



**ÇİNKO(II) ve BAKIR(II) DİPİRRİNATO
KATENATLARIN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Esra TUNER

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

2016

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇİNKO(II) ve BAKIR(II) DİPİRRİNATO
KATENATLARIN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Esra TUNER

**KİMYA ANABİLİM DALI
Anorganik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**ÇİNKO(II) VE BAKIR(II) DİPİRİNATO KATENATLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR danışmanlığında, Esra TUNER tarafından hazırlanan bu çalışma, 16/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Arif DAŞTAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fazlı SÖZMEN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 18.05/2016 tarih ve 21...../...21..... nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 112T666

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇİNKO(II) ve BAKIR(II) DİPİRRİNATO KATENATLARIN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Esra TUNER

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

Bu çalışmada, supramoleküler türlere farklı uygulama alanları kazandırabilecek yeni dipirrinato türevlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Özellikle nanokimya alanında cihaz uygulamalarına sahip olabilecek bu tür karmaşık supramoleküller, moleküler anahtarların (molecular switch) elde edilmesinde kullanılmaktadırlar. Katenanların sentezinde, metal koordinasyonuna dayalı bir sentez yaklaşımı benimsenmiş ve hazırlanan dipirrin esaslı ligand, olefin metatez reaksiyonuyla halkalaştırılarak metal içeren katenat formunda elde edilmiştir. Elde edilen metal komplekslerinin fotofiziksel özellikleri de belirlenmiştir. Genel olarak literatürde bipiridin ve terpiridin esaslı metal-ligand komplekslerinin hazırlanması ve bunların metatez reaksiyonlarında metal olarak bakır(I) iyonlarından yararlanılmaktadır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise, bir çinko(II) ve bakır(II) dipirrinato kompleksinin metatez reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilecek sonuçların daha önce örneği olmayan yeni katenatların tasarım ve sentezleri için yol açacağına inanılmaktadır.

2016, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: Dipirrinler, metal dipirrinato kompleksleri, katenatlar, halka kapanması olefin metatez reaksiyonu

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC(II) and COPPER(II) DIPYRRINATO CATENATES

Esra TUNER

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Özgür Altan BOZDEMİR

In this study, the aim is to synthesize novel dipyrinato derivatives that may open up new application areas for complex supramolecular species. This type of supramolecules, which especially can have device applications in nanochemistry, have been used in the construction of molecular switches. In the synthesis of catenates, a synthetic protocol based on the metal coordination was applied and the metal-catenate complexes were obtained by means of the cyclization of the prepared dipyrin via an olefin metathesis reaction. The photophysical properties of metal-catenate complexes were also determined. Generally in the literature, copper (I) ion is used for the preparation of bipyridine and terpyridine based metal-ligand complexes and for their metathesis reactions. In this study, metathesis reactions of zinc(II) and copper(II) dipyrinato complexes were carried out. We believe that the results of this thesis study will pave the way for the design and synthesis of unprecedented catenates in the future.

2016, 79 pages

Keywords: Dipyrins, metal dipyrinato complexes, catenates, ring closing olefin metathesis reaction

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, TÜBİTAK (Proje No: 112T666) tarafından desteklenmiş olup Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Sayın Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmayı maddi açıdan destekleyen bu iki kuruma ve aynı zamanda bana maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmaların her aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR'e

X-Ray analizlerinin alınmasında göstermiş olduğu titiz çalışmalarından dolayı Sayın Prof. Dr. Ertan ŞAHİN'e, NMR spektrumlarının alınmasında yorumlanmasında gösterdikleri titiz çalışmalarından dolayı Sayın Prof. Dr. Cavit KAZAZ, Sayın Uzm. Barış ANIL'a, fotofiziksel ölçüm ve karakterizasyon yardımları için Sayın Uzm. Dr. Murat ACAR'a

Bu çalışma esnasında aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum, bilgi ve tecrübelerinden sürekli faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Bilal NİŞANCI, Sayın Doç. Dr. Önder METİN, Sayın Uzm. Erbay KALAY, Sayın Hasan CAN, Sayın Ufuk Nusret KARAVAIZOĞLU, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdin DALKILIÇ, Sayın Sevgi ŞURGUN, Sayın Işıl Gökçen KIZILKAYA'ya ve maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Esra TUNER

Mayıs 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Literatür Özetleri	3
2.2. Amaç	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	32
3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	32
3.3. Sentezler	33
3.3.1. Trietilenglikolmonoallileter (70)'in sentezi	33
3.3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (71)'in sentezi	33
3.3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (72)'nin sentezi	34
3.3.4. N- <i>t</i> -bütoksikarbonilpirol (73)'ün sentezi.....	35
3.3.5. N- <i>t</i> -bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (74)'ün sentezi.....	36
3.3.6. N- <i>t</i> -bütoksikarbonil-2-arilpirol (75)'in sentezi	37
3.3.7. 2-Arilpirol (76)'nin sentezi	38
3.3.8. Dipirrin (77)'nin sentezi.....	39
3.3.9. Zn-Dipirrinato Kompleksi (78)'nin sentez.....	40
3.3.10. Zn-Katenat (79)'un sentezi.....	41
3.3.11. Cu-Dipirrinato Kompleksi (80)'in sentez.....	42
3.3.12. Cu-Katenat (81)'in sentezi	43
4. ARAŞTIRMA ve BULGULARI	44
4.1. Trietilenglikolmonoallileter (70)'in sentezi	44
4.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (71)'in sentezi	44
4.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (72)'nin sentezi	45

4.4. N- <i>t</i> -bütoksikarbonilpirol (73)'ün sentezi.....	46
4.5. N- <i>t</i> -bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (74)'ün sentezi.....	46
4.6. N- <i>t</i> -bütoksikarbonil-2-arilpirol (75)'in sentezi	47
4.7. 2-Arilpirol (76)'nın sentezi	48
4.8. Dipirrin (77)'nin sentezi.....	48
4.9. Zn(II)-Dipirrinato Kompleksi (78)'in sentezi	49
4.10. Zn(II)-Katenat (79)'un sentezi	51
4.11. Cu(II)-Dipirrinato Kompleksi (80)'in sentezi	52
4.12. Cu(II)-Katenat (81)'in sentezi.....	53
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	54
KAYNAKLAR	60
EKLER.....	64
EK 1. ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Spektrumları.....	64
EK 2. Kütle Spektrumları.....	74
EK 3. Absorbans ve Emisyon Spekturumları	76
EK 4. X-Işını Yapı Analizi Spektrumları.....	78
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

18-C-6	: [18]crown-6
BODIPY	: Bor-dipirrometen
BPP34C10	: Bis- <i>p</i> -fenil[34]crown-10
CuAAC	: Bakır katalizli azid-alkin katılma reaksiyonu
d	: Dublet
DCM	: Diklormetan
DDQ	: 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DIPA	: Diizopropilamin
DMAP	: 4-dimetilaminopiridin
DMF	: Dimetilformamid
dpp	: 2,9-difenil-1,10-fenantrolin
DTT	: Treo-1,4-dimerkapto-2,3-bütandiol
m	: Multiplet
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
ppm	: Milyonda bir kısım (Parts Per Million)
q	: Kuvartet
RCM	: Ring closing metathesis reaction
s	: Singlet
t	: Triplet
THF	: Tetrahidrofuran
Ts	: Tosil (<i>p</i> -Toluensulfonil)
TNP57C15	: Trisnafto[57]crown-10

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. [2]katenanın şematik gösterimi	3
Şekil 2.2. 1 numaralı katenan 2 ve 3 numaralı iki makrohalkalı yapının topolojik izomeridir.	4
Şekil 2.3. Katenan ve rotaksan sentezinde kullanılan temel yöntem	5
Şekil 2.4. Wasserman'ın istatistiksel katenan sentezi	5
Şekil 2.5. π - π istiflenme etkileşimi yöntemi ile [2]-katenan sentezi	6
Şekil 2.6. Little blue box ve big blue box makrohalkaları	7
Şekil 2.7. Olimpiadan (<i>olympiadane</i>)	7
Şekil 2.8. [5]katenan (Olimpiadan) sentezi	8
Şekil 2.9. Hidrojen bağı etkileşimi ile [2]katenan sentezi	9
Şekil 2.10. Bir oktahedral metal kompleksi kullanılarak moleküler düğüm sentezi	10
Şekil 2.11. Rotaksanların yüksek verimlerle sentezi	10
Şekil 2.12. Metal yönlendirmeli [2]katenat sentezi	12
Şekil 2.13. Metal yönlendirmeli [2]katenat sentezi	13
Şekil 2.14. Kiral [2]katenat	13
Şekil 2.15. Metal yönlendirmeli halka kapanması olefin metatez reaksiyonu ile [2]katenat ve [2]katenand sentezi	15
Şekil 2.16. Makrohalka kullanılarak metal yönlendirmeli halka kapanması olefin metatez reaksiyonu ile [2]katenat ve [2]katenand sentezi	16
Şekil 2.17. a) İki değerli yumuşak metal iyonlarını kenetleyebilen nötr piridin-2,6-diimino liganlar b) Üç değerli metal iyonlarını kenetleyebilen <i>bis</i> -anyonik piridin-2,6-dikarboksiamido ligandlar	17
Şekil 2.18. Co(III) metal iyonu şablonlu [2]katenat sentezi	19
Şekil 2.19. Mekanik bağ oluşumunu destekleyen ligandları yönlendiren hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri	20
Şekil 2.20. Sauvage'ın [3]katenan sentezi	21
Şekil 2.21. Bis-makrohalka [2]katenat sentezi	22
Şekil 2.22. Click reaksiyonlarıyla simetrik olmayan [3]katenan sentezi	23
Şekil 2.23. Nitschke'nin [2]katenat sentezi	24

Şekil 2.24. Dipirrinlerin genel yapısı ve numaralandırılma sistemi	25
Şekil 2.25. Asit katalizli kondenzasyona bağlı dipirrin sentez yöntemi	26
Şekil 2.26. Dipirrometan türevlerinin oksidasyonu ile dipirrin sentezi	26
Şekil 2.27. Rothemund tipi porfirin sentezinden elde edilen Çinko(II) dipirrinato kompleksi	27
Şekil 2.28. Metal dipirrinato komplekslerinde gözlenen tetrahedral geometri	28
Şekil 2.29. Oktahedral Kobalt(III) dipirrinato kompleksi	29
Şekil 2.30. Oktahedral Demir(III) dipirrinato kompleksi	29
Şekil 2.31. Işık hasat edebilen porfirin-Zn(II) dipirrinato-porfirin üçlüsü	30
Şekil 2.32. Pd(II) dipirrinato kompleksinin Suzuki kenetleme reaksiyonu ile sentezi...	30
Şekil 3.1. Trietilenglikolmonoallileter (70)'in sentezi.....	33
Şekil 3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (71)'in sentezi	33
Şekil 3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (72)'nin sentezi	34
Şekil 3.4. N- <i>t</i> -bütoksikarbonilpirol (73)'ün sentezi	35
Şekil 3.5. N- <i>t</i> -bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (74)'ün sentezi	36
Şekil 3.6. N- <i>t</i> -bütoksikarbonil-2-arilpirol (75)'in sentezi	37
Şekil 3.7. 2-Arilpirol (76)'nın sentezi	38
Şekil 3.8. Dipirrin (77)'nin sentezi	39
Şekil 3.9. Zn-Dipirrinato Kompleksi (78)'nin sentezi	40
Şekil 3.10. Zn-Katenat (79)'un sentezi	41
Şekil 3.11. Cu-Dipirrinato Kompleksi (80)'in sentezi	42
Şekil 3.12. Cu-Katenat (81)'in sentezi	43
Şekil 5.1. ¹ H-NMR spektrumları (a) dipirrin ligandı 77 (b) çinko(II) dipirrinato kompleksi 78 (c) çinko(II) dipirrinato katenat 79	55
Şekil 5.2. Dipirrin ligandı 77, çinko(II) dipirrinato kompleksi 78 ve çinko(II) dipirrinato katenat kompleksi 79'un normalize edilmiş UV-Vis absorpsiyon grafığı	57
Şekil 5.3. Dipirrin ligandı 77, çinko(II) dipirrinato kompleksi 78 ve çinko(II) dipirrinato katenat kompleksi 79'un normalize edilmiş Floresans grafığı	58
Şekil 5.4. Çinko(II) dipirrinato katenat 79'un uzay dolgu modeli.....	59

Şekil 5.5. Dipirrin ligandı **77**, bakır(II) dipirrinato kompleksi **80**'in normalize edilmiş UV-Vis absorpsiyon grafiği..... 59



1.GİRİŞ

Supramoleküler kimya, 1987 yılında bu alandaki çalışmasıyla Nobel ödülü kazanan Jean Marie Lehn tarafından ‘moleküllerarası bağların ve moleküler toplulukların kimyası’ olarak tanımlanmıştır. Bu kavrama molekülün ötesinde kimya da denilebilir. Aslında supramoleküler kimya bir ev sahibi ve bir konuk arasındaki *non*-kovalent etkileşimlerdir. Elektrostatik etkileşimler, van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağı ve solvofobik etkileşimler gibi *non*-kovalent etkileşimler tersinir karakterdedirler.

Günümüzde supramoleküler kimya, Host-Guest (ev sahibi-konuk) ve Self Assembly (kendiliğinden bir araya gelme) olarak incelenebilir. Ancak iki başlığı birbirinden ayıran fark, türlerin boyutları ve şekilleridir. Bir host molekülü, Lewis bazı özelliğindeki donör atomları gibi bağlanma alanlarından oluşan tür iken guest ise Lewis asidi metal katyonları gibi bağlanma alanlarına sahip bir türdür. Self assembly ise iki veya daha fazla bileşenin *non*-kovalent etkileşimlerle bir arada tutulan daha büyük moleküller oluşturmak üzere kendiliğinden ve tersinir bir şekilde bir araya gelmesidir.

Supramoleküler kimya, makrohalka kimyanın gelişmesiyle ve metal iyonları için geliştirilen makrohalka ligandlarının ortaya çıkışıyla başlamıştır. Bu konuda önemli dört sistem, Curtis, Busch, Jager ve Pedersen grupları tarafından sentezlenmiştir. Bu sistemler, doğal olarak oluşan makrohalkalarından geliştirilmiştir (Curtis *et al.*1961; Busch *et al.* 1964; Jager *et al.* 1964; Pedersen *et al.* 1967).

Supramoleküler kimyanın bir üyesi olan katenanlar, biyolojide iç içe geçmiş halkaların analogları (DNA ve proteinler) ve topolojik özellikleri açısından çok önemli moleküler sistemlerdir. Moleküler makineler, koordinasyon kimyası ve materyal bilimi açısından umut vericidirler. Ayrıca moleküler elektronik ve bilgi depolama aygıtlarında tamamlayıcı parça ya da biyolojik moleküler motorların modelleri olarak da kullanılabilirler.

Halka kapanma metatezi (Ring Closing Metathesis, RCM), ılıman koşullar altında ve yüksek verimlerde makrohalkalı bileşiklerin sentezi için başarılı bir şekilde

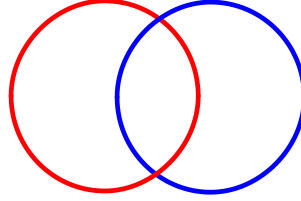
kullanılmaktadır. Özellikle Grubbs katalizörünün, ılıman koşullarda etkin hale gelmesine ek olarak, kimyasal fonksiyonların büyük bir çeşidinde de toleranslı ve kullanımını kolaydır.

Bu tez kapsamında, metal dipirrinato komplekslerinden faydalanılarak katenan türevleri sentezlemek için yola çıkılmış ve literatürde daha önce metal yönlendirmeli katenan ve rotaksan sentezi için dipirrinlerin iç içe geçmiş moleküller olarak birbirlerine bağlanmalarından yararlanılmaması üzerine yeni bir yöntem geliştirmek istenmiştir. Öncelikle dipirrin türevleri sentezlenmiş ve hem saflaştırma hem de NMR karakterizasyonu kolay olduğundan çinko kompleksinin en uygun yapı olduğuna karar verilmiştir. Bu kompleks daha sonra termodinamik kontrollü bir reaksiyon olan ve ikinci jenerasyon Grubbs katalizörü kullanılan olefin metatez reaksiyonuna tabi tutulmuş ve amaçlanan katenat sentezlenmiştir. Ayrıca aynı molekülün bakır kompleksi de sentezlenmiştir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

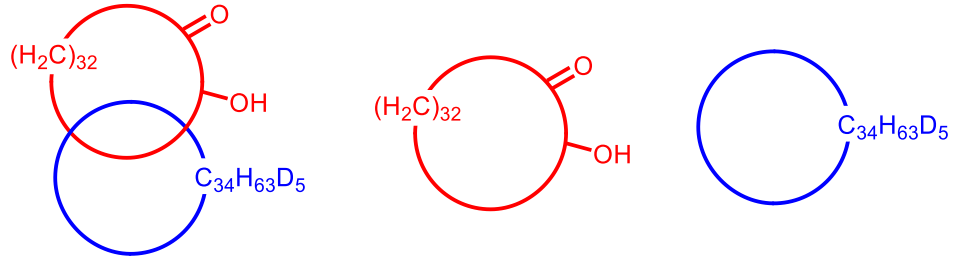
2.1. Literatür Özetleri

Aralarında herhangi bir kimyasal etkileşim bulunmayan iki veya daha fazla halkalı yapının, mekanik olarak iç içe geçmesiyle (mechanical interlocking) oluşan supramoleküler yapılara katenan (catenane, Latince *catena*: zincir) denir (Şekil 2.1) (Breault *et al.* 1999). Bu tür mekanik olarak iç içe geçmiş makrohalkaların birbirlerinden ayrılabilmesi için, yapıyı oluşturan kimyasal bağlardan birinin kırılması gerekmektedir. Katenanlar iç içe geçen halkaların sayısına göre adlandırılır. Örneğin; bir [2]katenan, iç içe geçmiş iki adet halkadan oluşur (Şekil 2.1). [n]katenand (catenand) ve [n]katenat (catenate) terimleri spesifik bir biçimde, iç içe geçmiş halkaların metal kompleksi oluşumuyla sentezlenmeleri halinde kullanılırlar. Bu durumda katenand (catenand) metal içermeyen serbest katenan ligandı olup; bir metal varlığında katenat (catenate) kompleksi meydana gelmektedir (Kern *et al.* 2003).



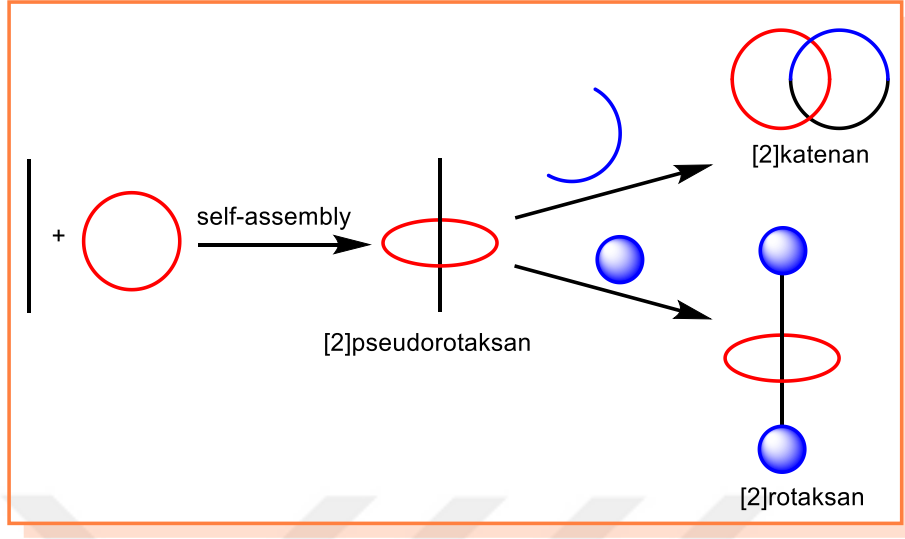
Şekil 2.1. [2]katenanın şematik gösterimi

Bağlı katenan yapılarındaki iki halka, atomlar ya da bağlar açısından bağlanmamış makrohalkalardan hiçbir şekilde farklı değildir. Bu iki yapı birbirinin topolojik izomerleridir ve kimyasal olarak birbirlerinden farklıdırlar (Şekil 2.2) (Amabilino *et al.* 1995).



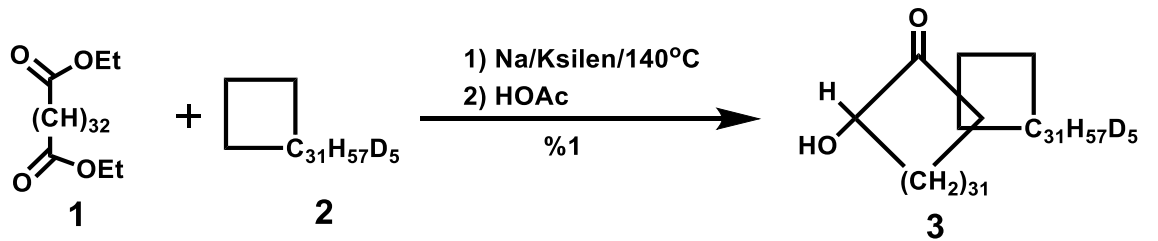
Şekil 2.2. 1 numaralı katenan 2 ve 3 numaralı iki makrohalkalı yapının topolojik izomeridir.

Katenanlar ve bir makrohalka içerisinden uzun ve lineer bir molekülün geçmesiyle elde edilen rotaksanlar (Latince *rota*: teker, *axle*: aks), iç içe geçmiş supramoleküler sistemlerin en önemli iki üyesidirler. Bu kompleks supramoleküler türlerin yüksek verimlerle sentezi, sentetik supramoleküler kimyanın en önemli hedeflerinden birisidir (Beves *et al.* 2011). Sentetik topolojik izomerlerin örnekleri hala nadir olmasına rağmen bu gibi yapıların çok sayıda örnekleri vardır. Özellikle, doğada DNA katenanların mekanik olarak iç içe geçmiş topolojileri tespit edilmiştir ve ilk DNA katenan insan hücrelerinin mitokondrisinde Vinograd tarafından keşfedilmiştir (Hudson *et al.* 1967; Clayton *et al.* 1967). Katenanlar DNA halkasının kopyalanması sırasında oluşmaktadır (Jaenisch *et al.* 1973). Bu bilgiler ışığında, insan yapımı nükleik asit bazlı katenanların sentezi de mümkün olmuştur (Liu *et al.* 2008; Han *et al.* 2010; Schmidt *et al.* 2011). Bu tür yapıların sentezi için günümüzde kullanılan genel yöntem, yönlendirmeli (directed) sentez olarak adlandırılır. Bu yöntemde elektrostatik veya hidrojen bağı etkileşimlerinin ya da bir metal iyonununun şablon olarak kullanılması ile kendiliğinden oluşan bir pseudorotaksan (ev sahibi-konuk bileşiği) oluşur ve halkalaşma sonucunda katenan ve iki uçtan hacimli bir grubun bağlanması ile de rotaksan sentezleri gerçekleşir (Şekil 2.3) (Griffiths *et al.* 2008).



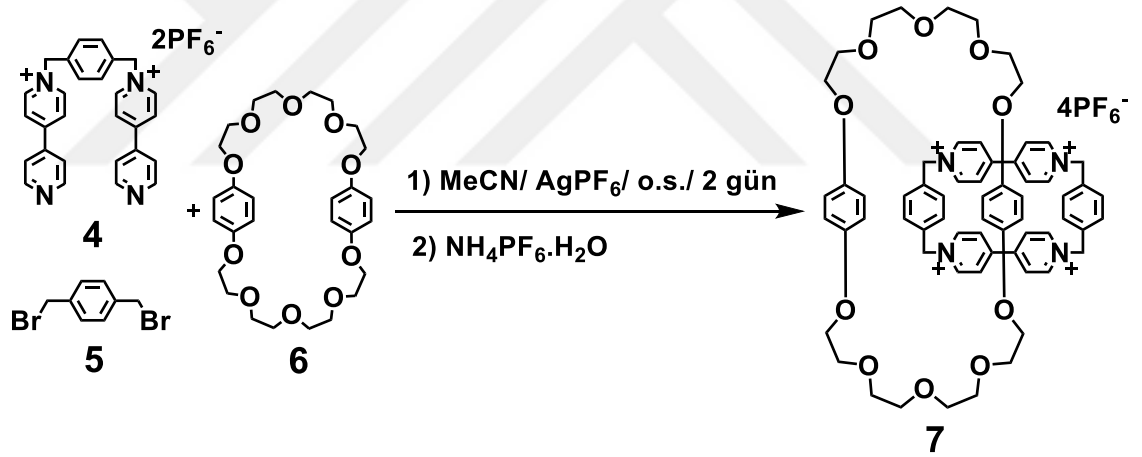
Şekil 2.3. Katenan ve rotaksan sentezinde kullanılan temel yöntem

Günümüzde kullanılan bu genel yöntemin aksine katenan sentezinde kullanılan ilk yaklaşım istatistiksel yaklaşımdır. Bu yaklaşım ilk defa 1960 yılında Wasserman tarafından uygulanmıştır. Bu yaklaşım lineer bir türevin makrohalkanın oluşumu sırasında makrohalkanın içerisinden geçmesine dayanmaktadır. Wasserman basit bir sikloalkan için, en az yirmi karbonlu bir halkanın gerekeceğini öne sürmüştür. Büyük bir halkanın ortasından geçmek kolay olabilir ancak bu durumda da halka kapanma reaksiyonunun verimi düşük olacaktır. Bu nedenle hedef moleküllerin sentezinde bu yöntem oldukça düşük verimle (%1 civarında) gerçekleştirilmiş ve [2]katenan **3** elde edilmiştir. Bu nedenle sentetik olarak kullanılabilir bir yöntem değildir (Şekil 2.4) (Wasserman *et al.* 1960).



Şekil 2.4. Wasserman'ın istatistiksel katenan sentezi

Katenan sentezinde yaygın bir şekilde kullanılan yönlendirmeli yöntemlerden ilki, elektron donör ve elektron akseptör aromatik halkalar arasındaki π - π istiflenme etkileşimlerine dayanan yöntemdir. Ev sahibi- konuk kimya alanındaki muazzam ilerleme ile birlikte şablon yönlendirmeli sentez kavramının tanıtılmasını takiben; çoğu araştırma, donör/akseptör katenanlar ve onların yapılarındaki çeşitli varyasyonların etkin sentezlerine yöneltilmiştir. Katenanların dinamik özelliklerini, katenanlaşmalarını yöneten fiziksel özellikleri ve oluşum mekanizmasını anlamak için boyutların, bileşen geometrilerinin ve sistematik olarak her iki makrohalkanın elektron verme yeterliliklerinin değiştirilerek incelenmesi gerekir. Buna ek olarak, π donör ve π akseptör arasındaki π - π istiflenme etkileşimleri sayesinde bir donör/akseptör [2]katenanda bulunan iki makrohalka bileşen arasında iletişim kurmak mümkündür (Alcade 2003, 2004).

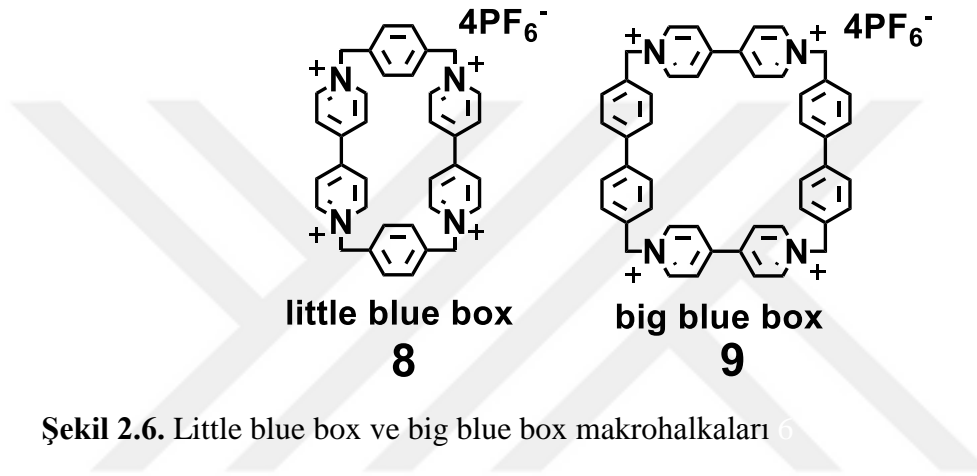


Şekil 2.5. π - π istiflenme etkileşimi yöntemi ile [2]-katenan sentezi

Donör-akseptör bazlı [2]katenanların ilk sentezi, Stoddart ve grubu tarafından 1989 yılında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.5.'de görüldüğü üzere bu sentez, elektronca fakir bipyridinyum dikasyonu **4**, 1,4-bisbromometil benzen **5** ve elektronca zengin bis-*p*-fenil[34]crown-10 (BPP34C10) **6**'nın asetonitril içerisinde reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon mekanizmasında oluşan ara ürün tek tek bileşenlerinden termodinamik olarak daha kararlı olan bir pseudorotaksandır. Reaksiyonun son basamağında ise π - π etkileşimleri sayesinde [2]katenan **7**, %70 verimle elde edilmiştir (Ashton *et al.* 1989). Günümüzde bu yöntem ve daha

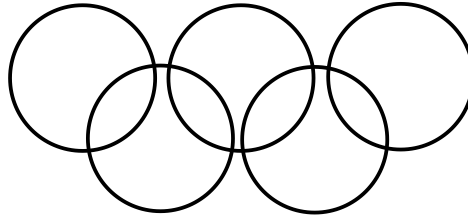
geliştirilmiş modifikasyonları elektron donör-elektron akseptör türünde katenanların, rotaksanların ve başka iç içe geçmiş moleküllerin sentezinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Şekil 2.5) (Amabilino *et al.* 1995).

Stoddart ve grubu daha büyük katenanlar elde etmek istemiş ve bunun için daha büyük elektronca fakir bir akseptörün gerekeceğini düşünmüşlerdir. Bu nedenle ‘big blue box’ adı verilen halka **9**’u sentezlemişlerdir (Şekil 2.6) (Amabilino *et al.* 1994).

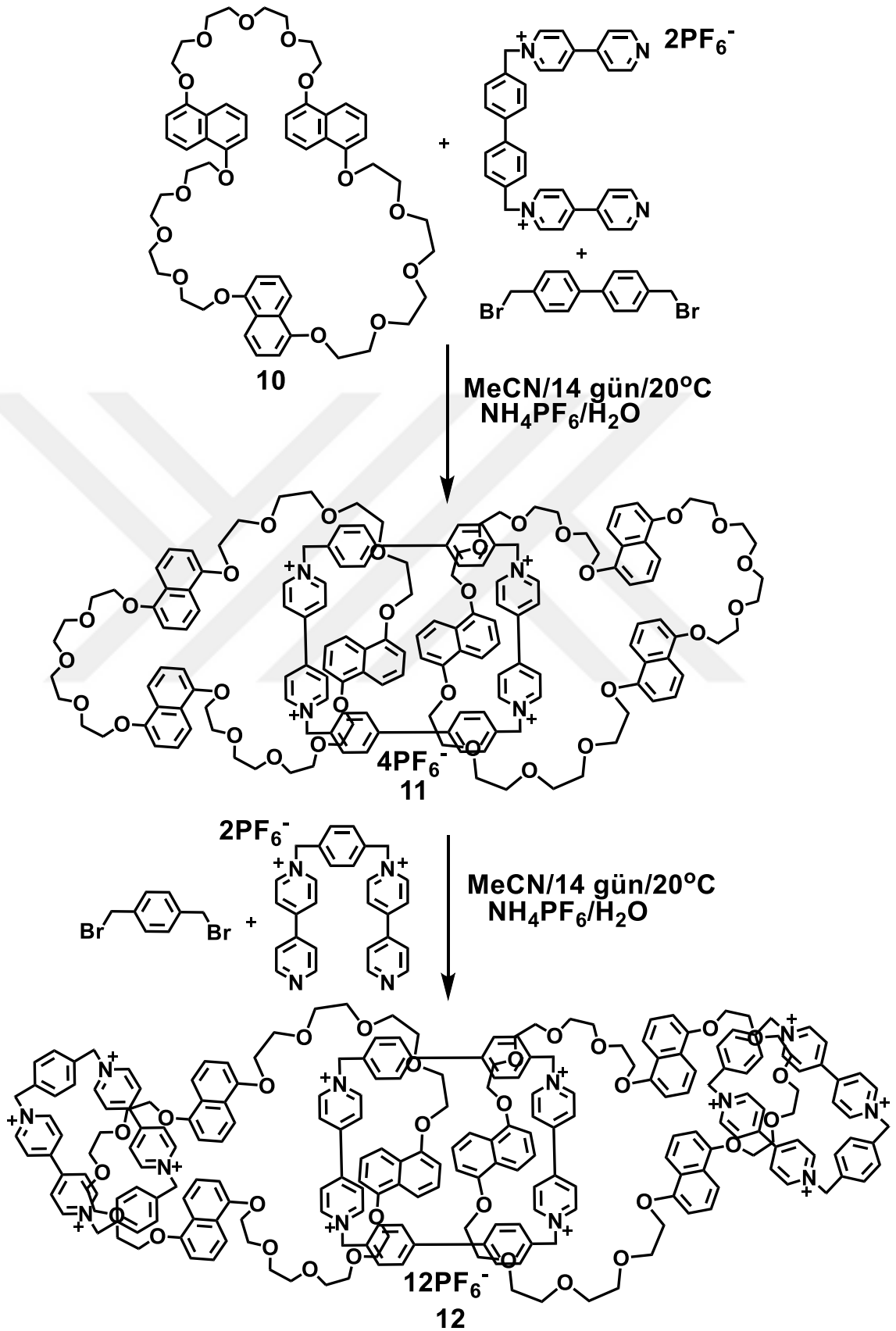


Şekil 2.6. Little blue box ve big blue box makrohalkaları

Aynı grup, [5]katenan elde etmek için trisnafto[57]crown-15 (TNP57C15) **10** bileşiği ile big blue box **9**’u reaksiyona sokarak %6 verimle [3]katenan **11**’i elde etmişlerdir. Daha sonra sentezlenen [3]katenan **11** ile little blue box **8**’i reaksiyona sokarak sırasıyla katı mor renkli [4]katenan’ı %31 verimle ve yine katı mor renkli [5]katenan **12**’yi ise %5 verimle elde etmişlerdir. Sentezlenen bu bileşiğe ise ‘olimpiadan’ adı verilmiştir (Şekil 2.8) (Amabilino *et al.* 1994).

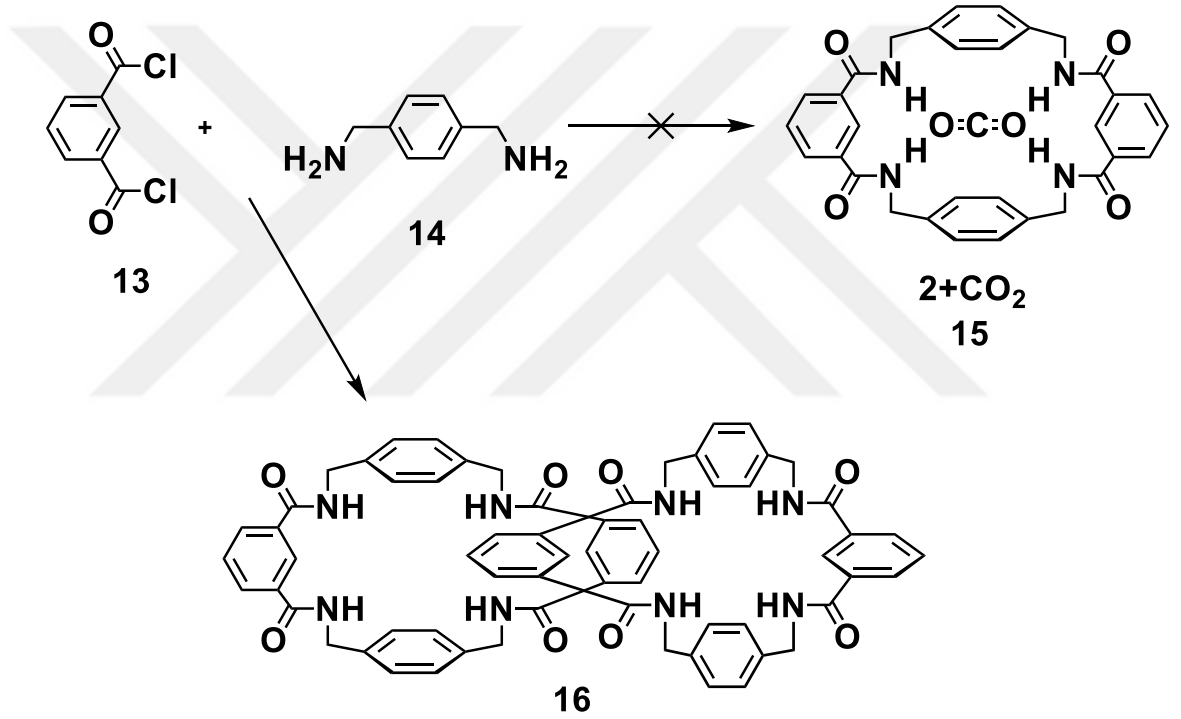


Şekil.2.7. Olimpiadan (*olympiadane*)



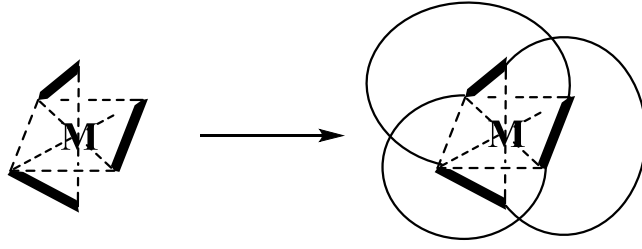
Şekil 2.8. [5]katenan (Olimpiadan) sentezi

Katenan sentezinde hidrojen bağı etkileşimleri de kullanılmaktadır. Küçük gaz molekülleri için bir kimyasal sensör sentezlemek isteyen Leigh ve grubu, karbondioksit için potansiyel bir moleküler reseptör olarak basit bir amid makrohalkası tasarlamışlar ve moleküler modelleme ile bu makrohalka ile karbondioksitin etkileşiminin uygun olduğunu belirlemişlerdir. Ancak sentezde istenen molekül **15**'in aksine yeni bir amid bazlı [2]katenan **16** elde edilmiştir. Bu katenan, molekül içi hidrojen bağları ile dört aromatik halka arasındaki π -istiflenme etkileşimleri sayesinde kendiliğinden bir araya gelen bir yapıdır (Şekil 2.9) (Johnston *et al.* 1995).



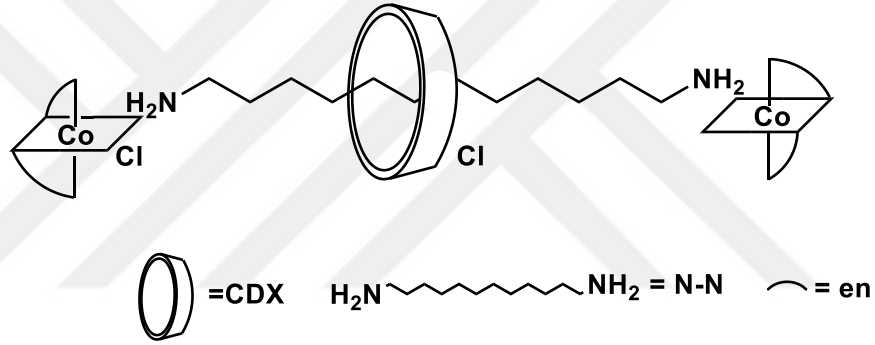
Şekil 2.9. Hidrojen bağı etkileşimi ile [2]katenan sentezi

Mekanik olarak kenetlenmiş moleküllerin sentezinde yönlendirme için organik ligandların metal iyonlarına koordinasyonundan faydalanılmıştır. Bu amaçla Sokolov ve grubu 1973 yılında oktahedral yapıda metal komplekslerinin hem katenan hem de moleküler düğümler (knots) olarak adlandırılan yapıların sentezinde kullanabileceklerini öne sürmüşlerdir (Şekil 2.10) (Sokolov *et al.* 1973).



Şekil 2.10. Bir oktahedral metal kompleksi kullanılarak moleküler düğüm sentezi

1981 yılında Ogino ve grubu ise siklodekstrin içeren rotaksanların sentezinde durdurucu olarak metal komplekslerinden yararlanmayı başarmışlardır (Şekil 2.11) (Ogino *et al.* 1981).



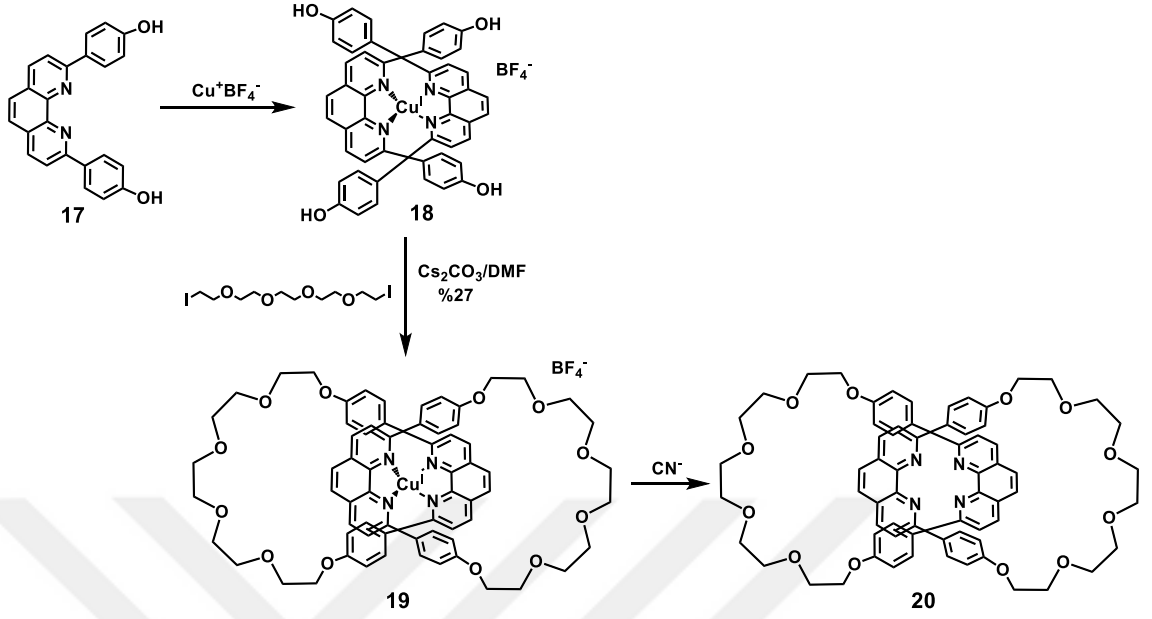
Şekil 2.11. Rotaksanların yüksek verimlerle sentezi

Bununla beraber metal kompleksleşmesine dayalı katenan ve rotaksan sentezinde en büyük gelişim Sauvage ve grubu tarafından tetrahedral ve tetrahedrale yakın geometrilere koordinasyon yapabilen metallere, bidentat ligandlar arasında bir halka oluşturulacak şekilde zincir uçlarından kenetlenmeleriyle sağlanmıştır (Kern *et al.* 2003). Bu tür bir koordinasyon sonucunda reaksiyona girecek olan fonksiyonel gruplar birbirlerine yakın hale gelirler ve bu nedenle de etkin konsantrasyonları artar. Bu sayede istenmeyen oligomerik ve polimerik ürünlerin miktarlarında azalma meydana gelir. Günümüze kadar bu tür kararlı yapıların sentezinde çeşitli geçiş metali iyonları kullanılmıştır. Cu(I), Fe(II), Co(III) ve Pd(II) gibi bazı metal iyonları geometri ve koordinasyon sayıları bakımından önceden tahmin edilebilen belirli hallerde bulunabilmektedirler. Cu(II), Ag(I) ve Cr(III) gibi bazı metal iyonlarının ise şablon reaksiyonlarında yapı taşlarını nasıl konumlandıracaklarının tahmini zor olduğundan

oluşan komplekslerin geometrilerini tahmin etmek pek mümkün değildir. Organik ligandlar ile kararsız kompleks oluşturma eğiliminde olan Cu(I), Ag(I), Zn(II) gibi ve Pd(II), Ru(II) gibi kinetik olarak güçlü kompleks oluşturabilecek metal iyonları sıklıkla katenan ve rotaksan sentezi reaksiyonlarında kullanılmaktadırlar. Bunun başlıca nedeni ise kolon kromatografisiyle saflaştırılabilir ve standart NMR teknikleriyle izlenebilir olmalarıdır (Beves *et al.* 2011).

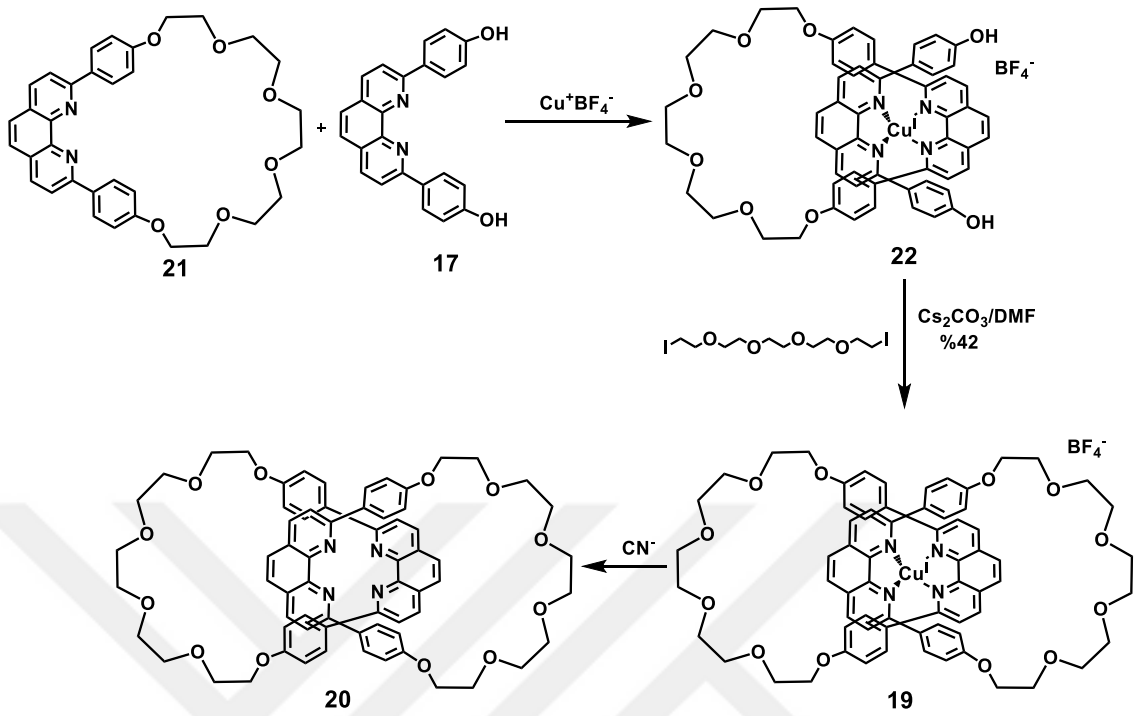
Bugüne kadar kullanılan halka kapanması reaksiyonları arasında Williamson eter sentezi (Dietrich-Buchecker *et al.* 1984), Glaser ve Englinton oksidatif asetilen çiftleşme reaksiyonları (Dietrich-Buchecker *et al.* 1986), termodinamik kontrollü imin bağı oluşumu (Leigh *et al.* 2001), azid-alkin-1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları (Fahrenbach and Stoddart 2011) ve halka kapanması olefin metatez reaksiyonları (Schwab *et al.* 1996) önemli bir yer tutarlar. Bu reaksiyonların giderek artan bir öneme sahip olma nedenleri, çok çeşitli fonksiyonel gruplara karşı toleranslı olmaları, reaktif fonksiyonel gruplar bakımından oldukça spesifik oluşları ve reaksiyonların supramoleküler etkileşimlerin genellikle en kuvvetli oldukları apolar çözügenlerde gerçekleştirilebilmeleridir (Dietrich-Buchecker *et al.* 1999; Hanni and Leigh 2010).

Katenan ve rotaksanların metal iyon şablonlu sentezinde Williamson eter reaksiyonu 1983 yılında Sauvage ve grubu tarafından kullanılmıştır. İki eşdeğer fenantrolin ligandı **17**'nin Cu(I) iyonu ile koordine olması sonucu koyu kırmızı renkte bir kompleks olan **18** elde edilmiştir. Bu kompleks **18** ve 1,14-diiodo-3,6,9,12-tetraoksatetradekan'ın N,N'-dimetilformamid (DMF) içerisinde aşırı seyreltik koşullarda makrohalkalaşması sonucunda %27 verimle [2]katenat **19** elde edilmiştir. Metal çıkarma işlemi (demetalasyon) ise oda sıcaklığında asetonitril-su karışımı içerisinde tetrametilamonyum siyanür ile reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmiştir ve kompleks **20** elde edilmiştir (Şekil 2.12) (Dietrich- Buchecker *et al.* 1984).



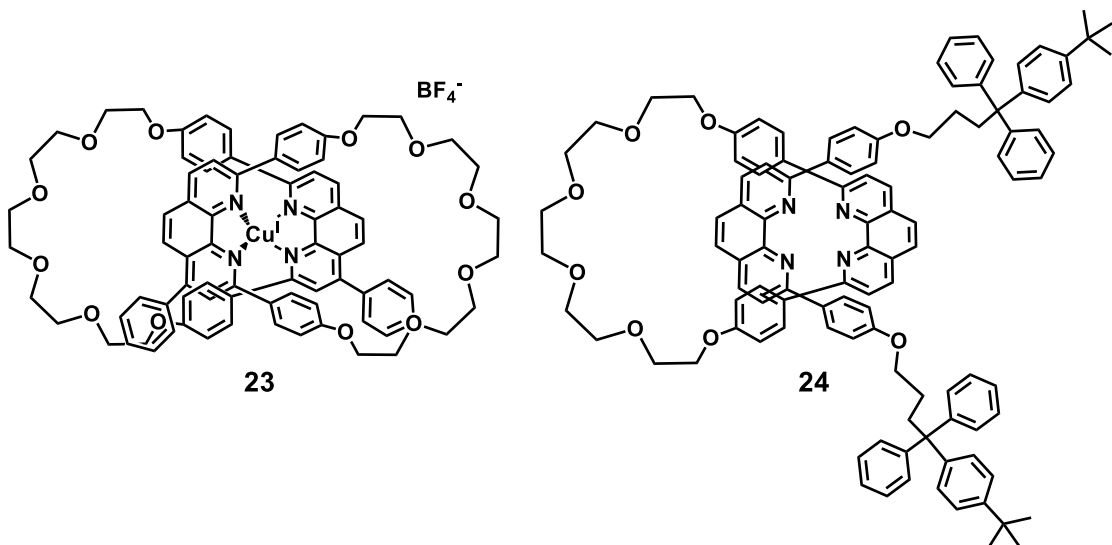
Şekil 2.12. Metal yönlendirmeli [2]katenat sentezi

Bu yönde yapılan çalışmalarda, katenanı oluşturan halkalardan birinin önceden sentezlenmesi ve diğer halka öncüsü molekülün bu halka içerisinde metal iyonu sayesinde geçirilmesiyle elde edilen pseudorotaksanın kullanılması durumunda katenan sentezi verimi daha da arttırılmıştır. Makrohalka yapısındaki ligand **21**'in kendi kendisiyle reaksiyonu sterik engelli olduğundan açık ligand **17** ile kompleksleşmesi sonucunda pseudorotaksan **22** üzerinden [2]katenat **19**'un oluşumu mümkün olmaktadır. Bu yöntemle oluşan pseudorotaksanın Williamson eter reaksiyonu ile sentezinde verim %42 seviyesine çıkarılmıştır (Şekil 2.13) (Dietrich- Buchecker *et al.* 1984).



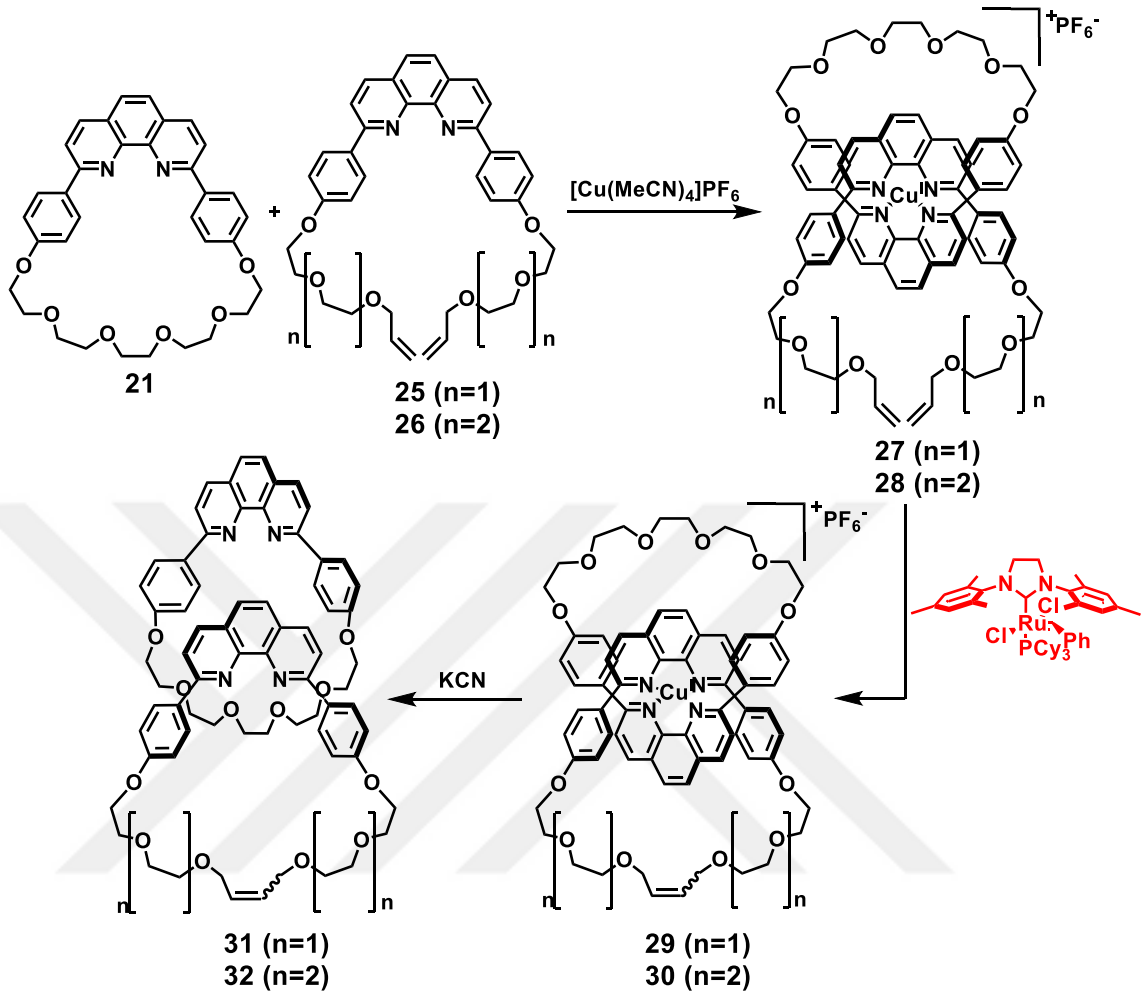
Şekil 2.13. Metal yönlendirmeli [2]katenat sentezi

Sauvage ve grubu 1988 yılında **23** gibi kirall katenan sistemlerini hazırlamak üzere bu yaklaşımı geliştirmişlerdir. NMR deneyleriyle de **23** nolu katenanın kirallığı kanıtlanmıştır (Mitchell and Sauvage 1988). Bu yaklaşım, 1991 yılında Gibson tarafından **24** tipi rotaksanların sentezi için de kullanılmıştır (Wu *et al.* 1991) (Şekil 2.14).



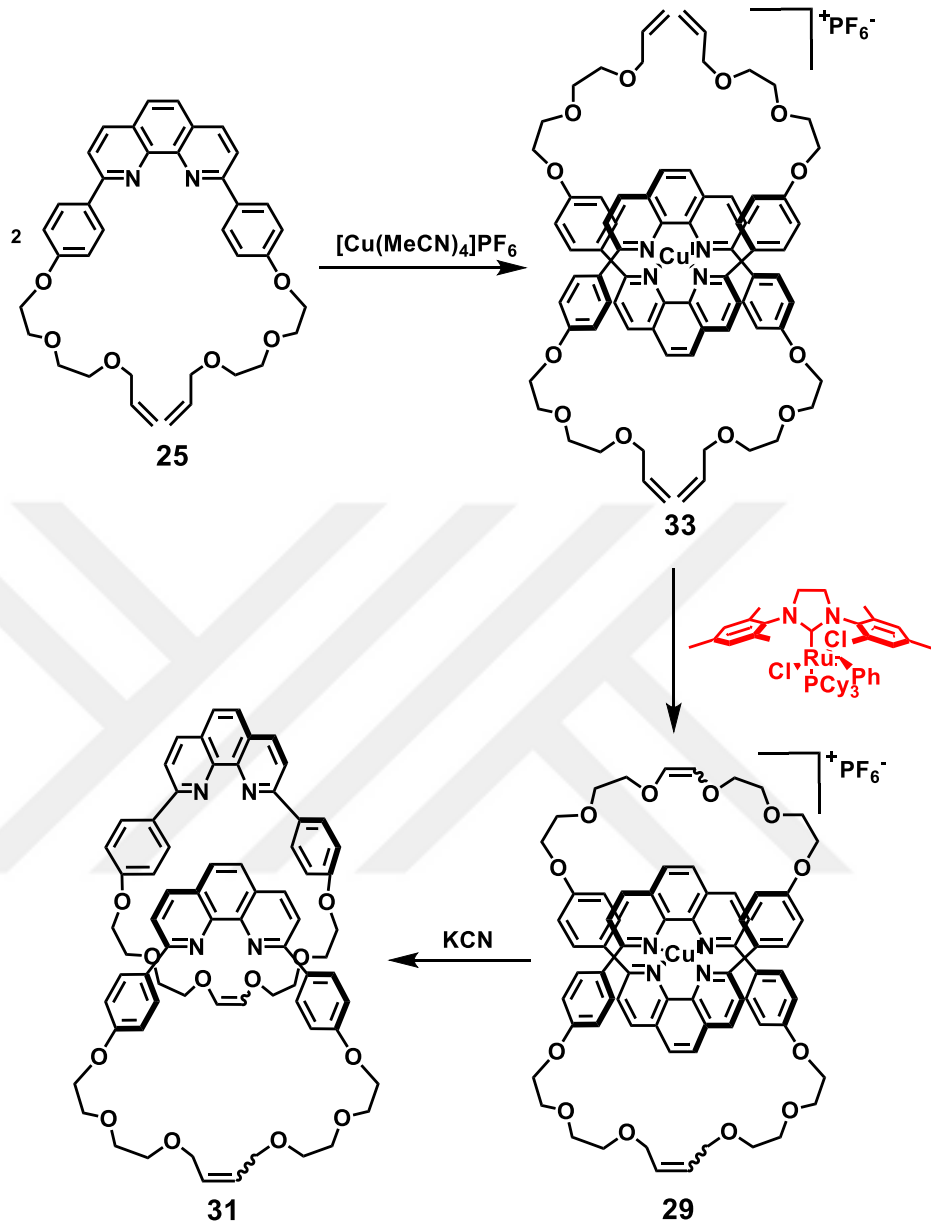
Şekil 2.14. Kiral [2]katenat

Daha sonra Sauvage ve grubu 1997 yılında katenanların sentezinde halka kapanması olefin metatez reaksiyonunun, yüksek verimlerle katenan sentezinde kullanılabileceğini bulmuşlardır. Halka kapanma metatez reaksiyonu (Ring Closing Metathesis, RCM), tek makrohalka sistemlerinin sentezi için etkili bir yaklaşımdır. Rutenyum benziliden tipi katalizörler bu reaksiyonlarda özellikle etkindirler. Şekil 2.15'deki çalışmada yapı taşları, temelinde otuz üyeli makrohalka olan **21** numaralı kompleks, 2,9-difenil-1,10-fenantrolin (dpp) bidentat şelat ve asiklik ligandlar olan **25** ile **26** numaralı komplekslerdir. **27** ve **28** numaralı kompleksler sırasıyla **25** ve **26** olefinlerin eklenmesini takiben dikolorometan/asetonitril içindeki sitokiyometrik miktarda $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ ile **21**'in reaksiyona girmesiyle oluşturulmuştur. Daha sonra kompleks **27** ve **28**, rutenyum benziliden katalizörü ile molekül içi halka kapanması olefin metatez reaksiyonuna maruz bırakılmıştır. Bunun sonucunda da 32 üyeli **29** (verim %92) ve 38 üyeli **30** (verim %88) katenatları elde edilmiştir. **29** ve **30**'un demetalasyonu sulu asetonitril içerisinde potasyum siyanür ile gerçekleştirilmiş ve sırasıyla **31** (verim %92) ile **32** (verim %93) elde edilmiştir. Bu moleküller FAB-MS ile de karakterize edilmiştir (Şekil 2.15) (Mohr *et al.* 1997).



Şekil 2.15. Metal yönlendirmeli halka kapanması olefin metatez reaksiyonu ile [2]katenat ve [2]katenand sentezi

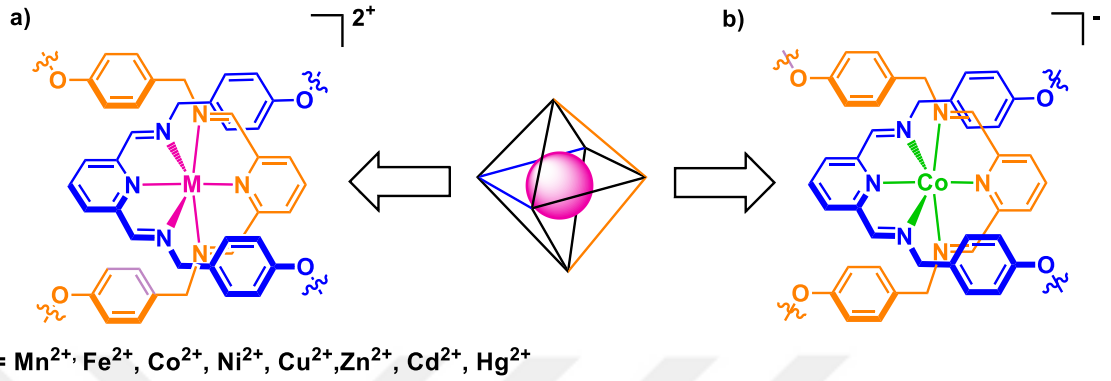
Benzer şekilde kompleks **33**, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ ile iki eşdeğer **25**'in reaksiyona sokulmasıyla kantitatif verimlerle elde edilmiştir. Daha sonra molekül içi halka kapanması olefin metatez reaksiyonu sonucunda 32 üyeli katenat **29**, %92 verimle sentezlenmiştir. Kompleks **33**'ün iki kez halka kapanması olefin metatez reaksiyonuna uğraması sonucunda, farklı ligandların olefinleri arasında oluşan bükülmüş ürün meydana gelmemiştir. Elde edilen katenatlarda trans çift bağlar baskındır. **29**'un demetalasyonu yine sulu asetonitril içerisinde gerçekleştirilmiş ve % 90 verimle [2]katenand **30** elde edilmiştir (Şekil 2.16) (Mohr *et al.* 1997).



Şekil 2.16. Makrohalka kullanılarak metal yönlendirmeli halka kapanması olefin metatez reaksiyonu ile [2]katenat ve [2]katenand sentezi

Geçiş metali iyonlarının şablon ve yapısal elementler olarak kullanılması mekanik olarak kenetlenmiş mimarilerin sentezi için etkili yöntemlerin geliştirilmesi bakımından önemli olmuştur. Bu nedenle son zamanlarda, diğer metal-ligand sistemlerinin kullanımıyla rotaksan ve katenan yapılarının sentezine ilişkin tamamlayıcı ve güvenilir yöntemler oluşturmak amacıyla bir dizi metal koordinasyon geometrisi ve ligand tipleri geliştirilmiştir. Örneğin; metal iyonları oktahedral koordinasyonuna uygun ligandların

kullanımıyla katenan ve rotaksan sentezi için şablon olarak kullanılmıştır (Şekil 2.17a) (Collin *et al.* 2005; Prikhod'ko *et al.* 2008).



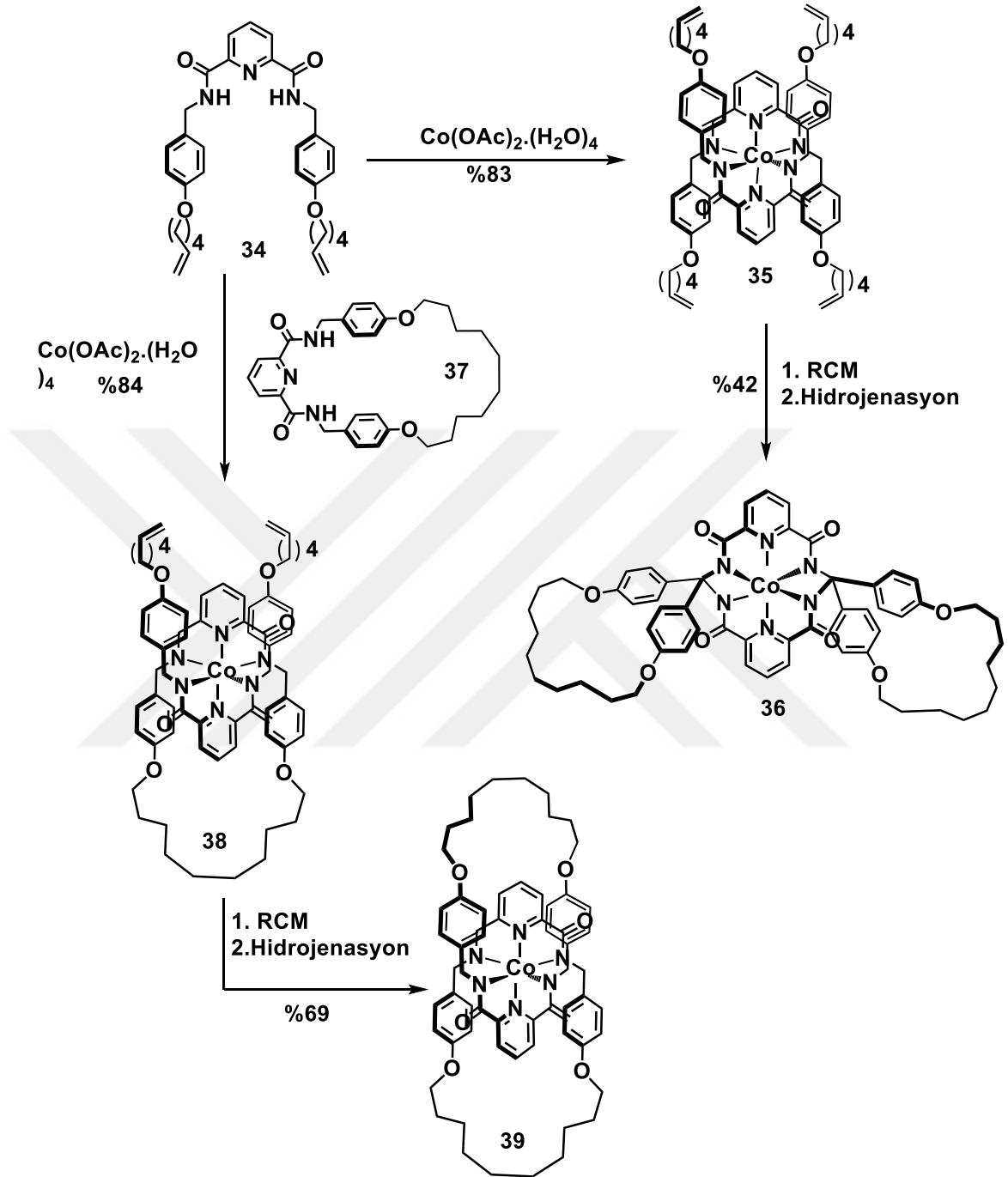
Şekil 2.17. a) İki değerli yumuşak metal iyonlarını kenetleyebilen nötr piridin-2,6-diimino liganlar b) Üç değerli metal iyonlarını kenetleyebilen bis-anyonik piridin-2,6-dikarboksiamido liganlar

Paladyum(II)'nin iki boyutlu kare düzlemsel geometrisi, [2]katenanları (Fuller *et al.* 2005), [2]-, [3]- ve [4]-rotaksanları (Fuller *et al.* 2007) ve moleküler mekikleri (Crowley *et al.* 2007) hazırlamak için kullanılmıştır; ve altın(I)'in doğrusal koordinasyon modu hem katenanların hem de rotaksanların içinde minimal olarak fonksiyonlandırılmış yapı taşlarının birleştirilmesine ilişkin örnekleme olarak gösterilmiştir (Goldup *et al.* 2008). Metalin belirli bir yapı için şablon oluşturma yeteneği, büyük ölçüde hem metalin hem de ligand sisteminin doğasına ve bunların karşılıklı uyumluluğuna bağlı olduğundan, her iki türde yapılan küçük değişiklikler bu yapı taşlarının istenilen şekilde birleştirilmesini engelleyebilmektedir. Ayrıca yumuşak bir metal iyonu (Şekil 2.17a) etrafında bir araya gelerek mekanik olarak kenetlenen liganlar genellikle sert metal iyonlarına (Şekil 2.17b) bağlanmaya uygun değildirler (Leigh *et al.* 2009). Literatürde yer alan çok sayıda çalışmaya rağmen yine de değişik metal iyonlarıyla kompleksleşmeler üzerinden yeni iç içe geçmiş (kenetlenmiş) yapıların sentezini mümkün kılacak liganların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Co(III) iyonu etrafında birleşen ligandlara ilişkin temel tasarım, iki değerli metal iyonları etrafında kilitli mimarileri sentezlemek için daha önce başarılı bir şekilde kullanılmış olan yöntemden esinlenir (Şekil 2.17). Oktahedral geometriye uyan bir metal iyonu ile kompleks oluşturan iki üç-dişli ligan birbirlerine dik (ortogonal)

düzlemlerde yer alırlar ve aralarında meydana gelebilecek π - π etkileşimleri de takip eden halkalaşma reaksiyonlarının istenen tarzda yönlendirilmesine yardımcı olarak hem kinetik hem de termodinamik kontrollü katenan ve rotaksan sentezlerinin verimini artırır. Deprotonlanmış karboksamid grupları Fe(III) ve Co(III) gibi sert iyonlar için iyi ligandlar olarak bilinmektedir ve doğal süreçler içinde oynadıkları önemli rolden dolayı, bunların kompleks davranışları ayrıntılı olarak incelenmiştir (Noveron *et al.* 2001). İki değerlikli-düzenleyici imin gruplarının amidler (Şekil 2.17b) ile kompleksleşmesi, üç değerlikli iyonlara bağlanmayı kolaylaştırır. Bu bağlamda π -istiflenme ve önceden organize edilmiş 180° 'lik dönüş, her bir liganda ilişkin terminal grupların birbirine yaklaşmasına neden olacak ve katenan ile rotaksan formasyonu için gerekli olan geçiş noktasını oluşturacaktır (Leigh *et al.* 2009).

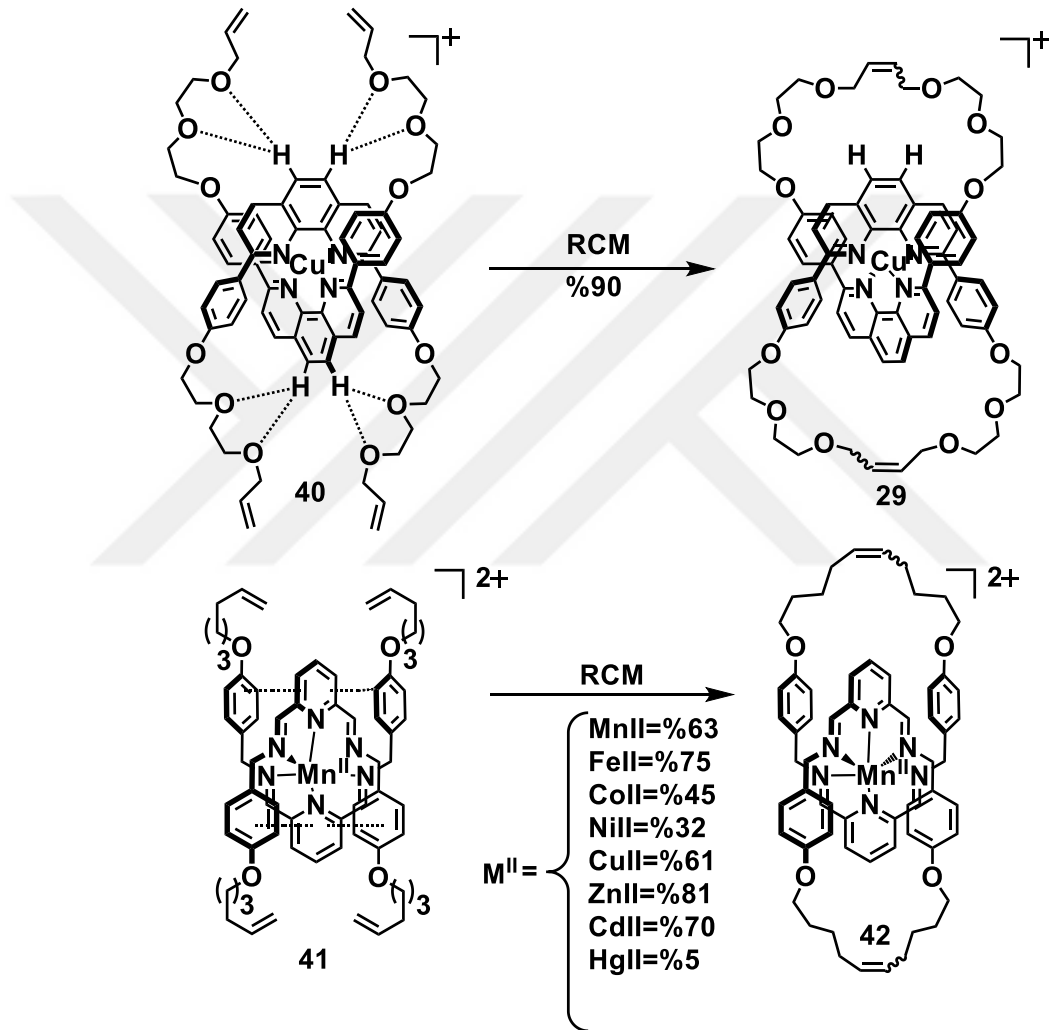
Leigh ve grubu 2009 yılında metal iyonlarını, tercih edilen oktahedral koordinasyon geometrisi etrafında bağlayan mekanik olarak kenetlenmiş mimarilerin şablon sentezinin zorluğunu yeniden gözden geçirmiş ve hem katenanları hem de rotaksanları oluşturmak amacıyla iki üç-üçlü piridin 2,6-dikarboksiamid ligandı **34**'in ön-organizasyonunu sağlayan sert üç değerlikli geçiş metal iyonu kobalt(III)'den yararlanmıştır. Öncelikle iki açık uçlu ligand **34**, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ ile reaksiyona sokularak koyu mor renge Co(II) bileşiği elde edilmiştir. Ancak bu molekülün hava ile oksidasyonu sonucunda **35** nolu Co(III) kompleksine dönüştüğü görülmüştür. Elde edilen bileşiğin halka kapanma olefin metatez reaksiyonu ile katenat sentezlenmek istenmiş fakat bu molekülün **36** nolu kompleks gibi sekiz şekli aldığı gözlemlenmiştir (Leigh *et al.* 2009). Daha sonra aynı grup, açık uçlu ligand **34** ile kapalı makrohalka **37**'ün reaksiyonunun istenen ürünü vereceğini varsaymışlardır. Bu iki bileşiğin $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ ile reaksiyona girmesiyle yine Co(II) merkezli kompleks oluşmuş; fakat hava ile oksidasyonu sonucunda Co(III) kompleksi **38** elde edilmiştir. Bu kompleksin halka kapanma olefin metatez reaksiyonu ile de istenilen ürün **39** elde edilmiştir (Şekil 2.18) (Leigh *et al.* 2009).



Şekil 2.18. Co(III) metal iyonu şablonlu [2]katenat sentezi

Hidrojen bağları da ve π - π etkileşimleri gibi moleküller arası etkileşimler olarak mekanik bağ oluşumu esnasında halka kapanmasını desteklemek için, ligand yapılarına dahil edilebilirler (Şekil 2.19).

Aromatik $-\text{CH}\cdots\text{O}$ etkileşimleri (ve *gauche etki*) sayesinde topolojik olarak önemsiz sekiz figürü izomeri değil, **29** nolu katenat oluşmaktadır. Benzer şekilde, **41** nolu bileşikteki 2,6-süstitüe piridin ligandları arasındaki $\pi-\pi$ etkileşimleri sayesinde uç gruplar konumlandırılarak halka kapanma olefin metatezi ile [2]katenat **42** elde edilmiştir (Şekil 2.19) (Beves *et al.* 2011).

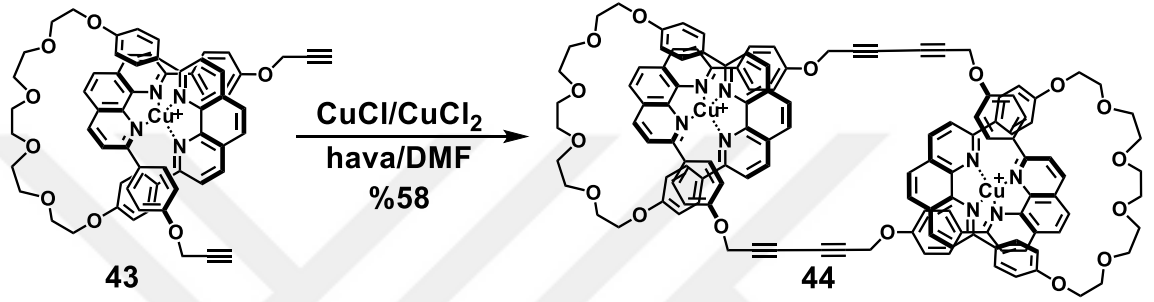


Şekil 2.19. Mekanik bağ oluşumunu destekleyen ligandları yönlendiren hidrojen bağı ve $\pi-\pi$ etkileşimleri

Yapılan çalışmalarda [2]katenandların sentezinde kullanılan temel reaksiyonlar kullanılarak [3]katenandların sentezi de gerçekleştirilebilmiştir.

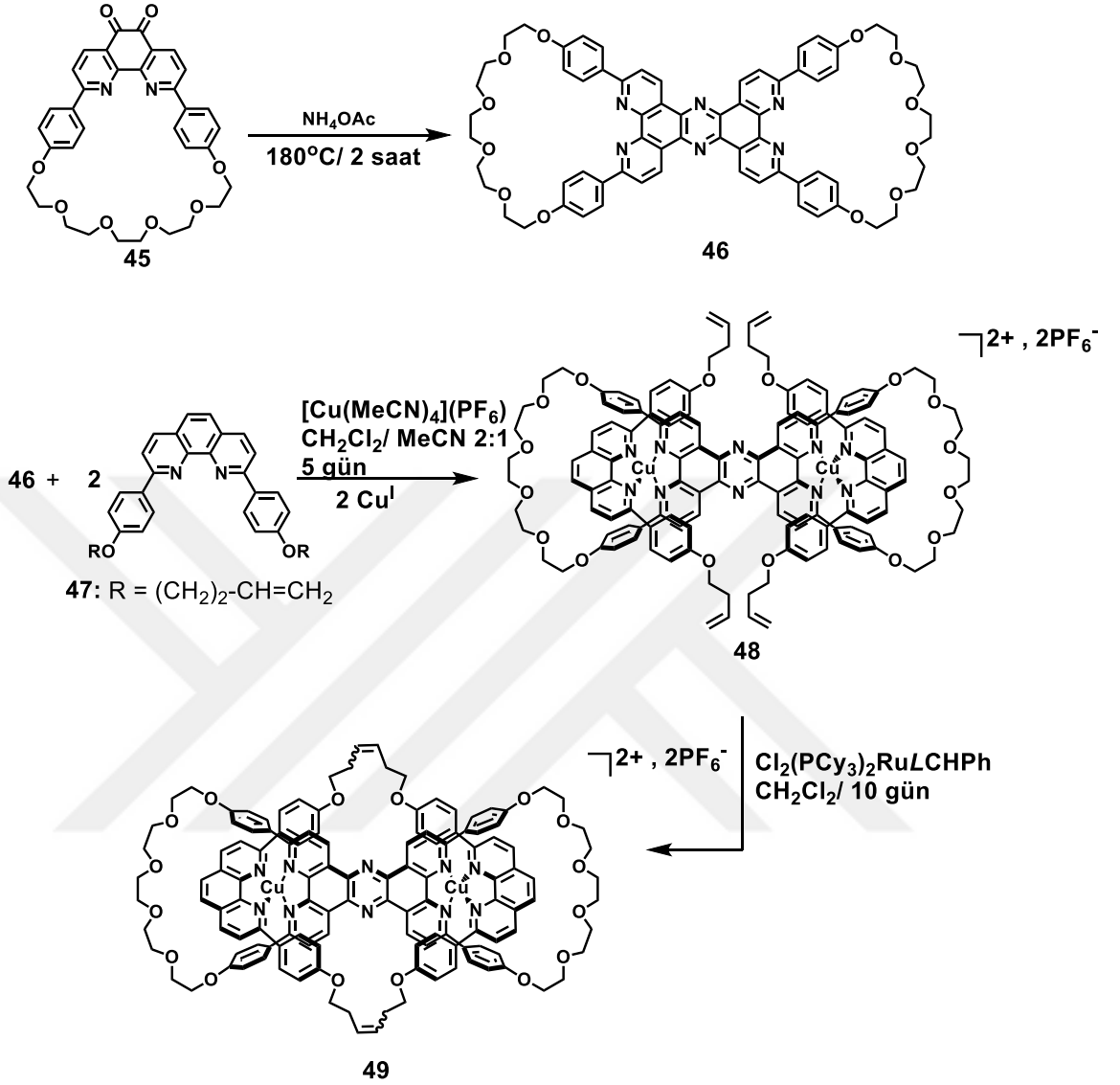
Örneğin; dibakır(I)-[3]katenat **44**'ün yüksek verimlerle sentezi, bir halkalaşma reaksiyonu olarak oksidatif asetilenik çiftleşme reaksiyonu kullanılarak

gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.20). Ayrıca bakır(I) iyonunun çeşitli katyonik türler (H^+ , Ag^+ , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}) ile yer değiştirilebildiği de gösterilmiştir. Demetalasyon işlemi ise oda sıcaklığında diklormetan/su içerisindeki potasyum siyanür ile %75 verimle gerçekleştirilmiştir (Dietrich-Buchecker *et al.* 1986). Reaksiyon yan ürünlerinin kütle spektrumlarında [7]katenana kadar tanımlanan yüksek oligomerlere rastlanmıştır (Bitsch *et al.* 1991).



Şekil 2.20. Sauvage'ın [3]katenan sentezi

Sauvage ve grubu daha kompleks yapıları hazırlamak için de halka kapanması olefin metatez reaksiyonundan faydalanmıştır. Cu(I) metali ile "handcuff-like (kelepçe)" katenat **49** elde edilmiştir. Bu reaksiyon yavaş ancak iyi verimle (%80) gerçekleşmektedir (Şekil 2.21) (Frey 2005, 2007).



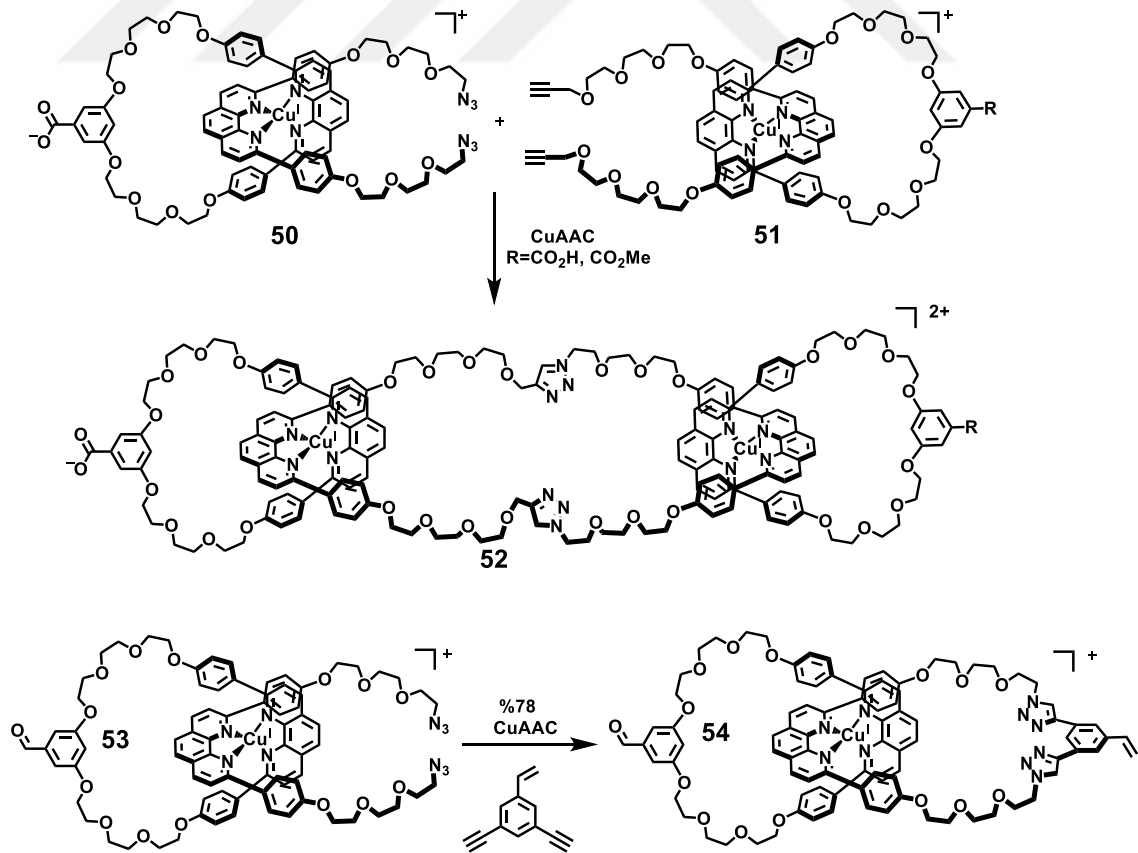
Şekil 2.21. Bis-makrohalka [2]katenat sentezi

İç içe geçmiş halka ve iki Cu(I) iyonu merkezinden oluşan [3]katenanın sentezi Williamson eter sentezi ve Glaser reaksiyonu kullanılarak Sauvage ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Ancak bu yaklaşımların iki büyük dezavantajı vardır. Birincisi, Williamson eter sentezi reaksiyonlarında halkalaşma veriminin düşük olmasıdır. İkincisi ise Glaser reaksiyonunun veriminin oldukça makul olmasına rağmen elde edilen ürün karışımının, hedeflenen [3]katenana ek olarak başka iç içe geçmiş yapılar da içermesidir. Bakır katalizli azid-alkin siklokatalım reaksiyonu (CuAAC), çeşitli fonksiyonel gruplara toleranslı olması ve reaksiyonun hem selektif hem de kantitatif

olması nedeniyle kompleks materyallerinin sentezi için etkin bir araç olarak ortaya çıkmıştır.

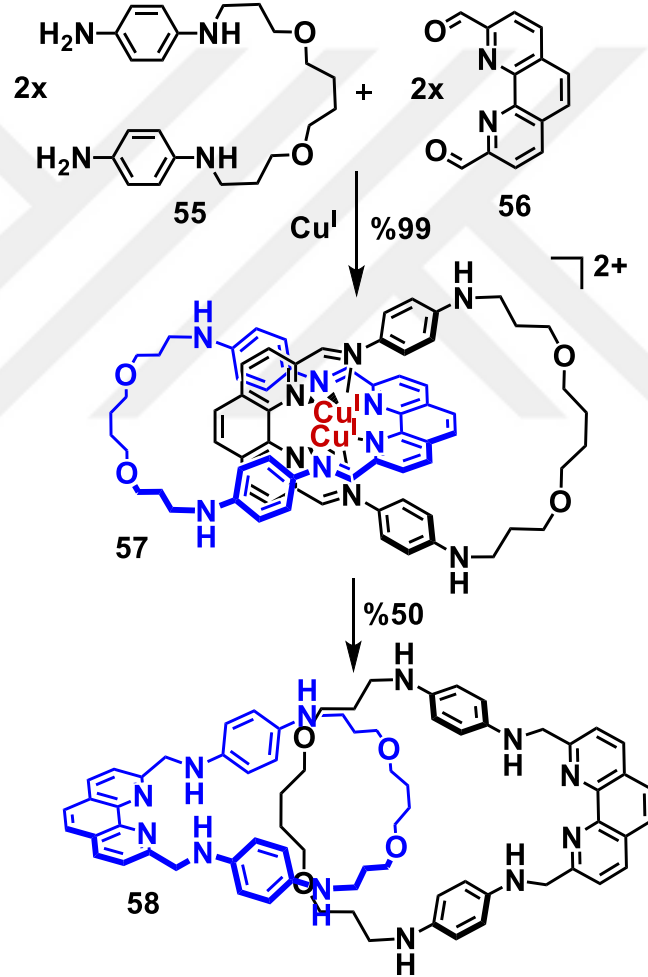
Biyolojik substratların türevlendirilmesinde olduğu kadar dendrimerlerin, makrohalkaların ve polimerlerin sentezlerinde de, CuAAC reaksiyonları yüksek verimlerle gerçekleştirilebilmektedir. İç içe geçmiş moleküller alanında "click" kimyası, rotaksan ve katenanların sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

"Click" reaksiyonları, Cu(I) kompleksi pseudorotaksanların halkalaşması için çok etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, Megiatto, Schuster ve çalışma arkadaşları tarafından, porfirin ve [60]-fullerenler ile oluşturulmuş [2]rotaksanın hazırlanması ve Cu(I)-difenilfenantrolin kullanılarak [2] (Megiatto 2008, 2010) ve [3]katenanın (Megiatto et al. 2009) sentez çalışmaları için son zamanlarda genişletilmiştir. Bu yaklaşım, simetrik olmayan [3]katenan **52**'nin iyi verimlerle (%65-70) sentezlenmesini ve fonksiyonel gruplarla [2]katenan **54**'ün hazırlanmasını sağlamıştır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Click reaksiyonlarıyla simetrik olmayan [3]katenan sentezi

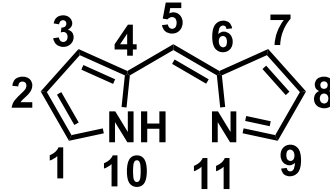
Dikkatlice seçilmiş uzunluk ve şekilde bir diammin kullanımıyla tersinir imin bağı oluşumu, bimetalik bis-Cu(I) helikat motifi temel alınarak bir katenanı birleştirmek üzere Nitschke ve grubu tarafından kullanılmıştır (Hutin *et al.* 2006). Kinetik olarak kararlı bir [2]katenand **58**, imin gruplarının indirgenmesiyle oluşturulmuştur. Cu(I) şablonlu imin oluşturma reaksiyonunda kısa ve daha esnek diamminlerin kullanımı, iç içe geçmemiş makrohalkaların oluşumuna sebep olmuştur (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Nitschke'nin [2]katenat sentezi

Bu tez kapsamında kullanılan dipirrinler, porfirinlerin ve BODIPY olarak bilinen floresan boyar maddelerin sentezlerinde kullanılmaları nedeniyle üzerlerinde çok sayıda araştırma yapılan bileşiklerdir (Wood and Thompson 2007). Çeşitli metal katyonları ile

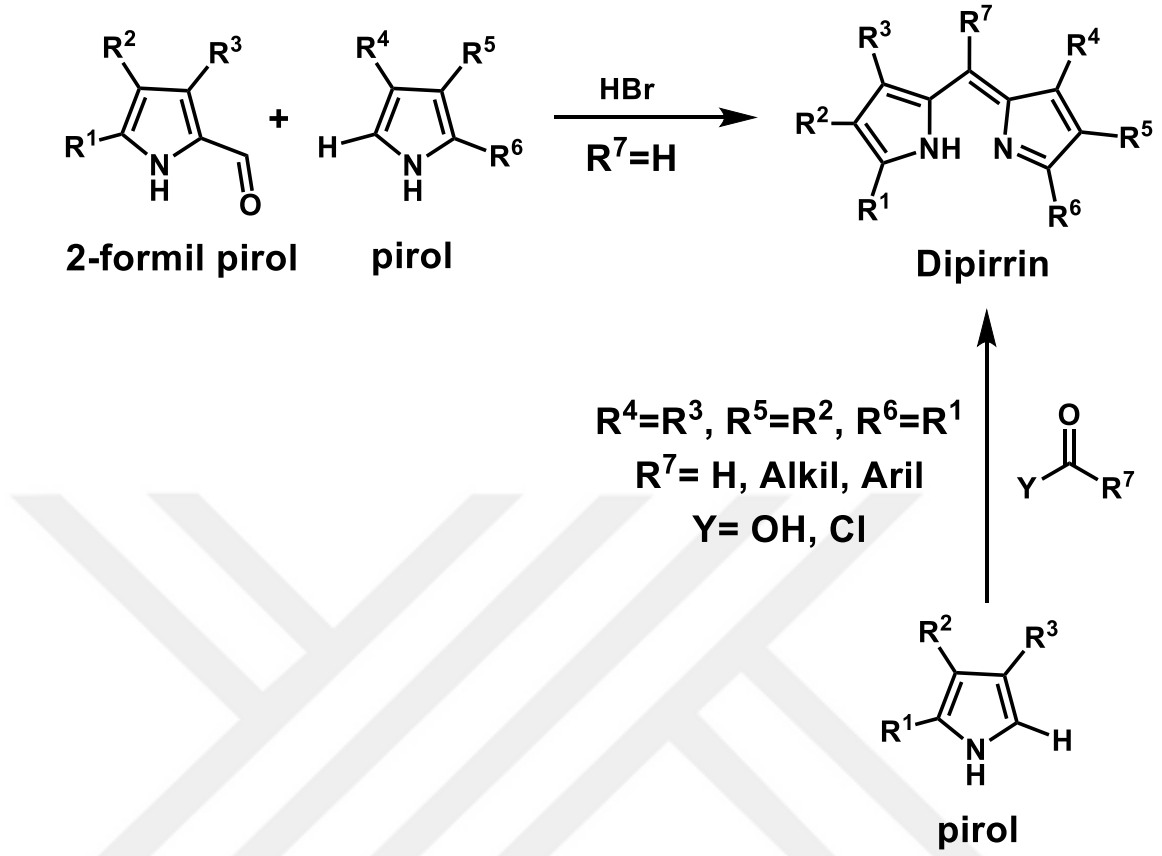
nötral kelat kompleksleri oluşturabilmeleri nedeniyle dipirrinler giderek artan bir öneme sahiptirler. Şekil 2.24'te dipirrinlerin genel yapısı ve numaralandırılma sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.24. Dipirrinlerin genel yapısı ve numaralandırılma sistemi

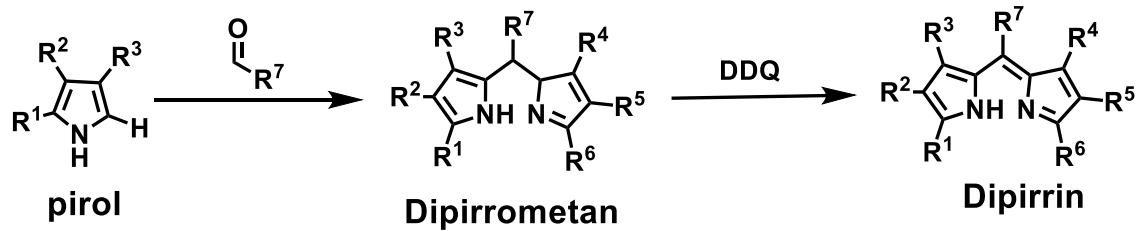
Dipirrin sentezi için kullanılan klasik metotlar yani pirollerin kondenzasyonu ile dipirrin sentezi, genellikle simetrik olmayan ya da 5 pozisyonunda hidrojen ile süstitüe dipirrinler hazırlamak için uygundur. Bunun tersine yeni metotlar yani dipirrometanların oksidasyonu ile dipirrin sentezi, 5 pozisyonunda aromatik halkalar ile süstitüe simetrik dipirrinler hazırlamak için daha uygundur.

Şekil 2.25'e göre kullanılan ilk yöntemde, 2- pozisyonunda herhangi bir süstitüent içermeyen bir pirol ile 2-formil pirolün asit katalizli kondenzasyonu (HBr veya POCl₃) sonucunda 5- pozisyonundan süstitüe olmamış dipirrin elde edilir. Hidrobromik asit, bu prosedürde yaygın olarak kullanılır ve dipirrin türevleri, bromür tuzu olarak izole edilir (Arsenault *et al.* 1960). Kondenzasyona dayalı diğer yöntem, iki eşdeğer 2- pozisyonunda süstitüenti olmayan bir pirolün karboksilik asit ya da asit halojenürüyle reaksiyona girmesiyle, 5-süstitüe dipirrinlerin elde edilmesidir (R⁷ bir alkil veya aril süstitüent olduğu takdirde) (Wood and Thompson 2007) (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Asit katalizli kondenzasyona bağlı dipirrin sentez yöntemi

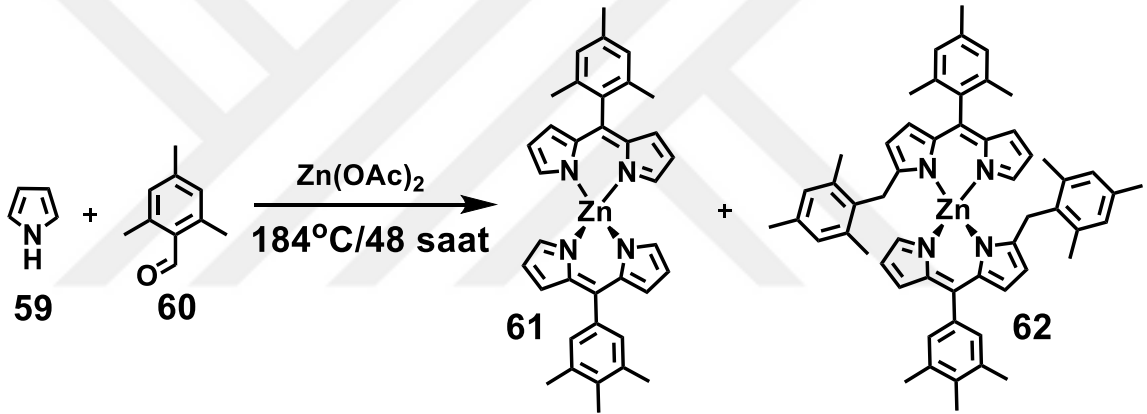
Dipirrometan türevlerinin oksidasyonu sonucu dipirrin sentezi, son yıllarda bu alanda yapılan en önemli buluşlardan birisi olup, bu amaçla en yaygın olarak kullanılan yükseltgen 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) olur (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Dipirrometan türevlerinin oksidasyonu ile dipirrin sentezi

Dipirrinato metal kompleksleri, Rothemund reaksiyon koşulları kullanılarak gerçekleştirilen porfirinlerin sentezi sırasında yan ürünler olarak elde edilmiştir. 2-klorobenzaldehit, 2,6-diklorobenzaldehit, 2-asetoksibenzaldehit ve mesitaldehit

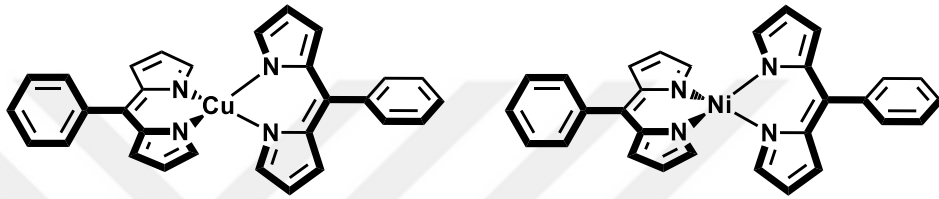
kullanılarak gerçekleştirilen porfirin sentezleri, Zn(II) dipirrinato komplekslerini vermektedir (Wood and Thompson 2007). Aromatik aldehit reaktiflerinin *orto* pozisyonlarının neden olduğu sterik engel, pek mümkün olmayan porfirin oluşumu için halkalaşma yapmaktadır. Bu nedenle dipirrinler, porfirin sentezi için ara ürün olarak düşünülmemelerine rağmen kararlı yan ürünlerdir (Williamson *et al.* 1988). Bazı durumlarda ise dipirrinato metal kompleksleri, reaksiyon ana ürünleridir. Şekil 2.27’de gösterildiği gibi Rothemund tipi porfirin sentezi esnasında iki dipirrinato metal kompleksi **61** ve **62** elde edilmiştir (Marchon *et al.* 1987). Reaksiyon sırasında metal iyonlarının bulunması, dipirrin yan ürünleri elde etmek için her zaman gerekli olmamaktadır (Cavaleiro *et al.* 1988).



Şekil 2.27. Rothemund tipi porfirin sentezinden elde edilen Çinko(II) dipirrinato kompleksi

Dipirrinler, çeşitli metal iyonları ile izole edilebilir kompleksler oluşturabilirler. Deprotonasyona uğratıldıktan sonra monoanyonik dipirrinato ligandlar, genellikle nötral ve kararlı homoleptik kompleksler oluşturabilmektedirler. Monoanyonik dipirrinlerle kompleks oluşturabilen metal iyonları arasında Mg(II), Ca(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ga(II), Rh(II), Hg(II), Tl(I) ve Tl(III) iyonları sayılabilir (Wood and Thompson 2007). Örnek olarak Cu(II) iyonunun (0.4 eşdeğer) kullanılmasıyla homoleptik bir kompleks elde etmek mümkün olmaktadır (Halper *et al.* 2004). Bu komplekslerin koordinasyon geometrileri, büyük ölçüde 1 ve 9 pozisyonlarındaki süstitüentler arasında oluşan sterik etkileşimlerden etkilenmektedir. Hidrojen atomu gibi küçük bir grup dahi kare düzlem geometrisinden sapmaya ve

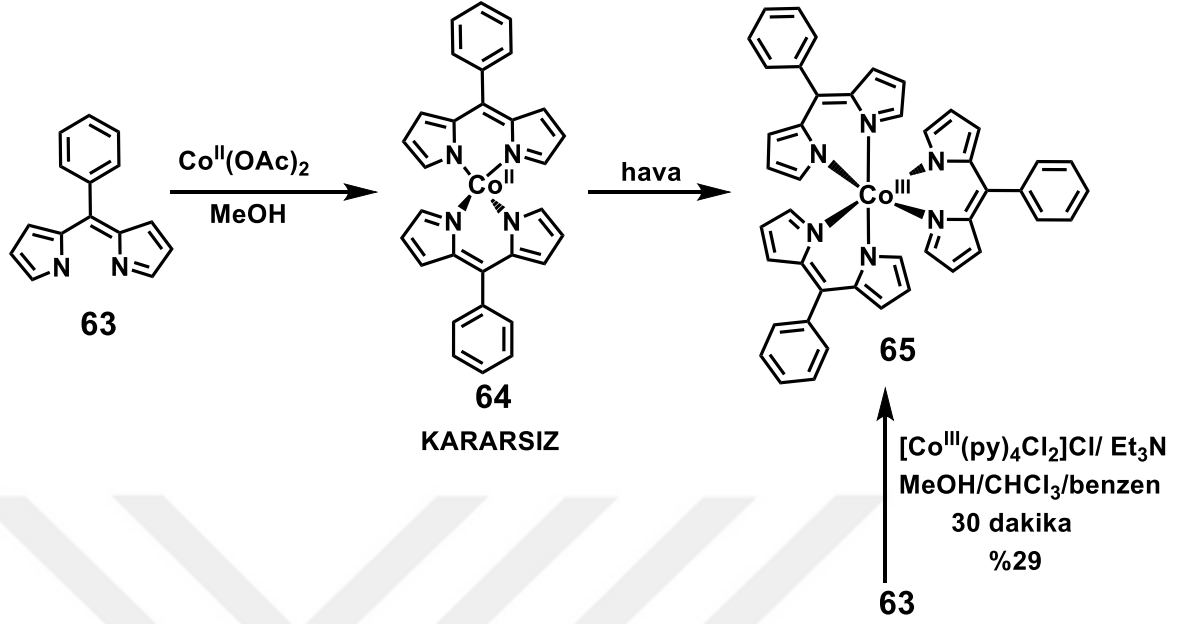
tetrahedral veya oktahedral geometrilere yakın bir kompleks geometrisinin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Brunings and Corwin 1944). Bunun sonucu olarak, örneğin 5-fenil dipirrinin Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri bozulmuş tetrahedral koordinasyon geometrilerine sahiptirler. Bu geometri, normalde Cu(II) kompleksleri için kabul edilen bir geometri değildir. Ni(II) kompleksleri ise düşük spinlidir ki bu da oluşan diyamanyetik türlerin NMR spektroskopisiyle izlenebilmesine olanak vermesi açısından önemlidir (Şekil 2.28) (Elder and Penfold 1969; Cotton *et al.* 1970).



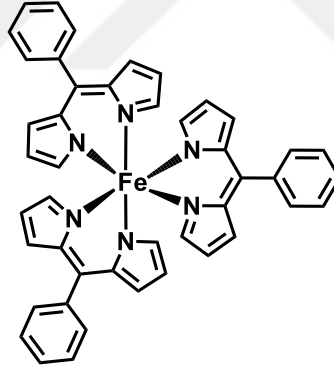
Şekil 2.28. Metal dipirrinato komplekslerinde gözlenen tetrahedral geometri

Fenantrolin esaslı metal komplekslerinde olduğu gibi dipirrinato komplekslerinde de istenildiği zaman metal iyonları uzaklaştırılarak serbest ligandın elde edilmesi mümkündür. Bu amaçla, 5-Aril dipirrinato komplekslerinin demetalasyonunda asitlerden (trifloroasetik asit veya metanolik HCl) yararlanılabilmektedir. Tam bir demetalasyon için en iyi yöntem ise komplekslerin treo-1,4-dimerkapto-2,3-butandiol (DTT) ile muamele edilmeleridir. Bunun yanısıra, homoleptik Cu(II)-dipirrinato komplekslerinden bakır iyonunun uzaklaştırılmasında KCN ile muamele de son derecede etkin bir yöntemdir (Halper and Cohen 2003).

5-fenildipirrin kobalt(II) kompleksi **63**'i izole etmek zordur ve bunların oksidasyonunu takiben oktahedral tris(dipirrinato) kompleksi **65**'ye dönüştükleri gözlenmiştir (Şekil 2.29). Daha sonra bu oktahedral kompleksler doğrudan kobalt(III) tuzlarından da sentezlenmiş ve aynı yolla demir(III) kompleksleri de (Şekil 2.30) hazırlanabilmiştir (Brückner *et al.* 1997).

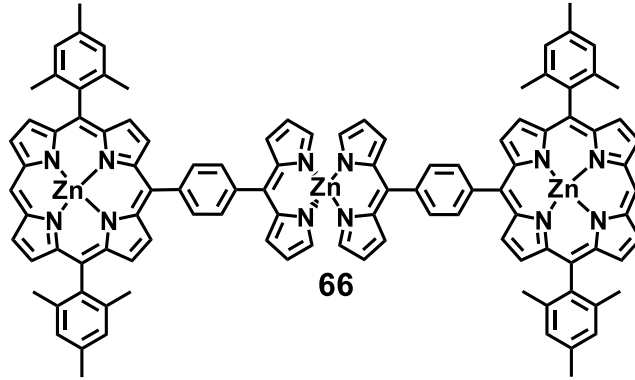


Şekil 2.29. Oktahedral Kobalt(III) dipirrinato kompleksi 29



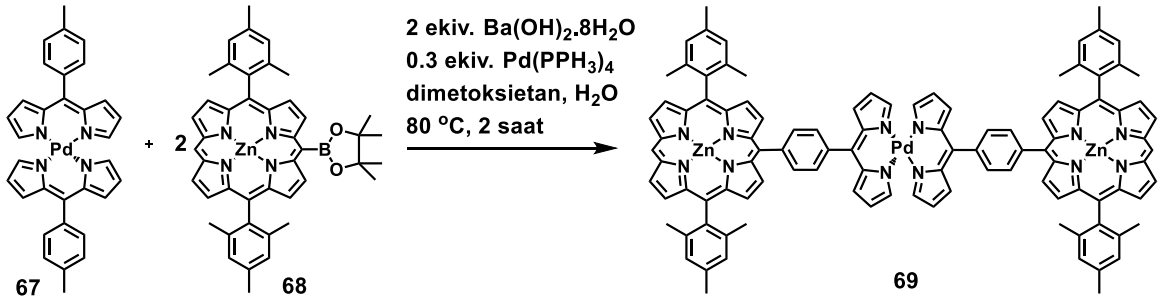
Şekil 2.30. Oktahedral Demir(III) dipirrinato kompleksi

Porfirinler, UV bölgede güçlü absorpsiyon profillerine sahiptirler. Ancak görünür spektrumun geri kalanı boyunca zayıf bir absorpsiyona sahip olmaları, ışık hasat eden sistemlerdeki potansiyel kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Tamamlayıcı bölgelerde absorpsiyona sahip yardımcı boya maddelerinin birleşmesi, porfirin-çinko(II) dipirrinato-porfirin üçlüsünde ışık hasat eden dizilerin etkinliğini artırır. Dipirrinato metal kompleks, iki porfirin ünitesini birbirine bağlayarak gerekli ışık hasat edebilme kabiliyetini sağlar (Şekil 2.31) (Yu *et al.* 2003).



Şekil 2.31. Işık hasat edebilen porfirin-Zn(II) dipirrinato-porfirin üçlüsü

Dipirrinato kompleksleri üzerinde gerçekleştirilen en yaygın transformasyonlar, metal katalizli kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonlarıdır. Pd katalizörlüğündeki Suzuki reaksiyonları serbest baz durumundaki dipirrinler ve Zn(II), Cu(II) dipirrinato kompleksleri tarafından zehirlenmektedir ve bu durum katalizörden palladyumun ayrılmasına dayandırılmaktadır (Yu *et al.* 2003). Pd(II) dipirrinato kompleksi **67**, Suzuki kenetleme reaksiyonuyla uyumludur ve bu metot, Pd(II) dipirrinato **69** üzerinden porfirin-Zn(II) dipirrinato-porfirin üçlüsü **66**'nın sentezi için kullanılmıştır (Şekil 2.32) (Yu *et al.* 2003).



Şekil 2.32. Pd(II) dipirrinato kompleksinin Suzuki kenetleme reaksiyonu ile sentezi

2.2. Amaç

Bu çalışmada supramoleküler türlere farklı uygulama alanları kazandırabilecek yeni dipirrinato türevlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Özellikle nanokimya alanında cihaz uygulamalarına sahip olabilecek bu tür supramoleküller, moleküler anahtarların (molecular switch) elde edilmesinde kullanılmaktadırlar.

Çalışmanın amacı, dipirrin türevleri sentezleyerek bu türevlerin metal iyonlarıyla koordinasyonu üzerinden çinko ve bakır komplekslerini elde etmektir. Ardından sentezlenen ML_2 tipi dipirrinato komplekslerinin olefin metatez reaksiyonu sonucunda halkalaştırılarak istenen katenan türevi metal içeren katenat formunda elde edilmesi de amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Ticari olarak eldesi mümkün olan bütün kimyasal maddeler Sigma-Aldrich'den satın alınmış ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Çalışmalarda sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında Silika jel kolon kromatografisi (Silika jel 60 (70-230 mesh ASTM) (Merck)) ve İnce tabaka kromatografisi (Silika jel 60 HF₂₄₅₋₃₆₆(preperatif) (Merck)) tekniklerinden yararlanılmıştır.

3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapı analizlerinde değişik spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır:

¹H-NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarı'nda Varian 400 MHz Spektrometresi ve Bruker 400 MHz Spektrometresi ile alınmıştır.

¹³C-NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarı'nda Varian 100 MHz Spektrometresi ve Bruker 100 MHz Spektrometresi ile alınmıştır.

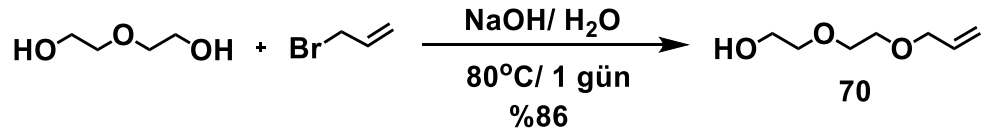
Yüksek çözünürlüklü kütle değerleri Bilkent Üniversitesi'nde Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS kullanılarak belirlenmiştir.

Absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 3S UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir.

Durağan hal floresans ölçümleri Shimadzu RF-5301PC spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir.

3.3. Sentezler

3.3.1. Trietilenglikolmonoallileter (70)'in sentezi



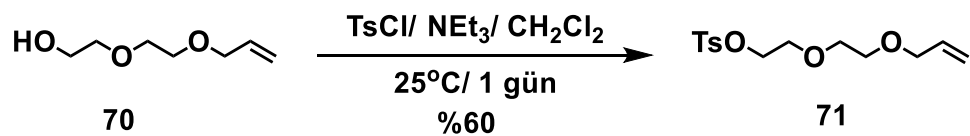
Şekil 3.1. Trietilenglikolmonoallileter (70)'in sentezi

250 mL yuvarlak dipli bir balona allil bromür (32 mmol, 2,74 mL), dietilen glikol (60 mL, 640 mmol) ve sodyum hidroksit (6,4 g, 160 mmol) eklendi ve 65 mL saf su ilave edilerek reaksiyon karışımı 80°C'de 24 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 100 mL saf su eklendi ve diklormetan (3x100 mL) ile ekstraksiyon yapılarak organik fazlar birleştirildi. Doygun tuzlu su çözeltisiyle (100 mL) yıkanan organik fazdan diklormetanın evaporatörle uzaklaştırılması sonucunda viskoz renksiz sıvı ürün **70** elde edildi (Verim: %86) (Badjic *et al.* 2004).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 6.00-5.85 (m, 1H), 5.40-5.15 (m, 2H), 4.15-3.98 (m, 2H), 3.90-3.60 (m, 8H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 134.5, 117.6, 72.8, 72.4, 70.4, 69.5, 61.5.

3.3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (71)'in sentezi



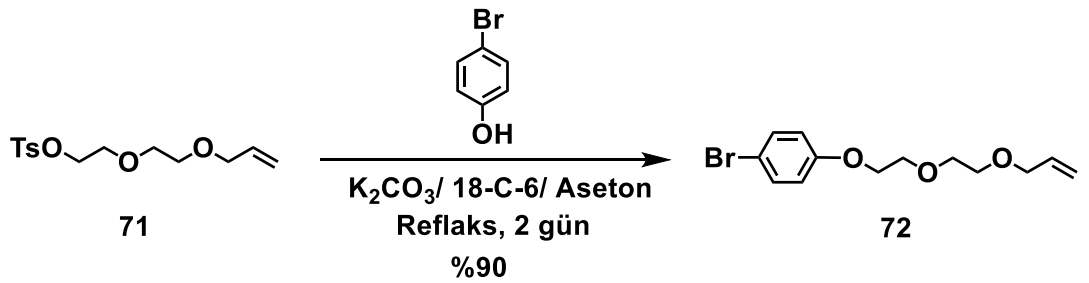
Şekil 3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (71)'in sentezi

250 mL yuvarlak dipli bir balonda 150 mL diklormetan içerisinde trietilenglikolmonoallileter **70** (27,3 mmol, 4 g) ve trietilamin (7,5 mL, 55 mmol) çözüldü ve balon içeriği tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu. Bu karışıma damlatma hunisinden 30 mL diklormetanda çözülmüş *p*-toluensülfonil klorür (10,4 g, 55 mmol) 30 dk süre içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına alınarak 24 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı saf su (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Su fazı diklormetan (100 mL) ile yıkandı ve birleştirilen organik fazlar doygun tuzlu su çözeltisiyle (100 mL) yıkandıktan sonra diklormetan evaporatörde uzaklaştırıldı ve ham ürün silika jel kolon kromatografisiyle (%10 etil asetat/hekzan) saflaştırıldı ve viskoz sarı renkli ürün **71** elde edildi (Verim: %60) (Badjic *et al.* 2004).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.84 – 7.76 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 7.40 – 7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.90 – 5.85 (m, 1H), 5.30 – 5.15 (m, 2H), 4.20 – 4.10 (m, 2H), 4.05 – 3.95 (m, 2H), 3.75 – 3.50 (m, 6H), 2.45 (s, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 145.0, 134.8, 133.0, 130.0, 128.0, 117.2, 72.3, 70.8, 69.5, 69.4, 68.8, 21.7.

3.3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (**72**)'nin sentezi



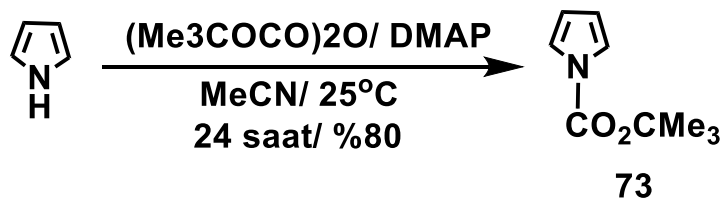
Şekil 3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (**72**)'nin sentezi

250 mL yuvarlak dipli bir balonda 150 mL aseton içerisinde trietilenglikolmonoallileter monotosilat **71** (1 g, 3,33 mmol), 4-bromofenol (1,9 g, 11,04 mmol) ve 18-crown-6 (20 mg) çözüldü ve oluşan çözeltiye K_2CO_3 (1,60 g, 11,6 mmol) eklenerek karışım geri soğutucu altında 2 gün süreyle ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü ve kalıntı 100 mL diklormetan ile yıkandı. Organik kısım evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün silika jel kolon kromatografisiyle (diklormetan) saflaştırıldı ve renksiz viskoz ürün **72** elde edildi (Verim: %90).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) 7.42 – 7.30 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 6.90 – 6.74 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.92 (ddt, $J = 17.3, 10.6, 5.7$ Hz, 1H), 5.35 – 5.15 (m, 2H), 4.15 – 4.05 (m, 2H), 4.03 (td, $J = 5.6, 1.3$ Hz, 2H), 3.85 (dd, $J = 5.5, 4.2$ Hz, 2H), 3.73 (dd, $J = 5.7, 3.7$ Hz, 2H), 3.63 (dd, $J = 5.8, 3.7$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) 158.1, 134.8, 132.3, 117.3, 116.6, 113.1, 72.4, 71.0, 69.8, 69.6, 67.8.

3.3.4. N-*t*-bütoksikarbonilpirol (**73**)'ün sentezi



Şekil 3.4. N-*t*-bütoksikarbonilpirol (**73**)'ün sentezi

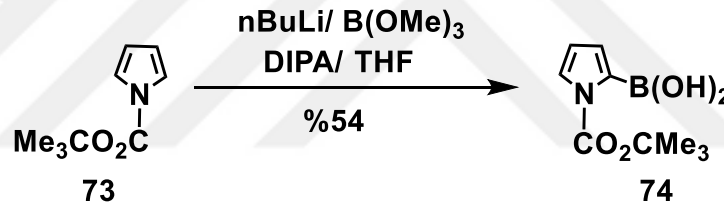
Azot gazı altında tutulan 50 mL'lik yuvarlak dipli bir reaksiyon balonuna pirol (0,69 mL, 10 mmol) ve 10 mL asetonitril ilave edildi. Bu çözeltiye 4-dimetilaminopiridin (DMAP) (0,12 g, 1 mmol) ve di-*tert*-bütildikarbonat (2,62 g, 12 mmol) ilave edildi ve balon içeriği oda sıcaklığına getirilerek 24 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 20 mL dietileterle seyreltildi ve sodyum bikarbonatlı su (50 mL) ve

tuzlu suyla (50 mL) yıkama işlemlerinin ardından organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Süzme ve dietilelerin vakumda uzaklaştırılmasının ardından ürün hekzan/etil asetat (99:1) karışımıyla silika jel kolon kromatografisiyle saflaştırıldı ve viskoz renksiz sıvı **73** elde edildi (Verim: %80) (Taylor *et al.* 2010).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.24 (dd, $J = 3.2, 2.3$ Hz, 2H), 6.22 (t, $J = 2.3$ Hz, 2H), 1.60 (s, 9H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 149.1, 120.1, 112.0, 83.7, 28.1.

3.3.5. N-t-bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (**74**)'ün sentezi



Şekil 3.5. N-t-bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (**74**)'ün sentezi

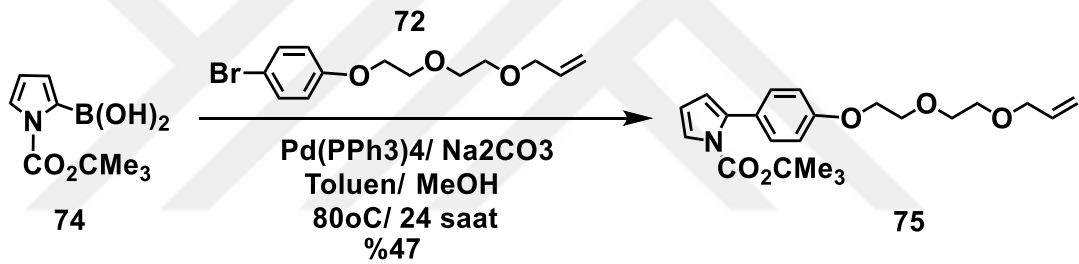
250 mL'lik iki boyunlu ve yuvarlak dipli bir reaksiyon balonuna azot gazı bağlandı ve içerisine diizopropilamin (9,08 gr, 89,71 mmol) ve 100 mL kuru THF ilave edildi. Karıştırılan çözelti -78°C 'ye soğutuldu ve *n*-butillityum (5,7 gr, 89,71 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kuru THF'de çözülmüş *N*-t-bütoksikarbonilpirol **73** (6 gr, 35,9 mmol) ilave edilerek yarım saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımına trimetil borat (9,32 gr, 89,71 mmol) ilave edildi ve balon içeriği oda sıcaklığına getirilerek 12 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda evaporatörde çözgen uzaklaştırıldı ve 100 mL dietil eter ilave edildi ve saf suyla yıkama işlemi gerçekleştirildi. Yıkama işlemi esnasında su fazına HCl (5 ml, %37'lik) ilave edildi. Su fazı dietil eterle tekrar yıkandı ve dietil eter fazı Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra dietil eter oda sıcaklığında evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel kolon

kromatografisiyle (%1 metanol/diklormetan) saflaştırıldı ve beyaz renkli katı ürün **74** elde edildi (Verim: %54) (Haynes et al. 2008).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.48 – 7.42 (m, 1H), 6.90 (bs, 2H), 7.15 – 7.05 (m, 1H), 6.26 (t, $J = 3.2$ Hz, 1H), 1.62 (s, 9H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 152.2, 128.6, 115.53, 127.0, 112.0, 85.5, 27.9.

3.3.6. *N-t*-bütoksikarbonil-2-arilpirol (**75**)'in sentezi



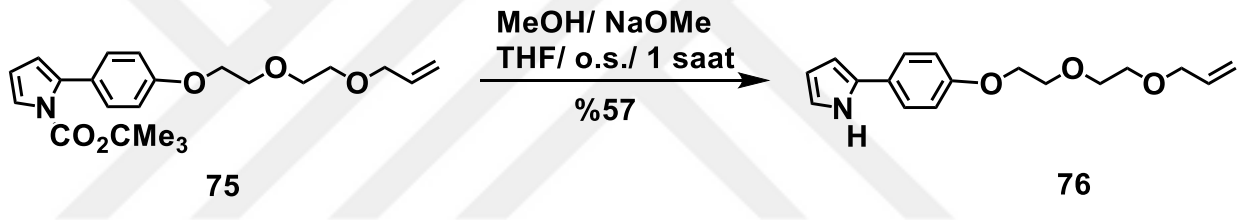
Şekil 3.6. *N-t*-bütoksikarbonil-2-arilpirol (**75**)'in sentezi

100 mL'lik iki boyunlu balona azot gazı bağlandı ve içerisine tetrakis trifenilfosfin palladyum(0) (0,76 g, 0,66 mmol) ve 6,5 mL toluen ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70°C ' de 10 dakika süreyle karıştırıldı. Daha sonra ayrı bir balona %10 su-dioksan (65 mL), trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter **72** (2 g, 6,64 mmol) ve *N-t*-bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit **74** (1,54 g, 7,30 mmol) ilave edildi ve karışımın içerisinden azot gazı geçirildi. Bu karışım daha önce hazırlanan reaksiyon ortamına ilave edildi ve 100°C ' de 3,5 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon ortamında kalan katılar süzüldü ve çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı. Diklormetan ve saf suyla yıkama işlemi gerçekleştirildi ve diklormetan fazı Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün *N-t*-bütoksikarbonil-2-arilpirol silika jel kolon kromatografisiyle (diklormetan) saflaştırıldı ve renksiz viskoz ürün **75** elde edildi. (Verim: %47).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.31 (dd, $J = 3.2, 1.8$ Hz, 1H), 7.26 – 7.23 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 6.98 – 6.91 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 6.20 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H), 6.12 (dd, $J = 3.2, 1.8$ Hz, 1H), 5.93 (ddt, $J = 17.2, 10.4, 5.7$ Hz, 1H), 5.32 – 5.29 (m, 2H), 4.20 – 4.13 (m, 2H), 4.09 – 4.01 (m, 2H), 3.89 – 3.86 (m, 2H), 3.80 – 3.71 (m, 2H), 3.65 – 3.62 (m, 2H), 1.37 (s, 9H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 158.1, 149.4, 134.8, 134.7, 130.3, 127.1, 122.1, 117.1, 114.0, 113.7, 110.4, 83.4, 72.3, 70.9, 69.8, 69.4, 67.5, 27.7.

3.3.7. 2-Arilpirol (76)'nın sentezi



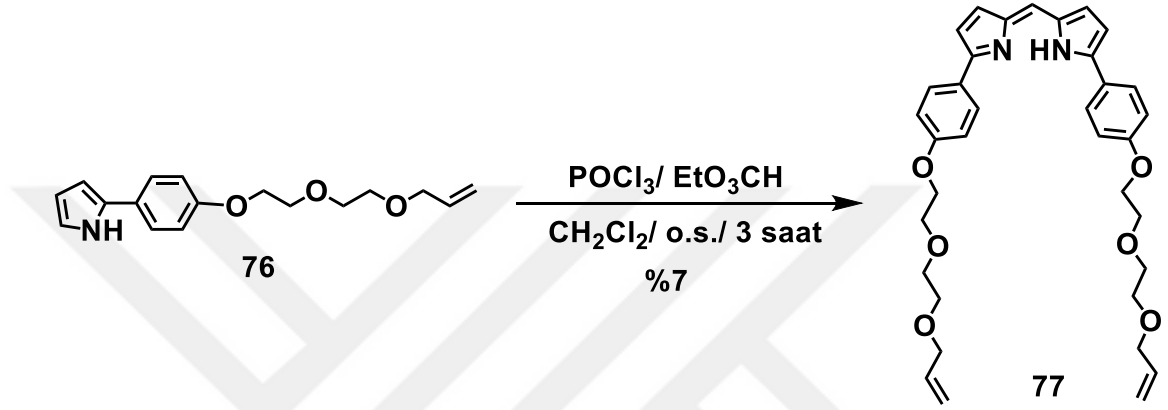
Şekil 3.7. 2-Arilpirol (**76**)'nın sentezi

100 mL'lik reaksiyon balonuna N-*t*-bütoksikarbonil-2-arilpirol **75** (1,2 g, 3,07 mmol) ve 25 mL kuru THF ilave edildi. Daha sonra metanol içerisinde çözülmüş sodyum metoksit (%28, 7,5 mL) ilave edildi ve oda sıcaklığında 40 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı, diklormetan ve saf suyla yıkama işlemi gerçekleştirildi ve diklormetan fazı Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ham ürün silika jel kolon kromatografisiyle (%1 metanol/diklormetan) saflaştırıldı ve beyaz renkli katı ürün **76** elde edildi (Verim: %57).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.39 (bs, 1H), 7.47 – 7.33 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 6.98 – 6.87 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 6.81 – 6.78 (m, 1H) 6.42 – 6.39 (m, 1H), 6.28 (dd, $J = 5.9, 2.8$ Hz, 1H), 5.95 – 5.91 (m, 1H), 5.29 – 5.19 (m, 2H), 4.18 – 4.12 (m, 2H), 4.05 – 4.03 (m, 2H), 3.92 – 3.84 (m, 2H), 3.76 – 3.73 (m, 2H), 3.65 – 3.63 (m, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 157.4, 134.7, 126.0, 125.2, 124.9, 118.1, 117.2, 115.0, 109.9, 104.8, 72.3, 70.9, 69.8, 69.4, 67.5.

3.3.8. Dipirrin (77)'nin sentezi



Şekil 3.8. Dipirrin (77)'nin sentezi

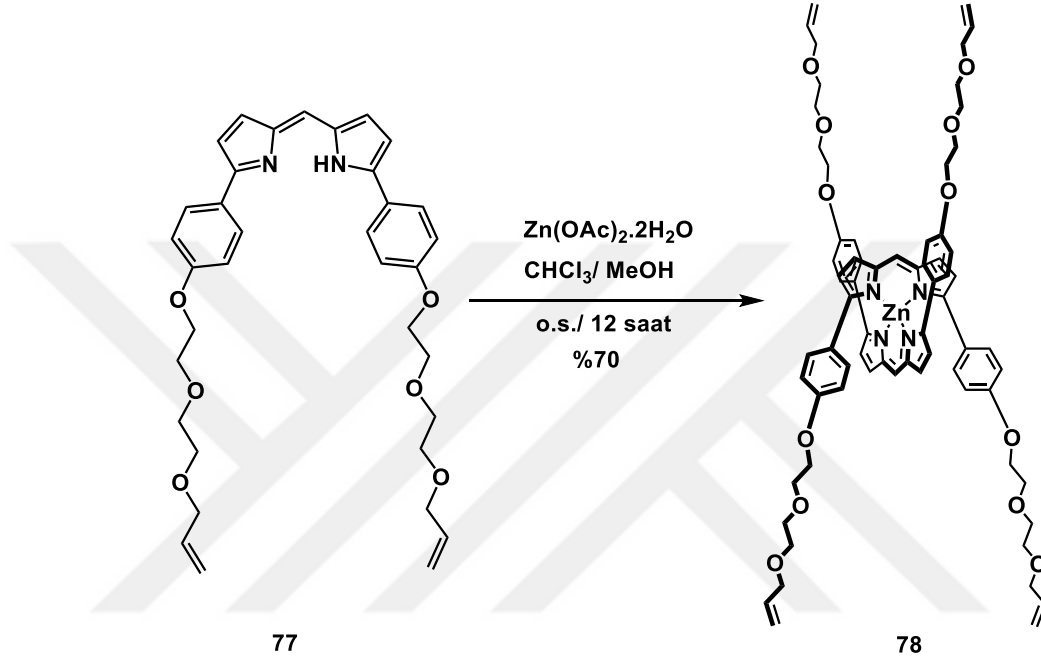
100 mL'lik iki boyunlu bir reaksiyon balonuna azot gazı bağlandı ve içerisine 40 mL diklormetan ve 2-arilpirol **76** (0,5 g, 1,74 mmol) ilave edildikten sonra 30 dk süreyle azot gazı geçirildi. Ardından fosforil klorür (0,48 g, 3,15 mmol) ve trietil ortoformat (0,13 g, 0,9 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda evaporatörde çözügen uzaklaştırıldı, diklormetan ve saf suyla yıkama işlemi yapıldı. Ham ürün silika jel kolon kromatografisiyle (%2 metanol/diklormetan) saflaştırıldı ve kırmızı renkli viskoz ürün **77** elde edildi (Verim: %7).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.88 – 7.76 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H), 7.13 – 6.95 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H), 6.88 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), 6.84 (s, 1H), 6.78 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), 6.00 – 5.90 (m, 2H), 5.30 – 5.19 (m, 4H), 4.26 – 4.20 (m, 4H), 4.06 – 4.02 (m, 4H), 3.95 – 3.89 (m, 4H), 3.80 – 3.74 (m, 4H), 3.68 – 3.63 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 159.5, 134.74, 129.2, 127.5, 126.2, 124.9, 123.0, 117.2, 115.1, 108.1, 104.9, 72.3, 70.9, 69.8, 69.5, 67.6.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M+H^+]$: 585.2965, bulunan: 585.2933

3.3.9. Zn-Dipirrinato Kompleksi (78)'nin sentez



Şekil 3.9. Zn-Dipirrinato Kompleksi (78)'nin sentezi

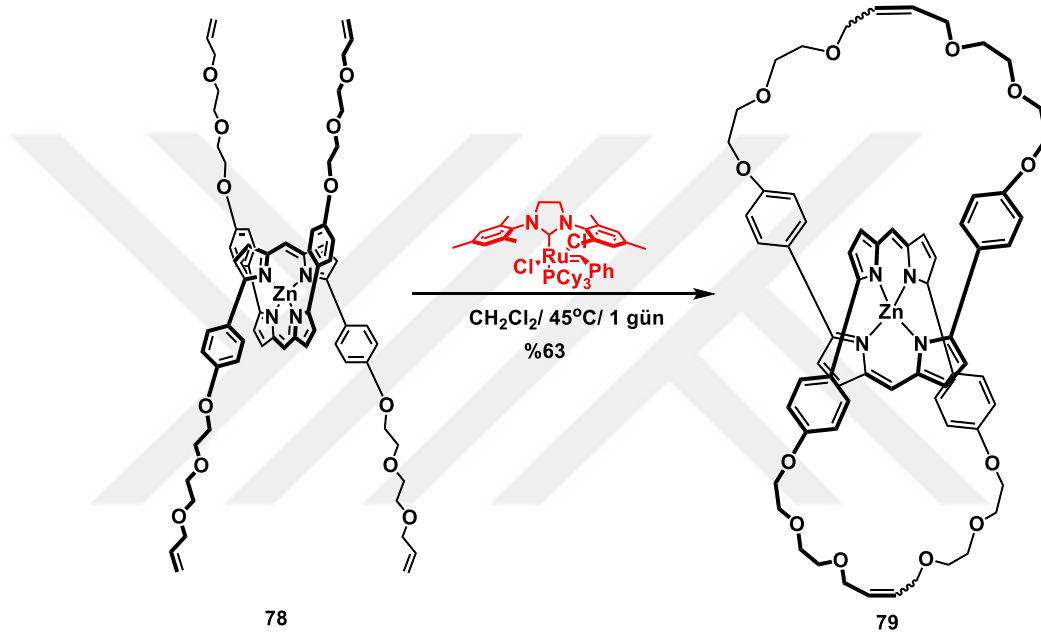
25 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna azot bağlandı ve içerisine dipirrin **77** (20 mg, 0,034 mmol) ve 2 mL kloroform ilave edildi. Daha sonra 1 mL metanol içerisinde çözülmüş olan Çinko asetat dihidrat (3,95 mg, 0,017 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda evaporatörde çözgen uzaklaştırıldı ve ince tabaka kromatografisiyle (%1 metanol/diklorometan) saflaştırıldı. Koyu kırmızı renkli viskoz ürün **78** elde edildi (Verim: %70).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.34 – 7.14 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H), 6.96 (s, 2H), 6.87 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H), 6.65 – 6.45 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H), 6.33 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H), 6.00 – 5.88 (m, 4H), 5.34 – 5.20 (m, 8H), 4.09 – 4.03 (m, 16H), 3.88 – 3.82 (m, 8H), 3.78 – 3.71 (m, 8H), 3.67 – 3.64 (m, 8H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 159.8, 158.4, 140.7, 134.7, 132.3, 129.9, 128.1, 127.5, 117.2, 116.6, 114.0, 72.3, 70.9, 69.7, 69.4, 67.4.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M}+\text{H}^+]$: 1230.4908, bulunan: 1230.4896

3.3.10. Zn-Katenat (79)'un sentezi



Şekil 3.10. Zn-Katenat (79)'un sentezi

50 mL'lik yuvarlak dipli bir balona çinko(II) dipirrinato kompleksi **78** (15 mg, 0,012 mmol) eklendi ve içerisinde azot gazı geçirilmiş 20 mL diklormetan ilave edildi. Ardından içerisinde ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (5,1 mg, 0,006 mmol) ilave edildi ve 45°C ' de 12 saat süresiyle reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyonu sonlandırmak ve katalizörü zehirlmek için 0,5 mL etilvinil eter eklendi ve 30 dakika süreyle karıştırıldı. Daha sonra çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı ve ince tabaka kromatografisiyle (%1 metanol/diklormetan) saflaştırıldı. Koyu kırmızı renkli viskoz ürün **79** elde edildi (Verim: %63).

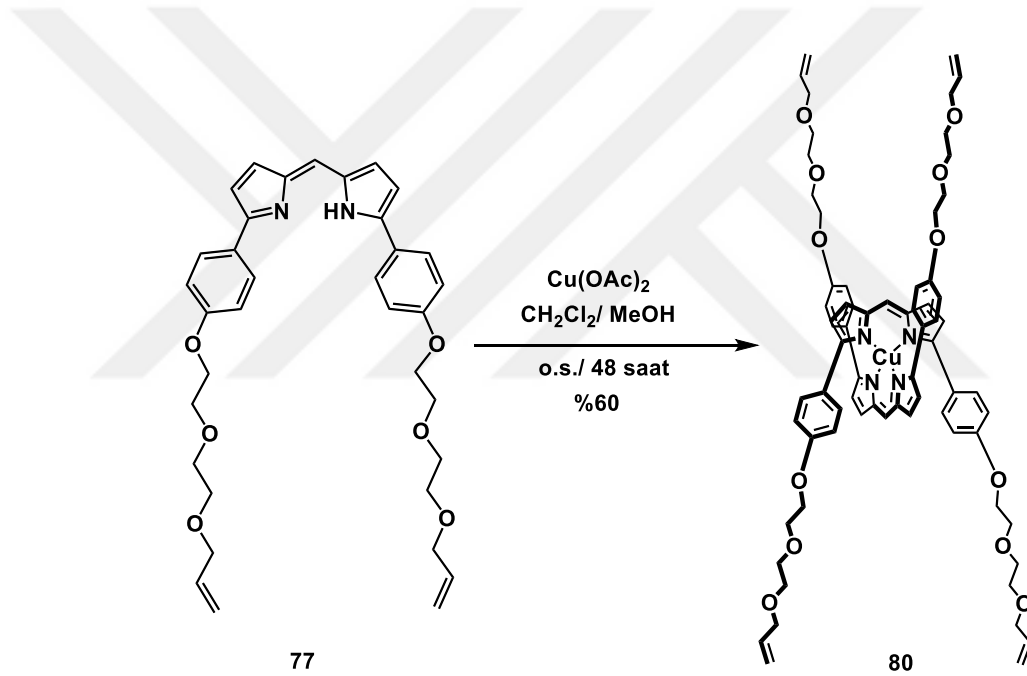
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.26 – 7.16 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H), 6.93 (s, 2H), 6.91 – 6.89 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H), 6.75 (d,

$J = 8.7$ Hz, 4H), 6.34 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H), 5.99 – 5.95 (m, 4H), 4.25 – 4.10 (m, 16H), 3.85 – 3.73 (m, 24H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 159.9, 158.4, 140.7, 132.3, 130.1, 129.6, 128.2, 127.8, 116.2, 114.2, 71.5, 70.0, 69.4, 67.8, 29.7.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M}+\text{H}^+]$: 1174.4282, bulunan: 1174.4270

3.3.11. Cu-Dipirrinato Kompleksi (80)'in sentez

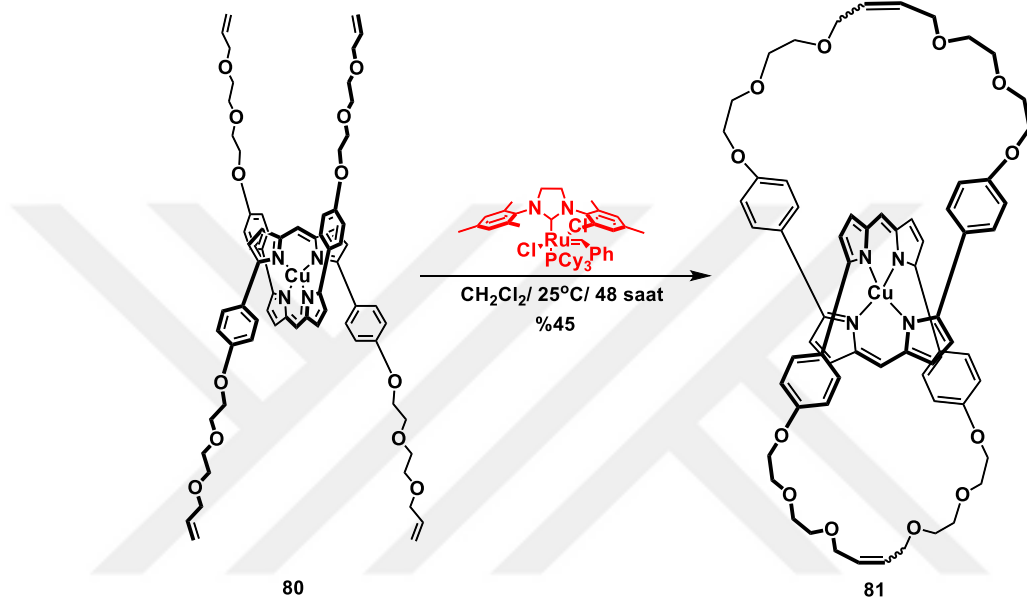


Şekil 3.11. Cu-Dipirrinato Kompleksi (80)'in sentezi

25 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna azot bağlandı ve içerisine dipirrin **77** (200 mg, 0,034 mmol) ve 10 mL diklormetan ilave edildi. Daha sonra 5 mL metanol içerisinde çözülmüş olan Bakır asetat (31 mg, 0,17 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda madde oluşumu ve dipirrinin iyice azaldığı anlaşıldıktan sonra çözen evaparatörde uzaklaştırıldı ve ince tabaka kromatografisiyle (%80 etilasetat/hekzan) saflaştırıldı ve mor renkli sıvı ürün **80** elde edildi (Verim: %60). Ürünün bir bakır kompleksi olması nedeniyle ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M+H]^+$: 1230.4990, bulunan: 1230.4977

3.3.12. Cu-Katenat (**81**)'in sentezi



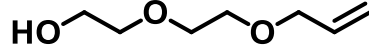
Şekil 3.12. Cu-Katenat (**81**)'in sentezi

100 mL'lik yuvarlak dipli bir balona bakır(II) dipirrinato kompleksi (100 mg, 0,08 mmol) eklendi ve 50 mL diklormetan ilave edilerek içerisinde 30 dakika azot gazı geçirildi. Ardından içerisinde ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (15 mg, 0,018 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat süresiyle karıştırıldı. Bu süre sonunda tekrar 10 mg katalizör ilave edildi ve 24 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyonu sonlandırmak ve katalizörü zehirlenmek için 0,5 mL etilvinil eter eklendi ve 30 dakika süreyle karıştırıldı. Daha sonra çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı ve ince tabaka kromatografisiyle (%80 etilasetat/hekzan) saflaştırıldı ve mor renkli katı ürün **81** elde edildi (Verim: %45). Ürünün bir bakır kompleksi olması nedeniyle 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M+H]^+$: 1174.4364, bulunan: 1174.4346

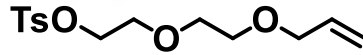
4. ARAŞTIRMA ve BULGULARI

4.1. Trietilenglikolmonoallileter (70)'in sentezi



Trietilen glikol, alil bromür ile Williamson eter sentezi koşullarında reaksiyona sokularak %86 verimle hedef molekül Trietilenglikolmonoallileter elde edilmiştir. Molekülün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları yapıyla uyum içerisindedir. Kütle spektrumu da yapıyı doğrulamaktadır.

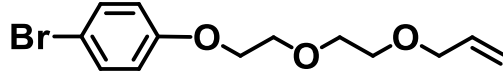
4.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (71)'in sentezi



Trietilenglikolmonoallileterin trietilamin bazı varlığında *p*-toluensülfonil klorür ile etkileştirilmesinde alkol fonksiyonel grubunun tosillenmesi sonucunda trietilenglikolmonoallileter monotosilat %60 verimle elde edilmiştir.. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu analiz edildiğinde eter yapısına bağlı *p*-toluensülfonil grubundaki aromatik protonlar AA'BB' sistemi vermiştir. Buna göre özdeş iki $\text{H}_{\text{AA}'}$ protonu 7.80 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, $J=8.2$ Hz) rezonans olurken aynı şekilde özdeş iki $\text{H}_{\text{BB}'}$ protonu da 7.34 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, $J=8.2$ Hz) rezonans olmuştur. Allilik eter yapısına sahip olefinik protonlardan biri 5.85-5.90 ppm arasında multipler olarak rezonans olurken, iki uç olefinik proton ise 5.15-5.30 ppm arasında multipler olarak rezonans olduğu görülmektedir. Eter ile çift bağ arasındaki $-\text{CH}_2-$ protonu (2H) 4.10-4.20 ppm arasında multiplere yarılmıştır. Eter yapısındaki oksijene komşu üç tane özdeş $-\text{CH}_2-$ protonları (6H) 3.50-3.75 ppm arasında multipler olarak rezonans olurken, tosilat

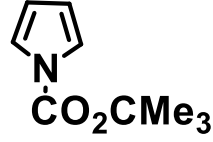
yapısındaki metil protonları 2.45 ppm'de singlet olarak rezanans olmuştur. Diğer yandan molekülün ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen on iki farklı karbon sinyali yapıyı doğrulamaktadır. Kütle spektrumu da yapıyı doğrulamaktadır.

4.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (72)'nin sentezi



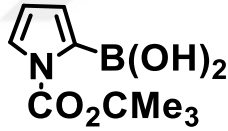
4-bromo fenolün faz transfer katalizörü 18-crown-6 ve K_2CO_3 varlığında trietilenglikolmonoallileter monotosilat ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda hedef molekül trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter %90 verimle elde edilmiştir. trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde fenolik eter yapısındaki aromatik protonların AA'BB' sistemi verdiği görülmektedir. Buna göre aromatik halkadaki brom bağlı ipso karbon atomunun orto pozisyonundaki özdeş iki H_{AA} protonu 7.36 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, $J=9.0$ Hz) rezonans olurken aynı şekilde oksijen bağlı ipso karbon atomunun orto pozisyonundaki özdeş iki H_{BB} protonu da 6.80 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, $J=9.0$ Hz) rezonans olmuştur. Allilik eter yapısına sahip olefinik protonlar irdelendiğinde 5.92 ppm de bir protonun diğer olefinik protonlarla trans visinal, cis visinal ve çift bağa komşu- CH_2 - protonları ile geminal olarak etkileşmesi sonucunda dubletin dubletinin tripleti ($J = 17.3, 10.56, 5.7$ Hz) olarak rezonans olmuştur. Diğer uç olefinik iki proton ise 5.15-5.35 ppm arasında multipler olarak yarılmıştır. Çift bağa komşu metilenik $-\text{CH}_2-$ protonları da 4.05-4.15 ppm arasında multipler olarak rezonans olduğu görülmektedir. Fenolik eter yapısına komşu metilenik $-\text{CH}_2-$ protonları ise 4.03 ppm'de tripletin dubleti ($J = 5.6, 1.3, 1.3$ Hz) olarak rezonans olurken, diğer eter yapısına komşu $-\text{CH}_2-$ protonları da sırasıyla 3.85 ppm ($J = 5.5, 4.2$ Hz), 3.73 ppm ($J = 5.7, 3.7$ Hz) ve 3.63 ppm 'de ($J = 5.8, 3.7$ Hz) birbirleriyle etkileşerek dubletin dubleti olarak rezonans olmuştur. Molekülün ^{13}C NMR'ı da yapı ile uyum içerisindedir. Kütle spektrumu da yapıyı doğrulamaktadır.

4.4. N-*t*-bütoksikarbonilpirol (73)'ün sentezi



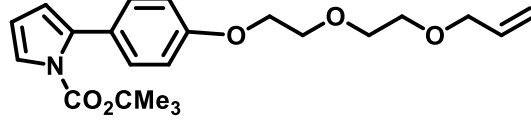
Pirol molekülünün asetonitril içerisinde 4-dimetilaminopiridin (DMAP) ve di-*t*-bütildikarbonat ile muamele edilerek azot atomu korunmuş hedef molekül N-*t*-bütoksikarbonilpirol %80 verimle elde edilmiştir. Molükülün ¹H-NMR ve ¹³CNMR spektrumu literatür verileri ile uyum içerisinde. Kütle spektrumu da yapıyı doğrulamaktadır.

4.5. N-*t*-bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (74)'ün sentezi



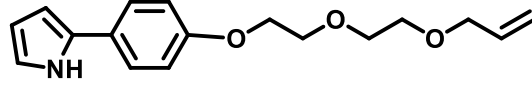
N-*t*-bütoksikarbonilpirol azot atmosferi altında destillenmiş kuru THF içerisinde n-BuLi ile muamele edilerek 2-pozisyonundan lithiasyonu takiben trimetilborat ile reaksiyonuna sokulmuş ve takip eden hidroliz sonucunda %54 verimle hedef molekül N-*t*-bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit elde edilmiştir. Molükülün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu belirlendi. Kütle spektrumu da yapıyı doğrulamaktadır.

4.6. N-*t*-bütoksikarbonil-2-arilpirol (75)'in sentezi



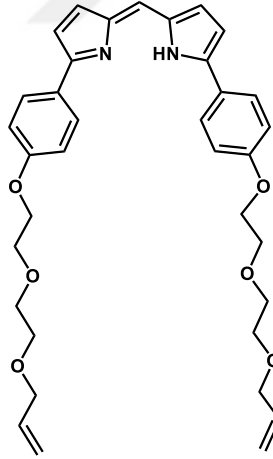
Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter Pd(PPh₃)₄ katalizörü varlığında N-*t*-bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit ile Suzuki-Miyaura koşullarında reaksiyona sokularak %47 verimle hedef molekül N-*t*-bütoksikarbonil-2-arilpirol elde edilmiştir. Bu molekülün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, pirol halkasına bağlı orto pozisyondaki aromatik proton en aşağı alanda 7.31 ppm'de dubletin dubleti ($J = 3.2, 1.8$ Hz) olarak rezonans olurken, diğer iki proton sırasıyla 6.20 ppm'de triplet ($J = 3.3$ Hz, 1H), 6.12 ppm'de dubletin dubleti ($J = 3.2, 1.8$ Hz, 1H) olarak rezonans olmuştur. Fenolik eter yapısındaki aromatik protonlardan özdeş iki proton 7.26-7.23 ppm arasında multiplere yarılrken, diğer özdeş iki aromatik proton ise 6.91-6.98 ppm arasında multiplere yarılmıştır. Allilik eter yapısındaki olefinik protonlardan elektronca daha fakir olan proton diğer olefinik protonlarla trans visinal, cis visinal ve komşu -CH₂- grubu ile geminal etkileşerek 5.93 ppm'de dubletin dubletinin tripleti ($J = 17.2, 10.4, 5.7$ Hz, 1H) olarak rezonans olmuştur. Uç olefinik iki proton ise birbirleriyle etkileşerek sırasıyla 5.29 ppm'de ve 5.18 ppm'de multiplere olarak rezonans olmuştur. Eter yapısına komşu -CH₂- gruplarının ayrı ayrı rezonans olduğu görülmektedir. Azota bağlı koruyucu -*Boc* grubunun dokuz özdeş metil protonları ise 1.37 ppm'de singlet olarak rezonans olmuştur. Molekülün ¹³C NMR'ı da incelendiğinde karbonil bölgesinde bir tane, aromatik ve olefinik bölgesinde on tane, eter bölgesinde altı tane ve alifatik bölgede bir tane karbonun varlığı yapı ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Kütle spektrumu da yapıyı doğrulamaktadır.

4.7. 2-Arilpirol (76)'nin sentezi



N-*t*-bütoksikarbonil-2-arilpirolun metanol içerisinde çözünmüş sodyum metoksit ile reaksiyonu sonucunda koruyucu grubun uzaklaşmasıyla hedef molekül 2-arilpirol %57 verimle elde edilmiştir. Yapının aydınlatılması amacıyla $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 8.39 ppm'de pirol halkasındaki NH protonlarının geniş bir singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün ^{13}C NMR spektrumundaki on beş pik yapı ile uyum içerisinde. Kütle spektrumu da yapıyı doğrulamaktadır.

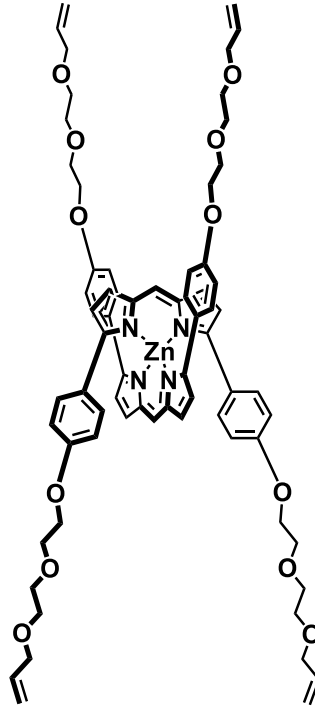
4.8. Dipirrin (77)'nin sentezi



100 mL'lik iki boyunlu bir reaksiyon kabında azot atmosferi altında 2-arilpirol, POCl_3 ve trietilortoformat CH_2Cl_2 içerisinde oda sıcaklığında 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu süre sonunda hedef ürün Dipirrin düşük verimle (%7) elde edilmiştir. Dipirrin molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde bis yapıda olmasından dolayı özdeş yapıdaki protonlar aynı yerde rezonans olmuştur. Buna göre fenolik eter yapısındaki aromatik protonların AA'BB' sistemi verdiği görülmektedir. Aromatik halkadaki elektronca fakir olan özdeş dört H_{AA} protonu 7.86-7.76 ppm'de multipllet (AA'BB'

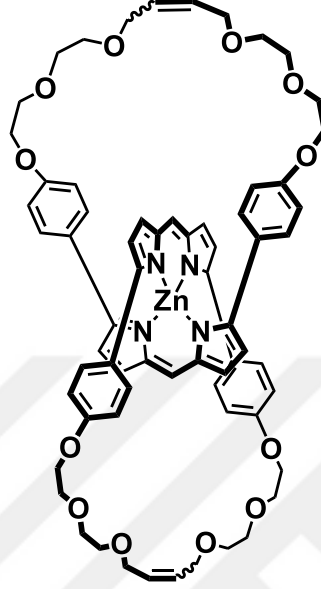
sisteminin AA' kısmı, 4H) rezonans olurken aynı şekilde daha elektronca zengin özdeş dört H_{BB'} protonu da 7.13-6.95 ppm'de multipler (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) rezonans olmuştur. Pirel halkasında iki farklı aromatik proton olduğu görülmektedir. Aromatik protonlardan özdeş iki proton 6.88 ppm'de dublet (2H), diğer özdeş iki proton ise 6.78 ppm'de dublet (2H) olarak rezonans olmuştur. Molekülün *meso* pozisyonundaki tek proton ise 6.84 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Protonları incelendiğinde özdeş iki protonun 6.00-5.90 ppm'de multipler (2H) olarak daha aşağı alanda rezonans olurken, diğer uç olefinik protonlar sırasıyla 5.30–5.19 ppm arasında multipler (4H) olarak daha yukarı alanda yer aldıkları görülür. Etilenoksi zincirini oluşturan yirmi adet –CH₂– protonunun ayrı ayrı multipler (4H) olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diğer yandan molekülün ¹³C-NMR spektrumunda gözlenen on altı farklı karbon rezonans sinyali bis yapıyı doğrulamaktadır. Kütle spektrometri [M+H⁺] değeri ile de yapı aydınlatılmıştır.

4.9. Zn(II)-Dipirrinato Kompleksi (78)'in sentezi



İnert atmosfer altında kloroform içerisinde çözülmüş Dipirrin bileşiği üzerine metanol içerisinde çözülmüş olan $Zn(OAc)_2$ reaktifi kullanarak Şekil 3.9'da gösterildiği gibi Zn^{+2} kompleksi oluşmuştur. Zn-Dipirrinato Kompleksi ince tabaka kromatografisiyle %70 verimle saflaştırılmıştır. Bu kompleksin 1H -NMR spektrumu incelendiğinde moleküldeki simetrik yapıdan dolayı özdeş yapıdaki protonlar aynı yerde rezonans olmuştur. Buna göre fenolik eter yapısındaki aromatik protonların molekülün merkezindeki Zn^{+2} den dolayı elektronca fakir olan özdeş $H_{AA'}$ protonların rezonanslarının 7.34-7.14 ppm'de multipler (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H), aynı şekilde elektronca zengin özdeş $H_{BB'}$ protonunun rezonansı da 6.65-6.45 ppm'de multipler (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H) olduğu görülmektedir. Pirol halkasındaki sekiz protonun 6.87 ppm'de dublet (4H), 6.33 ppm'de dublet (4H) olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirol halkasına komşu olefin protonu ise 6.96 ppm'de singlet olarak ayrılmıştır. Olefinik ve eter yapısındaki protonların rezonansında Dipirrin bileşiğine göre kayda değer bir kimyasal kayma gözlenmemiştir. Buna göre olefinik özdeş iki protonun 6.00-5.88 ppm arasında multipler (4H) olarak daha aşağı alanda rezonans olurken, diğer uç olefinik protonlar sırasıyla 5.34 –5.20 ppm arasında multipler (8H) olarak daha yukarı alanda rezonans olmuştur. Etilenoksi zincirini oluşturan kırk adet - CH_2 - protonunun 4.09–4.03 ppm'de (16H) mutipler, 3.88–3.82 ppm'de (8H) multipler, 3.78–3.71 ppm'de (8H) multipler, 3.67–3.64 ppm'de (8H) multipler olarak rezonans oldukları görülmektedir. Kompleks molekülün ^{13}C -NMR spektrumu yapı ile uyum içerisindedir. Kütle spektrometri değeri $[M+H^+]$ de yapıyı doğrulamaktadır.

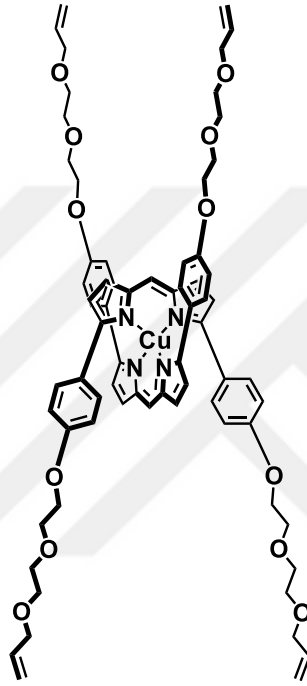
4.10. Zn(II)-Katenat (79)'un sentezi



50 mL'lik yuvarlak dipli bir balonda ve azot atmosferi altında Zn-dipirrin ikinci jenerasyon Grubbs katalizörü ile olefin metatezi sonucu uç alkenler halka kapanmasına uğramıştır. İnce tabaka kromatografisiyle %63 verimle Zn-Katenat elde edilmiştir. Bu kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde moleküldeki simetrik yapıdan dolayı özdeş yapıdaki protonlar aynı yerde rezonans olmuştur. Buna göre fenolik eter yapısındaki aromatik protonların elektronca fakir olan özdeş sekiz H_{AA} protonları 7.26-7.16 ppm'de multipllet ($\text{AA}'\text{BB}'$ sisteminin AA' kısmı, 8H) rezonans olurken, daha elektronca zengin özdeş sekiz H_{BB} aromatik protonu da 6.91-6.89 ppm'de multipllet ($\text{AA}'\text{BB}'$ sisteminin BB' kısmı, 8H) rezonans olduğu anlaşılmaktadır. Pirel halkasının elektronca fakir özdeş dört aromatik protonu 6.75 ppm'de duplet olarak sinyal verirken, 6.34 ppm'de ise diğer özdeş dört aromatik proton duplet olarak sinyal vermiştir. Pirel halkasına komşu olefin protonu ise 6.93 ppm'de singlet (2H) olarak rezonans olduğu görülmektedir. Halka kapanması sonucu oluşan olefin protonları ise simetriden dolayı 5.99-5.95 ppm'de multipllet (4H) olarak rezonans olmuştur. Makrohalkada mevcut kırk adet $-\text{CH}_2-$ protonunun 4.25-4.10 ppm'de (16H) multipllet, 3.85-3.73 ppm'de (24H) multipllet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Diğer yandan kompleks molekülün

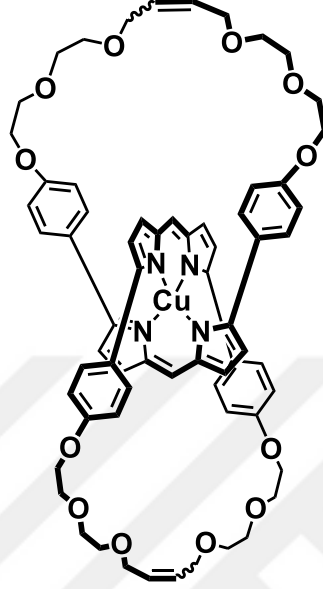
^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen 15 sinyal simetrik yapı ile uyum içerisindedir. Kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ de yapıyı doğrulamaktadır.

4.11. Cu(II)-Dipirrinato Kompleksi (80)'in sentezi



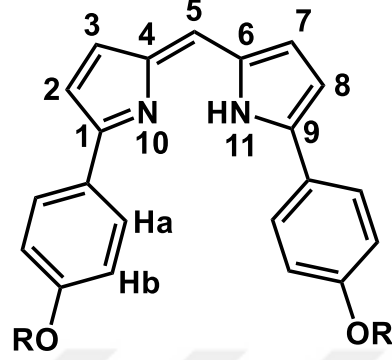
Bileşğin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamadı ancak HRMS analizi, UV-Vis ve floresans ölçümleri yapıldı. Kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ de yapıyı doğrulamaktadır.

4.12. Cu(II)-Katenat (81)'in sentezi



Bileşğin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınmadı ancak HRMS analizi, UV-Vis ve floresans ölçümleri yapıldı. Kütle spektrometri değeri [M+H⁺] de yapıyı doğrulamaktadır. Diklormetan/ Hekzan (1:1) çözeltisi soğutularak elde edilen kristallerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmış fakat oda sıcaklığında kristaller yansıma vermedikleri için yapı çözümlenememiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

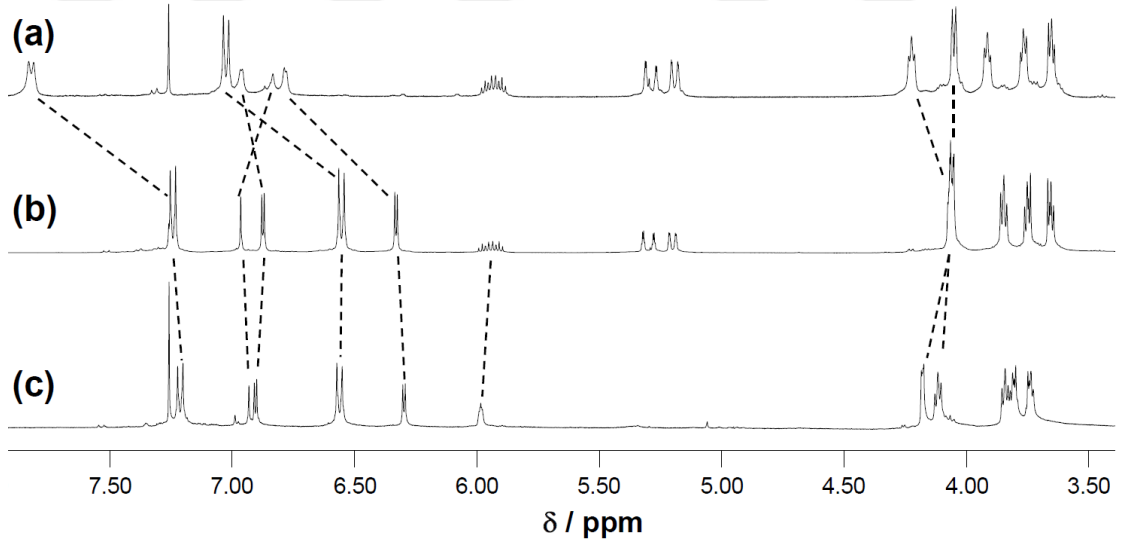


Dipirrin ligandı **77** için kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) bis(dipirrinato) çinko(II) kompleksi **78** ve [2]-katenat **79** oluşturma ve klipsleme reaksiyonunun doğası hakkında değerli bilgiler vermektedir. Dipirrin ligand **77** 'nin spektrumu yapı içindeki bütün ilgili proton sinyallerine ilave olarak 5-H protonuna tekabül eden 6.84 ppm'deki geniş singlete de sahiptir (spektrum a). Dipirrinin sahip olduğu konformasyonel esnekliği nedeniyle sinyallerin çoğu geniş pikler olarak görünmekte ve bunlar **78** ile **79**'un spektrumunda (spektrum b ile spektrum c), gözlemlendiği üzere kompleks oluşumu sonucunda keskin hale gelmektedirler.

Bis(dipirrinato) çinko(II) **78** formu oluşturmak için çinko(II) iyonu ile kompleksleşme, serbest dipirrin ligandı **77** ve art olan bütün aromatik protonların yukarı alana kayması ile sonuçlanır. Bunun nedeni H_a ($\delta = 7.24$ ppm), H_b ($\delta = 6.55$ ppm) ve pirolik protonlar H_3 / H_7 ($\delta = 6.87$ ppm) ve H_2 / H_8 ($\delta = 6.33$ ppm) protonlarının diğer dipirrin ligandının aromatik halka akımı tarafından güçlü bir şekilde perdelenmesidir. Bu çok önemli yukarı alana kaymalar, kompleks oluşumu sırasında merkez metal iyonunu çevreleyen iki ligand arasındaki π - π istiflenme etkileşimlerinin önemli bir göstergesidir. Küçük ancak yine de kayda değer başka kimyasal kayma değişiklikleri **78**'e kıyasla, klipsleme sonrasında yer alan daha ileri ligand düzenlemeleri sonucunda **79**'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da gözlenmiştir. **77**'den **79**'a doğru metilen kimyasal kayma değerlerindeki önemli değişiklikler de çinko(II) ile kompleksleşme ve son halka kapanması aşamasında meydana gelen yeni yapıları göstermektedir. Ayrıca, $\delta = 5.98$

ppm de tek bir singlet gözlenmesi iki yönlü halka kapanma reaksiyonu sonucunda hemen hemen sadece E,E izomerin oluştuğunu göstermektedir.

Son halka kapanma reaksiyonu sonucunda gerçek bir [2]-katenat yerine izomerik bir başka kompleksin oluşumunun mevcut spektral veriler ile tamamen hariç tutulamayacağı da ortadadır. Ancak, ML_2 tipi kompleksin rijid tetrahedral geometrisi tarafından yönlendirilen bu dipirrin kompleksinde, fenoksi grupları ve etilenoksi uzantıları arasındaki donör-akseptör tipi etkileşimler ve hidrojen bağının uygun kombinasyonu nedeniyle bunun çok düşük bir olasılık olduğu düşünülmektedir. Bu iddia son halka kapanma reaksiyon karışımı için yapılan sadece ve tek bir ürünün varlığını gösteren TLC analizleriyle ve yine tek bir iç içe geçmiş molekülün varlığını gösteren **79**'a ait keskin 1H -NMR sinyalleri tarafından desteklenmektedir. **78** ve **79** yapıları yüksek çözünürlüklü elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometri çalışmaları (HR-ESI-MS) ile de kesin bir şekilde kanıtlanmıştır (ESI).



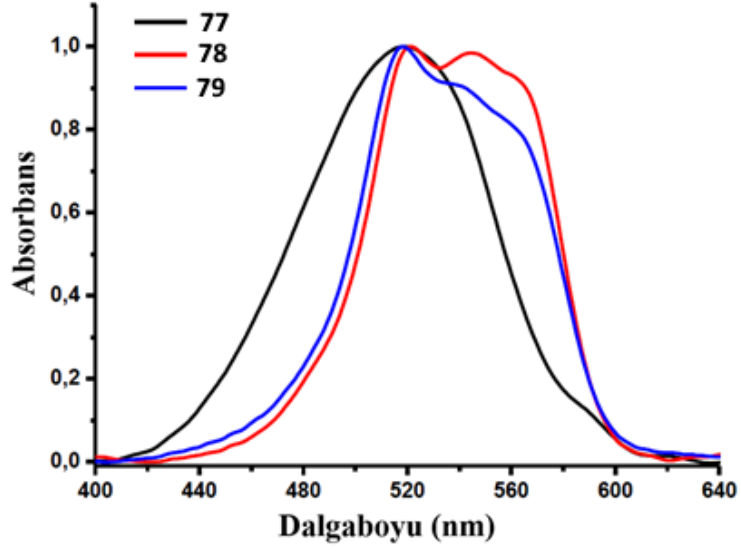
Şekil 5.1. 1H -NMR spektrumları (a) dipirrin ligandı **77** (b) çinko(II) dipirrinato kompleksi **78** (c) çinko(II) dipirrinato katenat **79**

77, **78** ve **79**'un UV-Vis absorpsiyon ve $CHCl_3$ içerisinde alınan floresans spektrumları **78** ve katenat **79**'un fotofiziksel özellikleri hakkında önemli bilgiler vermiştir. Eksiton çiftleşmesi teorisi **78** ve **79**'a ilişkin UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrumlarını

açıklamak için kullanılabilir. Düşük enerjili absorpsiyon bantlarına sahip dipirrin ligandları (ligand merkezli $\pi-\pi^*$ geçişleri), geçiş metali iyonları ile kompleks oluşması sonucunda güçlü bir eksiton çiftleşmesine sahip olabilirler.

Eksiton çiftleşmesi, $\pi-\pi^*$ absorpsiyon bantlarının bölünmesi olarak adlandırılan Davydov bölünmesinin gözlenmesiyle kolayca tanımlanır. Bu duruma göre, **77**, **78** ve **79**'un UV-Vis spektrumları önemli eksiton çiftleşme özelliklerine sahiptirler ve bu sayede de elde edilen çinko(II) komplekslerinin geometrileri hakkında değerli bilgiler vermektedir. Eksiton çiftleşmesinin kompleks geometrisi tarafından belirlenmektedir.

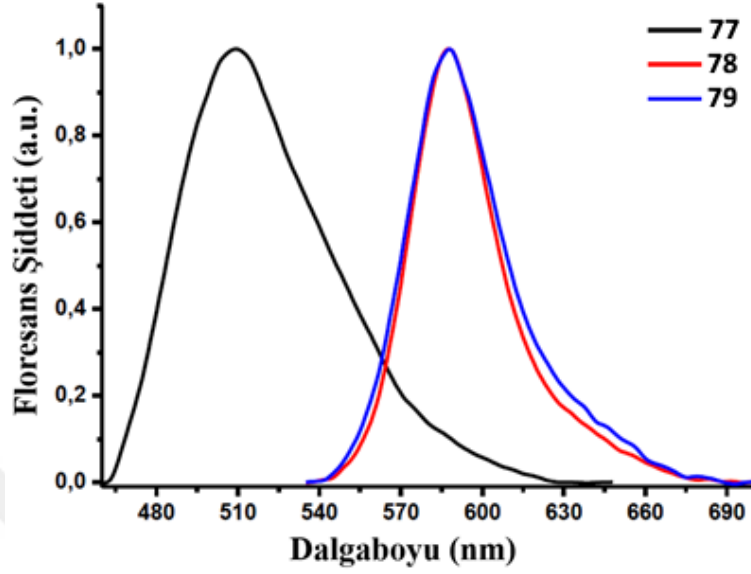
Dipirrin ligandı **77**, 519 nm'de maksimuma sahip olan geniş bir absorpsiyon spektrumuna sahiptir. Bis(dipirrinato) çinko(II) kompleksi **78**'in absorpsiyon spektrumu ise 545 nm'de maksimuma sahip yeni bir absorpsiyon bandına işaret eder. Bu durum Davydov bölünmesini gösteren ayırt edici bir kanıttır ve gözlemlenen eşdeğer absorpsiyon yoğunluğu 521 nm'dir. Bu absorpsiyon maksimumları kompleks **78**'in iki yeni eksiton çiftleşmesi içinde yer alan elektronik geçişleri ile ilgilidir. İki tepe arasındaki enerji boşluğunun büyük olmaması ve oldukça eşit yoğunluklara sahip olmaları, çarpık bir tetrahedral geometriye tekabül eden ML_2 tipi kompleks yapıları işaret etmektedir. İki yönlü makrosiklizasyon basamağında bu kompleks, daha rijid [2]-katenat topolojisine adapte olmak üzere geometrisini değiştirmeye zorlanır. Bunun sonuçları **79**'un 1H -NMR spektrumundaki kaymalar ile ve 519 nm'deki absorpsiyona nazaran 542 nm'deki absorpsiyon şiddetinin azalması şeklinde kendilerini gösterirler.



SS

Şekil 5.2. Dipirrin ligandı **77**, çinko(II) dipirrinato kompleksi **78** ve çinko(II) dipirrinato katenat kompleksi **79**'un normalize edilmiş UV-Vis absorpsiyon grafiği

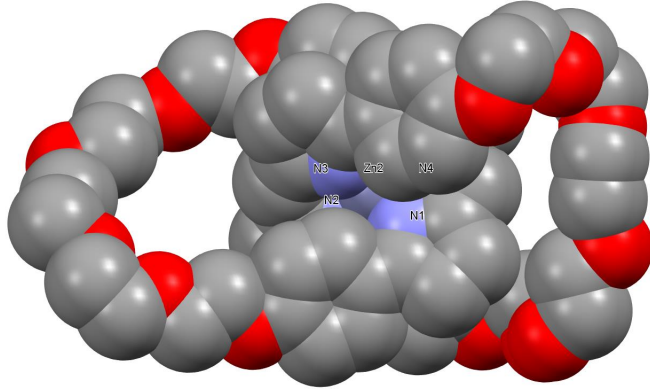
Serbest dipirrin **77** ($\lambda_{em}=509$ nm) ile **78** ve **79** ($\lambda_{em}=589$ nm) arasındaki önemli emisyon maksimumu farklılıkları, çinko(II) iyonlarının kompleks oluşturma etkisini göstermekte ve bu 90 nm'lik bir kırmızı kaymaya neden olmaktadır. Emisyon spektrumları içindeki bu batokromik kayma, bis(dipirrinato) metal komplekslerinin iyi bilinen bir özelliğidir ve çoğu zaman kompleks oluşumu üzerinden metal iyonlarının tayini için yararlı bir yol olarak kabul edilir.



Şekil 5.3. Dipirrin ligandı **77**, çinko(II) dipirrinato kompleksi **78** ve çinko(II) dipirrinato katenat kompleksi **79**'un normalize edilmiş Floresans grafiği

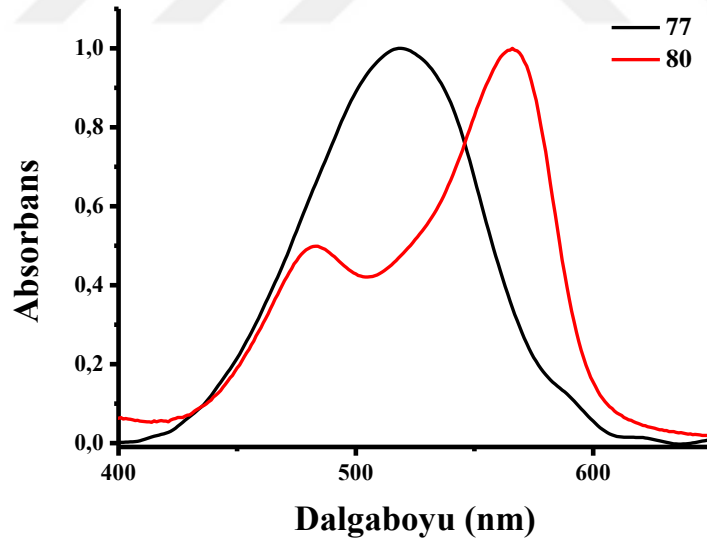
Bu çalışmada incelenen tüm bileşikler çok düşük floresan şiddetlerine sahiptirler ve bu nedenle de esasen floresan olmayan türler olarak değerlendirilebilir. **78** ve **79**'da gözlenen düşük floresans şiddetlerine neden olan faktörler arasında ışınımsız deeksitasyonların etkinliğinden kaynaklanır. Bu duruma yapı içerisinde mevcut elektronca zengin etilenoksi zincirlerinin dipirrin iskeletlerine yakın olmaları nedeniyle fotoindüklü elektron transferi yapabilme ihtimalleri de katkıda bulunuyor olabilir.

Oda sıcaklığında elde edilen X-ışını kristal yapısı Şekil 5.4'te görülmektedir. Buna göre Çinko(II) dipirrinato katenatın başarıyla sentezlendiği anlaşılmaktadır. Ayrıca X-ışını yapı analizi, birim hücre ile birlikte kristal örgüsü yapıları da Ek 4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Çinko(II) dipirrinato katenat **79**'un uzay dolgu modeli

Bakır(II) dipirrinato kompleksi **80**'in absorpsiyon spektrumu serbest dipirrin ligandı **77** ile karşılaştırıldığında 566 nm'de maksimuma sahip yeni bir absorpsiyon bandına işaret etmektedir.



Şekil 5.5. Dipirrin ligandı **77**, bakır(II) dipirrinato kompleksi **80**'in normalize edilmiş UV-Vis absorpsiyon grafiği

KAYNAKLAR

- Alcalde, E., Perez-Garcia, L., Ramos, S., Stoddart, J.F., Vignon, S. A., White, A.J.P., Williams, D.J., 2003. Spontaneous resolution of a non-degenerate donor-acceptor [2]catenane. *Mendeleev Commun.*, 13 (2), 100-102.
- Alcalde, E., Perez-Garcia, L., Ramos, S., Stoddart, J.F., Vignon, S.A., White, A.J.P., Williams, D.J., 2004. Spontaneous resolution in a family of [2]catenanes containing proton-ionisable 1H-1,2,4-triazole subunits. *Mendeleev Commun.*, 14 (6), 233-235.
- Amabilino, D.B. and Stoddart, J.F., 1995. Interlocked and Intertwined Structures and Superstructures. *Chem. Rev.*, 95, 2725–2828.
- Amabilino, D.B., Ashton, P.R., Reder, A.S., Spencer, N., Stoddart, J.F., 1994. Olympiadane. *Angew. Chem.*, 33 (12), 1286-1290.
- Arsenault, G.P., Bullock, E., MacDonald, S.F., 1960. Pyrromethanes and Porphyrins Therefrom. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4384.
- Ashton, P.R., Goodnow, T.T., Kaifer, A.E., Reddington, M.V., Slawin, A.M.Z., Spencer, N., Stoddart, J.F., Vicent, C. and Williams, D.J., 1989. A [2] Catenane Made to Order. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 28, 1396–1399.
- Badjic, J.D., Cantrill, S.J., Grubbs, R.H., Guidry, E.N., Orenes, R. and Stoddart J.F., 2004. The Exclusivity of Multivalency in Dynamic Covalent Processes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 3273 –3278.
- Beves, J.E., Blight, B.A., Campbell, C.J., Leigh, D.A. and McBurney, R.T., 2011. Strategies and Tactics for the Metal-Directed Synthesis of Rotaxanes, Knots, Catenanes, and Higher Order Links. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 9260–9327.
- Bitsch, F., Dietrich-Buchecker, C.O., Hemmert, C., Khemiss, A.K., Sauvage, J.P., 1991. Multiring interlocked systems: structure elucidation by electrospray mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4023-4025.
- Breault, G.A., Hunter, C.A. and Mayers, P.C., 1999. Supramolecular Topology. *Tetrahedron*, 55, 5265–5293.
- Brunings, K.J. and Corwin, A.H., 1944. Effect of Substituents on the Structure of the Dipyrromethenes. Some Relationships between the Dipyrrolyl- and the Triphenylmethane Dyes. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 337–342.
- Brückner, C., Zhang, Y., Rettig, S.J., Dolphin, D., 1997. Synthesis, derivatization and structural characterization of octahedral tris(5-phenyl-4,6-dipyrinato) complexes of cobalt(III) and iron(III). *Inorg. Chim. Acta*, 263, 279-286.
- Cavaleiro, J.A.S., Condesso, M., Olmstead, M.M., Oram, D.E., Snow, K.M., Smith, K. M.J., 1988. An Anomalous Dipyrrole Product from Attempted Synthesis of a Tetraarylporphyrin. *J. Org. Chem.*, 53, 5847-5849.
- Clayton, D.A. and Vinograd, J., 1967. Circular Dimer and Catenate Forms of Mitochondrial DNA in Human Leukaemic Leucocytes. *Nature*, 216, 652-657.
- Collin, J.P., Jouvenot, D., Koizumi, M. and Sauvage, J.P. 2005. A Ruthenium(II)-Complexed Rotaxane Whose Ring Incorporates a 6,6'-Diphenyl-2,2'-bipyridine: Synthesis and Light-Driven Motions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1850–1855.

- Cotton, F.A., DeBoer, B.G. and Pipal, J.R., 1970. The Crystal and Molecular Structure of Bis(3,3',5,5'- tetramethyldipyrrromethenato)nickel(II). *Inorg. Chem.*, 9 (4), 783–788.
- Crowley, J.D., Leigh, D.A., Lusby, P.J., McBurney, R.T., Perret- Aebi, L.E., Petzold, C., Slawin, A.M.Z., Symes, M.D.J., 2007. A Switchable Palladium-Complexed Molecular Shuttle and Its Metastable Positional Isomers. *Am. Chem. Soc.*, 129 (48), 15085–15090.
- Curtis, N.F., 1961. Tris(ethylenediamine)nickel(II) thiosulfate as a calibrant for susceptibility measurements by the Gouy method. *J. Chem. Soc.*, 3147-3148.
- Dietrich-Buchecker, C.O., Sauvage, J.P. Kern, J.M., 1984. Templated Synthesis of Interlocked Macrocyclic Ligands: The Catenands. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3043–3045.
- Dietrich-Buchecker, C.O., Khemiss, A. and Sauvage, J.P., 1986. High-Yield Synthesis of Multiring Copper(I) Catenates By Acetylenic Oxidative Coupling. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1376–1378.
- Dietrich-Buchecker, C.O., Rapenne, G. and Sauvage, J.P., 1999. Synthesis of catenanes and molecular knots by copper(I)-directed formation of the precursors followed by ruthenium(II)-catalysed ring-closing metathesis. *Coord. Chem. Rev.*, 185, 167–176.
- Elder, M. and Penfold, B.R., 1969. Crystal Structure of Bis(dipyrrromethene)copper(II). *J. Chem. Soc. (A)*, 2556-2559.
- Fahrenbach, A.C. and Stoddart, J.F., 2011. Reactions under the Click Chemistry Philosophy Employed in Supramolecular and Mechanostereochemical Systems. *Chem. Asian J.*, 6, 2660–2669.
- Frey, J., Kraus, T., Heitz, V., Sauvage, J.P., 2005. A catenane consisting of a large ring threaded through both cyclic units of a handcuff-like compound. *Chem. Commun.*, 5310 – 5312.
- Frey, J., Kraus, T., Heitz, V., Sauvage, J.P., 2007. Synthesis of a Bis-macrocyclic Containing Two Back-to-Back Rigidly Connected 1,10-Phenanthroline Units as a Central Core and its Incorporation in a Handcuff-Like Catenane. *Chem. Eur. J.*, 13, 7584 – 7594.
- Fuller, A.M.L., Leigh, D.A., Lusby, P.J., Slawin, A.M.Z. and Walker, D.B.J., 2005. Selecting Topology and Connectivity through Metal-Directed Macrocyclization Reactions: A Square Planar Palladium [2]Catenane and Two Noninterlocked Isomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (36), 12612–12619
- Fuller, A.M.L., Leigh, D.A., Lusby, P.J., 2007. One Template, Multiple Rings: Controlled Iterative Addition of Macrocycles onto a Single Binding Site Rotaxane Thread. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (26), 5015–5019.
- Goldup, S.M., Leigh, D.A., Lusby, P.J., McBurney, R.T., Slawin, A.M.Z., 2008. Gold(I)-Template Catenane and Rotaxane Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (37), 6999–7003.
- Griffiths, K.E. and Stoddart, J.F., 2008. Template-directed synthesis of donor/acceptor [2]catenanes and [2]rotaxanes. *Pure Appl. Chem.*, 80, 485–506.
- Halper, S.R. and Cohen, S.M., 2003. Synthesis, Structure, and Spectroscopy of Phenylacetylene Rods Incorporating meso-Substituted Dipyrrin Ligands. *Chem. Eur. J.*, 9, 4661-4669.

- Halper, S.R., Malachowski, M.R., Delaney, H.M., Cohen, S.M., 2004. Heteroleptic Copper Dipyrromethene Complexes: Synthesis, Structure, and Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 43, 1242-1249
- Han, D., Pal, S., Liu, Y., Yan, H., 2010. Folding and cutting DNA into reconfigurable topological nanostructures. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 712–717.
- Hanni, K.D. and Leigh, D.A., 2010. The application of CuAAC ‘click’ chemistry to catenane and rotaxane synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 1240–1251.
- Haynes, S.W., Sydor, P.K., Stanley, A.E., Song, L. and Challis, G.L., 2008. Role and substrate specificity of the *Streptomyces coelicolor* RedH enzyme in undecylprodiginine biosynthesis. *Chem. Commun.*, 1865–1867
- Hudson, B., and Vinograd, J., 1967. Catenated Circular DNA Molecules in HeLa Cell Mitochondria. *Nature*, 216, 647-652.
- Hutin, M., Schalley, C.A., Bernardinelli, G., Nitschke, J.R., 2006. Helicate, Macrocycle, or Catenate: Dynamic Topological Control over Subcomponent Self-Assembly. *Chem. Eur. J.*, 12, 4069 – 4076.
- Jaenisch, R., Levine, A.J., 1973. DNA replication of SV40-infected cells: VII. Formation of SV40 catenated and circular dimers. *J. Mol. Biol.*, 73,199.
- Johnston, A.G., Leigh, D.A., Pritchard, R.J. and Deegan, M.D., 1995. Facile Synthesis and Solid-State Structure of a Benzylic Amide [2]Catenane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1209–1212.
- Kern, J.M., Sauvage, J.P., Bidan, G. and Divisia-Blohorn, B., 2003. Transition-Metal-Templated Synthesis of Rotaxanes and Catenanes: From Small Molecules to Polymers. *J. Polym. Sci. Part A*, 41, 3470–3477.
- Leigh, D.A., Lusby, P.J., McBurney, R.T., Morelli, A., Slawin, A.M.Z., Thomson, A.R. and Walker, D.B., 2009. Getting Harder: Cobalt(III)-Template Synthesis of Catenanes and Rotaxanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (10), 3762–3771.
- Leigh, D.A., Lusby, P.J., Teat, S.J., Wilson, A.J. and Wong, J.K.Y., 2001. Benzylic Imine Catenates: Readily Accessible Octahedral Analogues of the Sauvage Catenates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (8), 1538–1543.
- Liu, Y., Kuzuya, A., Sha, R., Guillaume, J., Wang, R., Canary, J.W., Seeman, N.C., 2008. Coupling Across a DNA Helical Turn Yields a Hybrid DNA/Organic Catenane Doubly Tailed with Functional Termini. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10882 – 10883.
- Marchon, J.C., Ramasseul, R., Ulrich, J., 1987. Isolation of New Dipyrromethene-Zinc Complexes Formed During Rothmund-Preparation of Meso-Tetramesityporphyrin. *J. Heterocycl. Chem.*, 24, 1037-1039.
- Megiatto, J.D., Jr., Schuster, D.I., 2008. General Method for Synthesis of Functionalized Macrocycles and Catenanes Utilizing “Click” Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (39), 12872 – 12873.
- Megiatto, J.D., Jr., Schuster, D.I., 2009. “Click” Methodology for Synthesis of Functionalized [3]Catenanes: Toward Higher Interlocked Structures. *Chem. Eur. J.*, 15(22), 5444 –5448.
- Megiatto, J.D., Jr., Schuster, D.I., 2010. Introduction of useful peripheral functional groups on [2]catenanes by combining Cu(I) template synthesis with “click” chemistry. *New J. Chem.*, 34, 276 – 286.
- Mitchell, D.K. and Sauvage, J.P., 1988. A Topologically Chiral [2]Catenane. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 27, 930.

- Mohr, B., Weck, M., Sauvage, J.P. and Grubbs, R. H., 1997. High-Yield Synthesis of [2]Catenanes by Intramolecular Ring-Closing Metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36 (12), 1308–1310.
- Noveron, J.C., Olmstead, M.M., Mascharak, P.K., 2001. A Synthetic Analogue of the Active Site of Fe-Containing Nitrile Hydratase with Carboxamido N and Thiolato S as Donors: Synthesis, Structure, and Reactivities. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 3247- 3259.
- Ogino, H., 1981. Relatively high-yield syntheses of rotaxanes. Syntheses and properties of compounds consisting of cyclodextrins threaded by .alpha.,.omega.-diaminoalkanes coordinated to cobalt(III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1303–1304.
- Prikhod'ko, A.I., Durola, F. and Sauvage, J.P., 2008. Iron(II)-Templated Synthesis of [3]Rotaxanes by Passing Two Threads through the Same Ring. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 448–449.
- Schmidt, T.L. and Heckel, A., 2011. Construction of a Structurally Defined Double-Stranded DNA Catenane. *Nano Lett.*, 11, 1739 – 1742.
- Schwab, P., Grubbs, R.H. and Ziller, J.W., 1996. Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 100–110.
- Sokolov, V.I., 1973. Topological Ideas in Stereochemistry. *Russ. Chem. Rev.*, 42, 452–463.
- Taylor, J.E., Jones, M.D., Williams, J.M.J. and Bull, S.D., 2010. Friedel-Crafts Acylation of Pyrroles and Indoles using 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) as a Nucleophilic Catalyst. *Org. Lett.*, 12 (24), 5740-5743.
- Wasserman, E., 1960. The Preparation of Interlocking Rings: A Catenane. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4433–4434.
- Williamson, M.M., Prosser-McCartha, C.M., Mukundan, S., Jr., Hill, C.L., 1988. Isolation and characterization of the principal kinetic products in the Rothmund synthesis of sterically hindered tetraarylporphyrins. Crystal and molecular structures of [tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphinato]zinc(II) and bis[(meso-2,6-dichlorophenyl)-5-(o,o'-dichlorobenzyl)dipyrromethene]zinc(II) complexes. *Inorg. Chem.*, 27, 1061.
- Wood, T.E. and Thompson, A., 2007. Advances in the Chemistry of Dipyrins and Their Complexes. *Chem. Rev.*, 107, 1831-1861.
- Wu, C., Lecavalier, P.R., Shen, Y.X. and Gibson H.W., 1991. Synthesis of a rotaxane via the template method. *Chem. Mater.*, 3, 569-572.
- Yu, L., Muthukumar, K., Sazanovich, I.V., Kirmaier, C., Hindin, E., Diers, J.R., Boyle, P.D., Bocian, D.F., Holten, D. and Lindsey, J.S., 2003. *Inorg. Chem.*, 42, 6629–6647.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2007 yılında Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2010 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında stajını tamamladı. 2010-2011 yılları arasında Farabi Değişim Programı ile Gazi Üniversitesinde öğrenim gördü. 2011 yılında Giresun Üniversitesinden mezun oldu. 2012 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2016 yılında mezun oldu.