



**DİPİRRİN VE AZADİPİRRİN ESASLI
MAKROHALKALARIN SENTEZİ VE
ÇİNKO(II) KOMPLEKSLERİNİN
KARAKTERİZASYONU**

Sinem ŞAHİNOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

2016

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİPİRRİN VE AZADİPİRRİN ESASLI MAKROHALKALARIN
SENTEZİ VE ÇİNKO(II) KOMPLEKSLERİNİN
KARAKTERİZASYONU

Sinem ŞAHİNOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI
Anorganik Kimya Bilim Dalı

ERZURUM
2016

Her hakkı saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**DİPİRRİN VE AZADİPİRRİN ESASLI MAKROHALKALARIN SENTEZİ VE
ÇİNKO(II) KOMPLEKSLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR danışmanlığında, Sinem ŞAHİNOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 25/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Anorganik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

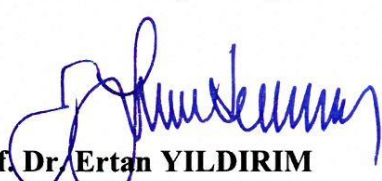
İmza :

Üye : Doç Dr. Murat GÜNEY

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 04 / 02 / 2016 tarih ve 6 / 53 nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİPİRRİN VE AZADİPİRRİN ESASLI MAKROHALKALARIN SENTEZİ VE ÇİNKO(II) KOMPLEKSLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Sinem ŞAHİNOĞLU

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

Danışman: Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

Dipirrinler ve bunlardan yola çıkılarak hazırlanan metal dipirrinato kompleksleri, katenatlar gibi hem görsel olarak dikkat çeken, hem de özellikle supramoleküler kimya alanında cihaz uygulamalarına sahip olabilecek yapıların sentezinde kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu çalışmada bu tür supramoleküllere yeni uygulama alanı kazandırabilecek, tasarım ve sentezlerine ışık tutabilecek yeni dipirrinato türevlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla çalışmada öncelikle olefin uç gruplarına sahip dipirrin ve azadipirrin esaslı ligandlar sentezlenmiş ve metal koordinasyonu üzerinden metal dipirrinato kompleksleri hazırlanmıştır. Bu komplekslerden birisi olefin metatez reaksiyonu ile metal içeren bir katenat haline dönüştürülebilmıştır. Elde edilen ürün daha önce laboratuvarımızda sentezlenmiş olup, bu çalışmada çok daha yüksek verimlerle sentezlenmesi için gereken şartlar bulunmuştur. Ayrıca dipirrin esaslı çeşitli ligandlar olefin metatez reaksiyonuyla halkalaştırılarak makrohalkalar sentezlenmiş ve bunların metal komplekslerine dönüşümleri incelenmiştir. Elde edilen tüm yapıların fotofiziksel özellikleri de belirlenmiştir.

2016, 131 sayfa

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

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF DIPYRRIN AND AZADIPYRRIN BASED MACROCYCLES AND CHARACTERIZATION OF THEIR ZINC(II) COMPLEXES

Sinem ŞAHİNOĞLU

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

Supervisor: Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

Dipyrrins and dipyrinato complexes may have the potential to be used in the construction of visually appealing catenates and supramolecular scale devices. In this study, the aim is to synthesise new dipyrinato derivatives to shed light on their design, synthesis and applications. To that end, first we synthesized olefin end-group bearing dipyrin and azadipyrin ligands, and then we prepared their metal complexes upon metal ion coordination. One of these metal complexes was previously converted into its catenate by using ring closing olefin metathesis reaction and to increase its synthesis yield, in this study, we optimized the reaction conditions. Also starting from these dipyrin and azadipyrin ligands we were able to prepare macrocyclic derivatives by means of ring closing olefin metathesis reaction and we attempted to prepare their metal complexes. All structures have been photophysically characterized.

2016, 131 pages

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda Sayın Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR yöneticiliğinde hazırlanmıştır.

Öncelikle çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen, maddi manevi desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Bilal NİŞANCI'ya, NMR spektrumlarının alınmasında gösterdikleri titiz çalışmalarından dolayı Sayın Prof. Dr. Cavit KAZAZ'a ve Sayın Uzm. Barış ANIL'a, fotofiziksel ölçüm ve karakterizasyon yardımlarından dolayı da Sayın Uzm. Dr. Murat ACAR'a, aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum tüm arkadaşlarıma, yardımlarını esirgemeyen Sayın Adem ALTAŞ'a ve Kimya Bölümü elemanlarına ve eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Sinem ŞAHİNOĞLU

Ocak, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Literatür Özetleri	3
2.2. Amaç	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	38
3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	38
3.3. Sentezler	39
3.3.1. Trietilenglikolmonoallileter (102)'nin sentezi	39
3.3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (103)'ün sentezi.....	40
3.3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (104)'ün sentezi	40
3.3.4. <i>N-t</i> -Bütoksikarbonilpirol (105)'in sentezi	41
3.3.5. <i>N-t</i> -Bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (106)'nın sentezi	42
3.3.6. <i>N-t</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 107'nin sentezi.....	43
3.3.7. 2-Arilpirol 108'in sentezi	44
3.3.8. Dipirrin 109'un sentezi.....	45
3.3.9. Dipirrin makrohalkası 110'un sentezi	46
3.3.10. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 111'in sentezi.....	47
3.3.11. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 112'nin sentezi.....	48
3.3.12. Çinko(II) katenat kompleksi 113'ün sentezi	49
3.3.13. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)ethanon (114)'ün sentezi.....	50
3.3.14. (<i>E</i>)-1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-bir (115)'in sentezi.....	51

3.3.15. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir (116)'nın sentezi.....	52
3.3.16. Dipirrin 117'nin sentezi.....	53
3.3.17. Dipirrin makrohalkası 118'in sentezi	54
3.3.18. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 119'un sentezi	55
3.3.19. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 120'nin sentezi	56
3.3.20. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etanol (121)'in sentezi	57
3.3.21. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etil 4-metilbenzensülfonat (122)'nin sentezi.....	57
3.3.22. 1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)etanon (123)'ün sentezi ..	58
3.3.23. (E)-1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)-3-fenilprop-2-en-1 -bir (124)'ün sentezi	59
3.3.24. 1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1 -bir (125)'in sentezi.....	60
3.3.25. Dipirrin 126'nin sentezi.....	61
3.3.26. Dipirrin makrohalkası 127'nin sentezi	62
3.3.27. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 128'in sentezi.....	63
3.3.28. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 129'un sentezi	64
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	66
4.1. Dipirrin 109'un sentezi.....	66
4.2. Dipirrin makrohalkası 110'un sentezi	67
4.3. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 111'in sentezi.....	68
4.4. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 112'nin sentezi	69
4.5. Çinko(II) katenat kompleksi 113'ün sentezi	70
4.6. Dipirrin 117'nin sentezi.....	71
4.7. Dipirrin makrohalkası 118'in sentezi	72
4.8. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 119'un sentezi	73
4.9. Çinko(II) dipirrinato 120'nin sentezi	74
4.10. Dipirrin 126'nin sentezi.....	75
4.11. Dipirrin makrohalkası 127'nin sentezi	76
4.12. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 128'in sentezi.....	77
4.13. Çinko(II) dipirrinato 129'un sentezi.....	78

5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	79
KAYNAKLAR	89
EKLER.....	93
EK 1.....	93
EK 2.....	121
EK 3.....	125
ÖZGEÇMİŞ	132



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

d	: Dublet
DCM	: Diklorometan
DDQ	: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DIPA	: Diizopropilamin
DMF	: Dimetilformamid
m	: Multiplet
NMP	: <i>N</i> -Metil-2-pirolidinon
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
ppm	: Milyonda bir kısım (Parts Per Million)
q	: Kuvartet
s	: Singlet
t	: Triplet
THF	: Tetrahidrofuran
BODIPY	: Bor-dipirrometen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dipirrometandan çıkılarak sentezlenebilen bazı yapılar.....	3
Şekil 2.2. Dipirrinlerin genel yapısı ve numaralandırma sistemi	4
Şekil 2.3. Dipirrin sentez yöntemleri	4
Şekil 2.4. Grignard reaktifi ile dipirrometan sentezi.....	5
Şekil 2.5. 2-Metiltiyo-pirol kullanılarak gerçekleştirilen dipirrometen sentezi.....	6
Şekil 2.6. Sübstitüe dipirrometen türevlerinin sentezi	6
Şekil 2.7. BODIPY dekompleksleşmesine dayalı dipirrin türevi sentezi	7
Şekil 2.8. Azadipirrinlerin genel yapısı	7
Şekil 2.9. Propargil uç gruplarına sahip azadipirrin türevi sentezi	8
Şekil 2.10. Tiyofen-sübstitüe azadipirrin ve aza-BODIPY türevlerinin sentezi.....	8
Şekil 2.11. Dimetildiaril azadipirrin sentezi	9
Şekil 2.12. Rothemund-tipi porfirin sentezinden elde edilen Zn(II) dipirrinato kompleksleri	10
Şekil 2.13. Cu(II) dipirrinato kompleksinde gözlenen yaklaşık tetrahedral geometri	11
Şekil 2.14. Ni(II) dipirrinato kompleksinde gözlenen yaklaşık tetrahedral geometri.....	11
Şekil 2.15. Co(III) dipirrinato kompleksinde gözlenen oktahedral geometri	12
Şekil 2.16. Ag(I) piridil ve Fe(III) dipirrinato koordinasyon polimerinin tekrar eden birimi	13
Şekil 2.17. Pd(II) dipirrinato kompleksi ve köprülü dimerik kompleksin sentezi.....	13
Şekil 2.18. Heteroleptik Cr(III) dipirrinato kompleksinde gözlenen oktahedral geometri.....	14
Şekil 2.19. Heteroleptik Cu(II) dipirrinato kompleksleri.....	15
Şekil 2.20. Floresans 35, 37 ve floresans olmayan 36 Zn(II) dipirrinato kompleksleri	16
Şekil 2.21. 2,2'-Alkoksikarbonildibenzo[2,3]dipirrin sentezi.....	17
Şekil 2.22. Dinaftilo[2,3]dipirrin sentezi	17
Şekil 2.23. ML ve ML ₂ tipi metal dipirrinato komplekslerinin sentezi	18
Şekil 2.24. Trifenilamin sübstitüe metal dipirrinato komplekslerinin sentezi	18
Şekil 2.25. Trifenilamin sübstitüe bis[metal dipirrinato] komplekslerinin sentezi.....	19

Şekil 2.26. İzindol esaslı metal azadipirrinato komplekslerinin sentezi.....	20
Şekil 2.27. Genel katenan yapısı.....	20
Şekil 2.28. Katenanların adlandırma sistemi	21
Şekil 2.29. Katenan ve rotaksan sentezinde kullanılan threading-stoppering temel yöntemi.....	21
Şekil 2.30. İstatiksel yaklaşımla [2]katenan sentezi	22
Şekil 2.31. Elektron donör/elektron akseptör π -istiflenmesi ile katenan sentezi.....	24
Şekil 2.32. Çok istasyonlu [2]katenan ve [3]katenan sentezi	25
Şekil 2.33. Blue box ve big blue box makrohalkaları.....	25
Şekil 2.34. [5]katenan (Olimpiadan) sentezi.....	26
Şekil 2.35. 1,5-dioksinaftalen türevi taç eter kullanarak [5]katenan ve [7]katenan sentezleri.....	27
Şekil 2.36. Hidrojen bağı yönlendirmesiyle gerçekleştirilen bir [2]katenan sentezi	28
Şekil 2.37. Olefin metatez reaksiyonu ile sentezlenen ilk rotaksan.....	29
Şekil 2.38. Olefin metatez reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirilen [2]katenan sentezi.....	29
Şekil 2.39. Metal-ligand etkileşimi yönlendirmeli ilk [2]katenat sentezi.....	31
Şekil 2.40. Metal-ligand yönlendirmeli halka kapanması olefin metatez reaksiyonu ile [2]katenat ve [2]katenand sentezi	32
Şekil 2.41. Makrohalka kullanılarak [2]katenat sentez veriminin artırılması.....	33
Şekil 2.42. Halka kapanması olefin metatezi ile gerçekleştirilen katenan sentezi için kullanılan iki temel yaklaşım	34
Şekil 2.43. Açık ML_2 tipi kompleks ile bir makrohalka-metal kompleksinin elde edilmesi	35
Şekil 2.44. Makrohalka kullanımı ile [2]katenat sentezi	36
Şekil 3.1. Trietilenglikolmonoallileter (102)'nin sentezi.....	39
Şekil 3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (103)'ün sentezi.....	40
Şekil 3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (104)'ün sentezi.....	40
Şekil 3.4. <i>N-t</i> -Bütoksikarbonilpirol (105)'in sentezi	41
Şekil 3.5. <i>N-t</i> -Bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (106)'nın sentezi.....	42
Şekil 3.6. <i>N-t</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 107 'nin sentezi	43
Şekil 3.7. 2-Arilpirol 108 'in sentezi	44

Şekil 3.8. Dipirrin 109 'un sentezi	45
Şekil 3.9. Dipirrin makrohalkası 110 'un sentezi	46
Şekil 3.10. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 111 'in sentezi	47
Şekil 3.11. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 112 'nin sentezi	48
Şekil 3.12. Çinko(II) katenat kompleksi 113 'ün sentezi.....	49
Şekil 3.13. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)ethanon (114)'ün sentezi	50
Şekil 3.14. (E)-1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-bir (115)'in sentezi.....	51
Şekil 3.15. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir (116)'nın sentezi.....	52
Şekil 3.16. Dipirrin 117 'nin sentezi.....	53
Şekil 3.17. Dipirrin makrohalkası 118 'in sentezi	54
Şekil 3.18. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 119 'un sentezi	55
Şekil 3.19. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 120 'nin sentezi	56
Şekil 3.20. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etanol (121)'in sentezi	57
Şekil 3.21. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etil 4-metilbenzensülfonat (122)'nin sentezi.....	57
Şekil 3.22. 1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)etanon (123)'ün sentezi.....	58
Şekil 3.23. (E)-1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)-3-fenilprop-2- en-1-bir (124)'ün sentezi.....	59
Şekil 3.24. 1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan -1-bir (125)'in sentezi.....	60
Şekil 3.25. Dipirrin 126 'nın sentezi.....	61
Şekil 3.26. Dipirrin makrohalkası 127 'nin sentezi	62
Şekil 3.27. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 128 'in sentezi	63
Şekil 3.28. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 129 'un sentezi	64
Şekil 5.1. (A) Dipirrin 109 , (B) çinko(II) dipirrinato kompleksi 112 , (C) çinko(II) katenat kompleksi 113 'ün ¹ H-NMR spektrumlarının (25°C, CDCl ₃ , 400 MHz) karıştırılması	79
Şekil 5.2. Dipirrin 109 'un absorpsiyon spektrumu.....	80
Şekil 5.3. Dipirrin makrohalkası 110 'nun absorpsiyon spektrumu	80

Şekil 5.4. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 111 'in absorpsiyon ve emisyon spektrumu	81
Şekil 5.5. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 112 'nin absorpsiyon spektrumu	82
Şekil 5.6. Çinko(II) katenat kompleksi 113 'ün absorpsiyon spektrumu	82
Şekil 5.7. Dipirrin 117 'nin absorpsiyon spektrumu.....	83
Şekil 5.8. Dipirrin makrohalkası 118 'in absorpsiyon spektrumu	84
Şekil 5.9. Çinko (II) dipirrin makrohalka kompleksi 119 'un absorpsiyon spektrumu ...	84
Şekil 5.10. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 120 'nin absorpsiyon spektrumu	85
Şekil 5.11. Dipirrin 126 'nın absorpsiyon spektrumu.....	86
Şekil 5.12. Dipirrin makrohalkası 127 'nin absorpsiyon spektrumu	86
Şekil 5.13. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi 128 'in absorpsiyon spektrumu ...	87
Şekil 5.14. Çinko(II) dipirrinato kompleksi 129 'un absorpsiyon spektrumu	88

1. GİRİŞ

Supramoleküler kimya; Nobel ödüllü Fransız kimyacı Jean-Marie Lehn tarafından ‘molekülün ötesindeki kimya’ ya da ‘moleküller arası etkileşimlerin ve molekül topluluklarının kimyası’ olarak tanımlanmaktadır. Supramoleküller (süper moleküller); elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları, π - π etkileşimleri, van der Waals etkileşimleri, dağılım kuvvetleri, hidrofobik ve solvofobik etkiler gibi non-kovalent etkileşimlerle bir arada tutulan molekül agregatlarıdır. Tersinir karakterdeki non-kovalent etkileşimler moleküller arası etkileşimleri oluştururken, non-kovalent etkileşimlerle birbirine bağlanarak molekül agregatlarını oluşturan türler ise moleküller ya da iyonlardır. Supramoleküler kimya multidisipliner bir araştırma alanıdır. Supramoleküler kimya kapsamında organik, anorganik, fiziksel ve analitik kimyadan yararlanılırken, biyolojik ve biyokimyasal bilgiler de sıklıkla kullanılmaktadır. Rotaksanlar, dendrimerler, daisy chain yapıları, katenanlar ve makrohalkalar gibi mekanik olarak içiçe geçmiş yapılar supramoleküler kimya ailesinin önemli üyeleridirler. Bu yapılar arasında yeralan katenanlar, makrohalkalar ve bunların metallerle yaptıkları kompleksler, hem fonksiyon hem de görsel bakımdan son derecede ilgi çekmektedirler. Bu tür karmaşık yapıların sentezi son derecede güç görünse de, yapılan çalışmalarla mümkün hale gelmiştir. Supramoleküler etkileşimlerin bir veya birkaçının birlikte işlev görmeleri sağlanarak ve uygun şablonların kullanımıyla yönlendirmeli pek çok sentez yöntemi günümüzde oldukça iyi bilinen güvenilir yöntemler olarak sentetik kimyacıların hizmetindedir. Bu tür kompleks supramoleküller özellikle nanokimya alanında cihaz uygulamalarına sahip olabilecek ilginç adaylar arasında yer almaktadırlar. Katenanlar eşsiz bir estetik görünüme sahip olmalarının yanı sıra, yeni nanomateryallerin öncüleri olmaları ve ilginç fiziksel özellikleriyle kimya alanında yeni gelişmelere yol açabilecek yapılardır. Olefin metatez reaksiyonu, son yıllarda sentetik kimyada çok sıklıkla kullanılan termodinamik kontrollü bir reaksiyondur. Olefin metatez reaksiyonu, rutenyum esaslı katalizörlerin kullanıldığı, zincir uçlarından bir halka oluşturacak şekilde bağlanmada iyi bilinen ve dinamik bir kovalent sentez yöntemidir. Bu reaksiyon termodinamik kontrollü bir reaksiyon olduğundan, reaksiyon sonucunda termodinamik olarak en kararlı ürünlerin oluşumuna

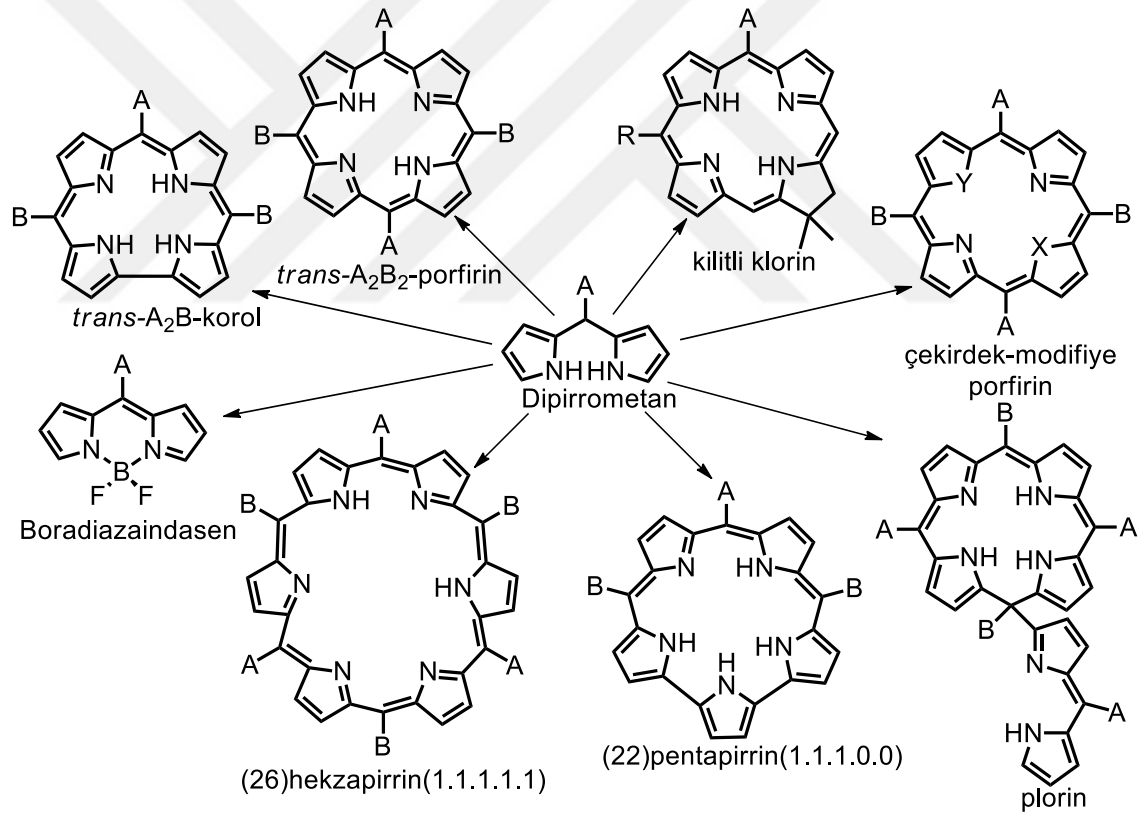
doğru dengenin kaymasıyla ilerlemektedir. Bu tez çalışmasında olefin uç gruplarına sahip dipirrin ve azadipirrin türevleri sentezlenerek, bu türevlerden metal dipirrinato kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu yapılar olefin metatez reaksiyonu kullanılarak makrohalkaların ve daha önce grubumuzda sentezlenen bir metal içeren katenatın çok daha yüksek verimlerle elde edilmesinde kullanılmıştır (Esra Tuner Y.L. tez çalışması). Ayrıca sentezlenen makrohalkalar metal komplekslerine dönüştürülmeye de çalışılmıştır. Elde edilen tüm yapıların fotofiziksel özellikleri belirlenmiştir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

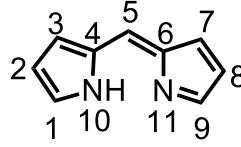
2.1. Literatür Özeti

Dipirrinler ve dipirranlar korollerin, klorinlerin, kaliks(4)pirollerin, porfodimetanların, BODIPY olarak bilinen floresan boyar maddelerin ve dipirrinato komplekslerinin sentezlerinde yapı bloğu olarak kullanılmaları nedeniyle üzerlerinde çok sayıda araştırma yapılan önemli bileşiklerdir (Şekil 2.1) (Gryko *et al.* 2012).



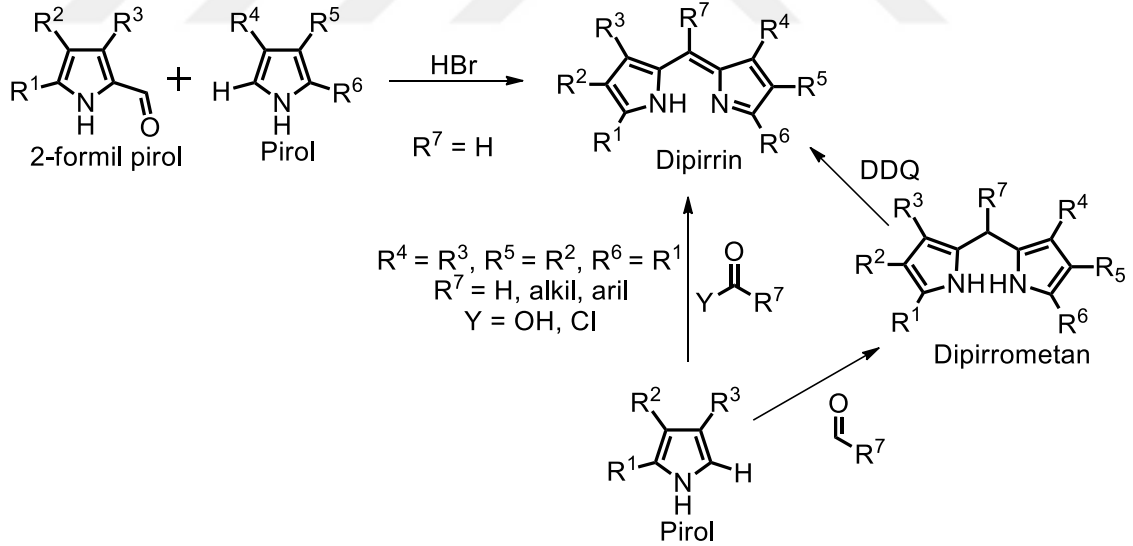
Şekil 2.1. Dipirrometandan çıkılarak sentezlenebilen bazı yapılar

Dipirrin kimyası uzun bir tarihsel gelişim sürecine sahiptir. Dipirrinlerin genel yapısı ve numaralandırma yöntemi Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Dipirrinlerin genel yapısı ve numaralandırma sistemi

Dipirrinlerin yapı taşları kimyaları çok iyi bilinen pirollerdir. Pirollar ve yapı bloğu olarak kullanıldıkları porfirinlerin kimyasıyla ilgili ilk çalışmalar Hans Fischer tarafından başlatılmıştır. Dipirrinlerin sentezi için kullanılan ilk yöntem, 2-formil pirolün asit katalizörlüğünde (HBr veya POCl_3), 2-pozisyonunda herhangi bir süstitüent içermeyen bir başka pirolle kondenzasyon reaksiyonudur (Şekil 2.3) (Arsenault *et al.* 1960). Kondenzasyona dayalı diğer bir yöntem ise, pirolün iki eşdeğer karboksilik asit veya asit halojenürüyle reaksiyona sokulmasıyla 5-süstitüe dipirrinlerin elde edilmesidir (Wood and Thompson 2007).

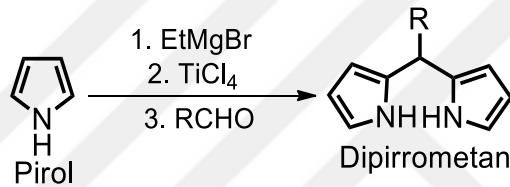


Şekil 2.3. Dipirrin sentez yöntemleri

Dipirrometan türevlerinin 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinin (DDQ) veya daha ılıman olan *p*-kloranil gibi bir yükseltgenle yükseltgenmeleri sonucunda tekabül eden

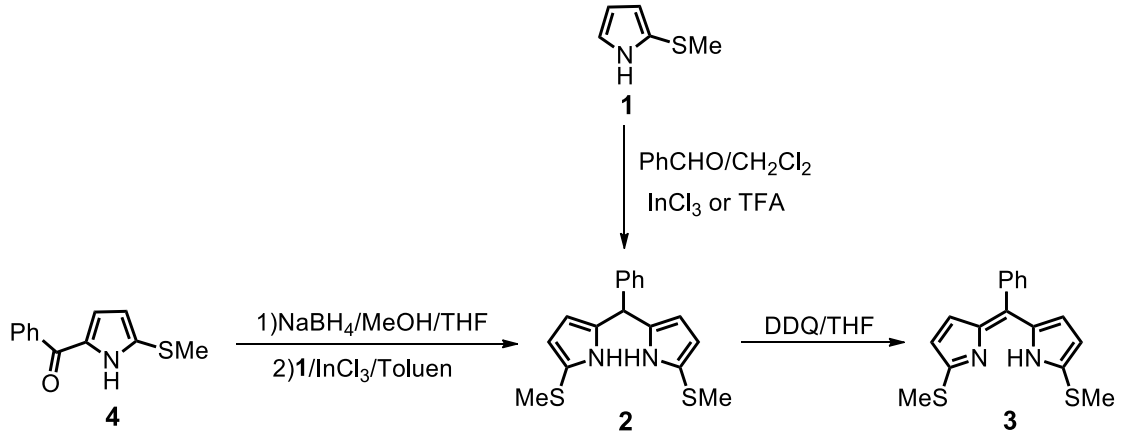
dipirrinlerin sentezi, son yıllarda bu alanda yapılan en önemli buluşlardan birisi olmuş ve sentetik repertuarı büyük ölçüde geliştirilmiştir (Wood and Thompson 2007).

1980 yılında porfirin sentezi için ılıman metodların geliştirilmesi, *meso*-süstitüe porfirinlerin regioselektif sentezlerinde ve dipirrin sentezinde büyük ilgi uyandırmıştır. Bu anlamda ilk yaklaşımlardan birisini öneren Casiraghi ve arkadaşları $TiCl_4$ varlığında pirol-magnezyum tuzlarını, aldehit türevi şekerlerle reaksiyona sokarak, %60 verimle dipirrin türevlerini elde etmişlerdir (Şekil 2.4) (Casiraghi *et al.* 1992).



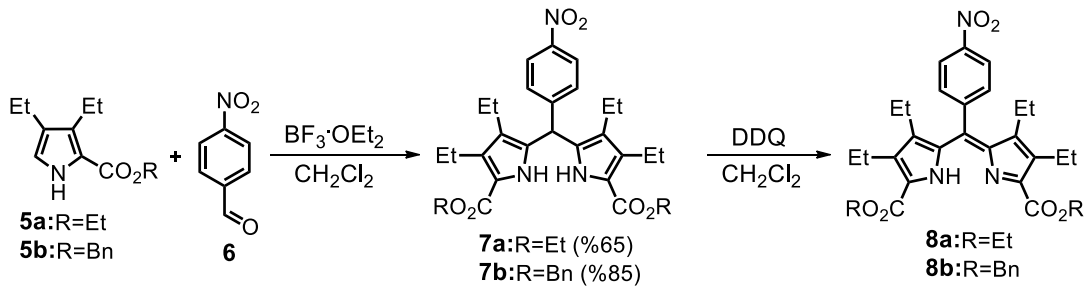
Şekil 2.4. Grignard reaktifi ile dipirrometan sentezi

2-Metiltiyo-pirol **1** ile benzaldehitin asit katalizörlüğünde reaksiyonu sonucu ılıman verimlerle *meso*-süstitüe dipirrometan **2**'nin olduğu gözlemlenmiştir. *N*-Karmaşık ürün ile istenen dipirrometan arasındaki regioselektif seçiciliği en iyi bir Lewis asiti olan indiyum klorür sağlamaktadır. (Şekil 2.5) (Laha *et al.* 2003). Yapılan çalışmalar sonucunda 2-metiltiyo-pirol **1** ve bileşik **4**'ün biraraya gelerek *meso*-süstitüe dipirrometan **2**'yi oluşturabildiği gözlemlenmiştir. Oluşan dipirrometan **2**'nin DDQ ile yükseltgenmesi sonucunda *meso*-süstitüe dipirrometan **3**'ün sentezi mümkün olmuştur. (Şekil 2.5) (Jolicoeur *et al.* 2006).



Şekil 2.5. 2-Metiltiyo-pirol kullanılarak gerçekleştirilen dipirrometen sentezi

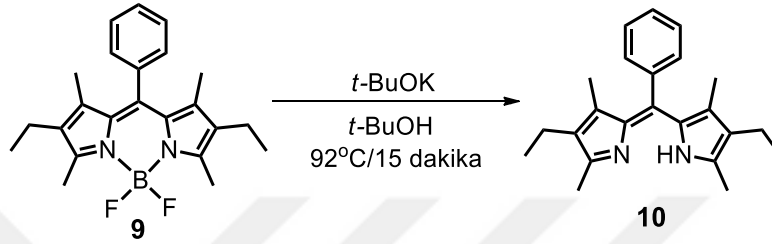
Montalban ve çalışma arkadaşları diklorometan içerisinde 2 eşdeğer trisüstitüe pirol 5 ile 1 eşdeğer *p*-nitrobenzaldehit 6'yı 0.5 eşdeğer bor triflorür dietileterat varlığında reaksiyona sokarak %65 ve %85 verimlerle dipirrometan türevleri 7a ve 7b'yi elde etmişlerdir. Dipirrometan türevi 7a ve 7b DDQ ile yükseltgenerek dipirrometen türevi 8a ve 8b elde edilmiştir. Elde edilen dipirrometen türevi 8a ve 8b daha sonra BODIPY kompleksine dönüştürülmüştür (Şekil 2.6) (Montalban *et al.* 2014)



Şekil 2.6. Süstitüe dipirrometen türevlerinin sentezi

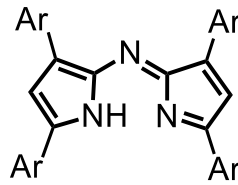
Crawford ve Thompson tarafından 85°C'de BODIPY 9, *t*-bütanol içerisinde potasyum *t*-bütoksit ile 1 gün süreyle reaksiyona sokularak %23 verimle dipirrin 10 elde edilmiştir. Bu yöntem esasen BODIPY türevlerindeki BF₂ köprüsünü koruyucu grup olarak kullandıktan sonra uzaklaştırarak dipirrin yapıların açığa çıkarılmasını sağlamaktadır. Düşük verimle gerçekleşen reaksiyonun verimini arttırmak için aynı reaksiyon başka

şartlarda da gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon mikrodalga reaktörde 92°C’de, 15 dakika süreyle gerçekleştirdiğinde %92 verimle dipirrin **10** elde edilebilmiştir. Bu yöntem daha sonra birçok BODIPY türevinden dipirrin elde edilmesinde kullanılmıştır (Şekil 2.7) (Crawford and Thompson 2010).



Şekil 2.7. BODIPY dekompleksleşmesine dayalı dipirrin türevi sentezi

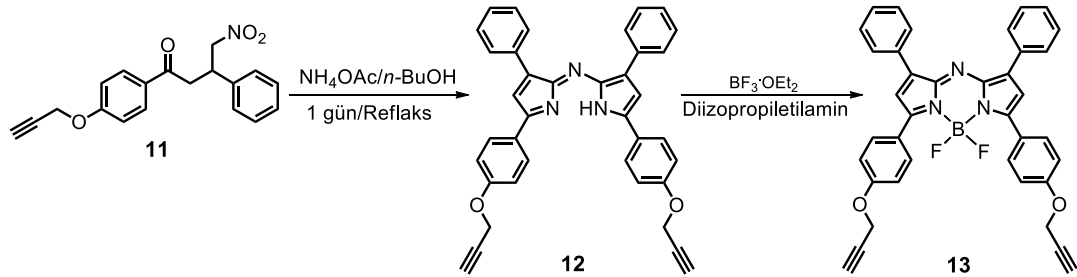
Yukarıda verilen örneklerden görüleceği gibi, dipirrinlerin oldukça iyi bilinen ve gelişmiş bir kimyaya sahip olan pirollardan elde edilmeleri, çok değişik dipirrinlerin sentezini mümkün kılmaktadır. Dipirrin yapısında bulunan meten köprüsünün azot atomuyla yer değiştirmesiyle azadipirrin olarak adlandırılan yeni bir dipirrin türevi elde edilmiştir (Wood and Thompson 2007). Azadipirrinlerin genel yapısı Şekil 2.8’de görülmektedir.



Şekil 2.8. Azadipirrinlerin genel yapısı

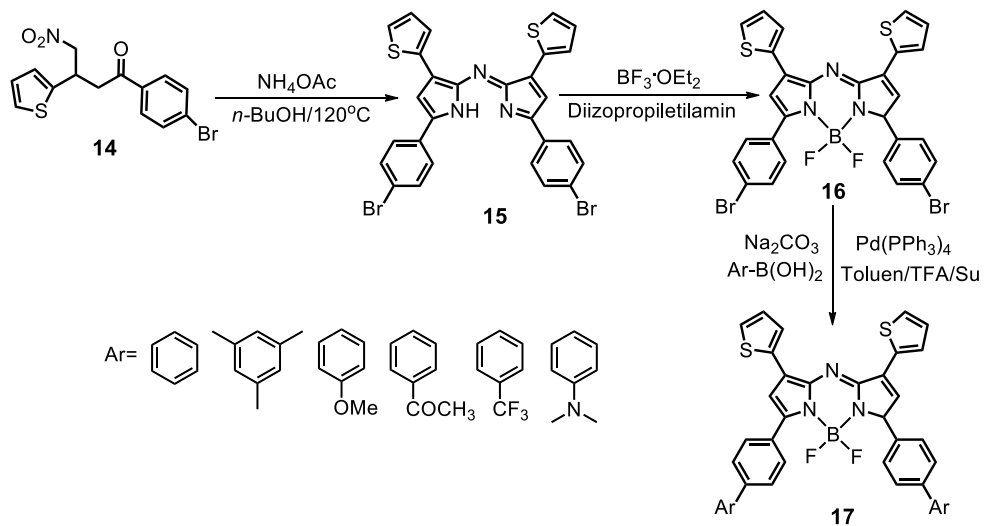
Guo ve çalışma arkadaşları tarafından bileşik **11** butanol varlığında amonyum asetat ile reaksiyona sokularak %25 verimle azadipirrin türevi **12** elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen azadipirrin türevi **12** aza-BODIPY türevi **13**’e dönüştürülmüştür. Elde edilen aza-BODIPY türevinin fotofiziksel özellikleri de incelenmiştir. Azadipirrinler ve aza-BODIPY kompleksleri yüksek absorbans değerleri ve güçlü floresans özellikleri

nedeniyle enerji transferi sistemleri ve güneş pilleri gibi uygulamalarda büyük ilgi çekmektedir (Şekil 2.9) (Guo *et al.* 2014).



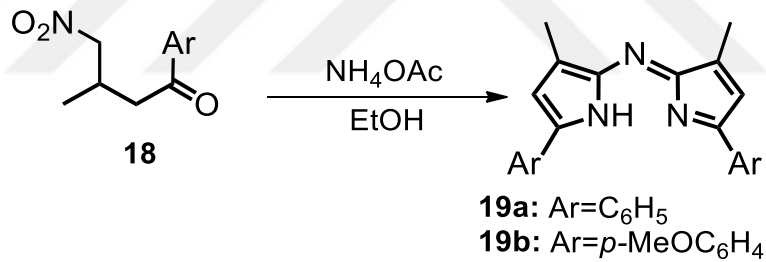
Şekil 2.9. Propargil uç gruplarına sahip azadipirrin türevi sentezi

Khan ve çalışma arkadaşları tarafından bileşik **14**, butanol varlığında 120°C'ye ısıtılıp amonyum asetat ile reaksiyona sokularak azadipirrin türevi **15** elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen azadipirrin türevi **15** aza-BODIPY **16**'ya dönüştürülmüş ve bu bileşik de Suzuki-Miyaura koşullarında reaksiyona sokularak organik elektronik uygulamalarında kullanılabilecek farklı aza-BODIPY türevleri **17** sentezlenmiştir (Şekil 2.10) (Khan *et al.* 2014).



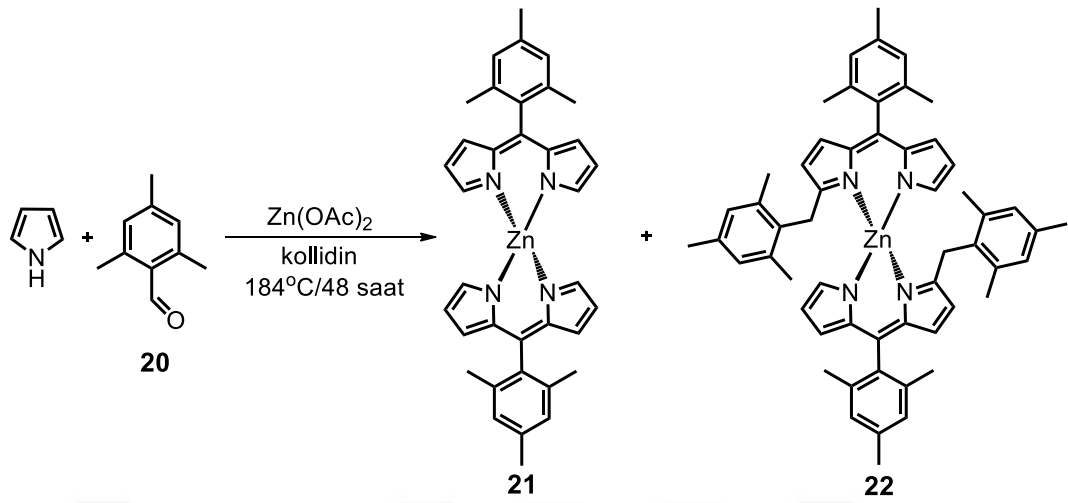
Şekil 2.10. Tiyofen-sübstitüe azadipirrin ve aza-BODIPY türevlerinin sentezi

Wu ve çalışma arkadaşları tarafından 3-metil-4-nitro-1-arilbütan-1-on **18** etanol içerisinde çözünmüş amonyum asetat ile reaksiyona sokularak 3,3-dimetildiarilazadipirrometen **19a** %17 verimle elde edilmiştir. Aynı şartlarda aril grubu değiştirilerek reaksiyon gerçekleştirildiğinde dimetildiarilazadipirrometen **19b** %19 verimle elde edilmiştir. Bu çalışmada farklı azadipirrin türevleri sentezlenmeye çalışılmış ve sentezi gerçekleştirilen azadipirrin türevleri aza-BODIPY komplekslerine dönüştürülmüştür ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak sulu ve organik çözücülerde yakın kızılötesi bölgede (NIR) mükemmel fotofiziksel özelliklere sahip olduğu gözlenen 3,3'-dimetil-5,5'-diarildipirrometenin BODIPY kompleksi sentezi ilk kez gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu gelişmeyle literatürde 5,5'-diarildipirrometen sentezi hakkındaki karışıklıklar açığa kavuşturulmuş, daha farklı süstitüe 5,5'-diarildipirrometenlerin sentezine de ışık tutulmuştur (Şekil 2.11) (Wu and O'Shea 2013).



Şekil 2.11. Dimetildiaril azadipirrin sentezi

Rothemund kondenzasyon şartları kullanılarak gerçekleştirilen porfirin sentezinde dipirrinato metal komplekslerinin yan ürün olarak elde edilebildikleri bilinmektedir (Wood and Thompson 2007). Rothemund tipi porfirin sentezinde pirol ve 1.06 eşdeğer **20**'nin 0.4 eşdeğer çinko asetat varlığında reaksiyonu sonucu elde edilen iki metal dipirrinato kompleksi **21** ve **22** buna örnek olarak gösterilebilir (Şekil 2.12) (Marchon *et al.* 1987). Ayrıca porfirin sentezinde kullanılan 2-klorobenzaldehit, 2,6-diklorobenzaldehit, 2-asetoksibenzaldehit ve mesitaldehitin Zn(II) dipirrinato kompleksi verdikleri gösterilmiştir (Wood and Thompson 2007).

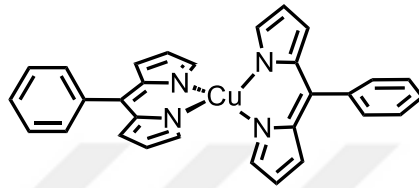


Şekil 2.12. Rothemund-tipi porfirin sentezinden elde edilen Zn(II) dipirrinato kompleksleri

Monoanyonik ve bidentat özellikteki dipirrin ligandları, çok çeşitli kompleksler oluşturabilmektedirler. Yüksek floresans verimi, güçlü ışık absorpsiyonu ve mükemmel fotokararlılık özelliklerinden dolayı 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) en iyi bilinen dipirrin kompleksidir. Dipirrinler deprotonasyona uğratıldıktan sonra metal iyonları varlığında genellikle nötral homoleptik kompleksler (iki veya daha fazla aynı dipirrin ligandı ve bir metal merkezinden oluşan) oluşturabilmektedirler. Bu tip kompleksler Mg(II), Ca(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Fe (II), Fe (III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ga(II), Rh(II), Hg(II), Tl(I) ve Tl(III) gibi metal iyonlarıyla oluşturabilirler (Wood and Thompson 2007). Azadipirrinler de deprotonasyona uğratıldıktan sonra Ag(I), Co(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) gibi metal iyonlarıyla dipirrinato kompleksleri oluşturabilirler (Gresser *et al.* 2011). Metal dipirrinato komplekslerinin bazıları floresans özelliğe sahip kararlı ve nötral homoleptik komplekslerdir. Metal dipirrinato komplekslerinin BODIPY'den daha zayıf floresans özellik göstermeleri bir dezavantaj olsa da, dipirrinato komplekslerinin birçok supramolekülün sentezinde kullanılıyor olmaları önemli bir özelliktir (Kusaka *et al.* 2012).

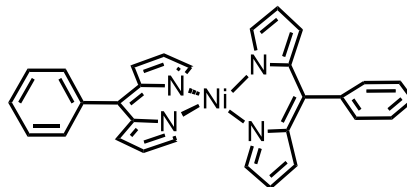
Dipirrin metal komplekslerinin geometrisi dipirrin ligandlarının 1 ve 9 pozisyonlarında yeralan H gibi küçük atomlar da dahil olmak üzere süstitüe grupların sterik

etkileşimlerine dayalıdır. Sübstitüe gruplar metal komplekslerin kare düzlemsel olmayan bir geometri tercih etmelerine sebep olur. Örneğin 5-fenildipirrin ve 0.4 eşdeğer Cu(II) metal iyonunun oluşturduğu dipirrinato kompleksi incelendiğinde bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olan bir homoleptik kompleks olduğu görülmektedir (Şekil 2.13) (Elder and Penfold 1969).



Şekil 2.13. Cu(II) dipirrinato kompleksinde gözlenen yaklaşık tetrahedral geometri

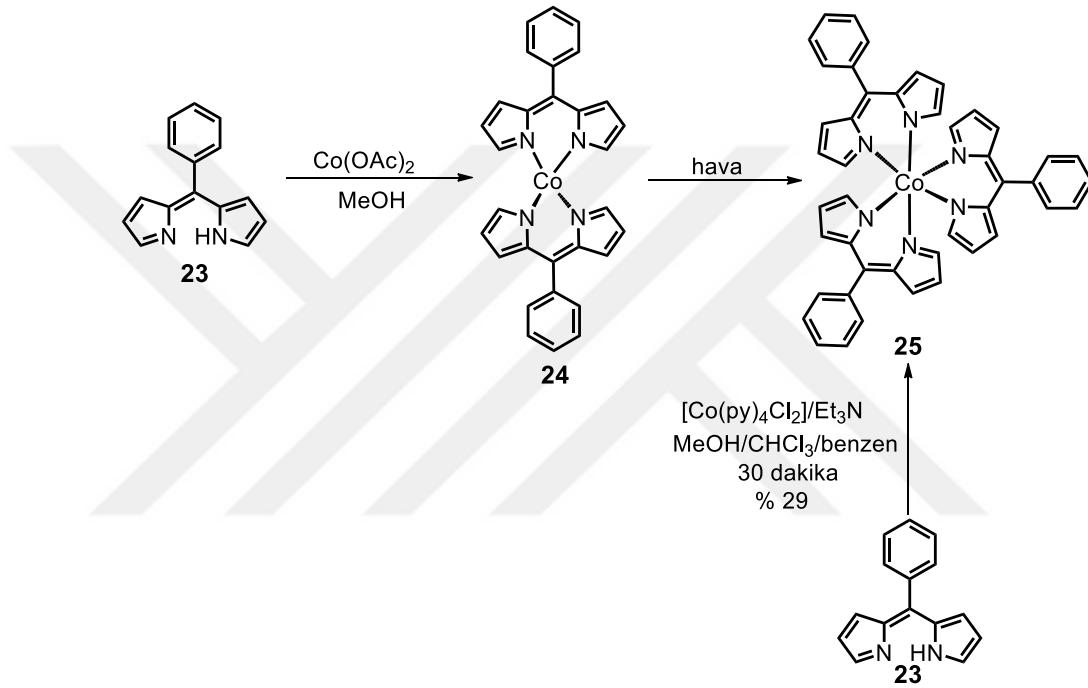
5-Fenildipirrin ve Ni(II) iyonunun oluşturduğu dipirrinato kompleksinin de tetrahedral geometriye sahip homoleptik bir kompleks olduğu görülmektedir. Cu(II) ve Ni(II) dipirrinato kompleksinde gözlenen tetrahedral geometri, normalde bu komplekslerinde gözlenen bir geometri değildir. Ayrıca Ni(II) komplekslerinin düşük spin kompleksleri oldukları da bulunmuştur. Bu da oluşan türlerin NMR spektroskopisiyle izlenebilmesine olanak vermesi bakımından çok önemlidir (Şekil 2.14) (Elder and Penfold 1969; Cotton *et al.* 1970).



Şekil 2.14. Ni(II) dipirrinato kompleksinde gözlenen yaklaşık tetrahedral geometri

Sübstitüe dipirrin ligandları oluşturdukları metal dipirrinato komplekslerinde kare düzlemsel bir geometri yerine tetrahedral geometri tercih edebilecekleri gibi oktahedral geometriyi de tercih edebilirler. Örneğin 5-fenildipirrin **23**'ün Co(II) iyonuyla oluşturduğu dipirrinato kompleksi **24** incelendiğinde bozulmuş tetrahedral geometriye

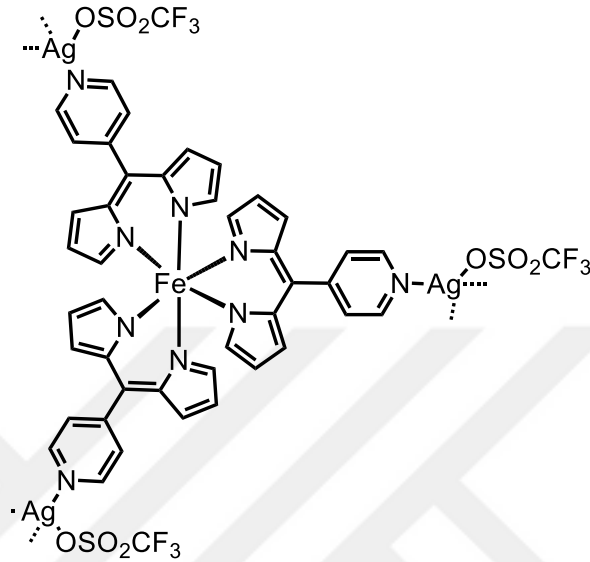
sahip olduğu fakat bu kompleksin oktahedral geometriye sahip tris(dipirrinato)Co(III) kompleksi **25**'e dönüştüğü bulunmuştur. Ayrıca 5-fenildipirrin **23** ve Co(III) tuzlarının metanol ve kloroform çözgen karışımında doğrudan oktahedral geometriye sahip tris(dipirrinato)Co(III) kompleksi **25**'i oluşturduğu da gözlemlenmektedir (Şekil 2.15) (Brückner *et al.* 1997).



Şekil 2.15. Co(III) dipirrinato kompleksinde gözlenen oktahedral geometri

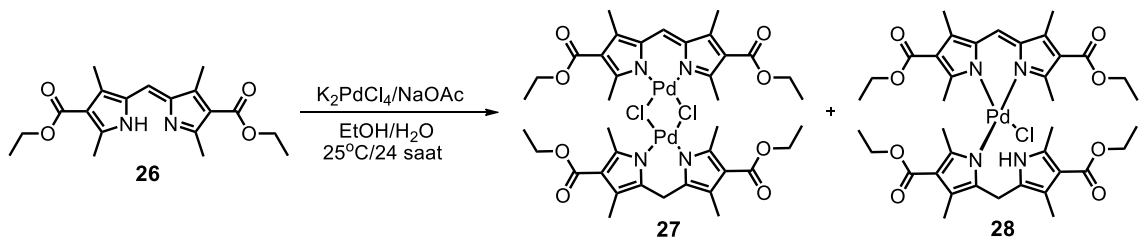
5-Fenildipirrinin Fe(III) iyonuyla oluşturduğu dipirrinato kompleksi incelendiğinde de oktahedral geometriye sahip tris(dipirrinato) kompleksi oluşturduğu gözlemlenmektedir (Cohen *et al.* 2002). 5-(4-Piridil)dipirrinin trimerik Co(III) ve Fe(III) dipirrinato kompleksleri Ag(I) tuzları varlığında heterometalik-organik yapılara dönüşmektedir. X-ışını kristalografisi, Şekil 2.16'da görülen genişlemiş yapıda üç tane piridil ligandına koordine olmuş Ag(I) iyonlarının varlığını ortaya koymaktadır. Dipirrinato ligandları kullanılarak sentezi gerçekleştirilen böyle ağların optik, manyetik ve floresans özelliklere sahip gözenekli yapıların sentezini mümkün kılacakları düşünülmektedir. Dahası, merkezdeki metal iyonunun sahip olduğu oktahedral geometri genişlemiş

homokiral yapıların sentezlenmesine de fırsat vermektedir (Şekil 2.16) (Halper *et al.* 2006).



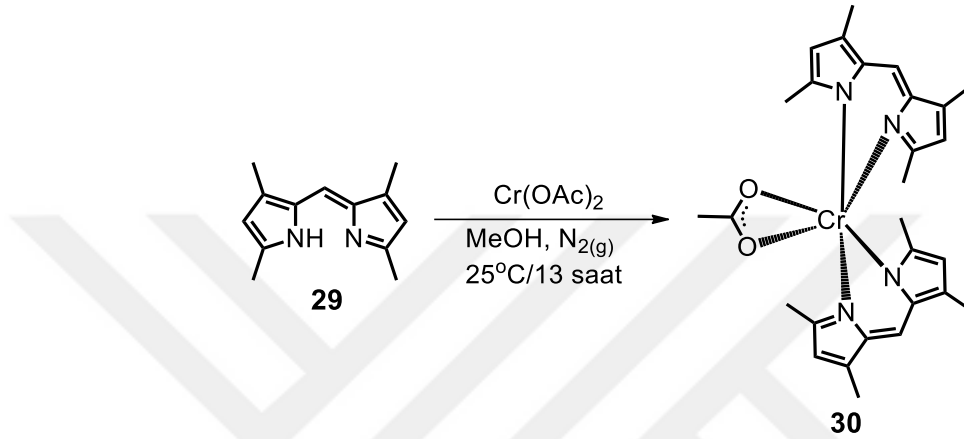
Şekil 2.16. Ag(I) piridil ve Fe(III) dipirrinato koordinasyon polimerinin tekrar eden birimi

1 ve 9 pozisyonlarından süstitüe olmuş dipirrin ligandları tetrahedral ve oktahedral geometriye zorlanmış homoleptik kompleksler oluşturabildikleri gibi heteroleptik kompleksler de (iki veya daha fazla farklı dipirrin ligandı ve bir metal merkezinden oluşan) oluşturabilirler. Örneğin dipirrin **26**'nın paladyum(II) ile sodyum asetat varlığında reaksiyonu sonucu köprülü dimerik kompleks **27** ve heteroleptik dipirrinato kompleksi **28** elde edilmiştir (Şekil 2.17) (March *et al.* 1972).



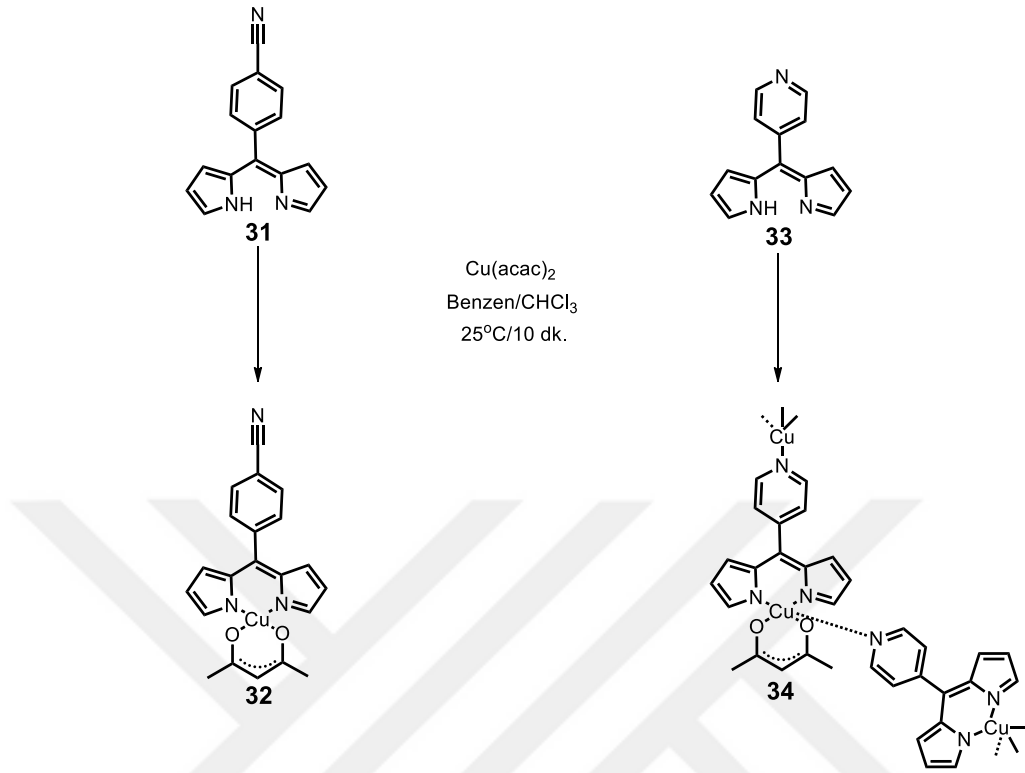
Şekil 2.17. Pd(II) dipirrinato kompleksi ve köprülü dimerik kompleksin sentezi

Dipirrin **29** ile krom asetatın metanol varlığında reaksiyonu sonucu oktahedral geometriye sahip heteroleptik Cr(III) dipirrinato kompleksi oluşmaktadır. Cr(II) iyonu ile in-situ oksidasyonu gerçekleştirildiğinde oktahedral geometriye sahip Cr(III) dipirrinato kompleksi elde edilmektedir (Şekil 2.18) (Murakami *et al.* 1972).



Şekil 2.18. Heteroleptik Cr(III) dipirrinato kompleksinde gözlenen oktahedral geometri

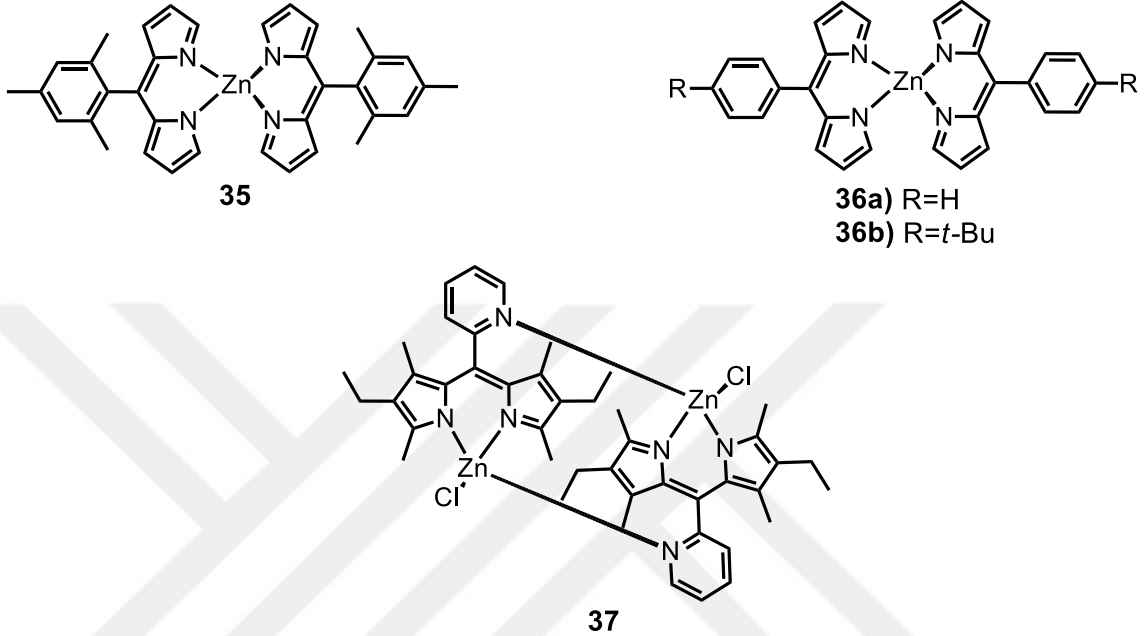
Heteroleptik dipirrinato komplekslerinin sentezine gösterilen ilgi koordinasyon polimerlerinin ve uzatılmış ağların sentezinde oldukça etkili olmuştur. Cu(II) iyonunun oluşturduğu homoleptik komplekslerin sentezi 0.4 eşdeğer metal tuzu kullanıldığında gerçekleşmektedir (Halper *et al.* 2004). Heteroleptik komplekslerin stokiyometrik olarak daha fazla metal tuzu kullanıldığında oluşması daha olasıdır. 1,9-Pozisyonlarında süstitüe dipirrin ligandlarının aksine metal merkeziyle sterik olarak bağlantısız asetilasetonato ligandları (acac) ve hekzafloro türevi (hfac) ligandlar heteroleptik dipirrinato komplekslerin oluşumunda mükemmeldirler (Şekil 2.19) (Halper and Cohen 2004). Cu(II) ve Pd(II) metal iyonlarıyla oluşan bu tip heteroleptik kompleksler kare düzlemsel koordinasyon geometrisine sahiptirler ve uzatılmış ağların sentezinde sıklıkla kullanılırlar.



Şekil 2.19. Heteroleptik Cu(II) dipirrinato kompleksleri

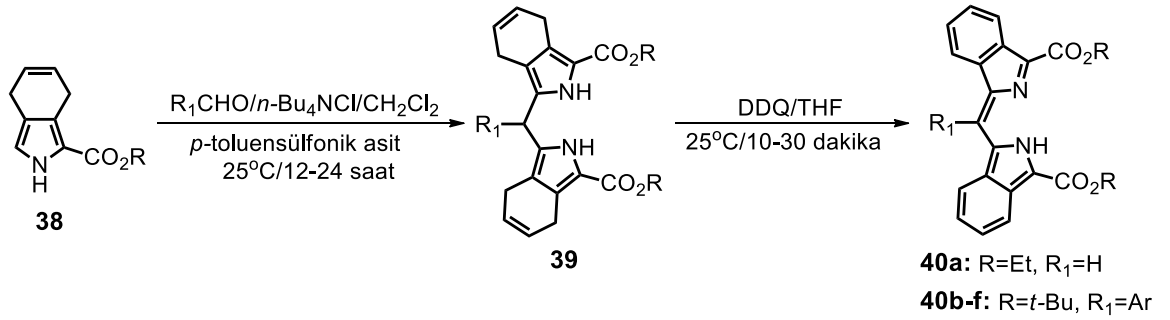
Uzun süre homoleptik dipirrinato metal komplekslerinin boron-dipirrinato komplekslerinin aksine floresans özellikte olmadıkları düşünülmüştür. 5-Mesitildipirrin ligandlarından oluşan Zn(II) dipirrinato kompleksi **35**'in nanosaniyeler seviyesindeki yaşam ömrü değerleriyle floresan özellikte olduğu bulunmuştur (Sazanovich *et al.* 2004). 5-Fenil ve 5-(4-*tert*-bütilfenil) süstitüe dipirrin ligandlarından oluşan Zn(II) dipirrinato kompleksi **36a** ve **36b**'nin oldukça zayıf bir emisyonu sahip oldukları gözlemlenmiştir (Thoi *et al.* 2006). Muhtemelen Zn(II) dipirrinato kompleksi **35**'in mesitil gruplarının 2,6-metil grupları dönmeyi engelleyerek kompleksin floresans özelliğini arttırmaktadırlar. Görünür bölgede sahip olunan absorpsiyon ve floresans özellikleri bu komplekslerin ışık hasat edebilen sistemlerin uygulamalarında kullanılmalarına katkı sağlamaktadır. Dahası dipirrinlerin self-assembly yapabilme özellikleri ışık hasat edebilen dipirrinato komplekslerinin sentezi için önemlidir. **35** nolu dipirrinato ligandının galyum(III) ve indiyum(III) kompleksleri ise daha az şiddette floresans özelliktedir (Wood and Thompson 2007). 5-(2-Piridil)dipirrin liganlarının çinko klorür ile oluşturdukları siklik dimer yapıdaki kompleks **37**, yapısında bulunan

piridil gruplarının Zn(II) merkeziyle yaptığı kompleksleşmenin engellediği rotasyonun bir sonucu olarak floresans özelliğe sahiptir (Şekil 2.20) (Sutton *et al.* 2004).



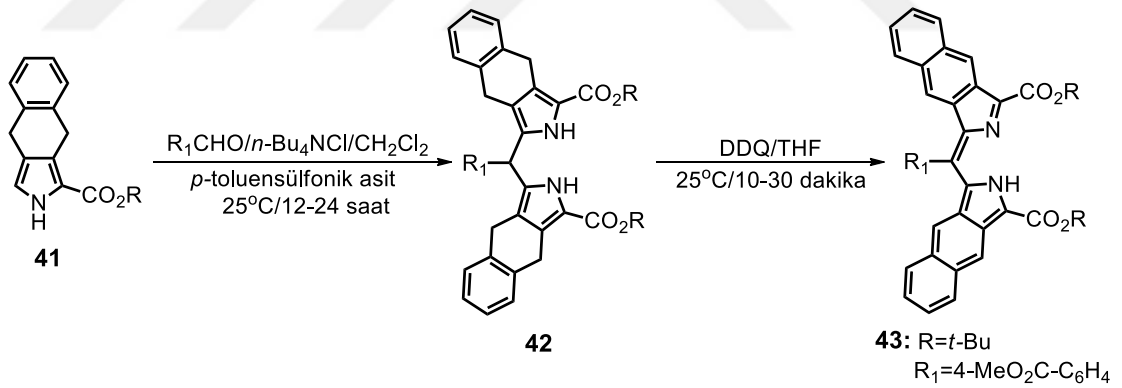
Şekil 2.20. Floresans **35**, **37** ve floresans olmayan **36** Zn(II) dipirrinato kompleksleri

Filatov ve çalışma arkadaşları bileşik **38** ile $R_1\text{CHO}$ ve tetrabütilamonyum klorürü *p*-toluensülfonik asit varlığında reaksiyona sokarak bileşik **39**'un sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bileşik **39** 3 eşdeğer DDQ ile reaksiyona sokularak 2,2'-alkoksikarbonildibenzo[2,3]dipirrin **40** sentezlenebilmiştir. Sentez gerçekleştirilirken R_1 grubu değiştirilerek, değişen verimlerle farklı dipirrin türevleri sentezlenmiştir. (**40a**: %93; **40b**: $R_1=3,5\text{-}t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$, %88; **40c**: $R_1=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, %92; **40d**: $R_1=4\text{-MeO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$, %87; **40e**: $R_1=3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, %84; **40f**: $R_1=2\text{-thienil}$, %82) (Şekil 2.21) (Filatov *et al.* 2010).



Şekil 2.21. 2,2'-Alkoksikarbonildibenzo[2,3]dipirrin sentezi

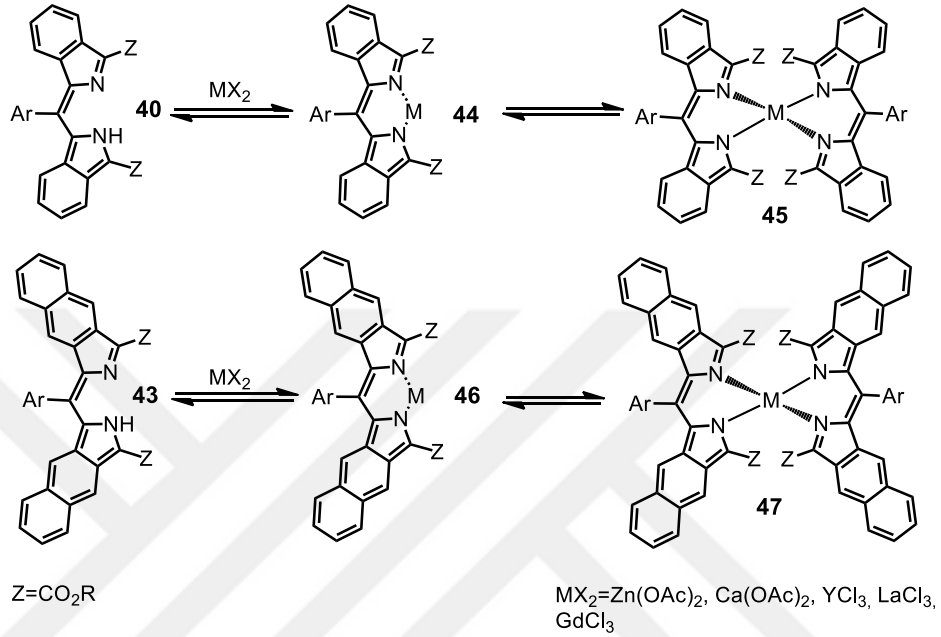
Filatov ve çalışma arkadaşları bu defa bileşik **41**'i R₁CHO ve tetrabütilamonyum klorürü *p*-toluensülfonik asit varlığında reaksiyona sokarak dipirrometan **42**'nin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Dipirrometan **42**'yi 3 eşdeğer DDQ ile THF varlığında reaksiyona sokarak dinaftilo[2,3]dipirrin **43** sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.22) (Filatov *et al.* 2010).



Şekil 2.22. Dinaftilo[2,3]dipirrin sentezi

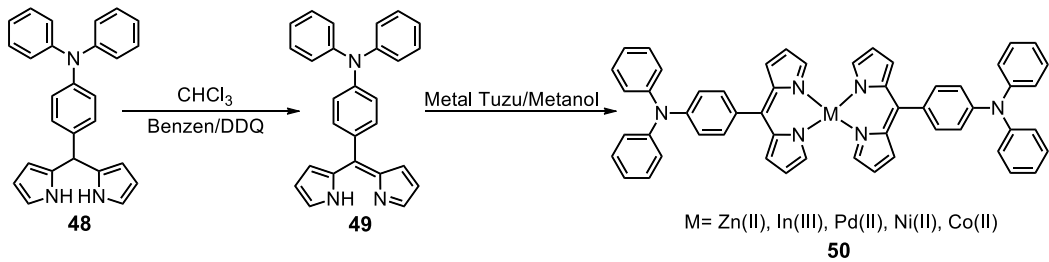
Filatov ve çalışma arkadaşları sentezini gerçekleştirdikleri alkoksikarbonildibenzo [2,3]dipirrin **40** ve dinaftilo[2,3]dipirrin **41**'i farklı metal iyonlarıyla reaksiyona sokarak metal kompleksleri **44** ve **46** ve metal dipirrinato kompleksleri **45** ve **47**'yi elde etmişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen bu yapıların fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve floresans özellikte oldukları bulunmuştur. Floresans özelliklerinden dolayı bu yapılar

biyomedikal görüntüleme ve algılama sistemlerinde, elektro-optikal malzemelerde, ışıklı ağların yapımında kullanılmaktadır (Şekil 2.23) (Filatov *et al.* 2010).



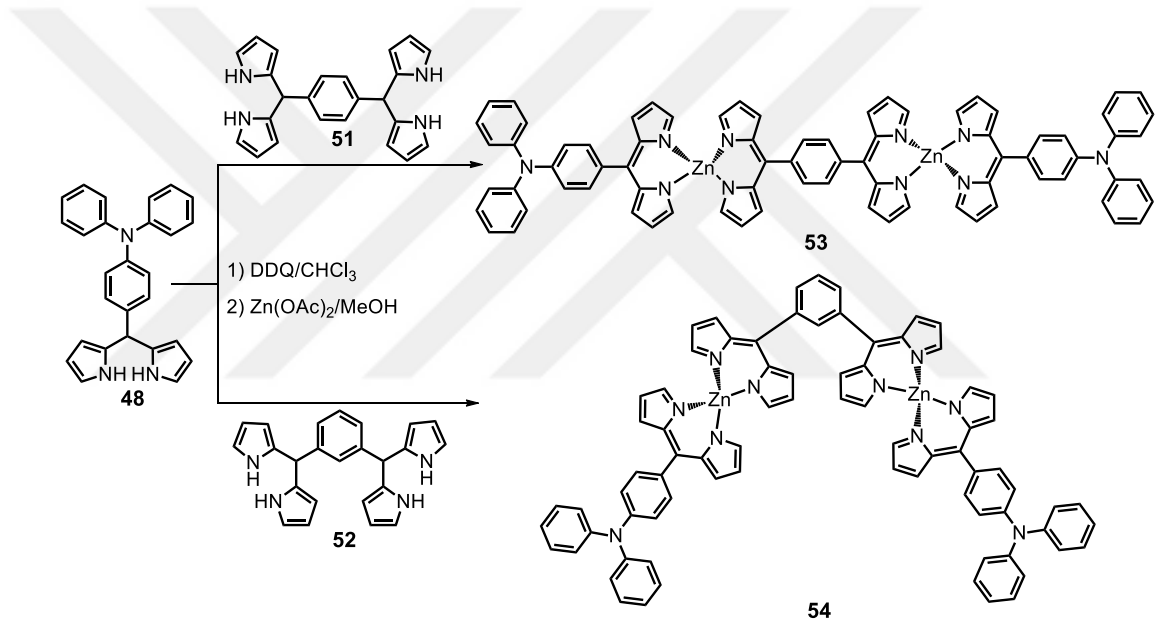
Şekil 2.23. ML ve ML_2 tipi metal dipirrinato komplekslerinin sentezi

Das ve Gupta tarafından trifenilaminodipirran **48** benzen içerisindeki DDQ ve kloroform varlığında reaksiyona sokularak saflaştırma işlemine gerek duyulmaksızın dipirrin türevi **49** elde edilmiştir. Elde edilen dipirrin türevi **49** metanol içerisinde çözülmüş $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{In}(\text{III})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{II})$ tuzlarıyla oda sıcaklığında bir gün süreyle reaksiyona sokularak tek çekirdekli metal dipirrinato kompleksleri **50** sentezlenmiştir (Şekil 2.24) (Das and Gupta 2015).



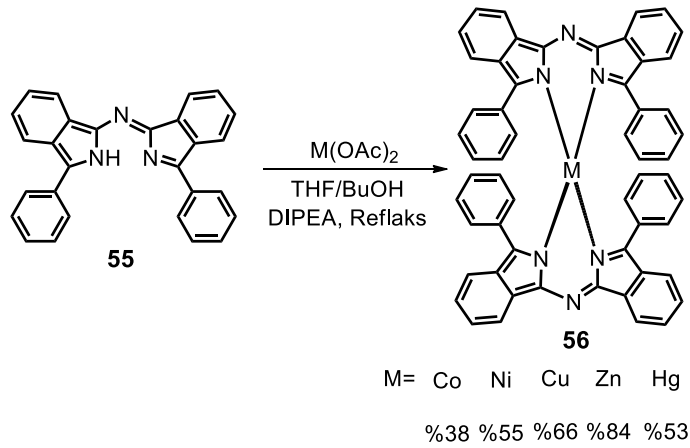
Şekil 2.24. Trifenilamin süstitüe metal dipirrinato komplekslerinin sentezi

Das ve Gupta tarafından elde edilen dipirrometan türevi **48**'in DDQ ile reaksiyonu sonucu elde edilen dipirrin türevi **49**, bileşik **51** ile çinko asetat varlığında reaksiyona sokularak dipirrinato türevi **53** sentezlenmiştir. Elde edilen dipirrin türevi **49**, bileşik **52** ile çinko asetat varlığında reaksiyona sokularak dipirrinato türevi **54** sentezlenmiştir. Metal dipirrinato kompleksleri **50** tek çekirdekli iken yani tek metal iyonuna sahipken, sentezi gerçekleştirilen metal dipirrinato kompleksleri **53** ve **54** çift çekirdeklidir. Elde edilen tüm bu komplekslerin fotofiziksel özellikleri de incelenmiştir (Şekil 2.25) (Das and Gupta 2015).



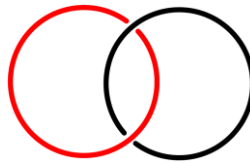
Şekil 2.25. Trifenilamin süstitüe bis[metal dipirrinato] komplekslerinin sentezi

Azabis(fenil)diizoidolmetan ligandı **55** ile Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Hg(II) gibi divalent metallerin reaksiyonu sonucunda farklı verimlerde metal dipirrinato kompleksleri **56** sentezlenmiştir. Sentezlenen azadipirrinato kompleksleri, azadipirrinler gibi sahip oldukları büyük absorpsiyon değerleri ve güçlü floresans özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedirler (Şekil 2.26) (Gresser *et al.* 2011).



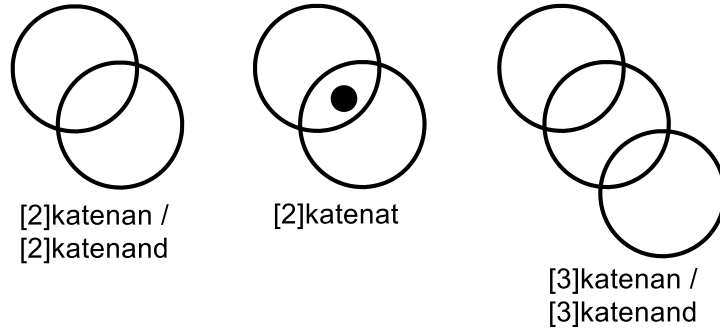
Şekil 2.26. İzindol esaslı metal azadipirrinato komplekslerinin sentezi

Katenan ismi Latince zincir anlamına gelen ‘catena’ kelimesinden gelir. Supramoleküler kimya ailesinin bir üyesi olan katenanlar, iki veya daha fazla halkanın, aralarında herhangi bir kimyasal etkileşim bulunmasına gerek olmaksızın mekanik olarak içiçe geçmeleriyle oluşan bileşiklerdir (Şekil 2.27) (Breault *et al.* 1999). Dolayısıyla, katenanları meydana getiren bu makrohalkaları birbirinden ayırmak için, kimyasal bağlardan birisinin kırılması gerekir.



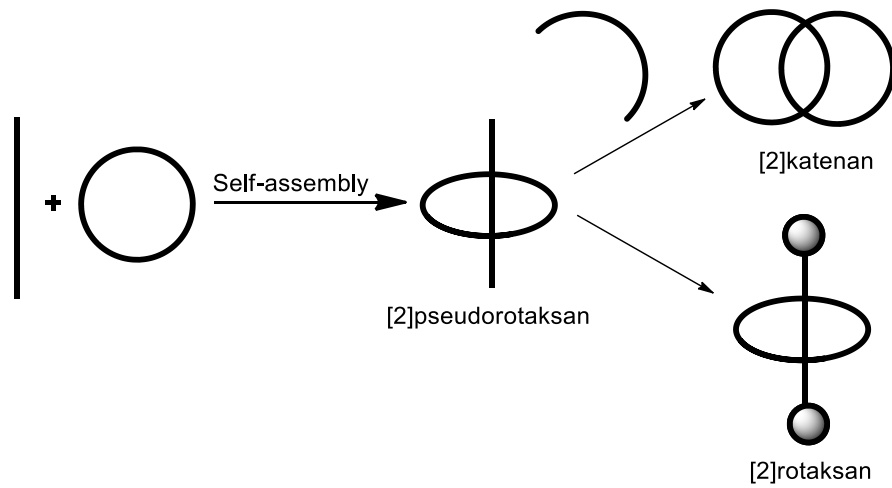
Şekil 2.27. Genel katenan yapısı

Katenanlar adlandırılırken, katenanı oluşturan halkaların sayısı kullanılarak adlandırma yapılır. Örneğin katenan içiçe geçmiş yalnızca iki adet halkadan oluşuyorsa, [2]katenan ya da [2]katenand, içiçe geçmiş üç adet halkadan oluşuyorsa, [3]katenan ya da [3]katenand olarak adlandırılır. Bu adlandırma serbest katenan ligandları için geçerlidir. Bir katenan merkezinde bir metal atomuna sahipse bu defa katenat adını alır (Şekil 2.28) (Kern *et al.* 2003).



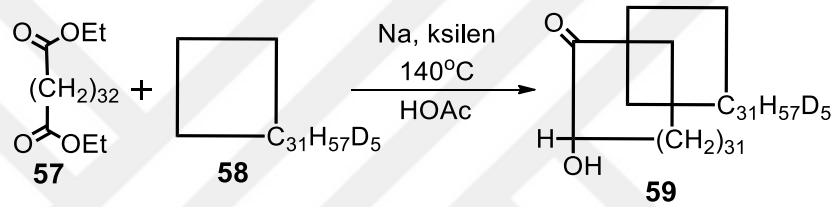
Şekil 2.28. Katenanların adlandırma sistemi

Sentetik supramoleküler kimyanın en önemli hedeflerinden birisi moleküllerin mekanik olarak içiçe geçmesiyle oluşan supramoleküler sistemlerin önemli iki üyesi olan katenan ve rotaksanların sentezinin yüksek verimlerle gerçekleştirilmesidir (Beves *et al.* 2011). Bu tür yapıların sentezinde günümüzde kullanılan genel yöntemde ilk basamakta bir tür ev sahibi-konuk bileşiği olan pseudorotaksanın sentezi gerçekleştirilir. Daha sonraki basamak elde edilen pseudorotaksanın bir şablon yardımıyla ‘self-assembly’ye uğramasıdır. Son basamakta ise halka kapanması reaksiyonu ile katenan oluşumunun ya da iki uçtan da hacimli grubun bağlanmasıyla rotaksan oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 2.29) (Griffiths and Stoddart 2008).



Şekil 2.29. Katenan ve rotaksan sentezinde kullanılan threading-stoppering temel yöntemi

Katenan sentezi için kullanılan iki farklı yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi istatistiksel yaklaşım, diğeri ise yönlendirmeli sentez olarak adlandırılan ve self-assembly'ye dayanan yaklaşımdır. İstatistiksel yaklaşım düz bir zincir olan öncünün makrohalkanın oluştuğu anda makrohalka içerisinde geçmesine dayanır. Bu oluşumun ihtimali çok düşük olduğundan, katenan ve rotaksan sentezinin çok düşük verimlerle gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle sentetik olarak kullanılabilen bir yöntem değildir (Wasserman 1960). Ancak 1960 yılında, ilk kez Wasserman tarafından [2]katenan **59**'un sentezinde kullanılan bu yöntemin tarihi bir önemi vardır (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. İstatistiksel yaklaşımla [2]katenan sentezi

İlk kez sentezlenen katenan **59**'un verimi %1 düzeyinde olmasına rağmen, izole edilerek karakterize edilebilmiş olması dahi çok önemlidir. Saflaştırmalar sonucunda izole edilen açiloin türevinin dötoro oluşu, katenan **59** ürünü için kanıt olarak gösterilmiş ve böyle bir türün sadece katenasyonla oluşabileceği ortaya konmuştur (Wasserman 1960).

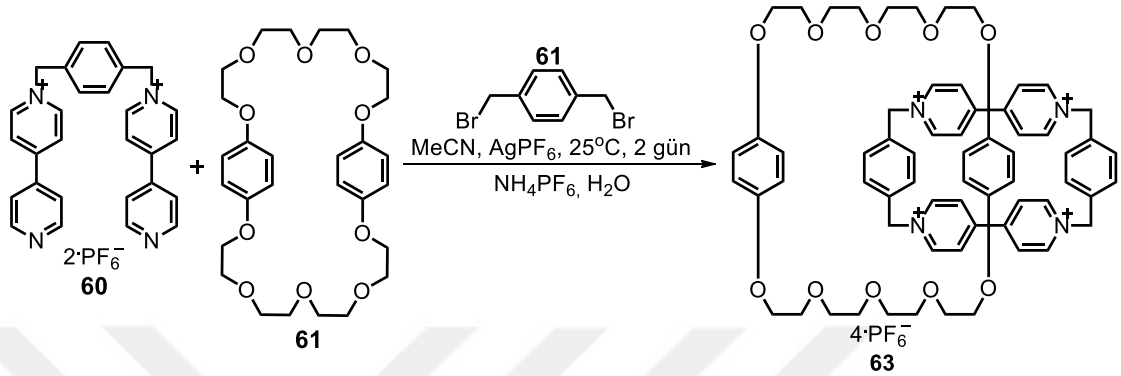
İstatistiksel yaklaşımın düz bir zincir olan öncünün makrohalka oluştuğu anda makrohalkanın içerisinde geçmesine dayanan şansa dayalı bir yöntem olması ve yapılan çalışmalar sonucunda son derece düşük verimlerle katenan ve rotaksan elde edilebilmesi, bir başka sentez yöntemi olan yönlendirmeli yaklaşımla ilgili çok sayıda çalışma yapılmasına sebep olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda, sentez verimlerini arttırmak için reaktantların katenan sentezindeki halkalaşma veya rotaksan sentezindeki durdurma basamaklarından önce self-assembly için uygun hale getirilmeleri gerektiği görülmüştür. Katenan sentezinde yaygın bir biçimde kullanılan yönlendirmeli yaklaşımdaki yöntemlerden ilki, elektron donör ve elektron akseptör olarak görev alan aromatik halkalar arasındaki π - π istiflenme etkileşimlerine dayanan yöntemdir. Bu

yöntemde reaksiyon öncüsü olan ev sahibi-konuk kompleksi pseudorotaksan yapısında olup, sentezlenmek istenen rotaksan ve katenan için bir şablon görevi görmektedir. Bu yöntemde self-assembly basamağından sonra, reaktantlar çözeltide büyük bağlanma sabitleriyle baskın bir şekilde biraraya gelmiş ev sahibi-konuk kompleksi halinde bulunurlarsa reaksiyona girdiklerinde istenen tarzda asosiye olmaları çok daha büyük bir ihtimalle gerçekleşeceğinden, istenilen ürünler yüksek verimlerle elde edilecektir (Ashton *et al.* 1989).

Aril korandlarla, herbisit parakuat arasında π -istiflenme etkileşimleri olduğu bilinmektedir. Hem katı hem de çözelti fazında konuk olarak görev yapan elektronca fakir parakuatın, ev sahibi olarak görev yapan korand halkasının içerisinde geçmesiyle oluşan kompleks bir pseudorotaksan kompleksidir. Aril korand ve parakuat arasındaki etkileşim ve oluşan kompleksleşme Stoddart ve grubu tarafından geliştirilen katenan ve rotaksan kimyasının temelini oluşturmaktadır. Burada konuk görevindeki parakuatın elektronca fakir olması, ev sahibi görevindeki korand halkasının elektronca zengin olmasını gerektirir. Aril korand ve parakuat arasındaki kompleksleşmenin elektronca fakir konuk ve elektronca zengin ev sahibi arasında gerçekleştiği gözlemlense de, elektronca fakir bir ev sahibi ve elektronca zengin bir konuk arasında gerçekleşen kompleksleşmenin kullanıldığı yaklaşım da büyük sentetik öneme sahiptir (Ashton *et al.* 1989).

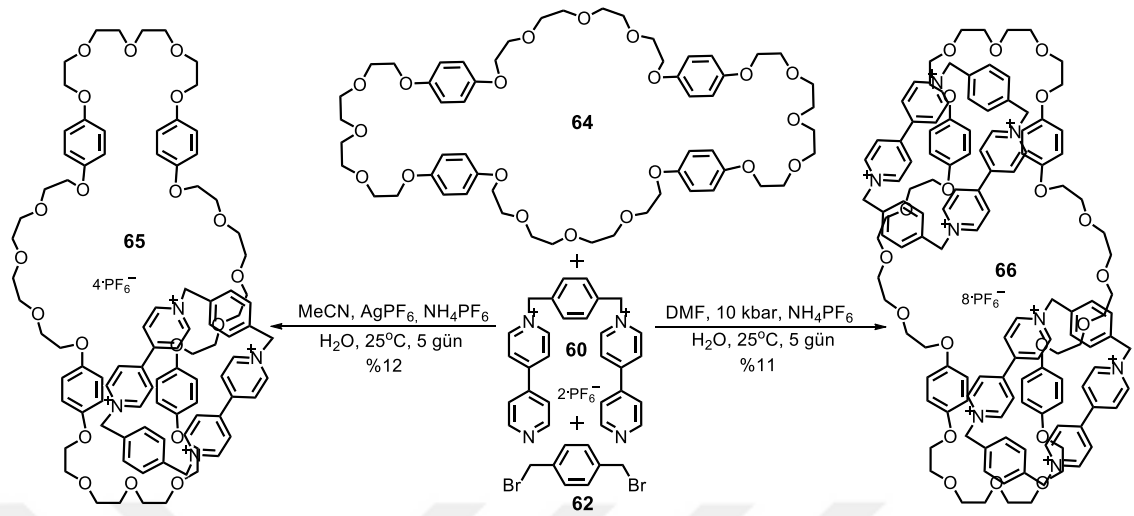
Aril korandlar ve parakuatlar arasındaki bu etkileşimler için Şekil 2.31’de görülen katenan sentezi örnek gösterilebilir. Yine elektronca zengin aril korand ve elektronca fakir metilparakuatın aralarındaki elektrostatik etkileşimler ve π -istiflenme etkileşimleri sayesinde çok kuvvetli bir ev sahibi-konuk kompleksleşmesi yaptıkları ve oluşan kompleksin hem çözeltide hem de katı halde kararlı olduğu görülmüştür. Stoddart ve grubu, bu kuvvetli etkileşimi kullanarak 1,4-bisbromometil benzen ile oluşan kompleksin reaksiyonundan %70 verimle Şekil 2.31’de görülen katenan **62**’yi sentezlemeyi başarmışlardır (Ashton *et al.* 1989). Günümüzde bu yöntem ve daha geliştirilmiş modifikasyonları elektron donör-elektron akseptör türünde katenanların,

rotaksanların ve başka içiçe geçmiş moleküllerin sentezlerinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Amabilino and Stoddart 1995).



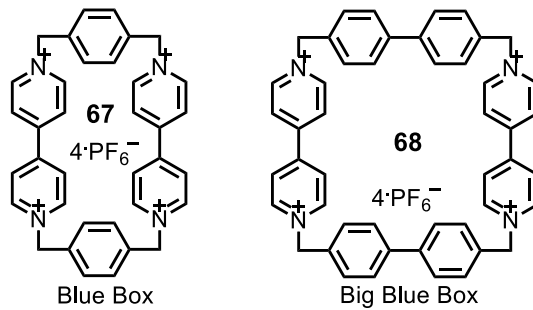
Şekil 2.31. Elektron donör/elektron akseptör π -istiflenmesi ile katenan sentezi

Katenanların sentezinde Stoddart tarafından geliştirilen bu yöntemin son derecede etkin olması, [3], [4], [5] ve hatta [7]-katenanların sentezini dahi mümkün kılmıştır. $n > 2$ olmak üzere [n]katenanların sentezi, yapılarında ikiden fazla içiçe geçmiş halka bulunduracağından, daha büyük halkalı bileşikler gerektirmektedir. Bu sentez için yapılan ilk denemelerde tetrakis(*p*-fenilen)-[68]taç-20 **64** kullanılmış ve Şekil 2.32'deki katenanların sentezinde ılıman koşullar kullanıldığında, düşük verimlerle sadece [2]katenan **65** elde edilebilmiştir. Daha sonra 10 kbar'lık yüksek basınç altında yapılan reaksiyon sonucunda, [3]katenan **66**'nın sentezi gerçekleştirilmiştir (Ashton *et al.* 1991).



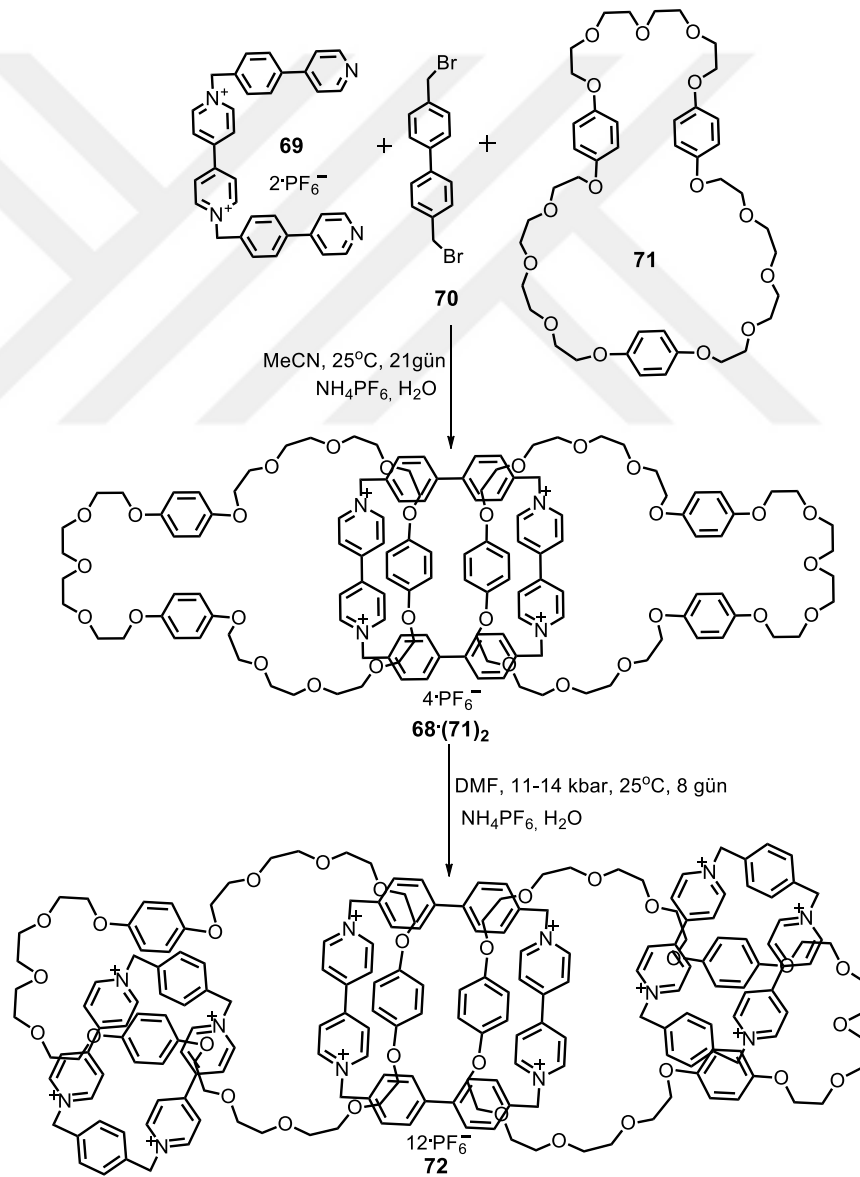
Şekil 2.32. Çok istasyonlu [2]katenan ve [3]katenan sentezi

Bu çalışmadaki katenanların sentezlerinde gözlenen düşük verimler 68 üyeli taç eterin aşırı derecede esnek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, bu çalışmanın başarıyla sonuçlanmasından sonra daha büyük katenanlar elde edebilmek için bileşik **60**'ın kapanmasıyla oluşan ve 'blue box' **67** olarak adlandırılan makrohalka yerine taç eterlerden gelecek iki hidrokinon birimini de içine alabilecek daha büyük bir akseptör halkanın gerektiği anlaşılmıştır. Bu amaçla basit bir yaklaşımla, 'blue box' **67** yapısında bulunan *p*-ksilil grubu yerine *p*-bifenil grubu yerleştirilerek tetrakasyonik siklofan **68** elde edilmiş ve buna da 'big blue box' ismi verilmiştir (Şekil 2.33) (Amabilino *et al.* 1994).



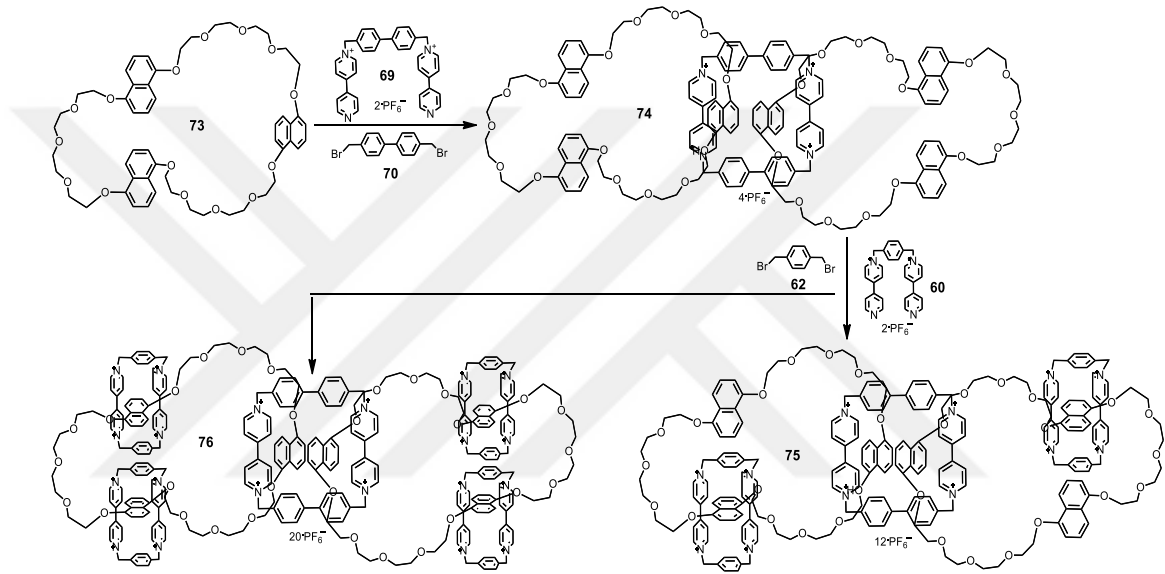
Şekil 2.33. Blue box ve big blue box makrohalkaları

Daha sonra Stoddart ve grubu atmosferik basınç altında **71** taç eter ile sentezini gerçekleştirdikleri big blue box **68**'i reaksiyona sokarak, [5]katenan sentezlemeyi hedefleseler de, öncelikle %3.5 verimle araürün [3]katenanı **68**·(**71**)₂'yi elde etmişlerdir. Sonrasında ikinci basamağa geçilmiş ve [3]katenan **68**·(**71**)₂ yüksek basınç altında bu defa blue box ile tepkimeye sokularak %22 verimle [4]katenan ve çok az miktarlarda da olsa istenen ürün [5]katenan **72** elde edilmiştir. Gerçekleştirilen bu sentezler Şekil 2.34'te gösterilmektedir (Amabilino *et al.* 1994).



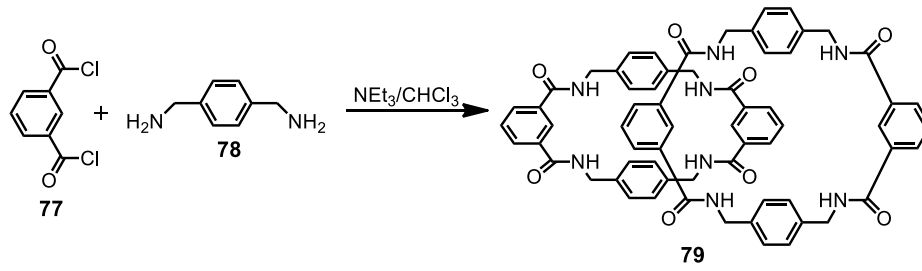
Şekil 2.34. [5]katenan (Olimpiadan) sentezi

Gerçekleştirilen bu sentezlerin son derecede düşük olan verimlerini artırmak için Stoddart ve grubu taç eter bileşenini değiştirmişler ve 1,5-dioksinaftalen türevi taç eter **73**'ü kullanarak atmosferik basınç altında Şekil 2.35'te görülen [3]katenan **74**'ü ve %5 verimle [5]katenan **75**'i elde etmişlerdir. Sentezlenen [5]katenan yapıları, olimpiyat halkalarına benzerlikleri nedeniyle olimpiadan olarak adlandırılmaktadırlar. Ayrıca bu yöntemle [7]katenan **76**'nın sentezi de mümkün olabilmıştır (Amabilino *et al.* 1998).



Şekil 2.35. 1,5-dioksinaftalen türevi taç eter kullanarak [5]katenan ve [7]katenan sentezleri

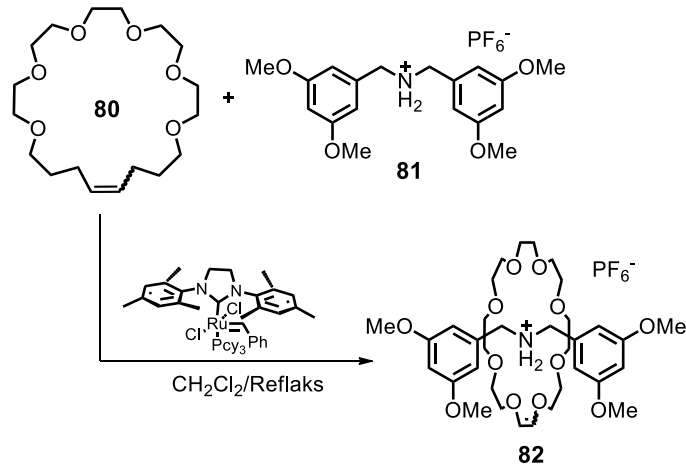
Johnston ve grubu, basit bir amid makrohalkası elde etmeye çalışırken tesadüfen [2]katenan **79**'u yüksek verimlerle elde etmişlerdir (Şekil 2.36). Bunun sebebi yapıda birbirini içerisinden geçen iki makrohalkadan her birinin diğerinin haznesini tamamen doldurması ve kompleksin NH---O hidrojen bağlarıyla bir arada tutulmasıdır (Johnston *et al.* 1995).



Şekil 2.36. Hidrojen bağı yönlendirmesiyle gerçekleştirilen bir [2]katenan sentezi

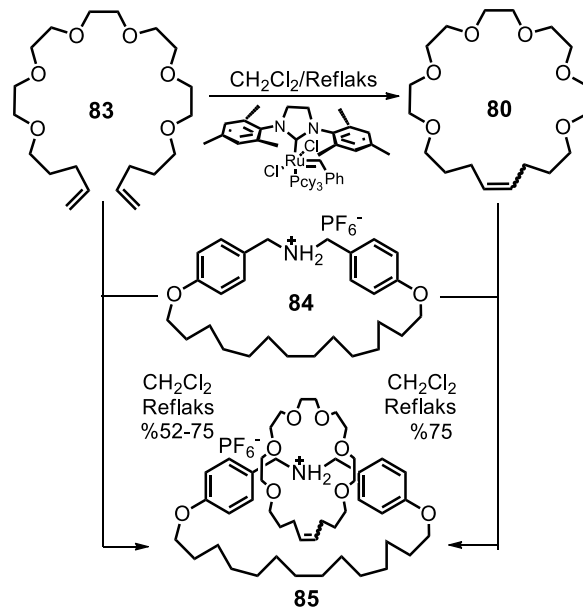
Hidrojen bağlarının katenan sentezinde şablon olarak kullanılabileceğinin anlaşılmasından sonra bu yöntem kenetlenmiş moleküllerin sentezinde sıklıkla kullanılmıştır. Amonyum iyonlarının taç eterlerle hidrojen bağı yapabilmeleri [2]katenan **79**'un sentezinde kullanıldığı gibi, değişik pseudorotaksan, katenan ve rotaksan türevlerinin sentezinde oldukça etkin bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmalarına neden olmuştur (Johnston *et al.* 1995).

Rotaksan ve katenan sentezlerinde, zamanla geliştirilen bu yöntemlere sihirli halka sentezi olarak adlandırılan bir sentez yöntemi de eklenmiştir. Bu yöntemin bu şekilde adlandırılma nedeni, örneğin rotaksan sentezinde, reaksiyonda kullanılan taç eterin, dibenzil amonyum bileşiğinin içinden geçmesine imkan vermeyecek ölçüde küçük olması ve bu nedenle de pseudorotaksan oluşumunun mümkün olmamasıdır. Ancak taç eterin bir çift bağa sahip olması, Grubbs katalizörü varlığında metatez reaksiyonuna imkan verdiğinden rotaksan **82** sentezinin gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Metatez reaksiyonu termodinamik kontrollü bir reaksiyon olduğundan, bir denge reaksiyonudur ve çift bağ oluşumu iki yönlüdür. Çift bağ bu reaksiyon esnasında hem oluşur hem de kırılır. Bu dinamik proses sonucunda termodinamik olarak en kararlı ürün rotaksan **82** sentezinin %95 verimle gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 2.37) (Guidry *et al.* 2005).



Şekil 2.37. Olefin metatez reaksiyonuyla sentezlenen ilk rotaksan

Katenan sentezinde ise yine metatez reaksiyonuyla iki makrohalkadan bir katenanın sentezi mümkün olmuştur. Molekül **83**'ün ve makrohalka **84**'ün bir araya gelerek [2]katenan **85**'i meydana getirdiği bilinmektedir. Katenan sentezinde kullanılan makrohalkalardan biri olan taç eter **80** ve makrohalka **84**'ün ise iki kapalı halka olmasına rağmen bir araya geldiklerinde Şekil 2.38'de görülen [2]katenan **85**'in sentezini gerçekleştirdikleri görülmektedir. Bu sentez de sihirli halka sentez yöntemine bir örnektir (Guidry *et al.* 2005).



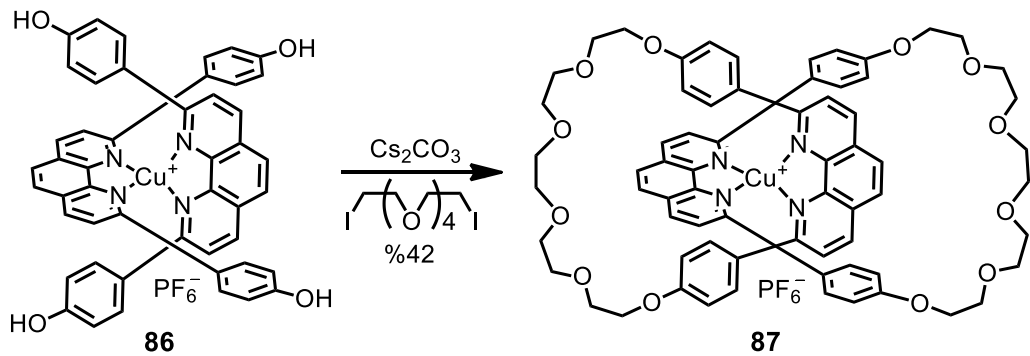
Şekil 2.38. Olefin metatez reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirilen [2]katenan sentezi

Supramoleküler kimyanın önemli üyeleri olan, mekanik olarak kenetlenmiş moleküllerin sentezinin düşünüldüğü ilk andan itibaren mevcut yaklaşımlardan biri organik ligandların metal iyonlarına koordinasyonundan faydalanılan yönlendirmeli sentez yöntemidir (Frisch and Wasserman 1961). Bu düşünceden yola çıkarak Kern ve grubu, tetrahedral veya tetrahedrale yakın geometrilerde koordinasyon yapabilen metallere bidentat ligandlar arasında oluşturulan, metal komplekslerinin bir halka oluşturacak şekilde zincir uçlarından kenetlenmelerini sağlamışlardır. Bu şekilde gerçekleştirilen sentez yöntemiyle, Kern ve grubu metal kompleksleşmesine dayalı katenan ve rotaksan sentezinde çok büyük ilerleme kaydetmişlerdir (Kern *et al.* 2003). Bu tür bir koordinasyon sonucunda birbirleriyle reaksiyona girerek halka kapanması gerçekleştiren fonksiyonel gruplar birbirlerine yakın hale geldiklerinde etkin konsantrasyonları artar ve bunun sonucunda istenmeyen oligomerik veya polimerik ürünlerin miktarlarında büyük azalmalar gözlenir. Bu da bu yaklaşımla gerçekleştirilen katenan ve rotaksan sentezlerinin başarılı olmasındaki temel etkidir (Beves *et al.* 2011).

Kateanan ve rotaksan sentezinde kullanılan metal komplekslerinin oluşturulmasında çok çeşitli metal iyonları kullanılmıştır. Belli koordinasyon sayısı ve geometriye sahip kompleksler oluşturan bazı metallerin oluşturdukları komplekslerin geometrik özelliklerinin önceden tahmini mümkünken, değişen koordinasyon sayısı ve geometriye sahip kompleksler oluşturabilen metallerin oluşturdukları komplekslerin geometrik özelliklerinin önceden tahmini pek mümkün değildir. Bu sebeple Cu(I), Fe(II), Co(III) ve Pd(II) gibi metal iyonlarının oluşturdukları metal komplekslerinin geometrileri tahmin edilebilirken, Cu(II), Ag(I) ve Cr(III) gibi metal iyonlarının ise oluşturdukları metal komplekslerinin geometrik özelliklerinin önceden tahmini pek mümkün değildir. Bununla beraber elde edilen metal komplekslerinin standart NMR teknikleriyle izlenebilmesi mümkün olduğundan en yaygın kullanılan metal iyonları Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II) ve Pd(II) gibi diamagnetik iyonlar ve Fe(II) ve Ru(II) gibi düşük spinli iyonlardır (Beves *et al.* 2011).

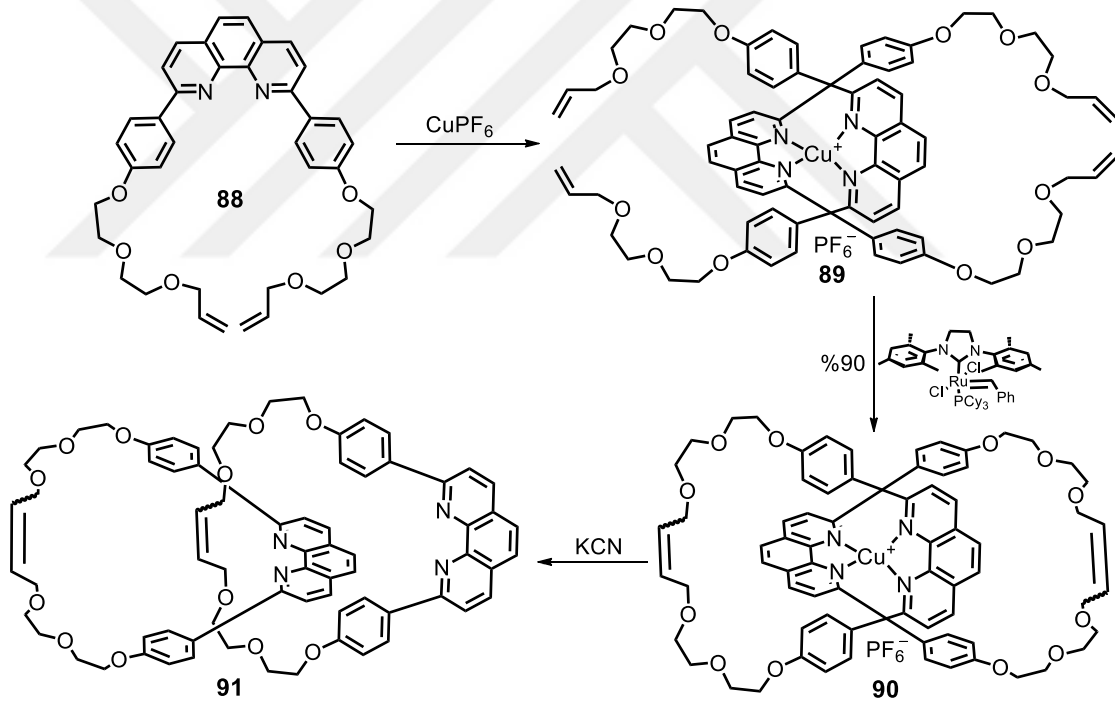
Metal komplekslerin bir halka oluşturacak şekilde zincir uçlarından kenetlenmeleri sağlanarak, gerçekleştirilen halka kapanması reaksiyonlarının bugüne kadar birçok çeşiti kullanılmıştır. Bunlar arasında Williamson eter sentezi (Dietrich-Buchecker *et al.* 1984), Glaser ve Englinton oksidatif asetilen çiftleşme reaksiyonları (Dietrich-Buchecker *et al.* 1986), termodinamik kontrollü imin bağı oluşumu (Leigh *et al.* 2001), azid-alkin-1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonları (Fahrenbach and Stoddart 2011) ve halka kapanması olefin metatez reaksiyonları (Schwab *et al.* 1996) sayılabilirler. Sentetik supramoleküler kimyanın hedefleri arasında yeralan katenan ve rotaksan sentezinin verimlerinin yükseltilmesi, azid-alkin-1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonları ve halka kapanması olefin metatez reaksiyonlarının kullanılmasıyla büyük oranda gerçekleştirilmiş, aynı zamanda daha önce sentezleri mümkün olmayan ileri derecede karmaşık supramoleküller bu sayede sentezlenmiştir. Bu reaksiyonlar, çok çeşitli fonksiyonel gruplara karşı toleranslı olmaları, reaktif fonksiyonel gruplar bakımından oldukça spesifik oluşları ve reaksiyonların supramoleküler etkileşimlerin genellikle en kuvvetli oldukları apolar çözügenlerde gerçekleştirilebilmeleri nedeniyle bu alanda giderek artan bir öneme ve yaygın kullanıma sahiptirler (Dietrich-Buchecker *et al.* 1999; Hanni and Leigh 2010).

Sauvage ve grubu tarafından gerçekleştirilen ilk sentezde uygun fenantrolin ligandlarıyla Cu(I) iyonu etrafında tetrahedral geometride, metal kompleksi oluşturulmuş ve bunu takip eden nükleofilik süstitüsyon sayesinde hedef katenan **87** elde edilmiştir (Şekil 2.39) (Dietrich-Buchecker *et al.* 1983).



Şekil 2.39. Metal-ligand etkileşimi yönlendirmeli ilk [2]katenat sentezi

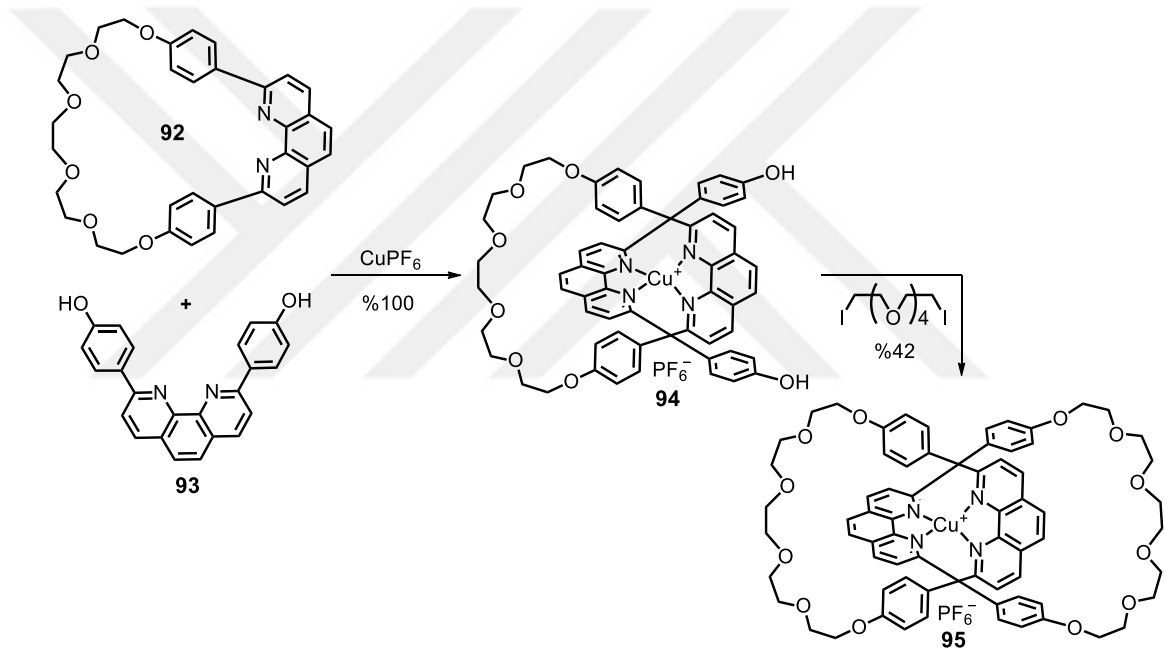
Daha sonra Sauvage ve grubu bu tür katenanların sentezini daha yüksek verimlerle gerçekleştirmek amacıyla halka kapanması olefin metatez reaksiyonu kullandıklarında bu reaksiyonun daha etkin olduğunu bulmuşlardır. Bu sentez yöntemiyle katenan elde etmek için, ilk sentezde olduğu gibi fenantrolin esaslı bidentat ligandlarla (**88**) Cu(I) arasında öncelikle bir homoleptik metal kompleksi **89** oluşturulmuş ve bu kompleksin yönlendirici etkisi altında fenantrolin ligandlarına bağlı etilenglikol zincirlerinin uçlarında yer alan çift bağlar halka kapanması olefin metatez reaksiyonu ile birbirlerine bağlanarak katenat **90** sentezlenmiştir. Bu örnekte, elde edilen katenattan Cu(I) iyonunun uzaklaştırılmasında potasyum siyanür kullanılmış ve serbest katenand **91** %90 gibi yüksek bir verimle izole edilebilmiştir (Şekil 2.40) (Weck *et al.* 1999).



Şekil 2.40. Metal-ligand yönlendirmeli halka kapanması olefin metatez reaksiyonuyla [2]katenat ve [2]katenand sentezi

Sauvage ve grubu yaptıkları çalışmalarda ilk basamakta katenanı oluşturan halka öncülerinden birini halka kapanması reaksiyonuyla halka haline getirmişlerdir. İkinci basamakta ise diğer halka öncüsünü, önceden sentezlenmiş bu halka içerisinde metalle koordinasyon sayesinde geçirerek bir pseudorotaksan kompleksi elde etmişlerdir.

Sonraki basamakta ise pseudorotaksan kompleksinin açık uçlu çift bağlarını halka kapanması olefin metatez reaksiyonuyla birleştirilerek katenan sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem kullanılarak gerçekleştirilen katenan sentezinde verimlerin daha da yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi ise, önceden makrohalka haline getirilen ligandın kendi kendisiyle kompleksleşememesi ve açık ligantla birleşerek pseudorotaksan kompleksini oluşturmastır. Bu aşamadan sonra sistemin katenat oluşumuna doğru kayması beklenir (Şekil 2.41) (Dietrich-Buchecker *et al.* 1984).

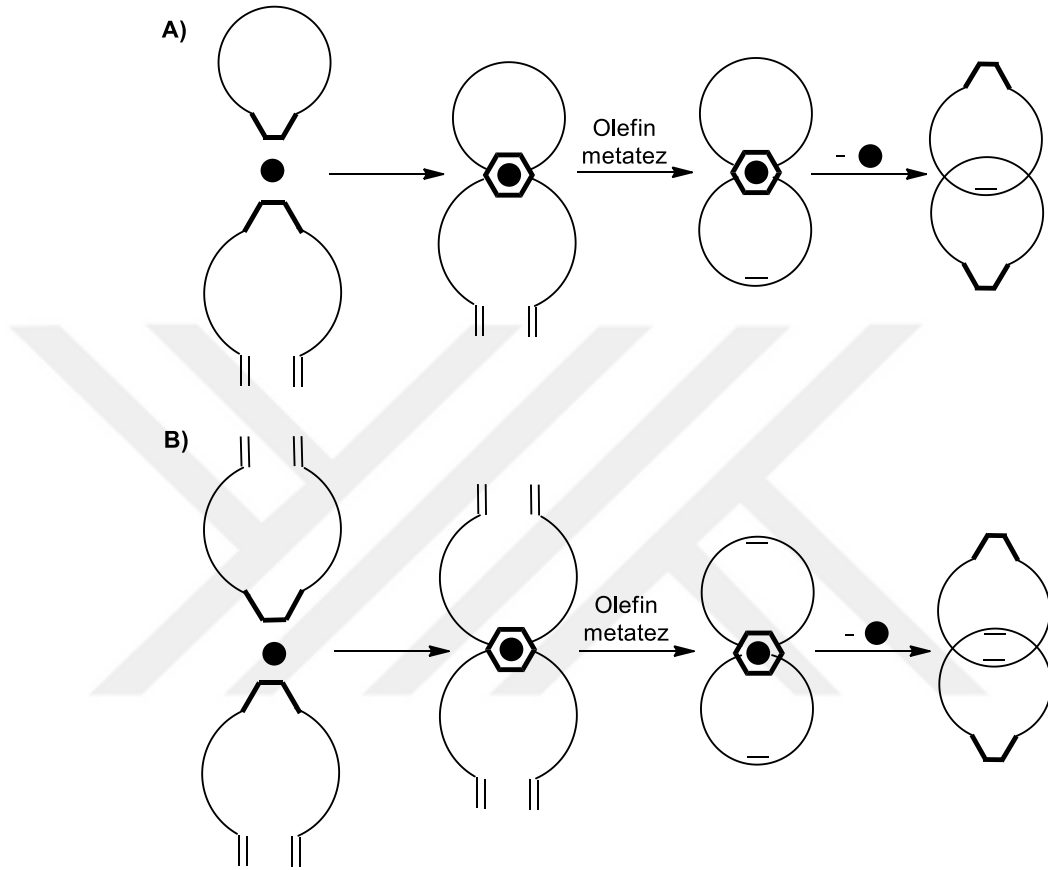


Şekil 2.41. Makrohalka kullanılarak [2]katenat sentez veriminin artırılması

Bu yöntemle, istenen katenatın alkilasyonla sentezinde dahi, verim %42 seviyesine çıkarılabilmektedir (Dietrich-Buchecker *et al.* 1984).

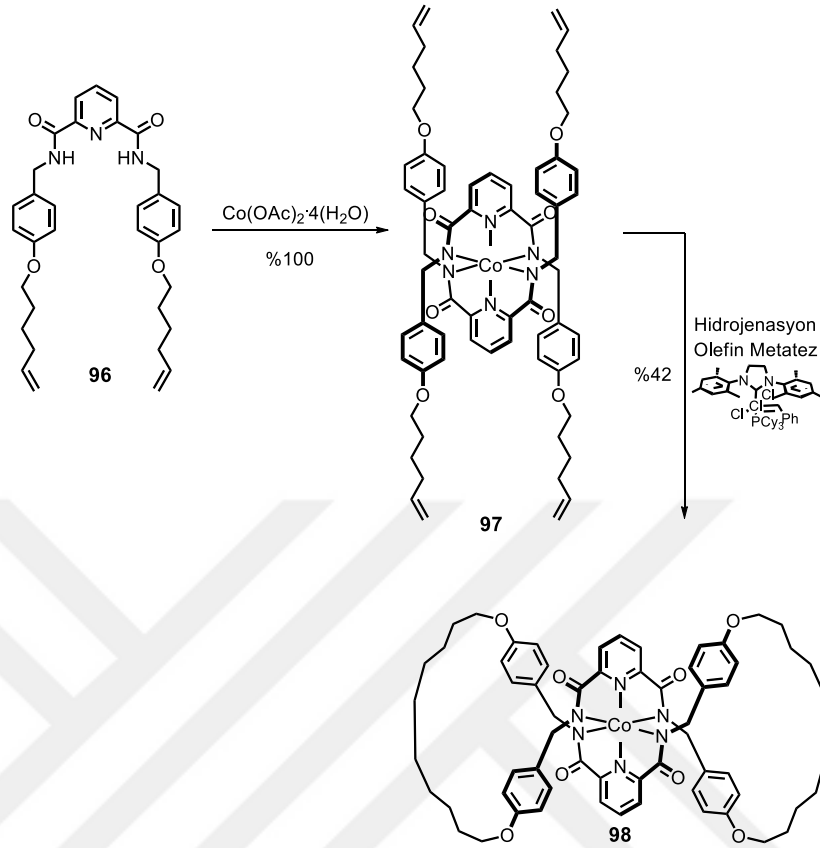
Sauvage ve grubunun yaptığı bu çalışmalar ışığında halka kapanması reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirilen katenan sentezinde iki temel yaklaşım ortaya çıkmıştır. Şekil 2.42’de gösterildiği gibi ilk yaklaşımda önceden makrohalka haline getirilmiş ligand ile açık uçlu ligandın kullanılmasıyla katenan sentezi gerçekleştirilmektedir.

İkinci yaklaşımda ise iki tane açık uçlu ligandın kullanılmasıyla katenan sentezi gerçekleştirilmektedir (Dietrich-Buchecker *et al.* 1999).



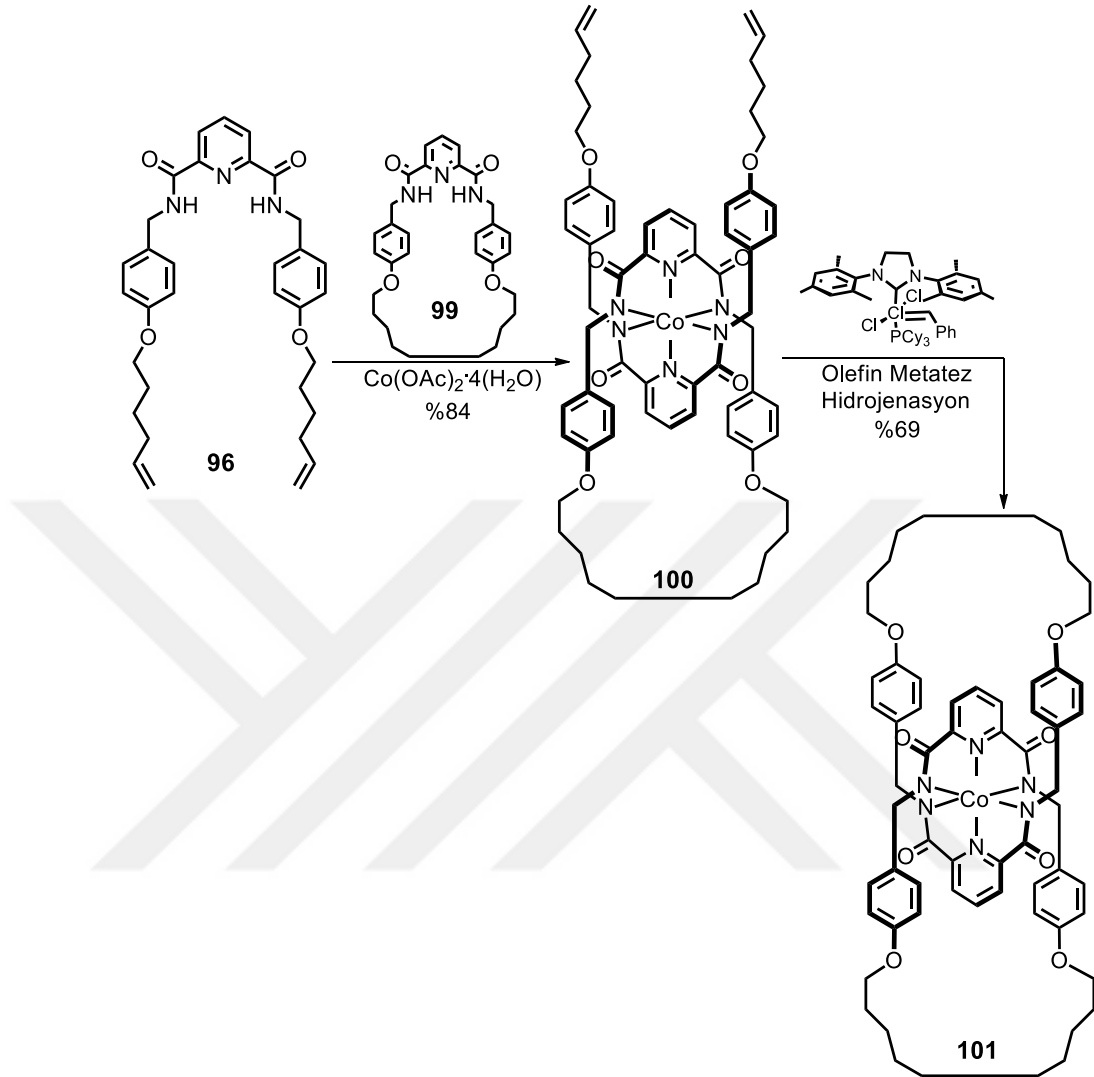
Şekil 2.42. Halka kapanması olefin metatezi ile gerçekleştirilen katenan sentezi için kullanılan iki temel yaklaşım

Leigh ve çalışma arkadaşları iki açık uçlu ligand **96**'yı $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ile reaksiyona sokarak öncelikle Co(II) merkezli, mor renkli bir metal kompleksi sentezlemişlerdir. Sentezlenen mor renkli metal kompleksin beş dakika gibi kısa bir sürede hava oksidasyonu ile Co(III) merkezli, yeşil renkli metal kompleksi **97**'ye dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Elde edilen metal kompleksi **97**'den halka kapanması olefin metatez reaksiyonu ile katenat türevi elde edilmek hedeflense de, bunun yerine % 42 verimle sekiz şekline sahip olan metal makrohalka kompleksi **98**'in elde edildiği anlaşılmıştır (Şekil 2.43) (Leigh *et al.* 2009).



Şekil 2.43. Açık ML_2 tipi kompleks ile bir makrohalka-metal kompleksinin elde edilmesi

Leigh ve çalışma arkadaşları daha sonra katenat sentezinin açık uçlu ligand ile açık uçlu ligandın kapatılmasıyla elde edilmiş makrohalkanın kompleksleşmesi sonucu elde edilecek olan yapının istenen ürünü vermek üzere olefin metatez reaksiyonuna girebileceğini varsaymışlardır. Bunun sebebi makrohalka yapısındaki ligandın kendi kendisiyle kompleksleşme yapamayacağı ve bu yüzden açık uçlu ligandla kolayca kompleksleşerek pseudorotaksan üzerinden katenat sentezine imkan verecek olmasıdır. Bu düşünce doğrultusunda açık uçlu ligand **96** makrohalka yapısındaki ligand **99** ve $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ile reaksiyona sokulduğunda oluşan Co(II) merkezli kompleksin havayla oksidasyonu sonucu Co(III) merkezli kompleksi **100** elde edilmiştir. Sentezlenen metal kompleksi **100**'ün Grubbs katalizörü ile verdiği halka kapanması olefin metatez reaksiyonu sonucu %69 verimle katenat **101**'i elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.44) (Leigh *et al.* 2009).



Şekil 2.44. Makrohalka kullanımı ile [2]katenat sentezi

2.2. Amaç

Supramoleküler kimyanın önemli üyeleri arasında yeralan ve son yıllarda giderek artan bir öneme sahip olan dipirrinler ve metal dipirrinato kompleksleri nanokimya alanında cihaz uygulamalarına sahip olabilecek adaylar arasında yer almaları sebebiyle pek çok çalışmanın konusu olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, yeni dipirrin ve azadipirrin türevlerini sentezlemek ve bu türevlerin metal iyonlarıyla koordinasyon üzerinden dipirrinato ve azadipirrinato

komplekslerini elde etmektir. Ayrıca çalışmada sentezlenen dipirrin ve azadipirrin türevlerinin zincir uçlarındaki çift bağlar halka kapanması olefin metatez reaksiyonuyla birleştirerek dipirrin ve azadipirrin makrohalkaları elde edildikten sonra bu makrohalkaların metal komplekslerinin sentezi de hedeflenmiştir. Çalışmada ayrıca daha önce grubumuzca gerçekleştirilen dipirrin sentezlerinin verimlerinin yükseltilmesi ve sentezlenmiş olan bir metal katenatın (Esra TUNER Y.L. çalışması) çok daha yüksek bir verimle eldesi de amaçlanmıştır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

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

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

3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapı analizlerinde değişik spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır.

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

¹³C-NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarında Varian 100 MHz Spektrometresi ve Bruker 100 MHz Spektrometresi ile alınmıştır. Yüksek çözünürlüklü kütle değerleri Bilkent Üniversitesi'nde Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS kullanılarak belirlenmiştir.

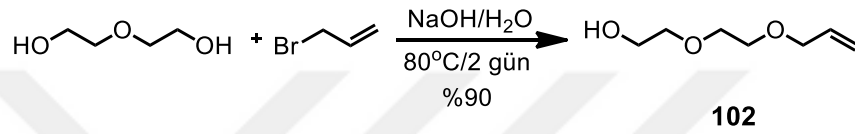
Absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 3S UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir.

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

Yaşam ömrü ölçümleri Photon Technology International (PTI), Laser Strobe Model TM-3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Sentezler

3.3.1. Trietilenglikolmonoallileter (102)'nin sentezi



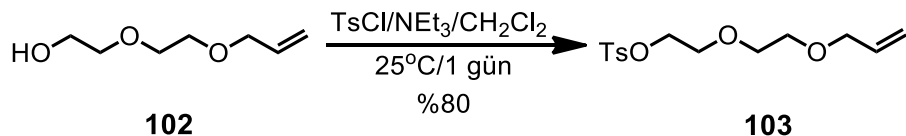
Şekil 3.1. Trietilenglikolmonoallileter (102)'nin sentezi

250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda dietilen glikol (60.0 mL, 0.6 mol, 20 eşdeğer), allil bromür (2.7 mL, 0.03 mol, 1 eşdeğer) ile karıştırıldı. Sodyum hidroksit (6.3 g, 0.16 mol, 5 eşdeğer), 6.5 mL saf suda çözülerek karışıma ilave edildi. Balona geri soğutucu takılarak, sıcaklık 80°C'ye getirilerek, karışım 2 gün süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH₂Cl₂ ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra renksiz viskoz ürün **102** elde edildi (4.0 g, %90) (Badjic *et al.* 2004).

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

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

3.3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (103)'ün sentezi



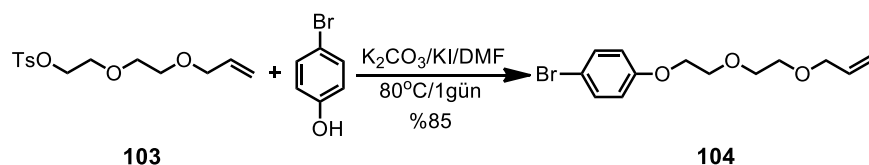
Şekil 3.2. Trietilenglikolmonoallileter monotosilat (**103**)'ün sentezi

100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda trietilenglikolmonoallileter (**102**) (4.0 g, 27.4 mmol, 1 eşdeğer), trietilamin (7.6 mL, 54.8 mmol, 2 eşdeğer) manyetik karıştırıcı ile buz banyosunda karıştırıldı. Tosil klorür (10.4 g, 54.8 mmol, 2 eşdeğer), 20.0 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldü ve damlatma hunisi yardımıyla damla damla karışıma ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH_2Cl_2 ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:10/90) saflaştırıldı. Sarı renkli viskoz ürün **103** elde edildi (6.4 g, %80) (Badjic *et al.* 2004).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.84 – 7.76 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 7.40 – 7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.90 – 5.85 (m, 1H), 5.30 – 5.15 (m, 2H), 4.20 – 4.10 (m, 2H), 4.05 – 3.95 (m, 2H), 3.75 – 3.50 (m, 6H), 2.45 (s, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 145.0, 134.8, 133.0, 130.0, 128.0, 117.2, 72.3, 70.8, 69.5, 69.4, 68.8, 21.7.

3.3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (104)'ün sentezi



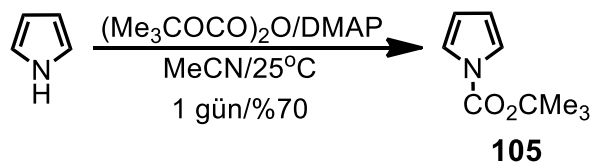
Şekil 3.3. Trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (**104**)'ün sentezi

100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda trietilenglikolmonoallileter monotosilat (**103**) (2.3 g, 7.7 mmol, 1.4 eşdeğer), 4-bromofenol (0.9 g, 5.5 mmol, 1 eşdeğer), K₂CO₃ (1.1 g, 7.7 mmol, 1.4 eşdeğer) ve katalitik miktarda KI, 20 mL DMF içerisinde karıştırıldı. Balona geri soğutucu takılarak, karışım 80°C'ye ısıtıldı ve 1 gün süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH₂Cl₂ ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (CH₂Cl₂/Hekzan:10/90) saflaştırıldı. Renksiz viskoz ürün **104** elde edildi (1.4 g, %85) (Percec *et al.* 2007).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.42 – 7.30 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 6.90 – 6.74 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.92 (ddt, *J* = 17.3, 10.6, 5.7 Hz, 1H), 5.35 – 5.15 (m, 2H), 4.15 – 4.05 (m, 2H), 4.03 (td, *J* = 5.6, 1.3 Hz, 2H), 3.85 (dd, *J* = 5.5, 4.2 Hz, 2H), 3.73 (dd, *J* = 5.7, 3.7 Hz, 2H), 3.63 (dd, *J* = 5.8, 3.7 Hz, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 158.1, 134.8, 132.3, 117.3, 116.6, 113.1, 72.4, 71.0, 69.8, 69.6, 67.8.

3.3.4. *N*-*t*-Bütoksikarbonilpirol (**105**)'in sentezi



Şekil 3.4. *N*-*t*-Bütoksikarbonilpirol (**105**)'in sentezi

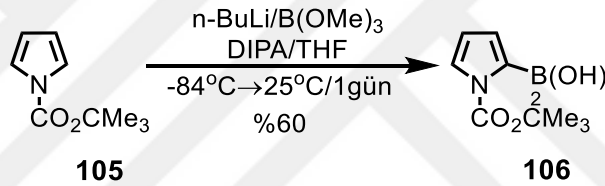
100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda 40.0 mL asetonitril içerisinde pirol (2.8 mL, 40.0 mmol, 1 eşdeğer), 4-dimetilaminopiridin (0.5 g, 4.0 mmol, 0.1 eşdeğer) ve di-*tert*-butil dikarbonat (10.5 g, 48.0 mmol, 1.2 eşdeğer) manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL NaHCO₃ çözeltisi ile 250 mL'lik bir ayırma hunisine alınarak dietileterle (3×100 mL) yıkandı.

Birleştirilen organik fazlar saf suyla (2×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:1/99) saflaştırıldı. Renksiz viskoz ürün **105** elde edildi (1.4 g, %70) (Taylor *et al.* 2010).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.24 (dd, *J* = 3.2, 2.3 Hz, 2H), 6.22 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H), 1.60 (s, 9H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 149.1, 120.1, 112.0, 83.7, 28.1.

3.3.5. *N*-*t*-Bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (**106**)'nın sentezi



Şekil 3.5. *N*-*t*-Bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (**106**)'nın sentezi

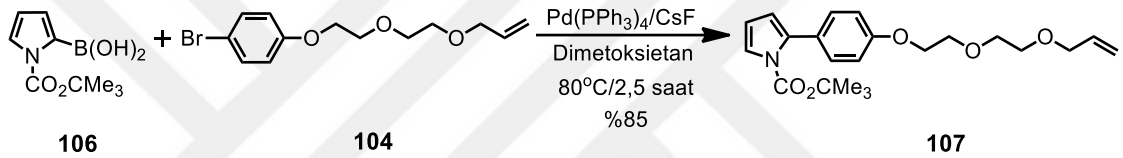
100 mL'lik iki boyunlu dibi yuvarlak bir balon, etilasetat dolu bir dewar kabına oturtularak, balonun bir boynuna azot gazı, diğerine septa takılarak vakumla havası alındı. Balona septa üzerinden diizopropilamin (1.8 mL, 13.2 mmol, 1.1 eşdeğer) eklendi. Hemen sonrasında etilasetat üzerine sıvı azot dökülerek, sıcaklık -84°C'ye getirildi. Daha sonra balona 15 mL kuru THF ve 1,6 M'lık hekzan içerisindeki *n*-butillityum (5,3 mL, 55.9 mmol, 4.7 eşdeğer) eklendi ve daha sonra balon soğuk banyodan çıkarılarak 30dk içerisinde oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Tekrar -84°C'ye soğutulan balona 10 mL kuru THF'de çözülmüş *N*-*t*-bütoksikarbonilpirol (**105**) (2.0 g, 12.0 mmol, 1 eşdeğer) ilave edilerek, reaksiyon -84°C'de yarım saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışıma trimetil borat (4.0 mL, 36.0 mmol, 3 eşdeğer) ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 gün süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımına HCl (0.3 M, 50.0 mL) eklenerek, 100 mL dietileter ile 250 mL'lik ayırma hunisine alındı ve saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra reaksiyon karışımı, (CH₂Cl₂/Hekzan:30/70)

karışımında soğukta çöktürüldü. Oda sıcaklığında reaksiyon karışımı G4 cam filtreden süzüldü. Beyaz renkli katı ürün **106** elde edildi (1.28 g, %60) (Haynes *et al.* 2008).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.48 – 7.42 (m, 1H), 6.90 (bs, 2H), 7.15 – 7.05 (m, 1H), 6.26 (t, J = 3.2 Hz, 1H), 1.62 (s, 9H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 152.2, 128.6, 115.53, 127.0, 112.0, 85.5, 27.9.

3.3.6. *N*-*t*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **107**'nin sentezi



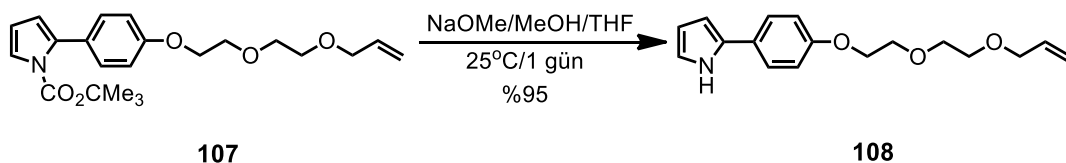
Şekil 3.6. *N*-*t*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **107**'nin sentezi

Termoliz tüpünde içerisinden azot gazı geçirilmiş, 15 mL dimetoksietan içerisinde trietilenglikolmonoallilmono-(4-bromofenil)eter (**104**) (0.8 g, 2.3 mmol, 1 eşdeğer), *N*-*t*-bütoksikarbonil-2-pirolboronik asit (**106**) (0.53 g, 2.5 mmol, 1.1 eşdeğer) ve sezyum florür (1.1 g, 6.9 mmol, 3 eşdeğer) karıştırıldı. Sonrasında yavaş yavaş tetrakis trifenilfosfin palladyum(0) (0.13 g, 0.1 mmol, 0.05 eşdeğer) karışıma eklenerek, 80°C'de 2,5 saat süreyle ısıtılarak karıştırıldı. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:10/90) saflaştırıldı. Renksiz viskoz ürün **107** elde edildi (0.7 g, %85) (Yamada *et al.* 2004).

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

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

3.3.7. 2-Arilpirol **108**'in sentezi



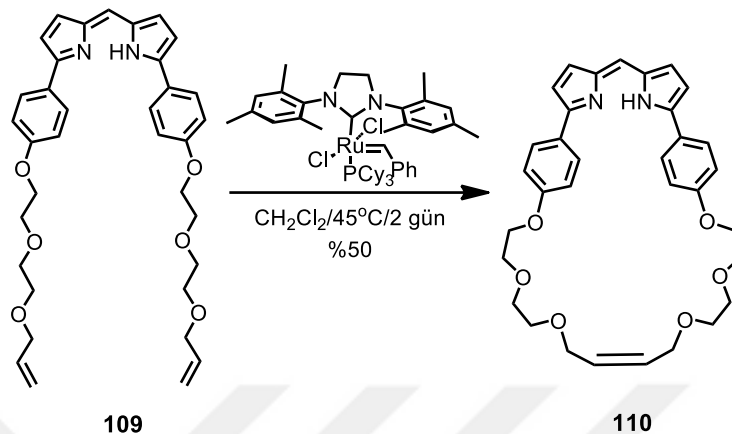
Şekil 3.7. 2-Arilpirol **108**'in sentezi

100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona *N*-*t*-bütoksikarbonil-2-arilpirol **107** (1.0 g, 2.6 mmol, 1 eşdeğer), 30 mL kuru THF içerisinde çözülerek eklendi. Sodyum metoksit (4.0 g, 74.8 mmol, 29 eşdeğer) 15 mL metanol içerisinde çözülerek karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH₂Cl₂ ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:10/90) saflaştırıldı. Beyaz renkli katı ürün **108** elde edildi (0.7 g, %95) (Yamada *et al.* 2004).

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

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 157.4, 134.7, 126.0, 125.2, 124.9, 118.1, 117.2, 115.0, 109.9, 104.8, 72.3, 70.9, 69.8, 69.4, 67.5.

3.3.9. Dipirrin makrohalkası 110'un sentezi



Şekil 3.9. Dipirrin makrohalkası **110**'un sentezi

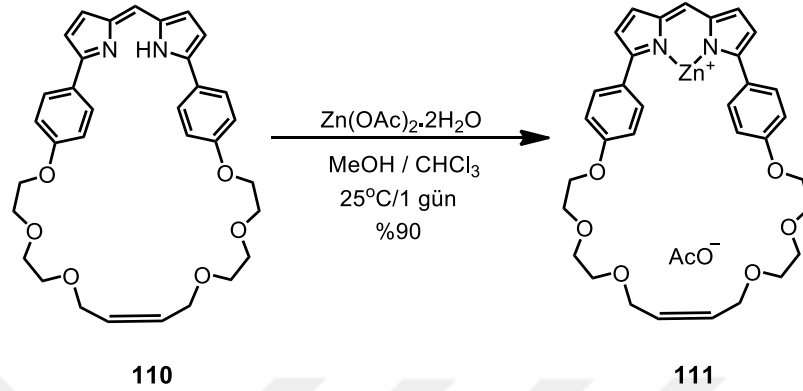
Termoliz tüpünde içerisinde argon gazı geçirilmiş 10 mL CH_2Cl_2 içerisinde dipirrin **109** (60.0 mg, 0.1 mmol, 1 eşdeğer), ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (5.5 mg, 0.0065 mmol, 0.065 eşdeğer) 45°C 'de 1 gün süreyle ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda karışıma tekrar ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (5.5 mg, 0.0065 mmol, 0.065 eşdeğer) eklenerek, 45°C 'de 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı ince tabaka kromatografisi ile ($\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:5/95) saflaştırıldı. Koyu kırmızı renkli viskoz ürün **110** elde edildi (30 mg, %50).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.85 – 7.78 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H), 7.09 – 7.01 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H), 6.96 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 6.84 (s, 1H), 6.76 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 5.94 – 5.83 (m, 2H), 4.28 – 4.22 (t, $J = 5.3$ Hz, 4H), 4.14 – 4.00 (m, 4H), 3.93 – 3.87 (m, 4H), 3.79 – 3.73 (m, 4H), 3.68 – 3.64 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 159.7, 141.6, 129.5, 129.3, 127.8, 126.5, 123.2, 115.6, 115.4, 115.3, 71.3, 70.0, 69.6, 67.7, 29.9.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M}+\text{H}^+]$: 557.2652, bulunan: 557.2709

3.3.10. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in sentezi



Şekil 3.10. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in sentezi

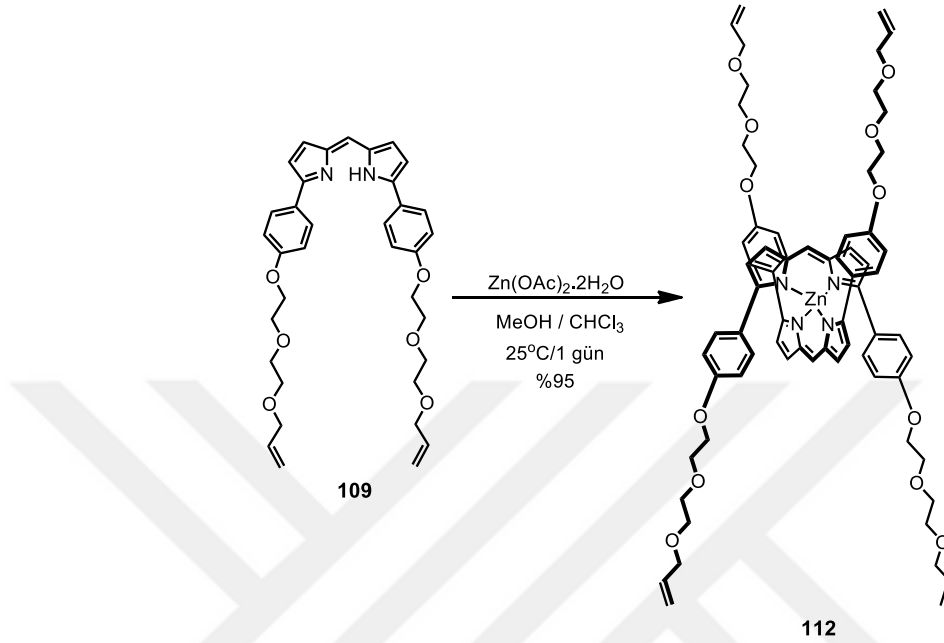
50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona dipirrin makrohalkası **110** (30.0 mg, 0.054 mmol, 1 eşdeğer), 5 mL kloroform içerisinde çözülerek eklendi. Çinko asetat dihidrat (24.0 mg, 0.1 mmol, 2 eşdeğer), 5 mL metanol içerisinde çözülerek karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH_2Cl_2 ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kırmızı renkli viskoz ürün **111** elde edildi (30 mg, %90).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 8.33 – 7.78 (m, 4H), 7.71 (s, 1H), 7.08 – 7.00 (m, 6H), 6.80 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 5.94 – 5.84 (m, 2H), 4.47 – 4.00 (m, 8H), 3.83 – 3.67 (m, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 159.7, 141.6, 129.7, 116.0, 115.8, 115.7, 115.6, 115.4, 115.3, 71.7, 71.3, 70.0, 69.7, 67.8, 29.9.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M}+\text{H}^+]$: 557.2652, bulunan: 557.2646

3.3.11. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin sentezi



Şekil 3.11. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin sentezi

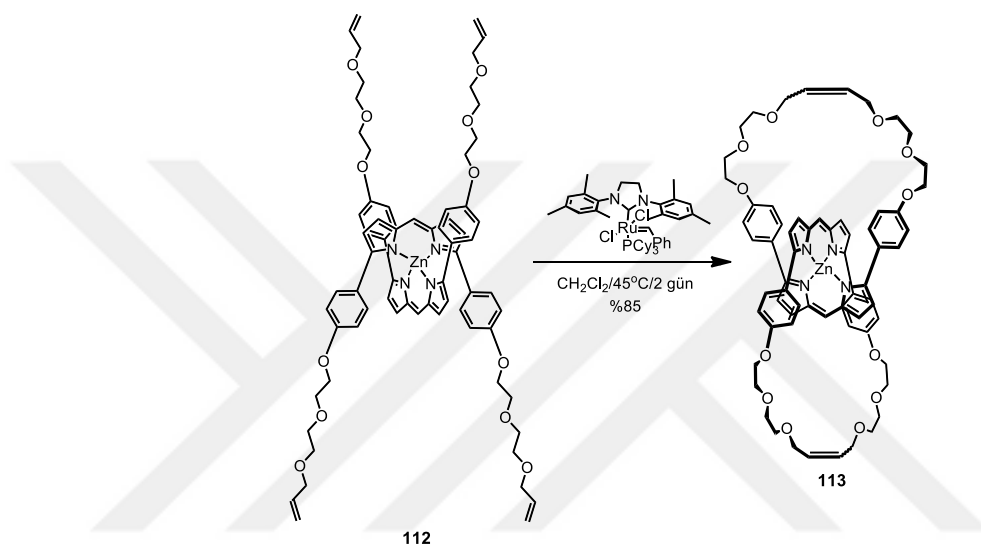
50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona dipirrin **109** (140.0 mg, 0.24 mmol, 1 eşdeğer), 10 ml kloroform içerisinde çözülerek eklendi. Çinko asetat dihidrat (26.0 mg, 0.12 mmol, 0.5 eşdeğer), 10 mL metanol içerisinde çözülerek karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH_2Cl_2 ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile ($\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:1/99) saflaştırıldı. Koyu kırmızı renkli viskoz ürün **112** elde edildi (140 mg, %95).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.34 – 7.14 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H), 6.96 (s, 2H), 6.87 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H), 6.65 – 6.45 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H), 6.33 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H), 6.00 – 5.88 (m, 4H), 5.34 – 5.20 (m, 8H), 4.09 – 4.03 (m, 16H), 3.88 – 3.82 (m, 8H), 3.78 – 3.71 (m, 8H), 3.67 – 3.64 (m, 8H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 159.8, 158.4, 140.7, 134.7, 132.3, 129.9, 128.1, 127.5, 117.2, 116.6, 114.0, 72.3, 70.9, 69.7, 69.4, 67.4.

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

3.3.12. Çinko(II) katenat kompleksi **113**'ün sentezi



Şekil 3.12. Çinko(II) katenat kompleksi **113**'ün sentezi

Termoliz tüpünde içerisinde argon gazı geçirilmiş 15 mL CH_2Cl_2 içerisinde çinko(II) dipirrinato kompleksi **112** (45.0 mg, 0.04 mmol, 1 eşdeğer), ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (5.0 mg, 0.0055 mmol, 0.15 eşdeğer) 45°C 'de 1 gün süreyle ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda karışıma tekrar ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (5.0 mg, 0.0055 mmol, 0.15 eşdeğer) eklenerek, 45°C 'de 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı ince tabaka kromatografisi ile ($\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:5/95) saflaştırıldı. Koyu kırmızı renkli viskoz ürün **113** elde edildi (40 mg, %85).

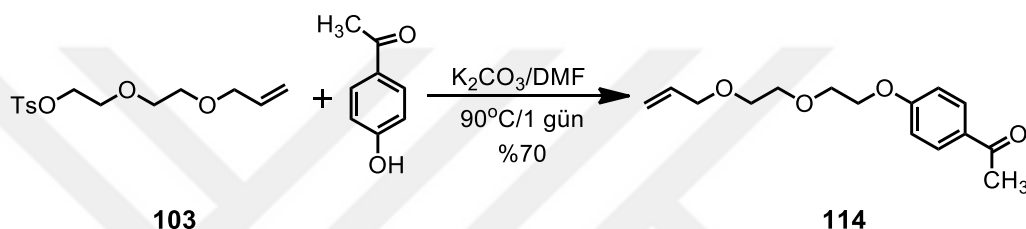
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.26 – 7.16 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H), 6.93 (s, 2H), 6.91 – 6.89 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H), 6.75 (d, J

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

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 159.9, 158.4, 140.7, 132.3, 130.1, 129.6, 128.2, 127.8, 116.2, 114.2, 71.5, 70.0, 69.4, 67.8, 29.7.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M+Zn+H^+]$: 1174.4282, bulunun: 1174.4270

3.3.13. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)ethanon (114)'ün sentezi



Şekil 3.13. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)ethanon (**114**)'ün sentezi

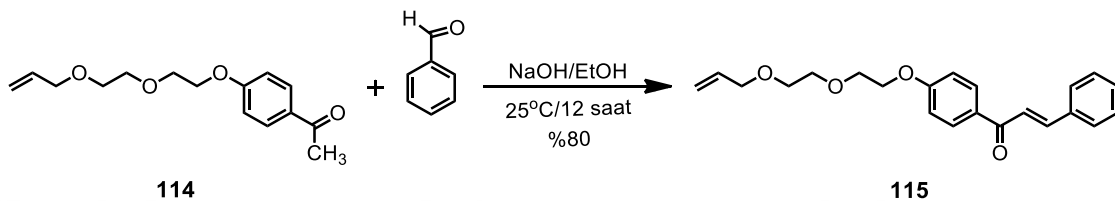
100 mL’lik dibi yuvarlak bir balona 40 mL DMF içerisinde trietilenglikolmonoallileter monotosilat (**103**) (4.0 g, 13.3 mmol, 1.4 eşdeğer) çözülerek eklendi ve sırasıyla 4-hidroksi asetofenon (1,3 g, 9,5 mmol, 1 eşdeğer), potasyum karbonat (1.8 g, 13.3 mmol, 1.4 eşdeğer) karışıma ilave edildi. Balona geri soğutucu takılarak, karışım 90°C’ye ısıtılarak 1 gün süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH₂Cl₂ ile 250 mL’lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:20/85) saflaştırıldı. Renksiz viskoz ürün **114** elde edildi (1.7 g, %70) (Guo *et al.* 2014).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.94 – 7.84 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 6.96 – 6.86 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.94 – 5.78 (m, 1H), 5.31 – 5.09 (m, 2H), 4.19 – 4.15 (m, 2H), 4.00 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.88 – 3.82 (m, 2H), 3.70 (dd, *J* = 5.7, 3.7 Hz, 2H), 3.60 (dd, *J* = 5.9, 3.5 Hz, 2H), 2.51 (s, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 196.9, 162.9, 134.9, 130.7, 130.0, 117.3, 114.5, 72.5, 71.1, 69.8, 69.6, 67.8, 26.5.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M+H]^+$: 265.1440, bulunan: 265.1452

3.3.14. (E)-1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-ol (115)'in sentezi



Şekil 3.14. (E)-1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-ol (115)'in sentezi

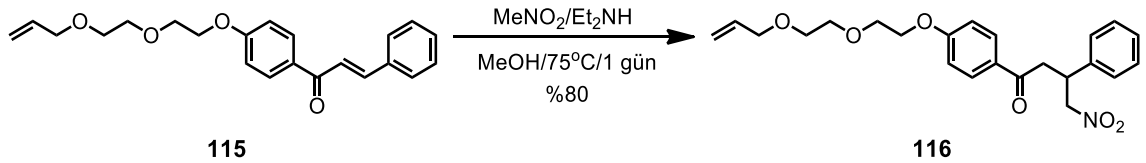
100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona 60 mL etanol içerisinde 1-(4-(2-(2-(alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)etanon (**114**) (2.4 g, 9.1 mmol, 1 eşdeğer) çözülerek eklendi ve sırasıyla benzaldehit (1.0 g, 9.1 mmol, 1 eşdeğer), %10'luk NaOH çözeltisi (5.0 mL) ilave edildi. Karışım 12 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımına 100 mL su ilave edildi. Oluşan çökelti P4 cam filtreden süzüldü. Çökelti 100 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözülerek 250 mL'lik ayırma hunisine alındı ve saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra renksiz viskoz ürün **115** elde edildi (2.5 g, %80) (Guo *et al.* 2014).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 8.05 – 7.99 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 7.79 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.66 – 7.60 (m, 2H), 7.53 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.44 – 7.35 (m, 3H), 7.04 – 6.96 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.98 – 5.83 (m, 1H), 5.32 – 5.13 (m, 2H), 4.25 – 4.17 (m, 2H), 4.05 – 3.99 (m, 2H), 3.92 – 3.86 (m, 2H), 3.77 – 3.69 (m, 2H), 3.66 – 3.60 (m, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 188.9, 162.9, 144.1, 135.3, 134.9, 131.4, 131.0, 130.5, 129.1, 128.6, 122.1, 117.4, 114.7, 72.5, 71.2, 69.8, 69.7, 67.9.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M+H]^+$: 353.1753, bulunan: 353.1743

3.3.15. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir (116)'nın sentezi



Şekil 3.15. 1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir (116)'nın sentezi

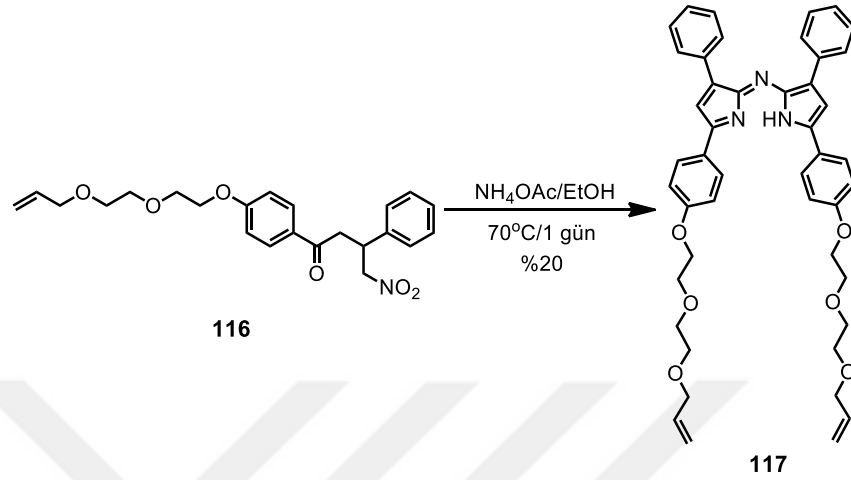
100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda 50 mL metanol içerisinde (*E*)-1-(4-(2-(2-(alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-bir (115) (1.6 g, 4.5 mmol, 1 eşdeğer), nitrometan (1.2 mL, 22.7 mmol, 5 eşdeğer) ve dietilamin (2.3 mL, 22.7 mmol, 5 eşdeğer) karıştırıldı. Karışım sıcaklık 75°C'de tutularak, 1 gün süreyle reflaks edildi. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:40/60) saflaştırıldı. Renksiz viskoz ürün 116 elde edildi (1.5 g, %80) (Guo *et al.* 2014).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.93 – 7.83 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 7.37 – 7.22 (m, 5H), 6.99 – 6.88 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.97 – 5.84 (m, 1H), 5.25 – 5.19 (m, 2H), 4.76 – 4.68 (m, 2H), 4.22 – 4.15 (m, 3H), 4.07 – 3.97 (m, 2H), 3.90 – 3.86 (m, 2H), 3.76 – 3.70 (m, 2H), 3.66 – 3.60 (m, 2H), 3.47 – 3.30 (m, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 195.5, 163.3, 139.5, 134.9, 130.8, 130.5, 129.8, 129.2, 128.0, 127.7, 117.4, 114.7, 79.8, 72.5, 71.2, 69.7, 67.9, 41.4, 39.6.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan [M+H⁺] : 414.1917, bulunan: 414.1960

3.3.16. Dipirrin 117'nin sentezi



Şekil 3.16. Dipirrin **117**'nin sentezi

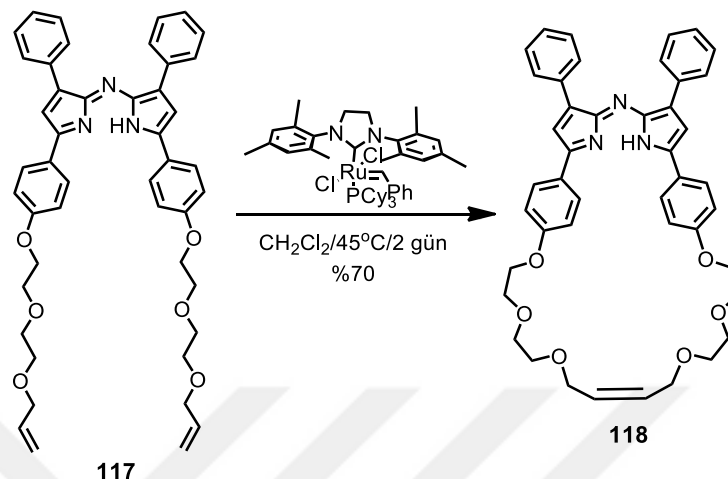
100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda 50 mL etanol içerisinde 1-(4-(2-(2-(allyloxy)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir (**116**) (1.3 g, 3.1 mmol, 1 eşdeğer) ve amonyum asetat (8.5 g, 110.3 mmol, 35 eşdeğer) karıştırıldı. Karışım sıcaklık 70°C'de tutularak, 1 gün süreyle reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımına 100 mL su ilave edildi. Oluşan çökelti P4 cam filtreden süzüldü. Çökelti 100 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülerek 250 mL'lik ayırma hunisine alındı ve saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından Mavi renkli viskoz ürün **117** elde edildi (0.5 g, %20) (Guo *et al.* 2014).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.08 – 8.00 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H), 7.89 – 7.83 (m, 4H), 7.44 – 7.30 (m, 6H), 7.11 (s, 2H), 7.15 – 7.05 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H), 5.96 – 5.92 (m, 2H), 5.34 – 5.11 (m, 4H), 4.26 – 4.21 (m, 4H), 4.10 – 4.02 (m, 4H), 3.95 – 3.89 (m, 4H), 3.80 – 3.74 (m, 4H), 3.70 – 3.62 (m, 4H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 160.7, 154.4, 149.6, 142.3, 134.9, 134.1, 129.2, 128.4, 128.3, 128.0, 125.4, 117.4, 115.5, 114.5, 72.5, 71.2, 69.9, 69.7, 67.9.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan [M+H⁺] : 738.3543, bulunan: 738.3511

3.3.17. Dipirrin makrohalkası 118'in sentezi



Şekil 3.17. Dipirrin makrohalkası **118**'in sentezi

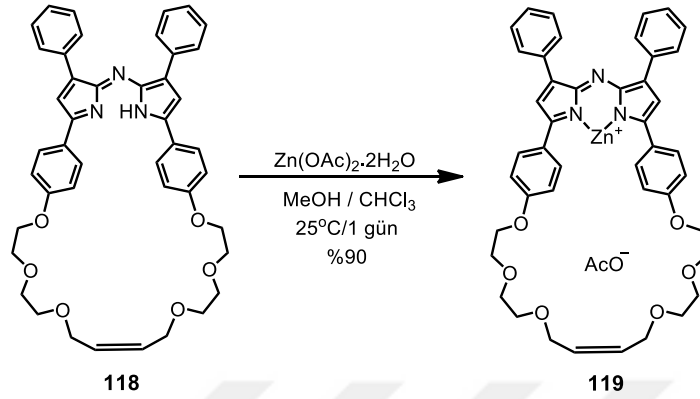
Termoliz tüpünde içerisinde argon gazı geçirilmiş 8 mL CH_2Cl_2 içerisinde dipirrin **117** (60.0 mg, 0.08 mmol, 1 eşdeğer), ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (2.5 mg, 0.003 mmol, 0.0035 eşdeğer) 45°C 'de 1 gün süreyle ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda karışıma tekrar ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (2.5 mg, 0.003 mmol, 0.035 eşdeğer) eklenerek, 45°C 'de 1 gün süreyle ısıtılarak karıştırılmaya devam edildi. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı ince tabaka kromatografisi ile ($\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:5/95) saflaştırıldı. Koyu mavi renkli viskoz ürün **118** elde edildi (0.04 g, %70).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 8.10 – 8.02 (m, 4H), 7.88 – 7.82 (m, 4H), 7.42 – 7.34 (m, 6H), 7.16 – 6.98 (m, 6H), 5.94 – 5.86 (m, 2H), 4.28 – 4.22 (m, 4H), 4.12 – 4.04 (m, 4H), 3.92 – 3.86 (m, 4H), 3.80 – 3.74 (m, 4H), 3.70 – 3.63 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 160.7, 154.3, 149.8, 142.3, 134.1, 129.5, 129.2, 128.4, 128.3, 128.0, 125.5, 115.6, 114.1, 71.6, 71.3, 70.1, 69.5, 67.7.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M}+\text{H}^+]$: 710.3230, bulunan: 710.3237

3.3.18. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **119**'un sentezi



Şekil 3.18. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **119**'un sentezi

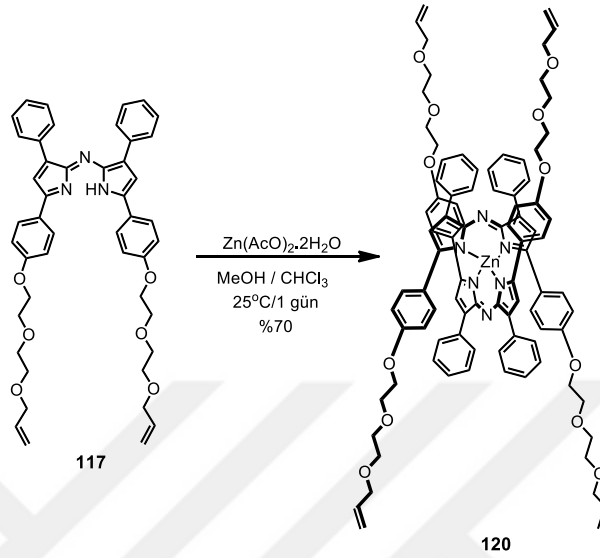
50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona dipirrin makrohalkası **118** (30.0 mg, 0.04 mmol, 1 eşdeğer), 5 mL kloroform içerisinde çözülerek eklendi. Çinko asetat dihidrat (20.0 mg, 0.08 mmol, 2 eşdeğer), 5 mL metanol içerisinde çözülerek karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH₂Cl₂ ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından koyu mavi renkli viskoz ürün **119** elde edildi (0.03 g, %90).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.06 – 8.00 (m, 4H), 7.92 – 7.84 (m, 4H), 7.54 – 7.28 (m, 6H), 7.15 – 6.98 (m, 6H), 5.91 – 5.89 (m, 2H), 4.28 (t, *J* = 5.3 Hz, 4H), 4.14 – 4.02 (m, 4H), 3.89 (t, *J* = 5.3 Hz, 4H), 3.81 – 3.57 (m, 8H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 154.3, 134.1, 129.6, 129.3, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 115.7, 115.2, 115.1, 114.2, 71.6, 71.3, 70.1, 69.5, 67.7, 29.9.

HR-ESI-MS: *m/z* hesaplanan [M+Zn+H⁺] : 774.2511, bulunan: 775.2523

3.3.19. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **120**'nin sentezi



Şekil 3.19. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **120**'nin sentezi

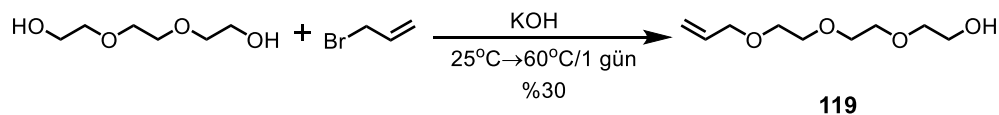
50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona dipirrin **117** (50.0 mg, 0.07 mmol, 1 eşdeğer), 5 ml kloroform içerisinde çözülerek eklendi. Çinko asetat dihidrat (7.0 mg, 0.035 mmol, 0.5 eşdeğer), 5 mL metanol içerisinde çözülerek karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH_2Cl_2 ile 500 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra koyu mavi renkli viskoz ürün **120** elde edildi (0.04 g, %70).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.98 – 7.90 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H), 7.50 – 7.30 (m, 20H), 6.73 (s, 4H), 6.70 – 6.56 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H), 5.94 – 5.90 (m, 4H), 5.34 – 5.11 (m, 8H), 4.03 (t, $J = 8.3$ Hz, 8H), 3.69 – 3.64 (m, 8H), 3.60 – 3.56 (m, 16H), 3.54 – 3.50 (m, 8H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 160.1, 159.9, 148.1, 144.4, 135.0, 134.7, 129.8, 128.5, 128.2, 127.6, 126.2, 117.3, 116.8, 114.4, 72.5, 70.9, 69.9, 69.7, 67.5.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M} + \text{Zn} + \text{H}^+]$: 1537.6132, bulunan: 1537.6199

3.3.20. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etanol (121)'in sentezi



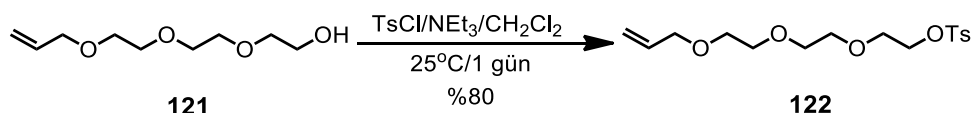
Şekil 3.20. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etanol (121)'in sentezi

100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda, trietilen glikol (18.5 mL, 138.6 mmol, 1 eşdeğer), potasyum hidroksit (6.5 g 115.0 mmol, 0.8 eşdeğer) manyetik karıştırıcı ile sıcaklık buz banyosunda 0°C'de tutularak karıştırıldı. Karışıma allil bromür (10.0 mL, 115.0 mmol, 0.8 eşdeğer) ilave edildi. Karışım 1 gün süreyle 60°C'de reflüks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH₂Cl₂ ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (CH₂Cl₂/Hekzan:10/90) saflaştırılarak, renksiz viskoz ürün **121** elde edildi (7.0 g, %30) (Badjic *et al.* 2004).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 6.02 – 5.80 (m, 1H), 5.38 – 5.08 (m, 2H), 4.09 – 3.95 (m, 2H), 3.69 – 3.63 (m, 8H), 3.62 – 3.57 (m, 4H), 1.24 (bs, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 135.0, 117.3, 72.8, 72.5, 70.8, 70.4, 69.6, 69.4, 69.2.

3.3.21. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etil 4-metilbenzensülfonat (122)'nin sentezi



Şekil 3.21. 2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etil 4-metilbenzensülfonat (122)'nin sentezi

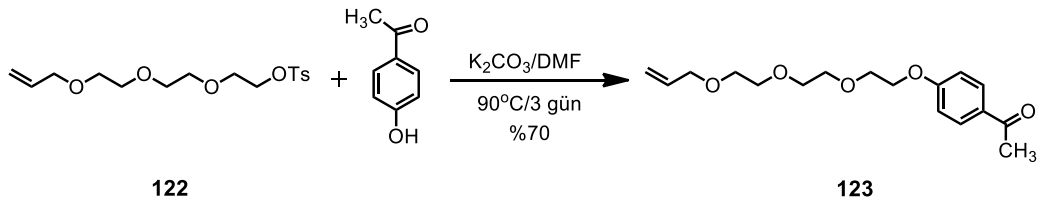
100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda 2-(2-(2-(alliloksi)etoksi)etoksi)etanol (**121**) (6.5 g, 34.2 mmol, 1 eşdeğer), trietilamin (9.5 mL, 68.3 mmol, 2 eşdeğer) manyetik karıştırıcı

ile buz banyosunda karıştırıldı. Tosil klorür (13.0 g, 68.3 mmol, 2 eşdeğer), 35 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldü ve damlatma hunisi yardımıyla damla damla, karışıma ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH_2Cl_2 ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:60/40) saflaştırıldı. Sarı renkli viskoz ürün **122** elde edildi (9.0 g, %80) (Badjic *et al.* 2004).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 7.85 – 7.69 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 7.39 – 7.28 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 5.88 (ddt, $J = 17.2$, 10.4, 5.7 Hz, 1H), 5.32 – 5.07 (m, 2H), 4.23 – 4.09 (m, 2H), 4.04 – 3.94 (m, 2H), 3.69 – 3.64 (m, 2H), 3.62 – 3.53 (m, 8H), 2.42 (s, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 145.0, 134.9, 133.2, 130.0, 128.2, 117.3, 72.4, 70.9, 70.8, 70.7, 69.6, 69.5, 68.9, 21.8.

3.3.22. 1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)etanon (**123**)'ün sentezi

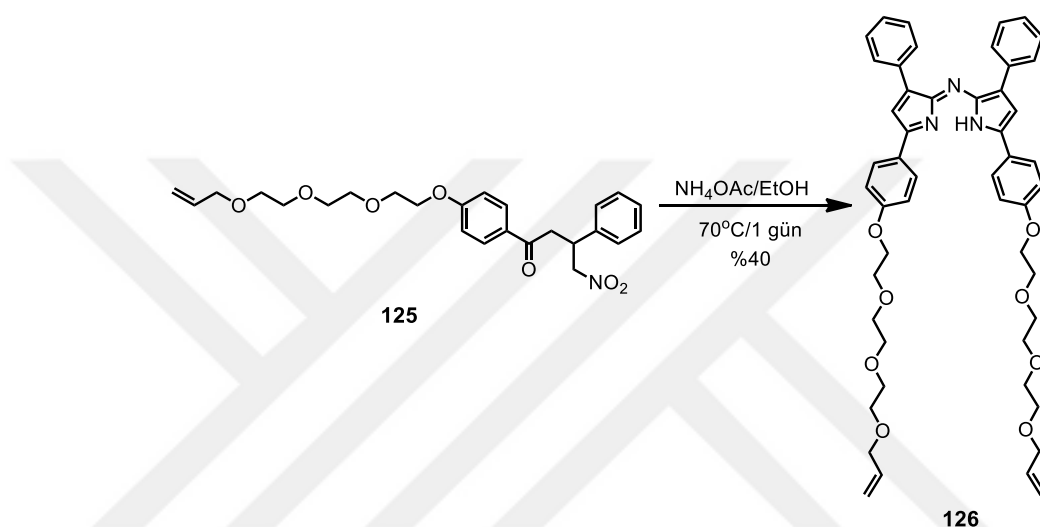


Şekil 3.22. 1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)etanon (**123**)'ün sentezi

100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda 2-(2-(2-(alliloksi)etoksi)etoksi)etil 4-metilbensülfonat (**122**) (1.4 g, 4.1 mmol, 1.4 eşdeğer), 4-Hidroksi asetofenon (0.4 g, 3.0 mmol, 1 eşdeğer), potasyum karbonat (0.6 g, 4.1 mmol, 1.4 eşdeğer) ve 25 mL DMF ile karıştırıldı. Balona geri soğutucu takılarak, karışım 90°C 'ye ısıtılarak 3 gün süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH_2Cl_2 ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 195.5, 163.3, 139.5, 134.9, 130.5, 129.8, 129.2, 128.0, 127.7, 117.3, 114.7, 79.8, 72.4, 72.2, 71.1, 70.9, 69.7, 69.6, 67.9, 41.4, 39.6.

3.3.25. Dipirrin 126'nin sentezi



Şekil 3.25. Dipirrin 126'nın sentezi

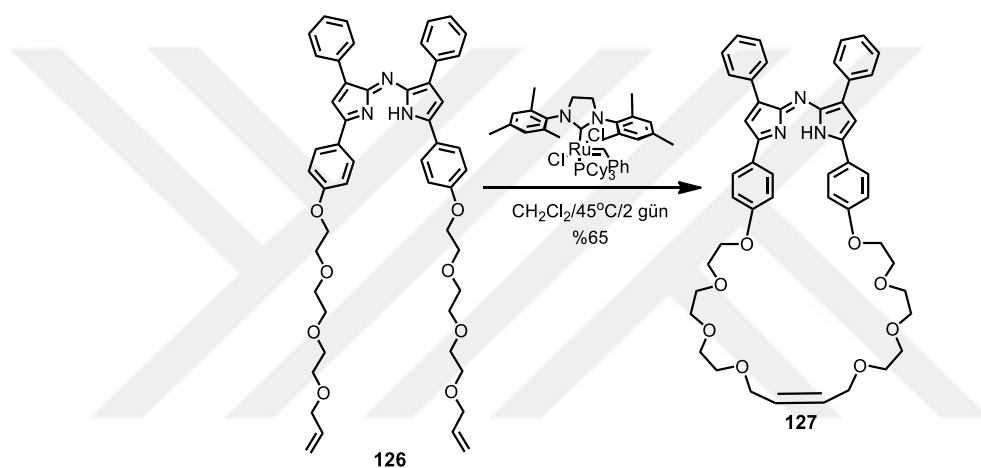
100 mL’lik dibi yuvarlak bir balonda 20 mL etanol içerisinde 1-(4-(2-(2-(alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir (**125**) (0.4 g, 0.8 mmol, 1 eşdeğer), amonyum asetat (2.1 g, 27.0 mmol, 35 eşdeğer) karıştırıldı. Karışım 70°C’de tutularak, 1 gün süreyle reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımına 100 su ilave edildi. Oluşan çökelti P4 cam filtreden süzüldü. Çökelti 50 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülerek 250 mL’lik ayırma hunisine alındı ve saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı silika jel kolon kromatografisi ile (EtOAc/Hekzan:30/70) saflaştırıldı. Mavi renkli viskoz ürün **126** elde edildi (0.12 g, %40) (Guo *et al.* 2014).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.05 – 7.95 (m, AA'BB' sisteminin AA' k1sm1, 4H), 7.86 – 7.70 (m, 4H), 7.45 – 7.29 (m, 6H), 7.04 (s, 2H), 7.02 – 6.94 (m, AA'BB' sisteminin BB' k1sm1, 4H), 5.94 – 5.90 (m, 2H), 5.32 – 5.10 (m, 4H), 4.19 –

4.12 (m, 4H), 4.05 – 4.03 (m, 4H), 3.90 – 3.84 (m, 4H), 3.79 – 3.67 (m, 12H), 3.66 – 3.58 (m, 4H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 160.7, 154.3, 149.5, 142.0, 135.0, 134.1, 129.2, 128.4, 128.2, 127.9, 125.2, 117.3, 115.4, 114.4, 72.5, 71.1, 70.9, 69.9, 69.7, 67.8, 29.9.

3.3.26. Dipirrin makrohalkası 127'nin sentezi



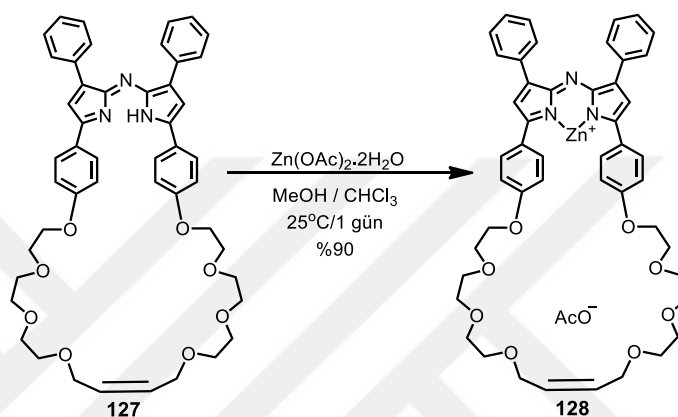
Şekil 3.26. Dipirrin makrohalkası **127**'nin sentezi

Termoliz tüpünde içerisinde argon gazı geçirilmiş 8 mL CH₂Cl₂ içerisinde dipirrin **124** (80.0 mg, 0.1 mmol, 1 eşdeğer), ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (3.0 mg, 0.003 mmol, 0.0035 eşdeğer) 45°C'de 1 gün süreyle ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda karışıma ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörü (3.0 mg, 0.003 mmol, 0.0035 eşdeğer) daha eklenerek, 45°C'de 1 gün süreyle ısıtılarak karıştırılmay devam edildi. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından sonra kalıntı ince tabaka kromatografisi ile (MeOH/CH₂Cl₂:5/95) saflaştırıldı. Koyu mavi renkli viskoz ürün **125** elde edildi (0.05 g, %65).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.26 – 7.69 (m, 8H), 7.51 – 7.30 (m, 6H), 7.20 – 6.94 (m, 6H), 5.90 – 5.80 (m, 2H), 4.27 – 4.19 (m, 4H), 4.10 – 4.02 (m, 4H), 3.97 – 3.87 (m, 4H), 3.81 – 3.58 (m, 16H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 154.5, 129.7, 129.5, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 128.4, 128.3, 127.9, 115.5, 114.5, 71.5, 71.3, 71.1, 71.0, 69.8, 69.8, 68.0, 29.9.

3.3.27. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **128**'in sentezi



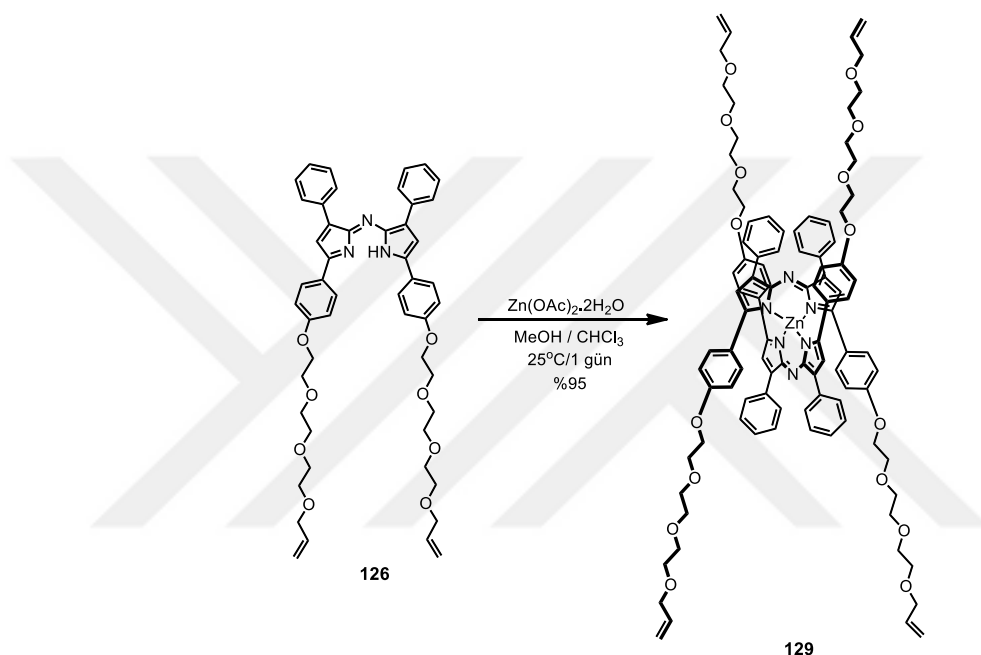
Şekil 3.27. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **128**'in sentezi

50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona dipirrin makrohalkası **127** (40.0 mg, 0.05 mmol, 1 eşdeğer), 5 mL kloroform içerisinde çözülerek eklendi. Çinko asetat dihidrat (20.0 mg, 0.1 mmol, 2 eşdeğer), 5 mL metanol içerisinde çözülerek karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH₂Cl₂ ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından koyu mavi renkli viskoz ürün **128** elde edildi (0.04 g, %90).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.08 – 7.95 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H), 7.90 – 7.85 (m, 4H), 7.46 – 7.30 (m, 6H), 7.11 (s, 2H), 7.10 – 7.05 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H), 5.88 – 5.80 (m, 2H), 4.28 – 4.21 (m, 4H), 4.09 – 4.04 (m, 4H), 3.96 – 3.89 (m, 4H), 3.82 – 3.57 (m, 16H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 160.7, 154.3, 142.3, 134.1, 129.7, 129.2, 128.9, 128.4, 128.3, 128.0, 125.3, 115.5, 114.4, 71.4, 71.3, 71.1, 71.0, 69.9, 67.9, 29.9.

3.3.28. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **129**'un sentezi



Şekil 3.28. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **129**'un sentezi

50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona dipirrin **126** (80.0 mg, 0.1 mmol, 1 eşdeğer), 5 ml kloroform içerisinde çözülerek eklendi. Çinko asetat dihidrat (10.0 mg, 0.05 mmol, 0.5 eşdeğer), 5 mL metanol içerisinde çözülerek karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL CH_2Cl_2 ile 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak saf suyla (3×100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgenin evaporatörde uzaklaştırılmasından koyu mavi renkli viskoz ürün **129** elde edildi (0.14 g, %95).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.97 – 7.88 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H), 7.52 – 7.29 (m, 20H), 6.72 (s, 4H), 6.70 – 6.52 (m, AA'BB' sisteminin

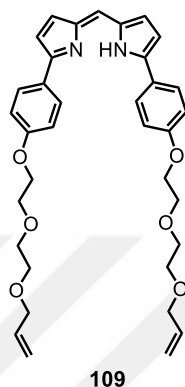
BB' kısmı, 8H), 5.92 – 5.88 (m, 4H), 5.33 – 5.09 (m, 8H), 4.09 – 3.94 (m, 8H), 3.74 – 3.42 (m, 48H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 160.1, 159.9, 148.1, 144.3, 135.0, 134.7, 129.8, 128.5, 128.2, 127.6, 126.2, 117.3, 116.8, 114.4, 72.4, 70.9, 70.8, 70.7, 69.7, 69.6, 67.4.



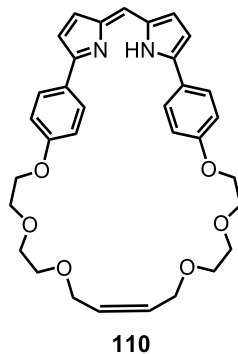
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Dipirrin 109'un sentezi



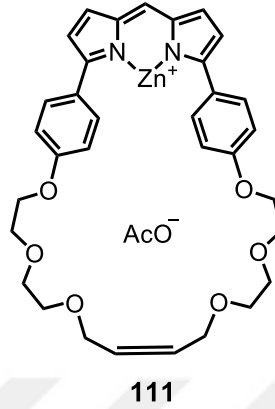
2-Arilpirol **108** trietil ortoformat ve fosforil klorürün, 1,2-dikloroetan içerisinde oda sıcaklığında reaksiyonu sonucu %90 verimle hedef molekül **109** elde edilmiştir. Dipirrin **109**'un ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde ise benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmektedir. Buna göre benzen halkaları 7.88–7.76 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H) ve 7.13–6.95 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) olarak rezonans olmaktadır. Pirolik dört protonun 6.88 ppm'de (2H) dublet, 6.78 ppm'de (2H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün *meso* pozisyonunda bulunan tek protonun ise 6,84 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 6.00–5.90 ppm'de (2H) multiplet, olefinik $-\text{CH}_2-$ protonlarının 5.30–5.19 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Yine etilenoksi zincirini oluşturan yirmi adet $-\text{CH}_2-$ protonunun 4.26–4.20 ppm'de (4H) multiplet, 4.06–4.02 ppm'de (4H) mutiplet, 3.95–3.89 ppm'de (4H) multiplet, 3.80–3.74 ppm'de (4H) multiplet, 3.68–3.63 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki onaltı farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde. Yapıya ait kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ için hesaplanan değerle uyumludur.

4.2. Dipirrin makrohalkası **110**'un sentezi



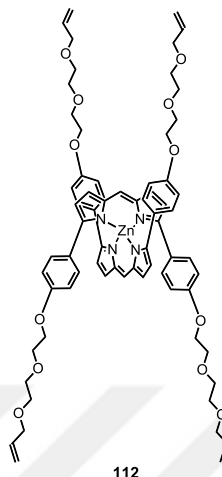
Dipirrin **109**'un diklorometan içerisinde, ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörlüğündeki halka kapanması olefin metatez reaksiyonu sonucu %50 verimle hedef molekül **110** elde edilmiştir. Dipirrin makrohalkası **110**'un ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmektedir. Buna göre benzen halkalarındaki sekiz protonun 7.85–7.78 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H) ve 7.09–7.01 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) olarak rezonans olmaktadır. Pirolik dört protonun 6.96 ppm'de (2H) dublet, 6.76 ppm'de (2H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Dipirrin **109** yapısında görülen uç olefin protonları halka kapanması sonucunda kaybolmuş ve burada gözlenen 2H multiplet yapıda mevcut tek olefinik protonlar olarak kalmıştır. *Cis-trans* çift bağlı ürün karışımından dolayı multiplet olarak görülecektir. Molekülün *meso* pozisyonunda bulunan tek protonun ise 6,84 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut olefinik –CH– protonlarının 5.94–5.83 ppm'de (2H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut yirmi adet –CH₂– protonunun 4.28–4.22 ppm'de (4H) multiplet, 4.14–4.00 ppm'de (4H) multiplet, 3.93–3.87 ppm'de (4H) multiplet, 3.79–3.73 ppm'de (4H) multiplet, 3.68–3.64 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki onbeş farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ için hesaplanan değerle uyumludur.

4.3. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in sentezi



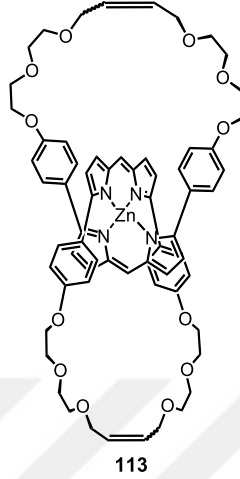
Kloroform içerisinde çözülmüş dipirrin makrohalkası **110** üzerine metanol içerisinde çözülmüş çinko asetat dihidratın eklenmesiyle elde edilen reaksiyon karşımının bir gün süreyle reaksiyonu sonucunda %90 verimle hedef molekül **111** elde edilmiştir. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonların 8.33–7.78 ppm'de (4H) multiplet, 7.08–7.00 ppm'de (6H) multiplet, 6.80 ppm'de (2H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün *meso* pozisyonunda bulunan tek protonun ise 7.71 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 5.94–5.84 ppm'de (2H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Mutiplet gözlenmesinin nedeni *cis-trans* izomer karışımlarının mevcudiyetidir. Makrohalkada mevcut yirmi tane $-\text{CH}_2-$ protonunun 4.47–4.00 ppm'de (8H) multiplet, 3.83–3.67 ppm'de (12H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki onbeş farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde. Makrohalka **110** ile çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in NMR spektrumları farklı olmakla birlikte kütle spektrumlarının aynı oldukları gözlemlenmiştir. Bunun nedeni çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in kütle ölçümü sırasında $\text{Zn}(\text{II})$ iyonunun yapıdan ayrılması olarak değerlendirilebilir.

4.4. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin sentezi



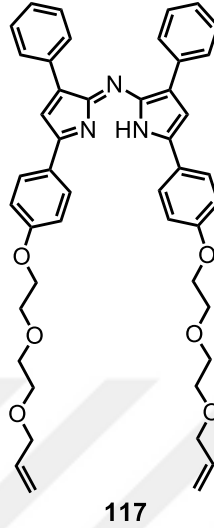
Kloroform içerisinde çözülmüş dipirrin **109** üzerine metanol içerisinde çözülmüş çinko asetat dihidratın eklenmesiyle elde edilen reaksiyon karışımının bir gün süreyle reaksiyonu sonucunda %95 verimle hedef molekül **112** elde edilmiştir. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde yine benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmektedir ve bu onaltı protonun 7.34–7.14 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H) ve 6.65–6.45 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H) olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirolik sekiz protonun 6.87 ppm'de (4H) dublet, 6.33 ppm'de (4H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün *meso* pozisyonunda bulunan iki protonun ise 6,96 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki olefinik –CH– protonlarının 6.00–5.88 ppm'de (4H) multiplet rezonans olurken diğer olefinik –CH₂– protonlarının 5.34–5.20 ppm'de (8H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Yine etilenoksi zincirini oluşturan kırk adet –CH₂– protonunun 4.09–4.03 ppm'de (16H) mutiplet, 3.88–3.82 ppm'de (8H) multiplet, 3.78–3.71 ppm'de (8H) multiplet, 3.67–3.64 ppm'de (8H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki onaltı farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde. Yapıya ait kütle spektrometri değeri için $[\text{M}+\text{Zn}+\text{H}^+]$ hesaplanan değerle uyumludur.

4.5. Çinko(II) katenat kompleksi 113'ün sentezi



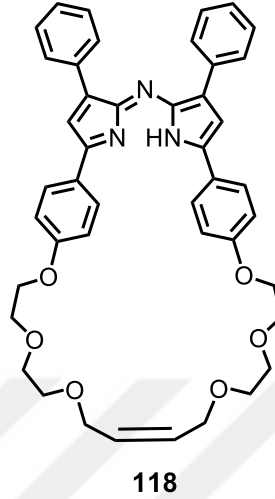
Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin diklorometan içerisinde ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörlüğündeki halka kapanması olefin metatez reaksiyonu sonucu %85 verimle hedef molekül **113** elde edilmiştir. Çinko(II) katenat kompleksi **113**'ün ^1H -NMR spektrumuna incelendiğinde benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmektedir ve bu onaltı protonun 7.26–7.16 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H) ve 6.91–6.89 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H) olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirolik sekiz protonun 6.75 ppm'de (4H) dublet, 6.34 ppm'de (4H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün *meso* pozisyonunda bulunan iki protonun 6.93 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut olefinik dört adet –CH– protonunun 5.99 –5.95 ppm'de multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut kırk adet –CH₂– protonunun 4.25–4.10 ppm'de (16H) multiplet, 3.85–3.73 ppm'de (24H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki onbeş farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri için $[\text{M}+\text{Zn}+\text{H}^+]$ hesaplanan değerle uyumludur.

4.6. Dipirrin 117'nin sentezi



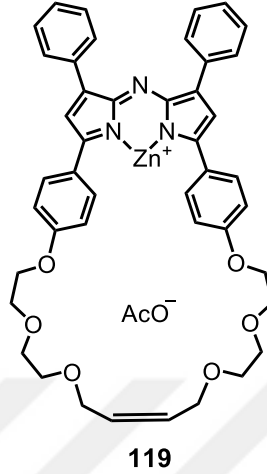
1-(4-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir **116** ve amonyum asetatın etanol içerisinde bir gün süreyle reaksiyonu sonucu %20 verimle hedef molekül **117** elde edilmiştir. Dipirrin **117**'nin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmekte olup protonlar 8.08–8.00 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H) ve 7.15–7.05 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) vererek rezonans olmaktadır. Simetrik yapıdan dolayı monosüstitüe fenil halkalarına ait aromatik protonların 7.89–7.83 ppm'de (4H) multiplet, 7.44–7.30 ppm'de (6H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirolik iki protonun 7.11 ppm'de (2H) singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 5.96–5.92 ppm'de (2H) multiplet, olefinik $-\text{CH}_2-$ protonlarının 5.34–5.11 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Yine etilenoksi zincirini oluşturan yirmi adet $-\text{CH}_2-$ protonunun simetrik yapıdan dolayı 4.26–4.21 ppm'de (4H) multiplet, 4.10–4.02 ppm'de (4H) multiplet, 3.95–3.89 ppm'de (4H) multiplet, 3.80–3.74 ppm'de (4H) multiplet, 3.70–3.62 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki ondokuz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ için hesaplanan değerle uyumludur.

4.7. Dipirrin makrohalkası **118**'in sentezi



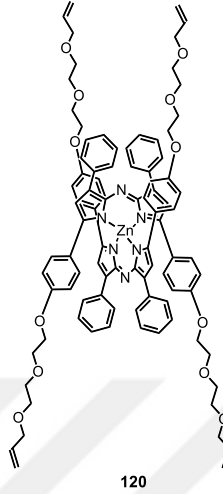
Dipirrin ligandı **117**'nin diklorometan içerisinde ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörlüğünde halka kapanması olefin metatez reaksiyonu sonucu %70 verimle hedef molekül **118** elde edilmiştir. Dipirrin makrohalkası **118**'in ^1H -NMR incelendiğinde aromatik protonların 8.10–8.02 ppm'de (4H) multiplet, 7.88–7.82 ppm'de (4H) multiplet, 7.42–7.34 ppm'de (6H) multiplet, 7.16–6.98 ppm'de (6H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 5.94–5.86 ppm'de (2H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut yirmi adet $-\text{CH}_2-$ protonunun 4.28–4.22 ppm'de (4H) multiplet, 4.12–4.04 ppm'de (4H) multiplet, 3.92–3.86 ppm'de (4H) multiplet, 3.80–3.74 ppm'de (4H) multiplet, 3.70–3.63 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans olması yapıyı doğrulamaktadır. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki onsekiz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde. Yapıya ait kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ için hesaplanan değerle uyumludur.

4.8. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **119**'un sentezi



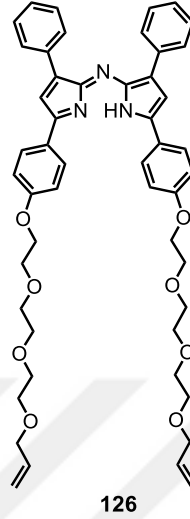
Kloroform içerisinde çözülmüş dipirrin makrohalkası **118** üzerine metanol içerisinde çözülmüş çinko asetat dihidratın eklenmesiyle elde edilen reaksiyon karışımının bir gün süreyle reaksiyonu sonucunda %90 verimle hedef molekül **119** elde edilmiştir. Çinko(II) dipirrin makrohalkası **119**'un ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlarının 8.06–8.00 ppm'de (4H) multiplet, 7.92–7.84 ppm'de (4H) multiplet, 7.54–7.28 ppm'de (6H) multiplet, 7.15–6.98 ppm'de (6H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 5.91–5.89 ppm'de (2H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut yirmi adet $-\text{CH}_2-$ protonunun 4.28 ppm'de (4H) triplet, 4.14–4.02 ppm'de (4H) multiplet, 3.89 ppm'de (4H) triplet, 3.81–3.57 ppm'de (8H) multiplet olarak rezonans olması yapıyı doğrulamaktadır. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki onsekiz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde. Yapıya ait kütle spektrometri değeri için $[\text{M}+\text{Zn}+\text{H}^+]$ hesaplanan değerle uyumludur.

4.9. Çinko(II) dipirrinato 120'nin sentezi



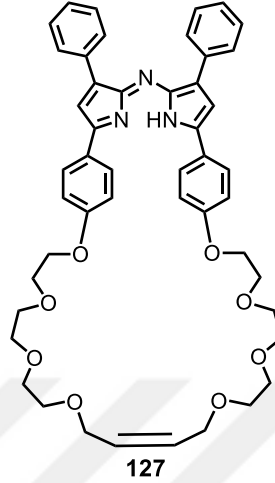
Kloroform içerisinde çözülmüş dipirrin **117** üzerine metanol içerisinde çözülmüş çinko asetat dihidratın eklenmesiyle elde edilen reaksiyon karışımının bir gün süreyle reaksiyonu sonucunda %60 verimle hedef molekül **120** elde edilmiştir. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **120**'nin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmektedir. Buna göre benzen halkaları 7.98–7.90 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H) ve 6.70–6.56 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H) olarak rezonans olmaktadır. Simetrik yapıdan dolayı monosüstitüe fenil halkalarına ait aromatik yirmi adet protonun 7.50–7.30 ppm'de multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirolik dört adet protonun 6.73 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 5.94–5.90 ppm'de (4H) multiplet, olefinik $-\text{CH}_2-$ protonlarının 5.34–5.11 ppm'de (8H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki kırk adet $-\text{CH}_2-$ protonunun 4.03 ppm'de (4H) triplet, 3.69–3.64 ppm'de (8H) multiplet, 3.60–3.56 ppm'de (16H) multiplet, 3.54–3.50 ppm'de (8H) multiplet olarak rezonans olması yapıyı doğrulamaktadır. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki ondokuz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri için $[\text{M}+\text{Zn}+\text{H}^+]$ hesaplanan değerle uyumludur.

4.10. Dipirrin 126'nin sentezi



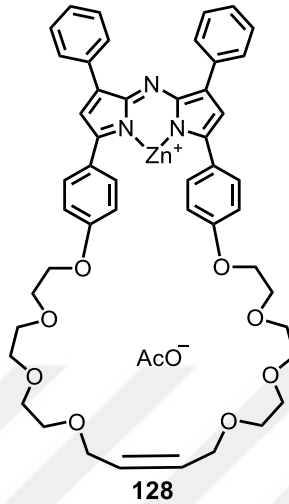
1-(4-(2-(2-(2-(Alliloksi)etoksi)etoksi)etoksi)fenil)-4-nitro-3-fenilbütan-1-bir **125** ve amonyum asetatın etanol içerisinde reaksiyonu sonucu %40 verimle hedef molekül **126** elde edilmiştir. Dipirrin **126**'nın ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmekte olup protonlar 8.05–7.95 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H) ve 7.02–6.94 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) vererek rezonans olmaktadır. Simetrik yapıdan dolayı monosüstitüe fenil halkalarına ait aromatik protonların 7.86–7.70 ppm'de (4H) multiplet, 7.45–7.29 ppm'de (6H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirolik iki protonun 7.04 ppm'de (2H) singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 5.94–5.90 ppm'de (2H) multiplet, olefinik $-\text{CH}_2-$ protonlarının 5.32–5.10 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Yine etilenoksi zincir uçlarındaki yirmisekiz adet $-\text{CH}_2-$ protonunun simetrik yapıdan dolayı 4.19–4.12 ppm'de (4H) multiplet, 4.05–4.03 ppm'de (4H) multiplet, 3.90–3.84 ppm'de (4H) multiplet, 3.79–3.67 ppm'de (12H) multiplet, 3.66–3.58 ppm'de (4H) multiplet olarak rezonans olması yapıyı doğrulamaktadır. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmibir farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde.

4.11. Dipirrin makrohalkası **127**'nin sentezi



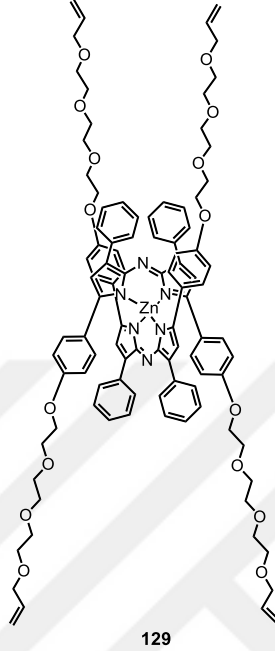
Dipirrin ligandının **126**'nın diklorometan içerisinde ikinci jenerasyon Grubbs rutenyum alkiliden katalizörlüğünde halka kapanması olefin metatez reaksiyonu sonucu %65 verimle hedef molekül **127** elde edilmiştir. Dipirrin makrohalkası **127**'nin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonların 8.26–7.69 ppm'de (8H) multiplet, 7.51–7.30 ppm'de (6H) multiplet, 7.20–6.94 ppm'de (6H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut olefinik –CH– protonlarının 5.90–5.80 ppm'de (2H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut yirmisekiz adet –CH₂– protonunun 4.27–4.19 ppm'de (4H) multiplet, 4.10–4.02 ppm'de (4H) multiplet, 3.97–3.87 ppm'de (4H) multiplet, 3.81–3.58 ppm'de (16H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde.

4.12. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **128**'in sentezi



Kloroform içerisinde çözülmüş dipirrin makrohalkası **127** üzerine metanol içerisinde çözülmüş çinko asetat dihidratın eklenmesiyle elde edilen reaksiyon karışımının bir gün süreyle reaksiyonu sonucunda %90 verimle hedef molekül **128** elde edilmiştir. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **128**'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkalarında AA'BB' sistemi görülmektedir. Buna göre benzen halkaları 8.08–7.95 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H) ve 7.10–7.05 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) olarak rezonans olmaktadır. Simetrik yapıdan dolayı monosüstitüe fenil halkalarına ait aromatik protonların 7.90–7.85 ppm'de (4H) multiplet 7.46–7.30 ppm'de (6H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirolik protonların 7.11 ppm'de (2H) singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut olefinik –CH– protonlarının 5.88–5.80 ppm'de (2H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Makrohalkada mevcut yirmisekiz adet protonun 4.28–4.21 ppm'de (4H) multiplet, 4.09–4.04 ppm'de (4H) multiplet, 3.96–3.89 ppm'de (4H) multiplet, 3.82–3.57 ppm'de (16H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde.

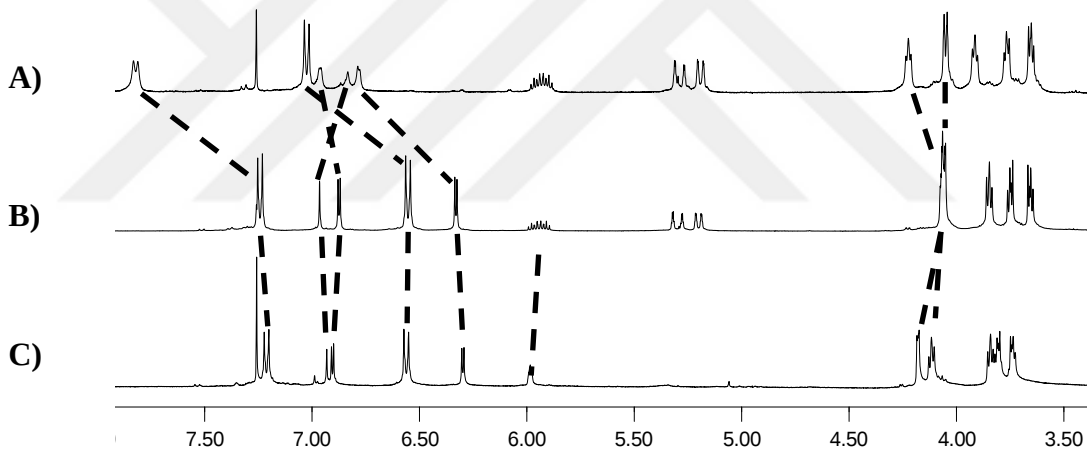
4.13. Çinko(II) dipirrinato 129'un sentezi



Kloroform içerisinde çözülmüş dipirrin **126** üzerine metanol içerisinde çözülmüş çinko asetat dihidratın eklenmesiyle elde edilen reaksiyon karışımının bir gün süreyle reaksiyonu sonucunda %95 verimle hedef molekül **129** elde edilmiştir. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **129**'un ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkalarında AA'BB' sitemi görülmekte olup protonlar 7.97–7.88 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 8H) ve 6.70–6.52 ppm'de multiplet (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 8H) olarak rezonans olmaktadır. Monosüstitüe fenil halkalarına ait yirmi adet aromatik protonun 7.52–7.29 ppm'de multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Pirolik protonların 6.72 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki olefinik $-\text{CH}-$ protonlarının 5.92–5.88 ppm'de (4H) multiplet, olefinik $-\text{CH}_2-$ protonlarının 5.33–5.09 ppm'de (8H) multiplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Etilenoksi zincir uçlarındaki elli altı adet $-\text{CH}_2-$ protonunun simetrik yapıdan dolayı 4.09–3.94 ppm'de (8H) multiplet, 3.74–3.42 ppm'de (48H) multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmibir karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde.

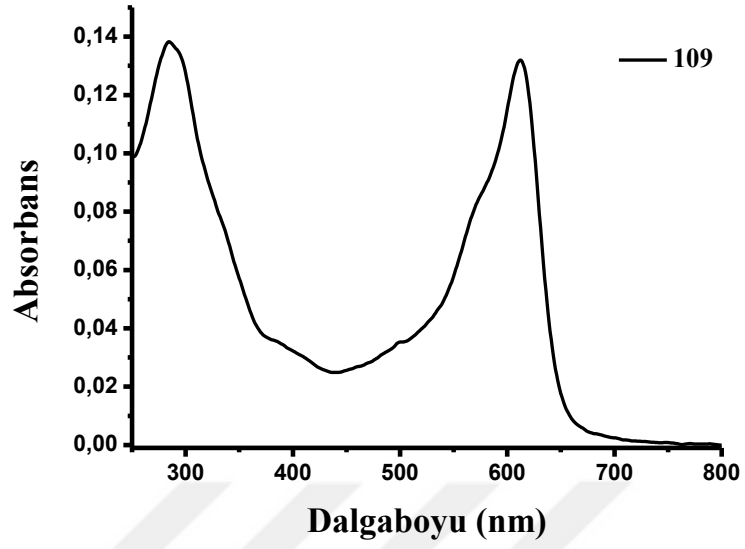
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Dipirrin ve azadipirrin türevlerinin sentezleri gerçekleştirildikten sonra metal dipirrinato kompleksi (**112**) ve azadipirrinato kompleksleri (**120**, **129**) sentezlenmiştir. Dipirrinato kompleksinden halka kapanması olefin metatez reaksiyonu kullanılarak metal katenat (**113**) sentezlenmiştir. Sonrasında dipirrin ve azadipirrin türevlerinden halka kapanması olefin metatez reaksiyonu kullanılarak makrohalka türevleri (**110**, **118**, **127**) sentezlenmiş ve makrohalka türevleri de metal komplekslerine (**111**, **119**, **128**) dönüştürülmüştür. Bu komplekslerin NMR spektrumları incelenmiş, karşılaştırmalar yapılmış ve fotofiziksel özellikleri belirlenmiştir.



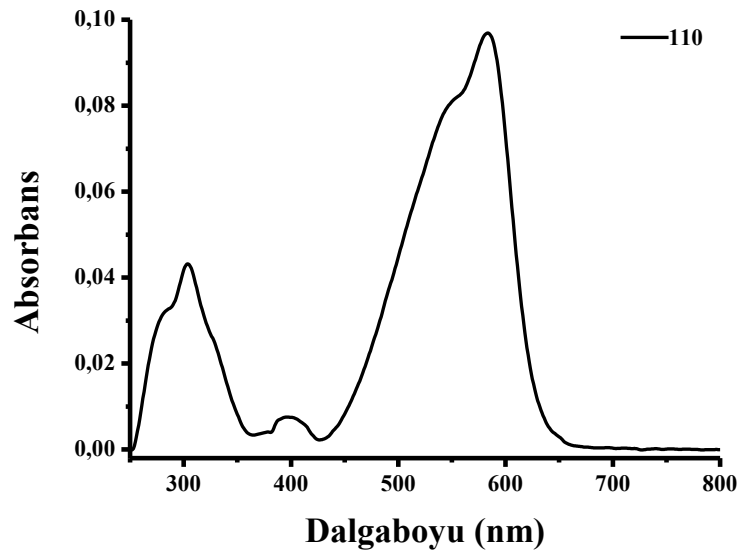
Şekil 5.1. (A) Dipirrin **109**, (B) çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**, (C) çinko(II) katenat kompleksi **113**'ün ^1H -NMR spektrumlarının (25°C , CDCl_3 , 400 MHz) karşılaştırılması

Dipirrin **109**'un, çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'ye dönüştüğünde ^1H -NMR spektrumunda piklerin yukarı alana doğru kaydığı gözlenmektedir. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin çinko(II) katenat kompleksi **113**'e dönüştüğünde ise çinko(II) dipirrinato kompleksi **112** yapısında görülen uç olefin protonları halka kapanması sonucunda kaybolmuş ve burada gözlenen 2H multipliket yapıda mevcut tek olefinik protonlar olarak kalmıştır.



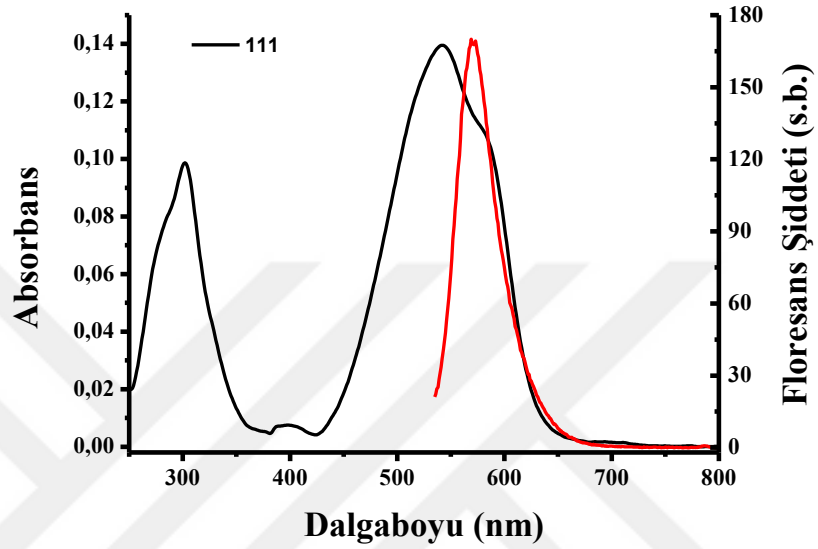
Şekil 5.2. Dipirrin **109**'un absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.2'de verilen spektrumda görüldüğü gibi, dipirrin **109** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 612 nm'dir. Bu bileşik 605 nm'de uyarıldığında ise bir emisyon gözlenmemiştir. Buna göre dipirrin **109** floresans özelliğe sahip olmayan bir bileşiktir.



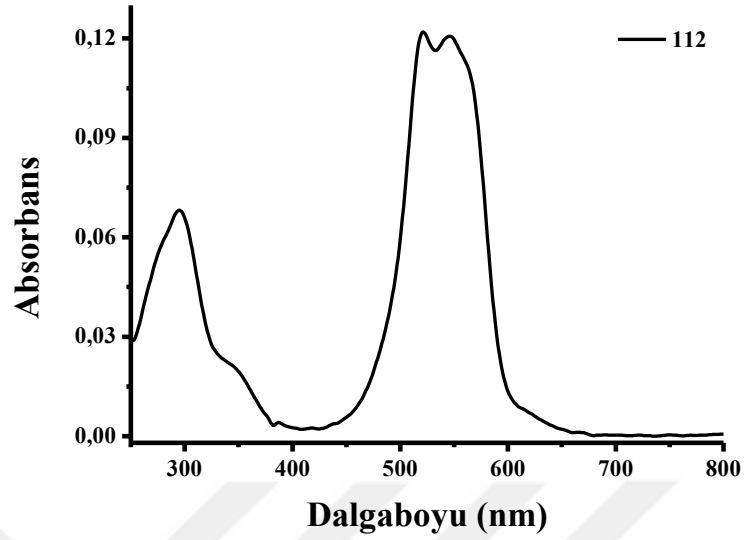
Şekil 5.3. Dipirrin makrohalkası **110**'nun absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.3'te verilen spektrumda görüldüğü gibi, dipirrin makrohalkası **110**'nun maksimum absorpsiyon dalgaboyu 583 nm' değerindedir. Bileşiğin 575 nm'de uyarılması durumunda çok zayıf bir emisyonu sahip olduğu görülmüştür.



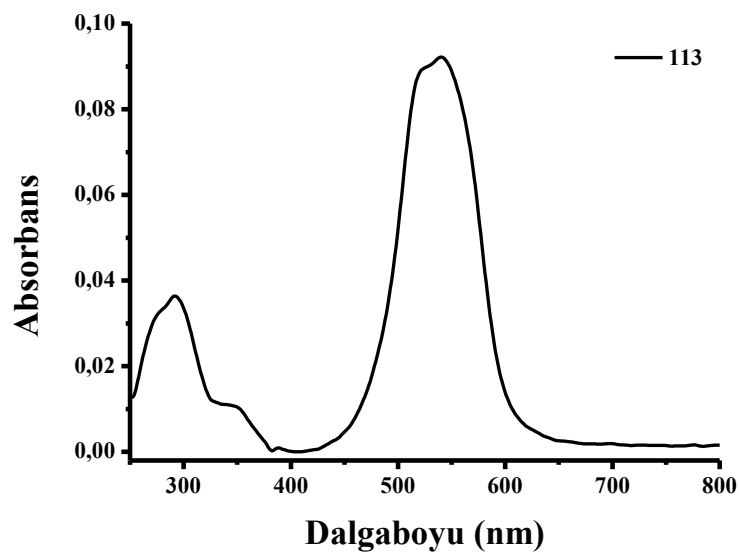
Şekil 5.4. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in absorpsiyon ve emisyon spektrumu

Şekil 5.4'ten görüleceği gibi, çinko (II) dipirrin makrohalka kompleksi **111**'in maksimum absorpsiyon dalgaboyu 542 nm'dir. Bileşiğin maksimum emisyon dalgaboyu ise 571 nm'dir ve zayıf bir emisyonudur.



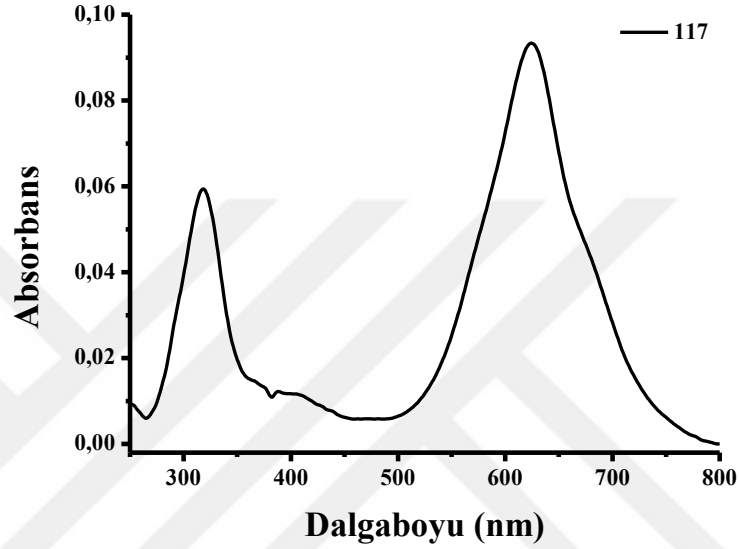
Şekil 5.5. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.5'te verilen spektrumda görüldüğü gibi, çinko(II) dipirrinato kompleksi **112** bileşiğinin iki farklı maksimum absorpsiyon dalgaboyu 522 nm ve 547 nm olarak gözlemlenmiştir. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **112**'nin maksimum absorpsiyon dalgaboylarından uyarılması durumunda bu bileşiğe ait bir emisyon gözlenmemiştir. Maddenin floresans özellikte olmadığı anlaşılmıştır.



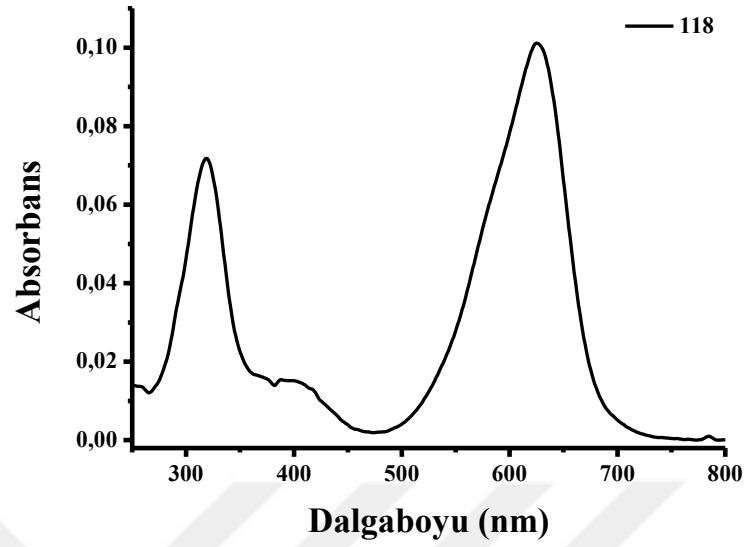
Şekil 5.6. Çinko(II) katenat kompleksi **113**'ün absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.6'da verilen spektrumda görüldüğü gibi, çinko(II) katenat kompleksi **113** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 541 nm'dir. Çinko(II) katenat kompleksi **113**'ün absorpsiyon spektrumunu inceledikten sonra uyarıldığında, bu bileşiğe ait bir emisyon gözlenmemiştir. Maddenin floresans özellikte olmadığı anlaşılmıştır.



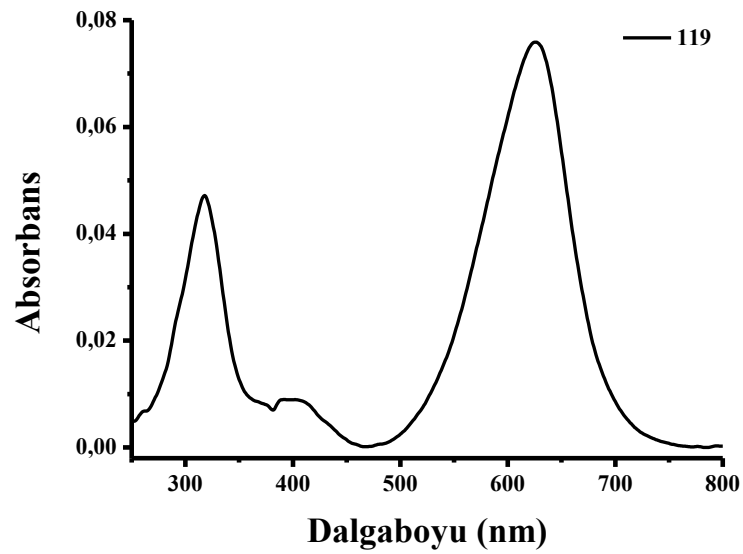
Şekil 5.7. Dipirrin **117**'nin absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.7'de verilen spektrumdan görüldüğü gibi, dipirrin **117** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 625 nm'dir. Dipirrin **117**'nin absorpsiyon spektrumunu inceledikten sonra uyarıldığında, bu bileşiğe ait bir emisyon gözlenmemiştir. Maddenin floresans özellikte olmadığı anlaşılmıştır.



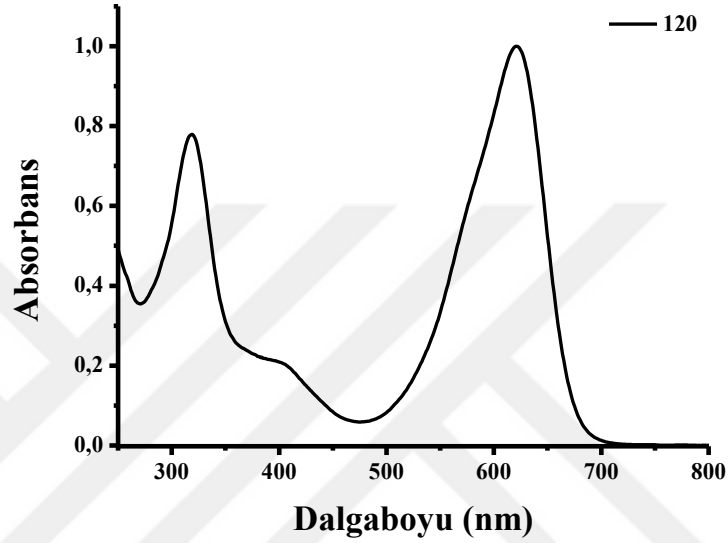
Şekil 5.8. Dipirrin makrohalkası **118**'in absorpsiyon spektrumu

Benzer şekilde Şekil 5.8'de verilen spektrumda görüldüğü gibi, dipirrin makrohalkası **118** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 626 nm'dir. Dipirrin makrohalkası **118**'in absorpsiyon spektrumunu inceledikten sonra uyarıldığında, bu bileşiğe ait bir emisyon gözlenmemiştir. Maddenin floresans özellikte olmadığı anlaşılmıştır.



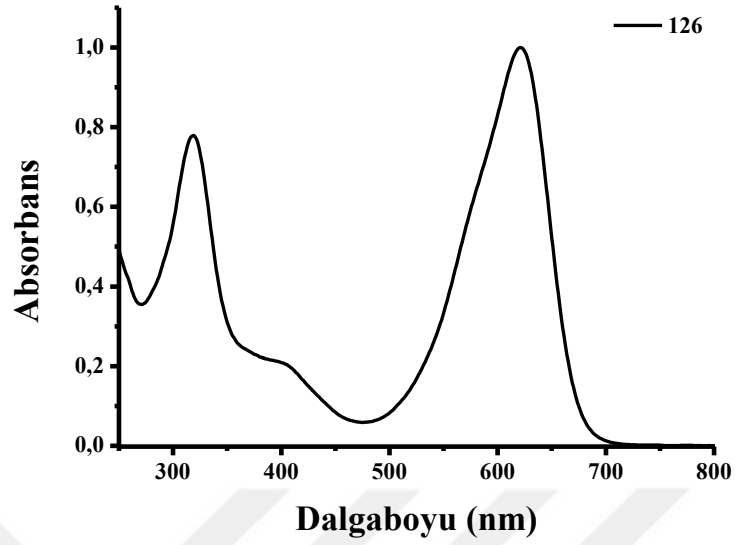
Şekil 5.9. Çinko (II) dipirrin makrohalka kompleksi **119**'un absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.9’da verilen spektrumdan görüldüğü gibi, çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **119** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 626 nm’dir. Bu kompleks absorpsiyon spektrumunu inceledikten sonra uyarıldığında, bu bileşiğe ait bir emisyon gözlenmemiştir. Maddenin floresans özellikte olmadığı anlaşılmıştır.



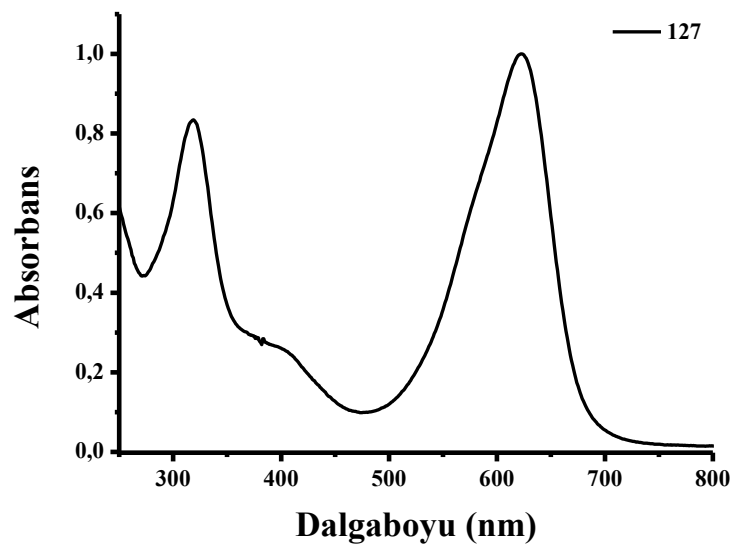
Şekil 5.10. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **120**'nin absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.10’da verilen spektrumdan görüldüğü gibi, çinko(II) dipirrinato kompleksi kompleksi **120** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 612 nm’dir. Bu kompleks absorpsiyon spektrumunu inceledikten sonra uyarıldığında, bu bileşiğe ait bir emisyon gözlenmemiştir. Maddenin floresans özellikte olmadığı anlaşılmıştır.



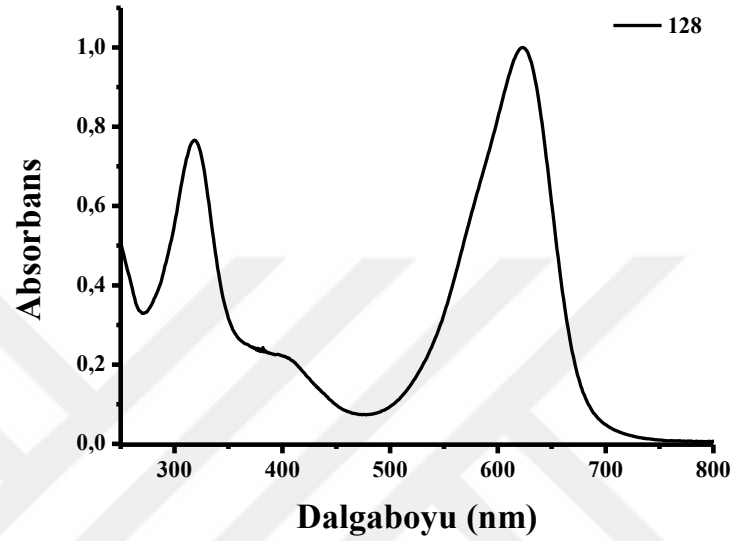
Şekil 5.11. Dipirrin **126**'nın absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.11'de verilen spektrumdan görüldüğü gibi, dipirrin **126** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 620 nm'dir. Bu kompleks absorpsiyon spektrumunu inceledikten sonra uyarıldığında, bu bileşiğe ait bir emisyon gözlenmemiştir. Maddenin floresans özellikte olmadığı anlaşılmıştır. Azadipirrin türevleri, normal dipirrin türevlerine kıyasla daha uzun dalgaboylarında absorpsiyon ve emisyon yaparlar.



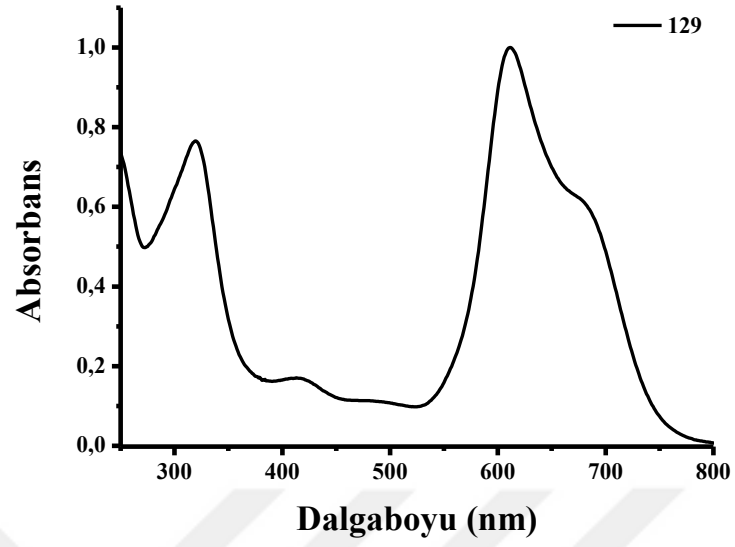
Şekil 5.12. Dipirrin makrohalkası **127**'nin absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.12’de verilen spektrumdan görüldüğü gibi, dipirrin makrohalkası **127** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 622 nm’dir. Bu kompleks maksimum absorpsiyon dalgaboyu olan 620 nm’de uyarıldığında bir emisyon yapmadığı gözlenmemiştir.



Şekil 5.13. Çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **128**’in absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.13’te verilen spektrumdan görüldüğü gibi, çinko(II) dipirrin makrohalka kompleksi **128** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 622 nm’dir. Bu kompleks maksimum absorpsiyon dalgaboyu olan 620 nm’de uyarıldığında bir emisyon yapmadığı gözlenmemiştir



Şekil 5.14. Çinko(II) dipirrinato kompleksi **129**'un absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.14'te verilen spektrumdan görüldüğü gibi, çinko (II) dipirrinato kompleksi **129** bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu 622 nm'dir. Bu kompleks maksimum absorpsiyon dalgaboyu olan 620 nm'de uyarıldığında bir emisyon yapmadığı gözlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- Amabilino, D. B., Ashton, P. R., Balzani, V., Boyd, S. E., Credi, A., Lee, J. Y., Menzer, S., Stoddart, J. F., Venturi, M. and Williams, D. J. 1998. Oligocatenanes Made to Order. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4295-4307.
- Amabilino, D. B., Ashton, P. R., Reder, A. S., Spencer, N., Stoddart, J. F., 1994. Olympiadane. *Angew. Chem.*, 33 (I 2), 1286-1290.
- Amabilino, D. B. and Stoddart, J. F., 1995. Interlocked and Intertwined Structures and Superstructures. *Chem. Rev.*, 95, 2725-2828.
- Arsenault, G. P., Bullock, E., MacDonald, S. F., 1960. Pyrromethanes and Porphyrins Therefrom. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4384.
- Ashton, V. P. R., Christopher L. Brown, C. L., Clirystal, E.J. T., Parry, K. P., Pietraszkiewicz, M., Spencer, N. and Stoddart, J. F., 1991. Molekulare Eisenbahn: Selbstassoziation und dynamische Eigenschaften von zwei neuen Catenanen. *Angew. Chem.* 103, 1058-1061.
- Ashton, P. R., Goodnow, T. T., Kaifer, A. E., Reddington, M. V., Slawin, A. M. Z., Spencer, N., Stoddart, J. F., Vicent, C. and Williams, D. J., 1989. A [2] Catenane Made to Order. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 28, 1396-1399.
- Badjic, J. D., Cantrill, S. J., Grubbs, R. H., Guidry, E.N., Orenes, R. and Stoddart J. F., 2004. The Exclusivity of Multivalency in Dynamic Covalent Processes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 3273 -3278.
- Beves, J. E., Blight, B.A., Campbell, C.J., Leigh, D.A. and McBurney, R.T., 2011. Strategies and Tactics for the Metal-Directed Synthesis of Rotaxanes, Knots, Catenanes, and Higher Order Links. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 9260-9327.
- Breault, G. A., Hunter, C. A. and Mayers, P. C., 1999. Supramolecular Topology. *Tetrahedron*, 55, 5265-5293.
- Brückner, C., Zhang, Y., Rettig, S. J., Dolphin, D., 1997. Synthesis, derivatization and structural characterization of octahedral tris(5-phenyl-4,6-dipyrinato) complexes of cobalt(III) and iron(III). *Inorg. Chim. Acta*, 263, 279-286.
- Casiraghi, G., Cornia, M., Rassu, G., Del Sante, C. and Spanu, P., 1992. Synthesis and transformation of pyrrole C-glycoconjugates. *Tetrahedron*, 48, 5619-5628.
- Cohen, S. M. and Halper, S. R., 2002. Dipyrromethene complexes of iron. *Inorg. Chem. Acta*, 341, 12-16.
- Cotton, F. A., DeBoer, B. G. and Pipal, J. R., 1970. The Crystal and Molecular Structure of Bis(3,3',5,5'- tetramethyldipyrromethenato)nickel(II). *Inorg. Chem.*, 9 (4), 783-788.
- Crawford S. M. and Thompson A., 2010. Conversion of 4,4-Difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacenes (*F*-BODIPYs) to Dipyrins with a Microwave-Promoted Deprotection Strategy. *Org. Lett.*, 12 (7), 1424-1427.
- Das, S., Gupta, I., 2015. Triphenylamine substituted dipyrinato metal complexes: Synthesis, optical and electrochemical studies. *Inorg. Chem. Commun.*, 60, 54-60.
- Dietrich-Buchecker, C. O., Sauvage, J-P. and Kintzinger, J-P., 1983. Une nouvelle famille de molecules : les metallo-catenanes. *Tetrahedron Lett.*, 24, 5095-5098.

- Dietrich-Buchecker, C.O., Khemiss, A. and Sauvage, J-P., 1986. High-Yield Synthesis of Multiring Copper(I) Catenates By Acetylenic Oxidative Coupling. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1376–1378.
- Dietrich-Buchecker, C.O., Rapenne, G. and Sauvage, J-P., 1999. Synthesis of catenanes and molecular knots by copper(I)-directed formation of the precursors followed by ruthenium(II)-catalysed ring-closing metathesis. *Coord. Chem. Rev.*, 185, 167–176.
- Dietrich-Buchecker, C.O., Sauvage, J-P. Kern, J-M., 1984. Templated Synthesis of Interlocked Macrocyclic Ligands: The Catenands. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3043–3045.
- Elder, M. and Penfold, B. R., 1969. Crystal Structure of Bis(dipyrromethene)copper(II). *J. Chem. Soc. (A)*, 2556–2559.
- Fahrenbach, A. C. and Stoddart, J. F., 2011. Reactions under the Click Chemistry Philosophy Employed in Supramolecular and Mechanostereochemical Systems. *Chem. Asian J.*, 6, 2660–2669.
- Filatov, M. A., Lebedev, A. Y., Mukhin, S. N., Vinogradov, S. A. and Cheprakov A. V., 2010. π -Extended Dipyrins Capable of Highly Fluorogenic Complexation with Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 9552–9554.
- Frisch, H. L. and Wasserman, E., 1961. Chemical Topology, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3789–3795.
- Gresser, R., Hoyer, A., Hummert, M., Hartmann, H., Leo, K. and Riede, M., 2011. Homoleptic Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Hg(II) complexes of bis-(phenyl)-diisoindol-aza-methene. *Dalton Trans.*, 40, 3476–3483.
- Griffiths, K. E. and Stoddart, J. F., 2008. Template-directed synthesis of donor/acceptor [2]catenanes and [2]rotaxanes. *Pure Appl. Chem.*, 80, 485–506.
- Gryko, D. T., Gryko, D., and Lee, C-H., 2012. 5-Substituted dipyrans: synthesis and reactivity. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 3780–3789.
- Guidry, E. N., Cantrill, S. J., Stoddart, J. F. and Grubbs R. H., 2005. Magic Ring Catenation by Olefin Metathesis. *Org. Lett.*, 7 (11), 2129–2132.
- Guo, S., Ma, L., Zhao, J., Küçüköz, B., Karatay, A., Hayvali, M., Yaglioglu, H. G. and Elmali, A., 2014. BODIPY triads triplet photosensitizers enhanced with intramolecular resonance energy transfer (RET): broadband visible light absorption and application in photooxidation. *Chem. Sci.*, 5, 489–500.
- Halper, S. R. and Cohen, S. M., 2004. Self-Assembly of Two Distinct Supramolecular Motifs in a Single Crystalline Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2385–2388.
- Halper, S. R., Do, L., Stork, J. R., Cohen, S. M., 2006. Topological Control in Heterometallic Metal-Organic Frameworks by Anion Templating and Metalloligand Design. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15255–15268.
- Halper, S. R., Malachowski, M. R., Delaney, H. M., Cohen, S. M., 2004. Heteroleptic Copper Dipyrromethene Complexes: Synthesis, Structure, and Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 43, 1242–1249.
- Hanni, K. D. and Leigh, D. A., 2010. The application of CuAAC ‘click’ chemistry to catenane and rotaxane synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 1240–1251.
- Haynes, S. W., Sydor, P. K., Stanley, A. E., Song, L. and Challis, G. L., 2008. Role and substrate specificity of the *Streptomyces coelicolor* RedH enzyme in undecylprodigine biosynthesis. *Chem. Commun.*, 1865–1867.

- Johnston, A. G., Leigh, D. A., Pritchard, R. J. and Deegan, M. D., 1995. Facile Synthesis and Solid-State Structure of a Benzylic Amide [2]Catenane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1209–1212.
- Jolicoeur, B., Chapman, E. E., Thompson, A. and Lubell, W. D., 2006. Pyrrole protection. *Tetrahedron*, 62, 11531–11563.
- Kern, J-M., Sauvage, J-P., Bidan, G. and Divisia-Blohorn, B., 2003. Transition-Metal-Templated Synthesis of Rotaxanes and Catenanes: From Small Molecules to Polymers. *J. Polym. Sci. Part A*, 41, 3470–3477.
- Khan, T. K., Sheokand, P. and Agarwal, N., 2014. Synthesis and Studies of Aza-BODIPY-Based π -Conjugates for Organic Electronic Applications. *Eur. J. Org. Chem.*, 1416–1422.
- Kusaka, S., Sakamoto, R., Kitagawa, Y., Okumura, M. and Nishihara H., 2012. An Extremely Bright Heteroleptic Bis(dipyrinato)zinc(II) Complex. *Chem. Asian J.*, 7, 907–910.
- Laha, J. K., Dhanalekshmi, S., Taniguchi, M., Ambroise, A. and Lindsey, J. S., 2003. A Scalable Synthesis of Meso-Substituted Dipyrromethanes. *Org. Process Res. Dev.*, 7, 799–812.
- Leigh, D. A., Lusby, P. J., McBurney, R. T., Morelli, A., Slawin, A. M. Z., Thomson, A. R. and Walker, D. B., 2009. Getting Harder: Cobalt(III)-Template Synthesis of Catenanes and Rotaxanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (10), 3762–3771.
- Leigh, D. A., Lusby, P. J., Teat, S. J., Wilson, A. J. and Wong, J. K.Y., 2001. Benzylic Imine Catenates: Readily Accessible Octahedral Analogues of the Sauvage Catenates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (8), 1538–1543.
- Lucas C. D. de Rezende and Flavio da Silva E., 2013. A Review of the Synthetic Strategies for the Development of BODIPY Dyes for Conjugation with Proteins. *Orbital Elec. J. Chem.*, 5 (1), 62-83.
- March, F. C., Fergusson, J. E., Robinson, W. T., 1972. Dipyrromethene Complexes of Transition-Metals .3. Physical Properties and Crystal and Molecular Structure of a Mixed-Ligand Complex of Palladium (II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2069.
- Marchon, J. C., Ramasseul, R., Ulrich, J., 1987. Isolation of New Dipyrromethene-Zinc Complexes Formed During Rothmund-Preparation of Meso-Tetramesityporphyrin. *J. Heterocycl. Chem.*, 24, 1037-1039.
- Mohr, B., Weck, M., Sauvage, J-P. and Grubbs, R. H., 1997. High-Yield Synthesis of [2]Catenanes by Intramolecular Ring-Closing Metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36 (12), 1308–1310.
- Montalban, A. G., Herrera, A. J., Johannsen, J., White, A. J. P., Williams, D. J., 2014. Phenanthroline-dipyrromethene conjugates: synthesis, characterization, and spectroscopic investigations. *Tetrahedron*, 70, 7358-7362.
- Murakami, Y., Matsuda, Y., Iiyama, K., 1972. Transition-Metal Complexes of Pyrrole Pigments, VIII. Synthesis and Characterization of Acetatobis(3,3',5,5'-Tetra-Methyldipyrromethenato) Chromium(III). *Chem. Lett.*, 1069.
- Percec, V., Peterca, M., Rudick, J. G., Aqad, E., Imam, M. R. and Heiney P. A., 2007. Self-Assembling Phenylpropyl Ether Dendronized Helical Polyphenylacetylenes. *Chem. Eur. J.*, 13, 9572–9581.
- Sazanovich, I. V., Kirmaier, C., Hindin, E., Yu, L., Bocian, D. F., Lindsey, J. S., Holten, D., 2004. Structural Control of the Excited-State Dynamics of

- Bis(dipyrinato)zinc Complexes: Self-Assembling Chromophores for Light-Harvesting Architectures. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2664.
- Schwab, P., Grubbs, R. H. and Ziller, J. W., 1996. Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 100–110.
- Sutton, J. M., Rogerson, E., Wilson, C. J., Sparke, A. E., Archibald, S. J., Boyle, R. W., 2004. Synthesis and structural characterisation of novel bimetallic dipyrromethene complexes: rotational locking of the 5-aryl group *Chem. Commun.*, 1328-1329.
- Taylor, J. E., Jones, M. D., Williams, J. M. J. and Bull, S. D., 2010. Friedel-Crafts Acylation of Pyrroles and Indoles using 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) as a Nucleophilic Catalyst. *Org. Lett.*, 12 (24), 5740-5743.
- Thoi, V. S., Stork, J. R., Magde, D., Cohen, S. M., 2006. Luminescent Dipyrinato Complexes of Trivalent Group 13 Metal Ions. *Inorg. Chem.*, 45, 10688-10697.
- Wasserman, E., 1960. The Preparation of Interlocking Rings: A Catenane. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4433–4434.
- Weck, M., Mohr, B., Sauvage, J-P. and Grubbs, R. H., 1999. Synthesis of Catenane Structures via Ring-Closing Metathesis. *J. Org. Chem.*, 64, 5463-5471
- Wood, T. E. and Thompson, A., 2007. Advances in the Chemistry of Dipyrins and Their Complexes. *Chem. Rev.*, 107, 1831-1861.
- Wu, D. and O'Shea, D. F., 2013. Synthesis and Properties of BF_2 -3,3'-Dimethyldiarylazadipyrromethene Near-Infrared Fluorophores. *Org. Lett.*, 15 (13), 3392-3395.
- Yamada, K., Nomura, Y., Citterio, D., Iwasawa, N. and Suzuki K., 2005. Highly Sodium-Selective Fluoroionophore Based on Conformational Restriction of Oligoethyleneglycol-Bridged Biaryl Boron-Dipyrromethene. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6956-6957.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İzmir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmir’de tamamladı. Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesinden 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalında öğrenimine devam etmektedir.

