

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FOSFAZA-PORFİRİN LİGANT VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**Gamze EGEMEN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA**

**2007**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FOSFAZA-PORFİRİN LİGAND VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Gamze EGEMEN

Ankara Üniversitesi  
Fen bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Bu çalışmada, öncelikle pirol ile tek tip aromatik aldehitin etkileştirilmesi sonucunda simetrik porfirin türevi (**1**), (**1**) bileşiğinin HCl/piridin ile hidrolizlenmesinden (**2**) ve bu bileşiğin DMF ortamında Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ile etkileştirilmesiyle de porfirin nikel kompleksi (**3**) elde edildi. Pirol ile iki farklı aromatik aldehitin kondenzasyonundan ise simetrik olmayan porfirin türevleri (**4** ve **5**) kolon kromatografisi ile ayrıldı. Elde edilen bu porfirin bileşiklerinden (**5**)' in DMF ortamında Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ile etkileştirilmesinden porfirinatonikel(II) (**6**) türevi sentezlendi. Porfirino-fosfazen türevlerini elde etmek için, porfirin ve porfirin metal kompleksleri (**2**, **3**, **4**, **5** ve **6**) kuru THF ortamında NaH ile etkileştirilerek sodyum tuzlarına dönüştürüldü ve heksaklorsiklotrifosfaza-1,3,5-trien (N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>) ile soğukta reaksiyona sokuldu. Porfirin türevlerinden (**2** ve **3**) ile polimerler oluşumu nedeni ile porfirino-fosfazen bileşikleri elde edilemezken, bileşik (**4**, **5** ve **6**)' daki oksijen atomunun fosfazendeki klor atomu ile yer değiştirmesi sonucunda porfirino-fosfazen ligantları (**7** ve **8**) ve nikel kompleksi (**9**) sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin (**1-9**) yapıları; element analizi, FTIR, MS, UV, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- ve <sup>31</sup>P-NMR spektrumları verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı.

**2007, 121 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Porfirinler, Porfirin kompleksleri, Porfirino-fosfazenler, Porfirino-fosfazen kompleksleri

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS OF PHOSPHAZA-PORPHYRIN LIGANDS AND THEIR COMPLEXES

Gamze EGEMEN

University of Ankara  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

In this study, a single type aromatic aldehyde was reacted with pyrrole to obtain a symmetric porphyrin (1), which was hydrolysed in a HCl/pyridine mixture to obtain (2), followed by a reaction with  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in DMF media to obtain the porphyrin nickel complex (3). The reaction of pyrrole with two different aromatic aldehyde compounds resulted in assymmetric porphyrin compounds (4 and 5) which were seperated using coloumn chromatography. Compound (5) was further reacted with  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in DMF to obtain a porphyrinatonicel(II) derivative (6). In order to obtain the porphyrino-phosphazene derivatives compounds (2, 3, 4, 5 and 6) were transformed into their sodium salts with NaH in dry THF and then reacted with hexachlorosiklotriphospha-1,3,5-triene ( $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ) under refridgerated conditions. Due to the formation of polymeric structures with compounds (2 and 3) the expected porphyrin derivatives could not be obtained. But, compounds (4, 5 and 6) tended to form the porphyrino-phosphazene ligands (7 and 8), and the nickel complex (9) due to substitution of the chlorine atom in phosphazene with oxygen atom in porphyrin molecule. The resulting compounds and complexes (1-9) were characterized with the aid of FTIR, MS, UV,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR.

**2007, 121 pages**

**Key Words :** Porphyrins, Porphyrin Complexes, Porphyrino-Phosphazenes, Porphyrino-Phosphazene Complexes

## TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, akademik yaşama yönelmemde bana öncü olan, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam, Prof. Dr. Sayın Zeynel KILIÇ'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, değerli bilgileri ile bana yön veren, okulda ve okul dışında her zaman yakın ilgisini gördüğüm sevgili hocam Sayın Dr. Mustafa HAYVALI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışmalarım sırasında gösterdikleri anlayış, verdikleri manevi destek ve yardımlarından dolayı aileme de çok teşekkür ederim.

Gamze EGEMEN

Ankara, Haziran 2007

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	7
2.1 Porfirinlerin Tarihçesi.....	7
2.2 Porfirinlerin Yapısı.....	9
2.3 Porfirinlerin Adlandırılması.....	10
2.4 Porfirin Sentezleri.....	11
2.4.1 Sübstitüe olmayan porfirinler.....	11
2.4.1.1 Bazı porfirin analogları.....	13
2.4.2 Sübstitüe porfirinler.....	14
2.4.2.1 $\beta$ -sübstitüe porfirinler.....	14
2.4.3 N-sübstitüe porfirinler.....	17
2.4.3.1 N-alkil porfirinler.....	17
2.4.3.2 N-Atomu halka dışına dönmüş (N-konfuse) porfirinler.....	18
2.4.4 Azaporfirinler.....	20
2.4.4.1 Monoazaporfirinler.....	20
2.4.4.2 Diazaporfirinler.....	21

2.4.4.3 Tetraazaporfirinler (porfirazinler).....	22
2.4.4.4 Ftalosiyeninler.....	24
2.4.5 Porfirin halkasında heteroatom bulunduran bileşikler.....	25
2.4.5.1 21-Monoheteroporfirinler.....	26
2.4.5.2 21,23-Diheteroporfirinler.....	28
2.4.5.3 21,22-Diheteroporfirinler.....	30
2.4.6 <i>meso</i> -süstitüe porfirinler.....	31
2.4.6.1 Simetrik olmayan <i>meso</i> -süstitüe porfirinler.....	33
2.5 Porfirin Metal Kompleklerinin Sentezi.....	35
2.5 Fosfazenlerin Tarihçesi.....	39
2.6 Fosfazenlerin Yapısı.....	39
2.7 Fosfazenlerin Adlandırılması.....	42
2.8 Fosfazenlerin Sentezi.....	44
2.9 Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	48
2.9.1 Aminoliz Reaksiyonları.....	48
2.9.2 Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları.....	51
2.9.3 Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	53
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	54
3.1 Materyal.....	54
3.1.1 Kullanılan cihazlar.....	54
3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları.....	54
3.2 Yöntem.....	57
3.2.1 Porfirin bileşiklerinin (1, 2, 4 ve 5) sentez yöntemleri.....	57

3.2.2 Porfirin metal komplekslerinin (3, 6) sentez yöntemi.....	58
3.2.3 Fosfaza-porfirin bileşiklerinin (7, 8 ve 9) sentez yöntemi.....	59
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	61
4.1 Porfirin Bileşikleri (1, 2, 4 ve 5).....	61
4.1.1 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (1).....	61
4.1.2 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (2).....	61
4.1.3 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(4-hidroksifenil)porfirin (4).....	61
4.1.4 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-hidroksifenil) porfirin (5)....	62
4.2 Porfirin Metal Kompleksleri (3 ve 6).....	62
4.2.1 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirinatonikel(II) (3).....	62
4.2.2 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-hidroksifenil)porfirinatonikel (II) (6).....	63
4.3 Fosfaza-Porfirin Bileşikleri (7, 8 ve 9).....	63
4.3.1 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(4-(2,4,4,6,6-pentaklor-2-okso-siklo-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ trifosfazen-1,3,5 il) fenil)porfirin (7).....	63
4.3.2 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-(2,4,4,6,6-pentaklor-2-okso-siklo-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ trifosfazen-1,3,5 il) fenil)porfirin (8).....	64
4.3.3 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-(2,4,4,6,6-pentaklor-2-okso-siklo-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ trifosfazen-1,3,5 il) fenil)porfirinatonikel(II) (9).....	64
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	65
5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar.....	65
5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları.....	66
5.3 Spektral Analiz Yorumları.....	67
5.3.1 Kütle spektrumu ile ilgili yorumlar.....	67
5.3.2 IR Spektrumu ile ilgili yorumlar.....	68
5.3.2.1 Porfirin bileşikleri (2-5) ile porfirin metal kompleksi (6).....	68

<b>5.3.2.2 Fosfaza-porfirin bileşikleri (7-9).....</b>	<b>69</b>
<b>5.3.3 UV spektrumları ile ilgili yorumlar.....</b>	<b>70</b>
<b>5.3.4 NMR spektrumları ile ilgili yorumlar.....</b>	<b>72</b>
<b>5.3.4.1 <sup>31</sup>P-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar.....</b>	<b>72</b>
<b>5.3.4.2 <sup>1</sup>H -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar.....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.4.3 <sup>13</sup>C -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar.....</b>	<b>75</b>
<b>6. SONUÇLAR.....</b>	<b>76</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>77</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>83</b>
<b>EK 1 Kütle Spektrumları.....</b>	<b>84</b>
<b>EK 2 IR Spektrumları.....</b>	<b>89</b>
<b>EK 3 UV Spektrumları.....</b>	<b>97</b>
<b>EK 4 <sup>31</sup>P-NMR Spektrumları.....</b>	<b>103</b>
<b>EK 5 <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları.....</b>	<b>106</b>
<b>EK 6 <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları.....</b>	<b>116</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>121</b>



## SİMGELER DİZİNİ

### A) Genel ve fiziksel simgeler

nm	Nanometre
$\epsilon$	Molar soğurma kapasitesi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
ESI	Elektrospray
MS	Kütle spektroskopisi
$J$ , Hz	Eşleşme sabiti, Hertz

### B) Kimyasal simgeler

MeOH	Metil alkol
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DCM	Diklormetan
Ph	Fenil
DMSO	Dimetilsülfoksit
DDQ	2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon
TPP	Tetrafenilporfirin
TPC	Tetrafenilklorin
TPBC	Tetrafenilbakterioklorin
PDT	Fotodinamik terapi
OMP	2,3,7,8,12,13,17,18 oktametilporfirin
OEP	2,3,7,8,12,13,17,18 oktaetilporfirin
NCP	N-konfuse porfirin
M(P)	Metalloporfirin

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Porfirin halkasındaki C atomlarının isimlendirilmesi.....	9
Şekil 2.2 Porfirinlerde HOMO ve LUMO'nun gösterimi ve bu orbitallerde oluşan geçişler.....	10
Şekil 2.3 Bazı porfirin bileşiklerinin adlandırılması.....	11
Şekil 2.4 Porfirin ve bazı porfirin analoglarının yapısı.....	14
Şekil 2.5 N-konfuse porfirinlerin tauotomer formları.....	19
Şekil 2.6 Tetraazaporfirin (Porfirazin).....	22
Şekil 2.7 Ftalosiyanın bileşiklerinde benzen halkasının konumları.....	24
Şekil 2.8 Porfirin ve heterosüstitüe porfirin yapıları.....	26
Şekil 2.9 Metalloporfirinlerin periyodik tablosu.....	36
Şekil 2.10 M(P) tipi metalloporfirinlerin çubuk formları.....	37
Şekil 2.11 Craig ve Paddock' a göre fosfazendeki $d_{xz}$ - $p_z$ orbitallerinin örtüşmesi..	40
Şekil 2.12 Üç merkezli ada modeli.....	41
Şekil 2.13 Benzen halkasındaki $p_\pi$ - $p_\pi$ örtüşmesi.....	41
Şekil 2.14 Fosfazen halkasındaki $d_\pi$ - $p_\pi$ örtüşmesi.....	41
Şekil 2.15 Geminal ve non-geminal yapılar.....	43
Şekil 2.16 Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin önerilen oluşum mekanizması.....	45
Şekil 2.17 Fosfazen polimerlerinin genel gösterimi.....	45
Şekil 2.18a Poli(diklorfosfazen)'in trimer'den sentezi.....	46
Şekil 2.18b $Cl_3PNSiMe_3$ bileşiğinden poli(diklorfosfazen) sentezi.....	46
Şekil 2.18c $NH_4Cl$ , $PCl_3$ ve $Cl_2$ den poli(diklorfosfazen) sentezi.....	47

Şekil 2.18d $\text{Cl}_3\text{PNO}(\text{O})\text{Cl}_2$ den poli(diklorfosfazen) sentezi .....	47
Şekil 2.19 N-Diklorofosforil-P-triklorfosfazen den poli(diklorfosfazen)in sentezi.....	47
Şekil 2.20 <i>Geminal</i> ürün oluşum mekanizması .....	50
Şekil 2.21 <i>non-geminal</i> ürün oluşum mekanizması .....	50
Şekil 2.22 $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$ mekanizmasında halka düzleminde nükleofil saldırısı .....	51
Şekil 2.23 $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$ mekanizmasında nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu	52
Şekil 2.24 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorsiklo-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -trifosfazetrien formülü	53
Şekil 2.25 Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması .....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler.....	4
Çizelge 1.2 Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması.....	42
Çizelge 3.1 Kullanılan maddeler .....	54
Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler .....	55
Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve fiziksel özellikleri.....	66
Çizelge 5.2 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları .....	66
Çizelge 5.3 Bileşiklerin kütle spektrum verileri .....	67
Çizelge 5.4 Porfirin bileşikleri (2-5) ile porfirin metal kompleksi (6)'nın IR spektrumu verileri (KBr disk, $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ ).....	69
Çizelge 5.5 Fosfaza-porfirin bileşiklerinin (7-9) IR spektrumu verileri (KBr disk, $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ ).....	70
Çizelge 5.6 Sentezlenen bileşiklerin (1, 2, 5, 6 ve 8) UV spektrumu verileri.....	71
Çizelge 5.7 Fosfazen türevlerinin (7-9) $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu verileri ( $\delta$ ppm, $J$ Hz, $\text{CDCl}_3$ ).....	72
Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin (1-9) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu verileri ( $\delta$ ppm, $J$ Hz, $\text{CDCl}_3$ ).....	74
Çizelge 5.9 Sentezlenen bileşiklerden bazılarının (1, 5, 6, 7 ve 8) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verileri ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ ppm).....	75

## 1. GİRİŞ

Porfirinler; dört pirol halkasının meten gruplarıyla birbirine bağlanması sonucu oluşan makrosiklik ligandlardır. Bilinen tüm makrosiklik sistem çalışmalarında genişçe yer alırlar (Lindsey *et al.* 2000).

Porfirin sentezi ilk olarak 1935 yılında Rothemund tarafından gerçekleştirilmiş ve verimi oldukça düşük olmasına rağmen uzun yıllar boyunca tek porfirin sentez yöntemi olarak kalmıştır (Rothemund 1935). 1967' de Adler tarafından daha verimli bir hale getirilmiştir (Adler *et al.* 1967). Ancak Adler yöntemi ile sentezlenen bazı porfirinlerin saflaştırılmasındaki sorunlar ve *orto*-süstitüe fenil porfirin sentezinin güçlüğü, 1987 yılında Lindsey ve arkadaşları tarafından geliştirilen yeni bir sentez yöntemi ile büyük oranda ortadan kaldırılmıştır (Lindsey *et al.* 1987). Son yıllarda ise porfirinlerle ilgili çalışmalar hızla artmaktadır.

Porfirinler, periyodik tabloda bulunan metallerin çoğu ile kompleks yapabilmektedir. Metallerin yarı çapı porfirin halkasının boşluk büyüklüğünden daha büyük ise, metalin porfirin halka düzleminin üzerinde yer aldığı, metalin yükseltgenme basamağı artı ikiden daha büyük olduğunda ise, iki porfirin ligandı arasında sandviç türü koordinasyon bileşiklerinin oluştuğu belirlenmiştir (Davoras *et al.* 1994).

Porfirinler, belli dalga boylarında radyasyon enerjisi absorpladıklarından ışığa duyarlı maddeler veya ışığa karşı koruyucu maddeler olarak kullanılabilir. Bu özellikleri, porfirinlerin kullanım alanını oldukça genişletmiştir. Örneğin porfirinler; ışığa hassas boyar maddeleri ihtiva eden güneş pilleri olarak güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesinde (Wamser *et al.* 2002), tümör ve hızlı gelişen dokularda birikerek kanserli hastalarda, kanserli dokunun belirlenmesinde fluoresans indikatör olup kemotropik maddeler olarak hastanın tedavi edilmesinde (Badger *et al.* 1964) ve güneş ışığı yardımıyla sudan hidrojen üretilmesine yardımcı madde olarak kullanılabilceği bulunmuştur. Porfirin metal komplekslerinin ise biyokimya ve koordinasyon kimyası açısından çok önemli bir yeri vardır. Bu bileşikler kana kırmızı rengini veren hemoglobin, yapraklara yeşil rengini veren klorofil ve vitamin B<sub>12</sub> gibi biyolojik

maddelerin yapısında bulunmaktadır. Ayrıca metalloporfirinler, alkenlerin siklo propanasyonunda da katalizör olarak görev yapmaktadır.

Fosfazenler, fosfor azot bileşiklerinin bir sınıfıdır ve fosfor ile azot atomları arasında çift bağ içeren bileşiklerdir. Kimyasal yapılarında -P=N- birimleri içeren fosfazenlerin fosfor atomlarının herbirinde iki süstitüent bulunmaktadır. Fosfazenler açık zincirli (lineer), halkalı (siklo) veya polimerik yapıda olabilirler (Allcock *et al.*1972). Bu yapılar (-N=PX<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> grubunun tekrarlanma sayısına bağlı olarak değişmektedir.

Fosfazenlerle ilgili ilk çalışmalar 1834 yılında başlamış (Liebig 1834), 1890' lı yıllarda polifosfazenlerin keşfi ile büyük bir hız kazanmıştır (Stokes 1897). Bu süreçte, kristal yapılarının ve reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması önemli olmuştur (Allcock 1972). Son yıllarda fosfazen bileşiklerinin kiral özellik göstermesi, bu bileşiklere olan ilginin daha da artmasına neden olmuştur (Davies *et al.* 2000, Bilge *et al.* 2004).

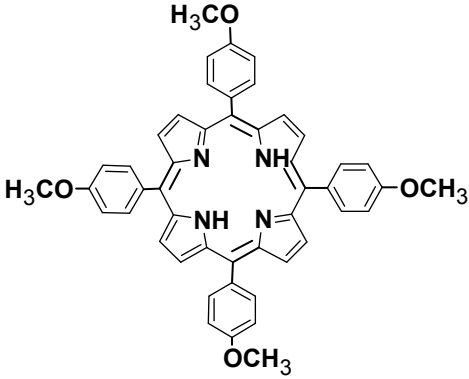
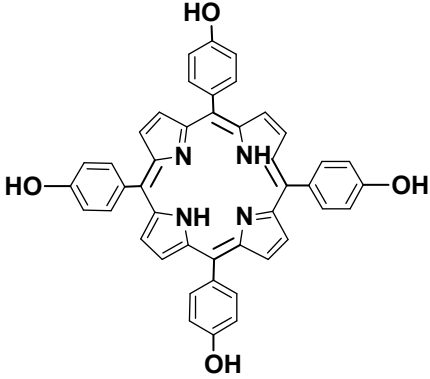
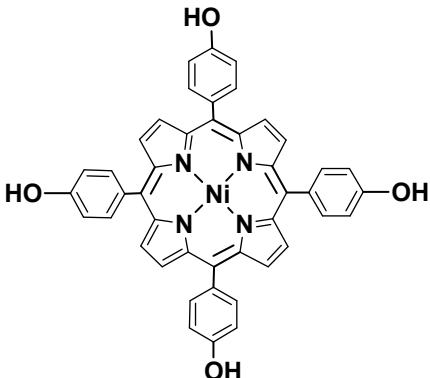
Fosfazenlerin en önemli özelliği, fosfazenlerin değişik gruplar ile süstitüsyon reaksiyonları verebilmeleri ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin çok farklı özellikler kazanabilmesidir. Bu özellikleri fosfazenlerin kullanım alanlarının genişlemesine yol açmıştır. Örneğin bazı aziridin süstitüe fosfazenlerin DNA' yı parçalayarak kanser hücrelerinin büyümesini engellediği (Brandt *et al.* 2001), bazı amin süstitüe fosfazenlerin antikarsinojen (Laberre *et al.* 1979) ve antibakteriyel (Konar *et al.* 2000) özelliklere sahip olduğu, HIV virüsüne karşı aktiflik gösterdiği (Brandt *et al.* 2001) ve düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı (Beak *et al.* 2000) görülmüştür. Bunların dışında fosfazenler, yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, filmler, membranlar, biyolojik uyumlu materyaller (sentetik kemik, kontakt lensler, cerrahi dikiş iplikleri, diş dolgu maddeleri, ilaç salınımı için matriksler, enzim immobilizasyonu), lityum pilleri (Allcock ve Kwon 1986), enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, yarı iletkenler, sıvı kristal materyaller, non-lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip cam (Sullivan 1984, Kusuda *et al.* 1992, Mariya *et al.* 1995, Palma *et al.* 1995) üretiminde kullanılmıştır.

Tez, porfirin ve bunların metal komplekslerinin trimerik fosfazen ile etkileştirilmesi sonucunda elde edilen porfirino-fosfazen ligant ve kompleksleri üzerine kurulmuştur. Günümüzde bir çok kullanım alanı olan porfirinler ile trimerik fosfazenden oluşacak olan bu yeni sınıf bileşiklerin daha ilginç özelliklere sahip olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamında, öncelikle aromatik aldehytlerin pirol ile etkileştirilmesi sonucunda porfirin türevleri (1, 4 ve 5) elde edildi. Bileşik (1)' in HCl/piridin ile hidrolizinden (2) sentezlendi ve (2 ve 5) bileşiklerinin DMF ortamında Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ile reaksiyonundan metalloporfirin türevleri (3 ve 6) elde edildi. Porfirino-fosfazen bileşiklerini elde etmek için, öncelikle sentezlenen bu porfirin ligantları (2, 4 ve 5) ve porfirin metal kompleksleri (3 ve 6) kuru THF ortamında NaH ile etkileştirilerek sodyum tuzlarına dönüştürüldü ve heksaklorotriphosfa-1,3,5-trien (N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>) ile soğukta reaksiyona sokuldu. Porfirin türevlerinden (2 ve 3)' ün polimerler oluşumu nedeni ile kendilerine karşılık gelen porfirino-fosfazen bileşikleri elde edilemezken, bileşik (4, 5 ve 6)' da olumlu sonuçlar alınarak porfirino-fosfazen ligantları (7 ve 8) ve kompleksi (9) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapısı; element analizi ve spektroskopik (IR, MS, UV, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR) yöntemleri ile aydınlatıldı.

Bu tez çalışması kapsamında, özgün formülleri ve adları Çizelge 1.1' de verilen 6' sı orjinal (4, 5, 6, 7, 8 ve 9) olan toplam 9 bileşik sentezlendi.

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler

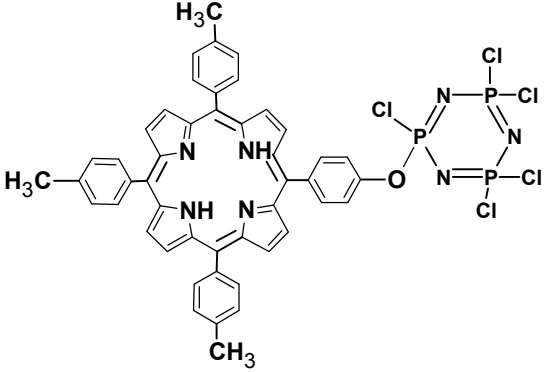
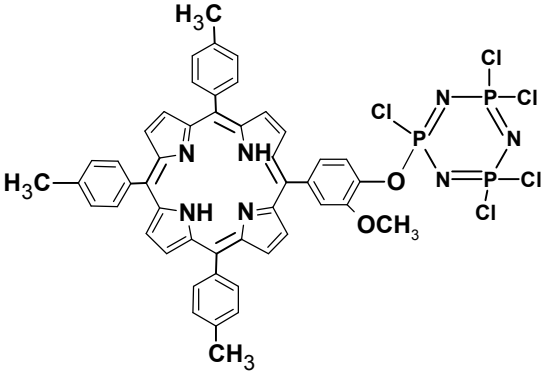
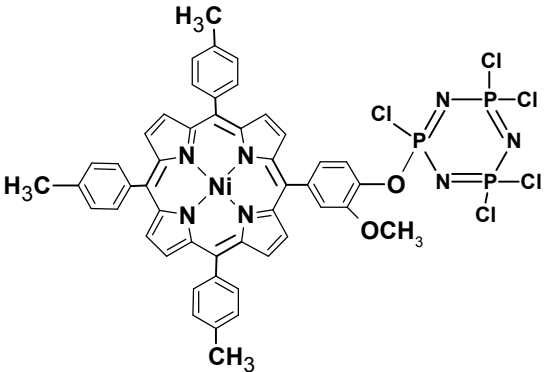
Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
(1)		5,10,15,20-tetrakis (4-metoksifenil) porfirin
(2)		5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) porfirin
(3)		5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) porfirinatonikel(II)



Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devam)

(4)		<p>5,10,15-tris (4-metilfenil)- 20-(4-hidroksifenil) porfirin</p>
(5)		<p>5,10,15-tris (4-metilfenil)- 20-(3-metoksi- 4-hidroksifenil) porfirin</p>
(6)		<p>5,10,15-tris (4-metilfenil)- 20-(3-metoksi- 4-hidroksifenil) porfirinatonikel(II)</p>

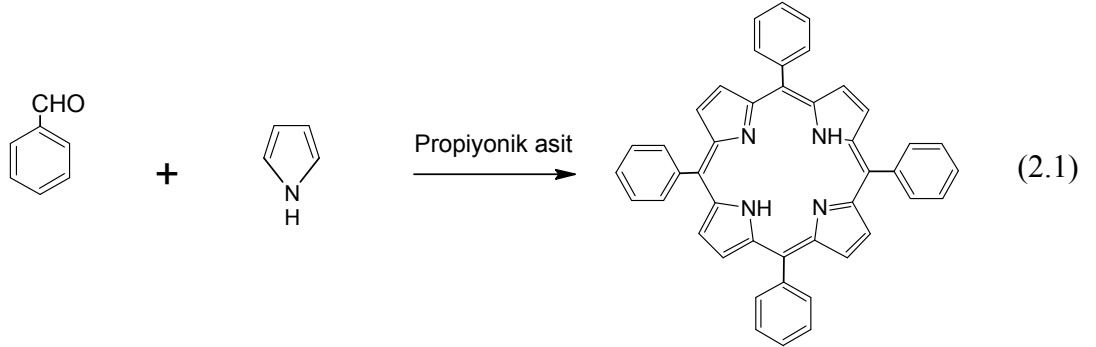
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devam)

(7)		<p>2,4,4,6,6-pentakloro-2-[5,10,15-tris(4-metilfenil)-porfirin-20-(4-fenoksi)]-siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-trifosfaza-1,3,5-trien</p>
(8)		<p>2,4,4,6,6-pentakloro-2-[5,10,15-tris(4-metilfenil)-porfirin-20-(3-metoksi-4-fenoksi)]-siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-trifosfaza-1,3,5-trien</p>
(9)		<p>2,4,4,6,6-pentakloro-2-[5,10,15-tris(4-metilfenil)-porfinatonikel(II)-20-(3-metoksi-4-fenoksi)]-siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-trifosfaza-1,3,5-trien</p>

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

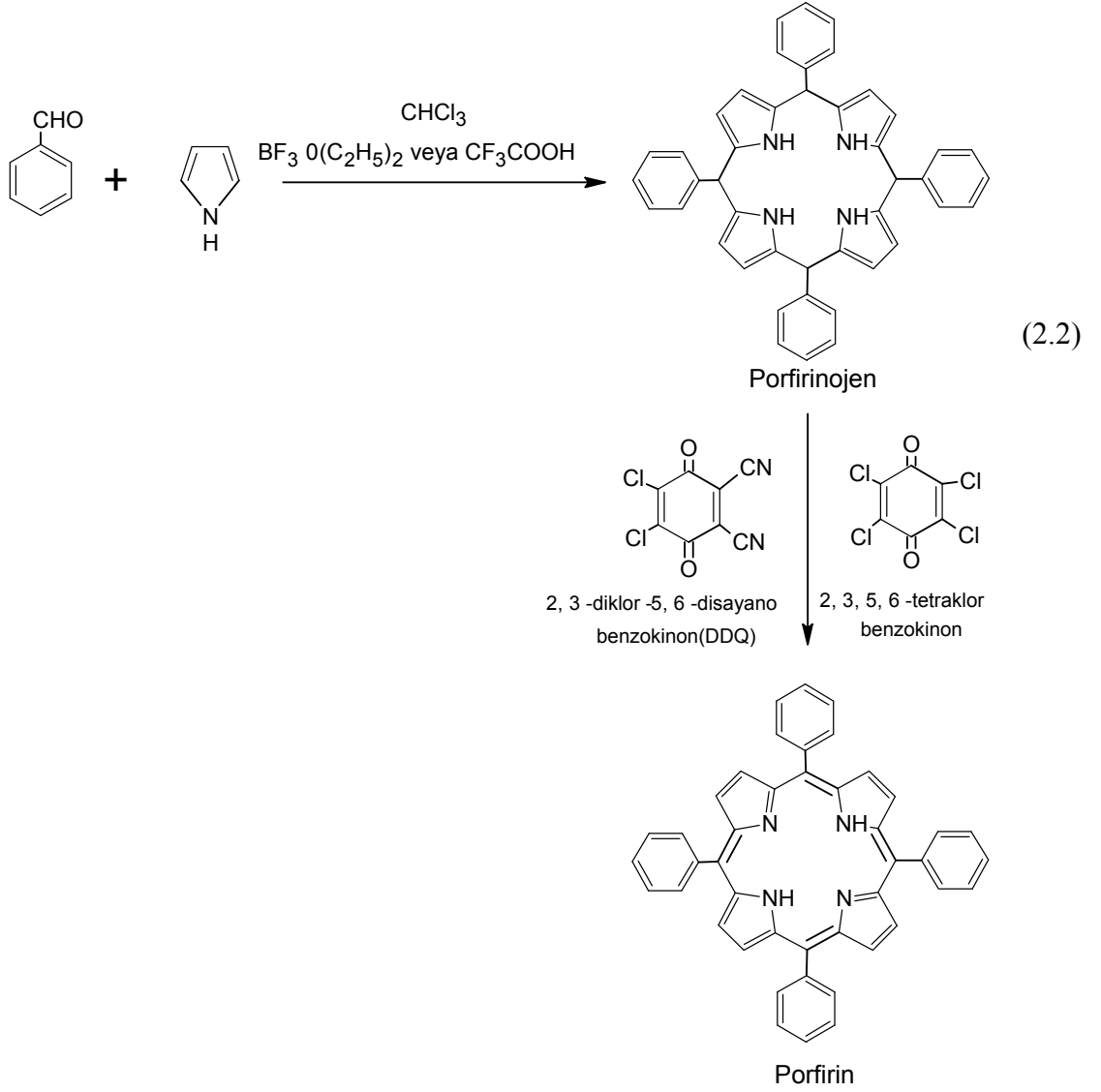
### 2.1 Porfirinlerin Tarihçesi

Porfirin sentezi 1935 yılında Rothmund tarafından ağzı kapalı bir tüpte ve azot atmosferi altında, pirol ile aldehitlerin metanol-piridin ortamında 90-95 °C' de 30 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Rothmund 1935, 1936). Aldehit olarak formaldehit, asetaldehit, propiyonaldehit, bütiraldehit, benzaldehit ve furaldehit kullanılmıştır. Verimi kullanılan pirolün gramı başına yaklaşık 1 mg olan bu yöntem, uzun yıllar boyunca tek porfirin sentez yöntemi olarak kalmış ancak, 1967' de Adler tarafından daha verimli bir hale getirilmiştir (Adler *et al.* 1967). Bu yeni yöntemde pirol ve benzaldehit, propiyonik asitte 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyona sokulduğunda yaklaşık % 20 verimle 5,10,15,20-tetrafenilporfirin elde edilmiştir (Reaksiyon 2.1).



Adler yöntemiyle sentezlenen bazı porfirinlerin saflaştırılmasındaki sorunlar (özellikle fenil halkasının orto pozisyonunda fonksiyonlu grupların bulunması halinde karbonil grubunun sterik engelliği nedeni ile *orto*-sübstitüe fenil porfirin sentezinin güçlüğü), 1987 yılında Lindsey ve arkadaşları tarafından geliştirilen yeni bir sentez yöntemi ile büyük oranda ortadan kaldırılmıştır. Bu yöntemde, oda sıcaklığında kloroformda pirol ile sübstitüe (özellikle *orto* sübstitüe) bir benzaldehit az miktarda trifloroasetik asit veya trifloroeterat katalizörlüğünde reaksiyona sokularak porfirinojen elde edilmiştir. Ardından reaksiyon ortamına 2,3-diklor-5,6-disiyanobenzokinon (DDQ) veya 2,3,5,6-tetraklorbenzokinon gibi bir oksidant ilave edilerek porfirinojen, porfirine dönüştürülmüştür (Reaksiyon 2.2). Sentezde düz zincirli polimerlerin oluşmasını

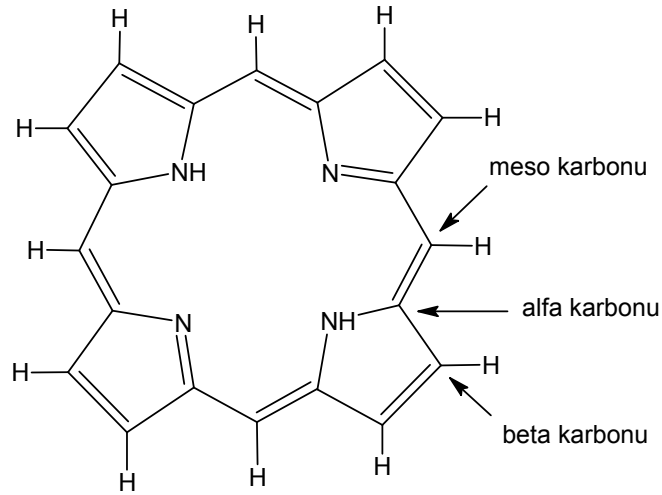
engellemek için yaklaşık  $10^{-2}$  M'lık seyreltik çözeltilerde çalışılmış ve % 30-40 verimle bir çok porfirin sentezlenmiştir (Lindsey *et al.* 1987, 1989).



## 2.2 Porfirinlerin Yapısı

Porfirin iskeleti, dört pirol halkasının dört meten grubu ile birbirine bağlanması sonucunda oluşur. Konjuge 18  $\pi$ -elektron'lu bu sistem aromatik olup [18] annulen yapısına benzemektedir ve süstitüe olmamış porfirinler tipik aromatik sistemler gibi düzlemseldir.

Yapıda pirol halkalarını birbirine bağlayan meten karbonu üzerinde süstitüe olmuş gruplar (fenil, alkil nitro, vb.) mevcut ise, bu bileşiklere *meso*-süstitüe porfirinler denir. Dört *meso*-karbonuna bağlı olan gruplar aynı ise bunlara simetrik; farklı ise simetrik olmayan porfirinler genel adı verilir. Meten gruplarının pirol halkalarına bağlanmasını sağlayan tersiyer karbonlara  $\alpha$ -karbonu; pirol halkası üzerinde geriye kalan karbonlara ise  $\beta$ -karbonu denir. Ayrıca porfirin halkasında bulunan pirol halkalarının  $\beta$ -pozisyonunda bir süstitüent veya farklı gruplar mevcut ise bunlara  $\beta$ -süstitüe porfirinler denir (Şekil 2.1).

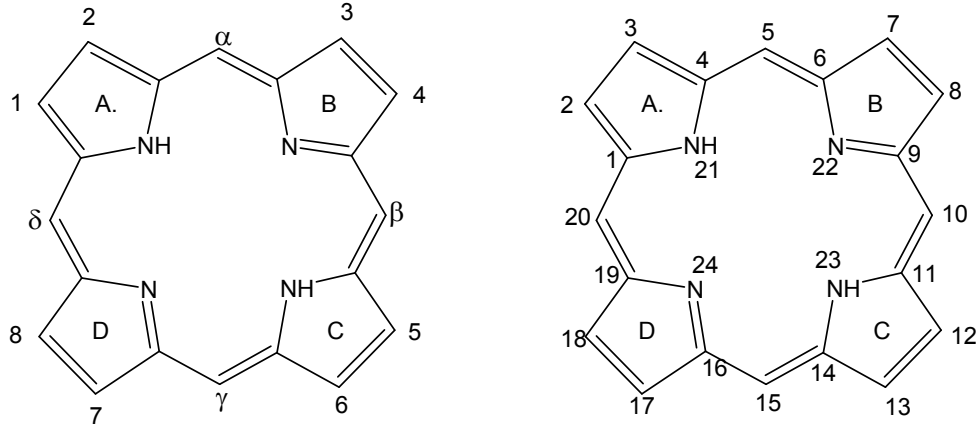


Şekil 2.1 Porfirin halkasındaki C atomlarının isimlendirilmesi

Yalın haldeki porfirinler amfoteriktir ve uygun bazlarla merkezdeki iki proton alınabilir. Oluşan porfirindianyonları çok yönlü ligantlar olarak kullanılabilir. Diğer aromatik moleküller gibi, porfirinler de bir çok elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu verebilir.

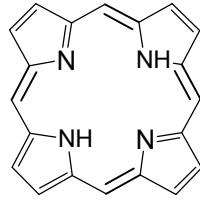
## 2.3 Porfirinlerin Adlandırılması

Porfirinlerde temel yapının gösterilmesinde ve numaralandırılmasında iki farklı metot kullanılmaktadır. Fischer adlandırmasında temel yapı, porfin olarak alınmıştır. Metenil köprüleri alfa, beta, gama ve delta olarak gösterilmiştir. IUPAC (IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature) tarafından önerilen numaralandırmada, temel yapı porfirin olarak alınmış ve tüm atomlar 1' den 24' e kadar numaralandırılmıştır. Numaralandırma sağa doğru yapılır ve N atomları en son numaralandırılır. Piyol halkaları A, B, C, D harfleri ile gösterilebilirken bazı kaynaklarda 1, 2, 3, 4 rakamları ile de ifade edilebilmektedir (Şekil 2.2).

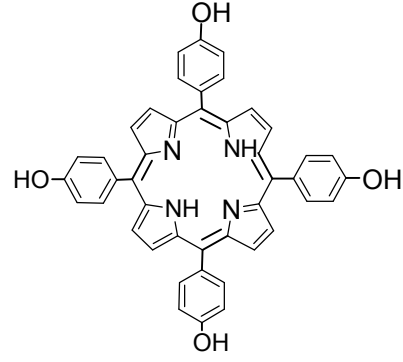


Şekil 2.2 Porfirinlerin Fischer (soldaki) ve IUPAC (sağdaki) numaralaması

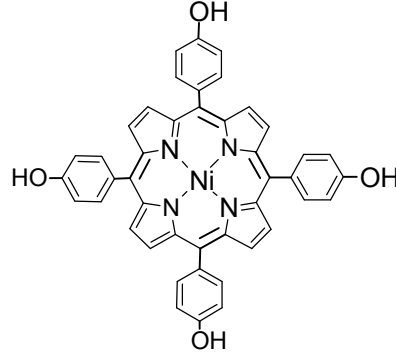
Porfirinler adlandırılırken önce, numaralandırmaya göre süstitüentlerin yerleri, sayısı ve cinsleri belirtilir ve *porfirin* eklenir. Metalloporfirinler de ise; benzer şekilde süstitüentler belirtildikten sonra *porfirinato* getirilip metalin adı ve yükü ile bitirilir. Porfirinlerin adlandırılmasına dair örnekler Şekil 2.3' te verilmiştir.



Porfirin



5,10,15,20 -tetrakis(4 -hidroksifenil)porfirin



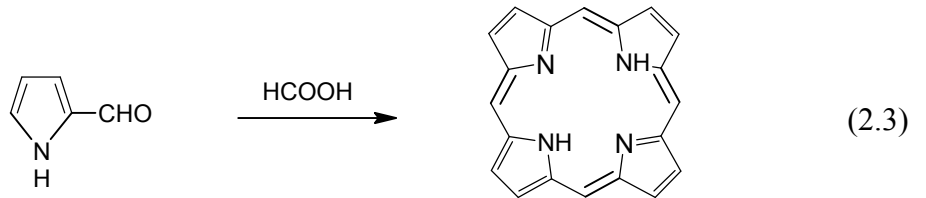
5,10,15,20 -tetrakis(4 -hidroksifenil)porfinatonikel(II)

Şekil 2.3 Bazı porfirin bileşiklerinin adlandırılması

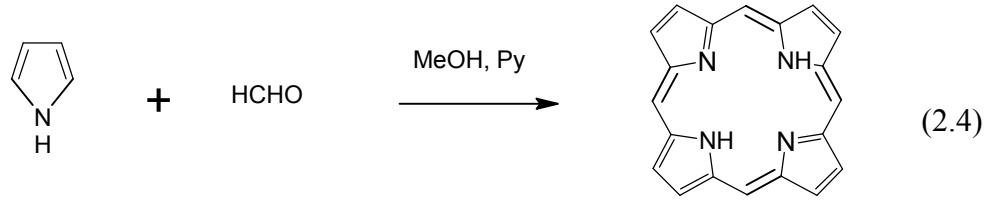
## 2.4 Porfirin Sentezleri

### 2.4.1 Sübstitüe olmayan porfirinler

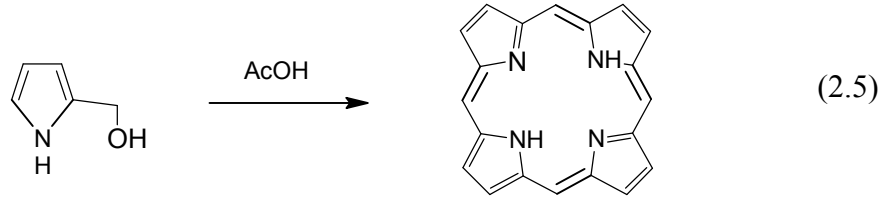
Porfirin, ilk olarak pirolaldehitin kaynayan formik asitli ortamda kondenzasyonundan elde edilmiştir (Fischer and Gleim 1935) (Reaksiyon 2.3).



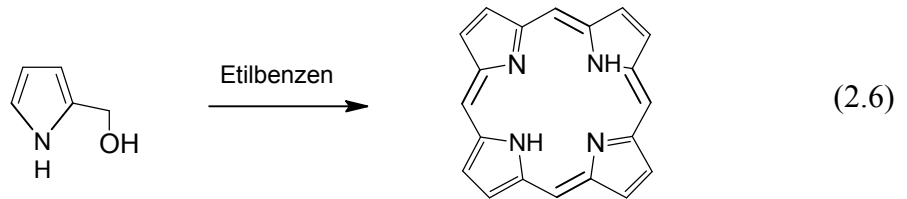
Ayrıca, metanol ortamında pirol ve formaldehin kapalı bir tüp içinde yüksek sıcaklık ve basınç altındaki reaksiyonundan daha düşük verimle sentezlenmiştir (Rothmund 1935, 1939) (Reaksiyon 2.4)



Daha sonra, oksijen içeren fonksiyonel gruplar kullanılarak porfirin sentezlenmiştir. Bu yöntemde, 2-hidroksimetilpirolden glasiyal asetik asit ortamında benzoilperoksit veya potasyumpersülfat başlatıcıları kullanılarak % 5 verimle porfirin elde edilmiştir (Reaksiyon 2.5) (Krol 1959). Krol, pirol ve pirol türevlerinin oksitleyici maddeler yardımıyla porfirine dönüşmesinde verimin % 5' ten daha fazla olacağını düşünmesine rağmen, reaksiyon esnasında tetramerin halkalaşması ve polimerizasyonu gibi sebeplerden dolayı bu gerçekleşmemiştir.

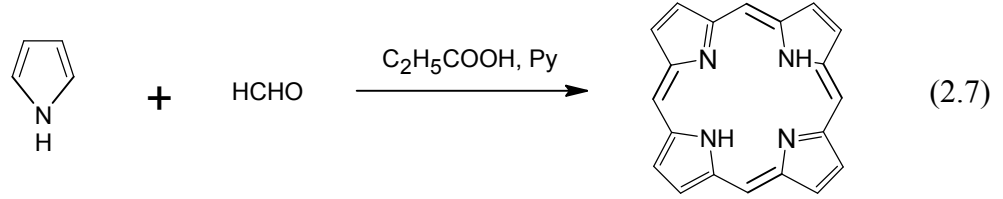


Ayrıca 2-hidroksimetilpirol asitsiz ortamda 100 °C' de etilbenzende 10 gün süreyle kaynatılarak % 8-10 verimle klorinsiz porfirin elde edilmiştir (Reaksiyon 2.6) (Longo *et al.* 1975). Bu sentezde 2-hidroksimetilpirolün miktarı değiştirildiğinde porfirin veriminin azaldığı ve safsızlıkların arttığı görülmüştür.

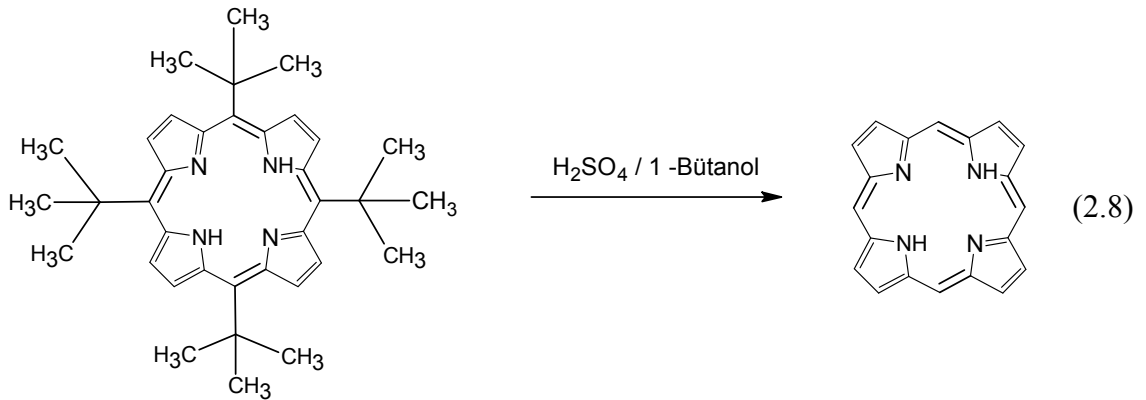


Porfirin sentezinde yaygın olarak uygulanan diğer bir yöntem, propiyonik asit ortamına piridin ilavesi ile formaldehit ve pirolün etkileştirilmesidir (Reaksiyon 2.7). Bu sentezin verimi düşük olmasına rağmen uygulanması, ayırma ve saflaştırma işlemlerinin kolay olması sebebiyle diğer yöntemlere üstünlüğü vardır (Neya *et al.* 1993).



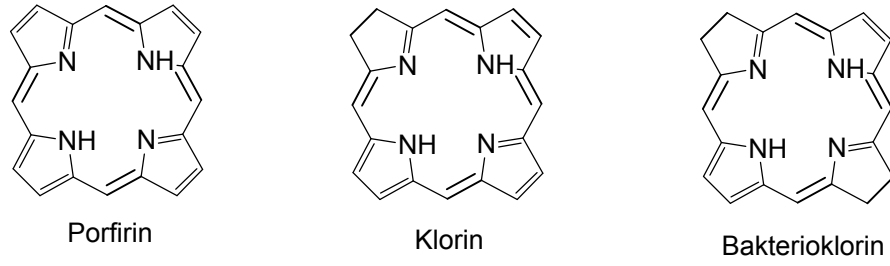


Yüksek verimde ve kısa sürede porfirin sentezlemek için en ideal yöntemlerden biri, detersiyerbutilasyondur. Bunun için öncelikle, pivalaldehit ve pirolden *meso*-tetra(*tert*-butil) porfirin sentezi yapılır (Senge *et al.* 1999). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1-bütanolün eşit miktardaki karışımı içindeki *meso*-tetra(*tert*-butil) porfirinin dealkilasyonundan süstitüe olmayan porfirin sentezlenir (Reaksiyon 2.8). 90 °C' de 15 dakikada tamamlanan reaksiyonun verimi % 74' tür (Neya and Funasaki 2002).



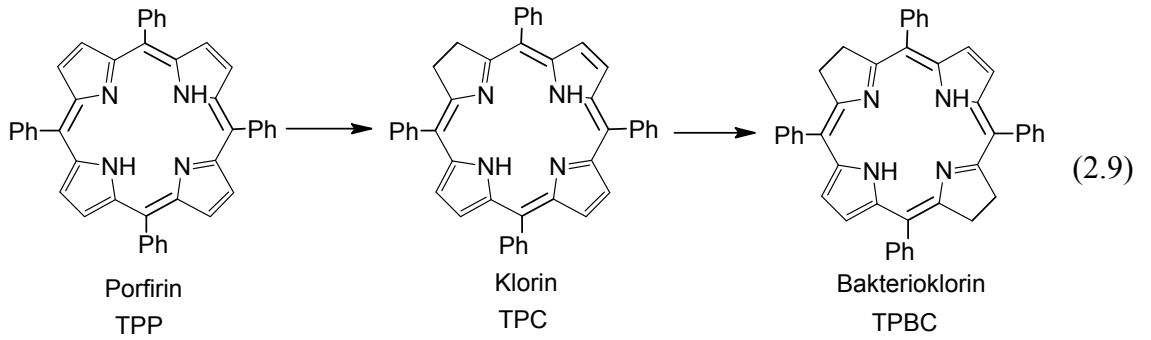
#### 2.4.1.1 Bazı porfirin analogları

Klorin porfirinin indirgenmiş bir hidro türevidir yani porfirinlerin  $\beta,\beta'$ -bağlarından birinin indirgenmesiyle oluşan bir bileşik sınıfıdır. Bu bileşik, porfirinin elde edilmesinde safsızlık olarak görülmüştür. Ancak bu bileşiğin yükseltgenmesi ile porfirin elde edilmesi sonucunda porfirin analogu olduğu düşünülmüştür. Klorinin, *trans*-  $\beta,\beta'$ -bağlarından birinin indirgenmesiyle bakterioklorin oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Porfirin ve bazı porfirin analoglarının yapısı

Porfirinler, klorin ve bakterioklorinlere diimittler yardımıyla indirgenebilir (Corey *et al.* 1961). Reaksiyon 2.9’ da da görüldüğü gibi, porfirinin kenar çift bağlarının indirgenmesiyle önce tetrafenilklorin (TPC) sonra da tetrafenilbakterioklorin (TPBC) oluşmaktadır. TPP’den TPC’yi ayırmak için, benzen ve fosforik asit çözeltisi karışımından ekstrakte etmek yeterlidir (Hunig *et al.* 1961, 1963).



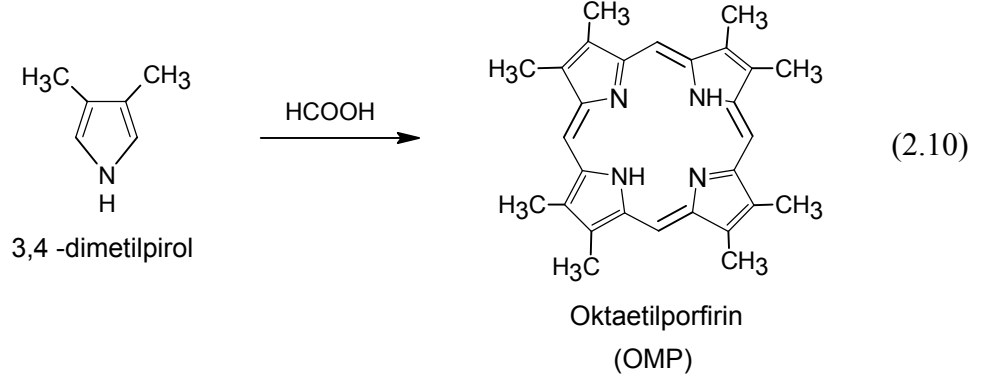
Klorinler, fotodinamik terapilerde (PDT) ışığa duyarlı maddeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Henderson and Dougherty 1992). Ayrıca tümör tedavisinde porfirine üstünlüğü ile de dikkati çekmektedir (Nourse *et al.* 1988).

## 2.4.2 Sübstitüe porfirinler

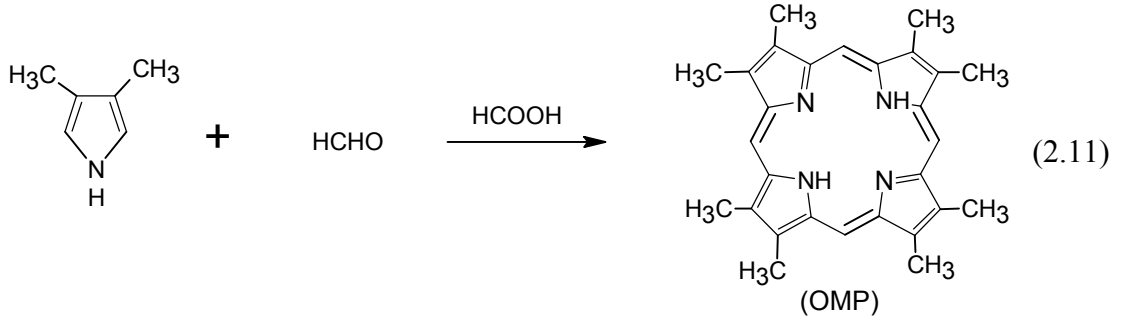
### 2.4.2.1 $\beta$ -sübstitüe porfirinler

Sübstitüe olmayan porfirin sentezlenmesinde kullanılan yöntemlerden birçoğu  $\beta$ -sübstitüe porfirinlerin sentezi için de uygundur. Sadece bu bileşiklerin

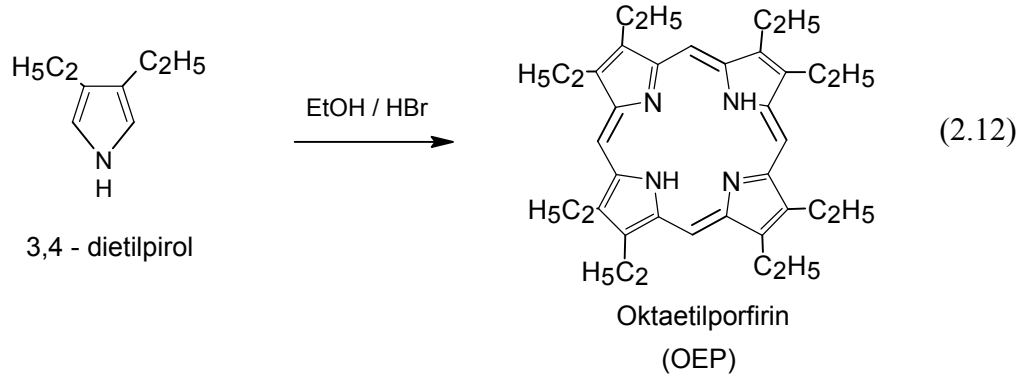
sentezlenmesinde  $\beta$ -süstitüe pirollerden faydalanılır. Örneğin 3,4-dimetilpirol ile formik asidin reaksiyonundan elde edilen 2,3,7,8,12,13,17,18 oktametilporfirin (OMP), dört pirol halkasının  $\beta$ -pozisyonunda sekiz tane metil grubu taşımaktadır (Reaksiyon 2.10) (Fischer and Walach 1926).



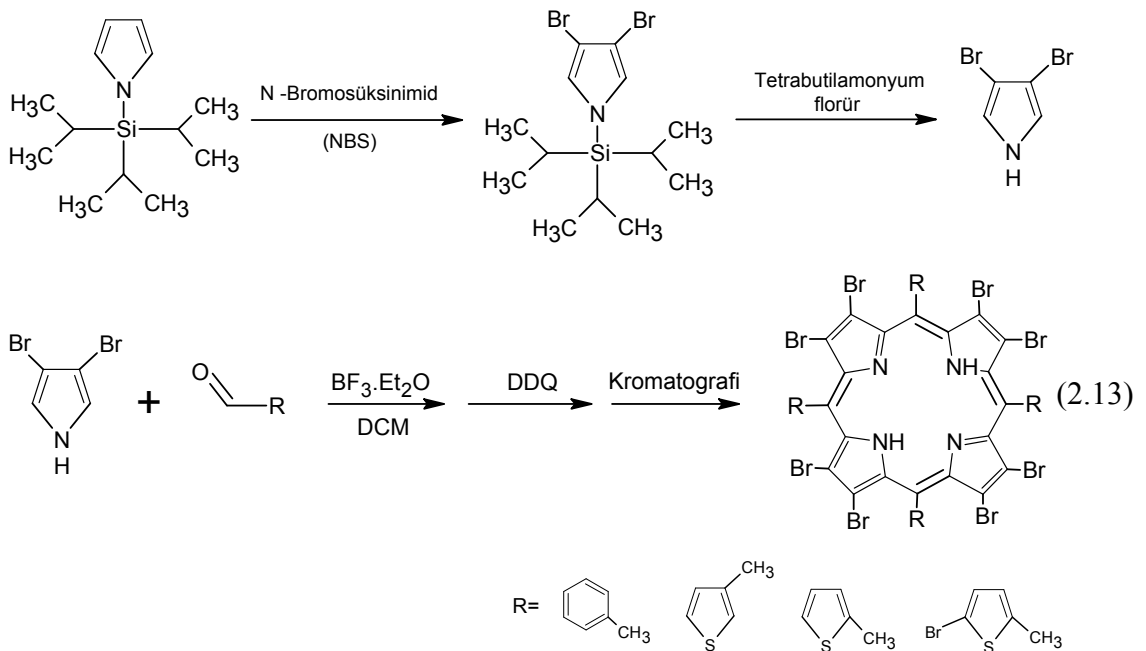
Bundan başka 3,4-dimetilpirol ve formaldehitten oldukça yüksek verim (% 77) ile 2,3,7,8,12,13,17,18 oktametilporfirin (OMP) sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.11) (Treibs and Haberle 1968).



$\beta$ -Süstitüe porfirinlerden 2,3,7,8,12,13,17,18 oktaetilporfirin (OEP); 3,4-dietilpirolün etanol ortamındaki kondenzasyonundan oldukça yüksek verim (% 94) ile sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.12). OEP, simetrisi ve yüksek çözünürlüğünden dolayı porfirin kimyası çalışmalarında genişçe kullanılmaktadır (Dolphin 1978).



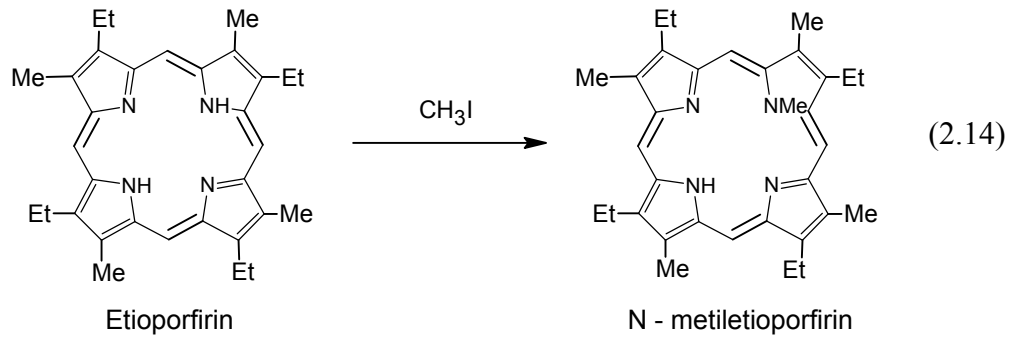
$\beta$ -Süstitüe porfirinlerden biri olan 2,3,7,8,12,13,17,18 oktabromoporfirin; 3,4-dibromopirol ve uygun aldehitlerden sentezlenmiştir (Lindsey *et al.* 1987). 3,4-Dibromopirol reaksiyon 3.11' e göre; 1-(triisopropilsilan)pirolün 2 mol N-bromosüksinimit ile  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki reaksiyonundan kristallendirme ile ayrılarak elde edilmiştir (Bray *et al.* 1990). Oda sıcaklığında kuru diklormetan (DCM) ortamında  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  katalizörlüğünde 3,4-dibromopirol ile uygun aldehitlerin reaksiyonu ve 2,3-diklor-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) ile yükseltgeme sonrasında  $\beta$ -oktabromoporfirin sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.13). Verim kullanılan aldehitin cinsine göre % 15-30 arasında bulunmuştur (Su *et al.* 2006). Halojenlenmiş porfirinler son zamanlarda elektro-optik çalışmalarda genişçe yer tutmaktadır. Pirol halkasında halojenlerin bulunması optik özelliklerde köklü değişimlere yol açar ve optik uygulamalar ile fotodinamik terapi (PDT) için potansiyel aday olarak görülmektedir.



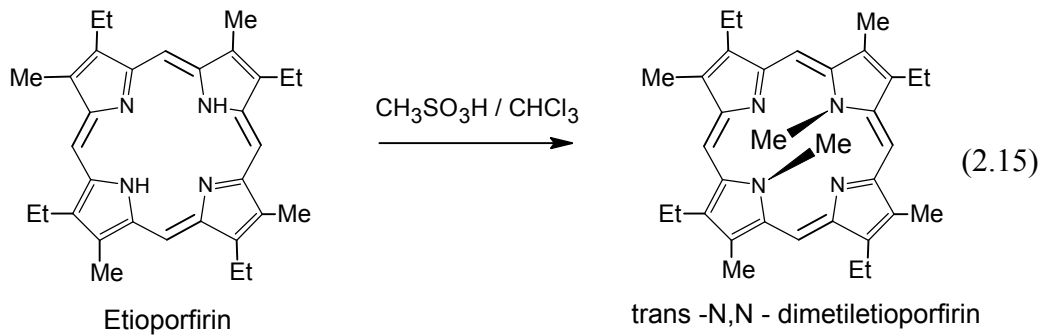
## 2.4.3 N-sübstitüe porfirinler

### 2.4.3.1 N-alkil porfirinler

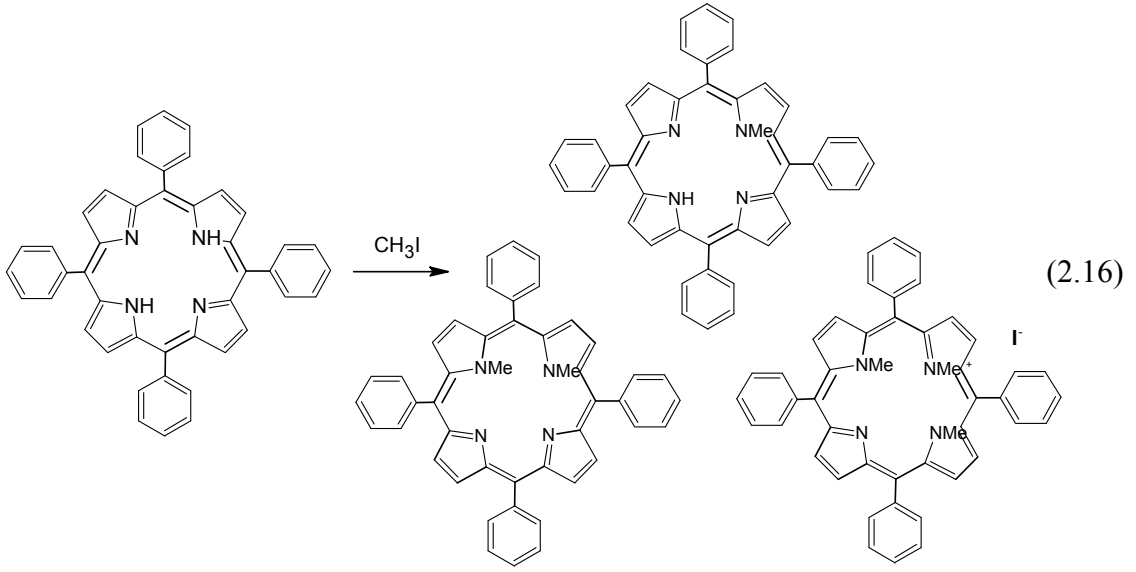
İlk kez 1946 yılında etioporfirin metil iyodür ile birkaç gün kaynatılmasıyla bileşiğin N-metil türevi elde edilmiştir (Reaksiyon 2.14) (McEven 1946). Oluşan bileşik metil mağnezyum iyodür ile 100 °C' ye ısıtıldığında ise, metil grubunun porfirin halkasından ayrılarak tekrar çıkış maddesine dönüştüğü görülmüştür (Dolphin 1978).



Etioporfirin, metilsülfonatlar gibi daha güçlü alkilleme araçları ile kloroform ortamında reaksiyona sokulduğunda her iki azot atomunun da *trans* konumda alkilendiği görülmüştür (Reaksiyon 2.15) (Dolphin 1978).



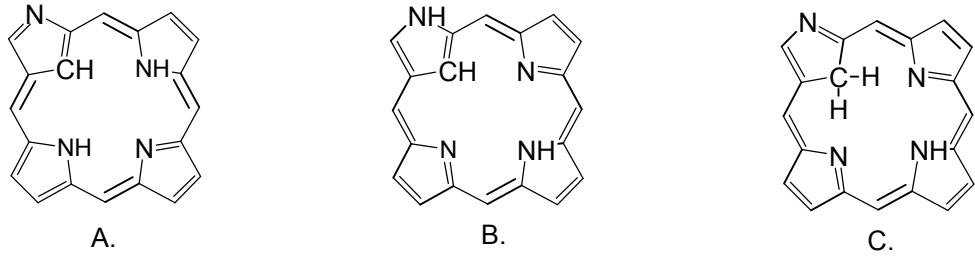
Tetrafenilporfirin ise, metil iyodür veya metilsülfonatlar ile muamele edildiğinde mono-, di-, tri- N-metil karışımları elde edilmiş ve etioporfirinlerin aksine *cis* konumda alkillenme gözlenmiştir (Reaksiyon 2.16) (Lavalley and Gebala 1974).



N-sübstitüe porfirinler, bir çok geçiş metalleri ile kompleks verebilir ( $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Tl}^{+3}$ ). Tüm bu N-sübstitüe metalloporfirinlerin genel özelliği, metal atomunun makrosiklik yapıdaki azot atomları ile eş düzlemlı olması ve metal iyonu çevresindeki koordinasyon geometrisinin kare piramidal yapıya sapmasıdır (Yang *et al.* 2001).

#### 2.4.3.2 N-Atomu halka dışına dönmüş (N-konfuse) porfirinler

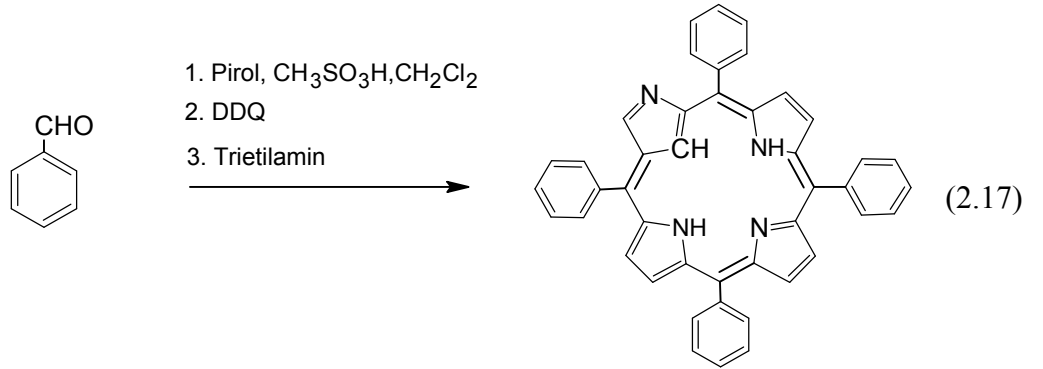
Porfirin ve türevlerinin proton transfer tauotomerliğı, sahip oldukları biyolojik ve mekanik özelliklerinden dolayı ilgi çekici olup sıkça çalışılmaktadır (Maity *et al.* 2000). Normalde porfirinlerin tauotomerliğı, halka içindeki dört azot atomu arasında hızlı bir şekilde gerçekleşir ve her bir tauotomer aynı kararlılığa sahiptir. Ancak, N-konfuse porfirinler (NCP) (Şekil 2.5), bir pirol halkasının ters çevrilmesiyle oluşan ve merkezde üç, kenarda bir azot atomu içeren porfirin izomerleridir. Yani, pirolük azotlardan birinin halka dışında kalması ve merkeze doğru bir C-H grubunun yönleneşmesi ile oluşmaktadır (Furuta *et al.* 1994).



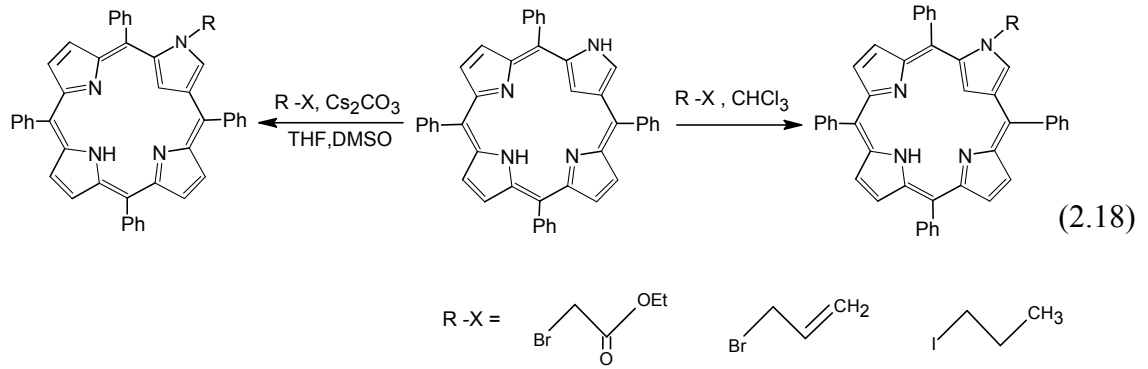
Şekil 2.5 N-konfuse porfirinlerin tautomer formları

Bu tautomerler farklı yapı ve kararlılığa sahiptir. Örneğin, kloroform çözücüsü içerisinde N-konfuse tetrafenilporfirin (NCTPP)' in tautomerleri incelendiğinde, iskeletin fonksiyonel yoğunluk teorisi (DFT) hesapları, üç tautomer arasında A'nın en kararlı izomer olduğunu göstermiştir (Szterenber and Latos-Graz 1997). N-konfuse porfirinlerin metal komplekslerinde ( $Ni^{+2}$ ,  $Pd^{+2}$  gibi), B tautomeri en kararlıdır (Furuta *et al.* 2000).

N-konfuse porfirin (NCP)' ler, pirol ile uygun aldehitlerin diklorometan ( $CH_2Cl_2$ ) çözücüsü içerisinde metansülfonik asit ( $CH_3SO_3H$ ) ile muamelesi ve sonrasında 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) ile yükseltgenmesiyle oluşur (Reaksiyon 2.17).



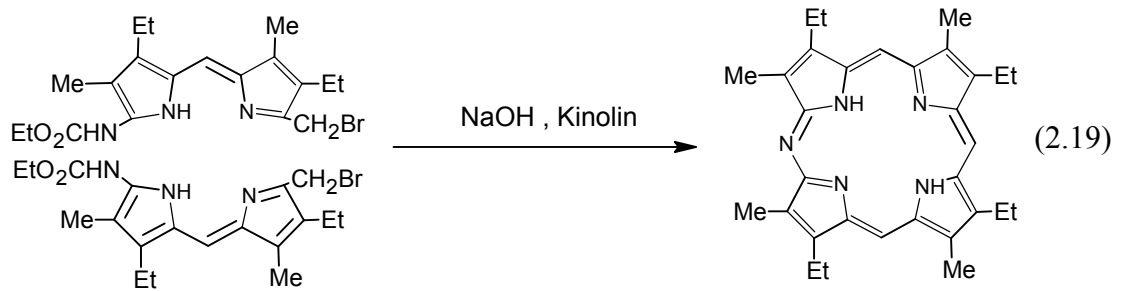
Alkil-N-konfuse porfirinler ise, iki yöntemle elde edilebilir. Birinci yöntemde, N-konfuse porfirin kloroform çözücüsü ortamında istenilen alkilhalojenür ( $R-X$ )' ün aşırısı ile etkileştirilir. İkinci yöntemde ise, N-konfuse porfirin tetrahidrofuran(THF):dimetil sülfoksit(DMSO) (25:1) çözücü karışımında çözülüp  $Cs_2CO_3$  (sezyum karbonat) ve istenilen alkilhalojenür ( $R-X$ ) ile reaksiyona sokulur (Reaksiyon 2.18) (Qu *et al.* 2006).



## 2.4.4 Azaporfirinler

### 2.4.4.1 Monoazaporfirinler

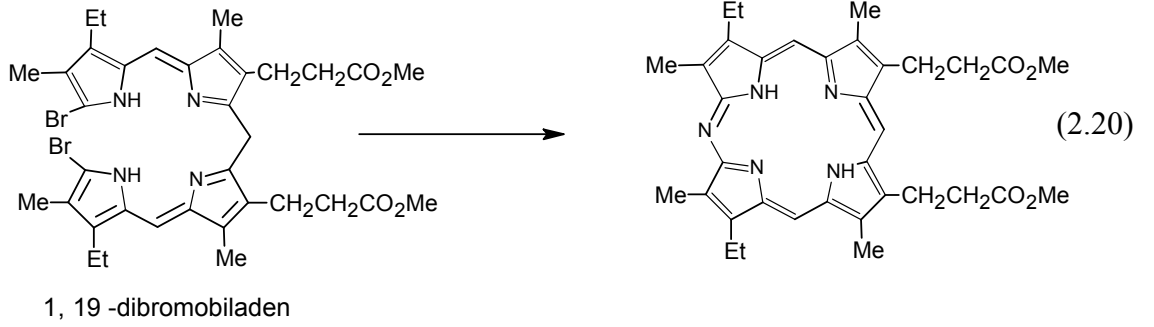
Monoazaporfirinler, porfirinlerin *meso-C'* larından birisinin azot atomu ile sübstitüsyonundan oluşur. Sentezi, porfirinlerin Fischer pirometan sentezine dayanılarak yapılır.  $\alpha$ -Brommetil- $\alpha'$ -üretan türevleri, NaOH ve kinolinde ısıtıldığında kendi kendilerine kondenzasyona uğrarlar (Reaksiyon 2.19). Verim % 5 olup Fischer yöntemiyle pirometandan porfirin sentezinin veriminden oldukça düşüktür (Endermann and Fischer 1939).



Ayrıca, monoazaporfirin, 5,5'-dibrompirometenin bazik piridin-H<sub>2</sub>O çözücüsünde 130-150 °C' de kapalı bir tüp içerisinde elde edilmiştir. Ancak, ürün oluşumu izomer karışımı şeklindedir (Fischer and Friedrich 1936).



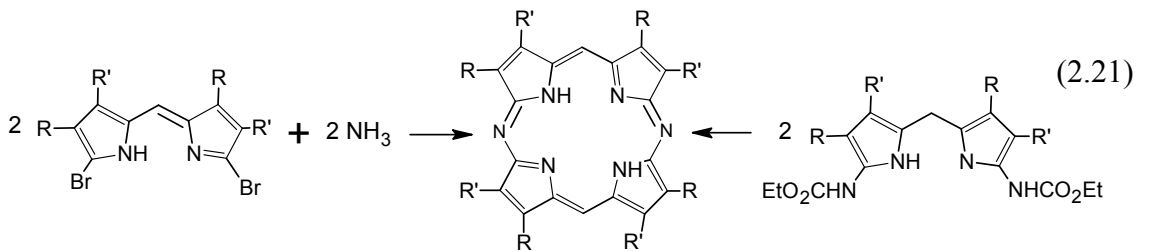
Bir diğer metotla, monoazaporfirinler, 1-19-dibromobiladen ve sodyumazid ( $\text{NaN}_3$ )'ten elde edilmiştir (Reaksiyon 2.20). Bu metodun, simetrik olmayan ürünlerin sentezi için uygulanması makul olup verimi de % 45' tir (Grigg *et al.* 1971).



#### 2.4.4.2 Diazaporfirinler

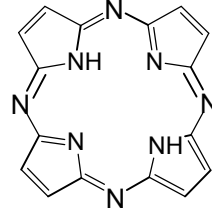
Diazaporfirinler, porfirinlerin *meso* pozisyonunda iki azot atomu ihtiva eden bileşiklerdir. Yapıdaki azot atomlarının birbirine komşu (*cis*) ve zıt (*trans*) konumlarda olması söz konusudur. Simetrik  $\alpha,\gamma$ -diazaporfirinler kolaylıkla sentezlenebilir (Fischer *et al.* 1936).

Diazaporfirinler 5,5'-dibrompirometenin amonyak ile reaksiyonundan sentezlenebilir (Reaksiyon 2.21). Ancak reaksiyondan izomer karışımları oluşur. Ayrıca pirometanın 5,5'-bisüretan türevinin 160-170 °C' deki alkali etanol çözeltisinde de diazaporfirin elde edilmiştir (Fischer and Muller 1937).



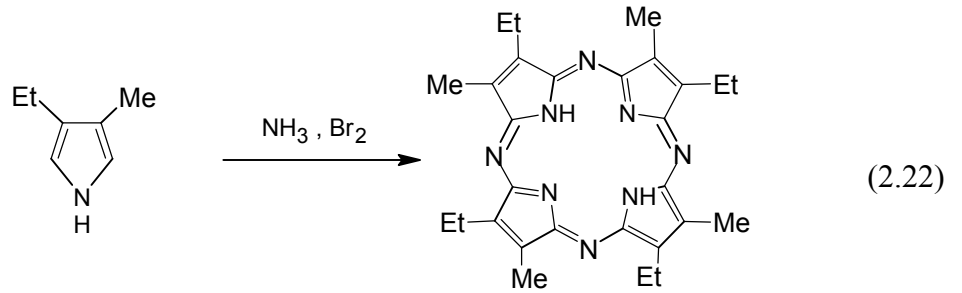
### 2.4.4.3 Tetraazaporfirinler (porfirazinler)

Pirol halkalarını birbirlerine bağlayan köprüler imino köprüsü olursa, tetraazaporfirinler (daha çok bilinen ismiyle porfirazinler) elde edilir (Şekil 2.6).

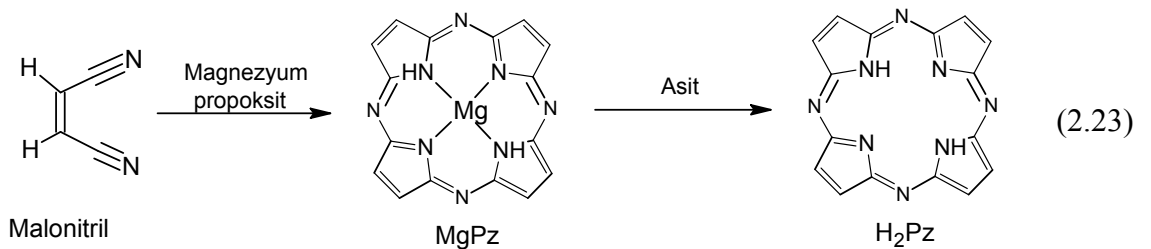


Şekil 2.6 Tetraazaporfirin (Porfirazin)

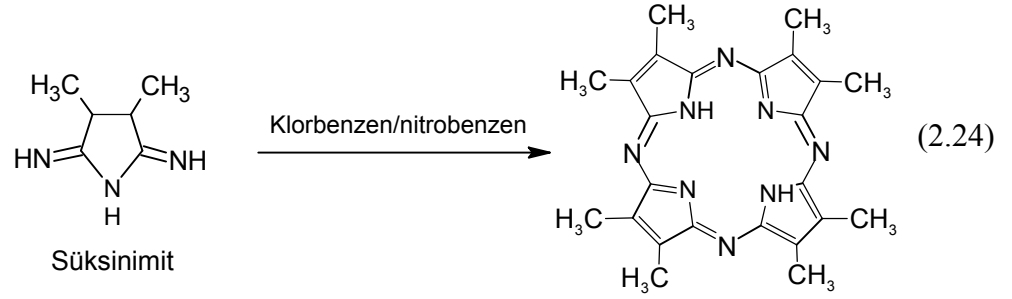
Tetraazaporfirinler, ilk olarak 3-etil-4-metilpirolün amonyaklı ortamda bromlanmasıyla izomer karışımları halinde elde edilmiştir (Reaksiyon 2.22).



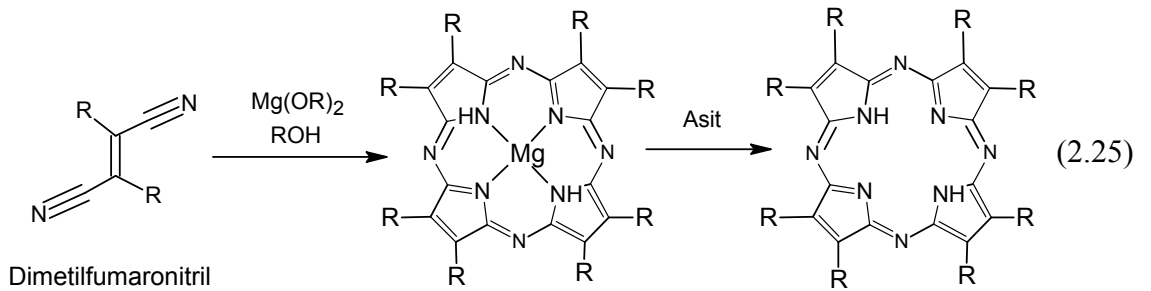
Bileşiğin elde edilmesinde diğer bir yöntem, ftalosiyanimlerde olduğu gibi dinitril bileşiklerinin kullanılmasıdır. Kullanılan dinitril bileşiği malonitril olarak bilinir. Malonitril ile magnezyumpropoksit etkileştirilip % 15 verimle magnezyum tetraazaporfirin elde edilir ve buzlu asit ile muamele edilerek serbest bazı haline getirilir (Reaksiyon 2.23) (Lindstead and Whalley 1952).



Porfirazin sentezinin ftalosiyenin sentezinden en büyük farkı, sentezde magnezyum iyonunun yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır. Yine de, elde edilen magnezyum porfirazin kompleksinin (MgPz) trifluoroasetik asit veya 6M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler varlığında metal giderme işlemi (demetallation) sonrasında metalsiz porfirazin serbest bazı ( $H_2Pz$ ) üzerinden değişik porfirazin türevlerine gitmek mümkün olmaktadır (Baguley *et al.* 1955). Serbest bazı ise, direkt olarak süksinimitin klorbenzen/nitrobenzen veya bütanol/nitrobenzen içerisinde ısıtılması ile elde edilmiştir (Reaksiyon 2.24) (Ficken and Lindstead 1955).



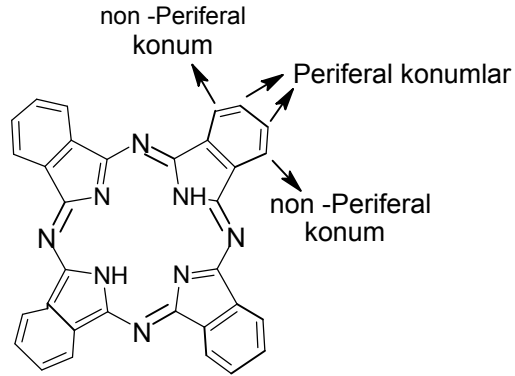
Oktametiltetraazaporfirin, dimetilmalonitrilin magnezyum kompleksinden veya dimetilfumaronitrilin magnezyum alkoksit ile ısıtılmasıyla % 50 verimle elde edilmiştir (Reaksiyon 2.25) (Bagulay *et al.* 1955).



#### 2.4.4.4 Ftalosiyeninler

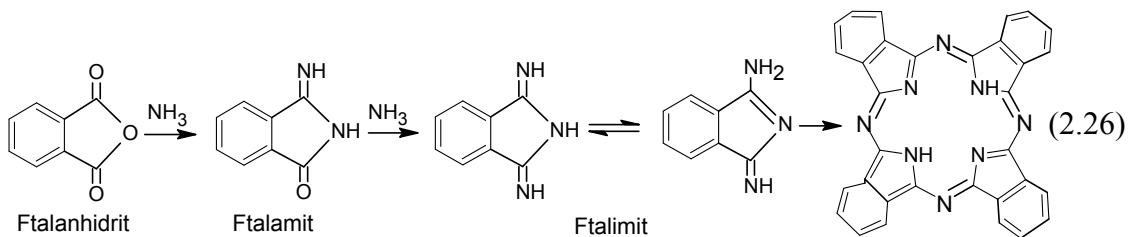
Ftalosiyenin (tetrabenzotetraazaporfirin), ilk olarak 1928 yılında emaye kaplı bir reaktörde ftalanhidrit ve amonyaktan, ftalimit sentezi sırasında koyu mavi renkli safsızlık olarak ele geçmiştir. Analizler sonucunda bunun, reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan, ftalosiyenin demir kompleksi olduğu tesbit edilmiştir (Dolphin *et al.* 1978).

Ftalosiyenin bileşiklerinde, benzen halkasının boşa kalan konumlarının çeşitli adları vardır. Bunlardan, nitril gruplarına göre  $\alpha$  konumlarında kalan karbonlara non-periferal,  $\beta$  konumlarında kalan karbonlara ise periferal karbonlar denir (Şekil 2.7). Non-periferal konumlarla ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da, en önemli sorun buralardaki grupların birbirlerine sterik engellilik oluşturmasıdır. Periferal konumların bu açıdan daha rahat oldukları görülmüştür.

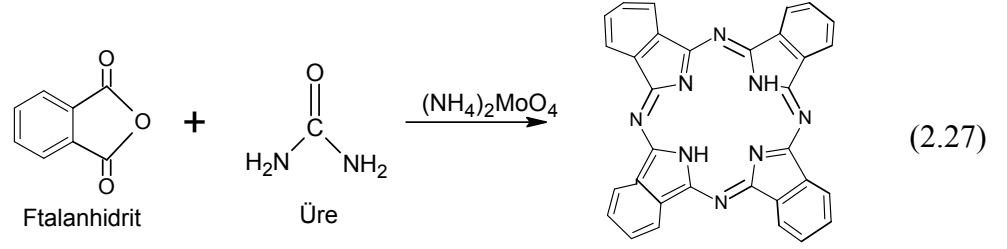


Şekil 2.7 Ftalosiyenin bileşiklerinde benzen halkasının konumları

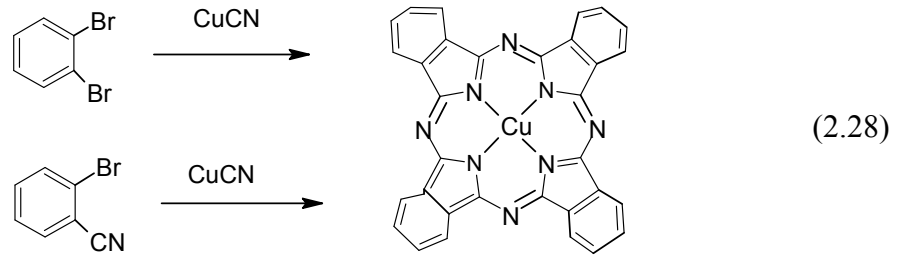
Ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlenmesi için çeşitli yollar mevcuttur. Bunlardan biri, ftalanhidrit, ftalamit ve bundan oluşan ftalimit üzerinden olmaktadır (Reaksiyon 2.26) (Brumfield *et al.* 1962).



Ticari açıdan en önemli sentezi , ftalik anhidrit ve üre üzerinden gerçekleşir (Reaksiyon 2.27).



Diğer bir sentez yöntemi, *o*-dihalojen veya siyanohalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin etkileştirilmesidir (Reaksiyon 2.28).

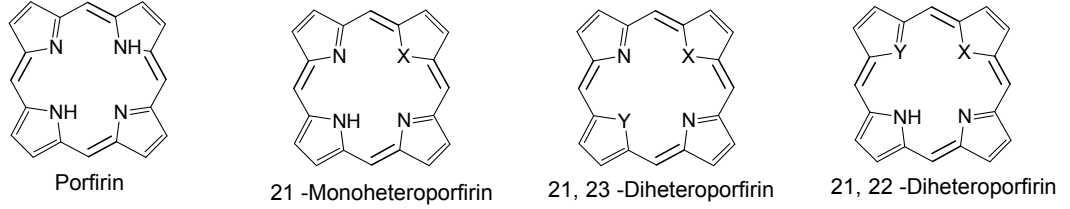


Ftalosiyanimler; pigment, boyar madde, fotodinamik terapi aracı, katalizör gibi çok çeşitli uygulama alanlarından dolayı çok önemli bir bileşik sınıfıdır. Pigment ve boyar madde özelliği, molar soğurma ( $\epsilon$ ) kapasitesinin çok yüksek olması nedeniyle çok az bir miktarının bile oldukça doygun renkler vermesinden, fotodinamik terapi aracı olması ise sahip olduğu 18- $\pi$  elektron sisteminin kırmızı lazer ışığıyla aktifleşmesi-pasifleşmesi yeteneğinden ileri gelmektedir. Katalizör özelliği ise, özellikle petrol ürünlerinde istenmeyen kükürlü bileşiklerin disülfit, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır.

#### 2.4.5 Porfirin halkasında heteroatom bulunduran bileşikler

Porfirinler, dört pirol halkasının meso karbon köprüleri ile birbirine halka oluşturacak şekilde bağlanması ile oluşan konjuge makrosiklik bileşiklerin bir sınıfıdır. Halkanın bu merkezindeki pirol azotlarının diğer donör atomları ile (O, S, P, Se, Te gibi) yerdeğiştirmesi, heteroatom bulunduran porfirinler olarak adlandırılan yeni makrosiklik sistemlerin oluşmasına yol açmıştır (Latos *et al.* 2000). Şekil 2.8' de bazı

heterosübstitüe porfirin yapıları gösterilmiştir. Merkezdeki bu değişim, halkanın elektronik yapısını etkilediğinden aromatik karakteri değişmemesine rağmen fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılaşmalar olur.

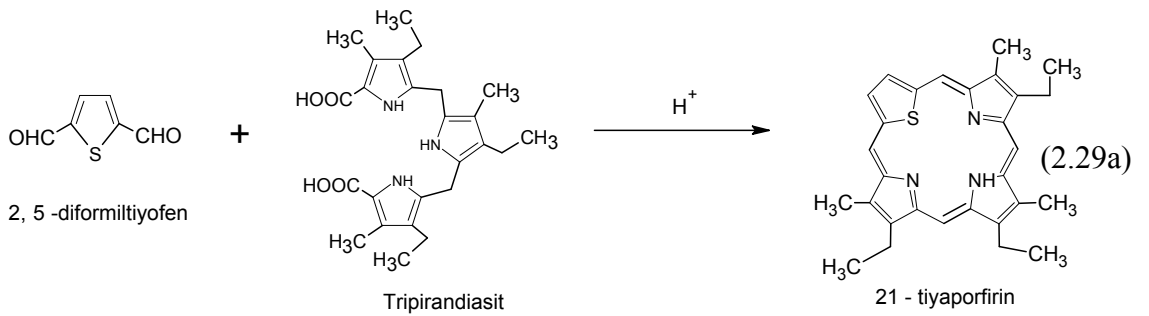


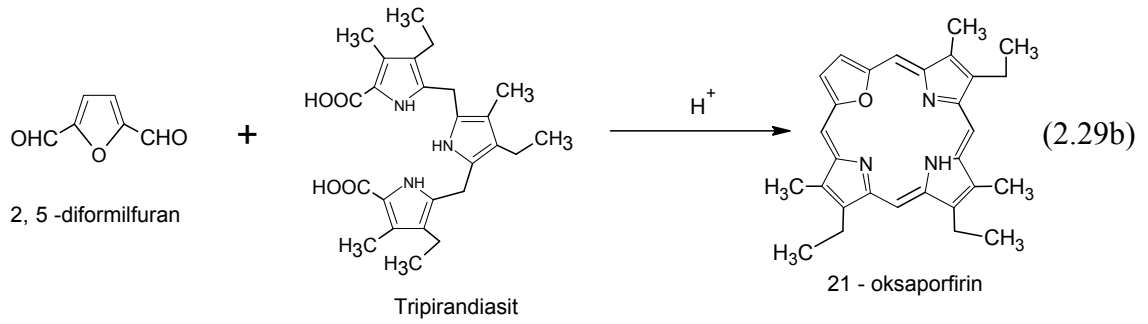
Şekil 2.8 Porfirin ve heterosübstitüe porfirin yapıları

Heterosübstitüe porfirinler ilk kez 1969 yılında sentezlenmiştir (Broadhurst *et al.* 1969) ve son yıllarda oldukça yaygın olarak çalışılmaktadır.

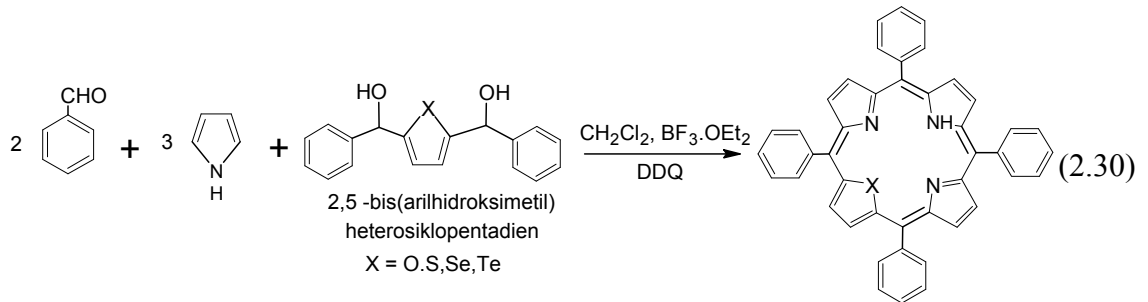
#### 2.4.5.1 21-Monoheteroporfirinler

21-Monoheteroporfirinlerin sentez yöntemleri oldukça gelişmiştir. İlk olarak, alkillenmiş  $\beta$ -piroller ile *meso*-sübstitüe olmayan 21-oksa ve 21-tiyaporfirinler sentezlenmiştir. Bu sentez için, 2,5-diformilfuran veya tiyofen HBr varlığında tripirandiasit ile reaksiyona sokulup % 25 verimle 21-oksa ve % 12 verimle de 21-tiyaporfirin ayrı ayrı sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.29a ve Reaksiyon 2.29b) (Broadhurst *et al.* 1969, 1970).

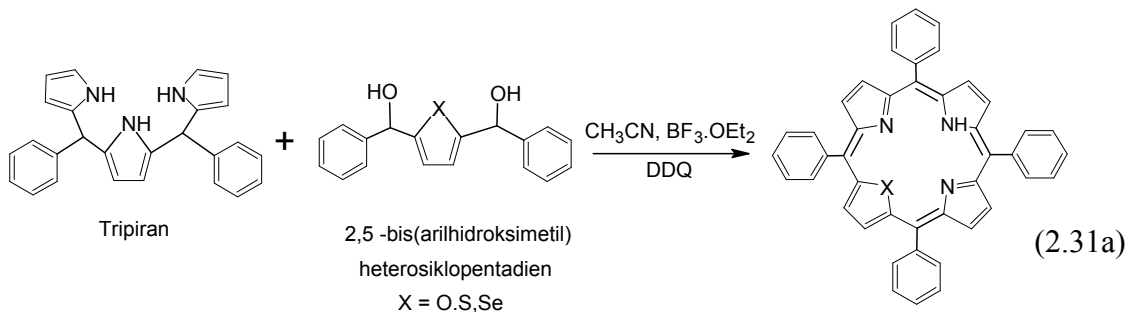


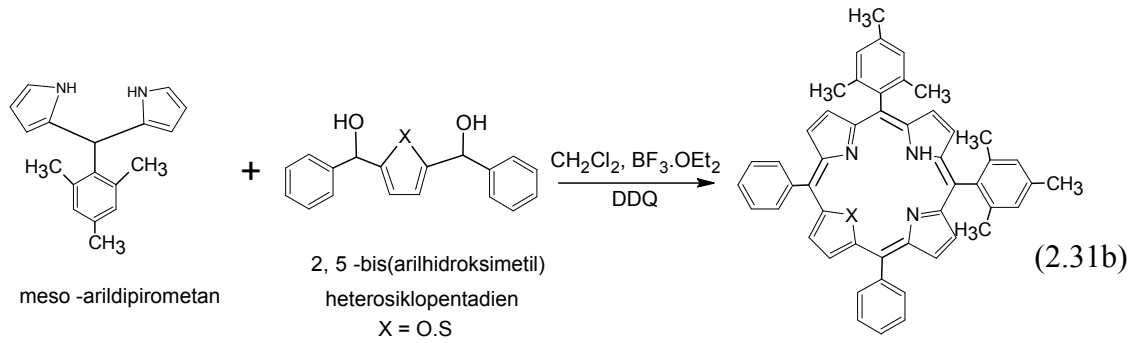


Bu yöntem *meso*-tetrafenilporfirin türevlerinin sentezi için uygun bulunmadığı için 2,5-bis(arilhidroksimetil)heterosiklopentadienler kullanılarak alternatif metotlar geliştirilmiştir. Uygun 1 mol 2,5-bis(arilhidroksimetil)heterosiklopentadien, 2 mol arilaldehit ve 3 mol pirolün kondenzasyonundan *meso*-heterotetrafenilporfirin türevleri sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.30) (Adler *et al.* 1967).

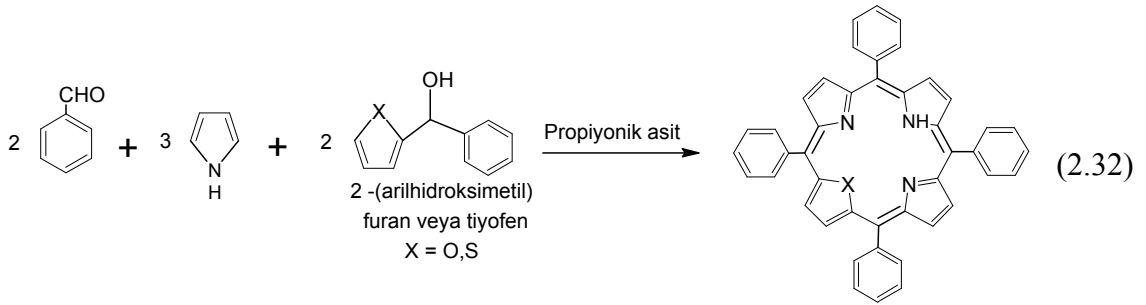


Uygun 2,5-bis(arilhidroksimetil)heterosiklopentadien ile tripiranın  $CH_3CN$ ' deki (Heo *et al.* 1996) veya uygun heterosiklopentadienin diolleri ile *meso*-arildipirometanın  $CH_2Cl_2$ ' deki (Srinivasan *et al.* 1997) asit katalizli reaksiyonlarından da *meso*-heterotetrafenilporfirin elde edilmiştir (Reaksiyon 2.31a ve Reaksiyon 2.31b).



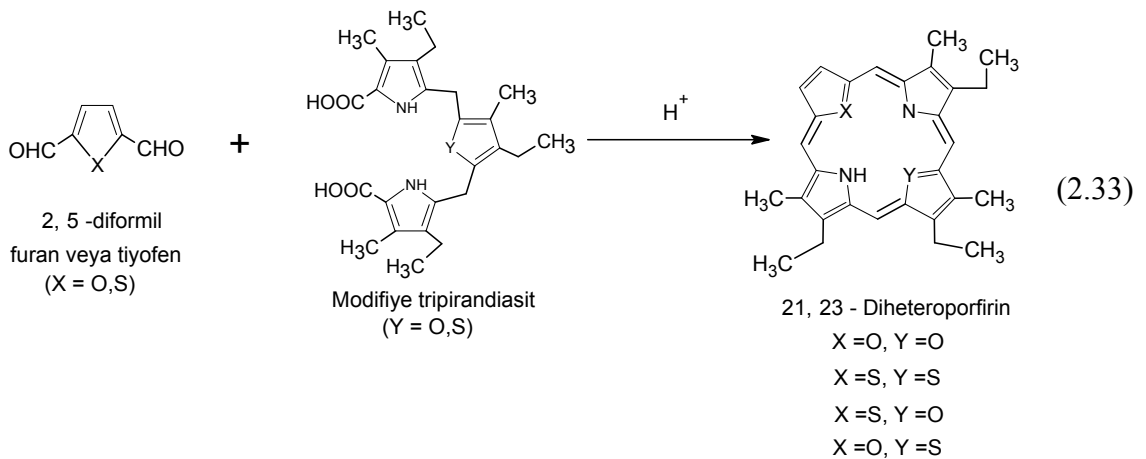


Son zamanlarda ise, 2 mol 2-(arilhidroksimetil)furan veya tiyofen ile 2 mol arilaldehit ve 3 mol pirolün reaksiyonundan sentezlenmektedir (Reaksiyon 2.32) (Gupta and Ravikanth 2004).



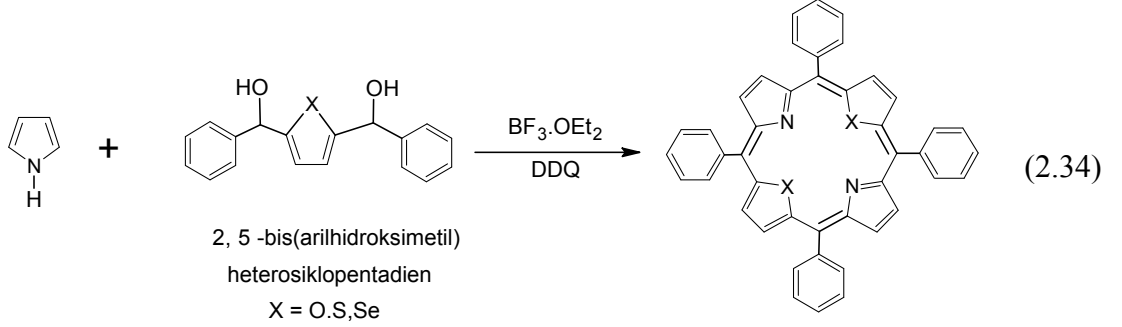
#### 2.4.5.2 21,23-Diheteroporfirinler

21,23-Diheteroatom süstitüe porfirinler, 2,5-diformilfuran ya da tiyofenin modifiye tripirandiasit ile asit katalizli kondenzasyon sonucunda oluşurlar (Reaksiyon 2.33) (Broadhurst and Grigg 1971). Bu yöntemle ancak meso-süstitüe olmayan 21,23-diheteroporfirinler sentezlenebilir.

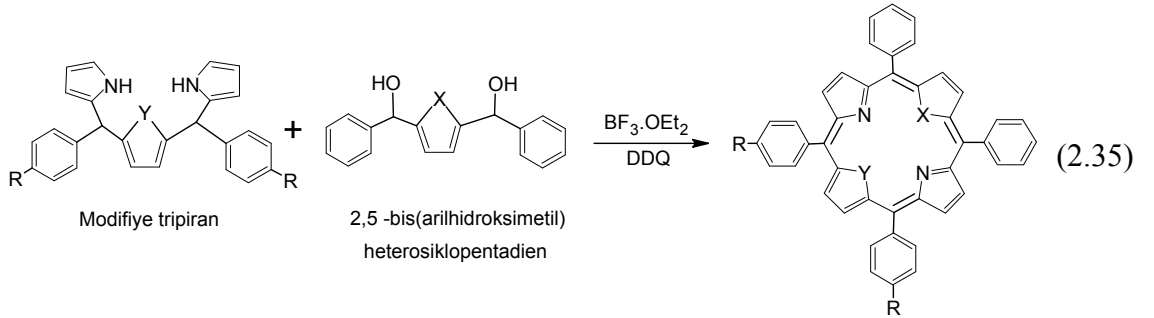




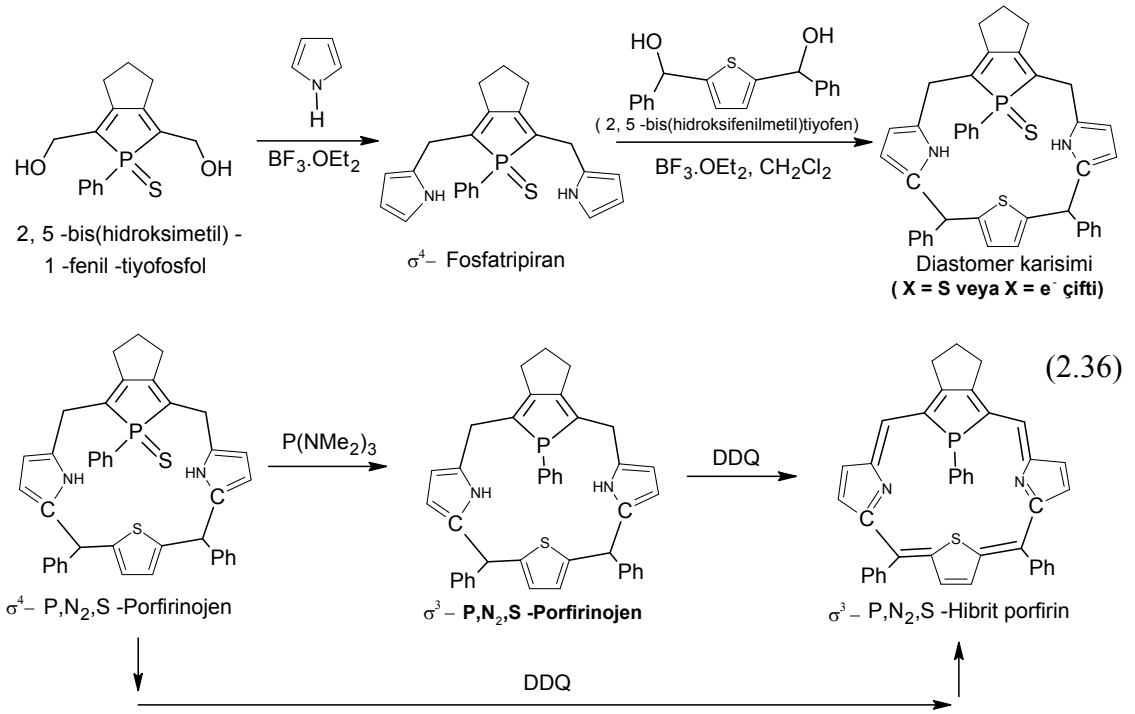
Uygun heterosiklik diollerin 1 molü ile 1 mol pirolün asidik ortamda reaksiyona sokulması ve bunu takiben 2,3-diklor-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) ile yükseltgenmesi ile iki aynı heteroatoma sahip 21,23-diheteroporfirinler elde edilir (Reaksiyon 2.34) (Ulman and Manassen 1975).



Karışık heterotetrafenilporfirinler, uygun 1 mol heterosiklopentadien diollerinin modifiye tripiran ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentezlenir (Reaksiyon 2.35) (Lindsey *et al.* 1987).

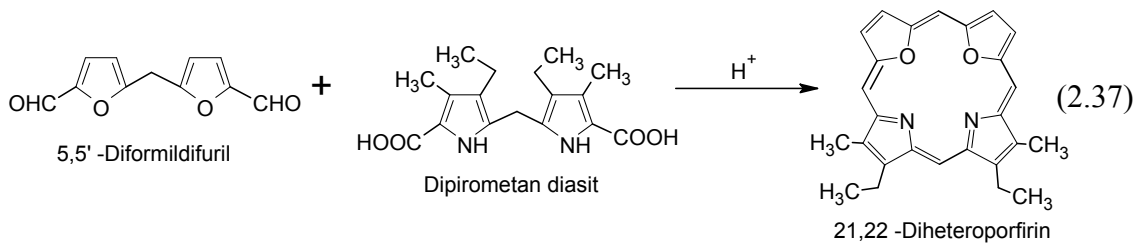


Son zamanlarda, fosfor ve kükürt içeren 21,23-diheterosubstitüe porfirinlerin sentez çalışmaları da hız kazanmıştır. Sentezde,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  varlığında öncelikle 2,5-bis(hidroksimetil)-1-fenil-tiyofosfol ile aşırı pirol etkileştirilip  $\sigma^4$ -fosfatripiran elde edilir ve bunun  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ' da 2,5-bis[hidroksi(fenil)metil]tiyofen ile kondenzasyonundan bir diastomer karışımı olan  $\sigma^4$ -P,N<sub>2</sub>,S-porfirinojen ve  $\sigma^3$ -P,N<sub>2</sub>,S-porfirinojen sentezlenir.  $\sigma^4$ -P,N<sub>2</sub>,S-porfirinojenin desülfürizasyonundan da elde edilebilen  $\sigma^3$ -P,N<sub>2</sub>,S-porfirinojen, 2,3-diklor-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) ile okside edilip  $\sigma^3$ -P,N<sub>2</sub>,S-hibrit porfirinine ulaşılır (Reaksiyon 2.36) (Matano *et al.* 2006).

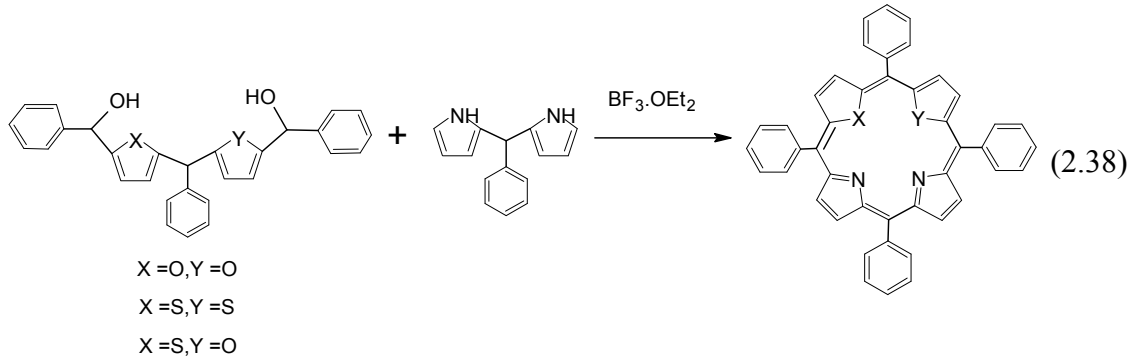


### 2.4.5.3 21,22-Diheteroporfirinler

21,22-Diheteroporfirinler, ilk kez 5,5'-diformildifuril ile dipirometan diasitin asit katalizli kondenzasyonundan sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.37) (Broadhurst and Grigg 1971).

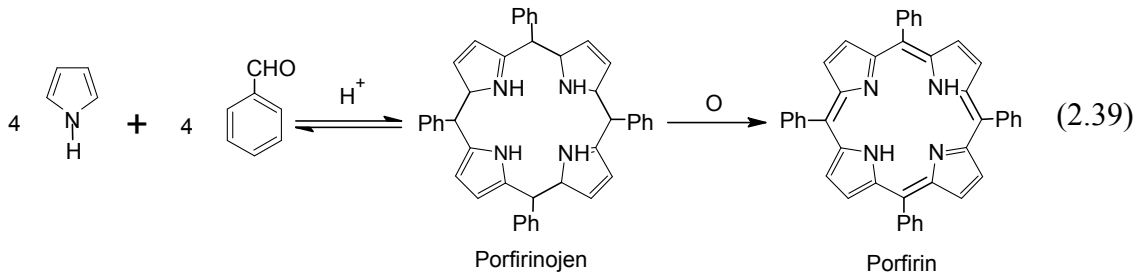


Son zamanlarda ise, kükürt ve oksijen atomlarını içeren 21,22-diheterosüstitüe porfirinler için yeni bir sentez yöntemi geliştirilmiştir (Reaksiyon 2.38) (Lee and Cho 1999).

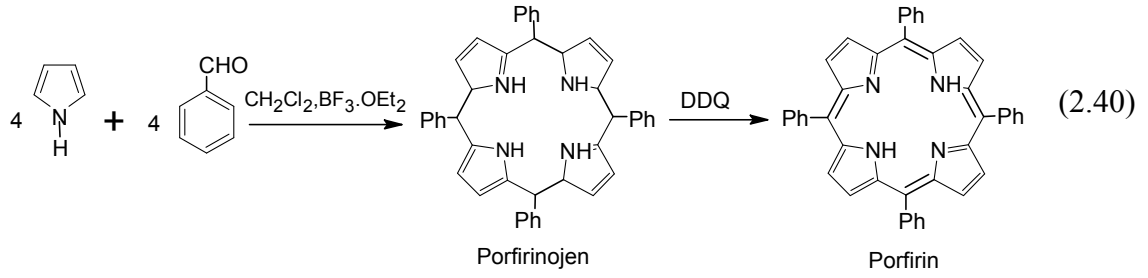


#### 2.4.6 meso-süstitüe porfirinler

*meso*-Süstitüe porfirinler, iki pirol halkasını birbirine bağlayan meten karbonunda (aril, alkil, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> vb.) süstitüe grupların mevcut olmasıyla oluşur. *meso*-Süstitüe porfirinleri elde etmenin en basit yolu, bir benzaldehit ile pirolün asit katalizli kondenzasyonudur (verim % 20) (Reaksiyon 2.39). Ancak, porfirinojen oluşumu sebebiyle bunu oksidasyon basamağı takip eder. Bu yöntem, ilk kez Rothemund ve Menotti (Rothemund and Menotti 1941) tarafından geliştirilmiştir ve makul verime rağmen büyük oranlardaki hazırlamalar için pek uygun değildir.



İlerleyen yıllarda daha yüksek verim, Lindsey grubu tarafından elde edilmiştir. Buna göre, önce pirol ve benzaldehit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> veya CHCl<sub>3</sub> ortamında BF<sub>3</sub>.O(Et)<sub>2</sub> katalizörlüğünde reaksiyona sokulur (Reaksiyon 2.40). Oluşan porfirinojen aynı ortamda *p*-kloranil (2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinin) veya DDQ (2,3-diklor-5,6-disiyano-1,4-benzokinin) ilavesi ile porfirine dönüştürülür. Bu metot, geniş çaptaki hazırlamalar için daha pratik bulunmuştur (Lindsey *et al.* 1987).

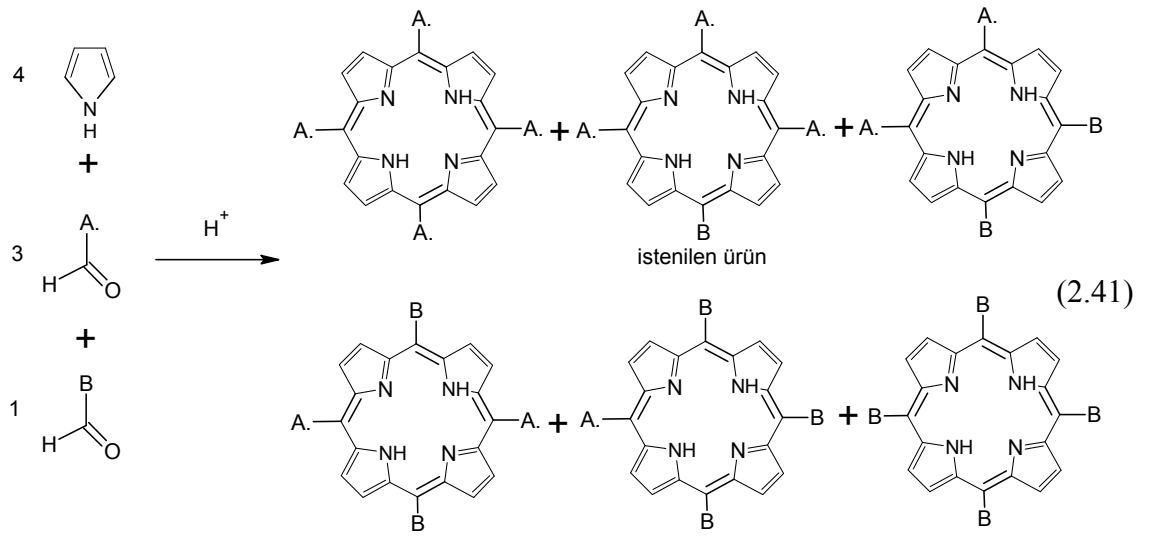


Rothemund veya Lindsey metotlarındaki değişmeler; HCl, HI, *p*-toluensülfonik asit (Arsenault *et al.* 1960), perklorik asit (Sessler *et al.* 1990), trikloroasetik asit (Osuka *et al.* 1995) gibi maddelerin kullanılmasıyla oldu. Bir sentez metodunda ise, meso-tetrafenil porfirin, hiçbir çözücü ve katalizör kullanılmadan pirol ve aldehit gaz fazında (>200°C) oksijen oksidantı varlığında % 23 verim ile elde edildi (Drain and Gong 1997).

Porfirinlerin sentezinde kullanılan aromatik tek tür aldehitlerin *meta* ve *para* pozisyonlarında süstitüent bulundurmaları halinde, oluşan ürünlerde herhangi bir izomeri gözlenmezken; *orto* süstitüe aromatik aldehitler kullanılması halinde atrop izomerlikten kaynaklanan izomerler karşımıza çıkmaktadır. Bu izomerlik meso karbonuna bağlı olan fenil halkasının *orto* pozisyonundaki süstitüe grup, fenil halkasının  $\sigma$  bağı çevresinde dönmesinin engellemesinden kaynaklanır. Orto pozisyonundaki grup porfirin düzleminin üstünde ise  $\alpha$ - , altında ise  $\beta$ - atrop izomeri oluşur. Bir *meso* süstitüe porfirin bileşiginde dört fenil halkasındaki orto süstitüentlerinin porfirin düzlemine göre konumlarından dolayı  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$  ;  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$  ;  $\alpha,\alpha,\alpha,\beta$  ve  $\alpha,\beta,\alpha,\beta$  olmak üzere dört çeşit atrop izomer bulunmaktadır. Bu atrop izomerlerin birbirinden ayrılması kromatografik yollarla mümkün olabildiği gibi izomerlerin birbirine dönüştürülerek izomerlerden bazılarının konsantrasyonunun artırılması mümkün olmaktadır (Lindsey 1980). Bundan başka atrop izomerlerin ayrılmasında kullanılan yöntemlerden bir tanesi de, izomer karışımlarının 130°C naftalin içinde ısıtılmasıyla  $\alpha,\beta,\alpha,\beta$  izomere dönüştürülmesidir (Rose *et al.* 1993). Ayrıca fenil halkasının *orto* pozisyonunda bulunan süstitüe grubun küçük olması halinde fenil halkasının  $\sigma$  bağı çevresinde dönerek  $\alpha\leftrightarrow\beta$  izomerine dönüşümünün mümkün olduğu, grupların büyük olması halinde bu dönüşümün mümkün olamadığı görülmüştür (Perlmutter *et al.* 1988).

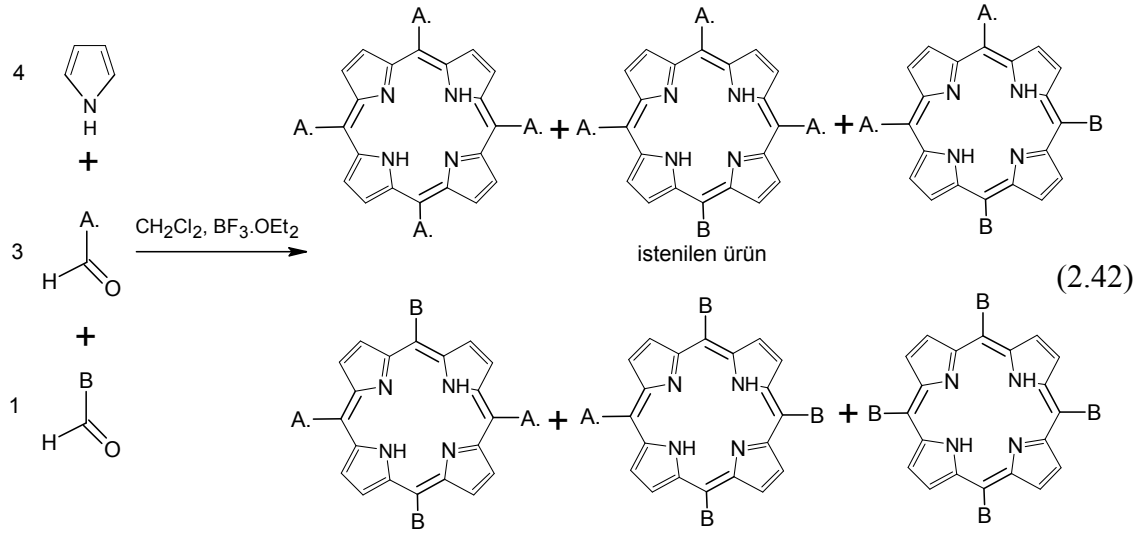
### 2.4.6.1 Simetrik olmayan *meso*-sübstitüe porfirinler

Simetrik olmayan porfirinlerin sentezi, iki farklı aldehit ve pirolün asitli ortamdaki kondenzasyonuna dayanır (Reaksiyon 2.41). İstatiksel olarak ortamda oluşması beklenen porfirin ürünleri belirlenir ve daha sonra istenen porfirin bileşiği kolon kromatografisi yardımıyla tek madde olarak elde edilir (Martell *et al.* 1986). Bu yöntemle göre, simetrik olmayan porfirinlerin hem hazırlanması ve ayrılması oldukça zahmetli hemde verimleri oldukça düşüktür.

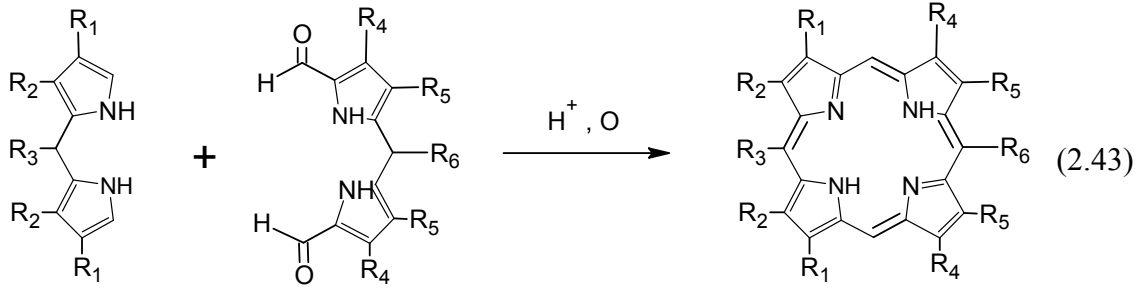


Şekilden de görüldüğü gibi, 3:1 mol oranında iki farklı aldehit karışımının pirol ile olan reaksiyonundan altı tane porfirin ürünü elde edilmiştir. İstenilen ürün kolon kromatografisi ile ayrılabilir.

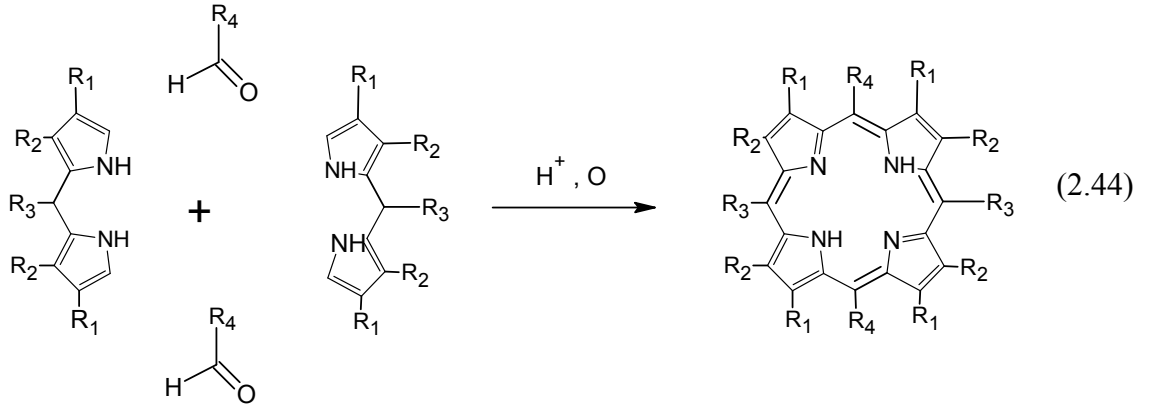
*meso*-sübstitüe porfirinlerdeki Lindsey metodu, simetrik olmayan porfirinlerin sentezinde de uygulanabilir. Tek fark, iki farklı aldehitin kullanılmasıdır (Reaksiyon 2.42) (Lindsey *et al.* 1994).



Simetrik olmayan porfirin sentezinde, tetrapirrolleri oluşturmak için dipirolik başlama metaryellerinin kullanılabilceği bulundu. Bunun için; dipirometenler, dipirilketonlar ve dipirilmetanlar denendi. 1960 yılında MacDonald ve çalışma arkadaşları, ilk dipirilmetana dayalı porfirin sentezini yayınladı (Reaksiyon 2.43). Kondenzasyon asit katalizli olup “2+2” sentez yöntemlerine göre gerçekleştirildi ve tetrapirrol ara ürünleri açık havada okside edilerek istenen porfirin türevleri elde edildi (Arsenault *et al.* 1960).

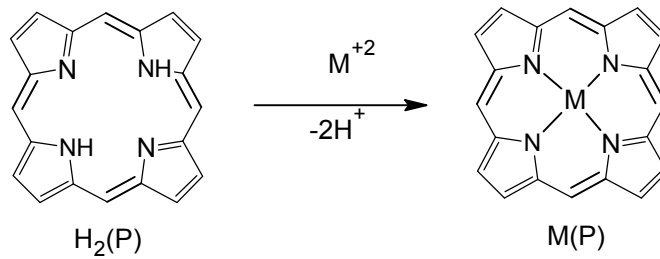
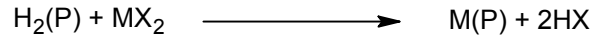


“2+2” sentezine alternatif bir metot geliştirilmiş ve aldehitlerle  $\alpha$ 'sı boş olan dipirilmetanların asit katalizli kondenzasyonu denenmiştir. Bu yollarla elde edilen porfirinojenler yükseltgenerek porfirin türevleri elde edilmiştir (Reaksiyon 2.44). Bu metot, hem yüksek verimde hemde ürün çeşitliliği açısından çok yönlüdür. Ancak, çıkış maddeleri olan dipirilmetanların hazırlanması için zamana ve kaynağa gereksinim vardır. Günümüzde dipirilmetanların sentezi için yararlı metotlar geliştirilmektedir (Lee and Lindsey 1994).



## 2.5 Porfirin Metal Kompleklerinin Sentezi

Herhangi bir porfirin türevinde, porfirin ( $H_2P$ )' in merkezindeki azot atomlarından en az birinin bir metal atomuyla bağ oluşturmasıyla “ metalloporfirin ” ler oluşur. Böyle bir metalloporfirinin sentezinde, porfirin serbest asiti ( $H_2P$ ) ile metal tuzu ( $MX_2$ ) reaksiyona girer ve ürün olarak metalloporfirin ( $M(P)$ ) ile ilgili asit molekülü ( $HX$ ) serbest kalır (Reaksiyon 2.45). Bu işlem, metalasyon olarak adlandırılır.



1975 yılında, hemen hemen bütün metaller ve bazı yarımetaller porfirin ligantları ile birleştirilmiştir. Bu elementler, metalloporfirinlerin periyodik tablosunda gösterilmektedir (Şekil 2.9). Yıldız ile işaretlenen metaller doğal yolla elde edilen porfirinlerdir. Mg klorofilde, Fe hemoglobinde, Ni mineral yağlarında, Mn kanda, Zn bira mayasında ve Co  $B_{12}$  vitamininde bulunan doğal metalloporfirinlerdir.

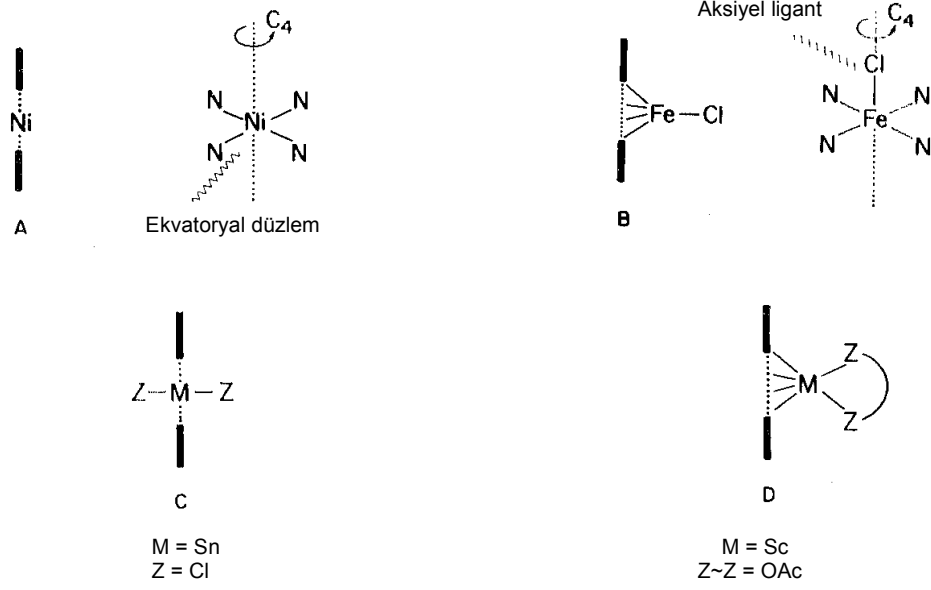
Li												B		
Na	Mg*											Al	Si	P
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	Cu*	Zn*	Ga	Ge	As
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
.. Pr.. Eu.. Yb..														
Th														

Şekil 2.9 Metalloporfirinlerin periyodik tablosu

Porfirinler, ya stokiyometrilerine ya geometrilerine ya da her ikisine göre sınıflandırılabilir (Buchler and Smith 1975). Porfirin çekirdeğinin merkezindeki “ekvatoryal düzlem” olarak adlandırılan bölge, çevresel karbon atomlarını ve onun içerdiği dört azot atomunu içine alır. Bu yüzden, metalloporfirinlerde metal-azot bağlarının dağılımından bu bölge sorumludur.

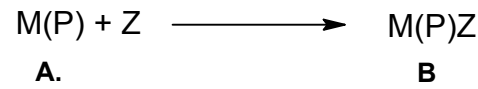
En basit ve sık görülen metalloporfirinler, monometalik (**A,B,C,D**) metalloporfirinlerdir (Şekil 2.10). Şekilde **A**, **B**, **C** ve **D**'nin olası çubuk formülleri verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi; **A** tipi metalloporfirin karedüzlem, **B** metalloporfirini ise **A**' ya bir aksiyal ligandının katılması ile oluşan karepiramidal geometriye sahiptir. Diğer monometalik metalloporfirinler olan **C** ve **D** ise, oktahedral geometriye sahip olan trans ve cis izomerleridir.



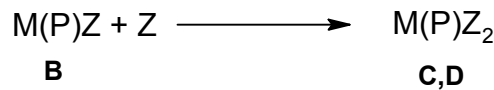


Şekil 2.10 M(P) tipi metalloporfirinlerin çubuk formları

Dört koordinasyonlu kare düzlem geometri koordinasyon kimyasında oldukça nadirdir. Bu yüzden, çoğu merkez metal atomları, koordinasyon kürelerini tamamlamak için ek donör ligantlar (**Z**) kabul ederler. Bu donör atomlar, metalloporfirinlerin dörde katlanmış dönme ekseninde buldukları için, aksiyale yerleşirler ve “aksiyel ligantları” olarak adlandırılırlar. Bir metalloporfirin sentezinde, ilk önce ekvatoryal düzlemin oluşumu sağlanır, daha sonra koordinasyon küresi tamamlanır (Reaksiyon 2.46). Reaksiyonda, kare düzlem **A** metalloporfirinin karepiramidal **B** ürününe dönüşümü ve **B** metalloporfirinine bir ek aksiyel ligandının (**Z**) ilavesiyle oluşan oktahedral geometriye sahip **C** ve **D** metalloporfirinlerinin oluşumu görülmektedir.



(2.46)

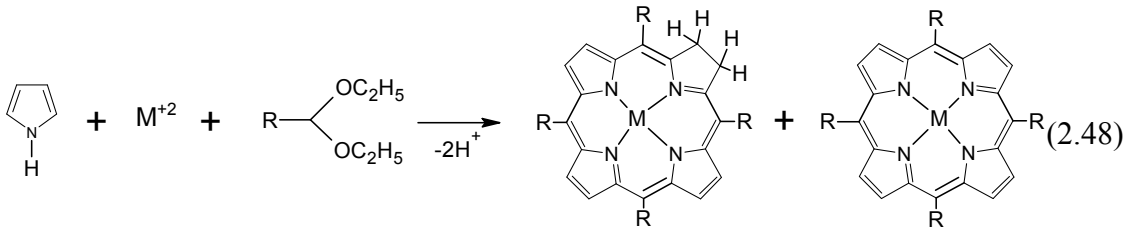


Metal komplekslerinin sentezi, ya önce porfirinin serbest bazının sentezlenip sonra metal katyonu ile etkileştirilmesine ya da direkt olarak kompleksin hazırlanmasına dayanır.

Önce porfirin serbest bazının hazırlanıp sonra kompleksleşmenin gerçekleştirildiği yöntem, hem asidik hemde bazik ortamda yapılabilir. Asidik ortamda yapılan reaksiyonda, kompleksin verimini artırmak için, metal katyonun aşırısı kullanılır ve dimetilformamit (DMF) ortamında yapılan reaksiyonların verimi oldukça yüksektir (Reaksiyon 2.47). Bazik ortamda yapılan reaksiyonda ise, porfirin ve bazik çözücü kompleks oluşturmada yarış halindedirler, bu sebeple çözücü seçimi önemlidir (Adler and Longo 1971).



Direkt olarak kompleksin hazırlanması yönteminde ise; aromatik ya da alifatik aldehitler, asetal veya anhidritler pirol ve metal katyonu ile asidik ortamda etkileştirilirler (Reaksiyon 2.48). Bu şekilde bazı meso-süstitüe alkil porfirinlerin metal kompleksleri sentezlenmiş ve ürün oluşumunun metal katyonuna, ilave edilen anhidrite ya da alkil grubuna bağlı olarak porfirin-metal kompleksi veya klorin-metal kompleksi oluştuğu gözlenmiştir (Ibers *et al.* 1972).



Metal	Klorin	Porfirin
Co <sup>+2</sup>	---	Yalnız
Cu <sup>+2</sup>	Yalnız	---
Ni <sup>+2</sup>	4	1

## 2.5 Fosfazenlerin Tarihçesi

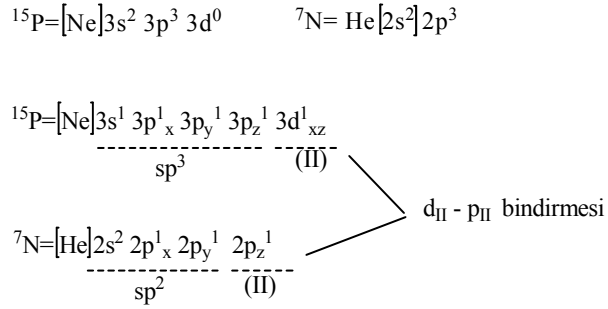
1834 yılında Wohler ve Rose tarafından heksaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ilk fosfazen bileşiği olarak, fosforpentaklorür ile amonyum klorürün reaksiyonundan sentezlenmiştir (Liebig 1834, Rose 1834). Fosfazenlerin ampirik formülünü 1840' lı yıllarda Gerhardt ve Laurent,  $NPCl_2$  olarak açıklamış ancak sonraki yıllarda Gladstone, Holmes ve Wichelhaus, fosfazen bileşiğinin molekül formülünün  $(NPCl_2)_3$  şeklinde olduğunu ispatlanmıştır (Wichelhaus 1870). Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda,  $(NPCl_2)_n$  yapısındaki bu bileşiklerden  $n = 4, 5, 6$  ve  $7$  olan bileşikleri ayırmış ve bu bileşiklerin halkalı yapıda olduklarını bulmuştur.

Günümüzde de halen kullanılan  $(NPCl_2)_3$  ve  $(NPCl_2)_4$ ' ün yüksek verimle elde edildiği sentez yöntemi, 1924 yılında Schenck ve Römer tarafından geliştirilmiştir (Schenck and Römer 1924). 1943 yılında Brockway ve Bright, heksaklorosiklotrifosfazenin elektron-difraksiyonunu çalışmışlardır (Allcock 1972). 1950' li yılların ortalarında, fosfazen kimyasında sentez tekniklerinin ve enstrümental tekniklerin gelişmesi ile birlikte süstitüsyon reaksiyonları, yapı tayinleri çalışmaları hız kazanmıştır ve 1960' lı yıllarda ise, fosfazenlerin infrared ve raman spektroskopisi ile ilgili çalışmaları başlamıştır. 1965 yılında Allcock ve Kugel, ilk defa düz zincirli poli(diklorofosfazen) bileşiğini sentezlenmiş ve fosfazen polimerleri üreilmeye başlanmıştır. Böylece fosfazenler üzerindeki araştırmalar hem hızlanmış hem de daha çok ilgi görmeye başlamıştır (Allcock and Kugel 1965).

## 2.6 Fosfazenlerin Yapısı

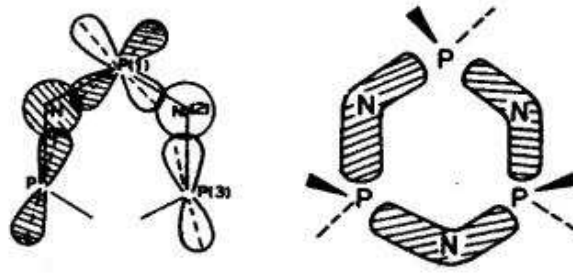
Fosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili son yıllarda özellikle Paddock, Bullen ve Breza önemli çalışmalar yapmışlardır. Fosfazenler, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu  $sp^3$  hibriti yapar ve bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronunu diğer atomlar ile  $\sigma$  bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron, 3d atom orbitallerinde bulunur. Azot atomları ise,  $sp^2$  hibriti yapar ve bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile  $\sigma$  bağı yapmakta kullanırken diğer ikisini  $sp^2$  hibrit orbitali üzerinde

ortaklanmamış elektron çifti olarak tutar. Diğer bağ yapmamış tek elektronunu da  $p_z$  atomik orbitali üzerinde bulundurur. Fosforun d orbitallerindeki bir elektron ile azot atomlarının  $p_z$  atomik orbitalleri üzerindeki elektronlar  $\pi$  bağlarını oluşturur. Ancak fosfazenlerin elektronik yapılarını açıklamak için  $\pi$  bağı oluşumunda fosforun hangi d orbitalini ya da orbitallerini kullandığı konusunda bir çok teorik çalışma yapılmıştır ve hala bu çalışmalar devam etmektedir. Bu konuda ilk olarak 1962 yılında Craig ve Paddock, fosforların  $d_{xz}$  orbitalleri ile azot atomlarının  $p_z$  orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüşüklerini ve bu örtüşme sonucu  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  sistemi oluşarak halkanın kararlılık kazandığını belirtmişlerdir (Şekil 2.11) (Craig and Paddock 1962).



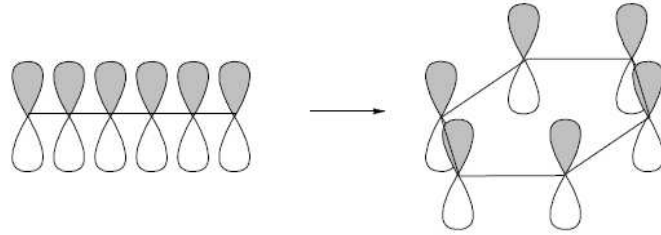
Şekil 2.11 Craig ve Paddock' a göre fosfazendeki  $d_{xz}$ - $p_z$  orbitallerinin örtüşmesi

Dewar tarafından önerilen diğer bir teoride ise (Dewar *et al.* 1960), fosforun  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  atomik orbitallerinin ikisi birden azotun  $p_z$  orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluşturdukları ileri sürülmüştür. Ayrıca, azot atomunun  $sp^2$  hibrit orbitallerinin, fosfor atomunun  $d_{xy}$  ve  $dx^2-y^2$  orbitalleri ile örtüşmesi sonucu düzlem içinde  $\pi$  etkileşimlerinin oluşması ile fosfazen halkalarının 'ada' modelinde olduğunu belirtmiştir (Şekil 2.12). Bu modele göre,  $\pi$  bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olmuş, bunun sonucu fosfor üzerindeki  $\pi$  elektron yoğunluğu düşmüştür. Bu model deneysel (Cameron *et al.* 1994) ve teorik (Breza 2000) çalışmalar ile desteklenmiştir. Doggett ise teorik çalışmaları sonucu Craig ve Paddock'un delokalize modelinin ve Dewar'ın üç merkezli P-N-P modelinin temelde aynı fakat parametre seçimlerinin farklı olduğunu belirtmiştir (Doggett 1972).



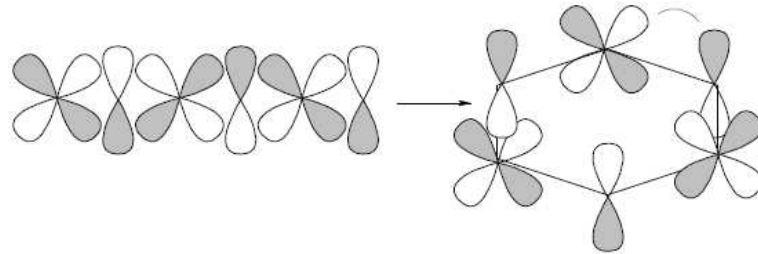
Şekil 2.12 Üç merkezli ada modeli

Hekzaklorosiklotrifosfazen, düzlemsel altı üyeli halka yapısında olup altı tane  $\pi$  elektronu vardır. Hückel kuralına uyar ve aromatik olması beklenir fakat benzendeki gibi bir aromatiklik yoktur. Benzende  $p_{\pi}-p_{\pi}$  etkileşimi vardır ve atomik orbitallerinin uygun simetride örtüşmesi ile elektron delokalizasyonu sağlanır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Benzen halkasındaki  $p_{\pi}-p_{\pi}$  örtüşmesi

Fosfazenlerde ise,  $d_{\pi}-p_{\pi}$  etkileşimi vardır ve altı üyeli trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için elektron delokalizasyonu yeterince sağlanamaz (Şekil 2.14).



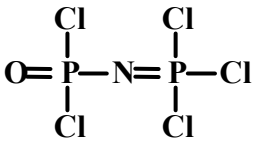
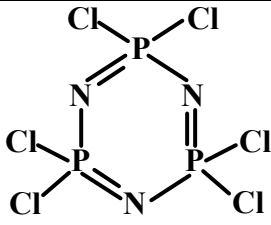
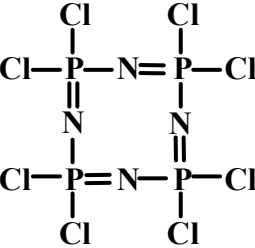
Şekil 2.14 Fosfazen halkasındaki  $d_{\pi}-p_{\pi}$  örtüşmesi

Bununla beraber sekiz üyeli oktaklorosiklotetrafosfazen halkasında atomik orbitallerin uygun simetride örtüştüğü halde yine benzendeki gibi aromatiklik söz konusu değildir.

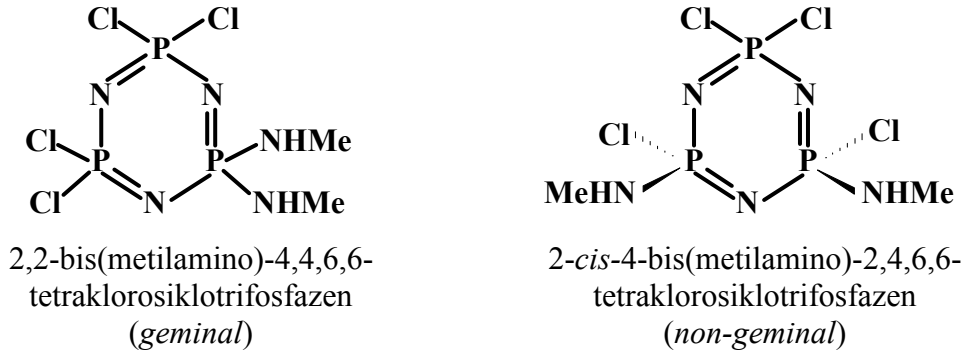
## 2.7 Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfazenler adlandırılırken öncelikle fosfazen halkasına bağlı olan süstitüentlerin yerleri, sayısı ve cinsleri belirtilir, sonra –N=P- grubu sayısına bağlı olarak *di-*, *tri-*, *tetra-* ön eki konulup *fosfaza* eklenir. Numaralandırılmaya fosfordan daha elektronegatif atom olan azottan başlanır. Çift bağların yerleri ve sayısı Latince belirtildikten sonra *-en* son eki ilave edilir. Halkalı fosfazenler söz konusu ise, süstitüentlerin adından sonra *siklo-* ön eki getirilir. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına dair birer örnek Çizelge 1.2’ de verilmiştir.

Çizelge 1.2 Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması

	1-Diklorofosfinoil-2,2,2,-triklorfosfazen (N-diklorofosforil-P-triklorfosfazen)
	2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien (Trimer)
	2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfaza-1,3,5,7-tetraen (Tetramer)

Bu adlandırma sisteminde adlar uzun olduğundan daha kısa fakat sistematik olmayan adlandırma sistemi kullanılır. Bu sistemde çift bağlar konjuge durumda olduğundan yerleri ve azotlar süstitüent taşımadığı için uygun durumlarda süstitüentlerin yerleri ve çift bağ sayısı belirtilmez. Aynı tür süstitüentler aynı fosfor atomuna bağlanmış ise *geminal*, farklı fosfor atomlarına bağlanmış ise *non-geminal* bileşik olarak adlandırılırlar. Ayrıca non-geminal bir bileşikte *cis* ve *trans* izomerlik de söz konusu olup izomer türleri ismin başında ve italik olarak yazılır (Allcock 1972). Bu sisteme göre adlandırılmış bileşikler Şekil 2.15’ de gösterilmiştir.

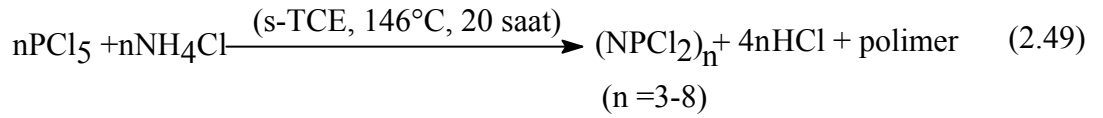


Şekil 2.15 Geminal ve non-geminal yapılar

Ayrıca son zamanlarda fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra ' $n\lambda^m$ ' ifadesi yazılarak *fosfaza* terimi eklenir ve bağın sayısı Latince belirtildikten sonra *-en* eki ilave edilir. Bu ifade de,  $n\lambda^m$ , n bileşikteki fosfor atomunun numarasını, m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen fosfazen bileşiklerinin adlandırılması bu yöntem kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 1.1).

## 2.8 Fosfazenlerin Sentezi

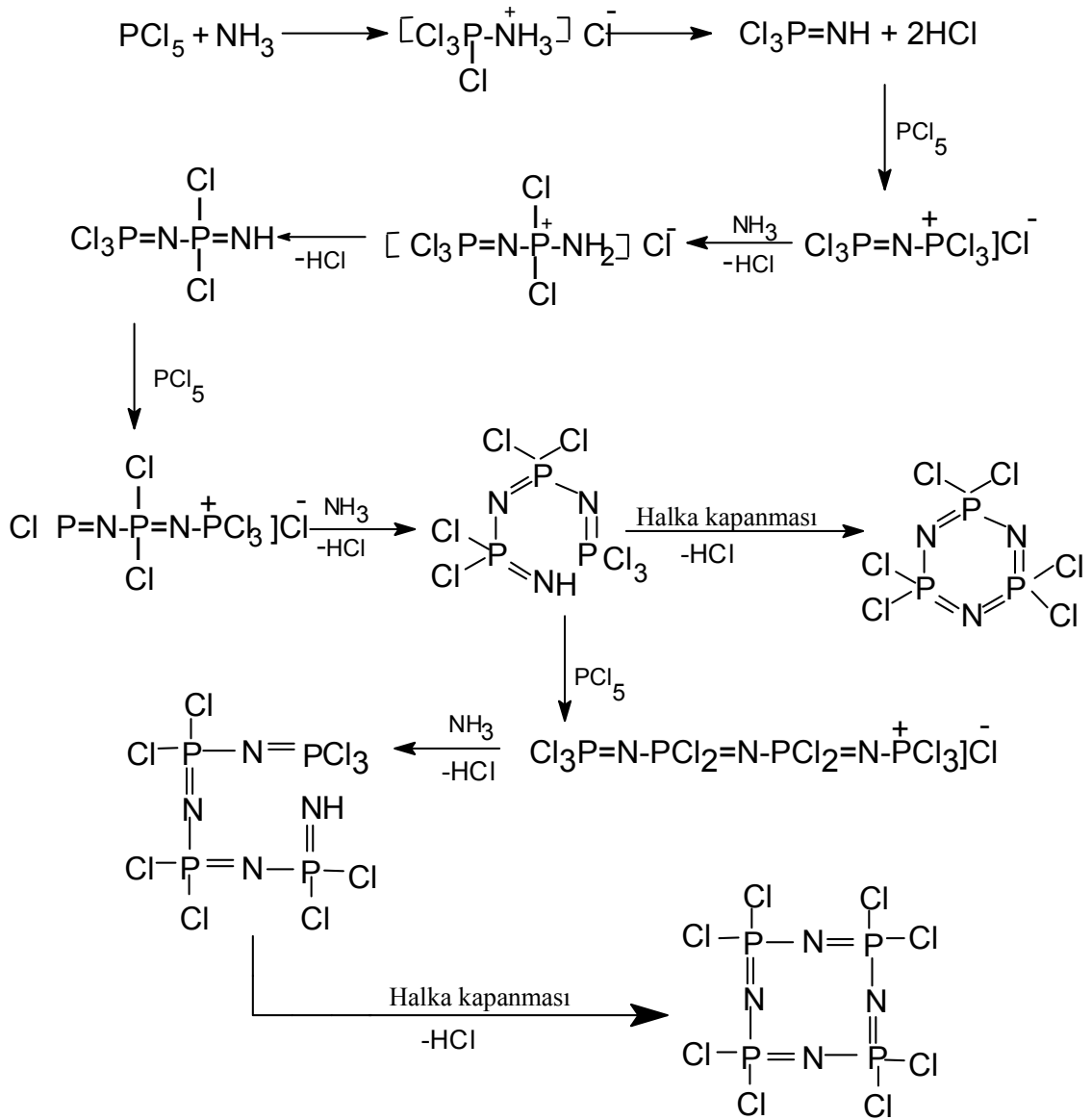
Fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum halojenürlerin s-TCE (simetrik tetrakloroetan) ya da klorbenzen gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir organik çözücü ortamındaki reaksiyonlarından sentezlenir (Reaksiyon 2.49) (Emsley and Udy 1971).



Fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu oldukça karmaşıktır ve bu reaksiyonda hem düz zincirli hem de halkalı bileşikler oluşmaktadır. Genel olarak halkalı bileşiklerin oranı % 95 iken, düz zincirli bileşiklerinki % 5 civarındadır. Halkalı bileşiklerinde oranı kendi içinde değişerek % 40 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, % 20 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, %20 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>5</sub> ve %15 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>6</sub>'dır. Halkalı bileşiklerin oranını veya istenilen türün oranını artırmak amacı ile bir çok çalışma yapılmış fakat önemli bir mesafe alınamamıştır. Halkalı ve düz zincirli polimerik yapıdaki bileşikler, petrol eterindeki çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrılır. Halkalı bileşiklerin, (PNCl<sub>2</sub>)<sub>(3-8)</sub> birbirinden ayrılması, fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon ve sülfirik asit ekstraksiyonu ile yapılabilir.

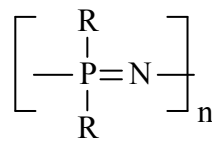
Reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamasına rağmen en yaygın olarak bilinen ve üzerinde daha çok hem fikir olunan reaksiyon mekanizması Şekil 2.16' da gösterilmiştir (Shaw *et al.* 1962, Walker 1972) ve reaksiyon ortamında NH<sub>4</sub>Cl' den NH<sub>3</sub> olduğu farzedilir.





Şekil 2.16 Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin önerilen oluşum mekanizması

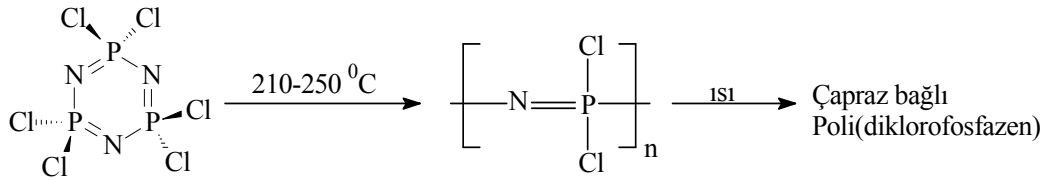
Fosfazen polimerleri, iskeletinde fosfor ve azot atomları bulunduran ve her bir fosfora iki tane R grubu bağlanmış,  $(\text{PNR}_2)_n$  genel formülünde olan bileşiklerdir (Şekil 2.17).



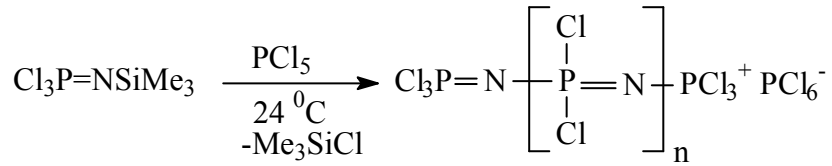
Şekil 2.17 Fosfazen polimerlerinin genel gösterimi

R grupları organik, inorganik ya da organometalik olabilir. Her bir polimer zincirindeki  $n = 15.000$  civarındadır ve polimerlerin mol kütlesi 2-10 milyon arasında olabilir.

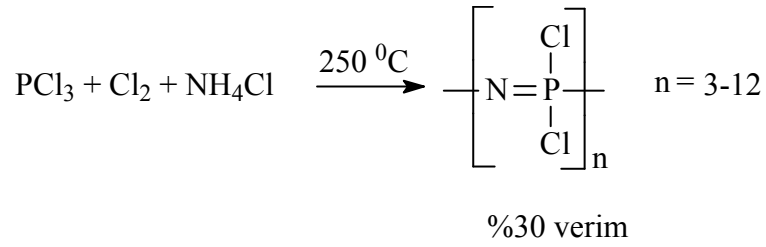
Birçok fosfazen polimeri, genelde poli(diklorofosfazen)'den çıkılarak sentezlenebilmektedir. Poli(diklorofosfazen) bileşiği ise; heksaklorofosfazenin,  $(\text{NPCl}_2)_3$ , 210-250 °C arasındaki sıcaklıklarda termal polimerizasyonundan (Şekil 2.18a) (Allcock and Kugel 1965), oda sıcaklığında  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  (N-sililfosfinimin) ile  $\text{PCl}_5$  'in etkileştirilmesinden (Şekil 2.18b) (Allcock *et al* 1999),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PCl}_3$  ve  $\text{Cl}_2$  reaksiyonundan (Şekil 2.18c) (Hornbaker and Li 1978) veya N-diklorofosforil-P-triklorofosfazenin çözücü ortamında kondenzasyonundan (Şekil 2.18d) (D'Halluin *et al.* 1992) elde edilebilir.



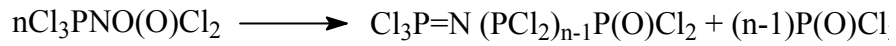
Şekil 2.18a Poli(diklorofosfazen)'in trimer'den sentezi



Şekil 2.18b  $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$  bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi

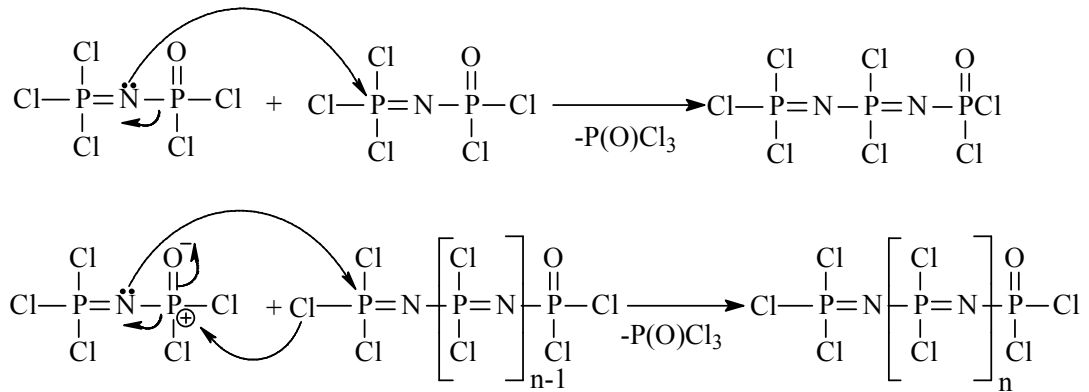


Şekil 2.18c NH<sub>4</sub>Cl, PCl<sub>3</sub> ve Cl<sub>2</sub> den poli(diklorfosfazen) sentezi



Şekil 2.18d Cl<sub>3</sub>PNO(O)Cl<sub>2</sub> den poli(diklorfosfazen) sentezi

Bu reaksiyonun ise, aşağıdaki mekanizmaya göre yürüdüğü tahmin edilmektedir (Şekil 2.19).

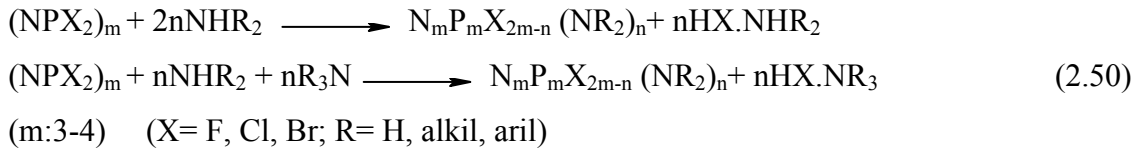


Şekil 2.19 N-Diklorfosforil-P-triklorfosfazen den poli(diklorfosfazen)in sentezi

## 2.9 Fosfazenlerin Reaksiyonları

### 2.9.1 Aminoliz Reaksiyonları

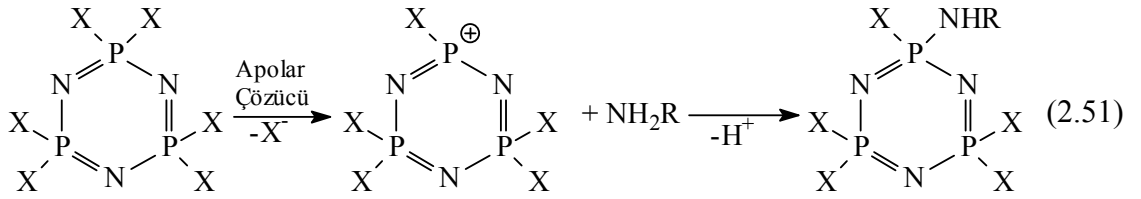
Fosfazenlerin primer ve sekonder aminlerinle HX çıkarmak suretiyle verdikleri reaksiyonlar fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarıdır ve bu reaksiyonlar, fosfazen kimyasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Reaksiyon sonucu çıkan HX genelde reaksiyonda aminin bir mol fazlası kullanılarak veya trietilamin, piridin gibi tersiyer bir amin kullanılarak hidroklorür olarak tutulur (Reaksiyon 2.50) (Fiestel 1967).



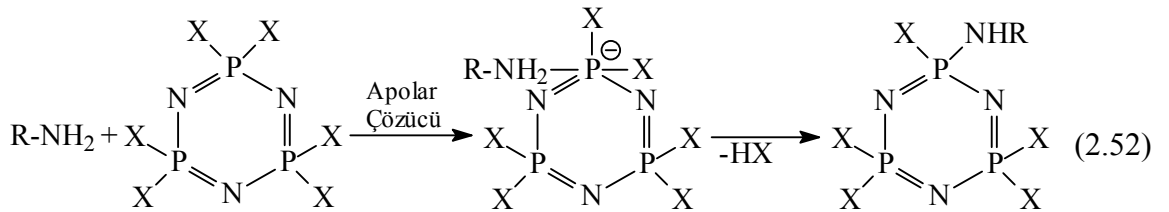
Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları benzen, toluen, asetonitril, kloroform, diklormetan, asetonitril ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. İdeal olan reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorür tuzunun çözünmeden kaldığı ve aminofosfazenin çözündüğü bir çözücü sisteminin seçilmesidir. Reaksiyonda klor atomlarının tamamının yer değiştirmesi için, aminin türüne bağlı olarak, etkin şartlar (uzun süreli kaynatma gibi) gerekebilmektedir. Sıcaklık yükseldikçe klorofosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonları hızlanır ve değişen klor sayısı artar. Reaksiyon, düşük sıcaklıklarda başlatılarak yavaş yavaş sıcaklığının arttırılması ile kontrol edilebilir. Aminosiklofosfazen türevleri; kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler ve bazik özellik gösterirler. Sulu ortamlarda alkoksi ve ariloksi fosfazenlere göre daha az dayanıklıdır (Allen 1972).

Aminler ile halojenlerin değişimi *geminal* veya *nongeminal* yoldan olabilir. Yer değiştirme reaksiyonunun hangi yolu izleyeceği; aminlerin elektron salma gücüne, sterik engelliliğine ve çözücüye bağlıdır (Kılıç *et al.* 1991, Kılıç *et al.*1994).

Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin klor atomları, çeşitli primer ve sekonder aminler ile disosyatif [ $S_N^1(P)$ ] (Reaksiyon 2.51) ve asosyatif [ $S_N^2(P)$ ] (Reaksiyon 2.52) reaksiyon mekanizmaları sonucunda yer değiştirerek aminofosfazen türevlerini meydana getirirler. (Allcock 1972, Lensink *et al.* 1984). Reaksiyonda her iki mekanizma da rol oynayabilir. Bu mekanizmalardan hangisinin etkin olacağı reaksiyon çözücüsüne, nükleofilin elektronik ve sterik etkilerine bağlı olarak değişir. Bir çok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi bazik karakteri kuvvetli primer aminlerin *nongeminal* ürünler; amonyak ve t-butilaminin *geminal* ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanelinin hem *geminal* hem de *nongeminal* ürünler verdiği gözlenmiştir (Lensink *et al.* 1984). Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan t-butilaminin *geminal* ürünler vermesini açıklamak için literatürde proton koparıp-klor salınması (proton abstraction-chloride elimination) mekanizması önerilmiştir (Şekil 2.22) (Allcock 1972, Lensink *et al.* 1984).

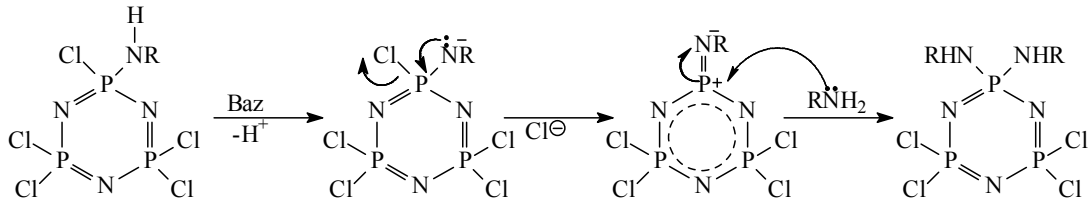


$S_N^1(P)$  yani monomoleküler-fosfor atomu üzerinde nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu (Reaksiyon 2.51) ; kullanılan çözücünün polaritesi yüksek ve kullanılan aminin nükleofilik gücü zayıf ise, baskın olur. Bu reaksiyon sonucu eğer birden fazla klor ile amin yer değiştiriyorsa, büyük oranda *geminal* ürün oluşur.



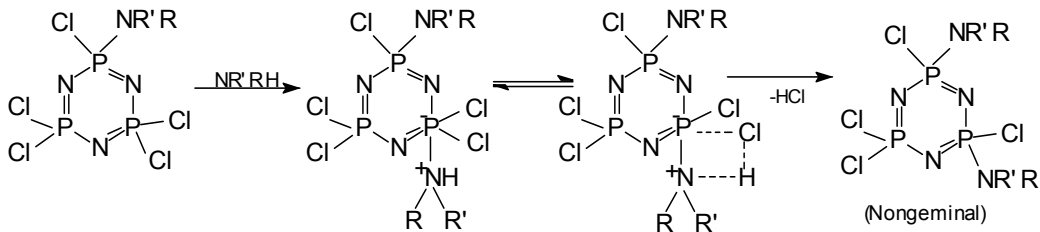
$S_N^2(P)$  yani bimoleküler- fosfor atomu üzerinde nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu (Reaksiyon 2.52) ; kullanılan çözücünün polaritesi düşük ve kullanılan aminin nükleofilik gücü kuvvetli ise, baskın olur. Bu reaksiyon sonucu eğer birden fazla klor ile amin yer değiştiriyorsa, büyük oranda *nongeminal* ürün oluşur.

Proton koparıp klor salınması (proton abstraction-chloride elimination) mekanizmasında (Şekil 2.20) ; neredeyse tamamen *geminal* ürün oluşur. Reaksiyonda kullanılan aminin bazlığı, derişimi yüksek ise veya proton tutucu olarak kullanılan bazın gücü, derişimi yüksek ise reaksiyon, proton koparıp-klor salınması mekanizması üzerinden gerçekleşir. Kullanılan çözücünün bazlığı da *geminal* ürün oluşumunda etkilidir (Gabay and Goldschmidt 1981). Geminal izomer oluşumunda, baz aminofosfazenden bir proton yakalar ve bunu klor iyonunun çıkışı izler. Oluşan fosforimin ara bileşiğine aminin etkisi ile *geminal* ürün oluşur.



Şekil 2.20 *Geminal* ürün oluşum mekanizması

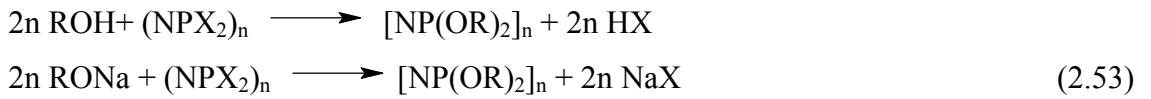
Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlerdeki *nongeminal* izomer oluşumu ile aynı mekanizma üzerinden yürür (Şekil 2.21).



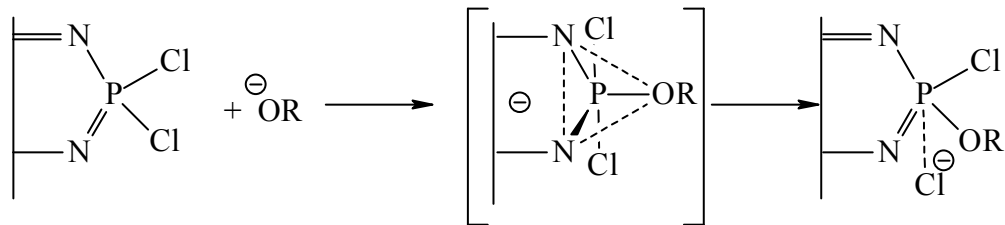
Şekil 2.21 *non-geminal* ürün oluşum mekanizması

## 2.9.2 Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol gibi nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında çok çalışılan reaksiyon türlerindedir. Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve genellikle reaksiyon sonunda oluşan bileşikler kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Alkoksi ve ariloksi fosfazen türevleri, siklohalofosfazenlerin organik bir çözücüde ya alkol veya fenollerin pridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileştirilmesinden ya da alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenir (Reaksiyon 2.53) (Fitzsmmons *et al.* 1967). Sodyum tuzları ise, alkol veya fenolün sodyumhidrür ile reaksiyona sokulması ya da reaksiyon ortamına susuz sodyum karbonat ilave edilmesi ile hazırlanabilir. Bu yolla birçok fosfazen türevi sentezlenmiştir (Allcock, 1972).

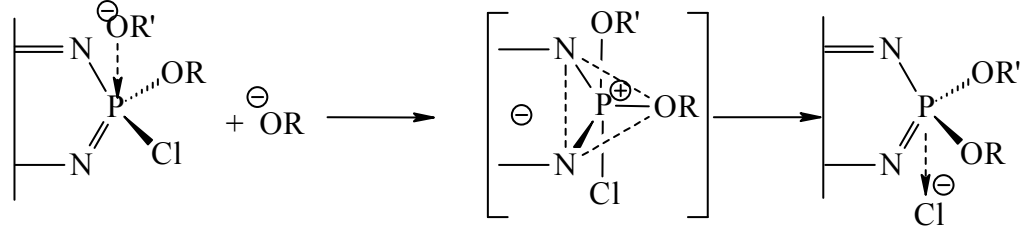


Siklohalofosfazenlerin alkoksit ve fenoksit gruplarıyla reaksiyonları genelde aminoliz reaksiyonlarında olduğu gibi  $\text{S}_\text{N}^1(\text{P})$  ve  $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$  reaksiyon mekanizmaları üzerinden yürür. Ancak, alkoksit ve fenoksit gruplarının  $\text{S}_\text{N}^1(\text{P})$  reaksiyon mekanizması  $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$ 'ye göre daha az görülmektedir. Bunun en büyük sebebi, alkoksit ve fenoksit gruplarının güçlü nükleofilik etki göstermeleridir.  $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$  mekanizması da iki şekilde olabilmektedir. Birincisinde, nükleofil fosfazenin halka düzleminde fosfora saldırır ve konfigürasyonda ayrılan gruba bağlı olarak inversiyon olabilir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22  $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$  mekanizmasında halka düzleminde nükleofil saldırısı

İkinci yolda ise, trigonal bipiramit geçiş halinde fosfora arkadan bir saldırı olur ve bunun sonucunda inversiyon gözlenir (Şekil 2.23). Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak  $\text{OH}^-$  ya da  $\text{MeO}^-$  gibi nükleofiller ile *spiro* halkalı ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir (Allcock 1972).



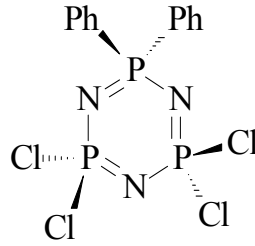
Şekil 2.23  $\text{S}_{\text{N}}^2(\text{P})$  mekanizmasında nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu

Alkoliz reaksiyonlarında dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre çok daha kolay reaksiyon verir. Nükleofil türü kadar çözücüde bu reaksiyonlara etki eden önemli faktörlerdendir. Çözücü olarak bir çok susuz çözücü kullanılabilir (dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofur, piridin vb) ve fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için oldukça kuru ortam gereklidir. Bu açıdan özellikle tetrahidrofur, dioksan gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler iyice kurutulmalıdır. Çözücülerin seçimindeki diğer önemli noktalar çözücünün polaritesidir. Çözücünün polaritesi reaksiyon hızı ve mekanizması üzerinde etkilidir. Polar çözücülerin alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonizasyonunu kolaylaştırdığı ve reaksiyon hızını artırdığı görülmüştür.



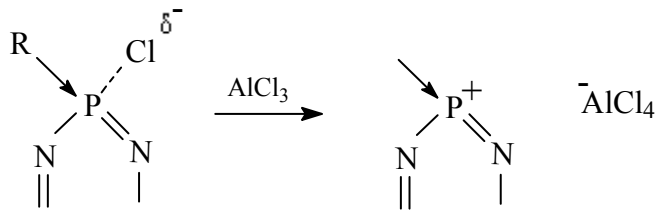
### 2.9.3 Friedel-Crafts Reaksiyonları

Friedel Crafts reaksiyonları ile, ariloksi-süstitüe siklofosfazenler elde edilmektedir. Örneğin, trimerin benzen ile geri soğutucu altında susuz alüminyum klorür varlığındaki reaksiyonu sonucunda *geminal* ürün olan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -trifosfazetrien bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.24) (Bode and Bach 1942).



Şekil 2.24 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -trifosfazetrien formülü

Bu reaksiyonun mekanizmasının temelinde,  $\text{AlCl}_3$  ile halka klorunun fosfordan uzaklaştırılması sonucunda oluşan katyonik fosfor merkezine aromatik grup rahatlıkla bağlanabilmektedir (Şekil 2.25). Halkada fenil veya dimetilamino gibi elektron salıcı süstitüe grupların bulunması ise, halojenürün ayrılmasını kolaylaştırmaktadır ve geminal türev oluşmaktadır. Yapıda fenil gruplarının sayısı iki veya dört olduğunda reaksiyon yavaş olmaktadır. Çünkü halka azotu üzerindeki eşlenmemiş elektronlar pozitif yüklü fosfor atomu ile kısmen nötralleştirilmektedir (Allcock 1972).



Şekil 2.25 Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin **erime noktaları**, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edildi. **IR spektrumları** KBr disk üzerinden Mattson 1000 FT-IR spektrometresi ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralıkta kaydedildi ve FIRST ile SPECTRUM VIEVER software programları kullanılarak değerlendirildi. **UV spektrumları** "UNICAM UV2 Series Spectrometers" ile kaydedildi ve UNICAM UV' Series Quartz Software kullanılarak değerlendirildi. Bileşiklerin element analizleri,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR ve kütle spektrumları TÜBİTAK Araştırma Merkezi ve Eskişehir Anadolu Üniversitesi'nde alındı. **Element analizleri** LECO CHNS-932 cihazı ile,  **$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz  $\text{SiMe}_4$  iç standart),  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (101.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{SiMe}_4$  iç standart),  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.99 MHz  $\text{CDCl}_3$ , %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standart) spektrumları Bruker Avance DPX-400-NMR ve Bruker DPX-FT-NMR (500 MHz) spektrometresi ile, **kütle spektrumları** Agilent 1100 MSD cihazı ile kaydedildi..

##### 3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları

Kullanılan maddeler Çizelge 3.1'de ve çözücüler ise, Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan maddeler

Maddenin adı	Firma adı
p-metoksibenzaldehit	Merck
p-tollilbenzaldehit	Merck
4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit	Merck
p-hidroksibenzaldehit	Merck
Pirol	Fluka
Hekzazklorosiklofosfazatrien ( $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ )	Otsuka
Sodyumhidrür	Merck

Çizelge 3.1 (devam)

Bakirasetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )	Fluka
Nikelasetat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )	Fluka
Pirolidin	Merck
Silikajel	Merck

Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler

<b>Maddenin adı</b>	<b>Firma adı</b>
Propiyonik asit	Merck
Diklormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Fluka
Kloroform	Merck
Tetrahidrofuran (THF)	Merck
n-Hekzan	Merck
n-Heptan	Merck
Dimetil formamid (DMF)	Merck
Etil alkol	Merck
Metil alkol	Merck
Piridin	Merck
Toluen	Merck

Sentez öncesinde kullanılacak kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması için yapılan genel işlemler aşağıda sıralanmıştır (Wilfred and Christina 2003):

#### *THF*

Sodyum teli çekildikten sonra destillendi ve 300 °C ye kadar kızdırılmış moleküler elek içerisine ilave edilerek kullanıldı.

#### *MeOH*

150 °C’ de kurutulmuş CaO ile geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldı, bir gece bekletildi ve fraksiyon başlığı kullanılarak destillendikten sonra kullanıldı.

*N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>*

Kullanılmadan önce *n*-heptan' dan kristallendirildi.

*Propiyonik asit*

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> üzerinden destillendikten sonra kullanıldı.

*Pirol Merck*

Yüksek vakumda Zn tozu üzerinden iki kez destillendikten sonra kullanıldı.

*Kloroform*

İçerisindeki suyun uzaklaştırılması için su ile üç defa ekstrakte edilerek CaCl<sub>2</sub> üzerinden destillendi.

*Diklormetan*

Fosfor pentaoksit üzerinde bir gece bekletildikten sonra destillendi.

*Benzaldehitler*

Vakumda fraksiyonlu destilasyon yapılarak kullanıldı.

*Toluen*

Sodyum teli çekildikten sonra destillendi.

*Dimetilformamid*

500 °C ' ye kadar kızdırılmış MgSO<sub>4</sub> ile bir gece bekletildi ve vakum altında destillendikten sonra kullanıldı.

*Silikajel*

Kullanılmadan önce 150 °C' de aktive edildi.

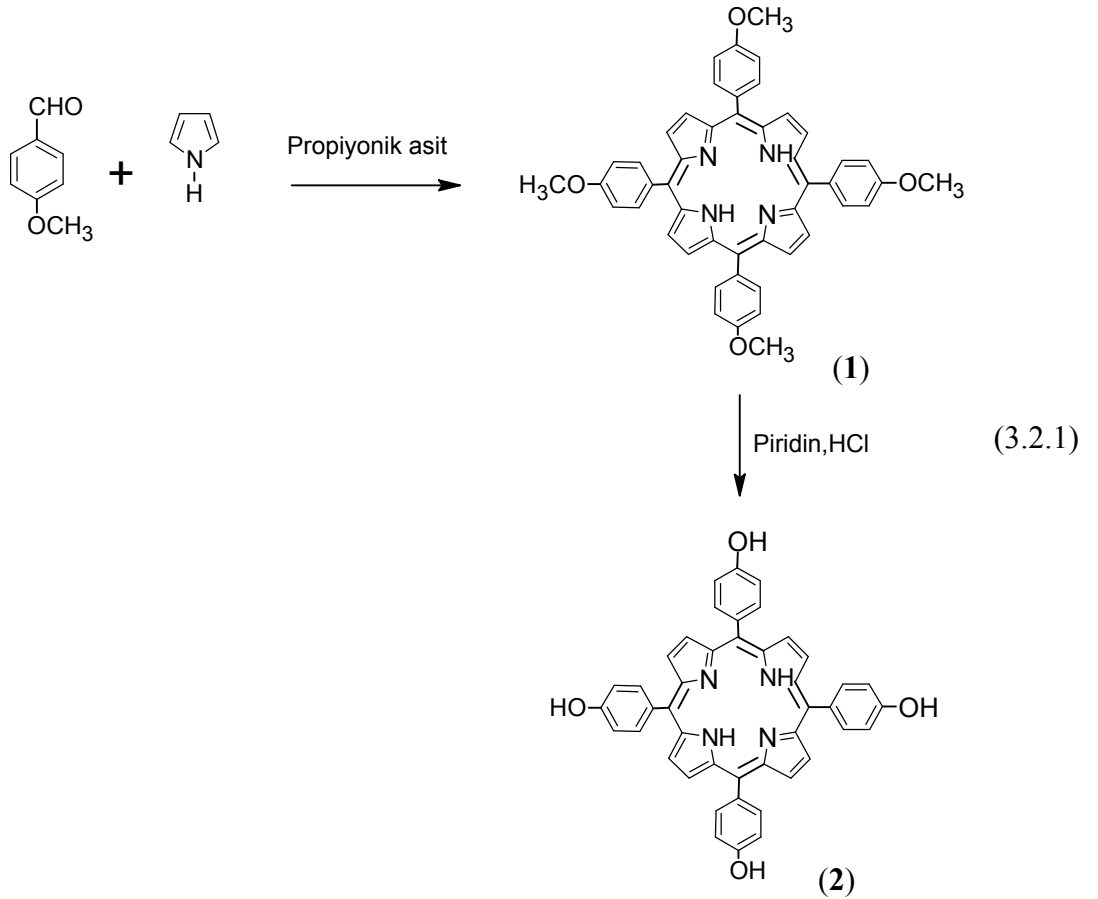
*TLC için ninhidrin çözeltisi*

0,5 g ninhidrinin 100 mL EtOH' de oda sıcaklığında çözülmesiyle hazırlandı.

## 3.2 Yöntem

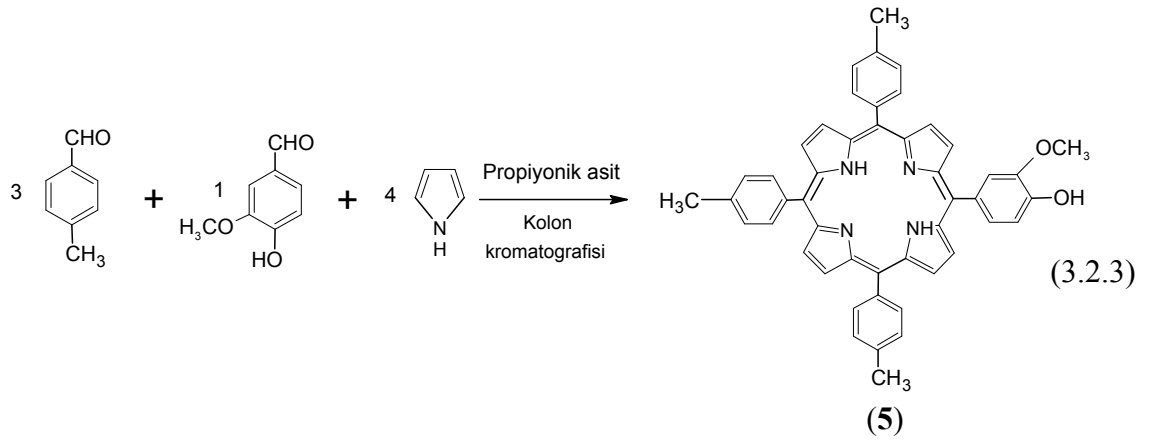
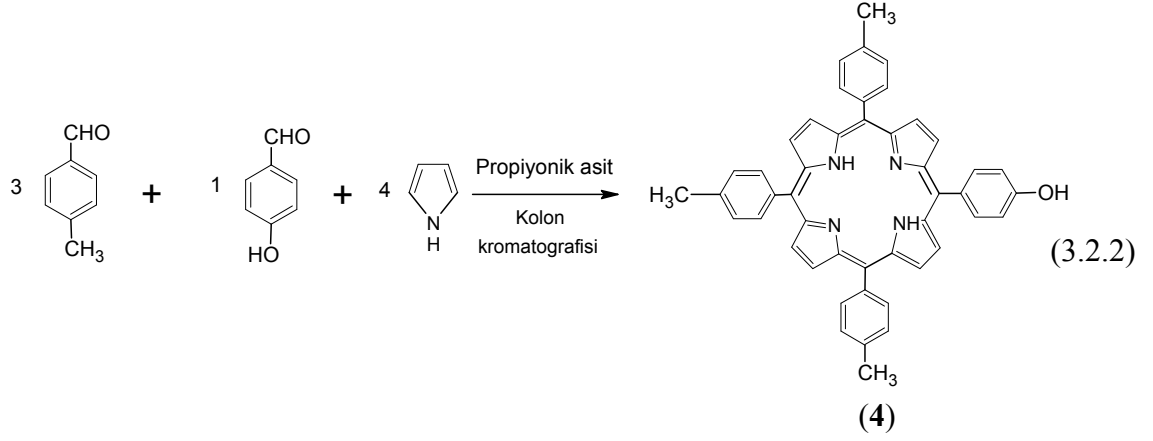
### 3.2.1 Porfirin bileşiklerinin (1, 2, 4 ve 5) sentez yöntemleri

Simetrik *meso*-süstitüe porfirin bileşiği olan *meso*-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (1), *p*-metoksibenzaldehit ile pirolün propiyonik asit ortamındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlendi ve bunun, piridin / HCl der. karışımında 170 °C' de ısıtılıp hidrolizlenmesi ile de *meso*-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (2) bileşiği elde edildi (Reaksiyon 3.2.1).



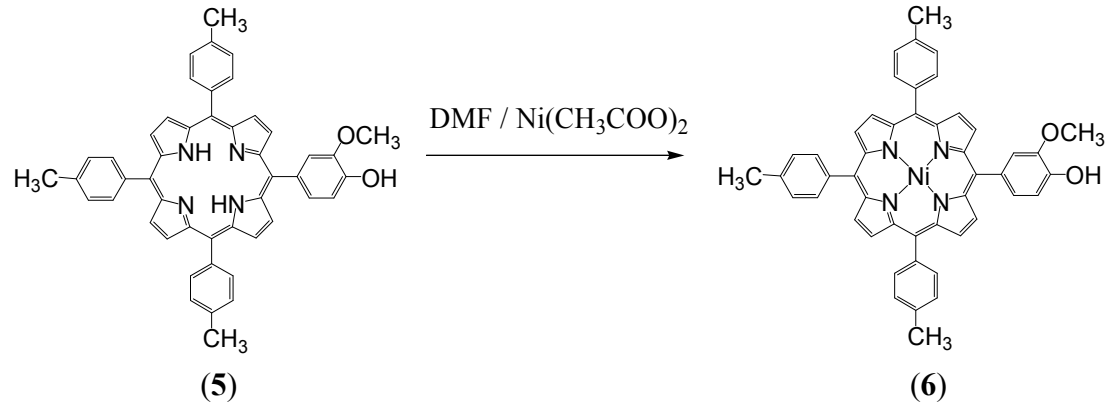
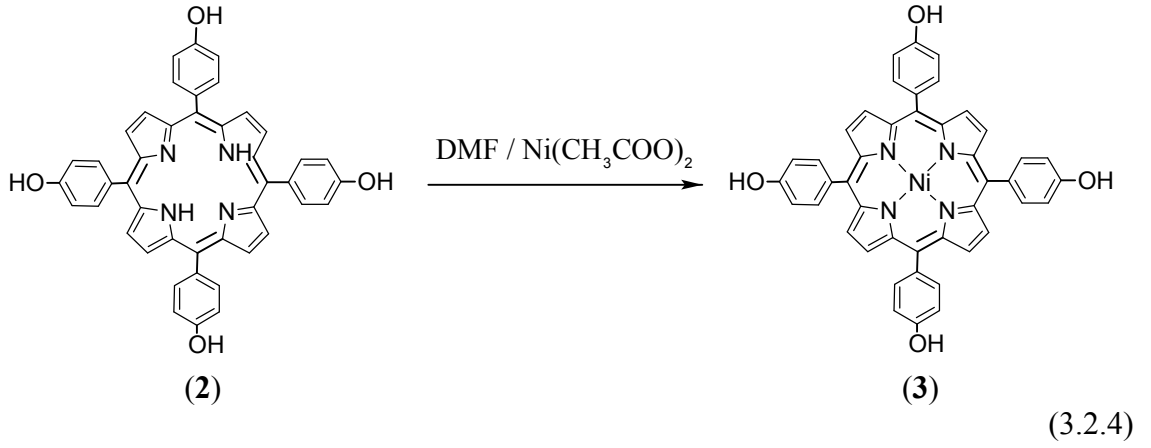
Simetrik olmayan *meso*-süstitüe porfirin türevleri olan; 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(4-hidroksifenil)porfirin (4) ve 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-hidroksifenil)porfirin (5) bileşiklerinin sentezinde aromatik aldehit karışımları kullanıldı. 1 mol *p*-hidroksibenzaldehit ve 3 mol *p*-tollilbenzaldehytin 4 mol pirol ile propiyonik asit ortamındaki kondenzasyonundan 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(4-hidroksifenil)porfirin

(4) (Reaksiyon 3.2.2) ; 1 mol 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 3 mol p-tollilbenzaldehytin 4 mol pirol ile propiyonik asit ortamındaki kondenzasyonundan ise 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-hidroksifenil) porfirin (5) (Reaksiyon 3.2.3) bileşikleri kolon kromatografisi ile ayrılarak elde edildi.



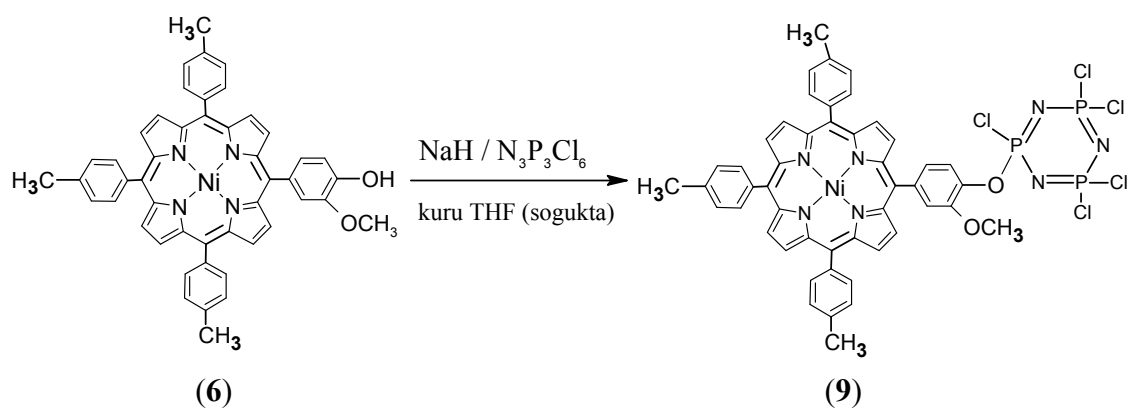
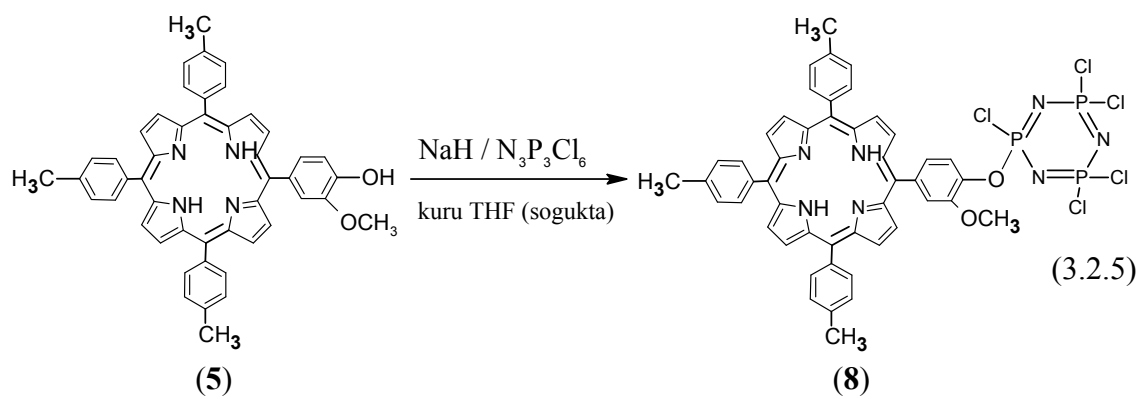
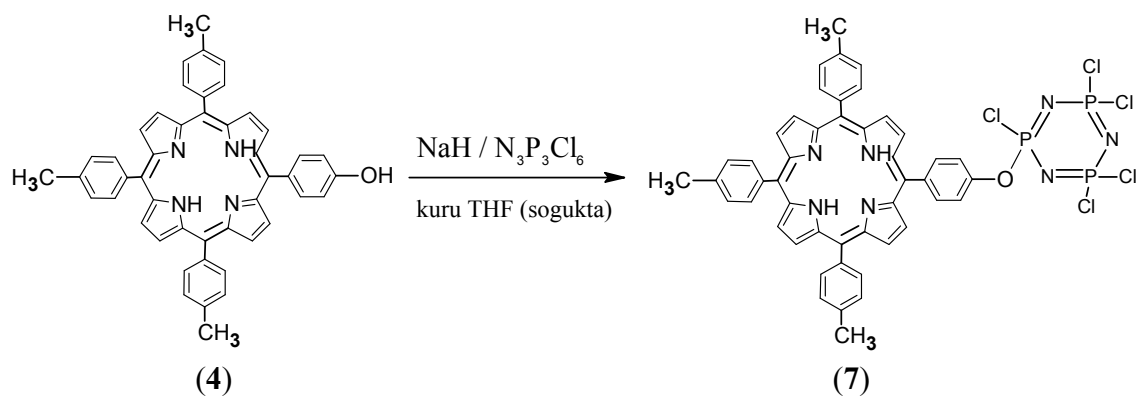
### 3.2.2 Porfirin metal komplekslerinin (3 ve 6) sentez yöntemi

Porfirin metal kompleksleri (3 ve 6); bu bileşiklere karşılık gelen porfirin serbest asitlerinin DMF ortamında  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ' in aşırısı ile etkileştirilmesi sonucunda sentezlendi (Reaksiyon 3.2.4).



### 3.2.3 Porfirino-fosfazen bileşiklerinin (7, 8 ve 9) sentez yöntemi

Porfirino-fosfazen bileşikleri (7, 8 ve 9); bu bileşiklere karşılık gelen porfirinlerin (4 ve 5) ve porfirin metal kompleksinin (6) önce kuru THF ortamında NaH ile etkileştirilip sodyum tuzlarına dönüştürülmesi (NaH' ün aşırısı trimer ile reaksiyona gireceğinden tehlikelidir) ve daha sonra bu tuzların trimerik fosfazen ile soğukta reaksiyona sokulmasından elde edildi (Reaksiyon 3.2.5). Fosfazendeki klor atomunun, porfirin veya metalporfirin ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyon mekanizması üzerinden yer değiştirmesiyle porfirino-fosfazen türevleri sentezlenmiş oldu.





## 4. DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1 Porfirin Bileşikleri (1, 2, 4 ve 5)

#### 4.1.1 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (1)

1 L' lik iki ağızlı bir balonda *p*-metoksibenzaldehit (8,2 g ; 60,20 mmol) propiyonik asit (500 mL) çözeltisi ile karıştırılarak geri soğutucu altında 100-120 °C' a ısıtıldı. Bu çözeltiliye pirol (4,18 mL ; 60,20 mmol) bir damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş ilave edildi ve sıcaklık 100-120 °C' ta kalacak şekilde 4 saat karıştırıldı. Çözeltinin bir gece bekletilmesi ile elde edilen mor renkli kristaller süzüldü ve etanol ile yıkanarak ortamdaki safsızlıklar bertaraf edildi, verim: 3,1 g (% 15), en. >300 °C (Tsuchida *et al.* 1990).

#### 4.1.2 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (2)

50 mL' lik iki ağızlı bir balonda piridin (21 mL ; 0,26 mol) ve der.HCl (24 mL) karıştırılıp geri soğutucu altında sıcaklık 170 °C' a ulaşana kadar ısıtıldı. Bu çözeltiliye bileşik (1) (3,0 g ; 0,004 mol) ilave edildikten sonra 3 saat daha kaynatılmaya devam edildi. Çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için beklendi ve üzerine 75 mL H<sub>2</sub>O ilave edilip süzüldü. Katı, doymuş NaCH<sub>3</sub>COO ile yıkandı ve aseton (50 mL): trietilamin (1,7 mL) karışımında yeniden çözülüp hekzan ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen mor renkli kristaller süzüldü, verim: 2,1 g (% 75), en. >300 °C (Smeets *et al.* 2003).

#### 4.1.3 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(4-hidroksifenil)porfirin (4)

1 L' lik iki ağızlı bir balonda *p*-hidroksibenzaldehit (2,1 g ; 16,90 mmol) ve *p*-tollilbenzaldehit (6,1 mL ; 51,65 mmol) propiyonik asit (500 mL) çözeltisi ile karıştırılarak geri soğutucu altında 100-120 °C' a ısıtıldı. Bu çözeltiliye pirol (4,21 mL ; 60,65 mmol) bir damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş ilave edildi ve sıcaklık 100-120 °C' de kalacak şekilde 4 saat daha karıştırıldı. Çözeltinin bir gece bekletilmesi ile

çöken katı süzüldü ve H<sub>2</sub>O ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Bu katının diklormetanda çözülüp silika dolgulu kolondan diklormetan ile ayrılması sonucunda da mor renkli katı elde edildi, verim: 0,28 g (% 2,5), en. >300 °C.

#### **4.1.4 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-hidroksifenil) porfirin (5)**

1 L' lik iki ağızlı bir balonda 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (2,3 g ; 15,05 mmol) ve *p*-tollilbenzaldehit (5,3 mL ; 45,15 mmol) propiyonik asit (500 mL) çözeltisi ile karıştırılarak geri soğutucu altında 100-120 °C' ye ısıtıldı. Bu çözeltiliye pirol (4,18 mL ; 60,20 mmol) bir damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş ilave edildi ve sıcaklık 100-120 °C' de kalacak şekilde 4 saat daha karıştırıldı. Karışım bir gece bekletildikten sonra propiyonik asit destillendi ve elde edilen katı, sıcak H<sub>2</sub>O ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Bu katının diklormetanda çözülüp silika dolgulu kolondan diklormetan ile ayrılması sonucunda da mor renkli katı elde edildi, verim: 0,26 g (% 2,5), en. >300 °C.

### **4.2 Porfirin Metal Kompleksleri (3 ve 6)**

#### **4.2.1 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatonikel(II) (3)**

100 mL' lik iki ağızlı bir bileşik (2) (0,2 g ; 0,3 mmol) ile DMF (50 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Bu çözeltiliye Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,38 g ; 1,5 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı ve bu sürenin sonunda, başlangıçta mor olan çözeltili renginin turuncu-bordoya döndüğü gözlemlendi. Deney ortamından alınan numuneden yapılan ince tabaka kromatografisinde hiçbir kırmızı renkli maddenin kalmaması ve tamamen turuncu rengin oluşması, kompleksleşmenin tamamlandığını gösterdi. Bundan sonra soğumaya bırakılan reaksiyon karışımı, vakumda destillenecek çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntı birkaç defa saf H<sub>2</sub>O ile, içerisindeki Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> tamamen uzaklaşmaya kadar yıkandı ve kurutuldu. Kloroformda çözülen madde silika dolgulu kolondan kloroform ile ayrıldı ve çözücününün evaporatörde uzaklaştırılmasıyla turuncu-bordo renkli katı elde edildi, verim: 0,215 g (% 98), en. >300 °C.

#### 4.2.2 5,10,15-tris(4-metilfenil)-20-(3-metoksi-4-hidroksifenil) porfinatonikel(II) (6)

100 mL' lik iki ağızlı bir balona bileşik (4) (0,1 g ; 0,15 mmol) ile DMF (25 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Bu çözeltiye Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,2 g ; 0,75 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı ve bu sürenin sonunda, başlangıçta mor olan çözeltinin renginin turuncu-bordoya döndüğü gözlemlendi. Deney ortamından alınan numuneye uygulanan ince tabaka kromatografisinde herhangi bir kırmızı renkli maddenin kalmaması ve tamamen turuncu rengin oluşması kompleksleşmenin tamamlandığını gösterdi. Bundan sonra soğumaya bırakılan reaksiyon karışımı, vakumda destillenerek çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntı birkaç defa saf H<sub>2</sub>O ile, içerisindeki Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> tamamen uzaklaşmaya kadar yıkandı ve kurutuldu. Katının diklormetanda çözülüp silika dolgulu kolondan diklormetan ile ayrılması sonucunda da turuncu-bordo renkli katı elde edildi, verim: 0,108 g (% 95), en. >300 °C.

#### 4.3 Porfirino-fosfazen Bileşikleri (7, 8 ve 9)

##### 4.3.1 2,4,4,6,6-pentakloro-2-[5,10,15-tris(4-metilfenil)-porfirin-20-(4-fenoksi)]-siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-trifosfaza-1,3,5-trien (7)

50 mL' lik tek ağızlı bir balona bileşik (4)' ün (0,1 g ; 0,15 mmol) kuru THF' deki (25 mL) çözeltisi konuldu. Çözeltiye NaH(% 60 parafinde) (0,0060 g ; 0,15 mmol) ilave edildi ve rengin mor-bordodan yeşile döndüğü görüldü (Bu da bize porfirinlerin sodyum tuzu haline dönüştüğünü göstermektedir) (NaH'ün aşırısı trimer ile reaksiyona gireceğinden tehlikelidir). Tuz-buz banyosuna yerleştirilen bu sisteme, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (0,05 g ; 0,15 mmol) bileşiğinden ilave edilip 1 saat karıştırıldı ve bu sürenin sonunda, başlangıçta mor olan çözeltinin renginin mor-bordoya döndüğü gözlemlendi. Deney ortamından alınan çözeltiye uygulanan ince tabaka kromatografisi ile reaksiyonun gidişatı kontrol edilerek reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığına kanaat getirildi. THF rotary evaporatörde vakumla soğukta uzaklaştırıldı. Silika dolgulu kolondan *n*-heptan ile öncelikle reaksiyona girmeyen trimer, sonra da toluen ile istenen madde ayrıldı ve çözücünün

kendiliğinden uzaklaşmasıyla mor-bordo renkli katı elde edildi, verim: 0,103 g (% 70), en. >300 °C.

#### 4.3.2 2,4,4,6,6-pentakloro-2-[5,10,15-tris(4-metilfenil)-porfirin-20-(3-metoksi-4-fenoksi)]-siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-trifosfaza-1,3,5-trien (8)

50 mL' lik tek ağızlı bir balona bileşik (5)' in (0,1 g ; 0,15 mmol) kuru THF' deki (25 mL) çözeltisi konuldu. Çözeltiye NaH(% 60 parafinde) (0,0060 g ; 0,15 mmol) ilave edildi ve rengin yeşile dönmesiyle bileşik (5)' in sodyum tuzunun elde edildiği anlaşıldı. Bunun üzerine tuz-buz banyosuna yerleştirilen sisteme N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (0,05 g ; 0,15 mmol) bileşiğinden ilave edilip 1 saat karıştırıldı ve bu sürenin sonunda, başlangıçta mor olan çözeltinin renginin mor-bordoya döndüğü gözlemlendi. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyonun gidişatı kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığına kanaat getirildiğinde reaksiyon sonlandırıldı. THF rotary evaporatörde vakumla soğukta uzaklaştırıldı. Silika dolgulu kolondan *n*-heptan ile öncelikle reaksiyona girmeyen trimer, sonrada toluen ile istenen madde ayrıldı ve çözücünün kendiliğinden uzaklaşması ile mor-bordo renkli katı elde edildi, verim: 0,114 g (% 75), en. >300 °C.

#### 4.3.3 2,4,4,6,6-pentakloro-2-[5,10,15-tris(4-metilfenil)-porfinatonikel(II)-20-(3-metoksi-4-fenoksi)]-siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-trifosfaza-1,3,5-trien(9)

50 mL' lik tek ağızlı bir balona bileşik (6)' nin (0,1 g ; 0,13 mmol) kuru THF' deki (25 mL) çözeltisi konuldu. Çözeltiye NaH(% 60 parafinde) (0,0052 g ; 0,13 mmol) ilave edildi ve rengin yeşile dönmesi üzerine tuz-buz banyosuna yerleştirilen bu sisteme N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (0,05 g ; 0,13 mmol) bileşiğinden ilave edilip 4 saat karıştırıldı. Reaksiyon gidişatı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi ve reaksiyonun tamamlandığına kanaat getirildiği anda reaksiyon durduruldu. Çözücü rotary evaporatörde vakumla soğukta uzaklaştırıldı. Silika dolgulu kolondan *n*-heptan ile öncelikle reaksiyona girmeyen trimer, sonra da toluen ile istenen madde ayrıldı ve çözücünün kendiliğinden uzaklaşması ile turuncu-bordo renkli katı elde edildi, verim:0,101 g (% 73), en. >300°C

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar

Bu çalışma kapsamında, öncelikle tek tip aromatik aldehit ile pirolün propiyonik asit ortamında etkileştirilmesi sonucunda simetrik porfirin türevi (**1**) elde edildi ve bu porfirin türevinin HCl/piridin ile hidroliz edilmesinden diğer bir porfirin bileşiği olan bileşik (**2**) sentezlendi. Simetrik olmayan *meso*-süstitüe porfirin türevleri (**4** ve **5**) ise aromatik aldehit karışımları ile pirolün propiyonik asit ortamındaki reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Reaksiyon sonucunda oluşan altı ürün karışımından bileşik (**4** ve **5**) kolon kromatografisi ile ayrılarak elde edildi.

Bu porfirin bileşiklerinin metal komplekslerinin sentezlenmesinde; porfirin serbest bazları olan bileşik (**2** ve **5**), metal tuzları ile DMF ortamında reaksiyona sokuldu ve reaksiyon esnasında metal tuzlarının aşırısı kullanıldı. Buna göre, bileşik (**2** ve **5**)' in DMF ortamında Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ile reaksiyonundan metalloporfirin türevleri olan bileşik (**3** ve **6**) sentezlendi. Kompleksleşme sırasında reaksiyona girmeyen porfirin serbest bazları kolon kromatografisi ile ayrıldı.

Porfirino-fosfazen bileşiklerini elde etmek için, öncelikle sentezlenen bu porfirin ve porfirin metal kompleksleri (**2**, **3**, **4**, **5** ve **6**) kuru THF ortamında NaH ile etkileştirilerek sodyum tuzlarına dönüştürüldü ve daha sonra N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> ile soğukta etkileştirildi. Porfirin türevlerinden (**2** ve **3**) ile muhtemelen çapraz bağlı polimerler oluşumu nedeniyle porfirino-fosfazen bileşikleri elde edilemezken, (**4**, **5** ve **6**) bileşikleri ile olumlu sonuçlar alınarak porfirino-fosfazen ligantları (**7** ve **8**) ve kompleks (**9**) elde edildi. Bu bileşikler, türünün ilk örnekleridir. Renksiz trimer, porfirinler ile reaksiyona sokulduğunda renkli hale getirilmiş ve kolon kromatografisi ile reaksiyona girmeyen trimer ve porfirinler ayrılarak porfirino-fosfazen türevleri elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve mol kütleleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve fiziksel özellikleri

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütleleri(g/mol <sup>-1</sup> )	Renk	Verim
(1)	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	734.29	mor	% 15
(2)	C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	678.23	mor	% 75
(3)	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Ni	734.15	turuncu-bordo	% 98
(4)	C <sub>47</sub> H <sub>36</sub> ON <sub>4</sub>	672.81	mor	% 2.5
(5)	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	702.84	mor	% 2.5
(6)	C <sub>48</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni	759.52	turuncu-bordo	% 95
(7)	C <sub>47</sub> H <sub>35</sub> ON <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	984.01	mor-bordo	% 70
(8)	C <sub>48</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> N <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	1014.04	mor-bordo	% 75
(9)	C <sub>48</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> N <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> Ni	1070.72	turuncu-bordo	% 73

## 5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Analizlerden elde edilen deneysel değerlerin hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür ve bileşikler için önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Çizelge 5.2 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları

Bileşik No	Kapalı Formülü	Hesaplanan (Bulunan) (%)		
		C	H	N
(4)	C <sub>47</sub> H <sub>36</sub> ON <sub>4</sub>	83.90(84.12)	5.39(4.21)	8.33(8.22)
(5)	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	82.03(81.72)	5.45(5.33)	7.97(7.61)
(6)	C <sub>48</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni	75.91(76.68)	4.78(4.56)	7.38(7.16)
(7)	C <sub>47</sub> H <sub>35</sub> ON <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	57.37(58.21)	3.59(2.96)	9.96(10.14)
(8)	C <sub>48</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> N <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	56.85(57.76)	3.68 (3.37)	9.67(10.01)
(9)	C <sub>48</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> N <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> Ni	53.84(54.31)	3.29(3.07)	9.16(8.82)

## 5.3 Spektral Analiz Yorumları

### 5.3.1 Kütle spektrumu ile ilgili yorumlar

Bileşiklerin kütle spektrumları ESI-MS yöntemine göre alınmış ve bileşiklere ait molekül parçaları, en bol bulunan izotopun kütlelerine göre hesaplanmıştır. Spektrumlar sırasıyla sayfa 84-88' de, ilgili bilgiler Çizelge 5.3' te verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerden (7, 8 ve 9)' un kütle spektrumunda  $[M]^+$  moleküler iyon piki, bileşik (5 ve 6) da ise,  $[MH]^+$  moleküler iyon piki tesbit edilmiştir. Ayrıca porfirino-fosfazen bileşiklerinin kütle spektrumlarında izotop pikleri de açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.3 Bileşiklerin kütle spektrum verileri

Bileşik No	Mol Kütle	Kütle (m/z)	Bağıl Bolluk (%)	İyon	(m/z) Ayrılan Grup
(5)	702	703	100	$[MH]^+$	-
		642	2	$[C_{44}H_{26}O_2N_4]$	-[4CH <sub>3</sub> ]
(6)	758	759	100	$[MH]^+$	-
(7)	982	982	10	$[M]^+$	-
(8)	1011	1011	1	$[M]^+$	-
(9)	1067	1067	1	$[M]^+$	-

## 5.3.2 IR Spektrumu ile ilgili yorumlar

### 5.3.2.1 Porfirin bileşikleri (2-5) ile porfirin metal kompleksi (6)

Porfirin bileşikleri (2-5) ile porfirin metal kompleksi (6)' ya ait IR spektrumu sırası ile sayfa 89-93' te ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.4' te verilmiştir.

Porfirin bileşiklerinin IR spektrumlarında karakteristik olan; halka içi sekonder amin gerilme ve C-H fenil gerilme titreşimleri ile alifatik C-H, C=C, C=N, C-H β-pirol ve pirol halkasına ait pikler sentezlenen bütün porfirin bileşiklerinde gözlenmiştir. Ayrıca sentezlenen –OH süstitüe porfirin bileşiklerinde (2-6), O-H gerilme titreşimi 3495-3515 cm<sup>-1</sup> de ve C-O gerilme titreşimi 1250-1270 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmüştür.

Bileşik (2)' nin IR spektrumunda, O-H gerilme titreşimi 3497 cm<sup>-1</sup> de ve halka içi sekonder amin gerilme titreşimi 3392 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. C-H fenil gerilme titreşimleri ise, O-H grubunun etkisinden dolayı tam belirlenememiştir. Bunun dışında; C-H, C=C, C=N, C-O, C-H β-pirol ve pirol halkasına ait pikler sırasıyla 2922, 1506, 1606, 1265, 962 ve 804 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür. Bu bileşiğin Ni kompleksi olan bileşik (3)' te de, benzer bandlar görülürken kompleksleşmeden dolayı halka içi sekonder amin gerilme titreşimine ait pik ortadan kalkmıştır. Yani bu bileşiğin spektrumunda 3300 cm<sup>-1</sup> de görülen pik halka içi sekonder amin gerilme titreşimine ait değildir, nenden kaynaklanmıştır.

Sentezlenen diğer porfirin bileşikleri (4 ve 5)' de O-H gerilme, halka içi sekonder amin gerilme, C-H fenil gerilme (asimetrik; simetrik) titreşimleri ile alifatik C-H, C=C, C=N, C-O, C-H β-pirol ve pirol halkasına ait gerilmeler mevcuttur. Bir metalloporfirin türevi olan bileşik (6)' da tek fark, halka içi sekonder amin gerilme titreşimine ait pikin kaybolmasıdır. Bu bileşiğin spektrumunda görülen yayvan pikin, sudan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Çizelge 5.4 Porfirin bileşikleri (2-5) ile porfirin metal kompleksi (6)'nın IR spektrumu verileri (KBr disk,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

No	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (arom.)	$\nu_{\text{C-H}}$ (alifatik)	$\nu_{\text{C-H}}$ ( $\beta$ -Pirrol)	Pirrol halkası	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$ (arom.)
(2)	3497	3392	-	2922	962	798	1606	1506	1230
(3)	3512	-	-	2922, 2855	967	804	1606	1506	1240
(4)	3503	3313	3052 ; 3021	2921, 2842	966	796	1608	1510	1280
(5)	3504	3311	3061 ; 3019	2914, 2849	966	796	1598	1508	1261
(6)	3510	-	3051 ; 3017	2916, 2853	951	797	1598	1504	1256

### 5.3.2.2 Porfirino-fosfazen bileşikleri (7-9)

Porfirino-fosfazen bileşiklerine (7-9) ait IR spektrumları sayfa 94-96' da ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.5' te verilmiştir.

Porfirino-fosfazen bileşiklerinin oluşumunun en önemli göstergesi, porfirinlerdeki O-H gerilme titreşimlerinin kaybolmasıdır. Bu pikin kaybolması ve P-O bağına ait gerilme titreşimlerinin oluşması, porfirine fosfazen bileşiğinin bağlandığının kanıtlarıdır. Ayrıca P=N ve P-Cl bağlarına ait bandların gözlenmesi de fosfazenin varlığını desteklemektedir.

Sentezlenen porfirino-fosfazen bileşikleri (7), (8) ve (9)' un IR spektrumlarında, C-H fenil gerilme (asimetrik; simetrik) titreşimleri sırasıyla 3053; 3024, 3065; 3019, 3055; 3020 $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Halka içi sekonder amin gerilme titreşimine ait pikler, bileşik (7) için 3317  $\text{cm}^{-1}$ ; bileşik (8) için 3311  $\text{cm}^{-1}$  de görülürken kompleks olan bileşik (9)' da kaybolmaktadır. Trimer halkasının P=N bağına ait pikler bileşik (7) için

1203  $\text{cm}^{-1}$ ; bileşik (8) için 1207  $\text{cm}^{-1}$  ve bileşik (9) için 1211  $\text{cm}^{-1}$  de görülmüştür. Ayrıca bileşik (7), (8) ve (9) için P-Cl bağlarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleri ise sırasıyla 590; 527, 598; 523 ve 604 ; 527  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.

Çizelge 5.5 Porfirino-fosfazen bileşiklerinin (7-9) IR spektrumu verileri (KBr disk,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

No	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (arom)	$\nu_{\text{C-H}}$ (alif.)	$\nu_{\text{C-H}}$ ( $\beta$ -Piról)	Piról halkası	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{P-O}}$	$\nu_{\text{P-Cl}}$
(7)	3317	3053 ; 3024	2920, 2851	1007	798	1600	1203	1074	590 ; 527
(8)	3311	3065 ; 3019	2916, 2859	966	798	1592	1207	1155	598 ; 523
(9)	-	3055 ; 3020	2920, 2855	970	798	1596	1211	1116	604 ; 527

### 5.3.3 UV spektrumları ile ilgili yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları  $\pm 2$  nm hassasiyetle 1 cm' lik quartz hücrelerde alınmıştır. Bileşiklerin konsantrasyonları yaklaşık  $2.10^{-6}$  M olacak şekilde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözücüsü ile ayarlandıktan sonra spektrumlar kaydedildi. Sentezlenen bileşiklere (1, 2, 5, 6 ve 8) ait UV spektrumları sırasıyla sayfa 97-102' de ve bileşiklerin  $\lambda_{\text{max}}$  ve  $\epsilon$  değerleri Çizelge 5.6' da görülmektedir.

Bütün spektrumlarda porfirin halkasından kaynaklanan ve  $\lambda$  değeri yaklaşık 420 nm olan pik görülmüştür. Bu pike "Soret bandı" denilmektedir ve porfirin iskeleti için karakteristiktir. Ayrıca porfirinler için diğer bir spesifik pik olan "Q bandı" ise; yaklaşık 520 nm civarında bütün spektrumlarda görülmüştür. Porfirin serbest bazlarının UV spektrumlarında başta Soret ve Q bandları olmak üzere beş pik gözlenir ki bunlar kaydedilen spektrumlarda açıkça görülmektedir. Ancak porfirin metal komplekslerinde sadece Soret ve Q bandları kaydedilebilir ve bu bileşik (6)' nın spektrumunda da gözlenmiştir.

Bileşik (1)' in UV spektrumunda  $\lambda$  değerleri 422, 518, 554, 594, 652 nm olarak bulunmuştur. Bu bileşiğin asitle etkileştirildikten sonra kaydedilen spektrumunda  $\lambda$  değerleri, 452 ve 692 nm' dir. Görüldüğü gibi asit ilavesiyle hem Soret bandının hem de Q bandının dalga boyunda bir büyüme gerçekleşmektedir.

Bileşik (5)' in UV spektrumunda  $\lambda$  değerleri 420, 518, 552, 592, 648 nm olarak bulunurken bu bileşiğin trimerle reaksiyonundan oluşan porfirino-fosfazen türevi olan bileşik (8)' in  $\lambda$  değerleri ise 420, 516, 552, 592, 648 nm bulunmuştur. Bu değerler birbirine oldukça yakındır.

Çizelge 5.6 Sentezlenen bileşiklerin (1, 2, 5, 6 ve 8) UV spektrumu verileri

Bileşik No	$\lambda$ (nm)	Abs	log $\epsilon$
(1)	422	2.39	6.08
	518	0.11	4.74
	554	0.07	4.55
	594	0.03	4.18
	652	0.04	4.30
(1 + asit)	452	1.75	5.95
	692	0.37	5.27
(2)	422	1.94	5.99
	520	0.06	4.48
	558	0.04	4.30
	594	0.01	3.70
	652	0.02	4.00
(5)	420	1.74	5.94
	518	0.09	4.65
	552	0.06	4.48
	592	0.05	4.40
	648	0.05	4.40
(6)	416	2.32	6.06
	528	0.19	4.98
(8)	420	2.61	6.12
	516	0.01	3.70
	552	0.04	4.30
	592	0.02	4.00
	648	0.02	4.00

### 5.3.4 NMR spektrumları ile ilgili yorumlar

#### 5.3.4.1 <sup>31</sup>P-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Fosfazen türevlerinin (7-9) <sup>31</sup>P-NMR spektrumu sırası ile sayfa 103-105’ de ve spin sistemleri, kimyasal kayma değerleri ile etkileşim sabitleri Çizelge 5.7’ de verilmiştir. Alınan spektrumlar proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup>P-NMR spektrumudur ve CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınmıştır.

Porfirino-fosfazen bileşiklerinin (7-9) <sup>31</sup>P-NMR spektrumundan beklenen spin sistemi AB<sub>2</sub> veya AX<sub>2</sub> olmalıdır. Çünkü molekülde kimyasal çevresi aynı olan iki fosfor atomu (>PCl<sub>2</sub>) bulunmaktadır. Bileşiklerin spektrumunda P<sub>A</sub> fosforları (O-P<sub>A</sub>-Cl) üçlü ve P<sub>X</sub> fosforları (P<sub>X</sub>Cl<sub>2</sub>) ikili pik verir. P<sub>A</sub> fosforlarının kimyasal kaymaları P<sub>X</sub> fosforlarından daha düşük değerlerde gözlenmiştir. PCl<sub>2</sub> grubunun kimyasal kayma değeri standart bileşik N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>’ nın değerine göre değişmezken POCl değerinde önemli ölçüde düşme gözlenmiştir. Bunun nedeni sterik ve elektronik etkilere bağlanabilir.

Çizelge 5.7 Fosfazen türevlerinin (7-9) <sup>31</sup>P-NMR spektrumu verileri (δ ppm, J Hz, CDCl<sub>3</sub>)

Bileşik	Spin sistemi	δOPCl (δP <sub>A</sub> )	δPCl <sub>2</sub> (δP <sub>X</sub> )	<sup>2</sup> J <sub>PNP</sub>
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub>	A <sub>3</sub>	-	19.60 (t)	-
(7)	AX <sub>2</sub>	13.33 (ü)	20.77 (i)	59.51
(8)	AX <sub>2</sub>	14.27 (ü)	22.16 (i)	60.53
(9)	AX <sub>2</sub>	14.25 (ü)	21.60 (i)	60.71

i:ikili, ü:üçlü

### 5.3.4.2 <sup>1</sup>H -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

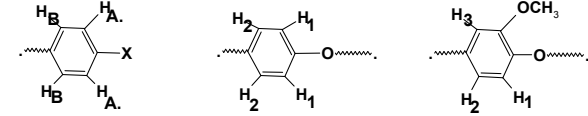
Sentezlenen bileşiklere (1-9) ait fosfor ile eşleşmemiş (decoupled) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu sırası ile sayfa 106-115' de yer almaktadır. Spektrumların değerlendirilmesi sonucu bulunan hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) Çizelge 5.8' de verilmiştir. Bütün bileşiklerin spektrumlarındaki piklerin integral oranları, bileşiklerdeki hidrojen sayıları ile uyumludur.

Süstitüe olmamış tetrafenilporfirin bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki en karakteristik pikler; -2.5-(-3.0) ppm civarındaki halka içi N-H protonları, 8.7-9.0 ppm arasındaki  $\beta$ -pirol C-H protonları ile 7.3-8.3 ppm' deki aromatik C-H protonlarının pikleridir. Buna göre sentezlenen bileşiklerde (1, 2, 4, 5, 7 ve 8) bu karakteristik pikler görülmüştür. Tez kapsamında sentezlenen süstitüe tetrafenilporfirinlerde, bu karakteristik piklere ilaveten süstitüe grupların pikleri de görülmektedir. Buna göre; metoksi süstitüe porfirin bileşiklerinde (1, 5, 6, 8 ve 9) Ar-O-CH<sub>3</sub> protonlarının pikleri 3.95-4.20 ppm' de, metil süstitüe porfirin bileşiklerinde (4-9) Ar-CH<sub>3</sub> protonlarının pikleri 2.70 ppm civarında ve hidroksi süstitüe porfirin bileşiklerinde (2-6) ise Ar-O-H protonlarının pikleri 5.0-10.0 ppm arasında gözlenmektedir.

Metalloporfirinler (3, 6 ve 9)' un <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında, beklenildiği gibi negatif bölgede görülen halka içi N-H protonlarının pikleri kaybolmuştur.

Porfirino-fosfazen bileşiklerinin (7, 8 ve 9) <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda Ar-O-H protonlarına ait piklerin görülmemesi, porfirin halkasının fosfazen halkasına bağlandığını gösteren en önemli delildir.

Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin (1-9) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verileri (δ ppm, J Hz, CDCl<sub>3</sub>)



X = OCH<sub>3</sub>, OH, CH<sub>3</sub>

Bileşik No	Halka İçi NH	Ar-CH <sub>3</sub>	Ar-O-CH <sub>3</sub>	Ar-OH	Ar-H <sup>1</sup>	Ar-H <sup>2</sup>	Ar-H <sup>3</sup>	Ar-H <sup>4</sup>	Ar-H <sup>B</sup>	β-Pirol CH
(1)	-2.71 (t, 2H)	-	4.21 (t, 12H)	-	-	-	-	7.31 (i, 8H)	8.16 (i, 8H)	8.90 (ç, 8H)
(2)	-2.85 (t, 2H)	-	-	10.03 (y ; t, 4H)	-	-	-	7.21 (i, 8H)	8.01 (i, 8H)	8.95 (t, 8H)
(3)	-	-	-	10.08 (t, 4H)	-	-	-	7.16 (i, 8H)	7.79 (i, 8H)	8.85 (ü, 8H)
(4)	-2.73 (t, 2H)	2.73 (t, 9H)	-	5.02 (y ; t, H)	7.19 (i, 2H)	8.12 (i, 6H)	-	7.73 (i, 6H)	8.08 (i, 2H)	8.95 (t, 8H)
(5)	-2.70 (t, 2H)	2.75 (t, 9H)	4.05 (t, 3H)	6.04 (t, H)	7.30 (d, H)	7.81 (i, H)	7.81 (i, H)	7.55 (i, 6H)	8.22 (i, 6H)	8.94 (ç, 8H)
(6)	-	2.70 (t, 9H)	4.02 (t, 3H)	6.06 (y ; t, H)	7.32 (ü, H)	7.61 (d, H)	7.50 (i, H)	7.51 (i, 6H)	8.01 (i, 6H)	8.81 (d, 8H)
(7)	-2.74 (t, 2H)	2.74 (t, 9H)	-	-	7.68-7.71 (i, 2H)	8.27-8.29 (i, 2H)	-	7.59 (i, 6H)	8.13 (i, 6H)	8.80-8.93 (ç, 8H)
(8)	-2.74 (t, 2H)	2.74 (t, 9H)	4.01 (t, 3H)	-	7.67-7.69 (d, H)	7.86-7.84 (d, H)	7.88 (t, H)	7.59 (i, 6H)	8.11-8.14 (i, 6H)	8.85-8.93 (ç, 8H)
(9)	-	2.77 (t, 9H)	3.99 (t, 3H)	-	7.57-7.75 (i, H)	7.57-7.75 (i, H)	7.57-7.75 (i, H)	7.57 (i, 6H)	8.02 (i, 6H)	8.76-8.86 (ç, 8H)

t:tekli, i:ikili, ü:üçlü, d:dörtlü, y:yayvan, ç:çoklu

### 5.3.4.3 <sup>13</sup>C -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

<sup>13</sup>C-NMR spektrumları kaydedilen bileşiklerden (**1**, **5**, **6**, **7** ve **8**)' in spektrumu sırası ile sayfa 116-120' de ve kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9' da verilmiştir. Bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> de kaydedilmiştir.

Sentezlenen porfirin bileşikleri tamamen aromatik olduğundan ve karbonlar birbirine çok benzediğinden pikler çakışmakta ve bütün karbonlar gözlenememektedir. Buna göre; bileşik (**1**)' de 8 farklı C vardır ancak gözlenen C sayısı 6' dır, bileşik (**5**)' te 28 farklı C vardır ancak gözlenen C sayısı 11' dir, bileşik (**6**)' da 28 farklı C vardır ancak gözlenen C sayısı 15' dir, bileşik (**7**)' de 25 farklı C vardır ancak gözlenen C sayısı 8' dir ve bileşik (**8**)' de 28 farklı C vardır ancak gözlenen C sayısı 16' dır.

Çizelge 5.9 Sentezlenen bileşiklerden bazılarının (**1**, **5**, **6**, **7** ve **8**)  
<sup>13</sup>C-NMR spektrumu verileri (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)

Bileşik No	Ar-CH <sub>3</sub>	Ar-O-CH <sub>3</sub>	Aromatik C 'lar
( <b>1</b> )	-	55.55	Pik çokluğu
( <b>5</b> )	21.55	56.22	Pik çokluğu
( <b>6</b> )	21.50	56.30	Pik çokluğu
( <b>7</b> )	21.54	-	Pik çokluğu
( <b>8</b> )	21.55	56.31	Pik çokluğu

## 6. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, simetrik ve simetrik olmayan süstitüe tetrafenilporfirinler sentezlendi. Bunlardan (4) ve (5) orjinal porfirin türevleridir. Ligantlar (4 ve 5) ve kompleks (6) ile trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ) bileşiğinin etkileştirilmesinden, porfirino-fosfazen ligantları (7 ve 8) ve porfirino-fosfazen kompleksi (9) elde edildi. Bu bileşikler, porfirin ve fosfazenlerin birleştirilmesinden oluşturulmuş, tarafımızdan kısaltılarak ifade edilen porfirino-fosfazen türevlerinin ilk örnekleridir.
2. Renksiz olan  $N_3P_3Cl_6$  bileşiği, porfirinler ile reaksiyona sokularak renkli hale getirilmiştir. Bu sayede Rf değerleri birbirine yakın olmasına rağmen, kolaylıkla birbirlerinden kolon kromatografisi ile ayrılabilirler.
3. Erime noktası 114 °C olan trimerin, erime noktaları >300 °C olan porfirinler ile reaksiyonundan oluşan porfirino-fosfazen türevlerinin de erime noktalarının oldukça yüksek olması ısıya dayanıklı oldukları göstermektedir.
4. Porfirino-fosfazen bileşikleri (7, 8 ve 9)' daki klor atomları nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile farklı gruplar ile değiştirilerek yeni fosfazen türevlerinin sentezi, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri araştırılabilir.
5. Günümüzde bir çok kullanım alanı olan porfirinler ile fosfazenlerin oluşturduğu porfirino-fosfazen türevlerinin daha ilginç özelliklere sahip olabileceği düşünülebilir. Bu bileşiklerin biyolojik aktiviteleri, antikarsinojen özellikleri araştırılabilir ve polimerleri elde edilebilir.



## KAYNAKLAR

- Adler, A.D., Longo, F.R., Finarellij, D., Goldmacher, J., Assour, J. and Korsakoff, L. 1967. *J. Org.Chem.*, 32; 476.
- Adler, A.D. and Longo, F.R. 1971. *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 32; 2443-45.
- Allcock, H.R. and Kugel, R. L. 1965. *J. Am. Chem. Soc.*, 87; 4216-4217.
- Allcock, H.R. 1972. *Recent Advances in Phosphazene (Phosphonitrilic) Chemistry. Chem. Rev.*, 315-356.
- Allcock H.R., Crane, A.C., Morrissey, T.C. and Olshavsky, A. 1999. *Inorg. Chem.*, 38; 280-283.
- Allen, R.W., O'Brien, J.P. and Allcock, H.R. 1977. *J. Am. Chem. Soc.*, 99; 3987-3991.
- Arsenault, G.P., Bullock, E. and MacDonalds, S.F. 1960. *J.Am. Chem. Soc.*, 82; 4384.
- Badger, G.M., Jones, R.A. and Laslett, R.L. 1964. *Porphyryns Aust. J. Chem.*, 1028-1035.
- Bagulay, M.E., France, H., Linstead, R.P. and Whalley, M. 1955. *J.Chem.Soc.*, 3521.
- Beak, H., Cho, Y., Lee, C. and Shon, Y. 2000. *Anti Cancer Drugs*, 11; 715-725.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, T. 2004. *J. Molecular Structure.*, 707; 139-146.
- Bray, B.L., Mathies, P.H., Naef, R., Solas, D.R., Artis, D.R., Tidwell, T.T. and Muchowski, J.M. 1990. *J. Org. Chem.*, 55; 6317-6320.
- Bhyrappa, P. and Suslick, K.S. 1998. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2; 391-396.
- Bode, H. and Bach, H. 1942. *Chem. Ber.*, B75; 215-226.
- Bonnett,R., Krysteva, M.A., Lalov, I.G. and Artarsky, S.V. 2006. *Water Research*, 40; 1269-1275.
- Brandt, K., Kruszynoki, R., Bartzak, T.J. and Czomperlik, I.P. 2001. *Inorg. Chim. Acta.*, 322; 138-144.
- Breza, M. 2000. *Polyhedron.*, 19; 389-397.
- Broadhurst, M.J., Grigg, R. and Johnson, A.W. 1969. *J.Chem. Soc.*, D. 1480-1482
- Broadhurst, M.J., Grigg, R. and Johnson, A.W. 1969. *J.Chem. Soc.*, C. 3681-3690.
- Broadhurst, M.J., Grigg, R. and Johnson, A.W. 1970. *J.Chem. Soc.*, D. 807-810.
- Broadhurst, M.J. and Grigg, R. 1971. *J.Chem. Soc.*, C. 3681-3683.

- Brown, K.C. and Kodadek, T. 1992. *J. Am. Chem. Soc.*, 114; 8336-8338.
- Buchler, J.W and Smith, K.M. 1975. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, 157-231.
- Cameron, T.S., Borecka, B. and Kwiatkowski, W. 1994. *J. Am. Chem. Soc.*, 116; 1211-1219.
- Corey, E.J., Mock, W.L. and Pasto, D.J. 1961. *Tetrahedron Letters*, 347.
- Craig, D.P. and Paddock, N.L. 1962. *J. Chem. Soc.*, 4118-4132.
- D'Halluin, G., De Jaeger, R Chambrette, J.P. and Potin, P. 1992. *Kinetics and Reaction Mechanism. Macromolecules*, 25; 1254-1258.
- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, R.J., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, G.D., Porwolik-Czomperlik, I., Siwy, M. and Brandt, K. 2000. *J. Am. Chem. Soc.*, 122; 12447-12457.
- Davoras, E.M., Spyroulias, G.A. and Coutsolelos A.G. 1994. *Inorg. Chem.*, 33; 3430-3434.
- Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C. and Whitehead, M.A. 1960. *J. Am. Chem. Soc.*, 2423-2429.
- Doggett, G. 1972. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, 2075-2080.
- Dolphin, D. 1978. *The Porphyrins Study and Structure, Part A 1*; 85-7.
- Drain, C.M. and Gong, X. 1997. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2117-2121.
- Endermann, F. and Fischer, H. 1939. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 538; 172-175.
- Emsley, J., Moore, J. and Udy, P.B. 1971. *J. Chem. Soc. (A)*; 2863-2864.
- Ficken, G.E. and Lindstead, R.P. 1955. *J. Chem. Soc.*, 3525-3526.
- Fiestel G.R. and Moeller T. 1967. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20; 2731-2733.
- Fischer, V.H. and Walach, B. 1926. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 450; 164-66.
- Fischer, V.H. and Gleim, W. 1935. *Synthese des Porphins Just. Liebigs Ann. Der Chem.*, 521; 157-160.
- Fischer, H., Haberland, H. and Muller, A.F. 1936. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 521; 122. Fischer, H. and Friedrich, W. 1936. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 532; 154.
- Fischer, H. and Muller, H. 1937. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 528; 1-12.
- Fitzsimmon, B. W., Hewlett, C., Hills, K. and Shaw, R.A. 1967. *J. Chem. Soc. A.*, 679-683.
- Fleischer, E.B. and Shachter, A.M. 1991. *Inorg. Chem.*, 30; 3763.

- Fungo, F., Otero, L.A., Sereno, L., Silber, J.J. and Durantini, E.N. 2001. *Dyes and Pigments*, 50; 163-170.
- Furuta, H., Asano, T. and Ogawa, T. 1994. *J. Am. Chem. Soc.*, 116; 767-777.
- Furuta, H., Kubo, N., Maeda, H., Ishizuka, T., Osuka, A., Nanami, H. and Ogawa, T. 2000. *Inorg. Chem.*, 39; 5424-5425.
- Gabay Z. and Goldschmidt, J.M.E. 1981. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1456-1458.
- Gardner, M., Guerin, A.J., Hunter, C.A., Michelsena, U. and Rotger, C. 1999. *New J. Chem.*, 309-316.
- Grigg, R., Johnson, A.W. and Shelton, G. 1971. *J. Chem. Soc. C*, 2287.
- Gubta, N.D. and Bardos, T.J. 1966. *J. Heterocyclic Chem.*, 3; 495-502.
- Gupta, I. and Ravikanth, M. 2004. *J. Org. Chem.*, 69; 6796-6797.
- Gouterman, M. 1961. *Mol. Spectrosc.*, 6; 138.
- Gouterman, M. 1978. In D. Dolphin *The Porphyrins*, 3; 1-165, Academic Press, New York.
- Henderson, B.W. and Dougherty, T.J. 1992. *Basic Principles and Clinical Applications*, Marcel Dekker: New York.
- Heo, P.Y., Shin, K. and Lee, C.H. 1996. *Tetrahedron Lett.*, 37; 197-201.
- Hunig, S., Milles, H.R. and Thier, W. 1961. *Journal of the American Chemical Society*, 353.
- Hunig, S. and Muller, R. 1963. *Angew. Chem.*, 75; 298.
- Ibers, J.A., Ulman, A. and Fischer, D. 1972. *J. Heterocyclic Chem.*, 19; 409-413.
- Kılıç, Z. and Shaw, R.A., 1991. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 56; 157-164.
- Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Kılıç, A., Mor, S., Ercan, F., Hökelek, T. and Ülkü, D., 1994. *Heteroatom Chemistry*, 54; 349-357.
- Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A. İ., Kirbağ, S. and Arslan, M. 2000. *Bioorg. Chem.*, 28; 214-225.
- Krol, S. 1959. *J. Org. Chem.*, 24; 2065-2067.
- Kubaszewski, E., Bennett, J., Tomboulion, P. and Malinski, T. 1993. *Applied Surface Science*, 65/66; 355-361.
- Kusuda, T., Hakozaki, S. and Kajiwara, N. 1992. *C.A. (Vol 121, 302264k) Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 06,136,272 [94, 136, 272]*.
- Laberre, C. F., Bovin, O. J. and Goly, J. 1979. *Acta Cryst.*, B35; 1182-1186.

- Latos-Grazynski, L., Kadish, K.M., Smith, K.M. and R.Guilard. 2000. The Porphyrin Handbook, 2; 361, Academic Press, New York.
- Lensink, C., Bartelled, De R. and Grampel J.C.,1984. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1521-1526.
- Lee, C.H. and Lindsey, J.S. 1994. Tetrahedron, 50; 11427-11430.
- Lee, C.H. and Cho, W.S. 1999. Tetrahedron Lett., 40 ; 8879-8884.
- Liebig, J. 1834. Ann. J., 11; 139-142.
- Lindsey, J.S. 1980. J. Org. Chem., 45; 5215-5225.
- Lindsey, J.S., Schreiman, I.C., Hsu, H.C., Kearney, P.C. and Marguerettazam, A.M. 1987. J. Org. Chem., 52; 827-836.
- Lindsey, J.S. and Wagner, R.W. 1989. J.Org.Chem. 54; 828-836.
- Lindsey,J.S., Prathapan, S., Johnson, T.E. and Wagner, R.W. 1994. Tetrahedron, 50; 8941.
- Lindsey, J.S., Kadish, K.M., Smith, K.M. and Guilard R. 2000. The Porphyrin Handbook. Academic Press, San Diego.
- Linstead, R.P. and Whalley, M. 1952. J.Chem. Soc., 4839-4843.
- Liu, M.O., Tai, C.H., Wang, W.Y., Chen, J.R. and Hu, A.T. 2004. Journal of Organometallic Chemistry, 689; 1078-1084.
- Longo,F.R., Thorne, E.J., Adler, A.D. and Dym, S. 1975. J.heterocycle.chem., 12; 1305.
- Maity, D.K., Bell, R.L. and Truong, T.N. 2000. J. Am. Chem. Soc., 122; 897-906.
- Mariya, K., Mizusaki, H., Kato, M., Yano, S. and Kajiwara, H. 1995. Liquid Crystals, 18(5); 795.
- Martzell, A.E., Sun, Y. and Tsutsui, M. 1986. J. Heterocyclic Chem., 23; 561-565.
- Milanesio, M.E., Gervaldo, M., Otero, L.A., Sereno, L., Silber, J.J. and Durantini, E.N. 2002. J. Phys. Org. Chem., 15; 844-851.
- Milgrom, L. R. 1984. J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 1483-1487.
- Milgrom, L.R. 1997. The colours of Life. Oxford University Press, Oxford.
- Murray, R.K. and Mayes, P.A. 1991. Harper's Biochemistry. 22th. Ed. 34-42; 318-326  
Appleton&Lange, Norwalk.
- Neya, S., Yodo, H. and Funasaki, N. 1993. J. Heterocyclic Chem., 30; 549-550.
- Neya, S. and Funasaki, N. 2002. Tetrahedron Lett., 43; 1057-1058.

- Nourse, W.L., Parkhurst, R.M., Skinner, W.A. and Jordan, R.T. 1988. *Biochemical and Biophysical research Communication*, 151; 506-511.
- Nuttall, K.L., Burtis, C.A. and Ashwood, E.R. 1990. Porphyrins and disorder of porphyrin metabolism. In this textbook of clinical chemistry., 2073-2106, London.
- Palma, G., Valenti, F., Parnigotto, P.P., Calicet, P., Veronese, F.M., Lora, S. and Langone, F. 1995. *Biomaterials*. 16(5); 347.
- Perlmutter, P., Rose, M. and Shehan, P. 1988. *Tetrahedron Letters*, 29; 1427-1430.
- Rose, H. 1834. *J. Ann.*, 11; 131.
- Rose, E., Quelquejeu, M., Pochet, C., Julien, N., Kossanyi, A. and Hamon, L. 1993. *J.Org. Chem.*, 58; 5030-5031.
- Rothmund, P. 1935. *J.Amer. Chem. Soc.*, 57; 2010-2017.
- Rothmund, P. 1936. *J.Amer. Chem. Soc.*, 58; 625-627.
- Rothmund, P. 1939. *J.Amer. Chem. Soc.*, 61; 2912-2915.
- Rothmund, P. and Menotti, A.R. 1941. *J. Am. Chem. Soc.*, 63; 267-276.
- Qu, W., Ding, T., Cetin, A., Harvey, J.D., Taschner, M.J. and Ziegler, C.J. 2006. *J. Org. Chem.*, 71,2; 811-814.
- Osuka, A., Tanabe, N., Kawabata, S., Yamazaki, I. and Nishimura, Y. 1995. *J. Org. Chem.*, 60; 7177-7184.
- Schenk, R. and Römer, G. 1924. *Ber.*, 57B; 1343-1345.
- Senge, M.O., Biscoff, L., Nelson, N.Y. and Smith, K.M. 1999. *J.Porphrins Phthalocyanines*, 3; 99-116.
- Sesler, J.L., Johnson, M.R., Creager, S.E., Fettingler, J.C. and Iber, J.A. 1990. *J. Am. Chem. Soc.*, 112; 9310-9321.
- Shaw, R.A., Fitzsimmons, B.W. and Smith, B.C. 1962. The phosphazenes Phosphonitrilic compounds. *Chem. Rev.*, 62; 247-281.
- Smeets, S., Roex, H. and Dehaen, W. 2003. *Arkivoc (iv)*; 83-92.
- Srinivasan, A., Sridevi, B., Reddy, M.V., Narayanan, S.J. and Chandrashekar, T.K. 1997. *Tetrahedron Lett.*, 38 ; 4149-4154.
- Stokes, H.N. 1897. *Am. Chem. J.*, 19; 782-784.

- Su, W., Singh, K., Rogers, J., Slagle, J., Fleitz, P. 2006. *Materials Science and Engineering B*, 132; 12–15. Szterenber, L. and Latos-Graz, L. 1997. *Inorg. Chem.*, 36; 6287-6291.
- Sullivan, J. M. and Medina, R. 1984. C. A. (Vol 133, 177559k) Def. Publ. U.S. Pat. Off. T.S. 105; 605.
- Therien, M.J., DiMugno, S. G., Victor., S. and Lin, Y. 1993. *J. Am. Chem. Soc.*, 115; 2513-2515.
- Treibs, A. and Haberle N. 1968. *Justus Liebig Annalen der Chemie*, 718; 183-207.
- Tsuchida, E., Komatsu, T., Hasegawa, E. and Nishide, H. 1990. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 9; 2713-2718.
- Ulman, A. and Manassen, J. 1975. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 ; 6540.
- Yang, C.H., Tung, J.H. and Liau, B.C. 2001. *Polyhedron*, 20; 3257-3264.
- Yuan, H., Thomas, L. and Woo, L.K. 1996. *Inorg. Chem.*, 35; 2808-2817.
- Walker, B.J., 1972. *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, 120-124, England.
- Wamser, C., Kim, H.S. and Lee, J.K. 2002. *Optical Materials*, 21; 221-224.
- Wichelhous, H. 1870. *Ber.*, 3; 163-167.
- Wilfred, L. E. A. and Christina L. L. C. 2003. *Purification of Laboratory Chemicals* (Fifth Edition).
- Zilva, J.F. 1992. *Clinical Chemistry in Diagnosis and Treatment*. 5th Ed. , 402-411, Arnold-ELBS, UK.

## **EKLER**

EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

EK 2 IR SPEKTRUMLARI

EK 3 UV SPEKTRUMLARI

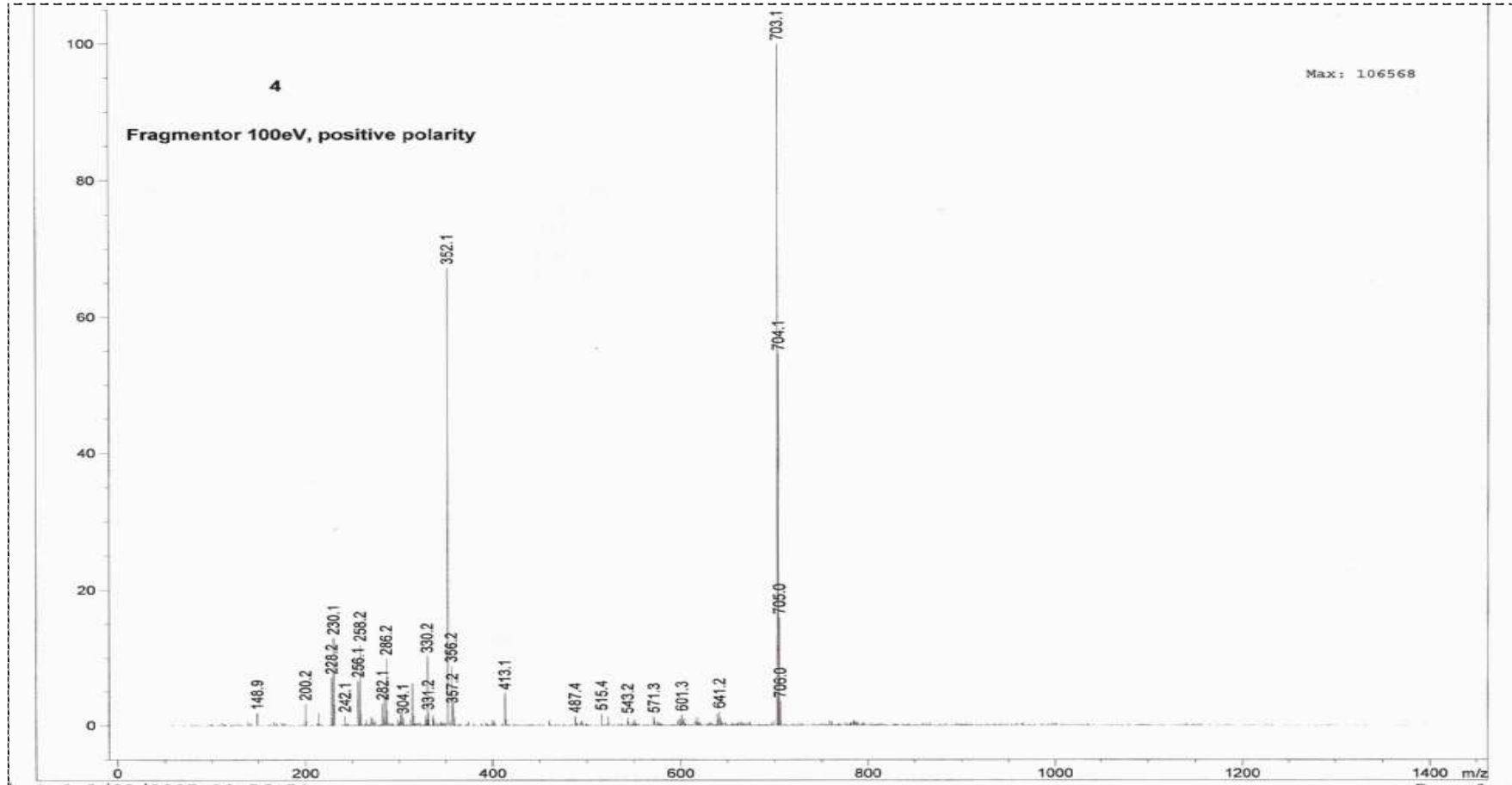
EK 4 <sup>31</sup>P-NMR SPEKTRUMLARI

EK 5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

EK 6 <sup>13</sup>C-NMR SPEKTRUMLARI

## EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

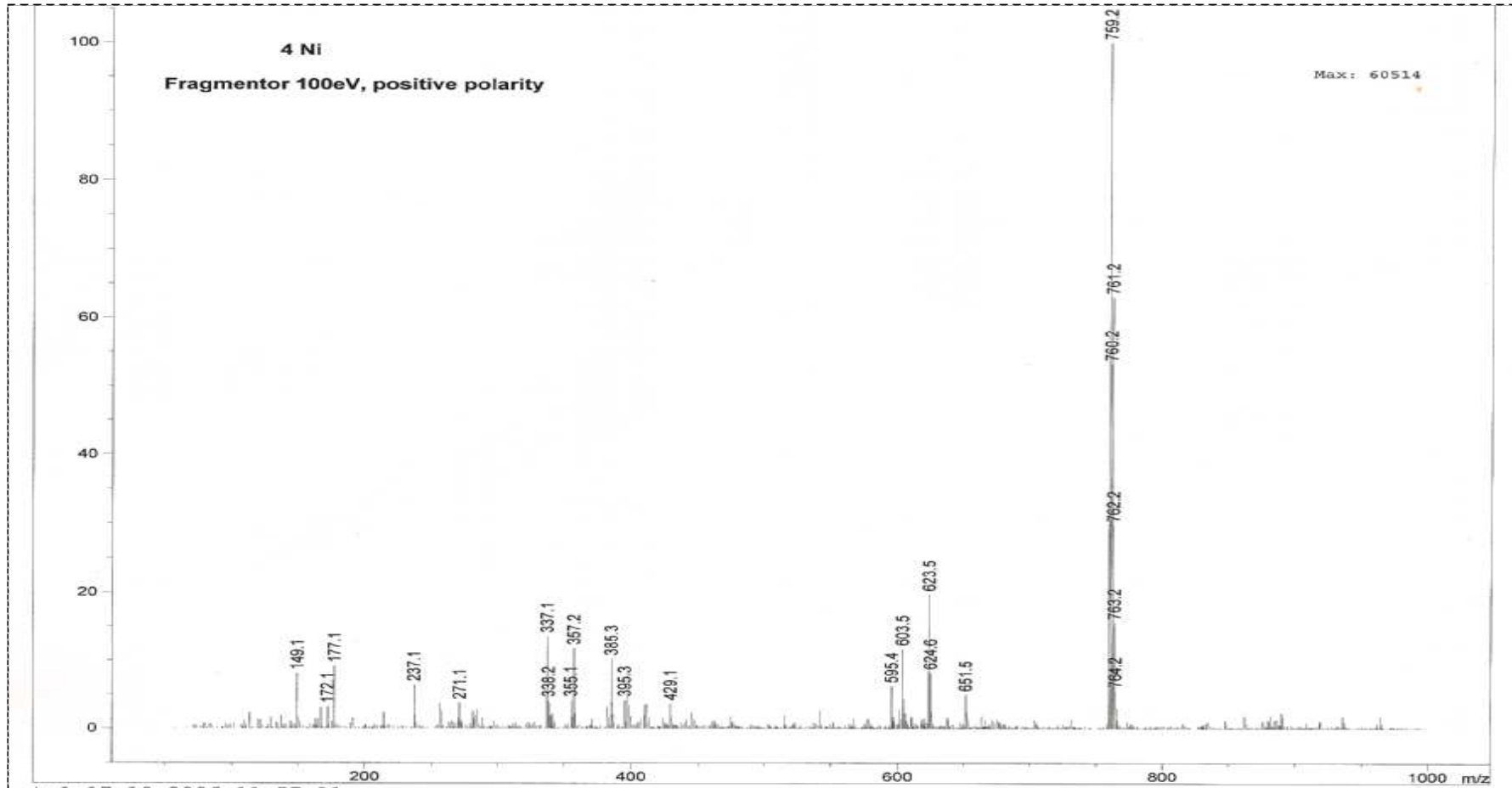
Bileşik (5)' in kütle spektrumu





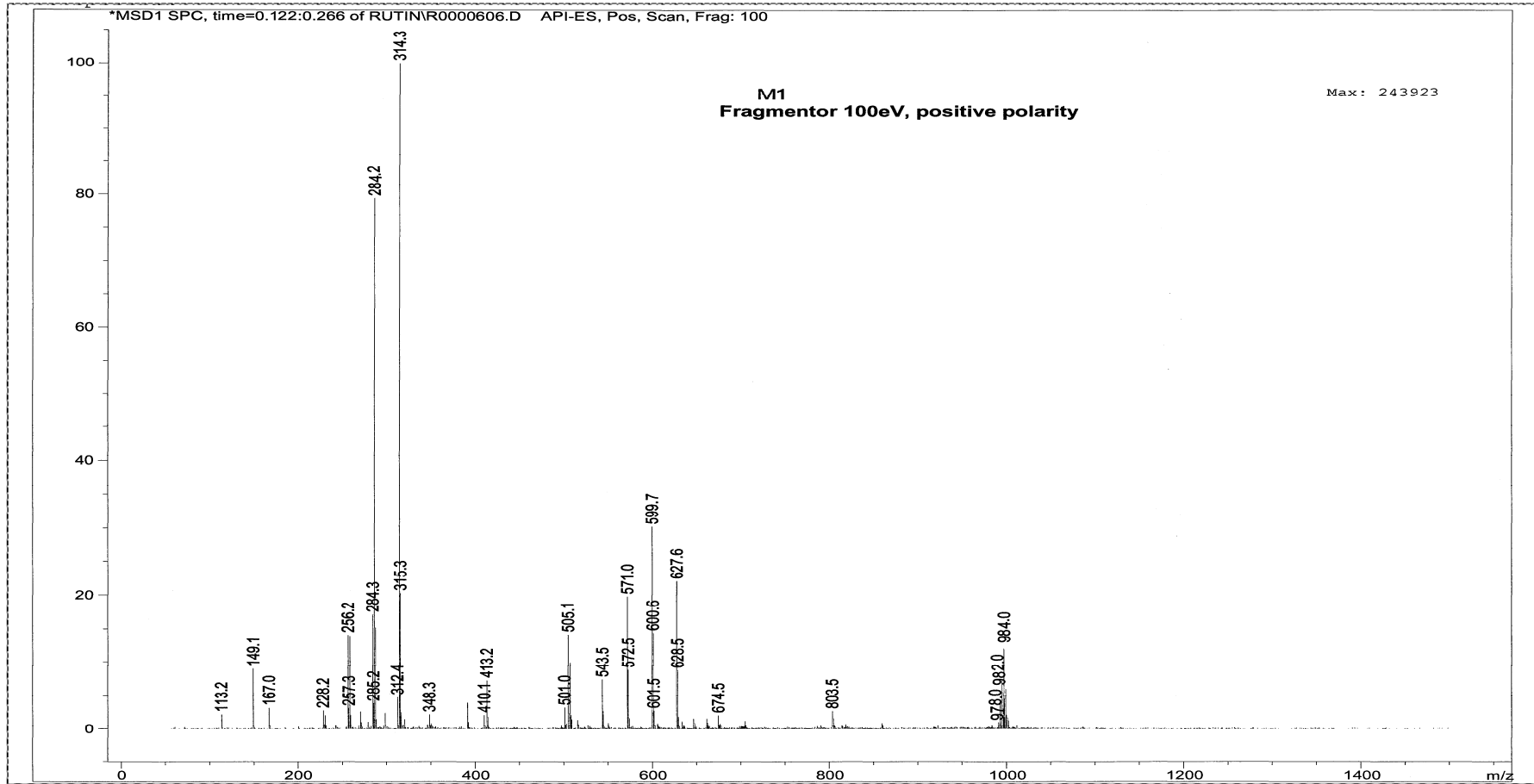
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (6)'nın kütle spektrumu



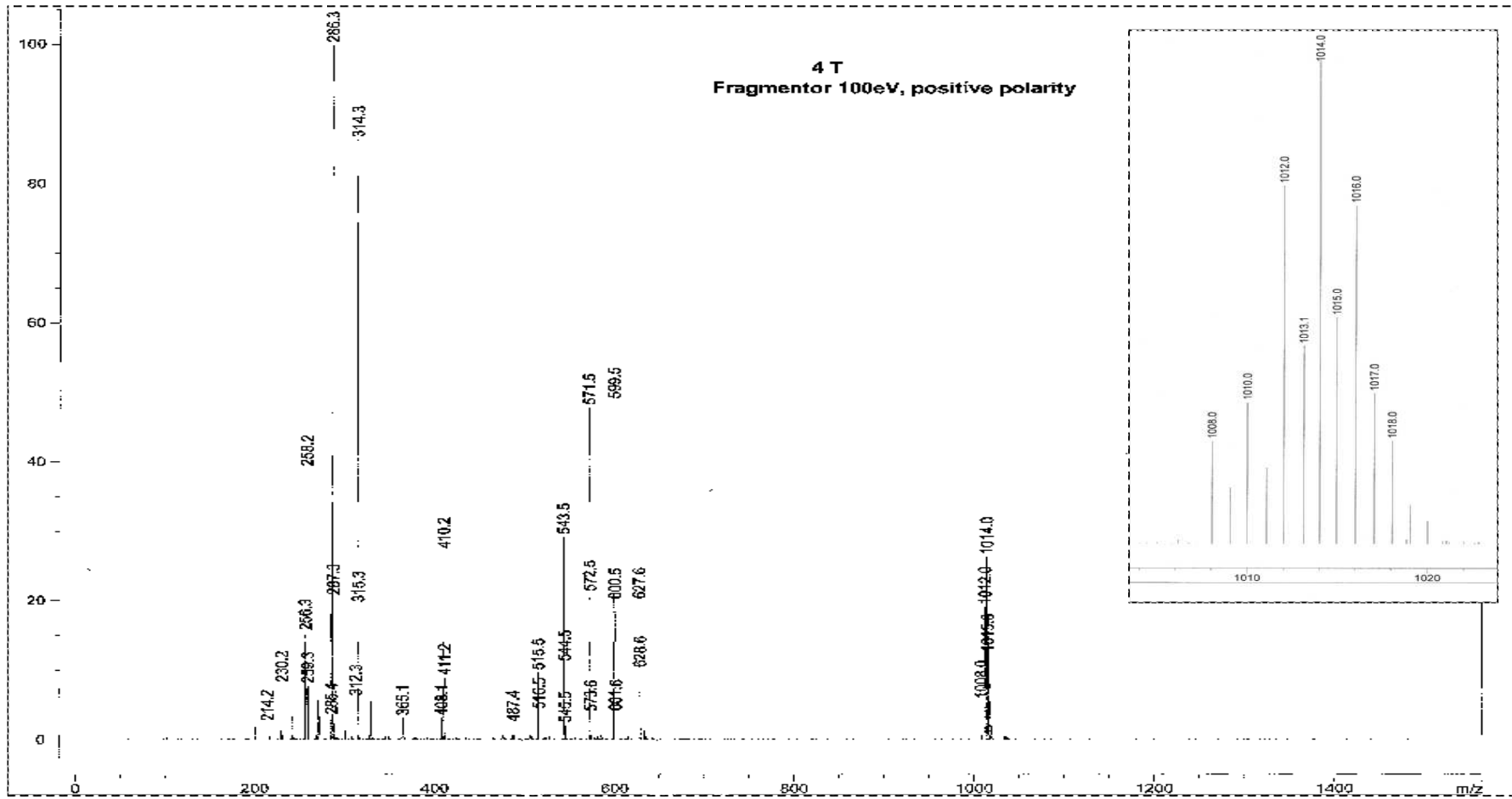
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (7)' nin kütle spektrumu



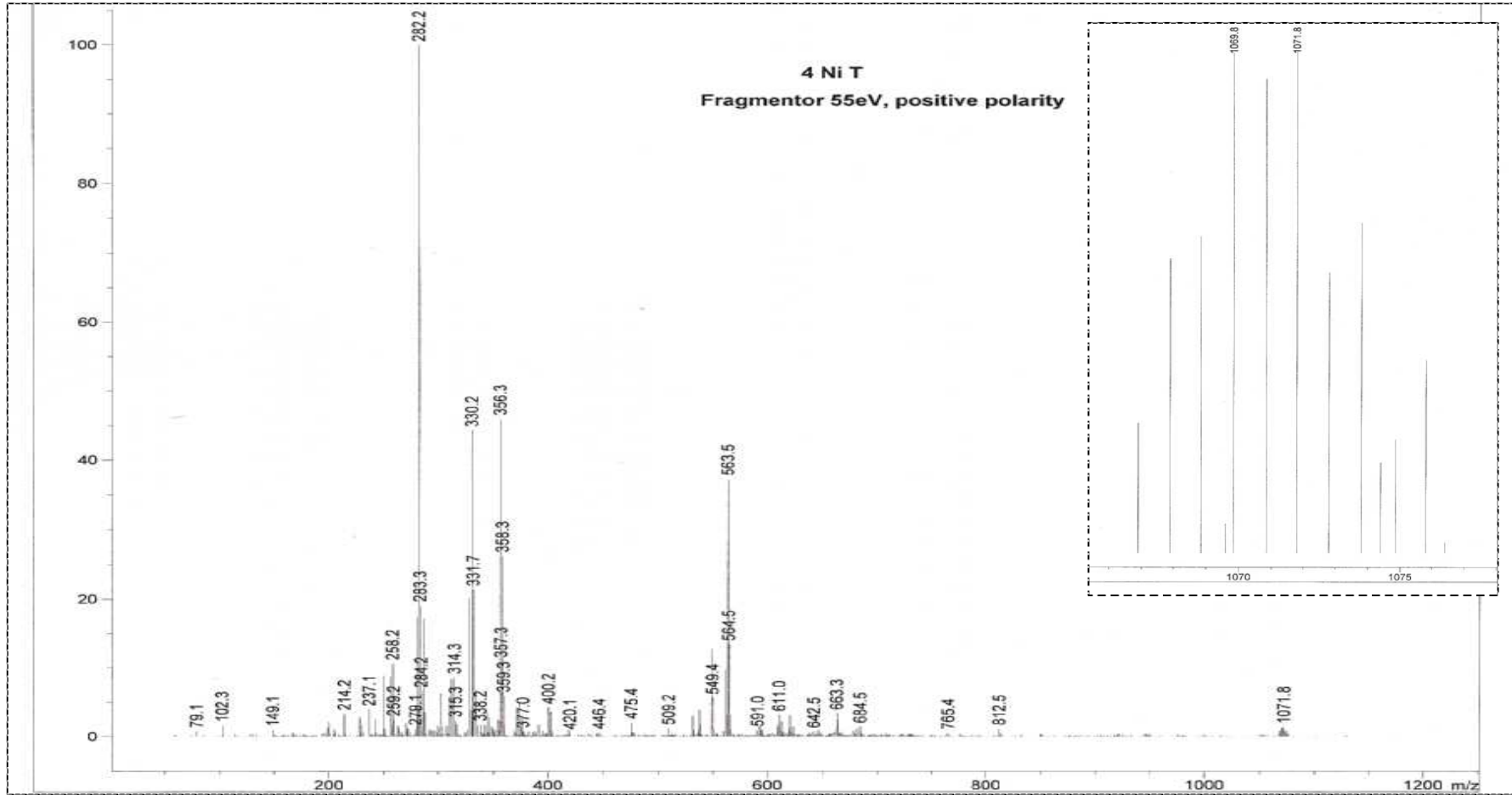
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (8)' in kütle spektrumu



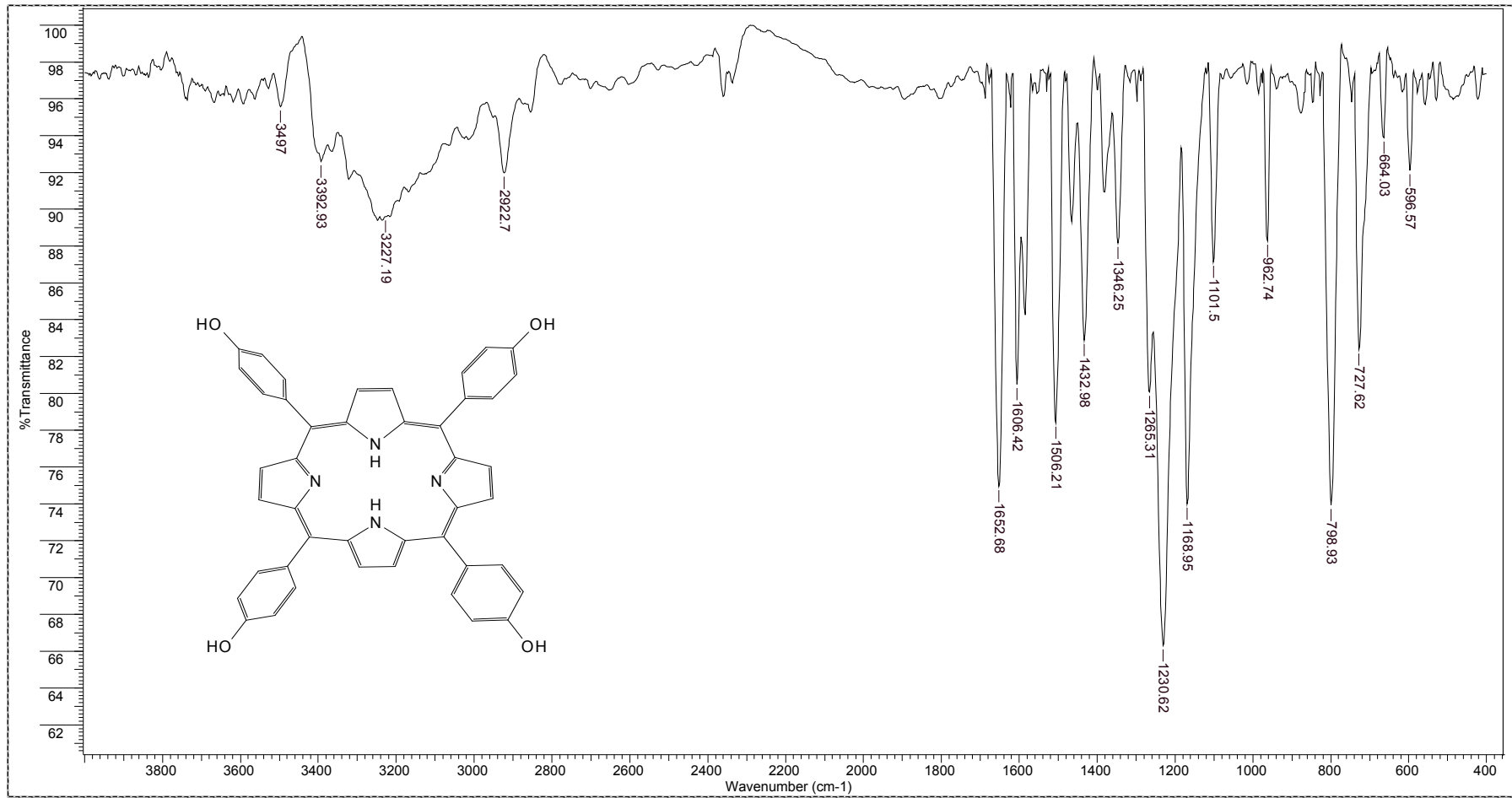
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (9)' un kütle spektrumu



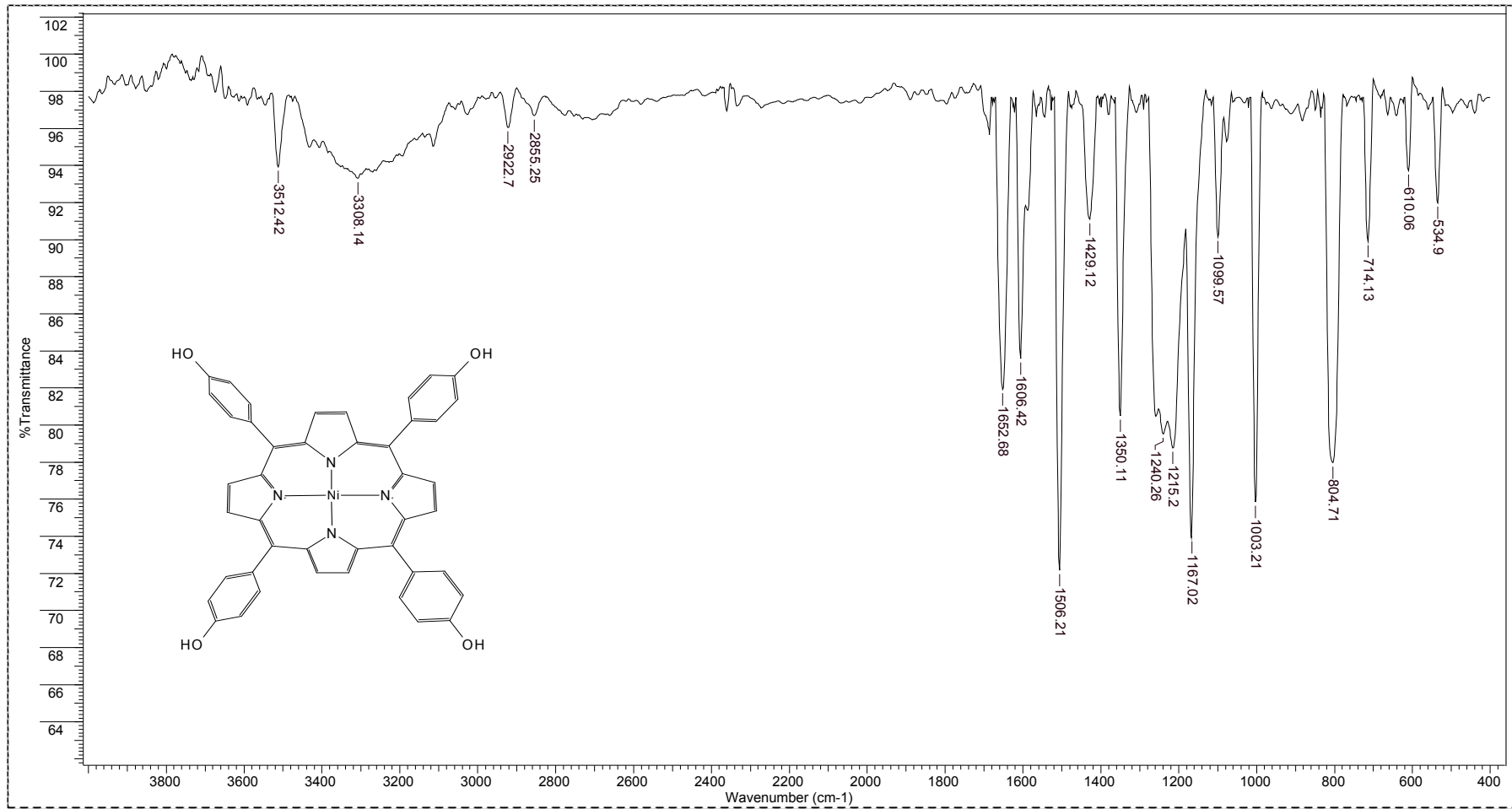
## EK 2 IR SPEKTRUMLARI

### Bileşik (2)' nin IR Spektrumu



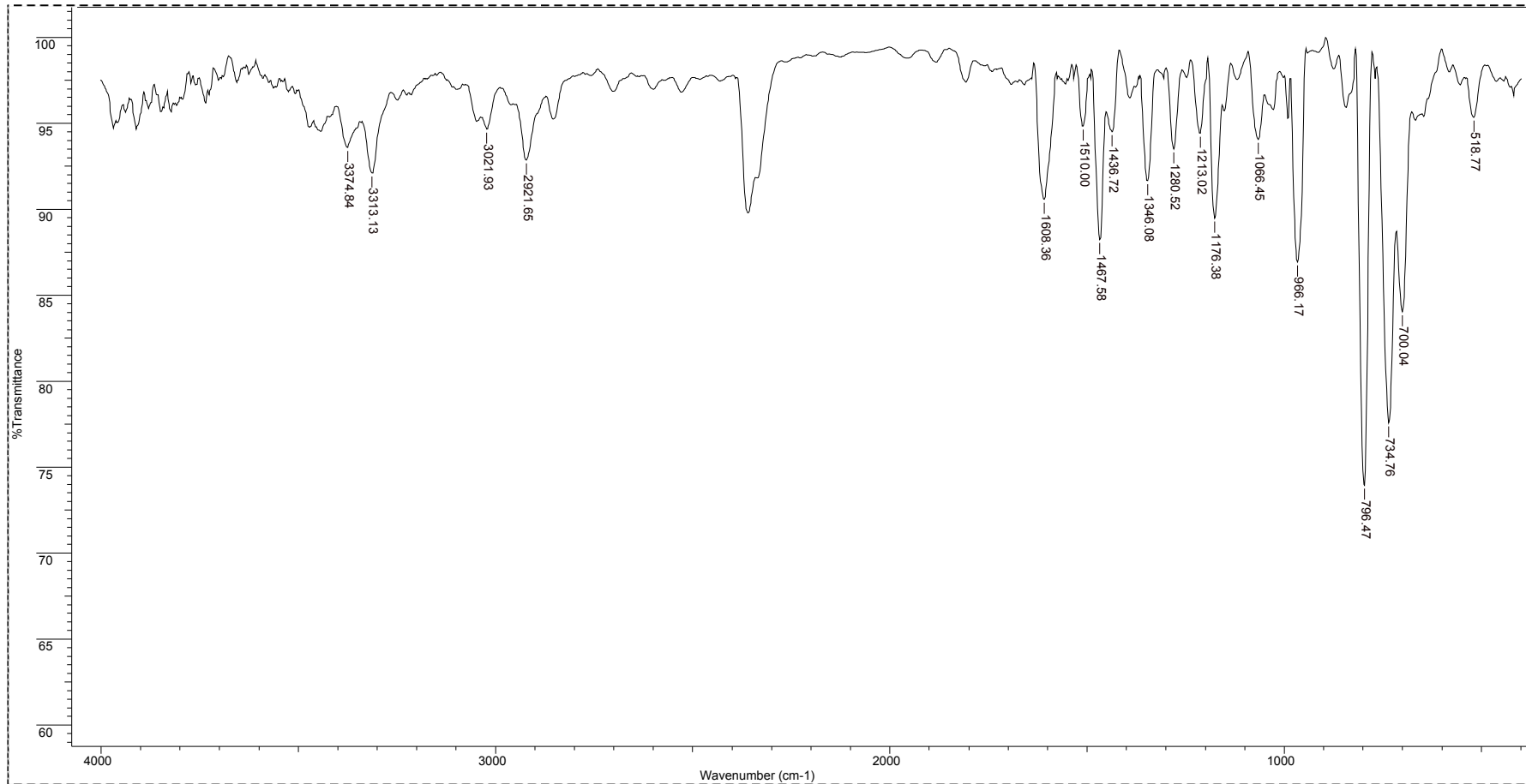
## EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

### Bileşik (3)' ün IR Spektrumu



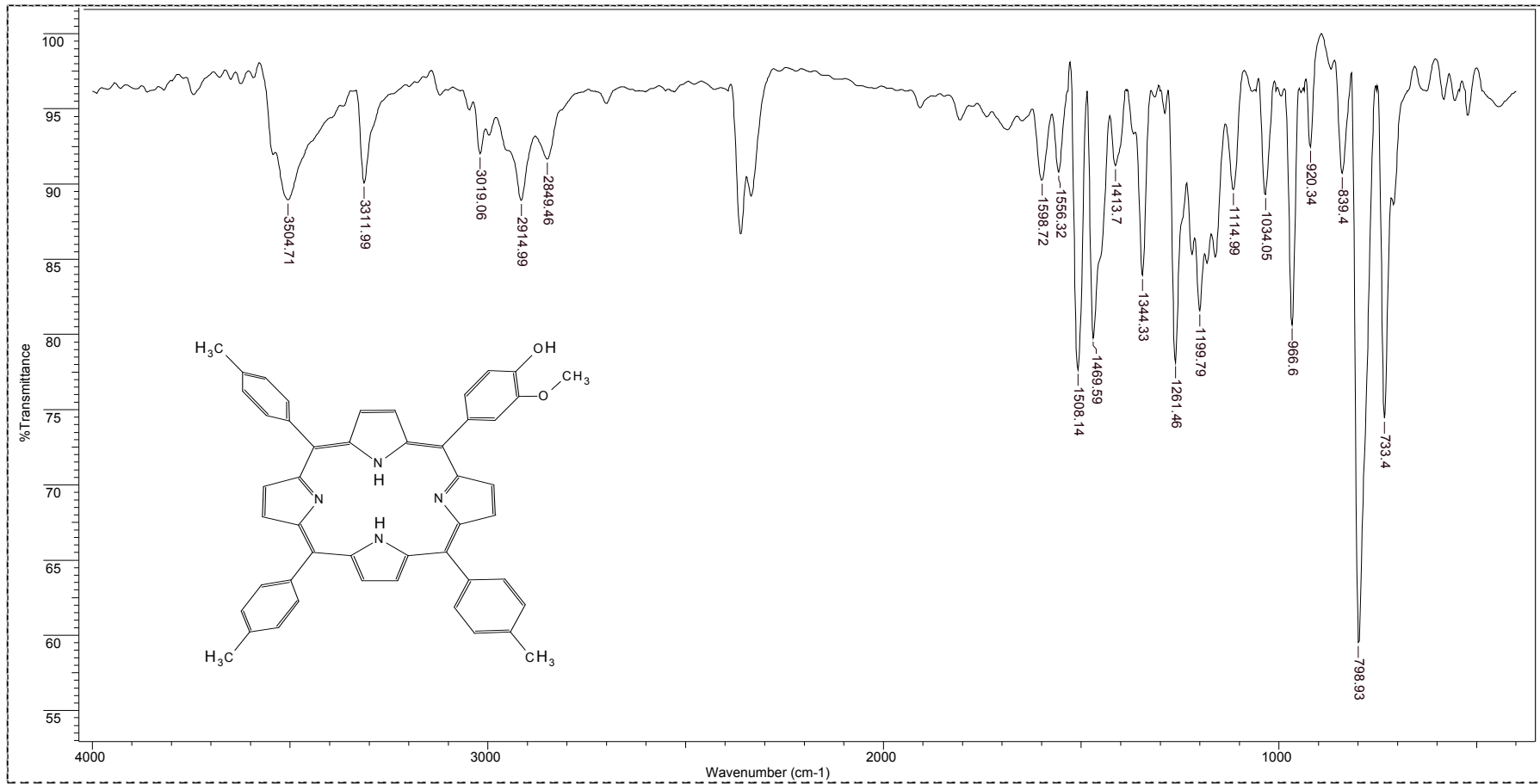
## EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

### Bileşik (4)' ün IR Spektrumu



## EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

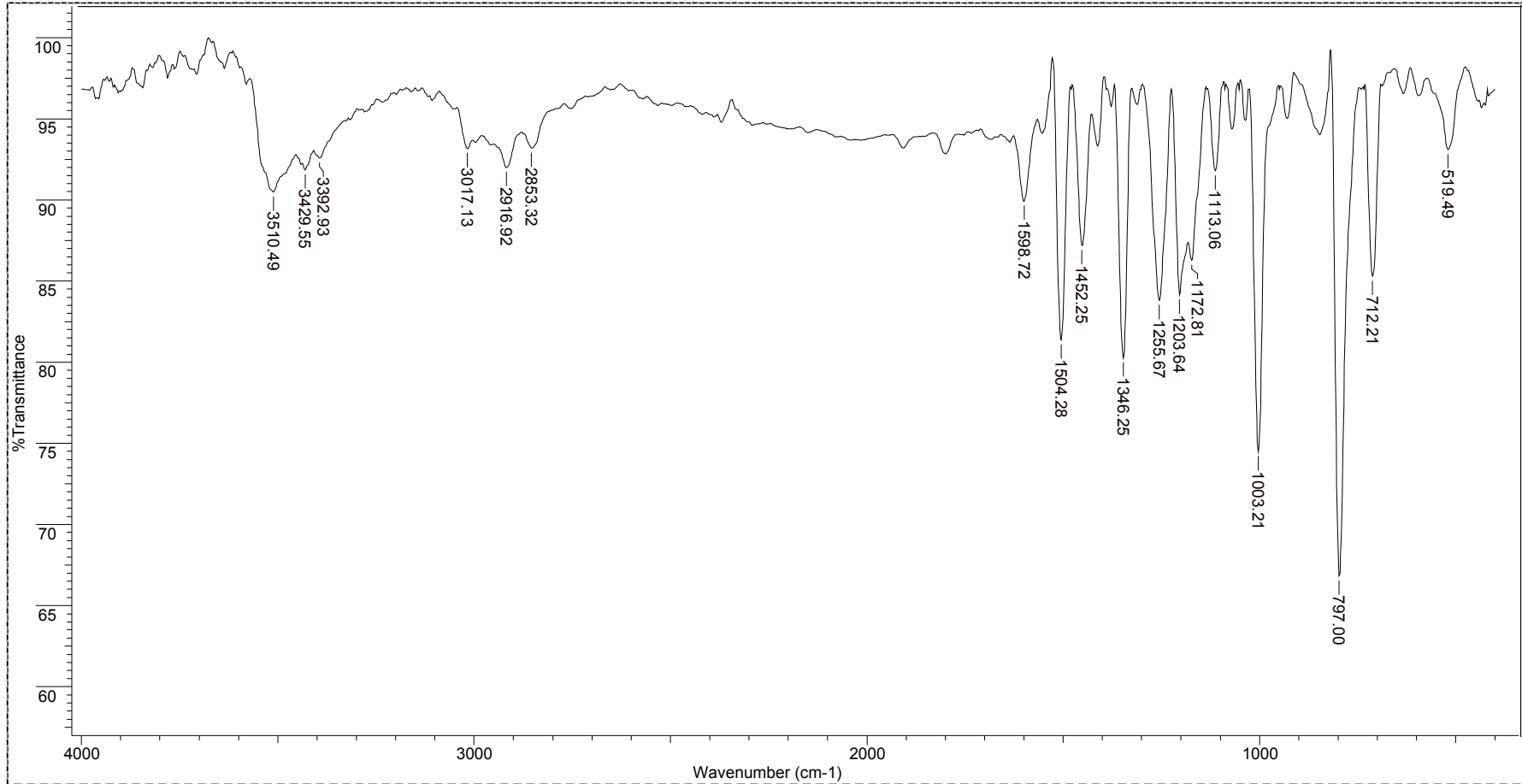
### Bileşik (5)' in IR Spektrumu





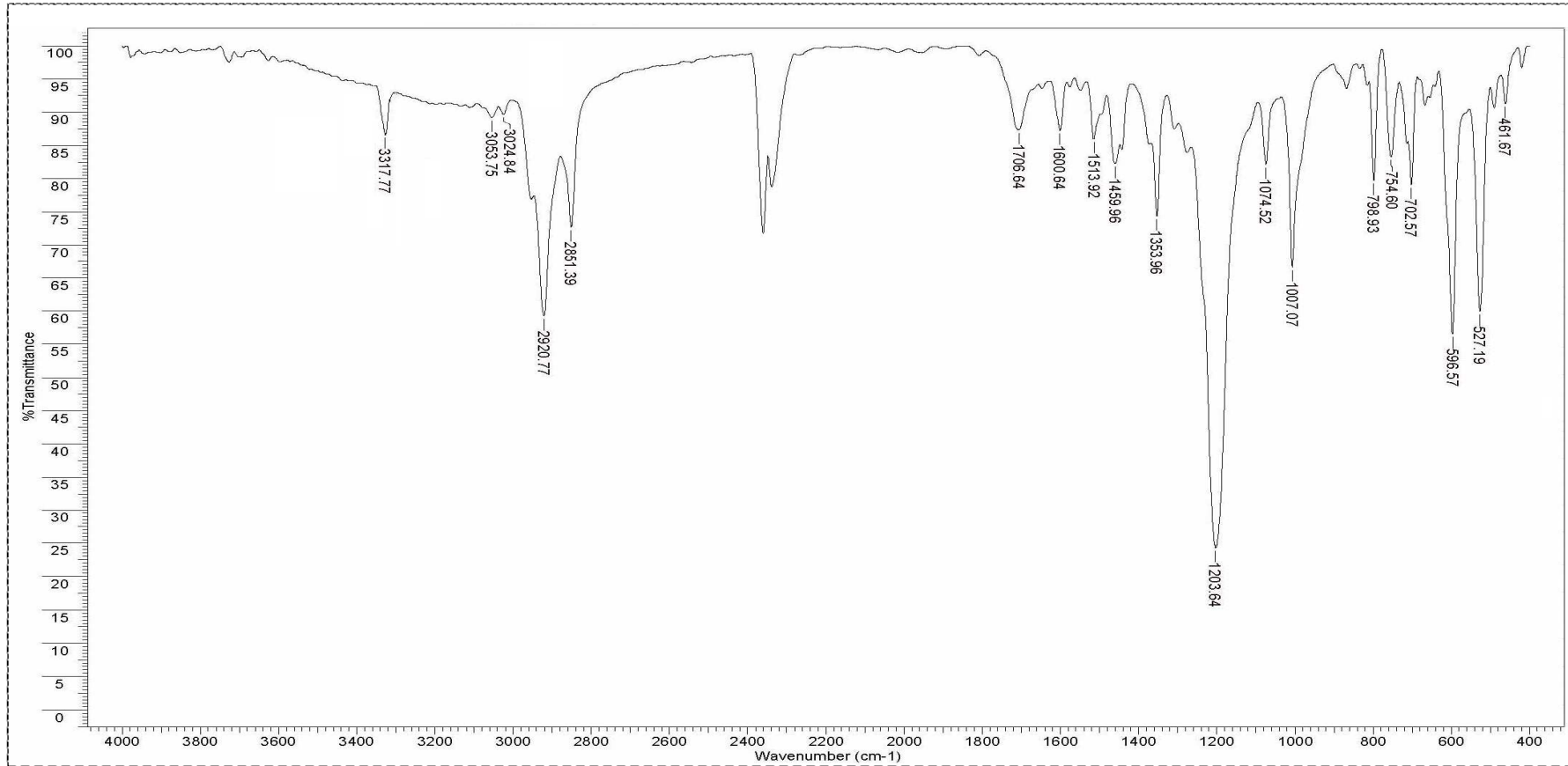
EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (6)' nın IR Spektrumu



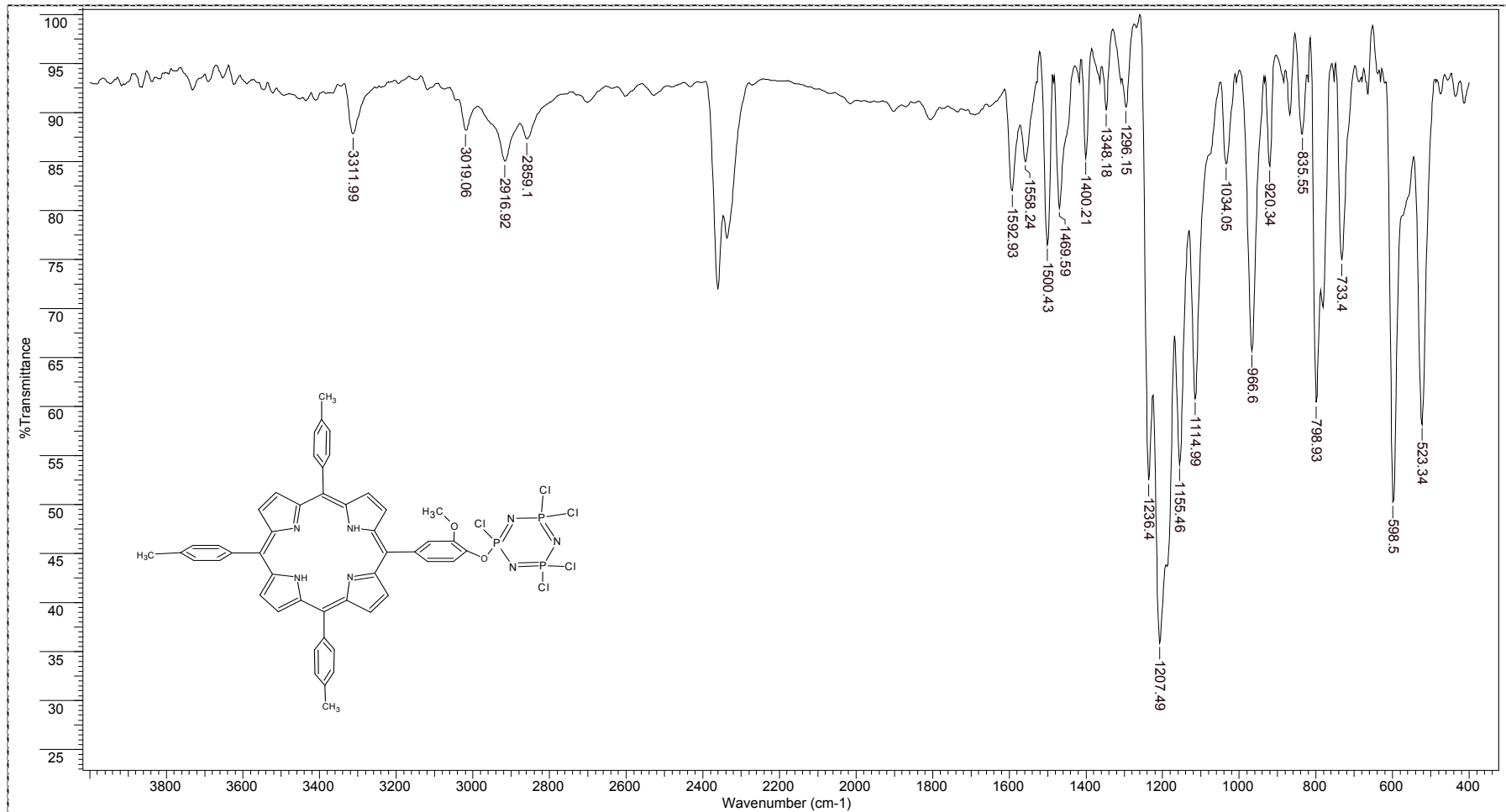
## EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

### Bileşik (7)' nin IR Spektrumu



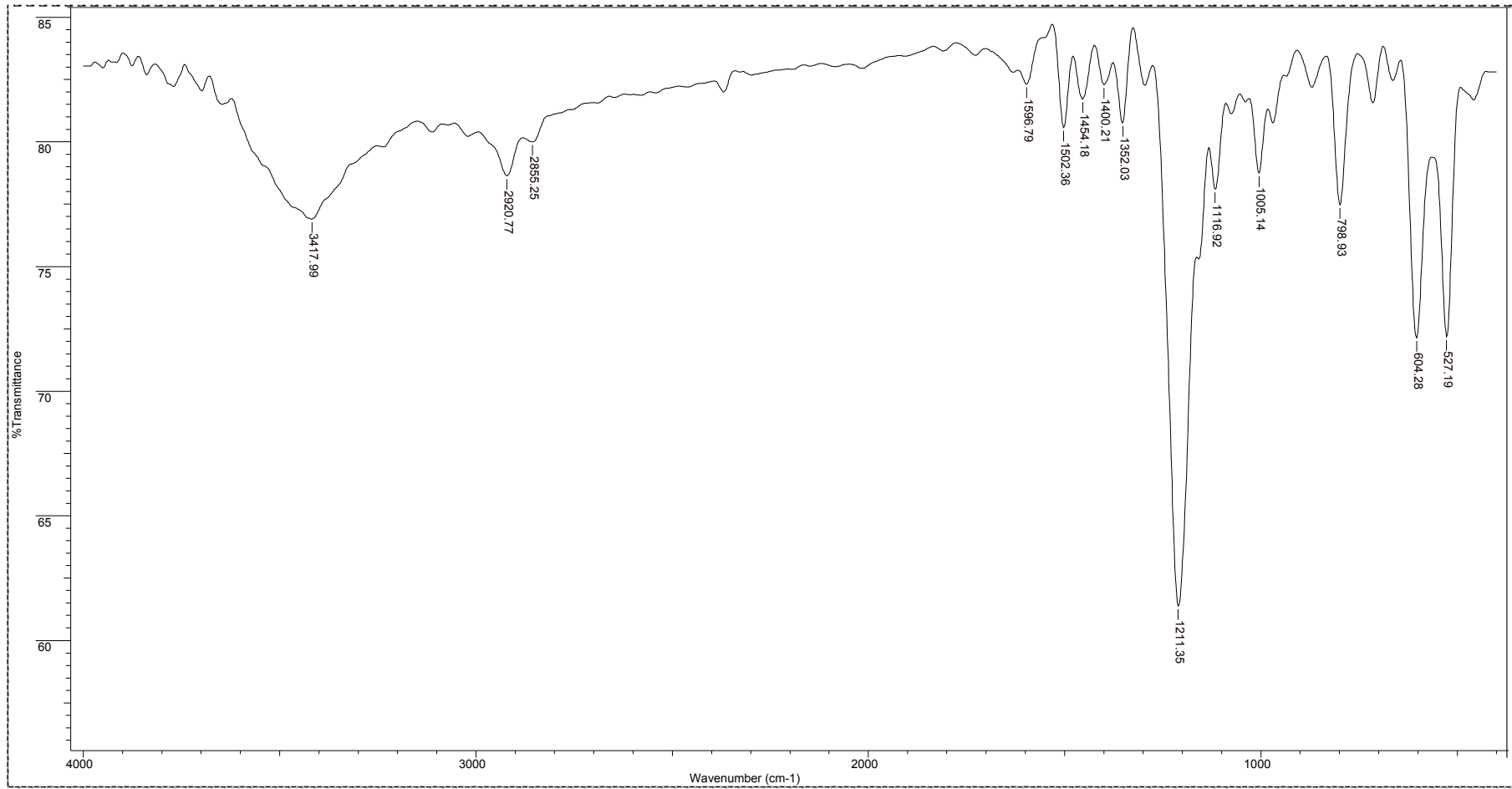
## EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

### Bileşik (8)' in IR Spektrumu



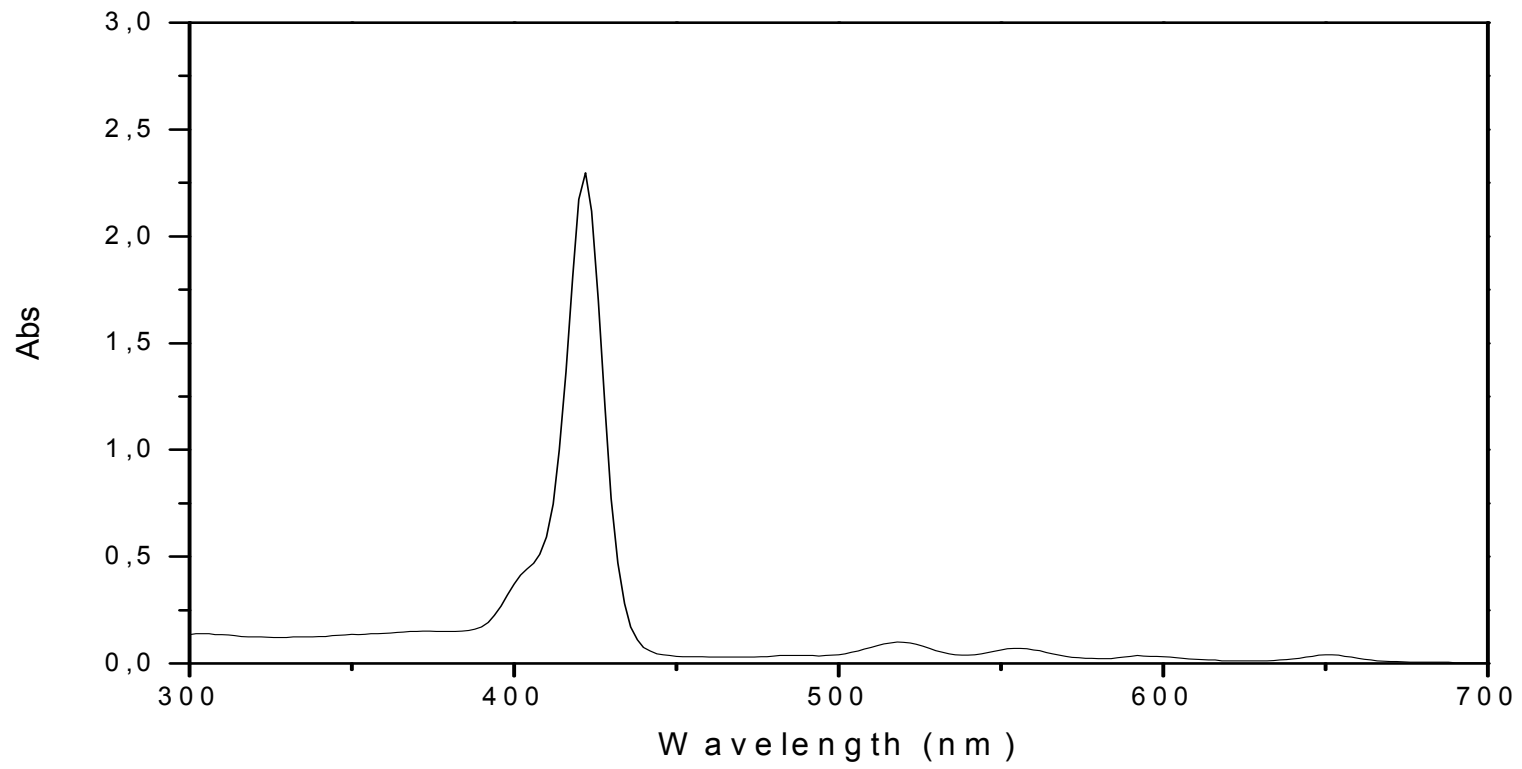
EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (9)' un IR Spektrumu



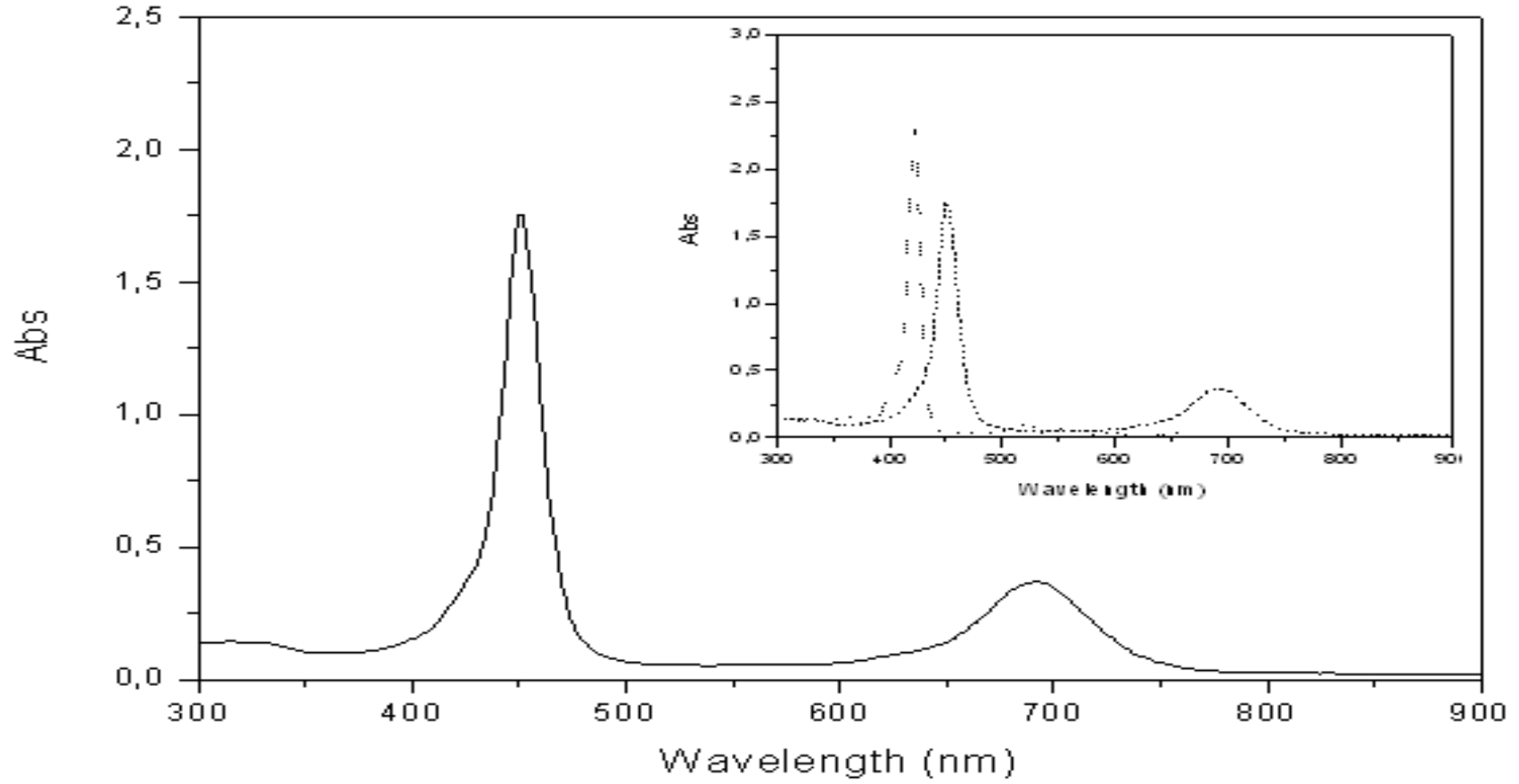
### EK 3 UV SPEKTRUMLARI

Bileşik (1)' in UV Spektrumu



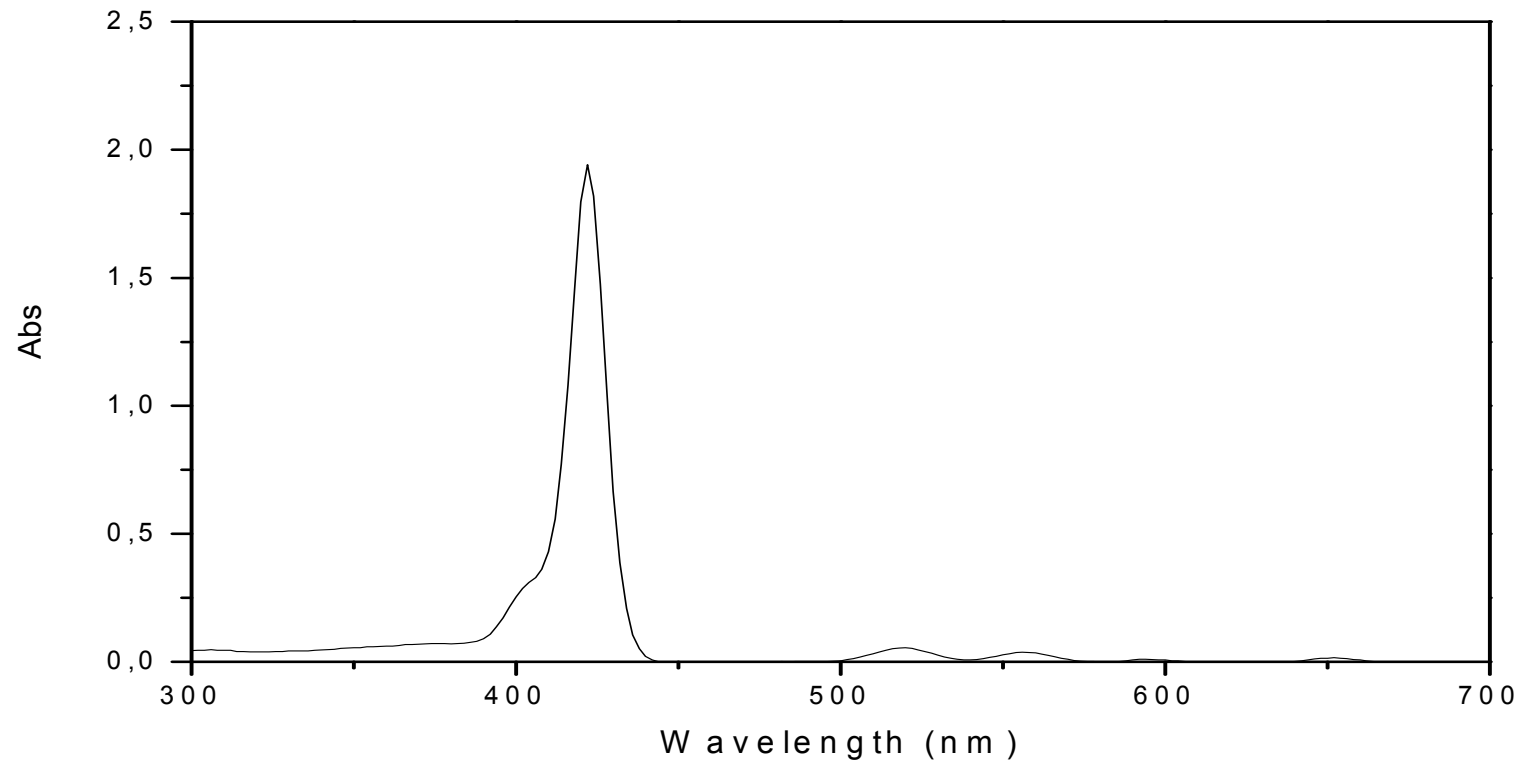
EK 3 UV SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (1 + asit)' in UV Spektrumu ve Bileşik (1)' in UV spektrumu ile karşılaştırılmış hali



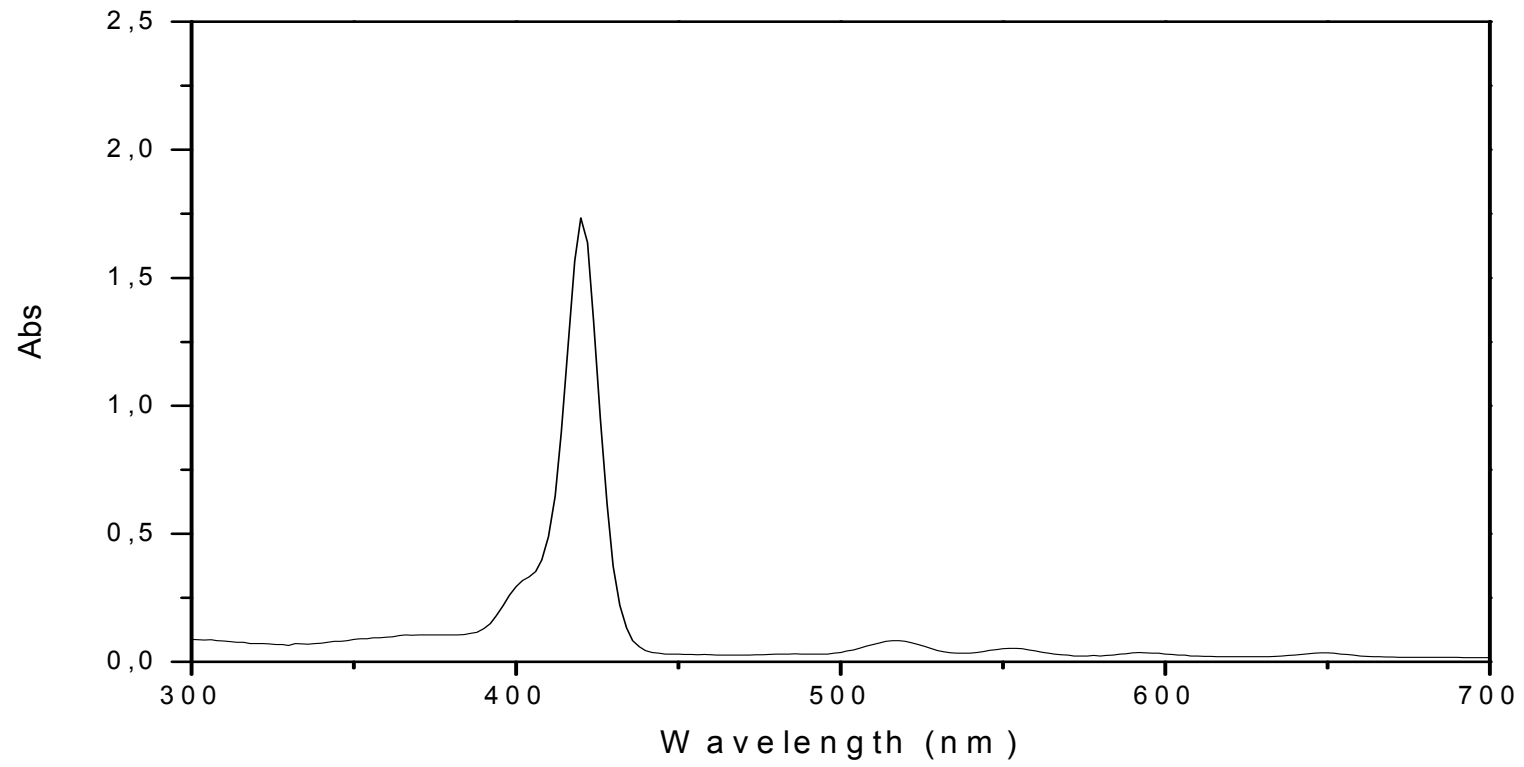
EK 3 UV SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (2)' nin UV Spektrumu



EK 3 UV SPEKTRUMLARI (devam)

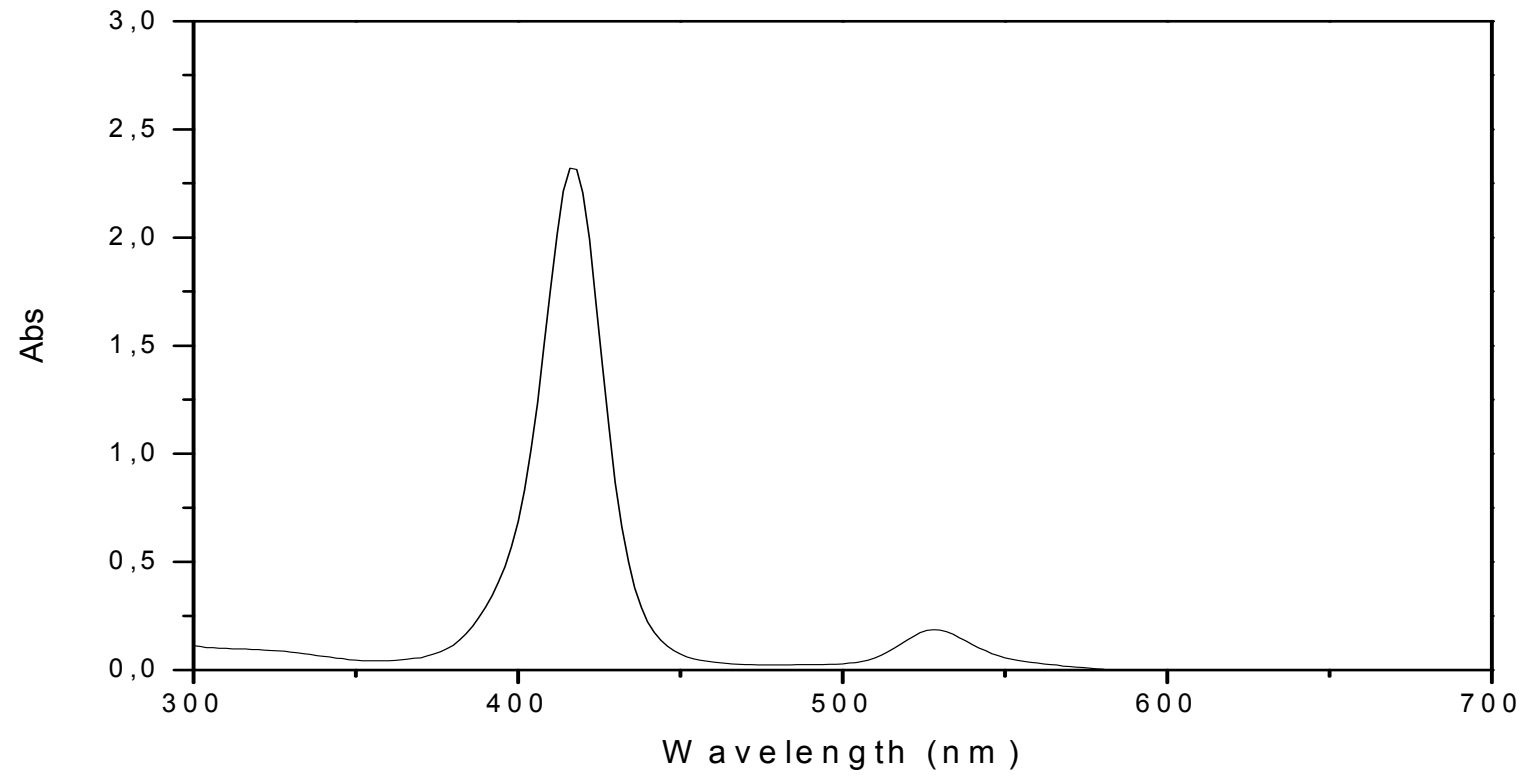
Bileşik (5)' in UV Spektrumu





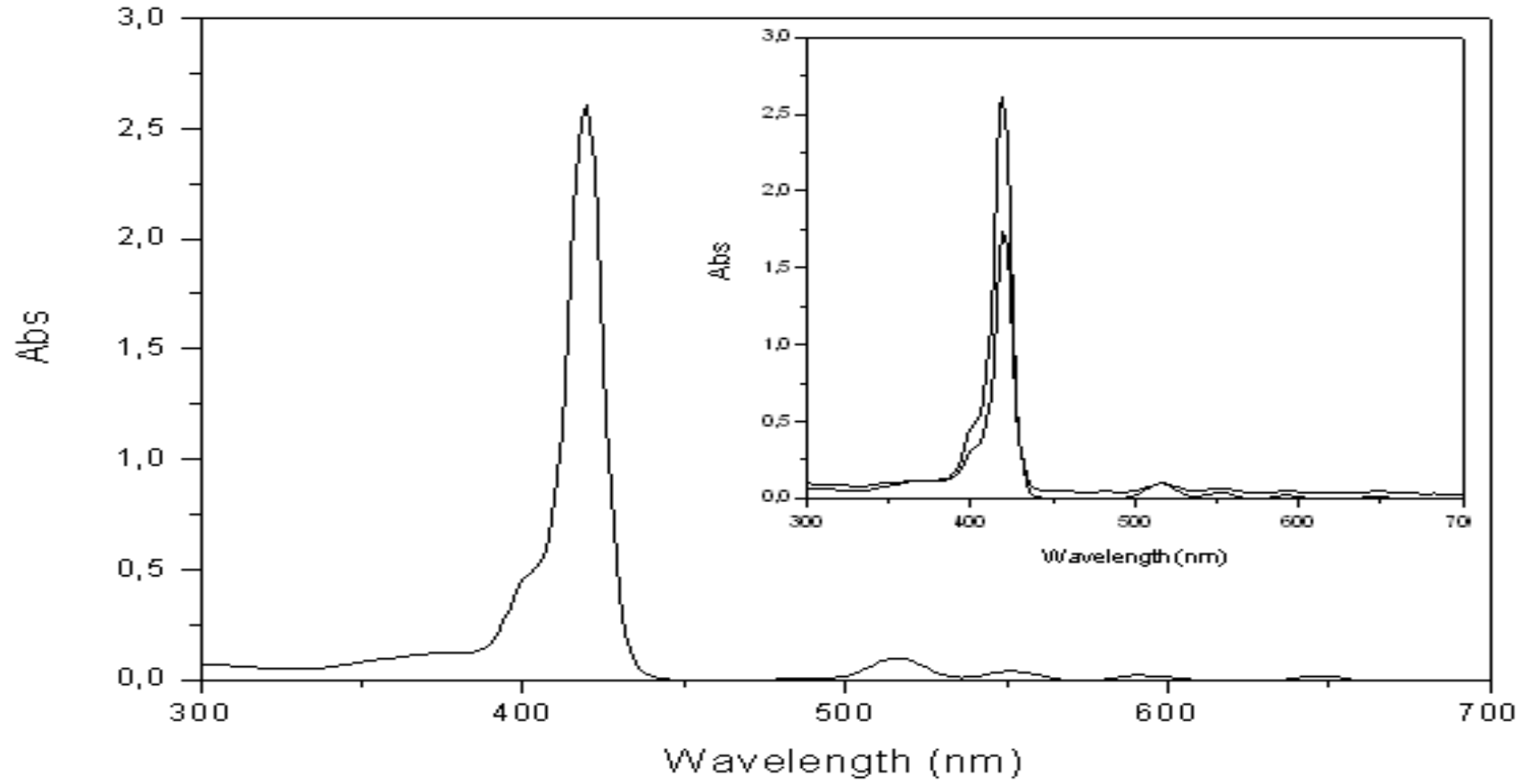
EK 3 UV SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (6)' nın UV Spektrumu



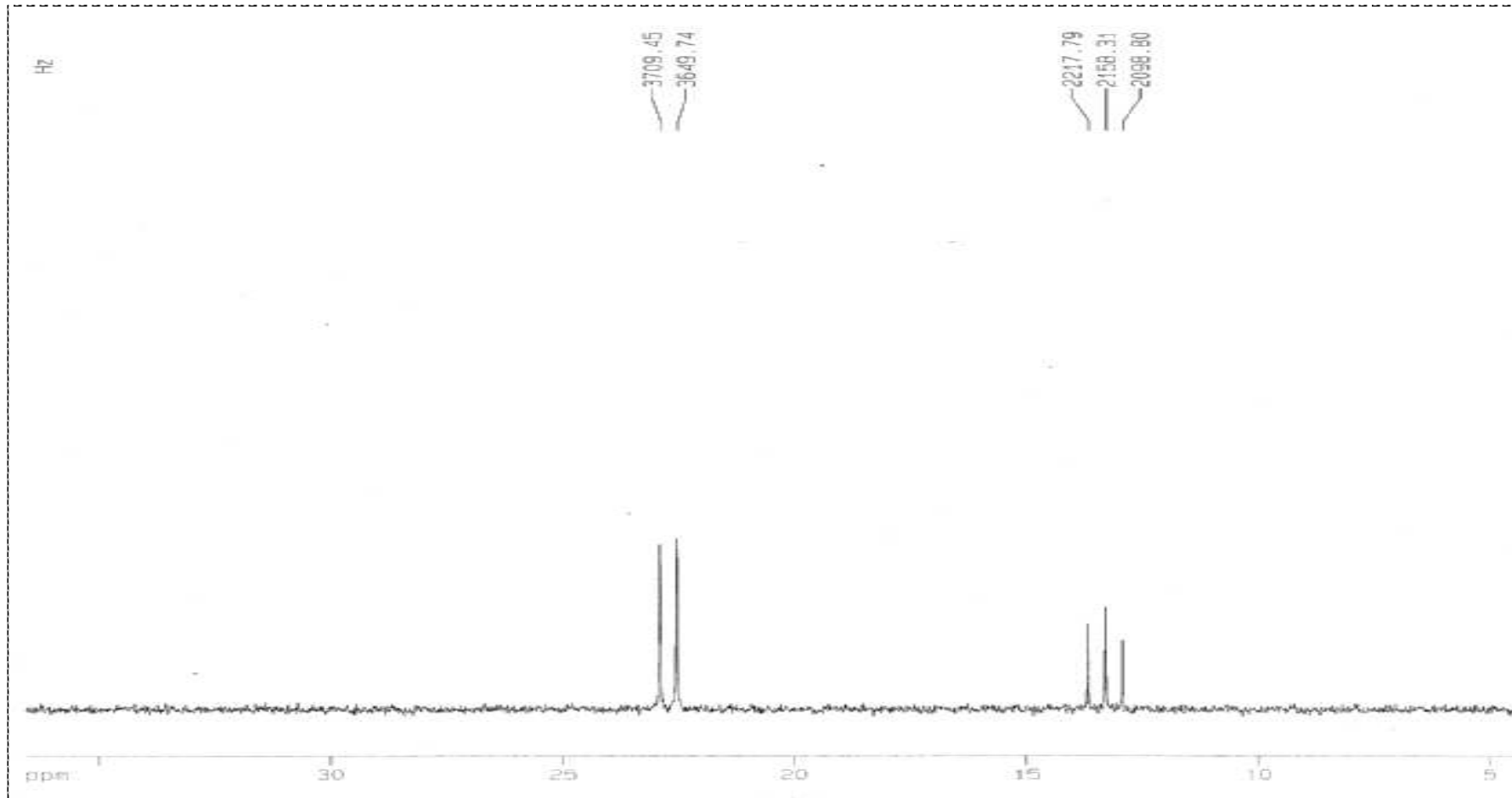
EK 3 UV SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (8)' in UV Spektrumu ve Bileşik (5)' in UV spektrumu ile karşılaştırılmış hali



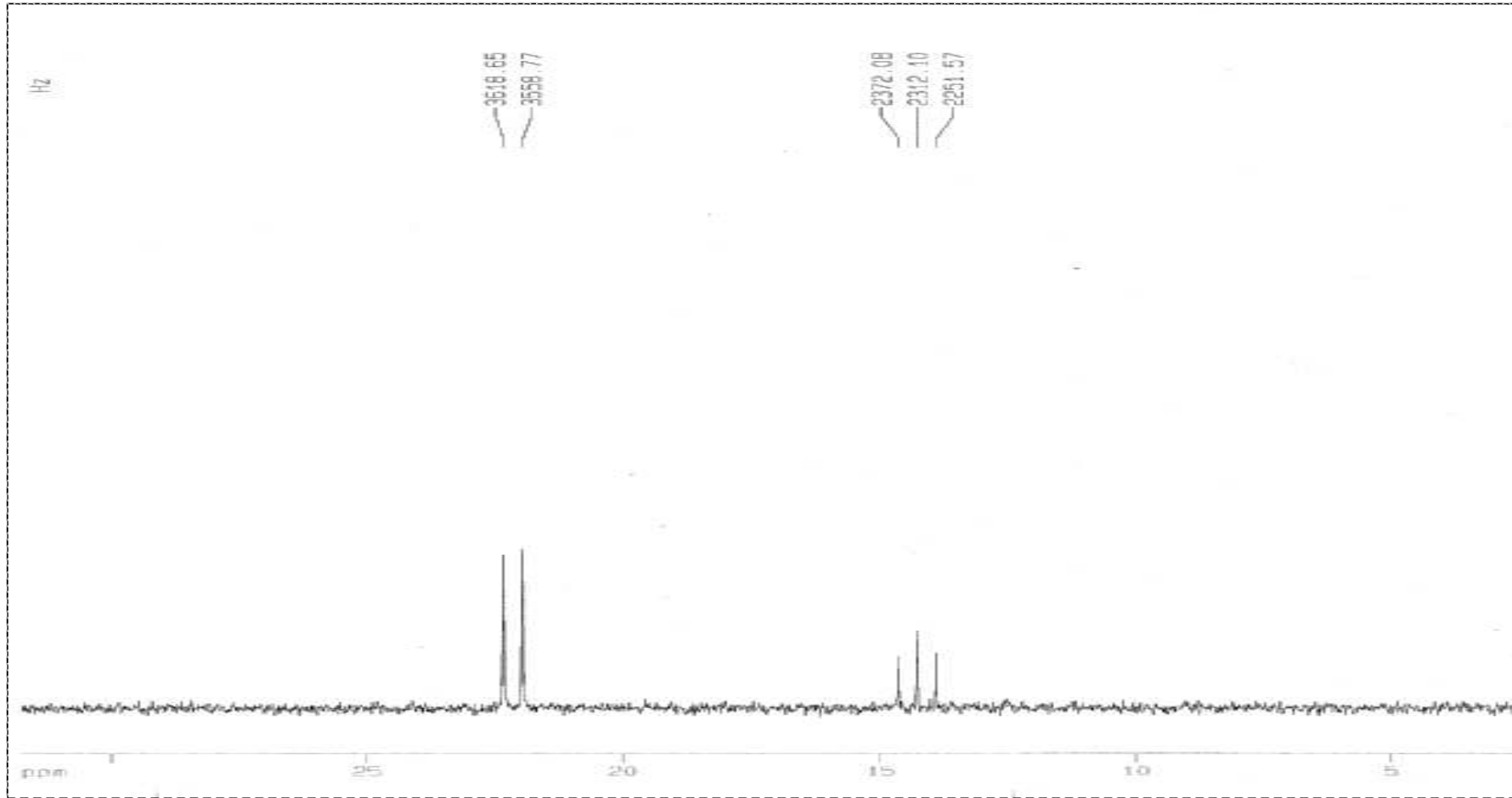
EK 4  $^{31}\text{P}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (7)' nin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



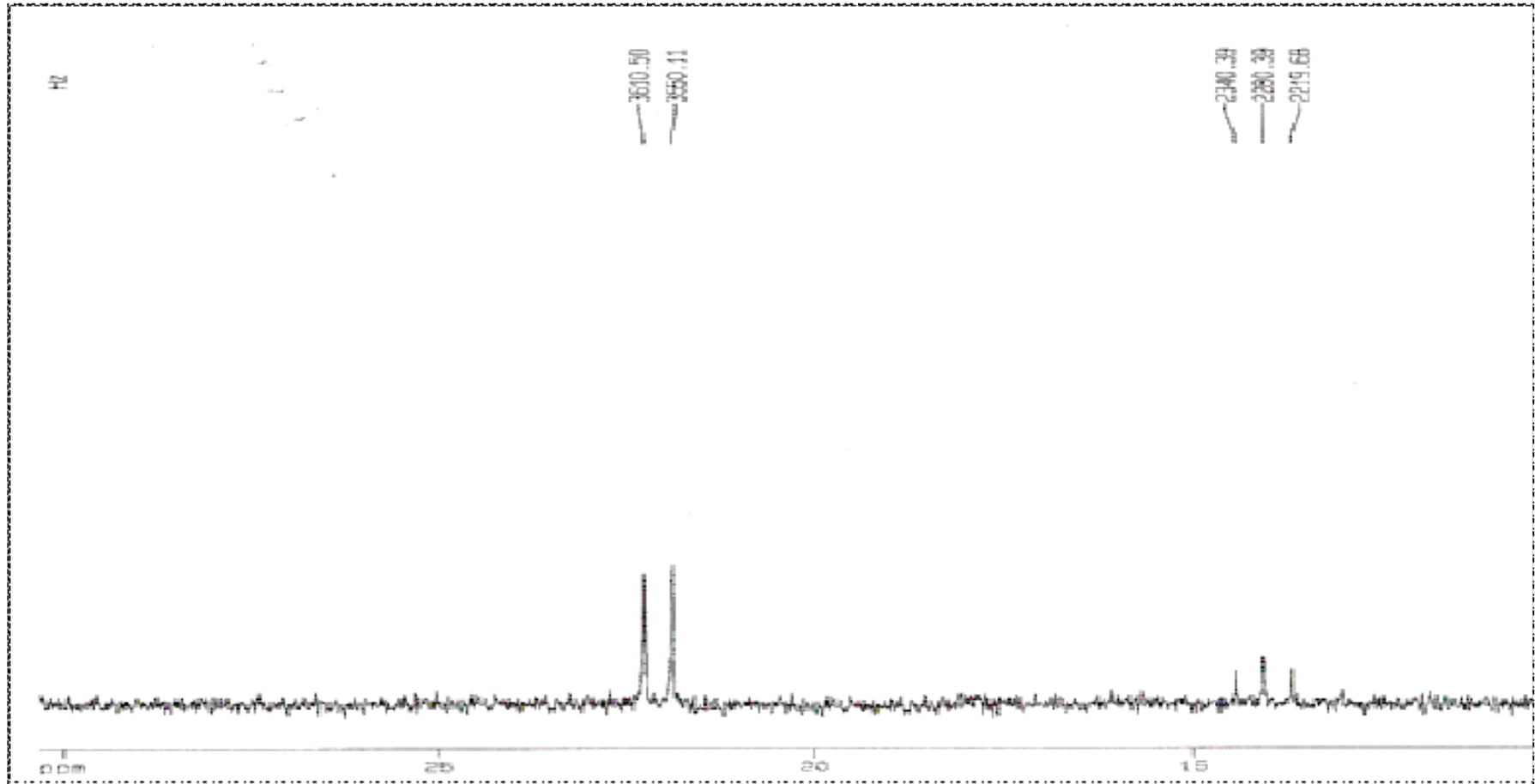
EK 4  $^{31}\text{P}$ -NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (8)' in  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



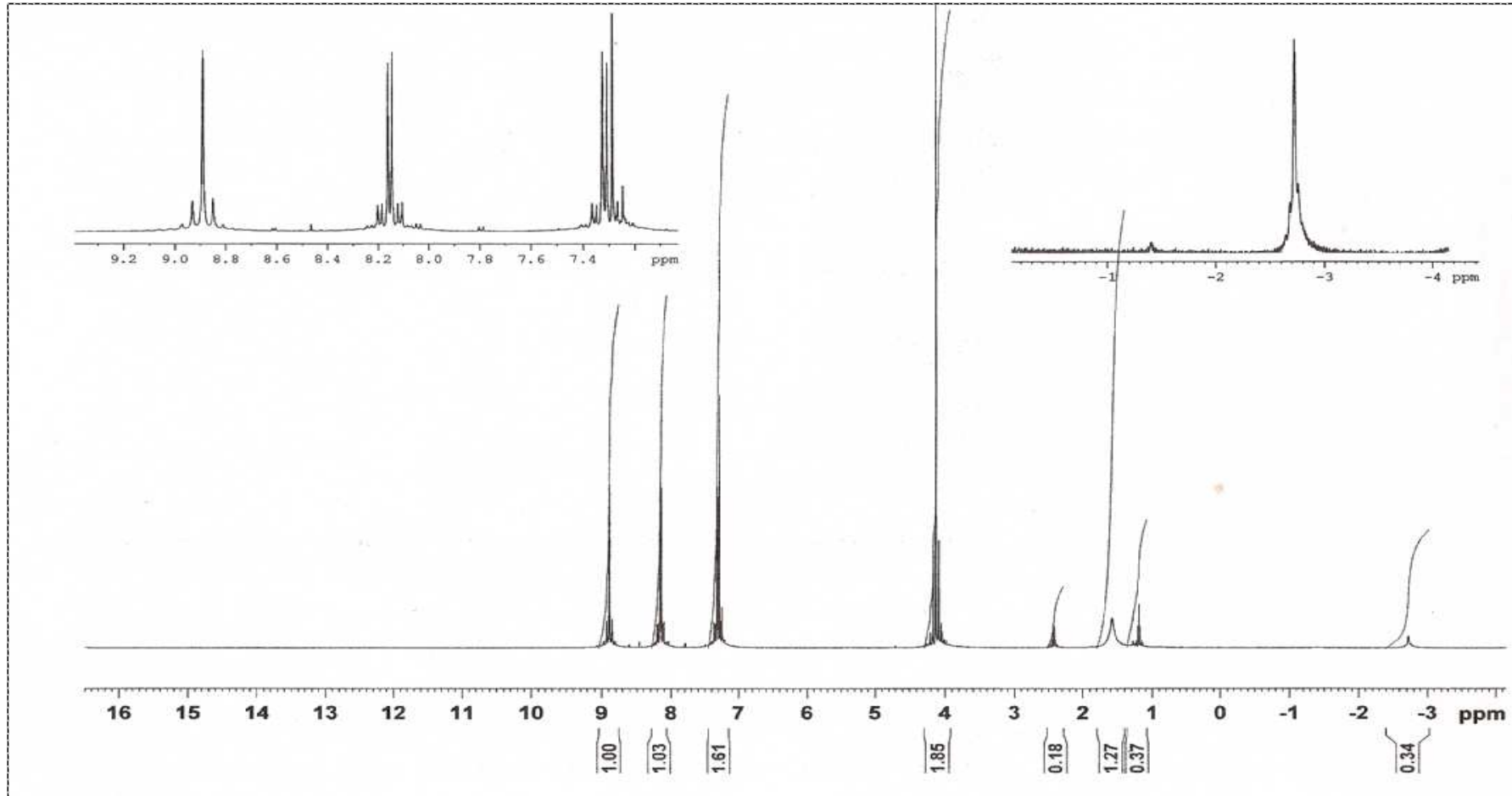
EK 4  $^{31}\text{P}$ -NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (9)' un  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



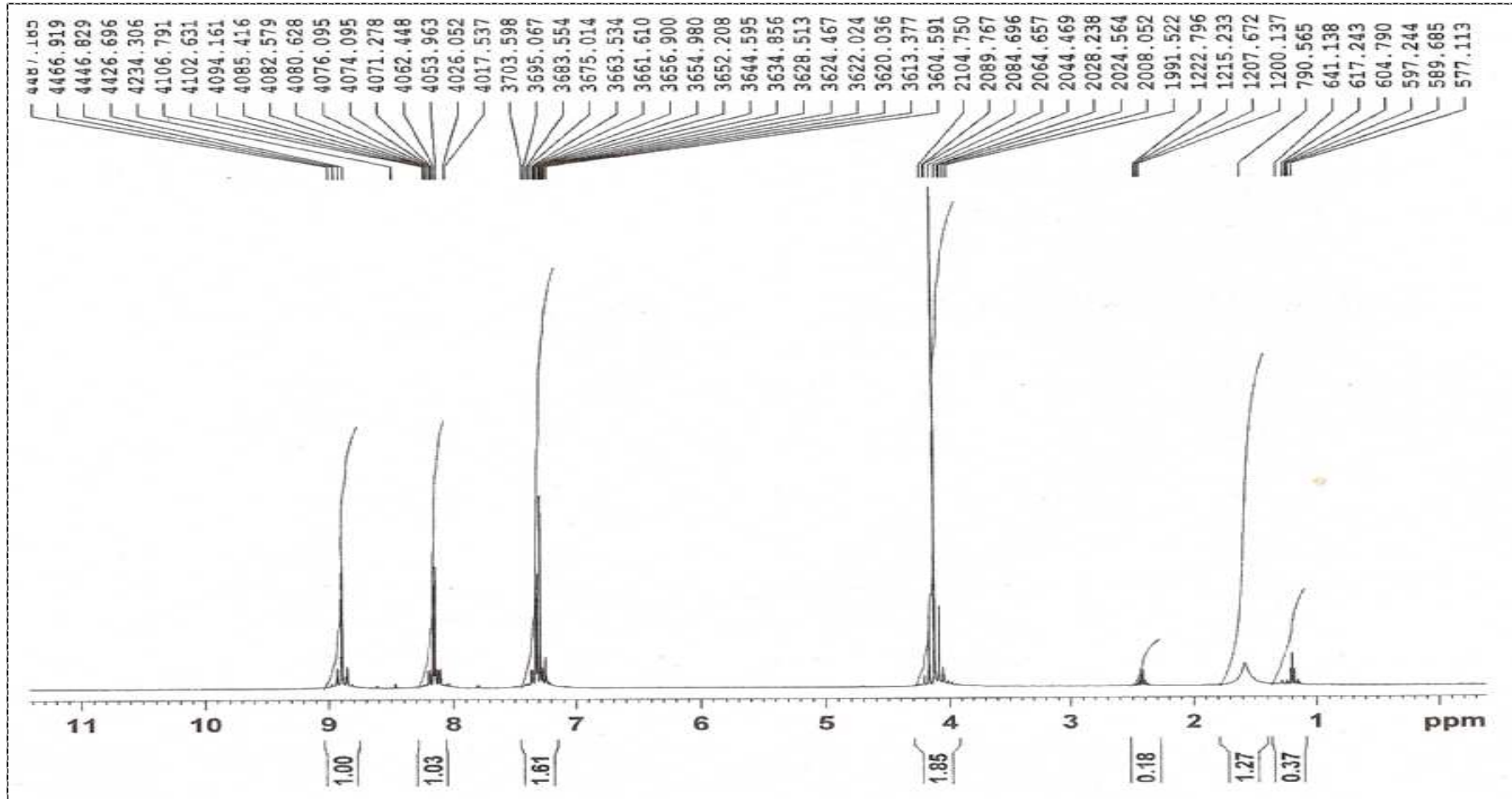
EK 5  $^1\text{H-NMR}$  SPEKTRUMLARI

Bileşik (1)' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



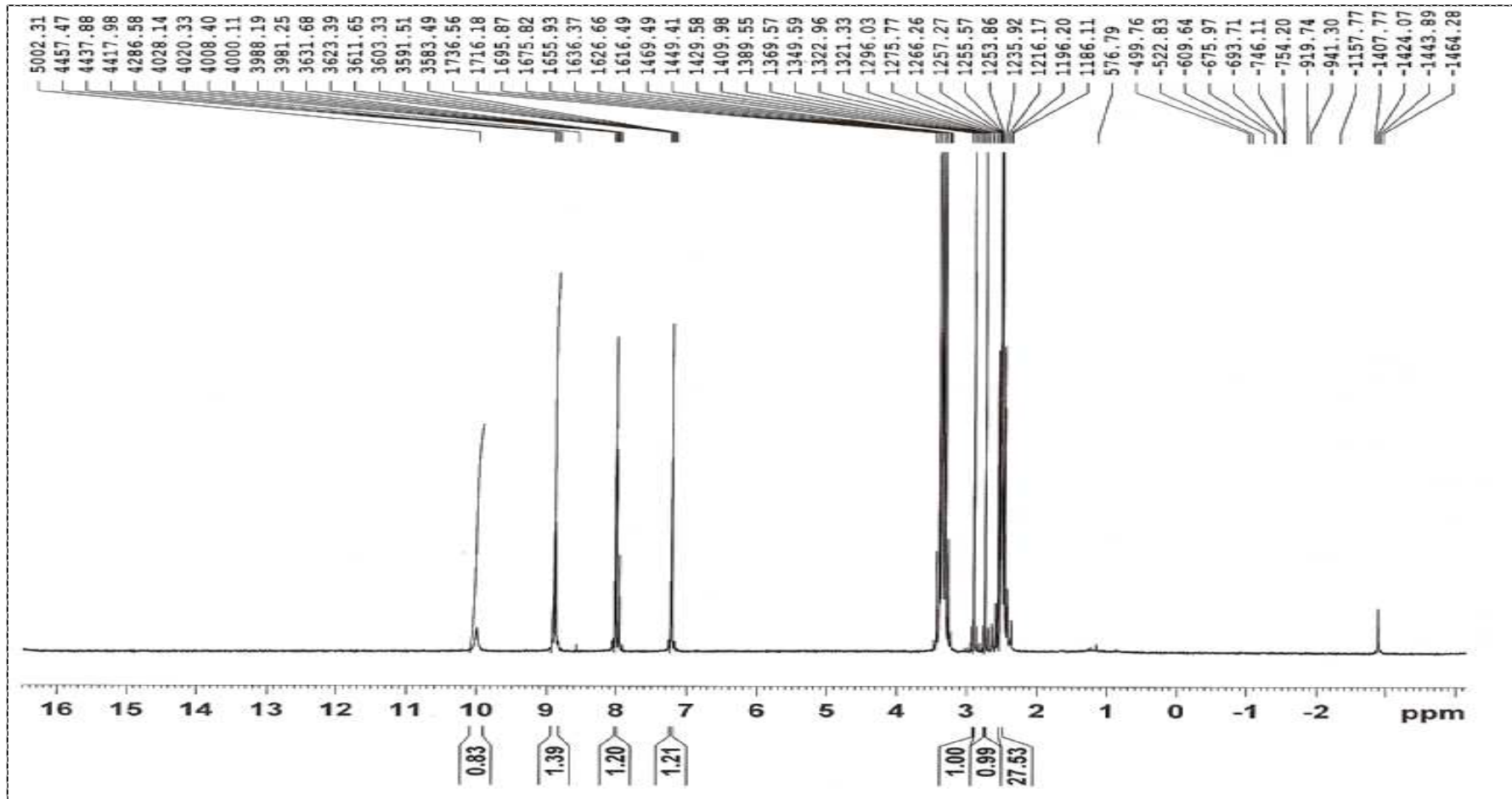
EK 5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (1)' in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



EK 5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI (devam)

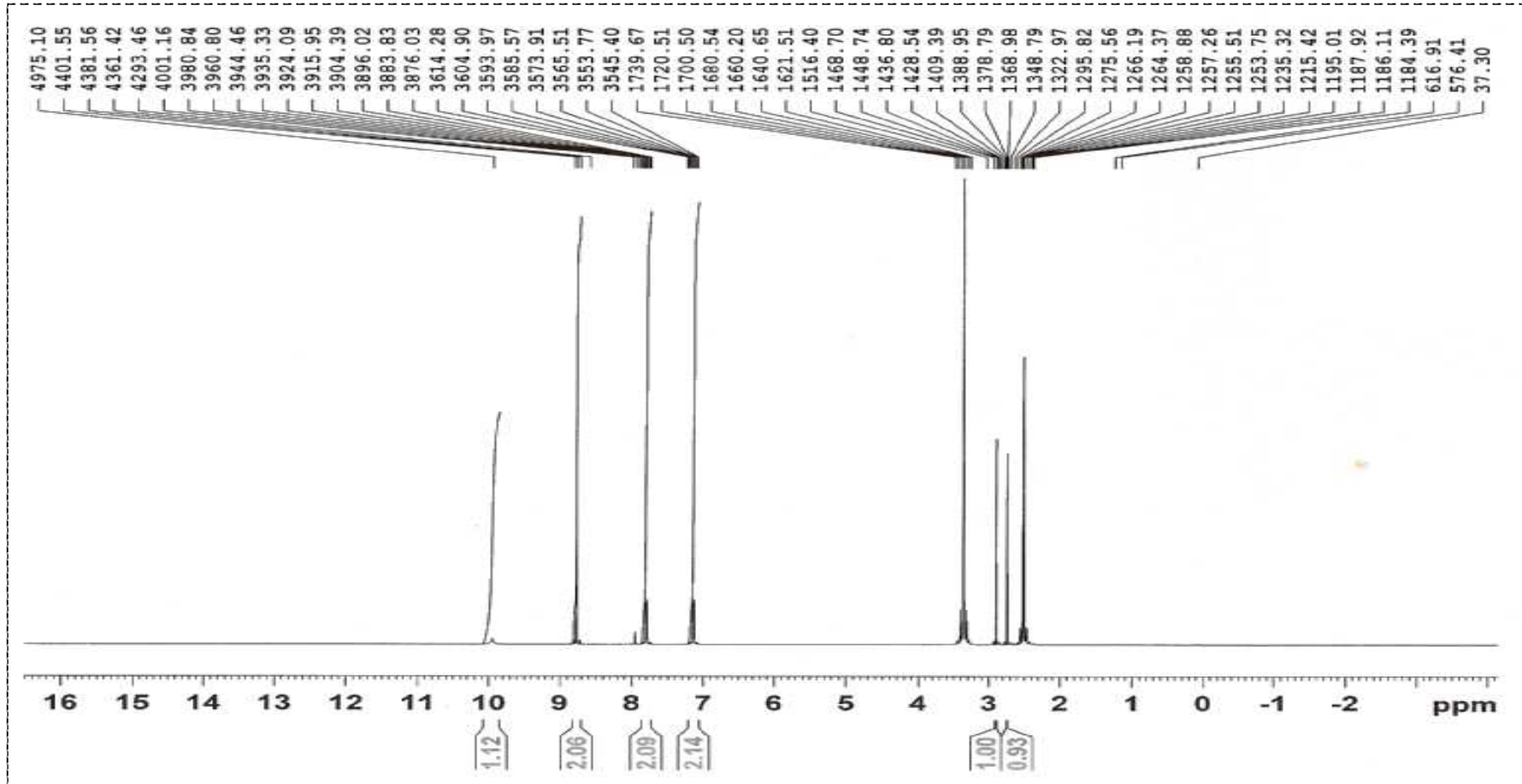
Bileşik (2)' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu





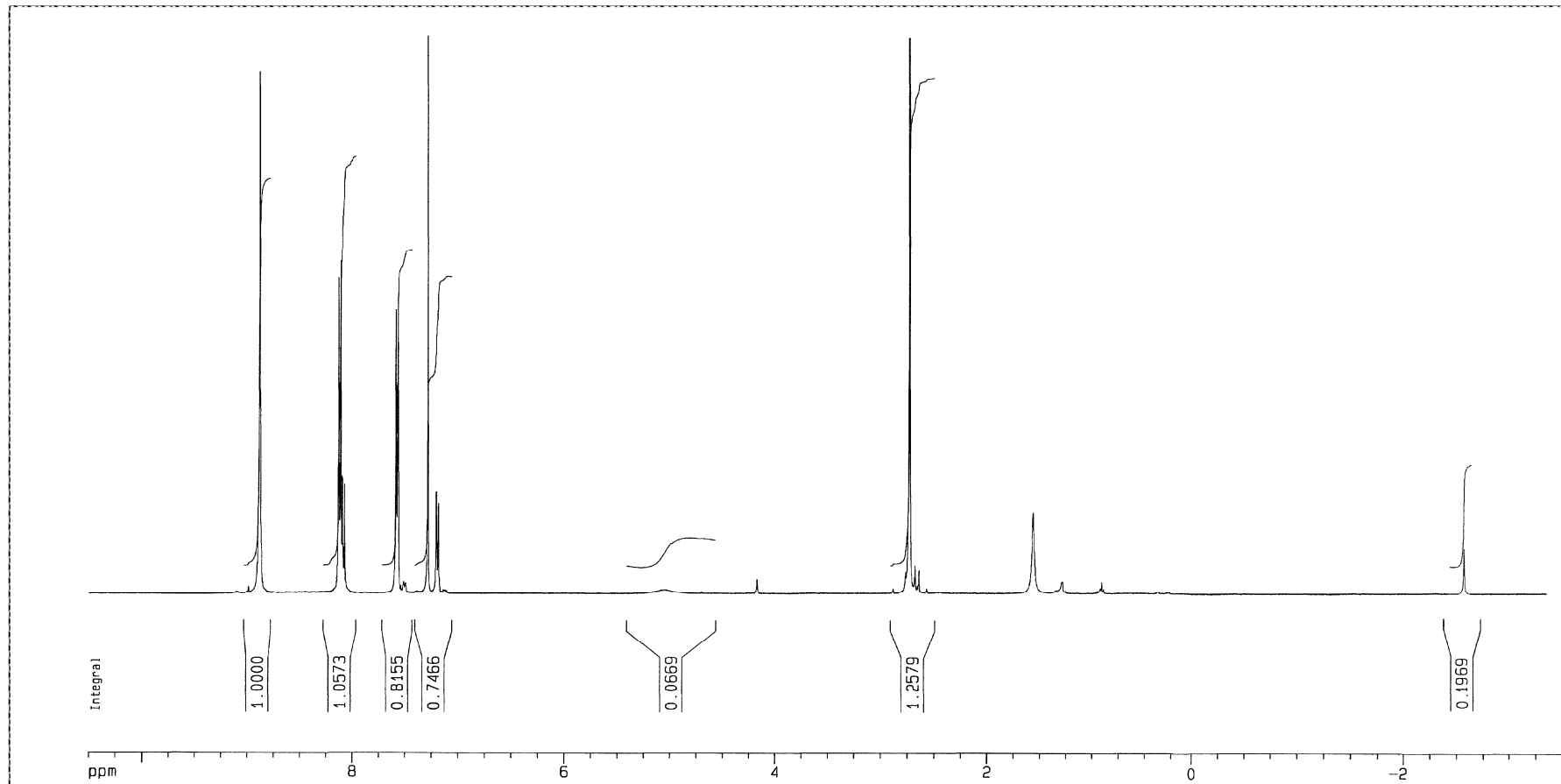
EK5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (3)' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



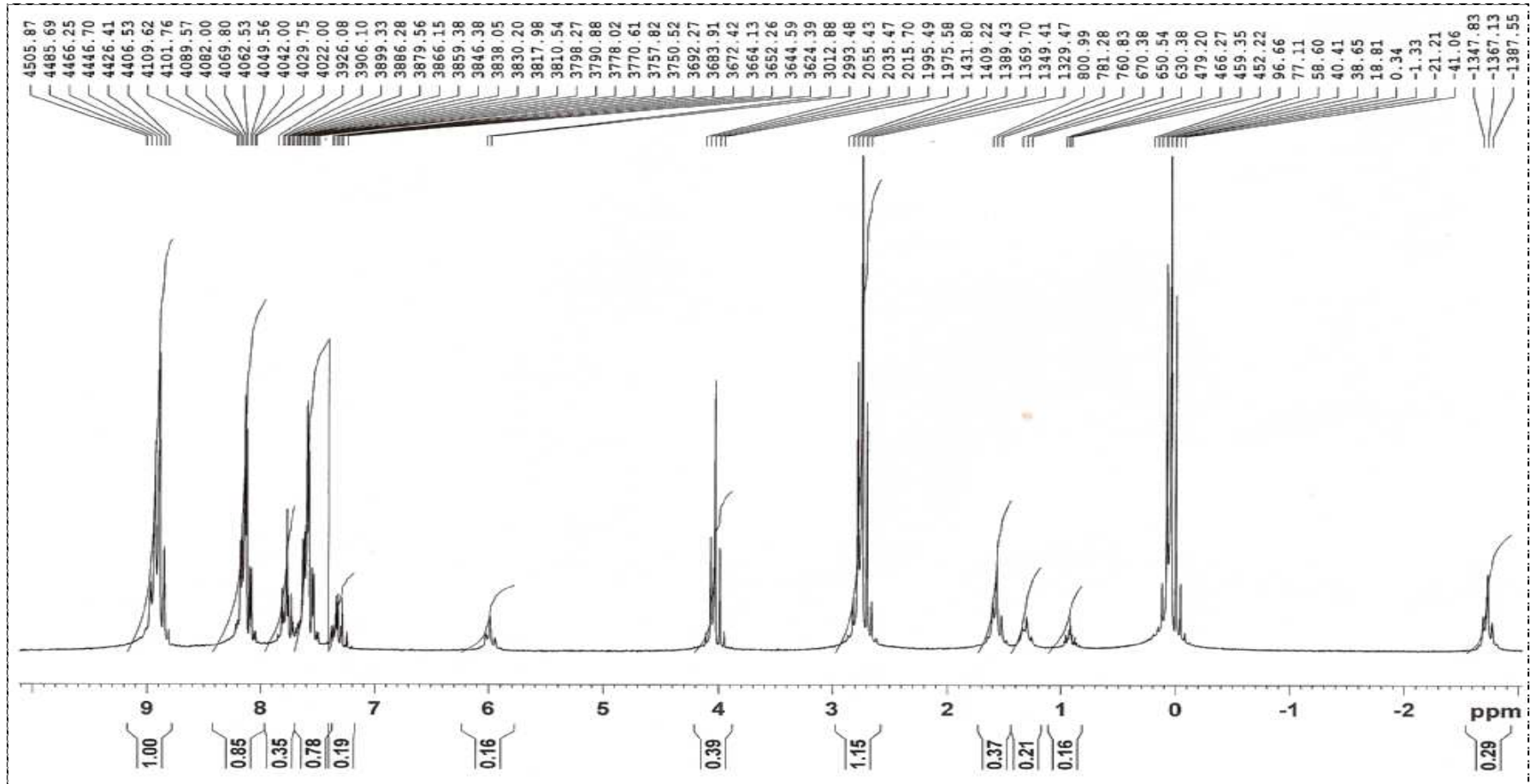
EK 5  $^1\text{H-NMR}$  SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (4)' ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



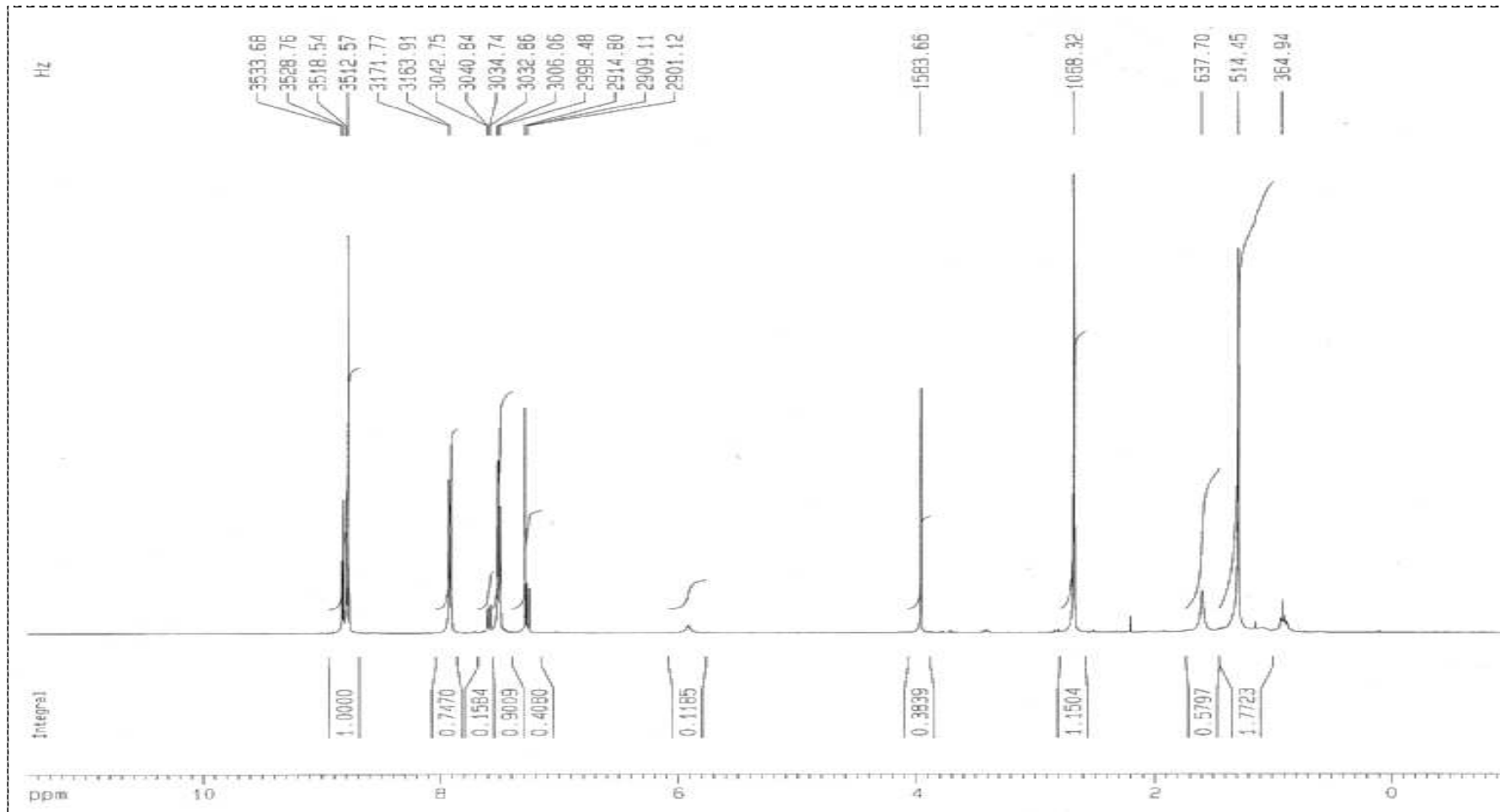
EK 5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (5)' in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



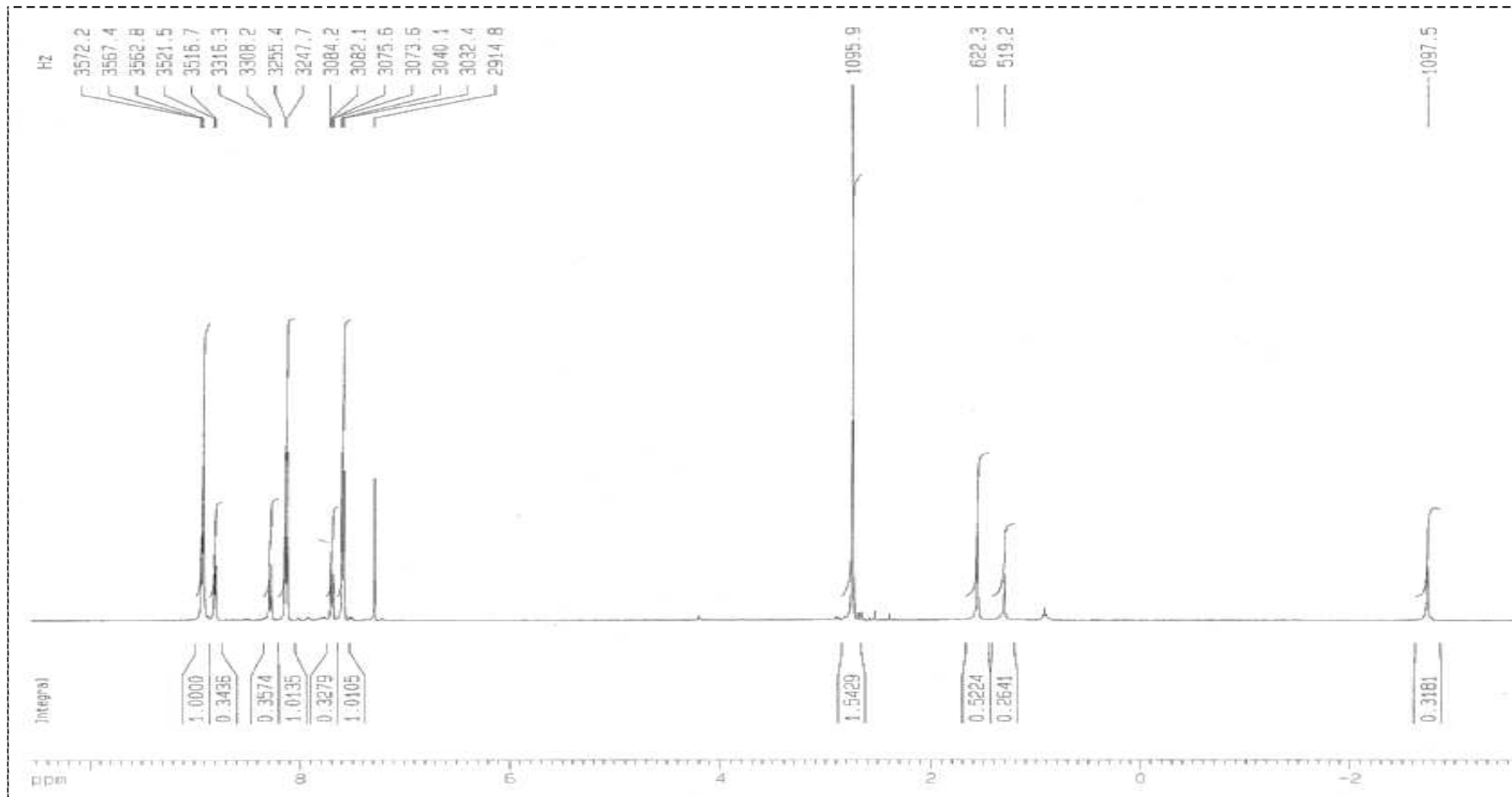
EK 5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (6)' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



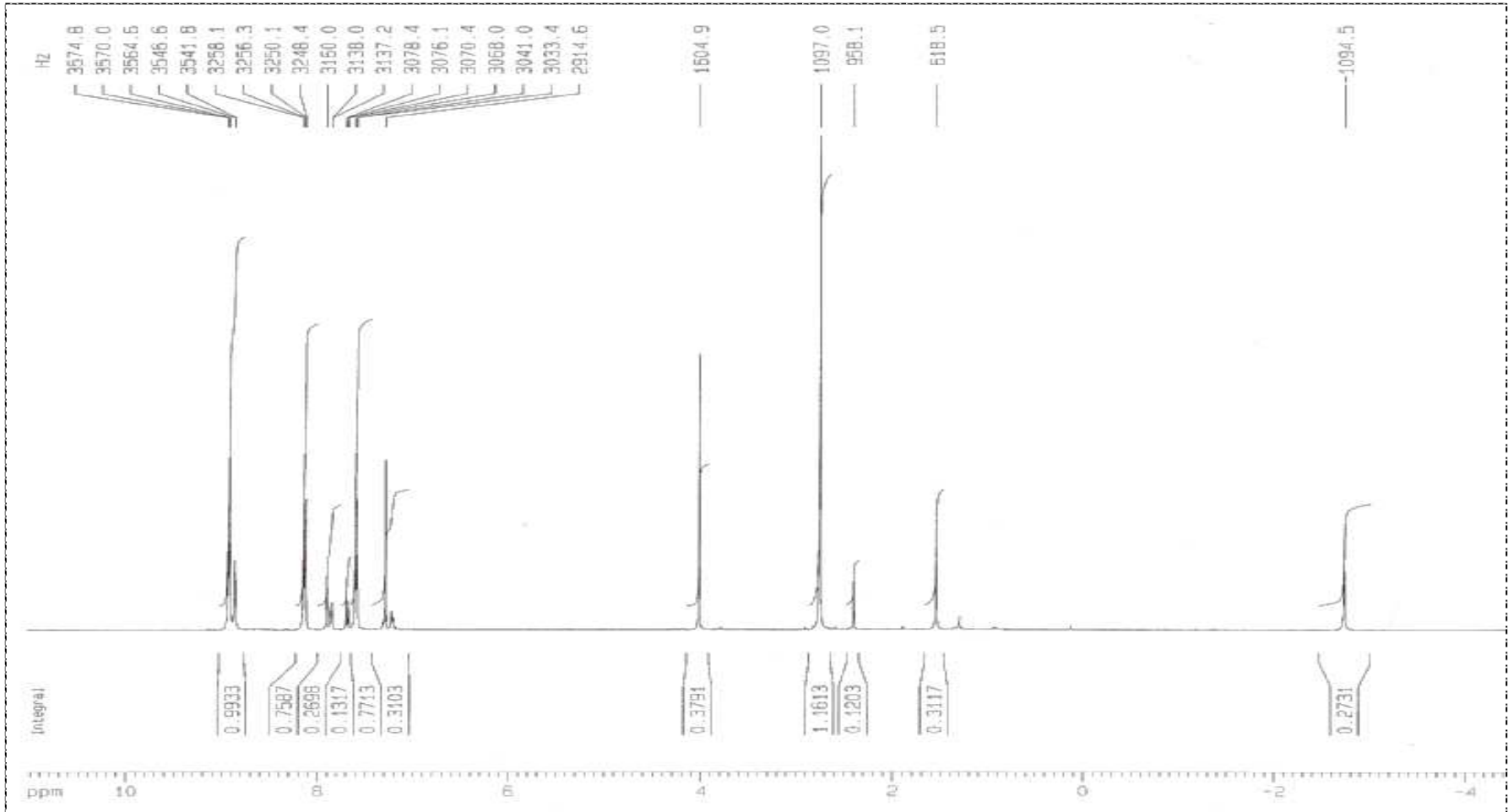
EK 5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (7)'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



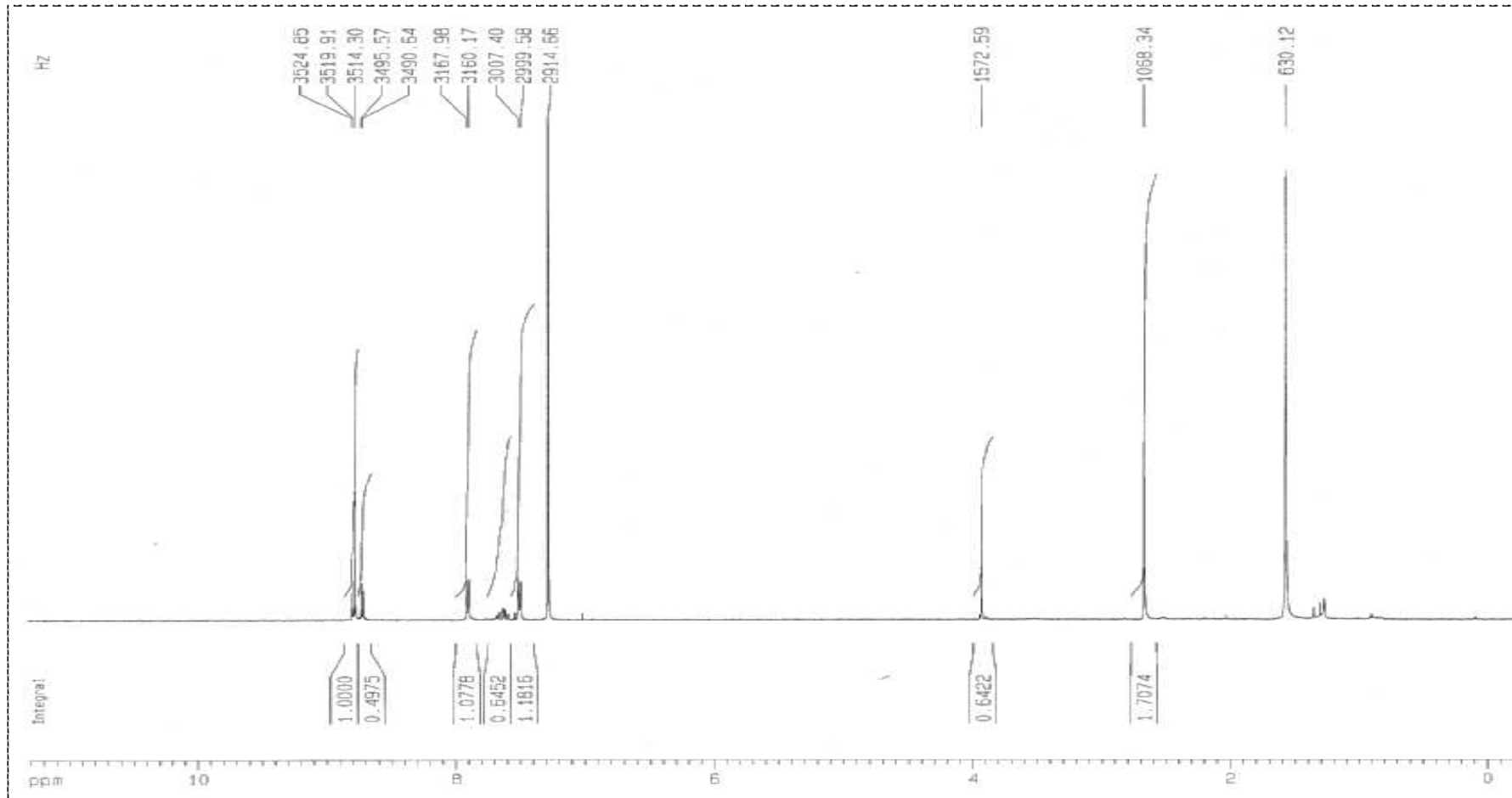
EK 5  $^1\text{H-NMR}$  SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (8)' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



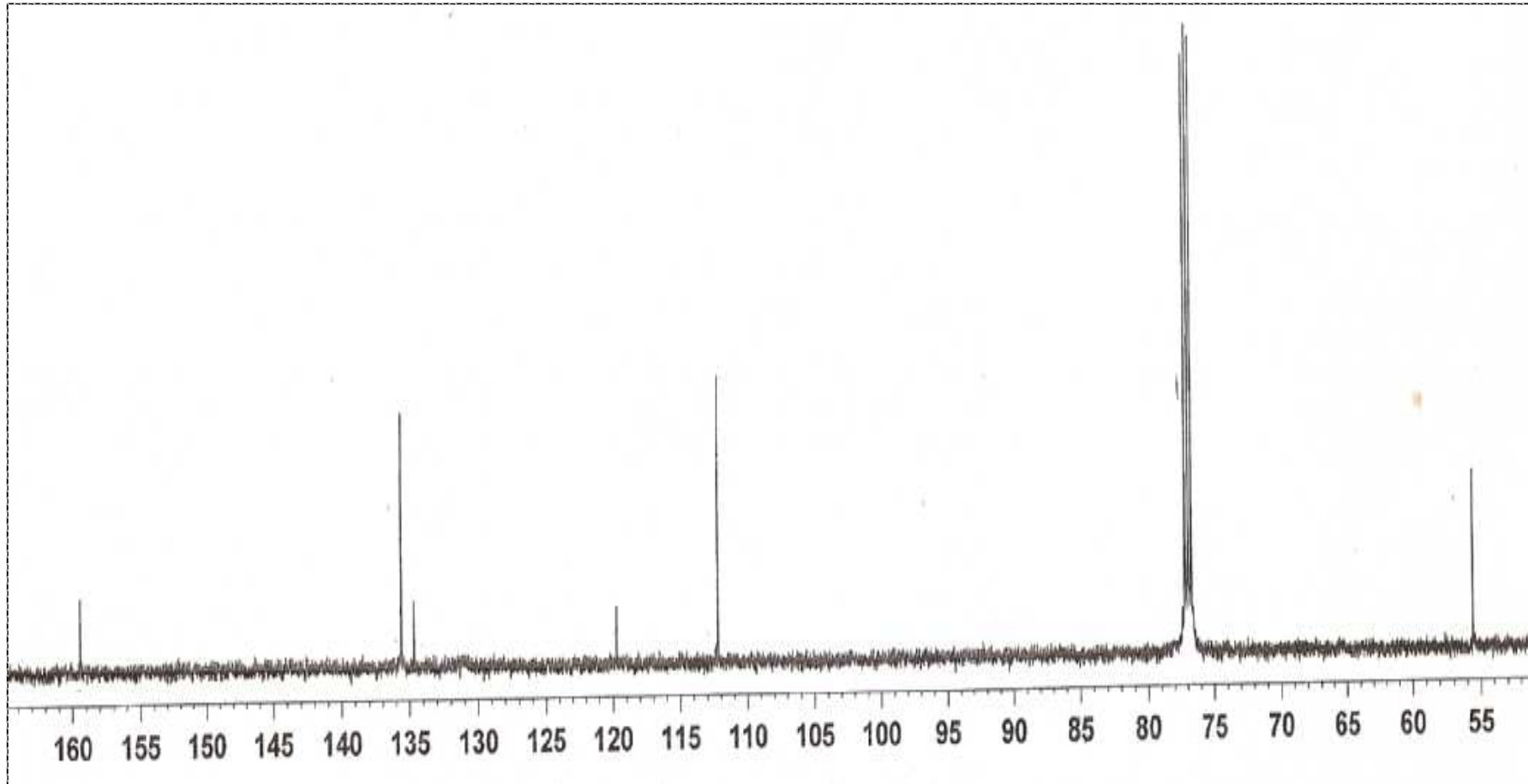
EK 5 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (9)' un <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



EK 6  $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

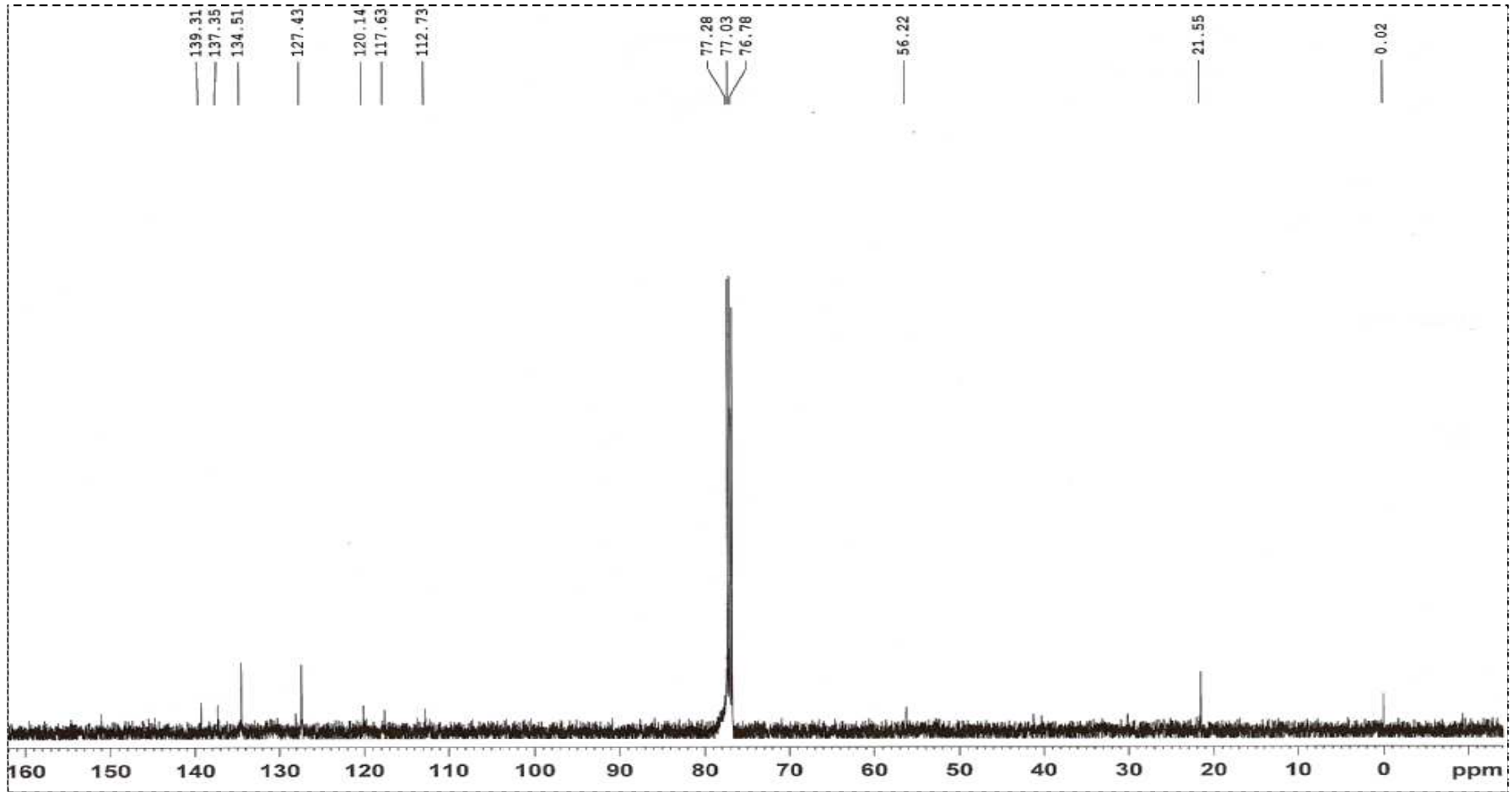
Bileşik (1)' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu





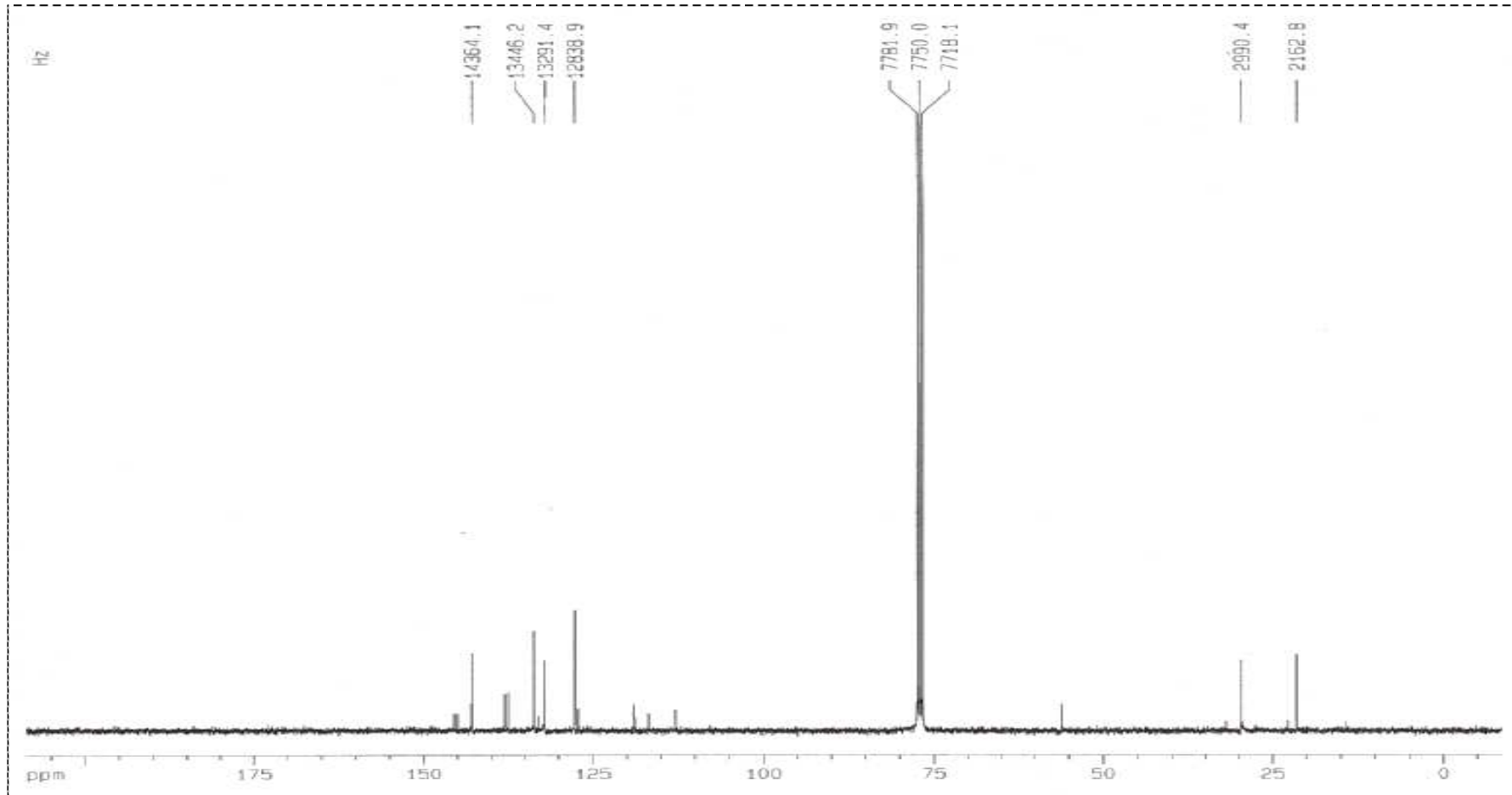
EK 6  $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (5)' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



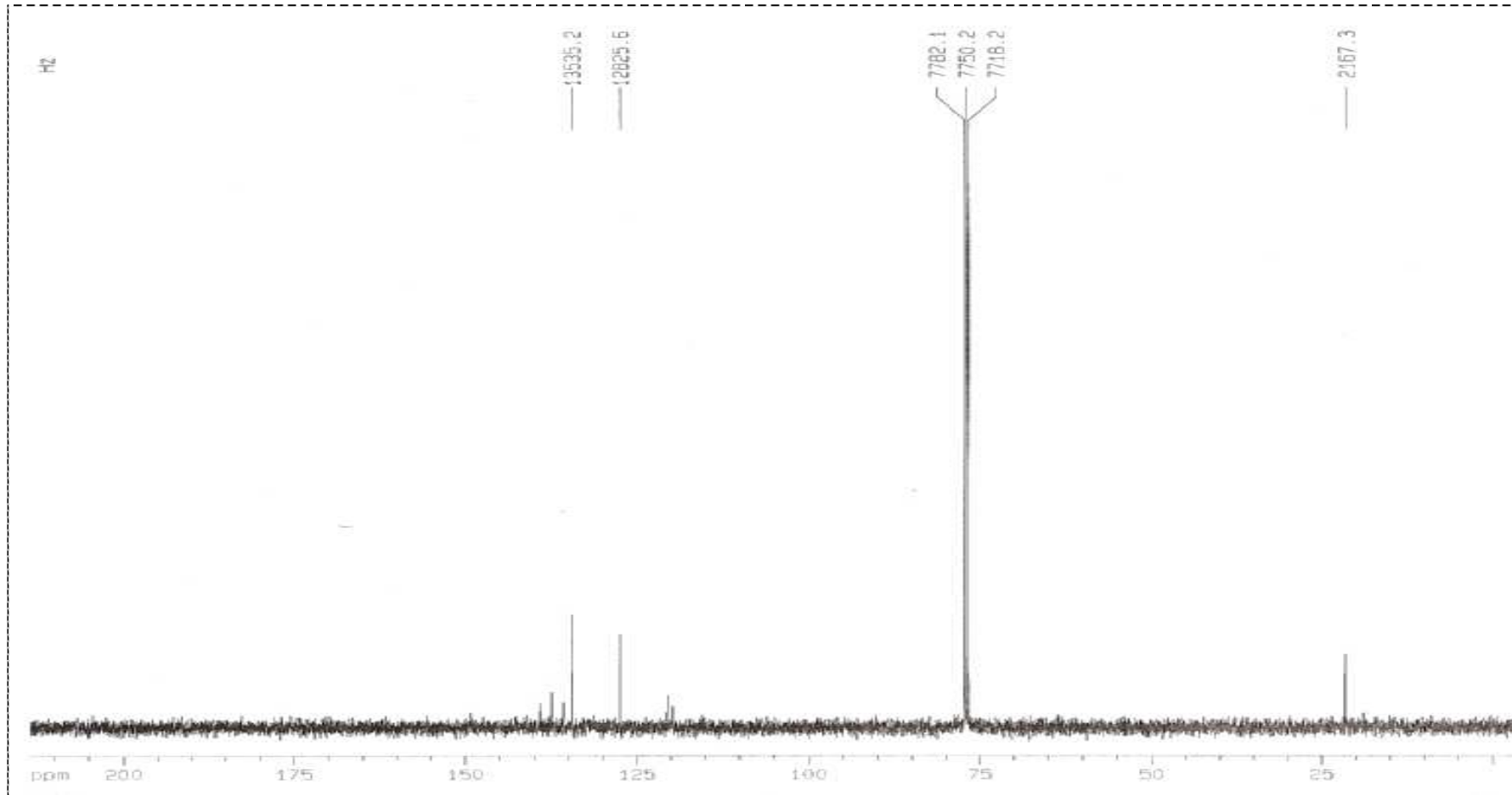
EK 6  $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (6)' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



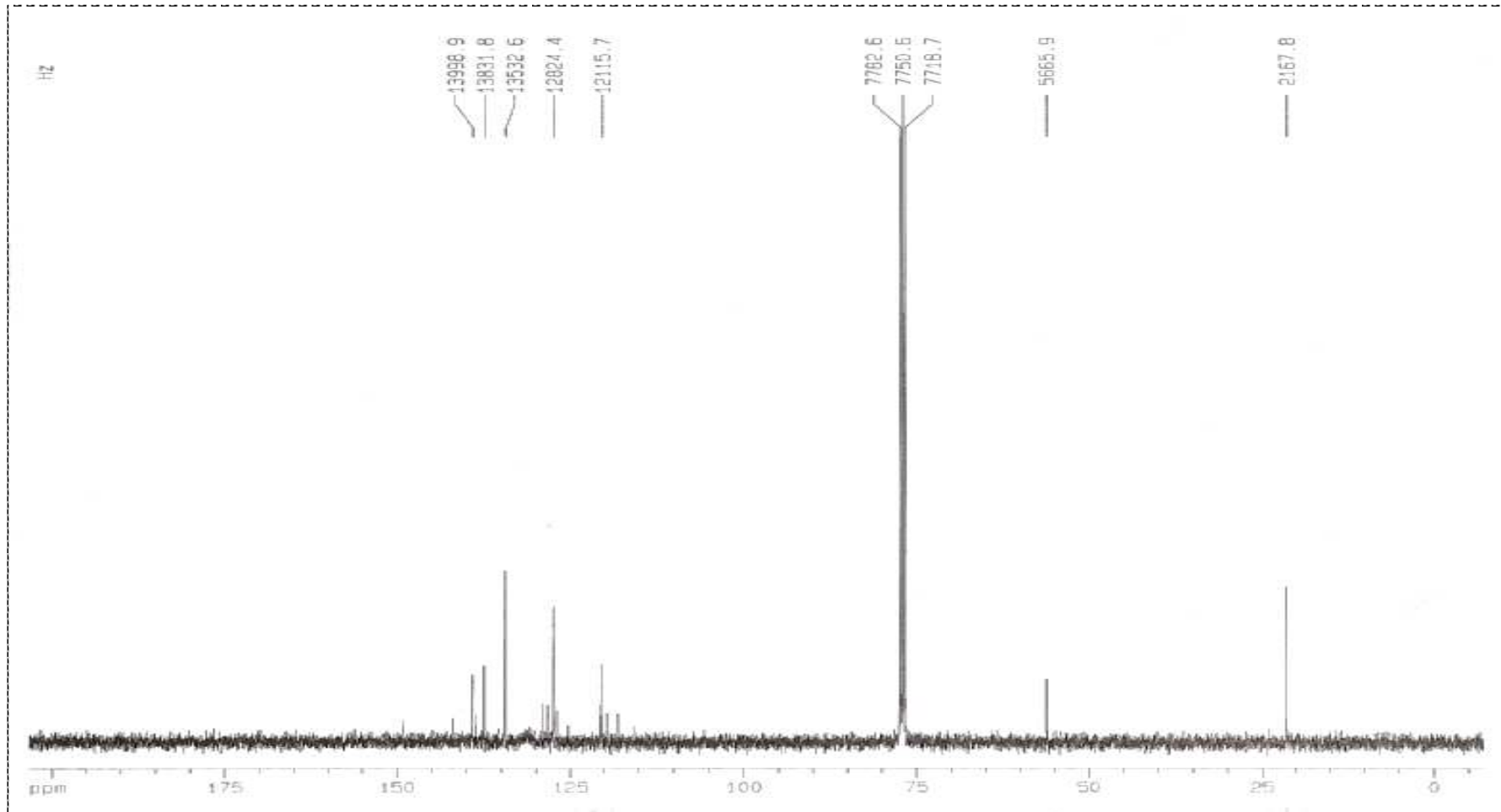
EK 6  $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (7)' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



EK 6  $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (8)' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gamze EGEMEN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 25.04.1982

Medeni Hali : Bekar

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Seyranbağları Lisesi (1996-2000)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2001-2005)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim  
Dalı (2005-)