

**BAZI PORFİRİNLERİN VE
MANGAN PORFİRİNLERİN
YAPI KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ**

**Murat Erdem
Yüksek Lisans Tezi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Haziran 2001**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

..Murat Erdem'in.. Bazı.. Parfümlerin.. ve.. Mangan..
..Parfümlerin.. Yapı.. Kararıllıklarının.. İncelemesi
başlıklıKimya..... Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi aşağıdaki
jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav
Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

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

Üye : *Yrd. Doç. Dr. Nevin Kırıcı*

Üye : *Yrd. Doç. Dr. Hüseyin BERBER*

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.8.8.2021.. tarih ve ...25/3..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**BAZI PORFİRİNLERİN VE MANGAN PORFİRİNLERİN YAPI
KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ**

Murat Erdem

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hayrettin TÜRK
2001

Bu çalışmada, 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodür ($H_2T4MPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodür ($H_2T4TMAFP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP), 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür ($MnT4MPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür ($MnT4TMAFP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III) klorür ($MnT4HFP$) sentezlenmiş, daha sonra bu porfirinlerin ve mangan porfirinlerin hidrojen peroksit, *tert*-bütil hidroperoksit ve sodyum hipoklorite karşı yapı kararlılıkları 30°C'de ve farklı pH'larda belirlenmiştir. Bu porfirin ve mangan porfirinlerin oksidantlar tarafından parçalanma kinetiği UV-Görünür bölge taramalı spektrofotometre kullanılarak elde edilen spektrumlardaki Soret pikinin absorbansındaki azalma takip edilerek araştırılmıştır. Ayrıca yapı kararlılık belirleme çalışması daha önce sentezlenmiş olan 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirine de ($H_2T4H3MFP$) uygulanmıştır.

Oksidant olarak hidrojen peroksit veya *tert*-bütil hidroperoksit kullanıldığında $H_2T4MPyP$, $H_2T4TMAFP$, $MnT4MPyP$ ve $MnT4TMAFP$ 'in yapı kararlılıklarının asidik ortamda genellikle yüksek olduğu ve kararlılığın azalan pH'la arttığı, bazik ortamda ise yapı kararlılıklarının hemen hemen hiç olmadığı gözlenmiştir. Oksidant olarak NaOCl kullanıldığında bu porfirinlerin ve mangan porfirinlerin yapı kararlılık davranışı peroksitlerin kullanıldığı durumun tersine olmuştur. Bazik ortamda makul düzeyde NaOCl'e karşı yapı kararlılığı gösterirlerken asidik ortamda herhangi bir kararlılık göstermemişlerdir. Bu porfirin ve mangan porfirinlerin parçalanma reaksiyonlarının pseudo-birinci dereceden hız denklemine uyduğu bulunmuştur ve parçalanma hız sabitleri hesaplanmıştır.

H_2T4HFP , $MnT4HFP$ ve $H_2T4H3MFP$ 'nin bu oksidantlara karşı yapı kararlılıkları ise bazik ortamda çözüldüklerinden pH>9 olan çözeltilerde araştırılmıştır. Bu porfirinlerin ve mangan porfirinin parçalanma kinetiklerinin sıfıncı, birinci veya ikinci mertebeden bir kinetiğe uymadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Porfirin, mangan porfirin, yapı kararlılığı, kinetik, oksidasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL STABILITIES OF SOME PORPHYRINS AND MANGANESE(III) PORPHYRINS

Murat Erdem

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Program

Supervisor: Asst. Prof. Hayrettin TÜRK
2001

In this study, 5,10,15,20-tetrakis(*N*-methyl-4-pyridyl)porphyrin tetraiodide ($H_2T4MPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-trimethylammoniumphenyl)porphyrin tetraiodide ($H_2T4TMPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin (H_2T4HFP), 5,10,15,20-tetrakis(*N*-methyl-4-pyridyl)porfinatomanganese(III) chloride tetraiodide ($MnT4MPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-trimethylammoniumphenyl)porfinatomanganese(III) chloride tetraiodide ($MnT4TMAFP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porfinatomanganese(III) chloride ($MnT4HFP$) were synthesized and then their structural stabilities toward hydrogen peroxide, *tert*-butyl hydroperoxide and sodium hypochlorite were studied in various pHs at 30°C. The degradation kinetics of these porphyrins and manganese porphyrins were determined by following the decrease of the Soret band intensities in the UV-Vis spectra. In addition the stability studies included 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)porphyrin ($H_2T4H3MFP$) synthesized in a previous study.

When hydrogen peroxide or *tert*-butyl hydroperoxide was employed as oxidant, $H_2T4MPyP$, $H_2T4TMAFP$, $MnT4MPyP$ and $MnT4TMAFP$ showed generally high structural stabilities in acidic medium and their stabilities increased as the pH went down. In basic medium they showed almost no stability toward these oxidants. When NaOCl was oxidant, the stabilities of the porphyrins and manganese porphyrins were vice versa. They were reasonably stable in basic solutions whereas they were not in acidic solutions. The degradation kinetics of these reactions showed the pseudo-first order rate kinetics and the degradation rate constants were calculated. Due to their solubilities in basic solutions, the structural stabilities of H_2T4HFP , $MnT4HFP$ and $H_2T4H3MFP$ were investigated in solutions at pH>9. The degradation kinetics of these porphyrins and manganese porphyrin did not follow zeroth, first or second-order rate kinetics.

Keywords: Porphyrin, manganese porphyrin, structural stability, kinetics, oxidation

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışması boyunca benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgisi ve emeğiyle beni yönlendiren ve bana karşı daima anlayışla yaklaşan danışmanım Sayın Doç.Dr. Hayrettin TÜRK'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için maddi destek sağlayan Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu yönetimine ve çalışmam süresince bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR'a teşekkür ederim.

Ayrıca jürimde bulunma nezaketini gösteren Sayın Yard.Doç.Dr. Nevin KANIŞKAN'a, Sayın Yard.Doç.Dr. Hüseyin BERBER'e ve bölümdeki diğer hocalarıma teşekkür ederim.

Tüm bunların yanında öğrenim hayatım boyunca her konuda sonsuz özverili davranan aileme, bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Tugay TAY'a ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim nişanlım Bilge ERGÜN'e teşekkürü borç bilirim.

Murat ERDEM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Porfirinlerin Sentez Yöntemleri ve Tarihçesi	3
1.2. Porfirinler ve Metallo Porfirinlerin Yapı Kararlılıkları	6
2. DENEYSEL KISIM	13
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	13
2.2. Aletler ve Analizler	13
2.3. Porfirin ve Mangan Porfirinlerin Sentezi	14
2.3.1. H ₂ T4PyP'in Sentezi	14
2.3.2. H ₂ T4MPyP'in Sentezi	15
2.3.3. MnT4PyP'in Sentezi	15
2.3.4. MnT4MPyP'in Sentezi	16
2.3.5. H ₂ T4DMAFP'in Sentezi	17
2.3.6. H ₂ T4TMAFP'in Sentezi	17
2.3.7. MnT4DMAFP'in Sentezi	18
2.3.8. MnT4TMAFP'in Sentezi	18
2.3.9. H ₂ T4HFP'in Sentezi	19
2.3.10. MnT4HFP'in Sentezi	19
2.4. Mangan Porfirinlerin Anyonik Desteklere Bağlanması	20
2.4.1. MnT4MPyP'in Dowex 50WX8-400 Türü Katyon Değişirme Reçinesine Bağlanması	20
2.4.2. MnT4MPyP'in Montmorillonit KSF Kiline Bağlanması	21
2.5. Sentezlenen Porfirinlerin ve Mangan Porfirinlerin Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi	21

3. SONUÇ VE TARTIŞMA	26
3.1. Porfirin Ligandlarının Sentezi	26
3.1.1. H ₂ T4MPyP'in Sentezi	26
3.1.2. H ₂ T4TMAFP'in Sentezi	31
3.1.3. H ₂ T4HFP'in Sentezi	35
3.2. Mangan Porfirinlerin Sentezi	38
3.2.1. MnT4MPyP'in Sentezi	38
3.2.2. MnT4TMAFP'in Sentezi	39
3.2.3. MnT4HFP'in Sentezi	42
3.3. Sentezlenen Porfirinlerin Hidrojen Peroksitli, <i>tert</i> -Bütil Hidroperoksitli veya Sodyum Hipokloritli Ortamlarda Farklı pH'larda Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi	45
3.3.1. H ₂ T4MPyP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	46
3.3.2. H ₂ T4TMAFP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	48
3.3.3. MnT4MPyP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	49
3.3.4. MnT4TMAFP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	52
3.3.5. H ₂ T4HFP'in, H ₂ T4H3MFP'in ve MnT4HFP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	54
3.3.5.a. H ₂ T4HFP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	54
3.3.5.b. MnT4HFP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	55
3.3.5.c. H ₂ T4H3MFP'in Yapı Kararlılığının İncelenmesi	55
3.3.6. Porfirinlerin ve Mangan Porfirinlerin Yapı Kararlılıklarının Karşılaştırılması	61
4. KAYNAKLAR	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Demir(III) protoporfirin IX'un yapısı	1
1.2. Metallo porfirinin yapısı	3
1.3. Adler yöntemi ile 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (H ₂ TPP) sentezi	4
1.4. Lindsey yöntemiyle porfirin sentezi	5
1.5. Metallo porfirinlerin parçalanma yolları	6
2.1. Çizelge 3.3, 3 no'lu deneye ait UV-Görünür bölge spektrumları	24
2.2. Çizelge 3.3, 3 no'lu deney için lnA=f(t) grafiği	25
3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirin sentezi	28
3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirin tetrayodür sentezi	29
3.3. (a) H ₂ T4PyP, (b) H ₂ T4MPyP, (c) MnT4PyP, (d) MnT4PyP ve (e)MnT4MPyP'in UV-Görünür bölge spektrumları	30
3.4. 5,10,15,20-Tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin sentezi	32
3.5. 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetrayodür sentezi ..	33
3.6. (a) H ₂ T4TMAFP, (b) MnT4DMAFP ve (c) MnT4TMAFP'in UV-Görünür bölge spektrumları	34
3.7. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin sentezi	36
3.8. H ₂ T4HFP'in UV-Görünür bölge spektrumu	37
3.9. 5,10,15,20-Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetrayodür sentezi	40
3.10. 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetrayodür sentezi	41
3.11. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III)klorür sentezi ..	43
3.12. MnT4HFP'in UV-Görünür bölge spektrumu	44
3.13. H ₂ T4HFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans şiddetindeki değişim grafikleri	56
3.14. MnT4HFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans şiddetindeki değişim grafikleri	57

3.15. H ₂ T4H3MFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans Şiddetindeki değişim grafikleri	58
3.16. H ₂ T4H3MFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans Şiddetindeki değişim grafikleri	59
3.17. H ₂ T4HFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans Şiddetindeki değişim grafikleri	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı mangan porfirinlerin cis-siklookten (CO) ve dodekenin (1-DD) H ₂ O ₂ veya NaOCl ile oksidasyonu sırasındaki kararlılıkları.....	9
1.2. Bazı metal porfirinlerin çeşitli oksidantlara karşı 10 dakika ve 8 saat sonra parçalanmadan kalan % miktarları.....	11
2.1. pH 6,80 de H ₂ O ₂ li ortamda MnT4MPyP'e ait absorbans ve zaman verileri.....	22
3.1. H ₂ T4MPyP'in H ₂ O ₂ 'li, NaOCl'li veya (CH ₃) ₃ COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{\max} değeri	47
3.2. H ₂ T4TMAFP'in H ₂ O ₂ 'li, NaOCl'li veya (CH ₃) ₃ COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{\max} değeri	49
3.3. MnT4MPyP'in H ₂ O ₂ 'li, NaOCl'li veya (CH ₃) ₃ COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{\max} değeri.....	51
3.4. MnT4TMAFP'in H ₂ O ₂ 'li, NaOCl'li veya (CH ₃) ₃ COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{\max} değeri	53

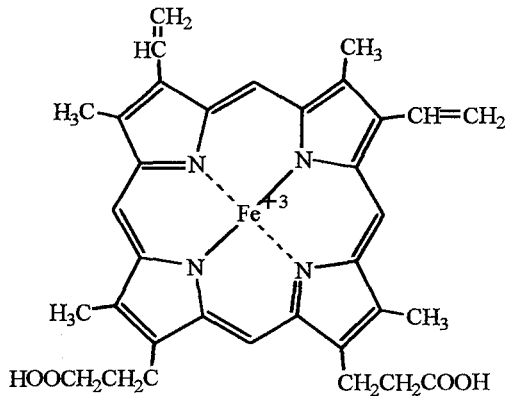
SİMGELER VE KISALTMALAR

H_2 TPP	: 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin
MnTCPP	: 5,10,15,20-Tetra(4-karboksifenil)porfinatomangan
MnTDCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatomangan
FeTDCSPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil) porfinatodemir(III)
MnTDCSPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3- sülfonatofenil) porfinatomangan(III) klorür
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
FeTDCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatodemir
MnTMP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatomangan(III) klorür
MnTMPBr ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6- trimetilfenil)porfinatomangan(III) klorür
MnTPFPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(pentaflorofenil)porfinatomangan
MnCF ₃ PP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2-triflorometilfenil)porfinatomangan
MnDCF ₃ PP	: 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
MnTSPPBr ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18- Oktabromo-5,10,15,20-tetra(4- sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür
MnTDCSPPBr ₈	: 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro- 3-sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür
MnTMSP	: 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5- disülfonatofenil) porfinatomangan (III) klorür
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

H ₂ T4PyP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirin
H ₂ T4MPyP	: 5,10,15,20-Tetrakis(<i>N</i> -metil-4-piridil)porfirin tetraiyodür
MnT4PyP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfinatomangan(III) klorür
MnT4MPyP	: 5,10,15,20-Tetrakis(<i>N</i> -metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür
H ₂ T4DMAFP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin
H ₂ T4TMAFP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodür
MnT4DMAFP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfinatomangan(III) klorür
MnT4TMAFP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan- (III) klorür tetraiyodür
H ₂ T4HFP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin
MnT4HFP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III) klorür
H ₂ T4H3MFP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirinin

1. GİRİŞ

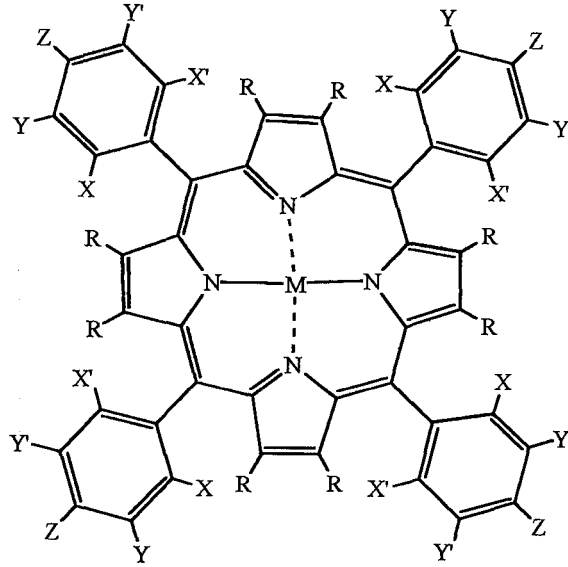
Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450'nin aktif merkezinde bulunan demir(III) protoporfirin IX prostetik grubuna benzer yapıda olan sentetik metallo porfirinler 20 yıldan beri küçük ölçekteki reaksiyonlarda oksidasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.1 ve 1.2). Ayrıca endüstride de kullanılmaları için araştırmalar yapılmaktadır[1-19]. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmalarda metallo porfirinlerin oksidantlara karşı yapı kararlılıklarının çok yüksek olmadığı görülmüştür. Bu sonuca rağmen metallo porfirinlerin oksidantlar tarafından parçalanmalarının veya kararlılıklarının incelenmesine ilişkin literatürde az sayıda yayın bulunmaktadır[14,20-34,51-53]. Bu çalışmada, 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetrayodür ($H_2T4MPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetrayodür ($H_2T4TMPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP), 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetrayodür ($MnT4MPyP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetrayodür ($MnT4TMAFP$), 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III)klorür ($MnT4HFP$) ve 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirinin ($H_2T4H3MFP$) sodyum hipoklorite, hidrojen peroksit ve *tert*-bütil hidroperoksit karşı çeşitli pH'larda yapı kararlılıklarının ve parçalanma hız sabitlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 1.1. Demir(III) protoporfirin IX'un yapısı

Canlı organizmalarda dioksijeni kullanarak hidroksilasyonlara, epoksidasyonlara ve diğer oksidasyonlara etkili ve çok hızlı bir şekilde aracılık eden Sitokrom P-450'nin aktifliğini canlı organizmalar dışında taklit edebilecek metallo porfirinler üzerinde yapılan çalışmalar sırasında mangan, demir, kobalt vb. metaller ile aril gruplarında ve pirol kalıntılarının β -konumlarında çeşitli sübstitüentler içeren metallo porfirinler sentezlenmiş ve bunlar alkan ve alkenlerin çeşitli oksidantlarla reaksiyonlarında oksidasyon katalizörü olarak kullanılmışlardır (Şekil 1.2) [12,14,16,20,24,25,28,30-33,35-39]. Oksidant olarak hipoklorit, iodozilbenzen, hidrojen peroksit, alkil hidroperoksit, peroksidisülfat, perklorat, periyodat, ozon, amin N-oksit, indirgeyici bir ajanla birlikte dioksijen gibi oksidantlar kullanılmıştır. Ancak yapılan tüm bu çalışmalar laboratuvar ölçeğinden ileriye gidememiş ve yapılarının kararsızlığından dolayı metallo porfirinlerin endüstride katalizör olarak kullanımı henüz gerçekleştirilememiştir. Buna ilave olarak μ -okzo dimer gibi katalitik olarak aktif olmayan yapıların oluşması ve N-alkilhemin oluşumu da etkin bir katalizör için istenilmeyen bir durumdur.

Porfirinlerin oksidantlar tarafından parçalanmaları yapıdaki fenil gruplarının özellikle orto-konumlarına elektron çekici ve/veya büyük yapılı sübstitüentler yerleştirilmesiyle engellenebilmiştir [16,30,40]. Ayrıca bu sübstitüentler parçalanmayı güçleştirmenin yanısıra metallo porfirinin aktifliğini kaybetmesine neden olan μ -okzo dimerlerin oluşumunu ve pirol halkasının N-alkilasyonunu da engellemektedirler [41,42].

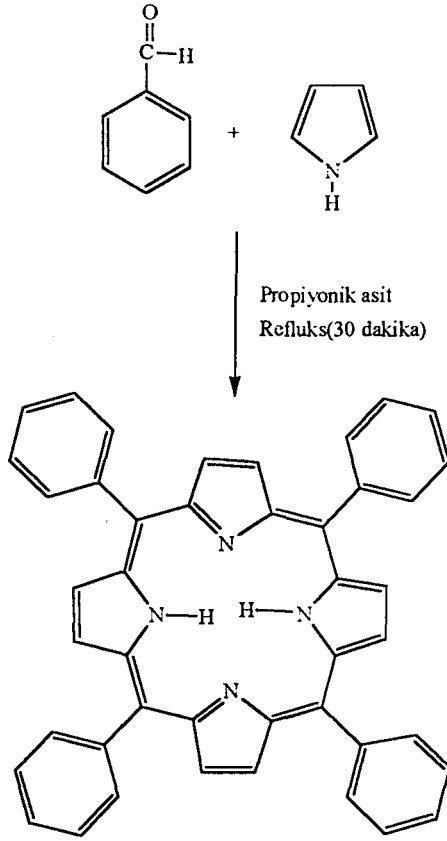


Şekil 1.2. Metallo porfirinin yapısı (M: Fe, Mn, Co, Cu gibi geçiş metalleri; X, X', Y, Y', Z: Bir veya birkaç konumda H, Halojen(Cl, F), CH₃, OH, OCH₃, SO₃H, NR₂, N⁺R₃ gibi süstitüentler, R: H, Cl, Br gibi süstitüentler)

1.1. Porfirinlerin Sentez Yöntemleri ve Tarihçesi

Porfirin sentezi ilk defa 1936 yılında Rothemund tarafından ağzı kapalı bir tüpte ve azot atmosferi altında pirol ile aldehit fonksiyonel grubuna sahip bazı bileşiklerin piridin-metanol çözeltisinde 90-95°C'de 30 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir[46,47]. Aldehit olarak formaldehit, benzaldehit, bütiraldehit, furaldehit, asetaldehit ve propiyonaldehit kullanılmış ve verim kullanılan pirolün gramı başına yaklaşık 1 mg olmuştur. Bu yöntem uzun yıllar boyunca tek porfirin sentez yöntemi olarak kalmış olmasına rağmen, 1967 yılında Adler et al. tarafından geliştirilmiştir[48]. Bu yeni yöntemde pirol ve benzaldehit 30 dakika refluks halindeki propiyonik asitte reaksiyona sokularak %20 verimde 5,10,15,20-tetrafenilporfirin elde edilmiştir (Şekil 1.3). Reaksiyon sonucu oluşan porfirin, propiyonik asit oda sıcaklığına soğutulduğunda kristallenmiş ve ortamdaki süzülerek alınmıştır. Ancak Adler et al. tarafından geliştirilen bu yöntemde iki önemli sorun vardır: Öncelikle, porfirinin reaksiyonda yan ürün olarak oluşması nedeniyle, propiyonik asitte kristallenmeyen porfirinlerin ortamdaki ayrılması ve saflaştırılması bu yöntemde oldukça güç olmaktadır. Ayrıca porfirinlerin *meso*

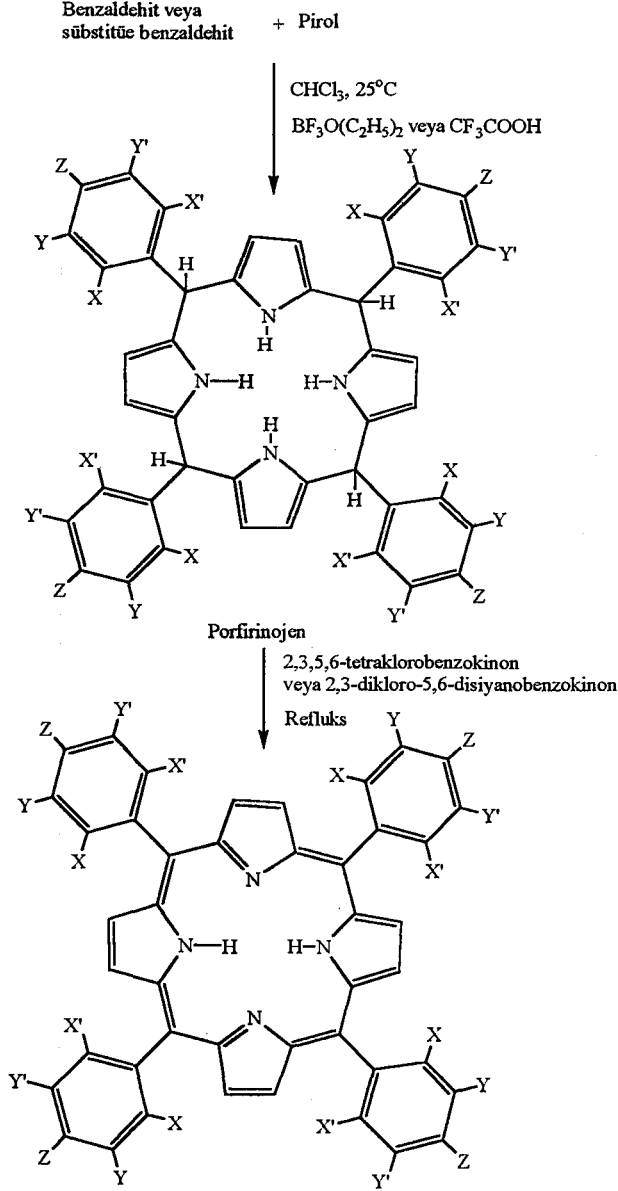
konumlarında bulunan aril gruplarının orto sübstitüent içermesi halinde bu yöntem ile verim % 1'in altında kalmaktadır [12].



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

Daha sonra 1987 yılında Lindsey et al. tarafından geliştirilen yeni bir sentez yöntemi ile Adler yöntemindeki sorunlar büyük oranda ortadan kaldırılmıştır[43-45]. Bu yöntemde, ilk olarak oda sıcaklığındaki kloroformda özellikle 2,6 konumlarında sübstitüent bulunduran arilaldehitler ile pirol az miktarda bor triflorüretat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak porfirinojen elde edilmiştir. Ardından reaksiyon ortamına 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon veya 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon gibi bir oksidant ilave edilerek porfirinojen, porfirine dönüştürülmüştür (Şekil 1.4). Reaksiyon, yaklaşık 10^{-2} M'lık seyreltik çözeltilerde gerçekleştirilmiş ve bu şekilde polipirilmetan şeklindeki açık yapıların oluşması engellenmiştir. Lindsey yöntemi ile

sübstitüentlerin konumları bakımından 30'dan daha fazla tür porfirin % 30-40 arasında verimle elde edilmiştir[43-45].



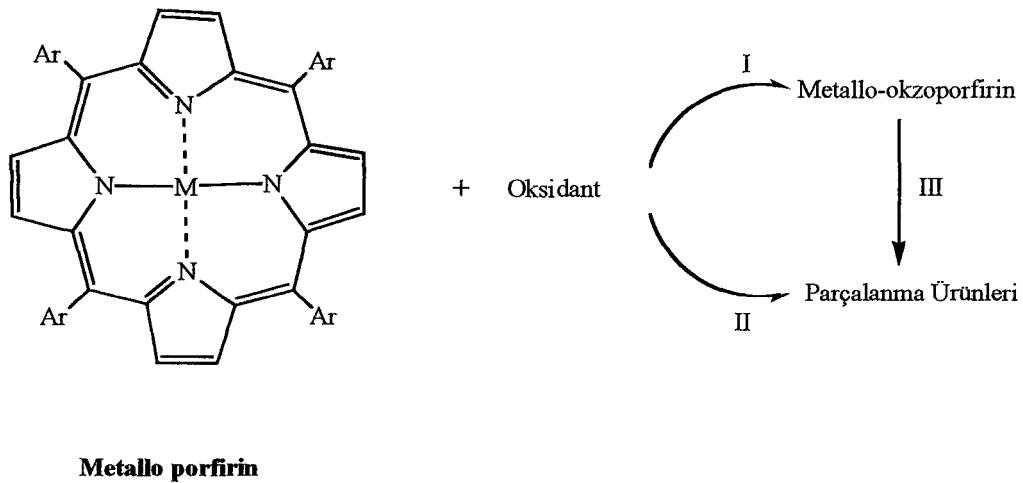
Şekil 1.4. Lindsey yöntemiyle porfirin sentezi (X, X', Y, Y', Z: H, Halojen (Cl, F), CH₃ gibi sübstitüentler)

Bu sentez yönteminde verimin yüksek olması nedeniyle fenil gruplarının orto-konumlarında elektron çeken ve/veya sterik engelleme yapan sübstitüentler içeren özellikle demir, mangan porfirinlerin sentezlerine ağırlık verilmiştir. Bu

amaçla, fenil kalıntılarının orto-konumlarında -Cl, -Me, -Br, -F gibi süstitüentler ile pirol kalıntılarının β -konumlarında -Br, -Cl gibi halojen içeren porfirinlerin sentezlerine ilişkin çalışmalar literatürde yer almıştır[6,18,33,37,38,49,50].

1.2. Porfirinlerin ve Metallo Porfirinlerin Yapı Kararlılıkları

Metallo porfirinlerin oksidantlar tarafından parçalanmaları genellikle oksidantın, porfirinin *meso* konumundaki karbonlarına saldırmasıyla veya oksitlenme sonucu metale bağlanmış oksijenin liganda aktarılmasıyla olmaktadır. Ayrıca ligandtaki azotların da oksitlendiği görülmektedir. Metallo porfirinlerin oksitlenme sonucu parçalanma yolları Şekil 1.5’de verilmiştir.

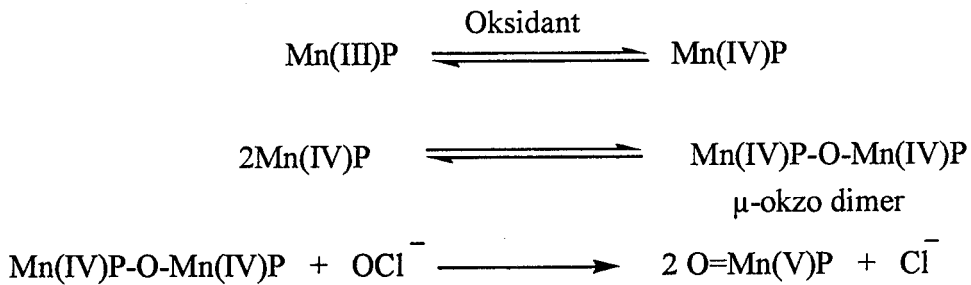


Şekil 1.5. Metallo porfirinlerin parçalanma yolları

Literatürde metallo porfirinlerin ve porfirinlerin yapı kararlılıklarına ilişkin sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Genellikle bu maddelerin özellikle oksidasyon katalizörü olarak kullanımı sırasında yapı kararlılıklarına ilişkin bazı yayınlarda nitel veya nicel değerlendirmelere rastlanılmaktadır.

Harriman ve arkadaşları fotosentez olayını *in vitro* model bir sistemde gerçekleştirebilmek için suda çözünür mangan(III) porfirinlerin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını araştırmışlardır[26-29]. Çalıştıkları 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfinatomangan, 5,10,15,20-tetra(N-metil-4-piridil)porfinatomangan,

5,10,15,20-tetra(4-sülfonatofenil)porfinatomangan ve 5,10,15,20-tetra(4-karboksifenil)porfinatomanganın pH>10 iken hipoklorit ve sodyum persülfat ile oksitlenebildiğini ve oluşan oksitlenme ürününün kararlı olmadığını gözlemlemişlerdir. Daha sonraki çalışmalarında ise, bazik ortamda oksitlenmiş bu mangan porfirinlerin μ -okzo dimer şeklinde mangan(IV) porfirin olduğunu spektroskopik ve magnetik moment ölçümlerinden belirlemişlerdir. Ayrıca bu mangan porfirinlerin pH 14'de farklı oksidantlarla oksitlenmeleri sonucu her zaman aynı oksitlenmiş mangan porfirin yapısının oluştuğu görülmüştür. Ancak hipoklorit gibi kuvvetli oksidantlar kullanıldığında porfirin kromoforunda kayıp gözlenmiş ve oksidasyonun mangan(III) porfirine göre bir elektronluk bir değişme olduğu ve oluşan okzo-manganporfirinin, mangan(IV) porfirin veya mangan(III) π -radikal yapısında olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Nötral çözeltide MnTCPP'in H_2O_2 , OCl^- , peroksidisülfat, Br_2 gibi kuvvetli oksidantlarla oksitlenebildiği ancak porfirin kromoforunun yaklaşık 1 saatte tamamen kaybolduğu yani mangan porfirinin parçalandığı görülmüştür. Oksidant H_2O_2 iken bunun parçalanmasından dolayı O_2 gazı çıkışı da gözlenmiştir. Ayrıca mangan porfirinlere göre 3 eşdeğer kütle hipoklorit kullanıldığında ise diğer oksidantlar kullanıldığında gözlenmeyen ikinci bir oksidasyon olayı gerçekleşmiştir. Oluşan oksitlenmiş mangan porfirinin, mangan(V)porfirin olduğuna ilişkin kanıtlar bulunmuştur. Aynı çalışma grubu tarafından bazik ortamda suda çözünür MnTPyP, MnTMPyP, MnTCPP ve MnTSPP'in oksitlendiği zaman mangan(IV) porfirin μ -okzo dimer yapısında olduğu ve aşırı hipokloritli ortamda ise mangan(V) porfirinin oluştuğu bulunmuştur. Genelde stokiyometrik miktarda oksidant kullanıldığı zaman oluşan okzo yapının bir süre sonra orijinal mangan(III) porfirine dönüştüğü gözlenmiştir ve bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir[28-29].



Banfi ve çalışma arkadaşları mangan porfirin katalizörleri yardımıyla 0°C'de CH₂Cl₂-H₂O sisteminde NaOCl ile alken epoksidasyonunu çalışmışlar ve kullanılan katalizörlerin katalitik aktiviteleri ile yapısal kararlılıklarına ilişkin bulguları yayınlamışlardır[30]. Banfi ve grubunun hazırladığı ve aril grubu fenil, 2,4,6-trimetilfenil, 9-antrasenil, pentaflorofenil ve 2,6-diklorofenil olan 5 ayrı mangan porfirin içinde sadece 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil) porfinatomangan (MnTDCPP) reaksiyon koşullarında hiç parçalanmaya uğramamış ve 5,10,15,20-tetrafenilporfinatomangan ile 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfinatomangan birkaç dakika içinde tümüyle parçalanmışlardır. 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatomanganın ise 20 dakikada %50'si parçalanmıştır. Araştırmacılar bu sonuçlara göre metallo porfirinlerin yapı kararlılığının sadece sterik etki ile sağlanamayacağı, hem sterik hem de 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, 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dimetil-2,4,6-tribromofenil)porfinatomangan yapılarının da MnTDCPP gibi kararlı olduğu ve MnTDCPP ne göre sadece Cl süstitüentleri değişik konumda olan 5,10,15,20-tetrakis(3,5-diklorofenil)porfinatomanganın ise son derece kararsız olduğu ifade edilmiştir [31].

Bu grubun daha sonraki yayınlarında cis-siklookten (CO) ile 1-dodokenin (1-DD) % 30'luk H₂O₂ ve NaOCl oksidantlar ile çeşitli Mn(III) porfirinler katalizörlüğünde CH₂Cl₂-H₂O sisteminde oksidasyonu sonuçları verilirken reaksiyon sonunda geriye kalan metallo porfirin miktarının % si de verilmiştir[32]. Katalizör olarak kullanılan bütün mangan porfirinlerin az veya çok reaksiyon sırasında parçalanmaya uğradığı görülmüş ve sonuçlar Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelgeden görüldüğü gibi, mangan porfirinlerin reaksiyon sırasında CH₂Cl₂ fazında olmasına ve bu fazda partiyon sonucu bulunan H₂O₂ derişimi mangan porfirinin derişiminin yaklaşık 10 katı kadar olmasına rağmen, 20-45 dakika gibi sürelerde bile mangan porfirinler kayda değer miktarda parçalanmaya uğramıştır. NaOCl kullanılan deneyler ise pH 10,5'de yürütülmüş ve bu pH'ta oluşan ve CH₂Cl₂'de çözünen HOCl derişimi mangan porfirin derişiminden az

miktarda fazla olmasına rağmen yine de mangan porfirinlerin parçalandığı gözlenmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı mangan porfirinlerin cis-siklookten (CO) ve 1-dodokenin (1-DD) H₂O₂ veya NaOCl ile oksidasyonu sırasında kararlılıkları^a[32]

Mn-Porfirin	Oksidant	Substrat	Geriye kalan porfirin	
			Süre/dak	%
MnTDCPP(1) ^b	H ₂ O ₂ (400)	CO(200)	30	82
MnTDCPP(1)	NaOCl(600)	CO(200)	20	100
MnTDCPP(1)	H ₂ O ₂ (400)	1-DD(200)	45	96
MnTDCPP(1)	NaOCl(600)	1-DD(200)	20	80
MnTDCPPCl ₈ (1) ^c	H ₂ O ₂ (400)	CO(200)	30	39
MnTDCPPCl ₈ (1)	NaOCl(600)	CO(200)	---	---
MnTDCPPCl ₈ (1)	H ₂ O ₂ (400)	1-DD(200)	45	0
MnTDCPPCl ₈ (1)	NaOCl(600)	1-DD(200)	45	66
MnTMP(1) ^d	H ₂ O ₂ (400)	CO(200)	45	50
MnTMP(1)	NaOCl(600)	CO(200)	20	95
MnTMP(1)	H ₂ O ₂ (400)	1-DD(200)	20	78
MnTMP(1)	NaOCl(600)	1-DD(200)	20	95
MnTMPBr ₈ (1) ^e	H ₂ O ₂ (400)	CO(200)	20	50
MnTMPBr ₈ (1)	NaOCl(600)	CO(200)	20	100
MnTMPBr ₈ (1)	H ₂ O ₂ (400)	1-DD(200)	20	64
MnTMPBr ₈ (1)	NaOCl(600)	1-DD(200)	90	85

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

^b5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatomangan(III) klorür

^c2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakloro-5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatomangan(III) klorür

^d5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatomangan(III) klorür

^e2,3,7,8,12,13,17,18-Oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil)porfinatomangan(III) klorür

Ligninin enzimlerle yapılabilen parçalanmasını bir katalizör ile gerçekleştirmeye çalışan bir çalışmada suda çözünür FeTDCSPP, MnTDCSPP, FeTDCSPPCl₈ ve MnTDCSPPCl₈ kullanılmıştır[14]. Oksidant olarak kullanılan

m-kloroperbenzoik asit, *tert*-butil hidroperoksit, hidrojen peroksit ve sodyum hipokloritin içinde bu metallo porfirinlerde en hızlı parçalanmaya H₂O₂ neden olmuş ve venatril alkolün varlığında aşırı oksidant kullanıldığında katalizörlerin kararlılığı

FeTDCSPP > MnTDCSPP > FeTDCSPPCl₈ > MnTDCSPPCl₈

şeklinde bulunmuştur.

Traylor et al. tarafından FeTDCPP'in yapı kararlılığını test etmek için yapılan bir çalışmada FeTDCPP oda sıcaklığında iyodozilbenzenin CH₂Cl₂ deki süspansiyonunda 1 saat tutulmuş ve bu sürenin sonunda FeTDCPP'in hemen hemen parçalanmadan kaldığı görülmüştür[33]. 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 norbornen ilave edilmiş ve 8 gün sonra orijinal Soret pikinin % 83 oranında korunduğu gözlenmiştir. Bu koşullarda FeTDCPP yerine FeTPP kullanıldığı zaman FeTPP'in hemen parçalandığı gözlenmiştir[33].

Traylor et al. 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, norboranın pentafloroidozilbenzen ile oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmış ve reaksiyon sonunda % 75 verimde norborneoller elde edilmiştir[34]. Reaksiyon süresince bu metallo porfirinin oksidanta karşı dirençli olduğu ve hiç parçalanmadığı görülmüştür. Aynı reaksiyon için ve aynı koşullarda bu metallo porfirin yerine 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatodemir(III) klorür kullanıldığı zaman bu demir porfirinin % 75 oranında parçalandığı gözlenmiştir[34].

Porfirinlerin kanser tedavisinde fotodinamik terapi (PDT) ajanı olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması nedeniyle, bu maddelerin oksidasyonla parçalanması sonucu oluşan ürünlerin neler olduğunun bilinmesinin gerekli olduğu Gaular et al.'ın çalışmasında belirtilmiştir[34]. Bu amaç için bir PDT ajanı olan hematoporfirinin kromik asit ile parçalanması çalışılmış ve parçalanma ürünlerinin maleimid türevleri olduğu gözlenmiştir.

Metallo porfirinlerin sentezi ve H_2O_2 , iodozilbenzen ve pentafloroiodozilbenzene karşı kararlılıkları ile ilgili bir çalışma ise 1995 yılında yayınlanmıştır[24]. Yapı kararlılıkları için, 20 μ mol metallo porfirin içeren 50 mililitre CH_2Cl_2 çözeltilisine 200 μ mol H_2O_2 veya iodozilbenzen veya pentafloroiodozilbenzen karıştırılmış ve 10 dakika ve 8 saat sonra parçalanmadan kalan metallo porfirinlerin miktarı fotometrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bazı deneylerde ayrıca ortama imidazol ilave edilmiştir. Metallo porfirinlerin kararlılığı ile ilgili sonuçlar Çizelge 1.2'de verilmiştir. Araştırılan metallo porfirinler 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 kararlılığı en düşük olan metallo porfirin ise 5,10,15,20-tetrafenilporfinatomangan olarak bulunmuştur.

Çizelge 1.2. Bazı metal porfirinlerin çeşitli oksidantlara karşı 10 dakika ve 8 saat sonra parçalanmadan kalan % miktarları[24]

Porfirin ^a	H_2O_2		iodozilbenzen		pentafloroiodozilbenzen		
	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

^aMnTPFPP : 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

^bÖlçülemeyecek kadar az

^cİmidazol varlığında

Bölümümüzde konuyla ilgili daha önce iki çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan birinde, 5,10,15,20-tetra(4-sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTSPP), 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTDCSPP), 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetra(4-sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTSPPBr₈) ve 2,3,7,8,12,13,17,18-oktabromo-5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnTDCSPPBr₈) sentezlenmiş ve bu mangan porfirinlerin hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorite karşı yapı kararlılıkları incelenmiştir[51,53]. Ayrıca bu mangan porfirinlerin, 2,6-iyonon, 2,10-iyonon, hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) lateks desteklerine bağlandıktan sonra da aynı oksidantları içeren ortamlarda kararlılıkları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda MnTSPP, MnTDCSPP, MnTSPPBr₈ ve MnTDCSPPBr₈'in yapısal kararlılığına etki eden asıl faktörün, üzerlerinde taşıdıkları süstitüentler olduğu ve bir desteğe bağlanmış olmalarının ise ikinci derecede etkili bir faktör olduğu belirlenmiştir.

Diğer çalışmada ise, 5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetil-3,5-disülfonatofenil)porfinatomangan(III) klorür (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 (MnTMSPBr₈) sentezlenmiş ve bu mangan porfirinlerin H₂O₂, (CH₃)₃COOH ve NaOCl gibi oksidantlara karşı yapı kararlılıkları incelenmiştir[52]. Yapısal kararlılık açısından MnTMSP'in MnTMSPBr₈'e göre bu oksidantlara karşı daha kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca MnTMSP, poli(vinilbenziltrimetil amonyum klorür) lateksi ile CTAB'e bağlanarak kullanıldığı zaman yapı kararlılığı daha da artmış, 2,6- ve 2,10-iyononlara bağlandığı zaman ise yapı kararlılığı homojen halindeki duruma yakın olmuştur.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

4-Dimetilaminobenzaldehit (Merck), 4-karboksibenzaldehit (Merck), 4-piridinkarbaldehit (Aldrich), 4-hidroksibenzaldehit (Merck), metil iyodür (Merck), bortriflorüretat (Sigma), 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (Aldrich), pirol (Merck), propiyonik asit (Merck), diklorometan (Merck), metanol (Merck), kloroform (Merck), etanol (Carlo Erba), hidrojen peroksit (%35'lik, Merck), *tert*-bütül hidroperoksit (%70'lik, Merck), sodyum hipoklorit (Fluka), N,N-dimetilformamid (Carlo Erba), mangan(II) klorür (Aldrich), sodyum karbonat (Merck), aseton (Merck), susuz (glacial) asetik asit (Merck), sodyum asetat (Merck), sodyum klorür (Merck), asetonitril (Merck), potasyum klorür (Carlo Erba) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmışlardır. İnce tabaka kromatografisi için silikajel 60 GF₂₅₄ (Merck) ile kaplanmış 20x20 boyutunda cam plakalar kullanılmıştır. Kolon kromatografisi için partikül boyutu 0,063-0,200 mm olan silikajel 60 (Merck) kullanılmıştır. Na⁺ iyon değişimi Dowex 50-W iyon değiştirici reçineyle sağlanmıştır. Sentezlenen porfirinlerin bağlanması için Dowex 50WX8-400 (Aldrich) anyon değiştirme reçinesi ile Montmorillonit KSF (Aldrich) türü kil kullanılmıştır. Ayrıca 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirin daha önceki bir çalışmada sentezlenmiştir[54].

2.2. Aletler ve Analizler

Kinetik çalışma için gerekli olan görünür bölge spektrumları ısıtılabilen küvet tutuculu Shimadzu UV 2101 PC UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre ile 30,0±0,1 °C'de 10-mm ışık yollu kuvars küvetler kullanılarak alınmıştır. Küvetlerin sıcaklıklarının sabit tutulması, sirkülasyonlu su banyosundan (Phywe T/P) pompalanan suyun küvet tutucusunda dolaştırılması ile sağlanmıştır. Alınan spektrumlar cihaza bağlı bilgisayarda hafızaya kaydedilmiş ve gerektiğinde çıktıları alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen veriler Macintosh bilgisayarında Exstatistics regresyon programı ile değerlendirilerek her bir deney

için ilgili porfirinin veya mangan porfirinin parçalanma hız sabiti (k) ve parçalanma hız sabitindeki belirsizlik hesaplanmıştır. Sentezlenen porfirin ve mangan porfirinlerin UV-görünür bölge spektrumları uygun çözücülerde oda sıcaklığında aynı spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Bu spektrumlardaki önemli piklerin maksimumlarına karşılık gelen dalga boyları ile piklerin Soret pikinin absorbansı 100 kabul edilerek bulunan bağıl absorbansları parantez içinde verilmiştir. pH ölçümleri için Micro Computer pH vision pH-metre (Cole-Parmer) veya Accument BASIC AB15 pH-metre kullanılmıştır. Bütün süzme işlemleri 4 numaralı Goach krozesi ile yapılmış ve deneyler sırasında ayrıca laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

2.3. Porfirin ve Mangan Porfirinlerin Sentezi

2.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirin (H₂T4PyP) sentezi

Sentez Adler yöntemine göre yapılmıştır[48]. Üzerine geri soğutucu takılmış çift boyunlu dibi yuvarlak 250 ml'lik deney balonuna 125 ml propiyonik asit ve 3,2 ml (34,0 mmol) 4-piridilkarbaldehit konularak karışım kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Karışım kaynamaya başladıktan sonra ortama 2,3 ml pirol (33,4 mmol) ilave edilmiş ve karışım yarım saat refluks edilmiştir. Soğutulan ve çözücüsü uçurulan karışımdan geriye kalan katı kalıntı bol miktarda derişik amonyum hidroksit çözeltisiyle ve ardından kloroform ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Kurutulan porfirin tartıldığında 4,750 g geldiği ve veriminin % 92 olduğu bulunmuştur. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (kloroform): 417,0 nm(100), 512,0 nm(9,8), 545,0 nm(6,3), 586,0 nm(5,4), 642,5 nm(3,0); lit., 373 nm, 417 nm, 512 nm, 546 nm, 587 nm ve 642 nm [7]

2.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirintetraiyodürün ($H_2T4MPyP$) sentezi

5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirindeki piridil gruplarının *N*-metillenmesi Krishnamurthy tarafından verilen yöntemle göre yapılmıştır[55]. Üzerine geri soğutucu takılmış dibi yuvarlak tek boyunlu 100 ml'lik deney balonuna 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirin (H_2T4PyP) (120 mg, 194 mmol), 0,7 ml CH_3I ve 10 ml *N,N*-dimetilformamid konmuş ve karışım 40 dakika kuş yuvası tipi ısıtıcıda manyetik olarak karıştırılarak reflüks edilmiştir. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, üzerine 20 ml aseton ilave edildikten sonra Goach krozesinden süzümüştür. Ardından süzüntüdeki açık sarı renk ortadan kaybolana kadar aseton ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Kurutulan 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodür ($H_2T4MPyP$) 148 mg ve veriminin % 64 olduğu bulunmuştur. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodür için alınan UV-Görünür bölge spektrumu; $\lambda_{max}(su)$: 421,5 nm(100), 517,0 nm(10,0), 551,0 nm(5,2), 585,0 nm(4,8), 639,5 nm(2,1), 750,0 nm(0,9) şeklindedir.

2.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfinatomangan(III) klorür ($MnT4PyP$) sentezi

H_2T4PyP 'in mangan kompleksinin sentezi için iki farklı yöntem denenmiştir.

Yöntem 1: Sentez, bazı değişikliklerle Harriman et al. tarafından verilen yöntemle göre yapılmıştır[26]. Kısım 2.3.1'de sentezlenmiş 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirin (H_2T4PyP) (400 mg, 0,65 mmol) üzerine geri soğutucu takılmış tek boyunlu dibi yuvarlak 250 ml'lik bir deney balonunda 200 ml susuz (glacial) asetik asitte çözüldükten sonra üzerine susuz $MnCl_2$ (870 mg, 6,9 mmol) ilave edilmiştir. Karışım 80 °C'de 6 saat reflüks edildikten sonra soğutulmuş ve 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra çözücü damıtılarak uçurulmuş ve geriye kalan katı kalıntı şu şekilde saflaştırılmıştır: Önce kalıntı 60 °C'de 1000 ml suda çözülmüş ardından filtre edilmiştir. Daha sonra süzüntüye 2 M 100 ml

CH₃COONa ilave edilip 5,10,15,20–tetrakis(4–piridil)porfinatomangan(III) klorür (MnT4PyP) çöktürülmüştür. Çökelek Goach krozesinden süzülerek ayrıldıktan sonra bol miktarda saf suyla yıkanmıştır. Katı madde tekrar 60 °C sıcaklıktaki suda çözümlenerek aynı şekilde çöktürülmüş, aynı işlem 2 defa daha tekrarlanmıştır. Elde edilen MnT4PyP etüvde 70 °C’de kurutulmuştur. Tartılan porfirinin 51 mg geldiği ve veriminin % 12 olduğu bulunmuştur. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (su, pH=5): 338,8 nm(42,6), 375,4 nm(51,3), 398,2 nm(50,0), 462,8 nm(100), 557,8 nm(16,4)

Yöntem 2: 5,10,15,20–Tetrakis(4–piridil)porfirin (H₂T4PyP) (680 mg, 1mmol) üzerine geri soğutucu takılmış 25 ml’lik dibi yuvarlak bir deney balonunda reflüks halinde olan 10 ml DMF’de çözülmüştür. Çözünme gerçekleşikten sonra ortama mol sayısı olarak porfirinin 5 katı kadar susuz MnCl₂ (630 mg, 5mmol) ilave edilmiş ve çözelti 5 saat reflüks edilmiştir. Ardından çözeltinin soğuması beklenmiş, soğuk çözelti üzerine 35 ml doymuş KCl çözeltisi eklenerek 5,10,15,20–tetrakis(4–piridil)porfinatomangan(III) klorür (MnT4PyP) çöktürülmüştür. Daha sonra çökelek Goach krozesinden süzülerek ayrılmış ve bol miktarda saf suyla yıkanmıştır. Kurutulduktan sonra tartılan MnT4PyP’in kütesinin 524 mg ve veriminin % 72 olduğu bulunmuştur. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (metanol): 352,8 nm(71,6), 368,2 nm(73,1), 375,6 nm(71,1), 462,6 nm(100)

2.3.4. 5,10,15,20–Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4MPyP) sentezi

10 ml’lik dibi yuvarlak deney balonuna, Kısım 2.3.3. deki *Yöntem 2*’den elde edilmiş 5,10,15,20–tetrakis(4–piridil)porfinatomangan(III)klorür (MnT4PyP) (50,5 mg; 0,0752 mmol) ve 8,3 ml CH₃I konulmuş ve karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 gün karıştırılmıştır[26]. Karıştırma işlemi bittikten sonra kalan yaklaşık 10 ml’lik sıvı açık havada uçurulmuştur. Tartılan MnT4MPyP’in kütesinin 40 mg ve veriminin % 43 olduğu bulunmuştur. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (su): 343,5 nm(63,0), 372,5 nm(65,3), 397,5 nm(60,8), 462,0 nm(100), 553,5 nm(39,2)

2.3.5. 5,10,15,20–Tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin ($H_2T4DMAFP$) sentezi

Sentez Adler yöntemine göre yapılmıştır[48]. Üzerine geri soğutucu takılmış tek boyunlu dibi yuvarlak 250 ml'lik deney balonuna 125 ml propiyonik asit ve 5,0 g (33,56 mmol) 4-dimetilaminobenzaldehit konulduktan sonra karışım propiyonik asidin kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Çözelti kaynamaya başladıktan sonra ortama 2,3 ml (33,4 mmol) pirol ilave edilmiştir. Karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak yarım saat refluks edildikten sonra ısıtma işlemi durdurulmuştur. Karışım bu şekilde yaklaşık 2 gün bekletildikten sonra Goach krozesinden süzölmüştür. Krozede kalan $H_2T4DMAFP$ önce metanol ardından aseton ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılmıştır. $H_2T4DMAFP$, etüvde 80 °C'de 1 saat kurutulmuş, sonrasında tartıldığında 276 mg geldiği görölmüş ve verimin % 4 olduğu bulunmuştur. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (diklorometan): 260,5 nm(79,1), 308,5 nm(52,6), 439,0 nm(100), 573,5 nm(23,7), 660,5 nm(13,7); lit.[6 N HCl], 438 nm(100), 597 nm(2,8), 649 nm(9,4) [56].

2.3.6. 5,10,15,20–Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodür ($H_2T4TMAFP$) sentezi

Bu reaksiyon literatürde verilmiş yöntemine göre yapılmıştır[55]. Üzerine geri soğutucu takılmış tek boyunlu dibi yuvarlak 100 ml'lik bir deney balonuna 5,10,15,20–tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin ($H_2T4DMAFP$) (47,4 mg; 0,0602 mmol), 0,3 ml CH_3I ve 4 ml N,N-dimetilformamid konmuş ve karışım manyetik karıştırıcı ile 40 dakika karıştırılarak kuş yuvası tipi ısıtıcı ile kaynatılmıştır. Daha sonra çözeltiye 8 ml aseton ilave edilerek 5,10,15,20–tetrakis(4-trimetilaminofenil)porfirintetraiyodür ($H_2T4TMAFP$) çöktürölmüştür. Karışım Goach krozesinden süzöldükten sonra, kalan katı süzöntüdeki sarı renk gidene kadar aseton ile yıkanmıştır. Geriye kalan porfirin 80 °C'de etüvde kurutulmuş, kütesinin 51,7 mg ve veriminin % 64 olduğu belirlenmiştir. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (su): 412,0 nm(100), 514,5 nm(5,6), 551,5

nm(2,8), 579,0 nm(2,9), 643,5 nm(1,2), 786,0 nm(0,9); lit.(su, pH:6,9), 412 nm(100), 514 nm(4,0), 550 nm(1,4), 578 nm(1,5), 635 nm(0,8) [55].

2.3.7. 5,10,15,20-Tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnT4DMAFP) sentezi

Bu manganlama reaksiyonu Gitzel et. al. tarafından verilmiş yönteme benzer şekilde yapılmıştır[57]. 5,10,15,20-Tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin ($H_2T4DMAFP$) (86,0 mg; 0,109 mmol), üzerine geri soğutucu takılmış 25 ml'lik dibi yuvarlak bir deney balonunda refluks halinde olan 10 ml DMF'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüştür. Çözünme olayı gerçekleştikten sonra ortama mol sayısı olarak porfirinin 5 katı kadar susuz $MnCl_2$ (68,7 mg; 0,545 mmol) ilave edilmiş ve çözelti 5 saat refluks edilmiştir. Isıtma işlemi bittikten sonra çözeltinin soğuması beklenmiş, soğuk çözelti üzerine 35 ml doygun KCl çözeltisi eklenerek 5,10,15,20-tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnT4DMAFP) çöktürülmüştür. Daha sonra karışım Goach krozesinden süzölmüş ve krozedeki kalan mangan porfirin bol miktarda saf suyla yıkanmıştır. Kurutulduktan sonra tartılan MnT4DMAFP'in kütleinin 77,6 mg ve verimin % 85 olduğu görölmüştür. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (metanol): 384,8 nm(63,0), 438,0 nm(56,6), 481,6 nm(100)

2.3.8. 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4TMAFP) sentezi

Sentez için Harriman et. al.'un literatürde verdiği yöntem kullanılmıştır[26]. 10 ml'lik dibi yuvarlak deney balonuna 5,10,15,20-tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfinatomangan(III) klorür (MnT4DMAFP) (77,6 mg; 0,0924 mmol) ve 10 ml CH_3I konulmuş ve karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 2 gün karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra geriye kalan yaklaşık 10 ml'lik sıvı uçurulmuştur. Tartılan MnT4TMAFP'in kütleinin 116 mg ve veriminin % 89 olduğu bulunmuştur. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (su): 377,6 nm(68,8), 398,0 nm(68,1), 465,4 nm(100), 561,2 nm(22,3)

2.3.9. 5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) sentezi

Sentez Lindsey'in geliştirdiği yönteme göre yapılmıştır[43]. Çift boyunlu dibi yuvarlak 500 ml'lik deney balonuna 300 ml kloroform ve 0,3 ml etanol konulmuş ve çözeltiliye sırasıyla 4-hidroksibenzaldehit (550 mg, 4,5 mmol), pirol (300 mg, 4,5 mmol) ve bortriflorüretat (0,185 ml, 1,5 mmol) sırayla ilave edilmiştir. Çözelti manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra oluşan porfirinojeni porfirine yükseltmek için çözeltiliye 2,3,5,6–tetrakloro-1,4-benzokinon (1106 mg, 4,5 mmol) ilave edilmiş ve karışım geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 2 saat refluks edilmiştir. Ardından karışım Goach krozesinden süzümüştür. Krozede kalan katıdan az bir miktar alınıp metanolde çözünmesinden sonra alınan UV-Görünür bölge spektrumundan porfirinin safsızlık içerdiği anlaşılmıştır. Bu sebeple elde edilen porfirin 20x20 cm boyutunda silikajel kaplı cam plakada, CH_3OH yürütücü kullanılarak preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılmıştır. En yüksek R_f değerine sahip bant 5,10,15,20–tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin içermekte olup plakadan kazanarak alınmış, CH_3OH ile silikadan desorbe edilmiş ve Goach krozesinden süzümüştür. Süzüntüden alınan örneğin UV-Görünür bölge spektrumu saflaştırmanın gerçekleştiğini göstermiştir. Daha sonra çözücü rotary evaporatörde uçurulmuş ve 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Tartılan H_2T4HFP 'in 340 mg geldiği ve veriminin % 44 olduğu belirlenmiştir. UV-Görünür bölge spektrumu: $\lambda_{max}(\text{metanol})$: 227,0 nm(47,7), 306,5 nm(24,1), 423,0 nm(100), 513,0 nm(10,0), 556,5 nm(10,2), 596,5 nm(6,8)

2.3.10. 5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III)klorür ($MnT4HFP$) sentezi

H_2T4HFP 'in manganlanma reaksiyonu için iki yöntem denenmiştir. Öncelikle sentez Harriman et. al. tarafından verilen yönteme benzer şekilde yapılmaya çalışılmış[26], ancak manganlamanın gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Bunun üzerine reaksiyon Gitzel tarafından verilen yönteme benzer şekilde

yapılmıştır[57]. 5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) (340 mg, 0,46 mmol) üzerine geri soğutucu takılmış 25 ml’lik dibi yuvarlak bir balonda refluks halinde olan 12 ml DMF’de çözülmüştür. Ardından ortama mol sayısı olarak porfirinin yaklaşık 5 katı kadar susuz $MnCl_2$ (321,3 mg, 2,6 mmol) ilave edilmiştir. Karışım manyetik ısıtıcı karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak 5 saat refluks edilmiştir. Bu işlemden sonra oda sıcaklığına soğutulan karışımın üzerine 35 ml doygun KCl çözeltisi eklenerek 5,10,15,20–tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III) klorür çöktürülmüştür. Safsızlık içerdiği belirlenen bu manganporfirini saflaştırmak için 20x20 cm boyutunda silikajel kaplı İTK cam plakaları kullanılarak preparatif ince tabaka kromatografisi uygulanmıştır. CH_3OH yürütücüsünde en yüksek R_f değerine sahip $MnT4HFP$ içeren koyu yeşil renkli bant kazınarak alınmış, daha sonra bu mangan porfirin metanol ile desorbe edilmiş ve Goach krozesinden süzölmüştür. Süzöntünün çözücüsü rotary evaporatörde uçurulduktan sonra geriye kalan katı $MnT4HFP$ oda sıcaklığında kurutulmuş, 18,2 mg geldiği ve verimin % 16 olduğu belirlenmiştir. UV-Görünür bölge spektrumu: λ_{max} (metanol): 357,0 nm(71,9), 384,2 nm(75,4), 402,6 nm(70,6), 421,6 nm(66,6), 471,0 nm(100), 571,6 nm(13,0)

2.4. Mangan Porfirinlerin Anyonik Desteklere Bağlanması

2.4.1. 5,10,15,20–Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodürün Dowex 50WX8-400 Türü Katyon Değişirme Reçinesine Bağlanması

5,10,15,20–Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür ($MnT4MPyP$) Dowex 50WX8-400 tipi reçineye Barloy et al.’un verdiği yöntemle göre bağlanmıştır[58]. $MnT4MPyP$ (5 mg; $5,5 \cdot 10^{-3}$ mmol) 10 ml’lik bir beherde 1 ml etanol ile çözülmüş ve üzerine Dowex 50WX8-400 (100 mg) tipi reçine ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra Goach krozesi ile filtre edilmiştir. Daha sonra krozede kalan katı 100 ml saf su ile yıkanmıştır. Süzme ve yıkama işlemleri sırasında süzöntüde porfirin renginin olmamasından dolayı porfirinin reçineye kantitatif olarak bağlandığı

anlaşılmıştır. Porfirin bağlanmış reçine 80 °C'de etüvde 24 saat kurutulduktan sonra tartılmış ve kütesinin 98 mg olduğu görülmüştür.

2.4.2. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodürün Montmorillonit KSF Kiline Bağlanması

MnT4MPyP'in montmorillonit kiline bağlanması literatürdeki yöntemine göre yapılmıştır[58]. Öncelikle 1,0 g montmorillonit KSF 50 ml 5M NaCl çözeltisi ile montmorillonit KSF sodyum tuzuna dönüştürülmüştür. Bunun için karışım manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında yaklaşık yarım gün karıştırılmıştır. Kil, süzünüde klorür iyonu olmayıncaya kadar yaklaşık 1 litre saf suyla yıkanmış ve etüvde 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra Montmorillonit KSF Na⁺ (505,0 mg), 12,5 ml suda çözünmüş 5 mg MnT4MPyP çözeltisine ilave edilmiş ve karışım 24 saat refluks edilmiştir. Soğutulan karışım Goach krozesinden süzölmüş, sırasıyla 2 ml CH₃OH, 10 ml CH₂Cl₂ ve 10 ml CH₃CN ile yıkanmıştır. Süzme ve yıkama işlemleri sırasında süzünülerde porfirin renginin olmamasından dolayı porfirinin kile bağlandığı anlaşılmıştır. Yıkama işleminden sonra, porfirin bağlanmış kil etüvde 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen katı tartıldığında 439 mg geldiği belirlenmiştir.

2.5. Sentezlenen Porfirinlerin ve Mangan Porfirinlerin Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi

Sentezlenen porfirin ve mangan porfirinlerin H₂O₂, NaOCl veya (CH₃)₃COOH oksidantları içeren çözeltilerde ve çeşitli pH'larda 350-650 nm arasında UV-görünür bölge spektrumları alınmış ve spektrumlardaki Soret pikinin absorbansındaki zamana göre azalma izlenerek bu suda çözünür porfirinlerin veya mangan porfirinlerin parçalanma hız sabitleri hesaplanmıştır.

Örnek bir çalışma UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi ile şu şekilde yapılmıştır. Deney çözeltisi, MnT4MPyP çözeltisine (8,63x10⁻⁵M; 2 ml), NaH₂PO₄ (1M; 1 ml) ve NaOH (0,1M; 0,5 ml) çözeltileri ilave edildikten sonra toplam hacim saf suyla 4 ml'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Daha sonra bu

çözelti 30 °C'deki su banyosunda sıcaklığı sabitleninceye kadar bekletilmiştir. Ardından bu çözeltime 30 °C'de bulunan 0,1M'lık H₂O₂ den 1 ml ilave edilmiş ve bu an t=0 kabul edilmiştir. Oksidant içeren bu çözelti spektrofotometrenin küvet tutucusundaki kuvars küvete aktarılmış ve belli zaman aralıklarında spektrum alınmıştır. Soret pikinindeki azalmanın zamana bağlı değişimine ait spektrumlar cihaza bağlı bilgisayardaki hafızaya kaydedilmiştir. Kör çözeltisi olarak NaH₂PO₄ (0,1M; 2 ml), NaOH (0,1M; 1 ml), H₂O₂ (0,1M; 2 ml) çözeltileri karıştırıldıktan sonra toplam hacim 10 ml'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

Elde edilen spektrumların Soret pikinin λ_{max} absorbansları olarak pikin tepe noktası ile taban çizgisi arasındaki uzaklık alınmış ve bu değer absorbans değerine dönüştürülerek $A_t - A_\infty$ değeri olarak kaydedilmiştir. Exstatistics regresyon hesaplama programıyla $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$ fonksiyonuna ait doğru denklemi bulunmuş ve eğimden bu mangan porfirinin parçalanma hız sabiti (k) belirlenmiştir. Ayrıca eğimin standart sapmasından yararlanarak bu parçalanma hız sabitindeki belirsizlik (σ_m) hesaplanmıştır.

Parçalanma hız sabitinin ve belirsizliğinin bulunmasına bir örnek olarak yukarıdaki deneye (Çizelge 3.3, 3 nolu deney) ait spektrumlar (Şekil 2.1) ve yapılan işlemler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.1. pH 6,80 de H₂O₂ li ortamda MnT4MPyP'e ait absorbans ve zaman verileri

Spektrum	t/dak	(A _t -A _∞)/Abs.	ln(A _t -A _∞)
1	0	0,73743	-0,30458
2	1	0,54190	-0,61267
3	2	0,39944	-0,91769
4	3	0,29050	-1,23614
5	4	0,20670	-1,57647
6	5	0,15084	-1,89155
7	6	0,11173	-2,19165
8	7	0,08101	-2,51324
9	8	0,05866	-2,83601
10	9	0,04469	-3,10794

En küçük kareler yöntemi ile bu veriye ait doğru denklemi

$$\ln(A_t - A_\infty) = -0,31486655t - 0,30189455$$

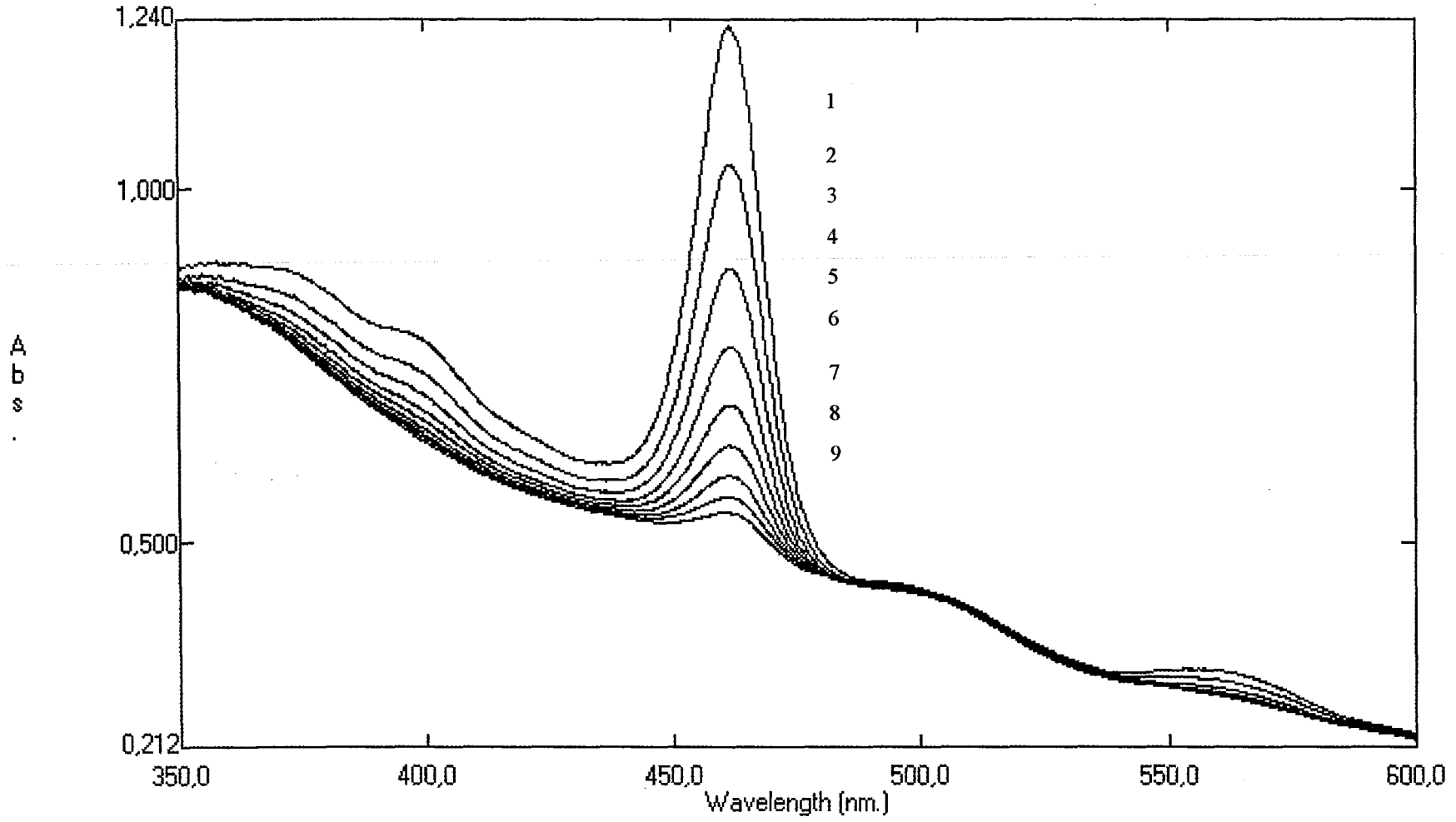
olarak bulunmuştur. Buradaki eğim (m) parçalanma hız sabitinin ters işaretli değeri olduğundan parçalanma hız sabiti (k) $0,315 \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve hız sabitindeki belirsizlik ise

$$\sigma_m = 0,0017$$

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

$$k = (0,315 \pm 0,002) \text{ dak}^{-1}$$

olarak bulunmuştur. Deneye ilişkin UV-Görünür bölge spektrumları (Şekil 2.1), Exstatistics hesaplaması ve grafiği (Şekil 2.2) aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.1. Çizelge 3.3, 3 no'lu deneye ait UV-Görünür bölge spektrumları

Regression of: ln A
Independent variable: t

	Corr Coef (R)	R-square
Unadjusted:	0.9999	0.9998
Adjusted:	0.9999	0.9997

Sample size = 10
Standard Error of Estimate = 0.0152
t = -188.4456
F = 35511.737
p = 0.0000

Is the F-value statistically significant?
Required critical value of F for 95% level of significance is 5.117.
The achieved F-value IS significant at the 95% level.

	Regression Coefficient	Standard Error of Coefficient	T Value	Beta Weight
t	-0.314867	0.001671	-188.4456	-0.999887
Intercept	-0.301895			

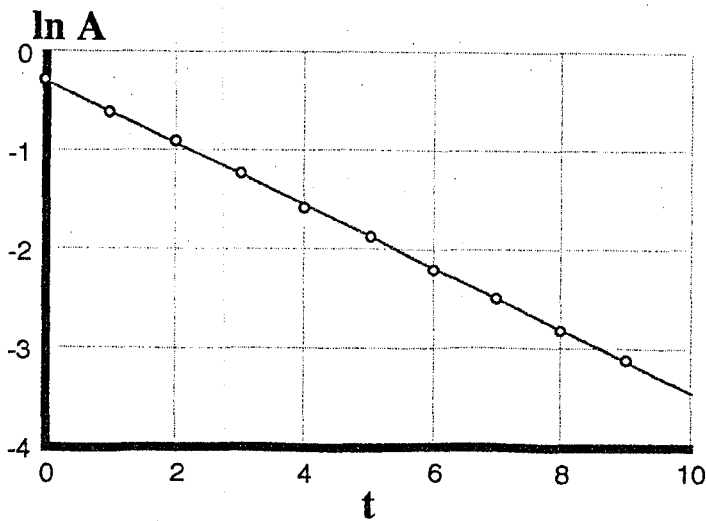
(p= 0.0000)

$$\ln A = -0.30189455 - 0.31486655 * t$$

Tests on residuals:

Available cases: 10
Cases with error > 0: 4
Cases with error < 0: 6

Standard error of estimate
(standard deviation): 0.0152
Mean absolute error: 0.01122727
Greatest error: 0.02775345



Şekil 2.2. Çizelge 3.3, 3 no'lu deney için $\ln A=f(t)$ grafiği

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, önce 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodür, 5,10,15,20-tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodür, 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin sentezlenmiş, daha sonra bu yapılar $MnCl_2$ ile uygun koşullarda mangan kompleksleri haline dönüştürülmüşler ve bu yapıların H_2O_2 , $NaOCl$ ve $(CH_3)_3COOH$ oksidantlarına karşı yapı kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca daha önce sentezlenmiş olan 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirinin de bu oksidantlara karşı kararlılığı araştırılmıştır.

Sentezlenen porfirinlerin ve mangan komplekslerinin oksidantlarla aynı fazda bulunabilmeleri için suda çözünür özellikte olmaları hedeflenmiştir. Aksi durumda suda çözünmeyen bir porfirinin veya mangan porfirinin suda çözünür oksidantlara karşı yapı kararlılığını incelemek için iki fazlı bir sistemle çalışmak ve ortamda faz transfer ajanı bulundurmak gerekir. Bu durumda faz transfer ajanının karakteri, organik faza oksidantın aktarım hızı ve organik fazdaki oksidantın derişimi porfirinin veya mangan porfirinin yapı kararlılığını dolaylı olarak etkileyecektir. Bu çalışmada kullanılan $H_2T4MPyP$, $H_2T4TMAFP$ 'in suda çözünebilmeleri sahip oldukları piridil ve tersiyer amin gruplarının metil iyodür ile kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmeleri ile sağlanmıştır. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin, 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III) klorür ve 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirin ise bazik ortamda çözündüklerinden kararlılıkları sadece bazik çözeltilerde araştırılmıştır.

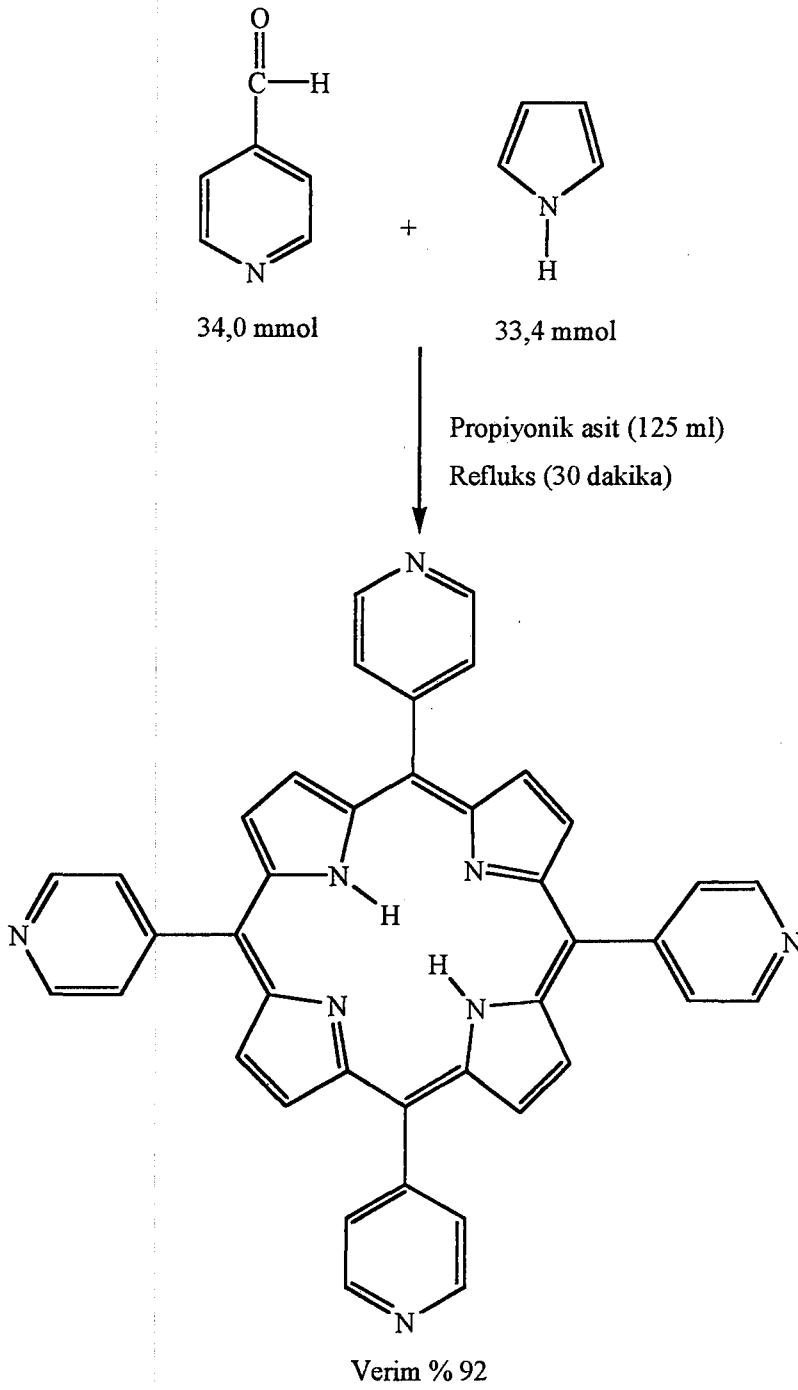
3.1. Porfirin Ligandlarının Sentezi

3.1.1. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodürün ($H_2T4MPyP$) sentezi

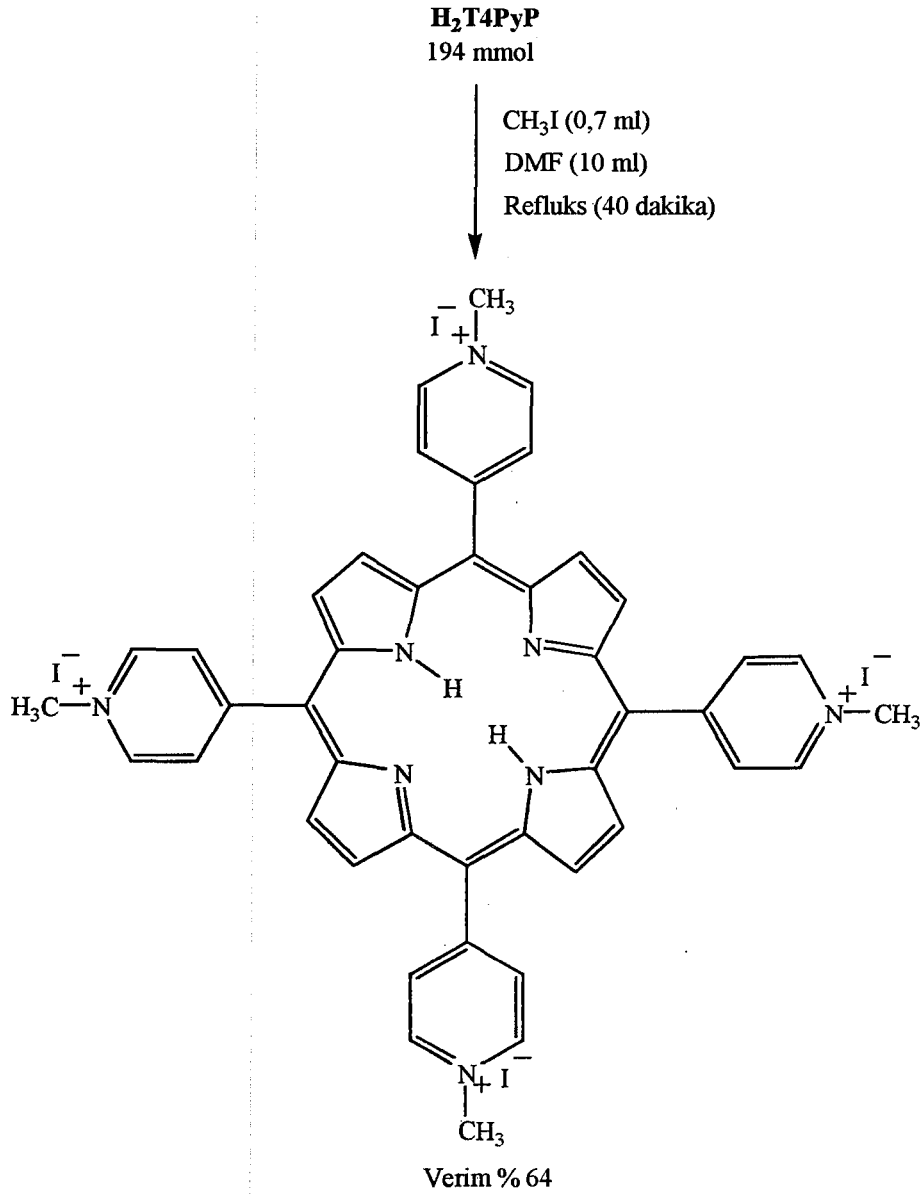
5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodürün ($H_2T4MPyP$) sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirin (H_2T4PyP) ligandı sentezlenmiş, daha sonra bu liganda suda çözünürlük kazandırmak için piridil grubundaki azot metillenerek kuaterner

amonyum grubuna dönüştürülmüştür. 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirinin (H_2T4PyP) sentezi Adler yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir[48]. Propiyonik asit içerisine 4-piridilkarbaldehit konmuş ve karışım kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Karışım kaynamaya başladığında ortama stokiyometrik miktarda pirol ilave edildikten sonra karışım yarım saat refluks edilmiş ve 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirin (H_2T4PyP) yapısı oluşturulmuştur (Şekil 3.1). Karışımın çözücüsü uçurulduktan sonra kalan katı kazınarak krozeeye alınmış ve önce bol miktarda doymuş amonyum hidroksit çözeltisiyle ardından da kloroform ile yıkanarak H_2T4PyP saflaştırılmıştır. Kurutulan porfirin tartıldığında 4,750 g gelmiş ve verim % 92 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirinin kloroformdaki UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.3.a'de verilmiştir.

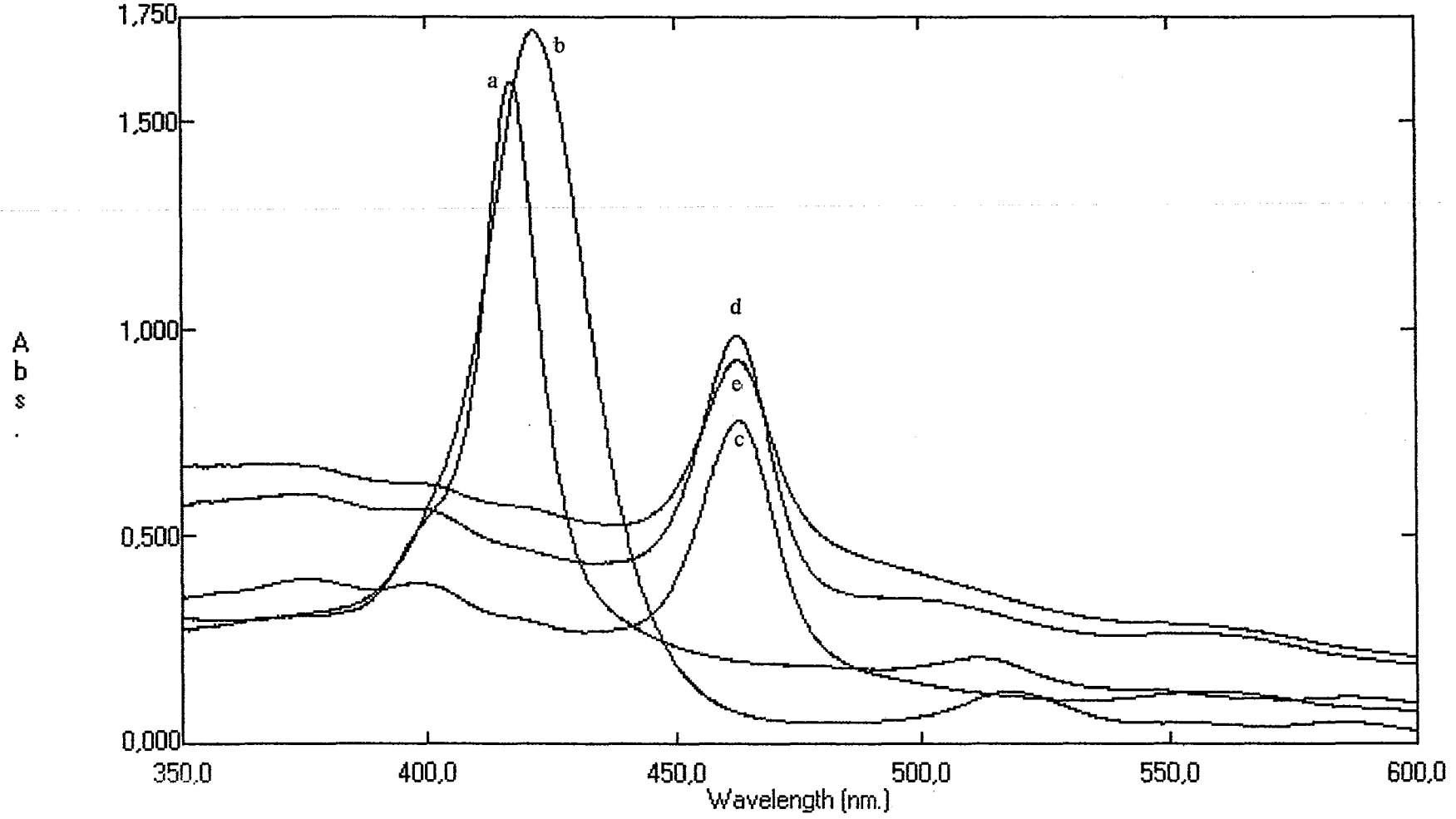
Daha sonra 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirini (H_2T4PyP) suda çözünür hale getirmek için CH_3I ile reaksiyona sokulmuştur. Krishnamurthy tarafında verilen yönteme göre sentez gerçekleştirilmiş, stokiyometrik miktarlarda 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirin ve CH_3I , DMF'de çözülerek 40 dakika refluks edilmiştir[55]. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodürün ($H_2T4MPyP$) oluşumuna ilişkin reaksiyon Şekil 3.2'de verilmiştir. Reaksiyon sonunda % 64 verimle 148 mg porfirin elde edilmiştir. Ürünün sudaki UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.3.b'de verilmiştir.



Şkil 3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirin sentezi



Şekil 3.2 . 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodür sentezi



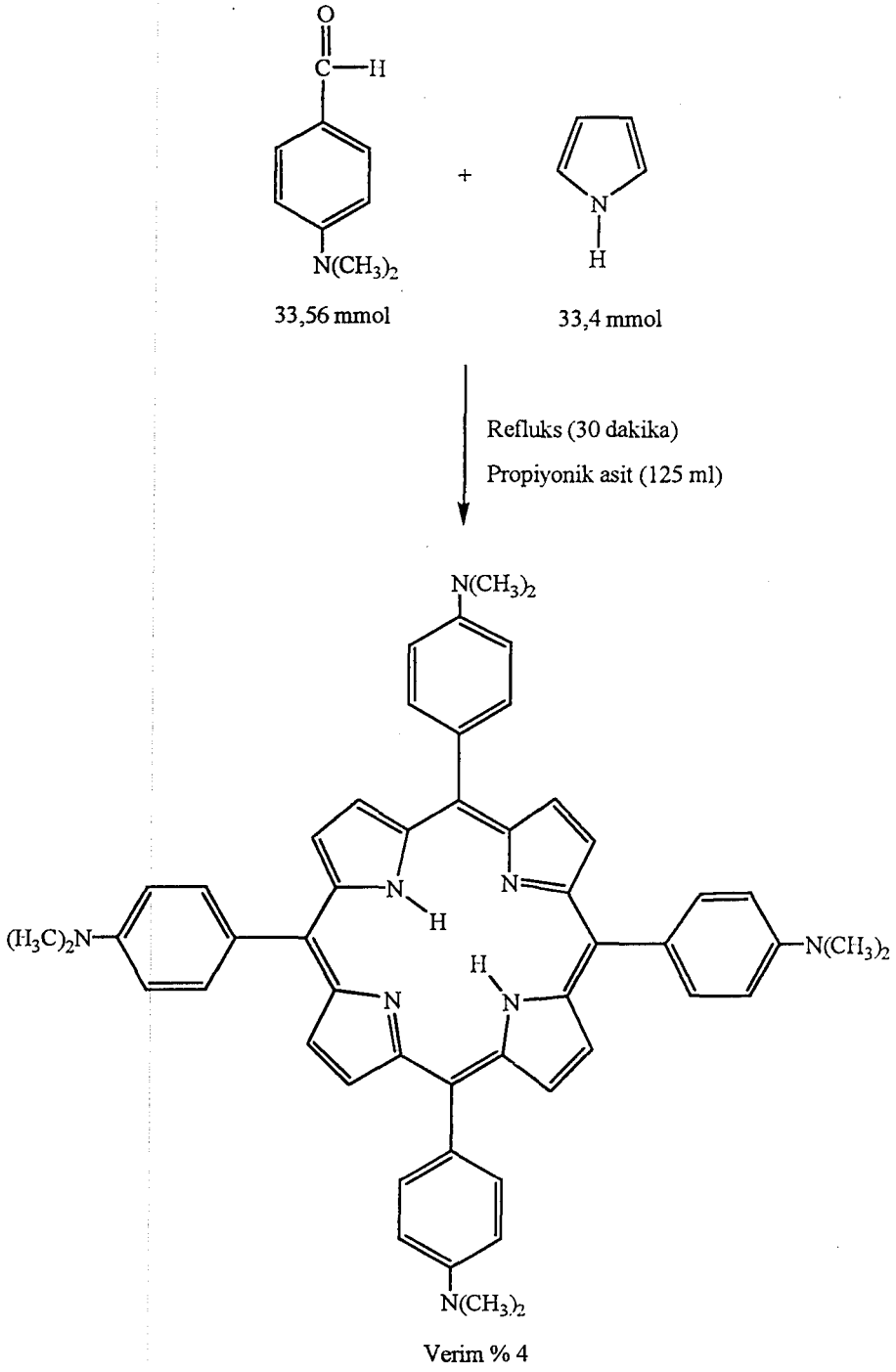
Şekil 3.3. (a) H₂T₄PyP, (b) H₂T₄MPyP, (c) MnT₄PyP, (d) MnT₄PyP ve (e) MnT₄MPyP'in UV-Görünür bölge spektrumları

3.1.2. 5,10,15,20–Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodür (H₂T4TMAFP) sentezi

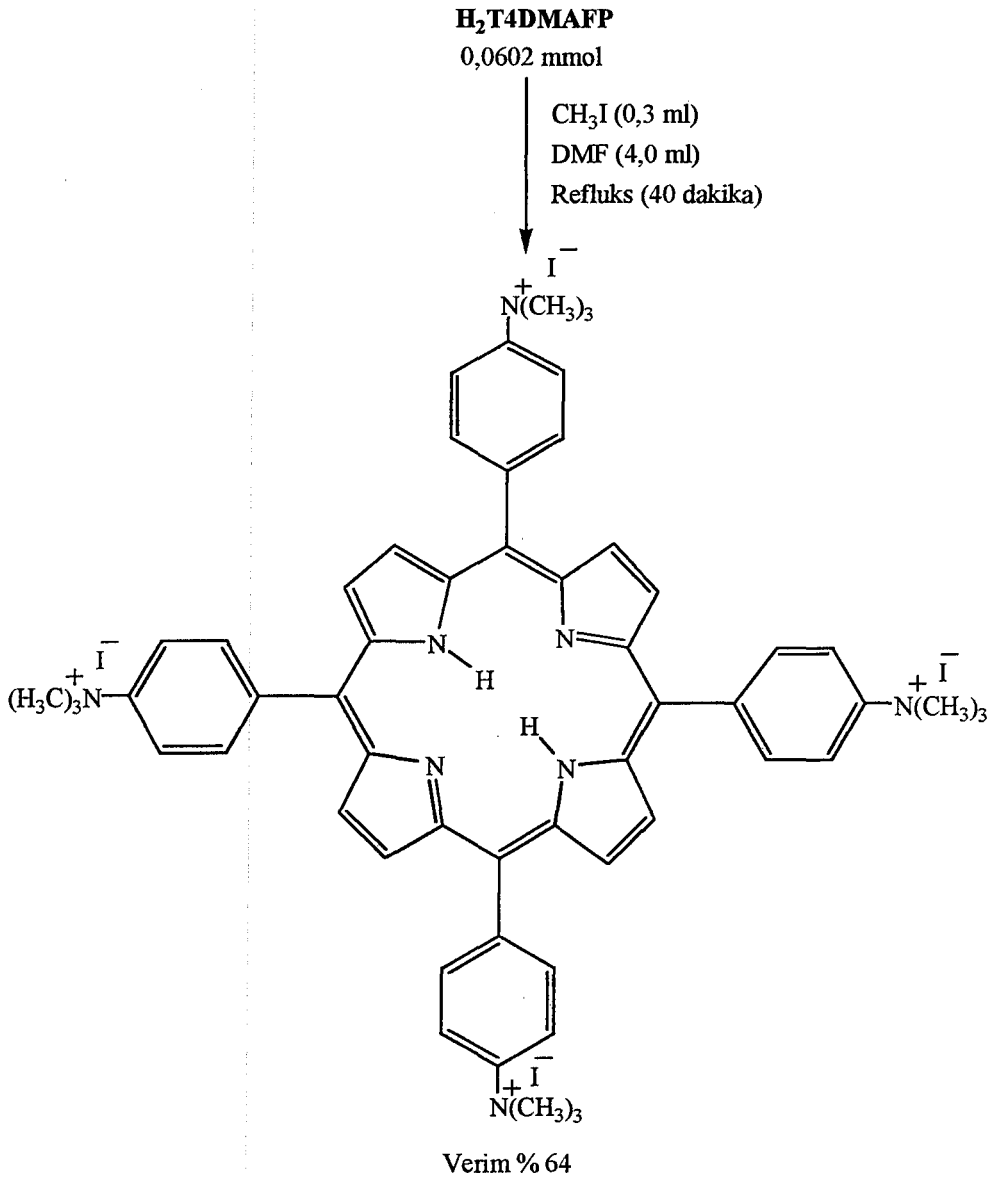
5,10,15,20–Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodür (H₂T4TMAFP) sentezi de iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 5,10,15,20–tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin (H₂T4DMAFP) ligandı oluşturulmuş, ikinci aşamada ise bu liganddaki tersiyer amin grupları CH₃I ile reaksiyona sokularak kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmüştür.

Ligandın sentezi Adler yöntemine göre yapılmıştır[48]. 4-Dimetilaminobenzaldehit propiyonik asit içerisinde çözüldükten sonra karışım kaynama noktasına kadar ısıtılmış, karışım kaynamaya başladıktan sonra stokiyometrik miktar pirol ilave edilmiştir. Karışım yarım saat refluks edildikten sonra ısıtma işlemi durdurulmuş ve elde edilmiş olan 5,10,15,20–tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin (H₂T4DMAFP) daha sonra saflaştırılmıştır (Şekil 3.4). Sonuç olarak % 4 verimle 276 mg porfirin elde edilmiştir.

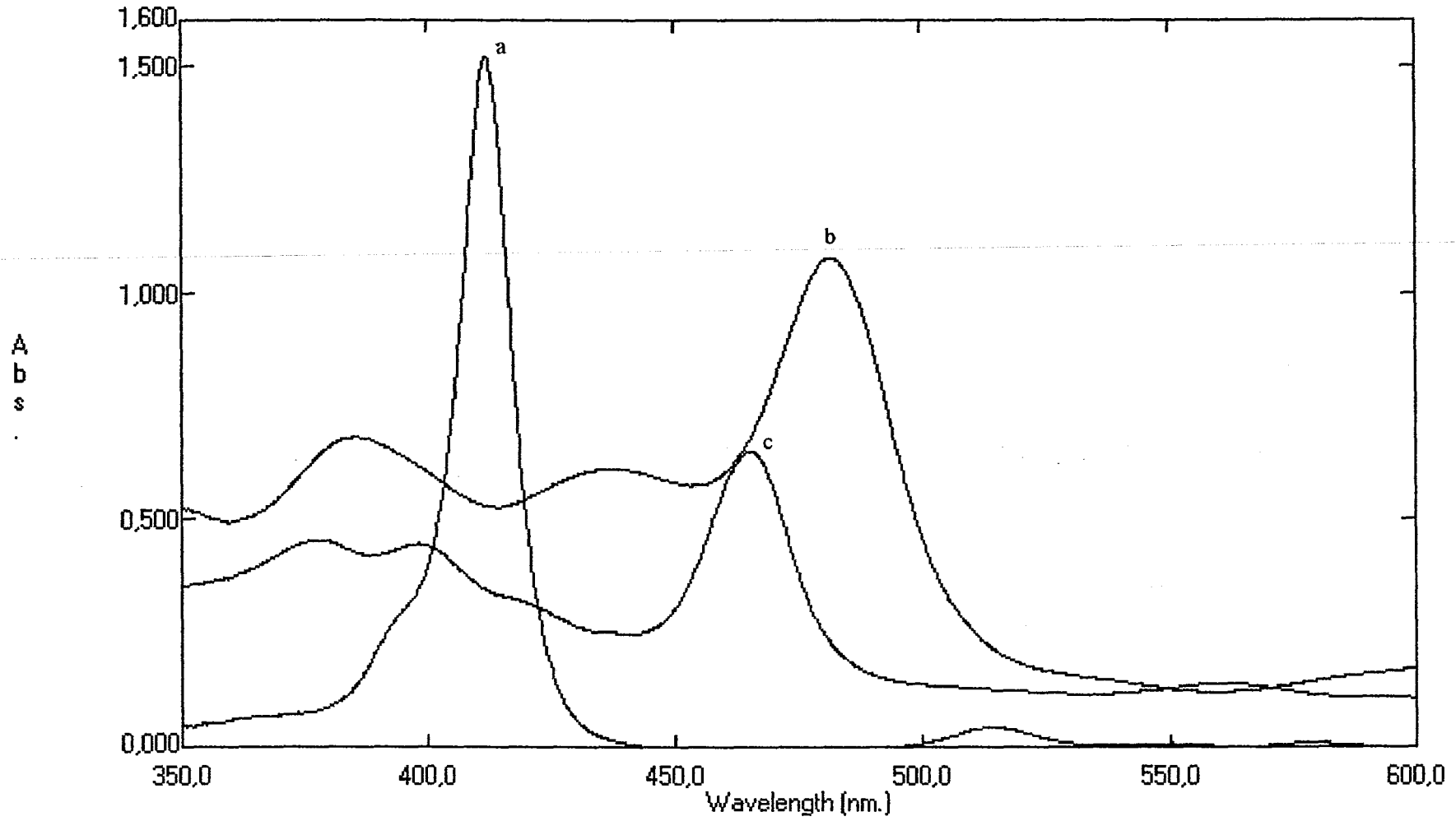
Daha sonra sentezlenen 5,10,15,20–tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin (H₂T4DMAFP) CH₃I ile reaksiyona sokularak suda çözünür hale getirilmiştir. Bu reaksiyon literatürde verilmiş yönteme göre gerçekleştirilmiştir[55]. Kuaternerleşme reaksiyonu DMF çözücüsü içerisinde 5,10,15,20–tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin (H₂T4DMAFP) ile CH₃I'ün 40 dakika kaynama sıcaklığında karıştırılmasıyla yapılmıştır (Şekil 3.5). Sentezlenen 5,10,15,20–tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodürün (H₂T4TMAFP) sudaki UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.6.'da verilmiştir.



Şekil 3.4. 5,10,15,20-Tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirin sentezi



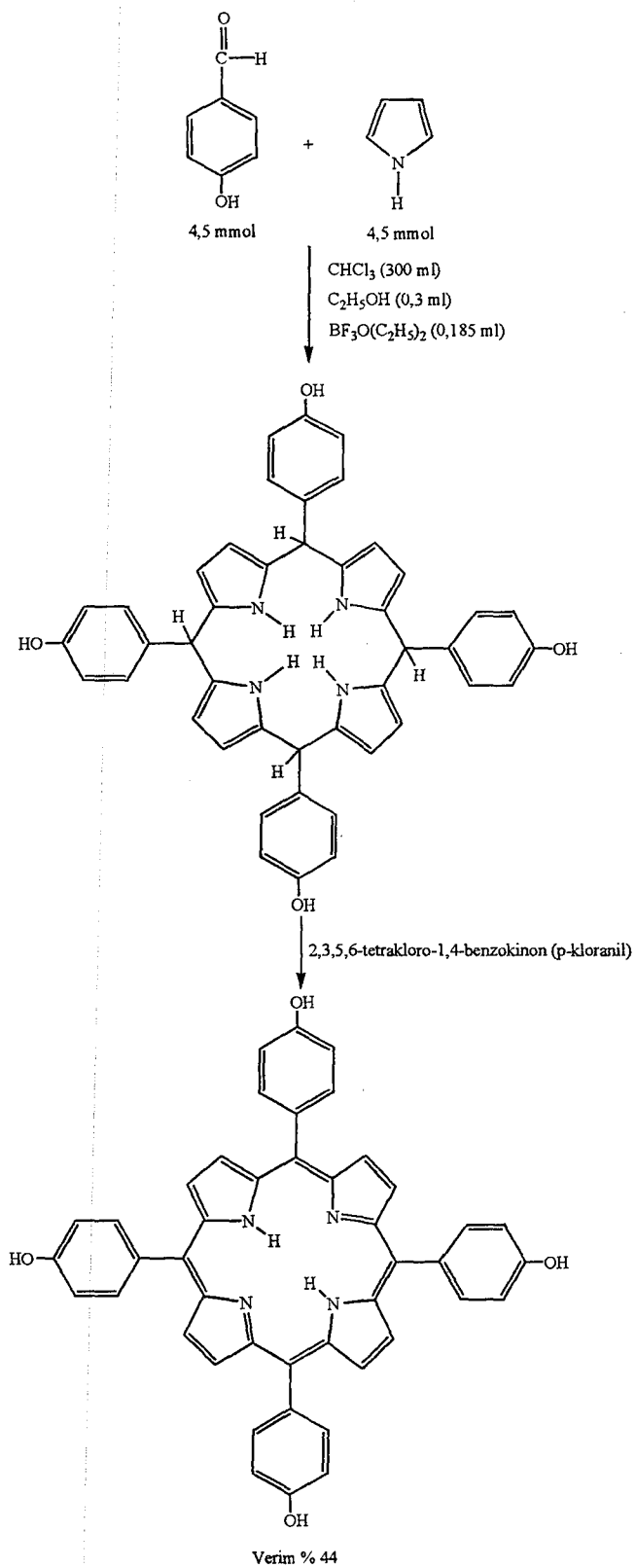
Şekil 3.5 . 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodür sentezi



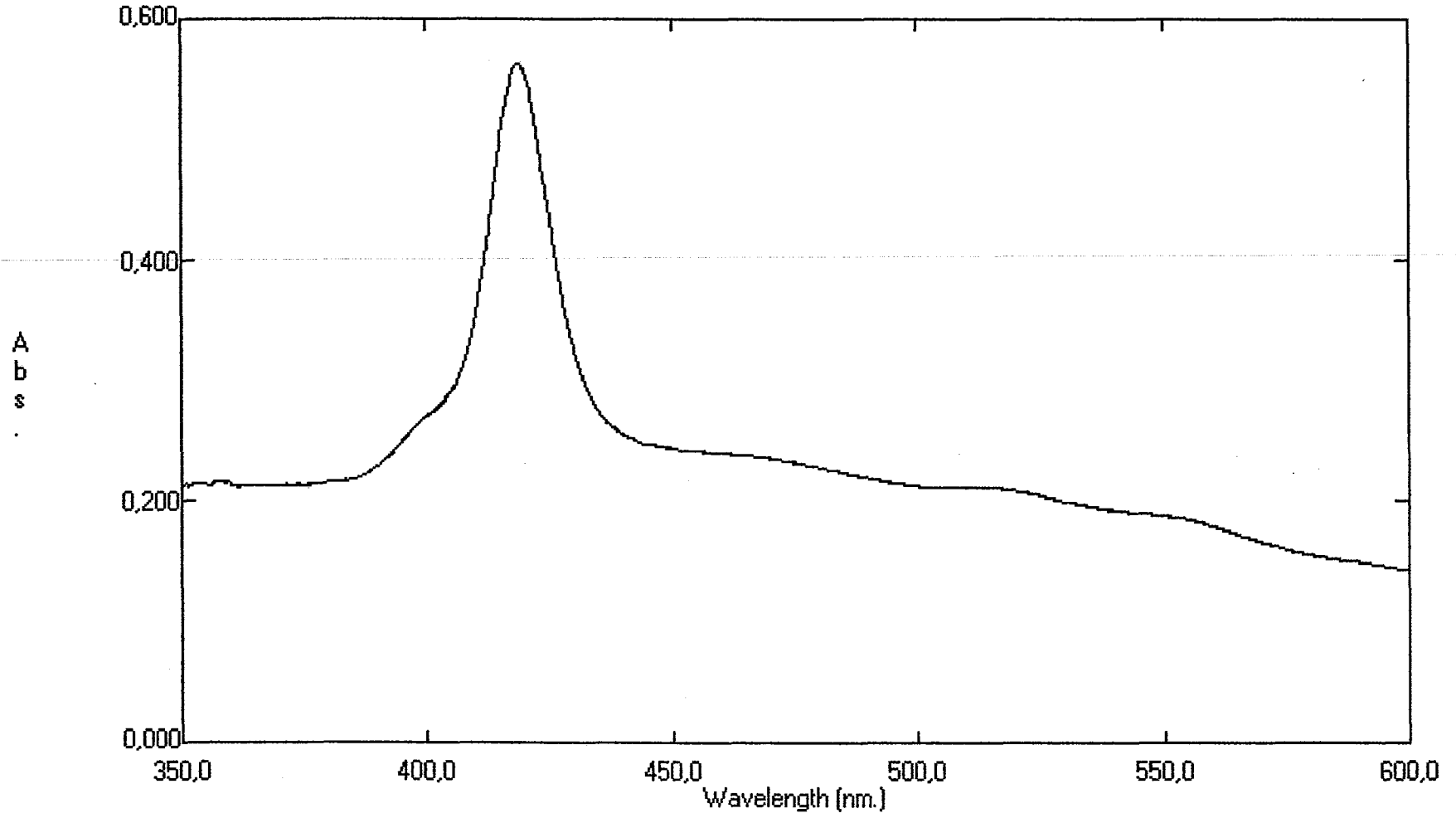
Şekil 3.6. (a) H₂T₄TMAFP, (b) MnT₄DMAFP ve (c) MnT₄TMAFP'in UV-Görünür bölge spektrumları

3.1.3. 5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) sentezi

5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) sentezi Lindsey'in geliştirdiği yonteme göre yapılmıştır[43]. Çözücü kloroforma stokiyometrik miktarlarda 4-hidroksibenzaldehit ve pirol ilave edilmiş, bortriflorr eterat katalizörlüğünde 3 saat karıştırılarak porfinojen yapısı oluşturulmuştur. Daha sonra karışıma, porfinojenden porfirine yapı dönüşümünü sağlamak amacıyla yükseltgen olarak 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon ilave edilmiştir. Çözelti bu şekilde karıştırılarak 2 saat refluks edilmiş ve 5,10,15,20–tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) sentezi tamamlanmıştır (şekil 3.7). Saflaştırma işlemi preperatif ITK ile yapılmış, elde edilen 5,10,15,20–tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) tartıldığında 0,34 g gelmiş ve verim % 44 olarak hesaplanmıştır. H_2T4HFP 'n metanoldeki UV-Görünür bölge spektrumu şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.7. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin sentezi



Şekil 3.8. H₂T4HFP'in UV-Görünür bölge spektrumu

3.2. Mangan Porfirinlerin Sentezi

5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4MPyP) ile 5,10,15,20-tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4TMAFP) sentezlerinde öncelikle, sentezlenen porfirin ligandları manganlanmış, daha sonra bu mangan kompleksleri suda çözünür hale getirilmiştir. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirinin manganlanması literatürdeki yöntemlere göre yapılmıştır[57].

3.2.1. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4MPyP) sentezi

5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodürün (MnT4MPyP) sentezinde ilk önce 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirinin (H_2T4PyP) mangan kompleksi (MnT4PyP) hazırlanmış ve elde edilen mangan porfirin kompleksi CH_3I ile reaksiyona sokularak suda çözünür hale getirilmiştir.

5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfinatomangan(III) klorür (MnT4PyP) sentezi için iki yöntem denenmiştir.

Harriman et al. tarafından verilen yöntemlere göre yapılan sentezde [26] %12 verimle 51 mg MnT4PyP elde edilmiştir. 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfinatomangan(III) klorürün (MnT4PyP) pH 5'deki sulu çözeltisinin UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.3.c'de verilmiştir. Bu yöntemin yeterince yüksek verim vermemesi nedeniyle ikinci bir yöntem denenmiştir.

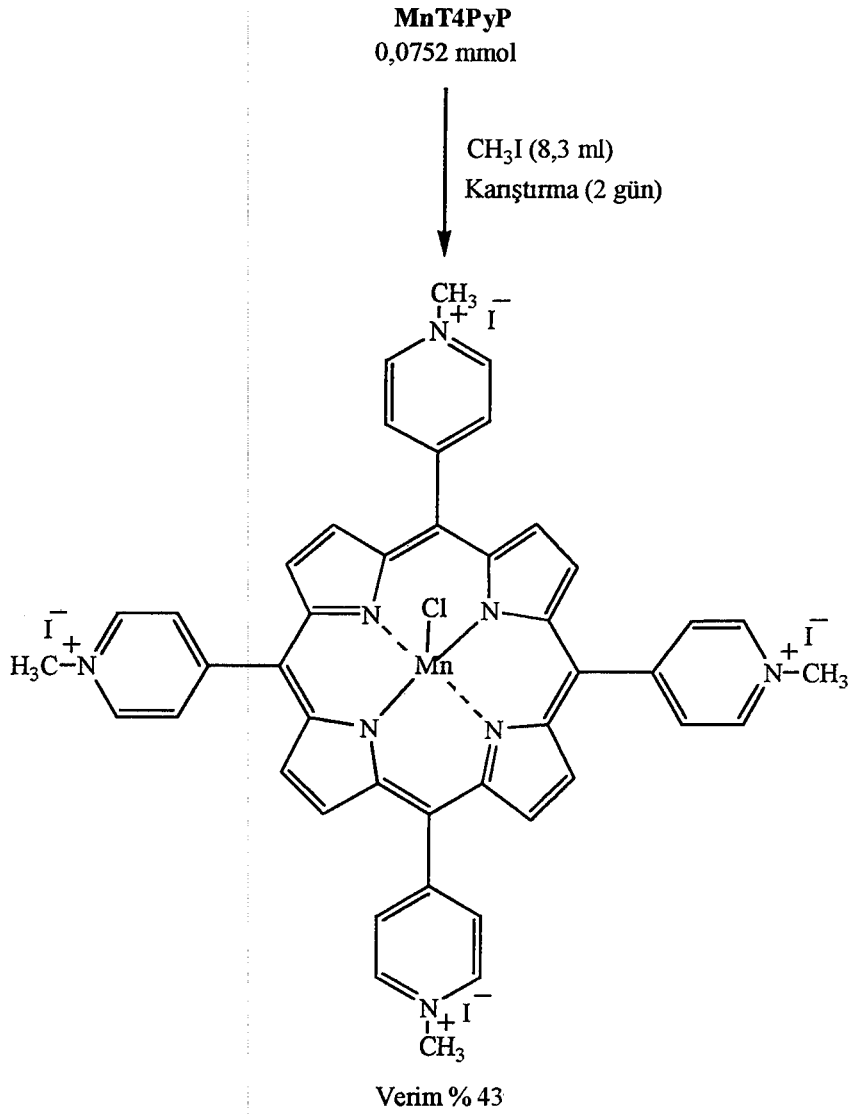
Bu yöntemde öncelikle 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirin (H_2T4PyP) reflüks halinde olan DMF içerisinde çözülmüştür. Ardından ortama mol sayısı olarak porfirinin 5 katı kadar susuz $MnCl_2$ ilave edilmiş ve çözelti 5 saat reflüks edilerek MnT4PyP yapısı oluşturulmuştur. Saflaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra %72 verimle 524 mg MnT4PyP elde edilmiştir. MnT4PyP'in metanoldeki UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.3.d'de verilmiştir.

5,10,15,20–Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4MPyP) sentezi, stokiyometrik miktarlarda 5,10,15,20–tetrakis(4-piridil)porfinatomangan(III) klorür (MnT4PyP) ile CH₃I'ün 2 gün karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). MnT4MPyP'ün sudaki UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.3.e'de verilmiştir.

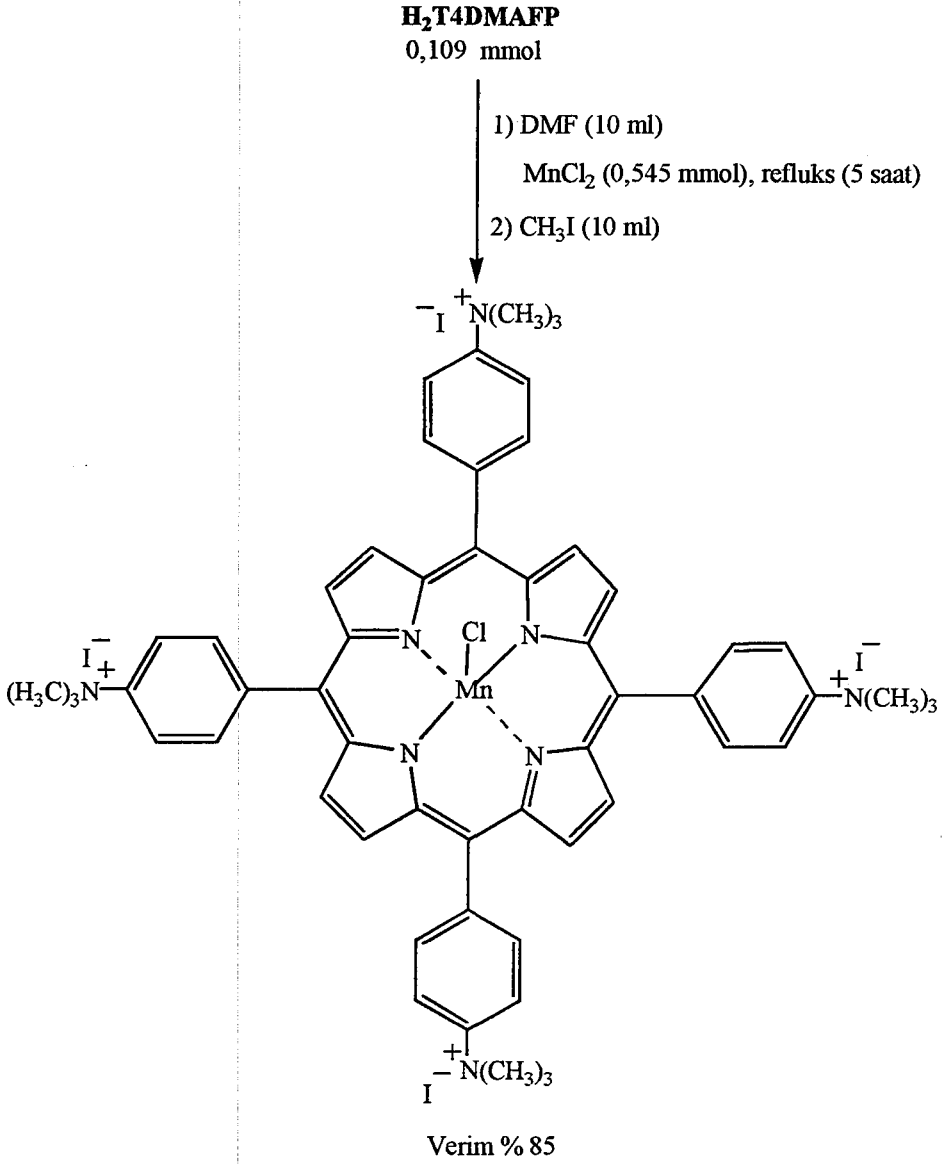
3.2.2. 5,10,15,20–Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4TMAFP) sentezi

5,10,15,20–Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür (MnT4TMAFP) sentezinde önce 5,10,15,20–tetrakis(4-dimetilaminofenil)porfirinin (H₂T4DMAFP) MnCl₂ ile mangan kompleksi Gitzel et al [57] tarafından verilmiş yonteme benzer şekilde yapılmıştır. MnT4DMAFP % 85 verimle 77,6 mg elde edilmiş ve metanoldeki UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.6'da verilmiştir.

Daha sonra bu komplekse çözünürlük kazandırmak amacıyla tersiyer amin grupları CH₃I ile kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmüştür. Bu reaksiyon için Harriman et. al.'un literatürde verdiği yöntem kullanılmıştır[26] (Şekil 3.10). Sonuç olarak % 89 verimle 116 mg MnT4TMAFP elde edilmiş ve ürünün sudaki UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.9 . 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür sentezi



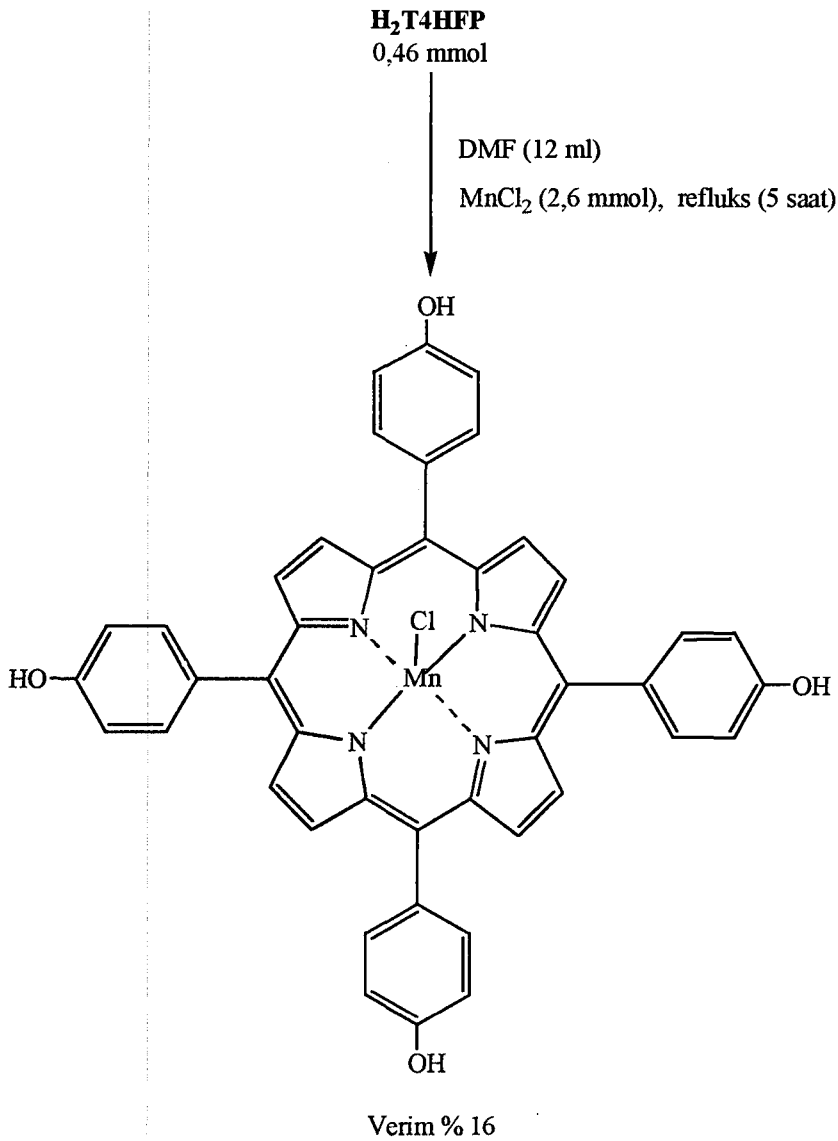
Şekil 3.10. 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodür sentezi

3.2.3. 5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III)klorür (MnT4HFP) sentezi

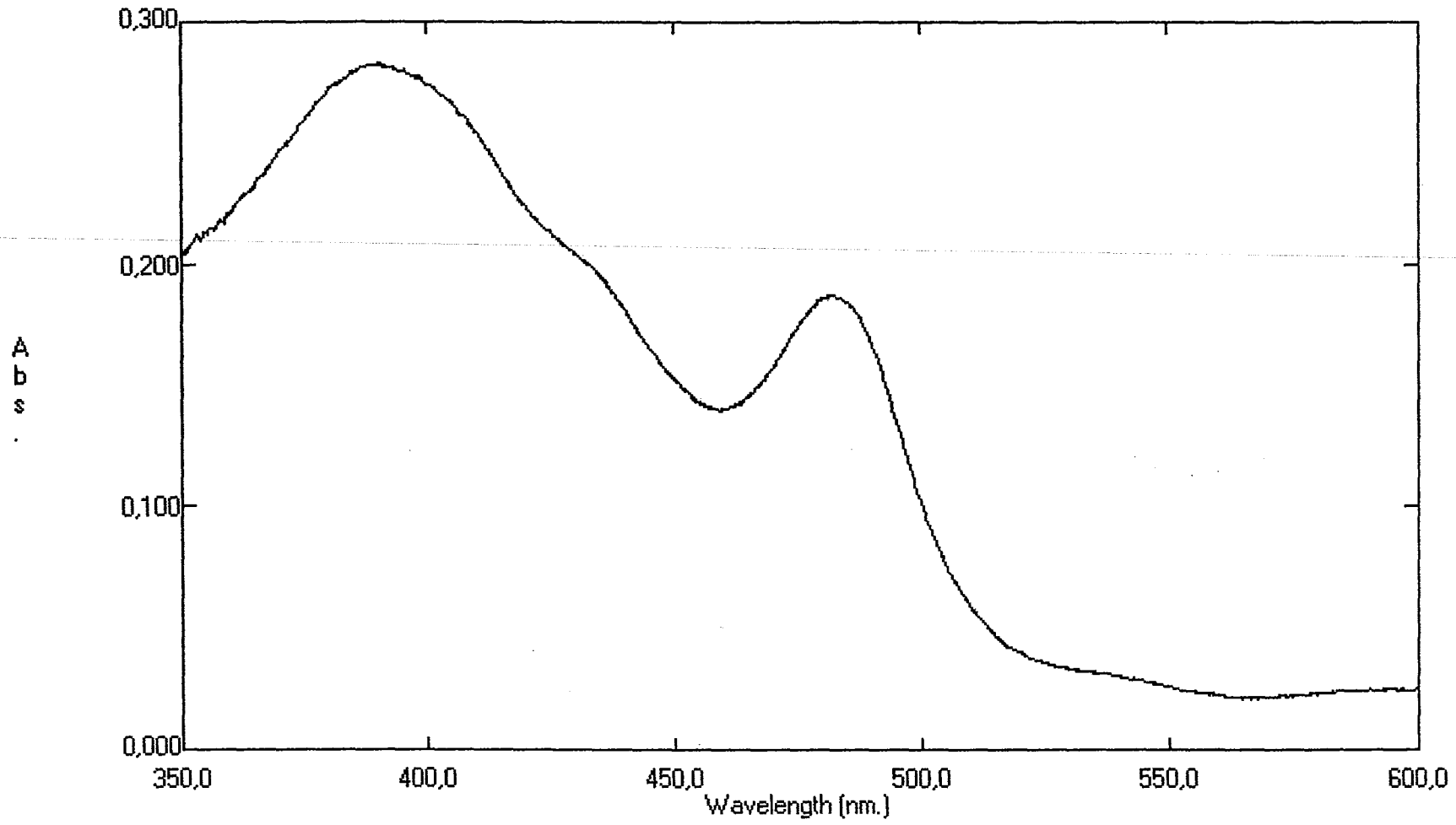
5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III)klorür (MnT4HFP) kompleksi 5,10,15,20–tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) ile susuz $MnCl_2$ reaksiyonundan elde edilmiştir. Manganlama reaksiyonu için iki yöntem denenmiştir.

Öncelikle sentez Harriman et al.'un literatürde verdiği yönteme benzer şekilde yapılmaya çalışılmıştır[26]. Çözücü olarak, 5,10,15,20–tetrakis(4-hidroksifenil)porfirinin diğer porfirinler gibi susuz (glacial) asetik asitte çözünmemesi nedeniyle metanol kullanılmıştır. 5,10,15,20–tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (H_2T4HFP) metanolde çözüldükten sonra karışıma susuz $MnCl_2$ ilave edilmiş ve karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 6 saat refluks edilmiştir. Çözücü uçurulduktan sonra geriye kalan katı 2 M CH_3COONa ile tekrar kristallendirmek için $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de suda çözülmek istenmiş, ancak $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki suda çözünme olmamıştır. Ardından sıcak suda çözünmeyen bu katının metanolde alınan UV-Görünür bölge spektrumundan yapının H_2T4HFP olduğu ve manganlamanın gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Daha sonra katı aynı miktar metanolde tekrar çözülerek daha önce uygulanan yöntem, bu kez ortamda 1-2 ml su ilave edilerek uygulanmıştır. Ancak yine reaksiyonun gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Manganlama reaksiyonunun gerçekleşmemesinin susuz asetik asit yerine metanol kullanılmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Bu başarısız denemeden sonra MnT4HFP sentezi için Gitzel tarafından verilen yönteme benzer bir yöntem denenmiştir[57]. Bu yöntemde çözücü olarak DMF kullanılmıştır (Şekil 3.11). Bu reaksiyon sonunda % 16 verimle 18,2 mg MnT4HFP elde edilmiştir. Ürünün pH 9'daki çözeltisinin UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.11. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III) klorür sentezi



Şekil 3.12. MnT4HFP'in UV-Görünür bölge spektrumu

3.3. Sentezlenen Porfirinlerin Hidrojen Peroksitli, *tert*-Bütil Hidroperoksitli veya Sodyum Hipokloritli Ortamlarda Farklı pH'larda Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi

$H_2T4MPyP$, $H_2T4TMAFP$, H_2T4HFP , $H_2T4H3MFP$, $MnT4MPyP$, $MnT4TMAFP$ ve $MnT4HFP$ 'in H_2O_2 , $NaOCl$ ve $(CH_3)_3COOH$ oksidantlarına karşı yapı kararlılıklarını incelemek amacıyla bu porfirinler veya mangan porfirinler sulu ortamda yüksek oksidant derişimde $30^\circ C$ 'de farklı pH'larda reaksiyona sokulmuştur. Porfirinlerin oksidantlara karşı yapı kararlılığının yüksek olmadığı iyi bilinen bir gerçektir. Mangan içeren porfirinlerin oksidantlarla reaksiyonları sonucu oluşan ürünler $Mn(IV)$ -okzo, $Mn(V)$ -okzo, $Mn(IV)$ - π radikali gibi mangan-okzoporfirinlerdir. Ayrıca bir oksidant ile mangan porfirinin reaksiyonu sonucu mangan-okzoporfirinler oluşurken (Şekil 1.5, *I yolu*) aynı zamanda aynı oksidant ortamda bulunan manganporfirini ve/veya metal-okzoporfirinleri parçalayarak yok etmektedir (Şekil 1.5, *II ve III yolu*). Literatürde homojen ve desteklere bağlanmış bazı metal porfirinlerin oksijen aktarımında katalizör olarak kullanılmalarını ve kinetiklerini inceleyen birçok yayın bulunmasına karşın oksidantlara karşı yapı kararlılıklarını ve kinetiğini sistematik biçimde inceleyen az sayıda yayın bulunmaktadır[6,15,38,59,60]. Ayrıca H_2O_2 ve bazı alkil hidroperoksitlerin metal porfirinler tarafından parçalamasının homolitik mi yoksa heterolitik mi olduğu ve bu parçalanmanın kinetiği konusunda da literatürde bir hayli yayın bulunmaktadır[6,61-64].

Bu çalışmada yapıların kararlılıkları ve parçalanma hız sabitler UV-Görünür bölge spektroskopisi yardımıyla belirlenmiştir. Deneyler sırasında bu porfirinlerin ve mangan porfirinlerin 0,02 M H_2O_2 , 0,04 M $NaOCl$ veya 0,02 M $(CH_3)_3COOH$ içeren çeşitli pH'larda tamponlanmış çözeltilerinin $30^\circ C$ 'de belirli zaman aralıklarında görünür bölge spektrumları alınmış ve Soret piklerinin absorbansındaki azalma takip edilerek yapı kararlılıkları ve parçalanma hız sabitleri belirlenmiştir. Tampon olarak, pH 1-2 için H_3PO_4/HCl , pH 4,5-5,85 için NaH_2PO_4/H_3PO_4 , pH 6,05-7,10 için $NaH_2PO_4/NaOH$, pH 8,9-9,90 için $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH 10,40-11,30 için $Na_2HPO_4/NaOH$ ve pH 11,90-12,75 için $Na_3PO_4/NaOH$, pH 14 içinse 4M $NaOH$ kullanılmıştır. Reaksiyon ortamında

oksidant derişimi porfirin derişiminin 800 ile 4500 katı arasında tutularak reaksiyon hızının oksidant derişiminden etkilenmemesi sağlanmıştır. Bu reaksiyon koşullarında, bu porfirinlerin parçalanmalarının pseudo-birinci mertebeden hız denkleminde uyduğu belirlenmiştir. Sözkonusu porfirinlerin parçalanmalarına ilişkin hız sabitleri (k) ise spektrumlarından elde edilen verilerin Exstatistics hesaplama programında değerlendirilmesiyle belirlenmiştir.

3.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfirin tetraiyodürün ($H_2T4MPyP$) yapı kararlılığının incelenmesi

$H_2T4MPyP$ 'in H_2O_2 , $(CH_3)_3COOH$ veya $NaOCl$ içeren çözeltilerde çeşitli pH'lardaki parçalanma hız sabitlerine ilişkin sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. $H_2T4MPyP$ 'in hipoklorite göre peroksitlere karşı parçalanmaya daha dirençli olduğu bulunmuştur. H_2O_2 içeren kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik çözeltilerde parçalanma hız sabiti 10^{-6}dak^{-1} mertebesinde gerçekleşirken hafif bazik ortamda bu değer 10^{-4}dak^{-1} mertebesine yükselmiştir. Kuvvetli asidik çözeltide (pH 1,42) $H_2T4MPyP$ 'in Soret pikinin iki tane maksimumu oluşmuş ve bu iki maksimumun parçalanma hız sabitleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Oksidant olarak $(CH_3)_3COOH$ kullanıldığında $H_2T4MPyP$ 'in parçalanma davranışı H_2O_2 kullanıldığı duruma benzer olmuştur. Yine kuvvetli asidik ortamda yapının parçalanmaya karşı direncinin yüksek olduğu görülmüş ve pH 1,40 Soret piki iki maksimum vermiştir. Oksidant olarak ortama $NaOCl$ konduğunda, $H_2T4MPyP$ asidik ortamda OCl^- den oluşan $HOCl$ asidi tarafından çok hızlı bir şekilde parçalanmıştır. Örneğin pH 1,40'da porfirin kromoforu 1 dakika içinde kaybolurken pH 5,83'de yarılanma-ömrü 2,5 dakika kadar olmuştur. Bazik ortamda ise pH arttıkça parçalanmadan sorumlu olan $HOCl$ asidinin derişiminin düşmesi nedeniyle $H_2T4MPyP$ 'in yapı kararlılığı artmış ancak hız sabiti 10^{-3}dak^{-1} mertebesinden daha iyi bir değere ulaşamamıştır.

Her üç oksidant için de kuvvetli bazik çözeltilerde elde edilen spektrumlarda Soret pikinin kırmızıya kayması bu koşullarda $H_2T4MPyP$ 'in farklı bir oksitlenme ürününün oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca herhangi bir pH

değerinde oluşan oksitlenme ürününün oksidant türüne bağlı olmadığı ve her üç oksidantın da porfirinin aynı oksitlenme ürünü oluşturdukları gözlenmiştir.

Çizelge 3.1. H₂T4MPyP'in H₂O₂'li, NaOCl'li veya (CH₃)₃COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{max} değeri^a

No	Oksidant	pH ^b	k/dak ⁻¹	λ _{max} /nm ^c
1	H ₂ O ₂	1,43	(2,22 ±0,61)×10 ⁻⁶ (1,20±0,13)×10 ⁻⁵	428 439
2	H ₂ O ₂	4,48	(7,01±1,26)×10 ⁻⁶	422
3	H ₂ O ₂	8,98	(1,37±0,16)×10 ⁻⁴	425
4	H ₂ O ₂	12,10	(6,29±0,16)×10 ⁻⁴	441
5	H ₂ O ₂	[OH] ⁻ =1,2 M ^d	(4,77±0,32)×10 ⁻⁶	446
6	(CH ₃) ₃ COOH	1,40	(1,12±0,07)×10 ⁻⁴ (7,80±0,72)×10 ⁻⁵	427 440
7	(CH ₃) ₃ COOH	4,86	(5,71±0,72)×10 ⁻⁶	421
8	(CH ₃) ₃ COOH	6,77	(2,37±0,10)×10 ⁻⁵	422
9	(CH ₃) ₃ COOH	8,93	(1,13±0,08)×10 ⁻⁵	423
10	(CH ₃) ₃ COOH	10,77	(2,51±0,13)×10 ⁻⁵	437
11	(CH ₃) ₃ COOH	12,48	(2,35±0,14)×10 ⁻⁴	443
12	(CH ₃) ₃ COOH	[OH] ⁻ =1,2 M ^d	(3,49±0,14)×10 ⁻⁴	454
13	NaOCl	1,40	Kararsız ^e	423
14	NaOCl	5,83	(0,280±0,001)	423
15	NaOCl	9,47	(8,96±0,32)×10 ⁻²	423
16	NaOCl	11,96	(7,84±0,48)×10 ⁻³	423
17	NaOCl	[OH] ⁻ =1,2 M ^d	(3,39±0,20)×10 ⁻³	453

^a[H₂T4MPyP]=8,43×10⁻⁶M; [H₂O₂]=0,02M; [(CH₃)₃COOH]=0,02M; NaOCl=0,04M; t=30°C; V=5 ml

^bDeneyler sırasında kullanılan pH-metrenin duyarlılığı ± 0,01'dir.

^cSoret pikinin maksimumunun dalga boyu

^dpH yerine ortamdaki [OH⁻] derişimi verilmiştir.

^eSoret piki 1 dakikadan daha az bir sürede ortadan kaybolmuştur.

3.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfirin tetraiyodürün (H₂T4TMAFP) yapı kararlılığının incelenmesi

H₂T4TMAFP'in H₂O₂, (CH₃)₃COOH ve NaOCl'e karşı yapı kararlılığını belirlemek için çeşitli pH'larda deneyler yürütülmüştür (Çizelge 3.2). Peroksit içeren bazik çözeltilerde H₂T4TMAFP'in parçalanırken aynı zamanda yeni bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. H₂O₂'li asidik ortamda pH düştükçe yapının kararlılığı artmış, pH 1,60'da H₂T4TMAFP'in H₂O₂ tarafından parçalanamadığı gözlenmiştir. pH 9,02'de H₂T4TMAFP parçalanırken aynı zamanda Soret maksimumu 412 nm'de olan başlangıçtaki yapı yaklaşık 1 saat sonra Soret maksimumu 420 nm'de olan yeni bir yapıya dönüşmeye başlamış ve dönüşüm yaklaşık 2 günde tamamlanmıştır. Dönüşüm başlamadan önceki süre yani ilk birinci saat için yapılan hız sabiti belirleme hesaplarında bu pH için hız sabiti $(3,05 \pm 0,34) \times 10^{-3}$ dak⁻¹ olarak bulunmuştur. pH 12,19'da, H₂T4TMAFP'in parçalanmasının yanında pH 9,02'dekine benzer ancak daha hızlı bir dönüşüm gözlenmiştir. Bu pH'da başlangıçta 412 nm'de olan Soret maksimumu 5,5 saat sonunda maksimumu 427 nm'de olan yeni bir yapıya dönüşmüştür.

H₂T4TMAFP, H₂O₂'li ortamda gösterdiği davranışa benzer bir davranışı (CH₃)₃COOH'li ortamda da göstermiştir. Kuvvetli asidik ortamda H₂T4TMAFP'in parçalanmaya çok dirençli olduğu gözlenmiştir. pH 8,90'da 412 nm'de Soret maksimumuna sahip yapı 45 saat sonra 420 nm'de Soret maksimumu olan yeni bir yapıya dönüşmüştür. H₂T4TMAFP'in bu pH'da ilk 36 saatteki parçalanma hızı $(2,44 \pm 0,30) \times 10^{-4}$ dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. pH arttıkça bu dönüşümler daha erken ortaya çıkmıştır ve hem parçalanma hem de yapı dönüşümü süreci aynı anda gerçekleştiğinden bu pH'larda parçalanma hız sabitleri hesaplanmamıştır.

H₂T4TMAFP'in NaOCl'e karşı yapı kararlılığının hemen hemen hiç olmadığı gözlenmiştir. Sadece pH>14'de porfirinin parçalanma hızı $(1,40 \pm 0,08) \times 10^{-2}$ dak⁻¹ olarak bulunmuştur. pH 9,35'de Soret piki 5 dakika içinde, daha düşük pH'larda ise daha kısa sürede yok olmuştur.

Çizelge 3.2. H₂T4TMAFP' in H₂O₂'li, NaOCl'li veya (CH₃)₃COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{max} değeri^a

No	Oksidant	pH ^b	k/dak ⁻¹	λ _{max} /nm ^c
1	H ₂ O ₂	1,60	Kararlı ^d	412
2	H ₂ O ₂	4,37	(2,35±0,10)×10 ⁻⁵	412
3	H ₂ O ₂	6,70	(2,74±0,19)×10 ⁻⁴	412
4	(CH ₃) ₃ COOH	1,24	Kararlı ^e	412
5	(CH ₃) ₃ COOH	4,39	(1,17±0,05)×10 ⁻⁴	412
6	(CH ₃) ₃ COOH	6,83	(8,84±0,32)×10 ⁻⁵	412
7	(CH ₃) ₃ COOH	8,90	(2,71±0,12)×10 ⁻⁴	413
8	NaOCl	9,35	Kararsız ^f	412
9	NaOCl	[OH]=1,2 M ^g	(1,40±0,08)×10 ⁻²	412

^a[H₂T4TMAFP]=8,85×10⁻⁶M; [H₂O₂]=0,02M; [(CH₃)₃COOH]=0,02M; [NaOCl]=0,04M; t=30°C; V=5 ml

^bDeneyler sırasında kullanılan pH-metrenin duyarlılığı ±0,01' dir.

^cSoret pikinin maksimumunun dalga boyu

^d50 gün izleme sonucunda Soret pikinin absorbans şiddetinde deneysel hata sınırları içinde bir değişme gözlenmemiştir.

^e45 gün izleme sonucunda Soret pikinin absorbans şiddetinde deneysel hata sınırları içinde bir değişme gözlenmemiştir.

^fSoret piki 5 dakika kadar bir sürede ortadan kaybolmuştur.

^gDeney sırasında ortamdaki [OH] derişimi

3.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(*N*-metil-4-piridil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodürün (MnT4MPyP) yapı kararlılığının incelenmesi

MnT4MPyP'in H₂O₂'e, (CH₃)₃COOH'e ve NaOCl'e karşı çeşitli pH'lardaki kararlılığına ilişkin parçalanma hız sabitleri Çizelge 3.3'de verilmiştir. Bu mangan porfirinin oksidantlara karşı yapı kararlılığı mangan içermeyen yapının aynı oksidantlara karşı gösterdiği yapı kararlılığına benzer olmuştur. H₂O₂ içeren kuvvetli asidik ortamda (pH~1,5) MnT4MPyP yapı kararlılığını korurken, pH arttıkça asidik ortamda kararlılığı hızlı bir şekilde düşmüştür. Bazik ortamda

(pH 9,14, 11,27, 12,71 ve >14) MnT4MPyP, H₂O₂'e karşı hemen hemen hiç yapısal kararlılık göstermemiş ve bu pH'lardaki Soret pikleri 5 dakikadan kısa bir sürede porfirinin parçalanması nedeniyle yok olmuştur. MnT4MPyP'in diğer peroksit tipi oksidant (CH₃)₃COOH'e karşı göstermiş olduğu kararlılık bütün pH aralıklarında H₂O₂'e karşı olan kararlılığından daha yüksek olmuştur. Kuvvetli ve zayıf asidik ortamlarda MnT4MPyP (CH₃)₃COOH'e karşı yapı kararlılığını korurken artan pH'la birlikte yapı kararlılığı zayıf bazik ortama (pH 9,30) kadar azalmış daha sonra artan pH'la birlikte asidik ortamdaki ile kıyaslanamayacak derecede az olsa da yapı kararlılığı artmıştır. Bu kararlılığının bir göstergesi olarak parçalanma hız sabiti 1,2 M OH⁻ derişiminde $(1,80 \pm 0,08) \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ değerine düşmüştür. Ayrıca pH 10,96, 12,70 ve >14'de yürütülen deneylerde (CH₃)₃COOH'in MnT4MPyP'i oksitleyebildiği Soret pikinin kaymasından anlaşılmıştır. Oksidant olarak NaOCl kullanıldığı zaman MnT4MPyP'in bazik çözeltilerde 10^{-2} dak^{-1} mertebesinde bir parçalanma hız sabitine sahip olduğu buna karşılık asidik çözeltilerde (pH 1,41, 4,86 ve 6,95) Soret pikinin 5 dakika içinde yok olduğu gözlenmiştir. Ancak NaOCl içeren ortamlarda MnT4MPyP'in oksitlenmiş hali yani Mn-okzo yapısı oluşmuştur.

Çizelge 3.3. MnT4MPyP'in H₂O₂'li, NaOCl'li veya (CH₃)₃COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{max} değeri^a

No	Oksidant	pH ^b	k/dak ⁻¹	Yapı	λ _{max} /nm ^c
1	H ₂ O ₂	1,51	(4,12±0,28)×10 ⁻⁶	Mn(III)	462
2	H ₂ O ₂	4,80	(1,27±0,08)×10 ⁻³	Mn(III)	462
3	H ₂ O ₂	6,80	(0,315±0,002)	Mn(III)	462
4	H ₂ O ₂	9,14	Kararsız ^d	Mn(III)	462
5	H ₂ O ₂	11,27	Kararsız ^e	Mn(III)	461
6	H ₂ O ₂	12,71	Kararsız ^e	Mn(III)	462
7	H ₂ O ₂	[OH]=1,2 M ^g	Kararsız ^f	Mn(III)	462
8	(CH ₃) ₃ COOH	1,55	Kararlı ^h	Mn(III)	462
9	(CH ₃) ₃ COOH	4,75	(1,05±0,13)×10 ⁻⁵	Mn(III)	462
10	(CH ₃) ₃ COOH	7,05	(4,30±0,26)×10 ⁻³	Mn(III)	462
11	(CH ₃) ₃ COOH	9,30	(4,57±0,42)×10 ⁻²	Mn(III)	462
12	(CH ₃) ₃ COOH	10,96	(1,66±0,18)×10 ⁻²	Mn-okzo	425
13	(CH ₃) ₃ COOH	12,70	(1,18±0,05)×10 ⁻²	Mn-okzo	430
14	(CH ₃) ₃ COOH	[OH]=1,2 M ^g	(1,80±0,08)×10 ⁻³	Mn-okzo	426
15	NaOCl	1,41	Kararsız ⁱ		
16	NaOCl	4,86	Kararsız ⁱ		
17	NaOCl	6,95	Kararsız ^j	Mn-okzo	426
18	NaOCl	9,83	(8,12±0,07)×10 ⁻²	Mn-okzo	426
19	NaOCl	10,84	(3,64±0,12)×10 ⁻²	Mn-okzo	426
20	NaOCl	12,68	(1,88±0,15)×10 ⁻²	Mn-okzo	429
21	NaOCl	[OH]=1,2 M ^j	(1,69±0,09)×10 ⁻²	Mn-okzo	437

^a[MnT4MPyP]=2,45×10⁻⁵; [H₂O₂]=0,02M; [(CH₃)₃COOH]=0,02M; [NaOCl]=0,04M; t=30°C; V=5 ml

^bDeneyler sırasında kullanılan pH-metrenin duyarlılığı ±0,01'dir.

^cSoret pikinin maksimumunun dalga boyu

^dSoret piki 2 dakikadan daha az bir sürede yok olmuştur.

^eSoret piki yaklaşık 3 dakikada yok olmuştur.

^fSoret piki yaklaşık 4 dakikada yok olmuştur.

^gDeney sırasında ortamdaki [OH⁻] derişimi

^h20 gün izleme sonucunda Soret pikinin absorbands şiddetinde deneysel hata sınırları içinde bir değişme gözlenmemiştir.

ⁱSoret piki oksidant ilavesiyle derhal yok olmuş ve λ_{\max} değeri tespit edilememiştir.

^jSoret piki yaklaşık 5 dakika içinde yok olmuştur.

3.3.4. 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilamonyumfenil)porfinatomangan(III) klorür teraiyodürün (MnT4TMAFP) yapı kararlılığının incelenmesi

Yapının H_2O_2 ve $(CH_3)_3COOH$ 'e karşı asidik ortamda, $NaOCl$ 'e karşı ise kuvvetli bazik ortamda kararlılık gösterdiği saptanmıştır (Çizelge 3.4). H_2O_2 'li ortamda pH 9,15 de yapılan çalışmada Soret pikinin 1 dakika içerisinde, 12,45 de ise 3 dakika içerisinde kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca bazik ortamda Mn-okzo yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. $NaOCl$ 'li ortamlarda ise pH 2,0, 6,05, 9,25' de Soret pikinin spektrum alana kadar ortadan kaybolduğu görülmüştür. $pH > 14$ 'de daha kararlı olduğu gözlenen yapıda oksitlenmenin mangan üzerinden olduğu λ_{\max} değerlerinden anlaşılmıştır. Aynı şekilde pH 12,61'de de Mn-okzo yapısının oluştuğu görülmüştür. $(CH_3)_3COOH$ 'li ortamlarda ise asidik ortamlardaki kararlılık, bazik ortamlardakinden fazladır. Asidik ortamlarda Mn(III) yapısı korunurken, bazik ortamlarda Mn-okzo yapısı oluşmuştur.

Çizelge 3.4. MnT4TMAFP'in H₂O₂'li, NaOCl'li veya (CH₃)₃COOH'li ortamda farklı pH'lardaki parçalanma hız sabitleri ve Soret pikinin λ_{max} değeri^a

No	Oksidant	pH ^b	k/dak ⁻¹	Yapı	λ _{max} /nm ^c
1	H ₂ O ₂	1,55	(5,37±0,57)×10 ⁻⁶	Mn(III)	464
2	H ₂ O ₂	4,46	(1,30±0,09)×10 ⁻⁴	Mn(III)	464
3	H ₂ O ₂	6,90	(5,68±0,13)×10 ⁻²	Mn(III)	464
4	H ₂ O ₂	9,16	Kararsız ^d	Mn-okzo	423
5	H ₂ O ₂	12,45	Kararsız ^e	Mn-okzo	422
6	H ₂ O ₂	[OH]=1,2 M ^f	(1,27±0,06)×10 ⁻¹	Mn-okzo	422
7	(CH ₃) ₃ COOH	1,26	(3,51±0,59)×10 ⁻⁶	Mn(III)	465
8	(CH ₃) ₃ COOH	4,44	(4,29±0,52)×10 ⁻⁶	Mn(III)	465
9	(CH ₃) ₃ COOH	6,80	(5,60±0,30)×10 ⁻⁴	Mn(III)	465
10	(CH ₃) ₃ COOH	9,00	(1,46±0,14)×10 ⁻²	Mn(III)	466
11	(CH ₃) ₃ COOH	10,66	(3,71±0,12)×10 ⁻²	Mn-okzo	422
12	(CH ₃) ₃ COOH	12,65	(1,22±0,15)×10 ⁻²	Mn-okzo	422
13	(CH ₃) ₃ COOH	[OH]=1,2 M ^f	(4,05±0,24)×10 ⁻³	Mn-okzo	421
14	NaOCl	2,01	Kararsız ^g		
15	NaOCl	6,03	Kararsız ^g		
16	NaOCl	9,24	Kararsız ^g		
17	NaOCl	12,61	(3,09±0,15)×10 ⁻³	Mn-okzo	420
18	NaOCl	[OH]=1,2 M ^f	(3,11±0,35)×10 ⁻⁴	Mn-okzo	420

^a[MnT4TMAFP]=8,91×10⁻⁶ M; [H₂O₂]=0,02 M; [(CH₃)₃COOH]=0,02 M; [NaOCl]=0,04 M; t=30°C; V=5 ml

^bDeneyler sırasında kullanılan pH-metrenin duyarlılığı ±0,01'dir.

^cSoret pikinin maksimumunun dalga boyu

^dSoret piki 1 dakikadan daha az bir sürede yok olmuştur.

^eSoret piki yaklaşık 3 dakika içinde yok olmuştur.

^fDeney sırasında ortamdaki [OH⁻] derişimi

^gSoret piki oksidant ilavesiyle hemen yok olmuş ve λ_{max} değeri tespit edilememiştir.

3.3.5. 5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirinin (H_2T4HFP), 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirinin ($H_2T4H3MFP$) ve 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodürün ($MnT4HFP$) yapı kararlılıklarının incelenmesi

H_2T4HFP , $H_2T4H3MFP$ ve $MnT4HFP$ yapıları bazik ortamda çözüldüğünden bu yapılara ilişkin çalışmalar $pH > 9,0$ olan ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerden bu yapıların parçalanma reaksiyonlarına ilişkin kinetiğin sıfıncı, birinci, ikinci gibi basit bir mertebeden reaksiyon kinetiğine uymadığı görülmüştür. Çalışılan derişim aralığında herbir deney çözeltisi için A 'ya, $\ln A$ 'ya veya $1/A$ 'ya karşı zaman grafiği çizildiğinde doğrusal bir değişim gözlenememiştir. Bu duruma sebep olarak Lambert-Beer yasasından sapma olabileceği düşünölmüş, ancak bu sapmalara göre yapılan düzenlemeler sonucu çizilen grafikler için basit bir mertebe bulunamamıştır. Bu sebeple bu porfirin yapılarına ilişkin parçalanma reaksiyonlarının hız sabitleri hesaplanmamış, sadece zamana göre absorbans grafikleri Şekil 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 ve 3.17'de verilmiştir.

3.3.5.a. 5,10,15,20–Tetrakis(4-hidroksifenil)porfirinin (H_2T4HFP) yapı kararlılığının incelenmesi

H_2T4HFP 'in H_2O_2 , $(CH_3)_3COOH$ ve $NaOCl$ 'e karşı farklı pH 'larda yapı kararlılığı incelenmiştir. Buna göre yapının kararlılığının peroksitlere karşı bazik ortamda artan pH 'la birlikte azaldığı görülmüştür. Buna karşın $NaOCl$ 'e karşı yapılan deneylerde bu durumun tersi bir durumla karşılaşılmış, $pH < 12,0$ ortamlarında yapının çok kararsız olduğu ve Soret pikinin derhal ortadan kaybolduğu görülmüştür. H_2T4HFP 'in H_2O_2 tarafından parçalanması reaksiyonunda $pH 9,92$ 'de absorbans şiddetinin yarı yarıya azalması yaklaşık 4 gün alırken, $pH > 14$ 'de süre yaklaşık 8,5 saate düşmüştür. $NaOCl$ 'li ortamda ise bu değer ancak $pH > 14$ 'de yaklaşık 8 dakika olarak gözlenmiştir. $(CH_3)_3COOH$ 'e karşı yapılan deneylerde ise $pH 9,39$ 'da yaklaşık 28 saatte absorbans şiddeti

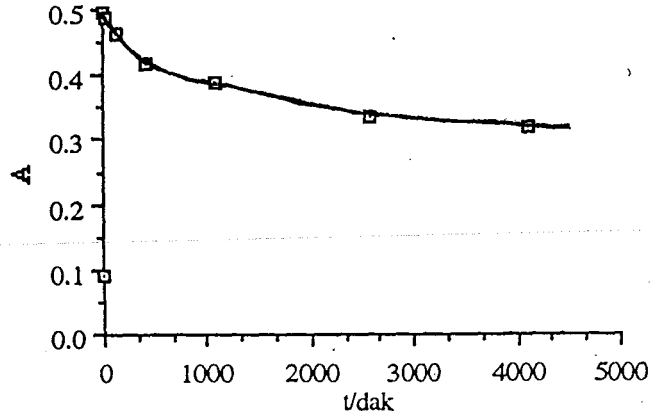
yarıya düşerken, artan pH'la birlikte yapısal kararlılığının azaldığı ve pH>14'de Soret pikinin 5 dakika içinde ortadan kaybolduğu görülmüştür.

3.3.5.b. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksifenil)porfinatomangan(III) klorür tetraiyodürün (MnT4HFP) yapı kararlılığının incelenmesi

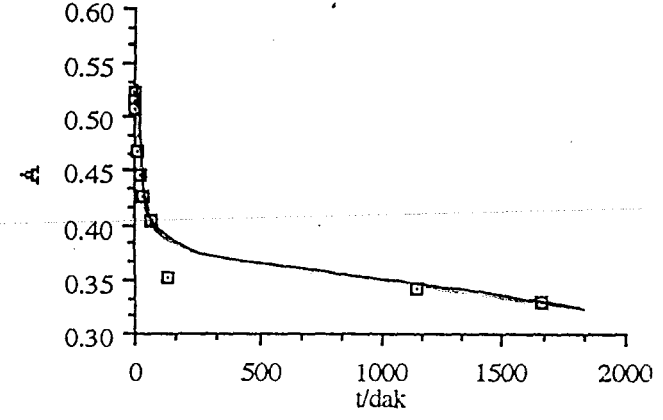
MnT4HFP'in NaOCl'ye karşı çok kararsız olduğu, pH 9,45, 10,60, 12,10 ve 14,0'de yapılan çalışmalarda Soret pikinin derhal kaybolmasından anlaşılmıştır. Yapının H₂O₂'ye ve (CH₃)₃COOH'e karşı kararlılığının ise bazik çözeltilerde artan pH'la birlikte azaldığı görülmüştür. H₂O₂'ye karşı pH 14,0'de yapılan çalışmada Soret piki spektrum alana kadar kaybolmuştur. Aynı şekilde (CH₃)₃COOH'e karşı pH 12,1 de yapılan çalışmada Soret piki 7 dakika içinde, pH 14,0'de yapılan çalışmada ise 5 dakika içinde kaybolmuştur. Ayrıca pH 9,30'da H₂O₂'ye karşı yapılan deneyde absorbans şiddetinin yarıya düşmesi yaklaşık 160 dakika olmuşken, pH 9,70'de (CH₃)₃COOH'e karşı bu durumun yaklaşık 95 dakikada gerçekleştiği görülmüştür. MnT4HFP'e ilişkin yapılan tüm bu çalışmalarda oksitlenme sonucu yapının *meso* konumlarındaki karbonlardan parçalandığı ve Mn(III) yapısının korunduğu λ_{max} değerlerinden anlaşılmıştır.

3.3.5.c. 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroksi-3-metoksifenil)porfirinin (H₂T4H3MFP) yapı kararlılığının incelenmesi

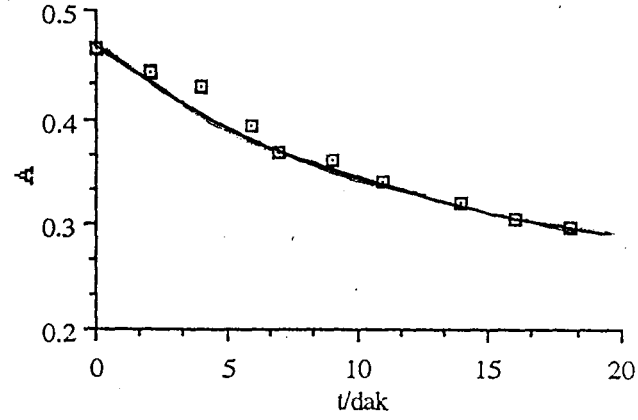
H₂T4H3MFP'in pH'ın artmasıyla birlikte yapısal kararlılığın peroksitli bazik ortamlarda azaldığı, hipokloritli bazik ortamlarda ise arttığı gözlemlenmiştir. (CH₃)₃COOH'li ortamda pH 11,0'de yapılan çalışmada, oksidant ilavesinden yaklaşık 22 saat sonra 428 nm'de ve H₂O₂'li ortamda pH 10,98'de oksidant ilavesinden 83 saat sonra 425 nm'de yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür. (CH₃)₃COOH'li ortamda pH 9,30'da absorbans şiddetindeki % 50'lik azalma yaklaşık 80 saatte gerçekleşmiş, buna karşılık NaOCl'li ortamda pH 9,84'de aynı azalma sadece 7 dakikada olmuştur. Ancak H₂O₂'li ortamda pH 9,12'de % 43'lük bir azalma ancak 52 günde gerçekleşebilmiştir.



H₂T4HFP, (CH₃)₃COOH, pH 11,15

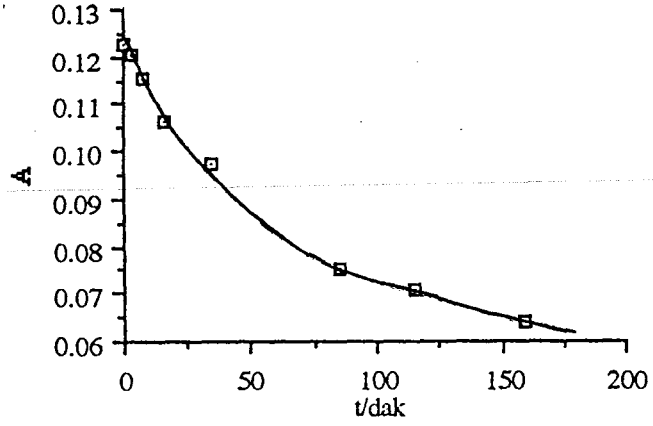


H₂T4HFP, (CH₃)₃COOH, pH 9,39

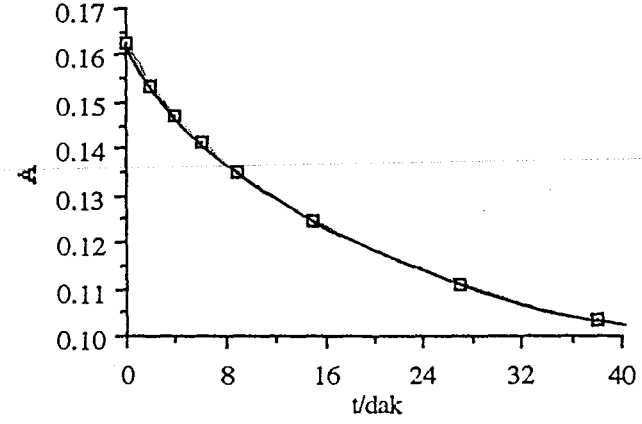


H₂T4HFP, (CH₃)₃COOH, pH 12,60

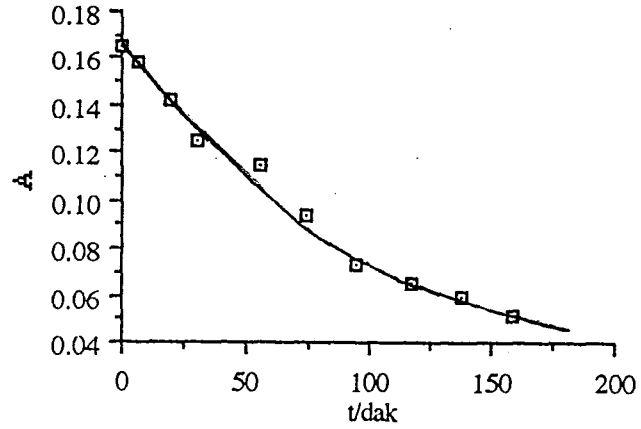
Şekil 3.13. H₂T4HFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans şiddetindeki değişim grafikleri



MnT4HFP, H₂O₂, pH 9,30

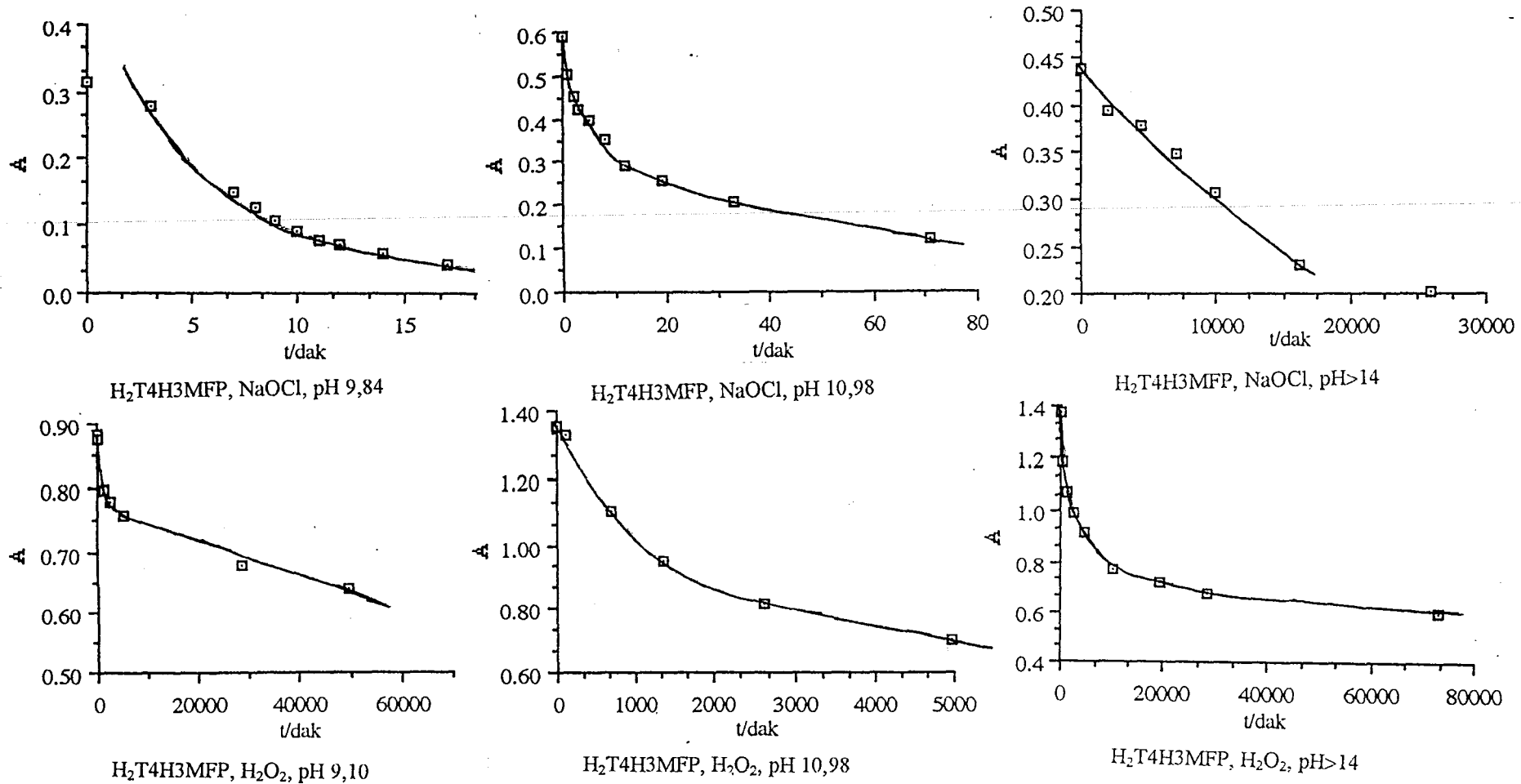


MnT4HFP, H₂O₂, pH 10,38

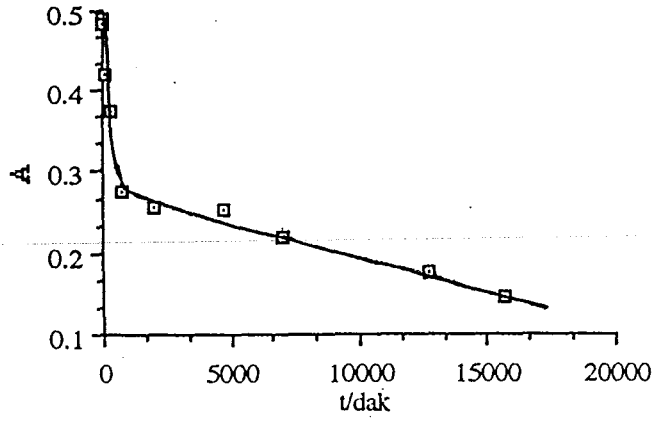


MnT4HFP, (CH₃)₃COOH, pH 9,70

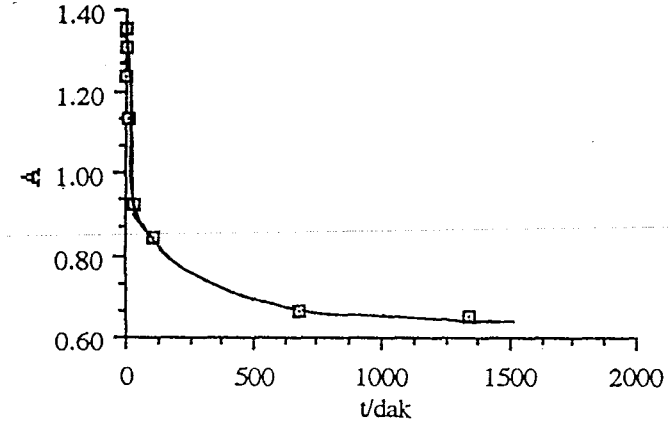
Şekil 3.14. MnT4HFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans şiddetindeki değişim grafikleri



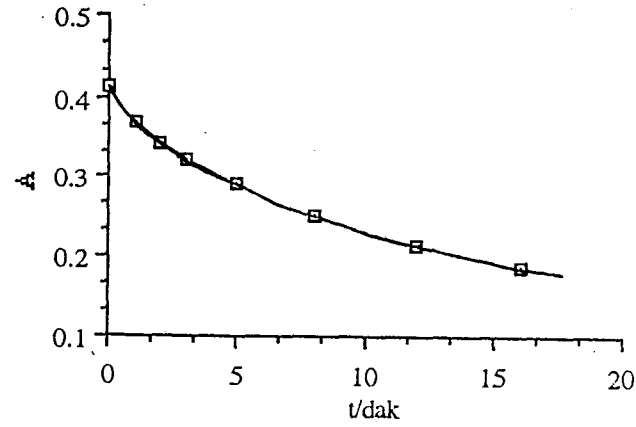
Şekil 3.15. $H_2T4H3MFP$ 'e ait zamana bağlı olarak Absorbans şiddetindeki değişim grafikleri



H₂T₄H₃MFP, (CH₃)₃COOH, pH 9,30

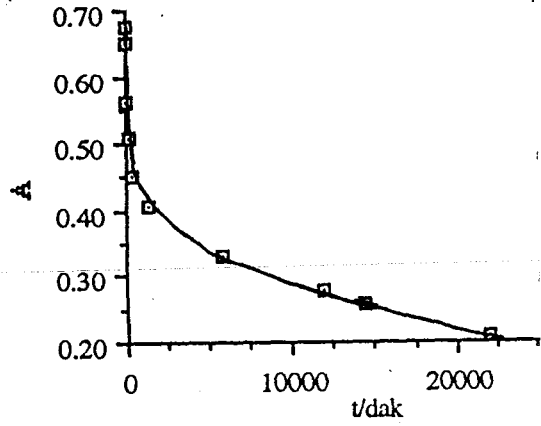


H₂T₄H₃MFP, (CH₃)₃COOH, pH 11,02

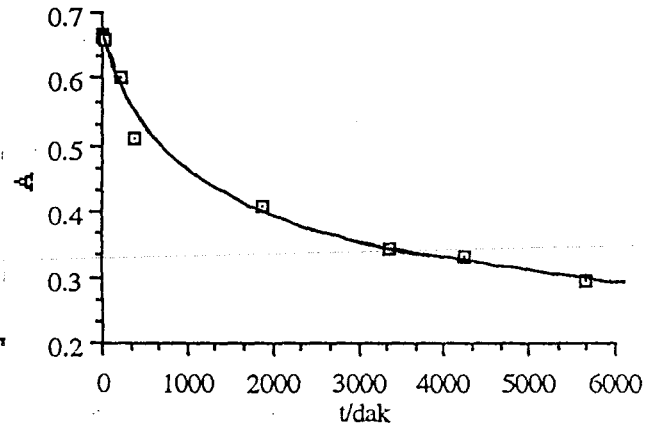


H₂T₄H₃MFP, (CH₃)₃COOH, pH >14

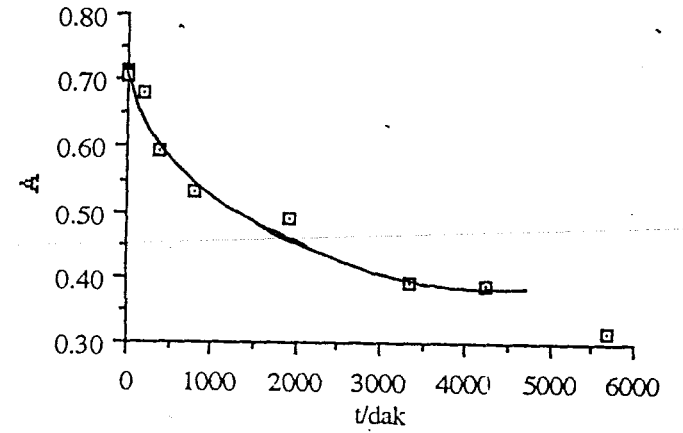
Şekil 3.16. H₂T₄H₃MFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans şiddetindeki değişim grafikleri.



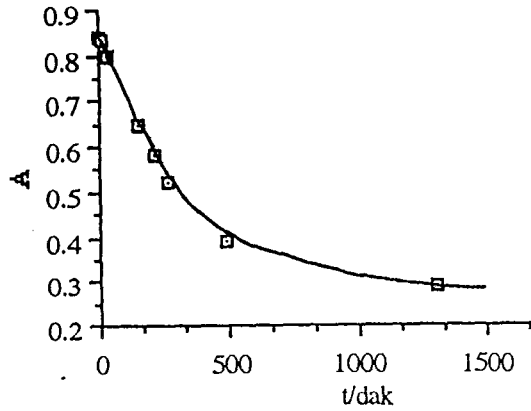
H₂T4HFP, H₂O₂, pH 9,92



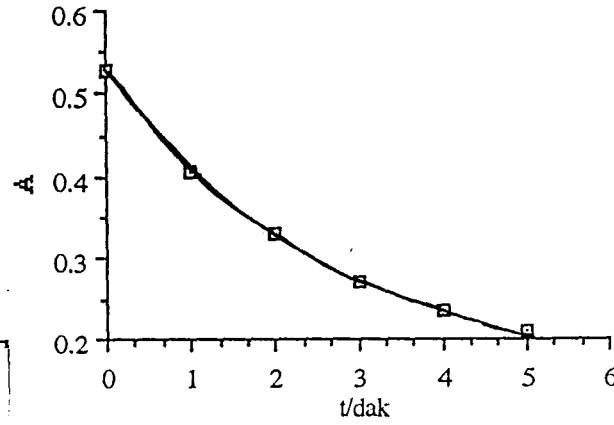
H₂T4HFP, H₂O₂, pH 10,58



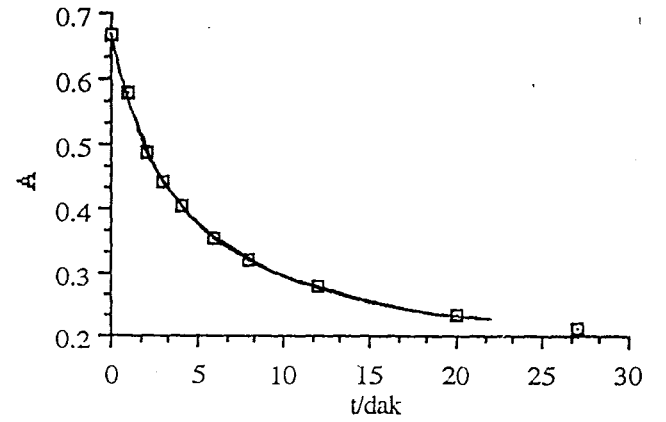
H₂T4HFP, H₂O₂, pH 12,03



H₂T4HFP, H₂O₂, pH >14



H₂T4HFP, NaOCl, pH 12,07



H₂T4HFP, NaOCl, pH >14

Şekil 3.17: H₂T4HFP'e ait zamana bağlı olarak Absorbans şiddetindeki değişim grafikleri

3.3.6. Porfirinlerin ve mangan porfirinlerin yapı kararlılıklarının karşılaştırılması

Yapılan bu çalışmada, sentezlenen porfirinlerin yapı kararlılıklarının peroksitlere karşı genel olarak mangan komplekslerinin yapı kararlılıklarına kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Örneğin pH 4,48'de H_2O_2 'ye karşı $H_2T4MPyP$ 'in parçalanma hız sabiti 10^{-6}dak^{-1} seviyesindeyken, $MnT4MPyP$ için pH 4,80'de 10^{-3}dak^{-1} mertebesindedir. Benzer şekilde $H_2T4TMAFP$ $(CH_3)_3COOH$ 'e karşı pH 1,24'de parçalanma göstermezken, $MnT4TMAFP$ pH 1,26'da 10^{-6}dak^{-1} seviyesinde de olsa bir parçalanma hız sabitine sahiptir.

Ancak $NaOCl$ 'e karşı beklenenin aksine $MnT4TMAFP$ 'in $H_2T4TMAFP$ 'e kıyasla $MnT4MPyP$ 'in de $H_2T4MPyP$ 'e kıyasla daha kararlı olduğu görülmüştür. $MnT4HFP$ ise hipokloritli ortamda oldukça kararsızken, H_2T4HFP 'in pH>14 ortamında yaklaşık 27 dakikada % 78'inin parçalandığı görülmüştür.

Bu çalışma sırasında, sentezlenen $MnT4MPyP$ anyonik Dowex 50WX8-400 ve Montmorillonit KSF Kili türü desteklere bağlanmış, ancak bu yapılara bağlanan porfirinlerin miktarının az olması nedeniyle UV-Görünür bölge spektrumları elde edilememiştir. Bu konuyla ilgili olarak çalışmalar sonra yapılacaktır.

4. KAYNAKLAR

1. GROVES, J.T., NEMO, T.E. ve MYERS, R.S., *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 1032-1033 (1979).
2. *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, ed. P. R. Ortiz de Montellano, Plenum Press, New York, 1985.
3. MEUNIER, B., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 578-594 (1985).
4. BROTHERS, P.J. ve COLLMAN, J.P., *Acc. Chem. Res.* 19, 209-215 (1986).
5. MANSUY, D., *Pure Appl. Chem.* 59, 759-770 (1987).
6. MEUNIER, B., *Chem. Rev.* 92, 1411-1456 (1992).
7. LEONARD, D.R. ve LINDSAY SMITH, J.R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 1917-1923 (1990).
8. LEONARD, D.R. ve LINDSAY SMITH, J.R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 25-30 (1991).
9. BARTOLI, J.F., BRIGAUD, O., BATTIONI, P. ve MANSUY, D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 440-442 (1991).
10. SUSLICK, K.S., ACHOLLA, F. V. ve COOK, B.R., *J. Amer. Chem. Soc.* 109, 2818-2819 (1987).
11. CARRIER, M-N., SCHEER, C., GOUVINE, P., BARTOLI, J-F., BATTIONI, P. ve MANSUY, D., *Tetrahedron Lett.* 31, 6645-6648 (1990).
12. BANFI, S., MONTANARI, F. ve QUICI, S., *J. Org. Chem.* 54, 1850-1859 (1989).
13. MANSUY, D., BATTIONI, P. ve RENAUD, J-P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1255-1257 (1984).
14. CUI, F., WIJESKERA, T., DOLPHIN, D., FARRELL, R. ve SKERKER, P.J., *Biotechnol* 30, 15-26 (1993).
15. GROVES, J.T. ve STERN, M.K., *J. Amer. Chem. Soc.* 109, 3812-3814 (1987).
16. COOK, B.R., REINERT, T.J. ve SUSLICK, K.S., *J. Amer. Chem. Soc.* 108, 7281-7286 (1986).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

17. BANFI, S., DRAGONI, M., MONTANARI, F., POZZI, G. ve QUICI, S., *Gazz Chim. Ital.* 123, 431-436 (1993).
18. WIJESKERA, T., DUPRE, D., CADER, M.SR. ve DOLPHIN, D., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 133, 765-775 (1996).
19. CHORGHAE, M.S., DOLPHIN, D., DUPRE, D., HILL, D.R., LEE, E.C. ve WIJESKERA, T.P., *Synthesis* 1320-1324 (1996).
20. HARIPRASAD, G., DAHAL, S. ve MAIYA, B.G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 3429-3436 (1996).
21. BHYRAPPA, P. ve KRISHNAN, V., *Inorg. Chem.* 30, 239-245 (1991).
22. D'SOUZA, F., VILLARD, A., VAN CAEMELBECKE, E., FRANZEN, M., BOSCHI, T., TAGLIATESTA, P. ve KADISH, K.M., *Inorg. Chem.* 32, 4042-4048 (1993).
23. BRIGAUD, O., BATTIONI, P. ve MANSUY, D., *New J. Chem.* 16, 1031-1038 (1992).
24. PIETZYK, B., FRÖHLICH, L. ve GÖBER, B., *Pharmazie* 50, 747-750 (1995).
25. PIETZYK, B., FRÖHLICH, L. ve GÖBER, B., *Pharmazie* 51, 654-660 (1996).
26. HARRIMAN, A. ve PORTER, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 75, 1532-1538 (1986).
27. HARRIMAN, A., CHRISTENSEN, P.A., PORTER, G., MOREHOUSE, K., NETA, P. ve RICHOUX, M-C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 82, 3215-3231 (1986).
28. CARNIERI, N., HARRIMAN, A. ve PORTER, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 931-938 (1982).
29. CARNIERI, N., HARRIMAN, A., PORTER, G. ve KALYANASUNDARAM, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1231-1238 (1982).
30. BANFI, S., MONTANARI, F., PENSO, M., SOSNOVSKIKH, V. ve VIGANO, P., *Gazz Chim. Ital.* 117, 689-693 (1987).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

31. BANFI, S., MONTANARI, F. ve QUICI, S., *J. Org. Chem.* 53, 2863-2866 (1988).
32. BANFI, S., MANDELLI, R., MONTANARI, F. ve QUICI, S., *Gazz Chim. Ital.* 123, 409-415 (1993).
33. TRAYLOR, P.S., DOLPHIN, D. ve TRAYLOR, T.G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 279-280 (1984).
34. GAULER, R.; HESSE, U. ve RISCH, N., *Liebigs Ann.* 2227-2230 (1995).
35. LINDSAY SMITH, J.R., BALASUBRAMANIAN, P.N. ve BRUICE, T.C., *J. Amer. Chem. Soc.* 110, 7411-7418 (1988).
36. TURK, H. ve FORD, W.T., *J. Org. Chem.* 56, 1253-1260 (1991).
37. HOFFMANN, P., ROBERT, A. ve MEUNIER, B., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 129, 85-97 (1992).
38. TRAYLOR, T.G. ve TSUCHIA, S., *Inorg. Chem.* 26, 1338-1339 (1987).
39. CAMPRESTINI, S. ve MEUNIER, B., *Inorg. Chem.* 31, 1999-2006 (1992).
40. GROVES, J.T., KRISHNAN, S., AVARIA, G.E. ve 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.
41. SMEGAL, J.A., SCHARDT, B.C. ve HILL, C.L., *J. Amer. Chem. Soc.* 105, 3510-3515 (1983).
42. MASHIKO, T., DOLPHIN, D., NAKANO, T. ve TRAYLOR, T.G., *J. Amer. Chem. Soc.* 107, 3735-3736 (1985).
43. LINDSEY, J.S., SCHREIMAN, I.C., HSU, H.C., KEARNAY, P.C. ve MARGUERETTAZ, A.M., *J. Org. Chem.* 52, 827-836 (1987).
44. WAGNER, R.W., LAWRENCE, D.S. ve LINDSEY, J.S., *Tetrahedron Lett.* 28, 3069-3070 (1987).
45. LINDSEY, J.S. ve WAGNER, R.W., *J. Org. Chem.* 54, 828-836 (1989).
46. ROTHEMUND, P., *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 2010 (1935).
47. ROTHEMUND, P., *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 625-627 (1936).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

48. ADLER, A.D., LONGO, F.R., FINARELLI, J.D., GOLDMACHER, J., ASSOUR, J. ve KORSAKOFF, L., *J. Org. Chem.* 32, 476 (1967).
49. ZIPPLIES, M.F., LEE, W.A. ve BRUICE, T.C., *J. Amer. Chem. Soc.* 108, 4433-4445 (1986).
50. HOFFMANN, P., LABAT, G., ROBERT, A. ve MEUNIER, B., *Tetrahedron Lett.* 31, 1991-1994 (1990).
51. TÜRK, H. ve BERBER, H., *Int. J. Chem. Kin.* 32,271-278 (2000).
52. TÜRK, H., TAY, T. ve BERBER, H., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 160, 323-330 (2000).
53. TÜRK, H. ve BERBER, H., *Turk. J. Chem.* 25, 215-222 (2001).
54. ÇİMEN, Y., Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi (1999).
55. KRISHNAMURTHY, M., *Indian J. Chem.* 15B, 964-966 (1977).
56. DATTA-GUPTA, N. ve BARDOS, T.J., *J. Heterocyclic Chem.* 3 495-502(1966).
57. GITZEL, J., OHNO, H.,TSUCHIDA, E. ve WOEHRLE, D., *Polymer* 27, 1781-1787 (1986).
58. BARLOY, L., LALLIER, J.P., BATTIONI, P., MANSUY, D., PIFFORD, Y., TOURNOUX, M., VALIM, J.B. ve JONES, W., *New J. Chem.* 16, 71-80 (1992).
59. BRUICE, T.C., *Acc. Chem. Res.* 24, 243-249 (1991).
60. OSTOVIC, D. ve BRUICE, T.C., *J. Amer. Chem. Soc.* 111, 6511-6517 (1989).
61. TRAYLOR, T.G., FANN, W-P. ve BANDYOPADHYAY, D., *J. Amer. Chem. Soc.* 111, 8009-8010 (1989).
62. TRAYLOR, T.G. ve XU, F., *J. Amer. Chem. Soc.* 112, 178-186 (1990).
63. TRAYLOR, T.G., TSUCHIYA, S., BYUN, Y-S., ve KIM, C., *J. Amer. Chem. Soc.* 115, 2775-2781 (1993).
64. MURATA, K., PANICUCCI, R., GOPINATH, E. ve BRUICE, T.C., *J. Amer. Chem. Soc.* 112, 6072-6083 (1990).