KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KALAY PORFİRİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BU BİLEŞİKLERİN EPOKSİ VE LAKTON POLİMERİZASYONUNDA KULLANILMASI

HANİFİ YAMAN

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KALAY PORFİRİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BU BİLEŞİKLERİN EPOKSİ VE LAKTON POLİMERİZASYONUNDA KULLANILMASI

HANİFİ YAMAN

Prof.Dr. Asgar KAYAN		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Mahmut DURMUŞ		
Jüri Üyesi,	**Gebze Teknik Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Olcay MERT		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Bünyemin COŞUT		
Jüri Üyesi,	**Gebze Teknik Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 21.08.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Güzel Ülkemi, dünyanın en gelişmiş, bilimde ve teknolojide en ileri olan devletlerinden biri haline getirmek hep birinci hedefim oldu. Bu hedef yolunda bilimin, hiç durmadan, sabırla çalışmayı gerektirdiğini, bazen gözümüzün önünde, hatta üzerinde yattığımız hazinelere ulaşmamızın yıllar ve yorucu çalışmalar sonucunda mümkün olabileceğini bilerek ve bu inançla çalıştım. Her pes etme noktasına geldiğimde de çalışma isteğimi tazeleyen, beni ayakta tutan hep bu hedef ve inanç oldu. Eğitim hayatım boyunca öğretmen ve öğrenci rollerim arasında gidip gelmelerimde de gördüm ki öğrenme ve öğretme eylemleri birbirine bağlı dinamik bir süreçti. Öğretebilmek için sürekli öğrenmek gerekmekte ve öğretmen olabilmek için de sürekli öğrenci olunmalıydı. Ayrıca öğrencilerime, çocuklarıma sürekli okumanın ve çalışmanın gerektiğini söylemenin en iyi yolu da buydu. Yılmadan, yorulmadan sürekli çalışmak. Çünkü insanlar, ne söylediğimden çok ne yaptığıma bakıyordu. Bu hedef ve düşüncelerle başladığım tez çalışmamda, güncel ve çok önemli bir konu olan halka açılma polimerizasyonu için katalizörler, kalay porfirin türevi bileşikler olarak sentezlendi. Sentezlenen kalay porfirin katalizörlerin aktivitelerini belirlemek için de polimerleşme denemeleri yapıldı. Yapılan bu çalışmalarla, Ülkemin bilimde ve teknolojide ilerlemesine katkı sağlayabildiğim, öğrencilerime, okumanın ve bilimin değerli olduğunu yaparak ve yaşayarak örnek olabildiğim kadar kendimi başarılı sayarım. Bu tez çalışmalarım sırasında kullandığım her miligram kimyasal madde ve her mililitre solventte hakkı olduğu bilincinde olduğum ve sağladığı imkânlarla bu çalışmaları yapabildiğim Yüce Milletim ve Devletim başta olmak üzere,

Her zaman bana güvenen, uygun bir çalışma imkânı ve ortamı sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, tez danışmanım Prof.Dr. Asgar KAYAN' a,

Yine her ihtiyaç duyduğumda çalışmalarıma destek olan, yol gösteren Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a, Doç.Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ'a, kendileriyle bir süre aynı laboratuvarı da paylaştığımız, sonrasında da her ihtiyaç duyduğumda desteğini esirgemeyen Doç.Dr. Olcay MERT'e ve Prof.Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a,

Mesai kavramı olmaksızın her zaman laboratuvarda çalışan, çalışmayı seven, üreten ve her ihtiyaç duyduğumda her türlü yardımıma koşan değerli arkadaşım Mehmet Onur ARICAN'a ve değerli desteklerinden dolayı Seda ÇETİNTAŞ'a, aynı laboratuvarı, aynı çalışma ortamını paylaştığımız Arş. Gör. Begüm Canan YILDIZ ARAS'a ve Dr. Gamze YALÇIN'a,

Çalışmalarım süresince, maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan biricik ailemin her bir ferdine, babam Mustafa YAMAN, annem Leyla YAMAN, eşim Kevser YAMAN ve çocuklarım Gülnur Bengü YAMAN, Muhammed Fatih YAMAN, Zehra Meryem YAMAN'a gönülden teşekkür ederim.

Temmuz – 2020 Hanifi YAMAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
TABLOLAR DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
ÖZET xvi
ABSTRACT xvii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Porfirinler 4
1.2. Porfirinlerin Adlandırılması 6
1.3. Porfirinlerin Elde Edilme Yöntemleri 8
1.3.1. Rothemund yöntemi 8
1.3.2. Adler yöntemi 8
1.3.3. Lindsey yöntemi 9
1.3.4. Sharghi yöntemi 10
1.3.5. Klorinsiz Porfirin Elde Etme Yöntemi 11
1.4. Porfirinlerin Kullanım Alanları 12
1.4.1. Porfirinlerin fotodinamik terapide kullanım 13
1.4.2. Porfirinlerin katalizör olarak kullanım 13
1.4.3. Porfirinlerin güneş pillerinde fotoalgılayıcı olarak kullanımı 19
1.4.4. Porfirinlerin sensör olarak kullanımı 20
1.4.5. Porfirinlerin mantık kapısı (logic gate) moleküllerde kullanımı 22
1.4.6. Porfirinlerin biyomimetik modelleme çalışmalarında kullanımı 22
1.4.7. Porfirinlerin, nükleer reaktörlerin atığı olan İyot-131'in tutulmasında kullanımı 23
1.5. Porfirinlerin Spektroskopik Özellikleri 24
1.5.1. Porfirinlerin UV-Vis spektrumları 24
1.5.2. Porfirinlerin IR spektrumları 28
1.5.3. Porfirinlerin NMR spektrumları 31
1.6. Polimerler 32
1.6.1. Polimerlerin özellikleri 35
1.6.1.1. Polimerlerin molekül ağırlığı 35
1.6.1.2. Polimerlerin stereokimyası 36
1.6.1.3. Polimerlerin ısıl özellikleri 40
1.6.2. Polimerlerin sınıflandırılması 41
1.6.2.1. Polimerlerin monomer çeşidi sayısına göre sınıflandırılması 42
1.6.2.2. Polimerlerin sentez yöntemine göre sınıflandırılması 43
1.6.2.3. Polimerlerin sıcaklık karşısındaki davranışlarına göre sınıflandırılması 54
1.6.2.4. Polimerlerin polimerizasyon proseslerine göre sınıflandırılması 55

1.7. Katalizörler 57
1.7.1. Katalizörlerin sınıflandırılması 58
1.7.1.1. Homojen katalizörler 58
1.7.1.2. Heterojen katalizörler 59
1.7.2. Halka açılma polimerizasyonunda katalizörler 59
1.7.3. Halka açılmasında kullanılan katalizörlerin özellikleri 60
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI 62
2.1. Porfirinler ve Metaloporfirinler 62
2.2. Kalay Tepkimeleri 65
2.3. Koordinasyon Katalizörlerinin Halka Açılma Polimerizasyonunda Kullanımı 65
3. MATERYAL VE YÖNTEM 68
3.1. Materyal 68
3.1.1. Kullanılan kimyasallar 68
3.1.2. Kullanılan cihazlar 70
3.2. Yöntem 70
3.2.1. Porfirin türevlerinin eldesi 70
3.2.1.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (Porfirin 1) eldesi 71
3.2.1.2. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-florofenil)porfirin (Porfirin 2) eldesi 71
3.2.1.3. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-klorofenil)porfirin (Porfirin-3) eldesi 72
3.2.1.4. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromofenil)porfirin (Porfirin-4) eldesi 73
3.2.1.5. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirin (Porfirin-5) eldesi 73
3.2.1.6. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirin (Porfirin-6) eldesi 74
3.2.1.7. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirin (Porfirin-7) eldesi 75
3.2.2. Lityum porfirinlerin eldesi 75
3.2.2.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-1) 76
3.2.2.2. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-2) 76
3.2.2.3. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-3) 77
3.2.2.4. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-4) 78
3.2.2.5. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-5) 78
3.2.2.6. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-6) 79
3.2.2.7. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-7) 80
3.2.3. Bütilkalay(IV) triklorür ile porfirinlerin reaksiyonu 80
3.2.3.1. Katalizör-1' in 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinden eldesi 81
3.2.3.2. Katalizör-2' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinden eldesi 82

3.2.3.3. Katalizör-3' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinden eldesi 82
3.2.3.4. Katalizör-4' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinden eldesi 83
3.2.3.5. Katalizör-5' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinden eldesi 84
3.2.3.6. Katalizör-6' nın 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinden eldesi 84
3.2.3.7. Katalizör-7' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinden eldesi 85
3.2.4. Bütilkalay(IV) triklorür ile Lityum porfirinlerin reaksiyonları 86
3.2.4.1. Katalizör-1'in 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinatolityumdan eldesi 86
3.2.4.2. Katalizör-2' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityumdan eldesi 87
3.2.4.3. Katalizör-3' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityumdan eldesi 88
3.2.4.4. Katalizör-4' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityumdan eldesi 88
3.2.4.5. Katalizör-5' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato lityumdan eldesi 89
3.2.4.6. Katalizör-6' nın 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato lityumdan eldesi 90
3.2.4.7. Katalizör-7' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato lityumdan eldesi 90
3.2.5. Dibütilkalay(IV) diklorür ile porfirinlerin reaksiyonları 91
3.2.5.1. Katalizör-8' in 5,10,15,20-tetrafenilporfirinden eldesi 91
3.2.5.2. Katalizör-9' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinden eldesi 92
3.2.5.3. Katalizör-10' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinden eldesi 93
3.2.5.4. Katalizör-11' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinden eldesi 94
3.2.5.5. Katalizör-12' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinden edldesi 94
3.2.5.6. Katalizör-13' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinden eldesi 95
3.2.5.7. Katalizör-14' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinden eldesi 96
3.2.6. Dibütilkalay(IV) diklorür ile lityum porfirinlerin reaksiyonları 96
3.2.6.1. Katalizör-8' in 5,10,15,20-tetrafenilporfirinatolityumdan eldesi 97
3.2.6.2. Katalizör-9' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityumdan eldesi 98
3.2.6.3. Katalizör-10' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityumdan eldesi 98
3.2.6.4. Katalizör-11' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityumdan eldesi 99
3.2.6.5. Katalizör-12' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-

(triflorometil)fenil)porfirinato lityumdan eldesi 100
3.2.6.6. Katalizör-13' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato lityumdan eldesi 100
3.2.6.7. Katalizör-14' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirinato lityumdan eldesi 101
3.2.7. Sentezlenen katalizörlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 102
3.2.7.1. Katalizör 1'in (bütil(5,10,15,20-tetra(fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 103
3.2.7.2. Katalizör 2'nin (bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 103
3.2.7.3. Katalizör 3'ün (bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 104
3.2.7.4. Katalizör 4'ün (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 104
3.2.7.5. Katalizör 5'in (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 104
3.2.7.6. Katalizör 6'nın (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 105
3.2.7.7. Katalizör 7'nin (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 105
3.2.7.8. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV) porfirinlerinlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanımı 105
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 107
4.1. Porfirinler 107
4.1.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (Porfirin 1) 107
4.1.2. 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirin (Porfirin 2) 111
4.1.3. 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirin (Porfirin 3) 113
4.1.4. 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirin (Porfirin 4) 117
4.1.5. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirin (Porfirin 5) 120
4.1.6. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirin (Porfirin 6) 123
4.1.7. 5,10,15,20-tetrakis-(4-dimetilaminofenil)porfirin (Porfirin 7) 126
4.2. Lityum Porfirinler 128
4.2.1. 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinatolityuum (Lityum Porfirin 1) 129
4.2.2. 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 2) 130
4.2.3. 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 3) 132
4.2.4. 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 4) 134
4.2.5. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 5) 135

4.2.6. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 6) 137
4.2.7. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirinatolityum (Lityum Porfirin 7) 139
4.3. Bütilkalay(IV) Porfirinlerinler 140
4.3.1. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür 141
4.3.2. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür 143
4.3.3. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür 146
4.3.4. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür 149
4.3.5. Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür 151
4.3.6. Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür 154
4.3.7. Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür 156
4.4. Dibütilkalay(IV) Porfirinler 158
4.4.1. Dibütil(5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)kalay(IV) 158
4.4.2. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) 161
4.4.3. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) 163
4.4.4. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato) kalay(IV) 166
4.4.5. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) 168
4.4.6. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) 170
4.4.7. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) 172
4.5. Katalizörlerlerin Halka Açılma Polimerizasyondaki Etkinlikleri 174
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 177
KAYNAKLAR 179
EKLER 186
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 201
ÖZGEÇMİŞ 202

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Pirol halkası 4
Şekil 1.2. Porfirin halkası 4
Şekil 1.3. Porfirin halkasının meso ve β konumları 5
Şekil 1.4. Porfirinde aromatik yapı 5
Şekil 1.5. Porfirin, klorin ve bakteriyoklorin bileşikleri 6
Şekil 1.6. Porfirinlerin Fischer ve IUPAC numaralaması 6
Şekil 1.7. Porfirinlerin adlandırılması örnekleri 7
Şekil 1.8. Rothemund yöntemi ile porfirin eldesi 8
Şekil 1.9. Adler yöntemi ile porfirin eldesi 9
Şekil 1.10. Lindsey yöntemi ile porfirin eldesi 10
Şekil 1.11. Sharghi yöntemi ile porfirin eldesi 11
Şekil 1.12. Porfirin ve klorin 12
Şekil 1.13. Klorinsiz porfirin eldesi 12
Şekil 1.14. Porfirin türevi katalizör ile epoksit polimerleşmesi 14
Şekil 1.15. Porfirin türevi katalizör ile β-lakton polimerleşmesi 15
Şekil 1.16. Porfirin türevi katalizör ile ε-kaprolakton polimerleşmesi 15
Şekil 1.17. Porfirin türevi katalizör ile epoksit polimerleşmesi 16
Şekil 1.18. Porfirin türevi katalizör ile blok copolimer eldesi 16
Şekil 1.19. Suzuki–Miyaura reaksiyonu 17
Şekil 1.20. Porfirin türevi, Suzuki–Miyaura reaksiyonu katalizörü eldesi 17
Şekil 1.21. [SnIV(tpp)(BF4)2]'ün katalizör olarak kullanımı 18
Şekil 1.22. Fotoalgılayıcı Porfirin 19
Şekil 1.23. Dimer Porfirin Temelli Döneç 20
Şekil 1.24. İyon Seçici Sensör Porfirin 21
Şekil 1.25. Porfirin türevi Logic Gate Molekül 22
Şekil 1.26. Gözenekli azo köprülü porfirin ftalosiyanin ağ (AzoPPN) sentezi 23
Şekil 1.27. Porfirinler için Gouterman dört-orbital teorisi 25
Şekil 1.28. Bir metaloporfirin için sembololik UV-Vis spektrumu 25
Şekil 1.29. Tetrapirol türevlerinin UV-Vis spektrumu 26
Şekil 1.30. Porfirin, klorin ve bakteriyoklorinlerde simetri 27
Şekil 1.31. Metaloporfirin ve Metalsiz Porfirin UV-Vis Spektrumları 27
Şekil 1.32. Metaloporfirinlerde metalin, porfirinin kavitesine yerleşmesine göre UV-Vis spektrumundaki Q bandının farklı durumları 28
Şekil 1.33. Porfirinin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen pikler 31
Şekil 1.34. Tetrafenilporfirin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen pikler 32
Şekil 1.35. Stirenin Polimerleşmesi 34
Şekil 1.36. Polimerlerin Stereokimyası 37
Şekil 1.37. Konformasyonel izomeri 37
Şekil 1.38. Etil akrilat monomerinde baş ve kuyruk tanımlaması 38
Şekil 1.39. poli(cis-1,4-izopren) ve poli(trans-1,4-izopren) 38
Şekil 1.40. Taktik yapılar 39
Şekil 1.41. Yapı izomeri iki farklı polimer molekülü 39
Şekil 1.42. Zincir Şekli İzomerliği 40

Şekil 1.43. Amorf, yarı kristal ve kristal polimerlerde ısıl geçişler 41
Şekil 1.44. Polimerlerin sınıflandırılması 41
Şekil 1.45. Doğrusal homopolimer olan polimetilen zinciri 42
Şekil 1.46. Blok, rastgele ve alternatif kopolimerler 42
Şekil 1.47. Diol ve dikarboksilik asit kondensasyonu ile poliester sentezi 44
Şekil 1.48. Diamin ve dikarboksilik asit kondensasyonu ile poliamit sentezi 44
Şekil 1.49. Hidroksi asit monomerinden poliester sentezi 45
Şekil 1.50. Amino asit monomerinden poliamit sentezi 45
Şekil 1.51. Katılma polimerizasyonu genel gösterimi 45
Şekil 1.52. Radikalik katılma polimerizasyonu genel gösterimi 46
Şekil 1.53. Katyonik katılma polimerizasyonu başlaması 46
Şekil 1.54. Katyonik katılma polimerizasyonu büyümesi 47
Şekil 1.55. Katyonik katılma polimerizasyonu sonlanması 47
Şekil 1.56. Anyonik katılma polimerizasyonu başlaması 47
Şekil 1.57. Anyonik katılma polimerizasyonu başlaması 48
Şekil 1.58. Anyonik katılma polimerizasyonu büyümesi 48
Şekil 1.59. Anyonik katılma polimerizasyonu su molekülü ile sonlanması 48
Şekil 1.60. Halka açılma polimerleşmesi önemli monomerler 50
Şekil 1.61. Halkalı esterlerin katyonik halka açılma polimerizasyonu 51
Şekil 1.62. Katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizma A 51
Şekil 1.63. Katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizma B 52
Şekil 1.64. Anyonik halka açılma polimerizasyonu 52
Şekil 1.65. Halkalı esterlerle anyonik halka açılma polimerizasyonu 53
Şekil 1.66. Halkalı esterlerle anyonik halka açılma polimerizasyonu 53
Şekil 1.67. Halkalı esterlerle koordinasyon yerleştirme halka açılma pol 54
Şekil.1.68. Katalizörlü ve Katalizörsüz tepkimelerde aktifleşme enerjisi 58
Şekil 1.69. Porfirin türevi katalizörle propilen oksitin polimerleşmesi 59
Şekil 1.70. Siklik Esterlerin Polimerleştirilmesi İçin Genel Metod 60
Şekil 2.1. Molupe ve arkadaşlarının sentezlediği bileşikler 62
Şekil 2.2. Babu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma 63
Şekil 2.3. Salhekzen(tBu) ve salhepten(tBu) reaksiyonu 65
Şekil 2.4. Asgar Kayan'ın yapmış olduğu çalışma 66
Şekil 2.5. Aida ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma 67
Şekil 2.6. LnSnCl genel yapısındaki kalay (IV) tek uçlu katalizör 67
Şekil 2.7. LnSnCl genel yapısındaki katalizörlerin polimerleştirme tepkimesi 67
Şekil 3.1. Porfirin-1 eldesi 71
Şekil 3.2. Porfirin-2 eldesi 72
Şekil 3.3. Porfirin-3 eldesi 72
Şekil 3.4. Porfirin-4 eldesi 73
Şekil 3.5. Porfirin-5 eldesi 74
Şekil 3.6. Porfirin-6 eldesi 74
Şekil 3.7. Porfirin-7 eldesi 75
Şekil 3.8. Lityum porfirin-1 eldesi 76
Şekil 3.9. Lityum Porfirin-2 eldesi 77
Şekil 3.10. Lityum Porfirin-3 eldesi 77
Şekil 3.11. Lityum Porfirin-4 eldesi 78
Şekil 3.12. Lityum Porfirin-5 eldesi 79
Şekil 3.13. Lityum Porfirin-6 eldesi 79

Şekil 3.14. Lityum Porfirin-7 eldesi 80
Şekil 3.15. Genel katalizör sentez reaksiyonu 81
Şekil 3.16. [Bu(TPP)SnCl] (Katalizör-1) sentezi 81
Şekil 3.17. [Bu(TFPP)SnCl] (Katalizör-2) sentezi 82
Şekil 3.18. [Bu(TCPP)SnCl] (Katalizör-3) sentezi 83
Şekil 3.19. [Bu(TBPP)SnCl] (Katalizör-4) sentezi 83
Şekil 3.20. [Bu(TMPP)SnCl] (Katalizör-5) sentezi 84
Şekil 3.21. [Bu(TMOPP)SnCl] (Katalizör-6) sentezi 85
Şekil 3.22. [Bu(TMAPP)SnCl] (Katalizör-7) sentezi 85
Şekil 3.23. Lityum porfirinlerden genel katalizör elde etme reaksiyonu 86
Şekil 3.24. Lityum porfirinden [Bu(TPP)SnCl] (Katalizör-1) sentezi 87
Şekil 3.25. Lityum porfirinden [Bu(TFPP)SnCl] (Katalizör-2) sentezi 87
Şekil 3.26. Lityum porfirinden [Bu(TCPP)SnCl] (Katalizör-3) sentezi 88
Şekil 3.27. Lityum porfirinden [Bu(TBPP)SnCl] (Katalizör-4) sentezi 89
Şekil 3.28. Lityum porfirinden [Bu(TMPP)SnCl] (Katalizör-5) sentezi 89
Şekil 3.29. Lityum Porfirinden [Bu(TMOPP)SnCl] (Katalizör-6) sentezi 90
Şekil 3.30. Lityum Porfirinden [Bu(TMAPP)SnCl] (Katalizör-7) sentezi 91
Şekil 3.31. Genel katalizör sentez reaksiyonu-2 91
Şekil 3.32. [(TPP)SnBu2] (Katalizör-8) sentezi 92
Şekil 3.33. [(TFPP)SnBu2] (Katalizör-9) sentezi 93
Şekil 3.34. [(TCPP)SnBu2] (Katalizör-10) sentezi 93
Şekil 3.35. [(TBPP)SnBu2] (Katalizör-11) sentezi 94
Şekil 3.36. [(TMPP)SnBu2] (Katalizör-12) sentezi 95
Şekil 3.37. [(TMOPP)SnBu2] (Katalizör-13) sentezi 95
Şekil 3.38. [(TMAPP)SnBu2] (Katalizör-14) sentezi 96
Şekil 3.39. Lityum porfirinlerden genel katalizör elde etme reaksiyonu-2 97
Şekil 3.40. Lityum Porfirinden [Bu2(TPP)Sn] (Katalizör-8) sentezi 97
Şekil 3.41. Lityum porfirinden [Bu2(TFPP)Sn] (Katalizör-9) sentezi 98
Şekil 3.42. Lityum porfirinden [Bu2(TCPP)Sn] (Katalizör-10) sentezi 99
Şekil 3.43. Lityum Porfirinden [Bu2(TBPP)Sn] (Katalizör-11) sentezi 99
Şekil 3.44. Lityum porfirinden [Bu2(TMPP)Sn] (Katalizör-12) sentezi 100
Şekil 3.45. Lityum porfirinden [Bu2(TMOPP)Sn] (Katalizör-13) sentezi 101
Şekil 3.46. Lityum Porfirinden [Bu2(TMAPP)Sn] (Katalizör-14) sentezi 101
Şekil 3.47. ε-Kaprolaktonun katalizörlerle genel polimerleşmesi 102
Şekil 3.48. GPTS'in katalizörlerle genel polimerleşmesi 102
Şekil 4.1. Porfirin-1 107
Şekil 4.2. Porfirin-1 bileşiğinin kütle spektrumu 108
Şekil 4.3. Porfirin-1 bileşiğinin IR spektrumu 108
Şekil 4.4. Porfirin-1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 109
Şekil 4.5. Porfirin-1 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 109
Şekil 4.6. Porfirin-1 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 110
Şekil 4.7. Porfirin-2 111
Şekil 4.8. Porfirin-2 bileşiğinin IR spektrumu 112
Şekil 4.9. Porfirin-2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 112
Şekil 4.10. Porfirin-2 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 113
Şekil 4.11. Porfirin-3 113
Şekil 4.12. Porfirin-3 bileşiğinin kütle spektrumu 114
Şekil 4.13. Porfirin-3 bileşiğinin IR spektrumu 114
Şekil 4.14. Porfirin-3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 115

Şekil 4.15. Porfirin-3 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 116
Şekil 4.16. Porfirin-3 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 116
Şekil 4.17. Porfirin-4 117
Şekil 4.18. Porfirin-4 bileşiğinin kütle spektrumu 117
Şekil 4.19. Porfirin-4 bileşiğinin IR spektrumu 118
Şekil 4.20. Porfirin-4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 118
Şekil 4.21. Porfirin-4 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 119
Şekil 4.22. Porfirin-4 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 120
Şekil 4.23. Porfirin-5 120
Şekil 4.24. Porfirin-5 bileşiğinin IR spektrumu 121
Şekil 4.25. Porfirin-5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 122
Şekil 4.26. Porfirin-5 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 122
Şekil 4.27. Porfirin-5 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 123
Şekil 4.28. Porfirin-6 123
Şekil 4.29. Porfirin-6 bileşiğinin IR spektrumu 124
Şekil 4.30. Porfirin-6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 125
Şekil 4.31. Porfirin-6 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 125
Şekil 4.32. Porfirin-6 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 126
Şekil 4.33. Porfirin-7 126
Şekil 4.34. Porfirin-7 bileşiğinin IR spektrumu 127
Şekil 4.35. Porfirin-7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 128
Şekil 4.36. Lityum porfirin molekünün farklı gösterimleri 128
Şekil 4.37. Lityum porfirin-1 129
Şekil 4.38. Lityum porfirin-1 bileşiğinin IR spektrumu 129
Şekil 4.39. Lityum porfirin-1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 130
Şekil 4.40. Lityum porfirin-2 130
Şekil 4.41. Lityum Porfirin-2 bileşiğinin IR spektrumu 131
Şekil 4.42. Lityum Porfirin-2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 131
Şekil 4.43. Lityum porfirin-3 132
Şekil 4.44. Lityum porfirin-3 bileşiğinin IR spektrumu 133
Şekil 4.45. Lityum porfirin-3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 133
Şekil 4.46. Lityum porfirin-4 134
Şekil 4.47. Lityum Porfirin-4 bileşiğinin IR spektrumu 134
Şekil 4.48. Lityum Porfirin-4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 135
Şekil 4.49. Lityum porfirin-5 135
Şekil 4.50. Lityum porfirin-5 bileşiğinin IR spektrumu 136
Şekil 4.51. Lityum porfirin-5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 136
Şekil 4.52. Lityum porfirin-6 137
Şekil 4.53. Lityum porfirin-6 bileşiğinin IR spektrumu 138
Şekil 4.54. Lityum Porfirin-6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 138
Şekil 4.55. Lityum porfirin-7 139
Şekil 4.56. Lityum porfirin-7 bileşiğinin IR spektrumu 139
Şekil 4.57. Lityum porfirin-7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 140
Şekil 4.58. Katalizör-1 141
Şekil 4.59. Katalizör-1 bileşiğinin IR spektrumu 142
Şekil 4.60. Katalizör-1 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 142
Şekil 4.61. Katalizör-1 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 143
Şekil 4.62. Katalizör-2 143
Şekil 4.63. Katalizör-2 bileşiğinin kütle spektrumu 144

Şekil 4.64. Katalizör-2 bileşiğinin IR spektrumu 145
Şekil 4.65. Katalizör-2 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 145
Şekil 4.66. Katalizör-2 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 146
Şekil 4.67. Katalizör-3 146
Şekil 4.68. Katalizör-3 bileşiğinin IR spektrumu 147
Şekil 4.69. Katalizör-3 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 148
Şekil 4.70. Katalizör-3 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 148
Şekil 4.71. Katalizör-4 149
Şekil 4.72. Katalizör-4 bileşiğinin IR spektrumu 150
Şekil 4.73. Katalizör-4 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 150
Şekil 4.74. Katalizör-4 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 151
Şekil 4.75. Katalizör-5 151
Şekil 4.76. Katalizör-5 bileşiğinin IR spektrumu 152
Şekil 4.77. Katalizör-5 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 153
Şekil 4.78. Katalizör-5 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 153
Şekil 4.79. Katalizör-6 154
Şekil 4.80. Katalizör-6 bileşiğinin IR spektrumu 155
Şekil 4.81. Katalizör-6 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 155
Şekil 4.82. Katalizör-6 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 156
Şekil 4.83. Katalizör-7 156
Şekil 4.84. Katalizör-7 bileşiğinin IR spektrumu 157
Şekil 4.85. Katalizör-7 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 158
Şekil 4.86. Katalizör-8 158
Şekil 4.87. Katalizör-8 bileşiğinin IR spektrumu 159
Şekil 4.88. Katalizör-8 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 160
Şekil 4.89. Katalizör-8 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 160
Şekil 4.90. Katalizör-9 161
Şekil 4.91. Katalizör-9 bileşiğinin IR spektrumu 161
Şekil 4.92. Katalizör-9 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 162
Şekil 4.93. Katalizör-9 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 163
Şekil 4.94. Katalizör-10 163
Şekil 4.95. Katalizör-10 bileşiğinin IR spektrumu 164
Şekil 4.96. Katalizör-10 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 165
Şekil 4.97. Katalizör-10 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 165
Şekil 4.98. Katalizör-11 166
Şekil 4.99. Katalizör-11 bileşiğinin IR spektrumu 166
Şekil 4.100. Katalizör-11 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 167
Şekil 4.101. Katalizör-11 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 167
Şekil 4.102. Katalizör-12 168
Şekil 4.103. Katalizör-12 bileşiğinin IR spektrumu 168
Şekil 4.104. Katalizör-12 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 169
Şekil 4.105. Katalizör-12 bileşiğinin 13C-NMR spektrumu 170
Şekil 4.106. Katalizör-13 170
Şekil 4.107. Katalizör-13 bileşiğinin IR spektrumu 171
Şekil 4.108. Katalizör-13 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 171
Şekil 4.109. Katalizör-14 172
Şekil 4.110. Katalizör-14 bileşiğinin IR spektrumu 173
Şekil 4.111. Katalizör-14 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu 173
Şekil A.1. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu

GPC kromotogramı (40 0C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda) 187
Şekil A.2. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)..... 187
Şekil A.3. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)..... 188
Şekil A.4. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)..... 188
Şekil A.5. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)..... 189
Şekil A.6. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)..... 189
Şekil A.7. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)..... 190
Şekil A.8. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda)..... 190
Şekil A.9. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)..... 191
Şekil A.10. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)..... 191
Şekil A.11. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)..... 192
Şekil A.12. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)..... 192
Şekil A.13. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)..... 193
Şekil A.14. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)..... 193
Şekil A.15. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda)..... 194
Şekil A.16. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)..... 194
Şekil A.17. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)..... 195
Şekil A.18. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)..... 195
Şekil A.19. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)..... 196
Şekil A.20. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)..... 196
Şekil A.21. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)..... 197
Şekil A.22. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda)..... 197
Şekil A.23. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)..... 198
Şekil A.24. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)..... 198
Şekil A.25. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)..... 199

Şekil A.26. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)..... 199
Şekil A.27. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)..... 200
Şekil A.28. Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)..... 200

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Tetrafenilporfirin kızılötesi spektrumunda görülen pikler 30
Tablo 4.1. Porfirin-1 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 108
Tablo 4.2. Porfirin-2 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 111
Tablo 4.3. Porfirin-3 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 114
Tablo 4.4. Porfirin-4 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 117
Tablo 4.5. Porfirin-5 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 121
Tablo 4.6. Porfirin-6 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 124
Tablo 4.7. Porfirin-7 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 127
Tablo 4.8. Katalizör-1 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 141
Tablo 4.9. Katalizör-2 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 144
Tablo 4.10. Katalizör-3 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 147
Tablo 4.11. Katalizör-4 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 149
Tablo 4.12. Katalizör-5 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 152
Tablo 4.13. Katalizör-6 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 154
Tablo 4.14. Katalizör-7 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri..... 157
Tablo 4.15. Katalizör 2'nin etkinliğinin GPC ölçümleriyle belirlenmesi 175
Tablo 4.16. Katalizör 2'nin etkinliğinin GPC ölçümleriyle belirlenmesi (ε-kaprolakton) 176

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta G°$	: Gibbs standart serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
% T	: Yüzde Geçirgenlik
µL	: mikrolitre (litre x 1.000.000)
$1/\lambda$	: Dalga sayısı (cm^{-1})
g	: gram
mg	: miligram (g x 1.000)
mL	: mililitre (litre x 1.000)
mmol	: milimol (mol x 1.000)
T	: Sıcaklık (°C)
Da	: Dalton (g/mol)

Kısaltmalar

(TPP)AlCl	: (5,10,15,20-Tetrafenilporfinato) alüminyum klorür
^{13}C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
^{1}H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
ATR-FTIR	: Azaltılmış toplam reflektans-fourier dönüşümlü kızılötesi
Bu2SnCI2	: Dibütilkalay(IV)diklorür
BuSnCI3	: Bütilkalay(IV)triklorür
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
GPC	: Jel geçirgenlik kromotogrofisi
GPTS	: (3-Glisidil-oksipropil)trimetoksisilan
H2(Por)	: Metalsiz porfirin
L	: Ligant (bileşik formülü)
L	: Litre (sıvı ölçü birimi)
LnMX	: Single-site (Tek uçlu) metal katalizör
M	: Metal
MALDI-TOF MS	: Matris destekli lazer desorpsiyonu-iyonizasyonu uçuş zamanı kütle spektrometresi
Mn	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Da)
MS	: Kütle spektrometresi
Mw	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Da)
OEP	: Oktaetilporfirin
PDT	: Foto dinamik terapi
ROP	: Halka açılma polimerizasyonu
Salhekzen(tBu)	: N,N'-(heksilen)-bis-(3,5-di-tert-butil)-salisilidenimin
Salhepten(tBu)	: N,N'-(heptilen)-bis-(3,5-di-tert-butil)-salisilidenimin
SnCl2.2H2O	: Kalay(II)klorür dihidrat
TBPP	: meso-tetrakis(4-tert-butilfenil)porfirin
TMPP	: meso-tetrakis(3,4,5-tri-metoksifenil)porfirin
TPP	: meso-tetrafenilporfirin
TTP	: meso-tetratiyenilporfirin ve meso-tetra-p-tolilporfirin
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge spektrometrisi

KALAY PORFİRİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BU BİLEŞİKLERİN EPOKSİ VE LAKTON POLİMERİZASYONUNDA KULLANILMASI

ÖZET

Bu tez çalışmasında yeni metaloporfirin türevi bileşikler sentezlenerek, sentezlenen bu yeni bileşiklerin halka açılma polimerizasyonunda koordinasyon katalizörü olarak kullanılabilirliklerinin çalışılması amaçlanmıştır.
Bu amaçla öncelikle benzaldehit türevleri ile pirol reaksiyona sokularak, farklı meso porfirin türevleri elde edilmiştir. Elde edilen bu porfirin türevlerinin saflaştırılması ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra, bu bileşiklerin lityum bis(trimetilsilil)amit ($(CH_3)_3Si]_2NLi$) ile reaksiyonları sonunda lityum porfirinler elde edilmişn ve izole edilerek karakterizasyonları yapılmıştır.
$BuSnCl_3$ ile hem lityum porfirinlerin hem de metalsiz porfirinler ayrı ayrı reaksiyonu sonucunda elde edilen yeni kalay porfirin bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu reaksiyonlarda farklı solventler kullanılarak farklı bileşiklerin elde edildiği de görülmüştür.
Bu_2SnCl_2 ile de hem lityum porfirinlerin hem de metalsiz porfirinlerin ayrı ayrı reaksiyonu sonucunda elde edilen yeni kalay porfirin bileşikleri de benzer şekilde karakterize edilmiştir.
Sentezlenen bu yeni metal-porfirin bileşiklerinin halka açılma polimerizasyonundaki, katalizör olarak aktifliklerini belirlemek amacıyla, epoksi ve kaprolakton gibi halkalı monomerlerin polimerleştirilmesinde katalizör ve aynı zamanda başlatıcı olarak kullanılmıştır.
Elde edilen katalizörler ve polimerlerin yapıları UV-Vis, FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS, GPC gibi spectroskopik yöntemler ve elementel analiz ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Halka Açılma Polimerizasyonu, Kalay Porfirinler, Katalizör, Porfirinler.

SYNTHESIS OF TIN PORPHYRIN DERIVATIVES AND THE USE OF THESE COMPOUNDS IN EPOXY AND LACTONE POLYMERIZATION

ABSTRACT

In this thesis study, it was aimed to synthesize the new metalloporphyrin derivative compounds and to use these synthesized compounds as coordination catalyst in ring opening polymerization.

For this purpose, different meso porphyrin derivatives were obtained by reacting of pyrrole with different benzaldehyde derivatives. After purification and characterization of the obtained porphyrin derivatives, these compounds were reacted with lithium salts to obtain lithium porphyrins and then their characterizations were performed.

The new tin porphyrin compounds obtained by reacting both lithium porphyrins and metal-free porphyrins with $BuSnCl_3$ were characterized by spectroscopic methods. It was also found that different compounds were obtained using different solvents in these reactions.

The new tin porphyrin compounds obtained by reacting both lithium porphyrins and non-metal porphyrins with Bu_2SnCl_2 were also characterized similarly to the above methods.

Polymerization reactions have been studied in order to determine the activity of these synthesized new metal-porphyrin compounds in ring opening polymerization of epoxide and ε-caprolactone monomers.

The structures of the obtained catalysts and polymers were determined by spectroscopic methods such as UV-Vis, FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS, GPC and elemental analysis as well.

Keywords: Ring Opening Polymerization, Tin Porphyrins, Catalyst, Porphyrins.

GİRİŞ

Gerek dünyada gerekse ülkemizdeki bilim insanları, bu tez çalışmasına da araştırma konusu olan, porfirin adı verilen makro halkalı moleküllere yoğun ilgi göstermektedir. Bu bileşiklerin eşsiz kimyasal, fiziksel, elektronik özelliklere sahip olmaları sebebiyle sadece kimyacılar değil, biyologlar, fizikçiler, tıp doktorları, mühendisler ve daha birçok alandan bilim insanları porfirinler üzerine araştırmalar yapmıştır ve yapmaya da devam etmektedir.

Bu molekülleri bu derece önemli kılan özelliklerinin yanında, bitkilerin enerji üretme mekanizması olan fotosentezin temel bileşeni olan klorofilin yapısında bulunması, canlıların kan hücrelerinde bulunan ve oksijen taşımakla görevli HEM grubunun yapısında bulunması da bu bileşiklere ayrı bir önem katmaktadır.

Bu derece önemli olan porfirinlere, başka fonksiyonlu moleküller ilave edilerek daha farklı özellikler kazandırılabildiği gibi, porfirin molekülünün merkezine periyodik cetvelde bulunan birçok metalin bağlanabilmesi sebebiyle de özellikleri ve kullanım alanları artmaktadır. Porfirin halkasına ilave edilen yeni fonksiyonel gruplar ve halkanın merkezine bağlanan farklı metallerle kazanılan yeni özellikler, bu moleküllerin cazibesinin sebebini açıklamaktadır.

Polimerler ise günlük yaşantımızda kullandığımız birçok sanayi ürününün üretiminde hayati öneme sahiptir. Polimerlerin sanayide kullanılan diğer hammadelere göre daha ucuz, işlenmelerinin daha kolay olması ve kimyasal olarak daha dayanıklı olmaları üstün özellikleridir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, sadece kimyacıların değil birçok alandan bilim insanının ilgi odağı olmuştur. (Saçak, 2015). Ayrıca polimerlerin bu üstün özelliklerinin kullanılan çıkış maddeleri (monomer), üretim aşamasında kullanılan farklı teknikler ve katalizörlerle ayarlanabilmesi polimerlerin önemini artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, porfirinlerin katalizör özelliklerinden, polimer üretiminde faydalanılmaya çalışılmıştır. Polimerleşme reaksiyonu olarak da halka açılma

polimerizasyonuna odaklanılmıştır. Çok önemli iki konu olan polimerler ve porfirinler birlikte değerlendirilerek, yeni ve daha işlevsel üretim teknikleri keşfedilmeye çalışılmıştır.

Yukarıda anlatılan bu tez çalışmasının konusunda, polimerlerleşmede katalizörler, halka açılma polimerizasyonu, katalizör olarak porfirinlerden bahsedilmiştir. Peki neden katalizör, neden halka açılma polimerizasyonu ve neden katalizör olarak porfirinler? Bu soruları sırasıyla cevaplayarak bu tez çalışmasının amacını ve konusunu daha iyi açıklayabiliriz.

"Neden katalizör?" sorusunun cevabı; polimerlerin elde edilmesinde ve üretilmesinde katalizörlerin öneminin büyük olması, uygun bir katalizör kullanarak istenilen şartlarda, istenilen özellikte polimerlerin elde edilerek ticari olarak üretilmesinin mümkün olmasıdır. Şöyle ki; katalizörler sadece polimerleşme reaksiyonları için değil, tüm kimyasal reaksiyonlar için bir anahtardır. Çoğu endüstriyel kimyasal sentez ve neredeyse tüm biyolojik reaksiyonlar katalizöre ihtiyaç duyarlar. Dahası katalizörler çevreyi korumak için en önemli teknolojidirler, buna en iyi örnek ise otomobiller için üretilen katalitik konvertörlerdir. Katalizörlerin kimyasal reaksiyonları hızlandırmanın yanında diğer en önemli özelliği ise kimyasal reaksiyonlara seçici olarak etki edebilmeleridir. Bu şu anlama gelir, farklı katalizörler kullanarak, aynı kimyasal çıkış maddelerinden, tamamen farklı ürünler elde edilebilir (Hagen, 2006). Katalizörlerin hem kimya endüstrisi hem de çevre açısından bu derece önemde olması bizi bu konuda çalışmaya teşvik etmiştir.

"Neden halka açılma polimerizasyonu?" sorusunun cevabı ise; polimerleşme reaksiyonları arasında, halka açılma polimerizasyonunun özel bir yere sahip olmasıdır. Şöyle ki; Halka açma polimerizasyonu, vinil monomerlerden, zincir polimerizasyonu ile elde edilmesi oldukça zor olan, benzersiz özelliklere ve fonksiyonlara sahip çeşitli heteroatom içeren polimerlere erişmemizi sağlar. Halka açılma polimerizasyonu ile polimere dahil edilen heteroatomlar ve dolayısıyla dahil edilen fonksiyonel gruplar, polimerlerin polaritesini değiştirmenin yanında çeşitli doğal özellikler de kazandırırlar. Halkalı monomerlerden olan epoksitlerin, laktonların ve laktamların halka açılma polimerizasyonu ile oluşan ürünleri olan polieterler, poliesterler ve poliamidler, çok çeşitli uygulamalara sahip önemli polimer sınıflarıdır. Bu derece büyük uygulama

alanı ve öneme sahip polimerlerin farklı türevlerini elde etmek amacıyla bilim insanları yeni katalizörler, yeni başlatıcı sistemleri ve yeni heterohalkalı monomerler keşfetmek amacıyla sıkı bir çalışma yürütmektedir (Endo ve Sudo, 2016). Ayrıca halka açılma polimerizasyonu, diğer polimerleşme reaksiyonlarına göre, daha yüksek saflıkta, daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimer eldesi ve polimerlerin özelliklerinin kontrol edilebilmesi yönüyle daha üstündür (Hu ve diğ., 2016). İşte halka açılma polimerizasyonunun yukarıda sayılan üstünlükleri bu tezde bu konuya odaklanılmasına neden olmuştur.

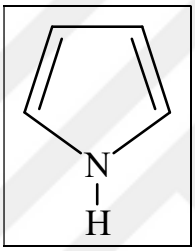
"Neden katalizör olarak porfirinler?" sorusunun cevabı ise; porfirinlerin, yukarıda sayılan avantajlarının yanında katalizör olarak kullanımıyla ilgili çok geniş bir alana sahip olmasıdır. Porfirinler ve metaloporfirinler, yüzyıllar önce keşfedilmelerinden bu güne kadar hep ilgi odağı olan katalizörler konusunda önemli bir yere sahiptir (Barona-Castaño ve diğ., 2016).

Bu tez çalışmasında öncelikle porfirinler, özellikleri, elde edilme reaksiyonları ve kullanım alanları hakkında bilgi verildikten sonra polimerler, polimerleşme reaksiyonları, halka açılma polimerizasyonu ve katalizörler hakkında da bilgi verilip, halka açılma reaksiyonunda katalizör olarak kullanılabileceği öngörülen porfirin türevi metaloporfirin katalizör bileşiklerinin hazırlanması açıklanmıştır. Çalışmamızın özgün olması amacıyla, metaloporfirin hazırlarken metal olarak, nispeten bu alanda daha az çalışılmış olan kalay kullanılmıştır. Hazırlanan bu bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmaları ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır.

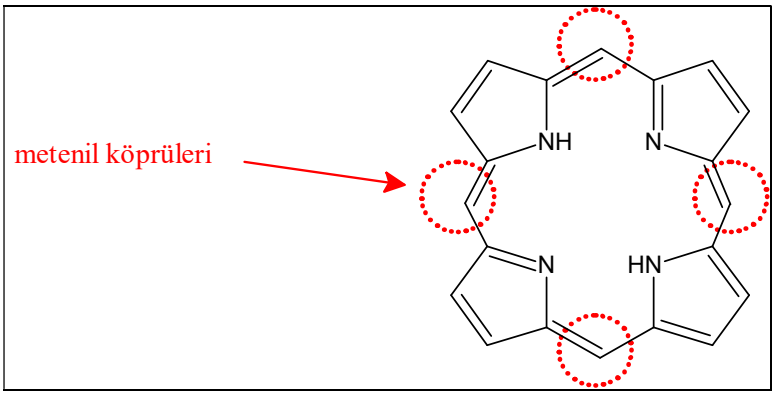
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Porfirinler

Porfirin kelimesi, mor anlamına gelen Yunanca porphura'dan türetilmiştir. Porfirinler, dört pirol halkasının metenil (=CH-) gruplarıyla birbirine bağlanması sonucu oluşan makrosiklik(makrohalkalı) bileşiklerdir. Pirol halkası Şekil 1.1'de ve dört pirol halkasının metenil köprüleri ile porfirin halkasını oluşturması Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Pirol

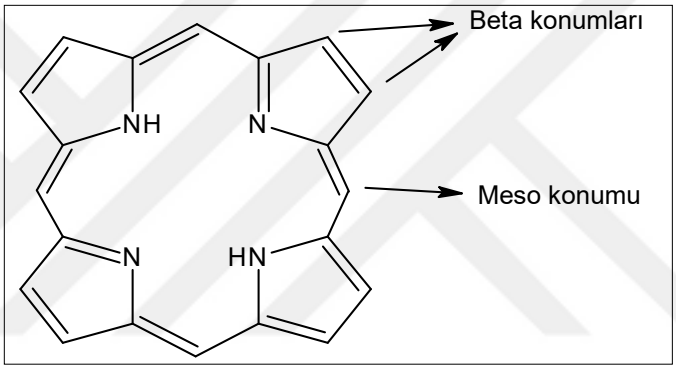


Şekil 1.2. Porfirin halkası

Porfirinler, canlı organizmaların metabolizmasında büyük öneme sahip makrosiklik bileşiklerdir. En iyi örneklerden bazıları HEM (hemoglobin) olarak bulunan demir içeren porfirinler ve klorofilde bulunan magnezyum içeren indirgenmiş porfirindir (veya klorindir). Porfirinler ve bunların türevi bileşikler olmadan, yaşam imkânsız olacaktır. Bu nedenle bu bileşiklerin bilgisi, oksijen bağlanması, elektron transferi, kataliz ve fotosentez dahil olmak üzere çok çeşitli biyolojik süreçlerin anlaşılması için gereklidir. (Giavannetti, 2012)

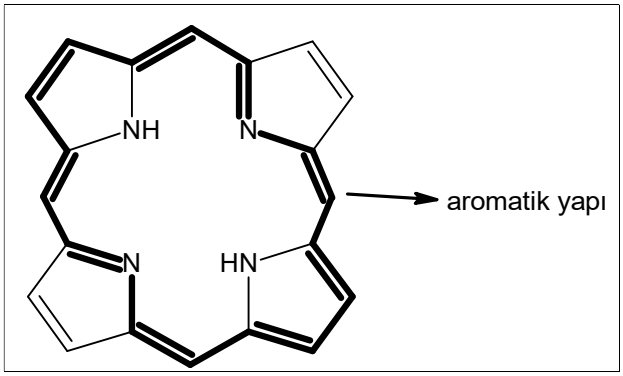
Porfirin yapısında, pirol halkalarını birbirine bağlayan metenil köprüsü karbonuna bağlı guruplar var ise bu bileşiklere *meso*-substitüe porfirinler denir. Bir porfirin çekirdeğinde bulunan dört *meso* karbonuna da aynı gurup bağlı ise simetrik, farklı guruplar bağlı ise simetrik olmayan porfirinler olarak adlandırılırlar. Metenil gruplarını pirol halkalarına bağlayan tersiyer karbonlara α-karbonu; pirol halkası üzerindeki diğer karbonlara ise β-karbonu denir. Porfirin halkasının pirol halkalarının β-pozisyonlarına bağlı gruplar var ise bu porfirinlere β-sübstitüe porfirinler denir (Hayvalı, 1997)

Porfirin halkasının *meso* ve β konumları Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Bir porfirin halkasında sekiz β ve dört *meso* konumu bulunur.



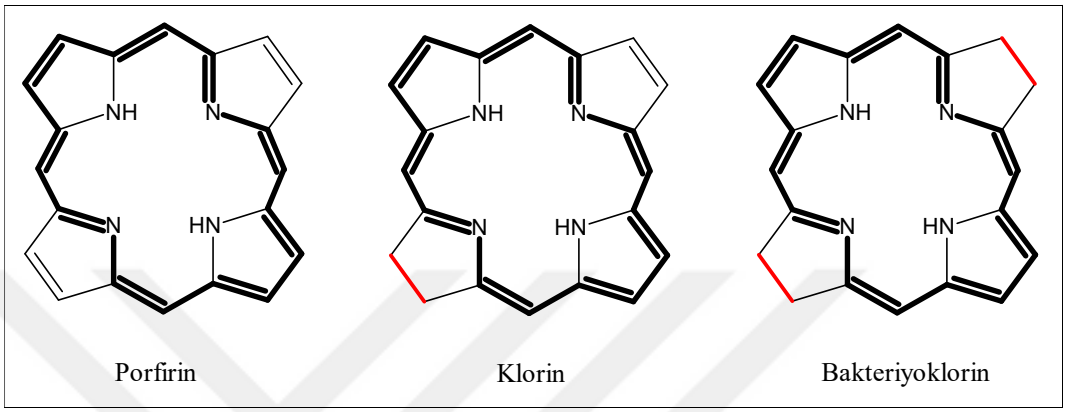
Şekil 1.3. Porfirin halkasının *meso* ve β konumları

Porfirin halkası 22 π-elekronu içermesine rağmen, Hückel'in aromatiklik kuralına göre(4n+2 den n=4 alınınca, 4x4+2=18 π-elekronu), bunlardan 18 tanesi delokalize π-elekronudur ve aromatik yapıya dahildir (Giovannetti, 2012). Porfirin halkasındaki aromatik yapı Şekil 1.4' te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Porfirinde aromatik yapıya katılan delokalize 18 π-elekronu

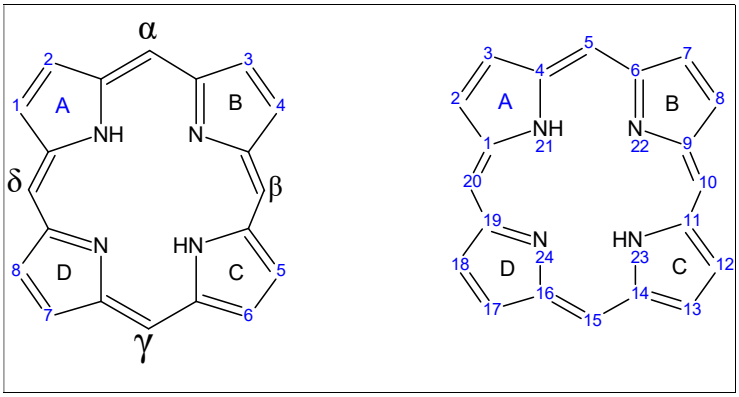
Bir tetrapirol olan porfirin halkasının, aromatik yapısı bozulmadan, pirol halkalarının birinin üzerindeki çift bağın doyduğu yapıya klorin, iki çift bağın doyduğu yapıya bakteriyoklorin denir (Seng eve diğ., 2014). Porfirin, klorin ve bakteriyoklorin Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Şekilde aromatik yapı koyu olarak ve porfirine göre doymuş olan bağlar kırmızı renkte gösterilmiştir.



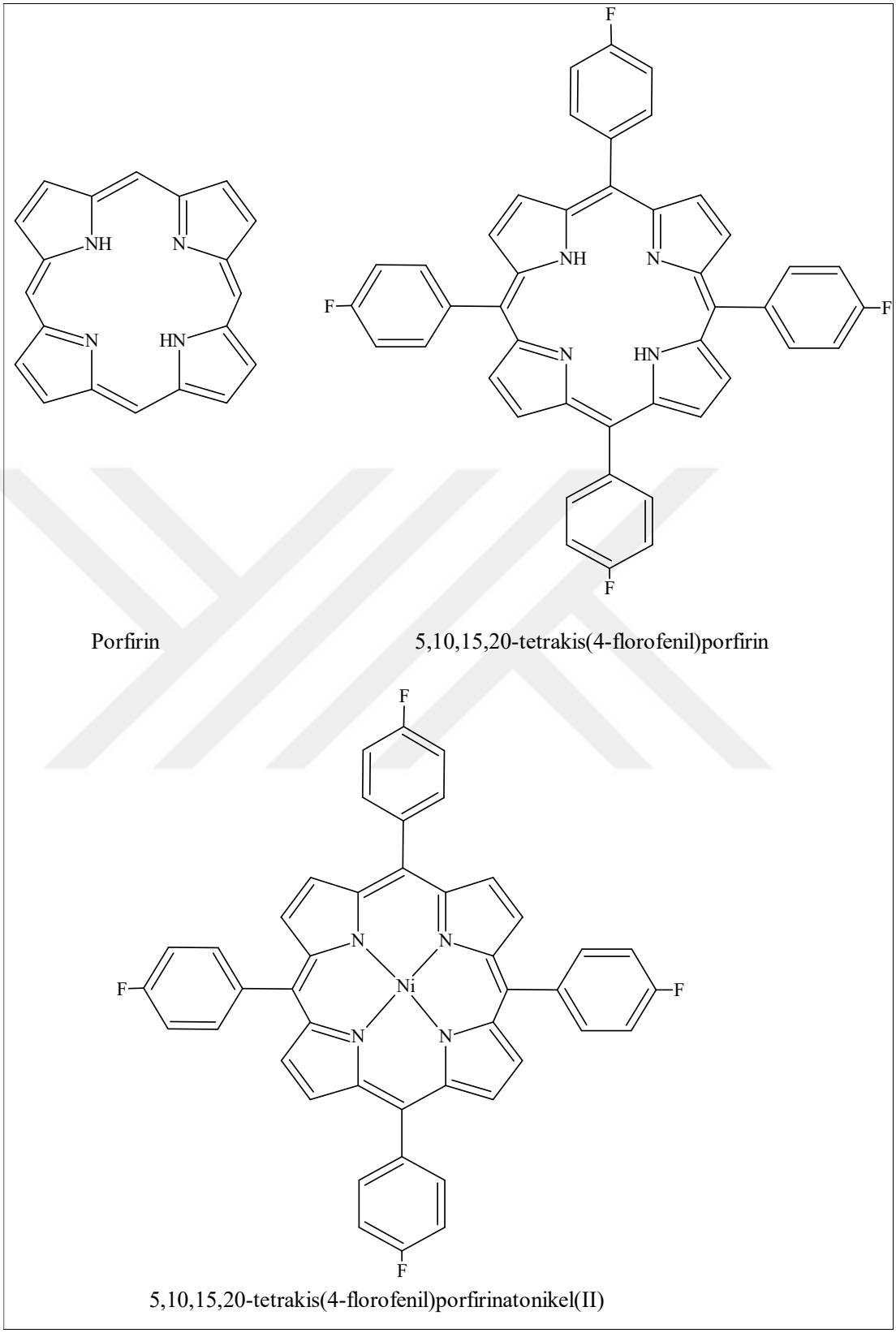
Şekil 1.5. Porfirin, klorin ve bakteriyoklorin bileşikleri

1.2. Porfirinlerin Adlandırılması

Porfirinler genel olarak, Fischer adlandırması ve IUPAC adlandırılması olmak üzere iki farklı yöntemle adlandırılmaktadırlar. Fischer adlandırması, porfirin temeli üzerine, metenil köprüleri alfa, beta, gama ve delta şeklinde numaralandırılırlar. IUPAC adlandırılmasında, porfirin temel yapısındaki atomlar 1' den 24' e kadar numaralandırılır. Numaralandırmaya sağa doğru devem edilir ve N atomları numaraladırılmada sona bırakılır. Pirol halkaları da "1, 2, 3, 4" veya "A, B, C, D" şeklinde numaralandırılırlar. (Şekil 1.6) (Egemen, 2007).



Şekil 1.6. Porfirinlerin Fischer (soldaki) ve IUPAC (sağdaki) numaralaması



Şekil 1.7. Porfirinlerin adlandırılması örnekleri

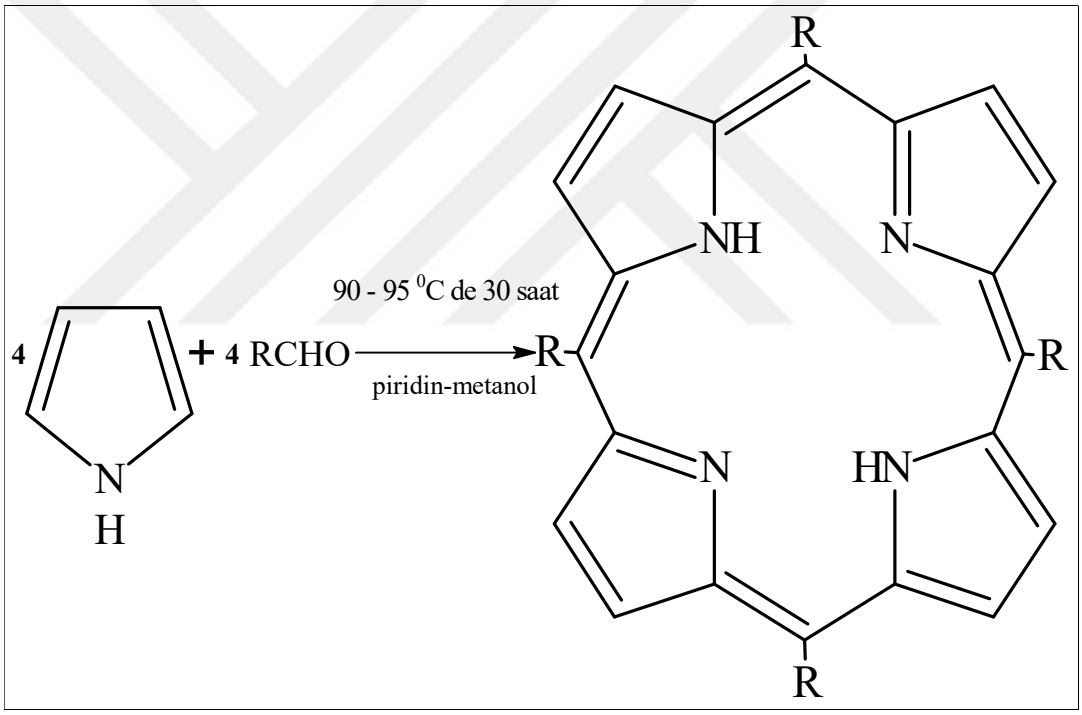
Adlandırma yapılırken de sübstitüentlerin yer, sayı ve isimleri verildikten sonra "porfirin" kelimesi eklenir. Metalloporfirinlerde de metalsiz porfirinlere benzer

şekilde adlandırma yapıldıktan sonra "porfirin" kelimesi "porfinato" şeklinde belirtilip ardından metalin adı ve yükü belirtilir. Porfirinlerin adlandırılmasına dair örnekler Şekil 1.7' da verilmiştir.

1.3. Porfirinlerin Elde Edilme Yöntemleri

1.3.1. Rothemund yöntemi

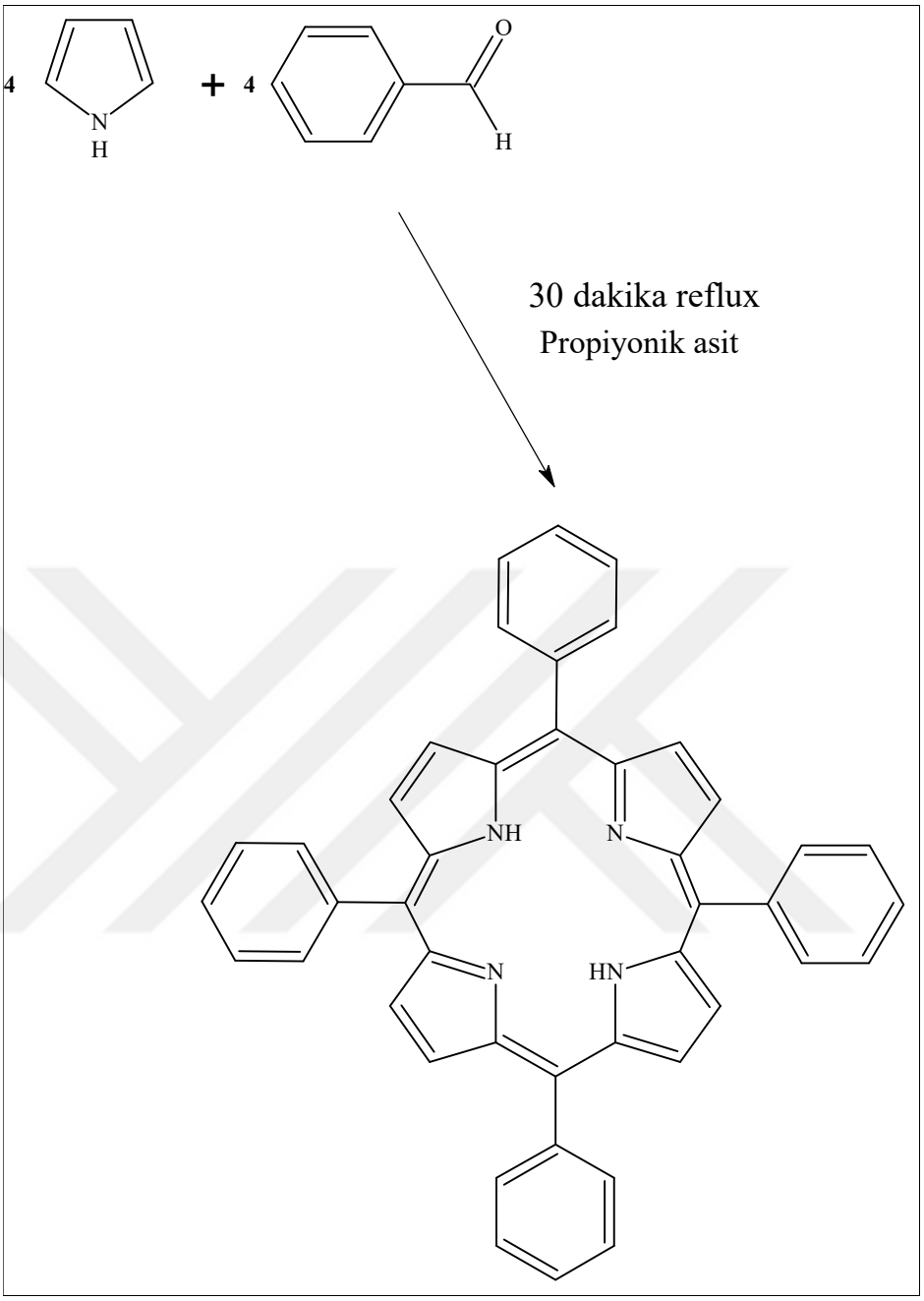
İlk olarak 1936 yılında Paul Rothemund tarafından yapılan çalışmada porfirin, ağzı kapalı bir tüpte azot atmosferi altında pirol ve aldehit türevi bileşiklerin piridin - metanol çözeltisinde 90 – 95 ºC' de 30 saat ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Rothemund, 1936). Bu yöntemin dezavantajı verimin çok düşük olmasıydı.



Şekil 1.8. Rothemund yöntemi ile porfirin eldesi

1.3.2. Adler yöntemi

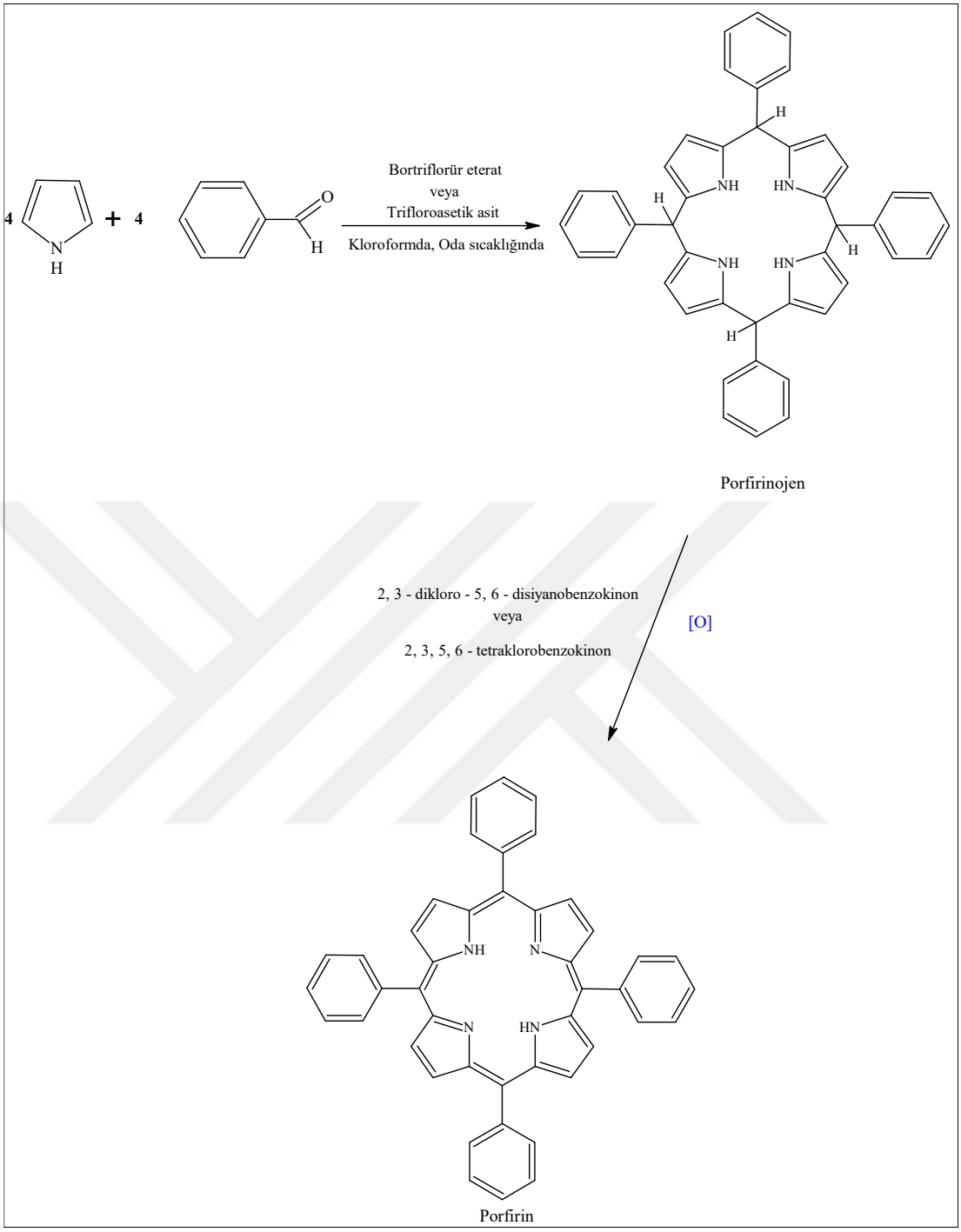
1967 yılında Alan D. Adler tarafından yapılan çalışmada porfirin türevi bileşik, pirol ve benzaldehitin propiyonik asit içerisinde 30 dakika reflux edilmesiyle elde edilmiştir (Adler, 1967).



Şekil 1.9. Adler yöntemi ile porfirin eldesi

1.3.3. Lindsey yöntemi

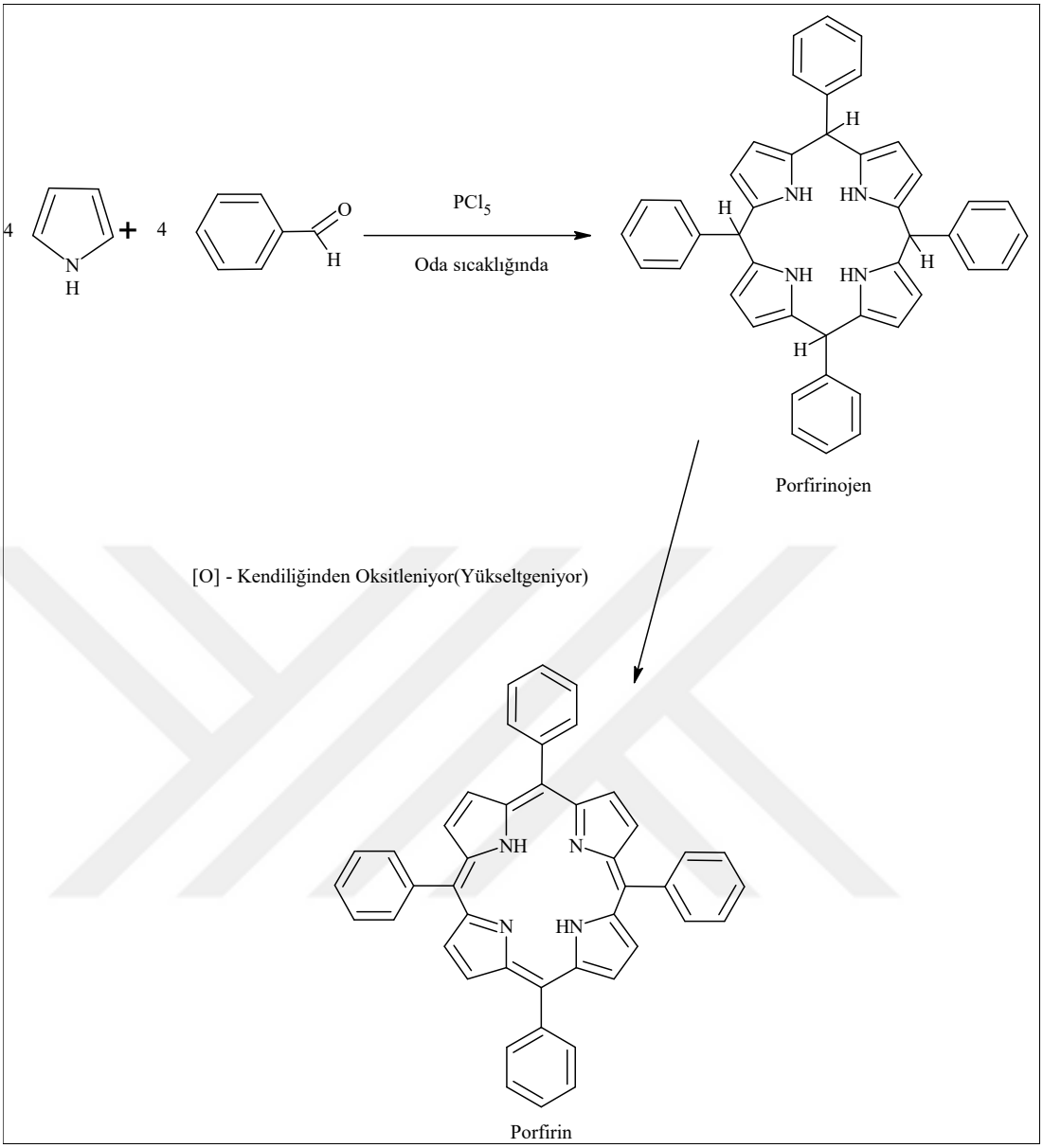
1987 yılında Lindsey tarafından yapılan çalışmada porfirin türevi bileşik, pirol ve benzaldehit türevi bileşiklerin, oda sıcaklığında kloroform içerisinde, bortriflorür eterat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde porfirinojene dönüştürülmesinden sonra oluşan porfirinojenin 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon veya 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon gibi bir oksidant ilave edilerek porfirine dönüştürülmesiyle elde edilmiştir (Lindsey ve diğ., 1987; Wagner ve diğ., 1987; Lindsey ve Wagner, 1989).



Şekil 1.10. Lindsey yöntemi ile porfirin eldesi

1.3.4. Sharghi yöntemi

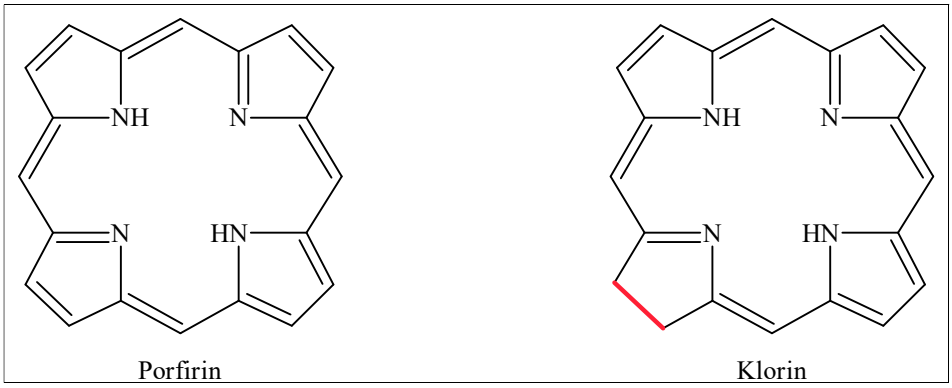
2003 yılında Sharghi tarafından yapılan çalışmada porfirin türevi bileşik, pirol ve benzaldehit türevi bileşiklerin, oda sıcaklığında, PCl_5 katalizörlüğünde porfirinojene dönüştürülmesinden sonra oluşan porfirinojenin oksidanta ihtiyaç duymadan porfirine dönüştürülmesiyle elde edilmiştir (Sharghi ve Hasani Nejad, 2003).



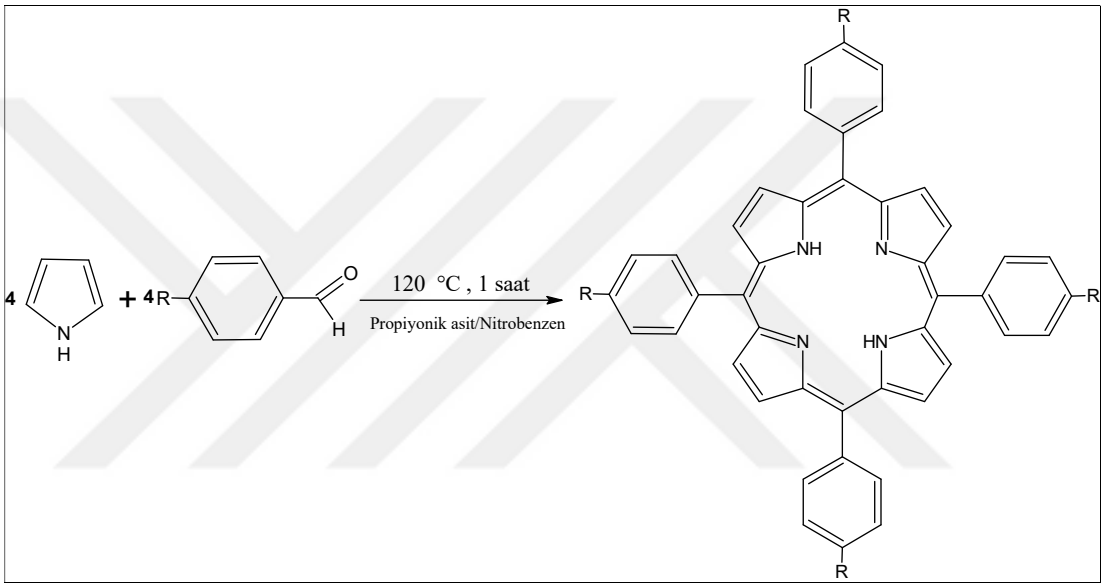
Şekil 1.11. Sharghi yöntemi ile porfirin eldesi

1.3.5. Klorinsiz Porfirin Elde Etme Yöntemi

Porfirin elde etme reaksiyonlarında yan ürün olarak klorin oluşmakta ve çoğu zaman bu yan ürünün ana üründen ayrılması sorun olmaktadır. Porfirin ve klorin Şekil 1.12 de gösterilmiştir. Klorinsiz porfirin elde etme yöntemi olarak Gonsalves ve çalışma arkadaşları tarafından çalışılan bu yöntemde porfirin türevi bileşik, pirol ve benzaldehit türevi bileşiklerin, oda sıcaklığında, propiyonik asit ve nitrobenzen karışımı çözücü içerisinde tek basamakta elde edilmesi yöntemine dayanmaktadır (Gonsalves ve diğ., 1991).



Şekil 1.12. Porfirin ve klorin



Şekil 1.13. Klorinsiz porfirin eldesi

1.4. Porfirinlerin Kullanım Alanları

Porfirin ve bunların metal kompleksleri olan metal porfirinler; kimya, malzeme bilimi, fizik, biyoloji ve ilaç sanayinde önemli uygulama alanlarına sahiptirler. Doğal porfirin türevi bileşiklerden kana kırmızı rengini veren hemoglobin, yeşil yapraklara rengini veren klorofil, biyokimyasal reaksiyonlar için önemli bileşiklerdir. Yapay porfirinler ise yaygın kullanım alanına sahiptirler. Porfirin türevlerinin fotosentez olayını laboratuvar ortamında gerçekleştirmek amaçlı katalizör olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar mevcuttur (Harriman ve Porter, 1979). Porfirin türevi bileşiklerin foto dinamik terapi (PDT) (Vicente, 2001) ve boron nötron yakalama terapisi (BNCT) (Barth ve diğ.,1999) uygulamalarıyla ilgili araştırmalar da yapılmıştır. Nükleer reaktörlerin atığı olan İyot-131 izotopunun tutularak insan sağlığı açısından potansiyel

zararların önlenmesi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur (Xie ve diğ., 2019). Ayrıca porfirin ve türevlerinin oksidasyon katalizörü olarak (Labat ve Meunier, 1989), alken epoksidasyonunda katalizör olarak (Banfi ve diğ., 1988), halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak (Kayan, 2012) kullanımları gibi birçok alanda kullanılmalarıyla ilgili çalışmalar da mevcuttur. Porfirinlerin kullanım alanlarından bazıları aşağıda anlatılmıştır.

1.4.1. Porfirinlerin fotodinamik terapide kullanım

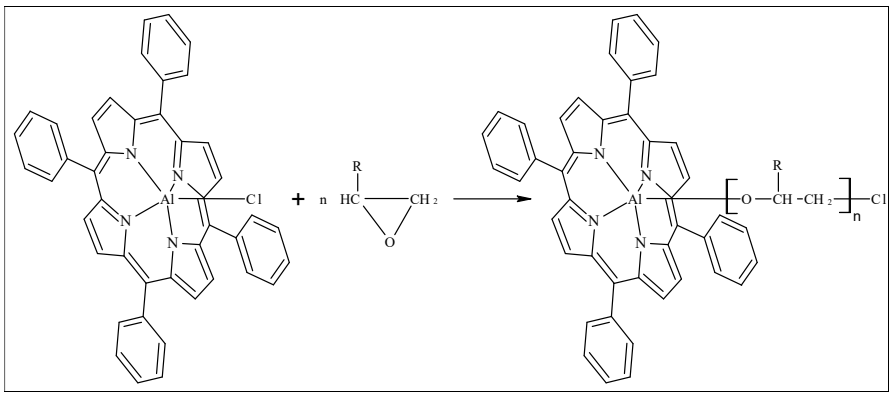
Porfirinler, yüksek dalga boyu absorbsiyon ve emisyonları, yüksek singlet oksijen verimleri gibi fotofiziksel özelliklerinin yanında kolaylıkla sübstitüe edilebilmeleri, birçok metalle kompleks oluşturabilmesi ve düşük toksisitesinden dolayı biyomedikal uygulamalarda geniş bir çalışma alanı bulmuştur (Shi ve diğ., 2011). Porfirinlerin fotodinamik terapide (PDT) fotoalgılayıcı molekül olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar mevcuttur. PDT' de kullanılan fotoalgılayıcı moleküller, belli dalga boyunda gelen ışığı soğurup, soğrulan ışığı enerjiye dönüştürerek, üretilen bu enerjiyi canlı hücrelerdeki zararlı dokuların imhasında kullanılmasını sağlayan moleküllerdir. Bir kimyasal molekülün fotoalgılayıcı molekül olarak kullanılabilmesi için şu şartları taşıması gerekir; yüksek dalga boyunda (650-800 nm) üzerinde absopsiyon yapması, yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olması, toksik olmaması beklenir. Sayılan bu şartlara göre porfirinler değerlendirilecek olursa; porfirin türevlerlerinin 400 nm civarındaki karakteristik B bandı istenilen şiddettedir ancak PDT için uygun değildir. 600-800 nm arasındaki Q bantları ise yeterince şiddetli değildir. Porfirin türevlerinden klorin ve bakterioklorin ise tam da istenilen bölgede soğurma yaparlar. Bu yüzden bu tür çalışmalar klorin ve bakterioklorin üzerine yoğunlaşmıştır (Erken, 2014). Temelde bir porfirin türevi olan ftalosiyaninler de yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri, triplet halde kalma sürelerinin uzun olması ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle, fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir (Yaman, 2007).

1.4.2. Porfirinlerin katalizör olarak kullanım

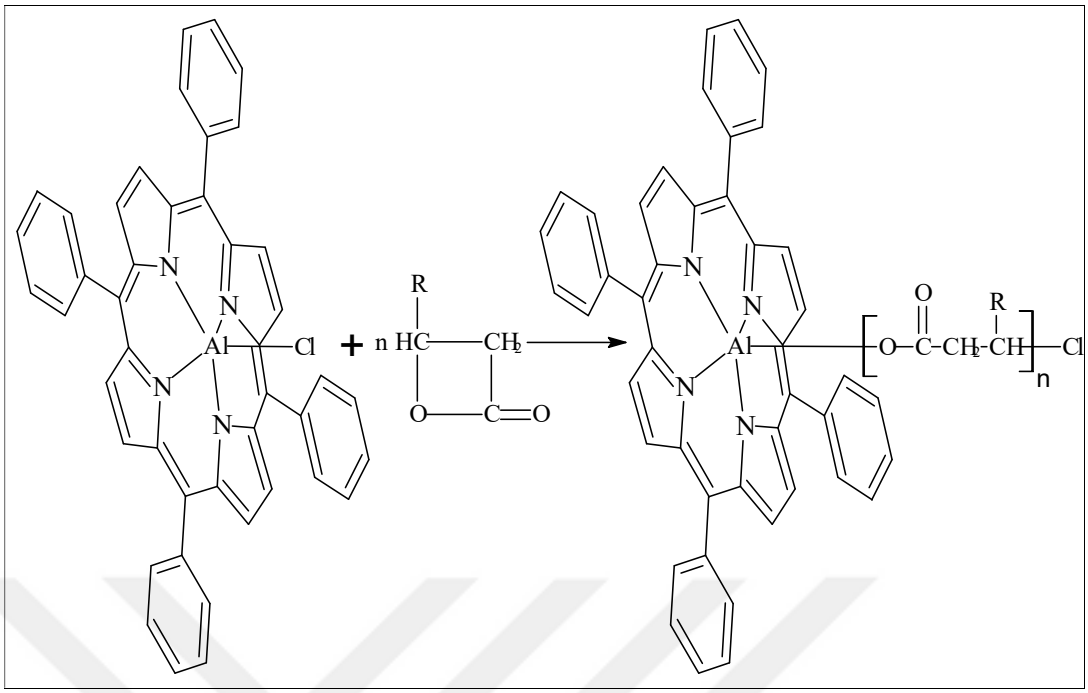
Porfirinler, birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilen metallerle koordinasyon bileşikleri oluşturarak beta ve meso konumlarına veya merkezde bulunan metale

aksiyal olarak bağlı sübstitüe gruplar yardımıyla çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip katalizörler yapımında kullanılmaktadırlar. Porfirinlerin periyodik cetveldeki metallerin birçoğu ile bileşik oluşturabilmesinin yanında beta ve meso konumlarına farklı grupların bağlanması ile istenilen fiziksel ve kimyasal özelliği kazanabilmesi veya bağlanan bu gruplar ile istenilen bir yüzeye ya da yapıya sabitlenebilmesi hem homojen hem de heterojen katalizör olarak kullanılabilmesini sağlayan en önemli özelliğidir. Porfirinler, halka açılma polimerizasyonu katalizörü (Yasuda ve diğ., 1986; Yasuda ve diğ., 1983; Endo ve diğ., 1987; Watanabe ve diğ., 1990; Sugimoto ve diğ., 1990; Aida ve diğ., 1990; Aida ve diğ., 1996; Kayan, 2012), epoksidasyon katalizörü (Groves ve Myers, 1983), siklopropanasyon ve aminasyon reaksiyonu katalizörü (Caselli ve diğ., 2006), Suzuki–Miyaura reaksiyonu katalizörü (Kostas ve diğ., 2007), N_2O'in doğrudan bozunma reaksiyonu katalizörü (Maitarad ve diğ., 2014), karbondioksitin karbonmonoksite elektrokimyasal dönüşümü katalizörü (Costentin ve diğ., 2015), doğal gazdan sıvı yakıt elde etme katalizörü, su oksidasyonu için homojen katalizör (Nakazono ve diğ., 2013) gibi katalizör olarak birçok kullanım alanına sahiptir.

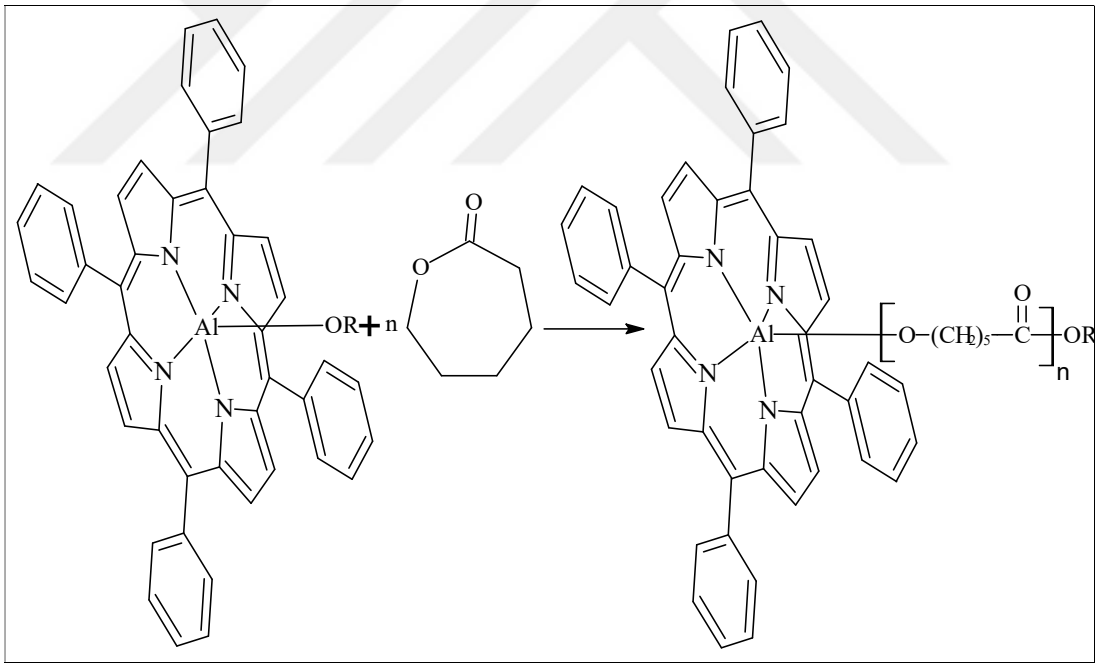
Polikaprolakton ve poliüretanların üretiminde önemli bir yere sahiptir ve polimerin molekül ağırlığının kontrol edilebilir olması da amaçlanan özellikte polimerin üretilmesi için çok önemlidir. İşte bu amaçla Masato Endo, Takuzo Aida ve Shohei Inoue 1987 yaptıkları çalışmada halkalı monomerler olan epoksit, β-lakton ve ε-kaprolaktonun polimerizasyonunda, porfirinatoaluminyum klorür ve porfirinatoaluminyum alkoksit türevi bileşikler sentezleyerek katalizör olarak kullanmışlardır (Endo ve diğ., 1987). Yapılan bu çalışmada kullanılan bileşikler, Şekil 1.14, Şekil 1.15 ve Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Porfirin türevi katalizör ile epoksit polimerleşmesi

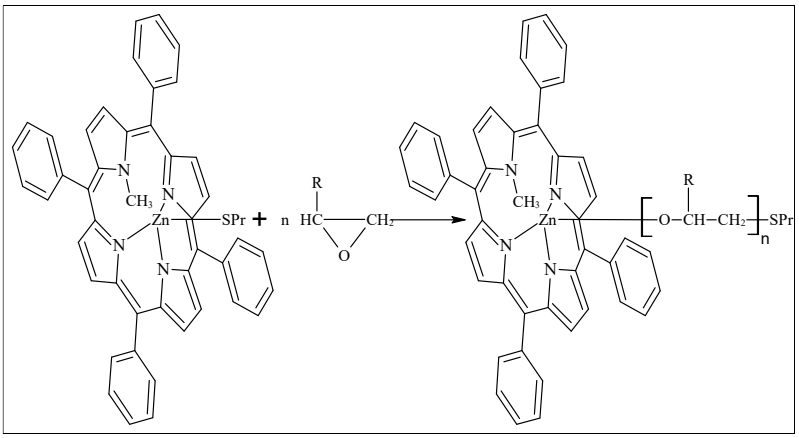


Şekil 1.15. Porfirin türevi katalizör ile β-lakton polimerleşmesi



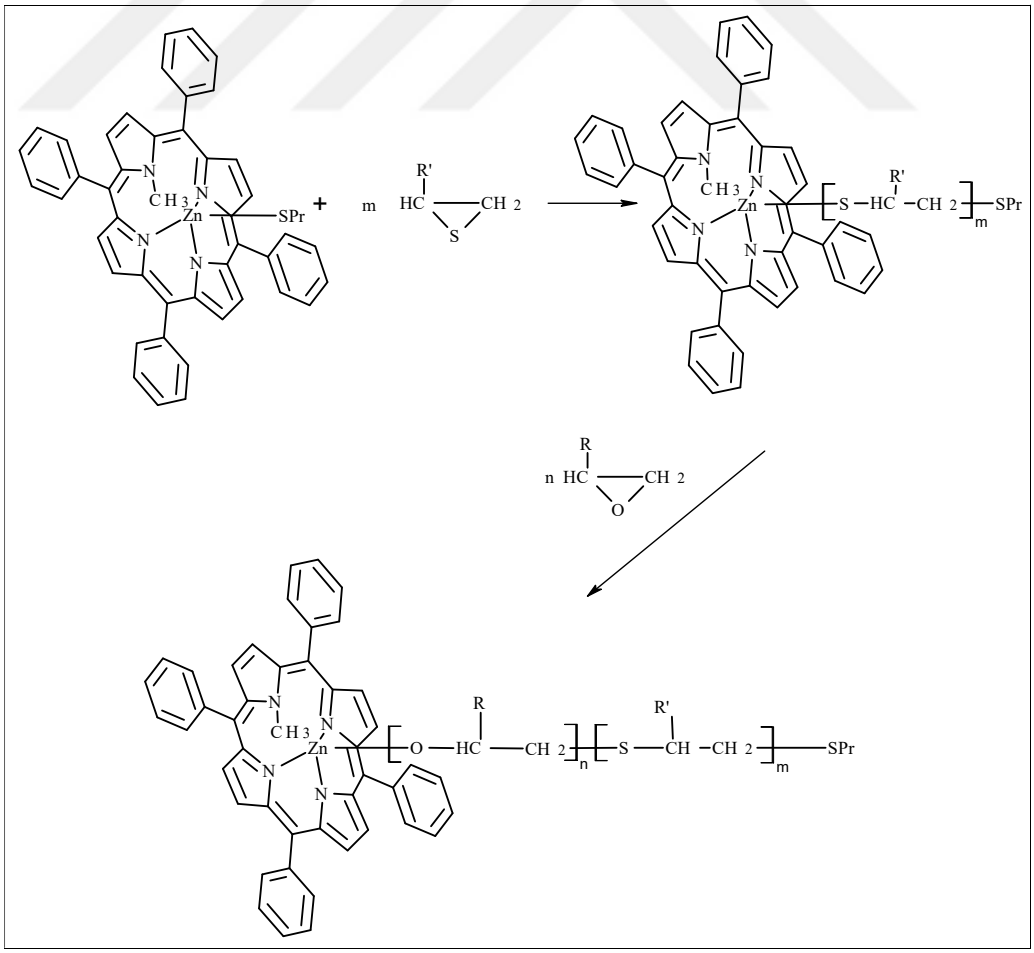
Şekil 1.16. Porfirin türevi katalizör ile ε-kaprolakton polimerleşmesi

1989 yılında yaptıkları çalışmada Yoshihiko Watanabe, Takuzo Aida ve Shohei Inoue epoksitlerin halka açılma polimerizasyonunda, N-metiltetrafenilporfirinato çinko(II) bileşiğini başlatıcı olarak kullanıp görünür ışık aracılığıyla canlı ve istenilen molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde etmişlerdir (Watanabe ve diğ., 1990). Bu çalışma Şekil 1.17'de özetlenmiştir.

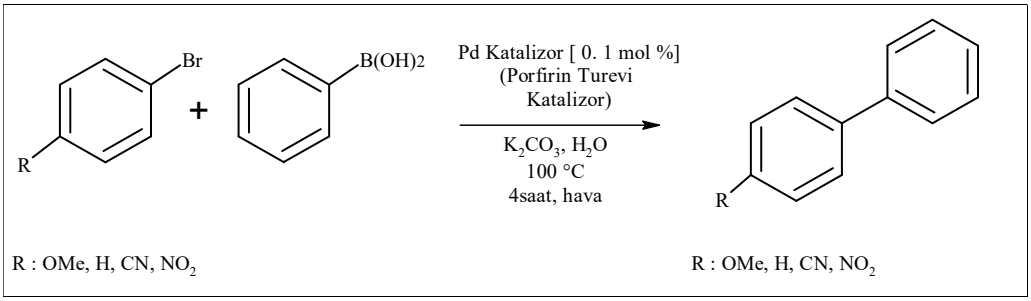


Şekil 1.17. Porfirin türevi katalizör ile epoksit polimerleşmesi

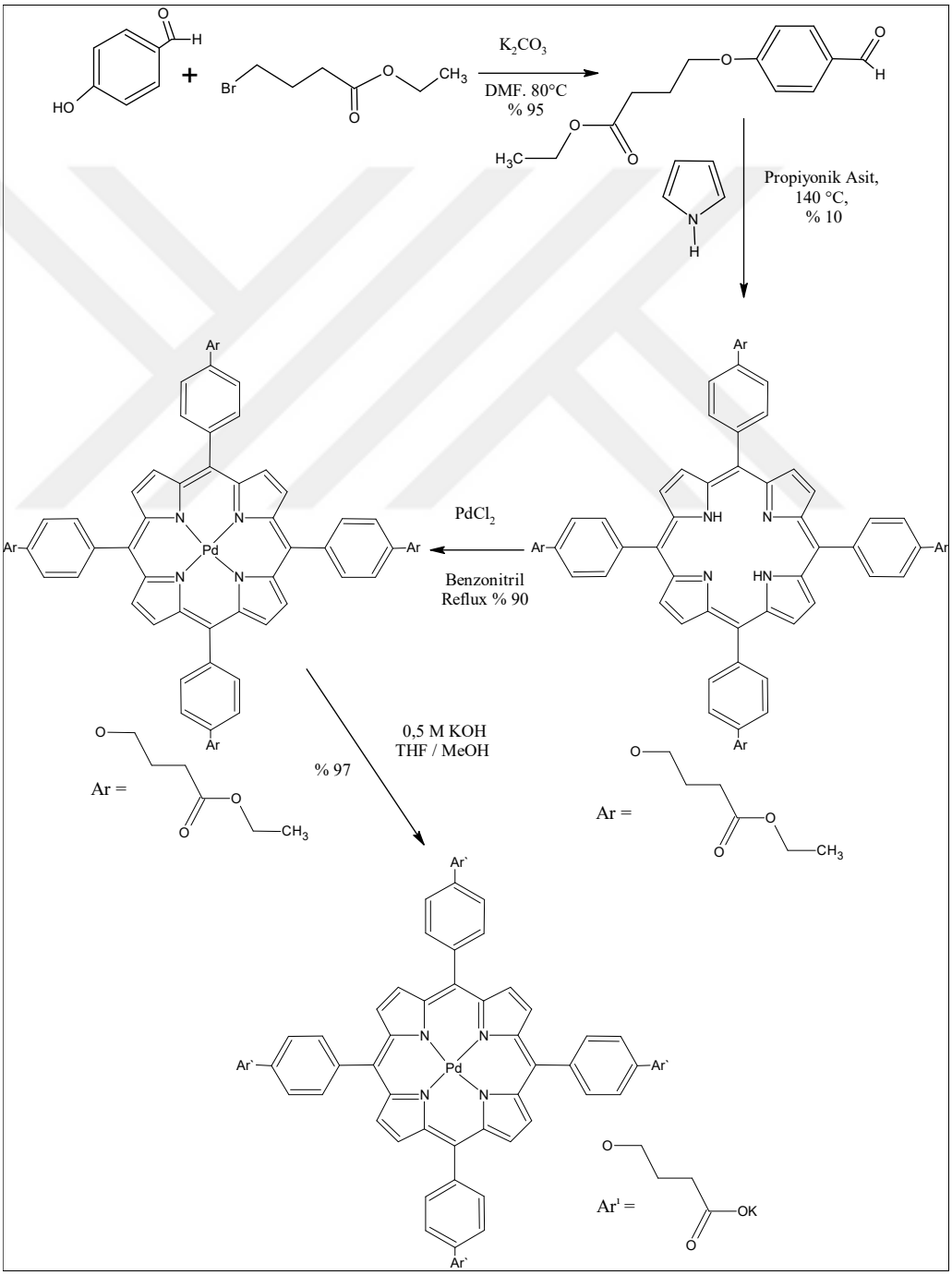
Ayrıca bu çalışmada canlı polimerler elde edilebildiği için blok kopolimer elde etme imkanı da bulunmuştur. 1,2-epitiyopropan türevi halkalı monomeri ile 1,2-epoksipropan türevi halkalı monomerinin blok kopolimeri elde edilmiştir. Başlatıcı olarak yine N-metiltetrafenilporfirinato çinko(II) tiyolat bileşiği kullanılmıştır (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Porfirin türevi katalizör ile blok copolimer eldesi



Şekil 1.19. Suzuki–Miyaura reaksiyonu

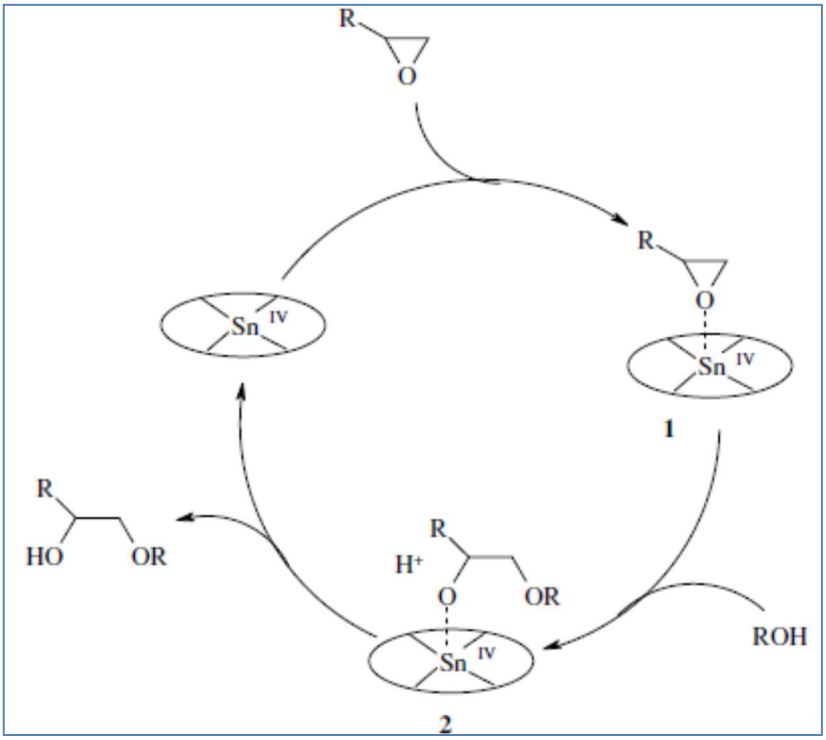


Şekil 1.20. Porfirin türevi, Suzuki–Miyaura reaksiyonu katalizörü eldesi

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, çinko **N-metiltetrafenilporfirinler,** görünür ışık yardımıyla epoksitlerin halka açılma polimerizasyonu için kullanılabilir başlatıcılardır. Bu başlatıcılar yardımıyla canlı polimerler elde edilebildiği için, polimerlerin molekül ağırlığı kontrol edilebilmiş, dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmiş ve blok kopolimerler de elde edilebilmiştir. Polimerleşmede zincir büyümesi, başlatıcının aksiyal pozisyonundan devam etmektedir. Burada başlatıcının aktivitesi ve merkez çinko atomuna bağlı gruplar, porfirin ligandının ışık absorblayabilmesini artırabilir.

2007 yılında Ioannis D. Kostas ve çalışma arkadaşları, Suzuki–Miyaura reaksiyonu katalizörü olarak porfirin türevi bir bileşiği sentezlemişler ve bu katalizörün başarılı bir şekilde kullanılabildiğini göstermişlerdir. Şekil 1.19 de gösterilen Suzuki–Miyaura reaksiyonu katalizörü olarak sentezlenen bu palladyum porfirin türevi bileşik ve elde edilmesi Şekil 1.20. de gösterilmiştir (Kostas ve diğ., 2007). Elde edilen bu katalizör geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilmektedir.

Majid Moghadam ve çalışma ekibi, 2007 yılında yaptıkları çalışmada, epoksitlerin alkoliz, hidroliz ve asetoliz reaksiyonlarında kalay(IV)tetrafenilporfirinato tetrafloroborat [$Sn^{IV}(tpp)(BF_4)_2$] katalizör olarak kullanılmıştır (Moghadam ve diğ., 2007). Yapılan bu çalışma Şekil 1.21'de gösterilmiştir.



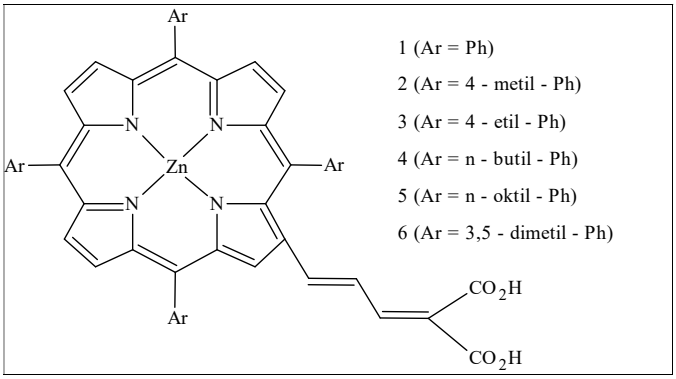
Şekil 1.21. [$Sn^{IV}(tpp)(BF_4)_2$]'ün katalizör olarak kullanımı

1.4.3. Porfirinlerin güneş pillerinde fotoalgılayıcı olarak kullanımı

Güneş enerjisinin, güneş pilleri kullanılarak elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi ve bu teknolojinin fosil yakıtlara alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi gelecek adına umut vericidir. Bu yüzden son yıllarda güneş pili teknolojisinde ciddi gelişmeler olmaktadır. TiO_2 bazlı güneş pili algılayıcıları, %11'e kadar verimle rutenyum boyalar kullanılarak elde edilebilmektedir. Fakat bu maddelerin temininde yaşanan güçlükler ve istenmeyen çevresel etkileri nedeniyle daha ucuz ve güvenli organik temelli porfirin türevi boyaların önemi artmıştır.

Bitkiler ve bakteriler, güneş enerjisini alarak kimyasal enerjiye dönüştürmek için doğal porfirin temelli kromoforlar kullanırlar. Sentetik porfirinlerin, farklı gruplarla sübstitüe edilerek modifiye edilebilme ve fotofiziksel özelliklerinin ayarlanabilme yeteneği, bu bileşiklerin güneş pillerinde fotoalgılayıcı olarak kullanımları ile ilgili çok sayıda çalışmaya yol açmıştır.

Wayne M. Campbell ve çalışma arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada iyi seçilmiş, porfirine bağlı gruplarla, porfirin bazlı pillerde verimin artırılabileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmada, porfirinlerin β-pirolik pozisyonlarına etenil ve dietenil bağlayıcılarla karboksilat grupları bağlayarak %5.2 ye kadar verim elde edilebilmiştir. Tasarlanan porfirin türevi fotoalgılayıcı boya Şekil 1.22. de gösterilmiştir. Burada aril grupları elektron sunan gruplar olarak, malonik asit grupları ise elektronları kabul eden gruplar olarak davranmaktadır. Burada porfirin π sistemi ile β-pirolik posizyonlardaki olefin bağlayıcılar üzerinden güçlü bir etkileşim vardır. Malonik asit grupları, fotoalgılayıcı porfirin türevi boyaya elektronik etkileşimle birlikte yarı iletken yüzeye daha güçlü bağlanmayı sağlarlar (Campbell ve diğ., 2007).

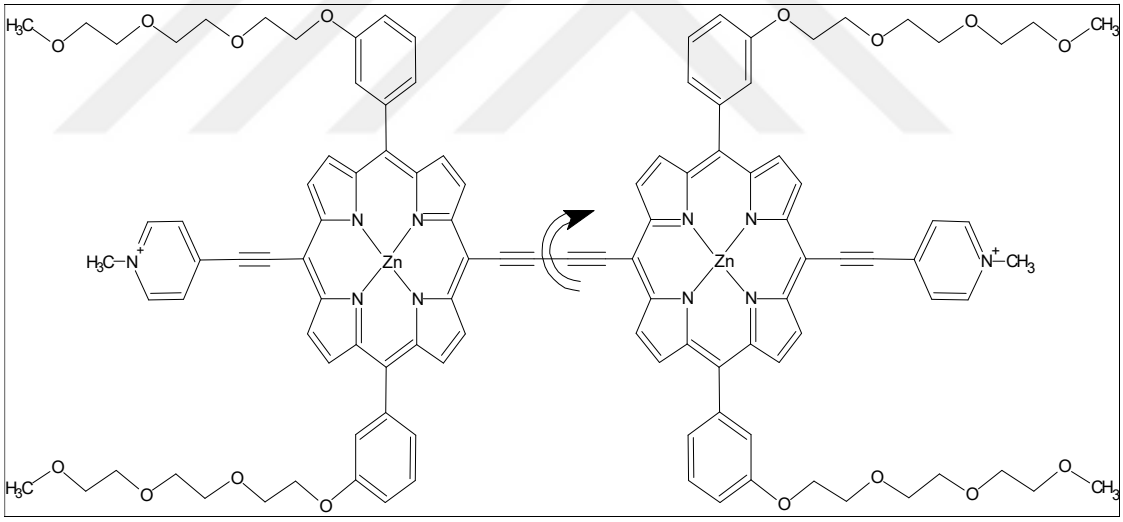


Şekil 1.22. Fotoalgılayıcı Porfirin

1.4.4. Porfirinlerin sensör olarak kullanımı

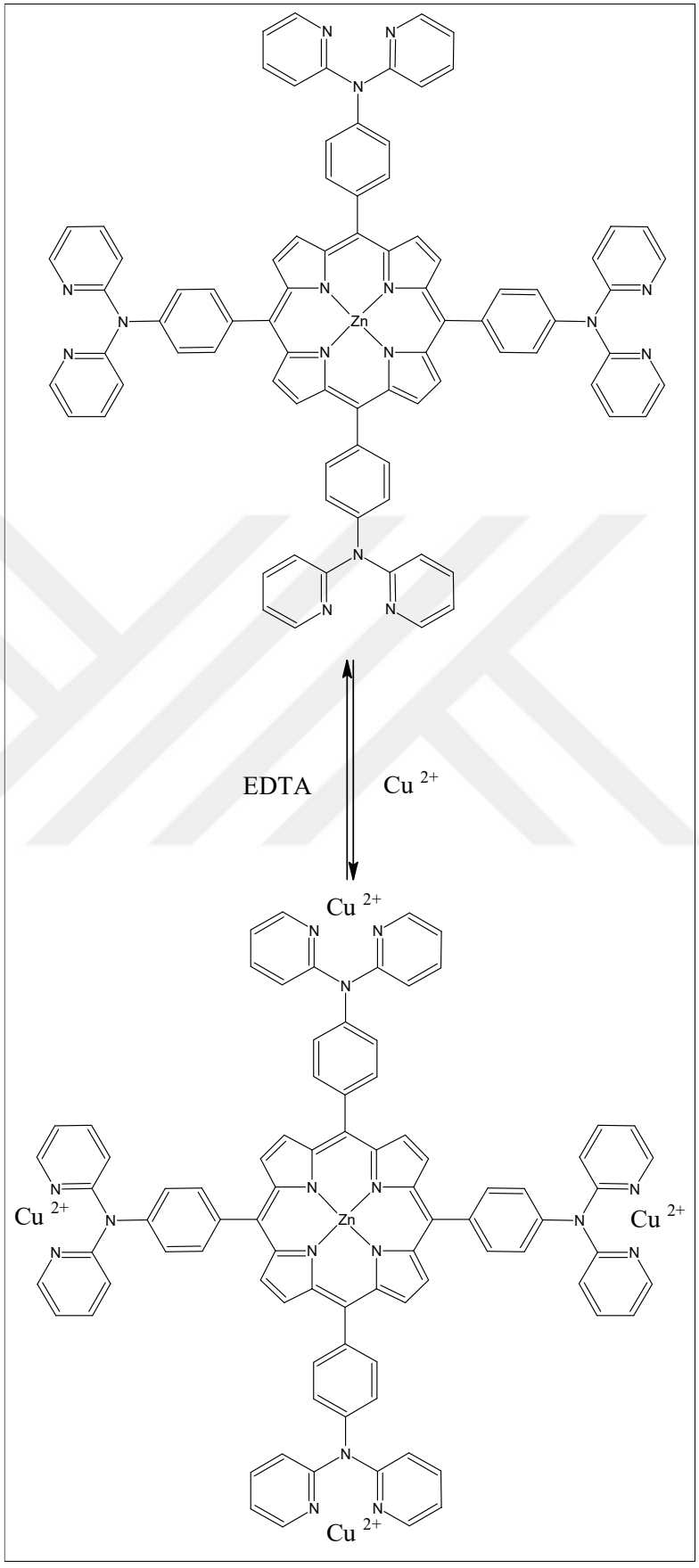
Porfirinlerin etkileyici elektronik yapısı ve bu yapının çevresel etkenlerle gözlemlenebilen veya ölçülebilen değişimler gösterebilmesi birçok alanda sensör olarak kullanılmalarını sağlamaktadır (Ishihara ve diğ., 2014)

Kuimova, Ogilby ve çalışma arkadaşları, dimer porfirin temelli moleküler döneçlerin, hücre içi viskozite değişimini ölçmek için sensör olarak kullanılabilirliğini çalışmışlardır. Birbirine bağlı iki porfirin halkasının düzlemsel ve bükülmüş olmak üzere göreli iki konformasyonu vardır. Düzlemsel konformasyon vizkozitesi düşük olan ortamda baskınken bükülmüş konformasyon vizkozitesi yüksek ortamda görülür. Bunun nedeni yüksek viskoz ortamın dönmeye karşı gösterdiği dirençtir. Düzlemsel konformasyona sahip molekül 710 nm de emisyona sahipken bükülmüş konformasyonun 780 nm de emisyona sahiptir. Sensör olarak kullanılan dimer porfirin temelli molekül Şekil 1.23 de gösterilmiştir.



Şekil 1.23. Dimer Porfirin Temelli Döneç

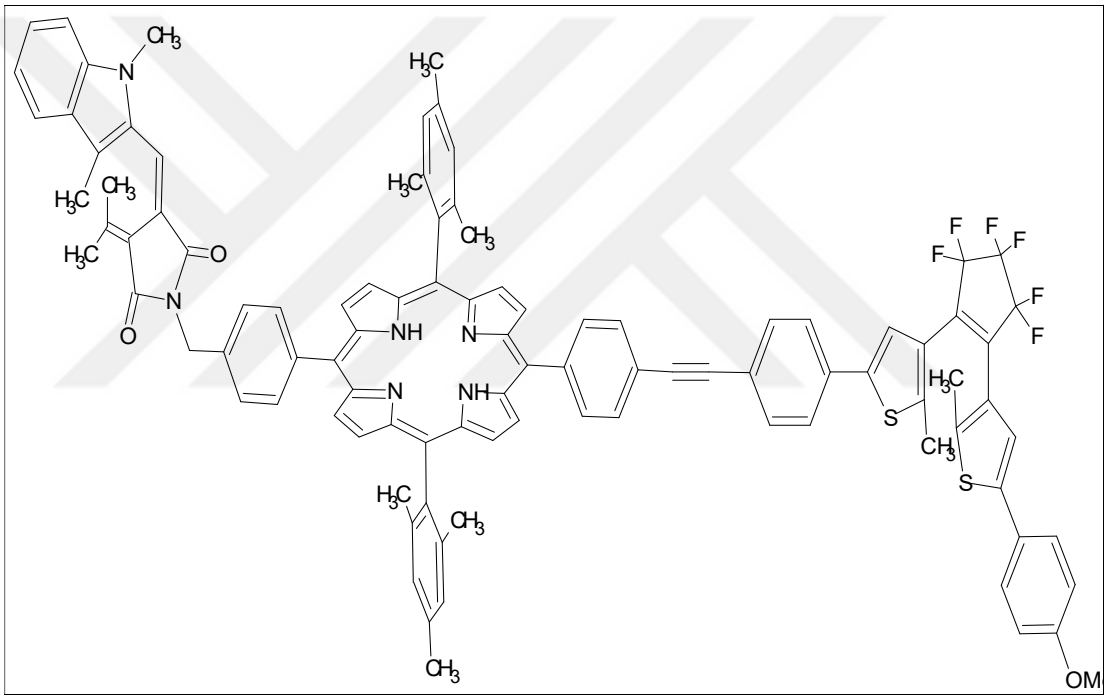
Ye ve çalışma arkadaşları, porfirin temelli floresan Cu(II) sensörü molekül sentezlemişlerdir. Bu molekül Na^{+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının bulunduğu bir çözeltide Cu^{2+} iyonuna yüksek seçicilik gösterir. 440 nm de uyarılan porfirin türevi moleküle Cu^{2+} iyonu bağlı değilken 610 nm de yayınım yapmaktayken, Cu^{2+} iyonu bağlı iken yayınım yapmamaktadır. Ayrıca EDTA ile sensör molekül Cu^{2+} iyonlarından kurtarılabilmektedir. Bu porfirin türevi sensör molekül Şekil 1.24 de gösterilmiştir.



Şekil 1.24. İyon Seçici Sensör Porfirin

1.4.5. Porfirinlerin mantık kapısı (logic gate) moleküllerde kullanımı

Prensipte mantık kapısı moleküller, bir uyarıcı uygulanması karşısında moleküler anahtarlar olarak, ölçülebilir kimyasal transformasyona uğrayabilirler. Yaygın olarak, mantık kapıları kullanılarak kimyasal veya optik girdi ve optik çıktı alınır. Tipik olarak bu sistemlerde moleküle asit, baz veya metal iyonu etkisi molekülün emisyon veya absorbsiyon özelliklerinde büyük bir değişime yol açar. Stephen D. Straight ve çalışma arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, içerisinde porfirin molekülü de bulunan üçlü yapının mantık kapısı molekül özelliği incelenmiştir (Straight ve diğ., 2007). Sentezlenen porfirin türevi mantık kapısı molekül Şekil 1.25' de gösterilmiştir.



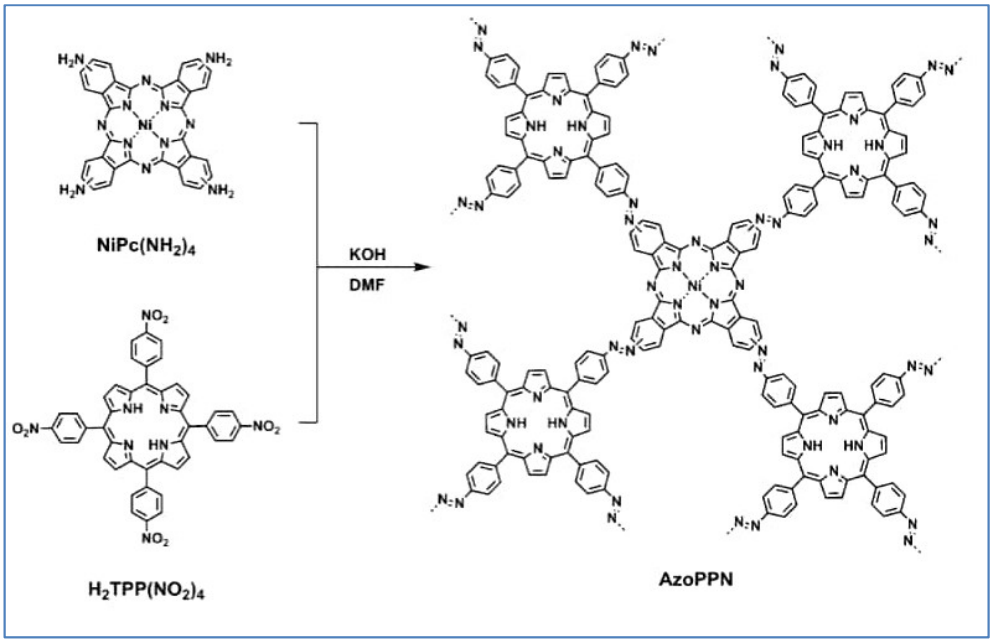
Şekil 1.25. Porfirin türevi Logic Gate Molekül

1.4.6. Porfirinlerin biyomimetik modelleme çalışmalarında kullanımı

Porfirinlerin ve bunların metal komplekslerinin fotokimyası uzun zamandır birçok araştırma grubu için ilginç bir konudur. Uzun yıllar araştırmaların büyük bir kısmı fotosentezin karmaşık mekanizmasını açıklığa kavuşturmayı amaçlıyordu. Bu nedenle araştırmaların çoğunda magnezyum-porfirinler veya diğer metalli porfirinler (örneğin Sn ve Zn porfirinleri) ve serbest porfirin bazları bulunmaktadır. Bu bileşikler, uzun süreli uyarılmış durumlarından dolayı, geleneksel kimyasal yollarla gerçekleştirilmesi güç olan, verimli bir enerji transferi gerçekleştirebilirler (Maldotti ve diğ., 1993).

1.4.7. Porfirinlerin, nükleer reaktörlerin atığı olan İyot-131'in tutulmasında kullanımı

İyot-131, nükleer reaktörlerin önemli bir yan ürünüdür ve nükleer felaketlerde atmosfere salınması muhtemeldir. Radyoiyot, bir gaz olarak salınır, geniş alanlara kolayca yayılır ve solunum sistemi yoluyla kolayca emilir. İyot-131, yüksek enerjilerde gama ve beta radyasyonu yayar ve iyot için hedef organ olan tiroid tarafından kolayca emilir (Kroizman-Sheiner ve diğ., 2005). Nükleer endüstri atıklarındaki radyoaktif iyodun zenginleşmesi insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu yüzden de atıklardaki bu radyoaktif iyodun etkin bir şekilde tutulması büyük önem arzetmektedir. Gözenekli organik polimerler (POPs) ve metal organik çerçeveler (MOFs) bu amaç için dikkat çeken moleküllerdir. Porfirinlerin hem POPs hem de MOF olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar mevcuttur (Xie ve diğ., 2019). Porfirin ve ftalosiyanin sistemlerinin benzersiz π-konjuge sistemleri π-elektron bulutunun zenginleşmesine izin verir ve bu yapıyı iyotun absorblanması için uygun hale getirir. Li ve çalışma arkadaşları, çok etkili iyot adsorplama yeteneği olan, gözenekli azo köprülü porfirin ftalosiyanin ağ (AzoPPN) yapısını sentezlemiştir. Bu çalışmada 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrofenil)-porfirin ve nikel tetraaminoftalosiyaninin reaksiyonundan, etkin bir şekilde iyot tutabilen yapı sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışma Şekil 1.26'da gösterilmiştir (Li ve diğ., 2016).



Şekil 1.26. Gözenekli azo köprülü porfirin ftalosiyanin ağ (AzoPPN) sentezi

1.5. Porfirinlerin Spektroskopik Özellikleri

Kimyagerlerin, amaçladıkları kimyasal bileşikleri, sentezleyip saflaştırdıktan sonra karakterize etmek amacıyla kullandıkları IR, UV-Vis, NMR, MS, X-Ray gibi spektroskopik yöntemlerin tamamı porfirin türevi bileşikler için de kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerden bir tanesi olan UV-Vis spektroskopisi, farklı ve üstün elektronik yapılarından dolayı porfirin bileşikleri için ön plana çıkmaktadır. Bu bölümde, bu tez çalışması kapsamında sentezlenen porfirin türevi bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden olan, porfirinlerin UV-Vis, IR ve NMR spektrumları açıklanacaktır.

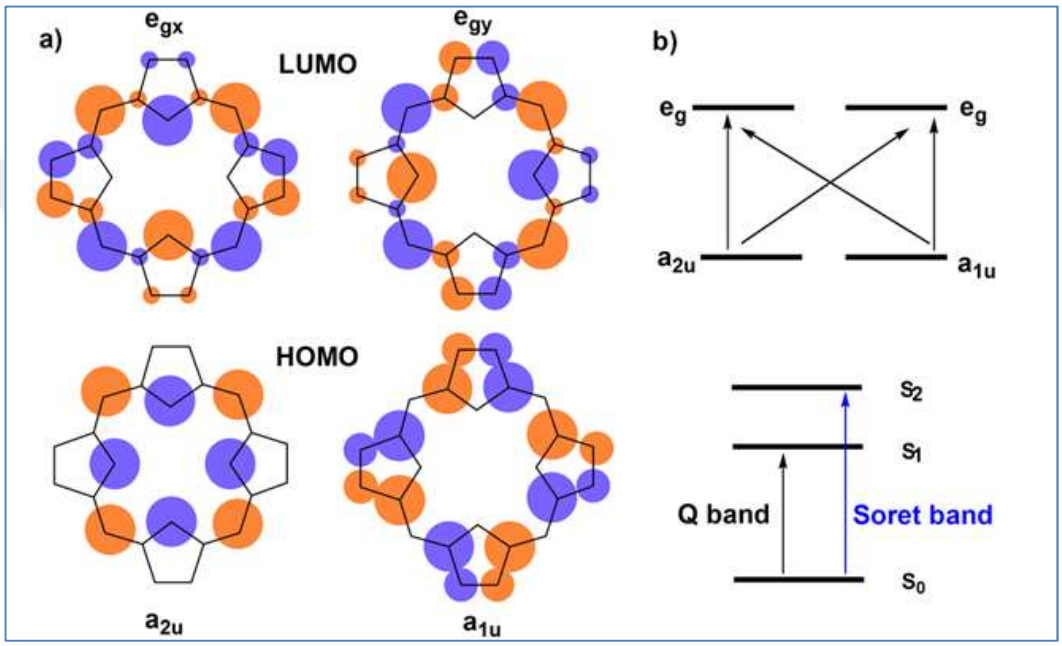
1.5.1. Porfirinlerin UV-Vis spektrumları

UV-Vis (Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi), elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır ve molekülün, elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık gelir. Bileşikteki, elektronik enerji düzeyleri, dolayısıyla konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Bir molekülün UV-Vis ışımasını soğurması molekülde elektronik uyarıma yol açar ve molekülün bir elektronu, düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer ve soğurma bantları şeklinde UV-Vis spektrumunda görülür. Bir molekül için, temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş, en yüksek enerjili dolu bir molekül orbitalinden (HOMO), en düşük enerjili boş bir molekül orbitaline (LUMO) geçiş olarak açıklanır. (Erdik, 1998)

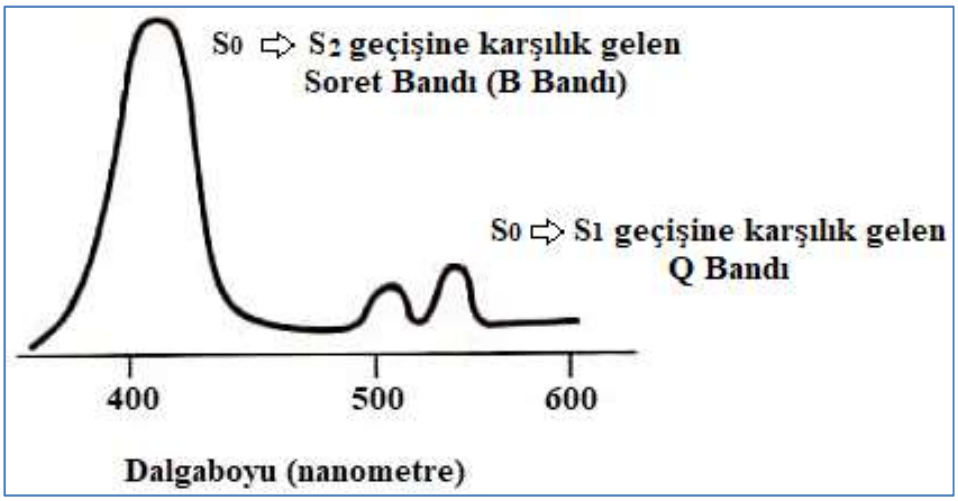
Bir bileşik ne kadar simetrikse dolayısıyla ne kadar az sayıda farklı elektronik enerji düzeyi varsa o kadar az sayıda elektronik geçiş olur ve UV-Vis spektrumundaki bant sayısı o kadar az olur ve daha sade bir UV-Vis spektrumu elde edilir.

Porfirinlerin UV-Vis absorpsiyon özellikleri Gouterman orbital teorisi (Gouterman, 1961) kullanılarak açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre porfirin molekülleri temel halde iki (a_{1u} ve a_{2u}) ve uyarılmış halde iki (e_{gx} ve e_{gy}) olmak üzere, toplamda dört farklı molekül orbital düzeyine sahiptir. Bu yüzden de bu moleküllerin UV-Vis spektrumlarında, $a_{1u} \rightarrow e_{gy}$ ve $a_{2u} \rightarrow e_{gx}$ geçişlerinden dolayı iki farklı soğurman bandı görülür. 400 nm civarındaki soğurma, temel halden ikinci hale (S_0 dan S_2 ye) geçişten kaynaklanır ve soret bandı veya B bandı olarak adlandırılır. 500-600

nm civarındaki soğurma ise temel halden birinci e (S_0 dan S_1 e) geçişten kaynaklanır ve Q Bandı olarak adlandırılır. Soret ve Q Bantları porfirin molekülündeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelir (Anderson, 1999). Porfirin molekülüne özgü bu Q ve B bantların şiddeti ve yeri çözücü ve konsantrasyona göre de değişebilir(Çoğal, 2014). Bir porfirin molekülü için molekül orbitalleri, elektronik enerji sevileri, bu seviyeler arasındaki geçişler Şekil 1.27'de ve bu geçişler sonucu oluşan bir UV-Vis spektrumu bantları Şekil 1.28'de gösterilmiştir (Senge ve diğ., 2014).



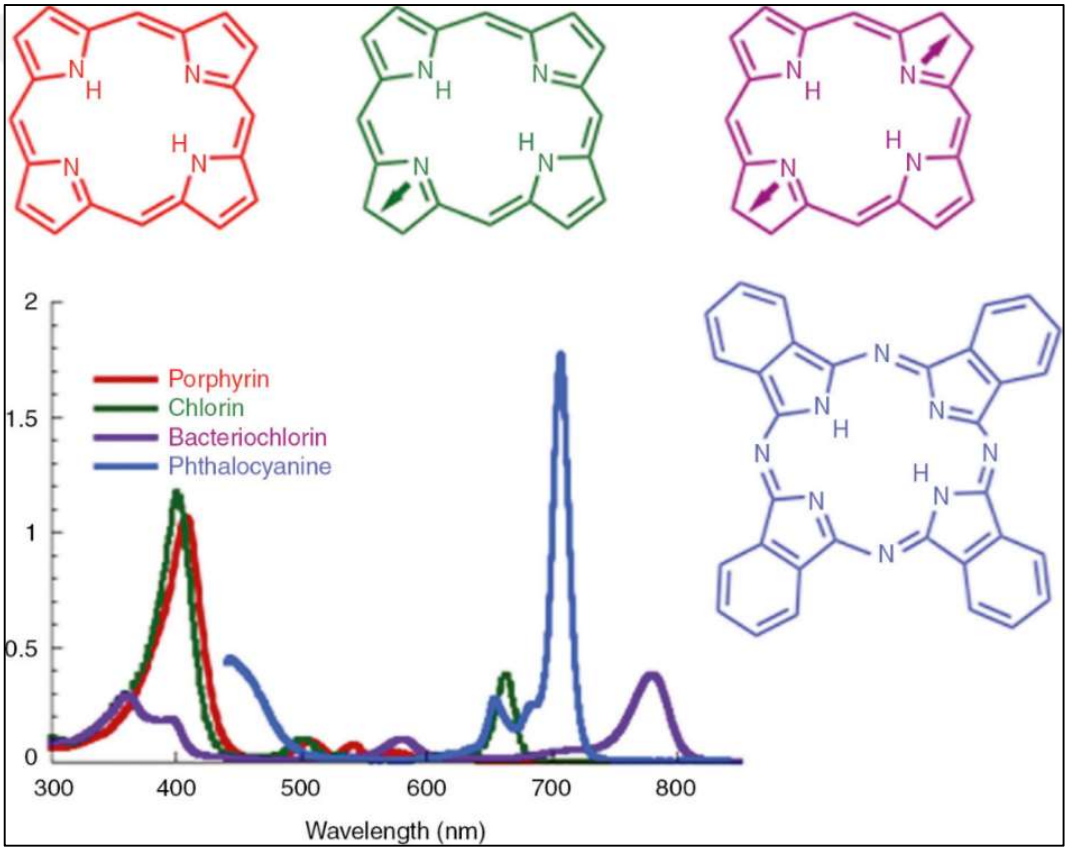
Şekil 1.27. Porfirinler için (a) Gouterman dört-orbital teorisinde yer alan yörüngeler (b) bir elektronun HOMO'dan LUMO'ya geçişlerinin ve karşılık gelen UV-Vis spektrumu bantlarının basitleştirilmiş gösterimi



Şekil 1.28. Bir metaloporfirin için sembololik UV-Vis spektrumu

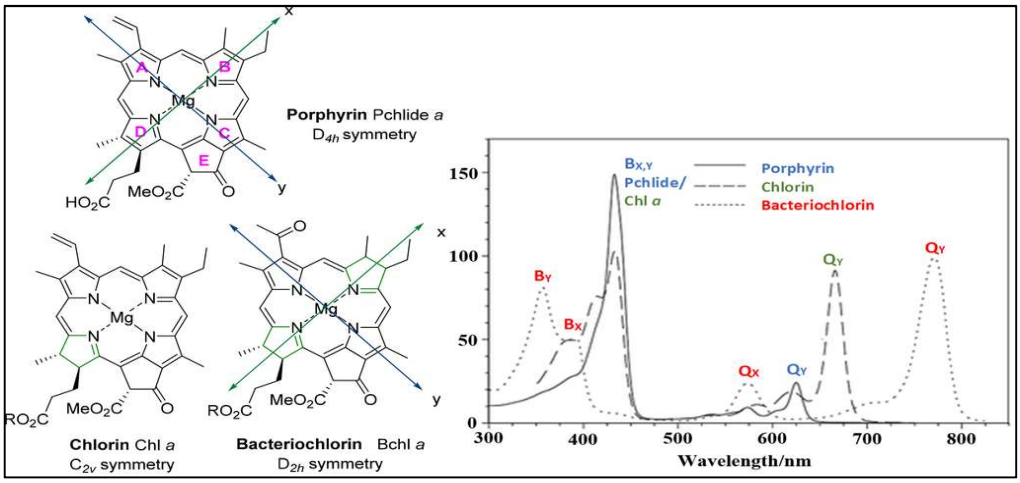
UV-Vis spektroskopisi tekniği, NMR gibi ileri tekniklere göre daha basit olmasına rağmen porfirinlerin üstün elektronik özelliklerinden dolayı, UV-Vis spektrumları ile porfirin molekülü hakkında; genel olarak yapısı (Gouterman, 1961), porfirine göre daha doymuş tetrapirol türevlerinden biri (klorin, bakteriyoklorin) olup olmadığı (Wang ve Tamiaki, 2010), çekirdeğine metal bağlanıp bağlanmadığı (Kim ve Bohandy, 1981) ve metaloporfirinlerde metalin porfirinin kavitesine tam olarak yerleşip yerleşmediği (Giovannetti, 2012) hakkında hızlı, kesin ve doğru bilgi alınabilir.

Porfirin, klorin, bakteriyoklorin ve ftalosiyaninin UV-Vis spektrumu Şekil 1.29 da gösterilmiştir. (Kashef ve diğ., 2017)



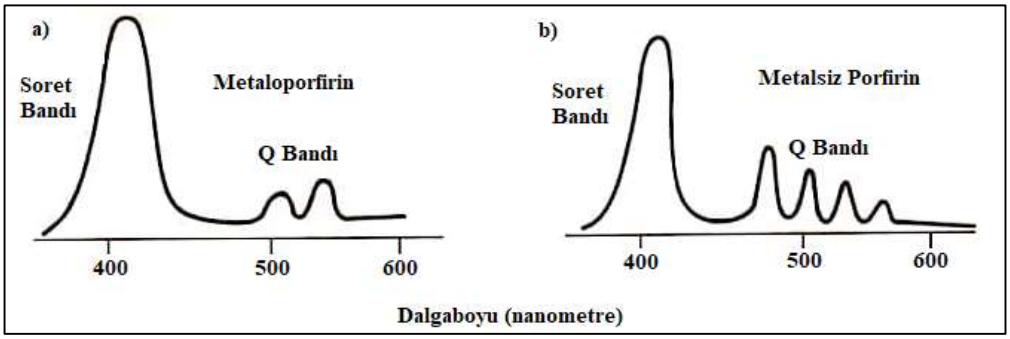
Şekil 1.29. Tetrapirol türevlerinin (porfirin, klorin, bakteriyoklorin, ftalosiyanin) UV-Vis spektrumu (Kashef ve diğ., 2017)

Tetrapirol türevleri olan porfirin, klorin ve bakteriyoklorin simetrileri ve dolayısıyla da elektronik enerji sevileri ve bunlar arasındaki geçişlerin enerjileri farklı olduğundan, birbirlerinden kolaylıkla ayırtedilebilen UV-Vis spektrumları verirler. Şekil 1.30'da görüldüğü gibi, bu farklılıktan faydalanarak UV-Vis spektrofotometresi ile bu bileşikler birbirlerinden kolaylıkla ayırtedilebilirler.



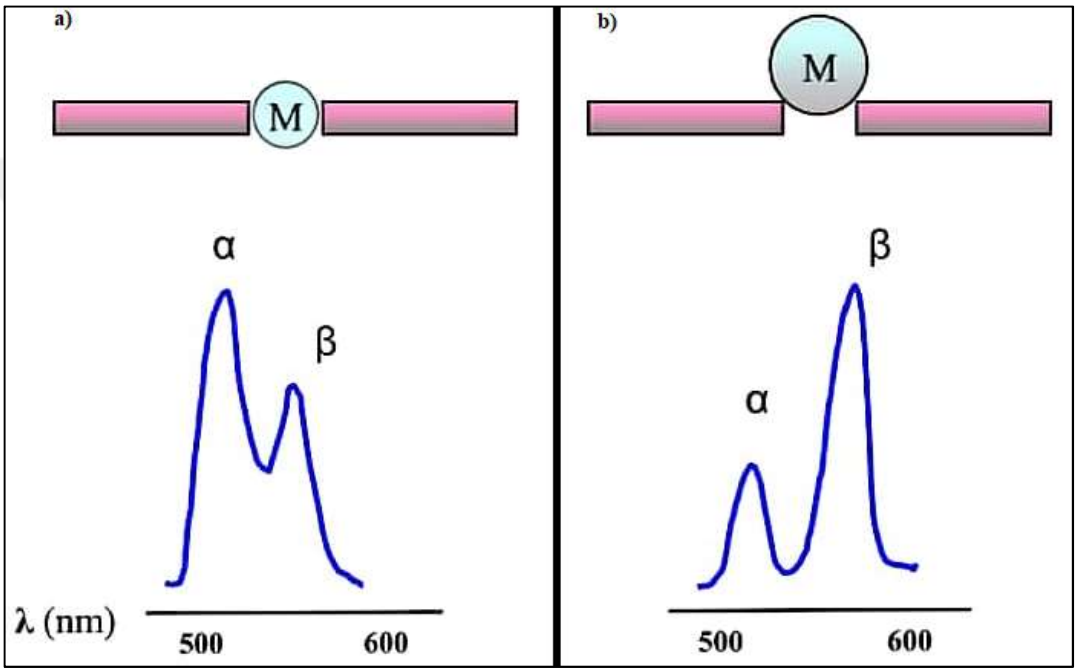
Şekil 1.30. Porfirin, klorin ve bakteriyoklorin "klorofiller" in simetri değerlendirmesi ve yapıları ve B ve Q bandı bölgelerini gösteren absorpsiyon spektrumları (Senge ve diğ., 2014; Wang ve Tamiaki, 2010)

Metalsiz porfirinler, merkezlerinde metal yerine, karşılıklı iki azot atomunda birer tane olmak üzere, toplamda iki tane hidrojen atomu bağlı olduğundan D_{2h} simetrisine sahiptirler. Metaloporfirinlerde ise metalsiz porfirinlerdeki bu iki hidrojen atomu yerine metal atomu bağlıdır ve molekül D_{4h} simetrisine sahiptir. Yani metaloporfirinler, metalsiz porfirinlere göre daha simetrik yapıdadırlar. Bu yüzden de metalsiz porfirinlerin farklı elektronik enerji düzeyi sayısı, metaloporfirinlerin farklı elektronik enerji düzeyi sayısından daha fazladır. Dolayısıyla da metalsiz porfirinlerde elektronik geçiş sayısı daha fazladır. Bunun sonucu olarak da metalo porfirinlerin UV-Vis Spektrumlarında ikili Q-Bandı görülürken metalsiz porfirinlerin UV-Vis spektrumlarında dörtlü Q-Bandı görülmektedir. Şekil 1.31'de görüldüğü gibi, bu farklılıktan faydalanarak UV-Vis spektrofotometresi ile metaloporfirinler ve metalsiz porfirinler kolaylıkla ayırtedilebildiği gibi, metalleme reaksiyonlarının ilerleyişi de takip edilebilir.



Şekil 1.31. Metaloporfirin ve Metalsiz Porfirin UV-Vis Spektrumları a)Metaloporfirin b)Metalsiz Porfirin (Kim ve diğ., 1981)

Metaloporfirinlerin UV-Vis spektrumunda elde edilen Q bandı ikilidir. Bu iki banttan daha yüksek enerjili yani daha kısa dalga boylu olan α ve daha düşük enerjili yani dalga boyu daha uzun olan β olarak isimlendirilirse; Metal, porfirinin kavitesine tam olarak yerleştiğinde UV-Vis spektrumunda Q-Bandının şiddetinde α > β durumu, metal porfirinin kavitesine tam olarak yerleşemeyip porfirin düzeleminin üzerinde durur ise Q-Bandının şiddetinde α < β durumu gözlenir. Bu durum şekil 1.32.' de gösterilmiştir. (Giovannetti, 2012)



Şekil 1.32. Metaloporfirinlerde metalin, porfirinin kavitesine yerleşmesine göre UV-Vis spektrumundaki Q bandının farklı durumları a)Metal tam olarak kaviteye yerleşmiş ve Q Bandında α > β b) Metal porfirin düzleminin üzerinde kalmış ve Q Bandında α < β (Giovannetti, 2012)

Görüldüğü üzere, UV-Vis spektroskopisi tekniği, NMR gibi ileri tekniklere göre nispeten daha basit olmasına rağmen porfirinlerin yapı tayininde, türevlerinin birbirlerinden ayırtedilmesinde ve metalleme gibi reaksiyonlarının izlenmesinde etkin bir şekilde kullanılabilmektedir.

1.5.2. Porfirinlerin IR spektrumları

Bilindiği üzere, elektromanyetik spektrumun infrared (kızılötesi) bölgesindeki ışıma, bu ışımayı soğuran bileşiğin titreşme ve dönme enerji düzeylerini uyarır. Bu ışımanın enerjisi, tesir ettiği moleküldeki bağları kırmaya ve molekülün elektronik düzeylerinde

değişiklik yapmaya yeterli değildir. Fakat molekü oluşturan atomların kütlelerine, bağlarına ve molekülün geometrisine göre, bir soğurmaya sebep olur ve bunun sonucu olarak da bağların titreşme genliklerinde değişme ortaya çıkar. Bir molekülün IR spektrumunda görülen soğurma bantları, moleküldeki atom ve atom grupları arasındaki bağların dipol momentlerindeki değişmenin enerjisine karşılık gelen seviyededir. Yani moleküldeki titreşmeler sırasında dipol moment değişikliği var ise kızılötesi soğurmasına yol açar. Sonuç olarak da IR (kızılötesi) spektumları ile moleküldeki fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bantları 4000-1500 cm^{-1} bölgesinde (fonksiyonlu grup bölgesi) ve fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine ait 1000-400 cm^{-1} bölgesinde (parmak izi bölgesi) görülür (Erdik, 1998).

Porfirinlerin de karakterize edilmesinde, türevlerinin tanınmasında, reaksiyonlarının takibinde kızılötesi spektrumlarından yararlanılmaktadır.

Porfirinlerin IR spektrumlarında, 772-805 cm^{-1}'de görülen güçlü bant, β-hidrojenlerinin düzlem dışı bükülme titreşimlerinden kaynaklanır ve β-hidrojeni bulunmayan sübstitüe porfirinler dışındaki tüm porfirin türevlerinde görülür. 835-840 cm^{-1} yakınlarında görülen bant meso-CH gruplarının düzlem dışı bükülme titreşimlerinden kaynaklanır ve meso-CH grupları bulunmayan meso-sübstitüe porfirinler dışındaki tüm porfirin türevlerinde görülür. Düzlem içi CH deformasyonunun tanımlanması daha zordur, ancak 1.060 cm^{-1}'e yakın bir bant olabilir. Düzlem içi NH bükülme titreşimi için 960-990 cm^{-1}'de ve düzlem dışı NH-bükülme titreşimi için 690-710 cm^{-1} bölgesinde bir bant görülür. 950-970 cm^{-1} bölgesinde, simetrik türevlerin hepsinde bulunan ve porfirin iskeletinin halka titreşiminden kaynaklanan, hidrojenlerle ilişkili olmayan güçlü bir bant vardır. Bölgede 1.100-1.250 cm^{-1} arasında bir dizi halka titreşimi ve 1.350-1.600 cm^{-1} bölgesinde çeşitli aromatik tip halka titreşimleri bulunmaktadır. Bu gruplardan bazıları oldukça sabitken bazıları ise oldukça değişkendir.

Ayrıca TPP türevlerindeki 970 cm^{-1} yakınlarındaki porfirin halkası titreşimlerinden kaynaklı bant, metaloporfirinlerde 1.001-1.010 cm^{-1} aralığına kaymaktadır.

Porfirin NH gerilme titreşim bantları 3.317-3.318 cm^{-1} iken daha az simetrik olan klorinini NH gerilme titreşim bantları 3.344 cm^{-1} de görülür ve klorinlerin bu bantları

porfirinlere göre daha geniştir. Bu durum klorinin, porfirine göre daha az simetrik olması ile ilgilidir. Porfirininin IR spektrumunun klorininkine göre daha sade olması da bu durumla ilgilidir. Ayrıca bu farklılık IR Spektroskopisini kullanarak bu tür bileşiklerin belirlenmesine olanak sağlar. (Alben ve diğ., 1973)

Tablo 1.1'de tetrafenilporfirinin absorpsiyon spektrumunda görülen bantlar listelenmiştir.

Tablo 1.1. Tetrafenilporfirin kızılötesi spektrumunda görülen pikler (Alben, 1973)

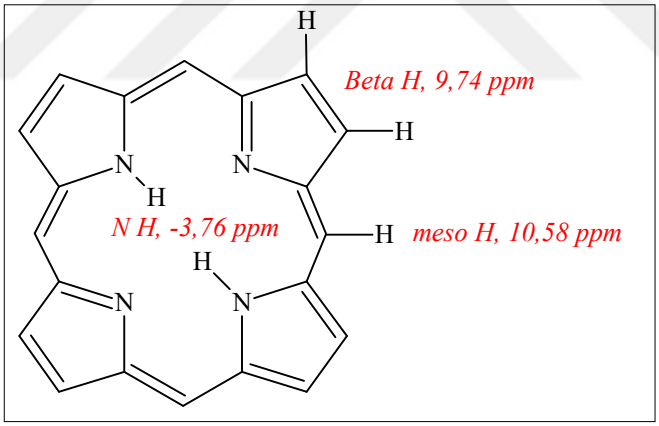
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Absorbans** (A)	**Açıklama**
3,318	0.031	NH gerilmesi
3,056	0.031	CH gerilmesi
3,027	0.024	CH gerilmesi
2,957	0.314	CH gerilmesi
2,922	0.997	CH gerilmesi
2,855	0.560	CH gerilmesi
1,737	0.029	
1,634	0.097	
1,596	0.087	aromatik CC gerilmesi
1,574	0.043	
1,559	0.044	
1,491	0.043	
1,473	0.167	
1,468	0.173	
1,444	0.136	
1,402	0.043	
1,351	0.088	
1,308	0.032	
1,288	0.032	
1,255	0.040	
1,222	0.054	yarılma metal ile azalır
1,213	0.041	
1,188	0.059	yarılma metal ile azalır
1,178	0.060	
1,154	0.054	
1,072	0.068	
1,033	0.048	
1,002	0.086	metal komplekslerde 992-998 cm^{-1} de bulunur
981	0.089	düzlem içi NH deformasyonu
966	0.202	porfirin halka titreşimi, metal komplekslerde 1.001-1.010
888	0.009	
877	0.024	
851	0.016	
813	0.073	
799	0.266	β pirol düzlem dışı CH deformasyonu
786	0.053	
759	0.101	yarılma metal ile azalır
747	0.102	
730	0.128	porfirin halka deformasyonu, yarılma metal ile azalır
724	0.122	
706	0.138	
699	0.184	

1.5.3. Porfirinlerin NMR spektrumları

NMR spektroskopisi, IR ve UV-Vis spektroskopisine göre, bilim insanlarının, sentezledikleri kimyasal maddeleri karakterize etmede kullandıkları daha ileri bir tekniktir. Doğal olarak bu tekniğin, porfirin türevi molekülleri için çok önemli olması nedeniyle, özellikle porfirinlere özgü, ^{1}H-NMR spektrumlarında görülen bazı piklerden kısaca bahsedilecektir.

Porfirinlerin sıra dışı NMR spektrumu, aromatik makrohalkanın manyetik anizotropisinden (halka akımı) kaynaklanır (Smith ve Falk, 1975).

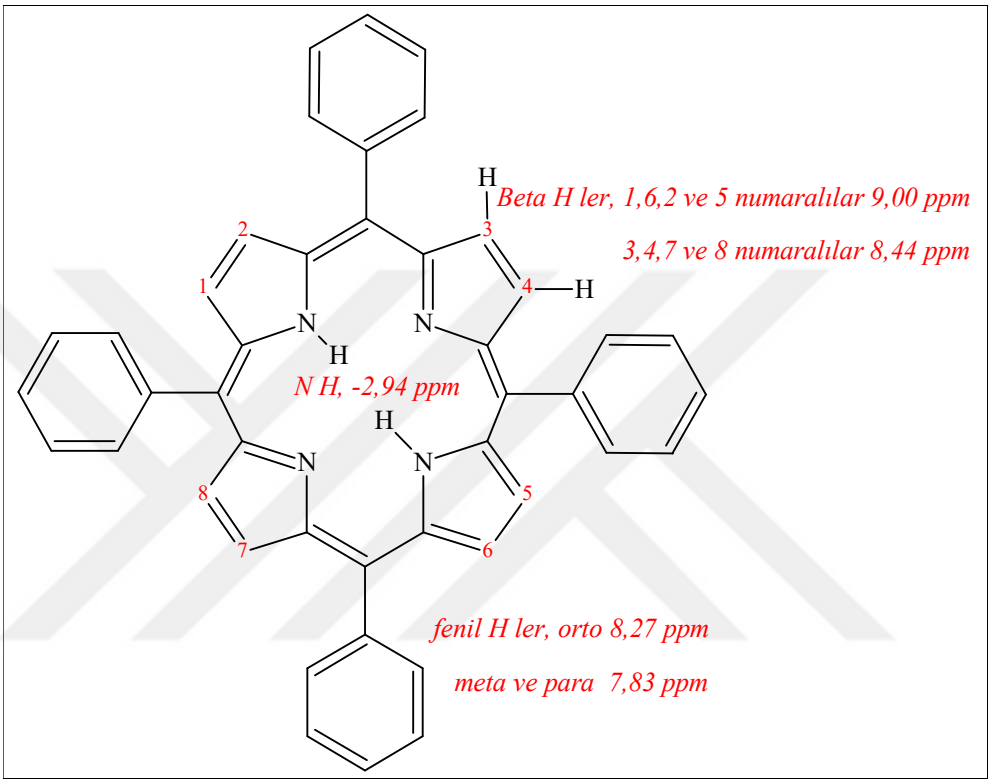
Şekil 1.33'de hiç sübstitüe olmamış bir porfirin halkasından kaynaklanan ^{1}H-NMR pikleri gösterilmiştir. Şekilde 10,58 ppm'de, molekülde toplam 4 tane bulunan meso hidrojenler, 9,74 ppm'de molekülde toplam 8 tane bulunan beta hidrojenler ve halkanın manyetik anizotropisinden dolayı – (eksi) bölgeye kaymış olan, -3,76 ppm'de, molekülde toplam 2 tane bulunan azot hidrojenleri (N-H) lar görülmektedir.



Şekil 1.33. Sübstitüe olmamış Porfirin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen pikler (Smith ve Falk, 1975)

Tetrafenilporfirin (TPP), bu tez çalışması kapsamında da sentezlen bir porfirin türevidir. Molekül yapısı, sübstitüe olmamış porfirinin, meso hidrojenlerinin yerine fenil gruplarının bağlanmış şekildedir. Dolayısıyla TPP'nin ^{1}H-NMR spekrumunda porfirinin 10,55 ppm'deki meso hidrojenleri görülmeyecektir. Bunun yerine sübstitüe 4 fenil grubunun toplam 20 hidrojeni görülecektir. TPP'in ^{1}H-NMR spekrumunda görülen pikler Şekil 1.34'de gösterilmiştir. Şekilde orto pozisyonları 8,27 ppm'de meta ve para pozisyonları 7,83 ppm'de olmak üzere, molekülde toplam 20 tane bulunan

meso sübstitüe fenil hidrojenleri, 8,44 ppm'de ve 9,00 ppm'de olmak üzere molekülde toplam 8 tane bulunan beta hidrojenler ve -2,94 ppm'de, molekülde toplam 2 tane bulunan azot hidrojenleri (N-H) lar görülmektedir. Bu (N-H) hidrojenleri sıcaklık azaldıkça daha küçük ppm değerlerine kayarken, porfirin molekülünün merkezine bir metal bağlandığında ortadan kalkmaktatır (Smith ve diğ., 1983).



Şekil 1.34. Tetrafenilporfirin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen pikler (Smith ve diğ., 1983).

1.6. Polimerler

Polimer kelimesi Yunanca kökenlidir. "çok" anlamına gelen "poli" kelimesi ile "parçalar" anlamına gelen "mer" kelimerinden oluşmaktadır. En basit tanımıyla polimer, çok sayıda tekrar eden, benzer yapı birimlerinden oluşan, uzun zincirli moleküldür. Protein, selüloz ve ipek gibi bazı polimerler, doğal polimerler iken, polistiren, polietilen ve naylon gibi polimerler ise çok bilinen sentetik polimerlerdir. Eskiden doğal polimerleri, sadece doğal yollardan elde etmek mümkünken, bilimdeki son gelişmeler ışığında, artık bazı doğal polimerler, sentetik yollarla da üretilebilmektedir. Buna bir örnek doğal kauçuktur. Doğal kauçuğun sentetik formu poliizopren, artık sentetik yollarla üretilebilmektedir.

Sentetik polimerler, doğal polimerler ve daha birçok doğal hammadeye alernatif olarak sanayi üretiminde önemli bir yere sahiptirler. Elastomerler olarak bilinen, ortam koşullarına bağlı olarak, yüksek uzama yeteneğine sahip polimerler bu sentetik polimerlerden en önemlileridir. Nitril ve bütil kauçuk içeren bazı önemli sentetik elastomerler, naylon ve poliesterler, tekstil uygulamaları için uygun özellikleri sebebiyle, doğal lifler olan pamuk, yün ve ipeğin yerine kullanılabilirler.

Elastomerler ve sentetik polimerlerden türetilmiş ticari malzemelere plastik denir. Plastik reçine, çeşitli katkı maddelerine ve dolgu maddelerine ek olarak iki veya daha fazla polimer içerebilir. Plastik malzemeye katkı maddelerinin eklenme amacı, işlenebilirlik, ısıl veya çevresel stabilite özelliklerini ürüne kazandırmaktır.

Polimer biliminin doğuşu 19. Yüzyılın ortalarına dayanır. Charles Goodyear 1830 larda, doğal kauçuğu, araç lastiklerinde kullanılabilecek elastomerlere dönüştüren vulkanizasyon tekniğini geliştirmiştir.

1847 yılında, Christian F. Schönbein, selülozla nitrik asitin reaksiyonundan, selüloz nitrat üretmiştir. Bu bileşik, 1860 larda ilk insan yapımı termoplastik olan selüloid olarak kullanılmıştır.

1907 yılında, Leo Hendrik Baekeland, bakaliti (fenol-formaldehit reçine) üretti. 1912 yılında ise General Electric tarafından koruyucu kaplama reçine olarak gliptal (doymamış poliester reçine) geliştirildi.

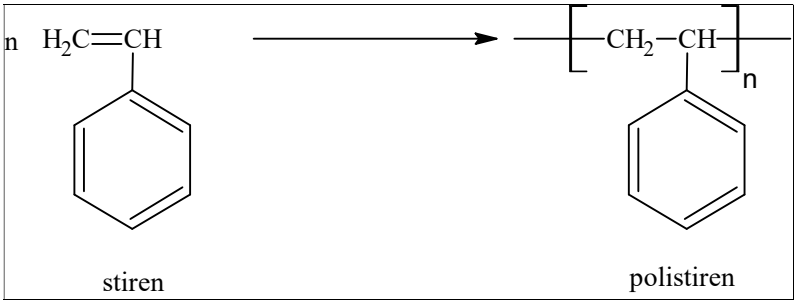
1930 larda ise Amerika Birleşik Devletleri'ndeki DuPont firması tarafından, sentetik kauçuk ve ilgi çekici materyaller içeren naylon ve teflon gibi çeşitli yeni polimerler üretildi.

1938 yılında Dow, ticari boyutlarda polistiren üretti ve 1939 yılında İngiltere'de ICI firmasındaki bilim insanları tarafından düşük yoğunluklu polietilen yapıldı. II. Dünya Savaşı yıllarında, Hevea Kauçuğu gibi çoğu doğal materyal dar bir uygulama alanı bulurken yeni polimerik malzeme geliştirme ihtiyacı yapay kauçuk gibi önemli polimerik ürünler ortaya koymuştur.

1950 lerde, Karl Ziegler ve Giulio Natta birbirlerinden bağımsız olarak, polipropilenin büyük bir ticari plastik malzeme olarak değer kazanmasına yol açan stereospesifik , geçiş metali katalizörlerini geliştirdiler.

1960'lar ve 1970'ler, otomotiv ve havacılık uygulamaları için metaller gibi daha geleneksel malzemelerle daha iyi rekabet edebilecek bir dizi yüksek performanslı mühendislik plastikleri polimerinin geliştirilmesine tanık oldu. Bunlar arasında polikarbonat, poli(fenilen oksit), polisülfonlar, poliimitler, kevlar gibi aromatik poliamitler ve diğer sert zincir polimerleri bulunmaktadır. Daha yakın zamanlarda, çeşitli tüketici uygulamaları için elektriksel olarak iletken, foto iletken ve sıvı kristal özelliklere sahip özel polimerler ortaya çıkmıştır. Bugün ise polimerik materyaller neredeyse günlük hayatın her alanda kullanılmaktadır. Bu materyallerin üretimi dünya çapındaki en büyük endüstrilerdir (Fried, 2003).

Polimerin tarihçesini yukarıdaki gibi genel olarak özetledikten sonra, bir örnekle polimere ait bazı temel kavramları açıklayalım. Şekil 1.35' te n tane stiren monomerinin polimerleşmesiyle polistiren polimerinin oluşması görülmektedir. Bu örnekte, tekrarlayan birim, polistirenin sentezlendiği düşük molekül ağırlıklı monomer olan stirendir. Tekrarlayan birim sayısı n ile gösterilmektedir. Polistirende tekrarlayan birim sayısı n, 1000 ve daha fazlası olabilir. Tekrarlayan birim olan stiren monomerinin molekül ağırlığı (C_8H_8) 104 g/mol ve tekrarlayan birim sayısı n=1000 olduğundan, polistirenin ortalama molekül ağırlığı 1000 x 104 = 104.000 g/mol olur. Tekrarlayan birim sayısı n, 10 ve daha az olursa oligomer olarak adlandırılır. Oligomerler, polimerlerle karşılaştırıldıklarında farklı mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Örneğin, oligomerik stiren yedi tekrarlayan birime sahiptir ve oda sıcaklığında viskoz bir sıvıdır. Yüksek molekül ağılılıklı polistiren ise yaklaşık 100 ºC sıcaklığa kadar ısıtılmadan yumuşamayan kırılgan bir katıdır.



Şekil 1.35. Stirenin Polimerleşmesi

1.6.1. Polimerlerin özellikleri

Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, uygun kullanım alanı ve kullanım alanlarının çeşitliliği için oldukça önemlidir. Polimer elde etmek için çıkış maddesi olan monomerin özellikleri, kullanılan polimerleşme yöntemi, kullanılan başlatıcı ve katalizör de polimerlerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikte olmasında etkilidir.

Polimerleri tanımlayan fiziksel ve kimyasal özellikleri olan polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin stereokimyası, polimerlerin ısıl özellikleri, polimerlerin kristal yapısı gibi özelliklerini daha detaylı inceleyelim.

1.6.1.1. Polimerlerin molekül ağırlığı

İstenilen fiziksel özelliklere sahip bir polimer için, polimerin molekül ağırlığı çok önemlidir. Küçük moleküller için tam ve kesin bir molekül ağırlığından söz edebilirken polimerler için bu durum pek de mümkün olmaz. Polimer molekülleri çok büyük moleküller oldukları için kesin, tam bir molekül ağırlığının belirlenmesi olanağı yoktur. Şöyle ki ortalama tekrar eden birim sayısı 1000 olan bir polimerde, bu tekrar eden birim sayısı ortalama olarak 1000 dir. Polimer moleküllerini tek tek düşündüğümüzde birinde tekrar eden birim sayısı 950 iken, diğerinde 1050, bir diğerinde 999, veya 1001 olabilir. Bu polimerde her bir polimer molekülünün tek tek molekül ağırlığının bulunması zordur. Bunun yerine, polimer molekülleri için, ortalama molekül ağırlığı kavramı geliştirilmiştir. Bir polimerde ortalama molekül ağırlığını bulmak için kullanılan yönteme göre de farklılık gösteren, sayıca ortalama molekül ağırlığı(M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı(M_w), viskozite ortalama molekül ağırlığı(M_v) ve sedimantasyon ortalama molekül ağırlığı(M_z) olmak üzere dört farklı ortalama molekül ağırlığı vardır.

Sayıca ortalama molekül ağırlığı(M_n), polimerin tanecik sayısına göre değişen bir özelliği izlenerek bulunur.

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı(M_w), polimerlerin ağırlığına göre değişen bir özelliği izlenerek bulunur.

Viskozite ortalama molekül ağırlığı(M_v), polimerin viskozitesine göre değişen bir özelliği izlenerek bulunur.

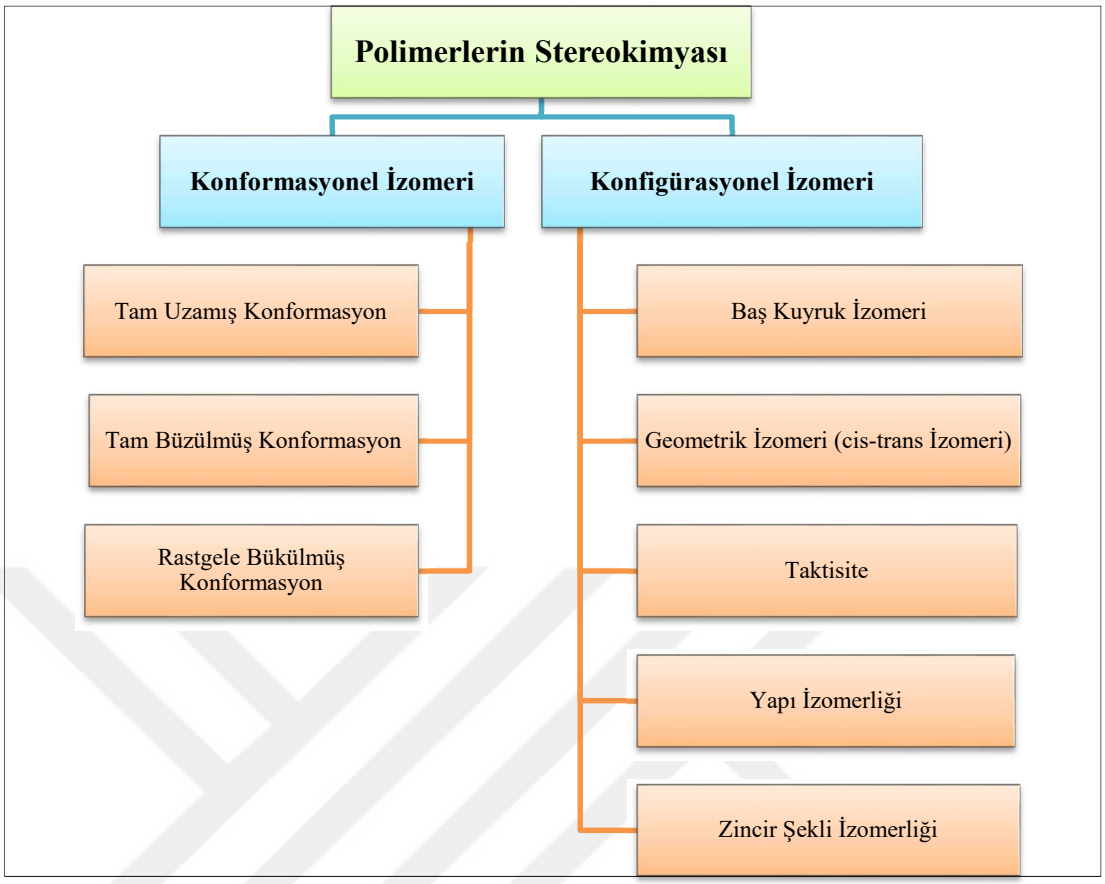
Sedimantasyon ortalama molekül ağırlığı(M_z), polimerin sedimantasyon dengesine dayanılarak hesaplanır.

Bunların dışında polimerlerin molekül ağırlıklarıyla ilgili olarak, polimerlerin molekül ağırlık dağılımlarını ifade etmek için polidispersite (heterojenlik indeksi) kavramı vardır. HI veya D ile gösterilir. Bir polimer için ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına bölünmesiyle bulunur. Kısaca, HI = M_w / M_n formülü ile hesaplanır. Bir polimer için HI = 1 ise bu polimer monodispers bir polimerdir ve bu istenilen ideal bir durumdur. HI değeri 1 den uzaklaştıkça polimer daha polidispers olur ve bu da daha istenilmeyen bir durumdur.

1.6.1.2. Polimerlerin stereokimyası

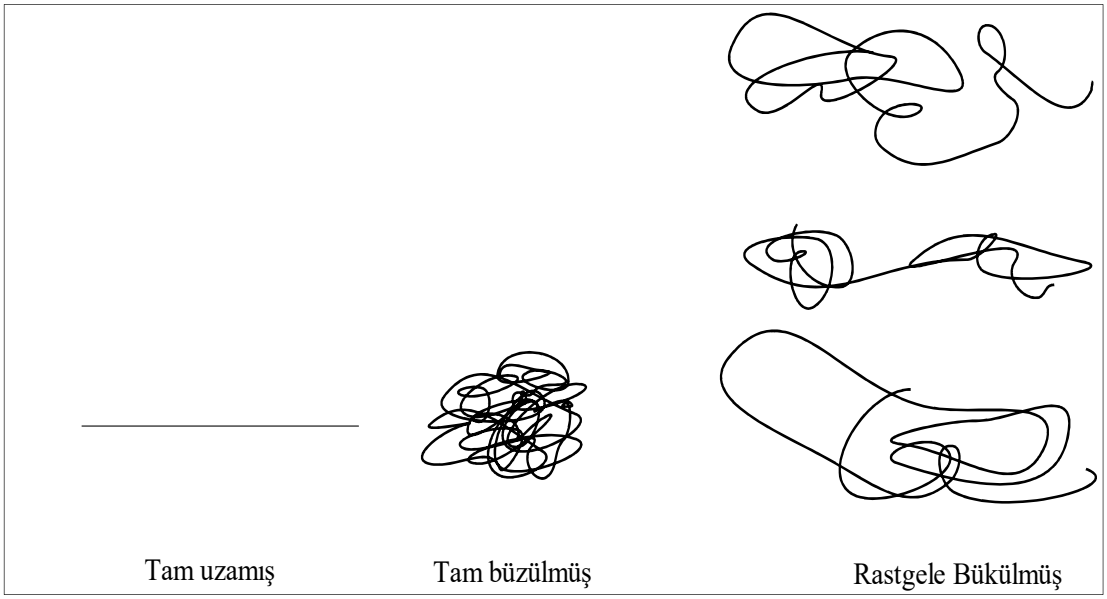
Polimerler zincirleri konformasyononel olarak tam uzamış ve tam büzülmüş hallerde bulunabileceği gibi bu iki uç birim arasında çok farklı durumlarda da bulunabilir. Konfigürasyonel olarak da yan grupların yöneliş farkından dolayı taktisite, monomerlerin baş-kuyruk bağlanmasının farkına göre baş-kuyruk veya kuyruk-baş izomeri, polimer zincirinin çift bağa göre durumuna göre cis-trans izomeri, yapı izomeri ve zincir şekli izomeri görülebilir. Şekil 1.36' da özetlenen bu stereokimyasal olarak farklı durumları örneklerle kısaca açıklayalım.

Konformasyonel İzomeri; Konformasyon, bir molekülün, tekli bağlar etrafında bağ kırılması olmadan, dönmesiyle alabileceği farklı, geometrik, uzaysal durumdur. Polimerlerin ana zincirlerinde çok sayıda atom vardır. Polimer ana zincirindeki bu atomların arasındaki bağların dönmesiyle, polimer zincirlerinin tamamı açısından, ortaya çıkabilecek konformasyon sayısı, polimer olmayan küçük moleküllere göre kat be kat fazladır. Fakat, ana zincir üzerindeki bir C-C bağı etrafında dönmeyle polimer zincirinin alacağı yeni şekil, polimerin ne fiziksel ne de kimyasal özelliklerini pek etkilemez. Bu nedenle polimerler için konformasyon izomerinin pek önemli olmadığı söylenebilir. Buna rağmen polimer zinciri için iki uç konformasyon tanımlanmıştır. Bunlar Şekil 1.37' de gösterilmiş olan polimer zincirinin tam uzamış ve tam büzülmüş halleridir. Bu iki konformasyon arasında neredeyse sonsuz diyebileceğimiz sayıda rastgele bükülmüş geometride bulunabilir (Saçak, 2015).



Şekil 1.36. Polimerlerin Stereokimyası

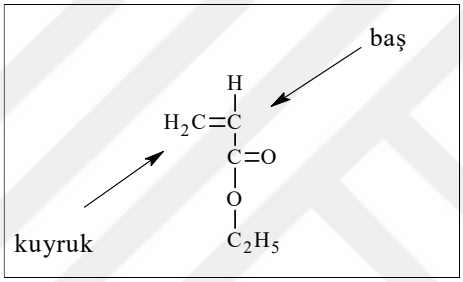
Şekil 1.36' da sayılan stereokimyasal olarak farklı durumları polimerin fiziksel özellikleri üzerine etkilidir.



Şekil 1.37. Konformasyonel izomeri

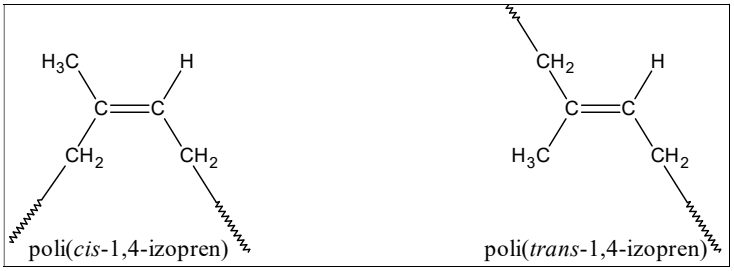
Konfigürasyonel İzomeri; Konfigürasyon, bir molekülün aynı atomlarla, atom kaybı ya da ilavesi olmaksızın, bağ değişiklikleri sonucunda alabileceği farklı şekillerdir. Polimerler için Şekil 1.36' da gösterildiği gibi, baş-kuyruk izomeri, geometrik izomeri, taktisite, yapı izomerliği, zincir şekil izomerliği gibi farklı konfigürasyonlar görülebilmektedir.

Baş-Kuyruk İzomeri; polimerleri meydana getiren monomer molekülleri, eğer simetrik değilse, daha hacimli tarafı "baş", diğer tarafı ise "kuyruk" olarak adlandırıldığında, monomer moleküllerinin baş-kuyruk, kuyruk-kuyruk veya baş-baş şeklinde birbirlerine bağlanarak polimer moleküllerini oluşturması mümkündür. Şekil 1.38' de etil akrilat monomerinin baş ve kuyruk kısmı gösterilmiştir.



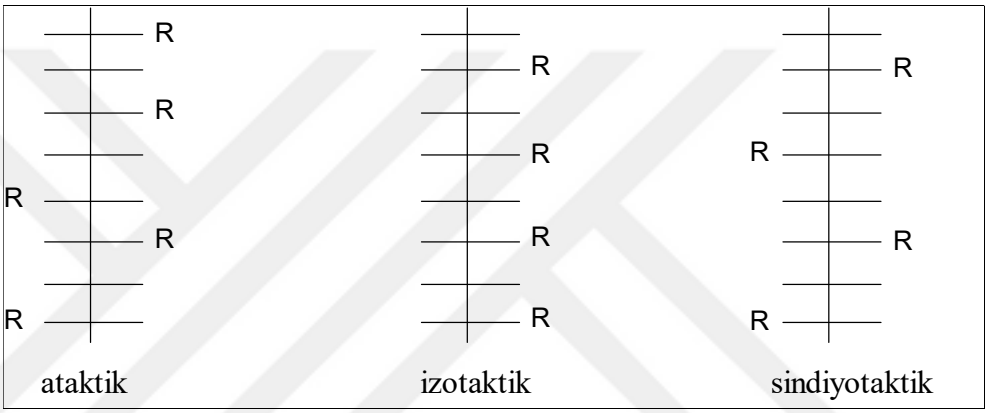
Şekil 1.38. Etil akrilat monomerinde baş ve kuyruk tanımlaması

Geometrik izomeri; polimer molekülünün ana zinciri üzerinde çift bağlar bulunuyorsa, ana polimer zincirine bağlı grupların aynı tarafta olması cis, farklı tarafta olması trans izomeri oluşturur. Şekil 1.39' da belirtilen poli(*trans*-1,4-izopren) daha simetrik bir yapıda olduğundan kristallenmeye eğilimli olup, oda sıcaklığında serttir bu yüzden de elastomer amaçlı kullanılamaz. Poli(*cis*-1,4-izopren) (doğal kauçuk) ise, daha az simetrik bir yapı gösterdiğinden kristallenme eğilimde olmayıp, oda sıcaklığında yumuşaktır bu yüzden de elastomer hazırlanmasına kullanılabilir. Polimerin cis veya trans geometrik izomeride olması kullanılan polimerizasyon yöntemine bağlıdır.



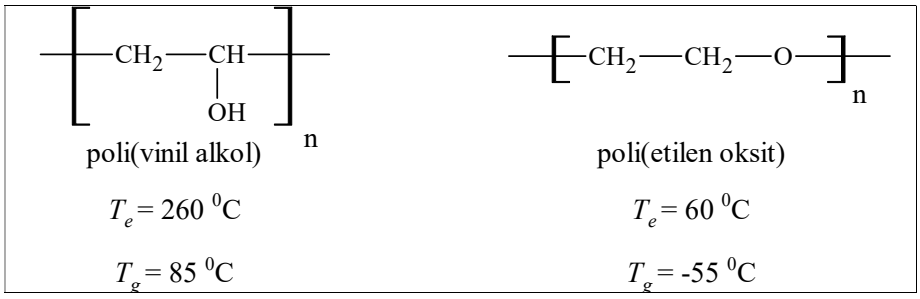
Şekil 1.39. poli(*cis*-1,4-izopren), poli(*trans*-1,4-izopren)

Taktisite; Vinil türevi monomerlerden elde edilen polimerlerde, monomer üzerindeki yan gruplarının, polimer zinciri boyunca dizilişinin farklı veya aynı taraflarda olmasına göre, izotaktik (yan gruplar polimer zinciri boyunca aynı yönde bulunurlar), sindiyotaktik (yan gruplar polimer zinciri boyunca bir sağ bir sol yönde bulunurlar), ataktik (yan gruplarının polimer zinciri boyunca yerleşmesinde belirli bir düzen yoktur) olabilirler. İzotaktik polimerlerde yan grupların tamamının aynı yönde olması sonucunda, polimer zincirleri daha kolay bir şekilde bir araya gelerek kristallenirler. Şekil 1.40' ta CH_2=CHR yapısındaki bir monomerden elde edilen polimerde gözlenebilecek taktik yapılar görülmektedir.



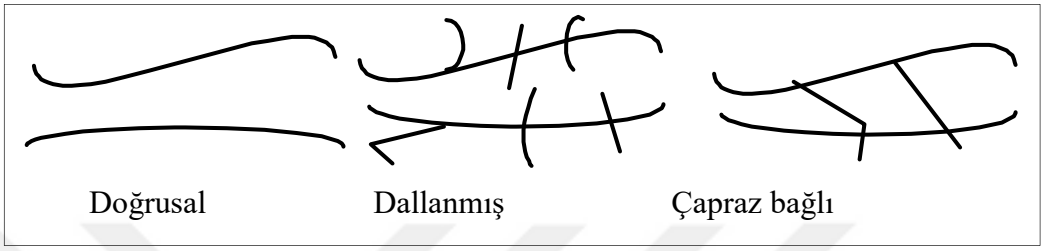
Şekil 1.40. Taktik yapılar

Yapı İzomerliği; kaba formülleri aynı olan yani elementel analiz sonuçları birbirinin birebir aynısı olan ama uzaydaki dizilişleri farklı olan bileşikler birbirinin yapı izomeridir. Kaba formülleri birbirinin aynısı olan polimer de birbirinin yapı izomeridir. Örneğin poli(vinil alkol) ve poli(etilen oksit) polimerlerinin elementel analiz sonuçları birbirinin aynısıdır ve birbirinin yapı izomeridir. Kapalı formülleri aynı fakat birbirinden tamamen farklı bu polimer moleküllerinin kimyasal formülleri ve bazı özellikleri Şekil 1.41' de verilmiştir.



Şekil 1.41. Yapı izomeri iki farklı polimer molekülü

Zincir Şekli İzomerliği; tek tip monomerlerden oluşan homopolimerlerdeki doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin her üçü de aynı kimyasal yapı ile gösterilirler ve bunlar birbirlerinin zincir şekli izomeridir. Aynı monomerlerden oluşan polimer zincirleri olmalarına rağmen dallanmanın daha az olduğu doğrusal yapılı polimerlerin yoğunluğu dallanmış polimerlerden daha yüksektir. Şekil 1.42'de zincir şekli izomerliğine örnek verilmiştir.



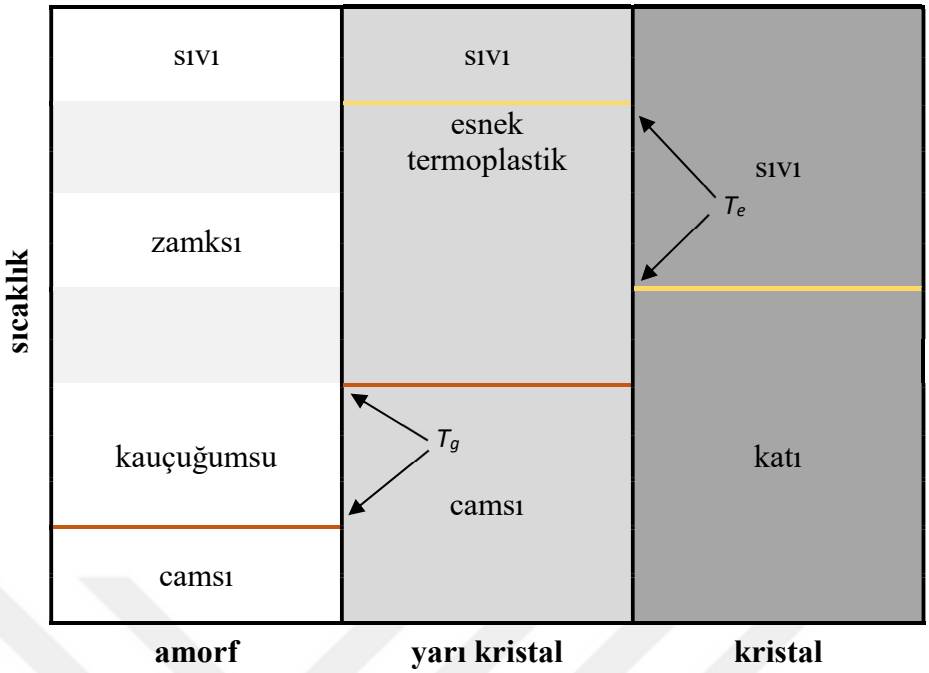
Şekil 1.42. Zincir Şekli İzomerliği

1.6.1.3. Polimerlerin ısıl özellikleri

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları kristal yapılarına bağlı olarak farklılık gösterir.

Amorf polimerler, düşük sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılgandırlar. Amorf polimerlerin tam ve kesin bir erime noktaları yoktur. Amorf yapılı polimerler için, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen ve ısıtıldıklarında yumuşayarak kauçuğumsu özellik göstermeye başladıkları bir sıcaklık vardır. Bu tür polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde de ısıtılmaya devam edilirse, önce zamk görünümü ve daha da ısıtılınca, sıvı haline ulaşır. Bu geçişler arasında da kesin değerlerden söz edilemez.

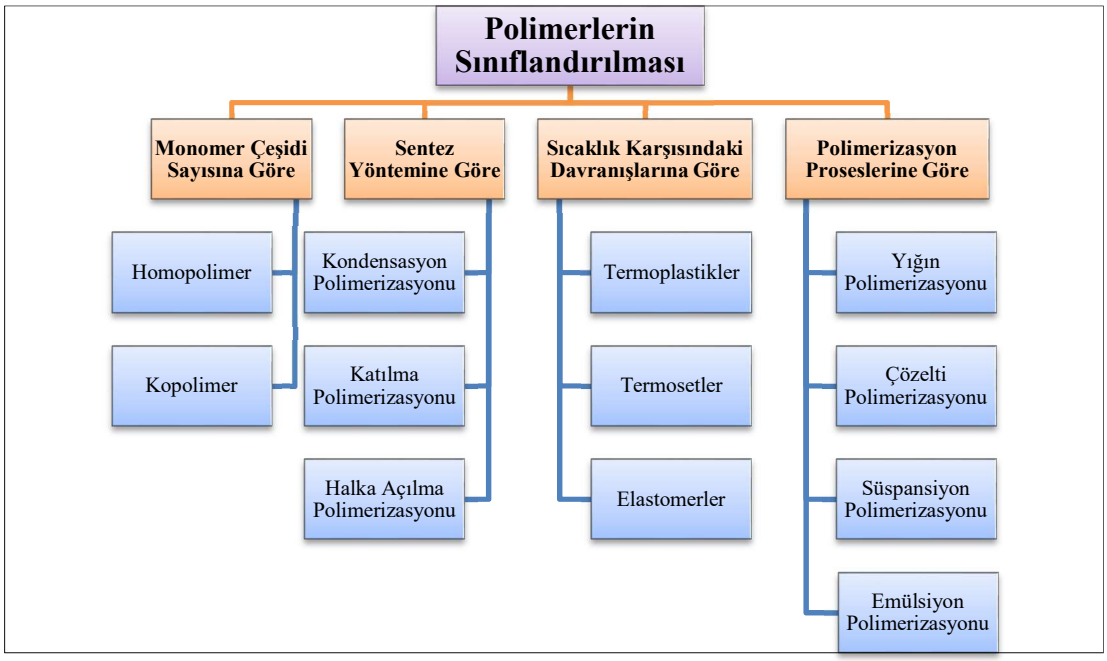
Yarı kristal polimerlerde, amorf ve kristal yapı birliktedir. Bu yüzden de hem amorf polimerlerin hem de kristal polimerlerin özelliklerini birlikte gösterirler. Tıpkı amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları varken, kristal polimerler gibi de erime noktaları görülür. Isıtıldıklarında camsı geçiş sıcaklığına kadar amorf özellik gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtılmaya devam edilirse yarı kristal özelliklerinden dolayı, esnek termoplastik davranış gösterirler. Erime sıcaklığına (T_e) kadar, termoplastik özelliklerini korurlar ve erime sıcaklığında erirler. Kristal polimerlerde ise, amorf polimerde görülen camsı geçiş sıcaklığı yoktur. Erime sıcaklıkları vardır. Amorf, yarı kristal ve tam kristal polimerlerin yukarıda açılanan ısıl değişimlerdeki davranışları Şekil 1.43'te gösterilmiştir (Saçak, 2015).



Şekil 1.43. Amorf, yarı kristal ve kristal polimerlerde ısıl geçişler (Saçak, 2015).

1.6.2. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler, Şekil 1.44'de de gösterildiği gibi monomer çeşidi sayısına göre, sentez yöntemine göre, sıcaklık karşısındaki davranışlarına göre, polimerizasyon proseslerine göre sınıflandırılabilirler.



Şekil 1.44. Polimerlerin sınıflandırılması

1.6.2.1. Polimerlerin monomer çeşidi sayısına göre sınıflandırılması

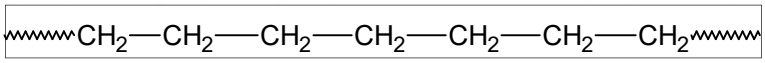
Polimerler monomer çeşidi sayısına göre, homopolimer ve kopolimer olmak üzere iki ana başlıkta incelenirler. Homopolimerlerde, polimer molekülleri tek tip monomerlerden oluşurken, kopolimerlerde polimer molekülleri birden fazla çeşitte farklı monomerlerden oluşurlar. Kopolimerler de blok, rastgele ve alternatif olmak üzere farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

Homopolimerler; en basit polimer türü, bir tek monomerden oluşan homopolimerlerdir.

X— $(A)_i$—Y;

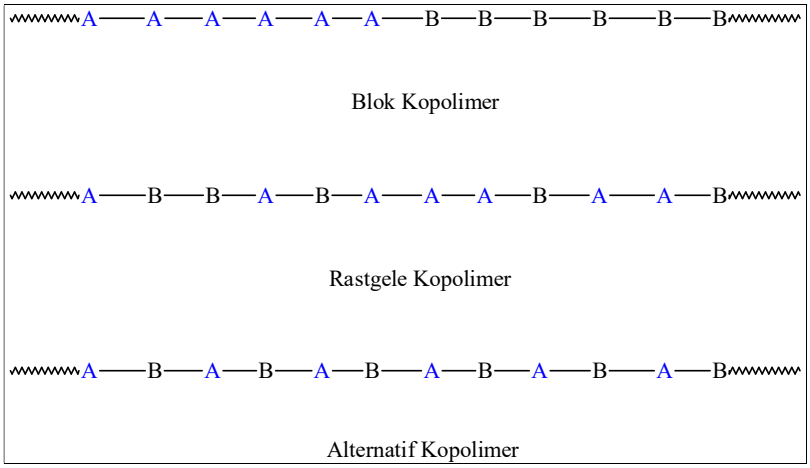
formülü ile verilen bu polimerlerde A tekrar eden birim, X ve Y polimer zincirinin başında ve sonunda bulunan gruplar, i tekrar eden birim sayısıdır. Bir homopolimer, doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu çapraz bağlı olabilir. Eğer monomerin ikiden fazla fonksiyonel grubu varsa çapraz bağlı polimer oluşabilir (Baysal, 1994).

Doğrusal homopolimerlere Şekil 1.45' te görülen polimetilen zinciri örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.45. Doğrusal homopolimer olan polimetilen zinciri

Kopolimerler; birden fazla tür monomerden oluşan polimerlere kopolimerler denir. Şekil 1.46'da görüldüğü gibi blok, rastgele ve alternatif olmak üzere farklı şekillerde olabilirler.



Şekil 1.46. Blok, rastgele ve alternatif kopolimerler

1.6.2.2. Polimerlerin sentez yöntemine göre sınıflandırılması

Polimerler sentez yöntemine göre, kondensasyon polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu başlıkları altında incelenebilirler. Polimeri oluşturacak monomerin yapısı polimerizasyon yönteminin belirlenmesinde temel değişkendir. Her bir polimerizasyon yönteminin diğerine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Sentezlenecek polimerin kullanılacağı uygulama alanına göre istenilen özellikte, uygun olan monomer ve buna bağlı olarak da polimerizasyon yöntemi seçilir.

Aşağıda detaylı olarak örneklerle açıklanacak olmasına rağmen, genel olarak polimerizasyon yöntemlerini birer cümle ile özetlemek gerekirse; katılma polimerizasyonu çift bağ üzerinden, bu çift bağların açılması ve monomerlerin birbirine katılması şeklinde gerçekleşirken, kondensasyon polimerizasyonu ise monomerlerin üzerindeki, birbirleri ile reaksiyona girebilecek fonksiyonel grupların reaksiyonları ile gerçekleşmektedir.

Halka açılma polimerizasyonu da bazı kaynaklarca, halkalı monomer açıldığında oluşan yapı, tıpkı kondensasyon polimerizasyonu monomerlerinde olduğu gibi fonksiyonel gruplar içerdiğinden ve monomerler birbirlerine fonksiyonel grupların reaksiyonu ile bağlandığından dolayı, haklı olarak, kondenzasyon polimerizasyonu başlığı altında incelenmektedir (Baysal, 1994). Ancak, bu tez çalışmasında elde edilen porfirin türevi koordinasyon bileşiklerinin de katalizör olarak test edildiği halka açılma polimerizasyonun, aşağıda detaylarıyla incelenecek olan, hem katılma hem de kondensasyon polimerizasyonuna göre üstünlükleri vardır. Şimdi bu üç polimer sentez yöntemini daha detaylı inceleyelim.

Kondensasyon polimerizasyonu; diğer adı basamaklı polimerizasyondur. Monomerler, iki ya da daha fazla fonksiyonel grubu bulunan moleküllerdir. Polimerleşme reaksiyonunda monomerler, üzerlerindeki fonksiyonel grupların kondensasyon reaksiyonları ile birbirlerine bağlanırlar (Baysal, 1994).

Kondensasyon polimerizasyonu ile katılma polimerizasyonunu birbirinden ayıran belirgin özellikleri vardır. Bir karşılaştırma yapmak gerekirse, kondensasyon polimerizasyonlarında:

a) Reaksiyon süresince ortamda bulunan herhangi iki farklı molekül reaksiyona girebilir.

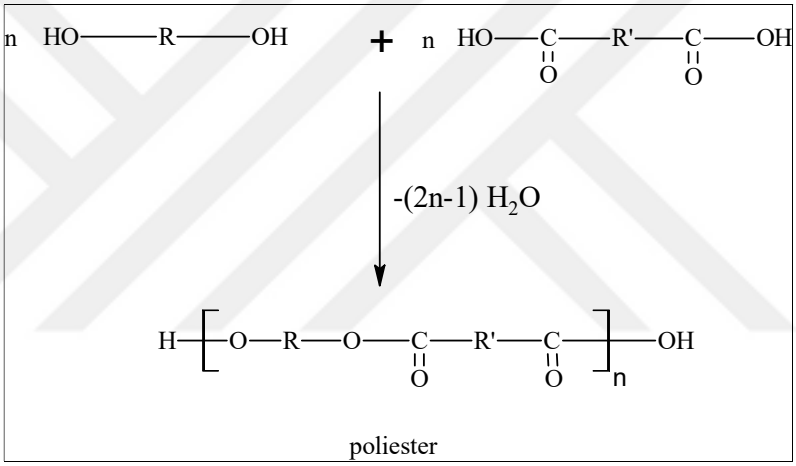
b) Reaksiyonun başlangıcında monomerler tükenir.

c) Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince, sürekli olarak artar. Bu yüzden de daha uzun reaksiyon süreleri ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir.

d) Polimerleşme reaksiyonu süresince, reaksiyon ortamında, farklı molekül türleri (dimer, trimer, oligomer,….polimer) karışım halinde bulunur.

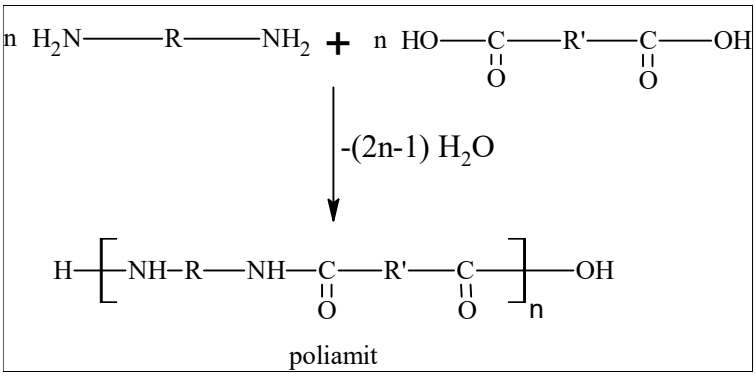
Aşağıda polimer eldesine uygun kondensasyon tepkimeleri örnekleri verilmiştir.

Şekil 1.47' de diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimeleri ile poliester sentezi görülmektedir.



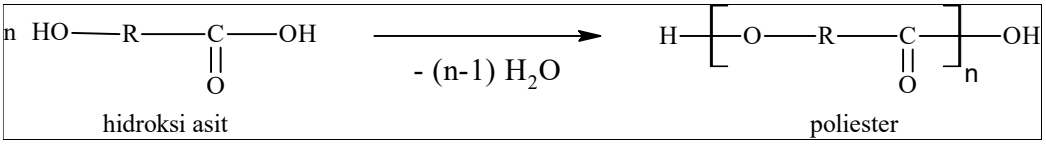
Şekil 1.47. Diol ve dikarboksilik asit kondensasyonu ile poliester sentezi

Şekil 1.48'de diamin ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimeleri ile poliamit sentezi görülmektedir.



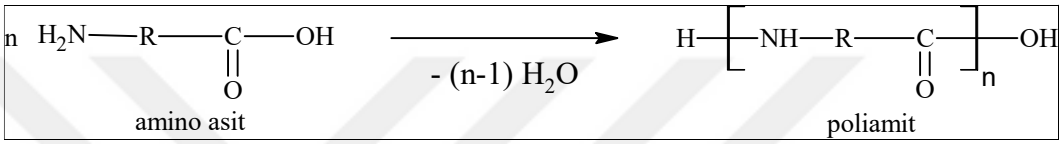
Şekil 1.48. Diamin ve dikarboksilik asit kondensasyonu ile poliamit sentezi

Şekil 1.49’ da hidroksil(–OH) ve karboksilik asit(–COOH) gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel monomerden poliester sentezi görülmektedir.



Şekil 1.49. Hidroksi asit monomerinden poliester sentezi

Şekil 1.50’de amino(–NH_2) ve karboksilik asit(–COOH) gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel monomerden(amino asitlerden) poliamit sentezi görülmektedir.



Şekil 1.50. Amino asit monomerinden poliamit sentezi

Katılma polimerizasyonu; diğer adıyla zincir polimerizasyonudur. Bu reaksiyonlarda, yapısında çift bağ bulunan etilen türevi moleküller, çift bağ üzerinden zincir reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük moleküller oluştururlar (Baysal, 1994).

Katılma polimerizasyonunda, kondensasyon polimerizasyonundan farklı olarak:

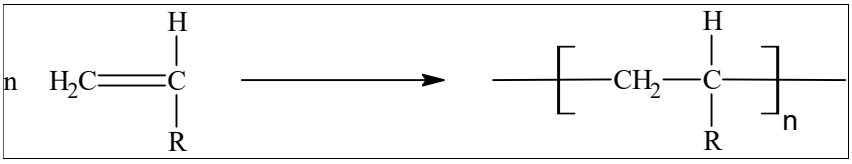
a) Reaksiyon süresince sadece monomerler tek tek zincire katılırlar.

b) Reaksiyon süresince monomer konsantrasyonu giderek azalır.

c) Polimer molekülleri bir anda oluşurlar ve polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince neredeyse hiç değişmez. Bu yüzden de reaksiyon süresi uzatılırsa sadece verim artar.

d) Polimerleşme reaksiyonu süresince, reaksiyon ortamında sadece monomer, polimer ve çok az miktarda büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

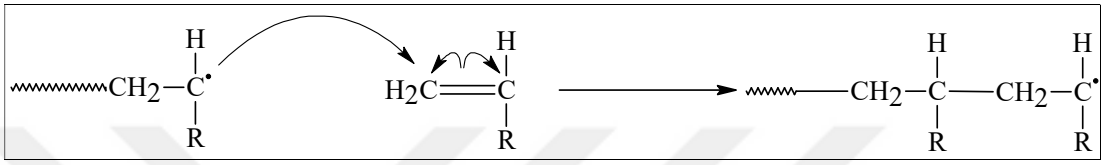
Katılma polimerizasyonu Şekil 1.51’ de gösterildiği gibi yapısında çift bağ bulunan vinil monomerleri türevlerinin polimerizasyonu ile gerçekleşir.



Şekil 1.51. Katılma polimerizasyonu genel gösterimi

Genel olarak, en basit şekliyle Şekil 1.51' de gösterilen Katılma Polimerizasyonu, kullanılan başlatıcılara ve diğer şartlara bağlı olarak radikalik ya da iyonik mekanizma üzerinden yürüyebilmektedir.

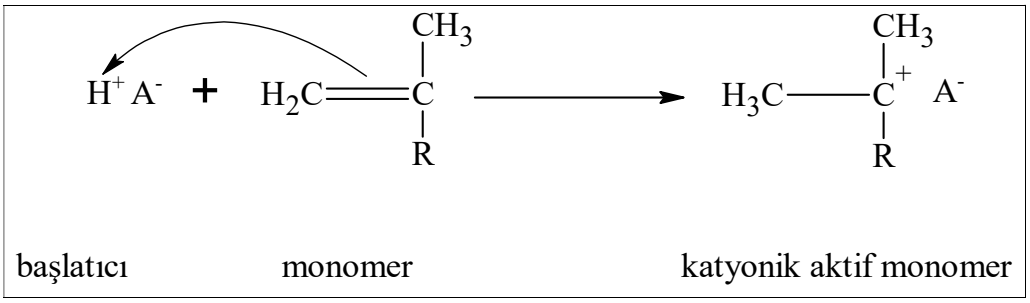
Radikalik katılma polimerizasyonu; bir radikal başlatıcı ile başlar ve radikal üzerinden ilerler. Şekil 1.52'de genel olarak gösterilen, radikalik başlatıcı ile başlayan polimerleşme reaksiyonu, radikalin zincirin ucuna aktarılması ile radikal üzerinden devam etmektedir (Saçak, 2015).



Şekil 1.52. Radikalik katılma polimerizasyonu genel gösterimi

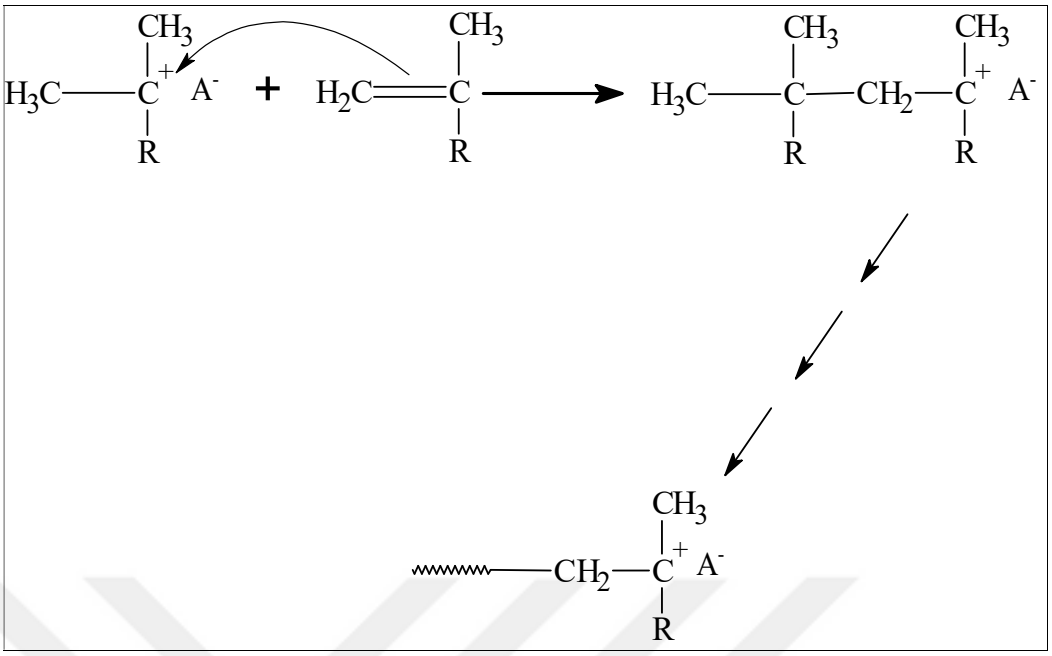
İyonik katılma polimerizasyonu; monomerin özelliklerine, seçilen başlatıcıya ve diğer bazı etkilere göre katyonik veya anyonik mekanizma üzerinden gerçekleşebilir. Zincir büyümesindeki aktif merkez artı yüklü ise katyonik katılma polimerizasyonu, yine aynı aktif merkez eksi yüklü ise anyonik katılma polimerizasyonudur. İster anyonik ister katyonik olsun, monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler.

Katyonik katılma polimerizasyonu, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleri gibi uygun bir başlatıcıyla başlatılabilir. Şekil 1.53' te H^+A^- ile gösterilen uygun bir başlatıcı ile katyonik katılma polimerizasyonu başlama basamağının mekanizması gösterilmiştir.



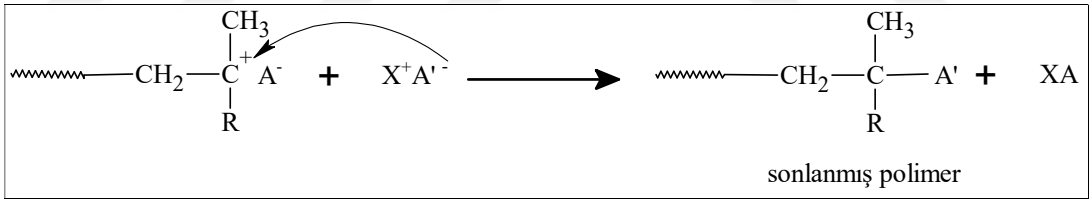
Şekil 1.53. Katyonik katılma polimerizasyonu başlaması (H^+A^- başlatıcı)

Katyonik katılma polimerizasyonu büyüme basamağı ise Şekil 1.54' teki gibidir.



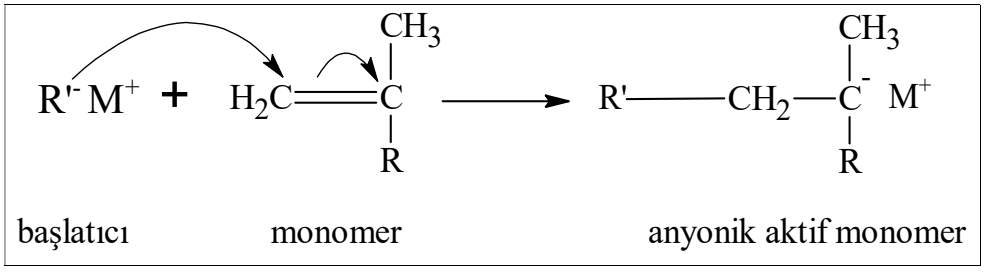
Şekil 1.54. Katyonik katılma polimerizasyonu büyümesi

Katyonik katılma polimerizasyonunda aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek sonlanabilirler. Katyonik katılma polimerizasyonu sonlanması ise Şekil 1.55' teki gibidir.

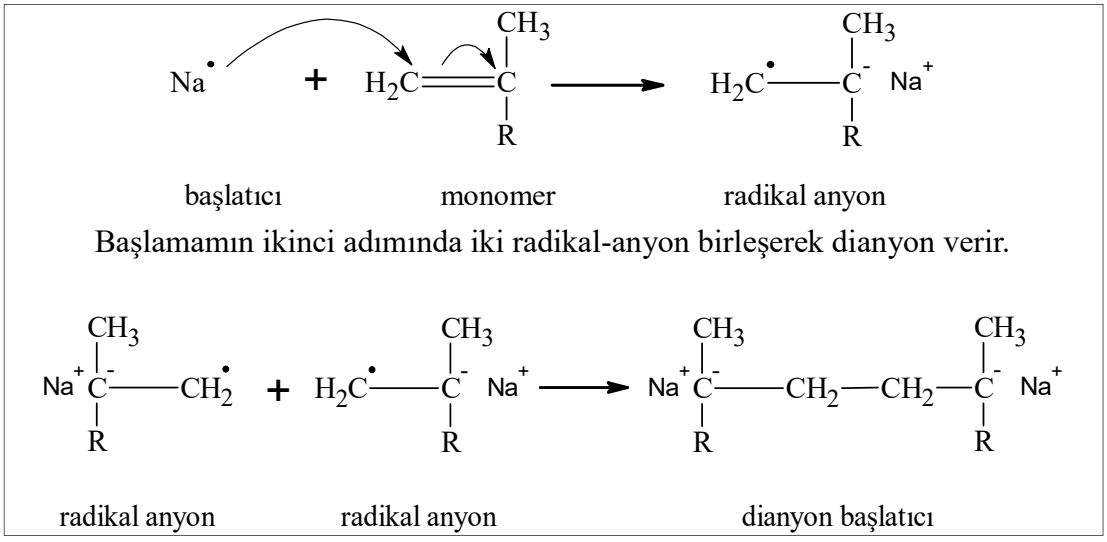


Şekil 1.55. Katyonik katılma polimerizasyonu sonlanması

Anyonik katılma polimerizasyonu ise başlatıcının eksi yüklü parçasının karbanyon verecek şekilde monomere katılması (Şekil 1.56) ve başlatıcı monomere doğrudan elektron aktarımı (Şekil 1.57) olmak üzere iki farklı şekilde başlatılabilir.

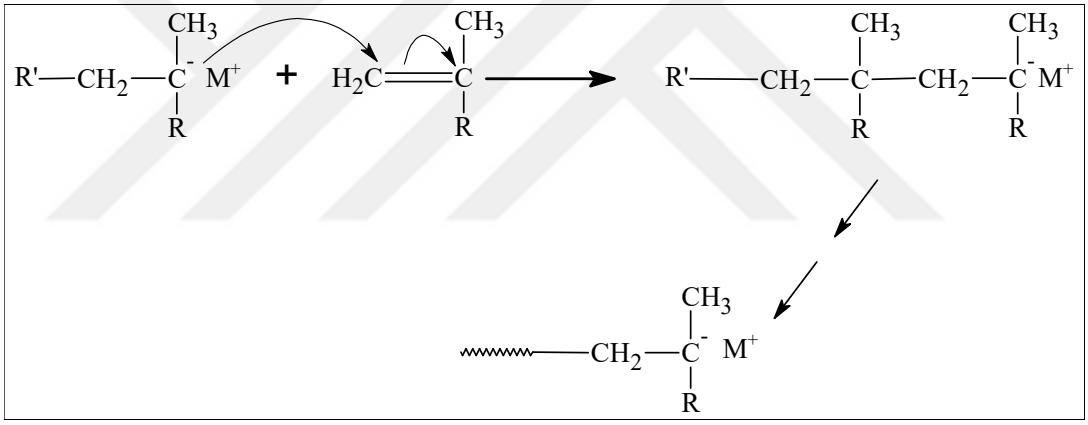


Şekil 1.56. Anyonik katılma polimerizasyonu başlaması (R'— M başlatıcı)



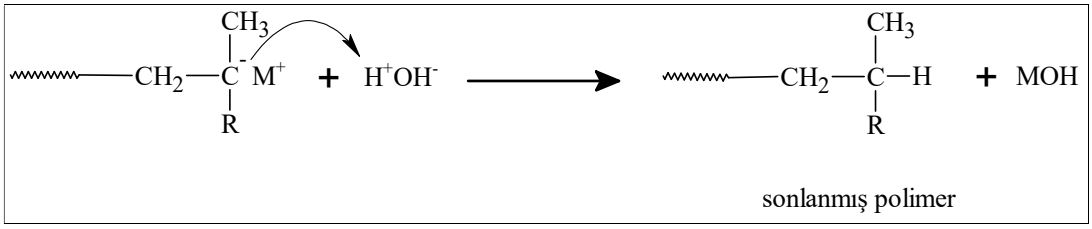
Şekil 1.57. Anyonik katılma polimerizasyonu başlaması (Na başlatıcı)

Anyonik katılma polimerizasyonu büyüme basamağı ise Şekil 1.58'deki gibidir.



Şekil 1.58. Anyonik katılma polimerizasyonu büyümesi

Anyonik katılma polimerizasyonunda, normalde sonlanma yoktur. Polimerleşme reaksiyonu, monomerin tamamı tükenene kadar devam eder. Bunun yanında karbondioksit, su, alkol gibi maddeler ya da safsızlıklar yoluyla da sonlanma gerçekleşebilir (Saçak, 2015). Örnek olarak suyun sonlandırma tepkimesi Şekil 1.59'da verilmiştir.



Şekil 1.59. Anyonik katılma polimerizasyonu su molekülü ile sonlanması

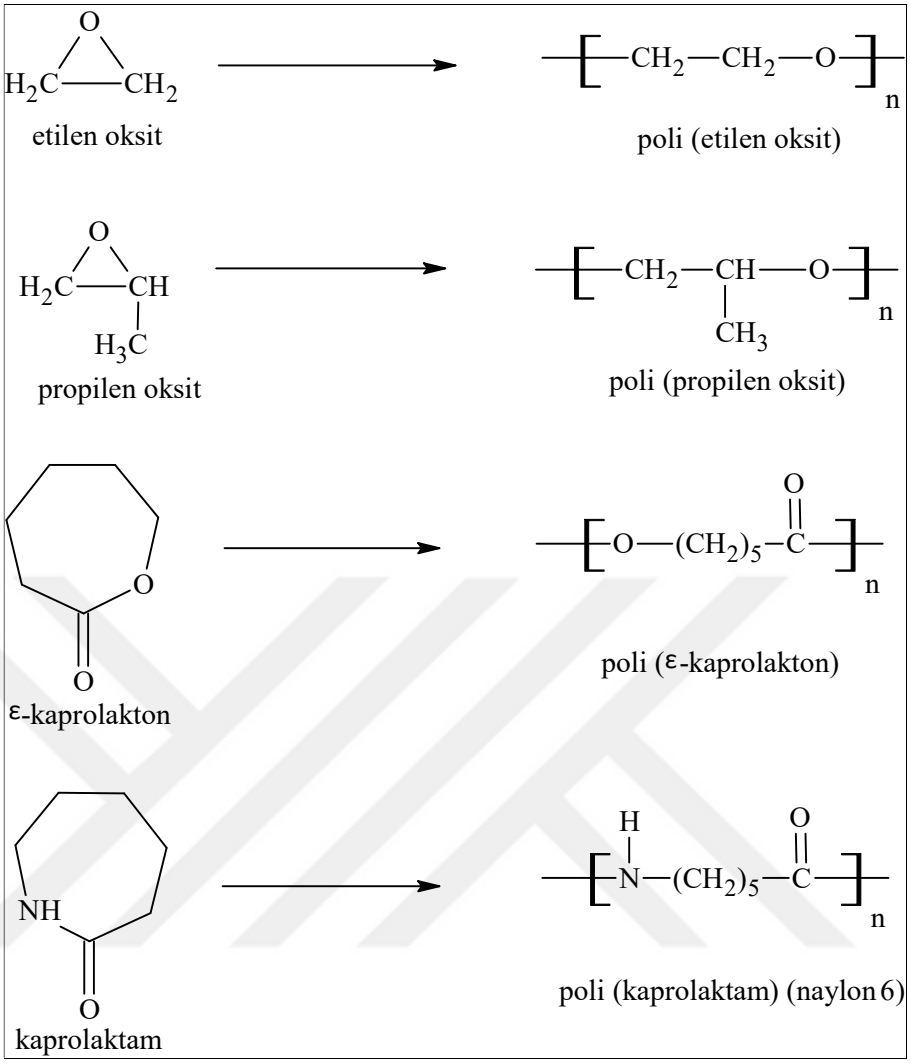
Halka Açılma Polimerizasyonu; halka açılma polimerizasyonunda, halkalı monomerlerin birbirleri ile reaksiyonu sonucunda polimer molekülleri oluşur. Halkalı monomerler açıldığında fonksiyonel gruplar oluşması sonucunda, halka açılma polimerizasonu ile elde edilen polimerler, polimerik zincirde eter, amit bağları gibi fonksiyonlu gruplar bulundurmaları yönüyle kondensasyon polimerizasyonuna benzerken polimerizasyonun çoğalma basamağında, büyümekte olan zincirlere sadece monomer moleküllerinin katılması yönüyle de katılma polimerizasyonuna benzemektedir. Ayrıca kondensasyon polimerizasyonunda, reaksiyona giren monomerlere bağlı olarak su, amonyak ve hidrojen klorür gibi yan ürünler meydana gelirken halka açılma polimerizasyonunda genellikle yan ürünler meydana gelmez.

Halka açılma polimerizasyonunun hem katılma polimerizasyonuna hem de kondensasyon polimerizasyonuna benzer yönlerinin yanında bunlardan farklı yönleri de vardır. Halka açılma polimerizasyonlarında,

a) Monomer birimleri tek tek zincire katılırlar. (Katılma polimerizasyonu gibi)
b) Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır. (Katılma polimerizasyonu gibi)
c) Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edebilmek için uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulur. (Kondensasyon polimerizasyonu gibi)
d) Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde sadece monomer, yüksek polimer ve büyümekte olan polimer zincirleri bulunur. (Katılma polimerizasyonu gibi)

Halkalı yapıdaki bazı monomerler, örneğin halkalı eterler, asetaller, esterler, amitler ve siloksanlar halka açılma polimerizasyonu ile polimerik maddeye dönüştürülebilirler. Bu yöntemle birçok halkalı monomerin endüstriyel ölçülerde polimeri yapılmaktadır. Halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler ve polimerleri aşağıdaki Şekil 1.60’ ta verilmiştir.

Halkalı monomerlerin polimerleşme istekleri; fonksiyonel gruba, halka büyüklüğüne, halkada bulunan heteroatomlara ve kullanılan katalizöre bağlıdır. Halka açılma polimerizasyonunda halkanın açılma yatkınlığına halka büyüklüğünün etkisi, termodinamik ve kinetik kararlılıktan dolayı, 3,4,7,8,9 üyeli halkalar için kolay, 5 ve 6 üyeli halkalar içinse kararlılıktan dolayı zordur (Baysal, 1994).

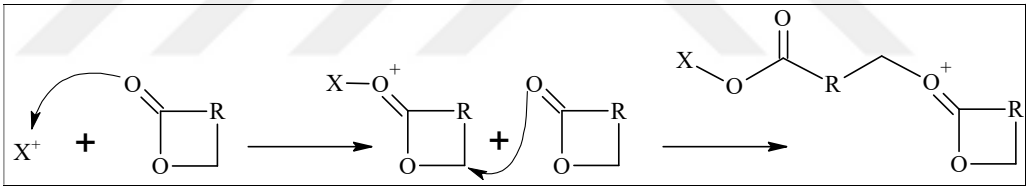


Şekil 1.60. Halka açılma polimerleşmesi ile polimerleşen önemli monomerler

Bugün polimer mühendisleri, makromolekül tasarımcıları ve kimyagerlerin ana hedefi; ihtiyaçlar için istenilen özellikte yeni malzemeler sentezlemektir. Bu nedenle de sentezlenecek olan polimer malzemenin molekül ağırlığının, molekül ağırlığı dağılımının, moleküler bileşiminin, yapısal mimarisinin, özelliklerinin kontrol edilebilmesi gerekmektedir (Löfgren ve diğ., 1995). İşte bu amaç için polimerizasyon sentez yöntemi kadar bu yöntemin hangi mekanizma üzerinden yürüdüğü de önemlidir. Bazı mekanizmalar, istenmeyen yan ürünler verdikleri için tercih edilmezler. Halka açılma polimerizasyonu için aşağıda belirtilen birçok mekanizma içerisinden, polimer malzemelerde, yukarıda belirtilen birçok özelliğin kontrol edilebilmesine izin verdiğinden, bu tez çalışması kapsamında da üzerinde çalışılan, koordinasyon yerleştirme (insertion) mekanizması üstünlüklere sahiptir.

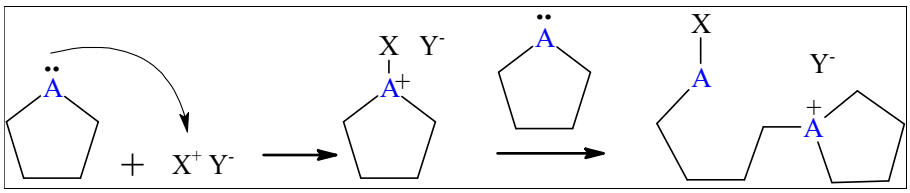
Halka açılma polimerizasyonunun yürüdüğü mekanizmalar bazı kaynaklarda anyonik, katyonik ve radikalik olmak üzere üç farklı mekanizma olarak değerlendirilirken (Dubois ve diğ., 2009), bazı kaynaklarda katyonik, anyonik ve koordinasyon yerleştirme olmak üzere üç farklı mekanizma olarak incelenmektedir (Stridsberg ve diğ., 2002). Yine bazı kaynaklarda yukarıdakilerine ilaveten serberst radikal, zwitteriyonik ve aktif hidrojen olmak üzere altı farklı mekanizma olarak incelenmektedir (Löfgren ve diğ., 1995). Bu tez kapsamında halka açılma polimerizasyonunun yürüdüğü; katyonik, anyonik ve koordinasyon yerleştirme mekanizmaları açıklanmıştır.

Katyonik halka açılma polimerizasyonu, pozitif yük üzerinden yürür. Pozitif yükün halkalı monomer tarafından saldırıya uğramasıyla polimerleşme devam eder. Şekil.1.61' de halkalı ester monomerinin katyonik bir başlatıcıyla katyonik halka açılma polimerizasyonu görülmektedir. Katyonik halka açılma polimerizasyonunu kontrol etmek güç olduğundan bu teknikle genellikle daha düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilir (Stridsberg ve diğ., 2002).

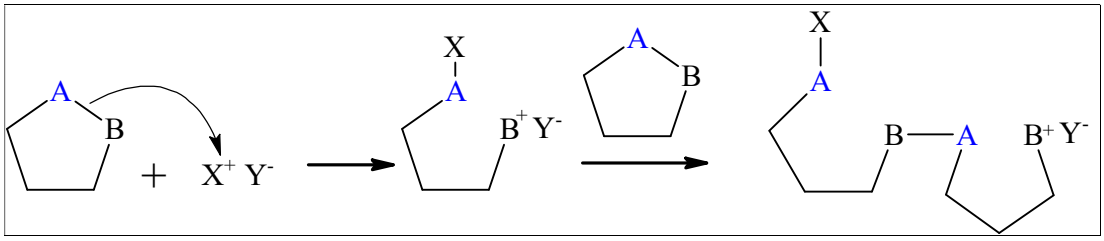


Şekil 1.61. Halkalı esterlerin katyonik halka açılma polimerizasyonu

Aslında katyonik halka açılma polimerizasyonu için de iki tür mekanizma önerilebilir. Mekanizma A diyebileceğimiz Şekil 1.62' de gösterilen ilkinde, halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileştiği ve bir ara ürün oluşturduğu, oluşan bu ara ürünün de başlatıcı olarak görev yaptığı kabul edilir. Mekanizma B diyebileceğimiz Şekil 1.63' te görülen ikincisinde ise katalizörün, bir ara ürün oluşturmaksızın, halkayı açtığı kabul edilir. Bir halka açılma polimerizasyonunun, bu mekanizmalardan hangisinin üzerinden yürüdüğünü belirlemek pek de mümkün değildir (Saçak, 2015).



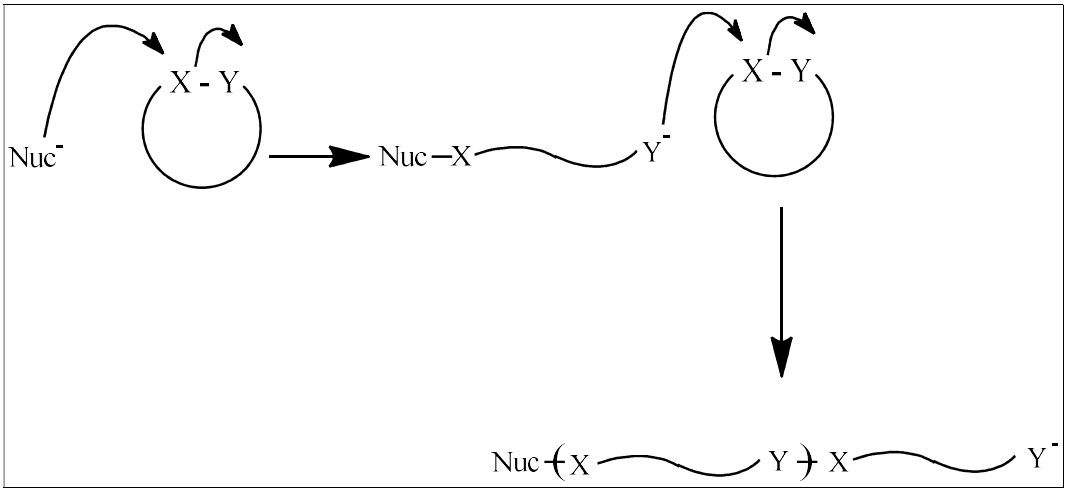
Şekil 1.62. Katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizma A



Şekil 1.63. Katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizma B

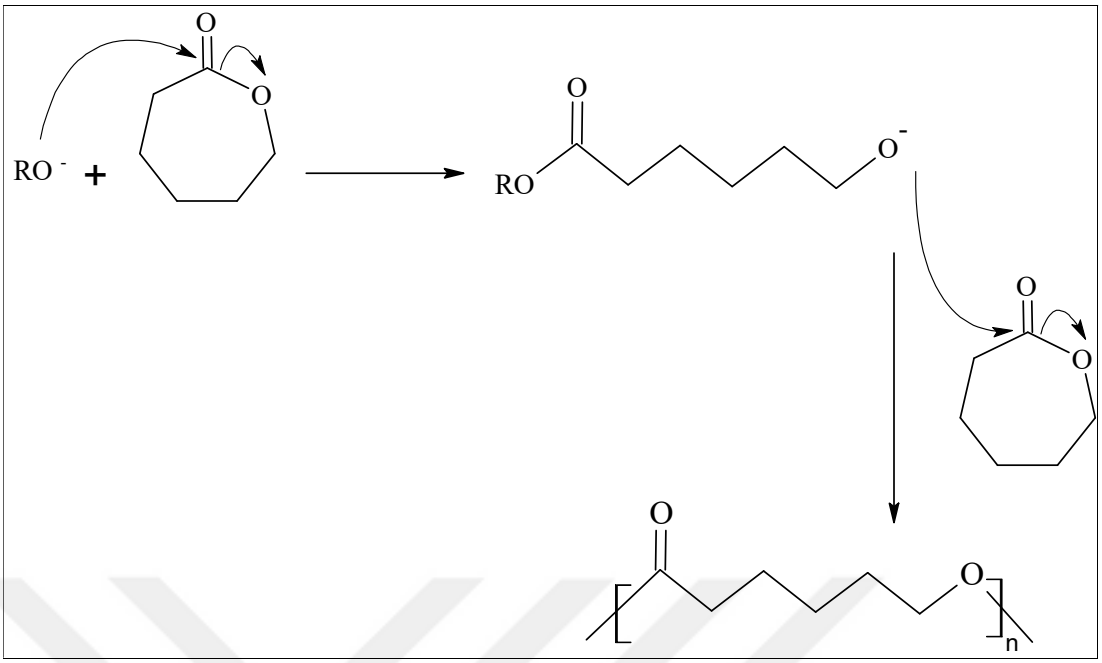
Anyonik halka açılma polimerizasyonu, negatif yüklü bir başlatıcının halkalı monomere nükleofilik saldırısı ile başlar ve yine bu negatif yük üzerinden devam eder. Polar solvent içerisindeki anyonik halka açılma polimerizasyonu, yüksek molekül ağırlıklı polimerleri elde etmek için en iyi kontrollü yöntemlerden birisidir (Stridsberg ve diğ., 2002).

Halkalı monomerdeki polar fonksiyonel grubu X-Y ile gösterilecek olursa, buradaki X genellikle karbon atomudur ve Y atomunun kuvvetli elektronegativitesinden dolayı, polar X-Y bağının X^+ kısmı molekülün pozitif ucudur. Bu yüzden X atomu, negatif yüklü bir başlatıcının nükleofilik saldırısı için caziptir. Burada Y atomu oksijen, azot veya kükürt olabilir. Anyonik halka açılma polimerizasyonu Şekil 1.64' te gösterildiği gibi, nükleofil bir başlatıcının X atomuna nükleofilik saldırısıyla başlar ve X-Y bağı kırılarak halka Y^- uçta olacak şekilde açılır. Bu yeni, ucunda Y^- bulunan nükleofilik yapı, başka bir monomerin X atomuna saldırarak bu monomerin de açılmasını sağlar ve polimer zinciri Şekil 1.65' te görüldüğü gibi büyür gider (Dubois ve diğ., 2009).



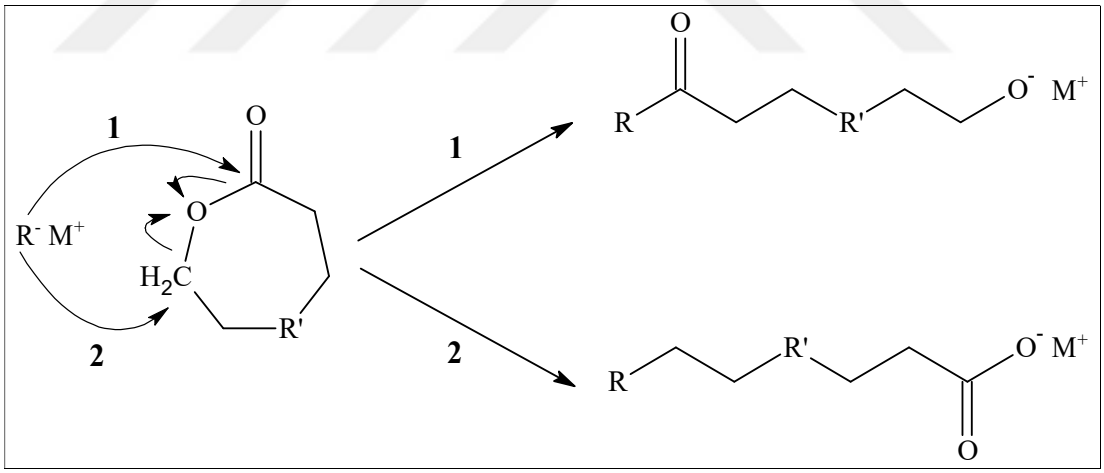
Şekil 1.64. Anyonik halka açılma polimerizasyonu

Halkalı esterlerle anyonik halka açılma polimerizasyonu Şekil 1.65'te gösterilmiştir.



Şekil 1.65. Halkalı esterlerle anyonik halka açılma polimerizasyonu

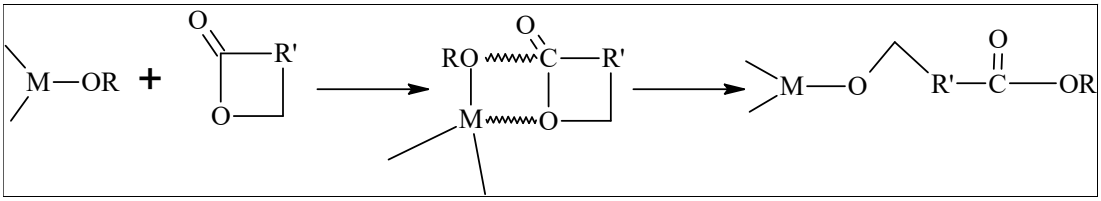
Anyonik halka açılma polimerizasyonu Şekil 1.66' da gösterildiği gibi farklı şekilde yürüyebilir (Stridsberg ve diğ., 2002).



Şekil 1.66. Halkalı esterlerle anyonik halka açılma polimerizasyonu

Koordinasyon yerleştirme halka açılma polimerizasyonu, çok yönlü, istendik ve özgün özelliklere sahip yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesine uygulanabilir bir sentez yöntemidir (Mecerreyes ve diğ., 1999). Katalizör ve/veya başlatıcı olarak kullanılan koordinasyon bileşiğindeki metal ile halkalı monomerin, fonksiyonel grupları yani polar yapılı atomları arasında bir ara koordinasyon yapının olduğu ve elektronların yeniden düzenlenmesiyle halkanın açıldığı, bu şekilde başlayan polimerizasyonun devam ettiği ve canlı polimer zincirleri elde edildiği düşünülmektedir (Stridsberg ve

diğ., 2002). Bu mekanizmada, halkalı monomerler, polimer zincirine katılmadan önce katalizördeki metal ile koordinasyona girdiğinden stereospesifik polimerler elde edilebilmektedir. Halkalı esterlere koordinasyon yerleştirme halka açılma polimerizasyonu Şekil 1.67' de görülmektedir.



Şekil 1.67. Halkalı esterlerle koordinasyon yerleştirme halka açılma polimerizasyonu

1.6.2.3. Polimerlerin sıcaklık karşısındaki davranışlarına göre sınıflandırılması

Polimerler sıcaklık karşısındaki davranışları farklı amaçlar için kullanılabilirliklerinde belirleyici ve önemli bir özelliktir. Polimerler sıcaklık karşısındaki davranışlarına göre termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak sınıflandırılabilirler.

Termoplastikler, ısıtılınca yumuşayan ve tekrar soğutulduğunda da sertleşen polimerlerdir. Isıtılınca polimer molekülünde bir hareketlenme başlar ve yumuşama görülür. Yumuşamanın başladığı bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya yumuşama sıcaklığı denir. Camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşayan termoplastik polimerler, soğutulduklarında tekrar önceki hallerine dönerler.

Lineer ve dallanmış polimerler, amorf ve yarı kristal özellik gösterebildiklerinden sıcaklık karşısında termoplastik özellik gösterebilirler.

Polietilen, polipropilen, polistiren, poli(etilen teraftalat), poli(vinil klorür) ve poli(hekzametilen adipat) termoplastik davranışlı polimerlerden bazılarıdır.

Termoplastikler üretilip, küçük tanecikler haline getirilerek kullanıma sunulurlar. Tekrar kullanılacakları zaman, enjeksiyon kalıp makineleri yardımıyla eritilerek, hazırlanan kalıba preslenerek şekillendirilirirler. İstenilen şekilde hazırlanan bu son ürün kullanıma sunulur.

Termosetler, ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Genellikle çapraz bağlı polimerler bu özelliği gösterirler. Çözücülerde çözünmezler ve yüksek sıcaklıklarda bozunurlar.

Termosetlerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanır. İlk aşamada düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır. Bu polimer kalıplara konulur ve ikinci aşamada radikalik başlatıcılarla çapraz bağlı yapılara dönüştürülür. Bu malzemelerin eritilip yeniden şekillendirilmesi mümkün değildir (Saçak, 2015).

Elastomerler, esnek özellikte polimerlerdir. Genellikle az çapraz bağlı polimerler bu özellikleri gösterirler. Kuvvet uygulanarak çekildiklerinde uzayıp, uygulanan kuvvet kalktığında tekrar kısalıp önceki hallerine dönerler. Polimer zincirleri arasında bulunan az çapraz bağ, kuvvet altında tutulan zincirin kalıcı bozulmasını engeller. Polimerlerin elastomer özellik gösterebilmesi için; az çapraz bağlı olmalı, amorf yapıda olmalı ve sıcaklık, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde olmalıdır. Camsı geçiş sıcaklığının altında ise gevreklik gösterir.

1.6.2.4. Polimerlerin polimerizasyon proseslerine göre sınıflandırılması

Polimerizasyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Endüstride, polimerizasyon reaksiyonları ile yapılan üretimlerde, ekzotermik reaksiyonlarda ortaya çıkan bu ısı, eğer uygun bir şekilde soğutma gerçekleştirilemez ise, hem üretim hem de emniyetle ilgili problemlere yol açabilir. Polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiği ortamı hızlı bir şekilde yoğunlaşır ve bu durum soğutmayı iyice zorlaştırır. Isı kontrolünün olamaması istenilen özellikte polimer ürünlerin üretilmesine engel olacağı gibi, üretim aşamasındaki emniyet ve iş güvenliği açısından da ciddi sorunlara yol açabilir. İşte bu olumsuzlukları önlemek için, polimerizasyon reaksiyonunun özelliklerine uygun bir polimerizasyon prosesi belirlenmelidir.

Polimerizasyon reaksiyonunun özelliklerine göre, tercih edilebilecek, dört farklı üretim prosesi vardır. Bunlar; yığın polimerizasyonu (kütle veya blok), çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonudur.

Bu dört üretim prosesinden, polimerizasyon yöntemine uygun olanı seçilmelidir. Örneğin polistiren üretiminde bu dört farklı prosesin dördü de kullanılabilirken, kondensasyon polimerizasyonları için yığın ve çözelti polimerizasyon prosesleri uygundur. İyonik ve koordinasyon yerleştirme polimerizasyonları için ise, polimerizasyonu başlatmak için kullanılan başlatıcılar su ile aktivitelerini yitirecekleri için, yalnızca yığın ve susuz çözelti proseslerinden birisi tercih edilebilir (Pişkin, 1987).

Yığın polimerizasyonu, kütle veya blok polimerizasyonu olarak da bilinir. Bu proseste polimerleşme reaksiyonu, monomerin içine uygun bir başlatıcı ilave edilip, belirli sıcaklık ve basınç koşullarında doğrudan gerçekleştirilir.

Reaksiyon ortamının yoğunluğu çok hızlı bir şekilde artmadığından, kondensasyon polimerizasyonu tekniği ile gerçekleştirilen polimerleşme reaksiyonlarında bu prosesin uygulanması uygundur.

Prosesin en önemli üstünlüğü, bu prosesi uygulayarak, çok saf polimerlerin üretilebilmesidir. Ayrıca, polimerizasyon sonrasında ayırma ve saflaştırma da gerektirmez. Bu porosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Kondensasyon polimerizasyonu, iyonik ve halka açılma polimerizasyonları için uygun bir yöntemdir (Pişkin, 1987).

Çözelti polimerizasyonu, bu polimerizasyon prosesi aslında, uygun bir çözücü veya seyreltici faz ile yürütülen yığın polimerizasyonudur. Yığın polimerizasyon prosesinde görülen sıcaklık kontrolü sorunu bu yöntemle ortadan kaldırılır.

Bu prosesin avantajları, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması sebebiyle sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca polimerizasyon sırasında oluşabilecek çapraz bağlanma da önlenir.

Bu prosesin dezavantajları ise, çözücü varlığı nedeniyle polimerleşme hızının yavaşlaması, çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu polimer molekül ağırlığının düşmesi ve polimerizasyon sonunda çözücünün polimer üründen ayrılması için fazladan bir işleme ihtiyaç duyulmasıdır (Pişkin, 1987).

Süspansiyon polimerizasyonu, tane veya inci polimerizasyonu olarak da bilinir. Uygun bir ortam içinde yürütülen yığın polimerizasyonudur Ancak monomerler çözelti polimerizasyonunda olduğu gibi çözücüde çözünmek yerine bir dağıtma ortamında süspansiyon (katı-sıvı heterojen karışım) oluştururlar. Bu proseste monomer, su gibi uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Bu prosesin avantajları, daha büyük

molekül ağırlıklarına ulaşılabilmesi ve sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır. Dezavantajları ise polimerleşme reaksiyonu boyunca sürekli karıştırmak zorunda olunması ve ürünün saflaştırmaya ihtiyaç duymasıdır (Pişkin, 1987).

Emülsiyon polimerizasyonu, uygun bir ortam içinde emülsiyon fazında (sıvı-sıvı heterojen karışım) yürütülen bir polimerizasyon prosesidir. Süspansiyon polimerizasyonuna göre tanecikler çok daha küçüktür. Bu prosesin avantajları, daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılması ve daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulmasıdır.

Dezavantajı ise çok daha fazla katkı maddesi kullanıldığından kirlenmenin daha fazla olmasıdır (Pişkin, 1987).

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen porfirin türevi bileşiklerin, halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliklerini test etmek amacıyla polimerizasyon prosesi olarak, yığın polimerizasyonu tercih edilmiştir.

1.7. Katalizörler

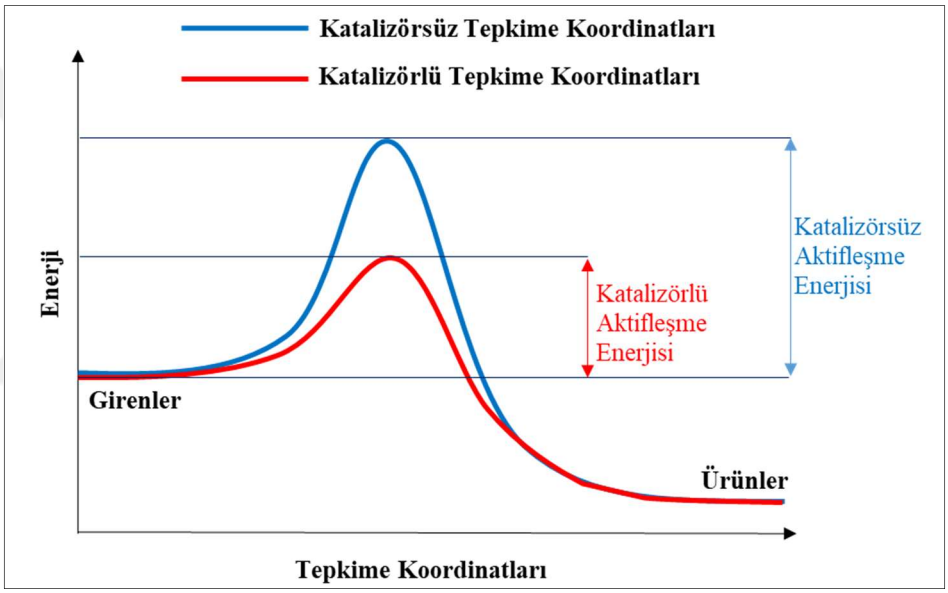
Katalizör terimi ilk olarak, kimyasal reaksiyonu harekete geçiren, yokken kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği madde olarak, Berzelius tarafından tanımlanmıştır. Daha sonra katalizör, Ostwald tarafından kendisi değişmeden, termodinamik olarak mümkün olan kimyasal reaksiyonları hızlandıran madde olarak tanımlanmıştır (Balıkçı, 2007). Bugün ise katalizör, kendisi bir değişikliğe uygramadan, kimyasal tepkimelerin hızını değiştirebilen madde olarak tanımlanmaktadır (Abacıoğlu, 2007).

Daha geniş anlamıyla ise katalizör, katalizör kullanılmadan istenilen özelliklerde ve istenilen saflıkta elde edilemeyen ürünü; daha kısa sürede, daha düşük sıcaklıklarda, istenilen özelliklerde ve saf olarak elde etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir.

Bu konuda önemli bir örnek olarak, katalizör kullanmaksızın radikalik mekanizma ile üretilen polietilenin, dallanma nedeniyle, kristallenebilme yeteneği ve yoğunluğu düşüktür. Oysa Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak üretilen polietilenin dallanması yok denecek kadar azdır ve polimerin kristallenebilme yeteneği de oldukça yüksektir. Burada, Ziegler-Natta katalizörü ile gerçekleştirilen katalizörlü polimerizasyonda katalizör, istenilen ürünün elde edilmesini sağlamıştır. Bu örnekte olduğu gibi polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan koordinasyon katalizörlerinin iki temel

görevi vardır. Bu görevlerden ilki polimerizasyonu başlatmak iken, ikincisi ise üstün koordinasyon yetenekleri sayesinde monomer birimlerinin polimer zincirlerine hep aynı geometride katılmalarını sağlayarak stereospesifik polimerler elde edilmesini sağlamaktır. Başka bir deyişle, polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan koordinasyon katalizörleri, polimer molekülüne katılacak yeni bir monomer molekülünü belirli bir biçimde yönlendirerek polimer zincirine yerleştirir (Saçak, 2015).

Termodinamik olarak katalizörler tepkimelerin gerçekleşmesi için gerekli olan aktifleşme enerjisini düşürürler. Bu durum Şekil 1.68'de gösterilmiştir.



Şekil.1.68. Katalizörlü ve Katalizörsüz tepkimelerde aktifleşme enerjisi

1.7.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler genel olarak, kullanım proseslerine göre, homojen ve heterojen olmak üzere iki başlıkta incelenebilirler.

1.7.1.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler, aynı fazda oldukları, reaksiyona giren maddelere tutunup, çeşitli basamaklardan geçirerek, giren maddeleri ürüne dönüştürüp, reaksiyon sonunda üründen değişmeden ayrılan maddelerdir. Homojen katalizörler tepkime karışımı ile aynı fazdadırlar. (Yalçın, 2015).

Homojen katalizörlerin avantajları; daha ılıman reaksiyon ortamlarında çalışabilmeleri ve yüksek seçicilikleridir. Dezavantajları ise termal olarak hassas maddeler olmaları, üründen ayrılmalarının çok kolay olmaması, çoğu zamanlarda da bu ayrılmanın pek mümkün olmamasıdır. Bu yüzden de homojen katalizörler, üründen katalizörün ayrılma zorunluluğu olmadığı durumlarda daha kullanışlıdırlar.

1.7.1.2. Heterojen katalizörler

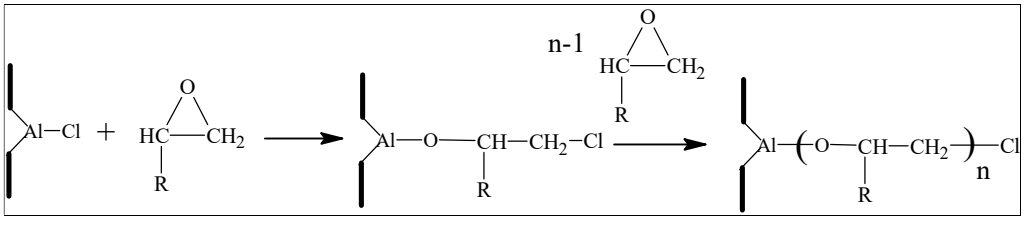
Tepkime karışımı ile farklı fazlarda olan katalizörlere heterojen katalizörler denir. Heterojen katalizörler çoğunlukla katı fazdadırlar (Altan, 2018). Reaksiyona giren gaz veya sıvı maddeler heterojen katalizörün katı yüzeyine tutunurlar ve katalizör görevini yerine getirerek reaksiyonu gerçekleştirir. Heterojen katalizörlerin avantajı, reaksiyona giren maddelerle ve dolayısıyla ürünlerle farklı fazlarda olmalarından dolayı, üründen kolaylıkla ayrılarak geri kazanılmalarıdır. Dezavantajları ise reaksiyon koşullarının çok zor olması ve seçiciliklerinin düşük olmasıdır (Yıldız, 2016).

Bu tez çalışması kapsamında elde edilerek halka açılma polimerizasyonunda kullanılan kalay-porfirin türevi katalizörler homojen katalizörlerdir.

1.7.2. Halka açılma polimerizasyonunda katalizörler

Uygun katalizör seçilerek, halka açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı, küçük heterojenlik indeksine sahip, canlı ve istenilen özelliklerde düzenli polimerler elde edilebilir (Kayan, 2020).

Pek çok araştırma grubu tarafından metal tuzlarından yola çıkılarak katalizörler sentezlenmiş ve halka açılması polimerleştirilmesinde kullanılmıştır (Chisholm ve Llobet, 2002; Antelmann ve diğ., 2001; Schilling ve diğ., 1986; Ge ve diğ., 2000; Chisholm ve diğ., 2008). Şekil 1.69’ da porfirin türevi bir katalizörle halkalı monomer olan propilen oksitin polimerleşmesi görülmektedir.



Şekil 1.69. Porfirin türevi katalizörle propilen oksitin polimerleşmesi

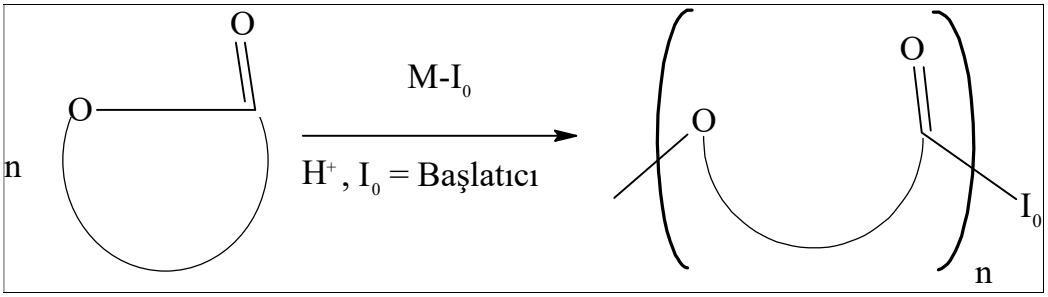
Düzgün yapılı polimerlerin hazırlanmasında katalizörün seçimliliği çok önemlidir. Eğer katalizörün seçimliliği iyi değilse, izomer karışımlarından oluşan polimerler elde edilir. Örneğin; propilen oksidin polimerleştirilmesinde seçimli katalizör kullanılmaz ise 8 farklı polipropilen oksit izomer karışımı elde edilebilir (Chisholm ve Llobet, 2002).

1.7.3. Halka açılmasında kullanılan katalizörlerin özellikleri

Halka açılma polimerizasyonunda single-site (tek uçlu) katalizörlerin kullanımı ile istenilen özelliklerde polimerler elde edilebilmektedir (Kayan, 2020).

Laktid ve siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu için iyi bir katalizör/başlatıcının aşağıdaki koşulları sağlaması gerektiğini göstermektedir;

Metal hem redoks-inaktif olmalı, hem de büyüyen alkoksit polimer zincirinden β-hidrojen atomunun absorpsiyonuna karşı inert olmalıdır. Aksi takdirde yan reaksiyonlar oluşabilir ve bu yan reaksiyonlar katalitik aktiviteyi azaltarak zincir sonlanmasına neden olabilirler. Pek çok ana grup metalleri bu koşullara uygundur. Siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu Şekil 1.70'da gösterilmiştir.



Şekil 1.70. Siklik Esterlerin Metal Kompleksler ile Halka-Açılma Polimerizasyonuyla Polimerleştirilmesi İçin Genel Metod

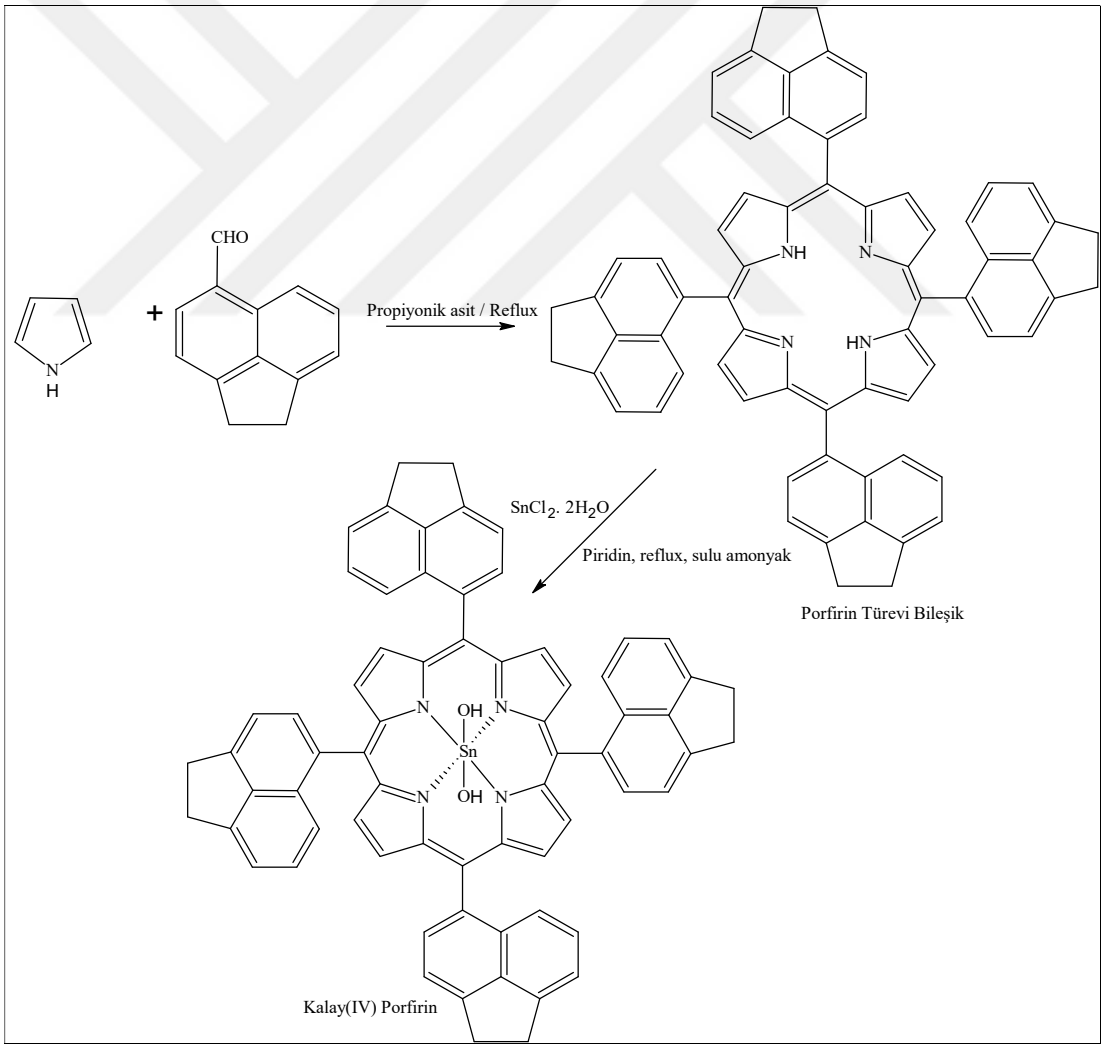
İnorganik kalıp L_nM, L_n ligantları halka açılma polimerizasyonuna ve diğer ligantlar ile yer değiştirmeye karşı inert olmalıdır. Aksi halde moleküller arası zincir değişimiyle oligomerik alkoksitler oluşabilir. Oluşan oligomerik alkoksitler, tek-uçlu katalizin avantajlı olabilmesi için uzun olmamalı ve basit metal alkoksitler ile yapılan katalize benzer olmalıdır. L_nMOR kompleks içinde alkoksit, ligant alkol değişimine ve C-X çoklu bağlar ile araya-girme reaksiyonlarına karşı kararlı olmalıdır (Wu ve diğ., 2006).

Koordinasyon katalizörleri iki temel görevi vardır. Bunlardan birincisi polimerizasyonu başlatmak için, ikincisi ise, monomer birimlerinin polimer zincirine hep aynı geometride katılmalarını sağlamaktır (Saçak, 2015). Kısacası koordinasyon katalizörleri istenilen özellikle, stereospesifik polimer elde etmemizi sağlarlar.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

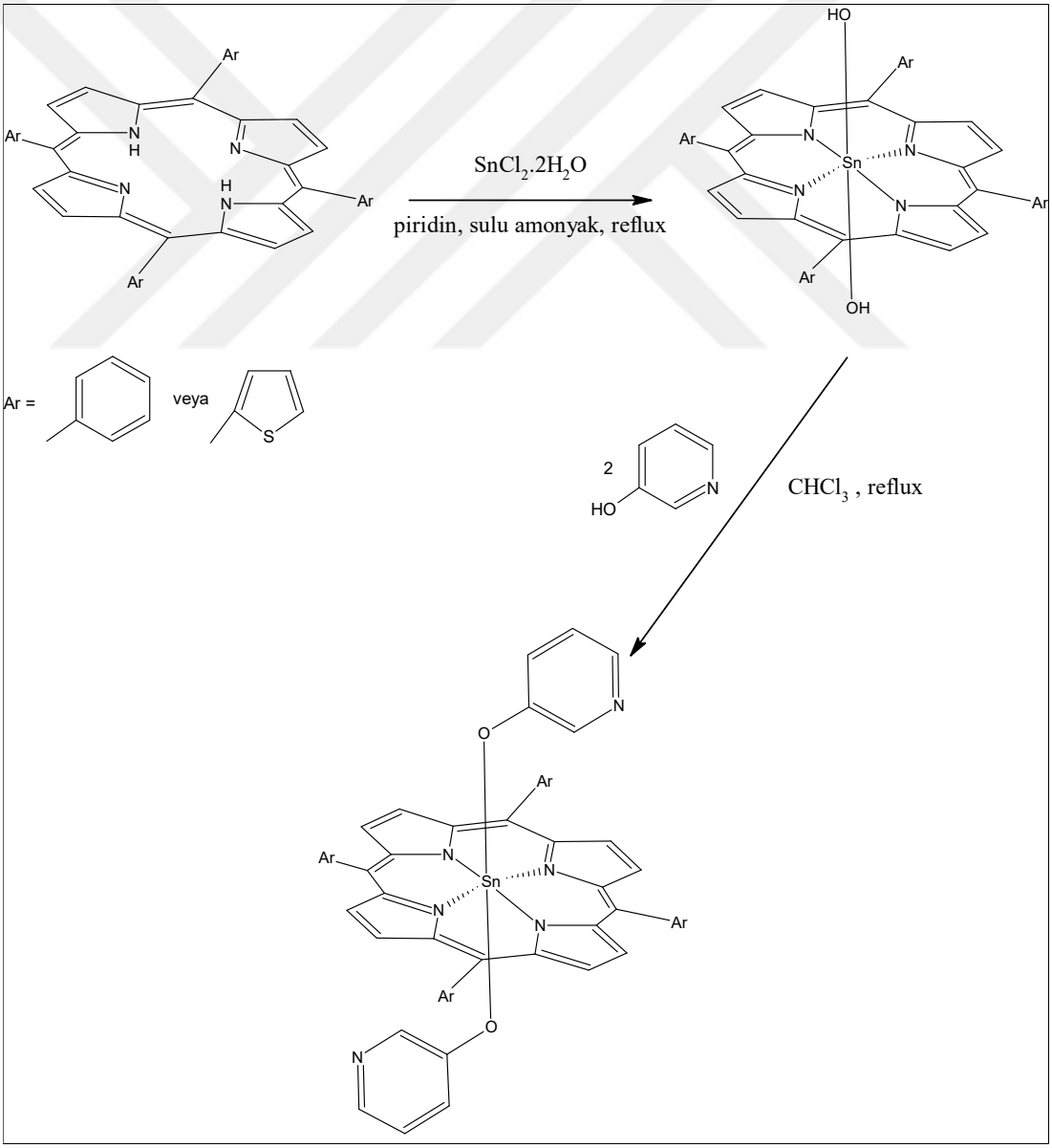
2.1. Porfirinler ve Metaloporfirinler

Molupe ve çalışma arkadaşları, 2019 yılında yaptıkları çalışmada, porfirin türevi bileşiği aldehit ve pirolden yola çıkarak sentezledikten sonra kalay(IV) porfirini elde ederek bu bileşiğin PDT (Fotodinamik Terapi) uygulamalarını araştırmışlardır (Molupe ve diğ., 2019). Molupe tarafından yapılan bu çalışma Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Molupe ve arkadaşlarının sentezlediği porfirin ve kalay(IV) porfirin bileşikleri

Balaji Babu ve çalışma arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada, aksiyal sübstitüe kalay (IV) porfirinler sentezleyerek karakterize etmişlerdir (Babu ve diğ., 2019). Bu çalışmada TTP (tetratiyenilporfirin) ve TPP (tetrafenilporfirin) sentezlendikten sonra bu bileşikler $SnCl_2.2H_2O$ ile piridin içerisinde etkileştirmiş ve sulu amonyak ile hidroliz ederek aksiyal olarak trans dihidroksi bağlı Sn(IV) porfirinleri elde edilmiştir. Bu aksiyal olarak trans dihidroksi bağlı Sn(IV) porfirinler, kloroform içerisinde 3-hidroksipiridin ile etkileştirilerek, Sn(IV) porfirinin aksiyal konumlarına 3-hidroksipiridin bağlanmıştır. Elde edilen bu bileşik MALDI-TOF MS, ^{1}H NMR, UV-Vis gibi spektrofotometrik yöntemlerle karakterize edilerek PDT özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışma Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Babu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma

Kadish ve çalışma arkadaşları 1992 yılında yaptıkları çalışmada, aksiyal metal-karbon bağı içeren kalay(IV) porfirin türevi bileşiği sentezleyerek karakterize etmişlerdir (Kadish ve diğ., 1992). Burada P, porfirin türevi bileşiği göstermek üzere $(P)Sn^{IV}(CH_3)I$ şeklinde gösterilen ve porfirin kavitesinde Sn(IV) bulunan ve aksiyel olarak da I (İyot) ve kalay-karbon σ-bağı içeren metaloporfirin türevi bileşiği, $(P)Sn^{II}$ şeklinde gösterilen kalay (II) porfirinle metiliyodürün (CH_3I), tetrahidrofuran (THF) içerisinde reaksiyonundan elde etmiştir. Bu bileşiğin karakterizasyonunu ^{1}H-NMR, UV-Vis, IR ve elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirmiştir. Tepkime aşağıda gösterilmiştir.

$(P)Sn^{II} + CH_3I \rightarrow (P)Sn^{IV}(CH_3)I;$

John Arnold ve çalışma arkadaşları 1993 yılında, Lityum, Sodyum ve Potasyum Porfirin türevi bileşikler sentezleyerek bunların karakterizasyonunu yapmıştır. Metalsiz porfirinleri H_2P, (oktaetilporfirin (OEP), meso-tetrafenilporfirin (TPP), meso-tetra-p-tolilporfirin (TTP), meso-tetrakis(4-tert-butilfenil)porfirin (TBPP), meso-tetrakis(3,4,5-tri-metoksifenil)porfirin (TMPP)), bire iki oranında, metal tuzları ($MN(SiMe_3)_2$) (M = Li, Na, K) ile tetrahidrofuran (THF) veya dimetoksietan (DME) içerisinde reaksiyonundan kaba formülleri $M_2(THF)_4P$ ve $M_2(DME)_2P$ olan dimetal tuzlarını elde etmişlerdir (Arnold ve diğ., 1993). Tepkime aşağıda gösterilmiştir.

$H_2P + 2\ MN(SiMe_3)_2 \rightarrow M_2P(solv)_n + 2\ HN(SiMe_3)_2$;

(M = Li, Na, K; solv = THF, DME);

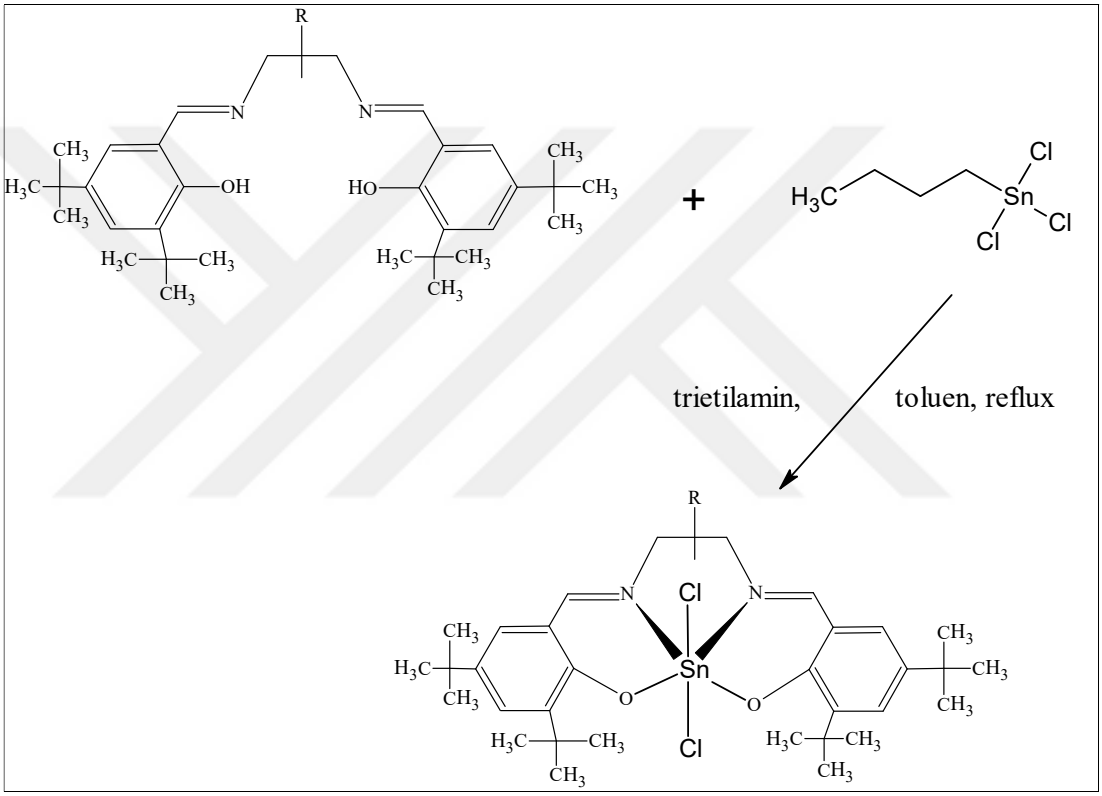
Jinyuan Chen ve L. Keith Woo, 1998 yılında yaptıkları çalışmada, yukarıda açıklanan John Arnold ve arkadaşlarının çalışmlarında elde ettikleri lityum porfirinlerden yola çıkarak aksiyal kalay-karbon σ-bağı içeren kalay (IV) porfirinler elde etmişlerdir (Chen ve Woo, 1998). Yapılan çalışmada, lityum porfirin ($(TTP)Li_2(THF)_2$) ile Me_2SnBr_2' nin reaksiyonundan, reaksiyon çözücüsü olarak toluen kullanıldığında kalay porfirine aksiyal olarak iki metil grubu bağlı bileşik elde edilirken, çözücü olarak diklorometan (CH_2Cl_2) kullanıldığında kalay porfirine aksiyal olarak bağlı bir metil grubu bir de Br bağlı bileşik elde edilmektedir. Bu tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.

$$(TTP)Li_2(THF)_2 + Me_2SnBr_2 \xrightarrow{\text{Toluen}} \text{cis-}(TTP)SnMe_2 + 2LiBr + 2THF$$

$$(TTP)Li_2(THF)_2 + Me_2SnBr_2 \longrightarrow (TTP)SnMeBr + LiBr \text{ ve } LiMe + 2THF$$

2.2. Kalay Tepkimeleri

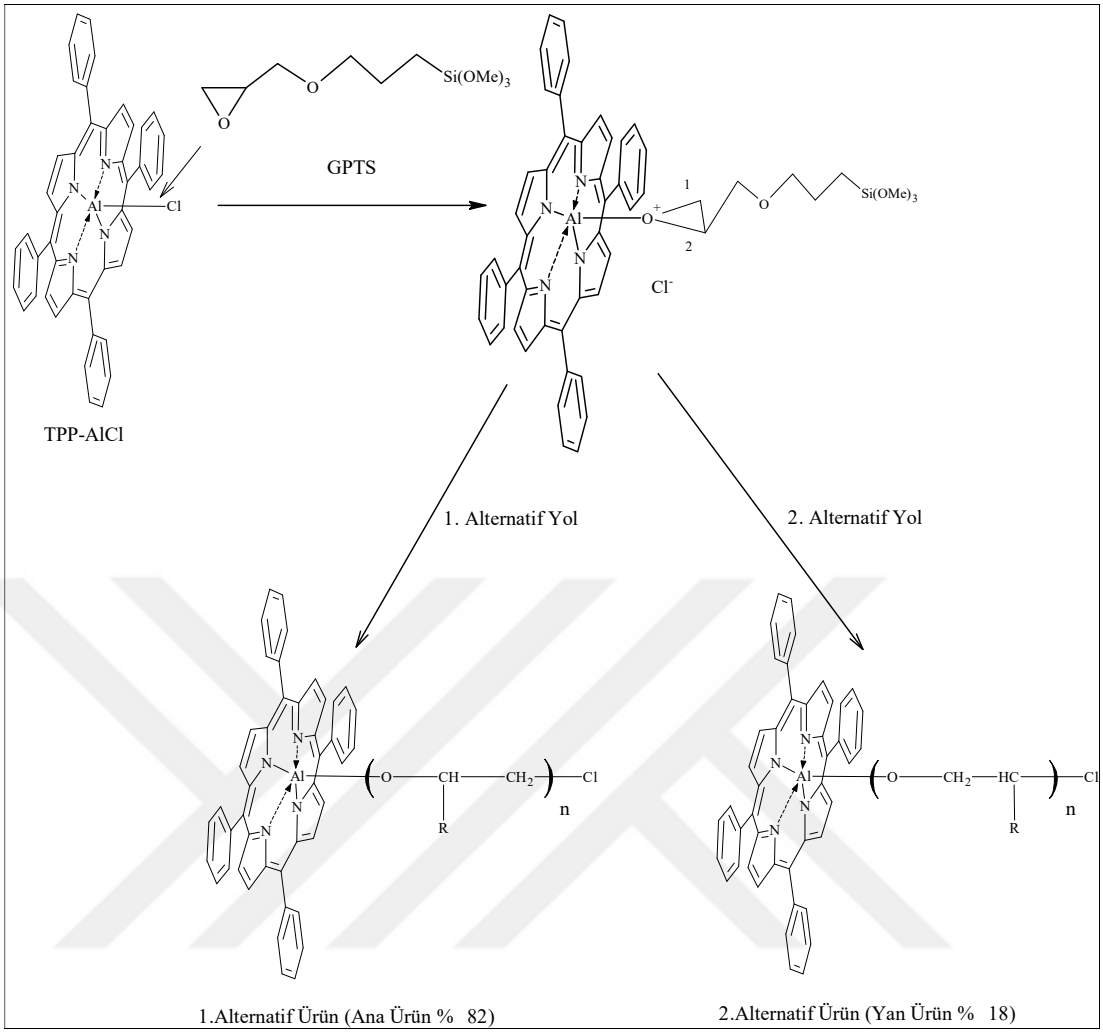
Yearwood 2014 yılında yaptığı çalışmada, organokalay bileşiği olan bütilkalay triklorür ile salhekzen(tBu) ve salhepten(tBu) bileşiklerini ayrı ayrı, çözücü olarak tolüen kullanıp etkileştirme sonucunda bütilkalay triklorür salhekzen ve bütilkalay triklorür salhepten bileşiklerini elde etmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin karakterizasyonunu ^{1}H-NMR, ^{119}Sn-NMR ve IR gibi spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışma Şekil 2.3' de gösterilmiştir (Yearwood, 2014).



Şekil 2.3. Salhekzen(tBu) ve salhepten(tBu) ile bütilkalay triklorürün reaksiyonu

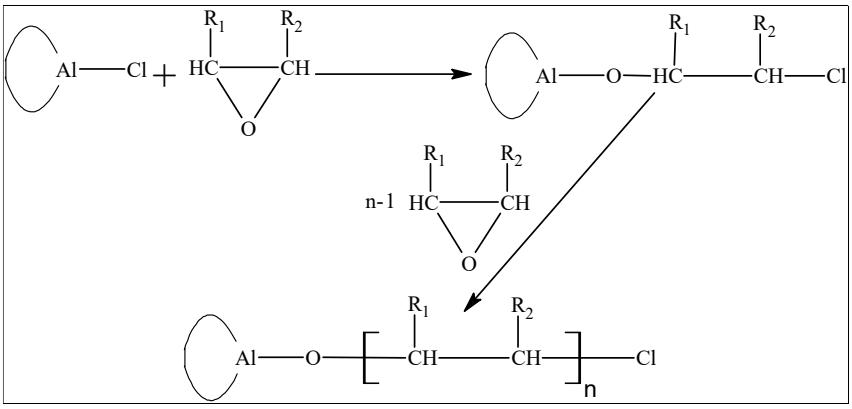
2.3. Koordinasyon Katalizörlerinin Halka Açılma Polimerizasyonunda Kullanımı

2012 yılında Asgar KAYAN yaptığı çalışmada hazırlamış olduğu porfirin türevi bileşik olan tetrafenilporfirin alüminyum klorürü (TPP-AlCl) halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmıştır. Bu çalışmada bir epoksit türevi olan 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GPTS) hazırlanan porfirin türevi katalizörle polimerleştirmiş ve oluşan polimeri karakterize edilmiştir (Kayan, 2012). Hazırlanan porfirin türevi katalizör ve polimerleşme reaksiyonu Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

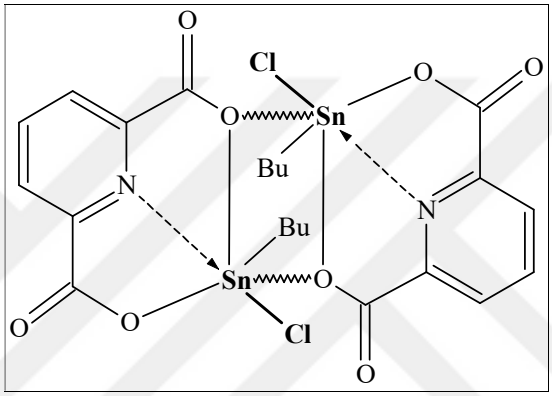


Şekil 2.4. Asgar Kayan'ın yapmış olduğu çalışma (R=CH_2-O-$(CH_2)_3Si(OMe)_3$)

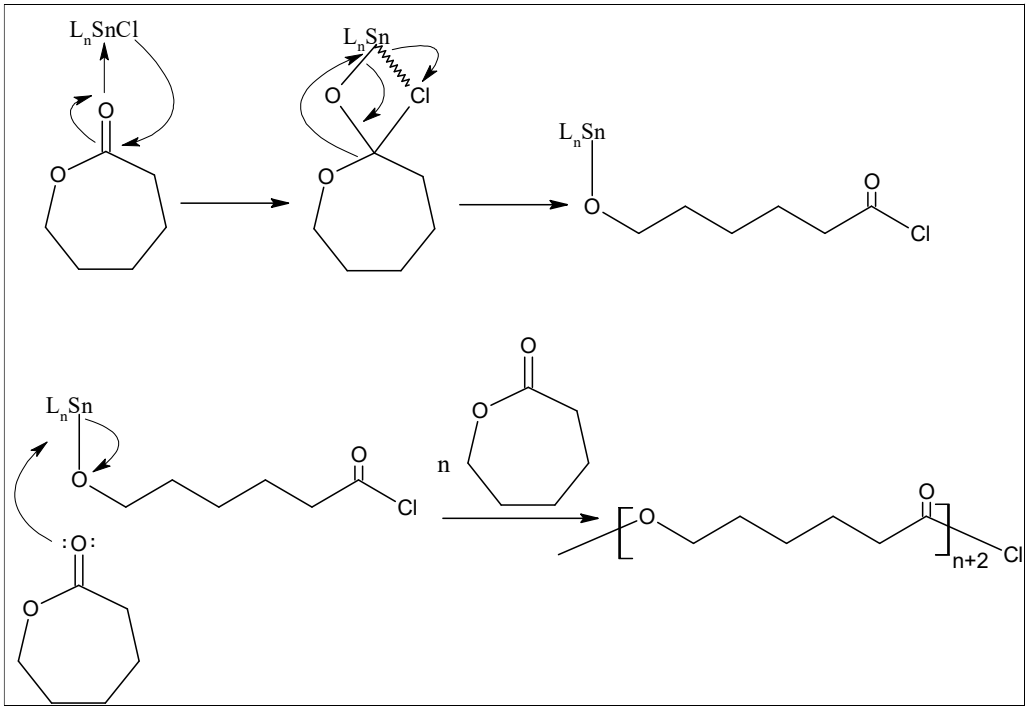
Takuzo Aida ve çalışma arkadaşları 1987 yılında yaptıkları çalışmada, (5,10,15,20-tetrafenilporfinato)alüminyum klorür ((TPP)AlCl) kullanarak, epoksitin polimerizasyonu ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polieter elde etmiştir (Aida ve diğ., 1987). Yapılan bu çalışma Şekil 2.5' te gösterilmiştir. Begüm Canan Yıldız ve Asgar Kayan 2017 yılında yaptıkları çalışmada, tek uçlu kalay(IV) bileşikleri sentezleyerek, ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliğini sınamışlardır. Bu çalışmada farklı potasyum karboksilat tuzları ile bütilkalaytriklorür bileşiğinin reaksiyonundan, L_nSnCl genel formülü ile gösterilen tek uçlu kalay(IV) bileşikleri sentezlenmiş ve ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Yıldız ve Kayan, 2017). Sentezlenen tek uçlu kalay (IV) bileşiklerinin genel yapısı Şekil 2.6'da, bu bileşiklerin ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılması ise Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Aida ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma



Şekil 2.6. L_nSnCl genel yapısındaki kalay (IV) tek uçlu katalizör (dimerik yapıda)



Şekil 2.7. L_nSnCl genel yapısındaki katalizörlerin ε-kaprolaktonu polimerleştirmesi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmak üzere metaloporfirin türevleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin elementel analiz, kütle ölçümü, UV-Vis, IR, NMR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonları yapıldı. Sonrasında ise elde edilen metaloporfirin türevlerinin, halka açılma polimerizasyonu katalizörü olarak kullanılabilirliklerinin test edilmesi amacıyla farklı monomerlere karşı (GPTS, ve ε-kaptolakton), farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde polimerleşme denemeleri yapıldı. Elde edilen polimerlerin GPC ile analiz ve karakterizasyonu yapıldı. Bu bölümde öncelikle materyal başlığı altında, reaksiyonlarda kullanılan kimyasallar ve elde edilen bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar listelenmiştir. Yöntem başlığı altında, porfirin türevlerinin eldesi, daha çok bir geçiş araürünü olarak kullandığımız lityum porfirinlerin eldesi, ardından bütilkalay(IV) triklorür ile kalay porfirin eldesi ki burada porfirinlerden ve lityum porfirinlerden yola çıkarak olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Son olarak da dibütilkalay(IV) diklorür ile kalay porfirin eldesi ki burada da porfirinlerden ve lityum porfirinlerden yola çıkarak olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Butilkalay triklorür ($CH_3(CH_2)_3SnCl_3$) (%95, 201057 Aldrich),

Lityum bis(trimetilsilil)amit ($((CH_3)_3Si]_2NLi$) (%97, 324620 Aldrich),

Dibütilkalay diklorür ($((CH_3CH_2CH_2CH_2)_2SnCl_2$) (%96, 205494 Aldrich),

Fosfonitrilik klorür trimer ($((NPCl_2)_3$) (%99, 230286 Aldrich),

Pirol (C_4H_5N) (%98, 131709 Aldrich),

Benzalhit (C_7H_6O)(%99,5, 801756 Aldrich),

4-Florobenzaldehit (%98, 128376 Aldrich),

4-Klorobenzaldehit (%98, 112216 Aldrich),

4-Bromobenzaldehit (%99, B57400 Aldrich),

4-(Trifloromethil)benzaldehit(Merck),

2,3,4,5,6-Pentaflorobenzaldehit (C_6F_5CHO) (%98, 103748 Aldrich),

4-Nitrobenzaldehit ($O_2NC_6H_4CHO$)(%98, 130176 Aldrich),

4-(Dimetilamino)-benzaldehit (%98, Merck),

2,3-Dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon (DDQ) (%98, D60400 Aldrich)

Tetrakloro-1,4-benzokinon (p-kloranil) (%99, 232017 Aldrich)

3-Glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPTS: $C_9H_{20}O_5Si$) (% 98, 440167 Aldrich)

ε-Kaptolakton ($C_6H_{10}O_2$) (%97, 704067 Aldrich)

Kloroform (% 99, Carlo Erba),

Propiyonik asit (%98, Merck),

Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) (%99, 806770 Aldrich)

Metanol (%99, Merck)

Etanol (%99, Merck)

Tetrahidrofuran (THF) (% 99.9, Merck)

Dimetilsülfoksit (DMSO)

Dimetilformamid (DMF)

Diklorometan (CH_2Cl_2)

Aseton (CH_3COCH_3)

Metalik Sodyum (Na)

Piridin (C_5H_5N)

Trietil ortoasetat (%98, 75580 Fluka)

kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çözeltiler Heidolph marka manyetik karıştırıcılar üzerinde karıştırılarak hazırlandı. Çözücü ve ayrılan kısmın ortamdan uzaklaştırılması işleminde Heidolph Laborata 4000 Efficient evaporatör kullanıldı. IR ölçümleri Bruker Tenser 27 ATR ve Shimadzu 8201/86601 PC spektrometre ile yapıldı. ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR analizleri Bruker 400 MHz spektrometre cihazı (ODTÜ) ve 500 MHz NMR(Varian) cihazı ile (GTÜ), kütle ölçümleri ESI-MS (Bruker Micro TOF-ESI/MS) ve MALDI-MS (Bruker microflex LT MALDI-TOF MS) cihazları ile (GTÜ), UV-Vis ölçümleri Perkin Elmer Lambda 35 ve Agilent-Cary 60 UV-Vis spektrofotometreleri ile , elementel analiz ölçümleri Castech Instruments Elementel Combistion System ECS 4010 cihazı ile GPC ölçümleri Shimadzu LC–20AD Prominence yüksek performanslı sıvı kromatografi ile yapıldı.

3.2. Yöntem

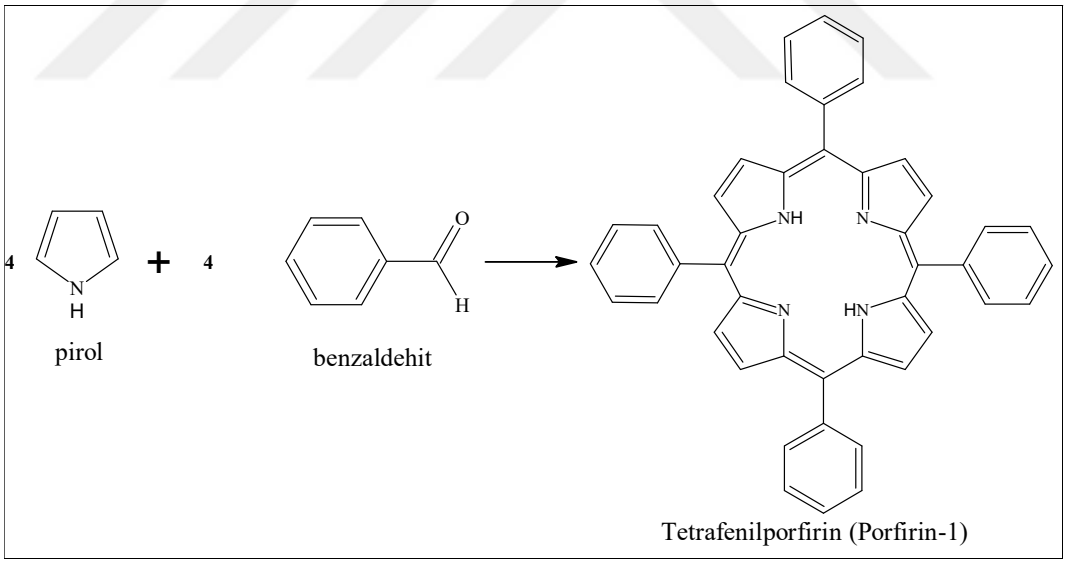
3.2.1. Porfirin türevlerinin eldesi

Porfirin eldesinde genel olarak Adler Yöntemi (Adler, 1967) kullanılmıştır. Bu yöntemde pirol ve benzaldehit türevleri propiyonik asit içerisinde 30 dakika reflux edilerek porfirin bileşikleri elde edildi. Ayrıca Lindsey Yöntemindeki porfirinojenlerin porfirinlere dönüştürülme basamağı da uygulandı. Ortamda bulunabilecek porfirinojenin 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon (DDQ) veya 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon (p-kloranil) gibi bir oksidant ilave edilerek porfirine dönüştürülmesiyle porfirin türevleri elde edildi (Lindsey ve diğ., 1987). Elde edilen porfirinler, nötral veya bazik alümina ile kolon kromotografisi kullanılarak saflaştırıldı (Kim ve diğ., 1972). Ayrıca porfirinojensiz porfirin elde etmek için çözücü olarak Adler yöntemindeki sadece propiyonik asit kullanmanın yerine propiyonik asit ve nitro

benzen karışımı kullanılarak da reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Gonsalves ve diğ., 1991). Sentezlenen her bir porfirin için sentez reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

3.2.1.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (Porfirin 1) eldesi

1,34 g (20 mmol) pirol ve 2,12 g (20 mmol) benzaldehit, kaynamakta olan 20 mL propiyonik asit içerisine kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım 30 dakika kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım önce metanolle sonra sıcak su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. 0,30 g DDQ nun 75 mL benzen içerisinde çözünmesi ile hazırlanan karışım içerisinde, etüvden alınan madde çözülerek 60 ºC sıcaklıkta 30 dakika karışıtırıldıktan sonra evaporatörde çözücünün bir kısmı uçurularak iki kat deriştirildi ve bazik alümina ile yürütücü çözücü olarak kloroform kullanarak kolon kromotografisi ile saflaştırıldı. Saf madde toluen-metalol karışımında (1:1) kristallendirildi ve süzülüp kurutularak mor kristal ürün Porfirin 1 elde edildi 0,40 g (Verim %13). Reaksiyon ve elde edilen ürün Porfirin-1, Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

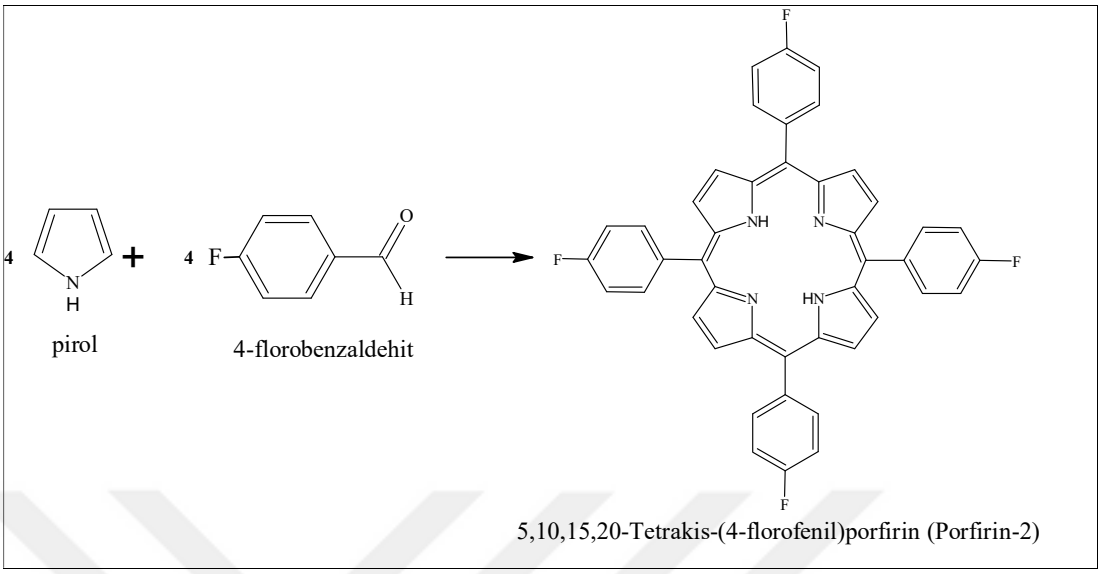


Şekil 3.1. Porfirin-1 eldesi

3.2.1.2. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-florofenil)porfirin (Porfirin 2) eldesi

1,34 g (20 mmol) pirol ve 2,53 g (20 mmol) 4-florobenzaldehit, kaynamakta olan 20 mL propiyonik asit içerisine kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım 30 dakika kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım önce metanolle sonra sıcak su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Mor kristal ürün elde edildi

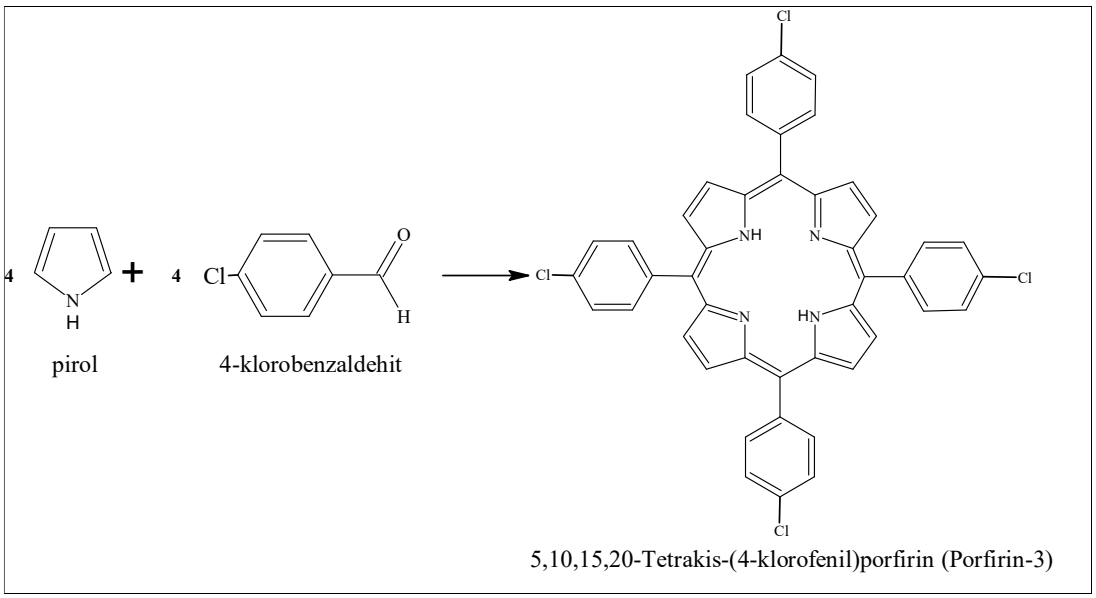
0,68 g (Verim %20). Reaksiyon ve elde edilen ürün porfirin-2, Şekil 3.2' dedir.



Şekil 3.2. Porfirin-2 eldesi

3.2.1.3. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-klorofenil)porfirin (Porfirin-3) eldesi

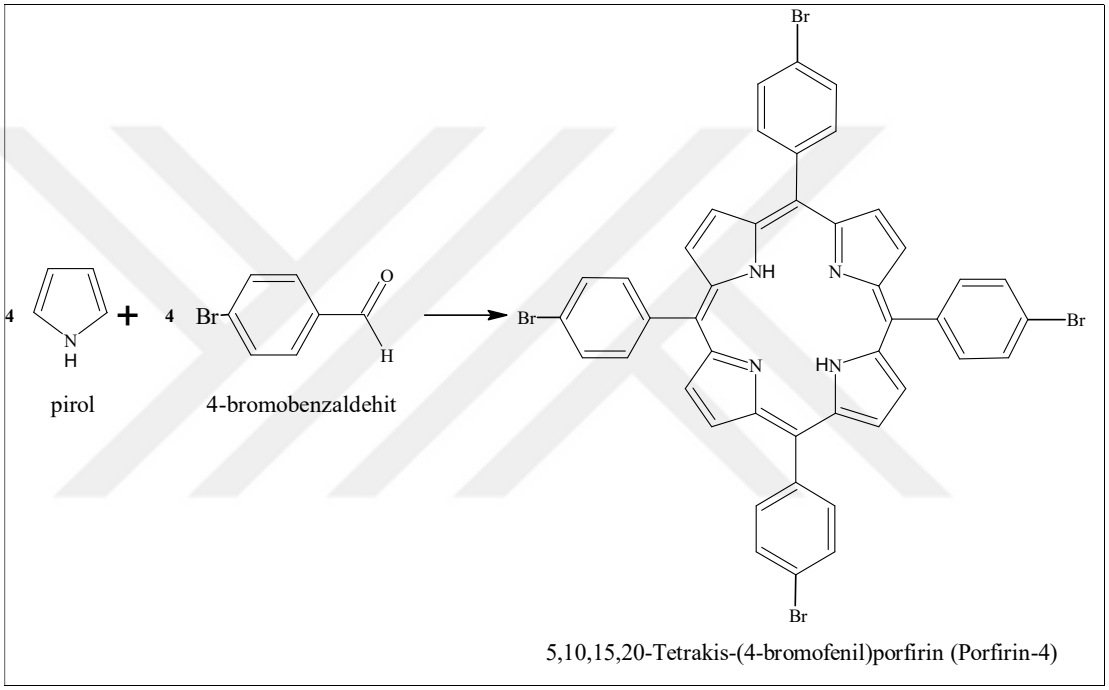
1,34 g (20 mmol) pirol ve 2,81 g (20 mmol) 4-klorobenzaldehit, kaynamakta olan 20 mL propiyonik asit içerisine kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım 30 dakika kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım önce metanolle sonra sıcak su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Mor kristal ürün elde edildi 0,60 g (verim %16). Reaksiyon ve elde edilen ürün Porfirin-3, Şekil 3.3' tedir



Şekil 3.3. Porfirin-3 eldesi

3.2.1.4. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromofenil)porfirin (Porfirin-4) eldesi

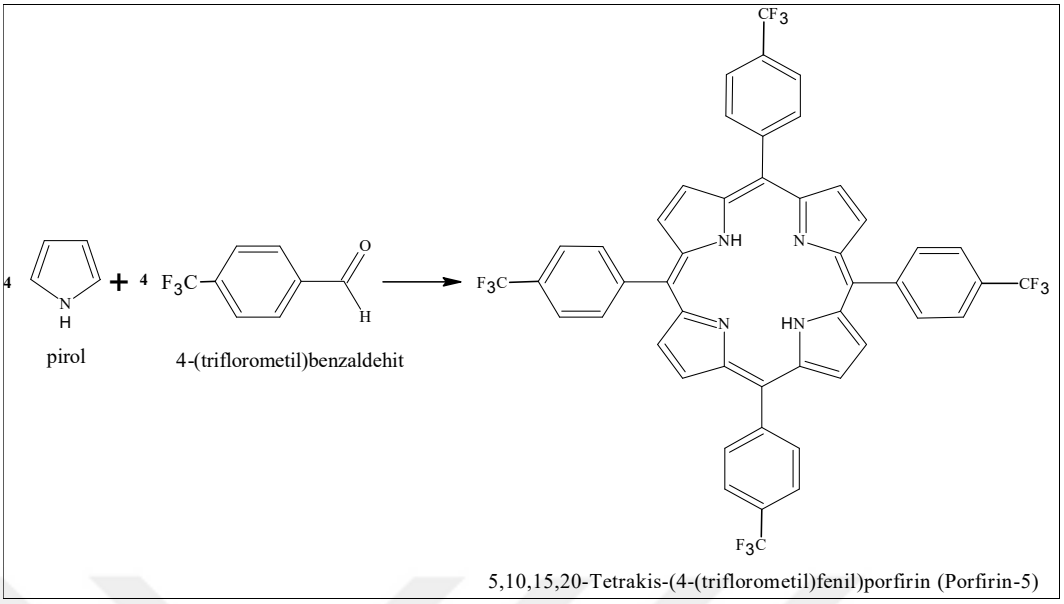
1,34 g (20 mmol) pirol ve 3,70 g (20 mmol) 4-bromobenzaldehit, kaynamakta olan 20 mL propiyonik asit içerisine kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım 30 dakika kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kâğıdında kalan kısım önce metanolle sonra sıcak su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Mor kristal ürün elde edildi 0,69 g (verim %15). Reaksiyon ve elde edilen ürün Porfirin-4, Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Porfirin-4 eldesi

3.2.1.5. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(trifloromethil)fenil)porfirin (Porfirin-5) eldesi

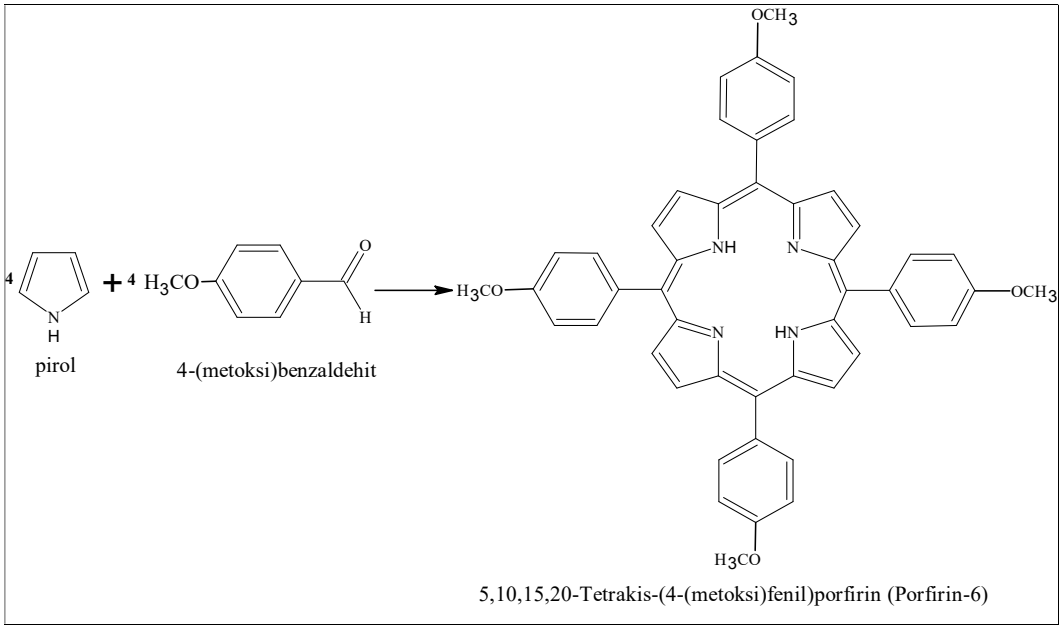
1,34 g (20 mmol) pirol ve 3,48 g (20 mmol) 4-(trifloromethil)benzaldehit, kaynamakta olan 20 mL propiyonik asit içerisine kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım 30 dakika kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım önce metanolle sonra sıcak su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Mor kristal ürün elde edildi 0,53 g (verim %12). Reaksiyon ve elde edilen ürün Porfirin-5, Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Porfirin-5 eldesi

3.2.1.6. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirin (Porfirin-6) eldesi

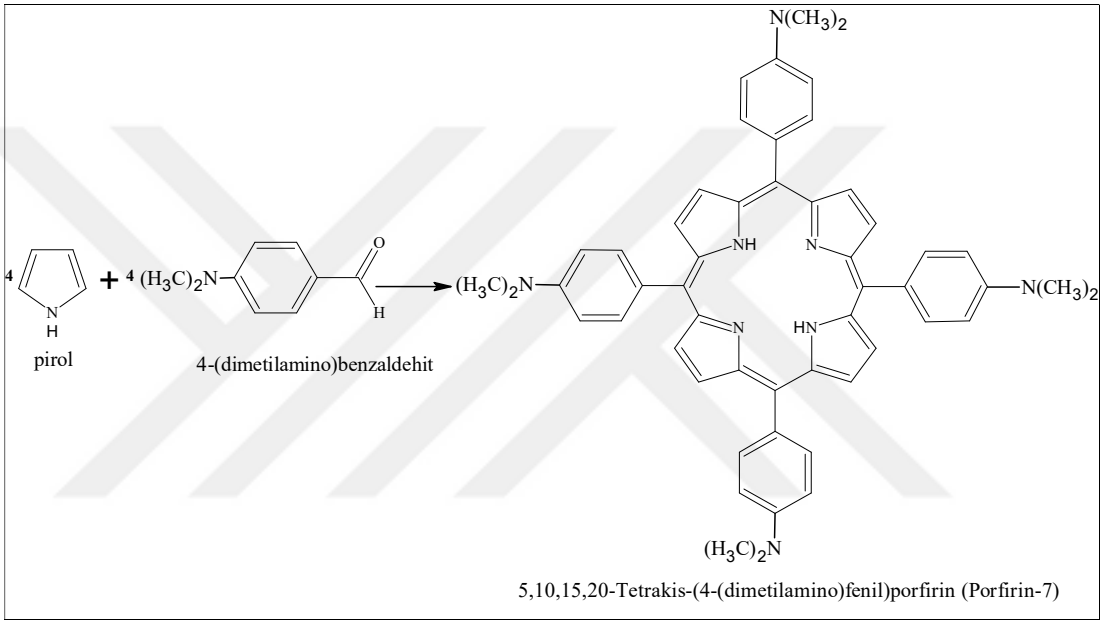
1,34 g (20 mmol) pirol ve 2,72 g (20 mmol) 4-(metoksi)benzaldehit, kaynamakta olan 20 mL propiyonik asit içerisine kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım 30 dakika kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım önce metanolle sonra sıcak su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Mor kristal ürün elde edildi 0,40 g (verim %11). Reaksiyon ve elde edilen ürün Porfirin-6, Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Porfirin-6 eldesi

3.2.1.7. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirin (Porfirin-7) eldesi

1,34 g (20 mmol) pirol ve 2,98 g (20 mmol) 4-(dimetilamino)benzaldehit, kaynamakta olan 20 mL propiyonik asit içerisine kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım 30 dakika kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım önce metanolle sonra sıcak su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Mor kristal ürün elde edildi 0,32 g (verim %8). Reaksiyon ve elde edilen ürün Porfirin-7, Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Porfirin-7 eldesi

3.2.2. Lityum porfirinlerin eldesi

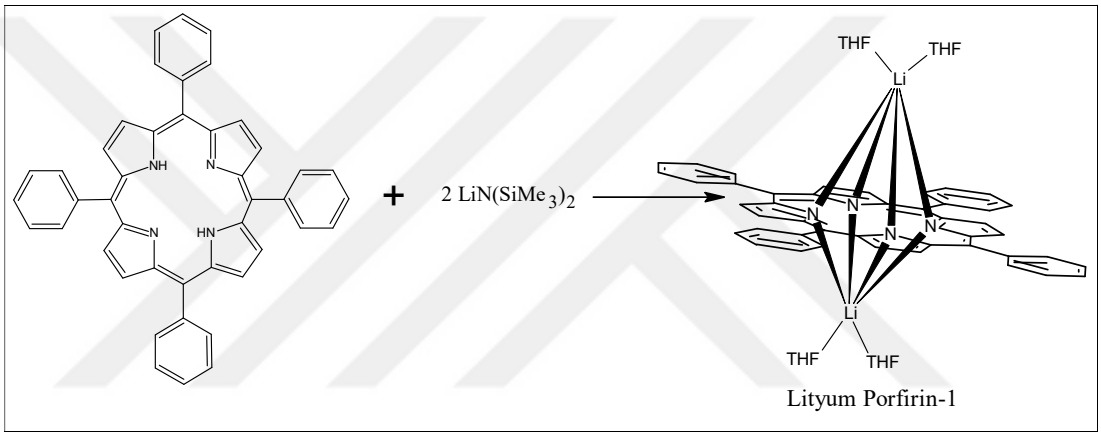
Lityum porfirin eldesinde genel olarak Arnold yöntemi (Arnold, 1993) kullanılmıştır. Bu yöntemde metalsiz porfirinleri H_2P ile, bire iki oranında, lityum tuzunun ($LiN(SiMe_3)_2$), THF veya dimetoksietan (DME) içerisinde reaksiyonundan kaba formülleri $Li_2(THF)_4P$ ve $Li_2(DME)_2P$ olan dilityum tuzları elde edilmektedir (Arnold, 1993). Tepkime aşağıda gösterilmiştir. Sentezlenen her bir porfirin için sentez reaksiyonları aşağıdadır.

$H_2P + 2\ MN(SiMe_3)_2 \rightarrow M_2P(çöz)_n + 2\ HN(SiMe_3)_2$;

(M = Li, Na, K; çöz = THF, DME);

3.2.2.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-1)

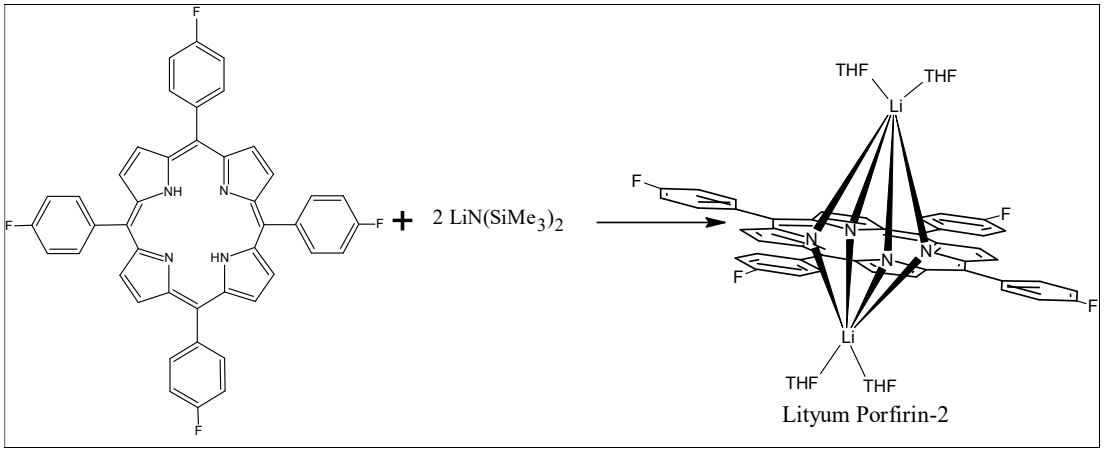
61,47 mg (0,1 mmol) tetrafenilporfirin 20 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 40 µL (0,2 mmol) lityum tuzu $LiN(SiMe_3)_2$, inert atmosferde, kontrollü bir şekilde damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis spektroskopisi ile takip edildi ve 8 saat sonunda UV-Vis spektrumunda ikili Q-Bandı görüldüğünde sonlandırıldı, vakum altında solventi yarı yarıya azaltılarak konsantre edildi. Hekzan ilave edildi ve -25 ºC sıcaklıkta 8 saat kristallendirildi inert atmosferde süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım vakumda kurutuldu. 86,83 mg (verim %95) ürün elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Lityum Porfirin-1, Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Lityum porfirin-1 eldesi

3.2.2.2. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-2)

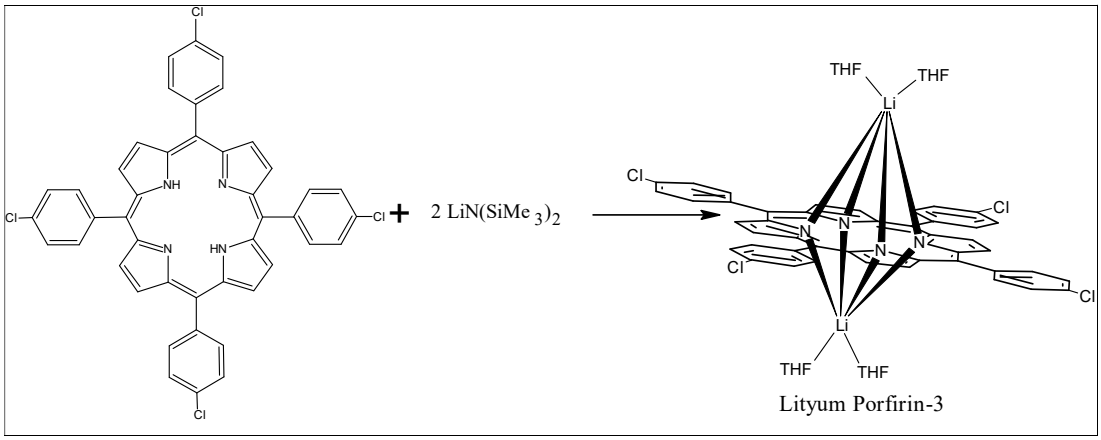
68,62 mg (0,1 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirin 20 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 40 µL (0,2 mmol) lityum tuzu $LiN(SiMe_3)_2$, inert atmosferde, kontrollü bir şekilde damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis spektroskopisi ile takip edildi ve 8 saat sonunda UV-Vis spektrumunda ikili Q-Bandı görüldüğünde sonlandırıldı ve vakum altında solventi yarı yarıya azaltılarak konsantre edildi. Hekzan ilave edildi ve -25 ºC sıcaklıkta 8 saat kristallendirilerek inert atmosferde süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım vakumda kurutuldu. 91,71 mg (verim %93) ürün elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Lityum Porfirin-2, Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Lityum Porfirin-2 eldesi

3.2.2.3. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-3)

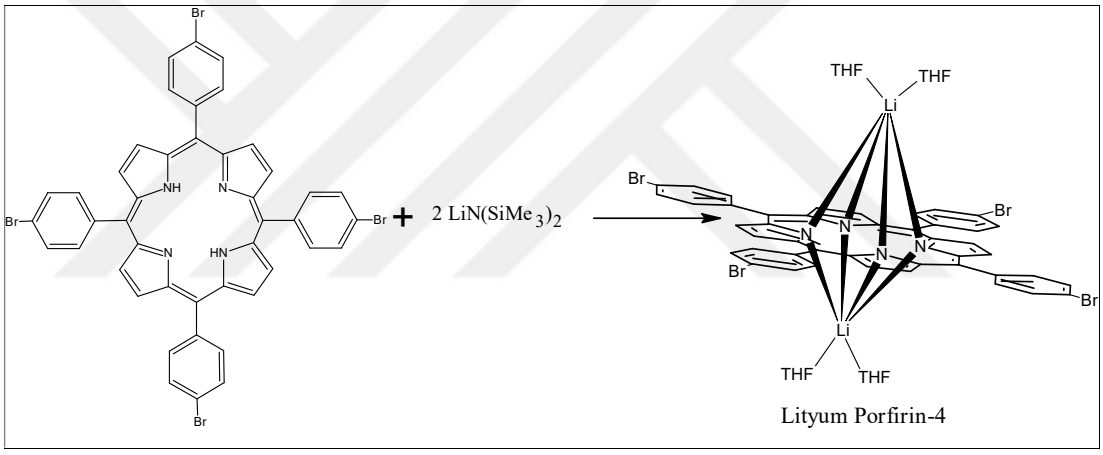
75,25 mg (0,1 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirin 20 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 40 µL (0,2 mmol) lityum tuzu $LiN(SiMe_3)_2$, inert atmosferde, kontrollü bir şekilde damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis spektroskopisi ile takip edildi ve 8 saat sonunda UV-Vis spektrumunda ikili Q-Bandı görüldüğünde sonlandırıldı ve vakum altında solventi yarı yarıya azaltılarak konsantre edildi. Hekzan ilave edildi ve -25 ºC sıcaklıkta 8 saat kristallendirilerek inert atmosferde süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım vakumda kurutuldu. 96,83 mg (verim %92) ürün elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Lityum Porfirin-3, Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Lityum Porfirin-3 eldesi

3.2.2.4. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-4)

93,03 mg (0,1 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirin 20 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 40 µL (0,2 mmol) lityum tuzu $LiN(SiMe_3)_2$, inert atmosferde, kontrollü bir şekilde damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis spektroskopisi ile takip edildi ve 8 saat sonunda UV-Vis spektrumunda ikili Q-Bandı görüldüğünde sonlandırıldı, vakum altında solventi yarı yarıya azaltılarak konsantre edildi. Hekzan ilave edildi ve -25 ºC sıcaklıkta 8 saat kristallendirilerek inert atmosferde süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım vakumda kurutuldu. 114,34 mg (verim %93) ürün elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Lityum Porfirin-4, Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

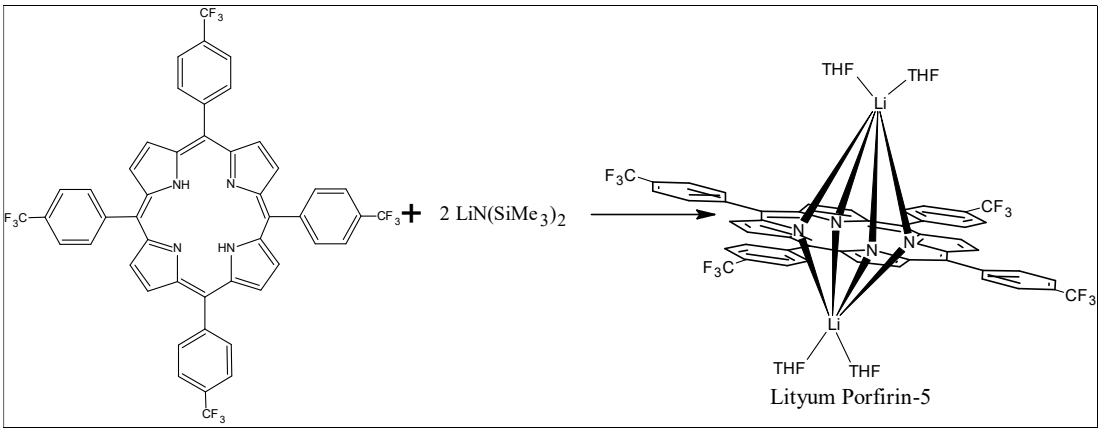


Şekil 3.11. Lityum Porfirin-4 eldesi

3.2.2.5. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(trifloromethil)fenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-5)

88,62 mg (0,1 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(trifloromethil)fenil)porfirin 20 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 40 µL (0,2 mmol) lityum tuzu $LiN(SiMe_3)_2$, inert atmosferde, kontrollü bir şekilde damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis spektroskopisi ile takip edildi ve 8 saat sonunda UV-Vis spektrumunda ikili Q-Bandı görüldüğünde sonlandırıldı ve vakum altında solventi yarı yarıya azaltılarak konsantre edildi. Hekzan ilave edildi ve -25 ºC sıcaklıkta 8 saat kristallendirilerek inert atmosferde süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım vakumda kurutuldu. 106,75 mg (verim %90) ürün elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Lityum Porfirin-5, Şekil

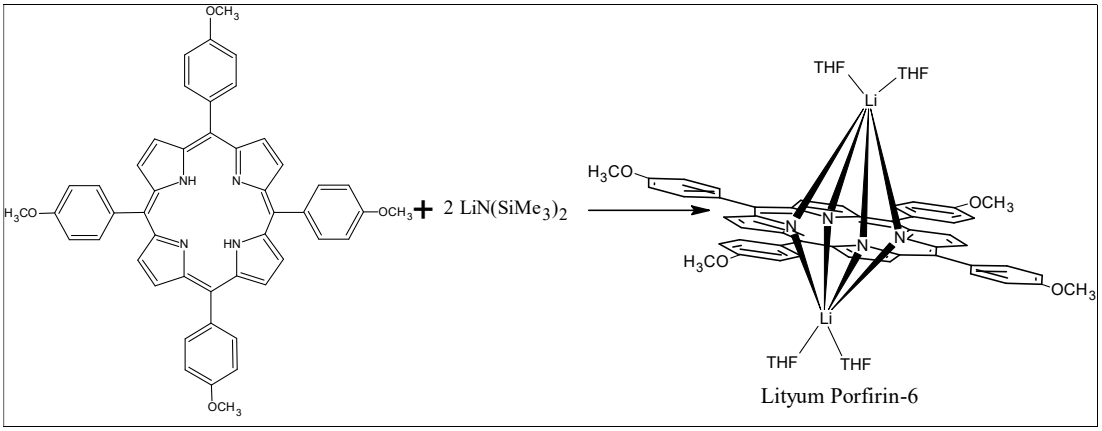
3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Lityum Porfirin-5 eldesi

3.2.2.6. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-6)

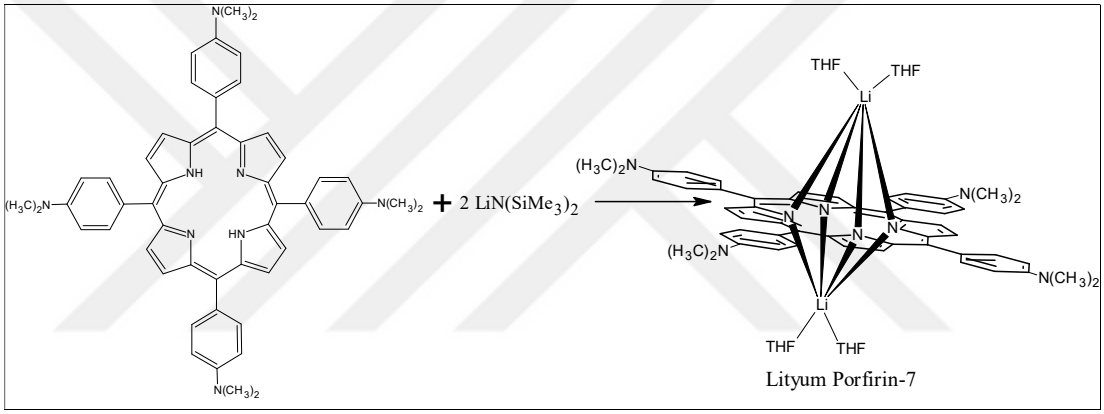
73,43 mg (0,1 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirin 20 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 40 µL (0,2 mmol) lityum tuzu $LiN(SiMe_3)_2$, inert atmosferde, kontrollü bir şekilde damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis Spektroskopisi ile takip edildi ve 8 saat sonunda UV-Vis spektrumunda ikili Q-Bandı görüldüğünde sonlandırıldı ve vakum altında solventi yarı yarıya azaltılarak konsantre edildi. Hekzan ilave edildi ve -25 ºC sıcaklıkta 8 saat kristallendirilerek inert atmosferde süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım vakumda kurutuldu. 97,19 mg (verim %94) ürün elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Lityum Porfirin-6, Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Lityum Porfirin-6 eldesi

3.2.2.7. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirinatolityum eldesi (Lityum Porfirin-7)

78,80 mg (0,1 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirin 20 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 40 µL (0,2 mmol) lityum tuzu $LiN(SiMe_3)_2$, inert atmosferde, kontrollü bir şekilde damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis spektroskopisi ile takip edildi ve 8 saat sonunda UV-Vis spektrumunda ikili Q-Bandı görüldüğünde sonlandırıldı ve vakum altında yarı yarıya konsantre edildi. Hekzan ilave edildi ve -25 ^oC sıcaklıkta 8 saat kristallendirilerek inert atmosferde süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım vakumda kurutuldu. 97,92 mg (verim %90) ürün elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Lityum Porfirin-7, Şekil 3.14' te gösterilmiştir.

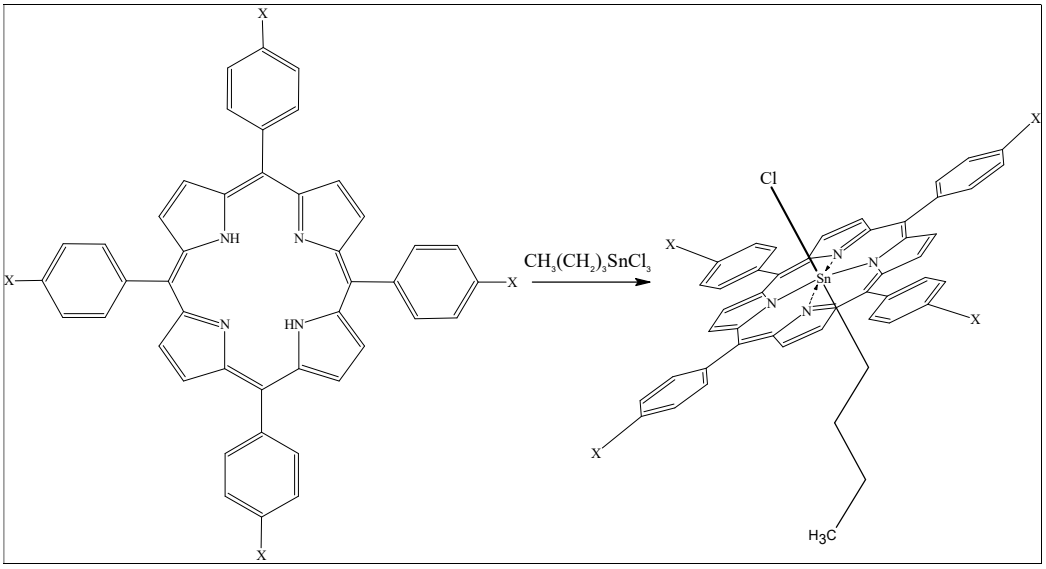


Şekil 3.14. Lityum Porfirin-7 eldesi

3.2.3. Bütilkalay(IV) triklorür ile porfirinlerin reaksiyonu

Hazırlanan metalsiz porfirin türevi bileşiklerinin, literatürdeki çalışmalar doğrultusunda (Kayan, 2012) $CH_3(CH_2)_3SnCl_3$ (bütilkalay triklorür) bileşiğiyle reaksiyonları sonucunda katalizör olarak kullanılacak olan metalli porfirin türevi bileşikleri elde edilmiştir. Yapılan reaksiyon Şekil 3.15' te özetlenmiştir.

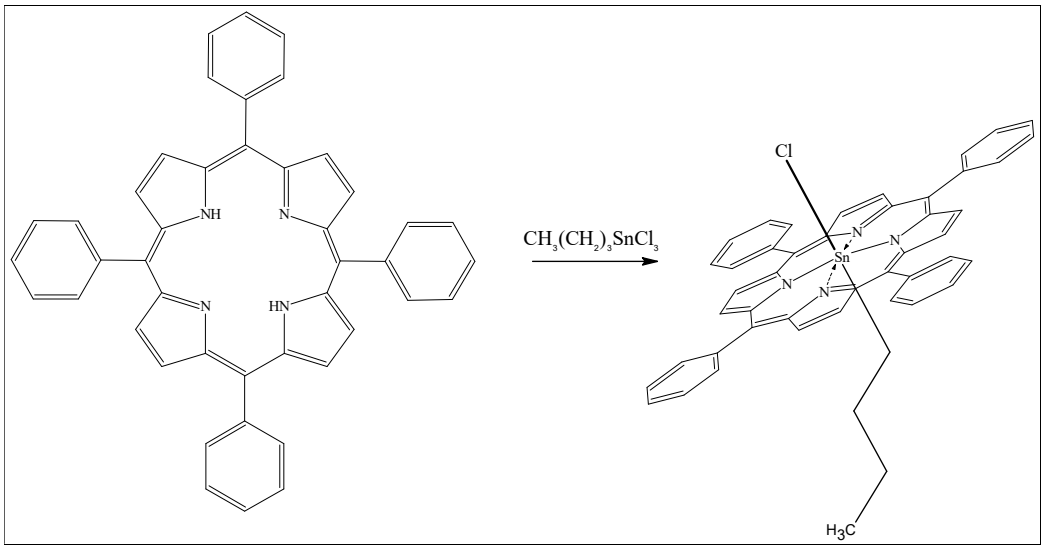
Genel olarak, porfirin türevi bileşik THF içerisinde çözüldü ve inert ortamda butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu.



Şekil 3.15. Genel katalizör sentez reaksiyonu (X=-H ,-F, -Cl, -Br, -I, -CF_3, -OCH_3, -$N(CH_3)_2$)

3.2.3.1. Katalizör-1' in 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinden eldesi

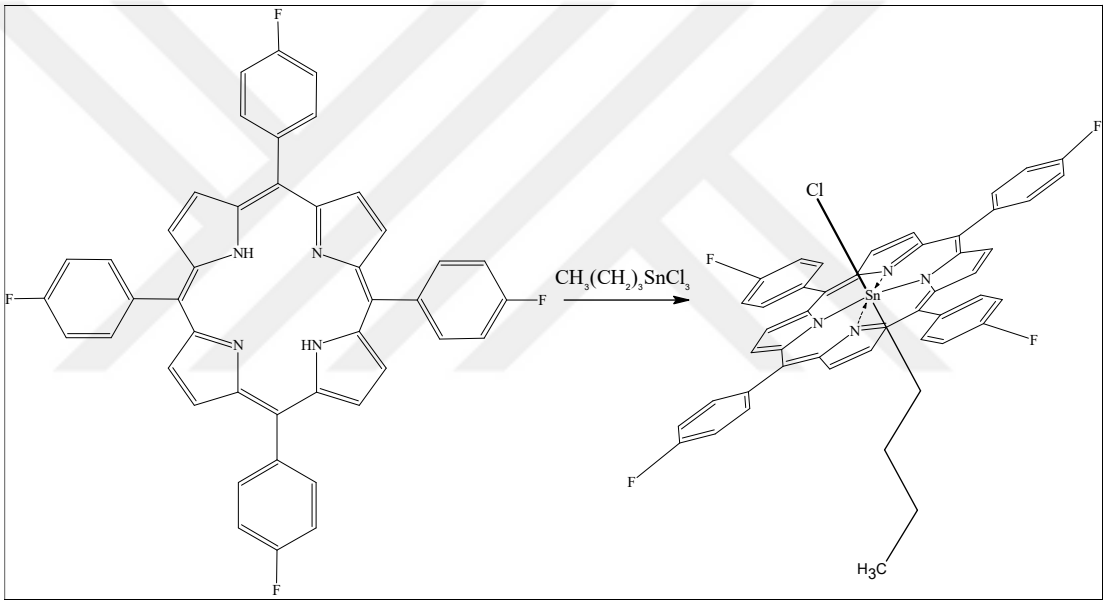
110 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrafenilporfirin 5 mL THF içerisinde çözüldü inert ortamda 73 mg (0.24 mmol) butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 90,49 mg (verim %61) bütil(5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Kataliör-1, Şekil 3.16' da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. [Bu(TPP)SnCl] (Katalizör-1) sentezi

3.2.3.2. Katalizör-2’ nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinden eldesi

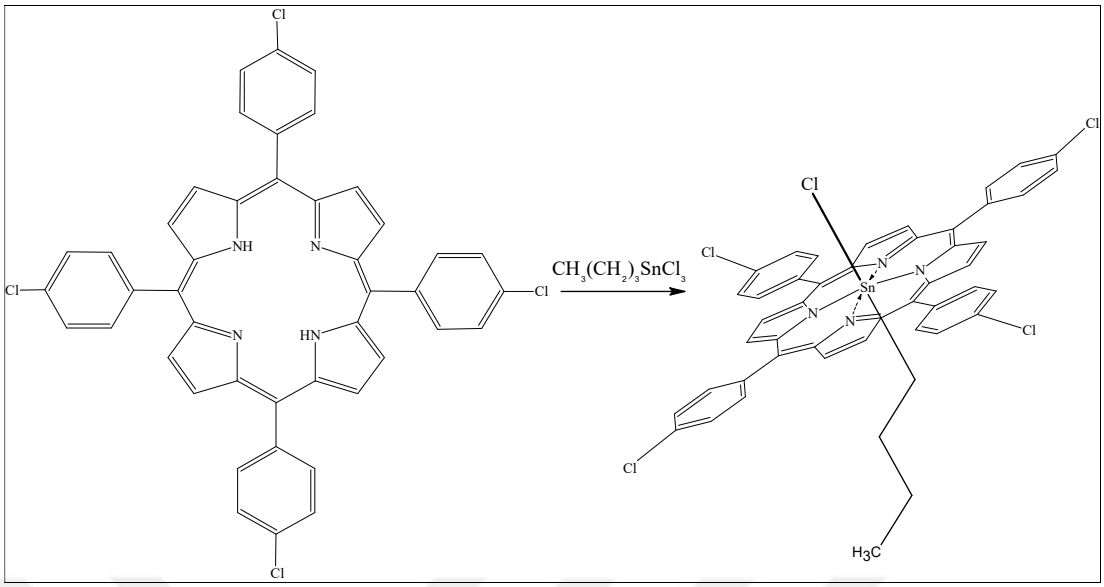
110 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirin 5 mL THF içerisinde çözüldü ve inert ortamda 73 mg (0.24 mmol) butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında solventi uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 86,01 mg (Verim %60) bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TFPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-2, Şekil 3.17’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.17. [Bu(TFPP)SnCl] (Katalizör-2) sentezi

3.2.3.3. Katalizör-3’ ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinden eldesi

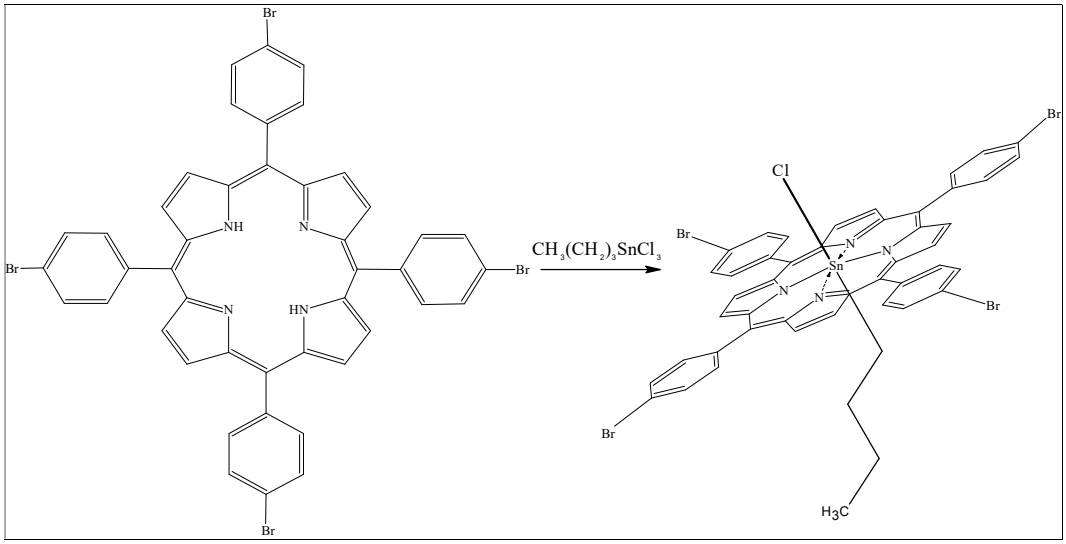
120 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirin 5 mL THF içerisinde çözüldü ve inert ortamda 73 mg (0.24 mmol) butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Ele geçen ham ürün hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 76,94 mg (Verim %50) bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TCPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-3, Şekil 3.18’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.18. [Bu(TCPP)SnCl] (Katalizör-3) sentezi

3.2.3.4. Katalizör-4' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinden eldesi

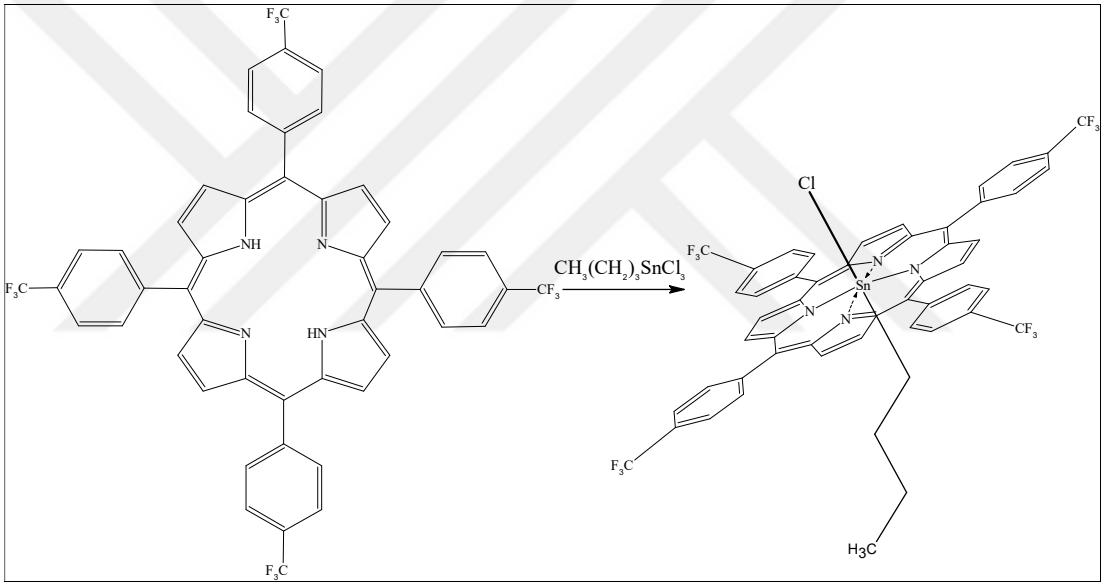
150 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirin 5 mL THF içerisinde çözüldü ve inert ortamda 73 mg (0.24 mmol) butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında solventi uçuruldu. Ele geçen ham ürün hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 91,12 mg (verim %50) bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TBPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-4, Şekil 3.19' da gösterilmiştir.



Şekil 3.19. [Bu(TBPP)SnCl] (Katalizör-4) sentezi

3.2.3.5. Katalizör-5' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinden eldesi

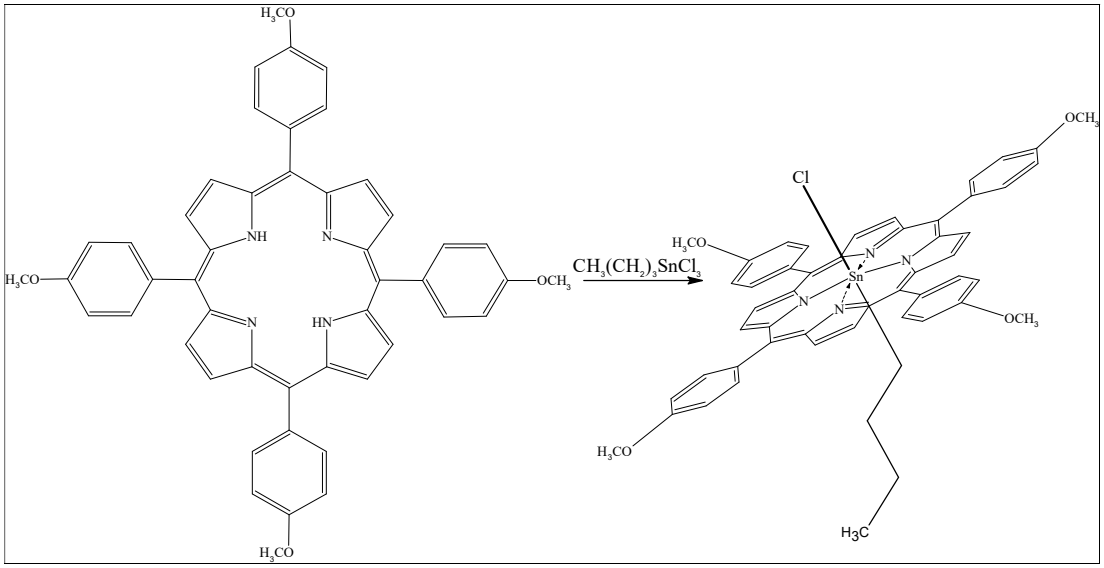
142 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinin 5 mL THF içerisinde çözüldü inert ortamda 73 mg (0.24 mmol) butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Ele geçen ham ürün hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 78,92 mg (verim %45) bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TMPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-5, Şekil 3.20' de gösterilmiştir.



Şekil 3.20. [Bu(TMPP)SnCl] (Katalizör-5) sentezi

3.2.3.6. Katalizör-6' nın 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinden eldesi

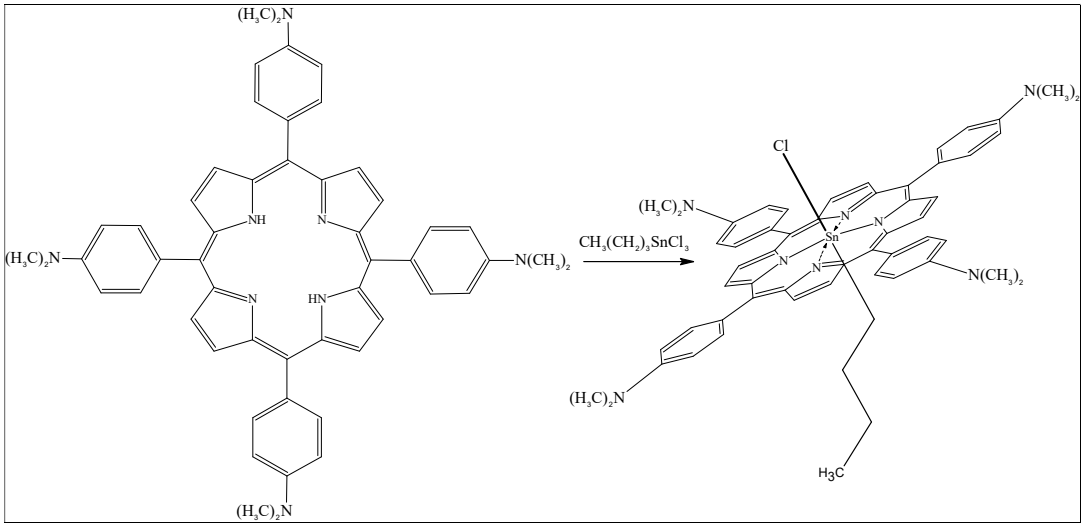
117 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinin 5 mL THF içerisinde çözüldü inert ortamda 73 mg (0.24 mmol) butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Ele geçen ham ürün hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 72,51 mg (verim %48) bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TMOPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-6, Şekil 3.21'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21. [Bu(TMOPP)SnCl] (Katalizör-6) sentezi

3.2.3.7. Katalizör-7' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinden eldesi

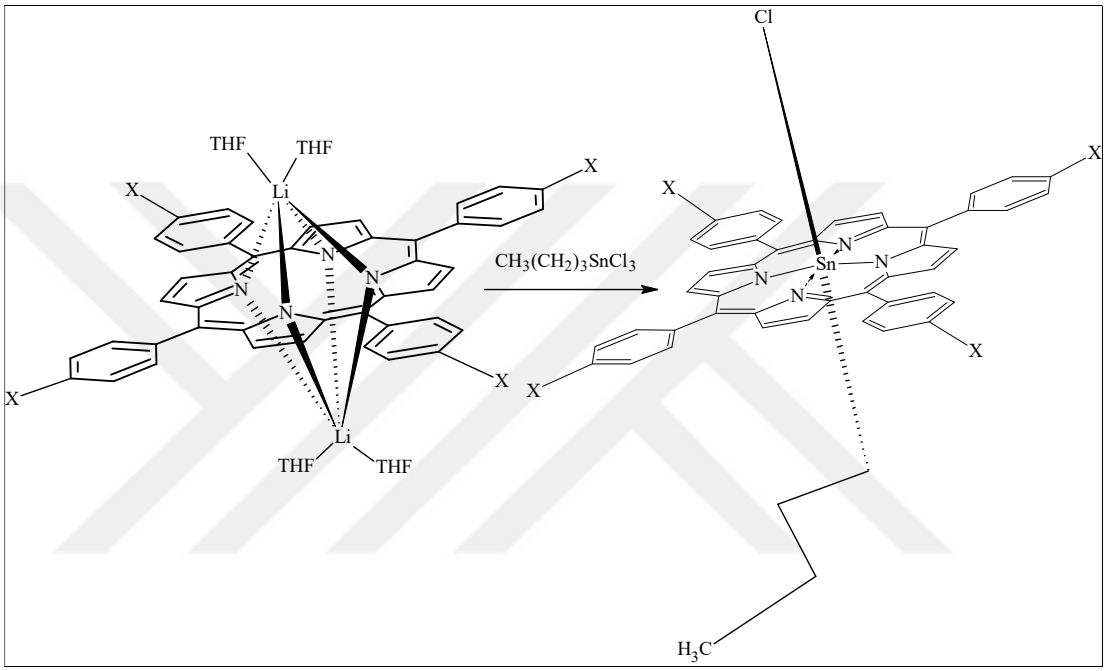
126 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinin 5 mL THF içerisinde çözüldü inert ortamda 73 mg (0.24 mmol) butilkalay triklorür yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Ele geçen ham ürün hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 68,54 mg (verim %43) bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TMAPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-7, Şekil 3.22' de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. [Bu(TMAPP)SnCl] (Katalizör-7) sentezi

3.2.4. Bütilkalay(IV) triklorür ile Lityum porfirinlerin reaksiyonları

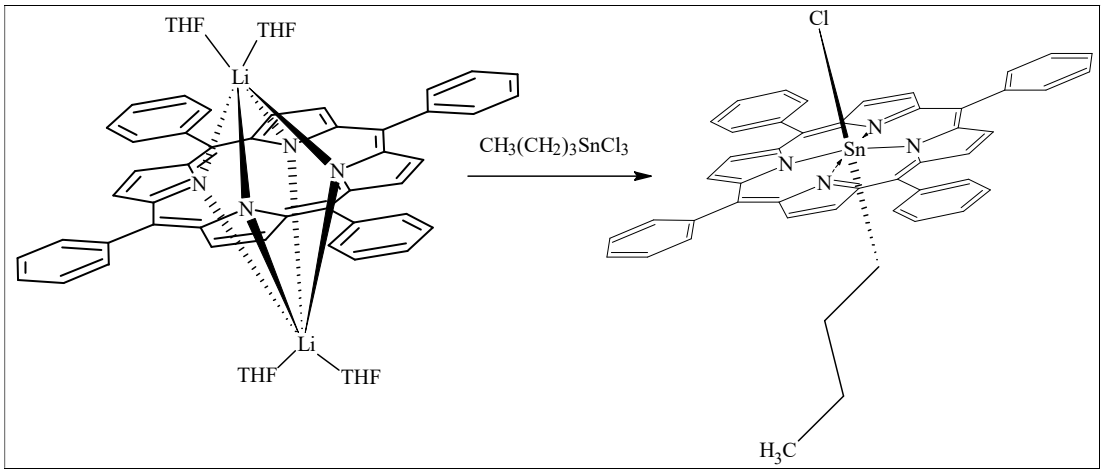
Hazırlanan lityum porfirin bileşiklerinin, literatürdeki çalışmalar doğrultusunda ((Yearwood, 2014), (Dawson ve diğ., 1996), (Chen ve Woo, 1998)), $CH_3(CH_2)_3SnCl_3$ (Bütilkalay triklorür) bileşiği ile reaksiyonu sonucunda katalizör olarak kullanılacak olan metalli porfirin bileşikleri elde edilmiştir. Yapılan reaksiyon Şekil 3.23' te özetlenmiştir.



Şekil 3.23. Lityum porfirinlerden genel katalizör elde etme reaksiyonu, X=-H ,-F, -Cl, -Br, -I, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$

3.2.4.1. Katalizör-1'in 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinatolityumdan eldesi

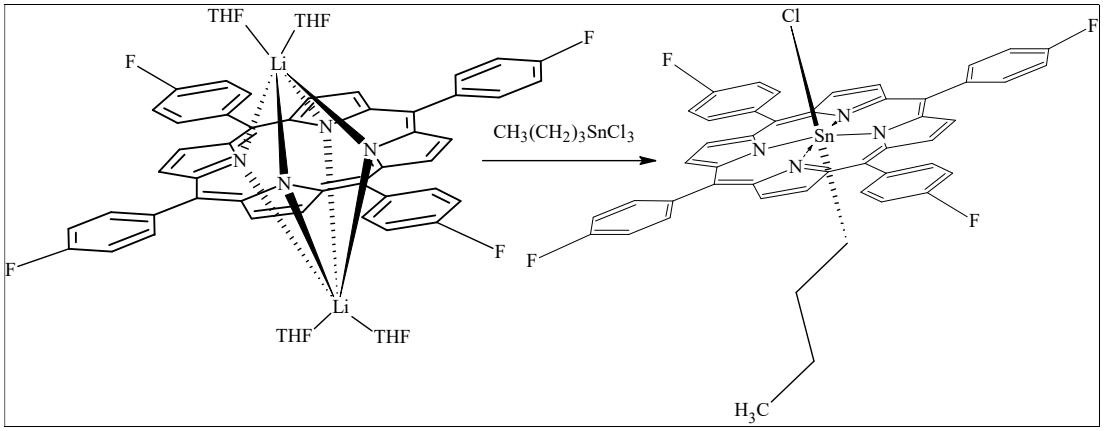
164 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinatolityum 40 mL CH_2Cl_2 içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 53 mg (0.18 mmol) butilkalay triklorür 2 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak 5 mL ye kadar yoğunlaştırıldı ve 15 mL dietil eter ilave edilerek soğukta kristallendirildi. Süzüldü, dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. 84,56 mg (verim %57) bütil(5,10,15,20-tetra(fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-1, Şekil 3.24' te gösterilmiştir.



Şekil 3.24. Lityum porfirinden [Bu(TPP)SnCl] (Katalizör-1) sentezi

3.2.4.2. Katalizör-2' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityumdan eldesi

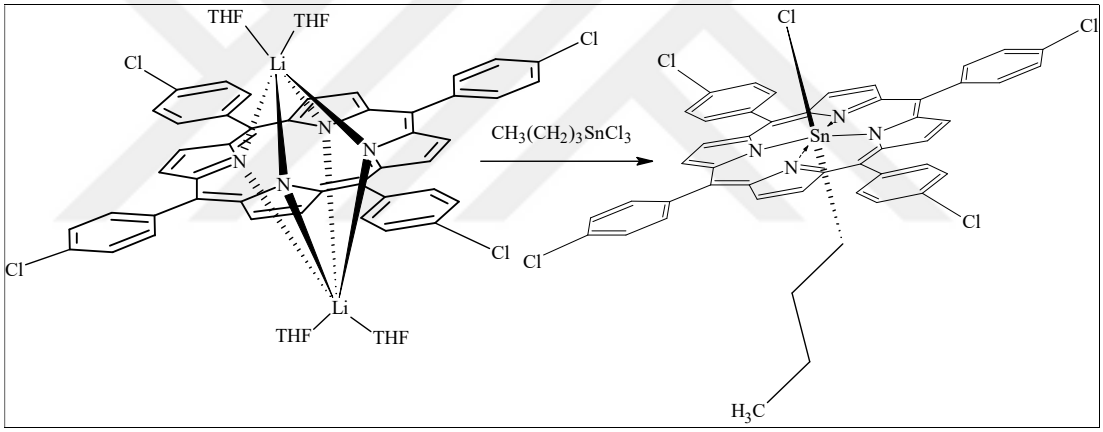
177 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityum 40 mL CH_2Cl_2 içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 53 mg (0.18 mmol) butilkalay triklorür 2 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak 5 mL ye kadar yoğunlaştırıldı ve 15 mL dietil eter ilave edilerek soğukta kristallendirildi. Süzüldü, dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. 82,25 mg (verim %51) bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TFPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-2, Şekil 3.25' te gösterilmiştir.



Şekil 3.25. Lityum porfirinden [Bu(TFPP)SnCl] (Katalizör-2) sentezi

3.2.4.3. Katalizör-3' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityumdan eldesi

189 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityum 40 mL CH_2Cl_2 içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 53 mg (0.18 mmol) butilkalay triklorür 2 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak 5 mL ye kadar yoğunlaştırıldı ve 15 mL dietil eter ilave edilerek 0 °C sıcaklıkta kristallendirildi. Süzüldü, dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. 84,67 mg (verim %49) bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TCPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-3, Şekil 3.26'da gösterilmiştir.

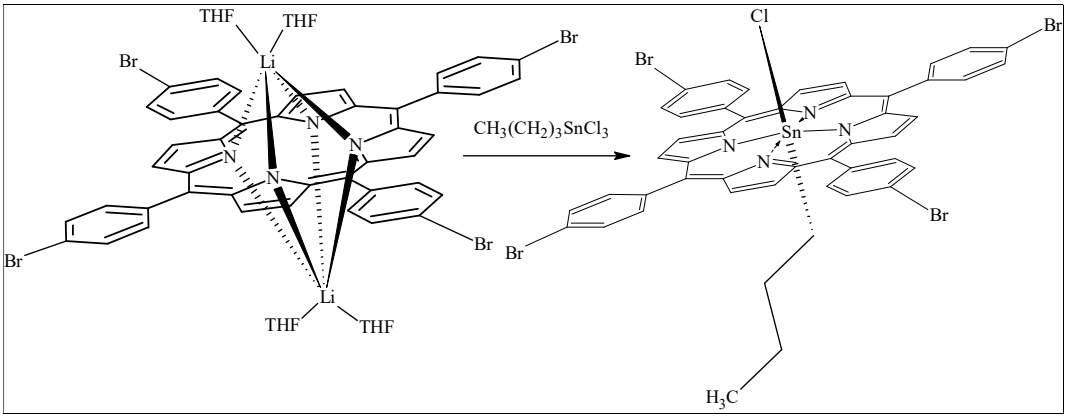


Şekil 3.26. Lityum porfirinden [Bu(TCPP)SnCl] (Katalizör-3) sentezi

3.2.4.4. Katalizör-4' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityumdan eldesi

221 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityum 40 mL CH_2Cl_2 içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 53 mg (0.18 mmol) butilkalay triklorür 2 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak 5 mL ye kadar yoğunlaştırıldı ve 15 mL dietil eter ilave edilerek 0 °C sıcaklıkta kristallendirildi. Süzüldü, dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. 108,73 mg (verim %53) bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-

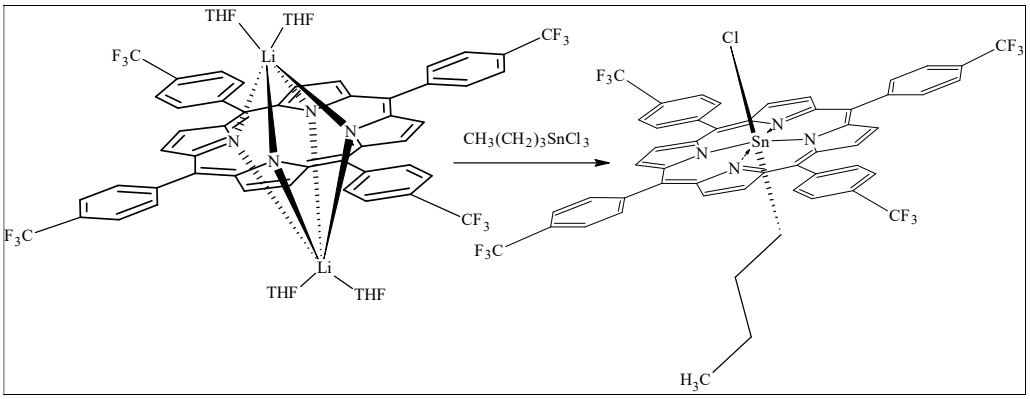
bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TBPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-4, Şekil 3.27' de gösterilmiştir.



Şekil 3.27. Lityum porfirinden [Bu(TBPP)SnCl] (Katalizör-4) sentezi

3.2.4.5. Katalizör-5' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato lityumdan eldesi

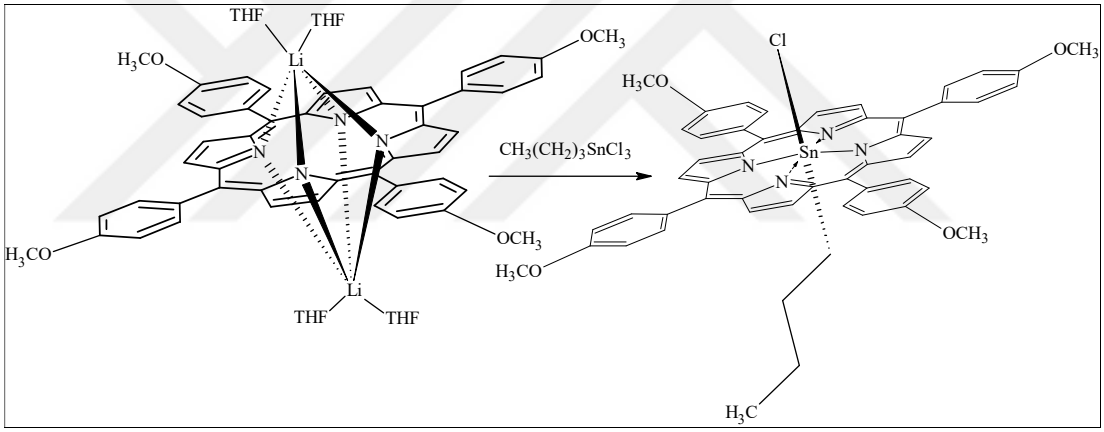
213 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinatolityum 40 mL CH_2Cl_2 içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 53 mg (0.18 mmol) butilkalay triklorür 2 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak 5 mL ye kadar yoğunlaştırıldı ve 15 mL dietil eter ilave edilerek 0 °C sıcaklıkta kristallendirildi. Süzüldü, dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. 106,54 mg (verim %54) bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TMPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-5, Şekil 3.28'de gösterilmiştir.



Şekil 3.28. Lityum porfirinden [Bu(TMPP)SnCl] (Katalizör-5) sentezi

3.2.4.6. Katalizör-6' nın 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato lityumdan eldesi

186 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis(-(4-metoksi)fenil)porfirinatolityum 40 mL CH_2Cl_2 içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 53 mg (0.18 mmol) butilkalay triklorür 2 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak 5 mL ye kadar yoğunlaştırıldı ve 15 mL dietil eter ilave edilerek 0 °C sıcaklıkta kristallendirildi. Süzüldü, dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. 81,58 mg (verim %48) bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TMOPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-6, Şekil 3.29'da gösterilmiştir.

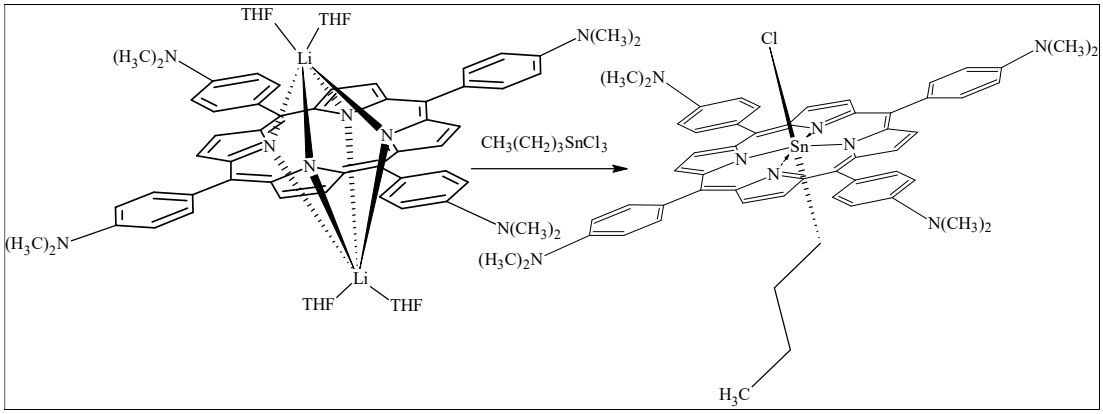


Şekil 3.29. Lityum Porfirinden [Bu(TMOPP)SnCl] (Katalizör-6) sentezi

3.2.4.7. Katalizör-7' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato lityumdan eldesi

195 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinatolityum 40 mL CH_2Cl_2 içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 53 mg (0.18 mmol) butilkalay triklorür 2 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve soğukta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak 5 mL ye kadar yoğunlaştırıldı ve 15 mL dietil eter ilave edilerek 0 °C sıcaklıkta kristallendirildi. Süzüldü, dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. 102,22 mg (verim %57) bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-

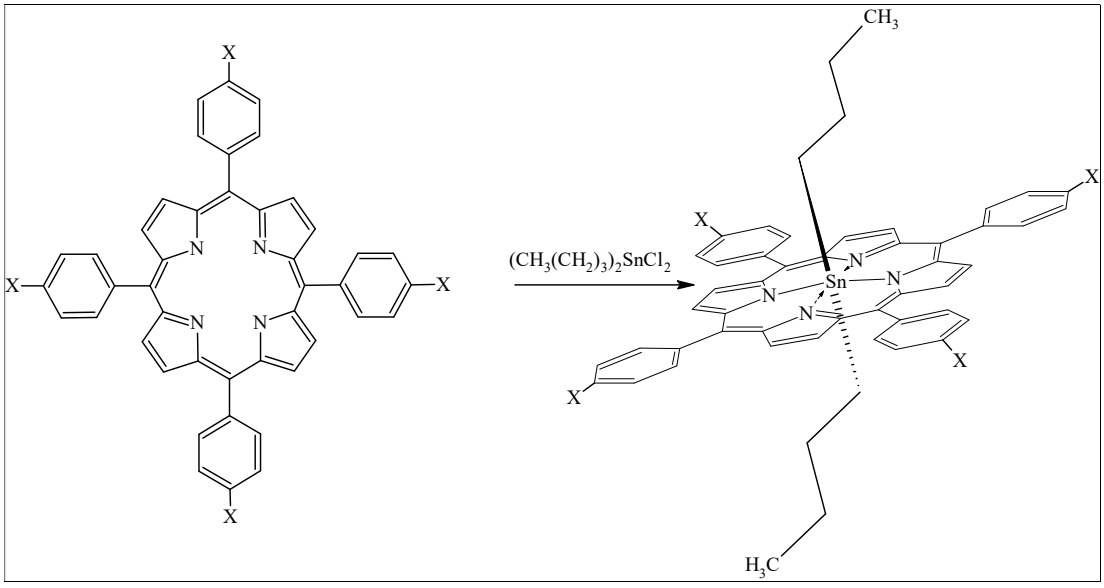
(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür, [Bu(TMAPP)SnCl], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-7, Şekil 3.30'da gösterilmiştir.



Şekil 3.30. Lityum Porfirinden [Bu(TMAPP)SnCl] (Katalizör-7) sentezi

3.2.5. Dibütilkalay(IV) diklorür ile porfirinlerin reaksiyonları

Hazırlanan porfirin türevi bileşikleri, literatürdeki çalışmalar doğrultusunda (Kayan, 2012) $(CH_3(CH_2)_3)_2SnCl_2$ (dibütilkalay diklorür) bileşiğiyle reaksiyona sokularak kalay porfirin bileşikleri elde edilmiştir. Yapılan reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

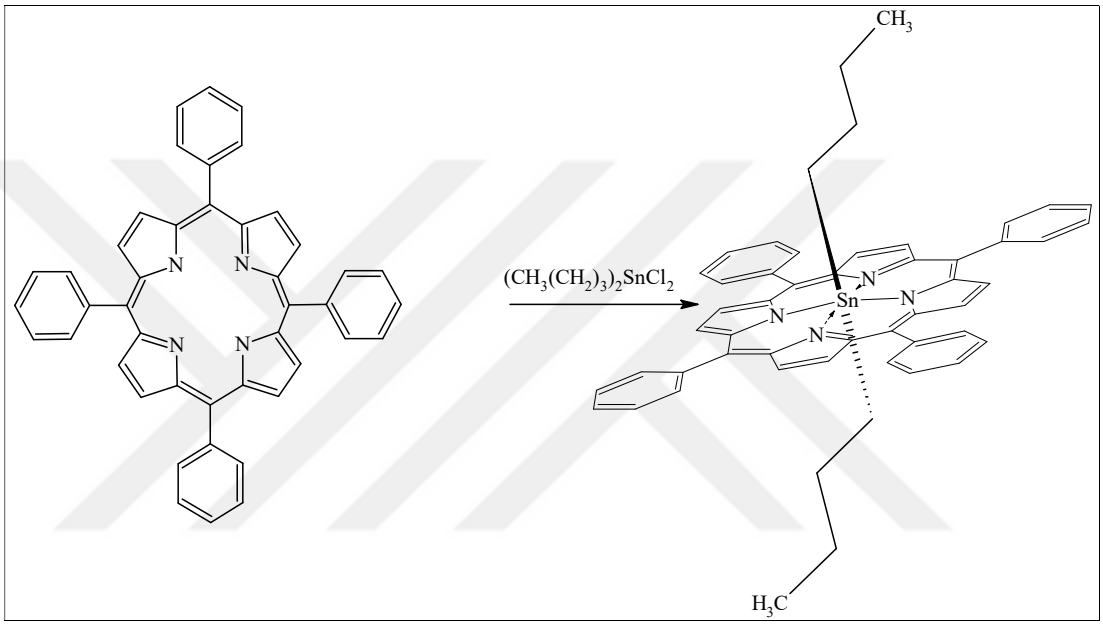


Şekil 3.31. Genel katalizör sentez reaksiyonu-2 (X=-H ,-F, -Cl, -Br, -I, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$)

3.2.5.1. Katalizör-8' in 5,10,15,20-tetrafenilporfirinden eldesi

110 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirin 10 mL toluen içerisinde çözüldü.

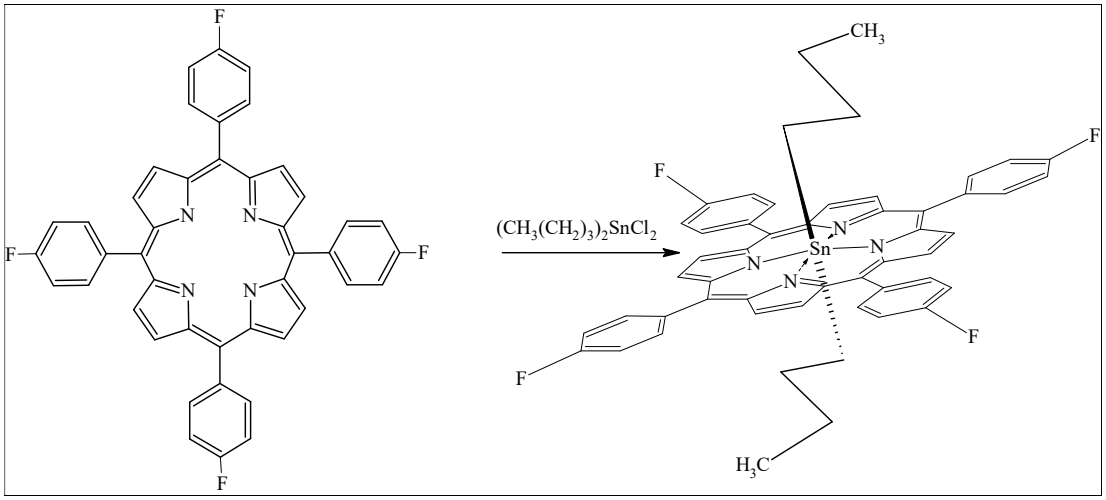
İnert ortamda 76 mg (0.24 mmol) dibutilkalay diklorür 10 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 77,68 mg (verim %51) dibütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV), [(TPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-8, Şekil 3.32' de gösterilmiştir.



Şekil 3.32. [(TPP)$SnBu_2$] (Katalizör-8) sentezi

3.2.5.2. Katalizör-9' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinden eldesi

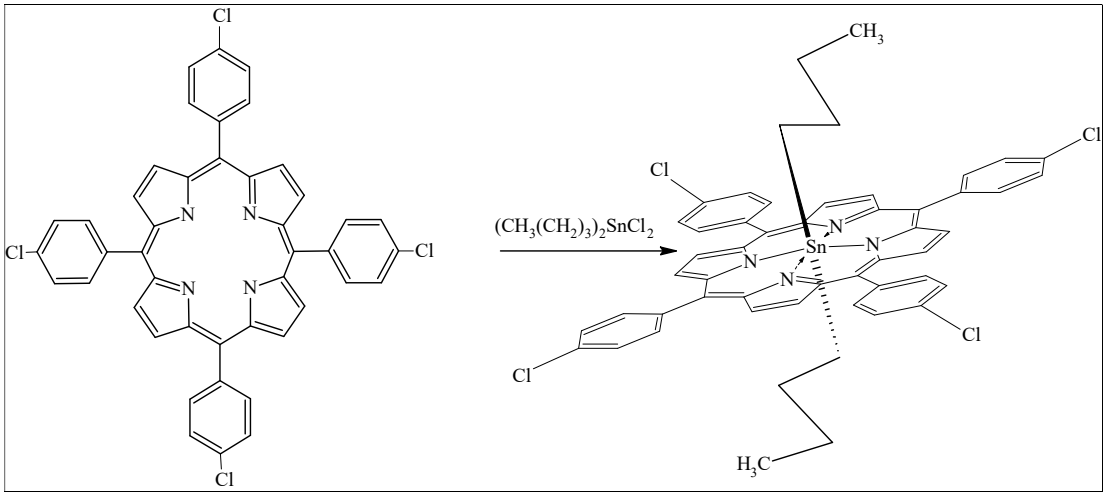
110 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirin 10 mL toluen içerisinde çözüldü. İnert ortamda 76 mg (0.24 mmol) dibutilkalay diklorür 10 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 76,39 mg (verim %52) dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV), [(TFPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-9, Şekil 3.33' te gösterilmiştir.



Şekil 3.33. [(TFPP)SnBu$_2$] (Katalizör-9) sentezi

3.2.5.3. Katalizör-10' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinden eldesi

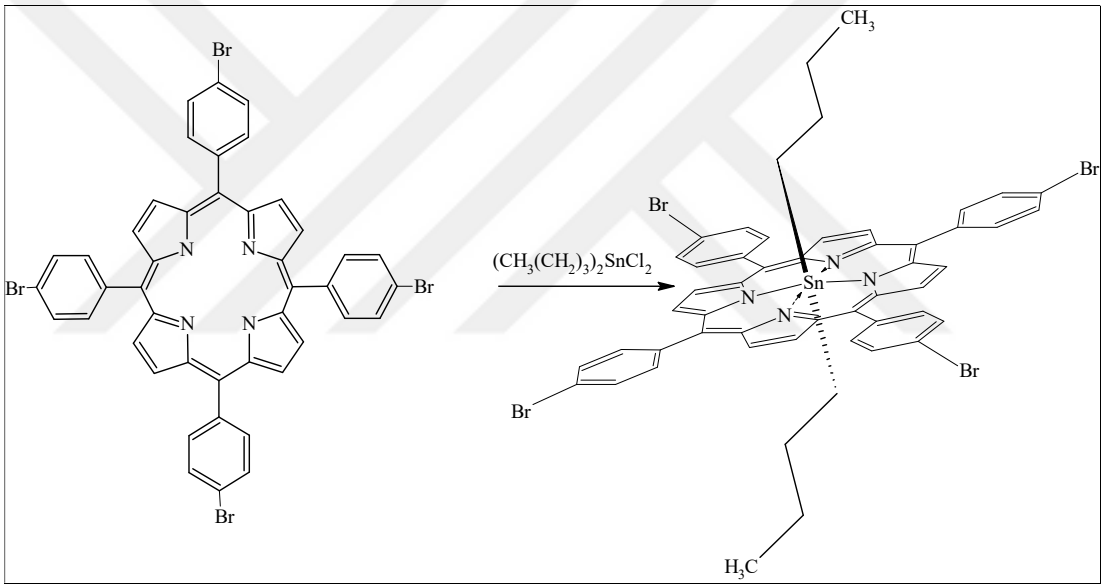
120 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirin 10 mL toluen içerisinde çözüldü. İnert ortamda 76 mg (0.24 mmol) dibutilkalay diklorür 10 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 78,56 mg (verim %50) dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV), [(TCPP)SnBu$_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-10, Şekil 4.34'da gösterilmiştir.



Şekil 3.34. [(TCPP)SnBu$_2$] (Katalizör-10) sentezi

3.2.5.4. Katalizör-11' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinden eldesi

150 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirin 10 mL toluen içerisinde çözüldü. İnert ortamda 76 mg (0.24 mmol) dibutilkalay diklorür 10 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 87,07 mg (verim %47) dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato) kalay(IV), [(TBPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-11, Şekil 3.35'te gösterilmiştir.

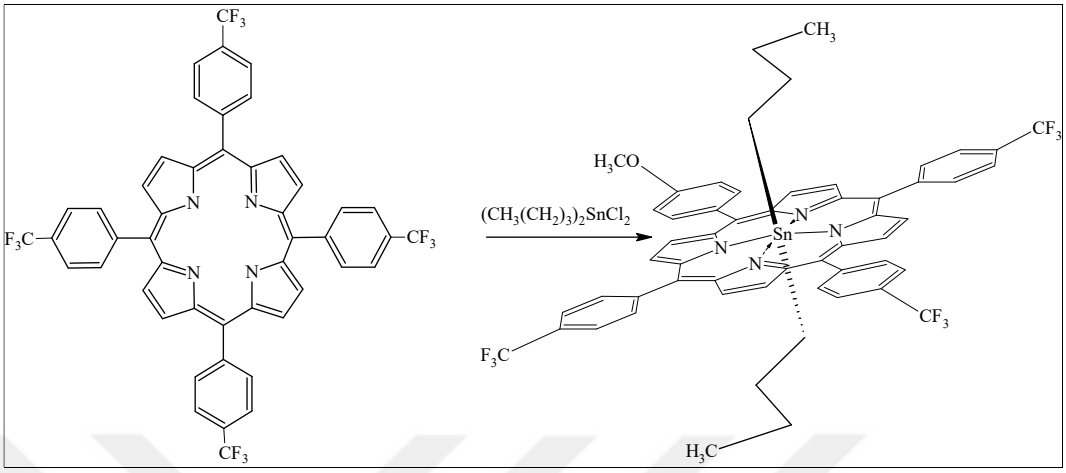


Şekil 3.35. [(TBPP)$SnBu_2$] (Katalizör-11) sentezi

3.2.5.5. Katalizör-12' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinden edldesi

142 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinin 10 mL toluen içerisinde çözüldü. İnert ortamda 76 mg (0.24 mmol) dibutilkalay diklorür 10 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında solventi uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 85,88 mg (verim %48) dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV),

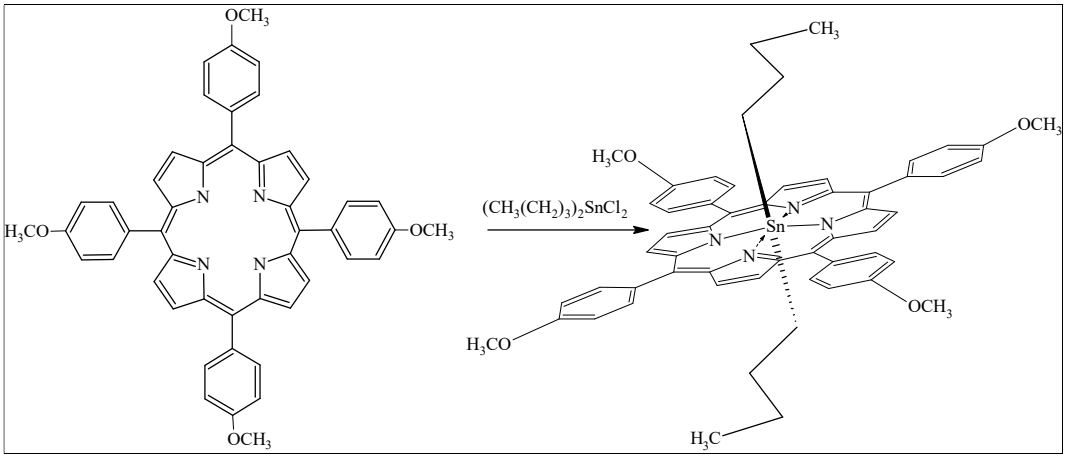
[(TMPP)SnBu$_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-12, Şekil 3.36' da gösterilmiştir.



Şekil 3.36. [(TMPP)SnBu$_2$] (Katalizör-12) sentezi

3.2.5.6. Katalizör-13' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinden eldesi

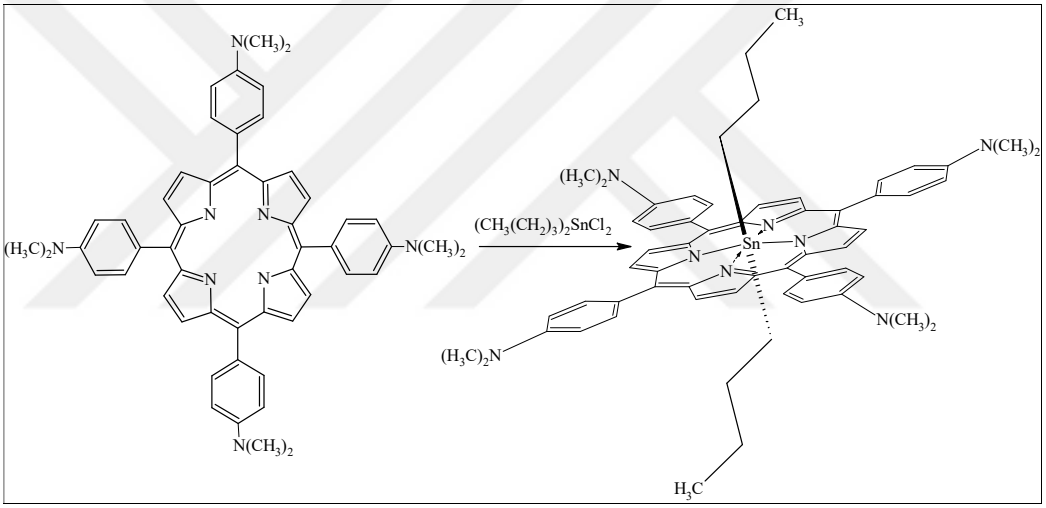
117 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinin 10 mL toluen içerisinde çözüldü. İnert ortamda 76 mg (0.24 mmol) dibutilkalay diklorür 10 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında çözücüsü uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 75,76 mg (verim %49) dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV), [(TMOPP)SnBu$_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-13, Şekil 3.37'de gösterilmiştir.



Şekil 3.37. [(TMOPP)SnBu$_2$] (Katalizör-13) sentezi

3.2.5.7. Katalizör-14' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinden eldesi

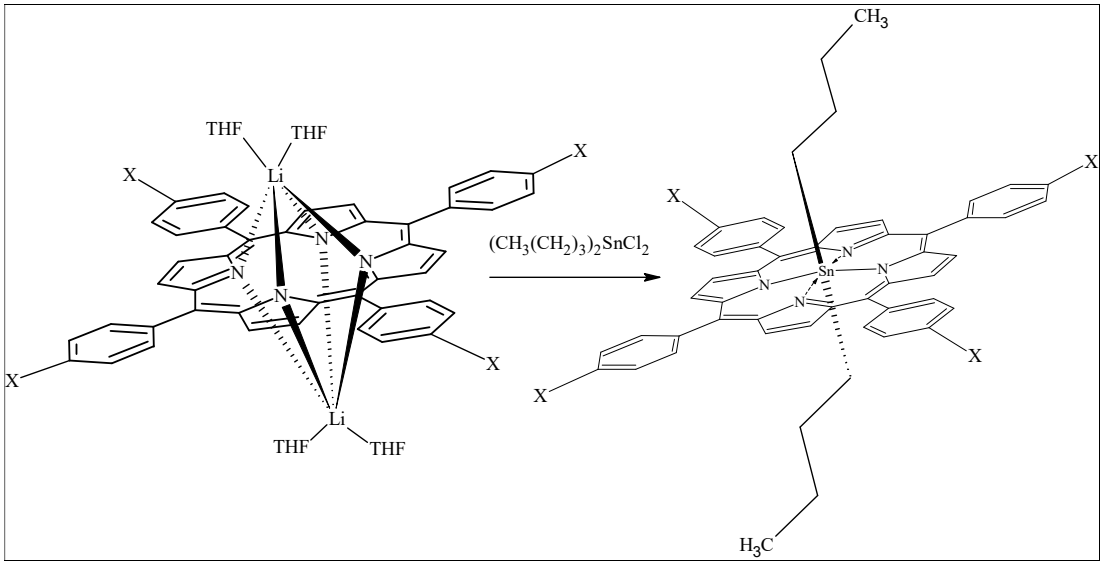
126 mg (0.16 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinin 10 mL toluen içerisinde çözüldü. İnert ortamda 76 mg (0.24 mmol) dibutilkalay diklorür 10 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 3 saat inert atmosferde reflux edildikten sonra soğutulup vakum altında solventi uçuruldu. Hekzanda yıkanarak saflaştırıldıktan sonra süzülüp kurutuldu. 66,81 mg (Verim %41) dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV), [(TMAPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-14, Şekil 3.38' de gösterilmiştir.



Şekil 3.38. [(TMAPP)$SnBu_2$] (Katalizör-14) sentezi

3.2.6. Dibütilkalay(IV) diklorür ile lityum porfirinlerin reaksiyonları

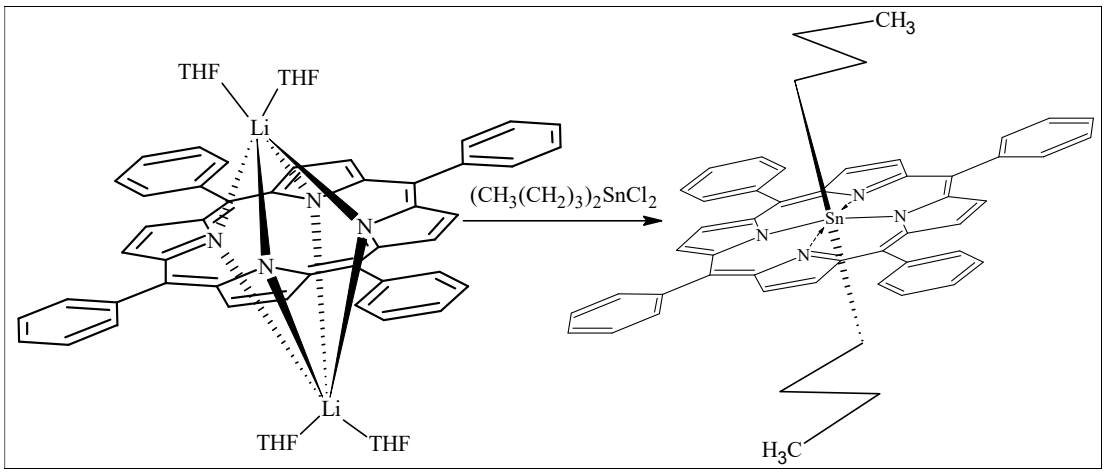
Hazırlanan lityum porfirin bileşiklerinin, literatürdeki çalışmalar doğrultusunda ((Yearwood, 2014), (Dawson ve diğ., 1996), (Chen ve Woo, 1998)), $(CH_3(CH_2)_3)_2SnCl_2$ (dibütilkalay diklorür) bileşiği ile reaksiyonu sonucunda dibütilkalay porfirin bileşikleri elde edilmiştir. Yapılan reaksiyon Şekil 3.39' da özetlenmiştir. Genel olarak Lityum porfirin türevi bileşik, toluen içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda dibutilkalay diklorür toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve solventi uçurularak kurutuldu.



Şekil 3.39. Lityum porfirinlerden genel katalizör elde etme reaksiyonu-2 (X=-H ,-F, -Cl, -Br, -I, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$)

3.2.6.1. Katalizör-8' in 5,10,15,20-tetrafenilporfirinatolityumdan eldesi

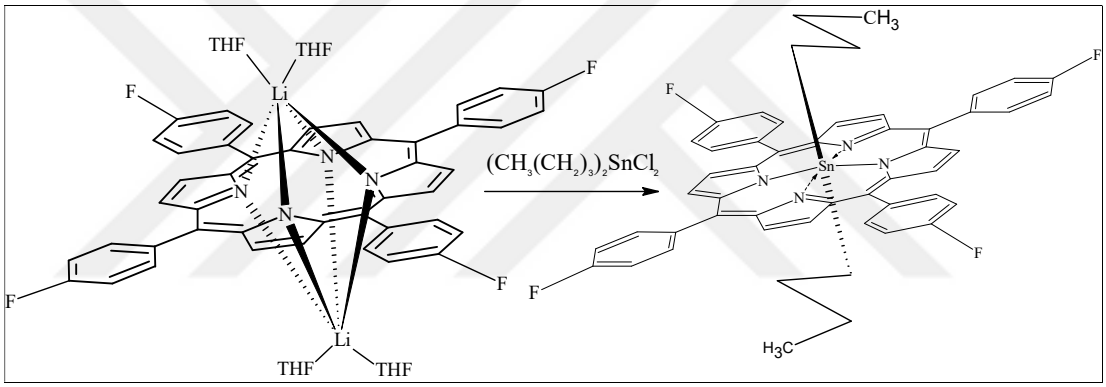
164 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinatolityum 20 mL toluen içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 57 mg (0.18 mmol) dibutilkalay diklorür 2 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe solventi uçurularak kurutuldu. 71,59 mg (verim %47) dibütil(5,10,15,20-tetra(fenil)porfirinato)kalay(IV), [(TPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-8, Şekil 3.40'de gösterilmiştir.



Şekil 3.40. Lityum Porfirinden [Bu_2(TPP)Sn] (Katalizör-8) sentezi

3.2.6.2. Katalizör-9' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityumdan eldesi

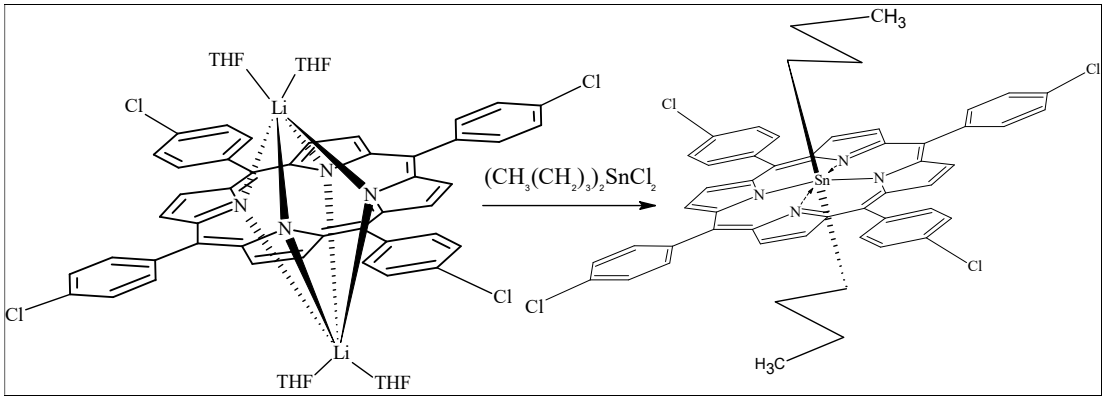
177 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityum 20 mL toluen içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 57 mg (0.18 mmol) dibutilkalay diklorür 2 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak kurutuldu. 72,73 mg (verim %44) dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV), [(TFPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-9, Şekil 3.41' de gösterilmiştir.



Şekil 3.41. Lityum porfirinden [Bu_2(TFPP)Sn] (Katalizör-9) sentezi

3.2.6.3. Katalizör-10' un 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityumdan eldesi

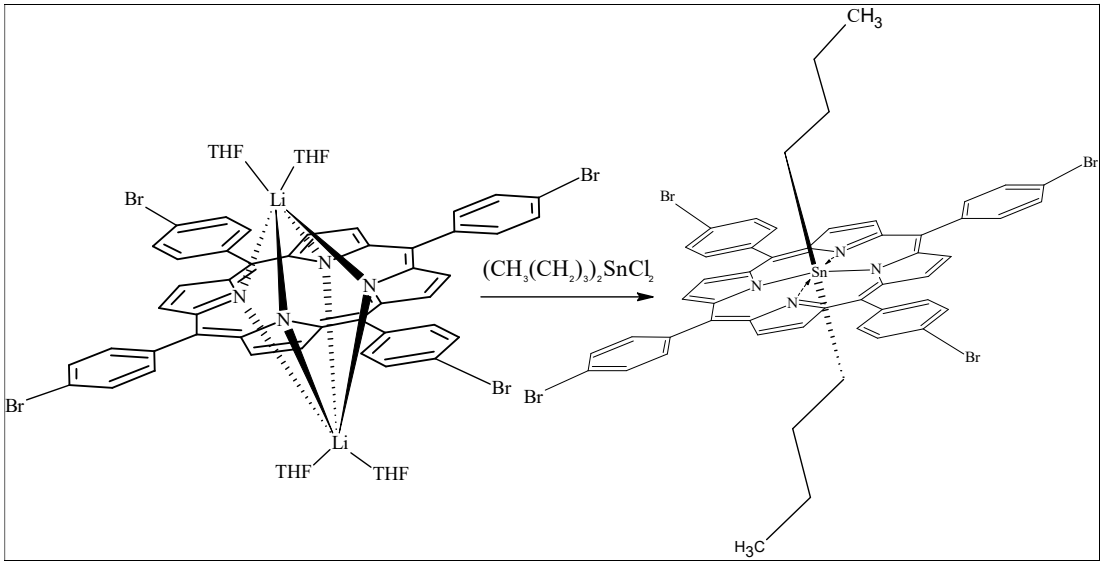
189 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityum 20 mL toluen içerisinde, 0 °C sıcaklıkta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 57 mg (0.18 mmol) dibutilkalay diklorür 2 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak kurutuldu. 86,62 mg (verim %49) dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV), [(TCPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-10, Şekil 3.42'de gösterilmiştir.



Şekil 3.42. Lityum porfirinden [Bu_2(TCPP)Sn] (Katalizör-10) sentezi

3.2.6.4. Katalizör-11' in 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityumdan eldesi

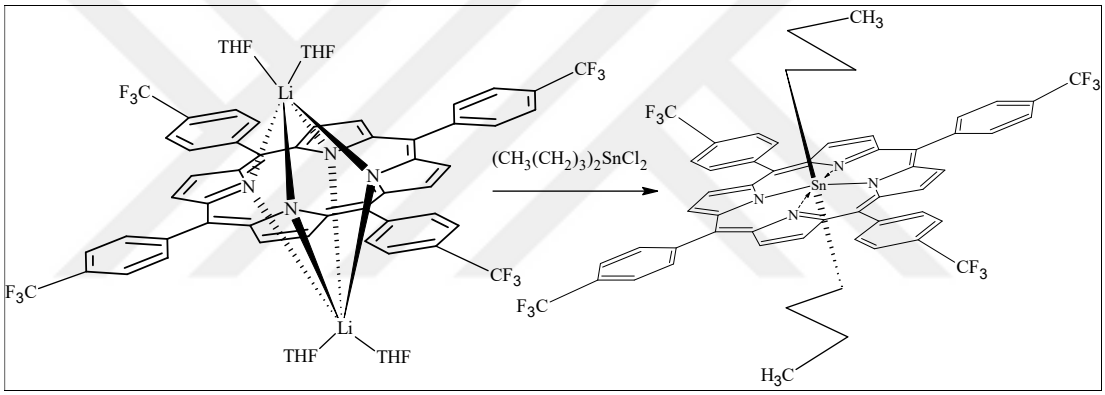
221 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityum 20 mL toluen içerisinde, soğukta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 57 mg (0.18 mmol) dibutilkalay diklorür 2 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak kurutuldu. 93,79 mg (verim %45) dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato) kalay(IV), [(TBPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün katalizör-11, Şekil 3.43' te gösterilmiştir.



Şekil 3.43. Lityum Porfirinden [Bu_2(TBPP)Sn] (Katalizör-11) sentezi

3.2.6.5. Katalizör-12' nin 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato lityumdan eldesi

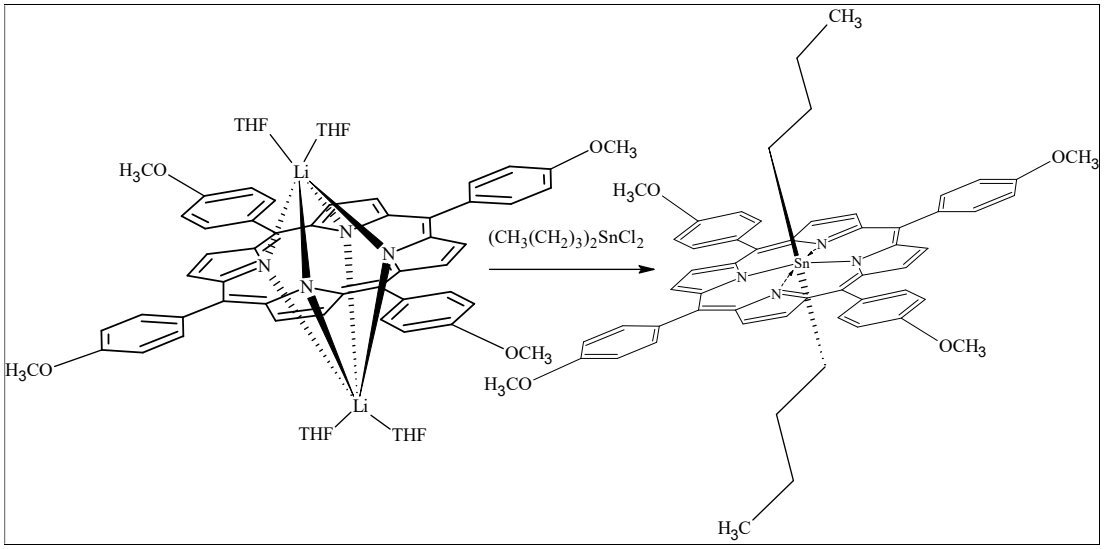
213 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinatolityum 20 mL toluen içerisinde, soğukta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 57 mg (0.18 mmol) dibutilkalay diklorür 2 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak kurutuldu. 98,62 mg (verim %49) dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV), [(TMPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-12, Şekil 3.44'da gösterilmiştir.



Şekil 3.44. Lityum porfirinden [Bu_2(TMPP)Sn] (Katalizör-12) sentezi

3.2.6.6. Katalizör-13' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato lityumdan eldesi

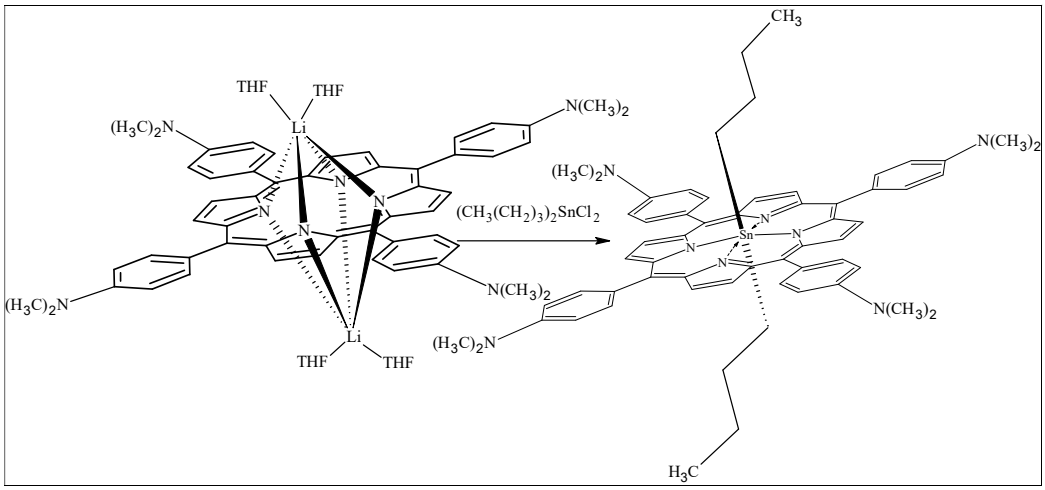
186 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis(-(4-metoksi)fenil)porfirinatolityum 20 mL toluen içerisinde, soğukta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 57 mg (0.18 mmol) dibutilkalay diklorür 2 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve 0 °C sıcaklıkta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak kurutuldu. 81,75 mg (verim %47) dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV), [(TMOPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-13, Şekil 3.45' te gösterilmiştir.



Şekil 3.45. Lityum porfirinden [Bu_2(TMOPP)Sn] (Katalizör-13) sentezi

3.2.6.7. Katalizör-14' ün 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirinato lityumdan eldesi

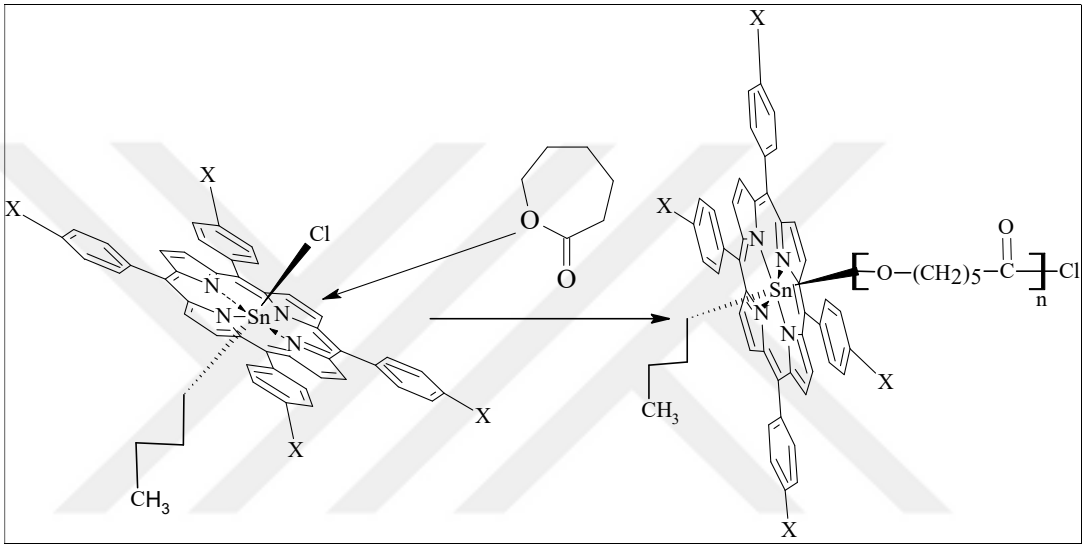
195 mg (0.18 mmol) 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinatolityum 20 mL toluen içerisinde, soğukta çözüldü ve bu karışıma, inert ortamda 57 mg (0.18 mmol) dibutilkalay diklorür 2 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra, yavaşça ve damla damla, reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek, reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 24 saat inert atmosferde ve soğukta katıştırıldıktan sonra, süzüldü ve vakum evaporatöründe çözücüsü uçurularak kurutuldu. 84,32 mg (verim %46) dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV), [(TMAPP)$SnBu_2$], ürün olarak elde edildi. Reaksiyon ve elde edilen ürün Katalizör-14, Şekil 3.46' da gösterilmiştir.



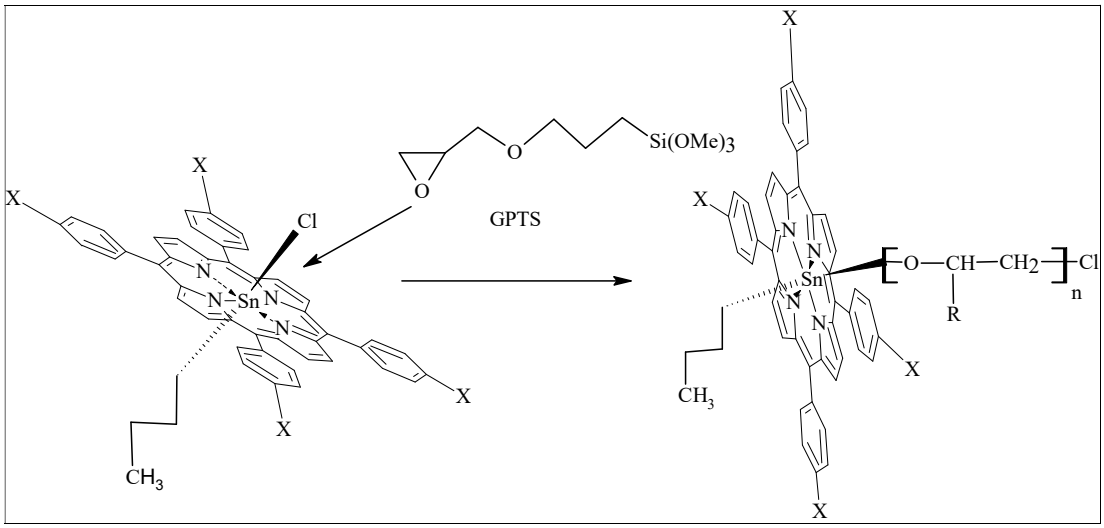
Şekil 3.46. Lityum Porfirinden [Bu_2(TMAPP)Sn] (Katalizör-14) sentezi

3.2.7. Sentezlenen katalizörlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan katalizörün halka açılma polimerizasyonundaki etkinliğini belirlemek amacıyla literatürdeki çalışmalara uygun olarak (Kayan, 2011) GPTS, ve ε-kaprolakton gibi halkalı monomerlerle, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde polimerleşme reaksiyonu denemeleri yapıldı. Aşağıda, sentezlenen katalizörlerle halkalı monomerlerden, Şekil 3.47' de ε-kaprolaktonun, Şekil 3.48' de GPTS'in genel polimerleşme reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 3.47. ε-Kaprolaktonun katalizörlerle genel polimerleşmesi (X=-H ,-F, -Cl, -Br, -I, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$)



Şekil 3.48. GPTS'in katalizörlerle genel polimerleşmesi (X=-H ,-F, -Cl, -Br, -I, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$)

Hazırlanan katalizörlerin, farklı halkalı monomerlerin polimerleşmesideki etkinliğini

irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC) karıştırıldı. Ayrıca katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla, devam eden polimerleşme reaksiyonundan farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı. Bu çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin monomerlerle, sıcaklık ve zamanla etkinliklerini belirlemek amacıyla, herbir katalizör için, toplam 56 GPC ölçümü yapılmıştır. Her biri yaklaşık 30 dakika süren ölçümler için toplam 28 saat veri toplanmış ve bu toplanan veriler yorumlanmıştır.

3.2.7.1. Katalizör 1'in (bütil(5,10,15,20-tetra(fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 mg katalizörün (bütil(5,10,15,20-tetra(fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) farklı monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliğini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da devam eden polimerleşme reaksiyonundan farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

3.2.7.2. Katalizör 2'nin (bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 mg katalizörün (bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) farklı monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliğini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da polimerleşme reaksiyonundan farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

3.2.7.3. Katalizör 3'ün (bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 mg katalizörün (bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) farklı monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliğini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da polimerleşme reaksiyonundan farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

3.2.7.4. Katalizör 4'ün (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 mg katalizörün (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) farklı monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliğini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da polimerleşme reaksiyonundan farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

3.2.7.5. Katalizör 5'in (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 mg katalizörün (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) farklı monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliğini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

3.2.7.6. Katalizör 6'nın (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 mg katalizörün (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) farklı monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliğini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da polimerleşme reaksiyonundan farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

3.2.7.7. Katalizör 7'nin (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 mg katalizörün (bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) farklı monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliğini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörün etkinliğini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da polimerleşme reaksiyonundan farklı zamanlarda örnek alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

3.2.7.8. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV) porfirinlerinlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanımı

Hazırlanan 50 şer mg katalizörlerin, ayrı ayrı olarak, dibütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(trifloro metil)fenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) farklı

monomerlerin polimerleşmesindeki etkinliklerini irdelemek amacıyla, 1 mL GPTS ve 1 mL ε-kaprolakton ile ayrı ayrı 4 farklı sıcaklıkta (40 ºC , 60 ºC , 80 ºC ve 100 ºC), inert ortamda karıştırıldı. Katalizörlerin etkinliklerini tam olarak ne kadar sürede gösterdiğini belirleyebilmek amacıyla da polimerleşme reaksiyonlarından farklı zamanlarda örnekler alınarak (2 saatte, 4 saatte, 6 saatte, 8 saatte, 10 saatte, 24 saatte ve 48 saatte) GPC ölçüm ve analizi yapıldı.

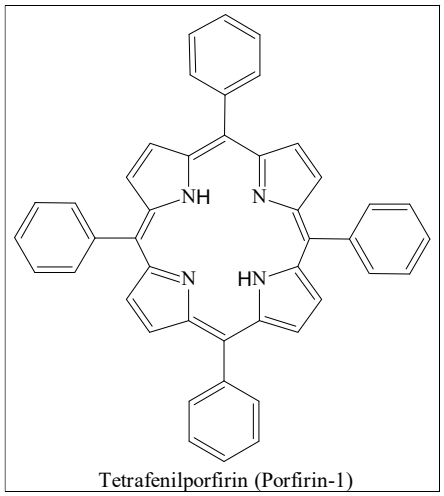
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşikler saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, kütle ölçümü, UV-Vis, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmış ve karakterizasyonu yapılan bu metaloporfirin türevi bileşiklerin halka açılma polimerizasyonundaki katalizör olarak etkinliği, halkalı monomerlerden GPTS ve ε-kaprolakton ile farklı sıcaklıklar ve farklı polimerleşme süreleriyle yapılan denemelerle test edilmiştir. Polimerlerin yapıları ve katalizörlerin polimerleşmedeki etkinlikleri de GPC ölçümleri ve IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile belirlenmiştir. Bu bölümde, bir önceki bölümde sentezlenen porfirin, lityum porfirin, butil kalay porfirin ve dibütil kalay porfirinler ile polimerler karakterize edilmiştir.

4.1. Porfirinler

Bu bölümde sentezlenen porfirinlerin elementel analiz, kütle ölçümü, UV-Vis, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

4.1.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (Porfirin 1)



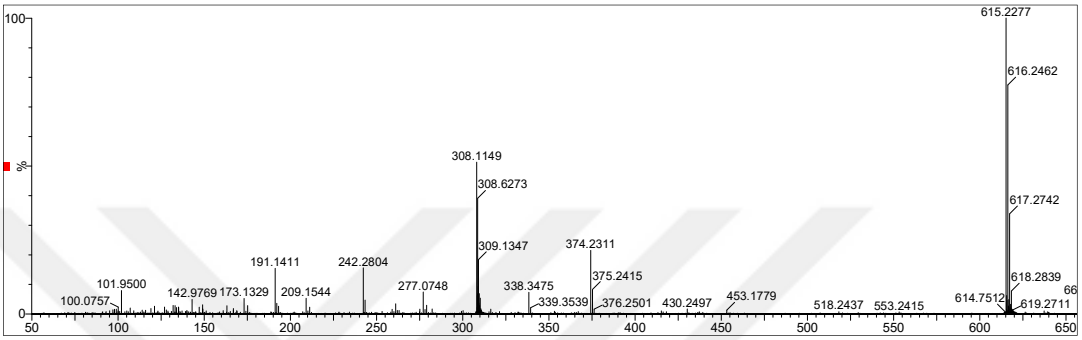
Şekil 4.1. Porfirin-1

Porfirin-1 bileşiğinin, elementel analiz, kütle ölçüm sonuçları; FT-IR, UV-Vis, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ve bunların değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.1. Porfirin-1 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

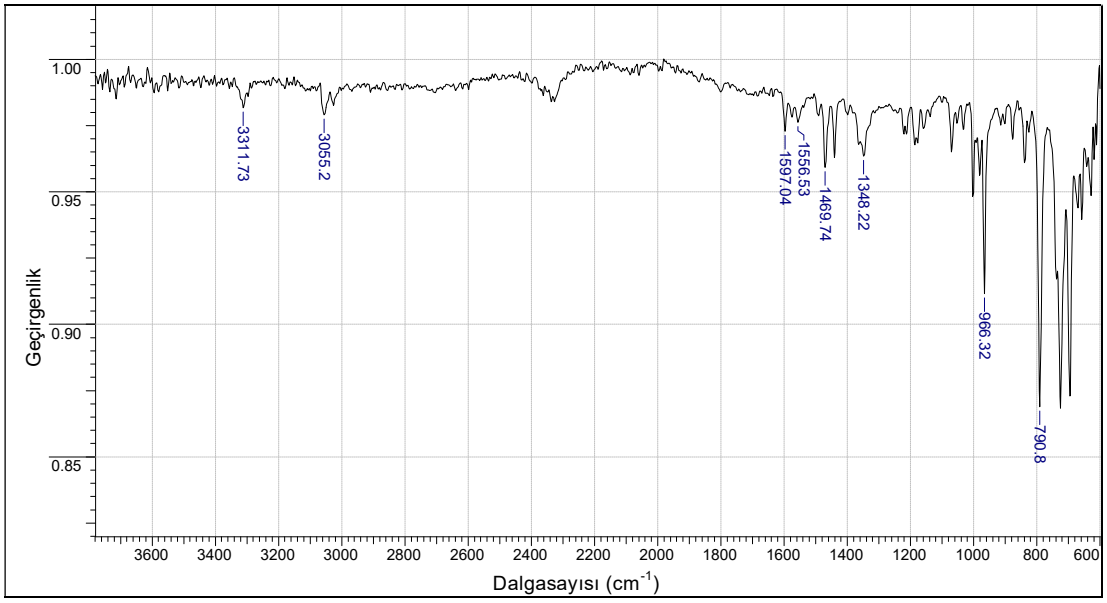
Element	%C	%H	%N
Bulunan	85,33	4,80	8,98
Hesaplanan	85,97	4,92	9,11

Elementel Analiz : Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.1'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.



Şekil 4.2. Porfirin-1 bileşiğinin kütle spektrumu

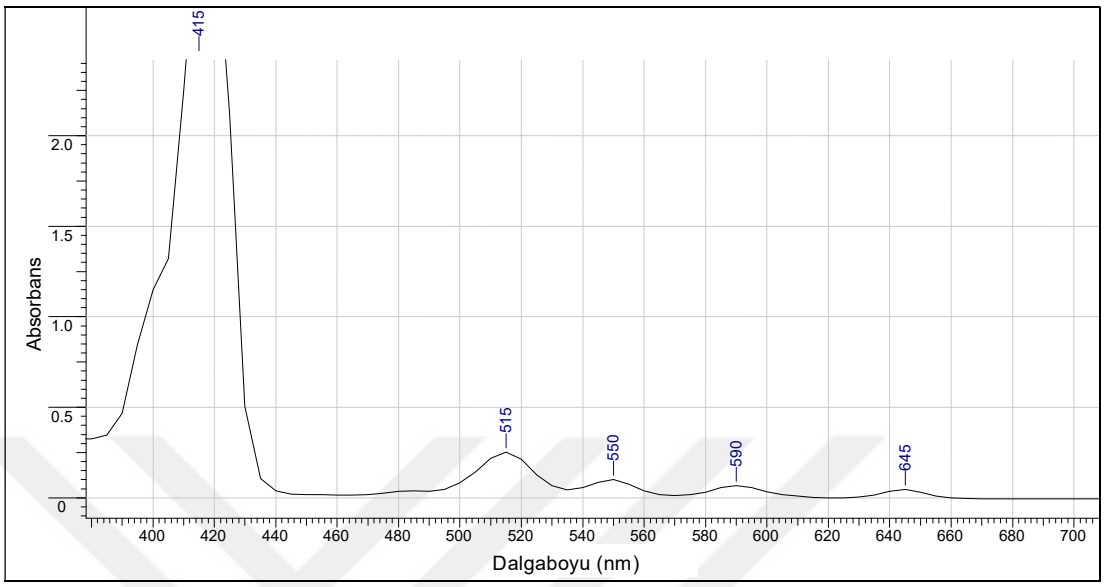
Kütle Spektrumu : Sentezlenen bileşiğin Şekil 4.2' deki piklerden görüleceği gibi, 615' te $[M+H]^+$ molekül iyon piki görülmektedir. Ölçüm sonucu bulunan kütle spektrum değerleri, hedeflenen bileşikle örtüşmektedir.



Şekil 4.3. Porfirin-1 bileşiğinin IR spektrumu

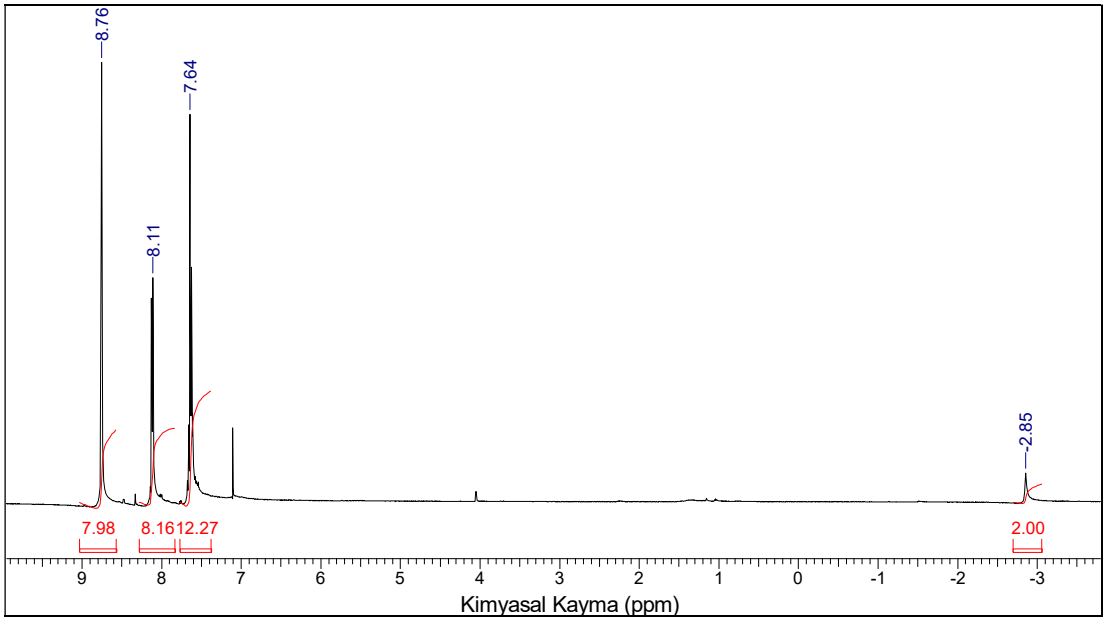
IR Spektrumu: Porfirin-1 bileşiğinde görülen pikler, 3311 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3055 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1597, 1556 ve 1469 cm^{-1} de C=C

ve C=N, 1348 de =C-N- piki, 966 C-H β-pirol ve 790 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



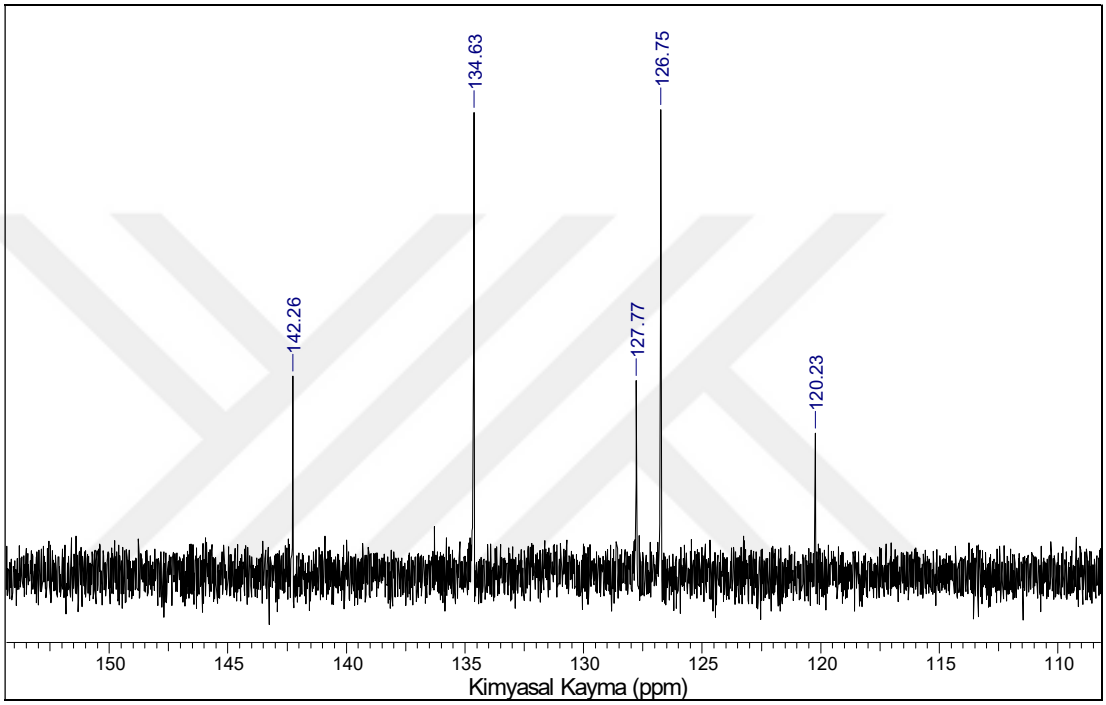
Şekil 4.4. Porfirin-1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu: Porfirin-1 bileşiği için CH_2Cl_2 içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.4' deki UV-Vis spektrumunda gözlenen, metalsiz porfirinlere özgü dörtlü Q bandı, 645 nm, 590 nm, 550 nm ve 515 nm de ve B bandı ise 415 nm'de görülmektedir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Senge ve diğ., 2014).



Şekil 4.5. Porfirin-1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Porfirin-1 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.5' teki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenleri, 7,64 ppm, 8,11 ppm ve 8,76 ppm de toplam 28 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir. Bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen pikler ve bağıl alanları beklenen değerlerle örtüşmekte olup bileşiği karakterize etmektedir.

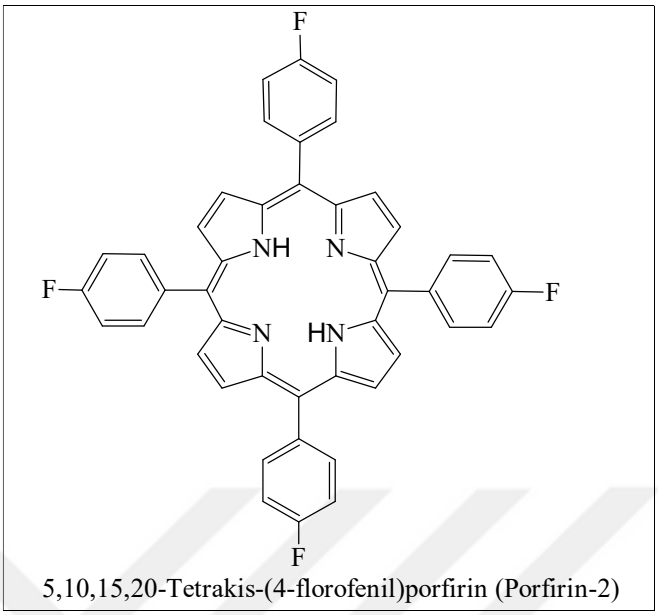


Şekil 4.6. Porfirin-1 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Porfirin-1 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.6' daki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 120,23 ppm ile 142,26 ppm arasında görülmektedir. Bileşiğin ^{13}C-NMR Spektrumunda görülen pikler beklenen değerlerle örtüşmekte olup ^{1}H-NMR spektrumu ile birlikte bileşiği karakterize etmektedir.

Porfirin-1 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu, kütle spektrumu ve elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.1.2. 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirin (Porfirin 2)



Şekil 4.7. Porfirin-2

Porfirin-2 bileşiğinin, elementel analiz sonuçları; FT-IR, UV-Vis ve ^{1}H-NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

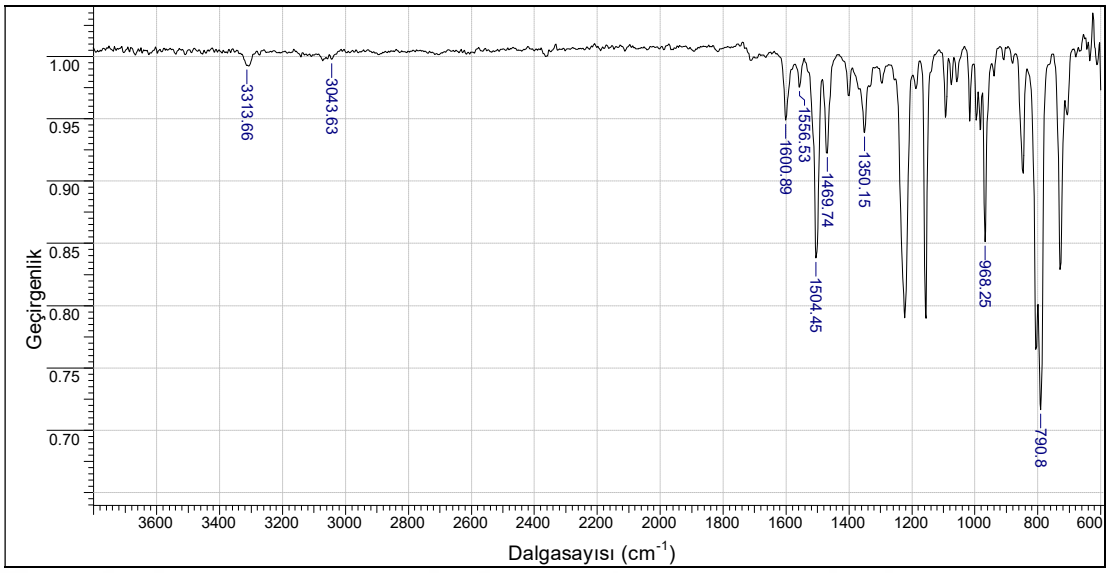
Tablo 4.2. Porfirin-2 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	**%C**	**%H**	**%N**
Bulunan	77,13	4,00	8,29
Hesaplanan	76,96	3,82	8,16

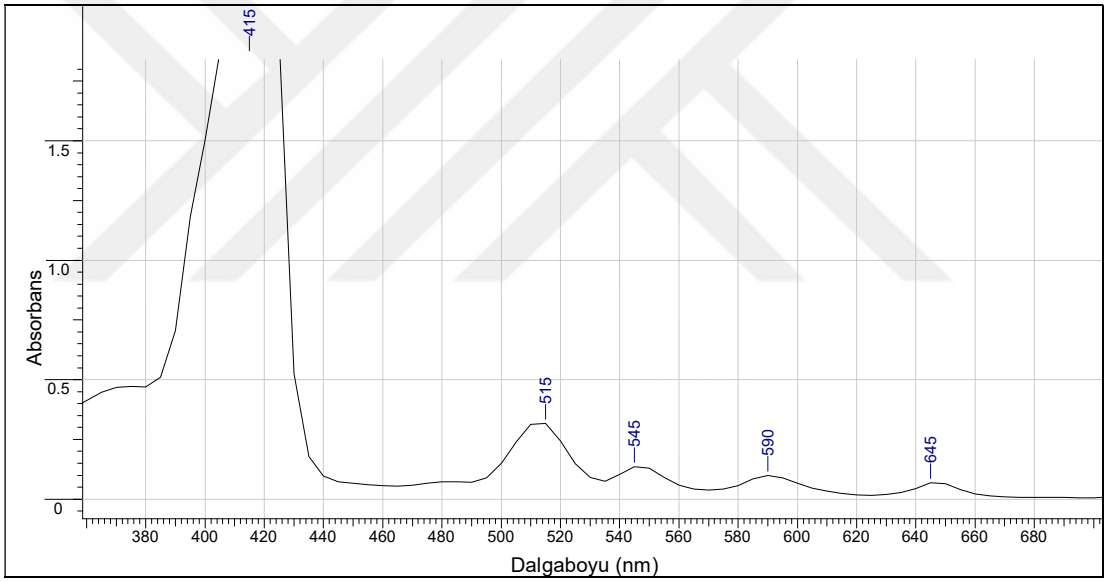
Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.2'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

IR Spektrumu: Porfirin-2 bileşiğinin Şekil 4.8' de görülen IR spektrumundaki pikler, 3313 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3043 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1600, 1556 ve 1469 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1350 de =C-N- piki, 968 C-H β-pirol ve 790 de pirol halkasına aittir (Hayvalı, 1997), (Alben ve diğ., 1973).

UV-Vis Spektrumu: Porfirin-2 bileşiği için THF içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.9' daki UV-Vis spektrumunda gözlenen, metalsiz porfirinlere özgü dörtlü Q bandı, 645 nm, 590 nm, 545 nm ve 515 nm de ve B bandı ise 415 nm de görülmektedir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Senge ve diğ., 2014).

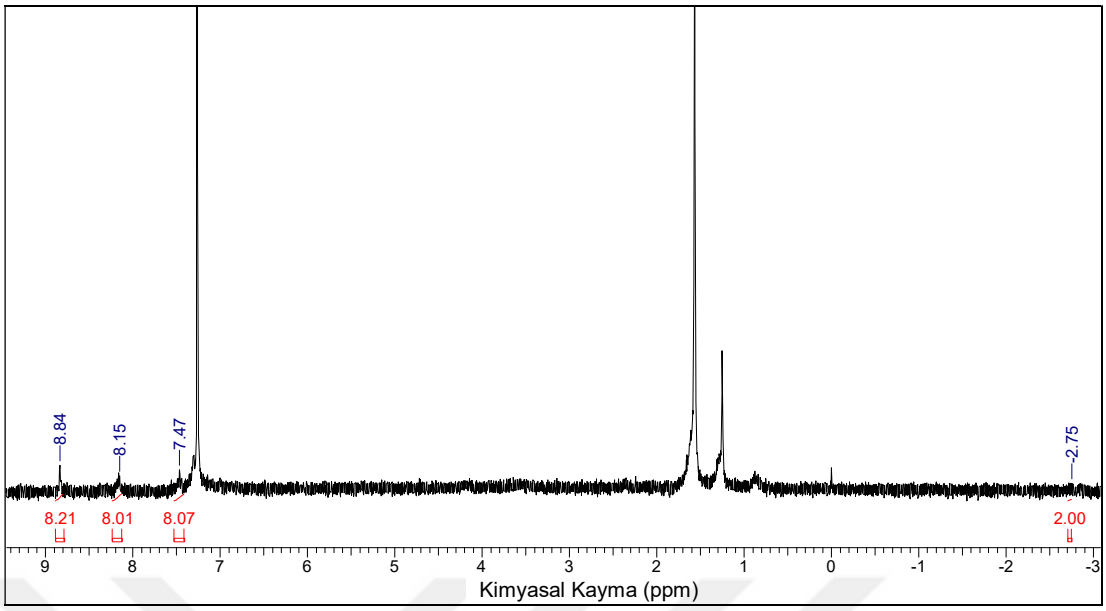


Şekil 4.8. Porfirin-2 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.9. Porfirin-2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

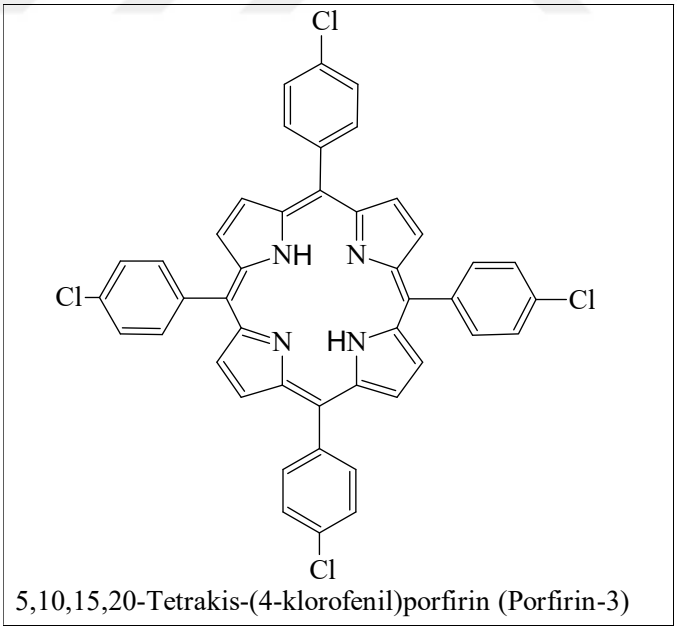
^{1}H-NMR Spektrumu: Porfirin-2 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.10' daki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,75 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenleri, 7,47 ppm, 8,15 ppm ve 8,84 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir. Porfirin-2 bileşiğinin çözünürlüğü az olduğundan, bileşiğin pikleri solvent pikleri yanında oldukça küçük gelmiştir. Ancak, diğer teknikler ile de desteklendiğinden, karakterizasyon için yeterli görülmüştür.



Şekil 4.10. Porfirin-2 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

Porfirin-2 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR Spektrumu, elementel analiz verileri, elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.1.3. 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirin (Porfirin 3)



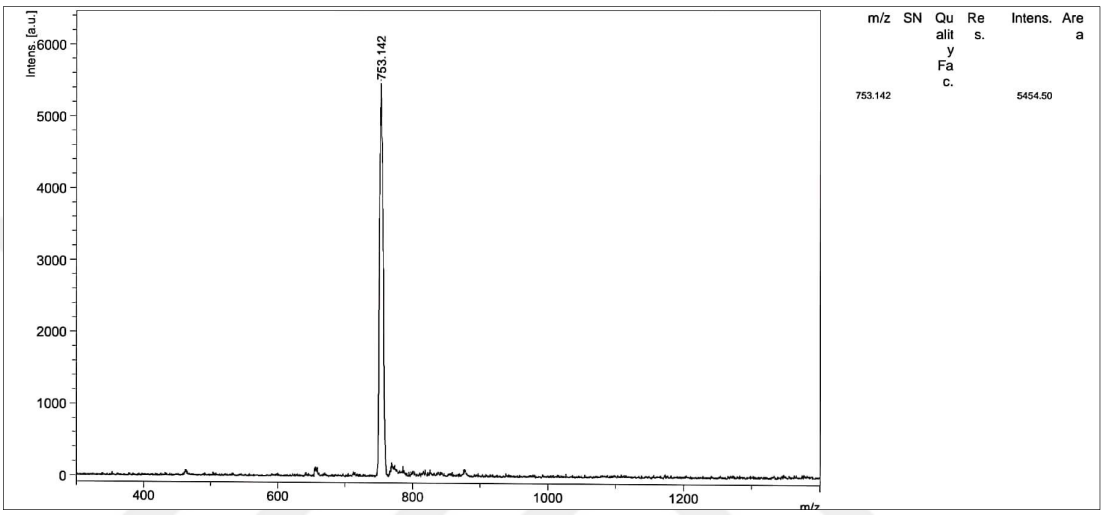
Şekil 4.11. Porfirin-3

Porfirin-3 bileşiğinin, elementel analiz, kütle ölçüm sonuçları; FT-IR, UV-Vis, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.3. Porfirin-3 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

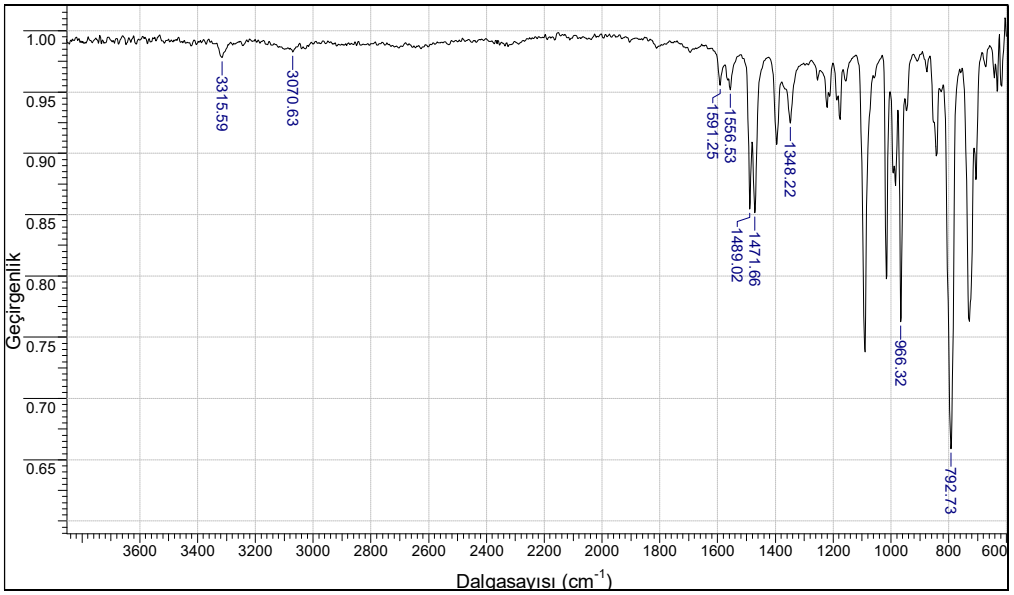
Element	%C	%H	%N
Bulunan	71,46	3,08	7,97
Hesaplanan	70,23	3,48	7,45

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.3'teki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.



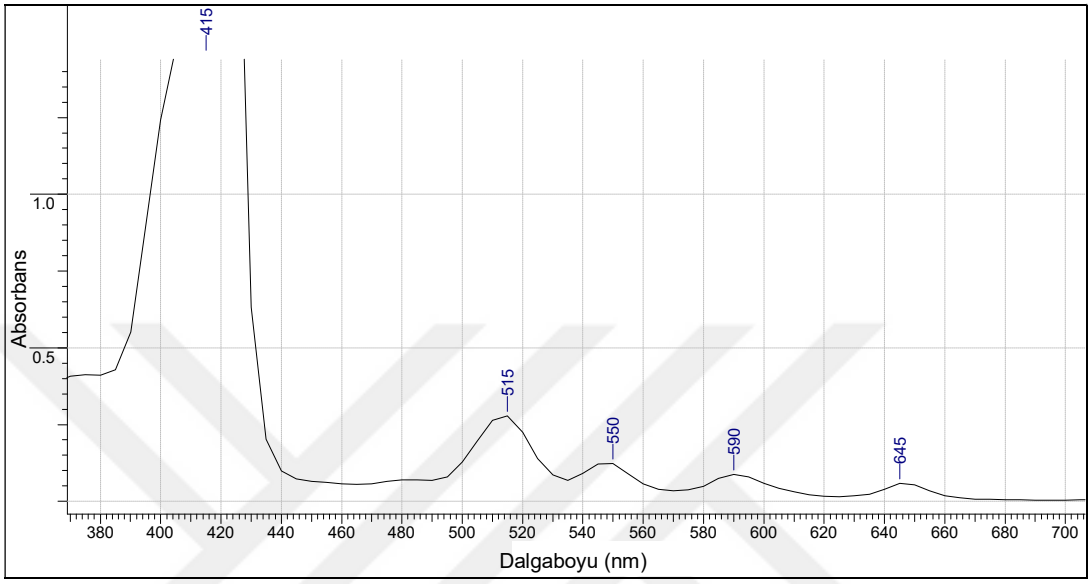
Şekil 4.12. Porfirin-3 bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle Spektrumu : Sentezlenen bileşiğin Şekil 4.12.' deki piklerden görüleceği gibi, 753' de $[M+H]^+$ molekül iyon piki görülmektedir. Ölçüm sonucu bulunan kütle spektrum değerleri, hedeflenen bileşikle örtüşmektedir.



Şekil 4.13. Porfirin-3 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Porfirin-3 bileşiği için Şekil 4.13' teki IR spekturmunda görülen pikler, 3315 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3070 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1591, 1556 ve 1471 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1348 de =C-N- piki, 966 C-H β-pirol ve 792 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Hayvalı, 1997; Alben ve diğ., 1973).

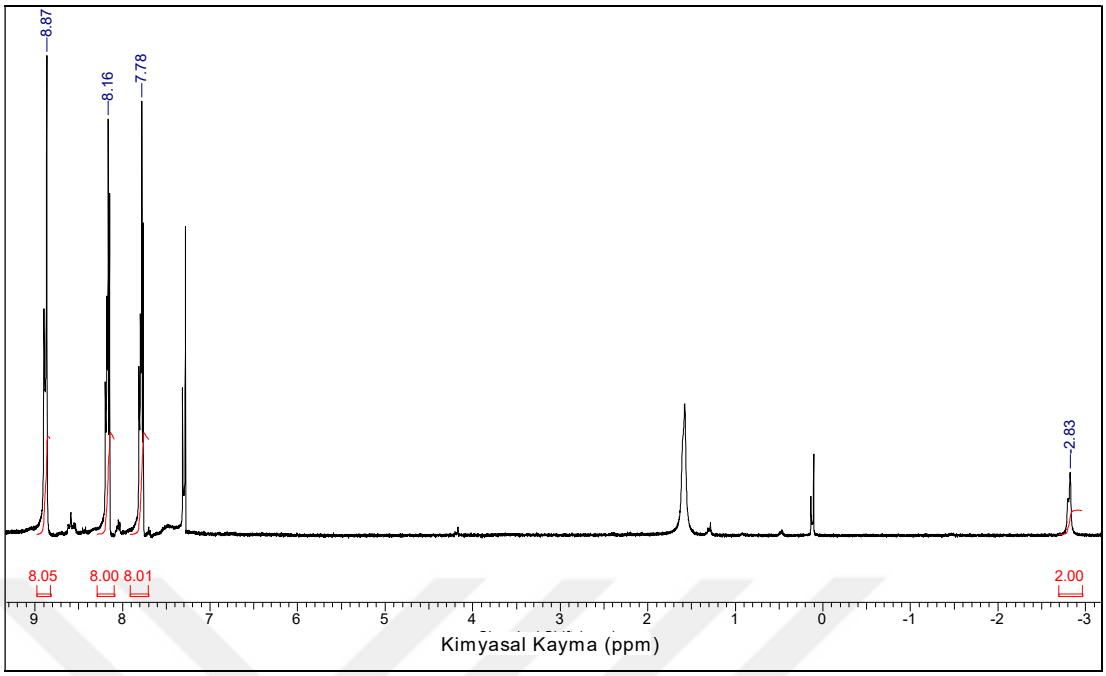


Şekil 4.14. Porfirin-3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

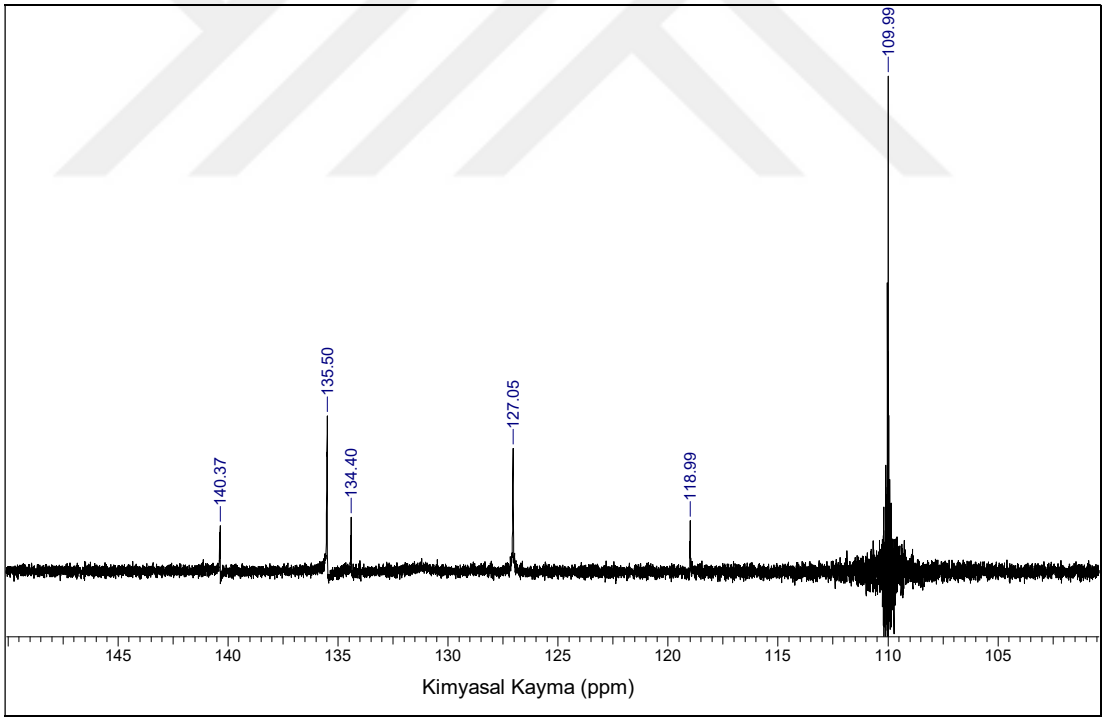
UV-Vis Spektrumu: Porfirin-3 bileşiği için THF içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.14' teki UV-Vis spektrumunda gözlenen, metalsiz porfirinlere özgü dörtlü Q bandı, 645 nm, 590 nm, 550 nm ve 515 nm de ve B bandı ise 415 nm'de görülmektedir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Senge ve diğ., 2014).

^{1}H-NMR Spektrumu: Porfirin-3 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.15' teki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,83 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenleri, 7,78 ppm, 8,16 ppm ve 8,87 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

^{13}C-NMR Spektrumu: Porfirin-3 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.16' daki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 118,99 ppm ile 140,37 ppm arasında görülmektedir.



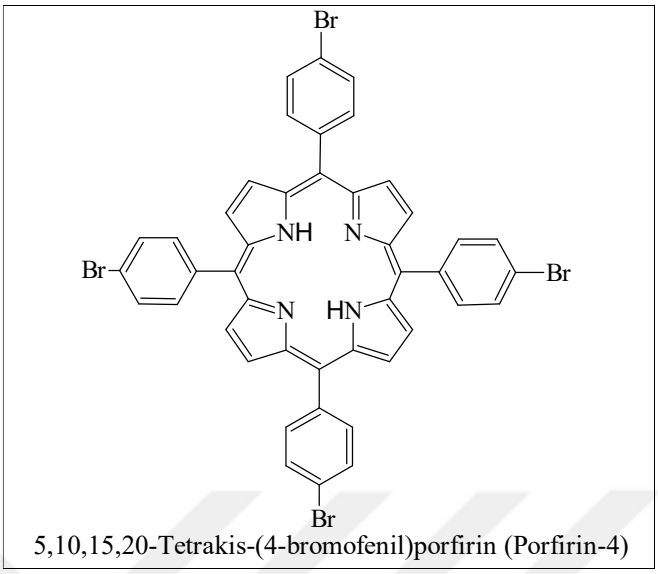
Şekil 4.15. Porfirin-3 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.16. Porfirin-3 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

Porfirin-3 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu, kütle spektrumu ve elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.1.4. 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirin (Porfirin 4)



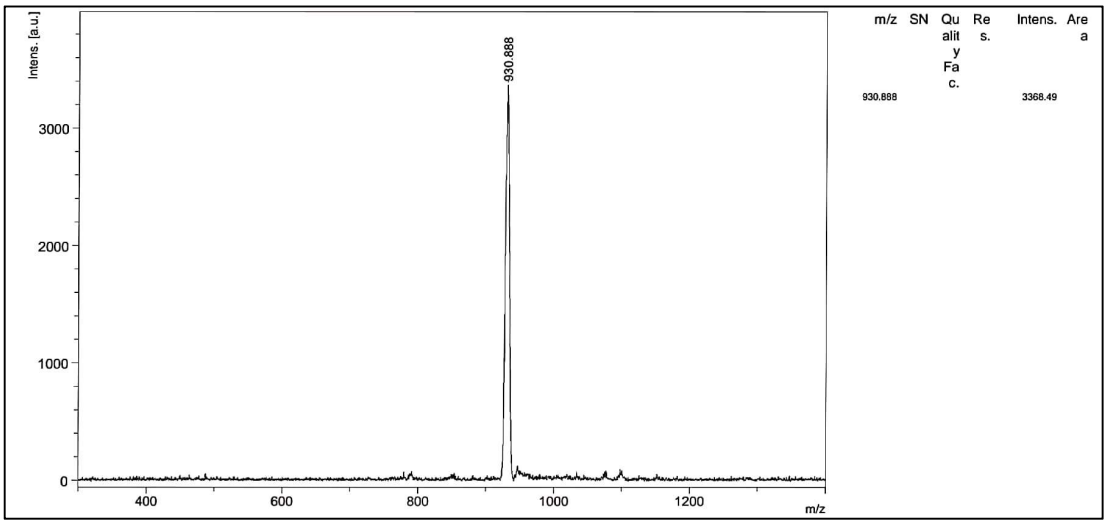
Şekil 4.17. Porfirin-4

Porfirin-4 bileşiğinin, elementel analiz, kütle ölçüm sonuçları; FT-IR, UV-Vis, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.4. Porfirin-4 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

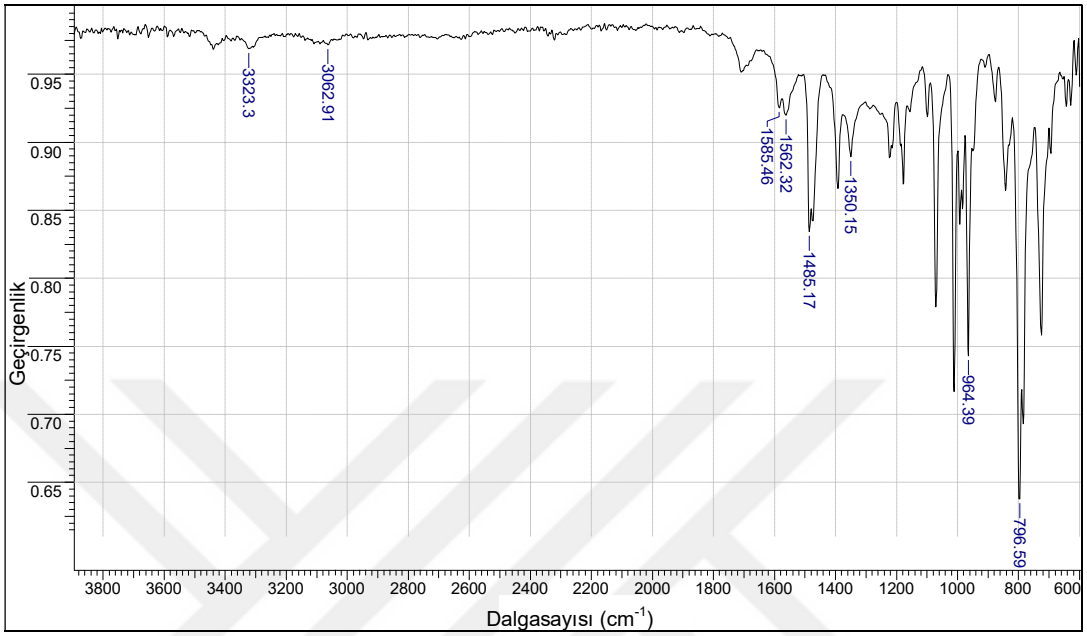
Element	%C	%H	%N
Bulunan	56,74	2,92	6,02
Hesaplanan	56,81	2,82	6,02

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.4' teki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.



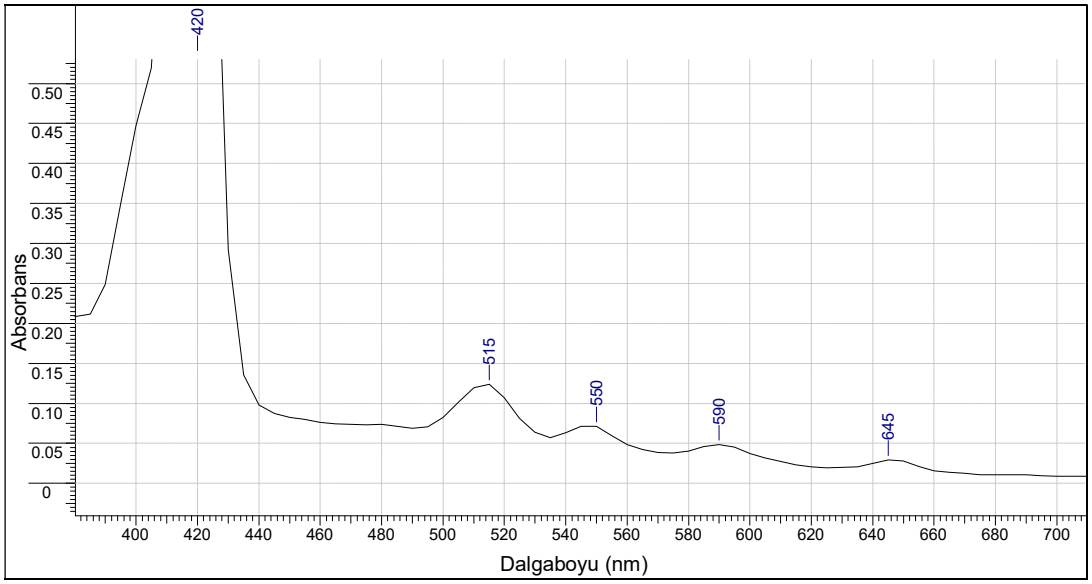
Şekil 4.18. Porfirin-4 bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle Spektrumu : Sentezlenen bileşiğin Şekil 4.18' deki piklerden görüleceği gibi, 931' de $[M+H]^+$ molekül iyon piki görülmektedir. Ölçüm sonucu bulunan kütle spektrum değerleri, hedeflenen bileşikle örtüşmektedir.



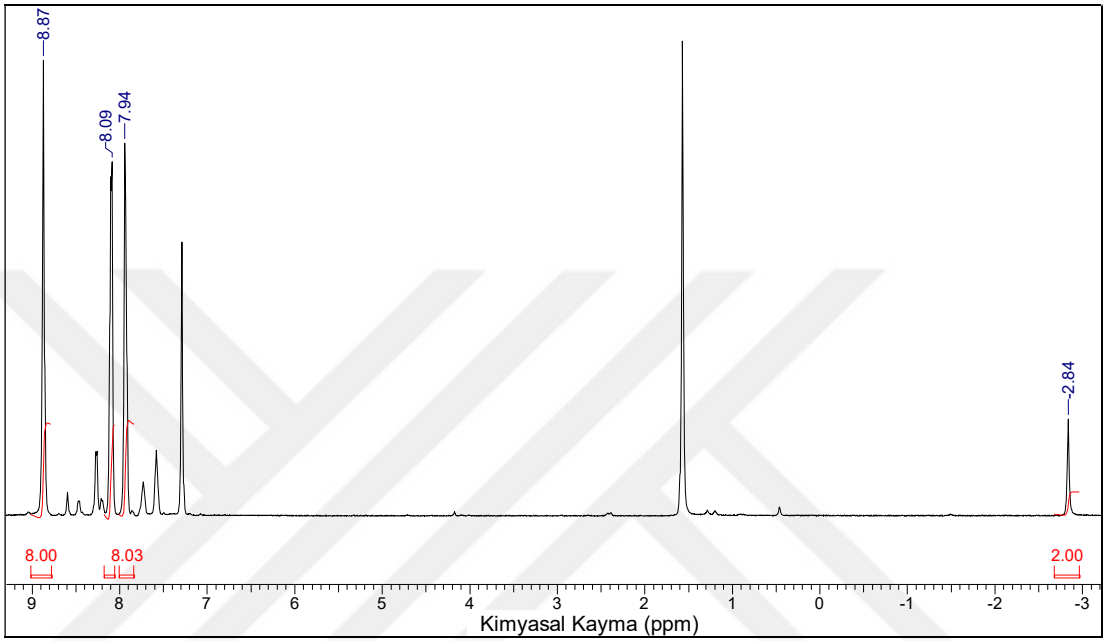
Şekil 4.19. Porfirin-4 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Porfirin-4 bileşiğinde görülen pikler, 3323 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3062 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1585, 1562 ve 1485 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1350 de =C-N- piki, 964 C-H β-pirol ve 796 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



Şekil 4.20. Porfirin-4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu: Porfirin-4 bileşiği için THF içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil.4.20' deki UV-Vis spektrumunda gözlenen, metalsiz porfirinlere özgü dörtlü Q bandı, 645 nm, 590 nm, 550 nm ve 515 nm de ve B bandı ise 420 nm de görülmektedir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Senge ve diğ., 2014).

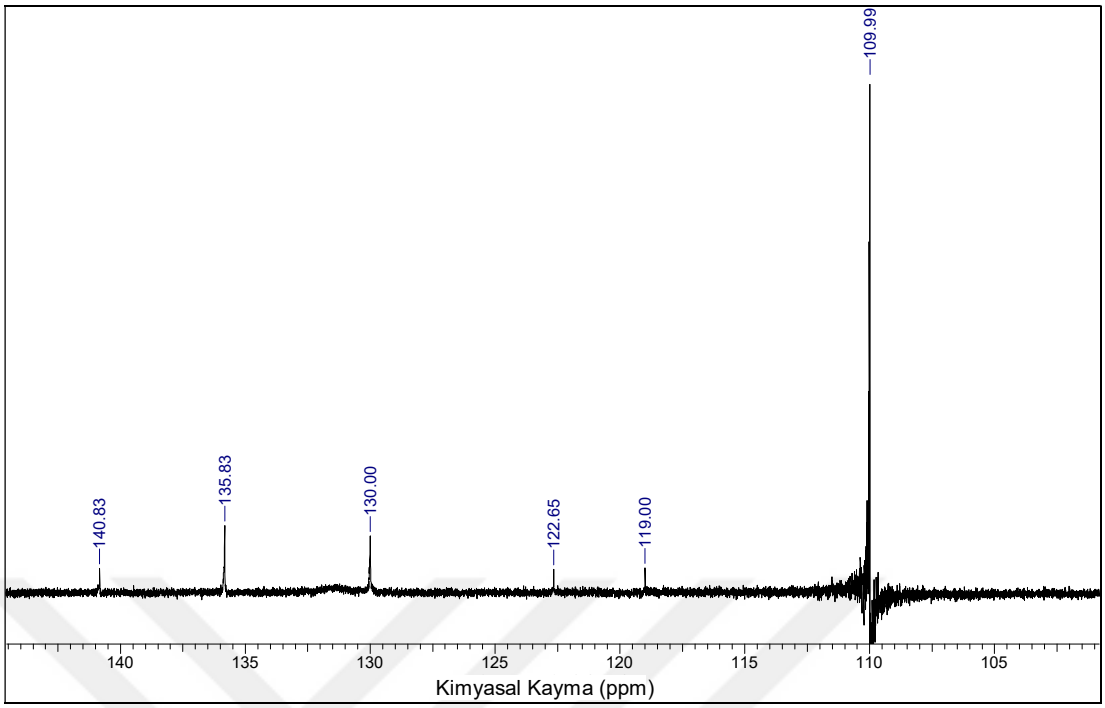


Şekil 4.21. Porfirin-4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Porfirin-4 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.21' deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,84 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenleri, 7,94 ppm, 8,09 ppm ve 8,87 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

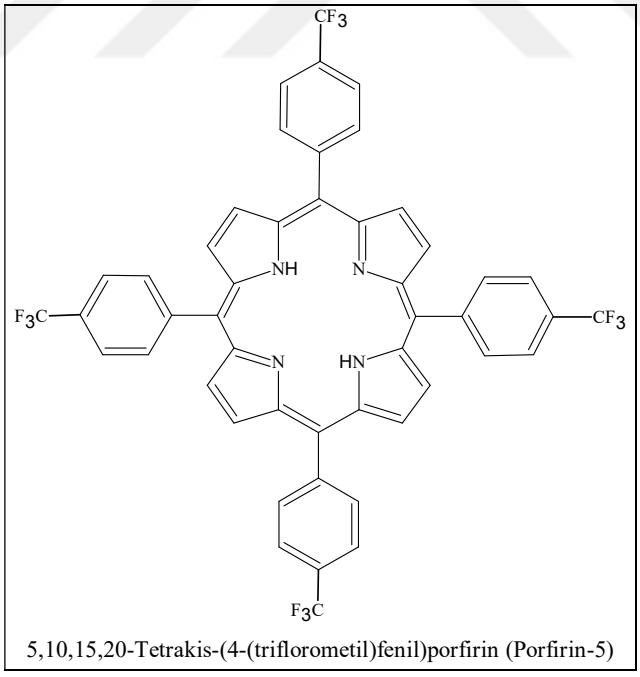
^{13}C-NMR Spektrumu: Porfirin-4 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.22' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 119 ppm ile 140,83 ppm arasında görülmektedir.

Porfirin-4 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu, kütle spektrumu ve elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.



Şekil 4.22. Porfirin-4 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

4.1.5. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirin (Porfirin 5)



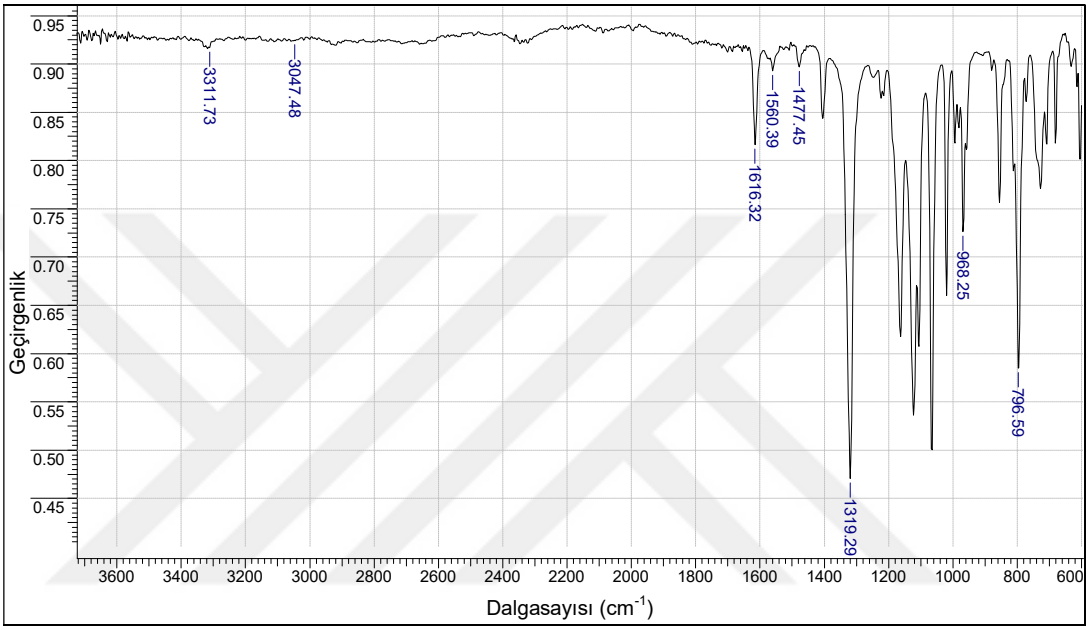
Şekil 4.23. Porfirin-5

Porfirin-5 bileşiğinin, elementel analiz sonuçları; FT-IR, UV-Vis, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.5. Porfirin-5 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	65,32	2,72	6,12
Hesaplanan	65,02	2,96	6,32

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.5'teki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.



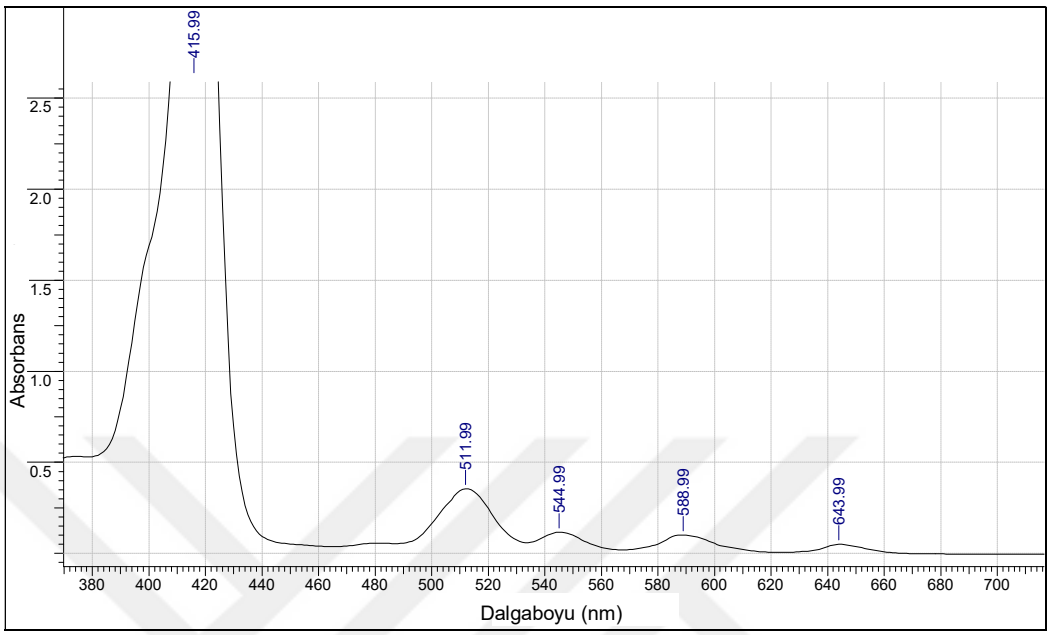
Şekil 4.24. Porfirin-5 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Porfirin-5 bileşiğinin Şekil 4.24' teki IR spektrumunda görülen pikler, 3311 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3047 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1516, 1560 ve 1477 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1319 de =C-N- piki, 968 C-H β-pirol ve 796 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

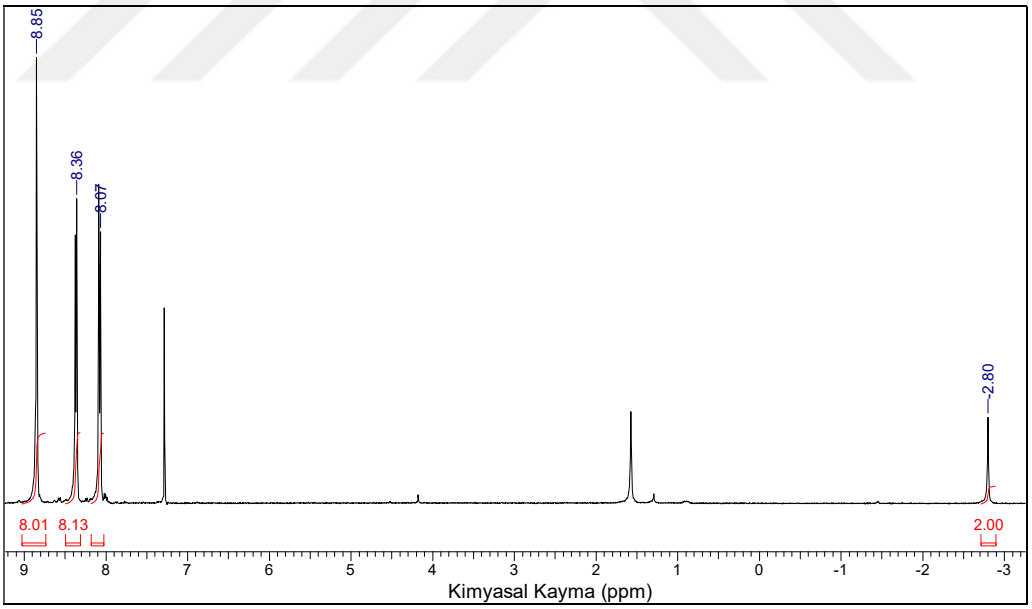
UV-Vis Spektrumu: Porfirin-5 bileşiği için THF içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.25' teki UV-Vis spektrumunda gözlenen, metalsiz porfirinlere özgü dörtlü Q bandı, 643 nm, 588 nm, 544 nm ve 511 nm de ve B bandı ise 415 nm de görülmektedir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Senge ve diğ., 2014).

^{1}H-NMR Spektrumu: Porfirin-5 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.26' daki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,80 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenleri,

8,07 ppm, 8,36 ppm ve 8,85 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

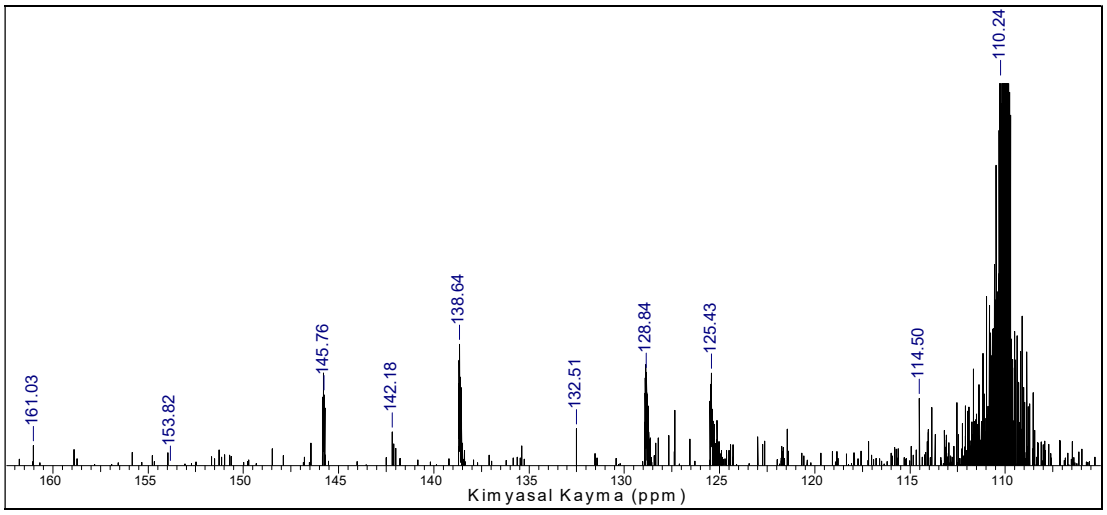


Şekil 4.25. Porfirin-5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.26. Porfirin-5 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Porfirin-5 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.26' daki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,80 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenleri, 8,07 ppm, 8,36 ppm ve 8,85 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

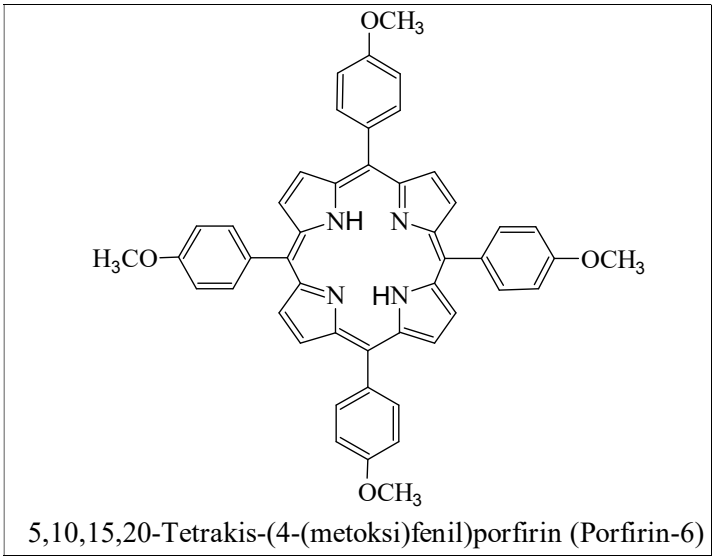


Şekil 4.27. Porfirin-5 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Porfirin-5 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.27' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 110 ppm ile 161 ppm arasında görülmektedir.

Porfirin-5 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu ve elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.1.6. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirin (Porfirin 6)



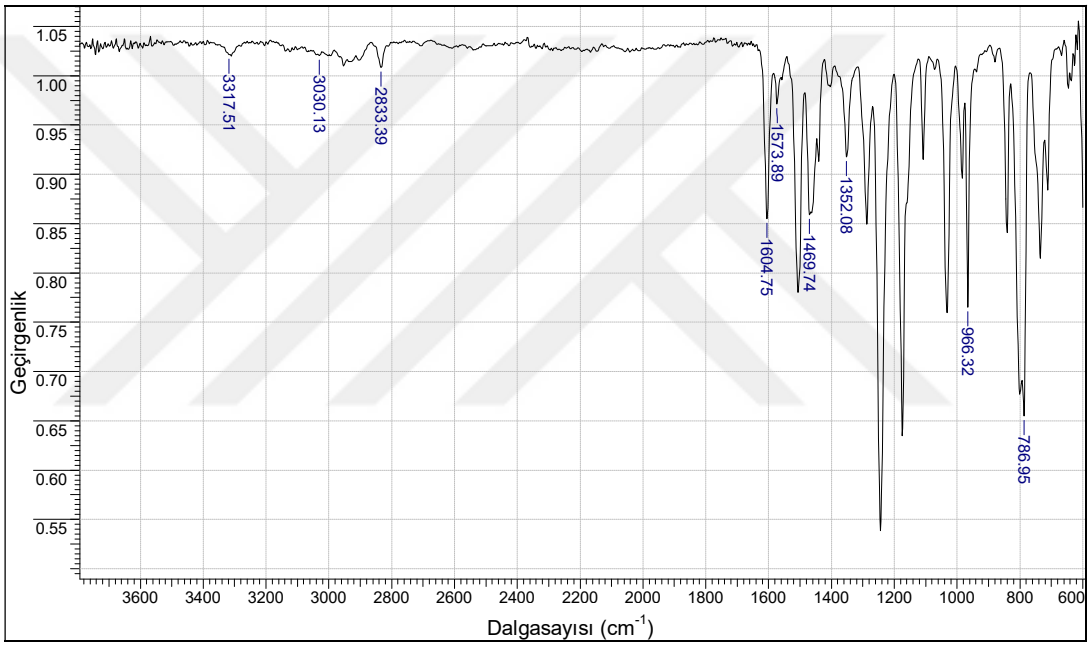
Şekil 4.28. Porfirin-6

Porfirin-6 bileşiğinin, elementel analiz sonuçları; FT-IR, UV-Vis, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.6. Porfirin-6 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	76,32	5,42	7,32
Hesaplanan	78,45	5,21	7,62

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.6'daki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

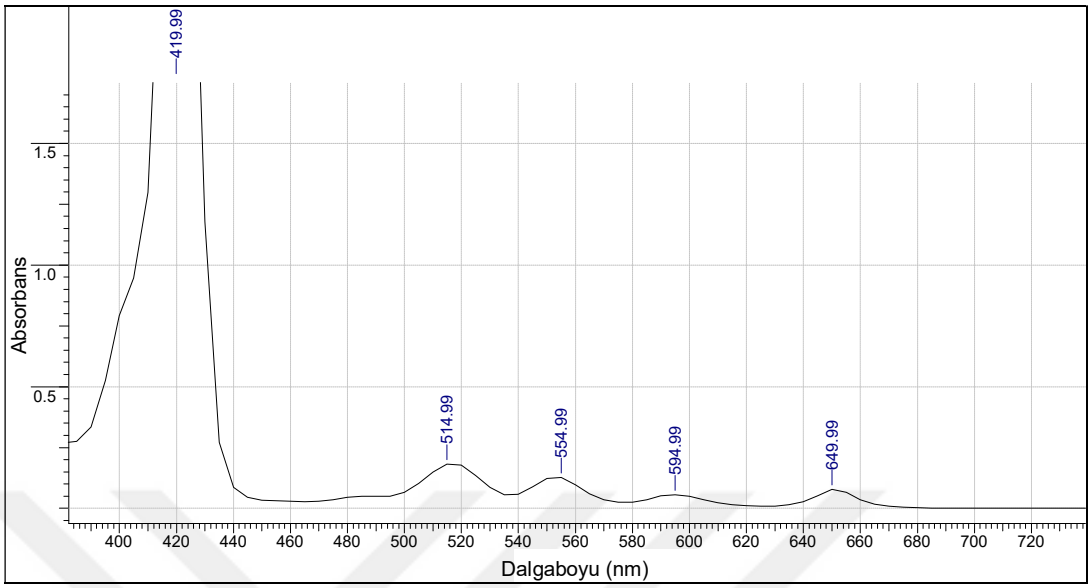


Şekil 4.29. Porfirin-6 bileşiğinin IR spektrumu

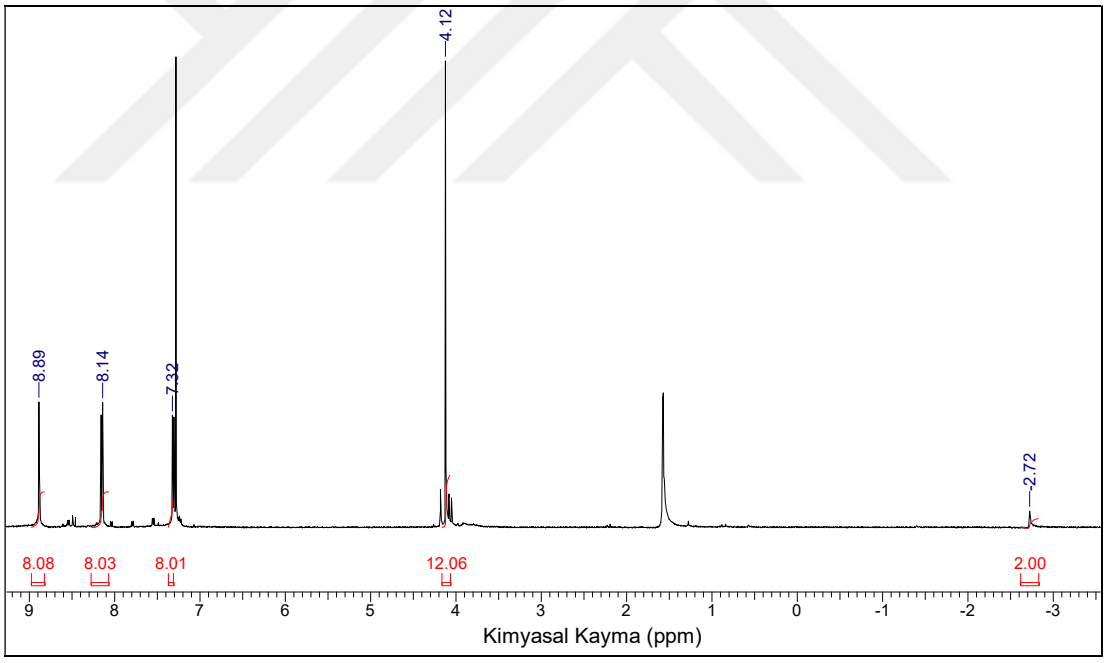
IR Spektrumu: Porfirin-6 bileşiğinin Şekil 4.29' daki IR spektrumunda görülen pikler, 3317 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3030 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 2833 cm^{-1} sp^3 C-H gerilme titreşimi, 1604, 1573 ve 1469 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1352 de =C-N- piki, 1100 cm^{-1} de C-O piki, 966 C-H β-pirol ve 786 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

UV-Vis Spektrumu: Porfirin-6 bileşiği için THF içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.30' daki UV-Vis spektrumunda gözlenen, metalsiz porfirinlere özgü dörtlü Q bandı, 649 nm, 594 nm, 554 nm ve 514 nm de ve B bandı ise 419 nm de görülmektedir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile

uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Senge ve diğ., 2014).

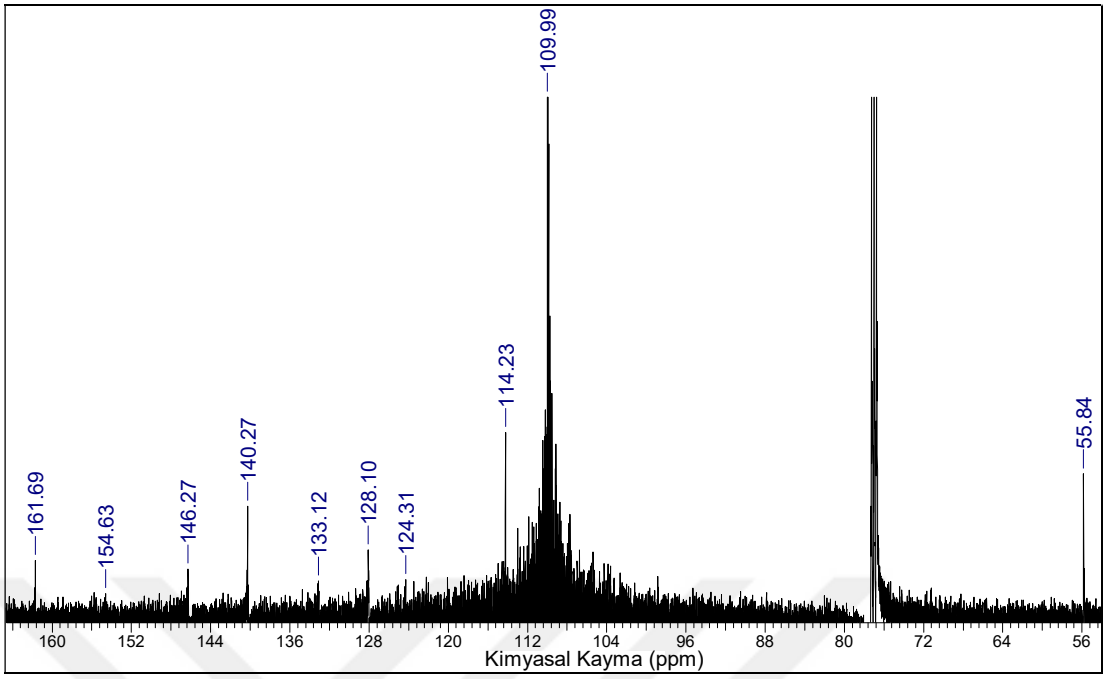


Şekil 4.30. Porfirin-6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.31. Porfirin-6 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Porfirin-6 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.31' deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,72 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenleri, 7,32 ppm, 8,14 ppm ve 8,89 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

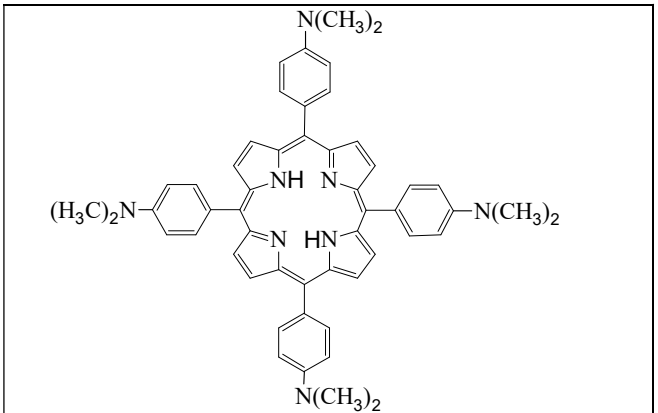


Şekil 4.32. Porfirin-6 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Porfirin-6 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.32' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 55 ppm de ve 109 ppm ile 161 ppm arasında görülmektedir.

Porfirin-6 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu ve elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.1.7. 5,10,15,20-tetrakis-(4-dimetilaminofenil)porfirin (Porfirin 7)



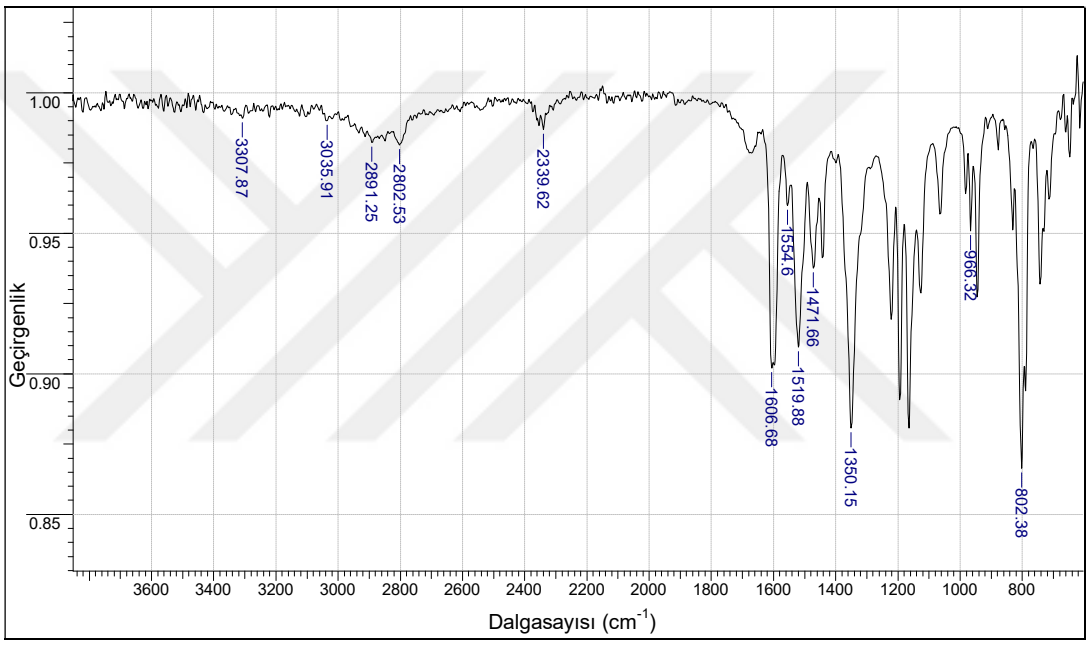
Şekil 4.33. Porfirin-7

Porfirin-7 bileşiğinin, elementel analiz, kütle ölçüm sonuçları; FT-IR, UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.7. Porfirin-7 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	**%C**	**%H**	**%N**
Bulunan	78,46	6,62	13,76
Hesaplanan	79,36	6,40	14,24

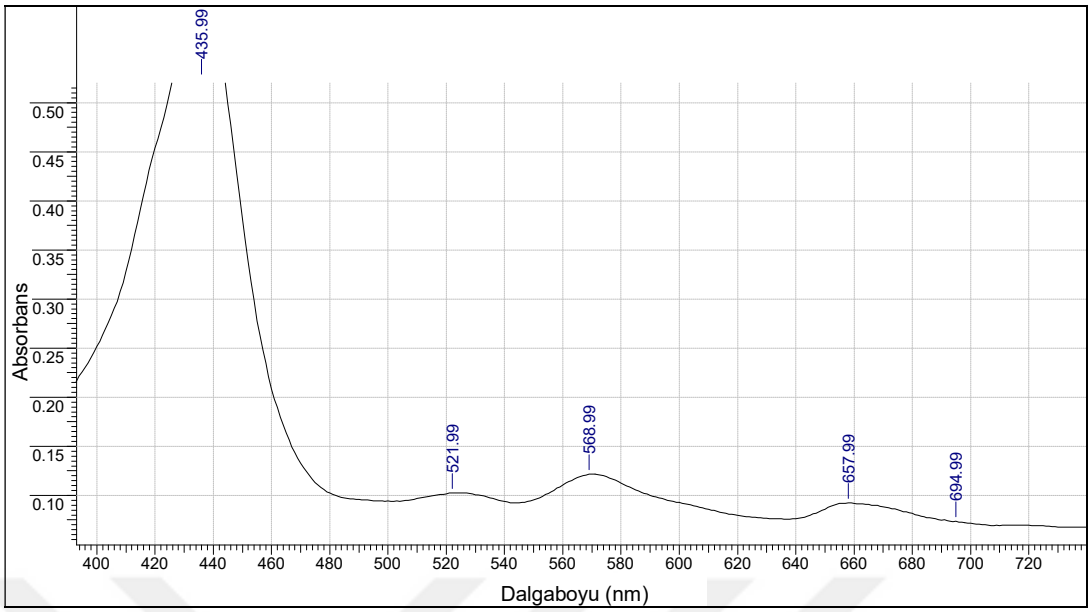
Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.7'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.



Şekil 4.34. Porfirin-7 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Porfirin-7 bileşinin Şekil 4.34' deki IR spektrumunda görülen pikler, 3307 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3035 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 2802-2891 cm^{-1} sp^3 C-H gerilme titreşimi, 1606, 1573 ve 1471 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1350 de =C-N- piki, , 966 C-H β-pirol ve 802 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

UV-Vis Spektrumu: Porfirin-7 bileşiği için THF içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.35' teki UV-Vis spektrumunda gözlenen, metalsiz porfirinlere özgü dörtlü Q bandı, 694 nm, 657 nm, 568 nm ve 521 nm de ve B bandı ise 435 nm de görülmektedir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Senge ve diğ., 2014).

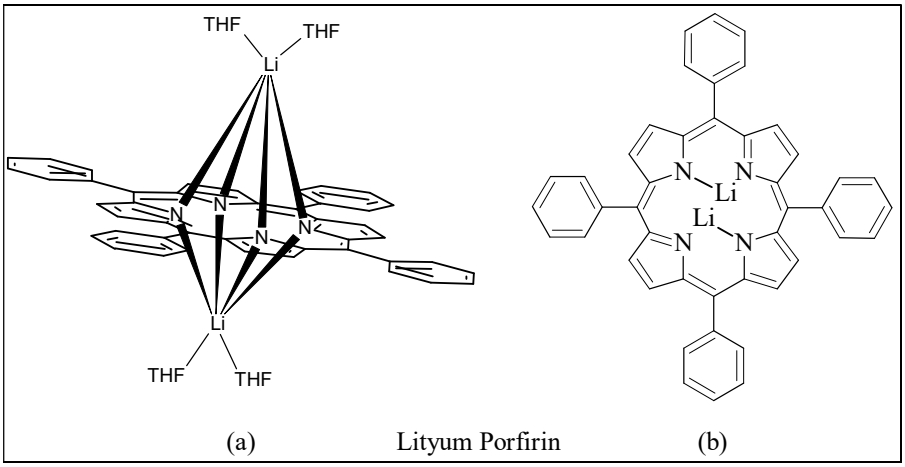


Şekil 4.35. Porfirin-7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

Porfirin-7 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, UV-Vis spektrumu ve elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.2. Lityum Porfirinler

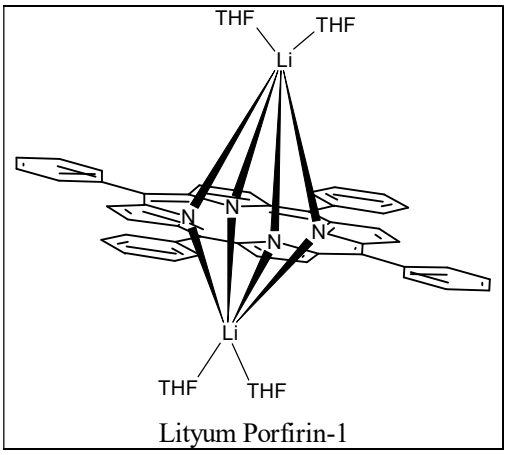
Bu bölümde sentezlenen Lityum Porfirinlerin UV-Vis, IR spektroskopik yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.



Şekil 4.36. Lityum porfirin molekünün farklı gösterimleri

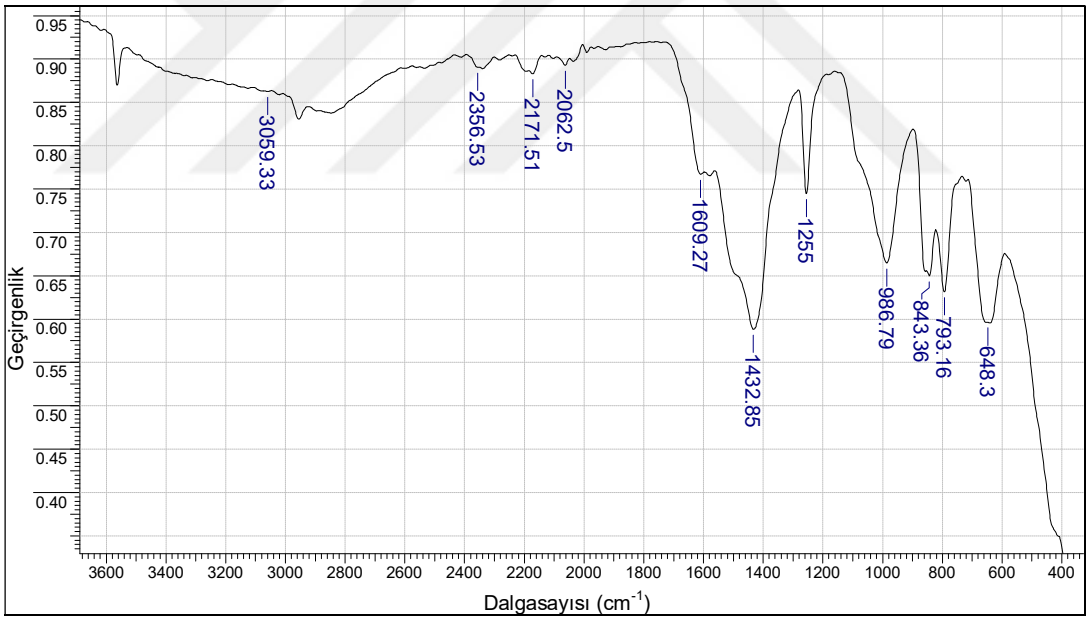
Lityum porfirin molekülleri Şekil 4.36' daki gibi (a) ve (b) olmak üzere iki farklı şekilde gösterilebilir. (b) gösterimi UV-Vis spektroskopisi ve simetri kavramı ile uyumlu olmakla birlikte, (a) gösterimi X ışınları kırınımı ölçümleri ile desteklendiğinden (Arnold, 1993) tercih edilmiştir.

4.2.1. 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirinatolityuum (Lityum Porfirin 1)



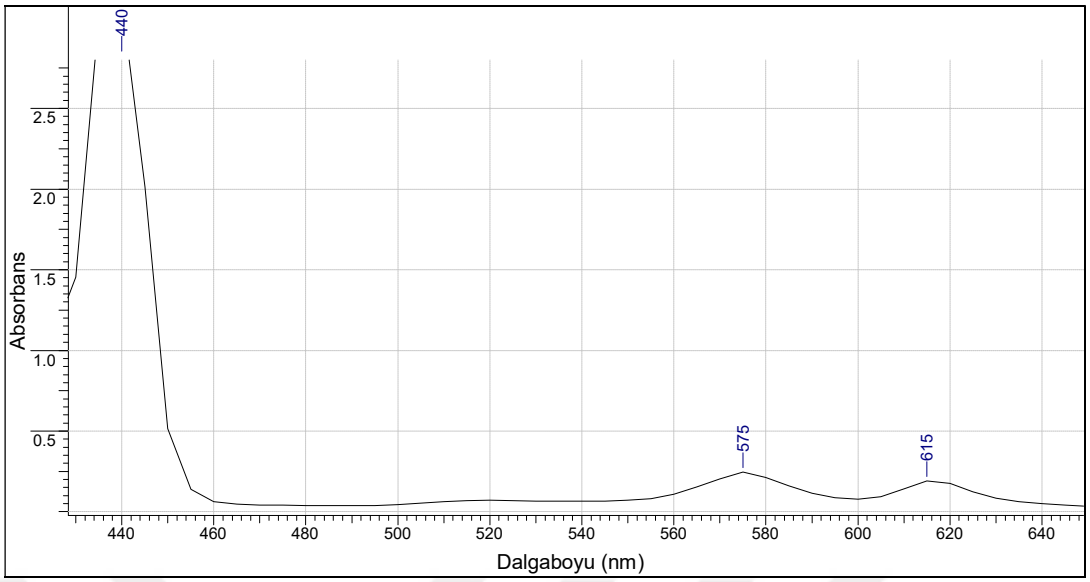
Şekil 4.37. Lityum porfirin-1

Lityum porfirin-1 bileşiğinin FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.38. Lityum porfirin-1 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Lityum Porfirin-1 bileşiğinde görülen pikler, 3300 cm^{-1} civarındaki sekonder amin (halka içi) gerilme pikinin kaybolması porfirinin kavitesine metal bağlandığını, 3059 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1609, 1556 ve 1432 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1348 de =C-N- piki, 986 C-H β-pirol ve 793 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

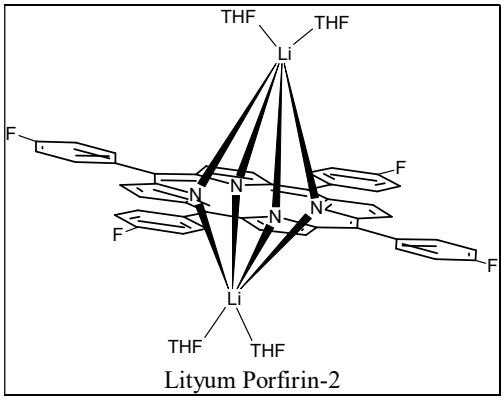


Şekil 4.39. Lityum porfirin-1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu: Lityum Porfirin-1 bileşiği için piridin içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.39' daki UV-Vis spektrumunda gözlenen, simetrik metalo porfirinlere özgü ikili Q bandı, 615 nm, 575 nm de ve B bandı ise 440 nm de görülmektedir. Metalsiz porfirinlere has dörtlü Q bandının ikili Q bandına dönüşmüş olması, hedeflenen bileşiği karakterize etmede önemlidir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Arnold, 1993; Senge ve diğ., 2014).

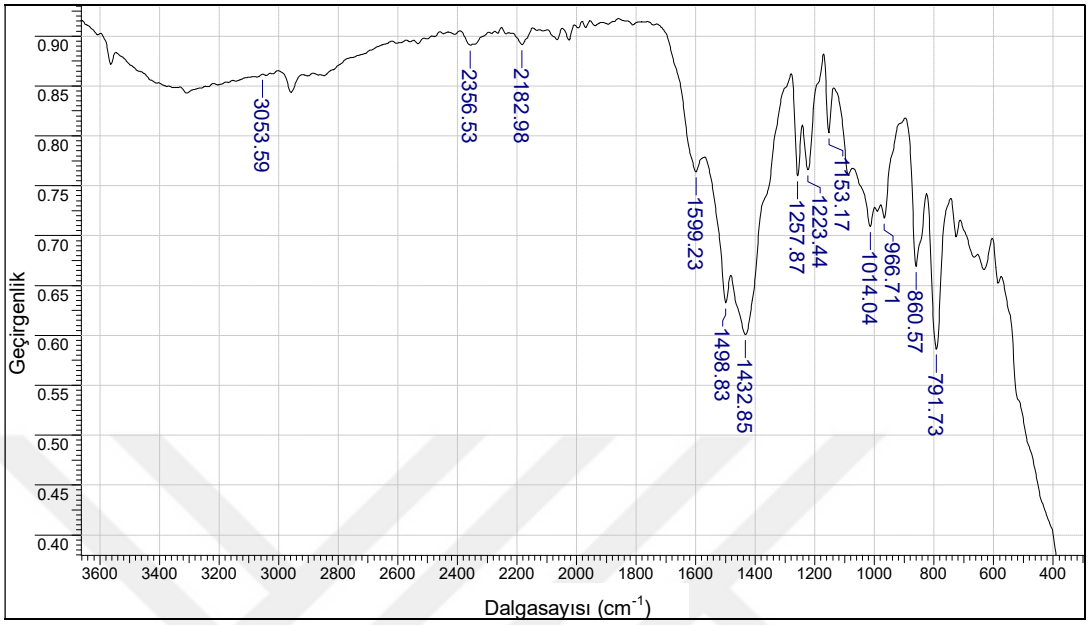
Lityum Porfirin-1 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR ve UV-Vis spektrumları elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.2.2. 5,10,15,20-tetrakis-(4-florofenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 2)



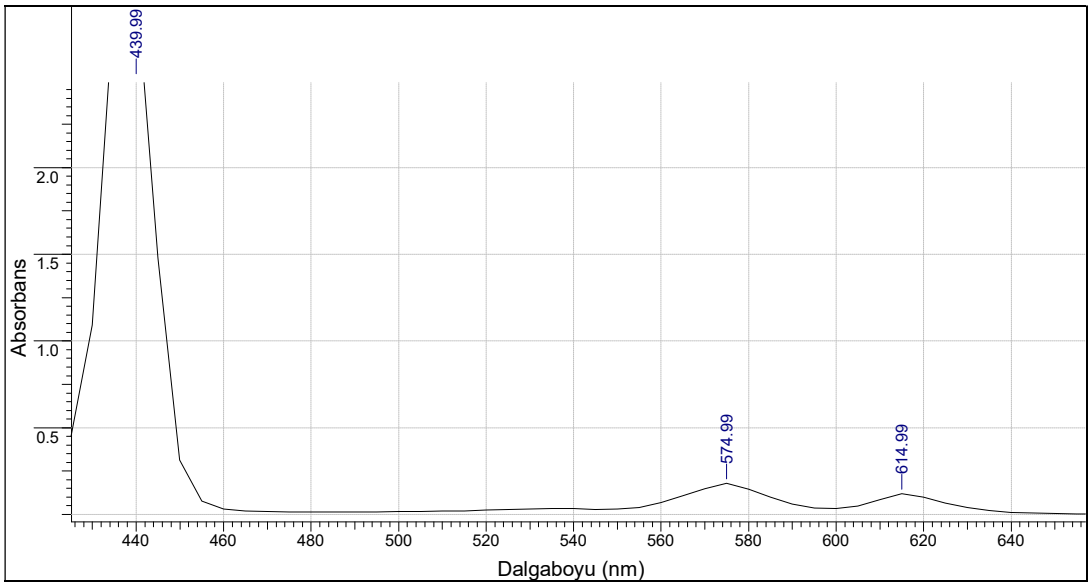
Şekil 4.40. Lityum porfirin-2

Lityum Porfirin-2 bileşiğinin FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.41. Lityum Porfirin-2 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Lityum Porfirin-2 bileşiğinde görülen pikler, 3300 cm^{-1} civarındaki sekonder amin (halka içi) gerilme pikinin kaybolması porfirinin kavitesine metal bağlandığını, 3053 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1599, 1498 ve 1432 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1257 de =C-N- piki, 966 C-H β-pirol ve 791 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

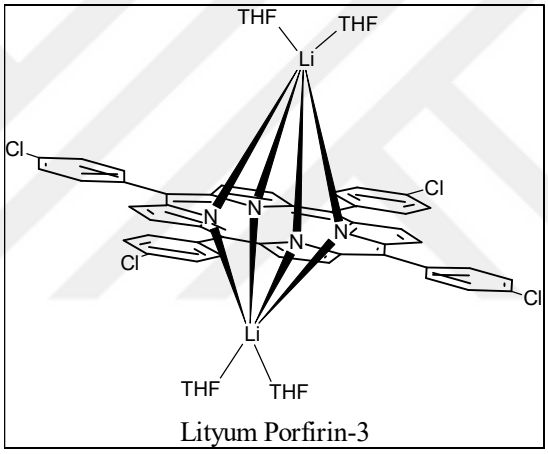


Şekil 4.42. Lityum Porfirin-2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu: Lityum Porfirin-2 bileşiği için piridin içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.42' deki UV-Vis spektrumunda gözlenen, simetrik metalo porfirinlere özgü ikili Q bandı, 614 nm, 574 nm de ve B bandı ise 439 nm de görülmektedir. Metalsiz porfirinlere has dörtlü Q bandının ikili Q bandına dönüşmüş olması, hedeflenen bileşiği karakterize etmede önemlidir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Arnold, 1993; Senge ve diğ., 2014).

Lityum Porfirin-2 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR ve UV-Vis spektrumları elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.2.3. 5,10,15,20-tetrakis-(4-klorofenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 3)



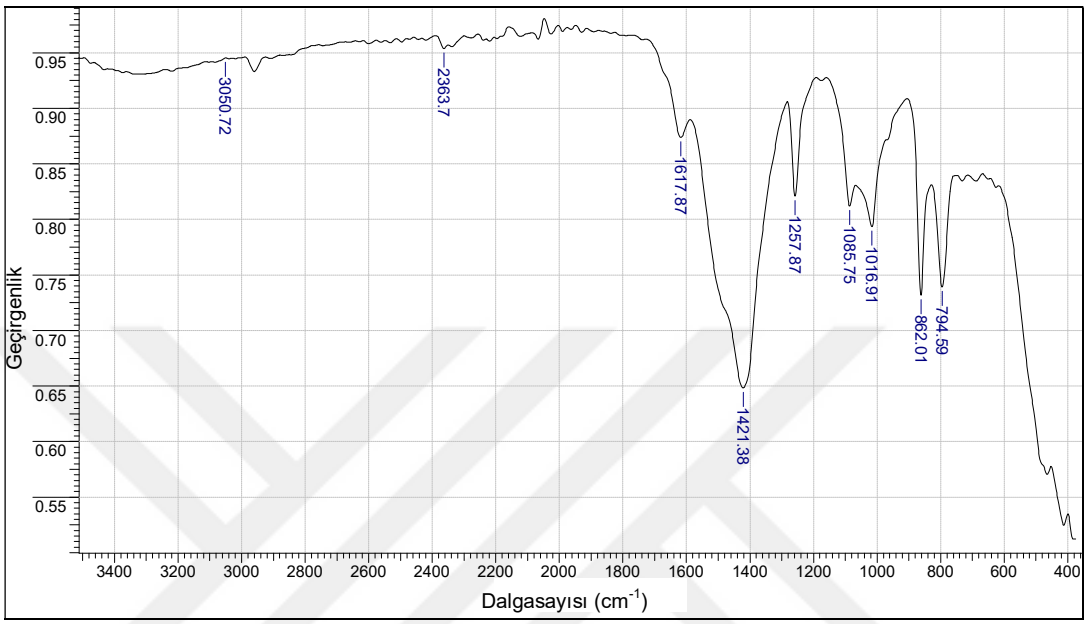
Şekil 4.43. Lityum porfirin-3

Lityum Porfirin-3 bileşiğinin FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

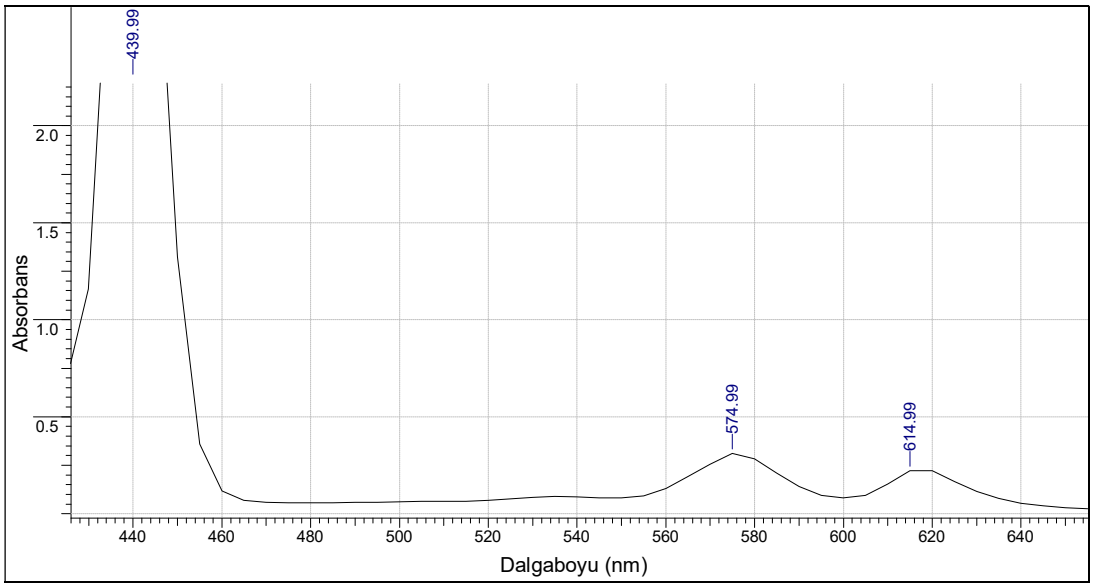
IR Spektrumu: Lityum Porfirin-3 bileşiği için Şekil 4.44' teki IR spektrumunda görülen pikler, 3300 cm^{-1} civarındaki sekonder amin (halka içi) gerilme pikinin kaybolması porfirinin kavitesine metal bağlandığını, 3050 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1617 ve 1421 de C=C ve C=N, 1350 de =C-N- piki, 1016 C-H β-pirol ve 794 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

UV-Vis Spektrumu: Lityum Porfirin-3 bileşiği için piridin içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.45' teki UV-Vis spektrumunda gözlenen, simetrik metalo porfirinlere özgü ikili Q bandı, 614 nm, 574 nm de ve B

bandı ise 439 nm de görülmektedir. Metalsiz porfirinlere has dörtlü Q bandının ikili Q bandına dönüşmüş olması, hedeflenen bileşiği karakterize etmede önemlidir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Arnold, 1993; Senge ve diğ., 2014).



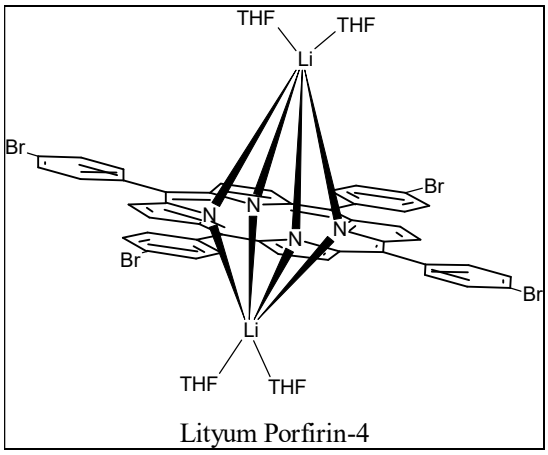
Şekil 4.44. Lityum porfirin-3 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.45. Lityum porfirin-3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

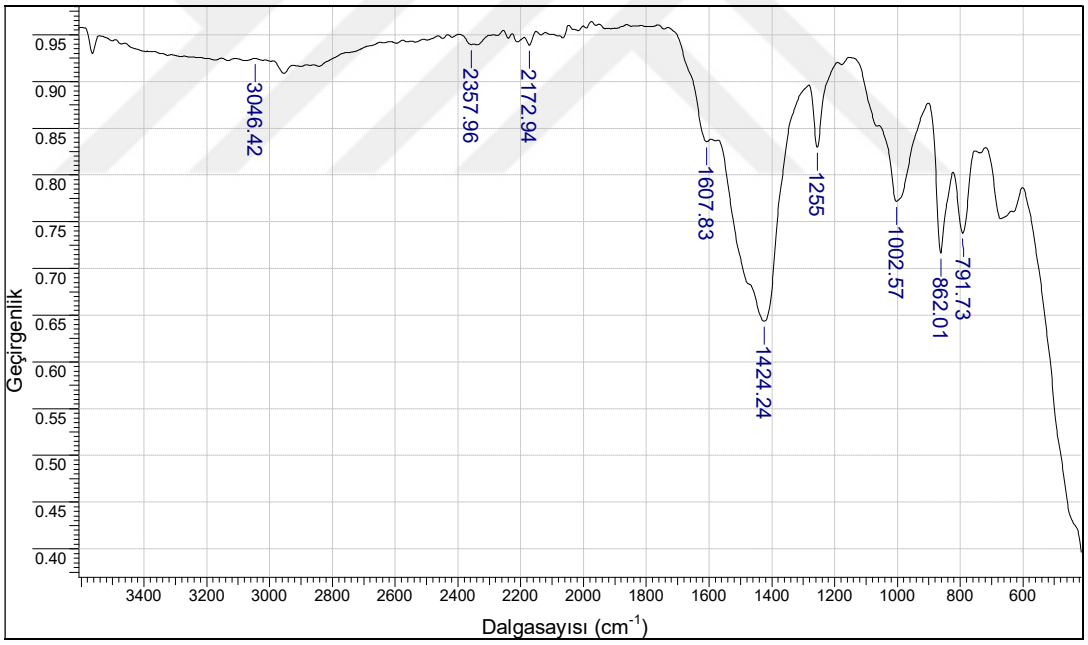
Lityum porfirin-3 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR ve UV-Vis spektrumları elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.2.4. 5,10,15,20-tetrakis-(4-bromofenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 4)



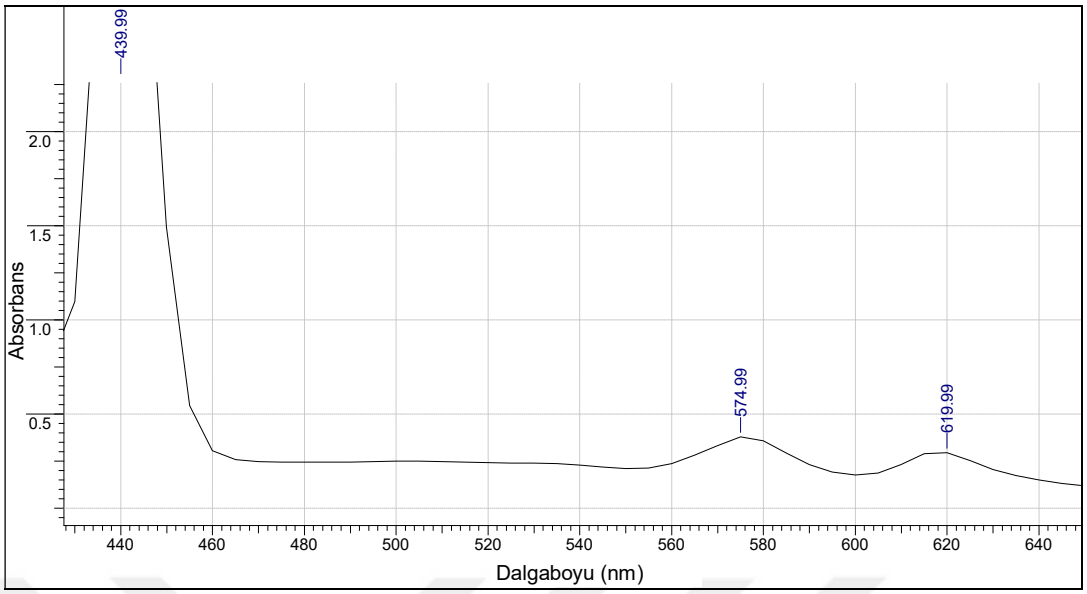
Şekil 4.46. Lityum porfirin-4

Lityum Porfirin-4 bileşiğinin FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.47. Lityum Porfirin-4 bileşiğinin IR spektrumu

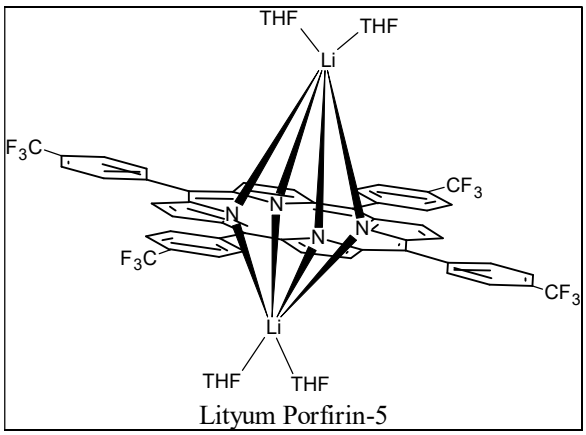
IR Spektrumu: Lityum Porfirin-4 bileşiğinde görülen pikler, 3300 cm^{-1} civarındaki sekonder amin (halka içi) gerilme pikinin kaybolması porfirinin kavitesine metal bağlandığını, 3046 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1607 ve 1424 de C=C ve C=N, 1350 de =C-N- piki, 1002 C-H β-pirol ve 791 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



Şekil 4.48. Lityum Porfirin-4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

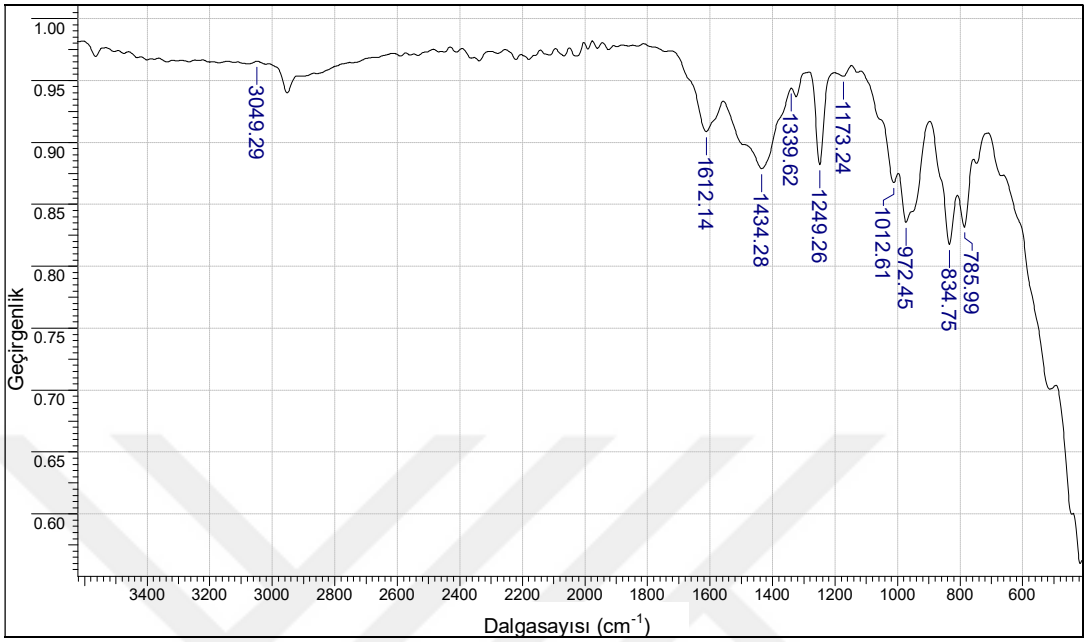
UV-Vis Spektrumu: Lityum Porfirin-4 bileşiği için piridin içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.48' deki UV-Vis spektrumunda gözlenen, simetrik metalo porfirinlere özgü ikili Q bandı, 619 nm, 574 nm de ve B bandı ise 439 nm de görülmektedir. Metalsiz porfirinlere has dörtlü Q bandının ikili Q bandına dönüşmüş olması, hedeflenen bileşiği karakterize etmede önemlidir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Arnold, 1993; Senge ve diğ., 2014). Lityum Porfirin-4 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR ve UV-Vis spektrumları elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.2.5. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 5)



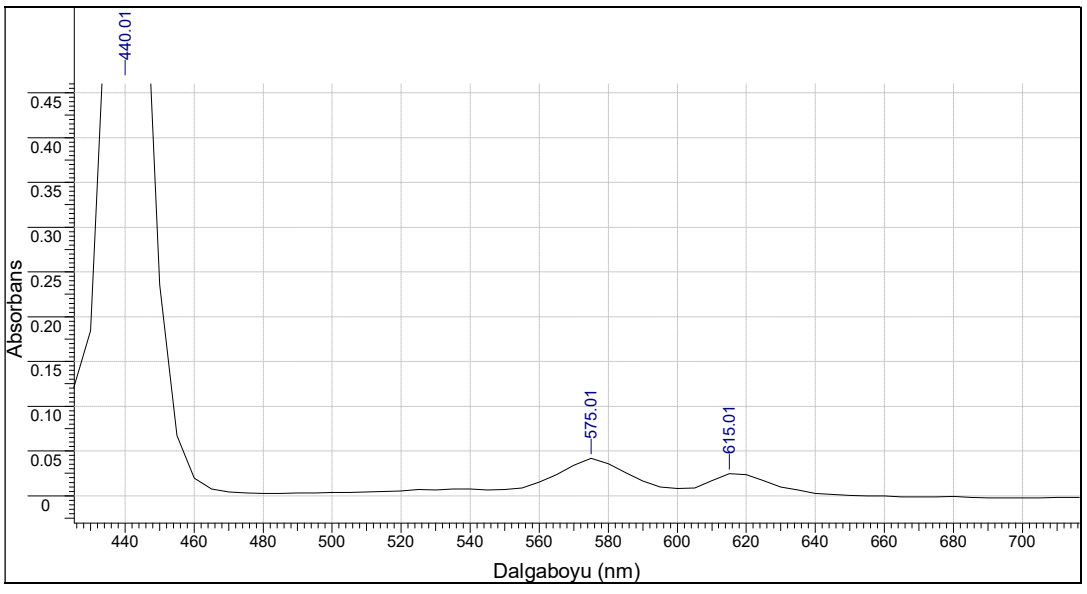
Şekil 4.49. Lityum porfirin-5

Lityum porfirin-5 bileşiğinin FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.50. Lityum porfirin-5 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Lityum Porfirin-5 bileşiğinde görülen pikler, 3300 cm^{-1} civarındaki sekonder amin (halka içi) gerilme pikinin kaybolması porfirinin kavitesine metal bağlandığını, 3049 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1612 ve 1434 de C=C ve C=N, 1350 de =C-N- piki, 972 C-H β-pirol ve 785 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

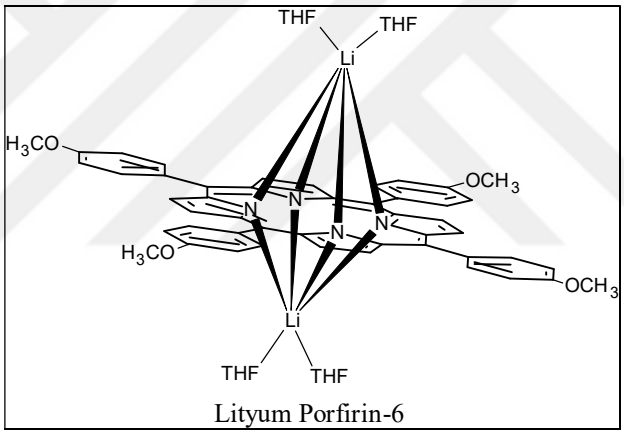


Şekil 4.51. Lityum porfirin-5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu: Lityum Porfirin-5 bileşiği için piridin içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.51' deki UV-Vis spektrumunda gözlenen, simetrik metalo porfirinlere özgü ikili Q bandı, 615 nm, 575 nm de ve B bandı ise 440 nm de görülmektedir. Metalsiz porfirinlere has dörtlü Q bandının ikili Q bandına dönüşmüş olması, hedeflenen bileşiği karakterize etmede önemlidir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Arnold, 1993; Senge ve diğ., 2014).

Lityum Porfirin-5 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR ve UV-Vis spektrumları elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.2.6. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinatolityum (Lityum Porfirin 6)



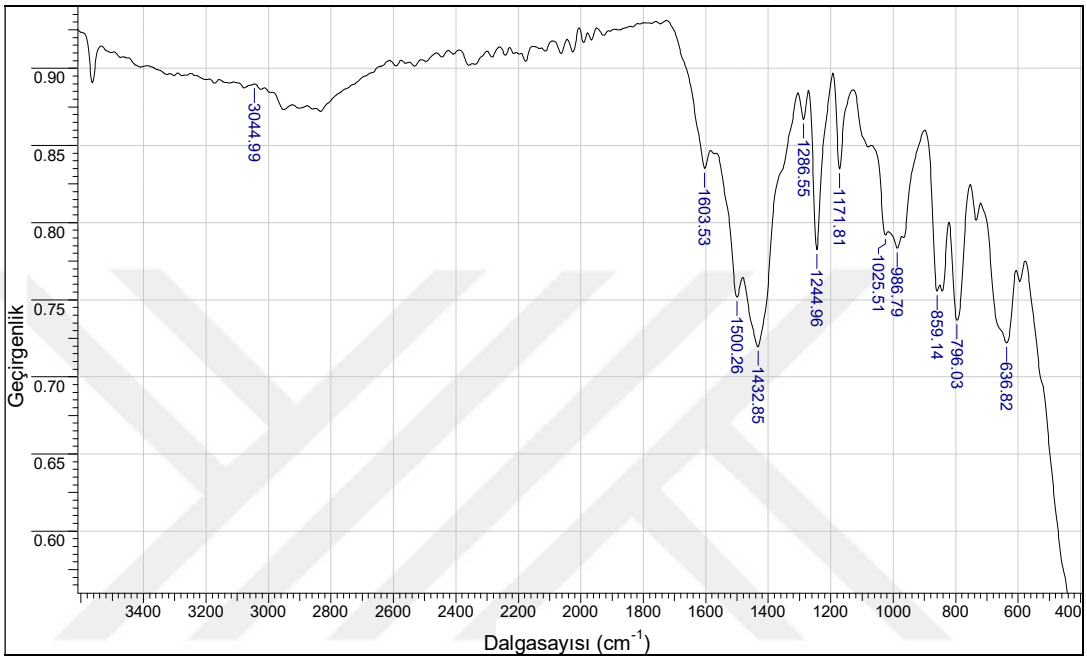
Şekil 4.52. Lityum porfirin-6

Lityum porfirin-6 bileşiğinin FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

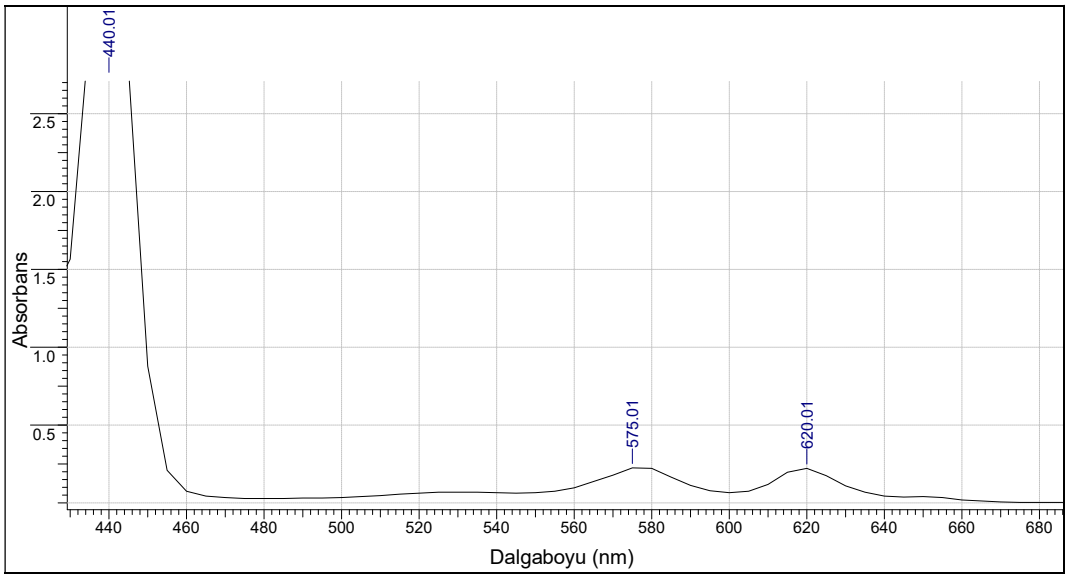
IR Spektrumu: Lityum Porfirin-6 bileşiği için Şekil 4.53' teki IR spektrumunda görülen pikler, 3300 cm^{-1} civarındaki sekonder amin (halka içi) gerilme pikinin kaybolması porfirinin kavitesine metal bağlandığını, 2951 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1603 ve 1432 de C=C ve C=N, 1244 de =C-N- piki, 1171 cm^{-1} de C-O piki, 986 C-H β-pirol ve 796 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

UV-Vis Spektrumu: Lityum Porfirin-6 bileşiği için piridin içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.54' teki UV-Vis spektrumunda

gözlenen, simetrik metalo porfirinlere özgü ikili Q bandı, 620 nm, 575 nm de ve B bandı ise 440 nm de görülmektedir. Metalsiz porfirinlere has dörtlü Q bandının ikili Q bandına dönüşmüş olması, hedeflenen bileşiği karakterize etmede önemlidir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Arnold, 1993; Senge ve diğ., 2014).



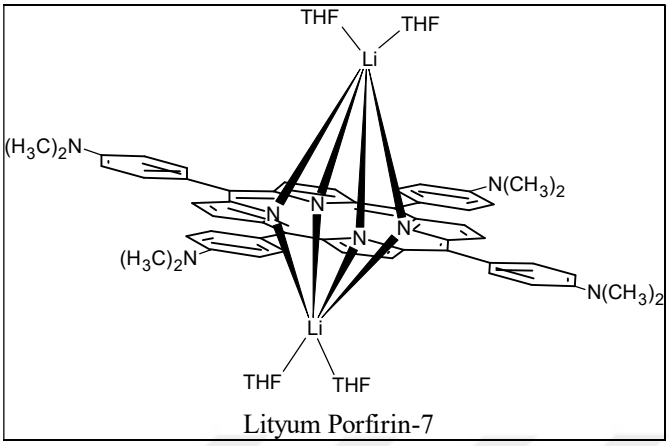
Şekil 4.53. Lityum porfirin-6 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.54. Lityum Porfirin-6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

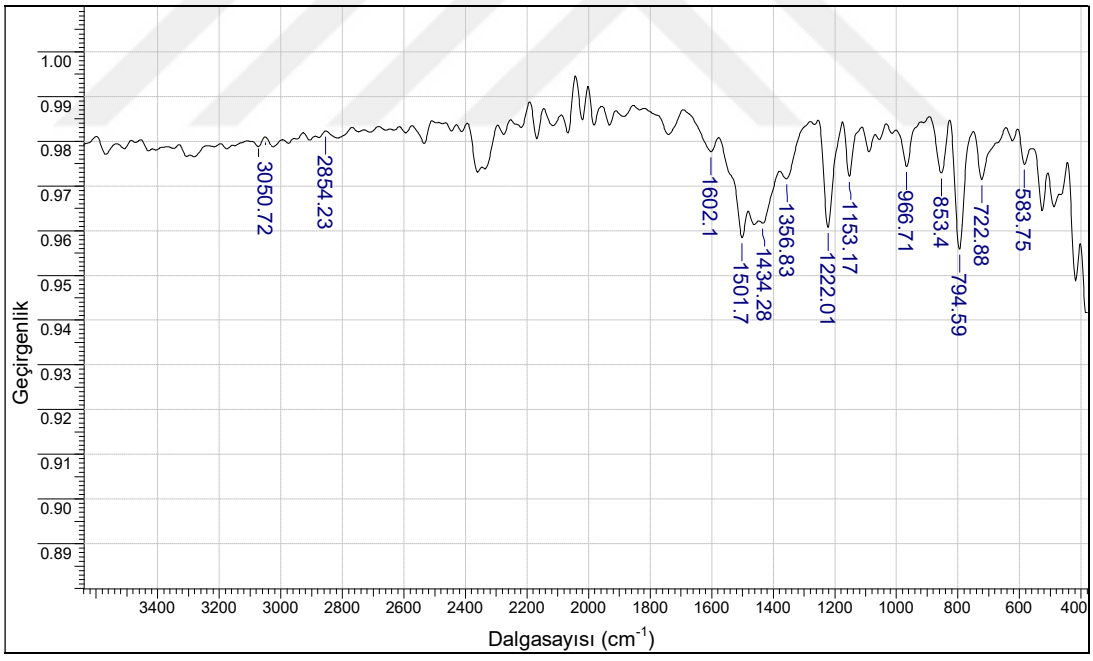
Lityum Porfirin-6 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR ve UV-Vis spektrumları elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.2.7. 5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenilporfirinatolityum (Lityum Porfirin 7)



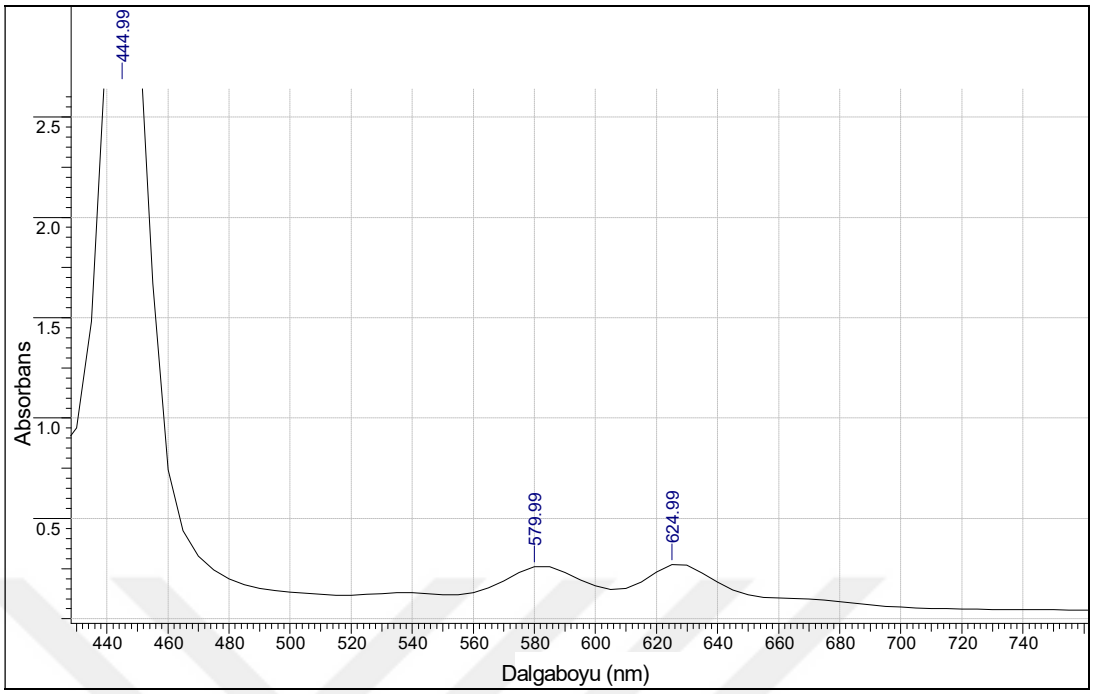
Şekil 4.55. Lityum porfirin-7

Lityum Porfirin-7 bileşiğinin FT-IR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.56. Lityum porfirin-7 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Lityum porfirin-7 bileşiğinde görülen pikler, 3300 cm^{-1} civarındaki sekonder amin (halka içi) gerilme pikinin kaybolması porfirinin kavitesine metal bağlandığını, 3050 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1434 de C=C ve C=N, 1356 da =C-N- piki, 966 C-H β-pirol ve 794 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



Şekil 4.57. Lityum porfirin-7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

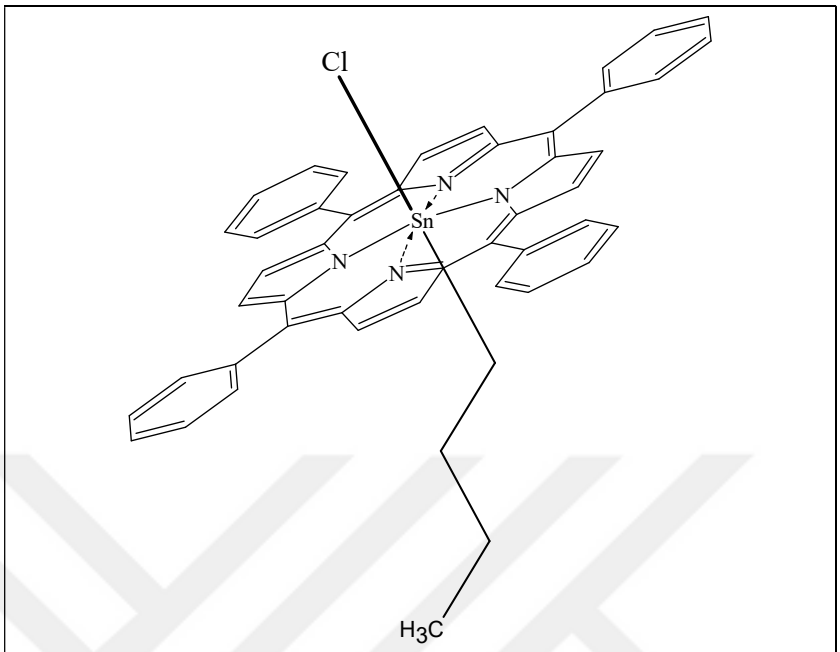
UV-Vis Spektrumu: Lityum porfirin-7 bileşiği için piridin içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin Şekil 4.57' deki UV-Vis spektrumunda gözlenen, simetrik metalo porfirinlere özgü ikili Q bandı, 624 nm, 579 nm de ve B bandı ise 444 nm de görülmektedir. Metalsiz porfirinlere has dörtlü Q bandının ikili Q bandına dönüşmüş olması, hedeflenen bileşiği karakterize etmede önemlidir. Görülen Q bandı ve B bandı literatür bilgileri ile uyuşmaktadır (Gouterman, 1961; Arnold, 1993; Senge ve diğ., 2014).

Lityum porfirin-7 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR ve UV-Vis spektrumları elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.3. Bütilkalay(IV) Porfirinlerinler

Bu bölümde sentezlenen Butilkalay(IV) Porfirinlerin Elementel analiz, Kütle Ölçümü, UV-Vis, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Halka açılma polimerizasyonu katalizörü olarak etkinlikleri denenen bu bileşikler Katalizör 1-7 olarak kısaca isimlendirildi.

4.3.1. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür



Butil(5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)kalay(IV) klorür (Katalizör-1)

Şekil 4.58. Katalizör-1

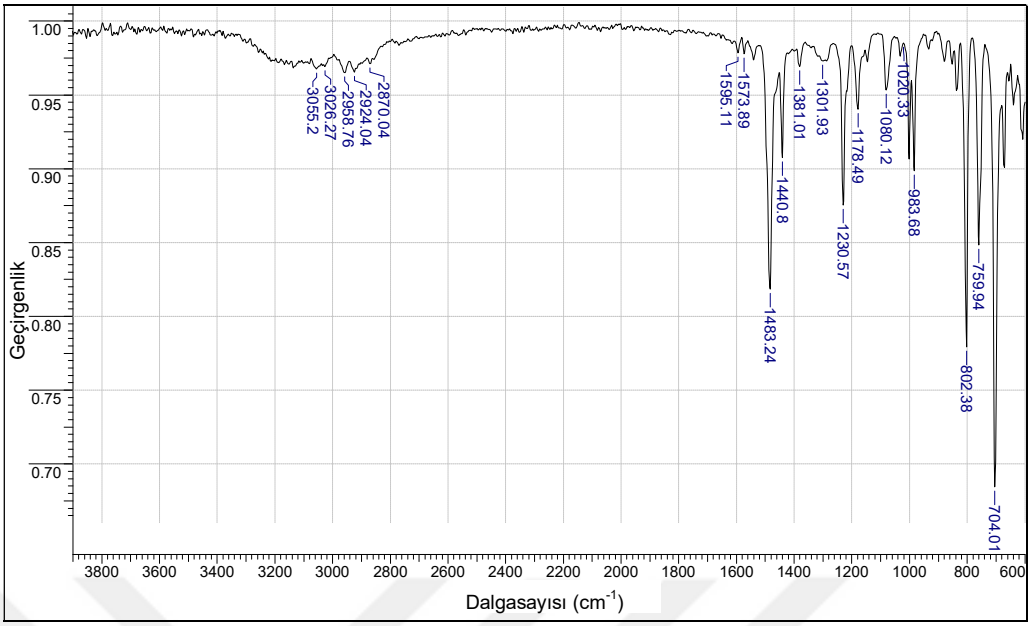
Katalizör-1 bileşiğinin, elementel analiz sonuçları; FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.8. Katalizör-1 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

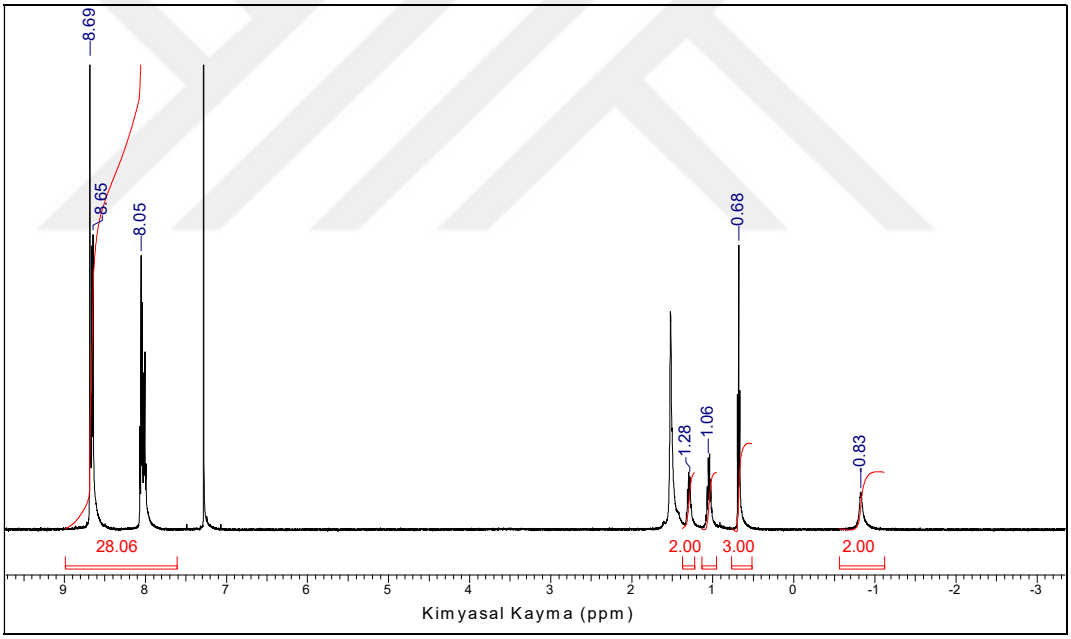
Element	%C	%H	%N
Bulunan	71,32	4,62	6,62
Hesaplanan	69,97	4,53	6,80

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.8'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

IR Spektrumu: Katalizör-1 bileşiği için Şekil 4.59' daki IR spektrumunda görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3055 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi, 1595, 1573 ve 1483 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1301 de =C-N- piki, 983 C-H β-pirol ve 802 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1080 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

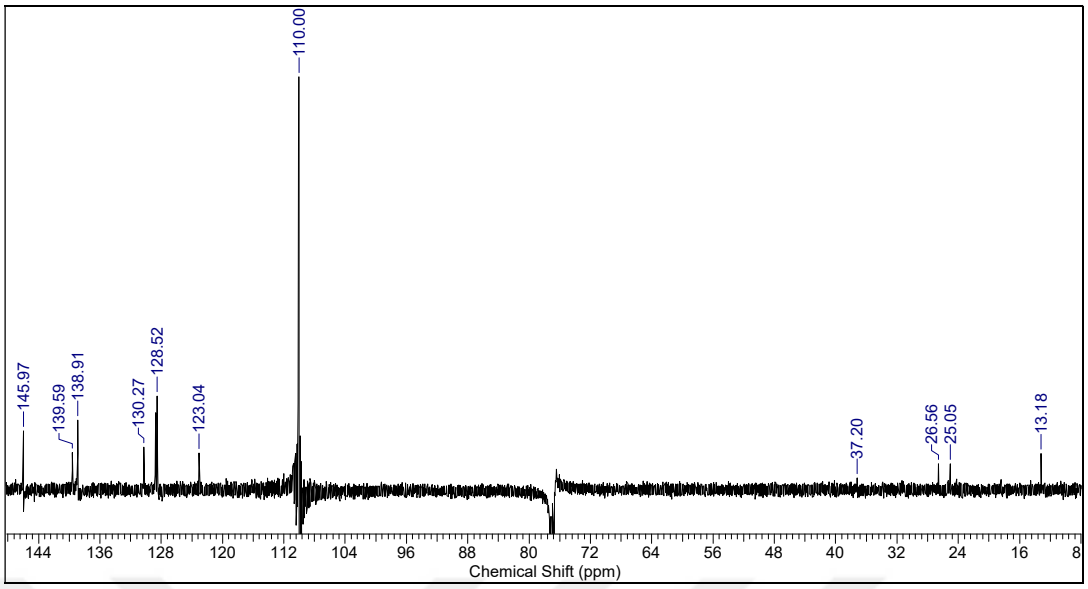


Şekil 4.59. Katalizör-1 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.60. Katalizör-1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-1 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.60' taki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,83 ppm (2 H), 0,68 ppm (3 H), 1,06 ppm (2 H), 1,28 ppm (2 H) olmak üzere toplam 9 H lık bütil hidrojenleri, 8,05 ppm, 8,65 ppm ve 8,69 ppm de toplam 28 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

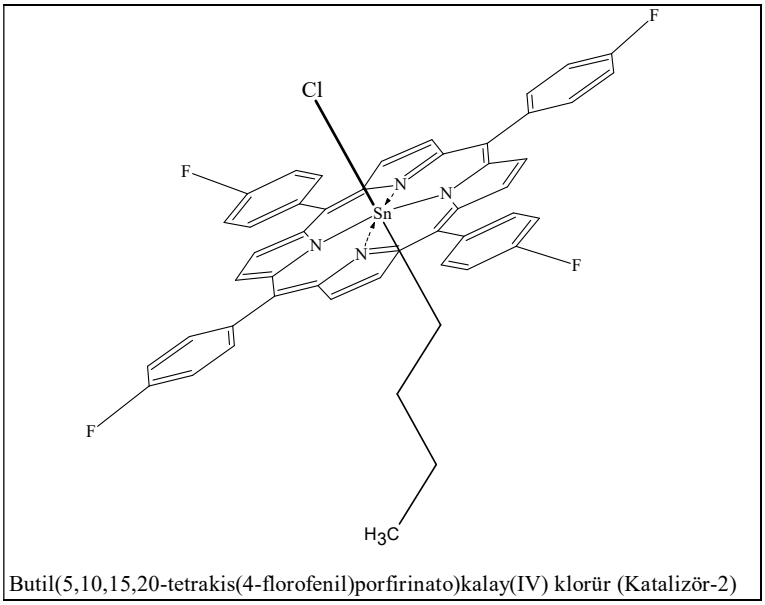


Şekil 4.61. Katalizör-1 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-1 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil.4.61' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 13,18 ppm ile 37,20 ppm arasında ve 110 ppm ile 145,97 ppm arasında görülmektedir.

Katalizör-1 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu, ^{13}C-NMR spektrumu ve elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.3.2. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür



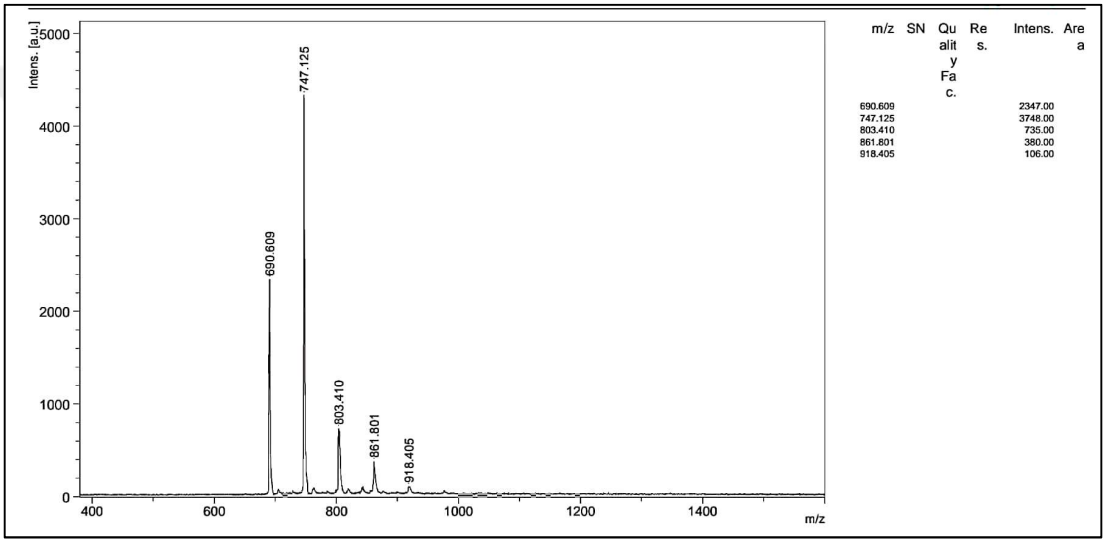
Şekil 4.62. Katalizör-2

Katalizör-2 bileşiğinin, elementel analiz, kütle ölçüm sonuçları; FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.9. Katalizör-2 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	64,01	4,03	6,18
Hesaplanan	64,35	3,71	6,25

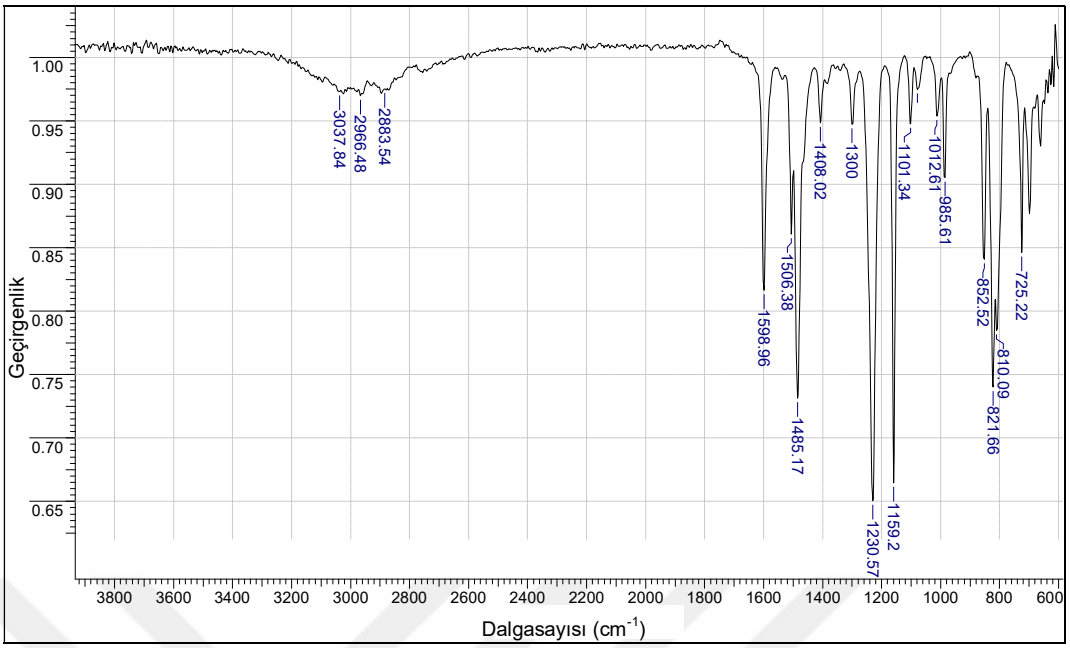
Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.9'daki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.



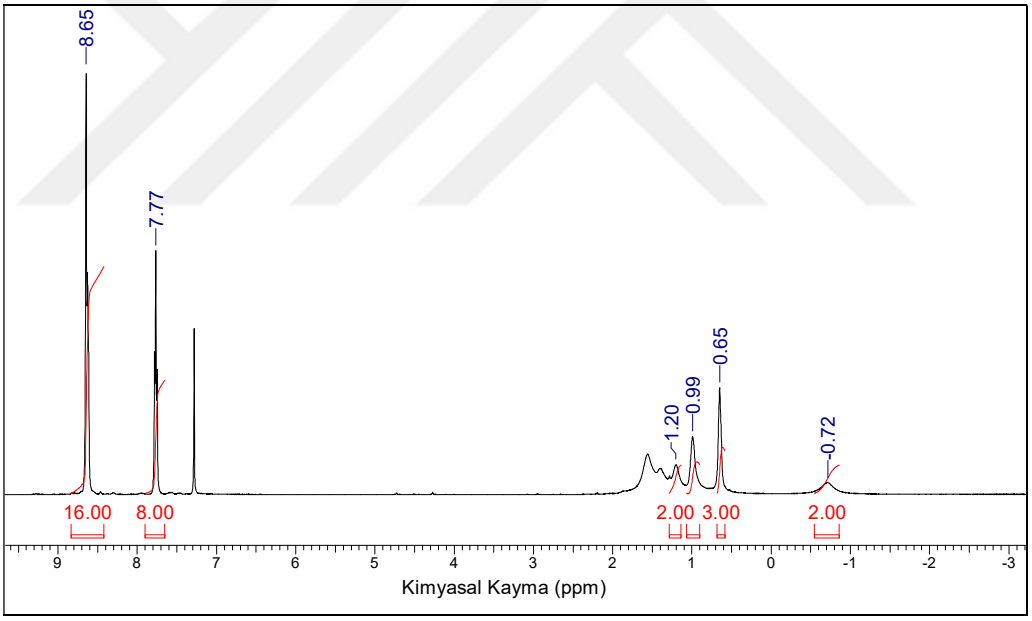
Şekil 4.63. Katalizör-2 bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle Spektrumu: Sentezlenen bileşiğin Şekil 4.63' teki piklerden görüleceği gibi bileşiğin MA' sı 895,95 g/mol dür. M+Na piki 918,405 de görülmektedir. Porfirin çekirdeğindeki kalaya aksiyal olarak bağlı olan klorun kopmasıyla oluşması beklenen $[M^{+}]$-(Cl^{-}) piki 861.801 de görülmektedir. Yine merkezdeki kalaya aksiyal olarak bağlı -C_4H_9 (Bütil) in de kopmasıyla $[M^{+}]$-(Cl^{-},Bu^{-}) piki 803.410 da görülmektedir. Ölçüm sonucu bulunan kütle spektrum değerleri, hedeflenen bileşikle örtüşmektedir.

IR Spektrumu: Katalizör-2 bileşiği için Şekil 4.64'te görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3037 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1598, 1506 ve 1485 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1300 de =C-N- piki, 985 C-H β-pirol ve 810 da pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1101 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

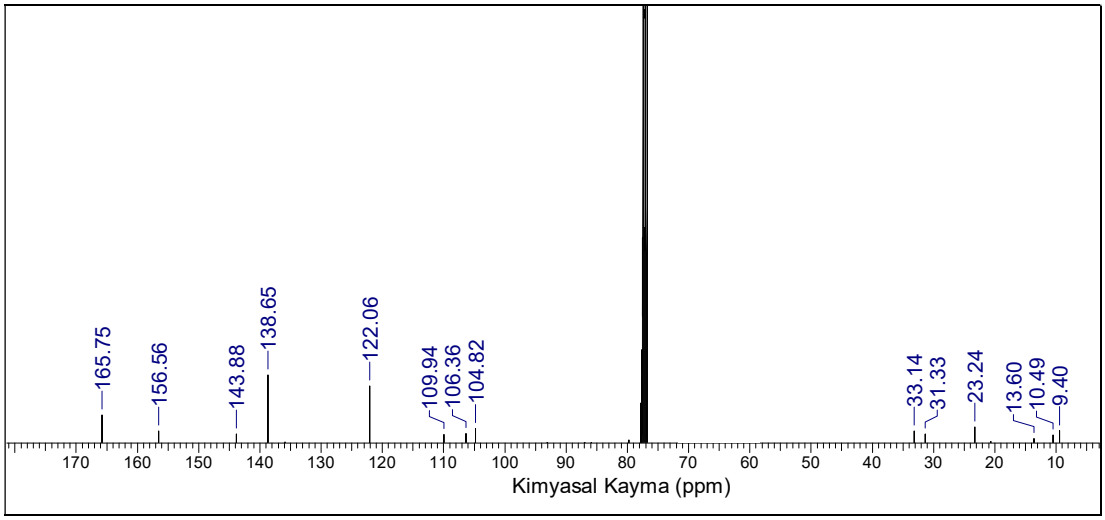


Şekil 4.64. Katalizör-2 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.65. Katalizör-2 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-2 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.65' teki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,72 ppm (2 H), 0,65 ppm (3 H), 0,99 ppm (2 H), 1,20 ppm (2 H) olmak üzere toplam 9 H lık bütil hidrojenleri, 7,77 ppm ve 8,65 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

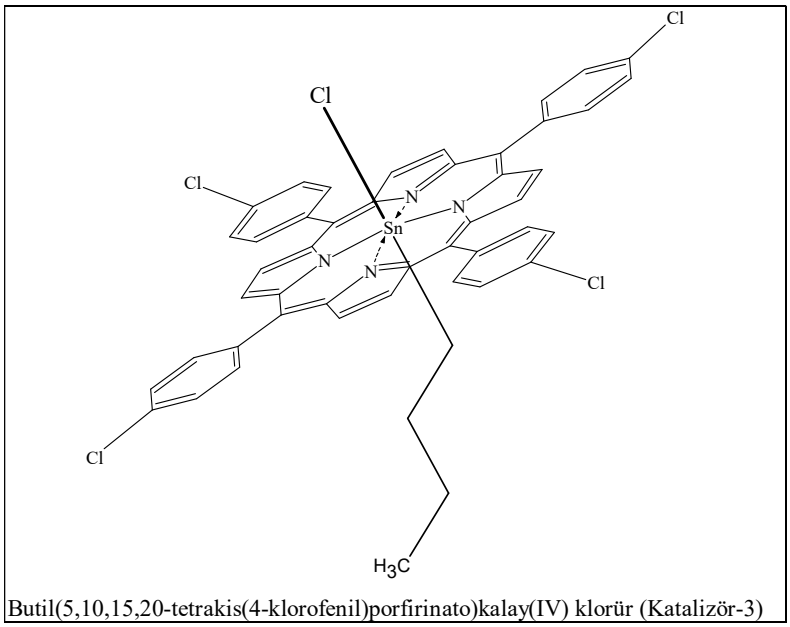


Şekil 4.66. Katalizör-2 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-2 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.66' daki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 9,40 ppm ile 33,14 ppm arasında ve 104,82 ppm ile 165,75 ppm arasında görülmektedir.

Katalizör-2 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu, elementel analiz ve kütle ölçüm verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.3.3. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür



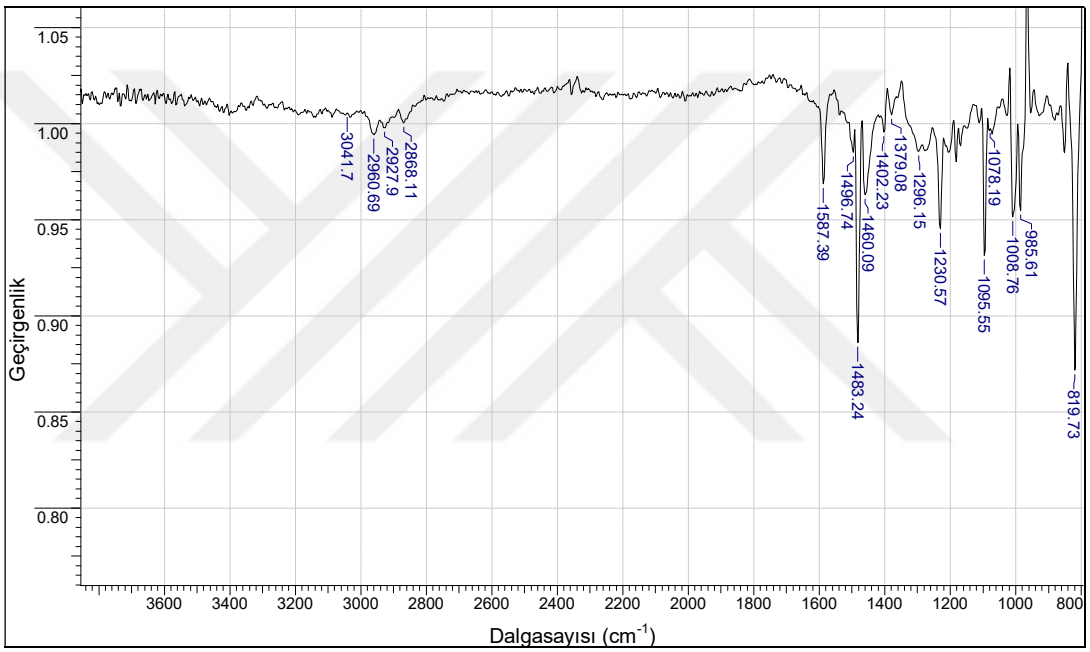
Şekil 4.67. Katalizör-3

Katalizör-3 bileşiğinin, elementel analiz, kütle ölçüm sonuçları; FT-IR, UV-Vis, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.10. Katalizör-3 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	59,94	3,46	5,83
Hesaplanan	59,94	3,46	5,83

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.10'daki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

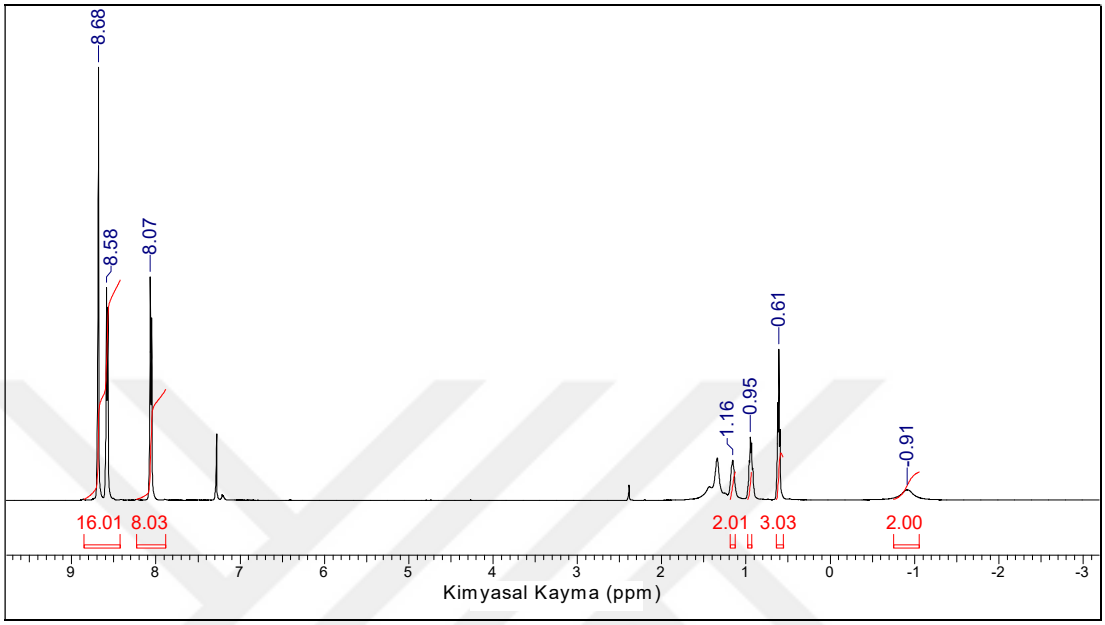


Şekil 4.68. Katalizör-3 bileşiğinin IR spektrumu

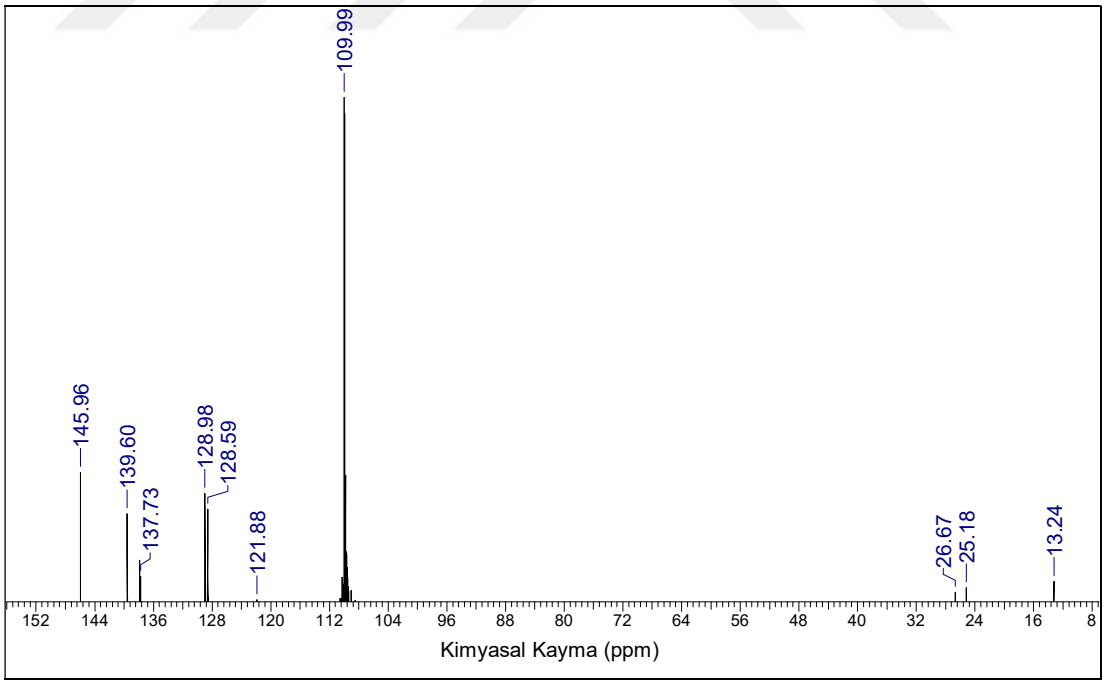
IR Spektrumu: Katalizör-3 bileşiği için Şekil 4.68'de görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3041 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1587, 1496 ve 1483 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1296 de =C-N- piki, 985 C-H β-pirol ve 819 da pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1095 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-3 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.69' daki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,91 ppm (2 H), 0,61

ppm (3 H), 0,95 ppm (2 H), 1,16 ppm (2 H) olmak üzere toplam 9 H lık bütil hidrojenleri, 8,07 ppm, 8,58 ppm ve 8,68 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.



Şekil 4.69. Katalizör-3 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



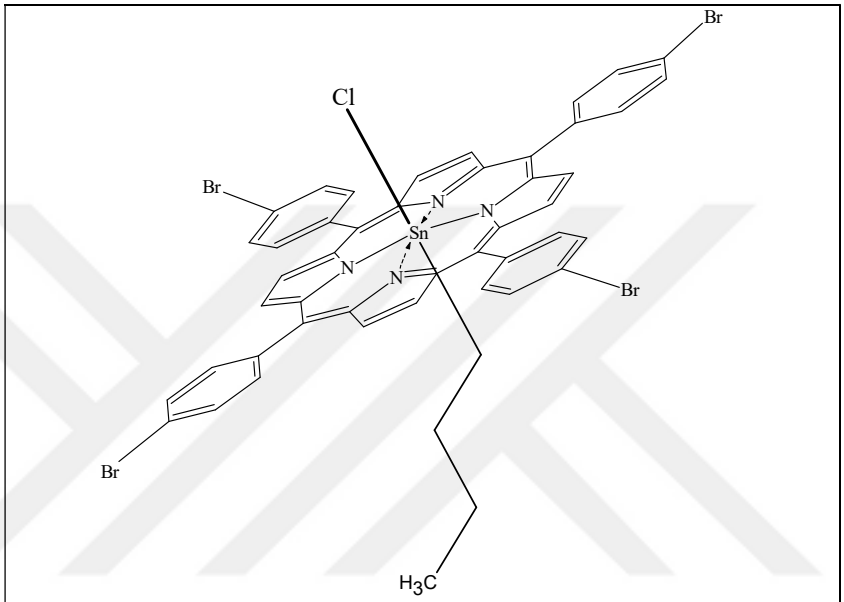
Şekil 4.70. Katalizör-3 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-3 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.70' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve

diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 13,24 ppm ile 26,67 ppm arasında ve 109,99 ppm ile 145,96 ppm arasında görülmektedir.

Katalizör-3 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu, elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.3.4. Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür



Butil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür (Katalizör-4)

Şekil 4.71. Katalizör-4

Katalizör-4 bileşiğinin, elementel analiz sonuçları; FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

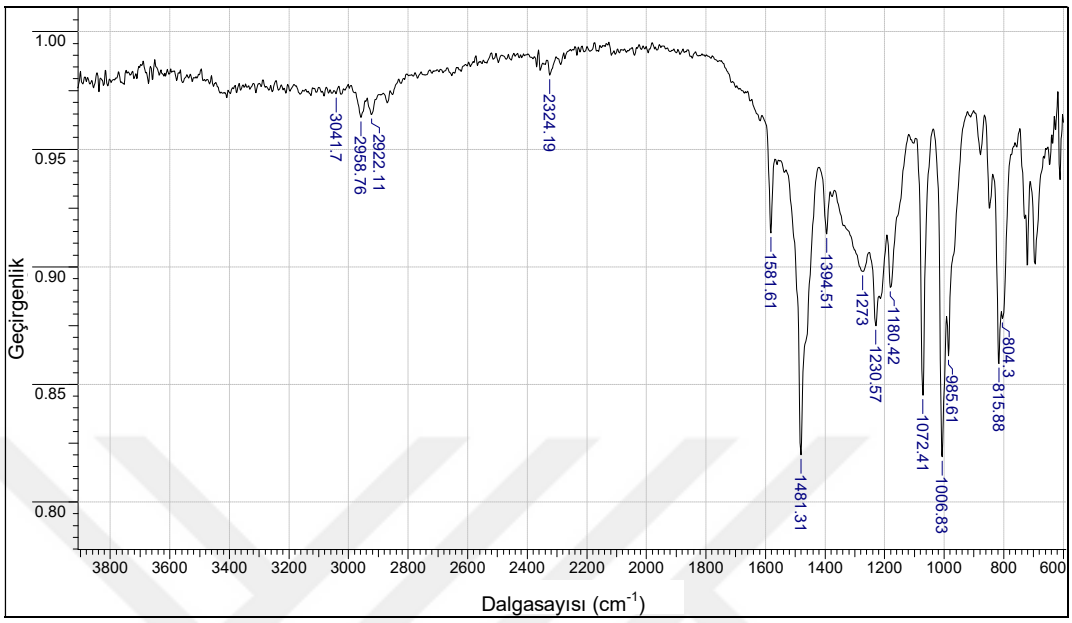
Tablo 4.11. Katalizör-4 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	50,23	3,18	4,78
Hesaplanan	50,59	2,92	4,92

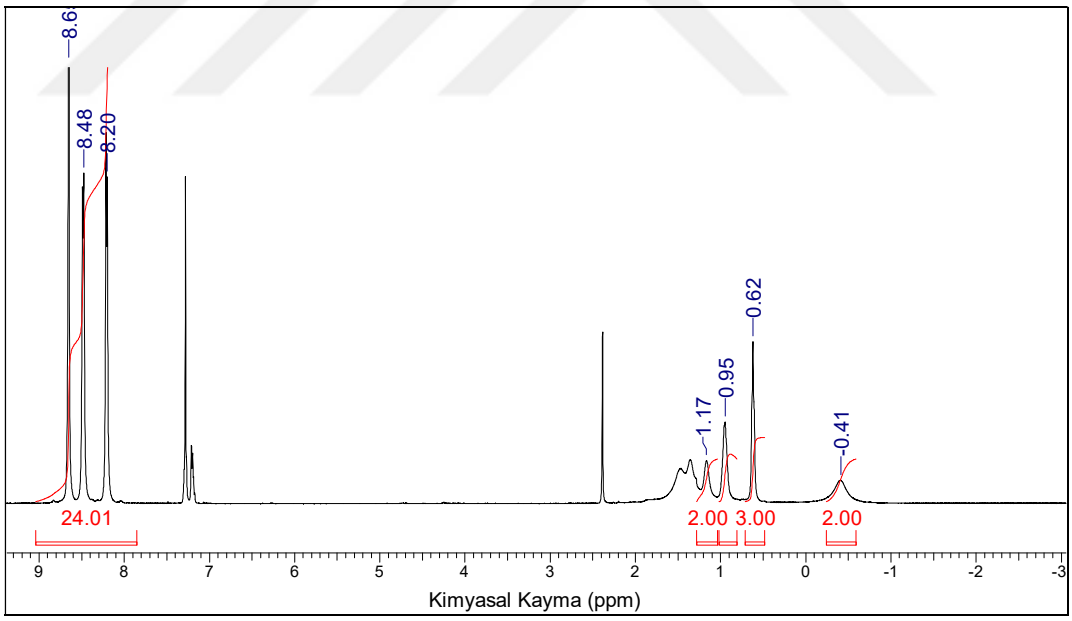
Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.11'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

IR Spektrumu: Katalizör-4 bileşiği için Şekil 4.72 görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3041 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1581 ve 1481 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1273 de =C-N- piki, 985 C-H β-pirol ve 815 da pirol halkasına ait

pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1072 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



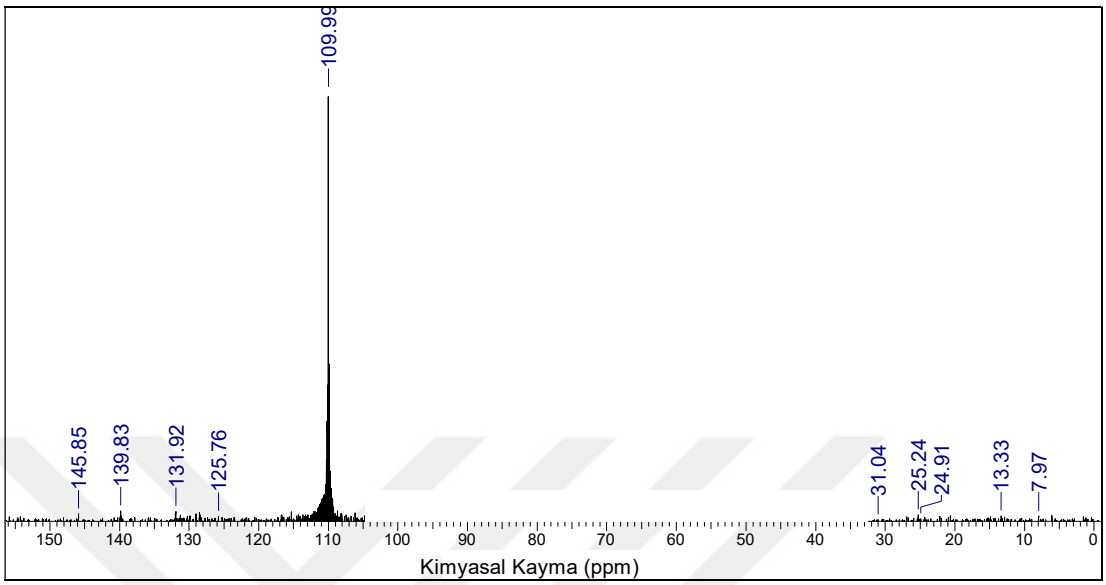
Şekil 4.72. Katalizör-4 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.73. Katalizör-4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-4 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.73' teki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,41 ppm (2 H), 0,62 ppm (3 H), 0,95 ppm (2 H), 1,17 ppm (2 H) olmak üzere toplam 9 H lık bütil

hidrojenleri, 8,20 ppm, 8,48 ppm ve 8,65 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

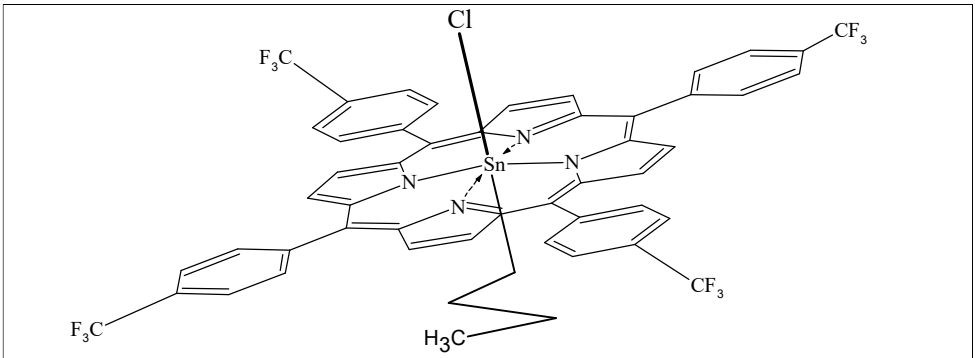


Şekil 4.74. Katalizör-4 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-4 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.74' teki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 7,97 ppm ile 31,04 ppm arasında ve 109,99 ppm ile 145,85 ppm arasında görülmektedir.

Katalizör-4 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR Spektrumu, elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.3.5. Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür



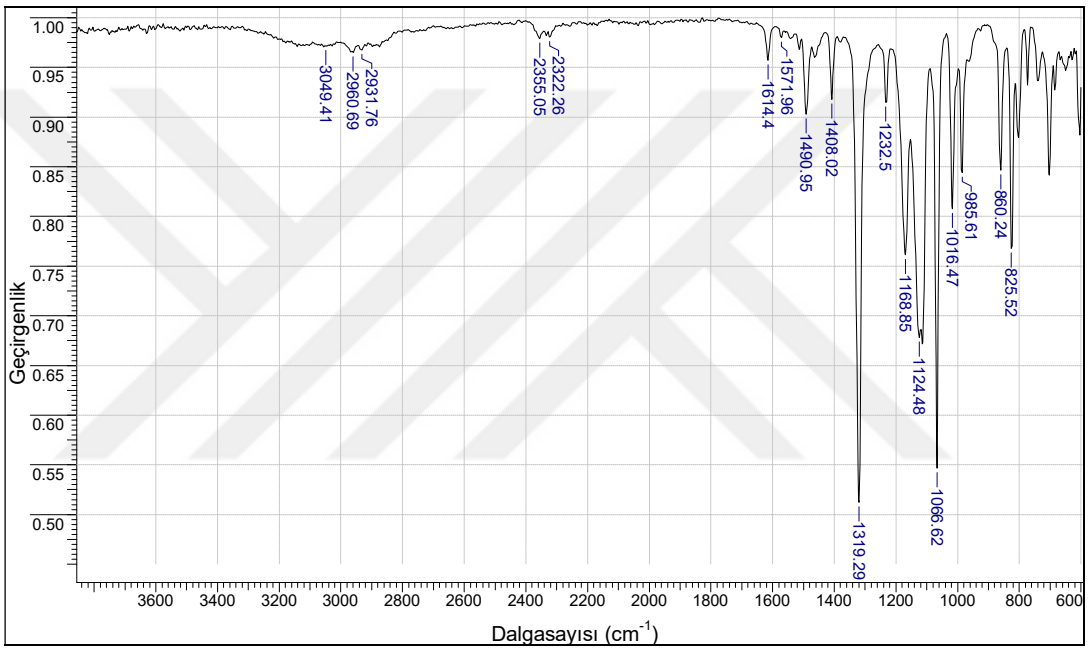
Şekil 4.75. Katalizör-5

Katalizör-5 bileşiğinin, elementel analiz sonuçları; FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.12. Katalizör-5 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	56,43	3,18	4,88
Hesaplanan	56,99	3,03	5,11

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.12'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

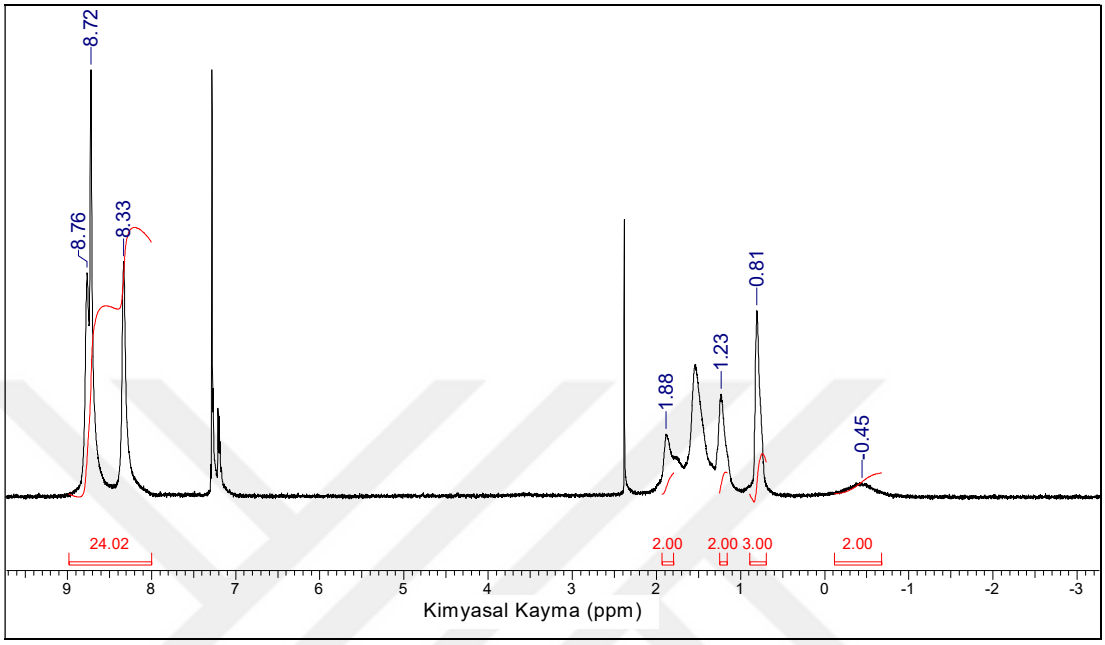


Şekil 4.76. Katalizör-5 bileşiğinin IR spektrumu

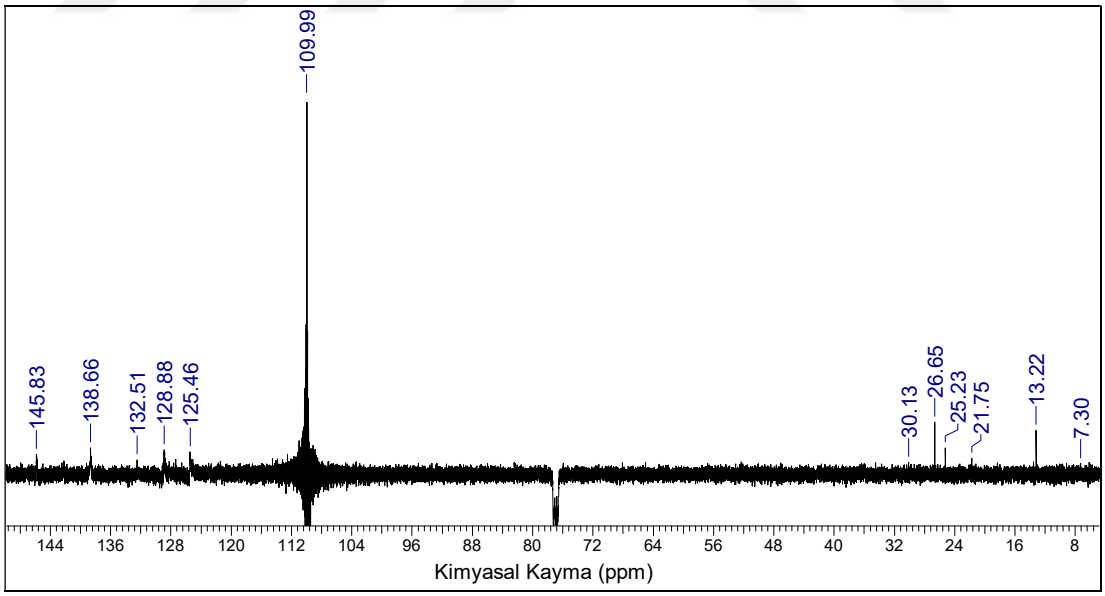
IR Spektrumu: Katalizör-5 bileşiği için Şekil 4.76' da görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3049 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1614, 1571 ve 1481 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1319 de =C-N- piki, 985 C-H β-pirol ve 825 da pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1066 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-5 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.77' deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,45 ppm (2 H), 0,81

ppm (3 H), 1,23 ppm (2 H), 1,88 ppm (2 H) olmak üzere toplam 9 H lık bütil hidrojenleri, 8,33 ppm, 8,72 ppm ve 8,76 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.



Şekil 4.77. Katalizör-5 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

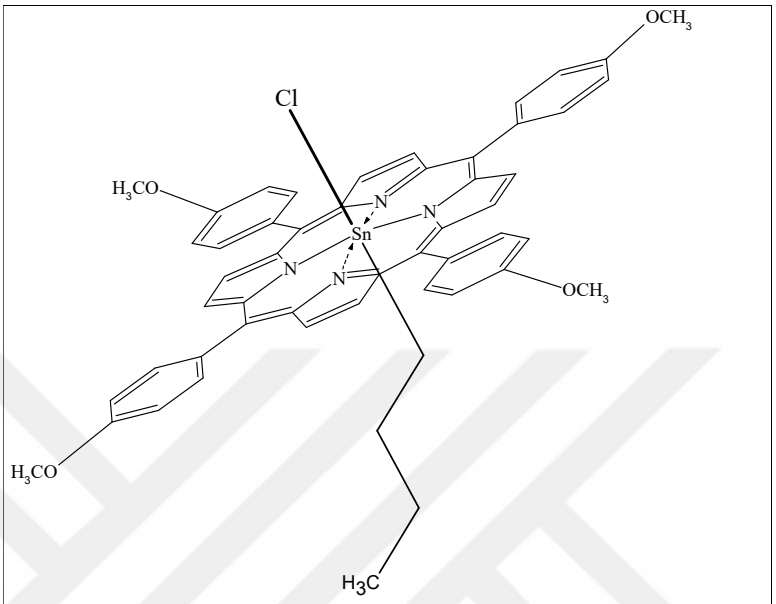


Şekil 4.78. Katalizör-5 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-5 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.78' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 7,30 ppm ile 30,13 ppm arasında ve 109,99 ppm ile 145,83 ppm arasında görülmektedir.

Katalizör-5 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR Spektrumu, ^{13}C-NMR spektrumları, elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.3.6. Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür



,10,15,20-tetrakis(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür (Katalizör-6)

Şekil 4.79. Katalizör-6

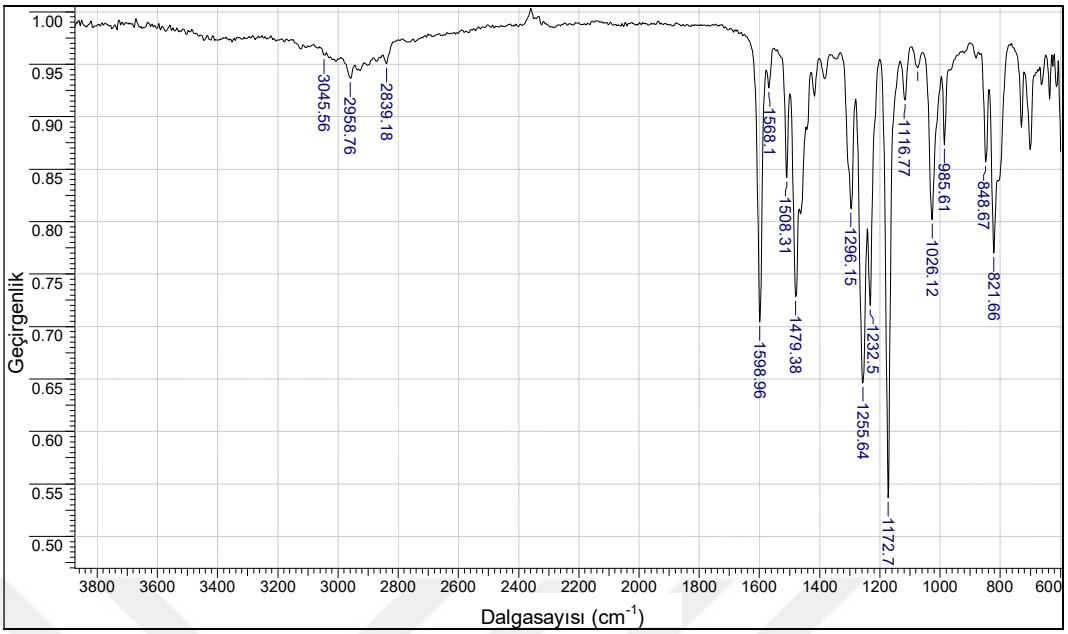
Katalizör-6 bileşiğinin FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.13. Katalizör-6 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

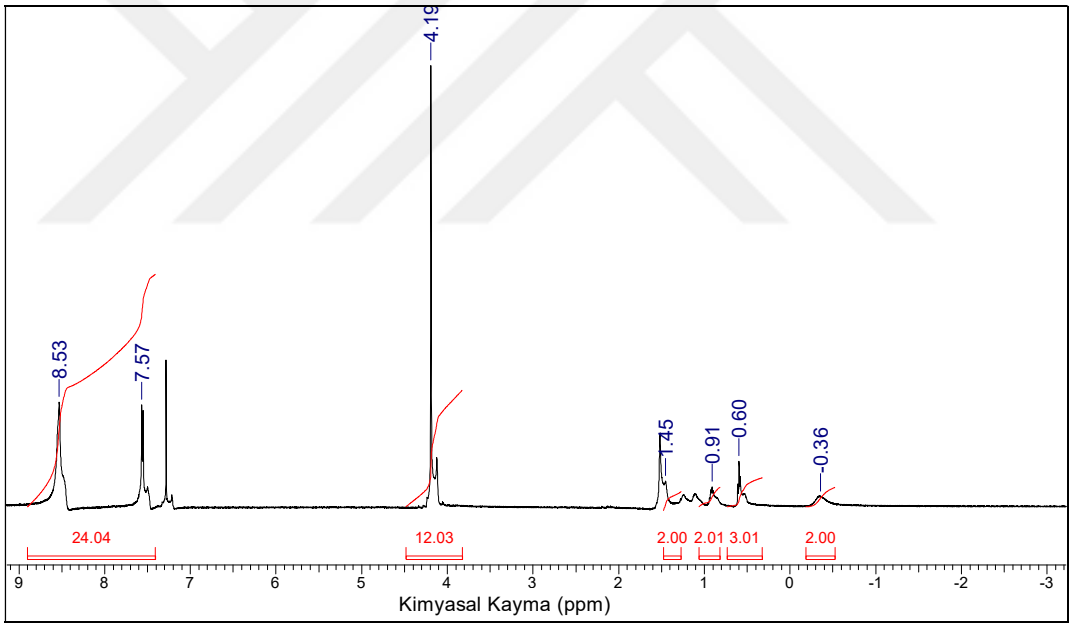
Element	%C	%H	%N
Bulunan	65,85	4,63	5,99
Hesaplanan	66,15	4,80	5,93

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.13'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

IR Spektrumu: Katalizör-6 bileşiği için Şekil 4.80'de görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3045 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1598, 1568 ve 1508 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1296 da =C-N- piki, 1100 cm^{-1} de C-O piki, 985 cm^{-1} de C-H β-pirol ve 821 cm^{-1} de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1026 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

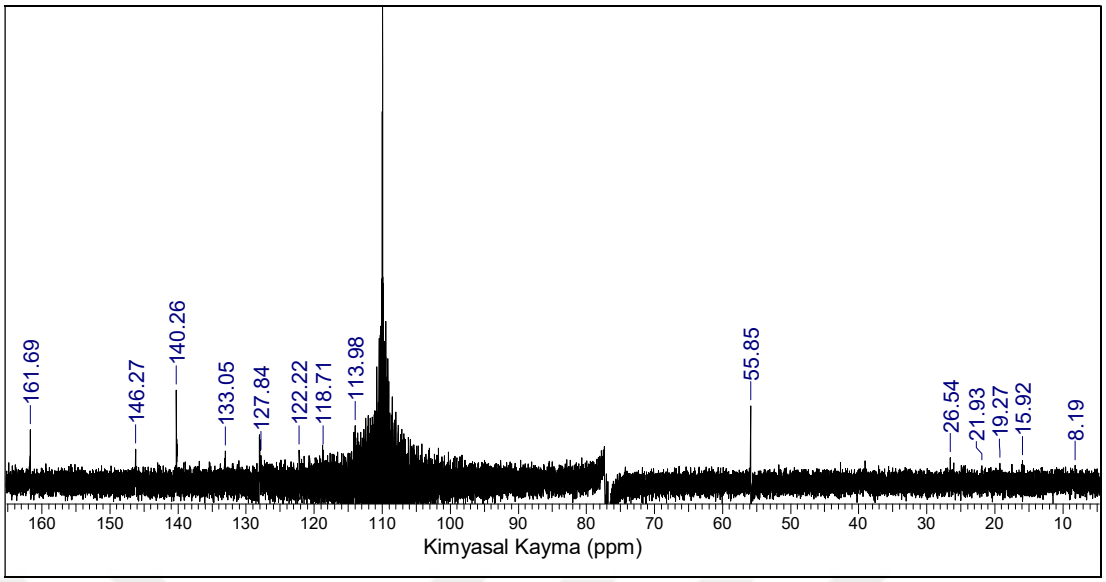


Şekil 4.80. Katalizör-6 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.81. Katalizör-6 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-6 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.81' deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,36 ppm (2 H), 0,60 ppm (3 H), 0,91 ppm (2 H), 1,45 ppm (2 H) olmak üzere toplam 9 H lık bütil hidrojenleri, 4,19 ppm de (12 H) metoksi metil hidrojenleri ile 7,57 ppm ve 8,53 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

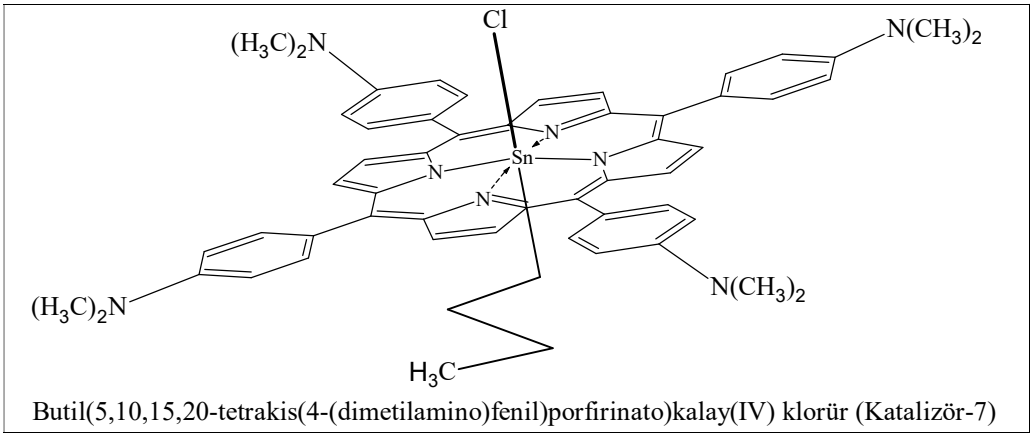


Şekil 4.82. Katalizör-6 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-6 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.82' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 8,19 ppm ile 26,54 ppm arasında, 55,85 ppm de metoksi metil (-OCH_3) karbonları ve porfirin halkasının karbonları 109,99 ppm ile 161,69 ppm arasında görülmektedir.

Katalizör-6 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektrumları, elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.3.7. Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür



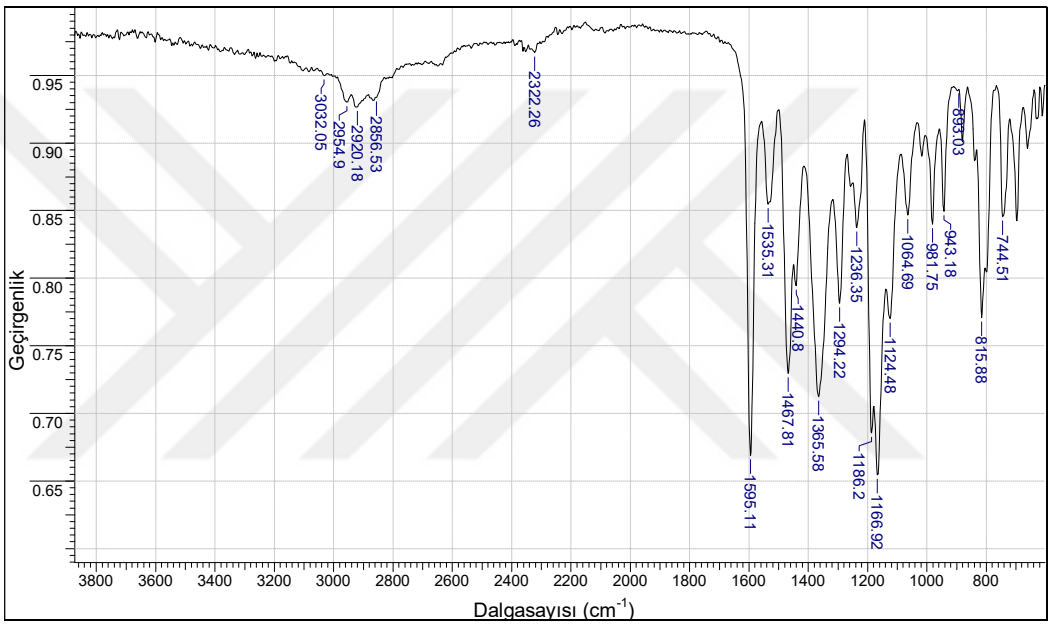
Şekil 4.83. Katalizör-7

Katalizör-7 bileşiğinin, elementel analiz sonuçları; FT-IR, ^{1}H-NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.14. Katalizör-7 bileşiği için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	66,88	5,61	10,77
Hesaplanan	67,51	5,77	11,25

Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiğin Tablo 4.14'deki değerlerden görüleceği gibi, hesaplanan ve ölçüm sonucu bulunan elementel analiz değerleri örtüşmektedir.

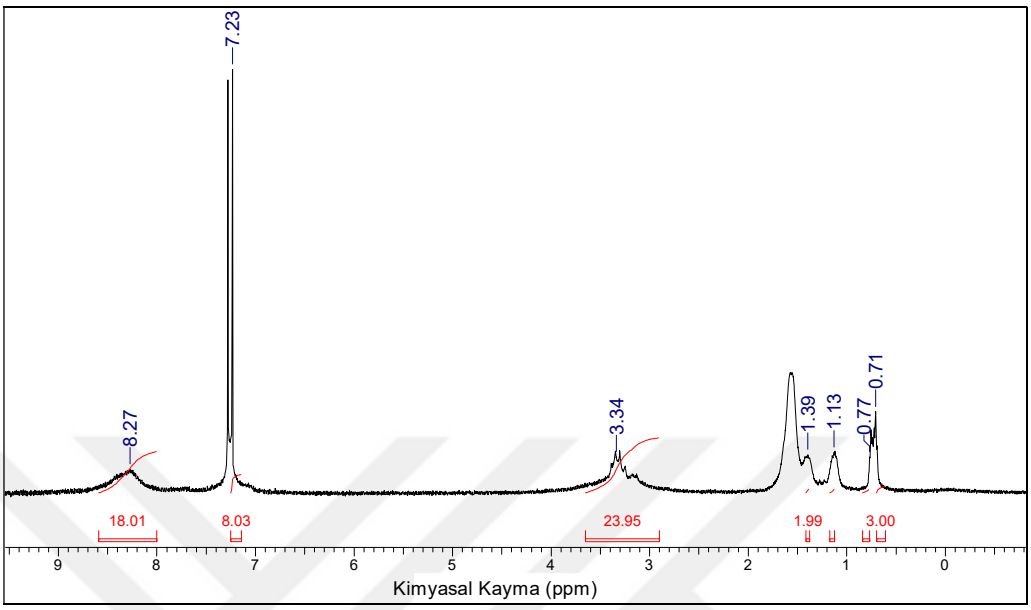


Şekil 4.84. Katalizör-7 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Katalizör-7 bileşiği için Şekil 4.84' te görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3032 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1595 ve 1535 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1294 da =C-N- piki, 981 cm^{-1} de C-H β-pirol ve 815 cm^{-1} de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1064 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-7 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.85' teki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca 0,71 ppm (3 H), 0,77 ppm (2 H), 1,13 ppm (2 H), 1,39 ppm (2 H) olmak üzere toplam 9 H lık bütil hidrojenleri,

3,34 ppm de (24 H) N-metil hidrojenleri ile 7,23 ppm ve 8,27 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.



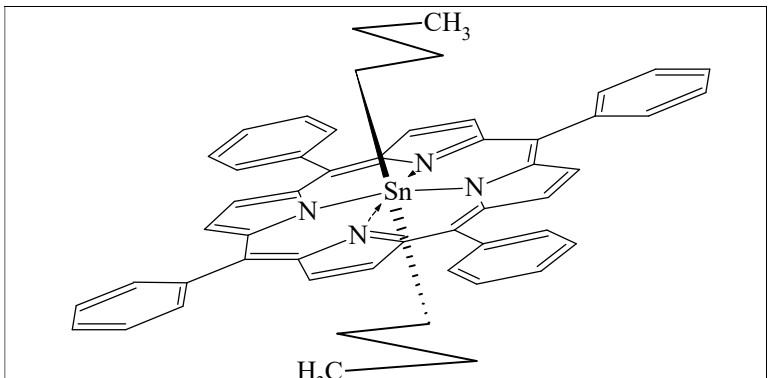
Şekil 4.85. Katalizör-7 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

Katalizör-7 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu, elementel analiz verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.4. Dibütilkalay(IV) Porfirinler

Bu bölümde sentezlenen Dibutilkalay(IV) Porfirinlerin IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemler ile karakterizasyonu yapılmıştır.

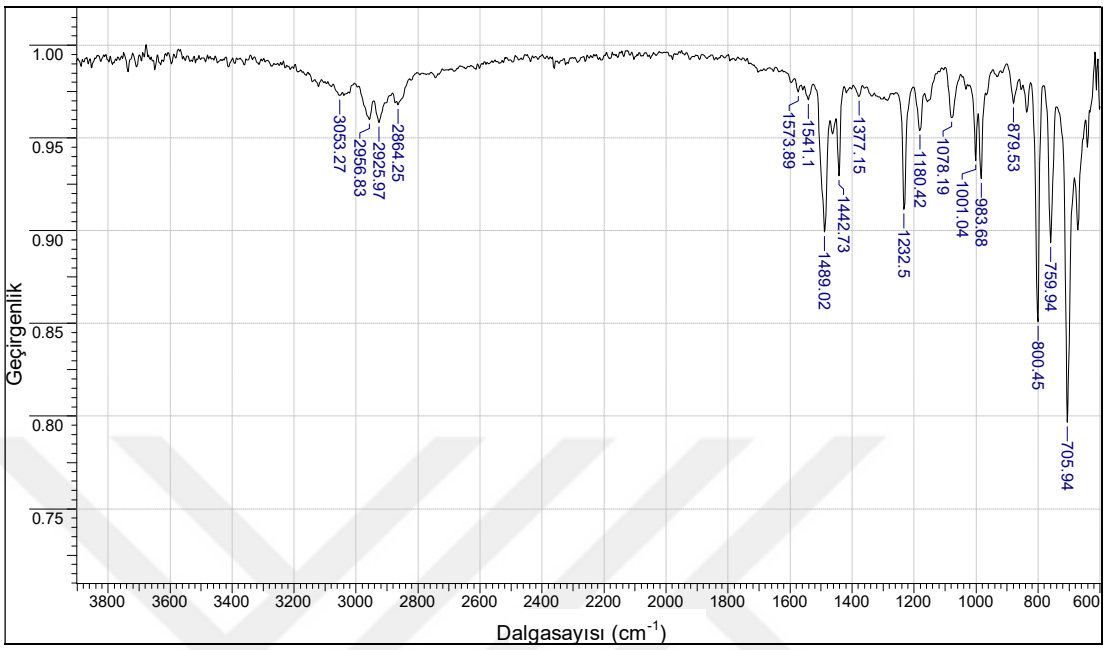
4.4.1. Dibütil(5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)kalay(IV)



Dibutil(5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)kalay(IV) (Katalizör-8)

Şekil 4.86. Katalizör-8

Katalizör-8 bileşiğinin, FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



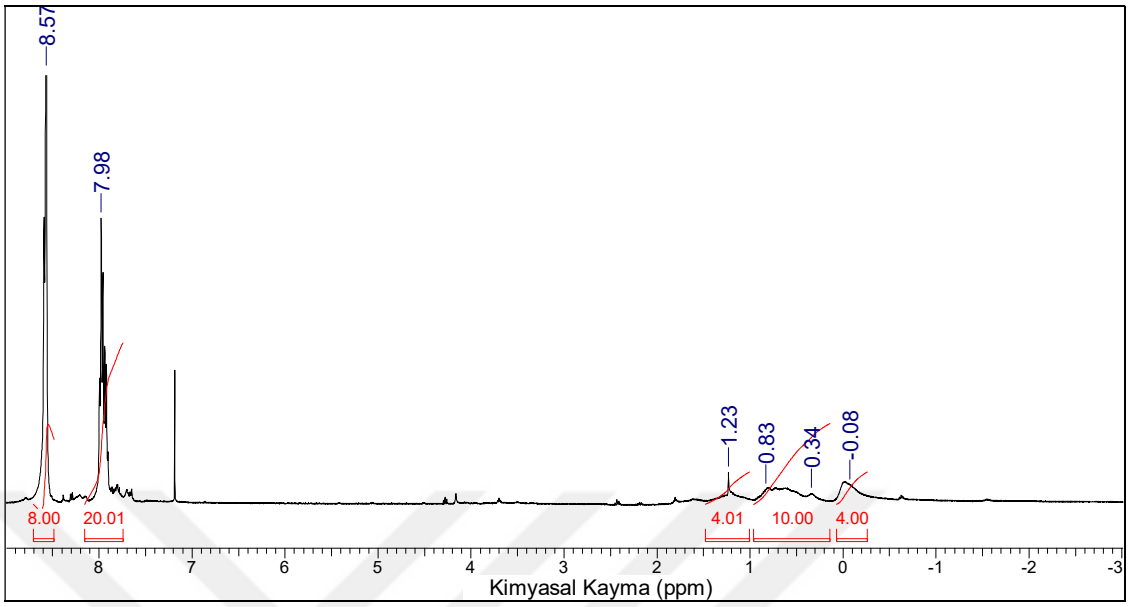
Şekil 4.87. Katalizör-8 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Katalizör-8 bileşiği için Şekil 4.87'de görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3053 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 2800- 3000 cm^{-1} bütil gruplarından gelen alifatik C-H gerilmesi, 1573, 1541 ve 1489 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1301 de =C-N- piki, 983 C-H β-pirol ve 800 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1078 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

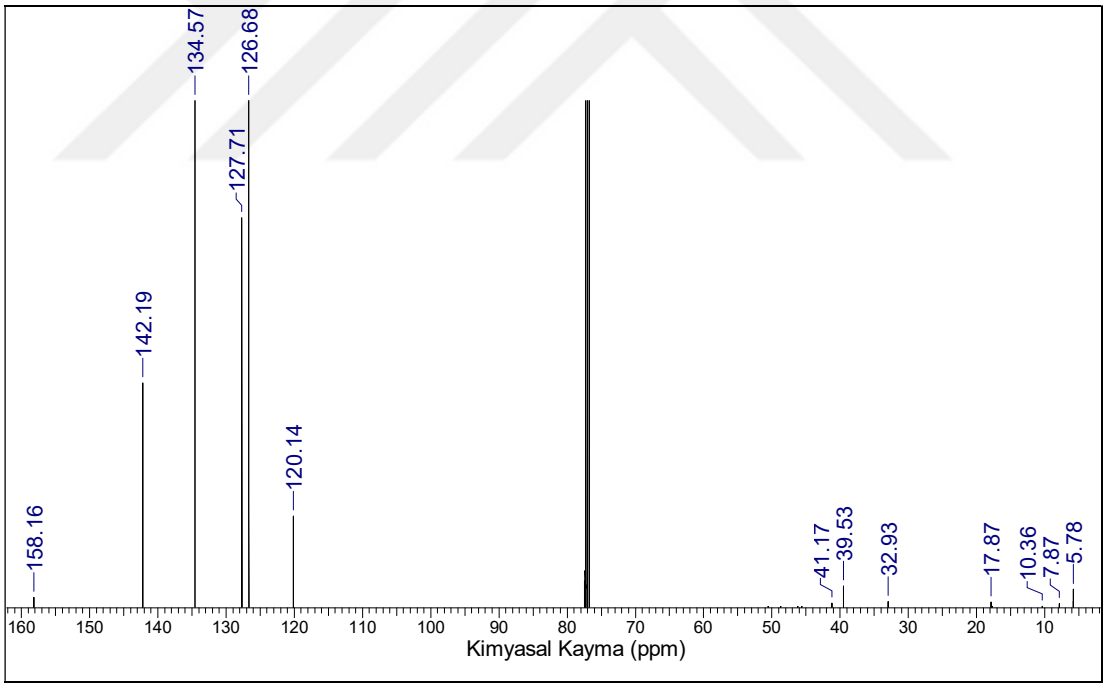
^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-8 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.88' deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm civarındaki 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,08 ppm (4 H), 0,34 ppm ve 1,00 ppm arasında (10 H), 1,23 ppm (4 H) olmak üzere toplam 18 H lık bütil hidrojenleri, 7,98 ppm ve 8,57 ppm de toplam 28 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-8 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.89' daki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 5,78 ppm ile

41,17 ppm arasında ve 120,14 ppm ile 158,16 ppm arasında görülmektedir.



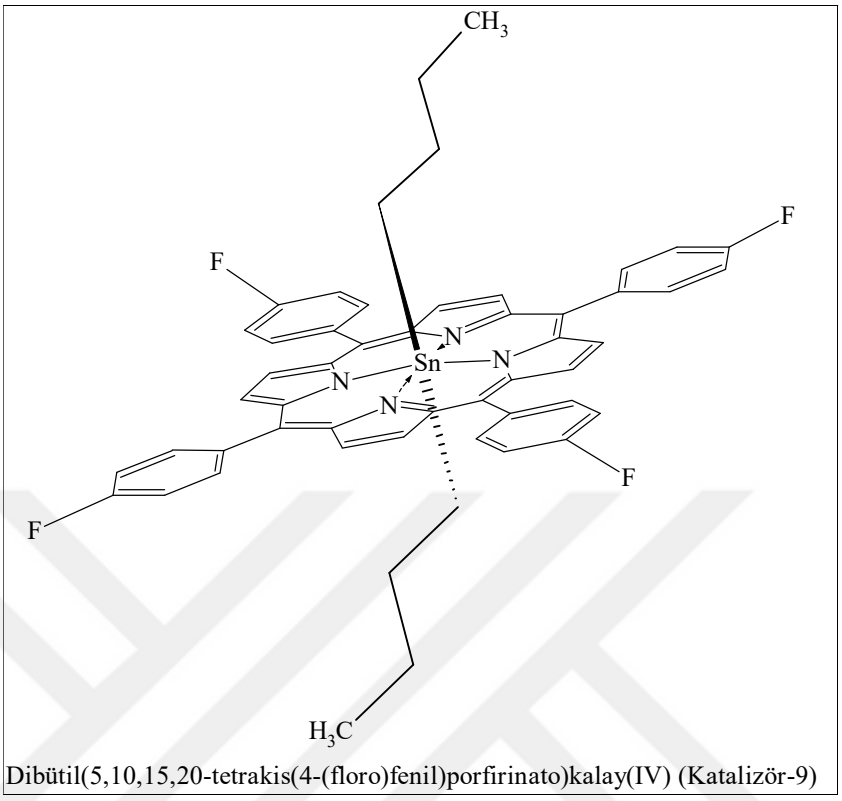
Şekil 4.88. Katalizör-8 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.89. Katalizör-8 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

Katalizör-8 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu, ^{13}C-NMR spektrumu verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

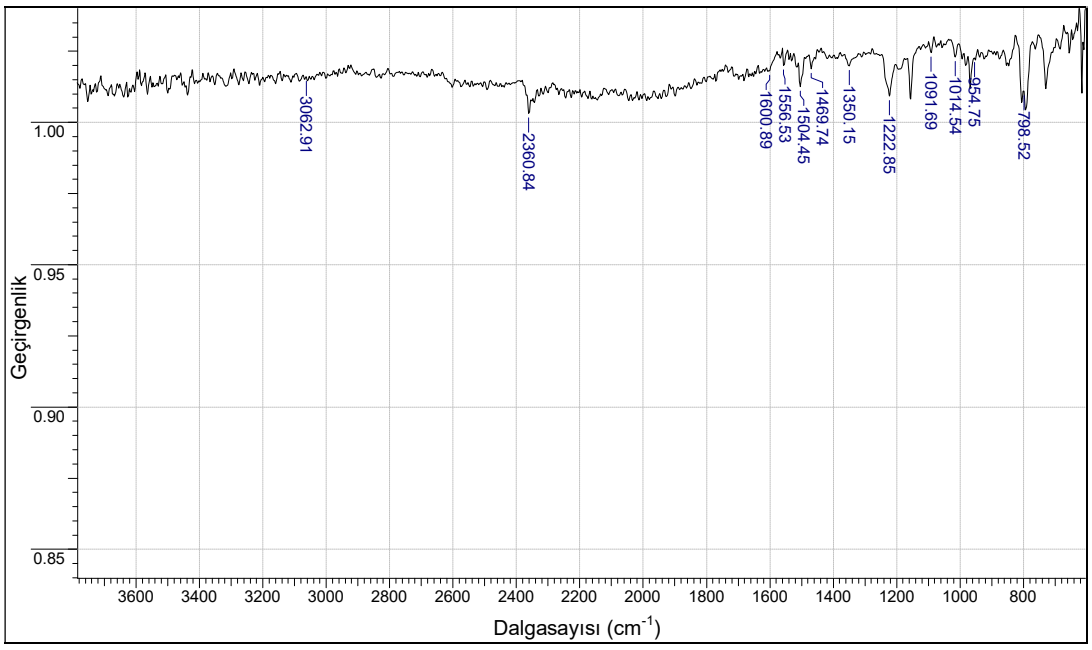
4.4.2. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV)



Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-(floro)fenil)porfirinato)kalay(IV) (Katalizör-9)

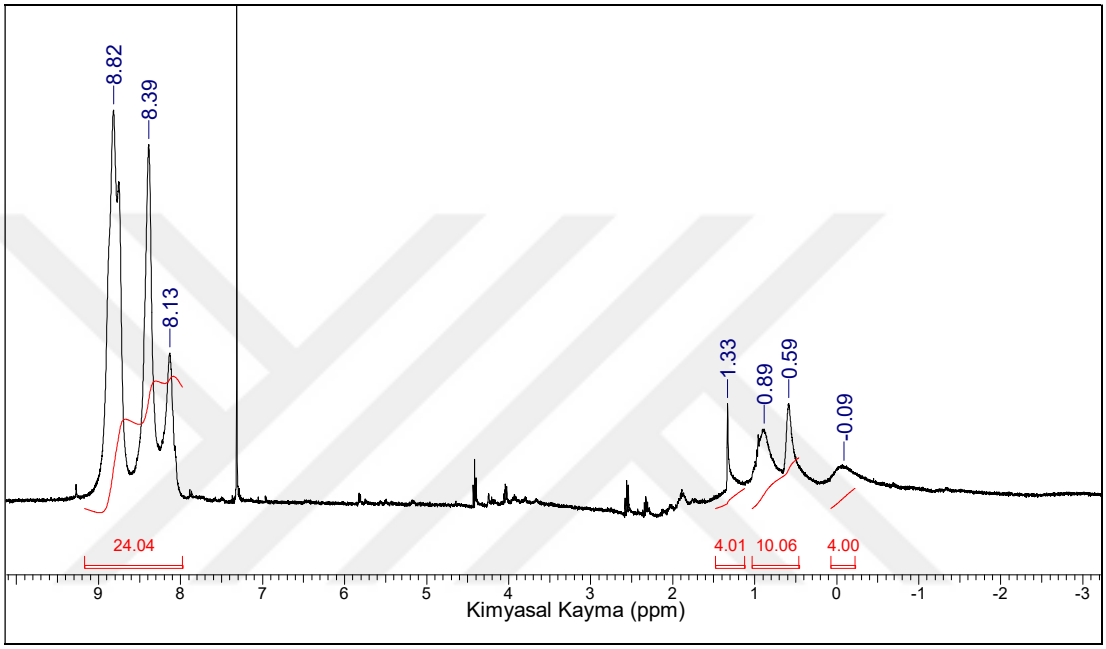
Şekil 4.90. Katalizör-9

Katalizör-9 bileşiğinin, FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.91. Katalizör-9 bileşiğinin IR spektrumu

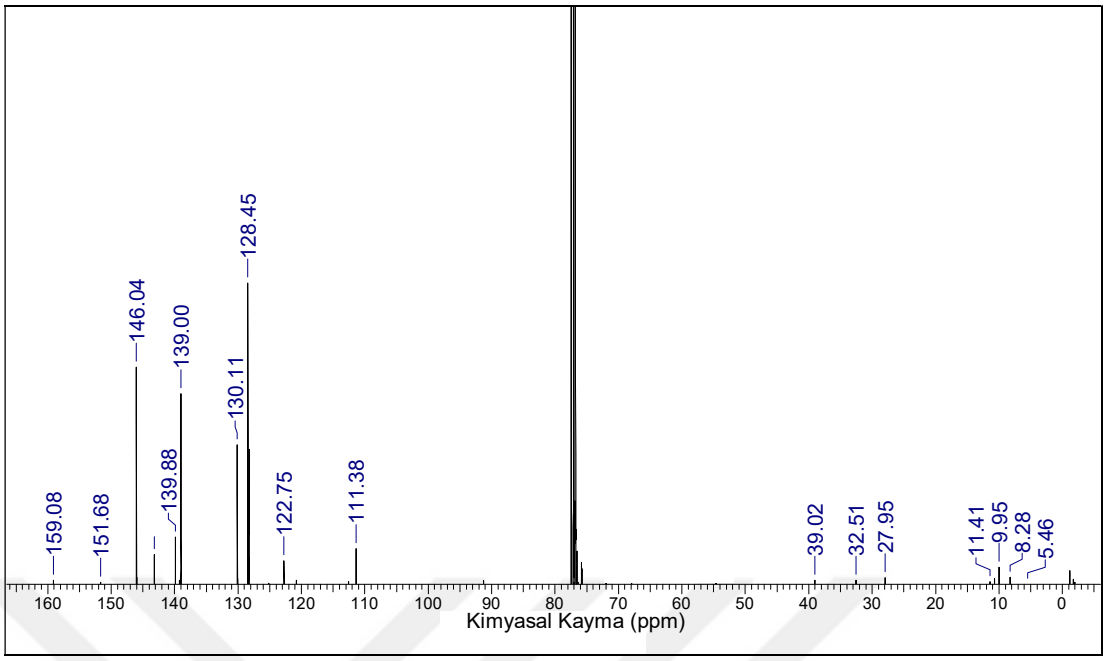
IR Spektrumu: Katalizör-9 bileşiği için Şekil 4.91' de görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3062 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1600, 1556 ve 1504 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1350 de =C-N- piki, 1014 C-H β-pirol ve 798 de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1091 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



Şekil 4.92. Katalizör-9 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-9 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil.4.92' deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm civarındaki 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,09 ppm (4 H), 0,59 ppm ve 0,89 ppm de (10 H), 1,33 ppm (4 H) olmak üzere toplam 18 H lık bütil hidrojenleri, 8,13 ppm, 8,39 ppm ve 8,82 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

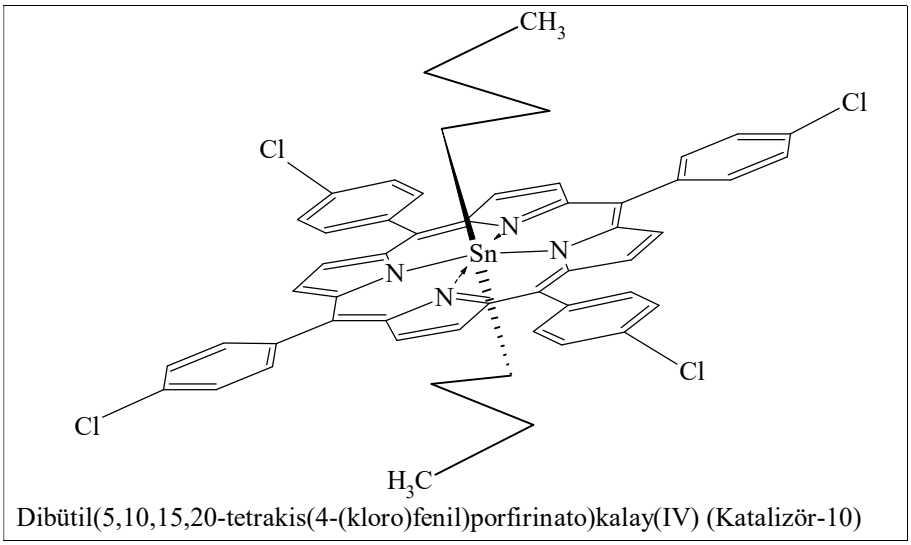
^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-9 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.93' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 5,46 ppm ile 39,02 ppm arasında ve 111,38 ppm ile 159,08 ppm arasında görülmektedir.



Şekil 4.93. Katalizör-9 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

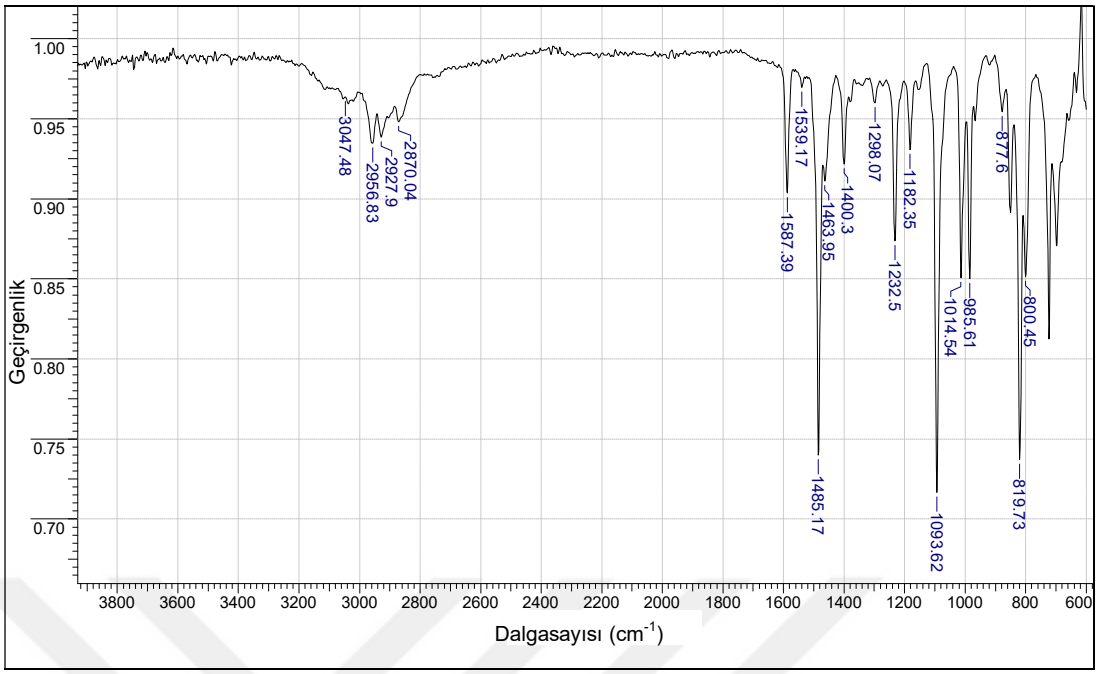
Katalizör-9 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu, ^{13}C-NMR spektrumu verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.4.3. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV)



Şekil 4.94. Katalizör-10

Katalizör-10 bileşiğinin, FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

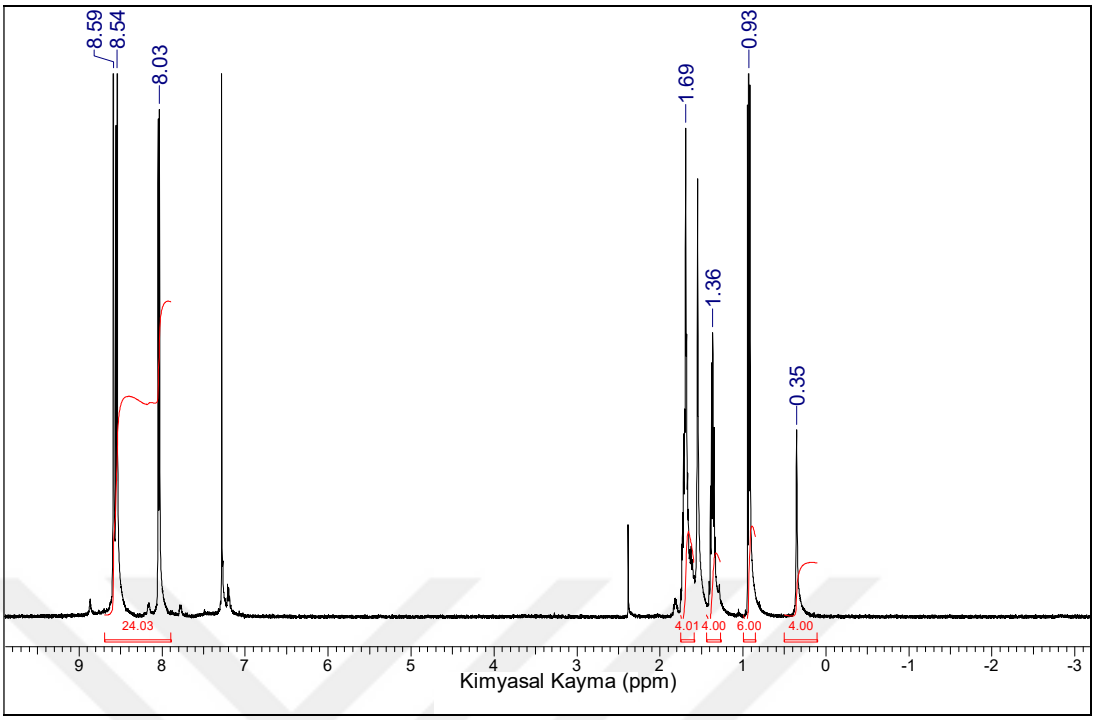


Şekil 4.95. Katalizör-10 bileşiğinin IR spektrumu

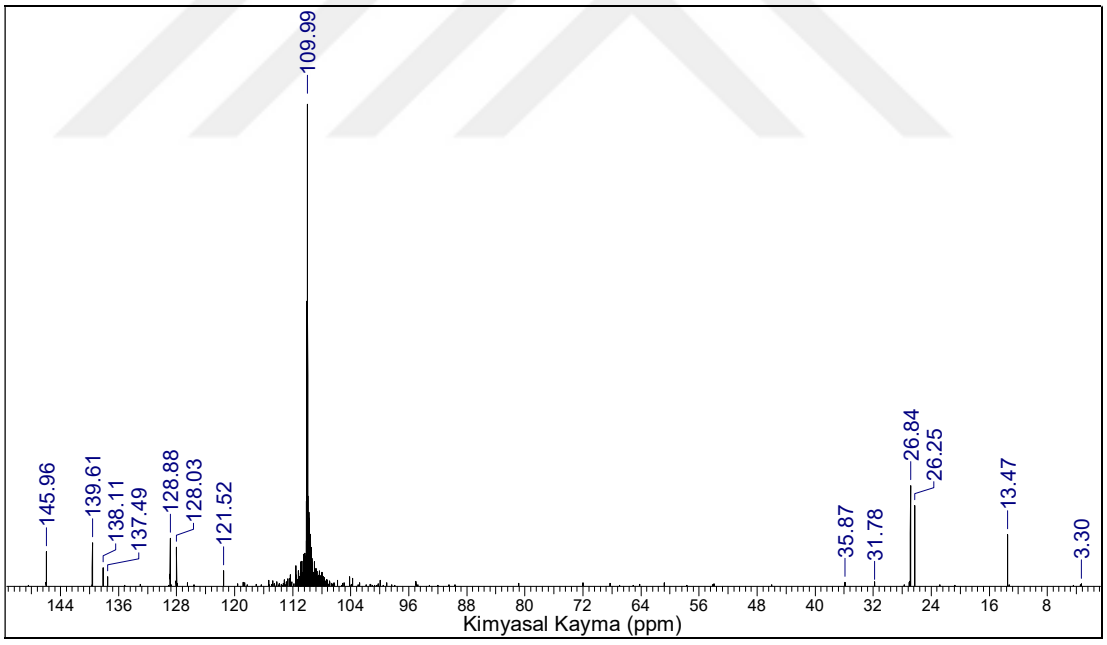
IR Spektrumu: Katalizör-10 bileşiği için Şekil 4.95' te görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3047 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1587, 1539 ve 1485 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1298 de =C-N- piki, 985 C-H β-pirol ve 819 da pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1093 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-10 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.96' daki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm civarındaki 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca 0,35 ppm (4 H), 0,93 ppm (6 H), 1,36 ppm (4 H), 1,69 ppm (4 H), 2 olmak üzere toplam 18 H lık bütil hidrojenleri, 8,03 ppm, 8,54 ppm ve 8,59 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-10 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.97' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 3,30 ppm ile 35,87 ppm arasında ve 109,99 ppm ile 145,96 ppm arasında görülmektedir.



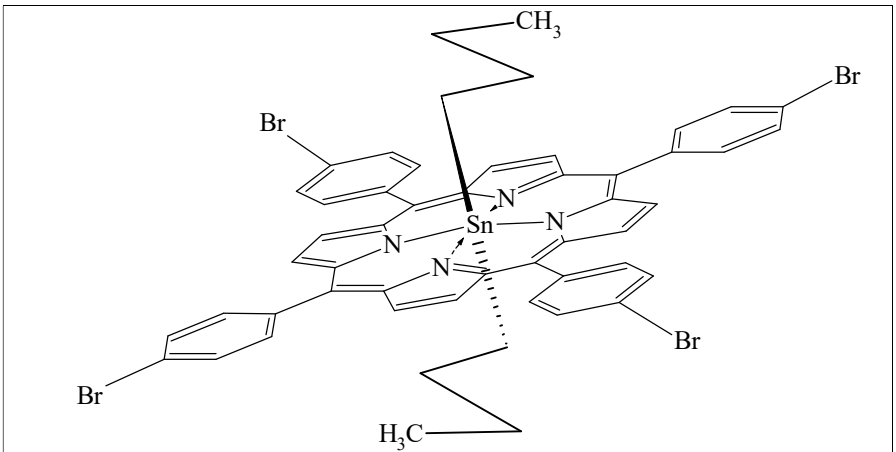
Şekil 4.96. Katalizör-10 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.97. Katalizör-10 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

Katalizör-10 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu, ^{13}C-NMR spektrumu verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

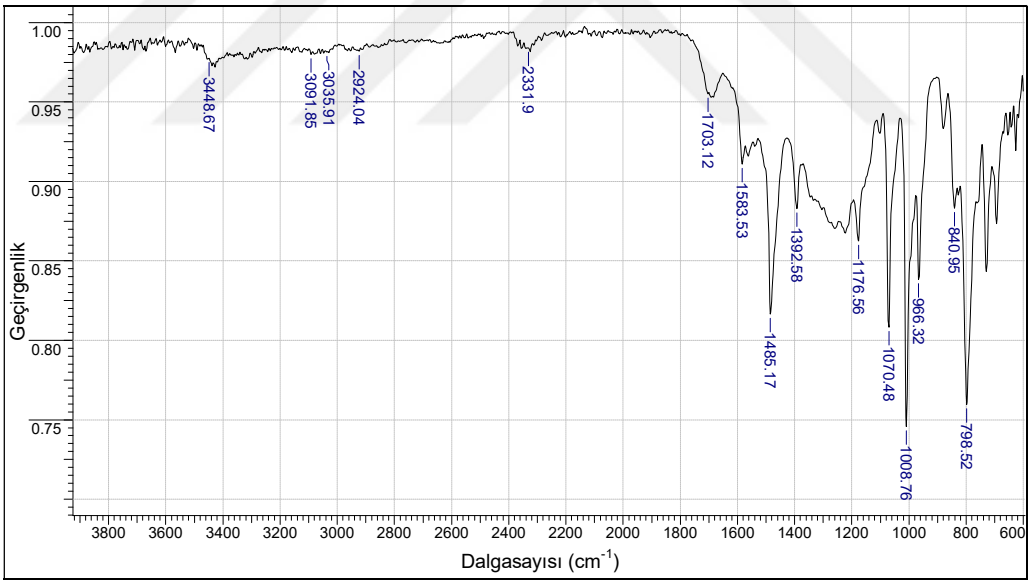
4.4.4. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato) kalay(IV)



Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-(bromo)fenil)porfirinato)kalay(IV) (Katalizör-11)

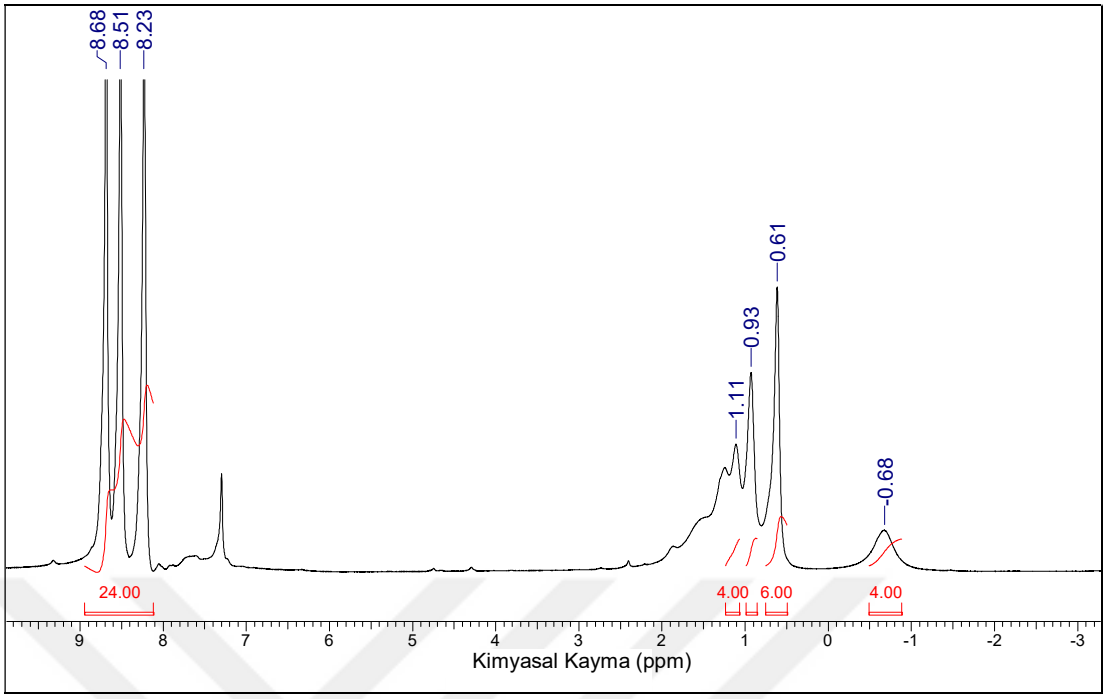
Şekil 4.98. Katalizör-11

Katalizör-11 bileşiğinin FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



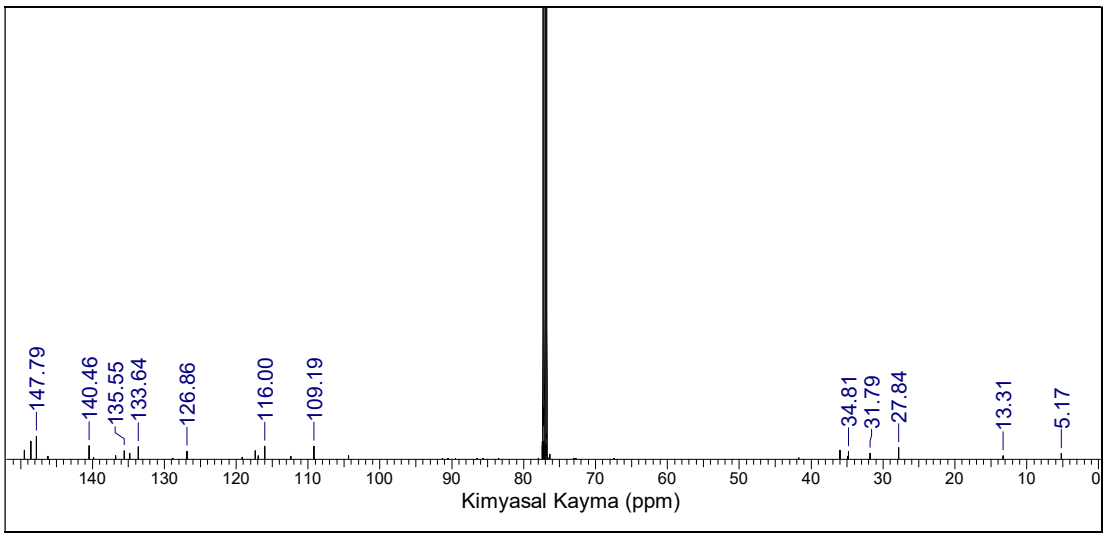
Şekil 4.99. Katalizör-11 bileşiğinin IR spektrumu

IR Spektrumu: Katalizör-11 bileşiği için Şekil 4.99' da görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3091 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1703 ve 1583 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1176 da =C-N- piki, 966 C-H β-pirol ve 798 cm^{-1} de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1070 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



Şekil 4.100. Katalizör-11 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-11 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.100'deki ^{1}H-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm civarındaki 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,68 ppm (4 H), 0,61 ppm (6 H), 0,93 ppm (4 H), 1,11 ppm (4 H) olmak üzere toplam 18 H lık bütil hidrojenleri, 8,23 ppm, 8,51 ppm ve 8,68 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

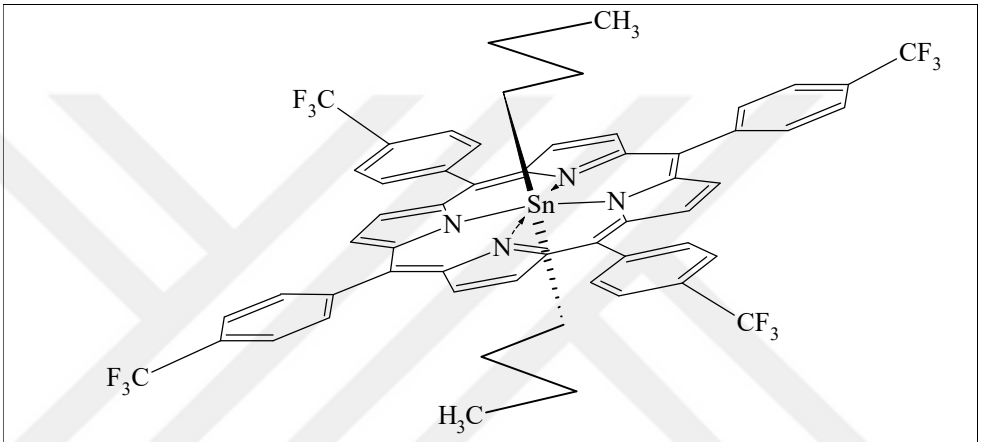


Şekil 4.101. Katalizör-11 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-11 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.101' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 5,17 ppm ile 34,81 ppm arasında ve 109,19 ppm ile 147,79 ppm arasında görülmektedir.

Katalizör-11 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu, ^{13}C-NMR spektrumu verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

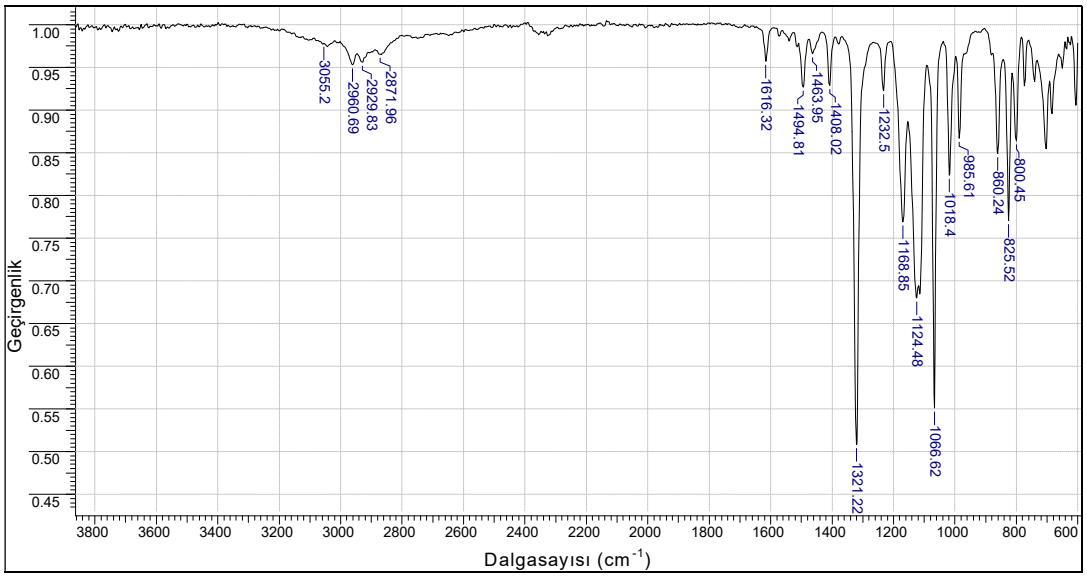
4.4.5. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV)



Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-(triflorometil)fenil)porfirinato)kalay(IV) (Katalizör-12)

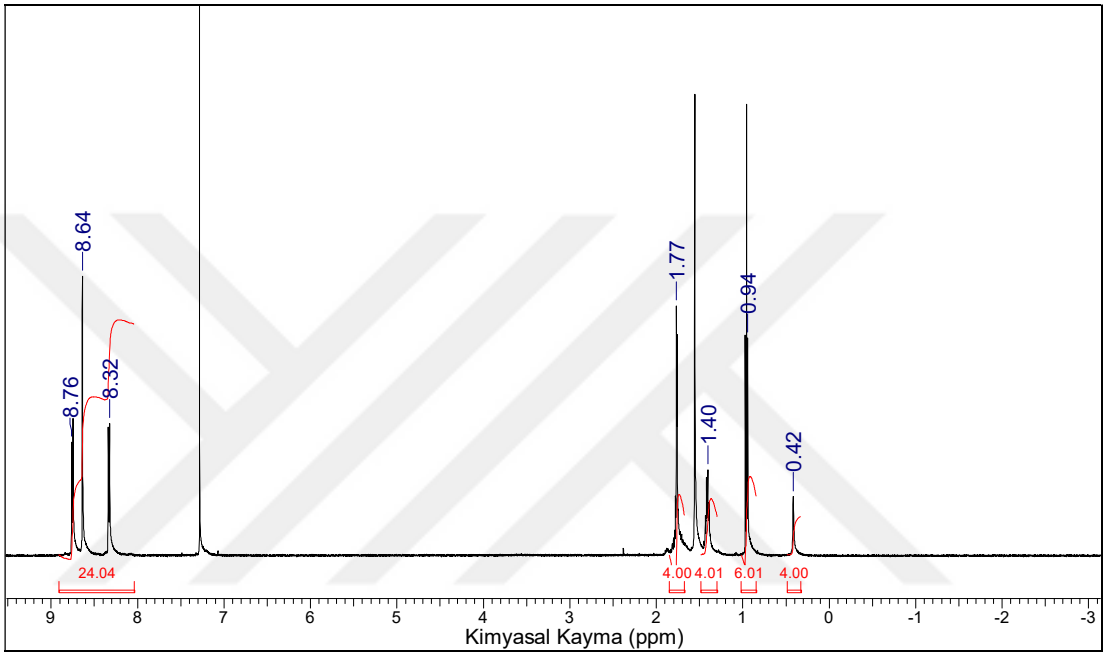
Şekil 4.102. Katalizör-12

Katalizör-12 bileşiğinin, FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.103. Katalizör-12 bileşiğinin IR spektrumu

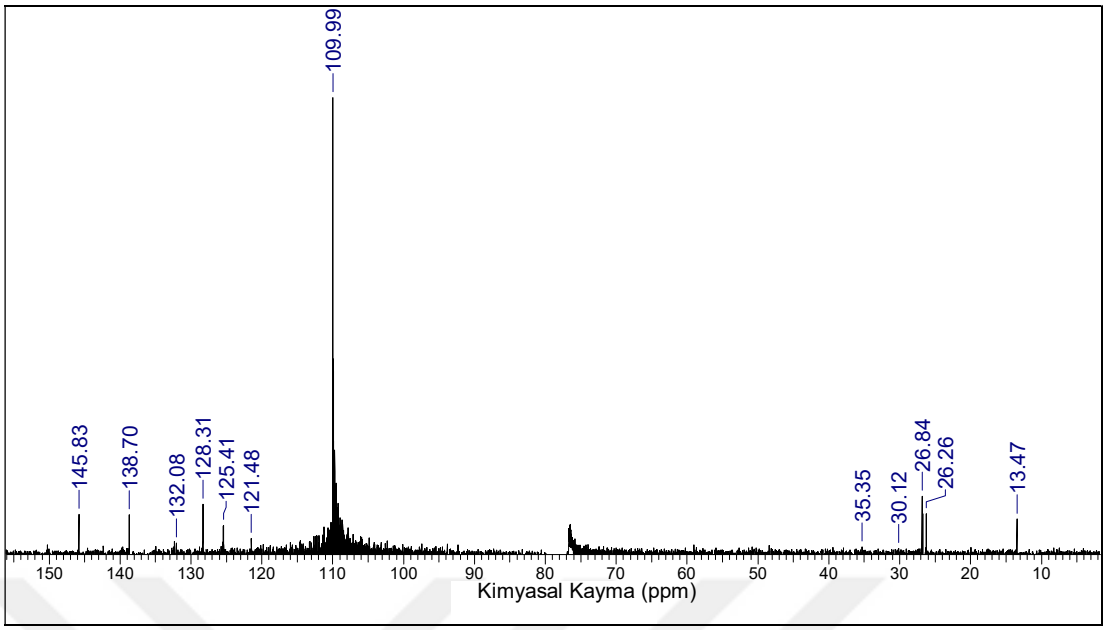
IR Spektrumu: Katalizör-12 bileşiğine ait Şekil 1.103' te görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3055 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1616 ve 1494 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1321 de =C-N- piki, 985 cm^{-1} de C-H β-pirol ve 825 cm^{-1} de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1066 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



Şekil 4.104. Katalizör-12 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-12 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.104' teki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm civarındaki 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca 0,42 ppm (4 H), 0,94 ppm (6 H), 1,40 ppm (4 H), 1,77 ppm (4 H) olmak üzere toplam 18 H lık bütil hidrojenleri, 8,32 ppm, 8,64 ppm ve 8,76 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

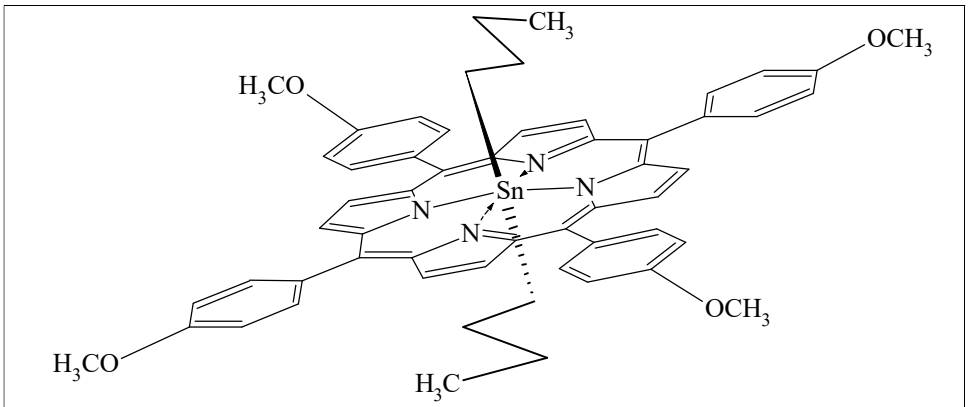
^{13}C-NMR Spektrumu: Katalizör-12 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.105' deki ^{13}C-NMR spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşiğe ait karbon pikleri, 13,47 ppm ile 35,35 ppm arasında ve 109,99 ppm ile 145,83 ppm arasında görülmektedir.



Şekil 4.105. Katalizör-12 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

Katalizör-12 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu, ^{13}C-NMR spektrumu verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.4.6. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV)

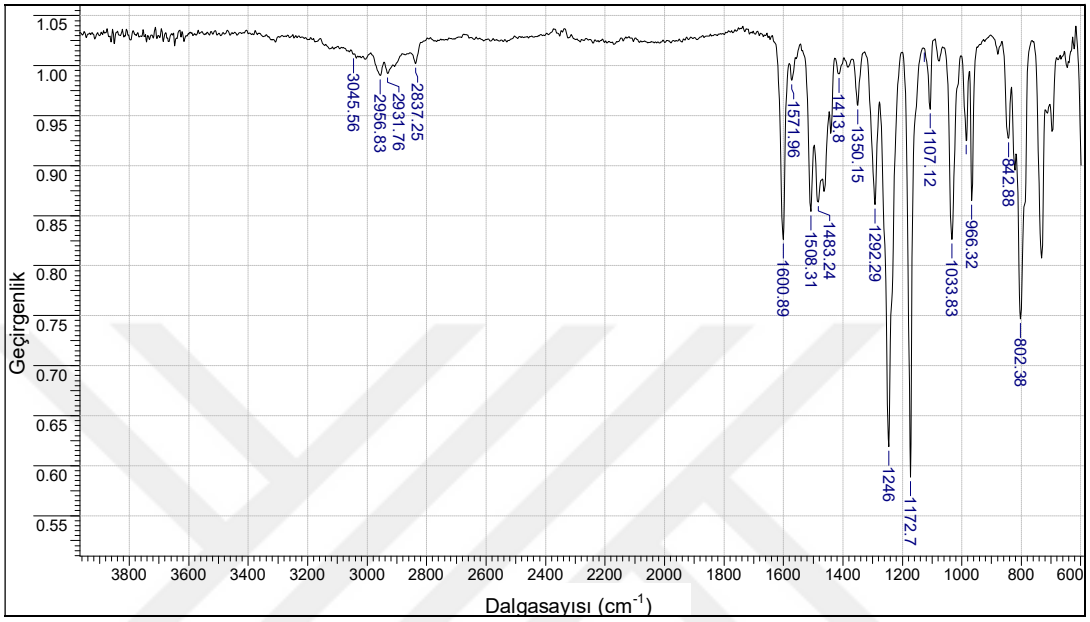


Şekil 4.106. Katalizör-13

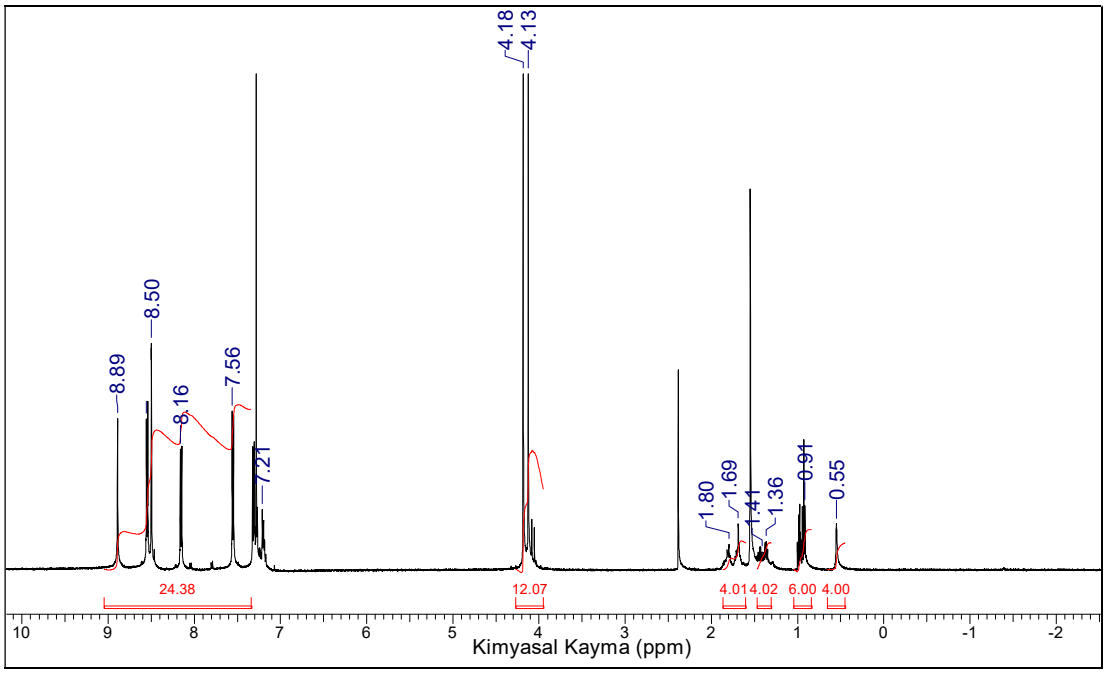
Katalizör-13 bileşiğinin, FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

IR Spektrumu: Katalizör-13 bileşiği için Şekil 4.107' de görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3045 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1600,

1571 ve 1508 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1292 da =C-N- piki, 1107 cm^{-1} de C-O piki, 966 cm^{-1} de C-H β-pirol ve 842 cm^{-1} de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1033 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).



Şekil 4.107. Katalizör-13 bileşiğinin IR spektrumu



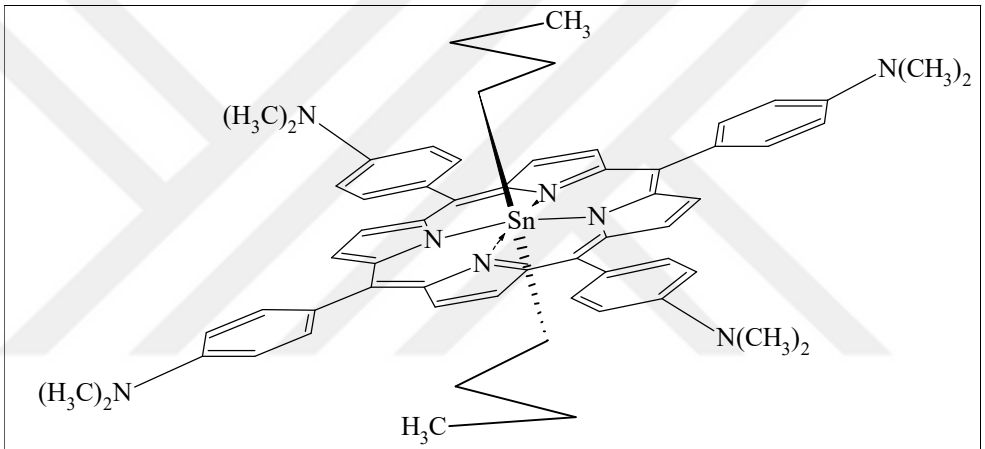
Şekil 4.108. Katalizör-13 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-13 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.108'deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler

(Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca 0,55 ppm (4 H), 0,91 ppm (6 H), 1,36-1,41 ppm (4 H), 1,69-1,80 ppm (4 H) olmak üzere toplam 18 H lık bütil hidrojenleri, 4,13-4,18 ppm de (12 H) metoksi metil hidrojenleri ile 7,21 ppm, 7,56 ppm, 8,16 ppm, 8,50 ppm, 8,54 ppm ve 8,89 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.

Katalizör-13 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu verileri elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.4.7. Dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV)



Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) (Katalizör-14)

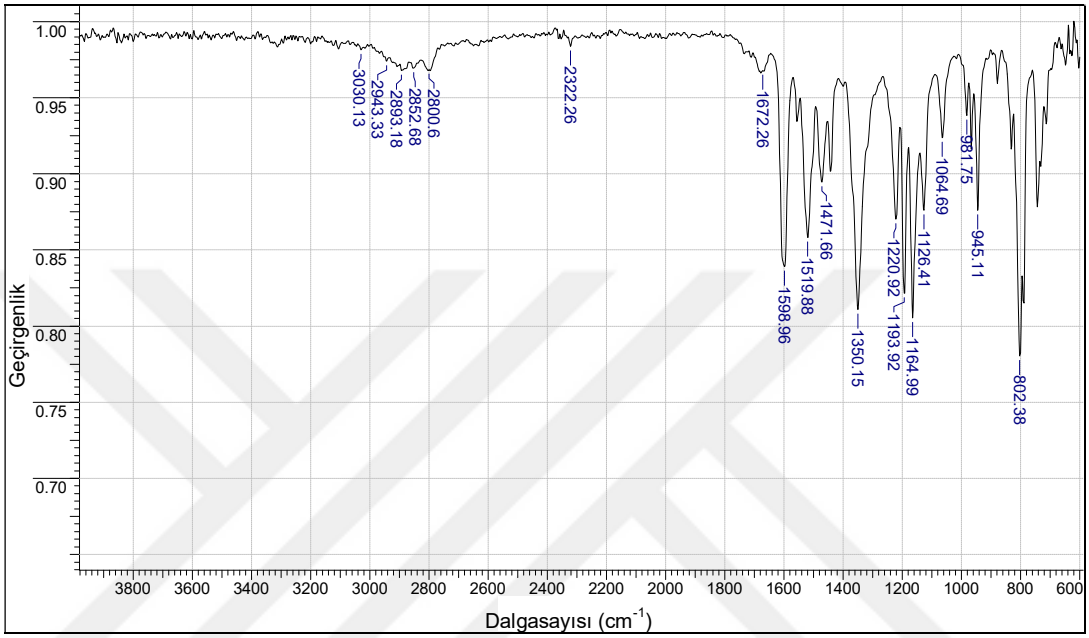
Şekil 4.109. Katalizör-14

Katalizör-14 bileşiğinin FT-IR, ^{1}H ve spektrumlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

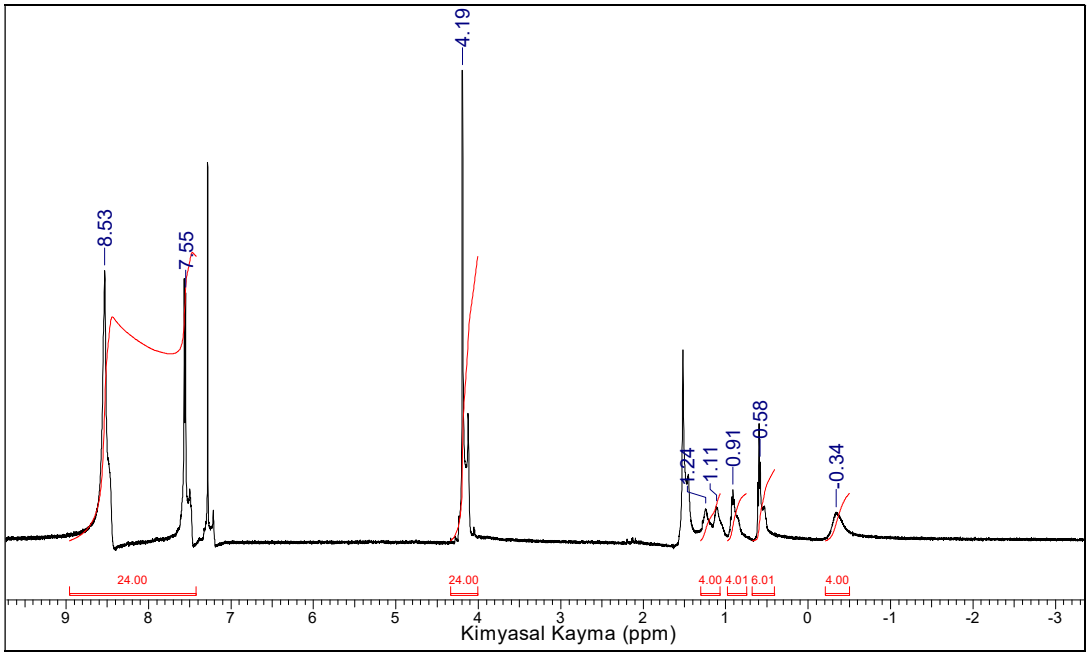
IR Spektrumu: Katalizör-14 bileşiği için Şekil 4.110' da görülen pikler, 3309 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme piklerinin kaybolduğu, 3032 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, ayrıca 2800- 3000 cm^{-1} bütil grubundan gelen alifatik C-H gerilmesi 1672 ve 1598 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1350 cm^{-1} de =C-N- piki, 981 cm^{-1} de C-H β-pirol ve 802 cm^{-1} de pirol halkasına ait pikler bulunmaktadır. Ayrıca 1064 cm^{-1} de N-M bağının oluştuğunun göstergesidir (Alben ve diğ., 1973; Hayvalı, 1997).

^{1}H-NMR Spektrumu: Katalizör-14 bileşiği için $CDCl_3$ içerisinde alınan Şekil 4.111' deki ^{1}H-NMR Spektrumu, teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler

(Smith ve diğ., 1983) dikkate alınarak yorumlanmıştır. -2,85 ppm'de 2 H' lik N-H hidrojenlerine ait piklerin kaybolması metal bağlandığının kanıtıdır. Ayrıca -0,34 ppm (4 H), 0,58 ppm (6 H), 0,91 ppm (4 H), 1,11-1,25 ppm (4 H) olmak üzere toplam 18 H lık bütil hidrojenleri, 4,19 ppm de (24 H) N-metil hidrojenleri ile 7,55 ppm ve 8,53 ppm de toplam 24 H' lik fenil hidrojenleri ve β hidrojenleri görülmektedir.



Şekil 4.110. Katalizör-14 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.111. Katalizör-14 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

Katalizör-14 bileşiği için yukarıda değerlendirilen IR, ^{1}H-NMR spektrumu verileri

elde edilen bileşiği karakterize etmektedir.

4.5. Katalizörlerlerin Halka Açılma Polimerizasyondaki Etkinlikleri

Katalizör1 (Bütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür), Katalizör 2'nin(Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür), Katalizör 3'ün (Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) Katalizör 4'ün (Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) Katalizör 5'in (Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(trifloro metil)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) Katalizör 6'nın (Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) ve Katalizör 7'nin (Bütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) Halka Açılma Polimerizasyonundaki etkinliğini belirlemek için yapılan polimerleşme denemelerinden diğerlerine göre daha etkin olduğu belirlenen Katalizör 2'nin (Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür), farklı iki monomer GPTS ve ε-kaprolakton ile farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde göstermiş olduğu etkinlikler Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, sentezlenen katalizörler içerisinde en uygun olanı Katalizör 2'dir ve bu katalizör de halkalı monomerlerden ε-kaprolakton için GPTS'e göre daha uygundur. ε-kaprolakton için ise en az 80 $^{\circ}$C ve 24 saatte en fazla verim alınmaktadır.

Dibütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinato)kalay(IV) porfirinlerinlerin halka açılma polimerizasyonundaki etkinliği belirlemek açacıyla yapılan polimerleşme denemeleri sonunda alınan GPC ölçümleri göstermiştir ki; dibütil(5,10,15,20-tetrakis(fenil) porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-klorofenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato) kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(trifloro metil)fenil)porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(metoksi)fenil) porfirinato)kalay(IV), dibütil(5,10,15,20-tetrakis-(4-(dimetilamino)fenil)porfirinato) kalay(IV), halka açılma polimerizasyonu katalizörü olarak kullanılmak için uygun değildir. Bunun sebebi olarak yapılarında bir başlatıcı grubun olmadığı düşünülmektedir. Örnek çalışmalarda olduğu gibi (Su, 2019), bir co-katalizör kullanarak, halka açılma polimerizasyonundaki katalizör olarak kullanılabilirlik ile ilgili çalışma yapılabilir.

Tablo 4.15. Katalizör 2'nin (Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato)kalay(IV) klorür) etkinliğinin GPC ölçümleriyle belirlenmesi

Monomer	Sıcaklık, °C	Zaman, Saat	M_w(Da)	M_n(Da)	PD (M_w/M_n)	Dönüşüm (%)
GPTS	40	2	427	425	1,00	17,06
GPTS	40	4	422	420	1,00	17,64
GPTS	40	6	425	424	1,00	14,33
GPTS	40	8	421	417	1,00	24,57
GPTS	40	10	421	417	1,00	26,57
GPTS	40	24	440	437	1,00	30,30
GPTS	40	48	431	427	1,01	37,90
GPTS	60	2	421	419	1,00	20,81
GPTS	60	4	769	767	1,00	1,22
GPTS	60	6	783	781	1,00	1,91
GPTS	60	8	783	781	1,00	1,99
GPTS	60	10	1050	1047	1,00	0,84
GPTS	60	24	1060	1058	1,00	1,20
GPTS	60	48	1039	1037	1,00	1,20
GPTS	80	2	1050	1048	1,00	0,80
GPTS	80	4	1034	1032	1,00	0,80
GPTS	80	6	1028	1026	1,00	1,10
GPTS	80	8	1028	1026	1,00	1,47
GPTS	80	10	1057	1055	1,00	1,50
GPTS	80	24	1064	1063	1,00	1,72
GPTS	80	48	1056	1054	1,00	2,20
GPTS	100	2	1044	1042	1,00	0,62
GPTS	100	4	1045	1043	1,00	0,76
GPTS	100	6	1033	1030	1,00	0,78
GPTS	100	8	1023	1021	1,00	0,96
GPTS	100	10	1033	1031	1,00	1,20
GPTS	100	24	1033	1031	1,00	1,83
GPTS	100	48	1040	1038	1,00	2,65

Tablo 4.16. Katalizör 2'nin (Bütil(5,10,15,20-tetrakis(4-florofenil)porfirinato) kalay(IV) klorür) etkinliğinin GPC ölçümleriyle belirlenmesi (ε-kaprolakton)

Monomer	Sıcaklık, °C	Zaman, Saat	M_w(Da)	M_n(Da)	PD (M_w/M_n)	Dönüşüm (%)
ε-kaprolakton	40	2	421	419	1,00	38,33
ε-kaprolakton	40	4	414	412	1,00	29,11
ε-kaprolakton	40	6	423	421	1,00	24,56
ε-kaprolakton	40	8	417	415	1,00	24,52
ε-kaprolakton	40	10	425	423	1,00	21,97
ε-kaprolakton	40	24	430	428	1,00	63,45
ε-kaprolakton	40	48	419	416	1,01	65,91
ε-kaprolakton	60	2	423	421	1,00	41,65
ε-kaprolakton	60	4	412	410	1,00	22,16
ε-kaprolakton	60	6	415	413	1,00	21,72
ε-kaprolakton	60	8	415	413	1,00	26,97
ε-kaprolakton	60	10	2130	1986	1,07	25,42
ε-kaprolakton	60	24	4133	3822	1,08	43,66
ε-kaprolakton	60	48	7169	6376	1,12	56,62
ε-kaprolakton	80	2	2456	2286	1,07	12,80
ε-kaprolakton	80	4	5666	5028	1,12	32,44
ε-kaprolakton	80	6	7844	7172	1,09	39,56
ε-kaprolakton	80	8	9408	9000	1,04	48,48
ε-kaprolakton	80	10	12451	10778	1,15	60,52
ε-kaprolakton	80	24	30640	21940	1,39	85,69
ε-kaprolakton	80	48	37780	25975	1,45	84,41
ε-kaprolakton	100	2	11804	10546	1,11	63,41
ε-kaprolakton	100	4	27585	21051	1,31	61,86
ε-kaprolakton	100	6	32272	24863	1,29	77,16
ε-kaprolakton	100	8	32823	21741	1,50	82,95
ε-kaprolakton	100	10	35789	24013	1,49	92,00
ε-kaprolakton	100	24	36395	24697	1,47	> 92
ε-kaprolakton	100	48	33981	22105	1,53	> 92

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, meso sübstitüe porfirin türevi bileşikler sentezlendikten sonra, bu porfirinlerden yola çıkarak tek uçlu, aksiyal sübstitüe kalay porfirinler sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşiklerin saflaştırılmasının ardından kütle spektroskopisi, elementel analiz, UV-Vis, IR, NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Sentezlenip karakterizasyonu yapılan bu tek uçlu, meso ve aksiyal sübstitüe kalay porfirinlerin, geniş bir uygulama alanı olan halka açılma polimerizasyonunda Koordinasyon katalizörü olarak kullanılabilirliği sınanmıştır.

Bu katalizörler kullanılarak halkalı monomerlerden GPTS ve ε-kaprolakton, halka açılma polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yeni porfirin türevi katalizörlerin kullanıldığı halka açılma polimerizasyonları farklı sıcaklıklarda ve farklı zaman aralıklarında gerçekleştirildi ve elde edilen polimerlerin karakterizasyonu ve değerlendirilmesi yapıldı. Elde edilen polimerlerin değerlendirmesinden görüldüki bu polimerler dar molekül ağırlığı dağılımına sahipler.

Sonuç olarak denilebilir ki bu tez çalışması kapsamında sentezlenen yeni Kalay Porfirin Türevi katalizörler, bilinen asit katalizörlerine kıyasla ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu için iyi bir katalizördür. Başka bir deyişle, halkallı monomer olan ε-kaprolaktonun, halka açılma polimerizasyonu reaksiyonu ile elde edilen polimerleri, bu tez çalışması kapsamında sentezlenen tek uçlu kalay porfirin katalizörler kullanılalarak, kontrol edilebilir molekül ağırlığı dağılımı ve polidispersiteler ile üretildi.

Elde edilen bu sonuçlardan sonra şunu söyleyebiliz ki Kalay porfirinlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanımıyla ilgili, literatürde daha önce yapılmış olan bir çalışmaya rastlanılmadığından, bu çalışma bu yönde yapılabilecek çalışmalara öncülük edebilecek nitelikte oldukları gibi bu tez çalışmasının sonuçları, bu çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlere benzer sentezlenecek yeni katalizörlerin halka

açılma polimerizasyonunda kullanılabilirliği üzerine yapılacak olan yeni çalışmalara ışık tutacaktır.

Ayrıca sentezlenen bu aksiyal ve meso substitue, kalay porfirin türevi bileşiklerden halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanımında etkinlik gösteremeyenler, örnek çalışmalarda olduğu gibi (Su, 2019), co-katalizör kullanılarak, halka açılma polimerizasyonundaki katalizör olarak kullanılabilirlik etkinlikleri ile denemeler yapılıp bu alandaki kullanılabilirlikleri ile ilgili de yeni araştırma çalışmaları yapılabilir.

Yukarıda anlatıldığı üzere bu tez çalışmasında meso substitüe porfirinler ve meso sübstitüe lityum porfirinlerden yola çıkarak, halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılabilen kalay porfirinler sentezlenmiş ve yapılan polimerleşme denemeleri ile katalizör olarak etkinlikleri gösterilmiştir. Bununla birlikte sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan bu meso sübstitüe porfirinler ve meso sübstitüe lityum porfirinlerden yola çıkarak, literatürde nispeten daha az çalışılmış olan, zirkonyum ve diğer metaloporfirinler sentezlenerek halka açılma polimerizasyonundaki etkinlikleri araştırılabilir.

Bunlar dışında da yapılan litaratür çalışmaları göstermektedir ki son yıllarda Kalay Porfirinlerin PDT (Foto Dinamik Terapi) uygulaları üzerine çalışmalar da bulunmaktadır (Arnold, 2004). Bu bilgiye dayanarak söyleyebiliriz ki sentezlenen ve yapılan çalışmalarla, halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılabileceği sonucuna varılan bu tez çalışmasının konusu olan kalay porfirin türevi bileşiklerin veya türevlerinin PDT (Foto Dinamik Terapi) uygulalarında kullanılabilirliği ile ilgili de çalışmalar da yapılabilir.

KAYNAKLAR

Abacıoğlu K., Raney-Kobalt Tipi Katalizörlerin Hazırlanmasında Katı-Sıvı Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 213478

Adler A.D., A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphin, *J.Am.Chem.Soc*., 1967, **32**, 476

Aida T., İnoue S, Metalloporphyrins as Initiators for Living and Immortal Polymerizations, *Acc. Chem. Res*. 1996, **29**, 39-48

Aida T., Kawaguchi K., İnoue S., Zinc N-Substituted Porphyrins as Novel Initiators for the Living and Immortal Polymerizations of Episulfide, *Macromolecules* 1990, **23**, 3887-3892

Aida T., Wada K., İnoue S, Copolymerization of Epoxides by Aluminum Porphyrin. Reactivity of (Porphinato)aluminum Alkoxide as Growing Species, *Macromolecules* 1987, **20**, 237-241

Alben J.O., Choi S.S., Adler A.D., Caughey W.S., Infrared Spectroscopy of Porphyrins, *Annals New York Academy of Sciences*, 1973, **206**, 278-295

Altan F., $SnCl_2$/Hekzametildisilazan Katalizörü Kullanılarak Halka Açılma Polimerizasyonunun Gerçekleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 521916

Anderson H.L., Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers, *Chemical Communications*, 1999, 2323– 2330

Antelmann, B., Chisholm, M.H., Iyer, SS., Huffman, JC., Llobet, DN., Pagel, M., Simonsick, WJ., Zhong, W., Molecular Design of Single Site Catalyst Precursors for the Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ethers and Esters, *Macromolecules,* 2001,**34**, 3159-3175

Arnold D.P., Blok J., The coordination chemistry of tin porphyrin complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**, 299-319

Arnold J., Dawson D.Y., Hoffman C.C., Synthesis and Characterization of Lithium, Sodium, and Potassium Porphyrin Complexes. X-ray Crystal Structures of $Li_2(C_6H_{12}O_2)_2$TMPP, $Na_2(THF)_4$OEP, and K_2(pyridine)$_4$OEP, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 2707-2713

Babu B., Amuhaya E., Oluwole D., Prinsloo E., Mack J., Nyokong T., Preparation of NIR absorbing axial substituted tin(IV) porphyrins and their photocytotoxic properties, *Med. Chem. Commun*., 2019, **10**, 41-48

Balıkçı F., Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 201008

Banfi S., Montanari F., Quici S., Tetrakis(halogenoaryl)porphyrins Featuring Sterically Hindering Electronegative Substituents: Synthesis of Highly Stable Catalysts in Olefin Epoxidation, *J.Org.Chem*, 1988, **53**, 2863-2866

Barona-Castaño J.C., Carmona-Vargas C.C., Brocksom T.J., Oliveira K.T., Porphyrins as Catalysts in Scalable Organic Reactions, *Molecules*, 2016, 21, 310

Barth R.F., Soloway A.H., Goodman J.H., Gahbauer R.A, Gupta N., Blue T.E.,Yang W., Tjarks W., Boron neutron capture therapy of brain tumors, An emerging therapeutic modality, *Neurosurgery*, 1999,**44**, 433-451

Baysal B., *Polimer Kimyası*, 2.Baskı, ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 1994

Campbell W.M., Jolley K.W., Wagner P., Wagner K., Walsh P.J., Gordon K.C., Schmidt-Mende L., Nazeeruddin Mohammad K., Wang Q., Gratzel M., Officer David L., Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11760-11762

Caselli A., Gallo E., Ragaini F., Ricatto F., Abbiati G., Cenini S., Chiral porphyrin complexes of cobalt(II) and ruthenium(II) in catalytic cyclopropanation and amination reactions, *Inorganica Chimica Acta*, 2006, **359**, 2924–2932

Chen J., Woo L.K., Syntheses and Characterizations of Alkyl- and Amidotin Porphyrin Complexes: Molecular Structure of trans-Bis(phenylacetylido)(meso-tetra-p-tolylporphyrinato)tin(IV), *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3269-3275

Chisholm, M. H., Gallucci, J.C., Quisenberry, K.T., Zhou, Z., **"**Complexities in the Ring-Opening Polymerization of Lactide by Chiral Salen Aluminum Initiators**,** *Inorg Chem.*, 2008, **47** (7), 2613-2624

Chisholm, M. H., Llobet, N., NMR Assignments of Regioregular Poly(propylene oxide) at the Triad and Tetrad Level, *Macromolecules*, 2002, **35** (6), 2389–2392

Çoğal S., Boya Esaslı Güneş Pillerinde Kullanılabilecek Supramoleküler Yapıların Sentezi ve Foto-Fiziksel Çalışmalar, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2014, 373132

Costentin C., Robert M., Savéant J.M., Current Issues in Molecular Catalysis Illustrated by Iron Porphyrins as Catalysts of the CO_2-to-CO Electrochemical Conversion, *Accounts of Chemical Research*, 2015, **48**, 2996−3006

Dawson D.Y., Sangalang J.C., Arnold J., Stereochemical Control in Metalloporphyrin Chemistry: Synthesis and Characterization of cis- and trans-Sn(porphyrin)Ph_2, *J.Am. Chem. Soc*, 1996, **118**, 6082−6083

Dubois P., Coulembier O., Raquez J-M., *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2009

Egemen G., Fosfaza Porfirin Ligant ve Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213804

Endo M., Aida T., Inoue S., "Immortal" Polymerization of ε-Caprolactone Initiated by Aluminum Porphyrin in the Presence of Alcohol, *Macromolecules* 1987, **20**, 2982-2988

Endo T., Sudo A., Special Issue "Ring-Opening Polymerization", *Molecules*, 2016, **21**, 1720

Erdik E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 2. Baskı., Gazi Kitabevi, Ankara, 1998

Erken D., Kiral Fonksiyonel Gruplar İçeren Yeni Porfirin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 372818

Fried J.R., *Polymer Science and Tecnology*, 2end ed., Prentice Hall, New Jersey, 2003

Ge, L.; Huang, Q.; Zhang, Y.; Shen, *Z.*, Ring-opening polymerization of styrene oxide with rare earth coordination catalysts, *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 2699-2705

Giavannetti R., The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, *Macro To Nano Spectroscopy*, Dr.Jamal Uddin (Ed.), ISBN:978-953-51-0664-7, InTech, 2012

Gonsalves A.R., Varejao J.M.T.B., Pereira M.M., Some New Aspects Related to the Synthesis of meso-Substutied Porphyrins, *J. Heterocyclic Chem.*, 1991, **28**, 635

Gouterman M., Spectra of Porphyrins, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1961, **6**, 138-163

Groves J.T., Myers R.S., Catalytic Asymmetric Epoxidations with Chiral Iron Porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.,* 1983, **105**, 5791-5796

Hagen J. , *Industrial Catalysis*, Second Edition, Wiley WCH, Weinheim, Germany, 2006

Harriman A., Porter G., Photochemistry of manganese porphyrins. Part 1. Characterisation of some water soluble complexes, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. II*, 1979,**75**, 1532-1542

Hayvalı M., Bazı Yeni Porfirin Türevlerinin Sentezi Yapıları ve Bazlık Sabitinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1997, 47930

Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L, Lin C.S.K., Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification:Focus on Poly(Lactic Acid), *Materials*, 2016, **9**, 133

Inoue, S., Aida, T.**,** Ring Opening Polymerization***;*** Ivin,K. J., Saegusa, T., Eds.; *Elsevier Applied Science Publishers,* London, 1984, **1**(4), 185

Ishihara S., Labuta J., Rossom W.V., Ishikawa D., Minami K., Hill J.P., Ariga K., Porphyrin-based sensor nanoarchitectonics in diverse physical detection modes, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2014, **16**, 9713-9746

Kadish K.M., Dubois D., Koeller S., Barbe J.-M., Guilard R., Synthesis and Characterization of Stable Tin Porphyrins with a Carbon σ-Bonded Axial Ligand, İnorganic Chemistry, 1992, **31**, 3292-3294

Kashef N., Huang Y.-Y., Hamblin M.R., Advances in antimicrobial photodynamic inactivation at the nanoscale, *Nanophotonics*, 2017, **6** (5), 853-879

Kayan A., Polymerization of 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane with Different Catalysts, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **123**, 3527–3534

Kayan A., Recent Studies on Single Site Metal Alkoxide Complexes as Catalysts for Ring Opening Polymerization of Cyclic Compounds, *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, **24**, 87–103

Kim B.F., Bohandy J., Spectroscopy of Porphyrins, *John Hopkins APL Technical Digest*, 1981, **2-3**, 153-163

Kim J.B., Leonard J.J., Longo F.R., A Mechanistic Study of the Synthesis and Spectral Properties of meso-Tetraarylporphyrins, *Journal of the American Chemical Society*, 1972, **94:11**, 3986

Kostas I.D., Coutsolelos A.G., Charalambidis G., Skondra A., The first use of porphyrins as catalysts in cross-coupling reactions: a water-soluble palladium complex with a porphyrin ligand as an efficient catalyst precursor for the Suzuki–Miyaura reaction in aqueous media under aerobic conditions, *Tetrahedron Letters*, 2007, **48**, 6688–6691

Kroizman-Sheiner E, Brickner D, Canfi A, Schwarzfuchs D., Blocking of the Thyroid Against I-131 Following a Nuclear Disaster, *Harefuah*, 2005, **144** (7), 497-525

Labat G., Meunier B., Factors controlling the reactivity of a ligninase model based on the association of potassium monopersulfate to manganese and iron porphyrin complexes, *J.Org.Chem*., 1989, **54**, 5008-5011

Li H., Ding X., Han B.H., Porous Azo-Bridged Porphyrin–Phthalocyanine Network with High Iodine Capture Capability, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22** ,1–7

Lindsey J.S., Schreiman I.C., Hsu H.C., Kearnay P.C., Marguerettaz A.M., Rothemund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions, *J.Org.Chem*., 1987, **52**, 827-836

Lindsey J.S., Wagner R.W., Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenylporphyrins, , *J.Org.Chem*., 1989, **54**, 828-836

Löfgren A., Albertson A.-C., Dubois P., Jerome R., Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related Compounds, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **C35** (3), 379-418

Maitarad P., Namuangruk S., Zhang D., Shi L., Li H., Huang L., Boekfa B., Ehara M., Metal−Porphyrin: A Potential Catalyst for Direct Decomposition of N_2O by Theoretical Reaction Mechanism Investigation, *Environmental Science Technology* 2014, **48**, 7101−7110

Maldotti A., Amadelli R., Bartocci V.,Carassiti V., Polo E., Varani G., Photochemistry of Iron-porphyrin complexes. Biomimetics and catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 1993, **125**, 143-154

Mecerreyes D., Jerome R., Dubois P., Novel Macromolecular Archtectures Based On Aliphatic Polyesters: Relevance of the “Coordination-insertion" Ring-Opening Polymerization, *Advancesin Polymer Science*, 1999, **147**, 1-59

Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., Taghavi A., High-valent tin(IV) porphyrin, $Sn^{IV}(TPP)(BF_4)_2$, as an efficient catalyst for the ring-opening of epoxides, *Catalysis Communications*, 2007, **8**, 2087–2095

Molupe N., Babu B., Prinsloo E., Kaassis A.Y.A., Edkins K., Mack J., Nyokong T., Photodynamic Activity of Sn(IV) meso-Tetraacenaphthylporphyrin and its methyl-β-cyclodextrin İnclusion Complexes On MCF-7 Breast Cancer Cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines,* 2019, **23**, 1-9

Nakazono T., Parent A.R., Sakai K., Cobalt porphyrins as homogeneous catalysts for water oxidation, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6325-6327

Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, 1.Baskı, İnkılap Kitabevi, İstanbul, 1987

Rothemund P., A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin, *J.Am.Chem.Soc*., 1936, **58**, 625-627

Saçak M. , *Polimer Kimyası*, Yedinci Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2015

Schilling, F. C., Tonelli, A. E., Carbon-13 NMR Determination of Poly(propy1ene oxide) Microstructure, *Macromolecules***,** 1986, **19**, 1337-1343

Senge M.O., Ryan A.A., Letcford K.A., MacGowan S.A., Mielke T., Chlorophylls, Symmetry, Chirality and Photosynthesis, *Symmetry*, 2014, **6**, 781-743

Sharghi H., Hasani Nejad A., Phosphorus Pentachloride (PCl_5) Mediated Synthesis of Tetraarylporphyrins, *Helvetica Chimica Acta*, 2003,**86**, 408-414

Shi J., Liu T.W.B., Chen J., Green D., Jaffray D., Wilson B.C., Wang F., Zheng G., Transforming a Targeted Porphyrin Theranostic Agent into a PET Imaging Probe for Cancer, *Theranostics*, 2011, **1**, 363-370

Smith K.M, Goff D.A., Abraham R.J., Plant J.E., The NMR Spectra of Porphyrins 22-Ring Current Effects in Chlorins versus Porphyrins, *Organıc Magnetıc Resonance*, 1983, **21** (8), 505-511

Smith K.M., Falk J.E., *Porphyrins And Metalloporphyrins*, First Edition, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam - Oxford – New York, 1975

Straight S.D., Liddell P.A., Terazono Y., Moore T.A., Moore A.L., Gust D., All-Photonic Molecular XOR and NOR Logic Gates Based on Photochemical Control of Fluorescence in a Fulgimide–Porphyrin–Dithienylethene Triad, *Advenced Functional Materials*, 2007, **17**, 777–785

Stridsberg K.M., Ryner M., Albertson A.-C., Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture, *Advances in Polymer Science*, 2002, **157**, 41-65

Su Y.-C., Liu W.-L., Li C.-Y., Ko B.-T. Air-stable di-nuclear yttrium complexes as versatile catalysts for lactide polymerization and copolymerization of epoxides with carbon dioxide or phthalic anhydride, *Polymer*, 2019, **167**, 21-30

Sugimoto H., Aida T., Inoue S., Ring-Opening Polymerizations of Lactone and Epoxide Initiated with Aluminum Complexes of Substituted Tetraphenylporphyrins. Molecular Design of Highly Active Initiators, *Macromolecules* 1990, **23**, 2869-2875

Vicente M.G.H., Porphyrin-based sensitizers in the detection and treatment of canser: recent progress, *Med.Chem., Anticancer Agents*, 2001, **1**, 175-194

Wagner R.W., Lawrence D.S., Lindsey J.S., An improved synthesis of tetramesitylporpyhrin, *Tetrahedron Lett*., 1987, **28**, 3069-3070

Wang X-F., Tamiaki H., Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci*., 2010, **3**, 94-106

Watanabe Y., Aida T., Inoue S., Visible-Light-Mediated Living and Immortal Polymerizations of Epoxides Initiated with Zinc Complexes of N-Substituted Porphyrins, *Macromolecules,*1990, **23**, 2612-2617

Wu, J., Yu, T.-L., Chen, C.-T., Lin, C.-C., Recent developments in main group metal complexes catalyzed/initiated polymerization of lactides and related cyclic esters, *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, **250**, 602-626

Xie W., Cui D., Zhang S.-R., Xu Y.-H., Jiang D.-L., Iodine capture in porous organic polymers and metal-organic frameworks materials, *Materials Horizons*, 2019, **6**, 1571-1595

Yalçın G., Metal alkolat esaslı yeni katalizörlerin hazırlanması ve bunların halka-açılma polimerizasyonunda kullanılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398891

Yaman H., Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2007, 212012

Yasuda T., Aida T., İnoue S., Living Polymerization of ,β-Lactone Catalyzed by (Tetraphenylporphinato)aluminum Chloride Structure of the Living End, *Macromolecules* 1983, **16**, 1792-1796

Yasuda T., Aida T., İnoue S., Reactivity of (Porphinato)aluminum Phemoxide and Alkoxide as Active Initiators for Polymerization Of Epoxide and Lactone, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1986, **59**, 3931-3934

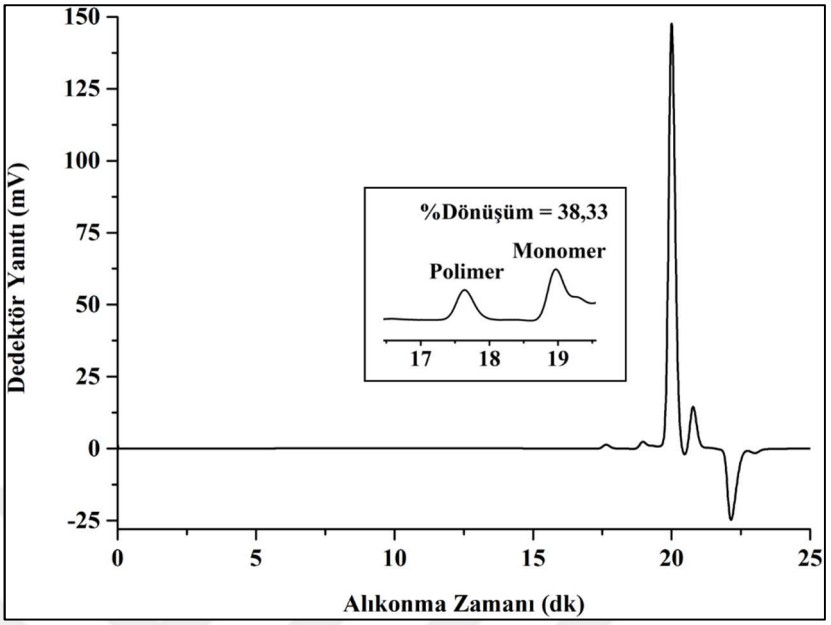
Yearwood B., Reaction of an Organotin Halide with Salicylideneimine Ligands, *American Journal of Organic Chemistry* 2014, **4** (1), 11-13

Yıldız B.C., Kayan A., Preparation of single-site tin(IV) compounds and their use in the polymerization of ε-caprolactone, Designed Monomers and Polymers, 2017, **20**, 1, 89–96

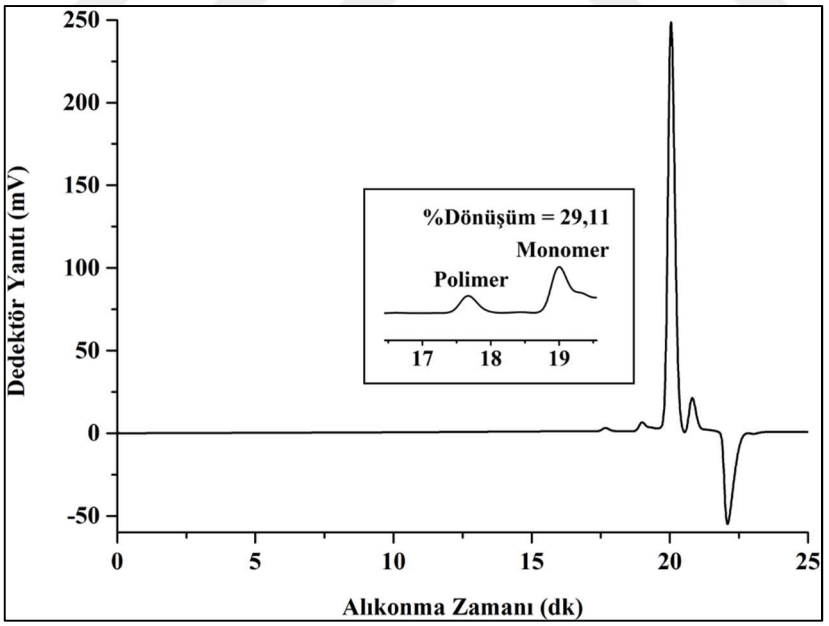
Yıldız B.C., Organokalayşelat Bileşiklerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 436222

EKLER

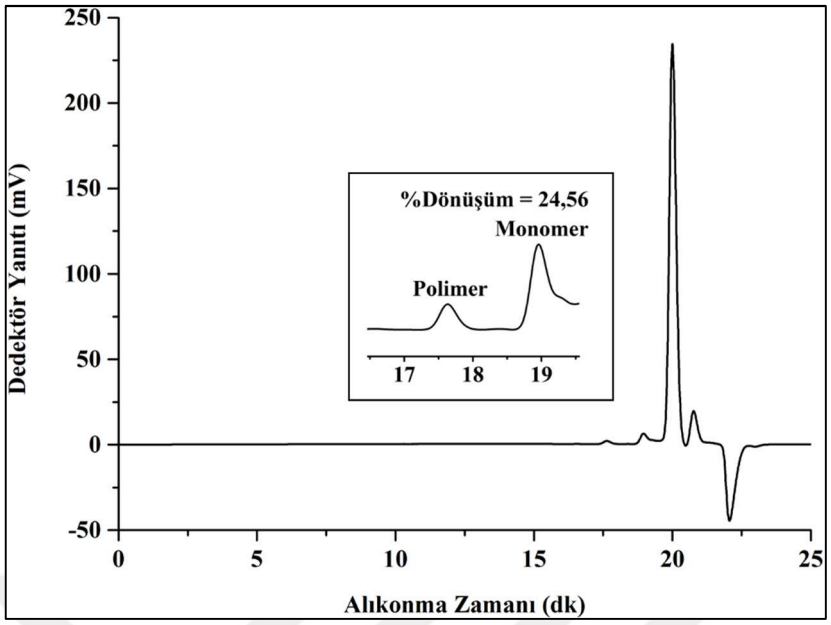
EK-A. Sentezlenen Polimerlerin GPC Kromotogramları



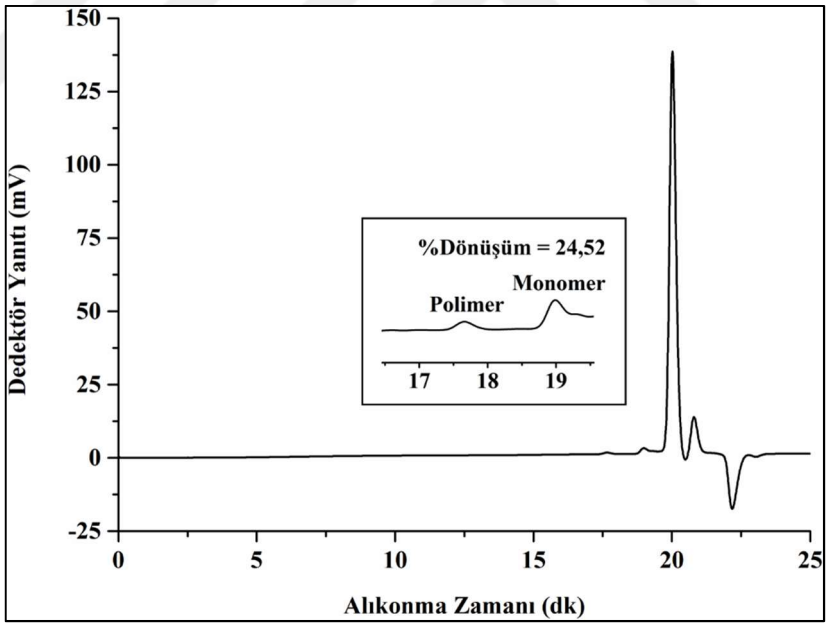
Şekil A.1. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda)



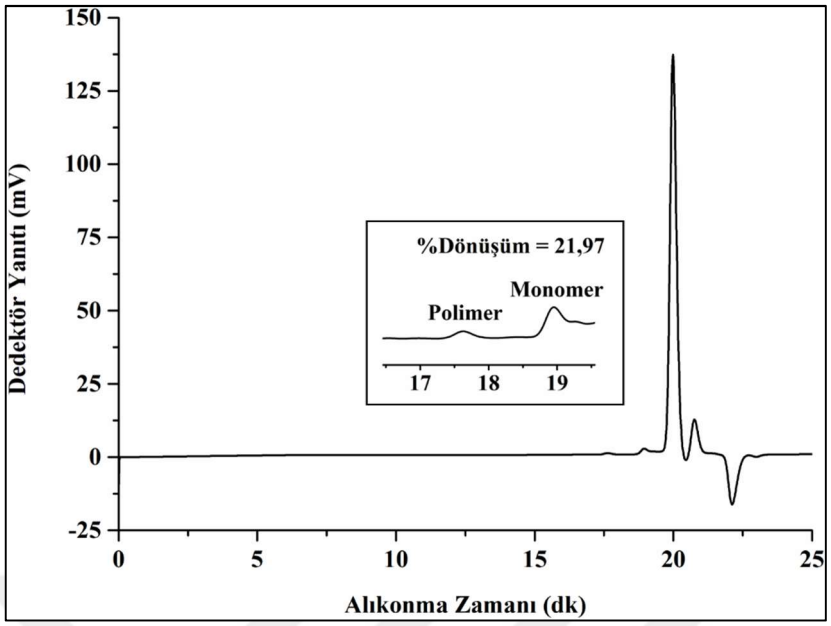
Şekil A.2. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)



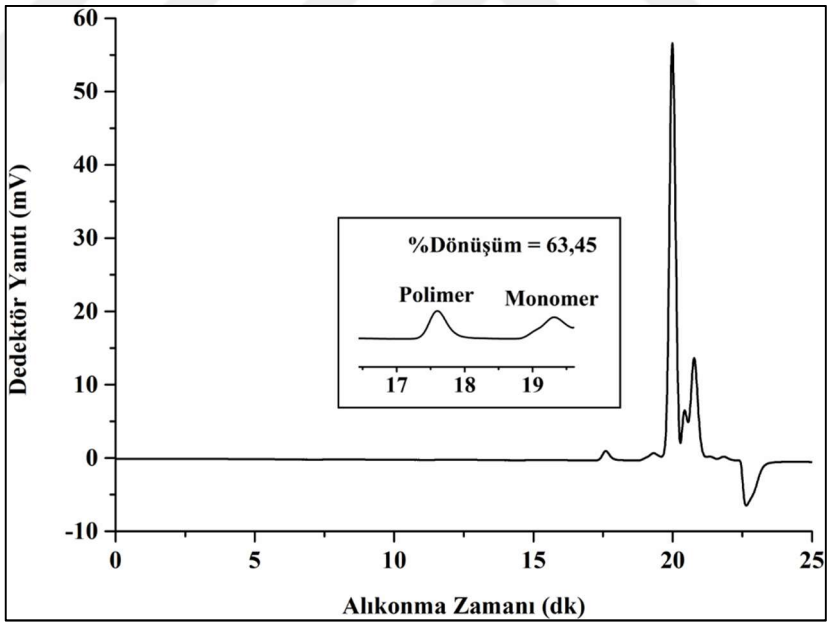
Şekil A.3. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)



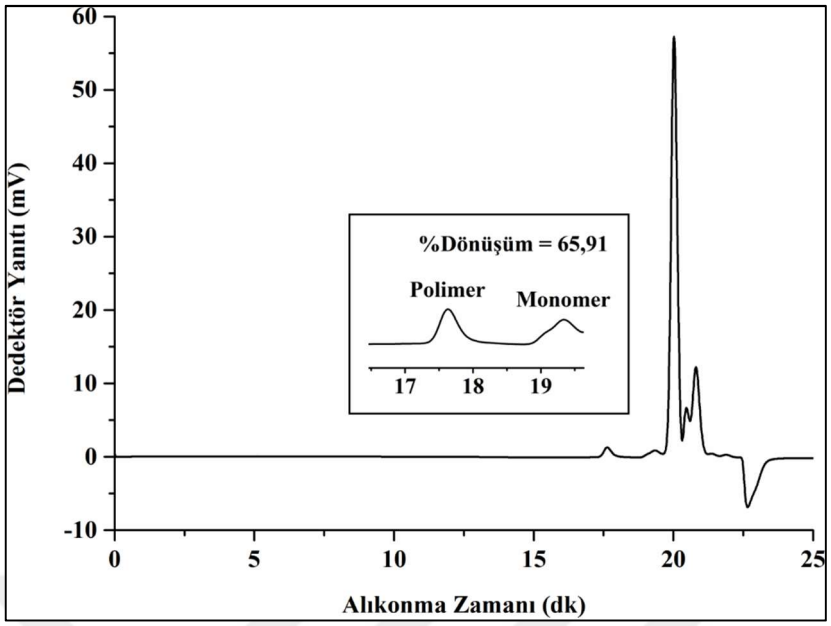
Şekil A.4. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)



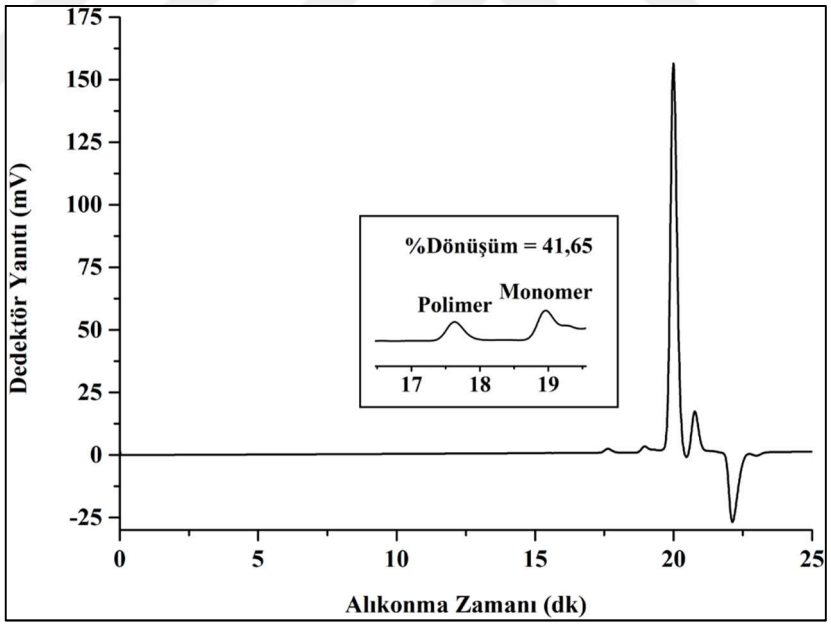
Şekil A.5. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)



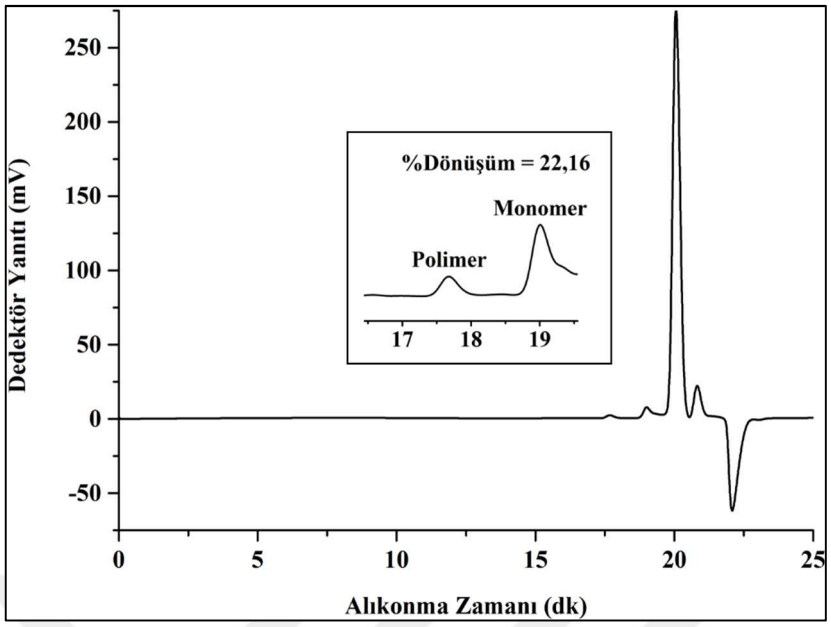
Şekil A.6. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)



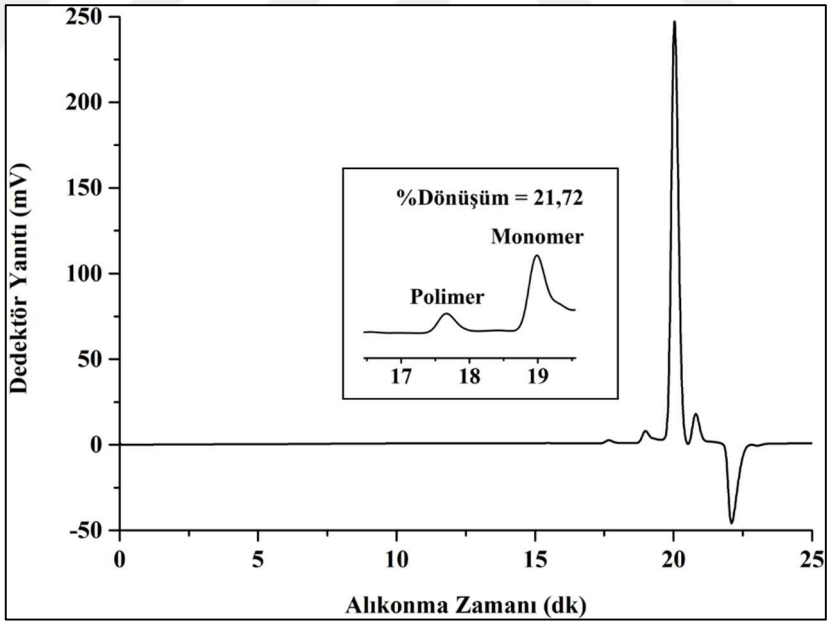
Şekil A.7. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (40 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)



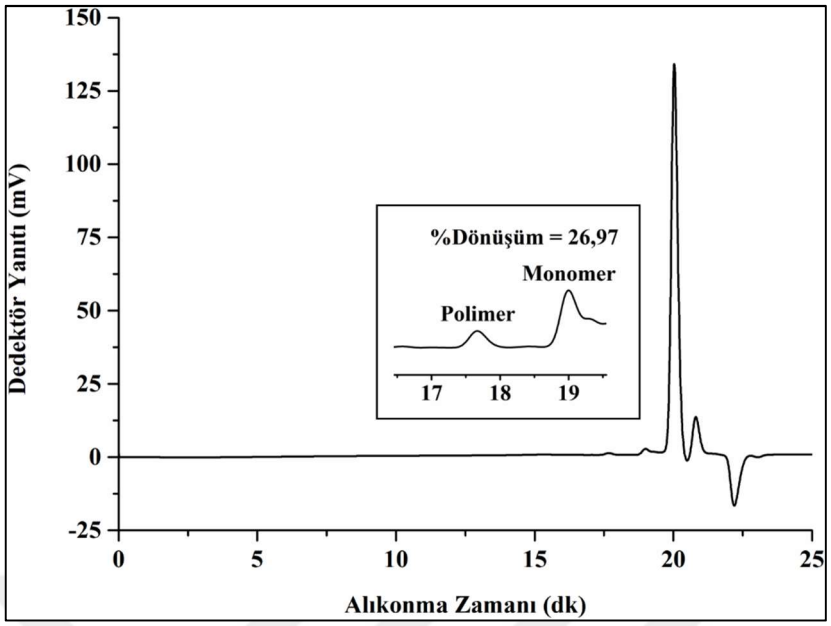
Şekil A.8. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda)



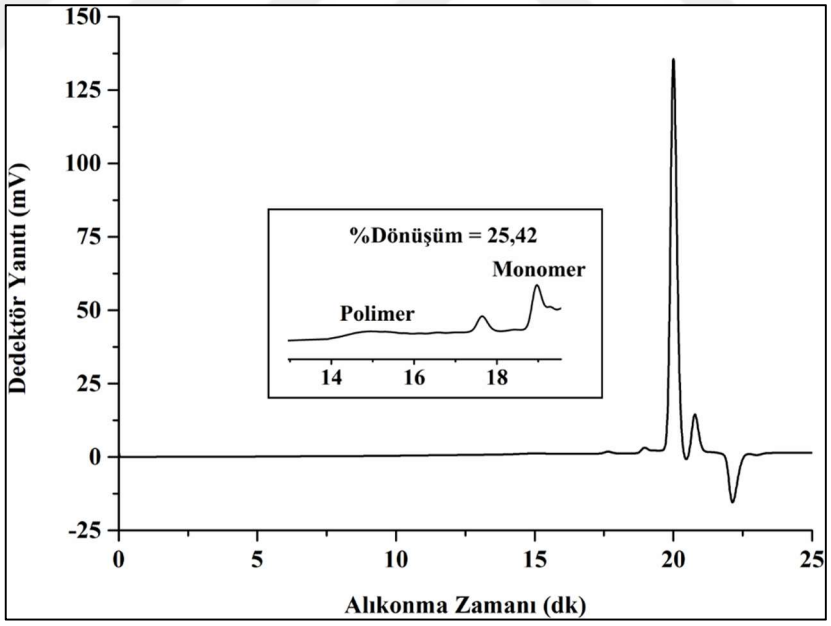
Şekil A.9. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)



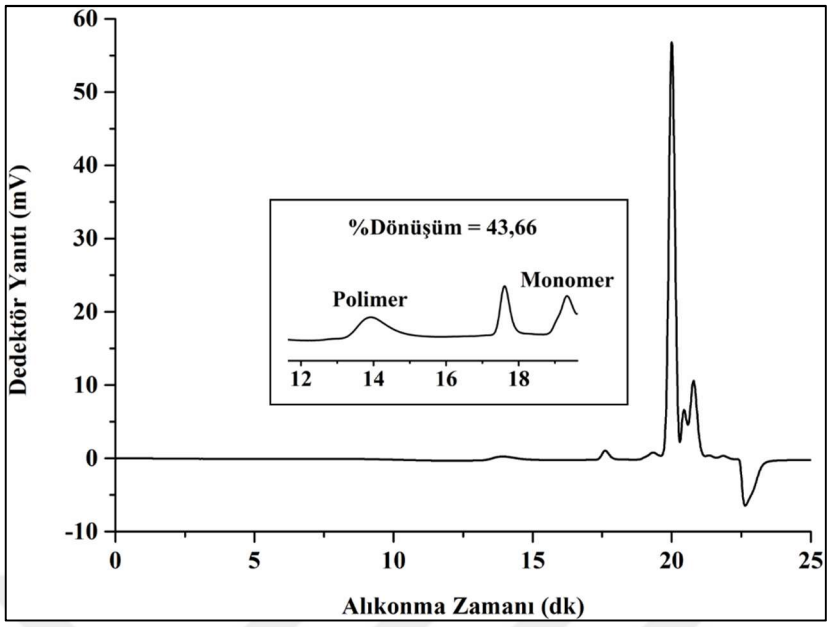
Şekil A.10. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)



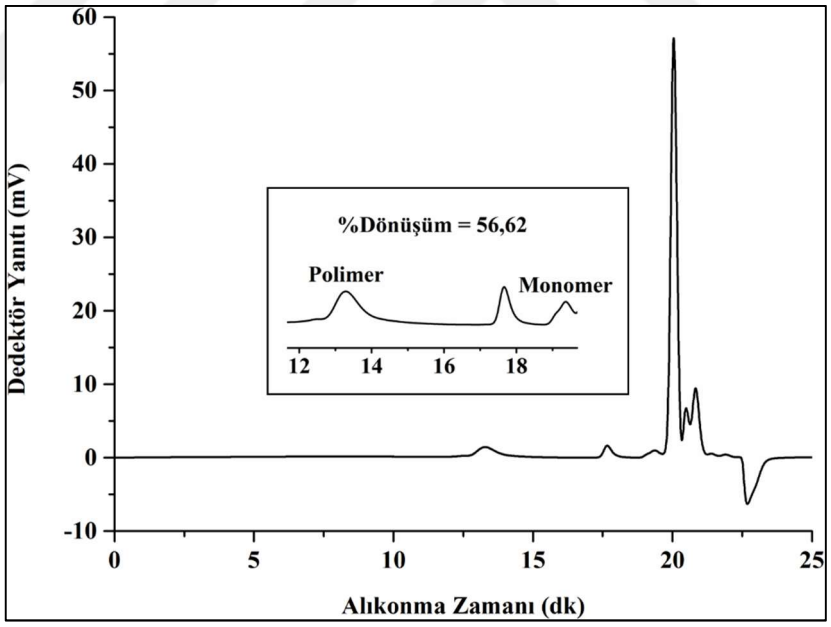
Şekil A.11. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)



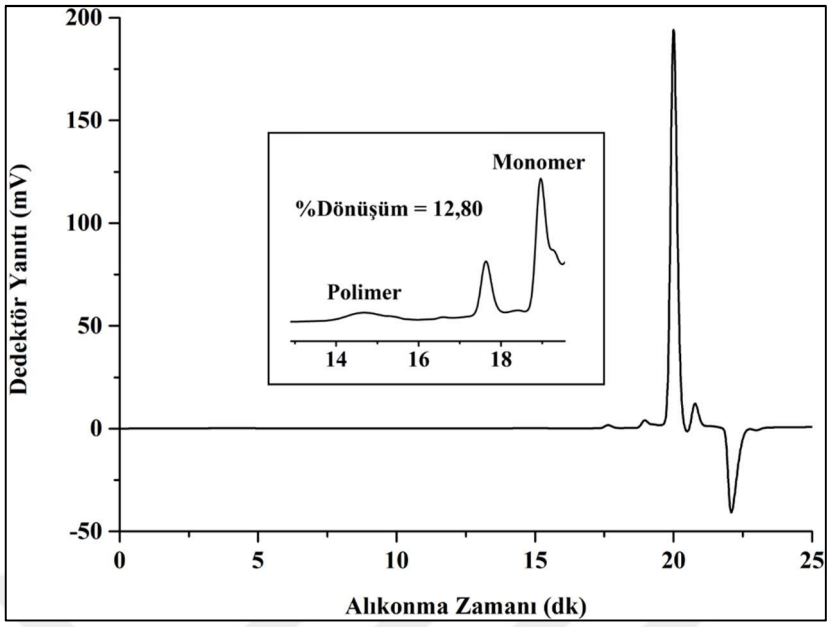
Şekil A.12. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)



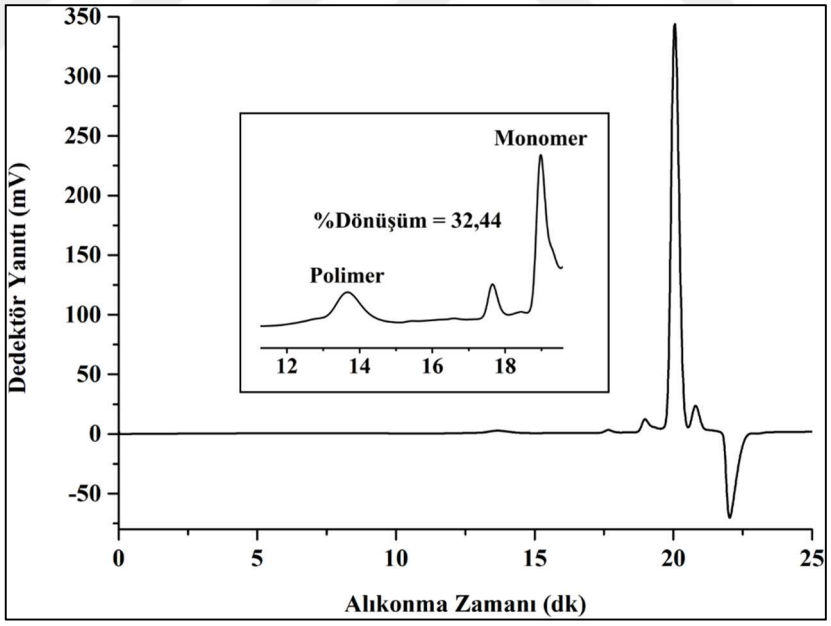
Şekil A.13. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)



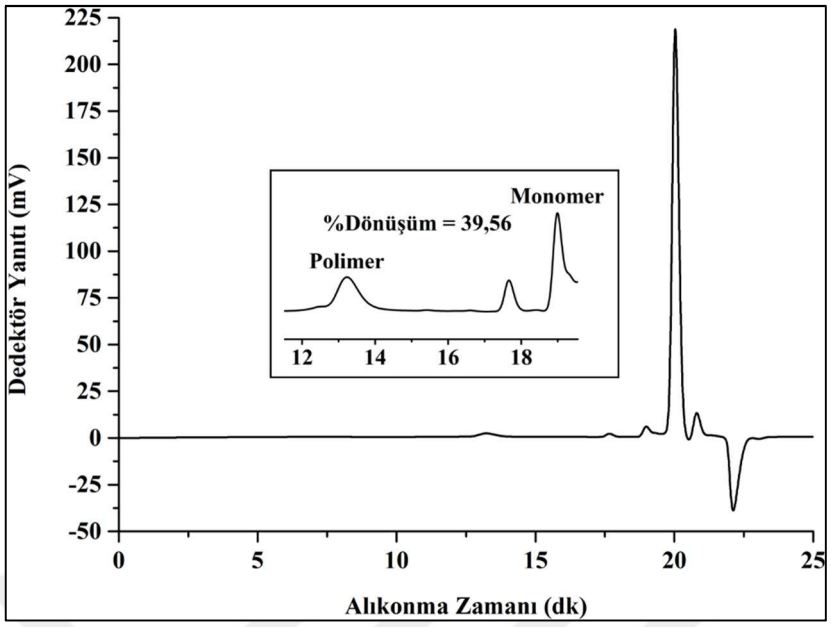
Şekil A.14. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (60 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)



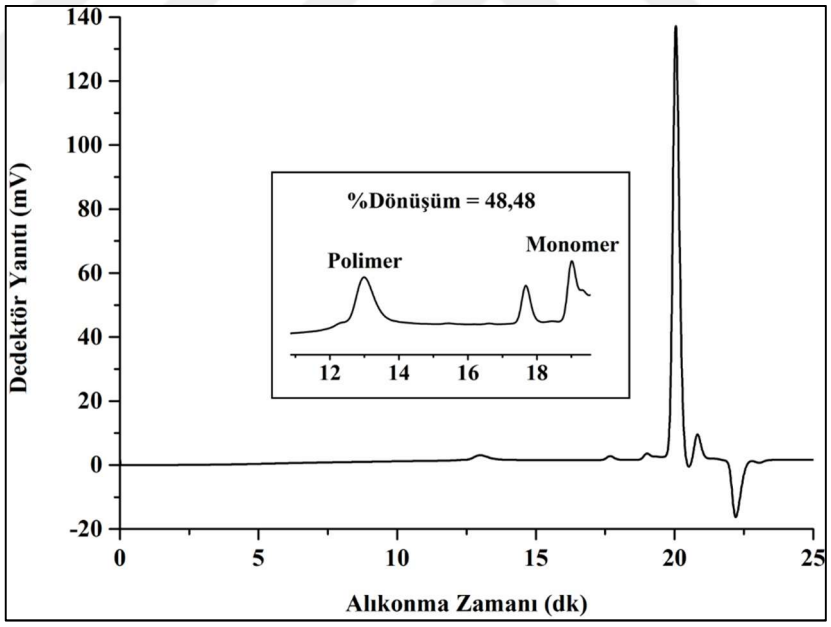
Şekil A.15. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda)



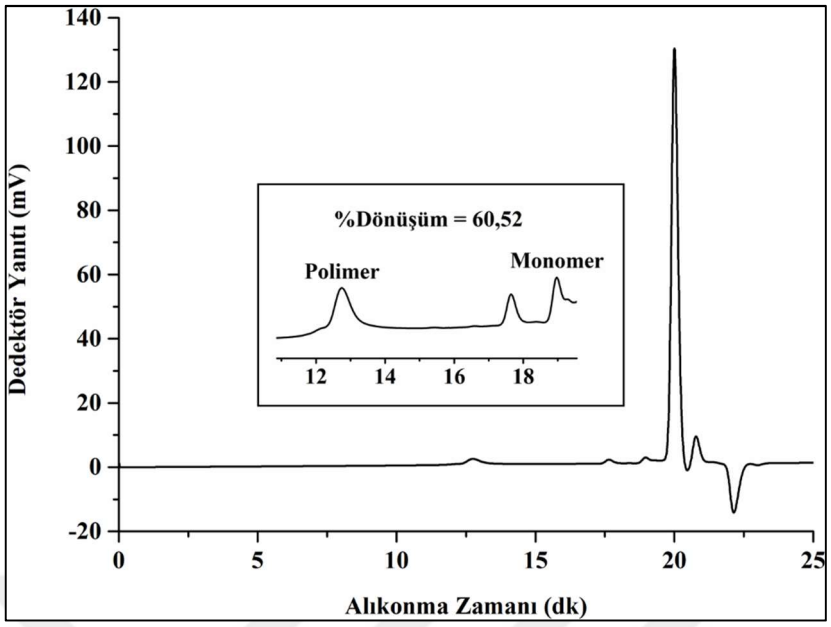
Şekil A.16. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)



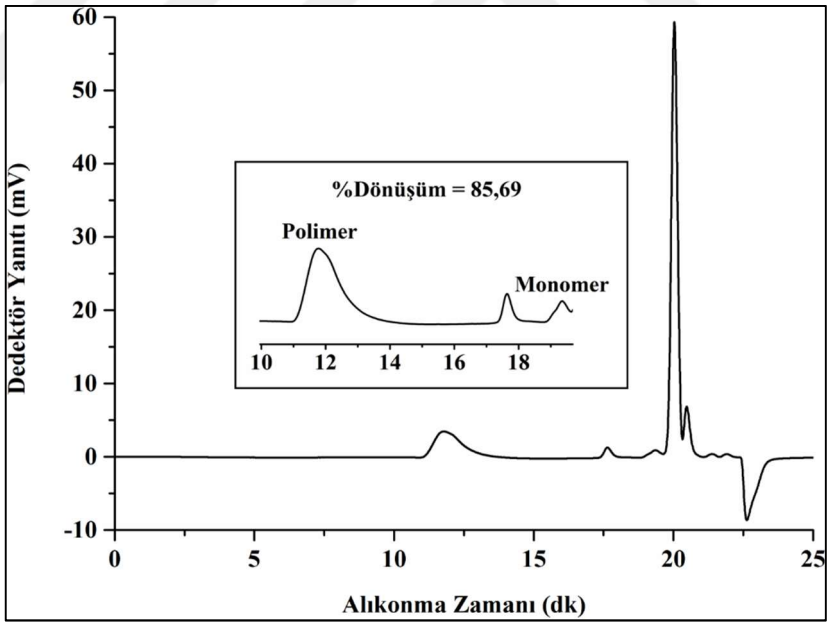
Şekil A.17. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)



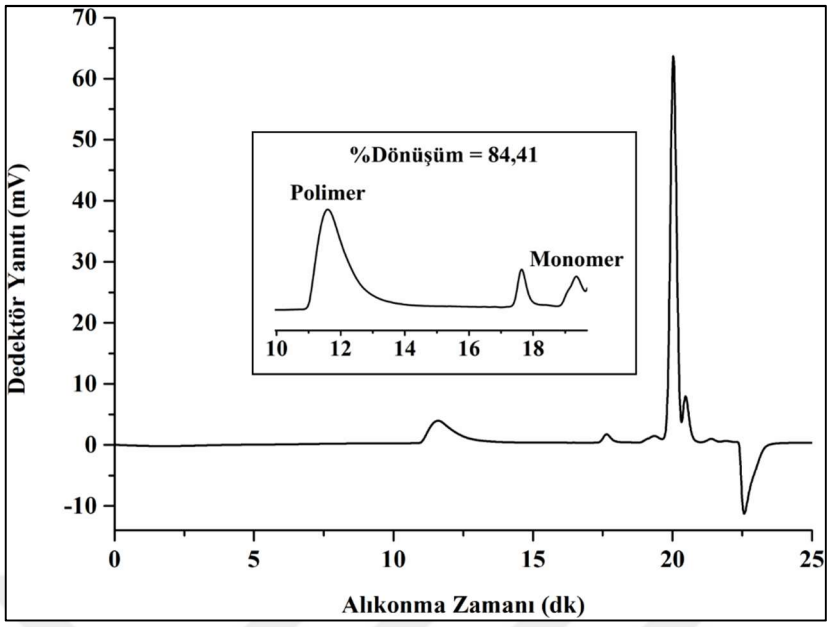
Şekil A.18. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)



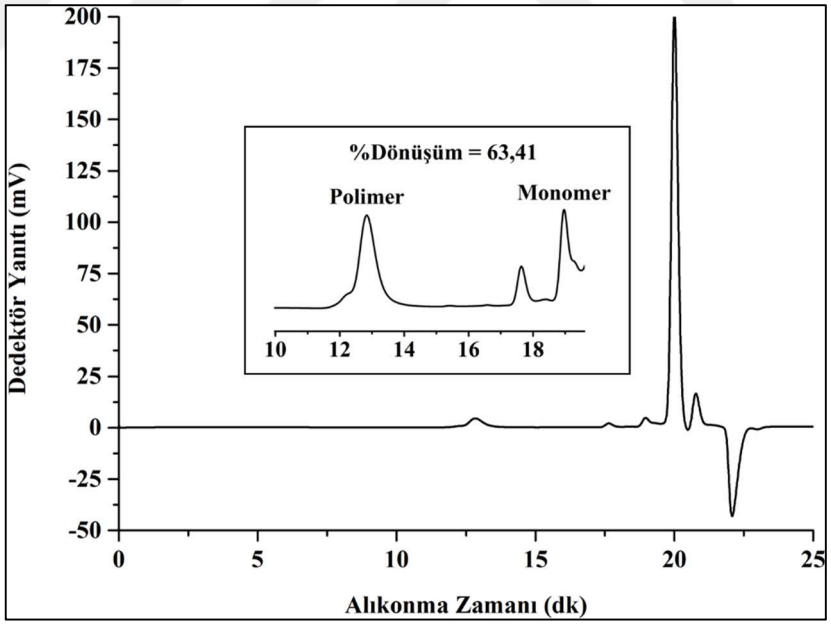
Şekil A.19. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)



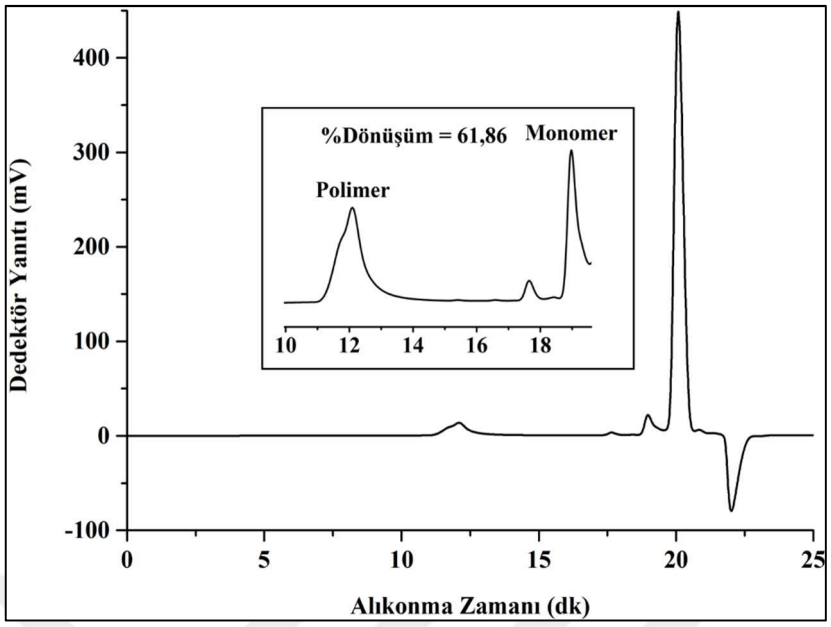
Şekil A.20. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)



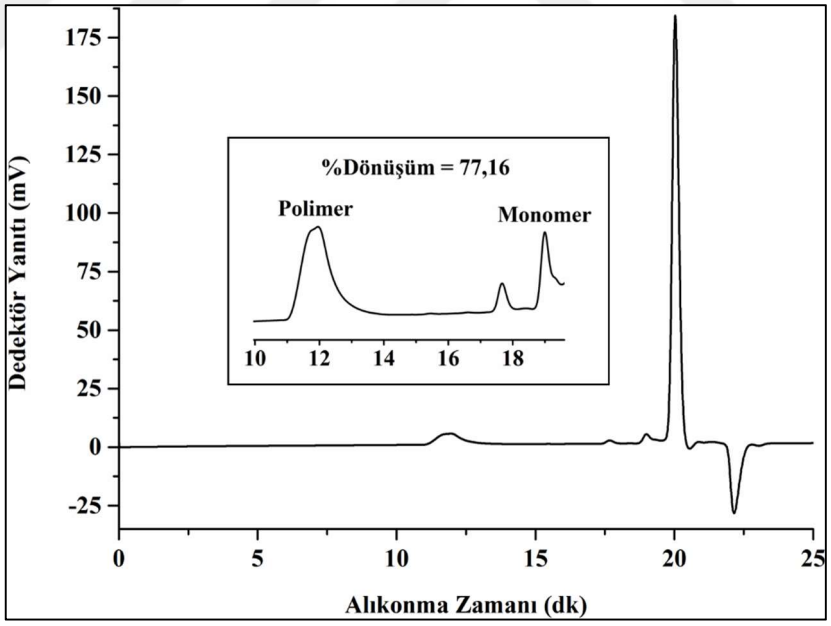
Şekil A.21. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (80 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)



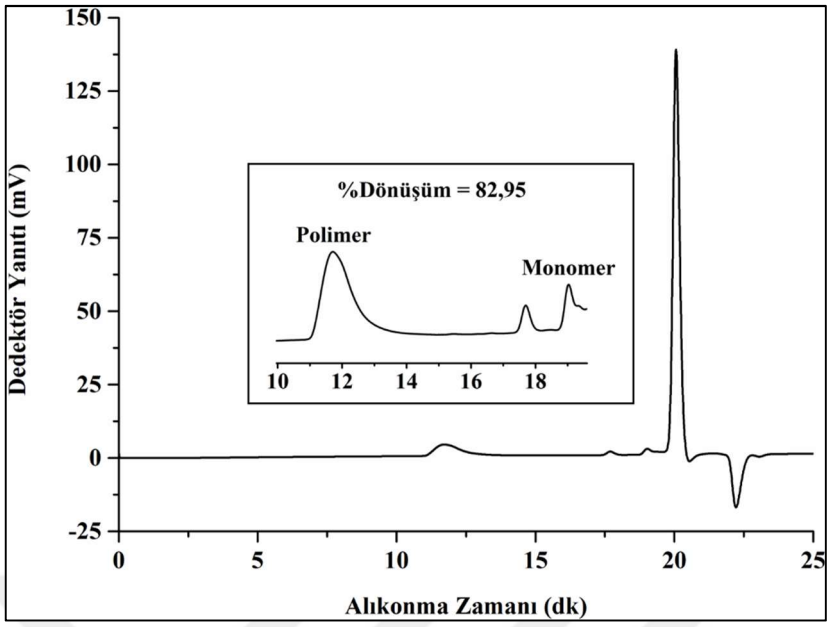
Şekil A.22. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 2 saat sonunda)



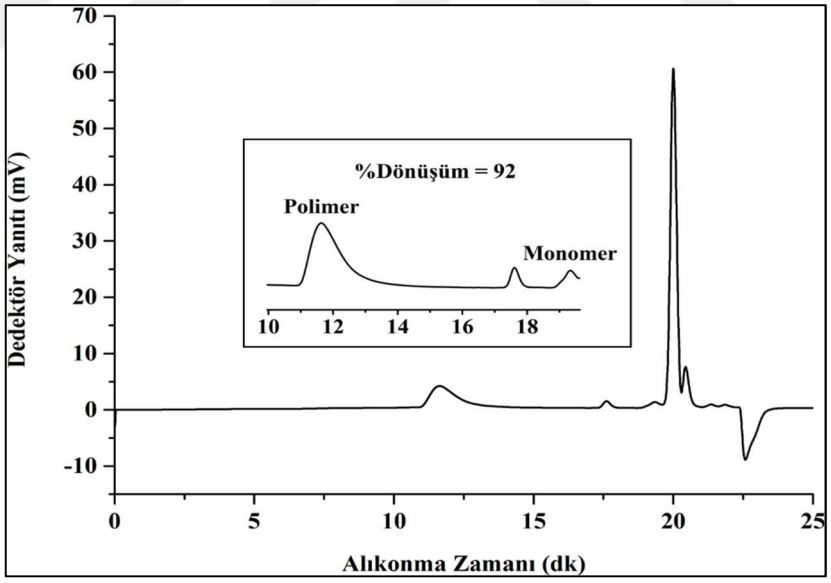
Şekil A.23. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 4 saat sonunda)



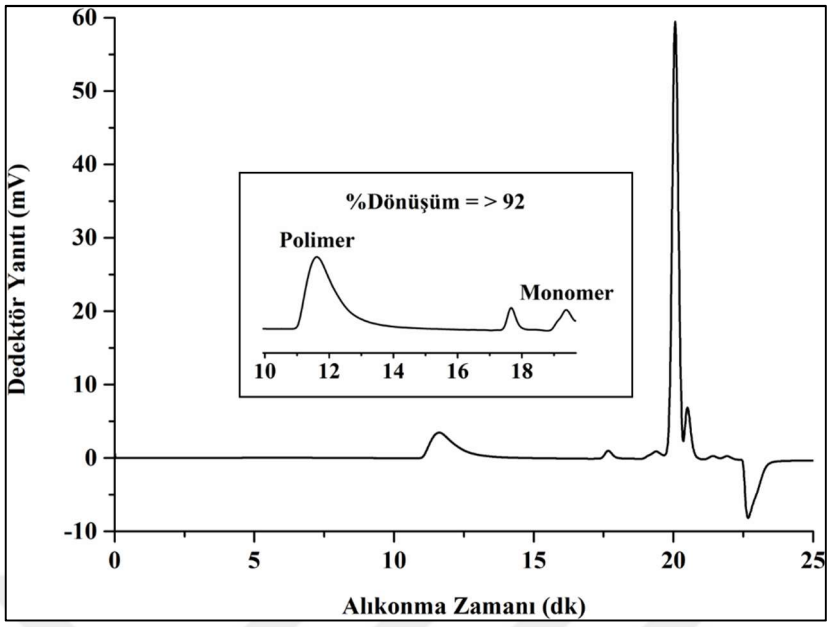
Şekil A.24. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 6 saat sonunda)



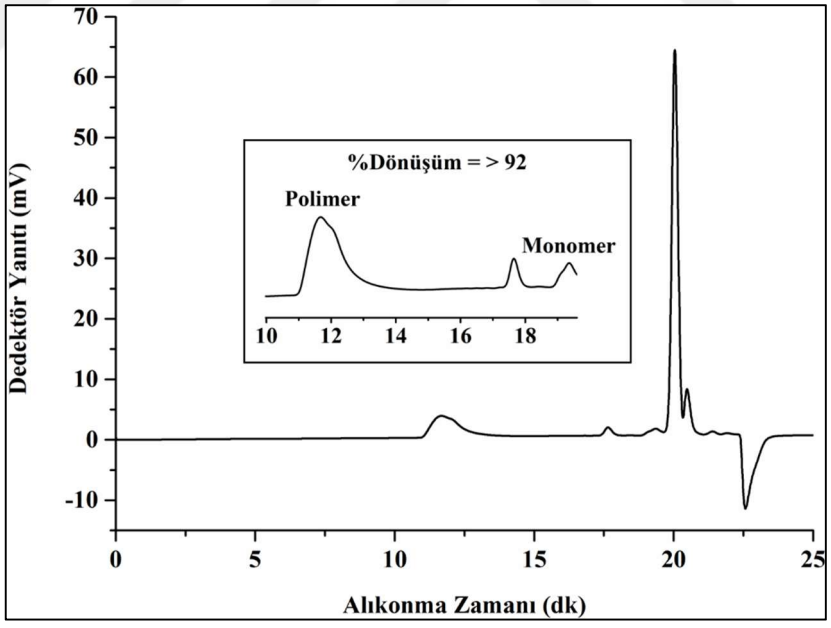
Şekil A.25. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 8 saat sonunda)



Şekil A.26. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 10 saat sonunda)



Şekil A.27. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 24 saat sonunda)



Şekil A.28. (Katalizör 2'nin ε-kaprolakton'u polimerleştirme reaksiyonu GPC kromotogramı (100 ^{0}C sıcaklıkta ve 48 saat sonunda)

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Yaman H., Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2007, 212012.

Saydan N., Durmuş M., **Yaman H.**, Dizge M.G., Gürek A.G., Ahsen V., Nyokong T., Water soluble phthalocyanines mediated photodynamic effect on matrix metalloproteinases activity of mesothelioma cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2008, **12**(3), 710.

Saydan N., Durmuş M., Dizge M.G., **Yaman H**., Gürek A.G., Antunes E., Nyokong T., Ahsen V., Water-soluble phthalocyanines mediated photodynamic effect on mesothelioma cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2009, **13**(6), 681-690.

Tanak H., Köysal Y., Isik S., **Yaman H.**, Ahsen V., Experimental and computational approaches to the molecular structure of 3-(2-Mercaptopyridine) phthalonitrile, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2011, **32**(2), 673-680.

Durmuş M., **Yaman H.**, Göl C., Ahsen V., Nyokong T., Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties, *Dyes and Pigments*, 2011, **91**(2), 153-163.

Yaman H., Kayan A., Synthesis of novel single site tin porphyrin complexes and the catalytic activity of tin tetrakis (4-fluorophenyl) porphyrin over ε-caprolactone, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2017, **21**(03), 231-237.

ÖZGEÇMİŞ

Hanifi YAMAN 1979 Sivas doğumludur. İlk, orta ve lise eğitimini Adana'da tamamlamıştır. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden bölüm birincisi olarak mezun olmuş ve aynı yıl aynı üniversitede yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 1999 Kasım ayından itibaren Kocaeli-Darıca Nene Hatun İlköğretim Okulunda sınıf öğretmeni olarak göreve başladığından, Yüksek Lisans eğitimine 2000 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde devam etmiştir. Bu Üniversite ile İngilizce Hazırlık sınıfında başarısız olması sebebiyle ilişiği kesilmiş ve ardından 2005 yılında çıkan af yasasından yararlanarak tekrar üniversiteye dönerek 2007 yılında mezun olmuştur. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı'nda Doktora eğitimine başlamıştır. Göreve başladığı 1999 yılından beri, Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı farklı okul ve kurumlarda İlkokul öğretmenliği, Ortaokul Fen ve Teknoloji, Matematik dersleri öğretmenliği ve Lise Kimya Öğretmenliği ile farklı kademelerde yöneticilik yapmıştır. Halen İzmit İlçe Milli Eğitim Müdürlüğünde Şube Müdürü olarak görev yapmakta olup, evli ve üç çocuk babasıdır.