



Fenantrenin İşlevselleştirilmesi

Nursel CERAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

**2009
Her hakkı saklıdır**

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FENANTRENİN İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ

Nursel CERAN

TOKAT

2009

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Osman ÇAKMAK danışmanlığında, Nursel CERAN tarafından hazırlanan bu çalışma 15/01/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ramazan ERENLER

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal ŞENOCAK

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Prof. Dr. Metin YILDIRIM

Enstitü Müdürü

15.01.2009

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Nursel CERAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FENANTRENİN İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ

Nursel CERAN

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

9-Bromfenantren, değişik çözücü ortamlarında (CH_2Cl_2 , CCl_4 , CH_3CN) bromun değişik eşdeğer miktarları (1, 2, 3, 4, 5 ve aşırı) ile reaksiyona tabi tutuldu. Her bir reaksiyon ortamı brom, çözücü ve kullanılan destek katalizörü miktarlarına ve süreye bağlı olarak değişik dağılımda dibrom-, tribrom- ve tetrabromofenantren bileşiklerinden ibaret ürün karışımları oluşturdu. CH_2Cl_2 ortamında bromlama reaksiyonlarında yerdeğiştirme ürünlerinin yanı sıra heptabromür katılma ürünlerini de gözlemlendi. Yaklaşık aynı R_f değerlerinden dolayı yerdeğiştirme ürünleri bromfenantrenler kromatografik olarak ayırlamadı. Kristallendirme ile 3,9-dibromfenantren (26), 3,9,10-tribromfenantren (27), 1,3,9-tribromfenantren (28), 3,6,9,10-tetrabromfenantren (29) bileşikleri saf olarak elde edildi. Al_2O_3 ve SiO_2 katı destek ortamında aşırı bromla ayrı ayrı muamelesi ana ürün olarak simetrik ürün 3,6,9,10-tetrabromfenantren (29)'in oluşumunu netice verdi. CCl_4 çözücü ortamında daha seçici ürün oluşumu gözlenmektedir. 9-bromfenantren (2)'in bakır katalizörlü yerdeğiştirme tepkimesinden 9-metoksifenantren (3) elde edildi (Verim: % 82). 9-metoksifenantren (3)'in 1 eq Br_2 ile reaksiyonu 9-brom-10-metoksifenantren (32)'i (Verim: % 87); 3 eq Br_2 ile reaksiyonu 6,9-dibrom-10-metoksifenantren (33)'i (Verim: % 57) oluşturdu.

2009, 89 sayfa

Anahtar kelimeler: 9-bromfenantren, 9-metoksifenantren, bromlama, 9-bromfenantrenin bromlanması, 9-metoksifenantrenin bromlanması, fenantrenbromürler, katı destek, yerdeğiştirme reaksiyonu

ABSTRACT

Master Thesis

FUNCTIONALIZATION OF PHENANTHRENE

Nursel CERAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

9-Bromophenanthrene was reacted with molecular bromine in different reaction conditions; ie. various solvents such as (CH_2Cl_2 , CCl_4 , CH_3CN) and using various equivalents of bromine (1, 2, 3, 4, 5 ve excessive). The each reaction condition produced mixture of bromophenanthrenes in the different product distribution, which are consist of dibromo-, tribromo- and tetrabromophenanthrenes depending on amount of bromine and solvents, reaction period and type of solid catalyst. The formed compounds couldn't be isolated by column chromatography due to the nearly same R_f vaules. However, 3,9-dibromophenanthrene (**26**), 3,9,10-tribromophenanthrene (**27**) 1,3,9-tribromophenanthrene (**28**), and 3,6,9,10-tetrabromophenanthrene (**29**) were isolated in pure forms by crystallization. Treatment of excessive bromine with 9-bromophenanthrene using Al_2O_3 or SiO_2 as catalyst afforded 3,6,9,10-tetrabromophenanthrene (**29**) as a major product.

Copper –induced substitution of 9-bromophenanthrene with sodium methoxide yielded 9-methoxyphenanthrene (**3**, yield: %82). Bromination of the 9-methoxyphenanthrene (**3**) with one equavelent of bromine produced 9-bromo-10-methoxyphenanthrene (**32**) in nearly quantitative yield. However, reaction of 9-bromophenanthrene with two equavelent of bromine afforded 6,9-dibromo-10 methoxyphenanthrene (**33**) in 57% yield. The structure of bromophenanthrenes were identified by comparision of $^1\text{H-NMR}$ spectra of known bromophenanthrenes.

2009, 89 pages

Keywords: 9-bromophenanthrene, 9-methoxyphenanthrene, bromination, sübstütütion reaction

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği ve kolaylığı sağlayan, derin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Osman ÇAKMAK' a,

Deneysel çalışmalarım ve tez yazımı esnasında yardımlarını esirgemeyen ve her konuda yardımcı olan Arş. Gör. Kıymet AKAR' a,

Laboratuar çalışmalarımda desteklerinden dolayı grup arkadaşlarım Nuri KAPLAN ve Hakan ÇELİK' e,

Bileşiklerin NMR spektrumlarının alımında yardımcı olan Doç. Dr. İbrahim Demirtaş ve doktora öğrencisi Hüseyin Akşit' e,

Yüksek lisans süresince yardımlarını esirgemeyen bölümümüzün diğer öğretim elemanlarına ve Fen Bilimleri Enstitüsü personeline,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da maddi ve manevi bakımdan beni sonuna kadar destekleyen en değerli varlığım AİLEME teşekkürlerimi sunarım.

Nursel CERAN

Ocak, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Fenantren'in Özellikleri	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Doğal Fenantren Türevleri	4
2.2. Malzeme Biliminde Bromofenantrenler	6
2.3. Fenantren Türev Sentezleri	9
2.4. Aromatik Bromlama	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal	14
3.1.1. Çözücüler ve Kimyasal Maddeler.....	14
3.1.2. Çözücü ve Kimyasal Maddelerin Saflaştırılması.....	14
3.1.3. Cihazlar.....	15
3.2. Yöntem.....	16
3.2.1. 9-Bromfenantren (2)'in Moleküler Brom ile CH ₂ Cl ₂ 'de ve Düşük Sıcaklıkta Reaksiyonu.....	16
3.2.2. 9-Bromfenantren (2)'in Moleküler Brom ile CH ₃ CN'de ve Düşük Sıcaklıkta Reaksiyonu.....	24
3.2.3. 9-Bromfenantren (2)'in Zeolit Destekli Ortamda Bromlanması	25
3.2.4. 9-Bromfenantren (2)'in CCl ₄ Ortamında Moleküler Brom ile Reaksiyonu	30
3.2.5. 9- Metoksifenantren (3)'in Brom ile Reaksiyonları	35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	43
4.1. 9-Bromfenantren (2)'in Moleküler Brom ile Reaksiyonları	43
4.1.1. Metilen Klorür Ortamında 1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu.....	48
4.1.2. Metilen Klorür Ortamında 2 Eşdeğer Mol Brom İle Reaksiyonu	50
4.1.3. Metilen Klorür Ortamında 3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu.....	50
4.1.4. Metilen Klorür Ortamında 5 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu.....	51
4.2. 9-Bromfenantren (2)'in Zeolit Destekli Ortamda Brom ile Reaksiyonu	54
4.3. 9-Bromfenantren (2)'in CCl ₄ Ortamında Bromlama Reaksiyonu	55
4.2 9- Metoksifenantren (3)'in Moleküler Brom İle Reaksiyonları	57
4.2.1. 9-Metoksifenantren (3) Eldesi	58
4.2.2. 1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon.....	59
4.2.3. 3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon.....	61
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	62
6. KAYNAKLAR.....	66
7. EKLER.....	70

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
δ	Kimyasal Kayma
J	Etkileşme Sabiti

Kısaltmalar	Açıklamalar
İTK	İnce tabaka kromatografisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	İnfrared Spektrofotometre
s	Singlet
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
m	Multiplet
t	Triplet
UV	Ultraviyole
THF	Tetrahidrofuran
mmol	Milimol
mL	Mililitre
Rf	İnce tabakada maddenin hareket ettiği uzaklık
ppm	Milyonda bir (Kimyasal kayma birimi)
¹³ C-NMR	Karbon 13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton 1-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
3.1. Bromlama reaksiyon düzeneği.....	16
3.2. 9-Bromfenantren (2)'in 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	17
3.3. 3,9-dibromfenantren (26)'in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz, CDCl ₃).....	17
3.4. 9-Bromfenantren (2)'in 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	18
3.5. 3, 9, 10-tribromfenantren (27)'in ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	19
3.6. 9-Bromfenantren (2)'in 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	20
3.7. 9-Bromfenantren (2)'in 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	22
3.8. Kristallendirme işleminde elde edilen ilk katı ürünün (iki ürün karışımı) (270 mg) ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	22
3.9. 1,3,9 -Tribromfenantren (28)'in ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	23
3.10. 3,6,9,10-Tetrabromfenantren (29)'in ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃)....	23
3.11.(1S,2S,3S,4R)-1,2,3,4,6,9,10-heptabrom-1,2,3,4,4a,10a-hekzahidrofenantren (30)'in ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	24
3.12. 9-Bromfenantren (2)'in CH ₃ CN'de 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	25
3.13. 9-Bromfenantren (2)'in SiO ₂ destekli 4 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	27
3.14. 9-Bromfenantren (2)'in Al ₂ O ₃ destekli 4 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	28

3.15. (a,b) 9-Bromfenantren (2)'in Al_2O_3 destekli reaksiyonunda çöken katıların ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	28
3.16. a) 9-Bromfenantren (2)'in SiO_2 destekli reaksiyonun GC spektrumu b) 9-Bromfenantren (2)'in Al_2O_3 destekli reaksiyonun GC spektrumu.....	29
3.17. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	30
3.18. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu (400 MHz, CDCl_3) a) İlk çökelek b) 3,9,10-tribromfenantren (27) c) İkinci çökelek d) Üçüncü çökelek.....	32
3.19. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	33
3.20. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 3 eq brom ile reaksiyonunda birinci kristallenme ürünü (517 mg) ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	33
3.21. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 10 eşdeğer mol moleküler brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)	34
3.22. Tetrabromür 29'ün çoğunluğunu oluşturduğu karışımın ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)	34
3.23. 9 –Metoksifenantren (3)'in eldesinde reaksiyon düzeneği.....	35
3.24. 9-Metoksifenantren (3)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	36
3.25. 9-Metoksifenantren (3)'in 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	37
3.26. 9-Metoksifenantren (3)'in 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	38
3.27. 9-Metoksifenantren (3)'in 2,5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	38
3.28. a) Dibrommetoksi 33 ürününün ^1H -NMR spektrumu. b) 9-Metoksifenantren (3)'in 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	40
3.29. 9-Metoksifenantren (3)'in 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda çökelek kısmının ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	41
3.30. 9-Metoksifenantren (3)'in 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Çökelek üstü kısmın ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	42

4.1. 3,9-dibromfenantren (26)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	48
4.2. 3, 9, 10-tribromfenantren (27)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	50
4.3. 3,6,9,10-Tetrabromfenantren (29)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	52
4.4. 1,3,9 -Tribromfenantren (27)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	53
4.5. 3,9,10-Tribromfenantren (27)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	56
4.6. 9-Bromfenantren (2)'in 3 eq brom ile reaksiyon karışımından elde edilen ikili ürün karışımının ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	56
4.7. 9-Bromfenantrenin 10 eq brom ile reaksiyonunda kristallenme ürününün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	57
4.8. 9-Metoksifenantren (3)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	59
4.9. 9-Metoksifenantren (3)'in CCl_4 'de 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz/ CDCl_3).....	60
4.10.a) 9-Brom-10-Metoksifenantren (32)'in ^1H -NMR spektrumu; b) 9-Metoksifenantren (3)'in 2 eq moleküler brom ile reaksiyonu. Ham ürününün ^1H -NMR spektrumu; c) 9-Metoksifenantren (3)'in 2,5 eq moleküler brom ile reaksiyonu. Ham ürününün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz/ CDCl_3).....	60
4.11. Dibrommetoksi 33 ürününün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz/ CDCl_3).....	61

TABLÖLAR DİZİNİ

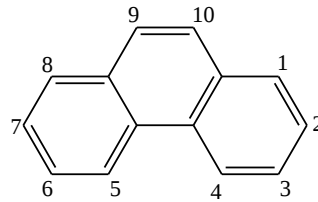
Tablo	<u>Sayfa</u>
2.1. Biyolojik aktiviteye sahip bazı fenantren türevleri.....	5
4.1 9-bromfenantren ve 9-metoksifenantrenin bromlanma reaksiyonları ve reaksiyon şartları.....	45
4.2. Bilinen monobromfenantrenlerin ¹ H-NMR değerleri.....	49
4.3. 9-Bromfenantren (2)'in CCl ₄ içinde brom ile reaksiyonu	55
4.4. 9-Metoksifenantren (3)' in CCl ₄ içinde brom ile reaksiyonu	58

1. GİRİŞ

1.1. Fenantren'in Özellikleri

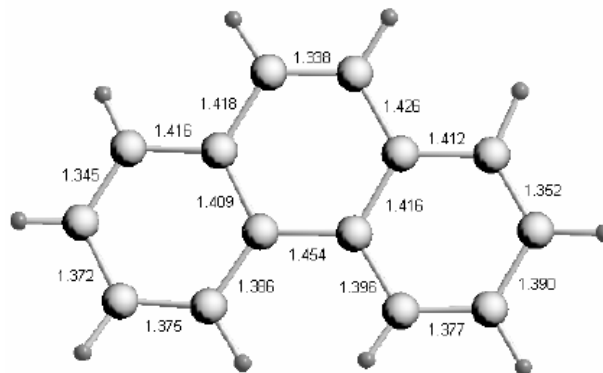
Benzen dışındaki diğer aromatik bileşikler çok halkalı ve hetero halkalı bileşikler olarak ikiye ayrılır. Çok halkalı aromatik bir hidrokarbon olan fenantren (**1**) iskelet yapısının biyolojik aktif birçok doğal bileşiğin yapısında yer alması, fenantren türevlerinin sentezine olan ilgiyi artırmaktadır (Şema 1.1).

Çok halkalı aromatik bileşiklerin adlandırılmalarında numaraların yeri sabittir, bağlı olan grubun yerine göre değişmez.



Şema 1.1: Fenantren (**1**)'in kekule yapısı

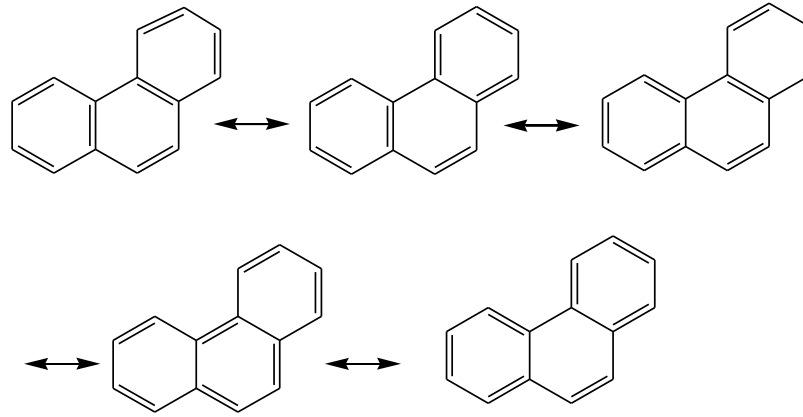
Fenantren üzerine yapılan X-ray çalışmaları, sterik kalabalıklaşma nedeniyle yapıda düzlemsellikten bir miktar sapma olduğunu göstermektedir. 4 ve 5 konumlarındaki hidrojen atomları arasındaki mesafe van der Waals mesafesinden daha kısadır. Bu yakınlık fenantren molekülündeki bükülmeye atfedilebilir. Fenantren molekülündeki bağ uzunlukları Şema 1.2'de verilmiştir.



Şema 1.2. Fenantren (**1**) molekülünde bağ uzunlukları

Bağ derecesi C_9-C_{10} için 0.80 (en yüksek), $C_{4a}-C_{4b}$ için 0.20 (en düşük) ve C_1-C_{10a} , C_2-C_3 , C_4-C_{4a} için 0.40 ve geriye kalan C-C bağları için ise 0.60' dır. Fenantren' in elektrofilik yer değiştirmesi için konumlara bağlı reaktiviteler incelenmiştir. Teorik olarak yer değiştirme için sterik kalabalıklaşma nedeniyle 4- ve 5- konumlarının reaktif olmaması beklenir. Sterik kalabalıklaşmadan etkilenmeyen konumlar için reaktivite sırası $9 > 1 > 4 > 3 > 2$ şeklindedir (Cerfontain ve ark., 1982).

Fenantren bileşiğinde 9 ve 10 konumları neredeyse çift bağ aktivesine sahipken diğer iki halka hekset (benzen) aromatikliği sergilemektedir. Rezonans yapılarına baktığımızda dört birimde C_9-C_{10} bağı çift bağ durumunu görmekteyiz (Şema 1.3).



Şema 1.3. Fenantren (1)'in rezonans yapıları

Fenantrenin kömürden keşfedilmesinden ve yapısının aydınlatılmasından bu yana fenantren ve türevlerinin hazırlanması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Fenantren iskelet yapısının doğal bileşiklerde yaygın halde bulunması fenantren türevlerinin sentezini önemli ve stratejik bir konuma çıkarmaktadır. Fenantren türevlerinin sentetik olarak eldesi düşünüldüğünde, temel metodolojinin ana iskelet yapısındaki bileşiklerden yola çıkılarak sentez işlemlerine başlanmasıdır. Bunun için uygun strateji bromofenantrenlerin başlangıç maddesi olarak kullanılmasıdır. Çünkü bromo aril bileşikleri, diğer gruplarla kolayca yer değiştirdiğinden, amin, eter, aldehit, nitril, alkil, organik asit, ester, silil, sülfür, iyot organometalik ara yapıların sentezi için de anahtar rol üstlenirler (Carey ve Sundberg, 1984). Kenetlenme reaksiyonları (Heck, Stille, Sonogashiri vd.) ile alkil, alkenil ve aromatik grupların bağlanması için de aril bromürler en uygun başlangıç maddeleridir. Literatürde mevcut çalışmalara baktığımızda

fenantren'in bromlama çalışmaları genelde monobromo eldesi ile sınırlı kalmaktadır (Baumgartner ve ark., 2005). Di-, tri- ve tetrabromofenantrenlerin eldesi ile ilgili sistematik bir çalışma örneği literatürde görülmemektedir.

Bu çalışma başlıca iki kısımdan meydana gelmektedir. Birinci bölüm, 9-Bromfenantren (2)'in değişik bromlama şartlarında reaksiyonların incelenmesini içine almaktadır.

Fenantren normal şartlarda bromlamaya karşı inert yapı sergileyen bir bileşiktir. Katalizör eşliğinde (örneğin Lewis katalizörü) reaksiyonlarda ise seçicilik ve izomer çeşitliliği problemi ile karşılaşılacaktır. Grubumuzda daha önce yapılan çalışmalarda aktif olmayan aromatik bileşiklerin bromlanması için seçici yollar geliştirilmiştir. Bu çalışmanın başlıca amacı, geliştirilen metotlar kullanılarak fenantrenin her üç halkasına brom atomlarının takılacağı ürünlerin eldesini sağlayacak şartların belirlenmesidir. Şu ana kadar literatürde böyle bir çalışmanın görülmemesi belirttiğimiz problemlerle ilgili olmalıdır.

Fenantren'in bromlanması onlarca fenantrenlerin oluşumunu netice verebilir. 9-Bromfenantren (2) bromlandığında ise izomer sayısı kısmen azalacaktır. Çalışmamızda bu nedenle 9-bromfenantren (2)'in bromlanması incelenmiştir. Brom atomunun fenantren halkası ile aynı düzlemde yer alması nedeniyle izomerler benzer R_f değerleri göstereceğinden kromatografik olarak ayrılma zorluğu gösterecektir. Bu çalışmada yine de onlarca izomer yerine dört beş ürüne indirgenmesi önemli bir başarı olacaktır. Bu nedenle seçici ürün oluşumu ve kristallenme yoluyla ürün izolasyonundaki başarı bu çalışmada önem kazanmaktadır.

Çalışmanın ikinci bölümü ise 9-bromfenantren (2) yerine daha aktif olan 9-metoksifenantrenin (3) bromlama reaksiyonunun incelenmesinden ibarettir. Oluşan metoksibromürler kromatografik olarak daha kolay ayrıştırılabilen ürünler olacaktır. Çünkü metoksi grubu açılı yapısı ile düzlem yapıyı bozmaktadır.

9-bromfenantrenin (2) bromlanması ile elde edilecek ürün karışımı kromatografik yöntemle kolayca ayrılabilen metoksi, siyanür gibi fenantren türevlerinin eldesi için potansiyel başlangıç maddeleridir.

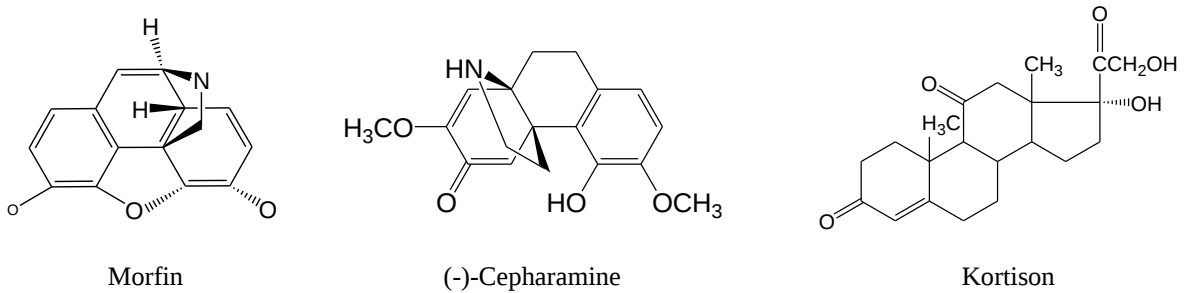
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Doğal Fenantren Türevleri

Kovacs ve ark., (2008) tarafından yapılan literatür derlemesinde, bitkilerden elde edilen biyolojik aktif 250 adet fenantren türevinin yapısı bildirilmektedir. Bu bileşiklerden bazıları Tablo 2.1’de verilmiştir. Bu bitkilerden bazılarında başlıca Orchidaceae familyasının 49 türünde; özellikle *Dendrobium*, *Bulbophyllum*, *Eria*, *Maxillaria*, *Bletilla*, *Coelogyna*, *Cymbidium*, *Ephemeranta* ve *Epidendrum* bitkilerinden çok sayıda fenantrenler elde edildiği bildirilmiştir. Yine *Hepaticae* sınıfında ve *Dioscoreaceae*, *Combretaceae* ve *Batulaceae* familyalarından pek çok fenantren türevi elde edilmiştir.

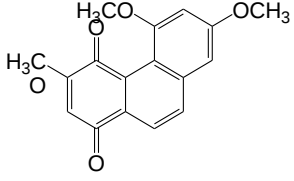
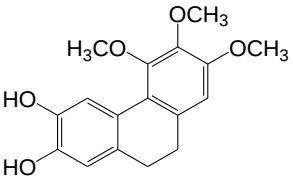
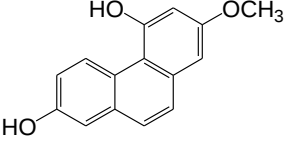
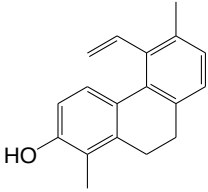
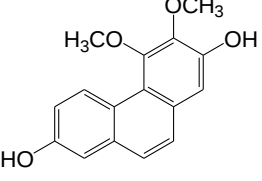
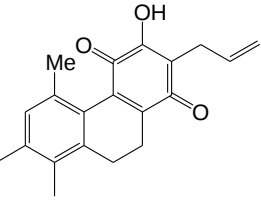
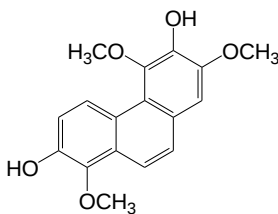
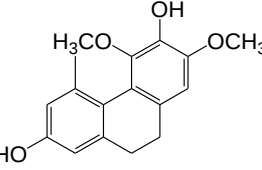
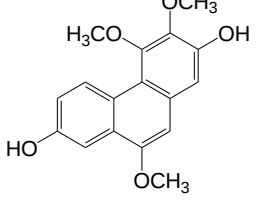
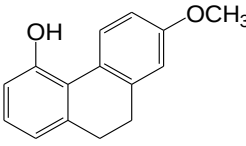
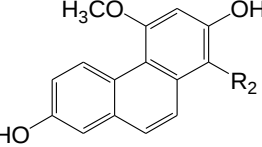
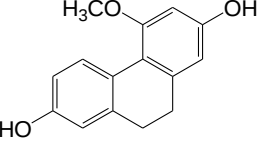
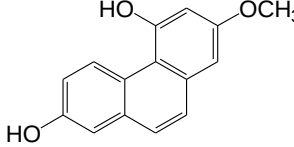
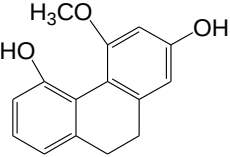
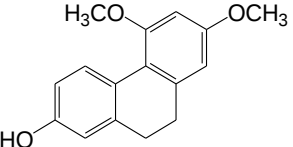
Doğal fenantrenlerin çoğu monomeric yapıdadır. Bunların çoğu sadece hidroksi ve/veya metoksi türevleri ve bu türevler kadar da 9,10-dihidroksi türevleridir. Bu türevlerin elde edildiği bitkiler geleneksel tıpta sıklıkla kullanılır. Bu nedenle bu bileşiklerin antitümör, antifungal, antiviral, sitotoksik, antialgal, antimikrobiyal, antiptalet, fitotoksik ve spazmolitik özellikleri incelenmiştir (Kovacs ve ark., 2008).

Fenantren ya da indirgenmiş fenantren çekirdek yapısına sahip, doğal ve biyolojik aktif ve tedavi edici özellikleri olan birçok molekül bulunmaktadır. Örneğin kolesterol ve cinsiyet hormonları gibi steroidler, resin asitleri, morfin ve aporfin gibi alkalitler, di ve tri terpenoidler fenantren iskelet yapısında olan moleküllerden bazılarıdır (Şema 2.1).

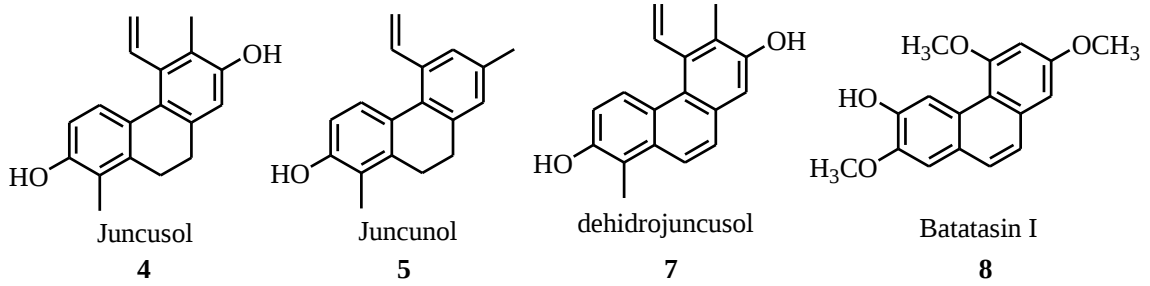


Şema 2.1

Tablo 2.1. Biyolojik aktiviteye sahip bazı fenantren türevleri

Antikanser	 Denbinodin (Lin ve ark., 2001)	 Prazerol (Malan ve Swinny, 1993)	 Lusianthrindin (Takagi ve ark., 1983)
Antimikrobiyal	 Dehydrojuncusol (DellaGrecea ve ark., 2004)	 Nudol (Leong ve ark., 1997)	 Plectranthon (Alder ve ark., 1984)
Spazmolitik	 Denthyrsinin (Zhang ve ark., 2005)	 Flavathiridin (Majumder ve ark., 1999)	 Gymnopusin (Majumder ve ark., 1999)
Antialerjik	 (Morikawa ve ark., 2006)	 R₂: hydroxybenzyl (Lin ve ark., 2005)	 Coelonin (Blitzke ve ark., 2000)
Antifungal	 Lusianthrins (Blitzke ve ark., 2000)	 Hircinol (Coxon ve ark., 1982)	 Orchinol (Fisch ve ark., 1973)

Araştırmalar, doğal fenantren türevi birçok biyoaktif bileşiği göstermektedir. J. Roemerianus adlı bitki üzerine yapılan çalışmalarda hepsi de fenantren iskeletine sahip juncusol (4), juncunol (5), juncunone (6) ve dehydrojuncusol (7) adlı moleküller izole edilmiştir (Miles ve ark., 1978; Chapatwala ve ark., 1981; Bhattacharyya ve Miles, 1977). Bu bileşikler içerisinde juncusolun (4) sitotoksik ve antimikrobiyal aktif bir bileşik olduğu görülmüş ve geniş araştırmalara konu olmuştur. Şema 2.2'deki gibi biyolojik ve farmakolojik özellik taşıyan pek çok doğal ürünler (anthofine, tylophorine, clyptoleurine, interalia) fenantren yapısında bulunur (Adam ve Becker, 1993; Majumder ve ark., 1996; Leong ve ark., 1997; Hudson ve Barton, 1998; Kumar, 1997; Schmidt ve ark., 2003; Banik ve ark., 2004).



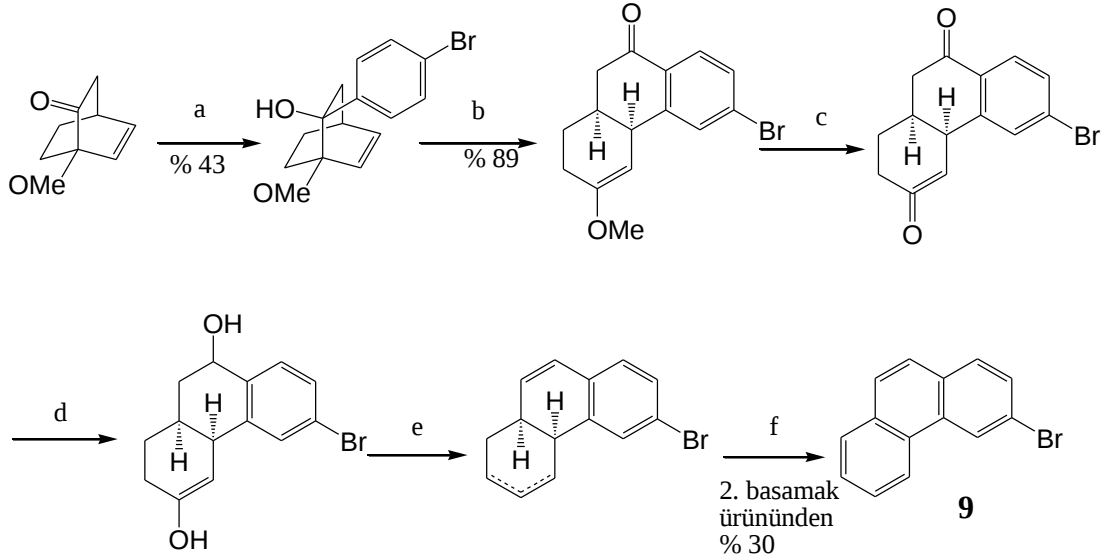
Şema 2.2. Biyolojik ve farmakolojik özellik taşıyan bazı fenantren türevleri

Halk ilacı olarak kullanılan ve fenantren türevi moleküller ihtiva eden birçok bitkinin fitokimyasal incelemesi yapılmış ve izole edilen moleküllerin biyolojik aktiviteleri gösterilmiştir (Bhandari ve Kapadi, 1983; Shima ve ark., 1991; Long ve ark., 1997.). Güney İtalya'da tedavi amaçlı yaygın kullanımı ile dikkat çeken *Tamus communis* bitkisinden birçok fenantren türevi bileşik izole edilmiştir. Bunlardan biri bitki büyüme inhibitörü olan Batatasin I (8)'dir (Reisic ve ark., 1973).

2.2. Malzeme Biliminde Bromofenantrenler

Bromofenantrenler diğer bileşiklerin eldesinde çıkış bileşiği konumundadır. Aracı rolleri ile bağlı bulunduğu bileşiği diğer bileşiklerin sentezinde anahtar konuma yükseltir. Ancak literatürde bromofenantrenlerin eldesi ile ilgili uygun metotlar görülmemektedir. Bu yüzden bromofenantrenlerin sentezi oldukça sınırlı kalmaktadır. Mevcut olanlarda ise oldukça dolaylı ve uzun yollar izlenmektedir. Bir örnek olarak 2-

acetoxy[5]helicene'in sentezinde ihtiyaç duyulan 3-bromofenantren (**9**) bileşiği, 6 reaksiyon basamağında elde edilebilmiştir (Şema 2.3).

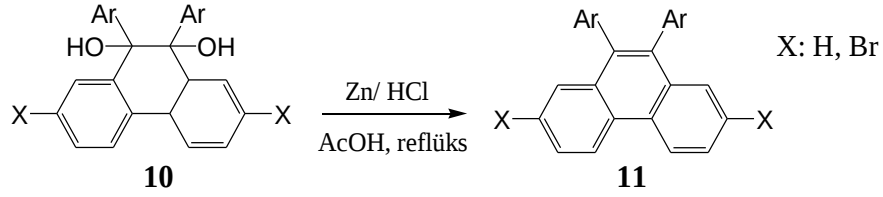


Şema 2.3. 3-Bromfenantren (**9**)'in eldesi. Reaktifler: (a) *p*-bromobenzilmagnezyum bromür, THF, 0°C; (b) KH, 18-crown-6 THF, 0°C; (c) (COOH)₂ çöz., THF, ısı; (d) NaBH₄, EtOH, ısı; (e) *p*-TsOH, ksilen, reflüks; (f) DDQ, ksilen, reflüks (Ogawa ve ark., 2002)

Fenantrenin çok kararlı kaynaşık aromatik halka sistemlerinden birisi olması yüksek rezonans enerjisi ile konjuge sistem olarak kullanılmasında için ideal bir yapı olmasını sağlar.

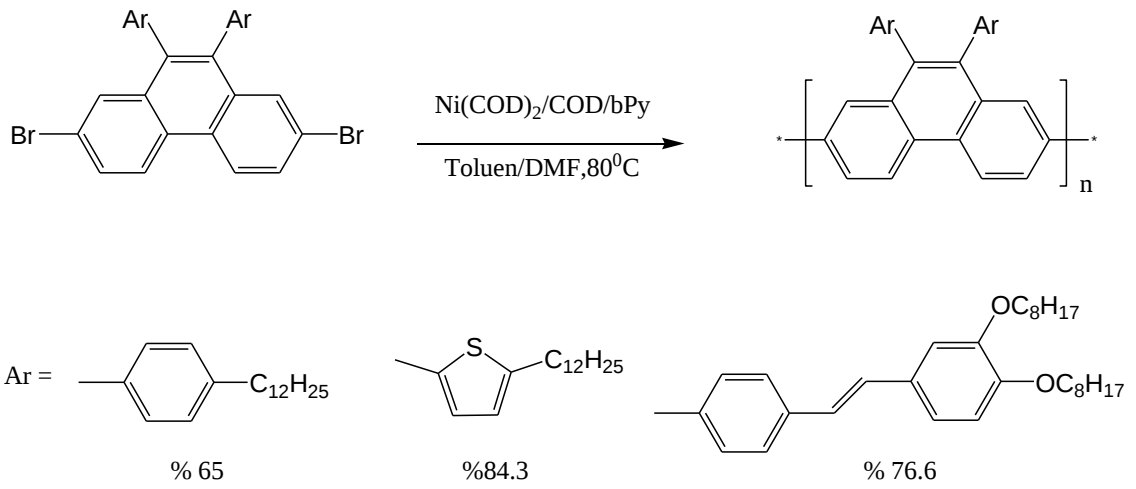
Fotoiletkenlik, optoelektronik ve elektrolüminesans özellikler sergileyen ya da sergileme potansiyeli taşıyan fenantren yapısına sahip birçok sistem bulunmaktadır (Tanaka ve ark., 2004; Novak, 1998.).

Ancak günümüze kadar fenantren ihtiva eden sadece birkaç tane konjuge oligomer veya polimerler rapor edilmiştir. 9,10-diaril-9,10-dihidrofenantren-9,10-diollerin (**10**) 9,10-diarilfenantrenlere (**11**) bir kademede indirgenmesi asetik asit içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şema 2.4

Buna ek olarak etkili mavi ışık yayan çeşitli fenantrenler ve polifenantrenler sentezlenmiştir.

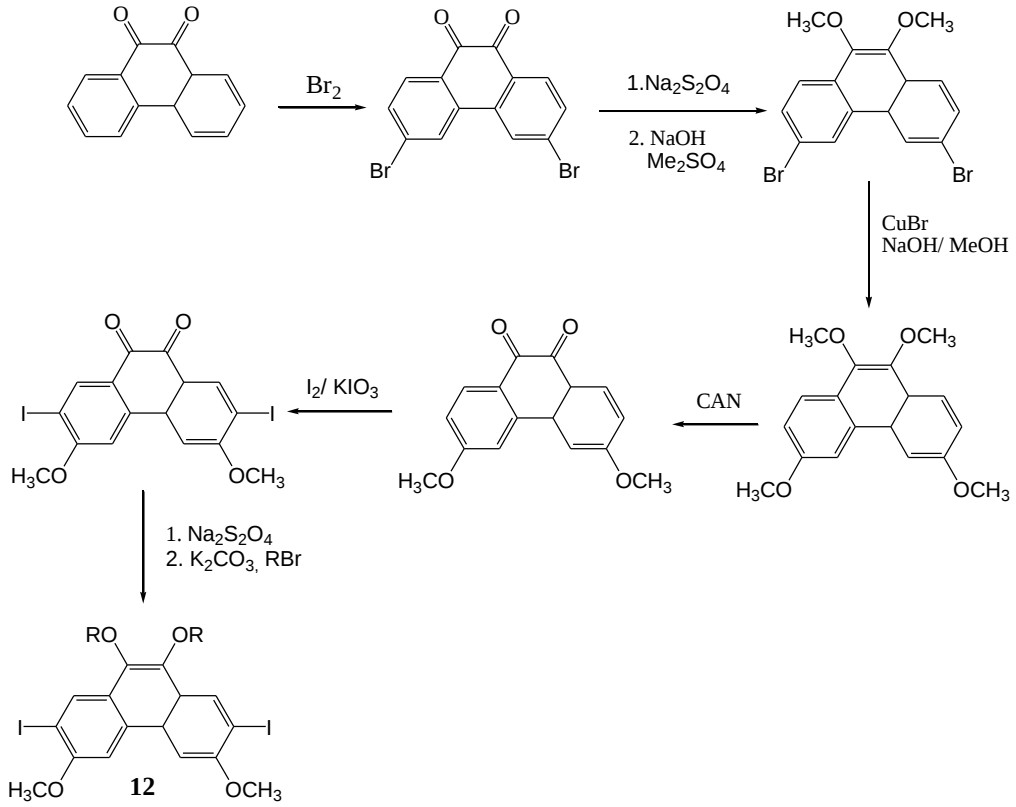


Şema 2.5. Poli (9,10-diarilfenantren)'nin sentezi (He, 2008)

Fenantro[9,10]heterosiklik yapıların boya, diskotik sıvı kristal, non-lineer optik, kserografi, güneş hücreleri, optik hafıza ve data depolama, sensor potansiyel özelliğinde olduğu bildirilmiştir (Olivera ve ark., 2002).

Boden ve ark., tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada tetraalkoksifenantren türevinin elverişli bir sentezi gerçekleştirildi. Oluşan bileşikten elde edilen konjuge oligomer ve polimerlerinin luminesans özellikleri dikkat çekmektedir.

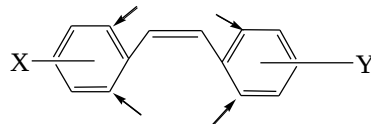
Bu çalışmada, 2,7-diiodo-3,6-dimetoksi-9,10-di(2-etilheksiloksi)fenantren (**12**)'in Palladyum katalizli çapraz kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonu ile yüksek moleküler ağırlıklı p-fenil etinilen ve düşük moleküler ağırlıklı p-fenilen vinilen polimerleri üretildi (Şema 2.6). Katı halde ve çözeltisinde luminesans özellik gösteren bu yeni polimerler gelişen LED veya güneş pili aletlerinde veya kimyasal sensörlerde kullanılabilir nitelikte olduğu bildirilmiştir (Boden ve ark., 2006).



Şema 2.6. Diiyodofenantren (12)'in sentezi

2.3. Fenantren Türev Sentezleri

Fenantren türevi bileşikler için çok sayıda sentez yolu tanımlanmıştır. Bunların çoğu uzun reaksiyon basamaklarına sahiptir. En yaygın sentez yollarından birisi stilbenlerin halkalaşma reaksiyonlarıdır. Bu metodoloji sınırlı sayıda türev bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Örneğin süstitüe stilbenler kullanıldığında (Şema 2.7) ayrılması kolay olmayan 4 adet regioizomerik ürün karışımı oluşabilir (Mallory ve Mallory, 1984; Harrowen ve ark., 2002).

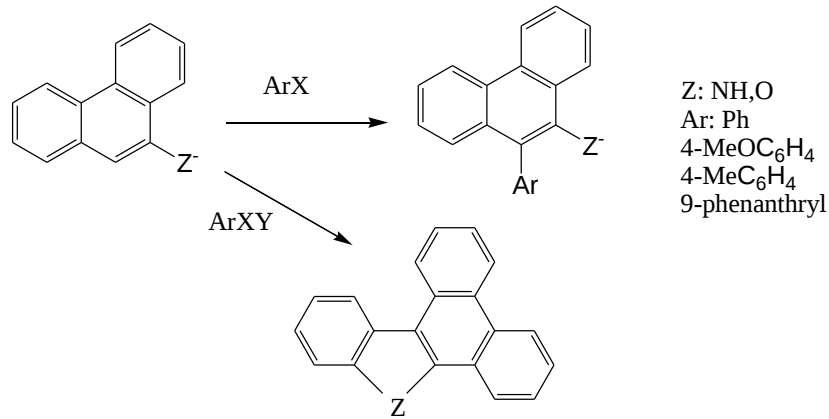


Şema 2.7

Fenantren türevleri için doğrudan fenantren iskelet yapısından çıkılarak uygun sentez metotları bulunmamaktadır. Ancak dolaylı yollar kullanılarak birçok fenantren türev sentez yolları geliştirilmiştir.

Sentez yollarından bazıları şunlardır; (i) Stilbenlerin fotokimyasal halkalaşması, (ii) o-metalleme ve arkasından katalizli halkalaşma, (iii) intramoleküler açılma, (iv) baz ve ışık katalizli intramoleküler halkalaşması, (v) Lewis asiti aracılığıyla halkalaşmalardır.

Fenantren iskelet yapısından yola çıkılarak sentez işlemleri varsa da bunlar genelde 9 ve 10 konumlarında, mono türevlerinin eldesi ile ilgilidir ve oldukça sınırlıdır. Bunlardan birisi, yakın zamanlarda Baumgartner ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir (Şema 2.8). Adı geçen grup, 9-fenantrol ve 9-aminofenantren anyonlarının arilhalojenürle reaksiyonundan 10 konumuna aril grupları bağlamayı başarmıştır (Baumgartner ve ark., 2005).



Şema 2.8.

Biyolojik ve tedavi edici birçok doğal bileşiğin yapısında fenantren ve indirgenmiş fenantren yapısı (steroidler, resin asitleri, morfin ve aporfin alkaloidleri) bulunmaktadır. Clar, (1964)'ün tez çalışması, fenantrenlerin sentezi ile ilgili kısa bir derleme içermektedir. Iwamoto ve Ota, (1969)'nın monosüstitüe fenantrenlerin hazırlanması ile ilgili çalışması literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalara ek olarak birbirinden bağımsız olarak yapılan bireysel çalışmalar da bulunmaktadır. J. Floyd ve ark., (1976) tarafından yayınlanan literatür derlemesinde fenantren türevlerinin sentezleri ve yöntemleri bildirilmiştir.

2.4. Aromatik Bromlama

Bilindiği gibi ideal bir kimyasal işlem; substrat ve reaktifin stokiyometrik oranında, çevre sıcaklığı ve çevre basıncında yürür, çözücü gerektirmez, ürünler kolayca birbirinden ayrılır, ya da tek bir izomeri kantitatif verimle oluşturur. Ne var ki böyle bir işlem nadiren gözlenir. Elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında karşılaşılan problemlerden birisi çoğunlukla büyük miktarlarda Lewis asiti katalizörün kullanılmasıdır. Ayrıca sıcaklığın da artırılmasına ihtiyaç duyulur. Katalizörün uzaklaştırılması ekstraksiyon işlemlerini gerektirir. Reaksiyon sonucunda karşımıza ayrılması güç ürün karışımı çıkabilir. Bu nedenle, ticari uygulanabilirliği olan alternatif bromlama yollarının geliştirilmesi kimyacıların önemli kaygıları arasında yer almaya devam etmektedir (Clark, 1995).

Bromlama Reaksiyonları ve Aril Bromürlerin Sentezlerde Önemi

Bromlama reaksiyonlarında demir gibi lewis asiti katalizörleri yerine katı destek materyalleri kullanıldığında reaksiyonların daha sorunsuz, kolay ve temiz bir şekilde yürüdüğü ve yüksek verimlerle seçici ürünleri oluşturdukları gözlenmiştir (Smith, 1992). Bronsted veya Lewis asiti gibi davranan bu katılar, reaksiyondan sonra yeniden kazanılabilmekte ve ekstraksiyon işlemleri gerektirmemektedir. Destek katısının kullanıldığı bu tip reaksiyonlarda seçicilik olağanüstü artmaktadır (Smith, 1997). Ghiaci ve Asghari, Br_2/SiO_2 ile bir dizi aromatik bileşiğin reaksiyonunu incelemiştir. Seçiciliğin çok daha ılımlı şartlar altında büyük oranda arttığını göstermişlerdir (Ghiaci ve Asghari, 2001).

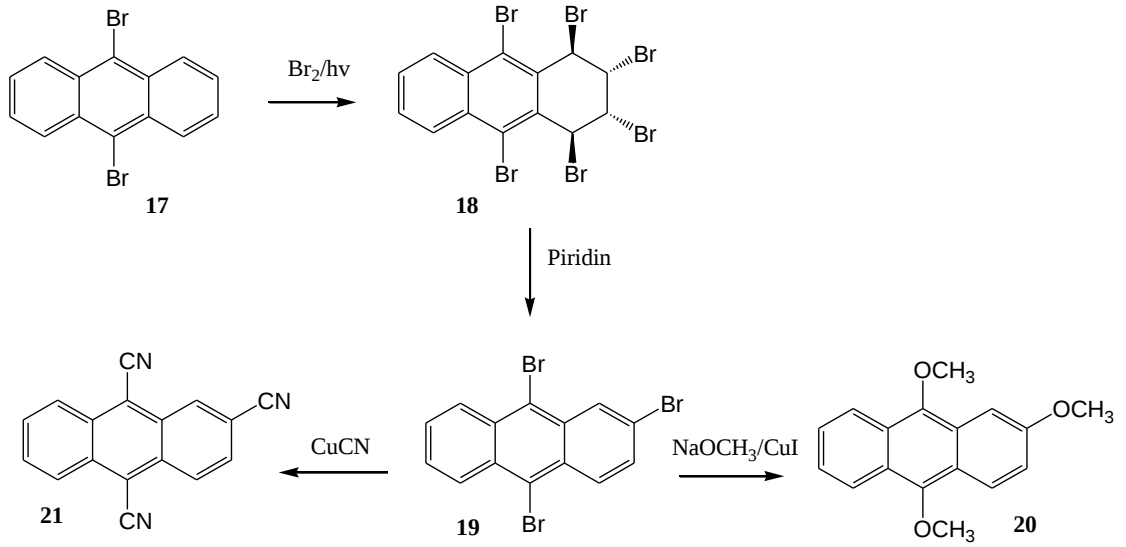
Karbon–brom bağı nispeten zayıf olduğundan, bromla bağlı karbon atomları nükleofilik saldırıya karşı oldukça hassas haldedir. Metal-halojen değişimine kolaylıkla imkan verdiklerinden, aromatik bromürler elektrofilik ve nükleofilik yer değiştirme ile hemen her türlü bileşiğe geçiş imkanı sunarlar. Bu özellikleri ile aril bromürler, diğer türevlere dönüşümde aracı ve anahtar rol üstlenirler.

HBr/TBHP (t-butilhidroperoksit), PHP (pridinyum hidrobromür perbromür), KBr/ NaBO_3 v.s gibi birçok bromlama reaktifi bulunsa da bu alanda moleküler brom ile NBS en çok kullanılanıdır. Her iki reaktifle hem radikalik, hem de elektrofilik

brominasyon reaksiyonları yapılabilmektedir. Işık, ısı, çözücü polaritesi ve derişimi, bromlama reaktifi gibi parametreler değıştirilerek reaksiyonun yönü elektrofilik veya radikalik mekanizmaya kaydırılabilmektedir. Düşük sıcaklıkta, karanlık ve polar çözücü ortamlarındaki dönüşümler elektrofilik mekanizma üzerinden yürürken, yüksek sıcaklıkta, ışık ile birlikte apolar çözücü ortamında radikalik katılma meydana gelmektedir. Bu parametrelerin kontrolü ve değışimi ile seçicilikte önemli değışiklikler elde edilebilmektedir. Üstelik uygun katı destek maddeleri kullanılarak reaksiyon yönü ve seçicilikte olağanüstü değışimler elde edilebilir.

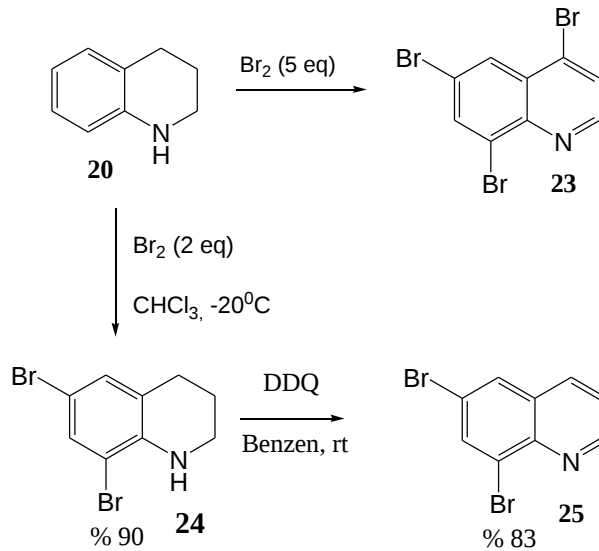
Grubumuzca, aromatik ve hidroaromatik bileşiklerin polibromo türevlerinin seçici ve üstelik kantitatife varan verimlerle eldesini sağlayan basit bromlama yöntemleri geliştirilmiştir. Aktif olmayan aromatik sistemlerin polibromo türevlerinin oluşmasını sağlayan bu reaksiyonlar katalizör gerektirmemekte, doğrudan moleküler brom ile ve üstelik çözücünün asgari miktarında gerçekleşmektedir. Çoğu kere eksraksiyon işlemi uygulanmadığı gibi ürünler genelde seçici ve hatta tek ürün halinde oluşmaktadır. Reaksiyondan sonra basit kristallendirme işlemi ürün ayrılması için yeterli olmaktadır. Bu metotlarla tetralin (**13**) (Çakmak ve ark., 2000) naftalin (**14**) (Çakmak ve ark., 2002; Demirtaş ve ark., 2004), indan (**15**) (Tutar ve ark., 2001) bifenilen (**16**) (Tutar ve ark., 2004), moleküllerinin bromlu türevleri seçici ve yüksek verimle ve çoğu kere tek ürün halinde elde edilmiştir.

Örneğin grupta yapılan son çalışmalarda, 9,10-dibromantresenin (**17**) fotobromlanmasında hegzabromür (**18**) tek ürün halinde elde edilmiş ve piridinle reaksiyonunda tek ürün halinde 2,9,10-tribromantresen (**19**) elde edilmiştir. 2,9,10-tribromantresen (**19**) metoksi ve siyanür ürünlerine dönüştürülmüştür (Şema 2.9).



Şema 2.9. 2,9,10-Tribromantresen (19)'in sentezi (Çakmak ve ark., 2008)

Bir diğer çalışmada ise, tetrahidrokinolin (22) 2 ve 5 eq brom ile reaksiyonu incelenmiştir (Şema 2.10) ve seçici sonuçlar elde edilmiştir (Şahin ve ark., 2008)



Şema 2.10. Kinolin türevleri (Şahin ve ark., 2008)

Bu çalışmaların devamı olarak üç halkalı temel aromatik bir bileşik olan fenantrenin bromlanması ile molekülün çok yönlü işlevsel hale gelmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Çözücüler: Karbon tetraklorür, metilenklorür, hekzan, metanol, toluen, dimetilformamit, benzen

3.1.2. Çözücü ve Kimyasal Maddelerin Saflaştırılması

Tüm çözücüler literatürde belirtilen yöntemlerle saflaştırıldı (Armarego ve Perrin, 1997).

Karbon tetraklorür: (Riedel-deHaen, 32215) Karbon disülfür, doymun KOH ile kuvvetli bir şekilde çalkalanarak uzaklaştırıldı. CCl_4 der. H_2SO_4 renksiz olana kadar çalkalandı. Daha sonra suyla yıkandı. CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Fraksiyonlu damıtma düzeneği ile saflaştırıldı ($76,5^\circ\text{C}$).

Metilen klorür: (Merck, 8.22271, %99) Der. H_2SO_4 ile asit renksiz kalana kadar birkaç kez çalkalandı. Sonra su ile yıkandı. % 5 Na_2CO_3 ile yıkandı. CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Fraksiyonlu damıtma düzeneği ile saflaştırıldı ($39,8^\circ\text{C}$).

Toluen: (Merck, 1.08323, %99) Der. H_2SO_4 ile iki kez (100 mL /1L) çalkalandı. Bir kez su ile bir kez de % 5 NaHCO_3 ile yıkandı. Tekrar su ile yıkandı ve CaSO_4 üzerinden kurutuldu. Fraksiyonlu damıtma düzeneği ile saflaştırıldı ($110,6^\circ\text{C}$).

DMF: (Merck, 822275, %99) $4\text{\AA}$ Moleküler sieve üzerinden fraksiyonlu olarak destillenerek saflaştırıldı (150°C).

Hekzan: (Merck, 1,04368, %95) Derişik H_2SO_4 ile birkaç kez yıkandıktan sonra aromatik bileşikleri ve doymamış hidrokarbonları içeren hidrokarbon safsızlıklarını uzaklaştırmak için derişik KMnO_4 çözeltisiyle permanganat rengi değişmeyene kadar birkaç kez yıkandı. Daha sonra sırasıyla su, sulu Na_2CO_3 ve tekrar su ile yıkandı. Sodyum sülfat üzerinden kurutulup fraksiyonlu olarak destillendi (67°C).

Benzen: (Merck, 1.01782 %99.5) Derişik H₂SO₄ ile birkaç kez yıkandıktan sonra sırasıyla su, NaOH çözeltisi ve tekrar su ile yıkandı. 4 Å moleküler sieve üzerinden kurutulup fraksiyonlu olarak destillendi (80°C).

Metanol: (Merck, 1.06008, %99.5) 4 Å moleküler sieve üzerinden fraksiyonlu olarak destillenerek saflaştırıldı (64°C).

3.1.3. Cihazlar

UV	CAMAG
¹H-NMR	Bruker 400 MHz Spektrometre
	Mercury 300 MHz Spektrometre
¹³C-NMR	Bruker 100 MHz Spektrometre
	Mercury 75 MHz Spektrometre
IR	Jasco 430 FT/IR Spektrometre
Kütle Spektrumu	Agilent 6890 GC System 5973 MSD
	Perkin Elmar Clarus 500 GC-MS
Erime Noktası Cihazı	Elektrotermal 1A-9100
Manyetik Karıştırıcı	IKA Hytrel HTR 8068

3.2. Yöntem

3.2.1. 9-Bromfenantren (2)'in Moleküler Brom ile CH_2Cl_2 'de ve Düşük Sıcaklıkta Reaksiyonu

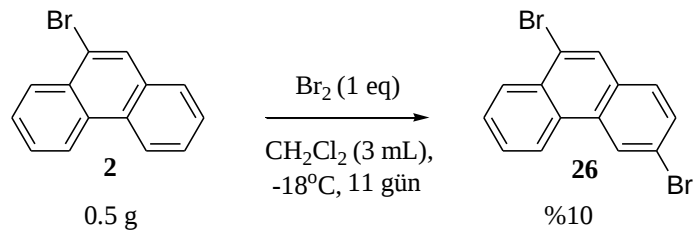
9-Bromfenantren (2) bromun değişik miktarları ile muamele edilerek, değişik çözücü ortam ve miktarlarında ve değişik sıcaklıklarda moleküler brom ile reaksiyonu incelendi. Seçici olarak fenantren bromürlerin oluşup oluşmayacağı araştırıldı.

9-bromfenantren (2) CH_2Cl_2 'de çözüldü. Sırasıyla 1, 2, 3, 5 eq mol moleküler brom ile ayrı ayrı reaksiyona tabi tutuldu. Kurutma tüpü [Dışta NaOH (HBr'ü tutması için) ve içte mavi silikajel (Nemi tutması için)] takılarak karanlıkta ve düşük sıcaklıkta [buzdolabının buzluk kısmında (-18°C)] reaksiyona belirli bir süre devam edildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bromlama reaksiyon düzeneği

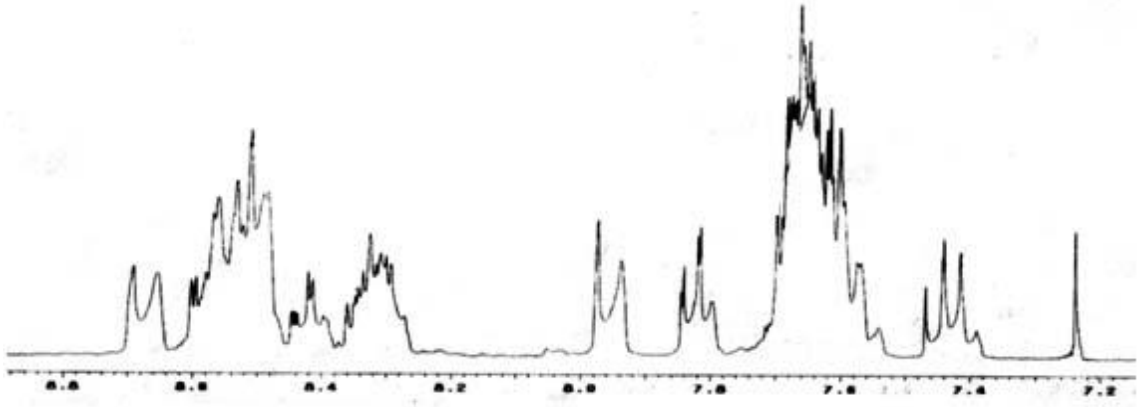
1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon



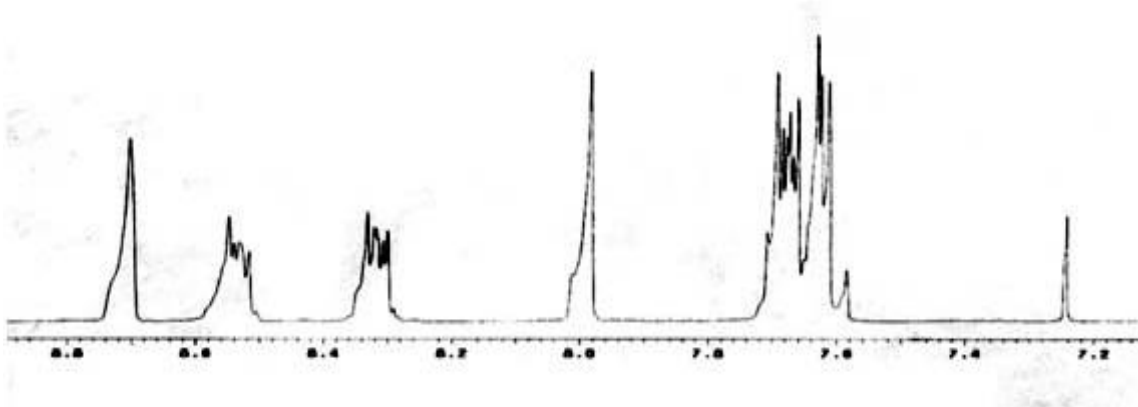
Şema 3.1

9-Bromfenantren (2)'in (500 mg, 1,9 mmol) CH_2Cl_2 (3 mL) deki çözeltisine 1,2 eşdeğer mol brom (0.36 g, 2.28 mmol) ilave edildi. -18°C ' de 11 gün sürdürülen reaksiyon

sonucu oluşan ham ürün ^1H -NMR incelemeleri karışımında dibromfenantren türevlerinin ağırlıkta olduğunu göstermektedir. Ham ürünün CH_2Cl_2 /hekzan (2/1) karışımında oda sıcaklığında gerçekleştirilen kristallendirmesi ile bir gün sonunda elde edilen kristaller ayrıldı (65 mg, %10 verim). Saflaştırılan maddenin NMR incelemesi, 3,9-dibromofenantren (**26**) yapısı ile uyum sağlamaktadır. Bileşğin erime noktası 144-146°C bulundu. Kristal üstü istenilen ölçüde saflaştırılamadı.



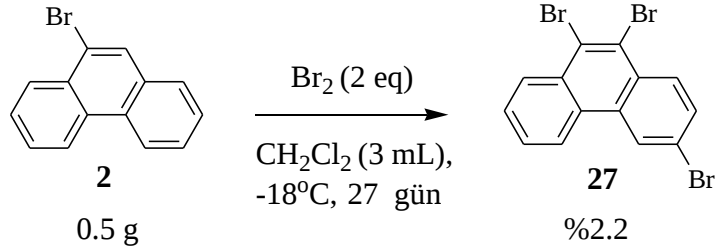
Şekil 3.2. 9-Bromfenantren (**2**)'in 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (300 MHz/ CDCl_3)



Şekil 3.3. 3,9-dibromofenantren (**26**)'in ^1H -NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)

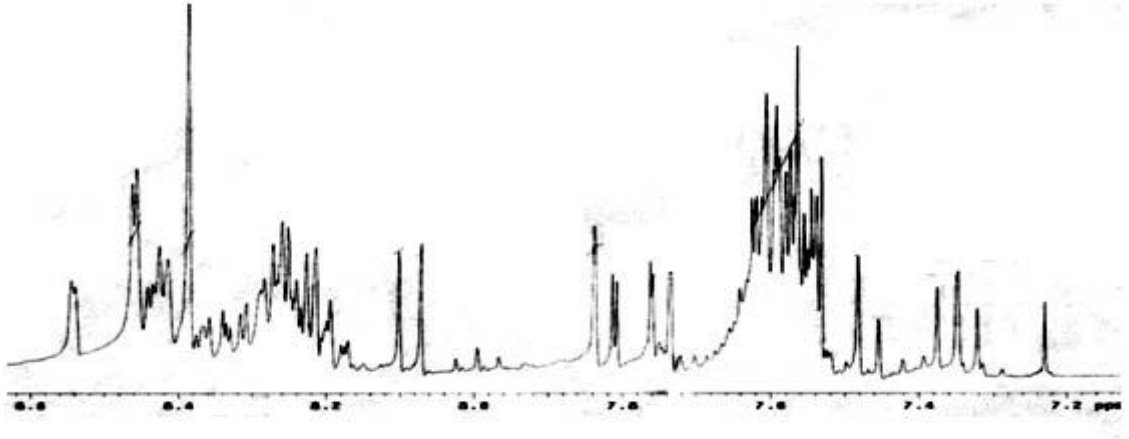
3,9-dibromofenantren (**26**); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.70 (s, 3H), 8.54-8.51 (m, 1H), 8.33- 8.30 (m, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.70-7.58 (m, 4H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 131.4, 130.9, 130.6, 130.3, 130.0, 129.3, 128.5, 128.3, 127.9, 125.9, 123.0, 122.5, 121.6. IR (KBr, cm^{-1}): 2360, 1583, 1482, 1404, 1082, 1016, 914, 875, 856, 806, 748, 713.

2 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

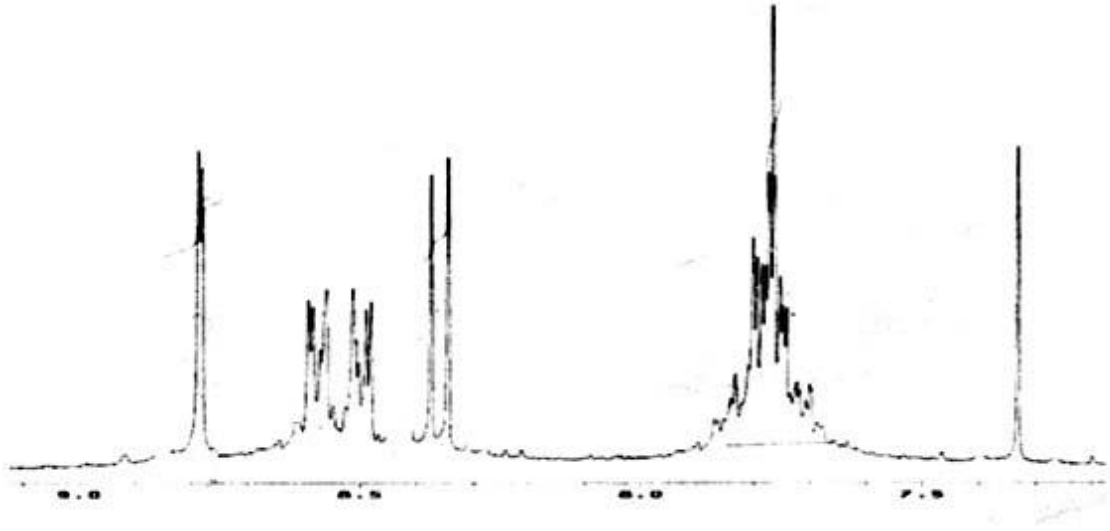


Şema 3.2

9-Bromfenantren (**2**)'in (0,5 g, 19 mmol) CH_2Cl_2 (3 mL) deki çözeltisine 2,2 eşdeğer mol brom (0,67 g, 4,18 mmol) ilave edildi. 27 gün 5°C 'de bekletildi. Elde edilen ham ürün (806 mg) CH_2Cl_2 de (10 mL) çözülerek silikajelde (6 g) CH_2Cl_2 (30 mL) ile süzüldü. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün (767 mg) CH_2Cl_2 ve hekzan karışımında buzdolabının alt kısmında (5°C) fraksiyonlu kristallendirmeye tabi tutuldu. Elde edilen kristal maddenin (18 mg, % 2.2 izole verim) $^1\text{H-NMR}$ 'ı 3,9,10-tribromofenantren (**27**) yapısı ile uyum içindedir. Erime Noktası: $159-161^\circ\text{C}$



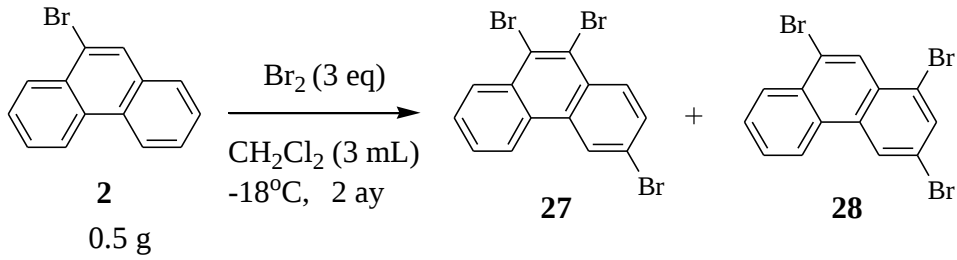
Şekil 3.4. 9-Bromfenantren (**2**)'in 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (300 MHz/ CDCl_3)



Şekil 3.5. 3, 9, 10-tribromfenantren (**27**)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

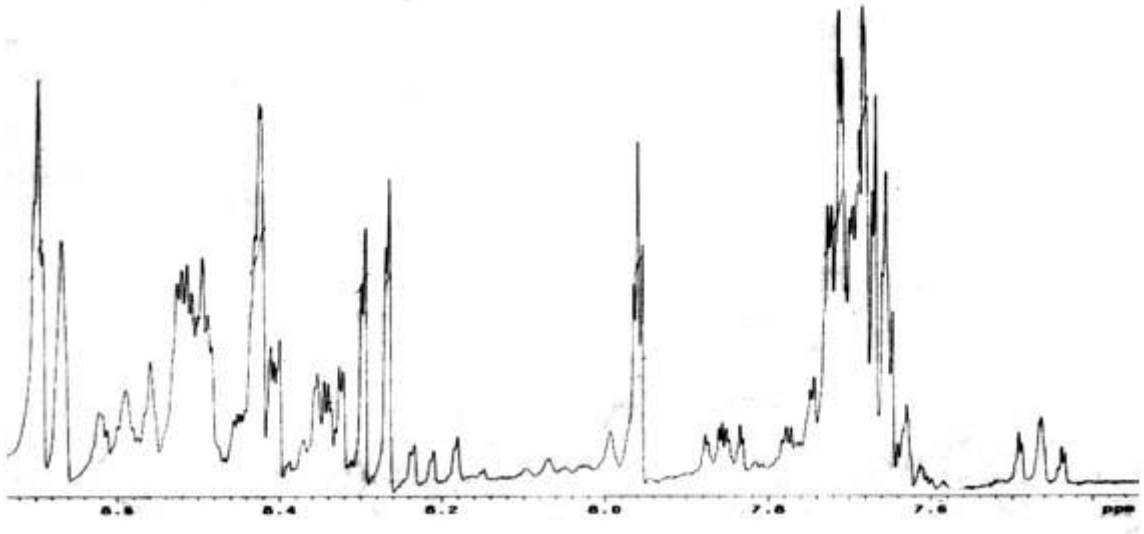
3,9,10-tribromofenantren (**27**); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8,78 (s, 1H), δ 8.60-8.48 (m, 2H), δ 8.38 (s, 1H), δ 7.90-7.68 (m, 3H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 131.7, 131.6, 131.5, 130.1, 129.9, 129.1, 128.3, 125.8, 123.1, 122,7.

3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon



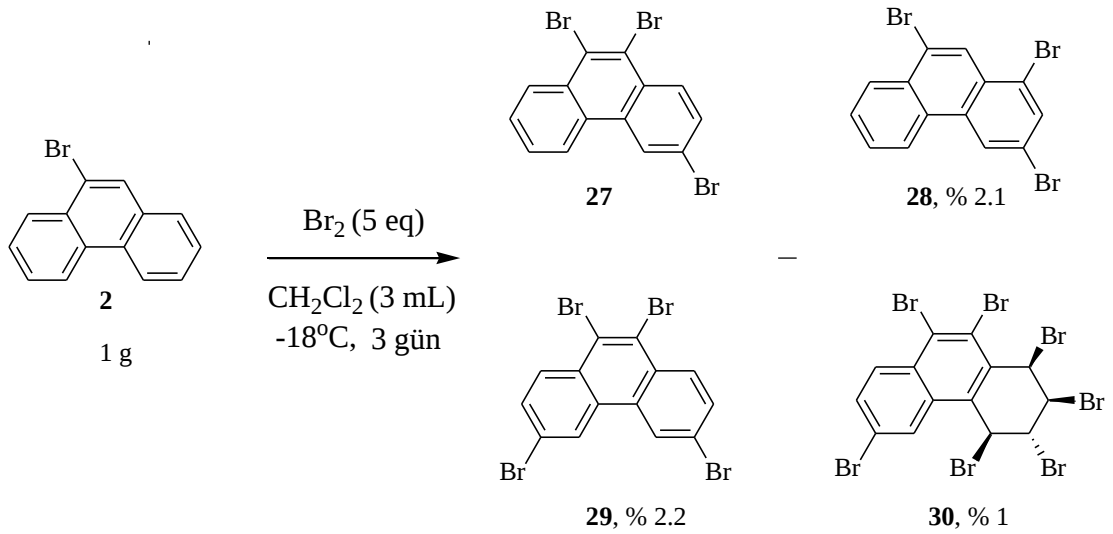
Şema 3.3

9-Bromfenantren (**2**)'in (0,5 g, 1,9 mmol) CH_2Cl_2 (3 mL) deki çözeltisine 3,1 eşdeğer mol brom (0,94 g, 5,89 mmol) ilave edildi. Kurutma tüpü takılarak buzlukta 2 ay süreyle bekletildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün (887 mg) CH_2Cl_2 ve hekzan karışımında fraksiyonlu kristallendirmeye tabi tutularak ürünler ayrılmaya çalışıldı. Herhangi bir saf ürün elde edilemedi.



Şekil 3.6. 9-Bromfenantren (2)'in 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)

5 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon



Şema 3.4

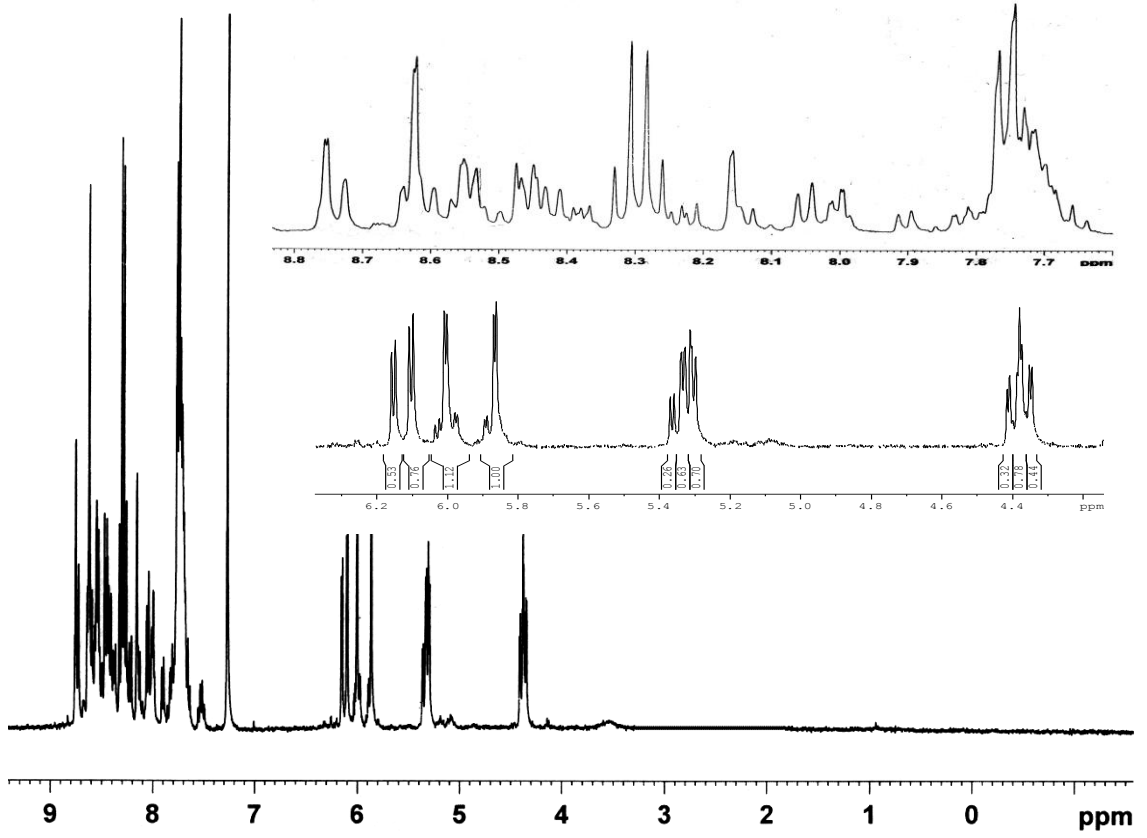
9-Bromfenantren (2)'in (1 g, 3,8 mmol) CH₂Cl₂ (3 mL) deki çözeltisine 5 eşdeğer mol brom (3 g, 19 mmol) ilave edildi. Reaksiyonda 3. günde katının çökme işleminin büyük ölçüde tamamlandığı görüldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün (1,542 g) ¹H-NMR incelemelerinde katılma ve yerdeğiştirme ürünü içeren bir karışım olduğu gözlemlendi (Şekil 3.7). Ham ürün toluende (10 mL) çözülerek buzdolabı alt kısmında (5°C) bir gün süreyle bekletildi. Bir gün sonra oluşan çökeleğin (270 mg) iki üründen

ibaret bir karışım olduğu ^1H -NMR incelemelerinde anlaşıldı (Şekil 3.8). Bu katı CH_2Cl_2 ve hekzan karışımında buzdolabı üst kısmında bekletildiğinde kristaller elde edildi (34 mg, % 2.1, E.N: 188°C). Kristalin ^1H -NMR incelemelerinde 1,3,9-tribromofenantren (**28**) yapısını gösterdi (Şekil 3.9). Kristal üstünde kalan maddenin ise 3,9,10-tribromofenantren olduğu anlaşılmaktadır. İlk ham ürün kristal üstünün toluende (3 mL) tekrar fraksiyonlu kristallenmesi neticesinde 3,6,9,10-tetrabromofenantren (**29**) elde edildi (42 mg, % 2.2, E.N: 221°C), (Şekil 3.10). Kristal üstü çözücünden uzaklaştırılıp tekrar toluende (7.5 mL) çözülerek buzdolabı alt kısmında kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonra şeffaf parlak kristaller elde edildi (27 mg, %1 verim). Erime noktası 189°C (bozunma). Kristalin ^1H -NMR ölçümlerinde (1S,2S,3S,4R)-1,2,3,4,6,9,10-heptabrom-1,2,3,4,4a,10a-hekzahidrofenan tren (**30**) olduğu belirlendi (Şekil 3.11).

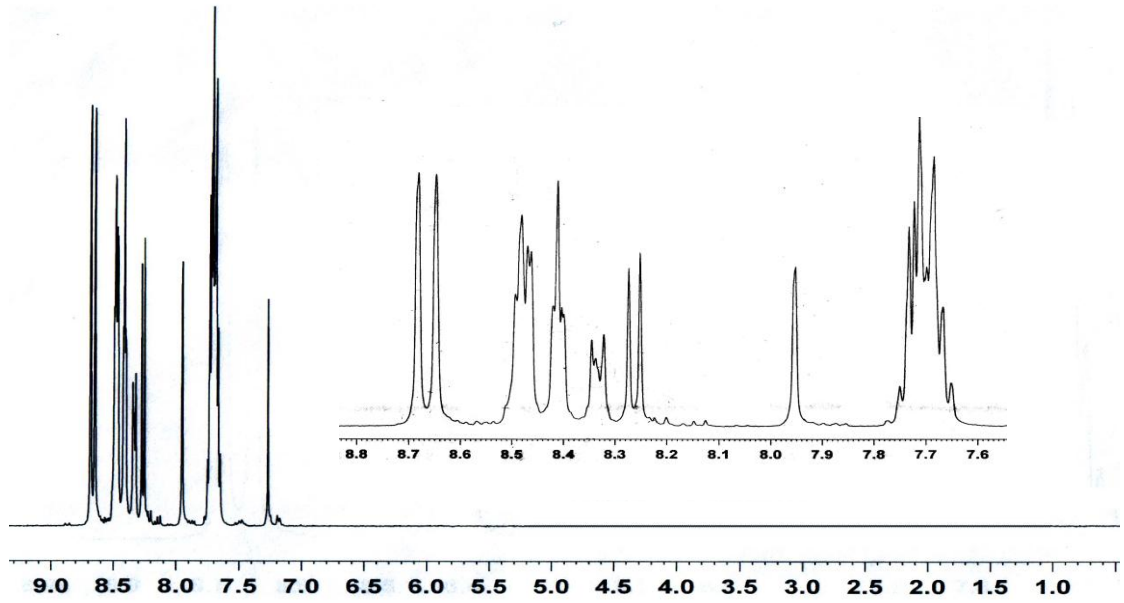
1,3,9-tribromofenantren (**28**); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.68 (s, 1H), δ 8.51-8.35 (m, 2H), δ 8.43 (s, 1H), δ 7.97- 7.74 (m, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 133.7, 132.3, 130.7, 129.8, 129.5, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 125.3, 124.3, 123.1, 122.9, 120.5. IR (KBr, cm^{-1}): 3853, 3735, 3675, 3648, 3565, 3709, 2921, 2854, 1716, 1698, 1683, 1652, 1558, 1540, 1508, 1473, 1455, 1396, 854,750.

3,6,9,10-tetrabromofenantren (**29**); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.67 (s, 2H), δ 8.33 (d, 2H), δ 7.77 (dd, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 131.9, 131.4, 130.4, 130.3, 125.6, 122.8. IR (KBr, cm^{-1}): 3446,2358,1558,1477,1394,873,809,489.

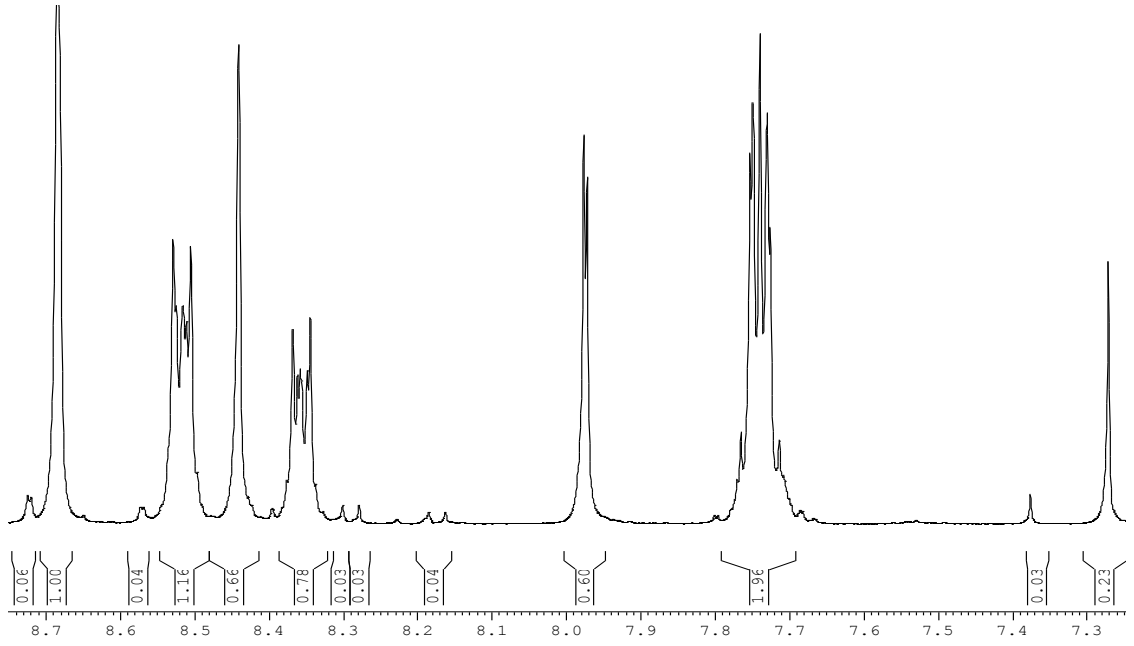
(1S,2S,3S,4R)-1,2,3,4,6,9,10-heptabrom-1,2,3,4,4a,10a-hekzahidrofenan tren (**30**); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.31(d,1H), δ 8.18 (s,1H), δ 7.78 (dd,1H), δ 6.12 (d, 1H, J_{12} :4.38 Hz), δ 5.89 (d, 1H, J_{34} :2.87Hz), δ 5.33 (dd, 1H), δ 4.38 (dd,1H, J_{23} : 11.52). IR(KBr, cm^{-1}): 2987, 1746, 1652, 1596, 1558, 1508, 1473, 1363, 1338, 1247, 1203, 1137, 1706, 989, 931, 848, 819, 790.



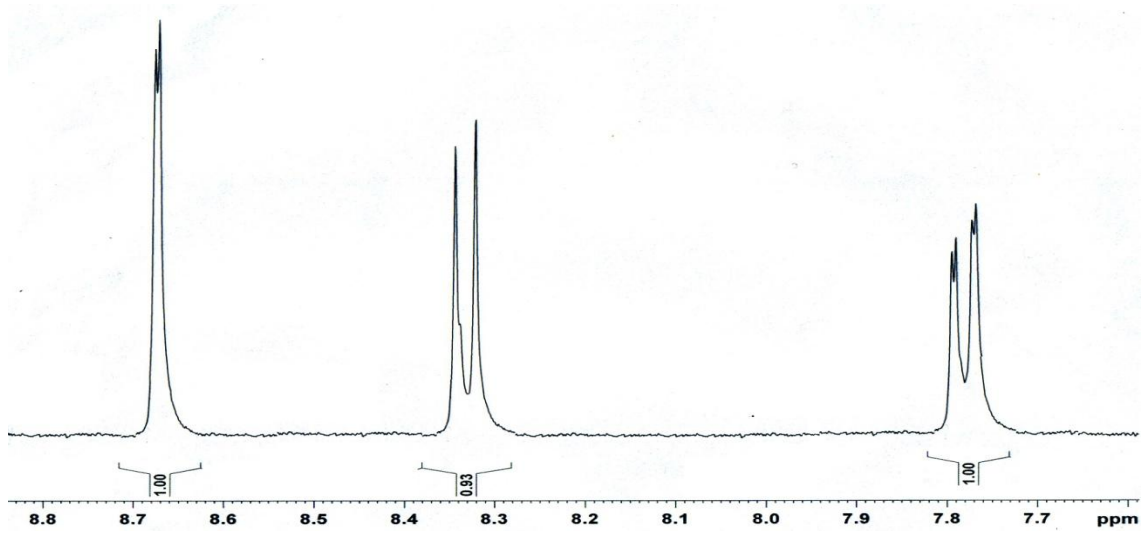
Şekil 3.7. 9-Bromfenantren (2)'in 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



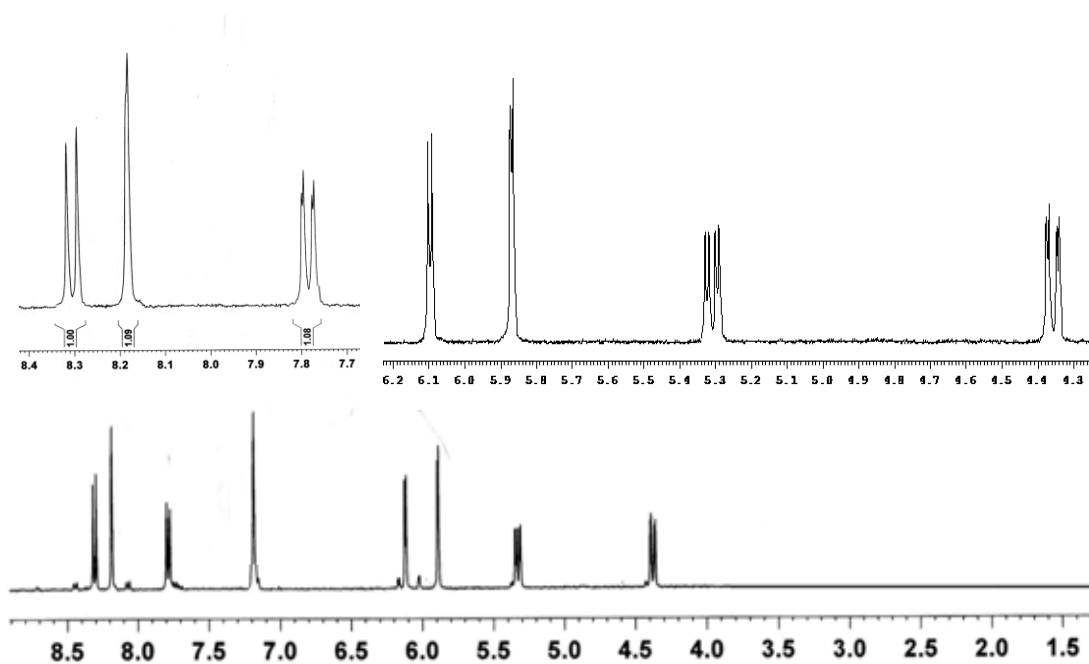
Şekil 3.8. Kristallendirme işleminde elde edilen ilk katı ürünün (iki ürün karışımı) (270 mg) ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şekil 3.9. 1,3,9 -Tribromfenantren (**28**)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



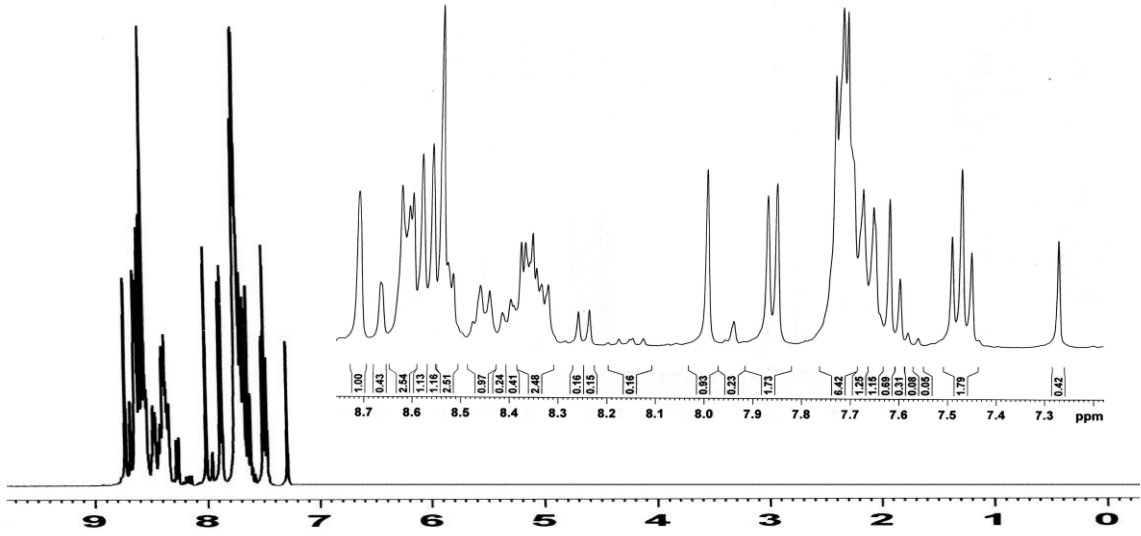
Şekil 3.10. 3,6,9,10-Tetrabromfenantren (**29**)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şekil 3.11. (1S,2S,3S,4R)-1,2,3,4,6,9,10-heptabrom-1,2,3,4,4a,10a-hekzahidrofenantren (30)'in ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

3.2.2. 9-Bromfenantren (2)'in Moleküler Brom ile CH₃CN'de ve Düşük Sıcaklıkta Reaksiyonu

9-Bromfenantren (2)'in (1 g, 3.8 mmol) CH₃CN (15 mL) deki çözeltisine 5 eşdeğer mol brom (3.1 g, 19 mmol) ilave edildi. Kurutma tüpü takılarak buzlukta bekletildi. İki gün süreyle bekletilen reaksiyonda çökme gözlemlendi. Çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün (1.3 g) ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 2 yada 3 üründen ibaret bir karışımdan olduğu söylenebilir (Şekil 3.12). Ham ürünü kristallendirme çabaları ile sonuç elde edilemedi. Ürün dağılımı olarak, CH₂Cl₂'de yaklaşık aynı şartlarda yapılan reaksiyondan oldukça farklılık gözlenmektedir. 7.5 ppm de tripleti gözlenen ürünün bu reaksiyonda hakim ürün olarak oluşması dikkat çekmektedir.



Şekil 3.12. 9-Bromfenantren (2)'in CH₃CN'de 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

3.2.3. 9-Bromfenantren (2)'in Zeolit Destekli Ortamda Bromlanması

9-Bromfenantren (2)'in CH₂Cl₂'deki çözeltisine önce 4,2 eşdeğer mol katı destek maddesi (SiO₂ veya Al₂O₃) toz halde ilave edildi. Bu çözeltiye 4 eşdeğer mol brom ilave edildi. Kurutma tüpü [Dışta NaOH (HBr'ü tutması için) ve içte mavi silikajel (Nemin tutulması için)] takıldı. Magnetik olarak karıştırılarak buzdolabı üst kısmına (-18°C) konuldu.

SiO₂ Destekli Bromlama

9-Bromfenantren (2)'in (515 mg, 2 mmol) CH₂Cl₂ (30 mL) deki çözeltisine SiO₂ (0,5 g, 4,2 eq) ilave edildi. Bu karışıma brom (1,28 g, 4 eq) ilave edildi. Bir hafta sonra çökme gözlemlendi. Çöken katının çözünmesi için CH₂Cl₂ (15 mL) ilave edildi. 1.5 ay sonra reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürünün (692 mg) ¹H-NMR spektrumuna (Şekil 3.13) göre simetrik 3,6,9,10-tetrabromfenantren (29) ana ürün olarak gözlemlendi. Kristallendirme işlemleri sonuç vermedi. Ham ürünün GC-Mass analizi yapıldı (Şekil 3.16, Ek 2).

Dibromürler: A1 (41.7); 334, 336, 338 (M⁺), 256 (M⁺-Br), 174,176,178 (M⁺-2Br).

Tribromürler: B1 (42.2); 414 (M^+), 334,336,338 (M^+-Br), 255, 257 (M^+-2Br), 176 (M^+-3Br). C1 (47.1); 412, 414, 416, 418 (M^+), 334 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). D1 (47.4); 412, 414, 416, 418 (M^+), 335 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). E1 (48.3); 412, 414, 416, 418 (M^+), 335 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). F1 (48.5); 412, 414, 416, 418 (M^+), 336 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br).

Tetrabromür: G1 (54.3); 490, 492, 494, 496, 498 (M^+), 414 (M^+-Br), 332, 334, 336 (M^+-2Br), 253, 255 (M^+-3Br), 174 (M^+-4Br).

Al₂O₃ Destekli Bromlama Reaksiyonları

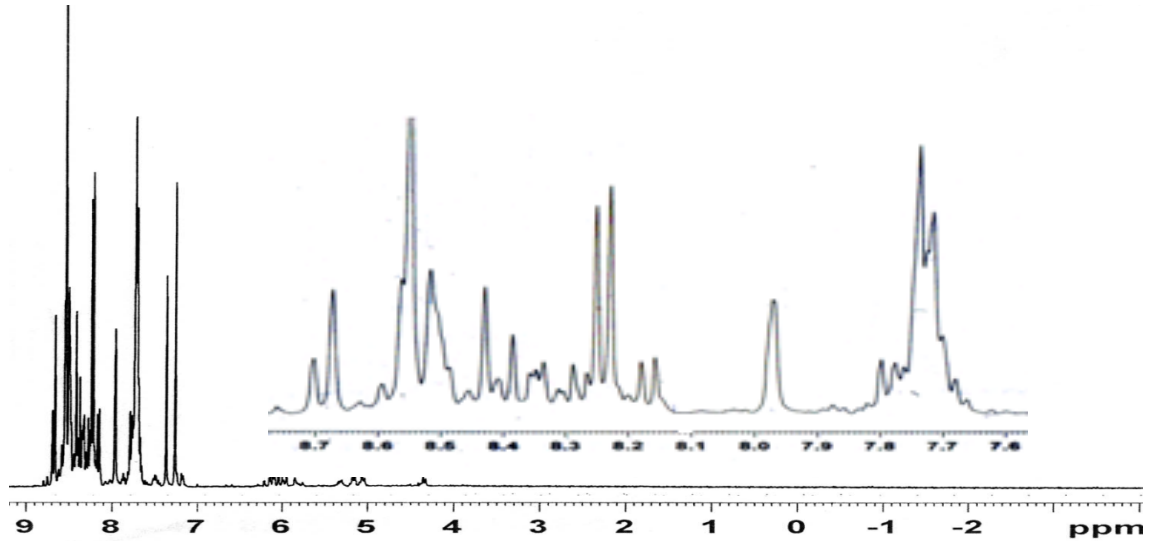
9-Bromfenantren (2)'in (515 mg, 2 mmol) CH₂Cl₂ (20 mL) deki çözeltisine Al₂O₃ (0,875 g, 4,2 eq) eklendi. Bu karışıma brom (1.28 g, 4 eq) ilave edildi. Reaksiyonda çökme gözlendikçe çözücü miktarı artırılarak çökme önledi. Bu şekilde çözücü miktarı toplam 85 mL oldu. 30 gün sonra reaksiyon sonlandırıldı. Ham ürün (748 mg) fraksiyonlu kristallendirmeye tabi tutuldu. Saf ürün elde edilemedi. Tribromfenantren [1,3,9-tribromofenantren (28), 3,9,10-tribromofenantren(27)] yapısında iki ürün halinde ayrılmış bir karışım elde edildi (Şekil 3.14).

İkinci bir reaksiyonda 9-Bromfenantren (2)'in (1,286 mg, 5 mmol) CH₂Cl₂ (25 mL) deki çözeltisine Al₂O₃ (4,08 g, 8 eq) eklendi. Bu karışıma brom (3,9 g, 5 eq) ilave edildi. Kurutma tüpü takılarak buzdolabı alt kısmına konuldu (5°C). Reaksiyonda 4 gün sonra çökme gözlendi. Çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürünün gaz kromatografisi-kütle spektrumu (GC-Mass) analizi yapıldı (Şekil 3.16). Spektrumda üç adet dibromür, yedi adet tribromür ve üç adet tetrabromür gözlenmektedir (EK 2). ¹H-NMR spektrumunda tetrabromür oranları oldukça yüksek görüldüğü halde GC de düşük düzeyde gözükmesi molekül ağırlıklarının yüksek olması ile (çok düşük düzeyde gaz haline geçmesi) ile ilgili görünmektedir. Aşağıda EK 2'ye göre Mass ve parçalanma ürünlerinin kütle değerleri verilmiştir.

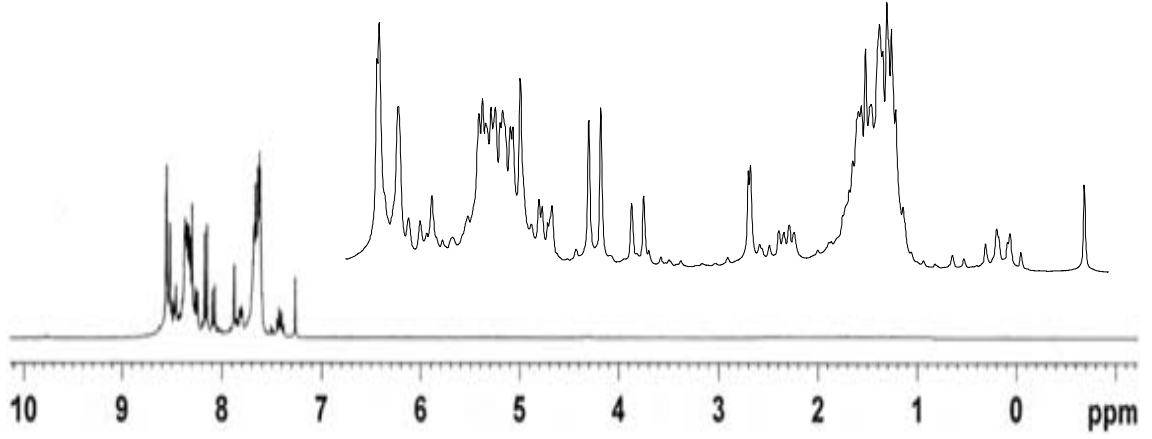
Dibromürler: A2 (37.5); 336 (M^+), 256 (M^+-Br), 176 (M^+-2Br). B2 (37.8); 336 (M^+), 256 (M^+-Br), 176 (M^+-2Br). C2 (38.3); 336 (M^+), 255 (M^+-Br), 176 (M^+-2Br).

Tribromürler: D2 (43.1); 414, 416 (M^+), 336 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). E2 (43.3); 414, 416 (M^+), 334 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). F2 (43.5); 414, 416 (M^+), 336 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). G2 (43.6); 414, 416 (M^+), 334 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). H2 (43.9); 414, 416 (M^+), 336 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). J2 (44.3); 414, 416 (M^+), 335 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br). K2 (44.6); 414, 416 (M^+), 334 (M^+-Br), 254, 256 (M^+-2Br), 174 (M^+-3Br).

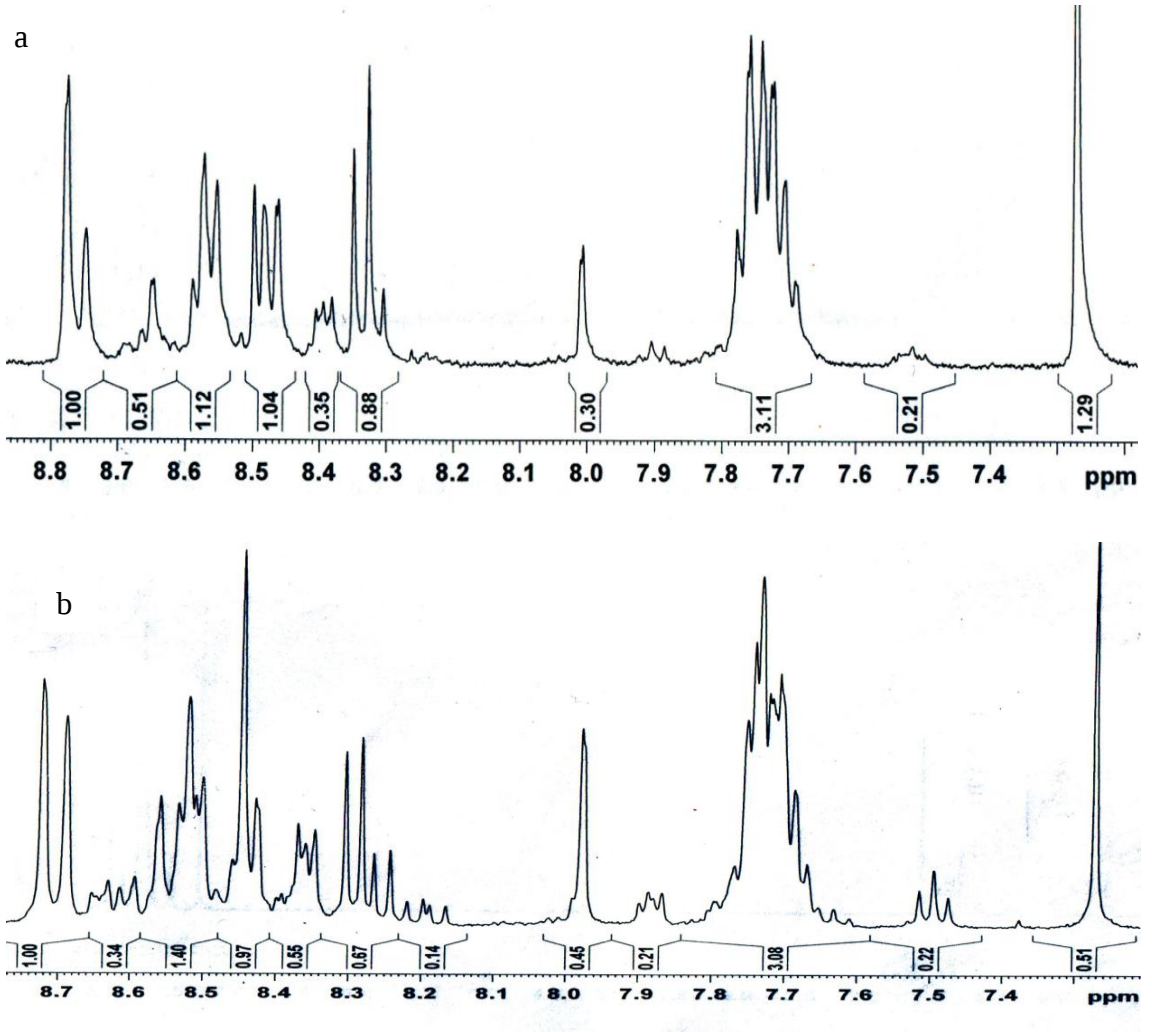
Tetrabromürler: L2 (48.4); 494 (M^+), 414 (M^+-Br), 334 (M^+-2Br), 256 (M^+-3Br), 174 (M^+-4Br). M2 (49.4); 494 (M^+), 414 (M^+-Br), 334 (M^+-2Br), 256 (M^+-3Br), 174 (M^+-4Br). N2 (49.7); 494 (M^+), 414 (M^+-Br), 334 (M^+-2Br), 256 (M^+-3Br), 174 (M^+-4Br).



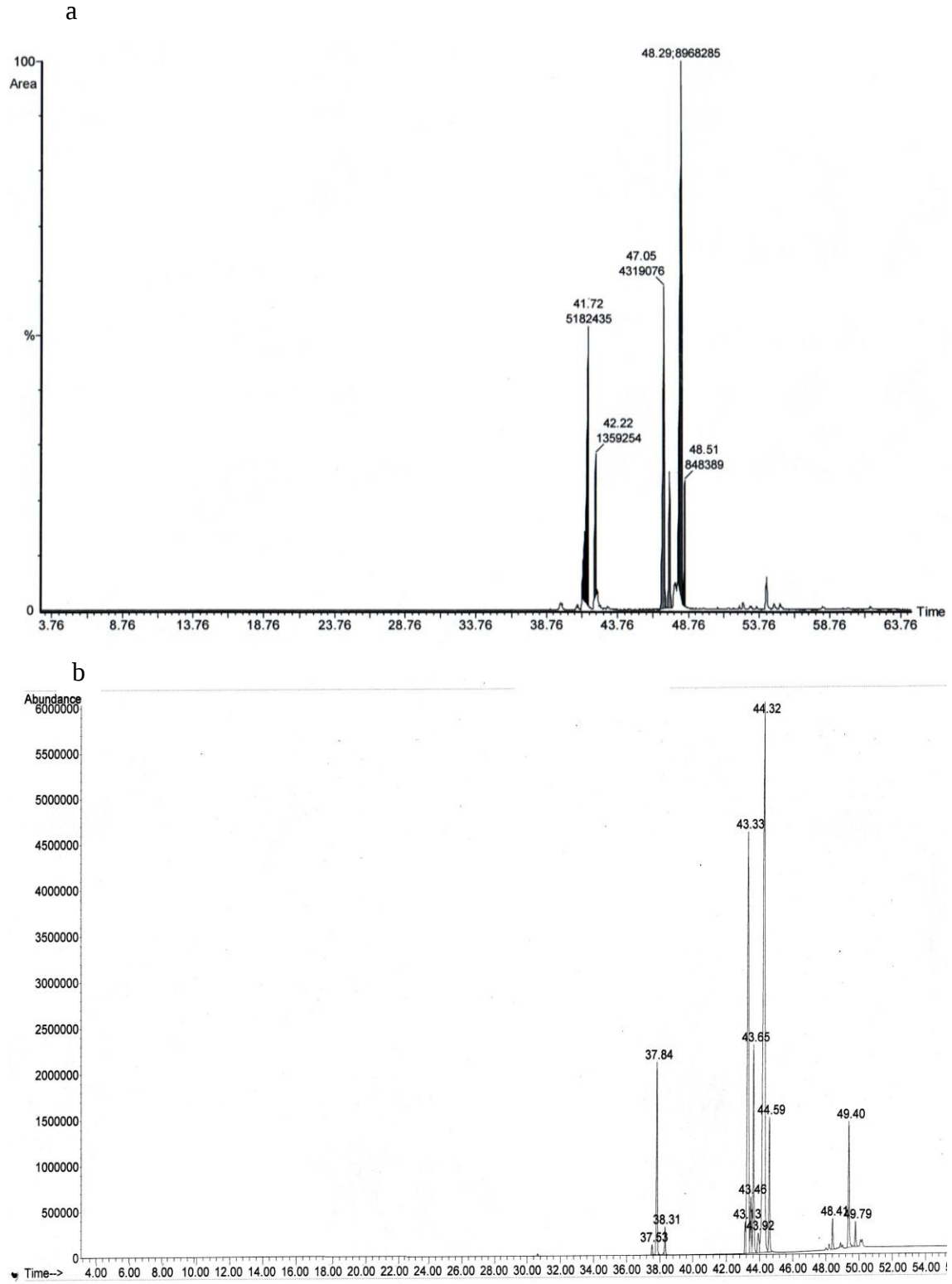
Şekil 3.13. 9-Bromfenantren (2)'in SiO_2 destekli 4 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu.
Ham ürünün 1H -NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.14. 9-Bromfenantren (2)'in Al_2O_3 destekli 4 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şekil 3.15. (a,b) 9-Bromfenantren (2)'in Al_2O_3 destekli reaksiyonunda çöken katıların ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



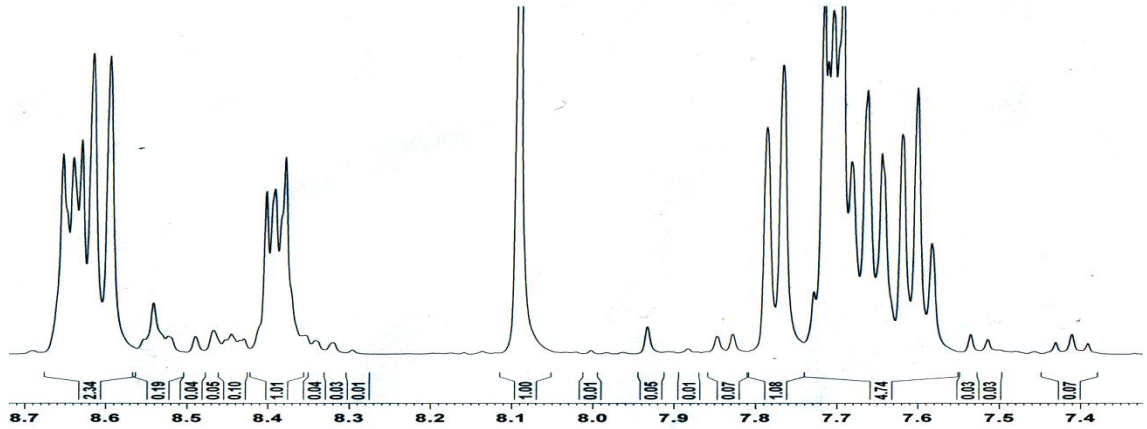
Şekil 3.16. a) 9-Bromfenantren (2)'in SiO_2 destekli reaksiyonun GC spektrumu b) 9-Bromfenantren (2)'in Al_2O_3 destekli reaksiyonun GC spektrumu

3.2.4. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 Ortamında Moleküler Brom ile Reaksiyonu

9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 deki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti, brom ile muamele edildi. Kurutma tüpü [Dışta NaOH (HBr'ü tutması için) ve içte mavi silikajel (Nemi tutması için)] takıldı. Buzdolabı alt kısmına (5°C) konularak reaksiyonun devamı sağlandı.

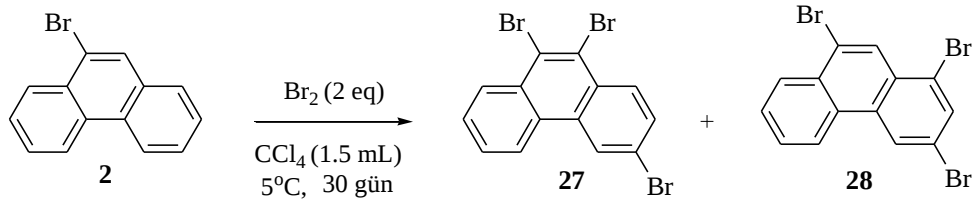
1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

9-Bromfenantren (2)'in (1 g, 3,8 mmol) CCl_4 (10 mL) teki çözeltisine 1 eşdeğer mol brom (0.6 g, 3.8mmol) ilave edildi. Reaksiyonun işleyişi ^1H -NMR ile takip edildi. 50. gün itibariyle reaksiyonda başlangıç maddesinin büyük oranda kaldığı, ürünlere dönüşümün ise % 5-6 civarında olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.17. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

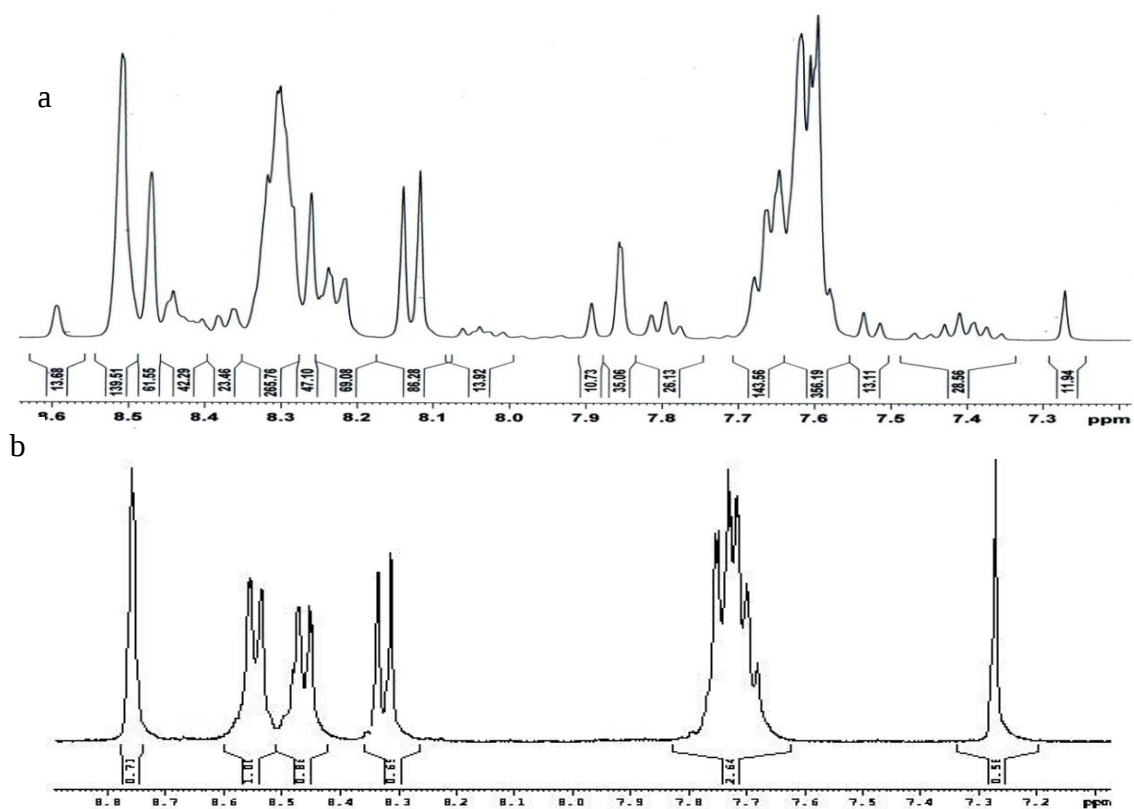
2 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

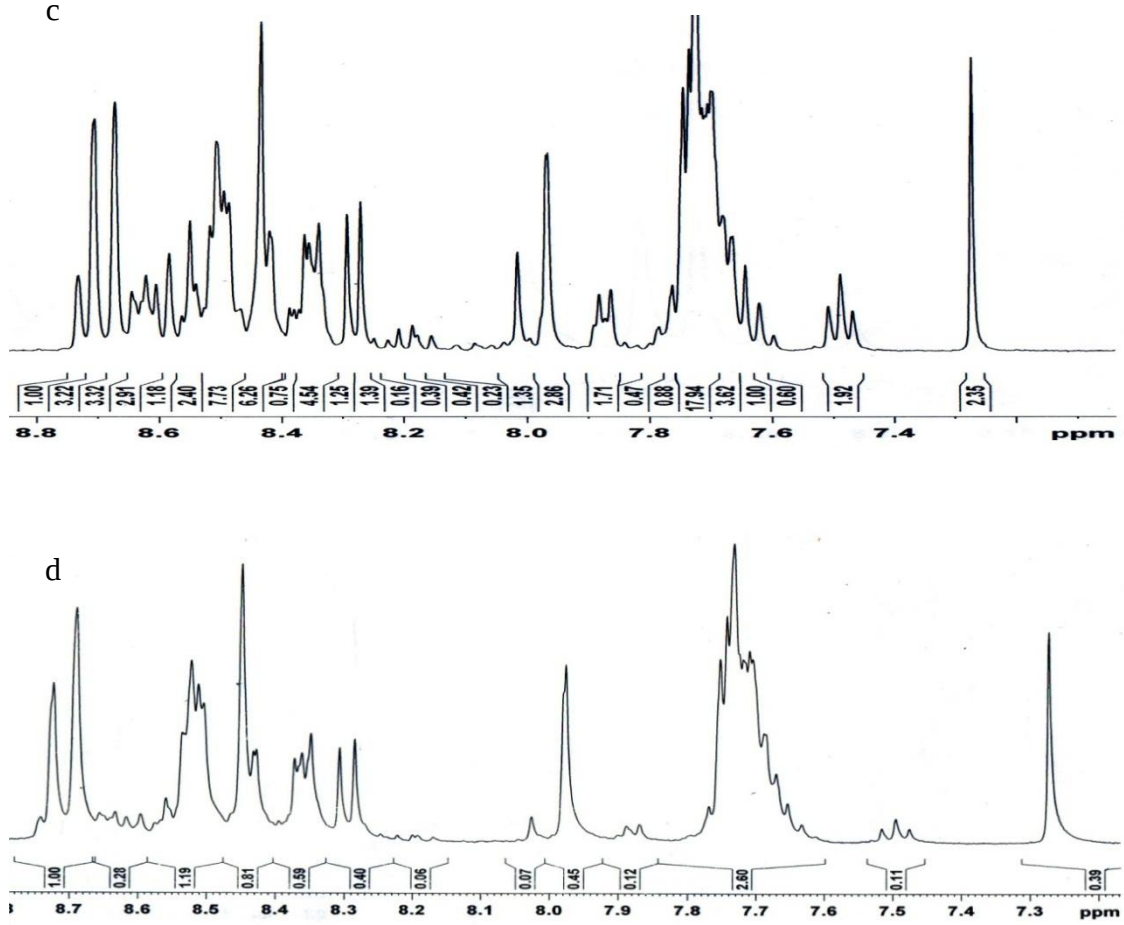


Şema 3.5

9-Bromfenantren (**2**)'in (500 mg, 1,9 mmol), CCl₄ (1,5 mL) içindeki çözeltisine brom (0.6 g, 3.8 mmol) ilave edildi. 3 gün sonra çökme gözlemlendi. Çöken katı sıvı kısımdan ayrıldı. Sıvı kısım tekrar buzdolabına konuldu. İlk çökeleğin (150 mg) ¹H-NMR incelemelerinde 3,9,10-tribromfenantren (**27**)'in ana ürün olduğu anlaşılmaktadır. İlk çöken katı CH₂Cl₂'de kristallendirilmeye tabi tutuldu. Elde edilen kristalin ¹H-NMR incelemelerinde (Şekil 4. 5) 3,9,10-tribromfenantren (**27**) saf olarak elde edildi (120 mg, %15 verim). Reaksiyonun 4. gününde ikinci çökelek (75 mg) reaksiyon ortamından ayrıldı. İkinci çökeleğin ¹H-NMR incelemelerinde iki adet tribromür [1,3,9-tribromofenantren (**28**), 3,9,10-tribromofenantren (**27**)] ve yapısı belirlenemeyen bir ürünün karışımını gösterdi. Reaksiyonun 30. gününde bromun tamamen tükendiği gözlemlendi. Üçüncü çökeleğin (417 mg) ¹H-NMR spektrumunda 1,3,9-tribromfenantren (**28**)'in çoğunlukta olduğu gözlemlendi (Şekil 3.18).

3,9,10-tribromfenantren (**27**); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.6 (s, 1H), δ 8.55 (d, 1H), δ 8.46 (d, 1H), δ 8.32 (d, 1H), δ 7.78-7.66 (m, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 131.5, 131.3, 131.2, 129.7, 129.3, 129.1, 128.7, 128.0, 126.6, 125.5, 125.4, 122.8, 122.4, 120.2. IR (KBr, cm⁻¹): 3444.2, 1573.6, 1506.1, 1477.2, 1436.7, 1398.1, 1197.6, 1087.6, 1045.2, 1010, 944, 916, 806.1, 750.2.



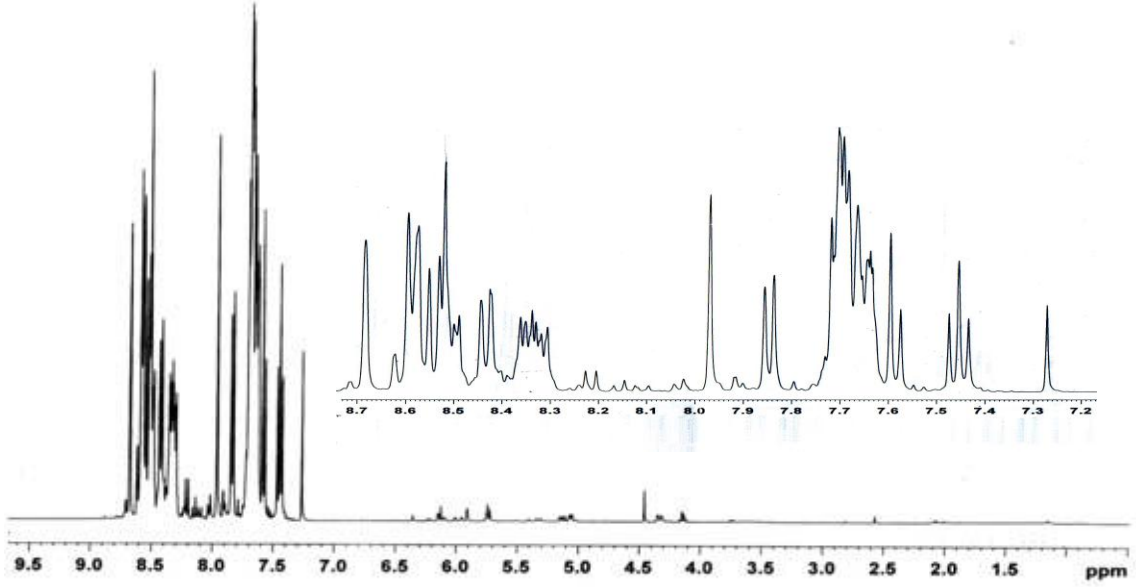


Şekil 3.18. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu (400 MHz, CDCl_3) a) İlk çökelek b) 3,9,10-tribromfenantren (27) c) İkinci çökelek d) Üçüncü çökelek

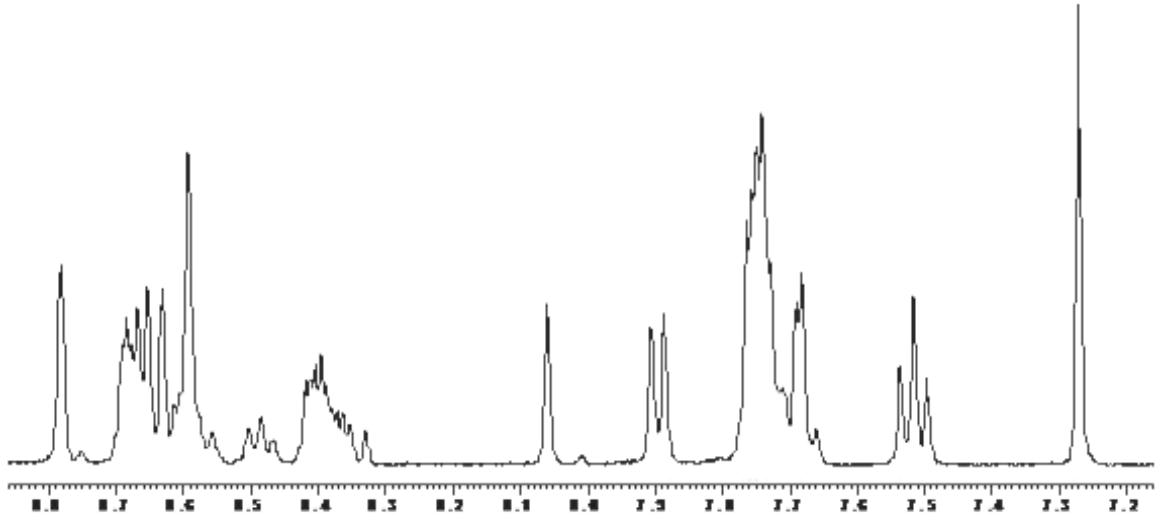
3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

9-Bromfenantren (2)'in (500 mg, 1,9 mmol) CCl_4 (3 mL) teki çözeltisine brom (0,91 g, 5,7 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 5°C 'de 30 gün süre ile bekletildi. Ham ürünün NMR spektrumunda 2 ya da 3 ana ürün yer değiştirme ürünü ve çok az oranda katılma ürünü oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.19). Ham ürünün (717 mg) metilen klorürde buzdolabında (-18°C) bir hafta süren kristallendirme işleminde yer değiştirme ürünlerinin çöktüğü (517 mg) gözlemlendi (Şekil 3.20). Katılma ürünlerinin ise, kristal üstünde (çökelek üstü toplam miktarı 200 mg) kaldığı gözlemlendi. Çöken karışımın iki üründen ibaret olduğu çoğunlukta olanın 4,6,9-tribromfenantren (31) yapısında olduğu NMR incelemelerinden anlaşılmaktadır. Çöken katı CH_2Cl_2 ve hekzanda tekrar

kristallendirildiğinde tahminen iki üründen oluşan bir katı elde edildi (Şekil 3.20). Çökelek üstü daha ileri saflaştırılmadı.



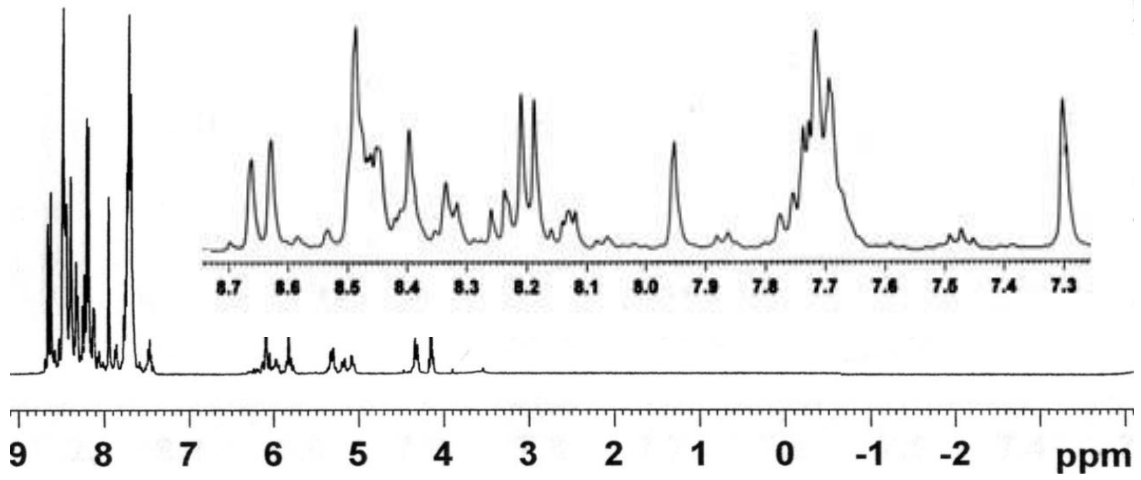
Şekil 3.19. 9-Bromfenantren (2)'in CCl₄'de 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



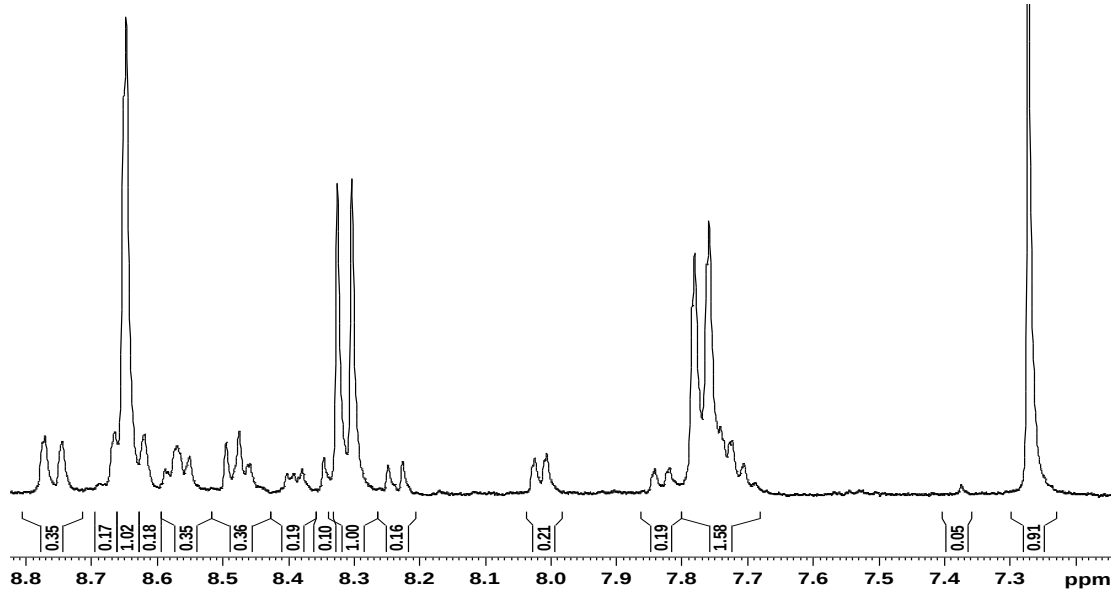
Şekil 3.20. 9-Bromfenantren (2)'in CCl₄'de 3 eq brom ile reaksiyonunda birinci kristallenme ürünü (517 mg) ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

10 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

9-Bromfenantren (2)'in (500 mg, 1,9 mmol), CCl_4 (1 mL) deki çözeltisine brom (3 g, 19 mmol) ilave edildi. Yarım saat sonra çözünmeyen bir katı oluştu (0,9 g). Ham ürünün kristallenme çalışmaları için sadece benzen ve toluenin uygun çözücü olduğu görüldü. Ham ürün benzende (10 mL) kristallendirme teşebbüsünde 3,6,9,10-tetrabromfenantren (29)'in çoğunlukta olduğu karışım (800 mg) elde edildi (Şekil 3.22).



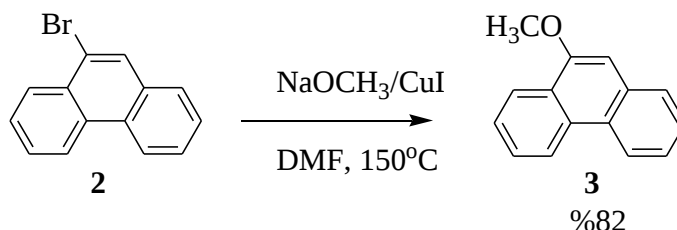
Şekil 3.21. 9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 10 eşdeğer mol moleküler brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şekil 3.22. Tetrabromür 29'ün çoğunluğunu oluşturduğu karışımın ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

3.2.5. 9- Metoksifenantren (3)'in Brom ile Reaksiyonları

9-Metoksifenantren (3) Eldesi



Şema 3.6

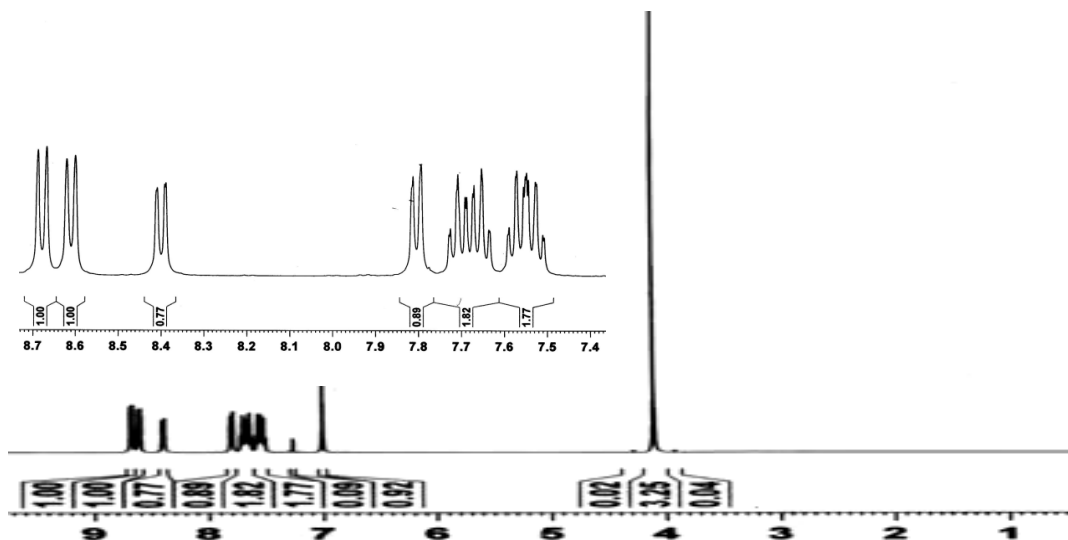
Hekzan içinde küçük parçalar haline getirilen Na (1,05 g, 45,6 mmol) azot atmosferi altında kuru MeOH (40 ml) ile 100 ml hacimli musluklu bir balonda çözüldü. Sıcaklığın yükselmemesi için balon buz banyosuna konuldu. Yarım saat içinde metalik sodyum tamamen çözüldü. Çözelti kuru DMF (20 ml) ile seyreltildi. 9-bromfenantren (2) (3 g, 11,4 mmol) DMF (30 ml) de çözümlenerek reaksiyon balonuna ilave edildi. Son olarak vakumda taze kurutulmuş CuI (1,14 g, 5,7 mmol) ve DMF (20 ml) reaksiyon karışımına eklendi. Karışımın sıcaklığı yükseltilerek geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı (Argon atmosferi, 98°C). 21 saat sonra reaksiyon muhtevasının rengi maviye dönüştü (Şekil 3.23).



Şekil 3.23. 9 –Metoksifenantren (3)'in eldesinde reaksiyon düzeneği

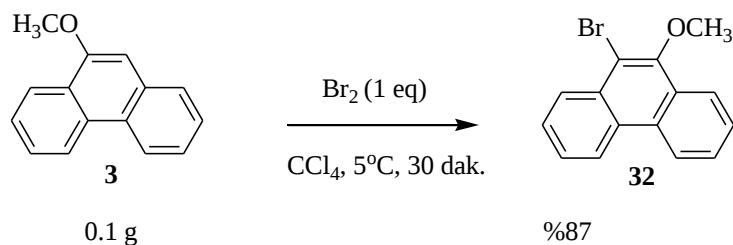
İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 50 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına dietileter (40 ml) ilave edilerek adi süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntüye su (3x20 ml) ilave edildi. Su ilave edildiğinde faz oluşmadı. Bunun üzerine eter miktarı faz ayrılana kadar artırıldı. Sulu kısım eterle 3

kez yıkandı. Organik fazlar birleştirildi ve CaCl_2 üzerinden kurutuldu, tartıldı (2,114 g). Ham ürün 10 g silikajel kolonundan metilen klorür - hekzan (100 ml, 1:20) karışımı ile süzüldü. 9-metoksifenantren (**3**) %82 verimle (2g) elde edildi. E.N: 91°C



Şekil 3.24. 9-Metoksifenantren (**3**)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

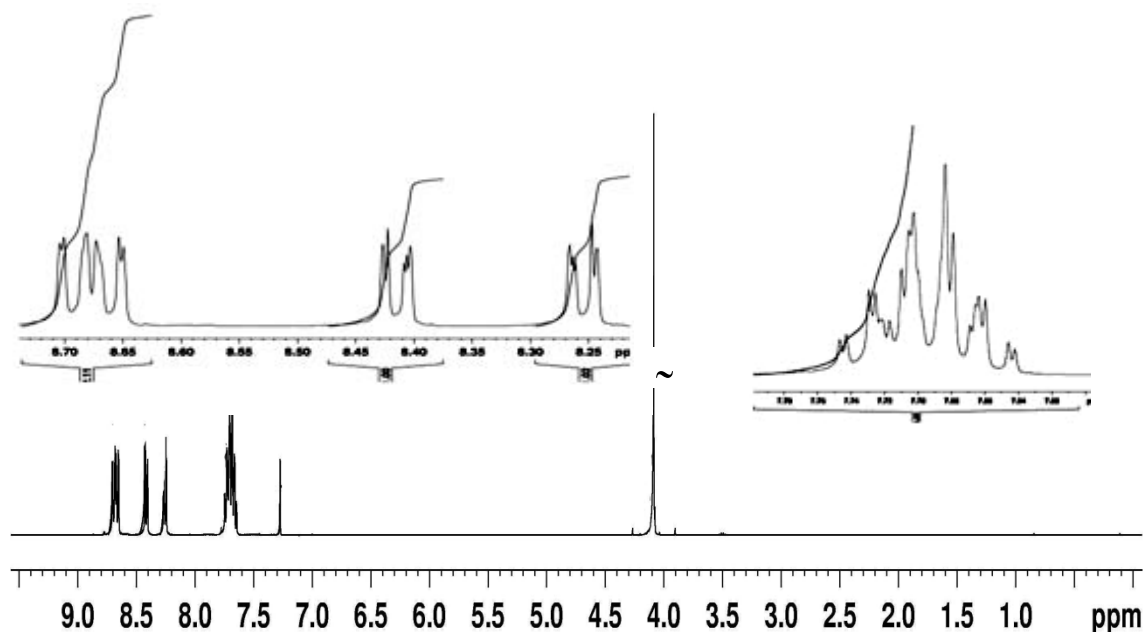
1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon



Şema 3.7

9-Metoksifenantren (**3**)'in (100 mg, 0,48 mmol) CCl_4 deki (2 ml) çözeltisine Br_2 (0,07 g, 0,48 mmol) ilave edildi. Bu esnada yoğun HBr gazı çıkışı gözlemlendi. Kurutma tüpü takıldı ve buzdolabına (5°C) konuldu. Br_2 rengi ilavenin hemen ardından kayboldu ve karışımın rengi açık turuncu hale geldi. 10 dakika sonra gaz çıkışının azaldığı gözlemlendi. Reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı ham ürün (149 mg) 5 g silikajel içeren kolonda hekzan (50 mL) kullanılarak süzüldü. Ham ürünün (140 mg) ^1H -NMR incelemesi oldukça saf tek ürün halinde 9-bromo-10-metoksifenantrenin (**32**) oluştuğunu göstermektedir. Ham ürün CH_2Cl_2 de (0,5 mL)

ısıtılarak çözüldü ve hekzan (1 mL) ilave edilerek buzdolabında (-18°C) kristallendirilmeye tabi tutuldu (120 mg, % 87), EN: 67,5°C.

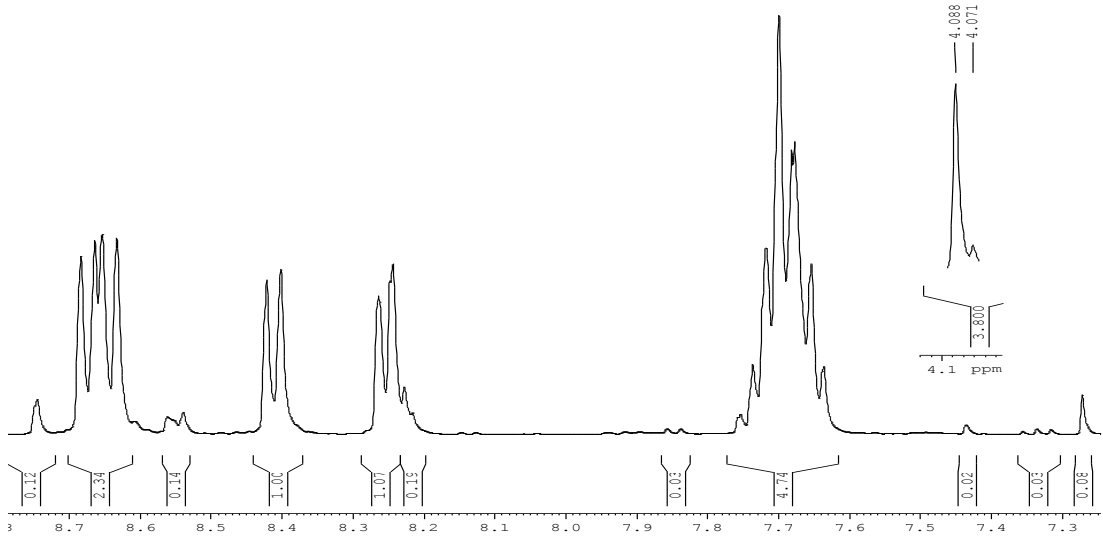


Şekil 3.25. 9-Metoksifenantren (3)'in 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

9-metoksi,10-Bromofenantren (**32**); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.70- 8.63 (dd, 2H), δ 8.42 (d, 1H), δ 8.26 (d, 1H), δ 7.76- 7.63 (m, 4H). ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 131, 129, 128.1, 127.8, 127.7, 127.4, 127.3, 126.5, 123.1, 123, 122.6, 113.8, 61.2. IR (KBr, cm^{-1}): 3073, 3006, 2983, 2931, 2821, 2360, 1589, 1486, 1446, 1305, 1228, 1110, 1081, 981, 906, 748, 717, 649

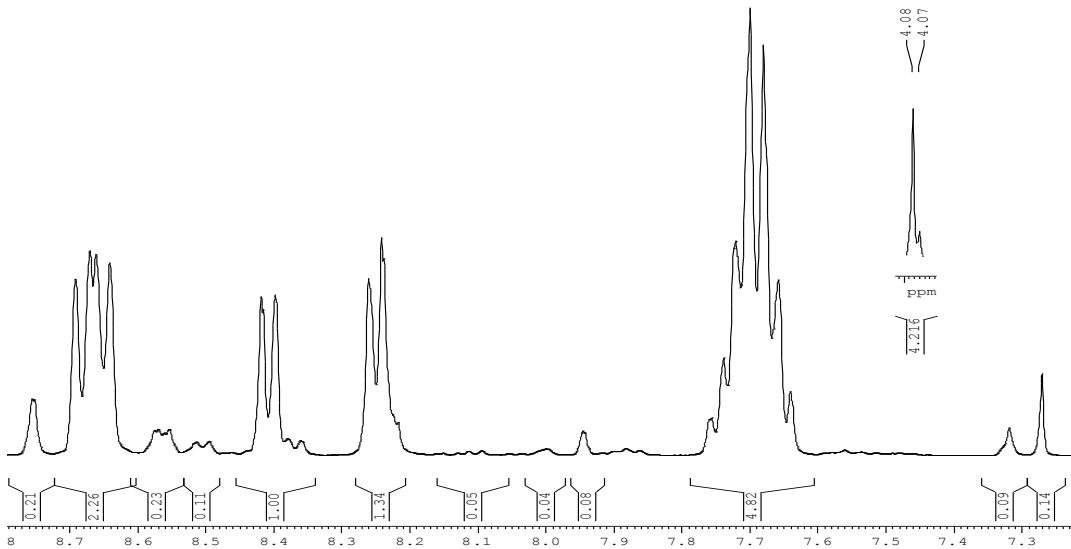
2 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

9-Metoksifenantren (**3**)'in (100 mg, 0,48 mmol) CCl₄ deki (5 mL) de çözeltisine Br₂ (0,05 mL 0,96 mmol) ilave edildi. Yoğun HBr çıkışı gözlemlendi. Kurutma tüpü takıldı ve buzdolabına (5°C) konuldu. 16. günde reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yağimsı ham ürünün (155 mg) ¹H-NMR incelemeleri 9,10-metoksifenantren (**32**): 6,9-dibromo-10-metoksifenantren (**33**) karışımını (80:20 oranında) göstermektedir.



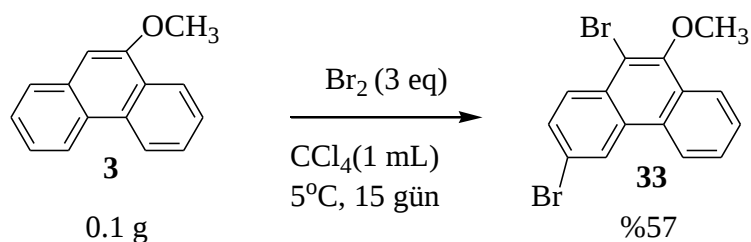
Şekil 3.26. 9-Metoksifenantren (3)'in 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

Reaksiyon, 2.5 Eşdeğer Mol Brom ile tekrarlandı. 9-Metoksifenantren (3)'in (100 mg, 0,48 mmol) CCl_4 deki (3 mL) çözeltisine Br_2 (192 mg, 1,2 mmol) ilave edildi. Kurutma tüpü takılarak buzdolabına (5°C) konuldu. 21. günde reaksiyon sonlandırıldı. Ancak dibrom ürünü yerine ana ürün olarak monobrom ürünü yan ürün olarak diğer ürünler gözlemlendi.



Şekil 3.27. 9-Metoksifenantren (3)'in 2,5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

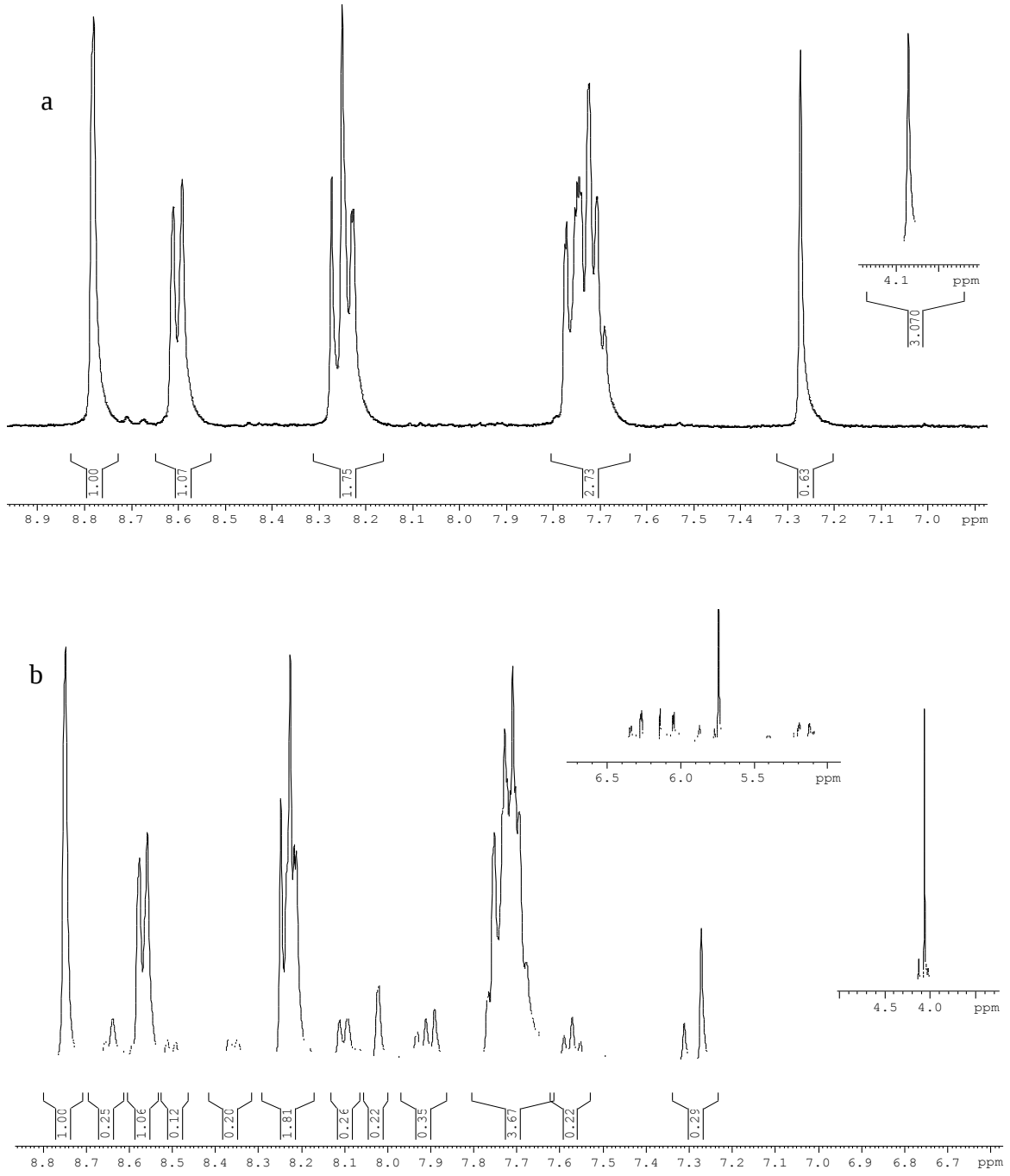
3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon



Şema 3.8

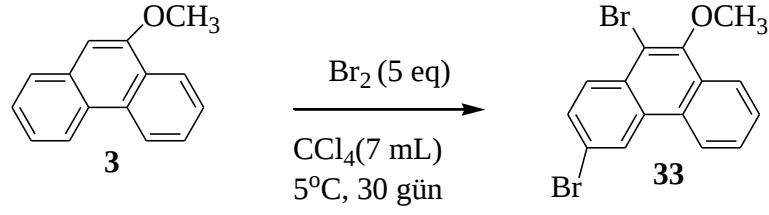
9-metoksifenantren (**3**)'in (100 mg, 0,48 mmol) CCl₄ deki (1 mL) çözeltisine 3 eq Br₂ (230 mg, 1,44 mmol) ilave edildi. Kurutma tüpü takılarak buzdolabına (5°C) yerleştirildi. 15 gün sonra çökelek oluşumu gözlemlendi. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham ürün (140 mg) ¹H-NMR incelemelerinde dibrom metoksifenantrenin (**33**) yanında 2 adet yan ürün ve katılma ürünleri gözlemlendi. Ham ürün silikajel (2g) içeren kolondan toluen: hekzan (40 mL, % 10) çözücü sistemi ile süzüldü. Süzülen ham ürün (136 mg) metilen klorürde (0,5 mL) çözöldü ve hekzan (2 mL) ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. Oda sıcaklığında iğne kristal oluşumu gözlemlendi kristal üstü ayrıldı (58 mg, iğne kristal). Kristal üstü buzdolabına (-18°C) konuldu. İkincil kristallerde elde edildi (43 mg). 6,9-dibromo-10- metoksifenantren (**33**) saf halde elde edildi (101 mg, %57 verim). E.N: 134-135°C

6,9-dibromo-10- metoksifenantren (**33**); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.78 (s,1H), δ 8.59 (d, 1H), δ 8,25 (d,1H), δ 8.23 (d,1H) δ 7.78- 7.67 (m,3H), δ 4.1 (s, 3H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 152.4, 130.7, 129.8, 129.7, 129.5, 128.4, 127.9, 127.8, 125.4, 123.1, 123.0, 121.0, 113.2, 61.2. IR (KBr, cm⁻¹): 3901, 3735, 3650, 2994, 2937, 2832, 2360, 2339, 1716, 1419, 1294, 1093, 977, 761, 684.



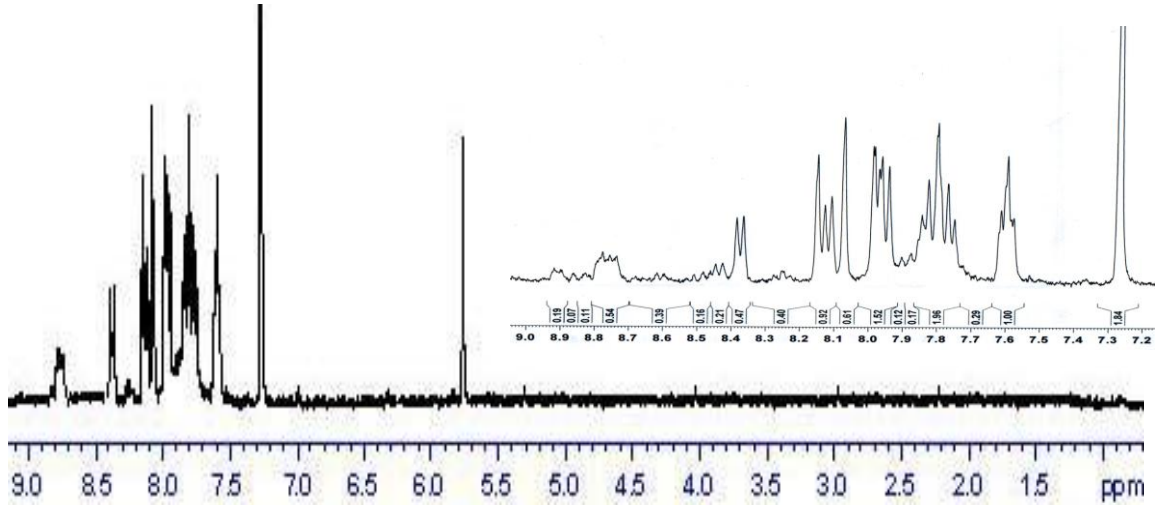
Şekil 3.28. a) Dibrommetoksi **33** ürününün ^1H -NMR spektrumu. b) 9-Metoksifenantren (**3**)'in 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

5 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

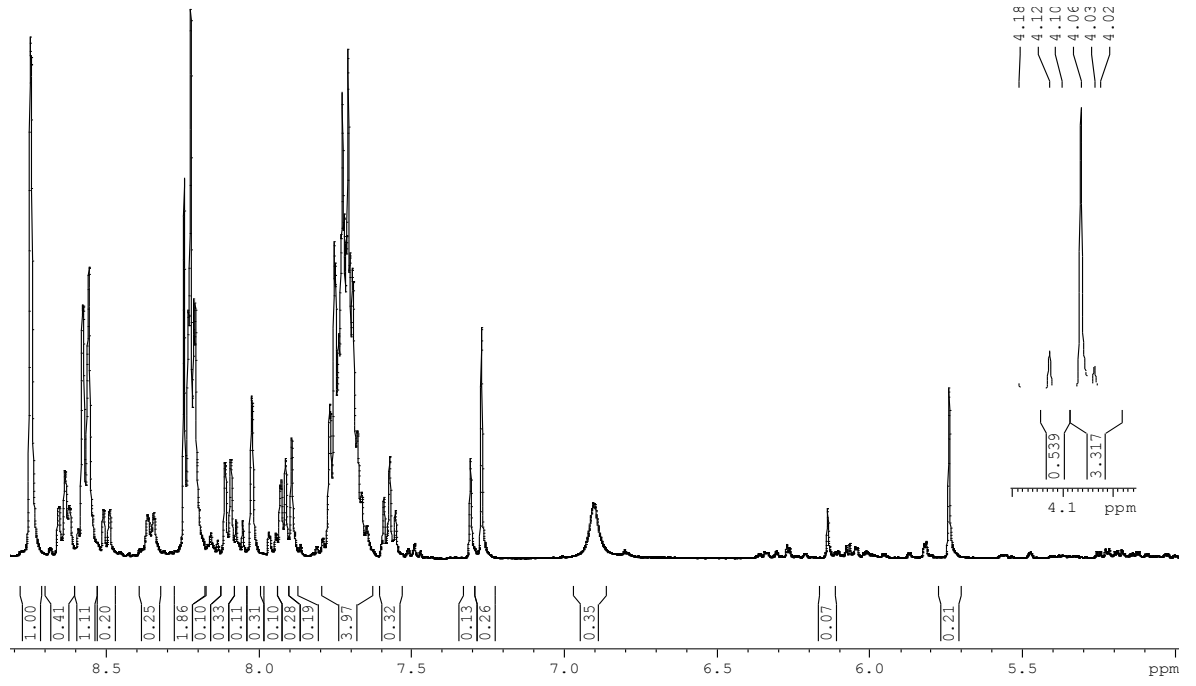


Şema 3.9

9-Metoksifenantren (**3**)'in (300 mg, 1,44 mmol) CCl_4 (7 mL) deki çözeltisine brom (1.15 g, 7,2 mmol) ilave edilerek gerçekleştirilen reaksiyon 30 gün 5°C 'de buzdolabında bekletildi. Reaksiyon kabında dipte çözünmeyen bir katı oluştu. Çökelek ve çökelek üstü ayrıldı. ^1H -NMR incelemelerinde çökeleğin hidroksifenantren türevleri (sekonder ürünler) olduğu anlaşılmaktadır ve ileri araştırmalar gerektirmektedir.



Şekil 3.29. 9-Metoksifenantren (**3**)'in 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda çökelek kısmının ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

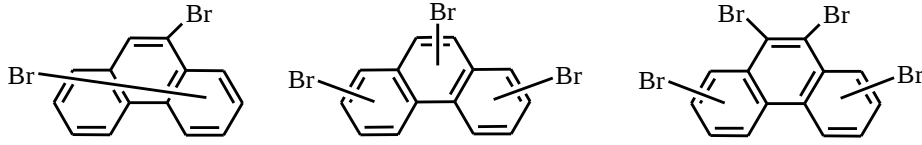


Şekil 3.30. 9-Metoksifenantren (3)'in 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu. Çökelek üstü kısmın ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. 9-Bromfenantren (2)'in Moleküler Brom ile Reaksiyonları

Üç halkalı benzenoid bir aromatik bileşik olan fenantrende brom atomlarının bağlanacağı 10 farklı konum bulunmaktadır. Fenantrenin çekirdek bromlanması sonucu çok sayıda bölge izomerinin oluşması mümkündür. 25 adet di-, 61 adet tri- ve çok sayıda tetra- türevi oluşabilir (Şema 4.1). Çıkış bileşiği olarak 9- Bromfenantren (2) kullanıldığında ise bromun bağlanacak karbon sayısı 9'a inmekte ve izomer sayısı ise bir derece sınırlanmaktadır (9 adet di-, 26 adet tri-, 10 adet tetrabromofenantren).



Şema 4.1

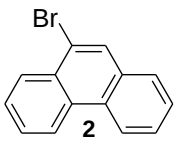
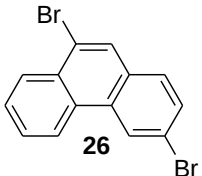
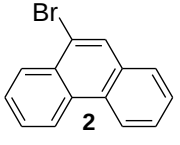
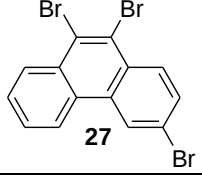
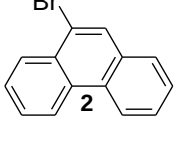
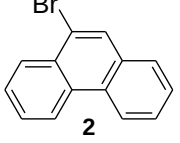
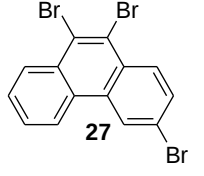
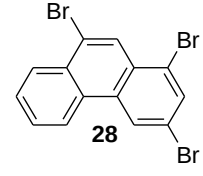
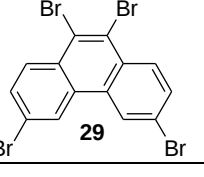
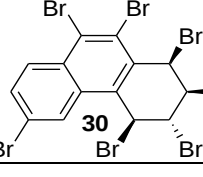
Bu nedenle bu çalışmada fenantrenin bromlanması yerine 9-Bromfenantren (2)'in bromlanması incelendi. Seçici olarak ürün oluşumu için reaksiyon parametreleri değiştirildi. Isı, çözücü polaritesi ve derişimi gibi parametreler değiştirilerek reaksiyonun yönü elektrofilik veya radikalik mekanizmaya kaydırılabilmektedir. Düşük sıcaklıkta, karanlık ve polar çözücü ortamlarındaki dönüşümler elektrofilik mekanizma üzerinden yürürken, yüksek sıcaklıkta, apolar çözücü ortamlarında ya da ışık ortamında radikalik katılma hakim hale gelmektedir. Bu değişkenlerin kontrolü ve farklılaştırılması ile seçicilikte önemli değişiklikler elde edilebilmektedir. Üstelik uygun katı destek maddeleri kullanılarak reaksiyon yönü ve seçicilikte önemli değişimler elde edilebilmektedir.

Ürünler ister dibromür, isterse tribromür yapılarında olsun yaklaşık aynı R_f değerleri gösterdiğinden kromatografik olarak ayrılması mümkün olmamaktadır. Moleküllerin düzlemsel yapıda olması ve bağlanan brom atomları düzlemle aynı doğrultuda bulunduğu tabakalar arasında benzer bağlanma (moleküller arası) göstermektedir. Ürünler kromatografik olarak ayıramadıklarından fraksiyonlu kristallenme ile ayırmaya çalışıldı. Deney sonuçları toplu olarak Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

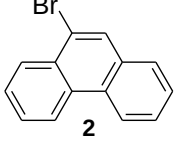
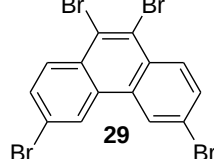
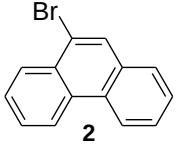
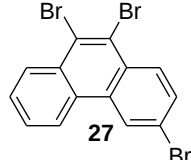
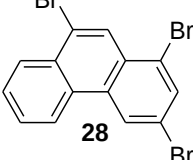
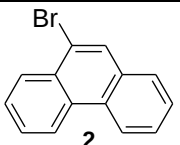
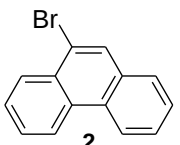
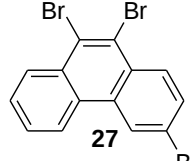
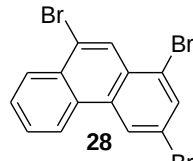
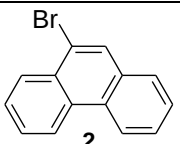
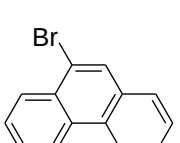
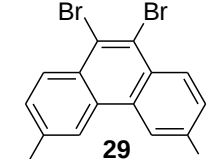
Reaksiyonlarda dikkat çeken diğer bir husus az çözücü ortamında reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesidir. Örneğin reaksiyon bir gecede tamamlanabilmektedir. İlgi çekici diğer bir nokta ise metilen klorür ortamında ve az çözücünün kullanımı ile yaklaşık %50 oranında katılma ürünleri oluşmasıdır.

Deney şartlarına bağlı olarak her defasında ürün dağılımı farklı olmaktadır. Deney şartları değiştirildiğinde farklı ürünlerin oluştuğu NMR spektrumlarının incelenmesinden bariz bir şekilde anlaşılmaktadır. Bu çalışma ileride yapılacak kapsamlı çalışmaların bir ön çalışması niteliği taşımaktadır. Çünkü bu çalışmada 9-bromfenantren (2)'in broma karşı reaktivitesi ve davranışı ortaya konmuştur. Ayrıca çözücü cinsi ve miktarının reaksiyon yönü ve ürün dağılımına etkisi araştırılmış, dönüşümün az çözücü ortamında hızlandığı gösterilmiştir. CCl_4 ve CH_3CN çözücülerinde daha seçici ürünler gözlemlendiği belirlenmiştir.

Tablo 4.1. 9-bromfenantren ve 9-metoksifenantrenin bromlanma reaksiyonları ve reaksiyon şartları

Başlangıç Maddesi	9-Bromfenantren Miktarı	Brom Miktarı	Çözücü/Miktar	Süre	Katalizör	Şartlar	İzole Edilen Ürün(ler) /Tahmini Yapı
	0,5 g/1.94 mmol	0.372g/1.2 eşdeğer mol	CH ₂ Cl ₂ /3 mL	11 gün	---	-16°C, karanlık	
	0,5 g/1.94 mmol	0,683/2.2 eşdeğer mol	CH ₂ Cl ₂ / 3 mL	27 gün	----	-16°C, karanlık	
	0,5 g/1.94 mmol	0,961/3.1 eşdeğer mol	CH ₂ Cl ₂ / 3 mL	2 ay	----	-16°C, karanlık	---
	1g/3.8 mmol	3.107g/5 eşdeğer mol	CH ₂ Cl ₂ / 5 mL	2 gün	---	-18°C, karanlık	   

Tablo 4.1. 9-bromfenantren ve 9-metoksifenantrenin bromlanma reaksiyonları ve reaksiyon şartları (Devamı)

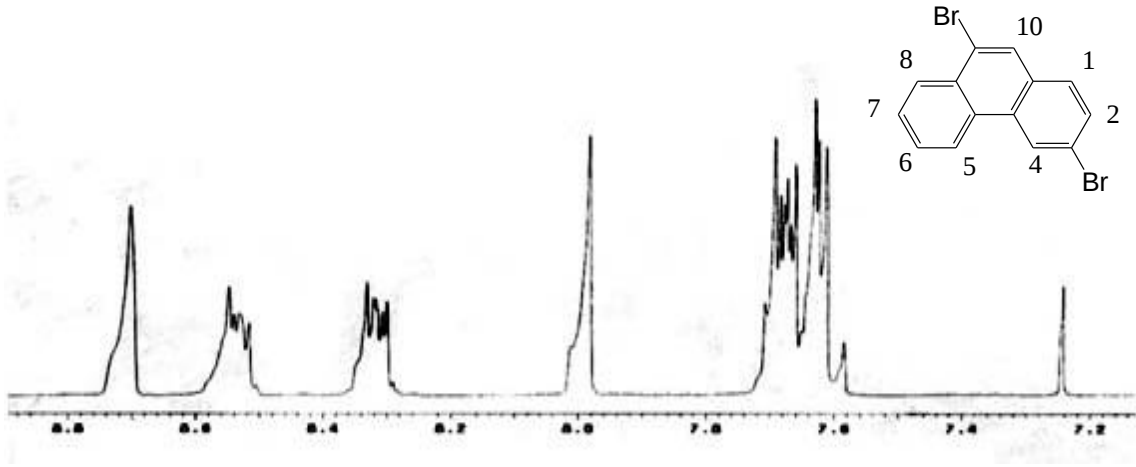
	515 mg/2 mmol	1,278g/4 eşdeğer Mol	CH ₂ Cl ₂ / 30 mL	45 gün	SiO ₂	"	
	515mg/2 mmol	1,278g/4 eşdeğer Mol	CH ₂ Cl ₂ / 20 mL	30 gün	Al ₂ O ₃	5°C, karanlık, Karıştırarak	 
	1g/3.8 mmol	0.62 g/1 eşdeğer Mol	CCl ₄ / 10 mL	50 gün	---	5°C, karanlık	---
	0.5 g/1.9 mmol	0.62 g/2 eşdeğer mol	CCl ₄ / 1.5 mL	30 gün	---	5°C, karanlık	 
	0.5 g/1.9 mmol	0.93 g/3 eşdeğer Mol	CCl ₄ / 4 mL	30 gün	---	5°C, karanlık	---
	0.5 g/1.9 mmol	3.11 g/10 eşdeğer mol	CCl ₄ / 1 mL	30 dak.	---	5°C, karanlık	

Tablo 4.1. 9-bromfenantren ve 9-metoksifenantrenin bromlanma reaksiyonları ve reaksiyon şartları (Devamı)

2	1g/3.8 mmol	3.107g/5 eşdeğer mol	CH ₃ CN/ 15 mL	2 gün	---	-18°C, karanlık	---
3	0.1 g/0.48 mmol	0.07 g/1 eşdeğer Mol	CCl ₄ / 2 mL	30 dak.	---	5°C, karanlık	32
3	0.1 g/0.48 mmol	0.16 g/2 eşdeğer mol	CCl ₄ / 5 mL	16 gün	---	5°C, karanlık	32
3	0.1 g/0.48 mmol	0.19 g/2.5 eşdeğer mol	CCl ₄ / 3 mL	21 gün	---	5°C, karanlık	32
3	0.1 g/0.48 mmol	0.23 g/3 eşdeğer mol	CCl ₄ / 1 mL	15 gün	---	5°C, karanlık	33
3	0.3 g/1.44 mmol	1.15 g/5 eşdeğer mol	CCl ₄ / 7 mL	30 gün	---	5°C, karanlık	33

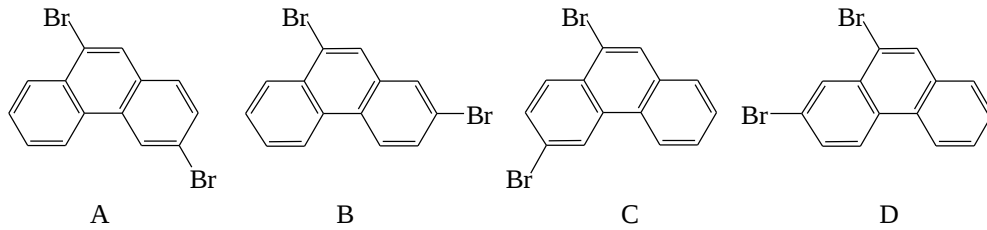
4.1.1. Metilen Klorür Ortamında 1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu

9-Bromfenantren (2)'in CH_2Cl_2 'deki çözeltisine 1 eşdeğer mol brom ilave edilerek gerçekleştirilen reaksiyonda tahminen 2 veya 3 üründen ibaret bir karışım meydana geldi (Şekil 3.2). Fraksiyonlu kristallendirme işleminde dibromür ayrıldı (%10 verim). Ayrılan ürünün spektroskopik incelemeleri sonucu yapının 3,9-dibromfenantren (26) formül yapısı ile uyum sağlamaktadır (Şekil 3.3 ve 4.1).



Şekil 4.1. 3,9-dibromfenantren (26)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

Bileşiğin ^1H -NMR spektrumu dibromfenantren yapısını göstermektedir. δ 8.01 ppm'deki singlet H_{10} protonuna aittir. 9-bromfenantren (2)'de H_{10} protonu δ 8.10 değerindedir. Spektrumda bir singlet daha bulunmaktadır. Bu duruma göre yapılar Şema 4.3'de görülen yapılardan birisine ait olacaktır.



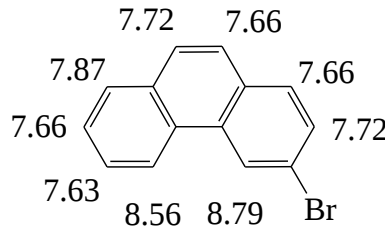
Şema 4.3

9-bromfenantren (2)'in spektrumunu incelediğimizde C_9 karbonuna bağlı bromla aynı uzayı paylaşan halkadaki H_5 ve H_8 multipler sinyalleri vermektedir. Bromun γ -Gauch etkisi ile H_8 daha aşağı alana kaymıştır. Halbuki diğer halkadaki H_1 ve H_4 , dublet olarak

gözlenmektedir. Bu gözlem, A yapısı ile uyum sağlamaktadır. Çünkü δ 8.33 ve δ 8.51 ppm de iki multiplet uzak mesafe etkileşmelerinin varlığını göstermekte ve ilgili halkada brom atomunun bulunmadığını göstermektedir. Dolayısıyla bu iki multipletin H_5 ve H_8 'e ait oldukları kesinleşmektedir. δ 8.72 ppm de gözlenen singlet H_4 protonuna aittir. Çünkü H_4 , H_5 ile γ -Gauch etkisinde kaldığından daha aşağı alanda rezonans olmaktadır.

	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10
9-Bromfenantren (a)	7.73	7.55	7.61	8.57	8.61	7.65	7.65	8.33	-	8.04
1-Bromfenantren (b)	-	8.21	7.80- 7.95	8.69	8.69	7.80- 7.95	7.80- 7.95	7.80- 7.95	7.80- 7.95	7.80- 7.95
3- Bromfenantren (c)	7.66	7.72	-	8.79	8.57	7.63	7.66	7.87	7.72	7.63

Tablo 4.2. Bilinen monobromfenantrenlerin ^1H -NMR değerleri (a) SDBS No. 7274; (b) Skoric ve ark., 2003 (c) SDBS No. 51078



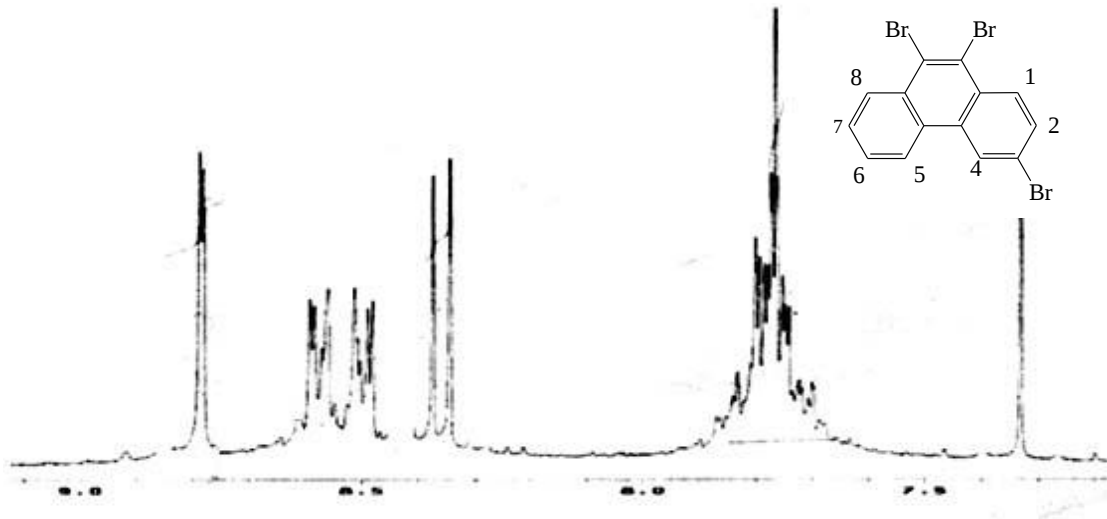
Şema 4.4. 3-Bromfenantren (9)'in protonlarına ait ^1H -NMR değerleri

3-bromfenantren (9)'in ^1H -NMR değerleri özellikle H_1 ve H_4 protonları için yorumlarımızı doğrulamaktadır. Çünkü bu bileşikte H_4 δ 8.79 ppm de rezonans olurken, H_1 7.66 ppm de sinyal vermektedir.

^{13}C -NMR sepkrumunda 6'sı kuaterner 14 pik gözlenmekte ve dibromür yapısı ile uyum göstermektedir. Aromatik karbon atomları 131.4, 130.9, 130.6, 130.3, 129.9, 129.3, 128.5, 128.3, 127.9, 125.9, 123.0, 122.5, 121.6 ppm de rezonans olmuşlardır.

4.1.2. Metilen Klorür Ortamında 2 Eşdeğer Mol Brom İle Reaksiyonu

9- bromfenantren (2)'in CH_2Cl_2 çözücüsü içinde yapılan reaksiyonda 1 ve 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonundan elde edilen ürün karışımlarının ^1H -NMR spektrumlarını kıyasladığımızda oldukça farklılıklar ve yeni sinyaller gözlenmektedir (Şekil 3.2 ve 3.4). δ 7.4 ppm de gözlenen triplet her iki spektrumda da yaklaşık aynı şiddette kendini göstermektedir. δ 8.1 ppm deki dubletin ana ürüne ait sinyal olduğu anlaşılmaktadır. Kristallendirme çabaları sonucu bu ürün az miktarda (18 mg, % 2.2 verim) izole edilebilmiştir. Bileşiğin 3,9,10-tribromfenantren (27) yapısında olduğu anlaşılmaktadır. 3,9-dibromfenantren (26) için söylediklerimiz bu yapı içinde geçerli olmaktadır. 3,9-dibromfenantren (26) yapısında gözlenen H_{10} protonuna ait singlet sinyali, C_{10} karbonuna brom bağlandığından kaybolmuştur. H_1 protonunun dubleti oldukça aşağı alana (8.3 ppm) kaymıştır. Bu, bromun γ -Gauch etkisini açıkça göstermektedir (Şekil 3.5 ve 4.2).

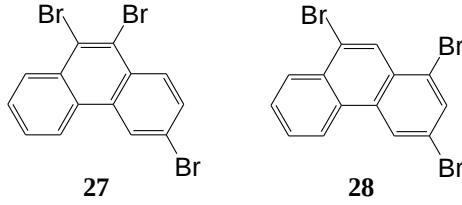


Şekil 4.2. 3, 9, 10-tribromfenantren (27)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

4.1.3. Metilen Klorür Ortamında 3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu

Bir önceki deneyle aynı şartlarda 9-bromfenantren 3 eq brom ile muamele edildi. 2 ay sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen karışımdaki ürünlerin (Şekil 3.6) kristallendirilerek ayırma çabaları sonuç vermedi. Bir önceki deneyden elde edilen ürün karışımının ^1H -NMR spektrumu (Şekil 3.4) ile karşılaştırdığımızda δ 7.4 ppm civarındaki sinyalin oldukça küçüldüğü görülmektedir. İki adet ana ürün olduğu ve

karışımda baskın durumda bulundukları dikkat çekmektedir. Ana ürün olduğu anlaşılan moleküle ait belirgin sinyal δ 7.88 ppm de gözlenmektedir. Bu sinyal H_{10} protonunu açıkça göstermektedir. δ 8.40 ve δ 8.60 ppm de multipletlerin gözleendiği ikinci bir ürün bulunduğu anlaşılmaktadır. Ana ürünlerden birisi her üç halkada da birer brom atomunun bulunduğu ürün olacaktır. Karışımda ana ürün olarak belirlenen muhtemel yapılar Şema 4.6'da verilmektedir.



Şema 4.6

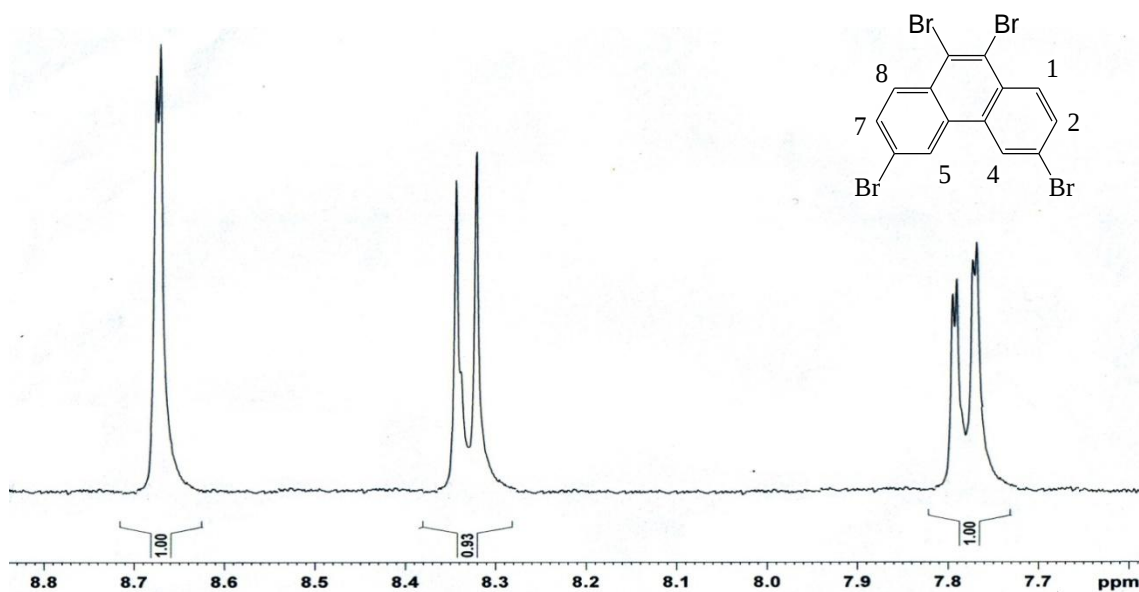
2 eq brom ile gerçekleşen reaksiyonda izole edilen molekülün (Şekil 3.4) bu reaksiyonda miktarı arttığı görülmektedir.

4.1.4. Metilen Klorür Ortamında 5 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu

9-Bromfenantren (**2**)'in CH_2Cl_2 deki çözeltisine beş eşdeğer mol brom ilave edildi. İnce tabaka kromatografisi incelemeleri sonucu yer değiştirme ve katılma ürünleri olmak üzere iki ürün grubunun oluştuğu gözleendi. Katılma ürünleri-yer değiştirme ürünü oranı yaklaşık 1:1 olduğu integral incelemelerinden anlaşılmaktadır. Karışım fraksiyonlu kristallenmeye tabi tutuldu. 4 ürün saf olarak izole edildi. 3,6,9,10-tetrabromfenantren (**29**, 42 mg, % 2,7), 1,3,9-tribromfenantren (**28**, 34 mg, % 2.2) ve (1R,2S,3S,4S)-1,2,3,4,6,9,10-heptabromo-1,2,3,4-tetrahidrofenantren (**30**, 87 mg, % 5,6) saf olarak ayrıldı.

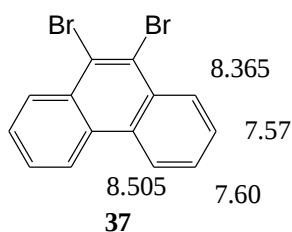
Tetrabromfenantren (**29**)'in 1H -NMR spektrumunda beklendiği gibi simetrik pik grupları görülmektedir.

Simetrik tetrabromür ün 1H -NMR spektrumunu 3,9,10-tribromfenantren (**27**)'inki ile kıyasladığımızda yapının 3,6,9,10-tetrabromfenantren (**29**) yapısı olduğu desteklenmektedir.



Şekil 4.3. 3,6,9,10-Tetrabromfenantren (**29**)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

İki bileşiğin spektrum değerlerini karşılaştırdığımızda her iki bileşiklerin H_1 , H_2 ve H_4 protonları yaklaşık aynı kimyasal kayma değerleri ile sinyal sistemleri vermektedir (Şekil 3.10 ve 4.3). Yapıda H_{24} meta etkileşmesi gözlenmektedir ($J=2$ Hz).

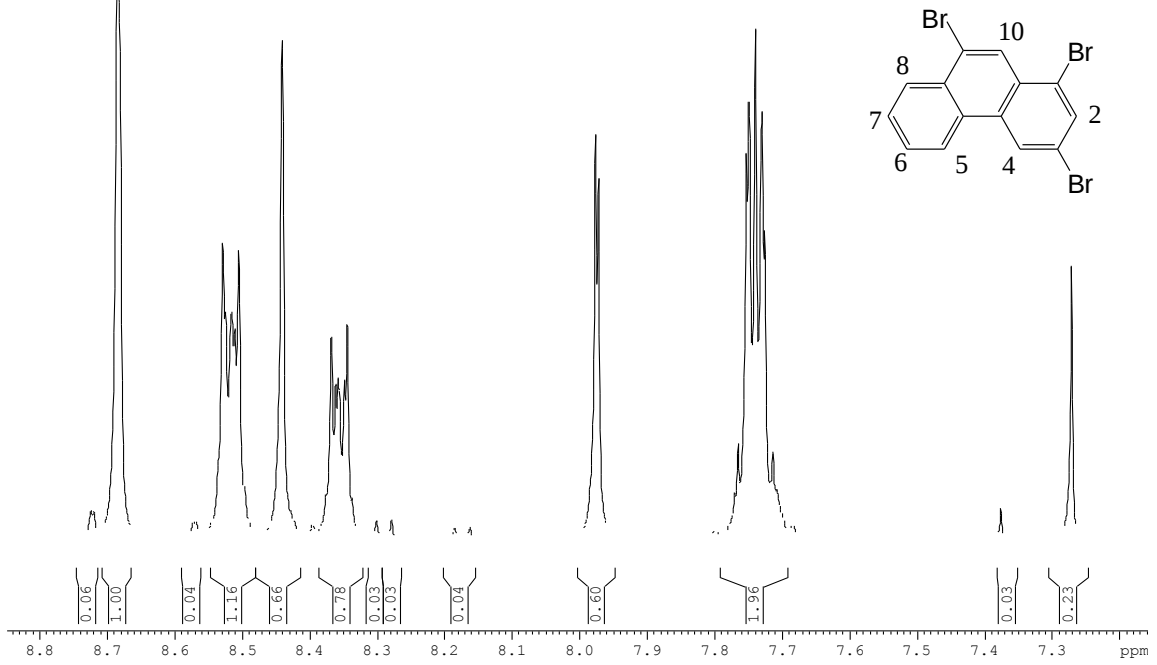


Şekil 4.7

Bileşiğin spektrumu bilinen bileşik 9,10-dibromfenantren (**37**)'in ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.7) ile kıyaslanabilir (SDBS No. 9731) H_1 (veya H_8) protonlarının kimyasal kayma değerleri tetrabromür (**29**)'ünki ile yaklaşık aynı değerdedir. Bu durum, önerilen yapıyı teyit etmekte, alternatif yapı olan 2,7,9,10-tetrabromür yapısında olmadığını göstermektedir.

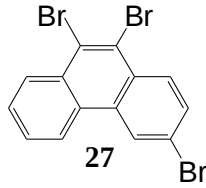
İzole edilen tribromür (**28**)'ün ^1H -NMR spektrumu (Şekil 3.9 ve 4.4) 3,9-dibromür (**26**) bileşiğinkine (Şekil 3.3) ile kıyaslanabilir. δ 8.35 ve 8.52 ppm de multiyet gözlenmesi H_5 ve H_8 protonlarını içeren halkaya brom atomunun bağlı olmadığını göstermektedir.

H₁₀'a ait singletten başka 2 singlet sinyalinin varlığı brom atomlarının diğer halkaya meta konumunu gösterir.

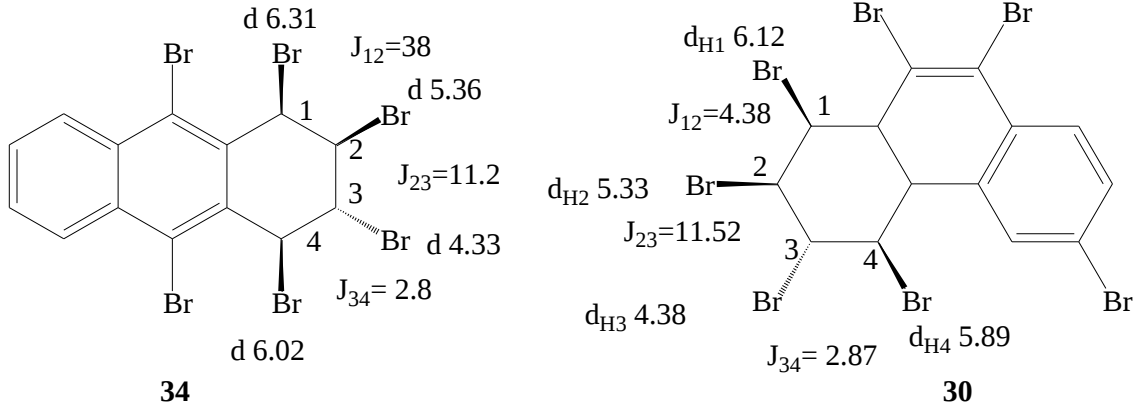


Şekil 4.4. 1,3,9 -Tribromfenantren (27)'in ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

İki üründen ibaret olan karışımı (270 mg) teşkil eden diğer tribromürün 3,9,10-tribromfenantren (27) yapısında olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.8).



Katılma ürünü heptabromür **30**'in 3 adet aromatik sinyal grubu iki aril halkasında 3 brom atomunun bulunduğunu gösterir. Heptabromürün, tribromür **27**'ye brom katılması ile oluştuğu anlaşılmaktadır. 9,10-dibromantresen (**17**)'in bromlanmasından elde edilen cis-trans-trans hekzabromür (**34**)'ün ¹H-NMR spektrumu ile heptabromür (**30**) benzer sinyal grupları oluşturmaktadır (Çakmak, 2006). Her iki yapıda da doymuş protonlar benzer sinyal sistemleri ve etkileşme sabiti değerleri vermektedir. Bu durumda hekzabromür ile heptabromürün aynı stereokimyaya sahip olduğu söylenebilir (Şema 4.8). Kesin yapı X-ray yapı analizi sonucu ortaya çıkarılacaktır.



Şema 4.8

4.2. 9-Bromfenantren (2)'in Zeolit Destekli Ortamda Brom ile Reaksiyonu

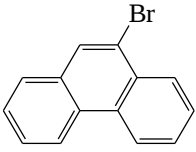
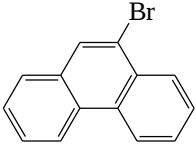
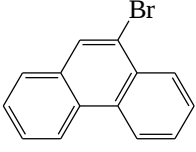
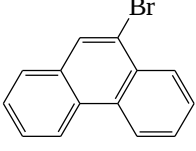
CH₂Cl₂ (30 mL)'de 9-Bromfenantren (2)'in (515 mg, 2 mmol) SiO₂ (0,5 g, 4,2 eq) ortamında bromla (1,28 g, 4 eq) muamelesi sonucu elde edilen ham ürünün spektrumu (Şekil 3.13) incelendiğinde ana ürün olarak 3,6,9,10-tetrabromfenantren (29) oluştuğu ayrıca iki tribromür oluştuğu gözlenmektedir. GC analizinde, pik alanları baz alınarak yüzde oranları belirlenmiştir. Bileşenlerin numune içinde, % 2 bir adet tetrabromür, % 70 oranında dört adet tribromür ve % 28 oranında iki adet dibromürden olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla reaksiyonda 8 adet ürün oluştuğu söylenebilir. ¹H-NMR spektrumunda tetrabromür ana ürün olarak gözlendiği halde gaz kromatografisi analizinde çok az nispette gözlenmesi, tetrabromürler ağır moleküller olduğundan çok düşük nispette gaz haline geçmesiyle açıklanabilir. Bu yüzden GC analizinin verdiği bilgi reaksiyonda oluşan ürünlerin nispi yüzdelerinden ziyade kaç adet ürün oluştuğu bilgisi daha önemli olmaktadır.

9-Bromfenantren (2)'in (515 mg, 2 mmol) CH₂Cl₂ (85 mL) de Al₂O₃ (0,875 g, 4,2 eq) ortamında bromla (1,28 g, 4 eq) muamelesi sonucu gerçekleştirilen deneyde, 3,9,10-tribromfenantren (27) ve 1,3-9-tribromfenantren (28) ağırlıklı ürünleri olarak oluşmaktadır (Şekil 3.16). SiO₂ ile yaklaşık aynı şartlarda gerçekleşmesine rağmen ürün dağılımı aynı olmamaktadır. Al₂O₃ ortamında tribromür ağırlıklı ürünler oluştuğu halde, SiO₂ ortamında tetrabromür ağırlıklı ürünler oluştuğu gözlenmektedir.

4.3. 9-Bromfenantren (2)'in CCl₄ Ortamında Bromlama Reaksiyonu

CCl₄ ortamında (5°C) yapılan ön deneme; 9-Bromfenantren (2)'in aşırı brom ile reaksiyonunda oluşan katılma ürünü miktarının asgari düzeyde kaldığını ve üstelik daha seçici ürün oluşumunu gösterdi. Bu nedenle, 9-Bromfenantren (2)'in sırasıyla CCl₄ içinde 1, 2, 3 ve 10 eq brom ile bromlama reaksiyonları incelendi (Tablo 4.3).

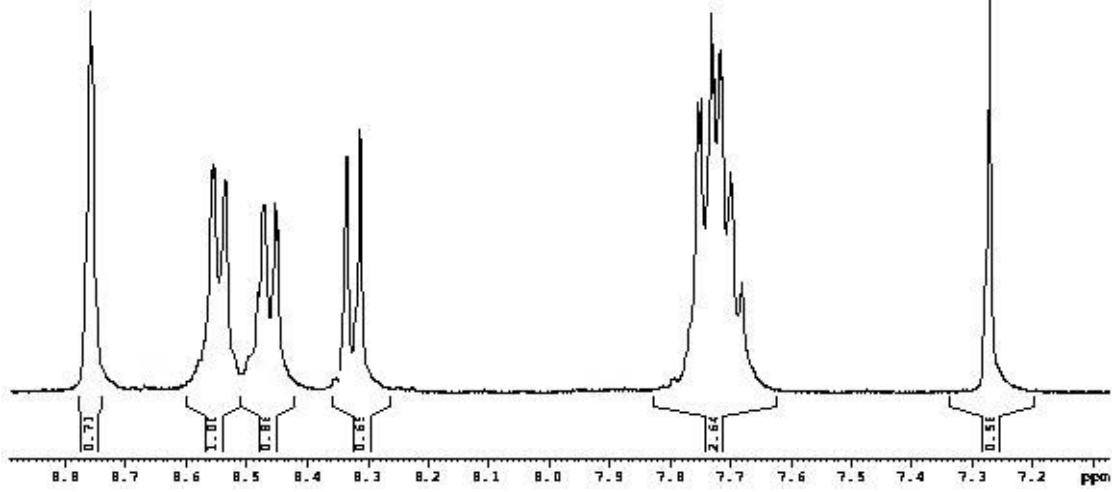
Tablo 4.3. 9-Bromfenantren (2)'in CCl₄ içinde brom ile reaksiyonu

Başlangıç maddesi	Miktar	Brom miktarı	Çözücü/Miktarı	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi
	1 g	1 eq	CCl ₄ /10 mL	5°C	50 gün
	0.5 g	2 eq	CCl ₄ /1.5 mL	5°C	30 gün
	0.5 g	3 eq	CCl ₄ /3 mL	5°C	30 gün
	0.5 g	10 eq	CCl ₄ /1 mL	5°C	1 saat

9-Bromfenantren, CCl₄'de 10 mL çözücüde 1 eşdeğer mol brom ile muamele edildi ve 50 gün bekletildi. Buna rağmen çok az dönüşüm gözlemlendi. Dönüşümün çok yavaş olması brom konsantrasyonunun az ve çözücü miktarının fazla olmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Yaklaşık %5-6 oranında gerçekleşen dönüşümde oluşan ürünün 4,9-dibromür [35] (veya 1,9-dibromür) olduğu tahmin edilmektedir.

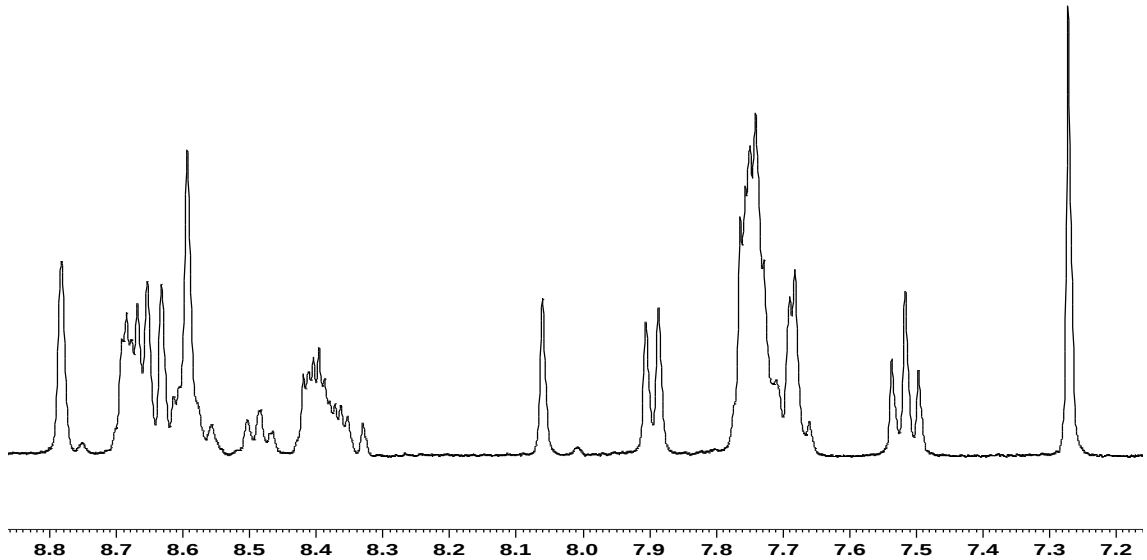
Bu defa çözücü CCl₄ (1.5 mL) miktarı az tutuldu (0.5 g, 1.9 mmol 9-Bromfenantren). 2 eq brom ile gerçekleştirilen reaksiyonda 3 adet ana ürün oluştuğu ¹H-NMR incelemelerinden anlaşılmaktadır (Şekil 3.9). Ana ürünlerden ikisinin 1,3,9-tribromfenantren (28) ve 3,9,10-tribromfenantren (27) olduğu söylenebilir. Diğer bir ürünün 4,9-dibromfenantren (35) olduğu anlaşılmaktadır. Ham ürünlerden saflaştırılarak

ayrılan ürünün ^1H -NMR spektrumu, 3,9,10-tribromfenantren (27) yapısı uyum sağlamaktadır (Şekil 4.5).



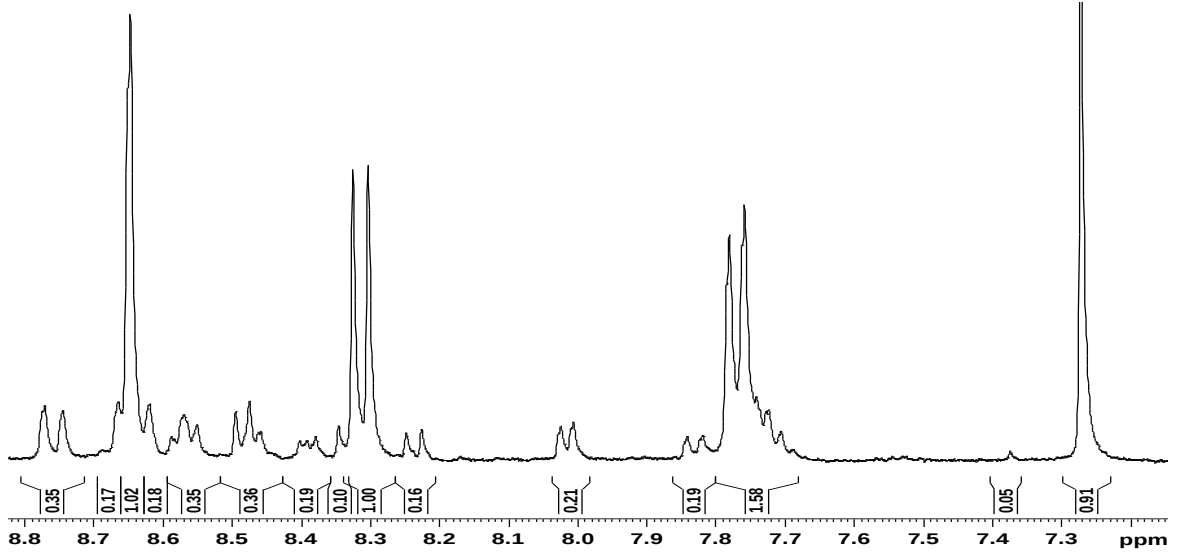
Şekil 4.5. 3,9,10-Tribromfenantren (27)'in ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 3 eq brom ile reaksiyonunda oluşan ham ürünün fraksiyonlu kristallendirme ile elde edilen katı çökelek tahminen iki üründen ibaret bir karışımdır. Bu ikili karışımı oluşturan ürünlerden birisi (Şekil 4.6) ana ürün olarak oluşan bileşik olduğu karışımın ^1H -NMR analizinden anlaşılmaktadır (δ 7.5 ppm).



Şekil 4.6. 9-Bromfenantren (2)'in 3 eq brom ile reaksiyon karışımından elde edilen ikili ürün karışımının ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

9-Bromfenantren (2)'in CCl_4 'de 10 eq brom ile reaksiyonunda ana ürün 3,6,9,10-tetrabromfenantren (29) oluşmaktadır (Şekil 4.7). Kristallenme sonucu çoğunluğu tetrabromür 24'den ibaret olan karışım elde edildi.



Şekil 4.7. 9-Bromfenantrenin 10 eq brom ile reaksiyonunda kristallenme ürününün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

4.2 9- Metoksifenantren (3)'in Moleküler Brom İle Reaksiyonları

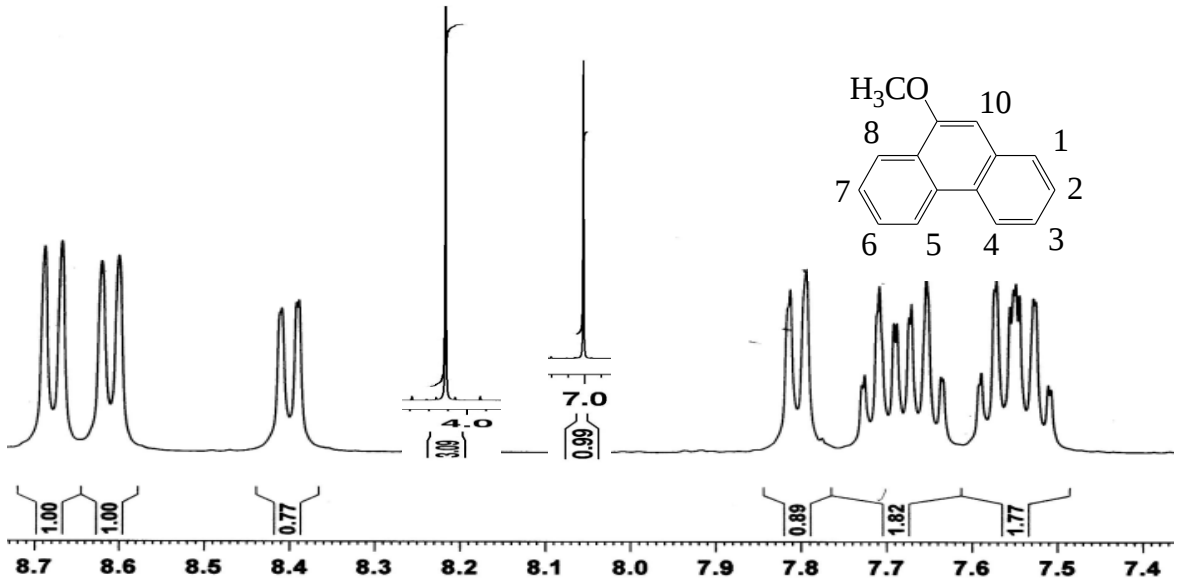
9-Bromfenantren'in bromlanmasından oluşan bromofenantrenleri yakın R_f değerleri yüzünden kromatografik olarak ayırmak mümkün olmamaktadır. Kristallenme yoluyla ise sınırlı miktarlarda ürün ayrılması gerçekleşmektedir. Halbuki 9-metoksifenantren (3)'in bromlanmasından kromatografik olarak ayrılabilen fenantren türevleri elde edilmesi beklenir. Metoksi grubu halka ile aynı düzlemde yer almadığından düzlemsel yapı bozulmaktadır. Metoksifenantren türevleri bromofenantrenlere göre daha polar yapı sergileyeceğinden daha kolay kristallenme gösterebilir. Daha da önemlisi, metoksi grubu halkayı aktiveleştireceğinden, halkanın bromlanması daha çabuk yürüyecek ve muhtemelen daha seçici ürünler oluşacaktır. Diğer taraftan, arilmetoksitler HBr ile hidroksit türevlerine dönüşebilir. Hidroksitler ise başka gruplarla kolayca yer değiştirebilen ürünlerdir. Dolayısıyla, metoksi grubu da brom grubu gibi halkayı işlevsel hale getiren bir unsur olmaktadır.

Tablo 4.4. 9-Metoksifenantren (3)'in CCl₄ içinde bromlama reaksiyonları

9-Metoksifenantren Miktarı	Brom miktarı	Çözücü ve Miktarı	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi
100 mg	1 eq	CCl ₄ , 2 mL	5 ⁰ C	30 dak.
100 mg	2 eq	CCl ₄ , 5 mL	5 ⁰ C	15 gün
100 mg	2.5 eq	CCl ₄ , 3 mL	5 ⁰ C	21 gün
100 mg	3 eq	CCl ₄ , 1 mL	5 ⁰ C	15 gün
300 mg	5 eq	CCl ₄ , 7 mL	5 ⁰ C	30 gün

4.2.1. 9-Metoksifenantren (3) Eldesi

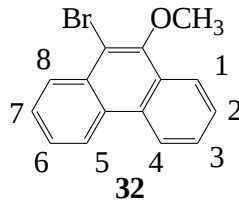
9-bromofenantren (2), sodyum metoksit ile bakır katalizörü eşliğinde literatürde belirtilen oranlarda reaksiyona sokuldu (Lindley, 1984). 9-metoksifenantren (3) %82 verimle oluştu. 9-bromfenantren (2)'de olduğu gibi, H₈ metoksi ile aynı uzayı paylaştığından γ -Gauch etkisi ile aşağı alana kaymıştır. 9-bromfenantrende bu proton (H₈) multipler verirken bu bileşikte dublet vermektedir. Bu durum, brom atomunun daha hacimli olması nedeniyle molekül düzleminde daha büyük bozulmaya neden olması ile açıklanabilir. δ 8.67 ppm de görülen dublet H₅'e, δ 8.39 ppm de görülen dublet ise H₈'e aittir. δ 8.60 ppm de görülen dublet ise H₅ in etkisiyle aşağı alanda rezonans olan H₄'e aittir. 10 konumundaki proton ise metoksi grubunun mezomerik etki ile elektronca zengin hale gelmiş ve δ 7.00 ppm de rezonans olmuştur. H₁ δ 7.79 ppm de dublet, H₃ ve H₂ δ 7.59-7.49 ppm de çakışmış durumda triplet vermektedir. H₆ ve H₇ ise δ 7.73-7.62 ppm de çakışmış durumda triplet vermektedir. Metoksi piki ise beklendiği üzere δ 4.11 ppm de kendini göstermektedir (Şekil 4.8).



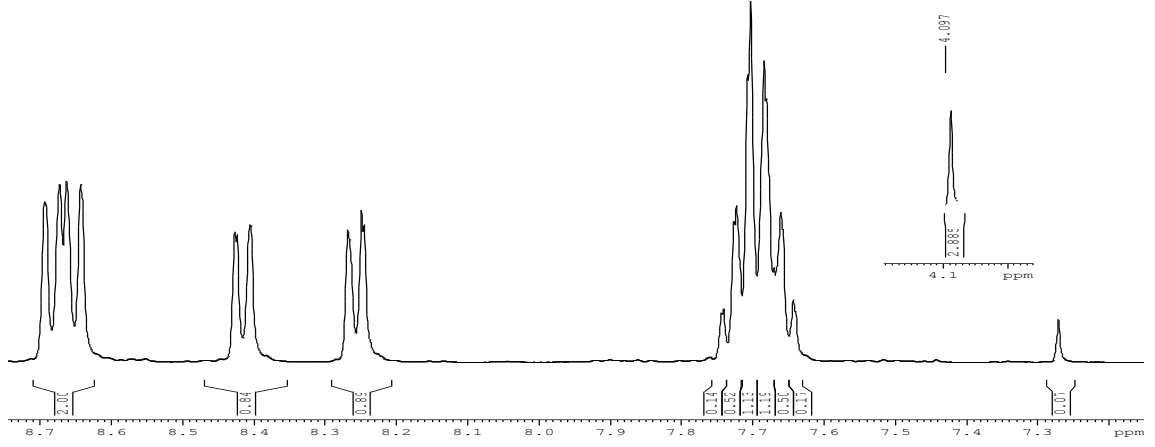
Şekil 4.8. 9-Metoksifenantren (3)'in ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

4.2.2. 1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

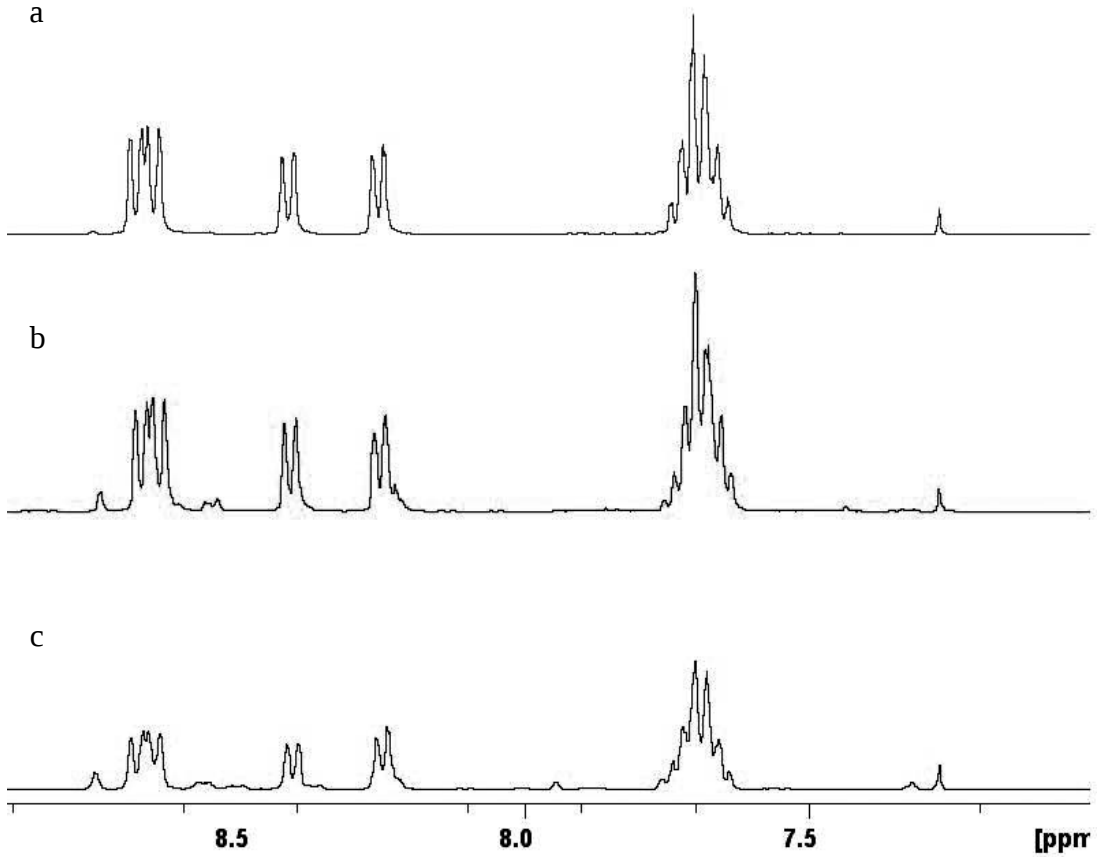
Literatürde Zupan ve ark., (1996) tarafından 9-metoksifenantren (3)'den 9-bromo-10-metoksifenantren (32)'in elde edildiğine dair kayıtlar yer aldığı halde literatüre ulaşamadığımızdan reaksiyon ayrıntıları elde edilememiştir. Çalışmamızda 9-metoksifenantren (3)'in CCl₄'de bromlanma reaksiyonu incelenmiştir. 9-metoksifenantren (3)'in CCl₄'de çözeltisine bir eşdeğer mol brom ilave edildi. Brom ilavesiyle, bromdan kaynaklanan koyu kırmızı renk hemen açıldı. Yoğun HBr çıkışı, hızlı yürüyen reaksiyonu göstermektedir.



9-metoksifenantren (3)'de δ 7.00 ppm görülen pikin kaybolması bromun 10 konumuna bağlandığını göstermektedir. H₄ ve H₅ (veya H₅ ve H₄) δ 8.65 ve 8.70 de gözlenmektedir. H₁ ve H₈ e at dubletler (AB sisteminin A kanatlarına ait dubletler (dd, J=12 Hz) 8.41 ve 8.26 da görülmektedir. H₂, H₃, H₆, H₇ ise 7.76-7.64 ppm de çakışık sinyaller gözlenmektedir. Metoksi grubuna ait protonlarının kimyasal kayma değeri ise δ 4.08 ppm olarak gözlenmektedir (Şekil 4.9).



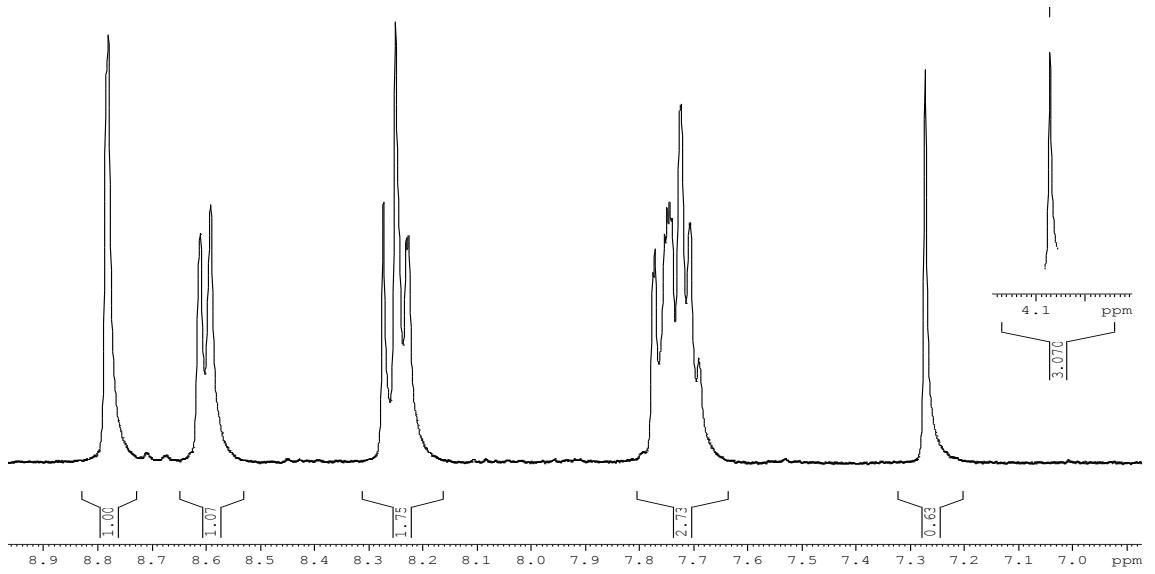
Şekil 4.9. 9-Metoksifenantren (3)'in CCl_4 'de 1 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz/ CDCl_3)



Şekil 4. 10. a) 9-Brom-10-Metoksifenantren (32)'in ^1H -NMR spektrumu; b) 9-Metoksifenantren (3)'in 2 eq moleküler brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu; c) 9-Metoksifenantren (3)'in 2,5 eq moleküler brom ile reaksiyonu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu (400 MHz/ CDCl_3)

4.2.3. 3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

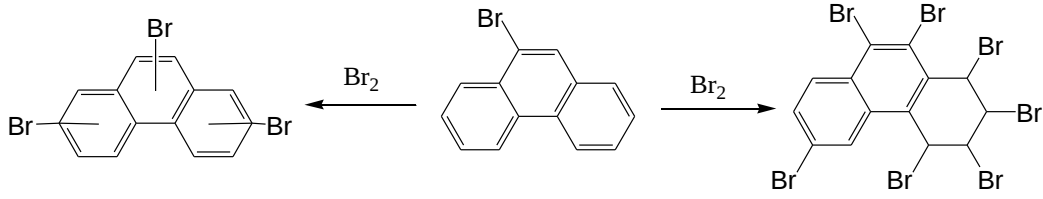
9-bromfenantrenin 2 eq bromla yapılan reaksiyonunda fark edilebilir bir dönüşüm gözlenmedi. Bunun üzerine reaksiyon 3 ve 5 eq bromla reaksiyonlar tekrarlandı. Metilenklorürle yapılan deneylerde katılma ürünleri de gözlenmektedir. Bunun üzerine deney karbontetraklorürde denendi. Katılma ürünleri daha az gözlendi. Dibromür **33** ürünü %57 verimle elde edildi.



Şekil 4.11. Dibrommetoksi **33** ürününün ¹H-NMR spektrumu (400 MHz/CDCl₃)

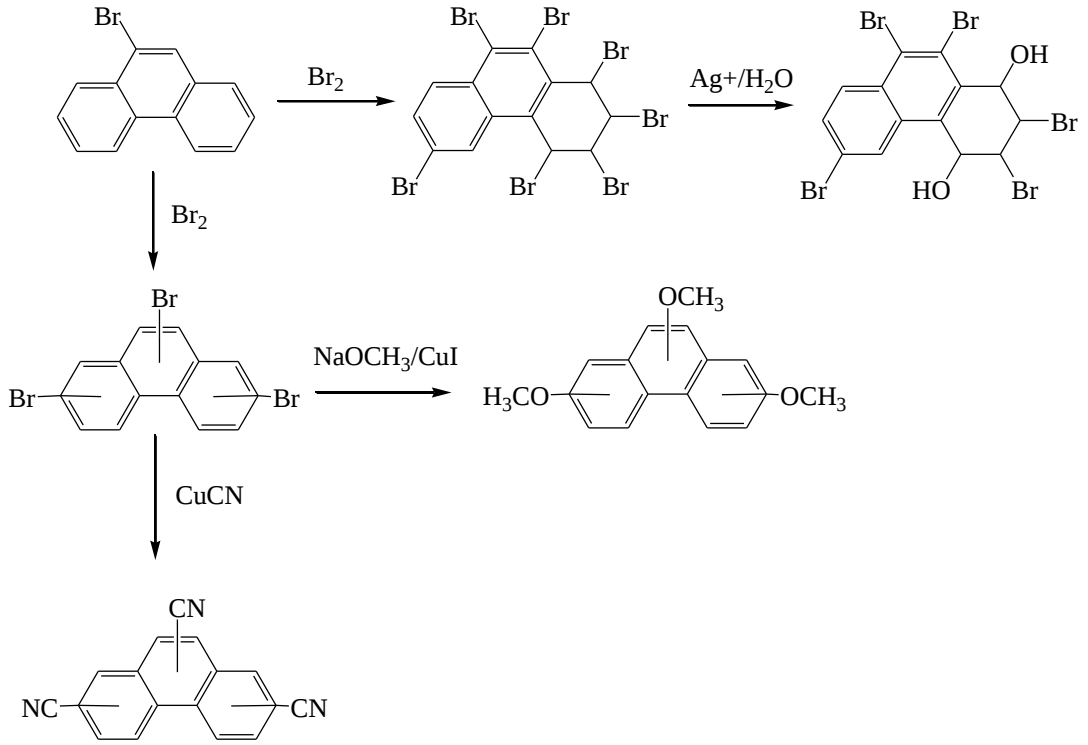
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

9-bromfenantren (2)'in moleküler brom ile bromlanma çalışmalarının incelendiği bu çalışmada, CH_2Cl_2 , CCl_4 ve CH_3CN çözücü şartlarında ayrıca, SiO_2 , Al_2O_3 ortamlarındaki reaksiyonlarda ürün dağılımında bariz farklılıklar gözlenmiştir. CCl_4 'deki bromlama reaksiyonlarına oranla önemli farklılıklar oluşturmaktadır. Bu çalışmada 9-bromfenantrenin az çözücü ortamında etkil bir şekilde bromlanabilirliğinin ortaya konması ve fenantrenin her üç halkasının da tek reaksiyon basamağında bromlanabileceği ortaya konulmuştur. Bir diğer önemli sonuç ise, CH_2Cl_2 'de 5 eq brom ile bromlama şartlarında yaklaşık %50 oranında katılma ürünlerinin ele edilebileceğinin görülmüş olmasıdır. Elde edilen katılma ürünü heptabromürler yapısındadır (Şema 5.1). Bu çalışmalar, polibromofenantrenlerin elde edilebileceğini ve dolayısıyla fenantren halkasının çok yönlü işlevselleştirilebileceğini ortaya koymaktadır (Şema 5.1).



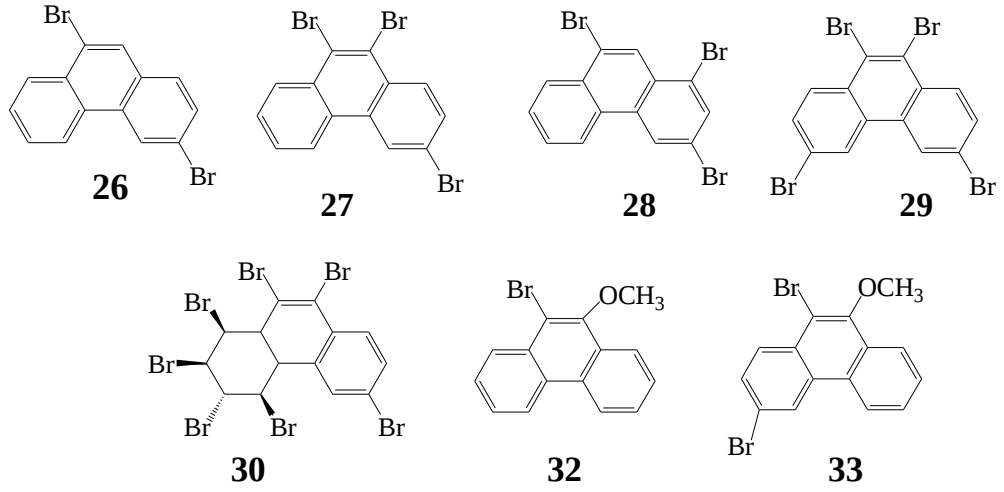
Şema 5.1

Bromfenantrenler kromatografik olarak ayıramamaktadır. Halbuki katılma ürünü tetrahydrofenantren bromürlerin ayrılabilir ürünler olduğu İTK incelemelerinden anlaşılmaktadır. 9- bromfenantren (2)'in bromlanmaya karşı davranışı büyük ölçüde belirlendiğinden, bu çalışmalar bundan sonraki çalışmalar için öncü çalışma niteliğindedir. Şüphesiz diğer çözücüler ve bromlama reaktifleri ile de denemeler yapılarak seçicilikteki bariz değişimler gözlenebilir. Her ne kadar bromfenantrenler ayrılabilir ürünler değilse de (başka kromatografik yöntemler, örneğin silika ortamına gümüş tuzları katma) karışımın başka türevlere dönüştürülmesi ile ayrılabilir ürünler elde edilebilir. Örneğin oluşan bromofenantren karışımı bakır destekli reaksiyonlarla metoksi ya da nitril türevlerine kolayca dönüştürülebilir. Metoksi ve nitril türevleri ise kromatografik olarak kolayca ayrılabilir ürünlerdir. Fenantrenin metoksi ve nitril ve diğer türevlerin eldesi, bu çalışmanın ileriki hedefleri arasında yer almaktadır (Şema 5.2).



Şema 5.2

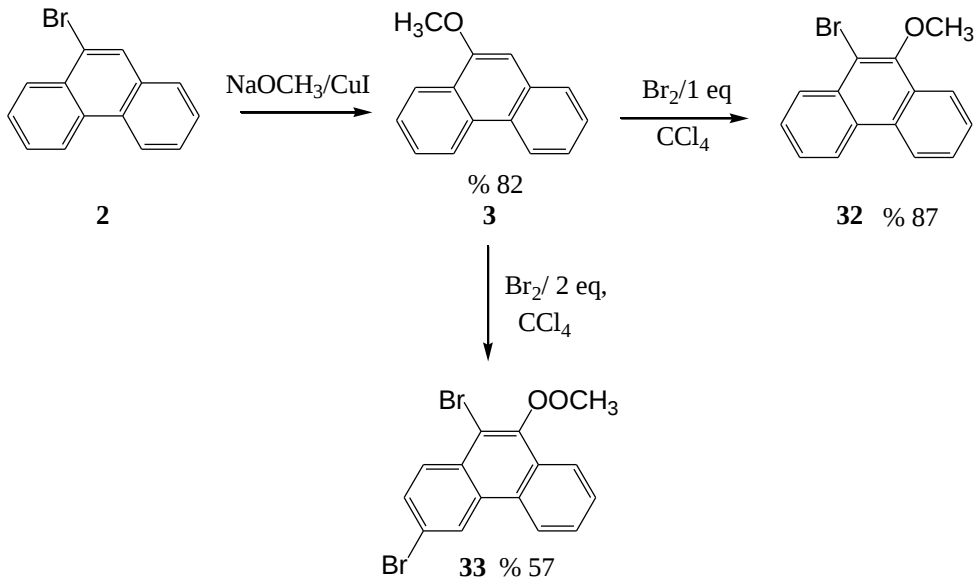
Reaksiyonlarda Şema 5.3’de tahmini yapıları gösterilen ürünler saf olarak ayrılmıştır. Bir kısmının kesin yapılarının belirlenmesi amacıyla tek kristal incelemeleri için Röntgen analizi yapılacaktır. SiO_2 ve Al_2O_3 ortamında elde edilen ürünlerin GC-Mass spektrum analizleri yapılmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin (örneğin tetrabromfenantren) yüzde oranlarının gaz kromatografisinde belirlenmesinde güçlük oluşturmaktadır. GC analizi oluşan ürün adeti hakkında bilgi vermektedir. LC-Mass ile ürünlerin gerçek oranları belirlenebilecektir.



Şema 5.3

Bileşiklerin yapıları monobromfenantrenler $^1\text{H-NMR}$ spektrumları bilinen [9-bromofenantren (2), 1-bromofenantren (36), 3-bromofenantren (9)] yapılarının $^1\text{H-NMR}$ değerleri model alınarak kolayca belirlenebilmektedir.

9-Metoksifenantren (3)'in bromlanma reaksiyonu kolayca C_{10} konumunda bromlanma ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca daha ileri bromlanma sağlanmaktadır. Böylece, seçici olarak iki ürünün eldesi mümkün olmaktadır.



Şema 5.4

Fenantren yapısı ilk defa polibromürleri oluşturan ürünlere dönüştürüldü ve böylece fenantren molekül iskeleti, çok yönlü işlevsel hale getirildi. Bromfenantrenler diğer bileşiklerin eldesinde başlangıç maddeleri konumundadır. Bu çalışma fenantrenin ılıman şartlarda her üç halkasının da bromlanabileceğini ve seçici ürünler oluşturabileceğini göstermektedir.

9-Bromfenantrenin bromlanması ile di-, tri- ve tetrabromür yapı izomerleri olarak normalde 40-50 adet kompleks ürün bir karışımı oluşturabilir. Halbuki çalışmalarımızda karışım genelde 3-5- adet bromfenantren yapı izomerinin oluşumu ile sınırlı kalmaktadır. Silisyum oksit destekli bromlama ürünlerinin GC –Mass analizinin de gösterdiği gibi toplamda 7 adet üründen ibaret bir karışımı oluşması reaksiyonlarda önemli bir seçiciliği göstermektedir. Çözücü değişimine ve diğer şartlara bağlı olarak ürün dağılımında, yani seçicilikte etkili bir değişim söz konusu olmaktadır.

Biyolojik aktivite gösteren sayısız fenantren türevleri mevcuttur. Bu türevleri sentetik olarak eldesi için metot geliştirme ile ilgili sayısız deneme ve çalışmalar bulunmaktadır. Arilbromürler, kendileri için değil eldesine vasıta olduğu bileşikler için önemli aracı bileşiklerdir.

KAYNAKLAR

- Adam, K. P., Becker, H., 1993. Phenanthrenes and other phenolics from in vitro cultures of *Marchantia polymorpha*, *Phytochemistry*, 35, 139-143.
- Armarego, W.L.F., Perrin, D.D., 1997. *Purification of Laboratory Chemicals*. Butterworth-Heinemann Press, 99-343, Oxford.
- Banik, B. K., Becker, F. F., Banik, I., 2004. Synthesis of anticancer β -lactams: mechanism of action, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 2523-2528.
- Baumgartner, M.T. Tempesti, T.C. Pierini, A. B. 2005. *J. Org. Chem*, Vol. 70, No. 16, 6508- 6511.
- Bhandari, S. R., Kapadi, A. H., 1983. *Phytochemistry*, 22, 747.
- Bhattacharyya, J., Miles, D. H., 1977. Structure of Juncunol. A Novel 9-Lo Dihydrophenanthrene From *Juncus Roemerianus*, *Tetrahedron Letters*, 32, 2749 – 2750.
- Boden, B. N., Jardine, K. J., Leung, A. C. W., MacLachlan, M., 2006. Tetraalkoxyphenanthrene: A new precursor for luminescent conjugated polymers. *Organic Letters*, 8(9), 1855-1858.
- Cakmak, O., Aydogan, L., Berkil, K., Gulcin, I., Buyukgungor, O., 2008. Highly brominated anthracenes as precursors for the convenient synthesis of 2,9,10-trisubstituted anthracene derivatives. *J. Org. Chem.*, 4 (50).
- Cakmak, O., Demirtas, I., Balaydin, H. T., 2002. Selective Bromination of 1-bromonaphthalene: efficient synthesis of bromonaphthalene derivatives, *Tetrahedron*, 58, 5603-5609.
- Cakmak, O., Kahveci, I., Demirtas, I., Hökelek, T. Smith, K., 2000. Bromination of tetralin. Short and efficient synthesis of 1,4-dibromonaphthene, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 65, 1791-1804.
- Carey, F.A. ve Sundberg, R.J., 1984. *Advanced Organic Chemistry*. 2nd Ed. Part A, Plenum Press, 655, New-York
- Cerfontain, H., Koeberg-Telder, A., Laali, K., Lambrechts, H. J. A., 1982. Sulfonation of a Series of Bromo- and Methylphenanthrenes with Sulfur Trioxide, *J. Org. Chem.*, 47, 4069-4075.
- Chapatwala, K. D., De la Cruz, A. A., Miles, H., 1981. Antimicrobial Activity Of Juncunol, A Novel 9-10-Dihydrophenanthrene From The Marsh Plant *Juncus Roemerianus*, *Life Sciences*, 29, 1997-2001
- Clar, E., 1964. *Polycyclic Hydrocarbons*. Vol. 1, Academic Press, London

- Clark, J. H., 1995. Chemistry of Waste Minimisation. Chapman and Hall, London.
- Demirtas, I., Erenler, R., Büyükkıdan, B., Cakmak, O., 2004. Synthesis of Hydroxy, epoxy, nitroxy and methoxy derivatives of tetralines and naphthalenes, *Tetrahedron*
- Floyd, A. J., Dyke, S. F., Ward, S. E., 1976. The synthesis Phenanthrenes, *Chemical Review*, 76, 510-558.
- Ghiaci, M., Asghari, J., 2001. Increasing the Selectivity of Bromination of Aromatic Compounds Using Br₂/SiO₂, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 1151-1152.
- He, B., Tian, H., Geng, Y., Wang, F., Mllen, K., 2008 Facile Synthesis of 9,10-Diarylphenanthrenes and Poly(9,10-diarylphenanthrene)s, *Org. Lett.*, 10 (5), 773-776.
- Hudson, B. P., Barton, J. K., 1998. Solution Structure of a Metallointercalator Bound Site Specifically to DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6877-6888.
- Harrowen, D. C., Nunn, M. I. T., Fenwick, D. R., 2002. Radical cyclisations to arenes for the synthesis of phenanthrenes, *Tetrahedron Let.*, 43, 3185-3187.
- Iwamoto, K., Ota, E., 1969. *Senryo To Yakuhin* 14, 238; *Chem. Abstr.*, 71, 112666
- Jiangbin, Q., Wenfang, Z., Guanglan, Z., Hao, Z., Xuanzhen, J., 2008. Suzuki Reactions of Aryl Bromides Catalyzed by Hydroxyapatite-Supported Manganese. *Chin J. Catal.*, 29 (3), 209-211.
- Kovacs, A., Vasas, A., Hohmann, J., 2008. Natural phenanthrenes and their biological activity. *Phytochemistry*, 69, 1084-1110.
- Kumar, S., 1997. A New and Concise Synthesis of 3-Hydroxybenzo[c]phenanthrene and 12-Hydroxybenzo[g]chrysene, Useful Intermediates for the Synthesis of Fjord-Region Diol Epoxides of Benzo[c]phenanthrene and Benzo[g]chrysene, *J. Org. Chem.*, 62, 8535-8539.
- Leong, Y.W., Kang, C.-C., Harrison, L. J., Powell, A. D., 1997. Phenanthrenes, dihydrophenanthrenes and bibenzyls from the orchid *bulbophyllum vaginatum*, *Phytochemistry*, 44, 157-165.
- Long, L., Lee, S. K., Chai, H. B., Rasoanaivo, P., Gao, Q., Navarro, H., Wall, M. E., Wani, M.C., Farnsworth, N.R., Cordell, G.A., Pezzuto, M. J., Kinghorn, A. D., 1997. Novel Bioactive Phenanthrene Derivatives From *Domohinea Perrieri*, *Tetrahedron*, 53, 15663-15670.
- Majumder, P. L., Banerjee, S., Sen, S., 1996. Three stilbenoids from the orchid *Agrostophyllum callosum*, *Phytochemistry*, 42, 847-852.
- Mallory, F. B., Mallory, C. W., 1984. *Org. React.*, 30, 1.

- Miles, D. H., Bhattacharyya, J., Mody, N. V., Atwood, J. L., Black, S., Hedin, P. A., 1978. Structural Studies on Juncusol. A Novel Cytotoxic 9,10-Dihydrophenanthrene Derivative from the Marsh Plant *Juncus roemerianus*, *J. Org. Chem.*, 43, 4371.
- Ogawa, Y., Ueno, T., Karikomi, M., Seki, K., Haga, K., Uyehara, T., 2002. Synthesis of 2-acetoxy[5]helicene by sequential double aromatic oxy-Cope rearrangement. *Tetrahedron*, 43, 7827-7829.
- Olivera, R., SanMartin, R., Tellitu, I., Domínguez, E., 2002. The amine exchange/biaryl coupling sequence: a direct entry to the phenanthro[9,10-d]heterocyclic framework, *Tetrahedron*, 58, 3021-3037.
- Reisic, J., Bathory, M., Szendrei, K., Novak, I., Minker, E., 1973. *Phytochemistry*, 12, 228.
- Sahin, A., Cakmak, O., Demirtas, I., Okten, S., Tutar, A., 2008. Efficient and selective synthesis of quinoline derivatives. *Tetrahedron*, 64, 10068-10074.
- Schmidt, J. M., Mercure, J., Tremblay, G. B., Page, M., Kalbakji, A., Feher, M., Dunn-Dufault, R., Peter, M. G., Redden, P. R., 2003. De Novo Design, Synthesis, and Evaluation of Novel Nonsteroidal Phenanthrene Ligands for the Estrogen Receptor, *J. Med. Chem.*, 46, 1408-1418.
- Shima, K., Toyota, M., Asakawa, Y., 1991. Phenanthrene Derivatives from The Medullae of *Juncus Effusus*, *Phytochemistry*, 30, 3149-3151.
- Skoric, I., Hutinec, A., Marinic, Z., Sindler-Kulky, M., 2003. Synthesis and photochemistry of β -(3-substitued-2-furyl)- α -divinylbenzenes; [2+2] and [4+2] intramolecular cycloadditions, *Arkivoc*, 87-97.
- Smith, K., 1992. *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis*. Ellis Harwood, Chichester.
- Smith, K., 1997. Highly Regioselective, Lewis Acid-Free Electrophilic Aromatic Substitution. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, 432-436.
- Stepien, B T., Krygowski, T M., Cyranski, M K., Mlochowski, J., Orioli, P., Abbate, F., 2004. How far is the π -electron delocalization of the phenanthrene moiety modified in the aza-analogues and their *N*-oxides?. *Arkivoc*
- Tutar, A., Çakmak, O., Balci, M., 2001. Photobromination of Indane: Preparation of bromoindenones and ready access to benzo[*c*]fluorenone skeleton, *Tetrahedron*, 57, 9759-9763.
- Tutar, A., Çakmak, O., Karakaş, M., Önal, A., İde, S., 2004. Highly Brominated Biphenylenes as Precursors for the Convenient Syntheses of 5,6,8,10-tetrabromobenzocyclooctene, *J. Chem. Res.*, 545-549.

Zupan, M., Iskra, J., Stavber, S., 1996. The Chemistry of Organo HalogenicnMolecules.155. The Role of Reagent Structure in Halogenation of 9-Substitued Phenanthrenes, *Croatica Chemica Acta*, 69, 1437-1447

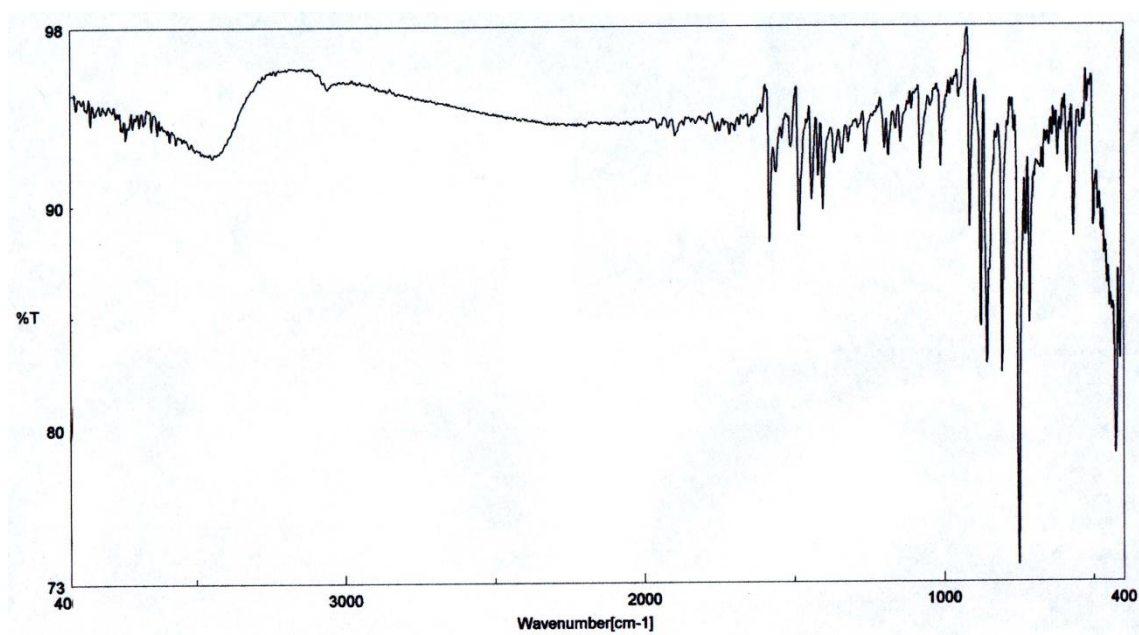
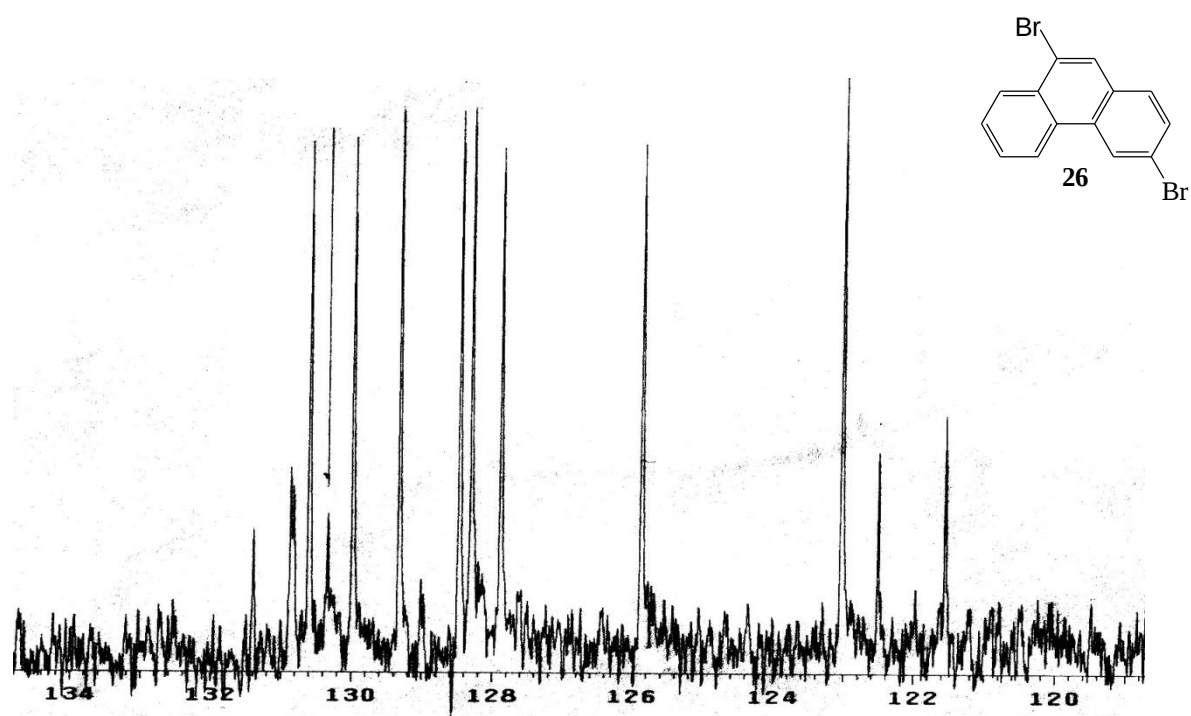
EKLER

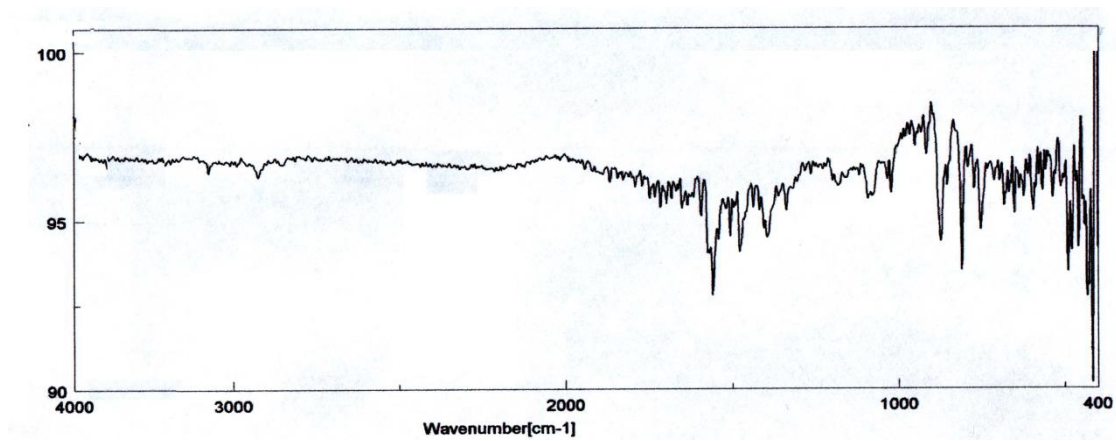
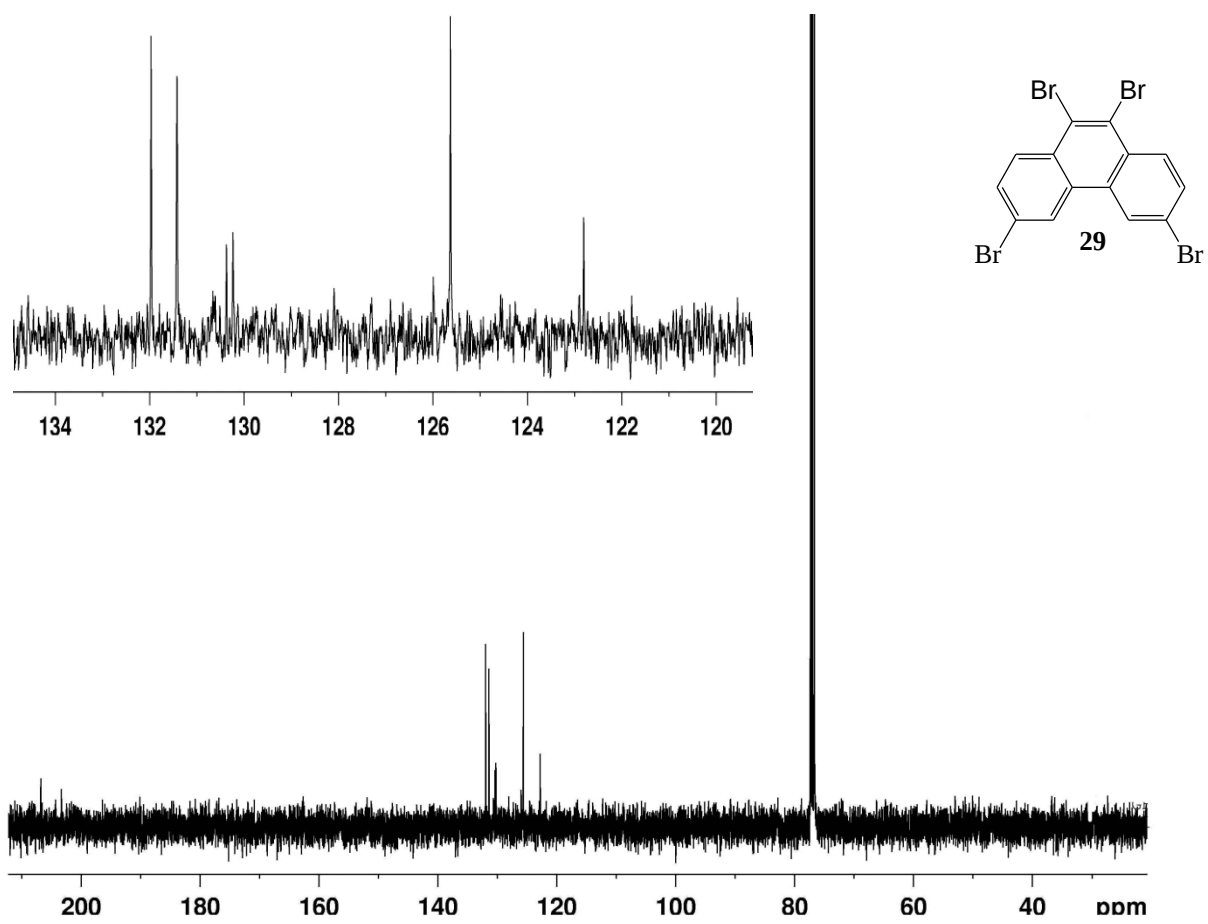
EK 1 SAF OLARAK ELDE EDİLEN BİLEŞİKLERİN ^{13}C -NMR VE IR SPEKTRUMLARI

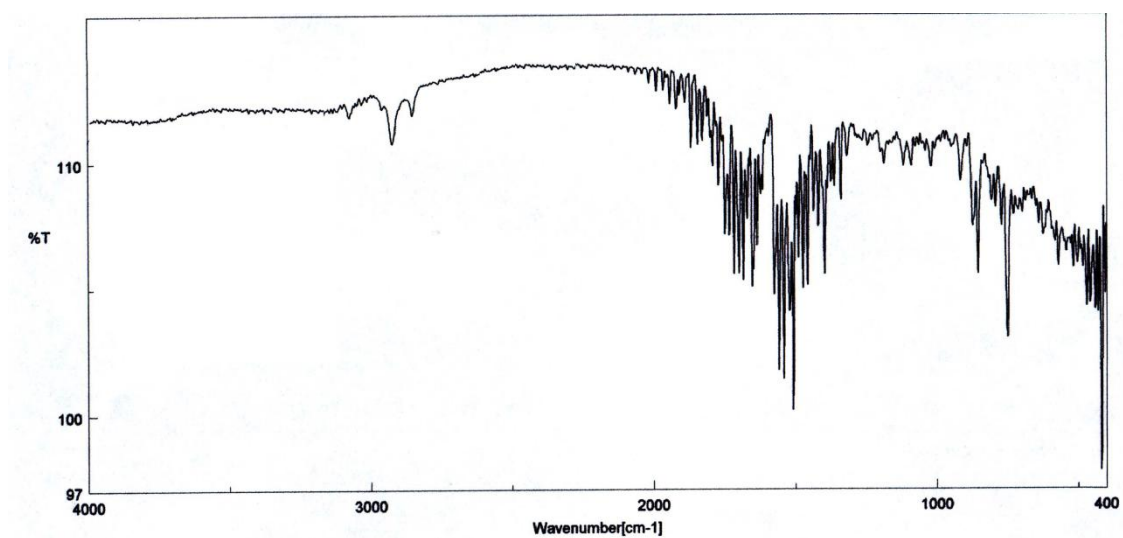
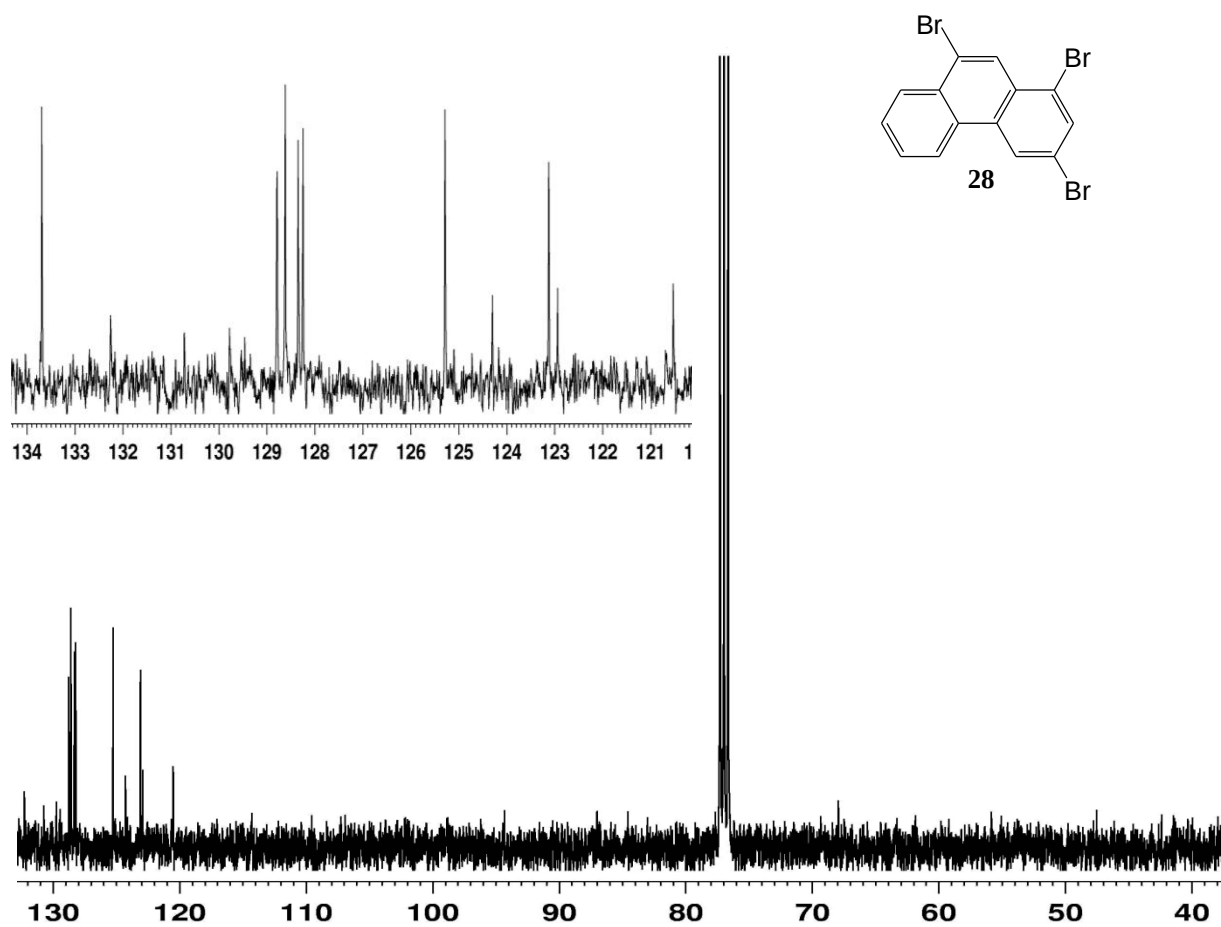
EK 2 9-BROMFENANTREN'İN SiO_2 VE Al_2O_3 DESTEKLİ BROMLAMA REAKSİYONLARINDA OLUŞAN ÜRÜNLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI.

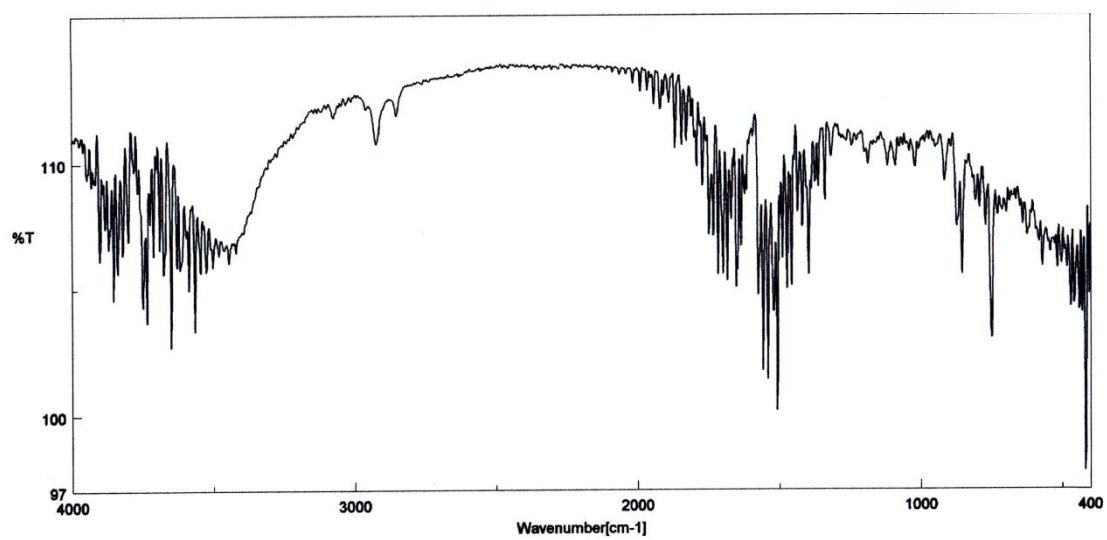
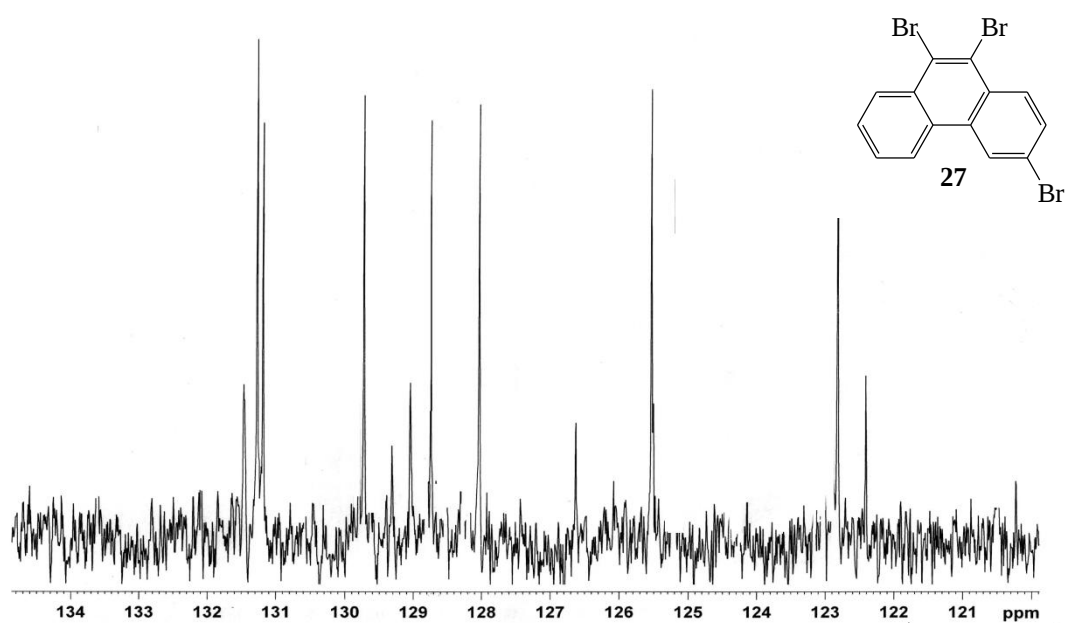
Not: Spektrum ölçüm şartları ve aletlerin özellikleri “Materyal ve Yöntem” kısmında verilmiştir.

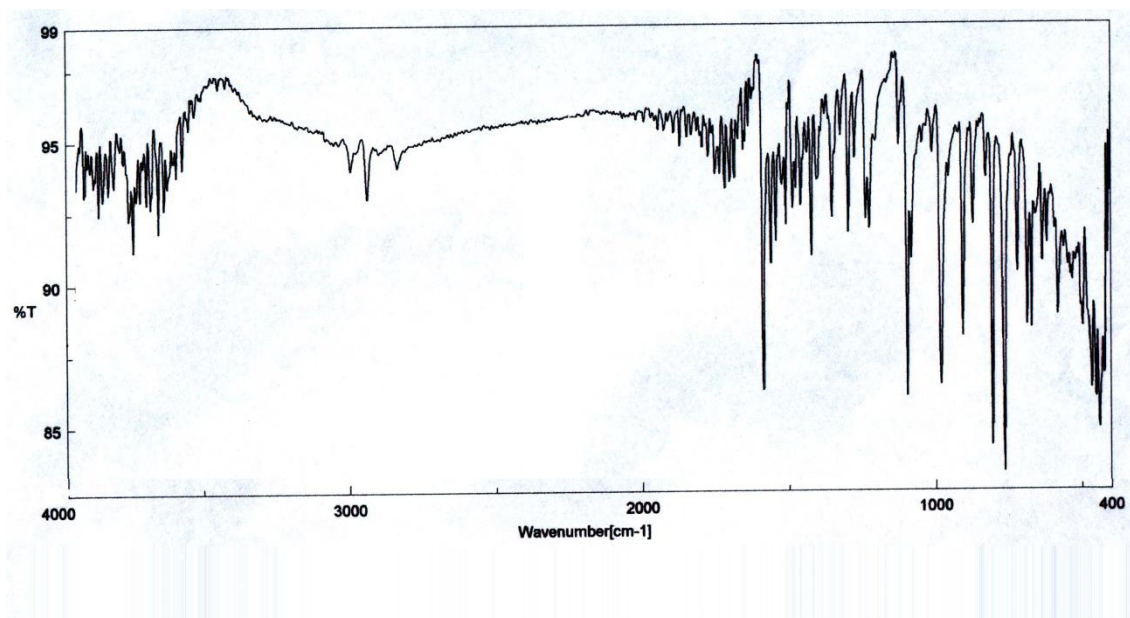
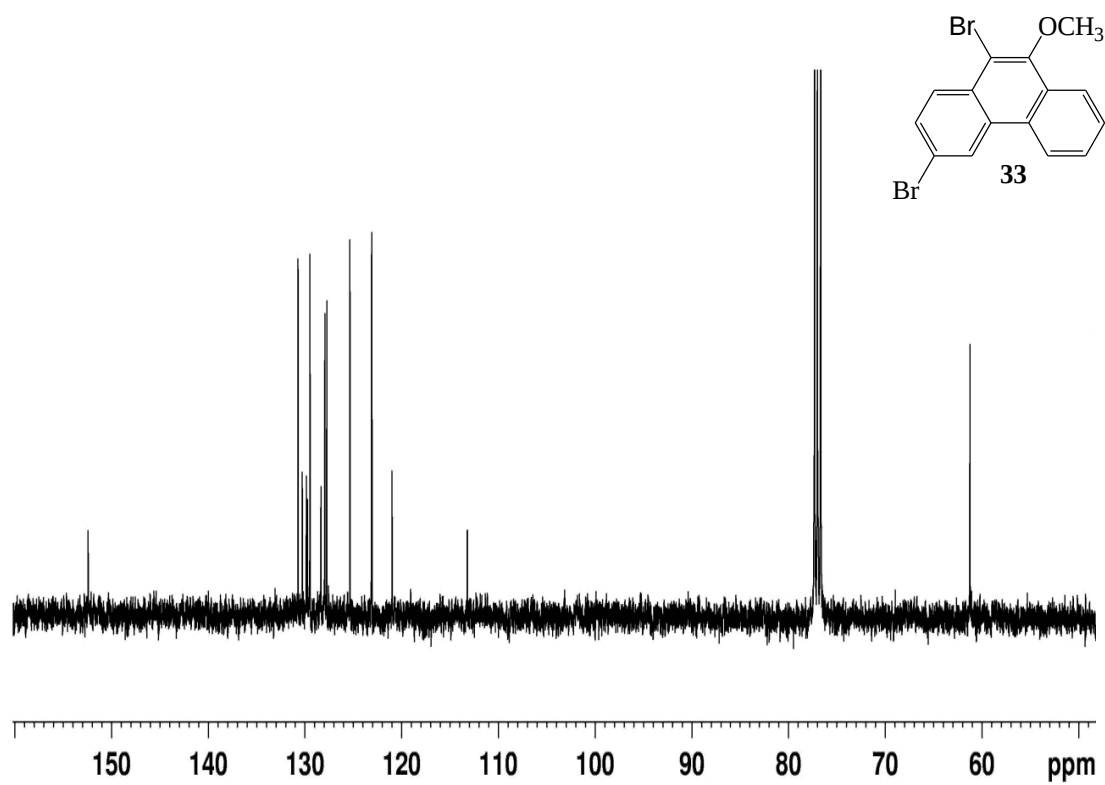
EK 1

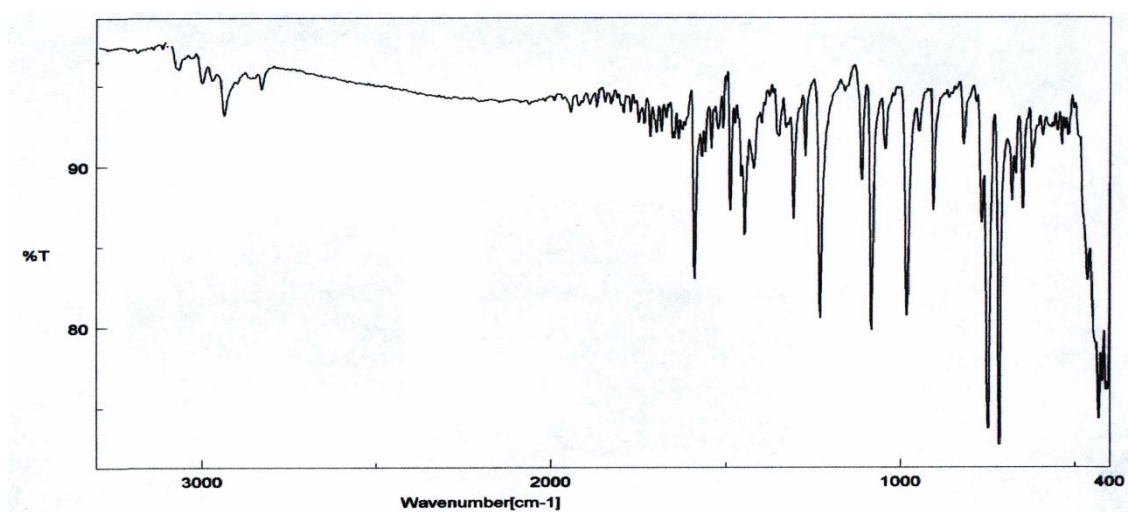
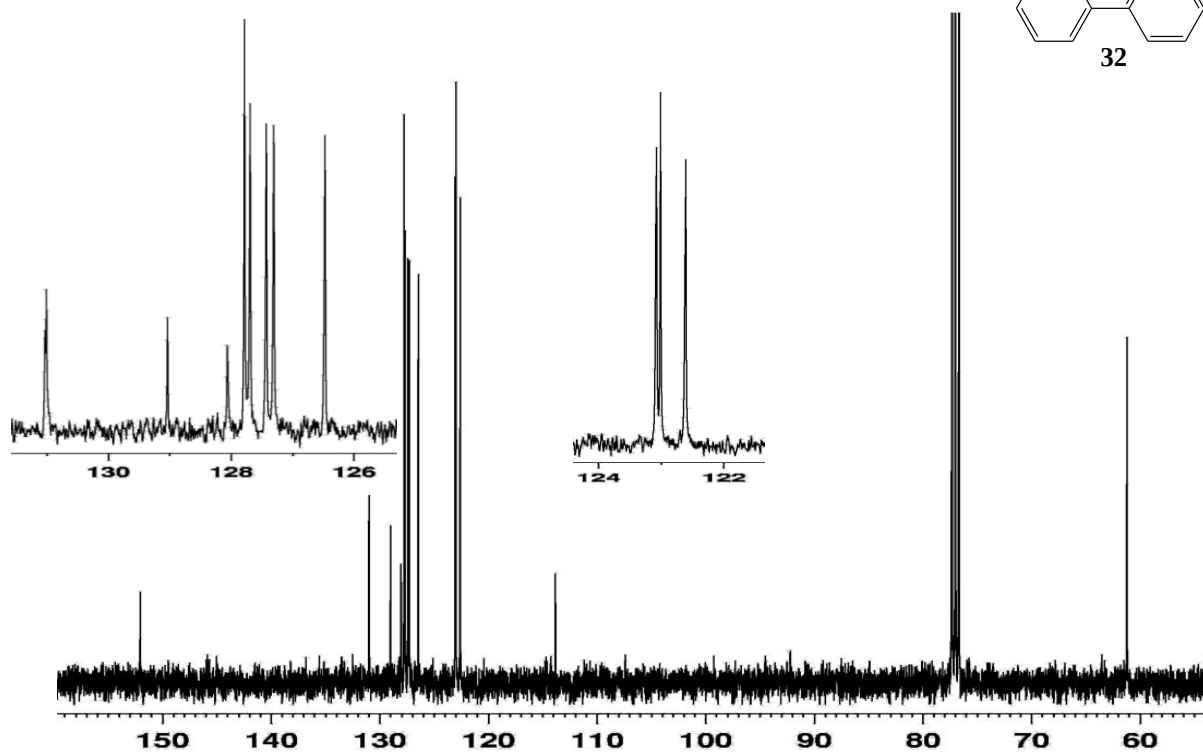
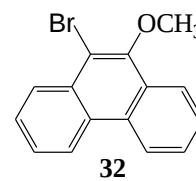


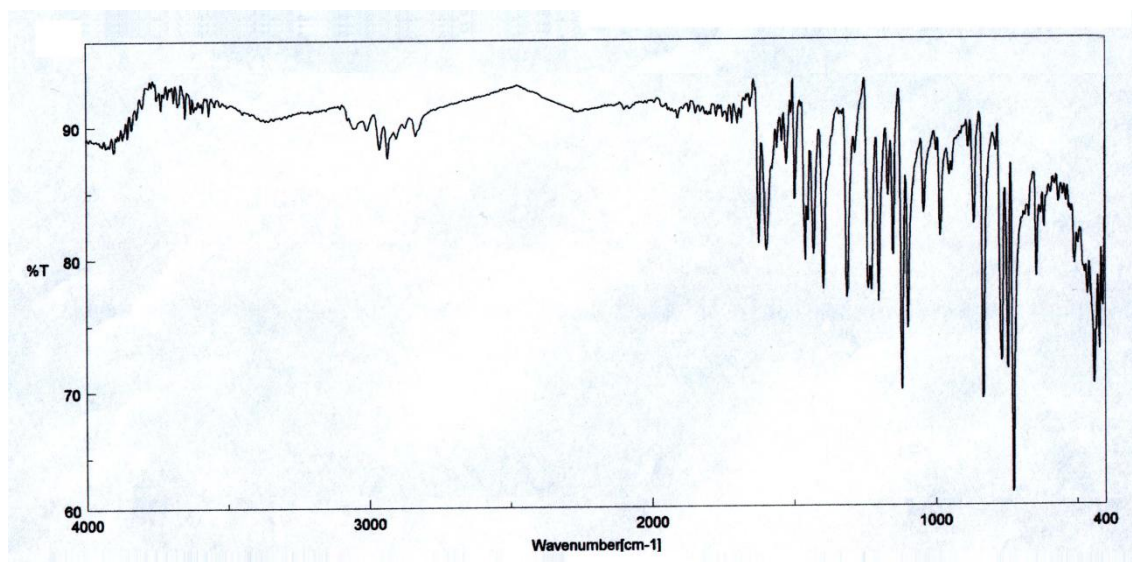
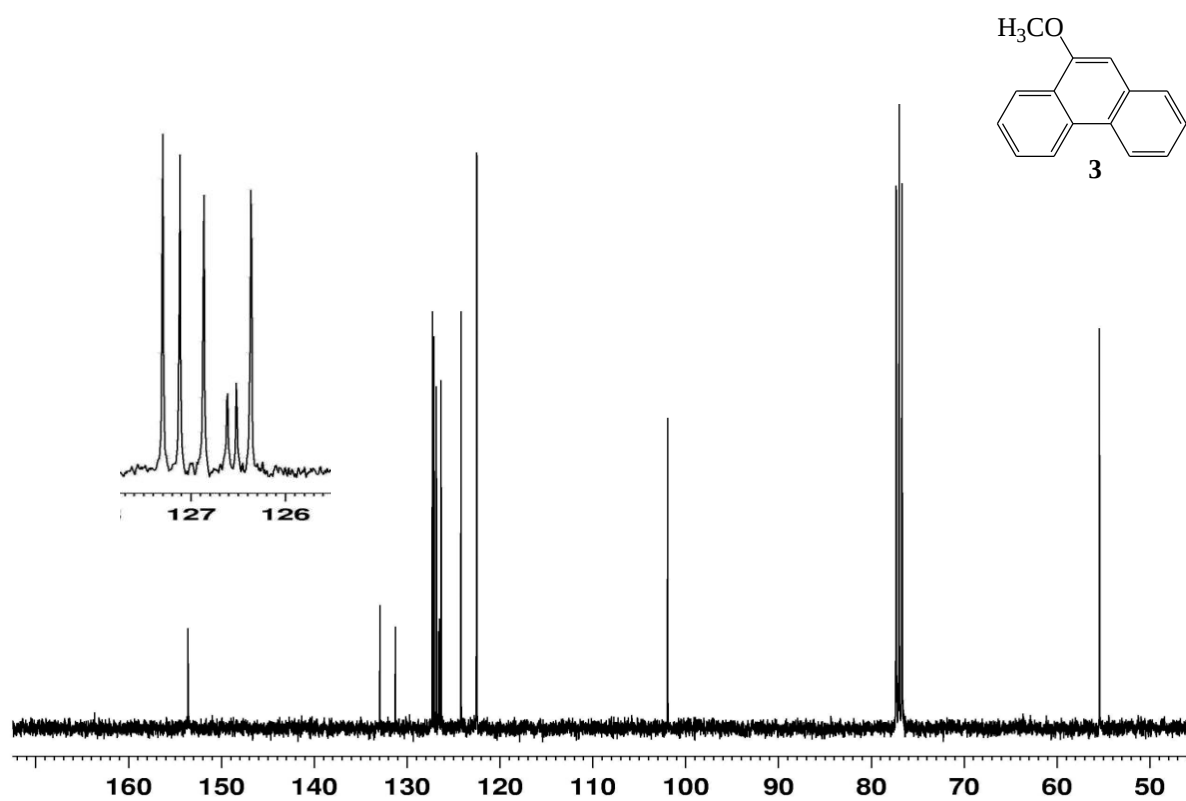










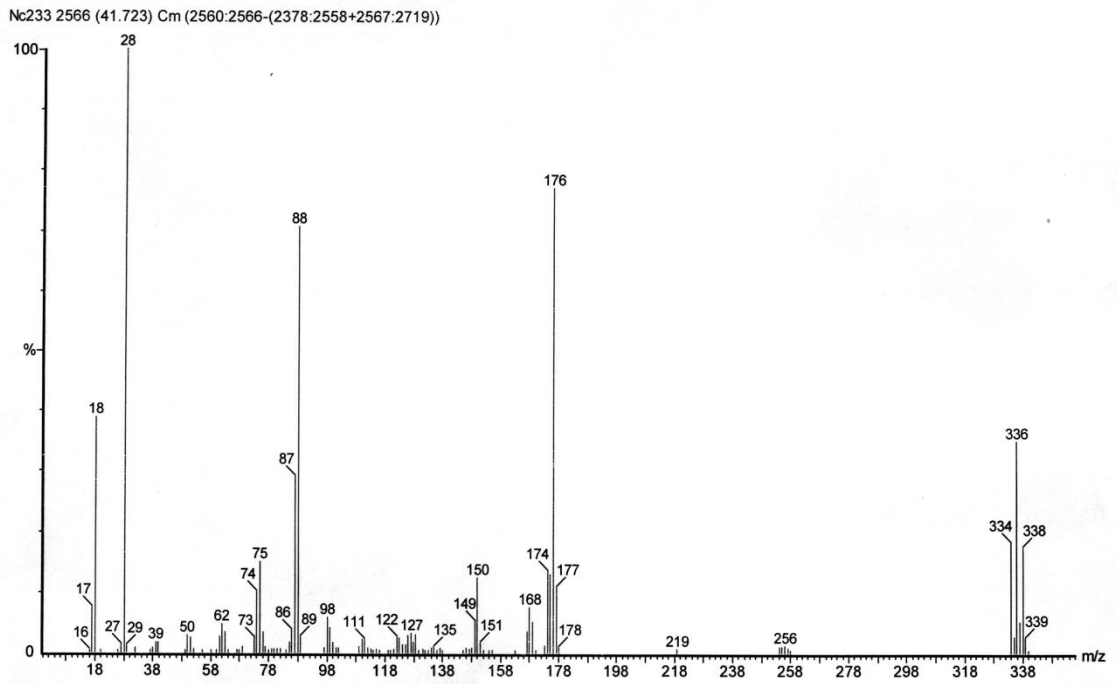


EK 2

9-Bromfenantrenin SiO₂ destekli bromlama reaksiyonunda oluşan ürünlerin kütle spektrumları:

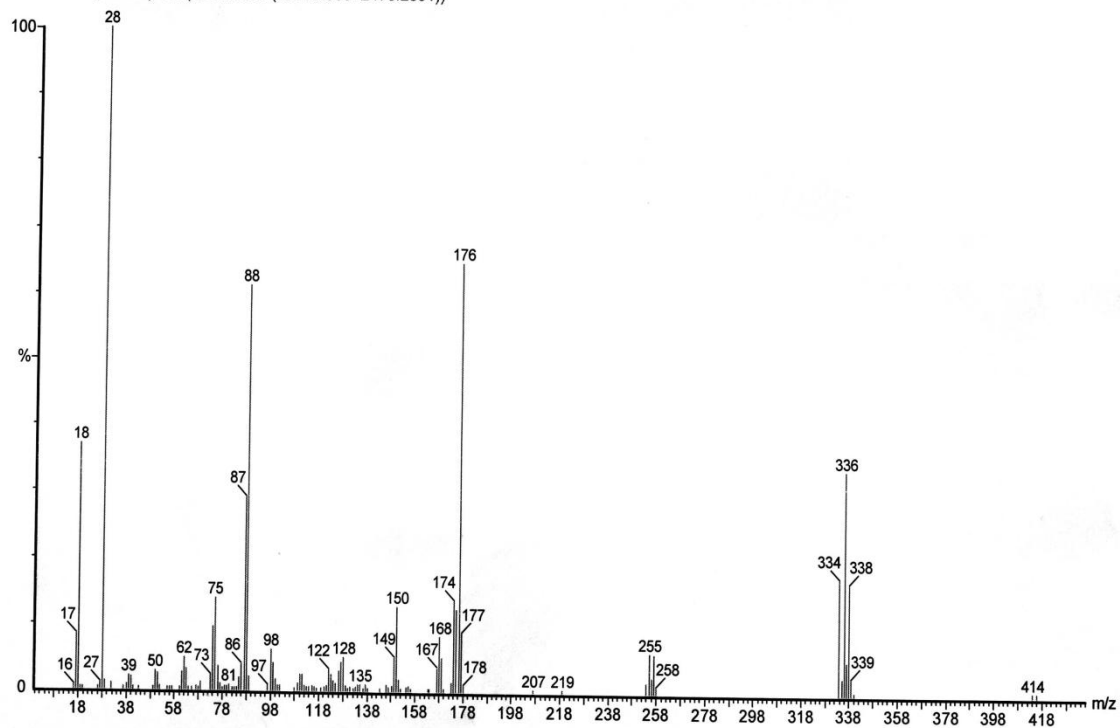
Not: Ürünlerin kütle spektrumları, alıkonma süreleri esas alınarak alfabetik sırada verilmiştir. SiO₂ destekli bromlama ürünleri sıra ile A1-G1 aralığında harflerle gösterilmiş olup, 7 üründen ibarettir. Al₂O₃ destekli bromlamada ise ürünler sıra ile A2-N2 aralığında harflerle gösterilmiş olup, 13 üründen ibarettir.

A1



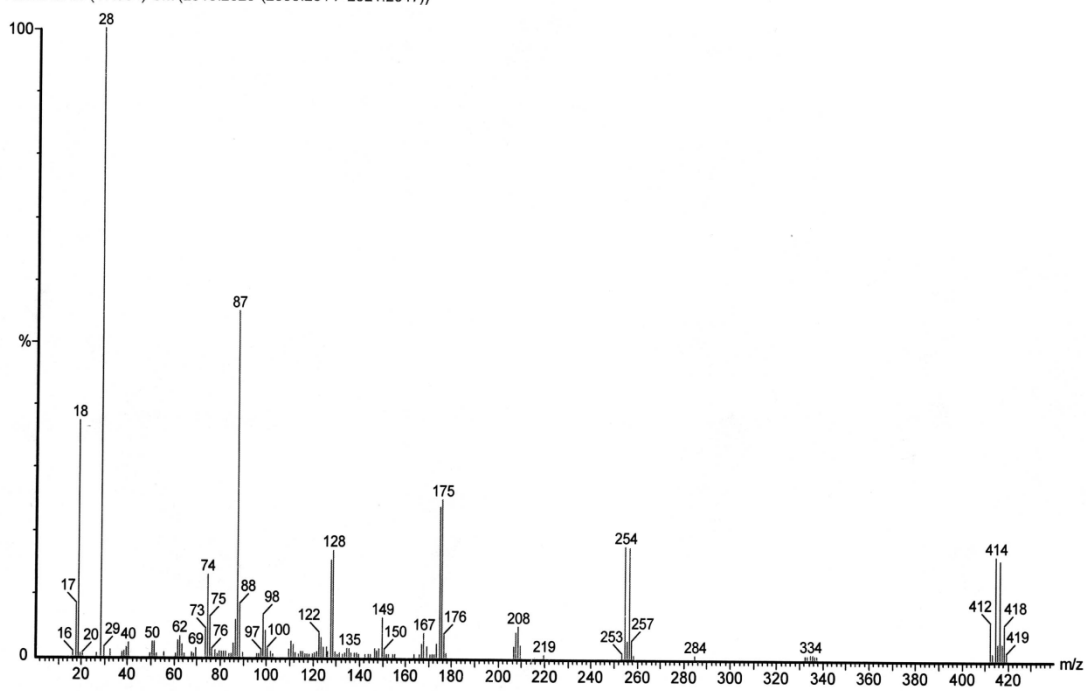
B1

No233 2599 (42.222) Cm (2597:2600-(2603:2665+2478:2591))

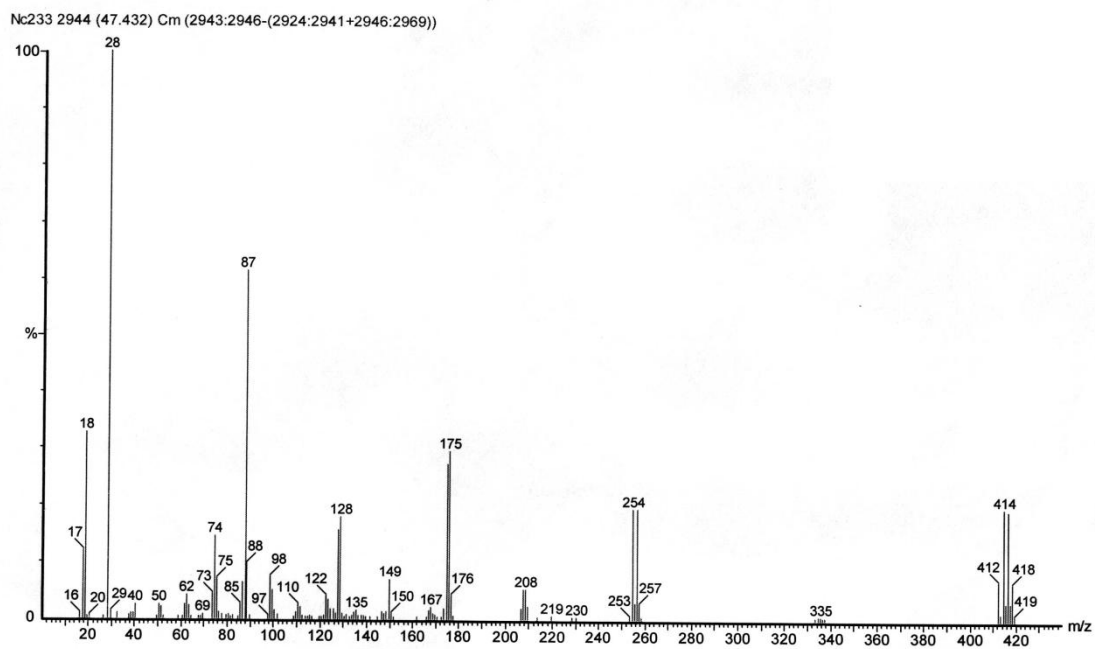


C1

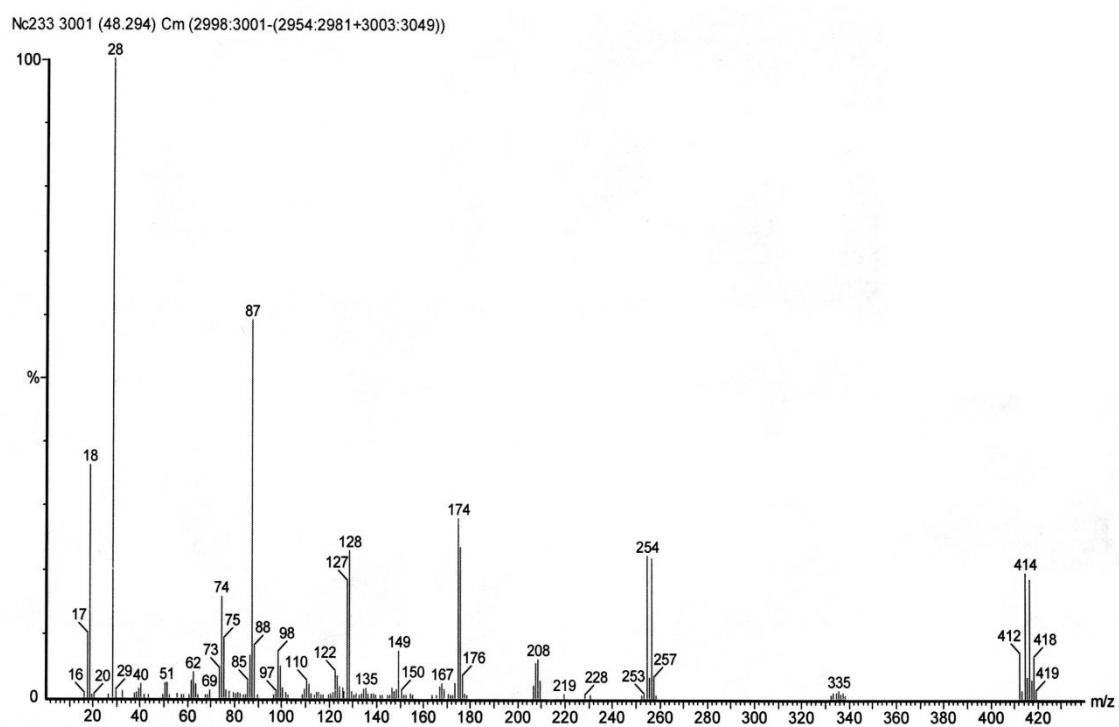
No233 2919 (47.054) Cm (2915:2920-(2885:2914+2921:2947))



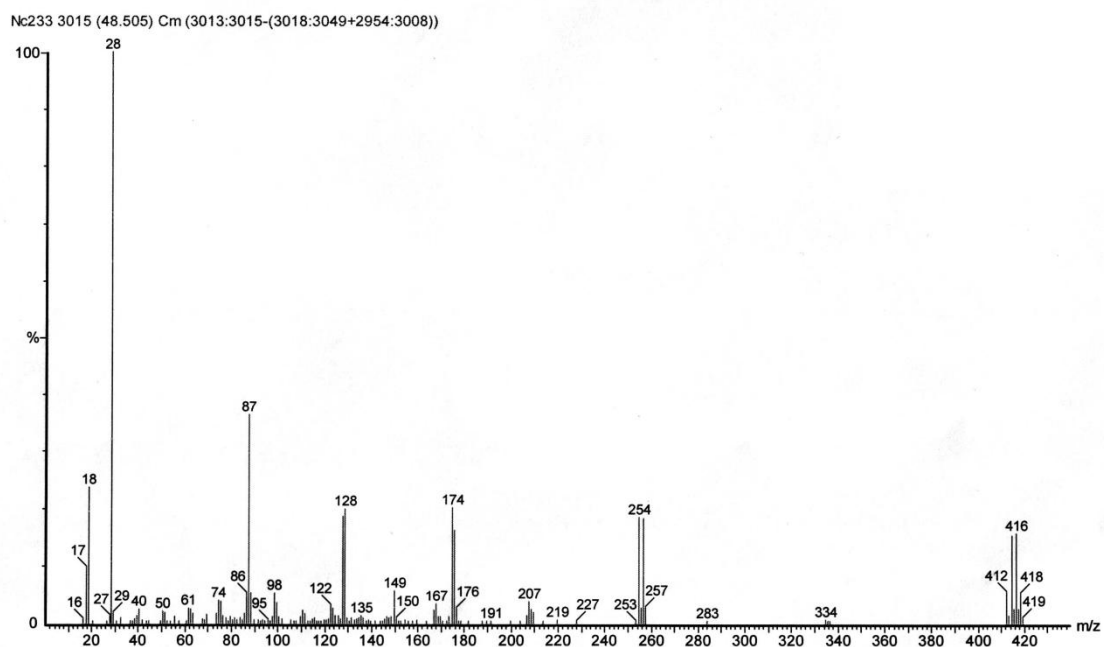
D1



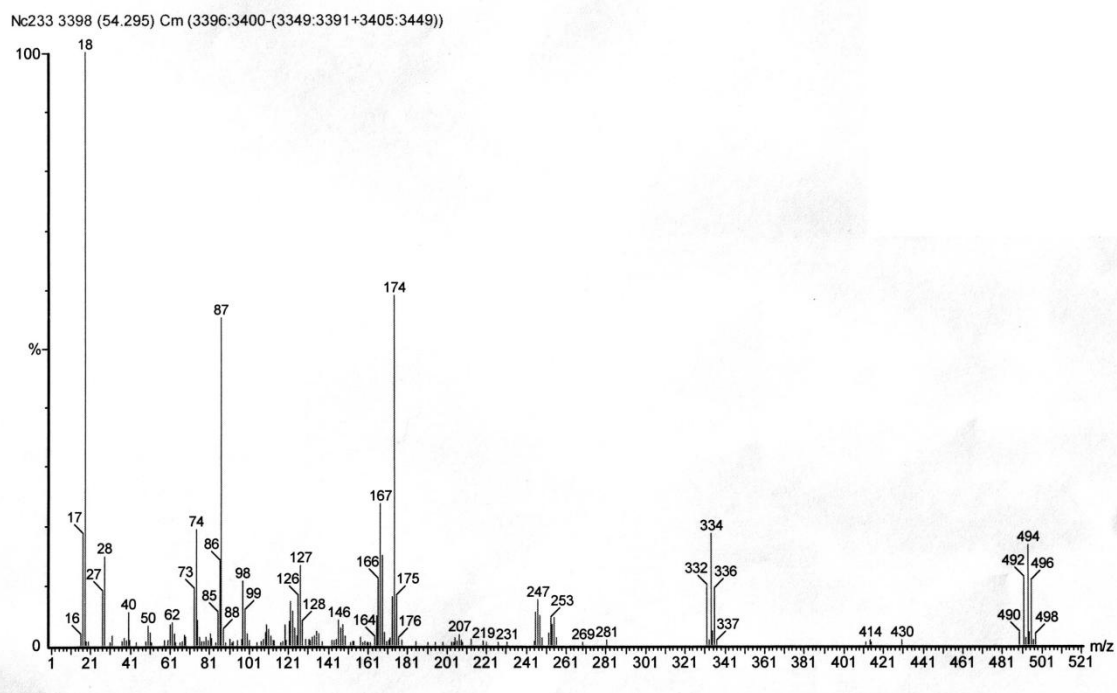
E1



F1

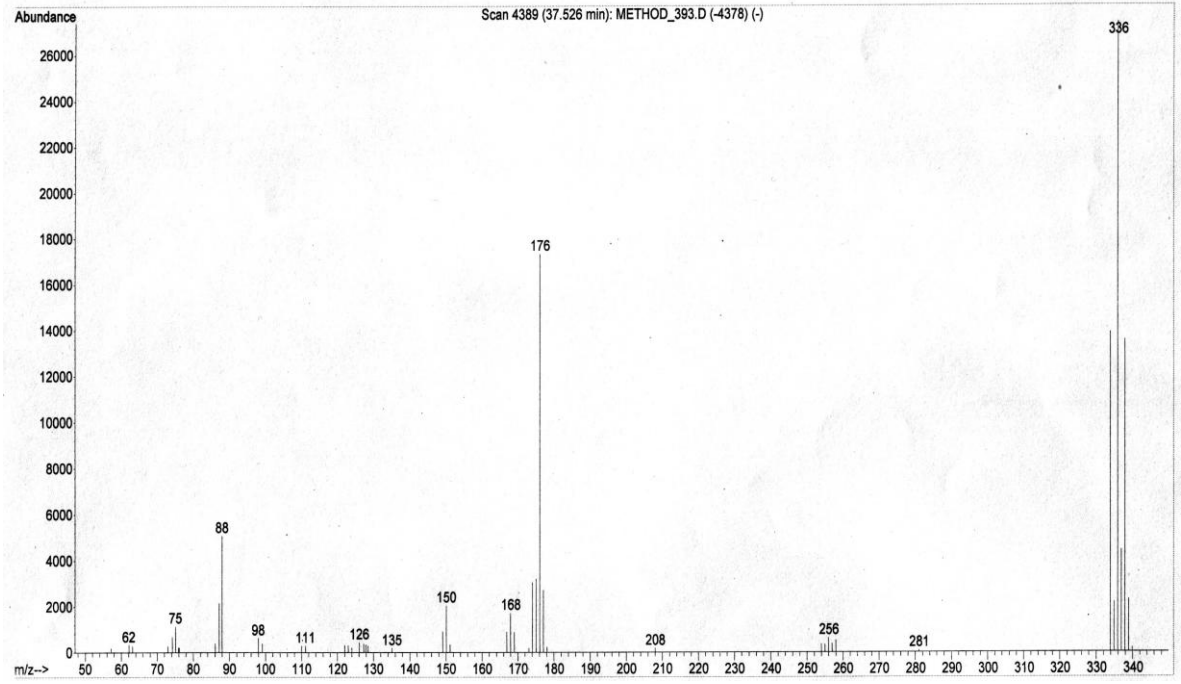


G1

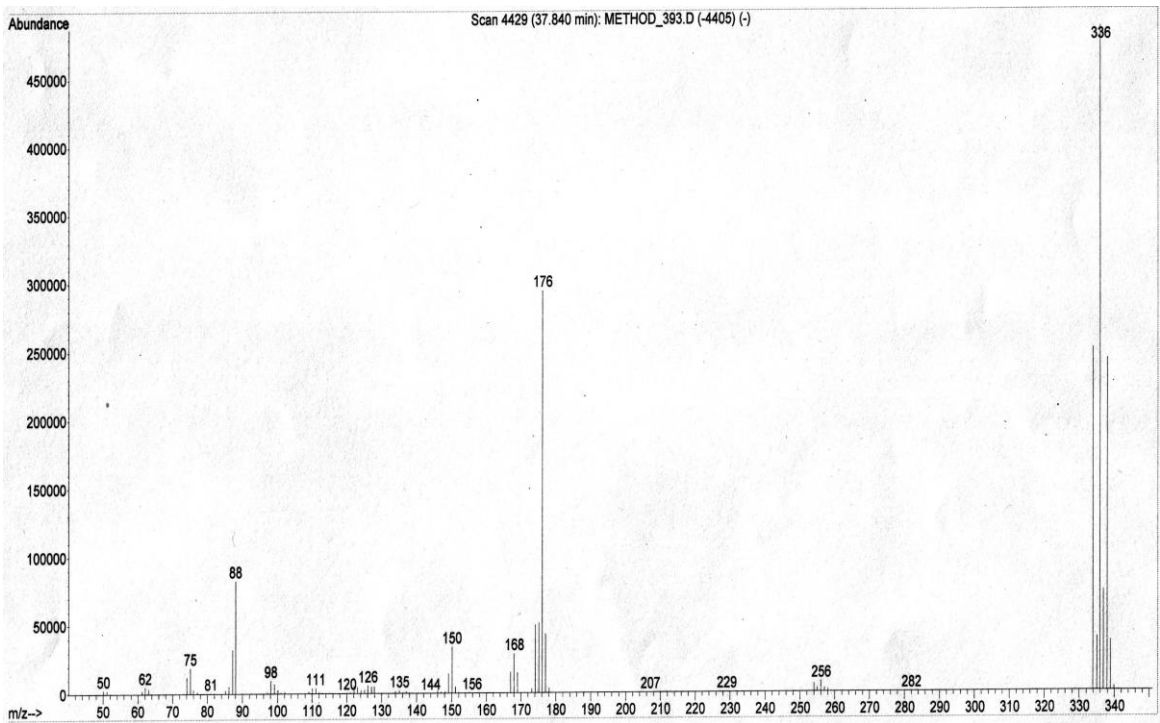


9-Bromfenantrenin Al₂O₃ destekli bromlamada oluşan ürünlerin kütle spektrumları:

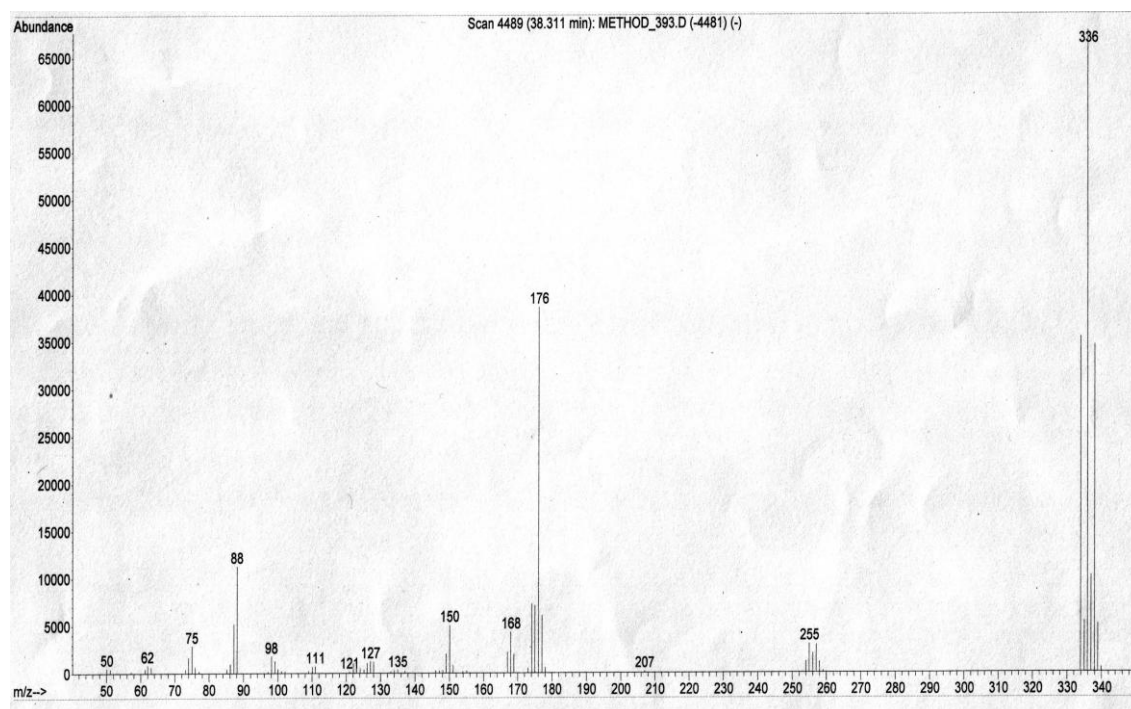
A2



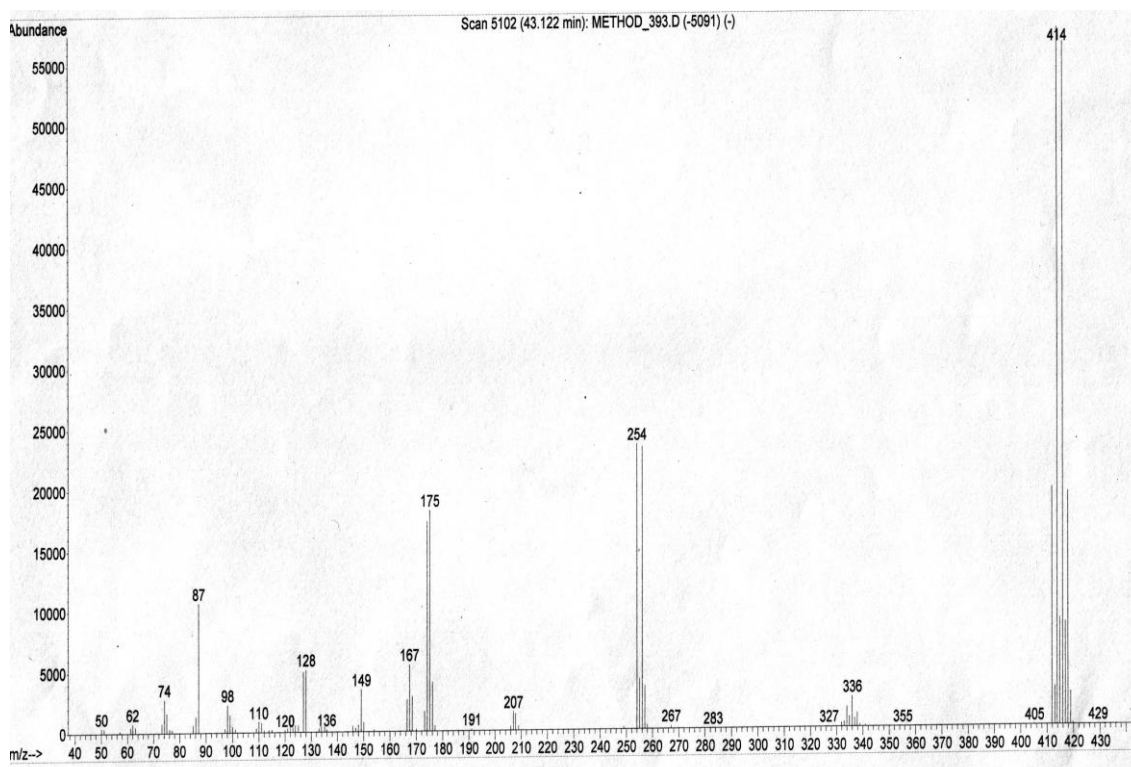
B2



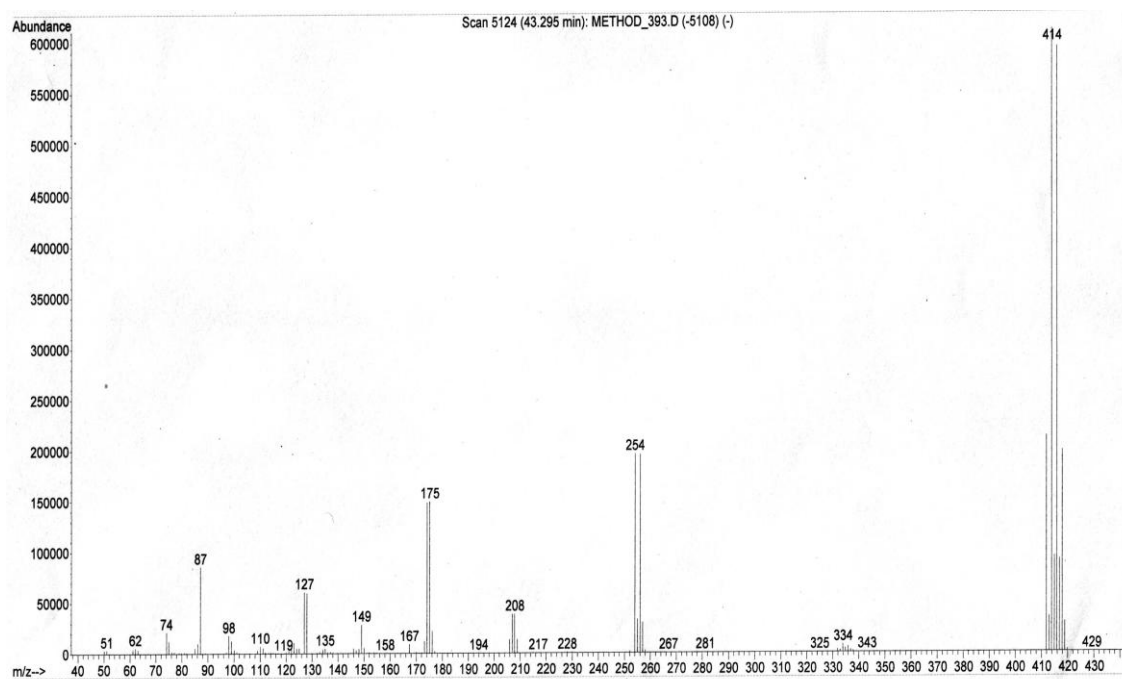
C2



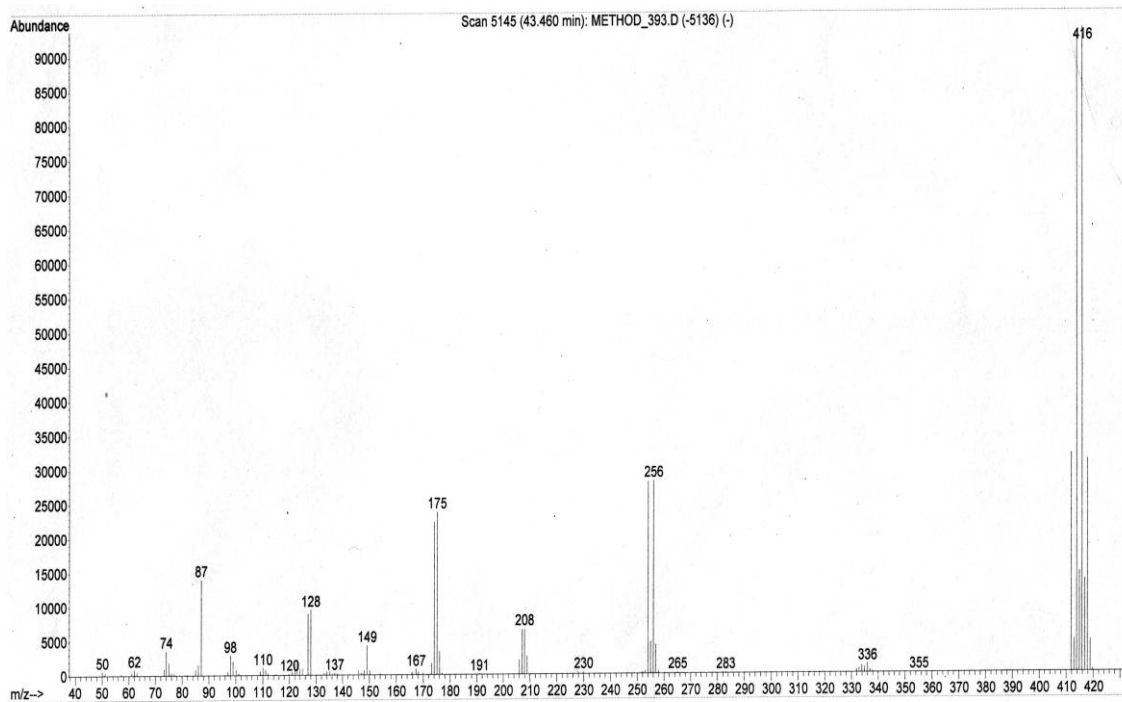
D2



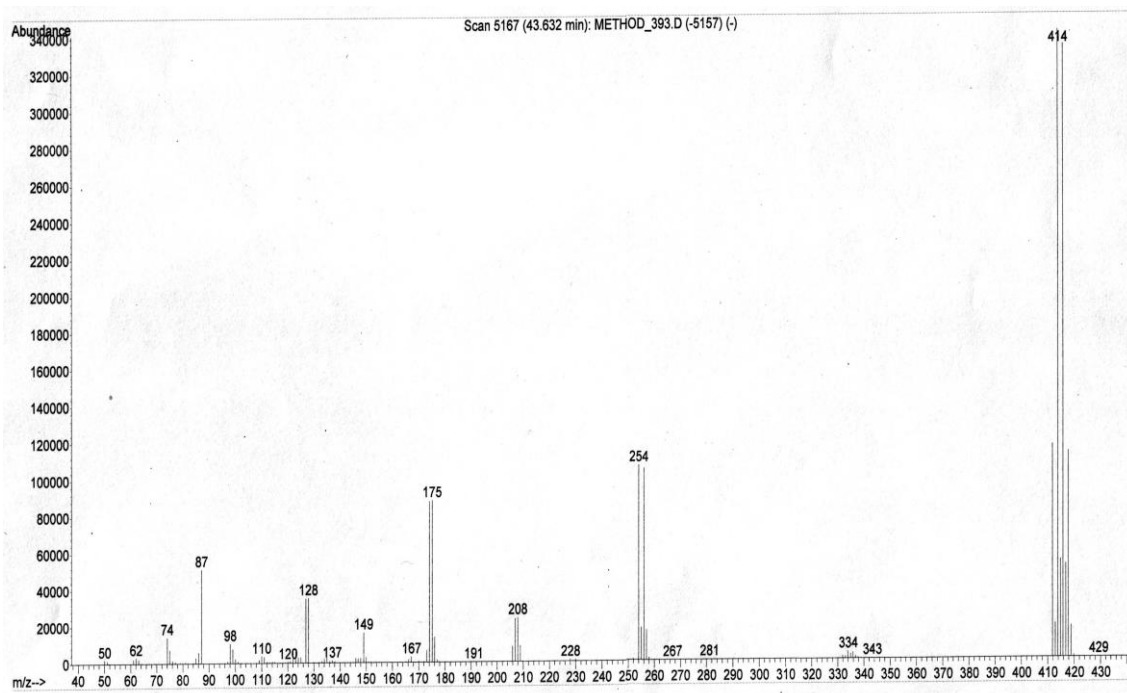
E2



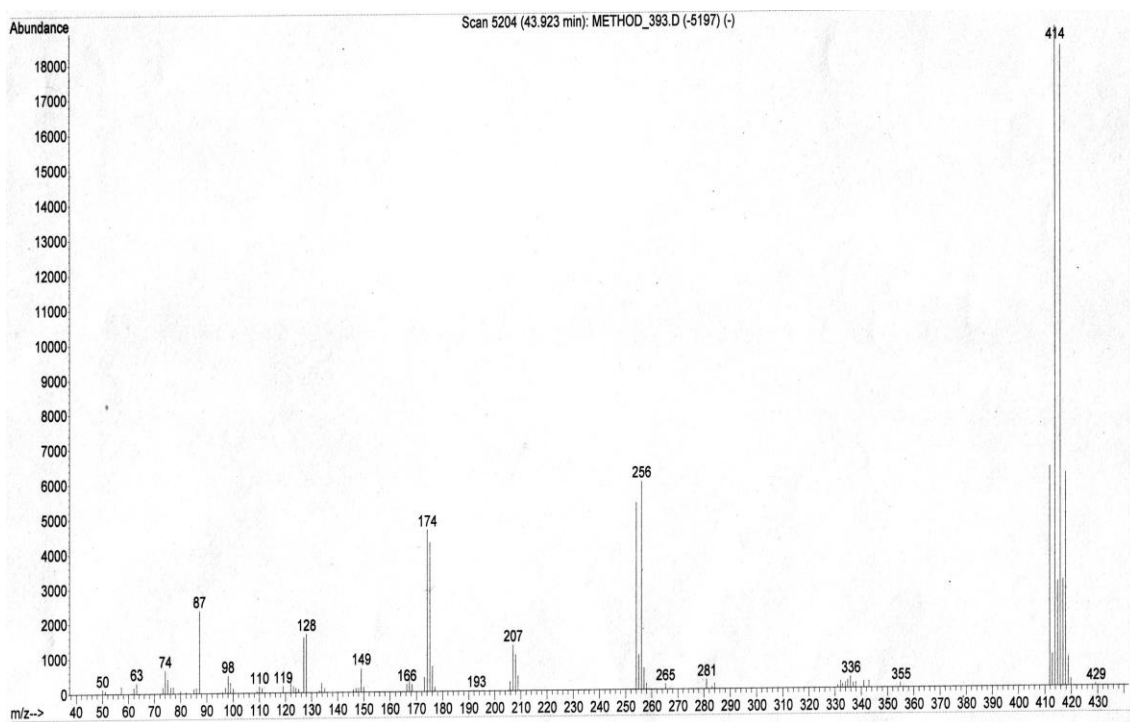
F2



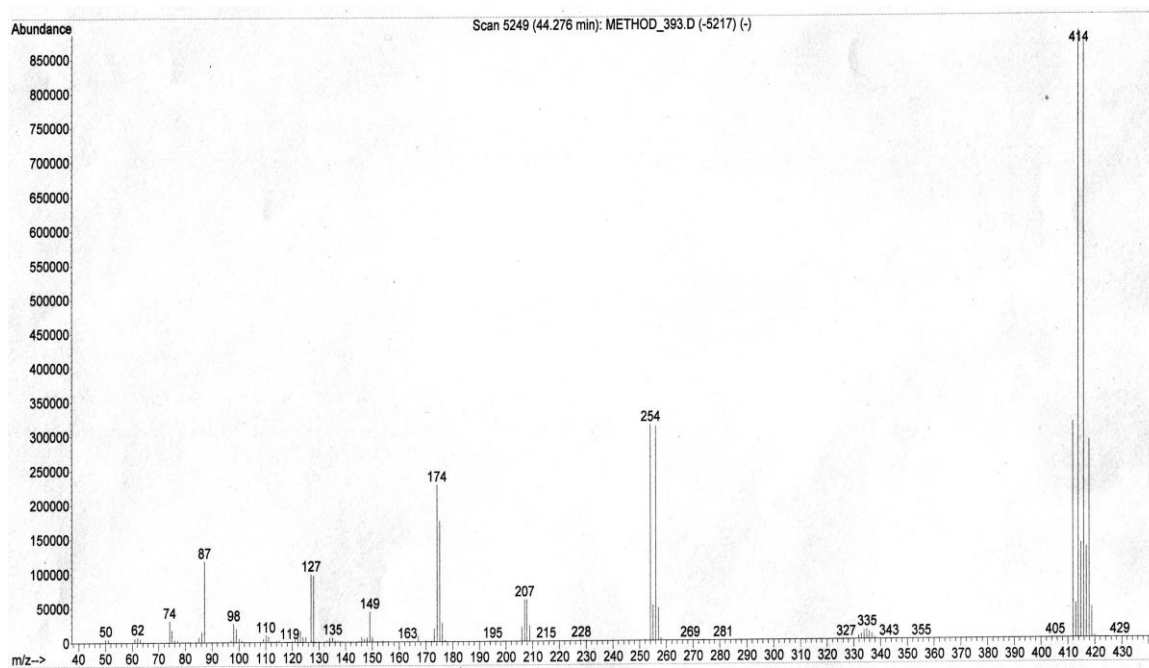
G2



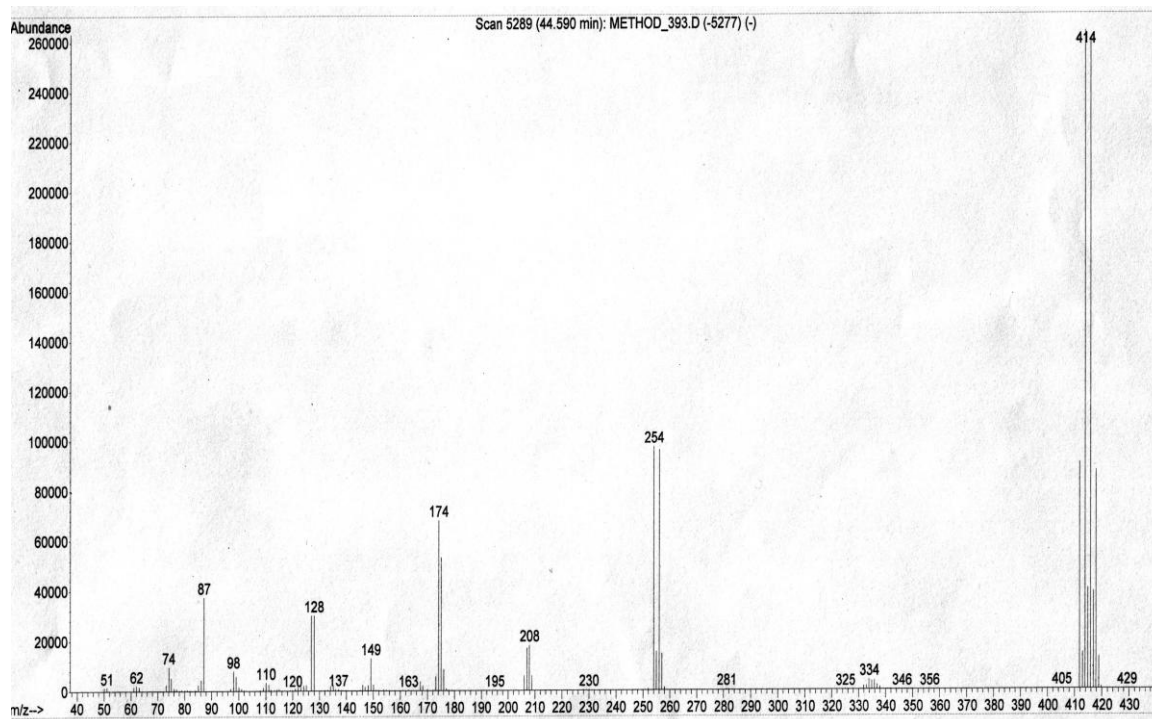
H2



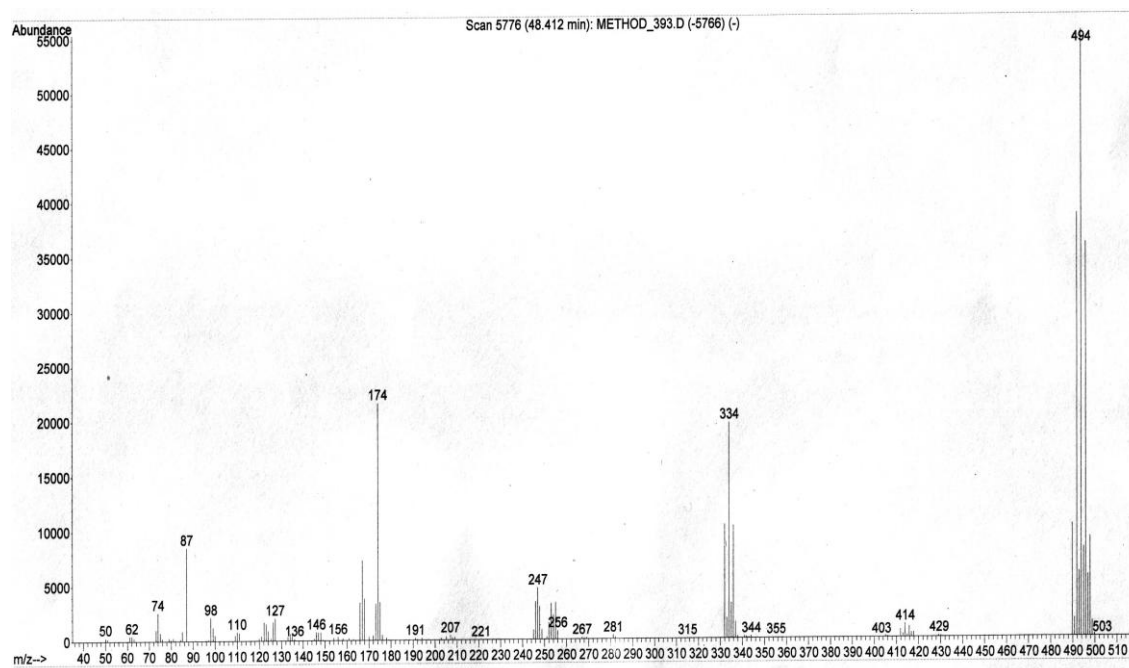
J2



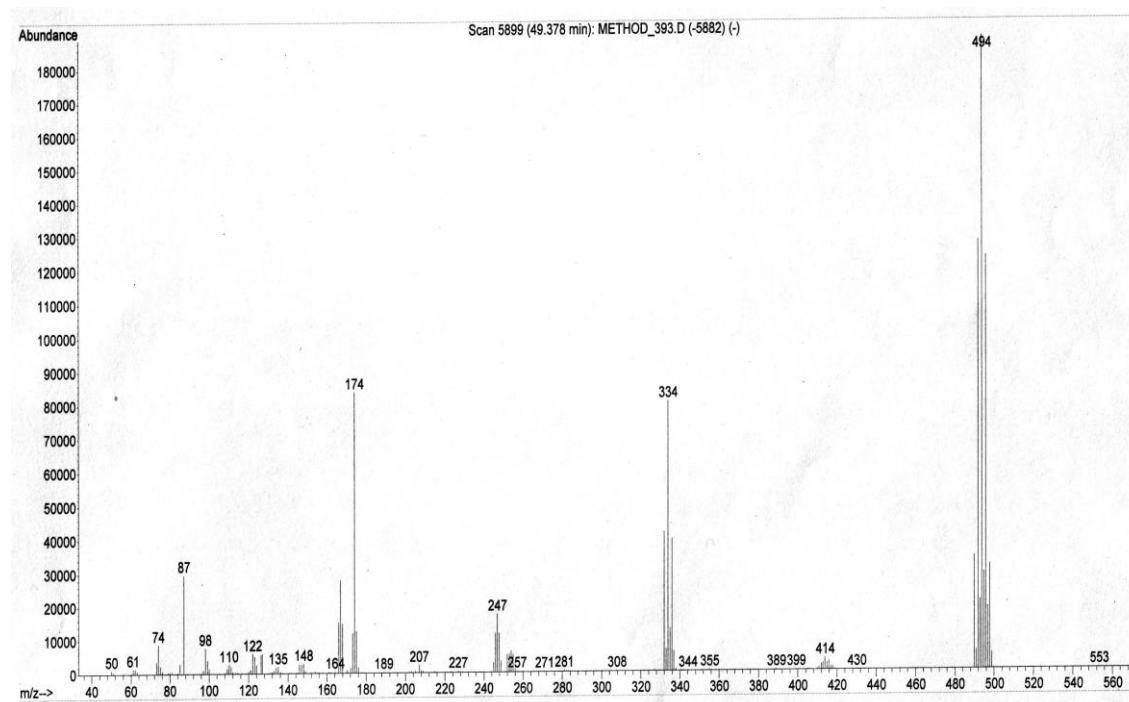
K2



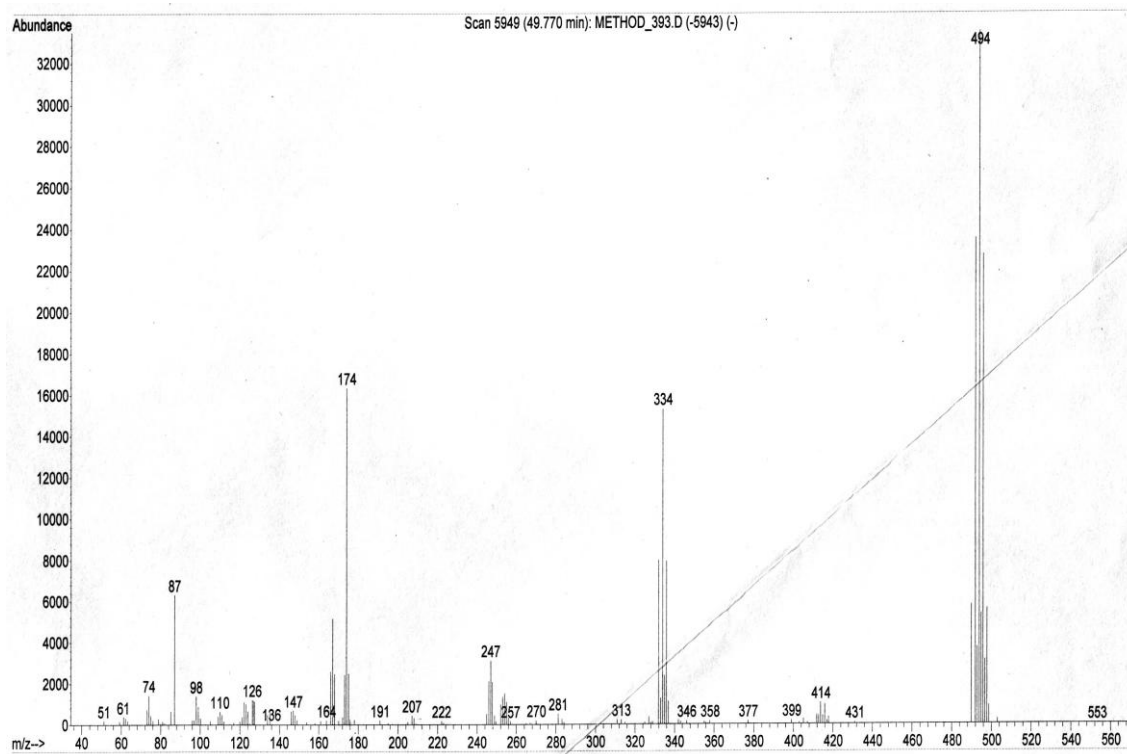
L2



M2



N2



ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı : Nursel CERAN
Doğum Tarihi ve Yer : 31.08.1982 / SİVAS
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0.505.8281477
e-mail : nursel.ceran@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Marmara Üniversitesi	2003
Lise	Sivas Gazi Çok Programlı Lisesi	1998

