

**BAZI OKSİDANTLARA KARŞI SÜLFOLANMIŞ
MANGAN(III) TETRAMESİTİL PORFİRİN İLE
β-PIROLİTİK KONUMLARI BROMLANMIŞ
TÜREVİNİN YAPISAL KARARLILIKLARININ
İNCELENMESİ**

TURGAY TAY
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
HAZİRAN 1998

**BAZI OKSİDANTLARA KARŞI SÜLFOLANMIŞ
MANGAN(III) TETRAMESİTİLPORFİRİN İLE
β-PIROLİTİK KONUMLARI BROMLANMIŞ
TÜREVİNİN YAPI KARARLILIKLARININ
İNCELENMESİ /**

TURGAY TAY
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
HAZİRAN 1998

TEŞEKKÜR

“Bazı Oksidantlara Karşı Sülfolanmış Mangan(III) Tetramesitilporfirin ile β -Pirolitik Konumların Bromlanmış Türevinin Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi” konusundaki bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Yrd.Doç.Dr. Hayrettin TÜRK’ün danışmanlığında yapılmıştır.

Çalışmamda, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarımı titizlik ve anlayışla ilgilenen Danışman Hocam Yrd.Doç.Dr. Hayrettin TÜRK’e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca Yüksek Lisans çalışmamı sağlayan Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne ve Enstitü Müdürü Prof.Dr. Orhan ÖZER’e, Fen Fakültesi Dekanlığına ve Dekan Sayın Prof.Dr. Muhsin ZOR’a, Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına ve Anabilim Dalı Başkanı ve Jüri Üyem Sayın Prof.Dr. Lale ZOR’a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Jürimde bulunmak nezaketinde bulunan Sayın Doç.Dr. Ayşe Eren Pütün’e ve Kimya Anabilim Dalındaki Sayın Hocalarıma, yardımlarından dolayı Sayın Öğr.Grv.Dr Hüseyin Berber’e, her konuda sonsuz özverili davranan değerli aileme ve bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Turgay TAY

Turgay Tay'ın yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Bazı Oksidantlara Karşı Sülfolanmış Mangan(III) Tetramesitilporfirin ile β -Pirolitik Konumları Bromlanmış Türevinin Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi" başlıklı tez *09/09/1998* tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : *İrd. Doç. Dr. Hayrettin Türk.*

Prof. Dr. Lale Zor

Üye :

Üye : *İrd. Doç. Dr. Alaattin Güver.*

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
18.09.1998...tarih ve *14/3*.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI OKSİDANTLARA KARŞI SÜLFOLANMIŞ MANGAN(III) TETRAMESİTİLPORFİRİN İLE β -PİROLİTİK KONUMLARI BROMLANMIŞ TÜREVİNİN YAPI KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ

TURGAY TAY

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Hayrettin Türk
1998, Sayfa 60

Bu çalışmada, 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür sodyum tuzu (mangan(III) tetramesitilporfirin, MnTMSP) ile 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür sodyum tuzu (MnTMSPBr₈) sentezlenmiş ve bu mangan tetraarilporfirinlerin hidrojenperoksit, *tert*-bütil hidroperoksit ve sodyum hipoklorite karşı yapı kararlılıkları belirlenmiştir. Deneyler, 30 °C'de farklı pH'larda yürütülmüş ve bu mangan tetraarilporfirinlerin parçalanma hızı UV-görüntür bölge taramalı spektrofotometre kullanılarak elde edilen spektrumlardaki Soret pikin şiddetindeki azalması izlenerek belirlenmiştir. Parçalanma reaksiyonlarının pseudo-birinci dereceden hız denkleminde uyduğu bulunmuştur. Yapı kararlılığı açısından, MnTMSPBr₈'e göre MnTMSP'in H₂O₂, (CH₃)₃COOH ve NaOCl'e karşı daha kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

MnTMSP'in kararlılığı peroksitlere karşı kuvvetli asidik ortamda yüksek, hipoklorite karşı ise kuvvetli bazik ortamda yüksek olmuştur. Ayrıca MnTMSP'in bu peroksitler tarafından oksitlenemediği, buna karşılık hipoklorit tarafından oksitlenebildiği görülmüştür. MnTMSP, poli(vinilbenziltrimetil amonyum klorür) lateksi ile CTAB'e bağlanarak kullanıldığı zaman yapı kararlılığı daha da artmış, 2,6- ve 2,10-iyonlara bağlandığı zaman ise yapı kararlılığı homojen halindeki duruma yakın olmuştur.

MnTMSPBr₈, pH 9'dan büyük oksidant çözeltilerde bile kararlı davranamamış ve hemen hemen pH 1-9 aralığında hipoklorite karşı yapı kararlılığı göstermemiştir. Buna karşılık kuvvetli asidik ortamda MnTMSP kadar olmasa da H₂O₂ ve (CH₃)₃COOH'e karşı yapı kararlılığına sahip olduğu görülmüştür.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL STABILITIES OF THE SULFONATED MANGANESE(III) TETRAMESITYLPORPHYRIN AND ITS ANALOGUE BEARING BROMINES AT THE β -PYRROLIC POSITIONS TOWARDS SOME OXIDANTS

TURGAY TAY

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Program

Supervisor: Asst.Prof. Hayrettin TÜRK
1998, Page 60

In this study, the sodium salt of 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimethyl-3,5-disulfonatophenyl)-porphinatomanganese(III) chloride (manganese(III) tetramesitylporphyrin, MnTMSP) and the sodium salt of 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimethyl-3,5-disulfonatophenyl)porphinato-manganese(III) chloride (Δ MnTMSPBr₈) have been synthesized and the structural stabilities of these manganese tetraarylporphyrins in hydrogen peroxide, *tert*-butyl hydroperoxide and sodium hypochlorite containing media have been investigated. The experiments have been carried out at various pH's at 30 °C and the degradation rate constants of these manganese tetraarylporphyrins have been determined by following the decrease of the Soret band intensities in the UV-Vis. spectra. The reactions have shown the pseudo-first order rate kinetics. Regarding to the structural stabilities, MnTMSP has shown better stability toward H₂O₂, (CH₃)₃COOH and NaOCl than MnTMSPBr₈.

The high structural stabilities for MnTMSP have been obtained in strong acidic medium towards the peroxides and in strong basic medium towards the hypochlorite. MnTMSP has not been oxidized by the peroxides whereas it has been oxidized by the hypochlorite. When MnTMSP has been bound to poly(vinylbenzyltrimethylammonium chloride) latex and CTAB, its stability increased. When it has been bound to 2,6- and 2,10-ionenes, its stability nearly stayed the same as in the homogeneous case.

MnTMSPBr₈ has not shown any stability after pH 9 even in solutions without any oxidant present and towards NaOCl at pH 1-9 range. On the other hand, it has shown reasonable stability towards H₂O₂ and (CH₃)₃COOH in the acidic medium although it has not been as high as that of MnTMSP.

Keywords: Porphyrin, tetramesitylporphyrin, structural stability, kinetics, oxidation

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>sayfa</u>
2.3.2.1.c. ZnTMP'den çinkonun çıkarılması.....	22
2.3.2.2. H ₂ TMPBr ₈ 'in sülfolanması.....	24
2.3.2.3. H ₂ TMSPBr ₈ 'e mangan bağlanması.....	23
2.4. MnTMSP ve MnTMSPBr ₈ 'in H ₂ O ₂ 'li, NaOCl'li veya (CH ₃) ₃ COOH'li Ortamda Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi.....	24
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	28
3.1. MnTMSP (Sodyum Tuzu) ve MnTMSPBr ₈ (Sodyum Tuzu)nun Sentezi.....	30
3.1.1. MnTMSP sodyum tuzunun sentezi.....	30
3.1.1.1. H ₂ TMP'in sentezi.....	30
3.1.2. MnTMSPBr ₈ sodyum tuzunun sentezi.....	35
3.2. Kuaterner Amonyum Grubu İçeren Destekler.....	42
3.2.1. 2,6- ve 2,10-İonen destekler.....	42
3.2.2. Hegzadesitrimetilamonyum bromür ve poli(vinilbenziltrimetilamon- yum klorür) destekler.....	43
3.3. MnTMSP ve MnTMSPBr ₈ 'in Hidrojen Peroksitli, <i>tert</i> -Bütil Hidroperok- sitli veya Sodyum Hipokloritli Ortamda Farklı pH'larda Parçalanma Kineti- ğinin İncelenmesi.....	44
3.3.1. MnTMSP'in Hidrojen Peroksitli, <i>tert</i> -Bütil Hidroperoksitli veya Sodyum Hipokloritli Ortamda Farklı pH'larda Parçalanma Kinetiğinin İncelenmesi.....	45
3.3.2. MnTMSPBr ₈ 'in Hidrojen Peroksitli, <i>tert</i> -Bütil Hidroperoksitli veya Sodyum Hipokloritli Ortamda Farklı pH'larda Parçalanma Kinetiğinin İncelenmesi.....	53
3.3.3. MnTMSP ve MnTMSPBr ₈ 'in yapı kararlılıklarının karşılaştırılması.....	54
4. KAYNAKLAR.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Demir protoporfirin IX'un yapısı.....	2
1.2. Metallo tetraarilporfirinin yapısı.....	3
1.3. Adler yöntemi ile 5,10,15,20-tetrafenilporfirinin sentezi.....	4
1.4. Lindsey yöntemi ile tetraarilporfirin sentezi.....	6
1.5. Polibren (6,3-ionen)'in yapısı.....	10
1.6. Metallo tetraarilporfirinlerin çeşitli oksidantlarla verebileceği reaksiyonlar.....	10
2.1. Deney 10'a ait UV-görünür bölge spektrumları.....	26
3.1.a.MnTMSP sodyum tuzu (X=H) b.MnTMSPBr ₈ sodyum tuzu (X=Br).....	29
3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin sentezi.....	32
3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatomangan(III) klorür (sodyum tuzu)nun sentezi.....	33
3.4. H ₂ TMP (a), H ₂ TMSP (b) ve MnTMSP (c)'in UV-görünür bölge spektrumları.....	34
3.5. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6,-trimetilfenil)porfirinin sentezi.....	37
3.6. ZnTMP (a), ZnTMPBr ₈ (b) ve H ₂ TMSPBr ₈ (c)'in UV-görünür bölge spektrumları...38	
3.7. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfo- natofenil)porfinatomangan(III) klorür (sodyum tuzu)nun sentezi.....	40
3.8. H ₂ TMSPBr ₈ (a) ve MnTMSPBr ₈ (b)'in UV-görünür bölge spektrumları.....	41
3.9. 2,6-İonen ve 2,10-ionen.....	42
3.10. Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB).....	43
3.11. Poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) yapısı.....	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı mangan tetraarilporfirinlerin cis-siklookten (CO) ve 1-dodekenin (2-DD) H_2O_2 veya NaOCl ile oksidasyonu sırasında kararlılıkları	14
1.2. 10 Dakika ve 8 saat sonra geriye kalan % metallo tetraarilporfirin.....	16
2.1. Deney 10'a ait absorbands ve zaman verileri.....	27
3.1. 2,6- ve 2,10-iyonların bazı özellikleri.....	42
3.2. MnTMSP'nin H_2O_2 'li, $(CH_3)_3COOH$ 'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı.....	47
3.3. 2,6-iyon ve 2,10-iyon desteklere bağlanmış MnTMSP'in H_2O_2 'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı.....	48
3.4. Hekzadesiltrimetilamonyum bromüre (CTAB) bağlanmış MnTMSP'in H_2O_2 'li, $(CH_3)_3COOH$ 'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı.....	49
3.5. Latekse bağlanmış MnTMSP'in H_2O_2 'li, $(CH_3)_3COOH$ 'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı.....	50
3.6. Homojen ve desteklere bağlanmış MnTMSP'in çeşitli pH'da ve çeşitli oksidantlara karşı yapı kararlılığı ve ortamdaki porfirinin yapısı.....	52
3.7. MnTMSPBr ₈ 'in H_2O_2 'li, $(CH_3)_3COOH$ 'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

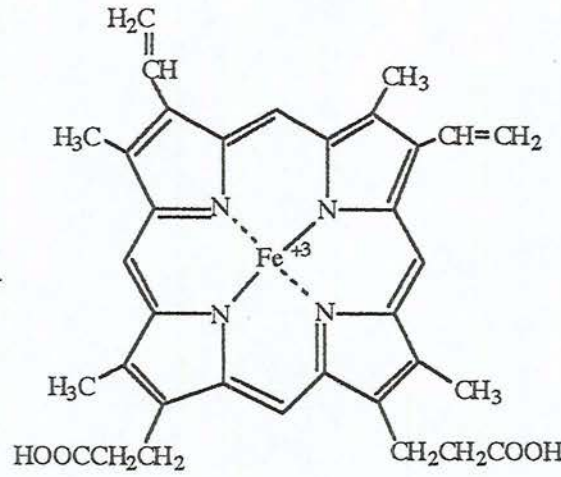
H ₂ TMP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin
H ₂ TMSP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirin
MnTMSP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür
ZnTMP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfınatoçinko
ZnTMPBr ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfınatoçinko
H ₂ TMPBr ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin
H ₂ TMSPBr ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirin
MnTMSPBr ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür
NBS	: N-bromosüksinimid
DMF	: Dimetil formamit
CuTSP	: 5,10,15,20-Tetra(4-sülfofenil)porfinatobakır
FeT ₄ MP _y P	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-metilpiridil)porfinatodemir
FeT ₂ MP _y P	: 5,10,15,20-Tetrakis(2-metilpiridil)porfinatodemir
MnTMP _y P	: 5,10,15,20-Tetra(N-metil-4-piridil)porfinatomangan
MnTSPP	: 5,10,15,20-Tetra(4-sülfofenil)porfinatomangan
MnTCPP	: 5,10,15,20-Tetra(4-karboksilfenil)porfinatomangan
MnTDCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatomangan
CTAC	: Hekzadesiltrimetilamonyum klorür
CTAB	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
FeTDCSPPCl ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakloro-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-4-sülfonatofenil)porfinatodemir
MnTDCSPPCl ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakloro-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-4-sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür
MnTDCSPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür
FeTDCSPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III)

1. GİRİŞ

Sitokrom P-450'nin prostetik grubunun sentetik türevleri olan metallo tetraarilporfirinler oksidasyon katalizörü olarak laboratuvar ölçekli reaksiyonlarda kullanılmakta ve endüstride de kullanılması için araştırmalar yapılmaktadır. Ancak metallo tetraarilporfirinlerin oksidantlara karşı yapı kararlılıkları, süstitüentlere göre farklılık gösterse de, çok yüksek değildir. Metallo tetraarilporfirinler birçok çalışmada katalizör olarak kullanılmalarına karşın oksidantlar tarafından parçalanmalarının kinetiğine yönelik bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmada, 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)-porfinatomangan (III) klorür ile 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan (III) klorürün sodyum hipoklorite, hidrojen peroksit ve *tert*-bütil hidroperoksit karşı yapı kararlılıklarının, reaksiyon kinetiğinin ve parçalanma hız sabitlerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Katalizörler endüstriyel önemi büyük olan maddelerdir ve birçok kimyasal dönüşümün gerçekleşmesi için katalizöre gereksinim vardır. Katalizör olarak kullanılan maddeler reaksiyon için seçici (spesifik) olup çıkış maddelerine göre çok az miktarda kullanılırlar. Ayrıca kendileri reaksiyon tarafından harcanmayan, reaksiyonun daha kısa sürede dengeye ulaşmasını sağlayan ve dengenin yerini değiştirmeyen maddelerdir. Canlı organizmalardaki reaksiyonların yürütmesini sağlayan enzimler de birer katalizördür. Enzimler yapısal olarak çok kompleks olup, reaksiyonlarda son derece etkin ve seçicidirler. Doğal katalizörler olan enzimlere göre insan yapısı katalizörler reaksiyonlarda daha az etkin ve seçicidirler.

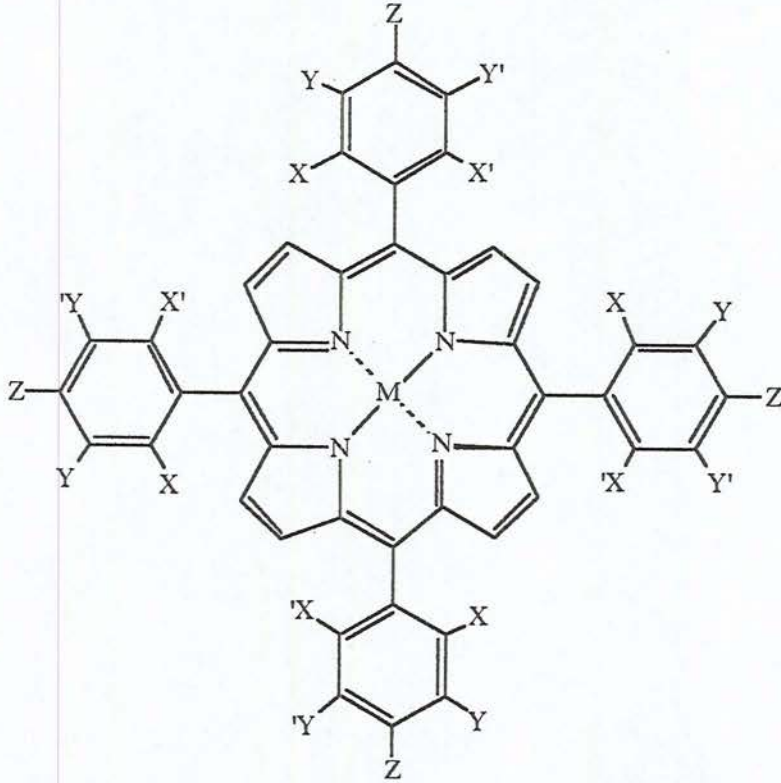
Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450, canlı sistemlerde dioksijeni kullanarak hidroksilasyonlara, epoksidasyonlara ve diğer oksidasyonlara etkin ve çok hızlı bir şekilde aracılık eder. Sitokrom P-450'nin aktiflik gösteren merkezinde dioksijeni bağlayan, indirgeyen ve aktif hale getiren demir(III)protoporfirin IX prostetik grup bulunur (Şekil 1.1).



Şekil 1. 1. Demir protoporfirin IX'un yapısı

Yaklaşık son 20 yıldır Sitokrom P-450'nin aktifliğini canlı sistemler dışında taklit edebilecek bir metal kompleksi olan metallo tetraarilporfirinler üzerinde çalışılmaktadır. Bu çalışmalar sırasında mangan, demir, kobalt ve benzeri metaller içeren ve aril grupları ile pirol kalıntılarının β -konumlarında çeşitli sübstitüentler içeren metallo tetraarilporfirinler sentezlenmiş ve bu metallo tetraarilporfirinler alkenler ile alkanların çeşitli oksidantlar ile oksidasyonlarında katalizör olarak kullanılmışlardır (Şekil 1.2) [1,2]. Oksidant olarak hipoklorit, iodozilbenzen, hidrojen peroksit, alkil hidroperoksit, persülfat, perklorat, periyodat, ozon, amin N-oksit, indirgeyici bir ajanla birlikte dioksijen gibi oksidantlar kullanılmıştır. Ayrıca çok çeşitli reaksiyon koşulları ile bu reaksiyonlarda çeşitli desteklere bağlanmış metallo tetraarilporfirinler de kullanılmıştır. Ancak bütün bu çalışmalar laboratuvar ölçeğinden öteye gidememiş ve bugün metallo tetraarilporfirinlerin yapılarının kararsızlığı nedeniyle endüstride katalizör olarak kullanımı henüz gerçekleştirilememiştir [1]. Ayrıca katalitik olarak aktif olmayan μ -okzo dimer yapısının oluşması ve N-alkilhemim oluşumu da etkin bir katalizör için istenilmemektedir.

Tetraarilporfirinlerin oksidant tarafından parçalanmaları, fenil gruplarının özellikle orto-konumlarına elektron çekici ve/veya büyük yapı sübstitüentler yerleştirilerek kısmen de olsa engellenebilmiştir [3-5]. Ayrıca büyük gruplar parçalanmayı güçleştirmenin yanında metallo tetraarilporfirini deaktive hale getiren μ -okzo dimerlerin oluşumunu ve pirol halkasının N-alkillasyonu da engellenmektedirler [6,7].



M : Fe, Mn, Co, Cu gibi metaller. X, X', Y, Y', Z : H, Halojen (Cl, Br, F), CH₃, OH, OCH₃ gibi sübstittientler.

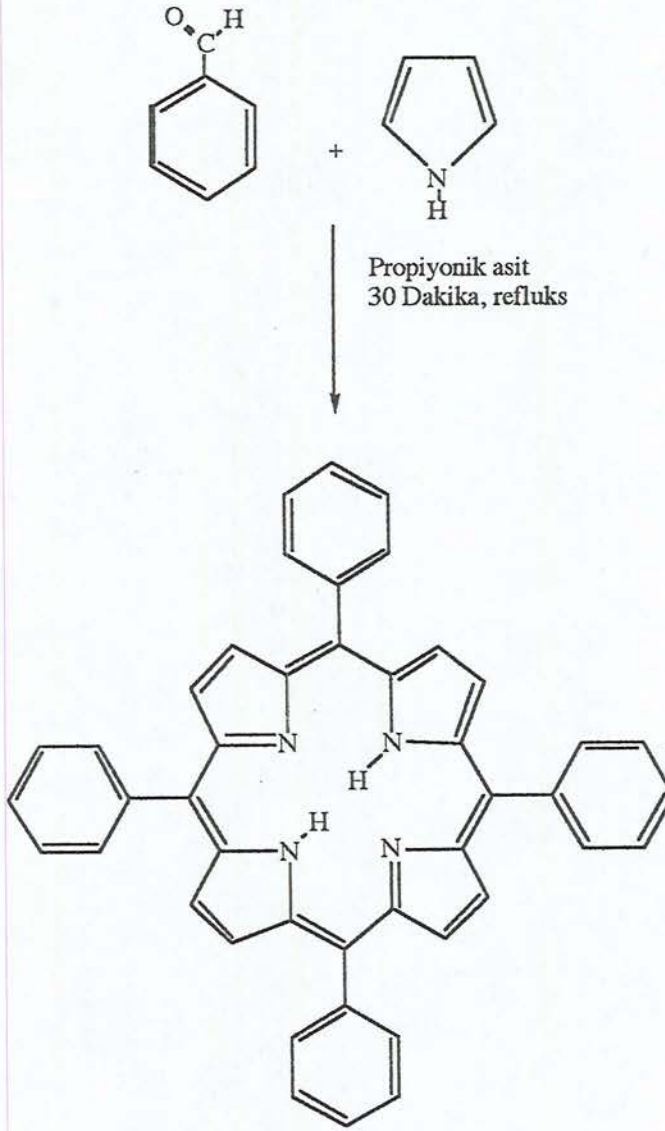
Şekil 1. 2. Metallo tetraarilporfirinin yapısı

1.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatomangan(III) Klorür ve 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)pofinatomangan(III) Klorürün Sentezi

1.1.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H₂TMP) ve 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H₂TMPBr₈) sentezi

Porfirin sentezi ilk defa Rothemund [8,9] tarafından ağzı kapalı bir tüpte ve azot atmosferi altında, aldehit fonksiyonel grubuna sahip bazı bileşikler ile pirolün metanol-piridin çözeltisinde 90-95 °C'de 30 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Aldehit olarak formaldehit, asetaldehit, propiyonaldehit, butiraldehit, benzaldehit ve furaldehit kullanılmış ve verim kullanılan pirolün gramı başına yaklaşık 1 mg olmuştur. Uzun yıllar tek porfirin sentez yöntemi olarak kalmış olan bu yöntem, 1967 yılında Adler et al [10] tarafından

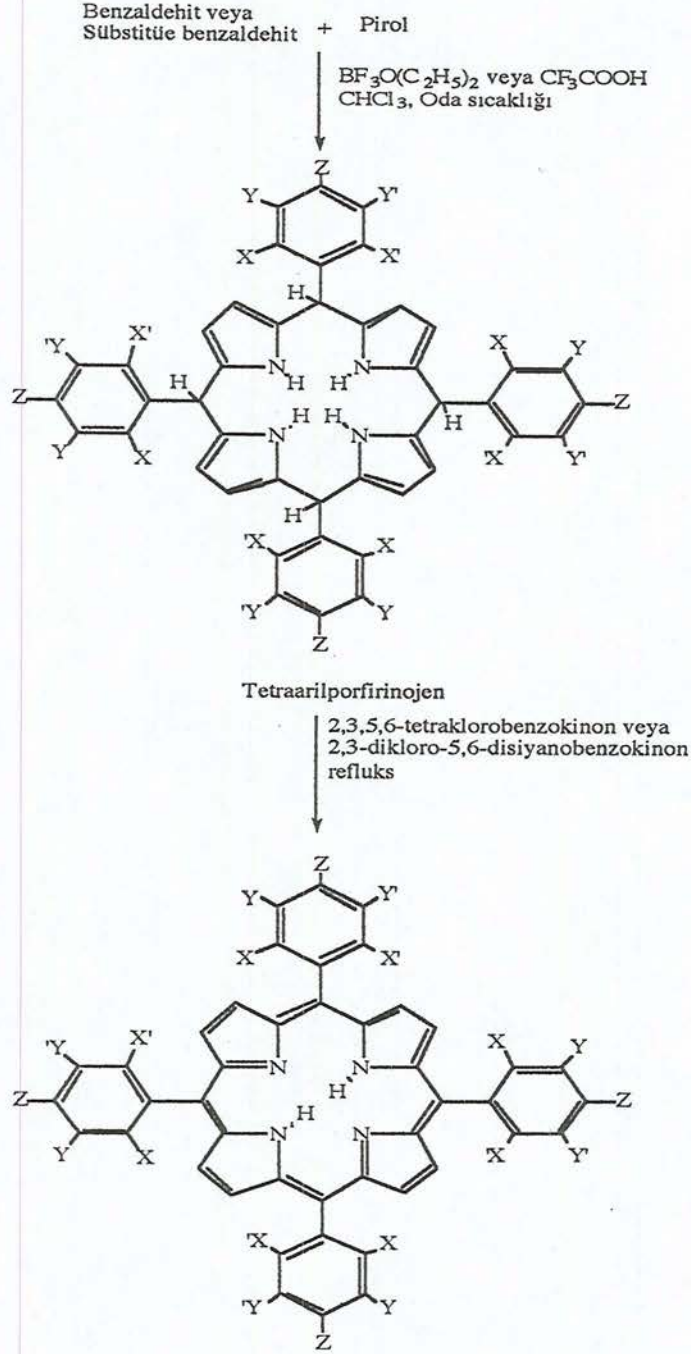
geliştirilmiştir. Bu yeni yöntemde benzaldehit ve piro1 30 dakika refluks halindeki propiyonik asitte reaksiyona sokularak % 20 verimde 5,10,15,20-tetrafenilporfirin elde edilmiştir (Şekil 1.3). Oluşan 5,10,15,20-tetrafenilporfirin, propiyonik asit oda sıcaklığına soğutulduğu zaman kristallenmiş ve ortamdan süzülerek alınmıştır. Sentezlenmeye çalışılan tetraarilporfirinlerin minor ürün ya da yan ürün olması nedeniyle, propiyonik asitte kristallenmeyen veya çökmeyen tetraarilporfirinlerin ortamdan ayrılması ve saflaştırılması bu yöntem ile güç olmaktadır. Ayrıca tetraarilporfirinlerin *meso* konumlarında bulunan aril gruplarının orto süstitüent içermesi durumunda bu yöntem ile verim % 1'in altında kalmaktadır [11].



Şekil 1.3. Adler yöntemi ile 5,10,15,20-tetrafenilporfirinin (H_2TPP) sentezi

Adler yönteminde bazı tetraarilporfirinlerin sorun olan saflaştırılması ve özellikle fenil gruplarının orto konumlarında sübstitüent içeren tetraarilporfirinlerin sentezi, Lindsey et al [12,13] tarafından geliştirilen yeni bir sentez yöntemi ile büyük oranda sorun olmaktan çıkmıştır. Bu yeni yöntemde, oda sıcaklığında kloroformda pirol ile sübstitüe (özellikle orto sübstitüe) benzaldehit az miktarda bor triflorür eterat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak tetraarilporfirinojen elde edilmiş ve reaksiyon ortamına 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon veya 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon gibi bir oksidant ilave edilerek oluşmuş olan tetraarilporfirinojen, tetraarilporfirine dönüştürülmüştür (Şekil 1.4). Sentez, halkalı yapı yerine polipirilmetan şeklinde açık yapıların oluşmasını engellemek için yaklaşık 10^{-2} M'lık seyreltik çözeltilerde yürütülmüştür ve bu yöntemle fenil kalıntılarının çeşitli konumlarında sübstitüent içeren 30'dan fazla tetraarilporfirinin % 30-40 arasında verimle sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu grubun daha sonra yaptığı bir çalışmada tetraarilporfirinojen oluşumu için çözücü kloroformun içinde stabilizatör olarak bulunan etanolün reaksiyon için kritik ve gerekli olduğu bulunmuştur [14]. Ancak daha sonra yapılan bir çalışmada ise etanolün reaksiyona herhangi bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir [15]. Lindsey ve arkadaşlarının 1987'de yayınladıkları çalışmalardan hemen sonra bu çalışmalar da kullanılan yöntemdeki bazı noktalar değiştirilerek 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin sentezi % 20 verimle gerçekleştirilmiştir [16].

Meso konumunda orto sübstitüentli aril içeren tetraarilporfirinler Lindsey yöntemiyle kabul edilebilir verimde elde edilmeye başlandıktan ve demir, mangan gibi metallo tetraarilporfirinlerin aril gruplarının orto-konumlarında elektron çeken ve/veya sterik engelleme yapan sübstitüentler içerdiği zaman oksidantlara karşı daha kararlı olduklarının ve daha zor "bleach"leştiklerinin gözlenmesinden sonra oksidantlara karşı yüksek dirençli tetraarilporfirinlerin sentezi çalışmalarına başlanılmıştır. Bu amaç için hedeflenen tetraarilporfirinler, fenil kalıntılarının orto konumlarında -Cl, -Me, -Br, -F gibi sübstitüentler ile pirol kalıntılarının β -konumlarında -Br, -Cl gibi halojen içeren tetraarilporfirinlerdir. Bir çok çalışma grubu daha kararlı olmaları beklenen 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirin, 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin, 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dimetilfenil)porfirin, 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin gibi tetraarilporfirin ligandları Lindsey yöntemiyle sentezlenmişlerdir [1,17-20].



X, X', Y, Y', Z : H, Halojen (Cl, Br, F), CH_3 , OH, OCH_3 gibi süstitüentler

Şekil 1. 4. Lindsey yöntemi ile tetraarilporfirin sentezi

5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin mangan ve demir komplekslerini alkenlerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanan Meunier grubu daha sonra bu

tetraarilporfirindeki pirol kalıntılarının β -konumlarını bromlayarak 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirini (H_2TMPBr_8) sentezlemiştir [21,22]. Bromlama, 20 eşdeğer kütle N-bromosüksinimid (NBS) ile 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatoçinkonun refluks halindeki metanolde 1 saat reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bromlanmış yapının verimi % 60-65 arasında olmuş ve daha sonra CF_3COOH kullanılarak çinko yapıdan uzaklaştırılmıştır. Bromlanmış 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H_2TMPBr_8)'in görünür bölge spektrumundaki Soret pikinin bromlanmamış yapının Soret pikine göre 44 nm kırmızıya kaydığı görülmüş ve kaymanın brom başına 5,5 nm olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada mesitil (2,4,6-trimetilfenil) gruplarındaki metallerin bromlanmadığı, sadece pirol kalıntılarının β -konumlarının bromlandığı gözlenmiş ve sonuç olarak NBS ile bu koşullarda yapılan bromlamanın iyonik mekanizma ile olduğu öne sürülmüştür.

1.1.2 H_2TMP ve H_2TMPBr_8 'in sülfolanması

Literatürde, tetraarilporfirinlere suda çözünürlük kazandırmak için genelde derişik veya dumanlı H_2SO_4 ile sülfolandıkları görülmektedir. Bu konuda yapılan ilk çalışmada 5,10,15,20-tetrafenilporfirin, sulu fazda termodinamik ve kinetik özelliklerinin incelenbilmesi için derişik H_2SO_4 ile sülfolanarak çözünür hale getirilmiştir [23]. Sülfolama reaksiyonu buhar banyosunda 4 saatte gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 48 saat oda sıcaklığında bekletilen karışımdaki sülfolanmış tetrafenilporfirin ortama 2 katı su ilave edilerek para-sülfolanmış tetrafenilporfirin diasiti olarak çöktürülmüş ve daha sonra sülfonik asit grupları sodyum ve amonyum tuzlarına dönüştürülmüştür.

H_2TMP ve H_2TMPBr_8 'in sülfolanmaları Meunier grubu tarafından %18-24 SO_3 içeren dumanlı H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir [15]. H_2TMPBr_8 için sülfolama 120 °C'de 4-5 saatte gerçekleştirilmiştir [21].

1.1.3. H_2TMSP ve $H_2TMSPBr_8$ 'in manganlanması

Suda çözünür tetraarilporfirinlerin metallenmesi suda veya DMF'de metalin suda çözünür klorür, asetat, nitrat, sülfat gibi tuzları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Genelde tetraarilporfirine göre metal tuzu ortama 4-10 eşdeğer kütle katı gibi aşırı miktarda ilave edilmektedir. Örneğin, 5,10,15,20-tetra(4-sülfonatofenil)porfirine demir bağlanması buhar banyosunda 30 dakika sürede ortamı hafif bazik tutarak 4 katı $FeSO_4$ kullanılarak

gerçekleştirilmiştir [23]. H_2TMSP ve $H_2TMSPBr_8$ 'in manganlanması ise tetraarilporfirine göre 10 eşdeğer kütle 2,4,6-kolloidin içeren reflüks halindeki DMF'de 4-6 saatte mangan asetat kullanılarak yapılmıştır [15].

1.2. Desteklere Bağlanmış Metallo Tetraarilporfirinler

Literatürde değişik amaçlar için desteklere bağlanmış metallo tetraarilporfirinler ile ilgili çok sayıda çalışma yer almaktadır. Desteklere bağlamanın en önemli amaçları olarak, metallo tetraarilporfirinlerin oksidasyon katalizörü olarak kararlılığını artırmak ve reaksiyon ortamından kolaylıkla alınabilmelerini sağlamak sayılabilir. Metallo tetraarilporfirinleri desteklere bağlamak için literatürde 5 temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlar a) yük taşıyan metallo tetraarilporfirinlerin karşı yük taşıyan desteklere elektrostatik olarak bağlanması, b) kil tabakaları arasına yerleştirilmesi, c) gözenekli bir yapı veya matris içine hapsedilmesi, d) desteğe kovalent bağ ile bağlanması ve e) metallo tetraarilporfirindeki metale destek yüzeyindeki uygun bir ligandın aksiyal konumda bağlanması sayılabilir. Desteklere bağlanmış metallo tetraarilporfirinlerin oksidasyon katalizörü olarak kullanılmalarının yanında hidrojen peroksit ve alkil hidroperoksitlerin parçalanmasında da kullanıldıkları görülmektedir. Ayrıca desteğin metallo tetraarilporfirinlerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine etkisini inceleyen çalışmalar da literatürde yer almaktadır.

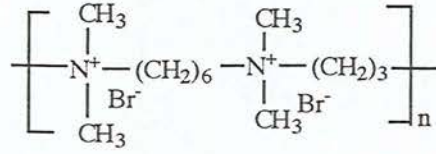
Saito et al [24] tarafından yürütülen bir çalışmada, destekli Mn-, Co- ve CuTSPP'in H_2O_2 'in parçalanmasında katalizör olarak kullanımı denenmiştir. Her seferinde 0,1 mmol MTSP (M: Mn, Co veya Cu), 4,0 g Amberlite IRA 900 (24-42 mesh) reçinesine bağlanmış ve $1,3 \times 10^{-3}$ mmol MTSP içeren destekli katalizörden 50 mg alınarak $1,5 \times 10^{-3}$ mmol H_2O_2 'in pH 11'de 35 °C'de parçalanması izlenmiştir. Reçineye bağlanmış MnTSPP ve CoTSPP, H_2O_2 'in parçalanmasını yaklaşık 10 ve 15 dakika da bitirirken reçineye bağlanmış CuTSPP ve H_2TSPP ile H_2TSPP içermeyen reçine herhangi bir katalitik aktivite göstermemiştir. Ayrıca aşırı H_2O_2 içeren ortamda homojen MnTSPP ile CoTSPP 30 dakika içinde tümüyle parçalanırken reçineye bağlandıklarında katalitik aktivitelerini 10 kullanım sonunda bile koruyabilmişlerdir. Bu da desteğin metallo tetraarilporfirinleri tersinmez olarak oksitlenmeden koruyabildiğini göstermektedir [24].

Leanord et al [25,26], metallo tetraarilporfirinlerin bir desteğe bağlandıkları zaman kararlılıklarının artacağı ve katalizör olarak ortamdan reaksiyon sonunda kolaylıkla uzaklaştırılabilecekleri düşüncesiyle 5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridil)porfinatodemir ($FeT4MP_yP$) ve 5,10,15,20-tetrakis(2-metilpiridil)porfinatodemir ($FeT2MP_yP$)'leri bir

Dowex reçinesine bağlayarak cis-siklooktenin iyodozilbenzen ile oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Ancak bu destekli demir tetraarilporfirinlerin homojen analoglarına göre daha az kararlı oldukları gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da bu demir tetraarilporfirinlerin Dowex MSC1 reçinesi üzerinde kümeler halinde ve birbirlerinden ayrı olarak izole halde buldukları için oksidant tarafında daha kolay tahrip edilebildikleri verilmiştir. Ayrıca bu grubun bir başka çalışmasında ise FeT_4MP_yP , 3 çeşit suda çözünür polimer desteğine bağlanmış ve bu destekli metallo tetraarilporfirinin özellikleri GPC, UV-Vis, Raman spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir [27]. Suda çözünür polimer destekleri olarak poli(stiren-4-sülfonat), poli(vinilsülfonat) sodyum tuzu ve poli(akrilat) sodyum tuzu kullanılmıştır. Desteklere bağlanmış FeT_4MP_yP 'in UV-görünür bölge spektrumunda homojen FeT_4MP_yP 'inkine göre maviye kayma ve Soret bandında ise genişleme gözlenmiştir. Sonuç olarak esnek polimerlere bağlanmış FeT_4MP_yP 'in kümeleşmiş halde bulunduğu belirtilmiştir.

Tetraarilporfirinlerin suda dimer veya kümeler halinde buldukları bilinmektedir. Ortama ilave edilen yüzey aktif maddeye bağlı olarak bu kümeleşme ortadan kalkarak tetraarilporfirin monomerik halde bulunabilmektedir. Kadish et al [28] tarafından H_2TSPP , $ZnTSPP$, $CuTSPP$ ve $VOTSPP$ 'nin CTAB, SDS ve Triton X-100 içeren miselli ortamda davranışı çalışılmıştır. Bu üç yüzey aktif madde katyonik, anyonik ve nötral yüzey aktif maddeler grubundandır. H_2TSPP ve metal(II) türevleri tamponlanmış veya tamponlanmamış sulu çözeltilerde kümeleşmiş halde bulunmaktadırlar ve 10^{-6} M'lık tetraarilporfirin derişiminde bile monomer-dimer dengesi kurulmaktadır. Yürütülen UV/Vis, 1H NMR, ESR çalışmaları sonucu, CTAB ve Triton X-100 içeren ortamda H_2TSPP ve metal(II) türevlerinin bu yüzey aktif maddelerde çözündükleri ve 10^{-7} - 10^{-2} M derişimlerinde monomerik halde buldukları, SDS içeren ortamda ise bunun tersi, çözünmeme ve daha fazla kümeleşme olduğu gözlenmiştir. Ayrıca CTAB içindeki çözünmenin Coulomb kuvvetleri sonucu olduğu, buna karşılık Triton X-100 içindeki çözünmenin hidrofobik etkileşme sonucu olduğu belirtilmiştir [28].

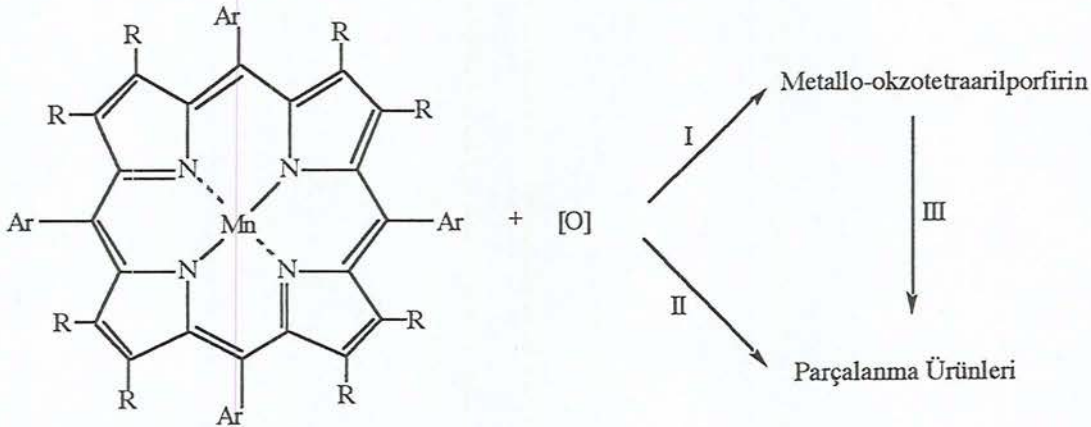
Literatürde, suda çözünür tetraarilporfirinlerin ionen türü bir yapıya bağlanması ile ilgili olarak sadece bir çalışma vardır [29]. Bu çalışmada H_2TSPP , polibrene (6,3-ionene) bağlanmış, bağlı H_2TSPP 'in pH'ya bağlı olarak UV/Vis spektrumu alınmış ve polielektrolitlere bağlanmış katyonik boyalarda gözlenen maviye kaymanın aksine bu yapıda kırmızıya kayma gözlenmiştir (Şekil 1.5).



Şekil 1. 5. Polibren (6,3-ionen)'in yapısı

1.3. Tetraarilporfirinlerin ve Metallo Tetraarilporfirinlerin Yapı Kararlılıkları

Literatürde tetraarilporfirinler ile metallo tetraarilporfirinlerin yapı kararlılıklarına ilişkin detaylı çalışmalar bulunmamaktadır. Genelde, bu maddelerin özellikle oksidasyon katalizörü olarak kullanılmaları sırasında yapı kararlılıklarına ilişkin bazı yayınlarda nitel veya nicel bazı değerlendirmelere rastlanmaktadır. Metallo tetraarilporfirinlerin oksidantlar tarafından parçalanmaları genellikle oksidantın, tetraarilporfirinin *meso* konumundaki karbonlarına saldırmasıyla veya oksitlenmiş metalden oksijenin liganda aktarılması sonucu olmaktadır. Ayrıca liganddaki azotların da oksitlendiği görülmektedir. Metallo tetraarilporfirinlerin çeşitli oksidantlarla verebildiği parçalanma reaksiyonları şematik olarak Şekil 1.6'da verilmiştir.

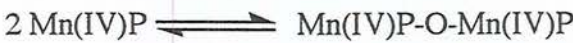
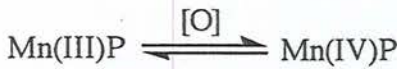


Şekil 1.6. Metallo tetraarilporfirinlerin çeşitli oksidantlarla verebileceği reaksiyonlar

Harriman ve çalışma arkadaşları, bitkilerde suyun O_2 'ne yükseltgenmesi ile sonuçlanan foto sentezi *in vitro* model bir sistemde gerçekleştirebilmek için suda çözünür mangan(III) tetraarilporfirinlerin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını araştırmışlardır [30-33]. Çalıştıkları 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfinitomangan (MnTPyP), 5,10,15,20-tetra(N-metil-4-piridil)porfinitomangan (MnTMPyP), 5,10,15,20-tetra(4-sülfenil)por-

finitomangan (MnTSPP) ve 5,10,15,20-tetra(4-karboksifenil)porfinitomanganın (MnTCPP), pH 10 da sodyum persülfat ve hipoklorit ile oksitlenebildiğini ve oluşan oksidasyon ürününün kararlı olmadığını gözlemlemişlerdir. Daha sonraki çalışmalarında ise, bazik ortamda oksitlenmiş bu mangan tetraarilporfirinlerin μ -okzo dimer şeklinde mangan(IV) tetraarilporfirin oluşturduklarını spektroskopik ve magnetik moment ölçümlerinden belirlemişlerdir. Ayrıca bu mangan tetraarilporfirinlerin pH 14'de stokiyometrik miktarda peroksidisülfat, hipoklorit, bromat, klorit, hidrojen peroksit, permanganat, kurşundioksit, ferriksiyandır gibi farklı oksidantlarla oksitlenmeleri sonucu hep aynı oksitlenmiş mangan tetraarilporfirinin olduğu görülmüştür. Ancak hipoklorit gibi kuvvetli oksidantlar kullanıldığında tetraarilporfirin kromofomunda kayıp gözlenmiş ve oksidasyonun mangan(III) tetraarilporfirine göre bir elektronluk bir değişme olduğu ve oluşan okzo-mangan tetraarilporfirinin, mangan(IV) tetraarilporfirin veya mangan(III) π -radikal yapısında olduğu sonucuna varılmıştır. Nötral çözeltide, MnTCPP'in H_2O_2 , OCl^- , peroksidisülfat, Br_2 gibi kuvvetli oksidantlarla oksitlenebildiği, ancak tetraarilporfirin kromoforumunun yaklaşık 1 saat içinde tümüyle yok olduğu gözlenmiş ve oksidant H_2O_2 iken parçalanması nedeniyle O_2 gazı çıktığı görülmüştür. Ayrıca mangan tetraarilporfirine göre 3 eşdeğer kütle hipoklorit kullanıldığında ise diğer oksidantlar kullanıldığında gözlenmeyen bir durum olan ikinci bir oksidasyon gerçekleşmiştir. Oluşan oksitlenmiş mangan tetraarilporfirinin, mangan(V) tetraarilporfirin olduğuna ilişkin kanıtlar bulunmuştur.

Aynı araştırma grubu, daha sonra bazik ortamda suda çözünür MnTPyP, MnTMPyP, MnTCPP ve MnTSPP'in oksitlendiği zaman mangan(IV) tetraarilporfirin μ -okzo dimer yapısını oluşturduklarını ve aşırı OCl^- ortamda ise mangan(V) tetraarilporfirinin oluştuğunu bildirmişlerdir. Genelde stokiyometrik miktarda oksidant kullanıldığı zaman oluşan okzo yapının bir süre sonra orijinal mangan(III) tetraarilporfirine döndüğü gözlenmiştir ve bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [32,33].



Aynı araştırma grubu, daha sonra 5,10,15,20-tetrafenilporfinatomanganın (MnTPP) hegzadesiltrimetilamonyum klorür (CTAC) veya sodyum dodesil sülfat (SDS) miselleri

içeren mikroheterojen ortamdaki spektroskopik ve kimyasal özelliklerinin homojen sulu ortamdaki özelliklerine göre çok fazla değişmediğini bildirmiştir [33]. Ancak MnTPP'in oksidasyonu CTAC'li ortamda aşırı OCl kullanıldığı zaman gerçekleşmiş ve SDS'li ortamda ise aynı koşullarda oksidasyon gerçekleşmemiştir. CTAC'li ortamda elde edilen okzo-MnTPP'in, homojen ortamda gözlenen μ -okzo dimer yapısından farklı olarak monomerik Mn(IV)TPP yapısında olduğu ve aşırı miktarda OCl kullanıldığı zaman ise Mn(V)TPP'in oluştuğu belirtilmiştir [33].

Groves et al [34] tarafından MnTMP(Cl)'ün 1,2 ek $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ve 1,2 ek *m*-kloroperbenzoik asit içeren CH_2Cl_2 de 0 °C'de oksidasyonu çalışılmış ve bu koşullarda $\text{O}=\text{Mn}(\text{IV})\text{TMP}$ oluştuğu görülmüştür. Bu okzomangantetraarilporfirinin Soret piki geniş bir pik olarak 422 nm de gözlenmiştir. $\text{O}=\text{Mn}(\text{IV})\text{TMP}$, ortama $(\text{n-Bu})_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ilave edilerek veya oda sıcaklığında MnTMP(Cl)'ü aşırı $(\text{n-Bu})_4\text{N}^+\text{OH}^-$ içeren ortamda +1,20 V'da elektroliz ederek $[\text{O}=\text{Mn}(\text{IV})\text{TMP}(\text{OH})]^-$ yapısına dönüştürülmüştür. Bu yapının Soret piki ise daha dar olarak 425 nm de gözlenmiştir. Ayrıca MnTMP(Cl)'ün, $(\text{n-Bu})_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ile CHCl_3 da aerobik koşullarda oksidasyonu sonucu $\text{O}=\text{Mn}(\text{IV})\text{TMP}(\text{X})$ oluşmuştur. Bu reaksiyondaki $(\text{n-Bu})_4\text{N}^+\text{OH}^-$ yerine trietilbenzilyamoniyum klorür ile 6M NaOH kullanıldığı zamanda yine aynı oksitlenmiş yapı oluşmuştur.

Traylor et al [18] tarafından FeTDCPP'in yapı kararlılığını test etmek için yapılan bir çalışmada, FeTDCPP oda sıcaklığında iyodozilbenzenin CH_2Cl_2 'daki süspansiyonunda 1 saat tutulmuş ve bu sürenin sonunda FeTDCPP'in hemen hemen parçalanmadan kaldığı görülmüştür. Bir başka deneyde ise iyodozilbenzen yerine *m*-kloroperbenzoik asit kullanılmıştır. Oda sıcaklığında yürütülen bu deneyde ise 30 dakika içinde FeTDCPP'in 415 nm'deki Soret pikinde önemli azalma görülmüş, bu anda ortama norbornan ilave edilmiş ve 8 gün sonra orjinal Soret pikinin % 83 oranında durduğu gözlenmiştir. Bu koşullarda FeTDCPP yerine FeTPP kullanıldığı zaman FeTPP'in hemen parçalandığı gözlenmiştir [18].

Traylor et al [19] tarafından daha sonra sentezlenmiş olan 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatodemir(III) klorür, norbornanın pentafloridozilbenzen ile oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmış ve reaksiyon sonunda % 75 verimde norbornanoller elde edilmiştir. Reaksiyon süresince bu metallo tetraarilporfirinin oksidanta karşı dirençli olduğu ve hiç parçalanmadığı görülmüştür. Aynı reaksiyon için ve aynı koşullarda bu metallo tetraarilporfirin yerine 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatodemir(III) klorür kullanıldığı zaman, bu demir tetraarilporfirinin % 75 oranında parçalandığı gözlenmiştir.

Banfi ve çalışma arkadaşları mangan tetraarilporfirin katalizörleri yardımıyla 0 °C'de $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde NaOCl ile alken epoksidasyonunu çalışmışlar ve kullanılan katalizörlerin katalitik aktiviteleri ile yapısal kararlılıklarına ilişkin bulgularını yayınlamışlardır [3]. Hazırlamış oldukları 5 mangan tetraarilporfirin (aril: fenil, 2,4,6-trimetilfenil, 9-antrasenil, pentaflorofenil ve 2,6-diklorofenil) içinde sadece 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatomangan (MnTDCPP) reaksiyon koşullarında hiç parçalanmaya uğramamış ve buna karşılık 5,10,15,20-tetrafenilporfinatomangan ile 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfinatomangan birkaç dakika içinde tümüyle parçalanmıştır. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatomanganın % 50'si 40 dakikada ve 5,10,15,20-tetrakis(9-antrasenil)porfinatomanganın % 50'si 20 dakikada parçalanmıştır. Araştırmacılar bu sonuçlara göre metallo tetraarilporfirinlerin yapı kararlılığının sadece sterik etki ile sağlanamayacağı, hem sterik hemde elektron çekici etkinin gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Aynı grubun daha sonraki bir yayınında aynı reaksiyon koşullarında 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dimetil-2,4,6-triklorofenil)porfinatomangan ile 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dimetil-2,4,6-tribromofenil)porfinatomanganın da MnTDCPP gibi kararlı oldukları ve MnTDCPP 'e göre sadece Cl süstitüentleri değişik konumda olan 5,10,15,20-tetrakis(3,5-diklorofenil)porfinatomanganın ise son derece kararsız olduğu ifade edilmiştir [35].

Bu grubun bu konuda çıkan bir başka yayınında cis-siklookten (CO) ile 1-dodekenin (1-DD) % 30'luk H_2O_2 ve NaOCl oksidantları ile çeşitli Mn(III) tetraarilporfirinler katalizörlüğünde $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde oksidasyonu sonuçları verilirken reaksiyon sonunda geriye kalan metallo tetraarilporfirin miktarının %'si de verilmiştir [36]. Katalizör olarak kullanılan bütün mangantetraarilporfirinlerin az veya çok reaksiyon sırasında parçalanmaya uğradığı görülmüş ve sonuçlar Çizelge 1.1'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, mangantetraarilporfirinler CH_2Cl_2 fazında olmasına ve bu fazda partiyon sonucu bulunan H_2O_2 derişimi mangantetraarilporfirinin derişiminin yaklaşık 10 katı kadar olmasına rağmen 20-45 dakika gibi sürede bile mangantetraarilporfirinler kaydadeğer miktarda parçalanmaya uğramıştır. NaOCl kullanılan deneyler ise pH 10,5'de yürütülmüş ve bu pH'da oluşan ve CH_2Cl_2 'da çözünen HOCl derişimi mangantetraarilporfirin derişiminden çok az miktarda fazla olmasına rağmen yine de mangantetraarilporfirinlerin parçalandığı gözlenmiştir.

Ligninin enzimlerle yapılabilen parçalanmasını bir katalizör ile gerçekleştirmeyi deneyen bir çalışmada suda çözüntür FeTDCSPP , MnTDCSPP , FeTDCSPPCl_8 ve MnTDCSPPCl_8 kullanılmıştır [37]. Oksidant olarak kullanılan m-kloroperbenzoik asit, tert-

butil hidroperoksit, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit içinde bu metallo tetraarilporfirinlerde en hızlı parçalanmaya H_2O_2 neden olmuş ve 3,4-dimetoksibenzilalkolün varlığında aşırı oksidant kullanıldığında katalizörlerin kararlılığı;



şeklinde bulunmuştur.

Çizelge 1.1. Bazı mangan tetraarilporfirinlerin cis-sikloookten (CO) ve 1-dodekenin (1-DD) H_2O_2 veya NaOCl ile oksidasyonu sırasında kararlılıkları^a [36]

Mn-Porfirin	Oksidant	Substrat	Geriye kalan porfirin	
			Süre/dak	%
MnTDCPP (1)	H_2O_2 (400)	CO (200)	30	82
MnTDCPP (1)	NaOCl (600)	CO (200)	20	100
MnTDCPP (1)	H_2O_2 (400)	1-DD (200)	45	96
MnTDCPP (1)	NaOCl (600)	1-DD (200)	20	80
MnTDCPPCl ₈ (1)	H_2O_2 (400)	CO (200)	30	39
MnTDCPPCl ₈ (1)	NaOCl (600)	CO (200)	—	—
MnTDCPPCl ₈ (1)	H_2O_2 (400)	1-DD (200)	45	0
MnTDCPPCl ₈ (1)	NaOCl (600)	1-DD (200)	45	66
MnTMP (1)	H_2O_2 (400)	CO (200)	45	50
MnTMP (1)	NaOCl (600)	CO (200)	20	95
MnTMP (1)	H_2O_2 (400)	1-DD (200)	20	78
MnTMP (1)	NaOCl (600)	1-DD (200)	20	95
MnTMPBr ₈ (1)	H_2O_2 (400)	CO (200)	20	50
MnTMPBr ₈ (1)	NaOCl (600)	CO (200)	20	100
MnTMPBr ₈ (1)	H_2O_2 (400)	1-DD (200)	20	64
MnTMPBr ₈ (1)	NaOCl (600)	1-DD (200)	90	85

^a Mn-Porfirin, oksidant ve substrat yanındaki parantez içindeki değerler bunların birbirine göre mol oranlarıdır

Porfirinlerin kanser tedavisinde fotodinamik terapi (PDT) ajanı olarak kullanılmalarının deniyor olması nedeniyle, bu maddelerin oksidasyonla parçalanması sonucu oluşan ürünlerinin neler olduğunun bilinmesinin gerekli olduğu Gaular et al [38]

tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir. Bu amaç için bir PDT ajanı olan hematoporfirin kromik asit ile parçalanması çalışılmış ve parçalanma ürünlerinin maleimid türevleri olduğu gözlenmiştir.

Metallo tetraarilporfirinlerin sentezi ile bunların H_2O_2 , iodozilbenzen ve pentafloro-iodozilbenzene karşı kararlılıkları ilgili bir çalışma 1995 yılında yayınlanmıştır [39]. Yapı kararlılıkları için, 20 mmol metallo tetraarilporfirin içeren 50 mililitre CH_2Cl_2 çözeltilisine 200 mmol H_2O_2 , iodozilbenzen veya pentafloroiodozilbenzen katılmış ve 10 dakika ve 8 saat sonra parçalanmadan kalan metallo tetraarilporfirin miktarı fotometrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bazı deneylerde ayrıca ortama imidazol ilave edilmiştir. Metallo tetraarilporfirinlerin kararlılığı ile ilgili sonuçlar Çizelge 1.2'de verilmiştir. Araştırılan metallo tetraarilporfirinler içinde oksidantlara karşı en dirençli olanlarının 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfinatodemir ile 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatomangan olduğu görülmüştür. Buna karşılık aynı oksidantlara karşı yapı kararlılığının en düşük olduğu metallo tetraarilporfirin ise 5,10,15,20-tetrafenilporfinatomangan olarak bulunmuştur.

Fenil kalıntılarının orto-konumlarında ve pirol kalıntılarının β -konumlarında herhangi bir süstitüent içermeyen tetraarilporfirinlerdeki porfirin makrosiklik yapının rijit (rigid) ve düzlemsel olduğu ve bu yapıya *meso* konumlarından bağlanmış fenil gruplarının ise bu düzleme en düşük enerjili halde dik olarak durdukları bilinmektedir. Ancak bir tetraarilporfirine palladyum gibi yapının ortasındaki boşluğa tam olarak sığamayacak bir metal bağlandığında yapının bir miktar düzlemsellikten uzaklaştığı deformasyona uğradığı da gözlenmiştir [40]. Ayrıca pirol kalıntılarının β -konumlarında özellikle brom içeren tetraarilporfirinler de düzlemselliğin tümüyle ortadan kalktığı çeşitli yayınlarda belirtilmiştir [41-43].

Çizelge 1.2. 10 Dakika ve 8 saat sonra geriye kalan % metallo tetraarilporfirin [39]

Porfirin ^a	H ₂ O ₂		iyodozilbenzen		pentafloriodozilbenzen		
	10 dak	8 saat	10 dak	8 saat	10 dak	8 saat	8 saat ^c
MnTDCPP	yok		100	100	94	58	b
MnTDCPPBr ₇			100	100	b	b	b
MnTPFPP			87	62	95	89	95
MnCF ₃ PP			97	78	77	42	b
MnDCF ₃ PP			90	14	42	32	66
MnTMOPP			84	28	28	26	36
FeTPFPP			100	100	100	100	b
MnTPP	parçalanma		75	26	37	35	b

^a MnTPFPP : 5,10,15,20-Tetrakis(pentaflorofenil)porfinatomangan

MnCF₃PP : 5,10,15,20-Tetrakis(2-triflorometilfenil)porfinatomangan

MnDCF₃PP : 5,10,15,20-Tetrakis(3,5-bis(triflorometil)fenil)porfinatomangan

MnTMOPP : 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksifenil)porfinatomangan

FeTPFPP : 5,10,15,20-Tetrakis(pentaflorofenil)porfinatodemir

^b ölçülemeyecek kadar az

^c imidazol varlığında

1.4. Yapılması Planlanan Çalışmalar

Metallo tetraarilporfirinlerin yapı kararlılığına ilişkin olarak literatüre katkıda bulunmak amacıyla, 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür sodyum tuzu ile 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan (III) klorür sodyum tuzunun sodyum hipoklorite, hidrojen peroksit ve tert-bütül hidroperoksite karşı yapı kararlılıkları, reaksiyon kinetiği ve parçalanma hız sabitleri belirlenecektir.

Bu amaç için 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (sodyum tuzu) ile 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (sodyum tuzu) sentezlenecektir.

Ayrıca bu mangan tetraarilporfirinler iyonun, surfaktant ve lateks tipi desteklere bağlandıktan sonrada yapı kararlılıkları araştırılacak ve desteklerin bu metallo tetraarilporfirinlerin kararlılıklarına etkisi ile parçalanma hız sabitleri belirlenecektir.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

2,4,6-Trimetilbenzaldehit (Merck), N-bromosüksinimid (Fluka), hidrojen peroksit (%35'lik, Merck), tert-bütül hidroperoksit (% 70, Merck), sodyum hipoklorit (Procter and Gamble), trifloroasetik asit (Merck), mangan(II) klorür dihidrat (Merck), çinko asetat dihidrat (Merck) 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (Merck), sülfürik asit (% 98'lik; Carlo Erba), piridin (Merck), sodyum karbonat (Merck) ve N,N-dimetilformamit (Riedel) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Pirol (Merck) ve bortrifloretarat (Sigma) vakum distilasyonu ile distillenip hemen kullanılmıştır. Lateks, 2,6-iyon ve 2,10-iyon daha önce yapılmış çalışmalar sırasında hazırlanmıştır [44,45]. İnce tabaka kromatografisi için 5-40 µm parçacık boyutlu silikajel 60 GF₂₅₄ (Merck) ile kaplanmış 20x20 boyutunda cam plakalar kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kloroform ve diklorometan kalsiyum klorür ilave edilerek fraksiyonlu distilasyonla distillenerek, metanol ise MgSO₄ ilave edildikten sonra süzülerek fraksiyonlu distilasyonla distillenerek kullanılmıştır. Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup bütün işlemlerde saf su kullanılmıştır.

2.2. Analizler ve Aletli Analizler

Görünür bölge spektrumları Shimadzu UV 2101 PC UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Cihazın küvet (hücre) tutucusunun sıcaklığı termostatlı su sirkülasyonlu banyo (Phywe T/P) kullanılarak 30,0±0,1 °C'de tutulmuş ve 10mm ışık yollu kuvars küvetler kullanılarak spektrumlar alınmıştır. Alınan spektrumlar cihaza bağlı bilgisayarda hafızaya kaydedilmiş ve gerektiğinde çıktıları alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen veriler " En Küçük Kareler Yöntemi " veya Macintosh bilgisayarında Exstatistics regresyon programı kullanılarak değerlendirilmiş ve bu şekilde her bir deney için ilgili metallo tetraarilporfirinin parçalanma hız sabiti ve her parçalanma hız sabitindeki belirsizlik hesaplanmıştır. pH ölçümleri için Micro Computer pH vision pH-metre (Cole-Parmer) kullanılmıştır. Reaksiyonlar manyetik ısıtıcı karıştırıcı (IKA RTC) ve/veya kuş yuvası (Thermolyne, Type 45500 Input Control) kullanılarak yürütülmüştür. Ayrıca bütün süzme işlemleri 3 numaralı Gooch krozesi ile yapılmış ve deneylerde laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

2.3. Mangan Tetraarilporfirinlerin Sentezi

2.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinato-mangan(III) klorür (sodyum tuzu)nun sentezi

2.3.1.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin (H_2TMP) sentezi

Sentez Lindsey yöntemindeki tetraarilporfirin sentezine benzer şekilde yapılmıştır [12,13,16]. Tek boyunlu dibi yuvarlak bir litrelik deney balonuna, 400 ml yeni distillenmiş $CHCl_3$ konulduktan sonra sırasıyla balona 2,4,6-trimetilbenzaldehit (1,0 g; 6,76 mmol), pirol (0,46 g; 6,86 mmol), bortriflorüretarat (0,30 g; 2,11 mmol) ilave edilmiştir. Çözelti önce iki saat oda sıcaklığında karıştırılmış ardından su banyosunda 40 °C'ye kadar ısıtılıp 5 saat daha karıştırıldıktan sonra kendi haline bir gece bırakılmıştır. Ardından çözeltiye 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (1,25 g; 5,08 mmol) ilave edilmiş ve karışım 1 saat rüflüks edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışımdan alınan örneğin UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak alınan spektrumunun literatürdeki verilere uyduğu görülmüştür. Ardından çözeltinin çözücüsü rotary evaporatörde uçurulmuş, geriye kalan koyu kahverengi katı madde az miktarda metanolde çözülerek Gooch krozesinden süzölmüştür. Gooch krozesinin üzerinde toplanan ve bir miktar safsızlık içerdđi belirlenen mor renkli 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin tekrar CH_2Cl_2 'da çözülmüş ve Gooch krozesinden süzölmüştür. Bu şekilde hem metanolde hem de diklorometan da çözünmeyen safsızlıklar ayrılmıştır. Elde edilen tetraarilporfirinin son saflaştırılması 20x20 cm boyutunda silika jel kaplı cam plakada, $CHCl_3$ yürütücü kullanılarak preparatif ince tabaka kromatografisi ile yapılmıştır. En yüksek R_f değerine sahip mor renkli band H_2TMP 'e ait olup, plakadan kazınarak alınmış ve kazıntıdaki H_2TMP , $CHCl_3$ da çözümlenerek Gooch krozesinde süzölmüştür. Daha sonra çözücü rotary evaporatörde uçurulmuş ve 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Tartılan tetraarilporfirinin 0,409 g geldiği ve veriminin % 30 olduğu bulunmuştur.

2.3.1.2. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin sülfolanması

Bu tetraarilporfirinin sülfolanması ve izolasyonu literatürdeki yöntemlere benzer şekilde yapılmıştır [15,16]. Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H_2TMP) (250 mg; 0,320 mmol) ve derişik H_2SO_4 (%98; 18 ml)

konmuş ve karışım soğutucu altında 100 ± 10 °C'de manyetik karıştırıcı ile 25 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulmuş ve ortama Na_2CO_3 (34 g; 0,32 mol) ilave edilerek ortamda aşırı miktarda bulunan sülfirik asit nötrleştirilmiştir. Reaksiyon ortamındaki su 100 °C'de etüvde uçurulduktan sonra geriye kalan maddedeki 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirin (H_2TMSP) metanol ile ekstre edilmiş ve Gooch krozesinden süzülmüştür. Süzüntü metanolün bir kısmı rotary uçurularak derişik hale getirilmiş ve bir test tüpüne konduktan sonra buzdolabında bir gün kendi haline bırakılmıştır. Bu sırada test tüpünün dibine çöken çökelek test tüpünde kalacak şekilde çözelti bir balona alınmış ve çözücüsü rotary evaporatörde uçurulduktan sonra geriye kalan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirin (H_2TMSP) sodyum tuzu 50 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Tartılan H_2TMSP 'in kütlesi 0,37 g ve veriminin % 73 olduğu bulunmuştur.

2.3.1.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirine mangan bağlanması

Dibi yuvarlak 100 ml'lik iki boyunlu bir deney balonuna konan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirin (H_2TMSP) sodyum tuzu (0,35 g; 0,22 mmol) ve $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (866 mg; 5,47 mmol) 15 ml saf suda çözülmüş ve 0,5 N NaOH çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı 9 olacak şekilde ayarlanmıştır. Balona geri soğutucu takıldıktan sonra karışım 80 ± 5 °C'de 40 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında çözeltinin pH'ı kontrol edilmiş ve düşen pH, 8,5-9,0'a getirilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda ortamdaki su rotary evaporatörde uçurulmuş ve geriye 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTMSP), reaksiyona girmemiş MnCl_2 ve yan ürünleri içeren kahverengi bir madde kalmıştır. Elde edilen MnTMSP 'in ilk kaba saflaştırılması için üzerine bu maddeyi çözebilecek miktarda susuz metanol ilave edilmiş ve elde edilen karışım Gooch krozesinde süzülmüştür. Böylece metanolde çözünlülüğü az olan MnCl_2 büyük oranda uzaklaştırılmıştır. Süzüntünün çözücüsü rotary evaporatörde uçurulduktan sonra MnTMSP preparatif ince tabaka kromatografisi kullanılarak saflaştırılmıştır. İTK'da yürütücü faz olarak metanol kullanılmış ve MnTMSP 'in çözücü ile birlikte yürüdüğü gözlenmiştir. Daha sonra MnTMSP içeren band kazındıktan sonra metanol ile işleme tabi tutulmuş ve çözünen MnTMSP Gooch krozesinden süzülerek silika jelden ayrılmıştır. Süzüntüdeki çözücü rotary evaporatörde uçurulduktan sonra 120 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-

trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorürün (MnTMSP) 230 mg ve veriminin % 70 olduğu görülmüştür.

2.3.2. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (sodyum tuzu)nun (MnTMSPBr₈) Sentezi

2.3.2.1. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin (H₂TMSPBr₈) Sentezi

Bu tetraarilporfirinin sentezi için, kısım 2.3.1.1'de sentezi verilmiş olan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinden (H₂TMP) geriye kalan kısım alınarak bromlanmıştır. Sentez önce H₂TMP'e çinko bağlanması, ardından elde edilmiş olan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatoçinkodaki pirol kalıntılarının β-konumlarının bromlanması ve bromlanmış bu çinko tetraarilporfirinden çinkonun çıkarılması aşamaları gerçekleştirilerek yapılmıştır. Sentez için bazı değişikliklerle literatürdeki yöntem kullanılmıştır [21].

2.3.2.1.a. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirine çinko bağlanması

Dibi yuvarlak 250 ml'lik tek boyunlu deney balonuna, 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H₂TMP) (250 mg; 0,319 mmol), çözücü olarak ortamın ve bazik olmasını sağlamak için N,N-dimetilformamid (65 ml) ile piridin (85 ml) ilave edilmiştir. Karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve geri soğutucu altında refluks edilerek H₂TMP'in çözünmesi sağlanmıştır. H₂TMP çözüldükten sonra balona Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (2,4 g; 10,9 mmol) katı halde ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı 20 saat refluks edilmiştir. Bu süre sonunda alınan görünür bölge spektrumundan ZnTMP'in oluştuğu görülmüş, çözücü vakum distilasyonu ile distillenmiş ve geriye kalan mor renkli kalıntı diklorometanda çözüldükten sonra Gooch krozesinden süzölmüştür. Ayrma hunisine alınan diklorometan fazı 3 kere saf su ile yıkandıktan sonra rotary evaporatörde uçurulmuş, geriye kalan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatoçinko (ZnTMP) aseton ile yıkanmış ve 50 °C de vakum etüvünde kurutulmuştur. Tartılan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatoçinko (ZnTMP) 210 mg gelmiş ve veriminin % 78 olduğu bulunmuştur.

2.3.2.1.b. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinoçinkodaki pirol kalıntılarının β -konumlarının bromlanması

Bromlama reaksiyonu literatürdeki çalışmalara benzer şekilde yürütülmüştür [21,23]. Dibi yuvarlak iki boyunlu 250 ml'lik bir deney balonunda 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinoçinko (ZnTMP) (180 mg; 0,213 mmol) refluks halindeki 50 ml'lik susuz metanolde geri soğutucu altında çözülmüştür. Aynı zamanda 100 ml susuz metanolde çözülmüş olan N-bromosüksinimid (NBS; 1,0 g; 5,6 mmol) balon içinde refluks olan çözeltiye damla damla 30 dakikada ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı refluks halinde 40 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Bu karıştırılma süresi içinde bromlamanın tamamlanıp tamamlanmadığını görmek için reaksiyon karışımından belli aralıklarla alınan örneklerin UV-görünür bölge spektrofotometresi ile spektrumları alınmış ve spektrumların literatürdeki veri ile karşılaştırılması sonucu bromlamanın tamamlanmadığı görülmüştür. Bu durum üzerine reaksiyon karışımına 50 ml susuz metanolde çözülmüş bir miktar N-bromosüksinimid (1,7 g; 9,52 mmol) daha damla damla ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı refluks halinde 20 saat daha karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda, yapıdaki pirollerin β -konumların bromlandığı görülmüştür. Reaksiyonun sona ermesinden sonra metanol rotary evaporatör de uçurulmuş ve ortama 60 ml doygun Na_2CO_3 çözeltisi ilave edilerek ortamda oluşmuş olan HBr ve süksinimid nötralleştirilmiştir. Daha sonra çözelti üzerine 30 ml CH_2Cl_2 ilave edilmiş ve çözelti ayırma hunisine alınmıştır. Ayrılan CH_2Cl_2 fazı saf su ile üç defa yıkanmıştır. Çözücü CH_2Cl_2 rotary evaporatörde uçurulduktan sonra geriye koyu yeşil 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinoçinko (ZnTMPBr_8) kalmıştır. 100 °C'de etüvde kurutulan ZnTMPBr_8 225 mg gelmiş ve ürünün verimi % 72 olarak bulunmuştur.

2.3.2.1.c. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinoçinkodan çinkonun çıkarılması

Dibi yuvarlak tek boyunlu 100 ml'lik deney balonu içinde 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinoçinko (ZnTMPBr_8) (200 mg; 0,135 mmol) 30 ml diklorometanda çözülmüş ve ardından ortama 3 ml trifloroasetik asit ilave edilmiştir. Karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ortamdaki asit doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile nötrale edilmiş ve diklorometan fazı 4 defa saf su ile yıkanmıştır.

Çözeltinin alınan UV-görünür bölge spektrumundan yapıdan çinkonun çıktığı görülmüştür. Daha sonra çözeltinin çözücüsü rotary evaporatörde uçurulmuş ve geriye kalan 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H_2TMPBr_8) 120 °C'de etüvde kurutulmuştur. Tartılan H_2TMPBr_8 'in 185 mg geldiği görülmüş ve ürün veriminin % 96 olduğu bulunmuştur.

2.3.2.2. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin sülfolanması

Dibi yuvarlak tek boyunlu 100 ml lik deney balonuna 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H_2TMPBr_8) (100 mg; 0,070 mmol) ve derişik H_2SO_4 (%98; 5 ml) konulduktan sonra karışım 80-85 °C'de 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve ortamdaki asit Na_2CO_3 (10,6 g; 0,10 mol) ile nötrleştirilmiştir. Ardından ortamdaki su 90 °C'de etüvde uçurulmuş geriye kalan katı maddeden 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)-porfirin ($H_2TMSPBr_8$) sodyum tuzu susuz metanol ile ekstre edilmiştir. Ardından ekstrattaki metanol rotary evaporatörde uçurulduktan sonra geriye kalan $H_2TMSPBr_8$ preparatif ince tabaka kromatografisi kullanılarak saflaştırılmıştır. ITK'da yürütücü faz olarak metanol kullanılmış ve $H_2TMSPBr_8$ 'in çözücü ile birlikte yürüdüğü gözlenmiştir. Daha sonra $H_2TMSPBr_8$ içeren band kazandıktan sonra metanol ile işleme tabi tutulmuş ve çözünen $H_2TMSPBr_8$ Gooch krozesinden süzülerek silika jelden ayrılmıştır. Süzüntüdeki metanol rotary evaporatörde uçurulduktan sonra geriye kalan $H_2TMSPBr_8$ 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen $H_2TMSPBr_8$ 'in 60 mg geldiği ve H_2TMPBr_8 'in bir kısmının sülfolanmadığı görülmüştür. Bunun sonucunda ürünün verimi % 38 olarak bulunmuştur.

2.3.2.3 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirine mangan bağlanması

Dibi yuvarlak iki boyunlu 100 ml'lik bir deney balonuna 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirin ($H_2TMSPBr_8$) (40 mg; 0,018 mmol), $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (250 mg; 1,375 mmol) ve 20 ml saf su konulduktan sonra karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüştür. Çözeltinin pH'sı 6,0-6,5

ayarlandıktan sonra balona geri soğutucu takılıp karışım 80 ± 5 °C'de 20 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu süre içinde çözeltilen alınan örneğin UV-görünür bölge spektrumunun literatürdeki veri ile karşılaştırılması sonucu manganlanmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Daha sonra çözeltinin çözücüsü 80 °C'de vakum etüvünde uçurulmuş ve geriye 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)-porfinatomangan (III) ($MnTMSPBr_8$) (sodyum tuzu), reaksiyona girmemiş $MnCl_2$ ve bazı yan ürünler içeren kahverengi bir madde kalmıştır. Bu madde üzerine az miktarda susuz metanol ilave edilerek $MnTMSPBr_8$ çözülmüş ve Gooch krozesinden süzülümüştür. Böylece metanolde çözünürlüğü çok az olan $MnCl_2$ ve diğer safsızlıklar büyük oranda $MnTMSPBr_8$ 'den ayrılmıştır. Süzüntünün çözücüsü rotary evaporatörde uçurulmuş ve geriye kalan $MnTMSPBr_8$ 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra saflaştırma işlemi preparatif İTK ile yapılmış ve yürütücü faz olarak metanol kullanılmıştır. Plakada en yüksek R_f değerine sahip $MnTMSPBr_8$ bandı kazanarak bir behere alınmış, üzerine metanol ilave edilerek silika jele adsorplanmış $MnTMSPBr_8$ çözülmüş ve Gooch krozesinden süzülerek silikadan ayrılmıştır. Süzüntünün çözücüsü rotary evaporatörde uçurulmuş ve ele geçen koyu yeşil 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (sodyum tuzu) etüv de kurutulmuştur. Elde edilen $MnTMSPBr_8$ 35 mg olup veriminin % 84 olduğu bulunmuştur.

2.4. $MnTMSP$ ve $MnTMSPBr_8$ 'in H_2O_2 'li, $NaOCl$ 'li veya $(CH_3)_3COOH$ 'li Ortamda Yapı Kararlıklarının İncelenmesi

Homojen $MnTMSP$ ve $MnTMSPBr_8$ 'in H_2O_2 'li, $NaOCl$ 'li veya $(CH_3)_3COOH$ 'li ortamda ve çeşitli pH'larda 200-600 nm arasında UV-görünür bölge spektrumları alınmış ve spektrumlardaki Soret pikinin absorbansındaki zamana göre azalma izlenerek bu suda çözünür mangan tetraarilporfirinlerin parçalanma hız sabitleri hesaplanmıştır.

Örnek bir çalışma UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi ile şu şekilde yapılmıştır: Oksidant içermeyen standart çözelti $MnTMSP$ çözeltisine ($1,39 \times 10^{-4}$ M; 4 ml), Na_2HPO_4 çözeltisi (1 M; 2 ml) ve $NaOH$ çözeltisi (0,5 M; 1 ml) ilave edildikten sonra çözeltinin hacmi saf su ile 10 ml'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Deneyde kullanılacak kör çözelti ise Na_2HPO_4 (1 M; 2 ml), $NaOH$ (0,5 M; 1 ml), $NaOCl$ (1 M; 1 ml) çözeltileri karıştırıldıktan sonra hacmi 10 ml ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, 10 mm ışık yollu kuvars küvetlerde $30,0 \pm 0,1$ °C'deki termostatlı küvet tutucusuna konmuş ve ısıl denge sağlandıktan sonra spektrofotometre ile 600-200 nm dalga aralığında tarama yapılmıştır.

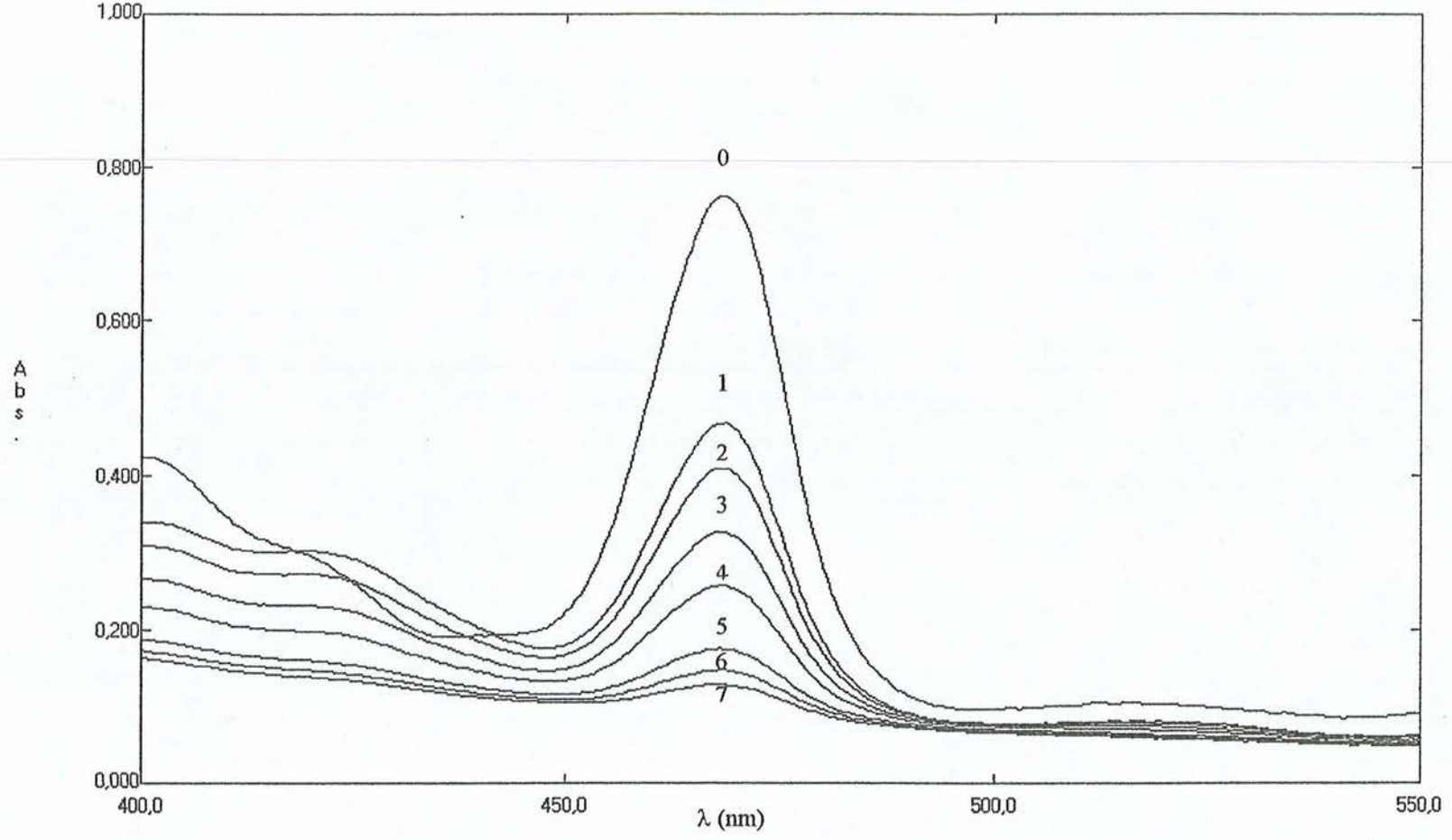
Böylece oksidant içermeyen ortamda MnTMSP'in UV-görünür bölge spektrumu elde edilmiştir.

Deney çözeltisi için yukarıda hazırlanan standart çözeltideki maddelerden aynı miktarda içeren 9,5 ml'lik bir çözelti hazırlanmış ve bu çözeltinin 30 °C'deki su banyosunda ısı dengeye gelmesi sağlanmıştır. Bu çözeltiye 30 °C'de bulunan 1 M'lık NaOCl'den 0,5 ml ilave edilmiş ve bu an $t = 0$ kabul edilmiştir. Oksidant içeren bu çözeltiden yeteri miktarda alınarak spektrofotometrenin küvet tutucusundaki kuvars küvete aktarılmış ve belli aralıklarla spektrumları alınmıştır. Soret pikinin absorbansının bir önceki spektrumdaki absorbansa göre % 20-25 azaldığı durumda spekturum, cihaza bağlı bilgisayardaki hafızaya kaydedilmiştir.

Bu mangan tetraarilporfirinleri bağlamak için bir destek kullanıldığında veya NaOCl yerine H_2O_2 veya $(CH_3)_3COOH$ oksidant kullanıldığında ortamdaki mangan tetraarilporfirinin derişiminin değişmemesi için ortama ilave edilen saf suyun miktarı ile oynanarak ayarlama yapılmıştır.

Elde edilen spektrumların Soret pikinin λ_{mak} absorbansları olarak pikin tepe noktası ile taban çizgisi arasındaki uzaklık alınmış ve bu değer absorbans değerine dönüştürülerek $A_t - A_\infty$ değeri olarak kaydedilmiştir. En küçük kareler yöntemi ile $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$ fonksiyonuna ait doğru denklemleri bulunmuş ve eğimden bu mangan tetraarilporfirinlerin parçalanma hız sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca eğimin standart sapmasından yararlanarak bu parçalanma hız sabitlerinin belirsizlikleri de hesaplanmıştır.

Parçalanma hız sabitinin ve belirsizliğinin bulunmasına bir örnek olarak deney 10^4 'a ait spektrumlar ve yapılan işlemler aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1. Dency 10'a ait UV-görünür bölge spektrumları

Çizelge 2.1. Deney 10'a ait absorpsiyon ve zaman verileri

Spektrum	t/dk	$(A_t - A_\infty)/A_0$	$\ln(A_t - A_\infty)$
1	2	0,48619	-0,72116
2	4	0,47238	-0,74997
3	9	0,40884	-0,89443
4	32	0,32044	-1,13806
5	43	0,27624	-1,28648
6	56	0,24310	-1,41428
7	78	0,19337	-1,64315
8	123	0,11050	-2,20274
9	136	0,09669	-2,33624

En küçük kareler yöntemi ile bu veriye ait doğru denklemi

$$\ln(A_t - A_\infty) = -0,011836t - 0,741069$$

olarak bulunmuştur. Buradaki eğim (m) parçalanma hız sabitinin ters işaretli değeri olduğundan parçalanma hız sabiti (k) $1,184 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak elde edilmiş ve hız sabitindeki belirsizlik ise

$$\sigma_m = 0,000240$$

olarak hesaplanmıştır. Sonuçta bu deneye ait parçalanma hız sabiti ve bu sabitteki belirsizlik;

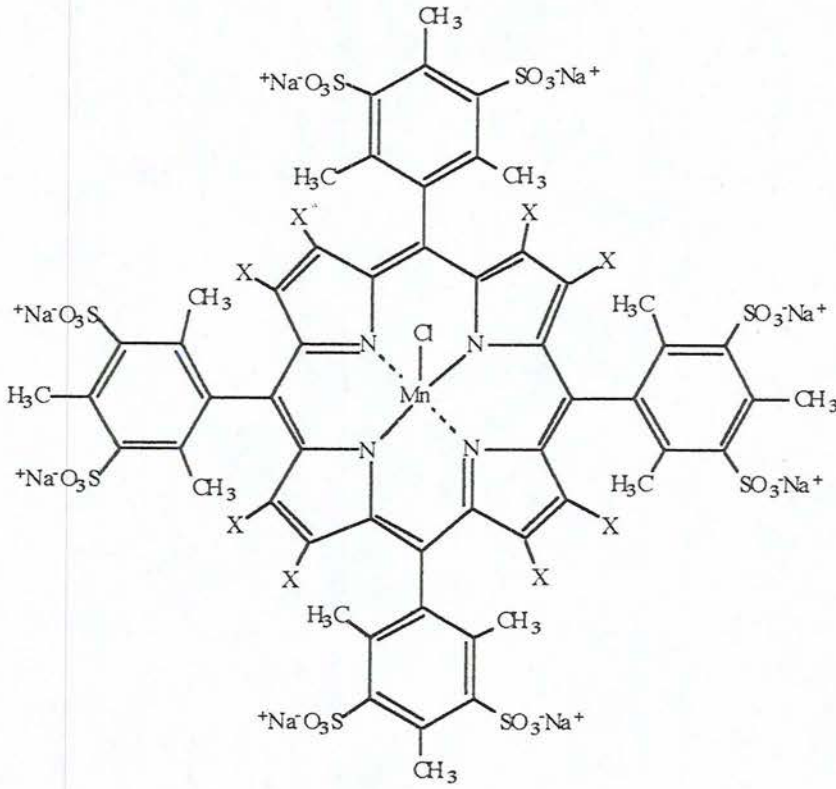
$$k = 0,01184 \pm 0,00024 \text{ dak}^{-1}$$

olarak bulunmuştur.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Metallo tetraarilporfirinler, özellikle mangan ve demir kompleksleri çeşitli alkan ve alkenlerin hipoklorit, hidrojen peroksit, alkil hidroperoksit gibi oksidantlar ile oksitlenmeleri sırasında katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Laboratuvar ölçeğinde yürütülen bu çalışmalar sırasında metallo tetraarilporfirin katalizörlerin oksidantlar tarafından oksitlenerek parçalandıkları ve bu parçalanmanın derecesinin tetraarilporfirinin yapısına, oksidanta ve reaksiyon koşullarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle herhangi bir metallo tetraarilporfirinin katalizör olarak endüstriyel kullanımı henüz gerçekleştirilememiştir [1].

Metallo tetraarilporfirinlerin oksidanta karşı yapı kararlılığına, tetraarilporfirinin *meso* konumlarındaki fenillerin orto konumlarında süstitüent ve/veya pirol kalıntılarının β -konumlarında halojen içermesinin etki ettiği belirlenmiştir. Genel olarak fenillerin orto konumlarındaki süstitüentler olarak elektron çekici klor, brom, flor, elektron verici olarak metil ve pirol kalıntılarının β -konumlarında brom, klor gibi halojenler kullanılmıştır. Bu çalışmada, H_2O_2 , $NaOCl$ ve $(CH_3)_3COOH$ 'e karşı yapı kararlılıklarını araştırmak için 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür ($MnTMSP$) sodyum tuzu ile 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür ($MnTMSPBr_8$) sodyum tuzu sentezlenmiştir. Bu mangan tetraarilporfirinlerin yapıları Şekil 3.1.a ve.b'de verilmiştir.



Şekil 3.1. a) 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür sodyum tuzu (X=H), b) 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür sodyum tuzu (X=Br)

Hazırlanmış olan bu iki mangan tetraarilporfirinin suda çözünürlüklerini sülfonato grupları sağlamaktadır. Bu da sentezlenmiş iki metallo tetraarilporfirin ligandının değişik H_2SO_4 'de sülfolanması ile sağlanmıştır. Bu çalışmada mangan tetraarilporfirinlerin suda çözünür hale getirilmeleri bir kaç amaç için yapılmıştır:

a. Sübstitüent içeren veya içermeyen mangan tetraarilporfirinlerin oksidantlara karşı yapı kararlılığı inceleneceğinden, bu mangan tetraarilporfirinler suda çözünür hale getirilerek sulu fazda bulunan oksidantlar H_2O_2 , NaOCl ve $(CH_3)_3COOH$ ile aynı fazda bulunmaları sağlanmıştır. Suda çözünür olmayan bir mangan tetraarilporfirinin yapı kararlılığını belirlemek için iki fazlı bir sistem ile çalışmak ve ortamda faz transfer ajanı buldurmak gerekeceğinden, faz transfer ajanının karakteri, organik faza oksidantın aktarım hızı, organik faza taşınmış oksidantın derişimi mangan tetraarilporfirinin yapı kararlılığına dolaylı olarak etki edecek faktörlerdir.

b. Aynı zamanda bu çalışmada H_2TMSP 'in yapı kararlılığına bazı desteklerin etkisi incelendiğinden, bu mangan tetraarilporfirinin sülfonato grupları aracılığıyla kuaterner amonyum grupları içeren iyonik, surfaktant ve lateks tipi desteklere iyonik olarak bağlanabilmeleri sağlanmıştır.

c. Sulu ortamda kullanılabilecek bir katalizör reaksiyon sırasında ve sonrasında organik çözücü kullanımı gerektirmeyeceğinden, böyle bir katalizörün büyük ölçekli kullanımı sırasında önemli derecede çevre ve sağlık sorunları söz konusu olmayacaktır.

3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) Klorür (Sodyum tuzu) ve 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) Klorür (Sodyum tuzu)nun Sentezi

Literatürde suda çözünen metallo tetraarilporfirinlerin sentezi üç temel aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu aşamalar

- 1) Tetraarilporfirin ligandının sentezi,
- 2) Sentezlenmiş liganda suda çözünürlük sağlamak amacıyla polar grup takılması veya liganddaki bir fonksiyonel grubun yüklü gruba dönüştürülmesi,
- 3) Suda çözünür hale getirilmiş tetraarilporfirin ligandına metal bağlanmasıdır.

3.1.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTMSP) sodyum tuzunun sentezi

5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTMSP) sodyum tuzunun sentezinde önce 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin ligandı hazırlanmış, ardından ligand hem suda çözünürlük kazanması hemde kuaterner amonyum grupları içeren desteklere iyonik olarak bağlanabilmesi için derişik H_2SO_4 ile sülfolanmış ve son aşamada sülfolanmış liganda mangan bağlanmıştır.

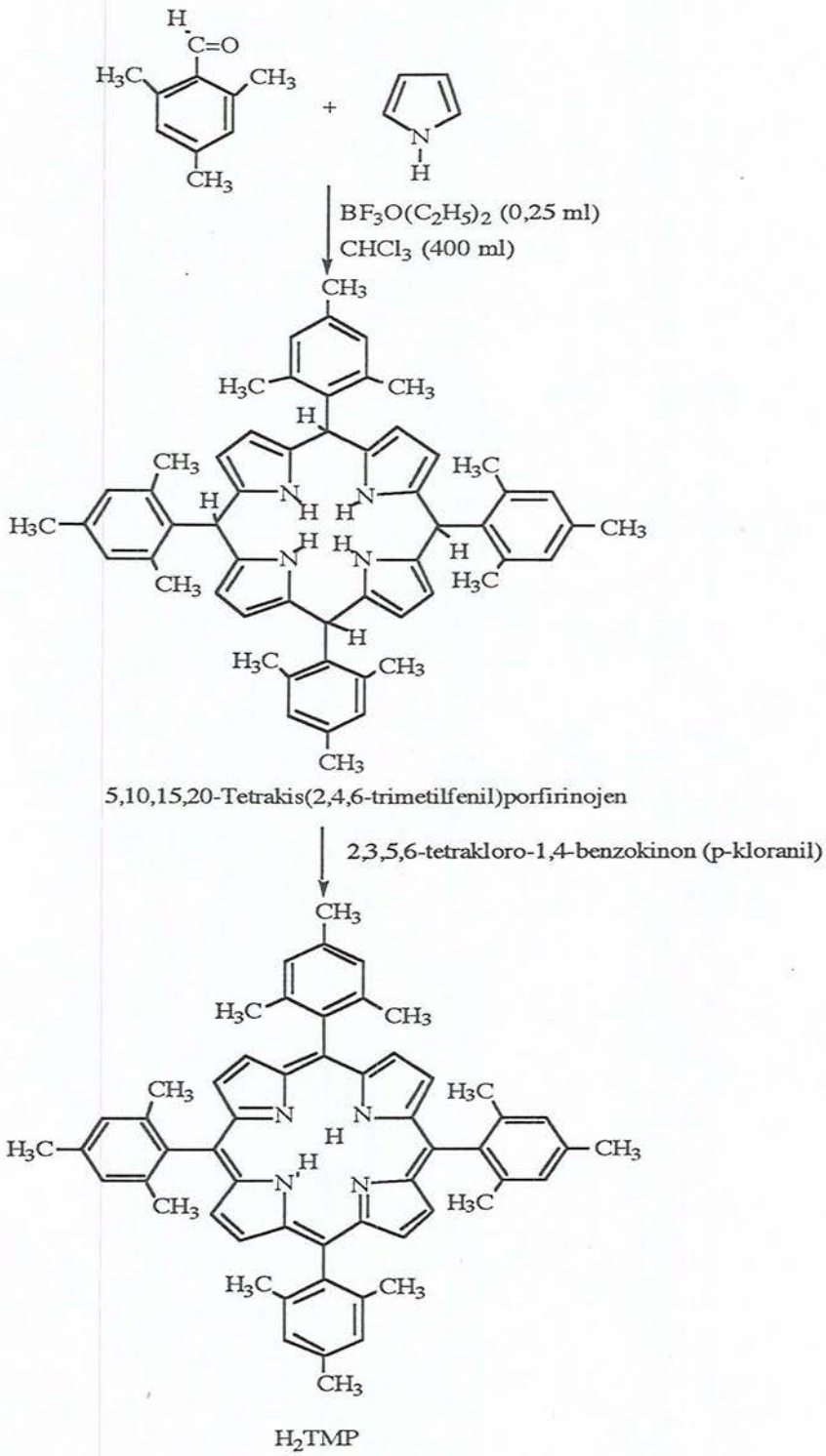
3.1.1.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin sentezi

Sentez Lindsey ve çalışma arkadaşlarının orto süstitüent içeren tetraarilporfirinlerin sentezi için geliştirdikleri yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir [12,13,16]. Stokiyometrik

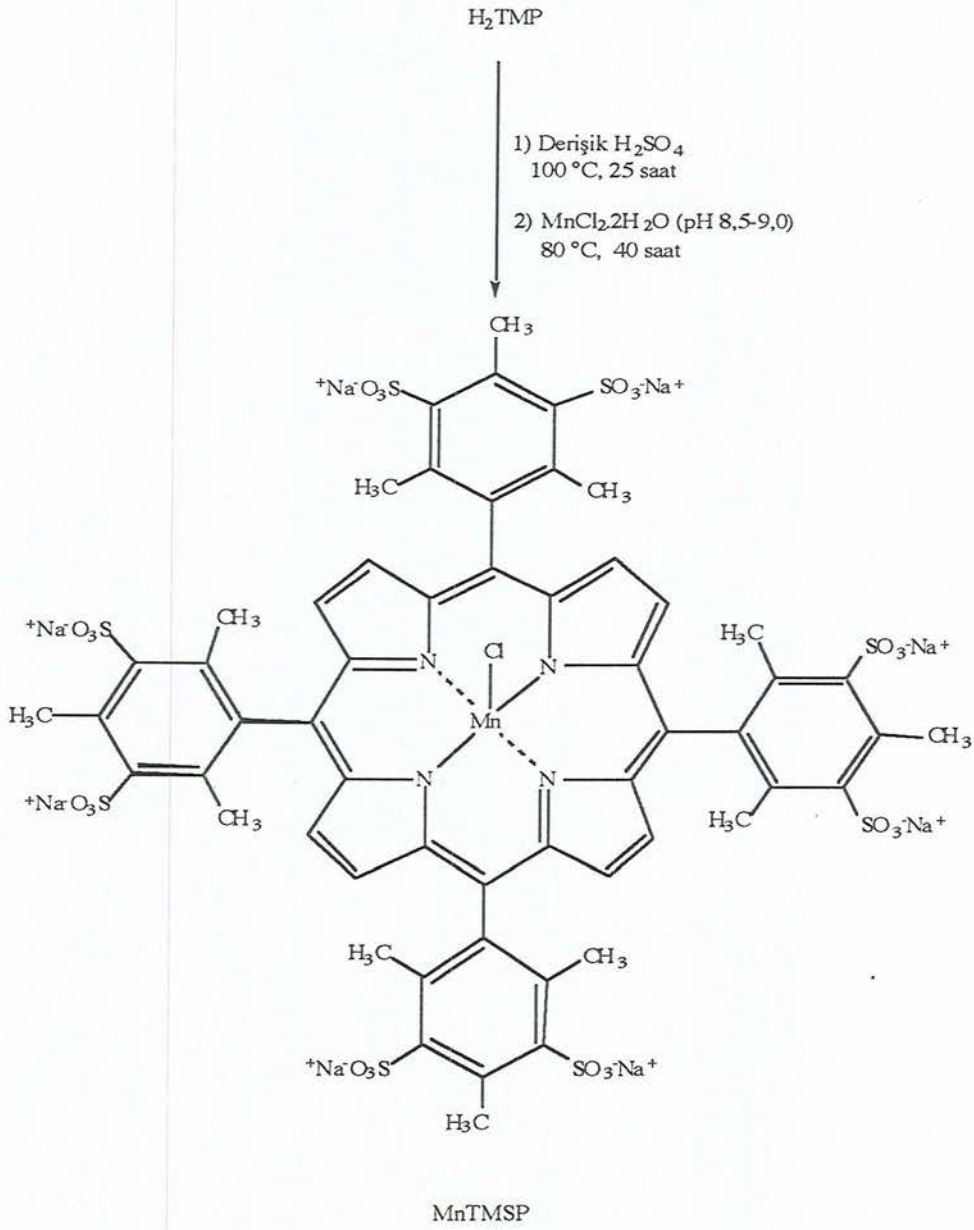
miktarda pirol ve 2,4,6-trimetilbenzaldehit, bortrifloroeterat katalizörlüğünde ve azot gazı altında manyetik karıştırıcı yardımıyla refluks olan kloroformda 5 saat karıştırılmış ve 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)-porfirinojen oluşturulmuştur. Daha sonra bu porfirinojen, ortama 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinin oksidantı katılarak ve karıştırmaya 1 saat daha devam edilerek 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirine dönüştürülmüştür (Şekil 3.2). Bu karıştırılma işlemi sonunda çözeltilen alınan örneğin UV-görünür bölge spektrofotometre yardımıyla spektrumu alınmış ve Soret pikinin 419 nm'de geldiği görülmüştür. Daha sonra çözeltinin çözücüsü rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmış ve çökelek birkaç defa safsızlıklarını giderebilmek için CH_3OH ile yıkanmıştır. Daha sonra mor renkli çökelek CHCl_3 yürütücüsü altında preparatif İTK ile saflaştırılmıştır. Elde edilen ürün tartılmış ve 550 mg geldiği görülmüştür. Ürünün verimi % 42 olduğu görülmüştür. Sentezlenmiş H_2TMP 'in UV-görünür bölge spektrumu Şekil 3.4'de verilmiştir.

Daha sonra elde edilmiş olan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin (H_2TMP) derişik H_2SO_4 ile sülfolanarak hem suda çözünürlük kazanması hemde desteklerde ki kватerner amonyum gruplarına iyonik olarak bağlanabilmesi sağlanmıştır (Şekil 3.3). Literatürde bu tetraarilporfirinin sülfolanması Campestrini et al [15] tarafından dumanlı H_2SO_4 de 80 °C da 30 dakikada gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sülfolama işlemi derişik H_2SO_4 kullanılarak 100 °C'de 25 saat de gerçekleştirilmiş ve sülfolama reaksiyonundan sonra elde edilen tetraarilporfirinin metanol ve suda çözünürlük kazandığı gözlenmiştir. Suda çözülmüş ürünün görünür bölge spektrumundaki λ_{mak} 418 nm'deki pik sülfolanmış yapıyı desteklemektedir [21] (Şekil 3.4).

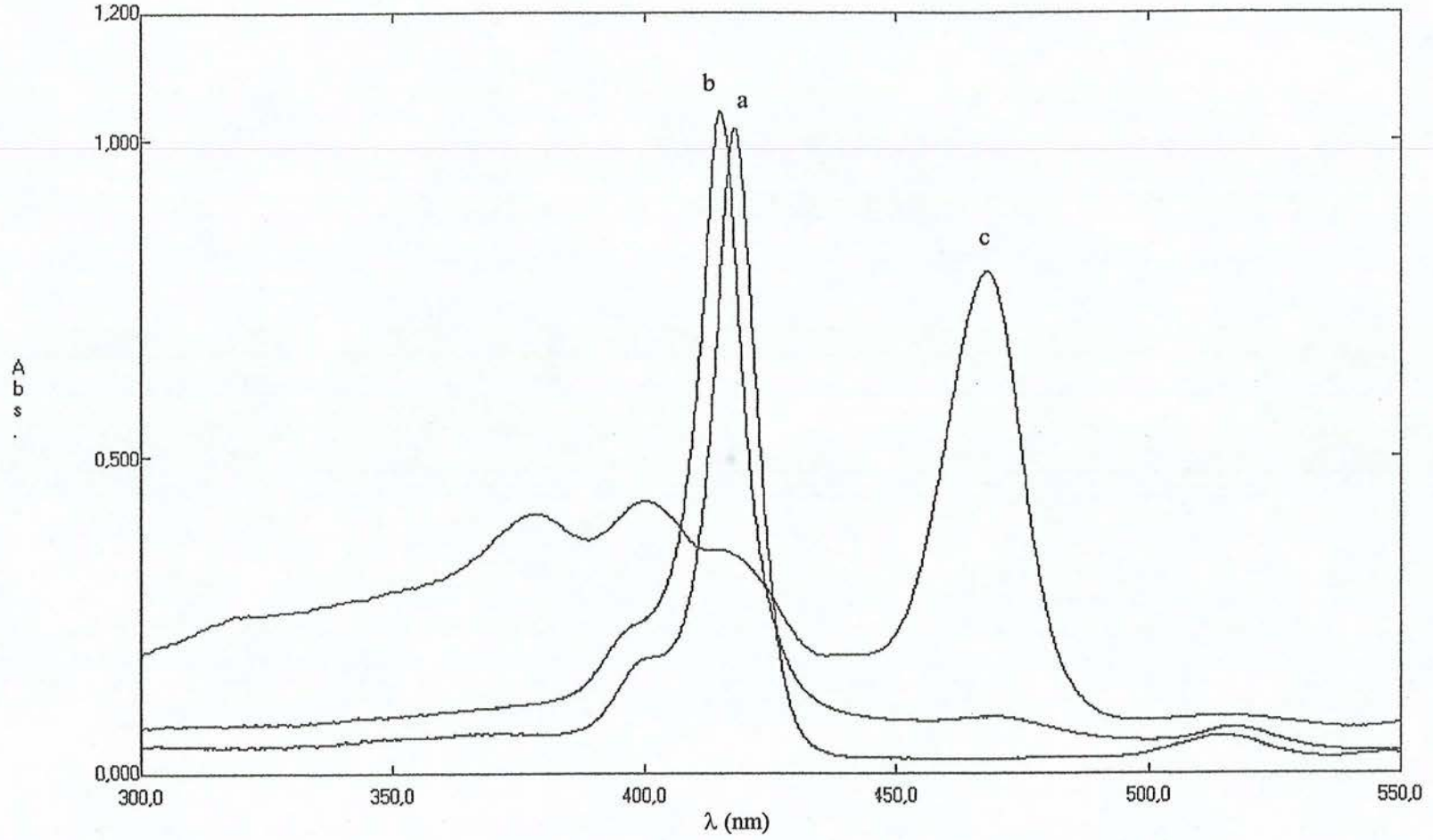
Elde edilmiş olan 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfirin (H_2TMSp) sodyum tuzuna, mangan bağlanması literatürde verilen yöntemlere göre MnCl_2 ile pH 8,5-9,0'da 80 °C sıcaklıkta 40 saat karıştırılarak yapılmıştır [23,30,46] (Şekil 3.3). Genel olarak suda çözünür tetraarilporfirinlere metal bağlanma dengesi pH a bağlıdır ve düşük pH değerlerinde suda çözünür tetraarilporfirinlere bağlanmış metal yapıdan zamanla ayrılabilir. Bu nedenle bu reaksiyon hafif bazik ortamda yürütülmüştür. Ön saflaştırma işlemi metali ve metalsiz suda çözünür tetraarilporfirin dışında kalan (MnCl_2 , NaOH) ve reaksiyon sırasında oluşmuş olan (NaCl) maddelerin metanolde çözünürlüklerinin sınırlı olmasından faydalanılarak yapılmıştır. Son saflaştırma işleminde preparatif silikajel ince tabaka kromatografisinde metanol yürütücü faz olarak kullanılmıştır. Elde edilen ürünün sulu çözeltilisinde alınmış görünür bölge spektrumundaki λ_{mak} 468 nm'deki pik literatürde [21] verilen spektrum ve değerlerle uyumluluk göstermiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirinin sentezi



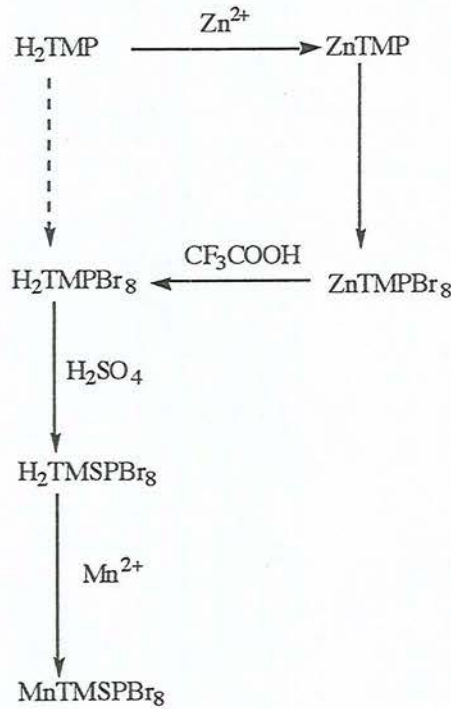
Şekil 3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (sodyum tuzu)num sentezi



Şekil 3.4. H₂TMP (a), H₂TMSP (b) ve MnTMSP (c)'in UV-görünür bölge spektrumları

3.1.2. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disül-fonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTMSPBr₈) sodyum tuzunun sentezi

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disül-fonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTMSPBr₈) sodyum tuzunun sentezlenmesi, MnTMSP'in sentezinde olduğu gibi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin ligandı oluşturulmuş, ikinci aşamada ligandın sülfolanması ve son aşamada sülfolanmış liganda mangan bağlanması reaksiyonları yürütülmüştür. Ligandın oluşturulması aşaması ise iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin sentezlenmiş ve ikinci basamakta ise bu sentezlenen tetraarilporfirindeki pirol kalıntılarının β -konumları bromlanmıştır (Şema 3.1).

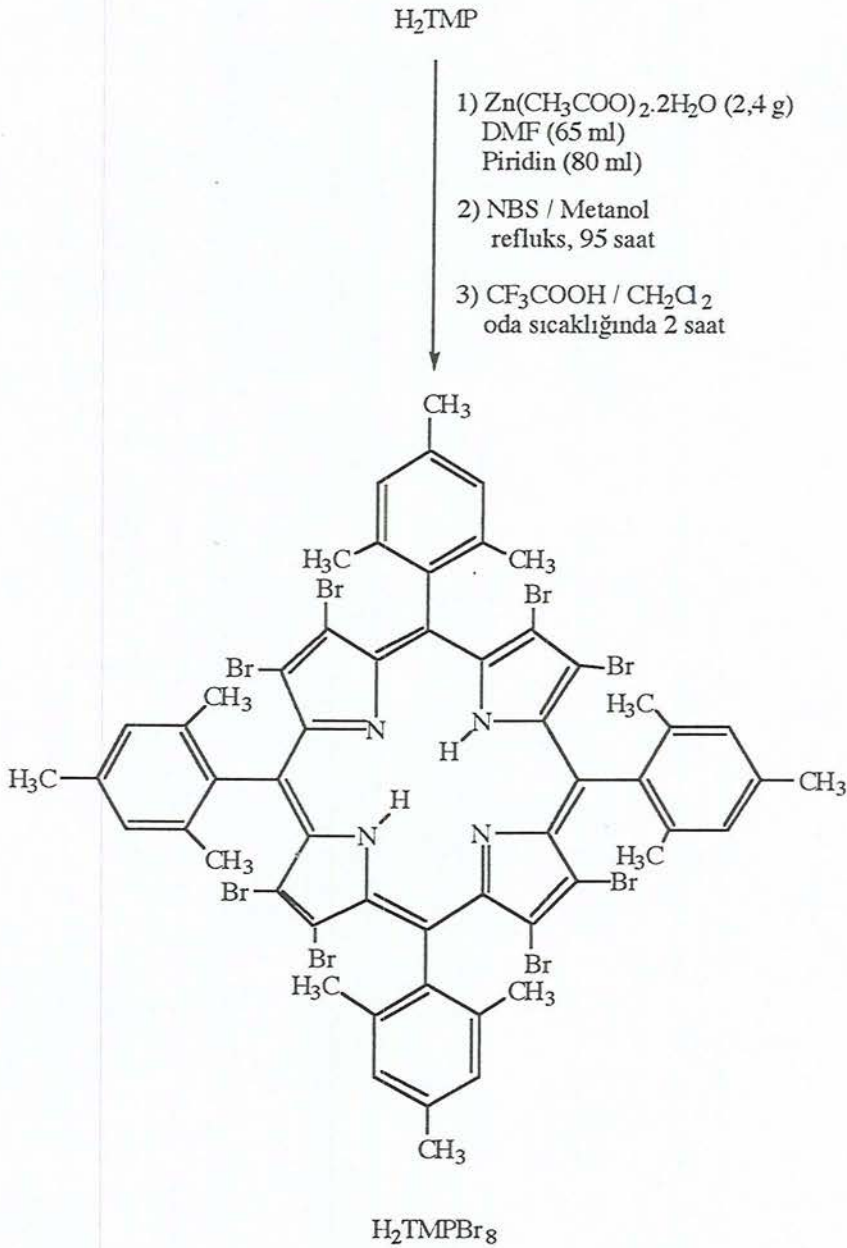


Şema 3.1. H₂TMP'den MnTMSPBr₈ eldesi

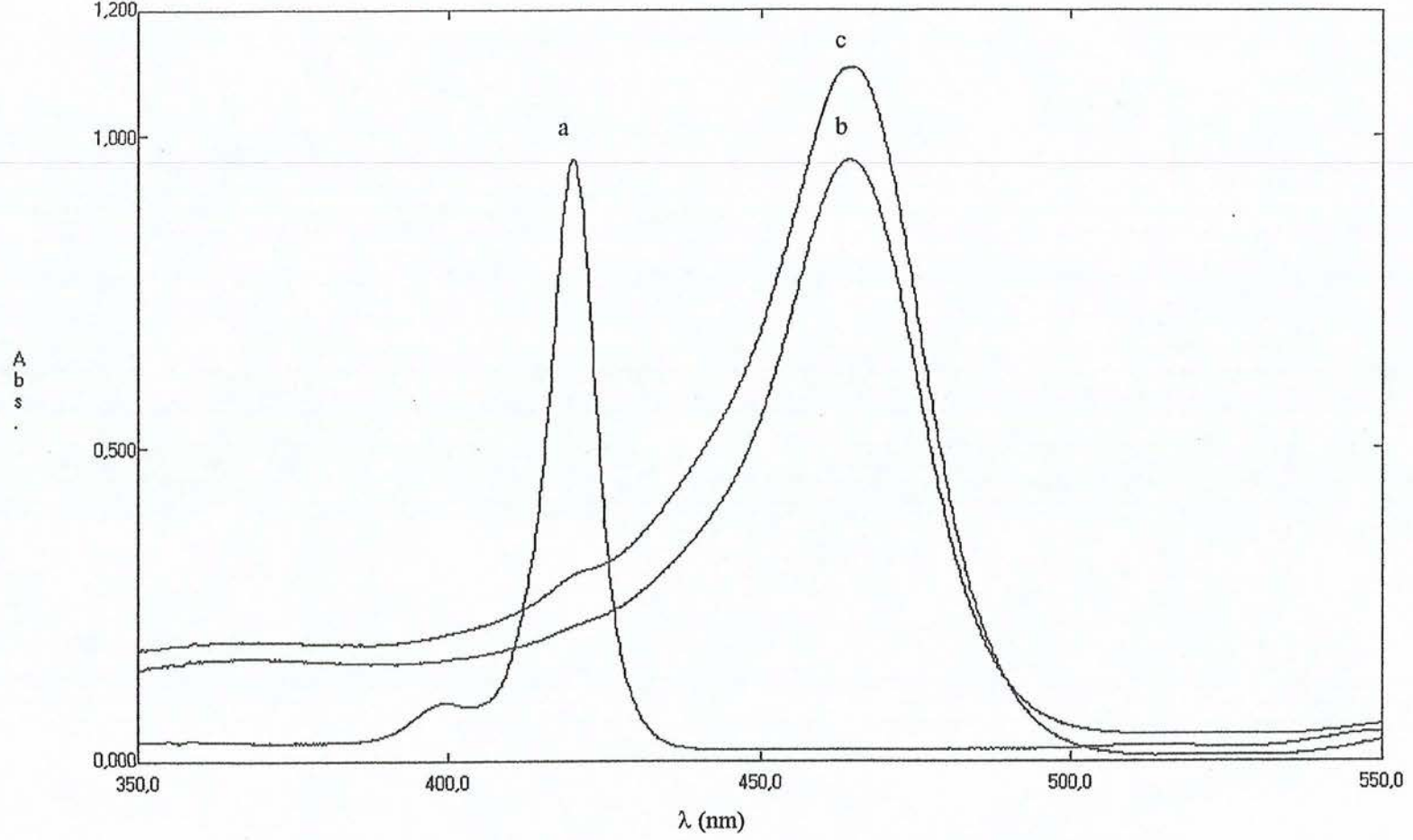
Birinci aşama için, kısım 3.1.1'de MnTMSP'in sentezi için hazırlanmış olan H₂TMP'den geriye kalan kısım H₂TMPBr₈'in sentezinde kullanılmıştır. H₂TMP'deki pirol

kalıntılarının β -konumlarının bromlanması bazı değişikliklerle Meunier ve arkadaşlarının yöntemleri kullanılmıştır [21,22]. H_2TMPBr_8 'in sentezi için önce H_2TMP 'in çinko kompleksi (ZnTMP) çinko asetat ile refluks halindeki %60 piridin-DMF çözeltisi içinde hazırlanmış, ardından ZnTMP, NBS ile susuz metanolde bromlanmış ve son olarak tetraarilporfirinden çinko uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.5). Hoffmann et al'un çalışmasında ZnTMP'in oluşturulması sırasında piridin yerine 2,4,6-kolloidin kullanılmış olmasına rağmen piridininde aynı işlevi gördüğü bu çalışmada bulunmuştur. Reaksiyon sonucu çinko ile H_2TMP 'nin kompleks oluşturduğu alınan görünür bölge spektrumunun literatürdeki veri ile karşılaştırılması sonucu belirlenmiştir (Şekil 3.6) [21].

İkinci basamakta ise ZnTMP'deki pirol kalıntılarının β -konumlarının bromlanması hedeflenmiş ve bromlama NBS ile susuz metanolde 95 saatte gerçekleştirilmiştir. ZnTMP için λ_{mak} 420 nm'de gözlenen Soret pikinin türünün CH_2Cl_2 'de alınan görünür bölge spektrumunda λ_{mak} 468 nm'ye kaydığı görülmüştür (Şekil 3.6). Literatürde tetraarilporfirindeki pirol kalıntılarının β -konumlarına bağlanan her bromun görünür bölge spektrumunda Soret pikinin 6 nm kırmızıya kaymasına neden olduğu belirtilmektedir [19] ve türündeki Soret pikinin konumunun literatürdeki $ZnTMPBr_8$ için verilen konum ile aynı olduğu görülmüştür [21]. $ZnTMPBr_8$ 'den çinkonun çıkarılma işlemi ortama CF_3COOH ilave edilerek yapılmış ve çinkonun tetraarilporfirin ligandından çıktığı CH_2Cl_2 'de alınan görünür bölge spektrumunda Soret pikinin literatürde verildiği gibi λ_{mak} 464 nm'de gelmesinden anlaşılmıştır [21] (Şekil 3.6).



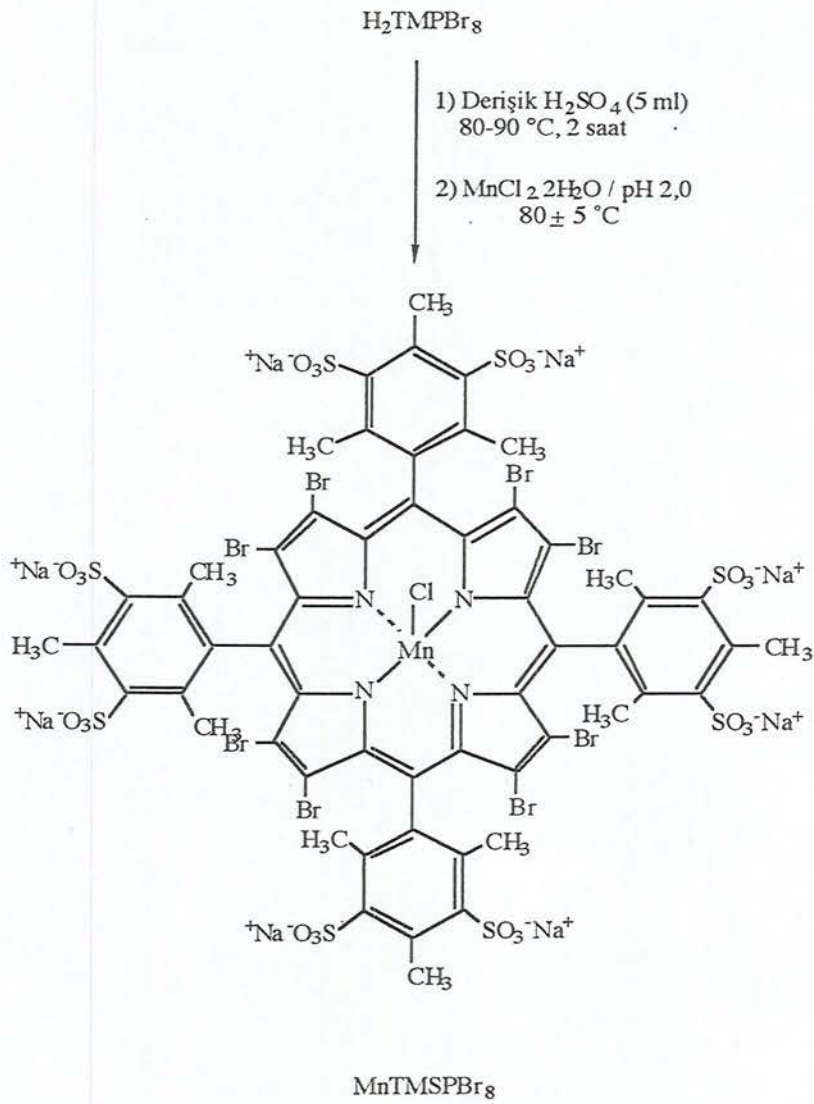
Şekil 3.5. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfirin sentezi



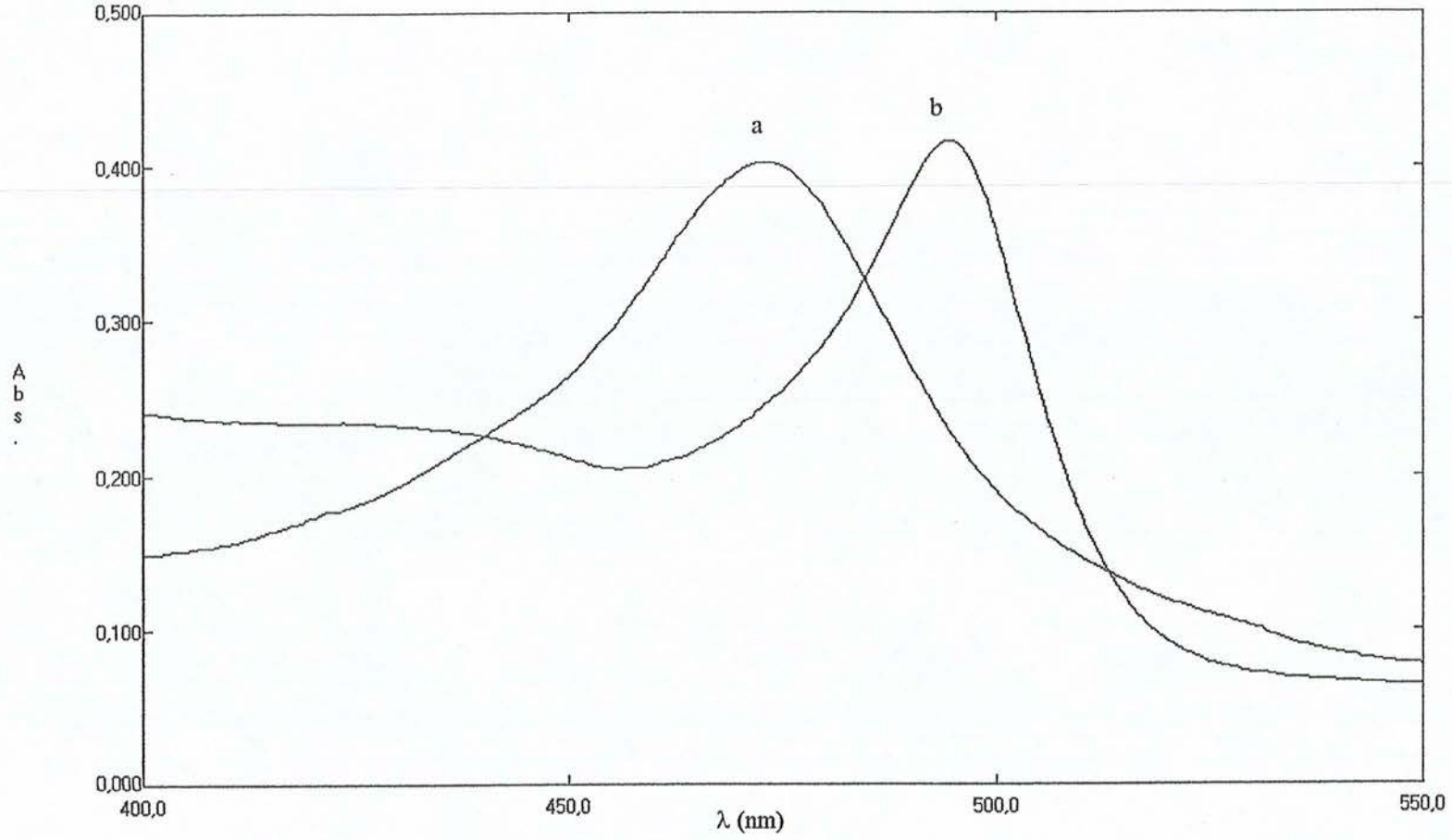
Şekil 3.6. ZnTMP (a), ZnTMSPBr₈ (b) ve H₂TMSPBr₈ (c)'in UV-görünür bölge spektrumları

Elde edilen H_2TMPBr_8 'in sülfolanması 3 kez denenmiş, deneylerin ilk ikisi başarısız olmuş ve üçüncü denemede sülfolama gerçekleştirilebilmiştir. Literatürde H_2TMPBr_8 'in sülfolanması %18-24 SO_3 içeren dumanlı H_2SO_4 ile 120 °C'de 4-5 saat de gerçekleştirilmiştir [15, 21]. Ancak bu çalışmada dumanlı H_2SO_4 'in elde olmaması nedeniyle reaksiyon derişik H_2SO_4 'de 120-130 °C'de 90 saat yürütülmüş, deney sonunda tetraarilporfirinin parçalandığı, metanol ve suda çözünmeyen bir maddenin oluştuğu gözlenmiştir. Dumanlı H_2SO_4 temin edildikten sonra sülfolama reaksiyonu tekrar denenmiş, 110-120 °C'de 4 saat yürütülen reaksiyon sonunda yine sülfolama işlemi başarılı olmamış ve yukarıdaki madde gibi bir madde elde edilmiştir. Sülfolama işlemi için yapılan üçüncü deneme, 80-90 °C'de derişik H_2SO_4 'de yürütülmüş ve reaksiyon karışımı 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda tetraarilporfirinin metanolde çözünür hale geldiği gözlenmiş ve suda alınmış görünür bölge spektrumunda Soret pikinin λ_{mak} 468 nm'ye kaydığı gözlenmesi sülfolanmanın gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.7 ve 8).

Daha sonra sentezlenen $H_2TMSPBr_8$ 'e mangan bağlanması literatürde suda çözünür tetraarilporfirinlere metal bağlanması için kullanılan yöntemlere benzer şekilde yapılmıştır [22,23,46]. Literatürde sülfolanmış porfirinlere metal bağlanması pH 8-9 gibi hafif bazik ortamda yürütülmektedir. Bu nedenle $H_2TMSPBr_8$ 'in manganlanması önce hafif bazik ortamda denenmiş ve görünür bölge spektroskopisi kullanılarak reaksiyon takip edilmiştir. Manganlama reaksiyonunun devam ettiği süre içerisinde belirli aralıklarla alınan reaksiyon çözeltisine ait görünür bölge spektrumlarında, λ_{mak} değerleri 494 nm ve 469 nm olan iki Soret piki gözlenmiş ve dört gün boyunca bu Soret piklerinin absorbans şiddetlerinin oranı zamana bağlı olarak fazla değişmemiştir. Bu Soret piklerinin manganlanmış ve manganlanmamış tetraarilporfirine ait olmaları ve absorbans şiddetleri oranının zamanla değişmemesi nedeniyle iki yapı arasında bir denge kurulduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sonucu olarak pH'sı 8-9 olan reaksiyon karışımı nötrleştirilerek karışım 80-85 °C arasında 25 saat daha karıştırılmıştır. Ancak alınan spektrumda yine iki yapının ($MnTMSPBr_8$ ve $H_2TMSPBr_8$) varlığı görülmüştür. Bunun üzerine ortamın pH'sı 2,0 ye indirilmiş ve alınan görünür bölge spektrumunda 469 nm'de gözlenen $H_2TMSPBr_8$ 'e ait Soret pikinin hemen kaybolduğu ve ortamda tümüyle manganlanmış yapının ($MnTMPSBr_8$) kaldığı görülmüştür (Şekil 3.7 ve 8). Elde edilen $MnTMSPBr_8$ (sodyum tuzu)nun saflaştırılması işlemi $MnTMSP$ (sodyum tuzu)nun saflaştırılmasına benzer şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.7. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfi-
natomangan(III) klorür (sodyum tuzu)nun sentezi



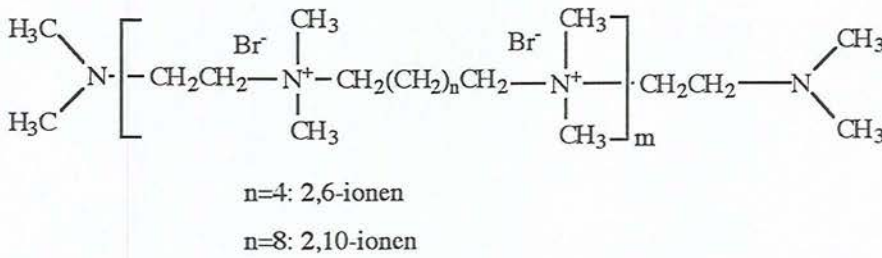
Şekil 3.8 H₂TMSPBr₈ (a) ve MnTMSPBr₈ (b)'in UV-görünür bölge spektrumları

3.2. Kuaterner Amonyum Grubu İçeren Destekler

Kısım 3.1’de sentezleri verilen ve oksidantlara karşı yapı kararlılıkları homojen ve desteklere bağlanmış halde araştırılacak olan MnTMSP ve MnTMSPBr₈ için destek olarak kuaterner amonyum grubu içeren 2,6-iyonen, 2,10-iyonen, hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) lateksi seçilmiştir. Bu dört destekde içinde kuaterner amonyum grubu bulunduran maddelerdir. 2,6-İyonen ve 2,10-iyonen birer polielektrolit, CTAB bir surfaktant ve poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) lateksi ise <100 nm’den küçük mikrokürecikler içeren bir polimerik maddedir.

3.2.1. 2,6-İyonen ve 2,10-iyonen destekler

2,6-İyonen ve 2,10-iyonen önceki bir çalışmada sentezlenmiş ve sayıca ortalama mol kütleleri (\bar{M}_n) potansiyometrik titrasyon ile hesaplanmıştır [45]. Sistemik isimlendirilmeleri 2,6-iyonen için poli(dimetilamino)-1,2-etanil(dimetilamino)-1,6-hekzanil dibromür ve 2,10-iyonen için poli(dimetilamino)-1,2-etanil(dimetilamino)-1,10-dekanil dibromür olan 2,6- ve 2,10-iyonenler zincirlerinde kuaterner amonyum grupları içeren polielektrolitlerdir (Şekil 3.9). Bu ionenler ile ilgili bazı özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir.



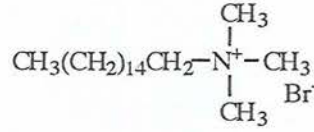
Şekil 3.9 2,6-İyonen ve 2,10-iyonen

Çizelge 3.1. 2,6 ve 2,10-Iyonenlerin bazı özellikleri [45]

iyonen	\bar{M}_n	ortalama yinelenen birim (m)	ortalama N ⁺ /zincir
2,6-iyonen	2700	7,18	14,36
2,10-iyonen	4900	11,50	23,00

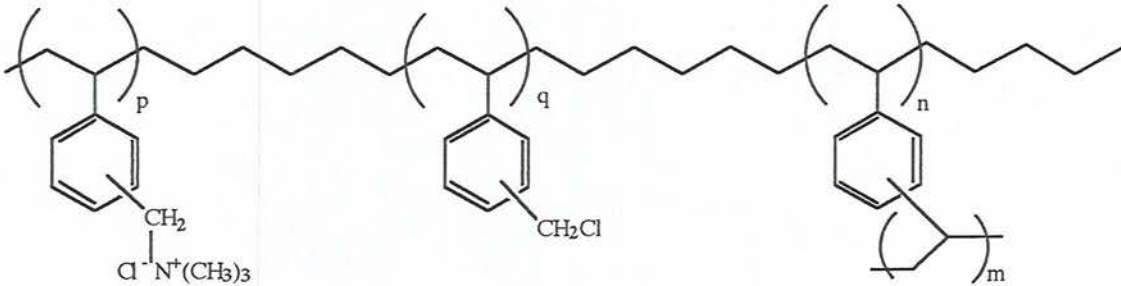
3.2.2. Hekzadesiltrimetilamonyum bromür ve poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) destekler

Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), kationik bir surfaktant (yüzey aktif madde) olup kritik misel derişimi (cmc) $2,6 \times 10^{-5}$ M (20 °C) dır. Bu desteğin molekül formülü Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB)

Poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) lateksi daha önceki bir çalışmada sentezlenmiştir [44]. Sentezde önce vinilbenzilklorür ile divinilbenzen monomerleri emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile polimerleştirilmiş, ardından oluşan polimerdeki benzilklorür kalıntıları trimetilamin ile kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmüştür. Elde edilen poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) bir koloidal anyon değiştirme reçinesi olup kısaca "lateks" olarak adlandırılmaktadır. Bu lateks % 5 çapraz bağlı olup mol % si olarak % 68,0 benziltrimetilamonyum klorür kalıntısı, % 23,0 vinilbenzil klorür kalıntısı ve % 4,1 etilvinilbenzen kalıntısı içermektedir. Bu lateksin 1,0 gramında $3,58 \times 10^{-3}$ eşdeğer kütle kuaterner amonyum grubu bulunmaktadır. Lateksdeki mikroküreciklerinin yarı çapı TEM mikroskobu ile 66 ± 16 nm olarak belirlenmiştir ve Şekil 3.11'de bu lateksin yapısı verilmiştir.



Şekil 3.11. Poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) lateksi

3.3. MnTMSP ve MnTMSPBr₈'in Hidrojen Peroksitli, *tert*-Bütül Hidroperoksitli veya Sodyum Hipokloritli Ortamda Farklı pH'larda Parçalanma Kinetiğinin İncelenmesi

Sentezlenmiş olan MnTMSP ve MnTMSPBr₈'in bazı oksidantlara karşı kararlılıklarını incelemek için, bu mangan tetraarilporfirinler sulu ortamda yüksek derişimde bulunan H₂O₂, (CH₃)₃COOH veya NaOCl ile 30 °C'de farklı pH'larda reaksiyona sokulmuştur. Ayrıca bu reaksiyonlar, MnTMSP'in lateks, CTAB ve iyonlen desteklere bağlanmış halleri kullanılarak yürütülmüştür. Reaksiyonların sonucunda pH'a ve oksidanta bağlı olarak mangan (III) tetraarilporfirin, çeşitli mangan-okzotetraarilporfirin ve parçalanma ürünleri gözlenmiştir. Literatürde, okzo ürünlerden hangi yapının bir substrata oksijen aktarımında etkin olduğu ve farklı oksitlenme basamağındaki metallo tetraarilporfirinlerin birbirleri arasındaki reaksiyonlar ile bunların kinetiğı konusunda bir çok yayın yer almaktadır [1,30-34,47-49]. Ayrıca H₂O₂ ve bazı alkil hidroperoksitlerin metallo tetraarilporfirinler tarafından parçalanmasının homolitik mi yoksa heterolitik mi olduğu ve bu parçalanmanın kinetiğı konusunda da literatürde bir hayli yayın bulunmaktadır [50-53]. Sonuçta, oksidantlar ile metallo tetraarilporfirinler arasındaki reaksiyonların kinetikleri konusunda literatürde birbirlerini destekleyen ve birbirleriyle çelişen çok sayıda yayın vardır. Bu arada bilinen bir gerçekte tetraarilporfirin ligandının oksidantlara karşı yapı kararlılığının yüksek olmadığıdır. Dolayısıyla bir oksidant ile metallo tetraarilporfirin arasındaki reaksiyon sonucu, oksitlenmiş yapı yani metallo okzotetraarilporfirin oluşurken aynı zamanda aynı oksidant ortamda bulunan metallo tetraarilporfirinleri ve/veya metallo-okzotetraarilporfirinleri parçalayarak yok etmektedir. Literatürde metallo tetraarilporfirinlerin oksidantlara karşı yapı kararlılıklarını ve kinetiğini sistematik olarak inceleyen bir yayın bulunmamaktadır. Sadece bazı yayınlarda metallo tetraarilporfirinlerin oksidasyon katalizörü olarak kullanımı sırasında oksidant tarafından parçalandığı belirtilmektedir.

Bu çalışmada, MnTMSP ve MnTMSPBr₈'in hidrojen peroksitli, *tert*-bütül hidroperoksitli veya sodyum hipokloritli ortamda yapı kararlılıkları veya parçalanmaya karşı dirençleri UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Bu mangan tetraarilporfirinler ile 0,02 M H₂O₂, 0,02 M (CH₃)₃COOH veya 0,04 M NaOCl içeren çeşitli pH'larda tamponlanmış reaksiyon karışımlarının 30 °C'de belli zaman aralıklarında görünür bölge spektrumları yardımıyla mangan tetraarilporfirinlere ait Soret piklerinin absorbansındaki azalma takip edilmiştir. Tampon olarak, pH 1-2 için H₃PO₄/HCl, pH 4-5 için NaH₂PO₄/H₃PO₄, pH 9-9,5 için Na₂B₄O₇·10H₂O, pH 11-12 için Na₂HPO₄/NaOH ve pH

12,8-13 için $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$ tamponları kullanılmıştır. Ayrıca pH 14 için 4M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyonlarda oksidant ile mangan tetraarilporfirin oranları yaklaşık 1000 ile 4000 arasında tutulmuştur. Bu şekilde reaksiyon hız denkleminde oksidant derişiminin değişken olmaması sağlanmıştır. Bu reaksiyon koşullarında, görünür bölge spektrumlarındaki zamana bağlı olarak bu mangan tetraarilporfirinlerin Soret piklerindeki azalmanın pseudo-birinci mertebeden reaksiyon hız denklemine uyduğu belirlenmiştir. MnTMSP ve MnTMSPBr_8 için gözlenen parçalanma hız sabitleri (k) spektrumlardan elde edilen verilere "En Küçük Kareler Yöntemi" uygulanarak ve hız sabitlerindeki belirsizlikler ise istatistiksel yöntemler kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinato-mangan(III) klorürün (MnTMSP) hidrojen peroksitli, *tert*-bütil hidroperoksitli veya sodyum hipokloritli ortamda farklı pH'larda parçalanma kinetiğinin incelenmesi

Yapılan çalışmalar sonucunda, MnTMSP 'in H_2O_2 'e veya $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 'e karşı asidik ortamda parçalanma hızının çok düşük, hafif ve orta bazik ortamda yüksek ve kuvvetli bazik ortamda asidik ortamdaki kadar olmasa da düşük olduğu görülmüştür (Çizelge 3.2). NaOCl 'e karşı ise, bazik ortamda parçalanma hızının çok düşük ve ortamın asitliği arttıkça parçalanma hızının da arttığı gözlenmiştir. H_2O_2 'li ortamda pH 11-11,5 arasında ve NaOCl 'li ortamda pH 1,5-7,9 değerleri arasında bu mangan tetraarilporfirine ait Soret pikinin yok oluşu UV-görünür bölge spektrofotometresinde takip edilemeyecek derecede hızlı olmuş ve genel olarak 15 dakikadan daha kısa sürede yok olmuştur. Farklı oksidantlar kullanılarak asidik ve bazik ortamlarda yürütölen çalışmaların sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Reaksiyonlar farklı pH'larda ve farklı oksidantlar kullanılarak yürütöldüğünde hakim olan mangan tetraarilporfirin yapılarında farklı olduğu gözlenmiştir. NaOCl 'li ortamda $\text{pH} > 10$ iken ortamdaki hakim yapı Mn-okzotetraarilporfirin yapısı olmasına karşın, H_2O_2 'li veya $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 'li ortamda bu yapı ancak yaklaşık pH 13 ve 13'den sonra gözlenebilmiştir. $\text{pH} < 12$ olduğunda her iki peroksitde MnTMSP 'i oksitleyememektedir. Yine H_2O_2 'li veya $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 'li ortamda pH 12,9-14,1 değerleri arasındaki hakim olan yapı ise NaOCl 'li ortamda gözlenen yapıdan farklı bir Mn-okzotetraarilporfirin yapısıdır. Çünkü bu yapının Soret pikinin λ_{mak} değeri 425-430 nm'de gözlenmiş, bu da bu yapının, NaOCl 'li ortamda λ_{mak} değeri 418-423 nm arasında gözlenen Mn-okzotetraarilporfirin yapısından farklı

olmasını gerektirmektedir. Bu çalışma ile ilgili literatürde çok fazla bir bilgi bulunmamaktadır.

Sonuçta pH 1,3 civarında MnTMSP'nin yarılanma ömrü H_2O_2 'e karşı yaklaşık 9 gün, $(CH_3)_3COOH$ 'e karşı yaklaşık 6,5 gündür. Bu mangan tetraarilporfirinin pH 14,1 civarında NaOCl'li ortamda yarılanma ömrü yaklaşık 3,5 gün olarak bulunmuştur.

2,6-İonen ve 2,10-ionen desteklere bağlanmış MnTMSP'in oksidantlı ortamda yapı kararlılığının homojen MnTMSP'in bu koşullardaki yapı kararlılığını benzer şekilde olduğu görülmüştür. H_2O_2 'li ortamda MnTMSP'in yapı kararlılığının pH azaldıkça arttığı görülmüştür. NaOCl'li ortamda ise pH yükseldikçe ortamdaki yapının kararlılığının arttığı gözlenmiştir (Çizelge 3.3).

H_2O_2 'li ortamda 2,6-ionen ve 2,10-ionen destekli MnTMSP'in pH 1,20-9,20 arasında ortamda oksitlenmemiş halde bulunduğu ve her iki ionen destekli MnTMSP'in H_2O_2 'e karşı yaklaşık olarak aynı kararlılığı gösterdiği bulunmuştur. NaOCl'li ortamda 2,6- ve 2,10- ionenlere bağlanmış MnTMSP'in çalışılan pH aralığında (10,2-14,1) ortamda oksitlenmiş halde bulunduğu ve yapı kararlılığının pH arttıkça arttığı gözlenmiştir. NaOCl'li ortamda 2,6-ionen destekli MnTMSP'in diğer ionene bağlanmış MnTMSP'e göre biraz daha fazla kararlı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.2. MnTMSp'nin H₂O₂'li, (CH₃)₃COOH'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı^a

No	Oksidant	pH	k.10 ³ /dak	Yapı	λ _{mak} /nm
1	H ₂ O ₂	1,25	0,0540±0,0035	Mn(III)	468
2	H ₂ O ₂	4,70	0,0680±0,0034	Mn(III)	468
3	H ₂ O ₂	9,20	94,2±5,5	Mn(III)	468
4	H ₂ O ₂	11,50	- ^b	Mn(III)	468
5 ^c	H ₂ O ₂	12,90	79,5±17,1	Mn-okzo	427
6	H ₂ O ₂	14,10	11,3±0,7	Mn-okzo	427
7	NaOCl	1,30	9,30±1,49	Mn-okzo	417
8	NaOCl	6,30	- ^d	Mn-okzo	421
9	NaOCl	10,20	196±19	Mn-okzo	421
10	NaOCl	11,90	11,8±0,2	Mn-okzo	426
11	NaOCl	12,90	0,289±0,097	Mn-okzo	418
12 ^e	NaOCl	14,10	0,143±0,013	Mn-okzo	418
13	(CH ₃) ₃ COOH	1,35	0,0711±0,0030	Mn(III)	468
14	(CH ₃) ₃ COOH	4,85	0,0435±0,0029	Mn(III)	468
15	(CH ₃) ₃ COOH	9,40	8,73±0,69	Mn(III)	468
16	(CH ₃) ₃ COOH	11,75	7,76±0,38	Mn(III)	468
17	(CH ₃) ₃ COOH	12,95	35,4±2,5	Mn-okzo	426
18	(CH ₃) ₃ COOH	14,10	11,6±0,8	Mn-okzo	427

^a [MnTMSp] = 2,22x10⁻⁵ M; [H₂O₂] = 0,02 M; [(CH₃)₃COOH] = 0,02 M; [NaOCl] = 0,04 M t = 30 °C; V = 10 ml

^b Soret piki yaklaşık 1 dakika içinde yok olmuştur.

^c Yaklaşık yarım saat içinde Mn-okzotetraarilporfirin yapısı Mn(III) yapısına dönüşmüştür.

^d Soret piki yaklaşık 3 dakika içinde yok olmuştur.

^e NaOCl ilavesinden yaklaşık 1 gün sonra Soret pikinde artma ve ardından parçalanma gözlenmiştir. k, parçalanma gözlenmeye başladıktan sonra elde edilen değerler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. 2,6-İonen ve 2,10-İonen desteklere bağlanmış MnTMSp'in H₂O₂'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirin yapısı^a

No	Destek	Oksidant	pH	k.10 ³ /dak	Yapı	λ _{mak} /nm
1	2,6-İonen	H ₂ O ₂	1,20	0,0658±0,0068	Mn(III)	469
2	2,6-İonen	H ₂ O ₂	4,80	0,0454±0,0034	Mn(III)	469
3	2,6-İonen	H ₂ O ₂	9,25	39,8±3,7	Mn(III)	469
4	2,10-İonen	H ₂ O ₂	1,45	0,0383±0,0040	Mn(III)	470
5	2,10-İonen	H ₂ O ₂	4,70	0,0452±0,0060	Mn(III)	470
6	2,10-İonen	H ₂ O ₂	9,25	35,8±3,4	Mn(III)	470
7	2,6-İonen	NaOCl	5,95	109±17	Mn-okzo	425
8	2,6-İonen	NaOCl	10,30	30,2±3,9	Mn-okzo	423
9	2,6-İonen	NaOCl	11,90	9,68±0,83	Mn-okzo	421
10	2,6-İonen	NaOCl	12,85	7,16±0,54	Mn-okzo	426
11	2,10-İonen	NaOCl	5,90	68,8±12,4	Mn-okzo	414
12	2,10-İonen	NaOCl	10,30	122±7	Mn-okzo	424
13	2,10-İonen	NaOCl	11,90	43,8±9,9	Mn-okzo	427
14	2,10-İonen	NaOCl	12,90	21,2±2,0	Mn-okzo	422
15	2,10-İonen	NaOCl	14,10	8,12±0,13	Mn-okzo	423

^a [MnTMSp] = 2,22x10⁻⁵ M; [2,6-İonen] = 6,04x10⁻⁴ M; [2,10-İonen] = 3,22x10⁻⁴ M; [H₂O₂] = 0,02 M; [NaOCl] = 0,04 M; t = 30 °C; V = 10 ml

Homojen ve ionenlere bağlanmış MnTMSp gibi heksadesiltrimetilamonyum bromüre (CTAB) bağlanmış MnTMSp'de gerek H₂O₂'e gerekse (CH₃)₃COOH'e karşı asidik ortamda NaOCl'e karşı ise bazik ortamda daha kararlı davranmıştır (Çizelge 3.4).

Homojen MnTMSp'in aksine CTAB'e bağlanmış MnTMSp'in NaOCl'li bazik ortamdaki yapı kararlılığı pH'a pek bağlılık göstermemiştir. Bunun nedeni olarak MnTMSp'in CTAB molekülleri tarafından oluşturulan miseller içinde yer alması ve misellerin içindeki pH'ın genel pH'a göre pek değişiklik göstermemesi verilebilir. Bu durumda, bu mangan tetraarilporfirinin yakın çevresindeki pH, karışımın genel pH'sının değişmesine göre pek değişmemektedir. İyonik karakterli OCl⁻ iyonu mangan tetraarilporfirini saran organik karakterli tabakayı aşıp MnTMSp'e ulaşamadığından

parçalanma hız sabiti pH 10-14 aralığında yaklaşık olarak değişmemekte ve $1,3 \times 10^{-3}$ - $2,5 \times 10^{-3}$ dak⁻¹ arasında kalmaktadır. Bu pH aralığında gözlenen yapı ise Mn-okzotetraarilporfirin yapısıdır.

CTAB'e bağlanmış MnTMSP'in H₂O₂'e ve (CH₃)₃COOH'e karşı pH düştükçe yapı kararlılığı artmıştır. Orta ve kuvvetli asidik çözeltilerde pratik olarak MnTMSP'in bu peroksitler tarafından hiç parçalanmadığı ancak oksitlenmediği de gözlenmiştir. Ayrıca MnTMSP'in (CH₃)₃COOH tarafından orta kuvvetli bazik ortamlarda oksitlenebildiği görülmüştür.

Çizelge 3.4. Hekzadesiltrimetilamonyum bromüre (CTAB) bağlanmış MnTMSP'in H₂O₂'li, (CH₃)₃COOH'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı^a

No	Destek	Oksidant	pH	k.10 ³ /dak	yapı	$\lambda_{\text{mak}}/\text{nm}$
1	CTAB	H ₂ O ₂	1,30	- ^b	Mn(III)	482
2	CTAB	H ₂ O ₂	4,65	- ^b	Mn(III)	471
3	CTAB	H ₂ O ₂	9,25	29,9±0,9	Mn(III)	472
4	CTAB	(CH ₃) ₃ COOH	1,40	- ^c	Mn(III)	482
5	CTAB	(CH ₃) ₃ COOH	4,80	- ^c	Mn(III)	471
6	CTAB	(CH ₃) ₃ COOH	9,45	10,9±0,7	Mn-okzo	428
7	CTAB	(CH ₃) ₃ COOH	11,65	16,3±2,5	Mn-okzo	427
8	CTAB	NaOCl	5,95	27,0±4,3	Mn-okzo	418
9	CTAB	NaOCl	10,35	1,74±0,17	Mn-okzo	422
10	CTAB	NaOCl	11,85	2,54±0,19	Mn-okzo	426
11	CTAB	NaOCl	14,10	1,28±0,04	Mn-okzo	422

^a [MnTMSP] = $2,22 \times 10^{-5}$ M; [CTAB] = $7,44 \times 10^{-3}$ M; [H₂O₂] = 0,02 M; [NaOCl] = 0,04 M; [(CH₃)₃COOH] = 0,02 M; t = 30 °C; V = 10 mlw

^b 12 gün izleme sonucunda Soret pikin absorbans şiddetinde deneysel hata sınırları dışında bir değişme gözlenmemiştir

^c 2 gün izleme sonucunda Soret pikin absorbans şiddetinde deneysel hata sınırları dışında bir değişme gözlenmemiştir

Latekse bağlanmış MnTMSP'in kararlılığı konusunda, önceki sistemlerdeki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiş ve pH<9 olduğu zaman latekse bağlanmış

MnTMSP'in H_2O_2 'e ve $(CH_3)_3COOH$ 'e karşı belli bir yapı kararlılığı olduğu gözlenmiştir. $pH > 9$ olduğu zaman ise latekse bağlanmış MnTMSP'in H_2O_2 'li ve $(CH_3)_3COOH$ 'li ortamda yapı kararlılığının düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca H_2O_2 'li ortamda latekse bağlanmış MnTMSP'nin pH 1,30 ve pH 4,85'de hemen hemen hiç parçalanmadığı ve pH 9,20'de yaklaşık 1 saatte parçalandığı görülmüştür. Latekse bağlanmış MnTMSP'in $(CH_3)_3COOH$ 'li ortamda yapı kararlılığı H_2O_2 'li ortamdakine benzerlik göstermektedir (Çizelge 3.5).

Latekse bağlanmış MnTMSP'in NaOCl karşı yapı kararlılığı pH arttıkça yükselmiştir. Özellikle pH 14,10'da bu destekli MnTMSP'in hemen hemen hiç parçalanmadığı ve ortamda oksitlenmiş halde bulunabildiği belirlenmiştir. Genel olarak MnTMSP'in bazik ortamda oksitlendiği, asidik ortamda ise Mn (III) yapısını koruduğu görülmüştür.

Çizelge 3.5. Latekse bağlanmış MnTMSP'in H_2O_2 'li, $(CH_3)_3COOH$ 'li veya NaOCl'li ortamda farklı pH 'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı^a

No	Destek	Oksidant	pH	$k \cdot 10^3 / \text{dak}$	yapı	$\lambda_{\text{mak}} / \text{nm}$
1	lateks	H_2O_2	1,30	$0,00570 \pm 0,00178$	Mn(III)	482
2	lateks	H_2O_2	4,85	$0,00805 \pm 0,00032$	Mn(III)	471
3	lateks	H_2O_2	9,20	$27,4 \pm 1,2$	Mn(III)	473
4	lateks	$(CH_3)_3COOH$	1,35	- ^b	Mn(III)	482
5	lateks	$(CH_3)_3COOH$	4,75	$0,0379 \pm 0,0047$	Mn(III)	471
6	lateks	$(CH_3)_3COOH$	9,35	$63,0 \pm 4,5$	Mn-okzo	425
7	lateks	$(CH_3)_3COOH$	11,65	133 ± 8	Mn-okzo	428
8	lateks	$(CH_3)_3COOH$	13,20	118 ± 16	Mn-okzo	428
9	lateks	NaOCl	6,30	252 ± 7	Mn-okzo	412
10	lateks	NaOCl	10,40	$29,8 \pm 3,4$	Mn-okzo	422
11	lateks	NaOCl	11,90	$8,00 \pm 0,64$	Mn-okzo	426
12	lateks	NaOCl	14,10	- ^c	Mn-okzo	425

^a $[MnTMSP] = 2,22 \times 10^{-5} M$; $[lateks] = 7,40 \times 10^{-3} M$; $[H_2O_2] = 0,02 M$; $[NaOCl] = 0,04 M$; $[(CH_3)_3COOH] = 0,02 M$; $t = 30 \text{ }^\circ C$; $V = 10 \text{ ml}$

^b 2 gün izlenme sonucunda deneysel hata sınırları içinde Soret pikin absorbanans şiddetinde azalma gözlenmemiştir.

^c 4 gün izlenme sonucunda deneysel hata sınırları içinde Soret pikin absorbanans şiddetinde azalma gözlenmemiştir.

Sonuç olarak MnTMSP'in yapı kararlılığına homojen ortamın ve desteklerin etkisi karşılaştırıldığında, oksidantın türü ile pH'ın önemli derecede, desteklerin ise ikinci derecede etki ettiği bulunmuştur (Çizelge 3.6).

H₂O₂'li ve (CH₃)₃COOH'li ortamda bu mangan tetraarilporfirinin parçalanma hızı, destekli ve desteksiz olmasına bağlı olmaksızın hep kuvvetli asidik ortamda en düşük değer olarak elde edilmiştir. pH arttıkça peroksitli ortamda MnTMSP'in parçalanma hızı artmıştır.

MnTMSP'in yapı kararlılığı H₂O₂'li ortamda pH 1,25-1,45 aralığında;

CTAB destekli > lateks destekli >> 2,10-ionen destekli > homojen > 2,6-ionen destekli

şeklinde ve (CH₃)₃COOH'li ortamda pH 1,35-1,40 aralığında ise

CTAB ve lateks destekli > homojen

şeklinde değişmiştir. Ayrıca her iki oksidanta karşı yapı kararlılığının yaklaşık aynı olduğu ve bu oksidantların MnTMSP'in oksitleyemediği görülmüştür.

Oksidant olarak peroksitler yerine NaOCl kullanıldığı zaman peroksitli ortamda gözlenenin aksine MnTMSP ancak kuvvetli bazik ortamda kararlılık göstermiştir.

Kararlılığın kuvvetli bazik ortamda

lateks destekli > homojen > CTAB destekli > 2,10-ionen destekli > 2,6-ionen destekli

olarak değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca NaOCl'in MnTMSP'i hemen hemen her pH'da oksitleyebildiği görülmüştür.

Çizelge 3.6. Homojen ve desteklere bağlanmış MnTMSP'in çeşitli pH'da ve çeşitli oksidantlara karşı yapı kararlılığı ve ortamdaki porfirinin yapısı^a

No	Destek	Oksidant	pH	kx10 ³ /dak	yapı	λ _{mak} /nm
1	—	H ₂ O ₂	1,25	0,0540±0,0035	Mn(III)	468
2	2,6-ionen	H ₂ O ₂	1,20	0,0658±0,0068	Mn(III)	469
3	2,10-ionen	H ₂ O ₂	1,45	0,0383±0,0040	Mn(III)	470
4	CTAB	H ₂ O ₂	1,30	— ^b	Mn(III)	482
5	lateks	H ₂ O ₂	1,30	0,00570±0,00178	Mn(III)	482
6	—	(CH ₃) ₃ COOH	1,35	0,0711±0,0030	Mn(III)	468
7	CTAB	(CH ₃) ₃ COOH	1,40	— ^c	Mn(III)	482
8	lateks	(CH ₃) ₃ COOH	1,35	— ^c	Mn(III)	482
9	—	NaOCl	1,30	9,30±1,49	Mn-okzo	417
10 ^d	—	NaOCl	14,10	0,143±0,013	Mn-okzo	418
11	2,6-ionen	NaOCl	12,85	7,16±0,54	Mn-okzo	421
12	2,10-ionen	NaOCl	14,10	8,12±0,13	Mn-okzo	423
13	CTAB	NaOCl	14,10	1,28±0,04	Mn-okzo	422
14	lateks	NaOCl	14,10	— ^e	Mn-okzo	425

^a [MnTMSP] = 2,22x10⁻⁵ M; [H₂O₂] = 0,02 M; [(CH₃)₃COOH] = 0,02 M; [NaOCl] = 0,04 M t = 30 °C; V=10 ml

^b 12 gün izlenme sonucunda Soret pikin absorbanş şiddetinde deneysel hata sınırları dışında bir değişme gözlenmemiştir.

^c 2 gün izlenme sonucunda Soret pikin absorbanş şiddetinde deneysel hata sınırları dışında bir değişme gözlenmemiştir.

^d NaOCl ilavesinden yaklaşık 1 gün sonra Soret pikinde artma ve ardından parçalanma gözlenmiştir. k, parçalanma gözlenmeye başladıktan sonra elde edilen değerler kullanılarak hesaplanmıştır.

^e 4 gün izlenme sonucunda Soret pikin absorbanş şiddetinde deneysel hata sınırları dışında bir değişme gözlenmemiştir.

3.3.2. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorürün (MnTMSPBr₈) hidrojen peroksitli, tert-bütül hidroperoksitli veya sodyum hipokloritli ortamda farklı pH'larda parçalanma kinetiğinin incelenmesi

Pirol kalıntılarının β -konumlarında brom içeren ve suda çözünür MnTMSPBr₈'in yapısında sülfonat grupları bulundurması nedeniyle, özellikle bazik ortamda çözünür olması beklenirken bu yapının herhangi bir oksidant içermeyen çözeltisinde dahi ortamın pH'sı 9,0'dan büyük olduğu zaman kırmızı bir çökeleğin zamanla oluşarak çöktüğü görülmüştür. Başlangıçta kırmızı olan çözelti renginin çökme nedeniyle zamanla açıldığı görülmüştür. Çökeleğin niteliğini anlamak için, ortamdan alınmış ve etüvde kurutulduktan sonra diklorometanda çözülmeye çalışılmış ancak çözünmediği görülmüştür. Aynı çökelek metanolde de çözülmemiştir. Çökelek saf su ile yıkanmış ve elde edilen çözeltinin UV-görünür bölge spektrumunda herhangi bir karakteristik tetraarilporfirin pikine rastlanmamış, ancak 190-200 nm dalga boyu aralığında absorbans şiddeti yüksek bir pik gözlenmiştir. Çökelektan çözünmeden geriye kalan, mangan oksit ve çözünmeyen parçalanma ürünleri olduğu sanılan kahverengi madde seyreltik HCl içerisinde çözülmeye çalışılmış ve bir kısmının çözüldüğü görülmüştür. Bu çözeltinin UV-görünür bölge spektrumu alınmış ve herhangi bir tetraarilporfirin pikine rastlanmamış, ancak 220-225 nm'de absorbans şiddeti yüksek bir pik geldiği gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre MnTMSPBr₈'in pH>9 iken herhangi bir oksidant içermeyen çözeltilerinde bile kararlılığını koruyamadığı ve parçalandığı anlaşılmıştır. Literatürde hematoporfirin, hematodimetilester, protoporfirin ve tetrametilhematoporfirinlerin, CrCO₃ ve H₂SO₄'li ortamda parçalanarak maleimid türevlerini verdikleri belirtilmektedir [38]. Bu yayının ışığında yukarıda belirtilen çökeleğin suda çözünen kısmının, parçalanmış MnTMSPBr₈'den oluşan mangan tuzları, maleimid türevi ve aromatik sülfonik tuzları olduğu sanılmaktadır.

MnTMSPBr₈'in pH>9,0 da herhangi bir oksidant içermeyen ortamda bile yapı kararlılığının olmaması nedeniyle bu pH'larda H₂O₂'li, (CH₃)₃COOH'li veya NaOCl'li ortamda yapı kararlılığı araştırılmamıştır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucu bu mangan tetraarilporfirinin NaOCl'e karşı pH'ı 9,2'den düşük olan çözeltilerde yapı kararlılığının çok az olduğu ve pH 1,20'de MnTMSPBr₈ kromoforunun yaklaşık 25 dakikada yok olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.7). H₂O₂'li ve (CH₃)₃COOH'li ortamda ise NaOCl'li ortama göre bu mangan tetraarilporfirinin parçalanmaya karşı çok daha dirençli olduğu ve pH değeri azaldıkça yapı kararlılığının arttığı görülmüştür (Çizelge 3.7).

Her iki peroksit'e karşı MnTMSPBr₈'in kararlılığı karşılaştırıldığında, yapının H₂O₂'e karşı biraz daha fazla kararlı olduğu bulunmuştur. pH 1,25 de MnTMSPBr₈'in yarılanma ömrü H₂O₂'li ortamda yaklaşık 5,5 gün, (CH₃)₃COOH'li ortamda ise yaklaşık 4 gün olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.7. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfi-natomangan(III) klorürün (MnTMSPBr₈) hidrojen peroksitli, tert-bütül hidroperoksitli veya sodyum hipokloritli ortamda farklı pH'larda parçalanma hız sabitleri ve ortamdaki porfirinin yapısı^a

No	Oksidant	pH	k10 ³ /dak	Tetraarilporfirin	
				yapı	λ _{mak} /nm
1	H ₂ O ₂	1,25	0,0874±0,0203	Mn(III)	496
2	H ₂ O ₂	3,95	0,112±0,016	Mn(III)	496
3	H ₂ O ₂	4,75	0,296±0,014	Mn(III)	496
4	(CH ₃) ₃ COOH	1,25	0,114±0,014	Mn(III)	497
5	(CH ₃) ₃ COOH	3,95	0,453±0,043	Mn(III)	497
6	(CH ₃) ₃ COOH	4,65	1,07±0,16	Mn(III)	496
7	NaOCl	1,20	25,8±6,8	Mn(III)	496

^a [MnTMSPBr₈] = 5,54x10⁻⁴ M; [H₂O₂] = 0,02 M; [(CH₃)₃COOH] = 0,02 M; [NaOCl] = 0,04 M;
t = 30 °C; V = 10 ml

3.3.3. MnTMSP ve MnTMSPBr₈'in yapı kararlılıklarının karşılaştırılması

Tetraarilporfirinlerin pirol kalıntılarının β-konumlarına Br, Cl gibi süstitüentler bağlanmasının, tetraarilporfirinlerin yapı kararlılığını önemli derecede arttıracığı düşüncesi ile bu konuda son 8-10 yıldır bu tür tetraarilporfirinlerin sentezlenmesi için önemli çaba harcanmıştır. Ancak bu çalışmada, pirol kalıntılarının β-konumlarında brom içeren MnTMSPBr₈'in bu konumlarında hidrojen içeren (brom içermeyen) MnTMSP'den H₂O₂'e, NaOCl'e ve (CH₃)₃COOH'e karşı beklenenin aksine daha az kararlı olduğu bulunmuştur. Örneğin pH 1,25'de H₂O₂'e karşı MnTMSP'in yarılanma ömrü yaklaşık 9 gün iken, MnTMSPBr₈'in yarılanma ömrü yaklaşık 5,5 gün olmuştur. Benzer sonuçlar kuvvetli asidik

ortamda $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 'e ve NaOCl 'e karşı da elde edilmiştir. Ayrıca MnTMSPBr_8 , NaOCl 'e karşı hemen hemen hiç kararlılık göstermez iken, MnTMSP özellikle kuvvetli bazik ortamda NaOCl 'e karşı bir hayli kararlı bulunmuştur. Örneğin pH 14,10'de NaOCl 'li ortamda MnTMSP 'in yarılanma ömrü yaklaşık 3,5 gün olmuştur.

Sonuç olarak bu çalışma ile sentezi uzun ve zor olan MnTMSPBr_8 'in oksijen aktarımında sentezi kolay olan MnTMSP 'den daha kararlı bir katalizör olamayacağı ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

1. Meunier, B. **Chem. Rev.** 92, 1411-1456 (1992).
2. Mansuy, D. **Pure Appl. Chem.** 59, 759-770 (1987).
3. Banfi, S.; Montanari, F.; Penso, M.; Sosnovskikh, V.; Vigano, P. **Gazz Chim. Ital.** 117, 689-693 (1987).
4. Cook, B. R.; Reinert, T. J.; Suslick, K. S. **J. Amer. Chem. Soc.** 108, 7281-7286 (1986).
5. Groves, J. T.; Krishnan, S.; Avaria, G. E.; Nemo, T. E. *Advances in Chemistry Series, Biomimetic Chemistry*, eds: Dolphin, D.; McKenna, C.; Murakami, Y.; Tabushi, I. no 191 Amer. Chem. Soc.: Washington DC., 1980, p. 277.
6. Smegal, J. A.; Schardt, B. C.; Hill, C. L. **J. Amer. Chem. Soc.** 105, 3510-3515 (1983).
7. Mashiko, T.; Dolphin, D.; Nakano, T.; Traylor, T. G. **J. Amer. Chem. Soc.** 107, 3735-3736 (1985).
8. Rothmund, P. **J. Amer. Chem. Soc.** 57, 2010 (1935).
9. Rothmund, P. **J. Amer. Chem. Soc.** 58, 625-627 (1936).
10. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. **J. Org. Chem.** 32, 476 (1967).
11. Banfi, S.; Montanari, F.; Quici, S. **J. Org. Chem.** 54, 1850-1859 (1989).
12. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney P. C.; Marguerattaz, A. M. **J. Org. Chem.** 52, 827-836 (1987).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

13. Wagner, R. W.; Lawrence, D. S.; Lindsey, J. S. **Tetrahedron Lett.** 28, 3069-3070 (1987).
14. Lindsey, J. S.; Wagner, R. W. **J. Org. Chem.** 54, 828-836 (1989).
15. Campestrini, S.; Meunier, B. **Inorg. Chem.** 31, 1999-2006 (1992).
16. Kihn-Botulinski, M.; Meunier, B. **Inorg. Chem.** 27, 209-210 (1988).
17. Zippies, M. F.; Lee, W. A.; Bruice, T. C. **J. Amer. Chem. Soc.** 108, 4433-4445 (1986).
18. Traylor, P. S.; Dolphin, D.; Traylor, T. G. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 279-280 (1984).
19. Traylor, T. G.; Tsuchiya, S. **Inorg. Chem.** 26, 1338-1339 (1987).
20. Wijesekera, T.; Dupr, D.; Cader, S. R. M.; Dolphin, D. **Bull. Soc. Chim. Fr.** 133, 765-775 (1996).
21. Hoffmann, P.; Labat, G.; Robert, A.; Meunier, B. **Tetrahedron Lett.** 31, 1991-1994 (1990).
22. Hoffmann, P.; Robert, A.; Meunier, B. **Bull. Soc. Chim. Fr.** 129, 85-97 (1992).
23. Fleischer, E. B.; Palmer, J. M.; Srivastava, T. S.; Chatterjee, A. **J. Amer. Chem. Soc.** 93, 3162-3166 (1971).
24. Saito, Y.; Mifune, M.; Odo, J.; Tanaka, Y.; Chikuma, M.; Tanaka, H. **React. Polym.** 4, 243-245 (1986).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

25. Leanord D. R.; Lindsay Smith, J. R. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2** 1917-1923 (1990).
26. Leanord, D. R.; Lindsay Smith, J. R. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2** 25-30 (1991).
27. Lindsay Smith, J. R.; Lower, R. J. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2** 2187-2196 (1992).
28. Kadish, K. M.; Maiya, G. B.; Araullo, C.; Guilard, R. **Inorg. Chem.** 28, 2725-2731 (1989).
29. Ioki, M.; Igarashi S.; Yotsuyanagi, T. **Anal. Sci.** 11, 123-125 (1995).
30. Harriman, A.; Porter, G. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. II** 75, 1532-1542 (1979).
31. Harriman, A.; Christensen, P. A.; Porter, G.; Morehouse, K.; Neta, P.; Richoux, M-C. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I** 82, 3215-3231 (1986).
32. Carnieri, N.; Harriman, A.; Porter, G. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** 931-938 (1982).
33. Carnieri, N.; Harriman, A.; Porter, G.; Kalyanasundaram, K. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** 1231-1238 (1982).
34. Groves, J.T.; Stern, M.K. **J. Amer. Chem. Soc.** 110, 8628-8638 (1988).
35. Banfi, S.; Montanari, F.; Quici, S. **J. Org. Chem.** 53, 2863-2866 (1988).
36. Banfi, S.; Mandelli, R.; Montanari, F.; Quici, S. **Gazz Chim. Ital.** 123, 409-415 (1993).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

37. Cui, F.; Wijesekera, T.; Dolphin, D.; Farrell, R.; Skerker, P. **J. Biotechnol.** *30* 15-26 (1993).
38. Gauler, R.; Hesse, U.; Risch, N. **Liebigs Ann.** 2227-2230 (1995).
39. Pietzyk, B.; Frohlich, L.; Göber, B. **Pharmazie** *50*, 747-750 (1995).
40. Golder, A. J.; Milgrom, L. R.; Nolan, K. B.; Povei, D. C. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1788-1790 (1987).
41. Brigaud, O.; Battioni, P.; Mansui, D. **New. J. Chem.** *16*, 1031-1038 (1992).
42. Barkigia, K. M.; Berber, M. D.; Fajer, J.; Medforth, C. J.; Renner, M. W.; Smith, K. **M. J. Amer. Chem. Soc.** *112*, 8851-8857 (1990).
43. Gudowska-Novak, E.; Newton, M. D.; Fajer, J. **J. Phys. Chem.** *94*, 5795-5801 (1990).
44. Türk, H. **Tr. J. Chem.** *20*, 302-311 (1996).
45. Berber, H. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (1998).
46. Türk, H.; Ford, W. T. **J. Org. Chem.** *56*, 1253-1260 (1991).
47. Groves, J. T.; Stern, M. K. **J. Amer. Chem. Soc.** *109*, 3812-3814 (1987).
48. Bruice, T. C. **Acc. Chem. Res.** *24*, 243-249 (1991).
49. Nakagaki, P.C.; Calderwood, T.S.; Bruice, T.C **Proc. Natl. Acad. Sci. USA** *85*, 5424-5428 (1988).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

50. Traylor, T. G.; Fann, W-P.; Bandyopadhyay, D. **J. Amer. Chem. Soc.** *111*, 8009-8010 (1989).
51. Traylor, T. G.; Xu, F. **J. Amer. Chem. Soc.** *112*, 178-186 (1990).
52. Murata, K.; Panicucci, R.; Gopinath, E.; Bruice, T. C. **J. Amer. Chem. Soc.** *112*, 6072-6083 (1990).
53. Traylor, T. G.; Tsuchiya, S.; Byun, Y-S.; Kim, C. **J. Amer. Chem. Soc.** *115*, 2775-2781 (1993).