



**Periferalde “Klik”lenmiş Kaliks[4]aren
Grupları Taşıyan Ftalosiyanınların
Sentezi ve Karakterizasyonu**

Proje No: 112T065

Yrd. Doç. Dr. Nilgün KABAY
Yasemin BAYĞU
Fatma AKKUŞ

NİSAN 2014
DENİZLİ

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, periferisinde klik reaksiyonu ile fonksiyonlandırılmış kaliksaren grupları içeren yeni makrosiklik bileşikler 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.

Bu çalışmamızı, 112T065 nolu Hızlı Destek Projesi ile destekleyen TÜBİTAK'a çok teşekkür eder, en derin saygılarımı sunarım.

Nilgün KABAY
Proje yürütücüsü

İçindekiler

ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Kaliksarenler	2
1.2. Tetrapirrolik Makrosiklik Halkalar	5
1.3. Klık Kimyası	8
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	12
2.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi	12
2.1.1 <i>p-tert</i> Bütil kaliks[4]aren Sentezi	12
2.1.2 Kaliks[4]aren sentezi	12
2.1.3 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzensülfonat sentezi	13
2.1.4 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren sentezi.....	13
2.1.5 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz Sentezi.....	14
2.1.6 1,2:3,4-di-O- <i>p</i> -toluensülfonil-alfa-D-galaktoz Sentezi	15
2.2 Orijinal Maddelerin Sentezi	16
2.2.1 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 [1]	16
2.2.2 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 [2]	17
2.2.3 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz sentezi [3].....	18
2.2.4 Klık Sentezi [4].....	19
2.2.5 Ftalonitril bileşiğinin sentezi [5]	20
2.2.6 Ftalonitril bileşiğinin hidrolizi [6]	21
2.2.7 Metal-free ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [7].....	22
2.2.8 Çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [8].....	23
2.2.9 Propargil Grubu Taşıyan Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi [9].....	23
2.2.10 Çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [10].....	24
2.2.11 9-(azidometil)-antrasen Sentezi [11]	25
2.2.12 Antrasenli Klık Sentezi [12]	25
2.2.13 Antrasenli Ftalonitril bileşiğinin sentezi [13].....	26
2.2.14 Çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [14].....	27
2.2.15 Sodyumsiyano-ditiyaformiyat Sentezi [15]	28
2.2.16 Ditiyamaleonitril disodyum tuzu Sentezi [16].....	28
2.2.17 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 [17]	29

2.2.18 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] oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan porfirazinato mağnezyum Sentezi [18].....	30
2.2.19 MgPz Sentezi [19]	31
SONUÇ ve TARTIŞMA.....	33
KAYNAKLAR.....	37

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Hem grubu ve klorofilin yapısı.....	1
Şekil 2. p-tert-bütikaliks[4]aren.....	3
Şekil 3. p-tert-Bütikaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı.....	4
Şekil 4. Fonksiyonlu kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi	4
Şekil 5. a.Porfirin, b.Porfirazin, c.Ftalosiyanın	5
Şekil 6. Metal-free ftalosiyanın (PcH ₂) ve metal ftalosiyanın (PcM)	7
Şekil 7. tert-bütikaliks[4]aren köprülü sandviç tipinde lutesyum (III) ftalosiyanın	9
Şekil 8. Taç eter kombine kaliks[4]aren içeren mağnezyum porfirazin	10
Şekil 9. “Klik” reaksiyonu ile pirenil grupları bağlı tiyikaliks[4]aren	10
Şekil 10. “Klik” reaksiyonu ile sentezlenen suda çözünebilir kaliks[4]aren bileşikleri	11
Şekil 11. “Klik” reaksiyonu ile sentezlenen hibrit kaliks[4]aren bileşikleri.....	11
Şekil 12. p-tert-Bütil kaliks[4]aren sentezi	12
Şekil 13. Kaliks[4]aren Sentezi	13
Şekil 14. 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbensensülfonat Sentezi	13
Şekil 15. 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren Sentezi	14
Şekil 16. 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	15
Şekil 17. 1,2:3,4-di-O-p-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	15
Şekil 18. [1] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	17
Şekil 19. [2] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	18
Şekil 20. [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	19
Şekil 21. [4] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	20
Şekil 22. [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	21
Şekil 23. [6] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	22
Şekil 24. [7] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	22
Şekil 25. [8] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	23
Şekil 26. [9] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	24
Şekil 27. [10] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	25
Şekil 28. [12] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	26
Şekil 29. [13] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	27
Şekil 30. [14] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	28
Şekil 31. [17] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	30
Şekil 32. [18] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	31
Şekil 33. [19] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	32

ÖZET

Ftalosiyanimler (Pc), yüksek konjugasyonlu, $18-\pi$ elektronuna sahip, 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyanimler, tetrabenzotetraazaporfirinler, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Önceleri boyar madde ve pigment olarak kullanılan bu moleküller günümüzde yazıcı mürekkebi, optik malzemelerde veri depolama, fotokopi ve fotoğraf makinalarında, katalizör olarak, kimyasal sensör olarak ve fotodinamik terapi (PDT) gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Özellikle suda çözünürlük sağlayabilecek grupların ftalosiyanimlere süstitüe edilmesi bu bileşiklerin PDT uygulamalarında kullanılabilir olmalarını sağlamaktadır.

Kaliksarenler, formaldehit ile *p*-süstitüe fenoller arasında bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonuyla meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre *orto* köşesinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir. Kaliksarenler halkalı yapıda buldukları için metal katyonlarını taşıyabilirler. Ayrıca buldukları kavitede nötral organik bileşikler (toluen, kloroform, vb.) tutabilmekte, metal katyonları ile kompleks yapabilmektedir. Kaliksarenler çeşitli şekillerde fonksiyonlandırılabilirler ve böylece kaliksarenler için farklı kullanım alanları doğar.

“Klik” kimyası, 2001 yılında, K. Barry Sharpless tarafından, doğadaki moleküllerin küçük modüler birimlerin birleşmesiyle oluşması gerçeğinden esinlenerek geliştirilmiştir. Klik kimyası özel bir reaksiyon değil, doğayı taklit eden bir düşüncedir. Küçük birimlerin birbirine katılması ile hızlıca yeni moleküllerin oluşumu sağlanır.

Bu projede; periferik konumlarında “klik” reaksiyonu ile galaktoz ile fonksiyonlandırılmış tetra kaliks[4]aren grupları bulduran metalsiz ve metalli (Zn, Co, Cu) ftalosiyanimlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Periferalde bulunan galaktoz grupları ftalosiyanimin bileşiklerine suda çözünürlük kazandıracığı için özellikle PDT uygulamalarında fotoalgılayıcı olarak kullanılabilirlik kazandıracaktır.

Periferalinde kaliksaren gibi büyük ve özellikle geçiş metallerine ilgisi fazla olan gruplar bulduran ftalosiyanimlerle ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. Grubumuz tarafından, benzer şekilde, periferalinde kaliksaren grupları bulduran magnezyum porfirazin bileşiği sentezlenip yayınlanmıştır.

Bu projede başlangıç maddesi olarak kaliks[4]aren sentezlenip, sırasıyla *p*-toluen sülfonik asit 2-(2-kloro etoksi)etil ester ve propargil bromür ile fonksiyonlandırıldı. Uçlardaki klor atomları sodyum iyodür ile iyoda dönüştürüldü. 6-azidometil-tetrahidro-piran-2,3,4,5-tetraol ile “klik” reaksiyonu gerçekleştirildi ve fonksiyonlandırılmış bu kaliks[4]aren bileşiği 4,5-dihidroksi ftalonitril ile reaksiyona girerek süstitüe ftalonitril bileşiği sentezlendi. Tüm bileşiklerin sentezinde reaksiyon şartları maksimum verimde ürün elde etmek için optimize

edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Kütle Spektrofotometrisi, UV-Vis ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Proje grubu, Prof. Dr. Yaşar Gök, Dr. Nilgün Kabay, doktora öğrencisi Fatma Akkuş ve yüksek lisans öğrencisi Yasemin Bayğu'dan oluşmaktadır.

ABSTRACT

Phthalocyanines (Pc) are macrocyclic compounds with high conjugations, have 18 π electron, 16 membered (8 carbon, 8 azot). Generally phthalocyanines, tetrabenzotetraazaporphyrins, expected that condensation products four isoindoline unit. While these molecules are used as dyeing material and pigment in the past, they are recently used in different application areas such as optical data storing, laser rays, nanotechnology, catalyzation, chemical sensor technology, and photodynamic therapy Substitution of groups which can provide water solubility to porphyrazines makes these compounds candidates for PDT applications.

Calixarenes, synthesized by condensation reaction of formaldehyde and *p*-substituted phenols in basic conditions, are flexible ring structured, oligomer compounds attached with methylene bridges by their ortho corner with respect to hydroxyl groups. Calixarenes can carry metal cations with the help of their ring structure. They can also hold neutral organic compounds (toluene, chloroform, etc.) and form complexes with metal cations. These features of calixarenes have attracted the attention of researchers. Calixarenes can be functionalized in different ways and this leads to different applications.

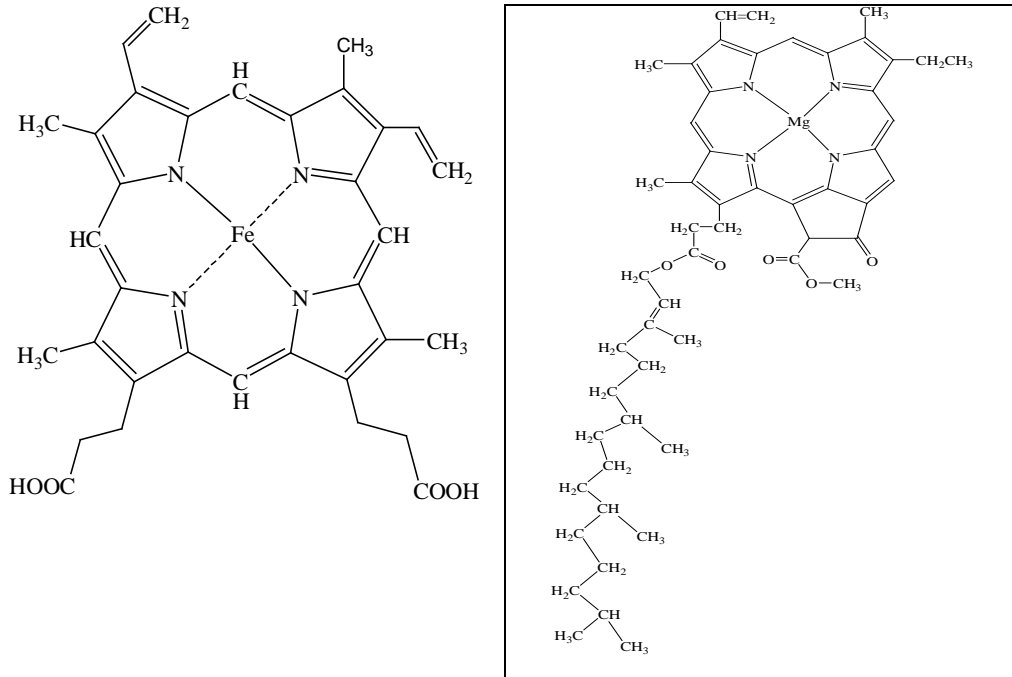
Click chemistry is a chemical philosophy introduced by K. Barry Sharpless in 2001 and describes chemistry tailored to generate substances quickly and reliably by joining small units together. Click chemistry is not a specific reaction; it is a concept that mimicks nature. It is inspired by the fact that nature also generates substances by joining small modular units.

This project is aimed to synthesize novel phthalocyanine derivatives. First of all, calix[4]arene compound will be synthesized as starting material. Followingly, calix[4]arene will be functionalized with *p*-toluene sulfonic acid, 2-(2-chloro ethoxy) ethyl ester and propargyl bromide. The chlorine atoms on the edges will be iodized with sodium iodide Click reaction will be performed by 6-azidomethyl-tetrahydro-pyran-2,3,4,5-tetraol and substituted phthalonitrile compound will be synthesized by reacting this calix[4]arene compound with 4,5-dihydroxy phthalonitrile compound. Reaction conditions will be optimized to achieve maximum efficiency in the syntheses of all compounds. Structures of synthesized compounds will be characterized by using FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, mass spectroscopy, UV-Visible and elemental analyses methods.

The team of the project includes Prof. Dr. Yaşar Gök, Dr. Nilgün Kabay, doctorate student Fatma Akkuş and master student Yasemin Bayğu.

1. GİRİŞ

Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir (Bekaroğlu 1972). Sentezlenip karakterize edilen bileşikler pek çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve ilaç sanayinde, polimerizasyon endüstrisinde, otooksidasyon katalizörlerinde, analitik reaktifler olarak, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirme, metal ekstraksiyonunda ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri biyolojik yapılar için çok büyük önem taşımaktadır. Hemoglobinin molekülündeki hem'in prostetik grubu ve klorofil buna örnek olarak verilebilir (Şekil 1.) (Schauzer ve Kohnle 1964). Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmedeki fonksiyonları canlı yaşamı için son derece önemlidir. Ayrıca koordinasyon bileşikleri, özellikle Ti^{+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} gibi ağır metal iyonlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde çok büyük bir öneme sahiptirler. Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve anorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır (Gündüz 1994).



Şekil 1. Hem grubu ve klorofilin yapısı

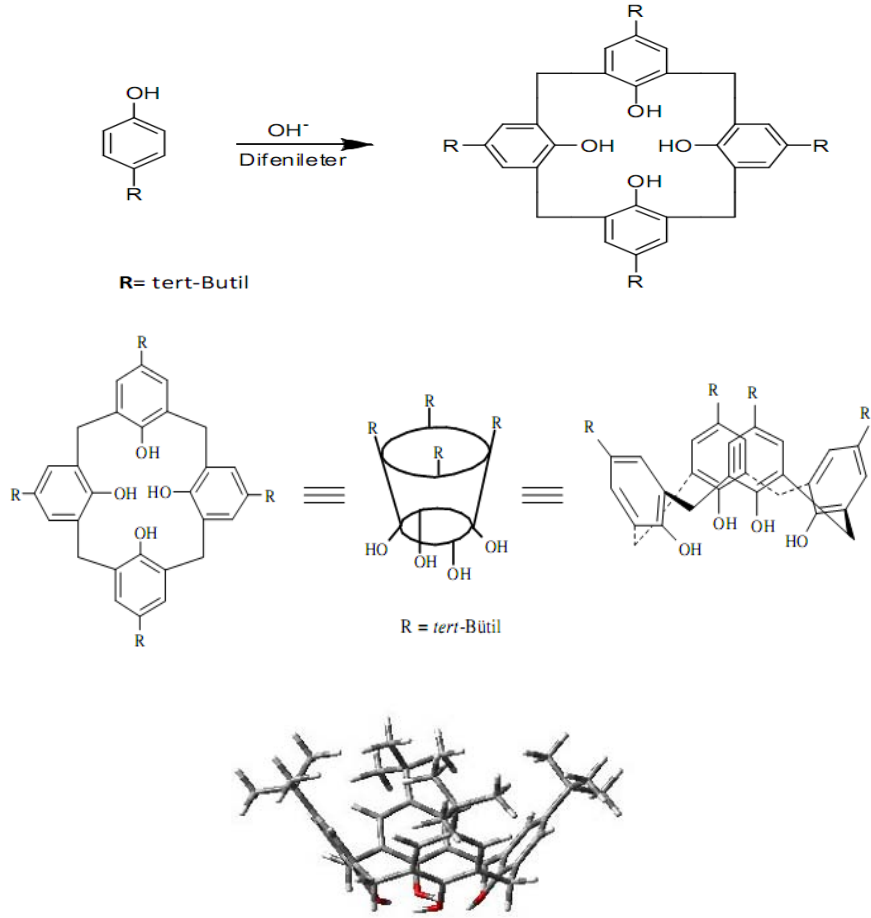
Metal kompleksleri koordinasyon bileşiklerinin önemli gruplarını oluşturan ftalosiyanınlar, porfirazinler ve kriptantlar sahip oldukları çeşitli özellikler nedeniyle bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir konuma gelmişlerdir. Ftalosiyanınlar, yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyanınlar tetrabenzotetraazaporfirinler, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerindeki benzen halkalarının bulunmadığı yapılar porfirazinler olarak bilinmektedir. Pirrol halkalarını birbirlerine bağlayan köprüler metilen köprüsü olursa, elde edilen bileşikler porfirinler, imino köprüsü olursa, elde edilecek bileşikler ise tetraazaporfirinler (porfirazinler) olarak adlandırılmaktadır.

Değişik heteroatomlar içeren iki veya daha fazla halkalı bileşikler kriptantlar olarak bilinmektedir. Jean Marie Lehn tarafından bu bileşiklerin katyonları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığı ve böylece son derece kuvvetli kompleksler oluşturduğu belirlenmiştir (Dietrich vd 1969).

1.1 Kaliksarenler

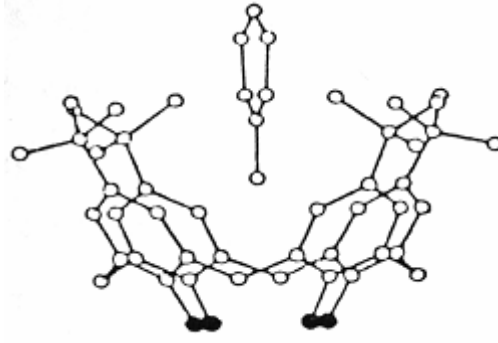
Kaliks[*n*]aren terimi yunanca taç, vazo ya da büyük ağızlı şarap kadehi anlamına gelen “*chalice*” ve organik kimyadaki halkayı ifade eden “*aren*” kelimeleri ile fenolik birimlerin miktarını ifade eden “*n*” sayısının birleştirilmesinden oluşmaktadır. Kaliks[*n*]arenler, formaldehit ile p-sübstitüe fenoller arasında, bazik ortamda kondenzasyon reaksiyonu ile meydana getirilmiş ve hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halka yapılı esnek oligomer bileşiklerdir (Şekil 2.) (Gutsche 1978).

Kaliksarenler kolay bir şekilde türevlendirilebilirler. Halkalı bir yapıda olmaları ve büyüklükleri farklı olan molekül boşlukları oluşturmaları 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.



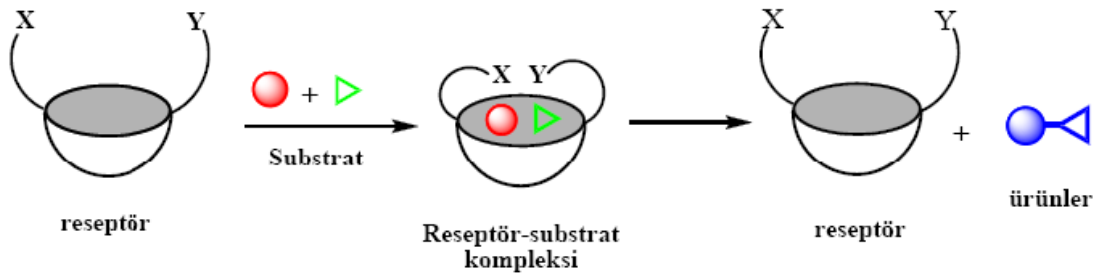
Şekil 2. *p*-tert-bütilkaliks[4]aren

p-tert-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen ile; *p*-tert-bütilkaliks[6]aren kloroform, metanol ile; *p*-tert-bütilkaliks[8]aren kloroform ile moleküler kompleks vermektedir (Şekil3.) (Gutsche, 1990b). Daha sonraki yıllarda bu bileşiklerin 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).



Şekil 3. p-tert-Bütilkaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı

Kaliksarenlerin uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması ile potansiyel enzim mimik veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1970 'ler de öne sürülmüştür (Gutsche 1983). Enzim mimik yapısının temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Şekil 4.)(Breslow 1995).



Şekil 4. Fonksiyonlu kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Kaliksarenlerin ilgi çekici olmalarının bir diğer nedeni ise sulu fazdan organik faza solvent ekstraksiyon çalışmalarının olmasıdır. Bu çalışmalarda organik faz olarak genellikle CHCl_3 ve CH_2Cl_2 kullanılmıştır. Diğer faz ise metal katyonunun bulunduğu sulu fazdır (McKervey vd 1986).

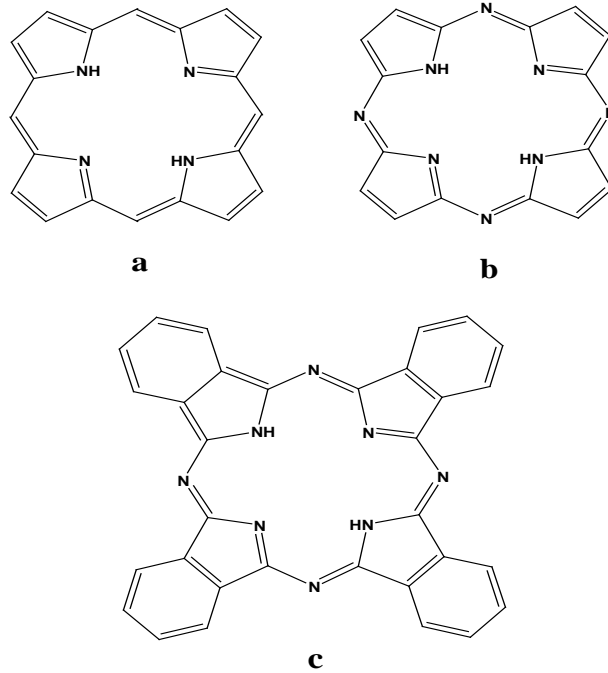
Supramoleküler kimyada crown eter ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü nesil bileşiklerden olan kaliksarenler, özellikle Lewis asitleri için olağanüstü bir konak moleküldür. Kaliksarenlerdeki fenolik hidroksil grupları metal iyonlarını tutacak şekilde yerleşirler. Kaliksarenler konak-konuk (host-guest) ilişkilerine çok yatkın olduklarından, enzim taklitçileri, seçici iyonoforlar ve hatta pestisitler olarak geniş bir kullanım alanı bulabilirler (Solomons, 2002). Bu bileşiklere ilginin artmasının en büyük nedeni, bileşiğin alt kenar (*lower rim*) ve üst

kenar (*upper rim*)' larından kolaylıkla fonksiyonlandırılarak keton, ester, amid, karboksilli asit ve daha birçok türevleri elde edilebilmektedir. Ayrıca *p*-köşesinde konjüge halde azo (-N=N-) kromofor grubu içeren azokaliks[n]arenler, “*tek basamak*” yöntemiyle sentezlenebilmektedir.

Kaliks[n]arenlerin azo türevleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile sulu fazdan organik faza değişik alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonlarının seçimli ekstraksiyonu incelenmiş ve Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{3+} iyonları içinden Fe^{3+} katyonunu seçici olarak ekstrakte ettiği görülmüştür (Deligöz ve Özen, 2010). Aynı şekilde Hg^{2+} katyonunu sıvı membranlar da taşıması azokaliks[4]arenlerin özelliklerindedir (Alpoğuz vd, 2006).

1.2. 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 ftalosiyanınlar de makrosiklik yapıli bileşiklerdir.



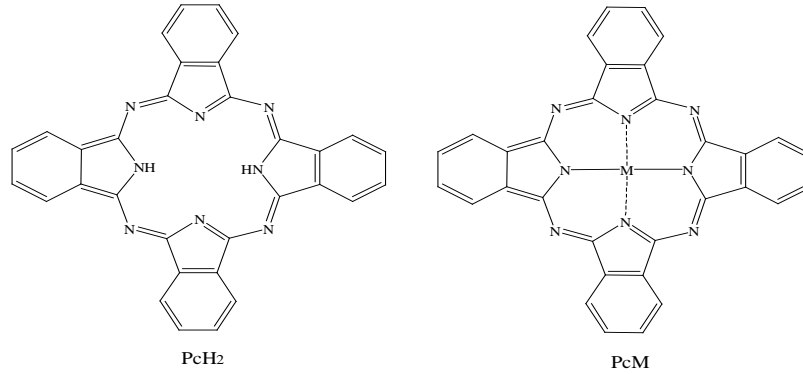
Şekil 5. a.Porfirin, b.Porfirazin, c.Ftalosiyanın

Kararlı yapılar olan tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikleri konjuge -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, ftalosiyanimler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer alır. Ancak bu grupta sonradan keşfedilmiş olan porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha kısıtlıdır (Moser ve Thomas 1983).

Ftalosiyanimler (Pc), yüksek konjugasyonlu, $18-\pi$ elektronuna sahip, 16 üyeli makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyanimler, tetrabenzotetraazaporfirinler, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Ftalosiyanimler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada $400-500^{\circ}\text{C}$ '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 ftalosiyanimin makro halkası bozunur. Mavi ve yeşil tonlarında elde edilen ftalosiyanimler önceleri boyar madde ve pigment olarak kullanılırken günümüzde yazıcı mürekkebi, optik malzemelerde veri depolama, fotokopi ve fotoğraf makinalarında, katalizör olarak, kimyasal sensör olarak ve fotodinamik terapi (PDT) gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Özellikle suda çözünürlük sağlayabilecek grupların ftalosiyanimlere süstitüe edilmesi ve bu sayede vücut sıvısı içerisine doğrudan verilebilmesi bu bileşiklerin PDT uygulamalarında fotoalgılayıcı olarak kullanılabilir olmalarını sağlamaktadır (Allen, 1995, 2001; Ali, 1999; Bonnet, 2001; Durmuş, 2010; Bıyıklıoğlu, 2010). Ftalosiyanim bileşikleri ikinci kuşak fotoalgılayıcı olarak bilinmektedir. Bu bileşiklerin 700nm civarındaki ışığı absorblayabilmeleri, yüksek triplet hal kuantum verimlerine ve triplet halde uzun ömre sahip olmaları, ışık kullanılmadığı zaman herhangi bir toksik etkilerinin olmaması bu maddelerin fotodinamik terapide etkin olarak kullanılabilirliğini arttırmaktadır (Maltaba, 2002; Zımcık, 2003; Gurol, 2010; Zorlu, 2010).

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

ismini benimseyip birkaç metalofthalosiyanınin (*MPC*) yapısını aydınlatmışlardır. Fthalosiyanın kelimesi Yunanca terimler olan nafta(kaya yağı) ve siyanin(koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Genel olarak fthalosiyanınler, tetrabenzotetraazaporfirinler, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metalsiz fthalosiyanınler kısaca *PcH₂* , metalo-fthalosiyanınler ise *MPC* formülleriyle gösterilir (Şekil 6.). Fthalosiyanınler, hemoglobin, klorofil ave B₁₂ vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler.



Şekil 6. Metal-free fthalosiyanın (*PcH₂*) ve metal fthalosiyanın (*PcM*)

Fthalosiyanın grubu bileşikler, fthalosiyanın metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloidler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metalo-fthalosiyanınleri oluştururlar. Bazen metalo-fthalosiyanınlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazları yerleştirilebilmektedir. Ayrıca benzen halkarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek periferik substituent ihtiva eden pek çok fthalosiyanın sentezlenmektedir (De Diesbach,1927; Linstead, 1934; Linsky,1980; Moser, 1983; Leznoff,1996).

Kare düzlem yapılı fthalosiyanınlerin koordinasyon sayısı dördür. Farklı metaller fthalosiyanın çekirdeğine eklendiğinde kare piramidal ve oktahedral gibi daha yüksek koordinasyon sayılı geometrileri tercih etmektedirler. Böyle durumlarda, merkez iyonu aksiyal konumlarına bir veya iki tane kloro, su ve piridin gibi ligandları bağlayabilmektedir. Metalofthalosiyanınlerde M-N bağlarının uzunluğunun, benzer analogları olan porfirinlerinkinden daha kısa olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla fthalosiyanınler porfirinlere göre daha rijid ve daha küçük hacimlidirler. Fthalosiyanınler, lantanit ve aktinit grubu elementlerle sandviç tarzı kompleksler oluşturabilmektedirler. Bu sandviç tipi kompleksler iki fthalosiyanın ve bir merkez iyonundan oluşmaktadır. Burada merkez iyonuna sekiz azot atomu koordine olmuştur (Andre, 1985; Turek, 1987).

Ftalosiyanimler boyadan optik malzemelere kadar pek çok kullanım alanının yanında biyokimya alanında, hem ve dismutaz ile ilgili modellerde, peptit sentezi ayırıcılarında, boyamada ve artık günümüzde fotodinamik kanser tedavisinde de kullanılmaktadır (Ali, 1999). Ftalosiyanimler fotodinamik kanser tedavisindeki foto algılayıcılar olarak kullanılmaktadır. Bu özellik 'fotodinamik etki' olarak nitelenir ve ftalosiyanimlerin, fotoekzite moleküllerinin triplet oksijen ile ($^3\text{O}_2$) etkileşimleri sonucu singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) meydana gelmesine dayanır. Işın tedavisinden 1-48 saat öncesinde bölge seçimliliğine sahip fotoalgılayıcı (Pc) çözeltisi, tümör içerisine damardan enjekte edilerek yerleştirilir. Böylece ışık altında (lazer) oluşan singlet oksijen ($^1\text{O}_2$), tümör dokusunun ölmesini sağlayacak kadar kuvvetli bir oksidandır (Allen, 1995; Lukyanets,1999; Allen, 2001; Bonnet, 2001; Maltaba, 2002; Zımcık, 2003;Macdonald,2001;Durmuş, 2010;Bıyıklıoğlu, 2010; Gurol, 2010; Zorlu, 2010).

Ftalosiyanim uygulamalarının çoğu, değişik çözücülerdeki çözünürlüğüne bağlıdır. Yüksek aromatik karakterleri ve kristal yapılarındaki makrohalkalar arasında meydana gelen istiflenme türü (agregasyon) etkileşimler nedeniyle genellikle bilinen organik çözücülerde çok az, suda ise hiç çözünmez (Kubiak, 2003). Çözünürlüklerinin yanısıra, spektral ve elektrokimyasal özellikleri de makrosiklik halka etrafındaki substitüentlere bağlıdır. Bu nedenle ftalosiyanim çekirdeğinin elektronik yapısı, büyük oranda tam substitüe olmasına bağlıdır (Eberhardt ve Hanack, 1998).

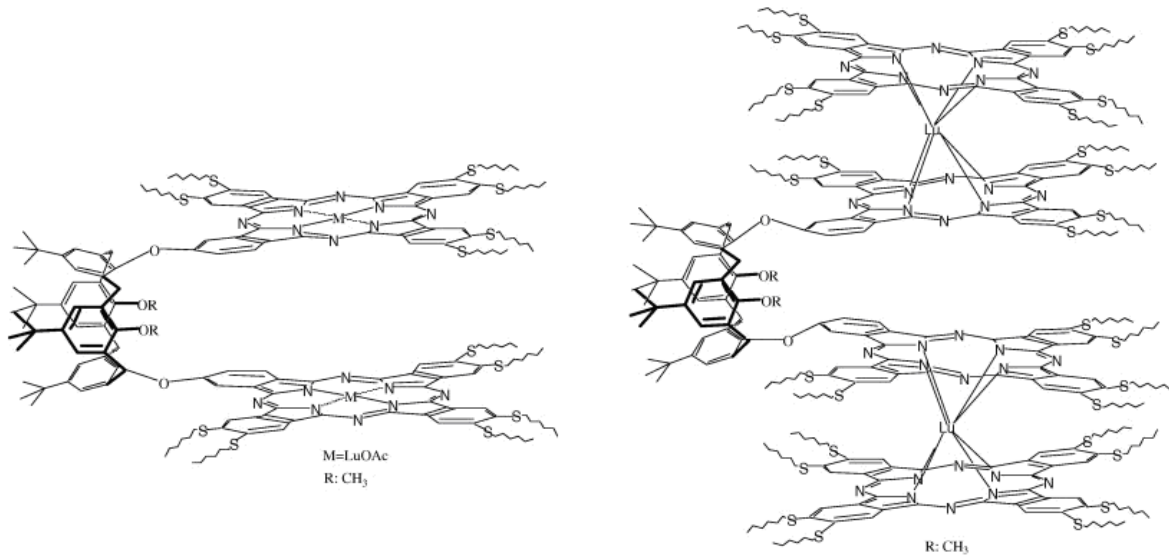
Ftalosiyanimlerin non-lineer optik uygulamaları arasında yer alan optik sınırlandırıcılarla ilgili çalışmalar da ümit vadetmektedir. M. Hanack ve arkadaşları optik sınırlandırıcı özelliğe sahip İndiyum ftalosiyanimleri optimize etmek için yeni bir yaklaşımla farklı aksiyel ve periferel substitüentler ile naftaftalosiyanim türevlerini kullanmışlardır (Hanack vd, 2001) .

1.3. Klık Kimyası

Klık kimyası 2001 yılında K.B. Sharples tarafından ortaya atılmıştır. Aslında bir kimyasal 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. Klık kimyasında en sık kullanılan reaksiyon türü Huisgen siklo katılmasıdır. Bu yöntem, oda sıcaklığında ve bakır katalizörlüğünde azit grupları ile alkin gruplarının triazol halkası oluşturmasıdır (Kolb vd 2001).

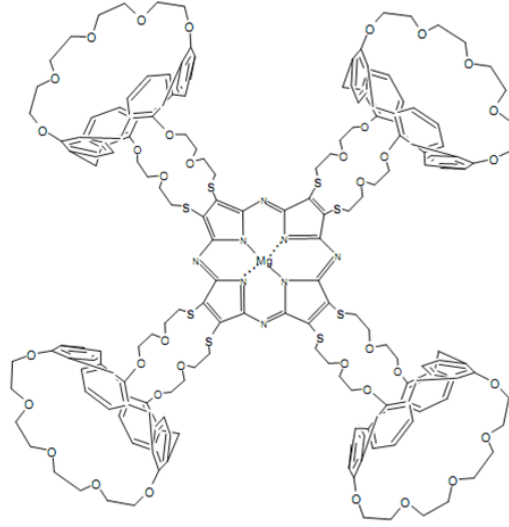
Son yıllarda sıkça kullanılan “klik” kimyası Huisgen reaksiyonu olarak bilinmektedir. Bir azit ve bir aklın grubu arasında 1,3-dipolar halka kapanması sonucu 1,2,3-triazol oluşumu Huisgen reaksiyonudur (Huisgen, 1961; Kolb vd, 2001). Bu reaksiyon özel olarak çeşitli substratlar üzerine şeker moleküllerini eklemeyi mümkün kılmaktadır.

Ceyhan ve arkadaşları tarafından *tert*-bütilkaliks[4]aren köprülü sandviç tipinde lutesyum (III) ftalosiyanın bileşikler; dimerik lutesyum (III) ftalosiyanın bileşiğinin iki ekivalent dilityum oktakis(hekziltiyo)ftalosiyanın ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. (Şekil 7.). Sandviç tipindeki bu bileşiğin ESR spektrumu bileşiğin radikal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu bileşiğin birinci indirgenme prosesinin şiddetli oluşu bileşikteki her bir sandviç biriminin iki halkası arasındaki güçlü HOMO-HOMO etkileşimlerinin sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca yine bileşiğin yüksek dipol momente sahip olmasıyla organik çözücüler için oldukça seçici olduğunu göstermişlerdir (Ceyhan vd, 2007).



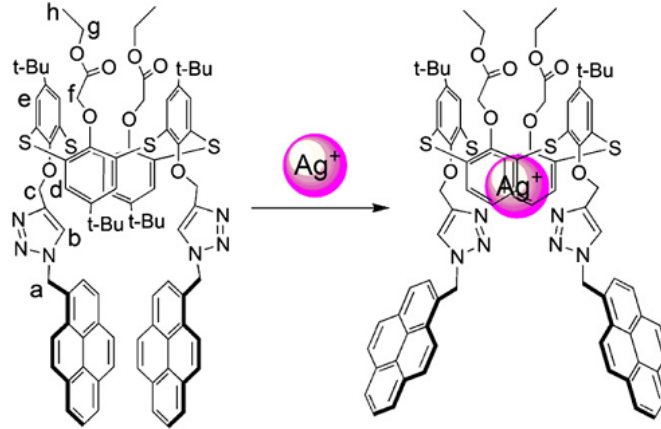
Şekil 7. *tert*-bütilkaliks[4]aren köprülü sandviç tipinde lutesyum (III) ftalosiyanın

Kaliksarenler, moleküller ve iyonlar için ‘konak’ molekül olarak davrandıkları ve daha kompleks yapıların oluşturulmasında iskelet görevi gördükleri için uzun süredir araştırmacıların ilgi duyduğu bileşikler olmuştur. Ayrıca bu tür bileşikler büyük metal katyonlarına karşı seçici oldukları için nükleer atıkların saflaştırılmasında uygulama alanı bulabilmektedirler. Yeni bir iyon reseptörü olarak kullanılmak üzere Kabay ve arkadaşları tarafından taç eter ve kaliksaren içeren magnezyum porfirazin sentezlenmiştir (Şekil 8.) (Kabay vd, 2009).



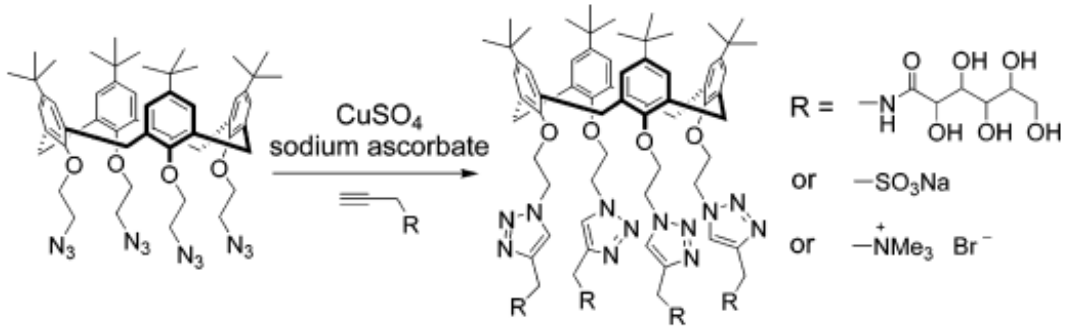
Şekil 8. Taç eter kombine kaliks[4]aren içeren mağnezyum porfirazin

Xin-Long Ni ve arkadaşları tarafından, “klik” reaksiyonu ile pirenil grupları bağlı tiyakaliks[4]aren bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin floresans sensör olarak Ag^+ iyonları için oldukça seçici oldukları belirlenmiştir (Şekil 9.) (Ni vd, 2011).



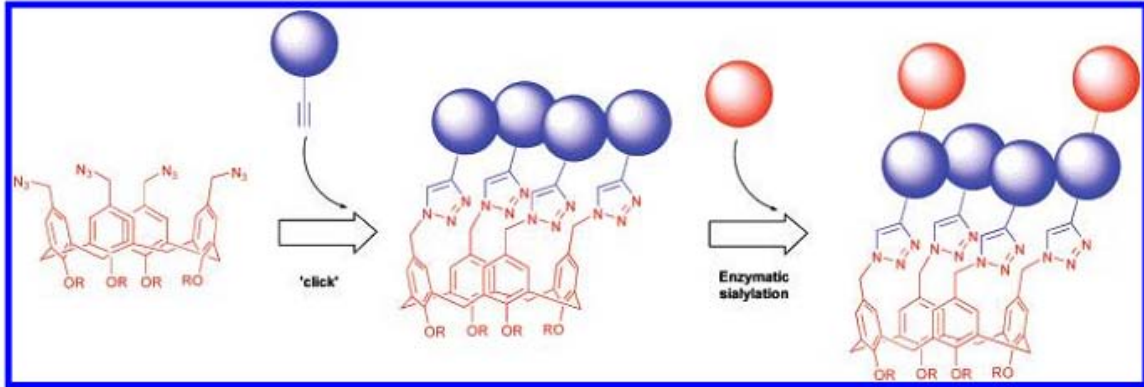
Şekil 9. “Klik” reaksiyonu ile pirenil grupları bağlı tiyakaliks[4]aren

Ryu ve Zhao suda çözülebilir kaliksarenler sentezlemek için “klik” reaksiyonunu kullanmışlardır. Apolar azidler ile suda çözülebilir alkinler arasındaki reaksiyonların apolar alkinler ile suda çözülebilir azidler arasındaki reaksiyonlardan daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir (Şekil 10.) (Ryu ve Zhao, 2005).



Şekil 10. “Klik” reaksiyonu ile sentezlenen suda çözünebilir kaliks[4]aren bileşikleri

Bew ve arkadaşları üst kenarında (upper rim) karbohidrat ve N,C-korunmuş α -aminoasitler taşıyan hibrit kaliksarenlerin sentezini “klik” reaksiyonunu kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada anlatılan, üst kenarı fonksiyonlandırılmış kaliks[4] arenlerin *trans*-sialidaz kullanılarak sialillenmiş laktoz kaliks[4] arenlere dönüştürülmesi kemoenzimatik sentezlerin ilk örneğidir. (Şekil 11.) (Bew vd, 2007).



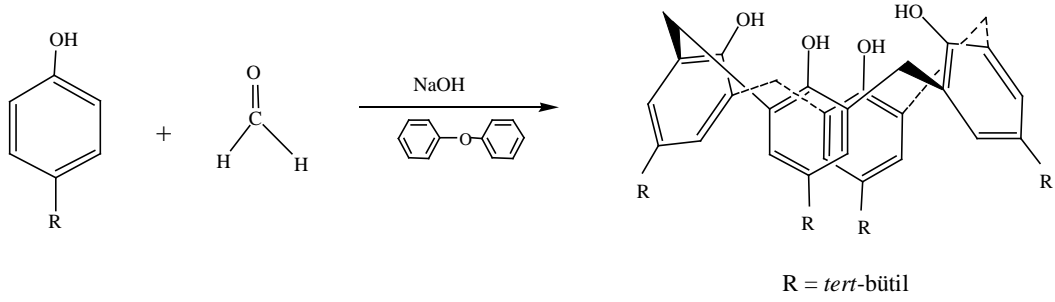
Şekil 11. “Klik” reaksiyonu ile sentezlenen hibrit kaliks[4]aren bileşikleri

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.1.1 *p*-tert Bütıl kaliks[4]aren Sentezi

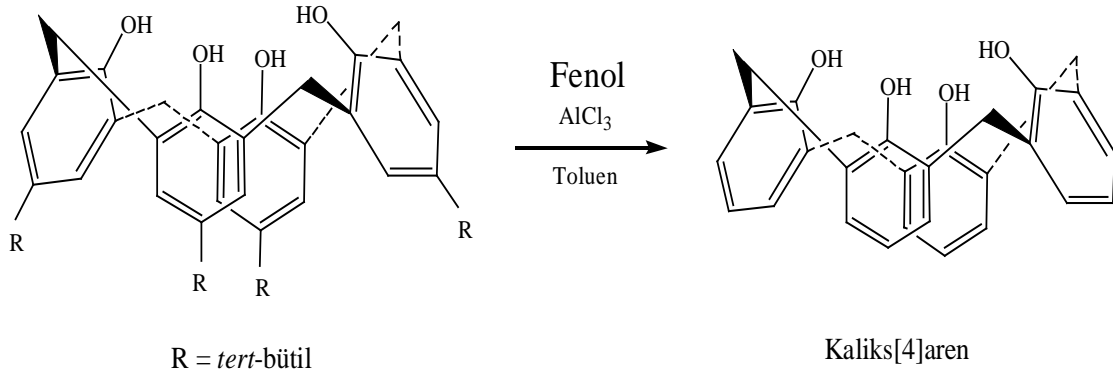
1 litrelik tek boyunlu bir balona *p*-tert-bütılfenol (40.4 g; 0.27mol), NaOH (0.48 g; 0.012 mol) ve %37'lik formaldehit (24.8 mL; 0.33 mol) konuldu. Reaksiyon karışımı 110 °C'de üç buçuk saat karıştırılınca turuncu renkli viskoz bir madde oluştu. Sürenin sonunda sıcaklık kapatıldı ve balona difenileter (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-bütıl kaliks[4] aren çöktürüldü. Oluşan bu katı gooche krozeden süzüldü ve sırasıyla etilasetat, asetik asit, az aseton ve bol su ile yıkandı. Yıkama sırasında renk açıldı. Vakumlu etüvde kurutulunca beyaz renkli katı elde edildi. Verim 28.88 g (% 66.0), e.n. :340-348°C (Gutsche 1983).



Şekil 12. *p*-tert-Bütıl kaliks[4]aren sentezi

2.1.2 Kaliks[4]aren sentezi

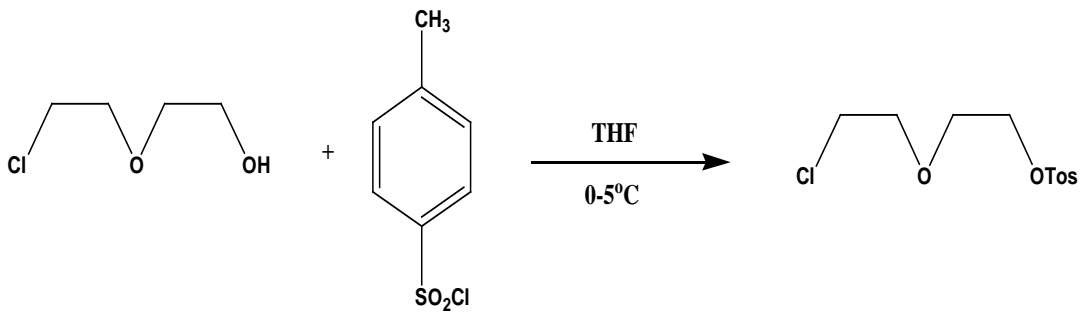
500 mL'lik tek boyunlu bir balona *p*-tert-bütıl kaliks[4] aren (18.03 g; 0.028mol) toluen (166 mL) içerisinde çözülerek konuldu. Çözünme bittikten sonra balona azar azar fenol (12 g; 0.13 mol) ilave edildi. Daha sonra balona yine azar azar AlCl₃ (18.56 g; 0.14 mol) ilave edildi. AlCl₃'ün ilavesiyle krem renkli çözelti kahverengi oldu ve bu şekilde oda sıklığında 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 ve evaporatörde çökme başlayana kadar buharlaştırıldı. Kalan toluen üzerine metanol ilave edilerek kaliks[4] arenin tamamı çöktürüldü. Oluşan beyaz renkli katı gooche krozeden süzüldü ve vakumlu etüvde kurutuldu. Verim 8.89 g (% 66.0), e.n. :312-318°C (Gutsche 1983).



Şekil 13. Kaliks[4]aren Sentezi

2.1.3 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzensülfonat sentezi

Bir kriyostat hücre sine sodyum hidroksitin (12 g, 0.3 mol) sudaki (60 mL) çö zeltisi ve 2-(2-kloroetoksi)etanolün (0.21 mol, 22.5 mL) THF'deki (120 mL) çö zeltisi konuldu. Kriyostat -2°C'ye getirildi. p-toluen sülfonil klorürün (36.45 g, 0.19 mol) THF'deki (90 mL) çö zeltisi ortam sıcaklığı 0°C olunca kriyostat hücre sine 2 saatte damla damla ilave edildi. Damlatma işle mi bittikten sonra aynı sıcaklıkta 3 saat daha karıştı rıldı. Sürenin sonunda kriyostat hücre sindeki çö zelti kırılmış buzun (300 g) üzerine dökülüp derin dondurucuda 1 gece bekletildi. Karışım oda sıcaklığı na gelene kadar karıştı rıldıktan sonra kloroform (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz, saf su (2x400 mL) ile yıkandıktan sonra do ygun NaCl çö zeltisi (brine) (3x200 mL) ile ve tekrar su ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu, evapore edildi. Verim 47.4 g, (% 89.6) (Ouchi vd 1990).

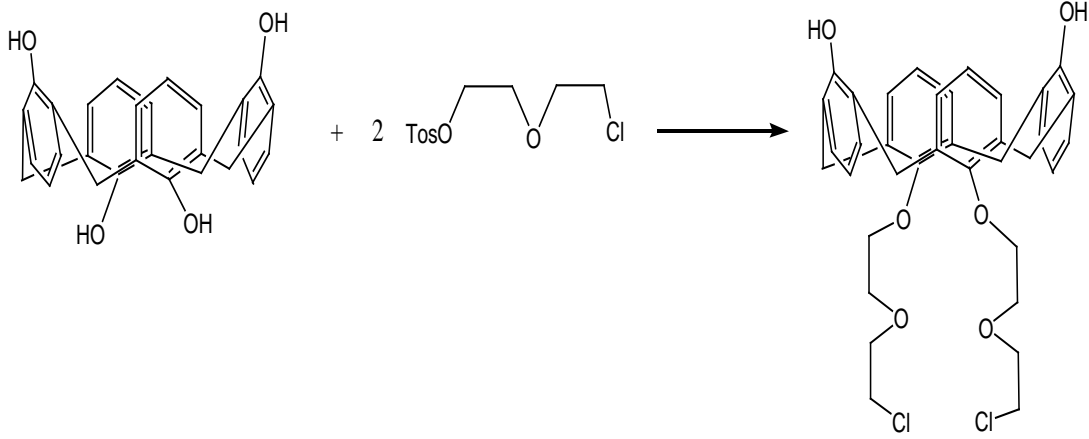


Şekil 14. 2-(2-kloroetoksi)etil-4-metilbenzensülfonat Sentezi

2.1.4 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-metilbenzensülfonat (12.31 g; 44.2 mmol), K₂CO₃ (2.94 g; 21.3 mmol) ve

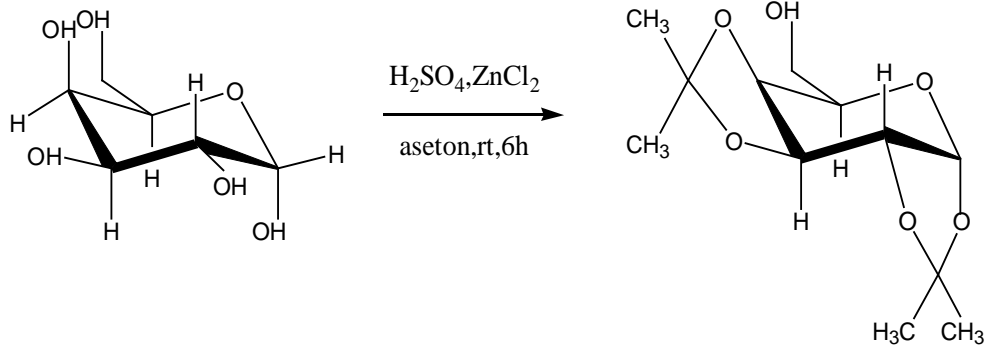
asetonitril (180 mL) konuldu. Ortam degaz edilip argon gazı ile doyuruldu. Beyaz renkli süspansiyon geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulup kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra üzerine diklorometan (150 mL) ve %10'luk HCl çözeltisi (60 mL) ilave edilerek gece boyunca karıştırıldı. Fazlar birbirinden ayrıldı ve organik faz saf su (3x40 mL) ile yıkandı. MgSO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan pudra renkli yağimsı katı dietileter (150 mL) ile karıştırılınca beyaz katı oluştu. Bu beyaz katı goocherden süzüldü ve vakumlu etüvde kurutuldu. Verim 5.8 g (% 43.4), e.n. :170-172°C (Kim vd 2000).



Şekil 15. 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren Sentezi

2.1.5 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz Sentezi

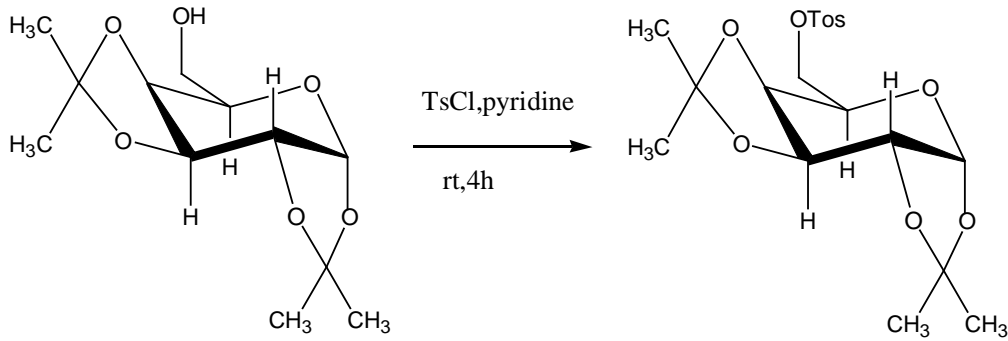
Kriyostat hücreğine çinko klorür (12 g; 88.23 mmol) asetonda (125 mL) çözülerek konuldu. Ortam sıcaklığı 0°C iken konsantre H₂SO₄ (0.4 mL) kriyostat hücreğine ilave edildi. 5-10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığındaki reaksiyon ortamına galaktoz (10 g; 55.56 mmol) ilave edilerek 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 0°C iken Na₂CO₃'ün (20 g; 188.68 mmol) sudaki (30 mL) süspansiyonu ortama azar azar ilave edildi. Yarım saat daha karıştırıldı ve süzüldü. Sulu faz eter ile ekstrakte edildi. Kurutulup evapore edilen eter fazından sarı renkli viskoz yağ elde edildi. Verim 13,92 g (% 96,4) (Reich 2001).



Şekil 16. 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.1.6 1,2:3,4-di-O-*p*-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz Sentezi

Kriyostat hücreesine 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°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°C'ye ayarlandı ve bu sıcaklıkta soğuk su (10 mL) ilave edildi. Biraz karıştırıldıktan sonra yine 0°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 (% 81.9), e.n. :84-87 °C (Reich 2001).



Şekil 17. 1,2:3,4-di-O-*p*-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.2 Orijinal Maddelerin Sentezi

2.2.1 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 [1]

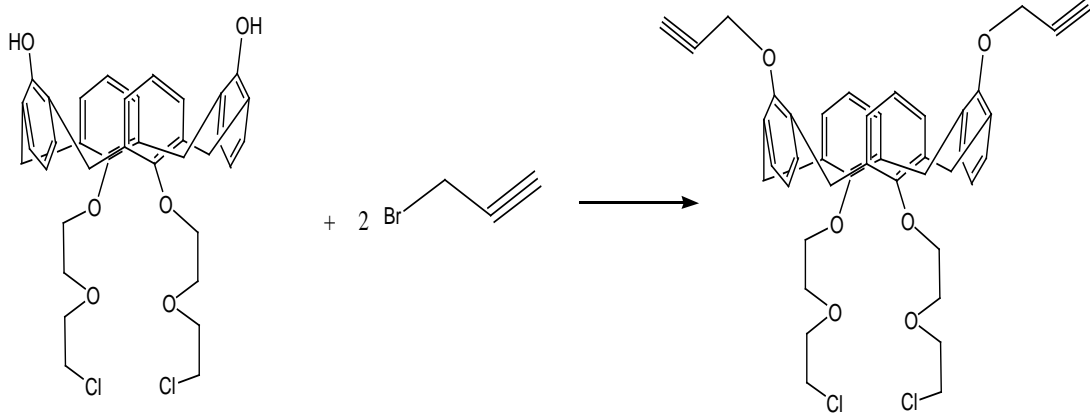
1 litrelik iki boyunlu bir balonda 1,3-dihidroksi-25,27-bis[2-(2-kloroetoksi)etoksi] kaliks[4]aren (5.8 g; 9.11 mmol), propargil bromür (7.74 g; 65.06 mmol) ve K₂CO₃ (9.28 g, 67.25 mmol) kuru aseton (780 mL) içerisinde 26 °C'de argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon İTK [silikajel,hekzan:etilasetat (2:1)] ile takip edildi ve sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı kuruluğa kadar buharlaştırılıp kloroform ile karıştırıldı. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan krem renkli kalıntı dietileter ile bir gece karıştırıldı ve elde edilen beyaz renkli katı gooche krozeden süzüldü. Verim 3.5 g (% 53.9), e.n. :125-127 °C.

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3278 (H₂C), 3060 -3020 (Ar-H), 2913-2862 (C-H alif.), 2118 (HC≡C), 1248 (C-O-C), 777-766 (C-Cl)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 7.50-7.41 (m, 2H, ArH), 7.18-7.01 (m, 4H, ArH), 7.03-6.95 (m, 2H, ArH), 6.60-6.55 (m, 2H, ArH), 6.41-6.33 (m, 2H, ArH), 4.55-4.45 (s, 2H, ArOCH₂), 4.35-4.20 (d, 2H, ArOCH₂), 4.10-4.05 (s, 2H, ArOCH₂), 4.00-3.93 (m, 2H, ArOCH₂), 3.95-3.82 (m, 8H, OCH₂), 3.80-3.61 (m, 8H, ArCH₂), 3.18-3.05 (d, 4H, CH₂Cl) 2.6-2.2 (s, 2H, CCH)

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 156.58, 155.70, 154.54, 138.16, 134.37, 133.55, 132.56, 131.27, 122.55, 122.27 (ArC), 121.43, 119.23, 81.14-80.87 (HC≡C), 75.39 (-C≡), 70.17-69.12 (OCH₂), 51.91 (-CH₂C≡), 51.11, 42.31 (ClCH₂)

MS (+) (m/z) : 713.1 [M]⁺, 730.3 [M+H₂O]⁺, 751.2 [M+K]⁺



Şekil 18. [1] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.2.2 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 sentezi [2]

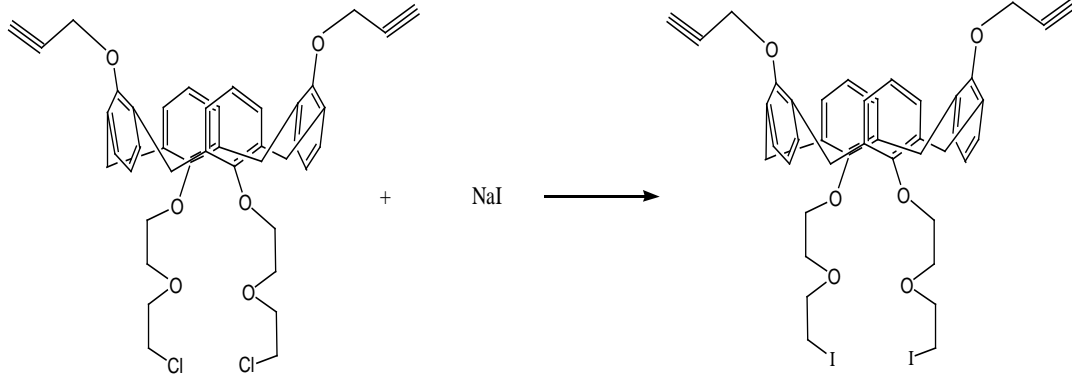
500 mL'lik iki boyunlu bir balonda 25-27-bis [2-2 (kloroetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan (4.26 g; 5.97 mmol) ve NaI (5.26 g; 35 mmol) kuru asetonitril (210 mL) içerisinde, argon atmosferinde, geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK [silikajel, hekzan:etilasetat (2:1)] ile 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 (% 81.1), e.n. :114-116°C.

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3279 (HC≡C), 3064 -3031 (Ar-H), 2929-2874 (C-H alif.), 2114 (HC≡C), 1247-1200 (C-O-C)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 7.45-7.40 (m, 2H, ArH), 7.10-6.83 (m, 6H, ArH), 6.51-6.38 (m, 2H, ArH), 6.27-6.15 (m, 2H, ArH), 4.42-3.85 (m, 8H, ArOCH₂), 3.80-3.61 (m, 8H, OCH₂), 3.40-3.31 (m, 8H, ArCH₂), 3.15-3.00 (d, 4H, CH₂I), 2.45-2.10 (d, 2H, CCH).

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) :153.41, 152.75, 151.29, 136.47, 132.71, 129.68, 128.97, 126.18, 125.74, 122.07, 120.37, 119.48 (ArC), 78.58 (HC≡C), 74.81 (-C≡), 71.24-69.92 (OCH₂), 53.08 (-CH₂C≡), 32.96 (ICH₂)

MS (+)(m/z) : 897.1 [M+1]⁺, 914.1 [M+H₂O]⁺, 919.1 [M+Na]⁺, 935 [M+K]⁺



Şekil 19. [2] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.2.3 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz sentezi [3]

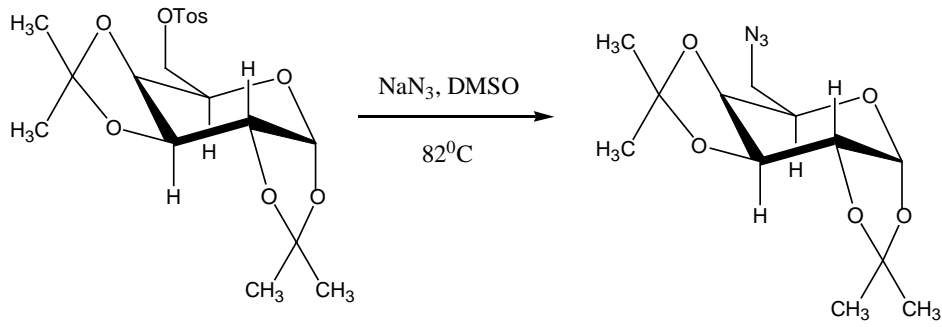
250 mL'lik iki boyunlu bir balonda 1,2:3,4-di-O-p-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz (4.15 g; 10 mmol), ve NaN₃ (3.25 g; 50 mmol) DMSO (50 mL) içerisinde, argon atmosferinde 82 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon İTK [silikajel, hekzan:etilasetat (2:1)] ile takip edildi ve sonlandırıldı. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra buz-su karışımına dökülüp eter ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ 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 (% 59.7).

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 2988-2937 (C-H alif.), 2100 (N=N=N), 1209 (C-O-C)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 5.47-4.55-4.26-4.14-3.8 (m, 5H, OCH), 3.44-3.41 (m, 2H, NCH₂), 1.44 (s, 4H, CH₃), 1.40 (s, 4H, CH₃), 1.28 (s, 4H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 109.73- 108.92 - 96.5 - 71.34 - 70.97 - 67.19 (OC), 50.83 (N₃C), 28.17-26.09-26.03 (CH₃)

MS (+) (m/z) : 308.1 [M+Na]⁺, 303.1 [M+ H₂O]⁺, 286.1 [M+1]⁺



Şekil 20. [3] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.2.4 Klik Sentezi [4]

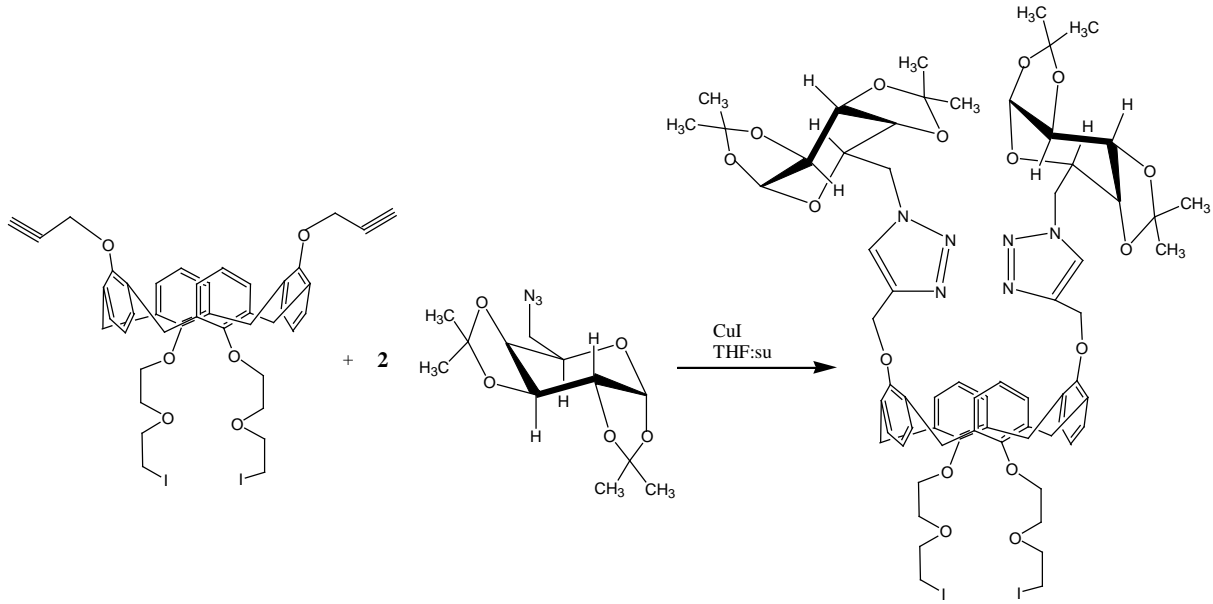
50 mL'lik iki boyunlu bir balonda iyotlu bileşik (0.896 g; 1 mmol), CuI (0.191 g; 1 mmol) ve 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz (0.684 g; 2.4 mmol), THF:H₂O (10 mL:5 mL) içerisinde çözülerek argon atmosferinde, oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon İTK [silikajel, etilasetat:hekzan(2:1)]ile takip edilerek sonlandırıldı. Etilasetat ile ekstrakte edildi ve organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı dietileter ile karıştırılarak gooche krozedden süzüldü. Pudra renkli katı elde edildi. Verim 4.34 g (% 81.1).

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3064 (Ar-H), 2963-2905 (C-H alif.), 2103 (N-N=N), 1258-1209 1165 (C-O-C), 511 (C-I)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 7.98-6.21 (m, 14H, ArH), 5.62-5.41 (m, 4H, NCH₂), 4.95-4.57 (m, 8H, ArOCH₂), 4.50-4.20 (m, 8H, OCH₂), 4.00-3.60 (m, 8H, ArCH₂), 3.54-3.20 (s, 10H, OCH), 2.62-2.48 (s, 4H, ICH₂), 1.60-1.24 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 156.29-155.26-154.16-143.15-136.79-134.31-133.76 (ArC), 132.59-129.32(C-N), 128.42-108.95-108.13-107.86-95.50 (CCH₃)- 72.62-70.44-69.99-69.10-66.72 (OC), 50.08 (N₃C), 25.75-25.64 (CH₃)

MS (+)(m/z) : 1467.4 [M+1]⁺, 1491.2 [M+Na+2]⁺



Şekil 21. [4] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.2.5 Ftalonitril bileşiğinin sentezi [5]

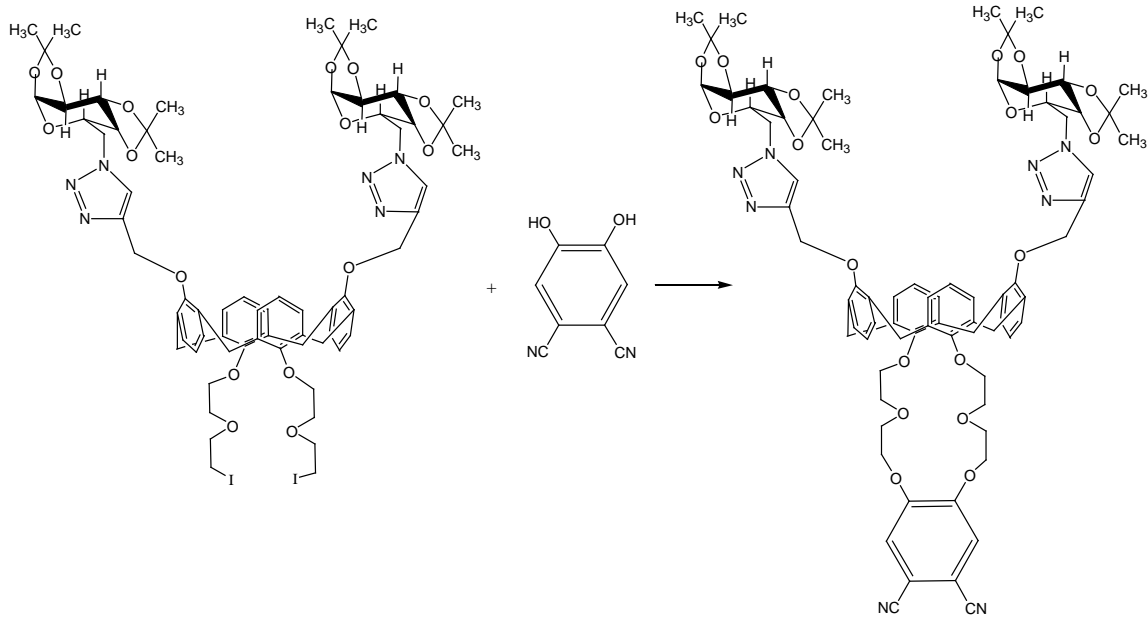
500 mL'lik üç boyunlu bir balonda kuru K_2CO_3 (7.04 g; 51.05 mmol), bir spatül ucu kadar tetra-n-bütül amonyum iyodür ve kuru DMF (110 mL) konulup degaz edildi. 25-27-bis [2-2 (iyodoetoksi)etoksi]-26,28-bis(1,2:3,4-di-O-triazol-alfa-D-galaktoz-1-iloksi)pentasiklo [19.3.1. 13,7.19,13.115,19]oktakos -1(25),3(28) ,4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-dodekan (1.76 g; 1.96 mmol) ve 4,5-dihidroksi ftalonitril (0.31 g; 1.96 mmol) 50'şer mL kuru DMF içerisinde çözülerek iki ayrı şırıngaya çekildi. Balondaki K_2CO_3 -DMF süspansiyonu 110 °C'de karıştırırken, reaktifler saatte 1 mL olacak şekilde damla damla balona ilave edildi. Reaksiyon İTK [silikajel (kloroform)] ile takip edildi ve sonlandırıldı. Kuruluğa kadar buharlaştırılıp diklorometan:su ile karıştırıldı. Fazlar birbirinden ayrılıp diklorometan fazı su ile yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp çözücüsü buharlaştırıldı. Kahverengi yağ elde edildi. Verim 1.02 g (% 61.8).

IR (KBr tablet), (cm^{-1}) : 3068 (Ar-H), 2986-2866 (C-H alif.), 2229 ($C\equiv N$), 2103 (N-N=N), 1261-1212-1166 (C-O-C)

1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm) : 7.80-6.22 (m, 16H, ArH), 5.6-5.4 (m, 4H, NCH_2), 5.05-4.61 (m, 8H, $ArOCH_2$), 4.50-4.20 (m, 8H, OCH_2), 4.15-3.80 (m, 8H, $ArCH_2$), 3.77-3.30 (m, 10H, OCH), 3.10-2.95 (d, 4H, ICH_2), 1.60-1.10 (m, 24H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) :156.50-155.30-153.16-144.55-143.70-138.51-138.10-136.31-134.49-133.71 (ArC), 132.17-129.43 (C-N),128.45-110.12-109.95-105.74-96.50 (CCH_3)- 78.48-71.23-67.90-69.10-61.72 (OC), 50.08 (N_3C), 26.17-24.54 (CH_3)

MS (+)(m/z) : 1371.5 $[\text{M}+1]^+$



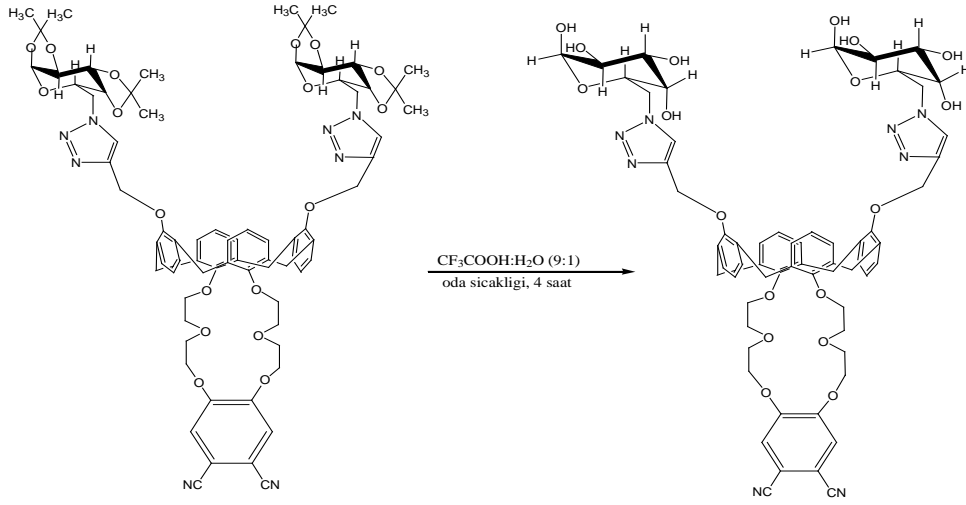
Şekil 22. [5] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.2.6 Ftalonitril bileşiğinin hidrolizi [6]

25 mL'lik tek boyunlu balona hidroliz edilecek (5) ftalonitril bileşiği (0.5 g; 0.37 mol.), su (3 mL) ve trifloroasetikasit (20 mL) konularak oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı doymun Na_2CO_3 çözeltisi ile nötrleştirildi ve çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildi. Balonda kalan kalıntı kuru etilalkol ile karıştırıldı ve çözünmeyen tuzlar mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp süzüntü tekrar evapore edildi. Verim 0.28 g (% 63.6).

IR (KBr tablet), (cm^{-1}) : 3354 (O-H), 3003 (Ar-H), 2937-2877 (C-H alif.), 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2103 (N-N=N), 1261-1212-1166 (C-O-C)

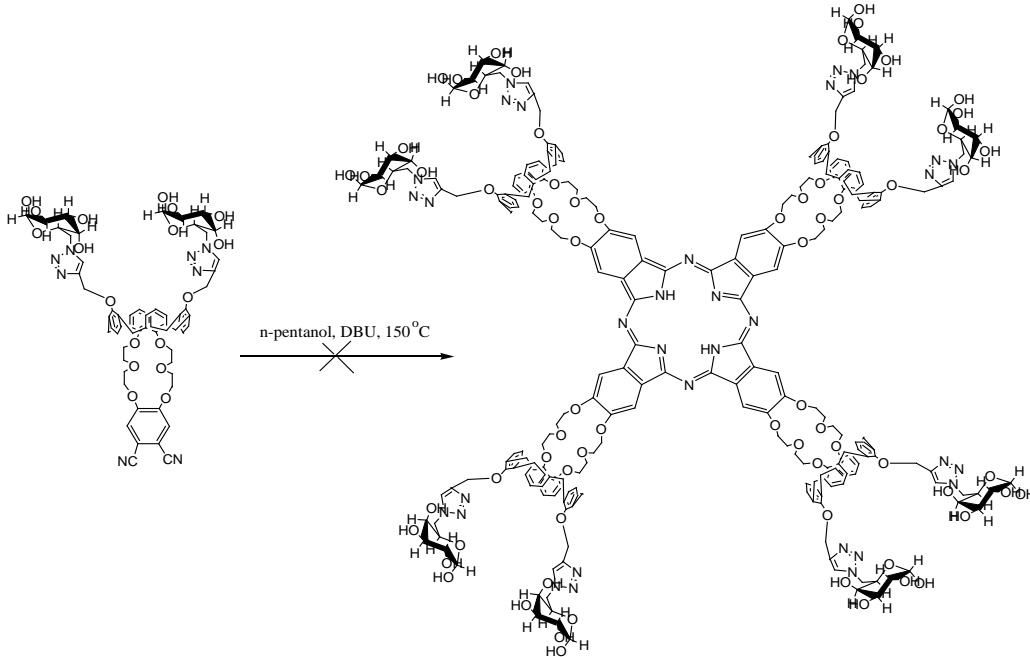
MS (+)(m/z) : 1226.7 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}-2]^+$,



Şekil 23. [6] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.2.7 Metal-free ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [7]

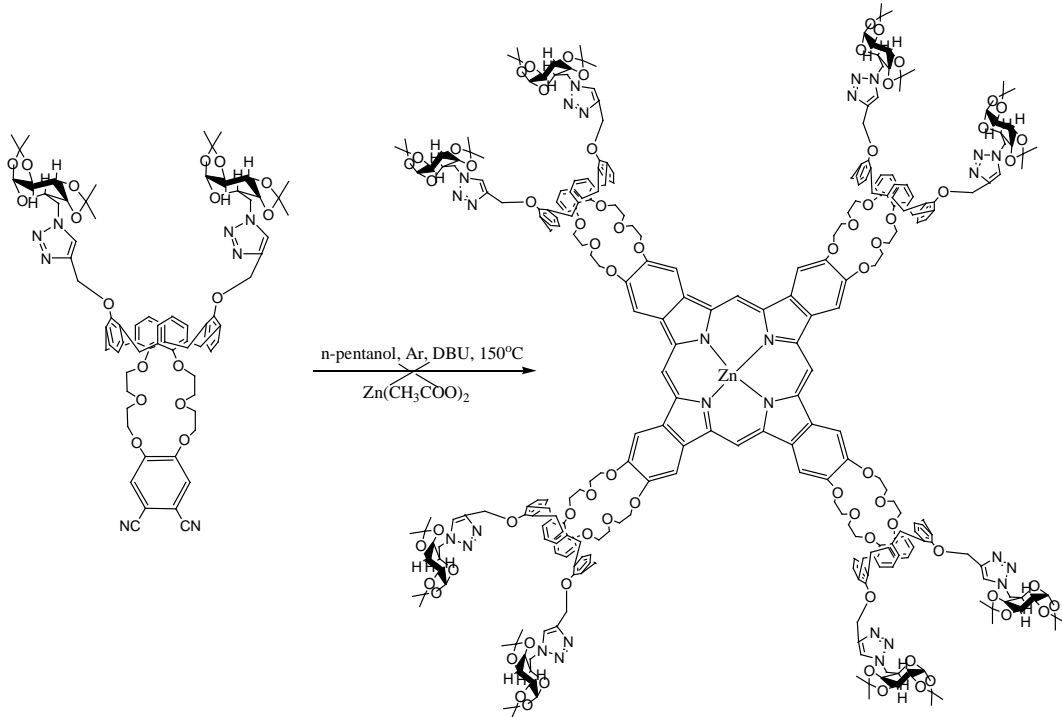
Schlenk balonuna (0.25 g; 0.18 mmol) [6] nolu ftalonitril bileşiği, 0.5 mL DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ve 2.5 mL kuru n-pentanol konuldu. Sistem degaz ediliip sıcaklık kademeli olarak 150 °C'ye getirildi. İki saat sonra reaksiyon karışımı kahverengi oldu. Ftalosiyanın bileşiklerinde beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı.



Şekil 24. [7] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.2.8 Çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [8]

Schlenk balonuna (0.05 g; 0.0365 mmol) [5] nolu ftalonitril bileşiği, (0.00242 g; 0.013 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$, 0.1 mL DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ve 0.5 mL kuru n-pentanol konuldu. Sistem degaz edilip sıcaklık kademeli olarak 150 °C'ye getirildi. İki saat sonra reaksiyon karışımı kahverengi oldu. Ftalosiyanın bileşiklerinde beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı.



Şekil 25. [8] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.2.9 Propargil Grubu Taşıyan Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi [9]

Bir litrelik üç boyunlu balona K_2CO_3 (21.06 mmol; 2.91 g), bir spatül ucu kadar tetrabütülamonyumiyodür (TBAI) ve kuru DMF (200 mL) konuldu. (0,81 mmol; 0,72 g) [2] nolu bileşik ve (0.81 mmol; 0.13g) 4,5-dihidroksi ftalonitril 50'şer mL kuru DMF'de çözülerek iki ayrı şırıngaya argon altında çekildi. Saatte 1 mL damlayacak şekilde 110 °C'de, argon atmosferinde reaktifler balona eklendi. Reaksiyon 7 gün devam etti, İTK [silikajel, kloroform:metanol (99:1)] ile takip edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildikten sonra kalan ham ürün diklorometan ve su ile karıştırıldı. Organik faz ayrılıp $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu ve sonra $MgSO_4$ süzülüp diklorometan kuruluğa kadar

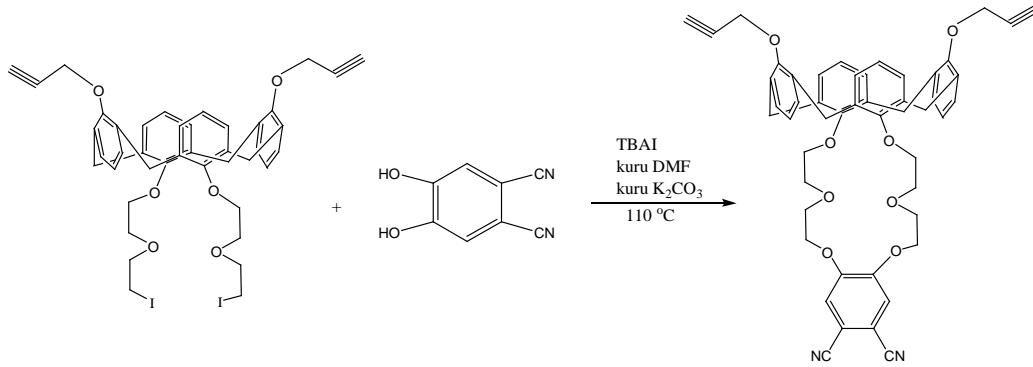
evapore edildi. Kalan kahverengi yağ, kloroform:metanol (99:1) çözücü sistemi ile kolon kromatografisi ile temizlendi, kırmızı yağ kaldı. Verim 0.4 g (% 62).

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3289 (HC≡C), 3048-3019 (Ar-H), 2925-2868 (C-H alif.), 2229 (C≡N), 2120 (HC≡C), 1288-1197 (C-O-C)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 7.42-7.40 (m, 2H, ArH), 7.25-7.08 (m, 6H, ArH), 6.53-6.36 (m, 6H, ArH), 4.46-4.14 (m, 4H, ArOCH₂), 3.98-3.68 (m, 8H, ArOCH₂), 3.14-3.10 (m, 8H, OCH₂), 2.91-2.87(m, 8H, ArCH₂), 2.55-2.20 (d, 2H, CCH).

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) :156.37-155.64-153.91-153.86-152.13-137.88-134.20-133.28-132.03-130.94-129.16-128.79-128.50 (ArC), 123.14-122.32 (ArOCH₂), 115.80-108.74 (ArCH₂), 72.82-70.64 (OCH₂), 61.86 (HC≡C), 59.60 (-C≡), 57.47 (N₃C).

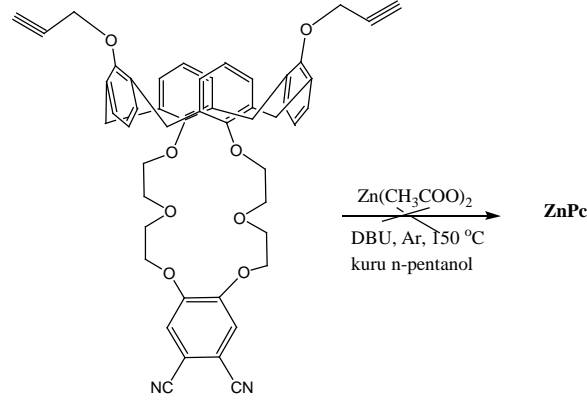
MS (+) (m/z) : 801.3 [M+1]⁺



Şekil 26. [9] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.2.10 Çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [10]

Schlenk balonuna (0.21 g; 0.26 mmol) [9] nolu ftalonitril bileşiği, (0.0173 g; 0.095 mmol) Zn(CH₃COO)₂, 0.7 mL DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ve 4.5 mL kuru n-pentanol konuldu. Sistem degaz edilip sıcaklık kademeli olarak 150 °C'ye getirildi. Sarı renkli çözelti zamanla kahverengine döndü. Ftalosiyanın bileşiklerinde beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı.



Şekil 27. [10] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

Sentezlemeyi hedeflediğimiz metalsiz ve metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentez reaksiyonları, yukarıda anlatıldığı şekilde ve farklı çözücülerle birkaç kez denenmiş olmasına rağmen, ftalosiyanın bileşiklerine özgü olan yeşil rengi göremedik ve reaksiyonun gerçekleşmediği kanaatine ulaştık. Bunun üzerine proje önerimizde belirttiğimiz B planına yönelik sentezlerimizi yaptık.

2.2.11 9-(azidometil)-antrasen Sentezi [11]

250 mL'lik iki boyunlu balona (2.0 g; 8.82 mmol) 9-(klorometil)-antrasen, (0.86 g; 13.24 mmol)sodyum azit ve 60 mL kuru asetonitril konularak argon atmosferinde, 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda İTK [silikajel, hekzan:etilasetat (3:1)] ile takip edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücüsü kuruluğa kadar evapore edildikten sonra kalan ham ürün diklorometan/metanol karışımından kristallendirildi. Verim 1.6 g (% 77.5), e.n. :80-82°C (Chang vd 2007).

2.2.12 Antrasenli Klik Sentezi [12]

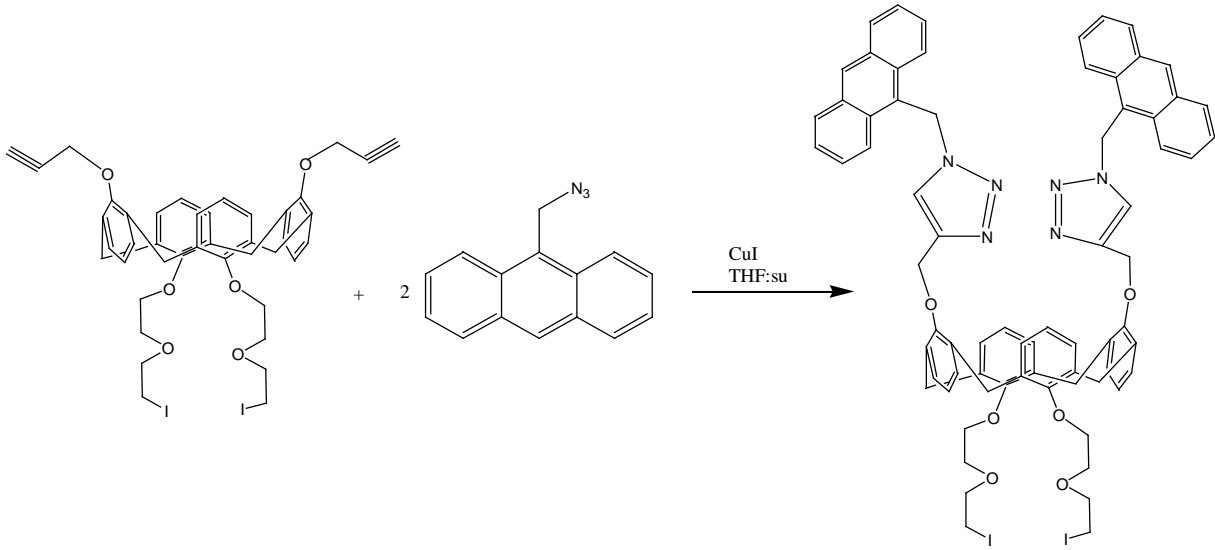
50 mL'lik iki boyunlu balona (0.896 g; 1 mmol) kaliksaren bileşiği, (0.56 g; 2.4 mmol) 9-(azidometil)-antrasen, (0.191 g; 1 mmol) CuI ve THF:su (10 mL:5 mL) konularak argon atmosferinde oda sıcaklığında 4 gün karıştırıldı. Reaksiyon İTK [silikajel, etil asetat:hezan (1:2)] çözücü sistemi ile takip edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına etil asetat ve su eklenerek ayırma hunisine alındı. Ayrılan etil asetat fazı MgSO₄ ile kurutulup evapore edildi. Koyu sarı renkli yağmsı madde kaldı. Bu ham madde üzerine dietileter ilave edilerek tanin edildi. Açık sarı renkli madde gooche krozeden süzülerek vakumlu etüvde kurutuldu. Verim 0.44 g (% 32.8).

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3056-3050 (Ar-H), 2962-2921 (C-H alif.), 2096 (N=N=N), 1259-1194 (C-O-C), 517 (C-I)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) :8.74-7.44 (m, 18H, ArH), 7.25-6.92 (m, 12H, ArH),6.67-6.30(m, 6H, NCH₂ve NCH), 5.83-5.62(m, 8H, ArOCH₂), 4.73-4.34(m, 8H, OCH₂), 3.62-3.20 (s, 8H, ArCH₂), 2.49-2.39 (s, 4H, ICH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 155.72-155.57-154.41-151.91-143.09-138.97-136.52-136.24-135.37-133.76-133.27-132.30-131.96-131.64-131.57-130.91-130.03-128.90-128.39-126.99-125.25-123.69 (ArC), 123.12-120.65 (C-N), 72.37-70.76-70.61-68.78 (O-C), 45.34 (N₃C)

MS (+)(m/z) : 1363.6 [M+1]⁺



Şekil 28. [12] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

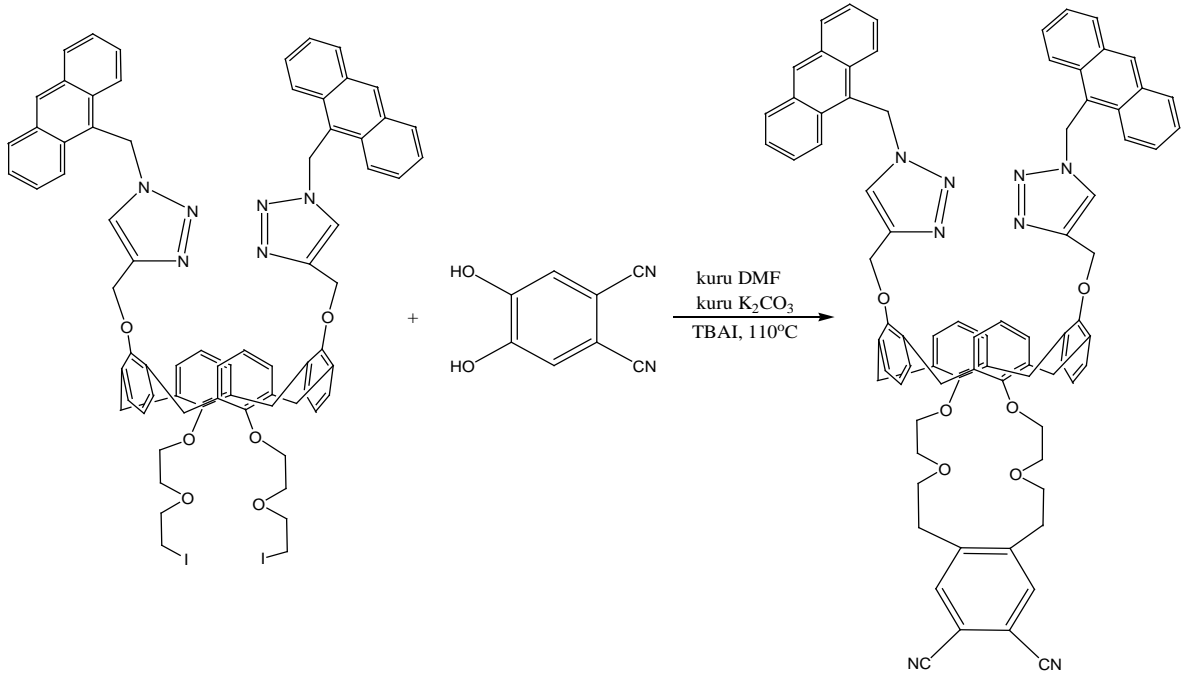
2.2.13 Antrasenli Ftalonitril bileşiğinin sentezi [13]

250 mL'lik üç boyunlu bir balonda kuru K₂CO₃ (0.57 g; 4.16 mmol), bir spatül ucu kadar tetra-n-bütül amonyum iyodür(TBAI) ve kuru DMF (110 mL) konulup degaz edildi. (0.22 g; 0.16 mmol) kaliksarenli bileşik ve 4,5-dihidroksi ftalonitril (0.026 g; 0.16 mmol) 15'şer mL kuru DMF içerisinde çözümlenerek iki ayrı şırıngaya çekildi. Balondaki K₂CO₃-DMF süspansiyonu 110 °C'de karışırken, reaktifler saatte 1 mL olacak şekilde damla damla balona ilave edildi.

Reaksiyon İTK [silikajel, etilasetat:hekzan (1:2)] çözücü sistemi ile takip edildi ve sonlandırıldı. Kuruluğa kadar çözücüsü alındıktan sonra kalan madde kloroform ile karıştırıldı. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp çözücüsü buharlaştırıldı. Kahverengi yağ elde edildi. Verim 0.16 g (% 80.3).

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3062 (Ar-H), 2960-2870 (C-H alif.), 2207 (C≡N), 2167(N-N=N), 1258-1195 (C-O-C)

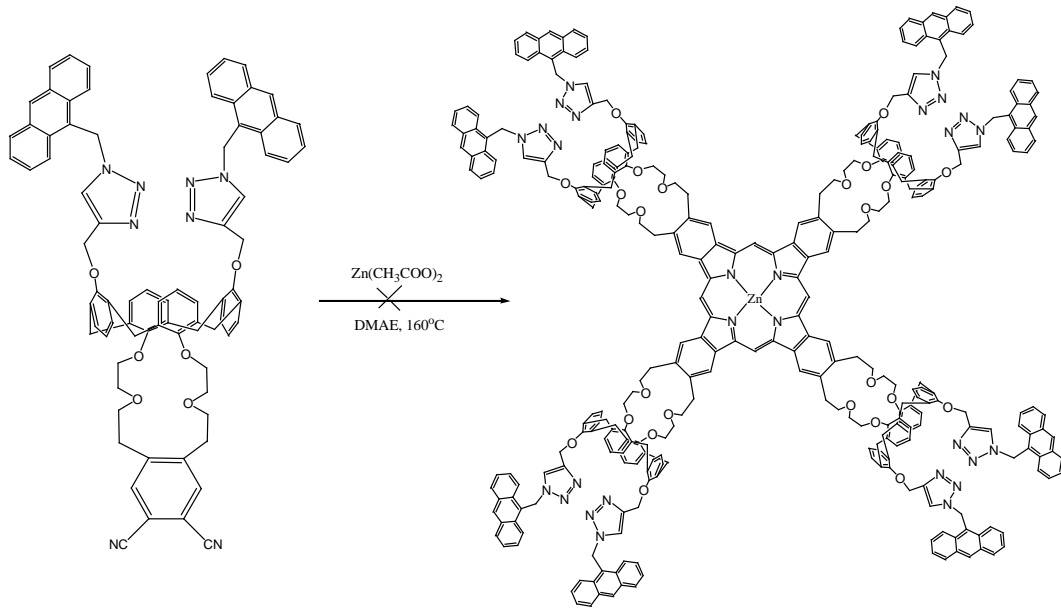
MS (+)(m/z) : 1317.4 [M+CH₃OH+H₂O+1]⁺



Şekil 29. [13] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.2.14 Çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [14]

Schlenk balonuna (0.1 g; 0.0789 mmol) ftalonitril bileşiği[13], (0.0072 g; 0.0394 mmol) Zn(CH₃COO)₂, 2 mL kuru N,N-dimetiletanolamin (DMEA) konuldu. Sistem degaz edilip sıcaklık kademeli olarak 160 °C'ye getirildi. İki saat sonra reaksiyon karışımı kahverengi oldu. Ftalosiyanın bileşiklerinde beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı.



Şekil 30. [14] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

B planı olarak sentezlemeyi hedeflediğimiz metalli ve metallsiz antrasen klikli ftalosiyanın bileşiklerimizin sentezleri gerçekleşmediği için galaktoz kliklenmiş bileşik ile magnezyum porfirazin sentezledik.

2.2.15 Sodyumsiyano ditiyaformiyat Sentezi [15]

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) CS₂ 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 süzüldü. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra derin dondurucuda bir gece boyunca bekletildi. Ürün, uzun iğne halinde kristallendi. Elde edilen kristaller süzüldü ve az miktarda kuru dietileter ile yıkandı. Vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim 35 g (% 93.0) (Lange vd 1995).

2.2.16 Ditiyamaleonitril disodyum tuzu Sentezi [16]

Sodyum siyano ditiyaformiyat (34.4 g; 0.1 mol) 110 mL kloroformda çözülüp süzüldüğünde 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 (% 44.0), e.n.:> 300°C (Lange vd 1995)

2.2.17 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 Sentezi [17]

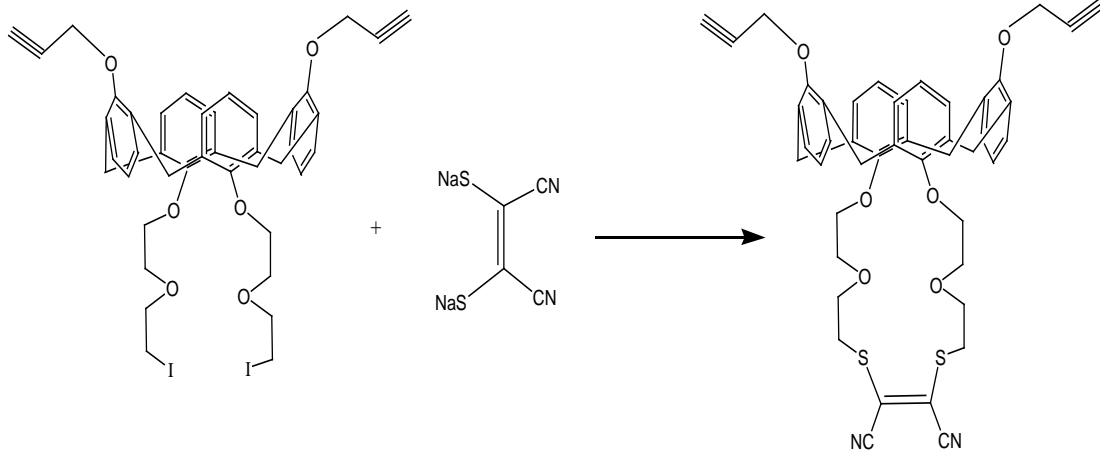
500 mL'lik iki boyunlu bir balonda 25-27-bis [2-2 (iyodoetoksi) etoksi]-26,28-bis (2-propin-1-iloksi) pentasiklo [19.3.1.13,7.19,13.115,19] oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan (1.79 g; 2 mmol) ve ditiyamaleonitril disodyum tuzu (0.37 g; 2 mmol) kuru asetonitril (300 mL) içerisinde argon atmosferinde, geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK [silikajel, hekzan:etilasetat (2:1)] ile 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.: 210°C.

IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3285 (HC≡C), 3022 (Ar-H), 2923-2860 (C-H alif.), 2209 (C≡N), 2114 (HC≡C), 1248-1197 (C-O-C)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) :7.14 (m, 4H, ArH), 6.94 (m, 4H, ArH), 6.58(m, 2H, ArH), 6.40 (m, 2H, ArH), 4.47 (m, 4H, ArCH₂Ar), 4.24 (s, 4H, -CH₂C≡), 4.19 (m, 4H, ArOCH₂), 4.00 (m, 4H, OCH₂), 3.74 (m, 4H, OCH₂), 3.53 (s, 4H, ArCH₂Ar), 2.95 (m, 4H, SCH₂), 2.55 (s, 2H, C≡ CH)

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) :154.56, 153.24, 152.82, 140.08, 136.64, 134.42, 132.72, 130.19, 122.08, 120.98, 116.25, 112.82, 79.48 (HC≡C), 75.02 (-C≡), (ArCH₂), 72.16-70.18(OCH₂), 51.87 (-CH₂C≡), 40.13 (SCH₂)

MS (+)(m/z) : 782 [M]⁺ 800 [M+H₂O]⁺, 805,2 [M+Na]⁺



Şekil 31. [17] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.2.18 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] oktakos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan porfirazinato magnezyum Sentezi [18]

Schlenk tüpüne (0.0125 g; 0.52 mmol) toz magnezyum, 4.2 mL kuru n-bütanol ve iki küçük parça iyot kristali ilave edildi. Karışım argon atmosferinde, 120°C'de magnezyum bütoksit oluşuncaya kadar, 24 saat, kaynatıldı. Daha sonra bu süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve hızlıca argon gazı geçerken (0.66g; 0.84 mmol) dinitrile 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 süzülde ve dietileter ile yıkandı. Verim 0.4 g, (% 60.2), e.n.> 300°C.

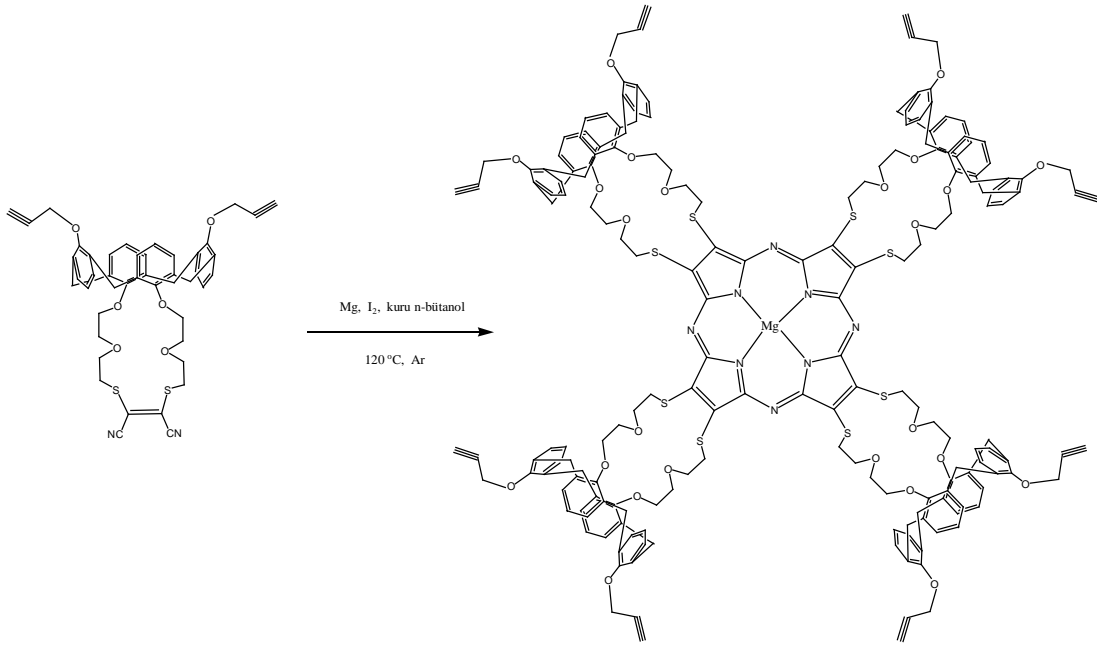
IR (KBr tablet), (cm⁻¹) : 3296 (HC≡C), 3063-3022 (Ar-H), 2924-2862 (C-H alif.), 2115 (HC≡C), 1639 (C=N) 1245-1193 (C-O-C)

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 7.18 (m, 16H, ArH), 6.95 (m, 16H, ArH), 6.48 (m, 8H, ArH), 6.37 (m, 8H, ArH), 4.52 (m, 16H, ArCH₂Ar), 4.18 (m,16H, -CH₂C≡), 4. 15 (m, 16H, ArOCH₂), 4.05-3.81 (m, 32H, OCH₂), 3.56 (m, 16H, ArCH₂Ar), 3.01 (m, 16H, SCH₂), 2.51 (s, 8H, -C≡CH)

^{13}C -NMR (CDCl_3), (δ :ppm) : 157.13, 155.09, 153.88, 152.12, 138.21, 135.95, 132.77, 131.24, 129.83, 123.50, 120.74, 119.63, 81.67 (HC \equiv C), 76.21(-C \equiv), 71.19-68.93, 52.38(-CH $_2$ C \equiv), 42.03 (SCH $_2$)

UV-vis(kloroform), λ_{max} (log ϵ) nm : 673 (4.94), 613 (4.60), 341(5.60), 270(5.58)

MS (+)(m/z) : 2919.7 [M-6(-CH $_2$ -C \equiv CH)] $^+$



Şekil 32. [18] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.2.19 MgPz Sentezi [19]

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 magnezyum (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:H₂O (12 mL: 6 mL) içerisinde çözülerek argon atmosferinde, oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon İTK [silikajel, hekzan:etilasetat (2:3)] ile takip edilerek sonlandırıldı. Kloroform (2x10 mL) ile ekstrakte edildi ve organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp kuruluğa kadar buharlaştırılınca geriye içerisinde yağimsılıklar olan yeşil katı kaldı. Bu katının üzerine eter ilave edilip hızlıca

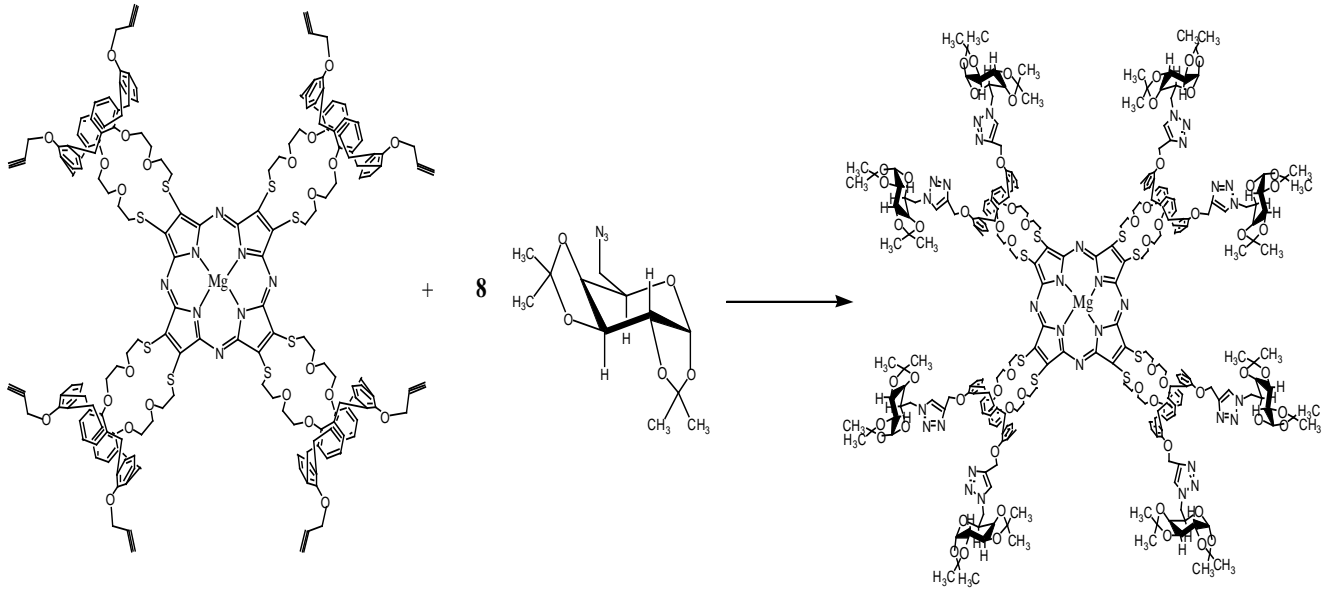
dekante edildiğinde mavi-yeşil renkli, katı madde elde edildi. Verim 0.07 g, (% 64.4), e.n.> 300°C.

IR (KBr tablet), (cm^{-1}) : 3062 (Ar-H), 2963-2850 (C-H_{alip.}), 1644 (C=N), 1253-1185 (C-O-C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 7.04 (m, 16H, ArH), 6.84 (m, 16H, ArH), 6.65 (m, 2H, Triaz.), 6.43 (m, 16H, ArH), 4.44 (m, 32H, OCH₂), 4.05-3.69 (m, 64H, OCH₂), 3.59 (m, 32H, ArCH₂), 3.44 (m, 16H, SCH₂), 1.51 (m, 16H, NCH₂), 1.29 (m, 96H, CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 108.4-107.81 (ArC), 70.39-69.96 (CH₂), 66.67 (O CH₂), 50.04 (NCH₂), 25.7 (CCH₃), 38.07 (SCH₂)

UV-vis(kloroform), λ_{max} (log ϵ) nm : 677 (3.69), 613 (3.45), 345 (4.51)



Şekil 33. [19] Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu

SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu projede kaliks[4]aren grubu içeren bileşiğin, 1,2:3,4-di-O-azido-alfa-D-galaktoz ile ve 9-azido metil antrasen ile klik reaksiyonu sonucu oluşmuş yeni makrosiklikbileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

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] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan **[1]** 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 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 $m/z=713.2$ $[\text{M}]^+$, $m/z=730.3$ $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}-1]^+$, $m/z=751.2$ $[\text{M}+\text{K}-1]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

[1] 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] oktako-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26), 16,18,21,23-dodekan **[2]** bileşiğinin yapısı, **[1]** 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 $m/z=897.1$ $[\text{M}+1]^+$ moleküler iyon piki yapının doğruluğunu göstermektedir.

1,2:3,4-di-O-*p*-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz bileşiğinin sodyum azit ile reaksiyonundan sentezlenen **[3]** bileşiğine ait IR spektrumunda, 1,2:3,4-di-O-*p*-toluensülfonil-alfa-D-galaktoz bileşiğinin osil grubuna ait 1598 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması ve 2100 cm^{-1} 'deki $\text{N}\equiv\text{N}$ pikinin oluşması yapıyı desteklemektedir. Bileşiğe ait $^1\text{H NMR}$ spektrumunda, 5.47-3.8 ppm'de galaktoz molekülünün iskeletindeki 5 proton, 3.44-3.41 ppm'de azit grubuna komşu protonlar ve 1.44-1.28 ppm'de metil protonları görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda görülen $m/z=308.1$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $m/z=303.1$ $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ ve $m/z=286.1$ $[\text{M}+1]^+$ moleküler iyon pikleri de yapının doğruluğunu ispatlamaktadır.

[2] ve **[3]** nolu bileşiklerin reaksiyonundan elde edilen **[4]** bileşiğinin IR spektrumunda; propargil bromür ile fonksiyonlandırılmış kaliksaren bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen

3279 cm^{-1} ($\text{HC}\equiv\text{C}$) pikinin kaybolması ve galaktoz azitli bileşikte gözlenen 2100 ($\text{N}=\text{N}=\text{N}$) pikinin 2103 cm^{-1} 'e kayması triazol halkasının oluşumunu yani klik reaksiyonunu desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda görülen $m/z=1467.4$ $[\text{M}+1]^+$ moleküler iyon piki de yapıyı doğrulamaktadır.

[5] nolu ftalonitril bileşiğinin IR spektrumunun **[4]** bileşiğinin IR spektrumundan en önemli farkı 2229 cm^{-1} 'de gözlenen nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) pikidir. ^1H NMR spektrumu **[4]** bileşiğinin ^1H NMR spektrumuna oldukça benzemektedir, beklenildiği gibi aromatik protonların gözlendiği 6-8 ppm bölgesi biraz daha yoğunlaşmıştır. Bileşiğe ait kütle spektrumunda gözlenen 1371.5 $[\text{M}+1]^+$ moleküler iyon piki ftalonitril bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir.

Ftalonitril bileşiğinin trifloroasetik asit ile hidrolizasyonu elde edilen **[6]** bileşiğinin IR spektrumunda 3355 cm^{-1} de gözlenen OH piki hidrolizin gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşiğe ait kütle spektrumunda gözlenen 1226.7 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}-2]^+$ moleküler iyon piki hidrolizin oluşumunu desteklemektedir.

[7] nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğini sentezlemek için, **[6]** nolu ftalonitril bileşiği, DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ve kuru n-pentanol ile reaksiyona konuldu. Sistem argon atmosferinde iken sıcaklık kademeli olarak 150 $^\circ\text{C}$ 'ye getirildi. İki saat sonra reaksiyon karışımı kahverengi oldu. Ftalosiyanın bileşiklerinde beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı. Bu reaksiyon çözücü ve baz olarak kuru N,N-dimetiletanolamin (DMEA) kullanılarak tekrarlandı, fakat sonuçta yine renk kahverengiye dönüştü beklediğimiz yeşil renk oluşmadı.

[8] nolu çinko ftalosiyanın bileşiğini sentezlemek için, **[5]** nolu ftalonitril bileşiği, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, DBU ve kuru n-pentanol ile argon atmosferinde 150 $^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldı. İki saat sonra reaksiyon karışımı kahverengi oldu, beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı. Bu reaksiyon çözücü ve baz olarak kuru N,N-dimetiletanolamin kullanılarak tekrarlandı, fakat sonuçta yine renk kahverengiye dönüştü beklediğimiz yeşil renk oluşmadı.

[9] nolu bileşiğin sentezi için, **[2]** nolu bileşik ile 4,5-dihidroksi ftalonitril bileşiği aşırı seyreltik ortamda reaksiyona konuldu. Reaksiyon sonucunda elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile temizlendi. **[9]** nolu ftalonitril bileşiğinin IR spektrumunun **[2]** bileşiğinin IR spektrumundan en önemli farkı 2229 cm^{-1} 'de gözlenen nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) pikidir. Bileşiğe ait kütle spektrumunda gözlenen 801.3 $[\text{M}+1]^+$ moleküler iyon piki ftalonitril bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir.

[10] nolu çinko ftalosiyenin bileşiğini sentezlemek için, [9] nolu ftalonitril bileşiği, $Zn(CH_3COO)_2$, DBU ve kuru n-pentanol ile argon atmosferinde 150 °C'de ısıtıldı. Bir süre sonra reaksiyon karışımı kahverengi oldu, beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı.

[2]nolubileşik ile 9-azidometil antrasen bileşiği arasındaki klik reaksiyonundan sentezlenen [11] nolu bileşiğin IR spektrumunda 3055-3050 cm^{-1} 'de aromatik protonlar, 2962-2920 cm^{-1} 'de alifatik protonlar ve 2096 cm^{-1} 'de tiazol halkasına ait pikler gözlenmiştir. Bileşiğe ait kütle spektrumunda gözlenen 1363.6 $[M+1]^+$ moleküler iyon piki hidrolizin oluşumunu desteklemektedir.

[11] nolu bileşiğin 4,5-dihidroksi ftalonitril ile reaksiyonundan oluşan [12] nolu ftalonitril bileşiğinin IR spektrumunda 2227 cm^{-1} 'de gözlenen nitril ($C\equiv N$) piki, beklediğimiz reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca kütle spektrumunda gözlenen 1317.4 $[M+CH_3OH+H_2O+1]^+$ moleküler iyon piki de yapıyı desteklemektedir.

[13] nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin sentezi için [12] nolu ftalonitril bileşiği, $Zn(CH_3COO)_2$ ve kuru N,N-dimetiletanolamin argon atmosferinde 160 °C'de ısıtıldı. İki saat sonra reaksiyon karışımı kahverengi oldu. Ftalosiyenin bileşiklerinde beklediğimiz yeşil renk oluşmadığı için reaksiyon sonlandırıldı. Bu reaksiyon kuru n-pentanol ve DBU kullanılarak tekrarlandı, fakat sonuçta yine renk kahverengiye dönüştü beklediğimiz yeşil renk oluşmadı.

[2] bileşiğinin ditiyamaleonitril disodyum tuzu ile reaksiyonu sonucu 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 [17] bileşiği sentezlenmiştir. [2] bileşiğinin yapısındaki iyot çıkmış ve yerine porfirazin sentezi için gereken ditiyamaleonitril grubu gelmiştir. Bu grup için karakteristik olan $C\equiv N$ gerilme titreşimi 2209 cm^{-1} 'de görülmekte ve sentezlenen yapıyı desteklemektedir. Yine aynı gruba ait sinyal ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. $\delta=121,59$ ppm'deki sinyal C=C grubunun oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca bileşiğe ait kütle spektrumuna bakıldığında $m/z=782$ $[M]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

Dinitrilli [17] bileşiğinin IR spektrumunda görülen 2209 cm^{-1} 'deki $C\equiv N$ grubuna ait pikin kaybolması ve 1639 cm^{-1} 'de C=N grubuna ait gerilme titreşimlerinin oluşması [18] bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Porfirazinin spesifik özelliklerinden biri olan mavi-yeşil

rengi ve aynı zamanda kütle spektrumunda gözlenen $m/z = 2919.7$ $[M-6(-CH_2-C\equiv CH)]^+$ pik yapının doğruluğunu işaret etmektedir. Bileşiğin UV-Vis spektrumunda 673 nm'de gözlenen tek Q bandı, yapının magnezyum porfirazine ait olduğunu göstermektedir. Magnezyum porfirazin komplekslerinin simetrisi D_{4h} olup Q bant bölgesinde tek absorpsiyonu yapmaktadır. Bu absorpsiyonda $\pi - \pi^*$ geçişinden kaynaklandığı bilinmektedir. Spektrumdaki diğer absorpsiyonlarının (341, 270 nm) solet band (B bandı) ile ilgili oldukları açıktır.

Kliklenmiş MgPz, **[18]** nolu bileşikte gözlenen (3296 cm^{-1}) propargil grubuna ait gerilme frekansının kaybolması önerilen yapıyı destekler niteliktedir. **[19]** nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 1.29$ ppm'de gözlenen ve CH_3 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 **[18]** nolu magnezyum porfirazinle belirgin bir fark görülmemekte, ancak temel piklerde kaymalar gözlenmektedir.

Sentezleri bu periyotta gerçekleştirilemeyen ftalosiyanın bileşikleri için çalışmalarımız devam edecektir. Başlangıç maddelerinin sentezleri uzun ve zaman alıcıdır. Herbir sentezden sonra bir sonraki basamağa geçilmesi, sentezlerin birbirine bağımlı olması ve uzun basamaklardan sonra ftalonitril basamağına gelmesi sonucu elimizde çok fazla miktarda madde kalmamaktadır. Bu yüzden her bir ftalosiyanın bileşiğinin sentezi en fazla iki defa denenmiştir. Bu bileşikler çoğaltılarak tekrar ftalosiyanın bileşikleri elde edilmeye çalışılacaktır. Yapı aydınlatma için gerekli spektroskopik cihazlar (NMR ve kütle spektroskopisi) bölümümüzde olmadığı için analizleri başka kurumlarda yaptırmanın zamanın aleyhimize işlemesine sebep olmuştur.

KAYNAKLAR

- Ali, H., van Lier J.E. 1999. "Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers". Chem. Rev., Vol: 99, 2379-2450.
- Allen C.M., Weber J.M., Van Lier J.E. 1995. "Sulfophthalocyanines for Photodynamic Inactivation of Viruses in Blood Products". Effect of Structural Modifications, Photochem. Photobiol., 62, 184-189.
- Allen C.M., Sharman W.M., Van Lier J.E. 2001. "Current Status of Phthalocyanines in the Photodynamic Therapy of Cancer", J. Porphyrins Phthalocyanines, 5, 161-169.
- Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Deligöz, H. 2006. "Liquid Membran Transport of Hg(II) by an Azocalix[4]arene Derivatives", Separation and Technology, 41, 1115-1167.
- Andre, J. J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.-J., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M., Simon, J. 1985. "Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium", Chem. Phys. Lett., 115, 463-466.
- Bıyıklıoğlu Z., Durmus M., Kantekin H. 2010. "Synthesis, photophysical and photochemical properties of quinoline substituted zinc (II) phthalocyanines and their quaternized derivatives", J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry, 211, 32-41.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. Sayfa 594. Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bew S.P., Brimage R.A., L'Hermite N., Sharma S.V. 2007. "Upper Rim Appended Hybrid Calixarenes via Click Chemistry", Organic Letters, 9,3713-3716.
- Bonnet R.,Martinez G. 2001. "Photobleaching of Sensitisers Used in Photodynamic Therapy", Tetrahedron, 57, 9513-9547.
- Böhmer, V. 1995. Sayfa 713-745 "Calixarenes, Macrocycles with (almost) Unlimited Possibilities" Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
- Breslow, R.,1995. Sayfa 146-153 Biomimetic Chemistry and Artificial Enzymes, 28, Acc. Chem. Res.
- Ceyhan, T., Altındal A., Özkaya A.R., Erbil M.K., Bekaroğlu Ö. 2007. "Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine", Polyhedron, 26, 73-84.
- Chang, K-C., Su, I-H., Senthilvelan, A., Chung, W-S. 2007. "Triazole-Modified Calix[4]crown as a Novel Fluorescent On/Off Switchable Chemosensor ", Org. Lett., 9 (17),3363–3366.

- Deligöz, H., Özen, Ö. 2010. "Selective Extraction of Fe³⁺ by Mono- and Di- Azocalix[4]arene Derivatives", *Analytical Letters*, 5:43, 768-775.
- De Diesbach H. Von der Weid E. 1927. "Quelques Sels Complexes Des o-dinitriles Avec Le Cuivre et la Pyridine", *Helv. Chim. Acta*, 10, 886-888.
- Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P. 1969. Diaza-polyoxa Macrocycles et Macrobicycles. *Tetr. Letters*, 34, 2885-2888.
- Durmus M., Ahsen V. 2010. "Water-soluble cationic gallium(III) and indium(III) phthalocyanines for photodynamic therapy", *J. Inorg. Biochem.*, 104, 297-309.
- Eberhardt, W. and Hanack, M. 1998. Synthesis of Hexadecaalkyl-Substituted Metal Phthalocyanines., *Synthesis*, pp. 1760-1764.
- Gurol I., Durmus M., Ahsen, V. 2010. "Photophysical and Photochemical Properties of Fluorinated and Nonfluorinated n-Propanol-Substituted Zinc Phthalocyanines", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8, 1220-1230.
- 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., 1983: *Calixarenes*, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 161-170.
- Gutsche, C.D., Vicens, J. and Böhmer, V., 1990: *Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes*, 3-37.
- Gündüz, T. 1994. Koordinasyon Kimyası, *Bilge Yayıncılık*, Ankara.
- Gurol I., Durmus M., Ahsen, V. 2010. "Photophysical and Photochemical Properties of Fluorinated and Nonfluorinated n-Propanol-Substituted Zinc Phthalocyanines", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8, 1220-1230.
- Hanack, M., Schneider, T., Barthel, M., Shirk, S.J., Flom, S.R., Pong, R.G.S. 2001. "Indium Phthalocyanines and Naphthalocyanines for Optical Limiting", *Coord. Chem. Rev.*, 235-258.
- Huisgen, R. 1961. Sayfa 357. Cenary Lecture-1,3-Dipolar Cycloadditions, *Proceedings of the Chemical Society of London*.
- Kabay, N., Söyleyici, S., Gök, Y. 2009. "The Synthesis and Characterization of Novel Metalloporphyrine Containing Crown Ether Linked Calix [4] arene Moieties", *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 304-307.
- Kim, J. S., Lee, W. K., No, K., Asfari, Z., Vicens, J. 2000. "Two Novel 1,3-calix[4]azacrowns", *Tetrahedron Letters*, 41, 3345-3348.

- Kolb H.C., Finn M.G. and Sharpless K.B. 2001. "Click Chemistry: Diverse Chemical Function From a Few Good Reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004-2021.
- Kubiak, R and Waskowska, A. 2003. "From In_2Pc_3 to $[(\text{InPc})_2(\mu\text{-OH})_2]$ -4-Mepy and InPcH_2 and H_2Pc Determining role of Water", *J. Molecular Structure*, 649.
- Kudrevich S.V., Hasrat A. And Van Lier J.E. 1994. "Synthesis of Monosulfonated Phthalocyanines, Benzonaphthoporphyrines and Porphyrins via the Meerwein Reaction", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 19, 2767-2774.
- 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*, 51, 8175-8188.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. 1989- 1996. *Phthalocyanines Properties and Applications*, vols. 1-4, VCH : Weinheim.
- Linsky J.P., Paul T.R., Nohr R.S., Kenney M.E. 1980. "Studies of a Series of Haloaluminium, Halogallium and Haloindium Phthalocyanines", *Inorg. Chem.*, 19, 3131-3135.
- Linstead R.P. 1934. "Phthalocyanines, Part I, A New Type of Synthetic Colouring Matters", *J. Chem. Soc.*, 1016.
- Lukyanets E.A. 1999. "Phthalocyanines As Photosensitizers in the Photodynamic Therapy of Cancer", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 424-432.
- Macdonald I.J., Dougherty T.J. 2001. "Basic Principles of Photodynamic Therapy", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 105-129.
- Maltaba P., Nyokong T. 2002. "Synthesis, Electrochemical and Photochemical Properties of Unsymmetrically Substituted Zinc Phthalocyanine Complexes", *Polyhedron*, 21, 2463-2472.
- McKervey, M.A., Seward, E.M., Ferguson G. and Ruhl, B.L. 1986. "Molecular receptors. Synthesis and x-ray crystal structure of a calix[4] arene tetracarboxylate-acetonitrile (1:1) clathrate", *J. Org. Chem.*, 51, 3581-3584.
- 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), 865-879.
- Moser, F.H. and Thomas, A.L. 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol: II*. CRC, Florida.

- Ni, X.-L., Zeng, X., Redshaw, C., Yamato, T. 2011. "Synthesis and evaluation of a novel prenyl-appended triazole-based thiacalix[4]arene as a fluorescent sensor for Ag⁺ ion", *Tetrahedron*, 67, 3248-3253.
- 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*, 63, 1260-1262.
- Reich, M. 2001. "Protection of a 1,2-diol as an acetal; aetonide (1,2:3,4-di-O-isopropylidene- α -D-galactose)", *Molecules*, 69-80.
- Ryu E., Zhao Y. 2005. "Efficient Synthesis of Water-Soluble Calixarenes Using Click Chemistry", *Organic Letters*, 7, 1035-1037.
- Solomons, T.W.G. 2002. *Organik Kimya* (7. Basım). İstanbul: Literatür Yayıncılık, Editör: Gürol Okay.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M. 1987. "A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals", *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 5119-5122.
- Zımcık P., Miletin M., Ponec J., Kostka M., Fiedler Z. 2003. "Synthesis and Studies on Photodynamic Activity of New Water-Soluble Azaphthalocyanines", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 155, 127-131.
- Zorlu Y., Dumoulin F., Durmus M., Ahsen V. 2010. "Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets", *Tetrahedron*, 66, 3248-3258.

EKLER

Ek 1. **[1]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 2. **[1]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 3. **[1]**Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Ek 4. **[1]** Nolu bileşiğin küte spektrumu

Ek 5. **[2]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 6. **[2]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 7. **[2]**Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Ek 8. **[2]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu

Ek 9. **[3]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 10. **[3]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 11. **[3]** Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Ek 12. **[3]** Nolu bileşiğin küte spektrumu

Ek 13. **[4]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 14. **[4]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 15. **[4]**Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Ek 16. **[4]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu

Ek 17. **[5]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 18. **[5]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 19. **[5]** Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Ek 20. **[5]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu

Ek 21. **[6]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 22. **[6]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu

Ek 23. **[9]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 24. **[9]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 25. **[9]** Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Ek 26. **[9]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu

Ek 27. **[12]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek 28. **[12]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 29. **[12]** Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Ek 30. **[12]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu

Ek 31. **[13]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

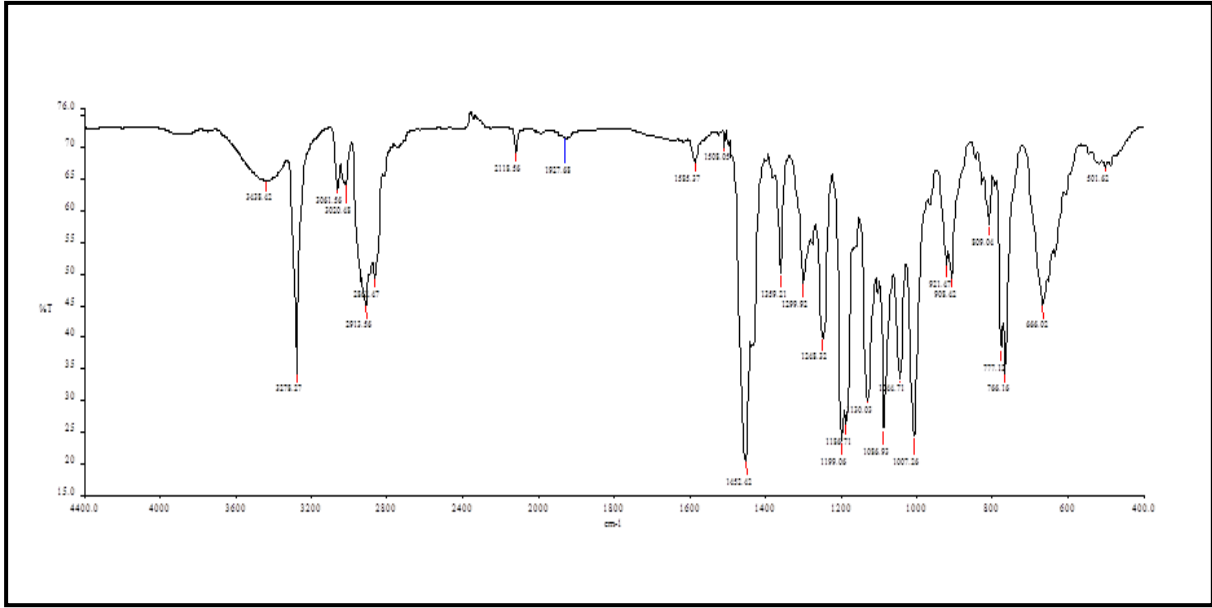
Ek 32. **[13]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu

Ek 33. **[17]** Nolu bileşiğin IR spektrumu

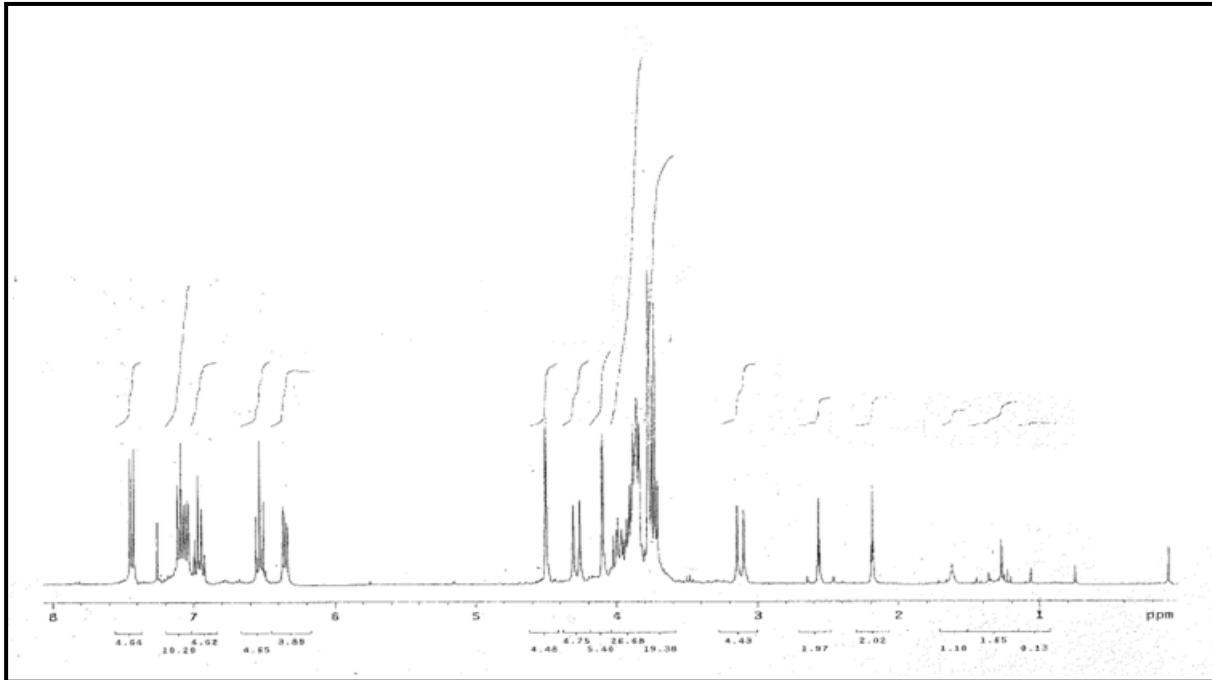
Ek 34. **[17]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ek 35. **[17]** Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

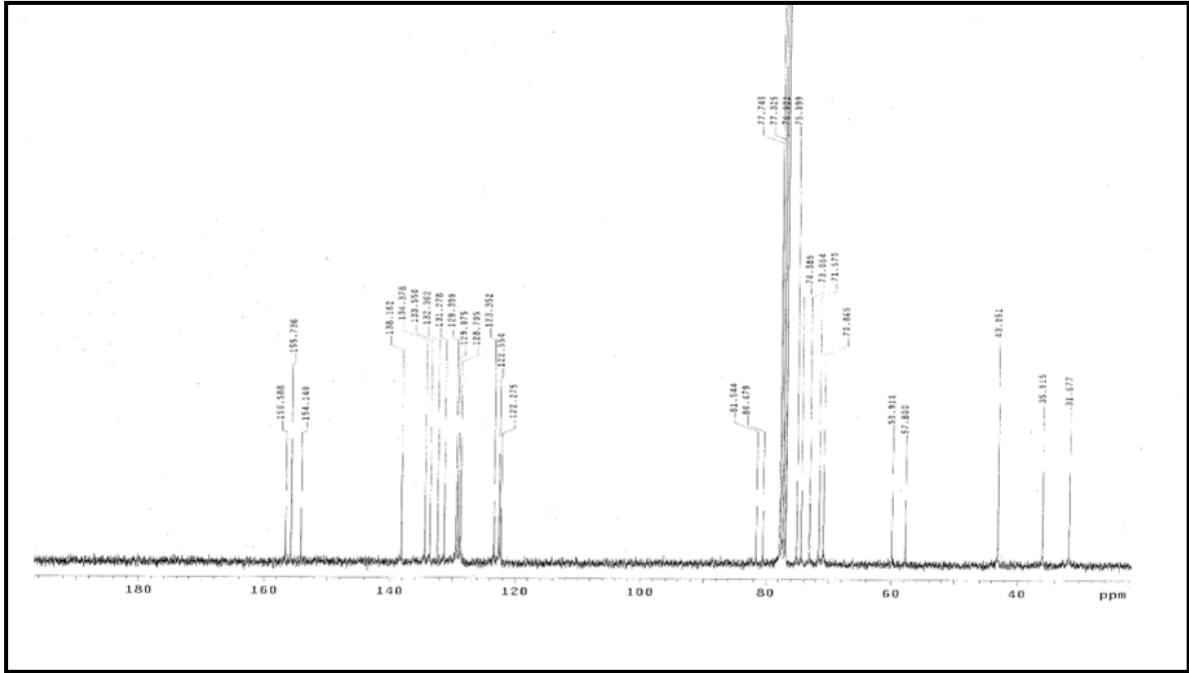
- Ek 36. **[17]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- Ek 37. **[18]** Nolu bileşiğin IR spektrumu
- Ek 38. **[18]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu
- Ek 39. **[18]** Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu
- Ek 40. **[18]** Nolu bileşiğin kütle spektrumu
- Ek 41. **[18]** Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda $1 \cdot 10^{-5}$ M)
- Ek 42. **[19]** Nolu bileşiğin IR spektrumu
- Ek 43. **[19]** Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu
- Ek 44. **[19]** Nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu
- Ek 45. **[19]** Nolu bileşiğin UV-vis spektrumu (kloroformda $1 \cdot 10^{-5}$ M)



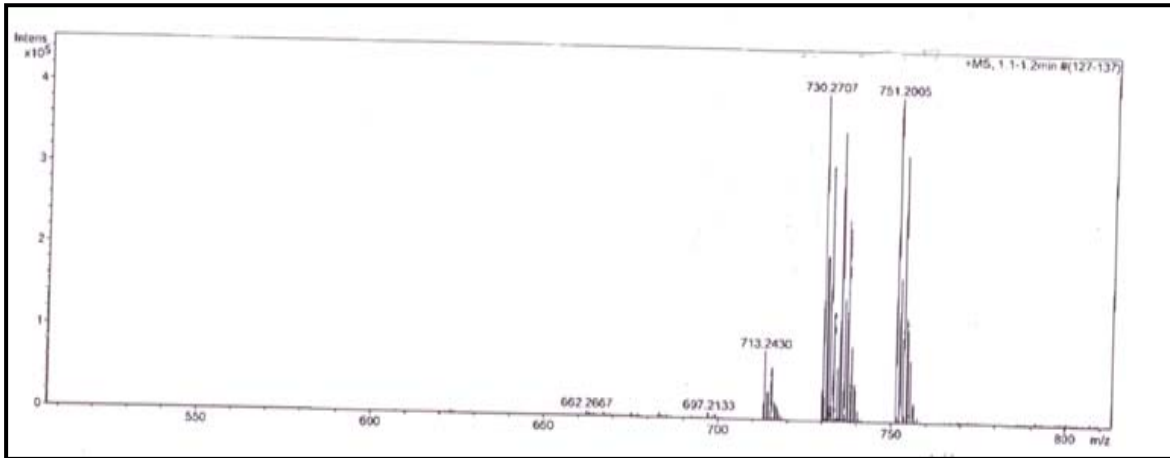
Ek 1. [1] Nolu bileşiğin IR spektrumu



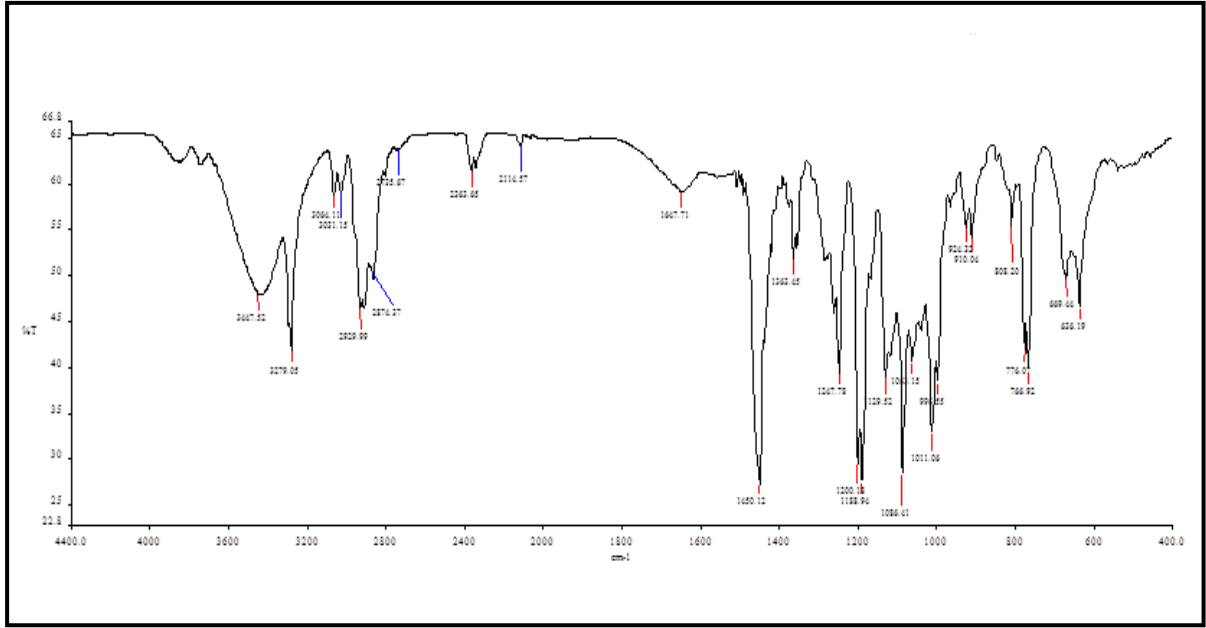
Ek 2. [1] Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



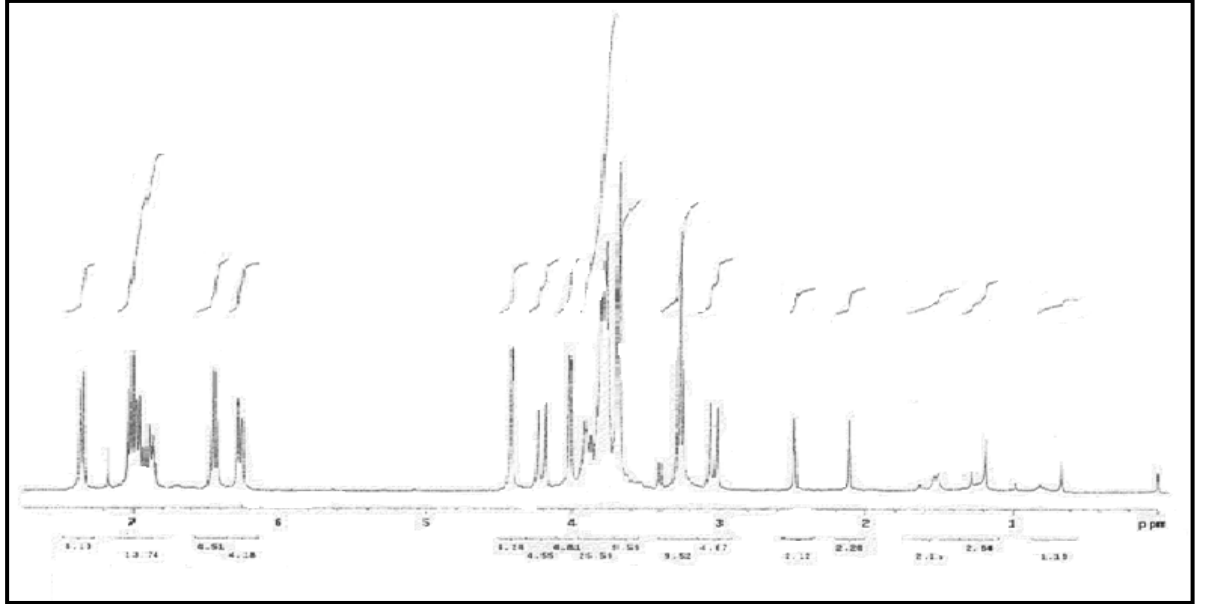
Ek 3. [1]Nolu bileşğin ¹³C-NMR spektrumu



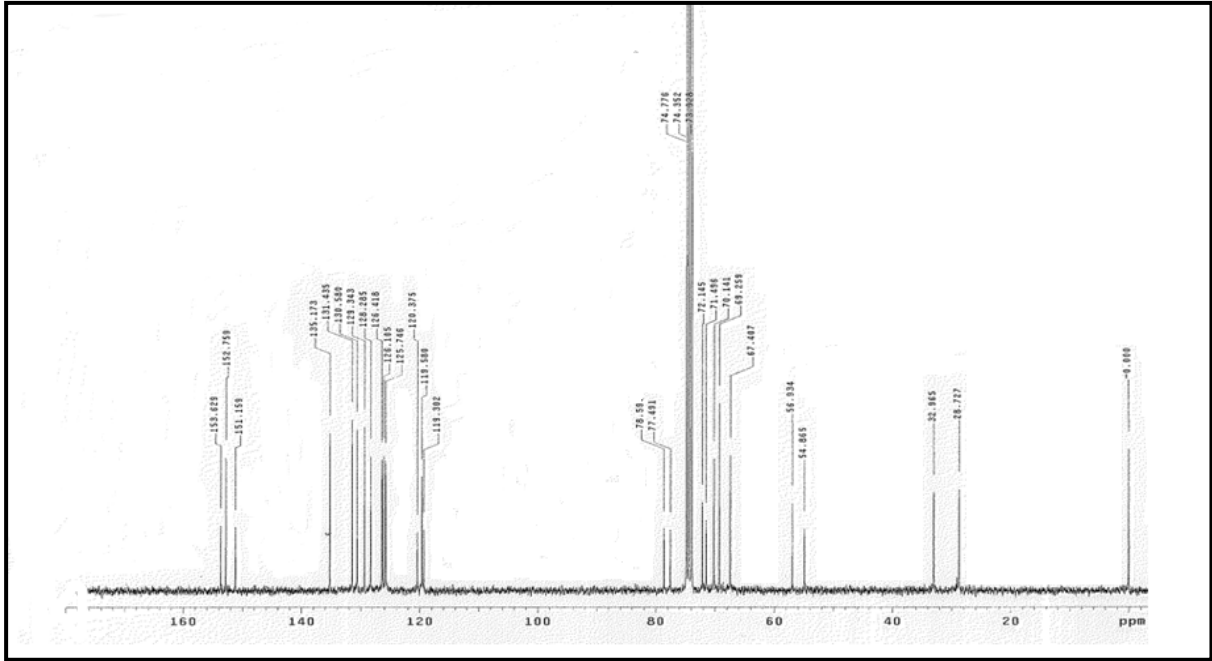
Ek 4. [1] Nolu bileşğin küte spektrumu



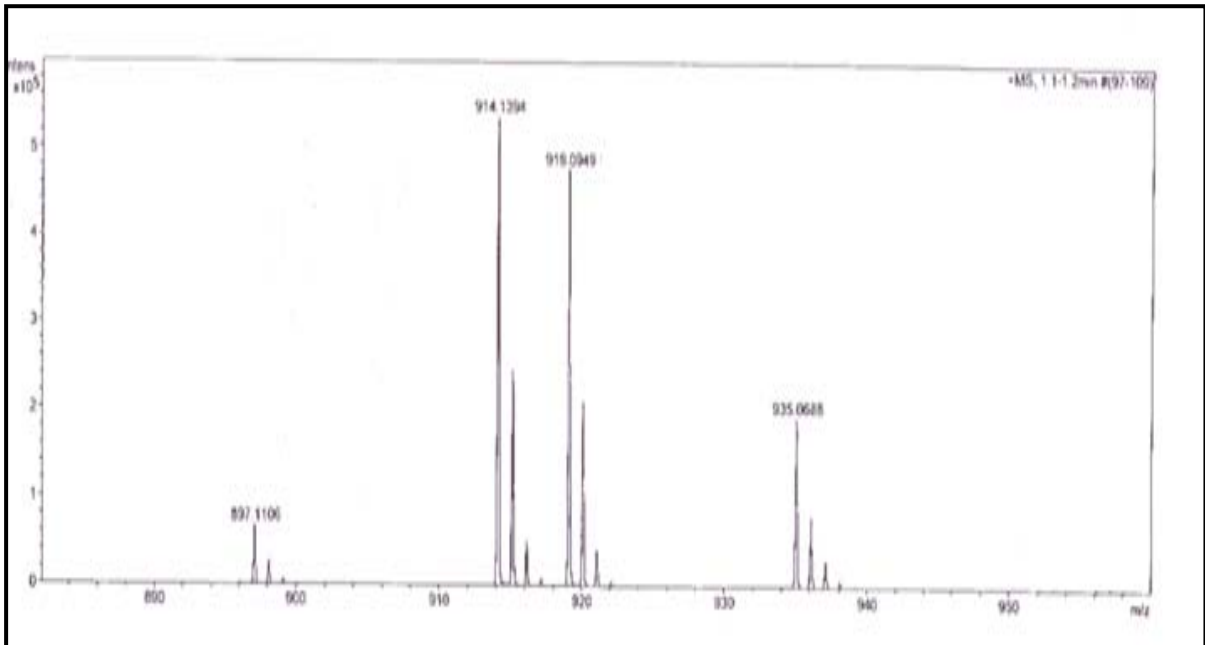
Ek 5. [2] Nolu bileşğin IR spektrumu



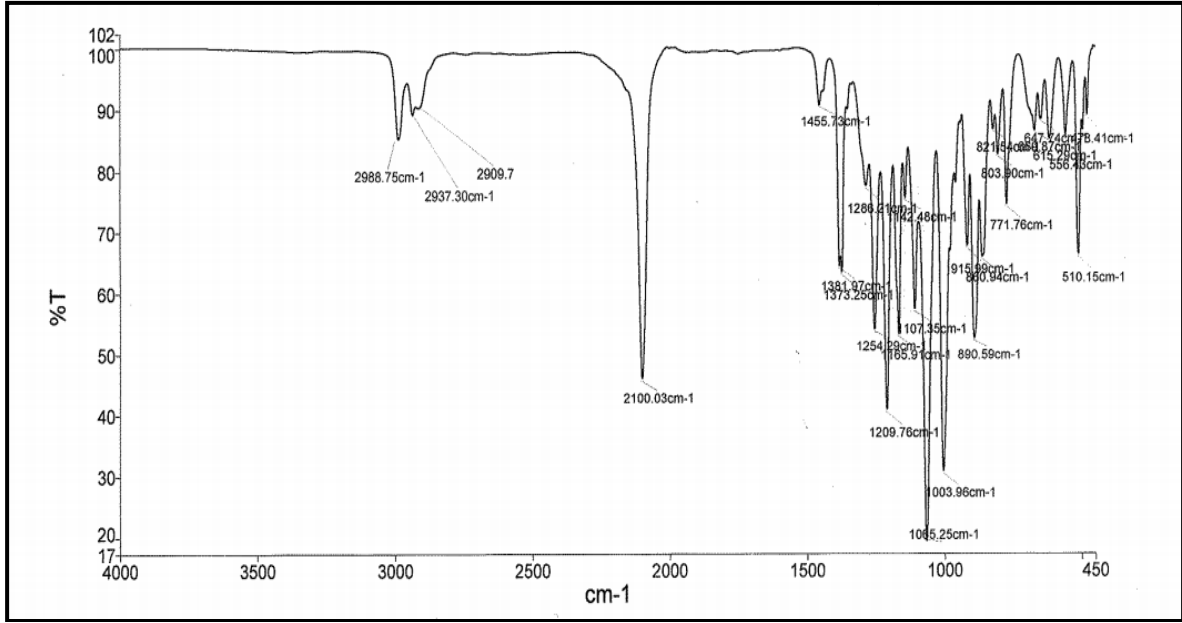
Ek 6. [2] Nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu



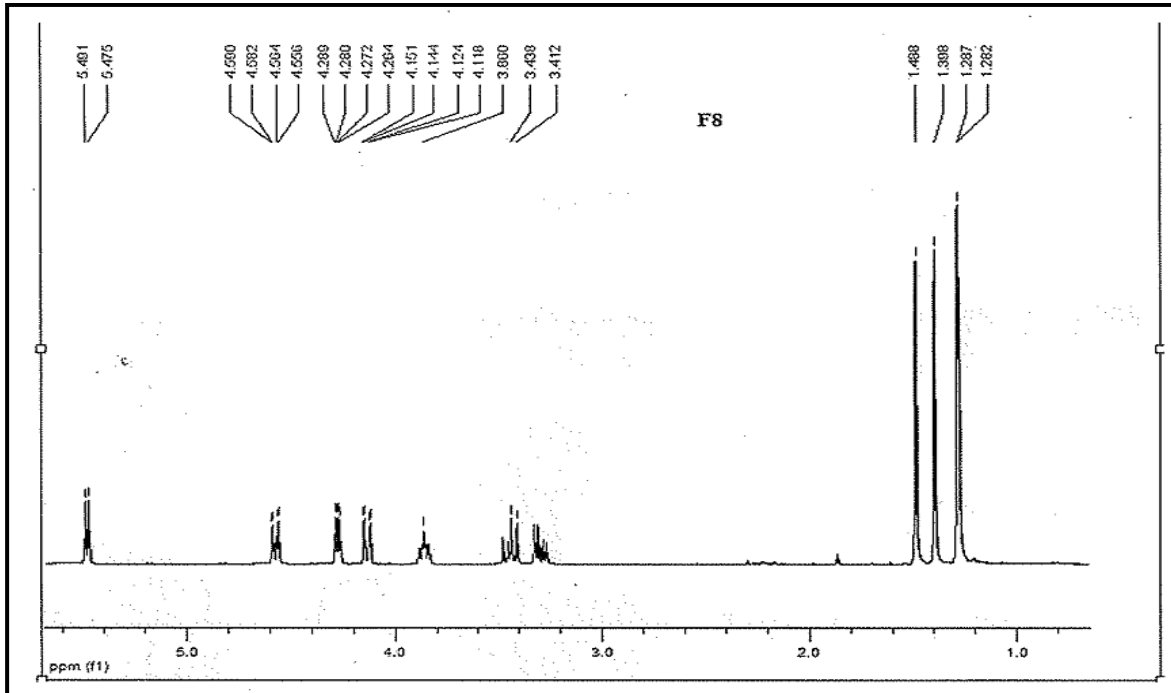
Ek 7. [2] Nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu



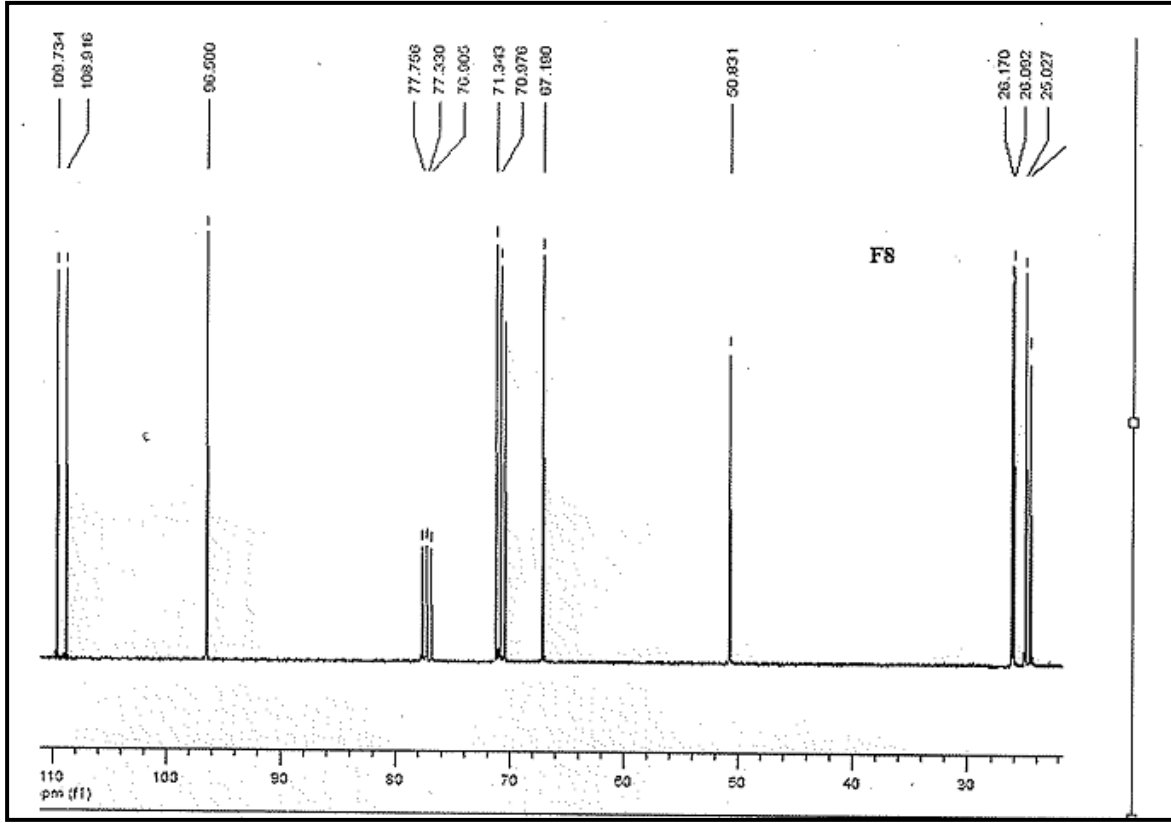
Ek 8. [2] Nolu bileşğin kütle spektrumu



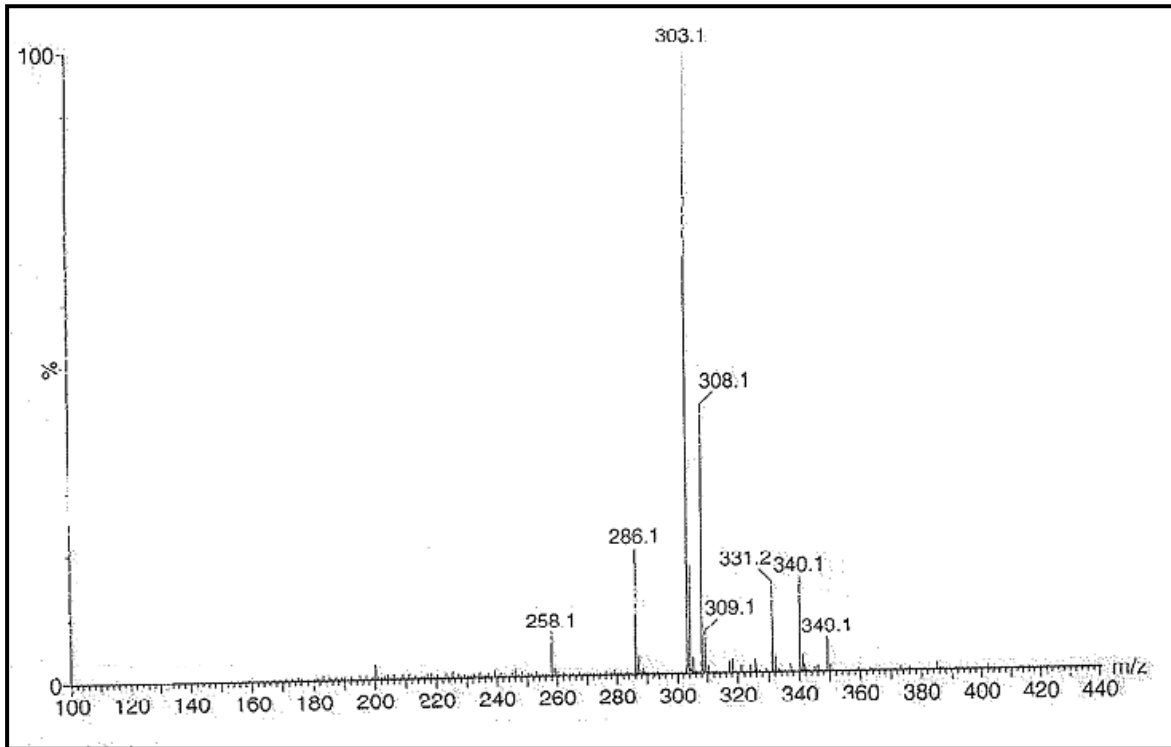
Ek 9. [3] Nolu bileşğin IR spektrumu



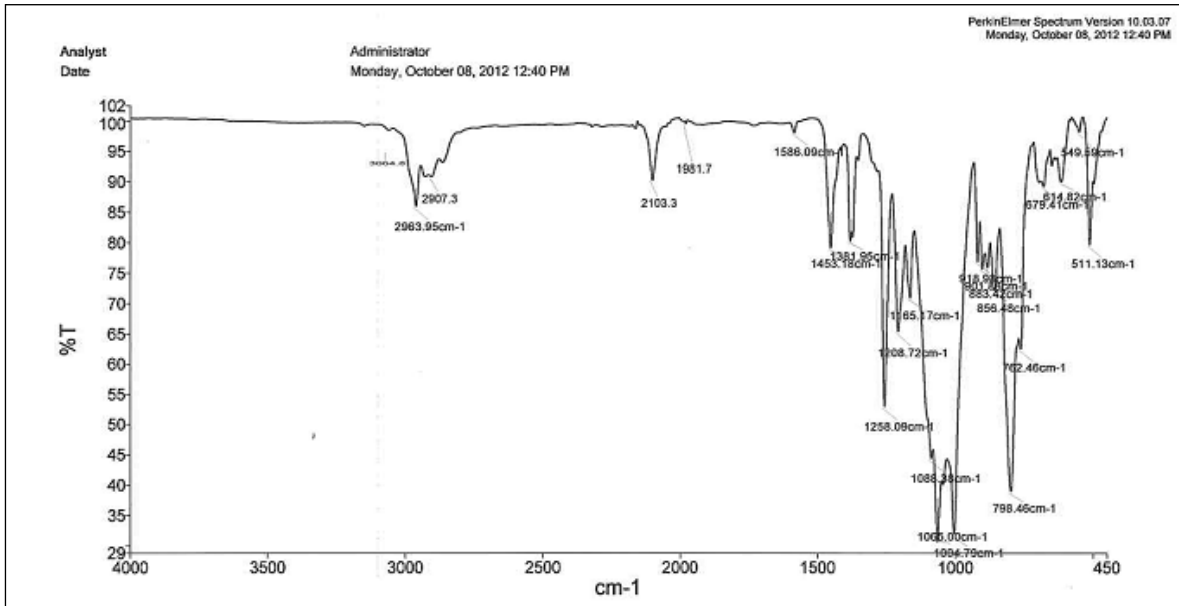
Ek 10. [3] Nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu



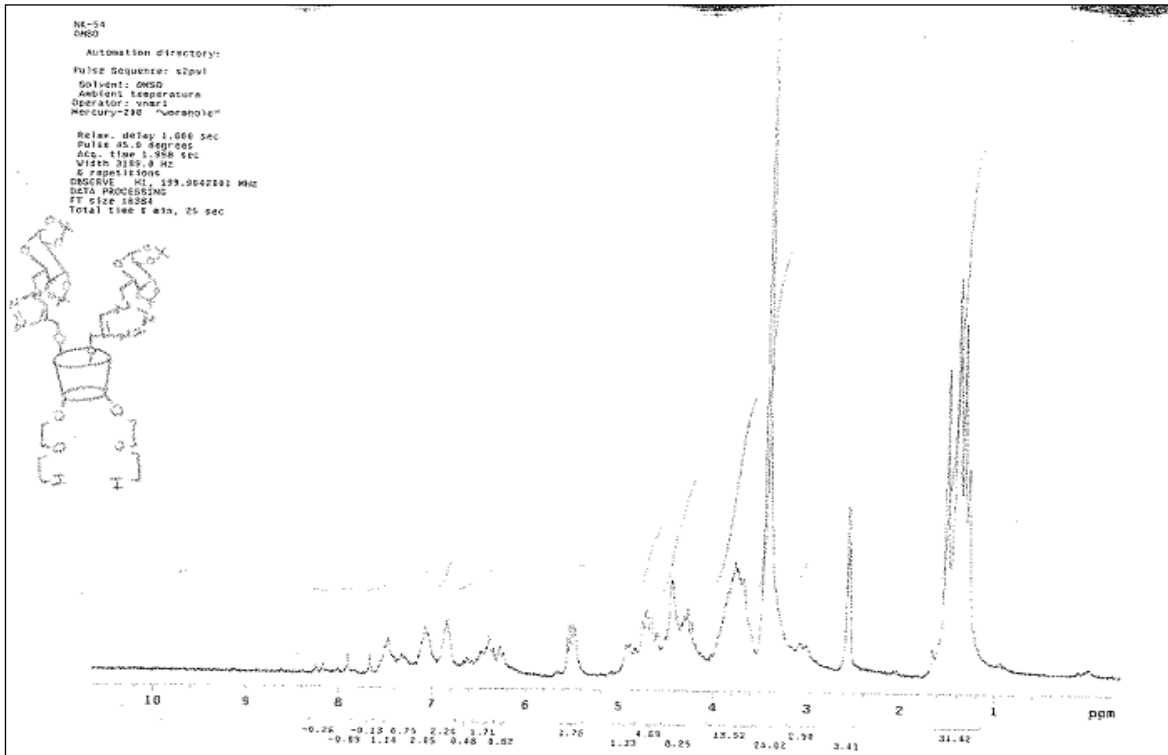
Ek 11. [3] Nolu bileşğin ¹³C-NMR spektrumu



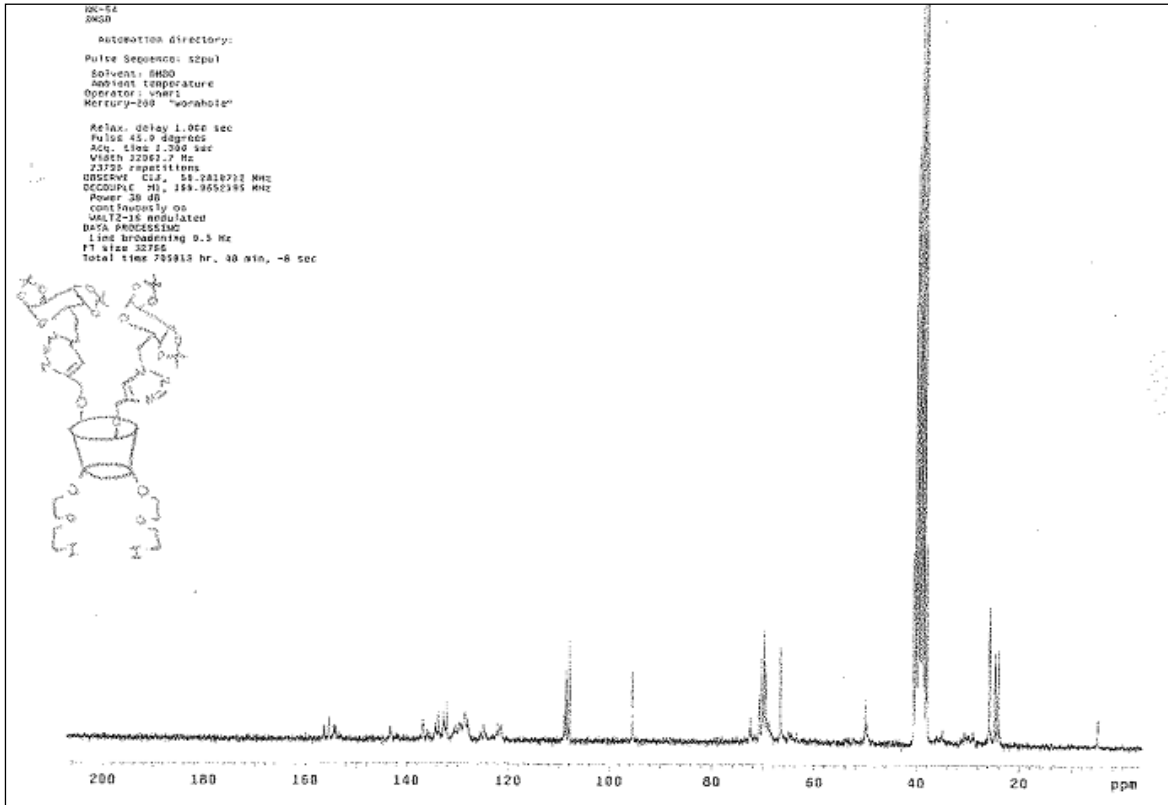
Ek 12. [3] Nolu bileşğin küte spektrumu



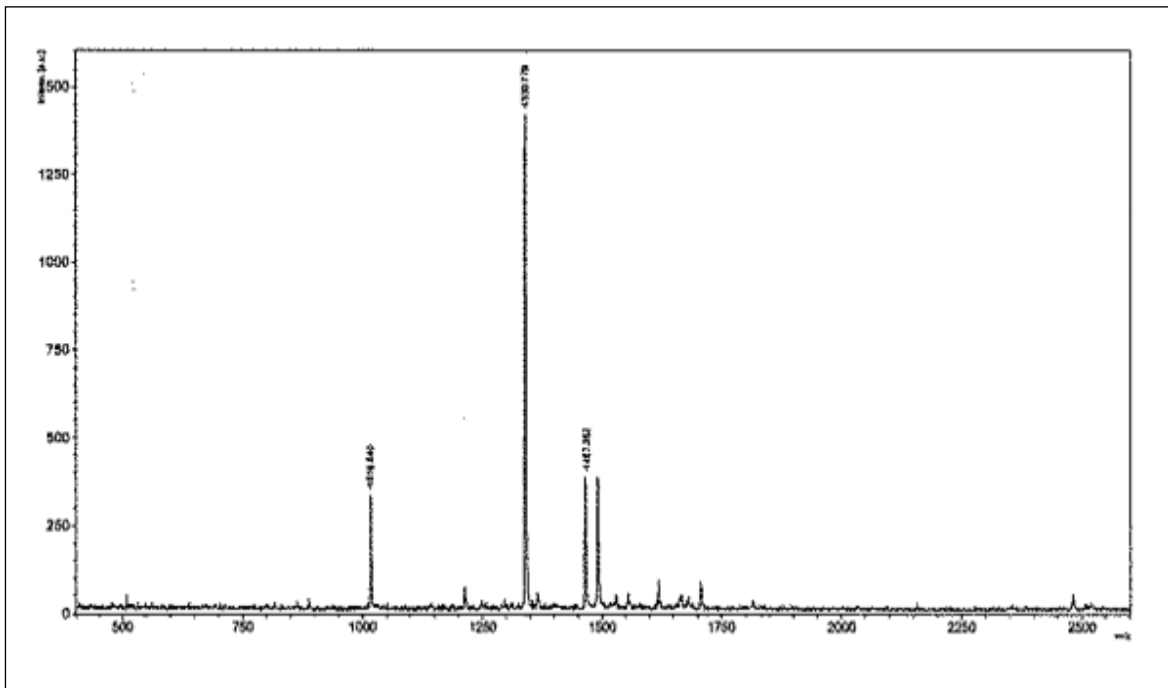
Ek 13. [4] Nolu bileşiğin IR spektrumu



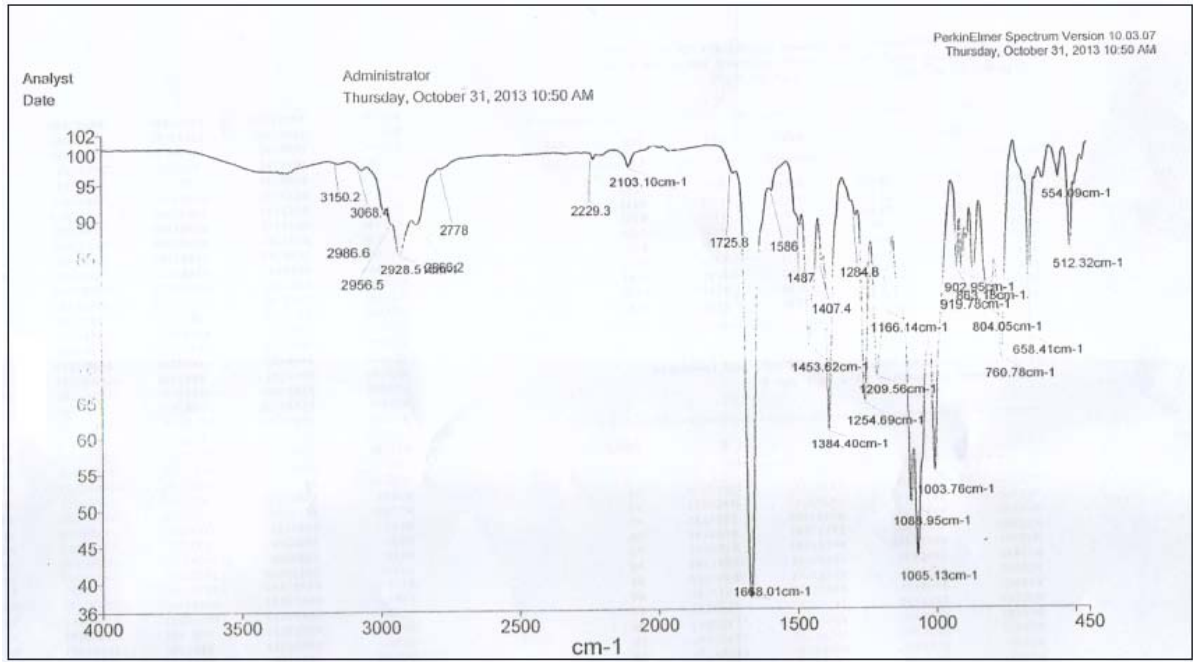
Ek 14. [4] Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



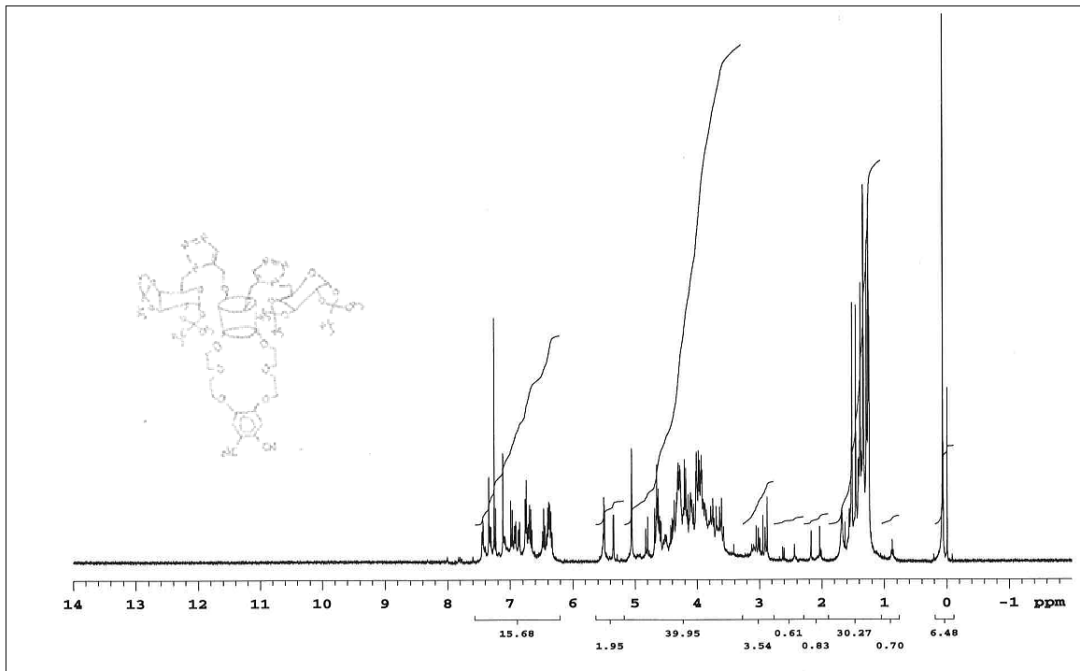
Ek 15. [4] Nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu



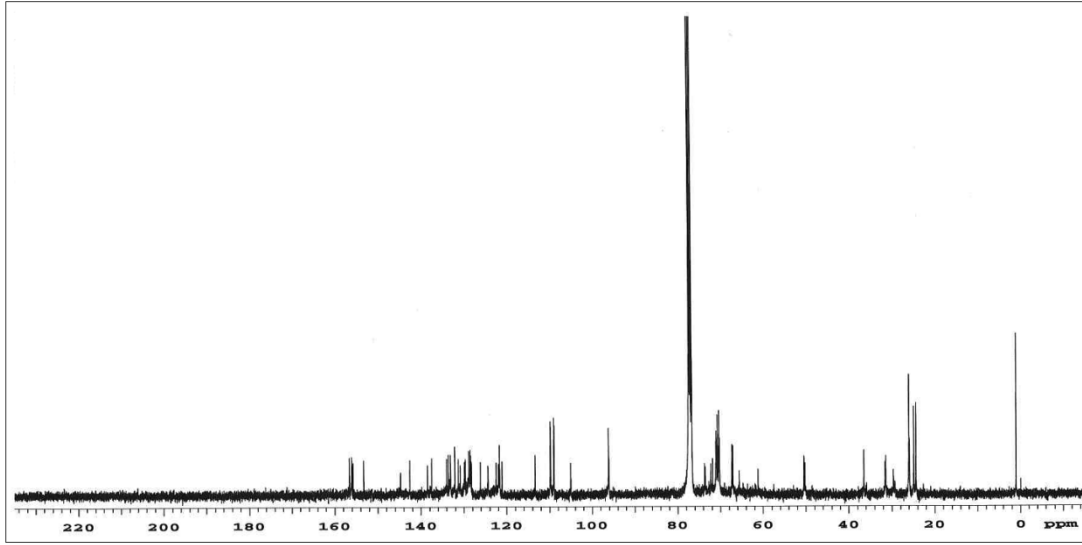
Ek 16. [4] Nolu bileşğin kütle spektrumu



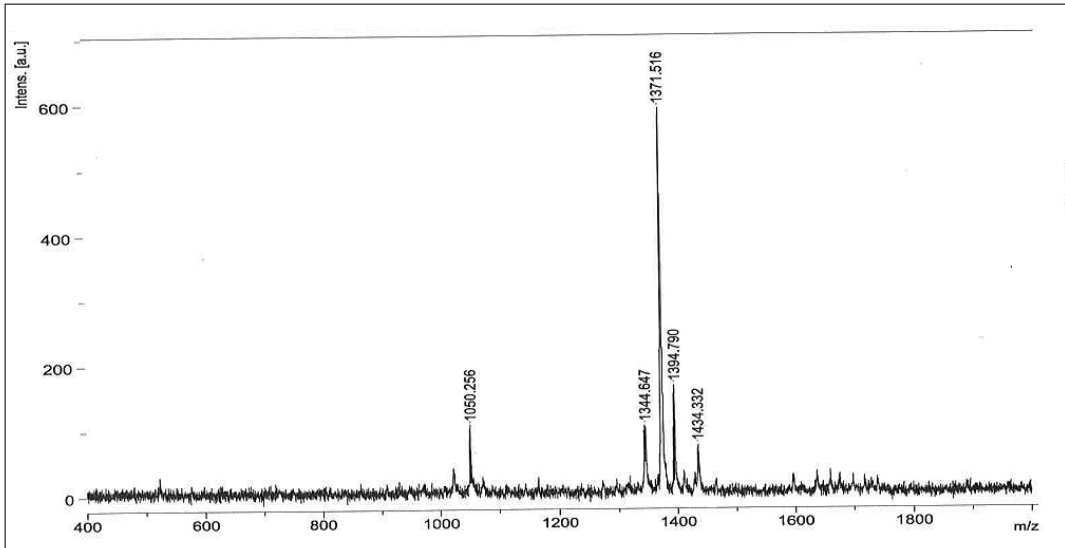
Ek 17. [5] Nolu bileşğin IR spektrumu



Ek 18. [5] Nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu



Ek 19. [5] Nolu bileşğin ¹³C-NMR spektrumu

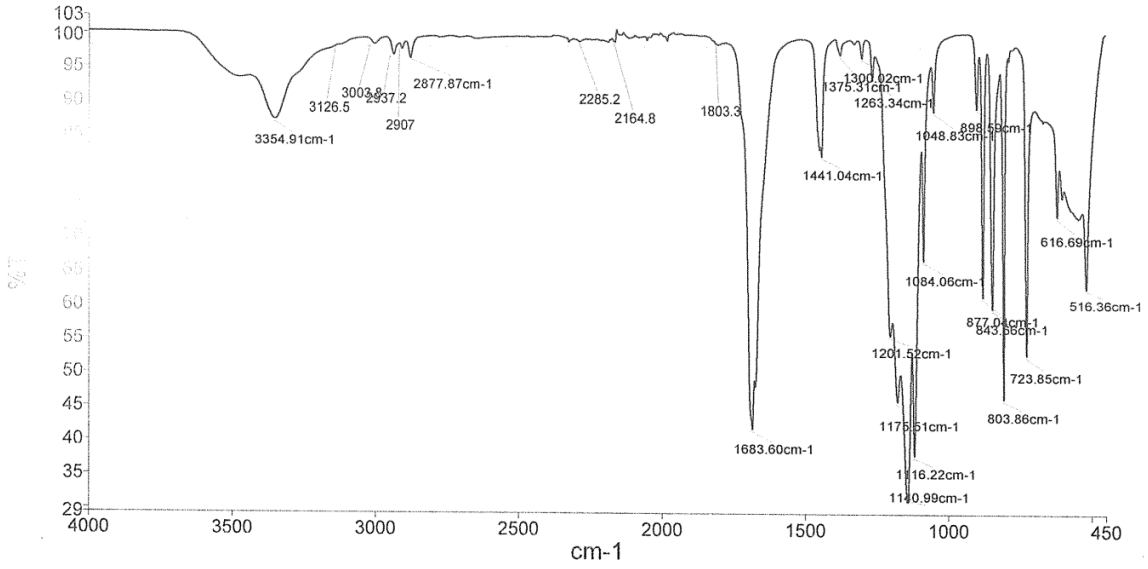


Ek 20. [5] Nolu bileşğin kütle spektrumu

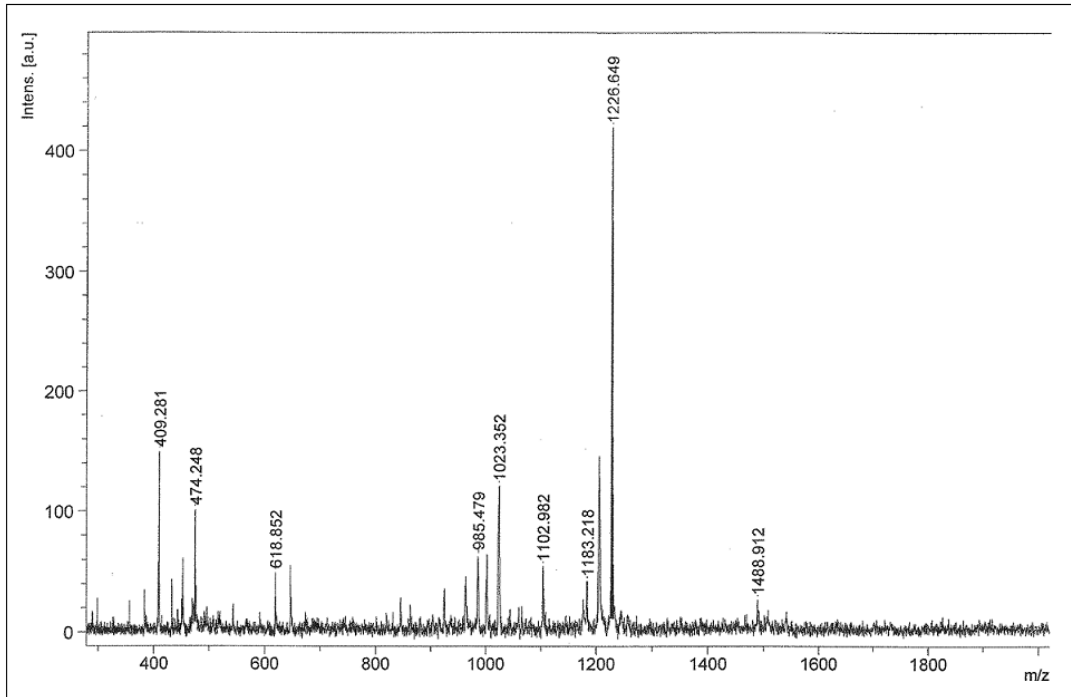
Analyst
Date

Administrator
Thursday, December 05, 2013 10:52 AM

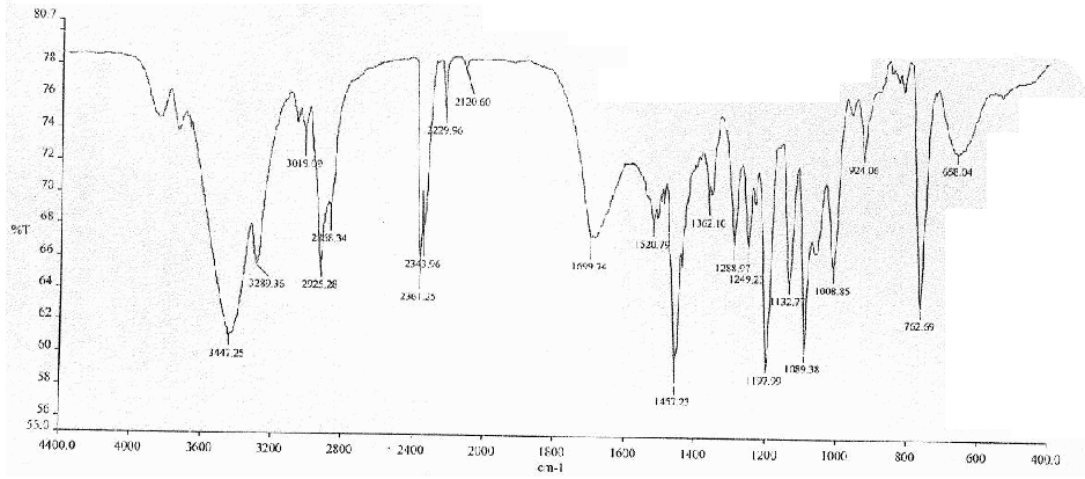
TECHNICAL SUPPORT VERSION 10.03.0,
Thursday, December 05, 2013 10:52 AM



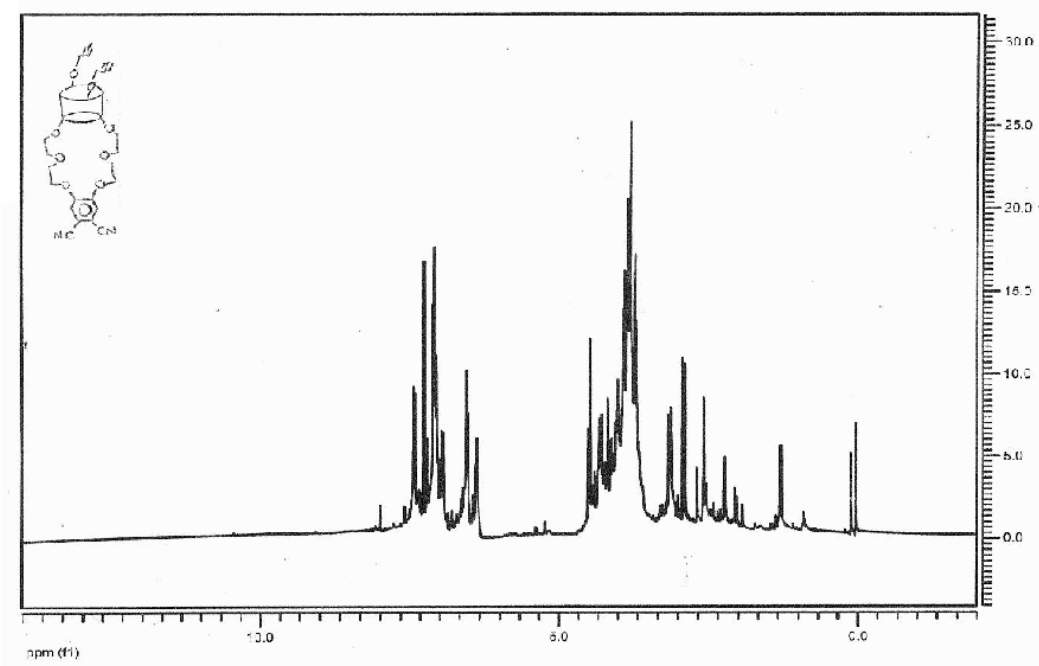
Ek 21. [6] Nolu bileşğin IR spektrumu



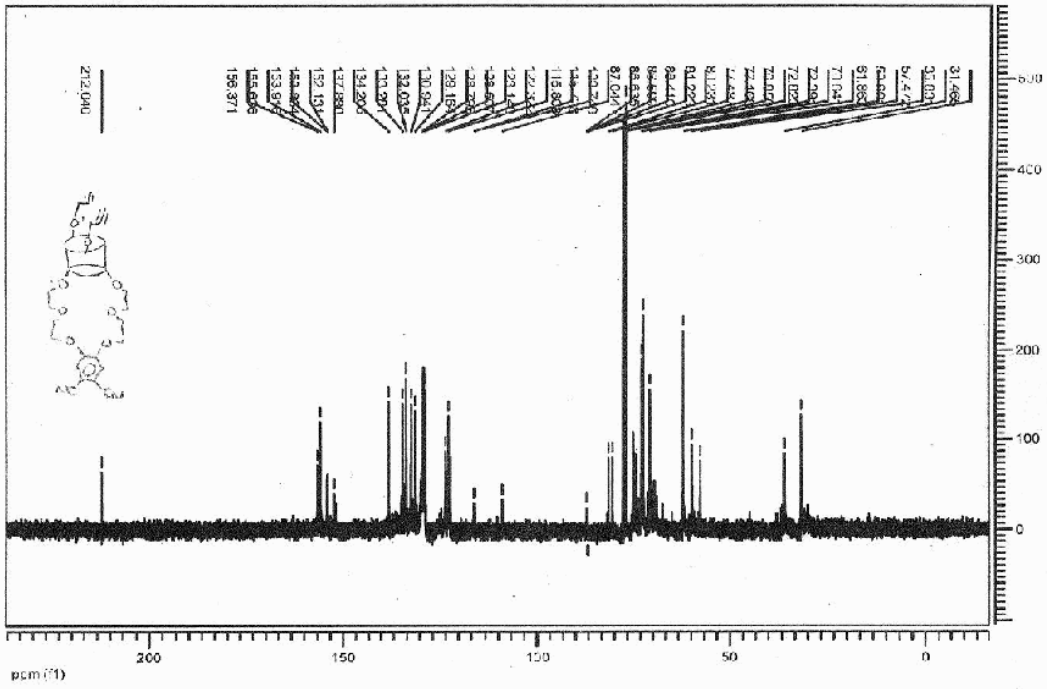
Ek 22. [6] Nolu bileşğin kütle spektrumu



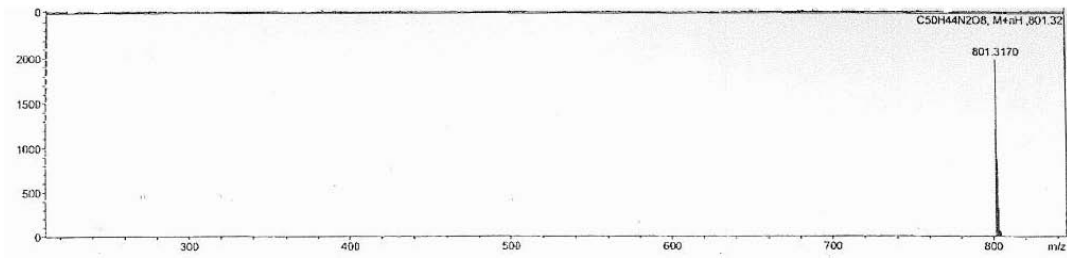
Ek 23. [9] Nolu bileşğin IR spektrumu



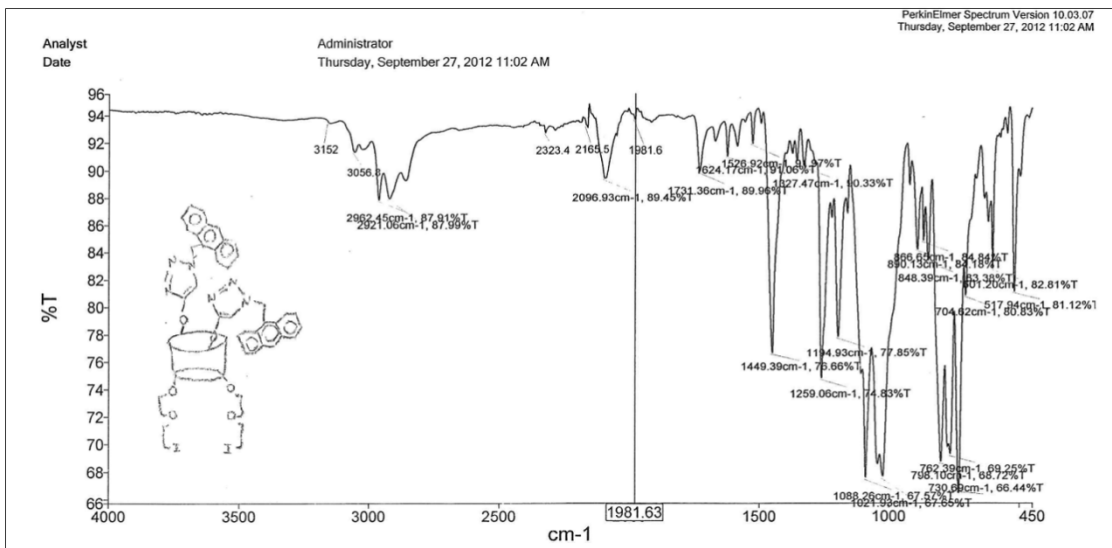
Ek 24. [9] Nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu



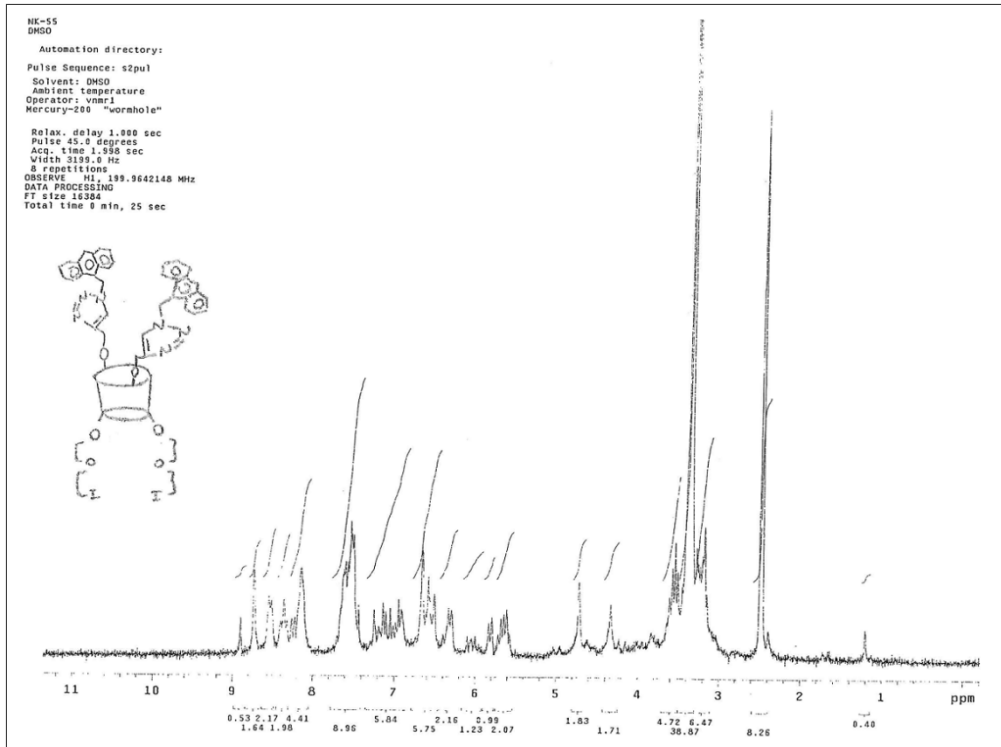
Ek 25. [9] Nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu



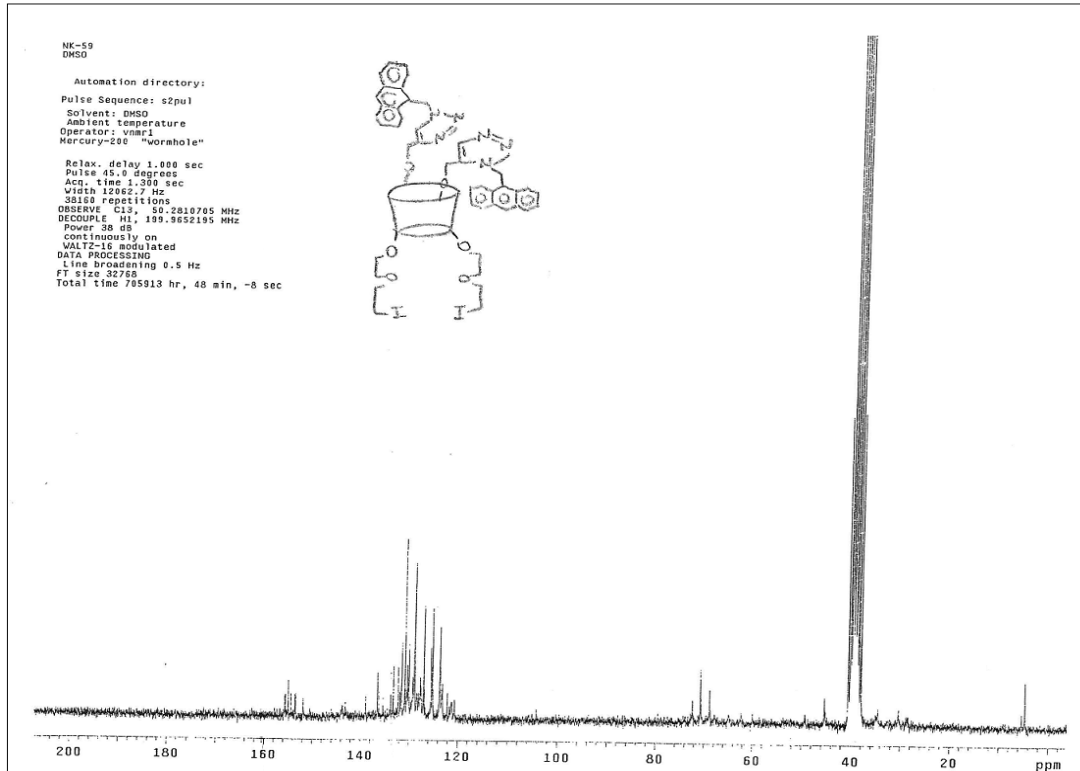
Ek 26. [9] Nolu bileşğin kütle spektrumu



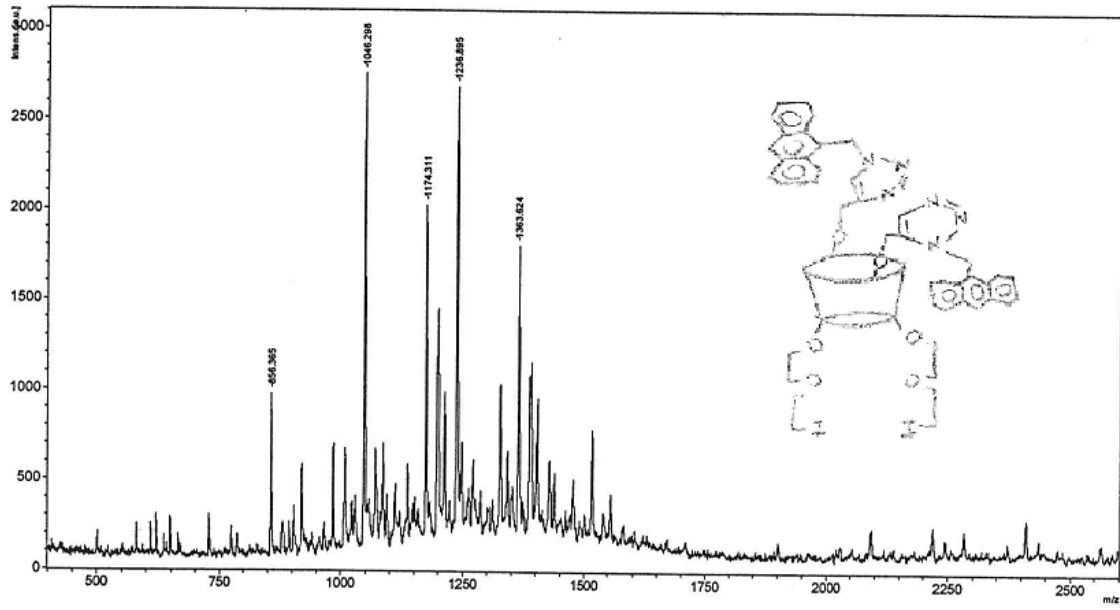
Ek 27. [12] Nolu bileşğin IR spektrumu



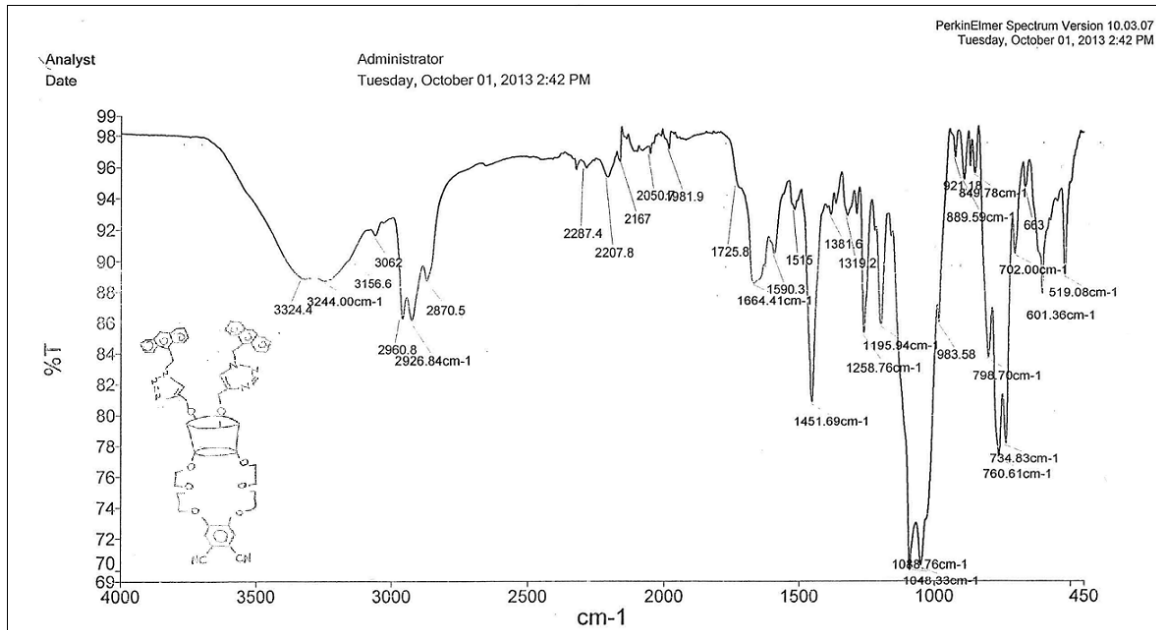
Ek 28. [12] Nolu bileşğin ^1H -NMR spektrumu



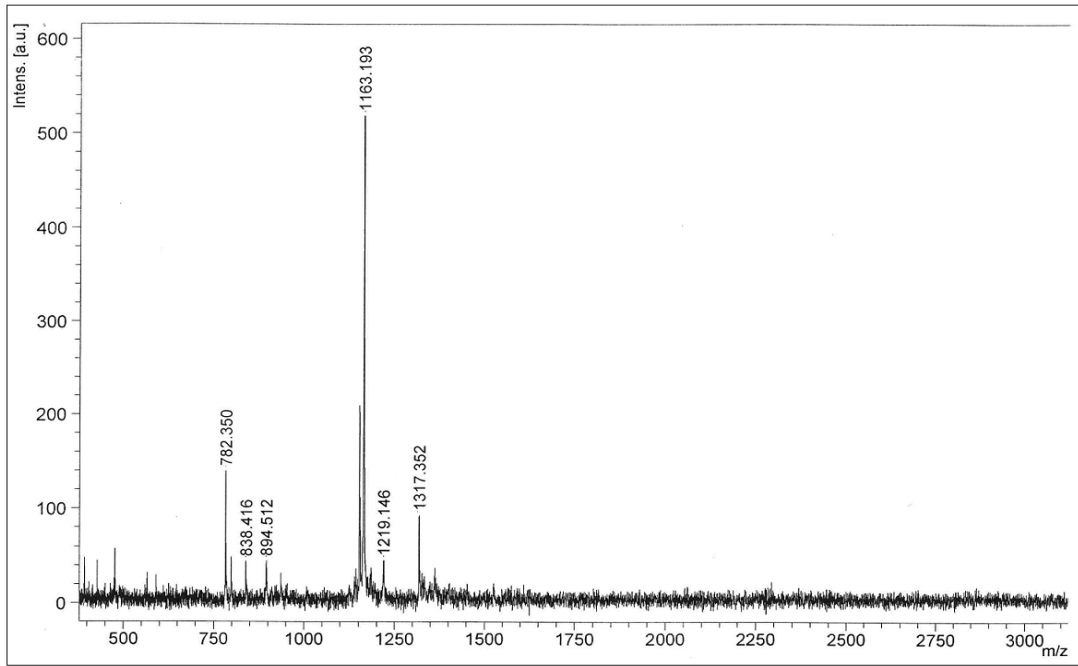
Ek 29. [12] Nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu



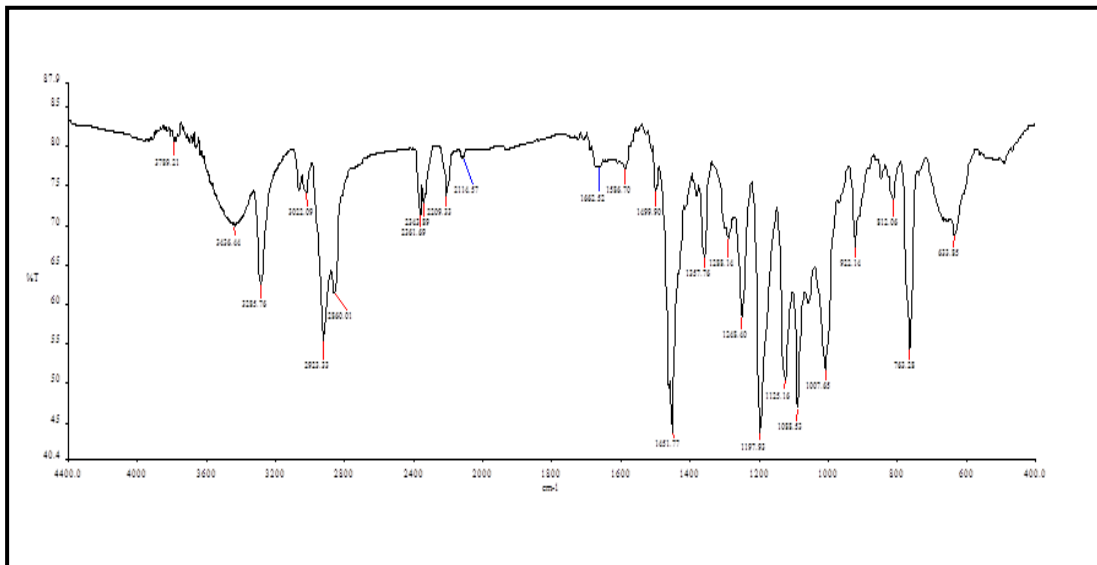
Ek 30. [12] Nolu bileşğin kütle spektrumu



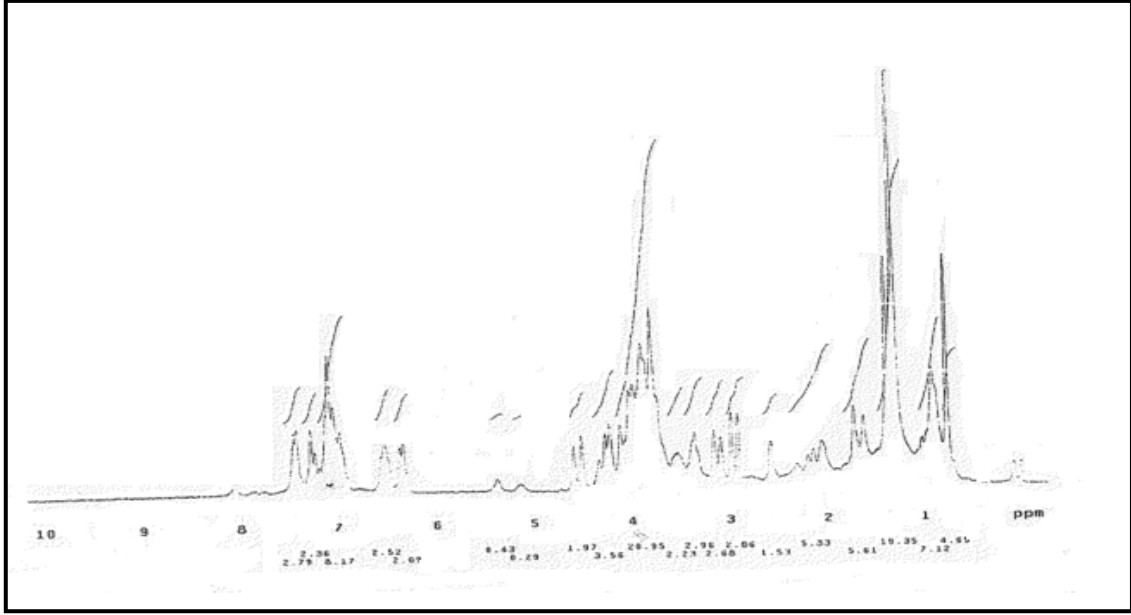
Ek 31. [13] Nolu bileşğin IR spektrumu



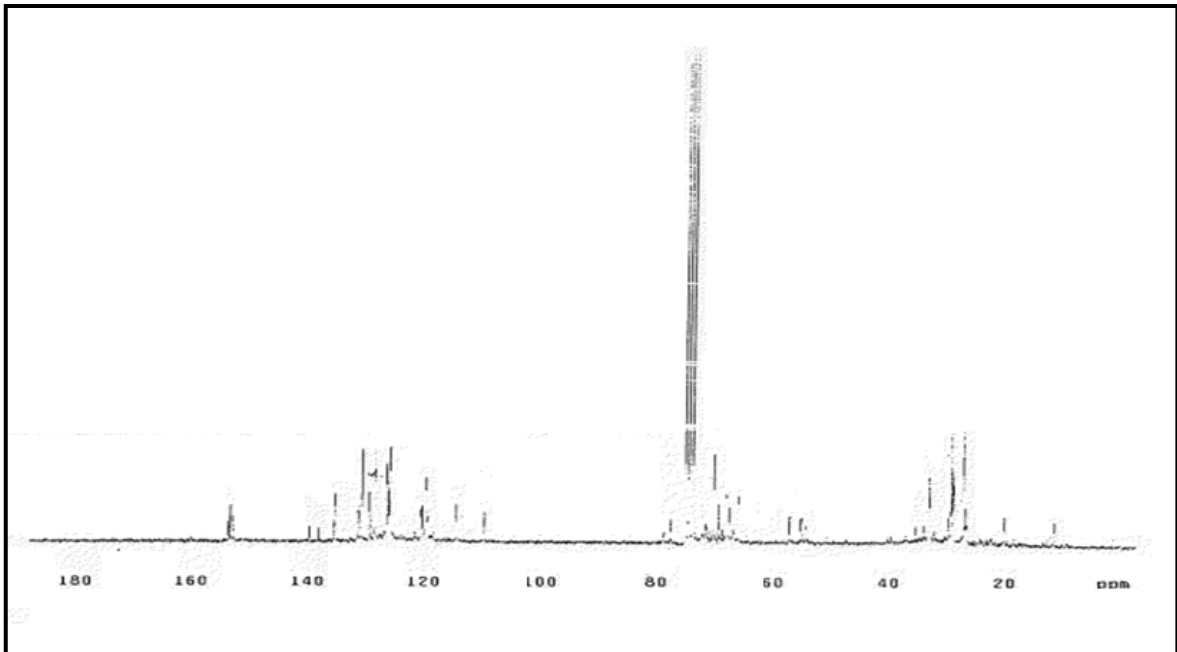
Ek 32. [13] Nolu bileşiğin kütle spektrumu



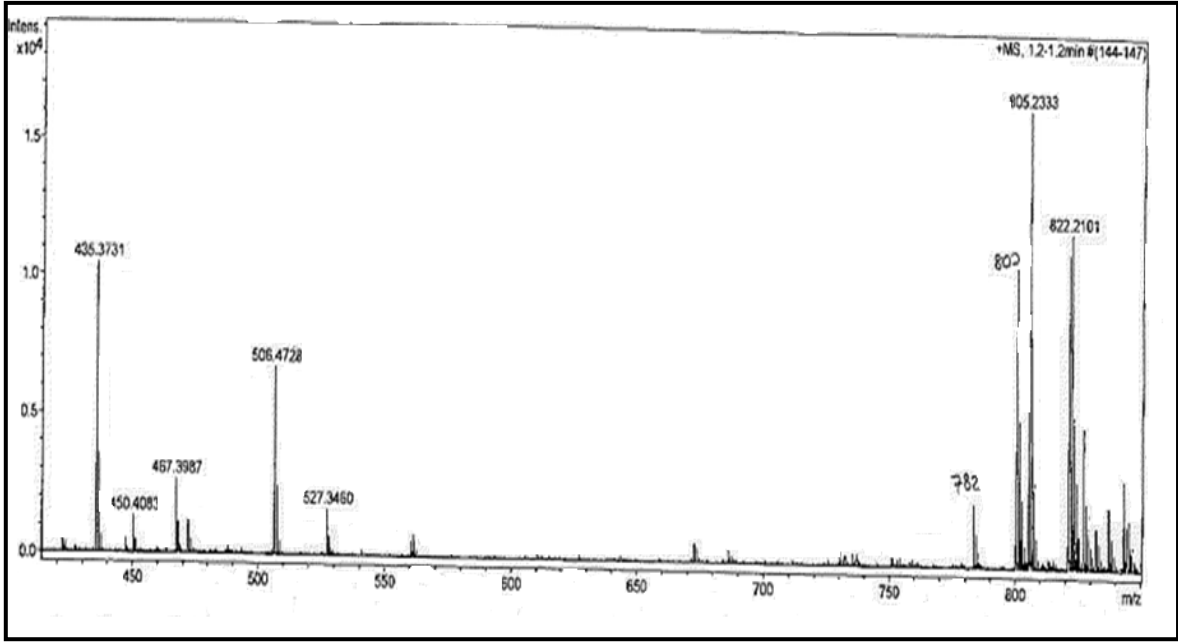
Ek 33. [17] Nolu bileşiğin IR spektrumu



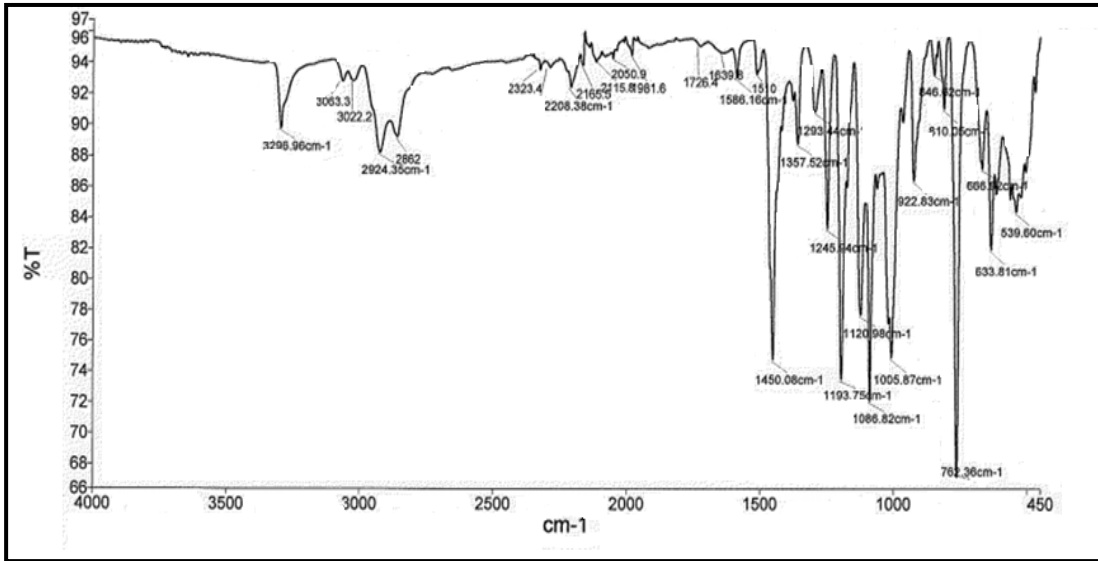
Ek 34. [17] Nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu



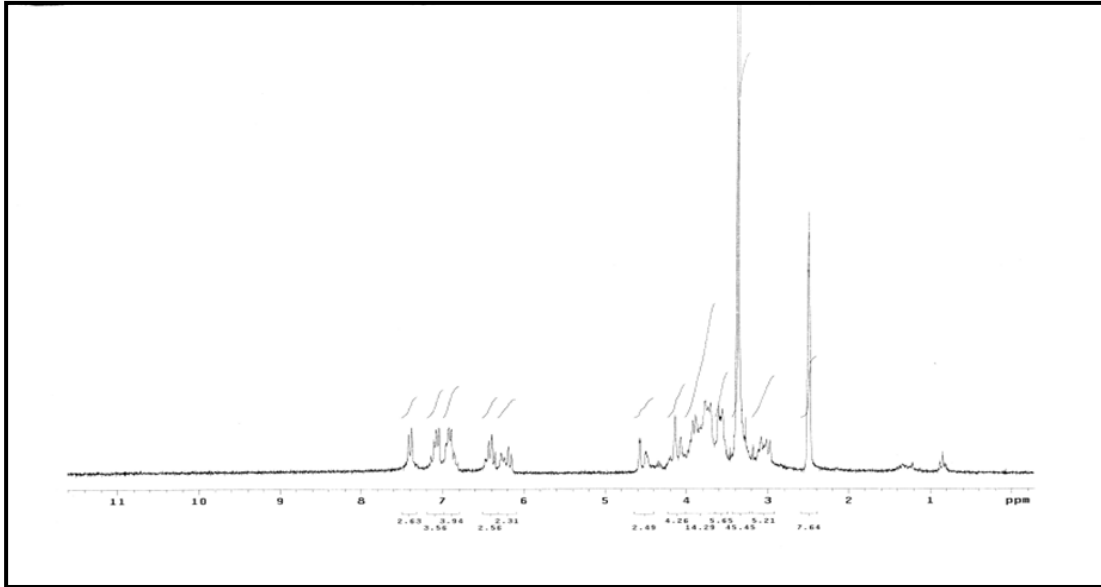
Ek 35. [17] Nolu bileşğin ¹³C-NMR spektrumu



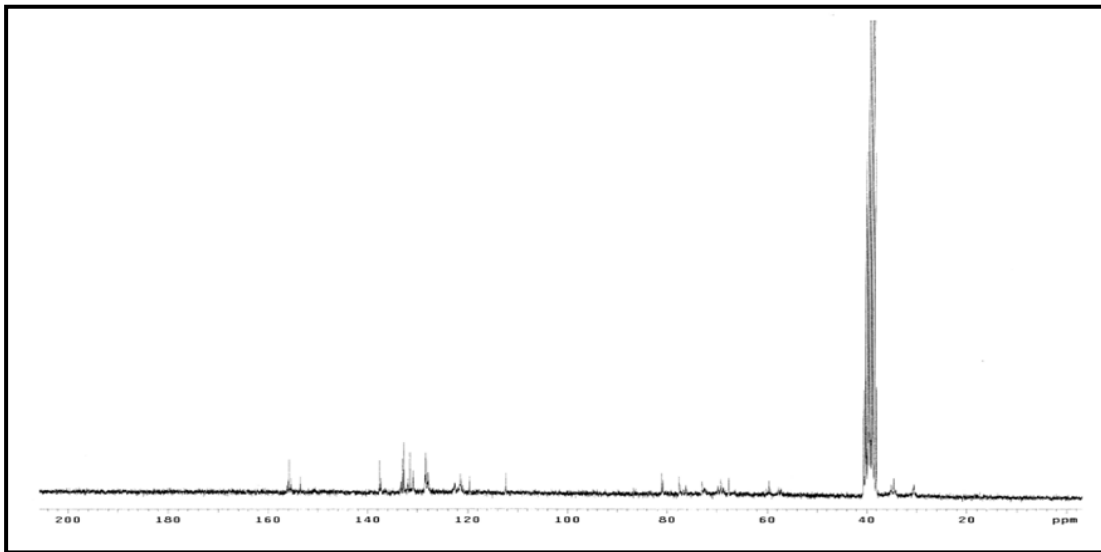
Ek 36. [17] Nolu bileşğin kütle spektrumu



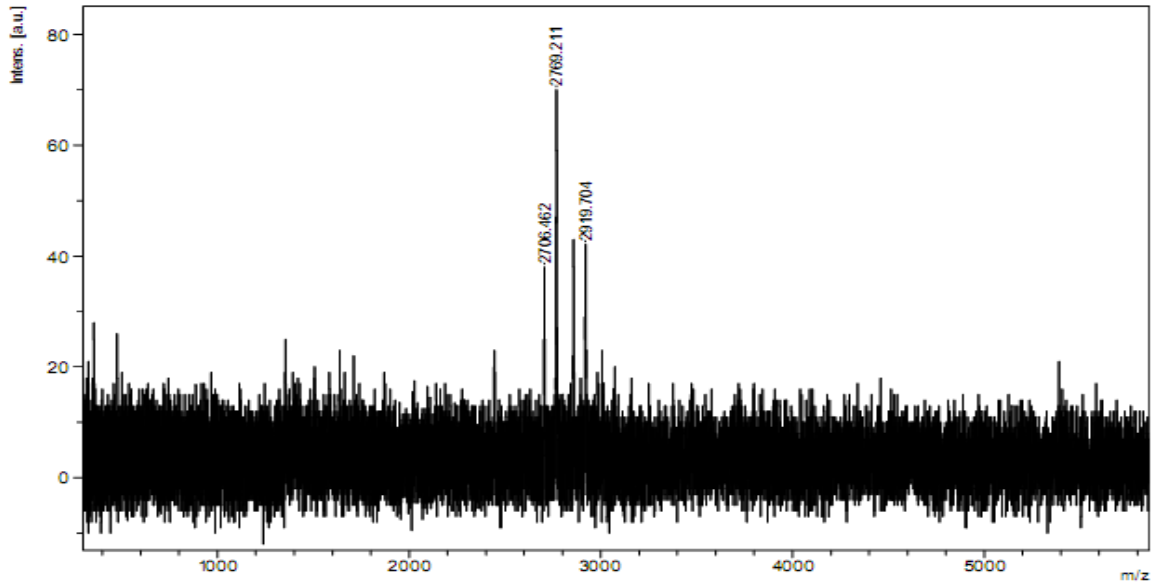
Ek 37. [18] Nolu bileşğin IR spektrumu



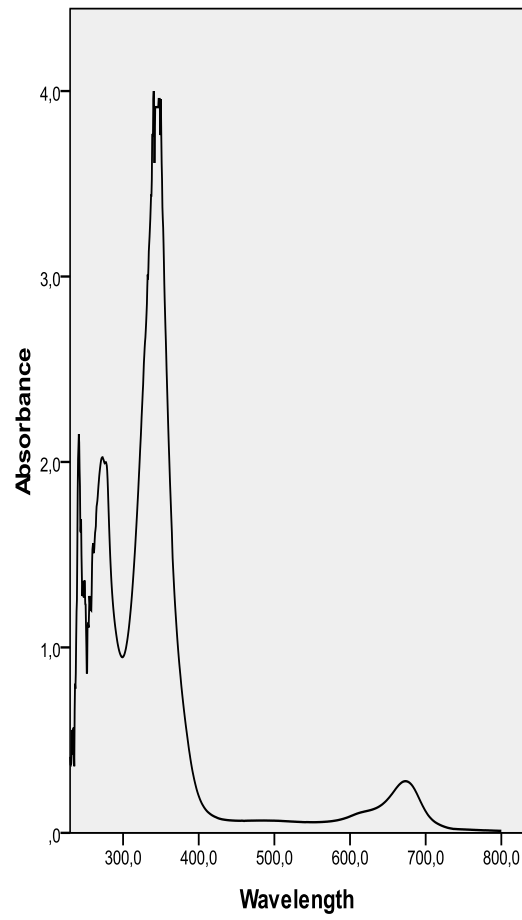
Ek 38. **[18]** Nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu



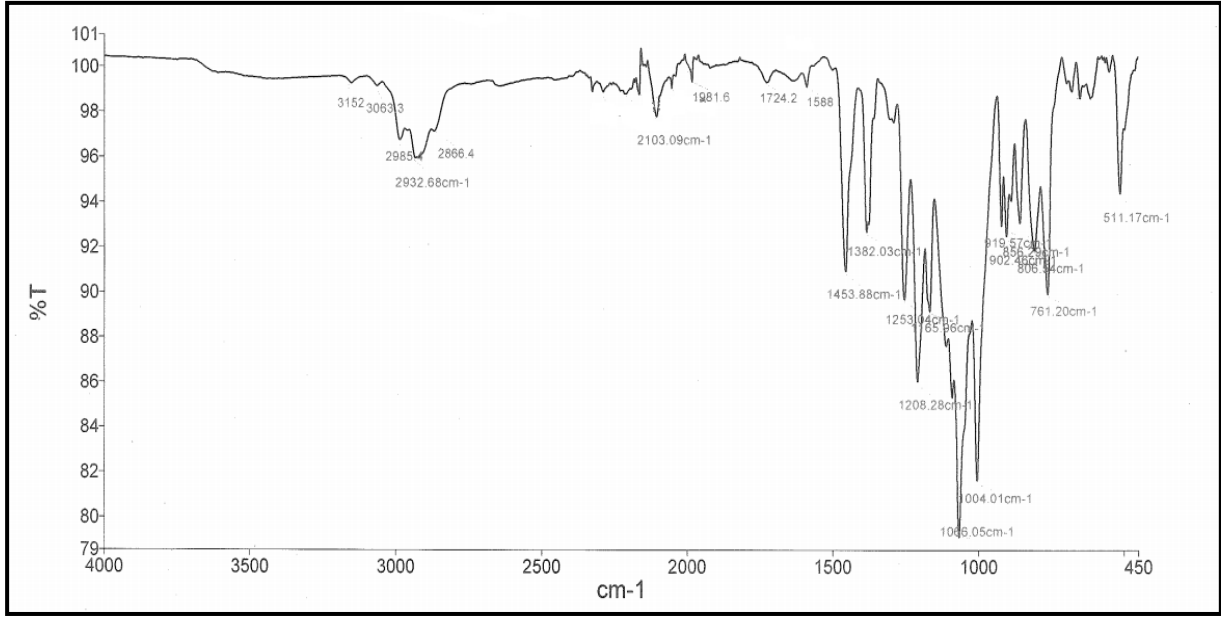
Ek 39. **[18]** Nolu bileşğin ¹³C-NMR spektrumu



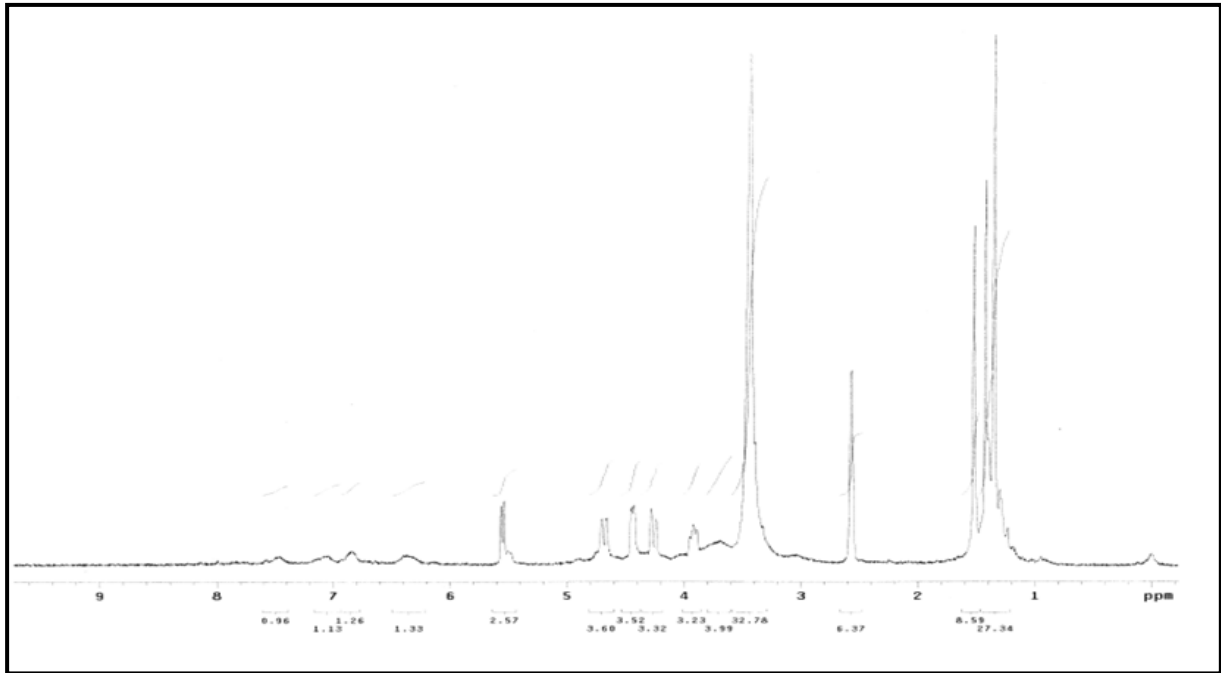
Ek 40. [18] Nolu bileşğin kütle spektrumu



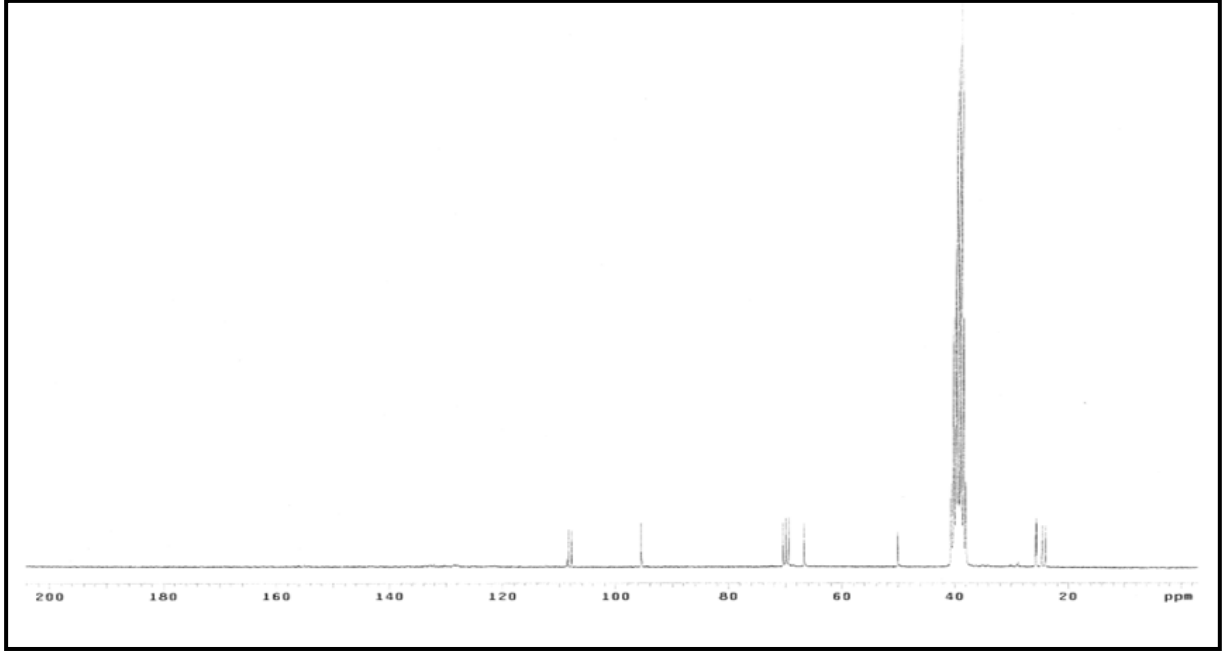
Ek 41. [18] Nolu bileşğin UV-vis spektrumu (kloroformda 1.10^{-5} M)



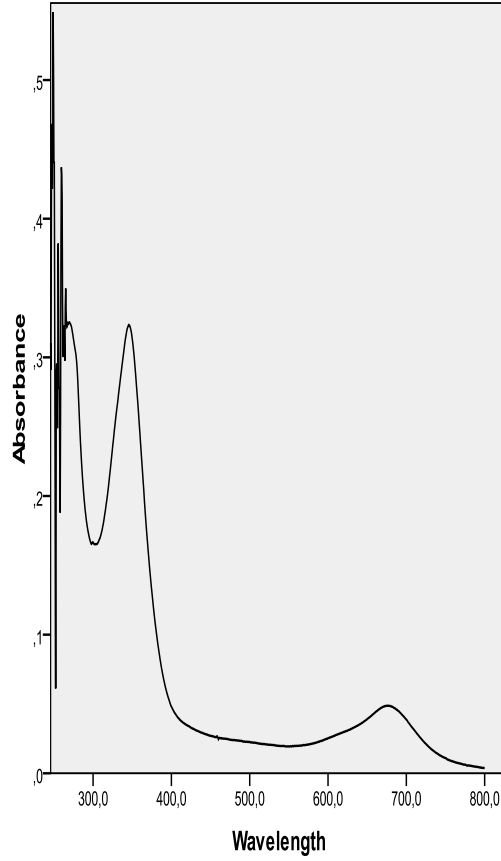
Ek 42. [19] Nolu bileşiğin IR spektrumu



Ek 43. [19] Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



Ek 44. [19] Nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu



Ek 45. [19] Nolu bileşğin Uv-vis spektrumu (kloroformda 1.10^{-5} M)

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. NİLGÜN KABAY
Proje No:	112T065
Proje Başlığı:	Periferalde 'Klik'Lenmiş Kaliks[4]Aren Grupları Taşıyan Ftalosiyanın Sentezi Ve Karakterizasyonu
Proje Türü:	Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	PAMUKKALE Ü. TEKNOLOJİ F. BİYOMEDİKAL MÜH. B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/07/2012 - 01/07/2013
Onaylanan Bütçe:	30000.0
Harcanan Bütçe:	29499.7
Öz:	<p>Bu projede başlangıç maddesi olarak kaliks[4]aren sentezlenip, sırasıyla p-toluen sülfonik asit 2-(2-kloro etoksi)etil esteri ve propargil bromür ile fonksiyonlandırıldı. Uçlardaki klor atomları sodyum iyodür ile iyoda dönüştürüldü. 6-azidometil-tetrahydro-piran-2,3,4,5-tetraol ile ?klik? reaksiyonu gerçekleştirildi ve fonksiyonlandırılmış bu kaliks[4]aren bileşiği 4,5-dihidroksi ftalonitril ile reaksiyona girerek sübstitüe ftalonitril bileşiği sentezlendi. Tüm bileşiklerin sentezinde reaksiyon şartları maksimum verimde ürün elde etmek için optimize edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, 1H NMR, 13C NMR, Kütle Spektrofotometrisi, UV-Vis ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.</p>
Anahtar Kelimeler:	Ftalosiyanın, kaliks[4]aren, klik kimyası, galaktoz, antrasen
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır