

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ROTAKSAN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve YAPI İNCELEMELERİ

ELİF ÖZCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ROTAKSAN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve YAPI İNCELEMELERİ

ELİF ÖZCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AYLİN USLU

GEBZE
2013



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/06/2013 tarih ve 2013/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/07/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Elif ÖZCAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Aylin USLU

ÜYE

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Cavit UYANIK

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Geçiş metali bulunduran rotaksanların sentezi son yıllarda oldukça önem kazanmaktadır. Rotaksan üzerinde bir veya daha fazla metal bağlanabilecek bölgeler oluşturularak, metalin koordinasyon sayısının değişimi ile rotaksanlarda hareket sağlamak mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada, üzerinde iki veya üç dişli ligantlar bulunan iki ayrı makrosiklik halka ve üzerinde iki ve üç dişli ligantların bir arada bulunduğu eksene sahip rotaksan yapısı sentezlendi. Rotaksan yapısında stopper olarak kullanılan bileşik (2) ve (3) ve ayrıca eksende iki dişli istasyon olarak kullanılan bileşik (8) sentezlendi. Eksende üç dişli istasyon olarak kullanılmak üzere 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridin bileşiği hazır olarak temin edildi. 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridin bileşiğinin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu bileşik (9) elde edildi. İki dişli ligand olan bileşik (8) ve üç dişli ligand olan bileşik (9)'un reaksiyonu sonucu, rotaksan yapısında eksen olarak kullanılan bileşik (10) elde edildi. Rotaksan yapısında istasyonlar arasında mekik hareketini yapacak olan 1,10-N,N-fenantrolin içeren iki dişli makrosiklik halka (14) ve 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridin içeren üç dişli makrosiklik halka (15) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ^1H , ^{13}C NMR ve kütle spektrometrelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı. Halka, eksen ve Cu, Ni, Co, Cr metalleri kullanılarak pseudorotaksan yapısı elde etmek amacıyla R1, R2, R3, R4 kompleksleri hazırlandı. Kompleksleşme ile moleküler boyutta meydana gelen hareketleri incelemek üzere elde edilen yapıların (R1, R2, R3, R4) dönüşümlü voltametri (CV) ile ölçümleri gerçekleştirildi. R1, R2, R3 ve R4 komplekslerinin stopper grup (2) ile reaksiyonları gerçekleştirildi, fakat herhangi bir ürün oluşumu gözlenmedi.

Anahtar Kelimeler: Moleküler Makine; Pseudorotaksan; Rotaksan.

SUMMARY

Synthesis of rotaxanes containing transition metal has become more important in recent years. On rotaxane forming regions which one or more metal connected, movement is therefore possible by exchange of the coordination number of the metal.

In this study, rotaxane was synthesized that has both bidentate and tridentate ligands in its axle and two different macrocyclic rings have bidentate or tridentate ligand. Compounds (2) and (3) were synthesized as stoppers. Compound (8) was synthesized as bidentate station. 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine was provided commercially to use as tridentate ligand. 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine was reacted with 1,3-propanediol to form compound (9). Bidentate ligand compound (8) was reacted with tridentate ligand compound (9) to form compound (10) which was used as axle to form rotaxane. To form molecular shuttle rotaxane, macrocyclic (14) having bidentate ligand 1,10-N,N-fenanthroline and macrocyclic (15) having tridentate ligand 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine were synthesized. Synthesized compounds have been characterized by ^1H , ^{13}C and mass spectroscopy. By using macrocyclic ring, axle and Cu, Ni, Co, Cr metals, complexes were synthesized R1, R2, R3, R4 to obtain pseudorotaxane. To investigate the molecular motion and electrochemical behaviours of complexes (R1, R2, R3, R4) were measured by cyclic voltametry (CV). Complexes were reacted with compound (2) but it was not obtained any new product.

Keywords: Molecular Machine; Pseudorotaxane; Rotaxane.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi yardımları ile beni destekleyen, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden değerli danışman hocam, sayın Prof. Dr. Aylin USLU'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuardaki deneysel çalışmalarım süresince bilgi ve önerilerinden sıkça faydalandığım, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Arş. Grv. Dr. Şule Şahin ÜN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığımız, geniş tecrübesiyle bizlere yön veren, değerli hocamız sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkür ederim.

Dönüşümlü voltametri ölçümlerinin alınmasında emeği geçen, yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU ve Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü destek ve ilgisini esirgemeyen değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Yüksel TUFAN ve Zeynep TUFAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Her ihtiyacım olduğunda yanımda olan, sabır ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, babama ve ailemin tüm fertlerine teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince maddi destekte bulunan TÜBİTAK'a (Proje No: 111T042) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Nanoteknoloji	4
2.2. Moleküler Makine (Nanomakine)	4
2.3. Rotaksan	5
2.4. Rotaksanların Sentez Yöntemleri	7
2.4.1. Capping Yöntemi	8
2.4.2. Clipping Yöntemi	8
2.4.3. Slipping Yöntemi	9
2.4.4. Aktif Metal Template Yöntemi	10
2.5. Rotaksanlarda Hareket Çeşitleri	11
2.5.1. Halka İçi Spin Hareketi	11
2.5.2. Mekik Hareketi	12
2.6. Hareket İçin Uyarıcı Etkiler	14
2.6.1. π - π Etkileşimi	14
2.6.2. Asit-Baz Etkileşimi	14
2.6.3. Elektrik Enerjisi	15
2.6.4. Çöçücü Değişimi	16
2.6.5. Isı Enerjisi	16
2.6.6. Işık Enerjisi	17
2.7. Rotaksanların Uygulama Alanları	17
2.7.1. Elektrod Yüzeyine Kaplama	18

	<u>Sayfa</u>
2.7.2. Ara Yüzeyleerde LB (Line Broadening) Film Oluşturma	19
2.7.3. Moleküler Düğme	20
2.7.4. Moleküler Transistör	20
2.8. Rotaksanların Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu	21
3. KONU ile İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	22
4. MATERYAL ve YÖNTEM	27
4.1. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
4.2. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	29
4.3. Genel İşlemler	30
4.3.1. Çözücülerin Kurutulması	30
4.3.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)	30
4.4. Deneysel İşlemler	31
4.4.1. Tris(p-terciyer-butilfenil)metanol'ün (1) Sentezi	31
4.4.2. Tris(p-terciyer-butilfenil)(4-hidroksifenil)metan'ın (2) Sentezi	32
4.4.3. Bileşik (2) ile 3-klor-1-propanol'ün Reaksiyonu	34
4.4.4. 5,5-dimetildipirometan (4) Sentezi	37
4.4.5. 1,9-Bis(benzoil)- 5,5-Dimetildipirometan (5) Sentezi	39
4.4.6. 5,5-Dimetildipirometan dikarbinol (6) Sentezi	41
4.4.7. 2,6-piridindikarboksiamit ile 1,4-diklorbütanın Reaksiyonu	43
4.4.8. Bileşik (2) ile Bileşik (7)'nin Reaksiyonu	44
4.4.9. Bileşik (3) ile Bileşik (7)'nin Reaksiyonu	45
4.4.10. Bileşik (2) ve Bileşik (3) ile Bileşik (6)'nin Reaksiyonları	46
4.4.11. 5,5'-dibrommetilen-2,2'-bipiridin (8) Sentezi	48
4.4.12. 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridin ile 1,3-propandiolün Reaksiyonu	50
4.4.13. Bileşik (9) ile 5,5'-dibrommetilen-2,2'-bipiridin (8) Reaksiyonu	52
4.4.14. 2,9-di(p-anisol)-1,10-fenantrolin(11) Sentezi	53
4.4.15. 2,9-di(p-fenol)-1,10-fenantrolin (12) Sentezi	55
4.4.16. Pentaetilenglikolditosilat (13) Sentezi	57
4.4.17. 2,9-di(p-fenol)-1,10-fenantrolin(12) ile Pentaetilenglikolditosilatın (13) Reaksiyonu	58
4.4.18. 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpiridin ile Pentaetilenglikolün Reaksiyonu	60

	<u>Sayfa</u>
4.4.19. Tetrakis (asetonitril) bakır (I) hekzaflorofosfat $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	
Sentezi	62
4.4.20. Bileşik (14)'ün Cu(I) Kompleksinin Hazırlanması	63
4.4.21. Bileşik (14)'ün Ni(II) Kompleksinin Hazırlanması	64
4.4.22. Bileşik (15)'in Co(II) Kompleksinin Hazırlanması	65
4.4.23. Bileşik (15)'in Cr(II) Kompleksinin Hazırlanması	66
4.4.24. R1 Kompleksinin Hazırlanması	67
4.4.25. R2 Kompleksinin Hazırlanması	68
4.4.26. R3 Kompleksinin Hazırlanması	70
4.4.27. R4 Kompleksinin Hazırlanması	71
4.4.28. Rotaksan Komplekslerinin Hazırlanması	73
4.5. Komplekslerin Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri	73
4.5.1. R1 Kompleksi için CV Sonuçları	73
4.5.2. R2 Kompleksi için CV Sonuçları	74
4.5.3. R3 Kompleksi için CV Sonuçları	75
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
E	: Potansiyel
$E_{1/2}$: Yarı Dalga Potansiyeli
E_{λ}	: İnverson (Çevrilme) Potansiyeli
$k=\tau$: Kinetik Hız (Hareket) Sabiti
μA	: Mikroamper
mV	: Milivolt
s	: Saniye
V	: Volt
v	: Yayılma Hızı
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
ESI-MS	: Electrosprey İyonlaşma Kütle Spektrometresi
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Rotaksan kompleksinin genel yapısı.	1
1.2: α -Siklodekstrin makrosiklik bileşiği.	1
1.3: Rotaksan kompleksinin mekik hareketi.	2
2.1: Bazı interlocked moleküllerin şematik gösterimi.	5
2.2: Rotaksanın şematik gösterimi.	6
2.3: Çeşitli rotaksan gruplarının şematik gösterimi.	6
2.4: Pseudorotaksanın (yalancı rotaksan) şematik gösterimi.	6
2.5: Rotaksanların sentez yöntemleri.	7
2.6: Capping yöntemi ile rotaksan sentezi.	8
2.7: Clipping yöntemi ile rotaksan sentezi.	9
2.8: Slipping yöntemi ile rotaksan sentezi.	10
2.9: Aktif Template yöntemi ile rotaksan sentezi.	10
2.10: Rotaksanlarda mekik hareketi ve halka içi spin hareketi.	11
2.11: Rotaksanlarda halka içi spin hareketi.	12
2.12: Uyarıcı temelli oluşturulan tersinir moleküler mekik.	12
2.13: İlk moleküler mekik.	13
2.14: π - π etkileşimine dayalı rotaksanda mekik hareketi.	14
2.15: Asit- Baz etkileşimli rotaksanda mekik hareketi.	15
2.16: Elektrokimyasal olarak hareket sağlanan rotaksan kompleksi.	15
2.17: Çözücü değişimi ile hareketin sağlandığı rotaksan yapısı.	16
2.18: Isı enerjisi ile hareketin sağlandığı rotaksan.	16
2.19: Işık enerjisi ile hareketin sağlandığı rotaksan.	17
2.20: Altın elektrod yüzeyine rotaksan kaplama.	19
2.21: Amfifilik rotaksan kullanılarak oluşturulmuş LB film.	19
2.22: Moleküler transistör olarak dizayn edilmiş rotaksan.	20
3.1: Cu metalinin template etkisi ile rotaksanda mekik hareketi.	22
3.2: Cu metalinin template etkisi ile oluşturulan rotaksan.	23
3.3: Sterik engeli az rotaksan yapısı.	24
3.4: Klik reaksiyonlar kullanılarak oluşturulan rotaksan.	24
3.5: Ekseni iki tane iki dişli ligand içeren rotaksan.	25

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.6: Ekseni üç tane ligand içeren rotaksan yapısı.	26
4.1: Tris(p-tertiyer-butilfenil)metanol'ün (1) sentezi.	31
4.2: Bileşik (1)'e ait kütle spektrumu.	32
4.3: Tris(p-tertiyer-butilfenil)(4-hidroksifenil)metan'ın (2) sentezi.	32
4.4: Bileşik (2)'ye ait kütle spektrumu.	33
4.5: Bileşik (2)'ye ait ¹ H NMR spektrumu.	34
4.6: Bileşik (2) ile 3-kloro-1-propanol'ün reaksiyonu.	34
4.7: Bileşik (3)'e ait kütle spektrumu.	35
4.8: Bileşik (3)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	36
4.9: Bileşik (3)'e ait ¹³ C NMR spektrumu.	36
4.10: 5,5-dimetildipirometan (4) sentezi.	37
4.11: Bileşik (4)'e ait kütle spektrumu.	37
4.12: Bileşik (4)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	38
4.13: Bileşik (4)'e ait ¹³ C NMR spektrumu.	38
4.14: Bileşik (5)' in sentezi.	39
4.15: Bileşik (5)'e ait kütle spektrumu.	40
4.16: Bileşik (5)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	40
4.17: Bileşik (5)'e ait ¹³ C NMR spektrumu.	41
4.18: Bileşik (6)'nin sentezi.	41
4.19: Bileşik (6)'ya ait kütle spektrumu.	42
4.20: Bileşik (6)'ya ait ¹ H NMR spektrumu.	42
4.21: Bileşik (6)'ya ait ¹³ C NMR spektrumu.	43
4.22: Bileşik (7)'nin sentezi.	43
4.23: Bileşik (7)'ye ait kütle spektrumu.	44
4.24: Bileşik (2) ile bileşik (7)'nin reaksiyonu.	44
4.25: Bileşik (2) ve bileşik (7)'nin reaksiyon karışımının kütle spektrumu.	45
4.26: Bileşik (3) ile bileşik (7)'nin reaksiyonu.	45
4.27: Bileşik (3) ve bileşik (7)'nin reaksiyon karışımının kütle spektrumu.	46
4.28: Bileşik (6)'nin bileşik (2) ile reaksiyonu.	46
4.29: Bileşik (2) ve bileşik (6)'nin reaksiyon karışımının kütle spektrumu.	47
4.30: Bileşik (6)'nin bileşik (3) ile reaksiyonu.	47
4.31: Bileşik (3) ve bileşik (6)'nin reaksiyon karışımının kütle spektrumu.	47

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.32: 5,5'-dibromometilen-2,2'-bipiridin (8) sentezi.	48
4.33: Bileşik (8)'e ait kütle spektrumu.	49
4.34: Bileşik (8)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	49
4.35: Bileşik (8)'e ait ¹³ C NMR spektrumu.	50
4.36: Bileşik (9)'un sentezi.	50
4.37: Bileşik (9)'a ait kütle spektrumu.	51
4.38: Bileşik (9)'a ait ¹ H NMR spektrumu.	51
4.39: Bileşik (10)'un sentezi.	52
4.40: Bileşik (10)'a ait kütle spektrumu.	52
4.41: Bileşik (10)'a ait ¹ H NMR spektrumu.	53
4.42: 2,9-di(p-anisol)-1,10-fenantrolin (11) sentezi.	53
4.43: Bileşik (11)'e ait kütle spektrumu.	54
4.44: Bileşik (11)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	55
4.45: 2,9-di(p-fenol)-1,10-fenantrolin (12) sentezi.	55
4.46: Bileşik (12)'ye ait kütle spektrumu.	56
4.47: Bileşik (12)'ye ait ¹ H NMR spektrumu.	56
4.48: Pentaetilenglikolditosilat (13) sentezi.	57
4.49: Bileşik (13)'e ait kütle spektrumu.	58
4.50: Bileşik (14)'ün sentezi.	58
4.51: Bileşik (14)'e ait kütle spektrumu.	59
4.52: Bileşik (14)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	60
4.53: Bileşik (15)'in sentezi.	60
4.54: Bileşik (15)'e ait kütle spektrumu.	61
4.55: Bileşik (15)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	61
4.56: Tetrakis(asetonitril)bakır(I) hekzaflorofosfat (16) sentezi.	62
4.57: Bileşik (16)'ya ait kütle spektrumu.	62
4.58: Kompleks (17)'nin sentezi.	63
4.59: Kompleks (17)'ye ait kütle spektrumu.	63
4.60: Kompleks (18)'in sentezi.	64
4.61: Kompleks (18)'e ait kütle spektrumu.	64
4.62: Kompleks (19)'un sentezi.	65
4.63: Kompleks (19)'a ait kütle spektrumu.	65

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.64: Kompleks (20)'nin sentezi.	66
4.65: Kompleks (20)'ye ait kütle spektrumu.	66
4.66: R1 Kompleksinin hazırlanması.	67
4.67: R1 kompleksine ait kütle spektrumu.	67
4.68: R1 kompleksine ait ¹ H NMR spektrumu.	68
4.69: R2 kompleksinin hazırlanması.	68
4.70: R2 kompleksine ait kütle spektrumu.	69
4.71: R2 kompleksine ait ¹ H NMR spektrumu.	69
4.72: R3 kompleksinin hazırlanması.	70
4.73: R3 kompleksine ait kütle spektrumu.	70
4.74: R3 kompleksine ait ¹ H NMR spektrumu.	71
4.75: R4 kompleksinin hazırlanması.	71
4.76: R4 kompleksine ait kütle spektrumu.	72
4.77: R4 kompleksine ait ¹ H NMR spektrumu.	72
4.78: RY komplekslerinin hazırlanması.	73
4.79: R1 kompleksine ait CV grafiği	74
4.80: R2 kompleksine ait CV grafiği	75
4.81: R3 kompleksine ait CV grafiği	76

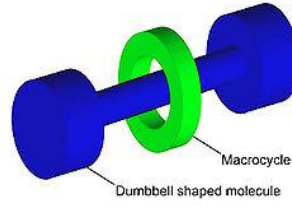
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	27
4.2: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.	29

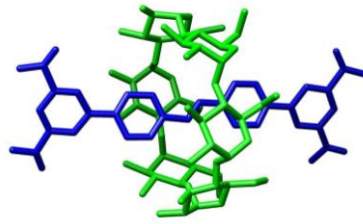
1. GİRİŞ

Bu tezde, moleküler makinelerin önemli bir sınıfını oluşturan metalli rotaksan kompleksleri incelendi.

Genel olarak, moleküler makineler veya nanomakineler, belli sayıda ve yapıda moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları ve makro boyuttaki makineler gibi dışarıdan bir etki olduğunda hareket edebilen moleküler seviyedeki makinelerdir. Biyolojik sistemlerdeki enzimler, virüsler, antikolar, hücre içindeki organeller v.b. moleküler makinelere örnek teşkil ederler. Bu konu, son yıllarda nanoteknolojinin ve supramoleküler kimyanın gelişmesi ile birlikte önemli bir araştırma konusu olmuştur ve halen gelişmeye devam etmektedir. Rotaksanlar da bu dalın önemli bir üyesidir (Şekil 1.1). Rotaksanlar, halkanın ortasından geçen eksene sahip olan sistemlerdir. α -Siklodekstrin makrosiklik bileşiği buna örnek olarak verilebilir (Şekil 1.2) [Bravo et al., 1998].



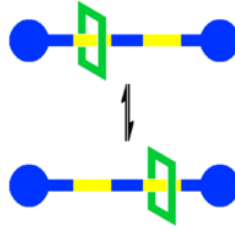
Şekil 1.1: Rotaksan kompleksinin genel yapısı.



Şekil 1.2: α -Siklodekstrin makrosiklik bileşiği.

Dışarıdan uygulanan herhangi bir kimyasal, elektrokimyasal veya fotokimyasal etki ile halkanın eksen üzerinde hareket ettirilmesi sağlanır. Bu şekilde molekül kontrol edilerek istenilen hareketleri yaptırmak mümkün olur. Her bir hareket farklı durumlar meydana getirir ve sonuçta molekül makro boyuttaki bir makine gibi çalıştırılabilir [Tian and Wang, 2006]. Moleküle yaptırılabilen hareketlerden biri de

mekik hareketidir (moleküler mekik). Mekik hareketi, makrosiklik halkanın eksen üzerinde bulunan birden fazla istasyon arasında gidip-gelme hareketidir (Şekil 1.3). Bu hareket tersinir bir harekettir (reversible) ve dışarıdan uygulanan bir uyarıcı ile (kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal v.b.) sağlanır. Bu şekilde oluşturulan yapılar, moleküler düğmeler, moleküler transistörler, moleküler mantık kapıları, hafıza aygıtları, elektrokromik aygıtlar, veri saklama komponentleri olarak nanoteknoloji ve elektronik alanında kullanıma potansiyeline sahiptir [Tian and Wang, 2006].



Şekil 1.3: Rotaksan kompleksinin mekik hareketi.

Bu tez çalışmasında amaç, üzerinde iki veya üç dişli ligandlar bulunan iki ayrı makrosiklik halka ve üzerinde iki ve üç dişli ligandların bir arada bulunduğu bir eksene sahip rotaksan yapısı sentezlemektir. Makrosiklik halka, eksen üzerinde bulunan iki ligand grubu (istasyon) arasında gidip-gelme hareketini (mekik hareketi) metal atomlarının istasyonlar ile oluşturduğu koordinasyon bağı sayesinde gerçekleştirmektedir. Amaç; dışarıdan uygulanan elektrokimyasal etki sonucu metal atomunun yükseltgenme basamağı değiştirilerek, her bir istasyon ile farklı koordinasyon sayılı bağ yapması sağlanarak, bir hareket meydana getirmektir. Elektrokimyasal indükleme ile meydana gelen redoks sonucu oluşan elektrokimyasal gerilim, dönüşümlü voltametri ile ölçülerek, bu yapıların komplekşleme ile moleküler boyutta meydana getirdikleri hareket incelendi.

Öncelikle, ekseninde iki dişli istasyon olarak 5,5-dimetildipirometandikarbinol'ün (6) ve üç dişli istasyon olarak 2,6-piridindikarboksiamit'in bulunduğu rotaksan yapısının sentezi için çalışıldı fakat, yapılan çalışmalar sonucu bu ligandları içeren eksen sentezi gerçekleştirilemedi. Bunun yerine, iki dişli istasyon olarak bileşik (8)'in sentezi gerçekleştirildi. Üç dişli istasyon olarak kullanılmak üzere 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridin bileşiği hazır olarak temin edildi ve eksen (10) elde edildi. Rotaksan yapısında istasyonlar arasında

mekik hareketini gerçekleştiren 1,10-N,N-fenantrolin içeren iki dişli makrosiklik halka (14) ile 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridin içeren üç dişli makrosiklik halka (15) sentezlendi. Rotaksan yapısında stopper olarak da adlandırılan uç grup olarak kullanılan bileşik (2) ve (3) sentezlendi. Halka, eksen ve Cu, Ni, Co, Cr metalleri kullanılarak kompleks yapılar elde edildi (R1, R2, R3, R4). Elde edilen yapıların (R1, R2, R3, R4) dönüşümlü voltametri (CV) ile ölçümleri gerçekleştirildi. CV ölçümleri sonucu; Cu(I), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri için indirgenme-yükseltgenme piki elde edilirken, Cr(II) kompleksi için elde edilemedi.

Komplekslerin (R1, R2, R3, R4) stopper grup (2) ile reaksiyonları sonucu herhangi bir ürün elde edilemedi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

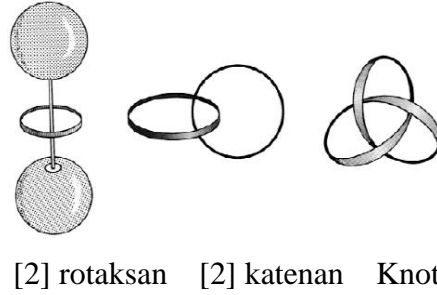
Nano kelime anlamı itibariyle herhangi bir ölçünün milyarda birini ifade eder. Nanometre (nm) metrenin milyarda biridir. Nanoteknoloji nanometre ölçekli malzeme, cihaz, sistem ve mimari oluşturmaktadır. Nanoboyuta inildikçe maddelerin fiziksel, kimyasal, elektriksel, optik ve mekanik gibi özellikleri değişmektedir. Nanoteknoloji maddeyi nanometre ölçeğinde atomik ve moleküler seviyede kontrol ederek nanoboyutta bu yapılarda ortaya çıkan özelliklerden yararlanmayı amaçlamaktadır. Bu amaçlara uygun olarak nanoteknolojinin çok çeşitli uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Bunlardan biri de moleküler makinelerdir (nanomakine) [Lacasa, 2009].

2.2. Moleküler Makine (Nanomakine)

Makine, herhangi bir enerji türünü başka bir enerjiye dönüştürmek, belli bir güçten yararlanarak bir işi yapmak veya etki oluşturmak için dişliler, yataklar ve miller gibi çeşitli işlevi olan elemanlardan oluşan düzenekler bütünüdür.

Moleküler makineler belli sayıda ve yapıda moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları nanometre boyutunda yapılardır. Makro boyuttaki makineler gibi dışarıdan uygulanan herhangi bir etki ile harekete geçebilen moleküler seviyedeki makinelerdir. Biyolojik sistemlerde moleküler motor veya moleküler makine olarak tanımlanan yapıların işlevi ve önemi çok büyüktür. Bu sistemler moleküler topluluklar olarak da bilinir ve dışarıdan uygulanan herhangi bir uyarıcı (pH değişimi, kimyasal değişim, redox işlemi, ışık etkisi gibi) bileşenlerden birinin geometrik veya hareket özelliğinde değişime sebep olur. Örneğin proteine gönderilen sinyal, proteinin yapısında önemli şekil modifikasyonlarına sebep olur. Bilinen moleküler makinelere (moleküler motor) en güzel örnek ATP sentezidir [Raehm et al., 1999]. Ayrıca biyolojik sistemlerdeki enzimler, antikorlar, hücre içindeki organeller v.b. de moleküler makinelere örnek teşkil ederler. Doğal moleküler makineleri örnek alarak oluşturulan ve çeşitli işlevsellikleri olan nanoboyutta

moleküler makinelerin tasarlanması, sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesi son yıllarda hızlı bir şekilde gelişen nanoteknoloji alanı ile birlikte dikkat çeken konulardan biridir. Supramoleküler kimyadan yararlanarak oluşturulan önemli kimyasal gruplar rotaksan, katenan ve knotlardır [Buchecker et al., 2003] (Şekil 2.1). Bu yapılar birbirlerine kimyasal olarak değil mekanik olarak bağlanmışlardır ve interlocked moleküller olarak bilinirler.



Şekil 2.1: Bazı interlocked moleküllerin şematik gösterimi.

Molekül topluluklarındaki bileşenler kovalent etkileşimlerle değil moleküler arası kuvvetlerle bir arada bulunurlar. Bu moleküler arası kovalent olmayan etkileşimler,

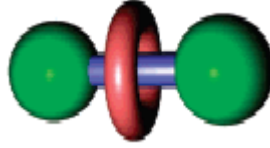
- elektrostatik etkileşimler (iyon-iyon, iyon-dipol, dipol-dipol),
- hidrojen bağı,
- $\pi - \pi$ etkileşimleri,
- hidrofobik ve solvatofobik etkileşimler
- Van der Waals kuvvetleri
- metal atomunun template etkisi

şeklinde sıralanabilir.

2.3. Rotaksan

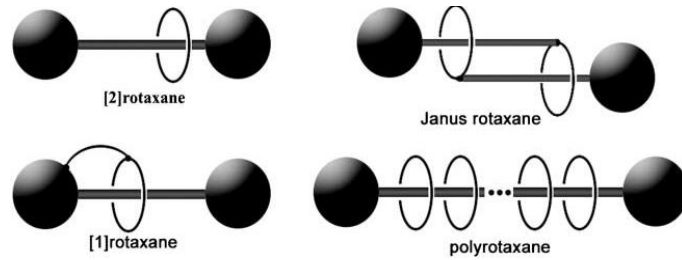
Rotaksan, ismini Latince tekerlek anlamındaki *rota* ve eksen anlamındaki *axis* kelimelerinden almaktadır. Rotaksanlar yapı itibari ile makrosiklik halkadan ve eksenenden oluşmaktadır. Eksenin uçları makrosiklik halkanın eksenenden kayıp dışarı

çıkmasını engelleyecek şekilde kalabalık gruplardan oluşmaktadır [Amabilino and Stoddart, 1995], [Hausmann et al., 2007] (Şekil 2.2).



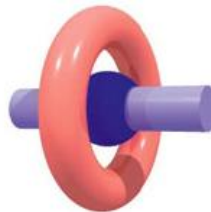
Şekil 2.2: Rotaksanın şematik gösterimi.

Bileşenler birbiriyle kovalent olmayan, moleküler arası kuvvetlerle bir arada bulunurlar. [n] rotaksan birbirine kovalent olmayan, moleküler arası etkileşimlerle bir arada bulunan bileşenlerin sayısıdır. [2] rotaksan, [1] rotaksan, Janus rotaksan ve polyrotaksan olmak üzere çeşitli rotaksan türleri mevcuttur [Tian and Wang, 2006] (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Çeşitli rotaksan gruplarının şematik gösterimi.

Pseudorotaksan (yalancı rotaksan) makrosiklik halkanın eksen boyunca dizildiği ancak eksenin uç gruplarının bulunmadığı supramoleküler sistemlerdir [Cantrill et al., 2000] (Şekil 2.4). Bu yapıda halka eksenle zayıf moleküler arası kuvvetlerle tutunuyorsa halka eksenenden çıkabilir ve kompleks dağılır.



Şekil 2.4: Pseudorotaksanın (yalancı rotaksan) şematik gösterimi.

2.4. Rotaksanların Sentez Yöntemleri

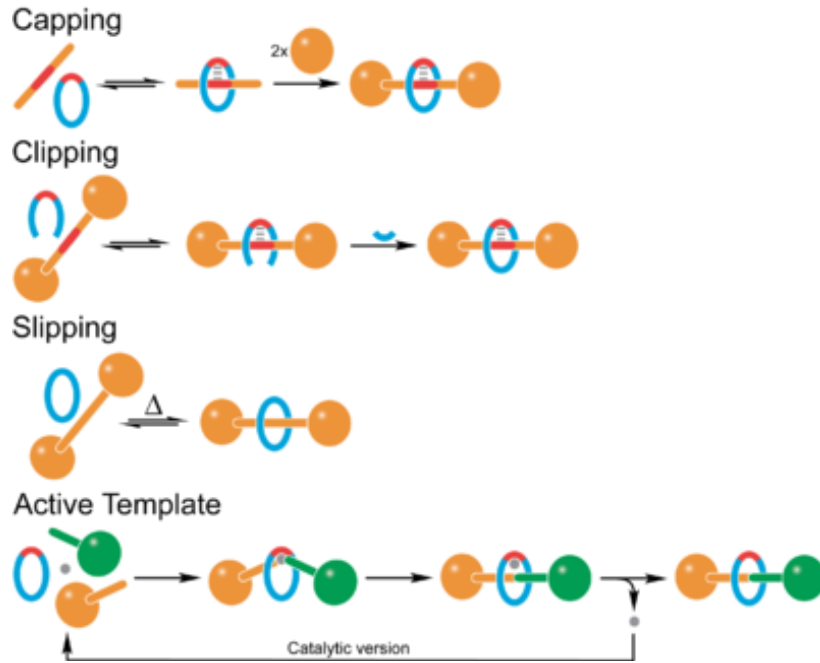
Rotaksan sentezi için birçok yöntem bulunmaktadır [Gómez-López et al., 1996] (Şekil 2.5). Bulunan temel yaklaşımlar:

Threading (capping): Öncelikle halka ve eksen ile pseudorotaksan oluşur ve daha sonra eksenin uç kısımları kapanır.

Clipping: Template etki sayesinde halkanın kapanması dambıl şeklindeki uçları kapatılmış eksen üzerinde gerçekleşir.

Slipping: Bu sentez yönteminde halka ve uç kısımları ile kapatılmış eksen ayrı ayrı sentezlenir. Bu iki madde çözültide birlikte ısıtılır ve halkanın eksenin uç kısımlarından geçmesi sağlanır. Reaksiyon karışımı soğutulur ve halka eksen üzerinde asılı kalır. Bu yaklaşımda eksenin uç kısmındaki stopper gruplar halkanın şekline göre uygun hale gelir. Örneğin oda sıcaklığında halka için stopper olarak etki ederken, sıcaklık yükseldiğinde halkanın kaymasını ve eksenenden çıkmasını sağlar.

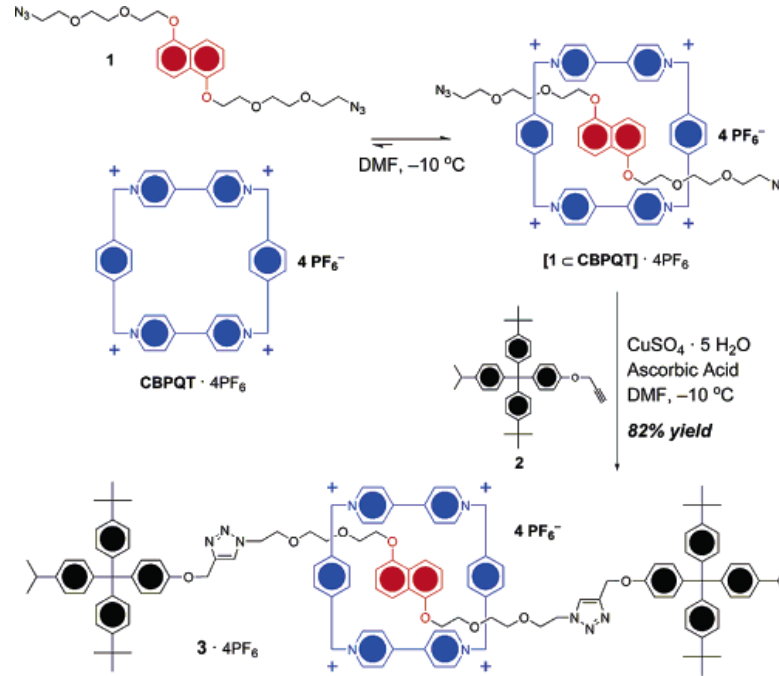
Aktif Template: Eksen ikiye ayrılmış durumdadır. Template etki sayesinde halka ve her iki uç gruplu eksen hep birlikte bir araya gelir ve rotaksan yapısını oluşturur.



Şekil 2.5: Rotaksanların sentez yöntemleri.

2.4.1. Capping Yöntemi

Capping yöntemine 2006 yılında Dichtel tarafından yapılan çalışma örnek olarak verilebilir. Halka, π -elektron alıcı siklobis(paraquat-p-fenilen) (CBPQT4⁺)'dir. Eksen, iki tarafı azit grupları ile sonlandırılmış glikol zinciri içeren 1,5-dioxinaftalen (DNP) türevidir. Halka ve eksen ayrı ayrı sentezlenmiştir. Öncelikle halka -10 °C'de DMF içinde eksene geçirilerek pseudorotaksan yapısı oluşturulmuştur. Propargileter ile fonksiyonlandırılmış stopper olarak da adlandırılan uç grup eksenin her iki ucuna yine aynı şartlarda askorbik asit varlığında geçirilmiştir [Dichtel et al., 2006] (Şekil 2.6).

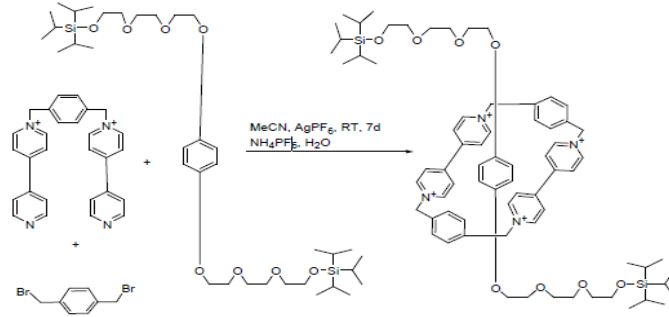


Şekil 2.6: Capping yöntemi ile rotaksan sentezi.

2.4.2. Clipping Yöntemi

Clipping yöntemine de 2000 yılında J. Fraser Stoddart tarafından yapılan çalışma örnek olarak verilebilir. Eksen, trizopropilsilil gruplarının stopper olarak davrandığı dambıl yapısında polieter zincirleri ile uç gruplara bağlı olan hidrokinon istasyonu içerir. Halka olarak kullanılacak yapı bipiridin içeren dikatyonik yapıdır. Eksen ve halka ayrı ayrı sentezlenmiştir. Asetonitril içinde eksen, bipiridin içeren

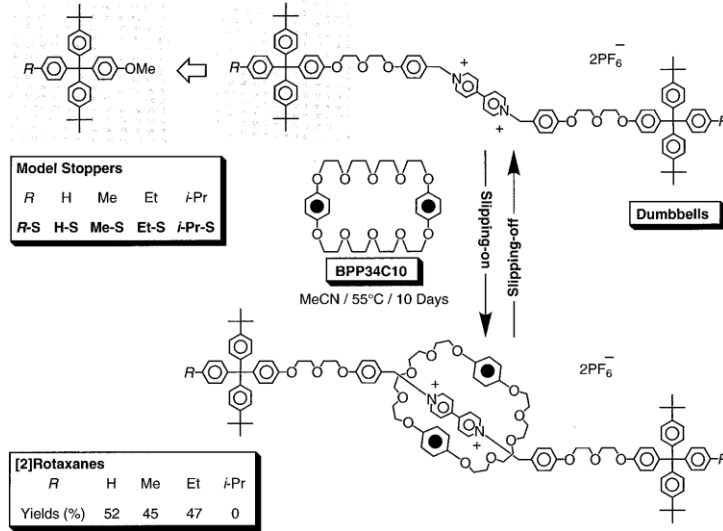
dikasyonik yapı ve 1,4-bis(bromometil)benzen karışımı oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır ve bipyridin içeren dikasyonik yapının 1,4-bis(bromometil)benzen ile siklizasyonu gerçekleşerek hidrokinon içeren eksen üzerinde tetrakasyonik siklofan CBPQT⁴⁺ oluşmuştur. Bu şekilde halka eksen üzerinde kapanarak rotaksan yapısı oluşmuştur [Stoddart, 2000] (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Clipping yöntemi ile rotaksan sentezi.

2.4.3. Slipping Yöntemi

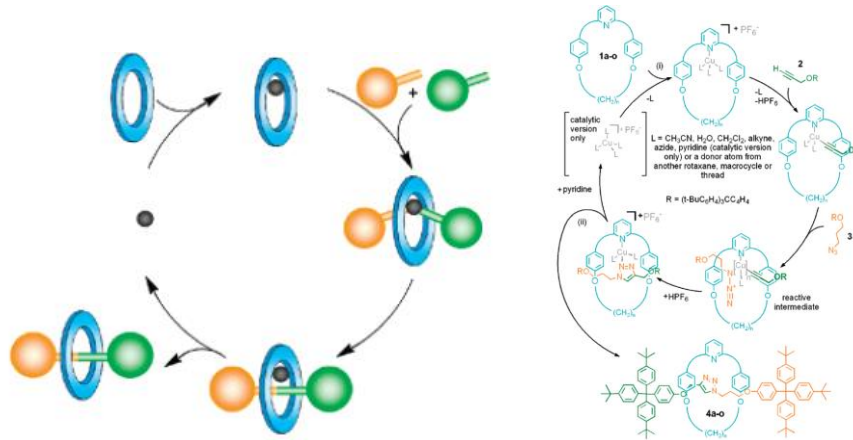
Slipping yöntemine örnek olarak verilen çalışmada halka ve uç gruplar ile kapatılmış dambıl yapısındaki eksen ayrı ayrı sentezlenmiştir. Halka π -electron bakımından zengin bis-*p*-fenilen-34-crown-10 (BPP34C10), eksen ise π -electron bakımından yoksun bipyridinyum içeren dambıl yapısında moleküldür. Halka ve eksen karışımının asetonitrilde on gün boyunca 55 °C'de ısıtılması ile halkanın eksenle π - π etkileşimiyle bir arada bulunduğu rotaksan yapısı sentezlenmiştir [Raymo et al., 1998] (Şekil 2.8). Makrosiklik halkanın boşluk boyutunun azalması veya stopperin boyutunun büyümesi aktivasyon enerjisini artırır. Halkanın uç grupları aşır bir nevi kayarak eksene yerleşmesi kinetik olarak uygun aktivasyon enerjisi sağlanarak gerçekleşmiştir. Makrosiklik halkanın boşluk (kavite) boyutu uygun sıcaklıkta stopperleri kayarak geçecek seviyeye gelmiştir.



Şekil 2.8: Slipping yöntemi ile rotaksan sentezi.

2.4.4. Aktif Metal Template Yöntemi

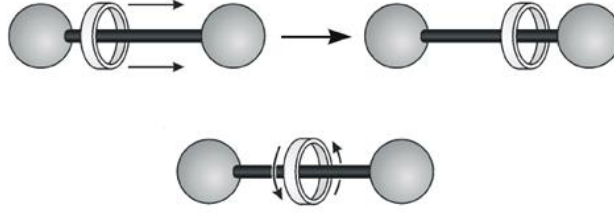
Aktif Template yöntemine örnek olarak verilen çalışmada Azit-Alkin Huisgen Cycloaddition (CuAAC) yöntemi kullanılmıştır (CuAAC “klik” reaksiyon). Metal atomu sentez sırasında eşzamanlı olarak hem bileşenler arasında kovalent bağ oluşumunu katalizlemiş hem de template etki yaparak birbirinden farklı mekanik olarak bağlı interlocked yapıları bir araya toplamıştır. Piridin içeren makrosiklik halkanın boşluğunda (kavitesinde) metal atomunun koordinasyonu sayesinde, tek taraflı olarak uç gruplar ile kapatılmış biri alkin diğeri azit grubu içeren iki yapı eksenli oluşturmak üzere kovalent bağla birbirine bağlanır [Aucagne et al., 2007] (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Aktif Template yöntemi ile rotaksan sentezi.

2.5. Rotaksanlarda Hareket Çeşitleri

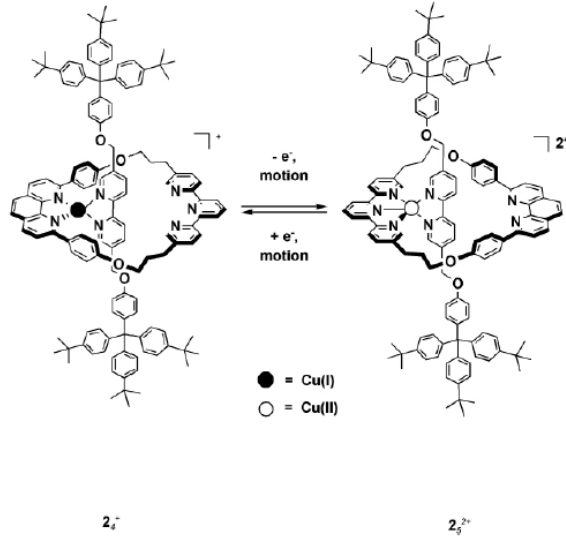
Rotaksanlarda hareket, eksen ve halka arasındaki etkileşimlere bağlı olarak gerçekleşir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi halka içi spin hareketi (pirouetting) ve mekik hareketi rotaksanlarda görülen hareket şekillerindendir [Balzani et al., 2006].



Şekil 2.10: Rotaksanlarda mekik hareketi ve halka içi spin hareketi.

2.5.1. Halka İçi Spin Hareketi

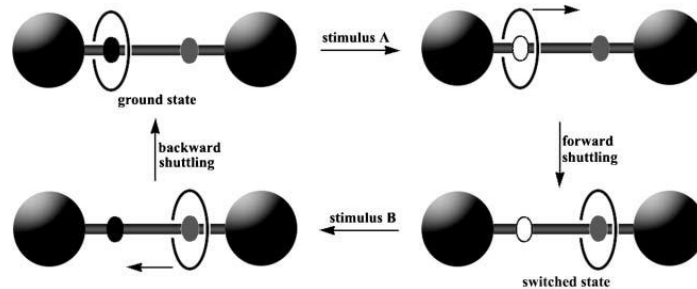
Halka içi spin hareketi halkanın eksen etrafında dönme hareketidir. Poleschak tarafından 2004 yılında gerçekleştirilen çalışmada halka üç dişli terpiridin ve iki dişli 1,10-fenantrolin ligandı içermektedir. Eksen ise iki dişli 2,2'-bipiridin ligandı içermektedir [Poleschak et al., 2004] (Şekil 2.11). Cu metali kullanılarak template etki sayesinde hareket sağlanmaktadır. Cu(I) tetrahedral geometride dört koordinasyonlu halde kararlıdır bu yüzden Cu(I) kompleksi 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridin ligandlarıyla tetrahedral geometride dört koordinasyonlu yapıdadır. Yapı elektrokimyasal olarak uyarıldığında Cu(II) kompleksi terpiridin içeren halka ve 2,2'-bipiridin içeren eksen ile beşli koordinasyonda üçgen çift piramit veya kare piramit geometride kararlı olduğu durumda bulunmak üzere halka spin hareketi yapar. Dönüşümlü voltametri ile yapılan ölçüm sonucunda hareketin milisaniyede gerçekleştiği bulunmuştur.



Şekil 2.11: Rotaksanlarda halka içi spin hareketi.

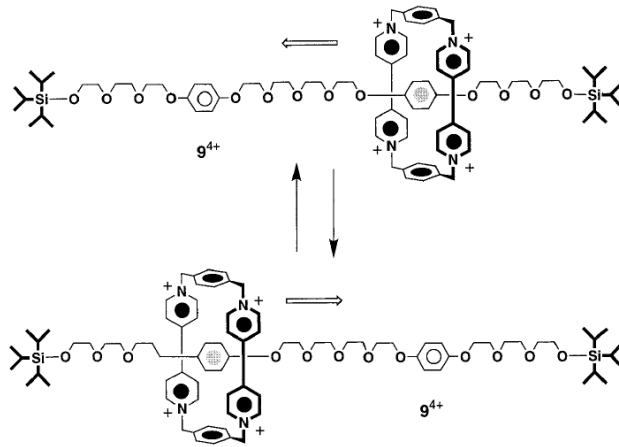
2.5.2. Mekik Hareketi

Rotaksanlarda mekik hareketi halkanın ekseninde bulunan iki farklı istasyon arasındaki gidip gelme hareketidir. Halka her iki istasyonla farklı etkileşimle bir arada bulunur. Halka daha kuvvetli etkileşimle bir arada bulunduğu istasyonu tercih eder. Bu rotaksan yapısına fiziksel veya kimyasal herhangi bir dış uyarıcı uygulandığında eksenlerde bulunan istasyonların bağlanma özellikleri değişir ve böylece halka daha kuvvetli etkileşimle bir arada bulunacak olan istasyonu tercih eder bu da yapıya mekik hareketini sağlar. Uyarıcı ortadan kalktığında yada başka bir uyarıcı sağlandığında ilk durum sağlanabilir. Böylece tersinir olarak mekik hareketi gerçekleşmiş olur. Bu şekilde oluşturulan yapı moleküler mekik olarak tanımlanır [Tian and Wang, 2006] (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Uyarıcı temelli oluşturulan tersinir moleküler mekik.

1991 yılında ilk moleküler mekik sentezlenmiştir [Anelli et al., 1991]. Sentezlenen bu yapıda eksen poliyeter zincirleriyle birbirinden ayrılmış π elektronlarınca zengin iki hidrokinon istasyonu içerir. Yapının iki ucunda stopper olarak triizopropilsilil grupları vardır. Düzlemsel dambıl şeklindeki molekülde halka siklik tetrakasyonik siklofandır (Şekil 2.13) [Balzani et al., 1998]. Yapı clipping yöntemine göre sentezlenmiştir. Halkanın eksen üzerinde kapanması gerçekleşmiştir. Rotaksan yapısının iki hidrokinon istasyonu arasındaki mekik hareketi CD_3COCD_3 içinde farklı sıcaklıklarda alınan 1H NMR spektrumlarından anlaşılmıştır. Farklı sıcaklıklarda halka ve eksen arasındaki π - π etkileşimi farklıdır.



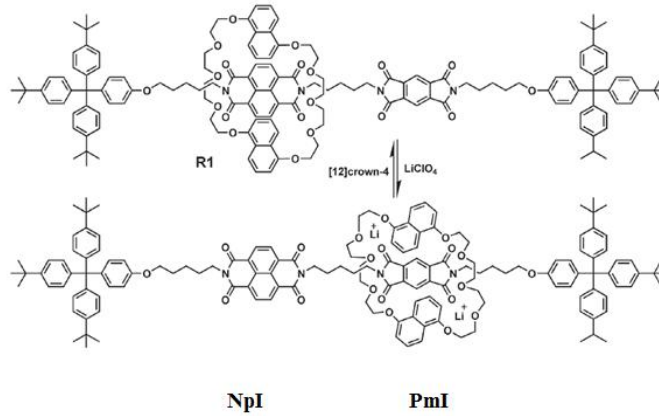
Şekil 2.13: İlk moleküler mekik.

Rotaksanlarda mekik hareketi oluşturmak için kullanılan uyarıcı (yürütücü kuvvet) ilk durumda kararlı olan yapıdaki bağlanma özelliklerini zayıflatacak nitelikte olmalıdır. Böylece kullanılacak uyarıcının tipi bağ kuvvetlerine bağlı olarak değişecektir. Hidrojen bağı üzerine kurulu moleküler mekiklerde (rotaksanlarda) kimyasal değişim (asit/baz), entropi değişimi ya da çözücü değişimi; donör/akseptör (verici/alıcı) etkileşimlerine dayalı rotaksanlarda kimyasallar (yükseltgen/indirgen), elektrokimyasal (redoks) değişim, fotokimyasal değişim (fotoindüklenme) ve fotoizomerizasyon yürütücü kuvvet olarak kullanılabilen uyarıcılardır [Tian and Wang, 2006].

2.6. Hareket İçin Uyarıcı Etkiler

2.6.1. π - π Etkileşimi

Şekil 2.14'de nötral durumda makrosiklik halka piromellitik diimitten(PmI) daha elektron çekici olan 1,4,5,8-naftalentetrakarboxilat diimit üzerindedir [Iijima et al., 2004]. LiClO_4 varlığında yapının Li^+ kompleksi oluşur ve bu durumda halka Li^+ iyonu ile makrosiklik halkada bulunan polieter zincirlerindeki oksijen atomları arasında kuvvetli polar-dipol etkileşimi oluşacağından dolayı halka PmI istasyonu üzerinde bulunmayı tercih eder. Bu şekilde makrosiklik halka eksenindeki NpI istasyonundan PmI istasyonuna mekik hareketini gerçekleştirmiş olur. Ortama [12]crown-4 ilavesi Li^+ iyonunu uzaklaştırır bu da halkanın ilk durumuna yani NpI istasyonuna hareket etmesine sebep olur.

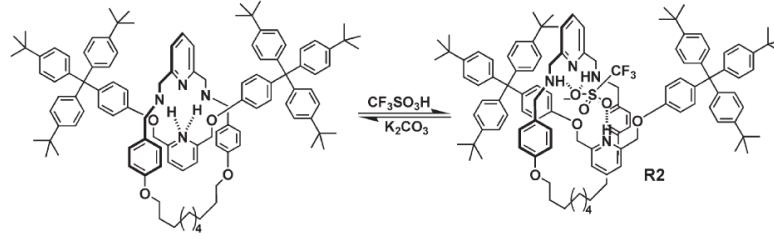


Şekil 2.14: π - π etkileşimine dayalı rotaksanda mekik hareketi.

2.6.2. Asit-Baz Etkileşimi

Şekil 2.15'de rotaksan yapısı amid grubu içeren makrosiklik halka ile piridin içeren eksenden oluşmaktadır [Leigh et al., 2005]. CDCl_3 içinde makrosiklik halkanın amid grubundaki hidrojen atomları ile eksendeki piridin grubunun azot atomu arasında hidrojen bağı mevcuttur. Triflorometansülfonik asit (TfOH) ilavesi ile piridin atomu protonlanır ve hidrojen bağı bozulur. Halka piridin içeren eksenden uzaklaşır. TfOH'ın K_2CO_3 ilavesi ile uzaklaştırılması üzerine halka bileşenler

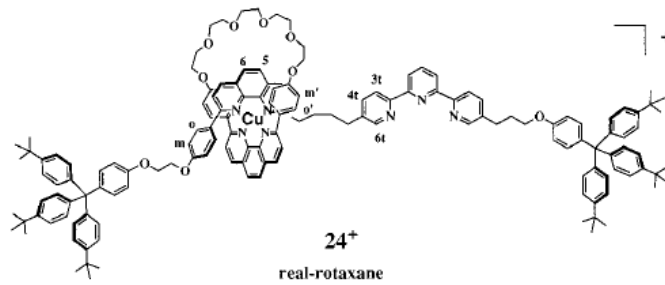
arasında hidrojen bağının olduğu ilk durumda bulunmak için hareket eder. Böylece tersinir olarak mekik hareketi kazandırılmış olur.



Şekil 2.15: Asit- Baz etkileşimli rotaksanda mekik hareketi.

2.6.3. Elektrik Enerjisi

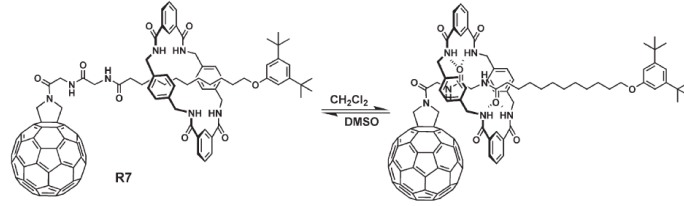
π - π etkileşimine dayalı moleküler makine sisteminde elektron alıcı grubun indirgenmesi veya elektron verici grubun yükseltgenmesi ile bir hareket sağlanabilir. Bu redoks reaksiyonları bir elektriksel potansiyel uygulanarak gerçekleştirilebilir. Hareketin tersinir olabilmesi için de tekrar bir potansiyel uygulamak gerekir. Redoks kontrollü olarak oluşturulan rotaksana örnek Şekil 2.16'da görülmektedir [Armaroli et al., 1999]. Eksen üç dişli terpiridin ve iki dişli fenantrolin içermektedir. Halka ise iki dişli fenantrolin içermektedir. Eksenler halka için istasyon görevindedir. Bu yapıda Cu metalinin template etkisi kullanılmaktadır. İlk durumda Cu^+ tetrahedral geometride dörtlü koordinasyonda kararlı olduğundan fenantrolin içeren halka fenantrolin içeren eksen üzerinde bulunmaktadır. Yapı elektrokimyasal olarak uyarıldığında Cu^{2+} beşli koordinasyonda üçgen çift piramit veya kare piramit geometride kararlıdır. Bu nedenle fenantrolin içeren halka terpiridin içeren eksen üzerinde bulunmak üzere mekik hareketi yapar ve beş koordinasyonlu Cu(II) kompleksi oluşur.



Şekil 2.16: Elektrokimyasal olarak hareket sağlanan rotaksan kompleksi.

2.6.4. Çözücü Değişimi

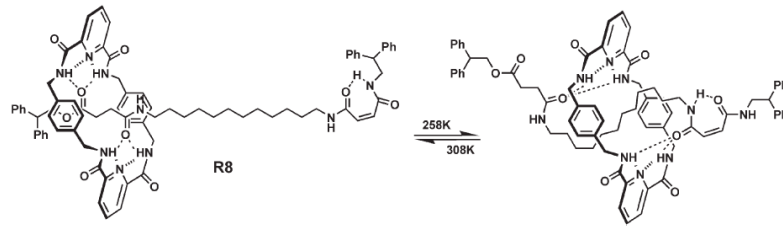
Fulleren uç gruplu ve karboksi amit içeren halkadan oluşan rotaksan yapısı DMSO içerisindeyken halka herhangi bir etkileşimin olmadığı alkil zinciri üzerindedir. Çözücü DCM olduğunda ise eksendeki karboksi oksijen atomları ile halkadaki karboksi amit hidrojen atomları arasında hidrojen bağı etkin olduğu için halka fulleren uç gruplu eksen tarafına kayar böylece hareket sağlanmış olur [Ros et al., 2003] (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Çözücü değişimi ile hareketin sağlandığı rotaksan yapısı.

2.6.5. Isı Enerjisi

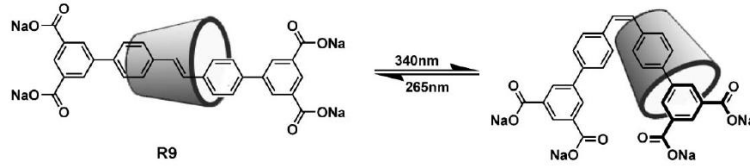
Rotaksanlarda halkanın mekik hareketinin gerçekleşmesini sağlayan bir diğer yöntem serbest entalpi değişimine ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) sebep olabilecek uyarıcıdır. Entropi değişimi yeterli ise halkanın bir istasyondan diğer istasyona hareketi tersinir olarak sıcaklığın yükseltilmesi veya düşürülmesi ile sağlanabilir. Şekil 2.18'de entropi değişimi ile hareket sağlandığı rotaksan yapısı görülmektedir. 308 °K'de makrosiklik halka süsünimid istasyonu üzerindedir. Sıcaklık 258 °K'e düşürüldüğünde fumaramit ve süsünimitteki amit grupları ile halka arasında hidrojen bağı oluşur. Eksendeki alkil zinciri "S" şeklini alır [Bottari et al., 2003] (Şekil 2.18).



Şekil 2.18: Isı enerjisi ile hareketin sağlandığı rotaksan.

2.6.6. Işık Enerjisi

Şekil 2.19'da eksenini stilben içeren halkası α -siklodekstrin olan rotaksan kompleksi görülmektedir. Stilben biriminin farklı dalgalı boylarında 340 nm ve 265 nm ışık ile E/Z izomerlerine dönüşümü, α -siklodekstrinin tersinir hareketine sebep olur. Işık enerjisi ile hareket elde edilen rotaksan yapılarında herhangi bir kimyasal atık oluşmadığından çevreye duyarlı en temiz ve en hızlı yöntem olarak kabul edilir [Stainer et al., 2002].



Şekil 2.19: Işık enerjisi ile hareketin sağlandığı rotaksan.

2.7. Rotaksanların Uygulama Alanları

Nanoteknoloji, nanoboyutta maddenin değişen özelliklerinden yararlanma amacındadır. Son yıllarda özellikle nanoteknolojinin alt sınıfı olan nanomakineler en çok ilgi çeken araştırma konularındandır. Dışarıdan uygulanan kimyasal, elektriksel, fotokimyasal herhangi bir uyarıcı molekülde şekil değişikliğine sebep olarak moleküler seviyede hareket meydana getirir. Elektron aktarımına, hidrojen bağına, fotoizomerizasyonla izomer oluşumuna ve özellikle geçiş metallerine dayalı olarak hareketin sağlandığı rotaksanlar, son yıllarda potansiyel uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı araştırılan moleküler makinelerdir. Bileşenlerinin pozisyonlarının dış uyarıcı ile değiştirilmesi rotaksanlara elektronik alanda kullanılabilme potansiyeli sağlar. Elektrodlar üzerine kaplama, arayüzeylerde LB (line broadening) film oluşturma, moleküler düğmeler, moleküler transistörler, moleküler mantık kapıları, hafıza aygıtları, elektrokromik aygıtlar, veri saklama komponentleri başlıca kullanım alanlarıdır.

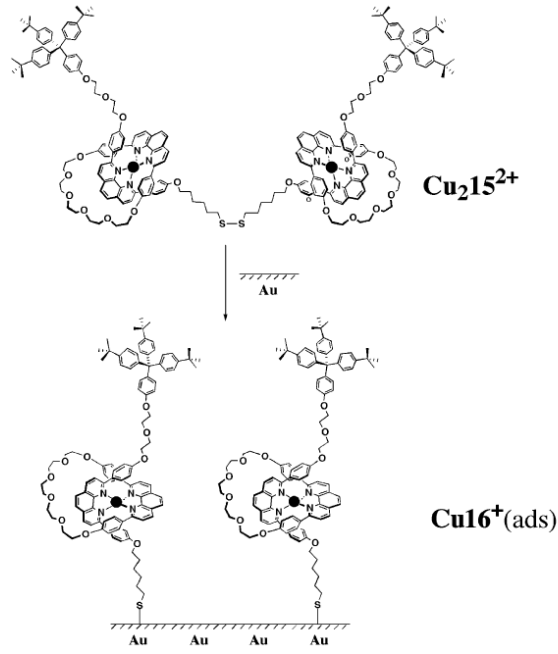
2.7.1. Elektrod Yüzeyine Kaplama

Rotaksanların elektrotlar üzerine adsorbe olarak SAM oluşturma üzerine yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur. SAM ve LB filmlerin yapısı ile ilgili çalışma mevcuttur [Erdoğan, 2006]. Bu çalışmada

"Bilindiği gibi kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemleri ile uygun moleküller katı substrat yüzeylerine tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir [Peterson, 1990]. SAM ve LB filmleri, organik bir maddenin çözeltisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde oluşturulabilmektedir. Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış, modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlardır. Elektrot yüzeylerine çeşitli türlerin kuvvetli ve tersinmez olarak adsorbe olmasıyla elektrotların elektrokimyasal davranışlarının değiştiği bilinmektedir [Allen J. Bard, Integrated Chemical Systems]. Modifiye elektrotlar, genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır."

ifadesi geçmektedir.

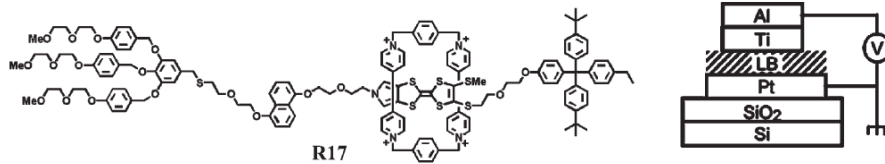
Rotaksanlar elektrotlar üzerine bağlanabilen organik moleküllerdendir. Bu alanda kullanılabilme potansiyeline örnek teşkil edecek çalışmalardan biri 2003 yılında yapılmıştır [Weber et al., 2003] (Şekil 2.20). Eksen birbirine disülfid köprüsü ile bağlı iki tane 1,10-fenantrolin ligandı içermektedir ve her iki eksenindeki fenantrolin ligandları fenantrolin içeren makrosiklik halka ile Cu(I) kompleksi halindedir. Yapı [3] rotaksan yapısındadır. Yani iki halka ve bir eksenden oluşmaktadır. Rotaksan yapısı alkil tiyollerinin sayesinde elektrokimyasal yöntemlerle kovalent bağlı olacak şekilde tek tabaka halinde altın elektrod yüzeyinde SAM (Self-assembled monolayers) oluşturmak üzere adsorbe olmuştur (tutunmuştur). Disülfid köprüsünün açılıp rotaksan monotabakasının oluşumu dönüşümlü voltametri (CV) ile tespit edilmiştir.



Şekil 2.20: Altın elektrod yüzeyine rotaksan kaplama.

2.7.2. Ara Yüzeylerde LB (Line Broadening) Film Oluşturma

Rotaksanlar kullanılarak Langmuir-Blodgett film (LB) tekniği ile elektronik aygıt hazırlanabilmesi amacı ile yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur. Bunlardan biri de iki farklı konformasyonel bölge arasında moleküler mekik olarak dizayn edilmiş aynı zamanda moleküler düğme işlevi görebilecek rotaksan yapısıdır [Stewart et al., 2004] (Şekil 2.21). Düzlemsel platin ve titanyum metal elektrodları arasına amfifilik rotaksan LB film olarak dizayn edilmiştir. Uygulanan voltaj değiştirilerek bu aygıt ayarlanabilir direnç olarak fonksiyonlandırılıp kullanılabilir.



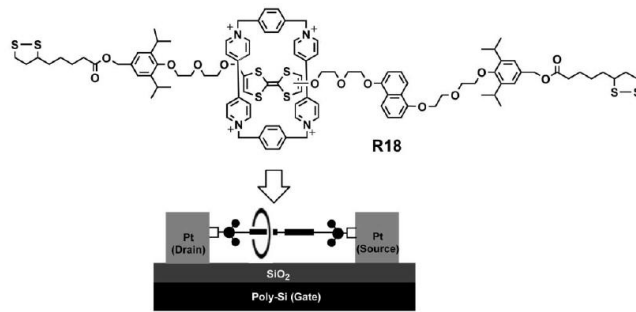
Şekil 2.21: Amfifilik rotaksan kullanılarak oluşturulmuş LB film.

2.7.3. Moleküler Düğme

İki farklı konformasyonel bölgesi olan ve dışarıdan uyarıcı ile harekete geçirilen moleküler mekik olarak tanımlanan rotaksan yapısı istenilen özellikte moleküler düğme işlevi görebilir [Tian and Wang, 2006]. Moleküler seviyede tersinir olarak kontrol edilebilir rotaksan yapısı moleküler düğme işlevine sahip olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Şimdiye kadar kullanım alanlarına verilen örnekler aynı zamanda moleküler düğme işlevini yerine getiren elektronik aygıt olarak kullanılabilen rotaksan yapılarına örnek teşkil ederler.

2.7.4. Moleküler Transistör

Moleküler transistör olarak kullanılmak üzere rotaksan yapısı dizayn edilmiştir. Silisyum metal plaka üzerine yerleştirilmiş 30 nm inceliğinde SiO₂ film üzerine ondört çift platin elektrod yerleştirilmiştir. Bu aygıtın üzerine şekilde görülen rotaksan R18 yapısından seyreltik şekilde bir damla damlatılmıştır. Damlatılan madde kuruduktan sonra tel ile sarılmış ve voltaj uygulanarak iki bölge arasında harekete geçen rotaksan yapısının davranışları I-V (akım-volt) ölçümleri alınarak incelenmiş ve böylece basit bir moleküler transistör oluşturulmuştur [Yu et al., 2003] (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: Moleküler transistör olarak dizayn edilmiş rotaksan.

Rotaksanların teknolojik olarak ileri seviyede uygulama alanları vardır. Yukarıda verilen kullanım alanlarına ek olarak hafıza aygıtları, veri saklama komponentleri ve daha bir çok kullanım alanı üzerine yapılan çalışmalar ve

araştırmalar devam etmektedir [Hausmann et al., 2007], [Balzani et al., 2002], [Ma and Tian, 2010].

2.8. Rotaksanların Dönüşümlü Voltametri (CV) ile Karakterizasyonu

Dönüşümlü voltametri tekniğinin tanımlandığı bir çalışmada [Tekin, 2008]

"Dönüşümlü voltametri tekniğı elektroaktif maddelerin çalışılmasında kullanılan en yaygın tekniktir. Akım potansiyele karşı grafiğı geçirilerek akımın potansiyelle değışimi incelenir. Potansiyel taraması bir E1 baslangıç potansiyeli ve E2 potansiyeli arasında yapılır ve E2 potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı değıştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değışiminden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı ve varsa büyüklüğü belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilip, kinetik veriler elde edilebilir."

ifadesi geçmektedir.

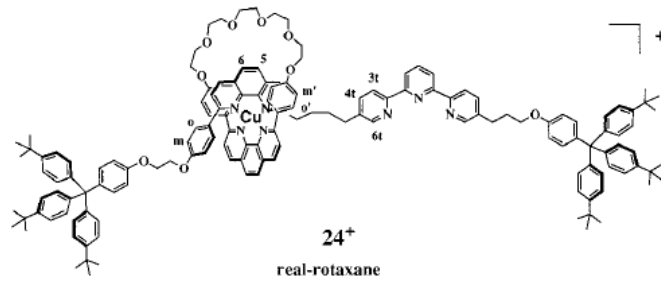
Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrodu, referans elektrodu ve karşıt elektrod kullanılır. Referans elektrodu sabit potansiyel üretirken, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla lineer olarak değışir. Karşıt elektrod elektriğı sinyal kaynağından çalışma elektroduna aktarır. Elektrolitik çözelti yükseltgenme-indirgenme sırasında elektrotlara iyon sağılar.

Yapısında metal atomunun bulunduğı, ekseni iki veya daha fazla istasyon bulunduran rotaksan komplekslerine de dönüşümlü voltametri tekniğı uygulanır. Uygulanan elektrokimyasal gerilim sonucu metal atomun yükseltgenme basamağı değıştirilir. Yükseltgenme basamağı değışen metal kompleksin koordinasyon çevresi değışir. Böylece moleküle nanoboyutta hareket kazandırılmış olur. Rotaksan yapısında bulunan halka kompleksinin istasyonlar arasında gerçekleşen hareketin süresi, farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri tekniğı uygulanarak bulunur.

3.KONU ile İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Elektrokimyasal uyarı ile hareketin sağlandığı rotaksan yapıları oldukça fazla çalışılan araştırma konularındandır. Genel olarak halkanın ve eksenin bulundurduğu ligandlara göre metal ile oluşturulan koordinasyon incelenir. Metalin yükseltgenme basamağının elektrokimyasal gerilim ile değiştirilmesi sonucu sağlanan hareketin özelliği ve hızı incelenmektedir.

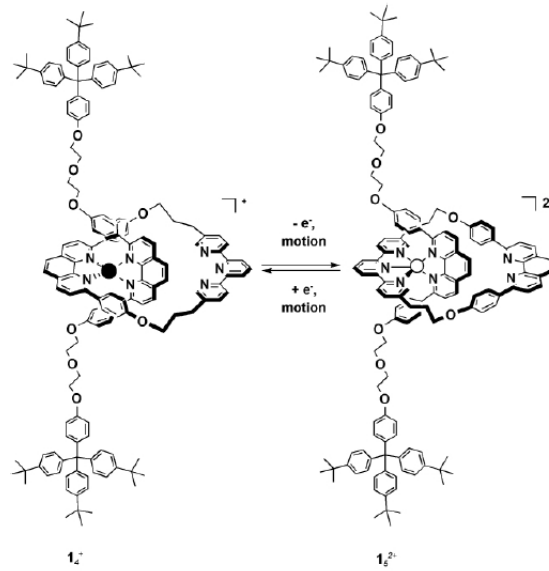
Yapılan bir çalışmada, eksen iki dişli 1,10-N,N-fenantrolin ligandı ve üç dişli terpiridin ligandı içermektedir. Halka ise iki dişli fenantrolin ligandına sahiptir [Armaroli et al., 1999] (Şekil 3.1.). Bu çalışmada rotaksan sentezi ve halkanın ekseninde bulunan iki istasyon arasındaki hareketi elektrokimyasal ve fotokimyasal olarak incelenmiştir. Bu yapıda Cu metalinin template etkisi kullanılmaktadır. İlk durumda Cu^+ tetrahedral geometride dördü koordinasyonda kararlı olduğundan fenantrolin içeren halka fenantrolin içeren eksen üzerinde bulunmaktadır. Yapı elektrokimyasal olarak uyarıldığında Cu^{2+} beşli koordinasyonda üçgen çift piramit veya kare piramit geometriyi tercih eder. Bu nedenle 1,10-fenantrolin içeren halka terpiridin içeren eksen üzerinde bulunmak üzere mekik hareketi yapar ve beş koordinasyonlu Cu(II) kompleksi oluşur. Moleküler seviyede meydana gelen hareket dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri ile incelenmiş ve hareketin milisaniyede gerçekleştiği bulunmuştur.



Şekil 3.1: Cu metalinin template etkisi ile rotaksanda mekik hareketi.

Yapılan bir başka çalışmada, eksen iki dişli fenantrolin ligandı, halka ise hem iki dişli fenantrolin ligandı hem üç dişli terpiridin ligandı içermektedir. İki dişli fenantrolin ligandı uç gruplara diol zincirleri ile bağlıdır ve olarak eksen ile uç gruplar arasında belirli bir mesafe vardır [Raehm et al., 1999] (Şekil 3.2). Cu

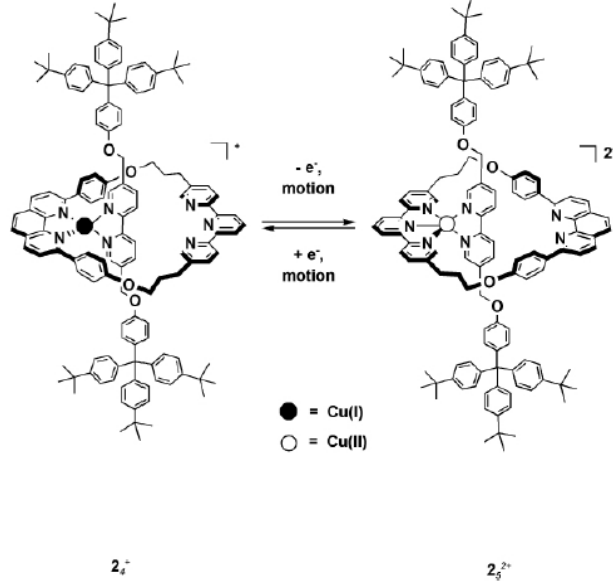
metalinin template etkisi kullanılarak elektrokimyasal uyarı ile hareket sağlanmıştır. Cu(I) tetrahedral geometride dört koordinasyonlu halde kararlıdır bu nedenle Cu(I) kompleksi eksendeki 1,10-N,N-fenantrolin ve halkadaki 1,10-N,N-fenantrolin ligandlarıyla tetrahedral geometride dört koordinasyonlu yapıdadır. Yapı elektrokimyasal olarak uyarıldığında Cu(II) kompleksi, eksendeki 1,10-N,N-fenantrolin ve halkadaki terpiridin ligandıyla beşli koordinasyonda kare piramit geometride bulunur böylece halka içi spin hareketi gerçekleşerek beşli koordinasyonda kararlı durumuna gelmiş olur. Dönüşümlü voltametri ile yapılan ölçüm sonucunda halka içi spin hareketinin milisaniyede gerçekleştiği bulunmuştur.



Şekil 3.2: Cu metalinin template etkisi ile oluşturulan rotaksan.

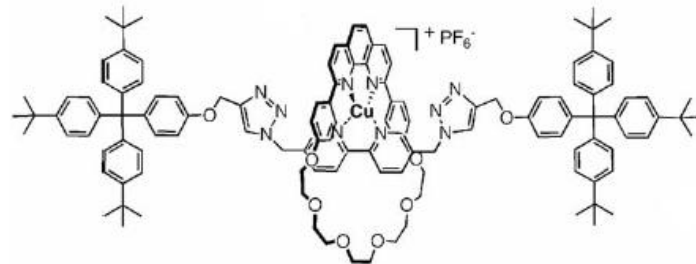
2004 yılında yapılan bir çalışmada ise; eksen iki dişli bipiridin ligandı, halka da hem iki dişli fenantrolin ligandı hem üç dişli terpiridin ligandı içermektedir. Bu çalışmada ekseninde daha az sterik engelli iki dişli bipiridin ligandı bulunmaktadır. Ayrıca eksen uç gruplara arada uzun diol zincirleri olmadan bağlanmıştır [Poleschak et al., 2004] (Şekil 3.3). Cu metalinin template etkisi kullanılarak elektrokimyasal uyarı ile hareket sağlanmıştır. Cu(I) tetrahedral geometride dört koordinasyonlu halde kararlıdır bu yüzden Cu(I) kompleksi fenantrolin ve 2,2'-bipiridin ligandlarıyla tetrahedral geometride dört koordinasyonlu yapıdadır. Yapı elektrokimyasal olarak uyarıldığında Cu(II) kompleksi, terpiridin içeren halka ve 2,2'-bipiridin içeren eksen ile beşli koordinasyonda üçgen çift piramit veya kare piramit geometride bulunur

böylece halka içi spin hareketi gerçekleşerek beşli koordinasyonda kararlı durumuna gelmiş olur. Dönüşümlü voltametri ile yapılan ölçüm sonucunda halka içi spin hareketinin milisaniyede gerçekleştiği bulunmuştur.



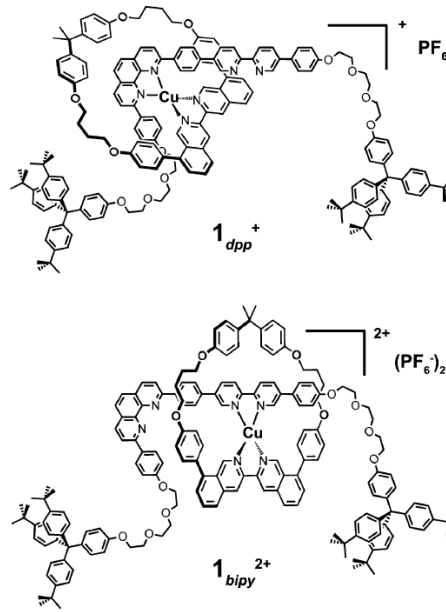
Şekil 3.3: Sterik engeli az rotaksan yapısı.

2006 yılında yapılan bir çalışmada; eksen iki dişli bipyridin ligandı, halka ise iki dişli fenantrolin ligandı [Mobian et al., 2006] (Şekil 3.4). Bu çalışmada eksenlik reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada Cu(I)'in hem template etki hem kovalent bağ oluşumunu katalizlemesinden yararlanılmıştır. Elde edilen rotaksan kompleksinin CH₃CN'de CV ölçümleri alındığında Cu(I)'in yükseltgenmesi ve Cu(II)'nin indirgenmesine ait tersinir sinyaller elde edilmiştir. Böylece elektrokimyasal olarak uyarıldığı durumda moleküler seviyede meydana gelen hareket incelenmiştir.



Şekil 3.4: Klık reaksiyonlar kullanılarak oluşturulan rotaksan.

2010 yılındaki bir çalışmada, eksen, sterik olarak kalabalık grupları olan iki dişli fenantrolin ligandı ve daha az sterik engelli iki dişli bipyridin ligandını içermektedir. Halka ise iki dişli ligand olan 8,8'-difenil-3,3'-biisoquinolindir [Collin et al., 2010] (Şekil 3.5). Bakır kompleksli iki dişli halkanın, eksen üzerindeki fenantrolin ve bipyridin istasyonları arasındaki tersinir kayma hareketi elektrokimyasal olarak incelenmiştir. İlk durumda; Cu(I) kompleksi, halka ile eksendeki fenantrolin istasyonu üzerinde kararlı durumdadır. Cu(I)'in Cu(II)'ye yükseltgenmesi ile halka, Cu(II) kompleksinin termodinamik olarak daha kararlı olduğu bipyridin içeren istasyon üzerinde bulunmak üzere hareket ettiği tespit edilmiştir. CV ölçümlerinden hareketin milisaniyede gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca halkanın iki istasyon üzerinde bulunduğu durumda ^1H NMR spektrumlarının farklılığı da saptanmıştır.



Şekil 3.5: Ekseni iki tane iki dişli ligand içeren rotaksan.

2009 yılında yapılan bir başka çalışmada; eksen, fenantrolin, bipyridin ve terpiridin olmak üzere üç farklı ligandı bir arada bulundurmaktadır. Halka iki dişli ligand içeren 8,8'-difenil-3,3'-biisoquinolin yapısıdır [Collin et al., 2009] (Şekil 3.6). Halkanın özelliği endosiklik olması ve sterik engelinin olmamasıdır. Bu da halkanın spin hareketinin veya mekik hareketinin hızını arttırmaktadır. Ayrıca eksen de fenantrolin ve terpiridin ligandları arasında bulunan bipyridin ligandı ara istasyon olarak bulunup halkanın mekik hareketini hızlandırdığı CV ölçümleri sonucunda

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
AgNO ₃	SigmaAldrich	85228	≥ 99,5 %
Aktif Karbon	CECA S.A	40160	
Amonyum klorür	Merck	1.01142	
Aseton	Merck	1.00013	≥ 99,00 %
Asetonitril	VWR	20060.320	99,9 %
Asetonitril	Sigma Aldrich	271000	Anhydrous 99,8 %
Bakır(II)oksit	Alfa Aesar	24404	99,99 %, metals basis
Benzen	Merck	101782	> 99,5 %
Benzoil Klorür	Merck	801804	
Benzoil Peroksit	Merck	8.01641	With %25 H ₂ O
Benzofenon	Alfa Aesar	A10739	99,00 %
p-Bromanisol		56501	99,00 %
n-Bromsüksinimit	Alfa Aesar	A15922	99,00 %
n-Bu ₄ PF ₆	Alfa Aesar	A17196	98,00 %
4-t-butilfenilmagnezyumbromür	Alfa Aesar	H54284	Pentan içinde, 1,7 M
t-Bu-Li	SigmaAldrich	230707	Hekzan içinde, 2,5 M
CH ₃ MgI	SigmaAldrich	254363	Dietileter içinde, 3 M
CoCl ₂ .6H ₂ O	Fluka	60820	kristal; > 99,0 %
CrCl ₂	Alfa Aesar	244805	95,00 %

Tablo 4.1: Devam

Cs_2CO_3	Alfa Aesar	012887	Susuz, 99.0 %
6,6"-Dibromo-2,2':6',2"-terpiridin	SigmaAldrich	494070	90,00 %
Dietileter	J.T.Baker	8254	> 99,5 %
1,4-diklorbütan	SigmaAldrich	235652	99,00 %
Diklormetan	Merck Ltd.	1.06049	Ekstra saf, $\geq 99.0\%$
5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin	Alfa Aesar	10168533	98,00 %
N,N-Dimetilformamit	Merck	1.02375	$\geq 99,99$ %
Dötorokloroform	Merck	1.3420	NMR analizi için, 99.0%
Etanol	Merck Ltd.	1.00986	Sentez için, ≥ 99.2 %
Etilasetat	Fluka	45759	
1,10-N,N-fenantrolin	SigmaAldrich	131377	99,00 %
Fenol	Fluka Ltd.	77612	Ekstra saf , >99.0%
Fosforpentaoksit	Fluka	79612	
<i>n</i> -Hekzan	Merck Ltd.	1.04368	Ekstra saf, ≥ 95 %
HCl	Merck	1.00314	37%
HPF_6	Alfa Aesar	L15728	%60 w/w aq.soln.
K_2CO_3	Merck	4924	99,5-100,5 %
Kloroform	Merck	8.22265	≥ 99 %
3-klor-1-propanol	Alfa Aesar	10171372	
KPF_6	SigmaAldrich	200913	97%
Metil 4-t-butylbenzoat	SigmaAldrich	167533	99,00 %
Metanol	VWR	20864.320	99,90 %
MgSO_4	Merck	6067	Susuz 99,90 %
MnO_2	Fluka	63548	≥ 90 %
Moleküler elek	Merck	1.05708	0,4 mm
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	72247	>98.0%
Pentaetilenglikol	Acros Organics	350730250	98 %

Tablo 4.1: Devam

Petroleteri	VWR	23835.328	
Piridin	Merck	1.09728	min 99.5 %
2,6-piridindikarboksiamit	SigmaAldrich	464902	97%
Pirol	SigmaAldrich	131709	98%
1,3-propandiol	SigmaAldrich	P50404	98%
Silikajel	Merck	1.07734	0.063-0200 mm
Silikajel	Merck	1.09385	0.063-0400 mm
Silikajel plak	Merck	1.05744	0,5 mm
Sodyum borhidrür	SigmaAldrich	480886	granular, 99.99% trace metals basis
Sodyum hidroksit	Merck	1.06498	99 %
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, 60 %
Sodyum sülfat	Merck	1.06649	Susuz, min 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck	8.22306	Sentez için, >99.0 %
Toluen	SigmaAldrich	32249	> 99 %
p-toluensülfonülklorür	Merck	8.08326	≥ 98 %
Triflorasetikasit	Alfa Aesar	L06374	99 %

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 4.2' de özetlemiştir.

Tablo 4.2: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI MS	GYTE
	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	
Dönüşümlü Voltametri	IVIUMSTAT.xRe	GYTE

4.3. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon sırasında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmasına özen gösterildi. Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan benzen, tetrahidrofuran ve toluen metalik Na üzerinden benzofenon belirteci ile kurutuldu. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, ekstraksiyon, çöktürme, ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi ve preparatif ayırma tekniklerinden uygun olanlar kullanılarak ayrılıp saflaştırıldılar.

4.3.1. Çözücülerin Kurutulması

Kuru THF Hazırlanması: Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) metalik Na ve benzofenon içeren karışım ile argon atmosferi altında karışımın rengi menekşe olana kadar geri soğutucu altında tetrahidrofuranın kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

Kuru Toluene Hazırlanması : Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan toluen metalik Na ve benzofenon içeren karışım ile argon atmosferi altında karışımın rengi menekşe olana kadar geri soğutucu altında toluenin kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

Kuru Benzen Hazırlanması: Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan benzen metalik Na ve benzofenon içeren karışım ile argon atmosferi altında karışımın rengi menekşe olana kadar geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

4.3.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen komplekslerin CV ölçümleri 25°C'de farklı tarama hızlarında 10 ml CH₃CN'de 0,1 M n-Bu₄NPF₆ destek elektrolit çözeltisi ve 10⁻⁴ M numune ile 5 ml CH₃CN'de 0,01 M AgNO₃ elektrolit çözeltisi kullanılarak

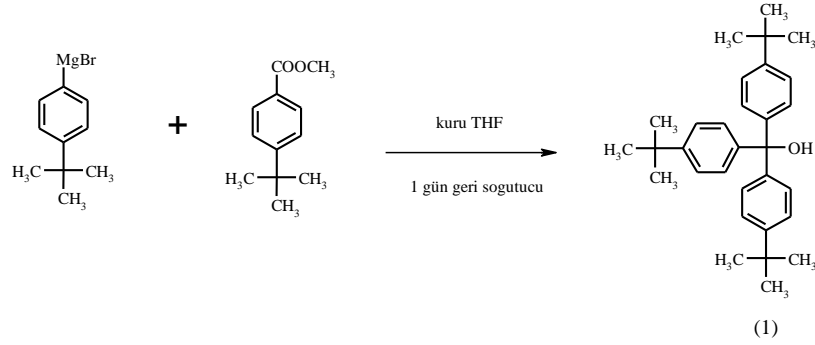
gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu Pt elektrot, referans elektrodu Ag/Ag⁺, karşıt elektrod (counter) olarak Pt tel kullanıldı.

Komplekslerin (R1, R2) kompleksleşme ile meydana getirdikleri hareketlere ait sabitler farklı tarama hızlarında alınan ölçümler sonucunda, eşitlik 4.1'den yararlanılarak hesaplandı [Raehm et al., 1999], [Nicholson and Shain, 1964].

$$\tau = (E_{\lambda} - E_{1/2})/v \quad (4.1)$$

4.4. Deneysel İşlemler

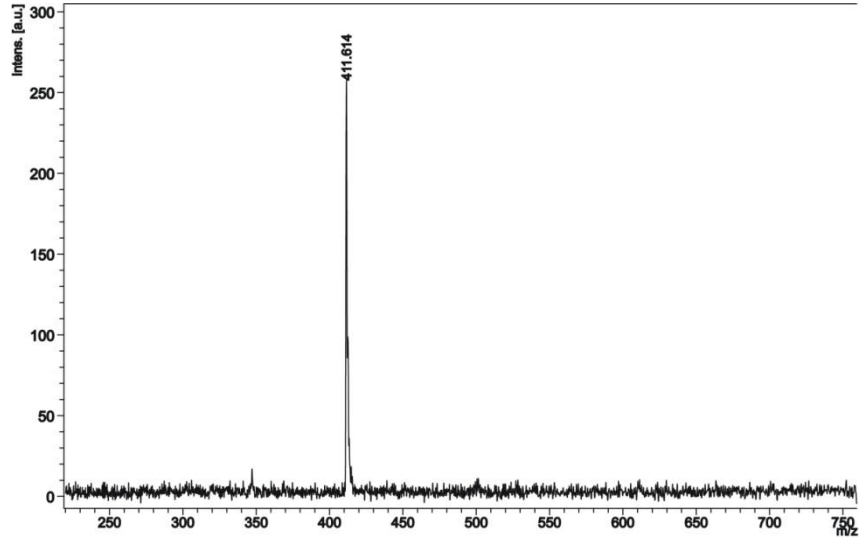
4.4.1. Tris(p-tertiyer-butilfenil)metanol'ün (1) Sentezi



Şekil 4.1: Tris(p-tertiyer-butilfenil)metanol'ün (1) sentezi.

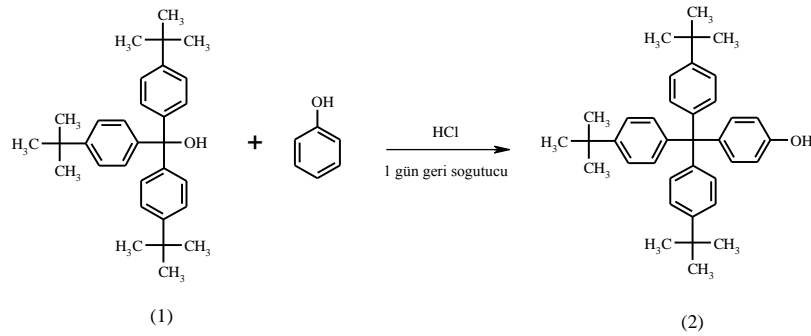
Literatürde belirtilen [Gibson et al., 1993] yöntem kullanılarak 4-t-butilfenilmagnezyumbromür (45,77 ml, 22,88 mmol) oda sıcaklığında argon atmosferi altında 20 ml kuru tetrahidrofuranda (THF) çözüldü. Bu çözelti üzerine 20 ml kuru THF'de çözülmüş metil 4-t-butilbenzoat (2 ml, 10,4 mmol) argon atmosferi altında yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı THF'in kaynama noktasında bir gün magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra 4 ml % 37'lik HCl ile nötrale edildi. Karışım n-hekzanla (2×100 ml) ekstrakte edildi. Organik faz su (3×300 ml) ile yıkandı ve MgSO₄ ile kurutuldu. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan kısım metanolde çöktürüldü ve beyaz renkli bileşik (1) beyaz katı olarak elde edildi (2,2 g; %55; e.n. 212 °C) (Şekil 4.1). (1) bileşiğinin yapısı; kütle spektrometresinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (1)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda görülen iyon piki, yapıdaki –OH iyonunun kopmasıyla oluşan moleküler iyon pikidir; $[M-OH]^+$ 411.6 m/z (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Bileşik (1)'e ait kütle spektrumu.

4.4.2. Tris(p-tertiyer-butilfenil)(4-hidroksifenil)metan'ın (2) Sentezi

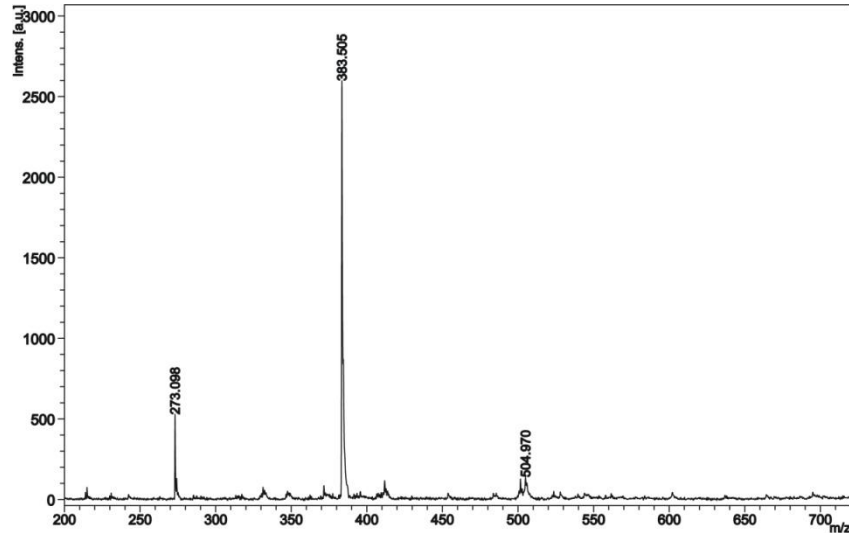


Şekil 4.3: Tris(p-tertiyer-butilfenil)(4-hidroksifenil)metan'ın (2) sentezi.

Literatürde belirtilen [Gibson et al., 1993] yöntem kullanılarak tris(p-tertiyer-butilfenil)metanol (1) (2,6 g, 6,07 mmol) argon atmosferi altında 9,7 g fenolde ısıtılarak çözüldü. HCl (% 36, 0,2 ml) eklendi. Karışım bir gün boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılarak karıştırıldı. Karışım oda

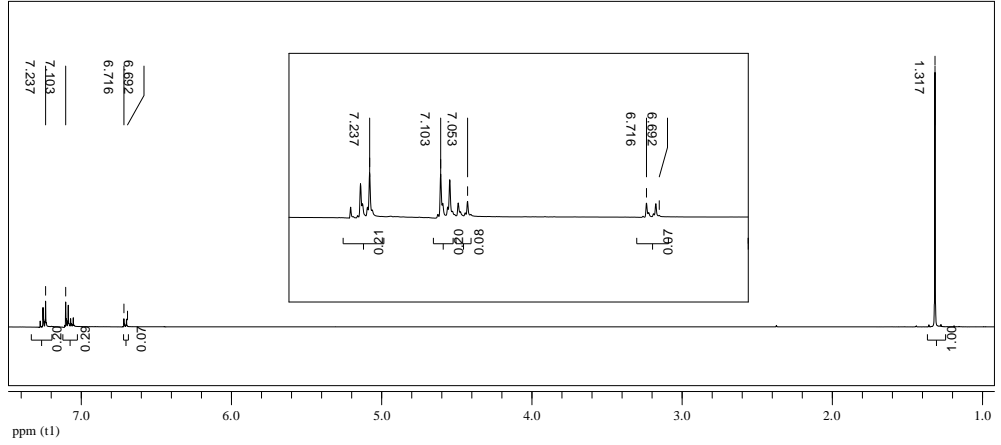
sıcaklığına geldikten sonra toluen (3×30 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz, seyreltik NaOH çözeltisi (3×50 ml) ve su (3×50 ml) ile yıkandı ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Karışım aktif karbon ile yarım saat karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katı, toluen-hekzan karışımında çöktürülerek, bileşik (2) beyaz katı olarak elde edildi (1,2 g; %44,3; e.n. 307 °C) (Şekil 4.3). Bileşik (2)'nin yapısı; kütle spektrometresi ve ¹H NMR spektrometresinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (2)'ye ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M]⁺ 504,97 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içindedir (Şekil 4.4).



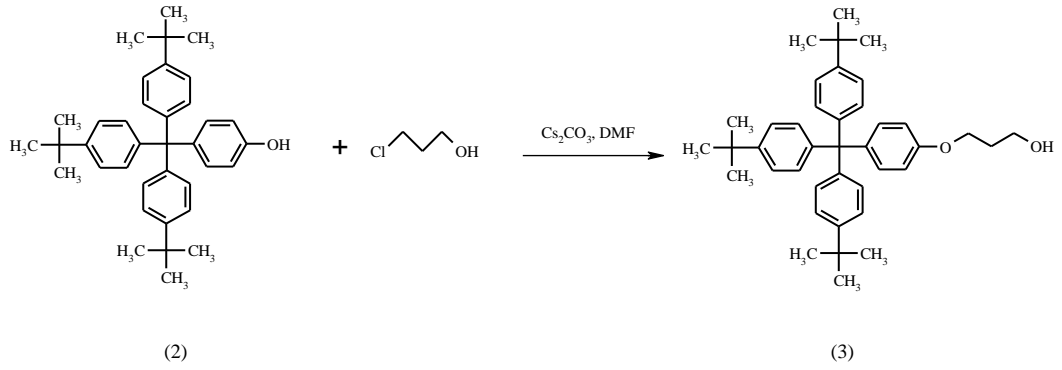
Şekil 4.4: Bileşik (2)'ye ait kütle spektrumu.

Bileşik (2)'nin ¹H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl₃'de alınmıştır. Bileşik (2)'nin ¹H NMR spektrumunda, 1,32 ppm'deki tekli pik –CH₃ protonlarına; 6,7 ppm ve 7,05 ppm'deki pikler aromatik protonlara; 7,2 ppm ve 7,1 ppm'deki pik grupları da t-butil bağlı aromatik yapılara ait piklerdir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: Bileşik (2)'ye ait ^1H NMR spektrumu.

4.4.3. Bileşik (2) ile 3-kloro-1-propanol'ün Reaksiyonu

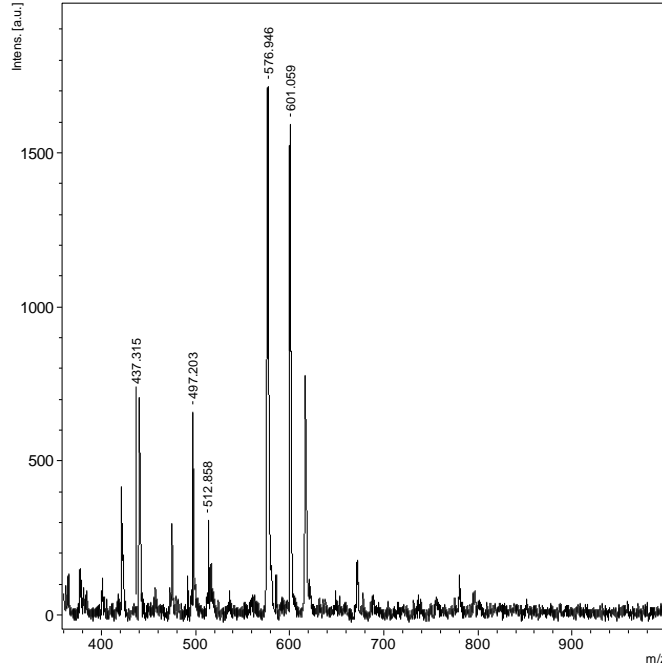


Şekil 4.6: Bileşik (2) ile 3-kloro-1-propanol'ün reaksiyonu.

Tris(p-tertiyer-butilfenil)(4-hidroksifenil)metan (2) (0,27 g, 0,53 mmol) argon atmosferinde 10 ml DMF'te çözüldü. Bu çözeltiliye 5 ml DMF'te çözülen Cs_2CO_3 (0,35 g, 1,07 mmol) ve 5 ml DMF'te çözülen 3-kloro-1-propanol (0,106 g, 1,123 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 90°C 'de magnetik karıştırıcı yardımıyla bir gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. 30 ml su ile yıkandı ve su fazı 90 ml diklorometan ile üç defa ekstrakte edildi. MgSO_4 ile kurutuldu. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan karışıma diklorometan çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, bileşik (3) beyaz katı olarak elde edildi (0,1 g; %33,2; e.n. 300°C) (Şekil 4.6). Bileşik, ince tabaka kromatografisinde başlangıç maddesi olarak kullanılan bileşik (2)'den farklı

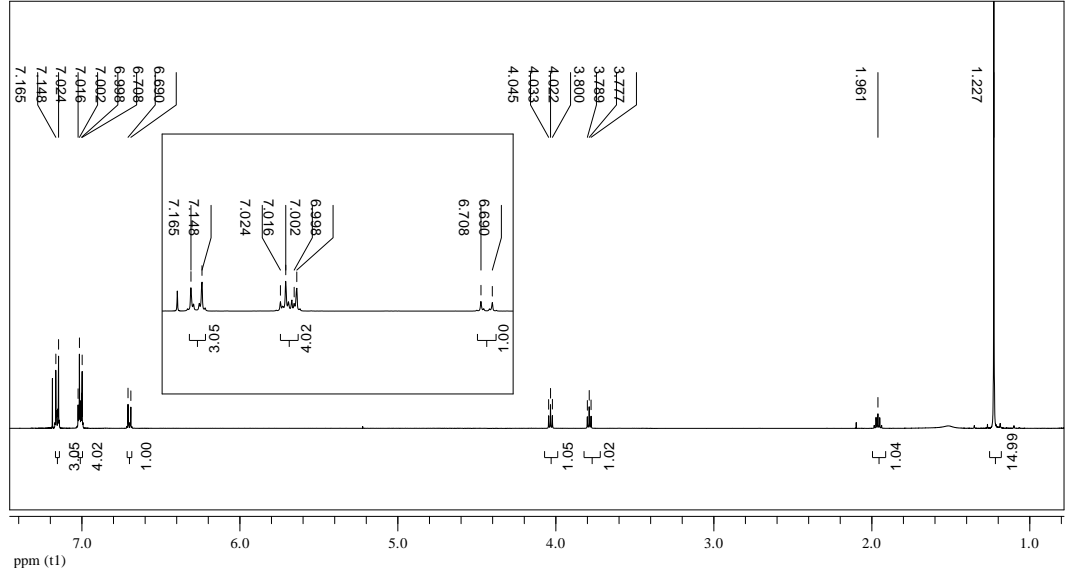
yürümektedir. Silikajel tabakada yürütücü olarak diklorometan kullanıldığında bileşik (2) için Rf:0,53; bileşik (3) için Rf:0,28 dir. Bileşik (3)'ün yapısı; ^1H NMR ve ^{13}C NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (3)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki $[\text{M}+\text{K}]$ 601,06 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içindedir (Şekil 4.7).



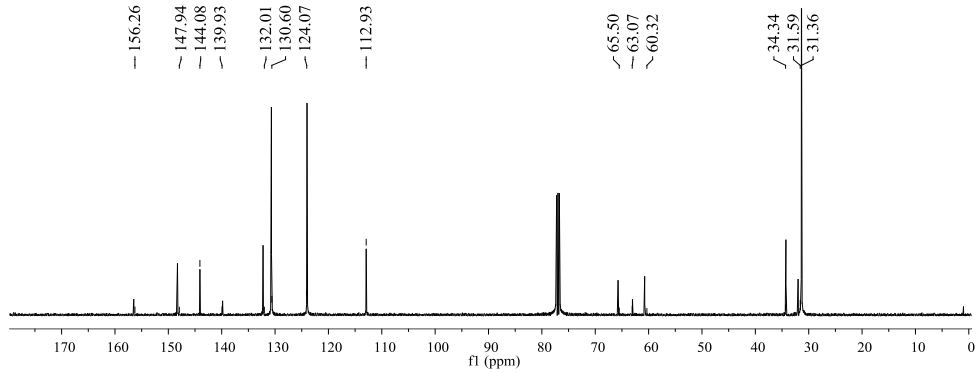
Şekil 4.7: Bileşik (3)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (3)'ün ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (3)'ün ^1H NMR spektrumunda, 1,23 ppm'deki tekli pik $-\text{CH}_3$ protonlarına; 1,96, 3,80 ve 4,03 ppm'deki pikler alifatik $-\text{CH}_2$ protonlarına, 6,70 ve 7,00 ppm'deki pikler aromatik protonlara, 7,01 ve 7,15 ppm'deki pik grupları da t-butil bağlı aromatik protonlara ait piklerdir (Şekil 4.8).



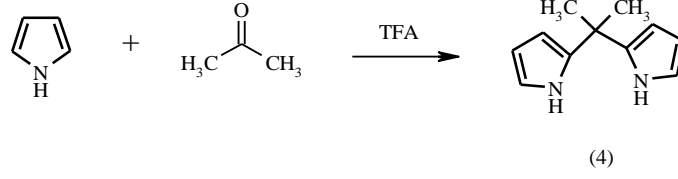
Şekil 4.8. Bileşik (3)'e ait ¹H NMR spektrumu.

Bileşik (3)'ün ¹³C NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl₃'de alınmıştır. Bileşik (3)'ün ¹³C NMR spektrumunda, 31,36 ppm'deki pik yapıdaki -CH₃ karbonlarına, 31,59 ppm'deki pik alifatik -CH₂-CH₂-CH₂- karbonuna, 34,34 ppm'deki pik -C(CH₃)₃ kuarterner karbonlarına, 60,32 ppm'deki pik -CH₂-OH karbonuna, 63,07 ppm'deki pik -CH₂-O karbonuna, 65,50 ppm'deki pik -C(C₆H₅)₄ kuarterner karbonuna, 112,93-156,26 ppm arasındaki pikler de aromatik karbonlara ait piklerdir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9: Bileşik (3)'e ait ¹³C NMR spektrumu.

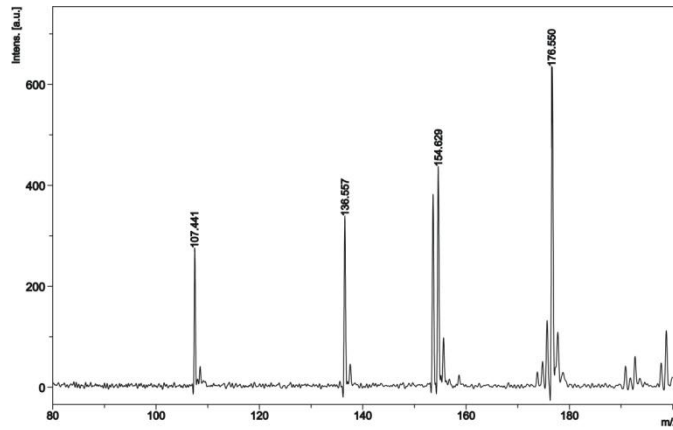
4.4.4. 5,5-dimetildipirometan (4) Sentezi



Şekil 4.10: 5,5-dimetildipirometan (4) sentezi.

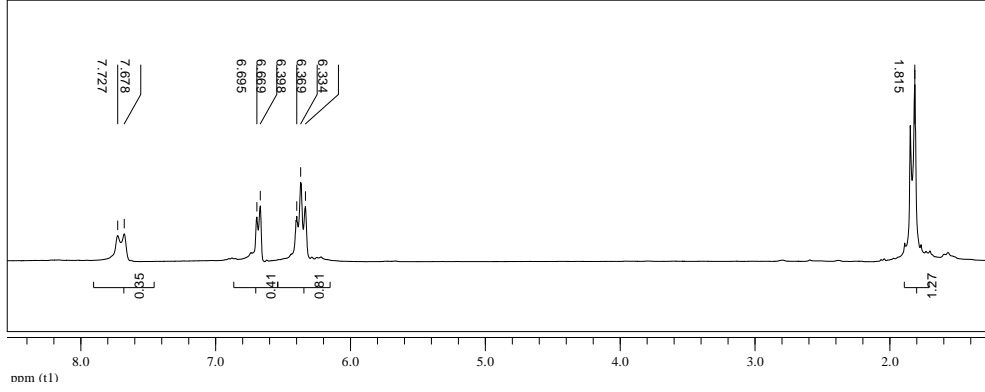
Literatürde belirtilen [Littler et al., 1999] yöntem kullanılarak taze distillenmiş pirol (11 ml, 158 mmol), aseton (3 ml, 40,8 mmol) içinde, argon gazı ile beş dakika boyunca degaze edildi. Çözeltiye trifloroasetik asit (TFA) (5 µl) ilave edildi ve beş dakika mağnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 0,1 M NaOH (7 ml) ile nötralleştirildi. Etilasetat (60 ml) ilave edildi ve bir süre mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Su ile yıkama yapıldı ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına petrol eteri/kloroform (1:2) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, bileşik (4) turuncu renkli yağmsı olarak elde edildi (3,5 g; %49) (Şekil 4.10). Bileşik (4)'ün yapısı, kütle spektrometresi, ¹H NMR, ¹³C NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (4)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M+2]⁺ 176,55 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.11).



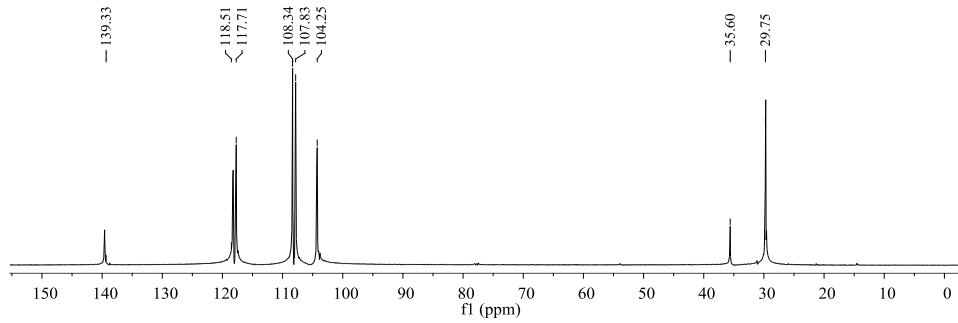
Şekil 4.11: Bileşik (4)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (4)'ün ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (4)'ün ^1H NMR spektrumunda 1,82 ppm'deki pik $-\text{CH}_3$ protonlarına, 6,68 ppm'deki pik $-\text{NH}$ protonlarına, 7,70 ppm'deki pik $-\text{NH}$ a komşu pirol halkası protonlarına ve 6,37 ppm'deki pik pirol halkasındaki diğer protonlara ait piklerdir (Şekil 4.12).



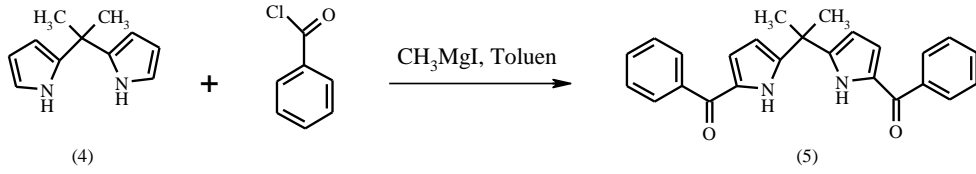
Şekil 4.12: Bileşik (4)'e ait ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (4)'ün ^{13}C NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (4)'ün ^{13}C NMR spektrumunda 29,75 ppm'deki pik $-\text{CH}_3$ karbonlarına, 35,60 ppm'deki pik $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ kuarterner karbon atomuna, 139,65 ppm'deki pik pirol halkasındaki kuarterner karbon atomuna, 104,25; 108,34 ve 118,51 ppm'deki pikler de pirol halkasındaki karbon atomlarına ait piklerdir, iki pirol halkası farklı olduğu için pikler çiftli olarak gözlenmektedir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13: Bileşik (4)'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

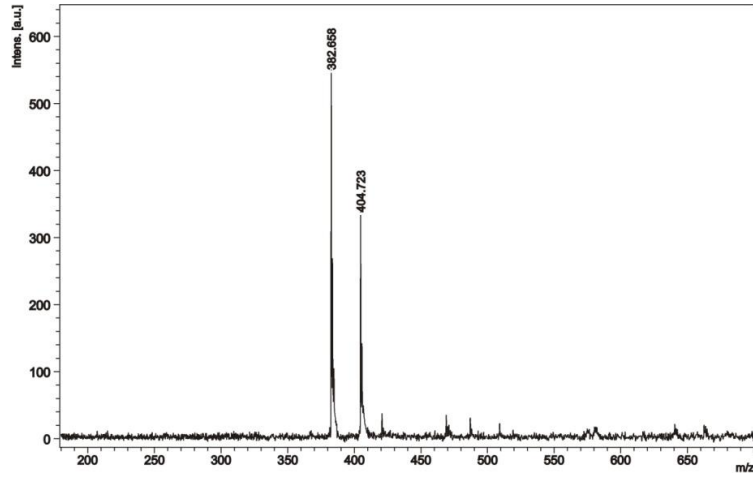
4.4.5. 1,9-Bis(benzoil)- 5,5-Dimetildipirometan (5) Sentezi



Şekil 4.14: Bileşik (5)' in sentezi.

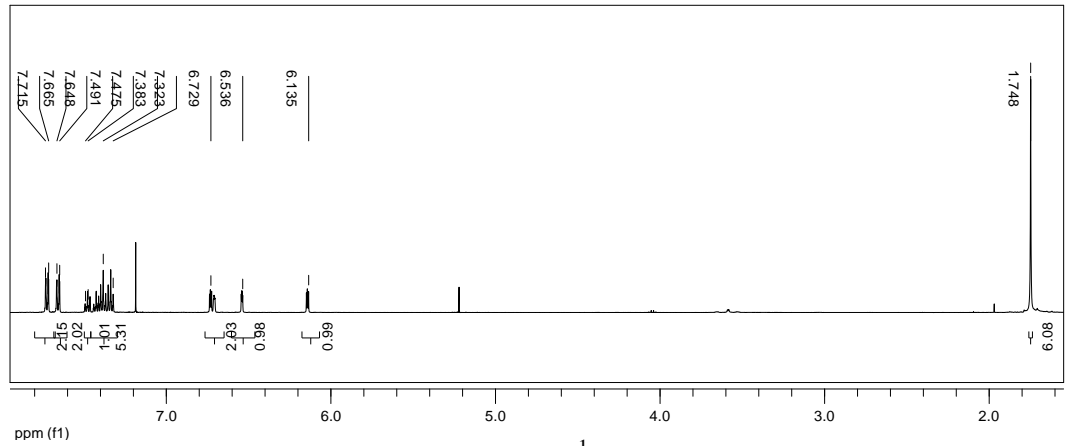
Literatürde belirtilen [Geier et al., 2004] yöntem kullanılarak argon atmosferi altında, oda sıcaklığında, 5,5-Dimetildipirometan (4) (3 g, 17,2 mmol) 100 ml kuru toluende çözüldü. CH_3MgI (30 ml, 86 mmol, 3M dietil eter içindeki çözeltisi) ilave edildi. İki saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 40 ml kuru toluende çözülmüş benzoil klorür (5 ml, 43,1 mmol) damlatma hunisiyle yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı bir gece mağnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon karışımına 200 ml doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edildi ve bir saat mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı etilasetat (3×150 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan karışıma diklorometan:etilasetat (5:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromtoğrafisi tekniği uygulanarak, bileşik (5) turuncu renkli yağimsı olarak elde edildi (1.25 g; %45) (Şekil 4.14). Bileşik (5)'in yapısı, kütle spektrometresi, ^1H NMR ve ^{13}C NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (5)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki $[\text{M}]^+$ 382,66 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.15).



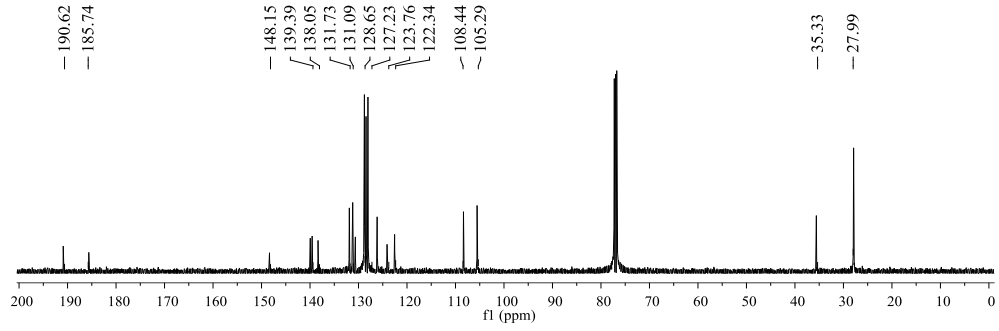
Şekil 4.15: Bileşik (5)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (5)'in ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 $^\circ\text{K}$ 'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (5)'in ^1H NMR spektrumunda 1,75 ppm'deki pik - CH_3 protonlarına, 6,14-7,73 ppm arasındaki pikler pirol ve aromatik protonlara aittir (Şekil 4.16).



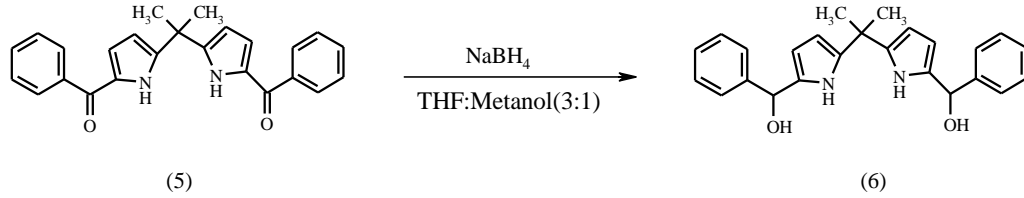
Şekil 4.16. Bileşik (5)'e ait ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (5)'in ^{13}C NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 $^\circ\text{K}$ 'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (5)'in ^{13}C NMR spektrumunda 28,00 ppm'deki pik - CH_3 karbonlarına, 35,33 ppm'deki pik - $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ kuarterner karbon atomuna, diğer pik gruplarında pirol ve aromatik halkardaki karbon atomlarına ait olduğu görülmektedir, iki pirol halkası farklandığı için pikler çiftli olarak gözlenmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17: Bileşik (5)'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

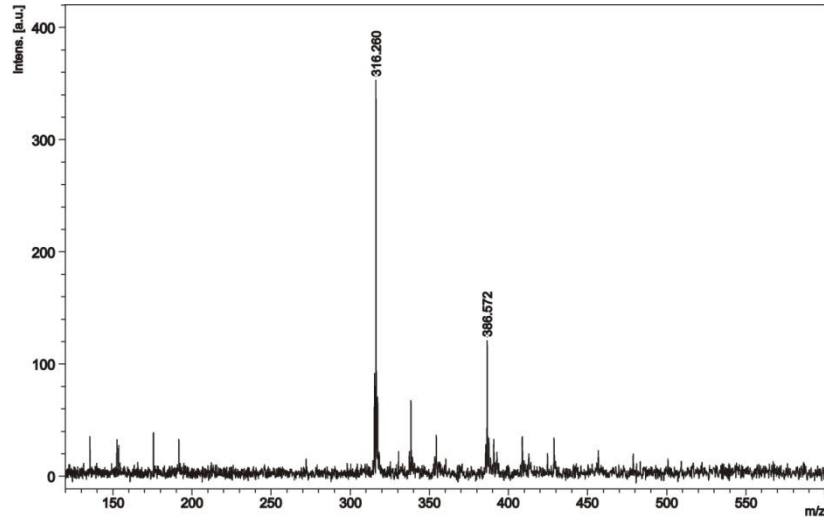
4.4.6. 5,5-Dimetildipirometandikarbinol (6) Sentezi



Şekil 4.18: Bileşik (6)'nın sentezi.

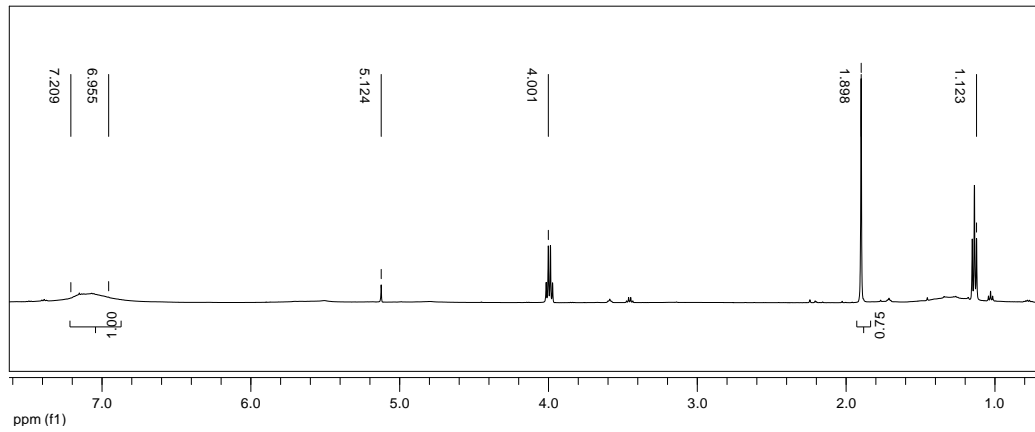
Literatürde belirtilen [Rao et al., 2000] yöntem kullanılarak 5,5-Dimetildipirometandikarbinol (5) (1,25 g, 3,26 mmol) 240 ml THF:Metanol(3:1) çözücü karışımında çözüldü. NaBH_4 (6,18 g, 163,4 mmol) ilave edilerek mağnetik karıştırıcı yardımıyla üç saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 60 ml su ilave edildi ve bir saat mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan (3×75 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz, su (3×50 ml) ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan karışıma diklorometan:etilasetat (1:1) çözücü sisteminde alumina dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, bileşik (6), turuncu renkli yağmsı olarak elde edildi. (0,8 g; %63) (Şekil 4.18). Bileşik (6)'nın yapısı, kütle spektrometresi, ^1H NMR ve ^{13}C NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (6)'ya ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki $[\text{M}]^+ 386,57$ m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Bileşik (6)'ya ait kütle spektrumu.

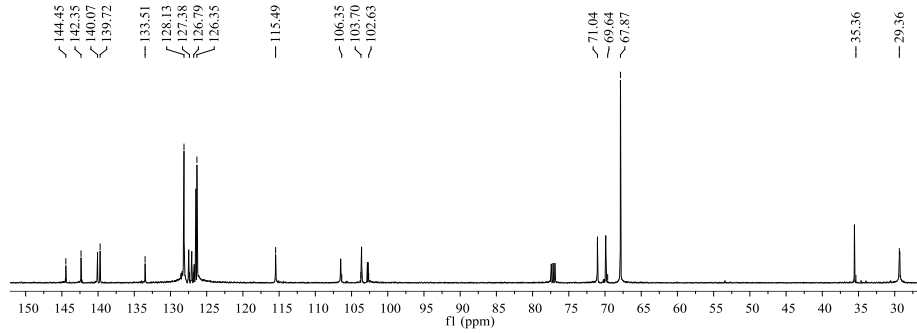
Bileşik (6)'nın ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (6)'nın ^1H NMR spektrumunda 1,89 ppm deki pik $-\text{CH}_3$ protonlarına, 7,00-7,21 ppm arasındaki pikler pirol ve aromatik protonlara aittir (5,13 ppm deki pik diklorometan çözücüsüne, 1,12 ve 4,00 ppm deki pikler de dietiler çözücüsüne aittir) (Şekil 4.20).



Şekil 4.20: Bileşik (6)'ya ait ^1H NMR spektrumu.

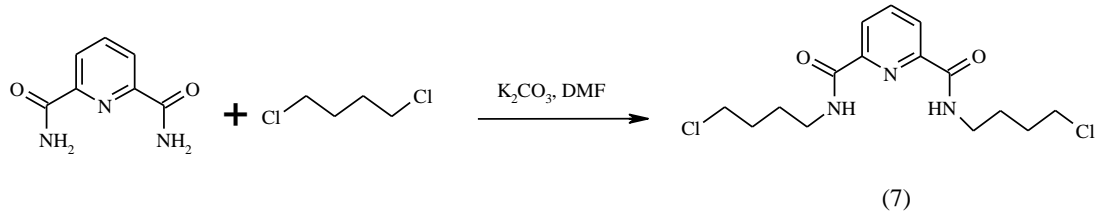
Bileşik (6)'nın ^{13}C NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (6)'nın ^{13}C NMR spektrumunda 29,36 ppm'deki pik $-\text{CH}_3$ karbonlarına, 35,36 ppm'deki pik $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ kuarterner karbon atomuna, diğer pik gruplarında pirol ve aromatik halkalardaki karbon atomlarına

ait olduğu görülmektedir, iki pirol ve iki benzil halkası farklı olduğu için pik sayısı fazla gözlenmektedir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21: Bileşik (6)'ya ait ¹³C NMR spektrumu.

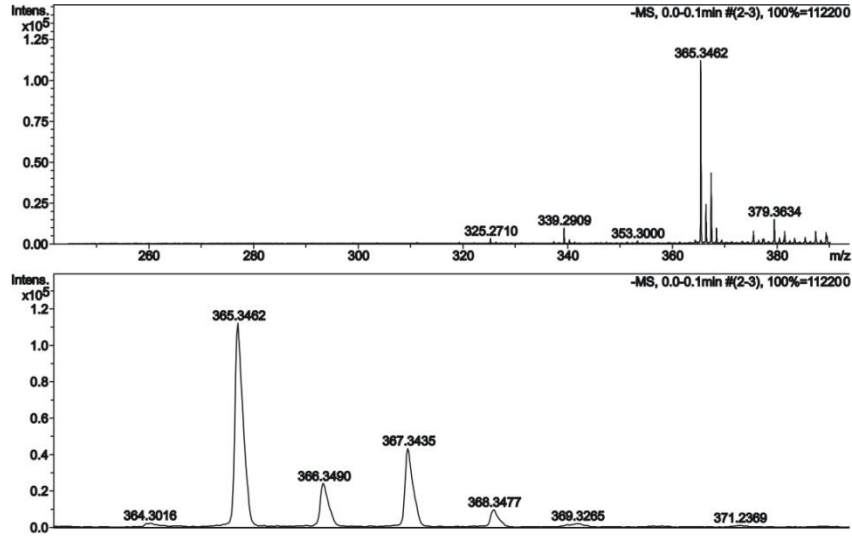
4.4.7. 2,6-piridindikarboksiamit ile 1,4-diklorobütanın Reaksiyonu



Şekil 4.22: Bileşik (7)'nin sentezi.

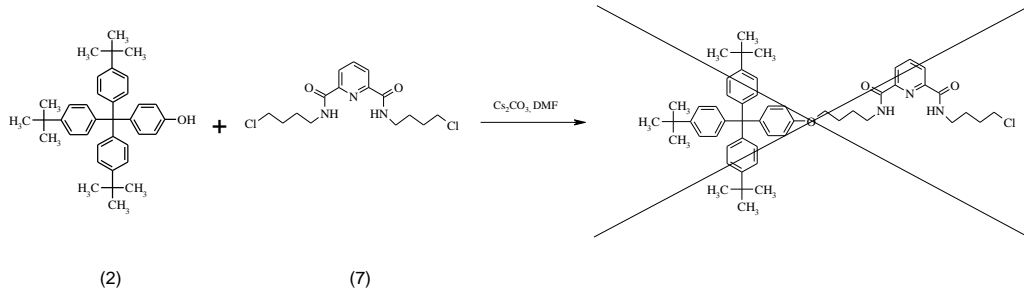
Argon atmosferi altında 2,6-piridindikarboksiamit (5 g, 30,2 mmol), 1,4-diklorobütan (7,7 g, 60,5 mmol) ve K₂CO₃ (8,4 g, 60,5 mmol) 100 ml DMF' te çözüldü. Reaksiyon karışımı 90 °C' de magnetik karıştırıcı yardımıyla bir gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan karışıma THF:Metanol (100:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, bileşik (7) beyaz katı olarak elde edildi (2,7 g; %26) (Şekil 4.22). Bileşik (7)'nin yapısı, kütle spektrometresinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (7)'ye ait ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M-4+Na] 365 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir ayrıca klor izotop pikleri de yapıda iki klor atomu olduğunu göstermektedir. (Şekil 4.23).



Şekil 4.23: Bileşik (7)'ye ait kütle spektrumu.

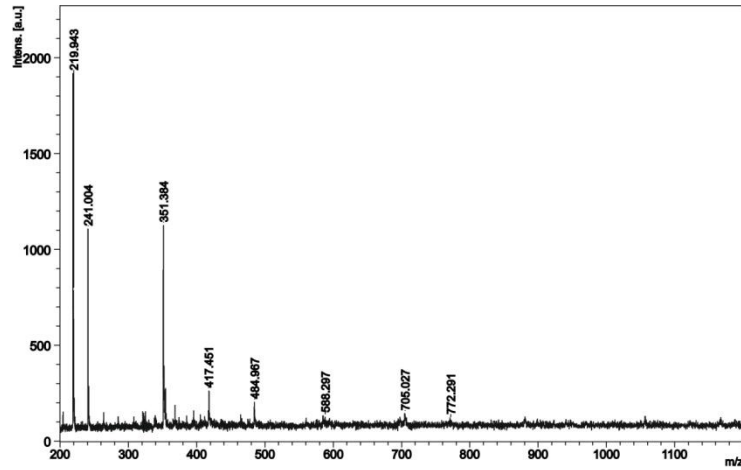
4.4.8. Bileşik (2) ile Bileşik (7)'nin Reaksiyonu



Şekil 4.24: Bileşik (2) ile bileşik (7)'nin reaksiyonu.

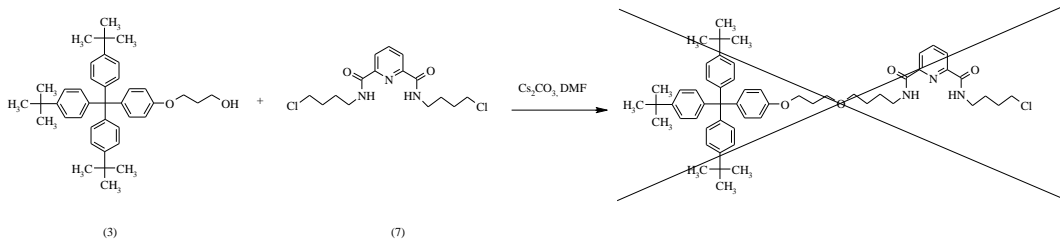
Bileşik (2) (0,05 g, 0,1 mmol) argon atmosferinde 10 ml DMF'te çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml DMF'te çözülen Cs₂CO₃ (0,064 g, 0,2 mmol) ilave edildi. Reaksiyon ortamına 10 ml DMF'te çözülmüş olan N,N-bis(4-klorobutil)piridin-2,6-dikarboksiamit (7) (0,072 g, 0,2 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 90°C'de mağnetik karıştırıcı yardımıyla üç gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra G-4 filtre ile süzöldü ve süzöntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan karışıma THF:metanol (10:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulandı, fakat herhangi bir ürün elde edilemedi.

Bileşik (2) ve bileşik (7)'nin reaksiyon karışımına ait kütle spektrumunda önerilen yapıya ait moleköl iyon piki gözlenmemiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25: Bileşik (2) ve bileşik (7)'nin reaksiyon karışımının kütle spektrumu.

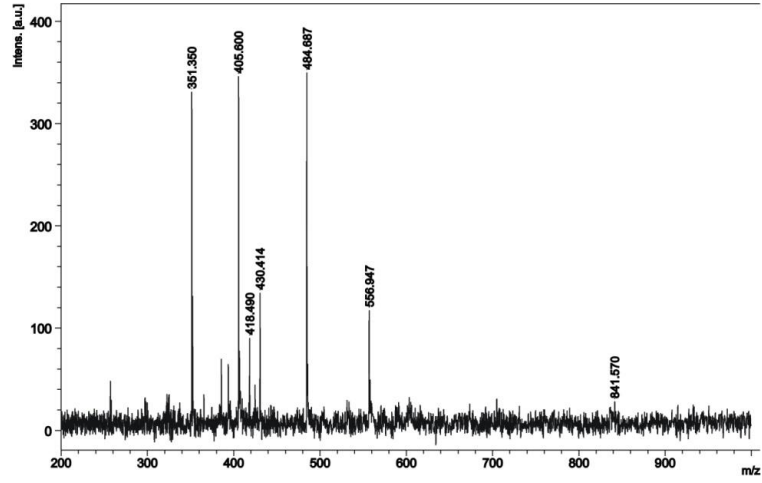
4.4.9. Bileşik (3) ile Bileşik (7)'nin Reaksiyonu



Şekil 4.26: Bileşik (3) ile bileşik (7)'nin reaksiyonu.

Bileşik (3) (0,05 g, 0,09 mmol) argon atmosferinde 10 ml DMF'te çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml DMF'te çözülen Cs_2CO_3 (0,03 g, 0,09 mmol) ilave edildi. Reaksiyon ortamına 10 ml DMF'te çözülmüş olan N,N-bis(4-klorobutil)piridin-2,6-dikarboksiamit (7) (0,03 g, 0,09 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla üç gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımına çeşitli sistemlerde silikajel tabakada TLC bakıldı ve başlangıç maddelerinin reaksiyon ortamında olduğu gözlenip, herhangi bir ürünün varlığı gözlenmedi. Reaksiyon karışımı 90 °C'de magnetik karıştırıcı yardımıyla on gün daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımına çeşitli sistemlerde silikajel tabakada TLC bakıldı ve başlangıç maddelerinin reaksiyon ortamında olduğu gözlenip, herhangi bir ürünün varlığı gözlenmedi.

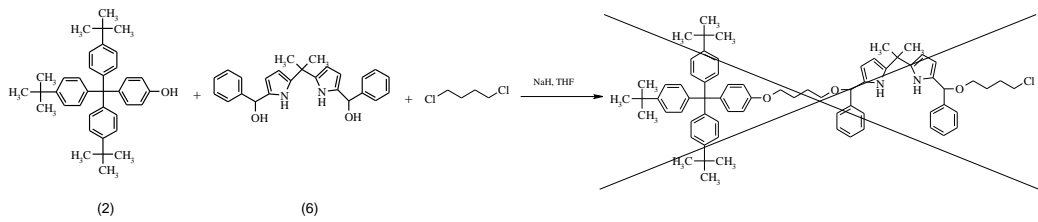
Bileşik (3) ve bileşik (7)'nin reaksiyon karışımına ait kütle spektrumunda önerilen yapıya ait molekül iyon piki gözlenmemiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27: Bileşik (3) ve bileşik (7)'nin reaksiyon karışımının kütle spektrumu.

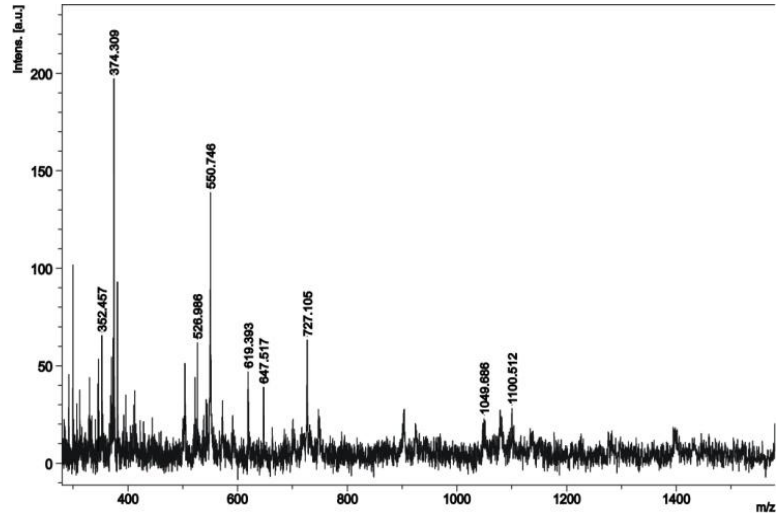
4.4.10. Bileşik (2) ve Bileşik (3) ile Bileşik (6)'nın Reaksiyonları

Bileşik (2) ve (3)'ün bileşik (7) ile reaksiyonlarından herhangi bir ürün elde edilemediği için iki diğli diğler istasyon olan (6) bileşiğinin bileşik (2) ve (3) ile reaksiyonları şartlar değıştirilerek gerçekteştirildi (Şekil 4.27), (Şekil 4.28). Denenen her iki reaksiyon şartından da istenen ürünler elde edilemedi.

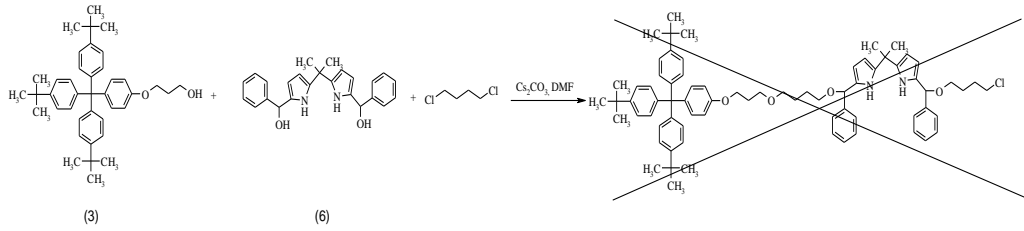


Şekil 4.28: Bileşik (6)'nın bileşik (2) ile reaksiyonu.

Bileşik (2) ve bileşik (6)'nın reaksiyon karışımına ait kütle spektrumunda önerilen yapıya ait molekül iyon piki gözlenmemiştir (Şekil 4.29).

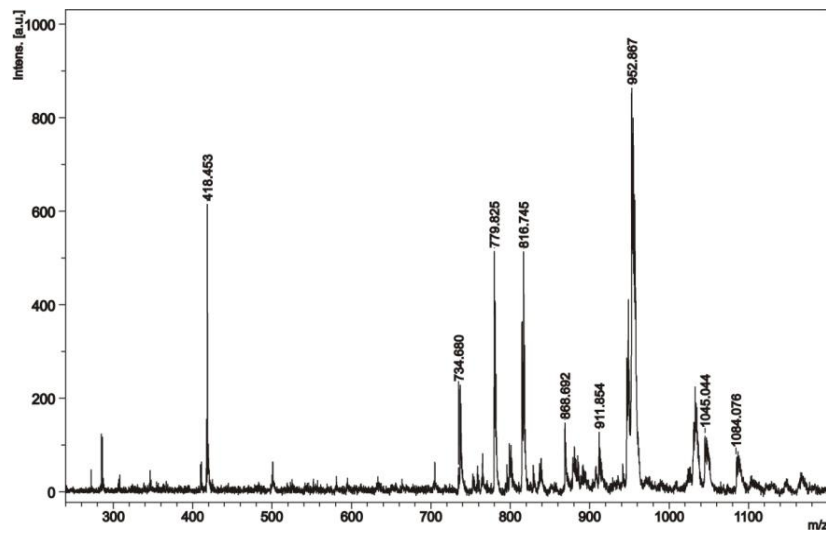


Şekil 4.29: Bileşik (2) ve bileşik (6)'nın reaksiyon karışımının kütle spektrumu.



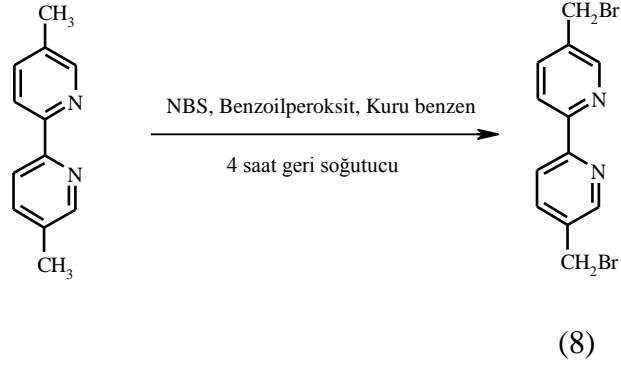
Şekil 4.30: Bileşik (6)'nın bileşik (3) ile reaksiyonu.

Bileşik (3) ve bileşik (6)'nın reaksiyon karışımına ait kütle spektrumunda önerilen yapıya ait molekül iyon piki gözlenmemiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31: Bileşik (3) ve bileşik (6)'nın reaksiyon karışımının kütle spektrumu.

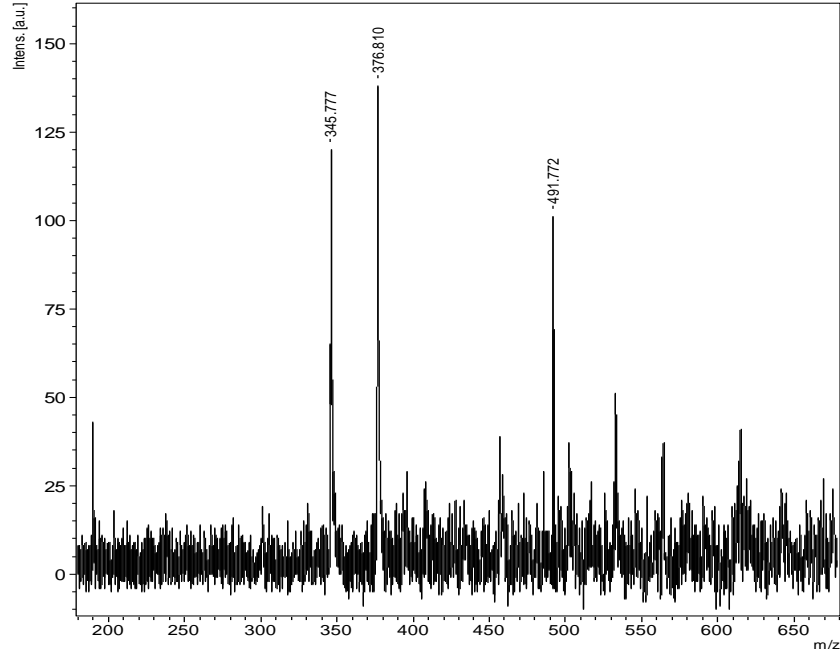
4.4.11. 5,5'-dibromometilen-2,2'-bipiridin (8) Sentezi



Şekil 4.32: 5,5'-dibromometilen-2,2'-bipiridin (8) sentezi.

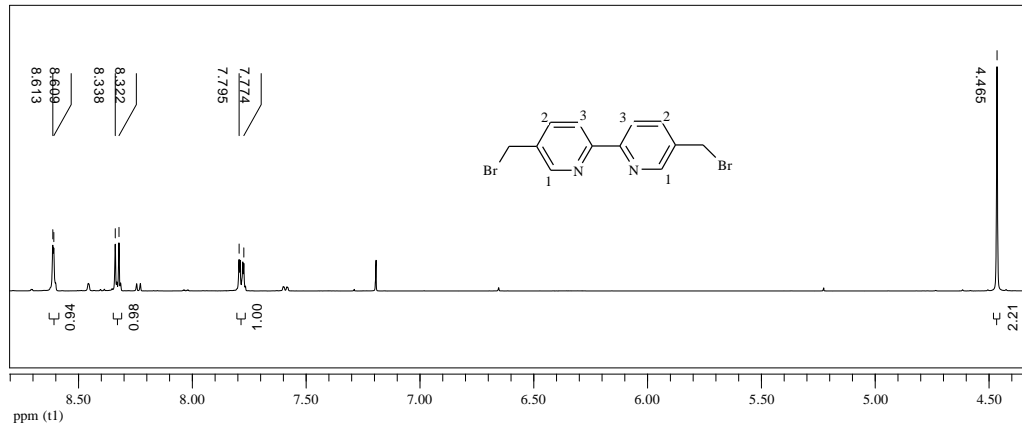
Literatürde belirtilen [Farah and Pietro, 1999] yöntem kullanılarak 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin (3 g, 16,3 mmol) argon atmosferinde 35 ml kuru benzende çözüldü. Bu çözeltiliye argon atmosferinde N-bromosüksinimit (6,10 g, 34,3 mmol) ve benzoil peroksit (184 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı benzenin kaynama noktasında dört saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katı su ile yıkandı, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve etanolde çöktürülerek, bileşik (8) elde edildi (0,8 g; %14,35; e.n. 176 °C) (Şekil 4.32). Bileşik (8)'in yapısı, kütle spektrometresi, ¹H NMR ve ¹³C NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (8)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M+3H]⁺ 345,77 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33: Bileşik (8)'e ait kütle spektrumu.

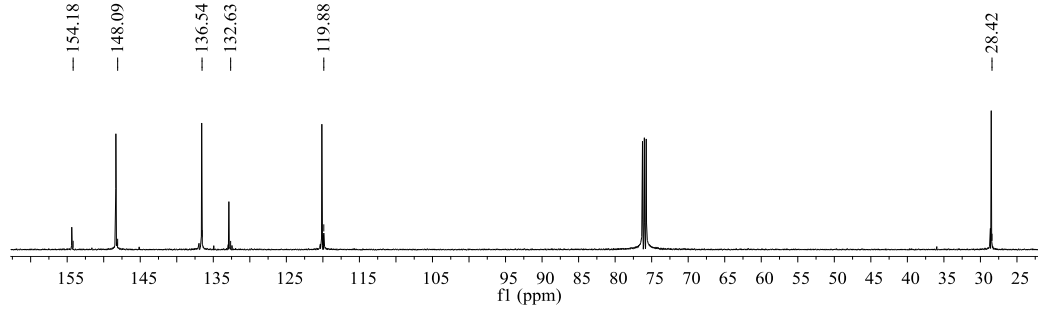
Bileşik (8)'in ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (8)'in ^1H NMR spektrumunda 4,47 ppm'deki tekli pik $-\text{CH}_2$ protonlarına; 7,78 ppm'deki ikili pik 2 nolu protonlara; 8,33 ppm'deki ikili pik 3 nolu protonlara, 8,61 ppm'deki ikili pik 1 nolu protonlara ait piklerdir (Şekil 4.34).



Şekil 4.34: Bileşik (8)'e ait ^1H NMR spektrumu.

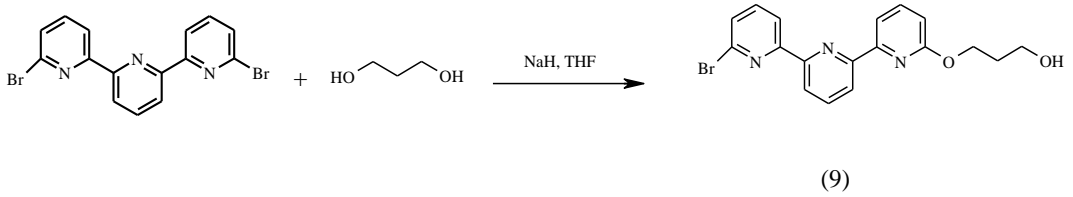
Bileşik (8)'in ^{13}C NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (8)'in ^{13}C NMR spektrumunda 28,42 ppm'deki pik $-\text{CH}_2\text{Br}$ karbonlarına, 132,63 ve 154,37 ppm'deki pikler kuarterner karbon

atomlarına, 148,09 ppmdeki pik azota komşu aromatik karbon atomuna, 136,54 ve 119,88 ppmdeki pikler de diğer iki aromatik karbonlara ait piklerdir (Şekil 4.35).



Şekil 4.35: Bileşik (8)'e ait ¹³C NMR spektrumu.

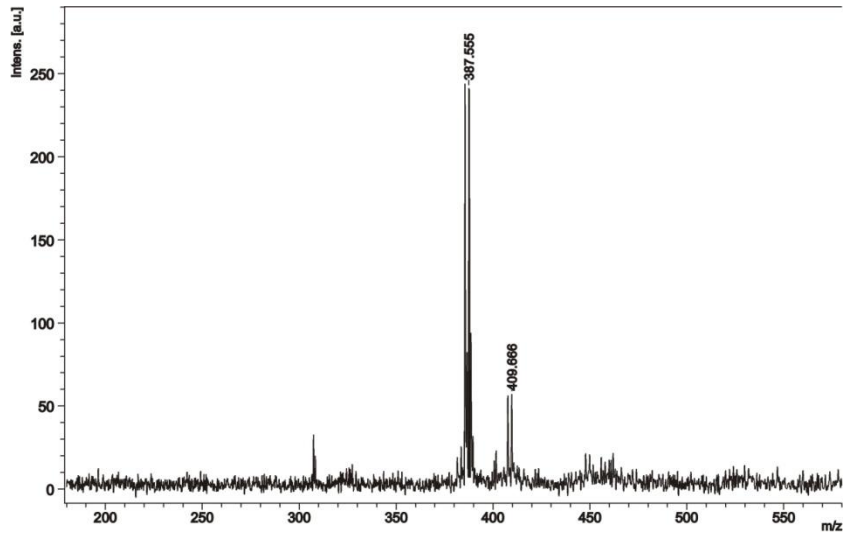
4.4.12. 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridin ile 1,3-propandiolün Reaksiyonu



Şekil 4.36: Bileşik (9)'un sentezi.

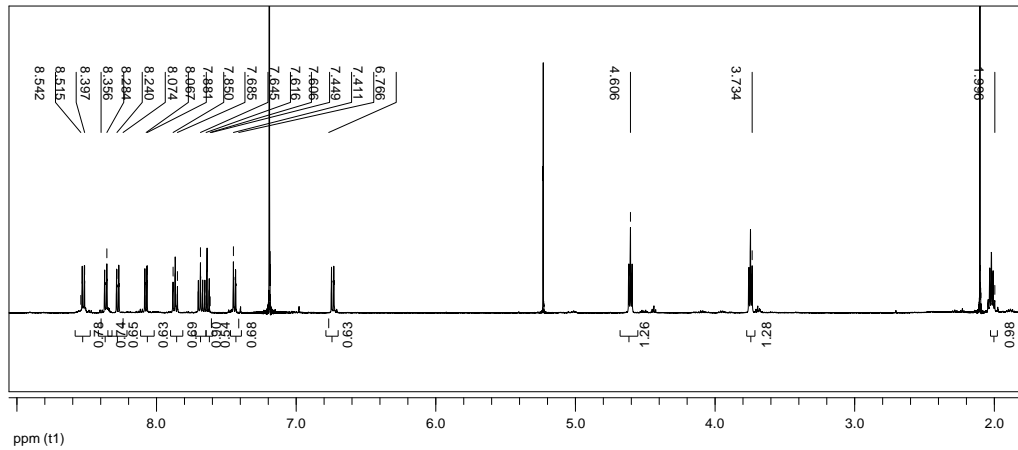
6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpiridin (0,5 g, 1,28 mmol) argon atmosferinde 30 ml kuru tetrahidrofuranda çözüldü. Bu çözeltiliye 10 ml kuru tetrahidrofuranda çözülen NaH (0,05 g, 1,28 mmol) ve 30 ml kuru tetrahidrofuranda çözülen 1,3-propandiol (0,097 g, 1,28 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı tetrahidrofuranın kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla dört gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G-4 filtre ile süzülme ve süzütünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına hekzan:tetrahidrofuran (5:1) çözücü sisteminde silikajel preparatif ayırma yapılarak, bileşik (9) beyaz katı olarak elde edildi (0,15 g; %30) (Şekil 4.36). Bileşik (9)'un yapısı, kütle spektrometresi ve ¹H NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (9)'a ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda molekül iyon piki [M]⁺ 387,56 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.37).



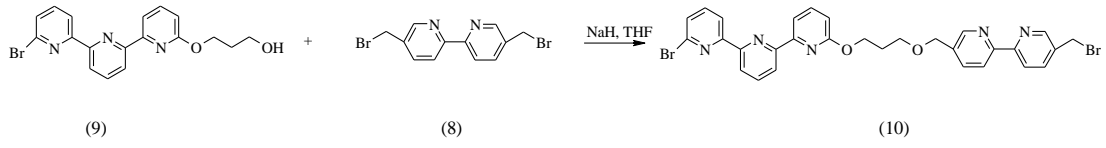
Şekil 4.37: Bileşik (9)'a ait kütle spektrumu.

Bileşik (9)'un ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (9)'un ^1H NMR spektrumunda; 2,00 ppm'deki beşli pik $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ protonlarına, 3,73 ppm'deki üçlü pik $-\text{CH}_2-\text{OH}$ protonlarına, 4,61 ppm'deki üçlü pik terpiridine komşu $-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına, 6,77-8,54 ppm arasındaki pik çoklukları da terpiridin grubundaki protonlara ait piklerdir (Şekil 4.38).



Şekil 4.38: Bileşik (9)'a ait ^1H NMR spektrumu.

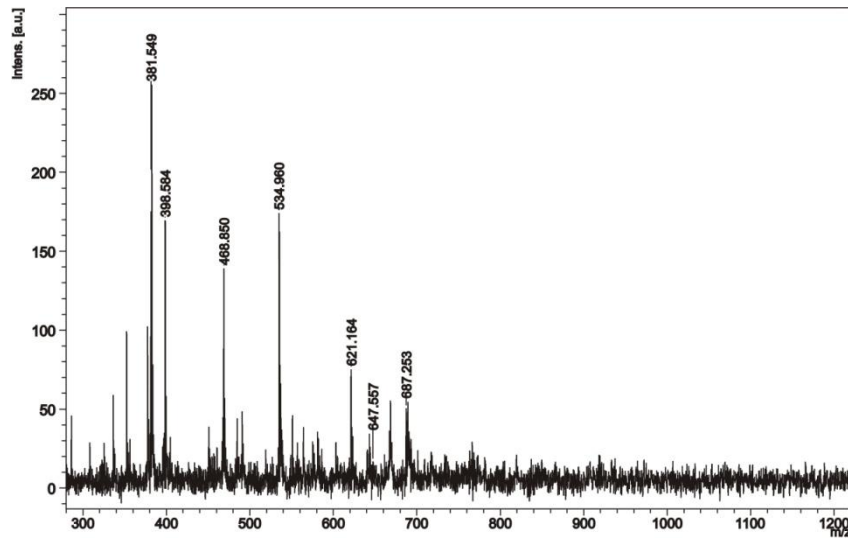
4.4.13. Bileşik (9) ile 5,5'-dibromometilen-2,2'-bipiridin (8) Reaksiyonu



Şekil 4.39: Bileşik (10)'un sentezi.

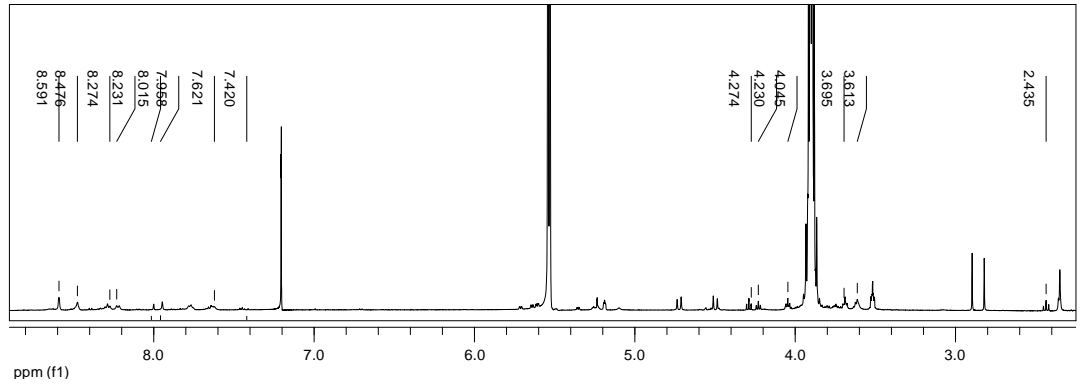
Bileşik (9) (0,1 g, 0,29 mmol) argon atmosferinde 20 ml kuru tetrahidrofuranda çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan NaH (0,012 g, 0,29 mmol) ve 20 ml kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan bileşik (8) (0,15 g, 0,29 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla bir gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G-4 filtre ile süzüldü ve süzütünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına hekzan:etilasetat (1:1) çözücü sisteminde silikajel preparatif ayırma yapılarak, bileşik (10) sarı renkli yağimsı olarak elde edildi (0,05 g; %50) (Şekil 4.39). Bileşik (10)'un yapısı, kütle spektrometresi ve ^1H NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (10)'a ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda molekül iyon piki $[\text{M}]^+$ 647,69 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.40).



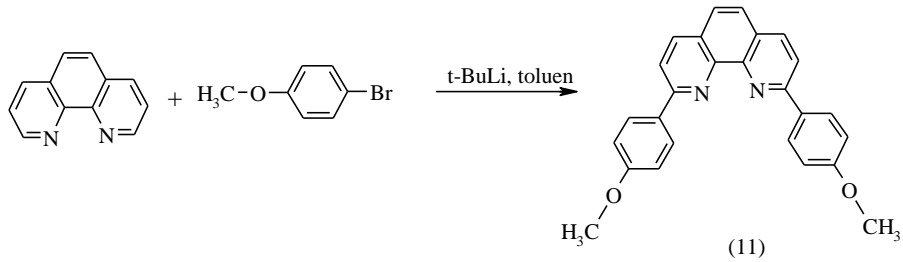
Şekil 4.40: Bileşik (10)'a ait kütle spektrumu.

Bileşik (10)'un ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (10)'un ^1H NMR spektrumunda; 2,44 ppm'deki beşli pik $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ protonlarına, 3,61 ppm'deki üçlü pik bipiridin tarafındaki $-\text{CH}_2-\text{O}$ protonlarına, 3,69 ppm'deki üçlü pik terpiridin tarafındaki $-\text{CH}_2-\text{O}$ protonlarına, 4,23 ppm'deki üçlü pik terpiridine komşu $-\text{CH}_2-\text{O}$ protonlarına, 7,42-8,59 ppm arasındaki pik çoklukları da terpiridin ve bipiridin grubundaki protonlara ait piklerdir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41: Bileşik (10)'a ait ^1H NMR spektrumu.

4.4.14. 2,9-di(p-anisol)-1,10-fenantrolin(11) Sentezi

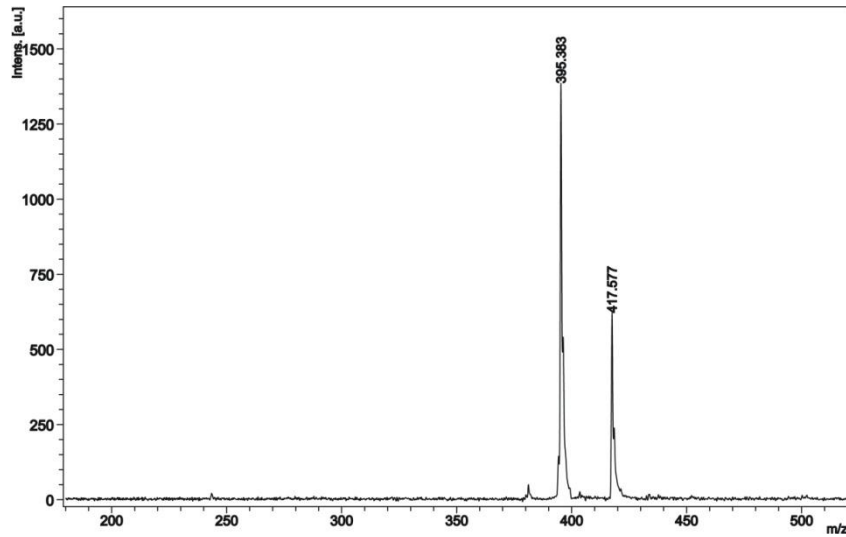


Şekil 4.42: 2,9-di(p-anisol)-1,10-fenantrolin (11) sentezi.

Literatürde belirtilen [Yang and Sleiman, 2008] yöntem kullanılarak p-Bromanisol (4,05 ml, 32 mmol) argon atmosferi altında 94 ml kuru eterde çözüldü. Çözelti $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye soğutuldu ve $t\text{-BuLi}$ (47,66 ml, 81 mmol) eklendi. Karışım bir saat karıştırıldı ve 20 ml kuru toluende çözülmüş 1,10-N, N-fenantrolin (1,68 g, 9,32 mmol) çözeltisine argon atmosferi altında ilave edildi. Koyu kırmızı renkli karışım

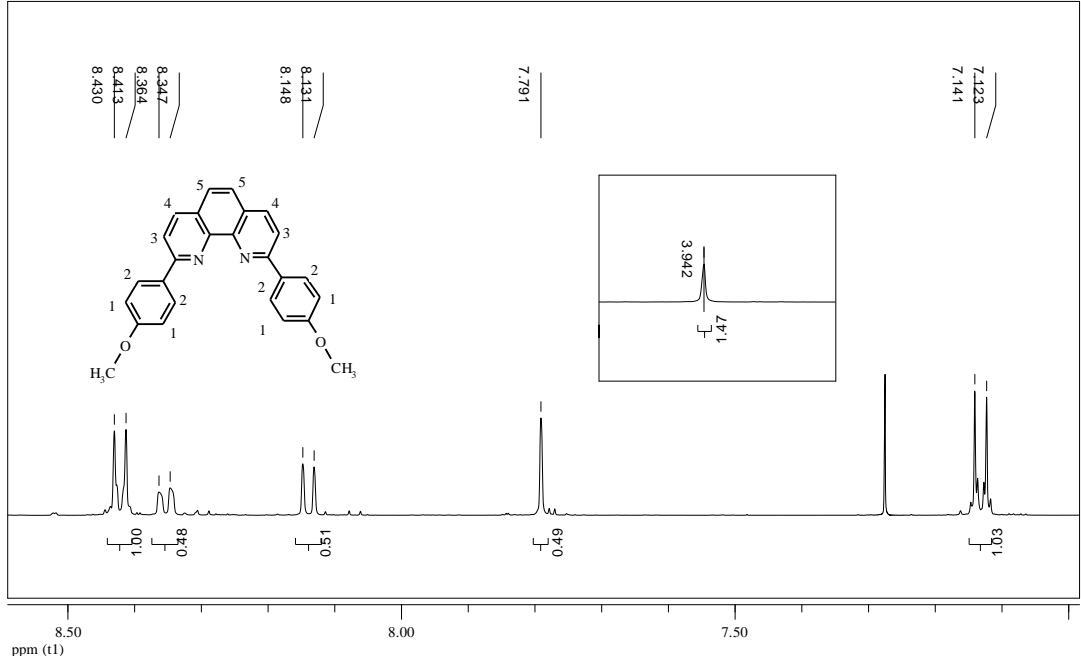
argon atmosferi altında oda sıcaklığında kırk saat karıştırıldı. Soğuk su (25 ml, 1-2 °C) ile hidroliz edildi. Açık sarı toluen fazı dekante edildi ve su fazı diklorometan ile üç kez ekstrakte edildi. Organik faza MnO₂ (25 g) ilave edilerek mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Karışım sinterli filtreden (G4) süzüldü. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına diklorometan/metanol (100:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak bileşik (11) elde edildi (0,07 g %2; e.n: 182 °C) (Şekil 4.42). Bileşik (11)'in yapısı, kütle spektrometresi ve ¹H NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (11)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M+3]⁺ 395,38 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.43).



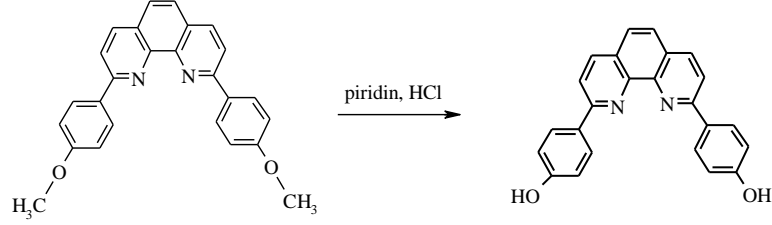
Şekil 4.43: Bileşik (11)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (11)'in ¹H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl₃'de alınmıştır. Bileşik (11)'in ¹H NMR spektrumunda; 3,94 ppm'deki tekli pik -OCH₃ protonlarına; 7,13 ppm'deki ikili pik 1 nolu protonlara; 7,79 ppm'deki pik 3 nolu protonlara; 8,14 ppm'deki ikili pik 4 nolu protonlara; 8,35 ppm'deki ikili pik 5 nolu protonlara; 8,42 ppm'deki ikili pik 2 nolu protonlara aittir (Şekil 4.44).



Şekil 4.44: Bileşik (11)'e ait ^1H NMR spektrumu.

4.4.15. 2,9-di(p-fenol)-1,10-fenantrolin (12) Sentezi

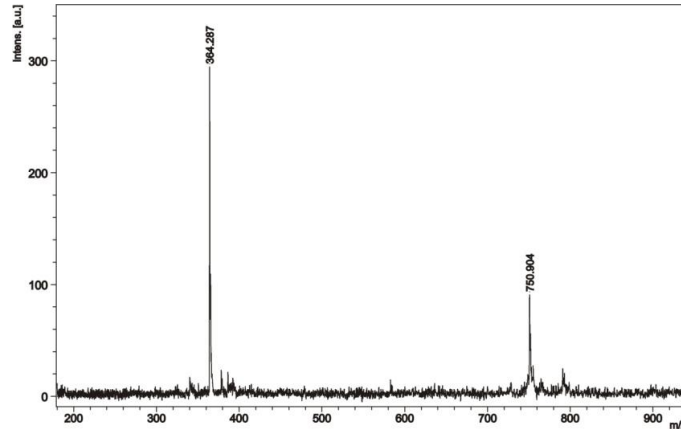


Şekil 4.45: 2,9-di(p-fenol)-1,10-fenantrolin (12) sentezi.

Literatürde belirtilen [Yang, 2008] yöntem kullanılarak 6,2 ml %37' lik HCl, 5,6 ml piridin üzerine ilave edildi ve karışım distillendi. Karışım, suyun distillenmesi tamamlanana kadar mağnetik karıştırıcı yardımıyla 210 °C'de ısıtılarak karıştırıldı. Suyun distillenmesi tamamlanınca ortam sıcaklığının 140 °C' ye gelmesi sağlandı ve argon atmosferi altında 2,9-di(p-anisol)-1,10-fenantrolin (11) (0,5 g, 1,27 mmol) eklendi. Karışım 190 °C'de üç saat reflux edildi. Sıcak reaksiyon karışımı 10 ml ılık su ile seyreltildi, 60 ml sıcak suya aktarıldı. Açık sarı süspansiyon buzdolabında +4 °C' de on sekiz saat bekletildi. Çöken katılar filtre edildi ve soğuk su ile yıkandı. Katılar etanol-su karışımına (21/7) alındı. Oluşan süspansiyon seyreltik NaOH çözeltisi ile nötralize edildi (pH=7). 25 ml sıcak su ile seyreltikten sonra soğumaya

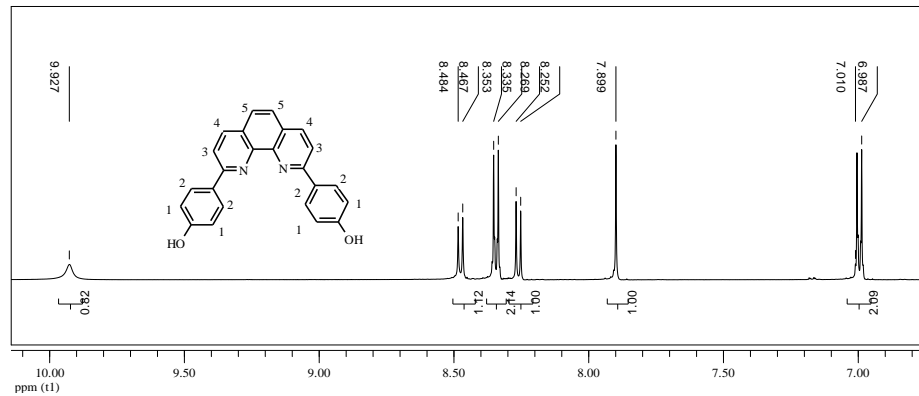
bırakıldı. Çöken bej rengi katılar süzüldü ve P₂O₅ varlığında yüksek vakumda kurutularak bileşik (12) açık kırmızı renkli katı olarak elde edildi (0,25 g; %54; e.n. 257 °C) (Şekil 4.45). Bileşik (12)'nin yapısı, kütle spektrometresi ve ¹H NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (12)'ye ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M]⁺ 364,29 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisinde (Şekil 4.46).



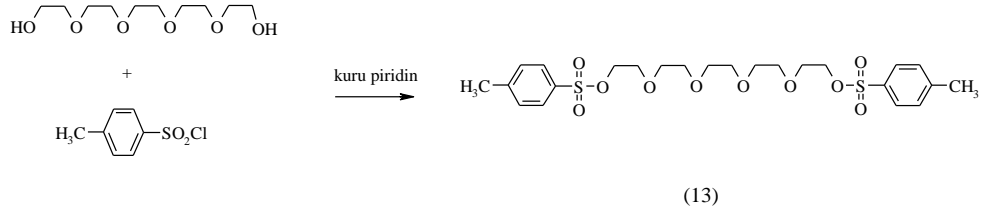
Şekil 4.46: Bileşik (12)'ye ait kütle spektrumu.

Bileşik (12)'nin ¹H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de DMSO'da alınmıştır. Bileşik (12)'nin ¹H NMR spektrumunda; 7,0 ppm'deki ikili pik 1 nolu protonlara; 7,9 ppm'deki tekli pik 5 nolu protonlara; 8,26 ppm'deki ikili pik 3 nolu protonlara; 8,34 ppm'deki ikili pik 2 nolu protonlara; 8,47 ppm'deki ikili pik 4 nolu protonlara; 8,92 ppm'deki tekli pik –OH protonlarına ait piklerdir (Şekil 4.47).



Şekil 4.47: Bileşik (12)'ye ait ¹H NMR spektrumu.

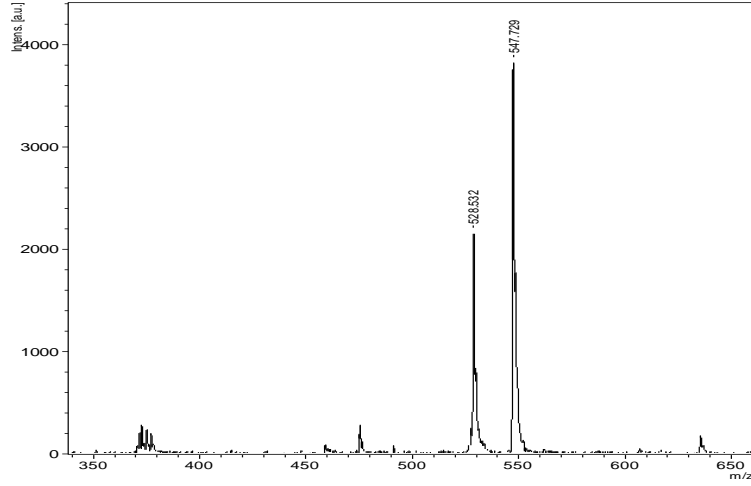
4.4.16. Pentaetilenglikolditosilat (13) Sentezi



Şekil 4.48: Pentaetilenglikolditosilat (13) sentezi.

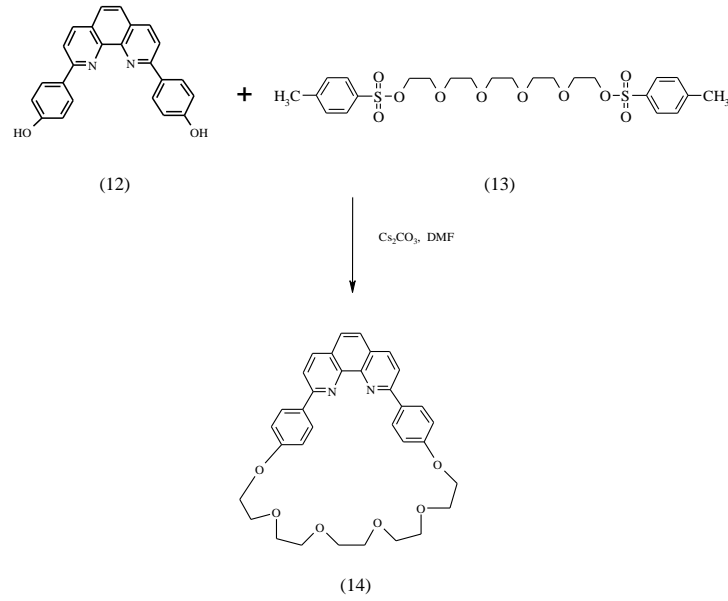
Literatürde belirtilen [Daach, 1954] yöntem kullanılarak pentaetilenglikol (5 g, 21 mmol) argon atmosferi altında 19 ml kuru piridinde çözüldü. Buz banyosu ile reaksiyon ortam sıcaklığının 2 °C olması sağlandı. 13 ml kuru piridinde çözülmüş olan p-toluensülfoniklorür (7,1 g, 40 mmol) reaksiyon ortamına yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma bittikten sonra reaksiyon mağnetik karıştırıcı yardımıyla buz banyosu varlığında bir saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buzdolabında +4 °C' de on sekiz saat bekletildi. Buz-su karışımı (30 ml) ile 6N HCl (30 ml) reaksiyon karışımına ilave edildi ve bir süre mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Karışım 300 ml diklorometan ile üç defa ekstrakte edildi ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına diklorometan çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, pentaetilenglikolditosilat (13) bileşiği elde edildi (6 g, %62) (Şekil 4.48). Bileşik (13)'ün yapısı, kütle spektrometresinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (13)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M+H]⁺ 547,73 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49: Bileşik (13)'e ait kütle spektrumu.

4.4.17. 2,9-di(p-fenol)-1,10-fenantrolin (12) ile pentaetilenglikolditosilat'ın (13) reaksiyonu

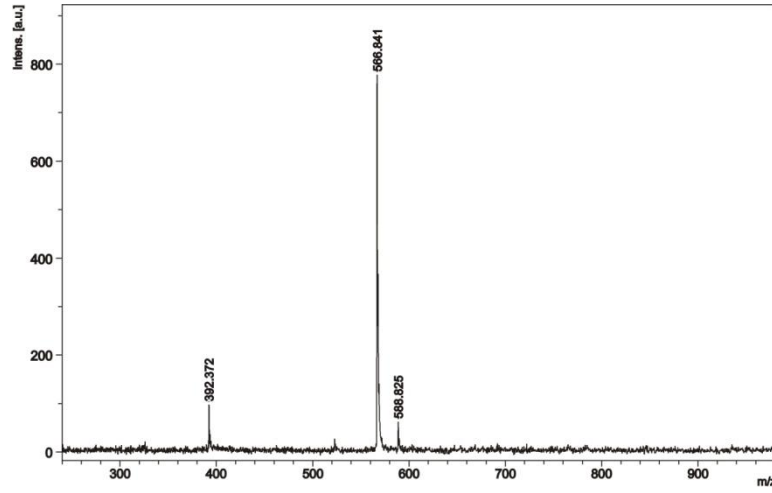


Şekil 4.50: Bileşik (14)'ün sentezi.

Argon atmosferi altında 40 ml DMF' te Cs_2CO_3 (0,23 g, 0,22 mmol) çözüldü. 20 ml DMF' te çözülen 2,9-di(p-fenol)-1,10-fenantrolin (12) (0,08 g, 0,22 mmol) ve pentaetilenglikolditosilat (13) (0,13 g, 0,22 mmol) üç saat boyunca damlatma hunisi ile damlatıldı. Karışım 60 °C' de magnetik karıştırıcı yardımıyla beş gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan

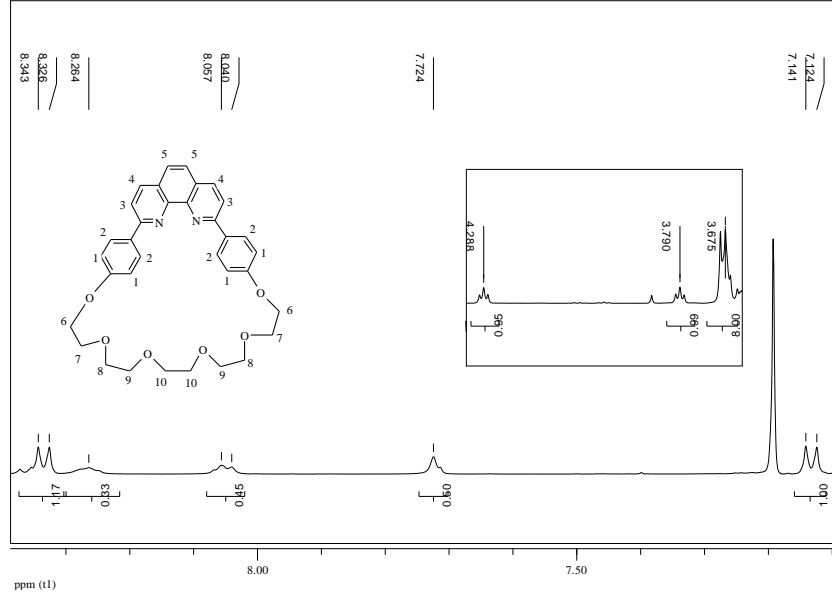
karışıma diklorometan:hekzan (3:1) çözücü sisteminde alumina dolgulu kolon kromatoğrafisi tekniği uygulanarak, bileşik (14) sarı renkli yağimsı olarak elde edildi (0.063 g; %52) (Şekil 4.50). Bileşik (14)'ün yapısı, kütle spektrometresi ve ^1H yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (14)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+$ 566,84 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisinde (Şekil 4.51).



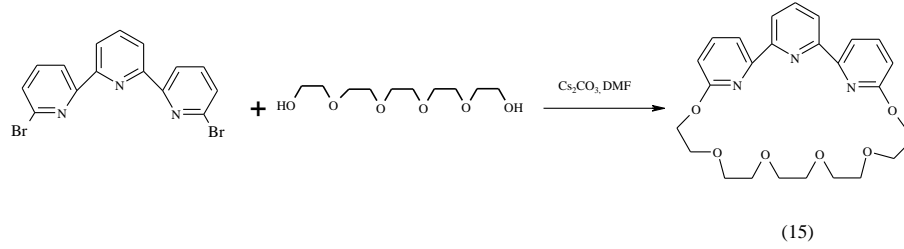
Şekil 4.51: Bileşik (14)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (14)'ün ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (14)'ün ^1H NMR spektrumunda; 7,13 ppm'deki ikili pik 1 nolu protonlara; 7,72 ppm'deki tekli pik 5 nolu protonlara; 8,05 ppm'deki ikili pik 3 nolu protonlara; 8,26 ppm'deki yayvan pik 4 nolu protonlara; 8,34 ppm'deki ikili pik 2 nolu protonlara; 4,29 ppm'deki üçlü pik 6 nolu protonlara; 3,79 ppm'deki üçlü pik 7 nolu protonlara; 3,67 ppm'deki pik çokluğu 8,9 ve 10 nolu protonlara aittir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52: Bileşik (14)'e ait ^1H NMR spektrumu.

4.4.18. 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpiridin ile Pentaetilenglikolün Reaksiyonu

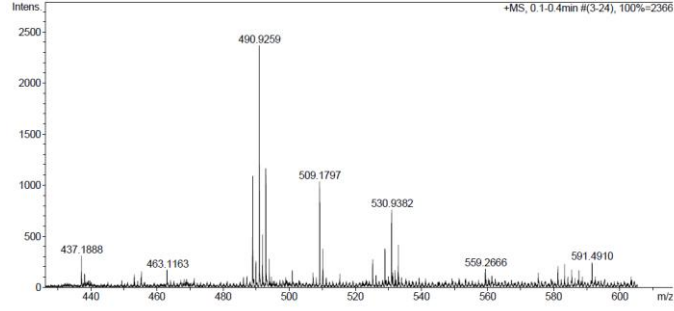


Şekil 4.53: Bileşik (15)'in sentezi.

Cs_2CO_3 (0,86 g, 2,45 mmol) argon atmosferi altında 40 ml DMF'te çözüldü. Bu çözelti üzerine 30 ml DMF'te çözülmüş pentaetilenglikol (0,29 g, 1,23 mmol) ve 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpiridin (0,48 g, 1,23 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı DMF'in kaynama noktasında on beş gün mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı su ile yıkandı ve su fazı diklorometan ile üç kere ekstrakte edildi. MgSO_4 ile kurutuldu. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına diklorometan/hekzan (10:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, bileşik (15) elde edildi (0,17 g, %67) (Şekil

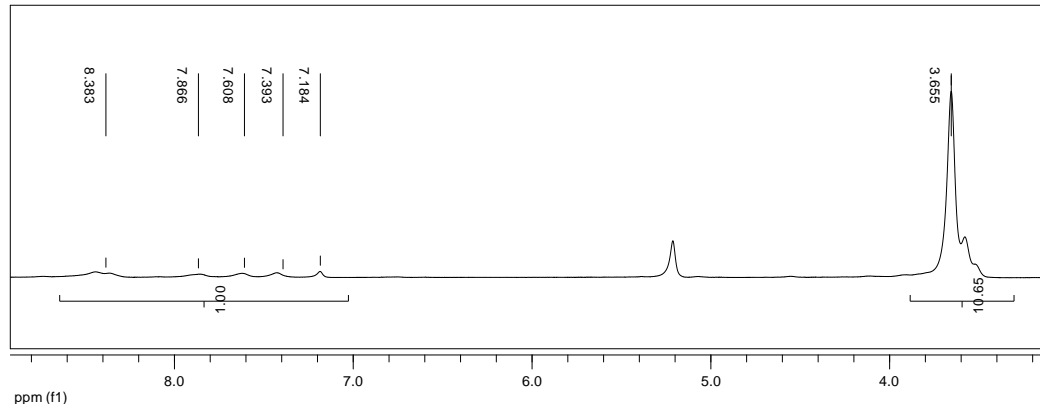
4.53). Bileşik (15)'in yapısı, kütle spektrometresi ve ^1H NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bileşik (15)'e ait ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 490,93 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisinde (Şekil 4.54).



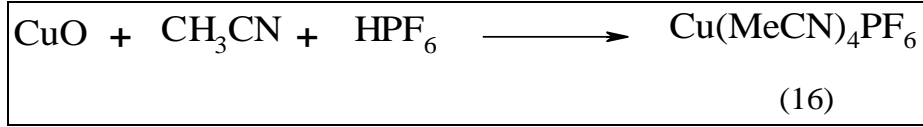
Şekil 4.54: Bileşik (15)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (15)'in ^1H NMR spektrumu iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de CDCl_3 'de alınmıştır. Bileşik (15)'in ^1H NMR spektrumunda; 3,66 ppm'deki pik çokluğu $-\text{CH}_2-\text{O}$ protonlarına, 5,21 ppm'deki pik terpiridine komşu $-\text{CH}_2-\text{O}$ protonlarına, 7,2-8,4 ppm arasındaki pik çoklukları da terpiridin grubundaki protonlara aittir (Şekil 4.55). İntegral değerlerine göre; yapılan saflaştırma işlemlerine rağmen yapıda reaksiyona girmeden kalan pentaetilenglikol pikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.55: Bileşik (15)'e ait ^1H NMR spektrumu.

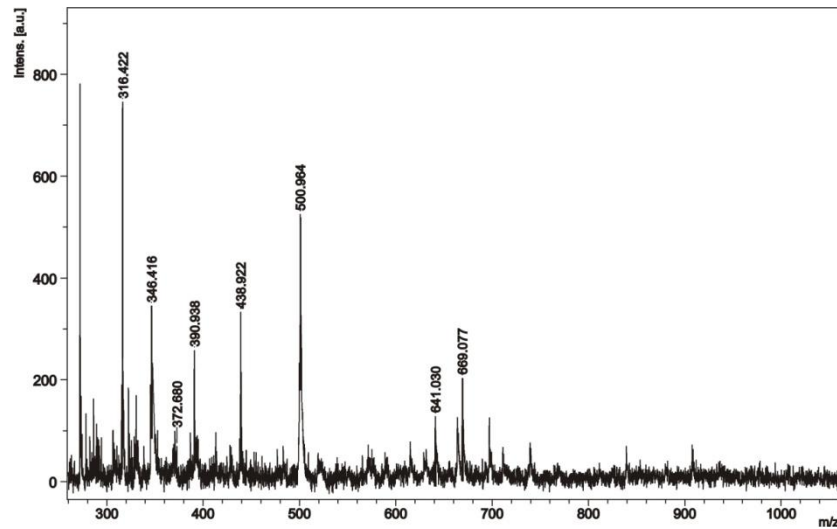
4.4.19. Tetrakis(asetonitril)bakır(I) hekzaflorofosfat $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ Sentezi



Şekil 4.56: Tetrakis(asetonitril) bakır(I) hekzaflorofosfat (16) sentezi.

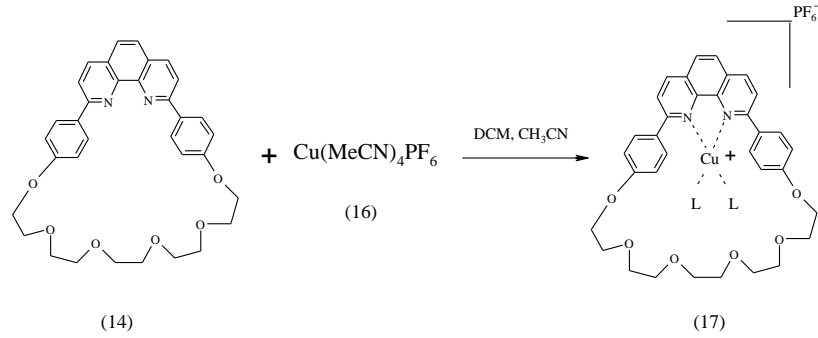
Literatürde belirtilen [Kubas, 1979] yöntem kullanılarak CuO'in (2 g, 25 mmol) 40 ml asetonitrildeki süspansiyonuna 5 ml HPF_6 ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında on beş dakika karıştırıldı. Karışım G-4 filtre ile süzüldü. Süzüntü buzdolabında $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece çökmeye bırakıldı. Karışım G-4 filtre ile süzüldü. Çöken katılar vakum etüvünde bir saat kurumaya bırakılarak bileşik (16) beyaz katı olarak elde edildi (1,2 g %60; e.n. $160\text{ }^\circ\text{C}$) (Şekil 4.56). Bileşik (16)'nın yapısı kütle spektrometresinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Bileşik (16)'ya ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki $[\text{M}+\text{Na}]^+$ $372,68\text{ m/z}$ 'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.57).



Şekil 4.57: Bileşik (16)'ya ait kütle spektrumu.

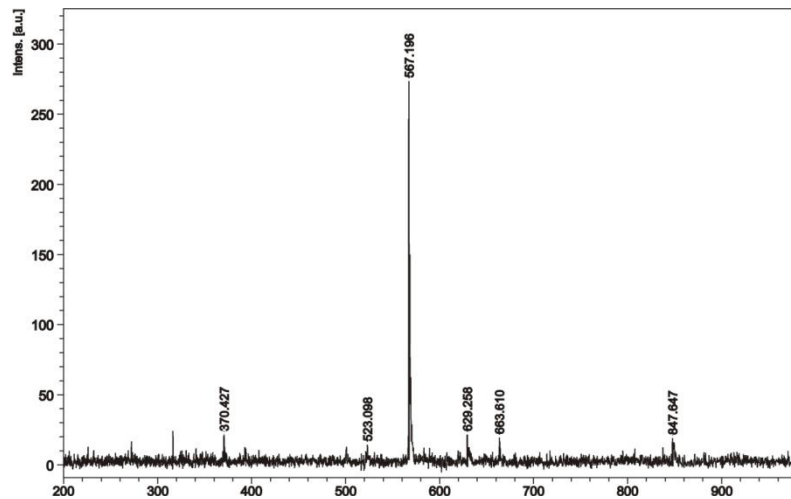
4.4.20. Bileşik (14)'ün Cu(I) Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.58: Kompleks (17)'nin sentezi.

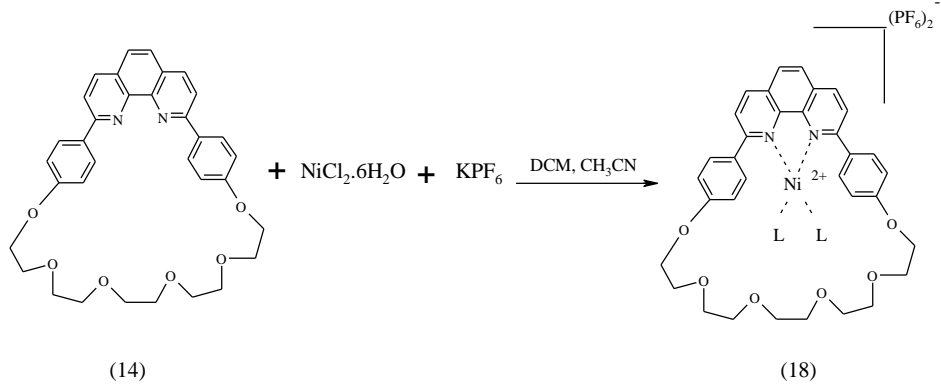
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak iki dişli makrosiklik halka (14) (0,02 g, 0,035 mmol) argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözüldü. Bu çözeltiliye 1 ml asetonitrilde çözülmüş olan Cu(MeCN)₄PF₆ (16) argon atmosferi altında ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Kompleks (17)'nin yapısı kütle spektrometresinden elde edilen veriler doğrultusunda aydınlatıldı.

Kompleks (17)'ye ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M+Cu]⁺ 629,26 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisinde (Şekil 4.59).



Şekil 4.59: Kompleks (17)'ye ait kütle spektrumu.

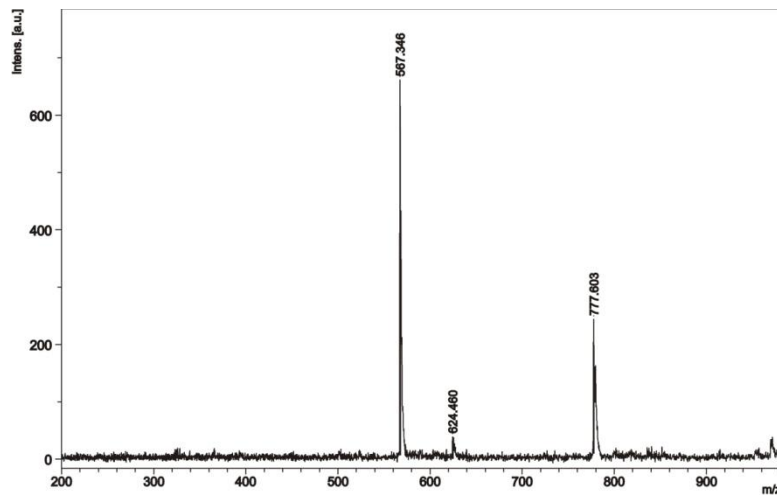
4.4.21. Bileşik (14)'ün Ni(II) Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.60: Kompleks (18)'in sentezi.

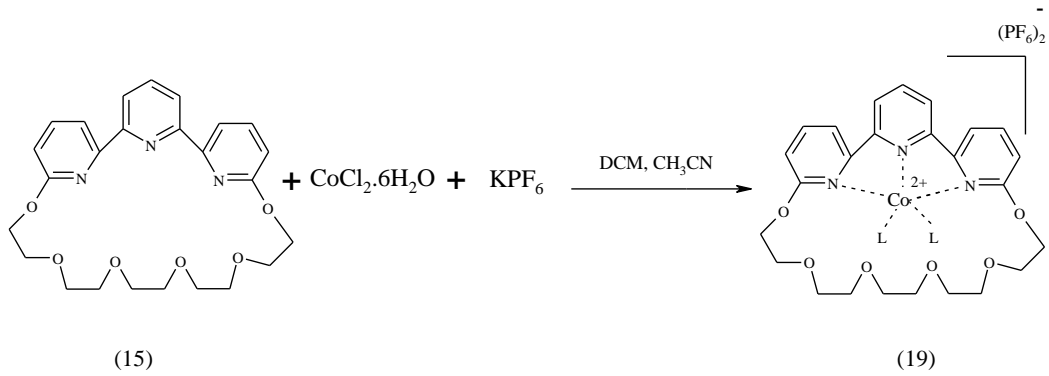
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak iki dişli makrosiklik halka (14) (0,02 g, 0,035 mmol) argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözüldü. Bu çözeltiye 1 ml asetonitrilde çözülmüş olan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,4 mg, 0,035 mmol) ilave edildi. Karışıma 1 ml asetonitrilde çözülmüş olan KPF_6 (6,5 mg, 0,035 mmol) eklendi. Karışım magnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında üç saat karıştırıldı. Kompleks (18)'in yapısı kütle spektrometresinden elde edilen veriler doğrultusunda aydınlatıldı.

Kompleks (18)'e ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki $[\text{M}+\text{Ni}]^+$ 624,46 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.61).



Şekil 4.61: Kompleks (18)'e ait kütle spektrumu.

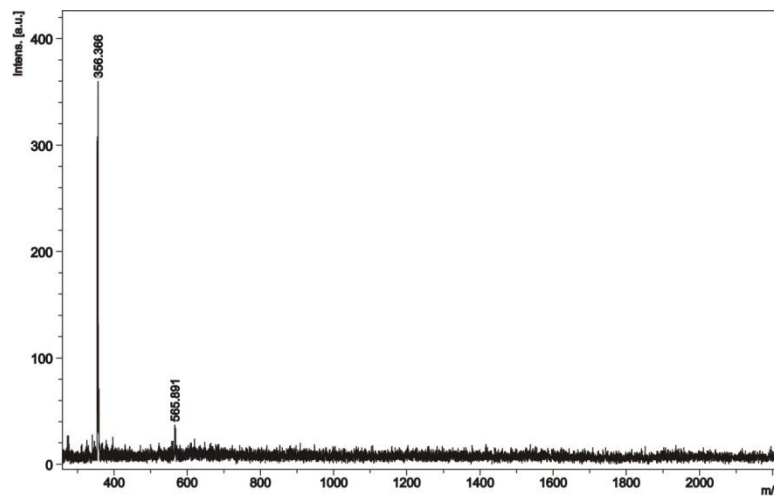
4.4.22. Bileşik (15)'in Co(II) Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.62: Kompleks (19)'un sentezi.

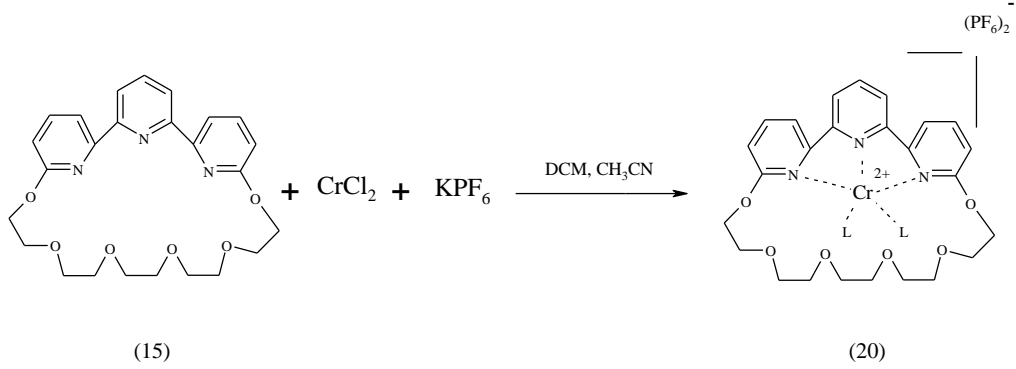
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak üç dişli makrosiklik halka (15) (0,015 g, 0,031 mmol) argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözüldü. Bu çözeltiye 1 ml asetonitril karışımında çözülmüş olan CoCl₂·6H₂O (7,4 mg, 0,031 mmol) ilave edildi. Karışıma 1 ml asetonitrilde çözülmüş olan KPF₆ (5,7 mg, 0,031 mmol) eklendi. Karışım mağnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında üç saat boyunca karıştırıldı. Kompleks (19)'un yapısı kütle spektrometresinden elde edilen veriler doğrultusunda aydınlatıldı.

Kompleks (19)'a ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M+Co+K]⁺ 565,89 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.63).



Şekil 4.63: Kompleks (19)'a ait kütle spektrumu.

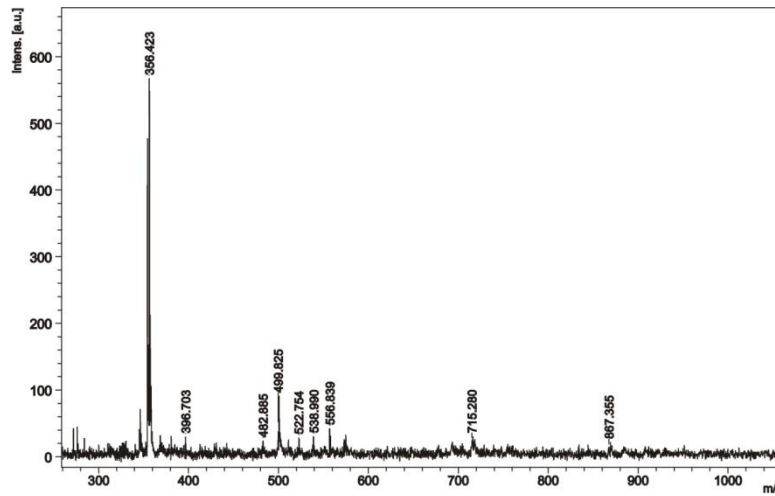
4.4.23. Bileşik (15)'in Cr(II) Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.64: Kompleks (20)'nin sentezi.

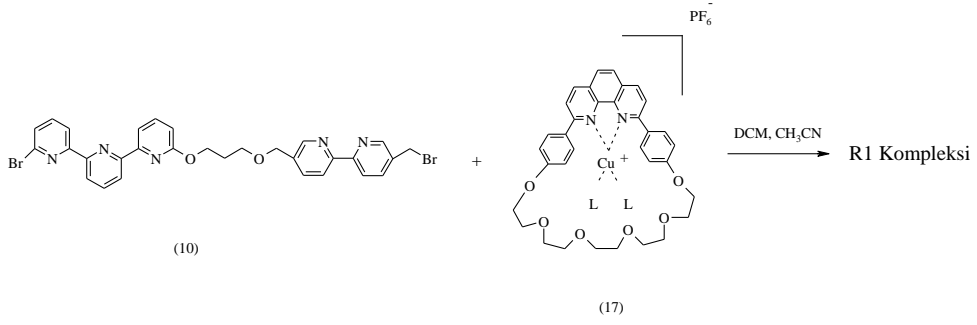
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak üç dişli makrosiklik halka (15) (0,015 g, 0,031 mmol) argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözüldü. Bu çözeltiye 1 ml asetonitril/metanol karışımında çözülmüş olan CrCl₂ (4 mg, 0,031 mmol) ilave edildi. Karışıma 1 ml asetonitrilde çözülmüş olan KPF₆ (5,7 mg, 0,031 mmol) eklendi. Karışım mağnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında üç saat boyunca karıştırıldı. Kompleks (20)'nin yapısı kütle spektrometresinden elde edilen veriler doğrultusunda aydınlatıldı.

Kompleks (20)'ye ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda iyon piki [M+Cr+3]⁺ 522,75 m/z'de görülmekte olup hesaplanan değer ile uyum içerisindedir (Şekil 4.65).



Şekil 4.65: Kompleks (20)'ye ait kütle spektrumu.

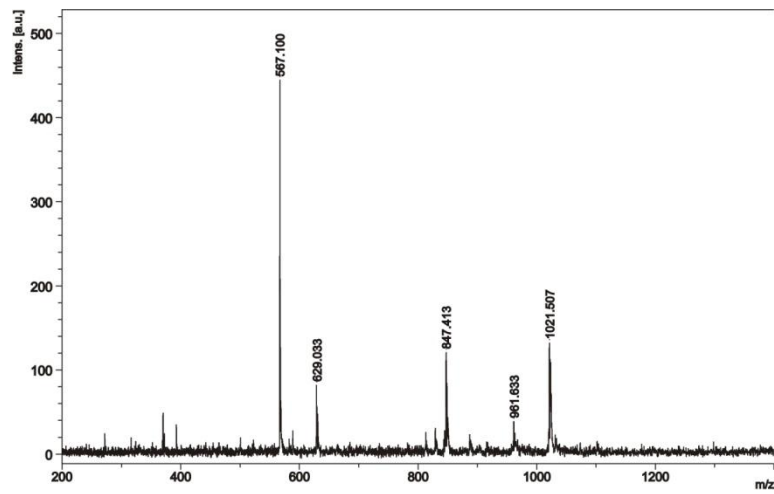
4.4.24. R1 Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.66: R1 kompleksinin hazırlanması.

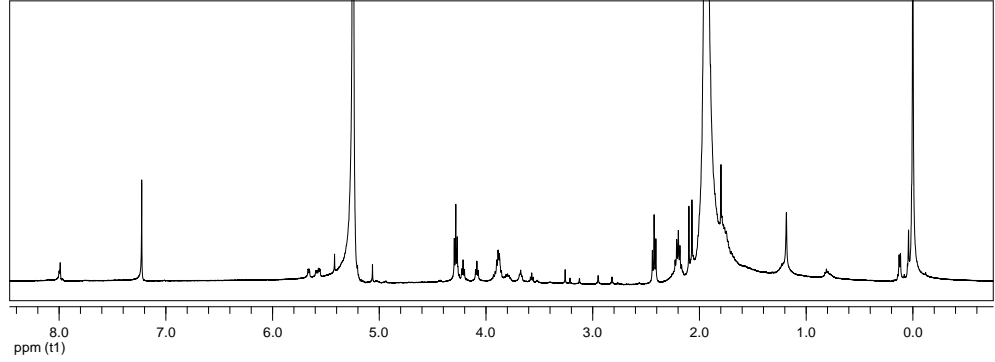
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözülmüş olan iki ve üç dişli ligandı bir arada bulunduran eksen (10) (0,02 g, 0,03 mmol) iki dişli makrosiklik halkanın Cu(I) kompleksinin (17) diklorometan/asetonitril çözücü karışımına argon atmosferi altında ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırıldı. Eksen, halka ve metalden oluşan kompleksten (R1) CV için numune alındı. Kompleksin çözücü karışımı döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. R1 kompleksi, kütle ve ^1H NMR spektrometrelerinden elde edilen verilerle aydınlatılmaya çalışıldı.

R1 kompleksine ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyondan kopmalar gözlenmiş, yapıya ait beklenen molekül iyon piki gözlenmemiştir (Şekil 4.67).



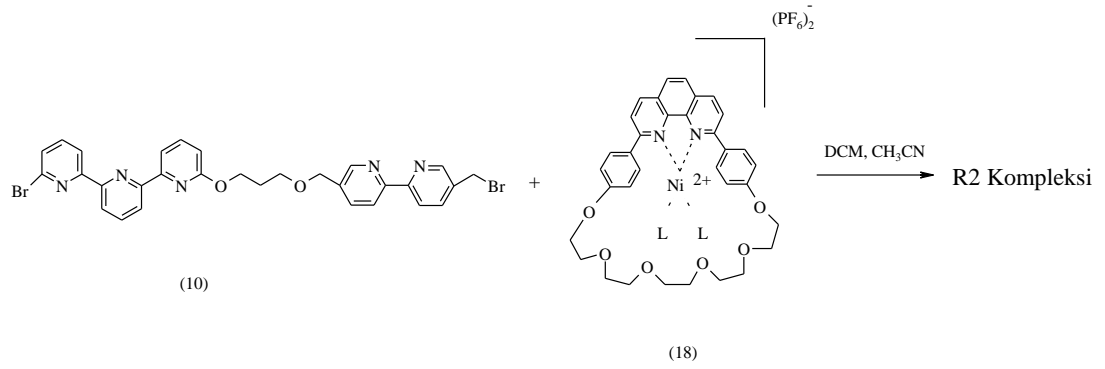
Şekil 4.67: R1 kompleksine ait kütle spektrumu.

R1 kompleksinin ^1H NMR spektrumunda; alifatik ve aromatik protonlar ayırt edilememiştir (Şekil 4.68).



Şekil 4.68: R1 kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.

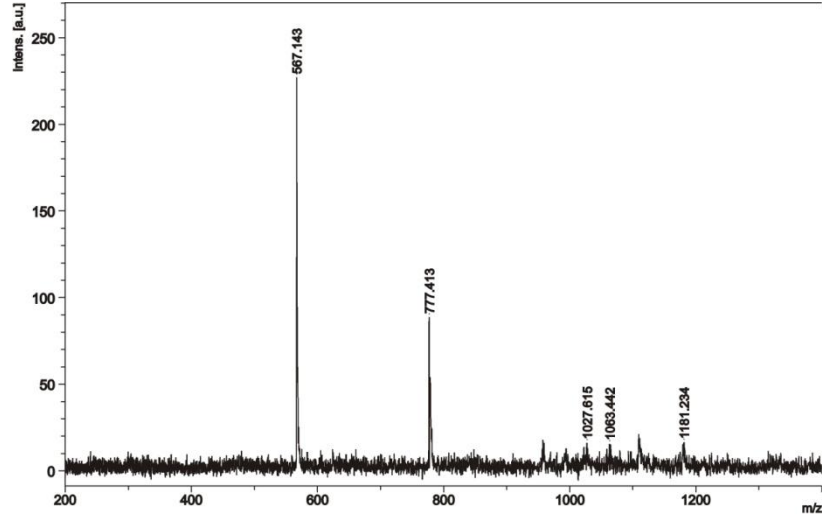
4.4.25. R2 Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.69: R2 kompleksinin hazırlanması.

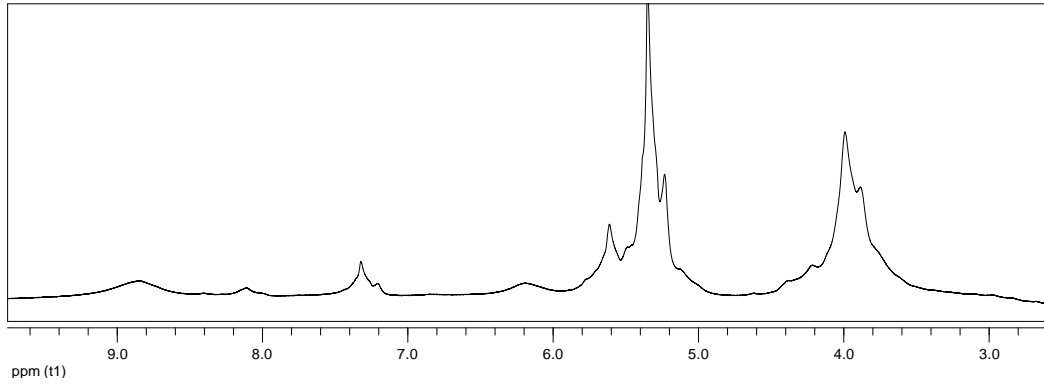
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözülmüş olan iki ve üç dişli ligandı bir arada bulduran eksten (10) (0,02 g, 0,03 mmol) iki dişli makrosiklik halkanın Ni(II) kompleksinin (18) diklorometan/asetonitril çözücü karışımına argon atmosferi altında ilave edildi. Karışım mağnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırıldı. Eksten, halka ve metalden oluşan kompleksten (R2) CV için numune alındı. Kompleksin çözücü karışımı döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. R2 kompleksi, kütle ve ^1H NMR spektrometrelerinden elde edilen verilerle aydınlatılmaya çalışıldı.

R2 kompleksine ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış ktle spektrumunda, molekler iyondan kopmalar gözlenmiş, yapıya ait beklenen molekül iyon piki gözlenmemiştir (şekil 4.70).



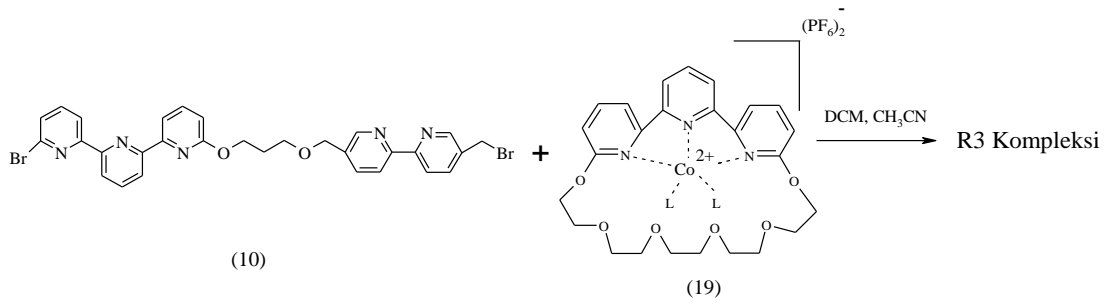
şekil 4.70: R2 kompleksine ait ktle spektrumu.

R2 kompleksinin ^1H NMR spektrumunda; kompleksleşmeden dolayı alifatik ve aromatik protonlar broad olarak gözlenmiştir (şekil 4.71).



şekil 4.71: R2 kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.

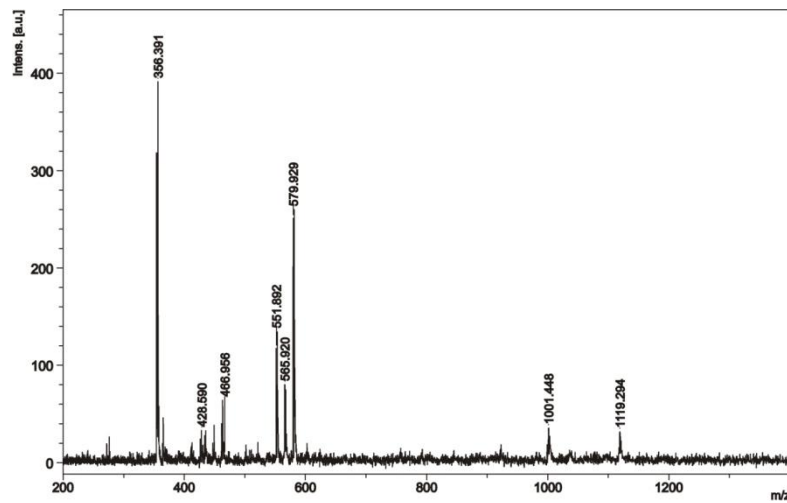
4.4.26. R3 Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.72: R3 kompleksinin hazırlanması.

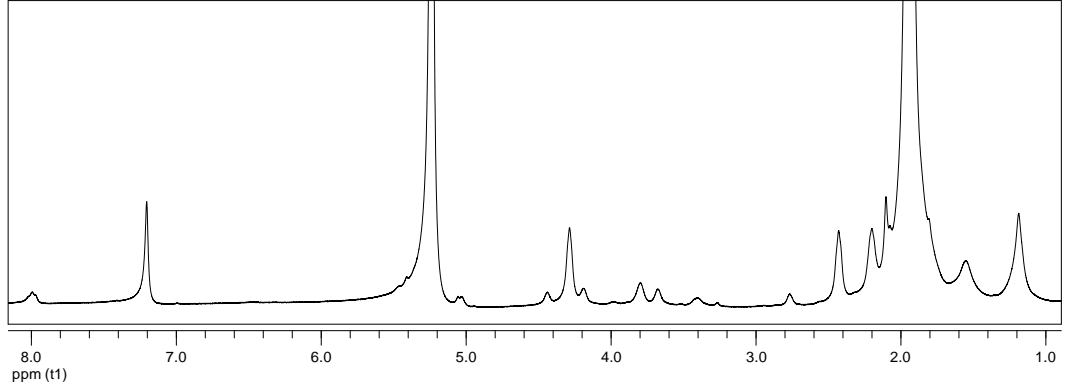
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözülmüş olan iki ve üç dişli ligandı bir arada bulunduran eksen (10) (0,02 g, 0,03 mmol) üç dişli makrosiklik halkanın Co(II) kompleksinin (19) diklorometan/asetonitril çözücü karışımına argon atmosferi altında ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırıldı. Eksen, halka ve metalden oluşan kompleksten (R3) CV için numune alındı. Kompleksin çözücü karışımı döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. R3 kompleksi, kütle ve ^1H NMR spektrometrelerinden elde edilen verilerle aydınlatılmaya çalışıldı.

R3 kompleksine ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyondan kopmalar gözlenmiş, yapıya ait beklenen molekül iyon piki gözlenmemiştir (Şekil 4.73).



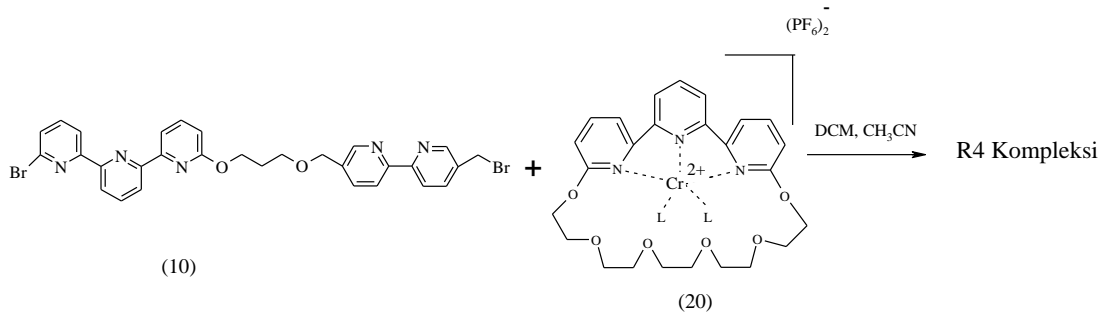
Şekil 4.73: R3 kompleksine ait kütle spektrumu.

R3 kompleksinin ^1H NMR spektrumunda; alifatik ve aromatik protonlar ayırt edilememiştir (Şekil 4.74).



Şekil 4.74: R3 kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.

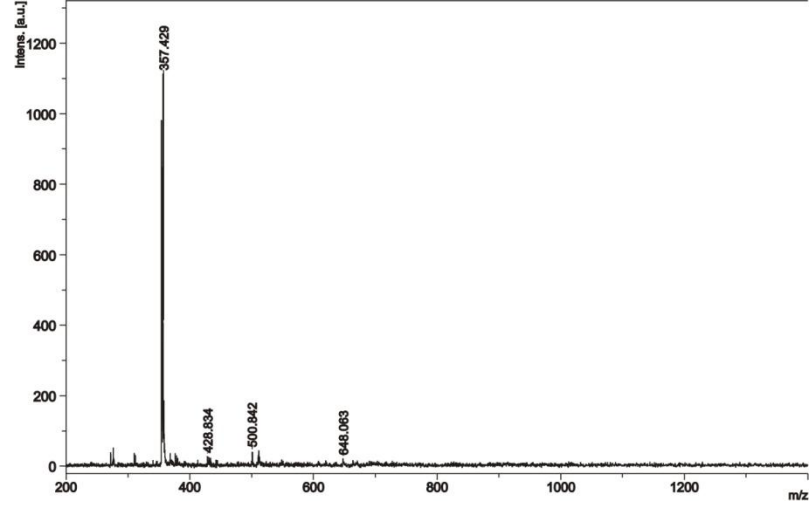
4.4.27. R4 Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 4.75: R4 kompleksinin hazırlanması.

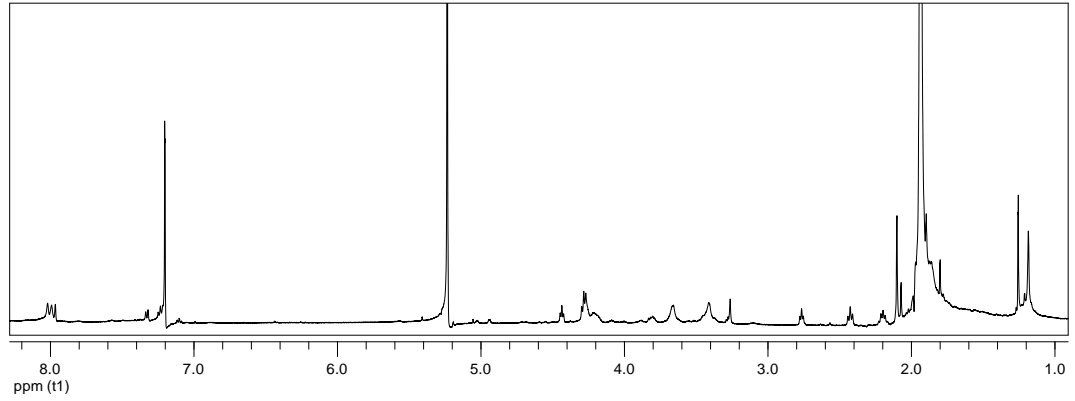
Literatürde belirtilen [Armaroli et al., 1999] yöntem kullanılarak argon atmosferi altında 3 ml diklorometanda çözülmüş olan iki ve üç dişli ligandı bir arada bulunduran eksten (10) (0,02 g, 0,03 mmol) üç dişli makrosiklik halkanın $\text{Cr}(\text{II})$ kompleksinin (20) diklorometan/asetonitril çözücü karışımına argon atmosferi altında ilave edildi. Karışım mağnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırıldı. Eksten, halka ve metalden oluşan kompleksten (R4) CV için numune alındı. Kompleksin çözücü karışımı döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. R4 kompleksi, kütle ve ^1H NMR spektrometrelerinden elde edilen verilerle aydınlatılmaya çalışıldı.

R4 kompleksine ait MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyondan kopmalar gözlenmiş, yapıya ait beklenen molekül iyon piki gözlenmemiştir (şekil 4.76).



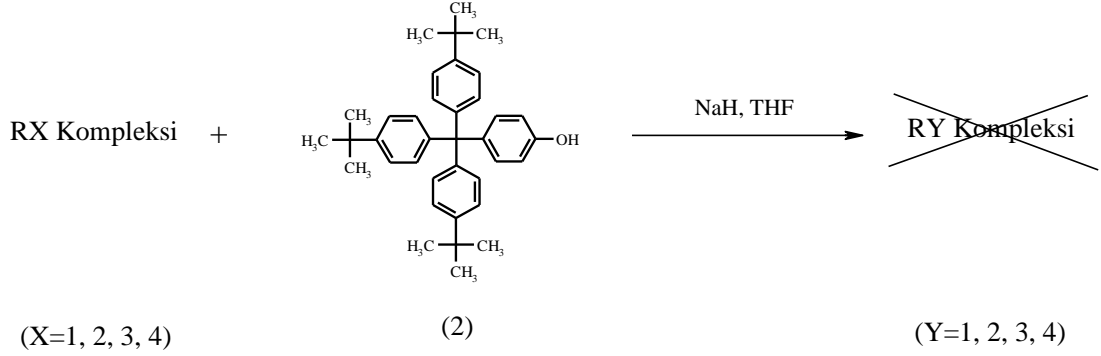
şekil 4.76: R4 kompleksine ait kütle spektrumu.

R4 kompleksinin ^1H NMR spektrumunda; alifatik ve aromatik protonlar ayırt edilememiştir (şekil 4.77).



şekil 4.77: R4 kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.

4.4.28. Rotaksan Komplekslerinin Hazırlanması



Şekil 4.78: RY komplekslerinin hazırlanması.

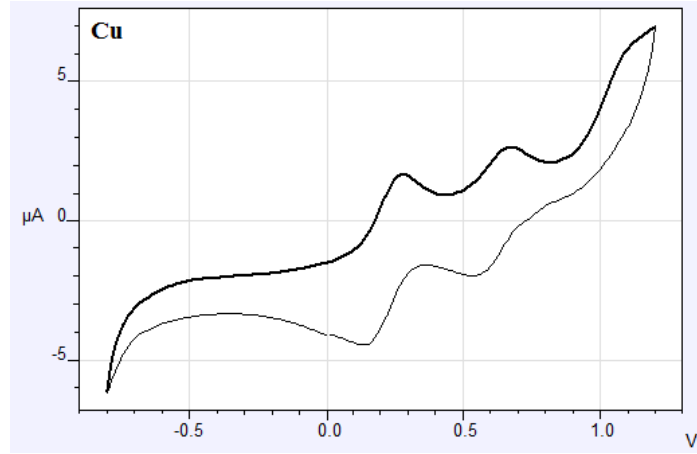
Hazırlanan R1, R2, R3, R4 kompleksleri 5 ml kuru tetrahidrofuranda çözüldü. Çözeltiler üzerine 5 ml kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan bileşik (2) (0,03 g, 0,0062 mmol) ve 5 ml kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan NaH (0,0025 g, 0,0062 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımları tetrahidrofuranın kaynama noktasında mağnetik karıştırıcı yardımıyla üç gün karıştırıldı (Şekil 4.78). Reaksiyon karışımları G-4 filtre ile süzüldü ve süzüntülerin çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımlarına çeşitli polar ve apolar sistemlerde, silikajel ve alüminyumoksit tabakada yapılan TLC çalışmaları sonucu, herhangi bir ürün oluşumu gözlenmedi.

4.5. Komplekslerin Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

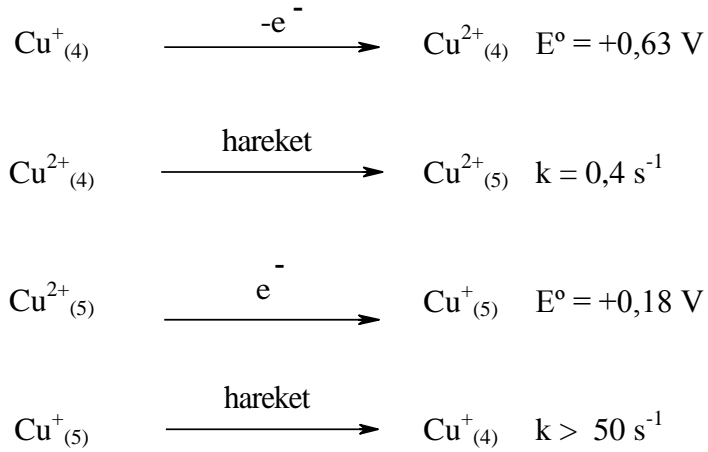
4.5.1. R1 Kompleksi için CV Sonuçları

İki ve üç dişli eksen ile iki dişli makrosiklik halkanın Cu(I) kompleksinin dönüşümlü voltametri ölçümü (Şekil 4.79) -0,80 V'dan başlandı ve +0,63 V'da (50 mV s⁻¹ tarama hızında) tetrahedral geometride 4 koordinasyonlu Cu⁺ 'nin Cu²⁺'ye yükseltgenmesini gösteren anodik bölgede pik gözlendi. Cu²⁺ 5 koordinasyonlu kare piramit veya üçgen çift piramit yapıda kararlı olduğundan dolayı terpiridin içeren istasyonu tercih ettiği düşünülmektedir. 5 koordinasyonlu Cu²⁺ 'nin Cu⁺ 'e indirgenmesine ait katodik bölgedeki pik +0,18 V'da gözlenmektedir. Cu⁺ 4

koordinasyonlu tetrahedral yapıda kararlı olduğundan dolayı halkanın bipiridin içeren istasyonu tercih ettiği düşünülmektedir.



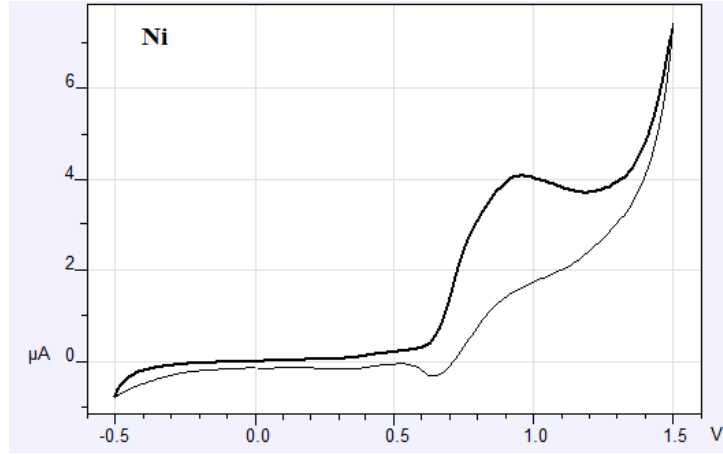
Şekil 4.79: R1 kompleksine ait CV grafiği.



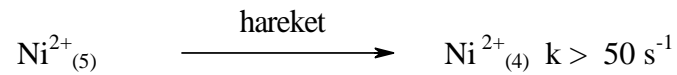
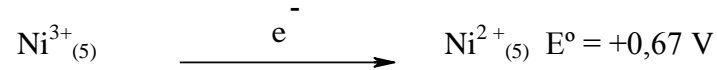
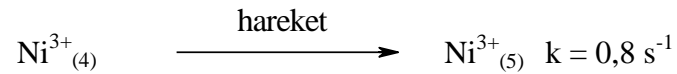
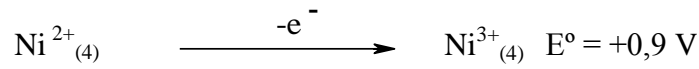
4.5.2. R2 Kompleksi için CV Sonuçları

İki ve üç dişli eksen ile iki dişli makrosiklik halkanın Ni(II) kompleksinin dönüşümlü voltametri ölçümü (Şekil 4.80) -0,5 V'dan başlandı ve +0,9 V'da (20 mV s⁻¹ tarama hızında) tetrahedral geometride 4 koordinasyonlu Ni²⁺ 'nin Ni³⁺'e yükseltgenmesini gösteren anodik bölgede pik gözlemlendi. Ni³⁺ 5 koordinasyonlu kare piramit veya üçgen çift piramit yapıda kararlı olduğundan dolayı terpiridin içeren ekseni tercih ettiği düşünülmektedir. 5 koordinasyonlu Ni³⁺ 'ün Ni²⁺ 'ye indirgenmesine ait katodik bölgedeki pik +0,67 V'da gözlenmektedir. Ni²⁺ 4

koordinasyonlu tetrahedral yapıda kararlı olduğundan dolayı bipiridin içeren istasyonu tercih ettiği düşünülmektedir.

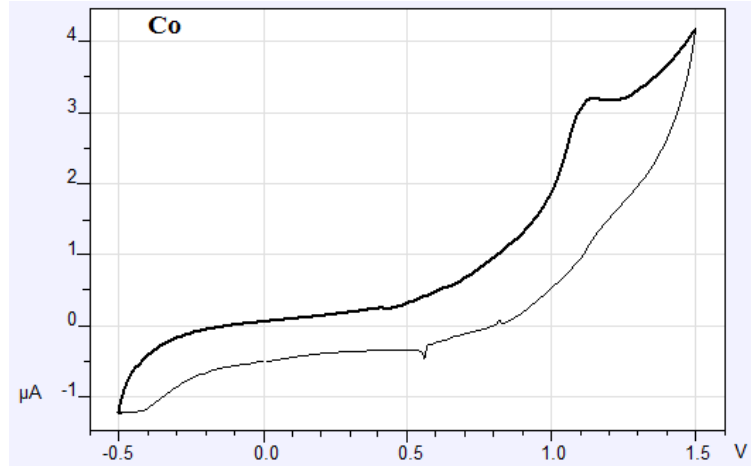


Şekil 4.80: R2 kompleksine ait CV grafiği.

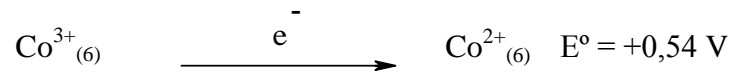
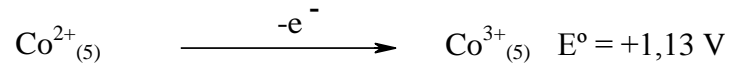


4.5.3. R3 Kompleksi için CV Sonuçları

İki ve üç dişli eksen ile üç dişli makrosiklik halkanın Co(II) kompleksinin dönüşümlü voltametri ölçümü (Şekil 4.81) -0,50 V'dan başlandı ve +1,13 V'da (20 mV s⁻¹ tarama hızında) 5 koordinasyonlu Co²⁺'nin Co³⁺'e yükseltgenmesini gösteren anodik bölgede pik gözlemlendi. 6 koordinasyonlu Co³⁺ 'nin Co²⁺ 'ye indirgenmesine ait katodik bölgedeki pik +0,54 V'da gözlenmektedir.



Şekil 4.81: R3 kompleksine ait CV grafiği.



5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Geçiş metali içeren rotaksan yapıları moleküler makine olarak tanımlanır [Balzani et al., 1998], [Ashton et al., 1998]. İki farklı konformasyonel bölgesi olan ve dışarıdan uyarıcı ile harekete geçirilen rotaksan komplekslerinde yapıda bulunan metalin stereoelektronik düzenlenmesi metalin yükseltgenme basamağına bağlıdır. Metalin yükseltgenme basamağının değiştirilmesi metali çevreleyen ligandın geometrik bakımdan yeniden düzenlenmesine sebep olur. Böylece moleküler boyutta meydana gelen mekik hareketi rotaksanlara elektriksel alanda birçok kullanılabilme potansiyeli sağlar.

Bu tezde, pseudorotaksan yapılarını hazırlamak amacıyla R1, R2, R3 ve R4 kompleksleri hazırlandı. R1, R2, R3 ve R4 komplekslerinin moleküler boyutta meydana getirdikleri hareket incelendi. R1 ve R2 komplekslerinde hareket gerçekleşirken, R3 yapısında hareketin varlığı tespit edilemedi. R4 yapısında ise CV ölçümleri sonucu indirgenme-yükseltgenme piki gözlenmedi.

R1 kompleksinin CV ölçümü sonucunda, fenantrolin içeren iki dişli halkanın iki dişli istasyon bipiridin ile Cu(I) kompleksi dört koordinasyonlu tetrahedral geometride kararlı yapıdadır. R1 kompleksini elektrokimyasal olarak uyarıp metalin yükseltgenme basamağını değiştirdiğimizde Cu(II) dört koordinasyonlu tetrahedral geometride kararsız olduğundan beş koordinasyonlu üçgen çift piramit veya kare piramit geometrili daha yüksek koordinasyonlu yapıda bulunmak üzere halkanın bipiridin içeren istasyondan terpiridin içeren istasyona doğru hareket ettiği düşünülmektedir. Kompleks elektrokimyasal olarak uyarıldığında Cu(II) Cu(I)'e indirgenip, Cu(I) beş koordinasyonlu yapıdan dört koordinasyonlu yapıda bulunmak üzere halkanın terpiridin içeren istasyondan bipiridin içeren istasyona hareket ettiği düşünülmektedir. Cu(I)'in beş koordinasyonlu yapıdan dört koordinasyonlu yapıda bulunmak için kompleksin gerçekleştirdiği hareket hızı, Cu(II)'nin dört koordinasyonlu kararsız yapıdan beş koordinasyonlu kararlı yapıda bulunmak için kompleksin gerçekleştirdiği hareketin hızından daha yüksek olduğu sonucuna varıldı.

R2 kompleksinin CV ölçümü sonucunda, fenantrolin içeren iki dişli halkanın iki dişli istasyon bipiridin ile Ni(II) kompleksi dört koordinasyonlu tetrahedral geometride kararlı yapıdadır. R2 kompleksini elektrokimyasal olarak uyarıp metalin yükseltgenme basamağını değiştirdiğimizde Ni(III) dört koordinasyonlu tetrahedral

geometride kararsız olduğundan beş koordinasyonlu üçgen çift piramit veya kare piramit geometrili daha yüksek koordinasyonlu yapıda bulunmak üzere halkanın bipiridin içeren istasyondan terpiridin içeren istasyona doğru hareket ettiği düşünülmektedir. Kompleks elektrokimyasal olarak uyarıldığında Ni(III) Ni(II)'ye indirgendi ve Ni(II) beş koordinasyonlu yapıdan dört koordinasyonlu yapıda bulunmak üzere halkanın terpiridin içeren istasyondan bipiridin içeren istasyona hareket ettiği düşünülmektedir. Ni(II)'nin beş koordinasyonlu yapıdan dört koordinasyonlu yapıda bulunmak için kompleksin gerçekleştirdiği hareket hızı, Ni(III)'nin dört koordinasyonlu kararsız yapıdan beş koordinasyonlu kararlı yapıda bulunmak için kompleksin gerçekleştirdiği hareketin hızından daha yüksek olduğu sonucuna varıldı.

R1 ve R2 komplekslerinin hareket hızları incelendiğinde, metal katyonun yükü arttıkça hareket hızının azaldığı sonucuna varıldı. Bunun nedeni, metalin farklı yükseltgenme basamağında ligand seçiciliğinden kaynaklanır.

KAYNAKLAR

- Amabilino D.B., Stoddart J.F., (1995), "Interlocked and Intertwined Structures and Superstructures", *Chemical Reviews*, 95 (8), 2725-2828.
- Anelli P.R., Spencer N., Stoddart J.F., (1991), "A Molecular Shuttle", *Journal of American Chemical Society*, 113 (13), 5131-5133.
- Armaroli N., Balzani V., Collin J.P., Gavina P., Sauvage J.P., Ventura B., (1999), "Rotaxanes Incorporating Two Different Coordinating Units in Their Thread: Synthesis and Electrochemically and Photochemically Induced Molecular Motions", *Journal of American Chemical Society*, 121 (18), 4397-4408.
- Asakawa M., Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Belohradsky, M., Gandolfi M. T., Kocian O., Prodi L., Raymo F. M., Stoddart J. F., Venturi M., (1997), "The Slipping Approach to Self-Assembling [n]Rotaxanes", *Journal of American Chemical Society*, 119 (2), 302-310.
- Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Baxter I., Credi A., Fyfe M.C.T., Gandolfi M.T., Gómez-López M., Martínez-Díaz M.-T., Piersanti A., Spencer N., Stoddart J.F., Venturi M., White A.J.P., Williams, D.J., (1998), "Acid-Base Controllable Molecular Shuttles", *Journal of American Chemical Society*, 120 (46), 11932-11942,
- Aucagne V., Berna' J., Crowley J. D., Goldup S.M., Hänni K.D., Leigh D. A., Lusby P.J., Ronaldson V. E.; Slawin A.M.Z., Viterisi A., Walker D.B., (2007), "Catalytic "Active-Metal" Template Synthesis of [2]Rotaxanes, [3]Rotaxanes, and Molecular Shuttles, and Some Observations on the Mechanism of the Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne 1,3-Cycloaddition", *Journal of American Chemical Society*, 129, 11950-11963.
- Balzani V., Gómez-López M., Stoddart J.F., (1998), "Molecular Machines", *Accounts of Chemical Research*, 31 (7) 405-414.
- Balzani V., Venturi M., Credi A., (2002), "Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nanoworld", Wiley-VCH.
- Balzani V., Credi A., Marchioni F., Silvi S., Venturi M., (2006), "Towards Artificial Molecular Machines And Motors", *Molecular Nanotechnology*.
- Bottari G., Dehez F., Leigh D.A., Nash P.J., Pérez E.M., Wong J.K.Y., Zerbetto F., (2003), "Entropy-Driven Translational Isomerism: A Tristable Molecular Shuttle", *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 5886 –5889.
- Bravo J.A., Raymo F.M., Stoddart J.F., White A. J.P., Williams D.J., (1998), "High Yielding Template-Directed Syntheses of [2] Rotaxanes", *European Journal of Organic Chemistry*, 11, 2565-2571.

Buchecker C.D., Molero M.C.J., Sartor V., Sauvage J.P., (2003), " Rotaxanes and catenanes as prototypes of molecular machines and motors", *Pure and Applied Chemistry*, 75 (10), 1383–1393.

Cantrill S.J., Pease A. R., Stoddart J.F., (2000), "A molecular meccano kit", *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 3715–3734.

Collin J.P., Durola F., Lux J., Sauvage J.P., (2009), " A Rapidly Shuttling Copper-Complexed [2]Rotaxane with Three Different Chelating Groups in Its Axis", *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 8532 –8535.

Collin J.P., Durola F., Lux J., Sauvage J.P., (2010), " A copper-based shuttling [2]rotaxane with two bidentate chelates in the axis: steric control of the motion", *New Journal of Chemistry*, 34, 34–43.

Daach L.W., (1954), "Infrared and Raman Spectra of the Trimer and Tetramer Phosphonitridic Dichloride", *Journal of American Chemical Society*, 76 (13), 3403-3408.

Dichtel W.R., Miljanic' O. S., Spruell J. M., Heath J. R., Stoddart J. F., (2006), " Efficient Templated Synthesis of Donor-Acceptor Rotaxanes Using Click Chemistry" *Journal of American Chemical Society*, 128, 10388-10390.

Erdoğdu G., (2006), "Elektrot Yüzeylelerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Farah A.A., Pietro W.J., (1999), "Synthesis and characterization of partially crosslinked poly(*N*-vinylcarbazole-vinylalcohol) copolymers with polypyridyl Ru(II) luminophores: Potential materials for electroluminescence", *Polymer Bulletin*, 43, 135–142.

Geier G. R., Chick J. F. B., Callinan J. B., Reid C. G., Auguscinski W. P., (2004), "A Survey of Acid Catalysis and Oxidation Conditions in the Two-Step, One-Flask Synthesis of Meso-Substituted Corroles via Dipyrrromethanedicarbinols and Pyrrole", *Journal of Organic Chemistry*, 69, 4159-4169.

Gibson H.W., Lee S.H., Engen P.T., Lecavalier P., Sze J., Shen Y.X., Bheda M., (1993), "New Triarylmethyl Derivatives: "blocking groups" for rotaxanes and polyrotaxanes", *Journal of Organic Chemistry*, 58 (14), 3748-3756.

Gómez-López M., Preece J.A., Stoddart J.F., (1996), "The art and science of self-assembling molecular machines", *Nanotechnology*, 7, 183-192.

Hausmann P.C., Khan S.I., Stoddart J.F.,(2007), " Equilibrating Dynamic [2]Rotaxanes", *Journal of Organic Chemistry*, 72, 6708-6713.

Iijima T., Vignon S.A., Tseng H.R., Jarrosson T., Sanders J.K.M., Marchioni F., Venturi M., Apostoli E., Balzani V., Stoddart J.F., (2004), " Controllable Donor–Acceptor Neutral [2]Rotaxanes", *Chemistry - A European Journal*, 10, 6375 – 6392.

Kubas G.J., (1979), "Tetrakis(Acetonitrile)Copper(I) Hexafluorophosphate", *Inorganic Syntheses*, 19, 90–91,

Lacasa N.R., (2009), "Modeling the Molecular Communication Nanonetworks", *Yüksek Lisans Tezi*, Georgia Institute of Technology.

Leigh D.A., Lusby P.J., Slawin A.M.Z., Walker D.B., (2005), "Rare and Diverse Binding Modes Introduced through Mechanical Bonding", *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 4557–4564.

Littler B.J., Miller M.A., Hung C.H., Wagner R.W., O'Shea D.F., Boyle P.D., Lindsey J.S., (1999), "Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrromethanes", *Journal of Organic Chemistry*, 64, (4), 1391-1396.

Ma X., Tian H., (2010), "Bright functional rotaxanes", *Chemical Society Reviews*, 39, 70–80.

Mobian P., Collin J.P., Sauvage J.P., (2006), "Efficient synthesis of a labile copper(I)-rotaxane complex using click chemistry", *Tetrahedron Letters*, 47 (2006), 4907–4909.

Nicholson R., Shain I., (1964), "Theory of Stationary Electrode Polarography Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems", *Analytical Chemistry*, 36, 4, 706-723.

Poleschak I., Kern J.M., Sauvage J.P., (2004), "A copper-complexed rotaxane in motion: pirouetting of the ring on the millisecond timescale", *Chemical Communications*, 474-476.

Raehm L., Kern J.M., Sauvage J.P., (1999), "A Transition Metal Containing Rotaxane in Motion: Electrochemically Induced Pirouetting of the Ring on the Threaded Dumbbell", *Chemistry - A European Journal*, 5 (11), 3310-3317.

Rao P.D., Dhanalekshmi S., Littler B.J., Lindsey J.S., (2000), "Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituents", *Journal of Organic Chemistry*, 65, 7323-7344.

Raymo F.M., Houk K. N., Stoddart J.F., (1998), "The Mechanism of the Slippage Approach to Rotaxanes. Origin of the "All-or-Nothing" Substituent Effect", *Journal of American Chemical Society*, 120 (36), 9318-9322.

Ros T.D., Guldi D.M., Morales A.F., Leigh D.A., Prato M., Turco, L., (2003) "Hydrogen Bond-Assembled Fullerene Molecular Shuttle", *Organic Letters*, 5 (5), 689-691.

Stanier C.A., Alderman S.J., Claridge T.D.W., Anderson H.L., (2002), "Unidirectional Photoinduced Shuttling in a Rotaxane with a Symmetric Stilbene Dumbbell", *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (10), 1769-1772.

Stewart D.R., Ohlberg D.A.A., Beck P.A., Chen Y., Williams R.S., (2004), "Molecule-Independent Electrical Switching in Pt/Organic Monolayer/Ti Devices", Nano Letters, 4 (1), 133.

Stoddart J. F., (2000), Coordination Chemistry Reviews, 5, 200-202.

Tekin S., (2008), "Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Tian H., Wang Q.C., (2006), "Recent progress on switchable rotaxanes", Chemical Society Reviews, 35, 361–374.

Weber N., Hamann C., Kern J.M., Sauvage J.P., (2003), " Synthesis of a Copper [3]Rotaxane Able To Function as an Electrochemically Driven Oscillatory Machine in Solution, and To Form SAMs on a Metal Surface", Inorganic Chemistry, 42 (21), 6780-6792.

Yang H., Sleiman H.F., (2008), "Templated Synthesis of Highly Stable, Electroactive and Dynamic Metal-DNA Branched Junctions", Angewandte Chemie International Edition, 120, 2477–2480.

Yu H., Luo Y., Beverly K., Stoddart J.F., Tseng H.R., Heath J.R., (2003) "The Molecule/Electrode Interfaces in Single-Molecule Transistors", Angewandte Chemie International Edition, 42, 5706-5711.

Web 1, (2007), <http://en.wikipedia.org/wiki/Rotaxane>, (Erişim Tarihi: 01.06.2007).

Web 2, (2007), [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Molecular shuttle illustration commons.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Molecular_shuttle_illustration_commons.png), (Erişim Tarihi: 07.08.2007).

Web 3, (2009), <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Rotaxanes-synthesis-methods.png#file>, (Erişim Tarihi: 16.02.2009).

ÖZGEÇMİŞ

Elif ÖZCAN 1986 yılında Kadıköy’de doğdu. 2005 yılında Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünde başladığı lisans öğrenimini 2010 yılında tamamladı. 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.