

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKROSİKLIK GRUP TAŞIYAN YENİ TETRAPİRROLİK  
MAKROSİKLIKLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
KOMPLEKS OLUŞUMLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ  
Nilgün KABAY**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Anorganik Kimya**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yaşar GÖK**

**HAZİRAN 2011**

## DOKTORA TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 051700004 nolu öğrencisi Nilgün KABAY tarafından hazırlanan “**Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Tetrapirrolük Makrosikliklerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

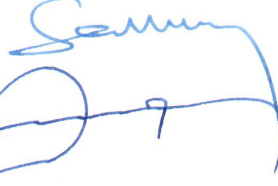
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar GÖK  
(Jüri Başkanı) (Pamukkale Üniversitesi)



Jüri Üyesi: Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK  
(İstanbul Teknik Üniversitesi)



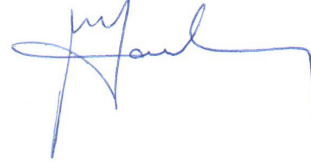
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Emin ERDEM  
(Pamukkale Üniversitesi)



Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN  
(Selçuk Üniversitesi)



Jüri Üyesi : Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ  
(Pamukkale Üniversitesi)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/07/2011 tarih ve ....19/11.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Nilgün KABAY

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, periferisinde makrobisiklik ve makrosiklik gruplar taşıyan yeni porfirazin ve ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Bu amaçla, literatürde daha önceden sentezlenmiş bileşikler ile ilk defa tarafımızdan sentezlenen bileşikler birleştirilerek farklı türevlerde bileşikler elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

Doktora çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesinde birlikte çalıştığımız ve bu sürecin her aşamasında bana yol gösteren, yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e sonsuz teşekkür ederim.

Eğitimimde emeği geçen değerli öğretim üyelerimize, birlikte çalıştığım asistan arkadaşlarıma ve Anorganik kimya araştırma laboratuvarında birlikte yol aldığımız çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca, yaptıkları yardımlardan dolayı Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA'ya, Prof. Dr. Vefa Ahsen'e, Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL'e, Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na, Doç. Dr. Metin AK'a ve Doç. Dr. Rafet KILINÇARSLAN'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında moral desteğini esirgemeyen sevgili annem Aynur ERKAL'a, merhum babama, her zaman güler yüz ve anlayış gösteren sevgili eşim Doç. Dr. Burhan KABAY'a, tüm fedakarlıkları için bir tanecik kızlarım Bengisu Nur ve Bilge Su'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (BAP, 2008FBE002) proje desteği için teşekkür ederim.

Doktora eğitimimi, 2211-Yurtiçi Doktora burs programı ile destekleyen TÜBİTAK'a çok teşekkür eder, en derin saygılarımı sunarım.

Haziran 2011

Nilgün KABAY  
Kimyager

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET .....</b>	<b>xiv</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>xvi</b>
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1.Tezin Amacı.....	3
1.2.Literatür Özeti.....	4
1.3. Makrosiklik Bileşikler.....	7
1.3.1. Makrosiklik Bileşiklerin Tarihçesi.....	8
1.3.2. Makrosiklik Bileşiklerin Yapısal Özellikleri.....	11
1.3.3. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi.....	12
1.3.3.1 Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution).....	13
1.3.3.2. Template Etki (Kalıp Etkisi).....	14
1.3.3.3. Polimerlerin Parçalanması.....	17
1.4. Taç Eterler.....	18
1.4.1. Taç Eterlerin Adlandırılmaları.....	19
1.4.2. Taç Eterlerin Sentezi.....	20
1.4.3. Taç Eter Kompleksleri.....	21
1.5. Karışık Donörlü Makrosiklikler.....	22
1.5.1. Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Bileşikler..	22
1.5.2. Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik	
Bileşikler.....	23
1.5.3. Kükürt-Azot Karışık Donörlü Makrosiklik Bileşikler..	24
1.5.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik	
Bileşikler.....	25
1.6. Kriptantlar.....	26
1.6.1. Kriptandlar ve Taç Eterler Arasındaki Farklar.....	26
1.6.2. Kriptandların Adlandırılması.....	27
1.6.3. Kriptandların Sentez Yöntemleri.....	28
1.6.3.1. Diazapoliokzamakrosiklikler Üzerinden.....	28
1.6.3.2. Tetralaktam ile Ditosilat Türevlerinin	
Reaksiyonundan.....	29
1.6.3.3. Tek Basamakta Diamino Türevleri ile Diiyodo	
Türevlerinin Reaksiyonundan Kriptant Sentezi.....	29
1.6.3.4. Diazasikloalkan Türevleri Üzerinden.....	30
1.6.4. Kriptant Kompleksleri (Kriptatlar).....	30
1.7. Ftalosiyanimler.....	31
1.7.1. Ftalosiyanimin Başlangıç Maddeleri.....	33
1.7.2 Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri.....	35
1.7.2.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden.....	35
1.7.2.2. Ftalimid Türevleri Üzerinden.....	36
1.7.2.3. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden.....	37
1.7.2.4. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden.....	38
1.7.3. Ftalosiyanimlerde Saflaştırma Yöntemleri.....	38
1.7.4. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	39

1.7.4.1. UV-Vis Spektroskopisi.....	39
1.7.4.2. NMR Spektroskopisi.....	40
1.7.5. Ftalosianinlerin Kullanım Alanları .....	40
1.8. Porfirinler.....	41
1.9. Porfirazinler.....	42
1.9.1. Porfirazin Sentez Reaksiyonunun Mekanizması.....	48
1.9.2. Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri.....	50
1.9.3. Porfirazinlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri.....	51
1.9.4. Porfirazinlerin UV-Vis Spektrumları.....	51
1.9.5. Porfirazinlerin Kullanım Alanları.....	52
<b>2. DENEYSEL BÖLÜM.....</b>	<b>53</b>
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	53
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	53
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	54
2.3.1 Sodyumsiyanoformiyat Sentezi.....	54
2.3.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu Sentezi.....	54
2.3.3 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diklorododeka-6-en Sentezi.....	55
2.3.4 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diyodododeka-6-en Sentezi.....	55
2.3.5. 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-diol Sentezi.....	56
2.3.6. 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-di-p-toluensülfonat Sentezi.....	57
2.3.7 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi.....	58
2.3.8. 5,6-Dikloro-1 <i>H</i> -izoindol-1,3,(2H)-dion Sentezi.....	58
2.3.9. 5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksamid Sentezi.....	59
2.3.10. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi.....	59
2.3.11. 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi.....	60
2.3.12. 1,2-Bis(2-tosiloksi-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi.....	60
2.3.13. Bis(3-hidroksipropil)amin Sentezi.....	61
2.3.14. N-Tosil-bis(3-(tosiloksi)propil)amin Sentezi.....	62
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi.....	62
2.4.1. N-Tosilbis(3-iyodopropil)amin <b>(1)</b> Sentezi.....	62
2.4.2. N-Tosilbis(3-bromopropil)amin <b>(2)</b> Sentezi.....	63
2.4.3. N-Tosilbis(3-tiyoasetoksipropil)amin <b>(3)</b> Sentezi.....	64
2.4.4. N-Tosilbis(3-merkaptopropil)amin <b>(4)</b> Sentezi.....	65
2.4.5 N,N'-Bistosil-1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan <b>(5)</b> Sentezi.....	66
2.4.6 1,9-Ditiya-5,13-Diazasikloheksadekan <b>(6)</b> Sentezi.....	67
2.4.7. 5,8,16,24-tetratiya-1,12-Diazabisiklo [10.7.7] oktakos-6-en-6,7-dikarbonitril <b>(7)</b> Sentezi.....	68
2.4.8. Tetrakis(5,8,16,24-tetratiya-1,12-Diazabisiklo [10.7.7] oktakos-6-en)porfirazinato magnezyum (MgPz) <b>(8)</b> Sentezi.....	70
2.4.9. 1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen <b>(9)</b> Sentezi.....	71

2.4.10. 2,3,6,7,10,11,13,14-octahydro-5H,9H-4,12-(propanotiyopropan)-1,8,15,4,12-benzotritiyadiazasikloheptadecine-17,18-dikarbonitril (10) Sentezi.....	72
2.4.11. Metalsiz Ftalosiyenin (H <sub>2</sub> Pc) (11) Sentezi .....	74
2.4.12. Kobalt Ftalosiyenin (CoPc) (12) Sentezi.....	75
2.4.13. 3,3'-[(Piridin-2-ilmetil)azandiil]bis (propan-1-ol) (13) Sentezi.....	75
2.4.14. 3,3'-[(Piridin-2-ilmetil)azandiil]bis (propan-1-tiyol) (14) Sentezi.....	76
2.4.15. 5-[(4-metilfenil)sülfonil]-13-(piridinilmetil)-1,9-ditiya-5,13-diazasiklo hegzadekan (15) Sentezi.....	77
2.4.16. 5-(Piridinilmetil)-1,9-ditiya-5,13-diaza siklohegzadekan (16) Sentezi.....	79
2.4.17. 4,5-bis({2-[13-(2-piridinilmetil)-1,9-ditiya-5,13-diazasiklohegzadekanil-5]etil}tiyo) ftalonitril (17) Sentezi ...	79
2.4.18. Metalsiz Ftalosiyenin (18) Sentezi.....	80
<b>3. SONUÇLAR.....</b>	<b>82</b>
<b>4. TARTIŞMA.....</b>	<b>88</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>101</b>
<b>6. EKLER.....</b>	<b>110</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>179</b>

## KISALTMALAR

<b>A</b>	: Absorbans
<b>Boc</b>	: Dtersiyerbütöl dikarbonat
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	: Dötero kloroform
<b>°C</b>	: Santigrat derece
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
<b>DBU</b>	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
<b>DMF</b>	: N, N'-Dimetil formamid
<b>e. n</b>	: Erime noktası
<b>g</b>	: Gram
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	: Metalsiz ftalosiyenin
<b>H<sub>2</sub>Pz</b>	: Metalsiz porfirazin
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
<b>IR</b>	: Infrared Spektroskopisi
<b>İTK</b>	: İnce Tabaka Kromatografisi
<b>M</b>	: Molarite
<b>MgPz</b>	: Mağnezyum porfirazin
<b>[M]<sup>+</sup></b>	: Moleküler iyon piki
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>Tosil, Tos.</b>	: Toluen-4-sülfonil klorür
<b>UV-vis</b>	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
<b>δ<sub>ppm</sub></b>	: Kimyasal kayma değeri



## TABLO LİSTESİ

### Tablolar

3.1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-vis spektral verileri.....	80
3.2. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ).....	81
3.3. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri ve fiziksel özellikleri.....	82
3.4. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	83
3.5. Sentezlenen bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	84
3.6. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumu verileri.....	85

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

1.1. Hem grubu ve Klorofilin yapısı.....	2
1.2. Asetil benzo (15-crown-5) birimi içeren ftalosiyanın.....	4
1.3. Tetratyadiaza makrosiklik birim içeren ftalosiyanın.....	5
1.4. Crown birim içeren ftalosiyanın.....	5
1.5. Naftil Grupları İçeren Mağnezyum porfirazin.....	6
1.6. Diaza-tetraoksa-ditiya makrobisiklik gruplar içeren çinko- porfirazin.....	6
1.7. Taç eter kombine kaliks[4]aren içeren mağnezyum porfirazin.....	7
1.8. Bazı makrosiklik bileşikler.....	8
1.9. Sentezlenen ilk makrosiklik bileşik.....	9
1.10. Thompson ve Busch tarafından sentezlenen makrosiklik bileşik.....	9
1.11. o-aminobenzaldehitin kendi kendine kondenzasyon reaksiyonu.....	10
1.12. Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu.....	12
1.13. Diaza[18]crown-6 bileşiğinin seyreltik ortamda sentezi.....	13
1.14. Seyreltik çalışma yöntemi ile makrosiklik sentezi.....	14
1.15. [18] crown-6 bileşiğinin sentezinde siklik ve asiklik ürünlerin oluşumuna neden olan muhtemel yolları.....	15
1.16. Template etkinin karşılaştırılması.....	15
1.17. Template etki ile aynı birimlerden halka oluşumu.....	16
1.18. Template etki ile farklı birimlerden halka oluşumu.....	16
1.19. Doğrusal polimerlerden halkalı yapıların elde edilmesi.....	17
1.20. İlk taç eterin (dibenzo[18]crown-6) tesadüfen sentezi.....	18
1.21. Bazı taç eterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları.....	19
1.22. Taç eter sentezleme yöntemleri.....	20
1.23. N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> donör atomu içeren makrosiklik bileşikler.....	23
1.24. Pedersen tarafından sentezlenen aromatik tiya-crown eter bileşikleri.....	23

1.25. N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> donör atomu içeren makrosiklik bileşiğin sentezi.....	24
1.26. 15,18,23,26-tetraoksa-5,8-ditiya-1,12-diazabisiklo [10.8.8] oktakos-6-en-6,7-dikarbonitril bileşiğinin sentezi.....	25
1.27. N <sub>4</sub> S <sub>6</sub> O <sub>2</sub> donör atomlarını içeren makrosiklik kompleks bileşik.....	25
1.28. Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri.....	26
1.29. Bazı kriptandların adlandırılmaları.....	27
1.30. Diprotonlu kriptantların izomer yapıları.....	27
1.31. Diazapoliokzamakrosiklikler üzerinden kriptand-[2.2.2] eldesi.....	28
1.32. Tetralaktam ile trietilenglikolditosilat'ın reaksiyonundan kriptant eldesi.....	29
1.33. Tek basamakta kriptant sentezi.....	29
1.34. Diazasikloalkanlar üzerinden kriptant sentezi.....	30
1.35. Metal-free ftalosiyanın (Pc-H <sub>2</sub> ) ve metal ftalosiyanın (PcM).....	32
1.36. Subftalosiyanın (SubPc) ve superftalosiyanın (SupePc).....	33
1.37. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri.....	34
1.38. Ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.....	35
1.39. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	36
1.40. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	36
1.41. 4-Süstitüe ftalik asit üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	37
1.42. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	38
1.43. PcH <sub>2</sub> ve PcNi'nin kloroformdaki absorpsiyon spektrumları.....	39
1.44. Porphirin molekülünün yapısı.....	42
1.45. Porphirin ve porfirazin yapısı.....	43
1.46. Porfirazinin süstitüentleri için adlandırma sistemi.....	43
1.47. Porfirazin molekülündeki açık β-pozisyonu.....	44
1.48. Simetrik porfirazini hazırlamak için maleonitril türevlerinin template siklizasyonu.....	45
1.49. Farklı iki maleonitril türevinden simetrik olmayan metallo porfirazin sentezi.....	46
1.50. Porfirazin çevresinde bulunan A grupları.....	47
1.51. Porfirazin çevresinde bulunan B grupları.....	48
1.52. Porfirazin siklizasyonu için önerilen mekanizma.....	49
1.53. Metalsiz porfirazin sentez yöntemleri.....	50

<b>1.54.</b> Metal porfirazinlerin sentez yöntemi.....	51
<b>2.1.</b> Sodyumsiyano ditiyaformiyat bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	54
<b>2.2.</b> Ditiyomaleonitril disodyum bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	55
<b>2.3.</b> 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diklorododeka-6-en bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	55
<b>2.4.</b> 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diiodododeka-6-en bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	56
<b>2.5.</b> 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-diol bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	57
<b>2.6.</b> 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-di-p-toluensülfonat bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	57
<b>2.7.</b> 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu...	58
<b>2.8.</b> 5,6-Dikloro-1 <i>H</i> -izoindol-1,3-(2 <i>H</i> )-dion bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	58
<b>2.9.</b> 5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksamid bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	59
<b>2.10.</b> 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	60
<b>2.11.</b> 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	60
<b>2.12.</b> 1,2-Bis(2-tosiloksi-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	61
<b>2.13.</b> Bis(3-hidroksipropil)amin bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	61
<b>2.14.</b> N-Tosil-bis-[3-(tosiloksi)propil] amin bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	62
<b>2.15. (1)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	63
<b>2.16. (2)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	64
<b>2.17. (3)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	65
<b>2.18. (4)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	66
<b>2.19. (5)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	67
<b>2.20. (6)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	68
<b>2.21. (7)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	70
<b>2.22. (8)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	71
<b>2.23. (9)</b> Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....	72

<b>2.24. (10) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>73</b>
<b>2.25. (11) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>74</b>
<b>2.26. (12) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>75</b>
<b>2.27. (13) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>76</b>
<b>2.28. (14) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>77</b>
<b>2.29. (15) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>78</b>
<b>2.30. (16) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>79</b>
<b>2.31. (17) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>80</b>
<b>2.32. (18) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu.....</b>	<b>81</b>

## ÖZET

Bu çalışmada, periferisinde  $N_2S_4$  makrobisiklik gruplar taşıyan MgPz (**8**) olarak gösterilen yeni magnezyum porfirazin,  $H_2Pc$  (**11**) olarak gösterilen metallsiz ftalosiyanın ile kobalt ftalosiyanın CoPc (**12**); ve periferisinde  $N_2S_2$  makrosiklik gruplar taşıyan  $H_2Pc$  (**18**) ve onların sentezinde kullanılan oniki yeni başlangıç maddesi ile literatürden farklı yöntemle sentezlenen iki bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. N-Tosilbis(3-iyodopropil)amin (**1**), N-Tosil-bis(3-(tosiloksi)propil)amin ve sodyum iyodürden hazırlandı. N-Tosilbis(3-bromopropil)amin (**2**), N-Tosil-bis(3-(tosiloksi) propil) amin ve sodyum bromürden hazırlandı. N-Tosilbis(3-merkaptopropil)amin (**4**) ise N-Tosilbis(3-tiyoasetoksi)propil)amin (**3**) ve %37'lik HCl'den hazırlandı.

N,N'-Bistosil-1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan (**5**) bileşiği, 'high dilution' yöntemi ile N-Tosilbis(3-iyodopropil)amin (**1**) ve N-Tosilbis(3-merkaptopropil)amin (**4**) bileşiklerinin reaksiyonundan elde edildi. (**5**) bileşiğindeki tosil gruplarının  $LiAlH_4$  ile kesilmesiyle 1,9-Ditiya-5,13-Diazasikloheksadekan (**6**) bileşiği sentezlendi.

(**6**) bileşiğinin  $Cs_2CO_3$ 'ün template etkisi varlığında 5,8-ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diiyododeka-6-en bileşiği ile ve 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,2-di-p-toluensülfonat bileşiği ile verdiği reaksiyonla farklı iki metotla MgPz başlangıç maddesi 5,8,16,24-tetratiya-1,12-Diazabisiklo [10.7.7] oktako-6-en-6,7-dikarbonitril (**7**) elde edildi.

Magnezyum bütoksit ve (**7**) bileşiğinin varlığında tipik bir metot olarak genellikle uygulanan siklotetramerizasyonla tetrapirrol bileşiği  $N_2S_4$  karışık donörlü makrobisiklik süstitüe MgPz (**8**) elde edildi.

(**9**) bileşiği literatürde belirtilen metottan farklı bir metotla sentezlendi. 1,2-bis(2-tosiloksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen ile NaI'ün kuru aseton içerisinde argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılmasıyla pratik olarak (**9**) bileşiği sentezlendi.

(**6**) bileşiği ile 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen ve 1,2-bis(2-tosiloksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen reaksiyonlarından makrobisiklik ftalonitril

(10) bileşigi elde edildi. Makrobisiklik ftalonitril (10) bileşiginin, n-pentanol ve DBU varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonundan  $H_2Pc$  (11) ve elde edilen metalsiz ftalosiyaninin, kinolin içinde anhidro kobalt(II) klorür tuzu ile kaynatılmasıyla da CoPc (12) elde edildi.

Pikolil amin ve 3-kloro-1-propanolün reaksiyonundan (13) bileşigi sentezlendi. (13) bileşiginin de tiyoüre ve fuming HCl ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu (14) bileşigi elde edildi. (1) bileşigi ile (14) bileşiginin aşırı seyreltik ortamda reaksiyona girmesiyle makrosiklik (15) bileşigi sentezlendi. (15) bileşigindeki tosil grubunun  $LiAlH_4$  ile kesilmesiyle (17) bileşigi sentezlendi. Makrosiklik ftalonitril (17) bileşiginin, n-pentanol ve DBU varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonundan  $H_2Pc$  (18) elde edildi.

Yeni bileşiklerin yapıları IR, NMR, MS ve UV-vis spektral verileri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

**Anahtar kelimeler:** Azot-kükürt karışık donör, Makrobisiklik, Ftalosiyanin, Magnezyum porfirazin, Kobalt kompleks, Aşırı seyreltik ortam.

## SUMMARY

In this work, we reported the synthesis and structural properties of novel MgPz (**8**) peripherally attached N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (**11**) and N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> macrobicyclic moiety, metal free phthalocyanine, H<sub>2</sub>Pc, (**11**) and CoPc (**12**). Also, we have synthesized and characterized twelve novel reactants. N-Tosylbis(3-iodopropyl)amine (**1**) was prepared from N-Tosyl-bis(3-(tosyloxy)propyl)amine and NaI; N-Tosylbis(3-bromopropyl)amine (**2**) was from N-Tosyl-bis(3-(tosyloxy) propyl)amine and NaBr; N-Tosylbis(3-merkaptopropyl)amine (**4**) was also prepared from N-Tosylbis(3-thioasetoxypropyl)amine (**3**) and %37 solution of HCl.

The preparation of compound N,N'-Bistosyl-1,9-dithia-5,13-diazasiclohexadecane (**5**) was carried out with the reaction of N-Tosylbis(3-iodopropyl)amine (**1**) and N-Tosylbis(3-merkaptopropyl)amine (**4**) by high dilution technique. Detosylation of compound (**5**) was performed a reductive detosylation by using LiAlH<sub>4</sub> to yield 1,9-dithia-5,13-diazasiclohexadecane (**6**).

Porphirazinato magnesium MgPz (**8**) was obtained from the reaction of 5,8-dithia-6,7-dicarbonitrile-1,12-diiodododeca-6-en and 5,8-Dithiadodec-6-en-6,7-dicarbonitrile-1,2-di-p-toluenesulphonat under the template effect of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to yield 5,8,16,24-tetrathia-1,12-Diazabicyclo [10.7.7] oktacos-6-en-6,7-dicarbonitrile (**7**) by two new methods. Synthesis of MgPz (**8**) peripherally attached N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> macrobicyclic moiety was carried out by cyclomerisation of compound (**7**) using magnesium butoxide.

Compound (**9**) was synthesized by the novel proposed strategy. Treatment of 1,2-bis(2-tosiloxyetylmercapto)-4,5-dicyanobenzene with NaI by stirring at room temperature in dry acetone under argon atmosphere resulted .n the formation of desired compound (**9**).

The reaction of compound (**6**) with 1,2-bis(2-iodoetylmercapto)-4,5-dicyanobenzene and 1,2-bis(2-tosyloxyetylmercapto)-4,5-dicyanobenzene yielded to macrobicyclic phtalonitrile compound (**10**). Treatment of macrobicyclic phtalonitrile compound (**10**) with n-pentanol and DBU by cyclomerisation reaction yielded H<sub>2</sub>Pc (**11**) and metal free



phtalocyanine. Boiling of this metal free phtalocyanine in quinoline with anhydro  $\text{CoCl}_2$  yielded CoPc (**12**).

Compound (**13**) was synthesized from the reaction of picolyl amine and 3-chloro-1-propanol. The reflux of compound (**13**) with thiourea and fuming HCl yielded compound (**14**). Macrocyclic compound (**15**) obtained from the reaction of (**1**) and (**14**) by high dilution.

Detosylation of compound (**15**) was performed a reductive detosylation by using  $\text{LiAlH}_4$  to yield (**17**). Treatment of macrobicyclic phtalonitrile compound (**17**) with n-pentanol and DBU by cyclotetramerisation reaction yielded  $\text{H}_2\text{Pc}$  (**18**).

All new compounds were characterized by a combination of elemental analysis and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, UV-vis and MS spectral data.

**Keywords:** Nitrogen-sulfur mixed donor; Macrobicycle; Magnesium porphyrazine, Phthalocyanine; Cobalt complex; High dilution.

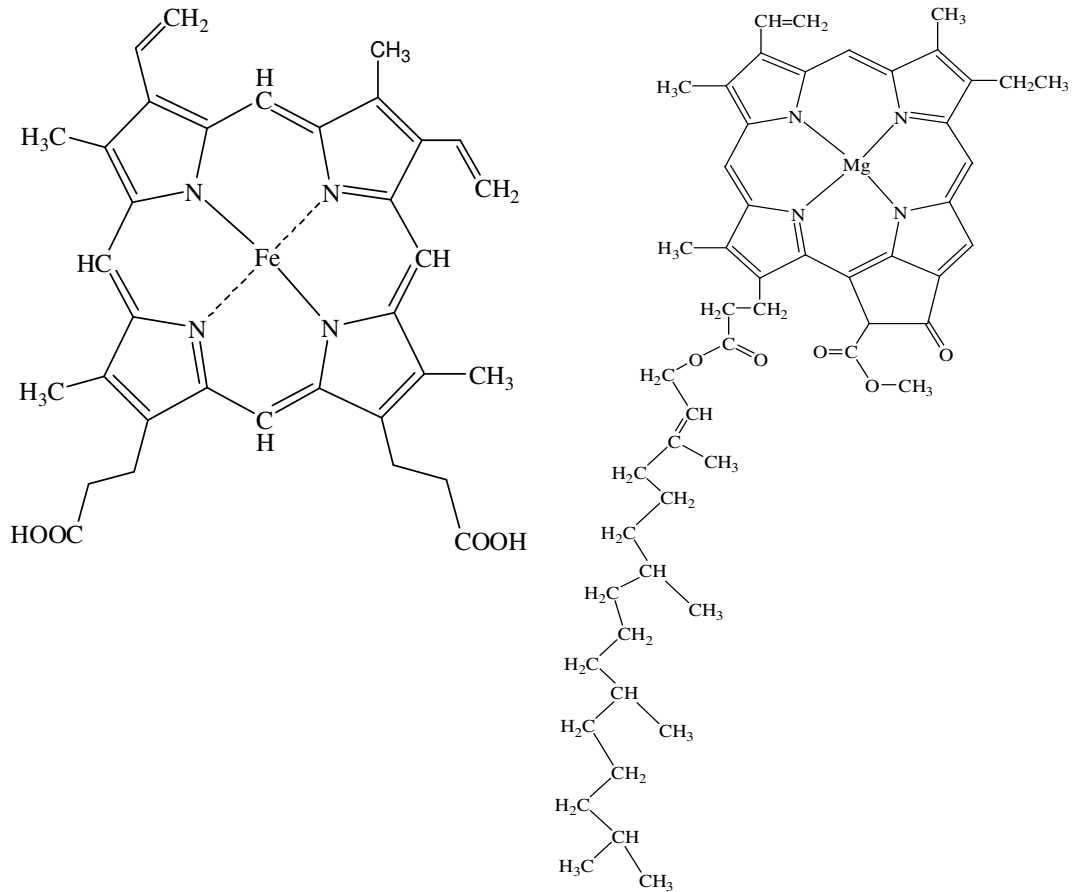
## 1. GİRİŞ

Anorganik Kimya, elementlerin ve bileşiklerin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen bir bilim dalıdır. Anorganik Kimya'nın en hızlı gelişen ve en ilgi çeken alanlarından biri de Koordinasyon Kimyası'dır. Koordinasyon kimyası, merkez atomu ile onu çevreleyen atom, iyon ya da moleküller arasındaki etkileşimleri inceler ve bu alanda ilk ciddi çalışma Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Werner 1893 yılında, daha sonraki yıllarda kendi adıyla anılacak olan teorisini ortaya atmış ve bu çalışmaları nedeniyle 1913 yılında Nobel ödülü almıştır. Werner teorisi esas ve yardımcı valans kavramlarıyla koordinasyon bileşiklerinin yazılışlarını, iyonlaşmalarını ve geometrik şekillerini açıklamıştır (Gündüz 1976).

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonunun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe "kompleks" veya "koordinasyon bileşiği" denir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Bu ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşik "şelat bileşiği" veya "metal şelat", metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara "şelat teşkil edici" denir (Bekaroğlu 1972). Kompleks veya koordinasyon bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren merkez atomun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve merkez atoma bağlı ligandların taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır.

Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir (Bekaroğlu 1972). Sentezlenip karakterize edilen bileşikler pek çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve ilaç sanayinde, polimerizasyon endüstrisinde, otooksidasyon katalizörlerinde, analitik reaktifler olarak,

su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirme, metal ekstraksiyonunda ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri biyolojik yapılar için çok büyük önem taşımaktadır. Hemoglobin molekülündeki hem'in prostetik grubu ve klorofil buna örnek olarak verilebilir (Şekil 1.1.) (Schauzer ve Kohnle 1964). Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmedeki fonksiyonları canlı yaşamı için son derece önemlidir. Ayrıca koordinasyon bileşikleri, özellikle  $Ti^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde çok büyük bir öneme sahiptirler. Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve anorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır (Gündüz 1976).



**Şekil 1.1:** Hem grubu ve Klorofilin yapısı

Koordinasyon bileşiklerinin bir grubunu oluşturan ftalosiyanimler, porfirazinler ve kriptantlar sahip oldukları çeşitli özellikler nedeniyle bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir konuma gelmişlerdir. Ftalosiyanimler, yüksek konjugasyonlu 18- $\pi$  elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyanimler tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Ftalosiyanim bileşiklerindeki benzen halkalarının bulunmadığı yapılar porfirazinler olarak bilinmektedir. Pirrol halkalarını birbirlerine bağlayan köprüler metilen köprüsü olursa, elde edilen bileşikler porfirinler, imino köprüsü olursa, elde edilecek bileşikler ise tetraazaporfirinler (porfirazinler) olarak adlandırılmaktadır. Değişik heteroatomlar içeren iki veya daha fazla halkalı bileşikler kriptantlar olarak bilinmektedir. Jean Marie Lehn tarafından bu bileşiklerin katyonları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığı ve böylece son derece kuvvetli kompleksler oluşturduğu belirlenmiştir (Dietrich vd 1969).

### 1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmamızda literatüre girecek karışık donörlü (N/S) makrosiklik grup ihtiva eden ftalosiyanim ve porfirazin bileşiklerinin sentezini ve karakterizasyonu amaçlamaktayız. Ftalosiyanimlere periferik substituent grup olarak farklı özellikte fonksiyonel grupların bağlanması durumunda veya ftalosiyanim çekirdeğine farklı grupların bağlanması ile farklı özelliklere sahip ftalosiyanimler elde edilir. Ftalosiyanimlere substitüe makrosiklik halkalarda yer alan farklı donör atomlarının bulunması farklı metal türleri ile kompleks yapabilme özelliğini kazandıracak ve değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır.

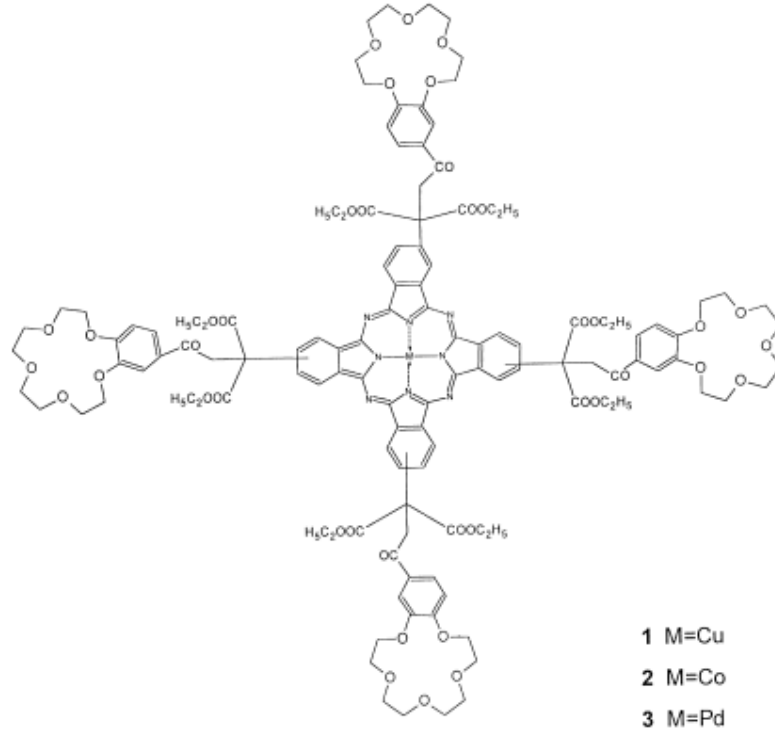
Makrosiklik yapıdaki donör atomları oksijen olduğu takdirde, bu tür makrosiklikler alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşikleri oluştururken; makrosiklik yapı oksijen yanında azot ve kükürt gibi yumuşak karakterli donör atomları içerdiği takdirde geçiş metalleri ile kompleks bileşikleri vermektedir.

Bu çalışmamızda hedeflenen makrosikliklerin sentezi ve bunlardan elde etmeyi planladığımız kriptand türevleri ile metalli ve metalsiz ftalosiyanim ve porfirazin türevlerinin yapılarını spektroskopik teknikler kullanarak aydınlatmayı amaçlamaktayız.

## 1.2. Literatür Özeti

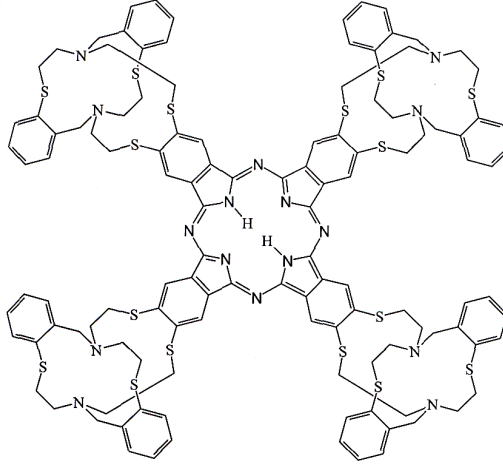
Periferal substituent içeren ftalosiyanimler ve porfirazinler yeni mağnetik ve elektronik özellikler gösterirler. Düzlemsel yapı ve renk yoğunluğu bu sınıf bileşiklerin organik materyallere nazaran daha üstün özelliklere sahip olmasını sağlar.

Asetil benzo (15-crown-5) birimleri taşıyan ftalosiyanim ile Cu, Co, Pd-ftalosiyanimler Koçak ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Taç eter substitüentlerinin kompleksleşme davranışlarını ve Pd-Pc'nin agregasyonunu, Pd-Pc'nin kloroformdaki çözeltisi üzerine alkali metal tuzlarının ( $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ) metanoldeki çözeltilerini farklı miktarlarda ekleyip UV-VIS spektrumundaki değişiklikleri izleyerek incelemişlerdir (Koçak vd 2000).



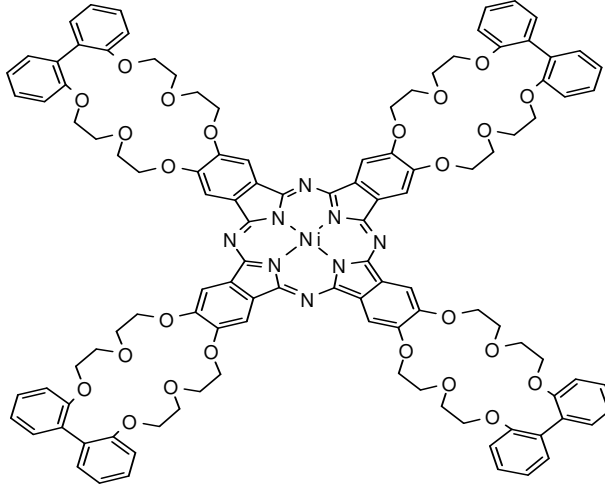
**Şekil 1.2:** Asetil benzo (15-crown-5) birimi içeren ftalosiyanim

Periferal substituent olarak tetratridiaza makrobisiklik birim içeren ftalosiyanim Gök ve arkadaşlarınca sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Bu bileşik analitik kimya açısından oldukça önemlidir. Özellikle ağır metal ekstraktörü olarak kullanılabilir. Ayrıca sentezlenen bu yeni tip ftalosiyanim sensör materyal olarak da kullanılabilir. Metalsiz ftalosiyanim formülü Şekil 1.3'te gösterilmiştir (Gök vd 2001).



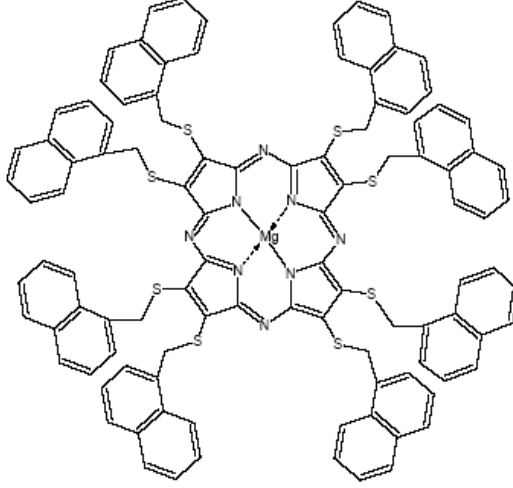
**Şekil 1.3:** Tetratiaziaza makrosiklik birim içeren ftalosiyanın

Periferal substituent olarak crown eter yapısı bulunduran diğer bir ftalosiyanın Kantekin ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanın Ni(II) kompleksi Şekil 1.4’te gösterilmektedir (Kantekin vd 2007).



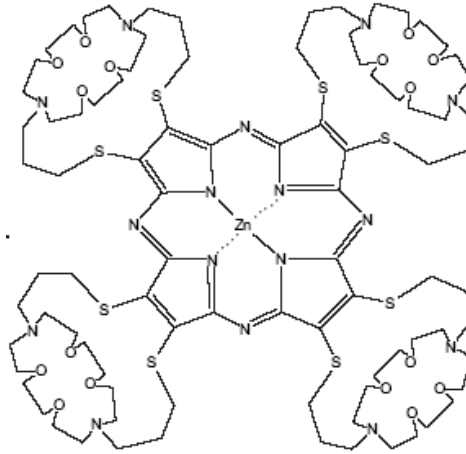
**Şekil 1.4:** Crown birim içeren ftalosiyanın

Gonca ve Gül yaptıkları çalışmada, metiltiyö köprüleri üzerinden periferik konumda 8 adet naftil birimi içeren yeni porfirazin türevleri sentezlemişler ve yapılarını spektroskopik tekniklerle aydınlatmışlardır (Şekil 1.5). Porfirazin türevlerinin periferik konumlarında bulunan farklı süstitüentler (alkil-, aril-, eter-, naftil-, sülfonil-, amino-, vb.) porfirazinelere farklı çözücü ortamlarında çözünebilirlik, alkali veya geçiş metal iyonuyla etkileşim, mezofaz oluşumu gibi yeni işlevler kazandırır (Gonca ve Gül 2005).



**Şekil 1.5:** Naftil Grupları İçeren Magnezyum-Porfirazin

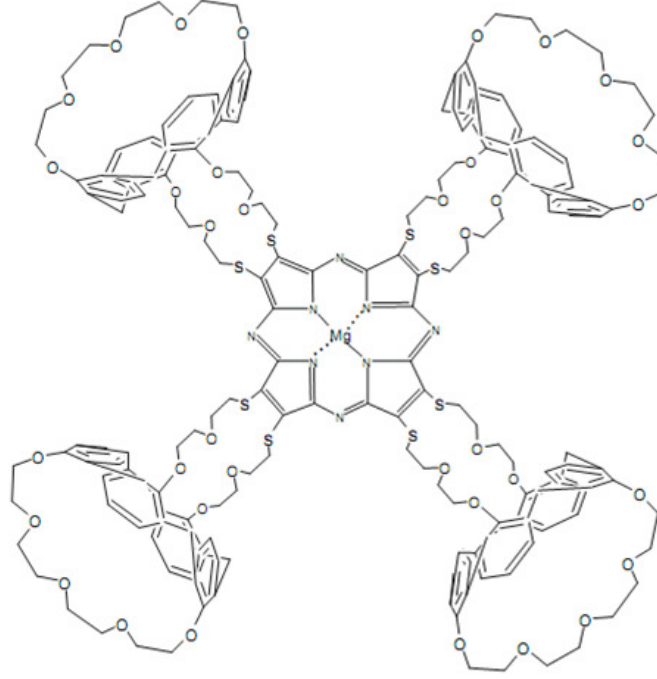
Periferal süstitüent olarak diaza-tetraoksa-ditiya makrobisiklik gruplar içeren yeni bir metalloporfirazin ve metalsiz porfirazin Karadeniz ve arkadaşlarınca sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 1.6). Sentezlenen porfirazinler, redoks kimyası ve yeni fonksiyonel materyallerin hazırlanması için önemlidir. Ayrıca ağır metal iyonlarının bağlanmasında ve amonyum, organik moleküller,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  gibi kanyonlar için sıra dışı kompleksleştirici ajanlardır (Karadeniz vd 2007).



**Şekil 1.6:** Diaza-tetraoksa-ditiya makrobisiklik gruplar içeren çinko porfirazin

Kaliksarenler, moleküller ve iyonlar için ‘konak’ molekül olarak davrandıkları ve daha kompleks yapıların oluşturulmasında iskelet görevi gördükleri için uzun süredir araştırmacıların ilgi duyduğu bileşikler olmuştur. Ayrıca bu tür bileşikler büyük metal kanyonlarına karşı seçici oldukları için nükleer atıkların saflaştırılmasında uygulama

alanı bulabilmektedirler. Yeni bir iyon reseptörü olarak kullanılmak üzere Kabay ve arkadaşları tarafından taç eter ve kaliksaren içeren magnezyum porfirazin sentezlenmiştir (Kabay vd 2009).

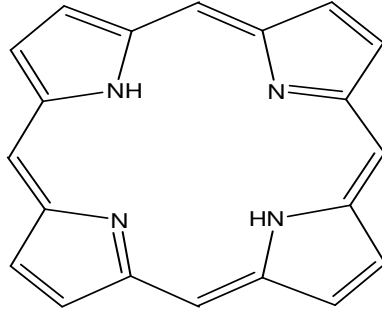


**Şekil 1.7:** Taç eter kombine kaliks[4]aren içeren magnezyum porfirazin

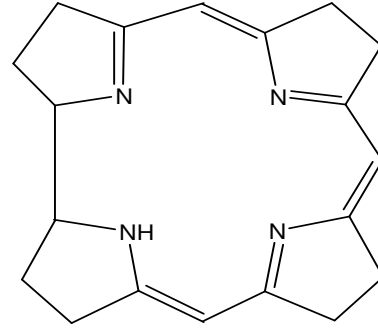
### 1.3. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz üye ve en az üç hetero atomdan oluşan halkalı yapılar makrosiklik bileşikler olarak tanımlanır. Basit bir ligand çeşitli metallerle kompleks yaparak makrosiklik bir bileşik oluşturabilir. Porphirinler ve benzeri yapıdaki pigmentler ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdir (Constable 1990).

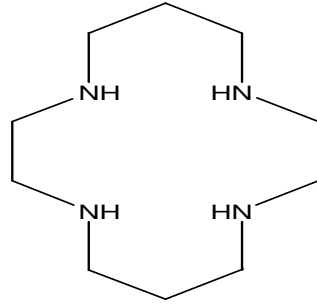




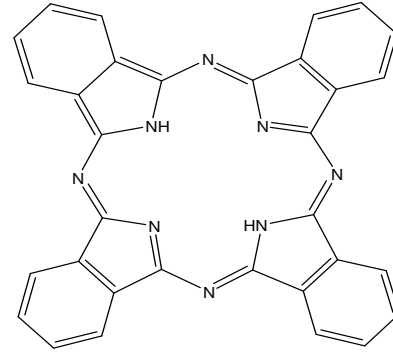
Porfirin



Korrin



Siklam



Ftalosiyenin

**Şekil 1.8:** Bazı makrosiklik bileşikler

### 1.3.1. Makrosiklik Bileşiklerin Tarihçesi

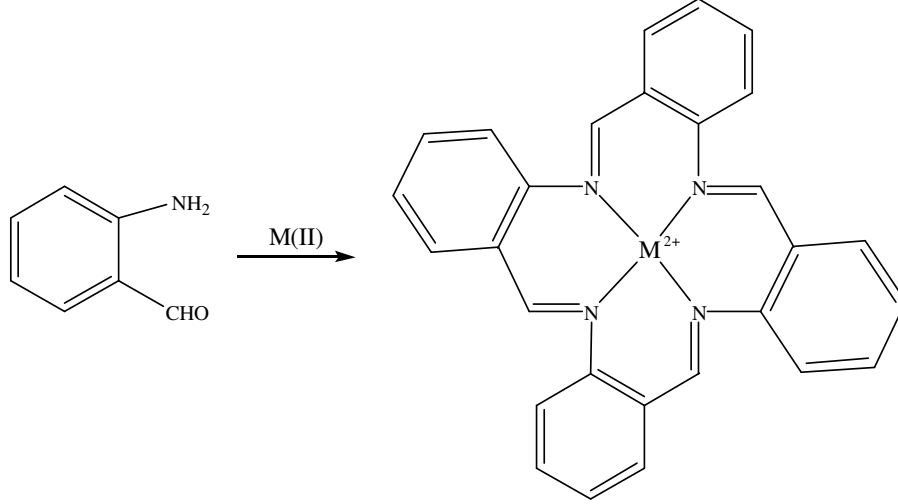
Koordinasyon kimyasının ‘makrosiklik bileşikler’ alanında geçtiğimiz elli yıl içinde önemli gelişmeler olmuştur. Çok sayıda ve çok çeşitli sentetik makrosikliklerin metal iyonlarını koordine eden ligandlar olarak davranabilmesi bu gelişmelerin en önemli sebebidir.

20. yüzyılın başından beri makrosiklik ligandlar içeren koordinasyon bileşikleri bilinmektedir. Porfirin, korrin ve ftalosiyenin kompleksleri bu süreçte araştırılmıştır. Bu moleküllerin, doğada bulunan önemli makrosiklik içeren moleküllerle olan benzerlikleri araştırmaya değer görülmüştür. Bu doğal moleküller arasında hem, sitokromlar ve klorofil pigmentleri sayılabilir.

1960 yılından önce birkaç sentetik makrosiklik bileşik literatürde yayınlanmıştır (Linstead ve Whalley 1952, Ficken ve Linstead 1952, Melson 1979). Linstead, Elvidge



1963 yılında o-aminobenzaldehitin metal iyonları varlığındaki kendi kendine kondenzasyon reaksiyonu tekrar araştırılmış ve tetramerik kondenzasyon ürünleri izole edilmiştir (Şekil 1.11). Bu reaksiyon ilk kez 1954 yılında tanımlanmış olup reaksiyon ürünleri doğru şekilde karakterize edilememiştir (Melson 1979).



**Şekil 1.11:** o-aminobenzaldehitin kendi kendine kondenzasyon reaksiyonu

Bu bileşiklerin doğal biyolojik önemi olan moleküllere benzerliği 1964 yılında dikkat çekmiştir. Bu özelliğin keşfedilmesi yeni çalışmalar için bir uyarıcı olmuştur. 1967 yılında Pedersen tarafından, kompleksleşme ajanı olarak ifade edilen yeni bir seri makrosiklik bileşik sentezlenmiştir (Pedersen 1967). Bu moleküller, çeşitli yan gruplar, birkaç eter oksijeni ve değişik halka boyutu içeren siklik polieterler (crown) dir. Bu bileşiklerin alkali metal ve toprak alkali metal iyonlarına güçlü koordinasyonu, makrosiklik kimya alanında genişlemeye sebep olmuştur. Crown bileşiklerinin sentezinden hemen sonra ilk makropolisiklik kompleks yapıcı ajanlar (kriptandlar) Lehn ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Dietrich vd 1969). Bu bileşikler (kriptandlar) uygun boyuttaki metal iyonlarını kavitelerine alarak bir iç kompleks oluşturmaktadır. İlk sentezlenen kriptandlar bisiklik türevlerdi, 70'li yılların sonlarında üç ve dört makrosiklik grup içeren türevler sentezlenmiştir (Lehn vd 1977).

Son yıllarda sürdürülen çalışmalar sonucunda pek çok farklı özellikler gösteren sentetik makrosiklik bileşikler sentezlenmiştir. Bu çalışmalar sürecinde özellikle metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki etkinliği ve rolü üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Biyoinorganik kimya alanındaki gelişmeler makrosiklik bileşiklerin komplekslerine olan ilgiyi giderek artırmıştır. Böylece biyoinorganik çalışmalar hem

doğal hem de sentetik makrosiklik kompleksleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu amaçla kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası, klorofil molekülü ve B<sub>12</sub> vitamininin korrin halkası ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır.

Makrosiklik bileşikler kimyası biyolojiden başka diğer branşlarla da ilişkilidir. Yapılan çalışmalardan elde edilen gelişmeler, metal-iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metotlar konusunda önemli katkılar sağlamıştır (Izatt ve Christensen 1987).

### 1.3.2. Makrosiklik Bileşiklerin Yapısal Özellikleri

Makrosiklik bileşikler yapısal olarak incelendiğinde, merkezde elektropozitif ya da elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür (Pedersen 1967).

Makrosiklik bileşiği oluşturan donör atomları, metal atomu yardımıyla, beş veya altı üyeli şelat halkasının koordinasyonunu sağlar. Farklı metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan hetero atomlu makrosiklik gruplar özellikle tercih edilirler. Donör grup olarak sadece oksijen atomu içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma reaksiyonu verirken makroaza ve aza-tiya karışık donör atomlu makro halkalar geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilir. Makrosiklik kavitenin büyüklüğü; makrosiklik halkayı oluşturan atomların sayısına, donör atomlarının hibritleşme özelliğine ve halka iskeletinin sertliğine bağlıdır.

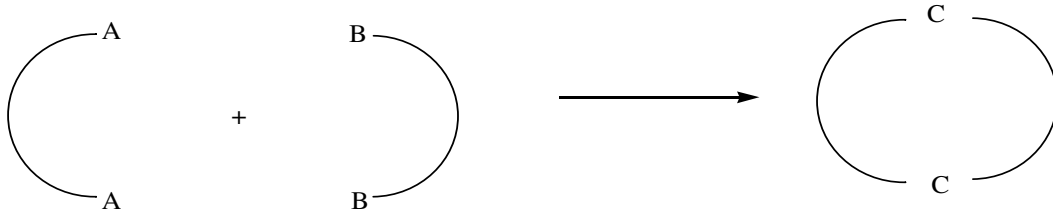
Porfirin, ftalosiyanimler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır. Bu bileşikler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler (taç eterler) alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda 'iyon taşıyıcı molekül' olarak kullanılırlar (Liotta 1978).

Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali ya da geçiş metalleriyle kompleks oluştururken 'sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimine uygun hareket ederler. Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı

olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile seçimli olarak etkileşimleri söz konusudur. Burada sözü edilen sertlik kavramı, asit ve bazların her ikisi için de, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü zor olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır (Tunalı ve Özkar 1993).

### 1.3.3. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Makrosiklik bileşiklerin sentezinde en verimli yöntemin geliştirilmesi için pek çok çalışma yapılmıştır (Melson 1979). Genel olarak makrosiklik yapı, iki ucu aynı fonksiyonel grup (A) olan bir bileşik ile diğer bir difonksiyonel (B) bileşiğin reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 1.12).



**Şekil 1.12:** Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu

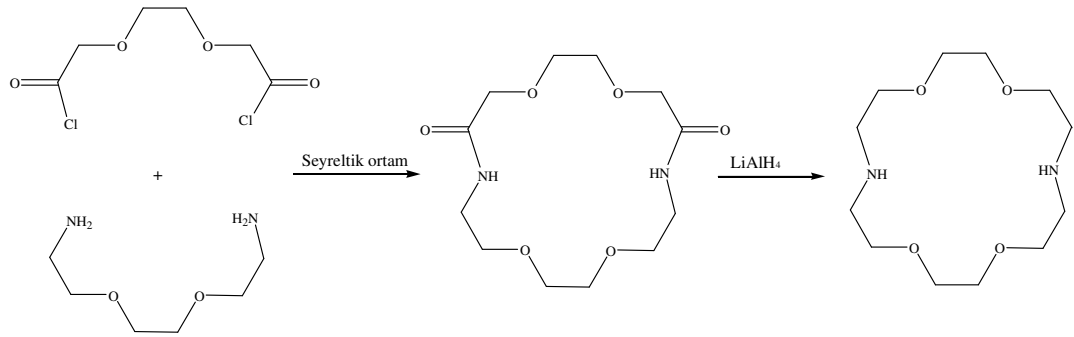
Makrosiklik bileşiklerin sentezinde karşılaşılan temel güçlük reaksiyonun polimer oluşumu yönünde ilerlemesidir. Reaksiyonun istenilen halkalaşma yönünde ilerleyebilmesi için etkili olan faktörler;

- Zincir uzunluğu,
- Zinciri oluşturan atom veya grupların yapısı,
- Halka oluşumu reaksiyonlarının tipi ve uç grupların özellikleri,
- Deney tekniğidir.

Makrosiklizasyon reaksiyonunda özel şartlar sağlanmadıkça karışık ürünler, polimerik yapılar veya oligomer karışımları oluşur. Seyreltik çalışma veya template etki uygulandığında ise hedeflenen makrosiklik bileşikler sentezlenebilir.

### 1.3.3.1. Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution)

İlk defa 1912 yılında P. Ruggli tarafından siklik amidlerin sentezinde seyreltik çalışma yöntemi kullanılmıştır (Şekil 1.13).



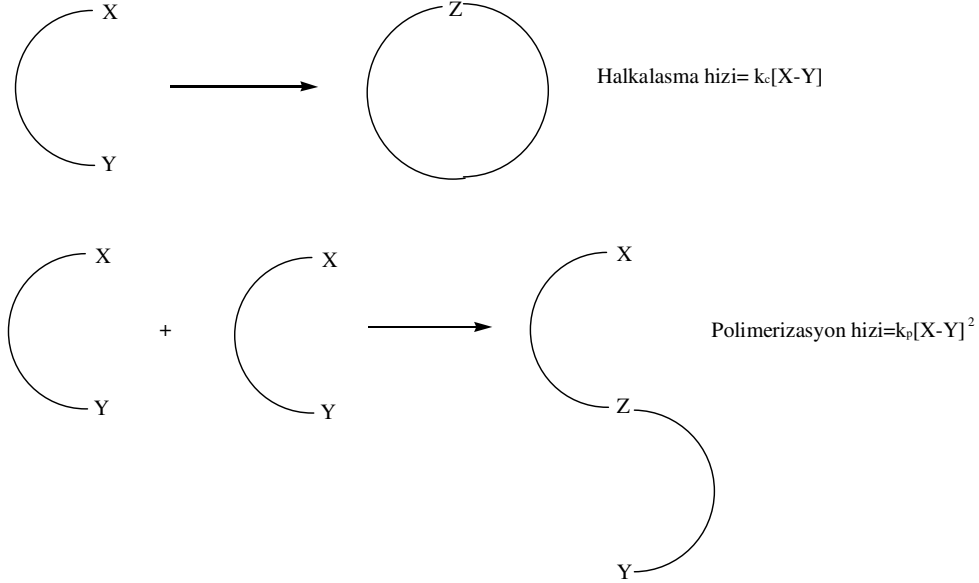
**Şekil 1.13:** Diaza[18]crown-6 bileşiğinin seyreltik ortamda sentezi

Polimerik ürünlerin oluşmaması için istenen ürünü verecek olan A ve B reaktifleri, çok seyreltik bir ortamda, çok yavaş ve aynı hızda damlatılır. Bu yöntemin sakıncası son derece küçük miktarda ürün elde etmek için büyük reaktör hacimlerinin ve dolayısıyla çok miktarda çözücünün kullanılmasıdır.

Seyreltik çalışma prensibinde reaksiyonun kinetik açıdan incelenmesinin önemi vardır. Molekül içi halka kapanma reaksiyonları birinci dereceden reaksiyonlardır ve reaksiyon hızı ( $r_c$ ) konsantrasyonla orantılıdır. Moleküller arası kondenzasyon reaksiyonları ise ikinci dereceden reaksiyonlardır ve reaksiyon hızı ( $r_p$ ) konsantrasyonun karesi ile orantılıdır.

$$\frac{r_c}{r_p} = \frac{k_c[X-Y]}{k_p[X-Y]^2} = \frac{k_c}{k_p[X-Y]}$$

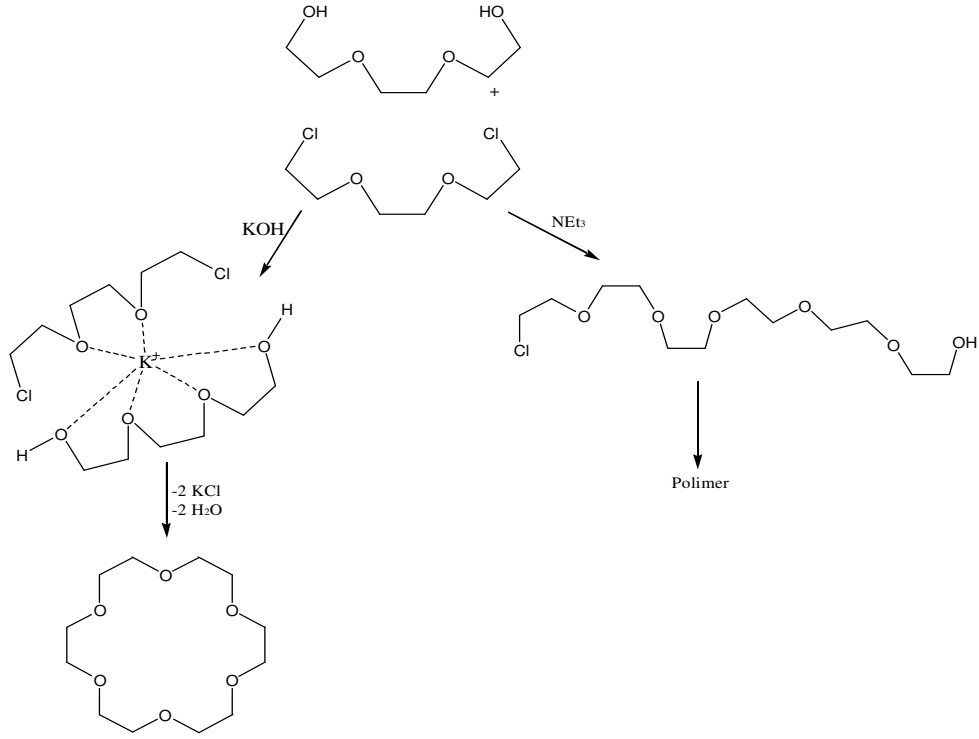
Bu formülden de anlaşılacağı gibi seyreltik ortamda çalışma molekül içi reaksiyonların oluşumu lehinedir. Bu metotta  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M konsantrasyonlarda çalışılmaktadır (Steed ve Atwood 2000).



**Şekil 1.14:** Seyreltik çalışma yöntemi ile makrosiklik sentezi

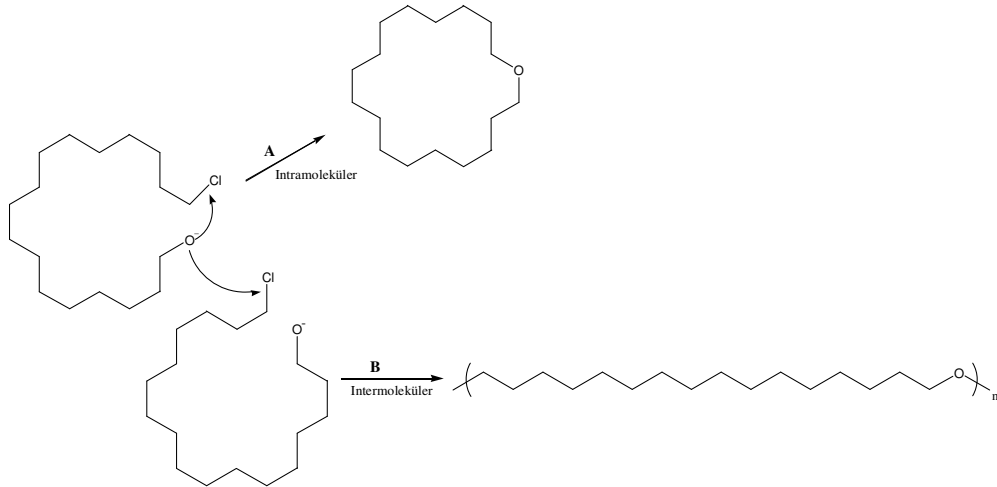
### 1.3.3.2. Template Etki (Kalıp Etkisi)

Seyreltik çalışma prensibi, küçük miktarlar için çok fazla miktarda çözücü kullanımını gerektirdiği için pek tercih edilen bir yöntem değildir. Çalışmalar bu yönetime alternatif bulma üzerine yoğunlaşmıştır. Sonunda, metal iyonları varlığında kaynaşma reaksiyonları yapıldığı zaman, iki molekülün aktif uçlarının birbirlerine doğru yönelmesi ve istenen reaksiyonun gerçekleşmesinin mümkün olduğu bulunmuştur. Polimer ve oligomer yapılarından kaçınmak için metal iyonlarının istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılması işlemi “template etki” olarak adlandırılır.



**Şekil 1.15:** [18] crown-6 bileşiğinin sentezinde siklik ve asiklik ürünlerin oluşumuna neden olan muhtemel yollar

Template etkisi ile bir ucu nükleofilik, diğer ucu elektrophilik zincir şeklindeki bir bileşiğin kendi uçları arasındaki reaksiyonundan halkalı bileşik elde edilir (Şekil 1.16 (A)). Bir molekülün nükleofilik ucunun diğer bir molekülün elektrophilik ucuyla birleşmesi sonucu ise oligomer ya da polimer ürünler oluşur (Şekil 1.16 (B)).

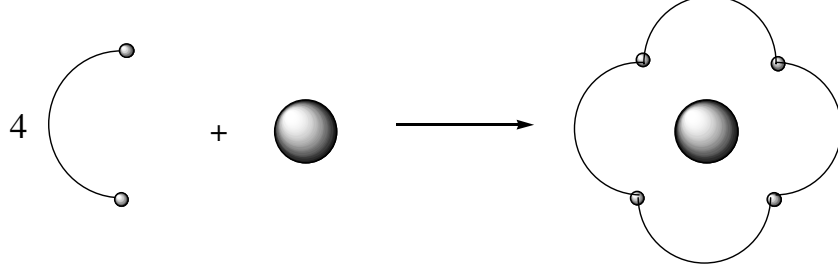


**Şekil 1.16:** Template etkinin karşılaştırılması



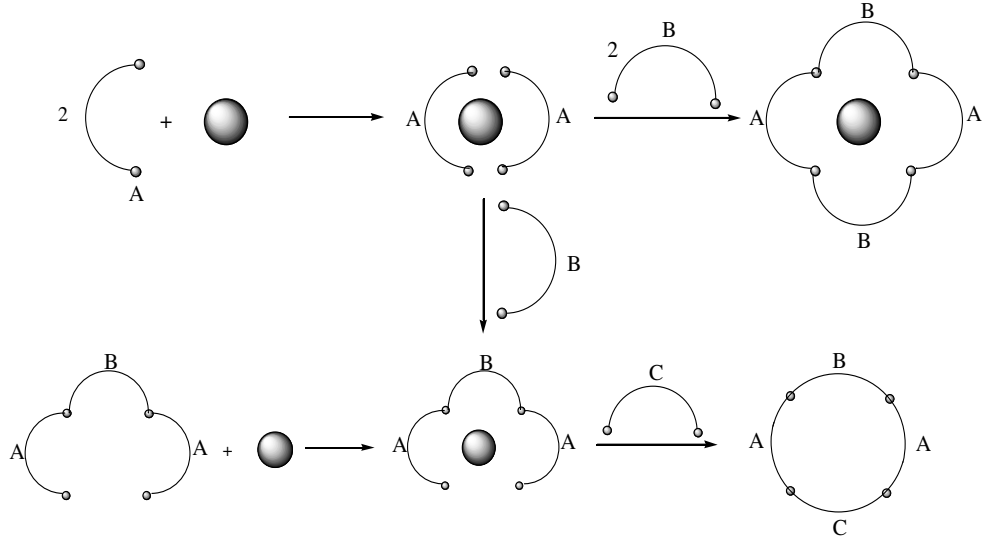
Template etkisi ile makrosiklik halka oluşumu genellikle iki şekilde yürür.

1. Moleküller metal etrafında, kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda makrosiklik yapıyı oluşturur.



**Şekil 1.17:** Template etki ile aynı birimlerden halka oluşumu

2. Metal etrafında farklı yapıdaki birimler bir araya gelerek birkaç basamakta makrosiklik bileşiği oluşturur. Uç grupların özelliklerine bağlı olarak çok sayıda sentez şekli gözlenebilir.



**Şekil 1.18:** Template etki ile farklı birimlerden halka oluşumu

Metal iyonunun makrosiklik kavite ile uygun olması reaksiyon verimini yükseltir. Elde edilen halkalı yapı bir metal kompleksidir. Bu kompleksin stabilitesi değişken olabilir ve metali kaviteden çıkarmak çok zor olabilir.

Template etki, makrobisiklik bileşiklerin, moleküler düğümlerin (knots), iç içe geçmiş halkaların (katenanlar) sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkali metal

iyonları, toprak alkali metal iyonları, geçiş metali ve lantanit katyonları template davranışı göstermektedir. İlk olarak Cs<sup>+</sup> iyonu template etkisi göstermesi için siklik ürünlerin sentezlenmesinde kullanılmış ve buna sezyum etkisi denilmiştir (Steed ve Atwood 2000).

Template etki yöntemi ile sentezlenen makrosiklik bileşikler; başlangıç molekülüne, uç grupların reaktivitesine, donör atomların rijitliğine, molekülün geometrisine, metal katyonun büyüklüğüne, koordinasyon sayısı ve koordinasyon geometrisine göre farklılık gösterebilir. Bu metodun avantajları;

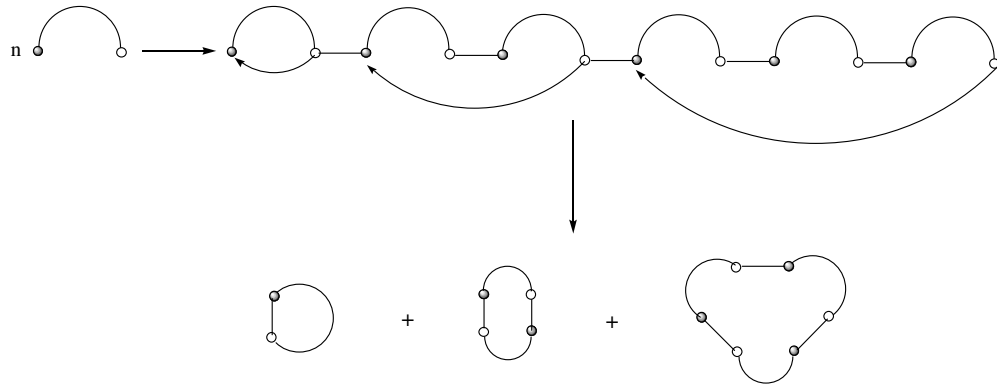
- Doğrudan metal kompleksinin elde edilebilmesi,
- Yüksek oranda seyreltik çalışmaya gerek kalmaması,
- Reaksiyon veriminin yüksek olması,
- Makrosiklik halkanın istenilen izomeriye yönlendirilebilmesi olarak sayılabilir.

Bu metodun dezavantajları ise;

- Uygun metal seçimindeki güçlük,
- Metalsiz yapıya geçme güçlüğü,
- Kompleks makrosiklik bileşiklerin çözünürlüklerinin az olması,
- Yan ürünlerin oluşması ve beklenen ürünün her zaman oluşmamasıdır.

### 1.3.3.3. Polimerlerin Parçalanması

Bu metotta, doğrusal polimerlerden siklik ürünlerin oluşumları sağlanır. Bu şekilde monomerler, dimerler ve trimerler şeklinde halkalı yapılar oluşur (Şekil 1.19).

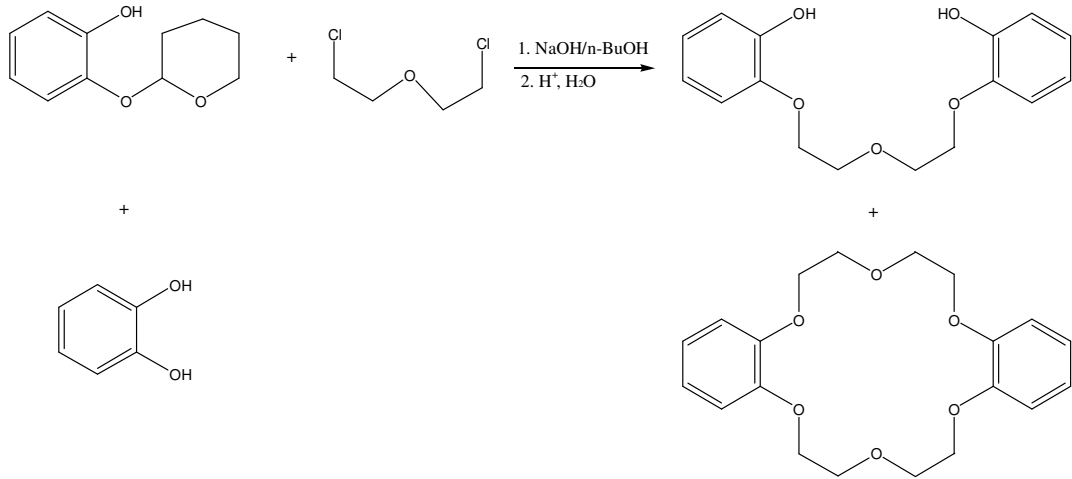


Şekil 1.19: Doğrusal polimerlerden halkalı yapıların elde edilmesi

Bu metot, genellikle bir diasit ile diolün kondensasyonu ile elde edilen poliesterlerin depolimerizasyonu için uygulanmıştır. Bu şekilde pek çok poliester süksinik asit ile polimetilendiollerin ( $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ ;  $m=2-5$  ve  $7-9$ ) depolimerizasyonu ile elde edilmiştir (Gürek 1996).

#### 1.4. Taç Eterler

Siklik polieterler taç eterler olarak adlandırılır. Molekül görünümü 'kral tacı'na benzediği ve katyonları kompleks oluşumu sırasında taçlandıkları için bu isimle anılmaktadırlar (Zeigler 1955). Amerikalı Charles J. Pedersen 1967 yılında, lineer diol sentezlemeye çalışırken dibenzo[18]crown-6 bileşiğini ilk defa tesadüfen sentezlemiştir. Katekol ile kontamine olmuş 2-(o-hidroksifenoksi)tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil)eterin reaksiyonundan oluşan bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter; n-bütanol içerisinde NaOH ile geri soğutucu altında ısıtıldığında dibenzo[18]crown-6 % 44-48 verimle sentezlenmiştir (Şekil 1.20) (Pedersen 1967). 1987 yılında, tesadüfen sentezlenen bu molekül üzerine yaptığı izolasyon ve karakterizasyon çalışmaları Pedersen'e Nobel ödülü kazandırmıştır. Ayrıca taç eterlerin, çeşitli alkali ve toprak alkali metallerle kararlı kompleksler oluşturduğunu da göstermiştir.



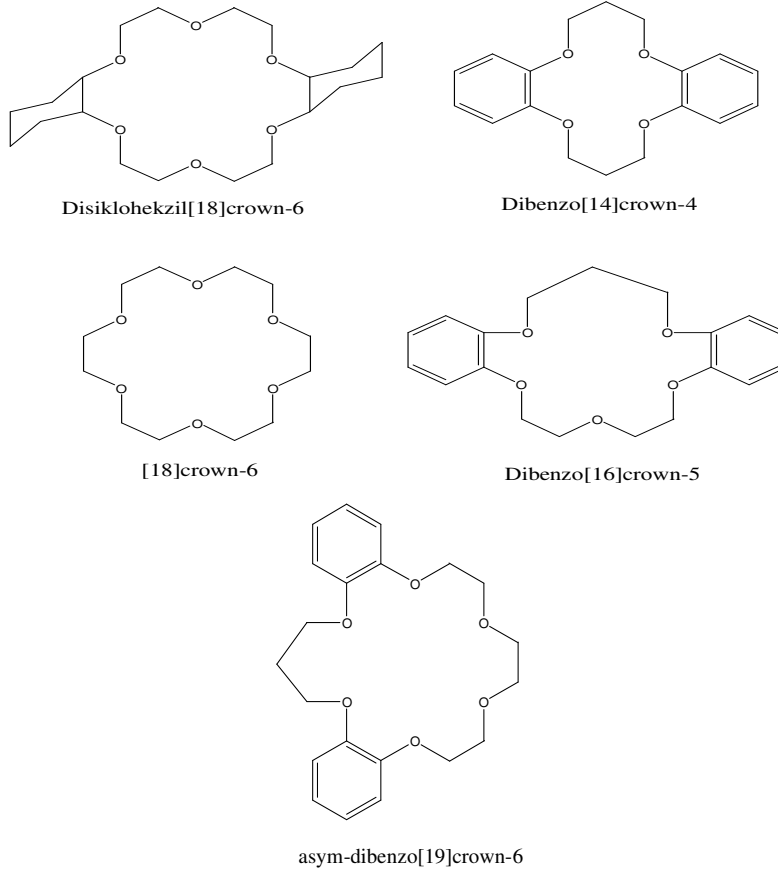
**Şekil 1.20:** İlk taç eterin (dibenzo[18]crown-6) tesadüfen sentezi (Pedersen 1967)

Taç eterler en basit ve en ilgi çeken makrosiklik ligandlardır. Nötral moleküller ve katyonlar için ‘konak’ molekül olarak davranırlar. En basit şekliyle eterik oksijen atomlarının alkil gruplarıyla bağlanmasından oluşur.

#### 1.4.1. Taç Eterlerin Adlandırılmaları

Taç eterler geniş halkalı yapıya sahip oldukları için bu bileşiklerin isimlendirilmesi oldukça güçtür. Bu yüzden kısaltılmış adlar türetilmiştir. Taç eterler adlandırılırken şu sıra göz önüne alınmıştır.

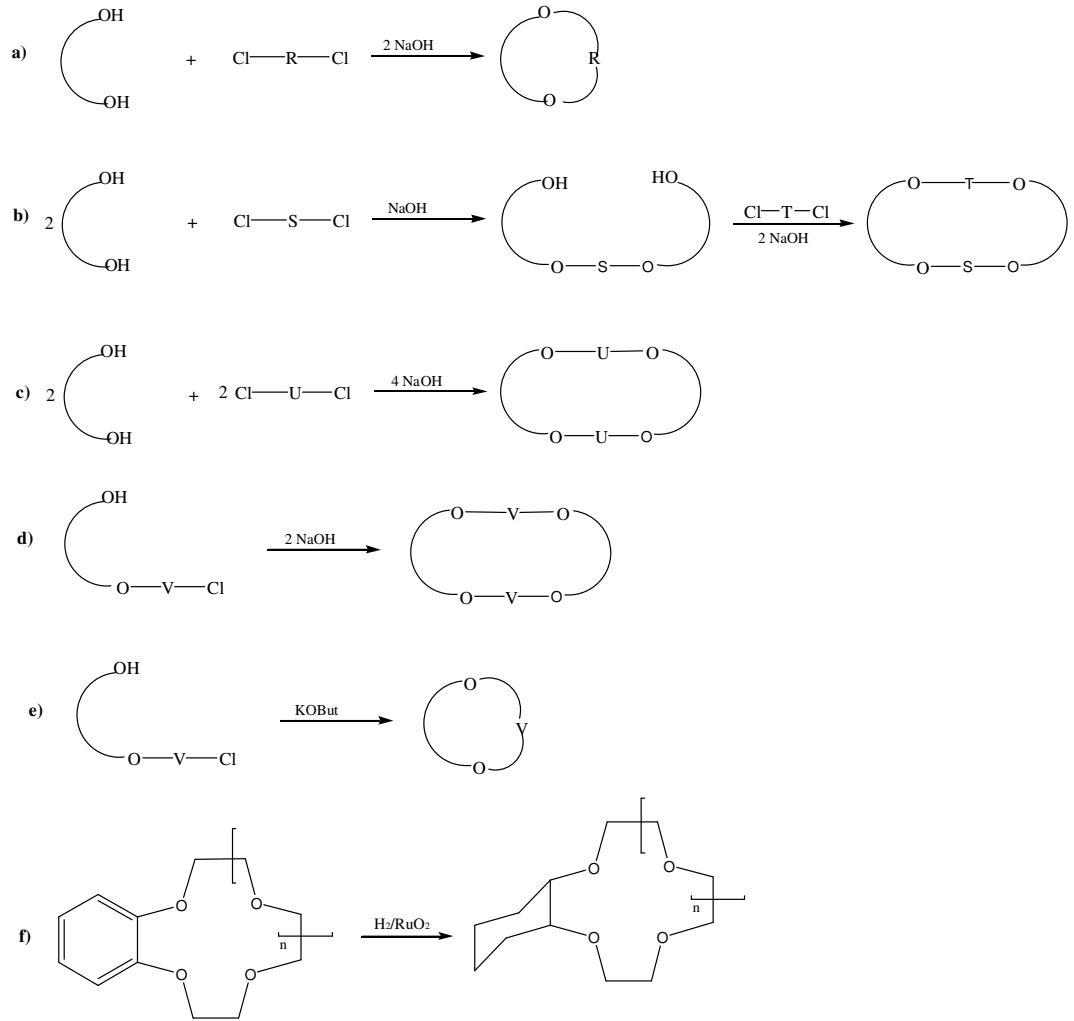
1. Hidrokarbon halkalarının sayısı ve türü,
2. Polieter halkasındaki oksijen atomu sayısı,
3. Sınıf adı, ‘taç’,
4. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı simetrik olduğunda ‘sym’, asimetric olduğunda ‘asym’ ile gösterilir.



**Şekil 1.21:** Bazı taç eterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları

### 1.4.2. Taç Eterlerin Sentezi

Pedersen, taç eterleri sentezlemek için altı farklı sentez yöntemi tanımlamıştır. Bu çalışmalar günümüzdeki modern siklik eter hazırlama yöntemlerinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1.22: Taç eter sentezleme yöntemleri

Pek çok yeni taç eterler Şekil 1.22'de gösterilen (a) veya (b) yöntemi kullanılarak hazırlanmaktadır. Şekil 1.22'de gösterilen yöntemlerin tamamı Williamson eter sentezine örnek oluşturmaktadır. Pedersen'in tanımladığı orjinal yöntem ise (c) yöntemidir. Ancak, (b) yöntemiyle yapılan sentezlerde verim iki katına çıkmaktadır. Yöntem (e) ise, başlangıç materyallerinin kolay bulunamaması ve verimin düşük olması

nedeniyle tercih edilmemektedir. 1971 yılından bu yana tosillemenin yaygın kullanımı ile bu yöntemin verimi artırılmıştır. (f) yöntemi, arenlerden doymuş sikloheksil halkalarını üreten katalitik indirgenme reaksiyonlarıdır. (b) yöntemiyle çeşitli izomerler elde edilebilir (Steed ve Atwood 2000).

Bu yöntemler dışında günümüzde en sık kullanılan taç eter sentezleme yöntemleri, makrosiklik bileşiklerin sentezinde de anlatılan seyreltik ortamda çalışma ve template etki metodudur.

### 1.4.3. Taç Eter Kompleksleri

Taç eterler, esnek konformasyona sahip polidentat ligandlardır. Çeşitli metal iyonları ile, makrohalkanın ve metal iyonunun yarıçapına bağlı olarak 1:1, 1:2 ve 2:3 oranlarında kompleksler oluşturur (Pedersen 1970). 1:1 oranındaki metal-taç eter komplekslerinde metal iyonu polieter halkasındaki boşluğa yerleşmektedir. Diğer oranlarda ise kompleksler katyonun iki polieter halkası arasında olduğu sandviç yapısındadır. Taç eterler farklı katyonları selektif olarak bağlayabilir. İyon-taç eter komplekslerinin oluşumu için gerekli şartlar ve kompleks kararlılığını etkileyen faktörler şunlardır (Kettle 1998),

1. Polieter halkasındaki kavitenin ve metal iyonunun bağlı büyüklükleri,
2. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı,
3. Oksijen atomlarının simetrik olarak yerleşimi,
4. Oksijen atomlarının bazikliği,
5. Polieter halkasındaki sterik engellemeler,
6. Metal iyonunun çözücü ile birleşme eğilimi,
7. Metal iyonunun elektriksel yükü.

Taç eter-metal komplekslerinin yüksek kristallenme oranları vardır ve özellikle metanolde iyi çözünürler. Çözünürlükleri alkali metal tuzlarının eklenmesiyle artırılır. Bazı makrosiklik polieterler  $KMnO_4$ ,  $KOH$  gibi tuzları aromatik hidrokarbonlarda çözünür kılmaktadır.

## 1.5. Karışık Donörlü Makrosiklikler

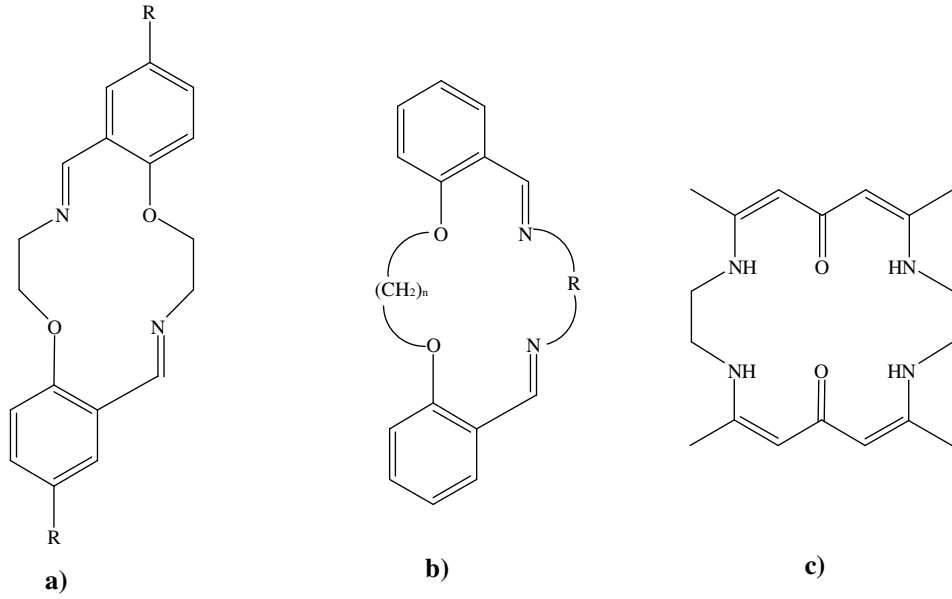
Değişik sayıda N, S ve O içeren makrosiklik bileşiklerin sentezi yapılabilmektedir. Taç eterlerdeki oksijen atomlarının kükürt ve azot atomları ile yer değiştirmesi sonucu, makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kompleks oluşturma ilgisi büyük ölçüde azalır. Bu tür bir yer değiştirme ile geçiş metal iyonlarına olan ilgi ise artar.

Komplekslerin kararlılıklarında  $O > NR > NH > S$  sırasına göre azalma olur. Bu azalma donör atomlarının elektronegativitelerindeki azalma ile doğru orantılıdır. Katyon ile hetero atom arasındaki etkileşim de bu nedenle azalmaktadır.

### 1.5.1. Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Bileşikler

Ligand olarak kullanıldığında siklik polieterler, alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı güçlü bağlanma gösterirken, eterik oksijen atomları geçiş metal iyonlarına güçlü bağlanamaz. Azot atomları gibi, geçiş metal iyonlarıyla güçlü bağ yapabilen donör atomlarının halkaya dahil edilmesi oksijen atomundan kaynaklanan bu kısıtlılığı engellemede yardımcıdır.

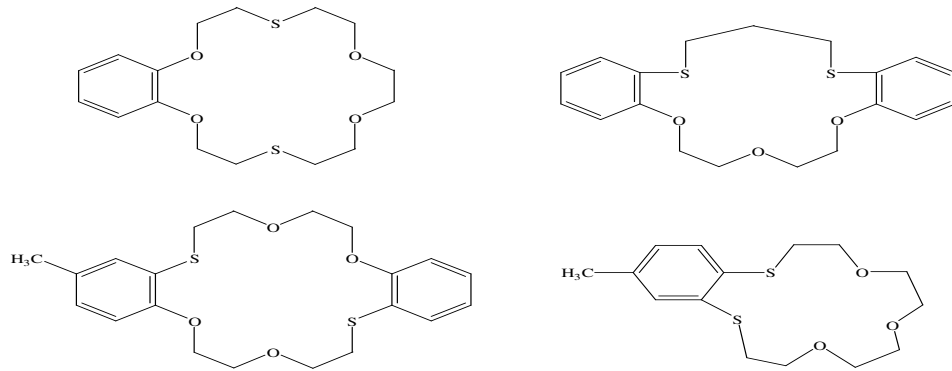
Dört azot donör atomu içeren tetradentat makrosiklik ligandlarla karşılaştırıldığında daha az sayıda  $N_2O_2$  içeren makrosiklikler vardır. Kluiber ve Sasso, bis-(N-2-bromoetilsalisilaldiminato)nikel (II) ile sodyum iyodürün aseton içerisindeki reaksiyonundan  $bzo_2[14]tetraen-4,11-N_2-1,8-O_2$  (R=H) nötral makrosiklik ligandı sentezlemişlerdir (Şekil 1.23 a) (Kluiber ve Sasso 1970) Bu bileşikteki  $N_2O_2$  donör seti halkada trans pozisyonunda yerleşmiştir. Armstrong ve Lindoy dialdehitler ve diaminlerden azot-oksijen donör atomları içeren makrosiklik ligandları sentezlemişlerdir (Şekil 1.23 b) (Armstrong ve Lindoy 1975). Daha sonra bu ligandın nikel(II), bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) kompleksleri sentezlenmiş ve koordinasyon özellikleri incelenmiştir. Şekil 1.23 c'de gösterilen  $N_4O_2$  donör setini içeren makrosiklik bileşik Yano ve arkadaşları tarafından, heptan-2,4,6-trion ile etilendiaminin etanoldeki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Bu ligandın bakır(II) asetat ve nikel(II) asetat tuzları ile nötral kompleksleri sentezlenmiş ve metal iyonlarının iki oksijen atomu ve iki azot atomu ile koordine olduğu bulunmuştur (Yano vd 1972).



**Şekil 1.23:**  $N_2O_2$  donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

### 1.5.2. Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Bileşikler

Kükürt içeren makrosiklik bileşiklerin sentezi için kullanılan metotlardan biri, bazik ve seyreltik ortamda dihalojenürler ile dimerkaptanların reaksiyonudur. 1971 yılında Pedersen tarafından farklı sayılarda oksijen ve kükürt atomu içeren aromatik tiya-crown bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 1.24). Bu bileşikler, süstitüe oligoetenlik dihalojenürler ve sodyum hidroksit, stokiyometrik miktarlarda siklik merkaptan yada ditiyollerle, inert atmosferde n-bütanol ile geri soğutucu altında kaynatılmasıyla sentezlenmiştir (Pedersen 1971).



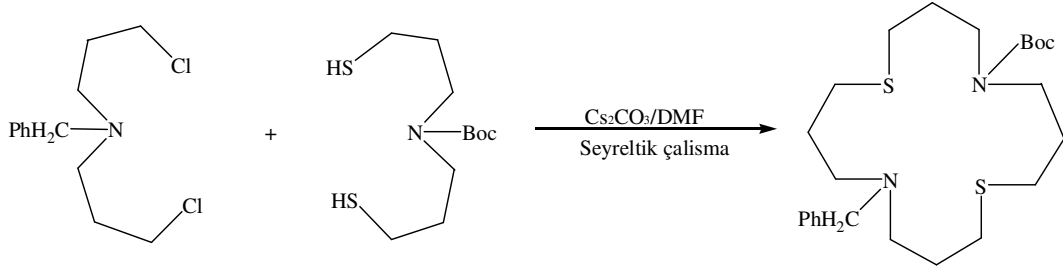
**Şekil 1.24:** Pedersen tarafından sentezlenen aromatik tiya-crown eter bileşikleri (Pedersen 1971)



### 1.5.3. Kükürt–Azot Karışık Donörlü Makrosiklik Bileşikler

Yapısında donör atom olarak sadece azot atomu veya kükürt atomu içeren makrosiklik bileşiklere göre kükürt ve azot karışık donör atomu içeren makrosiklik bileşikler daha az çalışılmıştır. Tiyoeter donör atomları içeren makrosiklik sistemlerin Palladyum(II) ve Platin(II) gibi yumuşak metal iyonlarına daha rahat bağlanabildiği belirtilmiştir (Blake ve Schroder 1990). Monomerik  $N_2S_2$  donör içeren makrosiklik ligandlarda bu metal iyonlarına bağlanmaktadır. Ayrıca karışık donörlü makrosiklik ligandlar  $Ag^{1+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$ , nin seçici olarak ayrılmasında kullanılmaktadır (Chartres vd 2002).

Karışık donör atomu içeren makrosiklik sistemlerle ilgili olarak Lindoy ve arkadaşları tarafından 16-üyel,  $N_2S_2$ -donörü içeren makrosiklik sistemler ile bunların paladyum (II) ve platin (II) kompleksleri ve tek halkalı analogları sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 1.25) (Groth vd 1996, Atkinson vd 2001).

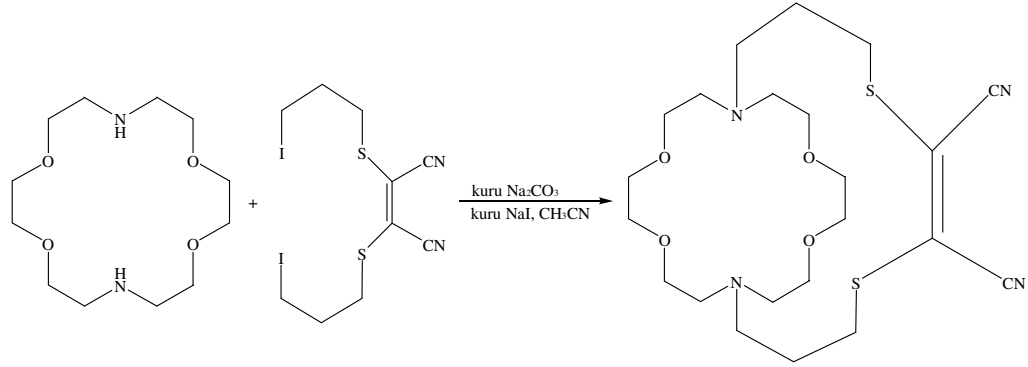


**Şekil 1.25:**  $N_2S_2$  donör atomu içeren makrosiklik bileşiğin sentezi (Groth vd 1996)

Makrosiklik tiyollerin sentezi, çoğunlukla baz olarak  $Cs_2CO_3$  içeren kuru dimetilformamid içerisinde oligo(tiya-crown eter) dihalojenürler ile ditiyollerin reaksiyonundan gerçekleşir. Diğer alkali katyonlarının karbonatları baz olarak kullanılsa da, sezyum tuzları makrosiklik sülfürlerin sentezinde önemli bir rol oynamaktadır. Fakat kolay siklizasyon reaksiyonları dimetilformamid içinde daha ucuz bir baz olan  $K_2CO_3$  ile de başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Cooper 1992).

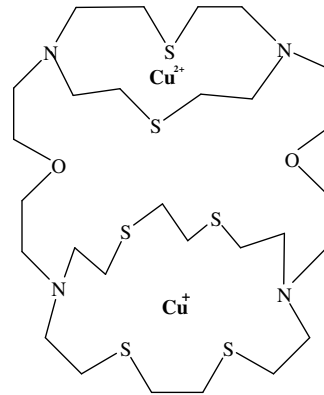
#### 1.5.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklik Bileşikler

Azot, kükürt ve oksijen atomu içeren makrosiklik bileşiklerin sayısı pek fazla değildir. Porfirazin sentezlemek üzere hazırlanan ditiyamaleonitril türevinin sentezi Şekil 1.26'da gösterilmektedir (Karadeniz vd 2007).



**Şekil 1.26:** 15,18,23,26-tetraoksa-5,8-ditiya-1,12-diazabisiklo[10.8.8]oktakos-6-en-6,7-dikarbonitril bileşiğinin sentezi (Karadeniz vd 2007)

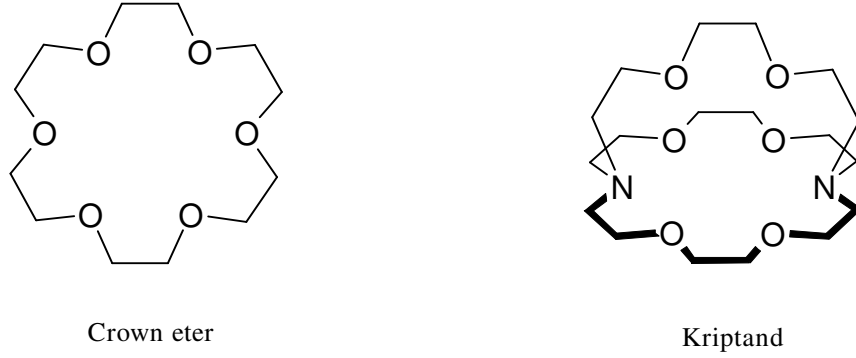
Şekil 1.27'de gösterilen karışık donör atomlu kompleks bileşik, simetrik olmayan makrotrisiklik ligand ile bakır(I) ve bakır(II) perkloratların 1:1 oranındaki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Kompleksin elektronik spektroskopi sonuçları bakır(I) iyonlarının 18 üyeli kaviteye, bakır(II) iyonlarının ise 12 üyeli kaviteye yerleştiğini göstermiştir (Alberts vd 1977).



**Şekil 1.27:**  $\text{N}_4\text{S}_6\text{O}_2$  donör atomlarını içeren makrosiklik kompleks bileşik

## 1.6. Kriptandlar

Pedersen'in crown eterleri keşfettiği yıllarda Fransız bilim adamı Jean Marie Lehn, nötral katyon taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak katyon kompleksleştirme reaktiflerini geliştirmek için çalışıyordu. Lehn, makrosikliğin zıt köşelerine bağlanmış üç zincir içeren crown eterleri sentezledi. Bu bileşiklerin katyonları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığını ve böylece son derece kararlı kompleksler oluşturduğunu belirledi (Dietrich vd 1969). Lehn ve arkadaşları, iki halka içeren bu yeni makrosiklik ligandlar için Yunanca'da "gizli, saklı" anlamına gelen "kriptand" ismini önerdiler. Katyonlar kriptantların kavitesi içine tamamen yerleştiği zaman oluşan kompleks "kriptat" olarak isimlendirildi.



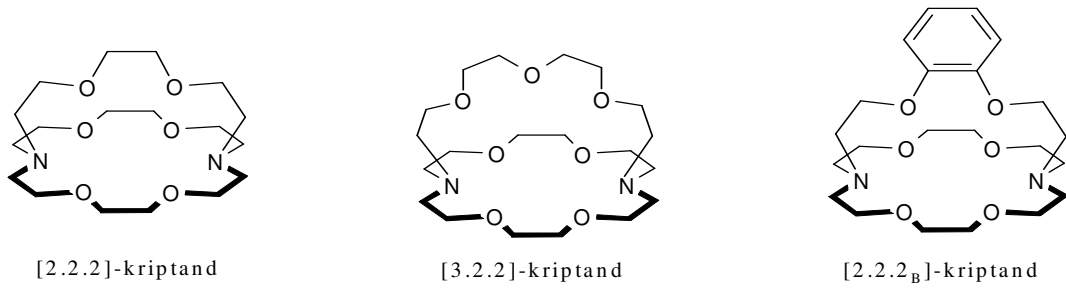
Şekil 1.28: Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri

### 1.6.1. Kriptandlar ve Taç Eterler Arasındaki Farklar

Taç eterler ile kriptandlar genellikle benzer özelliklere sahip moleküllerdir. Her iki grup moleküller tekrarlanan (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) birimleriyle ifade edilirler. Kriptandlar da taç eterler gibi alkali metaller ile sağlam kompleksler oluştururlar. Fakat taç eterlerde iki boyutlu düzlemsel kavite varken, kriptantlarda üç boyutlu küresel kavite vardır. Kriptandlar özellikle bu üç boyutlu yapılarından dolayı mükemmel bir iyon seçiciliği ve kararlılığı sergilemektedirler. Taç eterler ise genellikle katyon bağlama kararlılığına sahiptirler.

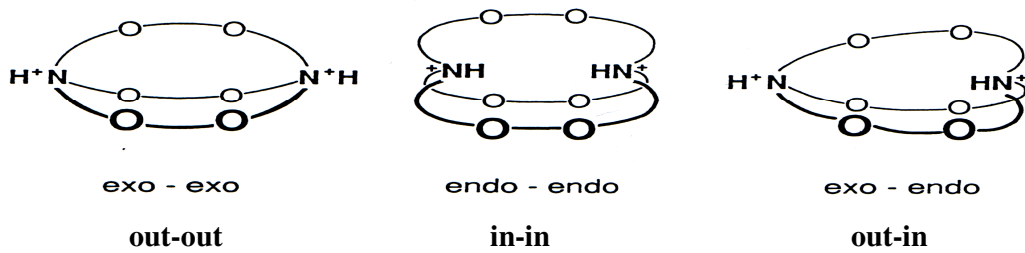
### 1.6.2. Kriptandların Adlandırılması

Lehn, bisiklik hidrokarbonların adlandırılmasında standart IUPAC yaklaşımının bir benzerini önerdi. Bu amaçla, kriptandların etilenoksi (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) blokları ve düzenli olarak sıralanmış donör atomlardan oluştuğunu kabul etti. Böylece, her biri üç etilenoksi birimine ve iki oksijen atomuna sahip olan üç ayrı zincirden oluşmuş bir kriptand “[2.2.2]-kriptand” olarak adlandırıldı. Eğer iki trietilenoksi ve bir tetraetilenoksi zinciri mevcut ise her bir zincirdeki oksijen donörlerinin sayısı 2, 2 ve 3 olacaktır. Bu bileşik de “[3.2.2]-kriptand” ya da sadece “[3.2.2]” olarak adlandırılacaktır. Fakat [2.2.2]-kriptant’ın köprülerinden biri bir benzen halkası içerirse, yapının nasıl ifade edileceği sorunu ortaya çıkmaktadır. Lehn, benzen halkasını göstermek için B sembolünü kullandı. Fakat, bu sadece kriptantın bir aromatik halkaya sahip olduğunu ifade etmekte ve orto-, para- ya da meta- konumunda olup olmadığı hakkında bilgi vermemektedir (Şekil1.29).



Şekil 1.29: Bazı kriptandların adlandırılmaları

Köprü azotlarından her birinin moleküler kavitenin içine veya dışına yönelmesi sonucu kriptandlar üç izomerik yapıda bulunurlar. Bu izomerler “in-in”, “in-out” ve “out-out” olarak isimlendirilebilir. Şekil 1.30’da diprotonlu kriptandların bu muhtemel üç konformasyonu görülmektedir (Dantz vd 1998).

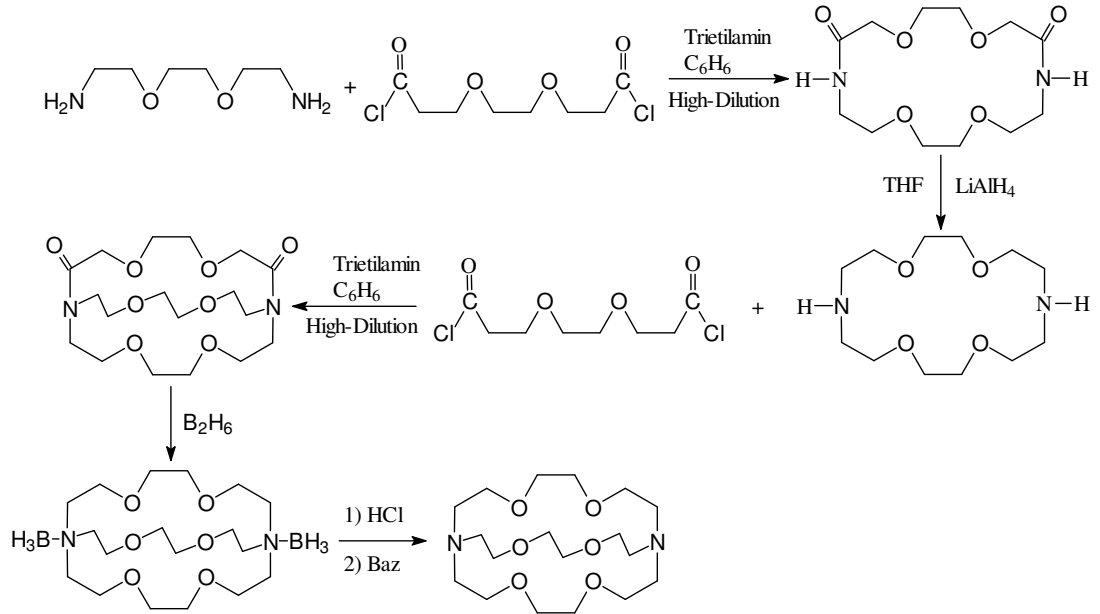


Şekil 1.30: Diprotonlu kriptandların izomer yapıları

### 1.6.3. Kriptandların Sentez Yöntemleri

#### 1.6.3.1. Diazapolioksamakrosiklikler Üzerinden

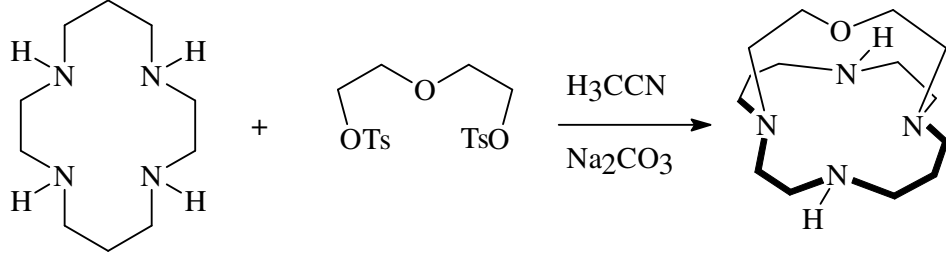
Diazapolimakrosikliklerin sentezi, taç eterlerin sentezine göre daha zordur. Önce 1,8-diamino-3,6-diokzaoktan ile triglikolildiklorür benzenin çözücü olarak kullanıldığı trietilaminli ortamda seyreltik ortamda çalışma şartlarında reaksiyona sokularak monosiklik diazapolieter elde edilir. Elde edilen dilaktam THF'li ortamda  $\text{LiAlH}_4$ 'le indirgenir. Daha sonra sentezlenen diamino makrosiklik, 1 mol triglikolildiklorürle reaksiyona sokulur. Oluşan diamit türevi, diboran ile muamele edilerek indirgenir. 6 M HCl ile karıştırılarak dihidroklorür tuzu oluşturulur. Bu tuz suda çözünür ve bazik bir iyon değiştirici kolondan geçirilir. Böylece saf halde [2.2.2] sentezlenmiş olur. Bu yöntem kullanılarak farklı sayıda eterik oksijen ihtiva eden kriptand-[1.1.1]'den kriptand-[3.3.3]'e kadar pek çok kriptant sentezlenmiştir (Şekil 1.31) (Dietrich vd 1973).



Şekil 1.31: Diazapoliokzamakrosiklikler üzerinden kriptand-[2.2.2] eldesi (Dietrich vd 1973)

### 1.6.3.2. Tetralaktam ile Ditosilat Türevlerinin Reaksiyonundan

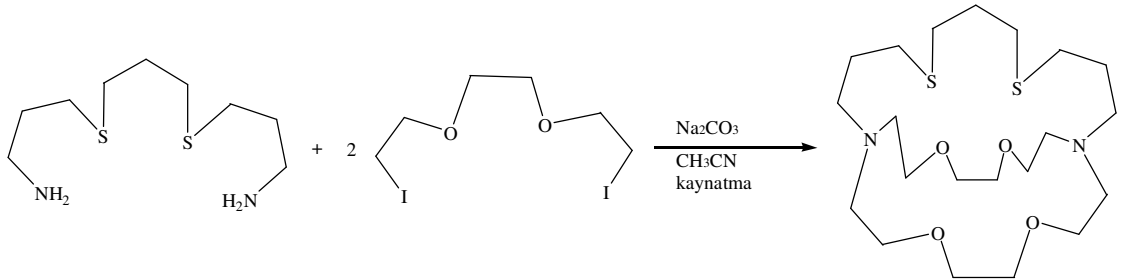
Siklam, dietilen glikol ditosilat ve susuz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kuru asetonitril içerisinde 12 saatin üzerinde geri soğutucu altında kaynatılır. Elde edilen ürün alümina kolonda ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  97: 3) temizlenir ve 1 M KOH sulu çözeltisiyle yıkanır. Yağ halinde ürün elde edilir (Şekil 1.32) (Brandés vd 1998).



**Şekil 1.32:** Tetralaktam ile trietilenglikolditosilat'ın reaksiyonundan kriptand eldesi (Brandés vd 1998)

### 1.6.3.3. Tek Basamakta Diamino Türevleri ile Diyodo Türevlerinin Reaksiyonundan Kriptand Sentezi

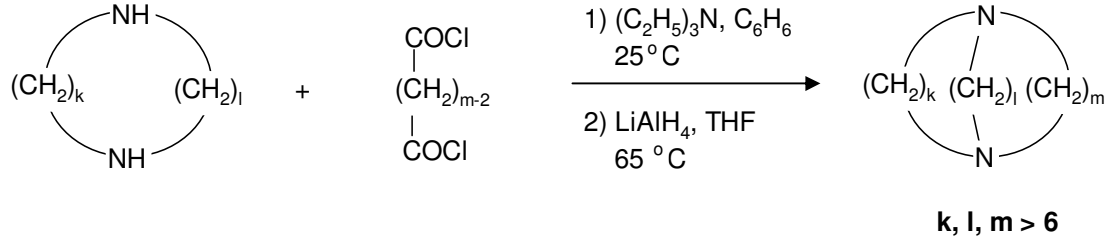
Diamin türevi ve susuz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün kuru asetonitrildeki çözeltisine diyodo türevi ilave edilir ve 36 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra soğutulur, süzülür ve çözücüsü kuruluğa kadar evapore edilir. Kalıntıya diklorometan ilave edilir ve birkaç dakika karıştırılarak süzülür. Diklorometan evapore edilir. Geriye kalan kısım önce nötral alümina (THF/etanol) ve daha sonra silika jel kolondan (metanol/% 30'luk amonyak : 20/1, 10/1, 5/1) elüe edilir (Şekil 1.33) (Krakowiak vd 1992).



**Şekil 1.33:** Tek basamakta kriptant sentezi (Krakowiak vd 1992)

### 1.6.3.4. Diazasikloalkan Türevleri Üzerinden

Diasit diklorür ile diazasikloalkan, trietilamin varlığında benzen içerisinde oda sıcaklığında reaksiyona sokulur. Daha sonra amit grupları kuru tetrahidrofuran içinde lityum alüminyum hidrür ile 65 °C'de indirgenir (Şekil 1.34) (Simmons ve Park 1968). Bu bileşiklerin çözünürlüğü, su ve alkolde düşük olmasına karşın apolar çözücülerde yüksektir.



**Şekil 1.34:** Diazasikloalkanlar üzerinden kriptand sentezi (Simmons ve Park 1968)

### 1.6.4. Kriptand Kompleksleri (Kriptatlar)

Kriptand [2.2.2] gibi makrobisiklik ligandlar, üç köprü ile bağlanmış iki köprübaşı atomuna (azot, karbon, fosfor, vb.) sahiptirler. Bunlar genellikle küreseldirler ve kararlı kompleksler oluşturmak için kafes yapılı kavitelelerinde metal iyonlarını sarıp kuşatabilme yeteneğine sahiptirler. İlk kriptand olan [2.2.2]'nin 1968 yılında Lehn ve arkadaşları tarafından sentezlenmesinden sonra, çok fazla sayıda makrobisiklik ve makropolisiklik bileşik sentezlenmiş ve bunların kompleksleşme özellikleri incelenmiştir (Zhang vd 1998).

Kriptandların kararlı kompleksler oluşturmasında etkili bazı faktörler vardır. Bunlar, boyut-uyum ilişkisi, kriptandların simetrisi, etilen grubunun propilen ile yerdeğiştirmesi, benzo süstitüsüyonu ve çözücünün türü olarak sayılabilir.

Kriptandların üç boyutlu kaviteleleri oldukça rijit bir yapıya neden olur. Kriptand komplekslerinin termodinamik kararlılıkları, kation büyüklüğünün ve kriptant kavite çapının uyumuna bağlıdır. Kriptand [2.1.1] Li<sup>+</sup>nu, [2.2.1] Na<sup>+</sup>nu, [2.2.2] K<sup>+</sup>nu boyut-uyum ilişkisi nedeniyle kuvvetlice bağlamaktadır (Izatt vd 1991, Izatt vd 1995).

Benzen ve diğler substituentlerin kriptandların kompleksleşme özellikleri üzerine etkileri bazı araştırma grupları tarafından incelenmiştir (Tümler vd 1977, Cox vd 1981, Buschmann 1986). Benzen halkalarının kriptandlara katılması, genellikle metal iyonunun bağlanması ve seçimliliğini azaltmaktadır.

Çözücü de kriptand komplekslerinin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Metanol ortamında kriptandların katyonlarla 1:1 reaksiyonu için kararlılık sabitleri, onların sudaki aynı reaksiyonunun kararlılık sabitlerinden daha büyüktür (Izatt vd 1985).

Kriptandların pek çok kullanım alanları mevcuttur. Organik sentezlerde faz transfer katalizörü olarak, metal iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve geri kazanılmasında, izotopların zenginleştirilmesi ve ayrılmasında, organizmadan zararlı toksik metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, radyoterapide kanserli hücrelerin içerisine radyoizotopların taşınımında, ATP'nin hidrolizinde, polimerlere, katı anorganik desteklere ve antikora kovalent bağla bağlanmada, özellikle de yeni bileşiklerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadırlar (Lehn 1978, Montanari ve Tundo 1981, Heumann ve Schiefer 1981, Krakowiak 1993, Dietrich 1993,).

### 1.7. Ftalosiyanimler

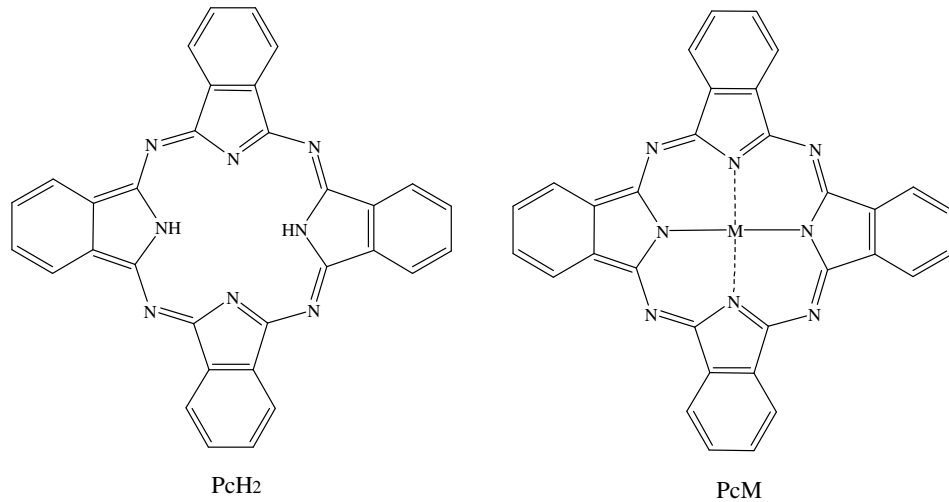
İlk ftalosiyanim bileşiği, 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyanimlerle ilgili ikinci bileşik 1927 yılında Diesbach ve von der Weid tarafından o-dibromobenzenin piridinli ortamda bakır(I) siyanür ile olan reaksiyonundan %23 verimle elde edilmiştir. Diesbach ve von der Weid sentezledikleri bu ftalosiyanimin alkalilere, sülfirik aside ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu özellikleri araştırmacıların ftalosiyanimlere olan ilgisini artırmıştır. Ftalosiyanimlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarınca 1933 yılında aydınlatılmıştır. Linstead ve arkadaşları ftalosiyanim ismini benimseyip birkaç metalofталosiyanimin (*MPc*) yapısını aydınlatmışlardır (Leznoff ve Lever 1996).



Ftalosiyenin kelimesi Yunanca terimler olan nafta(kaya yağı) ve siyanin(koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyenler, yüksek konjugasyonlu 18- $\pi$  elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyenler, tetrabenzotetraazaporfirinler, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metalsiz ftalosiyenler kısaca  $PcH_2$ , metalo-ftalosiyenler ise  $MPC$  formülleriyle gösterilir. Ftalosiyenler, hemoglobin, klorofil a ve B<sub>12</sub> vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildir.

Ftalosiyen grubu bileşikler, ftalosiyen metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloitler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metalo-ftalosiyenleri oluştururlar. Bazen metalo-ftalosiyenlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazları yerleştirilebilmektedir. Ayrıca benzen halkarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek periferik substituent ihtiva eden pek çok ftalosiyen sentezlenmektedir.

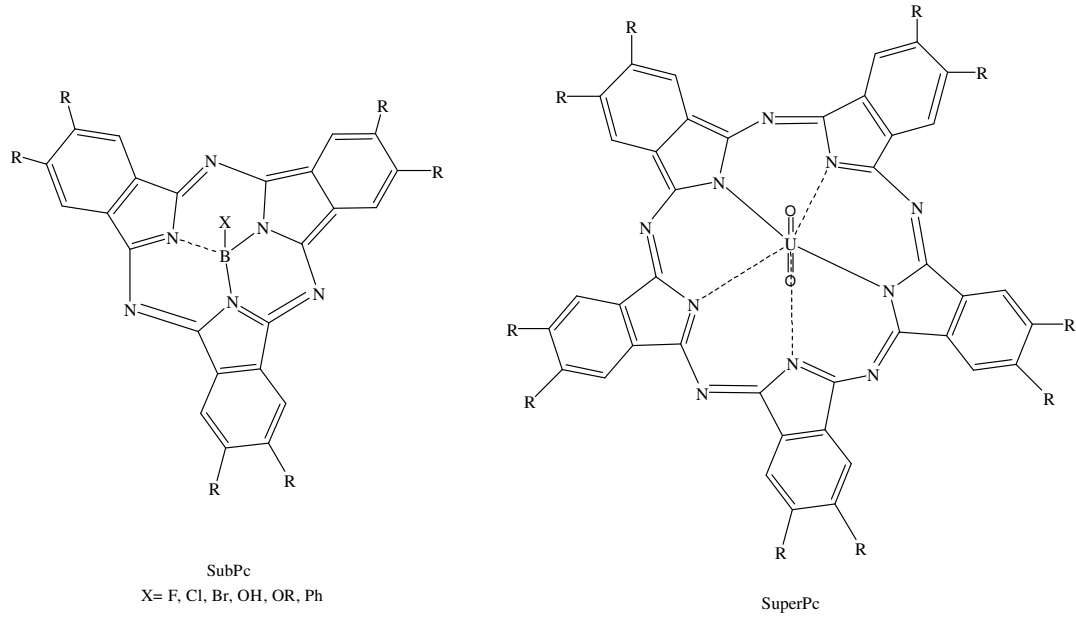
Kare düzlem yapıları ftalosiyenlerin koordinasyon sayısı dördür. Farklı metaller ftalosiyen çekirdeğine eklendiğinde kare piramidal ve oktahedral gibi daha yüksek koordinasyon sayılı geometrileri tercih etmektedirler. Böyle durumlarda, merkez iyonu aksiyal konumlarına bir veya iki tane kloro, su ve piridin gibi ligandları bağlayabilmektedir. Metalo-ftalosiyenlerde M-N bağlarının uzunluğunun, benzer analogları olan porfirinlerinkinden daha kısa olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 1.35:** Metal-free ftalosiyen ( $PcH_2$ ) ve metal ftalosiyen ( $PcM$ )

Dolayısıyla ftalosiyanimler porfirinlere göre daha rijid ve daha küçük hacimlidirler. Ftalosiyanimler, lantanit ve aktinit grubu elementlerle sandviç tarzı kompleksler oluşturabilmektedirler. Bu sandviç tipi kompleksler iki ftalosiyanim ve bir merkez iyonundan oluşmaktadır. Burada merkez iyonuna sekiz azot atomu koordine olmuştur (Andre vd 1985, Turek vd 1987).

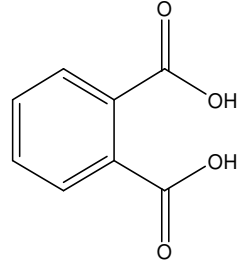
Çok sık görülmeyen ftalosiyanim halkaları subftalosiyanimler (SubPc) ve süperftalosiyanimler (SüperPc)'dir. Subftalosiyanimler üç diiminoizindol ile bor halojenürlerin kondenzasyon ürünleridir (Meller ve Ossko 1972). Süperftalosiyanimler ise beş diiminoizindol birimi ile uranyum(VI)'nın kondenzasyon ürünleridir (Day vd 1975, Marks ve Stojakovic 1978) .



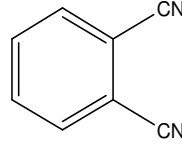
**Şekil 1.36:** Subftalosiyanim (SubPc) ve süperftalosiyanim (SuperPc)

### 1.7.1. Ftalosiyanim Başlangıç Maddeleri

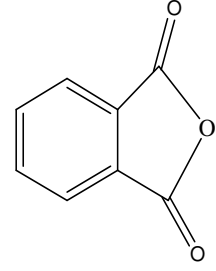
Ftalosiyanimler ftalik asit(1), ftalonitril(2), ftalik anhidrid(3), ftalimid(4), diiminoisindolin(5) ve o-siyano benzamid(6) gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilir. Süstitüsyonun orto pozisyonunda olması şarttır.



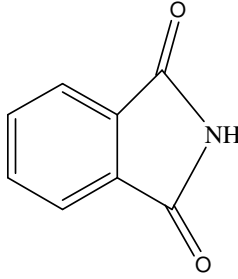
Ftalik asit (1)



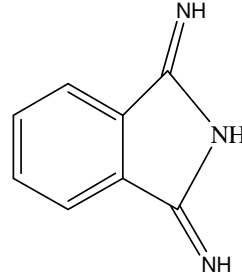
Ftalonitril(2)



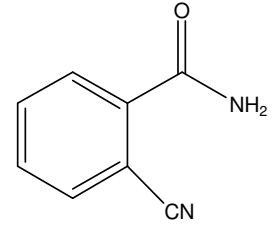
Ftalik anhidrid (3)



Fthalimid (4)



Diiminoisindolin (5)



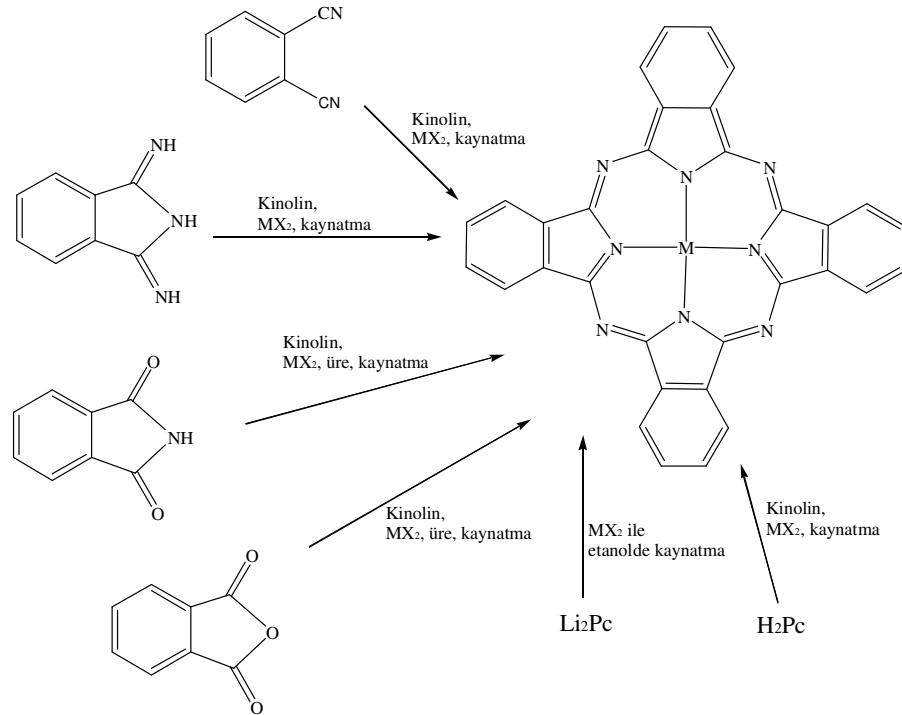
o-Siyano benzamid (6)

**Şekil 1.37:** Ftalosiyanın başlangıç maddeleri

Ftalosiyanın kompleksleri, metalporfirazinlerden farklı olarak, nadiren mevcut ftalosiyanın ligandından elde edilirler. Genellikle ftalosiyanın kompleksi, uygun başlangıç maddelerinden ve anhidro metal tuzunun template etkisiyle elde edilir. Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması incelenmiş ve büyük olasılıkla bu mekanizma, ftalosiyanıni oluşturan başlangıç maddelerinin adım adım polimerizasyonunu veya merkezi metal iyonunun koordinasyonunu takip eden reaktif ara maddelerin oluşumunu ve halka kapanmasını içermektedir. Halka kapanması sadece metalin template etkisi ile gerçekleşmemekte ve bu koordinasyonun doğal stabilizasyonu, ayrıca termal stabilizasyon ve ftalosiyanın makrohalkasının yapısında bulunan aromatikliği de kapsamaktadır. Ftalosiyaninlere özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli sübstitüentleri eklemek için uygun sübstitüe olmuş başlangıç maddelerinden yola çıkmak, daha sonra ftalosiyanın halkasına sübstitüent bağlamaktan daha kolay bir yöntemdir.

## 1.7.2. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyenin sentezi, genellikle yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içinde, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, izoindolindiimin veya 1,2-dibromo benzen türevleri kullanılarak tek adımlı bir reaksiyonla elde edilir. Çözücü olarak genellikle n-pentanol, n-hekzanol, kinolin gibi kaynama noktası yüksek çözücüler kullanılmaktadır.



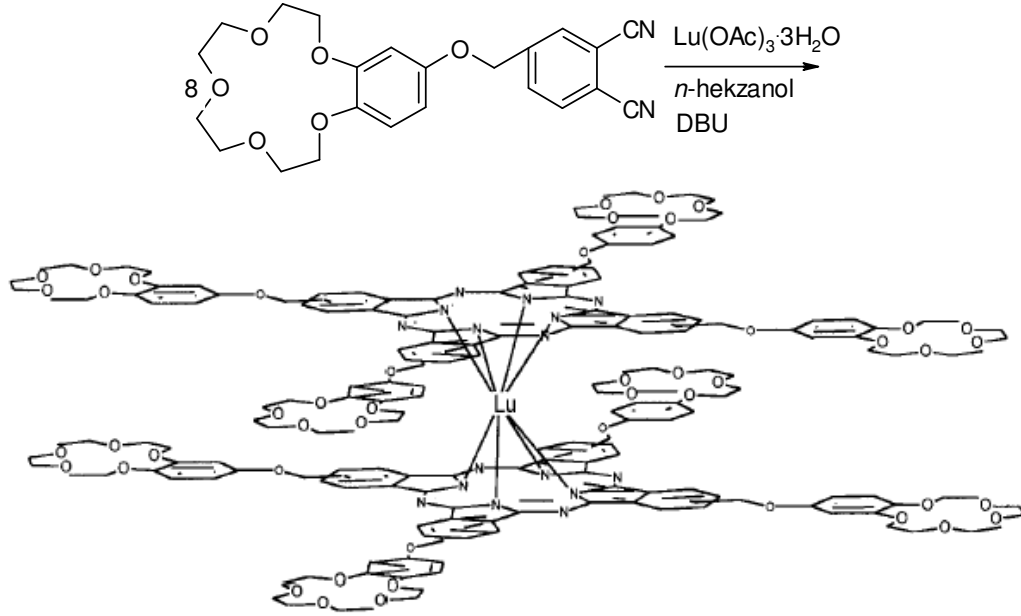
Şekil 1.38: Ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri

### 1.7.2.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Süstitüent içermeyen ftalosiyeninler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımlar ile ftalonitril'in reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitril'in erime noktasında gerçekleştirilir (Farrel vd 1978). Bu sentezlerde, 1-kloronaftalen ve kinolin (bazikliğinden dolayı) gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir (Kasuga vd 1986).

Diğer bir alternatif yöntem alkoller ve diğer protik çözücülerle birlikte 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]-non-5-en kullanıldığı

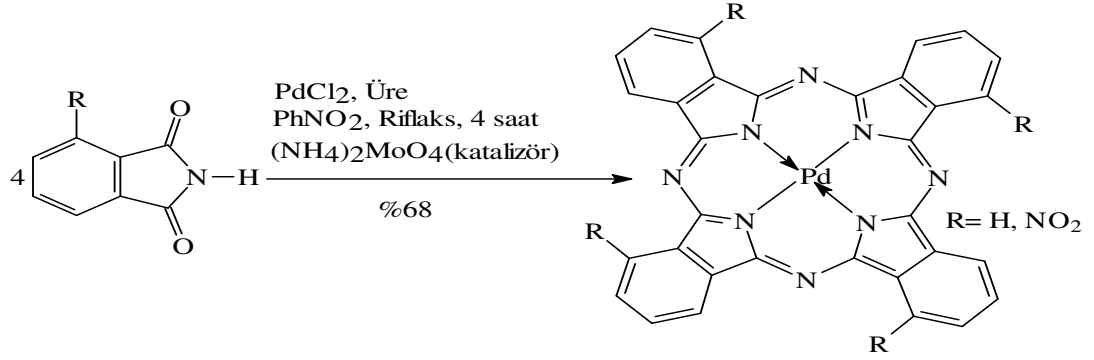
reaksiyondur. Bunlara bir örnek, iki-katlı lutesyum ftalosiyanın verilebilir. Bu sentezde dinitril türevi,  $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , DBU ve *n*-hekzanol azot atmosferinde 170-175 °C'de 24 saat süreyle kaynatılmıştır. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil iki-katlı lutesyum ftalosiyanın elde edilmiştir (Ahsen vd 1988).



**Şekil 1.39:** Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi (Ahsen vd 1988)

### 1.7.2.2. Ftalimid Türevleri Üzerinden

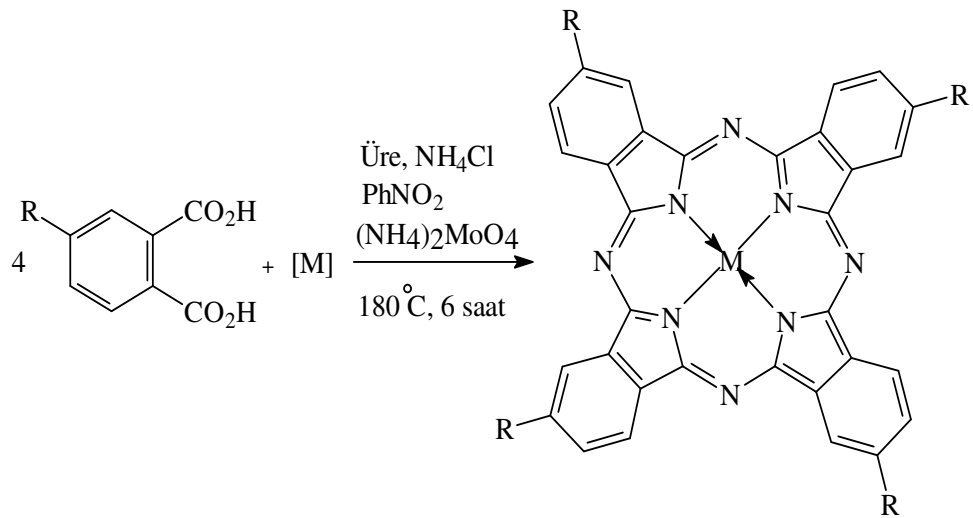
Sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallerle oksijenin metal-oksijen bağı oluşturması nedeniyle ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi pek yaygın değildir. (Derkacheva ve Luk'yanets 1980). Ftalimid, üre ve  $\text{PdCl}_2$  (1:4:14 mol oranlarında),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  katalizörlüğünde nitrobenzen içerisinde 4 saat riflaks edilir. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, % 2-3'lük NaOH çözeltisi ve % 2-3'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc, konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır (Kempa ve Dobrowolski 1988).



**Şekil 1.40:** Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi (Kempa ve Dobrowolski 1988).

### 1.6.2.3. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

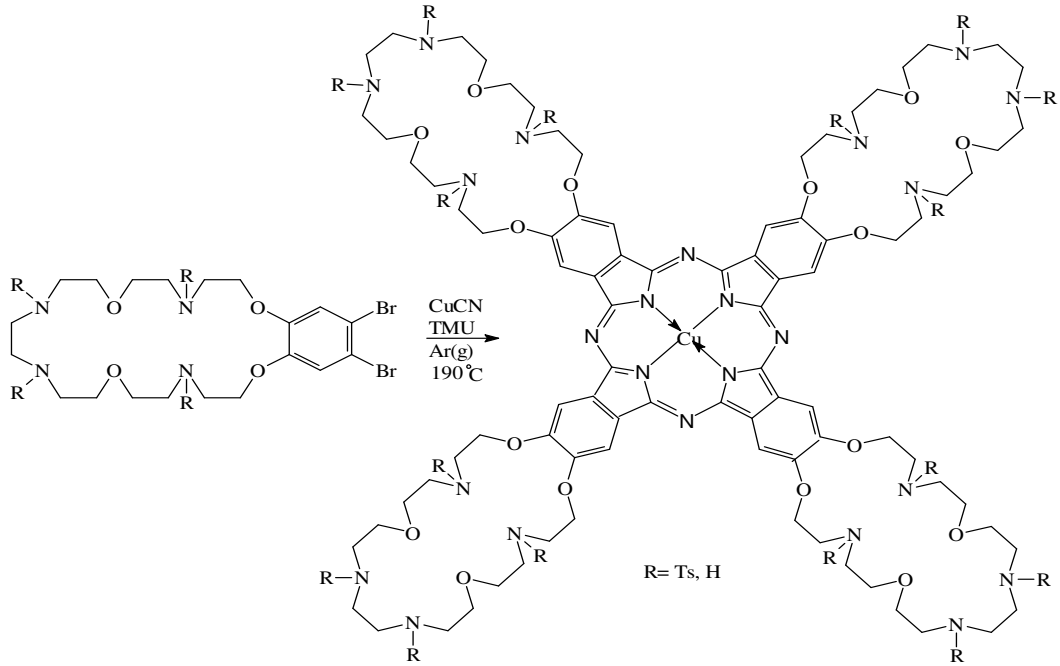
4-Süstitüe ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzen içerisinde 180°C'de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşmaya kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C'de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80°C'de amonyak çıkışı tamamlanmaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metalo-ftalosiyanınlar da sentezlenebilir (Kudrevich vd 1997).



**Şekil 1.41:** 4-Süstitüe ftalik asit üzerinden ftalosiyanın eldesi (Kudrevich vd 1997).

### 1.7.2.4. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

Dibromobenzen türevi, CuCN ve kuru tetrametilüre argon atmosferinde 190 °C'de 8 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilir ve süzülür. Katı kısım önce etilalkol sonra NaCN çözeltisiyle birkaç kez kaynatılır. Böylece reaksiyona girmeyen reaktantlar uzaklaştırılır. Daha sonra da kolon kromatografisiyle saflaştırılarak yeşil ürün elde edilir (Yıldız 1998).



**Şekil 1.42:** 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi (Yıldız, 1998)

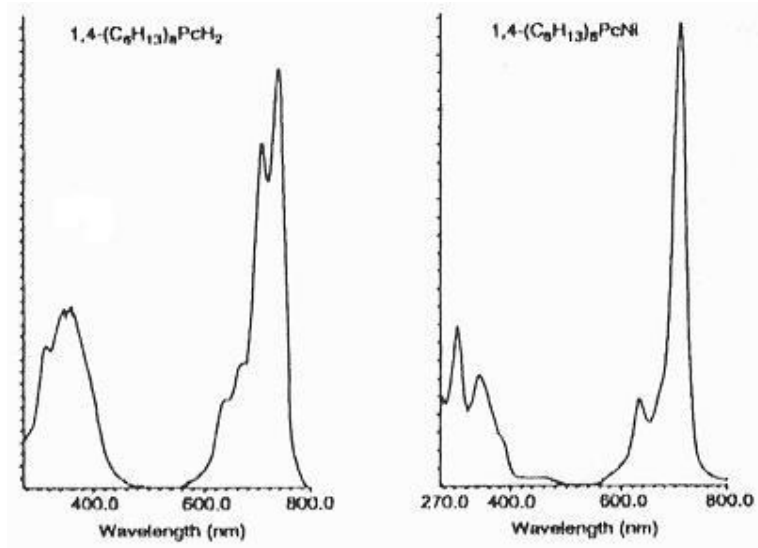
### 1.7.3. Ftalosiyaninlerde Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüentsiz ftalosiyanın türleri klasik yöntem olarak, süblimasyon veya derişik sülfirik asitte hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Ancak bu yöntemler, süstitüe ftalosiyaninler için fazla kullanılan yöntemler değildir. Çünkü bu bileşiklerin çoğu yüksek sıcaklıklarda veya sülfirik asitli ortamda bozunmaktadır (Zhang vd 1998). Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırmaları da mümkün olamamaktadır. Bununla birlikte çözünebilir ftalosiyaninler için ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür (Izatt vd 1991).

## 1.7.4. Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri

### 1.7.4.1. UV-Vıs Spektroskopisi

Ftalosiyeninler renkli maddeler oldukları için görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerin, bilinen organik çözücülerdeki  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M konsantrasyonlarda yapılan Uv-Vıs ölçümlerinde 600-700 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifik ve  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır. Q bandına ait bölge aynı zamanda metallo ve metalsiz ftalosiyeninleri ayırtetmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalli ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında şiddetli tek bir pik veririrken, metalsiz ftalosiyeninler aynı bölgede yaklaşık eşit büyüklükte iki pik verir. Daha az yoğunlukta UV bölgeye kayan ikinci bir absorpsiyonda 340 nm civarındadır ve bu band B (Soret) bandı olarak adlandırılır. Kloroformda çözünen 1,4- oktahekzil sübtitüe PcNi ve 1,4- oktahekzil sübtitüe PcH<sub>2</sub> absorpsiyon spektrumları örnek olarak verilebilir (Hanack vd 1998).



Şekil 1.43: PcH<sub>2</sub> ve PcNi'nin kloroformdaki absorpsiyon spektrumları (Hanack vd 1998).

Ftalosiyeninlerin UV-Vıs spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden veya dimerik komplekslerin  $\pi$ -sistemleri arasında oluşan hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bandlar da gözlenebilir (Schutte vd 1993).



#### 1.7.4.2. NMR Spektroskopisi

Düzlemsel yapıdaki aromatik  $18\pi$ -elektron sistemi nedeniyle çekirdekdeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kayması, ftalosiyanınların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında gözlenen en ilginç noktadır (Koray vd 1986, Ahsen vd 1988). Ftalosiyanınların aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma değeri göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyanınların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır (Kobayashi vd 1995).

#### 1.7.5. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

Uzun yıllardan beri sadece boya ve pigment sanayisinde kullanılmış olmalarına rağmen son zamanlarda ftalosiyanınların kullanım alanları, çeşitlerinin artmasıyla oldukça çoğalmıştır. Yarı iletkenlerde, fotoiletkenlerde, tükenmez kalem mürekkeplerinde, katalizörlerde, elektro katalizörlerde, fotokopi cihazlarında, fotoğrafçılıkta, bilgisayarda optik veri depolamada, tekstilde, fotovoltaiik materyallerde, moleküler algılayıcılarda, non-lineer optikte, moleküler metallerde kullanılmaktadırlar.

Ayrıca biyokimya alanında hem ve dismutaz ile ilgili modellerde, peptit sentezi ayıraçlarında, boyamada ve artık günümüzde fotodinamik kanser tedavisinde de kullanılmaktadır (Ali ve van Lier 1999). Ftalosiyanınlar fotodinamik kanser tedavisindeki foto algılayıcılar olarak kullanılmaktadır. Bu özellik 'fotodinamik etki' olarak nitelenir ve ftalosiyanınların, fotoekzite moleküllerinin triplet oksijen ile ( $^3\text{O}_2$ ) etkileşmeleri sonucu singlet oksijen ( $^1\text{O}_2$ ) meydana gelmesine dayanır. Işın tedavisinden 1-48 saat öncesinde bölge seçimliliğine sahip fotoalgılayıcı (Pc) çözeltisi, tümör içerisine damardan enjekte edilerek yerleştirilir. Böylece ışık altında (lazer) oluşan singlet oksijen ( $^1\text{O}_2$ ), tümör dokusunun ölmesini sağlayacak kadar kuvvetli bir oksidandır (Luk'yanets 1999).

Ftalosiyanın uygulamalarının çoğu, değişik çözücülerdeki çözünürlüğüne bağlıdır. Yüksek aromatik karakterleri ve kristal yapılarındaki makrohalkalar arasında meydana

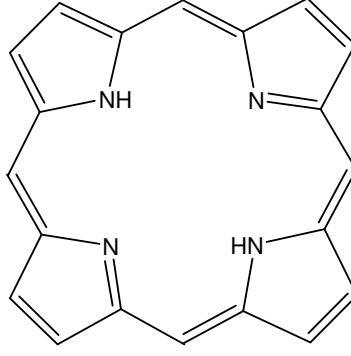
gelen istiflenme türü (agregasyon) etkileşimler nedeniyle genellikle bilinen organik çözücülerde çok az, suda ise hiç çözünmez (Kubiak ve Waskowska 2003). Çözünürlüklerinin yanısıra, spektral ve elektrokimyasal özellikleri de makrosiklik halka etrafındaki substitüentlere bağlıdır. Bu nedenle ftalosiyanın çekirdeğinin elektronik yapısı, büyük oranda tam süstitüe olmasına bağlıdır (Eberhardt ve Hanack 1998).

Son zamanlarda ftalosiyanın komplekslerinin non-linear optik (NLO) uygulamaları ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Optik iletişimde optik sinyallerin çözümlenmesinde ve optik sinyallerle ilgili diğer uygulamalarda non-linear optik materyallere olan ilgi azımsanmayacak düzeye ulaşmıştır. Bu yeni materyaller yüksek hızlı elektro-optik ve tam optik düzenleyicilere ve diğer ilgili araçlara ihtiyaç duyarlar. Organik non-linear materyaller yüksek yoğunluktaki verilerin saklanması için, faz konjügasyonu için, halografi için ve uzayla ilgili ışık modülasyonu için kullanılabilir. Ftalosiyanınlar ayrıca dalga yönlendiricilerin ve tümler optik araçların fabrikasyonunda inorganik materyallere kıyasla daha ekonomiktirler ve kullanım kolaylığına sahiptirler.

Ftalosiyanınlar non-linear optik uygulamaları arasında yer alan optik sınırlandırıcılarla ilgili çalışmalar da ümit vadetmektedir. Shirk ve arkadaşlarınca bildirilen [(CP)<sub>4</sub>PcPb] ftalosiyanın ile Perry ve çalışma grubunca sentezlenen tetra-*tert*-bütil süstitüe gruplar içeren kloroindiyum(III) ftalosiyanın optik sınırlandırıcı olarak oldukça iyi materyallerdir. M. Hanack ve arkadaşları optik sınırlandırıcı özelliğe sahip İndiyum ftalosiyanınleri optimize etmek için yeni bir yaklaşımla farklı aksiyel ve periferel süstitüentler ile naftaftalosiyanın türevlerini kullanmışlardır (Hanack vd 2001) .

## **1.8. Porfirinler**

Porfirinler doğada en fazla bulunan ve hayati organların metabolizmasında çok önemli rol oynayan makrosiklik bileşiklerdir. Porfirin molekülü metilen köprüleriyle birbirine bağlanan dört pirrol halkasından meydana gelir. Sentetik porfirinler, kolay bulunabilen ve ucuz materyallerden basit metotlarla ve iyi verimlerle elde edilebildikleri için ilgi duyulan bileşikler olmuştur.



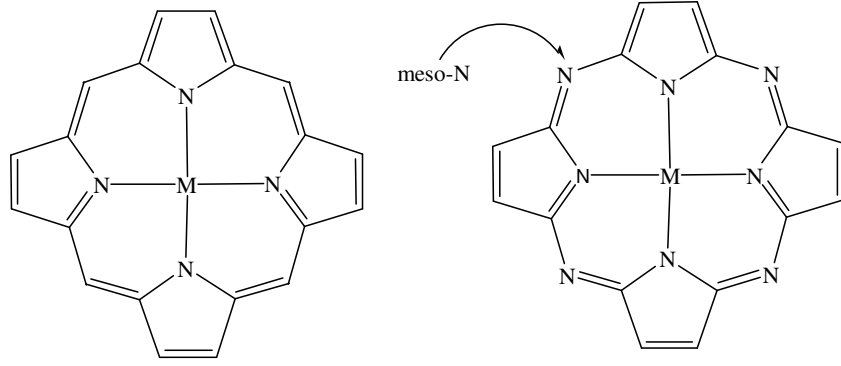
**Şekil 1.44:** Porfirin molekülünün yapısı

Porfirin halka sistemi oldukça kararlı ve aromatik karakterlidir. Porfirinin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler çok kararlıdır. Na, K ve Li gibi metaller porfirin molekülü ile 2:1 oranında kompleksler oluşturmasına rağmen, hemen hemen bütün metaller 1:1 oranında kompleksler oluşturmaktadır (Falk 1975). Porfirin metal kompleksleri biyolojik bakımdan önemli fonksiyona sahip bileşiklerdir. Porfirin türevleri fotosentez, oksijen taşınması ve depolanması gibi biyolojik faaliyetlerde önemli rol oynar.

Porfirinler ve metal kompleksleri genellikle görünür bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verir. Şiddetli ve keskin olan bu pikler 400-500 nm civarında Soret bandıdır. Metallo porfirinlerin spektrofotometrik ölçümlerinde Soret bandı yaygın olarak kullanılır.

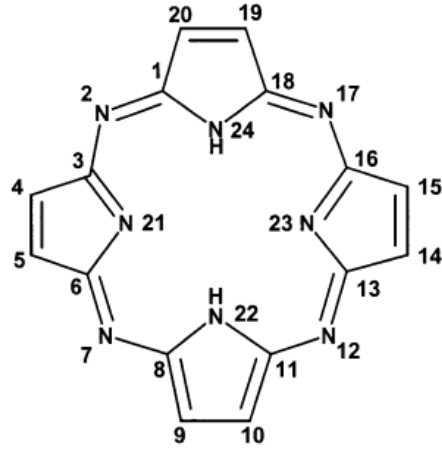
### 1.9. Porfirazinler

Porfirazin olarak bilinen tetraazaporfirinler, meso karbon atomlarının azot atomları ile yer değiştirdiği porfirin türevleridir (Şekil 1.45). Bu moleküller, makroheterosiklik tetrapirrol sistemlerinin bir üyesidir ve porfirinler ile ftalosiyanın yapısal hibritleri gibi düşünülebilir. Ayrıca hücreler için yaşamsal olan solunum, elektron taşınımı ve fotosentez gibi süreçlerde rol alan hemoglobin, miyoglobin, sitokromlar ve klorofil gibi en önemli doğal bileşiklerin bileşenleridir (Zhao, 2004).



**Şekil 1.45:** Porfirin ve porfirazin yapısı

UIPAC adlandırma sistemine göre en basit porfirazin ( $H_2Pz$ ), 2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazapentasiklo[16,2,1,1,1,1]tetrakosaundekan olarak adlandırılır.



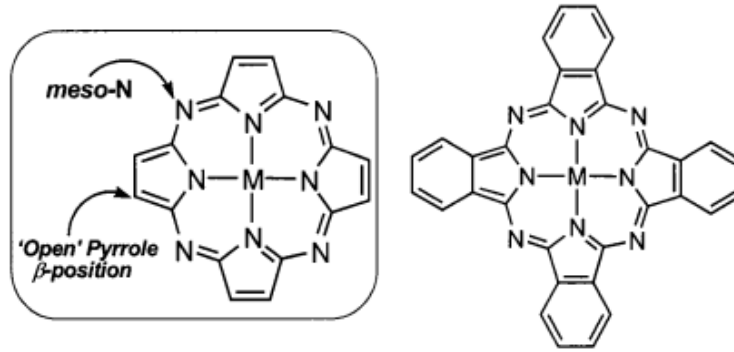
**Şekil 1.46:** Porfirazinin süstitüentleri için adlandırma sistemi

$H_2Pz$ 'nin konjügasyon sistemi çok noktalıdır ve iç çekirdeği  $18\pi$  elektronları (8 çift bağdan ve içindeki azot atomlarından 2  $\pi$ -elektronları) içerdiği için aromatik moleküllerdir.

1937 yılında Linstead, ftalosiyanın molekülünün merkezi halka sistemi için porfirazin terimini önermiştir (Linstead ve Noble 1937). Daha sonraki yıllarda Cook ve Linstead difenilmaleonitrilden oktafenilporfirazinin sentezini yayınlamışlardır (Cook ve Linstead 1937). Bu dönemde porfirazin sentezi, ftalosiyanın bileşiklerinin sentezine benzemektedir. Metal/metal tuzlarının yüksek sıcaklıkta ( $< 250^\circ C$ ) süstitüe maleonitril ile reaksiyonundan porfirazinler elde edilmektedir. 1952 yılında Linstead, mağneziumun kalıp etkisinden yararlanılan yeni yöntemi tanımlamıştır. Bu yöntemde

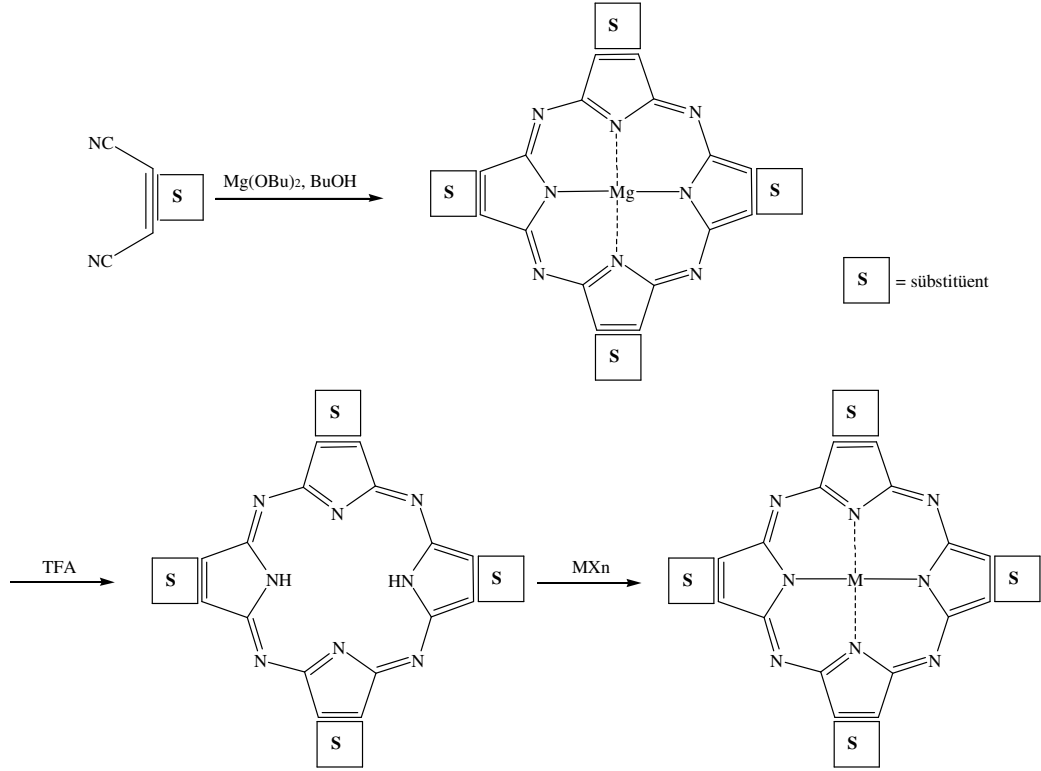
süksinonitril veya maleonitril türevleri propanol içinde magnezyum ile birlikte ısıtılmaktadır (Linstead ve Whalley 1952). İlk sentezlenen porfirazin bileşikleri organik çözücülerde az çözüldükleri için karakterizasyonları yeteri kadar yapılamamıştır (Linstead ve Whalley 1952, Ficken ve Linstead 1952, Linstead 1953, Baguley vd 1955, Brown vd 1957). Ancak 1970'ten sonra organik çözücülerde çözünebilir pek çok porfirazin türevi sentezlenmiştir. Alkil amino-, alkoksi-, alkiltiyo- ve alkil- süstitüe porfirazinler gibi çözünlüğü artırılmış porfirazinler bu süreçte sentezlenmiştir. 1980 yılından sonra Hoffman sülfürlü porfirazinlerin sentezi için geçerli bir yol tanımlamıştır. Disodyum maleonitril ditiyolatın arilasyonu veya alkilasyonu ile cis- süstitüe maleik dinitrillerin kalıp etkisi ile kondenzasyonu sonucu yapısında sülfür atomları içeren porfirazinler sentezlenmiştir (Schramm ve Hoffman 1980).

Ftalosiyaninlerde pirrol halkasının  $\beta$ -pozisyonu dört benzen halkası ile kapatılmış iken porfirazinlerde ise farklı grupların tutturulabileceği açık alanlar vardır ve bu moleküle pek çok yeni özellikler kazandırabilir (Şekil 1.47).



**Şekil 1.47:** Porfirazin molekülündeki açık  $\beta$ -pozisyonu

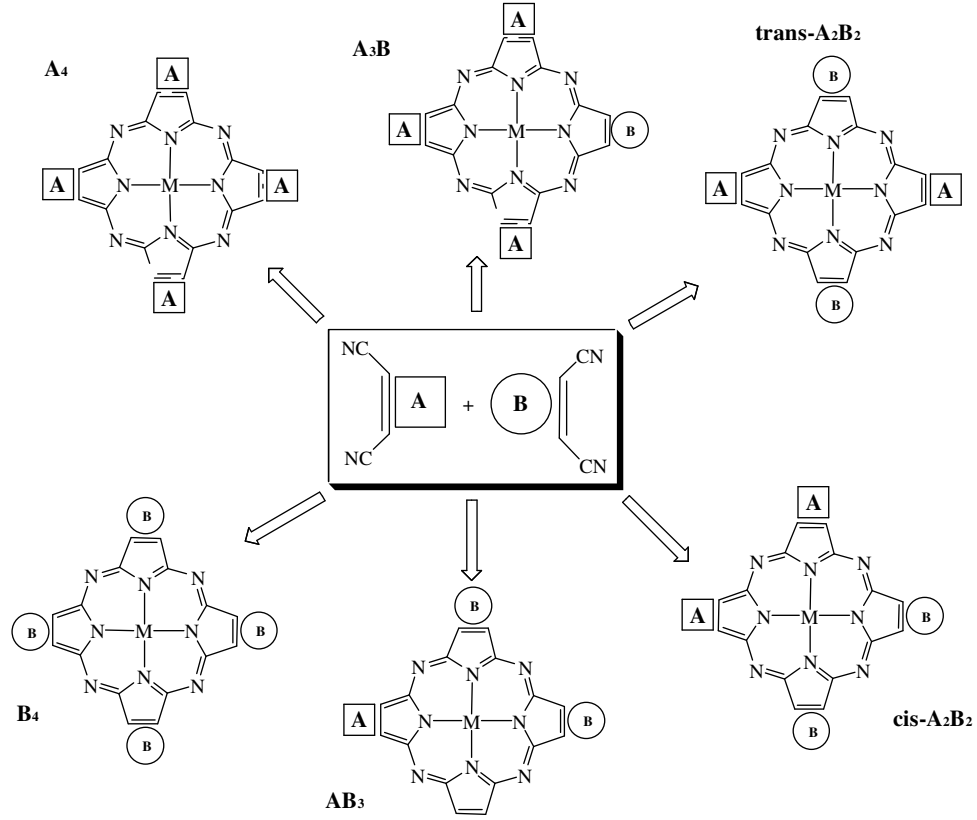
Moleküler mimarisi benzer olmasına rağmen porfirinler ve porfirazinler tamamen farklı sentetik yollardan elde edilir. Porfirazinler, magnezyumun template siklizasyonu ile maleonitril türevlerinden hazırlanırken porfirinler ise pirrol ve aldehit türevlerinin kondenzasyonu ile elde edilir (Linstead ve Whalley 1952). Şekil 1.48'de gösterilen S porfirazinlerin çevresel gruplarını göstermektedir.



**Şekil 1.48:** Simetrik porfirazini hazırlamak için maleonitril türevlerinin template siklizasyonu

Genellikle bütoksit veya propoksit formunda magnezyum template etkisi için en sık kullanılan iki değerlikli metaldir. Diğer IA ve IIA grubu metallerde template etki için kullanıldığı yayınlanmıştır (Cook vd 1988). Maleonitril türevlerinin n-bütanol veya n-propanol içerisinde magnezyum bütoksit veya magnezyum propoksit ile kaynatılması sonucu magnezyum porfirazin elde edilir. Magnezyum porfirazinin serbest baz türevini elde etmek için asit ile demetalize etmek gerekir. Bunun için genellikle trifloroasetik asit (TFA), 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya asetik asit kullanılır. Metalsiz ftalosiyanın formu pek çok metal tuzları ile reaksiyon vererek farklı metallo porfirazinler elde edilir.

Simetrik olmayan porfirazinler iki farklı dinitriline siklizasyonu ile hazırlanır. Bu siklizasyon reaksiyonu sonucu M[pz(A<sub>n</sub>;B<sub>4-n</sub>)] tipinde altı farklı porfirazin karışımı elde edilir. **A** ve **B** porfirazin pirrolünün çevresindeki iki farklı grubu temsil eder n=1-3'tür.



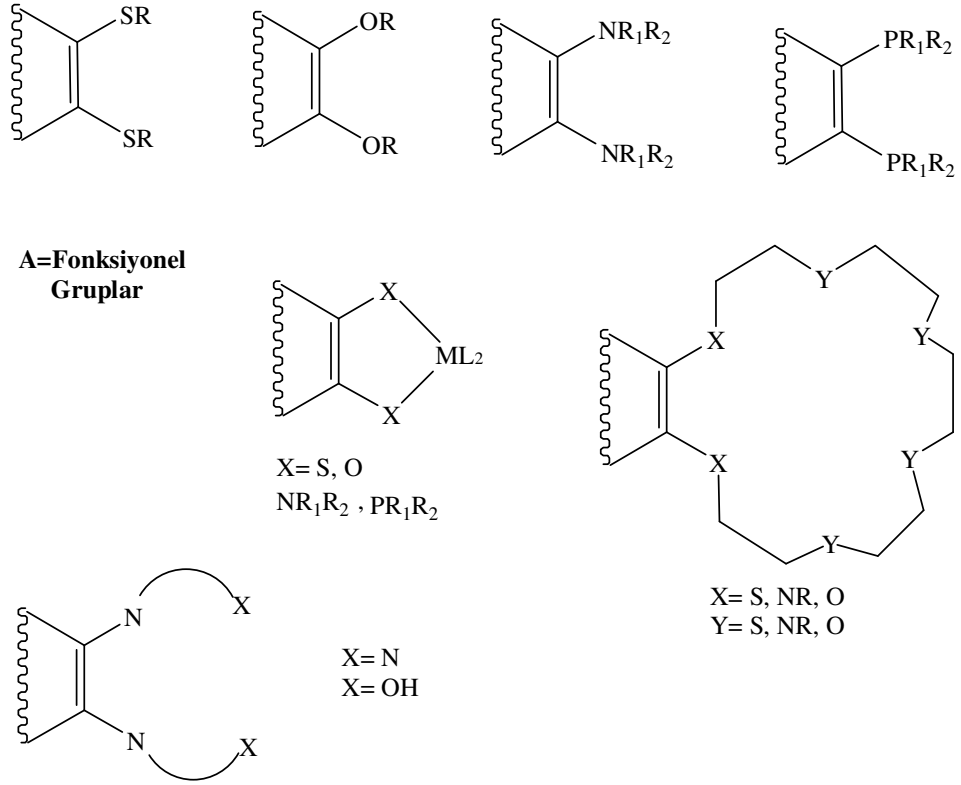
**Şekil 1.49:** Farklı iki maleonitril türevinden simetrik olmayan metallo porfirazin sentezi

Bu reaksiyonu bir ya da iki simetrik olmayan porfirazin türevine yönlendirebilmek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bu stratejiler şu şekilde sıralanır;

1. **A** dinitril türevinin konsantrasyonu artırılarak ana ürünün **A<sub>4</sub>** veya **A<sub>3</sub>B** olarak elde edilmesi sağlanabilir.
2. Farklı polariteye sahip dinitril türevlerinin kullanılmasıyla ürünlerin kromatografik metotlarla ayrışmaları sağlanır.
3. Büyük **B** gruplarının kullanımı ile, özellikle *trans* **A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>** porfirazinlerin oluşumu desteklenirken *cis* **AB<sub>3</sub>** ve **B<sub>4</sub>** oluşumu baskılanır (Zhao, 2004).

Örneğin, 4,7-bis(izopropiloksi)-1,3-diiminoisindolin ile ‘trans yönlendirici’ olarak davranacak 4,7-bis(izopropiloksi) çevreli **B** grubu oluşturulur. **A** grubu ise alkil, aril, tiyoeter, -NR<sub>2</sub> veya eter gruplarıdır. Bu iki dinitril türevinden *trans* M[pz(**A<sub>2</sub>**;**B<sub>2</sub>**)] formunda simetrik olmayan metallo porfirazin oluşur (Forsyth vd 1998, Ehrlich vd 2000, Lee vd 2001). Genellikle **A** grupları, içerdikleri heteroatomlar ile (sülfür, azot

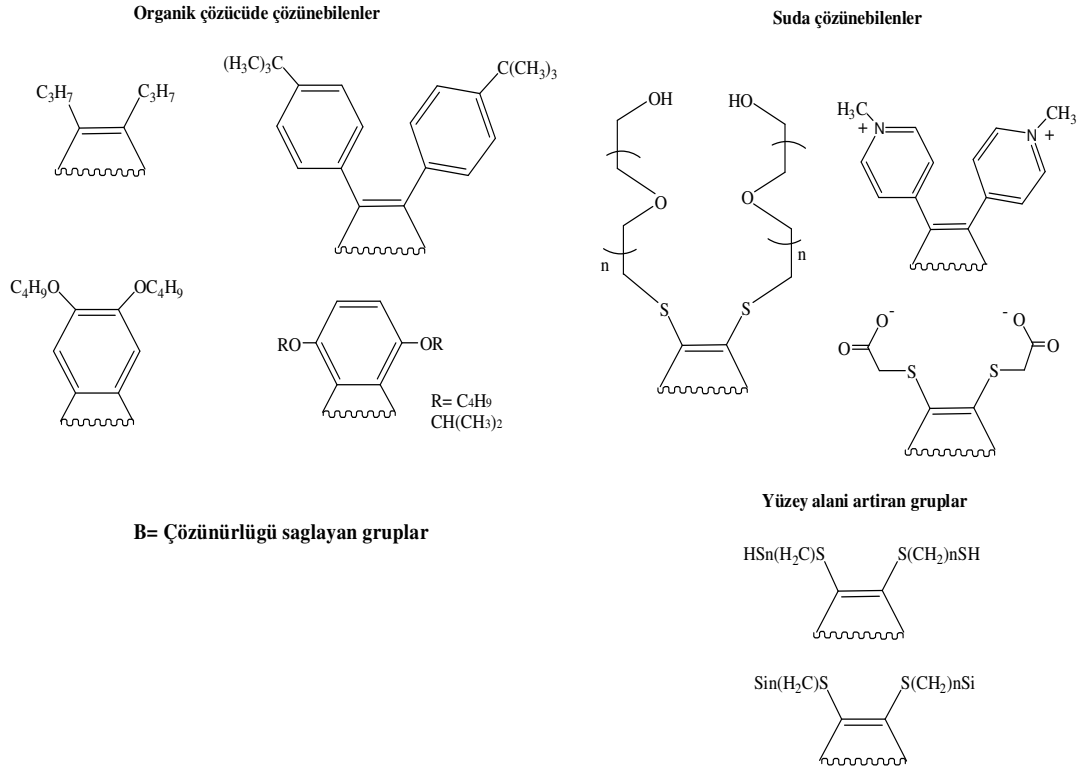
veya oksijen), ekzosiklik metal-iyon bağlanması içeren yeni bileşiklerin sentezlenebilmesi için dizayn edilirler.



**Şekil 1.50:** Porphirazin çevresinde bulunan A grupları

**B** grupları ise, bileşiğin elektronik, optik ve redoks özelliklerine katkıda bulunabilir. Fakat bu gruplar seçilirken özellikle istenilen geometride ve çözünürlükte bileşiğin oluşumunu sağlayacak özellikte olmalarına dikkat edilir.

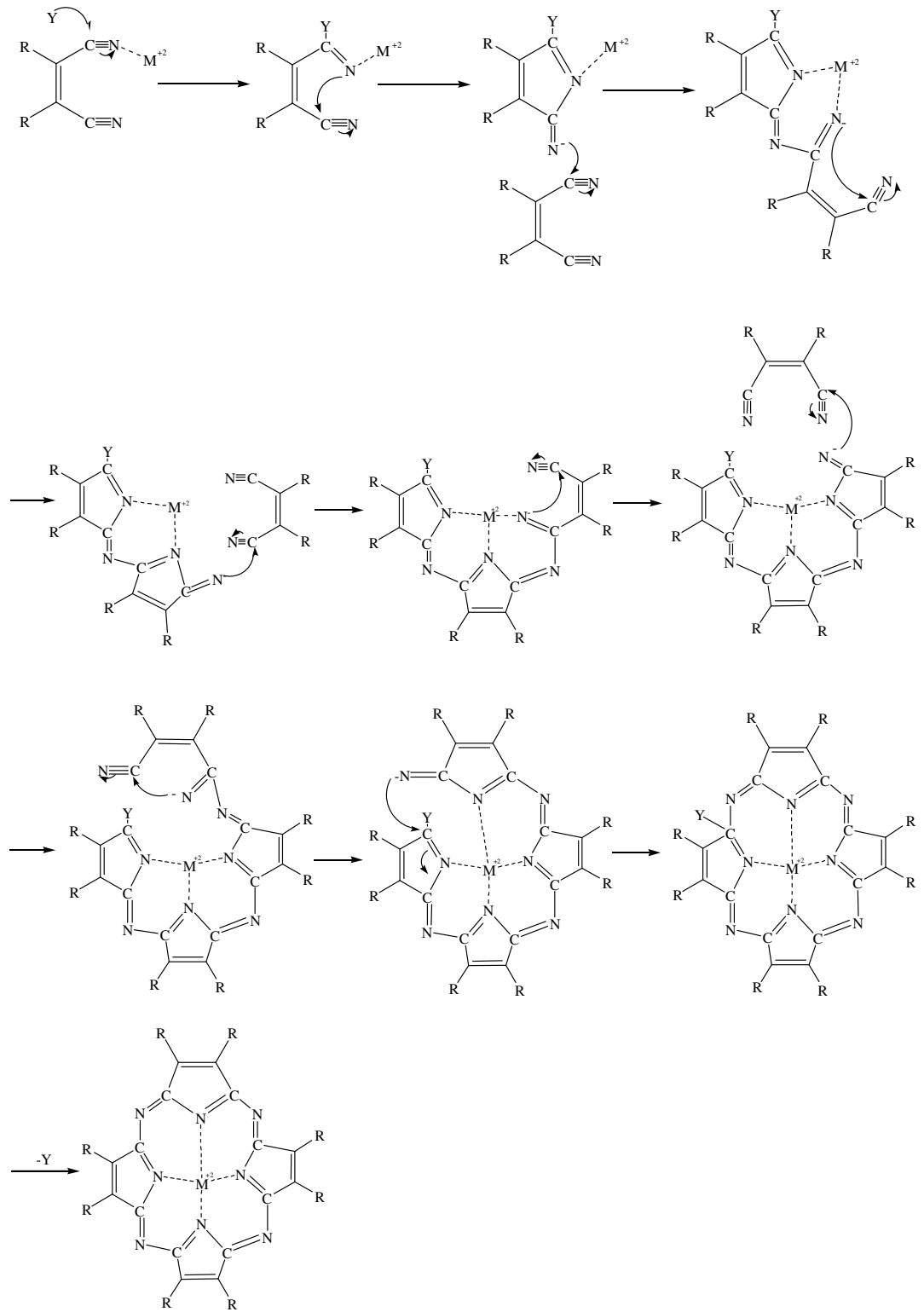




**Şekil 1.51:** Porfirazin çevresinde bulunan **B** grupları

### 1.9.1. Porfirazin Sentez Reaksiyonunun Mekanizması

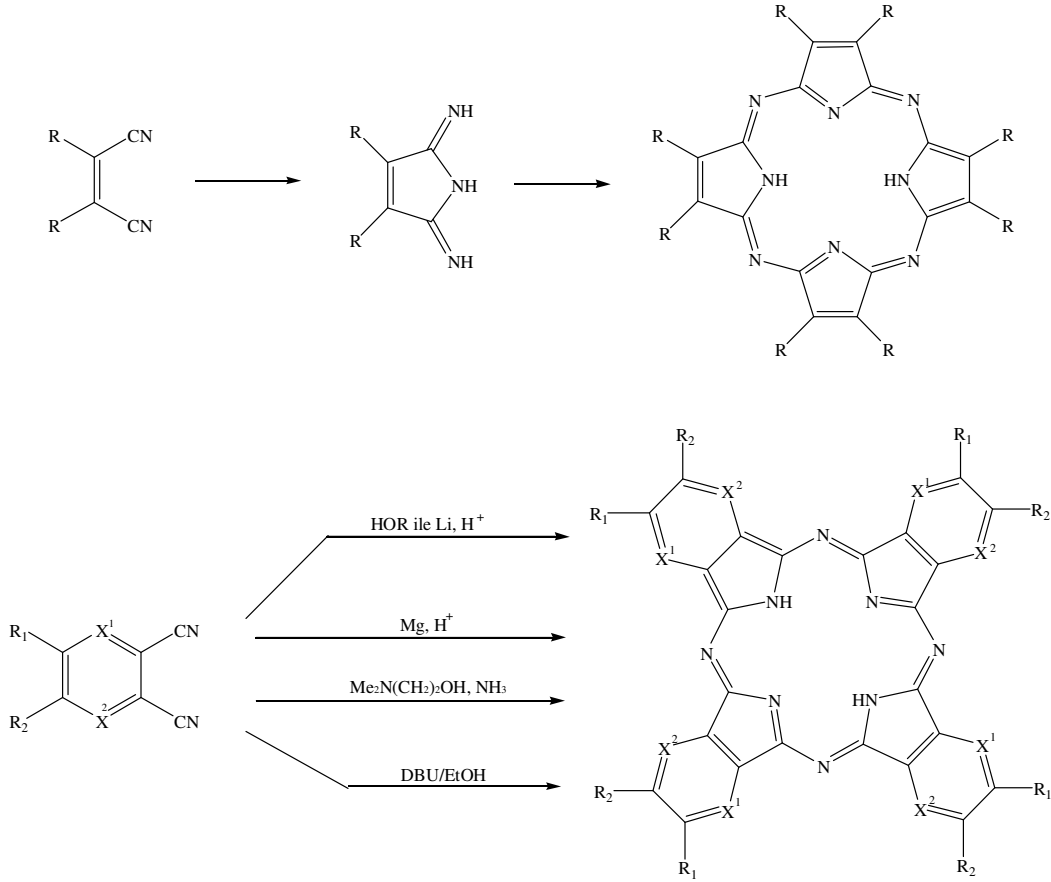
Literatürde maleonitrilden porfirazin oluşum reaksiyonunun mekanizması ile ilgili bir yayın yoktur. Ancak, ftalonitrilden ftalosiyanın oluşum mekanizması araştırılmış ve bu mekanizmanın porfirazinler için de benzer olacağı öngörülmüştür (Christie ve Deans 1989). Şekil 1.52’de nükleofil Y grubu genellikle bir alkoksittir. Fakat iki değerlikli metal iyonunun koordinasyonu ile aktive olan maleonitril molekülü olabileceği de öngörülmüştür. Y’ nin nükleofilliği maleonitrildeki karbon atomuna yönelir ve karbon atomunun geometrisini lineerden trigonale zorlar. Böylece azot nükleofil gibi davranır ve diğer bir nitril karbonuna molekül içinde bağlanarak pirrolin halkasını oluşturur. Magnezyum iyonunun template etkisiyle nükleofilik yönelme reaksiyonu devam eder. Magnezyum iyonunun çevresinde dört maleonitrilin siklizasyonu sonlandığında Y grubu indirgenerek reaksiyondan çıkar.



**Şekil 1.52:** Porphrazin siklizasyonu için önerilen mekanizma

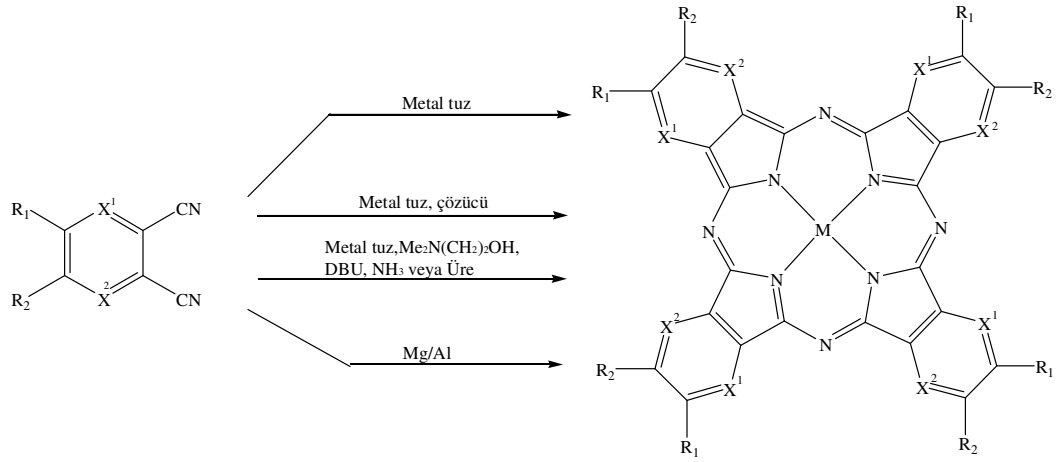
## 1.9.2. Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri

Metalsiz porfirazinler süksinoimidinlerin klorbenzen ve nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içinde ısıtılmasıyla elde edilir. Porfirazinlerin sentezinde heterosiklik o-dikarboksilik asitlerin o-dinitril türevleri de kullanılır. Bu türevler yüksek verimle saf porfirazinlerin sentezlenmelerini sağlar. Hetero o-dinitriller metalsiz porfirazinlerin sentezi için sadece uygun bir öncüdür.



**Şekil 1.53:** Metalsiz porfirazin sentez yöntemleri

Porfirazin sentezinin ftalosiyanın sentezinden en büyük farkı, sentezde metal iyonunun, magnezyum iyonu, yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır. Yine de, elde edilen magnezyum porfirazin kompleksinin (MgPz) trifloroasetik asit, derişik hidroklorik asit veya 6M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler ile demetalasyonu sonrasında metalsiz porfirazin (H<sub>2</sub>Pz) hazırlanmaktadır (Linstead vd 1937, Woehrle vd 1985).



**Şekil 1.54:** Metal porfirazinlerin sentez yöntemi

Geçiş metali içeren çeşitli metalli porfirazinler, metalsiz porfirazinlerin daha çok sıcak dimetilformamid veya diklorobenzen içerisinde metallere veya metal tuzlarıyla reaksiyonundan elde edilir. Verimi daha düşük olmasına rağmen nadiren doğrudan maleonitrilin metallere veya metal tuzlarıyla reaksiyona girmesiyle Co, Fe, Mg, Cu, Mn, Ru, Os ve VO içeren porfirazinler sentezlenmiştir (Ficken ve Linstead 1952, Baguley vd 1955, Fitzgerald vd 1991).

### 1.9.3. Porfirazinlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri

Porfirazinler 550 °C'nin üzerinde erimeden bozulan, renkleri maviden yeşile kadar değişiklik gösteren katı maddelerdir. Ftalosiyanın aksine porfirazinler süblimleştirme ile saflaştırılamazlar. Sübstitüe grup bulandırmayan porfirazinlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü düşük olduğu için saflaştırılmalarında kristallendirme veya kromatografik yöntemler uygulanamaz. Bu bileşiklerin temizlenmesinde genellikle organik çözücülerle Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak safsızlıkların uzaklaştırılması gerçekleştirilir.

### 1.9.4. Porfirazinlerin UV-Vis Spektrumları

Metallo porfirazinler simetrik olarak sübstitüe edildiklerinde ideal  $D_{4h}$  simetrisi gösterirler. Çift dejenere LUMO orbitalleri ( $e_g$ ) ve iki HOMO orbitalleri ( $a_{1u}$  ve  $a_{2u}$ ) simetrisindedir. Porfirazin ve ftalosiyanın HOMO orbitalleri (düşük  $a_{1u}$ ) bölünmüş

enerjilidir.  $a_{1u}$  orbitalindeki enerji düşmesi ve bölünme, elektronegatif mezo azot atomlarındaki elektron yoğunluğundan kaynaklanır. Bu kompleksler iki görünebilir geçiş gösterir.  $a_{2u}-e_g$  geçişine karşılık gelen uzun dalga boylu Q bandı ve  $a_{1u}-e_g$  geçişine karşılık gelen daha kısa dalga boylu Soret (B) bandıdır. Porfirazinler ile ftalosiyanimler için soret bandı 340 nm civarında görülür. Süstitüe olmayan metallo ftalosiyanimler için Q bandı 670 nm'ye yakın iken süstitüe olmayan metallo porfirazinler için ise 570 nm civarındadır (Linstead vd 1952). Alkil süstitüentler eklendiğinde porfirazinlerin Q bant dalga boyu çok az değişir, ancak heteroatom süstitüentler ile,  $(SR)_2$ ,  $((NR_2)_2)$  ve  $(OR)_2$  grupları halka ile elektronik etkileşim gösterebildiği için, Q bant dalga boyu değişikliği sağlanabilir. Ayrıca heteroatomlar üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin  $n-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan piklerde elektronik absorpsiyon spektrumunda görülür (Doppelt ve Huille 1990).

Makrosiklik simetrisi azaldıkça eş enerjili LUMO orbitalleri ikiye yarılr ( $b_{2g}$  ve  $b_{3g}$ ). Bu yarıma Q bandında belirgin bir yarılmaya neden olur. Temelde Soret bandının da yarıması gerekirken yüksek enerjili  $a_{1u}-b_{2g}$  ve  $a_{1u}-b_{3g}$  arasındaki geçişlerin enerji farkı daha küçük olduğundan deneysel olarak gözlenmez (Baumann vd 1996, Sibert vd 1996).

### **1.9.5. Porfirazinlerin Kullanım Alanları**

Porfirazinler; medikal biyoloji alanında, mikroorganizmaların büyümelerini durdurmada, ileri teknolojik malzemelerin yapımında, fotodinamik kanser terapisinde, tekstil boyalarının oluşturduğu çevre kirliliğinin giderilmesinde, supramoleküler katalizörler olarak, pigment ve boyarmadde olarak kullanılmaktadırlar (Alessio vd 1997, Iengo vd 2003).

## 2. DENEYSEL BÖLÜM

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	:Perkin Elmer, Spektrum BX, FT-IR
UV-Vis Spektrofotometresi	:UV-1601, UV-Visible Spektrofotometre, Shimadzu
NMR Spektrometresi	:Varian Mercury Plus 300 MHz Spektrometre Varian XL-200 NMR Spektrometre Varian AS400 Mercury Spectrometre Bruker 400 MHz solid-liquid NMR
Kütle Spektrometresi	:Micromass Quatro LC/Ultima LC/ULTIMA-MS/MS Spektrometre micrOTOF Kütle Spektrometre (Bruker)
Elementel Analiz	:LECO Elemental Analyzer

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

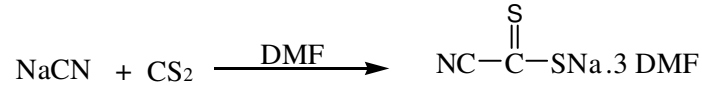
3-Amino-1-propanol, 3-kloro-1-propanol, pikolil amin, sodyum karbonat, potasyum karbonat, etanol, diklorometan, trietil amin, p-toluen sülfonil klorür, hidroklorik asit, sodyum bikarbonat, magnezyum sülfat, N,N'- Dimetilformamit (DMF), sodyum bromür, metanol, sodyum iyodür, sodyum siyanür, 4,5-dikloroftalik asit, astik anhidrit karbon disülfür, 3-kloro-1-hidroksi propan, isobütanol, detersiyer bütül dikarbonat, aseton, kloroform, asetonitril, potasyum tiyoasetat, hekzan, petrol eteri, toluen, kinolin sezyum karbonat, dietileter, Lityum alüminyum hidrür, Tetrahidrofuran (THF), toz magnezyum, n-bütanol, iyot, 1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU), anhidro kobalt (II) klorür, silikajel, nötral alümina, mavi bant süzgeç kağıdı Merck, Fluka, Aldrich, Riedel de Haen ve Alfa Aesar firmalarından, kolon kromatoğrafisi için

kullanılan teknik çözücüler ise iç piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır (Perin ve Armarego 1988).

### 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.3.1. Sodyumsiyanoditiyaformiyat Sentezi

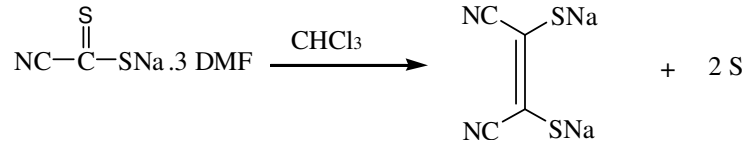
Üç boyunlu bir litrelik balonda yeni kristallendirilmiş (14,7g; 300 mmol) NaCN 90 mL kuru DMF içerisinde 1 saat karıştırılarak bulamaç haline getirildi (reaksiyon çeker ocağa yapıldı). Dıştan buzlu su ile soğutulan bu karışıma 10 dakika içerisinde (18,1 mL) CS<sub>2</sub> damlatıldı. Buzlu su uzaklaştırılıp, 30 dakika daha oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırıldı. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen karışım üzerine 250 mL kuru isobütanol ilave edildi. Ürün çözününceye kadar ısıtıldı. Reaksiyona girmemiş NaCN'ü uzaklaştırmak için, çözelti sıcak iken süzülür. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra derin dondurucuda bir gece boyunca bekletildi. Ürün, uzun iğne halinde kristallendi. Elde edilen kristaller süzülür ve az miktarda kuru dietileter ile yıkandı. Vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 35 g (% 93) (Nostrum vd 1996).



Şekil 2.1: Sodyumsiyanoditiyaformiyat bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.3.2. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu Sentezi

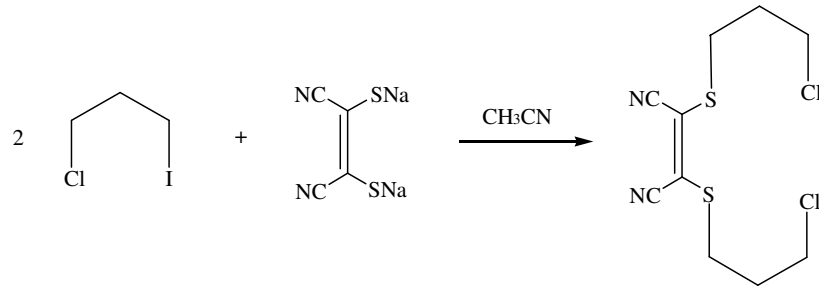
Sodyum siyano ditiyaformiyat (34,4 g; 0.1 mol) 110 mL kloroformda çözülüp süzülürken koyu kırmızı-kahverenginde bir çözelti oluştu. Çözelti 4-5 gün boyunca oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletildi, oluşan katılar süzülür. Ürün ve kükürt karışımı kloroform ve eterle yıkandı. 70-80 mL metanol ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözünmeyen kükürt süzülerek ayrıldı, süzüntü üzerine dietileter ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. Oluşan limon sarısı rengindeki kristaller süzülür ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim 14,7 g (% 44), e.n.: > 300°C (Nostrum vd 1996)



**Şekil 2.2:** Ditiyomaleonitril disodyum bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.3. 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diklorododeka-6-en Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik bir balona (12,26 g; 60 mmol) 3-iyodo-1-kloropropan ve 30 mL kuru asetonitril ilave edildi ve argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye (5,58 g, 30 mmol) ditiyamaleonitril disodyum tuzunun 45 mL kuru asetonitrildeki süspansiyonu ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 96 saat karıştırıldı. Reaksiyon kloroform:hekzan (3:2) çözücü sistemiyle (TLC) kontrolü ile sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve süzütünün çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Açık turuncu renkli yağ halindeki kalıntı 100 mL kloroformda çözüldü ve (4x30 mL) su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatörde düşük basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen koyu turuncu yağmsı ürün silikajelle doldurulmuş kolondan kloroform:hekzan (3:2) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Açık sarı renkli yağmsı ürün elde edildi. Verim 9,46 g, (% 40) (Karadeniz vd 2007).



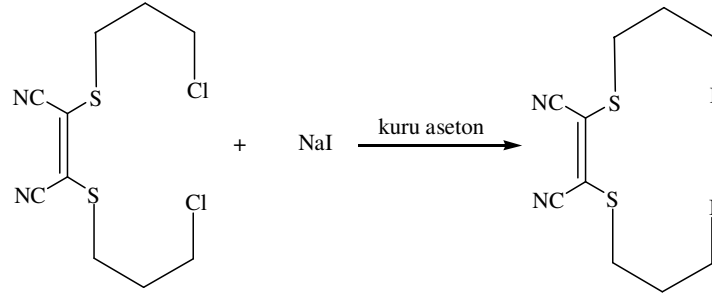
**Şekil 2.3:** 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diklorododeka-6-en bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.4. 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diiodododeka-6-en Sentezi

500 mL'lik iki boyunlu bir balonda, argon atmosferinde (7,46 g; 25,28 mmol) 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,10-diklorododeka-6-en kuru asetonda ısıtılarak çözüldü, çözelti üzerine (10,62 g; 70,52 mmol) kuru NaI ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu, çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 100



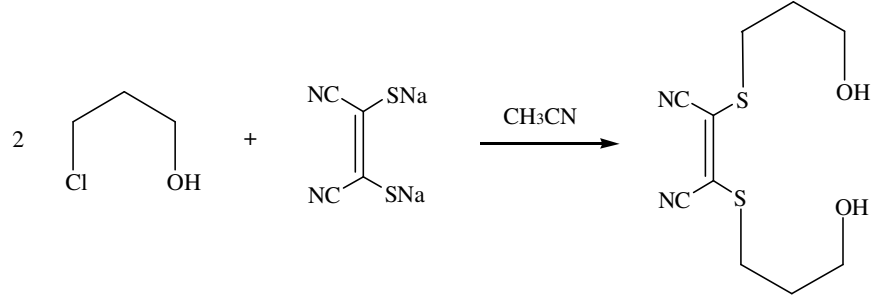
mL dietileterde çözüldü ve doymuş sulu sodyum tiyosülfat çözeltisi ile (3x40 mL) yıkandı. Eter fazı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, süzüldü. Çözücüsü kuruluğa kadar evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldı. Elde edilen koyu sarı renkli yağimsı ürün silikajelle doldurulmuş kolondan hekzan:kloroform (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Açık sarı renkli yağ ürün elde edildi. Verim 5,80 g (% 37) (Karadeniz vd 2007).



**Şekil 2.4:** 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diiyodododeka-6-en bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.5. 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-diol Sentezi

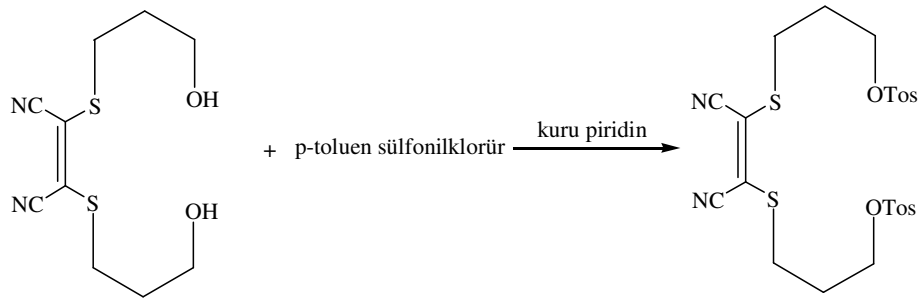
250 mL'lik üç boyunlu balona (3,73 g; 20 mmol) disodyumditiyomaleonitril, (0,1 g; 0,67 mmol) kuru NaI ve 50 mL kuru aseton konuldu. Damlatma hunisine de (4,54 g; 48 mmol) 3-kloro-1-propanolün 15 mL kuru asetondaki çözeltisi konuldu. Reaksiyon balonu 0°C'ye soğutuldu ve argon atmosferinde, 45 dakikada 3-kloro-1-propanol çözeltisi reaksiyon balonuna damlatıldı. Ekleme işlemi bittikten sonra bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve sonra 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı selitten süzüldü ve çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan bordo renkli yağimsı madde 80 mL diklorometanda çözüldü ve (3x25 mL) saf su ile yıkandı. Diklorometan fazı MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, süzüldü. Elde edilen bordo renkli yağ ürün silikajelle doldurulmuş kolondan diklorometan:metanol (9:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Sarı renkli yağ ürün elde edildi. Verim 3,50 g (% 65) (Lange vd 1995).



**Şekil 2.5:** 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-diol bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.6. 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-di-p-toluensülfonat Sentezi

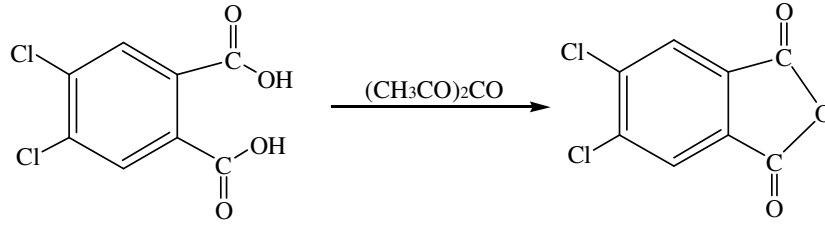
Kriyostat hücreesine (2,0 g; 7,74 mmol) 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-diol ve 25 mL kuru piridin konuldu. Damlatma hunisine de (4,06 g; 21,3 mmol) p-toluen sülfonil klorürün 15 mL kuru piridinindeki çözeltisi konularak argon atmosferinde  $-2^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. Sıcaklığın  $0^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmemesine dikkat edilerek 1,5 saatte damlatıldı. Ekleme işlemi bittikten sonra 6 saat daha bu sıcaklıkta karıştırıldı. Sürenin sonunda kriyostat hücresi bir gece dipfrize ( $-18^{\circ}\text{C}$ ) konuldu. Reaksiyon içeriği, 230 g buz 72 mL derişik HCl karışımı üzerine dökülüp hızlıca karıştırıldı. Buzlar eriyince karışım (5x90 mL) kloroform ile ekstrakte edildi. Birleştirilen kloroform fazları nötral olana kadar (3x150 mL) saf su ile yıkandı. Kloroform fazı  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutuldu ve süzülde. Elde edilen kahverengi yağmsı katı ürün üzerine 20 mL etanol konulup karıştırıldığında sarı renkli ürün elde edildi. Gooch krozeden süzülüp kurutuldu. Verim 3,1 g (% 71), e.n.:  $84-86^{\circ}\text{C}$  (Lange vd 1995).



**Şekil 2.6:** 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,12-di-p-toluensülfonat bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.7. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi

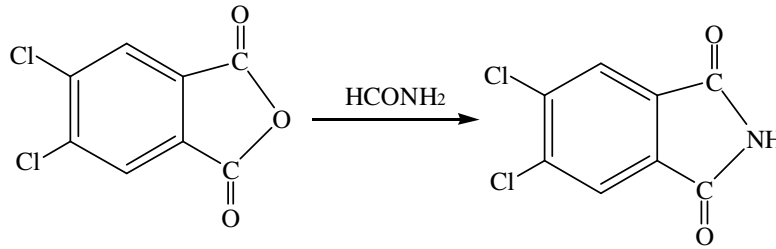
4,5-dikloroftalik asit (60 g; 0,26 mol) ve 140 mL asetikanhidrit, 1000 mL'lik tek boyunlu bir balona konuldu. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 140°C'de 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücüsü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Meydana gelen katının üzerine petrol eteri ilave edilerek iyice yıkandı. Yıkama işlemine asetik asit kokusu gelmeyinceye kadar devam edildi. Daha sonra katı madde desikatörde kurutuldu. Verim 48 g (% 86,7) (Wöhrle vd 1993).



Şekil 2.7: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.8. 5,6-Dikloro-1-H-izoindol-1,3-(2H)-dion Sentezi

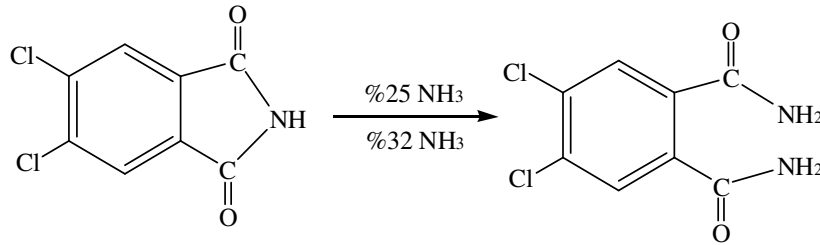
5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion (47,96 g; 0,22 mol) üzerine formamit (65 mL; % 98) ilave edildi ve argon atmosferinde 220°C'de 3 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş bir cam krozeden süzüldü. Elde edilen katı madde saf suyla iyice yıkandı ve limon sarısı renkte oluncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Elde edilen açık kahve renkli ürün, vakumlu etüvde 100°C'de  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim 44,1 g (% 98), e.n. :193-196°C (Wöhrle vd 1993).



Şekil 2.8: 5,6-Dikloro-1 H-izoindol-1,3-(2H)-dion bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.9. 5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksamid Sentezi

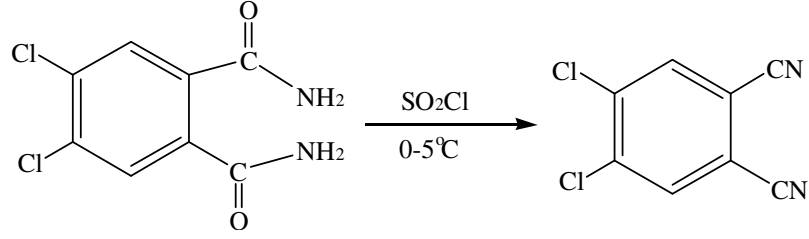
5,6-Dikloro-1-*H*-izoidol-1,3-(2H)-dion (44 g, 0,2 mol) üzerine 600 mL % 25'lik NH<sub>3</sub> ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Başlangıçta koyu sarımsı renkte olan karışım, reaksiyon ilerledikçe bej rengine dönüştü. Bir gün sonra karışıma 200 mL % 32'lik NH<sub>3</sub> ilave edildi ve karıştırma işlemine 24 saat daha devam edildi. Bu süre sonunda oluşan bej renkli katı madde krozeden süzüldü ve yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile iyice yıkandı. Elde edilen bej renkli katı madde, vakumlu etüvde 100°C' de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 38 g (% 92), e.n.: 247°C (Wöhrle vd 1993).



Şekil 2.9: 5,6-Dikloro-1,3-benzendikarboksamid bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.10. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi

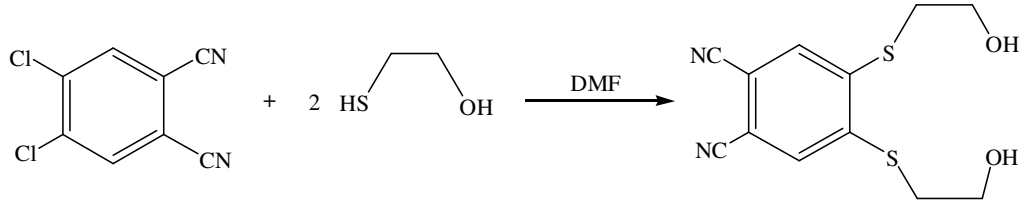
Soğutulmuş (0°C) bir kriyostat hücre sine, taze destillenmiş SOCl<sub>2</sub> (130,8 mL) ve kuru DMF (187 mL) ilave edildi. Çözelti argon atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Daha sonra kriyostat hücre sine 2 saat içerisinde kısımlar halinde, (37,4 g, 0,18 mol) 5,6-dikloro-1,3-benzendikarboksamid ilave edildi. İlave ile birlikte madde kıvamlı hale geldi. İlave işlemi bittikten sonra 0-5°C arasında karıştırma işlemine argon atmosferinde, 5 saat daha devam edildi. Daha sonra hücre, 0°C'de 12 saat daha karıştırıldı. Karışım, 1400 mL buz üzerine döküldü ve oda sıcaklığına kadar karıştırıldı. Meydana gelen açık kahve renkli madde SO<sub>2</sub>Cl kokusu gidinceye kadar, bol saf su ile yıkandı ve sarımsı kahve renkli madde elde edildi. Madde vakum desikatörde kurutulduktan sonra iki kez metanolden kristallendirildi. Verim 25 g, (%75), e.n. : 182-184°C (Wöhrle vd 1993).



**Şekil 2.10:** 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.11. 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi

İki boyunlu, 1000 mL'lik bir balona (24,94 g; 0,126 mol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ve 160 mL kuru DMF konularak çözüldü. Bu çözeltiliye 2-merkapt etanol ilave edildi ve 50°C'deki yağ banyosunda 15 dakika ısıtıldı. Bu sırada açık kahve renkli çözeltinin rengi, bordoya dönüştü. Daha sonra reaksiyon karışımına argon atmosferinde, kısımlar halinde (46,92 g; 0,44 mol) kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. İlave işleminden sonra reaksiyon içeriği 50°C'de 48 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu, oluşan koyu renkli viskoz madde mavi banttardan süzülür ve süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ham ürün, 50-60 mL kloroform ilave edilerek çöktürüldü. Çöken kısımlar, süzülür ve vakumlu etüvde, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Daha sonra metanol ile kristallendirildi. Kırmızı kahve renkli ürün elde edildi. Verim 15,2 g (% 70) (Gürek ve Bekaroğlu 1997).

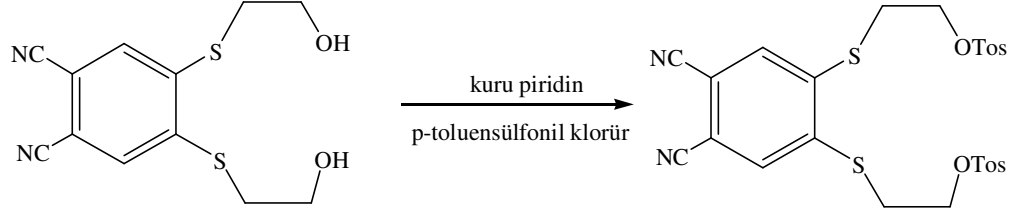


**Şekil 2.11:** 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.12. 1,2-Bis(2-tosiloksi-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi

Kriyostat hücrene (5,10 g; 18,20 mmol) 1,2-bis(2-hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzenin 22 mL kuru piridindeki çözeltisi konuldu. Damlatma hunisine de (7,74 g; 40,60 mmol) p-toluen sülfonil klorürün 14 mL kuru piridindeki çözeltisi konularak argon atmosferinde, sıcaklık 0°C'yi geçmeyecek şekilde damla damla eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra 4°C'de 14 saat karıştırıldı ve sürenin sonunda 120

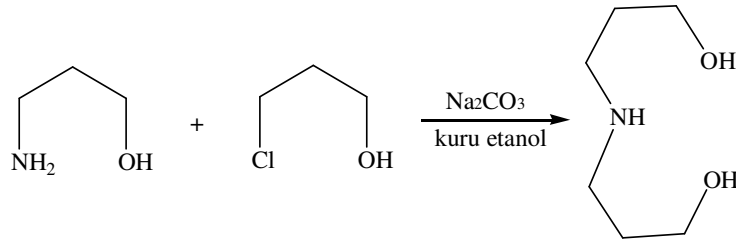
g buza döküldü. Karışım (4x25 mL) diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz 25 mL soğuk % 15'lik HCl çözeltisi ve 25 mL soğuk su ile yıkanarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, süzüldü. Çözücüsü kuruluğa kadar evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldı. Elde edilen koyu sarı renkli ürün metanolden kristallendirildi ve açık sarı renkli katı ürün elde edildi. Verim 7,6 g, (%72), e.n.: 137°C (Gürek ve Bekaroğlu 1997).



**Şekil 2.12:** 1,2-Bis(2-tosiloksi-etilmerkpto)-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.13. Bis(3-hidroksipropil)amin Sentezi

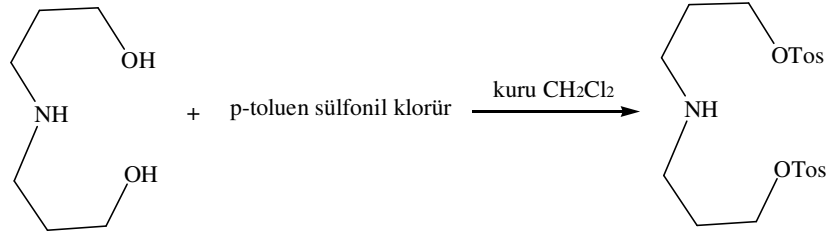
1 litrelik üç boyunlu balona (47,12 g; 0,628 mol) 3-amino-1-propanol, (42 g; 0,396 mol) kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 200 mL kuru etanol konuldu. Ayrı bir erlende (37,8 g; 0,8 mol) 3-kloro-1-propanol 60 mL kuru etanolde çözülerek şırıngaya alındı ve şırınga infüzyon pompasına yerleştirildi. Argon atmosferinde, balondaki süspansiyon geri soğutucu altında kaynamaya başladığında şırıngadaki çözelti 13 saatte reaksiyon ortamına damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra 16 saat daha reflaks edildi ve oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı selitten süzüldü ve çözücüsü evapore edildi. Açık sarı renkli yağmsı maddeye vakum destilasyonu yapılarak renksiz yağ olan bis(3-hidroksi propil) amin 130-140°C'de toplandı. Verim 25,07 g (% 30) (Chak vd 1996).



**Şekil 2.13:** Bis(3-hidroksipropil)amin bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.14. N-Tosil-bis-[3-(tosiloksi)propil] amin Sentezi

150 mL'lik üç boyunlu reaktör kabına (6,5 g; 0,049 mol) bis(3-hidroksi)propil)amin konulup 80 mL yeni destillenmiş  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile argon atmosferinde çözüldü ve  $-5^\circ\text{C}$ 'ye soğutularak (21,8 mL; 0,156 mol) trietilamin damla damla eklendi. Daha sonra sıcaklık  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında tutularak katı (28,5 g; 0,149 mol) p-toluen sülfonil klorür, argon gazı geçerken 3-3,5 saatte porsiyonlar halinde çözeltiye eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat daha  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında karıştırıldı ve sonra kendiliğinden oda sıcaklığına getirilerek bir gece daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen beyaz trietilamin hidroklorür süzüldü, açık sarı renkli süzüntü; (5x25 mL) su, (5x25 mL) 1 M HCl, (5x25 mL) su ve (25 mL) doymuş  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisi ile yıkandı.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fazı  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutuldu ve çözücüsü evapore edildiğinde açık sarı renkli viskoz yağ ele geçti. Bu yağ dietiler ile tanın edildiğinde beyaz katı N-tosil-bis(3-(tosiloksi)propil)-amin bileşiği ele geçti. Madde etanolden kristallendirildi. Verim 18 g, (% 62), e.n. :  $68-69^\circ\text{C}$  (Chak vd 1996).



Şekil 2.14: N-Tosil-bis-[3-(tosiloksi)propil] amin bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

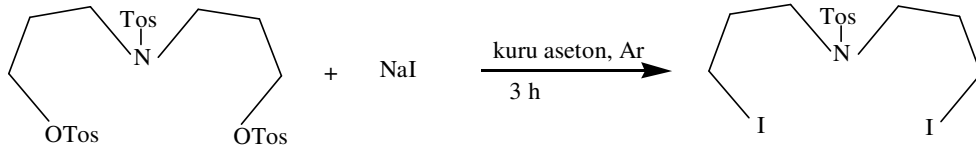
## 2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. N-Tosilbis(3-iyodopropil)amin Sentezi [1]

İki boyunlu 250 mL'lik balonda (6 g; 40 mmol) NaI, 60 mL kuru asetonunda çözüldü. Çözeltiye (3,93 g; 6,6 mmol) N-tosil-bis(3-(tosiloksi)propil)amin bileşiği eklendi ve argon atmosferinde 3 saat reflaks edildi. Reaksiyon İTK (silikajel, kloroform) ile takip edildi. Reaksiyon içeriği sıcak olarak süzüldü, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildiğinde açık sarı renkli katı elde edildi. Madde kurutulup metanolden

kristallendirildi. Açık sarı renkli kristaller vakumda kurutuldu (Şekil 2.15). Verim 2,74 g, (% 82), e.n.: 84-85°C.

Elementel Analiz	:C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NSO <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 30,76; H: 3,74; N: 2,76
Bulunan (%)	: C: 30,58; H: 3,51; N: 2,98
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:3033 (Ar-H), 2932-2863 (C-H alif.), 1595 (Tos.), 1336 (-SO <sub>2</sub> ), 483 (CH <sub>2</sub> )
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:7,70 (d, 2H, Ar-H), 7,30 (d, 2H, Ar-H), 3,17 (m, 8H, NCH <sub>2</sub> ve CH <sub>2</sub> I), 2,4 (s, 3H, CH <sub>3</sub> -Ar), 2,1 (m, 4H, CH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:141,32, 133,49, 127,54, 124,90 (ArC), 47,49 (NCH <sub>2</sub> ve CH <sub>2</sub> I), 30,29 (CH <sub>3</sub> ), 19,24 (CH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	: 508 [M+1] <sup>+</sup> , 530 [M+Na] <sup>+</sup>



**Şekil 2.15:** [1] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

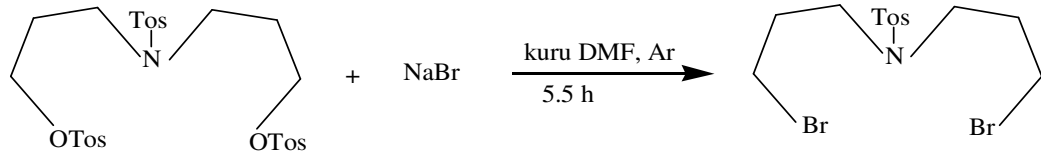
#### 2.4.2. N-Tosilbis(3-bromopropil)amin Sentezi [2]

Tek boyunlu 250 mL'lik balonda (9,57 g; 16mmol) N-tosil-bis(3-(tosiloksi) propil) amin, 60 mL kuru DMF'de çözüldü ve üzerine (8,475 g; 82 mmol) NaBr eklendi. Argon atmosferinde, 120°C'de, 5,5 saat karıştırıldı. Süre sona erdiğinde sıcak iken süzüldü, süzüntü 10-15 mL kalana kadar evaporate edildi. Elde edilen süspansiyon 350 mL buz-su karışımına dökülüp karıştırıldı. Oluşan beyaz katı süzülüp soğuk su ile yıkandı, vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu ve metanolden kristallendirildi. Beyaz renkli kristaller vakumda kurutuldu (Şekil 2.16). Verim 5,09 g, (%77), e.n.: 79-80°C .

Elementel Analiz	:C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NSO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 37,77; H: 4,60; N: 3,38
Bulunan (%)	:C: 37,60; H: 4,80; N: 3,63



IR (KBr tablet, $\text{cm}^{-1}$ )	:3032 (Ar-H), 2940-2870 ( $\text{CH}_2$ ), 1596 (Tos.), 1332 ( $-\text{SO}_2$ ), 454 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ )
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:7,72 (d, 2H, Ar-H), 7,35 (d, 2H, Ar-H), 3,41 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3,23 (t, 4H, $\text{NCH}_2$ ), 2,42 (s, 3H, $\text{CH}_3$ - Ar), 2,15 (t, 4H, $\text{CH}_2$ )
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:143,89, 135,99, 130,09, 127,49 (ArC), 48,16 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 32,24 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 30,54 ( $\text{CH}_3$ ), 21,78 ( $\text{CH}_2$ )
MS (m/z)	:414 $[\text{M}+1]^+$ , 436 $[\text{M}+\text{Na}]^+$



**Şekil 2.16:** [2] Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu

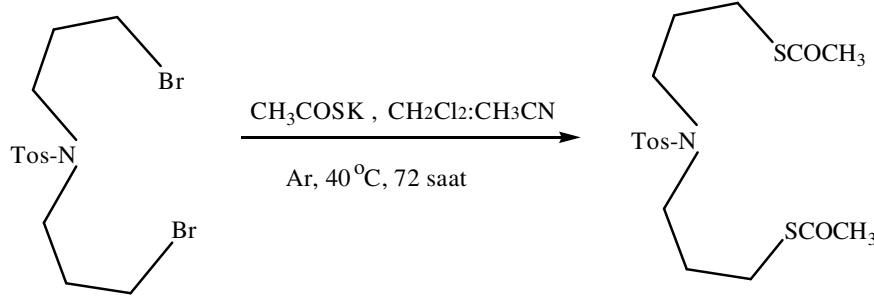
#### 2.4.3. N-Tosilbis(3-tiyoasetoksiipropil)amin Sentezi [3]

100 mL'lik iki boyunlu balonda (1,652 g; 4 mmol) N-tosilbis(3-bromopropil)amin 50 mL diklorometan:asetonitril (1:1) karışımında çözüldü. Üzerine (1,83 g; 16 mmol) potasyum tiyoasetat eklendi ve  $40^\circ\text{C}$ 'de 72 saat argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon İTK ile (95:5 kloroform:hekzan) takip edildi ve sonlandırıldı. Oluşan tuz mavi banttın süzöldü ve süzöntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan kahverengi yağ sabit faz olarak alümüne hareketli faz olarak 95:5 kloroform:hekzan çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Açık kahverenginde viskoz yağ madde elde edildi (Şekil 2.17). Verim 1,1 g, (% 68).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{17} \text{H}_{25} \text{NS}_3 \text{O}_4$
Hesaplanan (%)	:C: 50,62, H: 6,20, N: 3,47
Bulunan (%)	:C: 50,44, H: 6,39, N: 3,21
IR (KBr tablet, $\text{cm}^{-1}$ )	:3025 (Ar-H), 2927-2870 (C-H alif.), 1694 (C=O), 1598(Tos.), 1340 ( $-\text{SO}_2$ )
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:7,71 (d, 2H, Ar-H), 7,33 (d, 2H, Ar-H), 3,20 (m, 4H, $\text{NCH}_2$ ), 2,85 (m, 4H, $\text{SCH}_2$ ), 2,40 (s, 9H, $\text{CH}_3$ -Ar ve $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,8 (m, 4H, $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm) :195,55, 194,51 (C=O), 143,47, 143,36, 136,09, 135,86 (ArC), 47,45 (NCH<sub>2</sub>), 42,12 (SCH<sub>2</sub>), 30,60 (CH<sub>3</sub>), 21,49 (CH<sub>2</sub>)

MS (m/z) : 404,10 [M+1]<sup>+</sup>, 421,12 [M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>



**Şekil 2.17:** [3] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

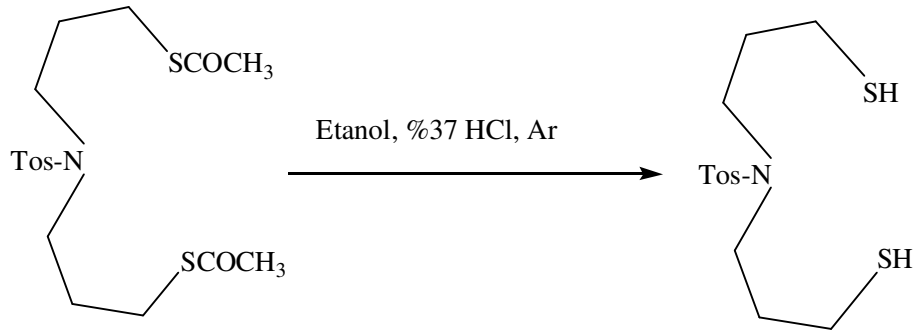
#### 2.4.4. N-Tosilbis(3-merkaptopropil)amin Sentezi [4]

250 mL'lik iki boyunlu balonda (0,16 g; 0,397 mmol) N-tosilbis(3-tiyaoasetoksi propil)amin 70 mL absölu etanolde çözüldü. Çözelti riflaks olurken 7 mL % 37'lik HCl eklendi ve 24 saatgeri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda çözücüsü vakumda alındı, kalan sarı renkli kalıntı 75 mL kloroformda çözüldü ve (3x25 mL) saf su ile yıkanarak organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. MgSO<sub>4</sub> süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sarı renkli yağ madde elde edildi (Şekil 2.18). Verim 0,11 g, (% 90).

Elementel Analiz :C<sub>13</sub> H<sub>21</sub>NS<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  
Hesaplanan (%) :C: 48,90, H: 6,58, N: 4,39  
Bulunan (%) :C: 49,22, H: 6,23, N: 4,74  
IR (KBr tablet), (cm<sup>-1</sup>) :3030 (Ar-H), 2929-2866 (C-H alif.), 2571 (SH), 1598 (Tos.), 1337 (-SO<sub>2</sub>)  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm) :7,61 (d, 2H, Ar-H), 7,23 (d, 2H, Ar-H), 3,16 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 2,45 (d, 4H, SCH<sub>2</sub>), 2,36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)  
 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm) :143,11, 135,6, 129,46, 126,77 (ArC), 46,88 (NCH<sub>2</sub>), 45,75 (SCH<sub>2</sub>), 32,42 (CH<sub>3</sub>), 21,28 (CH<sub>2</sub>)

MS (m/z)

:320,08 [M+1]<sup>+</sup>



Şekil 2.18: [4] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.5. N,N'-Bistosil-1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan Sentezi [5]

Bir litrelik üç boyunlu balona bir gece etüvde kurutulan (2,96 g; 9,08 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 200 mL kuru DMF konularak degaz edildi ve 30°C'ye ısıtıldı. Bir beherde (1,27 g; 2,5 mmol) N-tosilbis(3-iyodopropil)amin bileşiği 50 mL kuru DMF'de çözüldü ve içinden Argon gazı geçirilerek şırıngaya alındı. Başka bir beherde (0,8 g; 2,5 mmol) N-tosilbis(3-merkaptopropil)amin bileşiği 50 mL kuru DMF'de çözüldü ve içinden Argon gazı geçirilerek şırıngaya alındı. Şırıngadaki çözeltiler Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMF süspansiyonuna 2,5 mL/dakika olacak şekilde şırınga pompası ile eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra bir gece daha aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutuldu, DMF evaporatörde tamamen uzaklaştırıldı. Kalıntı 100 mL kloroformda çözüldü, su ile (3x30 mL) yıkandı, organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatörde uzaklaştırıldı, beyaz renkli katı dietileter ile karıştırılarak temizlendi ve metanolden kristallendirilerek vakum desikatörde kurutuldu (Şekil 2.19). Verim 1,10 g, (%77), e.n.: 183-184°C.

Elementel Analiz

:C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

Hesaplanan (%)

:C: 54,73, H: 6,66, N: 4,91

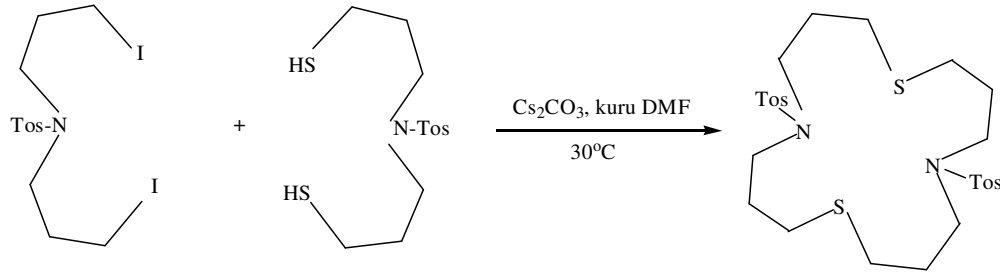
Bulunan (%)

:C: 54,99, H: 6,96, N: 4,64

IR (KBr tablet), (cm<sup>-1</sup>)

:3067, 3025 (Ar-H), 2958-2874 (C-H alif.), 1599 (Tos.), 1333 (-SO<sub>2</sub>)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:7,68 (d, 4H, Ar-H), 7,30 (d, 4H, Ar-H), 3,15 (m, 8H, $\text{NCH}_2$ ), 2,58-2,45 (m, 8H, $\text{SCH}_2$ ), 2,41 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1,91 (m, 8H, $\text{CH}_2$ )
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:143,71, 135,66, 130,00, 127,48 (ArC), 49,48 ( $\text{NCH}_2$ ), 29,81 ( $\text{SCH}_2$ ), 30,19 ( $\text{CH}_3$ ), 21,75 ( $\text{CH}_2$ )
MS (m/z)	: 571 $[\text{M}+1]^+$



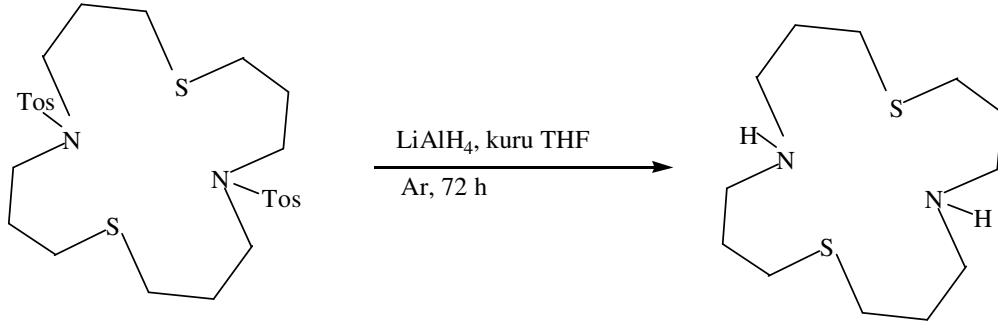
**Şekil 2.19:** [5] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.6. 1,9-Ditiya-5,13-Diazasikloheksazadekan Sentezi [6]

İki boyunlu 250 mL'lik balona (0,41 g; 10,8 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  ve 40 mL kuru THF konulup degaz edildi. Sistemden hızlıca Argon geçerken (0,53 g; 0,92 mmol) N,N'-bistosil-1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksazadekan bileşiği küçük parçalar halinde balona eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı argon atmosferinde 72 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutuldu,  $\text{LiAlH}_4$ 'ün fazlasını bozundurmak için 30 mL THF-su (2:1 v/v) karışımı yavaşça balona damlatıldı. Reaksiyon karışımı selit üzerinden süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen yağimsı madde diklorometanda çözüldü ve mavi banttandırıldı. Süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırılıp kurutulduğunda açık sarı renkli viskoz yağ madde elde edildi (Şekil 2.20). Verim 170 mg, (% 71).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2$
Hesaplanan (%)	:C: 54,96, H: 9,92, N: 10,68
Bulunan (%)	:C: 55,30, H: 9,55, N: 11,05
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	:3277 (NH), 2925-2825 (C-H alif.), 1629 (N-H, eğilme)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:2,75 (m, 8H, $\text{NCH}_2$ ), 2,60 (m, 8H, $\text{SCH}_2$ ), 2,55 (b, 2H, NH), 1,75 (m, 8H, $\text{CH}_2$ )
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:46,58 ( $\text{NCH}_2$ ), 29,02 ( $\text{SCH}_2$ ), 28,31 ( $\text{CH}_2$ )
MS (m/z)	:263,16 $[\text{M}+1]^+$



**Şekil 2.20:** [6] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.7. 5,8,16,23-tetratiya-1,12-Diazabisiklo[10.7.7]heksakos-6-en-6,7-dikarbodi-nitril Sentezi [7]

##### 1. Yöntem:

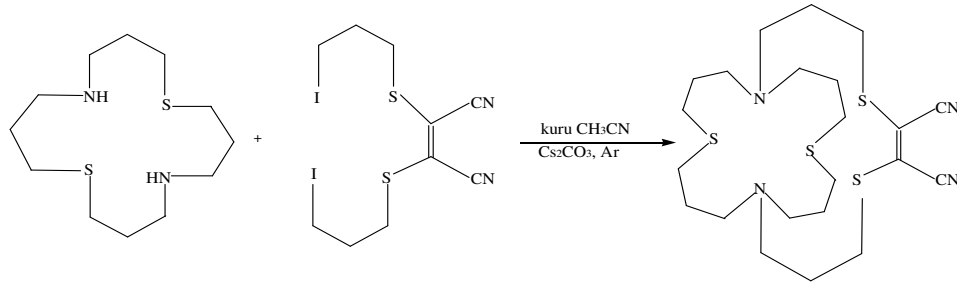
500 mL'lik iki boyunlu balona, bir gece etüvde ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de) kurutulmuş (4,90 g ; 15,0 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ve 100 mL kuru asetonitril konularak degaz edildi. Süspansiyon üzerine (1,31 g; 5,0 mmol) 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan 50 mL kuru asetonitrilde çözülerek oda sıcaklığında konuldu. Bu karışıma 5,8-ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diiyododeka-6-en (2,38 g; 5,0 mmol)'in 100 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de eklendi ve 72 saat argon atmosferinde bu sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon (hekzan:kloroform, 2:3) çözücü sistemiyle ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon içeriği süzüldü ve çözücü düşük vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı kloroformda çözüldü ve selitten süzüldü. Kloroform kuruluğa kadar düşük basınçta uzaklaştırıldı. Bordo renkli yağ halindeki ham ürün elde edildi. Ürün sabit faz olarak silikajel, hareketli faz olarak 95:5 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 2.21). Verim 1,51 g, (% 62).

##### 2. Yöntem:

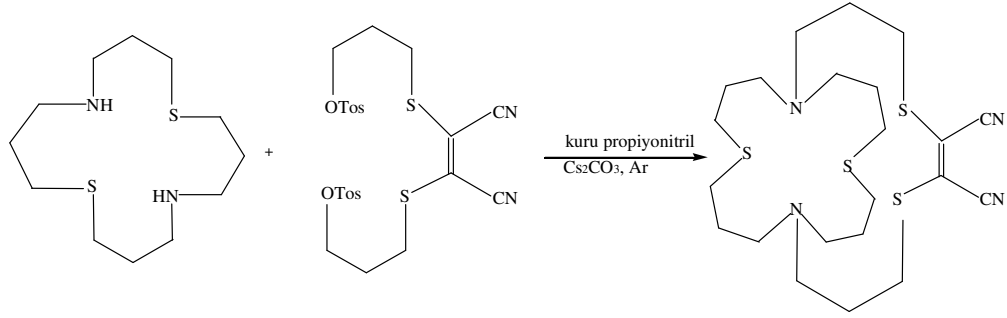
250 mL'lik üç boyunlu balona (0,8 g; 2,5 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ve 100 mL kuru propiyonitril konulup degaz edildi. (0,17 g; 0,65 mmol) 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan ve (0,37 g; 0,65 mmol) 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,2-di-p-toluensülfonat 30'ar mL kuru propiyonitrilde çözülerek ayrı iki şırıngaya argon atmosferinde alındı.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -propiyonitril süspansiyonunun sıcaklığı  $75^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanıp reaktifler 2,1 mL/saat olacak şekilde ilave edildi. Reaktiflerin eklenmesi tamamlandıktan sonra sıcaklık  $100^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanıp yedi gün bu sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon İTK (hekzan:kloroform, 2:3) ile takip edilip sonlandırıldı. Çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan kalıntı üzerine 50 mL (1:1) su:diklorometan konulup bir gece karıştırıldı. Fazlar ayrıldıktan sonra su fazı (2x25 mL) diklorometan ile ekstrakte edilip organik fazlar birleştirildi ve  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutuldu. Mavi banttan süzülerek çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan bordo renkli yağimsı madde sabit faz olarak silikajel, hareketli faz olarak 95:5 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 2.21). Verim 0,20 g, (% 63,7).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{S}_4$
Hesaplanan (%)	:C: 54,54, H: 7,43, N: 11,57
Bulunan (%)	:C: 54,16, H: 7,08, N: 11,92
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	:2952-2812 (C-H alif.), 2200 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:3,24-1,75 (m, 24H, $\text{NCH}_2$ ve $\text{SCH}_2$ ), 1,65-1,15 (m, 12H, $\text{CH}_2$ )
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:121,70 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 112,79 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 56,06, 54,20 ( $\text{NCH}_2$ ), 38,71, 30,06 ( $\text{SCH}_2$ ), 28,51 ( $\text{CH}_2$ )
MS (m/z)	:485 $[\text{M}+1]^+$

### 1. Yöntem:



## 2.Yöntem:

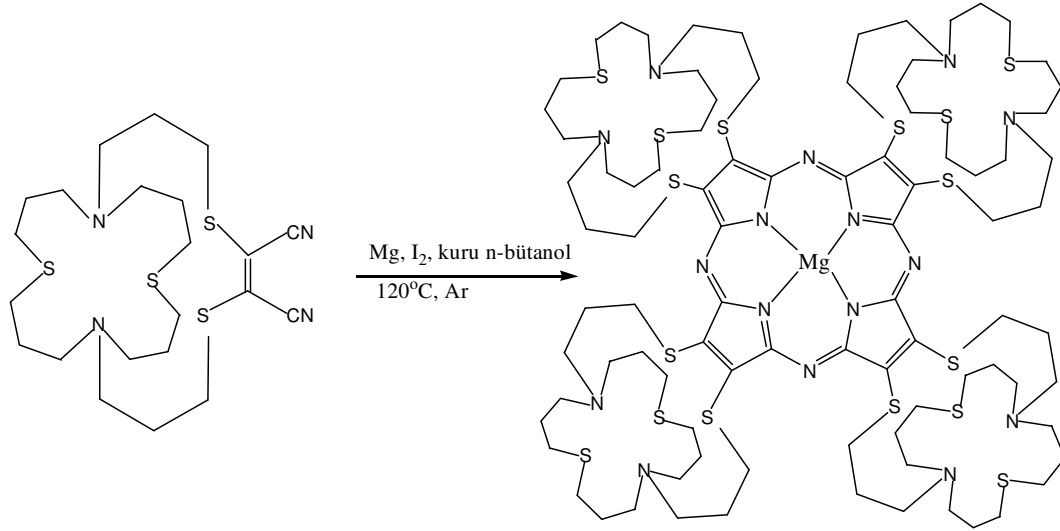


Şekil 2.21: [7] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonları

### 2.4.8.Tetrakis(5,8,16,24-tetratiya-1,12-Diazabisiklo[10.7.7]oktakos-6-en) porfirazinato magnezyum (MgPz) Sentezi [8]

Schlenk tüpüne (0,0067 g; 0,279 mmol) toz magnezyum, 3,5 mL kuru n-bütanol ve küçük bir parça iyot kristali ilave edildi. Karışım argon atmosferinde, 120°C'de magnezyum bütoksit oluşuncaya kadar, 24 saat, kaynatıldı. Daha sonra bu süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve hızlıca argon gazı geçerken (0,21g; 0,434 mmol) 5,8,16,24-tetratiya-1,12-Diazabisiklo [10.7.7] oktakos-6-en-6,7-dikarbodinitril bileşiği ilave edildi. Sistem yeniden argon atmosferinde 120°C'de 24 saat reflaks edildi. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı yeşil renkli oldu ve içinde katı oluştu. Oluşan katı sıcak çözeltiden gooch krozeeye süzüldü ve metanol ile yıkandı. Kurutulan magnezyum porfirazin sabit faz olarak silikajel, hareketli faz olarak 95:5 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 2.22). Verim 0,28 g, (% 34), e.n.> 300°C.

Elementel Analiz	:C <sub>88</sub> H <sub>144</sub> N <sub>16</sub> S <sub>16</sub> Mg
Hesaplanan (%)	:C: 53,87, H: 7,34, N: 11,42
Bulunan (%)	:C: 54,25, H: 6,97, N: 11,79
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:2960-2874 (C-H alif.), 1632 (C=N)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:3,57 (t, 48H, NCH <sub>2</sub> ), 3,12 (br, 48H, SCH <sub>2</sub> ), 2,73-1,22 (m, 48H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
UV-vis (kloroform), λ <sub>max</sub> (log ε) nm	:675 (4.39), 616 (4.00), 377 (4.49), 344 (4.50), 245 (4.88)
MS (m/z)	: 2038,40 [M+2K] <sup>+</sup>



Şekil 2.22: [8] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

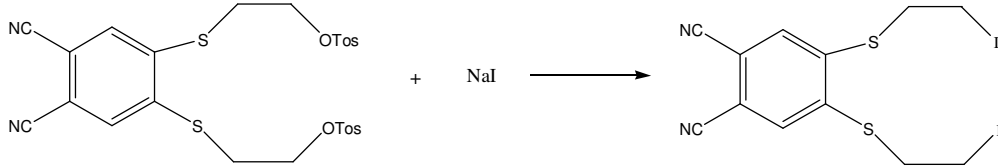
#### 2.4.9. 1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen Sentezi [9]

İki boyunlu, 250 mL'lik balonda (1,55 g; 10,33 mmol) NaI 35 mL kuru asetonunda argon atmosferinde çözüldü. Balondaki karışıma (1 g; 1,70 mmol) 1,2-Bis(2-tosiloksi-etilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen ve 50 mL daha kuru aseton konulup sistem degaz edildi ve 30°C'de 14 gün karıştırıldı. Reaksiyon 4:1 (silikajel, petrol eteri:etilasetat) ile takip edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon içeriği mavi banttı süzülüp asetonu kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan sarı renkli madde üzerine 100 mL kloroform konulup çözülmeye çalışıldı ve (3x30 mL) doymun Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup evapore edildi. Elde edilen açık sarı renkli katı maddeye sabit faz olarak silikajel, hareketli faz olarak 4:1 (petrol eteri:etilasetat) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 2.23). Verim 0.75g (% 88), e.n.: 147-148°C.

Elementel Analiz	:C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 28,80, H: 2,00, N: 5,60
Bulunan (%)	:C: 28,96, H: 2,31, N: 5,41
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:3077 (ArH), 2958-2844 (C-H alif.), 2230 (C≡N)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:8,00 (s, 2H, Ar-H), 3,70 (m, 4H, ICH <sub>2</sub> ), 3,50-3,38 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> )



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm) :141,41, 129,49, 115,83, 110,37 (ArC), 38,11 (ICH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>)  
MS (m/z) : 498 [M-2]<sup>+</sup>, 502 [M+2]<sup>+</sup>



**Şekil 2.23:** [9] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.10. 2,3,6,7,10,11,13,14-octahydro-5H,9H-4,12-(propanotiyopropan)-1,8,15,4,12,23-benzotetratiyadiazasikloheptadecine-17,18-dikarbonitril Sentezi [10]

##### 1. Yöntem:

(0,19 g; 0,725 mmol) 1,9-Ditiya-5,13-diazasikloheksadekan 20 mL kuru asetonitrilde çözülerek balona alındı. Üzerine (0,71 g; 2,17 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklendi ve reaksiyon balonu degaz edildi. Reaksiyon ortamından hızlıca argon gazı geçerken (0,34 g; 0,725 mmol) 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzenin 20 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi hızlıca ilave edildi ve sistem yeniden degaz edildi. Reaksiyon sıcaklığı 83°C'ye ayarlanarak 15 gün argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK ile (silikajel, kloroform:petroleteri:metanol) (7:2:1) izlenerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı sıcak iken mavi banttan süzüldü, çözücüsü kuruluğa kadar evaporate edildi. Kalıntı 25 mL diklorometanda çözüldü, çözünmeyen tuzlar mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve diklorometan kuruluğa kadar buharlaştırıldı (Şekil 2.24). Sarı renkli madde elde edildi. Verim 0,25 g; (% 67,5), e.n. :134°C.

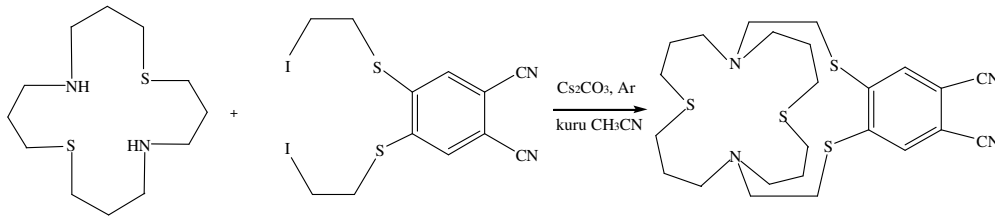
##### 2. Yöntem:

250 mL'lik üç boyunlu balona (0,8 g; 2,5 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 100 mL kuru propiyonitril konulup degaz edildi. (0,2 g; 0,76 mmol) 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan ve (0,45 g; 0,76 mmol) 1,2-Bis(2-tosiloksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen 30'ar mL kuru propiyonitrilde çözülerek ayrı iki şırıngaya argon atmosferinde alındı. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-propiyonitril süspansiyonunun sıcaklığı 75°C'ye ayarlanıp

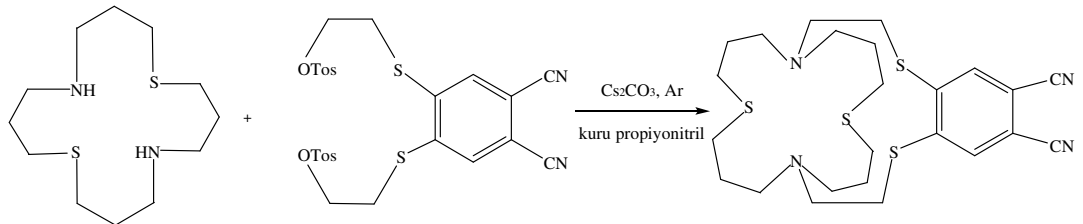
reaktifler 2,1 mL/saat olacak şekilde ilave edildi. Reaktiflerin eklenmesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 100°C'ye ayarlanıp yedi gün bu sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon İTK ile (kloroform) takip edilip sonlandırıldı. Çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan kalıntı üzerine 50 mL (1:1) su:diklorometan konulup bir gece karıştırıldı. Fazlar ayrıldıktan sonra su fazı (2x25 mL) diklorometan ile ekstrakte edilip organik fazlar birleştirildi ve MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Mavi banttandır süzülerek çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan açık kahve renkli yağimsı madde silikajel ile doldurulmuş kolondan kloroform ile saflaştırıldı (Şekil 2.24). Verim 0,30 g, (% 77).

Elementel Analiz	:C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 56,92, H: 6,71, N: 11,06
Bulunan (%)	:C: 56,53, H: 7,11, N: 10,69
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:3043 (Ar-H), 2924-2854 (C-H alif.), 2232 (C≡N)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:7,58 (s, 2H, Ar-H), 2,80 (m, 12H, NCH <sub>2</sub> ), 1,82-1,75 (m, 12H, SCH <sub>2</sub> ), 1,22 (m, 8H, CH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:131,29, 126,12, 115,73 (ArC), 113,67 (C≡N), 48,61 (NCH <sub>2</sub> ), 29,28 (SCH <sub>2</sub> ), 28,39 (CH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	:507 [M+1] <sup>+</sup>

### 1. Yöntem:



### 2. Yöntem:

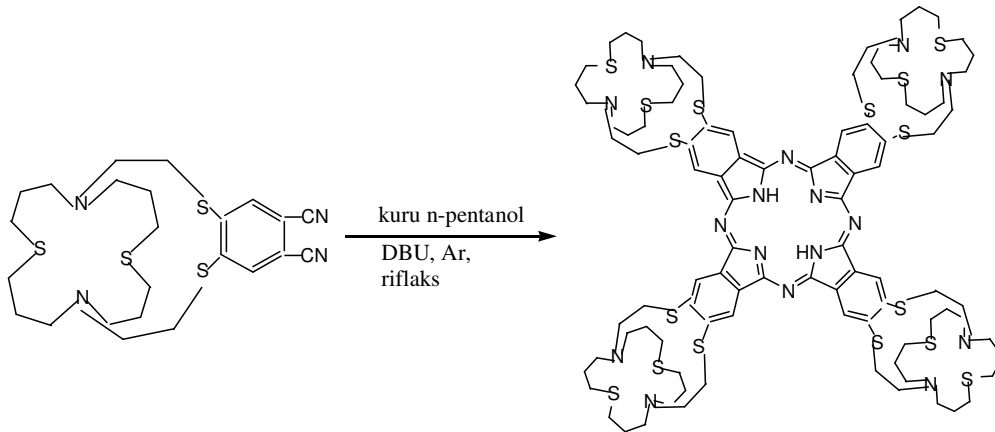


Şekil 2.24: [10] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonları

#### 2.4.11. Metalsiz Ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc) Sentezi [11]

Schlenk tüpüne (0,15 g; 0,296 mmol) makrobisiklik ftalonitril bileşiği, 2 mL kuru n-pentanol ve 0,05 mL DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) konulup argon atmosferinde 2,5 saat reflaks edildi. Soğutulan reaksiyon içeriği gooch krozeden süzüldü ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu. Kurutulan koyu yeşil renkli katıya kloroform ile Soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Koyu yeşil renkli madde elde edildi (Şekil 2.25). Verim 0,26 g; (% 43), e.n.>300°C.

Elementel Analiz	:C <sub>96</sub> H <sub>138</sub> N <sub>16</sub> S <sub>16</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 56,86, H:6,81, N: 11,05
Bulunan (%)	:C: 56,47, H:7,18, N: 11,42
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:3290 (NH), 3085 (ArH), 2925-2862 (C-H alif.), 1645 (C=N)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:7,58 (s, 8H, ArH), 3,05 (s, 96H, NCH <sub>2</sub> , SCH <sub>2</sub> ), 1,11 (s, 32H, CH <sub>2</sub> )
UV-vis (kloroform), λ <sub>max</sub> (logε) nm	:729 (4,49), 698 (4,53), 667 (4,39), 438 (4,12), 331 (4,50)
MS (m/z)	: 2025,95 [M] <sup>+</sup>

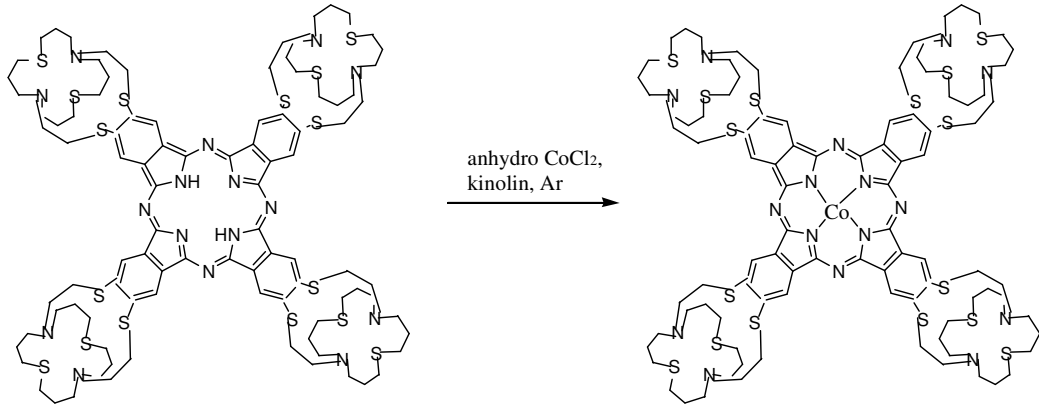


Şekil 2.25: [11] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.12. Kobalt Ftalosiyenin (CoPc) Sentezi [12]

Schlenk tüpüne (40 mg; 0,020 mmol) metallsiz ftalosiyenin bileşiği, (0,0026 g; 0,020 mmol) anhidro  $\text{CoCl}_2$ , 1 mL kuru kinolin konulup argon atmosferinde 4 saat  $180^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldı. Soğutulan reaksiyon içeriğine metanol ilave edilerek seyreltildi ve koyu yeşil renkli katı madde gooch krozeden süzüldü, metanol ve dietil eter ile yıkanarak kurutuldu. Kurutulan koyu yeşil renkli katı maddeye kloroform ile Soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Koyu yeşil renkli madde elde edildi (Şekil 2.26). Verim 0,013 g; (% 32), e.n.> $300^\circ\text{C}$ .

Elementel Analiz	: $\text{C}_{96}\text{H}_{136}\text{N}_{16}\text{S}_{16}\text{Co}$
Hesaplanan (%)	:C: 55,30, H:6,52, N: 10,75
Bulunan (%)	:C: 55,73, H:6,06, N: 11,20
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	:3073 (ArH), 2925-2866 (C-H alif.), 1635 (C=N),
UV-vis (kloroform), $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) nm	: 698 (4,60), 640 (4,39), 479 (4,63), 420 (4,95), 338 (5,14)
MS (m/z)	: 2092,27 [ $\text{M}+\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}+1$ ] $^+$ , 2081,70 [ $\text{M}$ ] $^+$



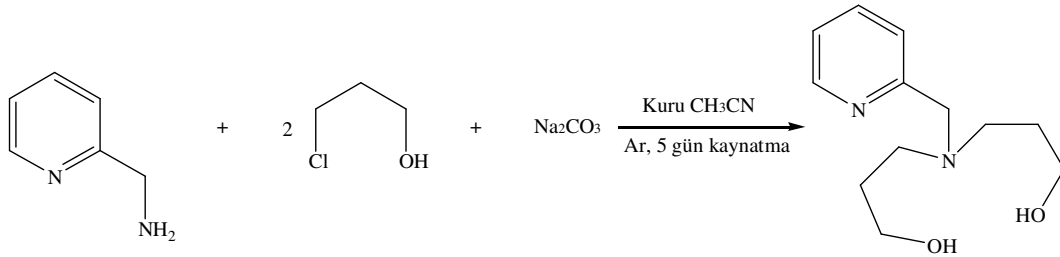
Şekil 2.26: [12] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.13. 3,3'-[(Piridin-2-ilmetil)azandiil]bis (propan-1-ol) Sentezi [13]

Bir litrelik iki boyunlu balona (19,69 g; 0,186 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (8,95 mL; 0,0845 mol) pikolil amin ve 300 mL kuru asetonitril konulup degaz edilerek argon ile doyuruldu. Sistemden hızlıca argon gazı geçerken (16,04 mL; 0,186 mol) 3-kloro-1-propanol

eklendi ve reaksiyon argon atmosferinde 5 gün reflaks edildi. Reaksiyon İTK ile (silikajel, toluen:metanol) (3:2) takip edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup selit üzerinden süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Elde edilen kahverengi yağ ürün, sabit faz olarak silikajel, hareketli faz olarak 3:2 toluen:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 2.27). Verim 15,2 g; (% 81,9).

Elementel Analiz	:C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 64,28, H:8,93, N: 12,5
Bulunan (%)	:C: 64,37, H:9,26, N: 11,03
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:3391 (O-H), 3013 (ArH), 2935-2856 (C-H alif.), 1654 (C=N).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:8,41 (d, 1H, py-H), 7,58 (t, 1H, py-H), 7,21 (t, 1H, py-H), 7,08 (d, 1H, py-H), 4,82 (b, 2H, OH), 3,60-3,50 (s, 6H, ArCH <sub>2</sub> , OCH <sub>2</sub> ), 2,50 (t, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1,60 (t, 4H, CH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:159,72, 149,89, 137,72, 124,00, 123,06 (ArC), 62,19 (OCH <sub>2</sub> ), 60,05 (NCH <sub>2</sub> ), 52,87 (ArCH <sub>2</sub> ), 29,20 (CH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	:225 [M+1] <sup>+</sup>



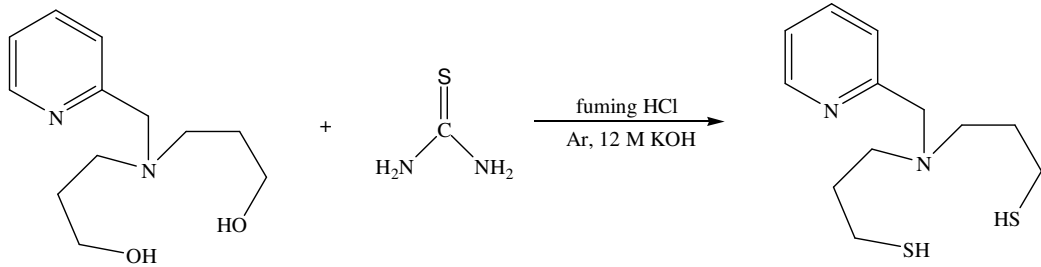
Şekil 2.27: (13) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.14. 3,3'-[(Piridin-2-ilmetil)azandiil]bis (propan-1-tiyol) Sentezi [14]

100 mL'lik balona (4,48 g; 20 mmol) 3,3'-[(Piridin-2-ilmetil)azandiil]bis (propan-1-ol), (3,04 g; 40 mmol) tiyoüre ve 10,52 mL fuming HCl eklenip argon atmosferinde 20 saat reflaks edildi. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözeltinin üzerine (13,44 g; 240 mmol) KOH 20 mL suda çözülerek damla damla eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra 3 saat daha geri soğutucu altında kaynatılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon

karişımının üst fazı bir erlene aktarılarak 3M'lık HCl çözeltisi ile pH=1'e getirildi. Erlendeki çözelti (3x25 mL) kloroform ile ekstrakte edilerek MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Kloroform fazı evapore edildiğinde sarı renkli yağ madde elde edildi (Şekil 2.28). Verim 0,65 g; % 12,7.

Elementel Analiz	:C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 56,25, H:7,81, N: 10,93
Bulunan (%)	:C: 55,92, H:7,60, N: 11,23
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:3059 (ArH), 2930-2864 (C-H alif.), 2544 (SH), 1668 (C=N).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:8,60 (d, 1H, py-H), 8,00 (s, 1H, py-H), 7,80 (d, 1H, py-H), 7,17 (t, 1H, py-H), 3,25 (t, 2H, SH), 2,80-2,85 (m, 6H, NCH <sub>2</sub> ), 2,60 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2,2-1,8 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:162,16, 149,33, 137,30, 125,77, 124,02 (pyC), 51,42 (NCH <sub>2</sub> ), 36,82 (NCH <sub>2</sub> ), 30,98 (SCH <sub>2</sub> ), 21,38 (CH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	: 257 [M+1] <sup>+</sup>



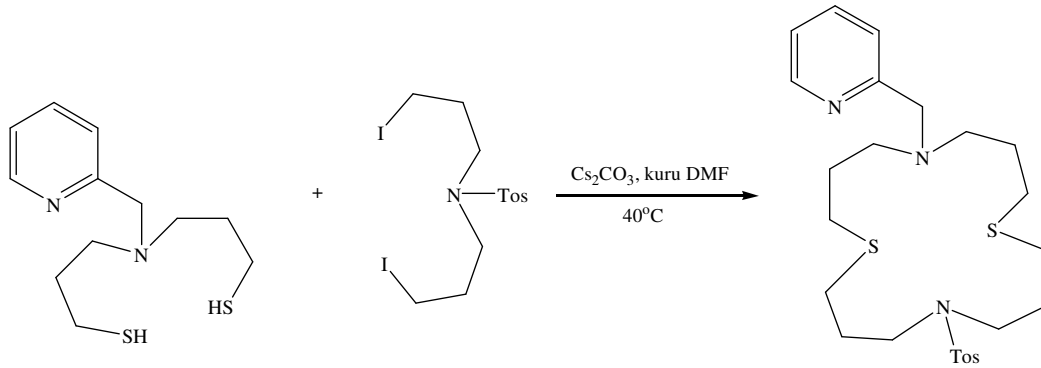
Şekil 2.28: (14) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu

#### 2.4.15. 5-[(4-metilfenil)sülfonil]-13-(piridinilmetil)-1,9-ditiya-5,13-diazasiklohekzadekan Sentezi [15]

Üç boyunlu, 500 mL'lik balona (3,0 g; 9,21 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 225 mL kuru DMF konulup degaz edildi. (0,65 g; 2,54 mmol) 3,3'-[(Piridin-2-ilmetil)azandiil]bis (propan-1-tiyol) ve (1,29 g; 2,54 mmol) N-tosilbis(3-iyodopropil)amin bileşikleri 50'şer mL kuru DMF'de çözülerek argon atmosferinde iki ayrı şırıngaya çekildi. Balondaki Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-DMF süspansiyonu 35 °C'de iken şırıngalardaki reaktifler 2,5 mL/saat olacak

şekilde damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra 41°C'de 10 gün karıştırıldı. Reaksiyon İTK ile (silikajel, kloroform) takip edilerek sonlandırıldı. Çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra kalan madde iyice kurutuldu ve üzerine diklorometan ilave edilip 1 gece karıştırıldı. Diklorometan fazı mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp kuruluğa kadar evapore edildi. Turuncu renkli yağ madde elde edildi (Şekil 2.29). Verim 0,82 g; % 63,6.

Elementel Analiz	:C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	:C: 59,17, H:7,29, N: 8,28
Bulunan (%)	:C: 59,43, H:7,01, N: 8,05
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	:3061, 3023 (ArH), 2925-2868 (C-H alif.), 1596 (Tos.), 1338 (-SO <sub>2</sub> )
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:8,50 (d, 1H, py-H), 8,01 (d, 1H, py-H), 7,65 (m, 2H, Ar-H), 7,42 (t, 1H, py-H), 7,30 (m, 2H, Ar-H), 7,10 (d, 1H, py-H), 3,70-3,60 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3,20 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2,85 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2,50 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2,10-1,80 (m, 8H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	:150,36, 145,39, 137,03 (pyC), 130,10, 128,08, 124,26, 122,45 (ArC), 62,51 (NCH <sub>2</sub> ), 53,36 (NCH <sub>2</sub> ), 48,30 (SCH <sub>2</sub> ), 42,21 (CH <sub>2</sub> ), 35,56 (CH <sub>3</sub> ), 22,16 (CH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	:508 [M] <sup>+</sup>



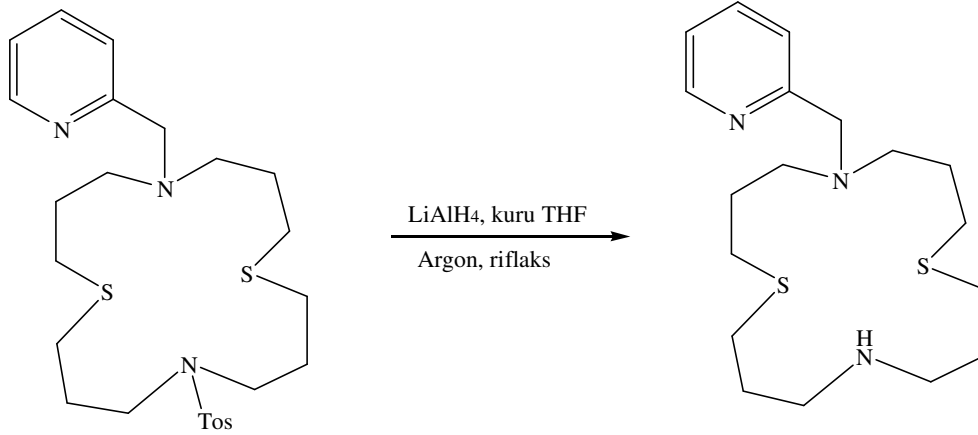
**Şekil 2.29:** (15) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.16. 5-(Piridinilmetil)-1,9-ditiya-5,13-diaza sikloheksadekan Sentezi [16]

250 mL'lik iki boyunlu balona (0,50 g; 13,5 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  ve 40 mL kuru THF konuldu. (0,77 g; 1,52 mmol) piridin grubu içeren tosilli madde 40 mL kuru THF'te çözülerek damlatma hunisine konuldu ve sistem degaz edildi. Piridin grubu içeren tosilli madde,  $\text{LiAlH}_4$ -THF süspansiyonuna oda sıcaklığında bir saatte damlatıldıktan sonra reaksiyon karışımı 4 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 30 mL (2:1) THF:su karışımı damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı selit üzerinden süzülerek çok az diklorometan ile yıkandı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Elde edilen yağimsı katı madde diklorometanda çözülerek çözünmeyen kısmı mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Diklorometan evapore edildiğinde turuncu renkli yağ madde elde edildi (Şekil 2.30). Verim 0,33 g; (% 61,6).

IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ ) :3296 (NH), 3061-3013 (ArH), 2925-2853 (C-H alif.), 1640 (C=N)

MS (m/z) :354  $[\text{M}]^+$



Şekil 2.30: (16) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

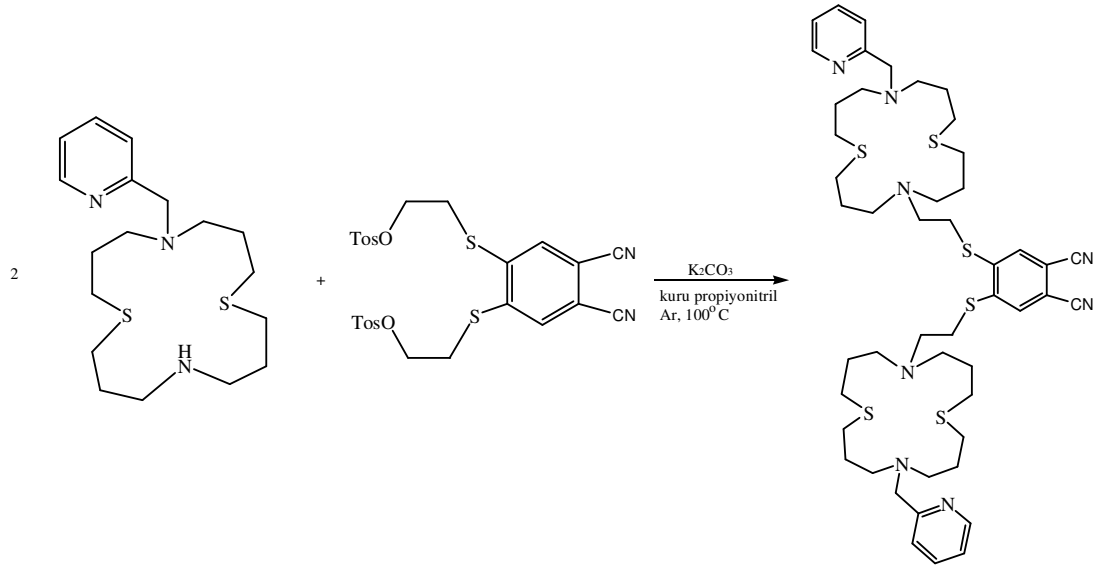
#### 2.4.17. 4,5-bis({2-[13-(2-piridinilmetil)-1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekanil-5]etil}tiyo) ftalonitril Sentezi [17]

100 mL'lik iki boyunlu balona (0,43 g; 3,12 mmol) kuru  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , (0,183 g; 0,312 mmol) 1,2-bis(2-tosiloksietilmerkapt)0-4,5-disiyanobenzen, (0,22 g; 0,623 mmol) piridinli makrosiklik amin bileşiği ve 30 mL kuru propiyonitril konularak argon



atmosferinde 100°C'de 9 gün karıştırıldı. Reaksiyon İTK ile (silikajel, kloroform) takip edilerek sonlandırıldı. Çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi ve kalan kalıntı üzerine 50 mL su:diklorometan (1:1) konulup bir gece karıştırıldı. Fazlar ayrıldıktan sonra su fazı (2x25 mL) diklorometan ile ekstrakte edilip birleştirilen organik fazlar MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Mavi banttan süzülen çözeltinin çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan açık kahverengi yağ madde vakumlu etüvde kurutuldu (Şekil 2.31). Verim 0,20 g; (% 67,6).

IR (KBr tablet), (cm<sup>-1</sup>) :3073 (ArH), 2925-2854 (C-H alif.), 2229 (C≡N),  
1659 (C=N)  
MS (m/z) :951 [M]<sup>+</sup>



Şekil 2.31: (17) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.18. Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi [18]

Schlenck tüpüne (0,18 g; 0,189 mmol) dinitrilli bileşik, 1,5 mL kuru n-pentanol ve 4 damla DBU konularak argon atmosferinde, 150°C'de 3,5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan koyu yeşil renkli katı gooch krozeden süzülerek dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Koyu yeşil renkli katıya kloroform ile Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak temizlendi (Şekil 2.32). Verim 20 mg; (% 11).

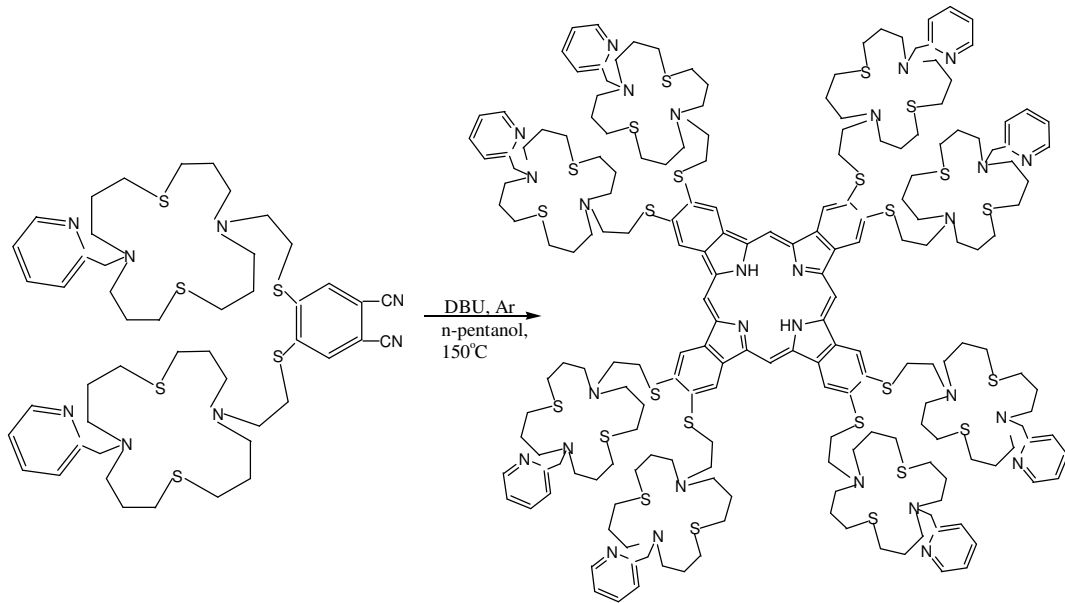
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )

:3290 (NH), 3130 (ArH), 2924-2856 (C-H alif.),

1641 (C=N)

UV-vis (kloroform),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) nm :727 (4,14), 703(4,23), 670 (4,00), 414 (4,78), 347

(5,23)



**Şekil 2.32.** (18) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 3. SONUÇLAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 15 yeni bileşiğin sentezi ve 3 bileşiğin de literatürde belirtilenden farklı bir yöntemle sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-vis, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının alınmasında çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. (8), (11) ve (12) nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumlarının alınmasında çözücü olarak kloroform kullanılmış,  $\lambda_{\max}$  değerleri belirlenmiş ve bu değerlere karşı gelen 'log  $\epsilon$ ' değerleri hesaplanmıştır (Tablo 3.1). Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmıştır (Tablo 3.2). Ayrıca sentezlenen bileşiklerin yapıları, elementel analiz sonuçları (Tablo 3.3) ve kütle spektrum değerleri ile desteklenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan <sup>1</sup>H-NMR (Tablo 3.4), <sup>13</sup>C-NMR (Tablo 3.5) ve kütle spektrum değerleri (Tablo 3.6) tablolar halinde verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-vis spektral verileri

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\max}$ log $\epsilon$				
[8]	Kloroform	675 (4.39)	616 (4.00)	377 (4.49)	344 (4.50)	245 (4.88)
[11]	Kloroform	729 (4.49)	698 (4.53)	667 (4.39)	438 (4.12)	331 (4.50)
[12]	Kloroform	698 (4.60)	640 (4.39)	479 (4.63)	420 (4.95)	338 (5.12)
[18]	Kloroform	727 (4.14)	703 (4.23)	670 (4.00)	414 (4.78)	347 (5.23)

**Tablo 3.2.** Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

<b>Bileşik</b>	<b>Ar-H</b>	<b>C-H alifatik</b>	<b>NH</b>	<b>Tosil</b>	<b>C≡N</b>	<b>C=N</b>	<b>C=C</b>	<b>C=O</b>	<b>SH</b>
[1]	3033	2932-2863	-	1595	-	-	-	-	-
[2]	3032	2940-2870	-	1596	-	-	-	1694	-
[3]	3025	2927-2870	-	1598	-	-	-	-	2571
[4]	3030	2929-2866	-	1598	-	-	-	-	-
[5]	3067-3025	2958-2874	-	1599	-	-	-	-	-
[6]	-	2925-2825	3277	-	-	-	-	-	-
[7]	-	2952-2812	-	-	2204	-	1685	-	-
[8]	-	2960-2874	-	-	-	1632	1457	-	-
[9]	3077	2958-2844	-	-	2230	-	-	-	-
[10]	3043	2924-2854	-	-	2232	-	-	-	-
[11]	3085	2925-2862	3290	-	-	1645	1585-1563	-	-
[12]	3075	2925-2866	-	-	-	1635	-	-	-
[13]	3013	2935-2856	-	-	-	1654	-	-	2544
[14]	3059	2930-2864	-	-	-	-	-	-	-
[15]	3061-3023	2925-2868	-	1596	-	-	-	-	-
[16]	3061-3013	2925-2853	3296	-	-	1640	-	-	-
[17]	3073	2925-2854	-	-	2229	-	-	-	-
[18]	3130	2924-2856	3290	-	-	1641	-	-	-

**Tablo 3.3.** Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri ve fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk	e. n. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
				C	H	N
[1]	Açık sarı	84-85	82	30.77 (30.58 )	3.74 (3.51)	2.76 (2.98)
[2]	Beyaz	79-80	77	37.77 (37.60 )	4.60 (4.80)	3.38 (3.63)
[3]	Açık kahverengi	Yağ	68	50.62 (50.44)	6.20 (6.39)	3.47 (3.21)
[4]	Sarı	Yağ	90	48.90 (49.22)	6.58 (6.23)	4.39 (4.74)
[5]	Beyaz	183-184	77	54.73 (54.99)	6.66 (6.96)	4.91 (4.64 )
[6]	Renksiz (şeffaf)	Yağ	71	54.96 (55.30)	9.92 (9.55)	10.68 (11.05)
[7]	Bordo	Yağ	62, 64	54.54 (54.16)	7.43 (7.08)	11.57 (11.92)
[8]	Yeşil	> 300	34	53.87 (54.25)	7.34 (6.97)	11.42 (11.79)
[9]	Sarı	147-148°C	88	28.80 (28.96)	2.00 (2.31)	5.60 (5.41)
[10]	Sarı	Yağ	68, 77	56.92 (56.53)	6.72 (7.11)	11.06 (10.69)
[11]	Koyu yeşil	> 300	43	56.86 (56.47)	6.81 (7.18)	11.05 (11.42)
[12]	Koyu yeşil	> 300	32	55.30 (55.73 )	6.52 (6.06)	10.75 (11.20)
[13]	Kahverengi	Yağ	82	64.28 (64.37)	8.93 (9.26)	12.50 (11.03 )
[14]	Sarı	Yağ	13	56.25 (55.92 )	7.81 (7.60)	10.93 (11.23)
[15]	Turuncu	Yağ	64	59.17 (59.43)	7.30 (7.01)	8.28 (8.05)
[16]	Turuncu	Yağ	62			
[17]	Açık kahverengi	Yağ	68			
[18]	Koyu yeşil	> 300	11			

**Tablo 3.4.** Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)

Bileşik	ArH	Py-H	CH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	SCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -Ar	N-H	CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>2</sub> I	CH <sub>3</sub> CO
[1]	7.7-7.3 (d, 4H)	-	2.0 (m, 4H)	3.2 (m, 4H)	-	2.4 (s, 3H)	-	-	3.1 (m, 4H)	-
[2]	7.7-7.3 (d, 4H)	-	2.1 (t, 4H)	3.2 (t, 2H)	-	2.4 (s, 3H)	-	3.4 (t, 2H)	-	-
[3]	7.7-7.3 (d, 4H)	-	1.8 (m, 4H)	3.2 (m, 4H)	2.8 (m, 4H)	2.4 (s, 3H)	-	-	-	2.4 (s, 6H)
[4]	7.6-7.2 (d, 4H)	-	1.7 (m, 4H)	3.1 (t, 4H)	2.4 (d, 4H)	2.3 (s, 3H)	-	-	-	-
[5]	7.7-7.3 (d, 8H)	-	1.9 (m, 8H)	3.1 (m, 8H)	2.6 (m, 8H)	2.4 (s, 6H)	-	-	-	-
[6]	-	-	1.7 (m, 8H)	2.7 (m, 8H)	2.6 (m, 8H)	-	2.55 (br, 2H)	-	-	-
[7]	-	-	17-1.2 (m,12H)	3.2-1.7 (m, 12H)	3.2-1.7 (m, 12H)	-	-	-	-	-
[8]	-	-	2.7-1.2 (m, 48H)	3.6 (t, 48H)	3.1 (t, 48H)	-	-	-	-	-
[9]	8.0 (s, 2H)	-	-	-	3.5-3.4 (m, 4H)	-	-	-	3.7 (m, 4H)	-
[10]	7.58 (d, 2H)	-	1.2 (m, 8H)	2.80 (m, 12H)	1.8-1.7 (m, 12H)	-	-	-	-	-
[11]	7.6 (s, 8H)	-	1.11 (s, 32H)	3.05 (s, 48H)	3.05 (s, 48H)	-	-	-	-	-
[13]	-	8.4 -7.1 (d,4H)	1.6 (t, 4H)	2.5 (t, 4H)	-	-	-	-	-	-
[14]	-	8.6-7.2 (d, 4H)	2.2-1.8 (m, 4H)	2.85 (m, 6H)	2.60 (m, 4H)	-	-	-	-	-
[15]	7.6-7.3 (m, 4H)	8.5-7.4 (d, 4H)	2.85 (s, 2H)	3.7-3.2 (m, 8H)	2.1-1.8 (m, 8H)	-	-	-	-	-

s= singlet, d= dublet, t=triplet, q= quartet, m= multipler, br= broad

**Tablo 3.5.** Sentezlenen bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (δ = ppm)

<b>Bileşik</b>	<b>ArC</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>NCH<sub>2</sub></b>	<b>SCH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>Ar</b>	<b>C≡N</b>	<b>C=O</b>	<b>C=C</b>	<b>CH<sub>2</sub>Br</b>	<b>CH<sub>2</sub>I</b>
[1]	141.32-124.90	19.24	47.49	-	30.29	-	-	-	-	47.49
[2]	143.89-127.49	21.78	32.24	-	30.54	-	-	-	48.16	-
[3]	143.47-135.86	21.49	47.45	42.12	30.6	-	195.55-194.51	-	-	-
[4]	143.11-126.77	21.28	46.88	45.75	32.42	-	-	-	-	-
[5]	143.71-127.48	21.75	49.48	29.81	30.19	-	-	-	-	-
[6]	-	28.31	46.58	29.02	-	-	-	-	-	-
[7]	-	30.06-28.51	56.06-54.20	38.71-32.15	-	121.70	-	112.79	-	-
[9]	141.41-110.37	-	-	38.11	-	-	-	-	-	38.11
[10]	131.29-115.73	28.39	48.61	29.28	-	-	-	-	-	-
[13]	159.72-123.06	29.20	60.05	-	-	-	-	-	-	-
[14]	162.16-124.02	21.38	51.42-36.82	30.98	-	-	-	-	-	-
[15]	150.36-122.45	22.16	62.51-53.36	48.30	35.56	-	-	-	-	-

**Tablo 3.6.** Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumu verileri

Bileşik	Mol kütlesi (g/mol)	Spektrum değerleri
[1]	413	414 [M+H] <sup>+</sup>
[2]	507	508404.10 [M+H] <sup>+</sup>
[3]	403	404.10 [M+H] <sup>+</sup>
[4]	319	320.08 [M+H] <sup>+</sup>
[5]	570	571 [M+H] <sup>+</sup>
[6]	262	263.16 [M+H] <sup>+</sup>
[7]	484	485 [M+H] <sup>+</sup>
[8]	1960	2038.40 [M+2K] <sup>+</sup>
[9]	500	498 [M-2H] <sup>+</sup> , 502 [M+2H] <sup>+</sup>
[10]	506	507 [M+H] <sup>+</sup>
[11]	2026	2025.95 [M] <sup>+</sup>
[12]	2083	2092.27 [M+½H <sub>2</sub> O+1] <sup>+</sup>
[13]	224	225 [M+H] <sup>+</sup>
[14]	256	257 [M+H] <sup>+</sup>
[15]	507	508 [M+H] <sup>+</sup>
[16]	353	354 [M+H] <sup>+</sup>
[17]	950	951 [M+H] <sup>+</sup>



#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> karışık donörlü makrobisiklik grup taşıyan yeni bir mağnezyum porfirazin, metalsiz ftalosiyenin, metalloftalosiyenin ve onaltı üyeli N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> türü karışık makrosikliğe pikolil grubu eklenmiş türevini taşıyan metalsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir. Mağnezyum porfirazin sentezi için, 5,8-ditiya-6,7-dikabonitril-1,12-diiyodododeka-6-en bileşiği başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır (Karadeniz vd 2007). Bu bileşiğin elde edilmesinde öncelikle ditiyamaleonitril disodyum tuzu (Nostrum vd 1996) ve 3-iyodo-1-kloropropanın kuru asetonitrildeki süspansiyonunun argon atmosferindeki reaksiyonundan 5,8-ditiya-6,7-dikabonitril-1,12-diklorododeka-6-en bileşiği sentezlenmiştir (Karadeniz vd 2007). Elde edilen bu bileşik kuru NaI ile kuru aseton içinde kaynatılarak 5,8-ditiya-6,7-dikabonitril-1,12-diiyodododeka-6-en bileşiği elde edilmiştir.

Mağnezyum porfirazin sentezi için kullanılan diğer başlangıç maddesi 1,9-ditiya-5,13-diazasiklo hekzadekan (**6**) bileşiğidir. Bu bileşik 1984 yılında Siegfried ve Kaden tarafından siklik amidlerin diboran ile indirgenmesi metodu ile sentezlenmiştir. Biz bu çalışmada ‘Aşırı seyreltik ortamda çalışma’ yöntemini kullanarak (**6**) bileşiğini sentezledik. Bileşiğin sentezine, bis(3-hidroksipropil)amin bileşiğinin yeni destillenmiş diklorometandaki çözeltisine -5 °C ’de, argon atmosferinde p-toluen sülfoniklorürün eklenmesiyle elde edilen N-tosil-bis(3-(tosiloksi)propil)amin bileşiği ile başlanmıştır (Chak vd 1996). Bu bileşik (tritosilat) etanolden kristallendirildiğinde 68-69°C’de eriyen amorf bir katıdır. Sentezlenen tritosilat bileşiği, NaI’ün kuru asetondaki çözeltisine argon atmosferinde eklenerek reaksiyon karışımı üç saat geri soğutucu altında kaynatılmış ve N-tosil-bis(3-(tosiloksi)propil)amin (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen sarı renkli ham ürün kurutulup metanolden kristallendirildiğinde açık sarı renkli, 83-85°C’de eriyen parlak kristaller % 82 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiğin (**1**) IR spektrumunda ArH, CH<sub>2</sub>, Tosil ve CH<sub>2</sub>I gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 3033, 2932-2863, 1595 ve 483 cm<sup>-1</sup>’de ortaya çıkmıştır (Ek A.1). Aynı bileşiğin <sup>1</sup>H-

NMR spektrumunda altı farklı tür proton görmeyi beklerdik. Fakat spektrumda beş farklı tür proton gözlenmiştir. Bu durum iyot ve azot atomlarının elektronegatifliklerinin birbirine yakın olması sonucu bu atomlara bağlı olan metilen protonlarının aynı frekansta rezonansa gelerek beraber sinyal vermesinden kaynaklanmış olabilir.  $\delta = 7.70$  ve  $7.30$  ppm'deki dubletler benzen halkasındaki dört protona ait olup,  $\delta = 3.17$  ppm'deki triplet NCH<sub>2</sub> ve CH<sub>2</sub>I gruplarındaki sekiz protona aittir.  $\delta = 2.43$  ppm'deki singlet tosil grubuna ait protonlardan kaynaklanır.  $\delta = 2.15$  ppm'deki multipler ise C-CH<sub>2</sub>-C grubuna aittir. Bu piklerin integral değerleri 2:2:8:3:4 şeklindedir (Ek A.2). İlgili bileşiğe ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda ArC, NCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>I, CH<sub>3</sub>Ar ve CH<sub>2</sub> gruplarına ait kimyasal kayma değerleri sırası ile  $\delta = 141.32-124.90$ ,  $47.49$ ,  $47.49$ ,  $30.29$  ve  $19.24$  ppm'de görülmüştür. Bu spektral değerler bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir (Ek A.3). Kütle spektrumunda gözlenen m/z değeri  $508 [M+1]^+$  ve  $530 [M+Na]^+$  dur (Ek A.4). Elementel analiz sonuçlarının da hesaplanan değerlerle uyum içinde olması sentezlenen bileşiği desteklemektedir.

Porfirazin sentezi için kullanılan 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan (**6**) bileşiğinin sentezinde gerekli olan diğer bileşen N-tosil bis(3-merkaptopropil)amin (**4**) bileşiğidir. Bu bileşik Chak ve McAuley tarafından 2006 yılında N-tosilbis[3-(tosiloksi)propil] amin ve tiyoüre bileşikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bizim farklı bir yöntemle elde ettiğimiz bileşik üç ara basamak üzerinden sentezlenmiştir. İlk basamakta N-tosilbis(3-bromopropil)amin (**2**) bileşiği hazırlanmıştır. Bu bileşik için N-tosil-bis(3-(tosiloksi)propil)aminin kuru DMF'deki çözeltisi üzerine NaBr eklenip argon atmosferinde ve  $120$  °C'de 5.5 saat karıştırılır. Sürenin sonunda sıcakken süzülen reaksiyon karışımı 10-15 mL kalıncaya kadar evapore edilip buz-su karışımına dökülür. Bu sırada oluşan beyaz katı süzülüp bol su ile yıkandıktan sonra kurutulur. Beyaz katı metanolden kristallendirildiğinde  $79-80$ °C'de eriyen beyaz kristaller (**2**) %77 verimle elde edilmiştir. (**2**) bileşiğinin IR spektrumunda ArH, CH<sub>2</sub>, Tosil ve CH<sub>2</sub>Br gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla  $3032$ ,  $2940-2870$ ,  $1596$  ve  $454$  cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir (Ek A.5). Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda bileşiğe ait altı tür proton net bir şekilde görülmektedir.  $\delta = 7.72$  ppm'deki dublet azot atomuna komşu benzendeki protonlara,  $\delta = 7.35$  ppm'deki dublet ise metile komşu benzen protonlarına aittir.  $\delta = 3.41$  ppm'deki triplet CH<sub>2</sub>Br grubundaki protonlara,  $\delta = 3.23$  ppm'deki triplet ise NCH<sub>2</sub> grubundaki protonlara aittir.  $\delta = 2.42$  ppm'deki singlet

tosil grubundaki metil protonlarına ait olup  $\delta = 2.15$  ppm'deki multiplette C-CH<sub>2</sub>-C grubuna aittir. Bu piklerin integral değerleri beklenildiği gibi 2:2:4:4:3:4 tür (Ek A.6). Aynı bileşiğe ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda ArC, CH<sub>2</sub>Br, NCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Ar ve CH<sub>2</sub> gruplarına ait kimyasal kayma değerleri sırası ile  $\delta = 143.89-127.49, 48.16, 32.24, 30.54$  ve  $21.78$  ppm'de görülmüştür (Ek A.7). Bileşiğin kütle spektrumunda gözlenen m/z değeri 414 [M+1]<sup>+</sup> ve 436 [M+Na]<sup>+</sup> dır (Ek A.8). Elementel analiz sonuçlarının da hesaplanan değerler ile uyum içerisinde olması bileşiğin yapısını desteklemektedir.

İkinci basamakta N-Tosilbis(3-tiyasetoksipropil)amin (**3**) bileşiği, (**2**) bileşiğinin diklorometan:asetonitril (1:1) deki çözeltisine argon atmosferinde potasyum tiyoasetatın eklenmesiyle sentezlenmiştir. Reaksiyon 40°C'de 72 saat devam etmiş, İTK ile alümüne tabakada 95:5 kloroform: hekzan çözücü sistemi ile takip edilerek sonlandırılmıştır. Elde edilen ham ürün aynı çözücü sistemiyle alümüne kolondan temizlendiğinde % 68 verimle, açık kahverengi viskoz yağ (**3**) elde edildi. (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda, ArH, CH<sub>2</sub>, C=O ve tosil gruplarına ait gerilme titreşim frekansları sırasıyla, 3025, 2927-2870, 1694 ve 1598 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir (Ek A.9). Aynı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda  $\delta = 7.71-7.33$  ppm'de görülen dubletler benzen halkasındaki dört protona ait olup, 3.2 ppm'deki multiplet NCH<sub>2</sub> grubundaki dört protona aittir.  $\delta = 2.85$  ppm'deki multiplet ise SCH<sub>2</sub> grubundaki protonlara aittir.  $\delta = 2.40$  ppm'deki singlet karbonil grubuna komşu metil protonları ile tosil grubundaki metil protonlarından kaynaklanır.  $\delta = 1.82$  ppm'deki multiplet ise C-CH<sub>2</sub>-C grubundaki dört protona aittir (Ek A.10). Bu bileşiğe ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda C=O, ArC, NCH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Ar ve CH<sub>2</sub> gruplarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla,  $\delta = 195.55- 194.51, 143.47- 135.86, 47.45, 42.12, 30.6$  ve  $21.49$  ppm'de görülmüştür (Ek A.11). Kütle spektrumunda gözlenen m/z değeri 404.10 [M+1]<sup>+</sup> yapıyı desteklemektedir (Ek A.12). Elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerler ile uyum içerisinde dir.

N-Tosilbis(3-merkaptopropil)amin (**4**) bileşiğinin sentezi için, (**3**) bileşiğinin etanoldeki çözeltisine stokiometrik miktarda % 37'lik HCl çözeltisi eklenerek argon atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sürenin sonunda çözücüsü evapore edilip ham ürün kloroform ile çözülür. Kloroform fazı su ile yıkanıp MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulduktan sonra evapore edildiğinde keskin merkaptan kokulu bileşik (**4**) % 90 verimle sarı yağ halinde elde edildi. Bileşiğin IR spektrumunda, ArH, CH<sub>2</sub>,

-SH ve tosil gruplarına ait gerilme frekansları sırasıyla 3030, 2929-2866, 2571 ve 1598  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Ek A.13). IR spektrumundan elde ettiğimiz en önemli delil 2571  $\text{cm}^{-1}$ 'deki merkaptan grubuna ait gerilme frekansının varlığı ve başlangıç maddesinde gözlenen (C=O) gerilme frekansının kaybolmasıdır. Aynı bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda,  $\delta = 7.61-7.23$  ppm'deki dubletler aromatik protonları,  $\delta = 3.16$  ppm'deki triplet  $\text{NCH}_2$  protonlarını,  $\delta = 2.45$  ppm'deki dublet  $\text{SCH}_2$  protonlarını,  $\delta = 2.36$  ppm'deki singlet tosil grubundaki metil protonlarını ve  $\delta = 1.78$  ppm'deki multipllet C- $\text{CH}_2$ -C grubundaki protonları göstermektedir (Ek A.14). Bu bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda ArC,  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{SCH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Ar}$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarına ait kimyasal kayma değerleri sırası ile  $\delta = 143.11-126.77$ , 46.88, 45.75, 32.42 ve 21.28 ppm'de beklenildiği gibi ortaya çıkmaktadır (Ek A.15). Kütle spektrumundaki  $m/z = 320$   $[\text{M}+1]^+$  değeri yapıyı desteklemektedir (Ek A.16). Elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerler ile uyum içerisindedir.

Mağnezyum porfirazin sentezinde başlangıç maddelerinden biri olarak kullanılacak 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan (**6**) bileşiğinin sentezi için (**1**) ve (**4**) bileşiklerinin kuru DMF'deki çözeltileri kuru  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 'ün DMF'deki süspansiyonu üzerine, oda sıcaklığında, farklı şırıngalardan 12 saatin üzerinde bir sürede eş zamanlı olarak damlatılmıştır. Damlatma işlemi bittikten sonra bir gece daha aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılarak ham ürün metanolden kristallendirilmiştir. 'Aşırı seyreltik ortamda çalışma' yöntemi ile gerçekleştirilen bu reaksiyonda % 77 verimle 183-184°C'de eriyen, beyaz renkli N,N'-bistosil-1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan (**5**) bileşiği sentezlenmiştir. (**5**) bileşiğinin, kuru THF ve  $\text{LiAlH}_4$  süspansiyonu üzerine argon atmosferinde parça parça ilave edilip üç gün geri soğutucu altında kaynatılması sonucu tosil grupları kesilerek, mağnezyum porfirazin başlangıç maddesi olarak kullanacağımız 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan (**6**) bileşiği sentezlenmiştir.

(**5**) bileşiğine ait IR spektrumunda ArH,  $\text{CH}_2$  ve tosil gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3067-3025, 2958-2874 ve 1599  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Ek A.17). Bu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda  $\delta = 7.68-7.30$  ppm'deki dubletler aromatik protonları,  $\delta = 3.15$  ppm'deki multipllet  $\text{NCH}_2$  protonların,  $\delta = 2.58-2.45$  ppm'deki multipllet  $\text{SCH}_2$  protonlarını,  $\delta = 2.41$  ppm'deki singlet tosil grubundaki metil protonlarını ve 1.9 ppm'deki multipllet ise C- $\text{CH}_2$ -C protonlarını temsil etmektedir

(Ek A.18). Aynı bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda ArC,  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ,  $\text{SCH}_2$ , ve  $\text{CH}_2$  gruplarına ait kimyasal kayma değerlerinin  $\delta = 143.71$ - $127.48$ ,  $49.48$ ,  $30.19$ ,  $29.81$  ve  $21.75$  ppm'de sırası ile çıktığı görülmüştür (Ek A.19). Kütle spektrumunda gözlenen  $m/z = 571$   $[\text{M}+1]^+$  değeri ve elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerler ile uyumlu olması (**5**) bileşiğinin yapısını desteklemektedir (Ek A.20).

(**5**) bileşiğindeki tosil gruplarının kesilmesiyle elde edilen 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan (**6**) bileşiğinin IR spektrumundaki en belirgin özellik  $1599$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki tosil pikinin kaybolması ve  $3277$   $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{NH}$  pikinin görülmesidir (Ek A.21). Ayrıca  $2925$ - $2825$   $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2$ ,  $1629$   $\text{cm}^{-1}$ 'de N-H eğilme pikleri görülmüştür. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda dört tür proton görülmektedir.  $\delta = 2.75$  ppm'deki multipler  $\text{NCH}_2$  protonlarına,  $\delta = 2.60$  ppm'deki multipler  $\text{SCH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta = 2.55$  ppm'de NH protonları ve  $\delta = 1.75$  ppm'deki multiplerde ise C- $\text{CH}_2$ -C protonlarına aittir (Ek A.22). Aynı bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{SCH}_2$ , ve  $\text{CH}_2$  gruplarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 46.58$ ,  $29.02$ , ve  $28.31$  ppm'de beklenildiği gibi görülmüştür (Ek A.23). Yine aynı bileşiğin kütle spektrumunda gözlenen  $m/z = 263.16$   $[\text{M}+1]^+$  değeri ve elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyumlu olması bileşiğin yapısını desteklemektedir (Ek A.24).

5,8,16,23-tetratiya-1,12-diazabisiklo [10.7.7] heksakos-6-en-6,7-dikarbodinitril (**7**) bileşiği, (**6**) bileşiğinin kuru asetonitrildeki çözeltisinin argon atmosferinde  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ve 5,8-Ditiya-6,7-dikarbonitril-1,12-diiyododeka-6-en'in kuru asetonitrildeki süspansiyonunun üzerine eklenmesi ile ve (**6**) nolu bileşiğin kuru propiyonitrildeki çözeltisi ile 5,8-Ditiyadodek-6-en-6,7-dikarbonitril-1,2-di-p-toluensülfonat bileşiğinin kuru propiyonitrildeki çözeltisinin aşırı seyreltik ortamda,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  varlığındaki makrobisiklizasyonu ile sentezlenmiştir. Reaksiyonlar İTK ile (hekzan:kloroform, 2:3) ve (kloroform:metanol, 95:5) çözücü sistemleri ile izlenerek sonlandırılmıştır. Ham ürünler (kloroform:metanol, 95:5) çözücü sistemi ile silikajelle doldurulan kolonda temizlenmiştir. % 62 ve % 64 verimle bordo renkli yağ ürün elde edilmiştir. Bu bileşiğe ait IR spektrumunda  $\text{CH}_2$  ve  $\text{C}\equiv\text{N}$  gruplarına ait gerilme frekansları sırasıyla  $2952$ - $2812$  ve  $2204$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Ek A.25). Bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda ise  $\delta = 3.24$ - $1.75$  ppm'deki multipler  $\text{NCH}_2$  ve  $\text{SCH}_2$  gruplarına ait protonları,  $\delta = 1.65$ - $1.15$  ppm'deki multipler C- $\text{CH}_2$ -C

grubundaki protonları temsil etmektedir (Ek A.26). Aynı bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{SCH}_2$ , ve  $\text{CH}_2$  gruplarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 121.70, 56.06-54.20, 38.71-32.15, 30.06-28.51$  ppm olarak görülmüştür (Ek A.27). Kütle spektrumunda gözlenen  $m/z = 485$   $[\text{M}+1]^+$  değeri ve elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyumlu olması sentezlenen bileşiğinin yapısını desteklemektedir (Ek A.28).

Tetrakis(5,8,16,24-tetratiya-1,12-Diazabisiklo [10.7.7] heksakos-6-en) porfirazinato magnezyum (MgPz) (**8**) bileşiğinin sentezinde, (**7**)’den porfirazine geçmek için siklotetramer oluşumunda en etkin yöntem olan metal iyonunun template etkisinden yararlanmış ve bu amaçla literatürde tetrapirrol türevleri için yaygın bir şekilde kullanılan magnezyum iyonu tercih edilmiştir (Schramm ve Hoffman 1980, Polat ve Gül 2000). MgPz sentezi için, kuru n-bütanol içerisine Mg metali ve küçük bir parça iyot kristali ilave edilerek magnezyum bütoksit oluşturulmuş ve (**7**) bileşiğinin n-bütanoldeki süspansiyonu ilave edilerek siklotetramerizasyon sonucunda MgPz (**8**) yeşil renkli katı olarak % 34 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğe ait IR spektrumunda  $\text{CH}_2$  ve  $\text{C}=\text{N}$ , gruplarına ait gerilme titreşimleri  $2960-2874$  ve  $1632$   $\text{cm}^{-1}$ ’de çıkmaktadır (Ek A.29). Magnezyum porfirazin başlangıç maddesi (**7**) bileşiğinin IR spektrumunda ortaya çıkan  $\text{C}\equiv\text{N}$  titreşimine ait karakteristik  $2209$   $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikin kaybolması porfirazin oluşumunu desteklemektedir. MgPz bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{SCH}_2$  ve  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$  gruplarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 3.57, 3.12$  ve  $2.73-1.22$  ppm’de multipler olarak görülmüştür (Ek A.30). Bileşiğe ait kütle spektrumunda gözlenen  $m/z = 2038$   $[\text{M}+2\text{K}]^+$  değeri yapıyı desteklemektedir (Ek A.31). Elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerler ile uyum içindedir. Porfirazinlerin UV-vis spektrumları görünür bölgede Q bandı ve UV bölgede ise B bandı olarak adlandırılan iki şiddetli absorpsiyon bandı göstermektedirler (Kimura vd 2001).  $D_{4h}$  simetrisindeki MgPz bileşiği,  $675$  nm’de Q bandı ve  $344$  nm ve  $377$  nm’de B bandı vermiştir. Bu bandlar  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. MgPz bileşiğinin kloroform içinde  $1.10^{-5}$  M olarak hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumunda Q bandı  $\lambda_{\text{max}}/(\log \epsilon)$  değeri  $675$  (4.39) nm’de; soret (B) bandı geçişi ise  $377$  (4.49) ve  $344$  (4.50) nm’de gözlenmiştir (Ek A.32). Q bandındaki tek absorpsiyon ( $\lambda=675$  nm) yapının  $D_{4h}$  simetrik özelliğe sahip kare düzlem formda olduğunu göstermektedir.

1,2-Bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen **[9]** bileşiği literatürde belirtilenden farklı olarak yeni bir metotla sentezlenmiştir. Yeni metotta NaI, kuru asetonda çözüldükten sonra argon atmosferinde 1,2-Bis(2-tosiloksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen eklenip 30 °C'de 14 gün karıştırılmış, reaksiyon İTK ile (petrol eteri:etilasetat, 4:1) takip edilerek sonlandırılmış ve % 88 verimle açık sarı renkli, e.n. 148-149 °C olan katı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda ArH, CH<sub>2</sub> ve C≡N gruplarına ait gerilme titreşim frekansları 3077, 2958-2844 ve 2230 cm<sup>-1</sup>'de çıkmıştır (Ek A.33). Bileşiğin <sup>1</sup>H- NMR spektrumunda aromatik protonlar δ= 8.00 ppm'de singlet olarak çıkmıştır. Alifatik protonlar ise 3.70 ppm'de ICH<sub>2</sub> grubu ve δ = 3.50-3.38 ppm'de SCH<sub>2</sub> grubu protonları olarak ortaya çıkmıştır (Ek A.34). Bu bileşiğe ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda da; ArC, ArCN, SCH<sub>2</sub>, ve ICH<sub>2</sub> gruplarına ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla δ = 141.41, 129.49, 115.83, 110.37 ve 38.11 ppm'de görülmüştür (Ek A.35). Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z değeri 498 [M-2]<sup>+</sup> ve 502 [M+2]<sup>+</sup> olarak çıkmıştır (Ek A.36). Bileşiğin elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerler ile uyum içindedir.

Makrobisiklik ftalonitril (**10**) bileşiğinin sentezi için (**6**) bileşiği ile 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen bileşiğinin reaksiyonundan yararlanılmıştır. 1,9-ditiya-5,13-diazasikloheksadekan bileşiğinin kuru asetonitrildeki çözeltilisine argon atmosferinde Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 1,2-bis(2-iyodoetilmerkapt)-4,5-disiyanobenzenin asetonitrildeki çözeltilisi hızlıca ilave edilerek onbeş gün, 83°C'de geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyon İTK ile (7:2:1 kloroform:petrol eteri:metanol) ile takip edilerek sonlandırılmış ve % 67.5 verimle sarı renkli yağ madde elde edilmiştir. Bu bileşik (**6**) bileşiğinin 1,2-Bis(2-tosiloksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen (Gürek ve Bekaroğlu 1997) ile propiyonitrilli ortamda riflaks edilmesiyle de daha yüksek verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda ArH, CH<sub>2</sub> ve C≡N gruplarına ait gerilme titreşim frekansları 3043, 2924-2854, 2232 cm<sup>-1</sup>'de çıkmıştır (Ek A.37). Bileşiğin <sup>1</sup>H- NMR spektrumunda aromatik protonlar beklenildiği gibi δ = 7.58 ppm'de singlet olarak çıkmıştır. NCH<sub>2</sub> grubuna ait protonlar multipler halinde δ = 2.80 ppm'de, SCH<sub>2</sub> grubuna ait olanlar yine multipler olarak δ = 1.82-1.75 ppm aralığında ve CH<sub>2</sub> grubuna ait olanlarda δ = 1.22 ppm'de multipler olarak ortaya çıkmıştır (Ek A.38). Bu bileşiğe ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda da; ArCS, ArCH, ArCN, ArC, NCH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>, ve CH<sub>2</sub> gruplarına ait karbon atomlarının kimyasal kayma

değerleri sırasıyla  $\delta = 131.29, 126.12, 115.73, 113.67, 48.61, 29.28$  ve  $28.39$  ppm'de görülmüştür (Ek A.39). Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z$  değeri  $507 [M+1]^+$  olarak çıkmıştır (Ek A.40). Bileşiğin elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerler ile uyum içindedir.

Metalsiz ftalosiyanın bileşiği sentezi (**11**) dinitril türevinden gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin sentezinde, daha ılımlı şartlar içermesi sebebiyle Hanack'ın yöntemlerinden yararlanılmıştır (Drechsler vd 1999). Metalsiz ftalosiyanın sentezi için Schlenk tüpüne makrobisiklik ftalonitril bileşiği, protik çözücü olarak kuru *n*-pentanol ve kuvvetli bir organik baz olan DBU konulup argon atmosferinde 2.5 saat riflaks edilmiştir. Koyu yeşil renkli  $H_2Pc$  bileşiğine kloroform ile Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak temizlenmiş ve % 43 verimle ftalosiyanın elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda,  $3290\text{ cm}^{-1}$ 'de ftalosiyanın çekirdeğindeki NH titreşimleri ortaya çıkmış, ftalonitril bileşiğinin  $2231\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $C\equiv N$  piki kaybolmuştur. Ayrıca, NH, ArH,  $CH_2$ ,  $C=N$  gerilme titreşim frekansları sırasıyla  $3290, 3085, 2925-2862$  ve  $1645\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır (Ek A.41). Bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumunda  $\delta = 7.58$  ppm'deki singlet aromatik protonları,  $\delta = 3.05$  ppm'deki pikler  $NCH_2$  ve  $SCH_2$  protonlarını ve  $\delta = 1.11$  ppm'deki pikler ise  $C-CH_2-C$  protonlarını göstermektedir (Ek A.42). Bileşiğe ait kütle spektrumunda gözlenen  $m/z = 2026 [M]^+$  değeri yapıyı desteklemektedir (Ek A.43). Elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerler ile uyum içindedir.

Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin kloroform içinde  $1.10^{-5}$  M olarak hazırlanan çözeltisinin UV-vis spektrumunda görünür bölgede sinyal veren  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{max}/(\log \epsilon)$   $729 (4.49), 698 (4.53), 667 (4.39)$  nm'de gözlenmiştir. Soret bandına ait pikler ise  $438 (4.12)$  ve  $331 (4.50)$  nm'de görülmüştür (Ek A.44). Q bandı bölgesinde iki absorpsiyonun varlığı ( $\lambda = 729$  ve  $698$  nm) bileşiğin simetrisinin  $D_{2h}$  olduğunu ortaya koymaktadır.

Son olarak yine metalsiz ftalosiyandan (**11**) başlanarak kobalt (II) ftalosiyanın (**12**) sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda ArH,  $CH_2$  ve  $C=N$  gruplarına ait gerilme titreşim frekansları  $3025, 2921-2850$  ve  $1635\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Metalsiz ftalosiyanine ait  $3290\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen N-H gerilme frekansının kaybolması kobaltın ftalosiyanın koruna yerleştiğini göstermektedir (Ek A.45). Bileşiğe ait kütle



spektrumunda  $m/z = 2081.70$  ve  $2092$ 'de gözlenen pikler  $[M]^+$  ve  $[M+1/2H_2O+1]^+$  iyon piklerini ifade etmektedir (Ek A46, A47). Elementel analizinden bulunan değerler, hesaplanan değerler ile uyumludur. CoPc bileşiğinin  $1.10^{-5}$  M konsantrasyonunda kloroformda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spektrumu alındığında  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bandlarına ait pikler  $\lambda_{max}/(\log \epsilon)$  698 (4.60), 640 (4.39) nm'de, Soret bandına ait pikler ise 479 (4.63), 420 (4.95) ve 338 (5.12) nm'de ortaya çıkmıştır (Ek A.48). Q bandında bir tek absorpsiyonun varlığı ( $\lambda = 698$  nm) simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunu ve geometrisinin de kare düzlem oluşunu göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanine (**11**) göre dalga boylarında 20-25 nm daha kısa dalga boylarına kaymalar ve piklerde yayvanlaşma gözlenmiştir.

Üçüncü grup ftalosiyanın sentezi için öncelikle 3,3'-[(Piridinilmetil)imino]di-1-propanol (**13**) nolu bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. 3-kloro-1-propanol ile pikolil amin arasındaki reaksiyondan söz konusu bileşik sentezlenmiştir. Bileşiğe ait IR spektrumunda (Ek A.49), belirgin alifatik C-H gerilme frekansları  $2921-2850$   $cm^{-1}$ , azometin grubunun varlığı,  $1654$   $cm^{-1}$  ve yayvan O-H titreşimleri önerilen yapı ile uyumludur. Bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumunda (Ek A.50), piridine ait  $\delta = 8.41$ ,  $7.58$ ,  $7.21$  ve  $7.08$  ppm'de ortaya çıkan sinyaller, OH, ArCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub> ve CH<sub>2</sub> gruplarına ait sırası ile  $\delta = 4.82$ ,  $3.60-3.50$ ,  $2.50$  ve  $1.60$  ppm'lerde gözlenen kimyasal kayma değerleri yapıyı doğrulamaktadır. Bileşiğin  $^{13}C$ -NMR spektrumunda (Ek A.51) gözlenen piridine ve alifatik karbonlara ait OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>, ArCH<sub>2</sub> ve CH<sub>2</sub> rezonans değerleri,  $\delta = 159.72$ ,  $149.89$ ,  $137.72$ ,  $124.00$ ,  $123.06$  (ArC),  $62.19$ ,  $60.05$ ,  $52.87$  ve  $29.20$  ppm'de gözlenmekte olup yapıyı doğrulamaktadır. Bileşiğe ait kütle değeri ( $m/z = 225$ ) (Ek A.52) ve elementel analiz sonuçları da aynı doğrultudadır.

Ditiyal bileşiğinin sentezi (**14**) pek çok sentez denendikten sonra bulunan en pratik yoldur. Başlangıç maddesinde (**13**) gözlenmeyen -SH gerilme bandının  $2544$   $cm^{-1}$  gözlenmesi oluşumun en belirgin delillerinden birisidir (Ek A.53). Yeni bileşiğe ait  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR değerlerinde gözlenen farklılıklar,  $\delta = 3.25$  ppm'deki SH grubuna ait sinyal ve  $\delta = 30.98$  ppm'deki SCH<sub>2</sub> grubuna ait kimyasal kayma değeri önerilen oluşumu desteklemektedir (Ek A.54 ve Ek A.55). Moleküler iyon piki ( $m/z=257$ ) ve elementel analiz değerleride ayrıca yapıyı doğrulamaktadır.

Sübstitüe pikolil grubu taşıyan 16 üyeli makrosiklik (**15**), (**14**) nolu bileşik ile (**1**) nolu bileşiğin şırınga pompası ile seyreltik ortamda reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğe ait IR spektrumunda (Ek A.57), -SH grubuna ait gerilme bandının kaybolmasına karşılık tosil grubuna ait spesifik rezonansın ortaya çıkması  $1596\text{ cm}^{-1}$  makrosiklizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Yeni bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek A.58),  $\delta = 7.65$  ve  $7.30$  ppm'de ortaya çıkan ve tosil grubuna ait oldukları bilinen sinyallerin varlığı ve yine  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Ek A.59), aynı grubun, piridin'in yanı sıra tosil grubunun varlığına işaret eden ve  $\delta = 130.10$ ,  $128.08$ ,  $124.26$  ve  $122.45$  ppm'lerde gözlenen kimyasal kayma değerleri sunulan yapıyı doğrulamaktadır. Bileşiğin kütle spektrumunda  $m/z = 508$   $[\text{M}+1]^+$  de gözlenen moleküler iyon piki ve elementel analiz verileride aynı yapıyı işaret etmektedir.

Pikolil ve tosil grupları taşıyan 16 üyeli bu yeni makrosiklik bileşiğin THF'li ortamda  $\text{LiAlH}_4$  ile reaksiyonu sonucu tosil grubu kesilmiş ve bu durum bileşiğin (**16**) IR spektrumundan net olarak gözlenmiştir (Ek A.60). Karakteristik tosil frekansının  $1596\text{ cm}^{-1}$  kaybolmasına karşılık  $3296\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H gerilme frekansının ortaya çıkması öneriyi doğrulamaktadır. Bileşiğin kütle spektrumunda gözlenen moleküler iyon piki  $m/z = 354$   $[\text{M}]^+$  aynı sonucu desteklemektedir.

Tosil grubu kesilmiş makrosiklik yapıyı (**16**) dinitril grubu taşıyan (**17**) bileşiğe dönüştürebilmek için adı geçen bileşik 1,2-Bis(2-tosiloksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen ile kuru propiyonitril içinde geri soğutucu altında kaynatılmış ve reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Yeni bileşiğe ait IR spektrumunda makrosikliğe ait  $3296\text{ cm}^{-1}$ 'deki N-H gerilme bandının kaybolmasına karşılık  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna ait karakteristik gerilme frekansının  $2229\text{ cm}^{-1}$  ortaya çıkması ve bileşiğe ait  $m/z = 951$   $[\text{M}+1]^+$  pikinin kütle spektrumunda varlığı önerilen yapıyı destekler doğrultudadır.

Metalsiz ftalosiyenin sentezi (**18**) geleneksel metotla yapılmıştır. Sonuçta oluşan koyu yeşil renkli, beklenildiği gibi kloroformda çözünen bileşik karakteristik ftalosiyenin görüntüsündedir. Bileşiğe ait IR spektrumunda  $3290\text{ cm}^{-1}$  'de ortaya çıkan ve N-H gerilme frekansına karşılık gelen sinyal ve başlangıç maddesine ait  $2229\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  rezonansının kaybolması oluşan yapının metalsiz ftalosiyenin olduğunu işaret etmektedir. Bileşiğin UV-vis spektrumunda Q

band bölgesinde gözlenen iki absorpsiyon ( $\lambda= 727$  ve  $703$  nm) bu bileşğin  $D_{2h}$  simetrisinde olup metallsiz ftalosiyanın olduğunu ifade etmektedir.

## **ÖNERİLER**

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan her biri yeni bir basamaklı olan 16 yeni bileşiğin sentezi ve 2 bileşiğin de literatürde belirtilenden farklı bir yöntemle sentezi gerçekleştirilmiştir.  $N_2S_4$  türü karışık donörlü makrobisiklik dinitril bileşiklerinden (7) magnezyum porfirazin sentezi için, (10) bileşiği de metallsiz ftalosiyanın ve kobalt (II) ftalosiyanın sentezi için elde edilmiştir.  $N_2S_2$  türü karışık donörlü makrosiklik dinitril bileşiği de (17) metallsiz ftalosiyanın sentezi için elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısında azot ve kükürt gibi yumuşak donör atomlarının bulunmasından dolayı bu bileşikleri süstitüe grup olarak periferel konumlarda içeren (8), (11), (12) ve (18) bileşiklerinin geçiş metal iyonlarına karşı seçimli olarak ekstraksiyonlarda kullanılabilceği düşünölmektedir. Sadece (7), (10) ve (17) bileşiklerinin ekstraktör olarak kullanılacağı düşünöldüğünde bu grupları moleköl formölünde dört adet içeren (8), (11), (12) ve (18) bileşiklerine göre iyon bağlama özelliklerinin daha az olacağı düşünölmektedir.

Bu tür bileşiklerin azot atomlarından kuaternize edilerek suda çözünebilen katyonik yapılara dönüştürölmesiyle; biyolojik uygulamalarda, medikal ve fotodinamik kanser terapisinde, endüstriyel ve çeşitli çevre kirliliklerinin giderilebilmesi alanlarında etkin olarak kullanılabilcekleri literatürde çeşitli katyonik yapılar için belirtilmiştir (Lensen vd 2002).

Çok üyeli makrosiklik moleküller rotaksen oluşumuna da imkan sağlayabilir. Kriptantlar, ftalosiyanınler ve porfirazinlerin farklı ve çeşitli özelliklerinden dolayı çok geniş alanlarda kullanım olanağı bulmaları, bu tür bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır.

Diğer bir husus, bilindiği gibi toksik özellik gösteren ağır metal iyonlarının sudan ekstraksiyonu çalışmaları günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Özellikle

kirliliğe karşı veya değerli metallerin geri kazanımına yönelik yapılan çalışmalarda, değişik türdeki metal iyonlarına karşı farklı seçicilik gösterebilecek değişik makrosiklik yapıların sentezi üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Sentezlediğimiz bu yeni bileşiklerin bu tarz çalışmalarda da ayrıca değerlendirilebileceğini düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- Ahsen V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., 1988: Synthesis and Characterization of the Crown-Ether Containing Metal-Free and Metallo Novel Soluble Phthalocyanines. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp.401-406.
- Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., 1988: Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-ether-containing Phthalocyanine. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 401-406.
- Alessio, E., Macchi, M., Heath, S. L. and Marzilli, L. G., 1997: *Inorganic Chemistry*, Vol: **36**, pp.5614-5623.
- Ali, H., van Lier J.E., 1999: Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers. *Chem. Rev.*, Vol: **99**, pp.2379-2450.
- Armstrong, L. G. and Lindoy, L. F., 1975: *Inorg. Chem.*, Vol: **14**, pp.1322.
- Atkinson, I.M., Chartres, J.D., Groth, A.M., Lindoy, L.F., Lowe, M.P., Meehan, G.V., Skelton, B. W. And White, A.H., 2001: New Linked Macrocyclic Systems. Interaction of Palladium(II) and Platinum(II) with Tri-linked N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-donor Macrocycles and Their Single-ring Analogues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 2801-2806.
- Baguley, M.E., France, H., Linstead, R. P., Whalley, M., 1955: Coloring Matters of the Tetraazaporphyrine series. *J. Chem. Soc.*, pp. 3521-3525.
- Baumann, T. F., Nasir, M. S., Sibert, J. W., White, A. J. P., Olmstead, M. M., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M., 1996: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **118**, pp. 10479-10486.
- Bekaroğlu, Ö., 1972: Koordinasyon Kimyası, *İ.T.Ü. Kimya Fakültesi*, İstanbul, 594s.
- Blake, A.J. and Schroder, M., 1990: *Adv. Inorg. Chem.*, Vol: **35**: pp.1.
- Brandés, S., Lacour, S., Denat, F., Pullumbi, P., Guillard, R., 1998: Convenient Synthesis of new tetraazamacrocyclic-based macrobicycles. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 639-641.

- Brown, P.M., Spiers, D.B., Whalley, M., 1957:** *J. Chem. Soc.*, pp. 2882-2888.
- Buschmann, H. J., 1986:** The macrocyclic and cryptate effect. Influence of structural changes on the complexation behaviour of aza crown ethers and cryptands in different solvents. *Inorg. Chim. Acta*, Vol: **120**, pp. 125-129.
- Chak, B., McAuley, A., Whitcombe, T. W., 1996:** Novel Geometries Exhibited by Three Palladium(II) Macrocyclic Complexes: Crystal and Solution Structures. *Inorganica Chimica Acta*, Vol: **246**, pp. 349-360.
- Chak, B. C. M. And McAuley, A., 2006:** The synthesis and characterization of the pendant-armed ligand N,N'-bis(2'-pyridylmethyl)-1,7-dithia-4,11-diaza cyclotetradecane (L<sub>4</sub>) and crystal structures of L<sub>4</sub> and the copper(II) complex [Cu(L<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>- Crystal structure of the nickel(II) complex of N-(2'-pyridylmethyl)-1,4,7-trithia-11-azacyclotetradecane(L<sub>2</sub>), [Ni(L<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>CN<sup>1</sup>. *Can. J. Chem.*, Vol: **84**, 187-195 .
- Chartres, J. D., Lindoy, L. F. and Meehan G. V., 2006:** New Heterotopic, Linked Macrocyclic Systems Derived From Selectively Protected Macrocycles. *Tetrahedron*, Vol:**62**, pp. 4173-4187.
- Christie, R. M., Deans, D. D., 1989:** *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2*, pp. 193-198.
- Constable, E.C., 1990:** Metals and Ligand Reactivity, *Horwood Limited*, England, 308s.
- Cook, A.H., Linstead, R. P., Noble, E.G., 1937:** *J. Chem. Soc.*, pp. 9929-9933.
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thomson, A. J., Harrison, K. J., 1988:** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 2453-2458.
- Cooper, S. J., 1992:** Crown Compounds Towards Future Applications, *VCH-Publishers Inc.*, pp. 649-673.
- Cox, B.G., Firman, B., Schneider, I., Schneider, H., 1981:** Effects of substituents on the stability and kinetics of alkali metal cryptates in methanol. *Inorg. Chim. Acta*, Vol: **49**, pp. 153-158.
- Dantz, D. A., Buschmann, H. J., Schollmeyer, E., 1998:** Effects of the benzosubstitution of cryptands for the complex formation between protons, alkali and alkaline earth cations in water. *Polyhedron*, Vol:17, pp. 1891-1895.
- Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W.A., 1975:** Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline). *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **97**, pp. 4519-4527.

- Derkacheva, V.M., Luk'yanets, E.A.**, 1980: Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, Vol: **50**, pp. 1874-1878.
- Dietrich, B.**, 1993: Design anion receptors: Applications, *Pure and Appl. Chem.*, Vol: **65**, pp. 1457-1464.
- Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P., Blanzat, J.**, 1973: Syntheses Et Properties Physiques de Systemes Diaza - Polyoxa - Macrobicycliques. *Tetrahedron*, Vol : **29**, pp. 1629-1645.
- Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P.**, 1969: Diaza-polyoxa Macrocycles et Macrobicycles. *Tetr. Letters*, Vol: **34**, pp. 2885-2888.
- Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P.**, 1969: Les Cryptates. *Tetr. Letters*, Vol: **10**, pp. 2889-2892.
- Doppelt, P., Huille, S.**, 1990: *New J. Chem.*, Vol: **14**, pp. 607-609.
- Drechsler, U., Pfaff, M., Hanack, M.**, 1999: Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy. *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 3441-3453.
- Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998: Synthesis of Hexadecaalkyl-Substituted Metal Phthalocyanines., *Synthesis*, pp. 1760-1764.
- Ehrlich, L. A., Skrdla, P. J., Jarrell, W., Sibert, J. W., Armstrong, N. R., Saavedra, S. S., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M.**, 2000: *Inorg. Chem.*, Vol: **39**, pp. 3963-3969.
- Falk, J. E.**, 1975: Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, New York.
- Farrell, N. P., Murray, A. J., Thornback, J. R., Dolphin, D.H., James, B.R.**, 1978: Phthalocyanine complexes of ruthenium(II). *Inorg. Chim. Acta*, Vol: **28**, pp. L144-L146.
- Ficken, G. E., and Linstead, R. P.**, 1952: Tetracyclo hexeno-tetrazoporphin, Conjugated Macrocycles-Part XXIII. *J. Chem. Soc.*, Vol:**19**, pp. 4846-4854.
- Ficken, G. E., Linstead, R. P.**, 1952: *J. Chem. Soc.*, pp. 4846-4854.
- Fitzgerald, J., Taylor, W. and Owen, H.**, 1991: *Synthesis*, pp. 686.
- Forsyth, T.P., Williams, D. B. G., Montalban, A.G., Stern, C. L., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M.**, 1998: *J. Org. Chem.*, Vol: **63**, pp. 331-336.



- Gonca, E., ve Gül A.,** 2005: Periferel Fosforlu ve Naftalenligruplar İçeren Porfirazinler. *İTÜdergisi/c fen bilimleri*, Vol: 3, pp. 40-50.
- Gök, Y., Kantekin, H., Bilgin, A., Mendil, D., Değirmenciöğlu, I.,** 2001: Synthesis and Characterization of New metal-free Phthalocyanine Substituted With Four Diazaetrathia Macrobicyclic Moieties. *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, pp. 285-286.
- Groth, A. M., Lindoy, L. F. and Meehan, G. V.,** 1996: New Linked Macrocyclic Systems Derived From Selectively Protected S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Macrocycles. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 1553-1558.
- Gündüz, T.,** 1976: Koordinasyon Kimyası, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayını*, Ankara, 324s.
- Gürek, A. and Bekaroğlu, Ö.,** 1997: Tetrathia Macrocycle- bridged Dimeric with Hexakis (alkilthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines. *J. Porph. and Phthalocyanines*, Vol: 1, pp. 1077-1080.
- Gürek, A. G.,** 1996: Tetratiya Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 132s.
- Hanack, M., Heckmann H. and Polley, R.,** 1998: Phthalocyanines and Related Compounds: Methods of Organic Chemistry (Herrmann, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S. R. and Williams, A. L., Eds.), Houben-Weyl, Stuttgart, pp. 717-727.
- Hanack, M., Schneider, T., Barthel, M., Shirk, S.J., Flom, S.R., Pong, R.G.S.,** 2001: Indium Phthalocyanines and Naphthalocyanines for Optical Limiting. *Coord. Chem. Rev.*, pp. 235-258.
- Heumann, K. G., Schiefer, H. P.,** 1981: Separation of Calcium Isotopes with Cryptand Complexes. *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.*, Vol: 36, pp. 566-570.
- Iengo, E., Zagrandò, E., Alessio, E.,** 2003: *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 2371-2384.
- Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., Bruening, R. L.,** 1991: Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations and Anions. *Chem. Rev.*, Vol: 91, pp. 1721-2085.
- Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., Bruening, R. L.,** 1995: Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules. *Chem. Rev.*, Vol: 95, pp. 2529-2586.

- Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J.,** 1985: Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocyclic Interaction. *Chem. Rev.*, Vol: 85, pp. 271-339.
- Izatt, R. M., Christensen, J. J.,** 1987: Synthesis of Macrocycles, *John Wiley and Sons*, 447s.
- Izatt, R. M.,** 1992: Preparation and Cation Complexing Properties of Some Macropoly-Cyclic Ligands. *J. Org. Chem.*, Vol: **57**, pp. 3166-3173.
- Kabay, N., Söyleyici, S., Gök, Y.,** 2009: The Synthesis and Characterization of Novel Metalloporphyrazine Containing Crown Ether Linked Calix [4] arene Moieties. *Inorganic Chemistry Communications*, Vol: **12**, pp. 304-307.
- Kantekin, H., Rakap, M., Gök, Y., Şahinbaş, H. Z.,** 2007: Synthesis and Characterization of New Metal-free and Nickel(II) Complex Containing Macrocyclic Moieties. *Dyes and Pigments*, Vol: **74**, pp. 21-25.
- Karadeniz, H., Gök, Y., Kantekin, H.,** 2007: The Synthesis and Characterization of New Metal-free and metalloporphyrazine Containing Macrobicyclic Moieties. *Dyes and Pigments*, Vol: **75**, pp. 498-504.
- Kasuga, K., Ando, M., Morimoto, H.,** 1986: The Radical Formation of Diphthalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium (III) and Yttrium(III) with p-Benzo-Quinone. *Inorg. Chim. Acta*, Vol: **112**, pp. 99-101.
- Kempa, A., Dobrowolski, J.,** 1988: Palladium Phthalocyanine and Its Polymorphic Forms. *Can. J. Chem.*, Vol: **66**, pp. 2553-2555.
- Kettle, S. I. A.,** 1998: Physical Inorganic Chemistry, *Oxford University Press*, New York.
- Kimura, M., Hamakawa, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.,** 2001: Synthesis of Multicomponent Systems Composed of One Phthalocyanine and Four Terpyridine Ligands. *Inorg. Chem.*, Vol: **40**, pp. 4775-4779.
- Kluiber, R. W. and Sasso, G.,** 1970: Some Reactions of Bis(N-Haloalkylsalicylaldiminato)-nickel (II) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, Vol: **4:2**, pp. 226-230.
- Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y., Osa, T.,** 1995: Reiospecific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines. *Inorg. Chem.*, Vol: **34**, pp. 1636-1637.
- Koçak, M., Cihan A., Okur, A.İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 2000: Novel crown-ether- substituted phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, Vol: **45**, pp. 9-14.

- Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.**, 1986: Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 932-933.
- Krakowiak, K. E., Bradshaw, J. S., Dalley, N. K., Zhu, C., Yi, G., Curtis, J.C., Li, D., Izatt, R. M.**, 1992: Preparation and Cation Complexing Properties of Some Macropoly-Cyclic Ligands. *J. Org. Chem.*, Vol: **57**, pp. 3166-3173.
- Krakowiak, K. E., Bradshaw, J. S., Izatt, R.M.**, 1993: Improved Methods for the Synthesis of Aza-Crown Macrocycles and Cryptands. *Synlett.* pp. 611-620.
- Kubiak, R and Waskowska, A.**, 2003: From  $\text{In}_2\text{Pc}_3$  to  $[(\text{InPc})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{-4-Mepy}$  and  $\text{InPcH}_2$  and  $\text{H}_2\text{Pc}$ . Determining role of Water. *J. Molecular Structure*, pp. 649.
- Kudrevich, S., Brasseur, N., La Madeleine, C., Gilbert, S., van Lier, J.E.**, 1997 Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives. *J. Med. Chem.*, Vol: **40**, pp. 3897-3904.
- Lange, S. J., Sibert, J. W., Stern, C. L., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M.**, 1995: Macrocyclic Dithiomaleonitrile Derivatives Containing Sulfur and Nitrogen Heteroatoms. *Tetrahedron*, Vol: **51**, pp. 8175-8188.
- Lee, S., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M.**, 2001: *J. Org. Chem.*, Vol: **66**, pp. 461-465.
- Lehn, J. M., Simon, J. And Wagner, J.**, 1977: *Nouv. J. Chim.* Vol: **1**, pp. 77.
- Lehn, J.M.**, 1978: Cryptates: The Chemistry of Macropolycyclic Inclusion Complexes. *Acc. Chem. Res.*, pp. 49-57.
- Lensen, M. C., Castriciano, M., Coumans, R. G., Foekema, J., Rowan, A. E., Scolaro, L. M., Molte, R. J. M.**, 2002: Hexakis (pyridyl-functionalized porphyrinato) Benzene as a Buildingblock for the Construction of Multi-Chromophoric Arrays, *Tetrahedron Letters*, Vol: **43**, pp. 9351-9355.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.**, 1996: Phthalocyanines Properties and Applications, *VCH*, New York.
- Linstead R. P. and Whalley M.**, 1952: Conjugated Macrocycles, Part XXII, Tetraazaporphin and Its Metallic Derivatives. *J. Chem. Soc.*, Vol: **25**, pp. 4839-4854.
- Linstead, R. P.**, 1953: *J. Chem. Soc.*, pp. 2873-2884.
- Linstead, R. P., Noble, E. G., Wright, J. M.**, 1937: *J. Chem. Soc.*, pp. 911-921.

- Linstead, R. P., Whalley, M.**, 1952: In *J. Chem. Soc. Lond*, pp. 4839-4844.
- Liotta, C. L.**, 1978: Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, *Academic Pres*, New York.
- Luk'yanets, E.A.**, 1999: Phthalocyanines as Photosensitizers in Photodynamic Therapy of Cancer. *J. Porphyrines and Phthalocyanines*, Vol: **3**, pp. 424-432.
- Andre, J. J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.-J., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M., Simon, J.**, 1985: Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium. *Chem. Phys. Lett.*, Vol: **115**, pp. 463-466.
- Marks, T.J., Stojakovic, D. R.**, 1978: Large metal ion-centered template reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolino) uranium (VI) and Its Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **100**, pp. 1695-1705.
- Meller, A., Ossko, A.**, 1972: Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, *Monatsh. Chem.*, Vol: 103, pp. 150-155.
- Melson, G. A.**, 1979: Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, *Plenum Pres*, New York, 663s.
- Montanari, F., Tundo, P.**, 1981: Polymer-Supported Phase-Transfer Catalysts Crown Ethers and Cryptands Bonded by a Long Alkly Chain to a Polystyrene Matrix. *J. Org. Chem.*, Vol: **46**, pp. 2125-2130.
- Nostrum, C. F. V., Fraciscus, B. G., Brussaard, H., Kooijman, H., Veldman, N., Spek, A. L. Schhoonman, J., Feiters, M. C. and Nolte R. J. M.**, 1996: Dithiacrown Ether Substituted Porphyrazines: Synthesis, Aggregation in Solution by Complexation of Transition-Metal Ions, *Inorg. Chem.*, Vol: **35**, pp. 959-969.
- Pedersen C. J.**, 1967: Cyclic Polyethers and their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **89**, pp. 7017-7036.
- Pedersen C. J.**, 1967: Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **89**, pp. 2495-2500.
- Pedersen, C. J.**, 1970: Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **92**, pp. 386.
- Pedersen, C. J.**, 1971: Macrocyclic Polyether sulfides. *J. Org. Chem. Soc.*, Vol: **36**, pp. 254-257.
- Perin D. D., Armarego W. L. F.**, 1988: Purification of Laboratory Chemicals. *Pergamon Pres*.

- Polat, M. ve Gül, A.**, 2000: Synthesis of New Porphyrazines with Tertiary or Quaternized Aminoethyl Substituents, *Dyes and Pigments*, Vol: **45**, pp. 195-199.
- Rosen, W., Busch, D. H.**, 1969: Nickel(II) Complexes of Cyclic Tetradentate Thioethers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **91**, pp. 4694-4698.
- Schauzer, G. N., Kohnle, J.**, 1964: Coenzym B-12 Modelle. *Chem. Ber.*, Vol: **97**, pp. 3056-3064.
- Schramm, L. E. S., Hoffman, B. M.**, 1980: *Inorg. Chem.*, Vol: **19**, pp.383-385.
- Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J.H.**, 1993: Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution. *J. Phys. Chem.*, Vol: **97**, pp. 6069-6073.
- Sibert, J. W., Baumann, T. F., Williams, D. J., White, A. J. P., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M.**, 1996: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **118**, pp. 10487-10493.
- Siegfried, L. and Kaden, T. A.**, 1984: Synthesis and  $\text{Cu}^{2+}$ -Complexes of a Series of 12-, 14- and 16-Membered cis- and trans-  $\text{N}_2\text{S}_2$ - Macrocycles. *Helvetica Chimica Acta*, Vol: **67**, pp. 29-38.
- Simmons, H. E., Park, C. H.**, 1968: Macrobicyclic Amines I. Out-in Isomerism of 1,(k+2)- Diazabicyclo[k.l.m]alkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **90**, pp. 2428-2429.
- Steed, J. W., Atwood, J. L.**, 2000: Supramolecular Chemistry, *John Wiley and Sons*, 745s.
- Thompson, M.C., and Busch D. H.**, 1964: Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in Situ. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **86**, pp. 3651-3656.
- Tunalı, N. K., Özkar, S.**, 1993: Anorganik Kimya, *Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi*, Ankara.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M.**, 1987: A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **109**, pp. 5119-5122.
- Tümmeler, B., Maass, G., Weber, E., Wehner, W., Vögtle, F.**, 1977: Noncyclic Crown-Type Polyethers, Pyridinophane Cryptands, and Their Alkali Metal Ion Complexes: Synthesis, Complex Stability, and Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **99**, pp. 4683-4689.

- Weber, J.H., Busch, D.H.**, 1965: Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 4<sup>I</sup>, 4<sup>II</sup>, 4<sup>III</sup>-Tetrasulfophthalocyanine. *Inorg. Chem.*, Vol: 4, pp. 469-471.
- Woehrle, D., Gitzel, I., Okuro, S. and Aono, S.**, 1985: *J. Chem. Soc.-Perkin Trans.* 2, pp. 1171.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shingehara, K. and Yamada, A.**, 1993: A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted-1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 194-196.
- Yano, T., Ushijima, T., Sasaki, M., Kobayashi, H. and Ueno, K.**, 1972: *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol: 45, pp. 2452.
- Yıldız, S. Z.**, 1998: Yeni 24-Üyeli Azot-Oksijen Karışık Donörlü Simetrik Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, 122s.
- Zeigler, K.**, 1955: Methoden der Organische Chemie, *Houben-Weyl-Müller*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 729 s.
- Zhang, X. X., Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Krakowiak, K. E.**, 1998: Approaches to Improvement of Metal Ion Selectivity by Cryptands. *Coord. Chem. Rev.*, Vol: 174, pp. 179-189.
- Zhao, M.**, 2004: Peripherally Functionalized Porphyrazines: Synthesis and Characterization of Schiff Base Tetraazaporphyrins., Doktora tezi, *Northwestern University*, Evanston, Illinois, 205s (2-17s).

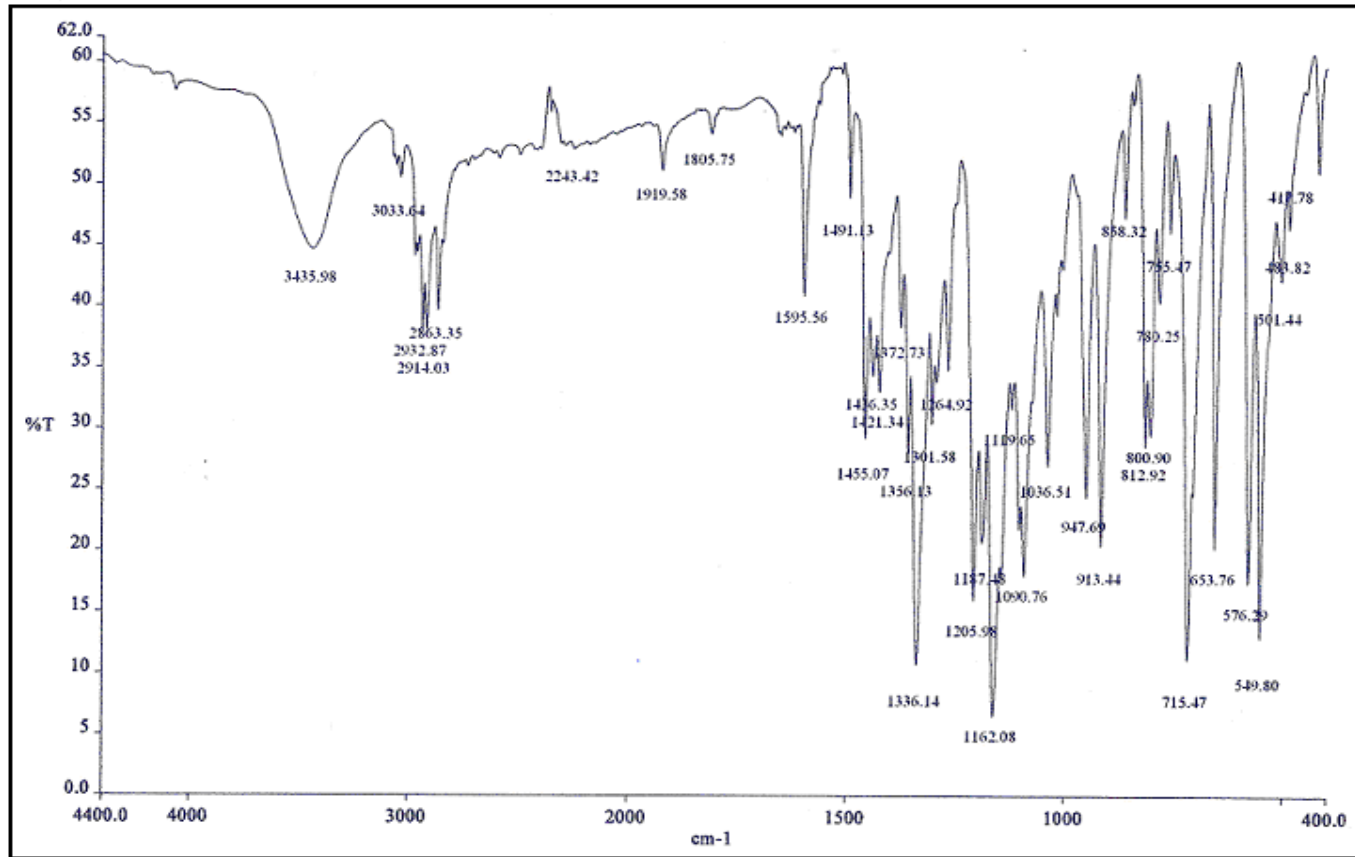
## **EKLER**

- EK A.1 :** (1) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.2 :** (1) Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu
- EK A.3 :** (1) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu
- EK A.4 :** (1) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.5 :** (2) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.6 :** (2) Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu
- EK A.7 :** (2) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu
- EK A.8 :** (2) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.9 :** (3) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.10 :** (3) Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu
- EK A.11 :** (3) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu
- EK A.12 :** (3) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.13 :** (4) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.14 :** (4) Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu
- EK A.15 :** (4) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu
- EK A.16 :** (4) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.17 :** (5) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.18 :** (5) Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu
- EK A.19 :** (5) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

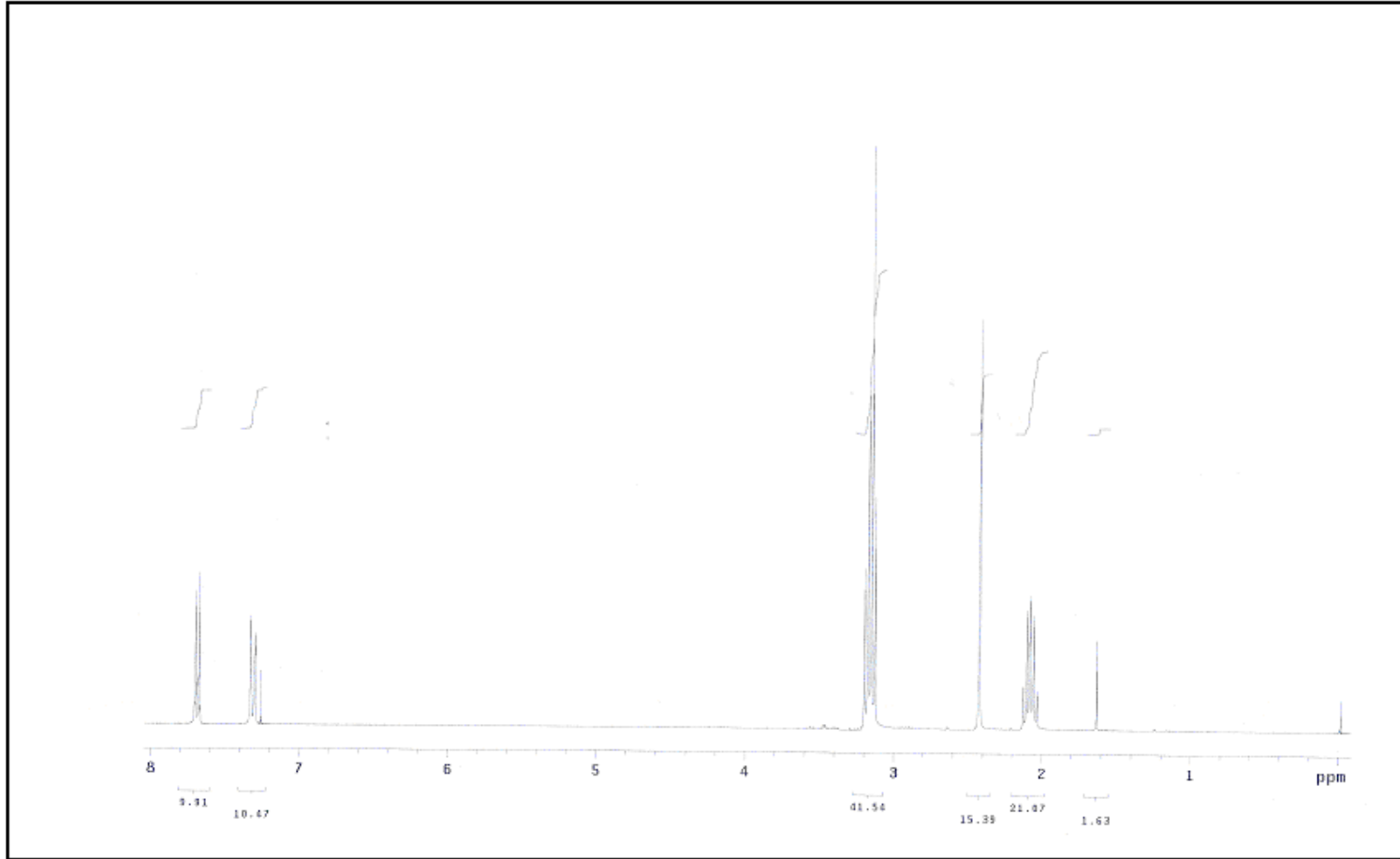
- EK A.20 :** (5) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.21 :** (6) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.22 :** (6) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu
- EK A.23 :** (6) Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu
- EK A.24 :** (6) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.25 :** (7) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.26 :** (7) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu
- EK A.27 :** (7) Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu
- EK A.28 :** (7) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.29 :** (8) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.30 :** (8) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu
- EK A.31 :** (8) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.32 :** (8) Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1 \times 10^{-5}$ M)
- EK A.33 :** (9) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.34 :** (9) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu
- EK A.35 :** (9) Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu
- EK A.36 :** (9) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.37 :** (10) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.38 :** (10) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu
- EK A.39 :** (10) Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu
- EK A.40 :** (10) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.41 :** (11) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.42 :** (11) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu
- EK A.43 :** (11) Nolu bileşiğin kütle spektrumu



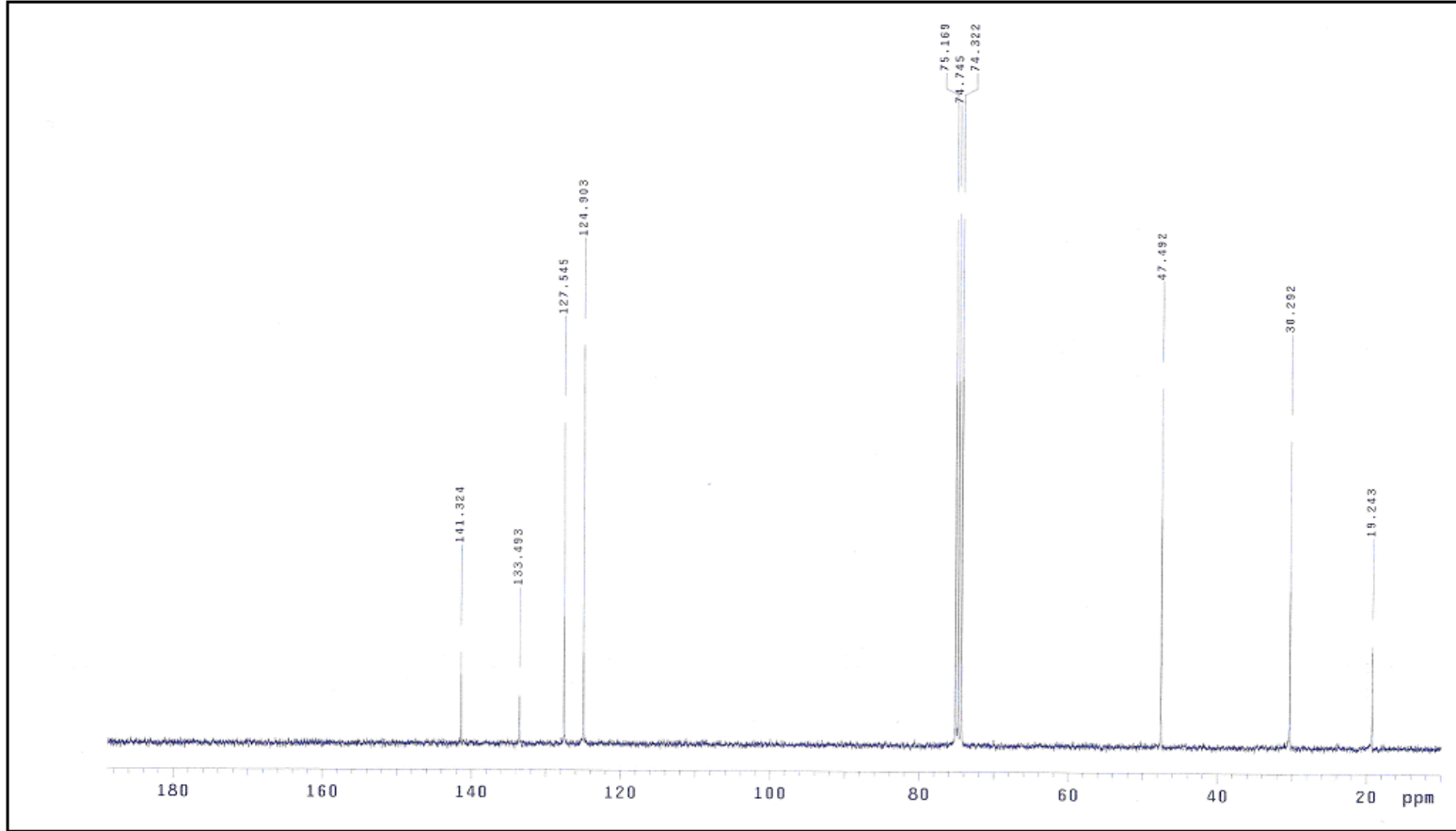
- EK A.44 :** (11) Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ )
- EK A.45 :** (12) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.46 :** (12) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.47 :** (12) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.48 :** (12) Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ )
- EK A.49 :** (13) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.50 :** (13) Nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu
- EK A.51 :** (13) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu
- EK A.52 :** (13) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.53 :** (14) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.54 :** (14) Nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu
- EK A.55 :** (14) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu
- EK A.56 :** (14) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.57 :** (15) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.58 :** (15) Nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu
- EK A.59 :** (15) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu
- EK A.60 :** (15) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.61 :** (16) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.62 :** (16) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.63 :** (17) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.64 :** (17) Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- EK A.65 :** (18) Nolu bileşiğin IR spektrumu
- EK A.66 :** (18) Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ )



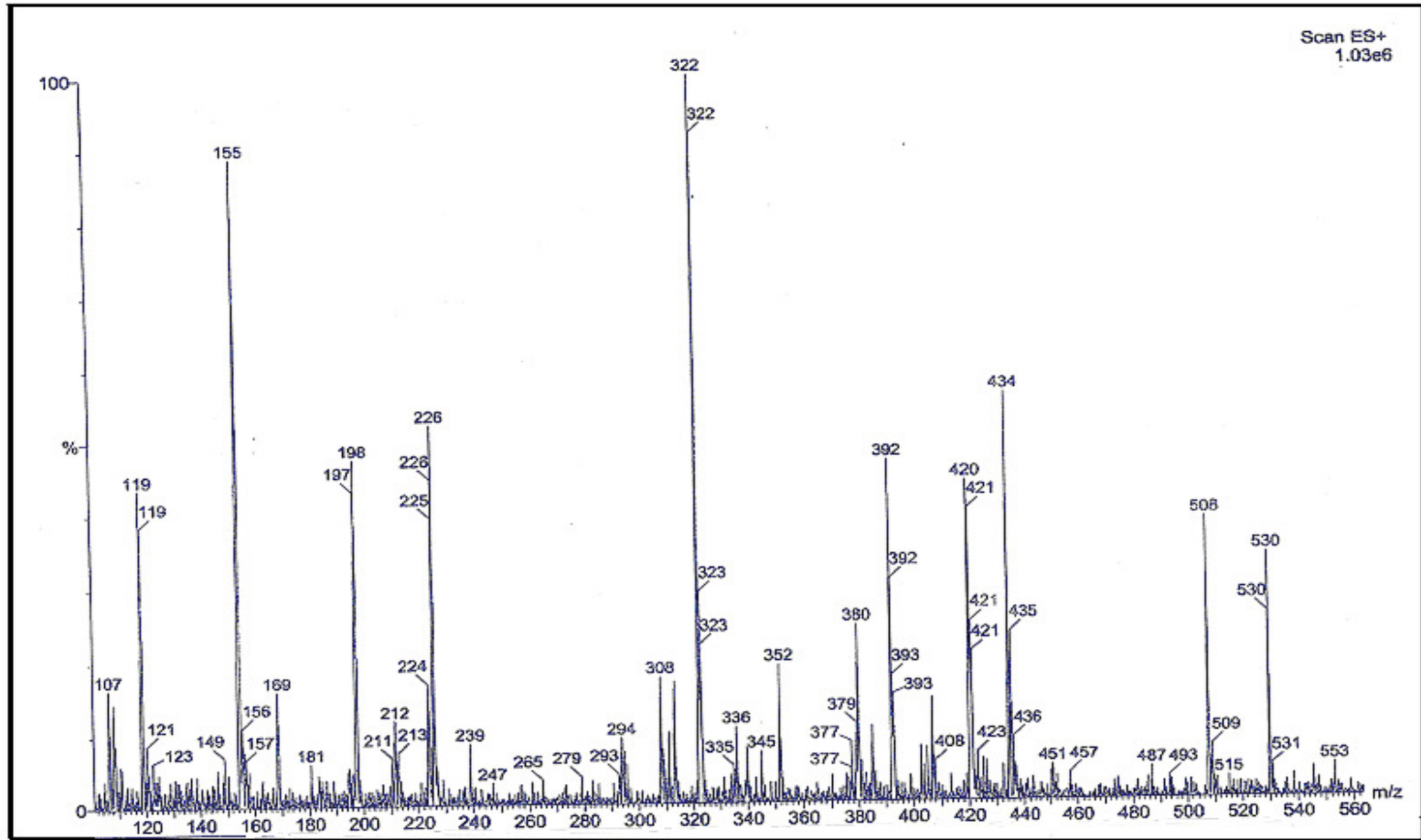
Ek A.1: (1) Nolu bileşğin IR spektrumu



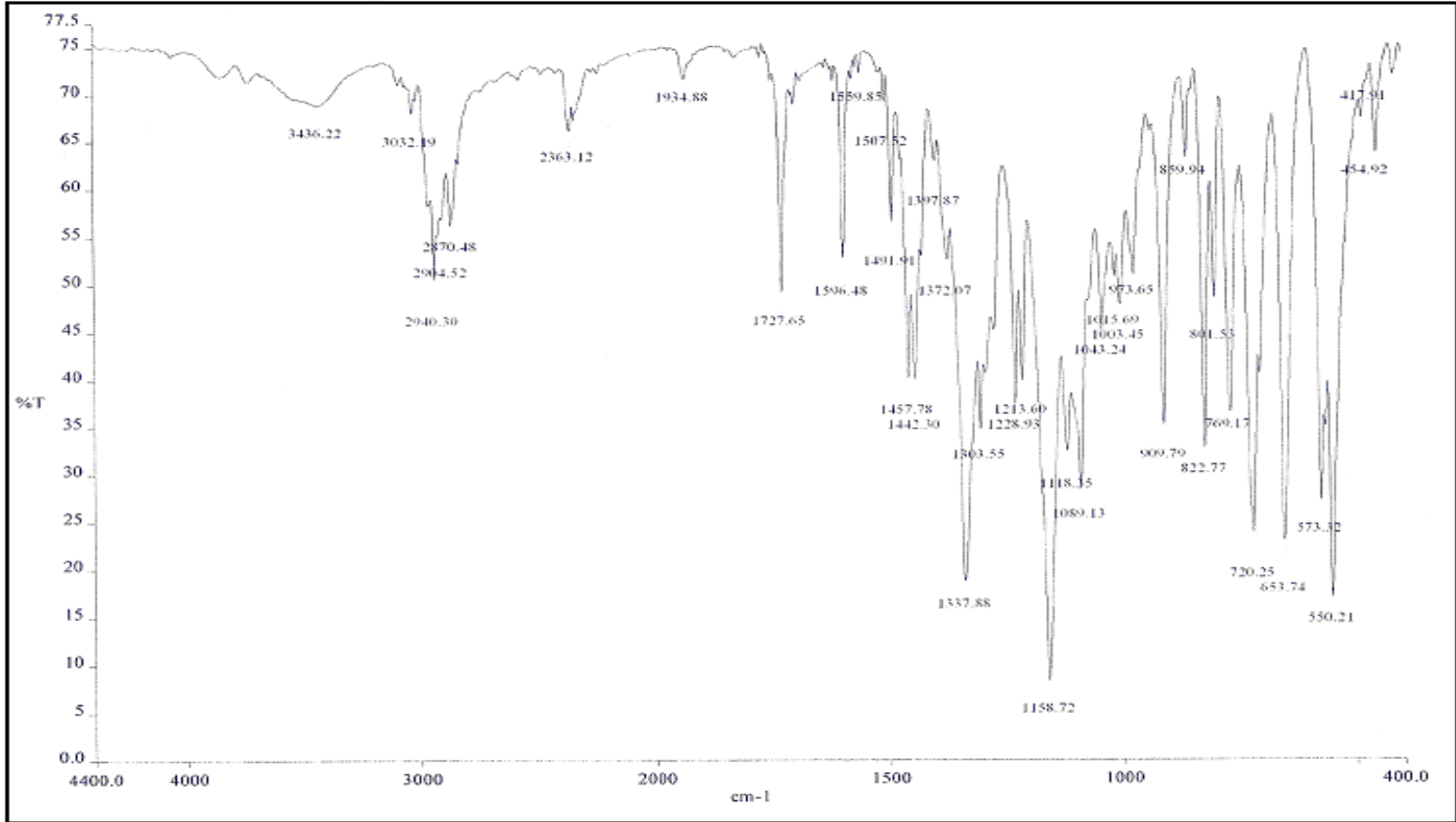
Ek A.2: (1) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



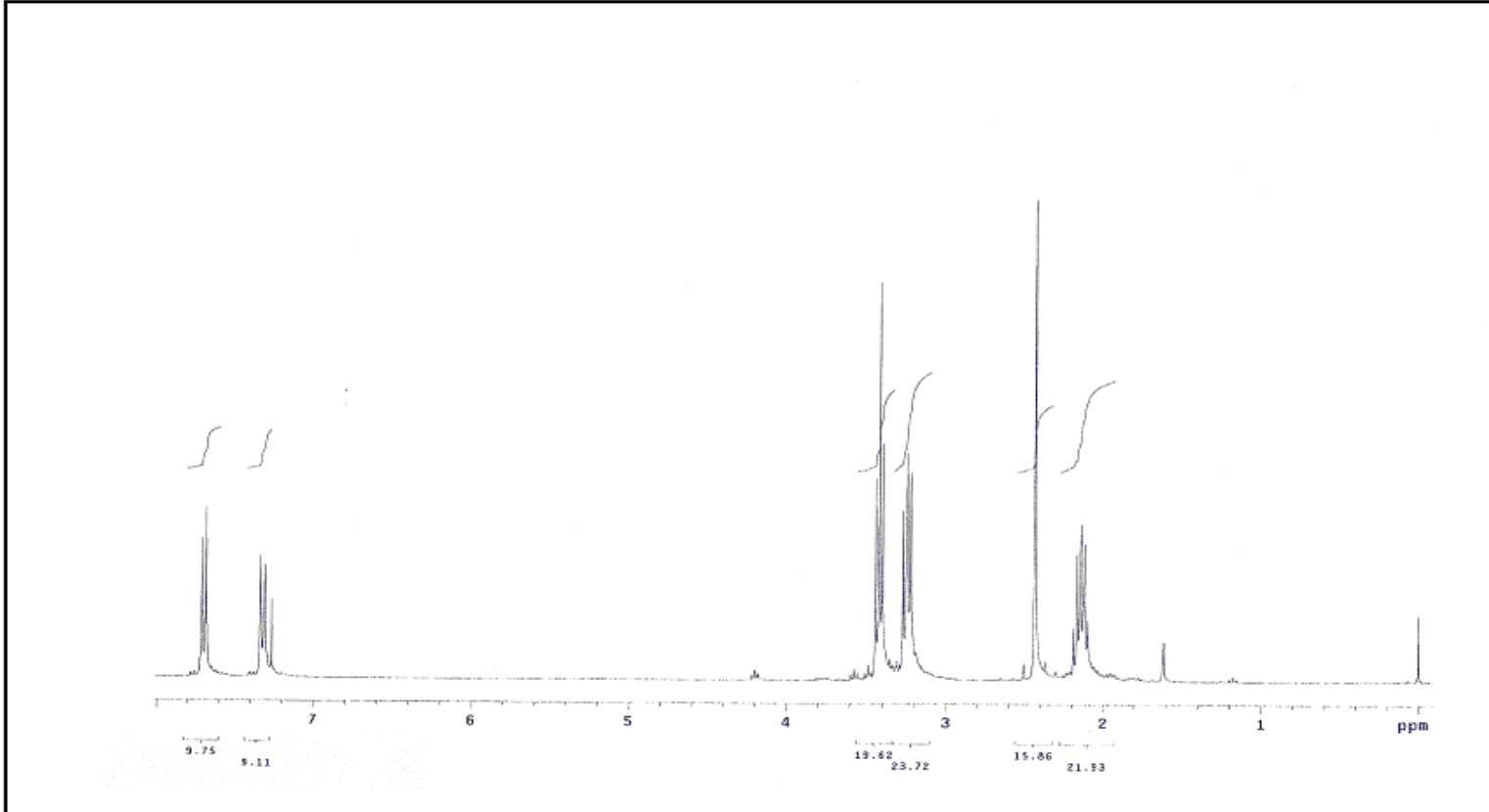
**Ek A.3:** (1) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



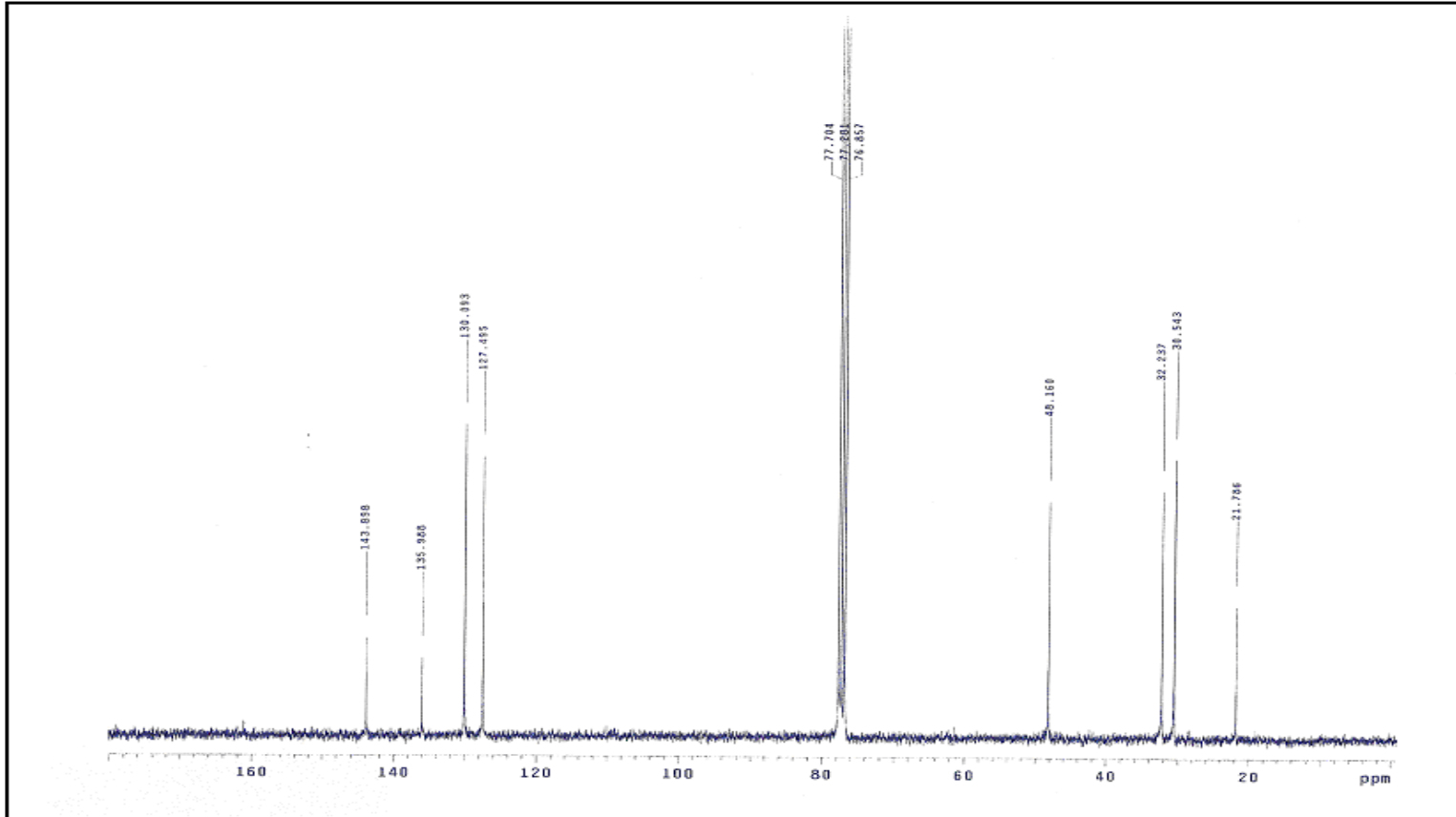
Ek A.4: (1) Nolu bileşğin kütle spektrumu



Ek A.5: (2) Nolu bileşğin IR spektrumu

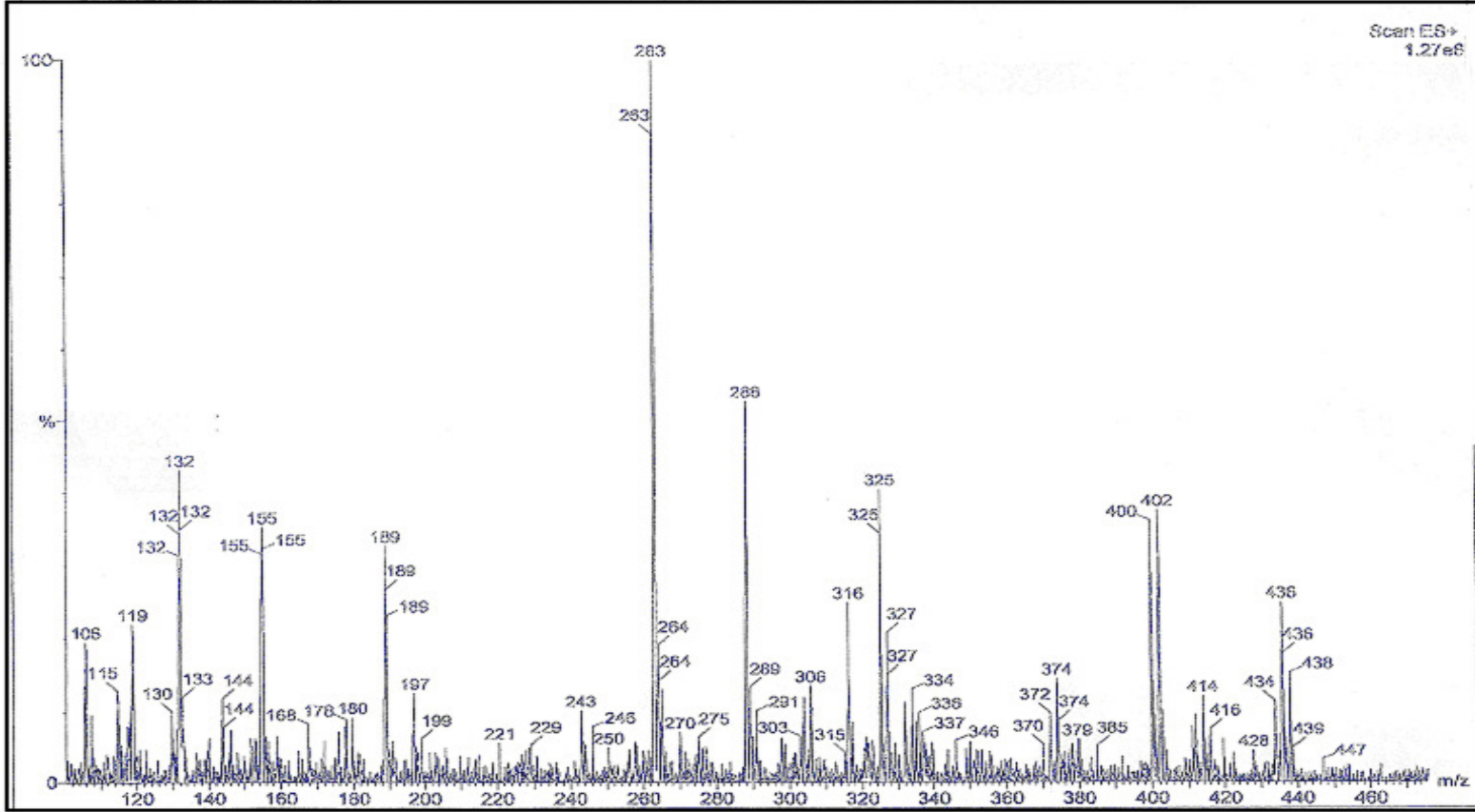


**Ek A.6:** (2) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

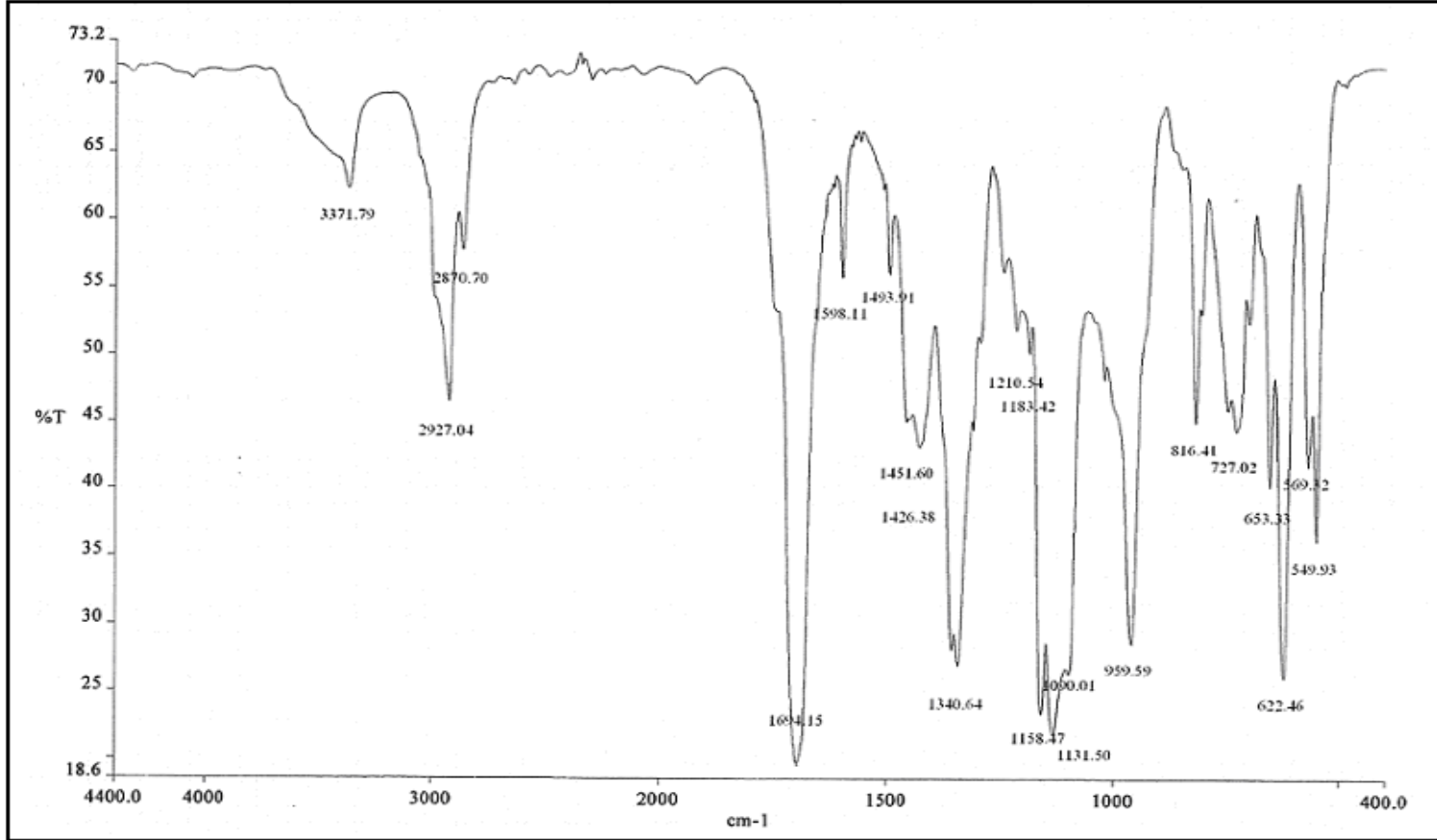


Ek A.7. (2) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

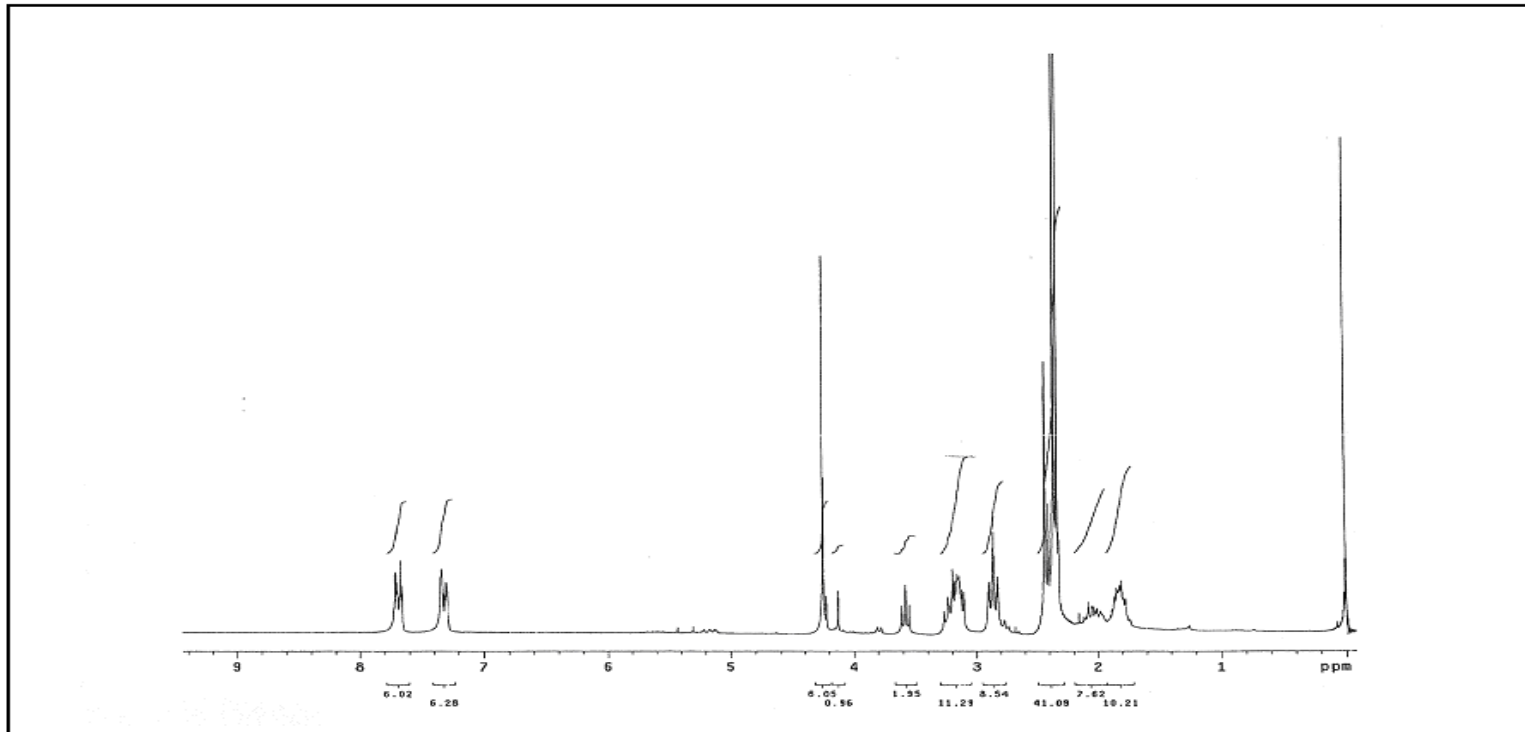




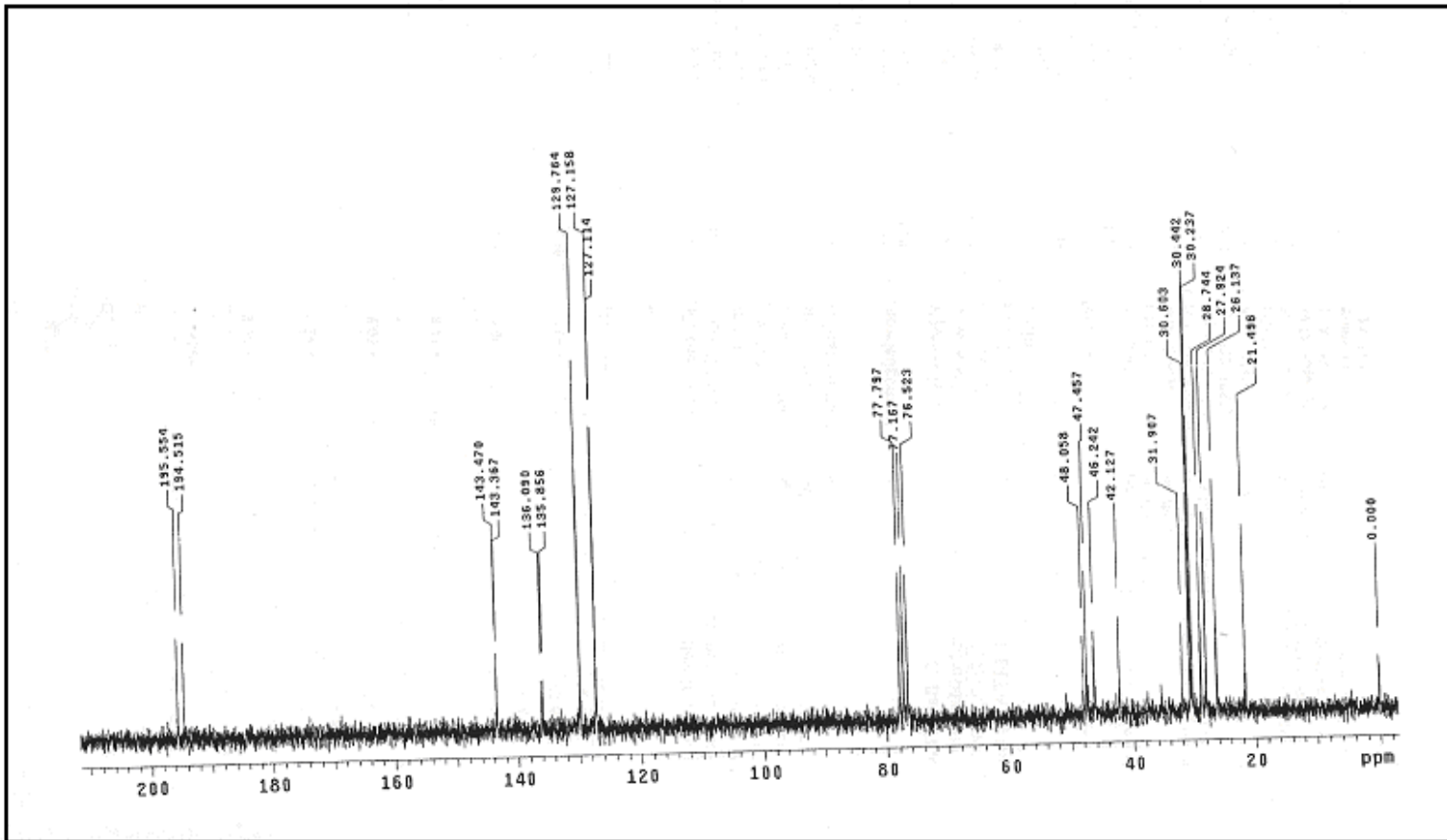
Ek A.8: (2) Nolu bileşğin kütle spektrumu



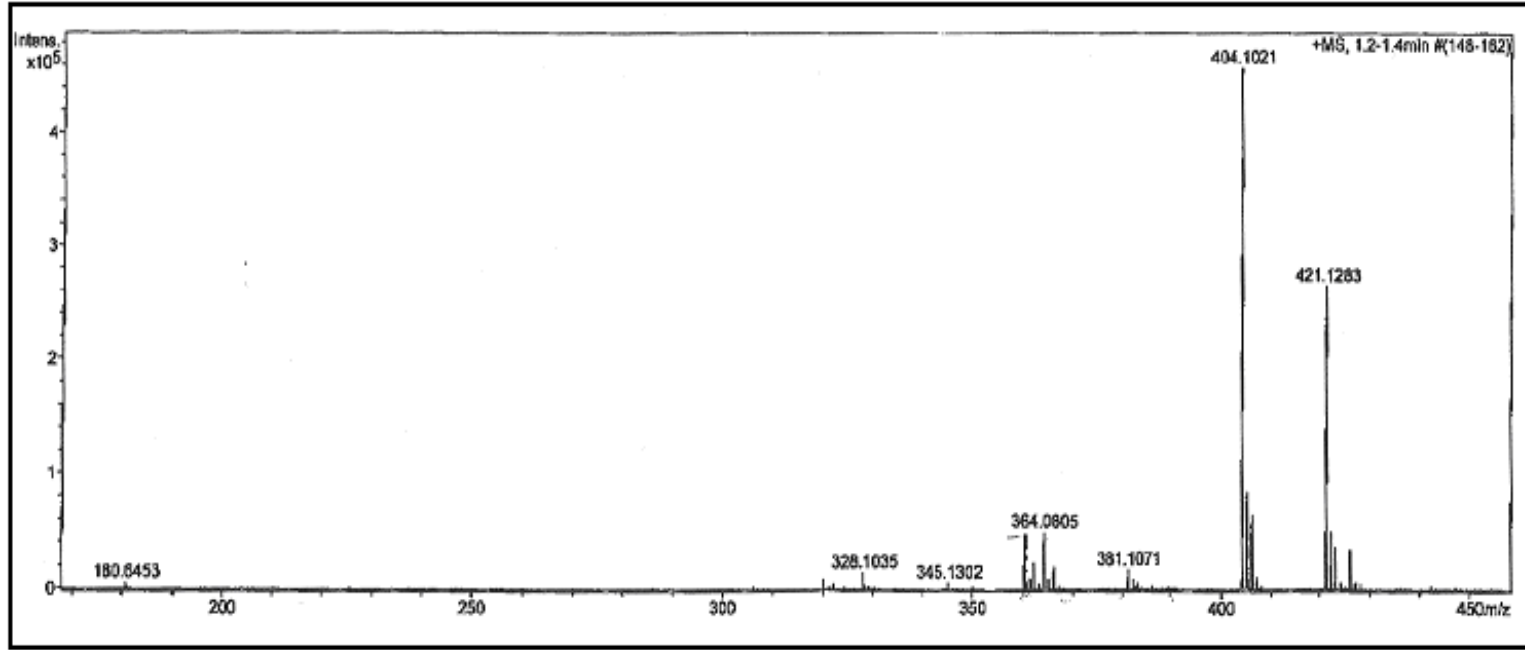
Ek A.9: (3) Nolu bileşğin IR spektrumu



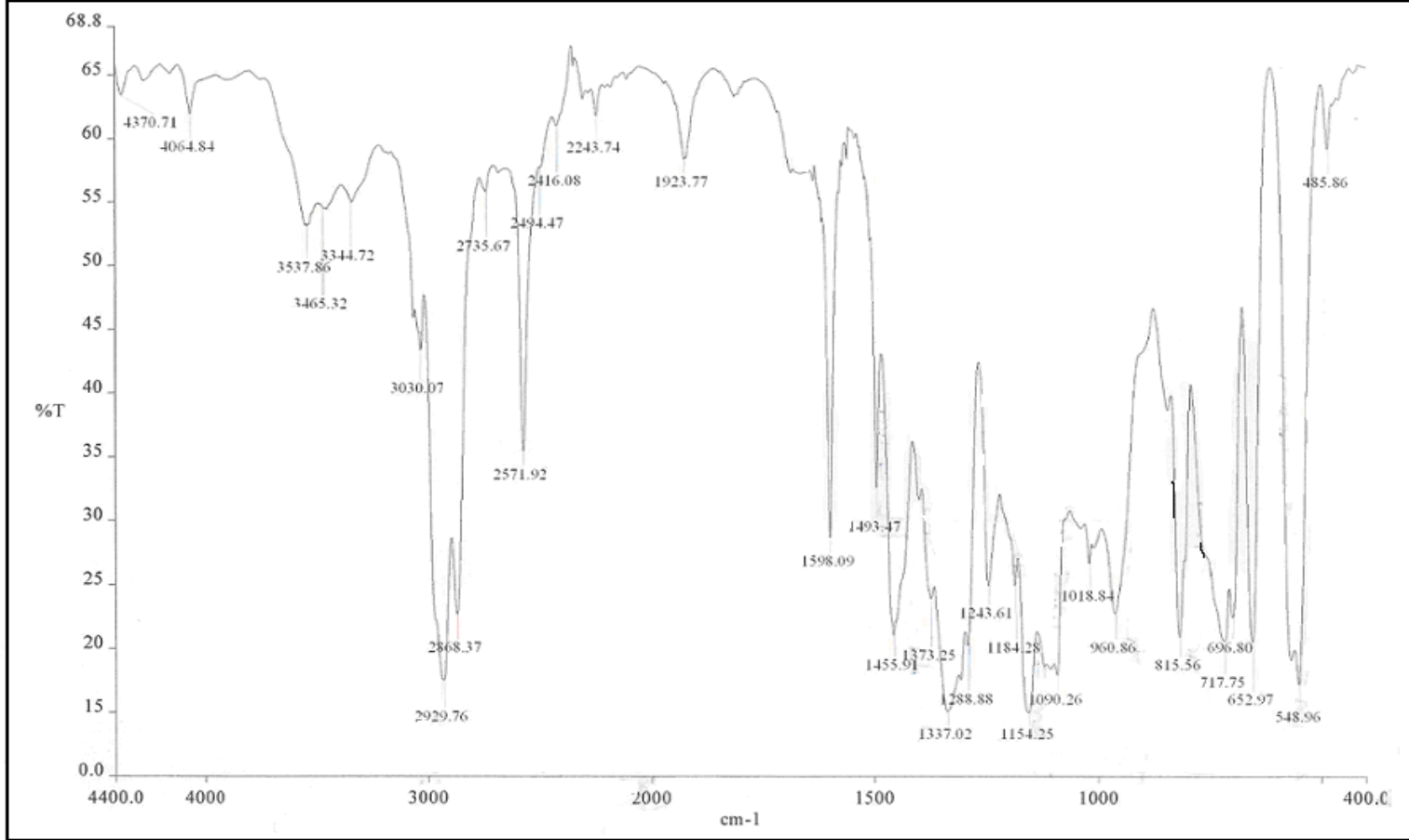
Ek A.10: (3) Nolu bileşigin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



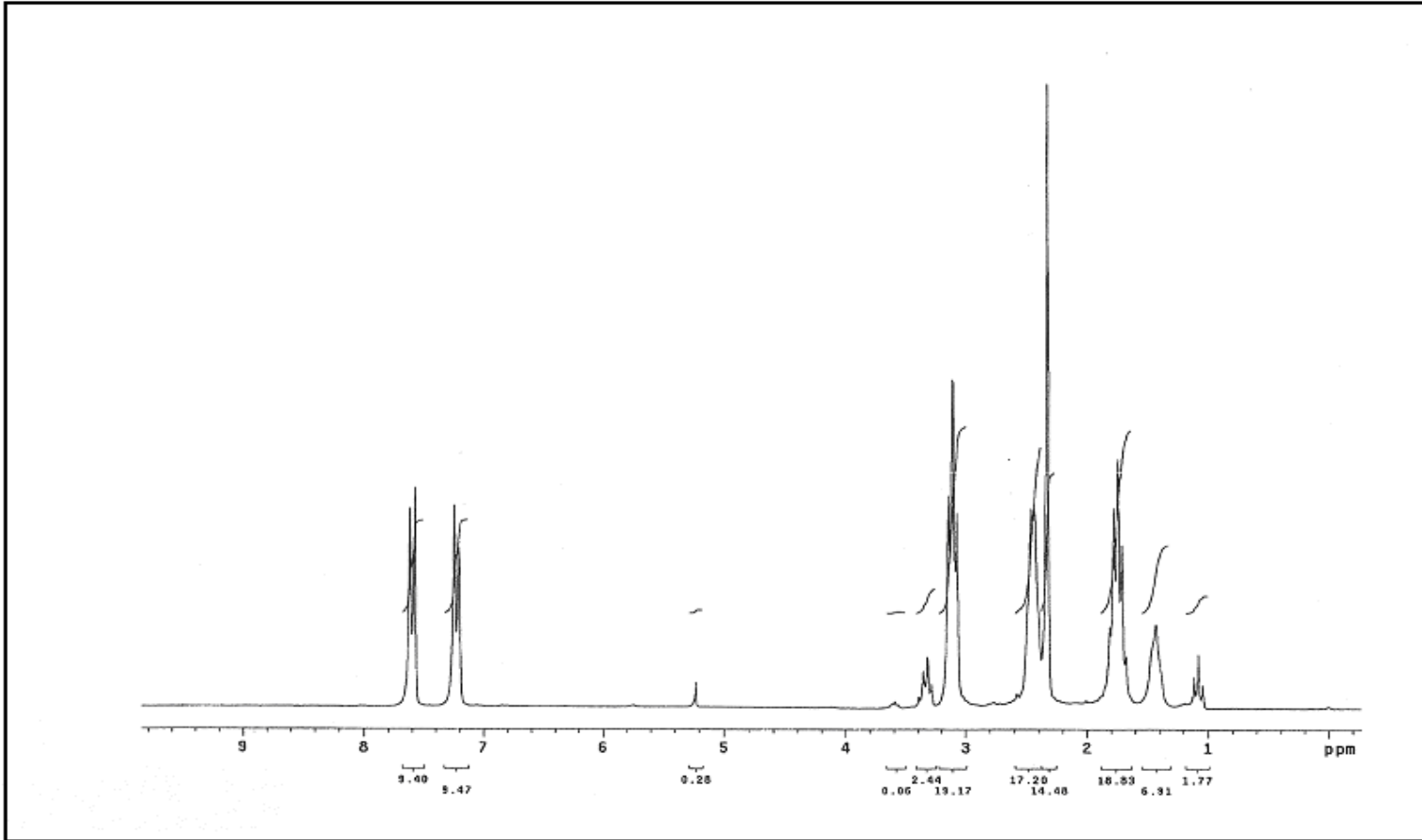
Ek A.11: (3) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



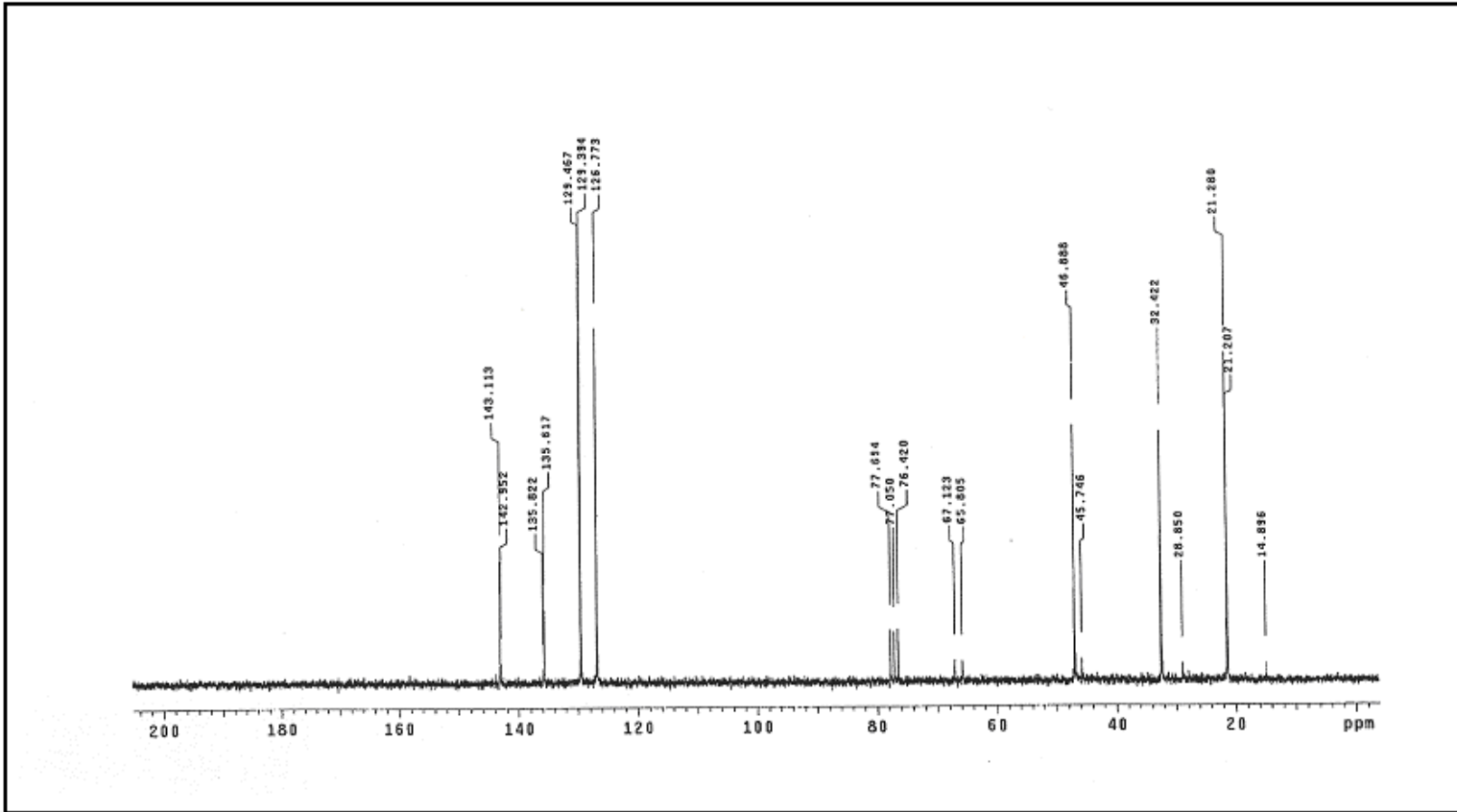
Ek A.12: (3) Nolu bileşğin kütle spektrumu



Ek A.13: (4) Nolu bileşğin IR spektrumu

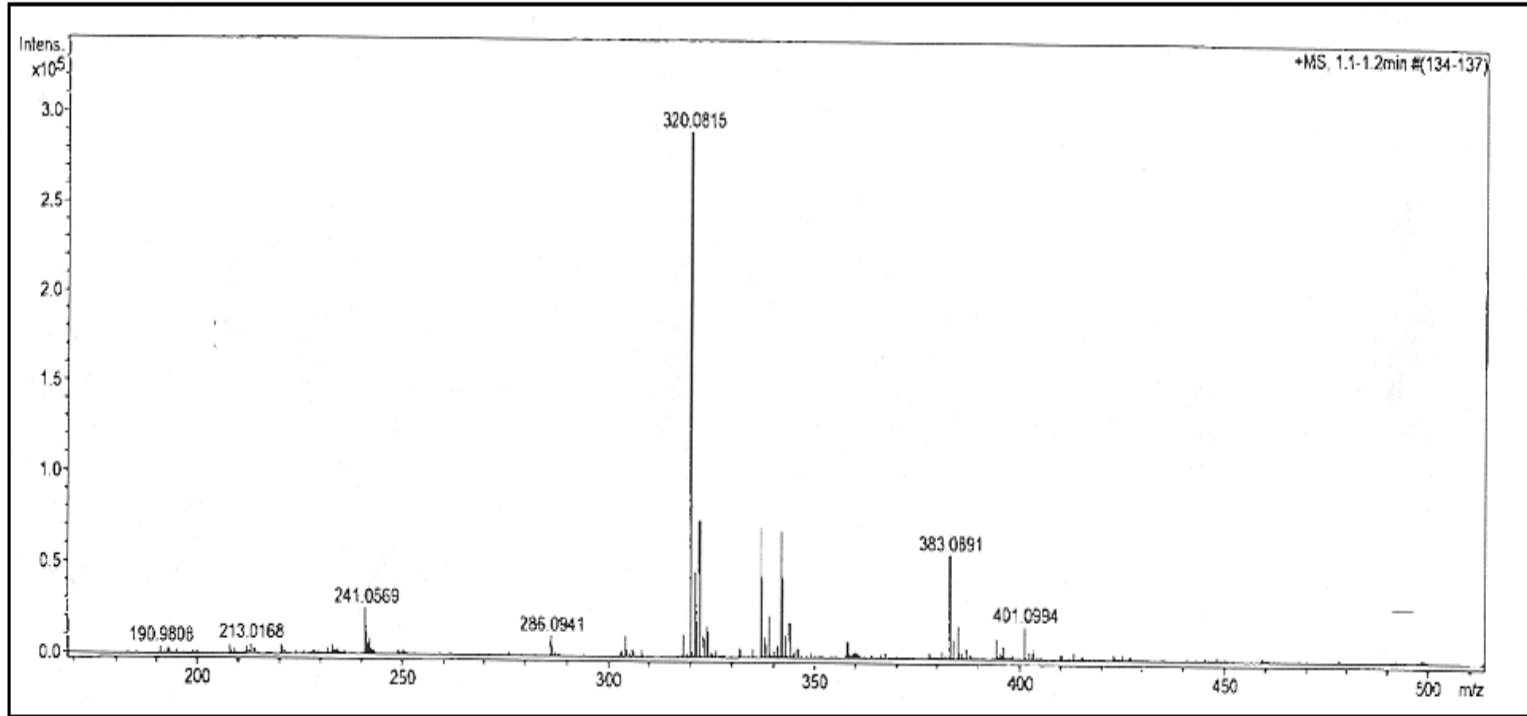


**Ek A.14:** (4) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

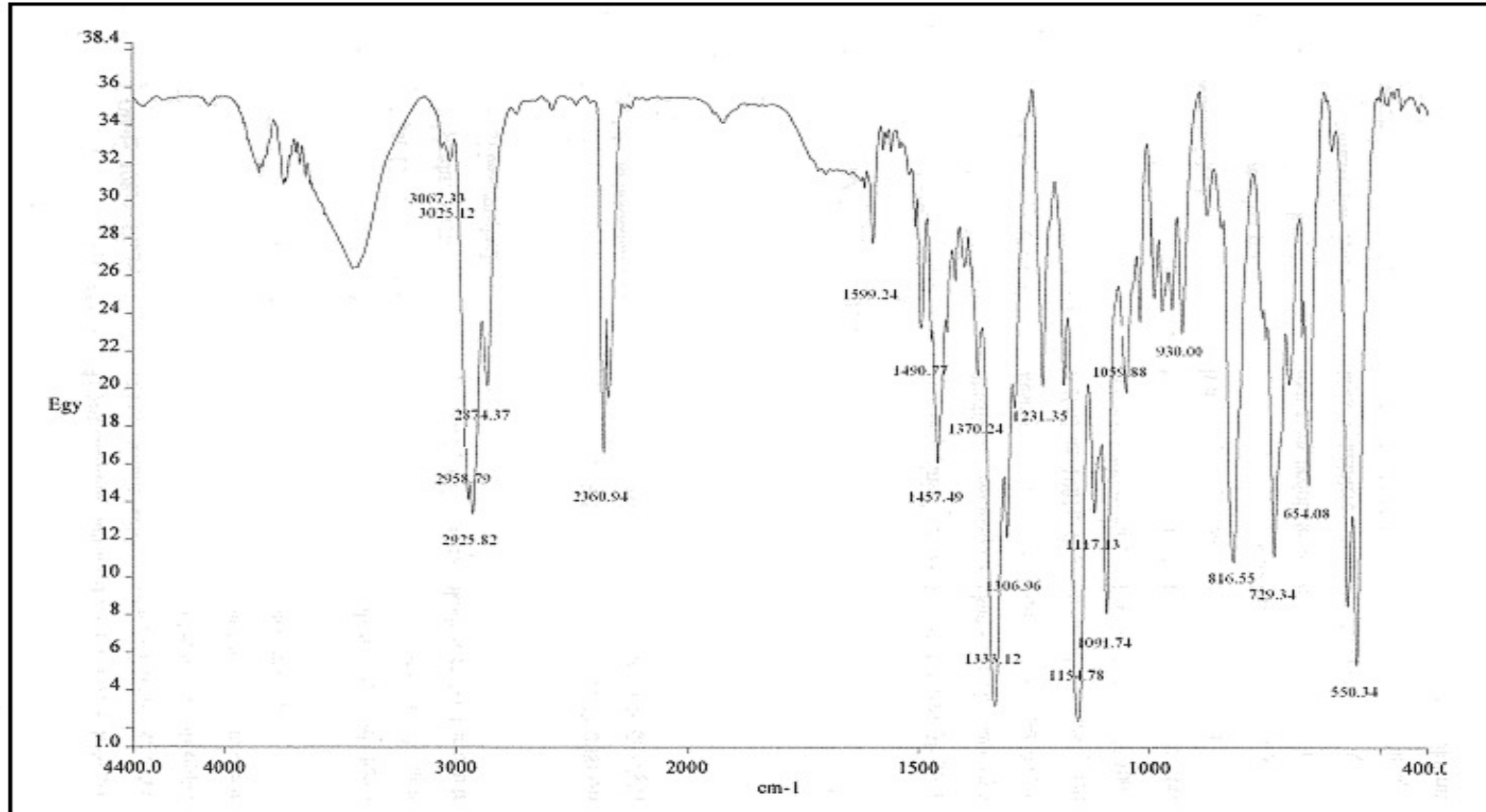


Ek A.15: (4) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

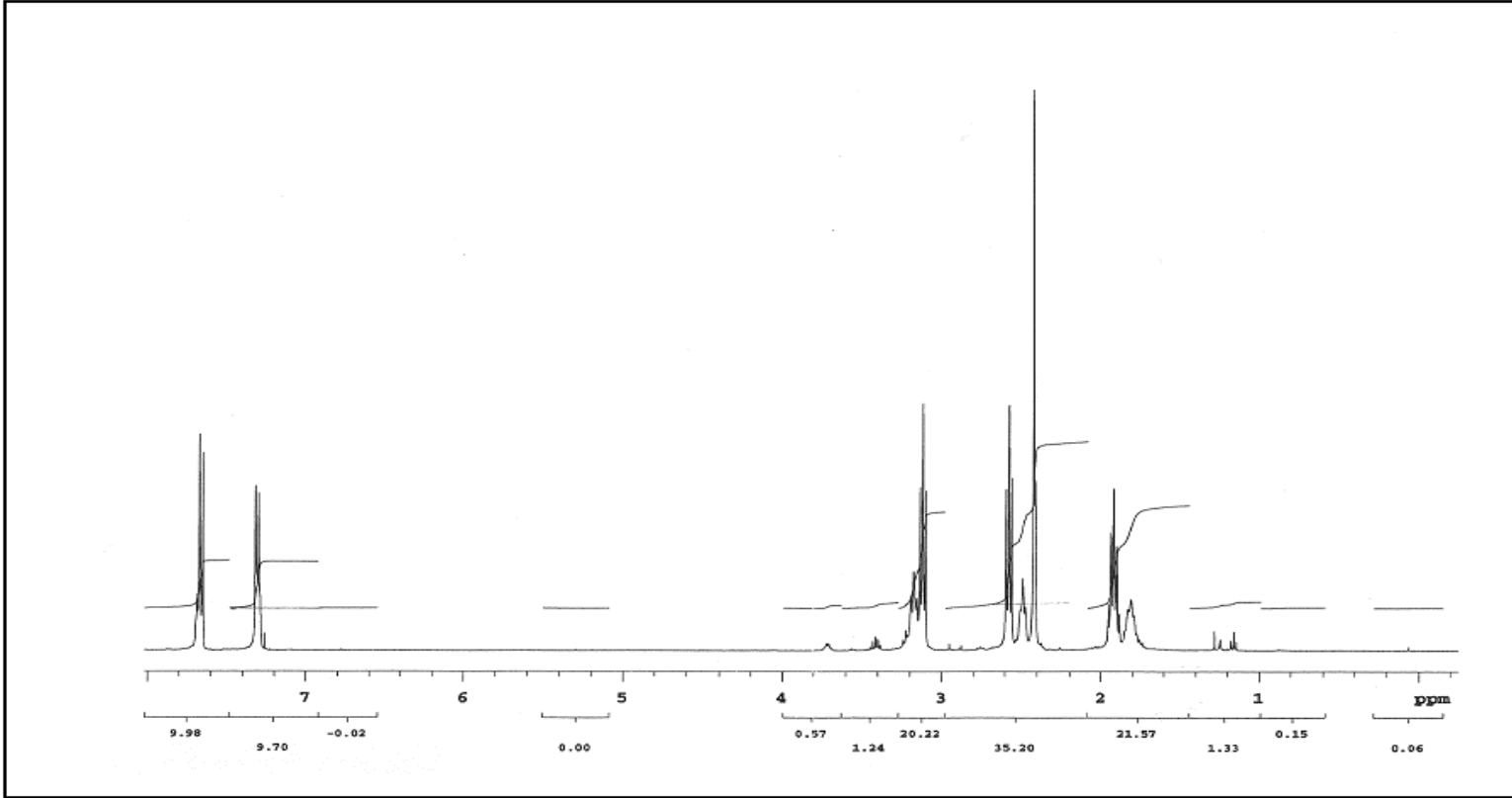




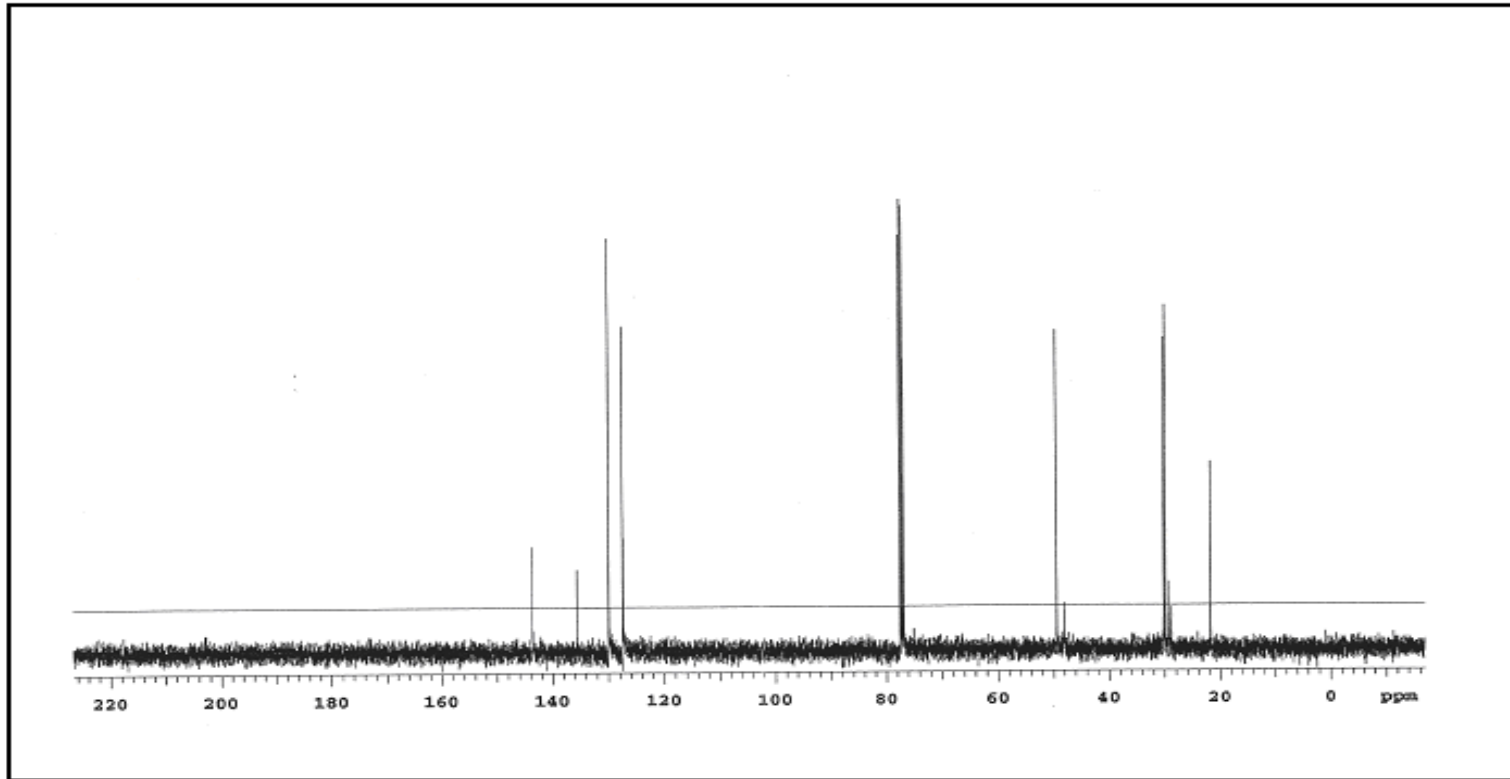
**Ek A.16:** (4) Nolu bileşğin kütle spektrumu



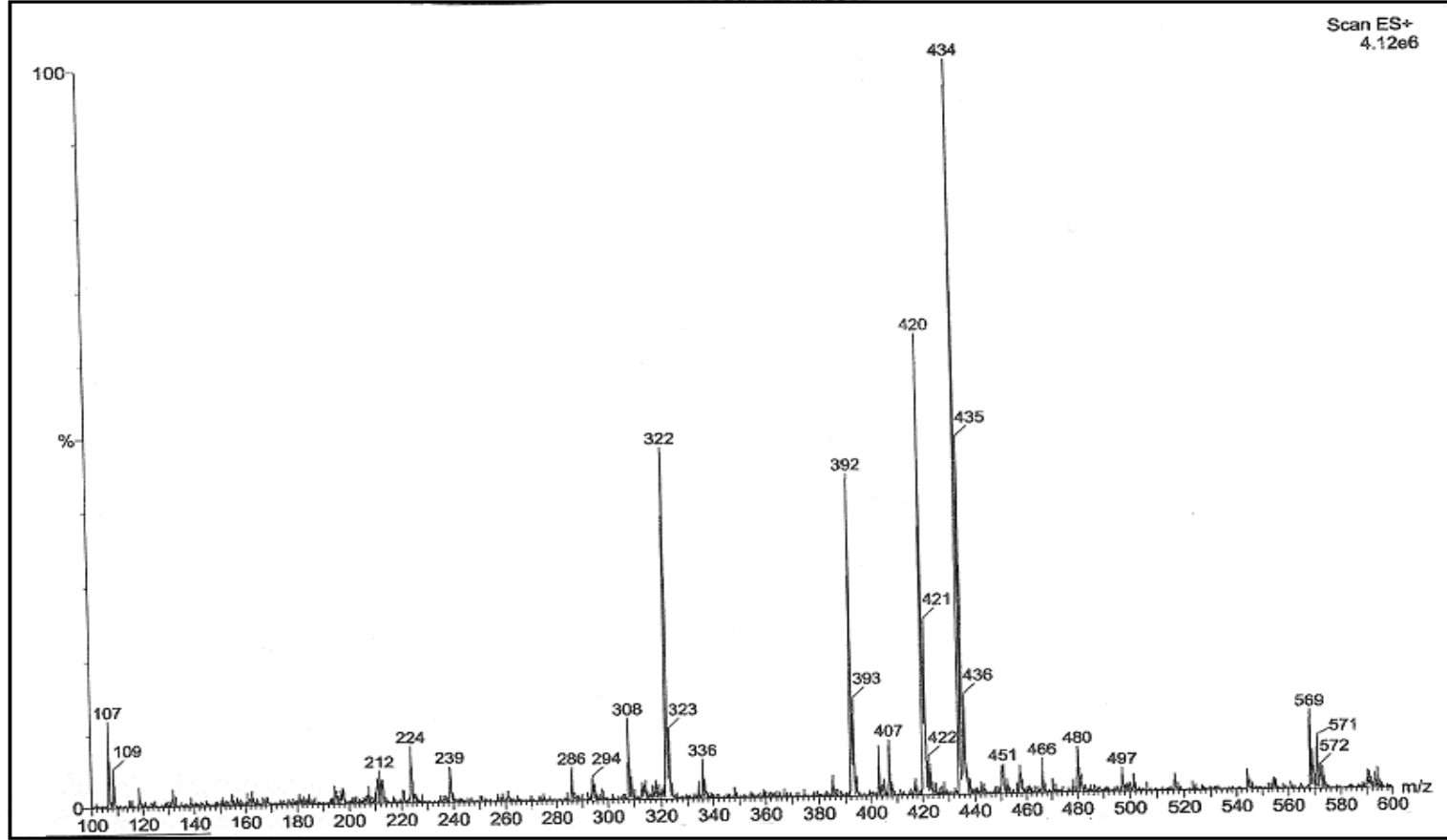
Ek A.17: (5) Nolu bileşğin IR spektrumu



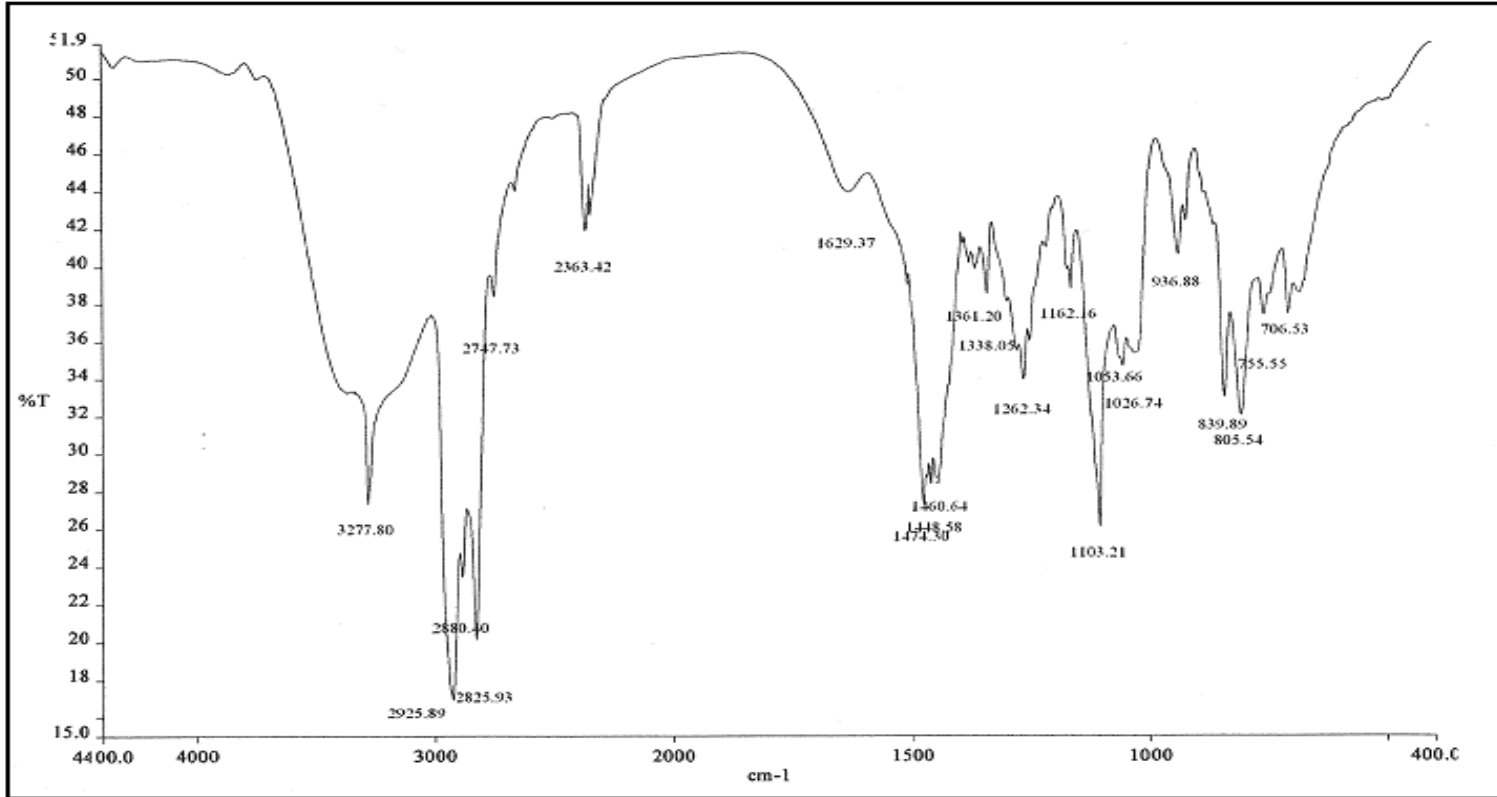
Ek A.18: (5) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



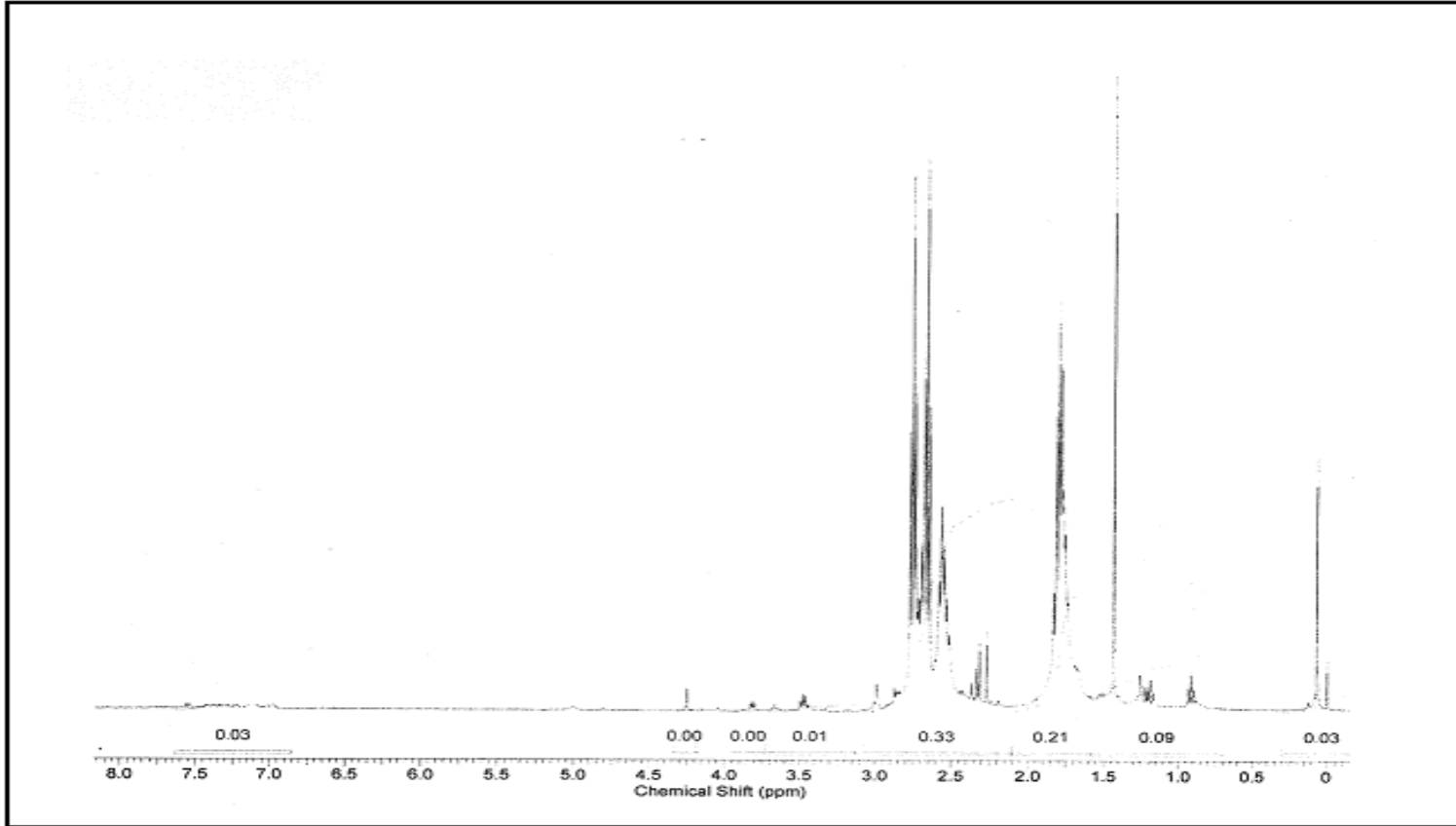
Ek A.19: (5) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



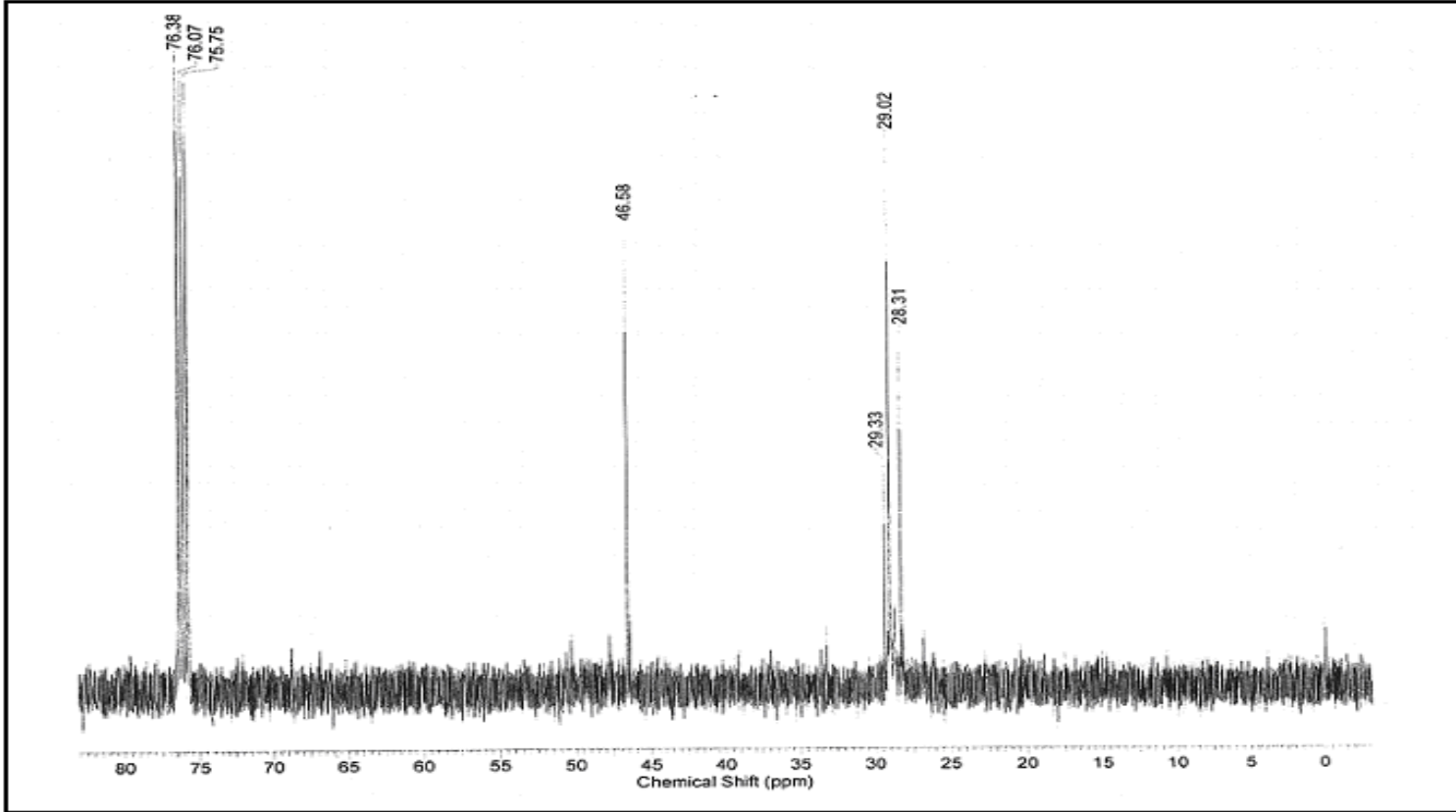
Ek A.20: (5) Nolu bileşğin kütle spektrumu



Ek A.21: (6) Nolu bileşimin IR spektrumu

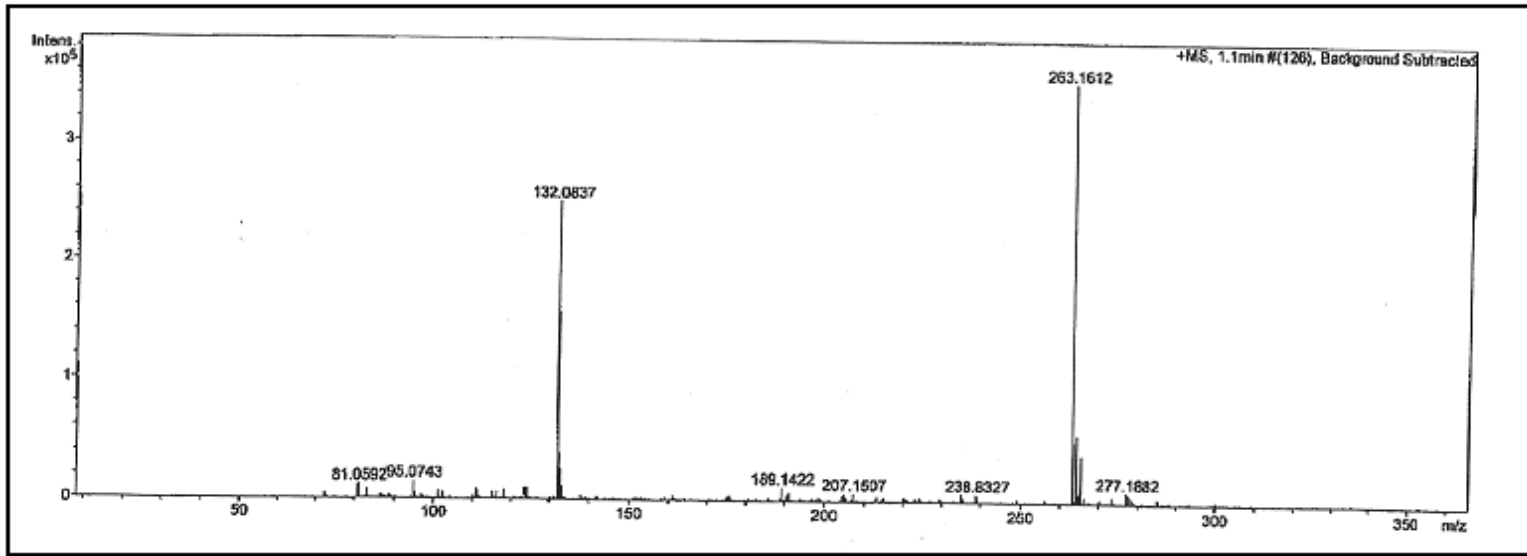


Ek A.22. (6) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

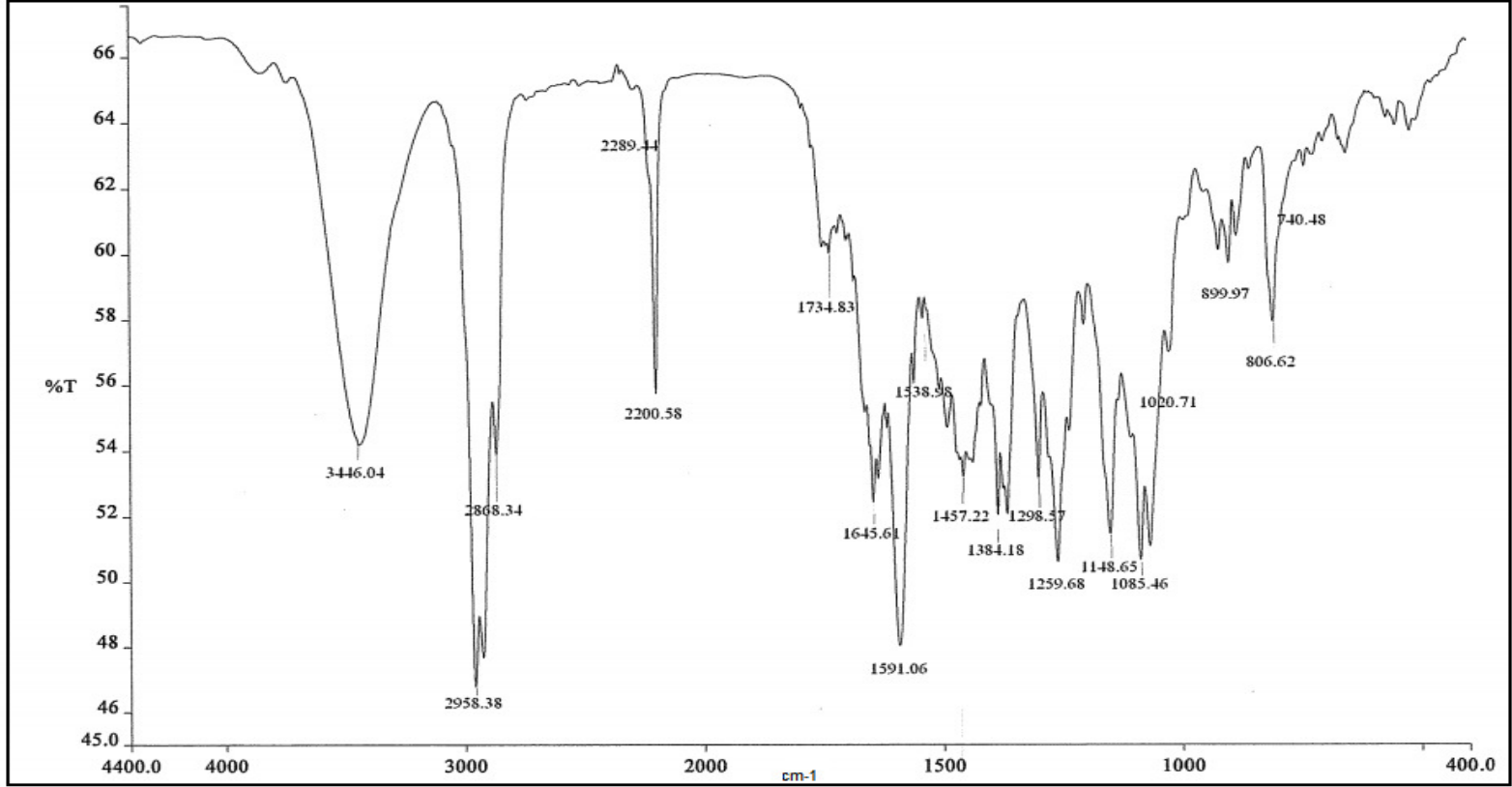


**Ek A.23:** (6) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

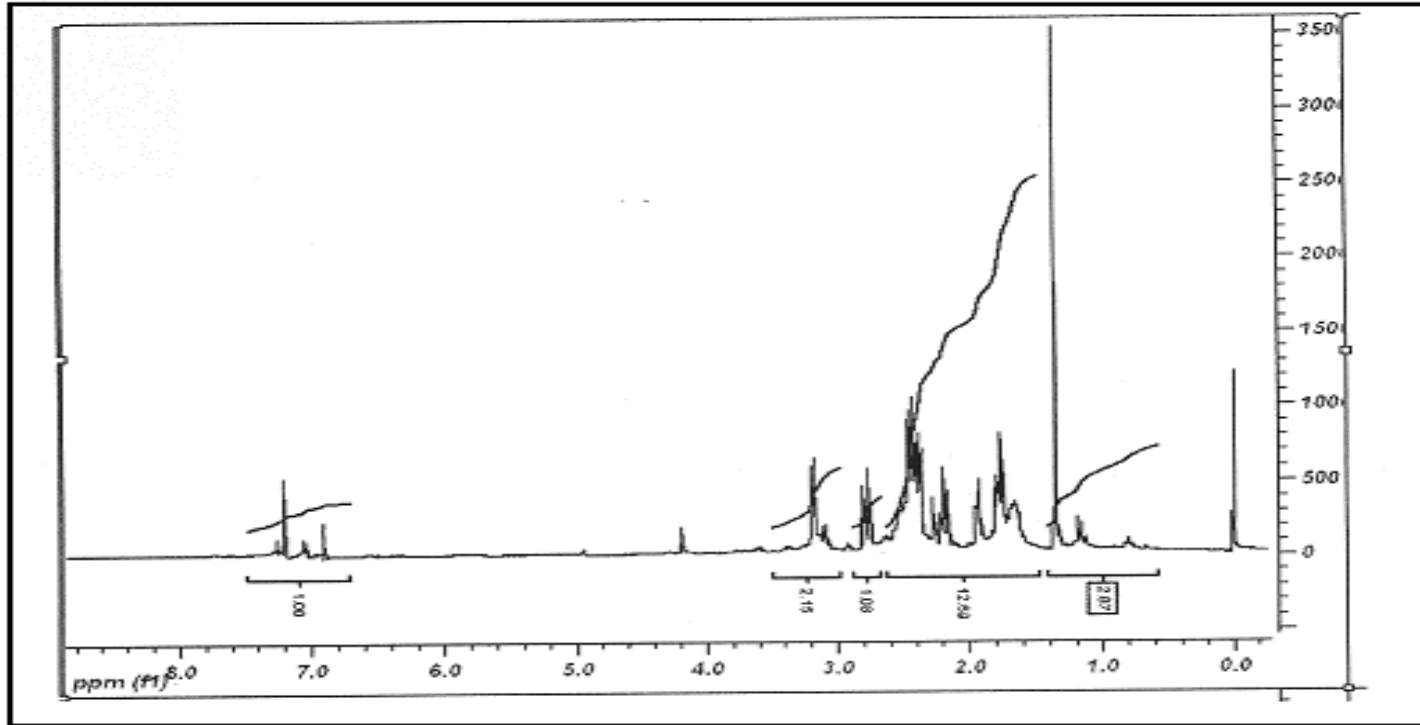




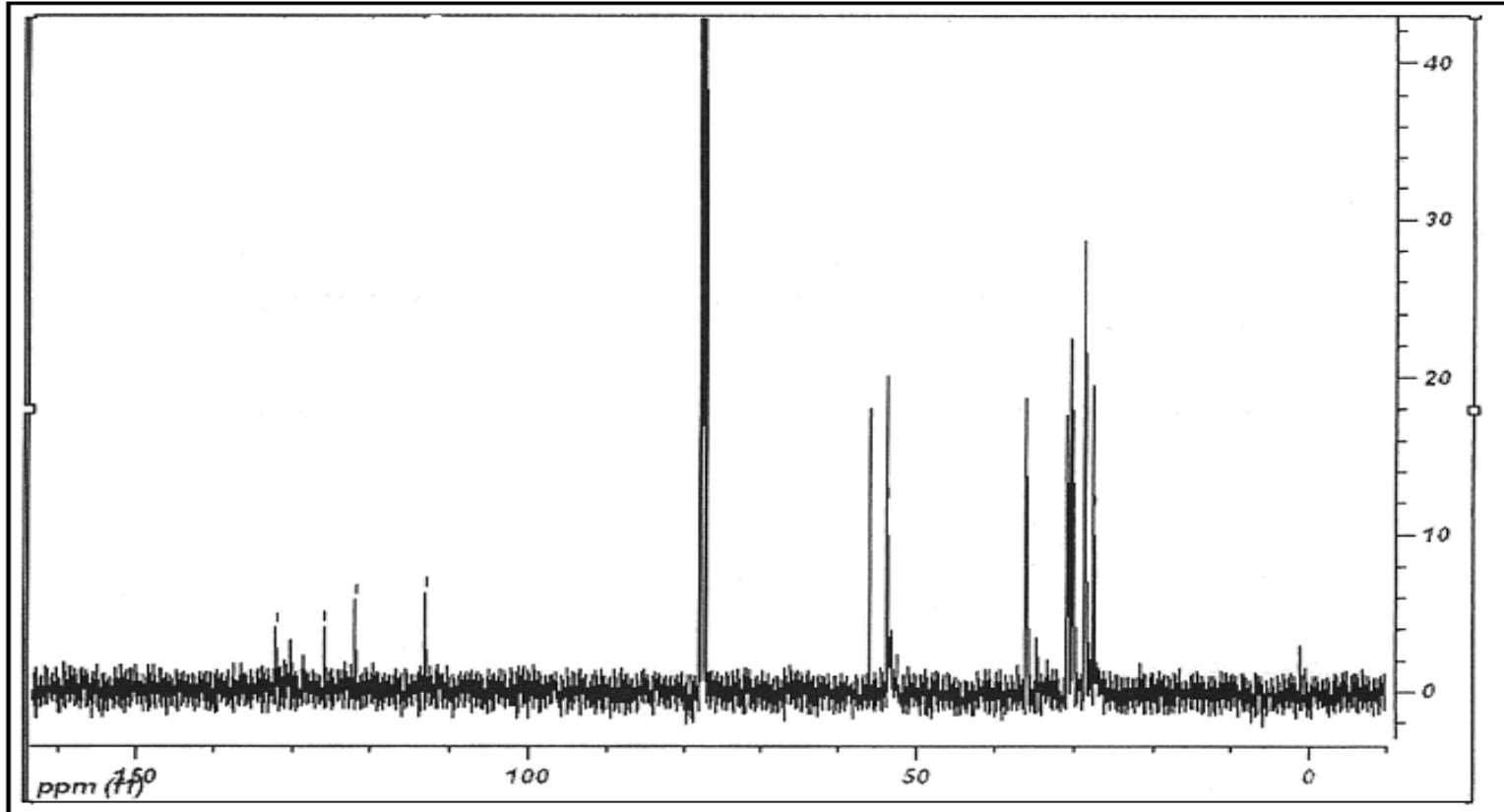
Ek A.24: (6) Nolu bileşğin kütle spektrumu



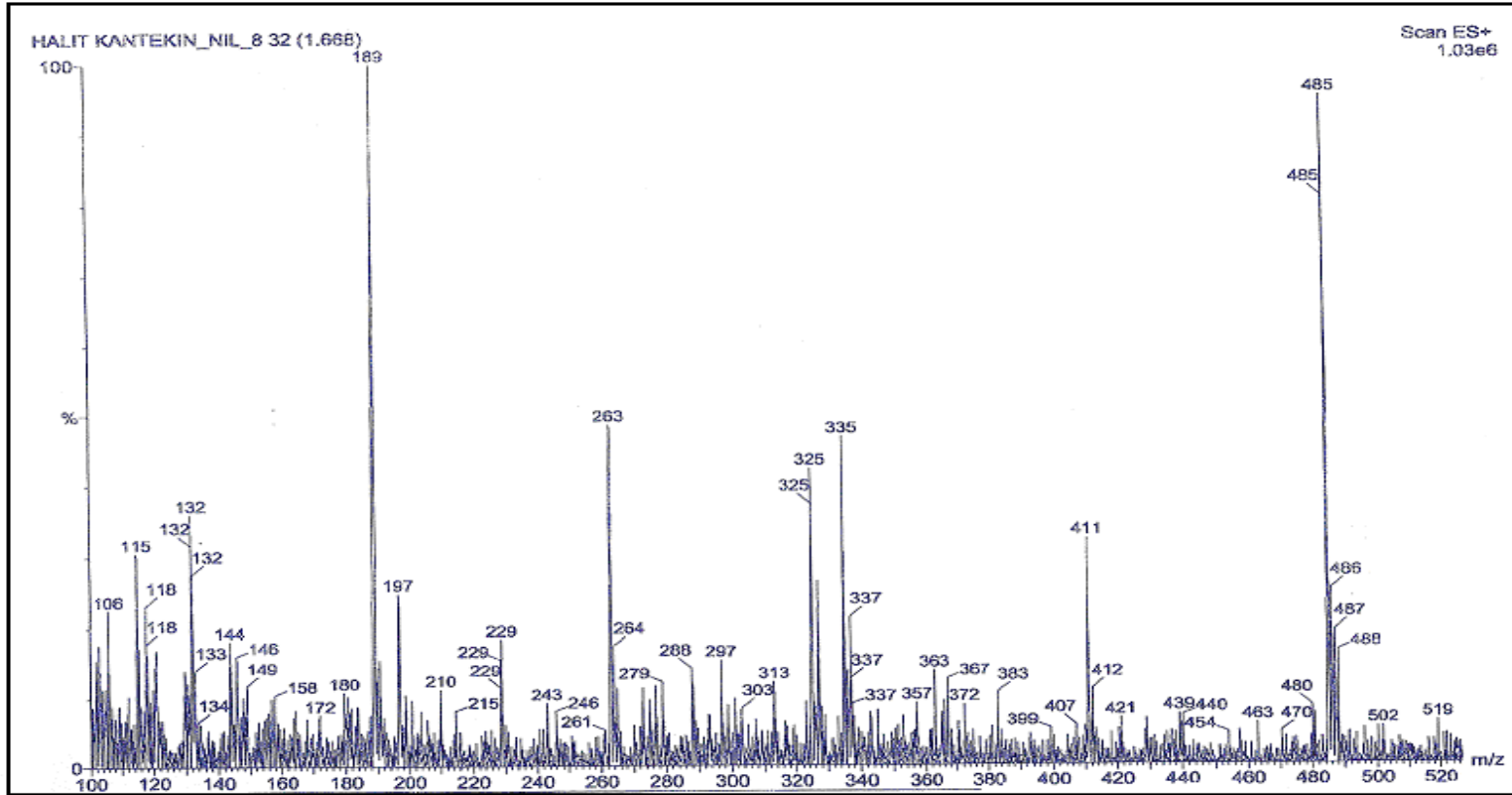
Ek A.25: (7) Nolu bileşğin IR spektrumu



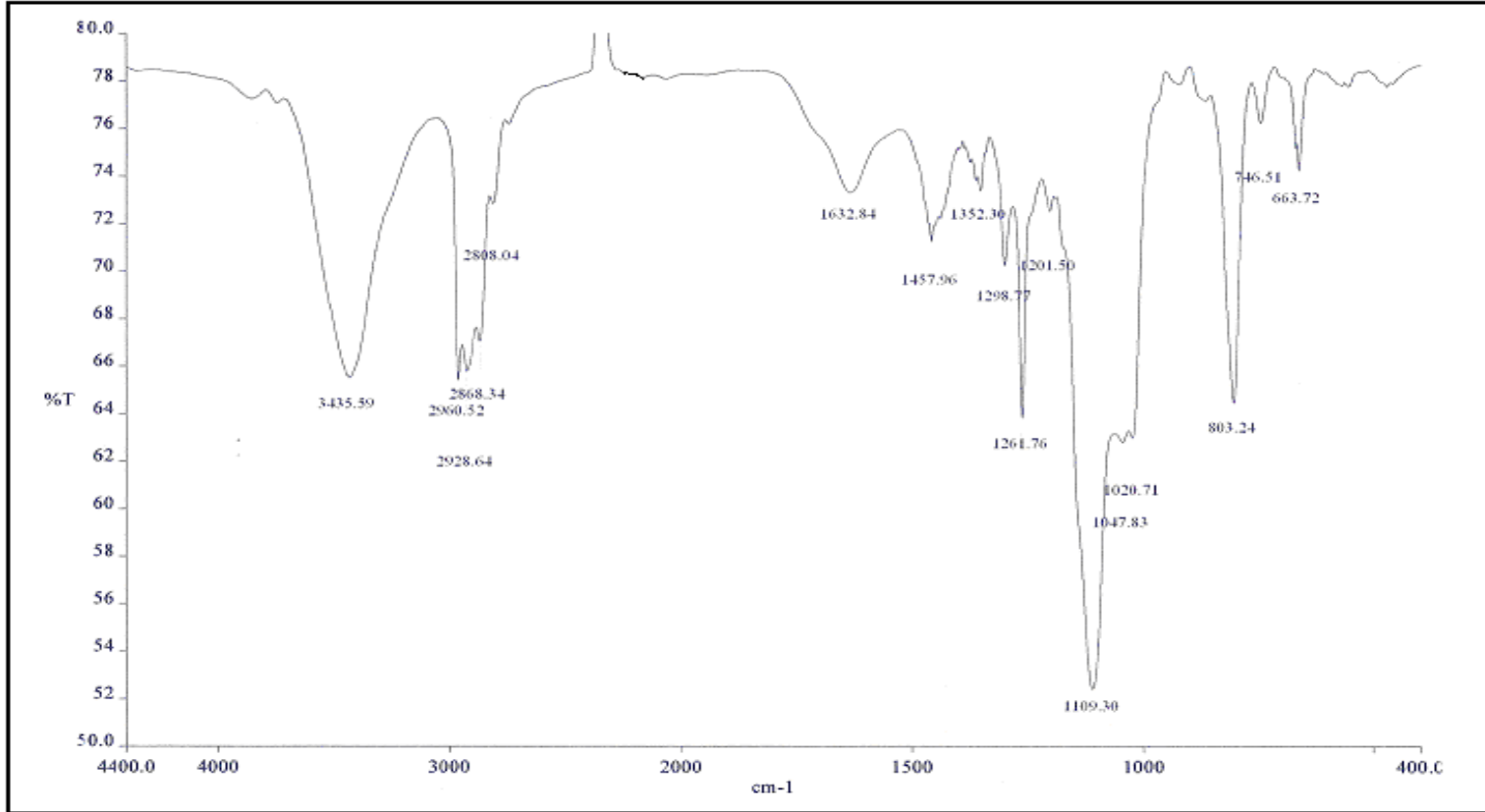
Ek A.26: (7) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



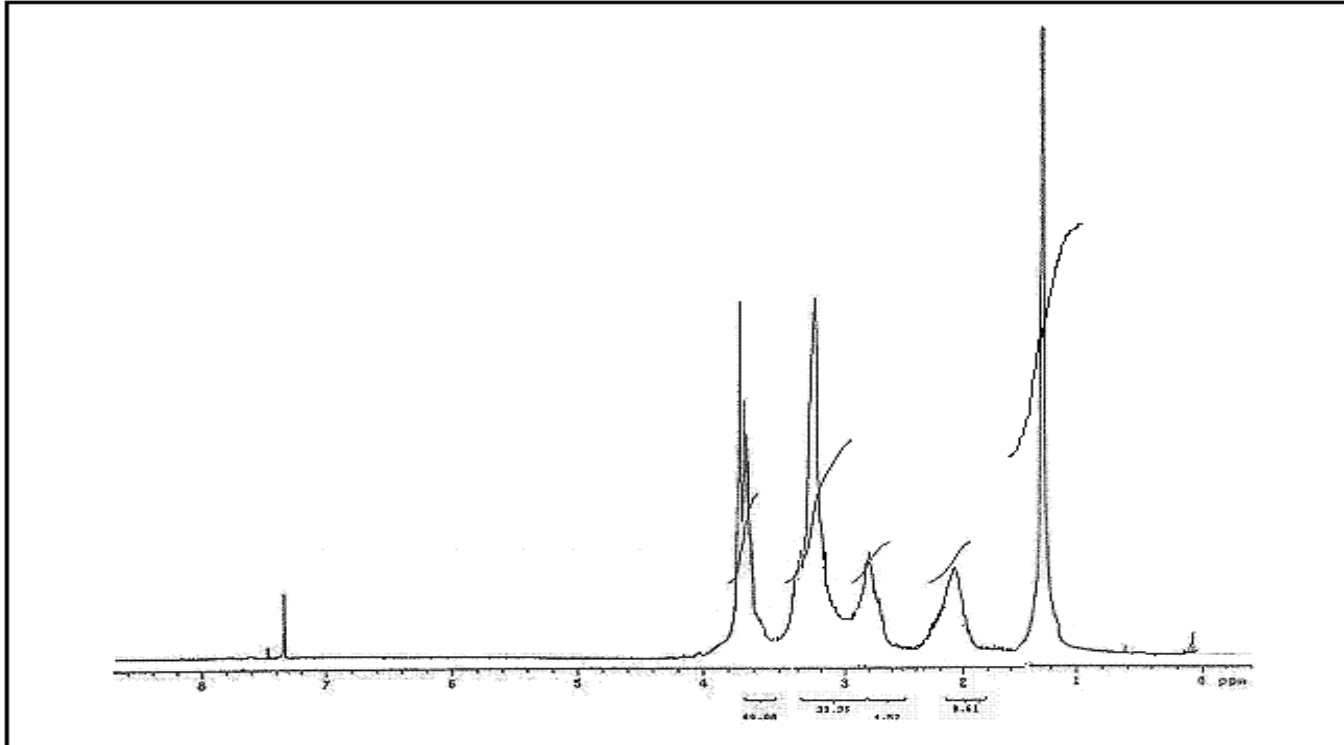
Ek A.27: (7) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



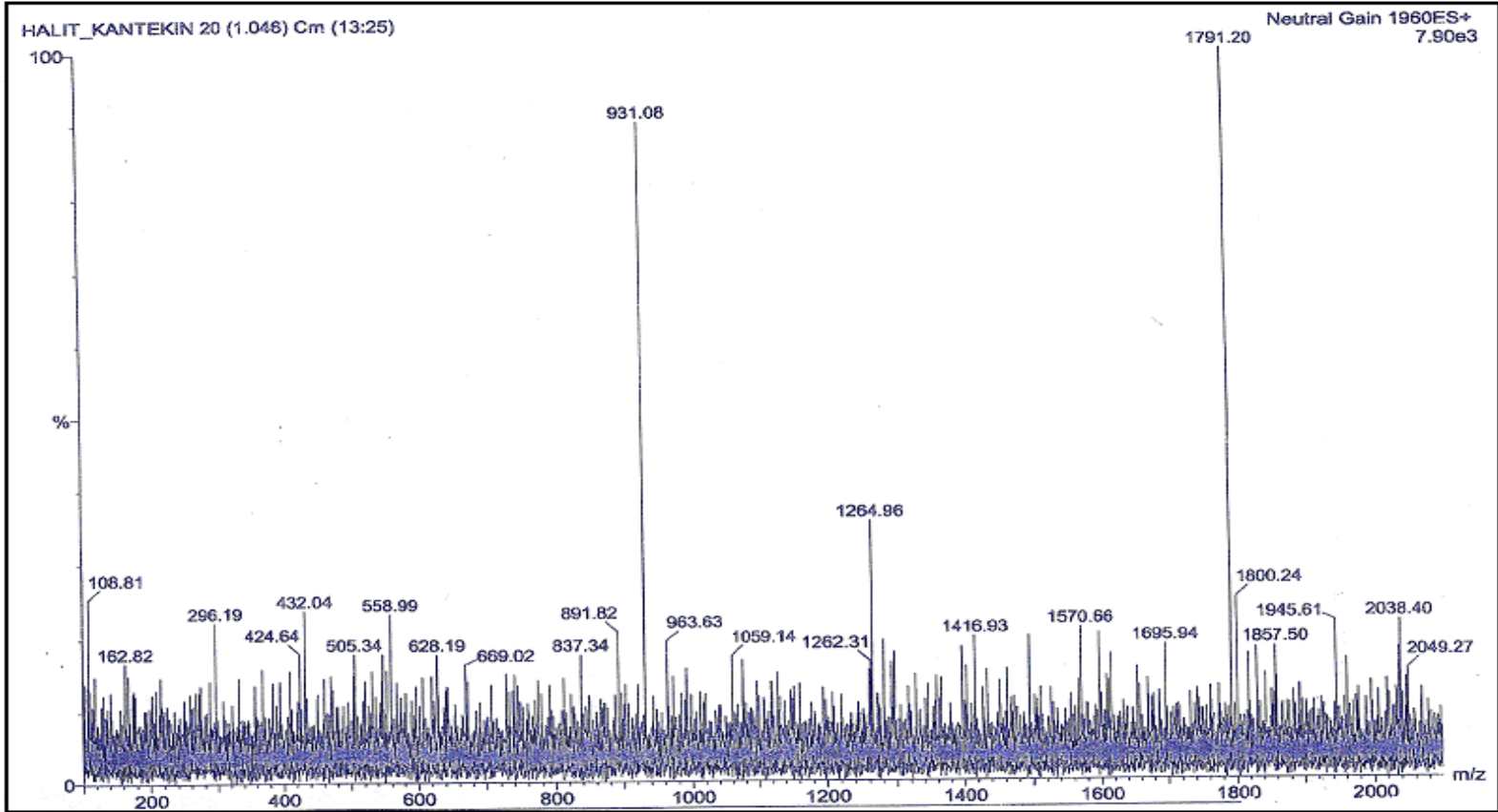
Ek A.28: (7) Nolu bileşğin kütle spektrumu



Ek A.29: (8) Nolu bileşğin IR spektrumu

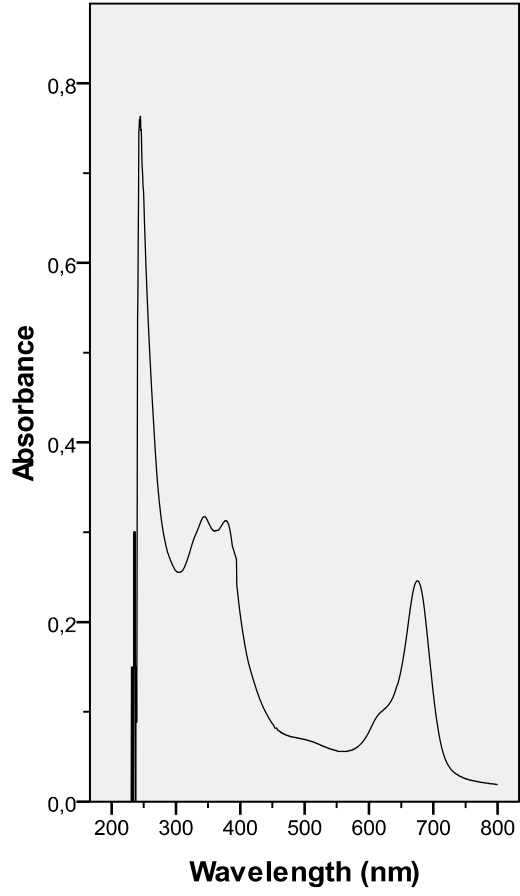


**Ek A.30:** (8) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

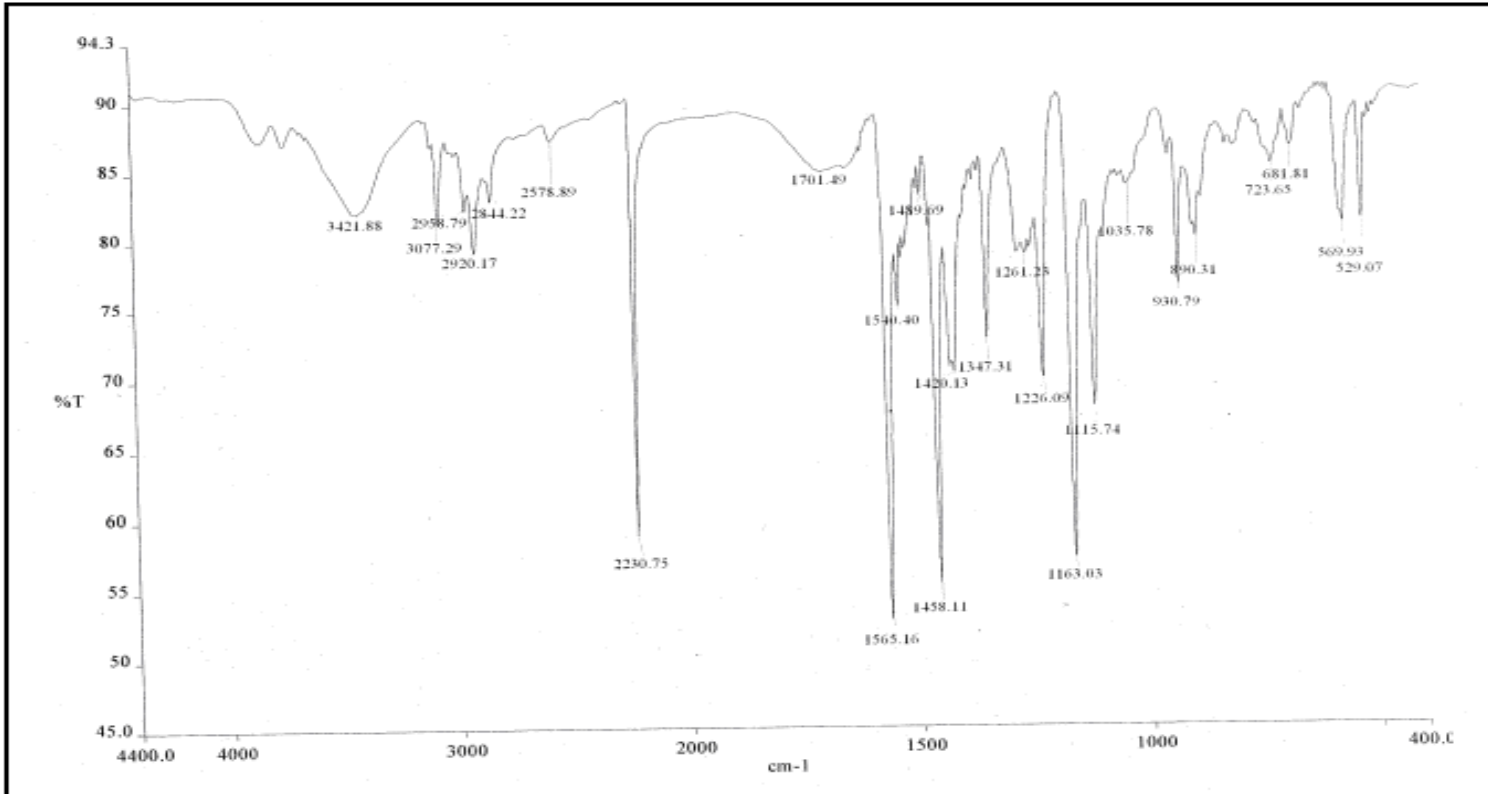


Ek A.31: (8) Nolu bileşğin kütle spektrumu

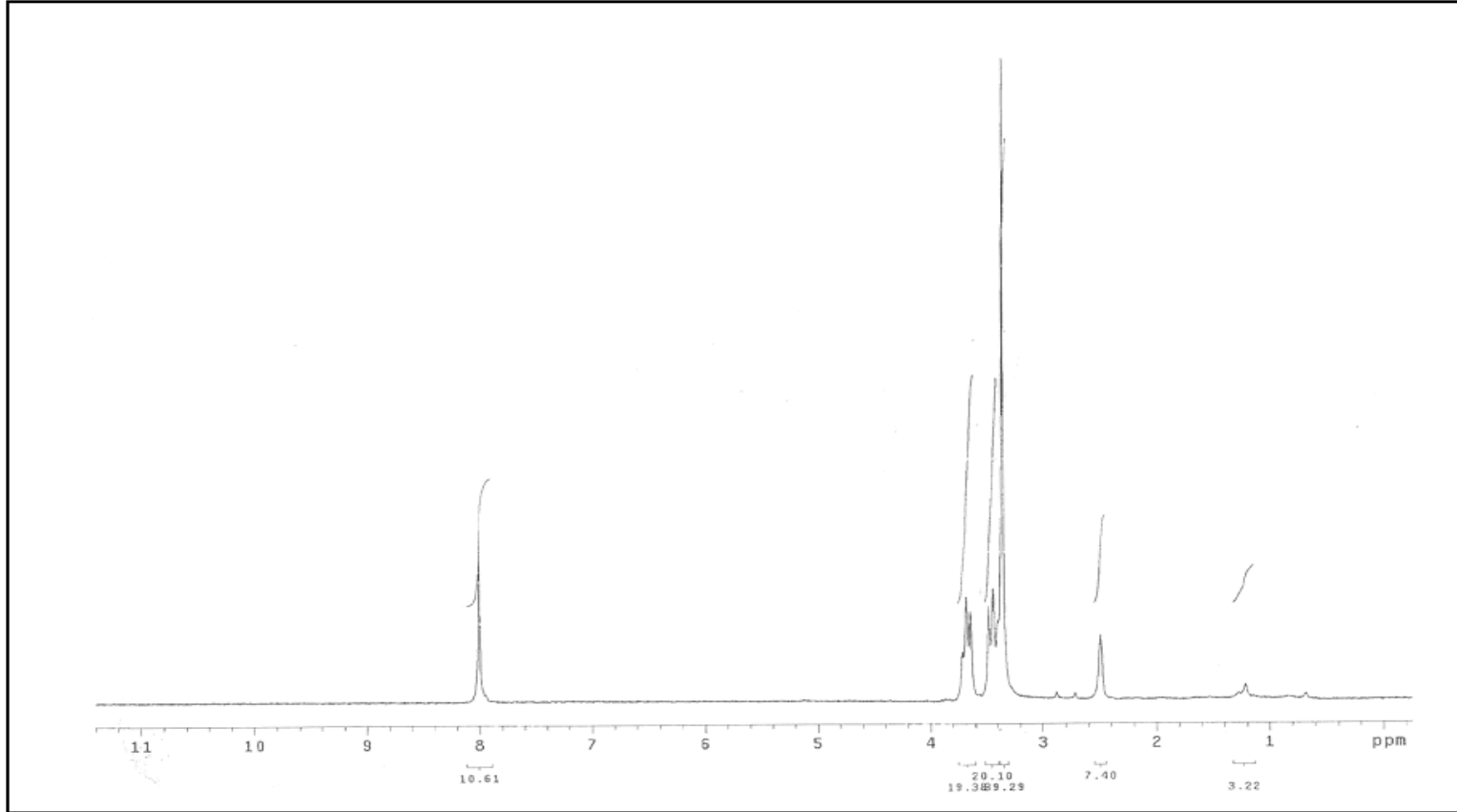




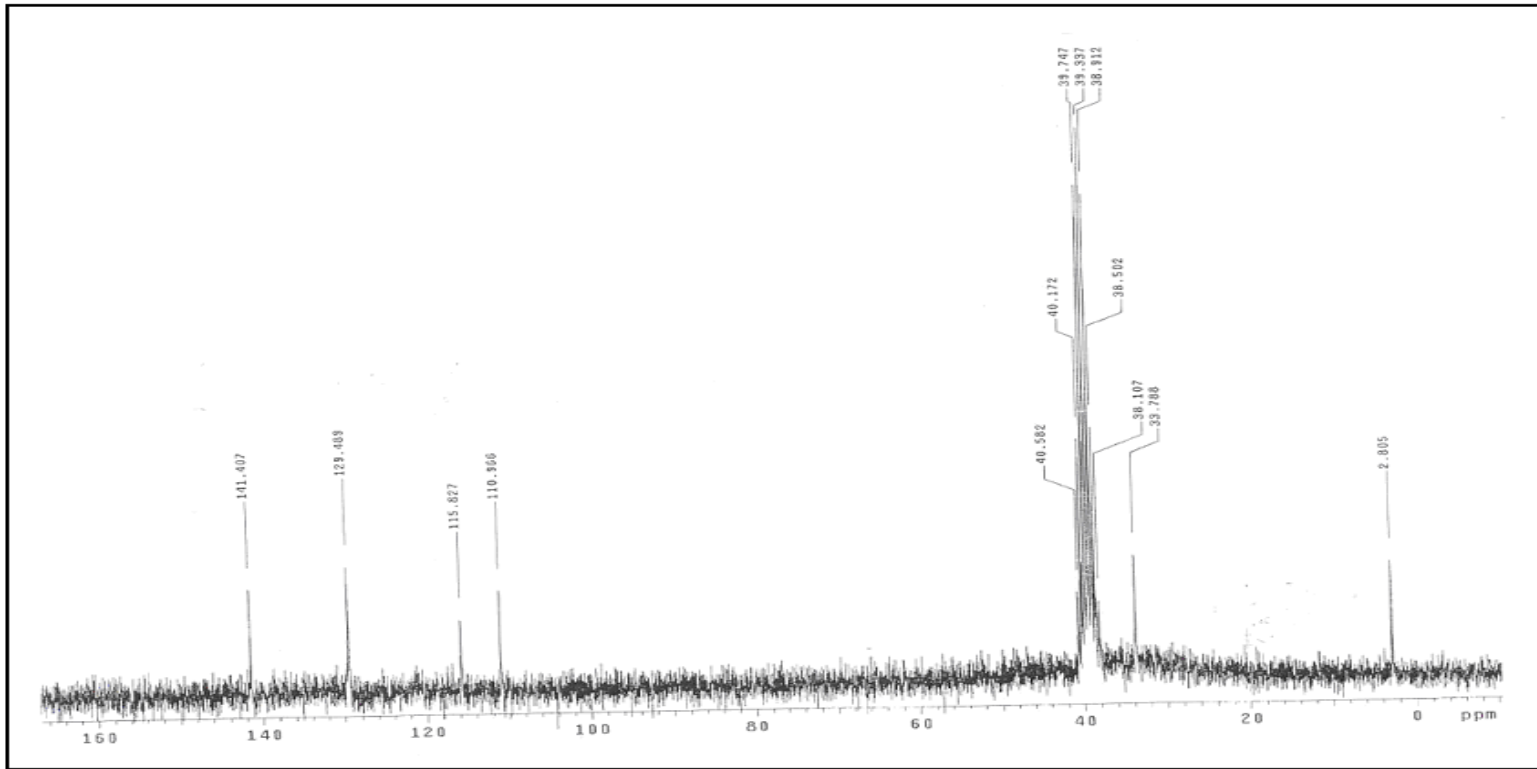
**Ek A.32:** (8) Nolu bileşğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1 \cdot 10^{-5}M$ )



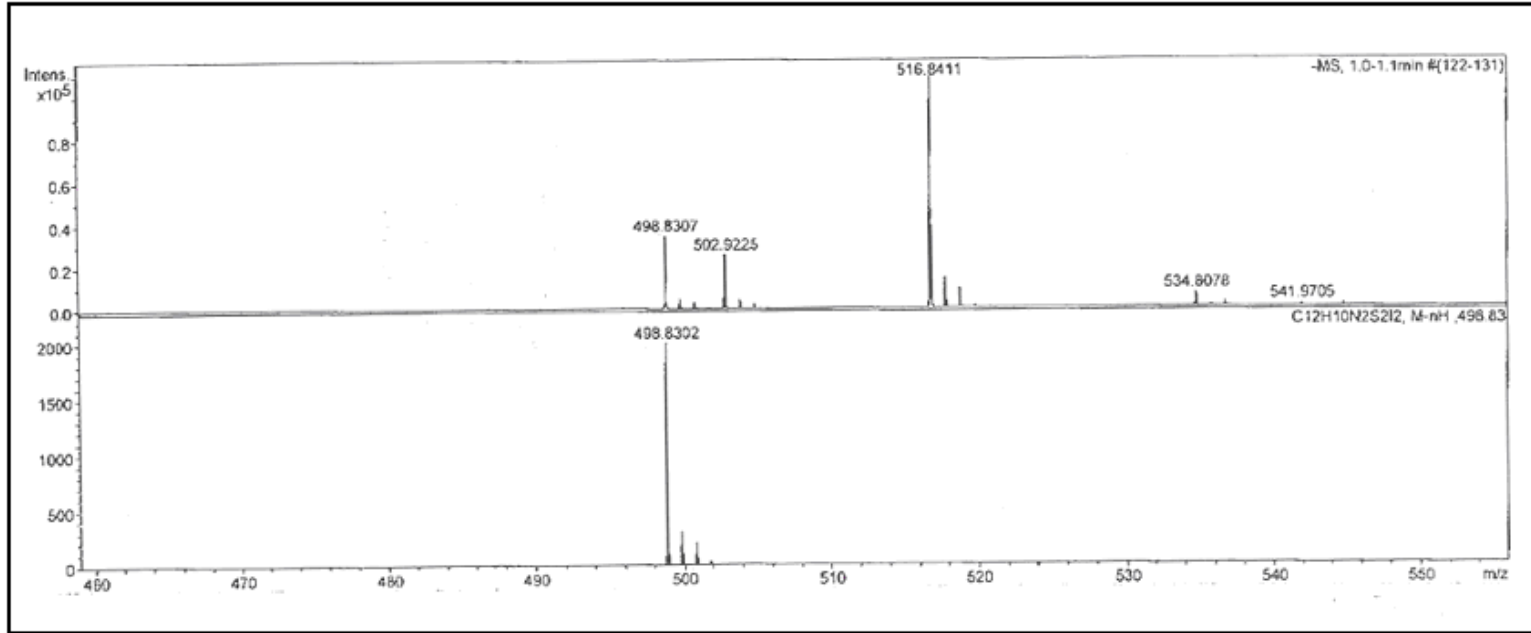
Ek A.33: (9) Nolu bileşimin IR spektrumu



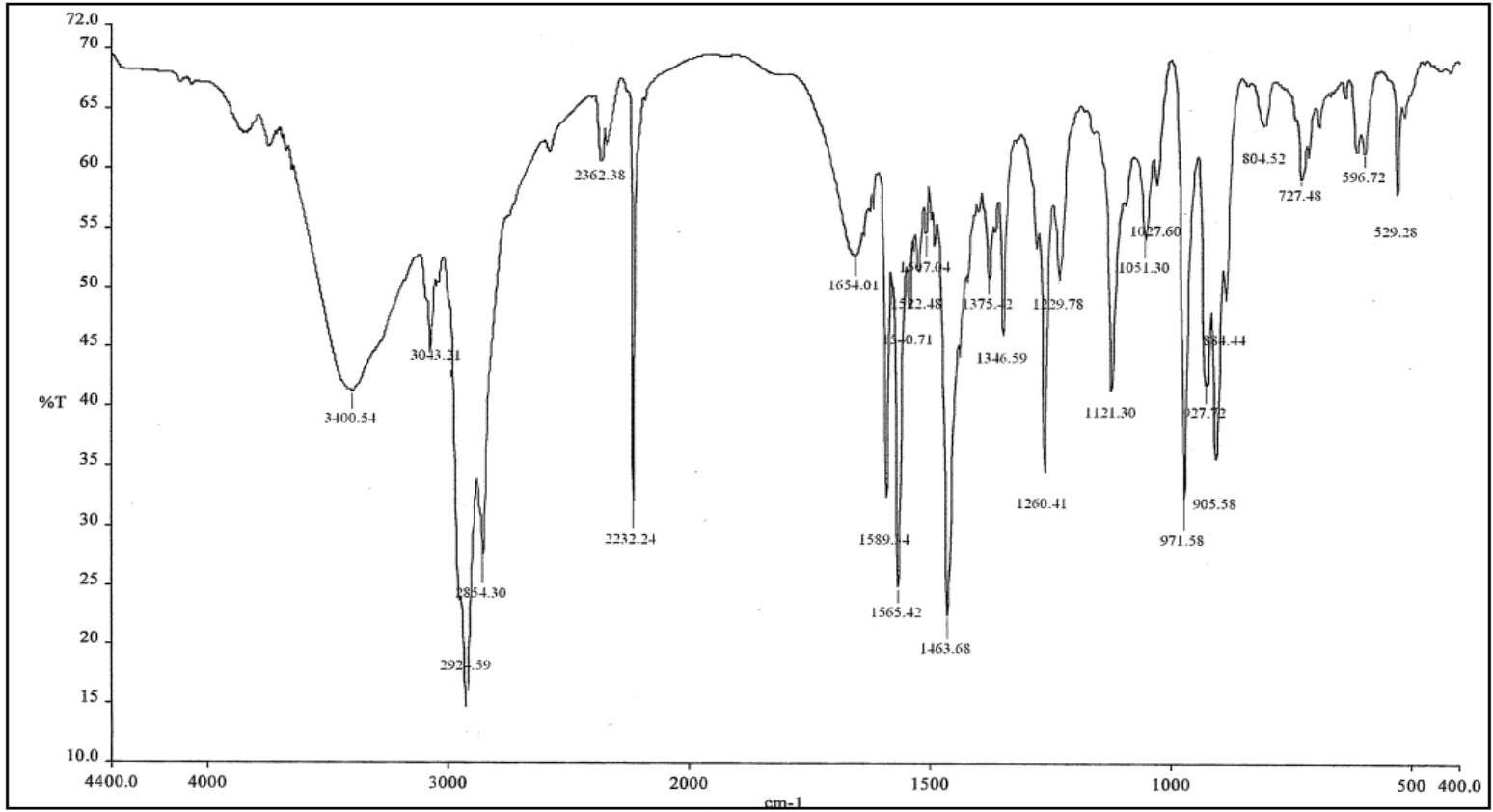
**Ek A.34:** (9) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



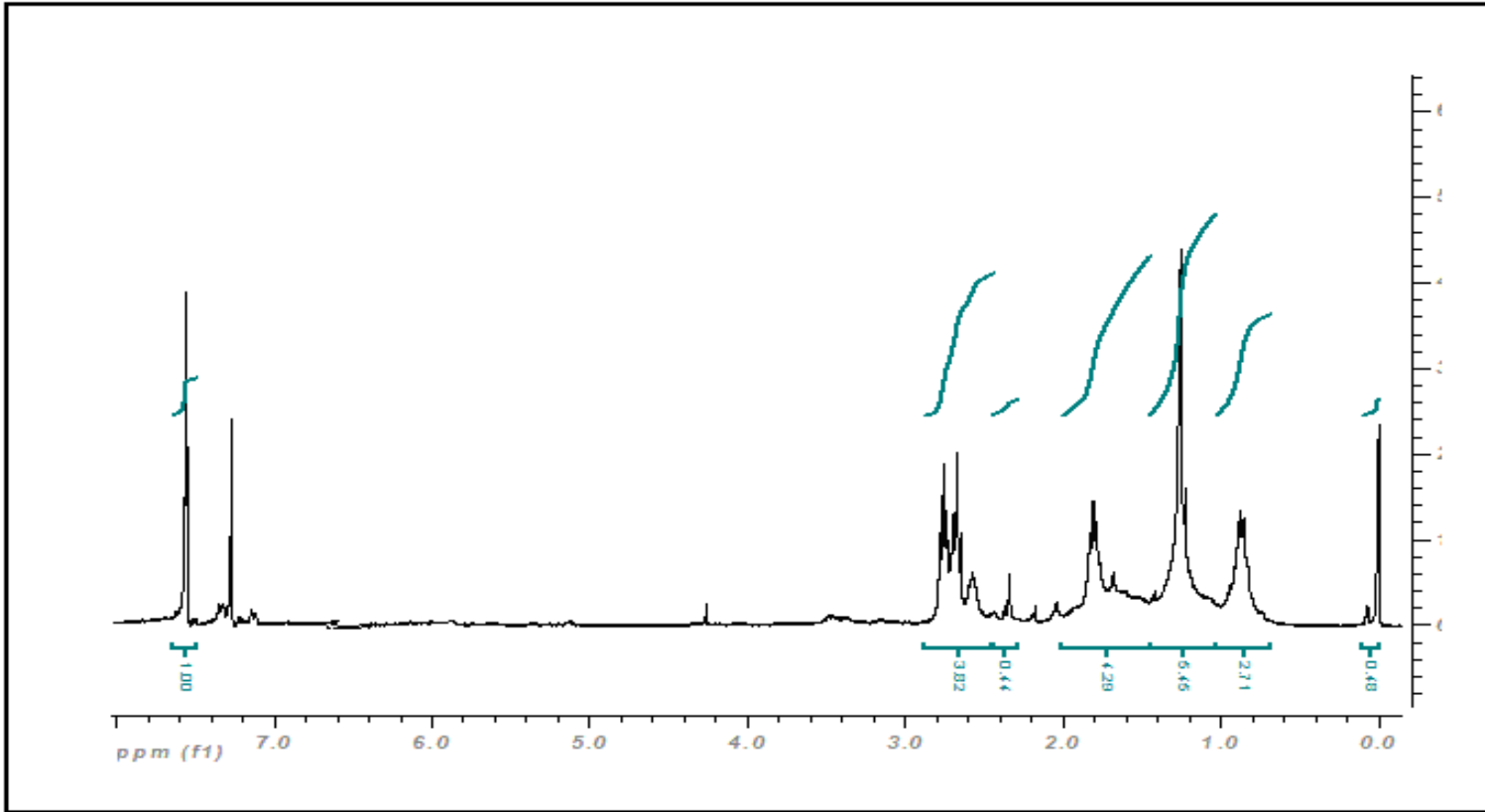
**Ek A.35:** (9) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



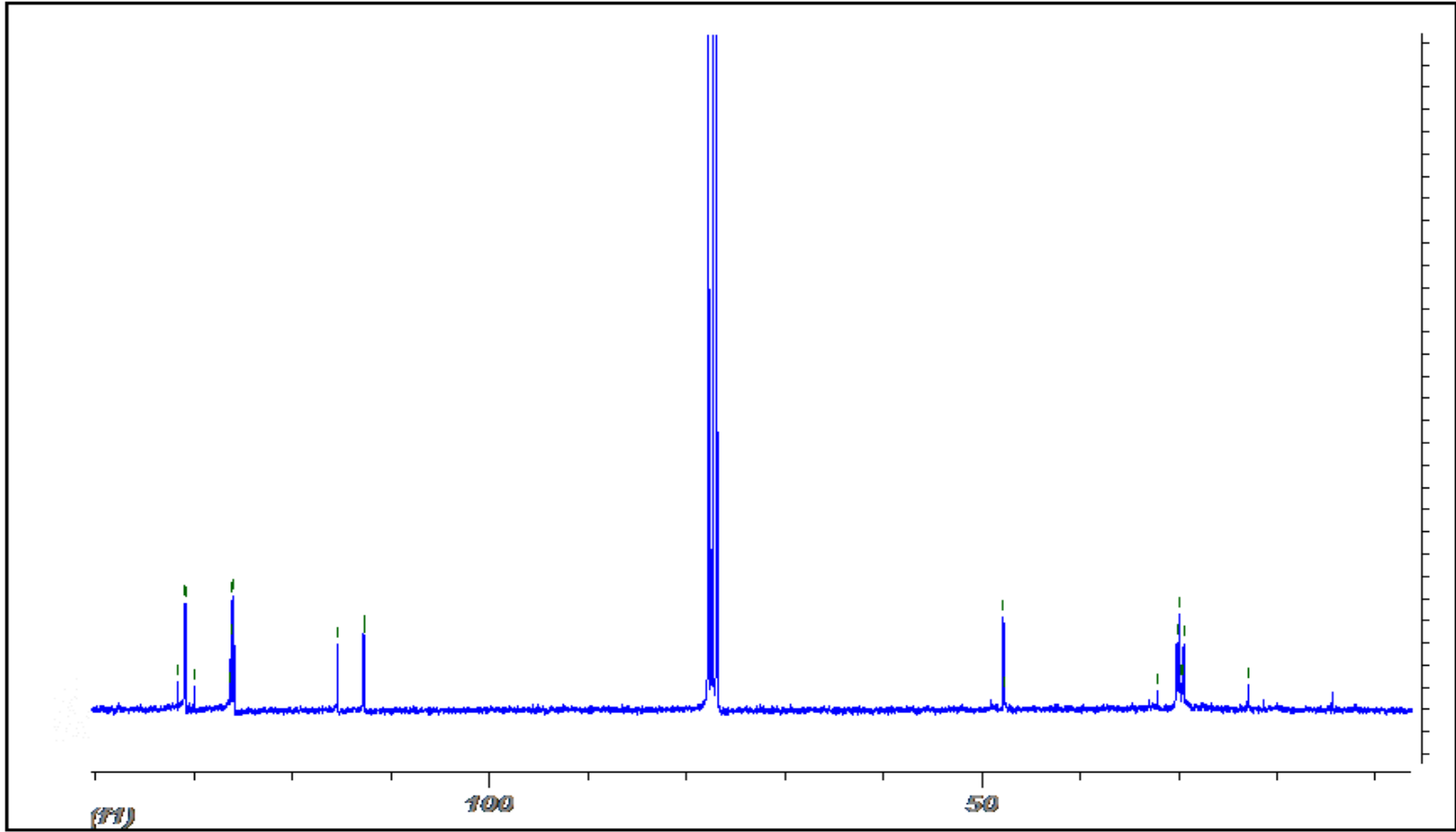
Ek A.36: (9) Nolu bileşğin kütle spektrumu



Ek A.37: (10) Nolu bileşğin IR spektrumu

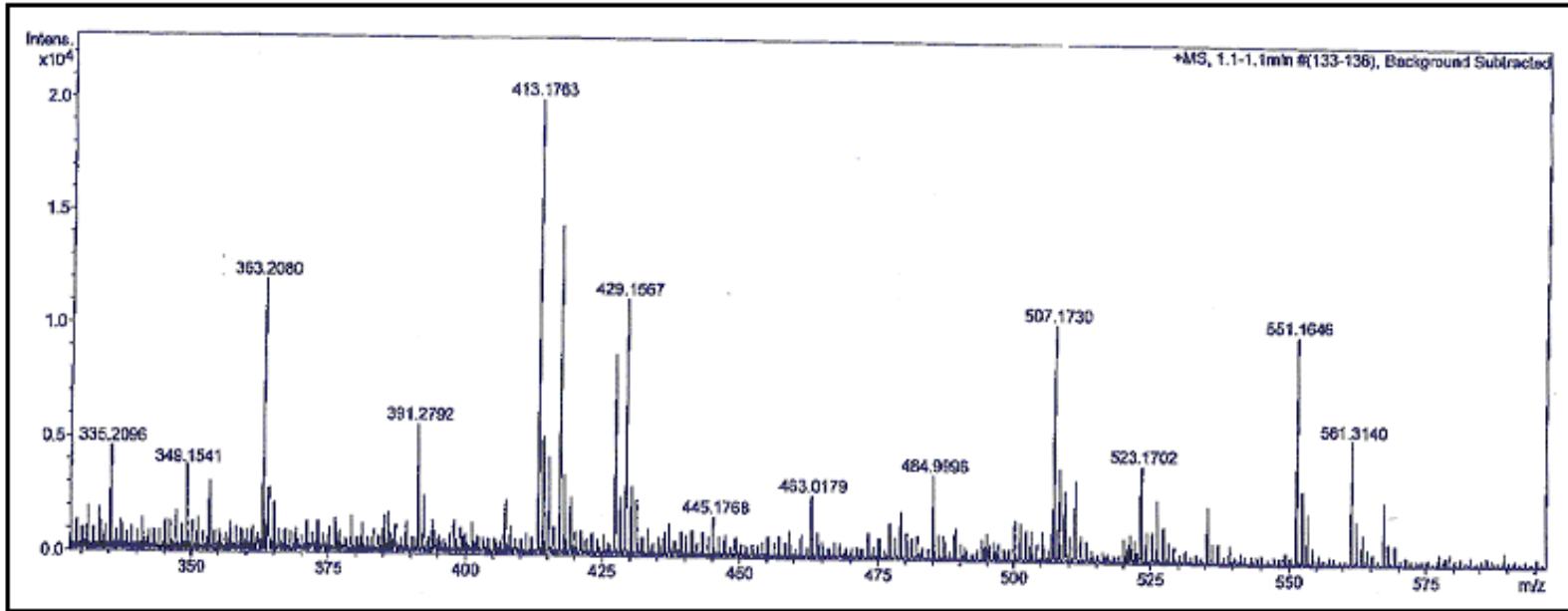


Ek A.38: (10) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

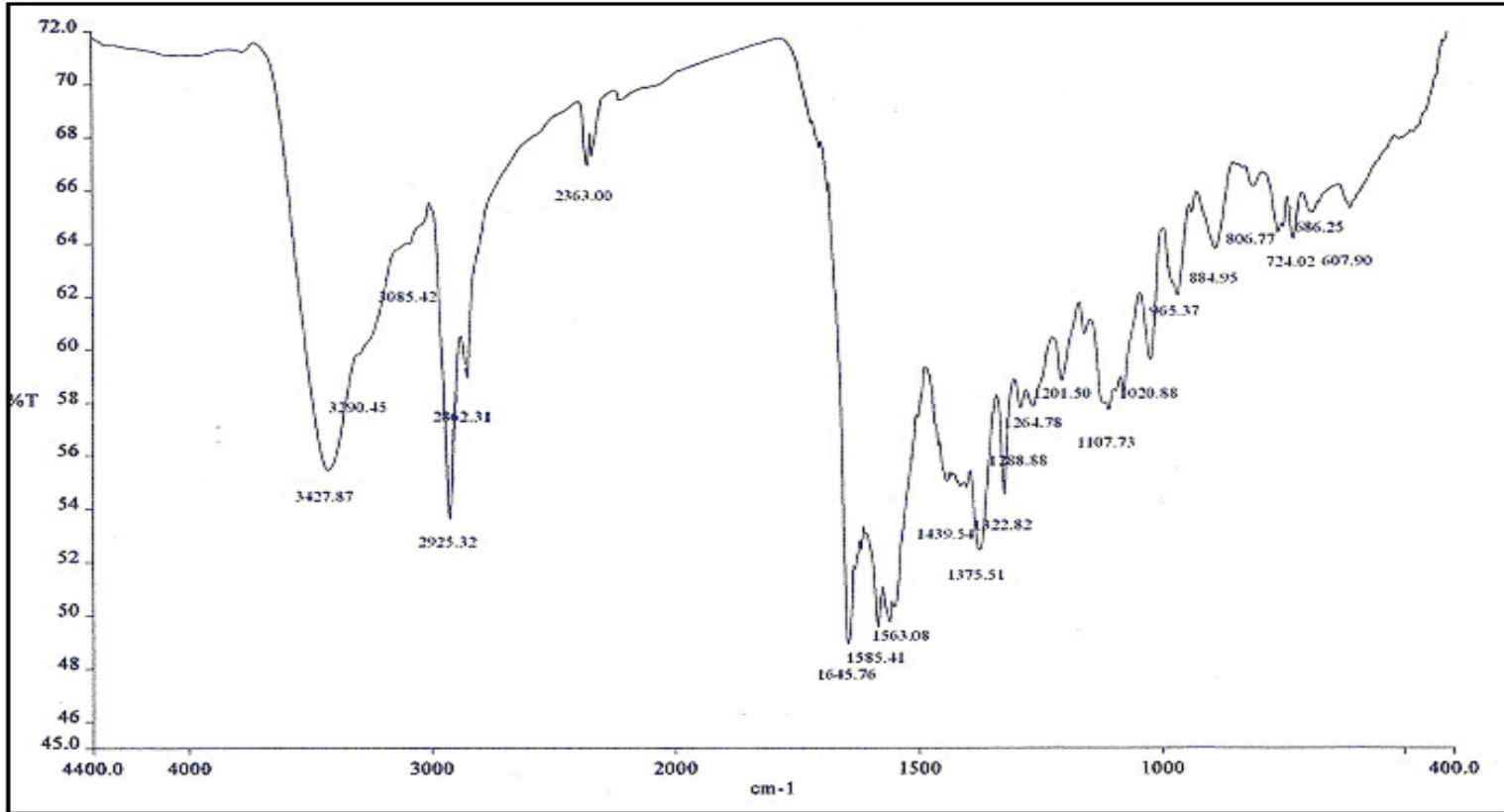


Ek A.39: (10) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

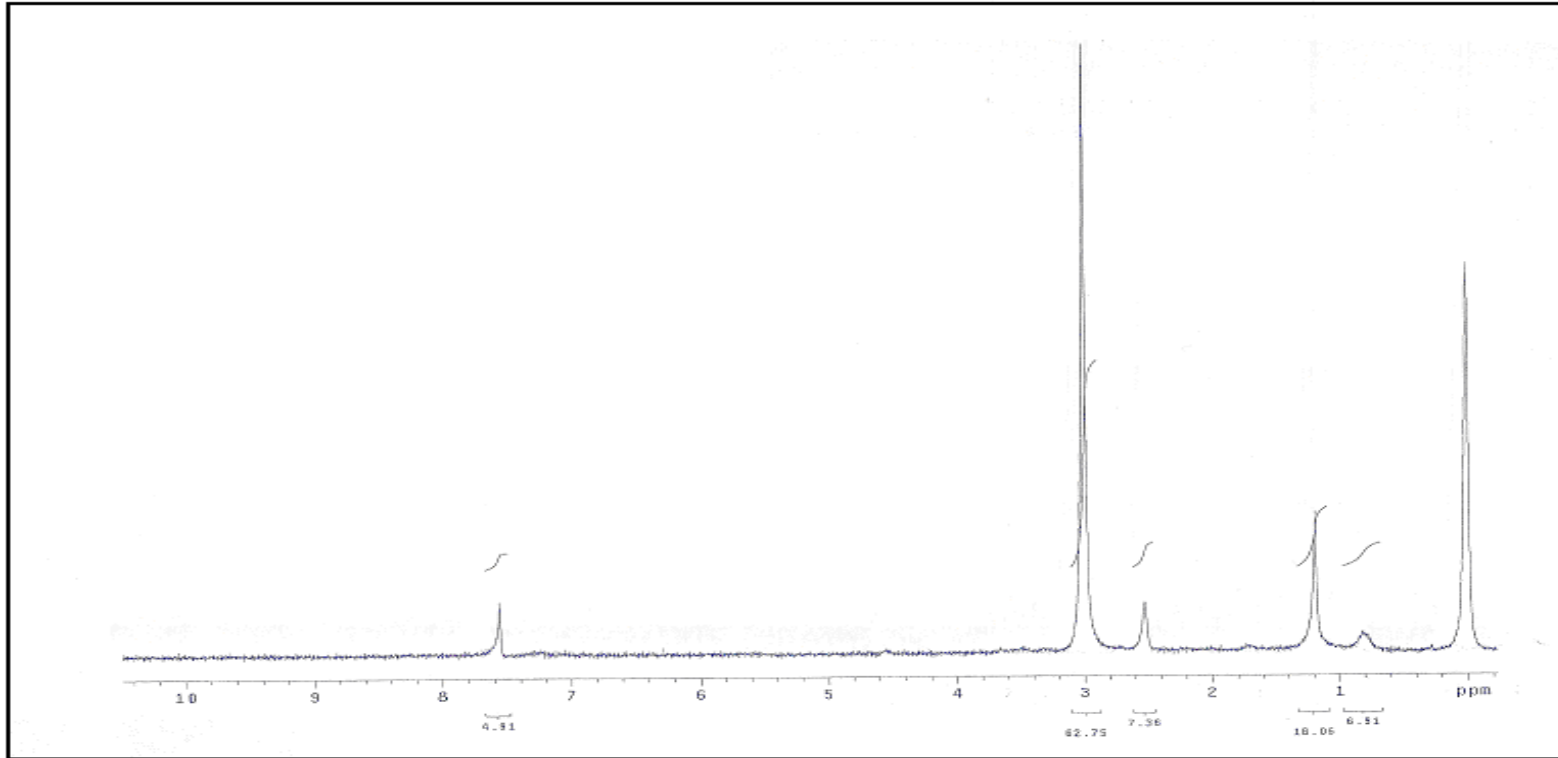




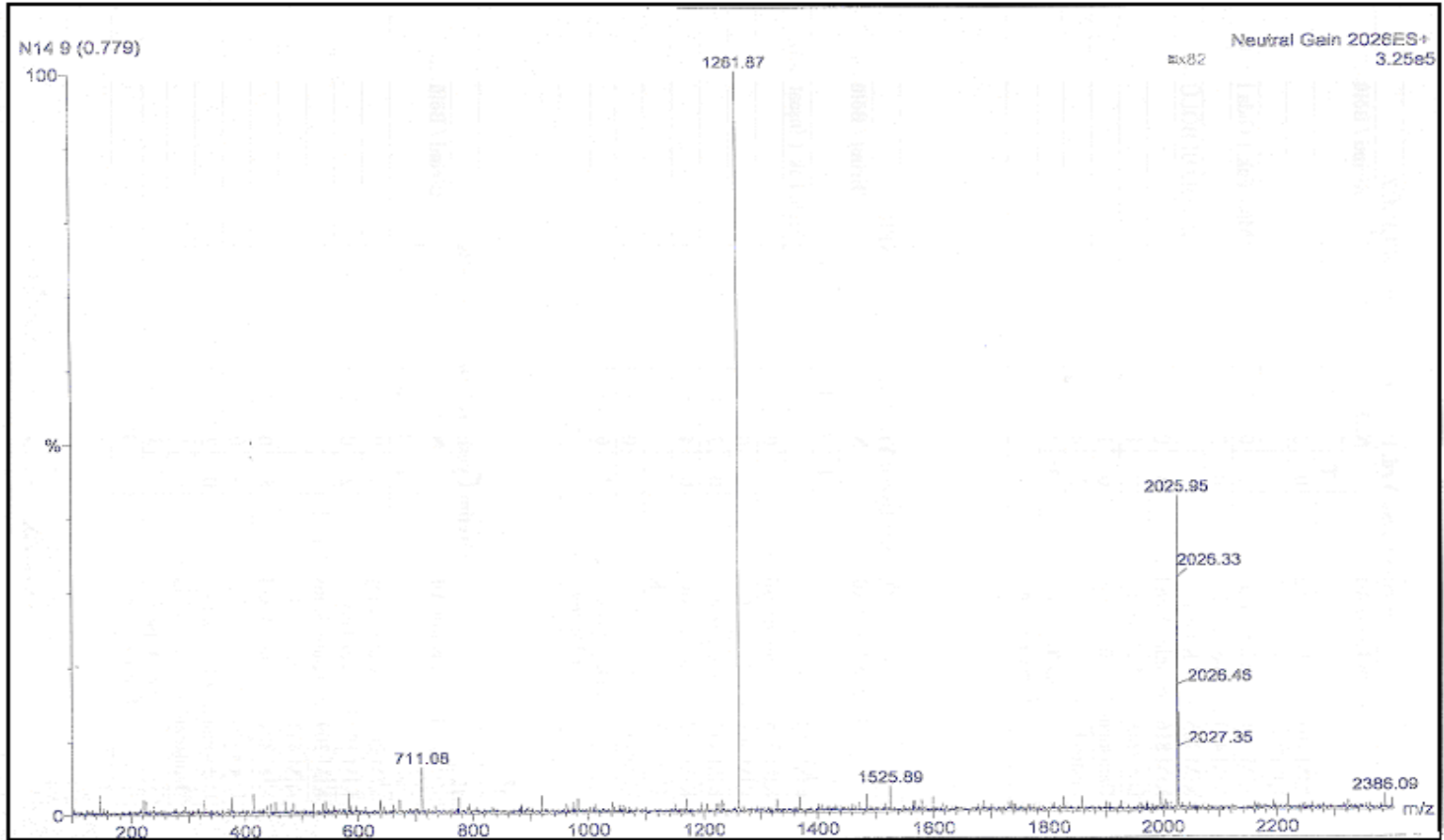
Ek A.40: (10) Nolu bileşğin kütle spektrumu



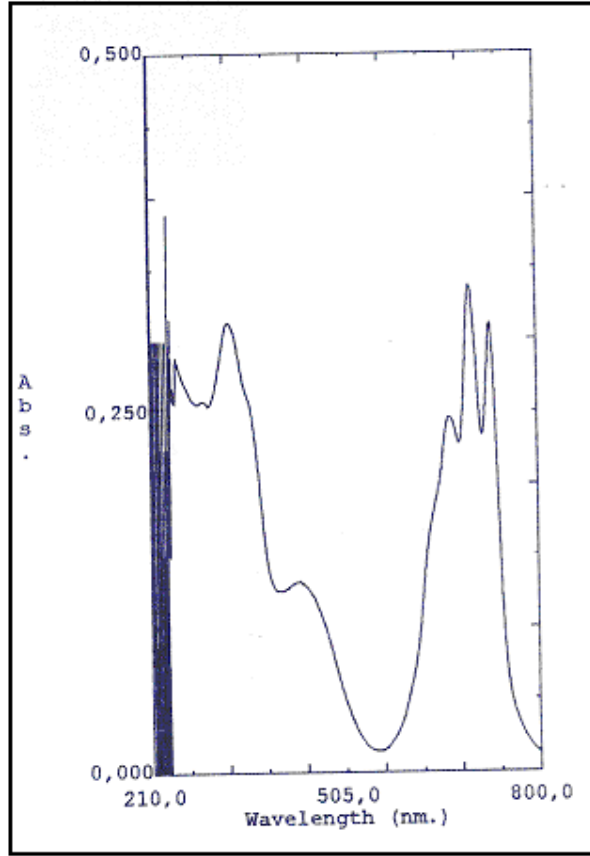
Ek A.41: (11) Nolu bileşğin IR spektrumu



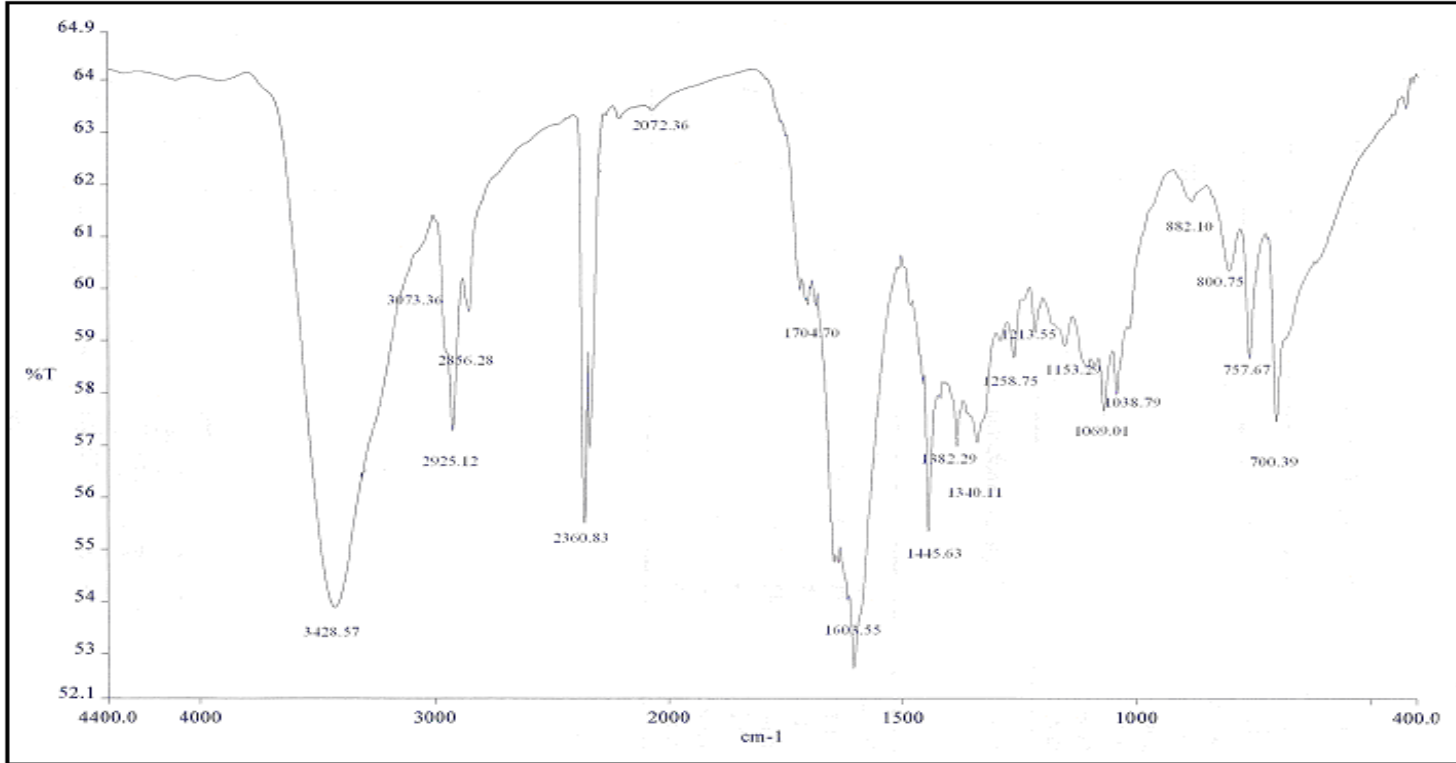
**Ek A.42:** (11) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



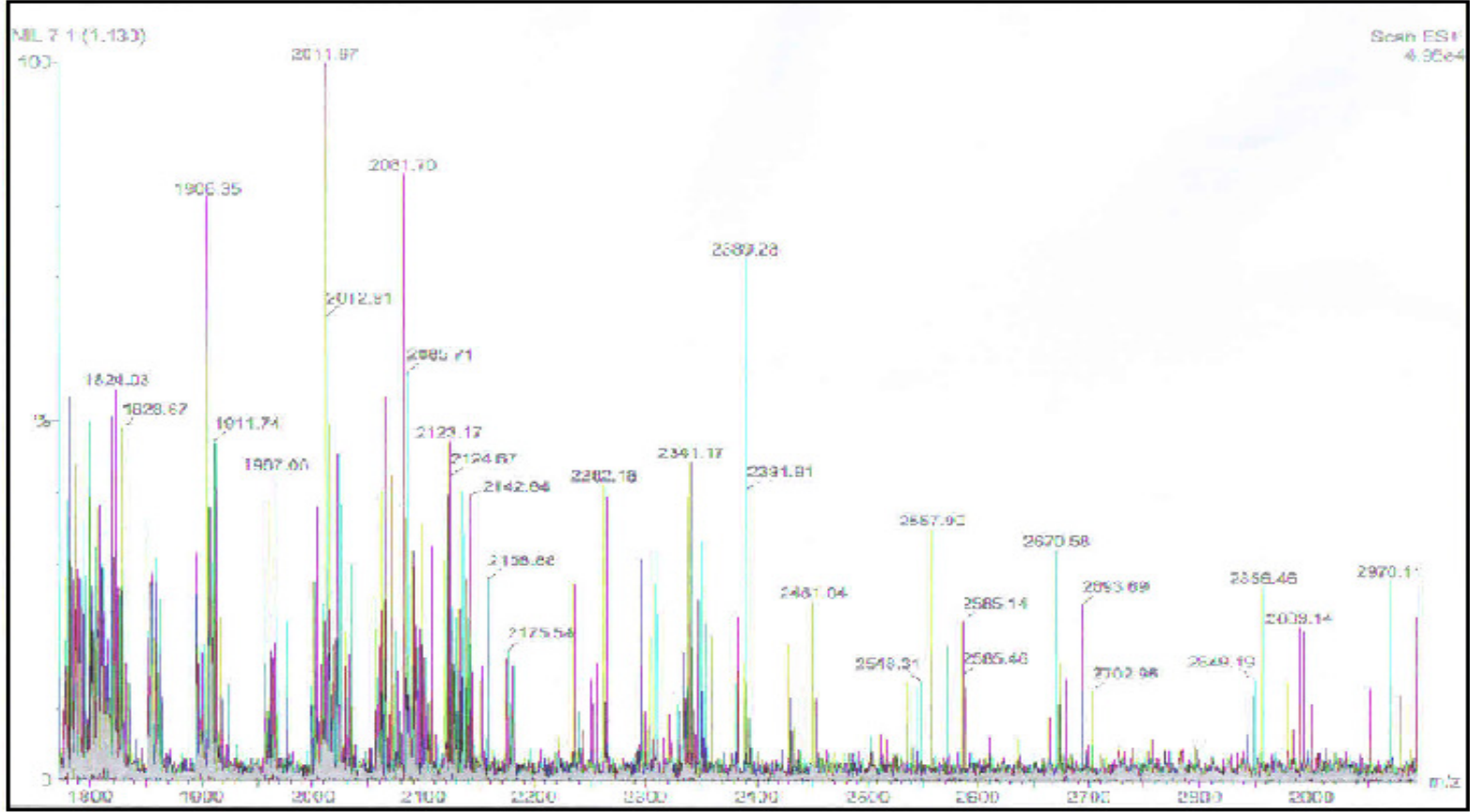
**Ek A.43:** (11) Nolu bileşğin kütle spektrumu



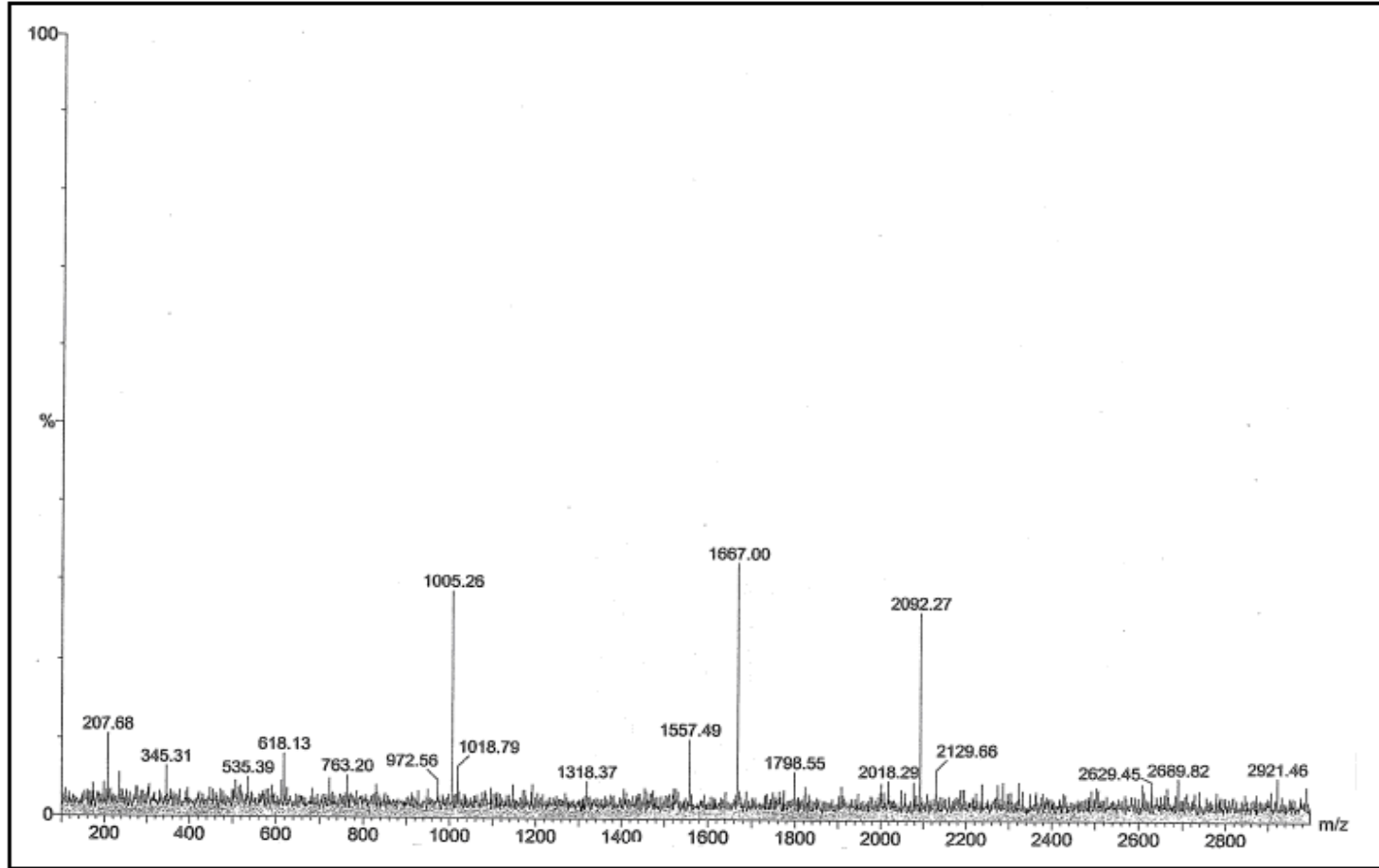
**Ek A.44:** (11) Nolu bileşğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1.10^{-5}M$ )



**Ek A.45:** (12) Nolu bileşğin IR spektrumu

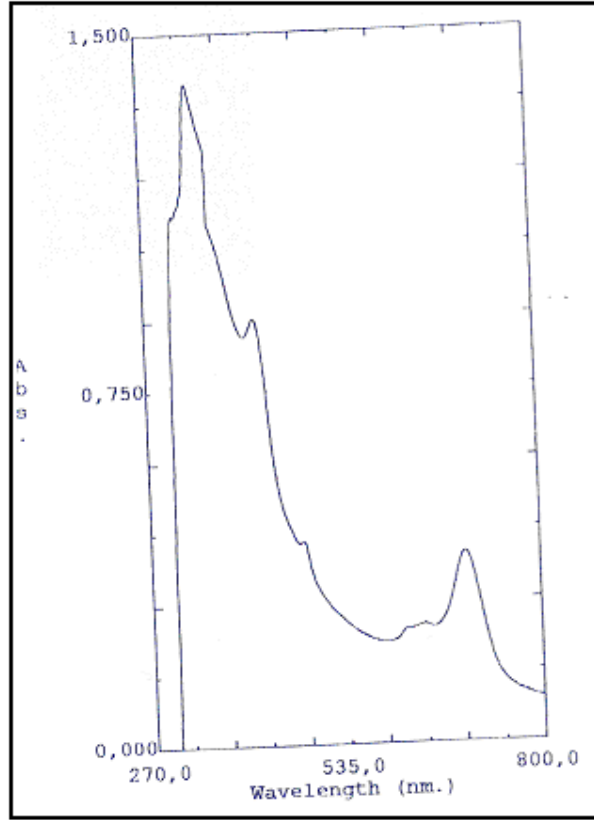


Ek A.46: (12) Nolu bileşğin kütle spektrumu

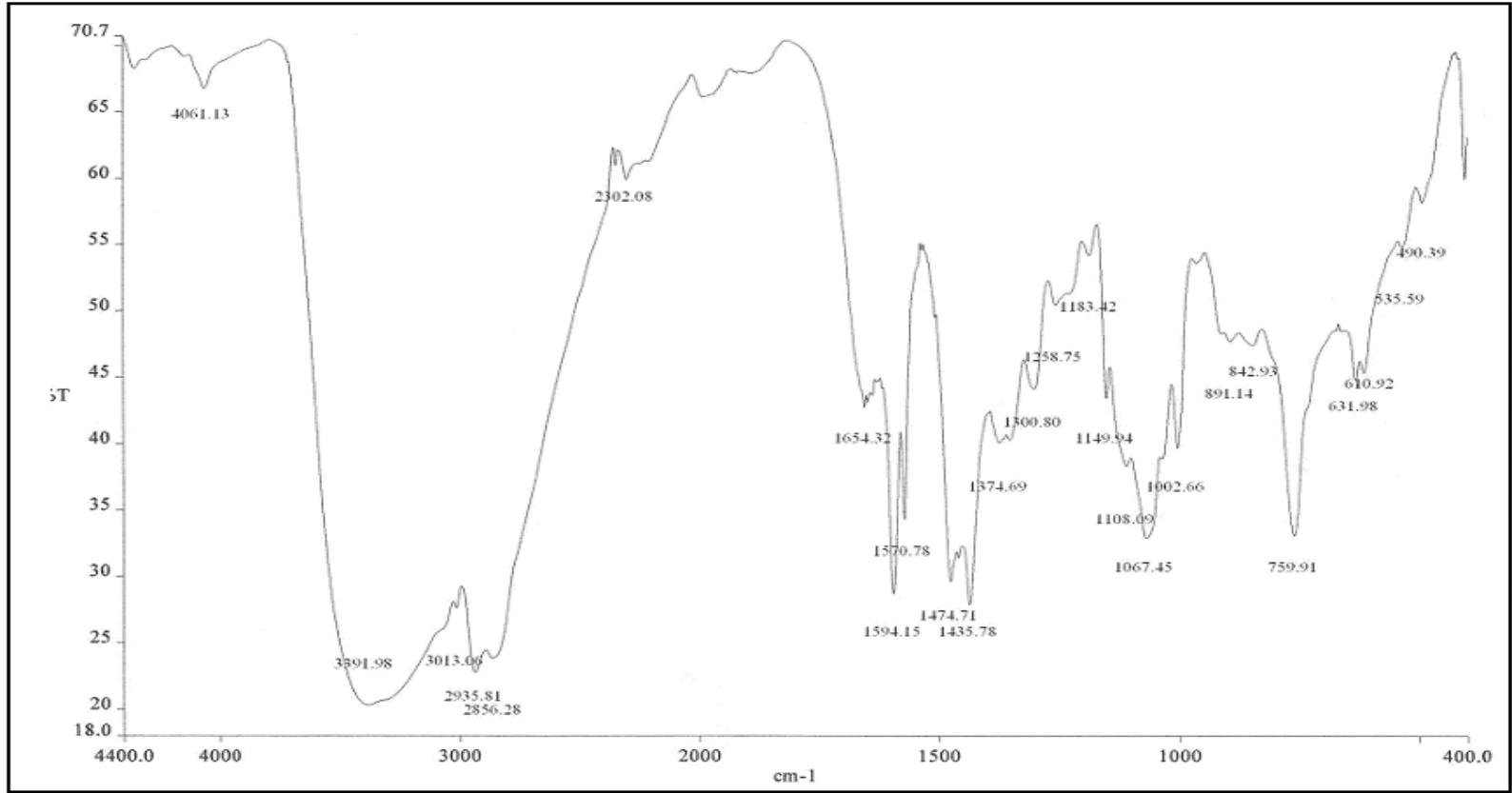


Ek A.47: (12) Nolu bileşğin kütle spektrumu

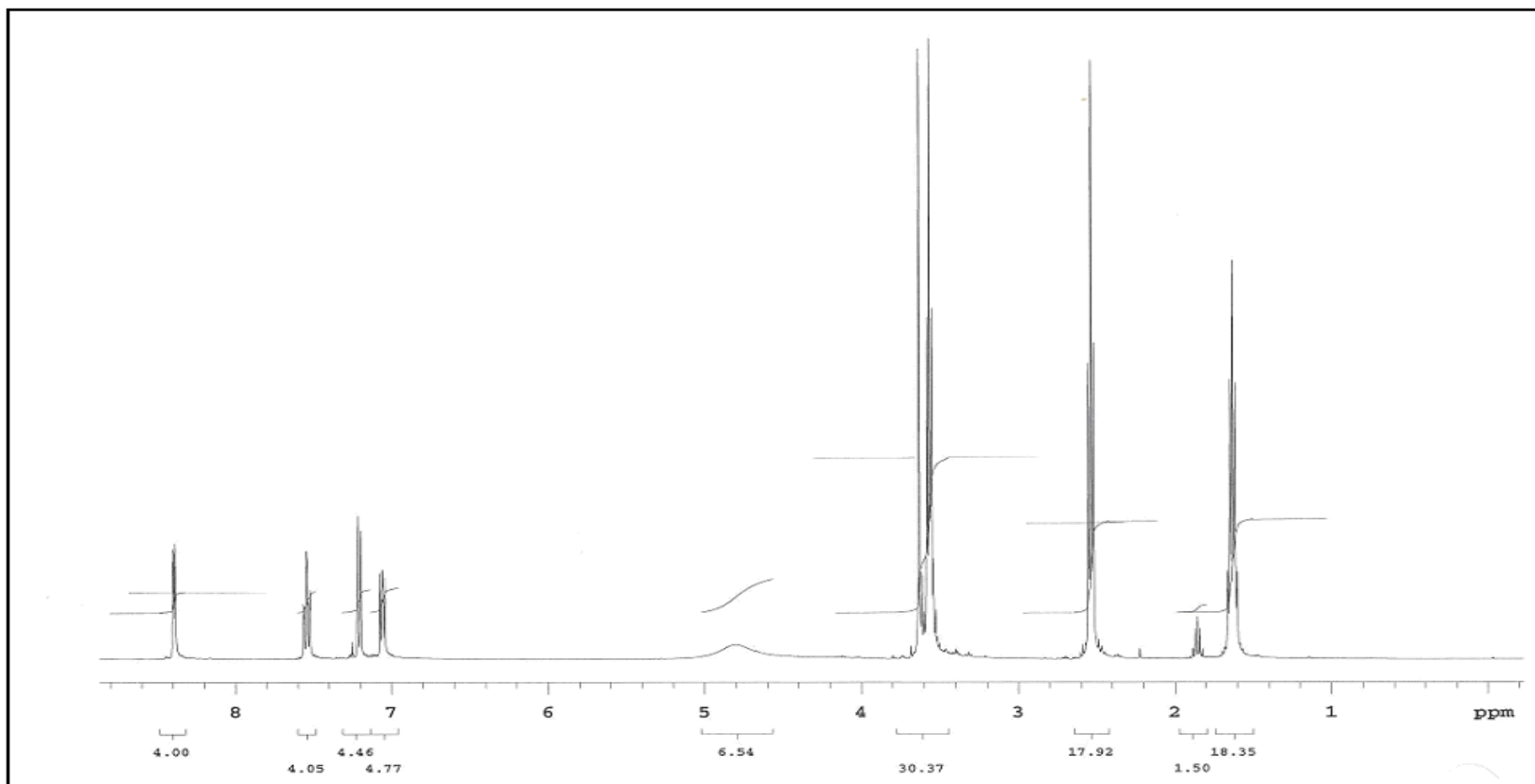




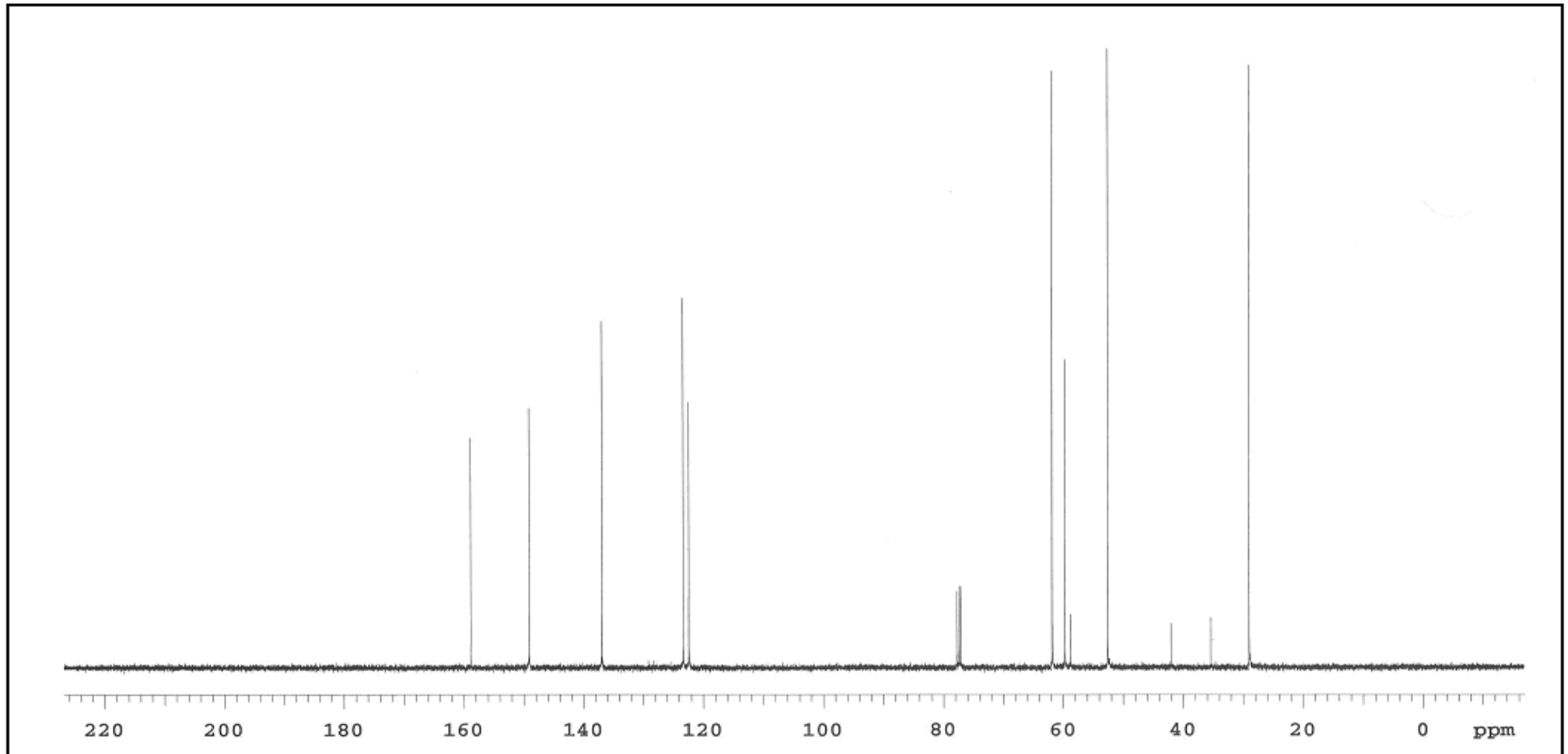
**Ek A.48:** (12) Nolu bileşğin UV-vis spektrumu (piridinde  $1.10^{-5}M$ )



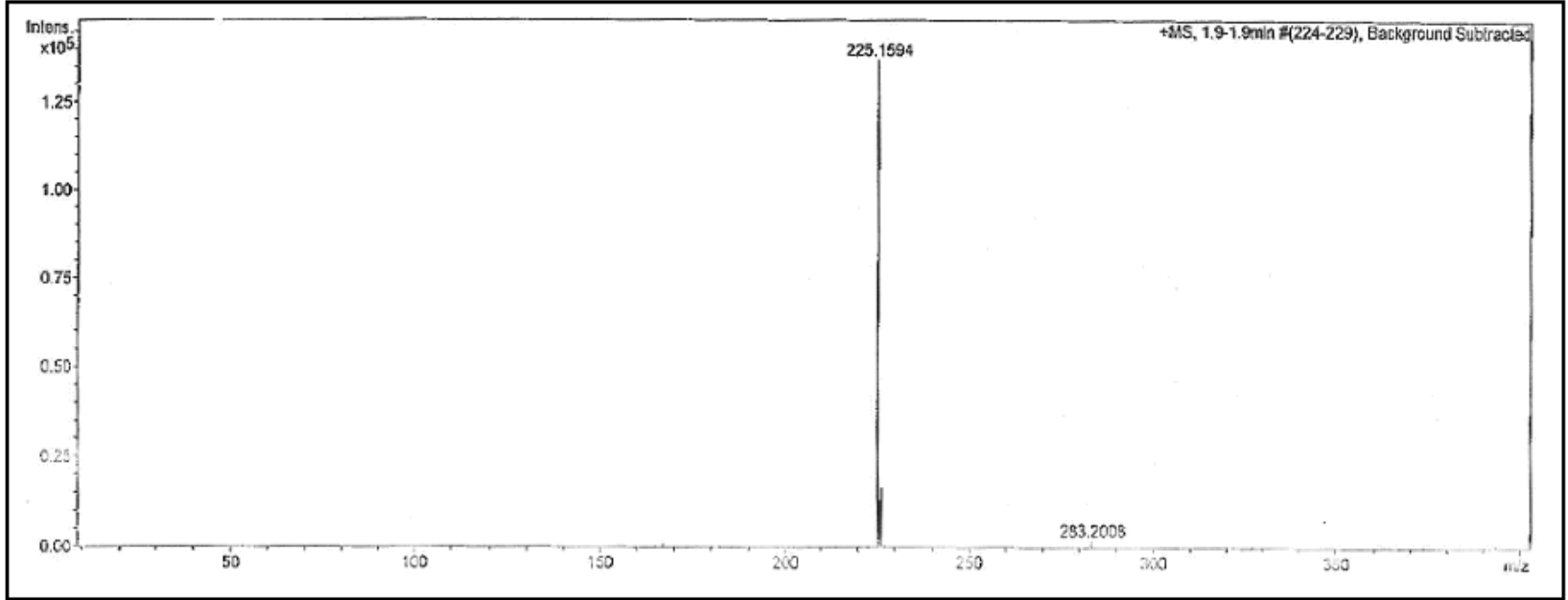
Ek A.49: (13) Nolu bileşğin IR spektrumu



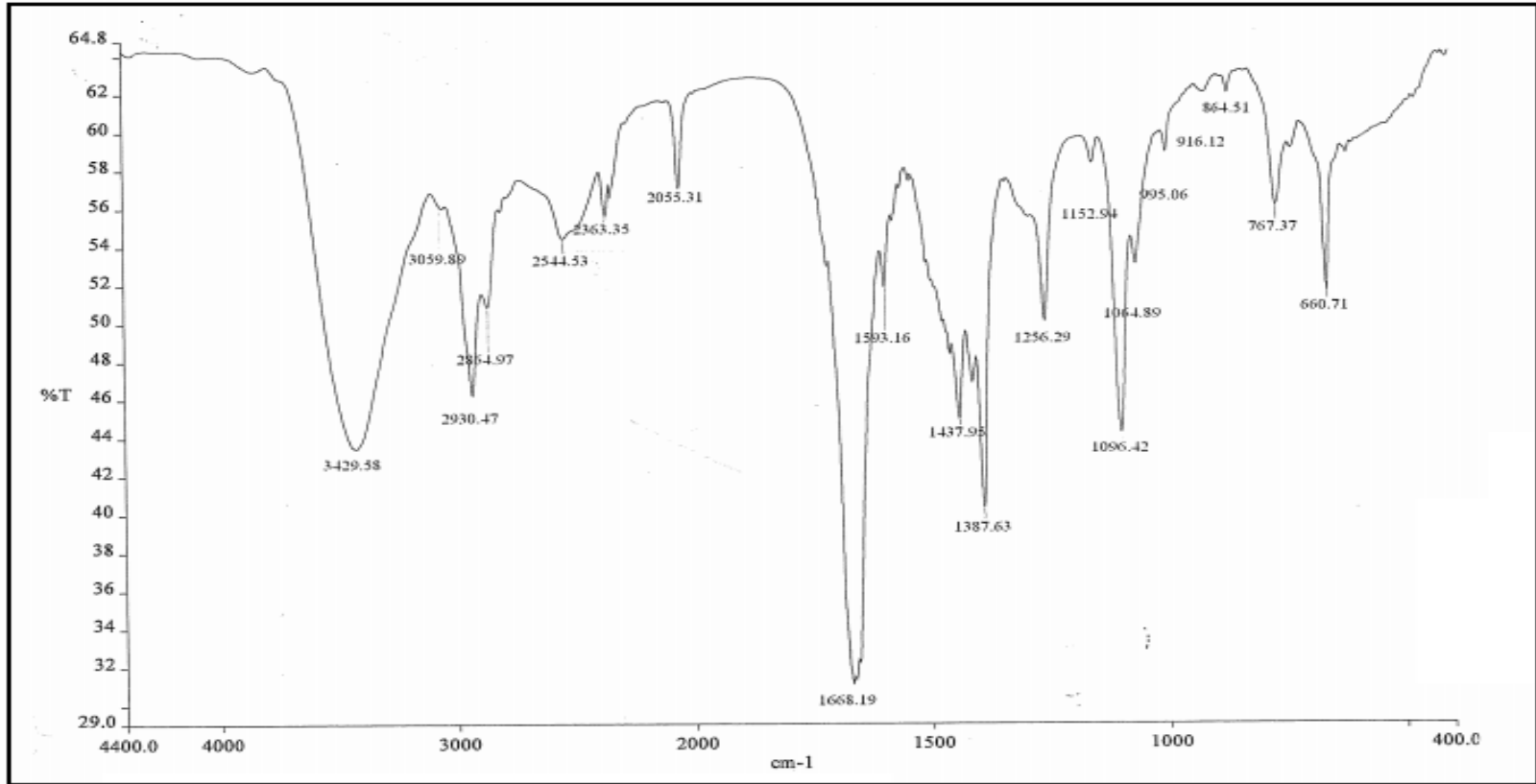
**Ek A.50:** (13) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



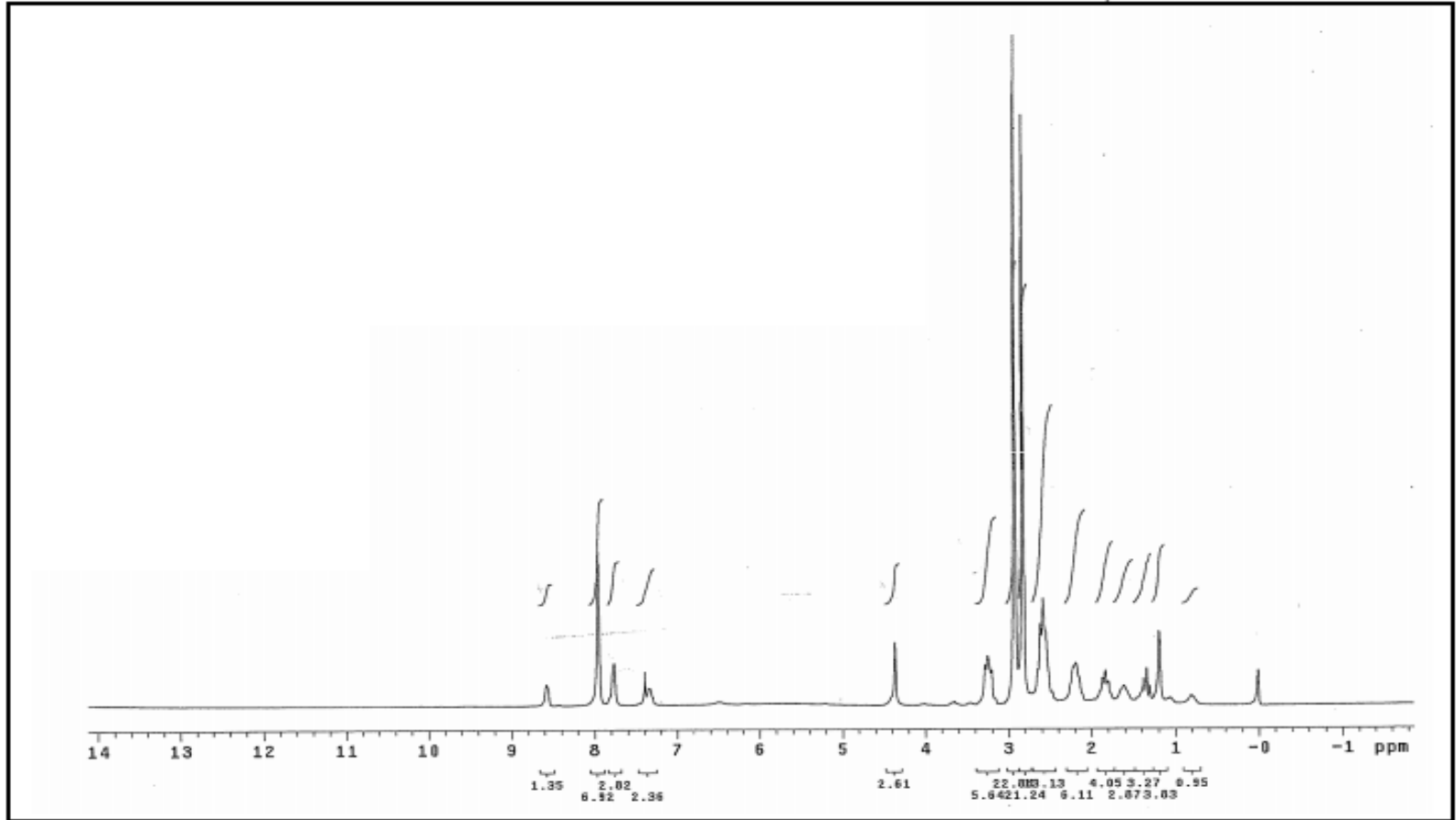
Ek A.51: (13) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



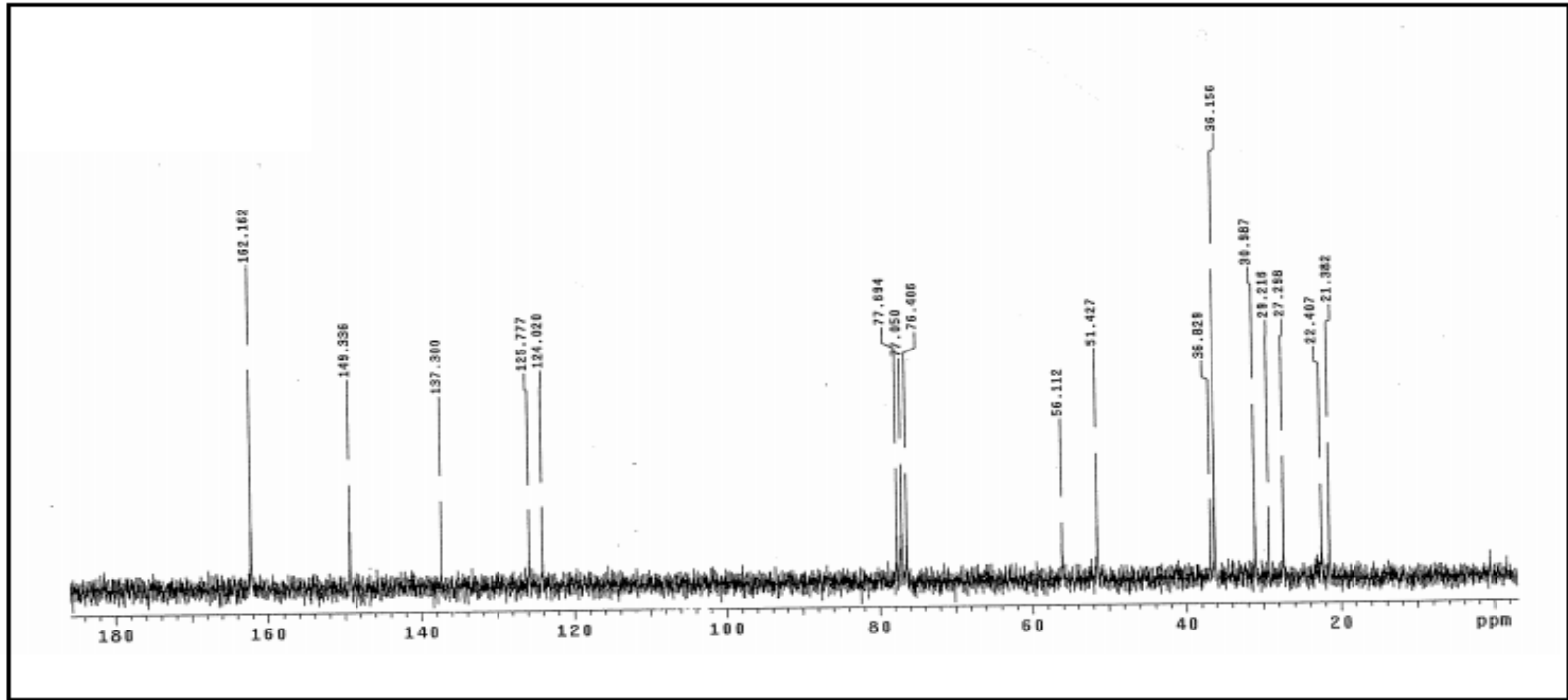
**Ek A.52:** (13) Nolu bileşğin kütle spektrumu



Ek A.53: (14) Nolu bileşğin IR spektrumu

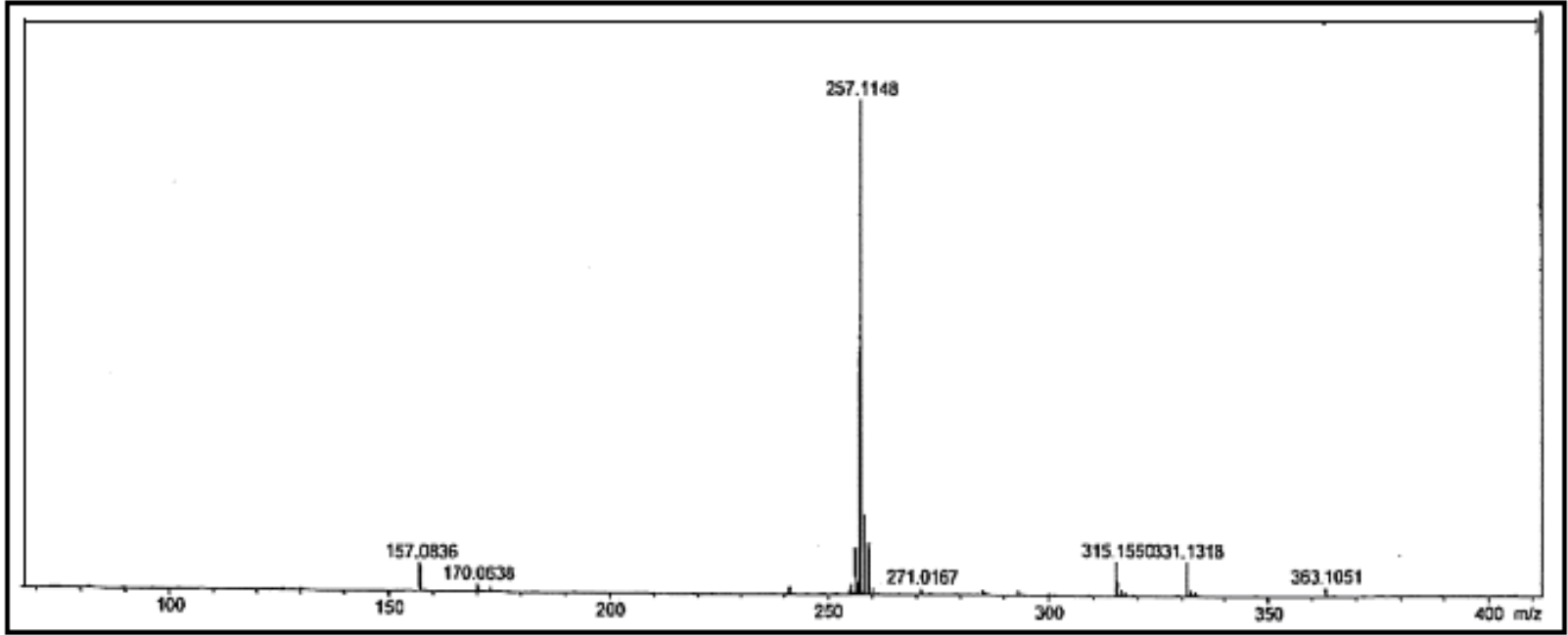


**Ek A.54:** (14) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

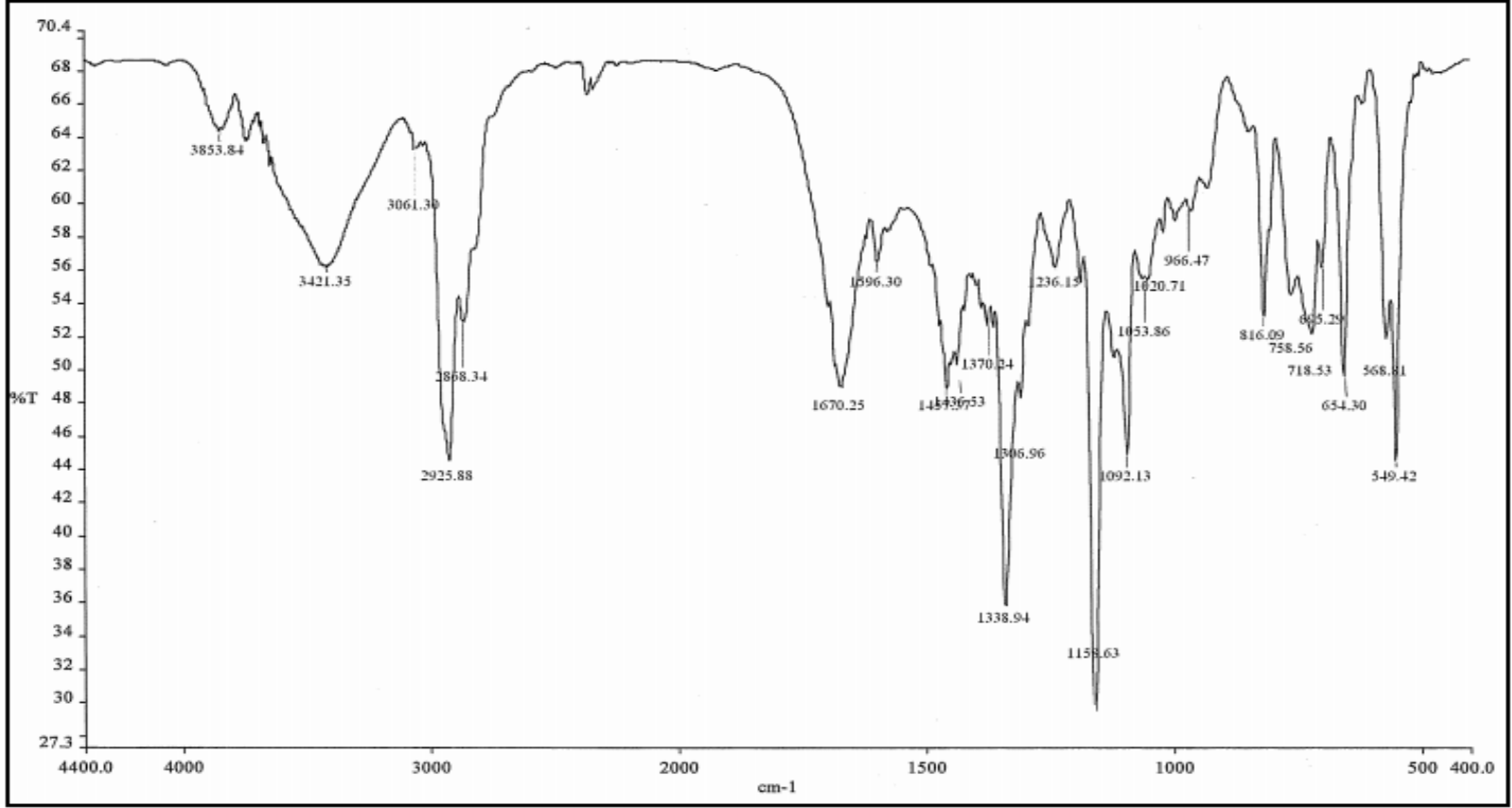


Ek A.55: (14) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

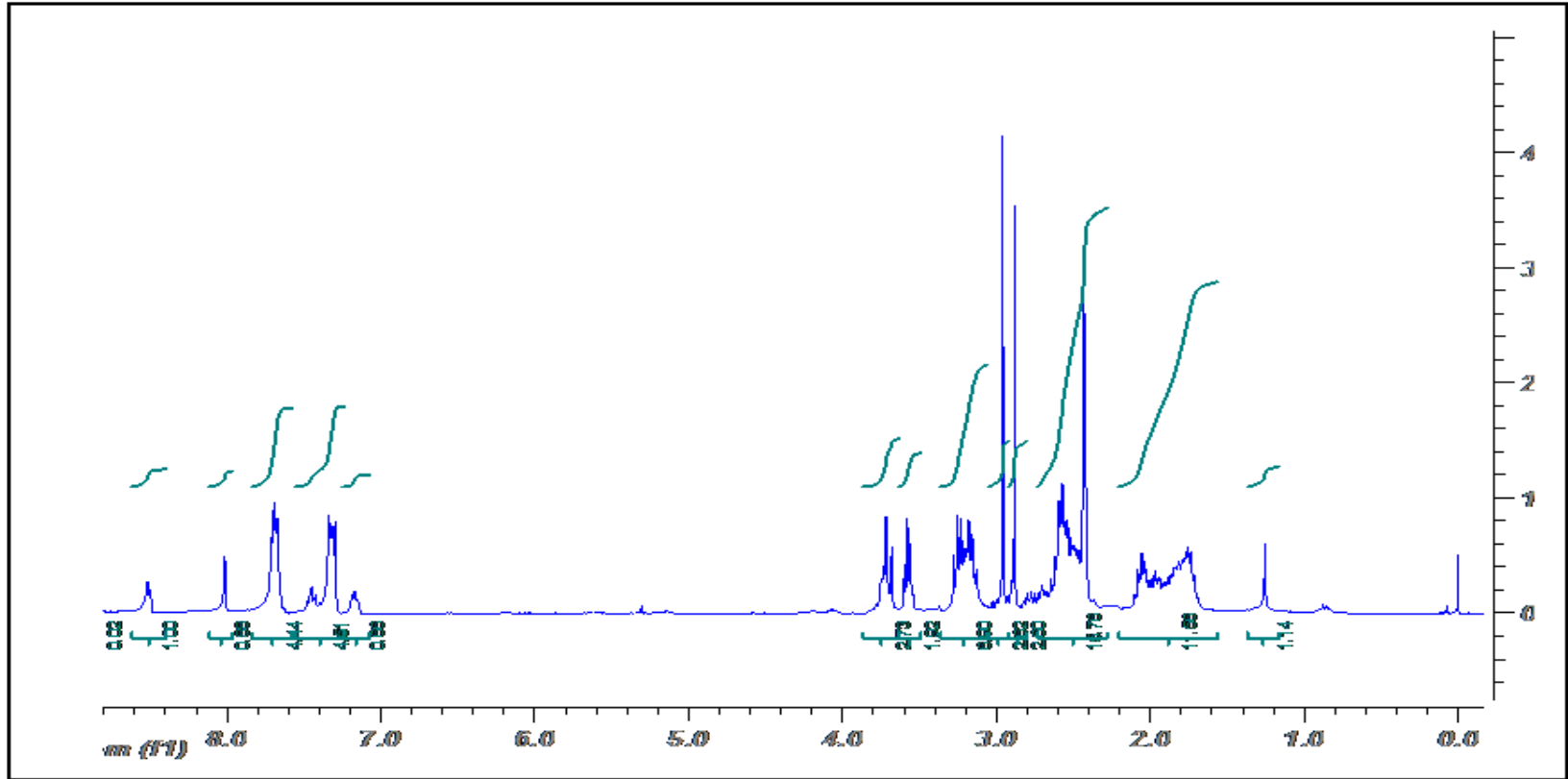




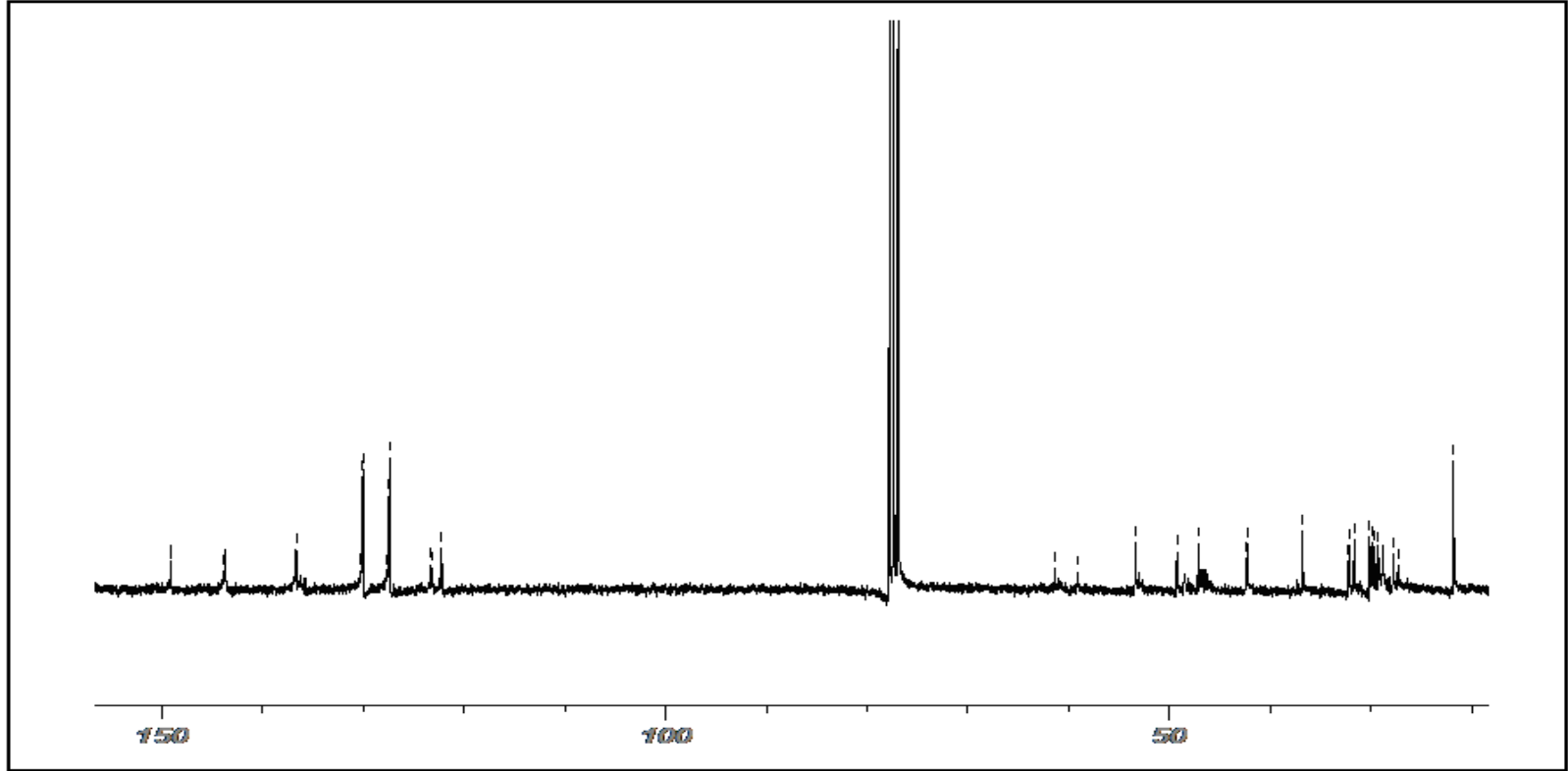
**Ek A.56:** (14) Nolu bileşğin kütle spektrumu



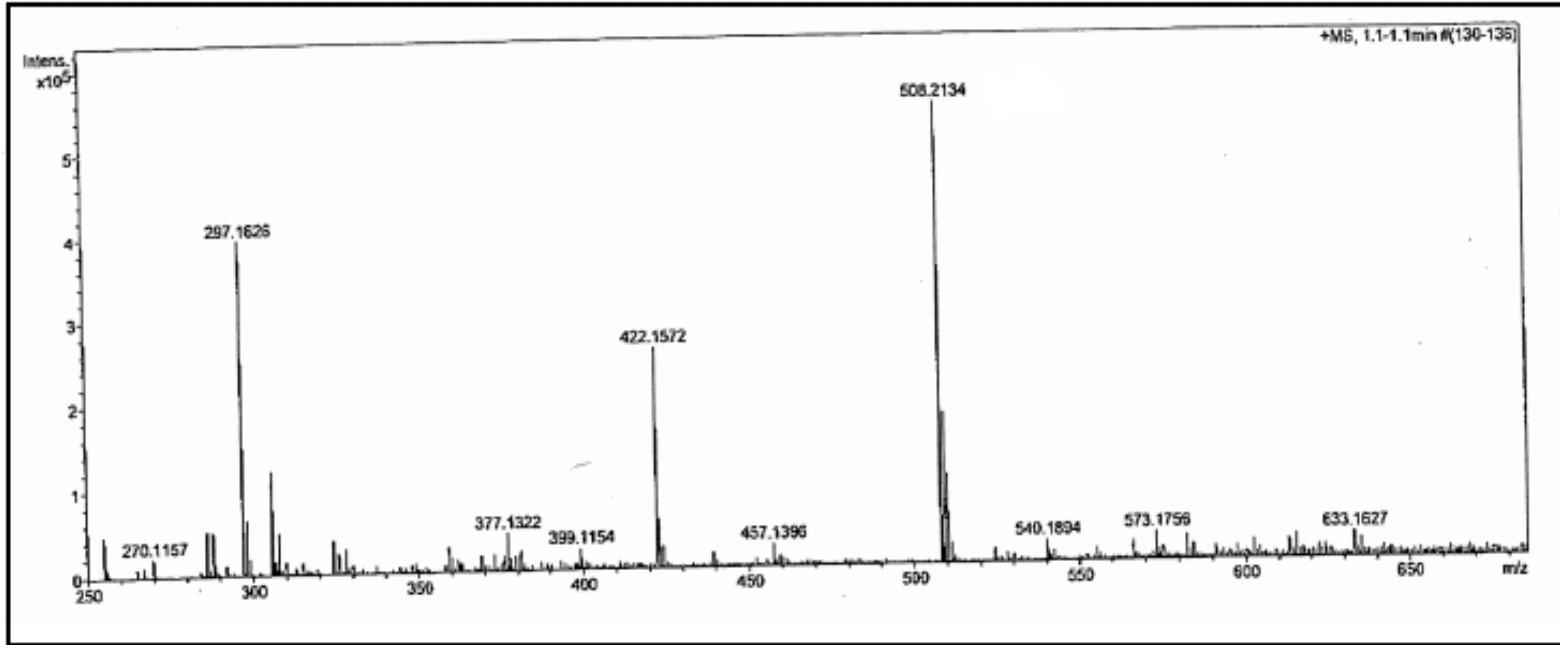
Ek A.57: (15) Nolu bileşğin IR spektrumu



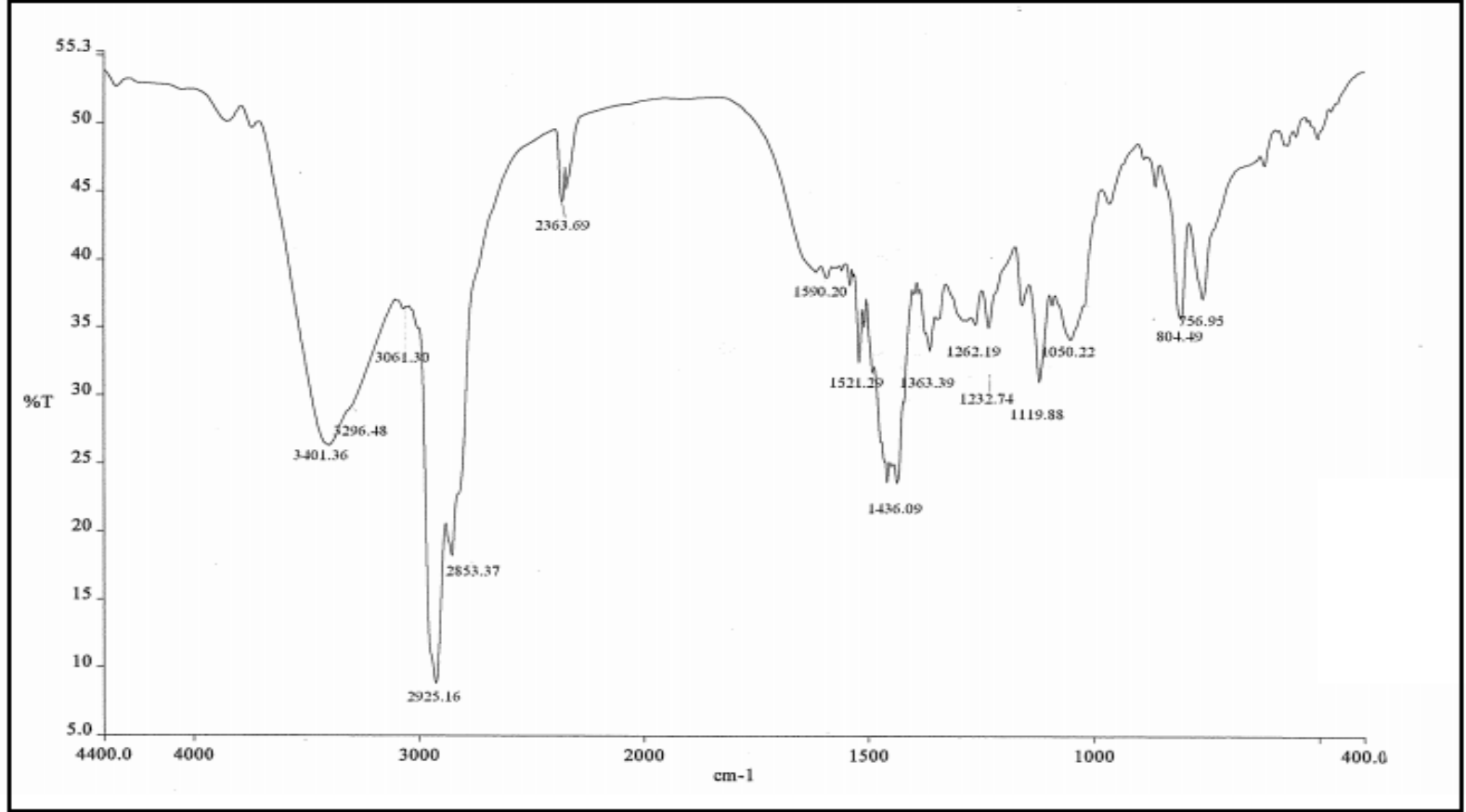
Ek A.58: (15) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



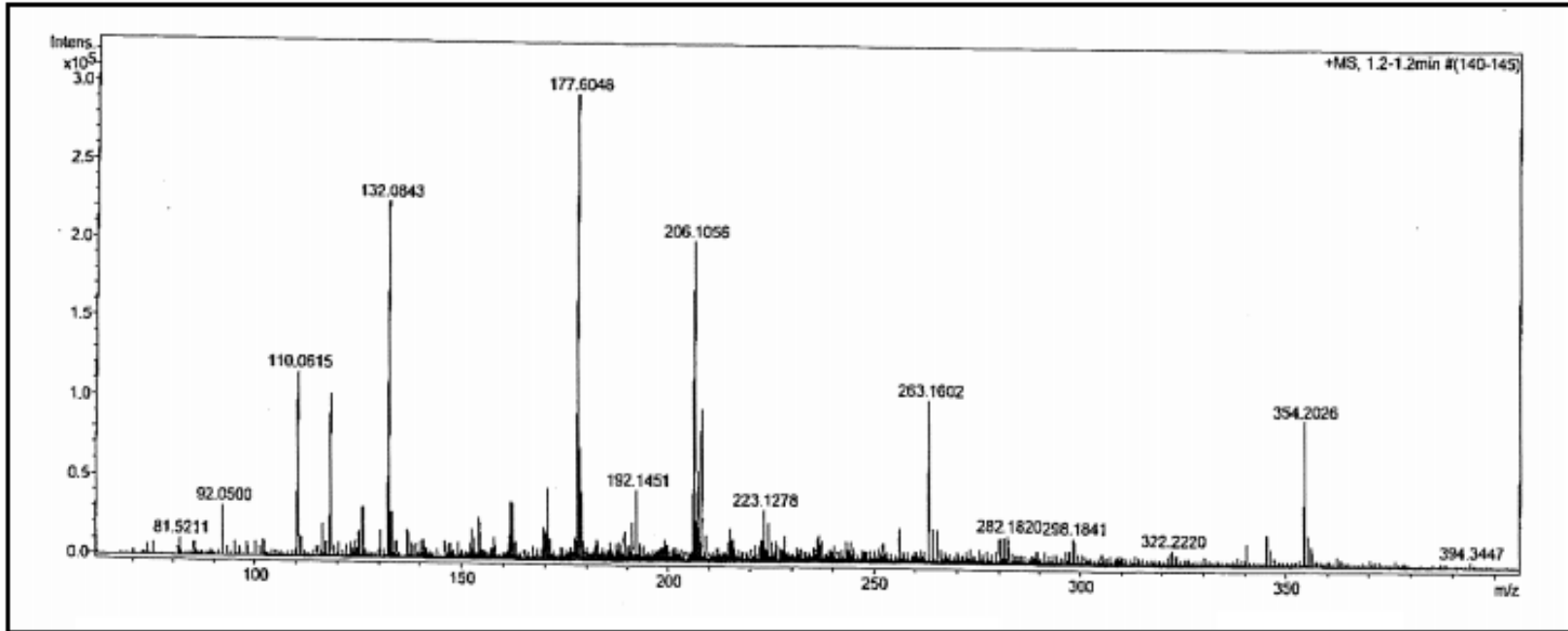
**Ek A.59:** (15) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



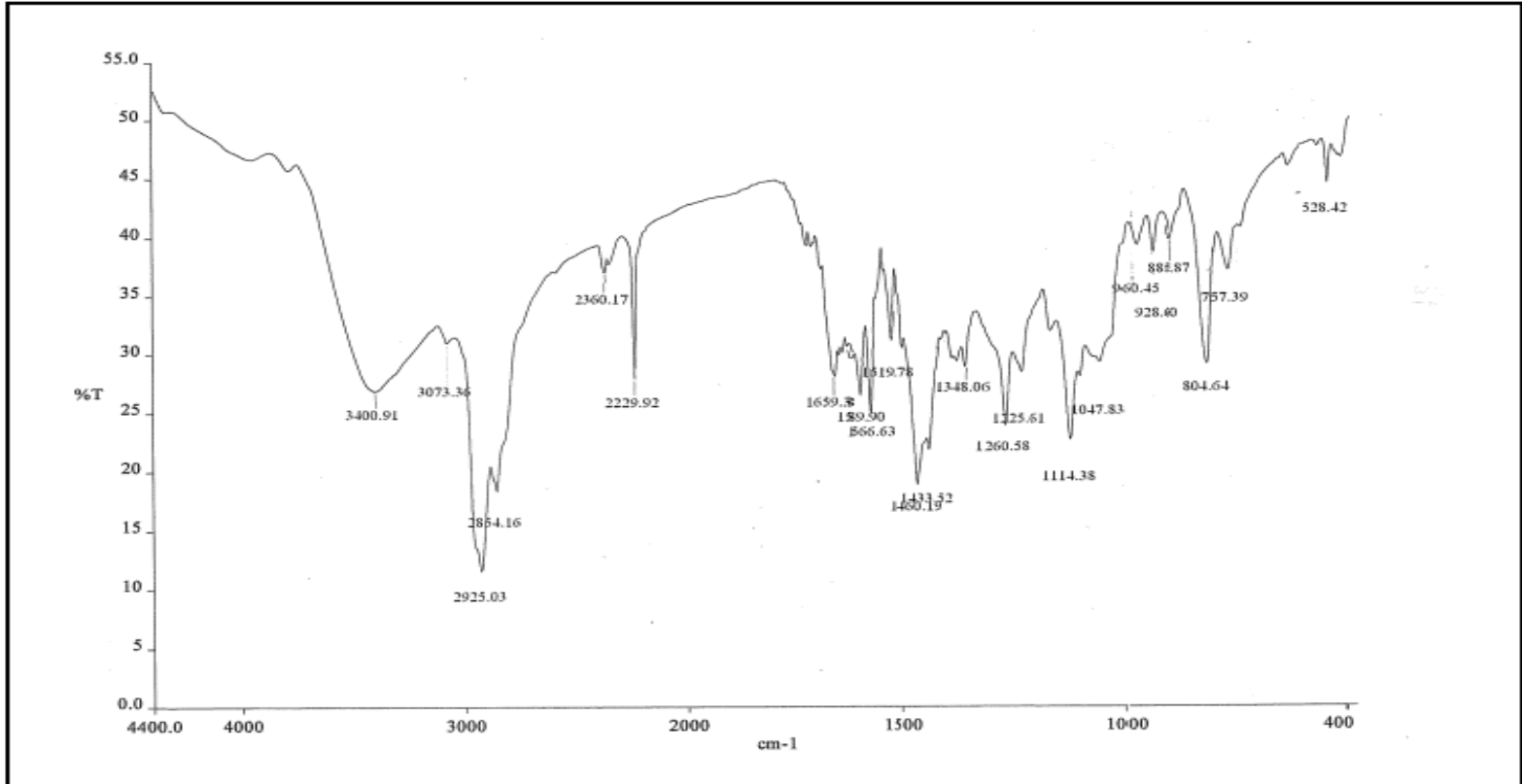
Ek A.60: (15) Nolu bileşğin kütle spektrumu



Ek A.61: (16) Nolu bileşimin IR spektrumu

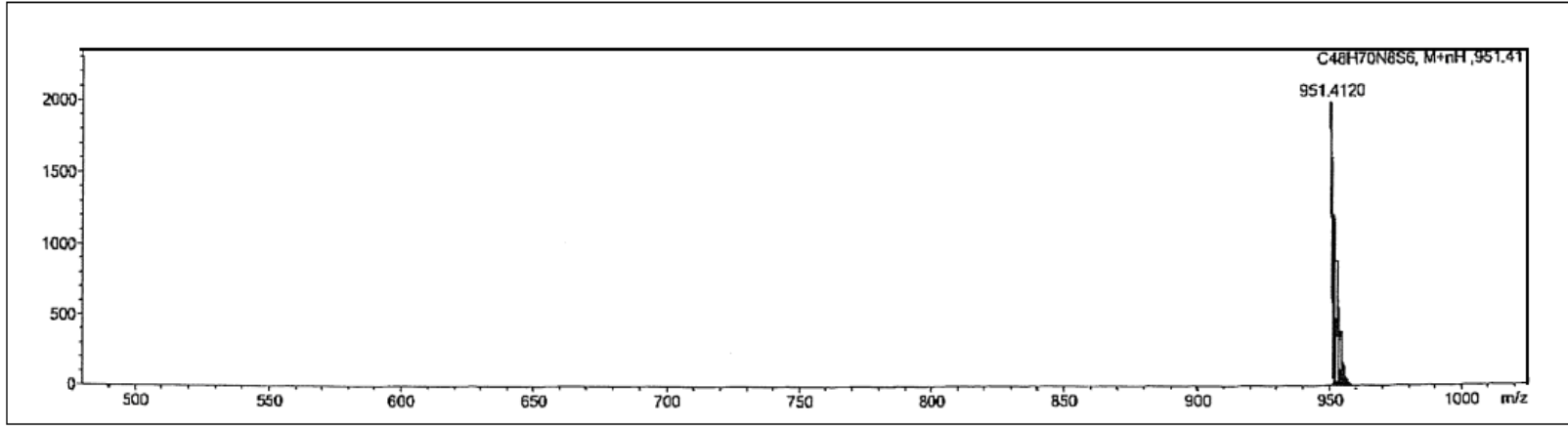


Ek A.62: (16) Nolu bileşğin kütle spektrumu

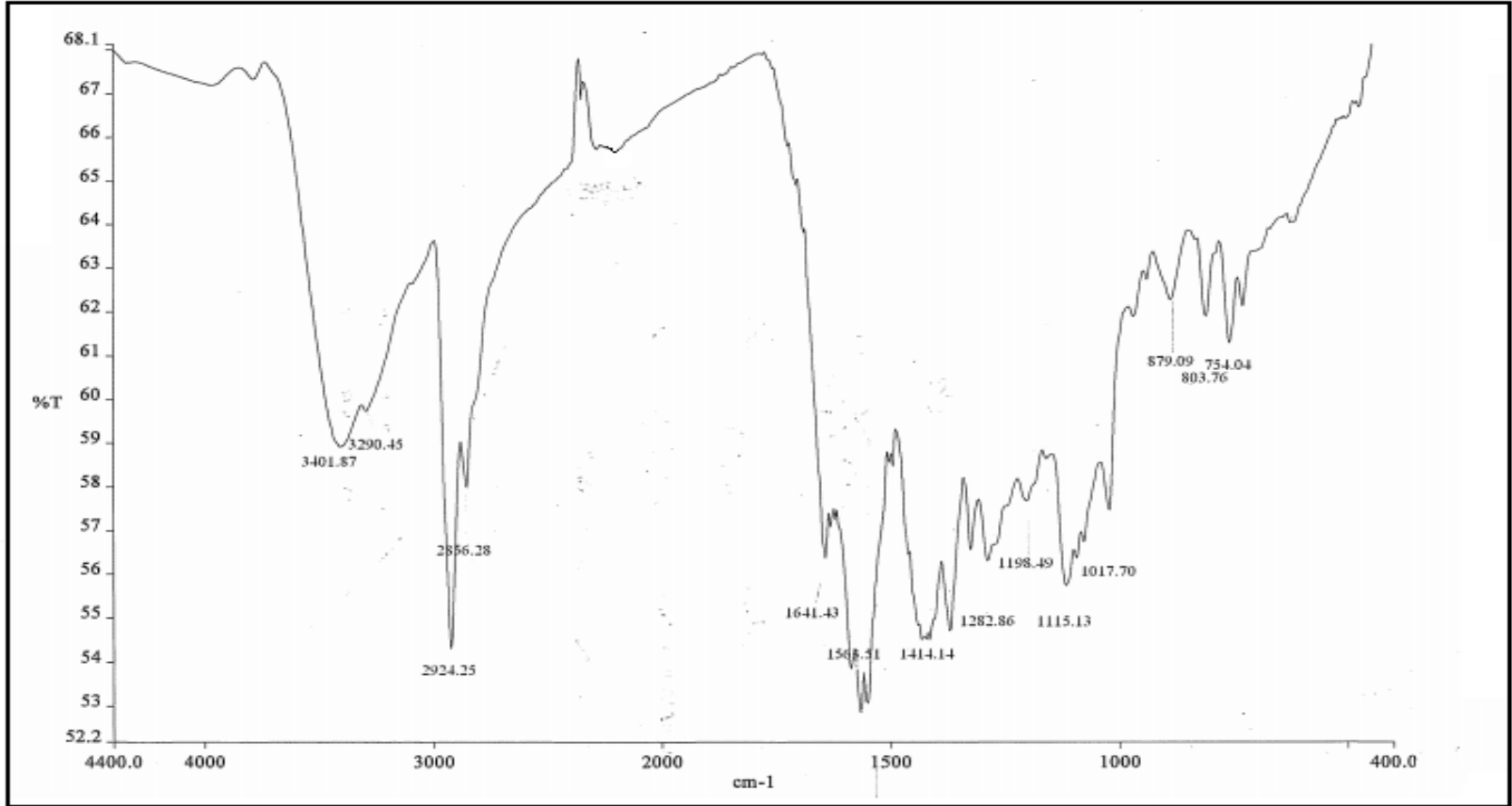


Ek A.63: (17) Nolu bileşğin IR spektrumu

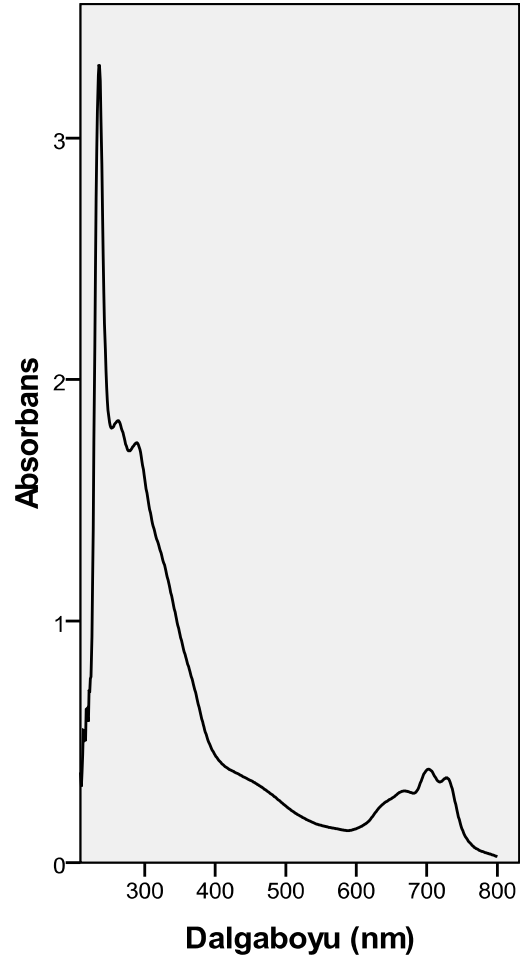




**Ek A.64:** (17) Nolu bileşigin kütle spektrumu



Ek A.65: (18) Nolu bileşinin IR spektrumu



**Ek A.66:** (18) Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1.10^{-5}M$ )

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad: Nilgün KABAY**

**Doğum Yeri ve Tarihi: Denizli, 05.09.1978**

**Adres: Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,  
Kınıklı/DENİZLİ**

**Lisans Üniversite: Pamukkale Üniversitesi**

## MAKALELER

1. **Kabay, N.** and Gök, Y. ‘Synthesis and characterisation of new porphyrazinato magnesium containing macrobicyclic moieties’, **Supramolecular Chemistry**, DOI: 10.1080/10610278.2011.575468
2. **Kabay, N.**, Karadeniz, H., Demirayak, N., Gök, Y. ‘Synthesis and characterization of new metallo and metal-free porphyrazines containing dioxadithia(O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) and tetrathia(S<sub>4</sub>) macrocyclic moieties’, **Inorganic Chemistry Communications**, 14, 641-644, **2011**.
3. Erdem, E., Sarı, E. Y., Kılınçarslan, R. and **Kabay, N.** ‘Synthesis and characterization of azo-linked Schiff bases and their nickel(II) and zinc(II) complexes’, **Transition Metal Chemistry**, 34, 167-174, **2009**.
4. **Kabay, N.**, Söyleyici, S., Gök, Y. ‘The synthesis and characterization of novel metalloporphyrazine containing crown ether linked calix[4]arene moieties’, **Inorganic Chemistry Communications**, 12, 304-307, **2009**.

5. Karapınar, E. and **Kabay, N.** ‘Synthesis, characterization and liquid-liquid extraction properties of new methoxyaminobiphenylglyoxime derivatives and their complexes with some transition metals’, **Transition Metal Chemistry**, 32:1068-1072, **2007**.
6. **Kabay, N.**, Erdem, E., Kılınçarslan, R. and Sarı, E. ‘Synthesis and characterization of some o,o’-dihydroxyazo dyes and their metal complexes’, **Transition Metal Chemistry**, 32:784-790, **2007**.
7. Kabay, B., Aytekin, F. O., Aydın, C., Ozer, A., **Kabay, N.**, Tekin, K., Sungurtekin, U., Erdem, E. and Ozden, A., ‘Interleukin-10 Gene Therapy Attenuates Pulmonary Tissue Injury Caused by Mesenteric Ischemia-Reperfusion in a Mouse Model’ **The Tohoku Journal of Experimental Medicine**, 27:2, 133-142, **2005**.

## ULUSAL BİLDİRİLER

- 1- **Kabay, N.**, Yıldırım, E., Erdem, E., “Yeni o-o’ dihidroksi azo boyarmaddeleri ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Selçuk Üniversitesi, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya-Türkiye, 10-13 Eylül 2002.
- 2- Yıldırım, E., **Kabay, N.**, Erdem, E., “Diazo kenetli Schiff bazları metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Selçuk Üniversitesi, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya-Türkiye, 10-13 Eylül 2002.
- 3- Erdem, E., Donat, R., **Kabay, N.**, “Bazik Karakterli Toprakların Asit Fosfojips Kullanılarak Nötralizasyonu”, I. Ulusal Acıpayam Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli-Türkiye, 1-3 Aralık 2003.
- 4- **Kabay, N.**, Karapınar, E. ‘Bifenilglioksimler İle Komplekslerinin Sentezi’, Ege Üniversitesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, ANP127, 361, Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005.
- 5- **Kabay, N.**, Karapınar, E. ‘Yeni vic-Dioksimler ve Metal Komplekslerinin Sentezi’, Ege Üniversitesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, ANP126, 360, Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005.

- 6- **Kabay, N.**, Söyleyici, S., Gök, Y., “ Kaliks[4]aren Grupları Taşıyan Yeni Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, 1. Ulusal Anorganik Kimya Günleri, Adana, 20-23 Nisan 2007.
- 7- Söyleyici, S., **Kabay, N.**, Gök, Y., Erdem, E., “ Makrobisiklik Gruplar Taşıyan Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu”, 1. Ulusal Anorganik Kimya Günleri, Adana, 20-23 Nisan 2007.
- 8- **Nilgün Kabay**, Nuray Demirayak, Yaşar Gök, ‘Dilooop Tarzı Metalsiz ve Metaloporfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu’ Doğu Akdeniz Üniversitesi, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Mağusa, 6-10 Ekim 2008.
- 9- Nuray Demirayak, **Nilgün Kabay**, Yaşar Gök, ‘Periferel Konumda 1,10-fenantrolin Bağlı Dioksaditiya Makrosiklik Grup taşıyan Yeni Metalsiz ve Farklı Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu’ Doğu Akdeniz Üniversitesi, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Mağusa, 6-10 Ekim 2008.
- 10- Ergin, Ç., İlkit, M., Gök, Y., Özel, M. Z., Çon, A. H., **Kabay, N.**, Zencir, S., Ateş, A., ‘ Trichopyhton Mentagrophytes ve Trichophyton Rubrum Kompleks Yapılarının Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) Analizi ile Değerlendirilmesi’ 6. Ulusal Tanısal ve Moleküler Mikrobiyoloji Kongresi, ODTÜ Kültür ve Kongre Merkezi, Ankara, 15-19 Haziran 2010 **(En iyi sözlü bildiri birincisi)**.
- 11- **Kabay, N.**, Demirayak, N., Alpoğuz, H. K., Gök, Y. ‘Periferel Konumda Kaliksaren Bağlı Tetraoksaditiya Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Bir Porfirazinin Sentezi, Yapısının Aydınlatılması ve Bazı Metaller İle Ekstraksiyonunun İncelenmesi’, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak.
- 12- Davulga, G., **Kabay, N.**, Gök, Y. ‘Periferelde Antrakinona Bağlı Tetraoksaditiya Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu’, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak.
- 13- Altunbaş, A. K., **Kabay, N.**, Demirayak, N., Gök, Y. ‘Kompartımantıl ve Dilooop Tarzı Makrosiklikler Taşıyan Yeni Bir (E,E)-Dioksim ve Mononükleer Kompleksinin Sentezi ve Karakterizasyonu’, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak.

- 14- Demirayak, N., **Kabay, N.**, Bayğu, Y., Gök, Y. 'Periferal Konumda 1,10-Fenantrolin Bağlı Makrosiklik Grup Taşıyan Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu', XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak.
- 15- **Kabay, N.**, Gök, Y. 'Periferal Konumda Diazatetatriya Makrobisiklik Grup Taşıyan Metalsiz Ftalosiyanın Ve Kobalt Ftalosiyanınların Sentezi Ve Yapısının Aydınlatılması', III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale.
- 16- **Kabay, N.**, Gök, Y. 'Periferal Konumda Diazatetatriya Makrobisiklik Grup Taşıyan Yeni Bir Porfirazinin Sentezi Ve Yapısının Aydınlatılması', III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale (**En iyi poster bildiri birincisi**).