

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALİKS[4]AREN GRUBU TAŞIYAN YENİ TETRAPİRROLİK YAPILARIN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS  
Yasemin BAYĞU**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Anorganik Kimya**

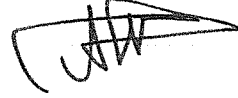
**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yaşar GÖK**

**OCAK 2013**

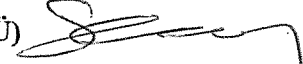
## YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429008 nolu öğrencisi Yasemin BAYĞU tarafından hazırlanan “kaliks[4]aren grubu taşıyan yeni tetrapirrolük yapıların sentezi ve karakterizasyonu” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

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



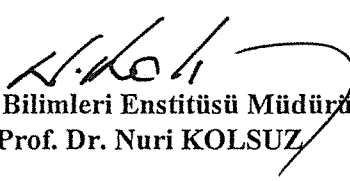
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Emin ERDEM (PAÜ)



Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ (PAÜ)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09/01/2013. tarih ve ...01.11.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü  
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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 : Yasemin BAYĐU

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, periferisinde kaliks[4]aren grubu taşıyan ve galaktoz ile 'klik' lenmiş yeni porfirazin bileşiği 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.

Yüksek lisans çalışmalarımın tasarlanması ve yürütülmesinde bana yol gösteren, yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Arş. Grv. Dr. Nilgün KABAY'a teşekkür ederim.

Tüm eğitimim boyunca desteklerini benden eksik etmeyen, her daim yanımda olan aileme minnetlerimi sunarım.

Ayrıca 2011FBE070 no'lu proje çerçevesinde çalışmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Ocak 2013

Yasemin BAYĞU  
(Kimyager)

## İÇİNDEKİLER

### ÖZET

### SUMMARY

<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Kaliksarenler .....	2
1.1.1. Kaliksarenlerin Tarihçesi .....	3
1.1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi .....	4
1.2. Kaliksarenlerin Sentez Yöntemleri .....	5
1.2.1. Çok Basamaklı Sentez .....	5
1.2.2. Tek Basamaklı Sentez .....	6
1.3. Kaliksarenlerin Oluşumunda Çeşitli Faktörler .....	8
1.3.1. Çözücü Etkisi .....	8
1.3.2. Kullanılan Bazın Etkisi .....	8
1.3.3 Sıcaklık Etkisi .....	9
1.3.4 Katyon Çapının Etkisi .....	9
1.4 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri .....	9
1.4.1 Erime Noktası .....	9
1.4.2 Çözünürlük .....	10
1.4.3 pKa Değerleri .....	11
1.5. Taç Eterler .....	13
1.5.1. Taç Eterlerin Adlandırılması .....	14
1.5.2. Taç Eterlerin Sentezi .....	15
1.5.3. Taç Eter Kompleksleri .....	17
1.6. Tetrapirrolik Makrosiklik Halkalar .....	17
1.6.1. Porfirinler .....	19
1.6.2. Ftalosiyanınlar .....	19
1.6.3. Porfirazinler .....	20
1.6.3.1. Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri .....	26
1.6.3.2. Porfirazinlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi .....	31
1.6.3.3. Porfirazinlerin Elektrokimyası .....	33
1.6.3.4. Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri .....	33
1.6.3.5. Porfirazinlerin Çözünürlüğü .....	36
1.6.3.6. Porfirazinlerin UV-Vis Spektrumları .....	36
1.6.3.7. Porfirazinlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri .....	37
1.6.3.8. Porfirazinlerin Kullanım Alanları .....	37
1.7. Klik Kimyası .....	45
1.7.1. Klik Reaksiyonlarında Kullanılan Uygun Bileşikler .....	46
1.7.2. Klik Reaksiyonlarının Mekanizması .....	47
<b>2. DENEYSEL BÖLÜM</b> .....	<b>49</b>
2.1. Kullanılan Cihazlar .....	49
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler .....	49
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....	50
2.3.1. <i>p-tert</i> Bütül kaliks[4]aren Sentezi .....	50

2.3.2. Kaliks[4]aren Sentezi .....	50
2.3.3. 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzenülfonat Sentezi .....	51
2.3.4. 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren Sentezi .....	52
2.3.5. Sodyumsiyanoditiyaformiyat Sentezi .....	52
2.3.6 Ditiyamaleonitril disodyum tuzu Sentezi.....	53
2.3.7. 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz Sentezi .....	53
2.3.8. 1,2:3,4-di-O- <i>p</i> -toluensülfonil-alfa-D-galaktoz Sentezi.....	54
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi .....	55
2.4.1. 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz Sentezi [1] .....	55
2.4.2. 25-27-bis [2-2 (kloroetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako- 1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan Sentezi [2].....	55
2.4.3. 25-27-bis [2-2 (iyodoetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako- 1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan Sentezi [3].....	56
2.4.4. 25-27-[33,36-ditiya-28,31,38,41-tetraoksa-34-en-karbodinitril]- kaliks[4]aren-26,28-bis(2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan Sentezi [4] .....	57
2.4.5. Tetrakis(25-27-[33,36-ditiya-28,31,38,41-tetraoksa-34-en])-kaliks[4] aren-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan porfirazinato mağnezyum Sentezi [5].....	59
2.4.6. MgPz Sentezi [6].....	60
<b>SONUÇ ve TARTIŞMA .....</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>66</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>99</b>

## KISALTMALAR

<b>A</b>	:	Absorbans
<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>DMF</b>	:	N, N'-Dimetil formamid
<b>e. n</b>	:	Erime noktası
<b>g</b>	:	Gram
<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 Kromatoğrafisi
<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>	:	Tetrahidrofur
<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

## TABLULAR LİSTESİ

### Tablolar

- 1.1:** Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi..... 8  
**1.2:** Kaliksarenlerin ve Monomer Fenollerin pKa Değerleri.....13



## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

1.1: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren .....	2
1.2: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren ile Toluen Molekülünün Kompleks Yapısı .....	3
1.3: 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütül-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren .....	5
1.4: <i>p</i> -Metikaliks[4]arenin Çok Basamaklı Sentezi .....	6
1.5: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Genel Eldesi ve <i>tert</i> -bütül Grubunu .....	7
1.6: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren `in Oluşumunda Bazın Konsantrasyonunun Etkisi.....	9
1.7: Suda Çözünen Kaliksarenler .....	11
1.8: Kaliksaren <i>Mono</i> Anyonunda H-Bağı .....	12
1.9: Mononitrokaliksarenler, <i>p</i> -Sülfonatokaliksarenler, Monomer Fenoller .....	13
1.10: İlk taç eterin (dibenzo[18]crown-6) tesadüfen sentezi (Pedersen 1967) .....	14
1.11: Bazı taç eterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları .....	15
1.12: Taç eter sentezleme yöntemleri .....	16
1.13: a.Porfirin, b.Porfirazin, c.Ftalosiyanın.....	18
1.14: Klorofil .....	19
1.15: Porfirin ve porfirazin yapısı .....	21
1.16: Porfirazinin süstitüentleri için adlandırma sistemi .....	21
1.17: Porfirazin molekülündeki açık $\beta$ -pozisyonu .....	22
1.18: Simetrik porfirazinleri hazırlamak için maleonitril türevlerinin template siklizasyonu.....	23
1.19: Farklı iki maleonitril türevinden simetrik olmayan metallo porfirazin sentezi	24
1.20: Porfirazin çevresinde bulunan A grupları .....	25
1.21: Porfirazin çevresinde bulunan B grupları .....	26
1.22: Porfirazinlerin Sentezi .....	26
1.23: Porfirazinlerin Sentezi .....	27
1.24: Metalsiz Porfirazin Sentezi .....	28
1.25: Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma .....	30
1.26: Gouterman'ın dört-orbital modeli.....	31
1.27: $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ bileşiği .....	34
1.28: $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ ve $[Zn(^{2,3}Py)_4PA]$ bileşiklerinin sulu $H_2SO_4$ .....	35
1.29: Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği.....	36
1.30: Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin .....	38
1.31: $CH_2Cl_2$ içindeki $M[Pz(A_2B_2)]$ 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R) <sub>2</sub> , trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo ) .....	39
1.32: Foto-algılayıcı olan (ışığa duyarlı) ve olmayan porfirazinler .....	40
1.33: Fotokromik olay.....	41
1.34: Tetraepidoksi porfirazinin absorpsiyon spektrumu.....	42
1.35: $\mu$ -{(3,4-piridil)porfirazin}-tetrakis(bispiridin(kloro)rutenyum(II) .....	42
1.36: TRPz kompleksinin etanoldaki elektronik ve bunlara karşılık gelen .....	43
1.37: Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (2) porfirazin yapıları .....	44

<b>1.38:</b> Huisgen 1,3-dipolar Katılması.....	45
<b>1.39:</b> 1,4 triazol regioizomeri.....	46
<b>1.40:</b> 1,5 triazol regioizomeri.....	46
<b>1.41:</b> Klık Reaksiyonlarında Kullanılan Gruplar.....	46
<b>1.42:</b> Klık kimyasının reaksiyon mekanizması.....	47
<b>2.1:</b> <i>p-tert</i> -Bütil kaliks[4]aren Sentezi.....	50
<b>2.2:</b> Kaliks[4]aren Sentezi.....	51
<b>2.3:</b> 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbensülfonat Sentezi.....	51
<b>2.4:</b> 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren Sentezi.....	52
<b>2.5:</b> Sodyumsiyanoditiyaformiyat bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	53
<b>2.6:</b> Ditiyomaleonitril disodyum bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	53
<b>2.7:</b> 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	54
<b>2.8:</b> 1,2:3,4-di-O-p-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	54
<b>2.9:</b> [1] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	55
<b>2.10:</b> [2] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	56
<b>2.11:</b> [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	57
<b>2.12:</b> [4] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	58
<b>2.13:</b> [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	60
<b>2.14:</b> [6] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	62

## ÖZET

### KALİKS[4]AREN GRUBU TAŞIYAN YENİ TETRAPİRROLİK YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada öncelikle 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren bileşiği sentezlendi. 25-27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi]-26,28-bis(2-propin-1-iloksi)pentasiklo[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26),16,18, 21,23-dodekan (2) propargil bromür ve kaliks[4]aren türevinin reaksiyonu ile sentezlendi. (2) bileşiği ve NaI arasında bu bileşiğin iyotlu türevi hazırlandı. (3) bileşiği ve ditiyameleonitril disodyum tuzu arasındaki reaksiyondan (4) bileşiğinin maleonitril türevi elde edildi. (4) bileşiğinin siklotetramerizasyon reaksiyonu tarafından Dört kaliks[4]aren türevi içeren yeni metalo porfirazin (5) sentezlendi. Son olarak (5) bileşiği ile 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz (1) arasında, klik reaksiyonu kullanılarak (6) bileşiği hazırlandı.

Yeni bileşiklerin yapıları elemental analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, UV-vis ve MS ile karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Kaliks[4]aren, Mağnezyum porfirazin, Klik reaksiyonu

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TETRAPYRROLIC STRUCTURES CONTAINING CALIX[4]ARENE MOIETIES

In this study, first of all 1,3-dihydroxy-25,27-bis[2-(2-chloroethoxy) ethoxy] calix[4]arene compound was synthesized. 25-27-bis[2-(2-chloroethoxy)ethoxy]-26,28-bis(2-propyn-1-yloxy)pentacyclo[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]octacos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18, 21,23-dodecaene (**2**) compound was synthesized by the reaction of between calix[4]arene derivative and propargyl bromide. The iodo derivative of this compound was prepared between compound (**2**) and NaI. Maleonitrile derivative of compound (**4**) was accomplished by the reaction of dithiomaleonitrile disodium salt and compound (**3**). Novel metallo porphyrine (**5**) containing four calix[4]arene moieties was synthesized by cyclotetramerization reaction of compound (**4**). Finally compound (**6**) was prepared using by the click reaction condition between compound (**5**) and 1,2:3,4-di-O-azido- $\alpha$ -D-galactose.

The new compounds were characterized by a combination of elemental analysis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, UV-vis and MS spectral data.

**Key Words:** Calix[4]arene, Magnesium porphyrine, Click reaction

## 1.GİRİŞ

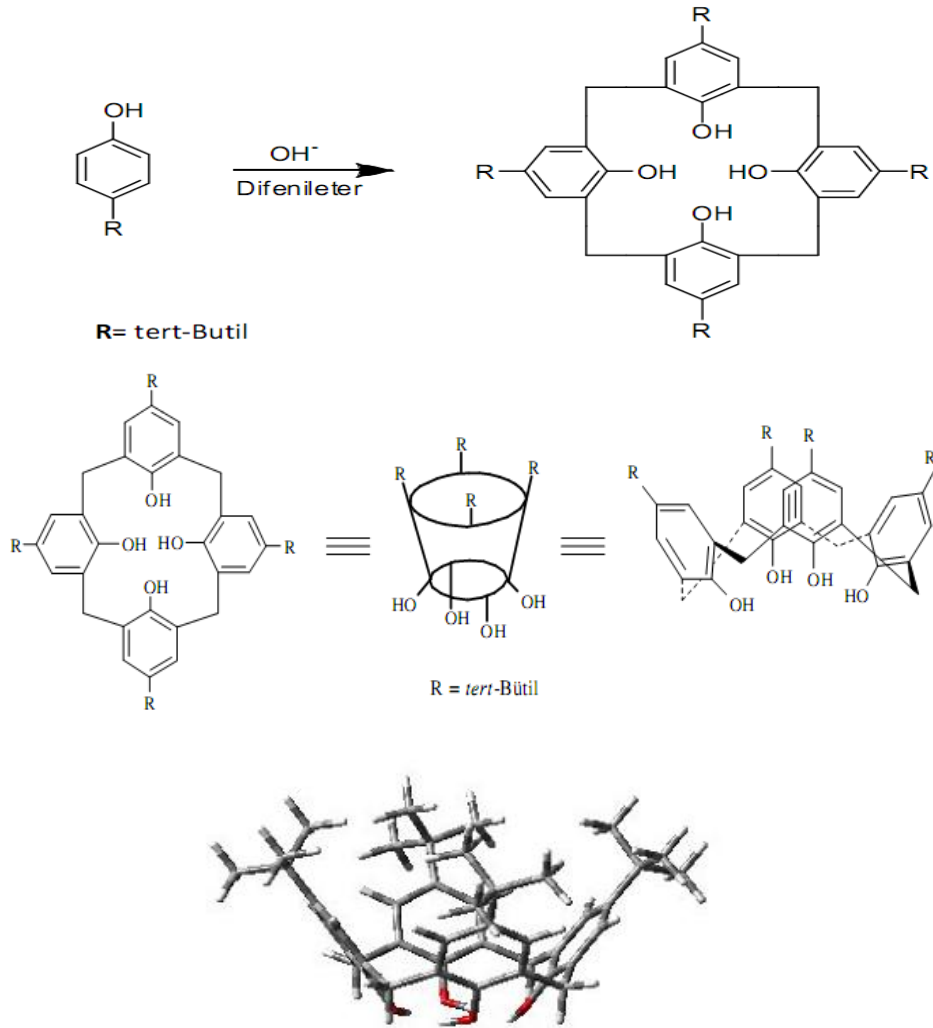
Koordinasyon kimyası son yıllarda oldukça gelişmiştir. Koordinasyon kimyasının ilk temsilcisi Alfred Werner'dir. Werner 1911'de bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını ortaya koyduktan sonra bilim adamlarının dikkatini çekmeyi başarmıştır. Bu çalışmalarının sonucu olarak da Alfred Werner 1913 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür.

Koordinasyon bileşikleri endüstride polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstil sanayinde, antioksidan madde yapımında, dezenfektan, stabilizör, biyolojik sistemlerde oksitlenme reaksiyonları için ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Organik ve anorganik karakterlere sahip olan koordinasyon bileşikleri genel olarak metal olan bir merkez atomunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılmasıyla oluşur. Günümüzde sentetik makrosiklikler konusunda pek çok araştırma yapılmaktadır. Çünkü heterohalkalı ligand ve türevleri bulunan makrosiklik bileşikler, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda bilim adamları çok sayıda çözüner porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18  $\pi$  elektronu vardır. Porfirin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Porfirazin molekülü birçok metal ile kompleks oluşturabilmektedir. Porfirazin türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikroelektronikte, video cihazlarda haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır. Bununla birlikte fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar.

## 1.1. Kaliksarenler

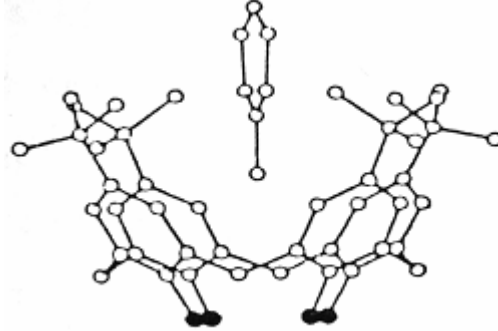
Kaliks[n]aren terimi yunanca ta, vazo ya da büyük ağızlı Őarap kadehi anlamlarına gelen “*chalice*” ve organik kimyadaki halkayı ifade eden “*aren*” kelimeleri ile fenolik birimlerin miktarını ifade eden “*n*” sayısının birleŐtirilmesinden oluşmaktadır. Kaliks[n]arenler, formaldehit ile *p*-sübstitüe fenoller arasında, bazık ortamda kondenzasyon reaksiyonu ile meydana getirilmiŐ ve hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halka yapılı esnek oligomer bileşiklerdir (Gutsche 1978).



**Şekil 1.1:** *p*-*tert*-Btilkaliks[4]aren

Kaliksarenler kolay bir Şekilde trevlendirilebilirler. Halkalı bir yapıda olmaları ve büyüklükleri farklı olan molekül boŐlukları oluŐturmaları sebepleriyle katyon,

anyon ve nötral bileşikler için iyi bir taşıyıcıdır. (Böhmer 1995). Bunun yanı sıra boşluklu yapılarında kloroform, toluen gibi nötral organik bileşikleri tutabilmekte ve metal katyonları ile kompleks yapabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı kaliksarenler birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir.



**Şekil 1.2:** *p-tert*-Bütikaliks[4]aren ile Toluen Molekülünün Kompleks Yapısı

*p-tert*-bütikaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen ile; *p-tert*bütikaliks[6]aren kloroform, metanol ile; *p-tert*-bütikaliks[8]aren kloroform ile moleküler kompleks vermektedir (Gutsche, 1990b). Daha sonraki yıllarda konuk-konak (host-guest) tipi birer kompleks olduğu ifade edilmiştir. Bu kaliksaren komplekslerinde tutulan moleküllerin 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda dahi uzaklaştırılmaması oluşan bu molekülün oldukça sağlam olduğunu ortaya koymaktadır. Kaliks[8]aren kloroformu atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken, kaliks[6]aren 1 mm Hg basınçta ve 257°C sıcaklıkta 6 günde bırakmaktadır (Gutsche 1990b, Memon vd 2000).

Kaliksarenlerin ilgi çekici olmalarının bir diğer nedeni ise sulu fazdan organik faza solvent ekstraksiyon çalışmalarının olmasıdır. Bu çalışmalarda organik faz olarak genellikle CHCl<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Diğer faz ise metal katyonunun bulunduğu sulu fazdır (McKervey vd 1986).

### 1.1.1. Kaliksarenlerin Tarihçesi

Kaliksareni oluşturan fenol ve formaldehit arasındaki reaksiyonlar ile ilgili çalışmalar çok eskiye dayanmaktadır. Birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarla *p*-süstitüe fenoller ile formaldehitin verdiği kondenzasyon reaksiyonlarının yapısını aydınlatmaya çalışmış ve kaliksaren kimyasının temelini ortaya çıkarmıştır;

-İlk olarak 1872 yılında “Adolph Von Baeyer” yaptığı çalışmalarda kristallenmeyen reçinemsî yapı elde etmiş. Fakat o yıllarda enstrümental analiz yöntemlerinin yetersiz olması nedeniyle bu reçinemsî yapı ticari ve teknik olarak kullanılamamıştır.

-1905-1909 yıllarında Leo Hendrick Baekeland fenol formaldehit reaksiyonu olarak bilinen elastiki katı bir reçinenin sentezini yapmıştır. Bakalit denilen bu plastiğin sentez yönteminin patentini almıştır (Gutsche ve Levine 1982).

-Halkalı yapıdaki fenolik bileşiklerin varlığı ilk olarak 1912’de Rasching tarafından ortaya atılmış, fakat karakterize edilememiştir (Gutsche ve Lin 1986).

-Avusturya Graz Üniversitesi’ndeki Zinke ve Ziegler isimli bilim adamları bakalit prosesi üzerine çalışmışlardır. Bu bilim adamları *p-tert*-bütilfenol, sulu formaldehit ve sodyum hidroksiti önce 50-55°C’de, sonra 110-120°C’de 2 saat etkileştirmişlerdir. Süspansiyon oluşturan bu maddeyi bezir yağı içinde 200°C’ye kadar birkaç saat ısıttıklarında erime noktası yaklaşık 340°C olan bir madde elde etmişlerdir. Elde edilen bu ürünlerin *p*-alkilfenolün sadece iki *orto* pozisyonu ile formaldehitin reaksiyonu sonucunda oluşan lineer bir polimerin halkalaşması ile elde edilen saf bir bileşik olduğunu iddia etmişlerdir (Zinke ve Ziegler 1944, Zinke ve Kretz 1958).

Bu alandaki en önemli çalışmalar Gutsche tarafından gerçekleştirilmiştir. Gutsche ve arkadaşları, bu ürünün gerçekte bir tetramer olmayıp, tetramer, heksamer, oktamer ve bir miktarda doğrusal oligomer karışımı olduğunu ispatlamışlardır (Gutsche ve Dhawan, 1981, Gutsche, 1983).

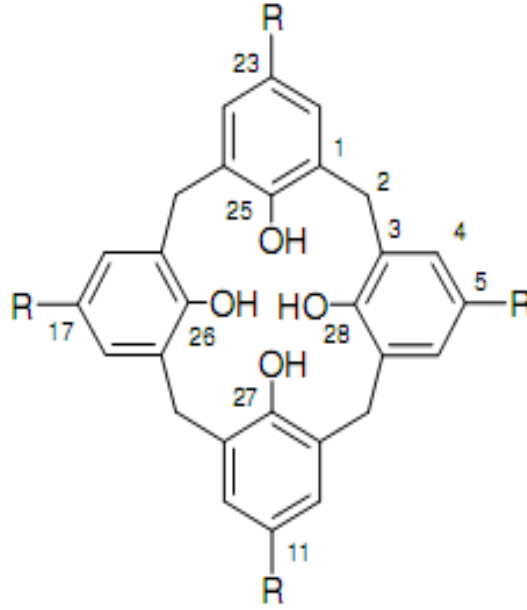
### **1.1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi**

Kaliksarenleri ilk sentezleyen Zinke ve çalışma grubu bu bileşikleri “Halkalı çok çekirdekli metilen fenol bileşikleri” şeklinde isimlendirmiştir. Hayes ve Hunter ise hidroksimetil grupları bulunduran fenol -formaldehit oligomerlerini açıklamak için “Tetrahidroksi siklotetra-*m*-benzilen” olarak, Conforth ve grubu ise “Siklotetra nükleer novalak” olarak, Patrick ve Egan ise köprülü aromatik bileşiklerin isimlendirmesine benzeterek “Metasiklofanlar” olarak isimlendirmişlerdir .

Kaliks[n]aren ismini Gutsche, 1978 yılındaki IUPAC kongresinde teklif etmiş ve kabul edilmiştir (Gutsche 1989). Gutsche ayrıca aromatik halka üzerindeki süstitüsyonun yerini ve türünü belirtmek için uygun örnekler kullanmıştır. Böylece



*p*-*tert*bütilfenolik ve metilen birimlerinden oluşan bir siklik tetramer en kolay şekilde *p*-*tert*bütilkaliks[4]aren olarak isimlendirilmiştir. Aynı bileşiğin IUPAC isimlendirilmesi 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren şeklindedir.

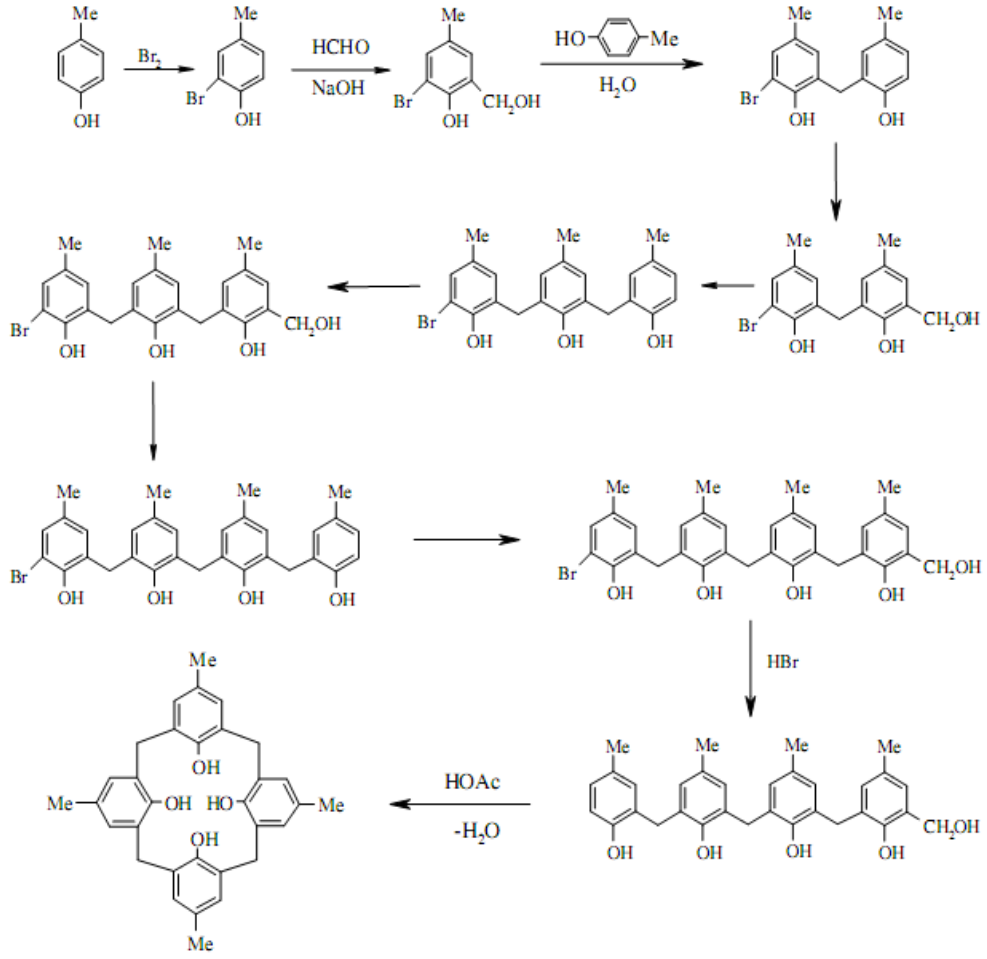


**Şekil 1.3:** 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

## 1.2. Kaliksarenlerin Sentez Yöntemleri

### 1.2.1. Çok Basamaklı Sentez

Kaliksarenlerin çok basamaklı olarak sentezlenmesi 1956 yılında Hayes ve Hunter tarafından gerçekleştirilmiştir (Hayes ve Hunter 1958). Daha sonra Kammarer ve çalışma grubu bu yöntemi sistematik bir şekilde geliştirerek çalışmışlardır (Kammerer ve Kern 1958).



**Şekil 1.4:** *p*-Metilkaliks[4]arenin Çok Basamaklı Sentezi

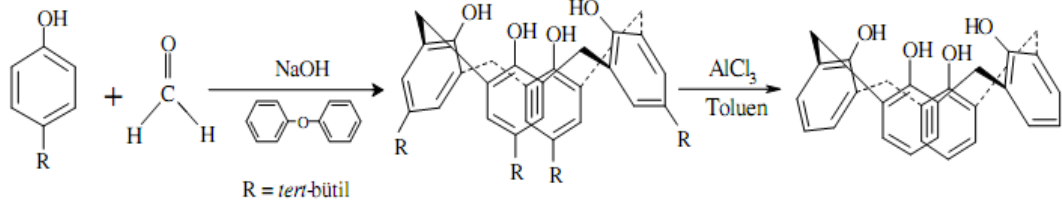
*p*-Metilkaliks[4]aren sentezi için, çıkış maddesi olarak kullanılan *p*-kresolün *orto* köşelerinden biri bromla korunur. Hidroksimetilleme ve arilleme işleminden sonra doğrusal linear bir tetramer elde edilir ve oluşan tetramerine hidrojenlenmesi ve bromun giderilmesi işlemi uygulanır. Daha sonra seyreltik asitli ortamda halkalaşma işlemi sonucu *p*-metilkaliks[4]aren elde edilir (Şekil 1.4).

Bu reaksiyon çok basamaklı olması ve düşük verimde gerçekleşmesi sebepleriyle tercih edilmemiştir.

### 1.2.2. Tek Basamaklı Sentez

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için *para* köşesinde değişik fonksiyonel grup bulduran fenoller kullanmıştır. 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirildiğinde bu fenollerden sadece *p-tert*-bütil fenolden saf ürünler izole edilebileceğini, bunun dışında fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürünün oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının bir başka avantajlı

yanı da bu alkil grubunun kolaylıkla dealkilleme reaksiyonu ile kaliksarenden uzaklaştırılabilmesidir (Gutsche vd 1986, Gutsche ve Lin 1986).



**Şekil 1.5:** *p-tert*-Bütikaliks[4]arenin Genel Eldesi ve *tert*-bütül Grubunu Uzaklaştırılması

Gutsche kaliksarenlerin halka sayısının kullanılan metal hidroksitin fenole oranı ile değiştiğini bulmuştur (Gutsche 1989b, Gutsche ve Lin 1986).

*p-tert*-Bütikaliks[4]aren 2 basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilmiştir. Bunun için *p-tert*-bütülfenol, formaldehit ve NaOH karışımı önce 45 dakika 50-55°C'de ısıtılır, sonra karışım 110-120°C'de 2 saat daha ısıtılırsa, sarı renkli bir ürün meydana gelir. Bu ürün HCl ile nötrleştirilir ve sıcak su ile yıkanarak 110-120°C'de kurutulup, daha sonra difenil eter ile karıştırılarak azot atmosferinde 250-256°C'de 2 saat ısıtılarak %62 verimle *p-tert*-bütikaliks[4]aren elde edilir (Gutsche vd 1986, Gutsche 1990a).

Bu reaksiyonların oluşumu için değişik reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Bir siklik heksamer olan *p-tert*-bütikaliks[6]arenin RbOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmesi "template etki" nin bir sonucudur. Bu, kaliksarenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mesafe siklik tetramerde 0,8 Å, siklik heksamerde 2,0-2,9 Å ve siklik oktamerde ise 4,5 Å kadardır. Bu değerler ile Tablo 1.1 'de verilen alkali metal katyonlarının iyon çapları karşılaştırıldığında siklik heksamerin boşluğuna KOH ve RbOH 'in çok rahat yerleşeceği beklenebilir (Gutsche ve Dhawan 1981)

**Tablo 1.1:** Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi

Alkali Hidroksit	Kasyon Çapı (Å)	% Hekzamer	% Oktamer
LiOH	1,36	-	60
NaOH	1,94	-	23
KOH	2,66	56	-
RbOH	2,94	70	-
CsOH	3,34	40	5

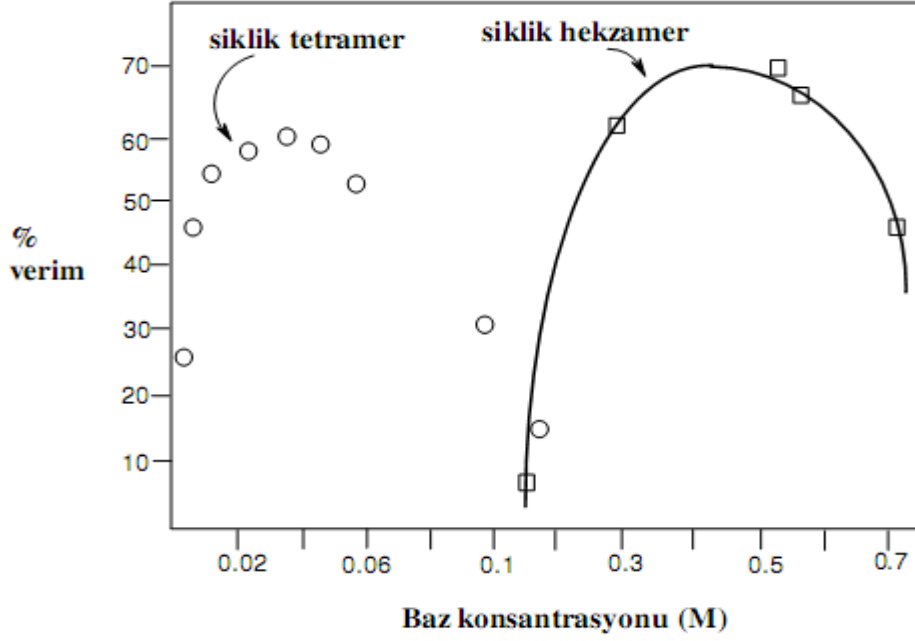
### 1.3. Kaliksarenlerin Oluşumunda Çeşitli Faktörler

#### 1.3.1. Çözücü Etkisi

Apolar çözücüler (ksilen, difenileter, tetralin) kaliksaren oluşumu için daha çok tercih edilirken, polar çözücülerin çoğu kaliksaren oluşumunu inhibe ettiği için kullanılmaz.

#### 1.3.2. Kullanılan Bazın Etkisi

Burada Şekil 1.6`da gösterildiği gibi *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin üretimi için uygun sodyum hidroksit miktarları incelenmiştir. Ürün verimi baz oranının yaklaşık 0.03-0.04 eşdeğer oranda olduğunda maksimuma ulaştığı ve bunların dışında ise azaldığı görülmektedir. Bazın az veya fazla olması siklik tetramerin verimini düşürür, sonunda sıfıra bile yaklaştırabilir. Eğer baz ilavesine devam edilecek olursa ürün siklik hekzamer olmaya başlar. Siklooligomerizasyon prosesinde bazın miktarı, verimi önemli ölçüde etkiler. Siklik tetramerin eldesi için katalik miktarda, siklik hekzamer için ise stokiyometrik oranda baz kullanımı tercih edilir (Gutsche and Dhawan 1981). IA grubu katyonlarını içeren bazların aşağıda gösterildiği gibi önemli etkileri vardır.



**Şekil 1.6:** *p-tert*-Bütikaliks[4]aren'in Oluşumunda Bazın Konsantrasyonunun Etkisi

### 1.3.3 Sıcaklık Etkisi

Siklik oktamer ve siklik hekzamer için düşük sıcaklık tercih edilirken (ksilen içinde geri soğutucu altında kaynatılır, ~140 °C), siklik tetramer için ise yüksek sıcaklık gereklidir (difenileter içinde geri soğutucu altında kaynatılır, ~256 °C).

### 1.3.4 Katyon Çapının Etkisi

Siklik oktamer ve siklik tetramer elde etmek için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar tercih edilirken, siklik hekzamer için ise büyük çaplı (RbOH, CsOH) katyonlar tercih edilir.

## 1.4 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri

### 1.4.1 Erime Noktası

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. *p-tert*-Bütil kaliks[4]aren 342–344°C'de, *p-tert*-bütikaliks[6]aren 380-381°C'de ve *p-tert*bütikaliks[8]aren ise 411-412°C'de erir. Erime noktası, *p-tert* bütikaliks[n]arenlerin saflıklarını kontrol etmek için kullanılır.

Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin; *p*-fenilkaliks[4]aren 407-409°C'de, *p*-fenilkaliks[8]aren ise 450°C'nin

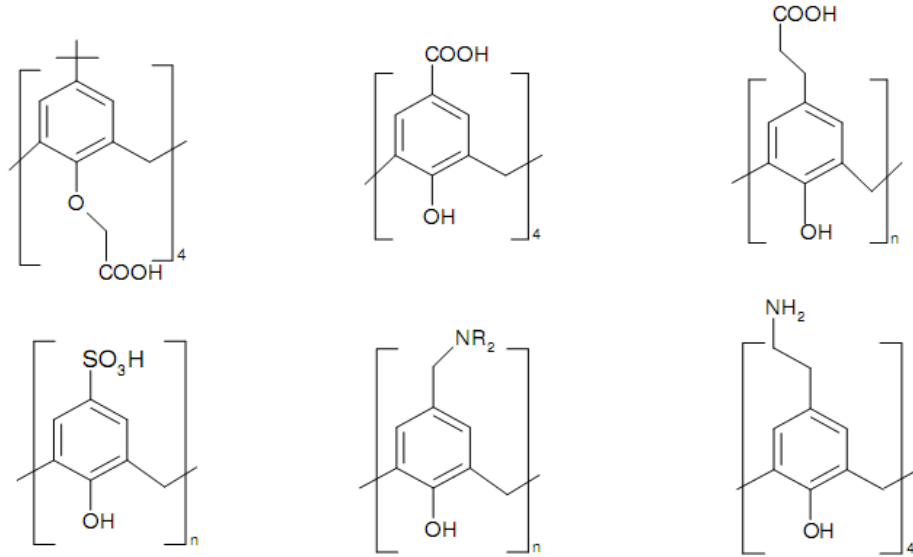
üzerinde erimektedir. Kaliksarenlerin ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela, *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin tetrametil ve tetrabenzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla 226-228°C ve 230-231°C`dir (Gutsche 1989, Gutsche vd 1990b).

#### 1.4.2 Çözünürlük

Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfürde yeteri kadar çözünür. *para* köşesindeki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sebeple Munch, kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı <sup>1</sup>H-NMR çalışmalarında *p*-oktil bileşiklerini *p-tert*-bütil bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır (Gutsche 1989a, Gutsche 1987).

Yapılarında eter, ester gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması da kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerini artırır. Bundan dolayı karışım halindeki kaliksarenleri ayırmada, türevleme veya sürekli ekstraksiyon yolu tercih edilmektedir. Örneğin; bir karışımda *p*-fenilkaliks[6]aren ile *p*-fenilkaliks[8]aren sürekli ekstraksiyonla birbirinden ayrılabilir (Gutsche, C.D. 1989a).

Ester, sülfonat ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar kaliksarenlerin su içerisindeki çözünürlüğünü artırır (Şekil 1.7). Suda çözünen kaliksarenler ilk defa 1984 yılında Ungaro ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu araştırma grubu, *p-tert*bütilkaliks[4]aren tetra karboksil türevini sentezlemiştir (Arduini vd 1984).

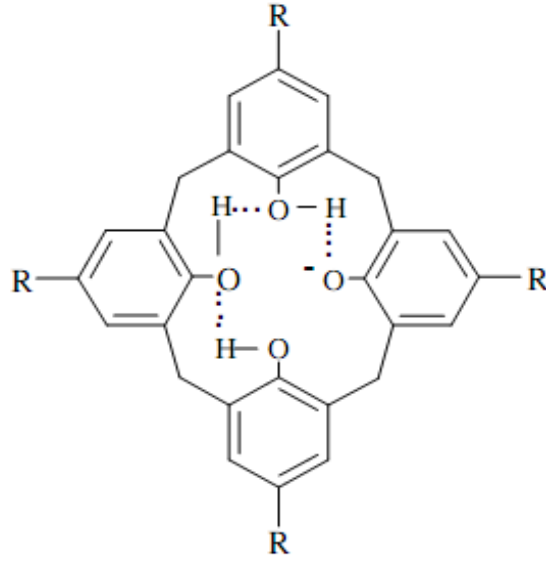


**Şekil 1.7:** Suda Çözünen Kaliksarenler

Gutsche ve arkadaşları *para* köşelerinde karboksil grubu taşıyan 4-8 aromatik halkalı kaliksarenleri sentezlemişler ve  $10^{-3}$  M sulu baz çözeltisinde çözünürlüğü ispat etmişlerdir (Gutsche vd 1986). 1984 yılında Shinkai ve arkadaşları ise karboksil kaliksarenlerden daha fazla çözünürlüğe sahip olan kaliks[4], [6] ve [8]aren `lerin sülfonat türevlerini sentezlemişlerdir (Gutsche 1989b).

### 1.4.3 pKa Değerleri

Potansiyometrik olarak yapılan titrasyon çalışmalarında susuz çözücülerde (etilen diamin veya benzen/izopropil alkol) *o,o'*-dihidroksi difenil metanın en yüksek asitliğe sahip olduğu, benzer izomerlerin karşılaştırılmasıyla gözlenmiştir. Bu etki lineer *orto* bağlanmış *tri*- veya *tetra*- nükleer bileşikler için daha da belirgindir ve bu özellik "*hiperasidite*" olarak tanımlanmıştır. Bu durum molekül içerisindeki *mono* anyonu dengelenen hidrojen bağıyla kolayca açıklanabilir (Gutsche 1989a, Knop ve Plato 1985).



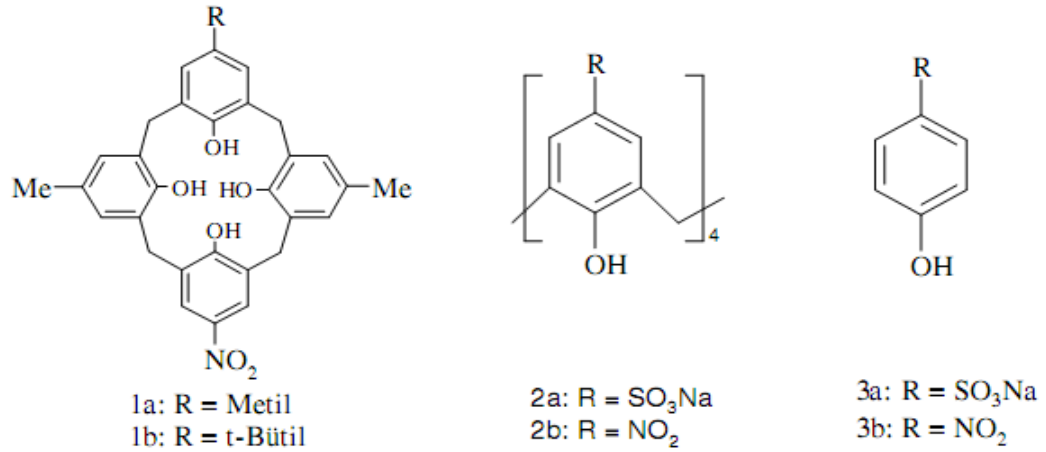
**Şekil 1.8:** Kaliksaren *Mono* Anyonunda H-Bağı

Benzer şekilde kaliks[4]arenler içinde molekül içi hidrojen bağı olacağından, diğer fenollere göre daha asidiktirler. *para* köşesindeki fonksiyonel gruplar fenolik birimin asitliğini değiştirir (Şekil 1.8)

Kaliksarenlerin pKa değerleri üzerine ilk başarılı çalışma Böhmer ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. *Mono* nitro kaliksarenlerin (1a ve 1b) pKa değerleri H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1) karışımında, 10 cm'lik küvetler kullanılarak spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bulunan değerler sırasıyla 1a için 6,0; 1b için 4,3 'tür. Dolayısıyla kaliksarenlerin *p*-nitrofenolden daha asidik olduğu H<sub>2</sub>O:THF (7:3) çözeltisinde görülmektedir (Gutsche 1987).

Shinkai ve grubu *p*-sülfonatokaliks[4]aren (2a) ve *p*-nitrokaliks[4]aren (2b) sentezleyip pKa değerlerini incelemiş ve Tablo 1.2 'deki sonuçları elde etmiştir (Shinkai ve Araki 1986).





**Şekil 1.9:** Mononitrokaliksarenler, *p*-Sülfonatokaliksarenler, Monomer Fenoller

2a ve 2b bileşiklerinin her ikisi de monomerik hallerinden daha asidiktir. 2a'nın pKa değerleri 1'den daha küçük ( $pK_a < 1$ ), 2b'nin pKa değerleri ise 0'dan küçüktür ( $pK_a < 0$ ). Dolayısıyla kaliksarenlerin triklorasetik asit ve triflorasetik asitten daha asidik olduğu görülmektedir.

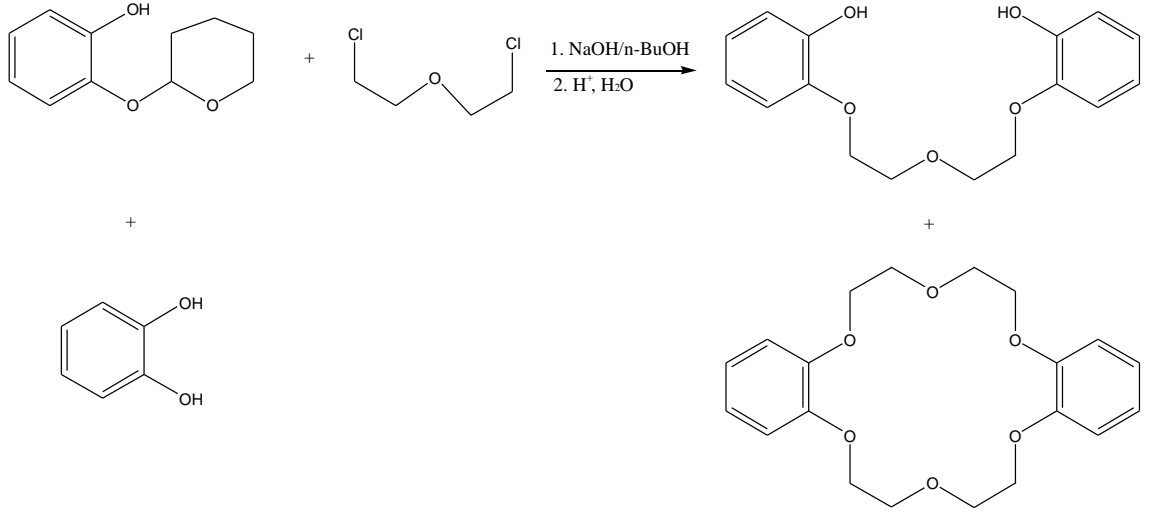
**Tablo 1.2:** Kaliksarenlerin ve Monomer Fenollerin pKa Değerleri

Bileşik	Çözücü	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>
2a	H <sub>2</sub> O	<1,0	3,0	4,0	<11,0
3a	H <sub>2</sub> O	8,9	-	-	-
2b	H <sub>2</sub> O/THF (7/3)	<0	10,3	13,0	<14,0
3b	H <sub>2</sub> O/THF (7/3)	7,1	-	-	-

### 1.5. Taç Eterler

Siklik polieterler taç eterler olarak adlandırılır. Molekül görünümleri '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 1.10)

(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.



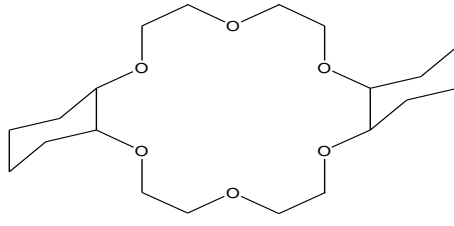
**Şekil 1.10:** İlk taç eterin (dibenzo[18]crown-6) tesadüfen sentezi (Pedersen 1967)

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 oluşurlar.

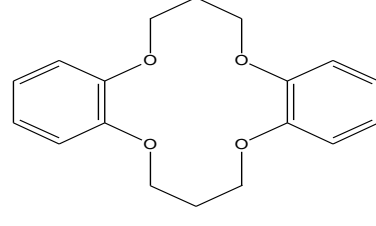
### 1.5.1. Taç Eterlerin Adlandırılması

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

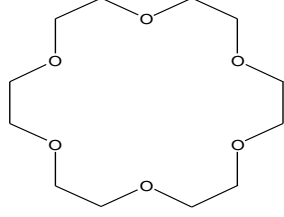
1. Hidrokarbon halkalarının sayısı ve türü,
2. Polieter halkasındaki oksijen atomu sayısı,
3. Sınıf adı, 'taç',
4. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı simetrik olduğunda 'sym', asimetrik olduğunda 'asym' ile gösterilir.



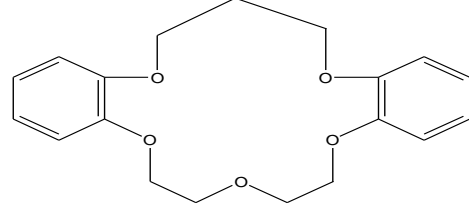
Disikloheksil[18]crown-6



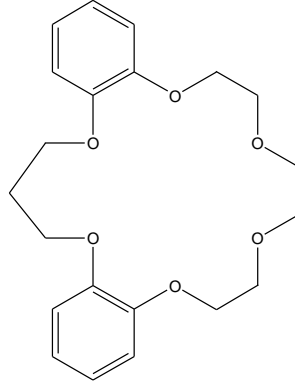
Dibenzo[14]crown-4



[18]crown-6



Dibenzo[16]crown-5

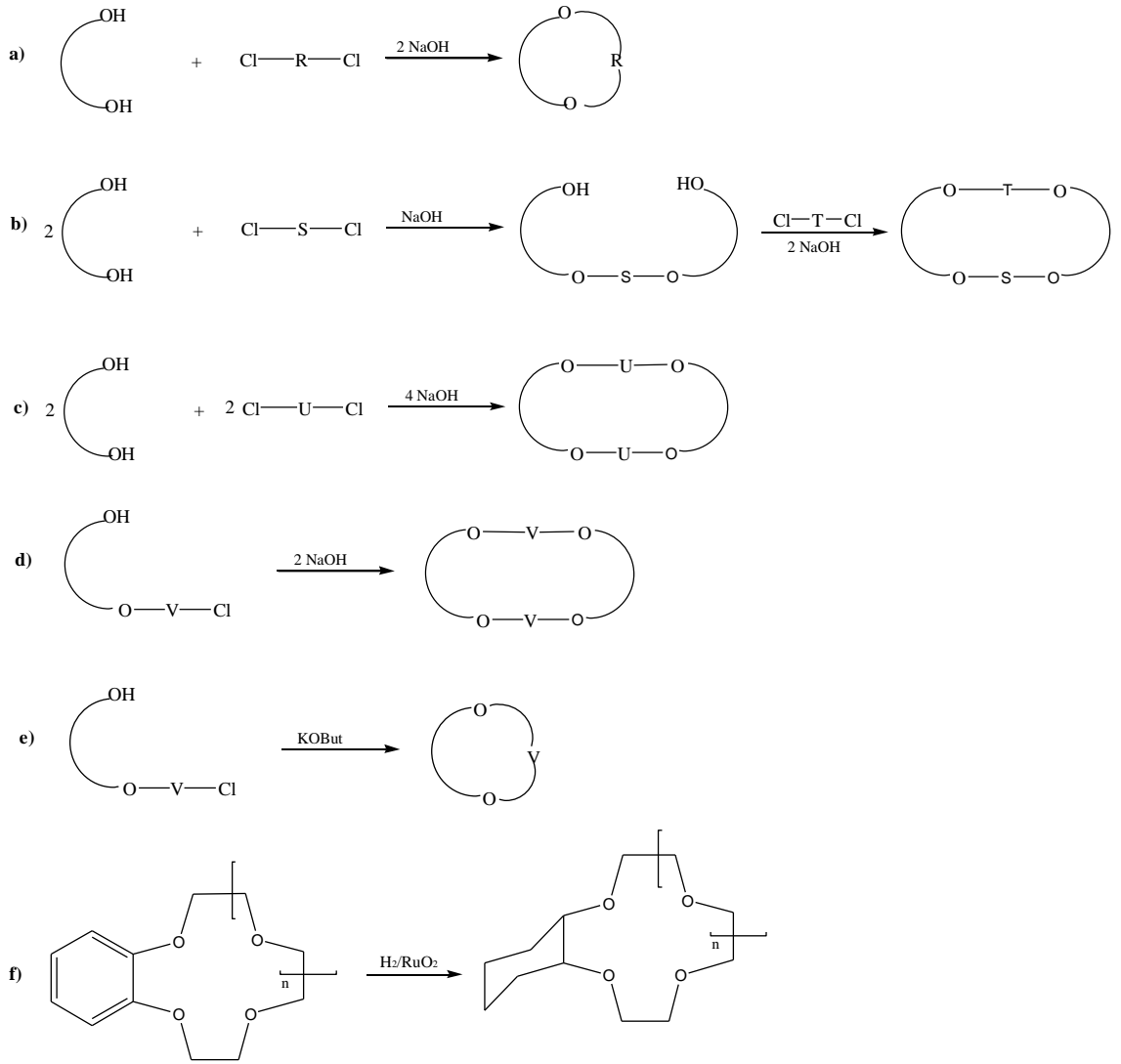


asym-dibenzo[19]crown-6

**Şekil 1.11:** Bazı taç eterlerin yapısal formülleri ve kısaltılmış adları

### 1.5.2. Taç Eterlerin Sentezi

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



**Şekil 1.12:** Taç eter sentezleme yöntemleri

Pek çok yeni taç eterler Şekil 1.12’de gösterilen (a) veya (b) yöntemi kullanılarak hazırlanmaktadır. 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 seyreltik ortamda çalışma ve template etki metodudur.

### **1.5.3. 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 oluştururlar (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),

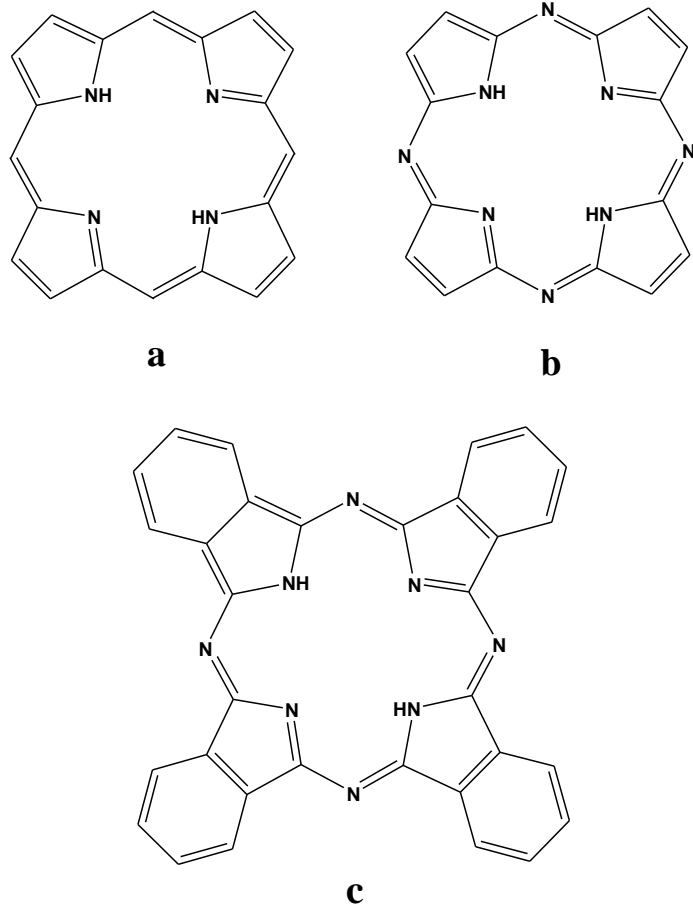
1. Polieter halkasındaki kavitenin ve metal iyonunun bağlı büyüklükleri,
2. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı,
3. Oksijen atomlarının simetrik olarak yerleşimi,
4. Oksijen atomlarının bazikliği,
5. Polieter halkasındaki sterik engellemeler,
6. Metal iyonunun çözücü ile birleşme eğilimi,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

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

### **1.6. Tetrapirrolik Makrosiklik Halkalar**

Birçok kimyasal mekanizmalarda rol alan makrosiklik halkalı bileşikler en az üç hetero atom içeren, dokuz veya daha fazla üyeli yapılardır. Porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanın (Pc) gibi tetrapirrol türevleri de bu tür halkalı yapılardandır. Koordinasyon bileşiklerinden olan porfirin ve korrin gibi tetrapirrol türevleri, sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerde bulduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar

yapılmaktadır (Gündüz 1994). Porfirinler, porfirin türevleri olan porfirazinler ve ftalosiyaninler de makrosiklik yapıli bileşiklerdir.

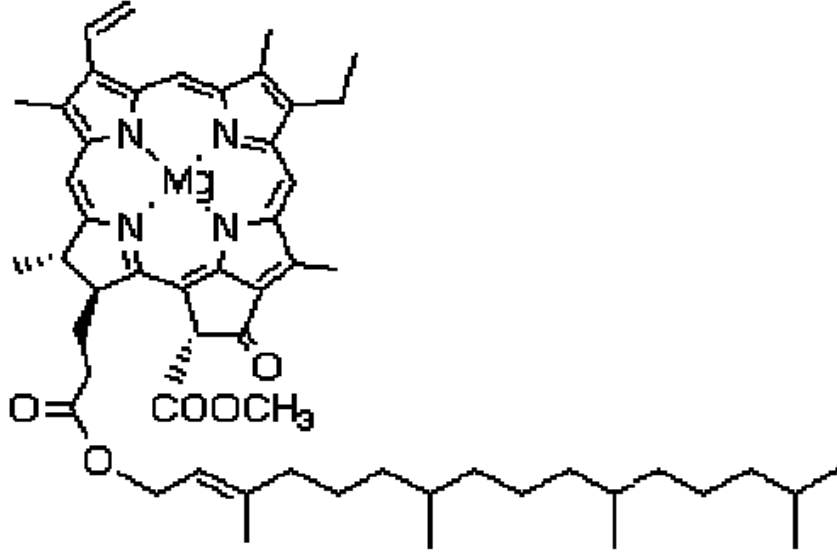


**Şekil 1.13:** a.Porfirin, b.Porfirazin, c.Ftalosiyanin

Kararlı yapılar olan tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikleri konjuge  $\pi$ -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisinde boyar madde olarak kullanılması gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Porfirinler büyük çoğunlukla biyokimyasal olaylarda yer alırken, ftalosiyaninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer alır. Ancak bu grupta sonradan keşfedilmiş olan porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha kısıtlıdır. Porfirazinlerin (Tetraazaporfirinler) sentezlenmesi ve izolasyonu kolaydır. Bunun yanında porfirinlerin ve ftalosiyaninlerin birçok temel özelliklerini de taşımaktadır. Bu bakımdan porfirinlere ve ftalosiyaninlere alternatif olarak görülmektedirler (Moser ve Thomas 1983).

### 1.6.1. Porfirinler

Dört pirrol halkasının metilen köprüleri ile bağlanmasıyla oluşmuş halkalı bileşikler porfirinler olarak adlandırılır. Porfirinler metallerin bir çoğu ile kompleks oluşturabilirler.



Şekil 1.14: Klorofil

Metalli porfirinler biyolojik açıdan önemli fonksiyonlara sahip bileşiklerdir. Örneğin, hemoglobindeki demirli porfirin olan hem, bitkilerde fotosentez olayında yer alan ve içinde demir yerine magnezyum olan klorofil (Şekil 1.14) bunlardan bazılarıdır. Porfirinler genellikle aldehitlerin pirrrollerle asit katalizli kondenzasyonu sonucu elde edilirler.

### 1.6.2. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500°C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Metal komplekslerinin büyük bir kısmı vakumda 900°C den önce bozunmaz.

Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak ftalosiyaninin makro halkası bozunur.

Ftalosiyeninleri süblimleştirmek kolay olduğundan ürünü saf olarak elde etmek mümkündür. Ftalosiyeninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedir.

Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Ftalosiyeninlerin kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu madde ve türevleri üzerinde çalışmaya itmiştir.

Periferel konumlara çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla farklı özelliklere sahip ftalosiyeninler hazırlanabilmektedir. Ftalosiyeninlerin yüzlerce farklı uygulama alanı vardır.

Mavi ve yeşil tonlarında elde edilen ftalosiyeninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

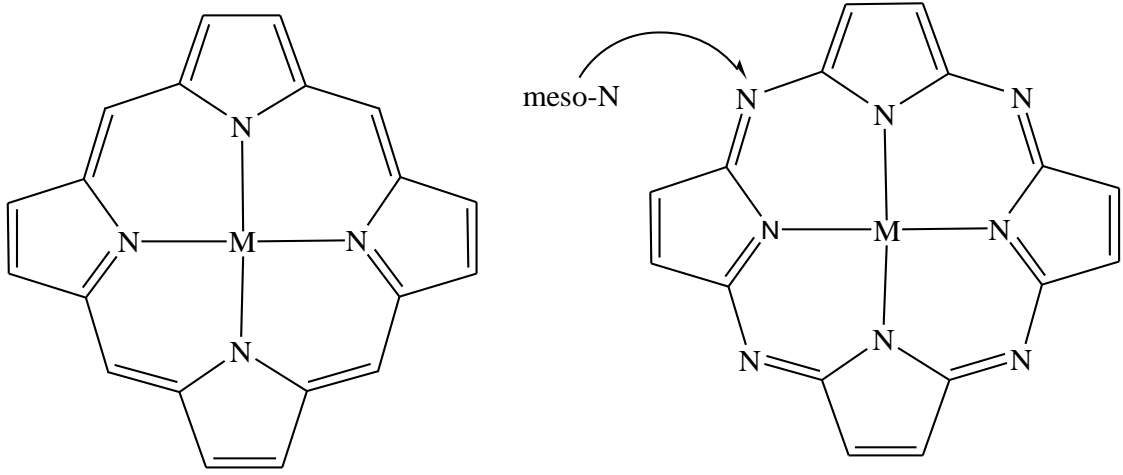
Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları vardır.

Bunlardan başka tıpta, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, lazerlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyenin bileşimini oldukça ilgi çekici yapmaktadır.

### **1.6.3. Porfirazinler**

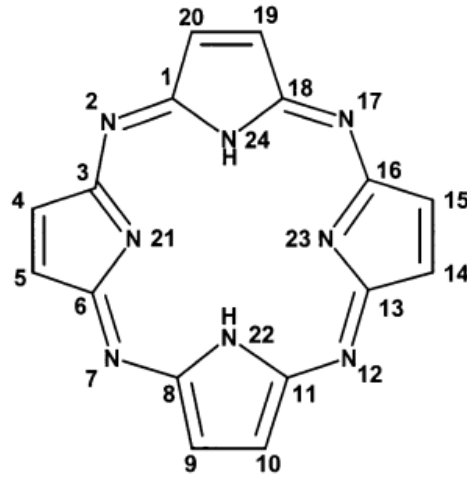
Porfirazin olarak bilinen tetraazaporfirinler, mezo karbon atomlarının azot atomları ile yer değiştirdiği porfirin türevleridir (Şekil 1.15). Bu moleküller, makroheterosiklik tetrapirrol sistemlerinin bir üyesidir ve porfirinler ile ftalosiyeninlerin yapısal hibritleri gibi düşünülebilir. Ayrıca hücreler 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 1.15:** Porphirin 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.



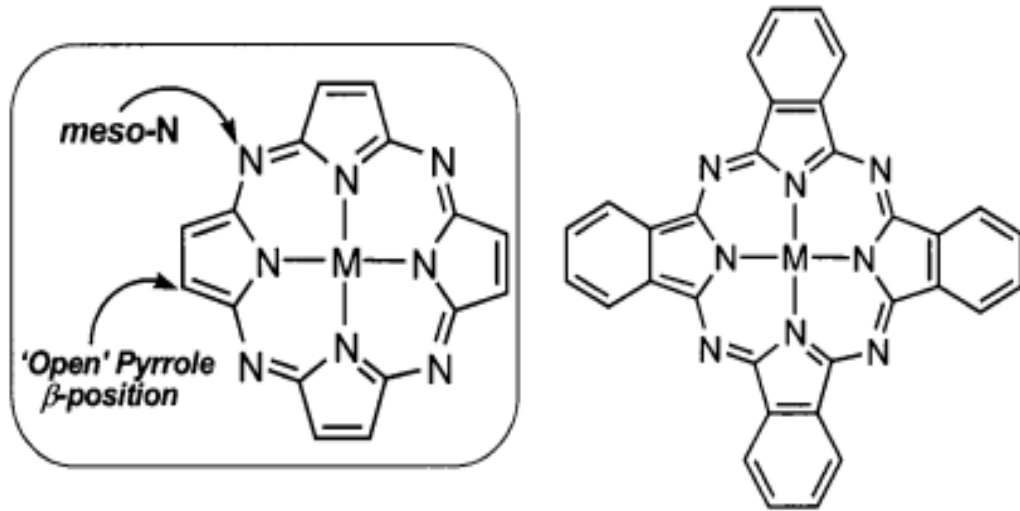
**Şekil 1.16:** Porfirazinin süstitüentleri için adlandırma sistemi

$H_2Pz$ 'nin konjügasyon sistemi çok noktalıdır ve iç çekirdeği  $18\pi$  elektronu (8 çift bağdan ve içteki 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

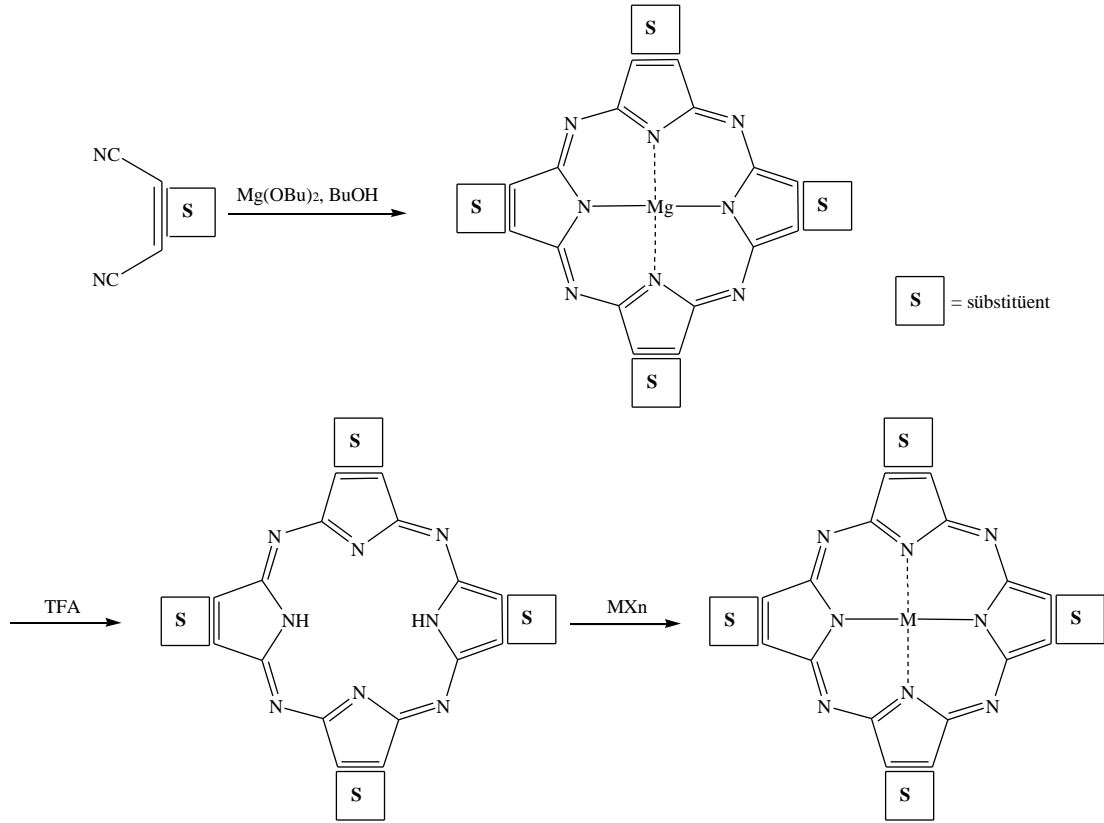
(Cook ve Linstead 1937). Bu dönemde porfirazin sentezi, ftalosiyanin bileşiklerinin sentezine benzemektedir. Metal/metal tuzlarının yüksek sıcaklıkta ( $< 250^{\circ}\text{C}$ ) süstitüe maleonitril ile reaksiyonundan porfirazinler elde edilmektedir. 1952 yılında Linstead, mağneziumun kalıp etkisinden yararlanılan yeni yöntemi tanımlamıştır. Bu yöntemde süksinonitril veya maleonitril türevleri propanol içinde mağnezium ile birlikte ısıtılmaktadır (Linstead ve Whalley 1952). İlk sentezlenen porfirazin bileşikleri organik çözücülerde az çözündükleri 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 çözünebilen pek çok porfirazin türevi sentezlenmiştir. Alkil amino-, alkoksi-, alkiltiyo- ve alkil- süstitüe porfirazinler gibi çözünlüğü artırılmış porfirazinler bu süreçte sentezlenmiştir. 1980 yılından sonra Hoffman süflürlü porfirazinlerin sentezi için geçerli bir yol tanımlamıştır. Disodyum maleonitril ditiyolatın arilasyonu veya alkilasyonu ile cis- süstitüe maleik dinitrillerin kalıp etkisi ile kondenzasyonu sonucu yapısında süflür 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 1.17).



Şekil 1.17: Porfirazin molekülündeki açık  $\beta$ -pozisyonu

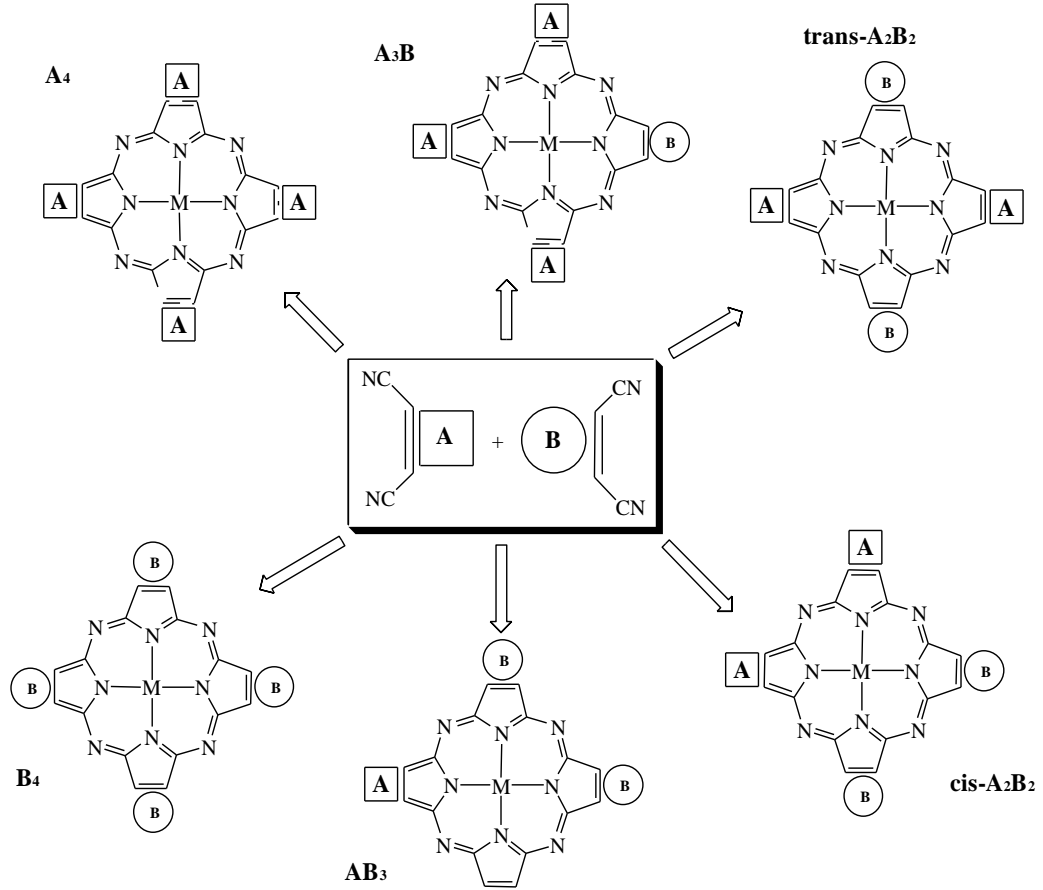
Moleküler mimarisi benzer olmasına rağmen porfirinler ve porfirazinler tamamen farklı sentetik yollardan elde edilir. Porfirazinler, magnezyumun template etkisi ile maleonitril türevlerinden elde edilirken, porfirinler pirrol ve aldehit türevlerinin kondenzasyonu ile elde edilirler (Linstead ve Whalley 1952). Şekil 1.18’de gösterilen **S** porfirazinlerin çevresel gruplarını göstermektedir



**Şekil 1.18:** Simetrik porfirazinleri hazırlamak için maleonitril türevlerinin template siklizasyonu

Genellikle bütoksit veya propoksit formunda, magnezyum template etkisi için en sık kullanılan iki metaldir. Diğer IA ve IIA grubu metallere 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 porfirazin formu pek çok metal tuzları ile reaksiyon vererek farklı metallo porfirazinler elde edilir.

Simetrik olmayan porfirazinler iki farklı dinitrilin siklizasyonu ile hazırlanır. Bu siklizasyon reaksiyonu sonucu  $M[pz(A_n;B_{4-n})]$  tipinde altı farklı porfirazin karışımı elde edilir. **A** ve **B** porfirazin pirrolünün çevresindeki iki farklı grubu temsil eder  $n=1-3$ 'tür



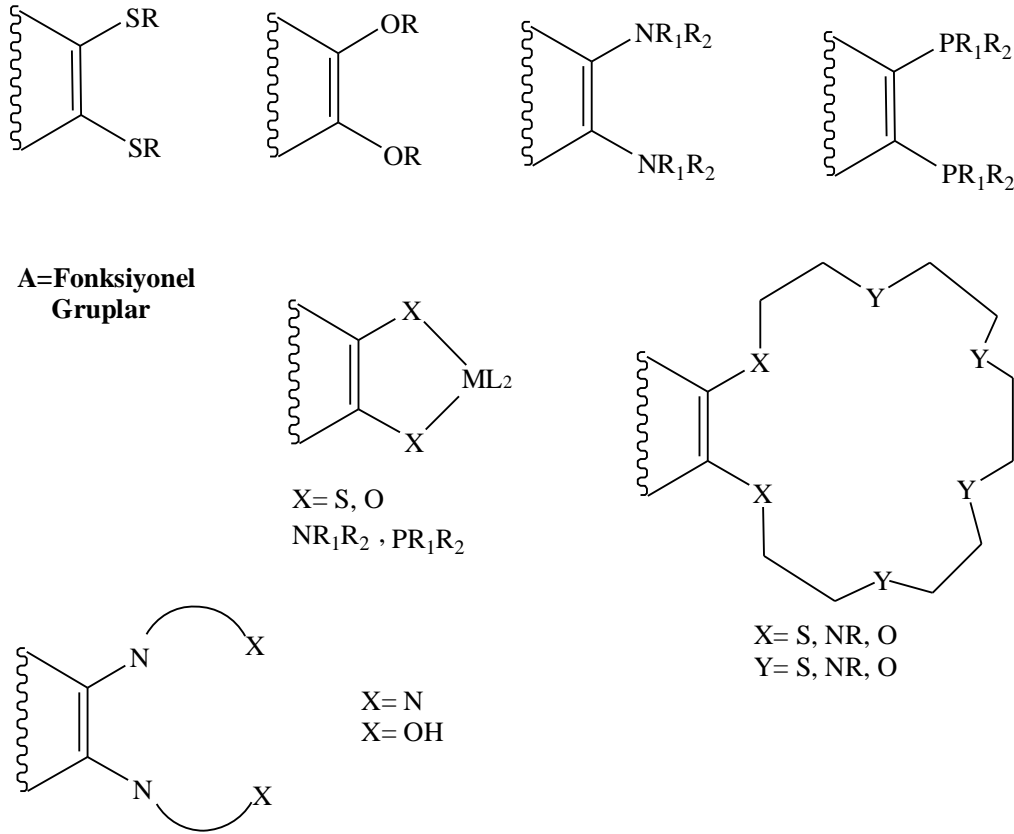
**Şekil 1.19:** Farklı iki maleonitril türeviden simetrik olmayan metallo porfirazin sentezi

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.

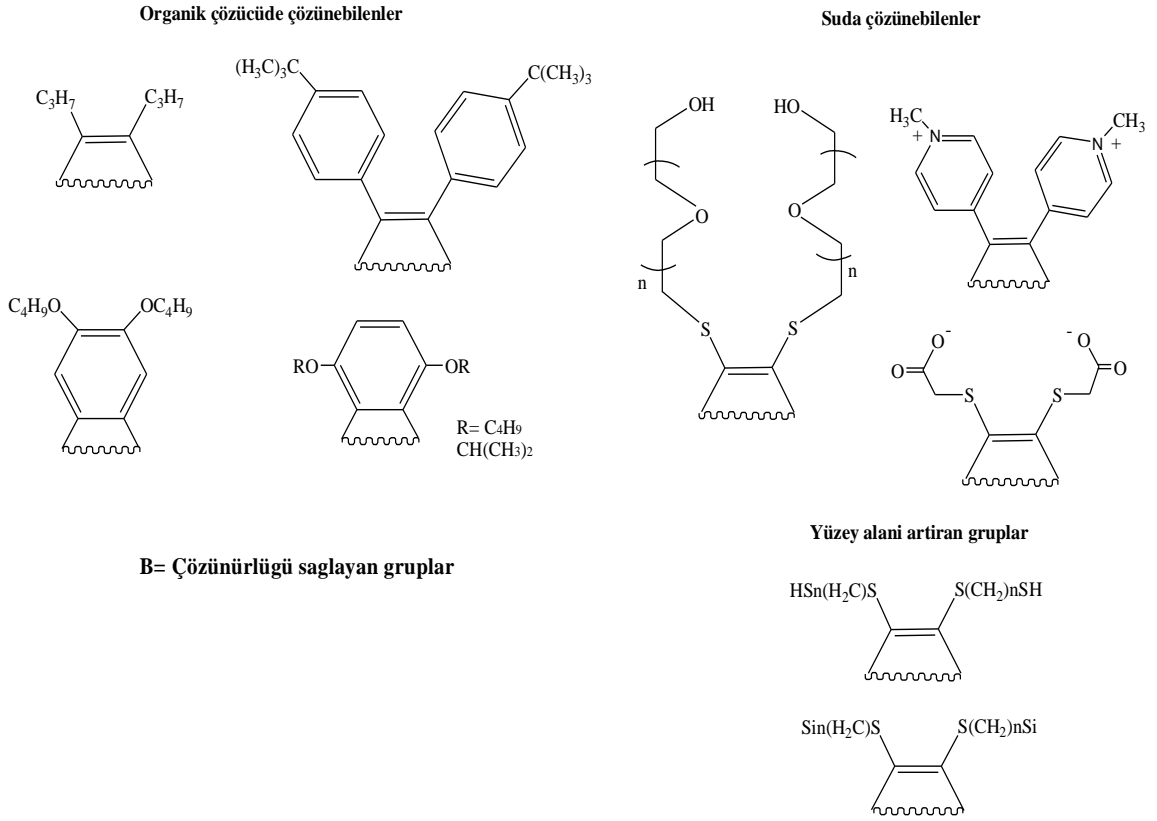
3. Büyük **B** gruplarının kullanımı ile, özellikle *trans* **A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>** porfirazinin oluşumu desteklenirken *cis* **AB<sub>3</sub>** ve **B<sub>4</sub>** oluşumu baskılanır (Zhao, 2004).

Örneğin, 4,7-bis(izopropiloksi)-1,3-diiminoisoindolin 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 1.20:** Porphirazin çevresinde bulunan A grupları

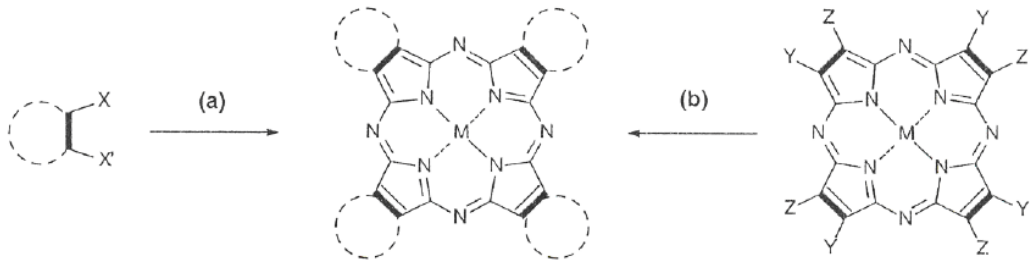
**B** grupları ise, bileşiğin elektronik, optik ve redoks özelliklerine katkıda bulunabilir. Fakat bu gruplar seçilirken özellikle istenilen geometride ve çözünürlükte bileşiğin oluşumunu sağlayacak şekilde olmalarına dikkat edilir.



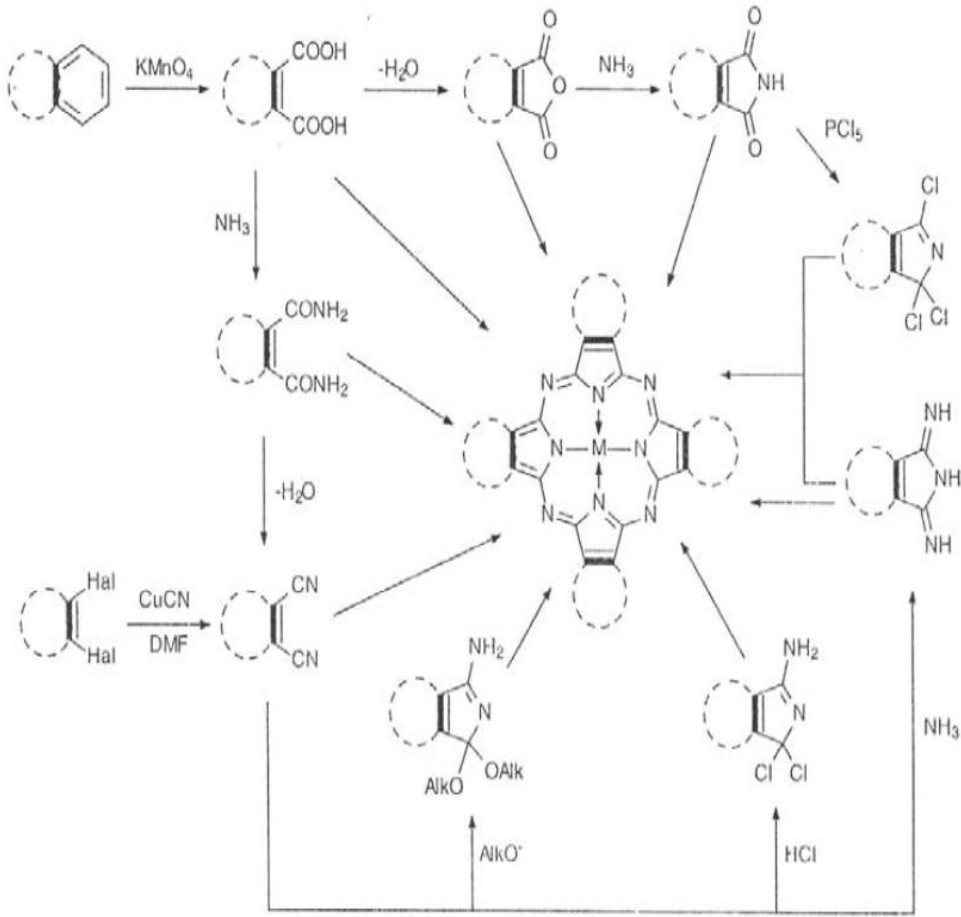
**Şekil 1.21:** Porphirazin çevresinde bulunan B grupları

### 1.6.3.1. Porphirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

Porfirazinlerin sentezinde iki temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan Şekil 1.22 'de gösterilen yöntem oldukça yaygındır. Bu yöntemle uygun süstitüent kullanarak doğrudan template etkiyle birçok porfirazin sentezlenmiştir (Linstead vd 1937).



**Şekil 1.22:** Porphirazinlerin Sentezi



**Şekil 1.23: Porphirazinlerin Sentezi**

Ancak bazı durumlarda yukarıda anlatılan yöntemle bazı yapılar porfirazine doğrudan dönüşmemektedir. Bu durumda Şekil 1.23'te gösterilen yöntem uygulanabilir. Bu yöntem birincisine göre daha spesifik çalıştırılmaktadır (Kudrevich ve van Lier 1996).

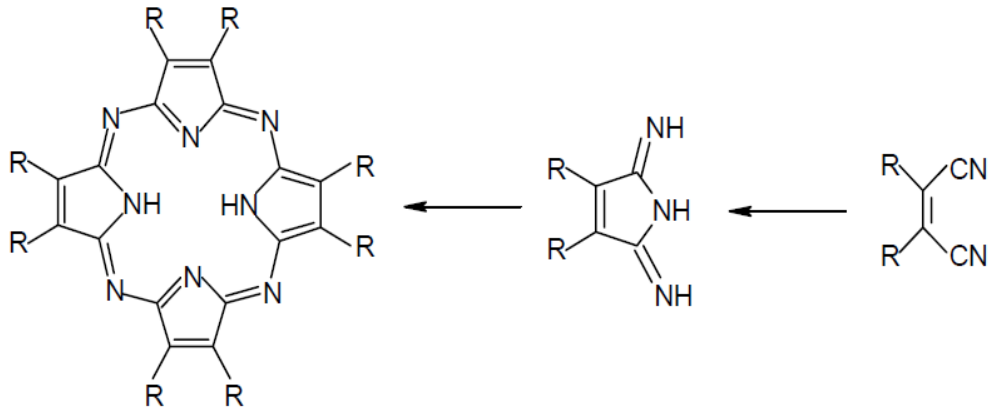
Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ile Mg tozunun 275 °C ta 10 dakika süren bir reaksiyonuyla % 92 verimle Mg-porphirazin elde etmişlerdir (Cook ve Linstead 1937).

Metalsiz porfirazinler;

- Süksinoimidinlerin klorbenzen ve nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılmasıyla,
- Magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılmasıyla (Ficken ve Linstead 1952, Ficken ve Linstead 1955).

- Magnezyum talaşının alkollerde ısıtılmasıyla elde edilen magnezyum alkoksidin maleonitriller ile ısıtılmasıyla,
- Süksinoimidinlerin magnezyum format ile ısıtılmasıyla elde edilirler. Ancak günümüzde ikinci sıradaki yöntem daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalli porfirazinler de genellikle metalsiz porfirazinlerin metal tuzularıyla reaksiyonundan elde edilmektedir.

İlk olarak metiltiyo türevleri sentezlenen porfirazinlere daha sonra farklı zincir yapılı alkil gruplar bağlanarak özellikle sıvı kristal yapımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Şekil 1.24) (Schramm ve Hofmann 1980, Riccardi vd 1996).



**Şekil 1.24:** Metalsiz Porfirazin Sentezi

Porfirazinler ve porfirinlerin  $\pi$  elektronları sayıları aynı, yani izoelektronik, oldukları için absorpsiyon spektrumunda benzer özellikler gösterirler. Buna rağmen porfirinlerin 450-460 nm arasındaki dörtlü spektrum, porfirazinde ikili spektrum şeklinde ortaya çıkar.

Porfirazin komplekslerinin  $\pi$ - $\pi^*$  Q band absorpsiyonları porfirinlere göre daha şiddetlidir. Ancak büyük bir kayma gösterir.

Porfirazinler geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerdeki liganttan metal ve metalden liganda olan yük transferleri açısından da porfirinlerden farklıdır. Çünkü koordinasyon oyuğu porfirazin ve porfirinlerde farklıdır.

Ftalonitrillerden ftalosiyanınların hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir (Michel 2000). Genellikle alkoksit olan bir



nükleofil "Y" mekanizmayı tetikler. Reaksiyon nükleofil olan "Y" grubunun nitril karbonuna saldırısıyla başlar.

Nitril azotunun moleküldeki diğer nitril karbonuna molekül içi bir atak gerçekleştirilmesi sonucunu doğurur. Bu karbon da kendisine bağlı olan azot atomunu nükleofil yapar. Bu azot atomu diğer ftalonitrile atak yapar.

İki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapı oluşturur. Sonuçta Y grubu indirgenerek ortamdaki uzaklaşır (Şekil 1.25).



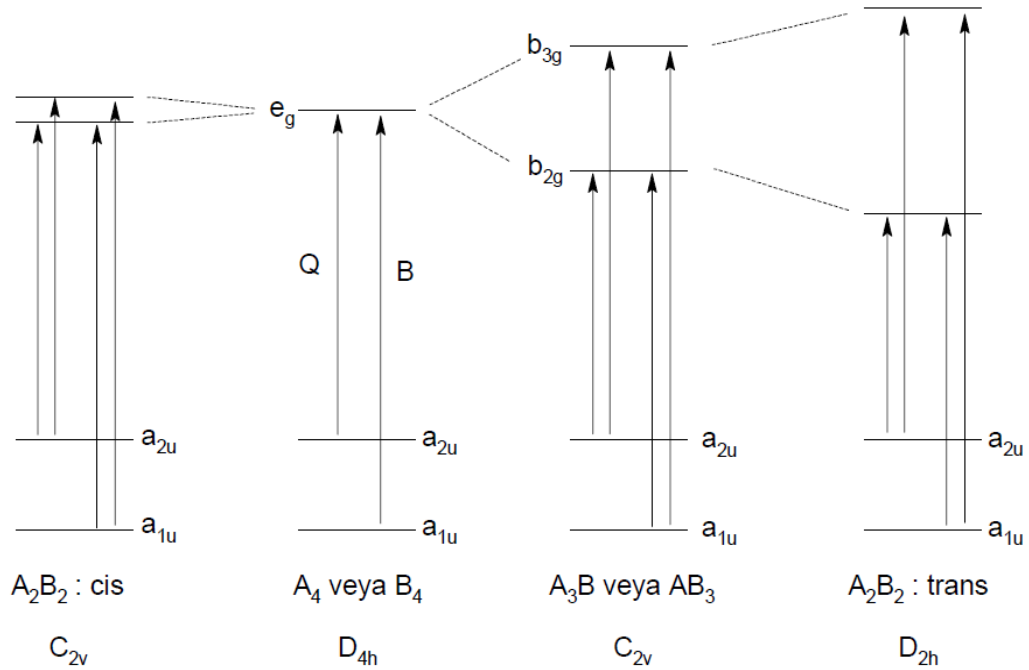
### 1.6.3.2. Porfirazinlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Porfirazinlerin elektronik spektrumunu, Gouterman'ın dört-orbital modeli kullanılarak açıklamak mümkündür (Şekil 1.26) (Michel 2000). Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler ( $M[Pz(A_4)]$ ) (veya  $B_4$ ) genellikle  $D_{4h}$  simetrisi gösterirler.

Bu tür yapılarda bir çift dejenere LUMO( $e_g$ ) ve daha yüksek enerjili HOMO ( $a_{1u}$  ve  $a_{2u}$ ) enerji seviyeleri bulunur.

Porfirazinlerde, bu HOMO enerji seviyeleri elektronegatif mezo azot atomlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili  $a_{1u}$  seviyesine düşer. Buna bağlı olarak kompleksler  $a_{2u} \rightarrow e_g$  ve  $a_{1u} \rightarrow e_g$  olmak üzere iki tür elektronik geçiş gösterir. Bu geçişler elektronik absorpsiyon spektrumlarında  $a_{2u} \rightarrow e_g$  geçişine uyan Q bandını ve  $a_{1u} \rightarrow e_g$  geçişine uyan B-bandını veya Soret bandını oluştururlar.

Porfirazin ve ftalosiyaninlerde B-bandı 350 nm civarındadır. Q bandı ise süstitüe olmamış ftalosiyaninlerde 690 nm civarında iken süstitüe olmamış porfirazinlerde 100 nm maviye kaymıştır.



Şekil 1.26: Gouterman'ın dört-orbital modeli

Porfirazinlerin Q bandındaki kaymanın dalga boyu alkil süstitüentlerle az, heteroatomlarla daha fazla olur. Hetero-atomlu bileşiklerde hetero-atomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı  $\pi-\pi^*$  geçişleri de söz konusudur.

Bileşikteki simetri azaldıkça, LUMO enerji seviyesi  $b_{2g}$  ve  $b_{3g}$  olarak ikiye yarılr. Bu da Q bandının ikiye yarılmmasını doğurur.

B bandının da beklenen ikiye yarıma yüksek enerjili  $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$  ve  $a_{1u} \rightarrow b_{3g}$  geçişleri arasındaki dalga boyu farkının küçük olmasından dolayı gözlenmez.

Trans- $A_2B_2$  porfirazinlerde yarıma  $C_{2v}$  simetrisinin hakim olduğu  $A_3B$  ve  $AB_3$  porfirazinlerine göre daha büyük olur.  $C_{2v}$  simetrisine sahip cis- $A_2B_2$  porfirazinlerinde de Q-bandında yarıma beklenir ancak bu yarıma gözlenmez.

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hâl, bir singlet hâl olarak adlandırılır. Bu sistem bir manyetik alana maruz kaldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma gözlenmez (Skoog vd 1998).

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa bu durumda bir singlet veya bir triplet hâl oluşur. Uyarılmış singlet hâlde, elektronun spini temel haldeki elektron spini ile eşleşmiş durumdadır.

Uyarılmış triplet hâldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet hâlindeki bir molekülden oldukça farklıdır. Örneğin bir molekül triplet hâlde paramanyetik özellik gösterirken, singlet hâlde diamanyetik özellik gösterir.

Ayrıca singlet/triplet geçişinin, singlet/singlet geçişine göre daha az mümkün olması sonucu bir uyarılmış triplet hâlinin ortalama ömrü  $10^{-4}$ s`den birkaç saniyeye kadar uzayabilirken bir uyarılmış singlet hâlin ortalama ömrü ise  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  s kadardır.

Porfirazinlerin fluoresans spektrumlarında birinci ( $S_1$ ) ve ikinci ( $S_2$ ) uyarılmış singlet durumlar mevcuttur. Temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hâlde uyarılması ihtimali düşüktür. Bu olay sonucunda oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde, singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden birkaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür.

Bununla beraber, bazı moleküller, bir uyarılmış singlet hâlden bir uyarılmış triplet hâlde geçebilir. Bu olayın sonucu genellikle fosforesanstır.

Metal porfirazinlere proton katılması, porfirazinlerin simetrilerinde değişikliğe neden olduğu için absorpsiyon spektrumlarında değişikliklere neden olur.

### **1.6.3.3. Porfirazinlerin Elektrokimyası**

Porfirazinde yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H<sub>2</sub>S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılabilir. Porfirazinler sahip olduğu 18  $\pi$ -elektron sistemi nedeniyle porfirin ve ftalosiyanınlarde de olduğu gibi tetrapirrol halkanın ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler.

Porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme reaksiyonu verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi aktif metaller içeren metal-porfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da gözlenebilmektedir.

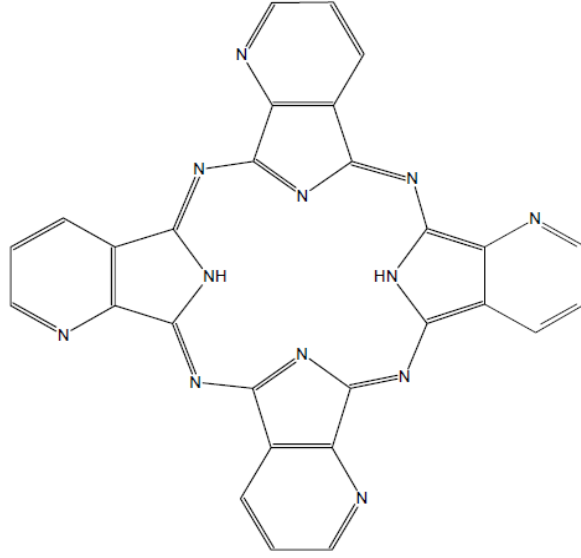
Ayrıca redoks aktif süstitüentlerin de elektrokimyasal reaksiyonlar verdikleri görölmektedir.

Porfirazinlerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içersinde oktafenil-MgPz'de araştırılmıştır. Porfirazin bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görölmüştür.

Diğer porfirinler ile kıyaslandığında oktafenil-Pz mağnezyum kompleksinin indirgenme potansiyelinin anodik alana kaydığı gözlenmiştir.

### **1.6.3.4. Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri**

Porfirazinler hem mezo ve hem de endosiklik azot atomları ile asit-baz etkileşimlerine katılabilir. Porfirazinler dört adet azot atomu nedeniyle zayıf konjuge baz özelliği gösterir (Khelevina vd 2003).

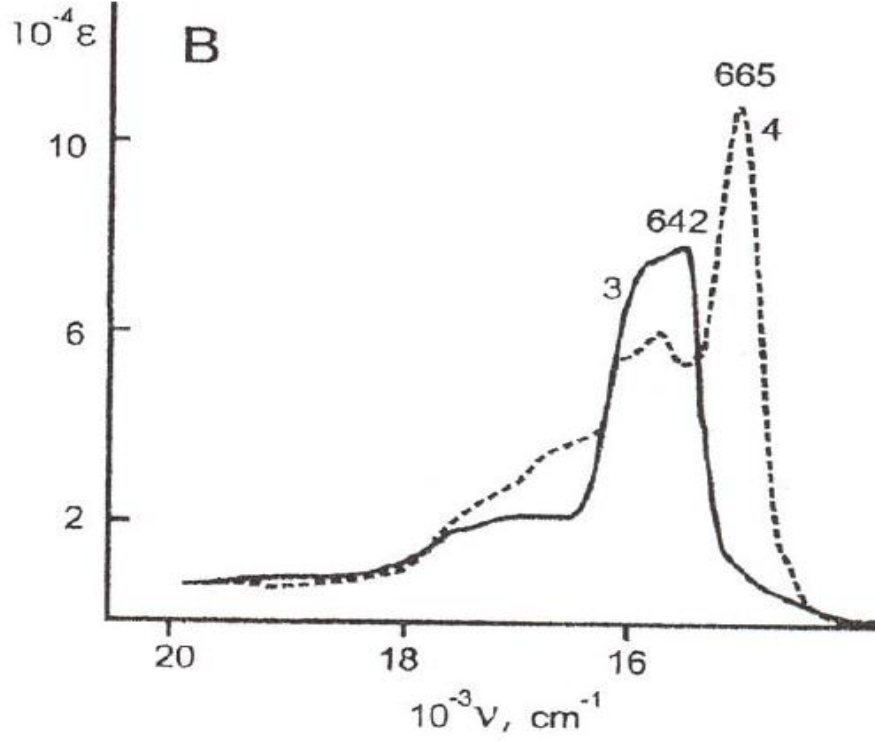
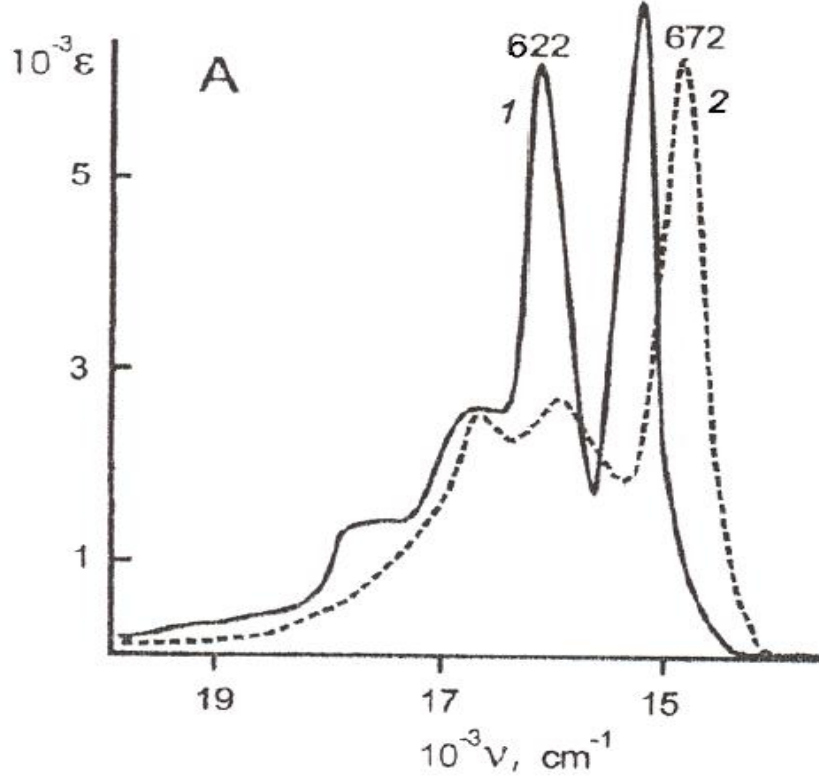


**Şekil 1.27:**  $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$  bileşiği

Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorpsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Piridin halkasındaki azot atomlarının protonlanması sonucu metalsiz porfirazinler örneğin  $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$  (Şekil 1.27) gibi yapılar mineral asitlerin sulu çözeltilerinde çözünürlük kazanır. Örneğin  $H_2SO_4$ 'te başlangıçta çözünürlük %20'dir.

Bileşiğin tetrakasyonunun %44-66'lık  $H_2SO_4$ 'teki Uv-Vis spektrumları Şekil 1.28'de gösterilmiştir (Fitzgerald vd 1991, Eichhorn 1996).

Piridin halkasındaki N-atomlarının protonlanması ve quaternize olması mezo konumundaki N atomlarının bazlığını azaltır. Asit derişimi %75'in üzerine çıkartıldığında pirolin ve mezo konumundaki azot atomlarını protonlanması da mümkün olabilmektedir ve Q bandı batokromik olarak 629 ve 672 nm'ye kaymaktadır (Pullen vd 1999).



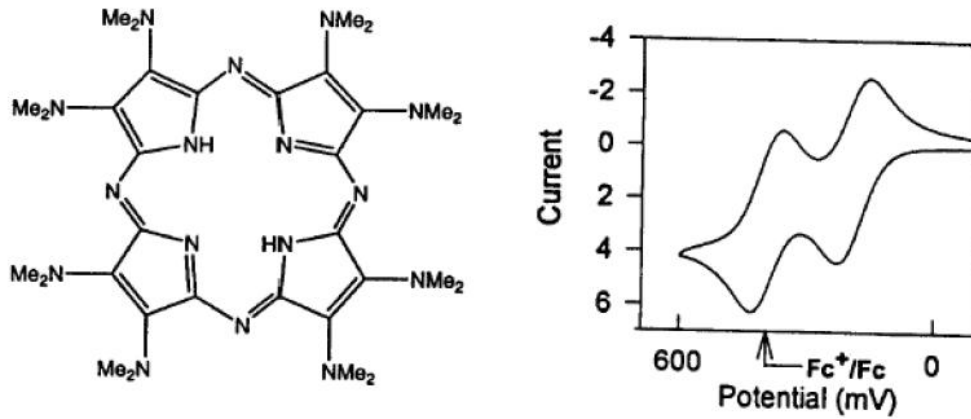
**Şekil 1.28:**  $[H_2(2,3Py)_4PA]$  ve  $[Zn(2,3Py)_4PA]$  bileşiklerinin sulu  $H_2SO_4$  çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları

[H<sub>2</sub>(<sup>2,3</sup>Py)<sub>4</sub>PA] yapısındaki piridinindeki azot halkalarının protonlanması ile %20-50 lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde tetra-kasyon oluşumundan dolayı çözünür hâle gelir. Çözünürlük farklı metal kompleksleri için değişiklik gösterir.

Aza-porfirazinlerin (H<sub>2</sub>AP) iki pirrol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve dianyonlar oluşturur (Stuzhin 1999). Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve ftalosiyeninler zayıf organik bazlarla proton transfer kompleksleri oluşturabilir.

### 1.6.3.5. Porfirazinlerin Çözünürlüğü

Özellikle periferik konumlarda hetero-atomlar taşıyan gruplar bulunduran porfirazinler çeşitli çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Örneğin oktakis(dimetilamino)Pz heksandan metanole kadar birçok bilinen çözücüde oldukça iyi çözünür. Oktakis(dimetilamino)Pz bileşiği elektron bakımından oldukça zengindir. Siklik-voltametri bu boyanın kolayca yükseltendiğini göstermiştir (Şekil 1.29).



Şekil 1.29: Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği

### 1.6.3.6. Porfirazinlerin UV-Vis Spektrumları

Metallo porfirazinler simetrik olarak süstitüe edildiklerinde ideal D<sub>4h</sub> simetrisi gösterirler. Çift dejenere LUMO orbitalleri (e<sub>g</sub>) ve iki HOMO orbitalleri (a<sub>1u</sub> ve a<sub>2u</sub>) simetrisindedir. Porfirazin ve ftalosiyeninlerin HOMO orbitalleri (düşük a<sub>1u</sub>) bölünmüş enerjilidir. a<sub>1u</sub> orbitalindeki enerji düşmesi ve bölünme, elektronegatif mezo azot atomlarındaki elektron yoğunluğundan kaynaklanır. Bu kompleksler iki görünebilir geçiş gösterir. a<sub>2u</sub>-e<sub>g</sub> geçişine karşılık gelen uzun dalga boylu Q bandı ve



$a_{1u}$ -eg 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).

#### **1.6.3.7. Porfirazinlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri**

Porfirazinler 550°C'nin üzerinde erimeden bozunan, renkleri maviden yeşile kadar değişiklik gösteren katı maddelerdir. Ftalosiyanimlerin aksine porfirazinler süblimleştirme ile saflaştırılmazlar. Süstitüe grup bulundurmeyen 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.

#### **1.6.3.8. Porfirazinlerin Kullanım Alanları**

Metalli porfirazinlerin oldukça geniş kullanım alanları vardır. Elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltajlarda, optik ışık düğmeleri gibi değişik kullanım alanları vardır.

-Lazer Işınlarda;

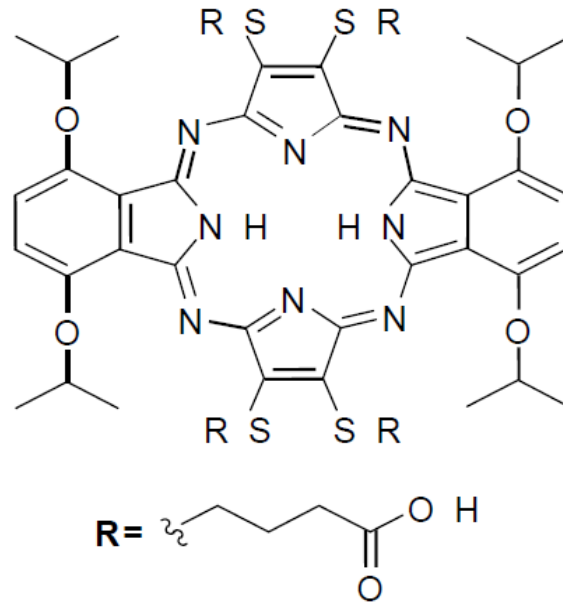
Porfirazinler, IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle foto-kararlı ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir

bileşim olarak metallsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilattaki karışımı üzerinde çalışılmıştır. Metalli porfirazin olarak Mg (II), Pd(II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır.

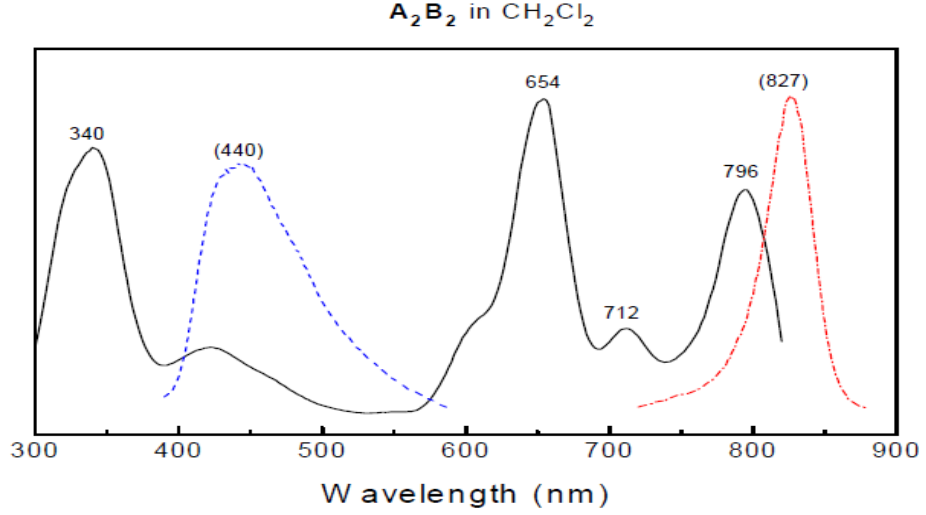
Porfirazinlerin diğer tetrapirrol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Örneğin nitritin katalitik redüksiyonu karbon elektrotlarda Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Thamae ve Nyokong 1999).

-Fotodinamik Tedavide;

Fotodinamik tedavi kanser teşhisi ve iyileştirilmesinde son yıllarda yaygın olarak kullanılan önemli yöntemlerdendir. Kanser gibi hücrelerin hızlı çoğaldığı hastalıklarda porfirazinlerin ve diğer tetrapirrol türevlerinin faydalı roller üstlenebileceği düşünülmektedir.



**Şekil 1.30:** Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin



**Şekil 1.31:**  $CH_2Cl_2$  içindeki  $M[Pz(A_2B_2)]$ 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)<sub>2</sub>, trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo )

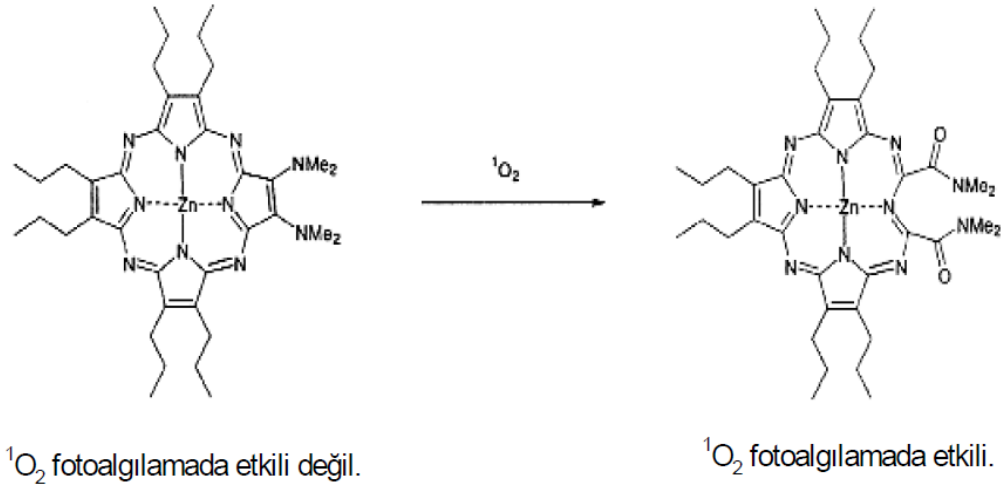
Zehirli olmayan ve kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazinler sentezlenmiştir (Şekil 1.30). Bu yapılar tümörlerin görüntülenmesinde gerekli olan absorpsiyon/fluoresans oranına uygun karaktere sahiptirler (Şekil 1.31).

Fotodinamik tedavide süstitüe olmuş kompleksler foto-algılayıcı olarak kullanılır. Foto-algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi gerekir. Daha sonra fotoalgılayıcının oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hâle getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen bağlandığı tümörlü dokuyu yok eder.

Temel hâlde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktadır. Uyarılma sonucu oluşan oksijendeki bu elektronların spinleri birbirine zıttır. Bu yapı singlet oksijeni oluşturur. Singlet oksijen temel haldeki oksijenden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlüdür.

Fotodinamik tedavide kullanılan maddelerin yüksek fotokararlılığa, tümörlere karşı seçicilik göstermesine, sitotoksiteye sahip olması gerekmektedir (Şekil 1.32). fotodinamik tedavide kullanılan yapılar ışıkla uyarıldığı zaman dokulara ışığın iyi nüfuz eden bölgesi olan 600–800 nm arasında kuvvetli absorpsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimleri olması gereklidir.

Ayrıca kullanılacak yapıların triplet hâl ömürlerinin verimliliği artıracak şekilde uzun olması gerekir (Gan vd 2005).



**Şekil 1.32:** Foto-algılayıcı olan (ışığa duyarlı) ve olmayan porfirazinler

Günümüzde hematoporfirin, ve protoporfirin gibi porfirin türevleri fotodinamik terapi için foto-algılayıcı olarak kullanılmaktadır. Ancak hematoporfirin türevleri ve protoporfirin esas absorpsiyon bandı 400 nm civarında olduğundan dokuya nüfuz etmesi düşük ve absorpsiyon şiddeti de zayıftır.

#### -Optik Veri Depolamada;

Birçok teknolojik uygulama için organik materyallerin diğer yüzeylerle etkileşiminin kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Metal yüzeyleri üzerinde kendi kendine tekli tabaka oluşturan yapıların var olması organik-inorganik süpermoleküllerin yapılmasını desteklemektedir.

Organik filmlerin yüzey özellikleri terminal fonksiyonel grupların oryantasyonu ve paketlenmesinden etkilenmektedir. Absorblanan yapının konformasyonunun kontrol edilmesi organik-inorganik makromoleküllerin reaktivitesinin ve yüzeylerdeki etkileşiminin düzenlenmesini sağlar.

Optik veri depolama alanındaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır (Moussavi vd 1988). Örneğin hemiporfirazin oldukça iyi derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Delokalize olmuş iki boyutlu  $\pi$ -elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

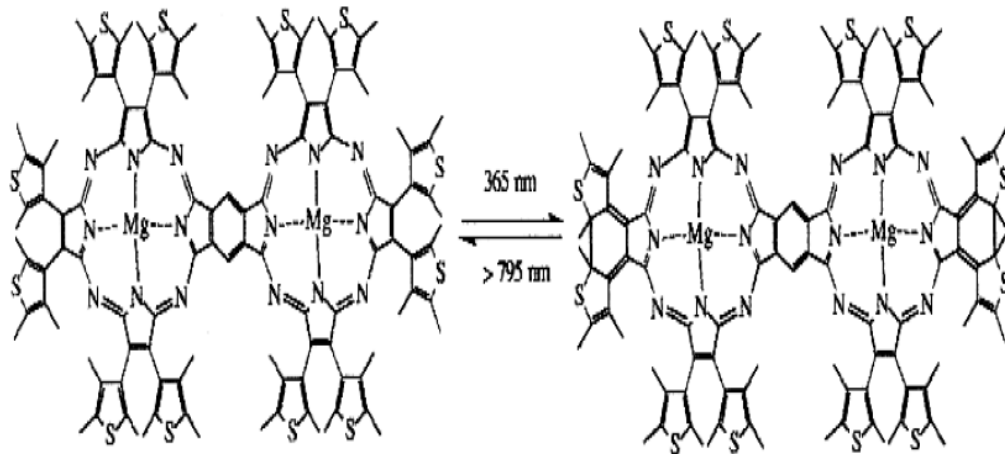
İkinci derece nonlinear optik maddelerde simetrisinin azalması, donör ve akseptör grupların periferal konumlarda bulunmasını gerektirir (Tsai vd 1998). Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlinearliğin belirli bir düzeyde arttığı gözlenmiştir.

Porfirazinler nonlinear optik ve optoelektronik alanda ilgi çekmektedir. Örneğin, bazı germanyum porfirazin türevlerinin ince filmleri oluşturulmuş ve bunların üçüncü derece nonlinear optik suseptibilitesi ölçülmüştür (Nalwa vd 1999).

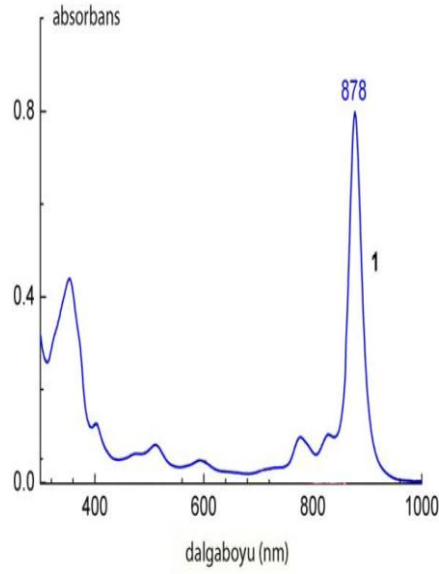
Fotokromik moleküllerin bilgi depolama amaçlı disklerde kullanılabilmesi için moleküllerin uygun şekilde dizayn edilerek sentezlenmesi gereklidir. Bu tür maddeler uygun dalga boyundaki ışınlar ile iki izomerik form arasında dönüşüm sağlamaktadır (Şekil 1.33).

Porfirazinlerin metal kompleksleri arasında IR bölgesinde de yüksek fluoresans gösterdiği için fotokromik olaylarda değişikliklere duyarlı ikili optik okuma aracı olarak kullanılabilir.

Tetraantraporfirazine dayalı fotokromik sistemler de vardır. Bu sistemlerde oksijen antrasen ile kovalent bağlıdır. Bileşiğin Q bandı bölgesinde birbirini takip eden iki-foton absorpsiyonu ile uyarılması sonucu oksijen serbest bırakılır. Dört adet oksijen molekülüne kadar serbest bırakma olabilir. Tetraepidoksiporfirazinin absorpsiyon spektrumu Şekil 1.34'te verilmiştir (Haritoglou vd 2005).

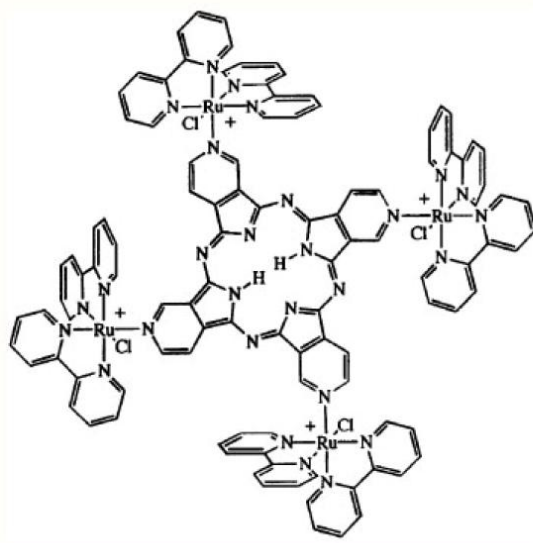


Şekil 1.33: Fotokromik olay



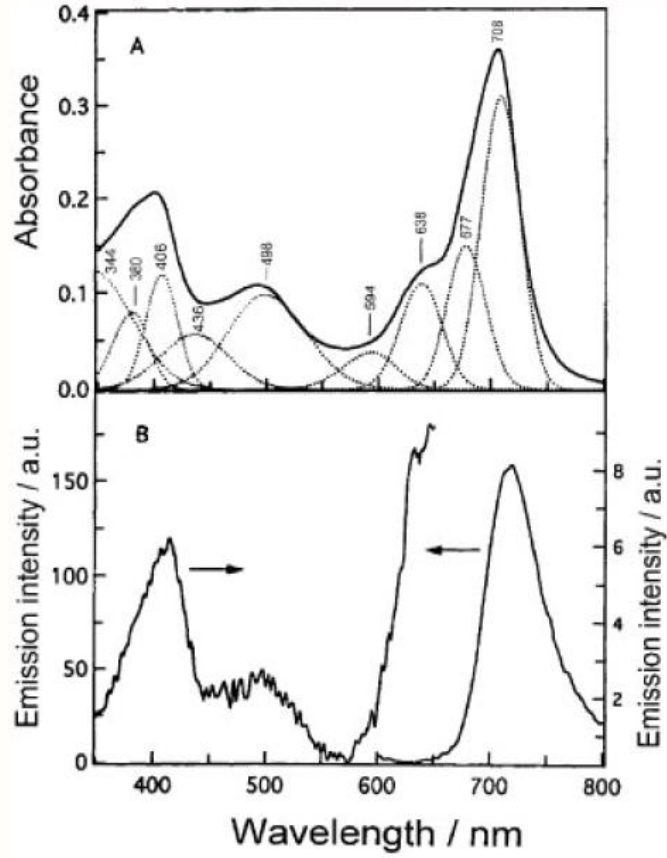
**Şekil 1.34:** Tetraepidoksiportirazinın absopsiyon spektrumu

(3,4-piridil)portirazinın dört adet  $[Ru(bpy)2Cl]$  grupları ile oluşturduğu tetraütanat portirazin oldukça ilginç bir makromoleküldür (Toyama vd 1998). Bu sistemde meso-tetra(4-piridil)portirin yapısından farklı olarak piridil grupları makrosiklik halkaya bağlanmıştır (Şekil 1.35). TPyP'de merkezi ve periferal konumlardaki kompleksler arasında güçlü bir elektronik etkileşime izin verir (Toyama, Araki, Toma 1998).



**Şekil 1.35:**  $\mu$ -{(3,4-piridil)portirazin}-tetrakis(bispiridin(kloro)rutenyum(II))

TRPz'nin etanoldeki elektronik spektrumu Şekil 1.36'da verilmiştir. Bu spektrumda gaussian fonksiyonunu temel alan 380 (B<sub>0-1</sub>), 406 (B<sub>0-0</sub>), 594 (Q<sub>y0-1</sub>), 638 (Q<sub>x0-1</sub>), 677 (Q<sub>y0-0</sub>) ve 708 nm (Q<sub>x0-0</sub>) porfirazin bantları gözlenmiştir.



**Şekil 1.36:** TRPz kompleksinin etanoldeki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm' de) ve uyarılma (725 nm' de) spektrumları

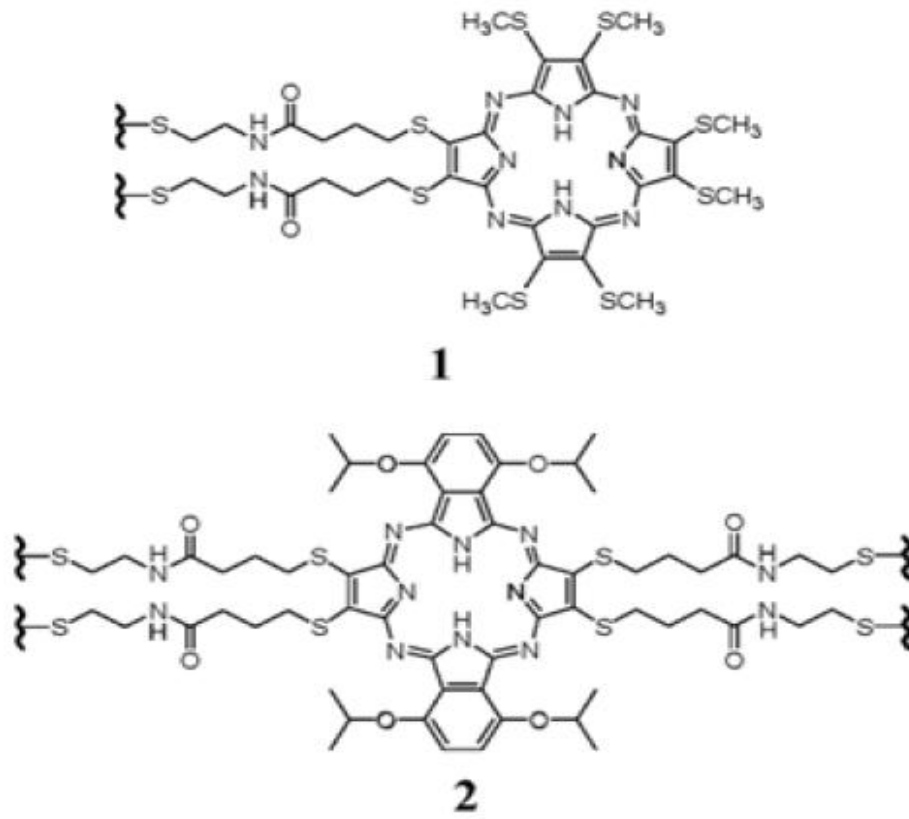
Porfirazinin emisyon spektrumu 720 nm'de porfirazin lüminesans ile karakterize edilmiştir. Ayrıca uyarılma profili absorpsiyon spektrumuyla kısmi olarak örtüşmektedir. Bu tür örtüşmeler diğer tetrapiridil türevlerine karşı yeterli miktardaki enerjinin rutenyum kompleksinden porfirazin çekirdeğine transfer olduğunu göstermektedir.

-Nano Teknolojide;

Detektörlerin, nanoelektronik devrelerin ve diğer araçların yapımında nano-tel önemli bir yer tutar. Ancak nano-tel yapımı ve özelliklerinin kontrol edebilmek oldukça zordur. Bu nedenle farklı gruplar farklı yaklaşımlar uygulayarak çalışmalar yapmaktadırlar.

Metal yüzeylerindeki indirgenme potansiyeli değişimi yüzeye yakın olan iyonların indirgenmesini etkiler. Makrosiklik bileşikler bu değişimin redoks potansiyellerinin ölçülmesi ile takip edilmesinde kullanılabilirler.

İki yeni porfirazin türevi (Şekil 1.37) bu redoks potansiyellerinin ölçülmesi için kullanılmıştır. Bu yapılar yüzeye yapıştıklarında kendiliğinden farklı pozisyonlar oluşturmaktadırlar. Porfirazin türevlerinden **1** tiyol bacaklarına sahiptir ve yüzeye dikey geometride yapışır. Diğer bileşik **2** ise yüzeye paralel olarak tutunur. Ancak bileşiklerin ikisi de çözültide benzer indirgenme potansiyellerine sahiptir.



**Şekil 1.37:** Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (2) porfirazin yapıları

Yukarıdaki yapılar altın yüzeyine yapıştığında **1** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,43 V iken yüzeye daha yakın olan **2** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,80 V'a kayar. Moleküllerin metal üzerine yapışması altın iyonunun çözünmesi için gerekli olan enerjinin azalmasına neden olur (Vesper vd 2004).



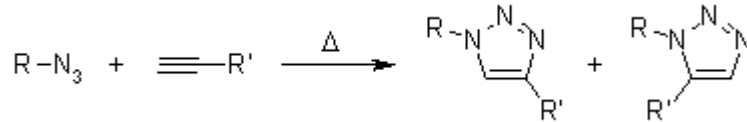
## 1.7. Klık Kimyası

Klık kimyası 2001 yılında K.B.Sharples tarafından ortaya atılmıştır. Aslında bir kimyasal bir reaksiyon değildir. Küçük molekül birimlerinin bir araya gelerek büyük birimler oluşturması esasına dayanmaktadır. Kolay temin edilebilen çözücüler ile çalışılması, yüksek verimde ve oda şartlarında gerçekleştirilmesi gibi sebeplerden dolayı tercih edilen bir alan olmaktadır.

Bir sentezin klık reaksiyonu olarak adlandırılabilmesi için ürünün, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmesi gerekmektedir. Bunun yanısıra sentezlenen ürünün veriminin yüksek olması da önceliklidir. Bu nitelikleri sağlamadığı sürece bir reaksiyonun klık reaksiyonu olduğundan söz edilemez. Klık kimyası aşağıda belirtilen hedefleri sağlamalıdır:

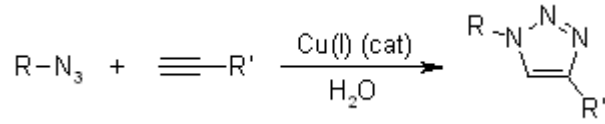
- Modüler olmalıdır.
- Kapsamlı olmalıdır.
- Yüksek verimli olmalıdır.
- Zararsız yan ürünler oluşturmalıdır.
- Stereospesifik olmalıdır.
- Oluşan ürün kromotografik olmayan yöntemler ile reaksiyon ortamından ayrılabilmelidir (Sharpless vd 2005)

Klık reaksiyonları Huisgen'in 1,3-dipolarsiklo katılma reaksiyonu olarak tanımlanır. Oda sıcaklığında metal katalizörüyle azidler ve uç alkinler arasında gerçekleşen bir reaksiyondur (Binder ve Sachsenhofer 2007; Fleischmann vd 2007; Huisgen vd 1967). Klık reaksiyonlarında metal katalizörü olarak Ru, Ni, Pt, Pd ve de özellikle Cu(I) metal türleri kullanılabilir (Himo vd 2002; Lewis vd 2004).



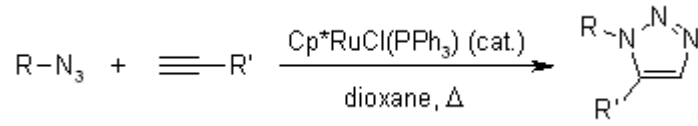
**Şekil 1.38:** Huisgen 1,3-dipolar Katılması

Şekil 1.38'de görüldüğü gibi Huisgen 1,3 dipolar katılmasında iki ürün oluşmaktadır. Ancak bu reaksiyon bakır katalizli olarak yapıldığı takdirde sadece 1,4-triazol regioizomeri görülmektedir.



**Şekil 1.39:** 1,4 triazol regioizomeri

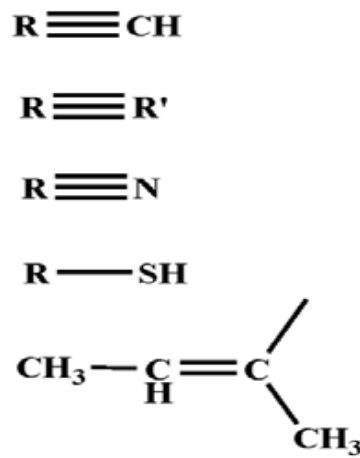
Aynı reaksiyon rutenyum katalizli olarak gerçekleştirildiğinde ise sadece 1,5-triazol regioizomeri görülmektedir



**Şekil 1.40:** 1,5 triazol regioizomeri

### 1.7.1. Klık Reaksiyonlarında Kullanılan Uygun Bileşikler

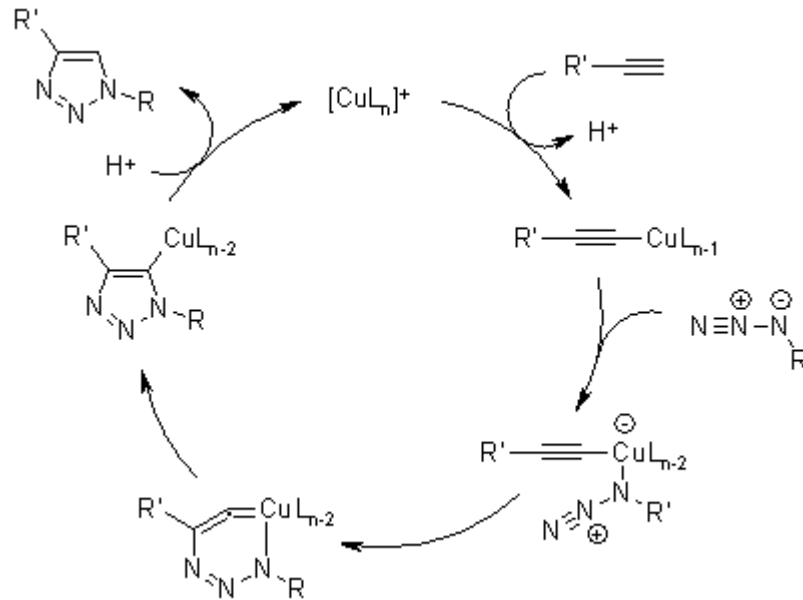
Cu(I) ile uygun kompleksler üretebilen fonksiyonel grupların hepsi klık reaksiyonları için uygundur (Molteni vd 2006; Chan vd 2004). Şekil 1.41 'de klık reaksiyonlarında kullanılan fonksiyonel gruplar gösterilmiştir (Huisgen 1988; Huisgen 1989). THF, dietileter, DMF ve DMSO gibi çözücüler klık reaksiyonlarında uygun olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra su/alkol ya da su/toluen gibi çözücü sistemleri de başarılı bir şekilde kullanılabilir.



**Şekil 1.41:** Klık Reaksiyonlarında Kullanılan Gruplar

### 1.7.2. Klık Reaksiyonlarının Mekanizması

Klık reaksiyonlarının mekanizması ilk kez Meldal ve çalışma grubu ile Sharpless ve çalışma grubu tarafından açıklanmıştır (Molteni vd 2006; Demko ve Sharpless 2002; Pachon vd 2005). 1,3-dipolar siklo katılma işlemi için katalizör kullanılmıştır. Cu(I) tuzları katalizör olarak doğrudan kullanılır. Bunun yanında metalik bakır veya sodyum askorbat tarafından Cu(II)'nin indirgenmesinden elde edilen Cu(I) türleri de katalizlemek için kullanılmaktadır (Molteni vd 2006; Pachon vd 2005; Lutz 2007). Aşağıda bakır katalizli "klık kimyası" reaksiyonu için önerilen mekanizma gösterilmektedir.



Şekil 1.42: Klık kimyasının reaksiyon mekanizması

## 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

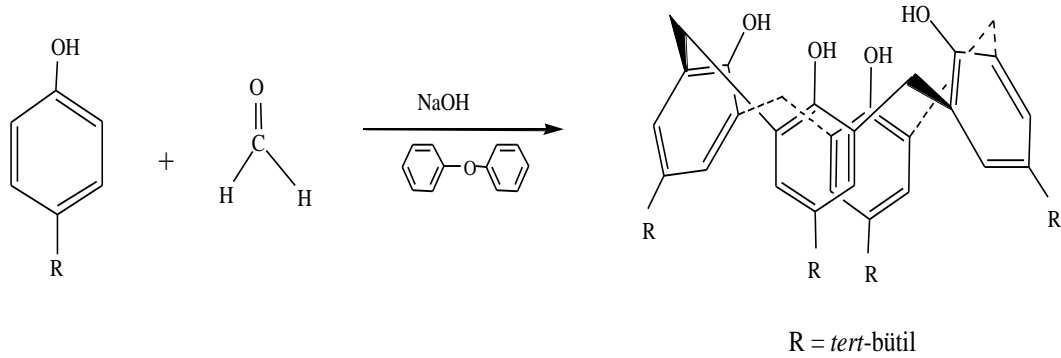
### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

*p-tert* bütül fenol, sodyum hidroksit, formaldehit, difenileter, etilasetat, asetik asit, aseton, toluen, fenol, alüminyum klorür, metanol, Tetrahidrofuran (THF), 2-(2-kloroetoksi)etanol, p-toluen sülfonil klorür, potasyum karbonat, magnezyum sülfat, asetonitril, hidroklorik asit, dietileter, propargil bromür, sodyum siyanür, N,N'-Dimetilformamit (DMF), karbon disülfür, çinko klorür, sülfürik asit, D-galaktoz, sodyum karbonat, piridin, sodyum azit, Dimetilsülfoksit (DMSO), sodyum sülfat, sodyum iyodür, toz magnezyum, n-bütanol, iyot, bakır(1)iyodür, silikajel, mavi bant süzgeç kağıdı Merck, Fluka, Aldrich, Riedel de Haen, ABCR ve Acros firmalarından, kolon kromatografisi 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. *p*-tert Bütül kaliks[4]aren Sentezi

1 litrelik tek boyunlu bir balona *p*-tert-bütülfenol (40,4 g; 0,27mol), NaOH (0,48 g; 0,012 mol) ve %37'lik formaldehit (24,8 mL; 0,33 mol) konuldu. Reaksiyon karışımı 110 °C'de üç buçuk saat karıştırılınca turuncu renkli viskoz bir madde oluştu. Sürenin sonunda sıcaklık kapatıldı ve balona difenileter (320 mL) ilave edilerek 4-5 saat kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan kahverengi çözeltiye etilasetat (600 mL) ilave edilerek krem renkli *p*-tert-bütül kaliks[4] aren çöktürüldü. Oluşan bu katı gooche krozeden süzülde ve sırasıyla etilasetat, asetik asit, az aseton ve bol su ile yıkandı. Yıkama sırasında renk açıldı. Vakumlu etüvde kurutulunca beyaz toz katı elde edildi. Verim 28,88 g (% 66,02), e.n. :340-348°C (Gutsche 1983).

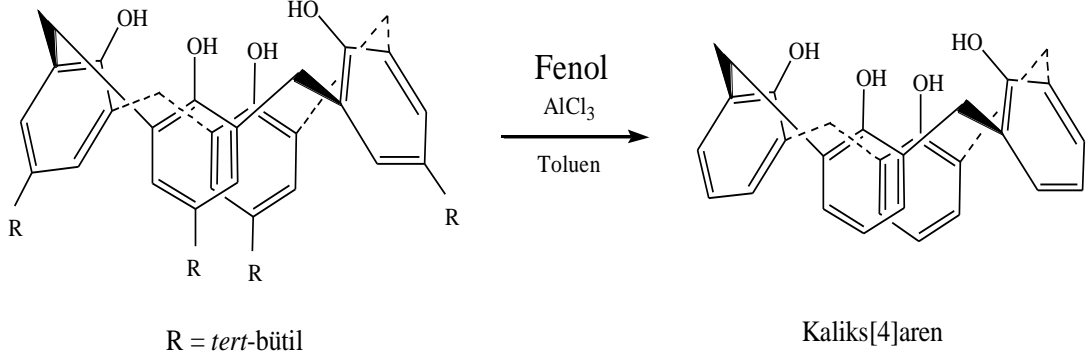


Şekil 2.1: *p*-tert-Bütül kaliks[4]aren Sentezi

### 2.3.2. Kaliks[4]aren Sentezi

500 mL'lik tek boyunlu bir balona *p*-tert-bütül kaliks[4] aren (18,03 g; 0,028mol) toluen (166 mL) içerisinde çözümlenerek konuldu. Çözünme bittikten sonra balona azar azar fenol (12g; 0,13 mol) ilave edildi. Daha sonra balona yine azar azar AlCl<sub>3</sub> (18,56 g; 0,14 mol) ilave edildi. AlCl<sub>3</sub>'ün ilavesiyle krem renkli çözelti kahverengi oldu ve bu şekilde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Sürenin sonunda balona HCl (0,2 N; 330 mL) ilave edilerek 1 saat kaynatıldı. Bir saat sonunda sıcaklık kapatıldı ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Toluen fazı, su fazından ayrıldı. Balon evaporatörde çökeltme başlayana kadar buharlaştırıldı. Üzerine metanol ilave edilerek

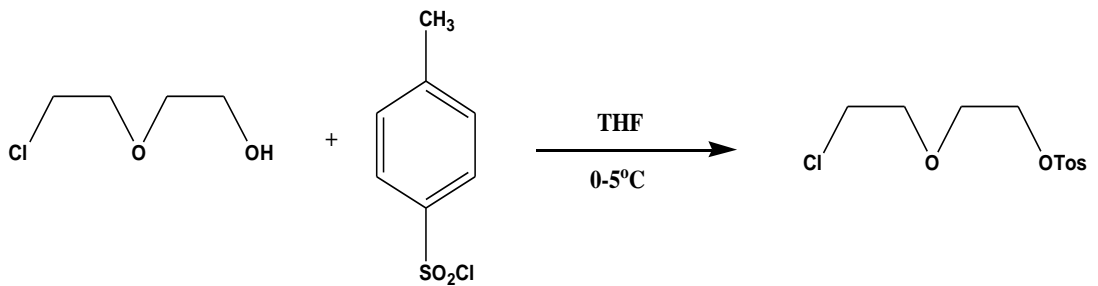
kaliks[4] arenin tamamı çöktürüldü. Oluşan beyaz renkli katı gooche krozeden süzüldü ve vakumlu etüvde kurutuldu. Verim 8,89 g (% 66,02), e.n. :312-318°C (Gutsche 1983).



**Şekil 2.2:** Kaliks[4]aren Sentezi

### 2.3.3. 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzensülfonat Sentezi

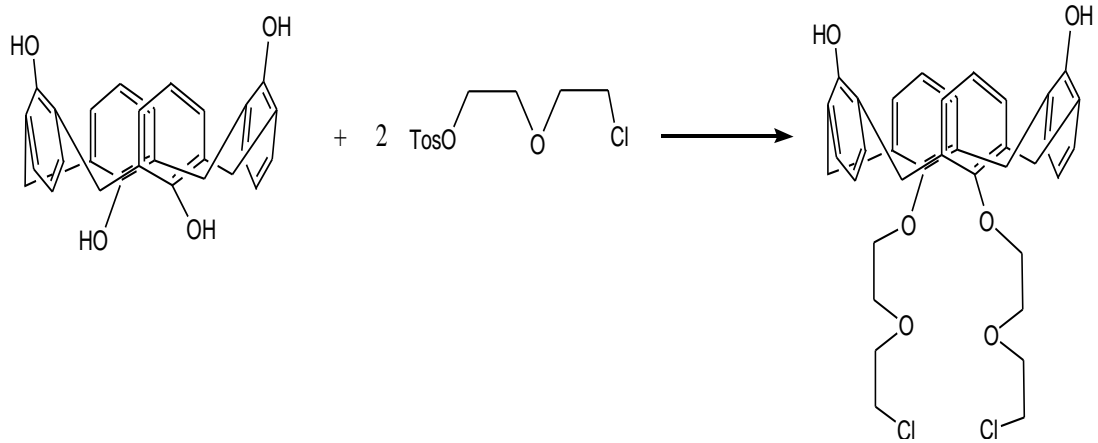
Bir kriyostat hücre sine sodyum hidroksitin (12 g, 0.3 mol) sudaki (60 mL) çözeltisi ve 2-(2-kloroetoksi)etanolün (0,21 mol, 22,5 mL) THF'deki (120 mL) çözeltisi konuldu. Kriyostat  $-2^{\circ}\text{C}$ 'ye getirildi. p-toluen sülfonil klorürün (36,45 g, 0.19 mol) THF'deki (90 mL) çözeltisi ortam sıcaklığı  $0^{\circ}\text{C}$  olunca kriyostat hücre sine 2 saatte damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra aynı sıcaklıkta 3 saat daha karıştırıldı. Sürenin sonunda kriyostat hücre sindeki çözelti kırılmış buzun (300 g) üzerine dökülüp derin dondurucuda 1 gece bekletildi. Karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldıktan sonra kloroform (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz, saf su (2x400 mL) ile yıkandıktan sonra doygun NaCl çözeltisi (brine) (3x200 mL) ile ve tekrar su ile yıkandı. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutuldu. Evapore edildi. Verim 47,4 g, (%89,58) (Ouchi vd 1990)



**Şekil 2.3:** 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzensülfonat Sentezi

### 2.3.4. 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren Sentezi

500 mL'lik iki boyunlu bir balona kaliks[4]aren (8,89 g; 20,96 mmol), 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbensensulfonat (12,31 g; 44,2 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,94 g; 21,3 mmol) ve asetonitril (180 mL) konuldu. Ortam degaz edilip argon gazı ile doyuruldu. Beyaz renkli süspansiyon geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulup kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra üzerine diklorometan (150 mL) ve %10'luk HCl çözeltisi (60 mL) ilave edilerek gece boyunca karıştırıldı. Fazlar birbirinden ayrıldı ve organik faz saf su (3x40 mL) ile yıkandı. MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, mavi bant süzgeç kağıdından süzülme ve kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan pudra renkli yağimsı katı dietileter (150 mL) ile karıştırılınca beyaz toz katı oluştu. Bu beyaz katı gooche krozedden süzülme ve vakumlu etüvde kurutuldu. Verim 5,8 g (% 43,44), e.n. :170-172°C (Kim vd 2000)

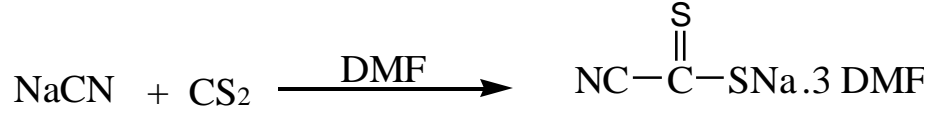


Şekil 2.4: 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren Sentezi

### 2.3.5. Sodyumsiyanoformiyat 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 ocakta 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 süzülme. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra derin dondurucuda bir gece boyunca bekletildi. Ürün, uzun iğne halinde kristallendi. Elde edilen kristaller süzülme ve az

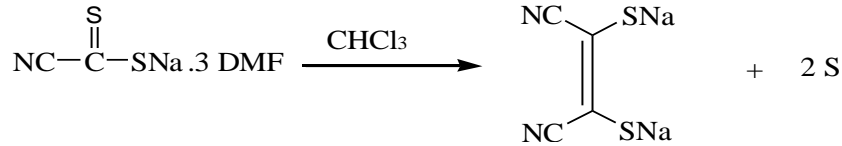
miktarda kuru dietileter ile yıkandı. Vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 35 g (% 93) (Lange vd 1995).



**Şekil 2.5:** Sodyumsiyanoditiyaformiyat bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.6 Ditiyamaleonitril 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 süzüldü. 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 süzüldü ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim 14,7 g (% 44), e.n.: > 300°C (Lange vd 1995)



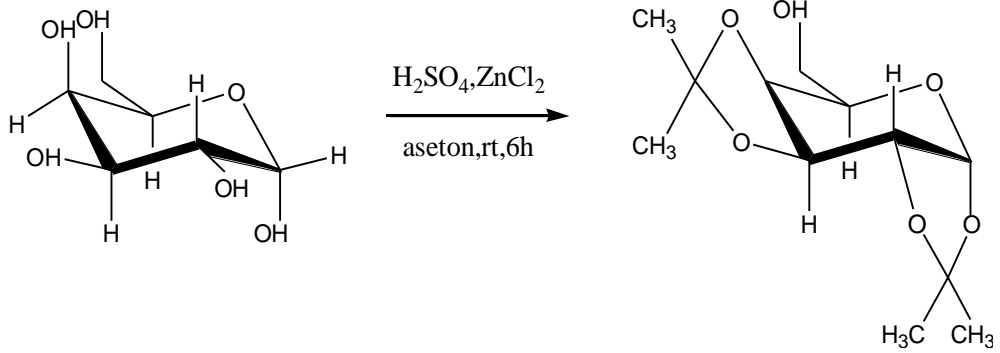
**Şekil 2.6:** Ditiyamaleonitril disodyum bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.7. 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz Sentezi

Kriyostat hücrene çinko klorür (12 g; 88,23 mmol) asetonda (125 mL) çözülerek konuldu. Ortam sıcaklığı 0°C iken konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,4 mL) kriyostat hücrene ilave edildi. 5-10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığındaki reaksiyon ortamına galaktoz (10 g; 55,56 mmol) ilave edilerek 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 0°C iken Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün (20 g; 188,68 mmol) sudaki (30 mL) süspansiyonu ortama azar azar ilave edildi. Yarım saat daha karıştırıldı ve süzüldü. Aseton ile su fazı birbirinden ayrıldı. Su fazı eter ile



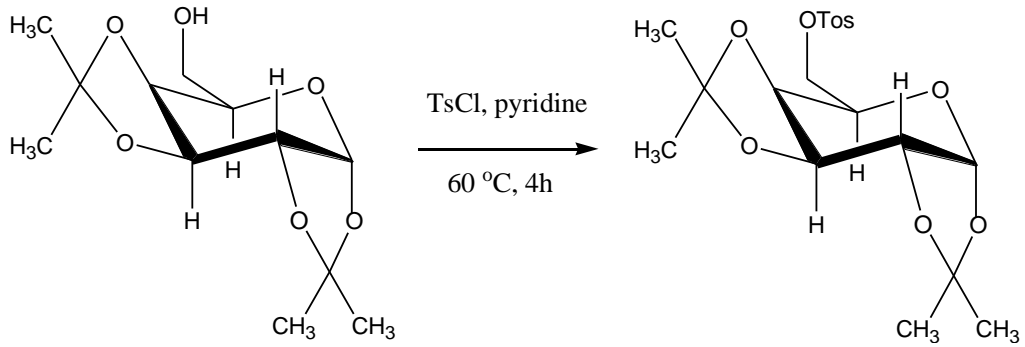
ekstrakte edildi. Sarı renkli viskoz yağ elde edildi. Verim 13,92 g (% 96,36) (Reich 2001)



**Şekil 2.7:** 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.8. 1,2:3,4-di-O-*p*-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz Sentezi

Kriyostat hücreğine 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz (13,92 g; 0,054 mol) ve piridin (28 mL) konuldu. Reaksiyon ortamının sıcaklığı  $0^\circ\text{C}$ 'de iken *p*-toluensülfonil klorür (15,7 g; 0,082 mol) ortama azar azar ilave edildi. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Sonra kriyostatın sıcaklığı yeniden  $0^\circ\text{C}$ 'ye ayarlandı ve bu sıcaklıkta soğuk su (1 mL) ilave edildi. Biraz karıştırıldıktan sonra yine  $0^\circ\text{C}$ 'de soğuk su (40 mL) azar azar ilave edildi ve oluşan beyaz katılar gooche krozeden süzüldü. Elde edilen katı metanolden kristallendirildi. Verim 18,15 g (% 81,89), e.n. :84-87 $^\circ\text{C}$  (Reich 2001)



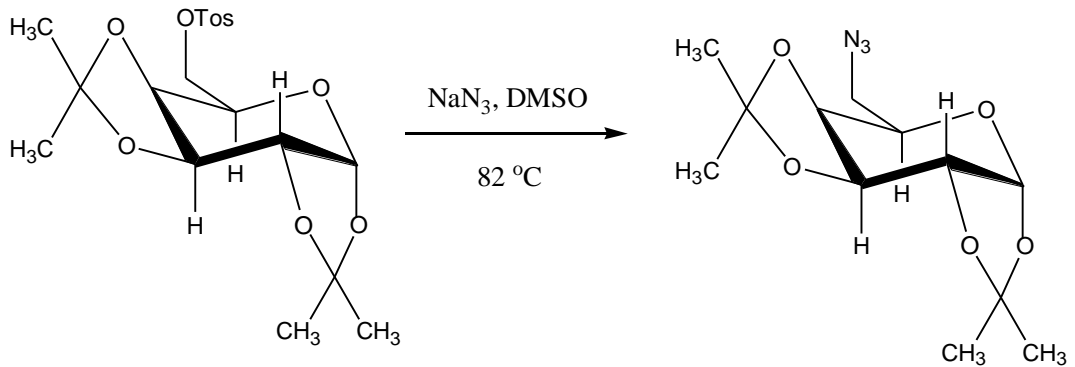
**Şekil 2.8:**1,2:3,4-di-O-*p*-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

## 2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz Sentezi [1]

250 mL'lik iki boyunlu bir balonda 1,2:3,4-di-O-p-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz (4,15 g; 10 mmol), ve  $\text{NaN}_3$  (3,25 g; 50 mmol) DMSO (50 mL) içerisinde, argon atmosferinde 82 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon İTK ile (2:1 hekzan:etilasetat) takip edildi ve sonlandırıldı. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra buz-su karışımına dökülüp eter ile ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu ve mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Geriye kalan kahverengi viskoz yağ sabit faz olarak silikajel, hareketli faz olarak hekzan:etilasetat (2:1) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Renksiz yağ elde edildi. Verim 1,7 g (% 59,65)

Elementel Analiz	: $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$
Hesaplanan (%)	: C: 50,53, H: 6,67, N: 14,75
Bulunan (%)	: C: 50,88, H:6,40, N: 15,11
IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	: 2988-2937 (C-H alif.), 2100 ( $\text{N}\equiv\text{N}=\text{N}$ ), 1209 (C-O-C)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 5,47-4,55-4,26-3,8 (m, 5H, OCH), 1,48 (m, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 1,28 (s, 12H, $\text{CH}_3$ )
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 109,73-96,5-71,34-70,97 (OC), 50,83 ( $\text{N}_3\text{C}$ ), 26,17 ( $\text{CH}_3$ )
MS (m/z)	: 308,1 [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ , 303,1 [ $\text{M}+\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ , 286,1 [ $\text{M}+1$ ] $^+$



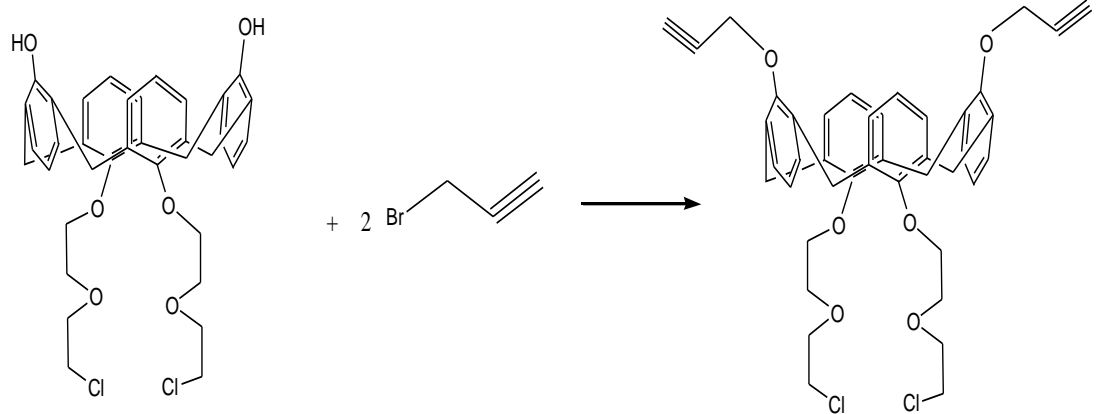
Şekil 2.9: [1] Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.4.2. 25-27-bis [2-2 (kloroetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan Sentezi [2]

1 litrelik iki boyunlu bir balonda 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren (5,8 g; 9.11 mmol), propargil bromür (7,74 g; 65,06 mmol) ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$

(9.28 g, 67,25 mmol) kuru aseton (780 mL) içerisinde 26 °C’de argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon silikajel tabakada hekzan:etilasetat (2:1) ile takip edildi ve sonlandırıldı. Kuruluğa kadar buharlaştırılıp kloroform ile karıştırıldı. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Dietileter ile bir gece karıştırıldı ve gooche krozeden süzüldü. Beyaz renkli katı elde edildi. Verim 3,5 g (% 53,88), e.n. :125-127°C

Elementel Analiz	: C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 70,68, H: 5,89
Bulunan (%)	:C: 71,09, H:5,52
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3278 (HC≡C), 3060-3020 (Ar-H), 2913-2862 (C-H alif.), 2118 (HC≡C), 1248 (C-O-C), 777-766 (C-Cl)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 6,97 (m, 2H, ArH), 6,94 (m, 4H, ArH), 6,92 (m, 4H, ArH), 6,55 (m, 2H, ArH), 4,5-3,77 (d, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3,83 (m, 4H, ClCH <sub>2</sub> ), 3,81 (m, 8H, ArCH <sub>2</sub> ) 3,14 (d, 2H, CCH)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 155,53-138,16-123,35-122,27 (ArC), 77,74-76,9-43,05 (CH <sub>2</sub> ), 74,38-70,86-57,8 (O CH <sub>2</sub> ), 43,05 (ClCH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	: 730,27 [M+H <sub>2</sub> O-1] <sup>+</sup> , 751,2 [M+K-1] <sup>+</sup> , 713,2 [M] <sup>+</sup>



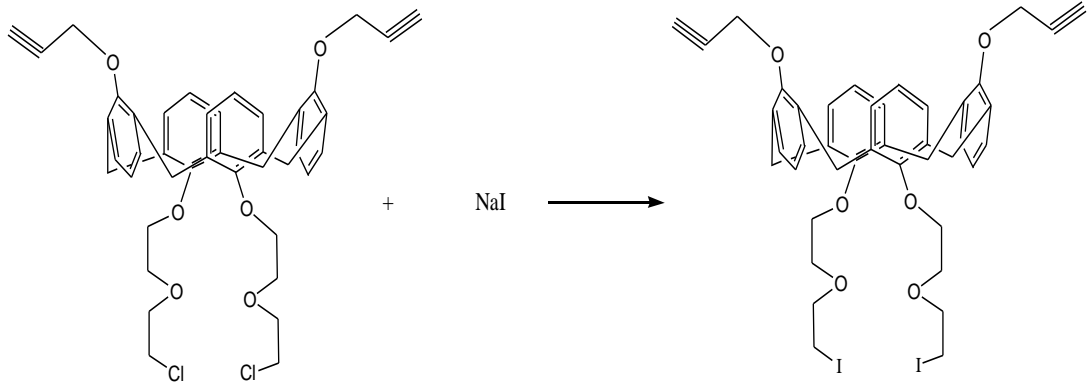
Şekil 2.10: [2] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

**2.4.3. 25-27-bis [2-2 (iyodoetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan Sentezi [3]**

500 mL’lik iki boyunlu bir balonda 25-27-bis [2-2 (kloroetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-

1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan (4,26 g; 5,97 mmol) ve NaI (5,26 g; 35 mmol) kuru asetonitril (210 mL) içerisinde, argon atmosferinde, geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK ile (2:1 hekzan:etilasetat) takip edildi ve sonlandırıldı. Kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra diklorometan ile karıştırıldı. Oluşan tuzlar mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Kalan yağimsı madde metanolden kristallendirildi. Beyaz renkli katı elde edildi. Verim 4,34 g (% 81,13), e.n. :114-116°C

Elementel Analiz	: C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> I <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 56,25, H: 4,69
Bulunan (%)	:C: 56,23, H:4,92
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3279 (HC≡C), 3064-3031 (Ar-H), 2929-2874 (C-H alif.), 2114 (HC≡C), 1247-1200 (C-O-C)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 6,97 (m, 2H, ArH), 6,92 (m, 4H, ArH), 6,83 (m, 4H, ArH), 6,47 (m, 2H, ArH), 4,42-3,79 (m, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3,82 (m, 8H, ArCH <sub>2</sub> ), 3,4 (m, 4H, ICH <sub>2</sub> ), 3,28 (d, 2H, CCH)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 153,62-151,15-125,74-119,3 (ArC), 77,49-74,7 (CH <sub>2</sub> ), 74,35-69,25-56,93 (O CH <sub>2</sub> ), 32,96 (ICH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	: 935 [M+K] <sup>+</sup> , 919,09 [M+Na] <sup>+</sup> , 914,14 [M+H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 897,11 [M+1] <sup>+</sup>



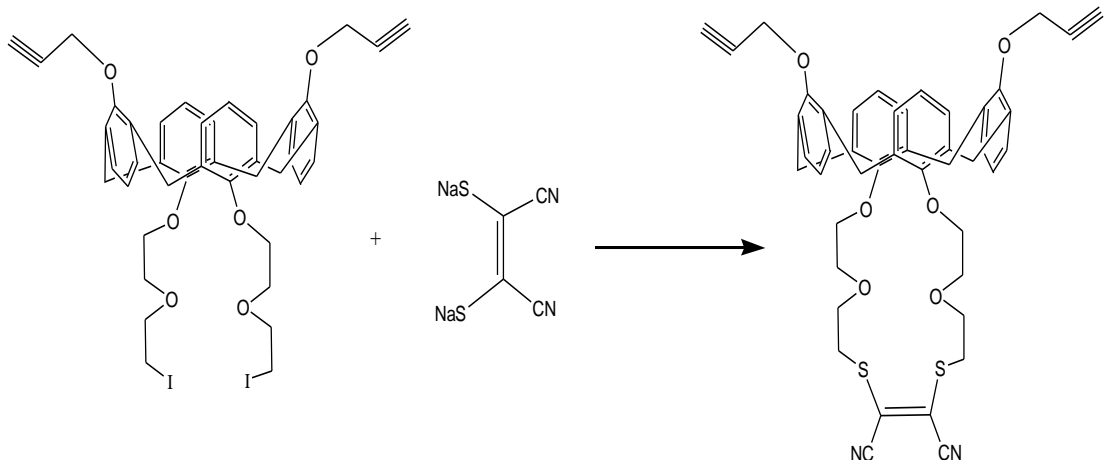
Şekil 2.11: [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.4. 25-27-[33,36-ditiya-28,31,38,41-tetraoksa-34-en-karbodinitril]-kaliks[4]aren-26,28-bis(2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan Sentezi [4]

500 mL'lik iki boyunlu bir balonda 25-27-bis [2-2 (iyodoetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-

1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan (1,792 g; 2 mmol) ve ditiyamaleonitril disodyum tuzu (0,372 g; 2 mmol) kuru asetonitril (300 mL) içerisinde argon atmosferinde, geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK ile (2:1 hekzan:etilasetat) takip edildi ve sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Diklorometan ilave edilerek gece boyunca karıştırıldı ve oluşan tuzlar mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sarı renkli köpük biçiminde katı elde edildi. Verim 1,32 g (% 84,4), e.n. :198-210°C

Elementel Analiz	: C <sub>46</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 70,59, H: 5,37, N: 3,58
Bulunan (%)	: C: 70,24, H:5,69, N: 3,21
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3285 (HC≡C), 3022 (Ar-H), 2923-2860 (C-H alif.), 2209 (C≡N), 2114 (HC≡C), 1248-1197 (C-O-C)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 6,95 (m, 2H, ArH), 6,88 (m, 4H, ArH), 6,81 (m, 4H, ArH), 6,51 (m, 2H, ArH), 4,81-3,85 (m, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3,76 (m, 8H, ArCH <sub>2</sub> ), 3,14 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 3,33 (m, 2H, CCH)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 153,69-151,18-139,69-125,81 (ArC), 121,59 (C=C), 114,44 (C≡C), 78,83-77,56 (CH <sub>2</sub> ), 74,4-69,33-56,99 (O CH <sub>2</sub> ), 40,1 (SCH <sub>2</sub> )
MS (m/z)	: 805,23 [M+Na] <sup>+</sup> , 800 [M+H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 782 [M] <sup>+</sup>

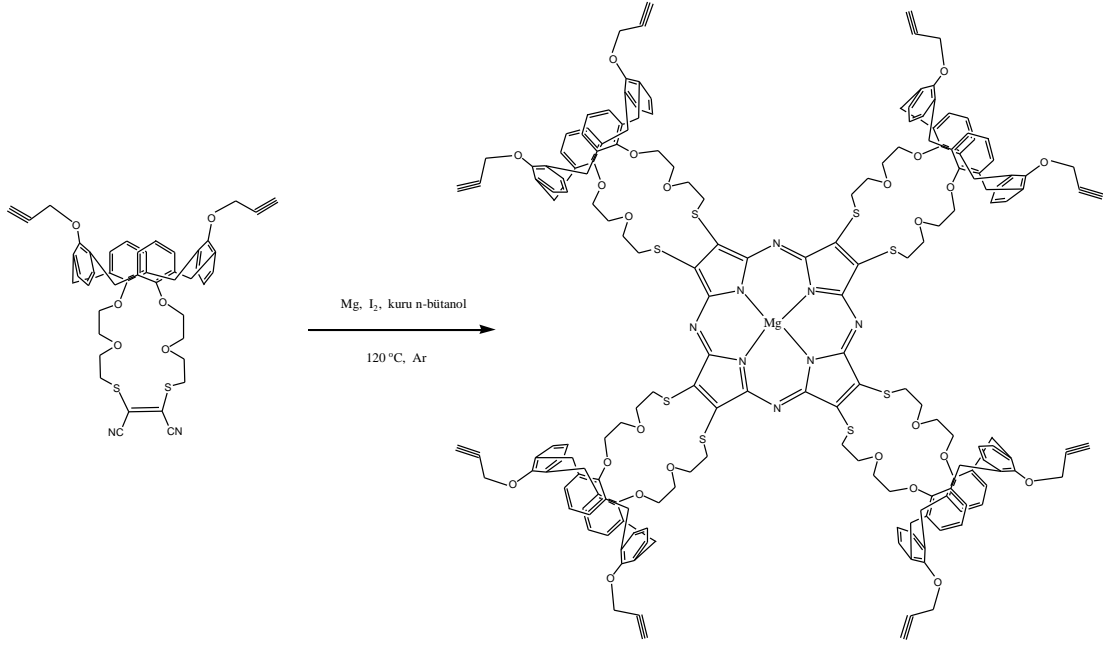


**Şekil 2.12: [4] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu**

**2.4.5. Tetrakis(25-27-[33,36-ditiya-28,31,38,41-tetraoksa-34-en])-kaliks[4] aren-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan porfirazinato mağnezyum Sentezi [5]**

Schlenk tüpüne (0,0125 g; 0,52 mmol) toz mağnezyum, 4,2 mL kuru n-bütanol ve iki küçük parça iyot kristali ilave edildi. Karışım argon atmosferinde, 120°C'de mağnezyum bütoksit oluşuncaya kadar, 24 saat, kaynatıldı. Daha sonra bu süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve hızlıca argon gazı geçerken (0,66g; 0,84 mmol) dinitril bileşiği ilave edildi. Sistem yeniden argon atmosferinde 120°C'de 20 saat kaynatıldı. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı mavi-yeşil renkli oldu ve içinde katı oluştu. Oluşan katı gooche krozeze süzüldü ve dietileter ile yıkandı. Verim 0,4 g, (% 60,14), e.n.> 300°C.

Elementel Analiz	: C <sub>184</sub> H <sub>168</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub> Mg
Hesaplanan (%)	: C: 70,05, H: 5,33, N: 3,55
Bulunan (%)	: C: 70,42, H:5,70, N: 3,22
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3296 (HC≡C), 3063-3022 (Ar-H), 2924-2862 (C-H alif.), 2115 (HC≡C), 1639 (C=N) 1245-1193 (C-O-C)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7,03 (m, 8H, ArH), 6,92 (m, 16H, ArH), 6,85 (m, 16H, ArH), 6,43 (m, 8H, ArH), 4,57-3,88 (m, 64H, OCH <sub>2</sub> ), 3,76 (m, 32H, ArCH <sub>2</sub> ), 3,55 (m, 16H, SCH <sub>2</sub> ), 3,36 (m, 8H, CCH)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 156,15-155,39-137,63-122,56 (ArC), 121,34 (C=C), 77,58-76,23-38,5 (CH <sub>2</sub> ), 72,99-69,20-59,70 (O CH <sub>2</sub> ), 38,91 (SCH <sub>2</sub> )
UV-vis(kloroform), λ <sub>max</sub> (log ε) nm	: 673 (4,94), 613 (4,60), 341(5,60), 270,5(5,58)
MS (m/z)	: 2919,704 [M-C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> ] <sup>+</sup>



**Şekil 2.13:** [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.6. MgPz Sentezi [6]

25 mL'lik iki boyunlu bir balona tetrakis(25-27-[33,36-ditiya-28,31,38,41-tetraoksa-34-en])-kaliks[4] aren-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan porfirazinato mağnezium (0,06 g; 0,02 mmol), CuI (0,00382 g; 0,02 mmol) ve 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz (0,052 g; 0,183 mmol) THF:H<sub>2</sub>O (12 mL: 6 mL) içerisinde çözülerek argon atmosferinde, oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon İTK ile (2:3 hekzan: etilasetat) takip edilerek sonlandırıldı. Kloroform (2x10 mL) ile ekstrakte edildi ve organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp kuruluğa kadar buharlaştırılınca geriye içerisinde yağimsılıklar olan yeşil katı kaldı. Bu katımın üzerine eter ilave edilip hızlıca dekante edildiğinde mavi-yeşil renkli, toz toz katı madde elde edildi. Verim 0,07 g, (% 64,43), e.n.> 300°C.

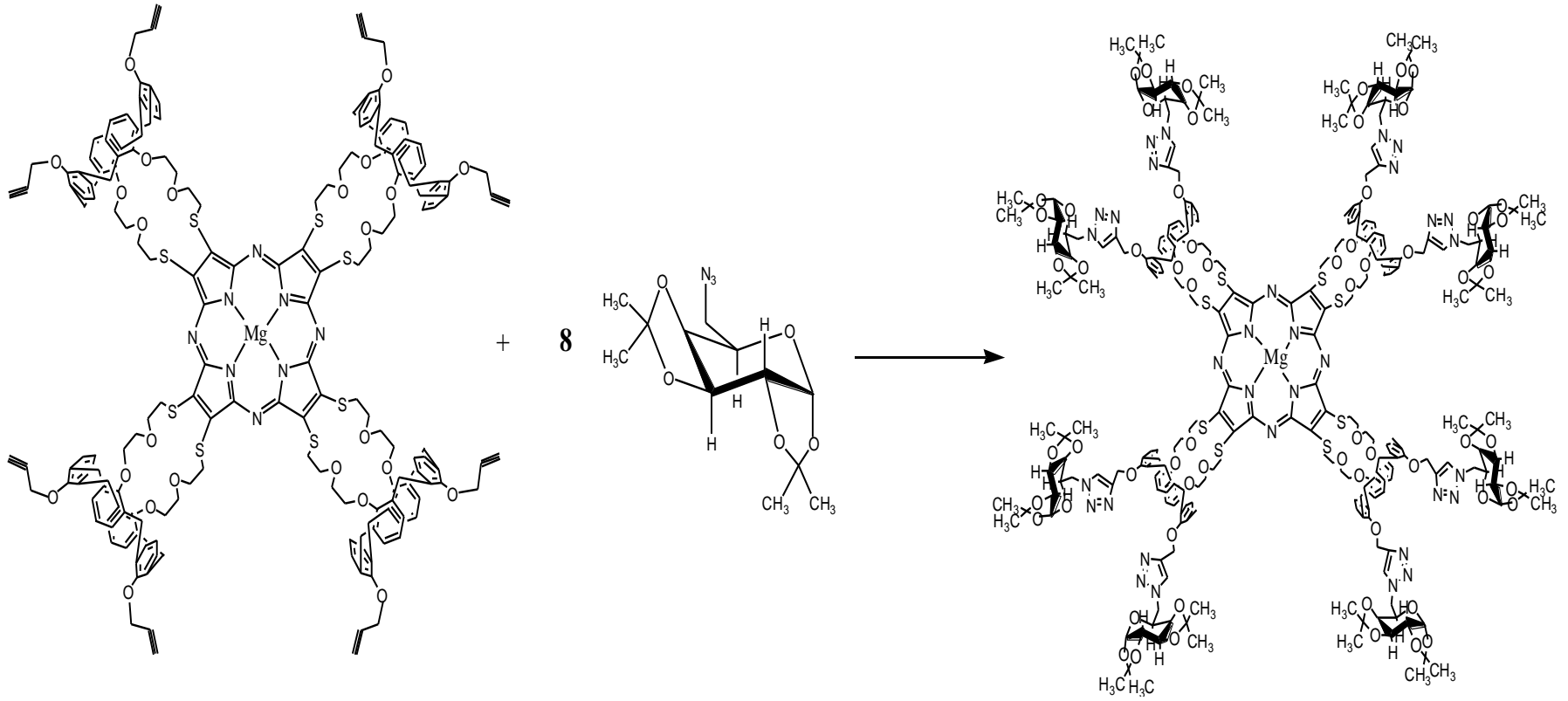
Elementel Analiz	: C <sub>280</sub> H <sub>320</sub> N <sub>32</sub> O <sub>64</sub> S <sub>8</sub> Mg
Hesaplanan (%)	: C: 61,86, H: 5,89, N: 8,25
Bulunan (%)	: C: 61,53, H:5,60, N: 8,59
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	: 3062 (Ar-H), 2963-2850 (C-H alif.), 1208 (C-O-C)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm) : 7,04 (m, 8H, ArH), 6,84 (m, 16H, ArH), 6,37 (m, 16H, ArH), 4,44 (m, 32H, OCH), 4,65-3,69 (m, 64H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,89 (m, 32H,  $\text{ArCH}_2$ ), 3,44 (m, 16H,  $\text{SCH}_2$ ), 3,36 (m, 8H, CCH), 1,51 (m, 16H,  $\text{NCH}_2$ ) 1,29 (m, 96H,  $\text{CCH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm) : 108,4-107,81 (ArC), 70,39-69,96 ( $\text{CH}_2$ ), 66,67 ( $\text{O CH}_2$ ), 50,04 ( $\text{NCH}_2$ ), 25,7 ( $\text{CCH}_3$ ), 38,07 ( $\text{SCH}_2$ )

UV-vis(kloroform),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) nm : 677 (3,69), 613 (3,45), 345 (4,51)





Şekil 2.14: [6] Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

## SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada kaliks[4]aren grubu içeren MgPz (5) ve bu bileşiğin 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz (1) ile klik reaksiyonu sonucu yeni klikli MgPz bileşiği (6) sentezlenmiştir. Hedeflenen yeni maddelerin sentezi için literatürde var olan maddelerin yapılarındandır yararlanılmıştır.

Bunun için öncelikle 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren ve propargil bromür arasındaki reaksiyondan 25-27-bis [2-2 (kloroetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan (2) bileşiği sentezlenmiştir. İlk defa sentezlenen bileşiğin spektroskopik ve analitik incelemeleri sunulan yapı ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir. Bu bileşiğe ait IR spektrumundaki 3278 ve 2118  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  piki yapıyı desteklemektedir. Ayrıca bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta=3,14$  ppm'deki dublet yarılma da aynı gruba ait sinyalleri göstermektedir. Bileşiğin kütle spektroskopisine bakıldığında ise  $m/z=713,2$   $[\text{M}]^+$ ,  $m/z=730,27$   $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}-1]^+$ ,  $m/z=751,2$   $[\text{M}+\text{K}-1]^+$  moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

(2) bileşiğinin argon atmosferinde NaI varlığında, kuru asetonitril içerisinde kaynatılmasıyla oluşan 25-27-bis [2-2 (iyodoetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan (3) bileşinin yapısı, (2) bileşiğinin yapısına çok benzemektedir. Bu sebeptendir ki; IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları önceki yapı ile benzerlik gösterecektir. Ancak kütle spektrumu aradaki farkı en iyi göstermektedir. Bileşiğe ait  $m/z=897,11$   $[\text{M}+1]^+$  moleküler iyon piki yapının doğruluğunu ispatlamaktadır.

(3) bileşiğinin ditiyamaleonitril disodyum tuzu ile reaksiyonu sonucu hedeflenen 25-27-[33,36-ditiya-28,31,38,41-tetraoksa-34-en-karbodinitril]-kaliks[4]aren-26,28-bis(2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktakos-

1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan (4) bileşiği sentezlenmiştir. (3) bileşiğinin yapısındaki iyot çıkmış ve yerine porfirazin sentezi için gereken ditiyamaleonitril (C≡N) grubu gelmiştir. Bu grup için karakteristik olan C≡N gerilme titreşimi 2209 cm<sup>-1</sup>'de görülmekte ve sentezlenen yapıyı desteklemektedir. Yine aynı gruba ait sinyal <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda da gözlenmektedir. δ=121,59 ppm'deki sinyal C=C gruplarının oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca bilşiğe ait kütle spektrumuna bakıldığında m/z=782 [M]<sup>+</sup> moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

(5) bileşiğinin sentezi için öncelikle mağnezyum bütoksit sentezlenmiştir. Bulamaç halinde oluşan mağnezyum bütoksit varlığında dinitrilli (4) bileşiğinden hedeflenen (5) bileşiği elde edilmiştir. Dinitrilli (4) bileşiğinin IR spektrumunda görülen 2209 cm<sup>-1</sup>'deki C≡N grubuna ait pikin kaybolması ve 1639 cm<sup>-1</sup>'de C=N grubuna ait gerilme titreşimlerinin oluşması (5) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Porfirazinin spesifik özelliklerinden biri olan mavi-yeşil rengi ve aynı zamanda kütle spektrumunda gözlenen m/z= 2919,704 [M-C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup> moleküler iyon piki yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bileşiğin UV-Vis spektrumunda 673 nm'de gözlenen tek Q bandı, yapının mağnezyum porfirazine ait olduğunu göstermektedir. Mağnezyum porfirazin komplekslerinin simetrisi D<sub>4h</sub> olup Q bant bölgesinde tek absorpsiyonu yapmaktadır. Bu absorpsiyonda π→π\* geçişinden kaynaklandığı bilinmektedir. Spektrumdaki diğer absorpsiyonlarının (341, 270 nm) soiret band (B bandı) ile ilgili oldukları açıktır.

Kliklenmiş MgPz (6) bileşiğinin sentezinde öncelikle klik reaksiyonu olarak kullanılmak üzere 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz (1) bileşiği sentezlenmiştir. (1) bileşiği 1,2:3,4-di-O-p-toluensülfonil-alfa-D-galaktozun DMSO içerisinde NaN<sub>3</sub> ile 82 C'de karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen (1) bileşiğine ait IR spektrumunda tosil grubuna ait 1598 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolması ve 2100 cm<sup>-1</sup>'deki N≡N pikinin oluşması yapıyı desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda görülen m/z=308,1 [M+Na]<sup>+</sup>, m/z=303,1 [M+ H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> ve m/z=286,1 [M+1]<sup>+</sup> moleküler iyon pikleri de yapının doğruluğunu ispatlamaktadır.

MgPz (5) bileşiği ile galaktozlu azitli (1) bileşiğinin CuI katalizörlüğünde THF:H<sub>2</sub>O karışımı içerisinde oda sıcaklığında karıştırılmasıyla hedeflenen (6) bileşiği elde edilmiştir. nceki basamakta gözlenen (3296 cm<sup>-1</sup>) propargil grubuna ait gerilme frekansının kaybolması önerilen yapıyı destekler niteliktedir. Yeni bileşiğin (6) <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ=1,29 ppm'de gözlenen ve CH<sub>3</sub> gruplarına ait sinyaller

galaktoz grubunun klik reaksiyonu ile porfirazin yapısına bağlandığını ifade etmektedir. Bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki  $\delta=25,7$  ppm'de görülen kimyasal kayma değerleri de yine aynı grupların varlığını ortaya koymaktadır. Bileşiğe ait UV-vis spektrumunda beklenildiği gibi kliklenmemiş mağnezyum porfirazinle belirgin bir fark görülmemekte, ancak temel piklerde kaymalar gözlenmektedir.

## KAYNAKLAR

- Arduini, A., Pochini A., Reverberi, S. and Ungaro, R.**, 1984: p-tert-Butylcalix[4]arene Tetracarboxylic Acid. A. Water Soluble Calixarene in a Cone Structure, *J. Chem.Soc.*, Commun. 981.
- 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.
- Binder, W. H., and Sachsenhofer, R.**, 2007: Click' Chemistry in Polymer and Materials Science, *Macromol Rapid Commun.*, **28**, pp.,15-54.
- Böhmer, V.**, 1995: "Calixarenes, Macrocycles with (almost) Unlimited Possibilities" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, pp. 713-745.
- Brown, P.M., Spiers, D.B., Whalley, M.**, 1957: *J. Chem. Soc.*, pp. 2882-2888.
- Bykova V. V.**, 1981. Dissertation, Institute of Chemical Technology, Ivanovo, :139
- Christie, R. M., Deans, D. D.**, 1989: *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2*, pp. 193-198.
- Chan, T.R, Hilgraf, R., Sharpless, K.B. and Fokin, V.V**, 2004: Polytriazoles as Copper(I)-Stabilizing Ligands in Catalysis, *Org.Lett.*, **6**, 2853-2855
- Cook, A.H., Linstead, R. P., Noble, E.G.**, 1937: *J. Chem. Soc.*, pp. 929-933.
- 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.
- Cook, A. H., and Linstead, R. P.**, 1937. A further note on the purification of piperidine.. *J. Chem. Soc.*, 929.
- Demko, Z. P. and Sharpless, K. B.** , 2002: A Click Chemistry Approach to Tetrazoles by Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition: Synthesis of 5-Sulfonyl Tetrazoles from Azides and Sulfonyl Cyanides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2110-2113
- Doppelt, P., Huille, S.**, 1990: *New J. Chem.*, Vol: **14**, pp. 607-609.

- 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.
- Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., 1996.,** Synthesis and Photochemical of Octacinnamoly-substituted Tetraazaporphyrins. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**:1801-1811.
- 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. and Linstead, R.P., 1955.** Heterocyclic Imines and Amines. IV. Imidines from 3,4,5,6-tetrahydrophthalic Acid and *cis* hexahydrophthalicacid. An Unusual Dehydrogenation, *J. Chem. Soc.*, 3525-3529.
- Fitzgerald, J., Taylor, W. ve Owen, H., 1991.** Facile Synthesis of Substituted Fumaronitriles and Maleonitriles: Precursors to Soluble Tetraazaporphyrins, *Synthesis.*, **9**: 686-688.
- Fleischmann, S., Komber, H., Appelhans, D. and Voit, I.B., 2007:** Synthesis of Functionalized NMP Initiators for Click Chemistry: A Versatile Method for the Preparation of Functionalized Polymers and Block Copolymers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**, 1050-1060.
- 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.
- Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., 2005.** Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl- Porphyrazine–Magnesium, *Inorganic Chem. Communications* **8.**, **3**: 285-288.
- Gutsche, C.D., Muthukrishnan, R., 1978:** “Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with parasubstituted phenols” *J.Org.Chem*, **43**, 4905
- Gutsche, C. D., Dhawan, B. and No, K. H.; Muthukrishnan, R., 1981:** *Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-tert-Butylphenol*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, pp. 3782-3792.
- Gutsche, C.D. and Levine, J.A., 1982:** *Calixarenes. 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, pp. 2652-2653.
- Gutsche, C.D., 1983:** *Calixarenes*, *Acc. Chem. Res.*, **16**, pp. 161-170.
- Gutsche, C.D. and Lin, L.G., 1986:** *Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes*, *Tetrahedron*, **42**, pp. 1633-1640.

- Gutsche, C.D., Iqbal, M. and Stewart, D.,** 1986: *Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p-tert-Butylcalix[4]arene*, *J. Org. Chem.* **51**, pp. 742-745.
- Gutsche, C.D.,** 1987: *Calixarenes*, *Prog. Macrocyclic Chem.*, **3**, pp. 93-165.
- Gutsche, C.D.,** 1989a: Monograph in *Supramolecular Chemistry, Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Gutsche, C.D.,** 1989b: *Topics in Calixarene Chemistry*, *J. Inc. Phenom.*, **7**, pp. 61-72.
- Gutsche, C.D.,** 1990a: *p-tert-Butylcalix[4]arene*, *Organic Synthesis.* **68**, pp. 234-237.
- Gutsche, C.D., Vicens, J. and Böhmer, V.,** 1990b: *Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes*, pp. 3-37.
- Gündüz, T.,** 1994: *Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık*, Ankara.
- Haritoglou, C., Yu, A., Freyer, W., Priglinger, G., Alge, C., Eibl, K., May, C.A., Welge-Luessen, U., Kampik A.,** 2005. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, **46**: 3315-3322.
- Hayes, B.T. and Hunter, R.F.,** 1958: *Phenol-Formaldehyde and Allied Resols VI: Rational Synthesis of a 'Cyclic' Tetranuclear p-Cresol Novolak*, *J. Appl. Chem.*, **8**, pp. 743-748.
- Himo, F., Demko, Z.P., Noodleman, L. and Sharpless, K.B.,** 2002: Mechanisms of Tetrazole Formation by Addition of Azide to Nitriles, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12210-12216
- Himo, F., Lovell, R., Hilgraf, V., Rostovtsev, V., Noodleman, L., Sharpless, K. B., Fokin, V., V.,** 2005: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, pp. 210-216.
- Huisgen, R., Szeimies, G., Mobius L.,** 1967: General Review, *Chem. Ber.* **100**, 2494-2501
- Huisgen, R., Eds., D. P., Curran, , D. Regnat, E. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering** 1988: *Advances in Cycloaddition*, JAI Press, London **Vol. I**, pp. 1-31.
- Huisgen, R.,** 1989: Kinetics and reaction mechanisms: selected examples from the experience of forty years, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 613
- Kammarer, H., Kern, W. and Hauser, G.,** 1958: *Molekular Gewichtsverteilungen in Polykondensaten aus 2,6-Dioxyethyl-4-methylphenol (Polyoxybenzylathern). Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen Unter Einem Molekulargewicht von 20000 mit Einem Modifizierten Heppichen Osmometer*, *J. Polym. Sci.*, **28**, pp. 331-340.

- Kettle, S. I. A.**, 1998: *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York.
- Khelevina, O. G., Rumyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. Ve Migalova, I. S.**, 2003. "Acid-base Properties of Octaaryltetraazaporphyrins", *Russian Journal of General Chemistry* **73**, 3: 478-481.
- Kim, J. S., Lee, W. K., No, K., Asfari, Z., Vicens, J.**, 2000: Two Novel 1,3-calix[4]azacrowns. *Tetrahedron Letters*, Vol: **41**, pp. 3345-3348.
- Knop, A. and Plato, A.**, 1985: *Phenolic Resins*, Springer Verlag, Berlin.
- Kudrevich, S.V., van Lier, J.E.**, 1996. Azaanalogs of Phthalocyanine: Synthesis and Properties. *Coord. Chem. Rev.*, 156, 163-182.
- 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.
- Lewis, W., Magallon, F.G., Fokin, V.V. and Finn, M.G.**, 2004: Discovery and Characterization of Catalysts for Azide-Alkyne Cycloaddition by Fluorescence Quenching *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9152- 9153.
- 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.
- Lutz, J.F.**, 2007: 1, 3-Dipolar Cycloadditions of Azides and Alkynes: A Universal Ligation Tool in Polymer and Materials Science, *Angew. Chem. Int.*, **46**, 1018 – 1025.
- Memon, S., Yilmaz, A. and Yilmaz, M.**, 2000: *Synthesis and Comparative Complexation Studies of Schiff-base Derivatives of p-tert-Butylcalix[4]arene Copolymers*", *J Macromol. Sci. Part. A. Pure and Appl. Chem* **37(8)**, pp. 865-879.
- McKervey, M.A., Seward, E.M., Ferguson G. and Ruhl, B.L.**, 1986: *J. Org. Chem.*, **51**, pp. 3581-3584.



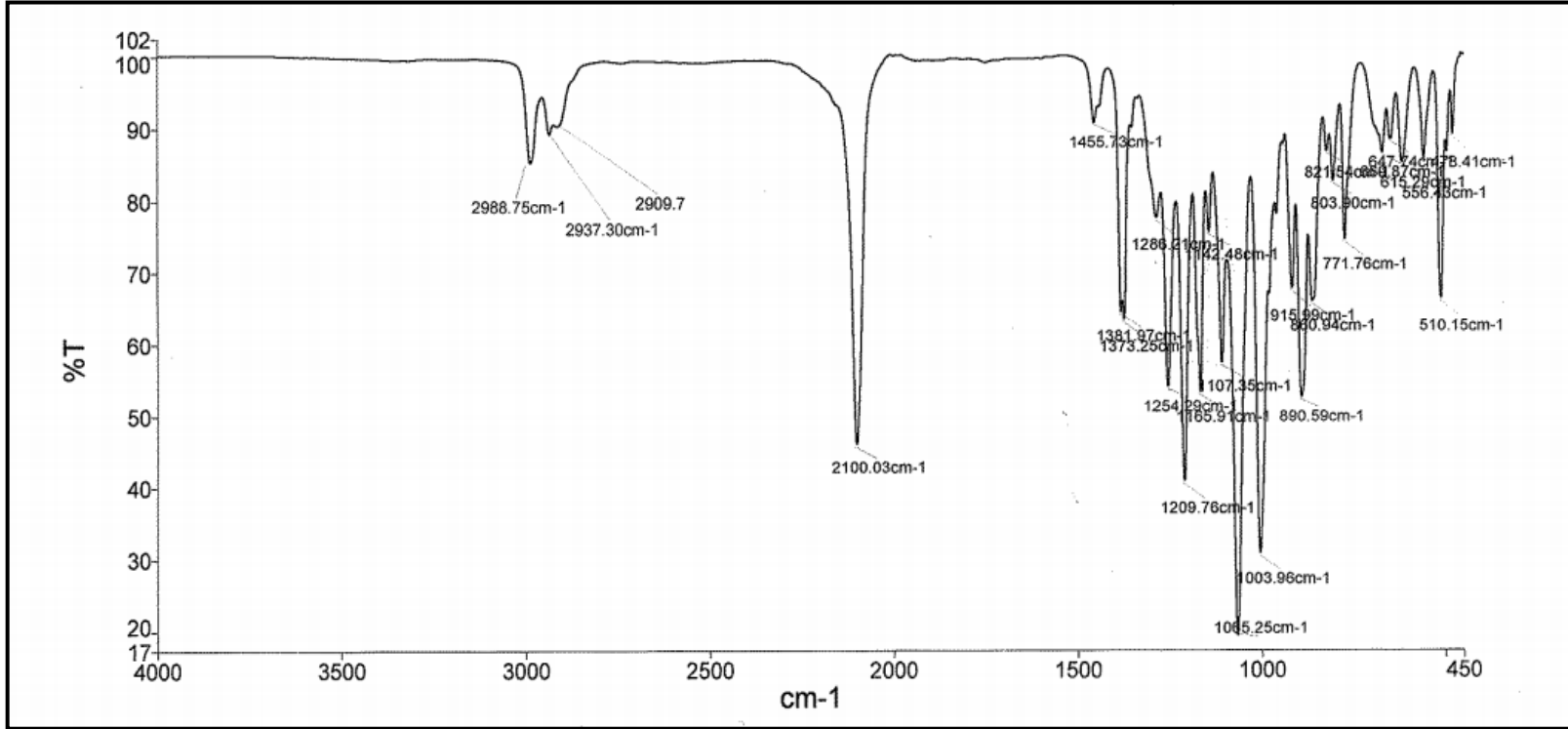
- Michel, S. L. J., (The Advisor: Brain M. Hoffman)**, 2000. Metallocene and Thia-Oxa Crown Porphyrzine, Doktora Tezi, Northwestern University, Evanston ve Chicago.
- Mitzel F., FitzGerald S., Beeby A., Faust R.**, 2004. The Synthesis of Arylalkyne-Substituted Tetrapyrazinoporphyrzines and an Evaluation of Their Potential as Photosensitisers for Photodynamic Therapy, *Eur. J. Org. Chem.* 1136–1142.
- Molteni, G., Bianchi, C.L, Marinoni, G., Santo, N. and Ponti, A.**, 2006: Cu/Cuoxide nanoparticles as catalyst in the ‘click’ azide-alkyne cycloaddition  
*New.J. Chem.*, **30**, 1137
- Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.
- Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983: The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol: **II**. CRC, Florida.
- Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M. K.**, 1999. Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrzine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating the Effect of  $\pi$ -conjugation Length on Third-order Optical Nonlinearity of Twodimensional Molecules, *Chemical Physics.*, **245**: 17-26.
- Ouchi, M., Inoue, Y., Liu, Y., Nagamune, S., Nakamura, S., Wada, K., Hakushi, T.**, 1990: Convenient and Efficient Tosylation of Oligoethylene Glycols and the Related Alcohols in Tetrahydrofuran-Water in the Presence of Sodium Hydroxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, Vol: **63**, pp. 1260-1262.
- Pachon, L.D, Maarseveen, J.H. and Rothenberg, G.**, 2005: Click Chemistry: Copper Clusters Catalyse the Cycloaddition of Azides with Terminal Alkynes *Adv.Synth. Catal.*, **347**, 811.
- Pedersen C. J.**, 1967: Cyclic Polyethers and their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **89**, pp. 7017-7036.
- Pedersen, C. J.**, 1970: Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **92**, pp. 386
- Perin D. D., Armarego W. L. F.**, 1988: Purification of Laboratory Chemicals. *Pergamon Pres.*
- Pullen, A. E., Faulman, C. ve Cassoux, P.**, 1999: “Synthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substitued Dinitriles and Porphyrzines”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 269-276.

- Reich, M.**, 2001: Protection of a 1,2-diol as an acetal; aetonide (1,2:3,4-di-O-isopropylidene-alpha-D-galactose), *Molecules* pp. 69-80
- Riccardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F.**, 1996. Synthesis, Structure, Magnetic, Spectroscopic and Electrochemical Behaviour of chloro-iron (III) and Manganese (III) complex of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2799-2807.
- Schramm, L. E. S., Hoffman, B. M.**, 1980: Bis(alkylthio)tetraazaporphyrins, *Inorg. Chem.*, Vol: **19**, pp.383-385.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Niemar, T. A.**, 1998. Principles of Instrumental Analysis, Vol. 5., Harcourt Brace & Company., Florida
- 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.
- Steed, J. W., Atwood, J. L.**, 2000: Supramolecular Chemistry, *John Wiley and Sons.*, 745s.
- Stuzhin, P. A.**, 1999. Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphiphiles, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.*, **3**: 500-513.
- Thamae, M., ve Nyokong, T.**, 1999. Cobalt(II) Porphyrine Catalysed Reduction of Nitrite", *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, **470**: 126-135.
- Tsai, C. Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C.**, 1998. Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrine Derivatives, *Chemical Physics.*, **240**: 191-196.
- Toyama, M. M.; Franco, M.; Catalani, L. H.; Araki, K.; Toma, H. E.**, 1998. *J. Photochem. Photobiol. A*, **118**, 11.
- Toyama, M.M.; Araki, K.; Toma, H.E.**, 1998. *Spectrosc. Lett.*, **31**: 1065.
- Vesper, B. J.; Salaita, K.; Zong, H.; Mirkin, C. A.; Barrett, A. G., and Hoffman, B. M.**: 2004. Surface-bound porphyrines: controlling reduction potentials of self-assembled monolayers through molecular proximity/orientation to a metal surface. *J. Amer. Chem. Soc.*, **126**, 16653-16658.
- Zeigler, K.**, 1955: Methoden der Organische Chemie, *Houben-Weyl-Müller*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 729 s.
- Zinke, A. und Ziegler, E.**, 1944: *Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen*, X. Mitteilung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **77(B)**, pp. 264-72. Berlin.
- Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E. und Hössinger K.**, 1958: *Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-Formaldehyd*, *Hen-Monatschem.*, **83**, pp. 1213-28.

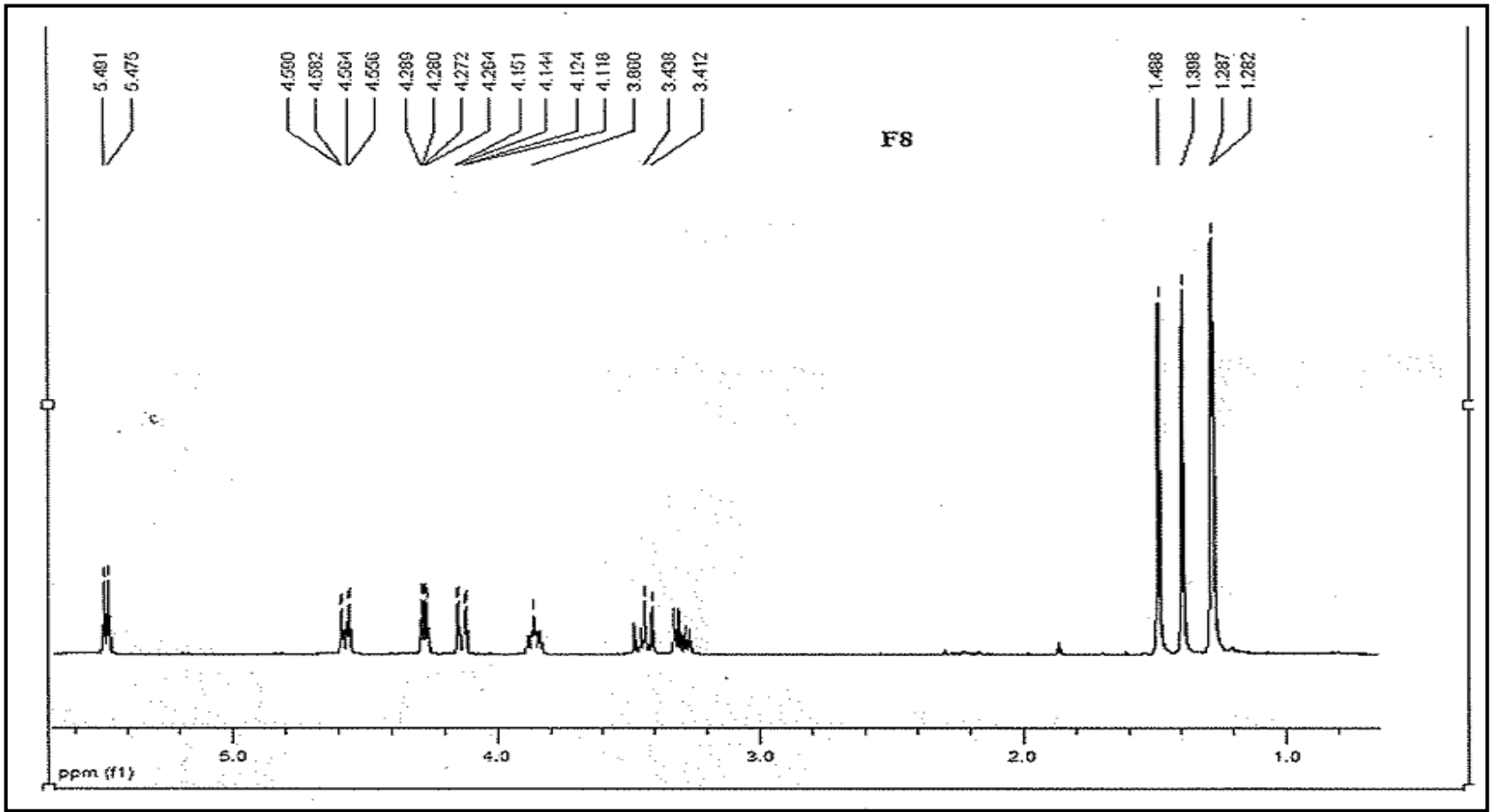
**Zhao, M.**, 2004: Peripherally Functionalized Porphyrazines: Synthesis and Characterization of Schiff Base Tetraazaporphyrins., Doktora tezi, *Northwestern University*, Evanston, Illinois, 205s (2-17s).

## **EKLER**

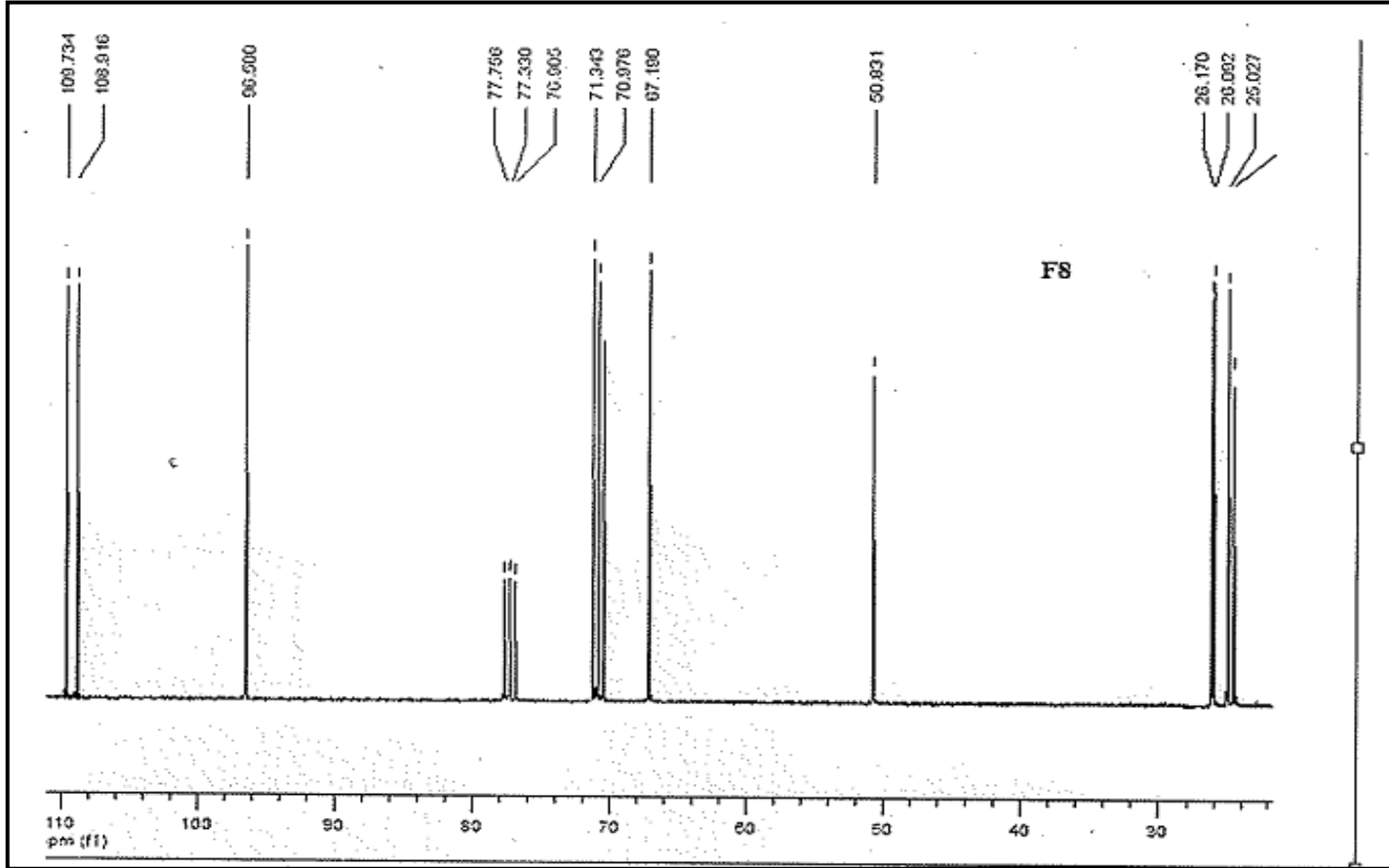
- Ek A.1 :** (1) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.2 :** (1) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.3:** (1) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.4 :** (1) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.5 :** (2) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.6 :** (2) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.7:** (2) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.8 :** (2) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.9 :** (3) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.10 :** (3) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.11 :** (3) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.12 :** (3) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.13 :** (4) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.14 :** (4) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.15 :** (4) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.16 :** (4) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.17 :** (5) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.18 :** (5) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.19 :** (5) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.20 :** (5) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.21 :** (5) Nolu bileşimin UV-Vis Spektrumu
- Ek A.22 :** (6) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.23 :** (6) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.24 :** (6) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.25 :** (6) Nolu bileşimin UV-Vis Spektrumu



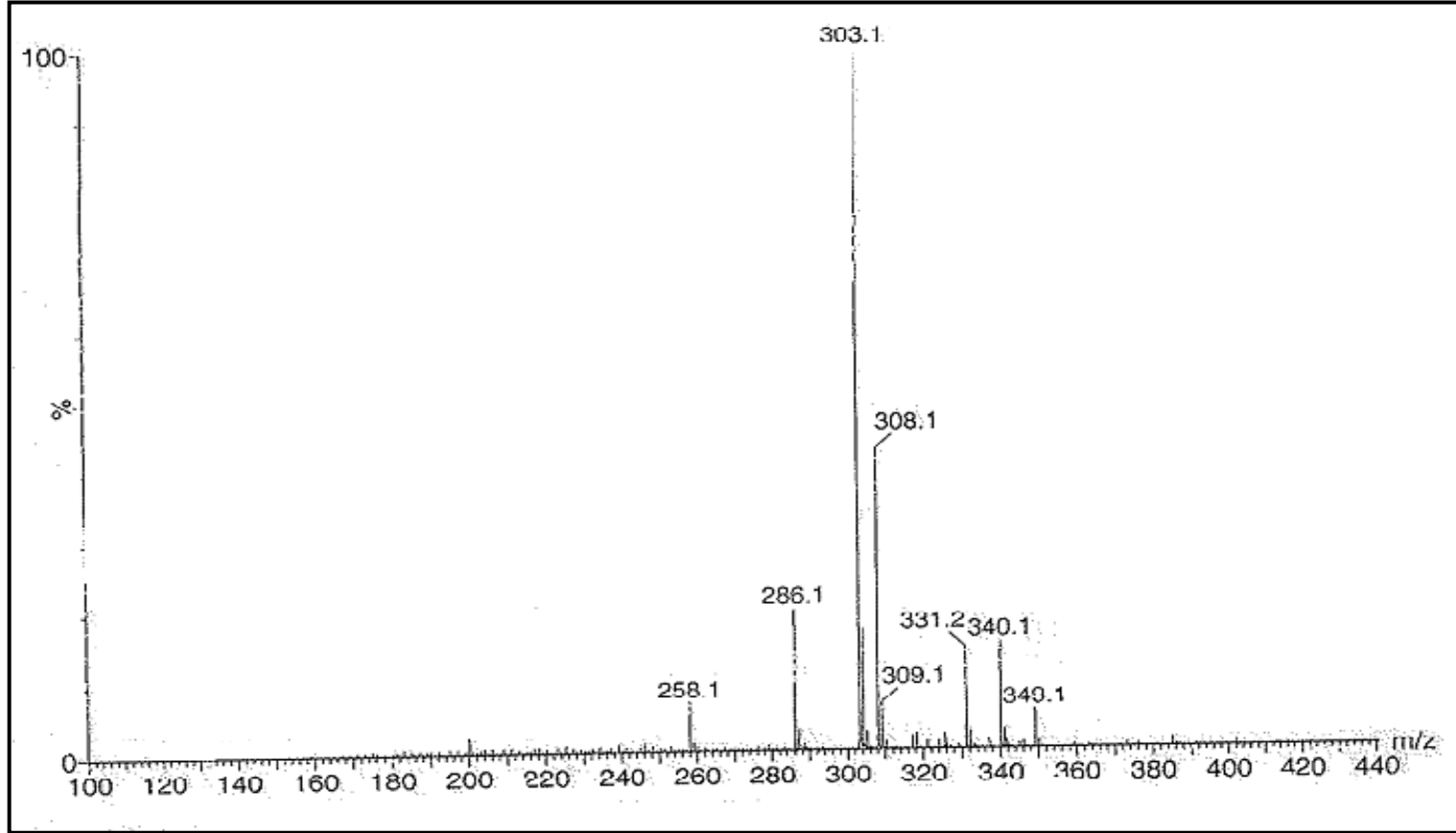
Ek A.1 : (1) Nolu bileşimin IR spektrumu



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

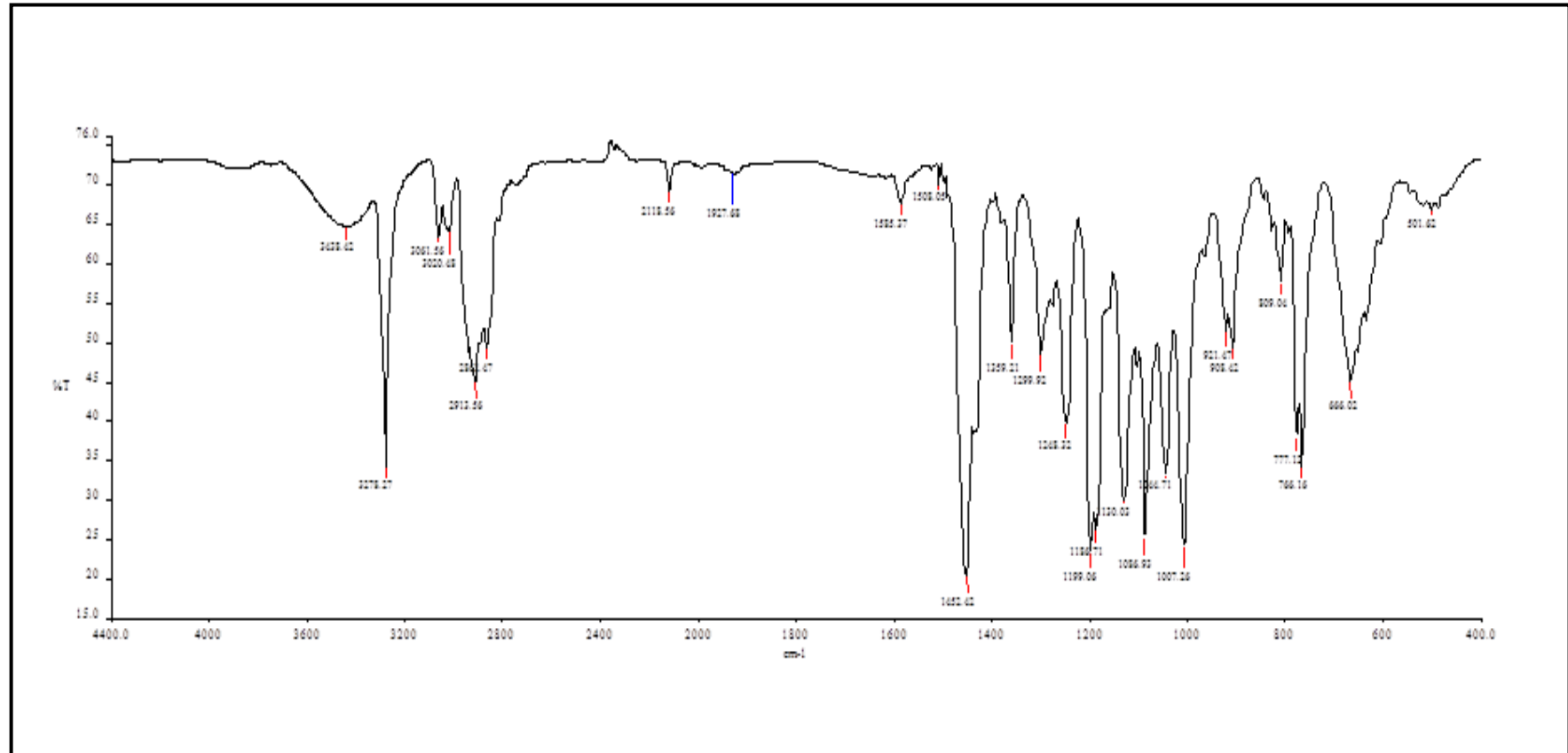


Ek A.3 : (1) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

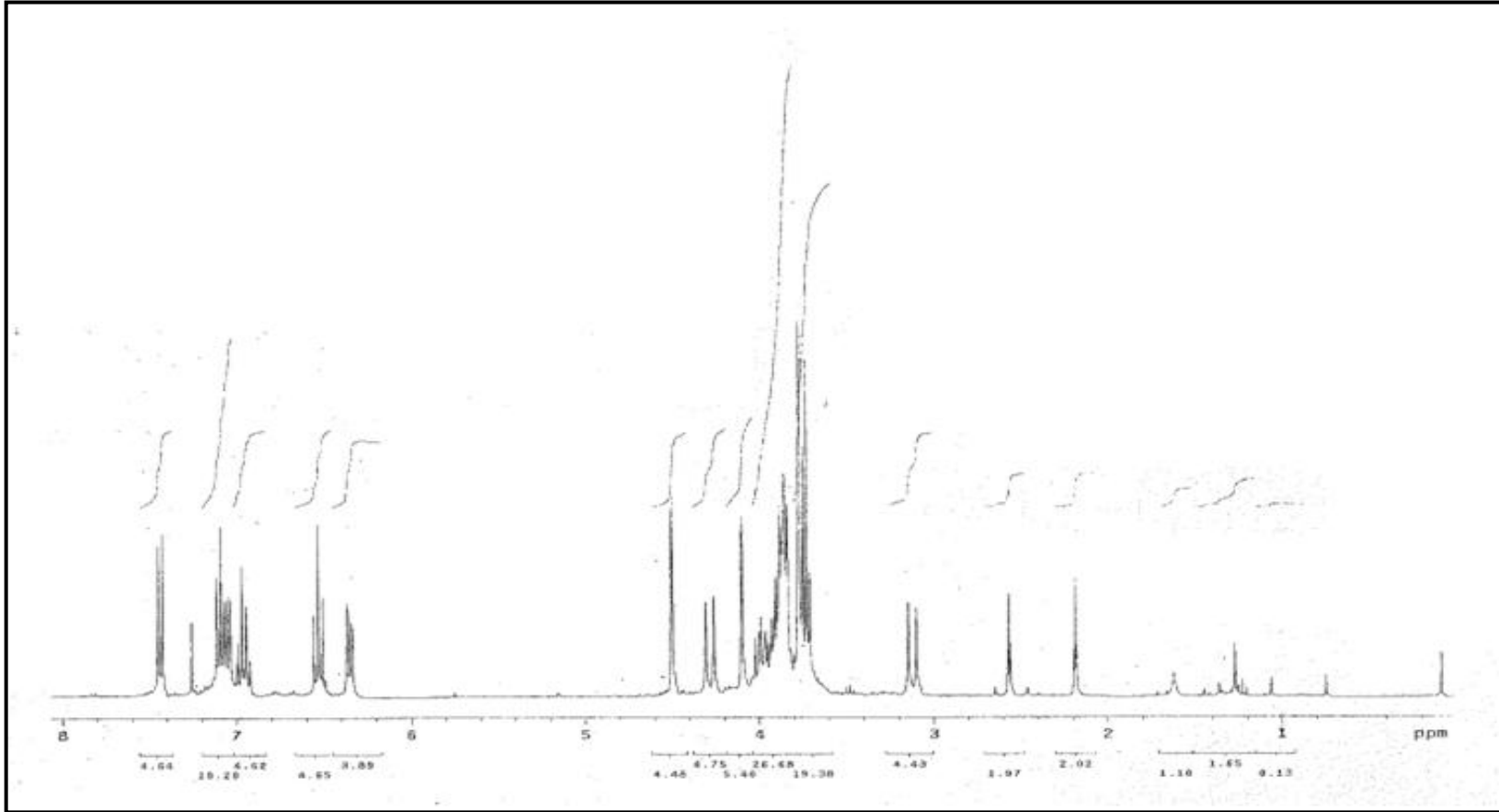


Ek A.4 : (1) Nolu bileşigin küte spektrumu

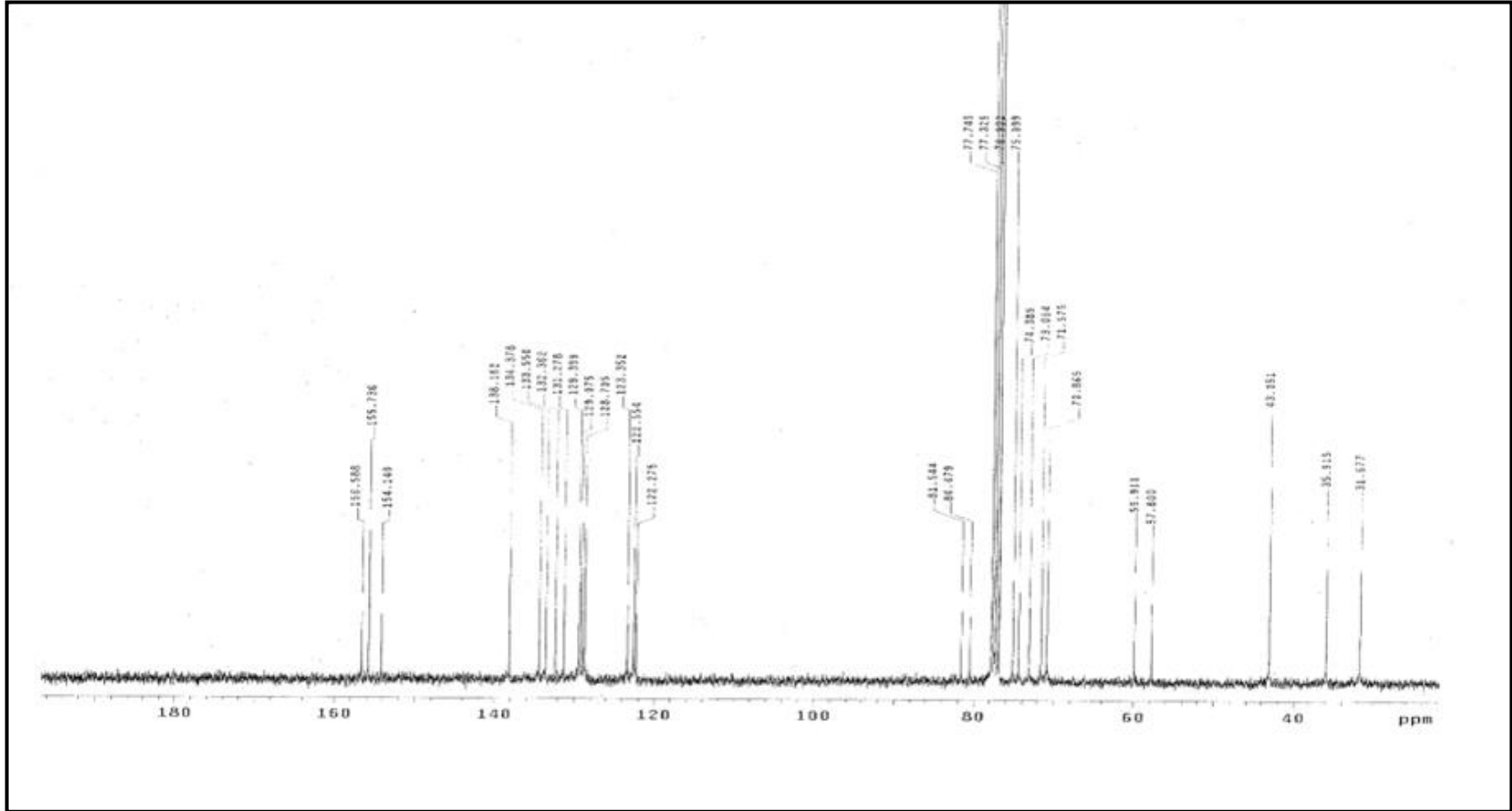




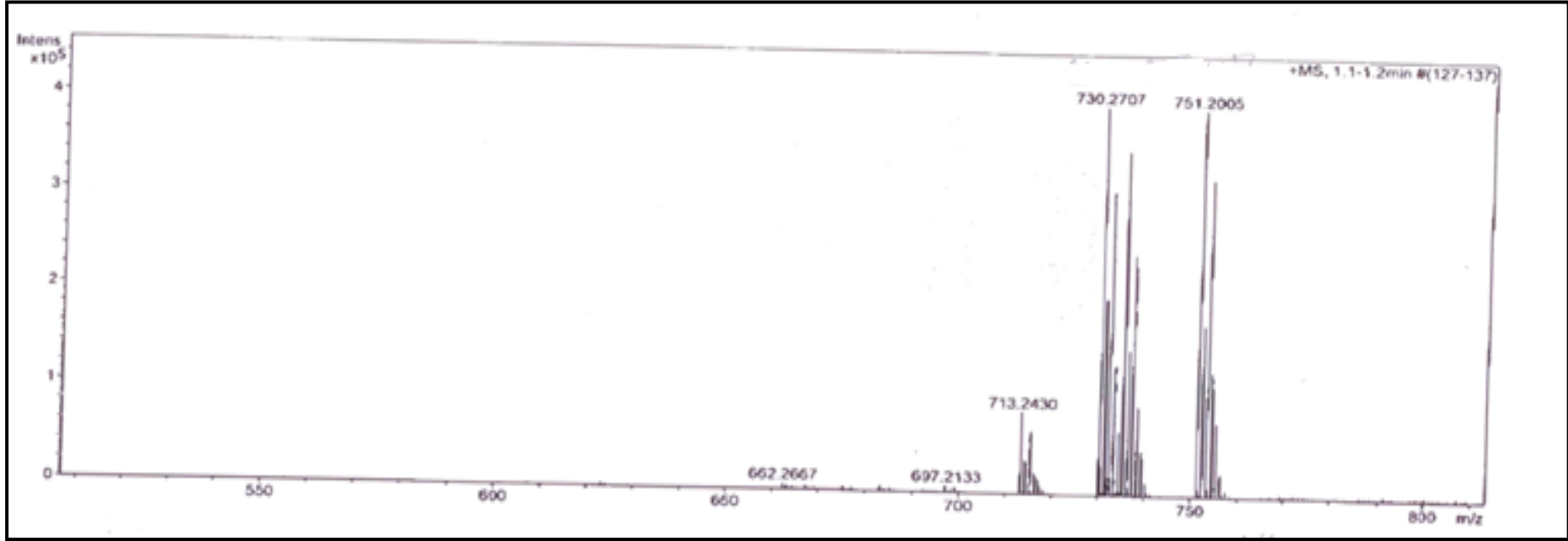
**Ek A.5 : (2) Nolu bileşğin IR spektrumu**



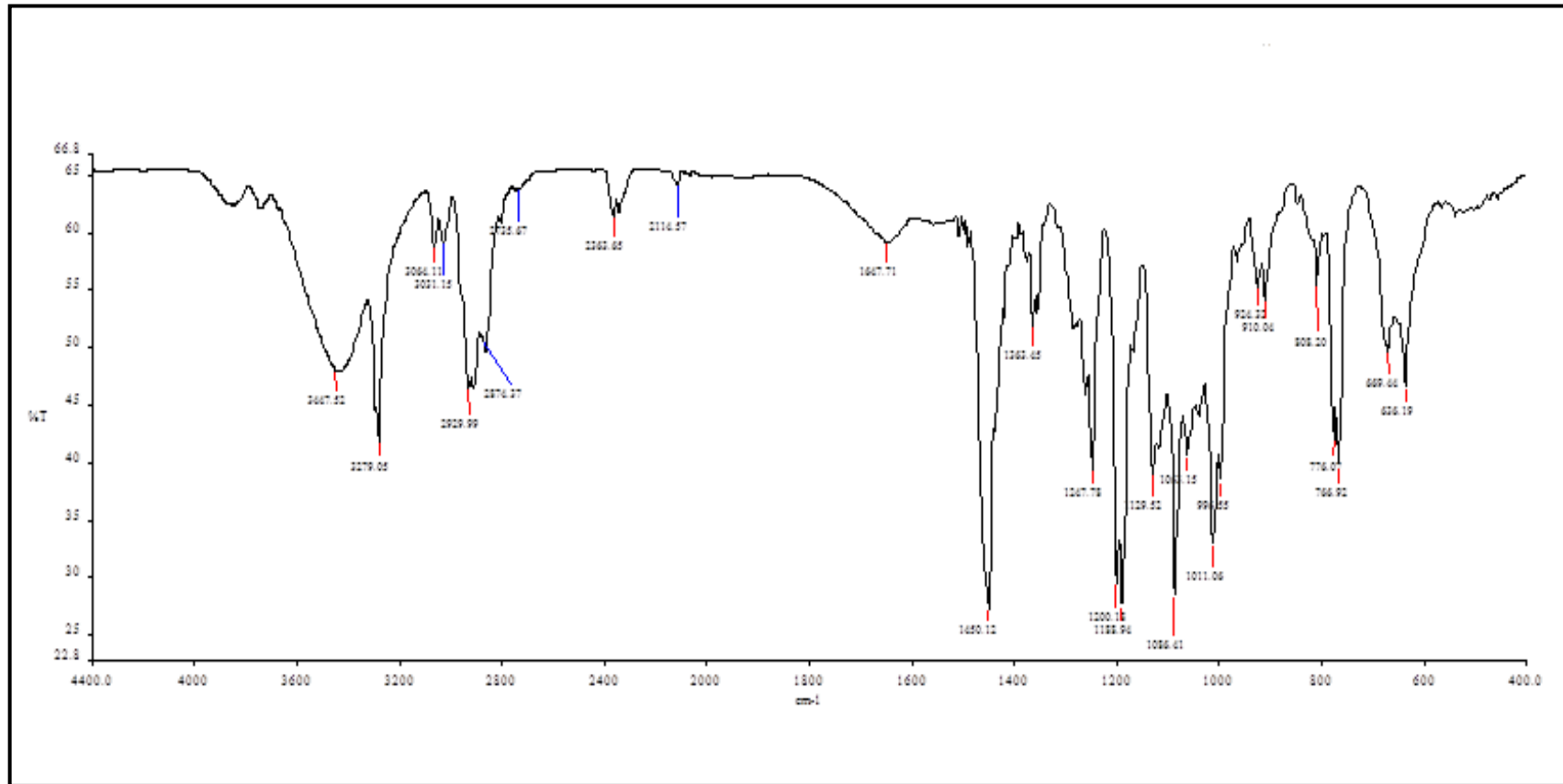
Ek A.6 : (2) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



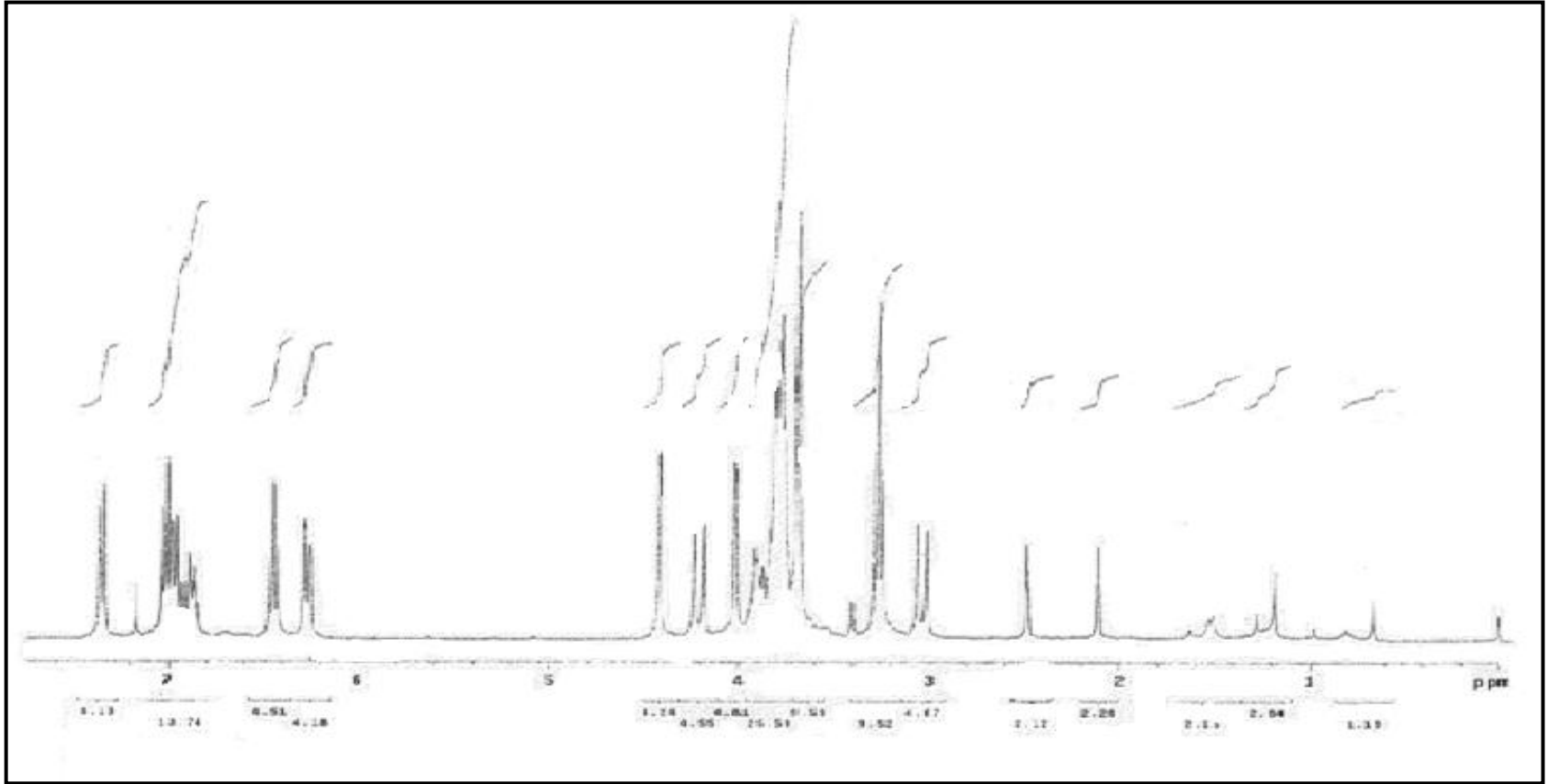
Ek A.7 : (2) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



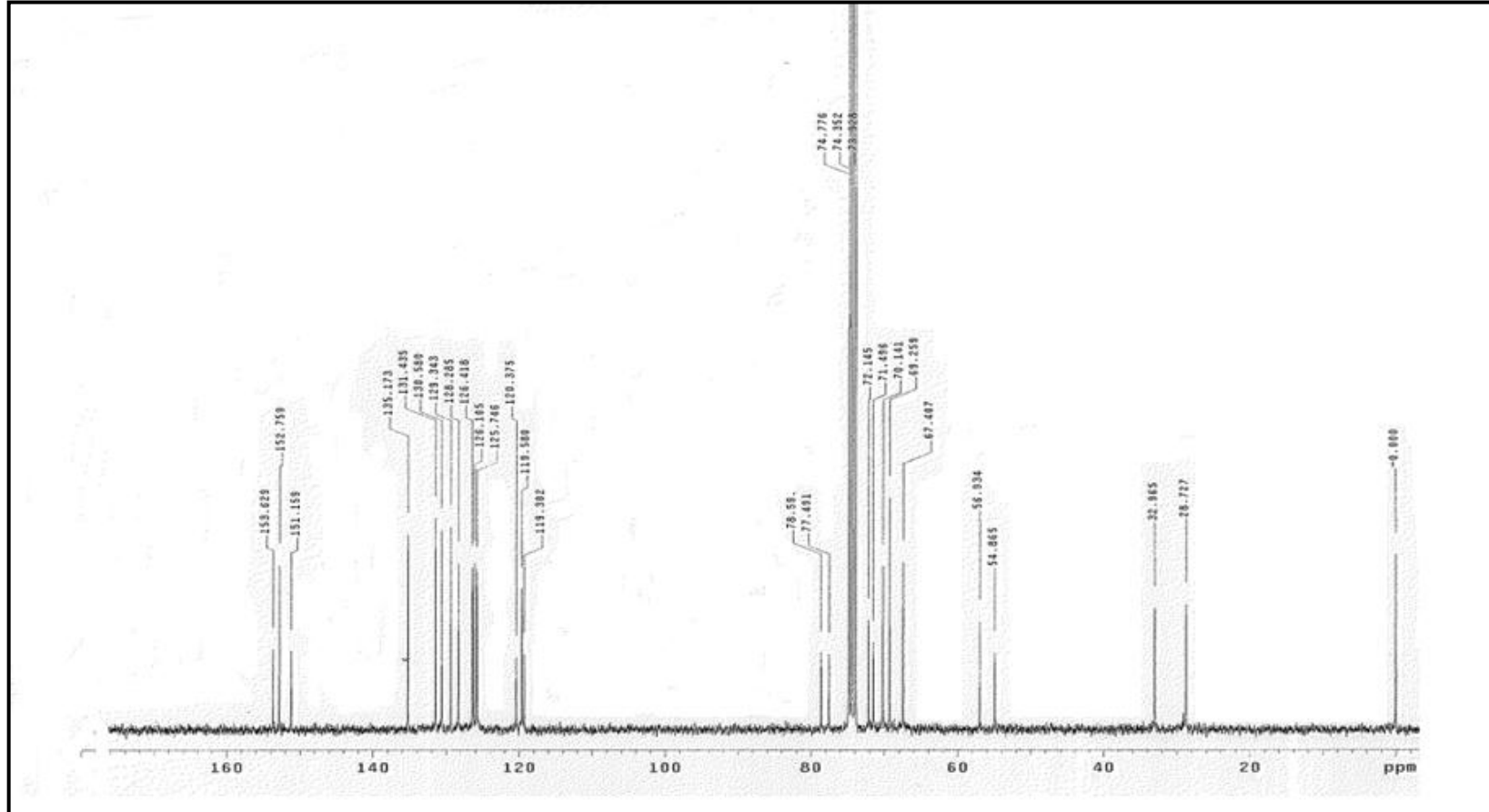
**Ek A.8 :** (2) Nolu bileşğin küte spektrumu



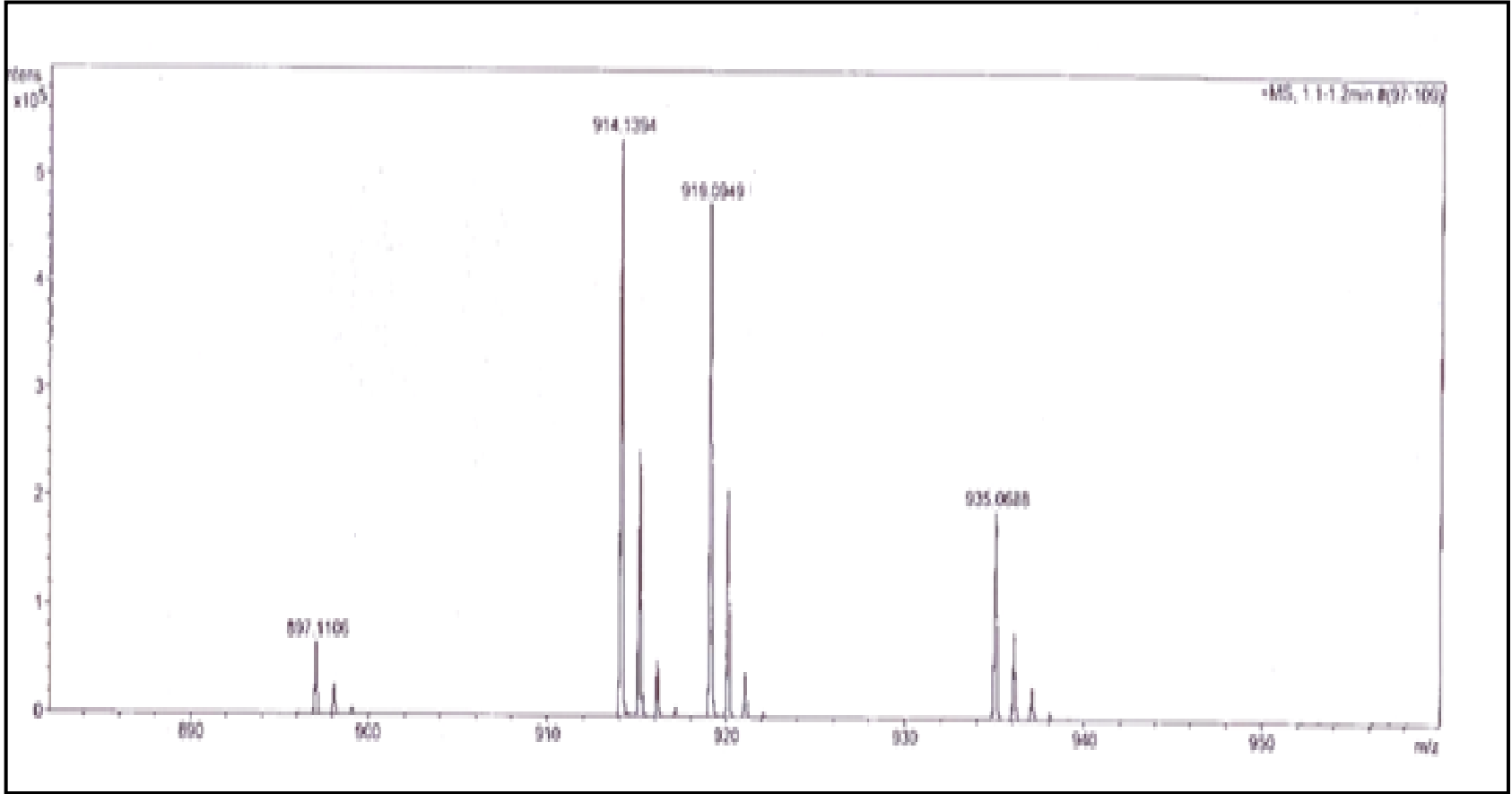
**Ek A.9 : (3) Nolu bileşigin IR spektrumu**



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

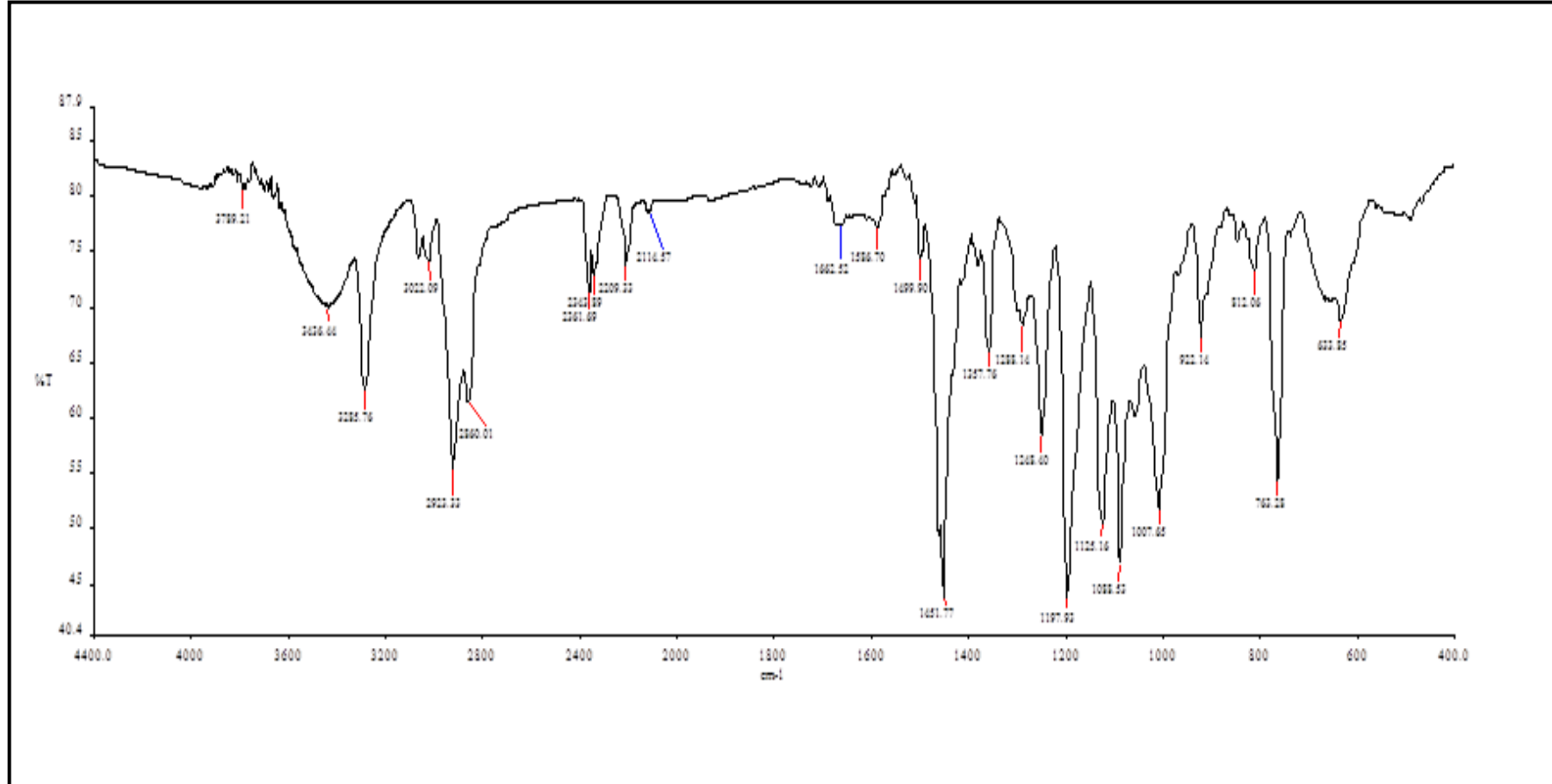


Ek A.11 : (3) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

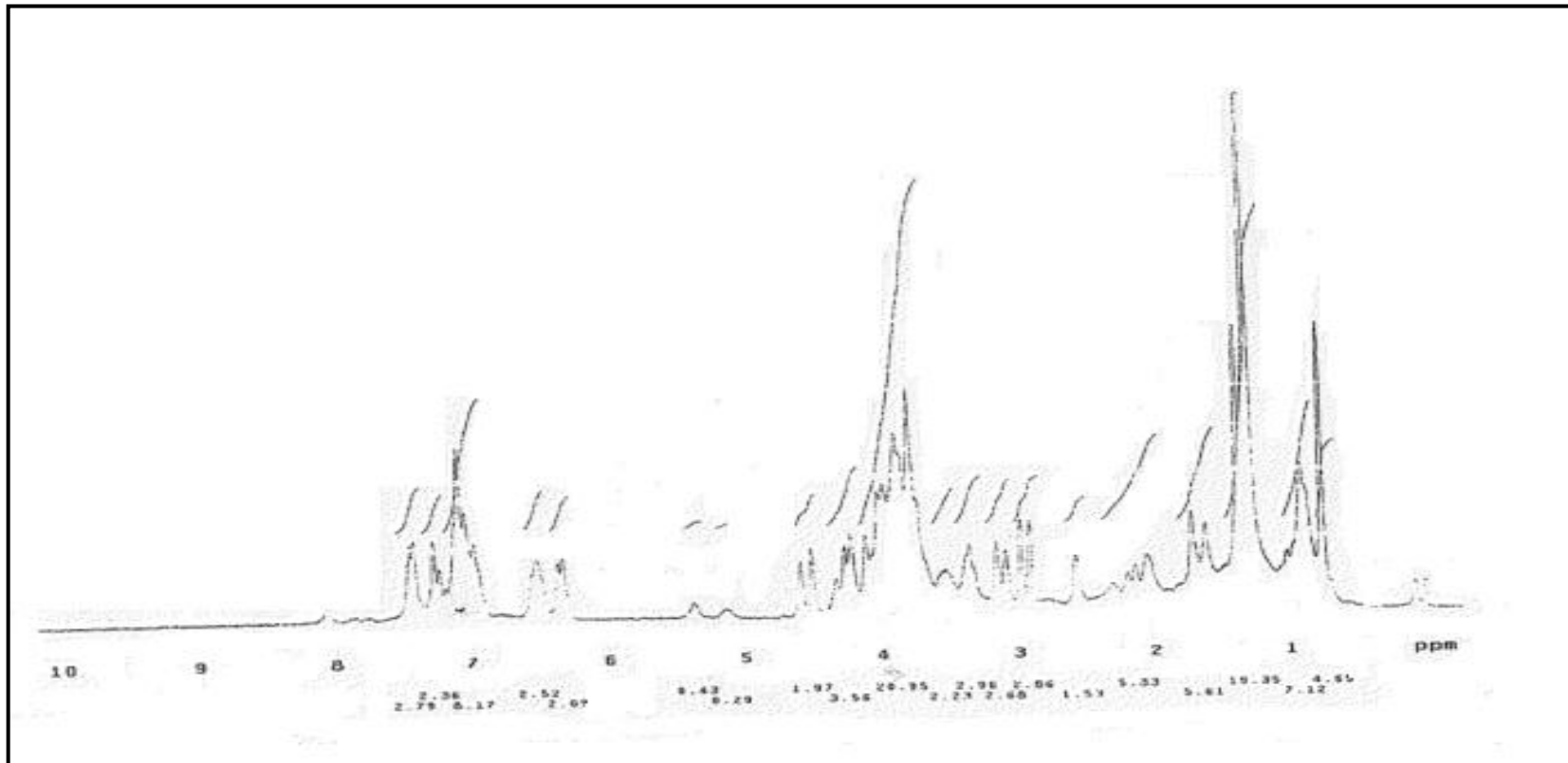


**Ek A.12 : (3) Nolu bileşğin kütle spektrumu**

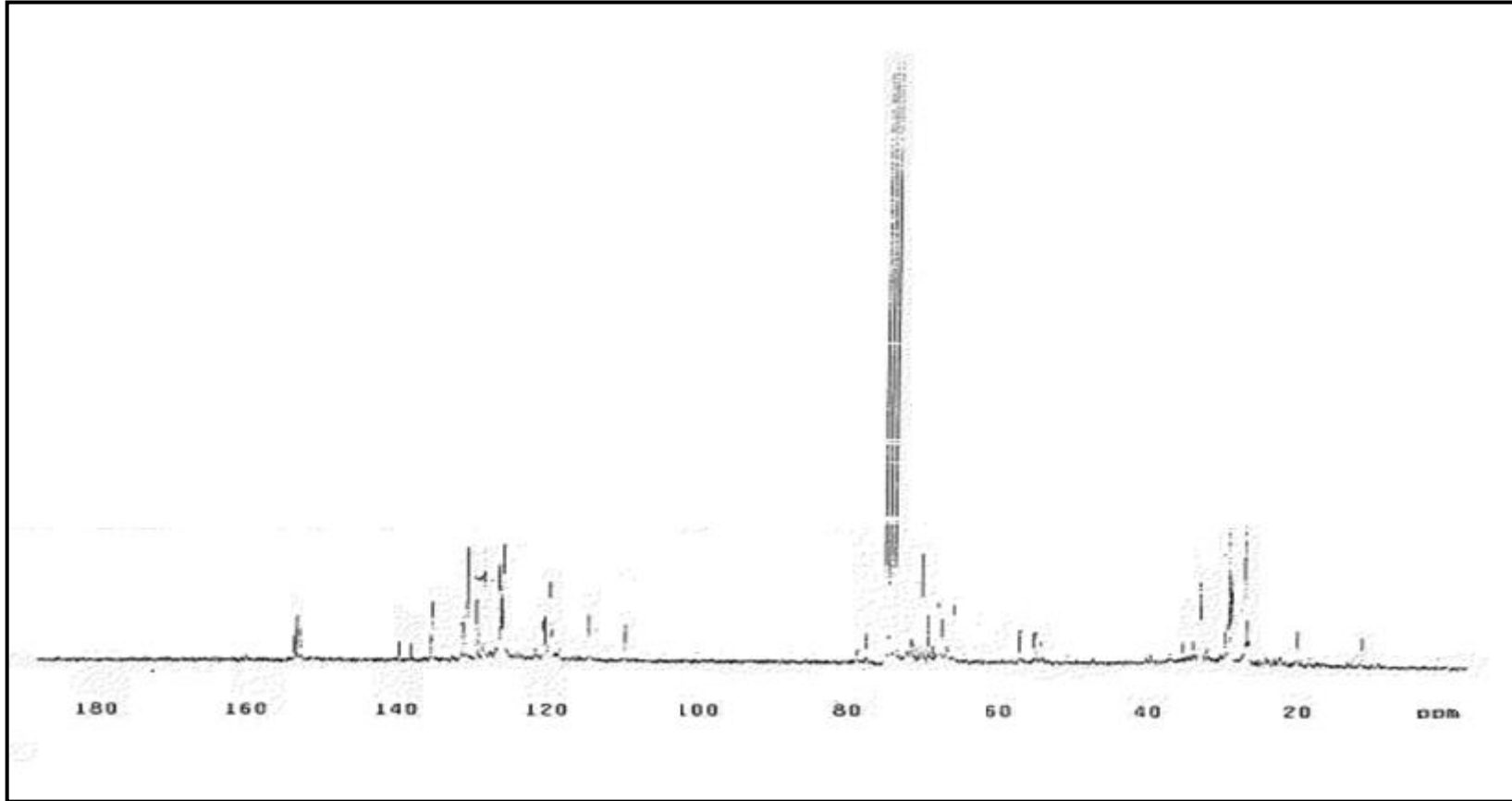




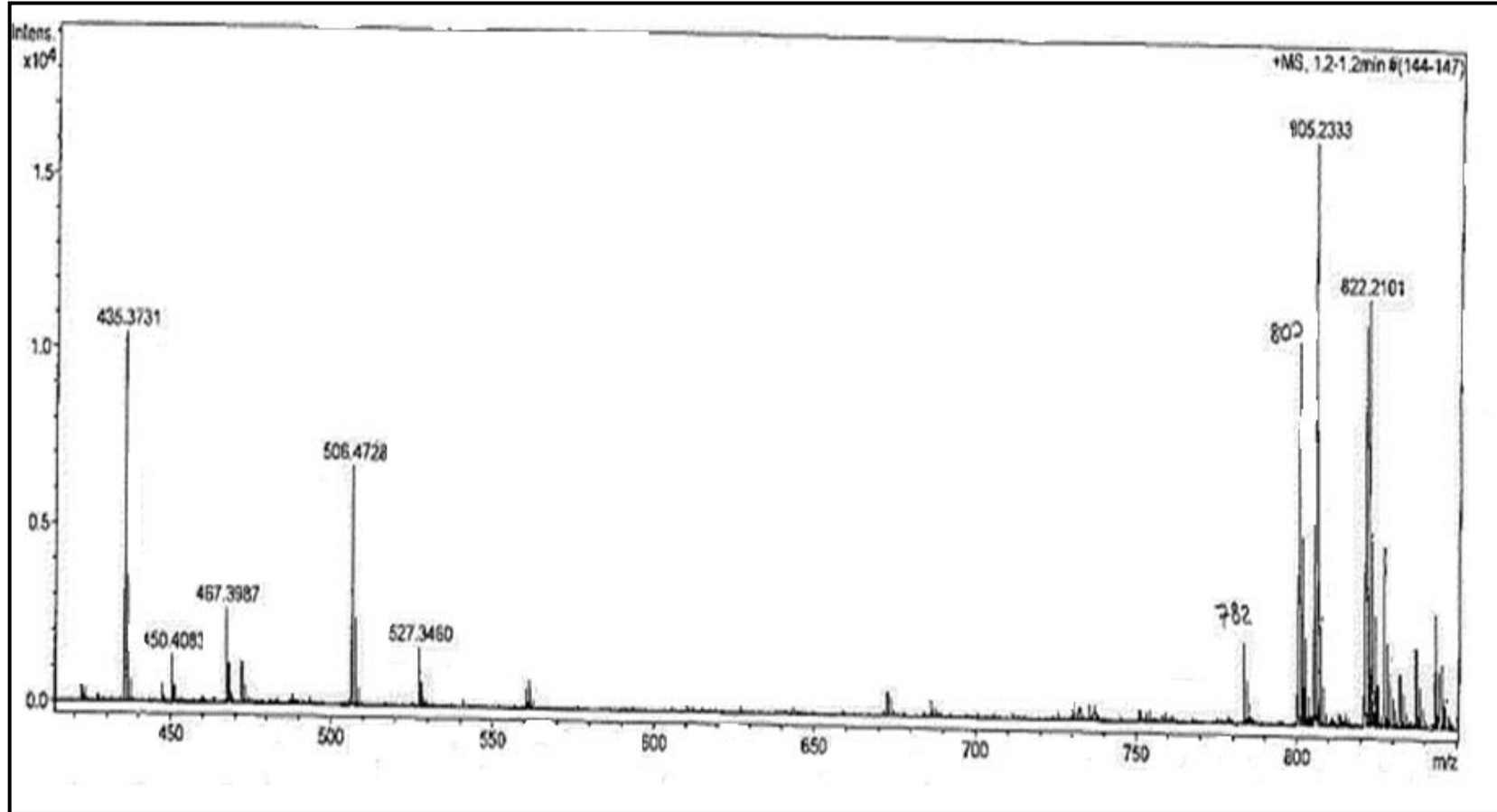
Ek A.13 : (4) Nolu bileşğin IR spektrumu



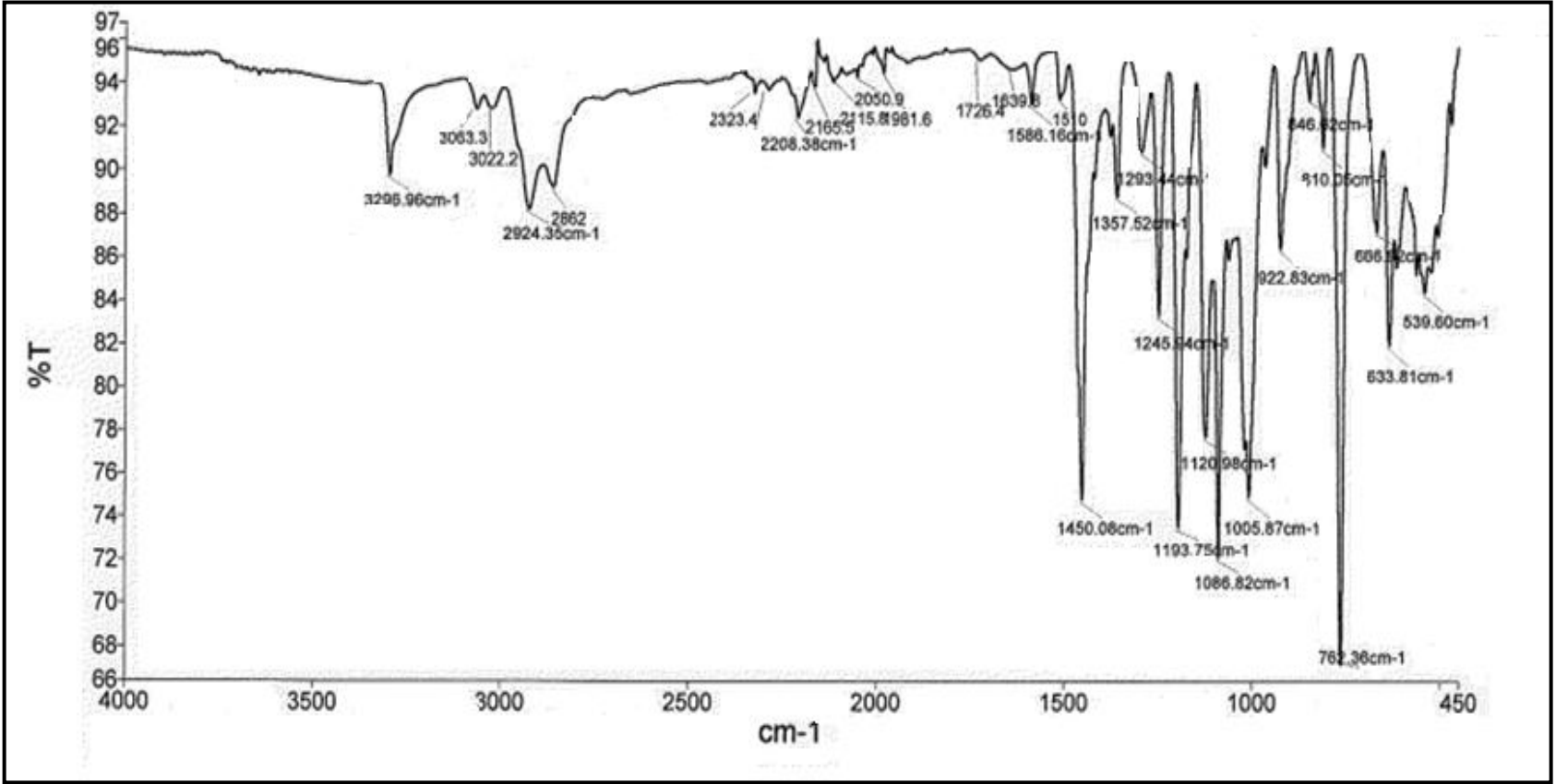
Ek A.14 : (4) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



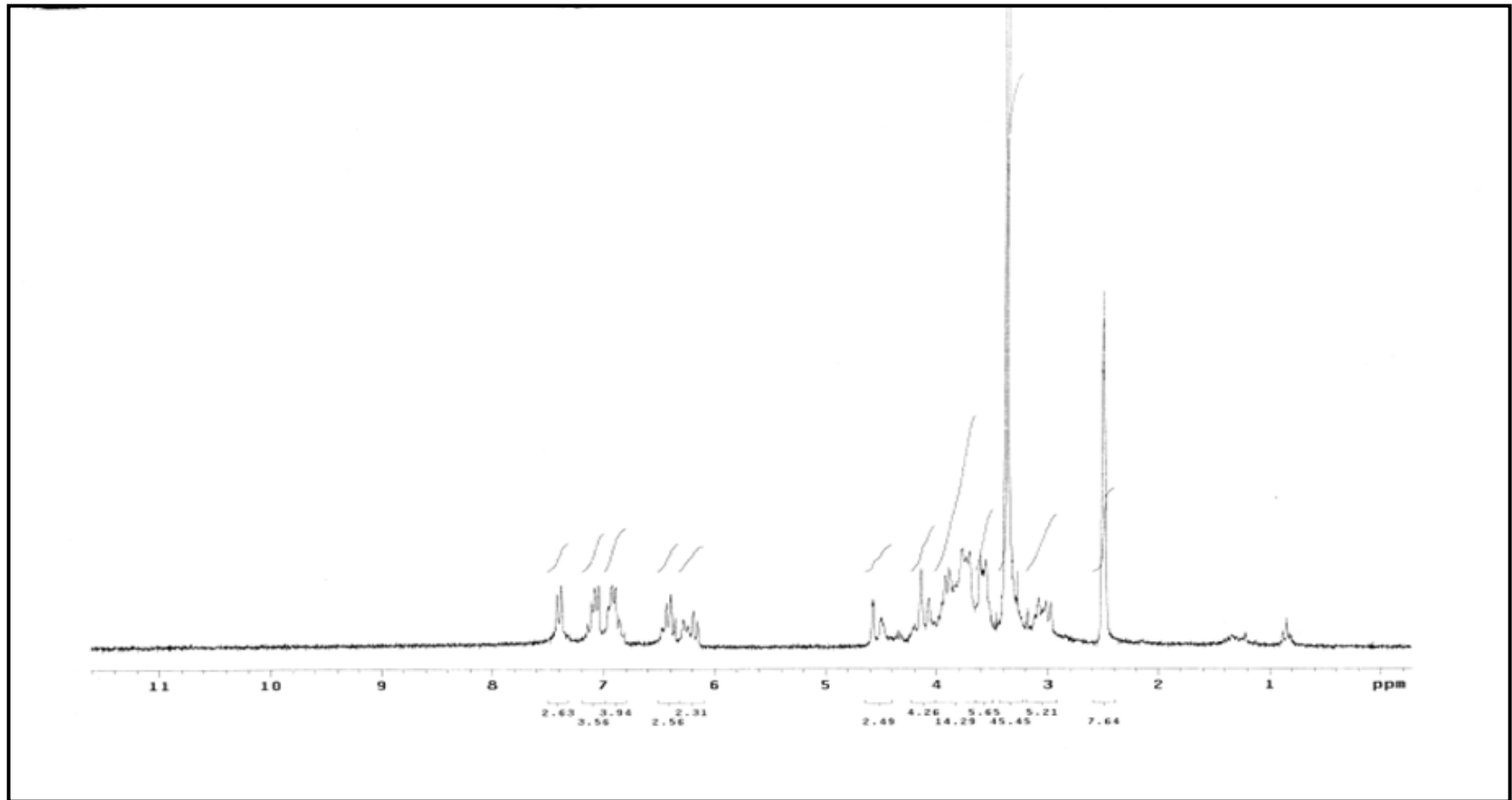
**Ek A.15 :** (4) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



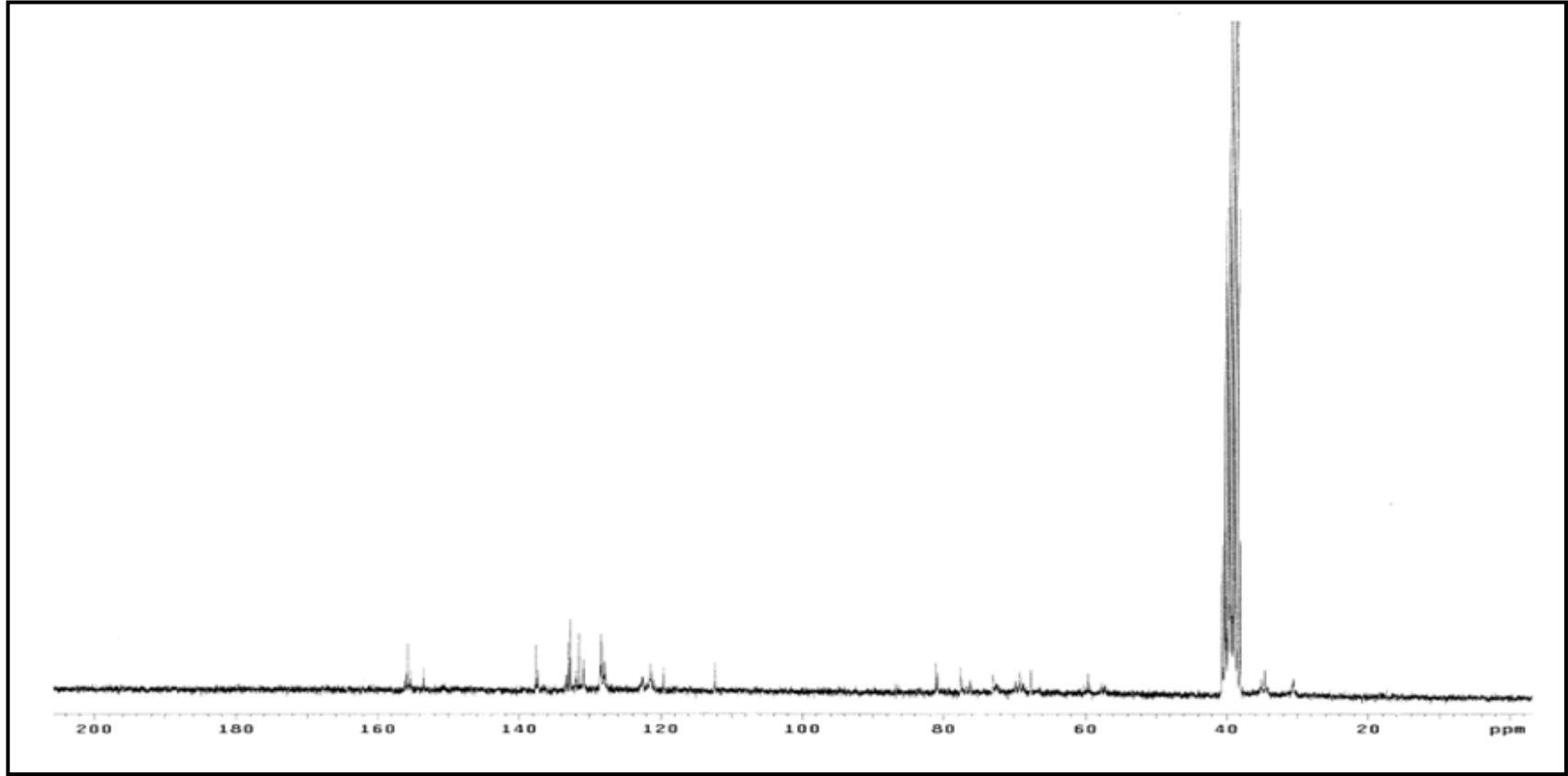
Ek A.16 : (4) Nolu bileşğin kütle spektrumu



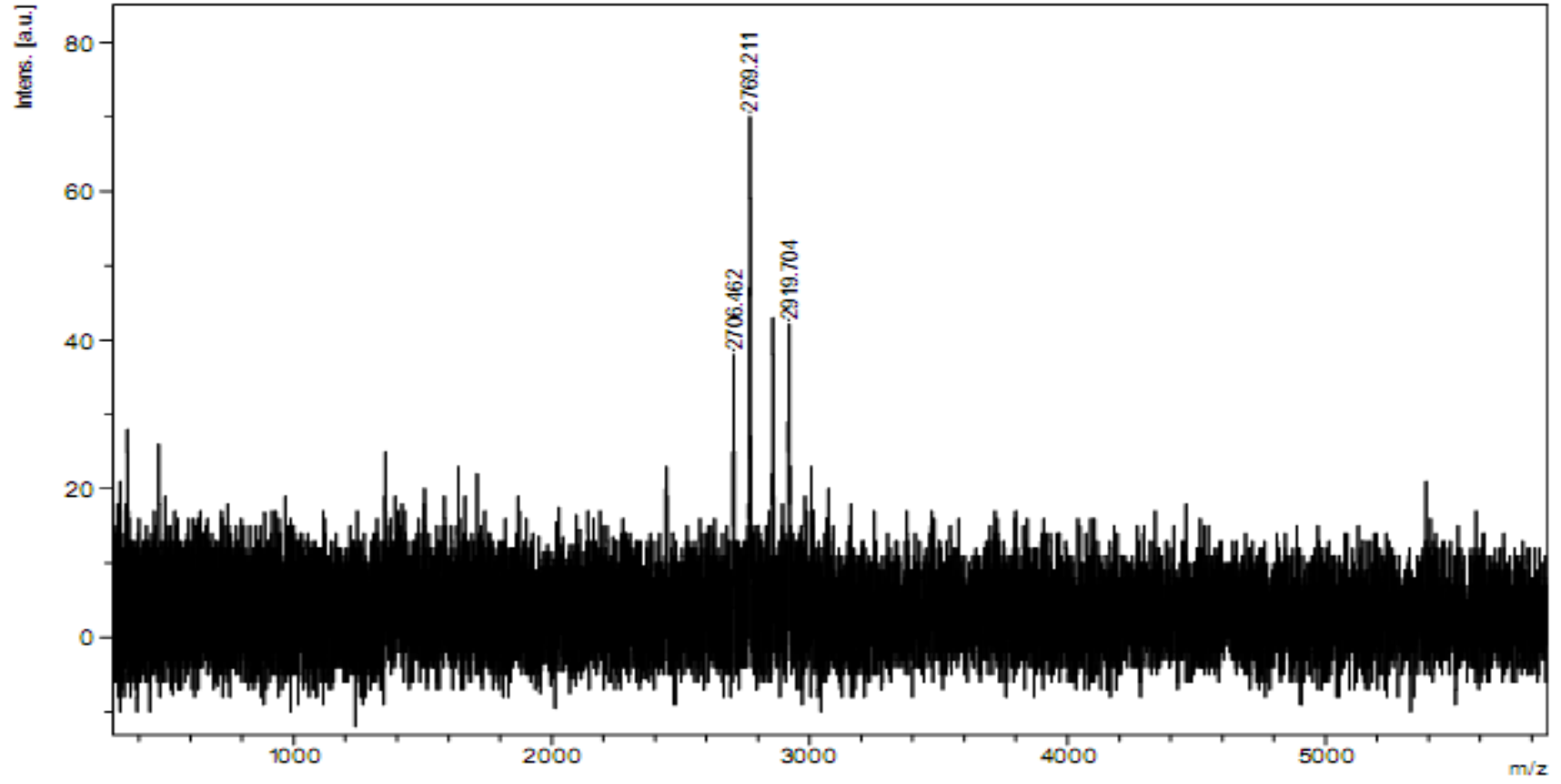
Ek A.17 : (5) Nolu bileşigin IR spektrumu



**Ek A.18 :** (5) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

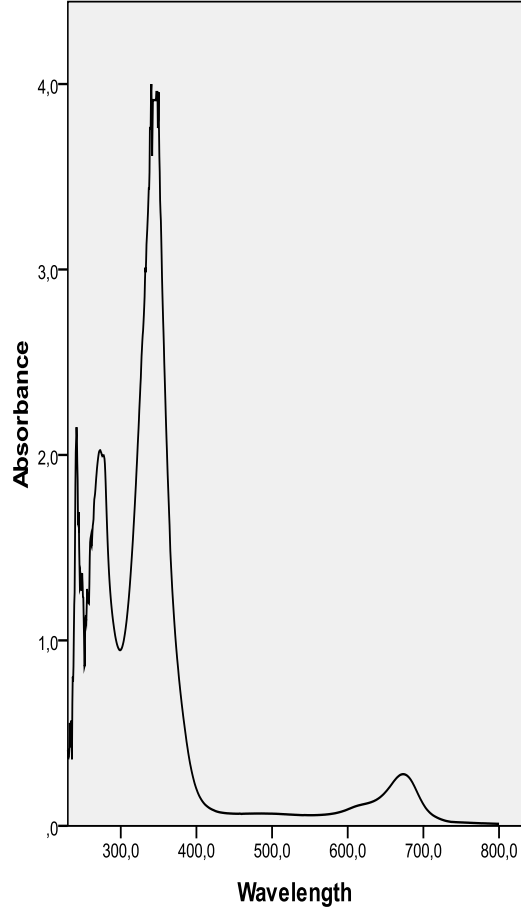


**Ek A.19 :** (5) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

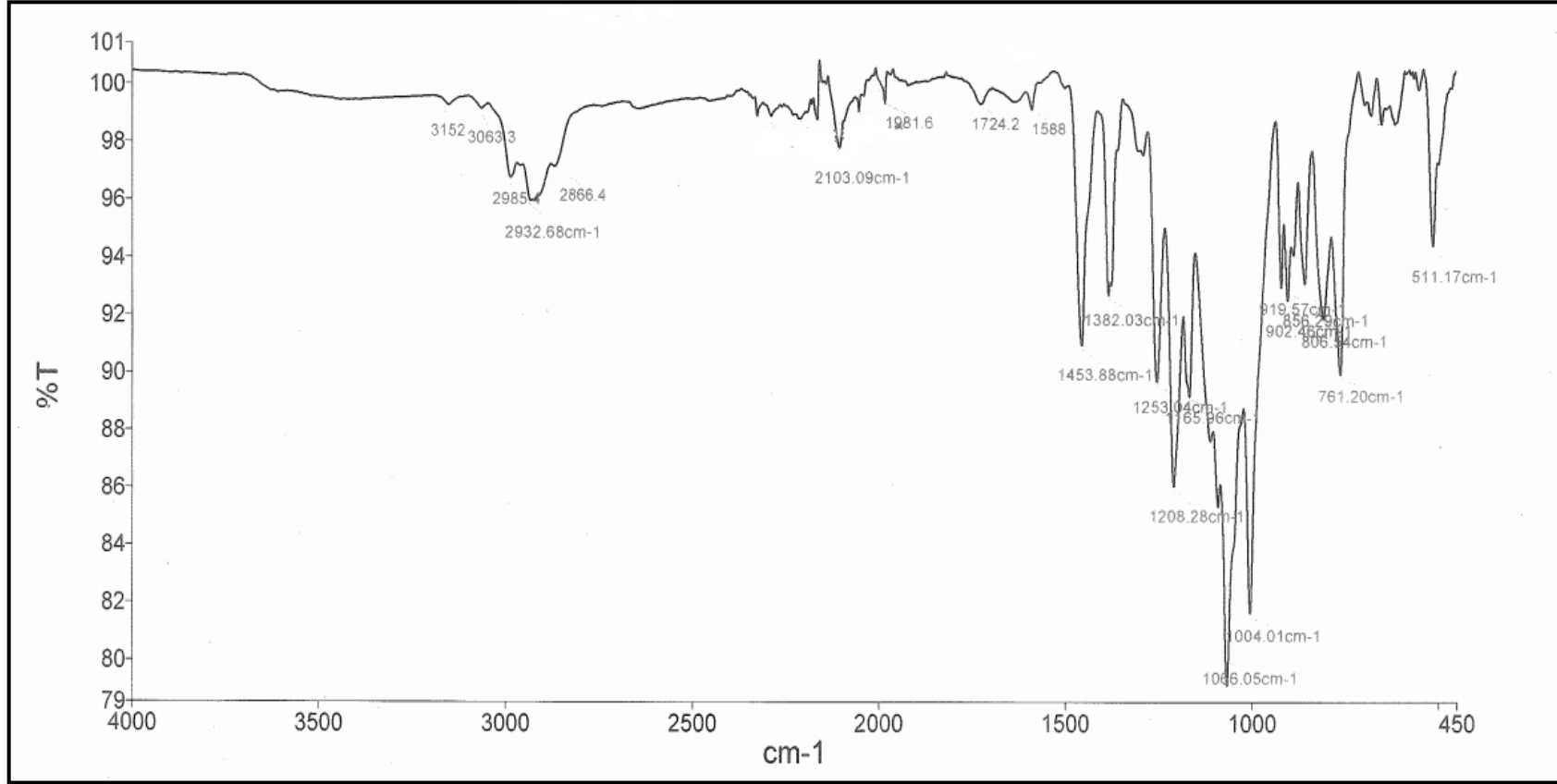


Ek A.20 : (5) Nolu bileşğin kütle spektrumu

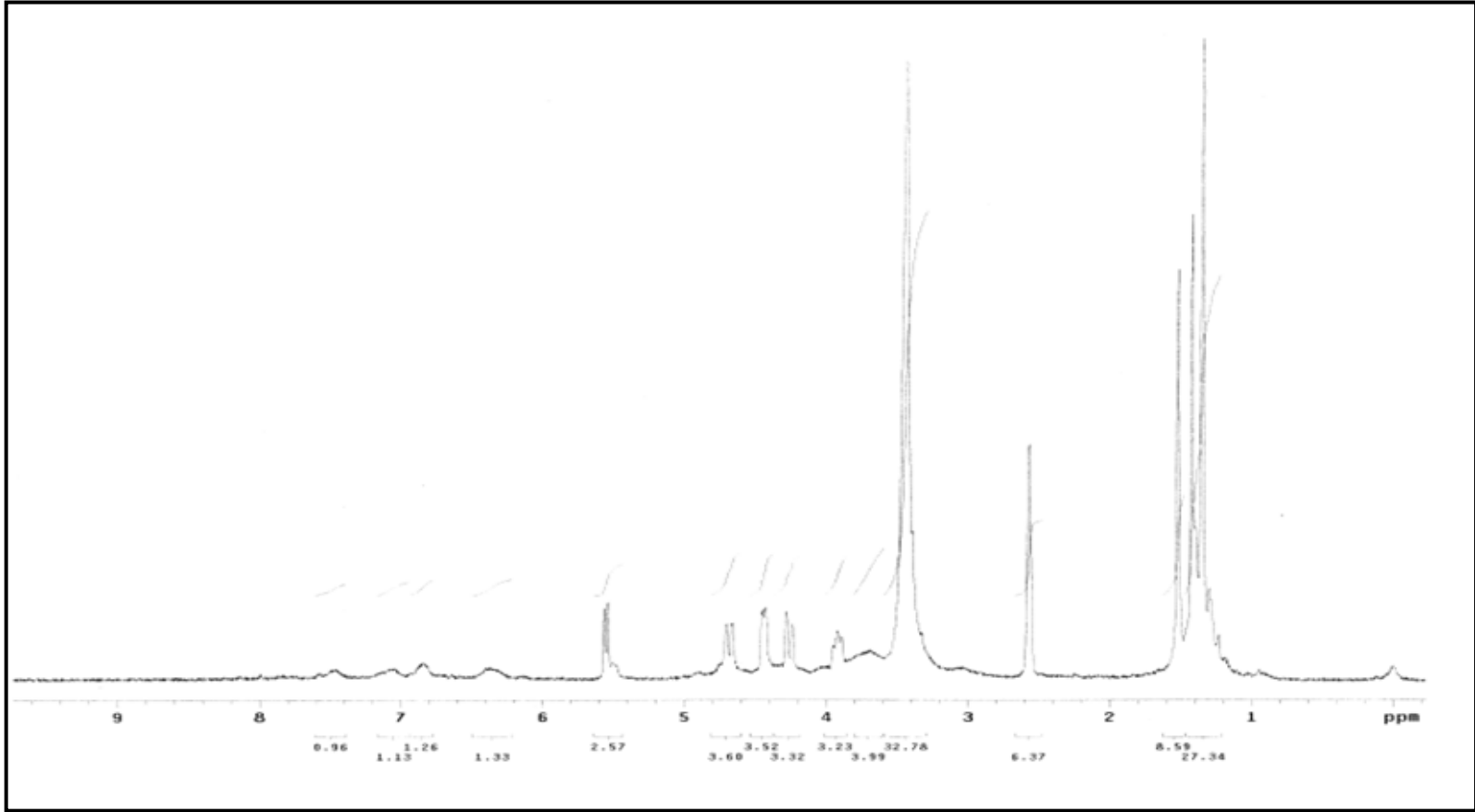




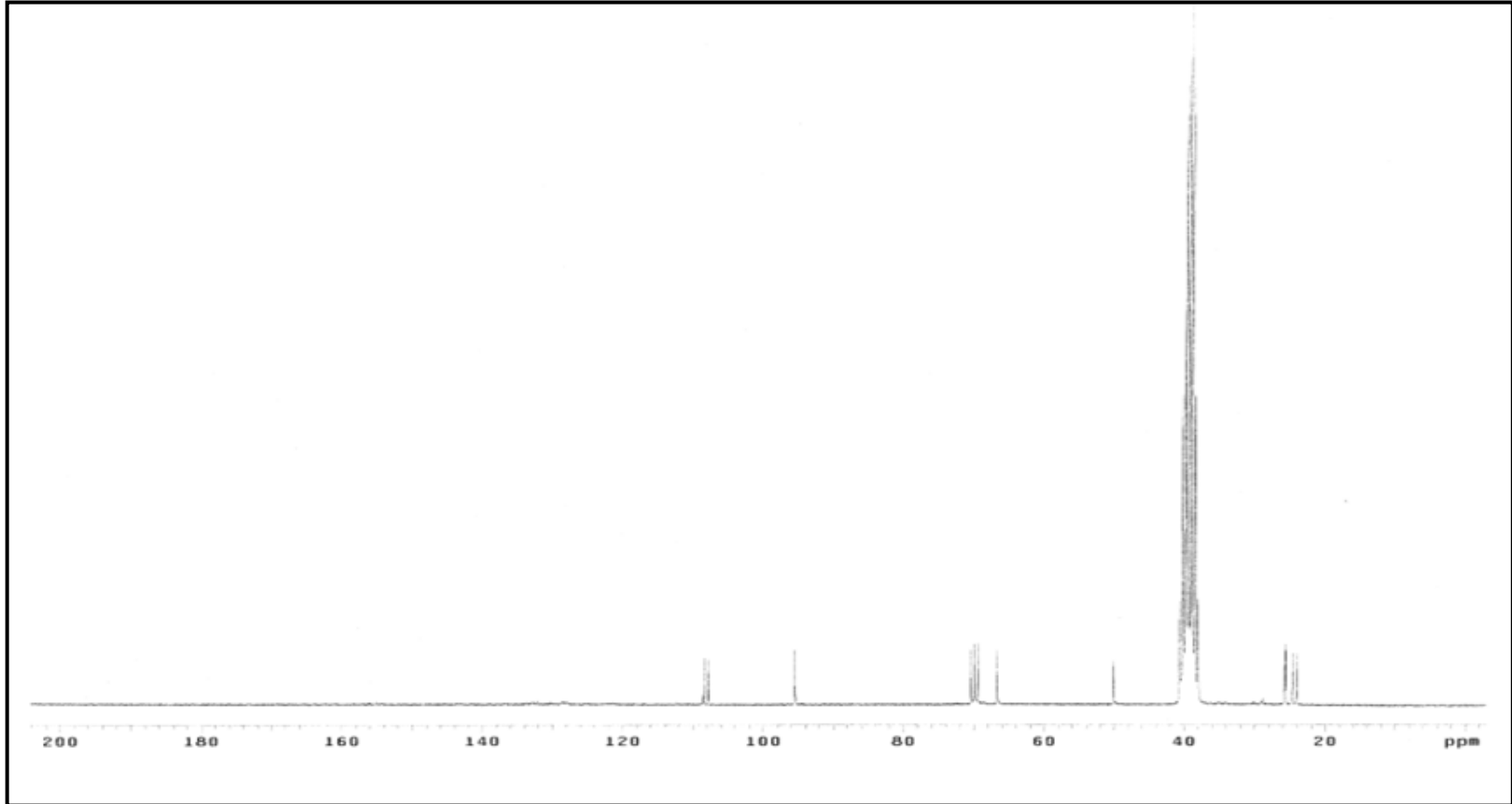
**Ek A.21 :** (5) Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda  $1 \cdot 10^{-5}$  M)



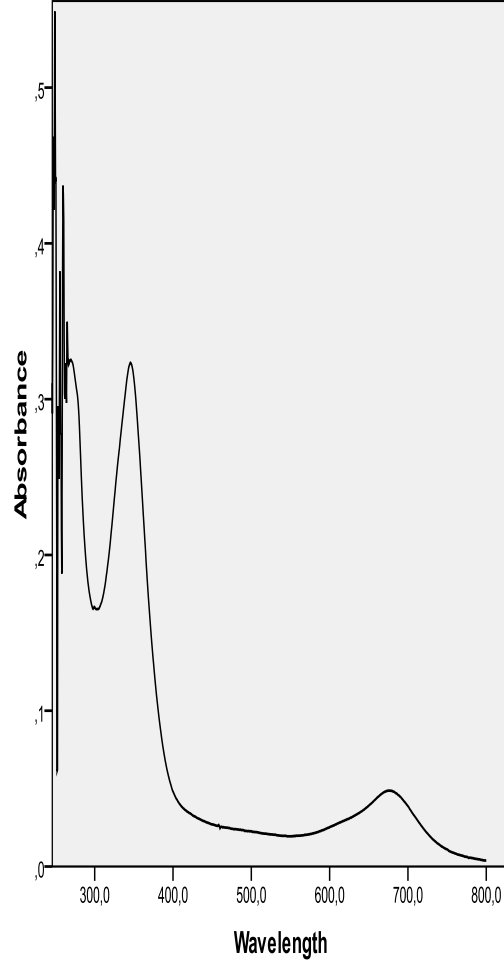
Ek A.22 : (6) Nolu bileşğin IR spektrumu



Ek A.23 : (6) Nolu bileşigin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



**Ek A.24 :** (6) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



**Ek A.25 :** (6) Nolu bileşiginUv-vis spektrumu (kloroformda  $1.10^{-5}$  M)

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad: Yasemin BAYĞU**

**Doğum Yeri ve Tarihi: SÖKE, 29.08.1986**

**Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi**



## YAYIN LİSTESİ

Kabay, N., **Baygu, Y.**, Alpoguz, H., K., Kaya, A. and Gök Y. 2013: ‘Synthesis and characterization of porhyrazines as novel extractants for the removal of Ag(I) and Hg(II) from aqueous solution’, *Dyes and Pigments* **96**, pp: 372-376.

## ULUSAL BİLDİRİLER

1. Demirayak, N., Kabay, N., **Baygu, 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.
2. **Baygu, Y.**, Gök, Y. ‘Periferal Konumda 1,10-Fenantrolin Bağlı Makrosiklik Grup Taşıyan Mağnezyumi Porfirazin Sentezi ve Karakterizasyonu’, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Mayıs 2011 Çanakkale.
3. **Baygu, Y.**, Kabay, N., Gök, Y. ‘“Klik”lenmiş Kaliks[4]aren Grupları Taşıyan Yeni Bir Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu’ XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Muğla.

4. Kabay, N., **Bayğu, Y.**, Gök, Y. ‘Krown Eter Grupları Taşıyan Yeni Bir Oksim-Nikel Kompleksinin Sentezi ve Karakterizasyonu’ XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Muğla.
5. Kabay, N., **Bayğu, Y.**, Gök, Y. ‘S<sub>4</sub>O Donör Atomları İçeren Makrosiklik Gruplar Taşıyan Yeni Bir Nikel Oksim Kompleksinin Sentezi ve Karakterizasyonu’ XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Muğla.
6. Yıldız, B., **Bayğu, Y.**, Kabay, N., Gök, Y. ‘S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Donör Atomları İçeren Makrosiklik Gruplar Taşıyan Yeni Bir Mağnezyum Porfirazinin Sentezi ve Karakterizasyonu’ XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Muğla.
7. Altunbaş, K., A., Davulga, G., **Bayğu, Y.**, Kabay, N., Gök, Y. ‘Periferalde Antrakinona Bağlı Tetraoksadiaza ve Hekzaokza İçeren Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Kobalt Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Karakterizasyonu’ XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Muğla.
8. Kabay, N., **Bayğu, Y.**, Erdem, A., Sezgin, Ş., Gök, Y. ‘Non-periferal Konumundan “Klik”lenmiş Yeni Bir Metalsiz Ftalosiyanimin Sentezi ve Karakterizasyonu’ XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Fethiye, Muğla.

