

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ TETRAPİRROLİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURAK YILDIZ

DENİZLİ, KASIM, 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ TETRAPİRROLİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURAK YILDIZ

DENİZLİ, KASIM, 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Burak YILDIZ tarafından hazırlanan “**Yeni Tetrapirrolik Bileşiklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13.11.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya, Anorganik Kimya Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Yaşar GÖK

.....

Üye
Prof. Dr. Ramazan Güp
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Mehmet KARAKUŞ
Pamukkale Üniversitesi

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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

BURAK YILDIZ

ÖZET

YENİ TETRAPİRROLİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURAK YILDIZ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANORGANİK KİMYA

TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. YAŞAR GÖK

DENİZLİ, KASIM, 2015

Bu çalışmada 1,3-Bis(2-formilfeniltiyo)propan [1] bileşiğinin geliştirilmiş sentezi literatüre göre yüksek verimde elde edildi (Lindoy ve Smith 1981; Beloglazkina ve diğ. 2007; Naemi ve Moradian 2012). (2-[3-(2-hidroksimetil-fenilsülfonil)-propilsülfonil]fenil)metanol [2] çözücüsüz ortamda, yüksek verimde, bir önceki bileşiğin indirgenmesi ile hazırlandı. Organik reaksiyonda ekolojik olarak güvenli reaktifler ya da ortam kullanılması günümüz kimyasının önemli olaylarından birisidir. Sübstitüe benzilik alkolün kuru asetonitril içerisinde üç ekivalent bromotrimetilsilan ile üç ekivalent NaI varlığında muamele edilmesi sonucu hedeflenen iyot türevi, 1,1'-[propan-1,3-diyilbis(tiyo)]bis[2-(iyodometil)benzen [3], yüksek verimle elde edildi. 2,6,14,17-tetratiya-trisiklo[17.4.0.0^{7,12}]trikosa-1(23),7(12),8,10,15,19,21-heptaen-15,16-dikarbonitril [4] ditiyamaleonitril disodyum tuzu ile 3 numaralı bileşiğin reaksiyonundan sentezlendi. 15 üyeli tetratiya makrosiklik gruplar taşıyan magnezyum porfirazin, Linstead'ın literatürüne göre magnezyum bütoksit varlığında dikarbonitrilin tetramerizasyonu ile sentezlendi. Bu yeni bileşiklerin yapıları ¹H, ¹³C NMR, MS, FT-IR, X-ray (bileşik 4) ve UV-vis spektrumları ile aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Tetramerizasyon, Makrosiklik, Magnezyum porfirazin, İndirgeme, Template etki, Yeşil kimya

ABSTRACT

THE SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF NEW TETRAPYRROLIC COMPOUNDS, and INVESTIGATION OF THEIR SUBSTITUENT EFFECTS

MSC THESIS

BURAK YILDIZ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

INORGANIC CHEMISTRY

SUPERVISOR: PROF. DR. YAŞAR GÖK

DENİZLİ, NOVEMBER, 2015

In this study, an improved synthesis of 1,3-Bis(2-formylphenylthio)propane [1] has been formed according to the literature in high yield (Lindoy ve Smith 1981; Beloglazkina ve diğ. 2007; Naemi ve Moradian 2012). (2-[3-(2-hydroxyimethylphenylsulfanyl)-propylsulfanyl]phenyl)methanol [2] was prepared by the reduction of precursor compound in high yield via solvent-free conditions. The using ecologically safe reagents or media in organic reaction is one of the important phenomena in today's chemistry. Treatment of substituted benzylic alcohol [2] with the three equivalent of bromotrimethylsilane in dry acetonitrile in the presence of three equivalent amount of NaI resulted in the formation of desired iodide derivative 1,1'-[propane-1,3-diylbis(thio)]bis[2-(iodomethyl)benzene] [3] in very high yield. 2,6,14,17-tetrathia-tricyclo[17.4.0.0^{7,12}]trikosa-1(23),7(12),8,10,15,19,21-heptaene-15,16-dicarbonitrile [4] was synthesized by the reaction of compound [3] with dithiomaleonitrile disodium salt. Magnesium porphyrine carrying four 15-membered tetrathia macrocycle groups has been synthesized by the cyclotetramerization reaction of dicarbonitrile compound in the presence of magnesium butoxide according to Linstead procedure. These novel compounds have been characterized by a combination of elemental analysis, ¹H, ¹³C NMR, MS, FT-IR, X-ray and UV-vis. spectral data.

KEY WORDS : Tetramerization, Macrocyclic, Magnesium porphyrine, Reduction, Template effect, Green chemistry

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Makrosiklik Bileşikler.....	2
1.1.1 Makrosiklik Bileşiklerin Tarihçesi.....	2
1.1.2 Makrosiklik Bileşiklerin Yapısal Özellikleri.....	5
1.1.3 Makrosiklik Bileşiklerin Sentez Yöntemleri.....	6
1.1.4 Template Etki (Kalıp Etkisi).....	7
1.1.5 Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution).....	9
1.2 Taç Eterler.....	11
1.2.1 Taç Eterlerin Adlandırılmaları.....	12
1.2.2 Taç Eterlerin Sentezi.....	13
1.2.3 Taç Eter Kompleksleri.....	15
1.2.4 Benzen Süstitüe Taç Eterler (Benzo-Taç Eterler).....	15
1.2.5 Tiya-Taç Eterler.....	16
1.3 Tetrapirrolük Makrosiklik Halkalar.....	17
1.3.1 Porfirinler.....	18
1.3.2 Ftalosiyanınlar.....	20
1.3.3 Porfirazinler.....	21
1.3.3.1 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	24
1.3.3.2 Porfirazinlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	27
1.3.3.3 Porfirazinlerin Elektrokimyası.....	30
1.3.3.4 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri.....	30
1.3.3.5 Porfirazinlerin Kullanım Alanları.....	33
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
2.1 Kullanılan Cihazlar.....	36
2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	36
2.3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	37
2.3.1 Sodyumsiyanoditiyaformiyat Sentezi.....	37
2.3.2 Ditiyamaleonitril disodyum tuzu Sentezi.....	37
2.4 Orijinal Maddelerin Sentezi.....	38
2.4.1 1,3-Bis(2-formilfeniltiyo)propan [1] Sentezi.....	38
2.4.2 (2-[3-(2-hidroksimetil-fenilsülfonil)-propilsülfonil]fenil)metanol [2] Sentezi.....	39
2.4.3 1,1'-[propan-1,3-diilbis(tiyu)]bis[2-(iyodometil)benzen] [3] Sentezi.....	40
2.4.4 2,6,14,17-tetratiya-trisiklo[14.4.0.0 ^{7,12}] trikosa-1(23), 7(12),8,10, 15,19,21-heptaene-15,16-dikarbonitril [4] Sentezi.....	41
2.4.5 Mg-Pz Sentezi[5].....	42
SONUÇ ve TARTIŞMA.....	45

KAYNAKLAR	47
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1: Bazı makrosiklik bileşikler	2
Şekil 1. 2: Sentezlenen ilk makrosiklik bileşik	3
Şekil 1. 3: Thompson ve Busch tarafından sentezlenen makrosiklik bileşik	3
Şekil 1. 4: o-aminobenzaldehitin kendi kendine kondenzasyon reaksiyonu	4
Şekil 1. 5: Template etkinin karşılaştırılması	7
Şekil 1. 6: Template etki ile aynı birimlerden halka oluşumu	8
Şekil 1. 7: Template etki ile farklı birimlerden halka oluşumu	8
Şekil 1. 8: Diaza[18]crown-6 bileşiğinin seyreltik ortamda sentezi	9
Şekil 1. 9: Seyreltik çalışma yöntemi ile makrosiklik sentezi	10
Şekil 1. 10: Etilenoksitin halkalı oligomerleri	11
Şekil 1. 11: İlk taç eterin (dibenzo[18]crown-6) tesadüfen sentezi (Pedersen 1967)	12
Şekil 1. 12: Taç eter sentezleme yöntemleri	14
Şekil 1. 13: Benzo-taç eter sentez yöntemi	15
Şekil 1. 14: Dibenzo-taç eter sentez yöntemi	16
Şekil 1. 15: Tiya-taç eter sentez yöntemi	16
Şekil 1. 16: Tiya-18C6 sentez yöntemi	17
Şekil 1. 17: a.Porfirin, b.Porfirazin, c.Ftalosiyanın	18
Şekil 1. 18: Porfirin	19
Şekil 1. 19: Klorofil	19
Şekil 1. 20: Pirrol ve aldehitten porfirin sentez yöntemi	20
Şekil 1. 21: Metalsiz (PcH ₂) ve metalli (PcM) ftalosiyanın	21
Şekil 1. 22: Porfirin ve porfirazin yapısı	22
Şekil 1. 23: Porfirazinin süstitüentleri için adlandırma sistemi	22
Şekil 1. 24: Simetrik ve asimetrik porfirazinler	23
Şekil 1. 25: Porfirazin molekülündeki açık β-pozisyonu	24
Şekil 1. 26: Maleonitril, fumaronitril ve ditiyomaleonitril disodyum tuzu	24
Şekil 1. 27: Metalsiz porfirazin sentez yöntemleri	25
Şekil 1. 28: Metalli porfirazin eldesi	26
Şekil 1. 29: Porfirazin iskeletinin sentezi	26
Şekil 1. 30: Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma	27
Şekil 1. 31: Metalli, metalsiz, cis-, trans- porfirazinlerde orbitaller arasındaki geçişler	28
Şekil 1. 32: Metalsiz porfirazin elektronik absorpsiyon spektrumu	28
Şekil 1. 33: Metalli porfirazin elektronik absorpsiyon spektrumu	29
Şekil 1. 34: Metalli ve metalsiz porfirazinlerde elektronik geçişler	29
Şekil 1. 35: [H ₂ (2,3Py)4PA] bileşiği	31
Şekil 1. 36: [H ₂ (2,3Py)4PA] ve [Zn(2,3Py)4PA] bileşiklerinin sulu H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları	32
Şekil 1. 37: Porfirazin photosensitizer (ışığa duyarlı)	33
Şekil 1. 38: Süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin	34
Şekil 2. 1: Sodyumsiyanoditiyaformiyat bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	37
Şekil 2. 2: Ditiyomaleonitril disodyum bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	37
Şekil 2. 3: [1] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	39
Şekil 2. 4: [2] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	40
Şekil 2. 5: [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	41

Şekil 2. 6: [4] Bileşğinin elde ediliş reaksiyonu	42
Şekil 2. 7: [5] Bileşğinin elde ediliş reaksiyonu	44

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1. 1: 18-crown-6 bileşiklerinin adlandırılması.....	13

KISALTMALAR

A	:	Absorbans
CDCl₃	:	Dötero kloroform
°C	:	Santigrat derece
¹³C-NMR	:	Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
e. n	:	Erime noktası
g	:	Gram
H₂Pz	:	Metalsiz porfirazin
¹H-NMR	:	Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
IR	:	Infrared Spektroskopisi
İTK	:	İnce Tabaka Kromatografisi
M	:	Molarite
MgPz	:	Mağnezyum porfirazin
[M]⁺	:	Moleküler iyon piki
mL	:	Mililitre
mmol	:	Milimol
UV-vis	:	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
δ_{ppm}	:	Kimyasal kayma değeri

ÖNSÖZ

Öncelikle bu güzel topraklarda kendi vatanımızda bağımsızca yaşayabilmemizi sağlayan ve bu toprakları bize emanet eden Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK ve silah arkadaşlarını bir kez daha saygıyla anmayı ve şükranlarımı sunmayı borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Beni laboratuvarına kabul eden ve yüksek lisans çalışmalarımın tasarlanması ve yürütülmesinde bana yol gösteren, yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden her alanda faydalandığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e sonsuz teşekkür ederim.

Lisans öğrenimimde beni yönlendiren ve iyi bir ortamda çalışmama vesile olan hocam sayın Doç. Dr. Nilgün KABAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında benden desteğini esirgemeyen doktora öğrencisi Yasemin BAYĞU' ya çok teşekkür ederim.

Kasım 2015

Burak YILDIZ

(Kimyager)

1. GİRİŞ

Anorganik Kimya, bileşiklerin ve elementlerin yapılarını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini, tepkimeye girme yatkınlıklarını inceleyen bilim dalıdır. Anorganik Kimya'nın ilgi çeken alanlarından biri Koordinasyon Kimyası'dır. Koordinasyon kimyası son yıllarda oldukça gelişmiştir. Koordinasyon kimyasının ilk temsilcisi Alfred Werner'dir. Werner 1893 yılında, daha sonraki yıllarda kendi adıyla anılacak olan teorisini ortaya atmış ve bu çalışmaları nedeniyle 1913 yılında Nobel ödülü almıştır. Werner teorisi esas ve yardımcı valans kavramlarıyla koordinasyon bileşiklerinin yazılışlarını, iyonlaşmalarını ve geometrik şekillerini açıklamıştır (Gündüz 1976).

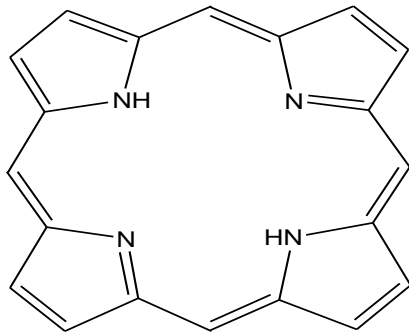
Bir merkez atomun (M), ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe “**koordinasyon bileşiği**” veya “**kompleks**” adı verilir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Bu ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşik “**şelat bileşiği**” veya “**metal şelat**”, metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara “**şelat teşkil edici**” denir (Bekaroğlu 1972). Koordinasyon bileşikleri endüstride polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstil sanayinde, antioksidan madde yapımında, dezenfektan, stabilizör, biyolojik sistemlerde oksitlenme reaksiyonları için ve katalizör olarak kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinden olan porfirazinler sahip oldukları özellikler nedeniyle bilimsel ve ticari açıdan önemli konumdadırlar. Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir (Cook ve Linstead 1937). Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetrik ve iç kromoforun 18 π elektronu vardır. Porfirazin molekülü birçok metal ile kompleks oluşturabilmektedir. Özellikle kalkojen atomlara sahip makrosiklik yapılar içeren porfirazinler birçok alanda

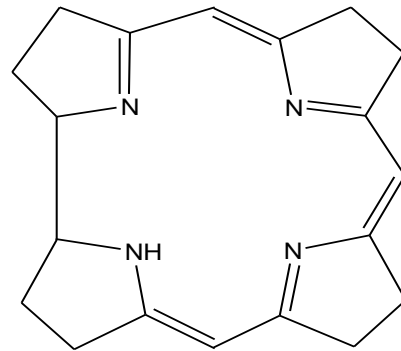
kullanılabilmektedir (Kobayashi ve diğ. 2011). Bu tip porfirazinlerde kalkojen atomları ve halka etkisi sebebiyle kırmızıya kayma da gözlemlenmektedir (Lee ve diğ. 2001).

1.1 Makrosiklik Bileşikler

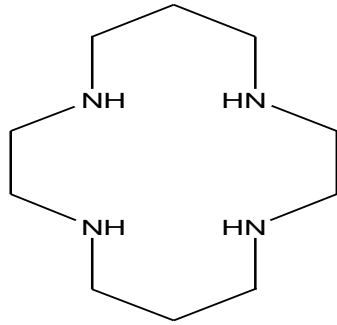
En az 9 üye ve en az 3 hetero atom içeren halkalı yapılar makrosiklik bileşikler olarak tanımlanır. Basit bir ligand çeşitli metallerle kompleks yaparak makrosiklik bir bileşik oluşturabilir. Porfirinler ve benzeri yapıdaki pigmentler ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdir (Constable 1990).



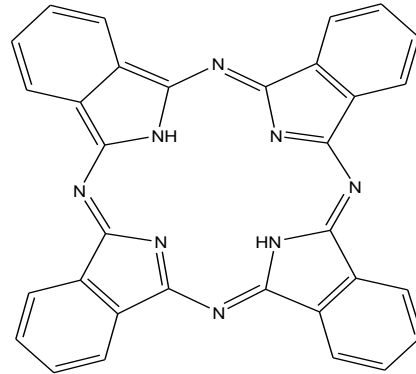
Porfirin



Korrin



Siklam



Ftalosiyanin

Şekil 1. 1: Bazı makrosiklik bileşikler

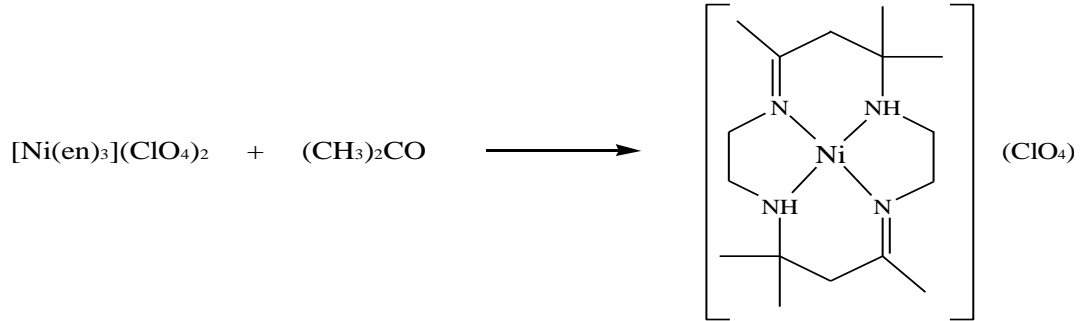
1.1.1 Makrosiklik Bileşiklerin Tarihiçesi

Makrosiklik bileşikler alanında son elli yılda önemli gelişmeler yaşanmıştır. Çok sayıda ve çok çeşitli sentetik makrosikliklerin metal iyonlarını koordine eden ligandlar olarak davranabilmesi bu gelişmelerin en önemli sebebidir.

20. yüzyılın başından beri içerisinde makrosiklik ligandlar barındıran koordinasyon bileşikleri bilinmektedir. Doğada bulunan önemli makrosiklik içeren moleküllerle olan benzerlikleri nedeniyle porfirin, korrin, ftalosiyanın kompleksleri incelenmiştir (Kabay 2011). Bu doğal moleküller; hem, sitokromlar ve klorofil sayılabilir.

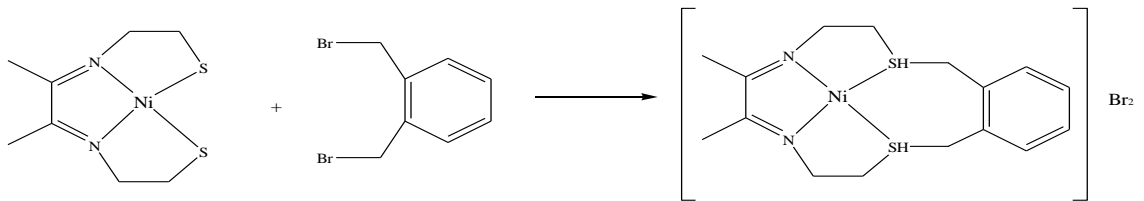
1960'lardan önce sentezlenen bazı makrosiklik bileşikler literatürde yayınlanmıştır (Linstead ve Whalley 1952, Ficken ve Linstead 1952, Melson 1979). 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan ilk kez 1936 yılında sentezlenmiş fakat bu makrosikliğin Ni ve Co kompleksleri 1960'ların ortalarında hazırlanmıştır (Melson 1979).

1960 öncesi yapılan çalışmalarda elde edilen makrosiklik liganda sahip bileşikler bilinçli olarak sentezlenmemiştir. İlk kez Curtis Şekil 1.2'de görülen makrosiklik yapıyı tris-etilendiamin-nikel(II) perklorat ve aseton kullanarak sentezlemiştir (Melson 1979). Bu çalışmanın ardından Şekil 1.2'deki reaksiyon tipi kullanılarak çeşitli makrosiklik bileşikler sentezlenmiştir.



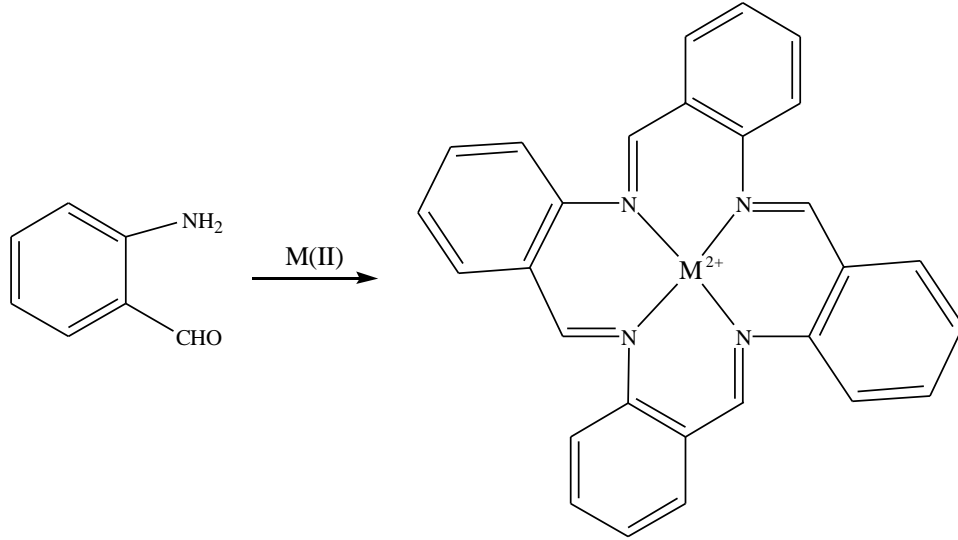
Şekil 1. 2: Sentezlenen ilk makrosiklik bileşik

Yine aynı yıllarda Thompson ve Busch Şekil 1.3'te belirtilen reaksiyon ile yeni bir makrosiklik ligand sentezlemiştir.



Şekil 1. 3: Thompson ve Busch tarafından sentezlenen makrosiklik bileşik

1963 yılında metal iyonları varlığında o-aminobenzaldehitin kendiliğinden meydana gelen kondenzasyon reaksiyonu tekrar araştırılmış ve tetramerik ürünler saflaştırılmıştır (Şekil 1.4). Bu reaksiyon ilk kez 1954 yılında tanımlanmış olup reaksiyon ürünleri doğru şekilde karakterize edilememiştir (Melson 1979).



Şekil 1. 4: o-aminobenzaldehitin kendi kendine kondenzasyon reaksiyonu

Bu tarz bileşikler ile doğal biyolojik öneme sahip bileşikler arasındaki benzerlikler ilgi çekmiş ve yeni çalışmalar için uyarıcı olmuştur. 1967 yılında Pedersen tarafından, kompleksleşme ajanı olarak ifade edilen yeni bir seri makrosiklik bileşik sentezlenmiştir (Pedersen 1967). Bu moleküller, çeşitli yan gruplar, birkaç eter oksijeni ve değişik halka boyutu içeren siklik polieterler (crown) dir. Bu bileşiklerin alkali metal ve toprak alkali metal iyonlarına güçlü koordinasyonu, makrosiklik kimya alanında genişlemeye sebep olmuştur.

Son yıllarda sürdürülen çalışmalar sonucunda pek çok farklı özellikler gösteren sentetik makrosiklik bileşikler sentezlenmiştir. Bu çalışmalar sürecinde özellikle metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki etkinliği ve rolü üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Biyoinorganik kimya alanındaki gelişmeler makrosiklik bileşiklerin komplekslerine olan ilgiyi giderek arttırmıştır. Böylece biyoinorganik çalışmalar hem doğal hem de sentetik makrosiklik kompleksleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu amaçla kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası,

klorofil molekülü ve B₁₂ vitamininin korrin halkası ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır (Kabay 2011).

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

1.1.2 Makrosiklik Bileşiklerin Yapısal Özellikleri

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

Makrosiklik bileşiği oluşturan donör atomları, metal atomu yardımıyla, beş veya altı üyeli şelat halkasının koordinasyonunu sağlar. Farklı metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan hetero atomlu makrosiklik gruplar özellikle tercih edilirler. Donör grup olarak sadece oksijen atomu içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma reaksiyonu verirken makroaza ve aza-tiya karışık donör atomlu makro halkalar geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilir. Makrosiklik kavitenin büyüklüğü; makrosiklik halkayı oluşturan atomların sayısına, donör atomlarının hibritleşme özelliğine ve halka iskeletinin sertliğine bağlıdır (Kabay 2011).

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

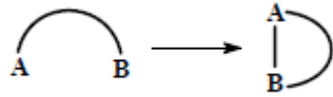
Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali ya da geçiş metalleriyle kompleks oluştururken ‘sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimine uygun hareket ederler. Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine

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

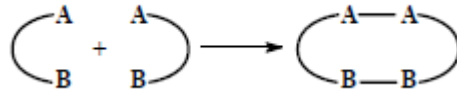
1.1.3 Makrosiklik Bileşiklerin Sentez Yöntemleri

Makrosiklik bir bileşiğin sentezi için gerekli olan halka oluşumu, üç farklı yöntemle sağlanabilir:

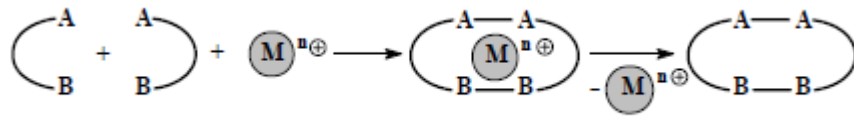
i) Düz zincirli bir makrosikliğin halkalaşması



ii) İki bileşiğin kondenzasyonu



iii) Template reaksiyonları



Bir makrosiklik bileşik; a) iki heteroatomu, b) bir heteroatom ve karbon atomunu, c) iki karbon atomunu bağlayarak oluşturulabilir. Bununla birlikte hemen hemen hepsinin b yöntemi ile elde edildiği makrohalkalar, bir heteroatomun nükleofilik ve bir karbon atomunun elektrofilik merkez olduğu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının ürünleridir (Bilge 2005). Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını gerçekleştirirken, kullanılan çıkış bileşiklerinin reaksiyon gücünün artırılması gerekir. Bu ya heteroatomun bulunduğu bölgenin nükleofilik gücünü ya da karbon atomunun elektrofilik gücünü arttırmakla sağlanabilir. Örneğin karbon

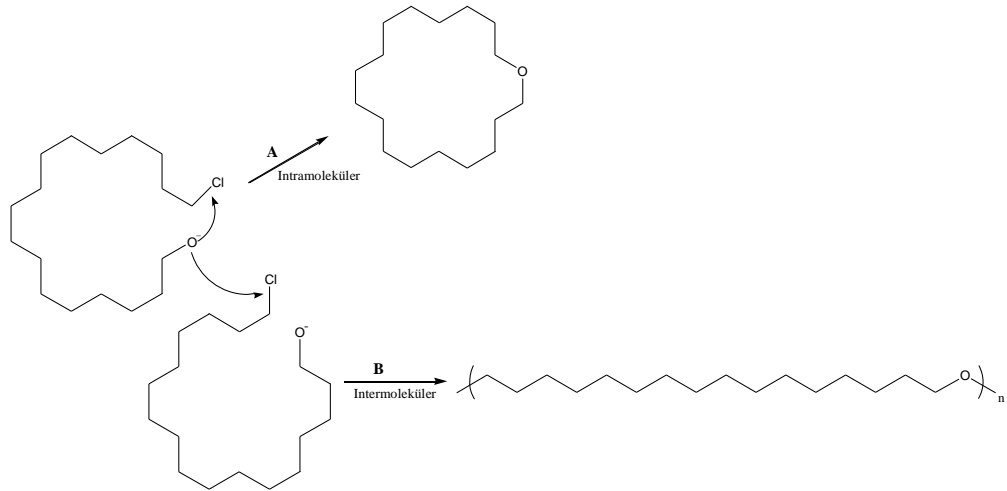
atomunun elektrofilik gücü, klorürlerin yerine tosilatların veya iyodürlerin kullanılması ile arttırılabilir. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında reaksiyona giren bileşiklerin polimerleşmesini de önlemek gerekir. Seyreltik çalışma veya template etki uygulandığında hedeflenen makrosiklik bileşikler sentezlenebilir (Bilge 2005).

1.1.4 Template Etki (Kalıp Etkisi)

Polimer ve oligomer yapılarından kaçınmak için metal iyonlarının istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılması işlemi “**template etki**” olarak adlandırılır. Template reaksiyonları, uygun bir metal iyonu varlığında kompleks oluşumu ile makrosiklik bileşiklerin elde edilmesinde kullanılır (Gokel 1991).

Metal katyonları, koordinasyon küresi etrafında heteroatomların uygun bir konuma gelmesini sağlayarak halkalaşmaya yardımcı olur (Greene 1972; Kuo ve diğ. 1980). Makrohalkaların oluşumu, template iyonunun büyüklüğüne ve kullanılan çıkış bileşiklerinin zincir uzunluğuna bağlıdır (Cabral ve diğ. 1978).

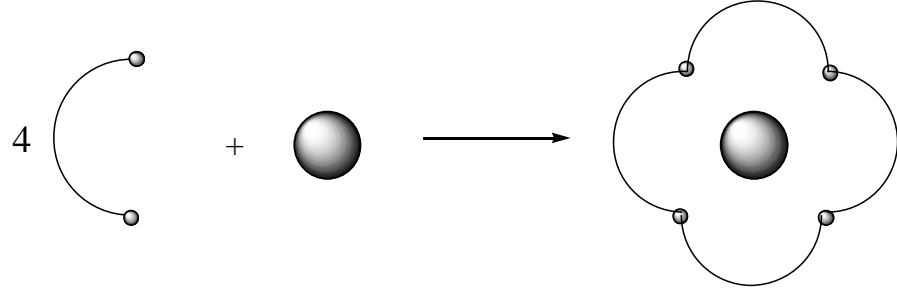
Template etkisi ile bir ucu nükleofilik, diğer ucu elektrofilik zincir şeklindeki bir bileşiğin kendi uçları arasındaki reaksiyonundan halkalı bileşik elde edilir (Şekil 1.5 (A)). Bir molekülün nükleofilik ucunun diğer bir molekülün elektrofilik ucuyla birleşmesi sonucu ise oligomer ya da polimer ürünler oluşur (Şekil 1.5 (B)).



Şekil 1. 5: Template etkinin karşılaştırılması

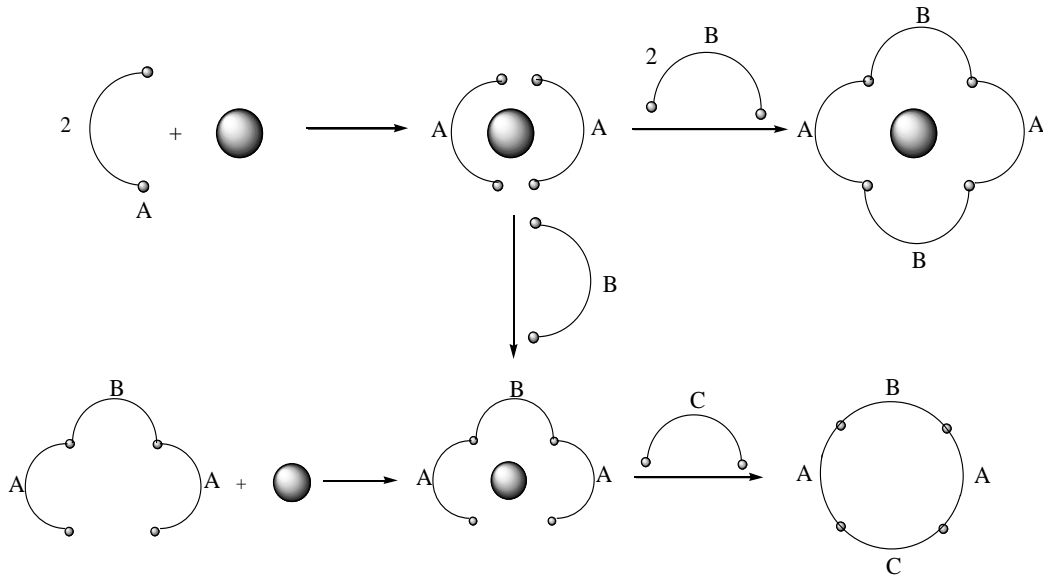
Template etkisi ile makrosiklik halka oluşumu genellikle iki şekilde yürür.

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



Şekil 1. 6: Template etki ile aynı birimlerden halka oluşumu

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



Şekil 1. 7: Template etki ile farklı birimlerden halka oluşumu

Template etki, makrobisiklik bileşiklerin, moleküler düğümlerin (knots), iç içe geçmiş halkaların (katenanlar) sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkali metal iyonları, toprak alkali metal iyonları, geçiş metali ve lantanit katyonları

template davranışı göstermektedir. İlk olarak Cs⁺ iyonu template etki göstermesi için siklik ürünlerin sentezlenmesinde kullanılmış ve buna sezyum etkisi denilmiştir (Steed ve Atwood 2000).

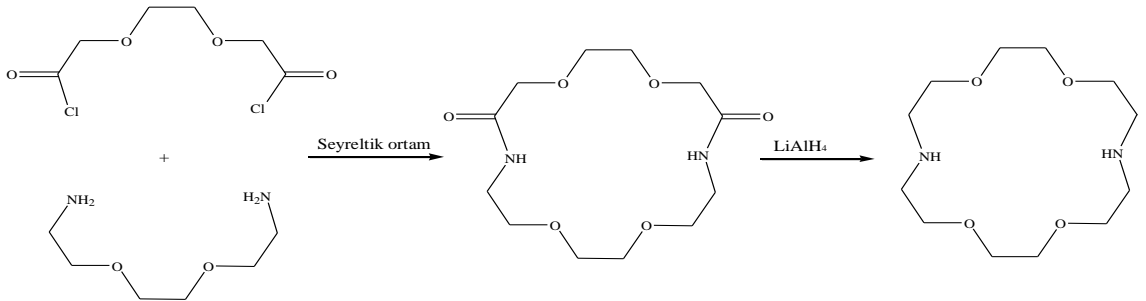
Template etki yöntemi ile sentezlenen makrosiklik bileşikler; başlangıç molekülüne, uç grupların reaktivitesine, donör atomların rijitliğine, molekülün geometrisine, metal katyonun büyüklüğüne, koordinasyon sayısı ve koordinasyon geometrisine göre farklılık gösterebilir (Gerbeleu ve diğ. 1999). Bu metodun avantajları;

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

Bu yöntemin istenmeyen bir özelliği ise template etki ile oluşan makrohalka komplekslerinden metal katyonlarının uzaklaştırılmasının oldukça zor olmasıdır. Bunun için template etki ile oluşan komplekse kolon kromatografisi, ekstraksiyon veya destilasyon tekniklerinden birisinin uygulanması veya kompleksin sulu KCN, NaOH veya NaCN ile etkileştirilmesi ile makrohalka serbest kalır.

1.1.5 Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution)

İlk defa 1912 yılında P. Ruggli tarafından siklik amidlerin sentezinde seyreltik çalışma yöntemi kullanılmıştır (Şekil 1.8).



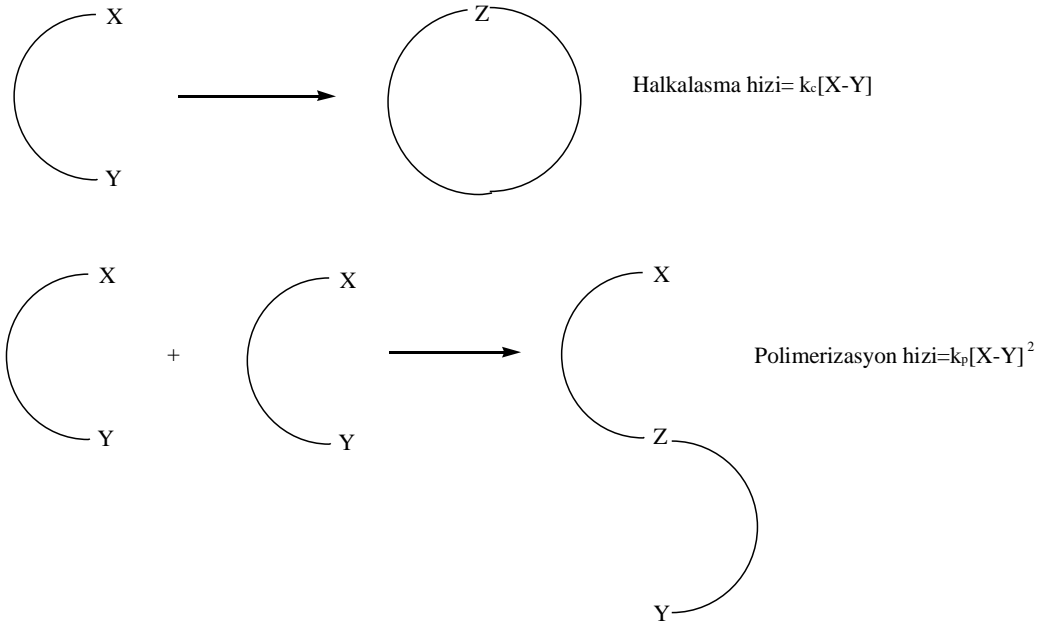
Şekil 1. 8: Diaza[18]crown-6 bileşiğinin seyreltik ortamda sentezi

Makrosiklik bileşik sentezi sırasında polimerik ürünlerin oluşumundan kaçınmak için istenen ürünü oluşturacak olan A ve B reaktifleri, çok seyreltik bir ortamda, çok yavaş ve aynı hızda damlatılır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı düşük verimlerde ürün eldesi, düşük verime rağmen büyük reaktör hacimlerinin kullanılması ve çok fazla çözücü harcanmasıdır (Lindoy 1989).

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

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

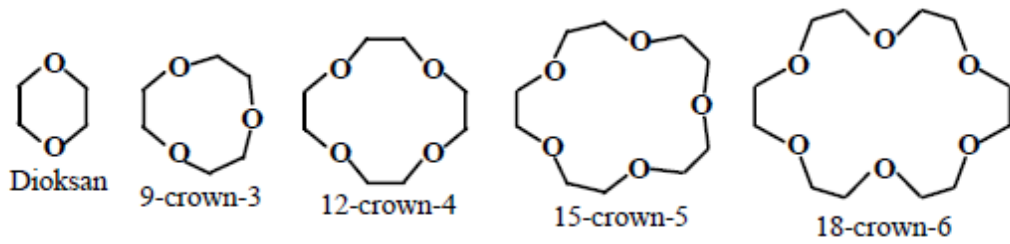
Bu formülden de anlaşılacağı gibi seyreltik ortamda çalışma molekül içi reaksiyonların oluşumu lehinedir. Bu metotta 10^{-2} - 10^{-3} M konsantrasyonlarda çalışılmaktadır (Steed ve Atwood 2000).



Şekil 1. 9: Seyreltik çalışma yöntemi ile makrosiklik sentezi

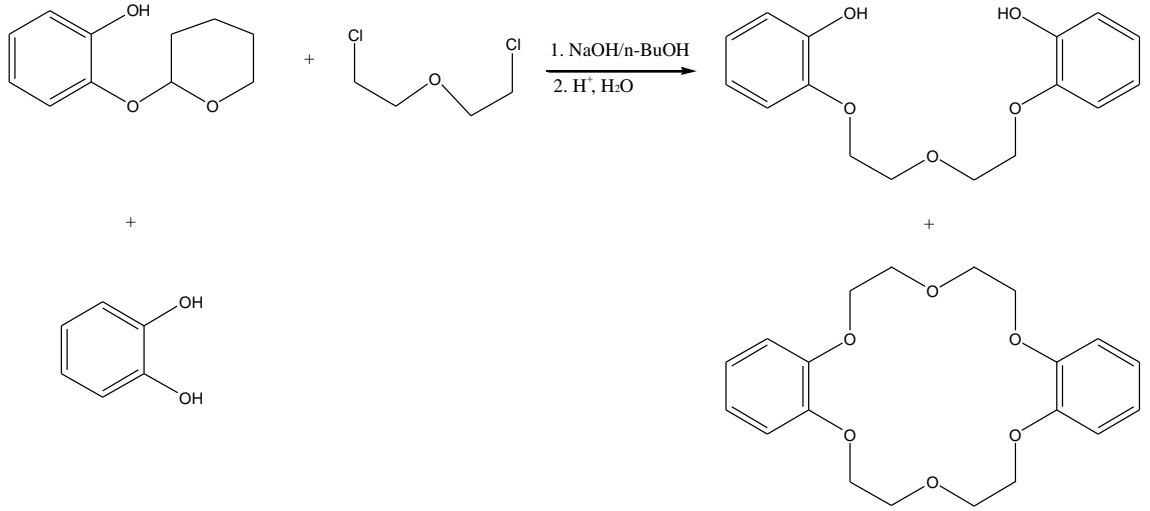
1.2 Taç Eterler

Pedersen tarafından ilk olarak 1967 yılında sentezlenen taç (crown) eterler, dioksanın halkalı oligomerleri olup etilenoksi (-CH₂CH₂O-) birimlerinin tekrarlandığı bileşiklerdir (Şekil 1.10) (Pedersen 1967). Molekül görünüşleri ‘kral tacı’na benzediği ve katyonları kompleks oluşumu sırasında taçlandıkları için bu isimle anılmaktadırlar (Zeigler 1955).



Şekil 1. 10: Etilenoksitin halkalı oligomerleri

Charles J. Pedersen 1967 yılında, lineer diol sentezlemeye çalışırken dibenzo[18]crown-6 bileşiğini ilk defa tesadüfen sentezlemiştir. Katekol ile kontamine olmuş 2-(o-hidroksifenoksi)tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil)eterin reaksiyonundan oluşan bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter; n-bütanol içerisinde NaOH ile geri soğutucu altında ısıtıldığında dibenzo[18]crown-6 % 44-48 verimle sentezlenmiştir (Şekil 1.11) (Pedersen 1967). 1987 yılında, tesadüfen sentezlenen bu molekül üzerine yaptığı izolasyon ve karakterizasyon çalışmaları Pedersen’e Nobel ödülü kazandırmıştır. Ayrıca taç eterlerin, çeşitli alkali ve toprak alkali metallere kararlı kompleksler oluşturduğunu da göstermiştir.



Şekil 1. 11. İlk taç eterin (dibenzo[18]crown-6) tesadüfen sentezi (Pedersen 1967)

Taç eterler en basit ve en ilgi çeken makrosiklik ligandlardır. Nötral moleküller ve katyonlar için ‘konak’ molekül olarak davranırlar.

1.2.1 Taç Eterlerin Adlandırılmaları

Büyük halka sayısına sahip olan taç eterler, heteroatom ve doymamışlık içerdikleri için isimlendirilmeleri oldukça zordur. Pedersen sentezini yaptığı altmışa yakın polieterin adlandırılmasının kolay olmayacağı ve UIPAC kurallarına göre verilen isimlerin çok karmaşık ve uzun olacağı düşüncesi ile bu sınıf bileşikler için keyfi bir adlandırma sistemi tavsiye etmiştir. Bu yöntem keyfi olmasına rağmen, kısa ve anlaşılır olması sebebiyle literatürde oldukça tutulmuştur. Bu bileşikler konformasyonları ‘taç’ a benzediği için Pedersen tarafından ‘crown’ bileşikler olarak adlandırılmıştır.

UIPAC’ın tavsiyeleri dikkate alınarak, tipik bir makrohalkanın isimlendirilmesi şu şekilde yapılmaktadır.

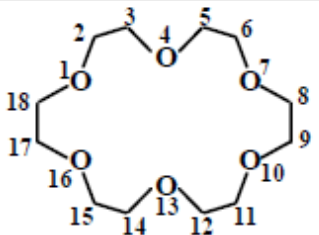
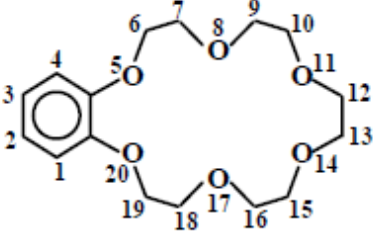
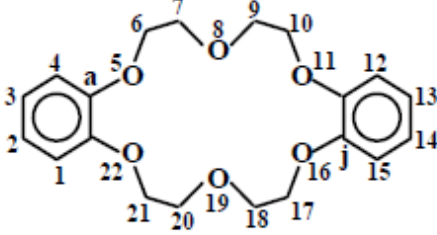
1. Makrosiklik eter halkasına bağlı grubun veya grupların sayısı ve türü, (metil, etil, sikloheksil, benzo, nafto...)

2. Polieter halkasındaki toplam atom sayısı,

3. Sınıfın adı (crown)

4. Polieter halkasındaki heteroatomların (oksijen, azot, kükürt, fosfor) sayısı sırası takip edilerek bileşiğin adlandırılması yapılabilir.

5. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı simetrik olduğunda 'sym', asimetric olduğunda 'asym' ile gösterilir.

Bileşik	IUPAC adlandırması	Pedersen adlandırması
	2,3,5,6,8,9,11,12,14,15,17,18-dodekahidro-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadekan	18-Crown-6 (18C6)
	6,7,9,10,12,13,15,16,18,19-dekahidro-5,8,11,16,19,22-hekzaoksa-benzosiklooktadekan	Benzo-18-crown-6 (B18C6)
	6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidro-5,8,11,16,19,22-hekzaoksa-dibenzo[a,j] siklooktadekan	Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)

Tablo 1. 1: 18-crown-6 bileşiklerinin adlandırılması

1.2.2 Taç Eterlerin Sentezi

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



Şekil 1. 12: Taç eter sentezleme yöntemleri

Pek çok yeni taç eterler Şekil 1.12’de gösterilen (a) veya (b) yöntemi kullanılarak hazırlanmaktadır. Şekil 1.12’de gösterilen yöntemlerin tamamı Williamson eter sentezine örnek oluşturmaktadır (Kabay 2011). Pedersen’in tanımladığı orjinal yöntem ise (c) yöntemidir. Ancak, (b) yöntemiyle yapılan sentezlerde verim iki katına çıkmaktadır. Yöntem (e) ise, başlangıç materyallerinin kolay bulunamaması ve verimin düşük olması nedeniyle tercih edilmemektedir. 1971 yılından bu yana tosillemenin yaygın kullanımı ile bu yöntemin verimi artırılmıştır. (f) yöntemi, arenlerden doymuş sikloheksil halkalarını üreten katalitik indirgenme reaksiyonlarıdır. (b) yöntemiyle çeşitli izomerler elde edilebilir (Steed ve Atwood 2000).

1.2.3 Taç Eter Kompleksleri

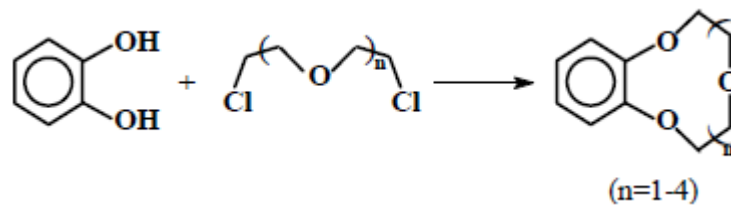
Taç eterler, esnek konformasyona sahip polidentat ligandlardır. Çeşitli metal iyonları ile, makrohalkanın ve metal iyonunun yarıçapına bağlı olarak 1:1, 1:2 ve 2:3 oranlarında kompleksler oluşturur (Pedersen 1970). 1:1 oranındaki metal-taç eter komplekslerinde metal iyonu polieter halkasındaki boşluğa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

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

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

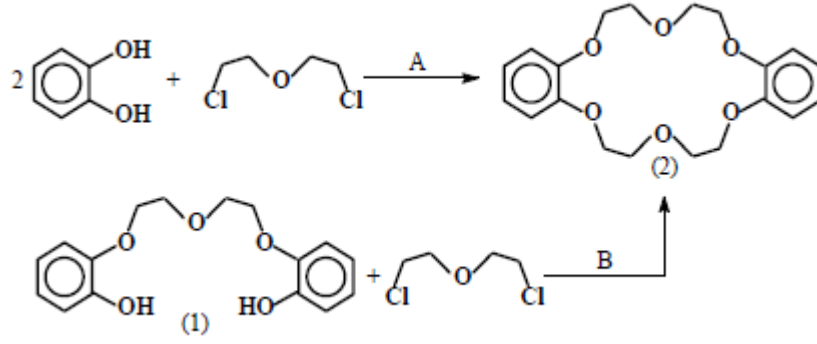
1.2.4 Benzen Sübstitüe Taç Eterler (Benzo-Taç Eterler)

Benzo-taç eterler, katekol ve diklorürleri arasındaki reaksiyon ile hazırlanmıştır (Şekil 1.13) (Mazur ve diğ. 1980)



Şekil 1. 13: Benzo-taç eter sentez yöntemi

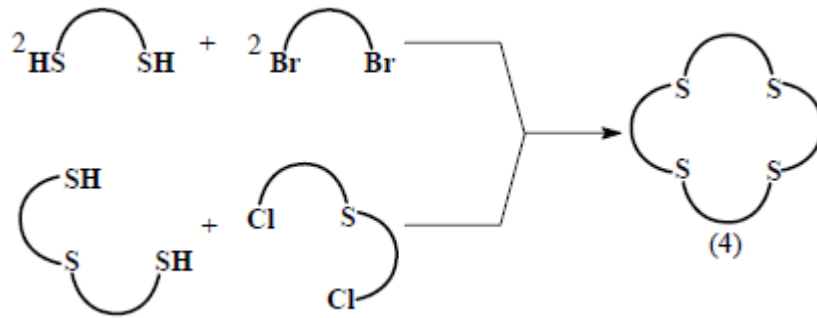
Dibenzo-taç eterler iki yöntem (A ve B) ile hazırlanmış ve yöntem B'nin yöntem A'dan daha yüksek verimde ürünler verdiği tespit edilmiştir (Şekil 1.14) (Wong ve diğ. 1970). Pedersen iki katekol molekülünü tek bir hidroksil grubu ile birleştirerek difenol (1) bileşiğini sentezlemek isterken (yöntem A), yan ürün olarak DB18C6 (2) bileşiğini elde etmiştir (Pedersen 1967).



Şekil 1. 14: Dibenzo-taç eter sentez yöntemi

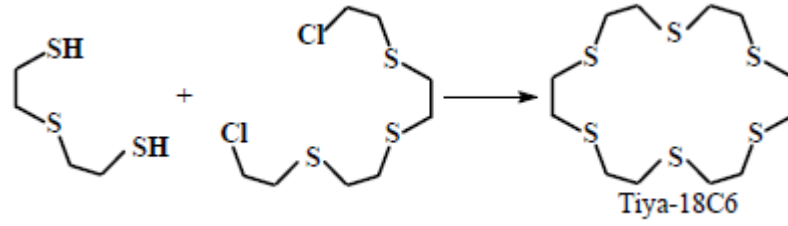
1.2.5 Tiya-Taç Eterler

Çok seyreltik ortamda α,ω -diollerin baz varlığında, α,ω -dihalojeno alkanlar ile reaksiyonu bileşik (4)'ü vermiştir (Şekil 1.15) (Zolotov 1997).



Şekil 1. 15: Tiya-taç eter sentez yöntemi

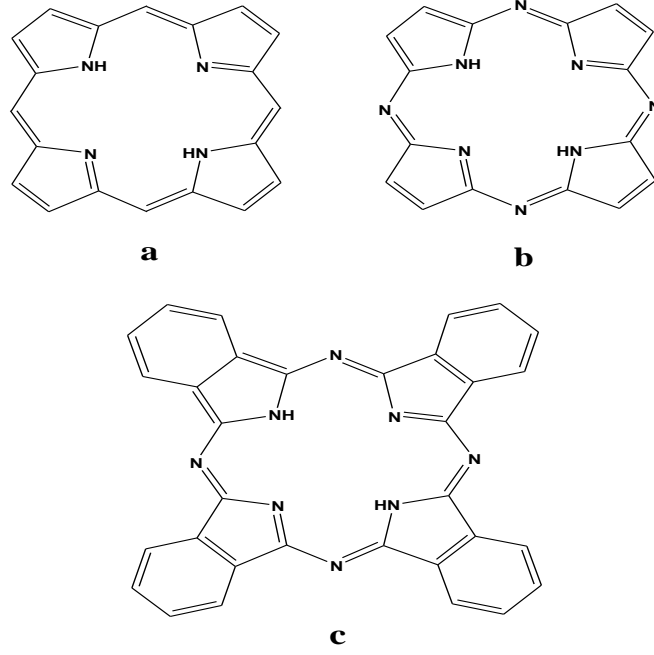
Fakat, kükürt atomu ihtiva eden α,ω -ditiyolleri kullanmak daha iyi sonuçlar vermiştir (Ochrymowczyk ve diğ. 1974). Tiya-18C6, benzer bir yöntemle sentezlenmiştir (Şekil 1.16).



Şekil 1. 16: Tiya-18C6 sentez yöntemi

1.3 Tetrapirrolik Makrosiklik Halkalar

“**Tetrapirrol**” terimi pirrol halkalarının α -pozisyonundaki tek atom köprüleri boyunca birbirine bağlanmış dört tane pirrol halkasına sahip bileşikler için kullanılır (Donzello ve diğ. 2006). 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.

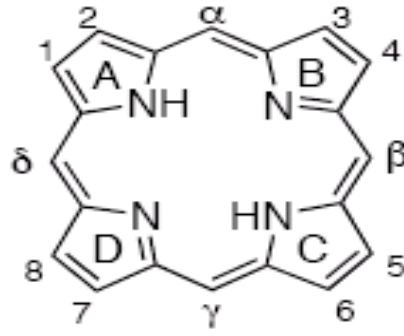


Şekil 1. 17: a.Porfirin, b.Porfirazin, c.Ftalosiyenin

Kararlı yapılar olan tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikleri konjuge π -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, ftalosiyeninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer alır. Ancak bu grupta sonradan keşfedilmiş olan porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha kısıtlıdır. Porfirazinlerin (Tetraazaporfirinler) sentezlenmesi ve izolasyonu kolaydır. Bunun yanında porfirinlerin ve ftalosiyeninlerin birçok temel özelliklerini de taşımaktadır. Bu bakımdan porfirinlere ve ftalosiyeninlere alternatif olarak görülmektedirler (Moser ve Thomas 1983).

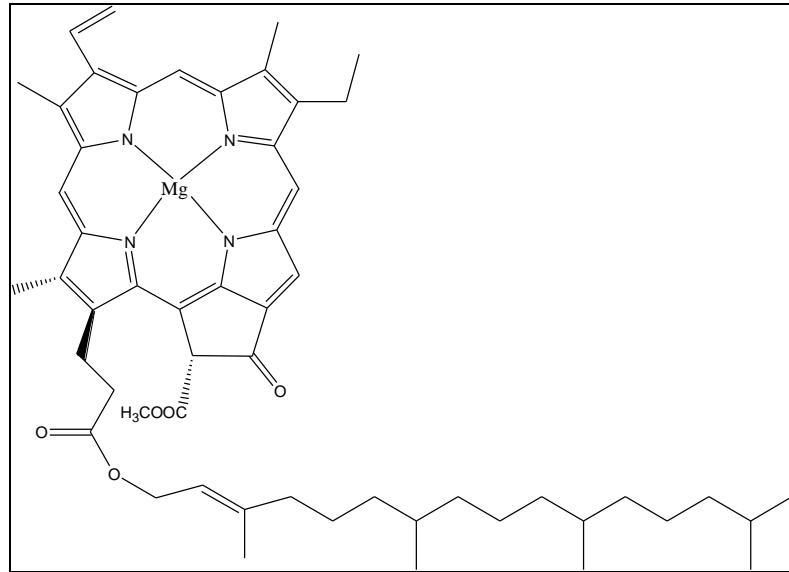
1.3.1 Porfirinler

Porfirinler, porfirin halka sistemi içeren renkli maddelerdir. Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesi pirrol halkasıdır. Dört pirrol halkasının metilen köprüleri ile bağlanmasıyla oluşmuş halkalı bileşikler porfirinler olarak adlandırılır.

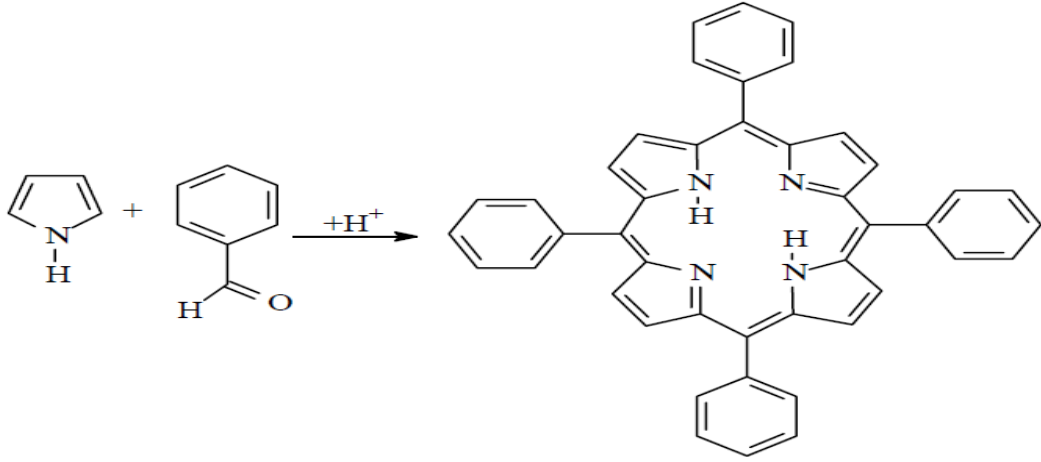


Şekil 1. 18: Porphirin

Porfirin halka sistemindeki pirrol halkalarının N atomlarına Fe, Mg, Co, Zn, Ni, Cu gibi metallerin iyonlarının bağlanmasıyla **matelloporfirinler** diye tanımlanan çeşitli porfirin bileşikleri oluşur. Metalloporfirinlerdeki metal iyonları, porfirin halka sisteminin iki pirrol halkasındaki disosiyelabilen H atomlarının yerini alır ve ayrıca diğer iki pirrol halkasının tersiyer azot atomlarına koordinasyon bağı ile bağlanır. Metalli porfirinler biyolojik açıdan önemli fonksiyonlara sahip bileşiklerdir. Örneğin, hemoglobindeki demirli porfirin olan hem, bitkilerde fotosentez olayında yer alan ve içinde demir yerine magnezyum olan klorofil bunlardan bazılarıdır (Şekil1.19). Porfirinler genellikle aldehitlerin pirrolle asit katalizli kondenzasyonu sonucu elde edilirler (Şekil 1.20).



Şekil 1. 19: Klorofil

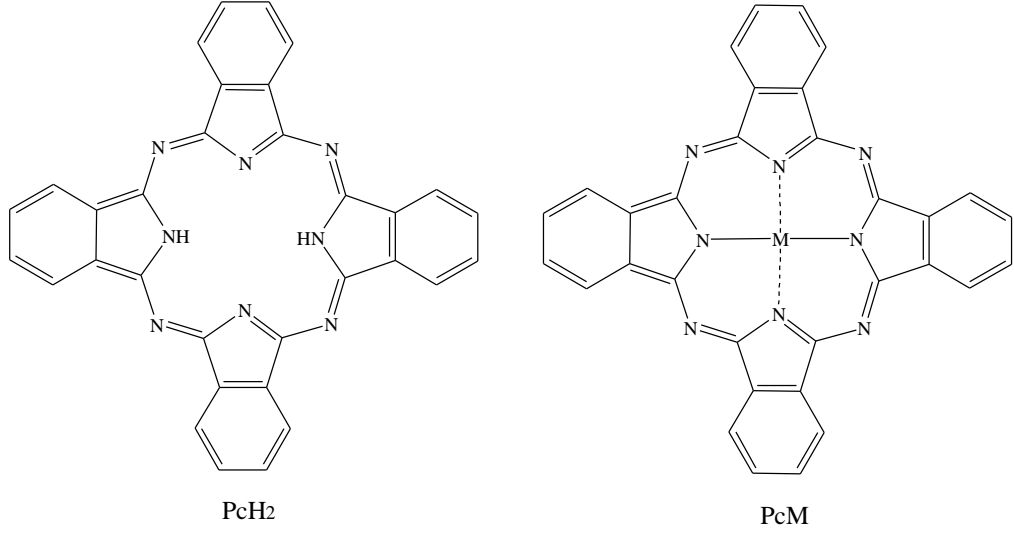


Şekil 1. 20: Pirrol ve aldehitten porfirin sentez yöntemi

1.3.2 Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş, $18-\pi$ elektronuna sahip simetrik bir makrohalkadır (Acar ve diğ. 2012; Sevim ve diğ. 2012; Alemdar ve diğ. 2009). İlk ftalosiyenin bileşiği, 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyeninlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarınca 1933 yılında aydınlatılmıştır. Linstead ve arkadaşları ftalosiyenin ismini benimseyip birkaç metaloftalosiyenin (*MPc*) yapısını aydınlatmışlardır (Leznoff ve Lever 1996).

Ftalosiyeninler, yüksek konjugasyonlu $18-\pi$ elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyeninler, tetrabenzotetraazaporfirinler, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Metalsiz ftalosiyeninler kısaca *PcH₂*, metalo-ftalosiyeninler ise *MPc* formülleriyle gösterilir (Şekil 1.21). Ftalosiyeninler, hemoglobin, klorofil a ve B₁₂ vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler.

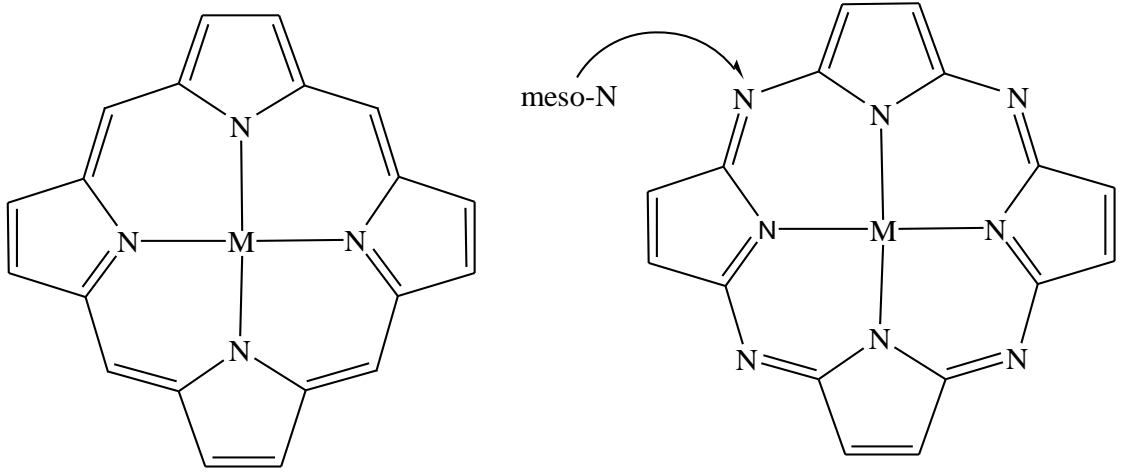


Şekil 1. 21: Metalsiz (PcH₂) ve metalli (PcM) ftalosiyenin

Uzun yıllardan beri sadece boya ve pigment sanayisinde kullanılmış olmalarına rağmen son zamanlarda ftalosiyenin kullanım alanları, çeşitlerinin artmasıyla oldukça çoğalmıştır. Yarı iletkenlerde, fotoiletkenlerde, tükenmez kalem mürekkeplerinde, katalizörlerde, elektro katalizörlerde, fotokopi cihazlarında, fotoğrafçılıkta, bilgisayarda optik veri depolamada, tekstilde, fotovoltaiik materyallerde, moleküler algılayıcılarda, non-lineer optikte, moleküler metallerde kullanılmaktadırlar. Ayrıca biyokimya alanında hem ve dismutaz ile ilgili modellerde, peptit sentezi ayıraçlarında, boyamada ve artık günümüzde fotodinamik kanser tedavisinde de kullanılmaktadır (Ali ve van Lier 1999).

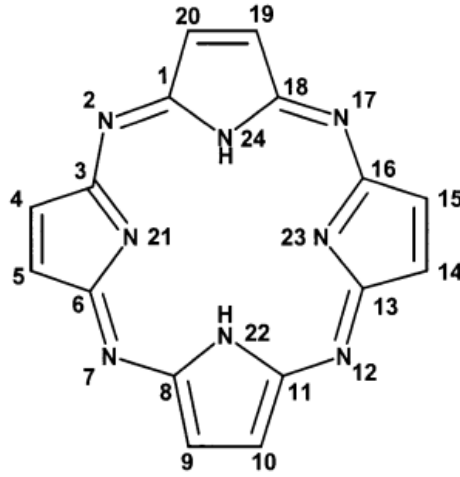
1.3.3 Porfirazinler

Porfirazin olarak bilinen tetraazaporfirinler, mezo karbon atomlarının azot atomları ile yer değiştirdiği porfirin türevleridir (Şekil 1.22). Hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluştururlar. Tabiatta fotosentez, hücreleri oksijen ile besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirdiklerinden dolayı insan hayatında ilmi ve pratik ilgiye sebep olmaktadır (Kopranenkov ve Luk'yanets 1995).



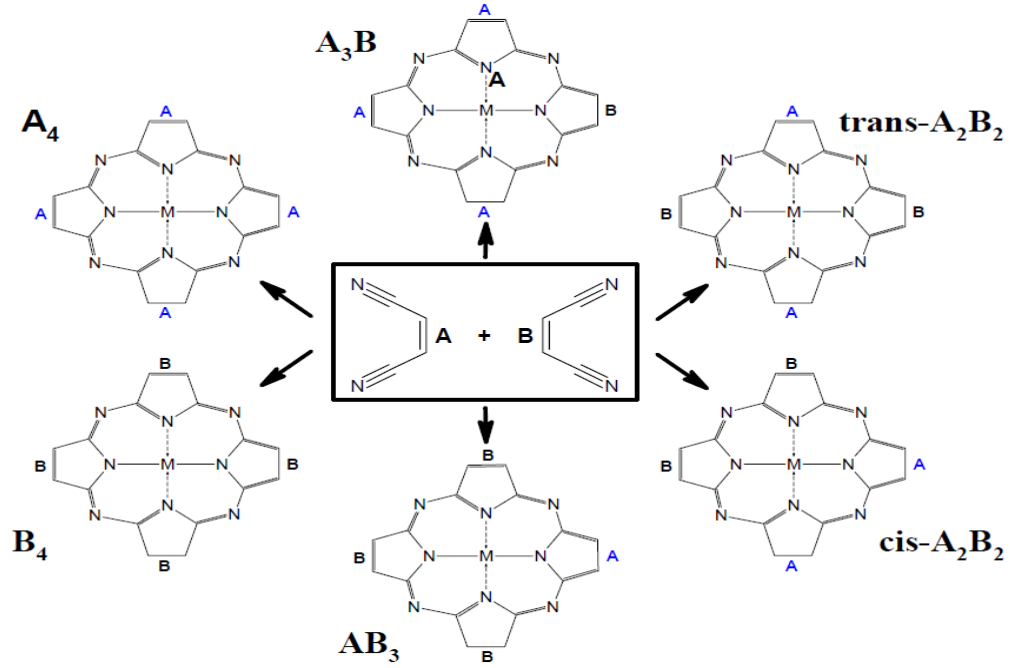
Şekil 1. 22: Porphirin ve porfirazin yapısı

Metalsiz porfirazinlerin UIPAC adlandırılması 2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazopentasilko (16,2,1,1^{3,6},1^{8,11},1^{23,26}) tetrakozaunderkan şeklindedir (Şekil 1.23).



Şekil 1. 23: Porfirazinin sübtütentleri için adlandırma sistemi

Porfirazinler $M[Pz(A_nB_{4-n})]$ genel formülü kullanılarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M: metal, A ve B pirrol periferel sübtütentleri göstermektedir. Asimetrik porfirazinleri AB_3 ve B_3A simgelerken A_2B_2 trans- ve cis- izomerler olabilir (Şekil 1.24). H_2Pz molekülü 18- π elektronlu simetrik ve düzlemsel bir yapıya ve D_{2h} simetrisine sahiptir.

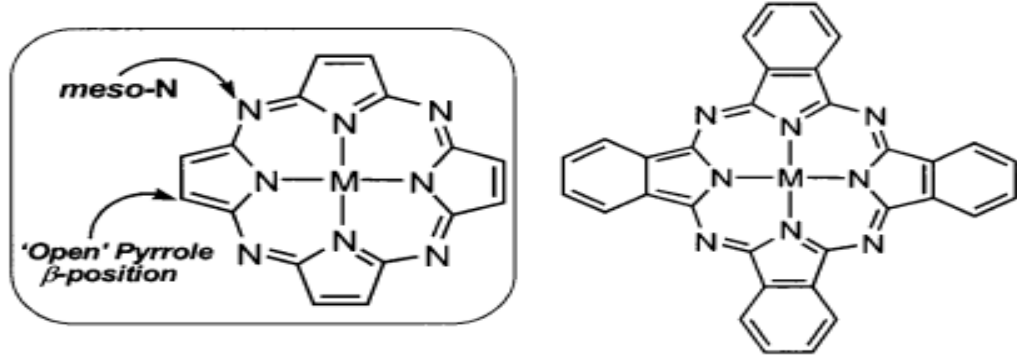


Şekil 1. 24: Simetrik ve asimetrik porfirazinler

1937 yılında Linstead, ftalosiyanın molekülünün merkezi halka sistemi için porfirazin terimini önermiştir (Linstead ve Noble 1937). Daha sonraki yıllarda Cook ve Linstead difenilmaleonitrilden oktafenilporfirazinin sentezini yayınlamışlardır (Cook ve Linstead 1937). Bu dönemde porfirazin sentezi, ftalosiyanın bileşiklerinin sentezine benzemektedir. Metal ve/veya metal tuzlarının yüksek sıcaklıkta (< 250°C) süstitüe maleonitril ile reaksiyonundan porfirazinler elde edilmektedir. 1952 yılında Linstead, magnezyumun kalıp etkisinden yararlanılan yeni yöntemi tanımlamıştır. Bu yöntemde süksinonitril veya maleonitril türevleri propanol içinde magnezyum ile birlikte ısıtılmaktadır (Linstead ve Whalley 1952). İlk sentezlenen porfirazin bileşikleri organik çözücülerde az çözündükleri için karakterizasyonları yeteri kadar yapılamamıştır (Linstead ve Whalley 1952, Ficken ve Linstead 1952, Linstead 1953, Baguley ve diğ. 1955, Brown ve diğ. 1957). Ancak 1970'ten sonra organik çözücülerde çözünebilen pek çok porfirazin türevi sentezlenmiştir. Alkil amino-, alkoksi-, alkiltiyo- ve alkil- süstitüe porfirazinler gibi çözünlüğü artırılmış porfirazinler bu süreçte sentezlenmiştir. 1980 yılından sonra Hoffman süflürlü porfirazinlerin sentezi için geçerli bir yol tanımlamıştır. Disodyum maleonitril ditiyolatın arilasyonu veya alkilasyonu ile cis- süstitüe maleik dinitrillerin kalıp

etkisi ile kondenzasyonu sonucu yapısında sülfür atomları içeren porfirazinler sentezlenmiştir (Schramm ve Hoffman 1980).

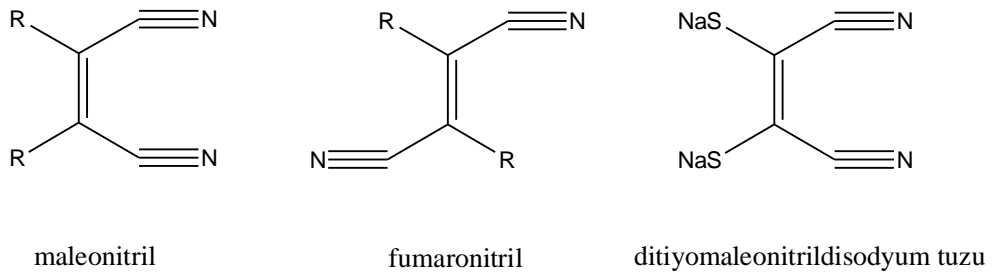
Ftalosiyanimlerde pirrol halkasının β -pozisyonu dört benzen halkası ile kapatılmış iken porfirazinlerde ise farklı grupların tutturulabileceği açık alanlar vardır ve bu moleküle pek çok yeni özellikler kazandırabilir (Şekil 1.25).



Şekil 1. 25: Porfirazin molekülündeki açık β -pozisyonu

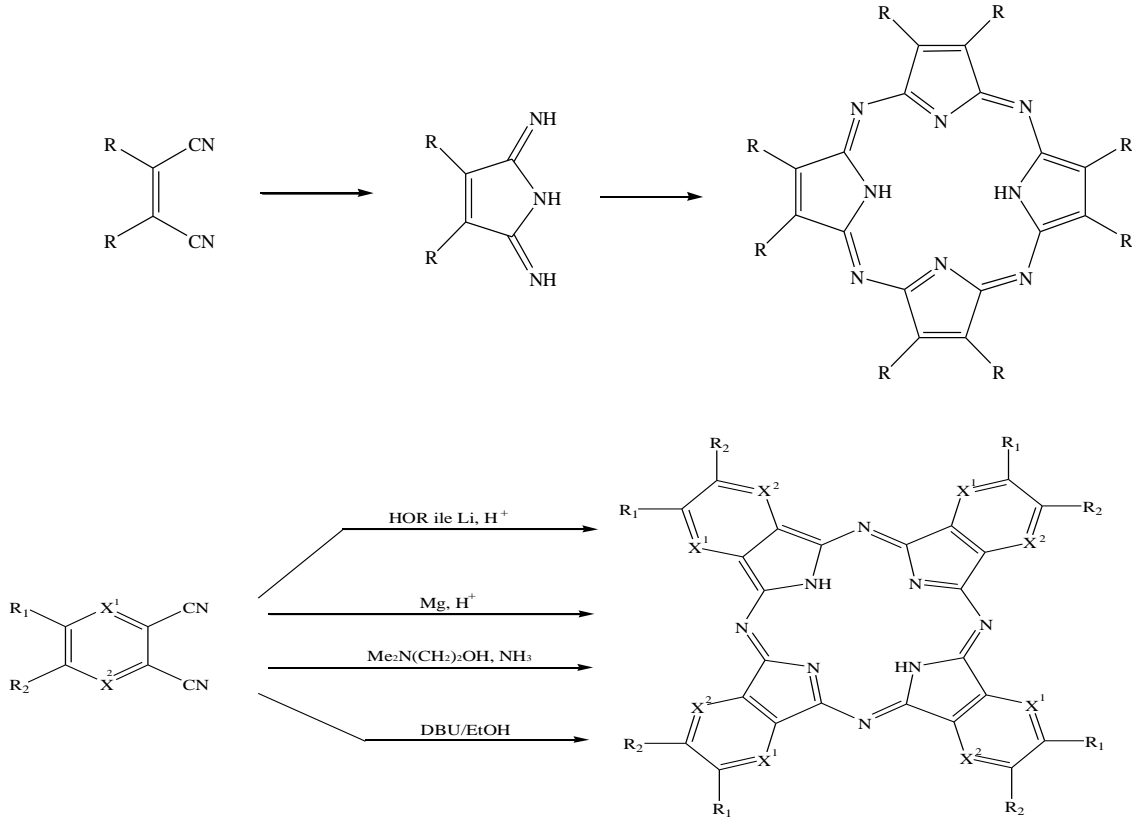
1.3.3.3 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

Porfirazinleri sentezlerken ftalosiyanimin sentezinde olduğu gibi dinitril bileşikleri kullanılır. Kullanılan dinitril bileşiği maleonitril olarak bilinir. Bunun trans izomeri olan fumaronitril bileşiği reaksiyona girmemektedir. Reaksiyonda maleonitrilin fumaronitrile dönüşmesi büyük bir engel olduğundan sentezlerde daha çok R grupları yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilir (Şekil 1.26).



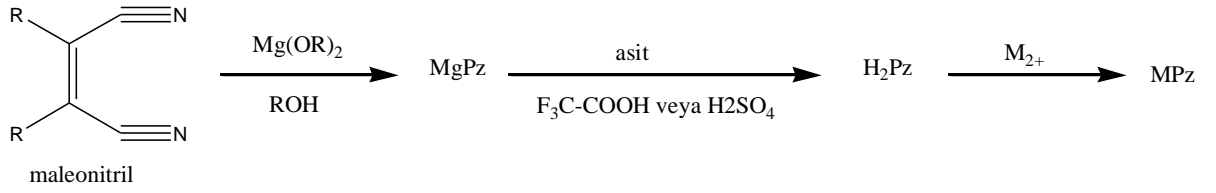
Şekil 1. 26: Maleonitril, fumaronitril ve ditiyomaleonitril disodyum tuzu

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



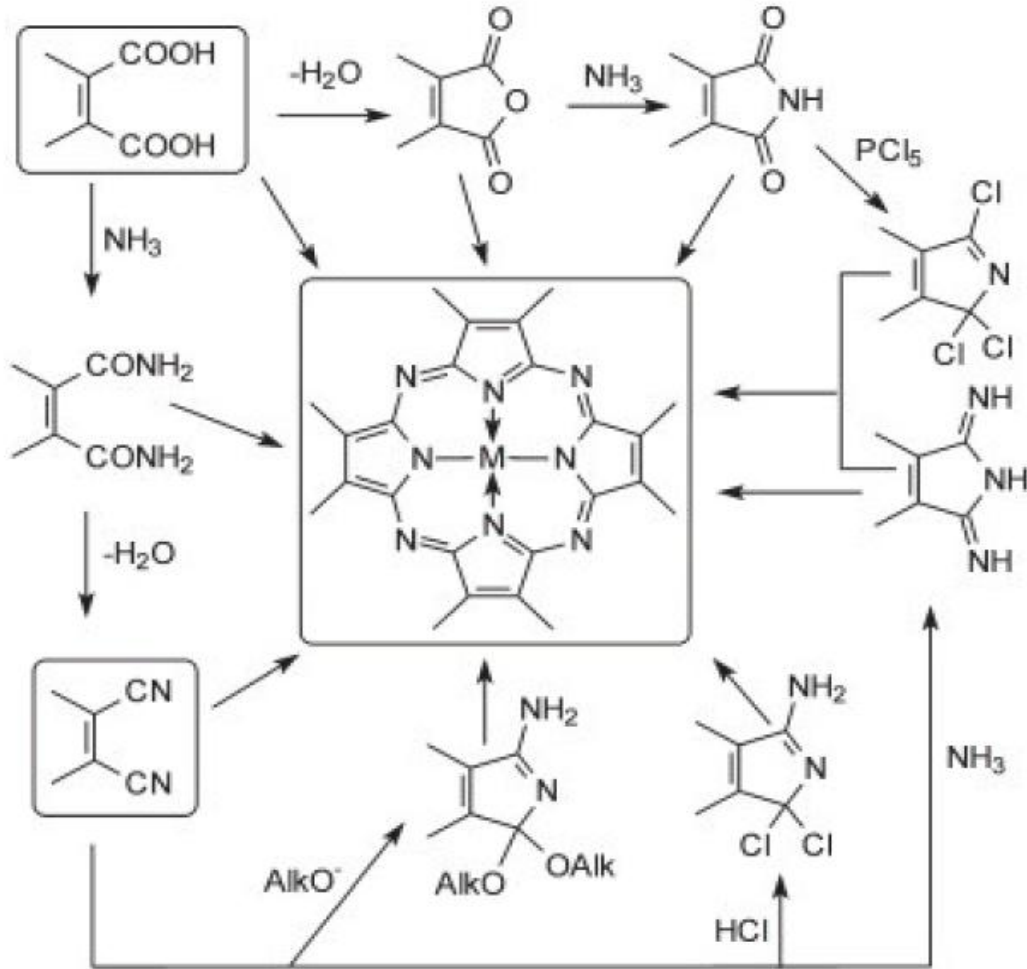
Şekil 1. 27: Metalsiz porfirazin sentez yöntemleri

Porfirazin sentezinin ftalosiyenin sentezinden en büyük farkı, sentezde magnezyum iyonunun yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır. Yine de, elde edilen magnezyum porfirazin (MgPz) kompleksinin trifloroasetik asit veya 6M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler varlığında metal giderme işlemi (demetallation) sonrasında metalsiz porfirazin (H₂Pz) üzerinden değişik porfirazin türevlerine gitmek mümkün olmaktadır (Şekil 1.28).



Şekil 1. 28: Metalli porfirazinin eldeşi

Porfirazinin makrohalkasına giden bütün sentez yolları maleik veya furmaik asit türevlerinden elde edilen sintonların (synthons) siklotetramerizasyonuna dayanır (Şekil 1.29) (Khelevina ve diğ. 2000; Linstead ve diğ. 1950; Stuzhin ve diğ. 2003).



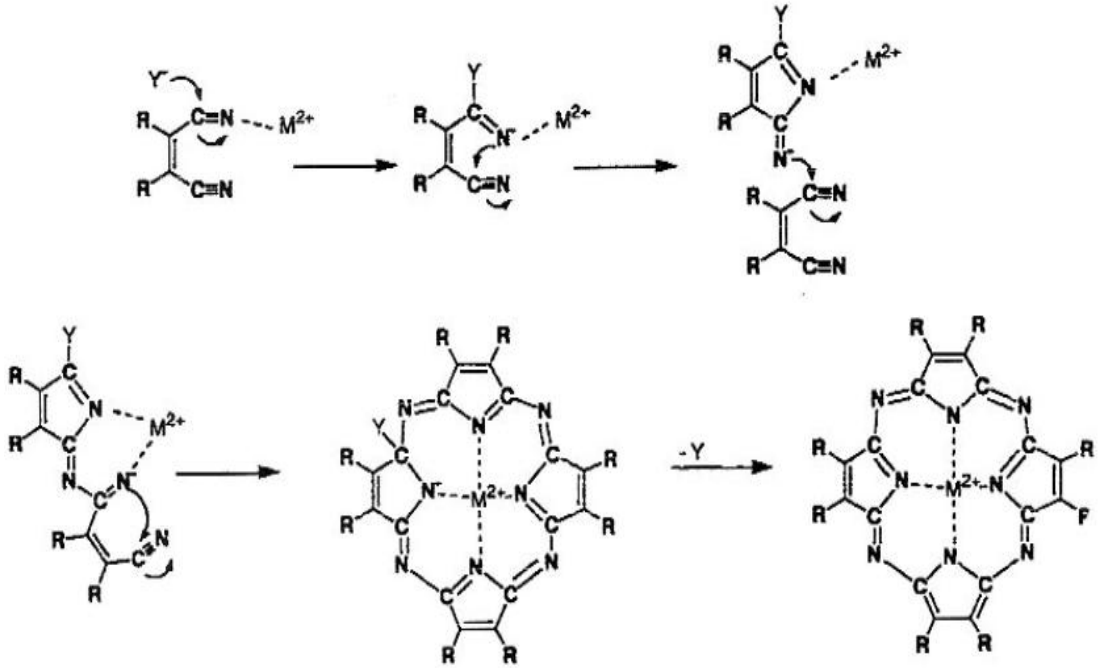
Şekil 1. 29: Porfirazinin iskeletinin sentezi

ftalonitrillerden ftalosiyeninlerin hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinin için de öne sürülebilir (Michel 2000). Genellikle alkoksit olan bir

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

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

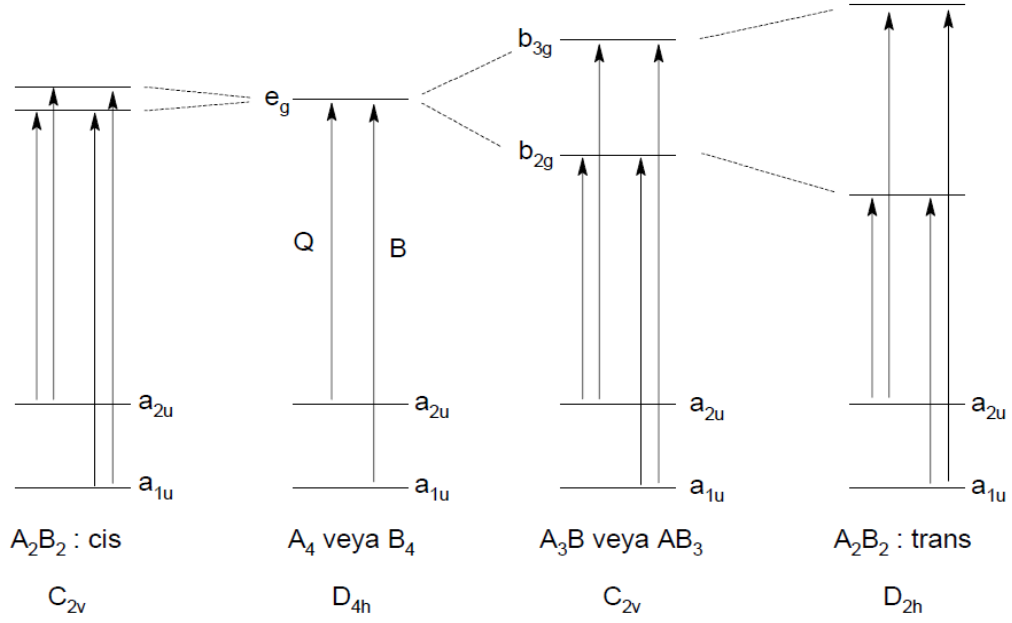
İki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapı oluşturur. Sonuçta Y grubu indirgenerek ortamdan uzaklaşır (Şekil 1.30).



Şekil 1. 30: Porphirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma

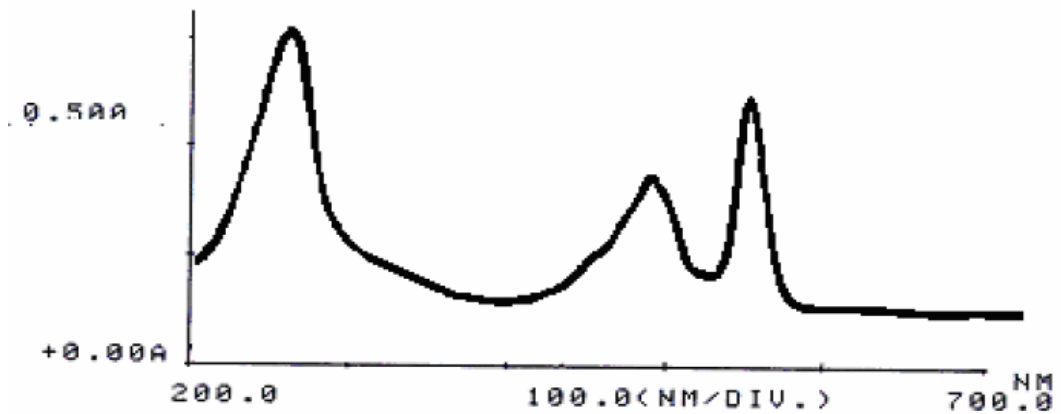
1.3.3.2 Porphirazinlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Porphirazinlerin UV-vis spektrumları içerdikleri süstitüentlerle ve metalli olup olmadıklarıyla doğrudan ilişkilidir. Periferel süstitüe porfirazinlerde cis- ve trans-izomerler LUMO da farklı yarılmalr gösterir. Trans izomerler, cis izomerlere göre daha geniş yarılma gösterirler. AB₃ şeklindeki asimetrik porfirazinler ise LUMO da küçük yarılma gösterir (Şekil 1.31)

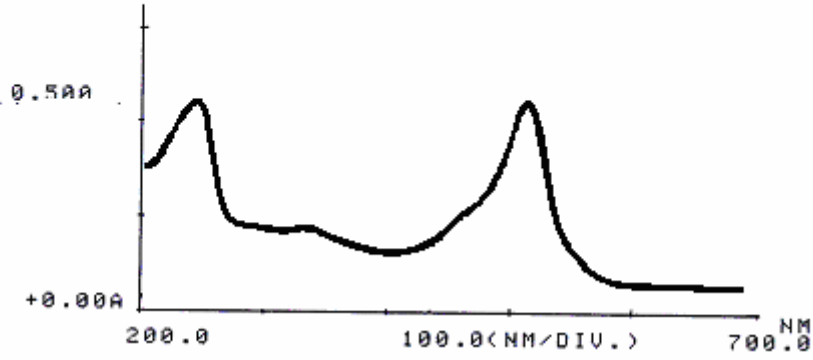


Şekil 1. 31: Metalli, metalsız, cis-, trans- porfirazinlerde orbitaller arasındaki geçişler

Metalsız porfirazinlerde azalan simetri ile birlikte LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olarak ikiye yarılr. Bu da Q bandının ikiye yarılmasına sebep olur (Şekil 1.32) (Stuzhin ve diğ. 1998). Metalli porfirazinler ise $\pi-\pi^*$ geçişi ile iki yoğun absorbands sergiler. Bunlardan biri Q bandında düşük enerjili ve hafif omuza sahip şekilde, diğeri ise B bandında yüksek enerjili şekildedir (Şekil 1.33).

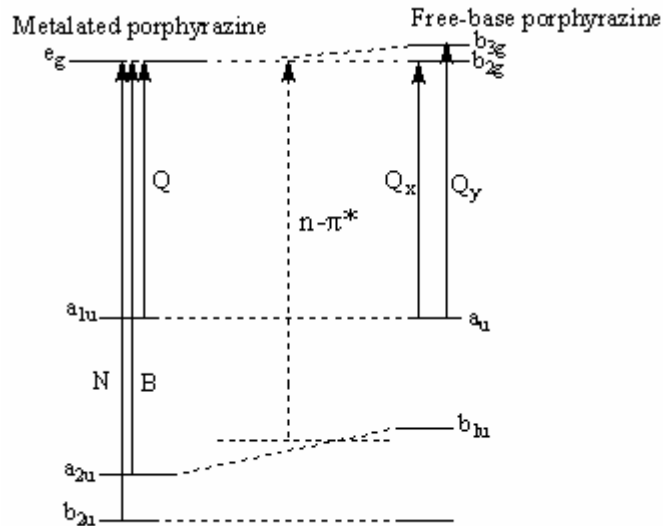


Şekil 1. 32: Metalsız porfirazin elektronik absorpsiyon spektrumu



Şekil 1. 33: Metalli porfirazin elektronik absorpsiyon spektrumu

Metalsiz porfirazinler UV-vis spektrumunda $a_u \rightarrow b_{2g}$ (Q_x), $a_u \rightarrow b_{3g}$ (Q_y), $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$ (B_x) ve $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$ (B_y) geçişleri nedeniyle Q bandında düşük enerjili 2, soiret (B) bandında yüksek enerjili tek yarımla gösterirler. D_{4h} simetrisine sahip metalli porfirazinlerde ise metalsiz porfirazinlerde LUMO' da ki b_{2g} ve b_{3g} orbitalleri yerine iki katlı eşenerjili e_g orbitalleri vardır. Bu nedenle yarımla olmadan Q bandında $a_{1u} \rightarrow e_g$, B bandında $a_{2u} \rightarrow e_g$ geçişleri görülür (Cook ve Jafari-Fini 2000; Lingben ve Hanack 1994).



Şekil 1. 34: Metalli ve metalsiz porfirazinlerde elektronik geçişler

1.3.3.3 Porfirazinlerin Elektrokimyası

Porfirazinde yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H₂S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılabilir. Porfirazinler sahip olduğu 18 π -elektron sistemi nedeniyle porfirin ve ftalosiyanınlarde de olduğu gibi tetrapirrol halkanın ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler.

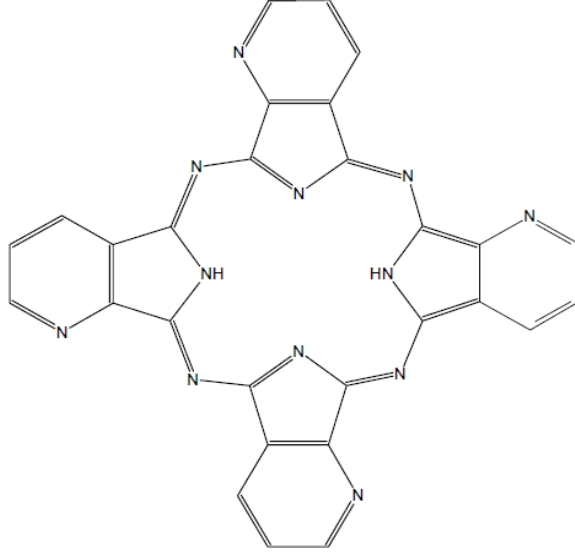
Porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme reaksiyonu verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi aktif metaller içeren metal-porfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da gözlenebilmektedir.

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

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

1.3.3.4 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri

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

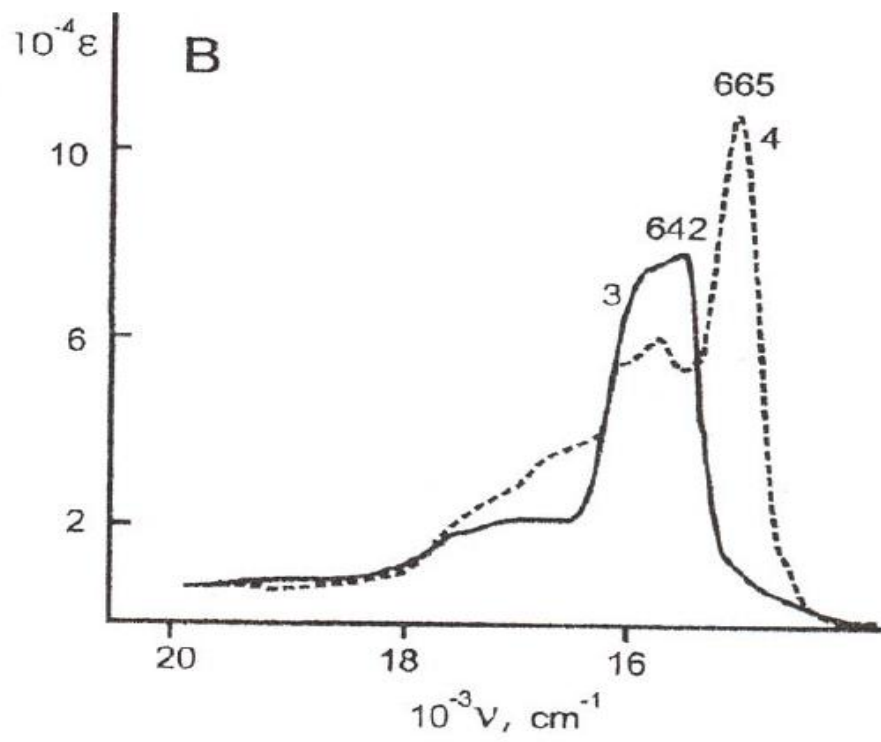
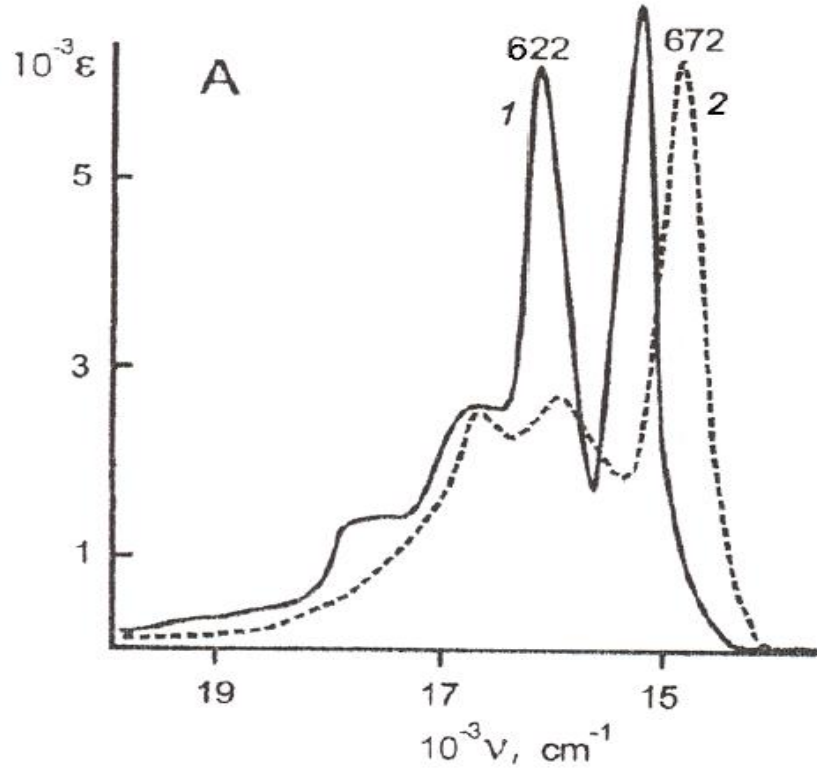


Şekil 1. 35: [H₂(2,3Py)₄PA] bileşiği

Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorpsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Piridin halkasındaki azot atomlarının protonlanması sonucu metallsiz porfirazinler örneğin [H₂(^{2,3}Py)₄PA] (Şekil 1.35) gibi yapılar mineral asitlerin sulu çözeltilerinde çözünürlük kazanır. Örneğin H₂SO₄' te başlangıçta çözünürlük %20'dir.

Bileşiğin tetrakasyonunun %44-66'lık H₂SO₄'teki Uv-Vis spektrumları Şekil 1.36'da gösterilmiştir (Fitzgerald ve diğ. 1991, Eichhorn 1996).

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



Şekil 1. 36: [H₂(2,3Py)₄PA] ve [Zn(2,3Py)₄PA] bileşiklerinin sulu H₂SO₄ çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları

[H₂(^{2,3}Py)₄PA] yapısındaki piridinindeki azot halkalarının protonlanması ile %20-50 lik H₂SO₄ çözeltisinde tetra-kasyon oluşumundan dolayı çözünür hâle gelir. Çözünürlük farklı metal kompleksleri için değişiklik gösterir.

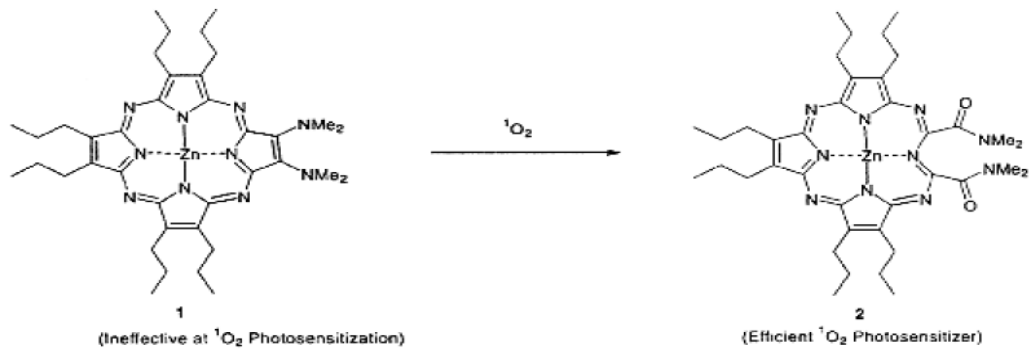
Aza-porfirazinlerin (H₂AP) iki pirrol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve dianyonlar oluşturur (Stuzhin 1999). Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve ftalosiyanınler zayıf organik bazlarla proton transfer kompleksleri oluşturabilir.

1.3.3.5 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

Metalli porfirazinlerin elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltalıklar, optik ışık düğmelerinde kullanımları söz konusudur. Porfirazinler, fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Bunlar IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak metallsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilattaki karışımı üzerinde çalışılmıştır. Metalli porfirazin olarak Mg(II), Pd(II) ve Cu(II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır.

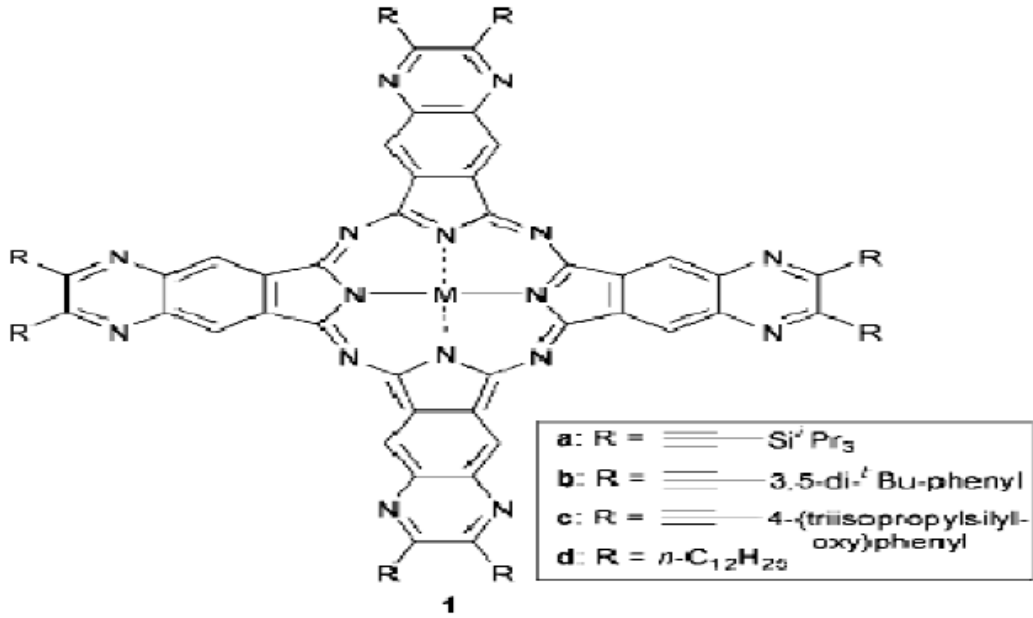
Porfirazinlerin diğer tetrapirrol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Modifiye karbon elektrolarda, nitritin katalitik redüksiyonu Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Thamae ve Nyokong 1999).

Tetrametil kuarternize (2) bileşiği singlet oksijenin oluşumu için mükemmel bir photosensitizer'dir (Şekil 1.37) (Sakellariou ve diğ. 2000).



Şekil 1. 37: Porfirazin photosensitizer (ışığa duyarlı)

Şimdiye kadar fotodinamik tedavide, ışığa duyarlı (photosensitizer) bir madde olarak porfirazinlerin kullanılmasını amaçlayan çalışmalar yapılmıştır. Asetilen süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin, dialkil-1,2-dianyon ve 1,2-diamino-4,5-disiyano benzen arasında gerçekleşen iki basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilir (Şekil 1.38). elde edilen bu bileşik yakın IR bölgesinde absorpsiyon gösterir. Yapılan çalışma sonucunda sentezlenen bu maddenin fotooksidasyon özelliğine sahip olduğu ve fotodinamik terapide photosensitizer olarak kullanmak için umut verici bir madde olduğu görülmüştür (Mitzel ve diğ. 2003).



Şekil 1. 38. Süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin

Bağışıklık sistemi hastalıkları, AIDS, kan kanserleri, organ nakli reddi gibi hücrelerin hızlı çoğaldığı hastalıklarda porfirazinlerin ve diğer tetrapirrol türevlerinin faydalı roller üstlenebileceği düşünülmektedir. Işıkla harekete geçen bu ilginç moleküllerin ileride çok daha geniş bir kullanım alanına sahip olması beklenmektedir.

Katyonik porfirinik makrosiklikler biyolojide, tıpta, katalizör ve materyal olarak kullanım alanına sahiptirler. ZnPz⁸⁺'nın pH=7'de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılarak absorbanslarının değişimi incelenmesi sonucunda DNA'ya bağlandığı gözlemlenmiştir (Anderson ve diğ. 2000).

Nonlinear optik (NLO) fotonik ve optoelektronik alanında önemli bir konudur. Bu iş için araştırılan ftalosiyenin, porfirin ve hemiporfirazin mükemmel termal ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Aşırı delokalize π -elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir. Bazı porfirazin germanyum türevlerinin ince filmler oluşturularak üçüncü derece nonlinear optik suseptibilitesi literatürlerde ölçülmüştür (Nalwa ve diğ. 1999).

2. DENEYSEL BÖLÜM

2. 1 Kullanılan Cihazlar

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

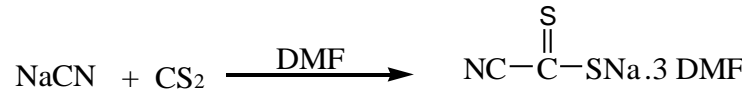
2. 2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Sodyum siyanür, karbon disülfür, isobütanol, dietileter, kloroform, metanol 2- nitrobenzaldehit, 1,3- propanditiyol, N,N'- Dimetilformamit (DMF), potasyum karbonat, absolute etanol, silikajel 70-230 mesh, sodyum bor hidrür, dikolorometan, magnezyum sülfat, siyah bant süzgeç kağıdı, sodyum iyodür, bromotrimetilsilan, asetonitril, sodyum tiyosülfat, hekzan, iyot, toz magnezyum, n-bütanol, mavi bant süzgeç kağıdı Merck, Fluka, Aldrich, Riedel de Haen ve Alfa Aesar firmalarından, kolon kromatografisinde kullanılan teknik çözücüler iç piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır (Perin ve Armarego 1988).

2. 3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1 Sodyumsiyano ditiyaformiyat Sentezi

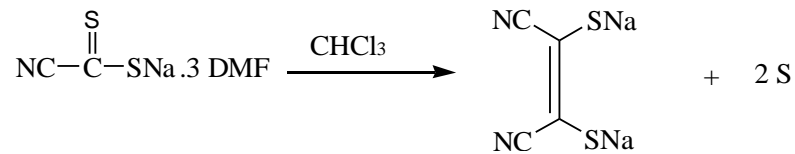
Üç boyunlu bir litrelik balonda yeni kristallendirilmiş (14,7 g; 300 mmol) NaCN 90 mL kuru DMF içerisinde 1 saat karıştırılarak bulamaç haline getirildi (reaksiyon çeker ocakta yapıldı). Dıştan buzlu su ile soğutulan bu karışıma 10 dakika içerisinde (18,1 mL) CS₂ damlatıldı. Buzlu su uzaklaştırılıp, 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 kristaller halinde izole edildi. Elde edilen kristaller süzüldü ve az miktarda kuru dietileter ile yıkandı. Vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim 35 g (% 93) (Nostrum vd 1996).



Şekil 2. 1: Sodyumsiyano ditiyaformiyat bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.3.2 Ditiyamaleonitril disodyum tuzu Sentezi

Sodyum siyano ditiyaformiyat (34,4 g; 0,1 mol) 110 mL kloroformda çözülüp süzülürken koyu kırmızı-kahverenginde bir çözelti oluştu. Çözelti 4-5 gün boyunca oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletildi, oluşan katılar süzüldü. Ürün ve kükürt karışımı kloroform ve eterle yıkandı. 70-80 mL metanol ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözünmeyen kükürt süzülerek ayrıldı, süzüntü üzerine dietileter ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. Oluşan sarı rengindeki kristaller süzüldü ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim 14,7 g (% 44), e.n.: > 300°C (Nostrum vd 1996).



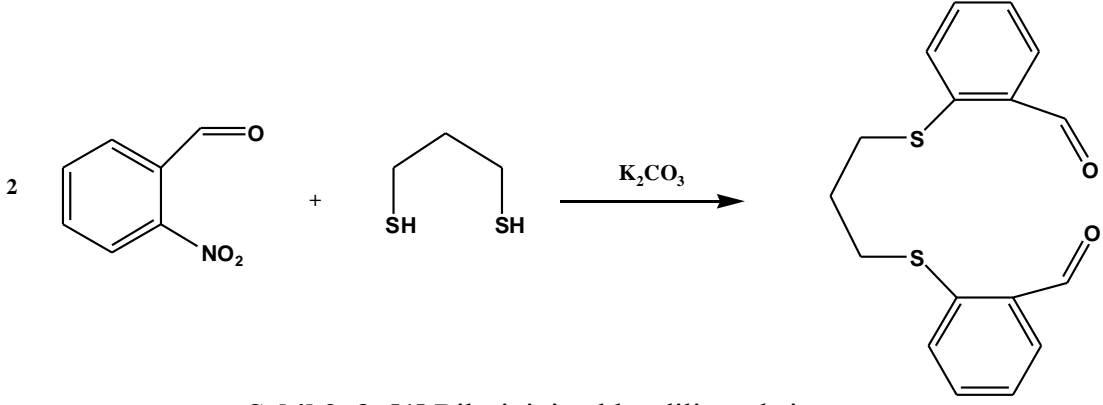
Şekil 2. 2: Ditiyamaleonitril disodyum bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4 Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1 1,3-Bis(2-formilfeniltiyo)propan [1] Sentezi

İki boyunlu balona 2-nitrobenzaldehit (6,04 g; 40 mmol) ve 50 ml kuru DMF konuldu. Daha sonra 1,3- propanditiyol (2,164 g; 2,04 mL; 20 mmol) ilave edildi. Son olarak balona kuru K₂CO₃ (6 g; 43,47 mmol) eklendi. Ortam degaz edilip, Ar ile doyuruldu. Sıcaklık 60 °C' ye ayarlandı. Bu sıcaklıkta 27 saat devam eden reaksiyon İTK (silikajel, kloroform) ile takip edildi ve sonlandırıldı. Reaksiyon ortamı sıcak iken mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığına soğutulup, içerisinde 150 g buz bulunan behere döküldü. Buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Oluşan katılar krozedden süzülüp, vakumlu etüvde iyice kurutuldu. Krem renkli katı madde etanol ortamında kristallendirildi (Şekil 2.3). Verim 5,65 g, (% 89,39), e.n. : 83-85 °C.

Elemental Analizi	: C ₁₇ H ₁₆ O ₂ S ₂
Hesaplanan (%)	: C: 64.55; H: 5.06
Bulunan (%)	: C: 64.28 H: 5.31
IR (cm ⁻¹)	: 3064.09 (Ar-H), 2916.96, 2841.37 (C-H) alif., 1674.35 (-HC=O).
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 10.36 (s, 2H, -HC=O), 7.84, 7.82 (d, 4H, Ar-H), 7.51, 7.31 (t, 4H, Ar-H), 3.14, 3.10 (t, 4H, -SCH ₂), 2.12, 2.05 (m, 2H, -CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 191.39 (-HC=O), 140.96, 134.12, 133.98, 132.34, 128.23, 125.62 (Ar-C), 31.98 (-SCH ₂), 27.28 (-CH ₂).
MS (m/z)	: 316 [M] ⁺ , 338 [M+Na-1] ⁺ , 354 [M+K-1] ⁺



Şekil 2. 3: [1] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

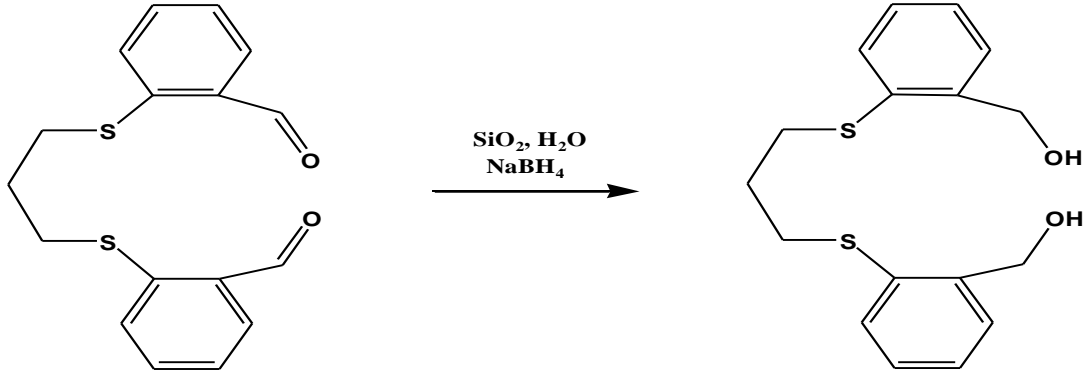
2.4.2 (2-[3-(2-hidroksimetil-fenilsülfolil)-propilsülfolil]fenil)metanol [2] Sentezi

Balona silikajel (0,418 g; 6,96 mmol) ve saf su (0,21 mL) konuldu. Silikajelin tamamı ıslanincaya kadar iyice karıştırıldı. Üzerine tamamı toz haline getirilmiş aldehit bileşiği (1) (0,66 g; 2,09 mmol) ilave edilip 5-10 dakika karıştırıldı. Daha sonra NaBH_4 (0,0794 g; 2,09 mmol) eklendi. NaBH_4 eklenir eklenmez ani gaz çıkışıyla reaksiyon ortamı sarı yağmsı bir hal aldı. Homojen karışım sağlamak amacı ile 30 ml diklorometan ilave edildi. Gaz çıkışı devam ettiği için balonun üzeri yağ tuzağı ile kapatılıp bir gece karıştırıldı. Bir gün sonra reaksiyon ortamı siyah bant süzgeç kağıdından süzöldü ve MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Daha sonra kurutulan diklorometan fazı mavi bant süzgeç kağıdından süzöldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Sarı renkli yağmsı madde elde edildi. Verim 0,57 g, (% 85,33).

Elemental Analizi	: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$
Hesaplanan (%)	: C: 63.75; H: 6.25
Bulunan (%)	: C: 64.04; H: 6.57
IR (cm^{-1})	: 3327 (O-H), 3057, 3014 (Ar-H), 2918 -2874 (C-H) alif,
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 7.38, 7.30 (d, 4H, Ar-H), 7.21, 7.17 (t, 4H, Ar-H), 4.71 (s, 4H, $-\text{OCH}_2$), 3.01, 2.97 (t, 4H, $-\text{SCH}_2$), 2.87 (s, 2H, -OH), 1.94, 1.87 (m, 2H, $-\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 140.93, 134, 130.05, 128.25, 128.17, 126.74
(Ar-C), 63.35 (-OCH₂), 32.86 (-SCH₂), 28.32
(-CH₂).

MS (m/z) : 320 [M]⁺, 342 [M+Na-1]⁺, 358 [M+K-1]⁺



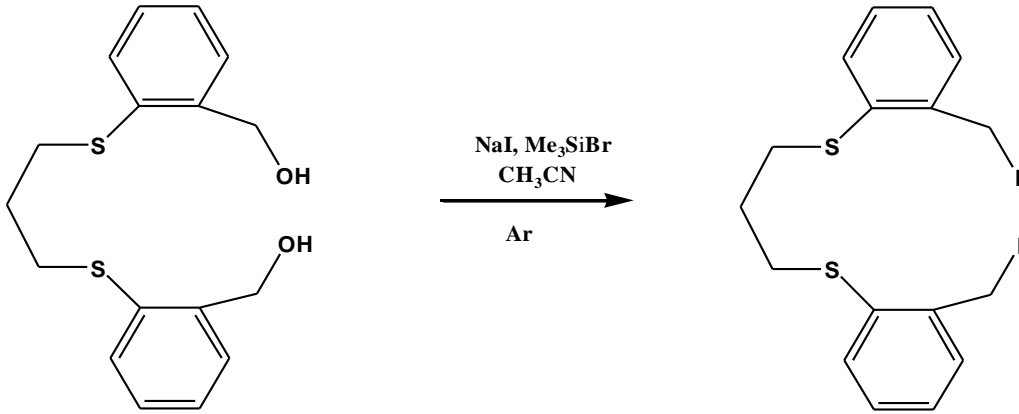
Şekil 2. 4: [2] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3 1,1'-[propan-1,3-diilbis(tiyu)]bis[2-(iyodometil)benzen] [3] Sentezi

İki boyunlu balona alkollü madde (1,26 g; 3,94 mmol) konulup 50 ml kuru asetonitrilde çözüldü. Üzerine NaI (3,53 g; 23,52 mmol) ilave edildi. Tamamı çözününceye kadar karıştırıldı. Berrak çözeltiye bromotrimetilsilan (3,57 g; 3,1 mL; 23,36 mmol) ilave edildi. Degaz edilip, Ar ile doyuruldu. Reaksiyon oda sıcaklığında yaklaşık 15 dakika karıştırıldıktan sonra İTK (silikajel, kloroform:hekzan (3:2)) ile takip edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon ortamı içerisinde 50 mL diklorometan bulunan behere döküldü. Daha sonra 2×50 mL saf su ile yıkandı. Fazlar ayrılıp organik faz alındı. Alınan organik faz sırasıyla 20'şer mL doygun Na₂S₂O₃ ve doygun tuz çözeltileri ile yıkanıp MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutulan organik faz mavi banttandır süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Sarı-beyaz katı madde elde edildi. Verim 1,95 g, (% 91,65), e.n. : 73-74 °C.

Elemental Analizi : C₁₇H₁₈I₂S₂
Hesaplanan (%) : C: 37.77; H: 3.33
Bulunan (%) : C: 37.49; H: 2.94
IR (cm⁻¹) : 3054.33 (Ar-H), 2954.5, 2916 (C-H) alif.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 7.37, 7.35 (d, 4H, Ar-H), 7.29, 7.11 (t, 4H, Ar-H), 4.61 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{I}$), 3.18, 3.14 (t, 4H, $-\text{SCH}_2$), 2.07, 2.03 (m, 2H, $-\text{CH}_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 138.78, 135.49, 130.16, 129.82, 128.73, 126.60 (Ar-C), 32.32 ($-\text{SCH}_2$), 28.24 ($-\text{CH}_2$), 4.66 ($-\text{CH}_2\text{I}$).
MS (m/z)	: 541.96 $[\text{M}+1]^+$

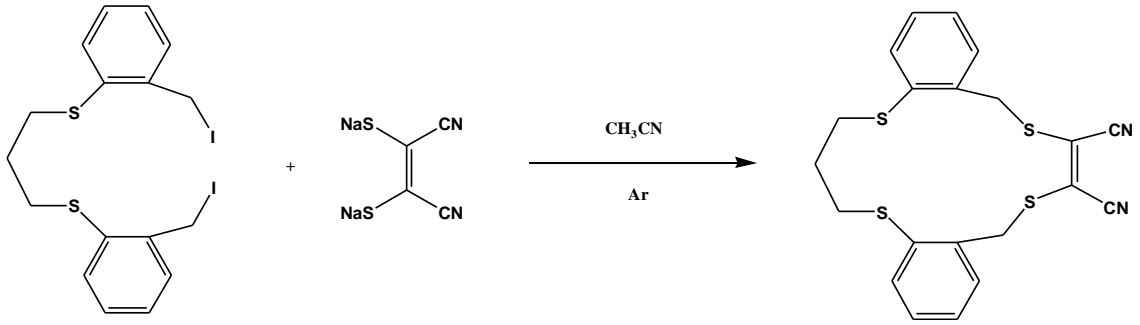


Şekil 2. 5: [3] Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.4 2,6,14,17-tetratiya-trisiklo[14.4.0.0^{7,12}] trikosa-1(23), 7(12),8,10, 15,19,21-heptaene-15,16-dikarbonitril [4] Sentezi

İki boyunlu balona iyotlu madde (2,7 g; 5 mmol), ditiyamaleonitril disodyum tuzu (0,93 g; 5 mmol) ve 170 ml kuru asetonitril konuldu. Degaz edilip, Ar ile doyuruldu. Kaynama sıcaklığında reaksiyon 2 gün devam ettirildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon İTK (silikajel, kloroform:hekzan (1:1)) ile takip edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon ortamı tek boyunlu bir balona alınıp çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra 60' şar mL su:kloroform ile karıştırıldı. Kloroform fazı ayrılıp alındı. Sulu faz renksizleşinceye kadar kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazları birleştirilip MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutulan kloroform fazı mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Kahverengi yağimsı madde kaldı. Bu yağimsı madde kolon kromatografisi (silikajel, kloroform:hekzan (1:1)) kullanılarak saflaştırıldı. Etanolden kristallendirildi. Sarı iğne kristal elde edildi. Verim 0,4 g, (% 18,78), e.n. : 156-158 °C.

Elemental Analizi	: C ₂₁ H ₁₈ N ₂ S ₄
Hesaplanan (%)	: C: 59.15; H: 4.22; N:6.57
Bulunan (%)	: C: 58.80; H:4.55; N:6.29
IR (cm ⁻¹)	: 3064, 3012.5 (Ar-H), 2967.46, 2939.3 (C-H) alif., 2206 (C≡N).
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.34 , 7.32 (d, 4H, Ar-CH), 7.21, 7.06 (t, 4H, Ar-H), 4.27 (s, 4H, -ArCH ₂ S), 2.99, 2.95 (t, 4H, -SCH ₂), 1.96, 1.92 (m, 2H, -CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 136.99, 134.4, 132.7, 130.29, 128.83 (Ar-C), 127.53 (C=C), 112.80 (C≡N), 38.31 (Ar-CH ₂ -S), 34.58 (-SCH ₂), 30.11 (-CH ₂).
MS (m/z)	: 426.571 [M] ⁺ , 489.98 [M+Na+K+1] ⁺



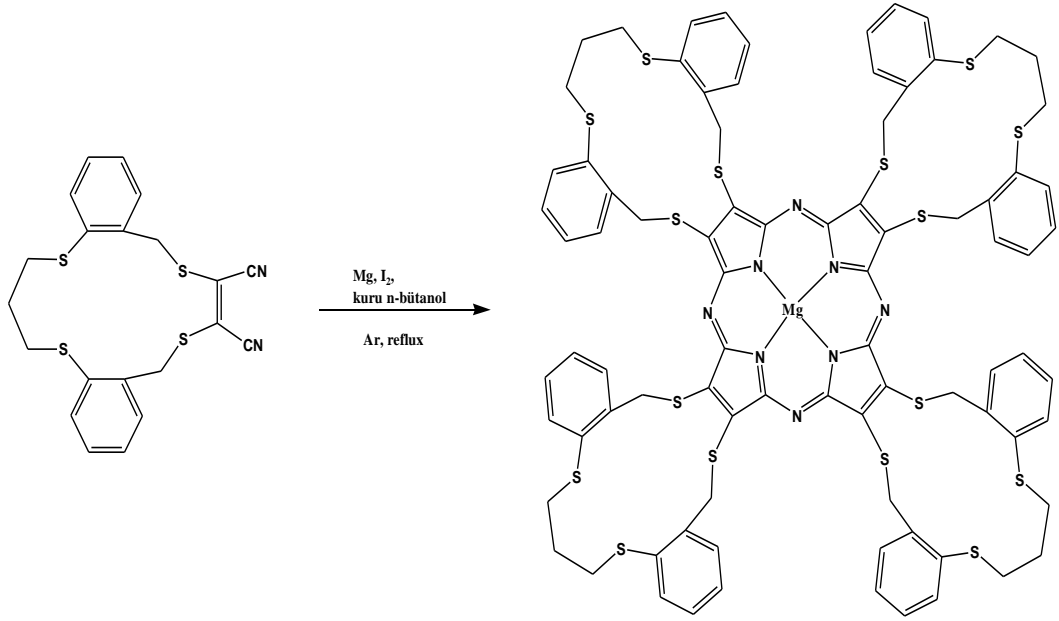
Şekil 2. 6: [4] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5 Mg-Pz Sentezi[5]

Schlenk tüpüne toz Mg metali (7,4 mg; 0,308 mmol), 2,5 mL kuru n-bütanol ve küçük bir parça iyot kristali konuldu. Degaz edilip, Ar ile doyuruldu. Sıcaklık kademeli olarak arttırılarak kaynama sıcaklığına getirildi ve bu sıcaklıkta reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Oluşan beyaz renkli bulamaç oda sıcaklığına soğutuldu. Üzerine dinitrilli madde (0,21 g; 0,5 mmol) eklendi. Tekrar degaz edilip, Ar geçirildi. Sıcaklık yine kademeli olarak kaynama sıcaklığına getirildi. Reaksiyon belli aralıklarla İTK (silikajel, kloroform) ile takip edilerek 28 saat sonunda sonlandırıldı. Reaksiyon ortamı oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisindeki katı madde krozedan

süzüldü. Lacivert renkli katı madde metanol ile yıkanıp iyice kurutuldu. Bu katı madde kolon kromatografisi (silikajel, kloroform:hekzan (1:1)) ile saflaştırıldı. Koyu mavi kristal haldeki madde elde edildi. Verim 50 mg (% 23,14) e.n. : > 300°C.

Elemental Analizi	: C ₈₄ H ₇₂ N ₈ S ₁₆ Mg
Hesaplanan (%)	: C: 58.33; H: 4.16; N: 6.48
Bulunan (%)	: C: 58.66; H:4.51; N:6.11
IR (cm ⁻¹)	: 3053.3 , 3003.8 (Ar-H), 2935, 2910.22 (C-H) alif., 1626.91 (C=N).
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.49 (d, 8H, Ar-H), 7.18 (d, 8H, Ar-H), 7.1 (d, 8H, Ar-H), 6.86 (d, 8H, Ar-H), 5.46 (s, 16H, Ar-CH ₂ S), 3.28 (t, 16H, -SCH ₂), 2.06 (m, 8H, -CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 140.047, 134.73, 134.44, 130.32, 128.06 (Ar-C), 127.68 (C=C), 38.81 (Ar-CH ₂), 35.01 (S-CH ₂), 29.69 (-CH ₂).
UV-vis(kloroform), λ _{max} (log ε) nm	: 685 (5.25), 625 (4.76), 519 (4.39), 383 (5.12).
MS (m/z)	: 1728.165 [M] ⁺



Şekil 2. 7: [5] Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada tetratiyalı 15 üyeli makrosiklik gruplar taşıyan yeni MgPz sentezlenmiştir. Bunun için ilk olarak 2-nitrobenzaldehit ile 1,3-propanditiyol arasında K_2CO_3 varlığında reaksiyon gerçekleştirilmiş ve 1,3-Bis(2-formilfeniltiyo)propan **[1]** bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda 1300 ve 1500 cm^{-1} 'lerdeki nitro piki ve 2500 cm^{-1} 'lerdeki merkaptan pikinin kaybolması, 1674 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin varlığı yapıyı destekler niteliktedir. Ayrıca 1H -NMR spektrumunda alifatik gruplara ait $\delta = 3,14$ ve $2,12$; karbonil grubuna ait $\delta = 10.36$ ppm'deki pikler, ^{13}C -NMR spektrumunda yine bu gruplara ait olan pikler ve son olarak da kütle spektrumundaki 316 $[M]^+$, 338 $[M+Na-1]^+$, 354 $[M+K-1]^+$ pikleri yapıyı doğrulamaktadır. Daha önce sentezlenen bu bileşikle **[1]** ilgili spektroskopik verilerin eksiklikler taşıdığı kanaatindeyiz. Erime noktalarındaki farklılıklar da bu durumu göstermektedir. İlgili literatürde verilen NMR spektrumlarının yeterince saflaştırılmamış bir ürüne ait olduğu anlaşılmaktadır (Naemi ve Moradian 2012).

Daha sonra **1** numaralı bileşik $NaBH_4$ ve çok az su kullanılarak yeşil kimya şartlarında indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilerek (2-[3-(2-hidroksimetilfenilsülfolil)-propilsülfolil]fenil)metanol **[2]** sentezlendi. Bu bileşik literatürde olmasına rağmen bu çalışmada uygulanan yöntem yenidir (Lindoy ve Smith 1981; Martinez-Bernhardt ve diğ. 1998; Taylor ve diğ. 2008). Bu bileşiğin IR spektrumunda karbonil pikinin kaybolması ve 3308 cm^{-1} 'deki OH pikinin ortaya çıkması yapıyı doğrular. Yine 1H -NMR spektrumunda karbonile ait pikin kaybolması ve $\delta = 2.87$ ppm'deki OH grubuna ait pikin varlığı ^{13}C -NMR spektrumunda indirgenmenin tamamlandığını gösteren benzil karbonuna ait kimyasal kayma değerinin $\delta = 63.35$ ppm'de ortaya çıkması formülasyonu doğrulamaktadır. Diğer taraftan bileşiğe ait kütle spektrumu değeri de ($m/z = 320 [M]^+$, $342 [M+Na-1]^+$, $358 [M+K-1]^+$) bu değerlendirmeyi pekiştirir mahiyettedir.

[2] numaralı bileşik $NaI/(CH_3)_3BrSi$ ve asetonitril varlığında yaklaşık 15 dakikada çok yüksek verimle ve saflaştırma işlemine gerek duyulmadan iyotlanarak

1,1'-[propan-1,3-diyilbis(tiyo)]bis[2-(iyodometil)benzen] [**3**] bileşiği sentezlendi. Bu bileşiğin IR ve ¹H-NMR spektrumlarında OH pikinin kaybolması, ¹³C-NMR spektrumunda iyota bağlı karbona ait $\delta = 4.66$ ppm'deki pikin varlığı ve kütle spektrumunda 541.96 [M+1]⁺ pikinin gözlenmesi yapı ile ilgili şüpheleri ortadan kaldırmaktadır.

Daha sonra **3** numaralı bileşik ile ditiyamaleonitril disodyum tuzu arasında gerçekleştirilen reaksiyon ile tetratiyalı 15 üyeli makrosiklik olan 2,6,14,17-tetratiya-trisiklo[17.4.0.0^{7,12}]trikosa-1(23),7(12),8,10,15,19,21-heptaen-15,16-dikarbonitril [**4**] bileşiği sentezlendi. Bileşiğe ait FT-IR spektrumunda nitril grubuna ait 2206 cm⁻¹'de gözlenen gerilme frekansının ortaya çıkması, ¹H-NMR spektrumunda Ar-CH₂-S sinyalinin $\delta = 4.27$ ppm'de, ¹³C-NMR spektrumunda nitril grubunun ve C=C oluşumunun varlığına delalet eden kimyasal kayma değerlerinin sırası ile $\delta = 112.80$ ve 127.53 ppm'lerde göstermesi önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Bileşiğe ait tek kristal verisi ve kütle değeri de (m/z = 426.571) aynı değerlendirmeyi doğrulamaktadır.

Son olarak da **4** numaralı bileşik Mg/I₂ ve bütanol ile hazırlanan magnezyumbütoksit ile reaksiyona sokularak lacivert renkli tetratiyalı 15 üyeli makrosiklik gruplar taşıyan MgPz sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda nitril grubuna ait pikin kaybolması, 1626 cm⁻¹'deki (C=N) pikin ortaya çıkması, ¹³C-NMR spektrumunda nitril grubuna ait sinyalin deformasyonu ve kütle spektrumunda m/z = 1728.165 [M]⁺ iyon pikinin varlığı magnezyum porfirazin oluşumunu desteklemektedir. Magnezyum porfirazine ait UV-Vis spektrumunda Q bandı bölgesinde $\lambda = 685$ nm'de gözlenen keskin ve 625 nm'de ortaya çıkan omuz yapının metallo porfirazine ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır (Sibert ve diğ., 1996; Hou ve diğ., 2009). Aynı spektrumda ortaya çıkan geniş band $\lambda = 525$ nm α konumundaki kükürt atomları ile ilgili $n \rightarrow \pi^*$ geçişini işaret etmektedir (Hachiya ve diğ., 2000; Bilgin ve diğ., 2009). Spektrumun UV bölgesindeki keskin sinyaller $\lambda = 383$ nm Soret (B bandı) bandlarla ilgilidir.

KAYNAKLAR

Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z., Durmuş, M., Kantekin, H., “Synthesis, Characterization and Comparative Studies on the Photophysical and Photochemical Properties of Peripherally and Non-peripherally Tetra-substituted Zinc(II) phthalocyanines”, *J. Organomet. Chem.*, 708-709, 65-74, (2012).

Alemdar, A., Özkaya, A. R., Bulut, M., “Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and in situ Spectroelectrochemistry of Partly Halogenated Coumarin Phthalonitrile and Corresponding Metal-free, Cobalt and Zinc Phthalocyanines”, *Polyhedron*, 28(17), 3788-3796, (2009).

Ali, H., van Lier, J. E., “Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers”, *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450, (1999).

Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., “Binding of Octa-plus Porphyrines to DNA”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 50, 257-260, (2000).

Baguley, M.E., France, H., Linstead, R. P., Whalley, M., “Coloring Matters of the Tetraazaporphyrine Series”, *J. Chem. Soc.*, 3521-3525, (1955).

Bekaroğlu, Ö., *Koordinasyon Kimyası*, İstanbul: İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, 594, (1972).

Beloglazkina, E. K., Shimorsky, A. V., Majouga, A. G., Moiseeva, A. A., Zyk, N. V., “Synthesis and Electrochemical Characterization of Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Complexes with Organic N₂S₂-type Ligands Derived from 2-thio-substituted Benzaldehydes and Aromatic Amines”, *Russ. Chem. Bull., Int. Edit.*, 56(11), 2189-2199, (2007).

Bilge, S., “Fosfor İçeren ve İçermeyen Makrohalkalı Aza-Taç Eterlerin ve Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Spektroskopik (¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, Hetcor ve Cosy) ve Kristallografik Yöntemler İle Aydınlatılması”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2005).

Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y., “Novel Porphyrazines Containing Peripherally Functionalized Macrocyclic (N_2O_2 , N_2S_2) Units: Synthesis and Characterizations”, *Dyes and Pigments*, 80, 187-193, (2009).

Brown, P.M., Spiers, D.B., Whalley, M., *J. Chem. Soc.*, 2882-2888, (1957).

Cabral, J., Cabral, M. F., Cummins, W. J., Drew, G. B. M., Rodgers, A., and Nelson, S. M., “Hexagonal Bipyramidal Alkaline Earth and Lead(II) Complexes of a Hexa-imine Macrocyclic Ligand”, *Inorg. Chim. Acta*, 30, 313-316, (1978).

Constable, E. C., *Metals and Ligand Reactivity*, England: Horwood Limited, 308, (1990).

Cook, A. H., and Linstead, R. P., “A further note on the purification of piperidine”, *J. Chem. Soc.*, 929, (1937).

Cook, M. J., Jafari-Fini, A., “Phthalocyanine-related Macrocycles: Cross Cyclotetramerisation Products from 3,4-Dicyanothiophenes, 2,3-Dicyanothiophene and 3,6-Dialkylphthalonitriles”, *Tetrahedron*, 56(24), 4085-4094, (2000).

Donzello, M. P., Ercolani, C., Stuzhin, P. A., “Novel Families of Phthalocyanine-like Macrocycles—Porphyrazines with Annulated Strongly Electron-withdrawing 1,2,5-thia/selenodiazole Rings”, *Coord. Chem. Rev.*, 250, 1530-1561, (2006).

Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., “Synthesis and Photochemical of Octacinnamoly-substituted Tetraazaporphyrins”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1801-1811, (1996).

Ficken, G. E., Linstead, R. P., “Tetracyclo hexeno-tetraazoporphin, Conjugated Macrocycles-Part XXIII”, *J. Chem. Soc.*, 19, 4846-4854, (1952).

Fitzgerald, J., Taylor, W. ve Owen, H., “Facile Synthesis of Substituted Fumaronitriles and Maleonitriles: Precursors to Soluble Tetraazaporphyrins”, *Synthesis*, 686-688, (1991).

Gokel, G. W., *Crown ethers and Cryptands*, Florida: Monographs in Supramolecular Chem., 1-63, (1991).

Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi yayını, 344, (1976).

- Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, Ankara: Bilge Yayıncılık, (1994).
- Gerbeleu, N. V., Arion, V. B., Burgess, J., *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Weinheim: Wiley VCH, (1999).
- Greene, R. N., ‘‘18-crown-6; A Strong Complexing Agent for Alkali Metal Cations’’, *Tetrahedron Lett.*, 18, 1793-1796, (1972).
- Hachiya, S-I., Cook, A. S., Williams, B. G., Montalban, A. G., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M., ‘‘Synthesis, Characterization and Reactions of Enantiomerically Pure ‘Winged’ Spirane Porphyrazines’’, *Tetrahedron*, 56, 6565-6569, (2000).
- Hou, R., Jin, L., Yin, B., ‘‘Synthesis and Electron Donating Property of Novel Porphyrazines Containing Tetrathiacrown ether-linked Tetrathiafulvalene Moieties’’, *Inorg. Chem. Comm.*, 12, 739-743, (2009).
- Izatt, R. M., Christensen, J. J., *Synthesis of Macrocycles*, John Wiley and Sons, 447, (1987).
- Kabay, N., ‘‘Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Tetrapirrolük Makrosikliklerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi’’, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2011).
- Kettle, I. S. A., *Physical Inorganic Chemistry*, New York: Oxford University Press (1998).
- Khevelina, O. G., Chizova, N. V., Stuzhin, V. A., ‘‘Modification of β -positions in Porphyrazines by Substitution reactions’’, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 555-563, (2000).
- Khelevina, O. G., Rumyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. Migalova, I. S., ‘‘Acid-base Properties of Octaaryltetraazaporphyrins’’, *Russian Journal of General Chemistry*, 73(3), 478-481, (2003).
- Kobayashi, N., Furuyama, T., Satoh, K., ‘‘Rationally Designed Phthalocyanines Having Their Main Absorption Band Beyond 1000 nm’’, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19642-19645, (2011).
- Kuo, P., Kawamuro, N., Miki, M., and Okohara, M., ‘‘The Synthesis of Unsubstituted Crown Ethers by the Reaction of Oligoethylene Glycols with Arenesulfonyl or Alkanesulfonyl Chlorides’’, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1683-1693, (1980).

Lee, S., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M., "Synthesis of Near-IR Absorbing/Emitting Porphyrine Derivates with Tunable Solubility", *J. Org. Chem.*, 66(2), 461-465, (2001).

Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, New York: VCH, (1996).

Ligben, T. G., Hanack, M., "Synthesis. Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines", *Chem. Ber.*, 127(10), 2051-2057, (1994).

Lindoy, L. F., Smith, R. J., "Nickel(II) Complexes of New S₂N₂-Donor Macrocycles, Synthesis and Kinetics Dissociation", *Inorg. Chem.*, 20, 1314-1316, (1981).

Lindoy, L. F., *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge: Cambridge University, (1989).

Linstead, R. P., Noble, E. G., Wright, J. M., *J. Chem. Soc.*, 911-921, (1937).

Linstead, R. P., Weiss, F. T., "Phthalocyanines and Related Compounds. XX. Further Investigations on Tetrabenzoporphine and Allied Substances", *J. Chem. Soc.*, 2975-2981, (1950).

Linstead, R. P., Whalley, M., "Conjugated Macrocycles, Part XXII, Tetraazaporphin and Its Metallic Derivatives", *J. Chem. Soc.*, 25, 4839-4854, (1952).

Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.*, 2873-2884, (1953).

Liotta, C. L., *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, New York: Academic Pres, (1978).

Martinez-Bernhardt, R., Catro, P. P., Godjoian G., Gutierrez C. G., "Substituted Diether Diols by Ring-Opening of Carbocyclic and Stannylene Acetals", *Tetrahedron*, 54, 8919-8932, (1998).

Mazur, S., Dixit, V. M., and Gerson F., "Long-distance Intramolecular Electron Transfer in a Macrocyclic Crown Ether, a Thermoneutral, Nanodiabatic Process", *J. Am. Chem. Soc.*, 102(16), 5343-5350, (1980).

Michel, S. L. J., (The Advisor: Brain M. Hoffman), "Metallocene and Thia-Oxa Crown Porphyrine", *Doktora Tezi*, Northwestern University, Evanston ve Chicago, (2000).

Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust, R., "Acetylenic Quinoxalinoporphyrines as Photosensitisers for Photodynamic Therapy", *Chem. Eur. J.*, 5, 1233-1241, (2003).

Melson, G. A., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, New York: Plenum Press, 663, (1979).

Moser, F. D., and Thomas, L. A., *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, Florida, 2, (1983).

Naeimi, H., Moradian, Mohsen., "Facile and mild Displacement of Nitrite Ions in Electron-Deficient Nitroarenes by Alkyl or Aryl Thiols in the Presence of Magnesium Methoxide as a Solid Base Catalyst", *Synlett*, 23(15), 2223-2226, (2012).

Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M. K., "Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating the Effect of π -conjugation Length on Third-order Optical Nonlinearity of Two-dimensional Molecules", *Chemical Physics*, 245, 17-26, (1999).

Nostrum, C. F. V., Fraciscus, B. G., Brussaard, H., Kooijman, H., Veldman, N., Spek, A. L. Schhooonman, J., Feiters, M. C. and Nolte R. J. M., "Dithiacrown Ether Substituted Porphyrines: Synthesis, Aggregation in Solution by Complexation of Transition-Metal Ions", *Inorg. Chem.*, 35, 959-969, (1996).

Ochrymowycz, L. A., Mak, C. P., Michna, J. D., "Synthesis of Macrocyclic Polythiaethers", *J. Org. Chem.*, 39(14), 2079-2084, (1974).

Pedersen, C. J., "Macrocyclic Polyethers", *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2495-2500, (1967).

Pedersen, C. J., "Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers", *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 386, (1970).

Perin D. D., Armarego W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press., (1998).

Pullen, A. E., Faulman, C. ve Cassoux, P., "Synthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substituted Dinitriles and Porphyrines", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 269-276, (1999).

Schramm, L. E. S., Hoffman, B. M., "Bis(alkylthio)tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 19, 383-385, (1980).

Sevim, A. M., Arıkan, S., Koca, A., Gül, A., “Synthesis and Spectroelectrochemistry of New Phthalocyanines With Ester Functionalities”, *Dyes and Pigments*, 92(3), 1114-1121, (2012).

Sibert, J. W., Baumann, T. F., Williams, D. J., White, A. J. P., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M., “Gemini-porphyrazines: The Synthesis and Characterization of Metal-Capped cis- and trans-porphyrazine Tetrathiolates”, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10487-10493, (1996).

Steed, J. W., Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons, 745, (2000).

Stuzhin, P. A., Bauer E. M., Ercolani, C., “Tetrakis(thiadiazole)Porphyrazines. 1. Synthesis and Properties of Tetrakis(thiadiazole)Porphyrazines and Its Magnesium and Copper Derivates”, *Inorg. Chem.*, 37(7), 1533-1539, (1998).

Stuzhin, P. A., Kabesheva, E. V., Khelevina, O. G., “Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine: Synthesis and Study of Their Acid Forms in Proton-Donor Media”, *Russian Journal of Coordination Chem.*, 29(5), 352-356, (2003).

Taylor, M. K., Trotter, K. D., Reglinski, J., Berlouis, L. E. A., Kennedy, A. R., Spickett, C. M., Sowden, R. J., “Copper N₂S₂ Schiff base Macrocycles: The Effect of Structure on Redox Potential”, *Inorg. Chim. Acta*, 361, 2851-2862, (2008).

Thamae, M., ve Nyokong, T., “Cobalt(II) Porphyrazine Catalysed Reduction of Nitrite”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470, 126-1235, (1999).

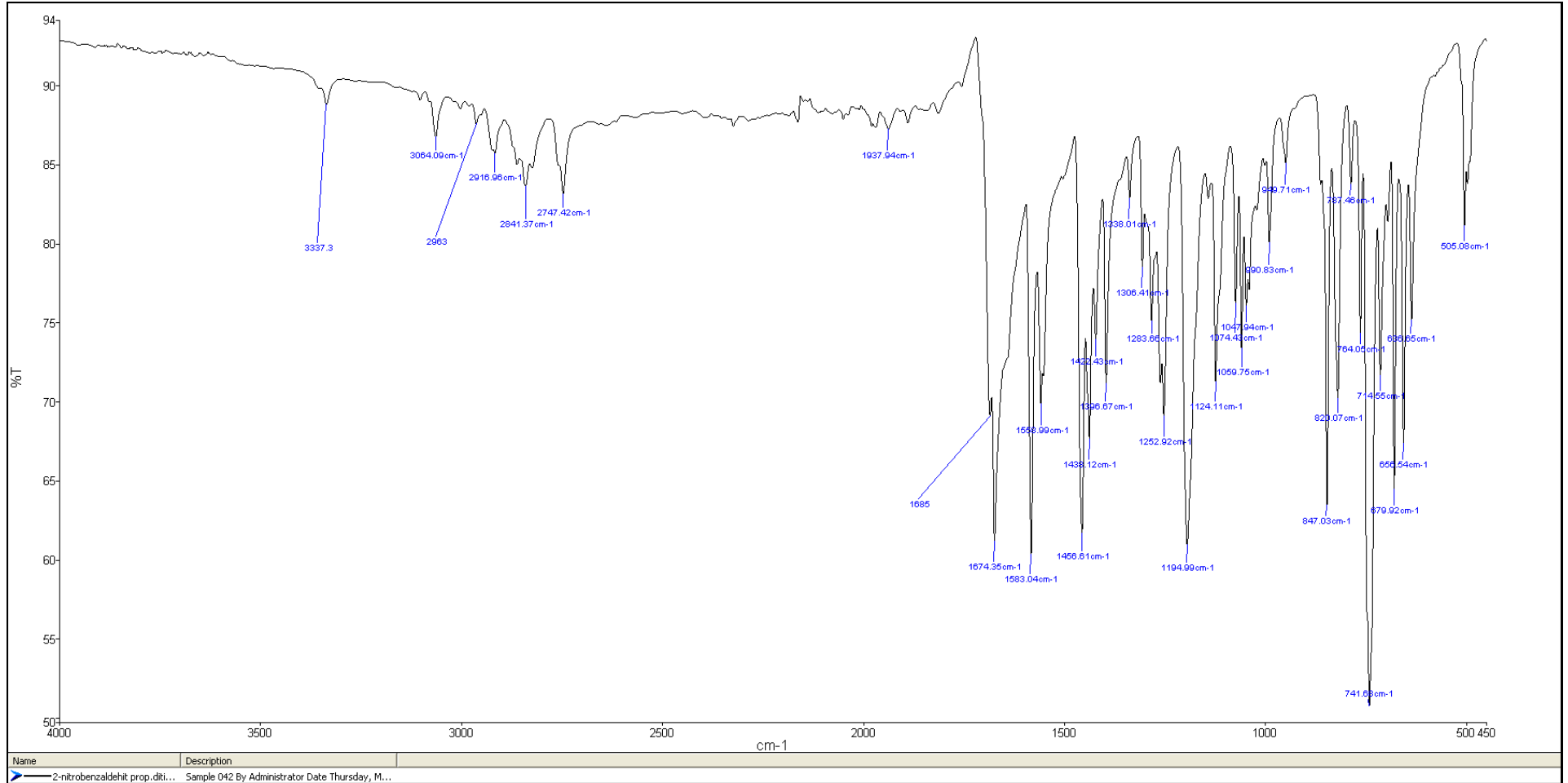
Tunalı, N. K., Özkar, S., *Anorganik Kimya*, Ankara: Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, (1993).

Zeigler, K., *Methoden der Organische Chemie*, , Georg Thieme Verlag Stuttgart: Houben-Weyl-Müller , 729, (1955).

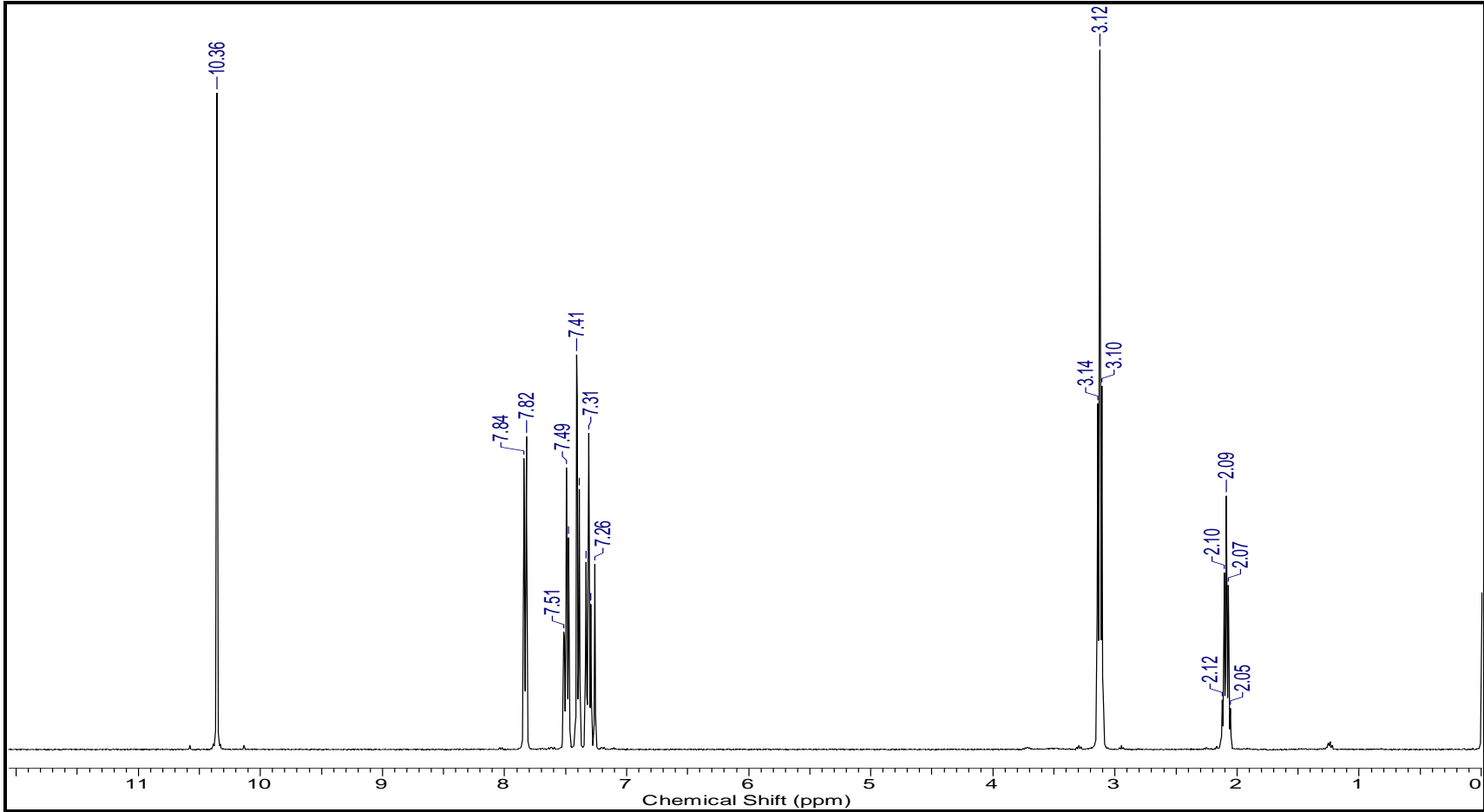
Zolotov, Y. A., *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry-Ed*, New York: J. D. Winefordner, Wiley, 143, 1-424, (1997).

EKLER

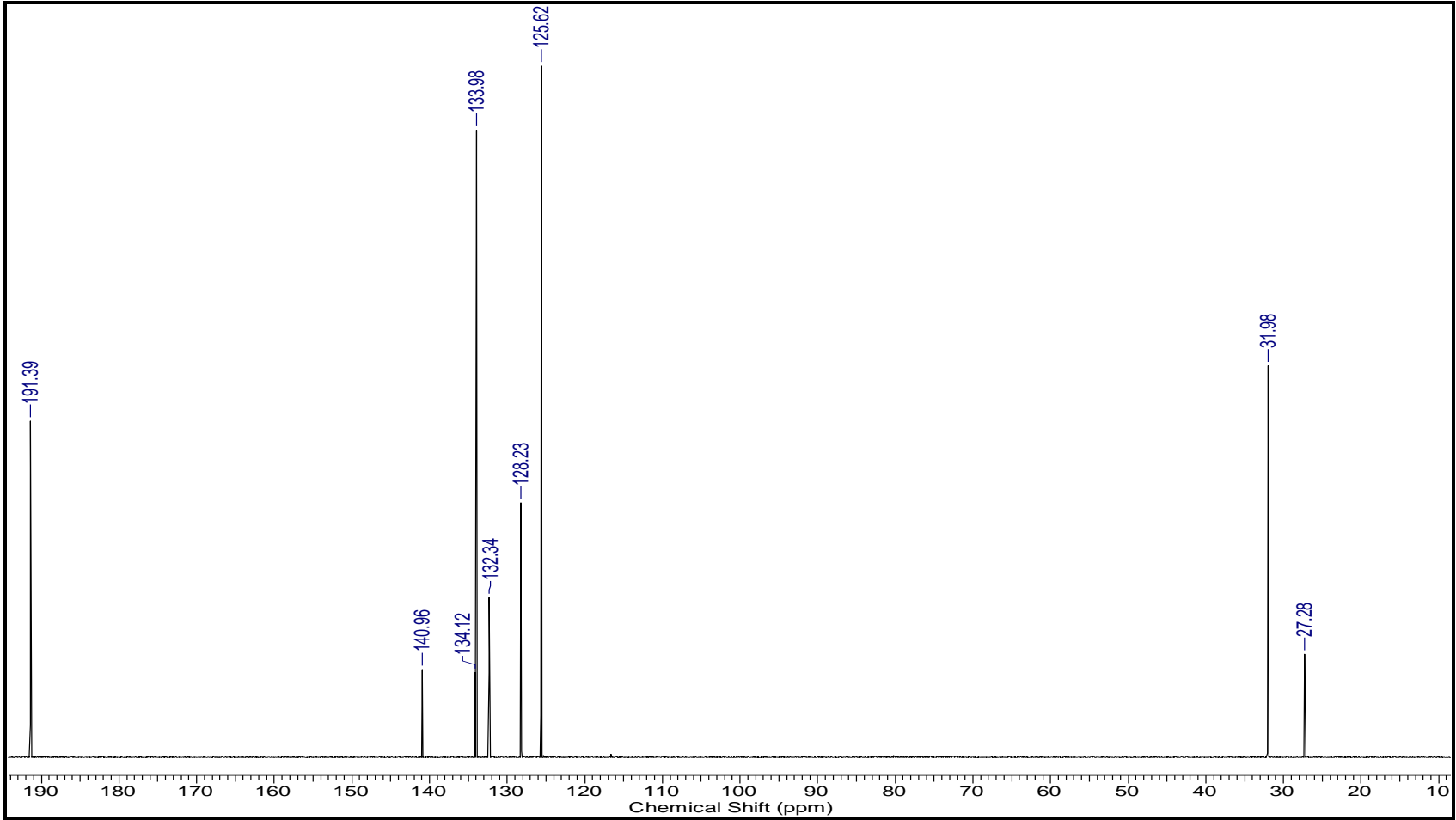
- Ek A.1 :** (1) Nolu bileşigin IR Spektrumu
- Ek A.2 :** (1) Nolu bileşigin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.3:** (1) Nolu bileşigin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.4 :** (1) Nolu bileşigin Kütlev Spektrumu
- Ek A.5 :** (2) Nolu bileşigin IR Spektrumu
- Ek A.6 :** (2) Nolu bileşigin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.7:** (2) Nolu bileşigin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.8 :** (2) Nolu bileşigin Kütlev Spektrumu
- Ek A.9 :** (3) Nolu bileşigin IR Spektrumu
- Ek A.10 :** (3) Nolu bileşigin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.11 :** (3) Nolu bileşigin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.12 :** (3) Nolu bileşigin Kütlev Spektrumu
- Ek A.13 :** (4) Nolu bileşigin IR Spektrumu
- Ek A.14 :** (4) Nolu bileşigin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.15 :** (4) Nolu bileşigin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.16 :** (4) Nolu bileşigin Kütlev Spektrumu
- Ek A.17 :** (4) Nolu bileşigin X-Ray Diyagramı
- Ek A.18 :** (5) Nolu bileşigin IR Spektrumu
- Ek A.19 :** (5) Nolu bileşigin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu
- Ek A.21 :** (5) Nolu bileşigin Kütlev Spektrumu
- Ek A.22 :** (5) Nolu bileşigin UV-Vis Spektrumu



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

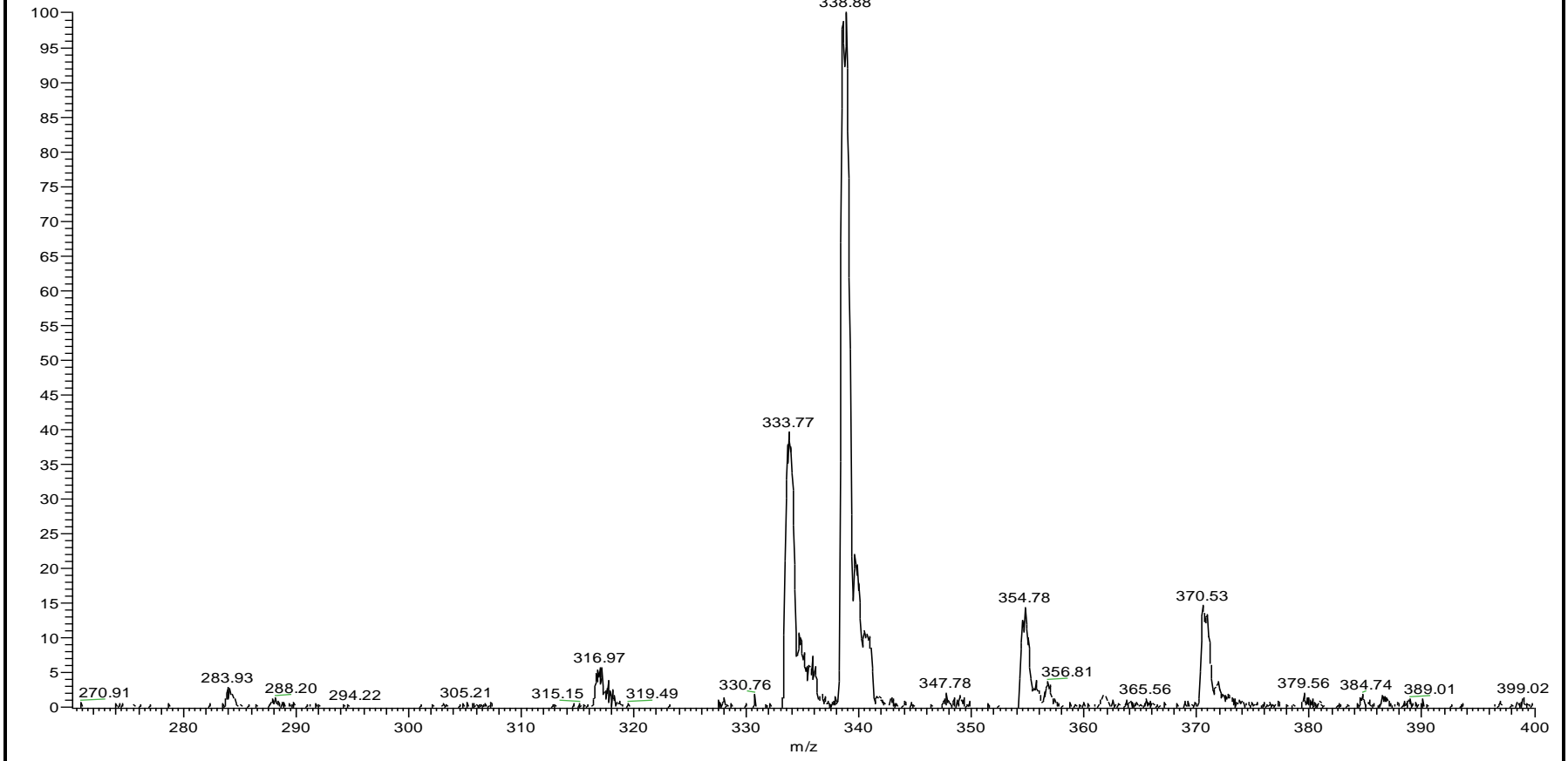


Ek A.2 : (1) Nolu bileşigin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

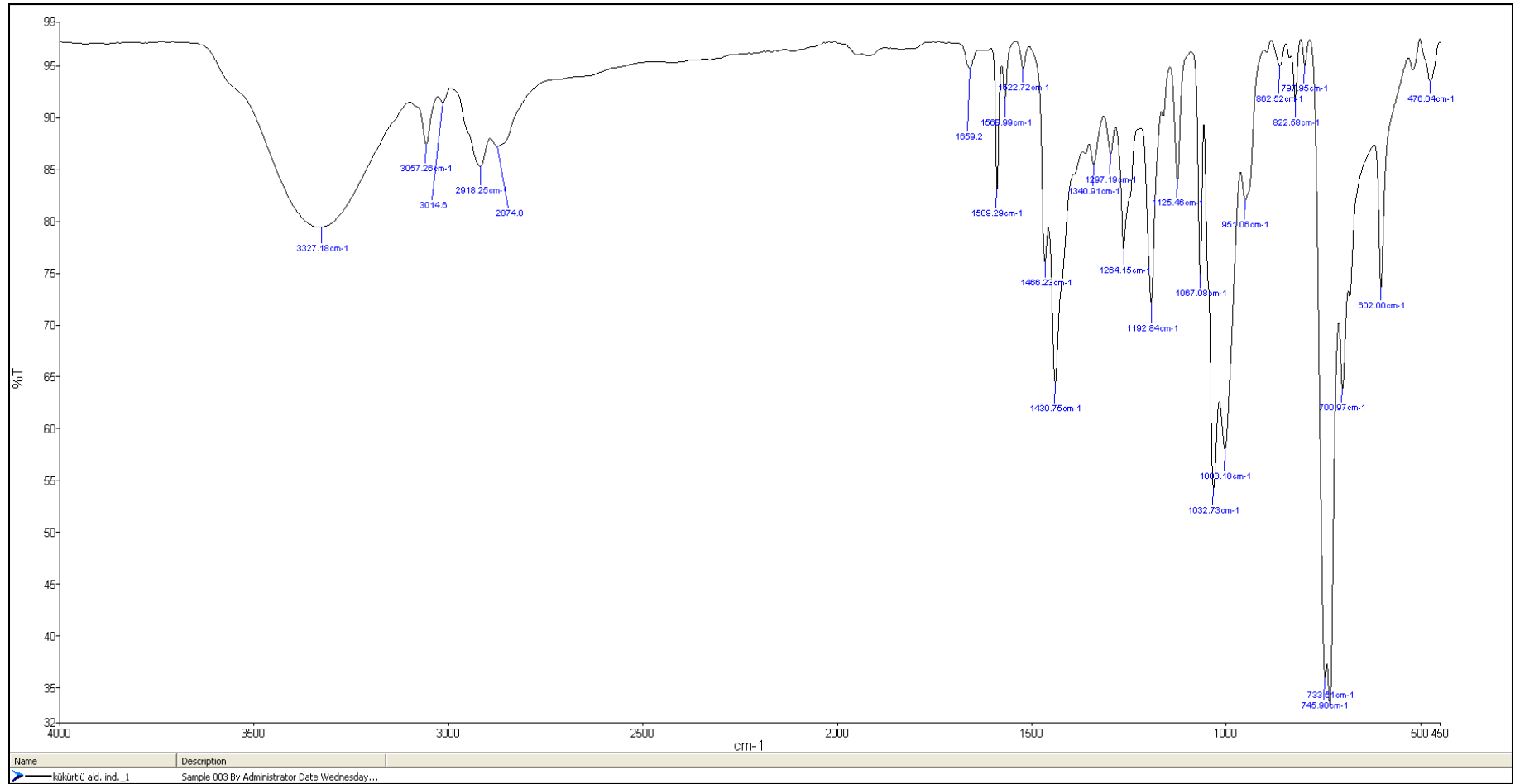


Ek A.3 : (1) Nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu

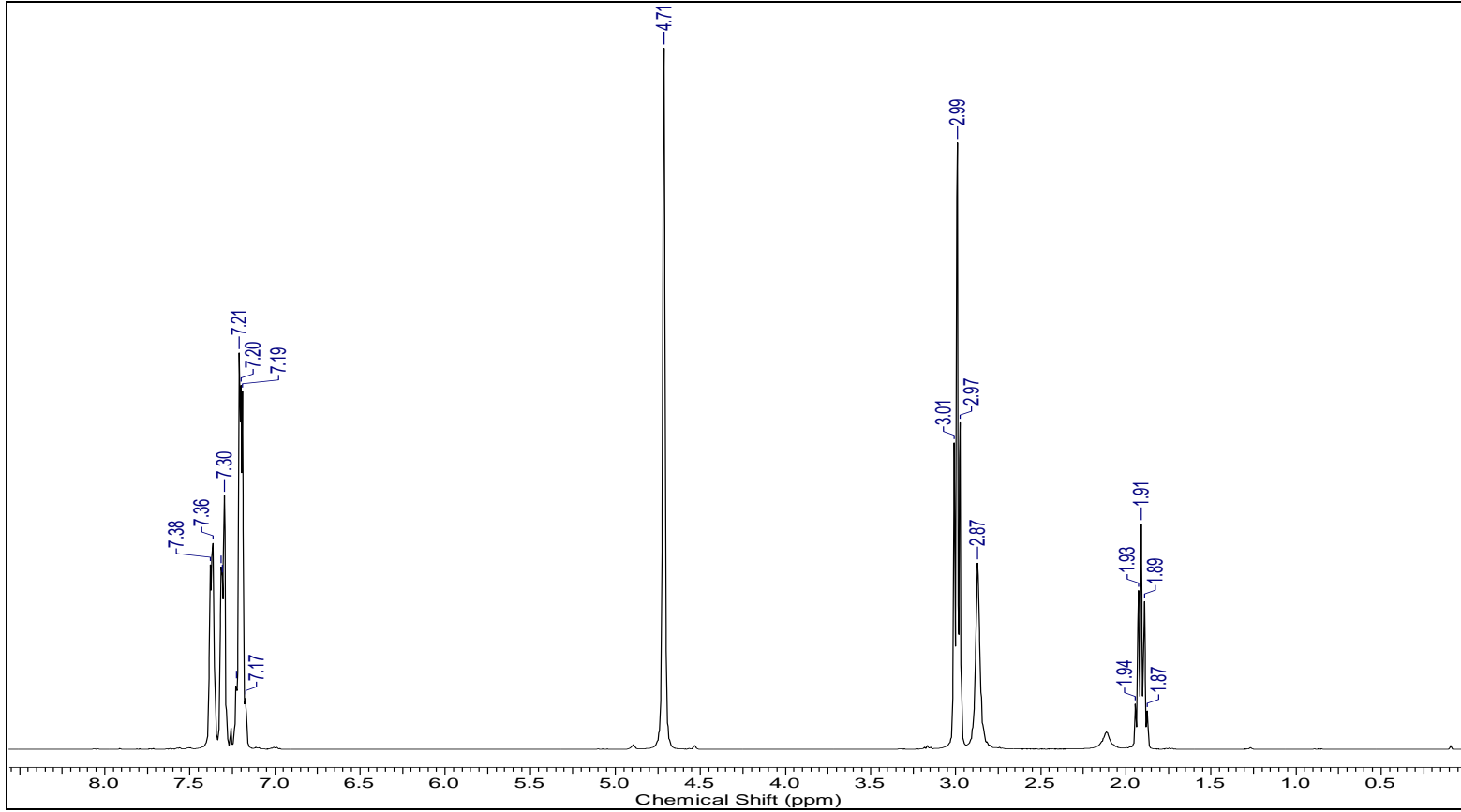
R5 #35-43 RT: 0.30-0.37 AV: 9 SB: 22 0.20-0.29 , 0.38-0.46 NL: 2.21E6
T: + p ESI Q1MS [270.070-400.000]



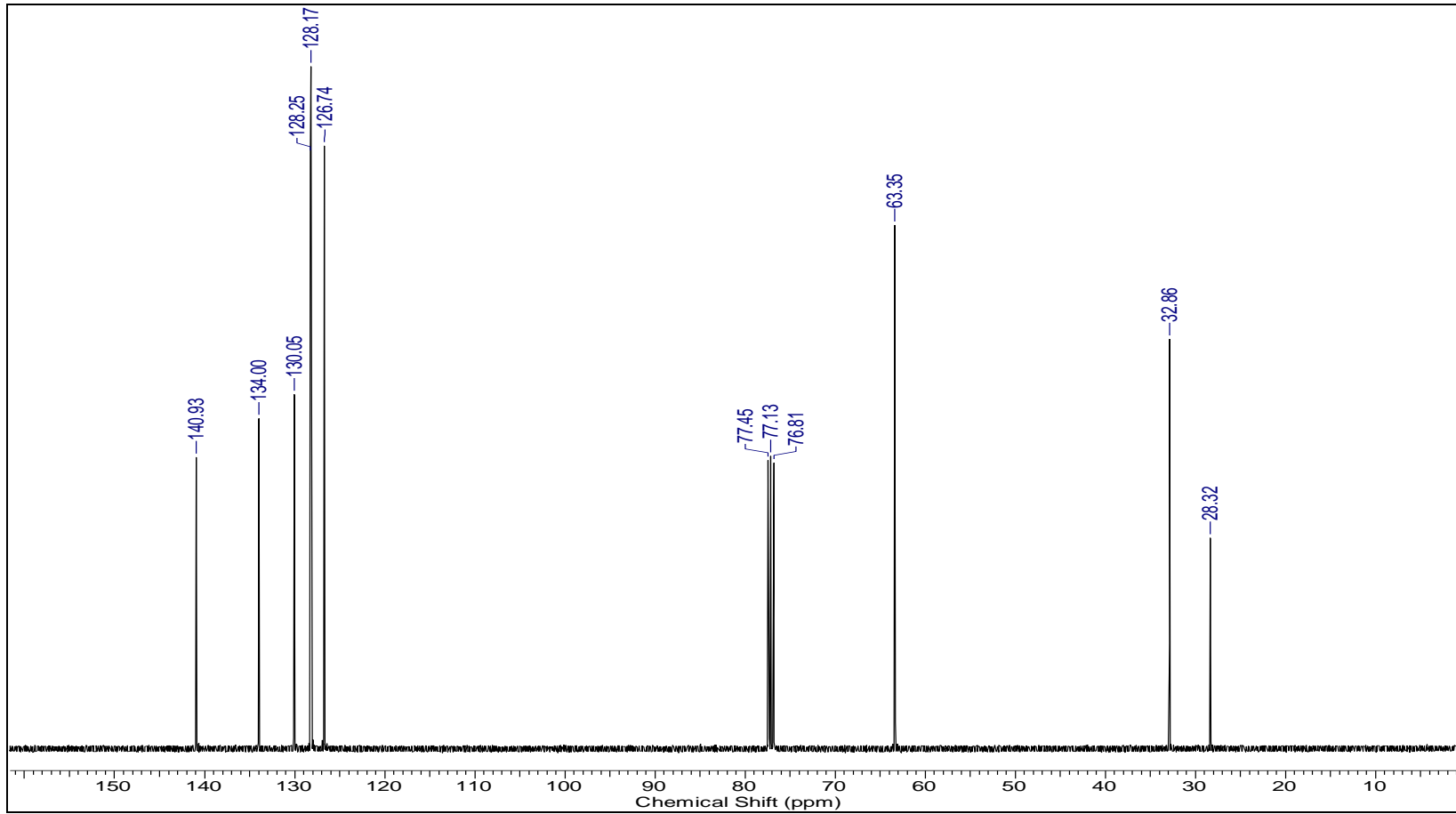
Ek A.4: (1) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



Ek A.5: (2) Nolu bileşiğin IR Spektrumu

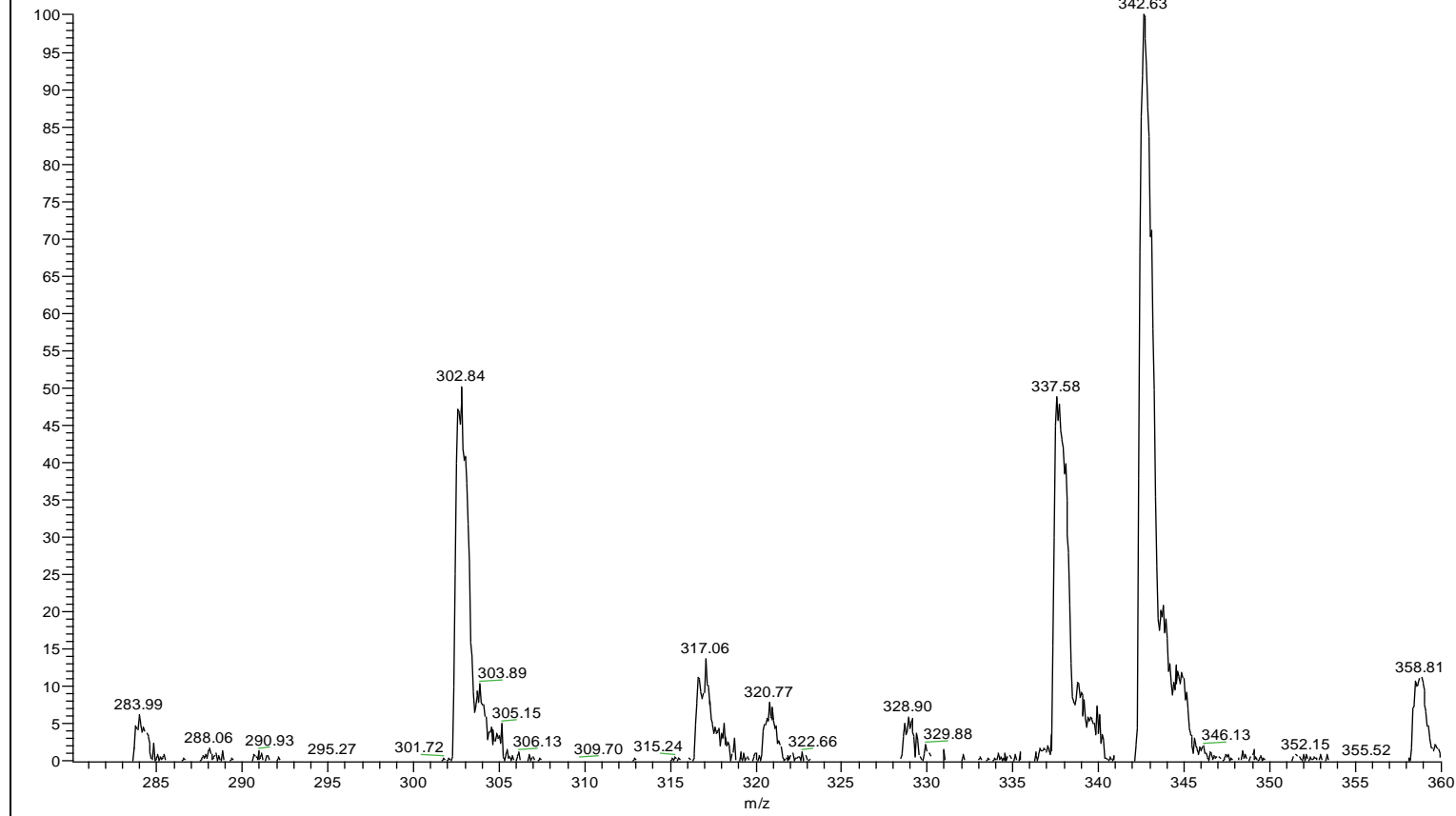


Ek A.6: (2) Nolu bileşğin ¹H-NMR Spektrumu

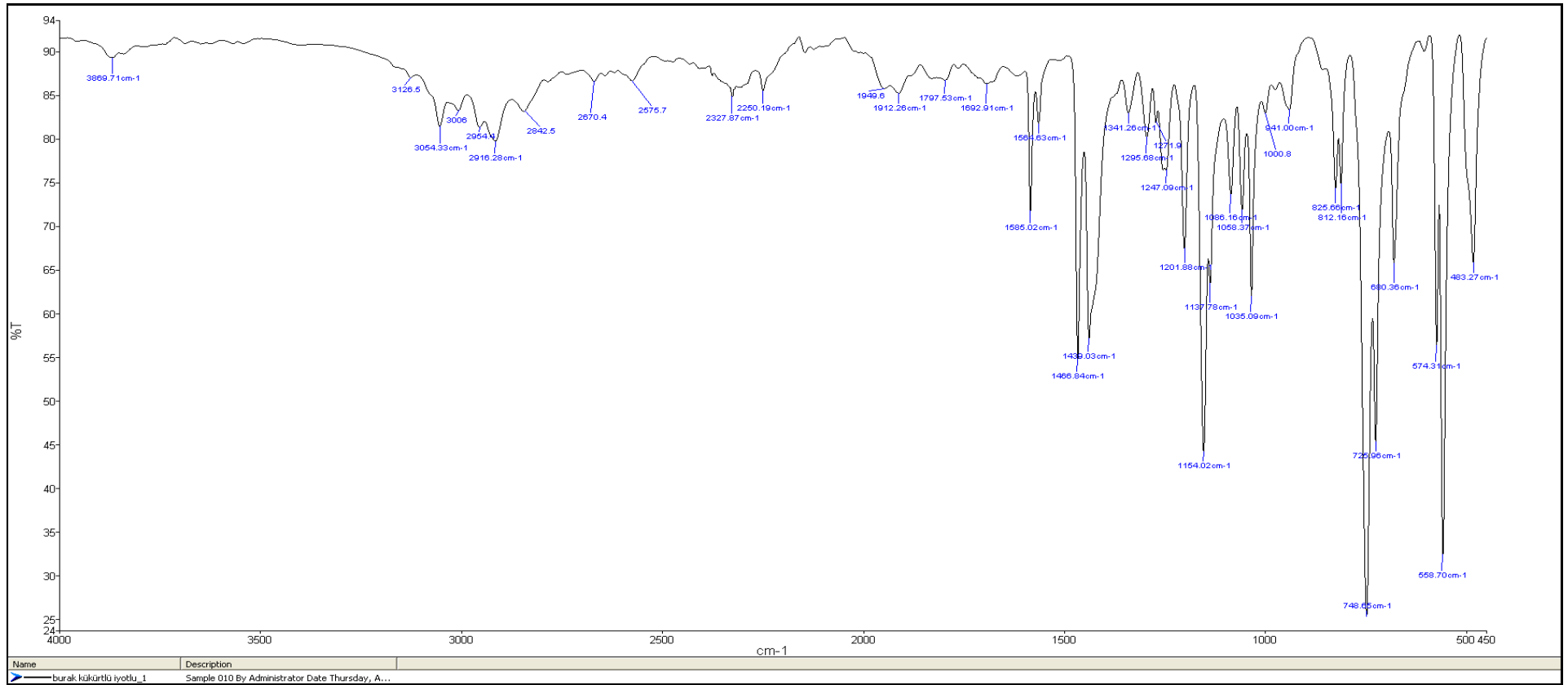


Ek A.7: (2) Nolu bileşiğin ^{13}C -NMR Spektrumu

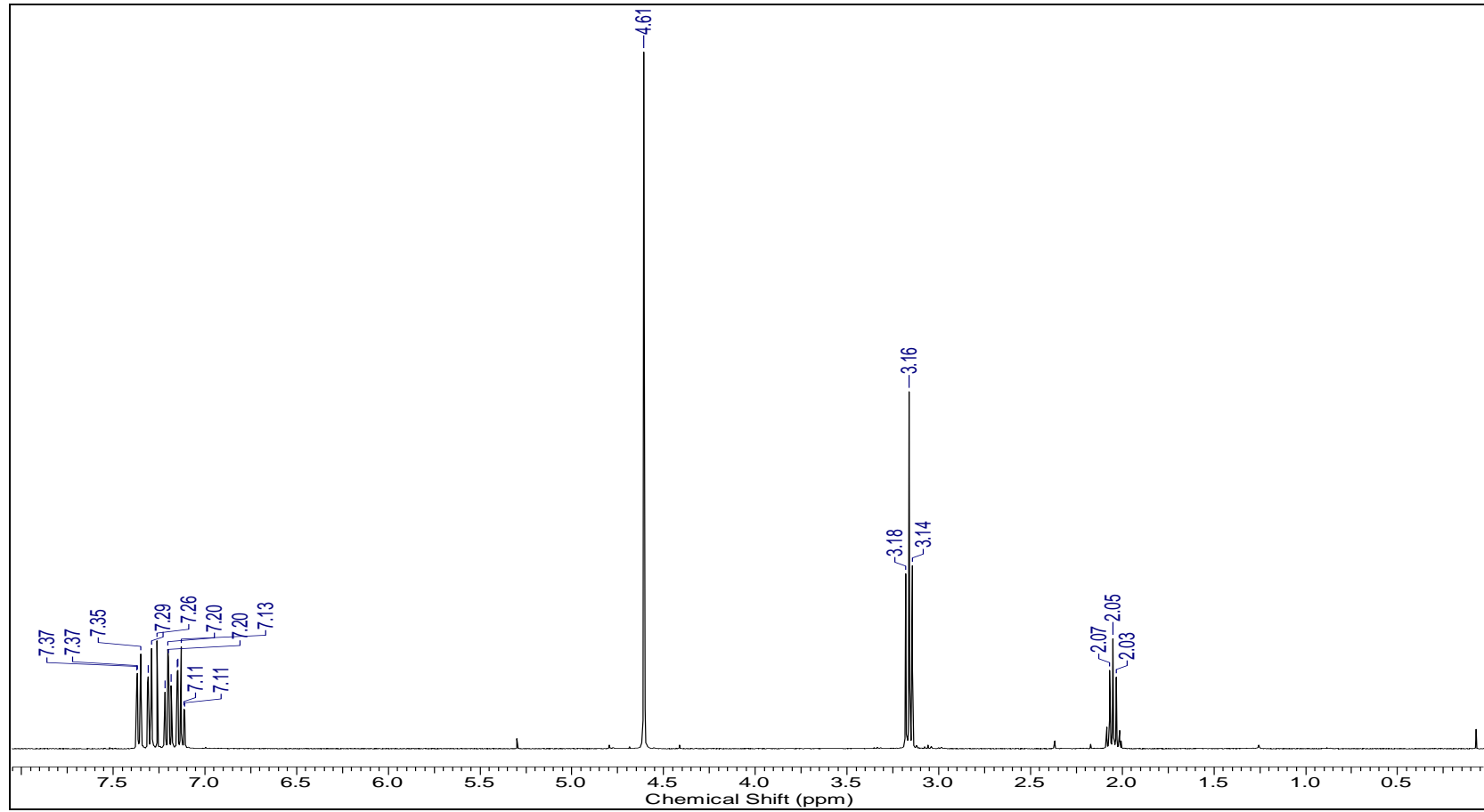
R15 #42-49 RT: 0.35-0.41 AV: 8 SB: 21 0.24-0.34 , 0.43-0.49 NL: 1.11E6
T: + p ESI Q1MS [280.070-360.000]



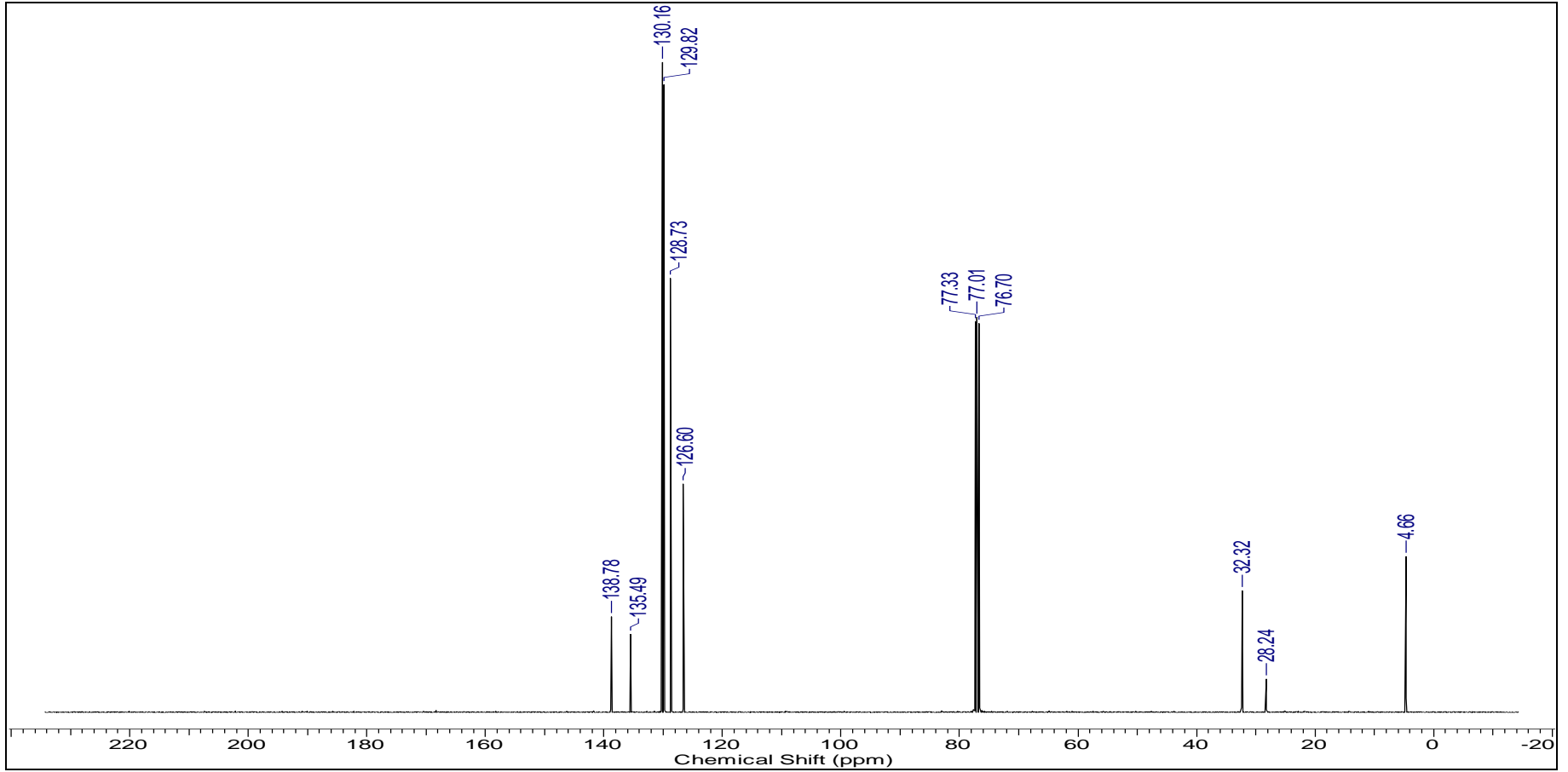
Ek A.8: (2) Nolu bileşigin Kütle Spektrumu



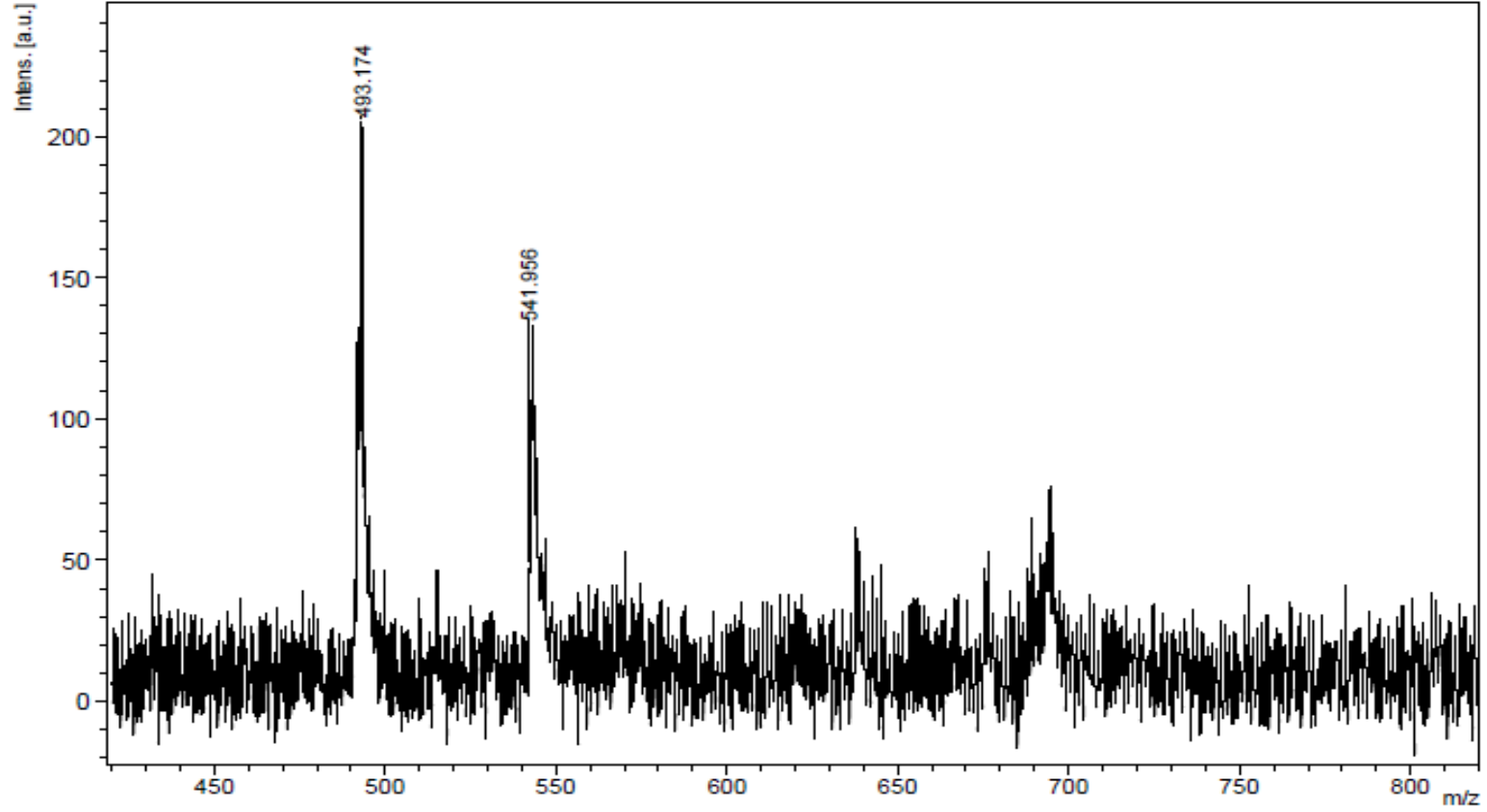
Ek A.9: (3) Nolu bileşğin IR Spektrumu



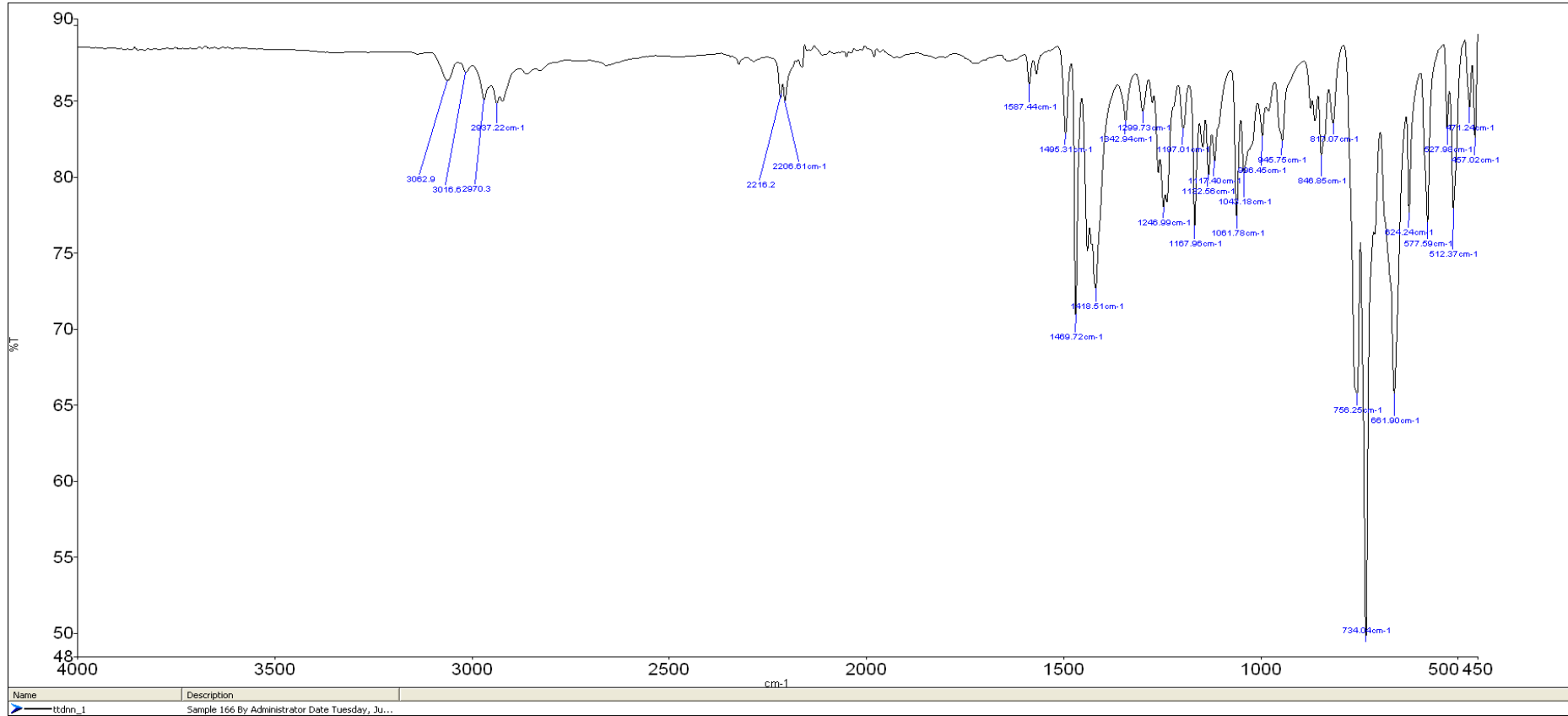
Ek A.10: (3) Nolu bileşiğin ¹H-NMR Spektrumu



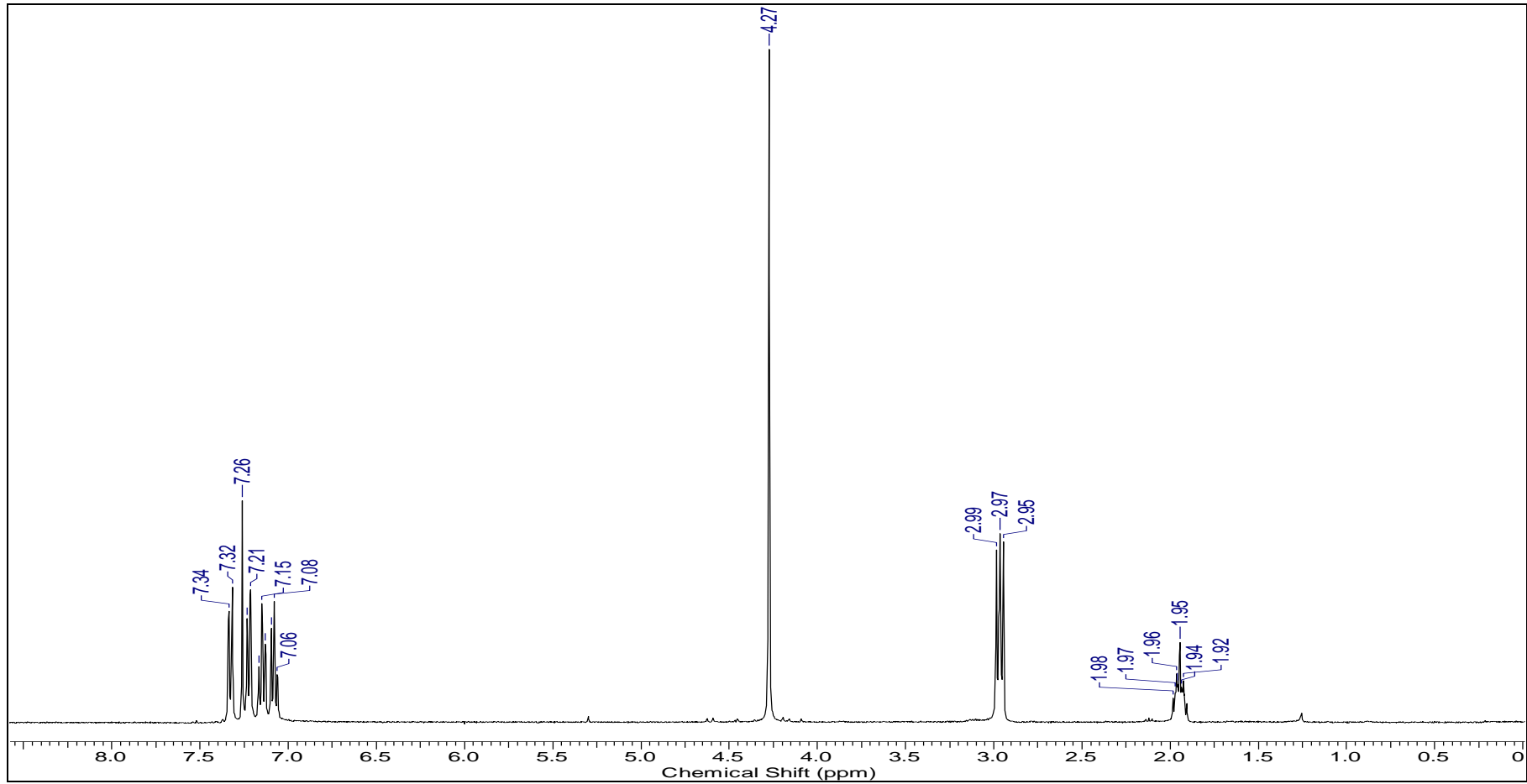
Ek A.11: (3) Nolu bileşğin ^{13}C -NMR Spektrumu



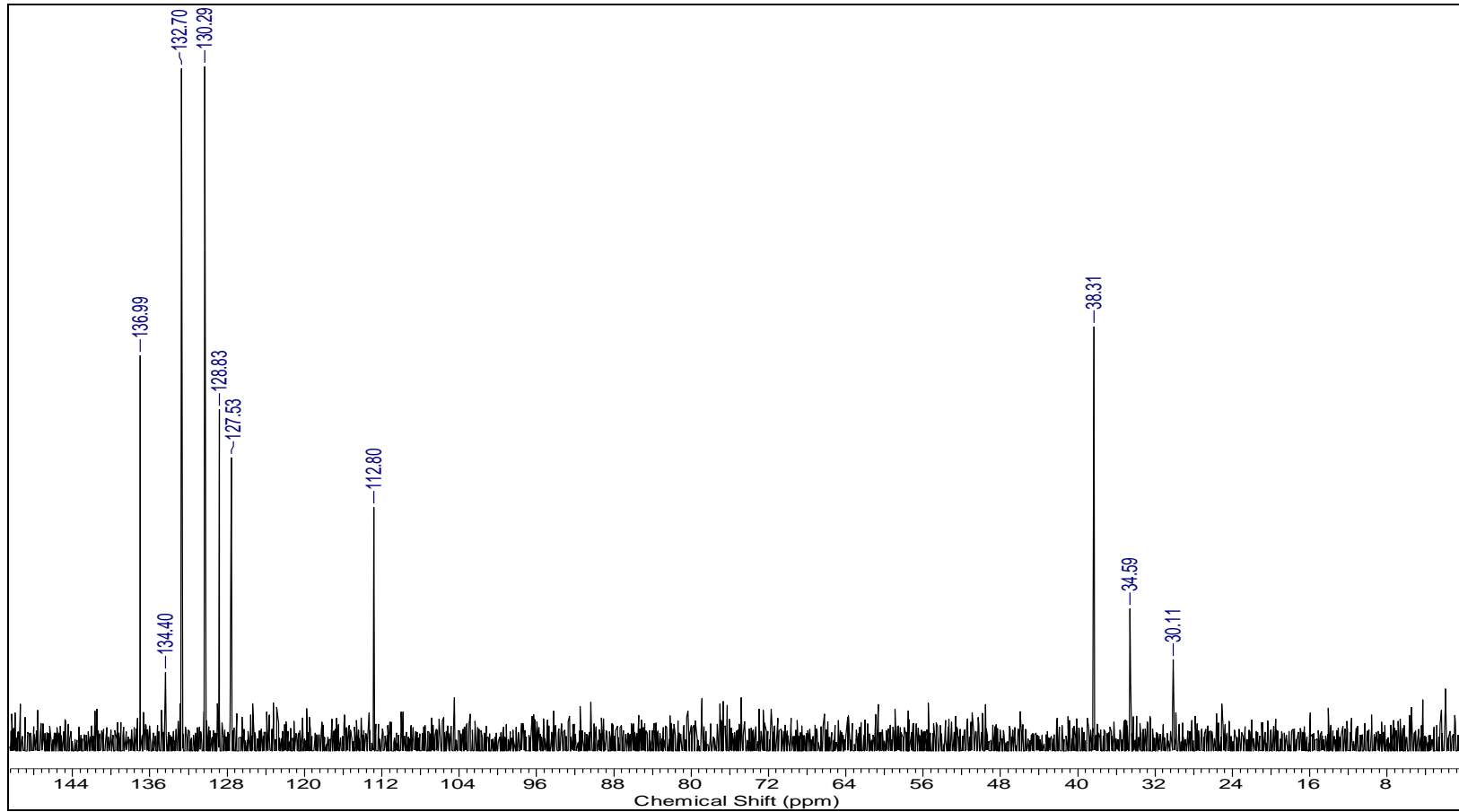
Ek A.12: (3) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



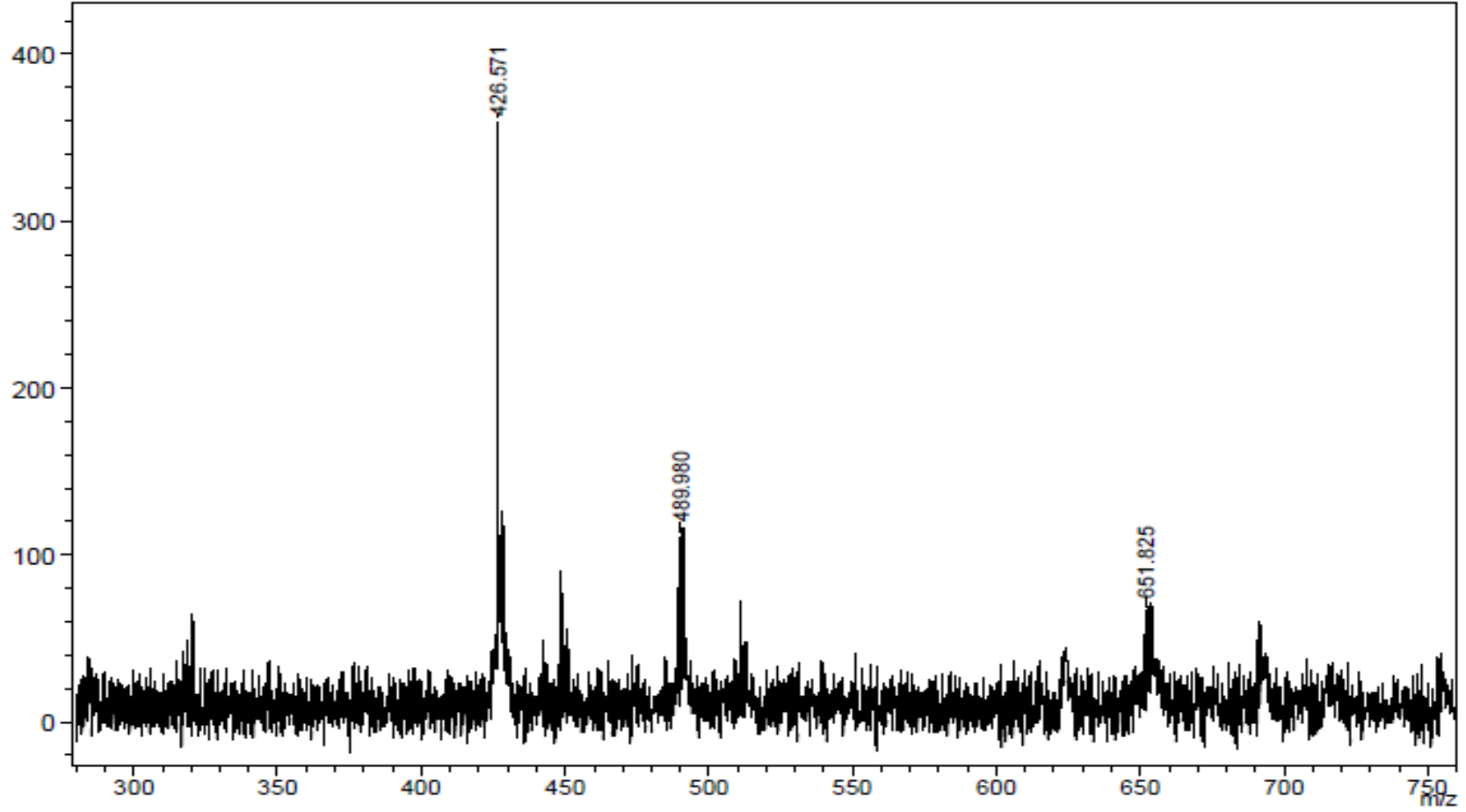
Ek A.13: (4) Nolu bileşğin IR Spektrumu



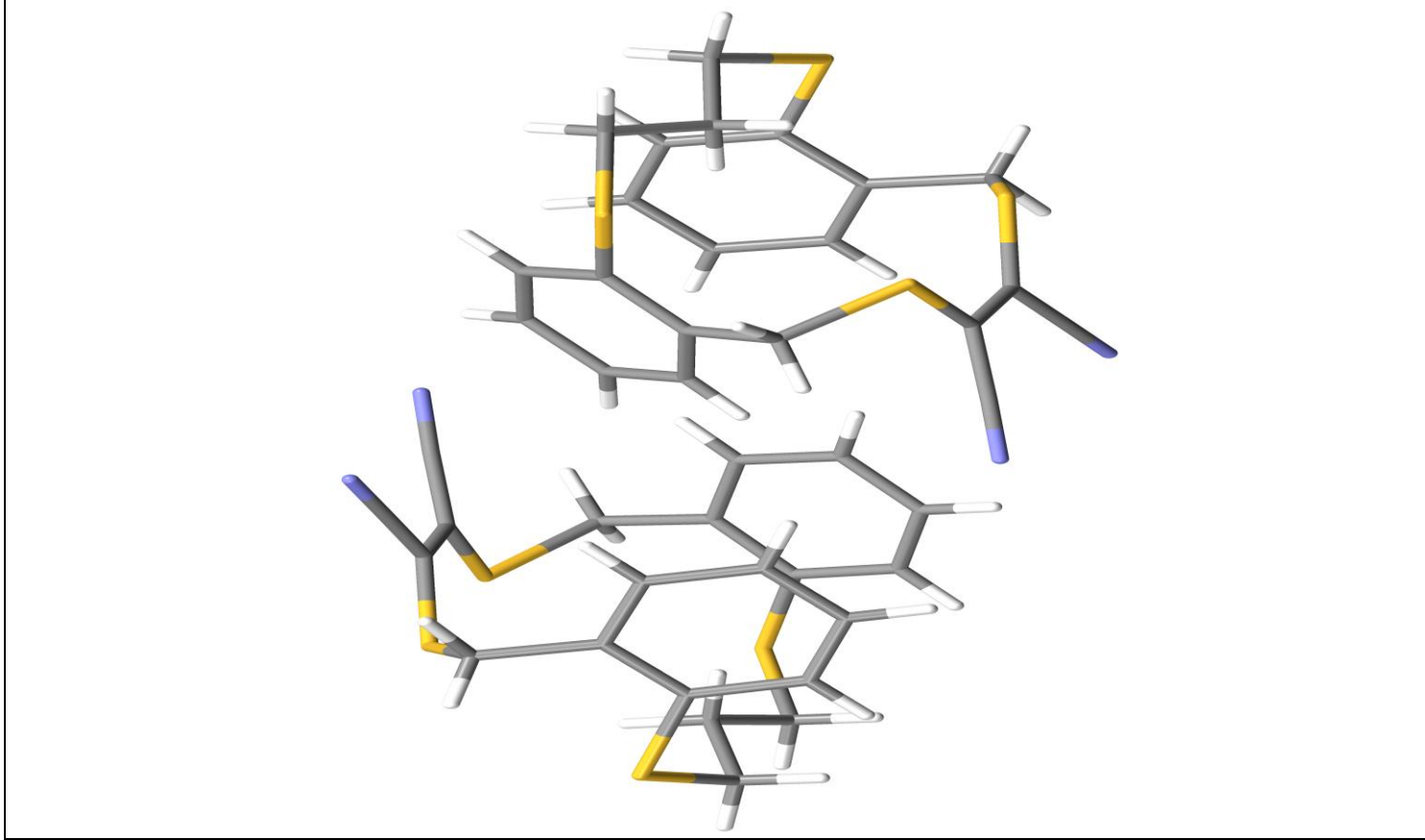
Ek A.14: (4) Nolu bileşiğin ¹H-NMR Spektrumu



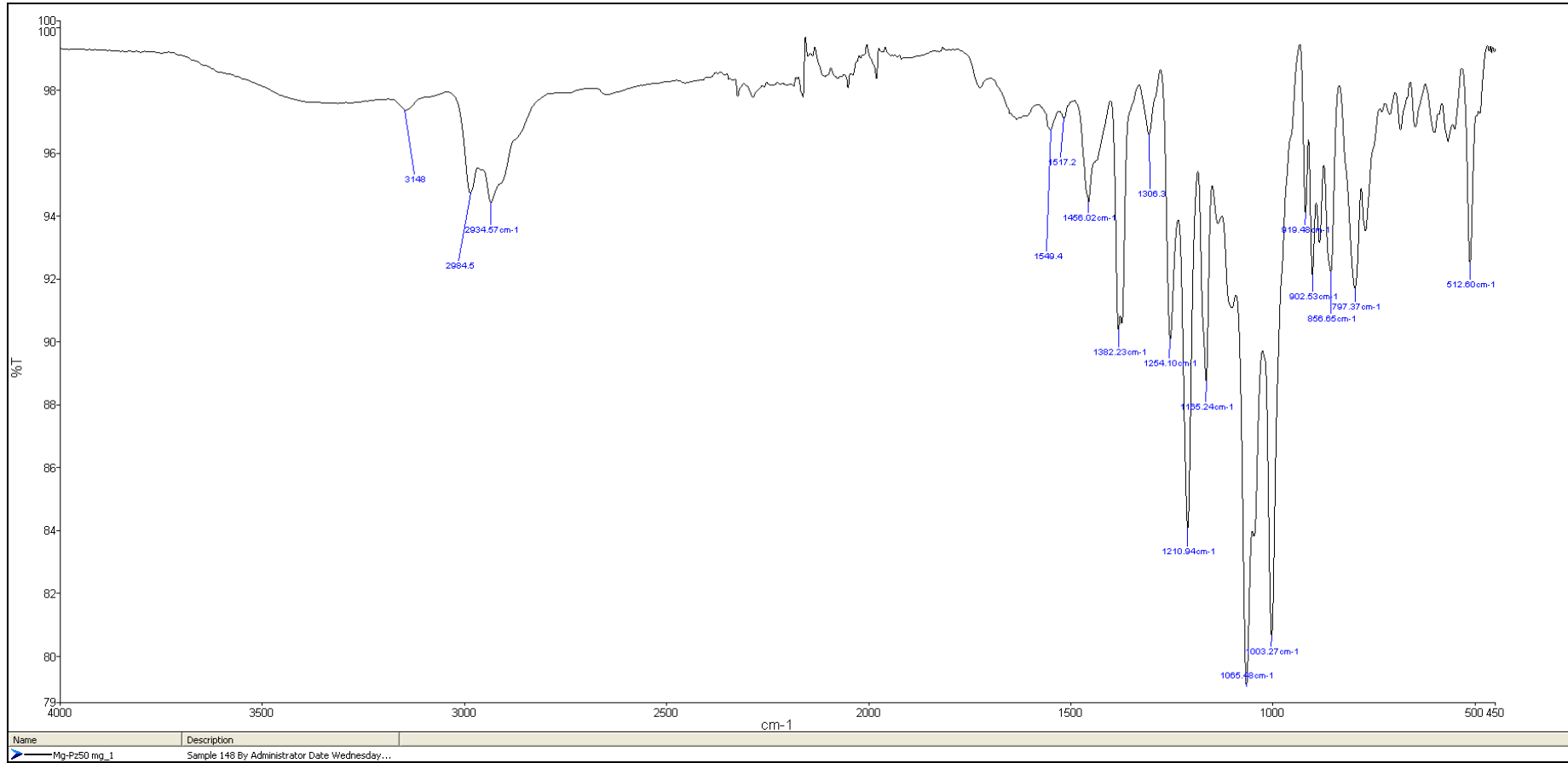
Ek A.15: 4) Nolu bileşğin ^{13}C -NMR Spektrumu



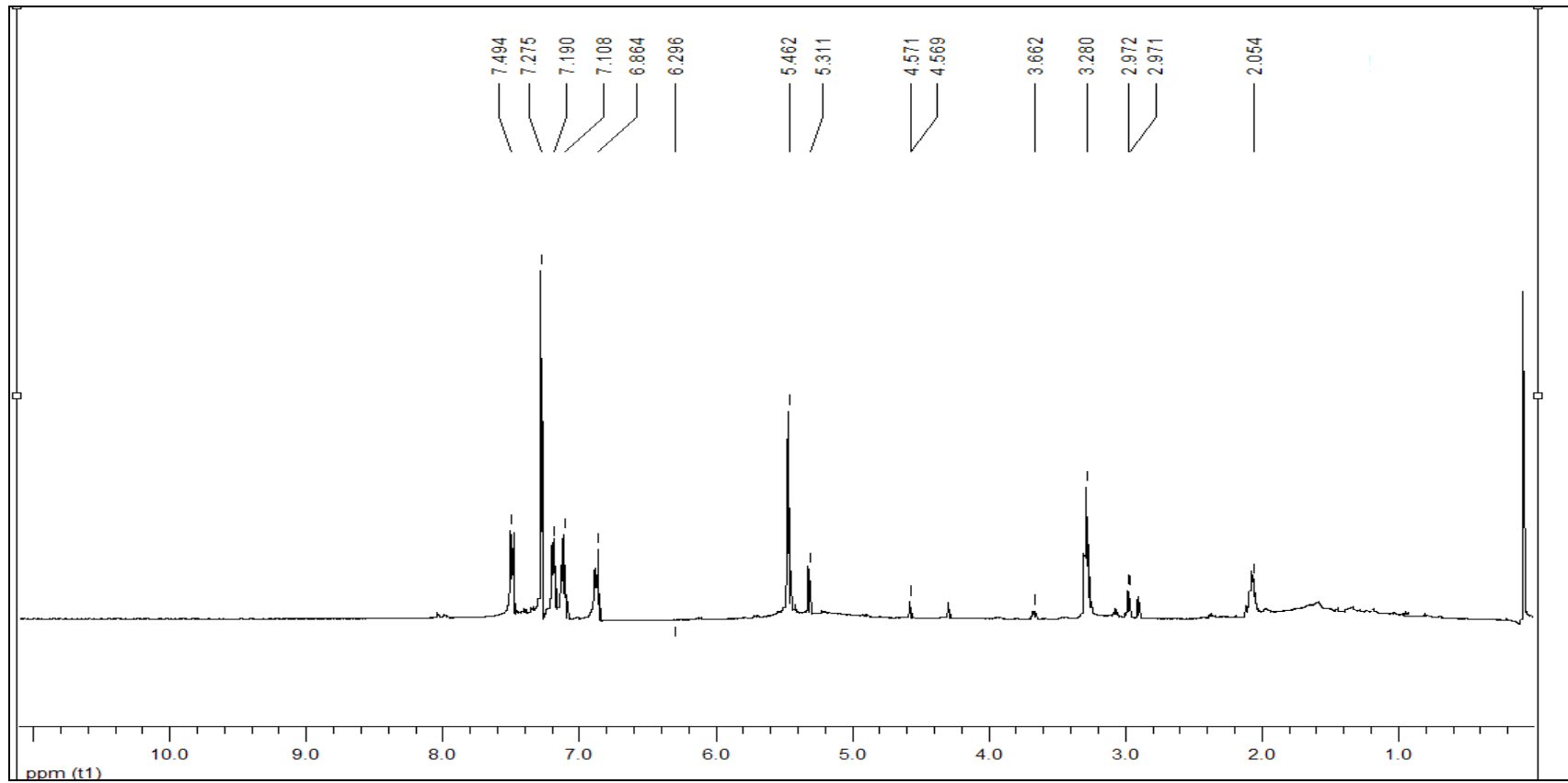
Ek A.16: (4) Nolu bileşigin Kütle Spektrumu



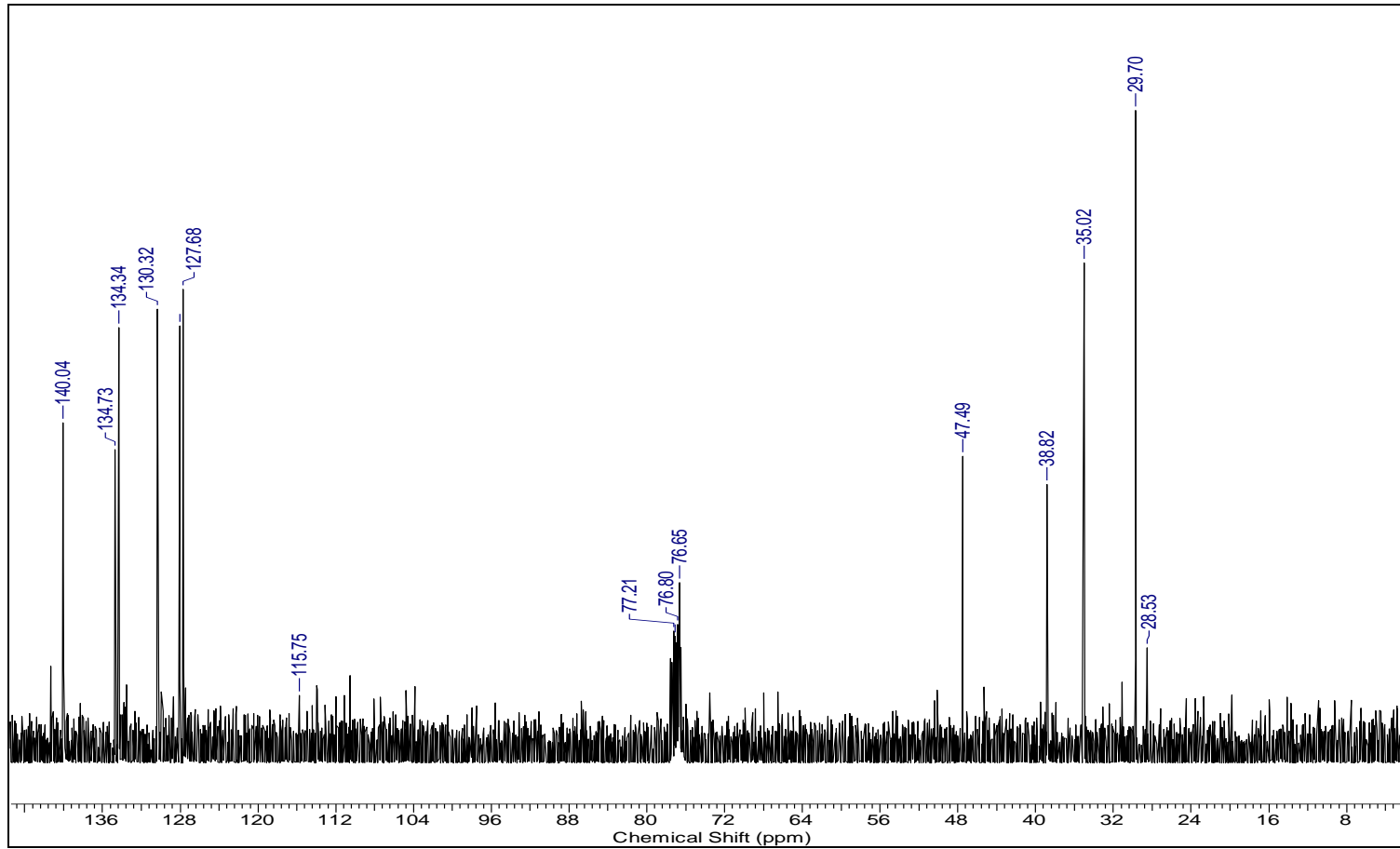
Ek A.17: (4) Nolu bileşğin X-Ray Diyagramı



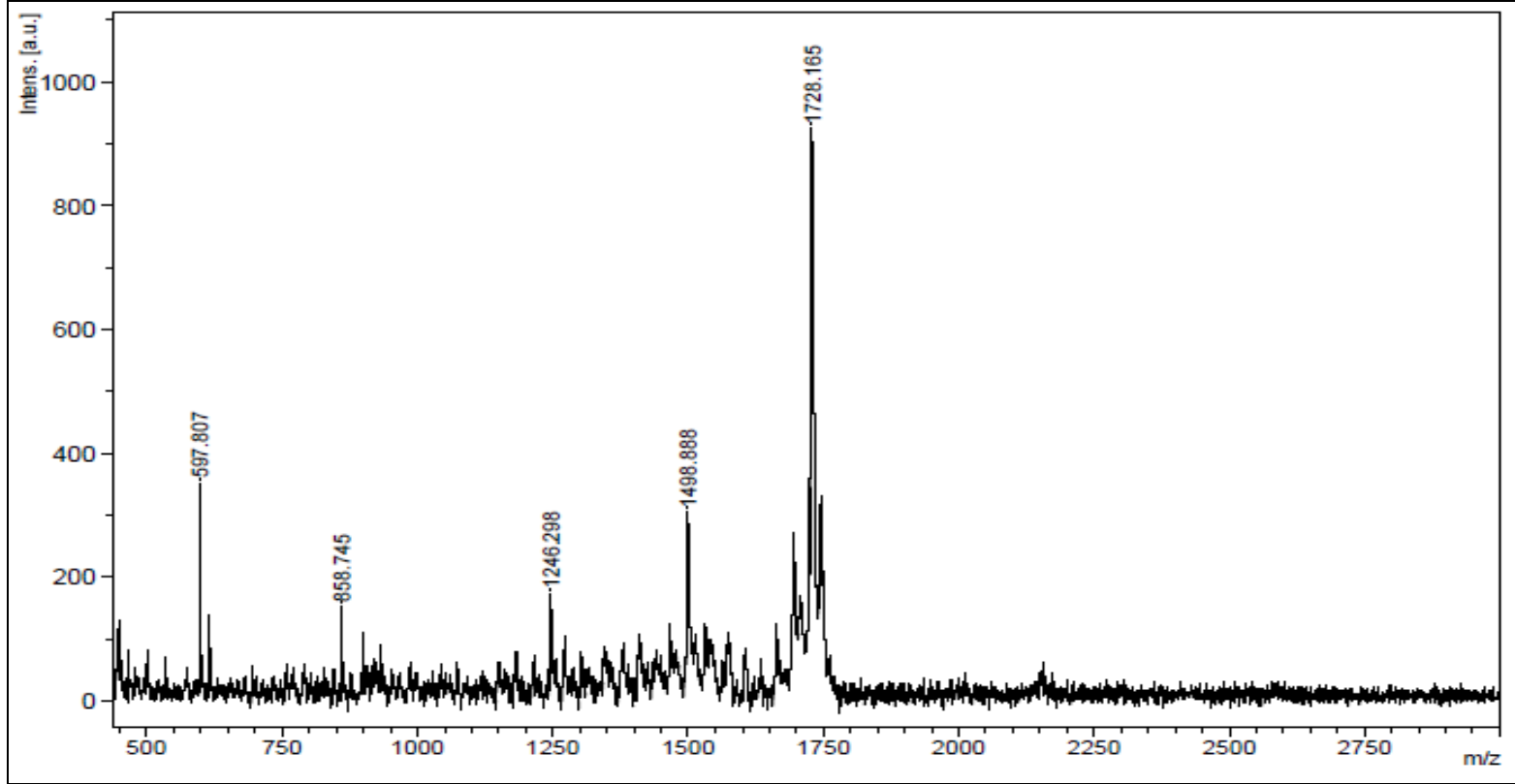
Ek A.18: (5) Nolu bileşğin IR Spektrumu



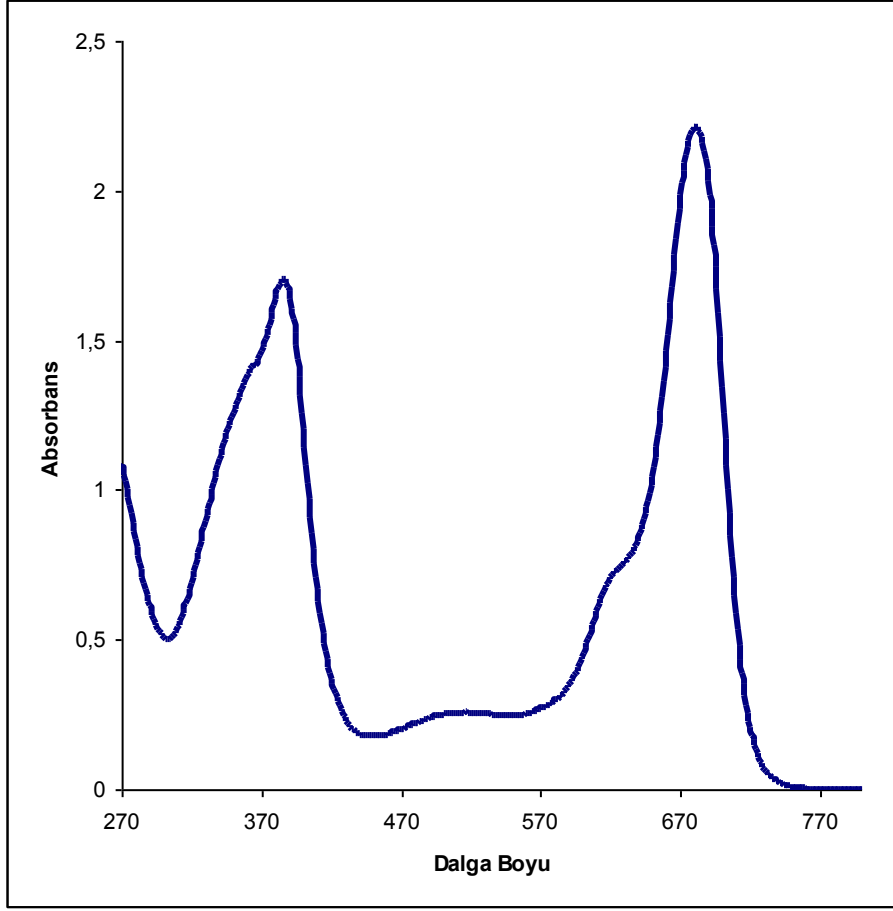
Ek A.19: (5) Nolu bileşiğin ¹H-NMR Spektrumu



Ek A.20 : (5) Nolu bileşğin ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek A.21: (5) Nolu bileşigin Kütle Spektrumu



Ek A.22: (5) Nolu bileşğin UV-Vis Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burak YILDIZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Üsküdar/ 03.04.1986

Lisans Üniversite : Pamukkale Ünivesitesi

Elektronik posta : Burak.yildiz.24@hotmail.com

İletişim Adresi : Kazım Karabekir mah. Erzurum cad. No:63/2
Ümraniye/İSTANBUL

Ulusal Bildiriler :

Yıldız, B., Bayğu, Y., Kabay, N., Gök, Y. “S₂O₂ Donör Atomları İçeren Makrosiklik Gruplar Taşıyan Yeni Bir Mağnezyum Porfirazinin Sentezi ve Karakterizasyonu” XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, (Fethiye, Muğla)

Yıldız, B., Bayğu, Y., Dal, H., Gök, Y., “O₂S₂ ve S₄ Kalkojen Gruplara Sahip 15 Üyeli Makrosiklik Gruplar Taşıyan Yeni Magnezyum Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” 27. Ulusal Kimya Kongresi, 2015 (Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi)