

9-Bromofenantren'in Bromlanma Şartlarının Belirlenmesi Üzerine Çalışmalar ve Ön Sonuçlar

Osman Çakmak^{1*}, Nursel Karaoğlan², Kıymet Berkil Akar³, Seda Duman⁴

¹Department of Gastronomy, Faculty of Art and Design, İstanbul Rumeli University, Silivri, İstanbul, Turkey

²Department of Property Protection and Safety Division, TOBB Technical Sciences Vocational School, Karabük University, 78050, Karabük, Turkey

³Department of Genetic and Bioengineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Tokat Gaziosmanpaşa University, 60250, Tokat, Turkey

⁴Institute of Graduate Studies, Erciyes University, 38039, Kayseri, Turkey

ÖZET:

Amaç: Bu çalışmada fenantren (1) molekülünün brom türevlerinin seçici sentezi için ön çalışma sonuçları sunulmaktadır.

Gereç ve Yöntem: Bu amaçla, 9-bromofenantren (15), farklı çözücü ortamlarında (CH₂Cl₂, CCl₄ veya CH₃CN) farklı derişimlerde bromun (Br₂) değişik eşdeğer miktarları (1, 2, 3, 4, 5 ve 10 eq) ile farklı sıcaklıklarda reaksiyona tabi tutuldu.

Bulgular: 9-Bromofenantren'in (15) bromlanması, (i) brom miktarına, (ii) çözücü ve (iii) destek katalizörünün cins ve miktarlarına ve ayrıca süreye bağlı olarak farklı ürün dağılımı (di-, tri- ve tetrabromofenantren karışımı) ile sonuçlandı. Yaklaşık aynı R_f değerlerinden dolayı, bromofenantren izomer karışımından kromatografik yöntemlerle ayırma çabaları sonuç vermedi. Kristallendirme yöntemleri ile 3,9-dibromofenantren (16), 3,9,10-tribromofenantren (17), 1,3,9-tribromofenantren (18), 3,6,9,10-tetrabromofenantren (19) bileşikleri düşük verimlerle elde edildi. CH₂Cl₂ ortamında 5 eşdeğer mol Brom (Br₂) ile reaksiyonda yerdeğiştirme ürünlerinin (17, 18 ve 19) yanı sıra heptabromür (20) katılma ürünü de oluştu. CCl₄ çözücü ortamındaki bromlamada aşırı brom (5-10 eq) ile reaksiyonlarda daha seçici ürün (başlıca 19) dağılımı gözlemlendi. İzomer ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında bilinen monobromofenantrenlerin (9 ve 15) ¹H-NMR spektrum değerlerinden yararlanıldı. Ayrıca X-ray yapısı çözümlenen 3,9-dibromür (16) bileşiğinin ¹H-NMR değerleri diğerlerinin yapısının belirlenmesinde yardımcı oldu. GC-MS incelemeleri ise karışımda bulunan izomer sayısı (di, tri ve tetrabromür adetleri) konusunda bilgi vermektedir.

Sonuç: Bu çalışmalarla, fenantren halkasının moleküler brom (Br₂) kullanarak ılımlı şartlarda her üç halkanın da seçici olarak doğrudan bromlanabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Fenantren, 9-bromofenantren, fenantren bromür, 9-bromofenantrenin bromlanması, moleküler brom

Studies on Determination of Bromination Conditions of 9- Bromophenanthrene and Preliminary Results

ABSTRACT:

Purpose: This study provides preliminary results in the selective synthesis of brominated derivatives of the phenanthrene (1).

Material and Methods: 9-Bromophenanthrene (15) was reacted with molecular bromine (Br₂), using various equivalents of bromine (1, 2, 3, 4, 5 ve 10 eq), in different reaction conditions-using different type and amount of solvents, changing reaction periods and temperature.

Results: Bromination of 9-Bromophenanthrene (15) has been resulted in different product distribution (mixture of di-, tri- and tetrabromophenanthrene) depending on (i) the amount of bromine, the type and amounts of (ii) solvent and (iii) using catalyst, as well as reaction period. 3,9-dibromophenanthrene (16), 3,9,10-tribromophenanthrene (17), 1,3,9-tribromophenanthrene (18), 3,6,9,10-tetrabromophenanthrene (19) were obtained with low yields by using repeated crystallization procedures, however, the product could not be isolated by column chromatography due to nearly the same R_f values of bromo compounds. Addition product (heptabromide 20) was obtained besides the substitution products (17, 18 and 19) in the reaction with five equivalents of moles of bromine (Br₂) in CH₂Cl₂. A more selective distribution of products (mainly product 19) was observed in reactions of using excess bromine (5-10 eq) in CCl₄ as understood from NMR and GC-MS on analysis of the mixtures. ¹H-NMR spectra of 3,9-dibromide (16), whose structure was established by X-ray, and known monobromophenanthrenes (9 and 15) helped us establish the structure of the others. GC-MS studies are very helpful for providing of the number of the isomers (di, tri and tetrabromide numbers) in the mixture.

Conclusion: These studies revealed that all three rings of the phenanthrene skeletal can be brominated by direct bromination using molecular bromine (Br₂) in mild conditions to give fewer (regioselectively) isomeric products.

Keywords: Phenanthrene, 9-bromophenanthrene, phenanthrene bromide, bromination of 9-bromophenanthrene, molecular bromine

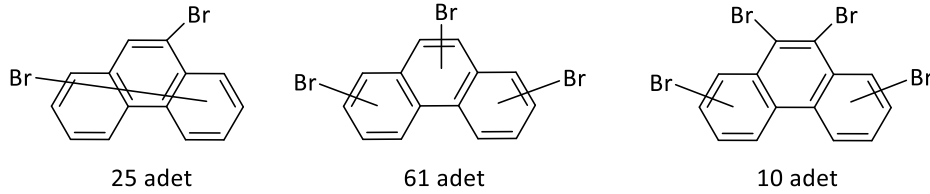
*Corresponding author: Osman Çakmak, email: ocakmak@yildiz.edu.tr

GİRİŞ

Biyolojik aktivite gösteren ve tedavi edici özelliklere sahip fenantren ya da indirgenmiş fenantren çekirdek yapısına sahip doğal yapıda çok sayıda molekül bulunmaktadır. Örneğin kolesterol ve cinsiyet hormonları gibi stereoidler, resin asitleri, morfin ve aporfin gibi alkolitler, di- ve triterpenoidler fenantren iskelet yapısında olan moleküllerden bazılarıdır.

Doğal fenantrenlerin çoğu monomerik yapıda olup, hidroksi ve/veya metoksi türevi olanlar çoğunluktadır. Organik bileşiklerin önemli bir sınıfını meydana getiren fenantrenler doğada yaygın olarak bulunurlar (Kova'cs ve ark., 2008, Jones ve ark., 2006, Kumar ve ark., 2003) ve doğal bileşiklerin sentezinde ara ürünler olarak kullanılırlar (Floyd ve ark., 1976).

Floyd ve ark. (1976) tarafından yayınlanan literatür derlemesinde fenantren türevlerinin sentezleri ve sentez yöntemleri ele alınmaktadır. Bu literatürlerde görüldüğü gibi, fenantren türevlerinin sentezinde temel yöntem olan ana iskelet yapısındaki bileşiklerin türevlendirilmesi metodu kullanılmamaktadır. Çünkü fenantrenin bromlu türevleri için uygun metotlar şimdiye kadar geliştirilememiştir. Fenantren bromürler için uygun metotlar hazırlandığı takdirde biyolojik aktif bileşiklerin daha kolay ve uygun sentez yolları açılabilir. Fenantren'de (1), brom atomlarının bağlanabileceği 10 farklı konum bulunmaktadır. Fenantrenin (1) bromlanması sonucu 25 adet di-, 61 adet tri-, 10 adet tetrabromofenantren türevi oluşabilir (Şema 1).



Şema 1. 9-Bromfenantrenin bromlanması ile oluşabilecek polibromofenantren bileşikleri

Grubumuzda temel aromatik bileşiklerin işlevsel hale getirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalarla temel aromatik bileşikler olan naftalin (Çakmak ve ark., 2002; Erenler ve ark., 2006), antrasen (Çakmak ve ark., 2006; Çakmak ve ark., 2008; Berkil Akar ve ark., 2011), bifenilen (Tutar ve ark., 2004), kinolin (Şahin ve ark., 2008) vd. aromatik bileşiklerin bromlanması ve polifonksiyonile hale gelmesi sağlanmıştır.

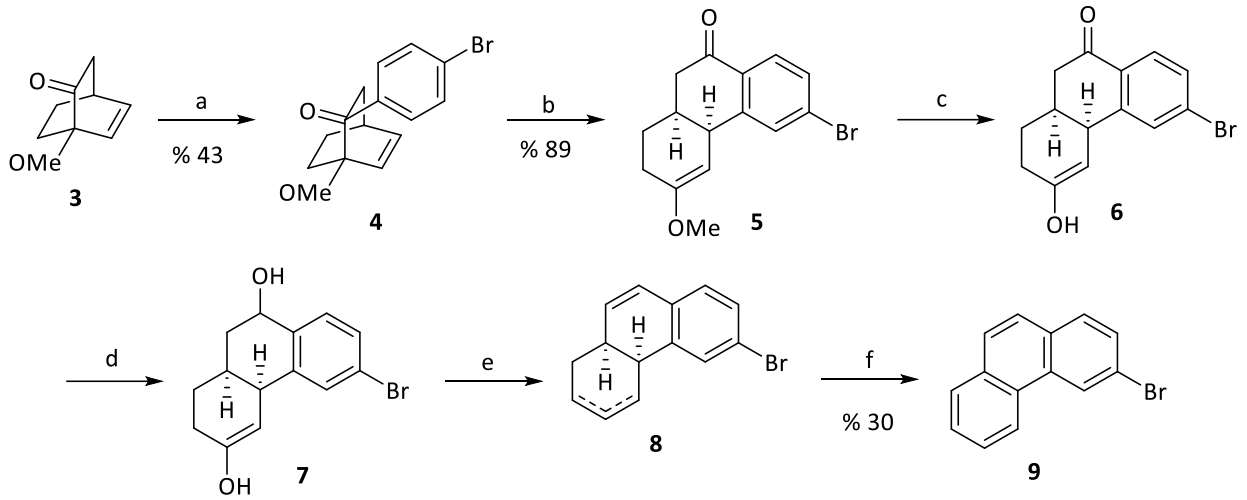
Çakmak ve ark. uzun yıllar boyunca yaptıkları araştırmalarında özellikle aktif olmayan aromatik bileşiklerin seçici ve çoklu bromlanması (polibrominasyon) üzerine seçici ve özgün yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemler ile, aromatik bileşiklerin polibromlanması; dolayısıyla çok yönlü işlevselleşmesi mümkün olmaktadır.

Fenantren, aromatik bileşiklerin temel yapılarından birisidir ve çoğu doğal bileşiğin yapısında yer alır. Böylesine yaygın ve bilinen temel bir yapı üzerinde bromlama çalışmalarının yapılamamasının ana nedeni, fenantrenin klasik bromlama metotlarına karşı inert yapı sergilemesidir. Çünkü, yaygın olarak kullanılan katalitik bromlama, bromür ürün izomer

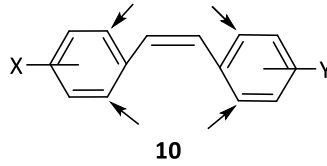
karışımları ile sonuçlanacak ve ürünlerin saflaştırma ve ayrılma gücü ortaya çıkacaktır.

Literatürlerde çok az sayıda bromlanmış fenantren türevi sentez çalışmalarına rastlanmaktadır. Bromofenantrenlerin eldesi ile ilgili uygun metotlar oldukça sınırlıdır. Mevcut sentez yolları oldukça uzun ve dolaylı yolları izlemektedir. Bir örnek olarak, 2-asetoksi[5]heliken'in (2) sentezinde ihtiyaç duyulan 3-bromofenantren (9) bileşiğinin sentezini gösterebiliriz. Bu sentezde altı reaksiyon basamağı kullanılmıştır (Ogawa ve ark., 2002) (Şema 2).

Doğrudan fenantren iskelet yapısından çıkılarak uygun sentez metotları bulunmadığından, fenantren türevleri dolaylı yollardan sentezlenmektedir. Bunların çoğunda uzun reaksiyon basamakları kullanılmaktadır. En yaygın sentez yollarından birisi stilbenlerin halkalaşma reaksiyonlarıdır. Bu metodoloji sınırlı sayıda türev bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Örneğin stilben türevleri kullanıldığında ayrılması kolay olmayan 4 adet regioizomerik ürün karışımı oluşabilir (Şema 3) (Mallory ve Mallory, 1984; Harrowen ve ark., 2002).



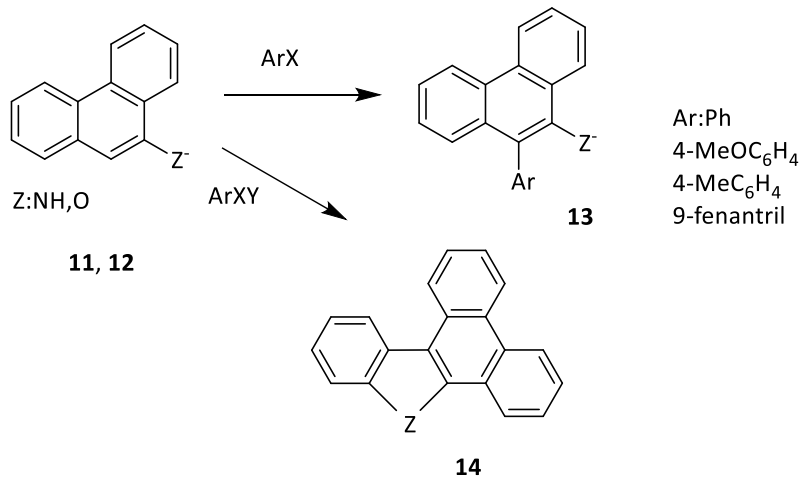
Şema 2. 3-Bromfenantren'in (9) çok basamaklı sentezi



Şema 3. Stilben türevlerinden fenantren yapılarının eldesinde bölge seçicilik problemi

Fenantren molekülünün 9-10 konumları çift bağ özelliği göstermekte ve alken gibi katılma reaksiyonları vermektedir. Literatürde fenantren iskelet yapısından yola çıkılarak sentez işlemleri oldukça sınırlı sayıdadır ve genelde 9- ve 10-konumlarına bağlı, mono türevleri vermektedir. Bunlardan birisi, yakın zamanlarda Baumgartner ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir (Şema 4). Adı geçen grup, 9-fenantrol (**11**) ve 9-aminofenantren (**12**) anyonlarının aril halojenürle reaksiyonundan 10-konumuna aril grupları bağlamayı başarmıştır

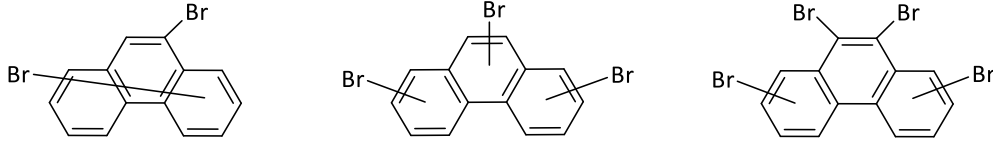
(Baumgartner ve ark., 2002). Burada görüldüğü gibi tek bir konumda yer değiştirme reaksiyonları mümkün olmaktadır. Diğer taraftan 9-Amino-, 9-siyanofenantren'in doğrudan bromlama reaksiyonları denenmemiştir. 9-Metoksifenantren'in ise monobromlama dışında ileri bromlama çalışmaları yapılmamıştır. Literatürde 10-Amino-9-Bromfenantren türev bileşiği, nitro grubunun indirgenmesi ile oldukça düşük verimlerde elde edilmiştir (Mosby, 1959).



Şema 4. 9 ve 10 konumlarında fenantren türevi sentezi (Baumgartner ve ark., 2002)

Fenantrenin çekirdek bromlanması sonucu çok sayıda bölge izomerin oluşması mümkündür. Böyle bir bromlamada 25 Adet di-, 61 adet tri- ve çok sayıda tetra- türevi oluşabilir (Şema 5). Çıktı bileşiği olarak

9-bromfenantren (**15**) kullanıldığında ise brom bağlanacak karbon sayısı 9'a inmekte ve izomer sayısı ise bir derece sınırlanmaktadır (9 adet di-, 26 adet tri-, 10 adet tetrabromfenantren).



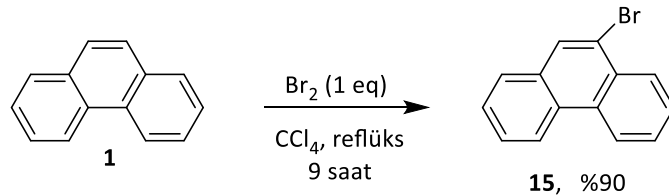
Şema 5. 9-Bromfenantrenin bromlanması ile çoklu izomerleşme

GEREÇ ve YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Merck, Riedel-deHaen ve Aldrich'ten satın alındı ve ileri saflaştırma işlemleri yapılmadan kullanıldı. Erime noktaları Electrothermal 1A-9100 cihazı ile ölçüldü. IR analizleri (KBr disk) bir Jasco FT/IR-430 spektrometre cihazı ile, ¹H- ve ¹³C-NMR analizleri Bruker Avance DPX-400 cihazı ile ve kütle analizleri ise Agilent 6890 GC System 5973 MSD ve Perkin Elmer Clarus 500 GC-MS cihazları ile yapıldı.

9-Bromfenantren'in Sentezi: Bu deneyde başlangıç bileşiği olarak kullanılacak 9-bromfenantren (**15**) bileşiğinin yüksek bir verimle oluşturan reaksiyon şartları belirlendi. 9-Bromfenantren **15**'in sentezinde literatür metodu esas alındı (Dornfeld ve ark, 1955);

ancak bazı uyarlamalar yapıldı. İki boyunlu bir reaksiyon balonunun bir boynuna geri soğutucu ve diğerine ise damlatma hunisi takıldı. Fenantren'in (**1**) (20 g, 0.112 mol) CCl₄ (30 mL) içindeki kaynama sıcaklığına ısıtılan çözeltisine bromun (18.076 g, 0.113 mol, 5.8 mL, 1 eq) CCl₄ (5 mL) çözeltisi bir saat içinde damlatma hunisi ile ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılarak ısıtılması sağlandı. Karışım geri soğutucu altında 9 saat süre ile kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Fenantren'in (**1**) tamamen reaksiyona girmesinden sonra reaksiyon muhtevası flash SiO₂ kolonundan (20 g) hekzan ile süzüldü (ham ürün miktarı:28.76 g). Az çözücü ile buzdolabında CH₂Cl₂-pentanda kristallendirildi. %90 verimle 9-bromfenantren (**15**) (25.92 g) elde edildi (Şema 6).



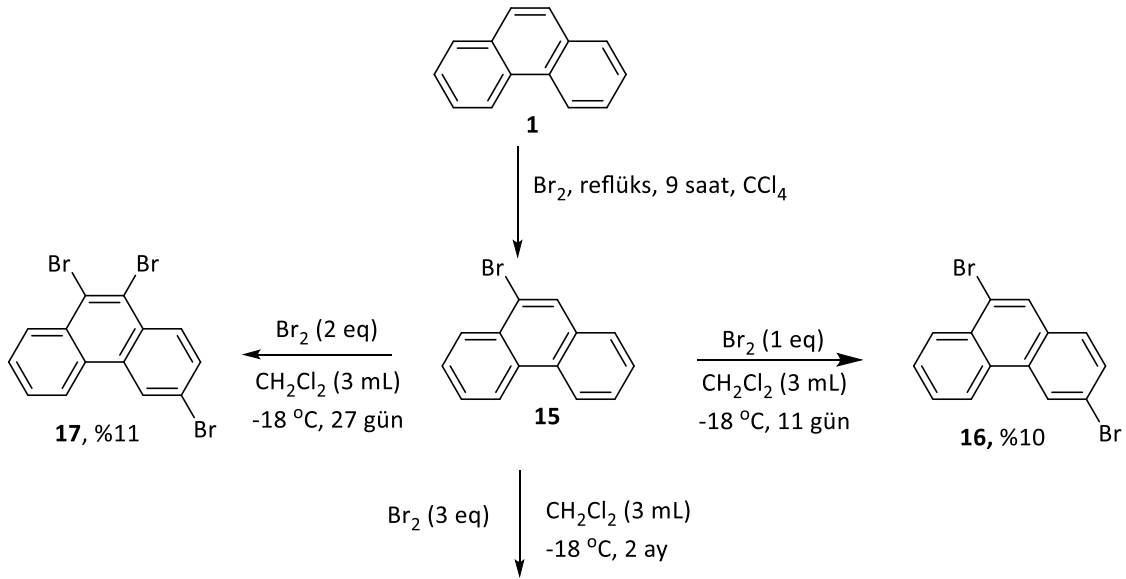
Şema 6. 9-Bromfenantren'in (**15**) sentezi

Bromlama Reaksiyonları için Genel Reaksiyon Şartları: 9-Bromfenantren (**15**) çözücünün (metilen klorür, kloroform, karbontetraklorür veya asetonitril) farklı miktarlarının kullanıldığı çözücü ortamında ve farklı sıcaklıklarda moleküler brom (Br₂) ile reaksiyona sokuldu. Her defasında oluşan fenantren bromürlerin kristallanma/çöktürme yöntemi ile seçici olarak oluşup oluşmayacağı araştırıldı. 9-bromfenantren (**15**) molekülü, çözücülerin (CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ veya CH₃CN) farklı miktarlarında

moleküler bromun (Br₂) farklı miktarları (1, 2, 3, 5 ve 10 eşdeğer mol brom) ile ayrı ayrı (farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde) reaksiyona tabi tutuldu. Kurutma tüpü (içinde granüle baz ve mavi silikajel bulunan) takılı reaksiyon balonu karanlıkta ve genelde düşük sıcaklıkta (buzdolabında (4-5 °C) veya buzdolabının buzluk kısmında, -18 °C) belirlenen sürelerde bekletildi. Çöken kristaller belirli aralıklarla toplandı. Saf olmadığı durumlarda çökelekler tekrar kristallenmeye tabi tutuldu.

9-Bromfenantren (15)'in Brom ile Reaksiyonları

Metilenklorür İçerisinde Reaksiyon



Şema 7. 9-Bromfenantren'in (15) metilen klorür içerisinde 1, 2 ve 3 eşdeğer mol brom (Br₂) ile reaksiyonlarından izole edilen ürünler.

1 Eşdeğer mol Brom

9-Bromfenantren (15)'in (500 mg, 1.9 mmol) CH₂Cl₂'deki (3 mL) çözeltisine 1 eşdeğer mol brom (0.36 g, 2.28 mmol) ilave edildi. -18 °C' de 11 gün sürdürülen reaksiyon sonucu oluşan ham ürünün ¹H-NMR incelemeleri karışımda başlangıç maddesinin yanı sıra dibromfenantren türevlerinin ağırlıklı miktarda bulunduğunu gösterdi (Şekil 1-a). Ham ürün, CH₂Cl₂/hekzan (2 mL:1 mL) karışımında oda sıcaklığında kristallendirmeye tabi tutuldu. Bir gün sonunda elde edilen kristaller ayrıldı (beyaz, iğne kristaller, 65 mg, %10 verim) (Şema 7). Maddenin ¹H-NMR incelemesi, 3,9-dibromofenantren'in (16) saf olarak ayrıldığını gösterdi. Kristal üstünün ileri tüm ayrıştırma ve saflaştırma çabaları sonuç vermedi.

3,9-Dibromofenantren (16): R_f = 0.73 (hekzan), Erime Noktası: 144-146 °C, GC/MS m/z: 334/336/338 [M-2H]⁺, 256 [M-Br]⁺, 176 [M-2Br]⁺; IR (cm⁻¹): 2360, 1583, 1482, 1404, 1082, 1016, 914, 875, 856, 806, 748, 713.

2 Eşdeğer Mol Brom

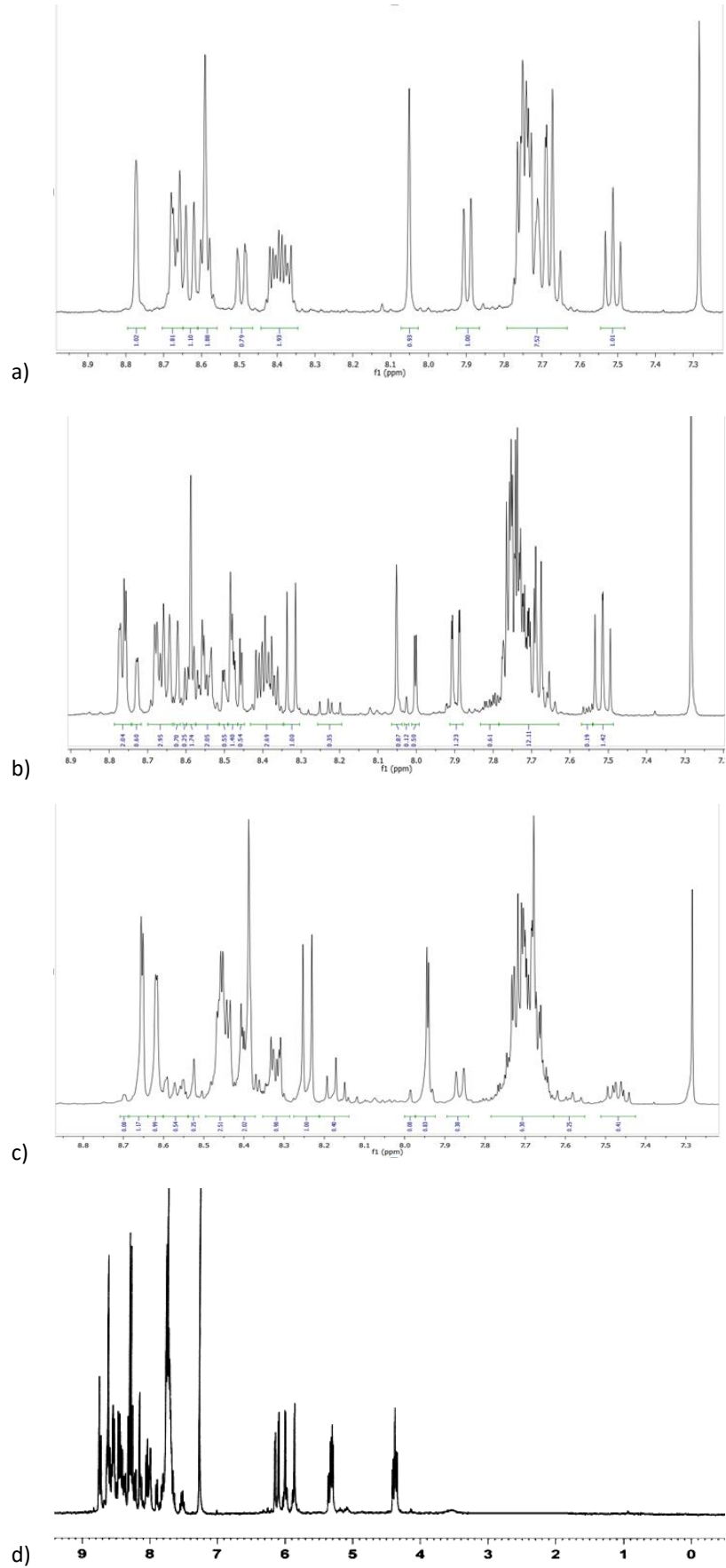
9-Bromfenantren (15)'in (0.5 g, 1.9 mmol) CH₂Cl₂ (3 mL) deki çözeltisine 2 eşdeğer mol brom (0.67 g, 4.18 mmol) ilave edildi. 27 gün 5 °C'de bekletildi. Ham ürünün (806 mg) ¹H-NMR spektrumu bir karışımı gösterdi (Şekil 1-b). Ham ürün CH₂Cl₂'de (10 mL)

çözülerek silikajel (6 g) içeren küçük kolondan CH₂Cl₂ (30 mL) ile süzüldü. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve ürün (767 mg) CH₂Cl₂ ve hekzan karışımında buzdolabında (5 °C) fraksiyonlu kristallendirmeye tabi tutuldu. Kristal maddenin (88 mg, %11 izole verim) (Şema 7).

3,9,10-Tribromofenantren (17): R_f = 0.70 (hekzan), Erime Noktası: 159-161 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,78 (s, 1H), δ 8.60-8.48 (m, 2H), δ 8.38 (d, 1H), δ 7.80-7.68 (m, 3H); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 131.7, 131.6, 131.5, 130.1, 130.0, 129.1, 128.3, 125.8, 123.1, 122,7; GC/MS m/z: 412/414/416/418 (M⁺), 334/336/338 [M-Br]⁺, 255/257 [M-2Br]⁺, 176 [M-3Br]⁺; IR (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.

3 Eşdeğer Mol Brom

9-Bromfenantren (15)'in (0.5 g, 1.9 mmol) CH₂Cl₂ (3 mL) deki çözeltisine 3 eşdeğer mol brom (0.94 g, 5.89 mmol) ilave edildi. Buzlukta 2 ay süreyle bekletildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün (887 mg) CH₂Cl₂/hekzan karışımında fraksiyonlu kristallendirmeye tabi tutuldu. Herhangi bir saf ürün elde edilemedi (Şema 7), (Şekil 1-c).

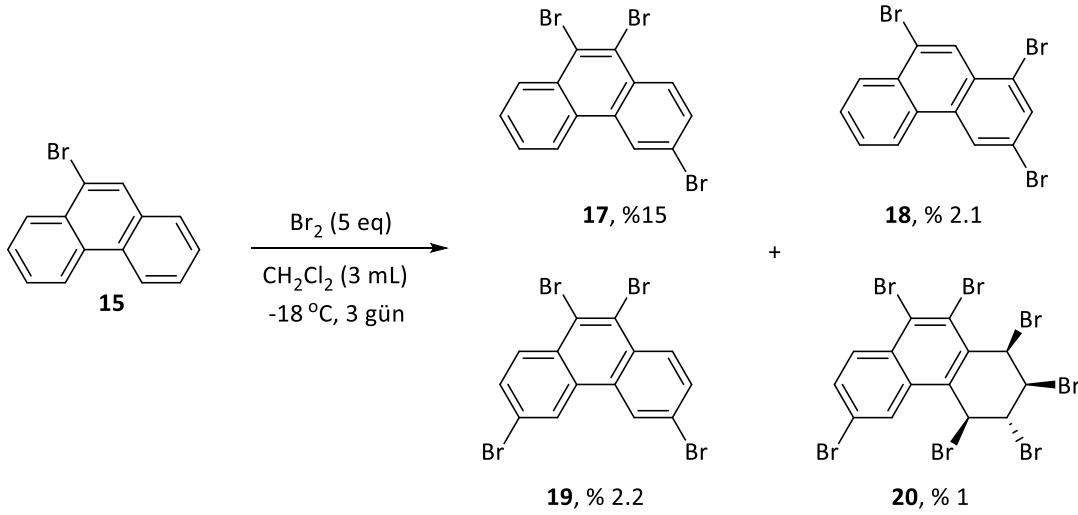


Şekil 1. 9-Brom fenantrenin (15) a) 1; b) 2; c) 3 ve d) 5 eq brom ile reaksiyonlarından hasil olan ham ürünlerin ürün karışımının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, CDCl_3)

5 Eşdeğer Mol Brom

9-Bromfenantren (**15**)'in (1 g, 3.8 mmol) CH₂Cl₂ (3 mL) deki çözeltisine 5 eşdeğer mol brom (3 g, 19 mmol) ilave edildi. Reaksiyonun 3. günde katının çökme işleminin büyük ölçüde tamamlandığı görüldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ham ürünün (1.542 g) ¹H-NMR incelemelerinde katılma ve yer değiştirme ürünü içeren bir karışım olduğunu gösterdi (Şekil 1-d). Ham ürün tolüende (10 mL) çözülerek buzdolabında (5 °C) bir gün süreyle

bekletildi. Bir gün sonra oluşan çökeleğin (270 mg) iki üründen ibaret bir karışım olduğu ¹H-NMR incelemelerinde anlaşıldı. Bu katı CH₂Cl₂ ve hekzan karışımında buzdolabı buzlukunda bekletildiğinde kristaller elde edildi (34 mg, %2.1). Kristalin ¹H-NMR incelemeleri 1,3,9-tribromofenantren (**18**) yapısını gösterdi. Kristal üstünde kalan kısmın ise 3,9,10-tribromofenantren (**17**) (236 mg, %15) bileşiği olduğuna karar verildi (Şema 8).



Şema 8. 9-Bromfenantren'in (**15**) metilen klorür içerisinde 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu

ilk ham ürünün kristal üstü tolüende (3 mL) tekrar fraksiyonlu kristallenmeye tabi tutuldu. 3,6,9,10-Tetrabromofenantren (**19**) elde edildi (42 mg, %2.2). Kristal üstü çözücünden uzaklaştırılıp tolüende (7.5 mL) çözülerek buzdolabında kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonra şeffaf parlak kristaller elde edildi (27 mg, %1 verim). Kristalin ¹H-NMR ölçümlerinde (1*S*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4,6,9,10-heptabrom-1,2,3,4,4a,10a-hekzahidrofenantren (**20**) olduğu belirlendi.

1,3,9-Tribromofenantren (18): E.N: 188 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.68 (s, 1H), 8.51- 8.35 (m, 2H), 8.43 (s, 1H), 7.97- 7.74 (m, 2H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 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 (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 (19): E.N: 221 °C, ¹H-

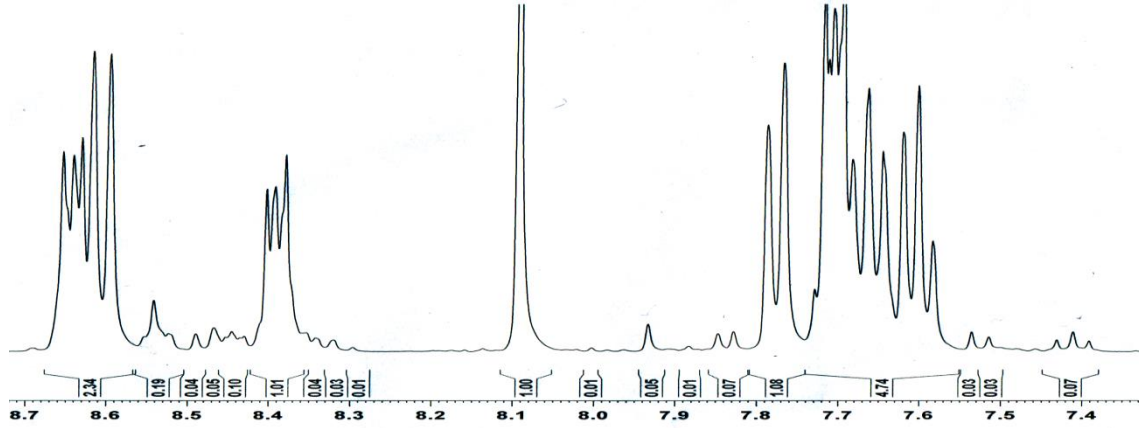
NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.67 (s, 2H), 8.33 (d, 2H), 7.77 (dd, 2H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 131.9, 131.4, 130.4, 130.3, 125.6, 122.8; IR (cm⁻¹): 3446,2358,1558,1477,1394,873,809,489.

(1*S*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4,6,9,10-heptabrom-1,2,3,4,4a,10a-hekzahidrofenantren (20): Erime noktası 189 °C (bozunma), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.31(d,1H), 8.18 (s,1H), 7.78 (dd,1H), 6.12 (d, 1H, J₁₂=4.38 Hz), 5.89 (d, 1H, J₃₄=2.87Hz), 5.33 (dd, 1H), 4.38 (dd,1H, J₂₃= 11.52). IR (cm⁻¹): 2987, 1746, 1652, 1596, 1558, 1508, 1473, 1363, 1338, 1247, 1203, 1137, 1706, 989, 931, 848, 819, 790.

Karbontetraklorür İçerisinde Reaksiyon

1 Eşdeğer Mol Brom

9-Bromfenantren (**15**)'in (1 g, 3.8 mmol) CCl₄ (10 mL) teki çözeltisine 1 eşdeğer mol brom (0.6 g, 3.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyonun işleyişi ¹H-NMR ile takip edildi. 50 gün sonra reaksiyonda dönüşümün ancak %5-6 civarında olduğu gözlemlendi (Şekil 2).

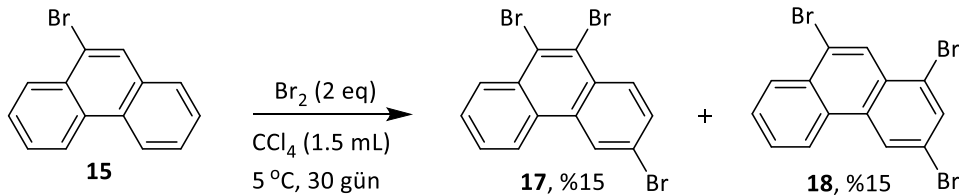


Şekil 2. 9-Bromfenantren (**15**)'in CCl_4 'de 1 eşdeğer mol moleküler brom ile reaksiyonu sonucu elde edilen ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

2 Eşdeğer Mol Brom

9-Bromfenantren (**15**)'in (500 mg, 1.9 mmol), CCl_4 (1,5 mL) içindeki çözeltisine brom (0.6 g, 3.8 mmol) ilave edildi. 3 Gün sonra çökme gözlemlendi. Çöken katı (150 mg) sıvı kısımdan ayrıldı. Çöken katının $^1\text{H-NMR}$ incelemeleri karışımdan ibaret olduğunu gösterdi (Şekil 3-a). Çökelek üstü karışımında, 3,9,10-tribromfenantren (**17**)'in ana ürün olarak bulunduğu görüldü. İlk çöken katı CH_2Cl_2 'de tekrar kristallendirildi. 3,9,10-Tribromfenantren (**17**) saf olarak elde edildi (120 mg, %15 verim). Reaksiyonun 4. gününde, ikinci çökelek (75 mg) reaksiyon

ortamından ayrıldı. İkinci çökeleğin $^1\text{H-NMR}$ incelemeleri iki adet tribromürün (1,3,9-tribromofenantren (**18**) ve 3,9,10-tribromofenantren (**17**)) yanında yapısı belirlenemeyen üçüncü bir ürünü gösterdi (Şekil 3-b). Reaksiyonun 30. gününde bromun tamamen tükendiği görüldü. Üçüncü çökeleğin (417 mg) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1,3,9-tribromofenantren (**18**)'in çoğunlukta olduğu gözlemlendi (Şekil 3-c). Üçüncü çökeleğin ileri kristallenme çabaları ile %15 verimle 3,9,10-tribromofenantren (**18**) saflaştırıldı (Şema 9).

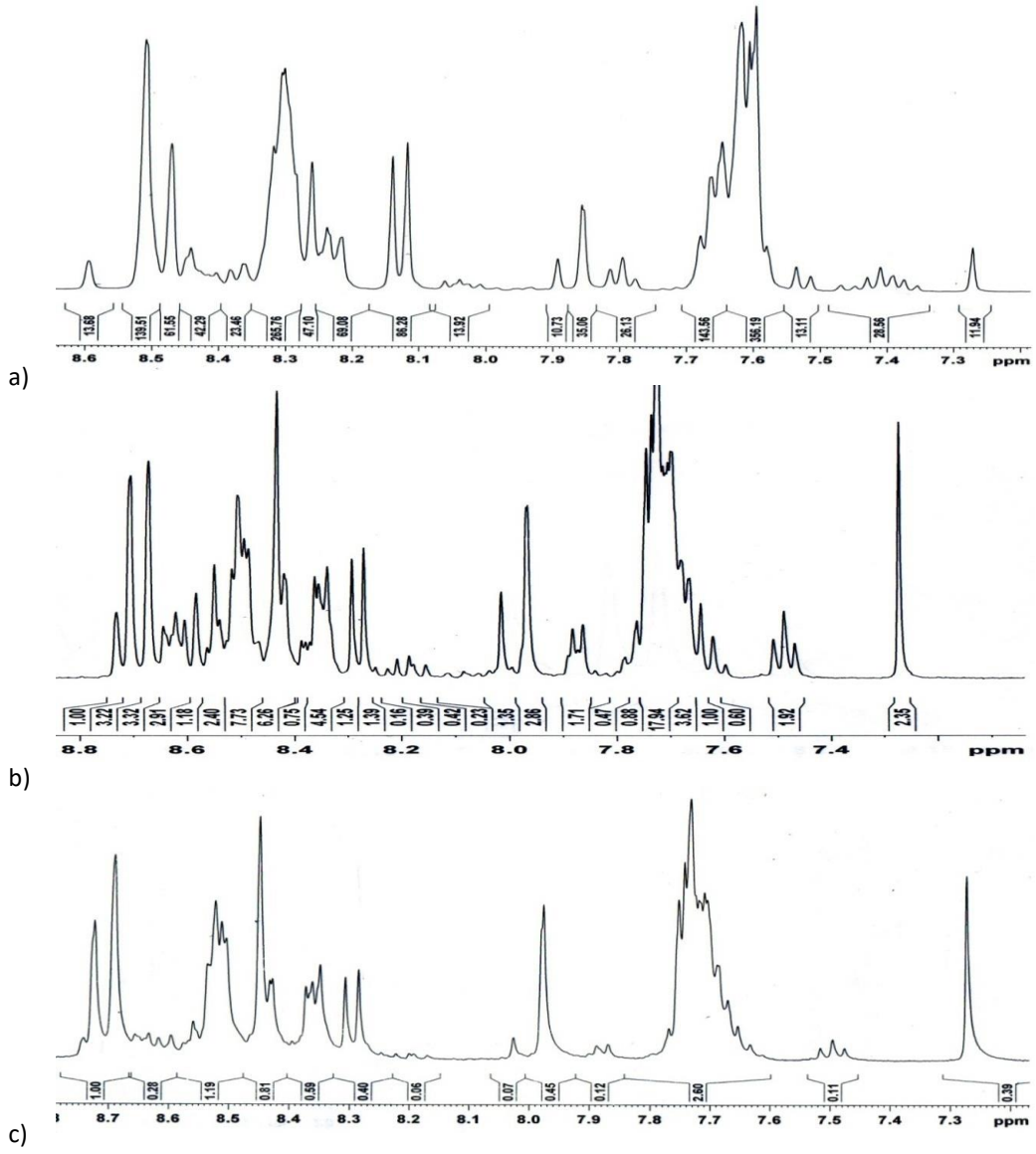


Şema 9. 9-Bromfenantren'in (**15**) karbondiklorür içerisinde 2 eşdeğer mol brom ile reaksiyonu

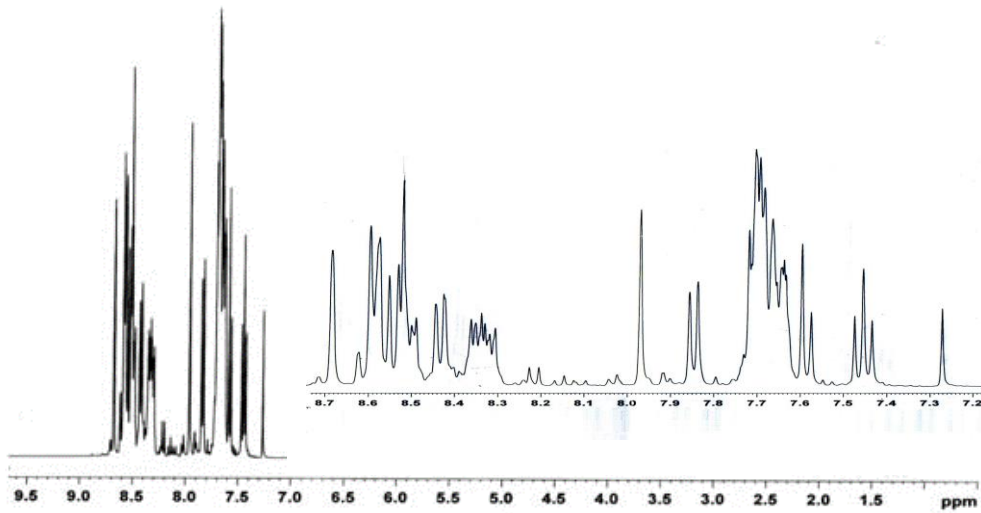
3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

9-Bromfenantren (**15**)'in (500 mg, 1.9 mmol) CCl_4 (3 mL) çözeltisine brom (0.91 g, 5.7 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, $5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 gün süre ile bekletildi. Ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelemesi, metilen klorür içerisinde gerçekleştirilen reaksiyona göre farklı bir ürün dağılımı gösterdi (Şekil 4). Bu reaksiyonda daha seçici ürün oluşmaktadır (2 ya da 3 ana ürün). Çok az oranda da katılma ürünü de oluşmuştur. Ham ürün (717 mg) metilen klorürde buzdolabında ($-18\text{ }^\circ\text{C}$) bir hafta bekletildi. Yer değiştirme ürünlerinin (517 mg) çöktüğü görüldü.

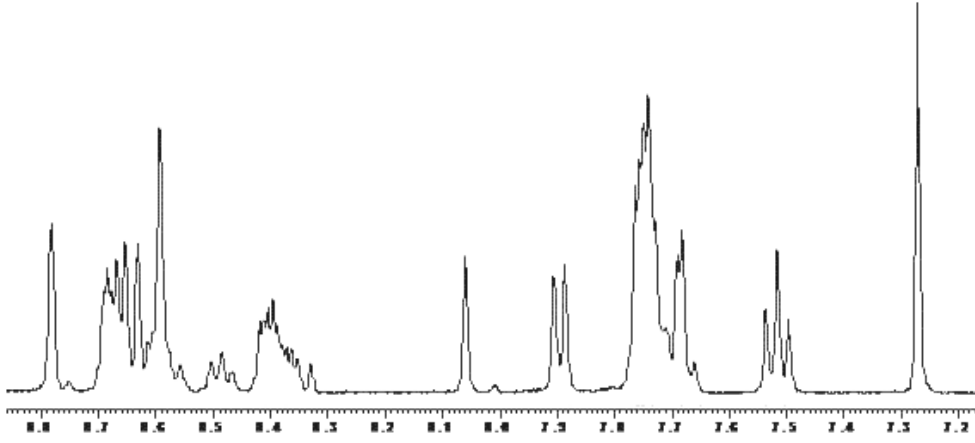
Kristal üstünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu katılma ürünlerini gösterdi (çökelek üstü toplam miktarı 200 mg). Çöken karışımın başlangıç maddesi ve dibromfenantrenlerden ibaret olduğu $^1\text{H-NMR}$ incelemelerinden anlaşılmaktadır (Şekil 5). Çöken katı CH_2Cl_2 ve heksanda tekrar kristallendirildiğinde tahminen iki üründen oluşan bir katı elde edildi. Çökelek üstü daha ileri saflaştırılamadı.



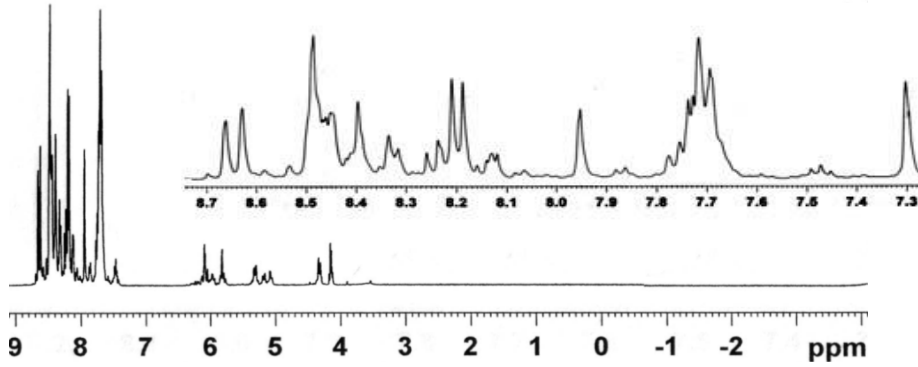
Şekil 3. a) 9-Bromfenantren (15)'in CCl₄'de 2 eşdeğer mol moleküler brom ile reaksiyonundan elde edilen ilk çökeleğin ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃); b) ikinci çökeleğin ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃); c) Üçüncü çökeleğin ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



Şekil 4. 9-Bromfenantren (15)'in CCl₄'de 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonundan elde edilen ham ürünün ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



Şekil 5. 9-Bromfenantren (**15**)'in CCl_4 'de 3 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda birinci kristallenme ürününün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

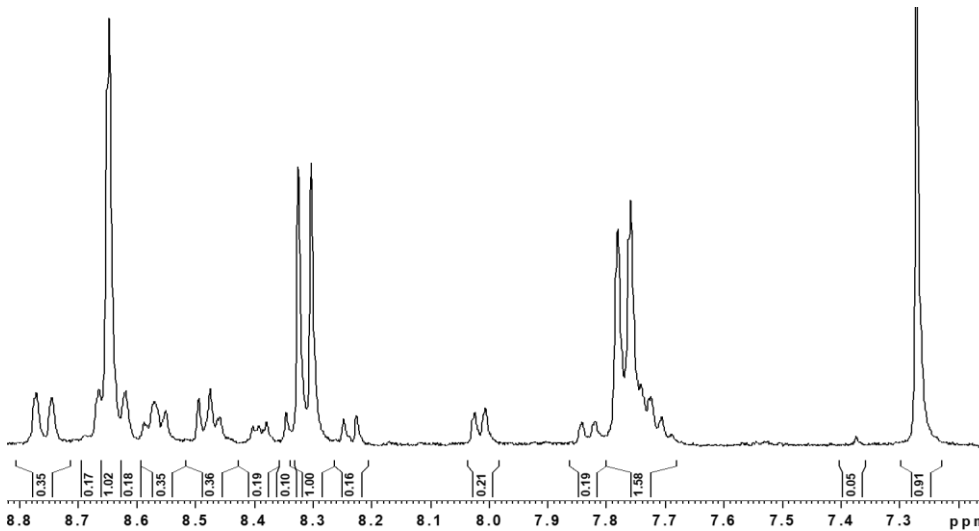


Şekil 6. 9-Bromfenantren (**15**)'in CCl_4 'de 10 eşdeğer mol moleküler brom ile reaksiyonunda elde edilen ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

9-Bromfenantren (**15**)' in CCl_4 de 10 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu

9-Bromfenantren (**15**)'in (500 mg, 1,9 mmol), CCl_4 'deki (1 mL) çözeltisine brom (3 g, 19 mmol) ilave edildi. Yarım saat sonra, çöken katı (0.9 g) ayrıldı. Çökeleğin kristallenme çalışmaları için sadece

benzen ve toluenin uygun çözücü olduğu görüldü. Ham ürünün benzende (10 mL) kristallendirme/çöktürme işleminde 3,6,9,10-tetrabromfenantren (**19**)'in çoğunlukta olduğu karışım (800 mg) elde edildi (Şekil 7).

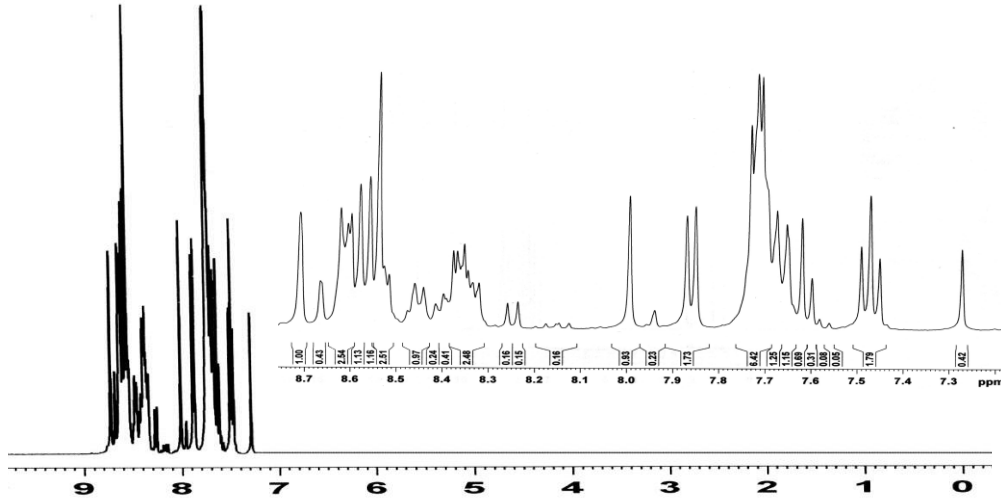


Şekil 7. Ham ürünün benzende kristallenme teşebbüsünde elde edilen (tetrabromür (**19**))'ün çoğunluğunu oluşturduğu karışımın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

9-Bromfenantren (15)'in Br₂ ile Asetonitril (CH₃CN) İçerisinde Reaksiyonu

9-Bromfenantren (15)'in (1 g, 3.8 mmol) CH₃CN'deki (15 mL) 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 ürünün

(1.3 g) ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 2 ya da 3 üründen ibaret bir karışımı gösterdi (Şekil 8). Ham ürünü kristallendirme çabaları sonuç vermedi. Reaksiyon CH₂Cl₂'de yaklaşık aynı şartlarda yapılmasına rağmen ürün dağılımı oldukça farklılık gösterdi (¹H-NMR incelemeleri) (Şekil 8).

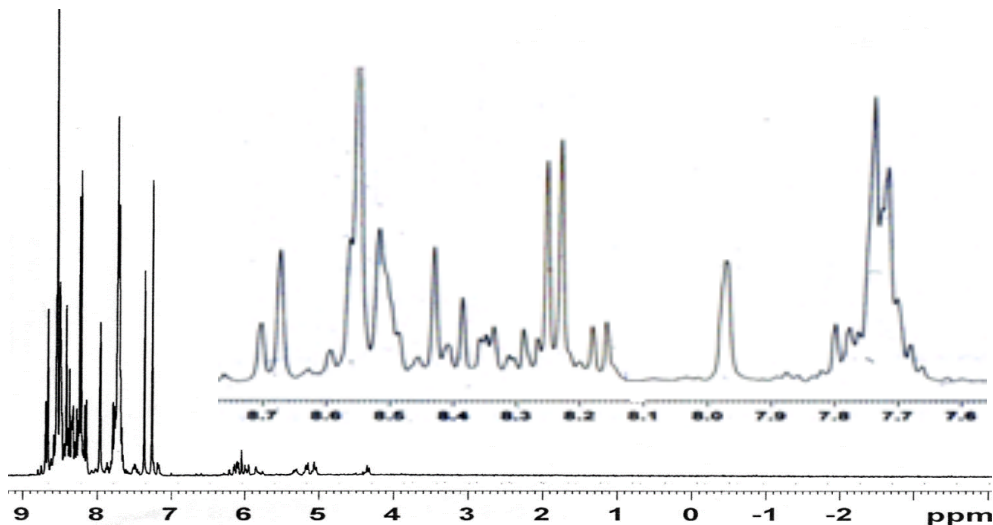


Şekil 8. 9-Bromfenantren (15)'in CH₃CN'de 5 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

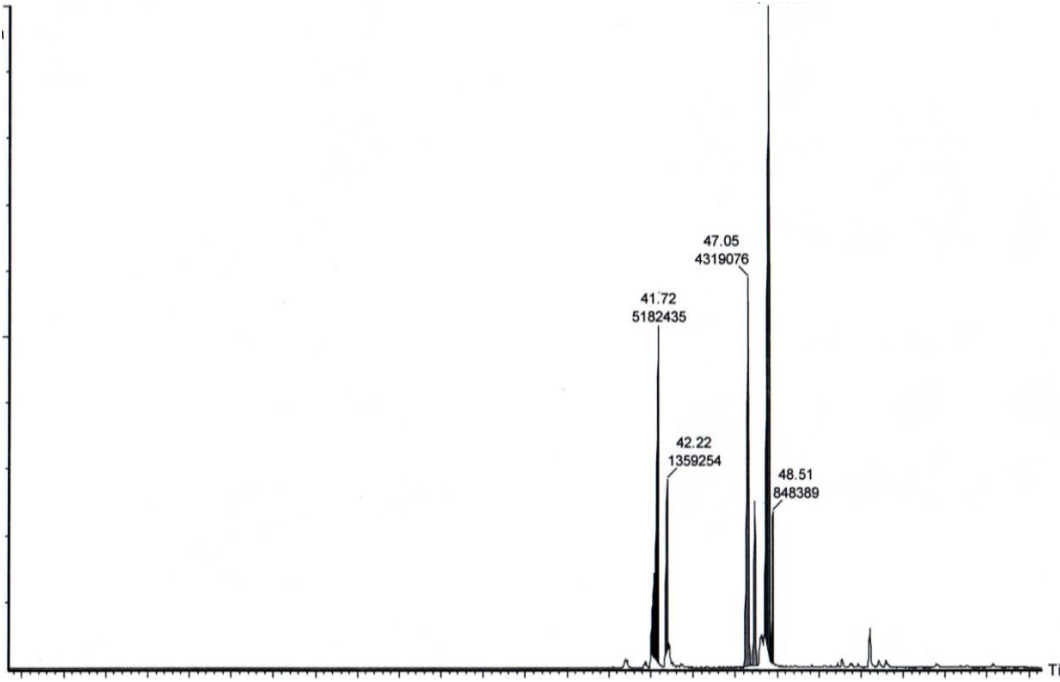
SiO₂ Destekli Bromlama

9-Bromfenantren (15)'in (515 mg, 2 mmol) CH₂Cl₂ (30 mL) deki çözeltisine sırasıyla SiO₂ (0.5 g, 4.2 eq) ve Br₂ (1.28 g, 4 eq) ilave edildi. Kurutma tüpü [dışta NaOH (HBr'ü tutması için) ve içte mavi silikajel (nemin tutulması için)] takılan reaksiyon balonu buzdolabı buzlukunda (-18 °C) manyetik olarak karışmaya bırakıldı. Bir hafta sonra çökme başladı. Çökme olmaması için ortama CH₂Cl₂ (15 mL) ilave edildi. 1.5

ay sonra reaksiyon sonlandırıldı (Şema 16). Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürünün (692 mg) ¹H-NMR spektrumu simetrik 3,6,9,10-tetrabromfenantren (19) ana ürün olarak bulunduğunu gösterdi (Şekil 9). Kristallendirme işlemleri sonuç vermedi. Ham ürünün GC-MS analizi yapıldı. Karışımında temelde 7 adet izomerin bulunduğu görüldü (Şekil 10).



Şekil 9. 9-Bromfenantren (15)'in SiO₂ destekli 4 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

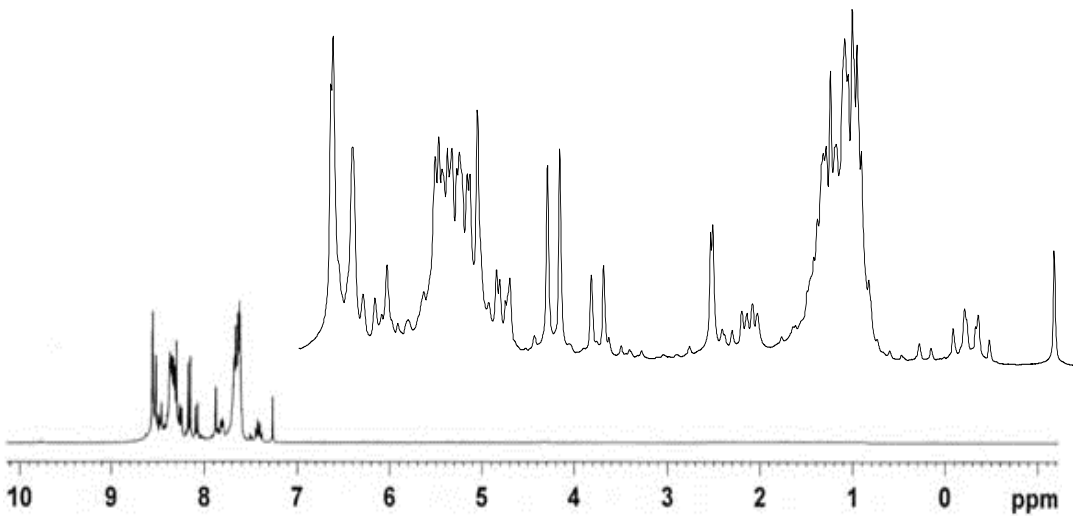


Şekil 10. 9-bromfenantren (**15**)'in SiO₂ destekli reaksiyon ham ürününün GC-MS spektrumu

Al₂O₃ Destekli Bromlama **4 Eşdeğer Mol Brom**

9-Bromfenantren (**15**)'in (515 mg, 2 mmol) CH₂Cl₂ (20 mL) içerisindeki çözeltisi ile Al₂O₃ (0.875 g, 4.2 eq) karışımı hazırlandı. Bu karışıma Br₂ (1.28 g, 4 eq) ilave edildi. Kurutma tüpü (NaOH ve mavi silikajel) takılan reaksiyon balonu buzdolabı buzluğunda (-18 °C) manyetik olarak karışmaya bırakıldı. Çökme

gözlendikçe çözücü miktarı artırılarak çökme önlendi. Bu şekilde çözücü miktarı toplam 85 mL oldu. 30 gün sonra reaksiyon sonlandırıldı. Ham ürünün (748 mg) fraksiyonlu kristallendirme işlemleri ile saf ürün elde edilemedi. Ancak, tribromfenantren [1,3,9-tribromofenantren (**18**) ve 3,9,10-tribromofenantren (**17**)] yapısında iki ürün halinde ayrılmış bir karışım elde edildi (Şekil 11).

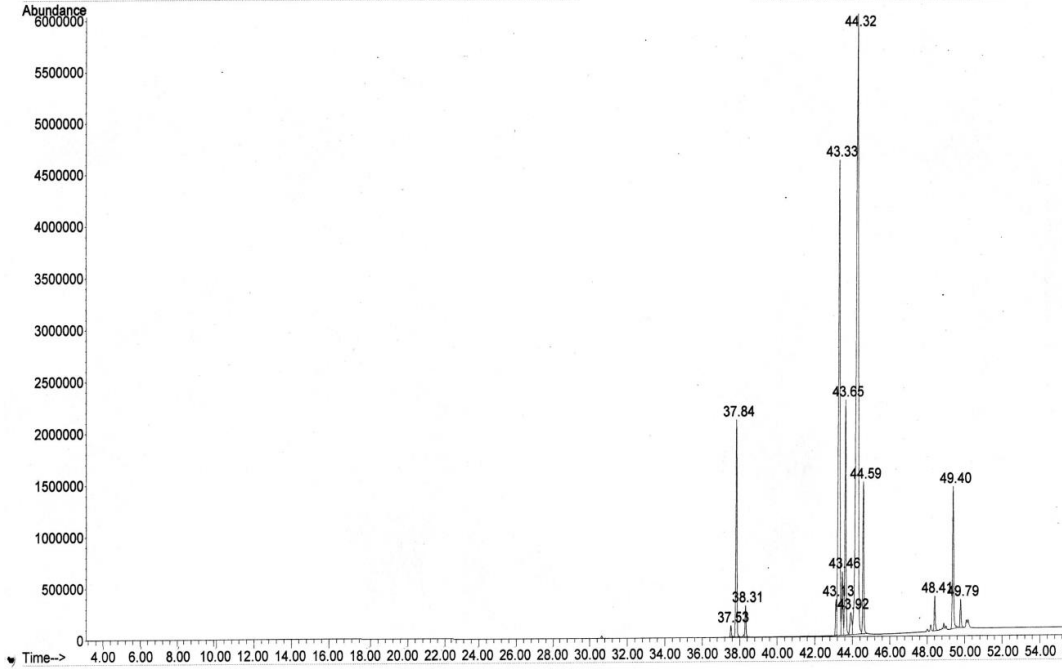


Şekil 11. 9-Bromfenantren (**15**)'in Al₂O₃ destekli 4 eşdeğer mol brom ile reaksiyonunda ham ürünün ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

5 Eşdeğer Mol Brom

9-Bromfenantren (**15**)'in (1.286 mg, 5 mmol) CH_2Cl_2 'deki (25 mL) çözeltisine Al_2O_3 (4.08 g, 8 eq) eklendi. Bu karışıma brom (3.9 g, 5 eq) ilave edildikten sonra kurutma tüpü (NaOH ve mavi silikajel) takılarak

buzdolabına konuldu (5 °C). Reaksiyonda 4 gün sonra çökme gözlemlendi. Çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürünün GC-MS analizi üç adet dibromür, yedi adet tribromür ve üç adet tetrabromür olduğu gözlemlendi (Şekil 12). Kristallendirme çalışmaları sonuç vermedi.



Şekil 12. 9-bromfenantren (**15**)'in Al_2O_3 destekli reaksiyonun GC-MS spektrumu

BULGULAR VE TARTIŞMA

9-Bromfenantrenin Metilenklorür İçerisinde Reaksiyonları

9-Bromfenantren (**15**)'in 1 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyonu

9-Bromfenantren (**15**)'in CH_2Cl_2 'deki çözeltisine 1 eşdeğer mol moleküler brom ilave edildi. Reaksiyon karışımı 11 gün buzdolabı buzlukunda bekletildi. Bromun tükenmesi ile reaksiyona son verildi. Birkaç ürünün ibaret bir karışım meydana geldi. Fraksiyonlu kristallendirme işleminde dibromür **16** ayrıldı (%10 verim). Ayrılan ürünün spektroskopik incelemeleri yapıda iki brom atomu bulunduğunu göstermektedir (Şekil 13).

Bileşiğin (**16**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu dibromfenantren yapısını göstermektedir. δ 8.01'de görülen singletin 9-bromfenantren (**15**)'de δ 8.10 olarak görülen pik ile yakın değer göstermesine bakarak bu protonun H_{10} olduğu düşünülebilir. Spektrumda bir singlet

daha bulunmaktadır. Bu duruma göre yapı Şema 10'da görülen yapılardan birisine ait olacaktır.

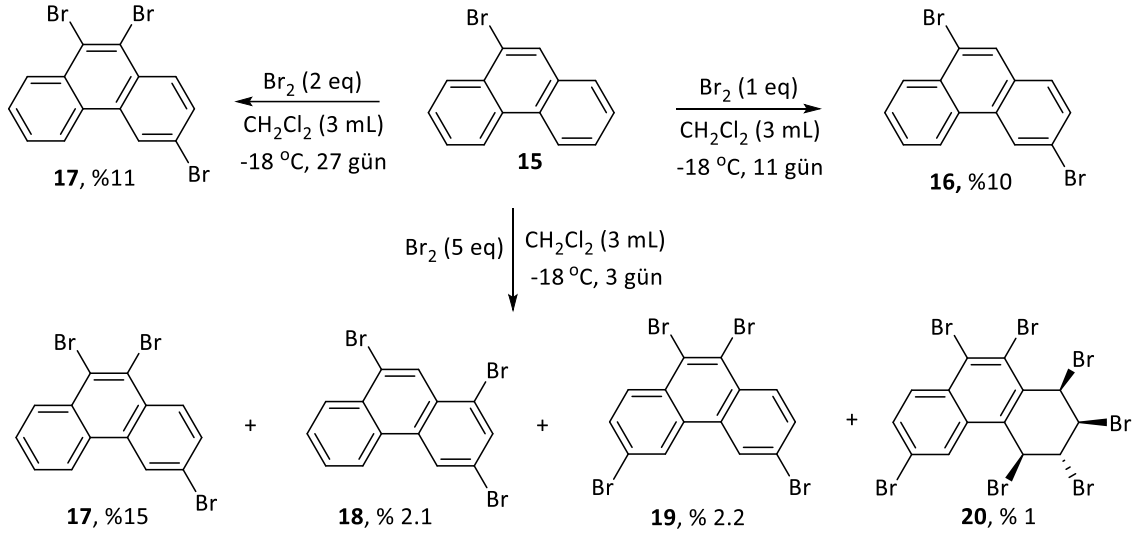
3,9-Dibromfenantren (**16**)'in yapısının belirlenmesinde hem 9-bromfenantren (**15**)'in hem de 3-bromfenantren (**9**)'in (Şema 11) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımcı olmaktadır. **16**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda H_1 ve H_5 protonları γ -Gauch etkisinden dolayı fenantren yapılarda aşağı alanlarda vermektedir. H_8 protonu da yine C_9 sebebiyle (γ -Gauch) aşağı alana kaymaktadır. Bu vesile ile H_5 ve H_8 'in multiplerleri (δ 8.54- 8.51 ve 8.33- 8.30) hayli aşağı alana kaymaktadır. H_4 'in hayli aşağı alandaki singleti δ 8.70' de gözlenmektedir. Bu gözlem, A yapısı ile yani 3, 9-dibromofenantren yapısı ile uyum sağlamaktadır (Şema 11).

3-Bromfenantren (**9**)'in $^1\text{H-NMR}$ değerleri özellikle H_1 ve H_4 protonları için yorumlarımızı doğrulamaktadır. Çünkü bu bileşikte H_4 δ 8.79' de rezonans olurken, H_1 7.66' de sinyal vermektedir (Şema 12).

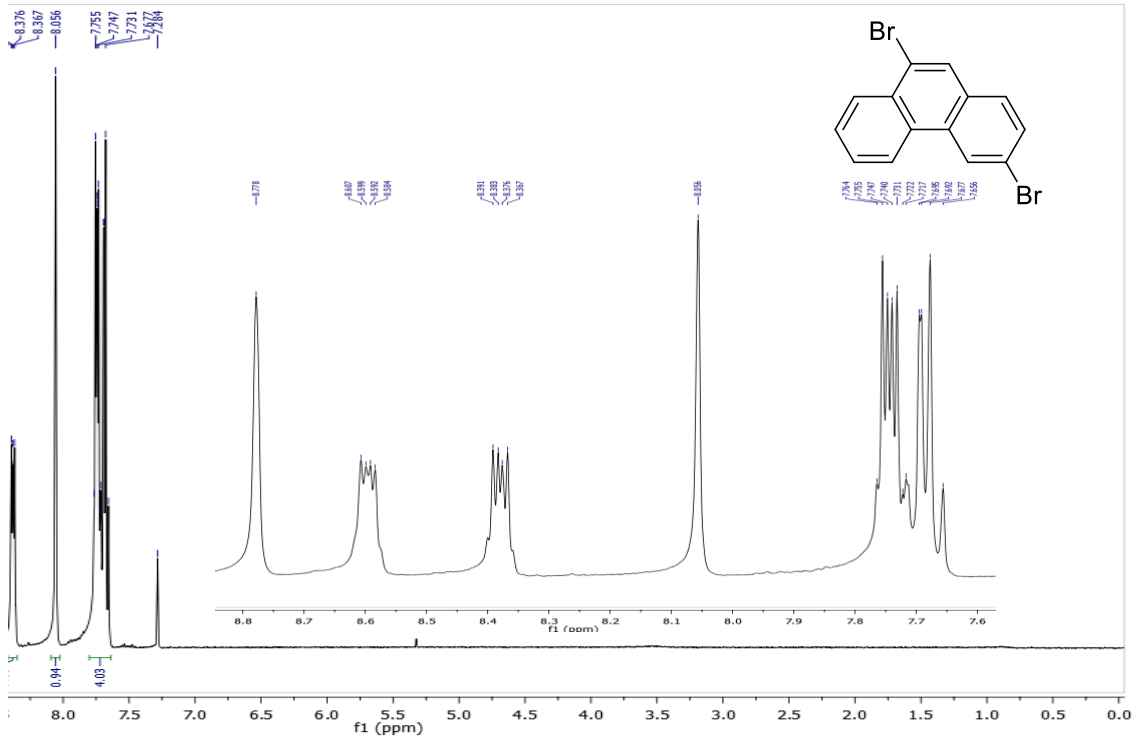
$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda C'_5 kuaterner olmak üzere

toplam 14 pik gözlenmekte ve dibromür yapısı ile uyum göstermektedir. Aromatik karbon atomları 131.4, 130.9, 130.6, 130.3, 130.0, 129.9, 129.3, 128.5, 128.3, 127.9, 125.9, 123.0, 122.5, 121.6 ppm' de rezonans olmuşlardır. Son olarak bileşiğin (16) X-ray analizleri yapıldı. X-ray

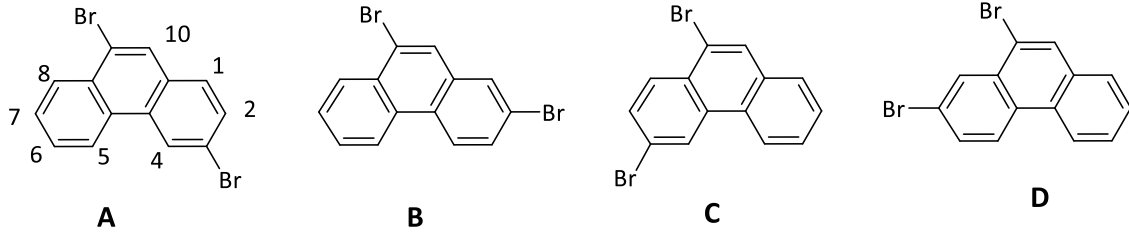
tek kristal inceleme sonuçları önerilen yapıyı ve yapılan yorumları desteklemektedir. Böylece NMR spektrum analizlerinin doğruluğu, yapıda 3- ve 9-konumlarında iki brom atomunun bağlı olduğu x ışınları analizleri de kesinleştirildi (Ersanlı ve ark., 2020).



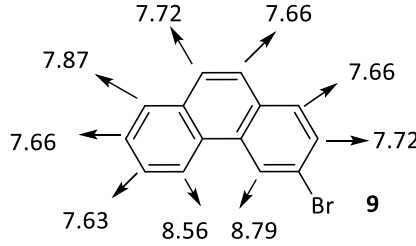
Şema 10. 9-bromfenantrenin (15) metilenklorür (CH₂Cl₂) içerisinde 1, 2 ve 5 eşdeğer mol ile bromlanma reaksiyon şartları ve izole edilen ürünler



Şekil 13. 3, 9-Dibromfenantren (16)'in ¹H-NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



Şema 11. 9-bromfenantren(15)' in bromlanması ile elde edilebilecek dibromfenantren yapıları

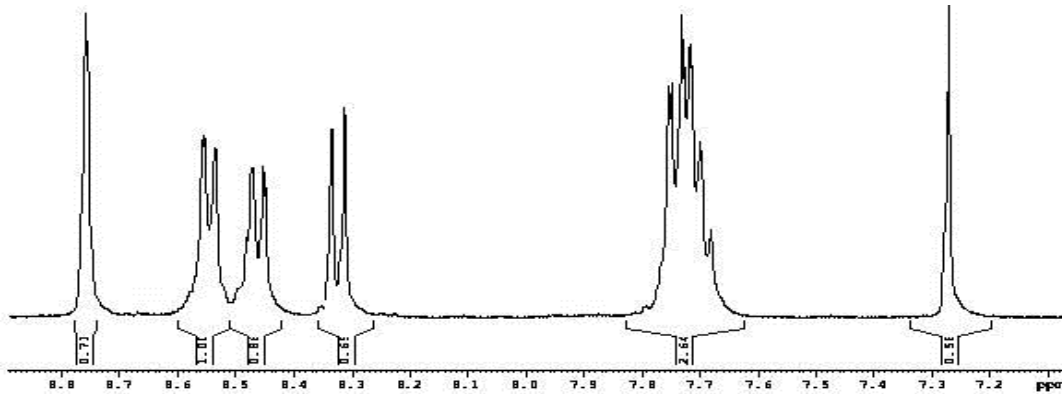


Şema 12. 3-Bromfenantren (9)' in protonlarına ait ¹H-NMR değerleri (SDBS No. 51078)

2 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

9-Bromfenantren (15)' in 1 ve 2 eq brom ile reaksiyonundan elde edilen ürün karışımlarının ¹H-NMR spektrumları oldukça farklılık göstermektedir. 2 eq brom ile gerçekleştirilen reaksiyonun spektrumunda yeni sinyaller ortaya çıkmaktadır. δ 7.4' de gözlenen triplet her iki spektrumda da yaklaşık aynı şiddette kendini göstermektedir. δ 8.1'deki dubletin ana ürüne ait sinyal olduğu

anlaşılmaktadır. Kristallendirme çabaları sonucu bu ürün az miktarda (18 mg) izole edildi. İncelemeler 3,9,10-tribromfenantren (17) yapısını gösterdi (Şekil 13). Çünkü 1 eq brom ile reaksiyondan oluşan ürün için söylediklerimiz bu yapı için de geçerli olmaktadır. C₁₀ karbonuna brom bağlanması ile H₁₀ sinyali kaybolmaktadır. Bunun neticesinde H₁ protonunun dubleti oldukça aşağı alana (δ 8.38) kaymaktadır (γ -Gauch etkisi).



Şekil 13. 3,9,10-Tribromfenantren (17)'in ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

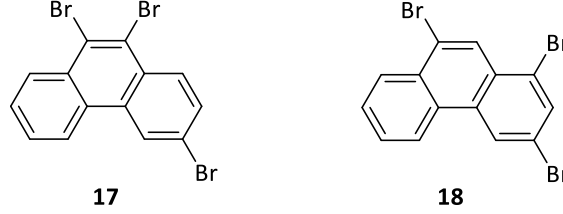
3 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

Bir önceki deneyle aynı şartlarda 9-bromfenantren (15) 3 eq brom ile muamele edildi. 2 ay sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen karışımdaki ürünlerin kristallendirilerek ayırma çabaları sonuç

vermedi. Bir önceki deneyden elde edilen ürün karışımının ¹H-NMR spektrumu ile karşılaştırdığımızda δ 7.4 civarındaki sinyalin oldukça küçüldüğü görülmektedir. İki adet ana ürün karışımda ana ürünler olarak bulunmaktadır. Ana

ürün molekülüne ait belirgin sinyalin (δ 7.88) H₁₀ protonuna ait olduğu anlaşılmaktadır. δ 8.40 ve δ 8.60' de görülen multiplerler ikinci bir ürünü göstermektedir. Ana ürünlerden birisinin her üç halkada da birer brom atomunun bulunduğu ürün

olduğu söylenebilir (Şema 13). Diğer kayda değer bir gözlem ise, 2 eq brom ile gerçekleşen reaksiyonda izole edilen molekülün (**17**) bu reaksiyonda miktarı artmasıdır.



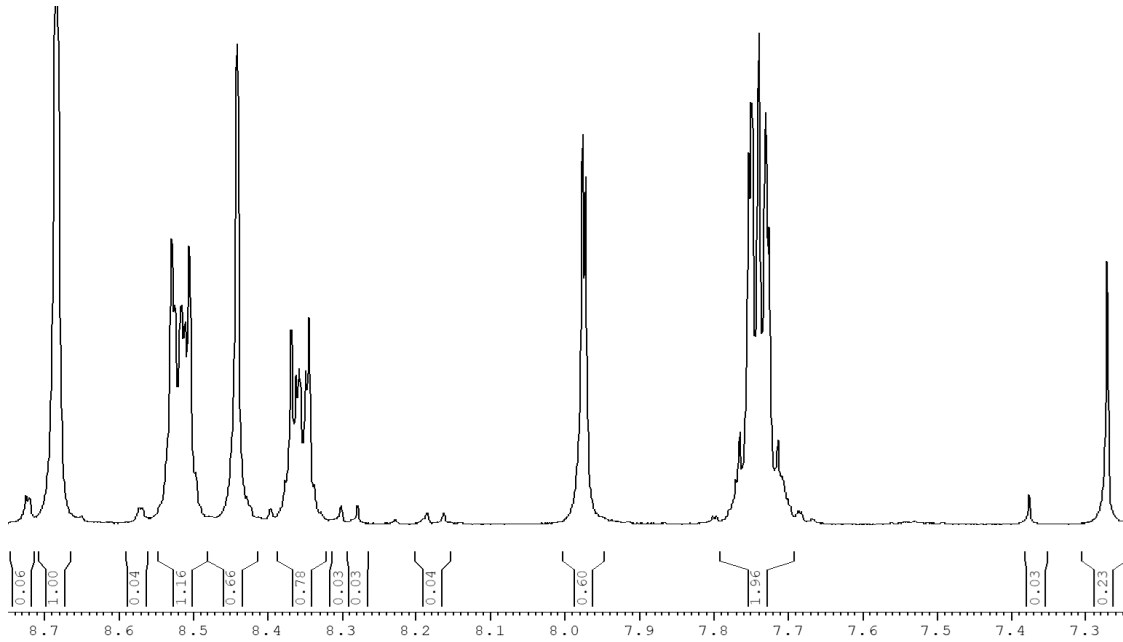
Şema 13. Ham ürün kristalindeki ana ürünlerin kimyasal yapıları

5 Eşdeğer Mol Brom ile Reaksiyon

9-Bromfenantren (**15**)' in CH₂Cl₂ deki çözeltisine beş eşdeğer mol brom ilave edildi. İnce tabaka kromatografisi incelemeleri sonucu yerdeğiştirme ve katılma ürünleri olmak üzere iki ürün grubu oluştuğu belirlendi. Katılma ürünlerinin yer değiştirme ürününe oranı yaklaşık 1:1'dir (integral incelemeleri). Fraksiyonlu kristallenme ile 4 ürün izole edildi (**17**, **18**, **19** ve **20**); 3,9,10-tribromfenantren (**17**) (236 mg, %15), 3,6,9,10-Tetrabromfenantren (**19**) (42 mg, %3), 1,3,9-tribromfenantren (**18**) (34 mg, %2) ve (1*R*,2*S*,3*S*,4*S*)-1,2,3,4,6,9,10-heptabromo-1,2,3,4-

tetrahydrofenantren (**20**) (87 mg, %6) saf olarak ayrıldı.

Ham ürünün ilk kristalinin ¹H-NMR incelemesi 1,3,9-tribromfenantren (**18**) yapısını gösterdi (Şekil 14). Tribromür **18**'in ¹H-NMR spektrumunu ile 3,9-dibromür bileşiğinin (**16**) ¹H-NMR spektrumu ile kıyaslandığında bir benzerlik dikkat çekmektedir. δ 8.51- 8.35 ppm' deki multiplerler H₅ ve H₈ protonlarını içeren halkada brom atomunun bulunmadığına bir delildir. H₁₀'a ait singletten başka 2 singlet sinyalinin varlığı brom atomlarının meta konumlarını gösterir.



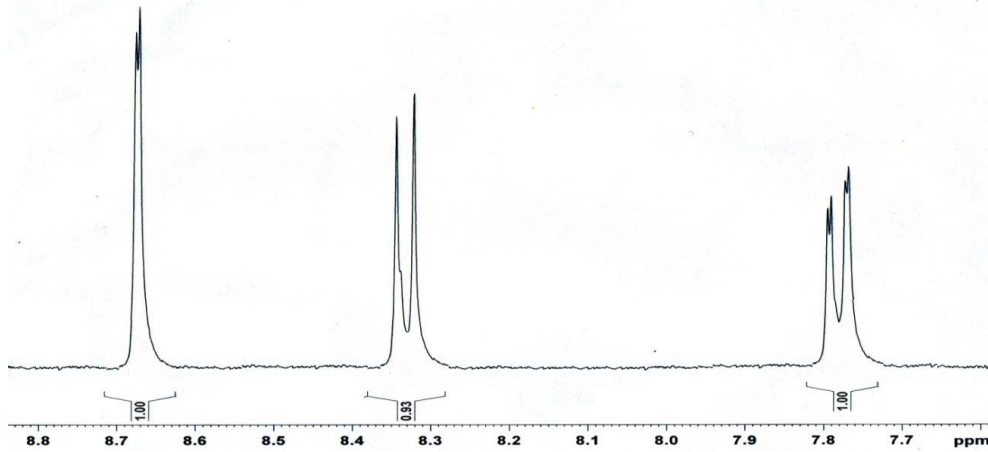
Şekil 14. 1,3,9 -Tribromfenantren (**18**)'in ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

Tetrabromfenantren **19**'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda beklendiği gibi simetrik bir yapıyı gösteren pik grupları görülmektedir (Şekil 15). Simetrik tetrabromür'ün **19** $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun 3,9,10-tribromfenantren (**17**)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile kıyaslamaları sonucunda yapı 3,6,9,10-tetrabromfenantren (**19**) olarak belirlendi (Şema 10). Spektrum karşılaştırmasında her iki bileşiğin H_1 , H_2 ve H_4 protonları yaklaşık aynı kimyasal kayma değerlerine sahiptir. Yapıda H_2 - H_4 meta etkileşmesi gözlenmektedir ($J_{24}=2$ Hz).

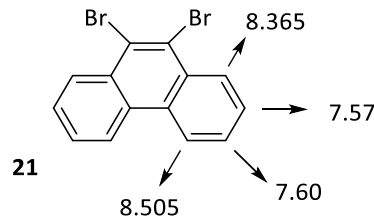
9,10-Dibromfenantren'in (**21**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile kıyaslandığında H_1 (veya H_8) protonlarının kimyasal kayma değerlerinin tetrabromür **19**'ünki ile yaklaşık aynı değerlerdedir. Bu sonuç önerilen yapıyla uyumlu olup, alternatif yapı 2,7,9,10-tetrabromür **22** yapısı

ile uyum sağlamamaktadır.

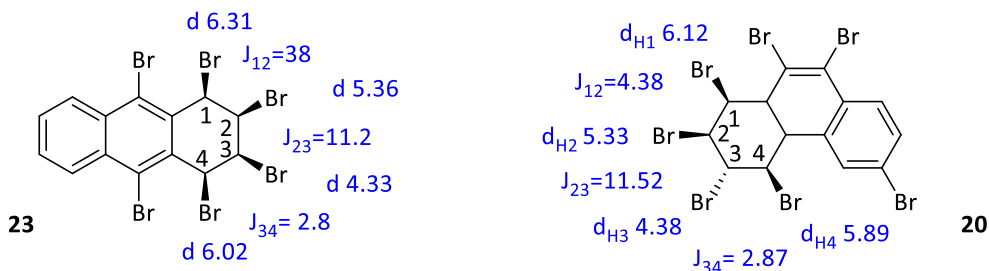
Katılma ürünü heptabromürün (**20**) spektrumunda 3 adet aromatik sinyal grubu vardır (Şekil 16). Bu sonuç iki aril halkasında 3 brom atomu ile uyum sağlamaktadır. Heptabromür **20**, tribromür **17**'ye brom katılması ile oluşabilir. Katılma ürünü brom atomlarının konfigürasyonunun belirlenmesinde 9,10-dibromantresen (**21**)'in bromlanmasıyla elde edilen *cis,trans,trans*-hektabromür'ün (**23**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımcı oldu. Heptabromür **20**, hektabromür **23** ile benzer sinyal grupları oluşturmaktadır [4]. H_1 - H_4 protonları sinyal sistemleri ve etkileşme sabiti değerleri her iki bileşikte benzeşmektedir. Bu sonuca göre her iki ürünün aynı stereokimyaya sahip olduğu söylenebilir (Şema 15).



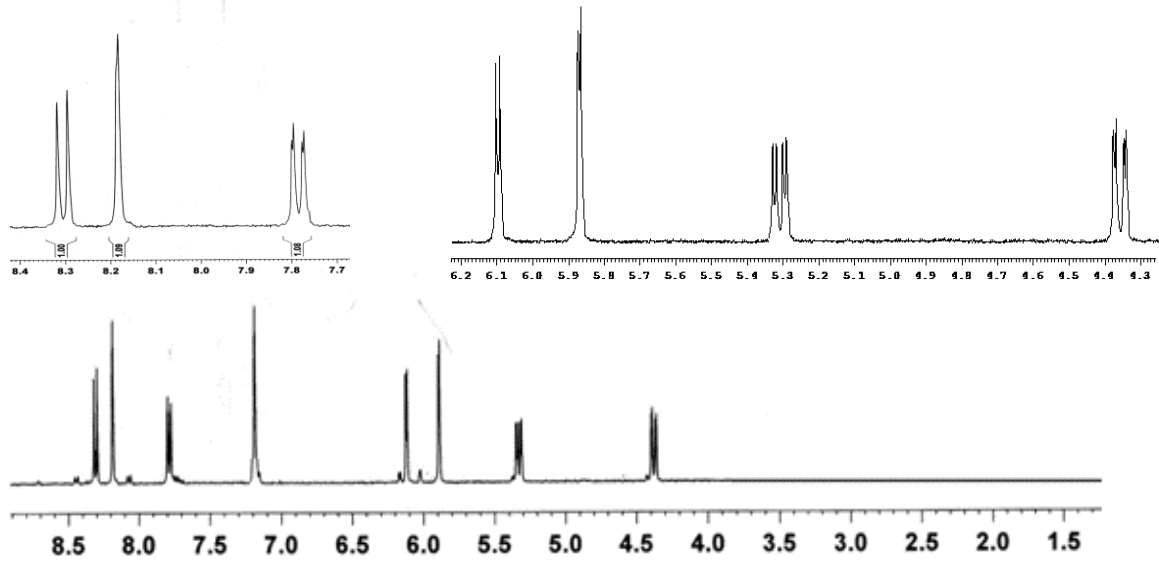
Şekil 15. 3,6,9,10-Tetrabromfenantren (**19**)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



Şema 14. 9,10-dibromfenantren'in (**21**) $^1\text{H-NMR}$ değerleri



Şema 15. Hektabromantresen **23** ve heptabromfenantren **20** bileşiklerinin etkileşme sabitleri



Şekil 16. (1S,2S,3S,4R)-1,2,3,4,6,9,10-heptabrom-1,2,3,4,4a,10a-hekzahidrofenantren (**20**)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

9-Bromfenantren (**15**)'in CCl_4 Ortamında Bromlama Reaksiyonu

CCl_4 ortamında (5 °C) yapılan ön deneme; 9-Bromfenantren (**15**)'in aşırı brom ile muamelesinde katılma ürünün asgari düzeyde kaldığını ve karışımdaki ürün sayısının CH_2Cl_2 çözücüsünde yapılanlara oranla daha az oranda olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, 9-bromfenantren (**15**)'in sırasıyla CCl_4 çözücüsü içerisinde 1, 2, 3 ve 10 eq brom ile bromlama reaksiyonları denendi (Tablo 1). 9-Bromfenantren (**15**), CCl_4 'de 10 mL çözücüde 1 eq brom ile 50 gün bekletilmesine rağmen çok az dönüşüm oldu. Dönüşümün brom konsantrasyonunun çok az olması ve çözücü miktarının fazla olmasına atfedilebilir. Yaklaşık %5-6 oranında dönüşümde primer ürün olarak tahminen 4,9-dibromür (**24**) (veya 1,9-dibromür) oluştu. Çözücü (CCl_4) miktarı az tutularak yapılan uygulama (0.5 g, 1.9 mmol 9-BrF, 1.5 mL) 2 eq brom ile

gerçekleştirildi. Ham ürün incelemesi 3 adet ana ürünü gösterdi ($^1\text{H-NMR}$). Ana ürünlerden ikisi 1,3,9-tribromfenantren (**18**) ve 3,9,10-tribromfenantren (**17**)'dir. Diğer ürün ise 4,9-dibromfenantren (**24**) yapısı ile benzerlik göstermektedir. Ham ürünlerden saflaştırılarak ayrılan kristalin (%15 verim) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 3,9,10-tribromfenantren (**17**) yapısını göstermektedir. 9-Bromfenantren (**15**)'in CCl_4 'de 3 eq bromlanmasından elde edilen ham ürün fraksiyonlu kristallendirmeye tabi tutuldu. Katı çökelek tahminen iki üründen ibaret karışımdır. Bu ikili karışımı oluşturan ürünlerden birisi ana ürün olarak oluşan bileşiktir ($^1\text{H-NMR}$ spektrumu, δ 7.5 ppm). 9-Bromfenantren (**15**)'in CCl_4 'de 10 eq brom ile reaksiyonunda ana ürün 3,6,9,10-tetrabromfenantren (**19**) oluşmaktadır. Kristallenme teşebbüsleri sonucu saf ürün elde edilemedi; ancak, çoğunluğu tetrabromür **19** (%58, $^1\text{H-NMR}$ integral oranı) olan karışım (800 mg) elde edildi.

Tablo 1. 9-Bromfenantren (**15**)'in CCl_4 içinde brom ile reaksiyonu

	Başlangıç Maddesinin Miktarı	Brom miktarı	Çözücü/Miktarı	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi
1	1.0 g	1 eq	$\text{CCl}_4/10$ mL	5 °C	50 gün
2	0.5 g	2 eq	$\text{CCl}_4/1.5$ mL	5 °C	30 gün
2	0.5 g	3 eq	$\text{CCl}_4/3$ mL	5 °C	30 gün
4	0.5 g	10 eq	$\text{CCl}_4/1$ mL	5 °C	1 saat

9-Bromfenantren (15)' in Zeolit Destekli Ortamda Moleküler Brom ile Reaksiyonu

SiO₂ Destekli Bromlama

Deneysel kesimde belirtilen deneysel işlemlerden sonra ham ürünün spektrumu incelemeleri ana ürün olarak 3,6,9,10-tetrabromfenantren (19) oluştuğunu göstermektedir. Katı destekli reaksiyonlarda her değişen şarta karşılık ürün dağılımı da değişmektedir. 4 eşdeğer mol (eq) bromlu silikajel ortamında reaksiyonda büyük oranda tetrabromür 19 hâsıl olmaktadır. Bunun yanında iki adet tribromür ürün oluştuğu¹H NMR namında GC MS incelemeleri de göstermektedir. Bu sonuçlar reaksiyonda oldukça seçiciliği ortaya koymaktadır.

Al₂O₃ Destekli Bromlama

Alüminyum oksit ortamında yapılan denemelerde 3,9,10-tribromfenantren (17) ve 1,3,9-tribromfenantren (18) ağırlıklı ürünleri oluşturmaktadır. Oldukça seçicilik gözlenmektedir.

SONUÇ

Fenantren'in (1) polibromlanmış türevleri (başta dibromoizomerleri olmak üzere tri, tetra ve hekza bromlanmış aril bileşikleri) için sentez yöntemlerine giden yolda önemli sonuçlar elde edilmiştir. Değişik parametreler göz önüne alınarak, 9-bromofenantren (15)'in Br₂'a karşı davranışı büyük ölçüde ortaya çıkarılmıştır.

9-Bromfenantren'in (15) bromlanmasında şu parametreler kullanılmıştır:

- Destek katalizörü: SiO₂, Al₂O₃
- Çözücü çeşitleri: CCl₄, CH₂Cl₂, CH₃CN
- Sıcaklık: oda sıcaklığı, 5 °C, -18 °C
- Süre
- Brom miktarı

Bu çalışmada kromatografik yöntemler değil, fraksiyonlu kristallenme yöntemi kullanılmıştır. Gerek reaksiyon karışımlarının ve gerekse fraksiyonlu kristallenme teşebbüslerinden elde edilen nispeten daha az ürün ihtiva eden çökeleklerde ürünlerin dağılımı ve oranı dikkatli NMR spektrum yorumları ile değerlendirilmiştir. Değişkenlere bağlı olarak ürün dağılımında çarpıcı sonuçlara ulaşılmıştır.

Seçicilikte en büyük etkinin çözücüye bağlı olduğu gözlenmektedir. Reaksiyonlar yarışma halinde vuku

bulmakta; dbromürler oluşurken aynı zamanda tribromürler de oluşmaktadır. Ürünler ister dibromür, isterse tribromür olsun neredeyse aynı R_f değerleri gösterdiğinden klasik kromatografik yöntemler başarılı olmamaktadır. Bromlar fenantren halkası ile aynı düzlemde kaldığından moleküler farklılığa rağmen R_f değerleri aynı kalmaktadır. Fraksiyonlu kristallenme ile ayırmada çözücü miktarı, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin dikkatli kullanımı gerekmekte; uzmanlık ve tecrübe öne çıkmaktadır. Bilindiği gibi, destek materyalleri Bronsted veya Lewis asiti gibi davranmaktadır. Ancak bu çalışmada destek materyali (Al₂O₃ ve SiO₂) seçicilikte o kadar etkin olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, ürün çokluğunu (izomer oluşumu) artırsa da seçici ürün oluşumu için SiO₂ ve Al₂O₃ katı destek materyallerinin kullanımı seçiciliği bariz şekilde değiştirdiği ve ileri bromlamayı (dibrominasyon, tribrominasyon) hızlandırdığı söylenebilir.

Sonuç olarak reaksiyonlar uzun sürede tamamlansa da çözücü miktarı ve türünün seçicilikte daha önemli bir etken olduğu söylenebilir. Uzun süre içinde reaksiyon süresine bağlı olarak mono, di, tri izomer karışımı eldesi bir derece kontrol edilebilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı da seçiciliği artıran önemli bir unsur olmaktadır. Aşağı sıcaklıklarda süre uzamakla birlikte seçicilik de artmaktadır.

Deney sonuçları toplu olarak Tablo 2' de gösterilmektedir. Bileşiklerin yapıları, ¹H-NMR spektrumları bilinen [9-bromofenantren (15), 1-bromofenantren (25), 3-bromofenantren (9)] yapılarının ¹H-NMR değerleri model alınarak kolayca belirlenebilmektedir.

9-Bromfenantren'in (15) bromlanması ile di-, tri- ve tetrabromür yapı izomerleri teorik olarak 40-50 adet üründen ibaret kompleks ürün karışımı hasil olabilir. Halbuki çalışmalarımızda seçici şartların sağlanması ile genelde 3-5 adet bromfenantren regioizomerik karışıma indirgenebildi. Böylece fenantrenin ılımlı şartlarda her üç halkasının da bromlanabileceği ve seçici ürünler oluşturabileceği gösterildi.

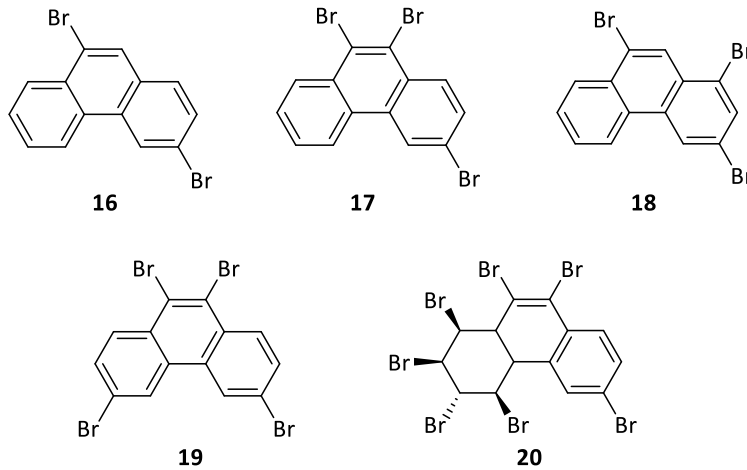
Bu çalışmalar, fenantrenin bromlanmasına yönelik başlattığımız bir dizi çalışmanın ilk sonuçlarıdır. Bu çalışmalarda 9-bromofenantren (15)'in bromlanmaya karşı tavrı büyük ölçüde belirlenmiştir. Sonraki çalışmalarda seçici sentez yöntemlerine dair sonuçlar yayınlanacaktır.

Bu çalışmada saf olarak ayrılan ürünler aşağıda topluca verilmiştir (Şema 16). Dibromür **16**'nın X-ray analizi yapılarak kesin olarak yapı belirlenmiştir. Bileşik **16**, saflaştırılan diğer ürünlerde, iskelet olarak

yer aldığından (3-9-dibrom yapısı), NMR incelemelerinde (kıyaslama yolu ile) anahtar rol oynamaktadır.

Tablo 2. Fenantrenin bromlanma deneyleri için değişen şartlar

	9-Bromfenantren Miktarı	Brom Miktarı	Çözücü/Miktar	Süre	Katalizör	Şartlar	İzole Edilen Ürünlerin Tahmini Yapısı
1	1.94 mmol	1.2 eq	CH ₂ Cl ₂ /3 mL	11 gün	---	-18 °C, karanlık	16
2	1.94 mmol	2.2 eq	CH ₂ Cl ₂ /3 mL	27 gün	----	-16 °C, karanlık	17
3	1.94 mmol	3.1 eq	CH ₂ Cl ₂ / 3 mL	2 ay	----	-16 °C, karanlık	---
4	3.8 mmol	5 eq	CH ₂ Cl ₂ / 5 mL	2 gün	---	-18 °C, karanlık	17,18, 19 ve 20
5	2 mmol	4 eq	CH ₂ Cl ₂ / 30 mL	45 gün	SiO ₂	-18 °C, karanlık	19
6	2 mmol	4 eq	CH ₂ Cl ₂ / 20 mL	30 gün	Al ₂ O ₃	5 °C, karanlık, karıştırma	17 ve 18
7	3.8 mmol	1 eq	CCl ₄ /10 mL	50 gün	---	5 °C, karanlık	---
8	1.9 mmol	2 eq	CCl ₄ /1.5 mL	30 gün	---	5 °C, karanlık	17 ve 18
9	1.9 mmol	3 eq	CCl ₄ /4 mL	30 gün	---	5 °C, karanlık	---
10	1.9 mmol	10 eq	CCl ₄ /1 mL	30 dak.	---	5 °C, karanlık	19
11	3.8 mmol	5 eq	CH ₃ CN/15 mL	2 gün	---	-18 °C, karanlık	---



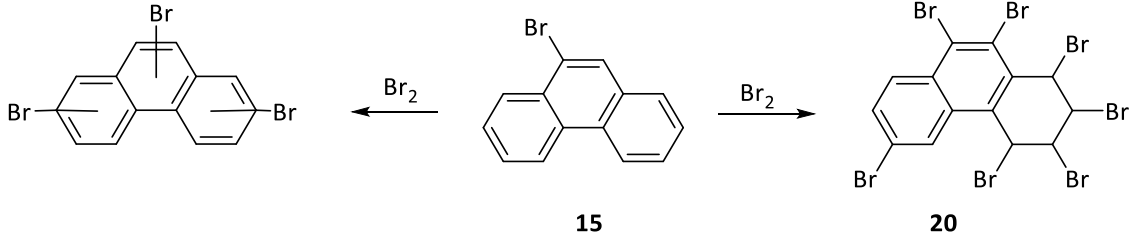
Şema 16. 9-Bromfenantren'in (**15**) bromlanması ile elde edilen ürünler

9-Bromfenantren (**15**)'in moleküler brom ile bromlama çalışmalarının incelendiği bu çalışmada, CH₂Cl₂, CCl₄ ve CH₃CN çözücü şartlarında ayrıca, SiO₂

ve Al₂O₃ ortamlarındaki reaksiyonlarda ürün dağılımında bariz farklılıklar gözlenmiştir. Çalışmada ulaşılan en önemli bir sonuç, fenantrenin her üç

halkasının da tek reaksiyon basamağında bromlanabileceğine dair gözlemlerdir. Bir diğer önemli sonuç ise, CH₂Cl₂ içinde 5 eq brom ile bromlama şartlarında yaklaşık %50 oranında katılma ürünlerinin ele edilebileceğinin görülmesidir. Elde

edilen katılma ürünü heptabromür **20** yapısındadır (Şema 16). Bu çalışmada bromlama ile sadece yerdeğiştirme değil brom katılma ürünlerinin de elde edilebileceği gösterilmiştir (Şema 17).



Şema 17. Yer değiştirme ve katılma ürünleri

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından (Proje No: 112T031) desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Baumgartner, M. T, Tempesti, T. C., Pierini, A. B. (2005). A Different Route to the Synthesis of 9,10-Disubstituted Phenanthrenes, *J. Org. Chem*, 70 (16), 6508-6511. <https://doi.org/10.1021/jo050646f>
- Berkil Akar, K., Çakmak, O., Büyükgüngör, O. et al. (2011). Functionalization of anthracene: A selective route to brominated 1,4-anthraquinones. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7, 1036-1045. <https://doi.org/10.3762/bjoc.7.118>
- Çakmak, O., Demirtaş, İ., Balaydın, H. T. (2002). Selective Bromination of 1-bromonaphthalene: efficient synthesis of bromonaphthalene derivatives. *Tetrahedron*, 58, 5603-5609. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00549-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00549-5)
- Çakmak, O., Erenler, R., Tutar, A. et al. (2006). Synthesis of New Anthracene Derivatives. *J. Org. Chem.*, 71 (5), 1795-1801. <https://doi.org/10.1021/jo051846u>
- Çakmak, O., Aydoğan, L., Berkil, K. et al. (2008). Highly brominated anthracenes as precursors for the convenient synthesis of 2,9,10-trisubstituted anthracene derivatives. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 4, 50. <https://doi.org/10.3762/bjoc.4.50>
- Dornfeld, C. A., Callen, J. E., Coleman, G. H. (1955). 9-Bromophenanthrene. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 3*, 134. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.028.0019>
- Erenler, R., Demirtaş, İ., Büyükkıdan, B. et al. (2006). Synthesis of hydroxy, epoxy, nitrate and methoxy derivatives of tetralins and naphthalenes. *Journal of Chemical Research*, 12, 753-757. <https://doi.org/10.3184/030823406780199721>
- Ersanlı, C. C., Çakmak, O., Berkil K. Yayın için hazırlanmaktadır. (2020)

- Floyd, A. J., Dyke, S. F., Ward, S. E. (1976). The synthesis of Phenanthrenes, *Chem. Rev.* 76, 5, 509-562. <https://doi.org/10.1021/cr60303a001>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)00505-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00505-1)
- Jones, S. B., He, L.-W., Castle, S. L. (2006). Total synthesis of (+/-)-hasubanonine. *Organic Letters.*, 8, 3757-3760. <https://doi.org/10.1021/ol0613564>
- Kovács, A., Vasas, A., Hohmann, J. (2008). Natural phenanthrenes and their biological activity, *Phytochemistry* 69: 1084-1110. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2007.12.005>
- Kumar, V., Poonam Prasad, A. K., Parmar, V. S. (2003). Naturally occurring aristolactams, aristolochic acids and dioxaporphines and their biological activities. *Nat. Prod. Rep.*, 20, 565-583. Mallory, F. B., Mallory, C. W. (1984). *Org. React.*, 30, 1. <https://doi.org/10.1039/B303648K>
- Mallory, F. B., Mallory, C. W. (1984). Photocyclization of stilbenes and related molecules. *Org. React.*, 30, 1. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or030.01>
- Mosby, W. (1959). Notes- Some 9,10-Disubstituted Phenanthrenes. *J. Org. Chem.*, 24, 3, 421-423. <https://doi.org/10.1021/jo01085a607>
- Ogawa, Y., Ueno, T., Karikomi, M. et al. (2002). Synthesis of 2-acetoxy[5]helicene by sequential double aromatic oxy-Cope rearrangement. *Tetrahedron*, 43, 7827-7829. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)01611-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)01611-8)
- Şahin, A., Çakmak, O., Demirtaş, İ. et al. (2008). Efficient and selective synthesis of quinoline derivatives. *Tetrahedron*, 64 (43), 10068-10074. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.08.018>
- Tutar, A., Çakmak, O., Karakaş, M. et al. (2004). Highly Brominated Biphenylenes as Precursors for the Convenient Syntheses of 5,6,8,10-tetrabromobenzocyclooctene. *J. Chem. Res.*, 8, 545-549. <https://doi.org/10.3184/0308234042564036>