, J.T. Baker, Riedel-de Haen firmalarından sağlanan analitik saflıktaki maddeler kullanılmıştır.

Klorofil a ve b, kaynak olarak ispanaktan aseton ile ekstre edilerek Minguez-Mosquera metoduna göre preparatif ince tabaka kromatografisi kullanılarak saflaştırılmıştır [20-26]. Feofitin a ve b ise José ve arkadaşları gibi klorofil a ve b'nin demetalasyonu ile hazırlanıp yine preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılarak kullanılmıştır [27]. Daha sonra klorofilid a ve b, klorofilin fitol zincirinin hidroliziyle elde edilmiş ve saflaştırma yukarıdaki gibi yapılmıştır. Feoforbid a ve b ise feofitin'de belirtildiği gibi yapılmıştır. Elde edilen klorinler, UV spektrofotometrik olarak kaynaklardaki ile karşılaştırılmıştır [28].

### **2.2. Yöntem/Metod**

Katalizörlerin kararlılık testleri H. Türk ve çalışma arkadaşlarının yaptığı yonteme göre yapılmıştır [29-31]. Klorofil a ve b direkt güneş ışığında bozduğundan [32] bütün deneyler ışısız ortamda yapılmıştır. Reaksiyonlar, karanlıkta ve oda sıcaklığında (t= 25±3 °C) ağız kapaklı deney tüpüne, (metanoldeki çözeltisinden, 0,006 µmol) süstitüye klorin, (6 µmol) oksidant ilave edilerek toplam hacim 10 mL olacak şekilde saf su ile tamamlanarak gerçekleştirilmiştir. Süstitüye klorin a ve b'nin karanlıkta ve oda sıcaklığında pH 1.00-14.00 aralığında oksidantsız olarak, yine karanlıkta ve oda sıcaklığında pH 8.00-14.00 aralığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH ve NaOCl oksidantları varlığında incelenmiştir. Yapı kararlılığı sırasında oksidant / katalizör oranı 1000 değerinde tutularak, reaksiyonun bozunma kinetiği yalancı-birinci dereceden olması sağlanmıştır. Reaksiyon ortamı pH 14.00 hariç diğer pH aralıkları karşı gelen pH'a fosfat (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) tamponlarıyla tamponlanmıştır. Uzun deney süresince oksidant varlığı iyodimetri yöntemi ile belli zamanlarda yapılarak, deney süresince oksidant varlığı test edilmiştir. Absorbsiyon spektrumundaki değişimler, Soret I<sub>mak</sub>, bantının her bir ortamdaki absorbanların azalışlarının takip edilmesi ve bu spektrumların absorbnans değerleri kullanılarak, istatistiksel bir program (SPSS 10.0) ile lineer regresyon yöntemiyle bozunma hız sabitleri ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 1, 2, 3 ve 4'de verilmiştir.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 3.1. Sübstitüye Klorinlerin Oksidantsız Ortamda Farklı pH'larda Yapısal Kararlılıkları

Sübstitüye klorinler karanlıkta, oksidantsız ortamda pH 1.00-14.00 arasında yapı kararlılığı incelendiğinde, asidik ortamda (pH<7.00) klorin moleküllerinin parçalandığı ve kararlı olmadığı görülmüştür (Tablo 1). Klorofil a ve b ve klorofilid a ve b molekülleri (Şekil 1) asidik ortamda kompleksdeki magnezyum metalini çıkarmaktadır. Oluşan feofitin a ve b ve feoforbid a ve b molekülleri aynı ortamda bozunmaya devam etmektedirler [33,34]. Elektronca zengin 18-p elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik yapıda olan klorin halkası, asidik ortamda C-5,10,20 konumlarından parçalandığı düşünülmektedir. Literatürde yapılan bir çalışmada klorin halkasının parçalanma ürünlerinin bilin türevleri olduğu belirtmiş, bu da bizim düşüncemizi desteklemektedir [35]. pH 9.00-14.00 Arasında ise sübstitüye klorinlerin çok yavaş bozunduğu, bazlık arttıkça (pH 10.00'a kadar) bozunma hızının azaldığı, pH 10.00'dan daha yüksek pH'larda bozunma hızının biraz arttığı görülmüştür (Tablo 1). Aşırı bazik ortamda klorofil a ve b [32,33] ve feofitin a ve b moleküllerinde fitil zincirinin hidrolizi ile özellikle pH>14.00'de feofitin b'de bozunma artarken feofitin a'da ise kararlılık artmaktadır.

**Tablo 1.** Sübstitüye klorin a ve b'nin farklı pH'lardaki bozunma hız sabitleri ve  $\lambda_{\text{mak}}^b$  değerleri.

Deney No.	Klorinler <sup>a</sup>	pH	k (dak <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{mak}}^b$ /(nm)
1	Feofitin a	1.25	(1.30±0.25)x10 <sup>-3</sup>	450.0
2	Feofitin a	4.10	(1.16±0.19)x10 <sup>-2</sup>	455.0
3	Feofitin a	7.00	(7.85±0.99)x10 <sup>-4</sup>	445.0
4	Feofitin a	9.25	(3.01±0.76)x10 <sup>-5</sup>	415.0
5	Feofitin a	10.70	(4.40±0.99)x10 <sup>-5</sup>	406.0
6	Feofitin a	12.50	(4.03±0.65)x10 <sup>-5</sup>	410.0
7	Feofitin a	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(1.76±0.99)x10 <sup>-5</sup>	410.0
8	Feofitin b	1.85	(1.78±0.69)x10 <sup>-3</sup>	445.0
9	Feofitin b	4.80	(1.40±0.27)x10 <sup>-2</sup>	448.0
10	Feofitin b	7.25	(1.21±0.26)x10 <sup>-3</sup>	449.0
11	Feofitin b	9.70	(3.17±0.13)x10 <sup>-5</sup>	445.0
12	Feofitin b	10.80	(3.34±0.45)x10 <sup>-5</sup>	444.0
13	Feofitin b	13.30	(3.90±0.05)x10 <sup>-5</sup>	440.0
14	Feofitin b	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(7.78±0.91)x10 <sup>-5</sup>	440.0
15	Feoforbid a	0.94	(6.56±0.40)x10 <sup>-6</sup>	416.5
16	Feoforbid a	1.42	(1.48±0.16)x10 <sup>-5</sup>	414.5
17	Feoforbid a	5.01	(1.08±0.16)x10 <sup>-4</sup>	407.5
18	Feoforbid a	6.89	(3.81±0.30)x10 <sup>-5</sup>	406.0
19	Feoforbid a	8.74	(1.58±0.19)x10 <sup>-6</sup>	406.5
20	Feoforbid a	11.36	(5.23±0.51)x10 <sup>-6</sup>	406.0
21	Feoforbid a	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(1.89±0.17)x10 <sup>-5</sup>	405.5
22	Feoforbid b	0.97	(1.05±0.17)x10 <sup>-5</sup>	416.5
24	Feoforbid b	2.41	(5.14±1.12)x10 <sup>-5</sup>	414.5
25	Feoforbid b	5.03	(5.11±0.96)x10 <sup>-5</sup>	407.5
26	Feoforbid b	7.72	(8.30±0.90)x10 <sup>-7</sup>	406.0
27	Feoforbid b	9.15	(1.59±0.15)x10 <sup>-6</sup>	406.5
28	Feoforbid b	12.06	(1.63±0.23)x10 <sup>-6</sup>	406.0
29	Feoforbid b	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(1.01±0.25)x10 <sup>-5</sup>	405.5
30	Klorofilid a	0.97	(7.95±0.97)x10 <sup>-6</sup>	450.0
40	Klorofilid a	1.49	(2.13±0.33)x10 <sup>-5</sup>	455.0
41	Klorofilid a	4.67	(2.20±0.19)x10 <sup>-4</sup>	445.0
42	Klorofilid a	6.98	(1.14±0.20)x10 <sup>-5</sup>	415.0
43	Klorofilid a	9.03	(4.35±0.27)x10 <sup>-6</sup>	406.0
44	Klorofilid a	11.12	(1.19±0.12)x10 <sup>-5</sup>	410.0
45	Klorofilid a	12.85	(1.86±0.05)x10 <sup>-5</sup>	410.0
46	Klorofilid a	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(1.61 ±0.30)x10 <sup>-5</sup>	445.0
47	Klorofilid b	1.17	(2.14±0.31)x10 <sup>-5</sup>	410.0
48	Klorofilid b	2.41	(6.14±1.32)x10 <sup>-5</sup>	408.5
49	Klorofilid b	5.04	(1.30±0.21)x10 <sup>-5</sup>	407.0
50	Klorofilid b	7.68	(5.70±0.20)x10 <sup>-7</sup>	404.0
51	Klorofilid b	9.13	(1.80±0.01)x10 <sup>-7</sup>	403.5
52	Klorofilid b	12.05	(1.80±0.01)x10 <sup>-7</sup>	403.0
53	Klorofilid b	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(4.57±1.54)x10 <sup>-6</sup>	403.5

<sup>a</sup>[Feofitin a]= 3.32x10<sup>-5</sup> M, <sup>a</sup>[Feofitin b]= 4.92x10<sup>-5</sup> M, <sup>a</sup>[Feoforbid a]= 2.60x10<sup>-4</sup> M, <sup>a</sup>[Feoforbid b]= 2.78x10<sup>-4</sup> M, <sup>a</sup>[Klorofilid a]= 1.27x10<sup>-4</sup> M, <sup>a</sup>[Klorofilid b]= 5.34x10<sup>-4</sup> M, <sup>b</sup>maksimum Soret pik, pH yerine <sup>c</sup>[OH<sup>-</sup>] derişimi verilmiştir.

Süstitüye klorinlerin en kararlı olduğu ortamlara örnek verilirse; feofitin a  $[\text{OH}^-]$  1.2 ortamında 27 günde, feofitin b de ise pH 9.70'de 15 günde yarısının parçalandığı görülmektedir. Klorofilid a pH 9.03'de 110 günde, klorofilid b pH 9.13 ve 12.05'de 2674.18 günde ve feoforbid a ise pH 8.74'de 304.65 günde, feoforbid b ise pH 7.72 de 579 günde yarısının parçalandığı görülmektedir (Tablo 1).

Feofitin b'nin klorofilid a ve b ve feoforbid a ve b benzer ortamlarına göre daha hızlı bozunmaktadır (Tablo 1). Klorofilid a ve b ve feoforbid a ve b moleküllerinde dimerleşme görülmezken, feofitin a ve b'de dimerleşme görülmektedir, ancak yüksek pH'larda fitil zincirinin hidroliziyle, dimerleşme de hidroliz hızına paralel azalmaktadır. Dimerleşme UV Soret piklerinin omuzlar şeklinde yayvanlaşarak absorbansın azalmasına neden olmaktadır. Dimerleşme azaldıkça Soret piklerinin tek pik ve absorbansın artmasına neden olmaktadır.

#### 4.2. Feofitin a ve b'nin Farklı pH'larda $\text{H}_2\text{O}_2$ , NaOCl ve *t*-BuOOH

##### Oksidantlarına Karşı Yapısal Kararlılıkları

Feofitin a ve b oksidantlara karşı gösterdiği kararlılığı, oksidantsız ortamdakine benzer bir kararlılık göstermektedir. Bu da feofitin a ve b nin bu oksidantlara karşı oldukça kararlı olduğu görülmektedir.

Feofitin a'nın, b'ye göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Feofitin b'deki aldehit grubunun parçalanma hızını arttırdığı düşünülmektedir. Feofitin a ve b yüksek bazik ortamda fitil zinciri hidroliz olmaktadır. Oluşan feoforbidler, feoforbidler kısmında (bkz bölüm 4.4) belirtildiği gibi bozunmaya devam etmektedir.

Feofitin a'nın  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidantında pH 11.00-14.00 arasında bozunma görülmezken, feofitin b'nin bozunduğu, örneğin pH 11.30 da  $[(4.45 \pm 0.98) \times 10^{-4}]$  reaksiyon hız sabitine göre parçalandığı görülmektedir (Tablo 2). *t*-BuOOH oksidantında ise  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidantına benzer kararlılık gösterdiği ancak feofitin a'nın pH 11.00-12.95 de  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidantında bozunma görülmezken, *t*-BuOOH oksidantında pH 12.95 de  $[(5.86 \pm 1.54) \times 10^{-5}]$  reaksiyon hız sabitine göre bozunmaktadır. NaOCl oksidantı peroksit oksidantlarına göre oksitleme özelliği daha fazla olduğu bilinmektedir, buna rağmen feofitin a ve b moleküllerinin kararlılık gösterdiği görülmektedir. Örneğin feofitin a pH 12.80 de kararlı olduğu bozunmadığı, feofitin b ise pH 11.30 ve 13.05 de  $[(8.13 \pm 1.05) \times 10^{-5}]$  reaksiyon hız sabitene göre bozunduğu görülmektedir (Tablo 2).

**Tablo 2.** Feofitin a ve b'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH ve NaOCl oksidantlarında 1 farklı pH'lardaki bozunma hız sabitleri ve  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri.

Deney No	Klorinler <sup>a</sup>	Oksidant <sup>c</sup>	pH	k (dak <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{mak}}^b$ /(nm)
1	Feofitin a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.40	(1.22±0.26)x10 <sup>-3</sup>	418.0
2	Feofitin a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.05	Bozunma yok	409.0
3	Feofitin a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.95	Bozunma yok	410.0
4	Feofitin a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[OH] <sup>c</sup> =1.2	Bozunma yok	415.0
5	Feofitin b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.40	(5.16±0.45)x10 <sup>-3</sup>	442.0
6	Feofitin b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.30	(4.45±0.98)x10 <sup>-4</sup>	442.0
7	Feofitin b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13.10	(1.16±0.27)x10 <sup>-3</sup>	443.0
8	Feofitin b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(6.50±0.81)x10 <sup>-4</sup>	445.0
9	Feofitin a	t-BuOOH	9.40	(1.32±0.15)x10 <sup>-4</sup>	457.0
10	Feofitin a	t-BuOOH	11.35	(1.32±0.09)x10 <sup>-4</sup>	410.0
11	Feofitin a	t-BuOOH	12.95	(5.86±1.54)x10 <sup>-5</sup>	410.0
12	Feofitin a	t-BuOOH	[OH] <sup>c</sup> =1.2	Bozunma yok	405.0
13	Feofitin b	t-BuOOH	9.55	(5.07±0.33)x10 <sup>-3</sup>	442.0
14	Feofitin b	t-BuOOH	11.10	(4.73±1.08)x10 <sup>-4</sup>	443.0
15	Feofitin b	t-BuOOH	12.85	(1,99±0.23)x10 <sup>-3</sup>	441.0
16	Feofitin b	t-BuOOH	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(7.94±2.46)x10 <sup>-4</sup>	439.0
17	Feofitin a	NaOCl	9.45	(5.67±1.51)x10 <sup>-6</sup>	416.0
18	Feofitin a	NaOCl	11.20	(8.87±1.00)x10 <sup>-5</sup>	416.0
19	Feofitin a	NaOCl	12.80	Bozunma yok	410.0
20	Feofitin a	NaOCl	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(4.41±0.79)x10 <sup>-5</sup>	415.0
21	Feofitin b	NaOCl	9.81	(1.16±0.21)x10 <sup>-5</sup>	445.0
22	Feofitin b	NaOCl	11.30	(8.25±2.20)x10 <sup>-5</sup>	442.0
23	Feofitin b	NaOCl	13.05	(8.13±1.05)x10 <sup>-5</sup>	443.0
24	Feofitin b	NaOCl	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(1.13±0.08)x10 <sup>-4</sup>	440.0

<sup>a</sup>[Feofitin a]= 3.32x10<sup>-5</sup> M, <sup>a</sup>[Feofitin b]= 4.92x10<sup>-5</sup> M, <sup>b</sup>maksimum Soret pik, <sup>c</sup>pH yerine [OH<sup>-</sup>] derişimi verilmiştir, <sup>e</sup>[oksidantlar / feofitin a ve b] = 1000 katı.



### 4.3. Klorofilid a ve b nin Farklı pH'larda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *t*-BuOOH ve NaOCl Oksidantlarına Karşı Yapısal Kararlılıkları

Klorofilid a ve b'nin pH 7.30-[OH<sup>-</sup>]=1.2 aralığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ve *t*-BuOOH oksidantların da benzer kararlılık göstermektedirler. Örneğin pH 7.30-[OH<sup>-</sup>]= 1.2 aralığında reaksiyon hız sabitleri [(1.05±0.06)x10<sup>-4</sup>]-[(2.27±0.48)x10<sup>-6</sup>] arasında kararlılık göstermektedir. Klorofilid b'nin biraz daha kararlı olduğu görülmektedir, bu kararlılık klorofilid b de C-7 konumundaki aldehit grubu ile C-17 karbonuna bağlı propiyonik asit grubu aynı düzlemde klorin halkasına göre para konumunda olmaktadır. Klorofilid b'nin elektron yoğunluğunu azaltıcı yönde etkisi klorofilid b'nin kararlılığını arttırdığını söyleyebiliriz. Klorinlerin elektronca zengin (18)-diazulenin 18-p elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik yapıda olduğu bilinmektedir [1,2] bu özelliğinden dolayı da asidik ortamda oksidant olmasa da klorinlerin parçalanması bu düşüncüyü desteklemektedir. NaOCl oksidantında ise her iki klorinin özellikle pH 7.00-12.00 aralığında 1-2 dakika içinde klorin halkasının parçalandığı görülmektedir. Ancak klorofilid b [OH<sup>-</sup>]= 1.2 ortamında [(6.19±2.04)x10<sup>-6</sup>] hız sabitine göre kararlılık gösterdiği, klorofilid a ise [(6.05±0.27)x10<sup>-2</sup>] hız sabitine göre kararlılık göstermektedir. NaOCl oksidantında aşırı bazik ortamda klorofilid b, klorofilid a'ya göre daha kararlı olduğu görülmektedir.

Fitol zincirinin hidrolizi ile süstitüye klorinlerin sudaki çözünürlüğü artmaktadır. Hidroliz olan klorinler dimerleşme yapmadıklarından, oksidantlarla etkileşmesi artmaktadır. Oluşan klorofilid a ve b'nin feofitin a ve b'ye göre kararlılıklarının azaldığı görülmektedir (Tablo 2 ve 3).

**Tablo 3.** Klorofilid a ve b nin farklı pH'lardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH ve NaOCl oksidantlarına karşı bozunma hız sabitleri ve  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri.

Deney No	Klorinler <sup>a</sup>	Oksidant <sup>e</sup>	pH	k (dak <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{mak}}^b$ /(nm)
1	Klorofilid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.30	(1.05±0.06)x10 <sup>-4</sup>	416.5
2	Klorofilid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.80	(2.05±0.44)x10 <sup>-4</sup>	416.0
3	Klorofilid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.70	(5.46±1.25)x10 <sup>-5</sup>	416.0
4	Klorofilid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(7.24±1.54)x10 <sup>-4</sup>	416.0
5	Klorofilid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.37	(9.78 ±0.63)x10 <sup>-6</sup>	402.5
6	Klorofilid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.75	(6.14±0.20)x10 <sup>-5</sup>	402.5
7	Klorofilid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.61	(2.27±0.48)x10 <sup>-6</sup>	403.0
8	Klorofilid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(4.80±1.01)x10 <sup>-5</sup>	405.5
9	Klorofilid a	t-BuOOH	6.94	(3.39±0.30)x10 <sup>-5</sup>	434.5
10	Klorofilid a	t-BuOOH	9.32	(4.55±0.13)x10 <sup>-4</sup>	434.5
11	Klorofilid a	t-BuOOH	12.15	(5.16±0.25)x10 <sup>-4</sup>	434.0
12	Klorofilid a	t-BuOOH	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(4.98±0.53)x10 <sup>-5</sup>	435.0
13	Klorofilid b	t-BuOOH	7.46	(4.05±0.49)x10 <sup>-6</sup>	402.0
14	Klorofilid b	t-BuOOH	9.03	(4.48±0.74)x10 <sup>-6</sup>	402.0
15	Klorofilid b	t-BuOOH	11.76	(4.92±0.57)x10 <sup>-6</sup>	402.5
16	Klorofilid b	t-BuOOH	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(5.83±1.48)x10 <sup>-6</sup>	405.5
17	Klorofilid a	NaOCl	6.70	- <sup>d</sup>	413.0
18	Klorofilid a	NaOCl	9.20	- <sup>d</sup>	394.5
19	Klorofilid a	NaOCl	12.00	(1.33±0.18)	454.5
20	Klorofilid a	NaOCl	[OH]=1.2	(6.05±0.27)x10 <sup>-2</sup>	451.5
21	Klorofilid b	NaOCl	7.55	- <sup>d</sup>	409.0
22	Klorofilid b	NaOCl	8.95	- <sup>d</sup>	410.0
23	Klorofilid b	NaOCl	11.87	- <sup>d</sup>	405.0
24	Klorofilid b	NaOCl	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(6.19±2.04)x10 <sup>-6</sup>	406.0

<sup>a</sup>[Klorofilid a]= 1.27x10<sup>-4</sup> M, <sup>a</sup>[Klorofilid b]= 5.34x10<sup>-4</sup> M, <sup>b</sup>maksimum Soret pik, <sup>c</sup>pH yerine [OH]<sup>-</sup> derişimi verilmiştir, <sup>d</sup>klorofilid 1, 2 dakika içinde bozunmaktadır, <sup>e</sup>[oksidantlar / klorofilid a ve b] = 1000 katı.

#### 4.4. Feoforbid a ve b'nin Farklı pH'larda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *t*-BuOOH ve NaOCl Oksidantlarına Karşı Yapısal Kararlılıkları

Feoforbid a ve b, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *t*-BuOOH ve NaOCl oksidantlarında feofitin a'ya göre daha hızlı parçalandığı ancak feofitin b, klorofilid a ve b'ye göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu da klorin molekülünde fitil zincirinin varlığı kararlılığı artırırken metalin olması ise kararlılığı azalttığı, hem fitil zincirinin varlığı hem de aldehit grubunun olması sübstitüye klorin halkası en kararsız olmaktadır. Klorofilid a ve b de bazik ortamda magnezyum metalinin, Mg=O, Mg-OH şeklinde oksitlendiğinden, Soret piklerinin oksidantsız ortama göre biraz daha büyük dalga boyuna kaymasına neden olmaktadır. Bu da oluşan metal oksit ve hidroksi klorofilid a ve b'deki C-5,10,20 karbon atomlarından klorin halkasının parçalanma hızını arttırdığını söyleyebiliriz. Ancak klorofilidlerin özellikle klorofilid b'nin NaOCl oksidantında bazik ortamda (pH>14) kararlı olduğu görülmektedir.

Feoforbid a ve b oksidantsız ortama benzer bir kararlılık göstermişlerdir. Feoforbid a ve b, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidantına göre *t*-BuOOH oksidantında daha kararlı olduğu ve Feoforbid b'nin a ya göre biraz daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu da önceki bulgularımızı desteklemektedir (bkz bölüm 4.2, Tablo 2). NaOCl oksidantında ise diğer oksidantlardan daha hızlı bozunmaktadır. Feoforbid a ve b'nin, NaOCl oksidantında bazlık arttıkça kararlılıkları arttığı görülmektedir. Örneğin feofitin b pH 7.49 [(5.10±1.02)×10<sup>-6</sup>] hız sabitine göre bozunurken [OH<sup>-</sup>]= 1.2 ortamında [6.28±1.62)×10<sup>-6</sup>] hız sabitine göre bozunmaktadır. Feoforbid a [OH<sup>-</sup>]= 1.2 ortamında en kararlı olduğu ve reaksiyon hız sabitine [8.35±0.60)×10<sup>-3</sup>] göre bozunduğu, ancak pH 9.23 de oldukça kararsız olup 1-2 dakika içinde klorinin parçalandığı görülmektedir (Tablo 4).

**Tablo 4.** Feoforbid a ve b'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH ve NaOCl oksidantlarında farklı pH'lardaki bozunma hız sabitleri ve  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri.

Deney No	Klorinler <sup>a</sup>	Oksidant <sup>e</sup>	pH	k (dak <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{mak}}^b$ (nm)
1	Feoforbid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.30	(1.09±0.03)x10 <sup>-4</sup>	403.5
2	Feoforbid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.30	(1.28±0.03)x10 <sup>-4</sup>	403.5
3	Feoforbid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.00	(3.73±0.25)x10 <sup>-5</sup>	402.5
4	Feoforbid a	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(1.05±0.11)x10 <sup>-4</sup>	404.0
5	Feoforbid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.37	(2.80±0.15)x10 <sup>-6</sup>	407.0
6	Feoforbid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.82	(1.07±0.02)x10 <sup>-5</sup>	407.0
7	Feoforbid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.69	(5.61±1.86)x10 <sup>-6</sup>	406.5
8	Feoforbid b	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(1.05±0.17)x10 <sup>-6</sup>	406.0
9	Feoforbid a	t-BuOOH	7.53	(3.39±0.49)x10 <sup>-5</sup>	424.5
10	Feoforbid a	t-BuOOH	9.38	(2.38±0.05)x10 <sup>-4</sup>	423.0
11	Feoforbid a	t-BuOOH	12.06	(3.13±0.20)x10 <sup>-4</sup>	423.5
12	Feoforbid a	t-BuOOH	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(7.05±0.31)x10 <sup>-5</sup>	423.0
13	Feoforbid b	t-BuOOH	7.46	(1.36±0.17)x10 <sup>-6</sup>	407.0
14	Feoforbid b	t-BuOOH	9.01	(2.69±0.57)x10 <sup>-6</sup>	406.5
15	Feoforbid b	t-BuOOH	11.97	(3.77±0.56)x10 <sup>-6</sup>	406.0
16	Feoforbid b	t-BuOOH	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(4.19±0.98)x10 <sup>-6</sup>	406.0
17	Feoforbid a	NaOCl	6.67	(2.24±0.16)x10 <sup>-4</sup>	450.0
18	Feoforbid a	NaOCl	9.23	- <sup>d</sup>	415.0
19	Feoforbid a	NaOCl	12.58	(1.32±0.21)x10 <sup>-2</sup>	440.0
20	Feoforbid a	NaOCl	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(8.35±0.60)x10 <sup>-3</sup>	442.0
21	Feoforbid b	NaOCl	7.49	(5.10±1.02)x10 <sup>-6</sup>	407.0
22	Feoforbid b	NaOCl	8.97	(2.03±0.37)x10 <sup>-5</sup>	407.0
23	Feoforbid b	NaOCl	11.86	(6.45±1.03)x10 <sup>-6</sup>	406.0
24	Feoforbid b	NaOCl	[OH] <sup>c</sup> =1.2	(6.28±1.62)x10 <sup>-6</sup>	406.5

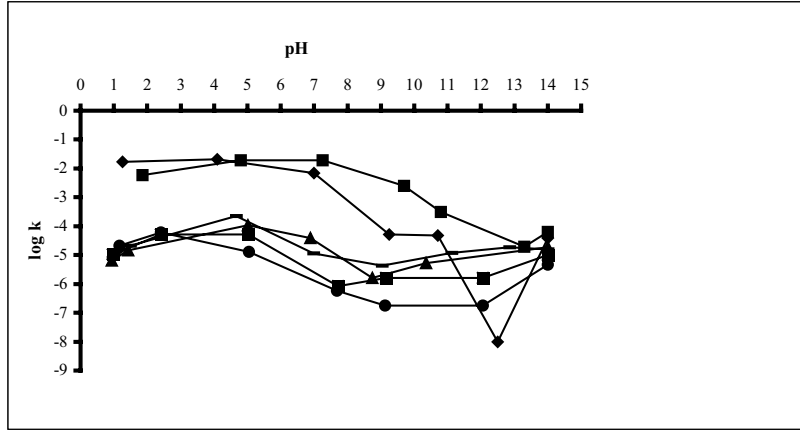
<sup>a</sup>[Feoforbid a]= 2.6x10<sup>-4</sup> M, <sup>a</sup>[Feoforbid b]= 2.78x10<sup>-4</sup> M, <sup>b</sup>maksimum Soret pik; <sup>c</sup>pH yerine [OH]<sup>-</sup> derişimi verilmiştir, <sup>d</sup>feoforbid a ölçülemiyecek kadar hızlı barçalanmaktadır, <sup>e</sup>[oksidantlar / feoforbid a ve b] = 1000 katı.

## 5. SONUÇ

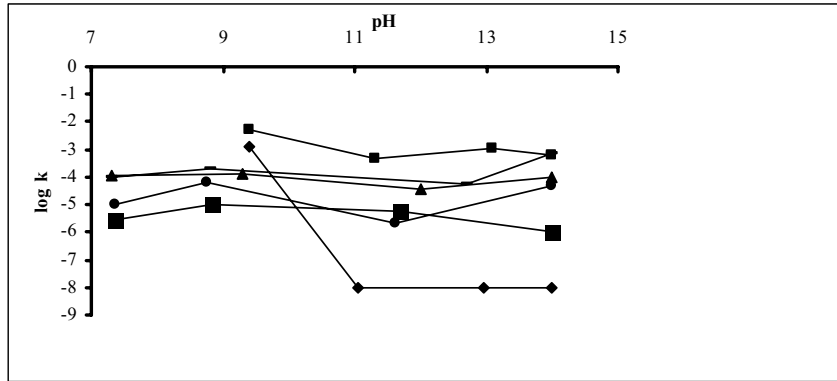
Işık yoğunlaştırıcı kompleks olarak bilinen klorofil a ve b'nin ve türevlerinin direkt güneş ışığı ortamında parçalandığı ancak parçalanma hızı çözücünün polaritesinin artmasıyla arttığı bulunmuştur [32].

Bu çalışmada sübstitüye klorinler ışıksız ortamda ve düşük pH larda (pH<7.00) çok hızlı bozunduğu aynı ortamda pH 9.00-14.00 aralığında oldukça kararlı oldukları görülmektedir (Tablo 1, Şekil 2). Klorinlerin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve *t*-BuOOH oksidantlarında oksidantsız ortamla yaklaşık aynı kararlılığı gösterdiği, NaOCl oksidantında ise parçalandığı görülmektedir (Tablo2,3,4; Şekil 2,3,4,5). Feofitin a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidantında pH 11.00-14.00 aralığında kararlı olurken *t*-BuOOH oksidantın da ise ancak pH 14.00 de kararlı olmaktadır (2,3). Feofitin a diğer klorinlere göre daha kararlı olduğu, feofitin b'nin ise en kararsız olduğu bulunmuştur (Şekil 3,4,5.). Bu da fitil zincirinin klorin yapısının kararlı olmasını sağlamaktadır. Bunun nedeni fitil zincirinin olması durumunda dimerleşmenin olması klorin moleküllerinin oksidantlarla karşılaşması daha az olmaktadır. Bunun sonucunda klorin halkasının kararlılığı artmaktadır. Klorofilid a ve b ve feoforbid a ve b moleküllerinde ise b formunun daha kararlı olduğu bulunmuştur. Burada b formundaki klorinlerin C-17 karbonuna bağlı propiyonik asit grubu ile aldehit grubunun aynı düzlemde simetrik olması klorin molekülünün kararlılığını arttırdığını düşünmekteyiz. Ancak feofitinlerde ve klorofillerde [33,34] ise b formunun daha kararsız olduğu bulunmuştur. Burada aldehit grubunun tam tersi etki yaptığı yani bozunmayı biraz da olsa hızlandırdığı veya aldehit grubundan bozunma başladığı düşünülmektedir. Feofitinlerde fitil zincirinin kararlılığı artırıcı etki göstermekte, fakat aldehit grubu bozunmayı artırıcı etkisi daha fazla olmaktadır.

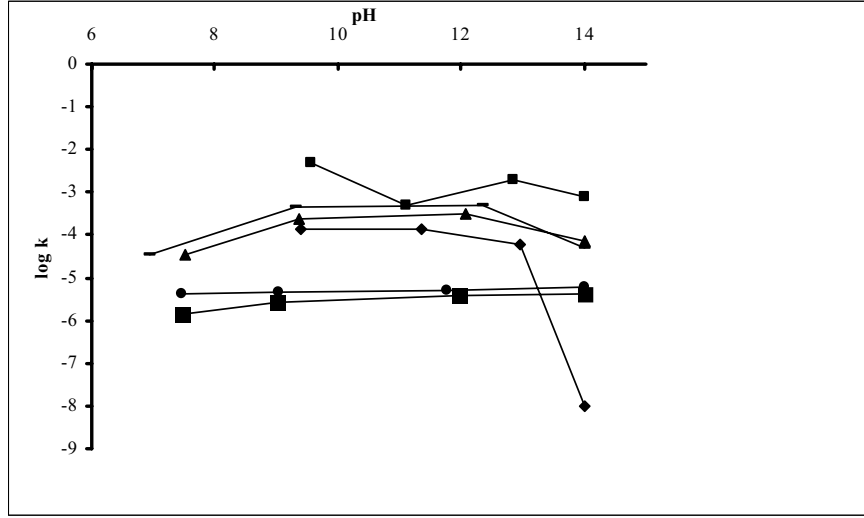
Feoforbid a ve b bu oksidantlarda ve aynı ortamda feofitin a ya göre daha kararsız ancak klorofilid a ve b ye göre daha kararlı olduğu görülmüştür. Sübstitüye klorin moleküllerinde magnezyum metalinin olması durumunda, magnezyumun oksitlenmesi ve oluşan metal hidroksit ve oksit, klorin molekülünün kararlılığını azaltıcı yönde etki ettiği görülmektedir. Magnezyum klorin komplekslerinin, NaOCl oksidantında hidroksitlenme ve oksitlenme en fazla olmaktadır (Şekil 2,3,5,6).



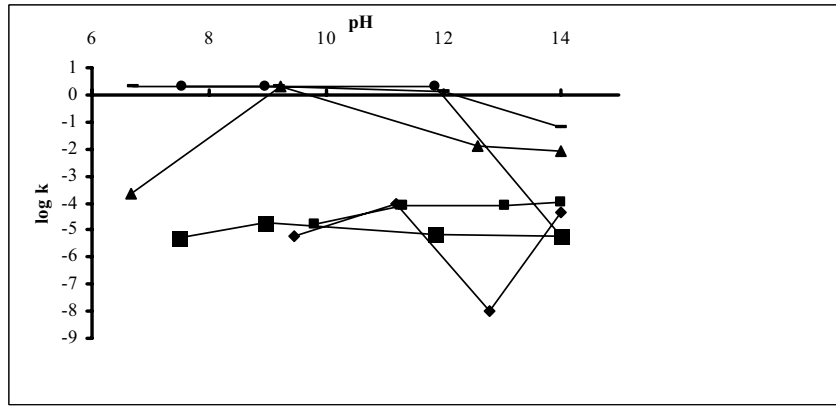
Şekil 2. ◆ Feofitin a, ■ Feofitin b, ▲ Feofoforbid a, ■ Feofoforbid b, — Klorofilid a, ● Klorofilid b, klorinlerinin bozunma hız sabitlerine karşı pH grafikleri.



Şekil 3. ◆ Feofitin a, ■ Feofitin b, ▲ Feofoforbid a, ■ Feofoforbid b, — Klorofilid a, ● Klorofilid b, klorinlerinin  $H_2O_2$  oksidantında bozunma hız sabitlerine karşı pH grafikleri.



Şekil 4. ◆ Feofitin a, ■ Feofitin b, ▲ Feoforbid a, ■ Feoforbid b, ● Klorofilid a, ● Klorofilid b, klorinlerinin t-BuOOH oksidantında bozunma hız sabitlerine karşı pH grafikleri.



Şekil 5. ◆ Feofitin a, ■ Feofitin b, ▲ Feoforbid a, ■ Feoforbid b, ● Klorofilid a, ● Klorofilid b, klorinlerinin NaOCl oksidantında bozunma hız sabitlerine karşı pH grafikleri.

Son olarak bu çalışmanın konusu olan sübstitüye klorinlerin, benzer porfirin türevlerine göre ve benzer ortamlarda klorinlerin daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu sonuç da klorofil türevlerinin katalizör olarak kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

## Bilgilendirme

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu (AUAF) tarafından desteklenmiştir (AÜAF proje no: 011069).

## KAYNAKLAR

- E.S. Nymon and P.H. Hynninen, Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 73 (2004) 1-28.
- J. Helaja, F. P. Montforts, I. Kilpeläinen, P.H. Hynninen, NH tautomerism in the dimethyl ester of bonellin, a natural chlorin, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 432-437.
- J. Helaja, M. Stapelbroek-Möllmann, I. Kilpeläinen, P.H. Hynninen, NH tautomerism in the a natural chlorin derivatives, *J. Org. Chem.*, 65 (2000) 3700-3707.
- C. Brükner, Jason R. McCarty, H.W. Daniell, Z.D. Pendon, R.P. Ilagan, T.M. Francis, L.Ren, R.R. Birge, H.A. Frank, A spectroscopic and computational study of the singlet and triplet excited states of synthetic b-functionalized chlorins, *Chemical Physics*, 294 (2003) 285-303.
- M.O. Liu, A.T. Hu, Microwave-assisted synthesis of phthalocyanine-porphyrin complex and its photoelectric conversion properties, *Journal of Organometallic Chemistry*, 689 (2004) 2450-2455.
- B. Meunier, Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, *Chemical Reviews*, 92 (1992) 1411-1456.
- D. Mansuy, Activation of alkanes: The biomimetic approach, *Coordination Chemistry Reviews*, 125 (1993) 129-141.
- Eva R. Birnbaum, Jay A. Labinger, John E. Bercaw, Harry B. Gray, Catalysis of aerobic olefin oxidation by a ruthenium perhaloporphyrene complex, *Inorganica Chimica Acta*, 270 (1998) 433-439.
- P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schollhorn, G.A. Spyroulias, D. Munsuy, T.G. Traylor, Metalloporphyrinosilicas: A new class of hybrid organic-inorganic materials acting as selective biomimetic oxidation catalysts, *Chemical Communications*, 17 (1996) 2037-2038.
- W. Nam, H.J. Han, S.Y. Oh, Y.J. Lee, M.H. Choi, S.Y. Han, C. Kim, S.K. Woo, W. Shin, New insights into the mechanisms of O-O bond cleavage of hydrogen peroxide and tert-alkyl hydroperoxides by iron (III) porphyrin complexes, *Journal of The American Chemical Society*, 122, (2000) 8677-8684.
- A. Thellend, P. Battioni, D. Mansuy, Ammonium acetate as a very simple and efficient cocatalyst for manganese porphyrine-catalyzed oxygenation of hydrocarbons by hydrogen-peroxide, *Journal of The Chemical Society-Chemical Communications*, 9 (1994) 1035-1036.
- M.C. Prado-Manso Cynthia, A.V. Ednava, F.S. Vinhado, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, P.R. Martins, A.G. Ferreira, J.R. Lindsey-Smith, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, Cynthia, Characterization and catalytic activity of iron (III) mono(4-N-methyl pyridil)-tris(halophenyl) porphyrins in homogeneous and heterogeneous systems, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 150 (1999) 251-266.
- W. Nam, Ho J. Lee, So-Young Oh, C. Kim, Ho G., Jang, First success of catalytic epoxidation of olefins by an electron-rich iron(III) porphyrine complex and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: imidazole effect on the activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by iron porphyrine complexes in aprotic solvent, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 80 (2000) 219-225.



- A.M.D.R. Gonsalves, A.C. Serra, Metalloporphyrin catalytic oxidations of hydrocarbons by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Porphyrines and Phthalocyanines*, 4 (6) 2000 598-603.
- M. Milos, A comparative study of biomimetic oxidation of organo essential oil by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or KHSO<sub>5</sub> catalyzed by Fe(III) meso-tetraphenylporphyrine or Fe(III) phthalocyanine, *Applied Catalysis A: General*, 219 (2001) 157-161.
- R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, Oxidation of aromatic monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by Mn(III) porphyrin complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 137 (1999) 41-47)
- P. Hoffmann, G. Labat, A. Robert, B. Meunier, Highly selective bromination of tetramesitylporphyrin: An easy access to robust metalloporphyrins, M-Br<sub>8</sub>TMP and M-Br<sub>8</sub>TMPS. Examples of application in catalytic oxygenation and oxidation reactions *Tetrahedron Letters* 31, (1990) 1991-1994.
- P. Hoffmann, A. Robert, B. Meunier, Preparation and catalytic activities of the manganese and iron derivatives of Br<sub>8</sub>TMP and Cl<sub>12</sub>TMP, two robust porphyrine ligands obtained by halogenation of tetramesitylporphyrine, *Bulletin de la Societe Chimique de France* 129 (1992) 85-97.
- H.Y. Adamson, R.G. Hiller, J. Walmsley, Protochlorophyllide reduction and greening in angiosperms: an evolutionary perspective, *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*, 41 (1997) 201-221.
- K.Kalyanasundaran, N. Vlachopoulos, V. Krishan, A. Monier, and M. Gratzel, Sensitization of titanium dioxide in the visible light region using zinc porphyrines, *Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 2342-2347.
- G.A. Kostenich, I.N. Zhuraukin, E.A. Zhaurid, Experimental grounds for using chlorin r6 in the photodynamic therapy of malignant tumors, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 22 (1994) 211-217.
- K. Takahashi, K. Etoh, Y. Tsuda, T. Yamaguchi, T. Komura, S. Ito, K. Murata, Photoinduced electron transfer from porphyrin to C60 in a C60porphyrin double-layer photoelectrochemical cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 426 (1997) 85-90.
- K. Uosaki, T. Kondo, X.Q. Zhang, M. Yanagida, Very efficient visible-light-induced uphill electron transfer at a self-assembled monolayer with a porphyrin-ferrocene-thiol linked molecule, *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997) 8367-8368.
- M.A. Fox, J.V. Grant, D. Melamed, T. Torimoto, C. Liu, A.J. Bard, Effect of structural variation on photocurrent efficiency in alkyl-substituted porphyrin solid-state thin layer photocells, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 1771-1776.
- T. Yamazaki, I. Yamazaki, A. Osuka, Photoinduced electron transfer and molecular orientation of zinc porphyrin-imide dyads in Langmuir-Blodgett monolayer films, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7858-7865.
- H. Imahori, S. Ozawa, K. Ushida, M. Takahashi, T. Azuma, A. Ajavakom, T. Akiyama, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, Organic photoelectrochemical cell mimicking photoinduced multistep electron transfer in photosynthesis: Interfacial structure and photoelectrochemical properties of self-assembled monolayers of porphyrine-linked fullerenes on gold electrodes, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 72 (1999) 485-502.
- José L. Garrido, F. Roriguez, E. Campana, M. Zapata, Rapid separation of chlorophylls a and b and their demetallated and dephytylated derivatives using a monolithic silica C18 column and a pyridine-containing mobile phase, *Journal of Chromatography A*, 994 (2003) 85-92.

- M.M. Hegazi, A. Pérez-Ruzafa, L. Almela, M.E. Candela, Separation and identification of chlorophylls and carotenoids from *Caulerpa*, *Jania rubens* and *padina pavonica* by reversed-phase high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 829 (1998) 153-159.
- H. Türk, H. Berber, Structural stabilities of water-saluble MnTDCSPP, MnTSPP, and supported analogues toward hydrogen peroxide and sodium hypochlorite, *International Journal of Chemical Kinetics*, 32 (5) (2000) 271-278.
- H. Türk, T. Tay, H. Berber, Structural stabilities of sulfonated manganese tetramesitylporphyrine and its b-brominated analogues toward NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 160:(2) (2000) 323-330.
- H. Türk, H. Berber, Structural studies of water-soluble b-brominated manganese porphyrins: Stabilities of MnTDSSPPBr<sub>8</sub> and MnTSPPBr<sub>8</sub> as homogeneous and supported reagents toward hydrogen peroxide and sodium hypochlorite, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (2001) 215-222.
- H. Berber, Klorofil a ve b'nin ışığa bağımlılığının petrol eteri, metanol ve su çözücülerinde yapı kararlılığı, *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 8 (2004) 85-97)
- H. Berber, Klorofil b'nin pH'ya bağımlı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH ve NaOCl oksidantlarına karşı yapı kararlılığının incelenmesi, *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 8 (2004) 57-69.
- H. Berber, S. Yurdakal, Klorofil a'nın pH'ya bağımlı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH ve NaOCl oksidantlarına karşı yapı kararlılığının incelenmesi *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 8 (2004) 71-83)
- Y. Suzuki, K. Tanabe, And Y., Shioi, Determination of Chemical Oxidation Products of Chlorophyll and Porphyrine by High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 839 (1999) 85-91.

