



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

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİKARBOKSİLAT KÖPRÜLÜ RUTENYUM TABANLI
YARI-SANDVIÇ YAPI BLOKLARINDAN ORGANOMETALİK
MAKROSİK LİK YAPILARIN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİNEM ERGEN

ARALIK 2015

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Sinem ERGEN tarafından hazırlanan ‘Dikarboksilat Köprülü Rutenyum Tabanlı Yarı-Sandviç Yapı Bloklarından Organometalik Makrosiklik Yapıların Sentezi’ isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 14/12/2015 tarih ve 1081 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)
Doç. Dr. Benan KILBAŞ
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Muharrem KAYA
Dumlupınar Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN
Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 29 Aralık 2015

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Sinem ERGEN’in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

29 Aralık 2015

(İmza)

Sinem ERGEN



Kıymetlilerim Annem ve Kardeşime..

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması süresince hiçbir desteğini benden esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayan değerli danışmanım Doç. Dr. Benan KILBAŞ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma sürecinde ve tüm hayatım boyunca yardımlarını ve desteklerini hiç bir zaman eksik etmeyen en başta sevgili Annem'e ve değerli aileme minnetlerimi sunarım.

Supramoleküler Kimya Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez yazımı süresi boyunca benden maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen sevgili hocam Uzm. Dr. Pınar SEVİM'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2014.05.03.274 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

29 Aralık 2015

Sinem ERGEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR SAYFASI.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ÖZET	1
ABSTRACT	2
EXTENDED ABSTRACT.....	3
1. GİRİŞ.....	5
1.1. AMAÇ VE KAPSAM	5
1.1.1 Supramoleküler Kimya	5
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
2.1 RUTENYUM DİMER SENTEZLERİ.....	15
2.1.1 [(<i>p</i> -simen) RuCl(μ -Cl)] ₂ (1)	15
2.1.2 [(<i>p</i> -simen) Ru(μ -5-tersiyerbütül-1,3-izofitalik asit)] ₂ (2)	17
2.1.3 [(<i>p</i> -simen) Ru(μ -3,4-dimetoksi-2,5-furandikarboksilik asit)] ₂ (3).....	18
2.2 LİGAND SENTEZLERİ	19
2.2.1 1,2-Bis((4-piridin-4-il)fenil)etin (4).....	19
2.2.2 1,2-Bis(4-piridin-4-il)fenil)etan (5)	20
2.2.3 2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (4-tpt) (6)	21
2.3 MAKROHALKA SENTEZİ.....	22
2.3.1 Makrohalka I (7)	22
2.3.2 Makrohalka II (8)	24

2.4 KOORDİNASYON KAFESİ SENTEZİ.....	26
2.4.1 Koordinasyon Kafesi Ia (9)	26
2.4.2 Koordinasyon Kafesi Ib (10).....	28
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1 MAKROHALKA I (7) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ	30
3.2 MAKROHALKA II (8) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ.....	31
3.3 KOORDİNASYON KAFESİ IA (9) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ.....	32
3.4 KOORDİNASYON KAFESİ IB (10) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ.....	37
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
5. KAYNAKLAR.....	45
6. EKLER.....	48
6.1 ¹ H NMR VE ¹³ C NMR SPEKTRUMLARI	48
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Konuk – konak kimyası 5
Şekil 1.2.	Koordinasyon bağlanma yerleri olan makrosiklik yapı sentezi 6
Şekil 1.3.	Pedersen ve arkadaşları tarafından çalışılan taç eter sentezi 6
Şekil 1.4.	N-donör ve O-donör ligandlar 7
Şekil 1.5.	İki boyutlu makrosiklik yapı sentezinde oluşan geometrik şekiller 8
Şekil 1.6.	Üç boyutlu makrosiklik yapı sentezinde oluşan geometrik şekiller 8
Şekil 1.7.	Kendiliğinden eşlenebilir kare düzlem makrohalka sentezi 9
Şekil 1.8.	Organometalik yarı – sandviç kompleks modeli 9
Şekil 1.9.	Ir, Rh, Ru ile makrosiklik yapı sentezi 10
Şekil 1.10.	(Aren) Ru(II) kompleksleri 11
Şekil 1.11.	Nötral (Aren) Ru(II) kompleksleri 11
Şekil 1.12.	Rutenyum dimerinin klorlu çözücülerle reaksiyonu 12
Şekil 1.13.	Kendiliğinden eşlenebilme mekanizmaları 13
Şekil 1.14.	Üç boyutlu kendiliğinden eşlenebilir mekanizmalar 13
Şekil 1.15.	Konak molekül rutenyum dimerli makrohalka içine konuk molekül olarak yerleştirilen paladyum bazlı molekül 14
Şekil 2.1.	[(<i>p</i> -simen) RuCl(μ -Cl)] ₂ (1) 15
Şekil 2.2.	[(<i>p</i> -simen) Ru(μ -5-terseyerbütül-1,3-izoftalik asit)] ₂ (2) 17
Şekil 2.3.	[(<i>p</i> -simen) Ru(μ -3,4-dimetoksi-2,5furan dikarboksilik asit)] ₂ (3) 18
Şekil 2.4.	1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etin (4-tpt) (4) 19
Şekil 2.5.	1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (5) 20
Şekil 2.6.	2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (6) 21
Şekil 2.7.	Makrohalka I (7) 22
Şekil 2.8.	Makrohalka II (8) 24
Şekil 2.9.	Koordinasyon Kafesi Ia (9) 27

Şekil 2.10.	Koordinasyon Kafesi Ib (10)	29
Şekil 3.1.	Koordinasyon Kafesi Ia (9)	33
Şekil 3.2.	Koordinasyon Kafesi Ia'nın (9) oluşum şeması	34
Şekil 3.3.	Koordinasyon Kafesi Ia (9) için NMR spektrum karşılaştırması	35
Şekil 3.4.	Koordinasyon Kafesi Ib (10)	38
Şekil 3.5.	Koordinasyon Kafesi Ib 'nin (10) oluşum şeması	39
Şekil 3.6.	Koordinasyon Kafesi Ib (10) için NMR spektrum karşılaştırması	40
Şekil 6.1.	[(<i>p</i> -simen) RuCl(μ -Cl)] ₂ (1) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	48
Şekil 6.2.	[(<i>p</i> -simen) Ru(μ -5-terşiyerbütül-1,3-izoftalik asit)] ₂ (2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	49
Şekil 6.3.	[(<i>p</i> -simen) Ru (μ -3,4-dimetoksi 2,5-furan dikarboksilik asit)] ₂ (3) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	50
Şekil 6.4.	1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etin (4) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	51
Şekil 6.5.	1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (5) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	52
Şekil 6.6.	1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (5) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	53
Şekil 6.7.	2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (4-tpt) (6) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	54
Şekil 6.8.	Makrohalka I (7) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	55
Şekil 6.9.	Makrohalka I (7) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	56
Şekil 6.10.	Makrohalka II (8) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	57
Şekil 6.11.	Makrohalka II (8) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	58
Şekil 6.12.	Koordinasyon kafesi Ia (9) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	59
Şekil 6.13.	Koordinasyon kafesi Ib (10) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

DCM	Diklorometan
NEt ₃	Trietilamin
MeOH	Metanol
4-tp	2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin
Cymene	simen
CH ₃ CN	Asetonitril
AgCl	Gümüş Klorür
MeOD	D-Metanol

ÖZET

DİKARBOKSİLAT KÖPRÜLÜ RUTENYUM TABANLI YARI-SANDVIÇ YAPI BLOKLARINDAN ORGANOMETALİK MAKROSİKLIK YAPILARIN SENTEZİ

Sinem ERGEN
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Benan KILBAŞ
Aralık 2015, 72 sayfa

Supramoleküler kimya; dünyada ve ülkemizde gelişmelere açık yeni bir konudur. Daha önceki yıllarda makromoleküllerin sentezi için sınırlı sayıda molekül kullanılırken, geliştirilen yeni molekül ve ligandlarla istenilen boyut ve şekillerde makromoleküller sentezlenebilmektedir. Supramoleküler kimya; molekül ötesi kimya anlamına gelmektedir. Supramoleküller kendi kendine inşa yetisine sahip esnek molekulardır. Bu molekularda oldukça büyük ve karmaşık yapıların sentezine olanak tanımaktadır. Kendiliğinden eşlenebilir molekül ayrıca istenmeyen yan ürünlerin oluşmasını da engellemektedir. Kendiliğinden eşlenebilme mekanizmasında simetrik molekül ile makrosiklik yapıların sentezi sağlanabilmektedir. Bu çalışmada, supramoleküler alanına, yeni makrosiklik yapılar sentezlenerek katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında; *N*-donör ligandlar ve dikarboksilat köprülü rutenyum dimeri kullanılarak makrohalkalar dizayn edilmiş ve çeşitli ortam şartlarında başarıyla sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise; farklı dikarboksilat türevli rutenyum dimerleri ve üç dişli 4-tpt ligandı kullanılarak koordinasyon kafesleri sentezlenmiştir. Koordinasyon kafesinin absolute seçim olmasını beklerken yapı amplified yapıyı seçmiştir. Bunun nedeni ise; Ru-Ru arası angström uzaklıkları her iki dimerde de birbirine çok yakın olduğundan yapı amplified seçim yapmıştır. Sentezlenen koordinasyon kafeslerinde absolute seçim gözlemleyebilmek amacı ile yapıya koronen ilave edilmiştir. Sentezlenen yapıların aydınlatılmasında ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. NMR verilerinin de desteklediği şekilde sentezlenen ilk koordinasyon kafesinde; üç dişli 4-tpt ligandının reaksiyon ortamında bulunan iki farklı dikarboksilat köprülü rutenyum dimerlerinden her ikisini ayrı ayrı seçerek iki farklı kafes oluşturmuştur. Fakat NMR spektrumlarında da görüldüğü üzere yapı absolute değil, amplified seçim yapmıştır. Reaksiyona koronen eklendiğinde kafeslerin majör ürün olarak karışım kafesleri oluşturduğu gözlenmiştir. Bu reaksiyonunda absolute değil, stistical bir seçim olduğu gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Supramoleküler kimya, makrohalka, koordinasyon kafesi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF ORGANOMETALLIC MACROCYCLES FROM DICARBOXYLATE-BRIDGED RUTHENIUM BASED HALF-SANDWICH BUILDING BLOCKS

Sinem ERGEN

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Benan KILBAŞ

December 2015, 72 pages

Developments of Supramolecular chemistry has been open a new topic in the world and our country. Nowadays macromolecules are synthesized using different size and shape of molecules and ligands. Supramolecular chemistry; means beyond the molecules of chemistry. Supramolecules are flexible molecules with the ability to self-build. Self-assembly molecules are make possible synthesis of quite large and the complex structures. This molecules prevent the relatively undesirable by products. Self-assembly mechanism provide the synthesis of macrocyclic structures with league together of symmetric molecules. In this study, the new macrocyclic structures are intended to contribute to the synthesizing supramolecular area. The first part of the study; macrocycles have been designed using *N*-donor ligands and ruthenium dimer. Macrocyclic synthesis was carried out under various conditions. In the second part of the study; coordination cages were synthesized using a tridentate 4-tpt ligand and different ruthenium dimers. Coronene was added to structure for the show that the coordination cage are selective. ^1H NMR and ^{13}C NMR data were used for elucidation of the synthesized structure. NMR data supported the synthesized first coordination cage; 4-tpt ligands by selecting one of two different ruthenium dimer form a macrocyclic structure. But the reaction coronene added ligand choosing both two different ruthenium dimers gave a coordination cage.

Keywords: Supramolecular chemistry, macrocycle, coordination cages

EXTENDED ABSTRACT

SYNTHESIS OF ORGANOMETALLIC MACROCYCLES FROM DICARBOXYLATE-BRIDGED RUTHENIUM BASED HALF-SANDWICH BUILDING BLOCKS

Sinem ERGEN

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Benan KILBAŞ

December 2015, 72 pages

1. INTRODUCTION:

Supramolecular Chemistry is described as “chemistry beyond the molecule”. Supramolecules are defined by the interaction between molecules. These interactions are known as; H-bonds, π - π interactions, electrostatic interactions and hydrophobic interactions. This area is called a host-guest chemistry. Metal-ligand coordination structures are synthesized using different size and shape of molecules and ligands. Arene Ruthenium Complexes are interesting supramolecular building blocks for the construction of macrocycles and coordination cages. In this study, the new macrocyclic structures are intended to conduct synthesizing supramolecular area.

2. MATERIAL AND METHODS:

1,2-Bis (4-(pyridin-4-yl) phenyl)ethyne (4), 1,2-Bis (4-(pyridin-4-yl) phenyl)ethane (5), 2,4,6 tris-(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (6) of different ligands with ruthenium dimer reacted under various conditions and different sizes and shapes macrocyclic structures were synthesized.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

First of all, macrocycles have been designed using *N*-donor ligands and ruthenium dimer. This macrocycle was synthesized successfully. The ruthenium dimer is gave a

macrocycle with different *N*-donor ligands. NMR data also supported it. The situation is different in the coordination cage. This reaction show that structure are self-assembly. Coordination cages were synthesized using a tridentate 4-tpt ligand and different ruthenium dimers. The first coordination cage Ia is showed that tritopic *N*-donor (4-tpt) chosen isophthalic ruthenium dimer. And than coronene was added at the reaction. Coordination cage Ib is showed that tritopic *N*-donor (4-tpt) chosen different ruthenium dimers.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

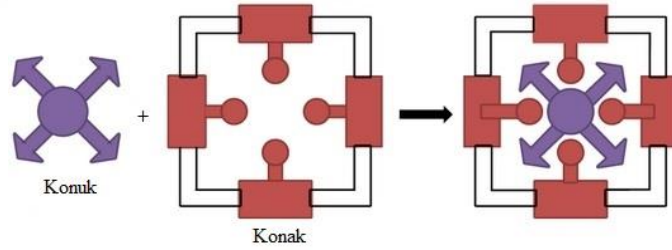
This study made various ruthenium dimer, and *N*-donor ligands have been successfully synthesized. Isophthalic acid derivative in the first part of the ruthenium dimer is reacted with *N*-donor ligands in various reaction conditions. Two different sizes and shapes macrocycle synthesis was synthesized. Then our work will be done; host-guest chemistry of synthesized coordination of macrocycle and the cage will be examined. Macrocycle structure placed guest molecules into the appropriate size and shape is intended for use in drug delivery systems.

1. GİRİŞ

1.1. AMAÇ VE KAPSAM

1.1.1 Supramoleküler Kimya

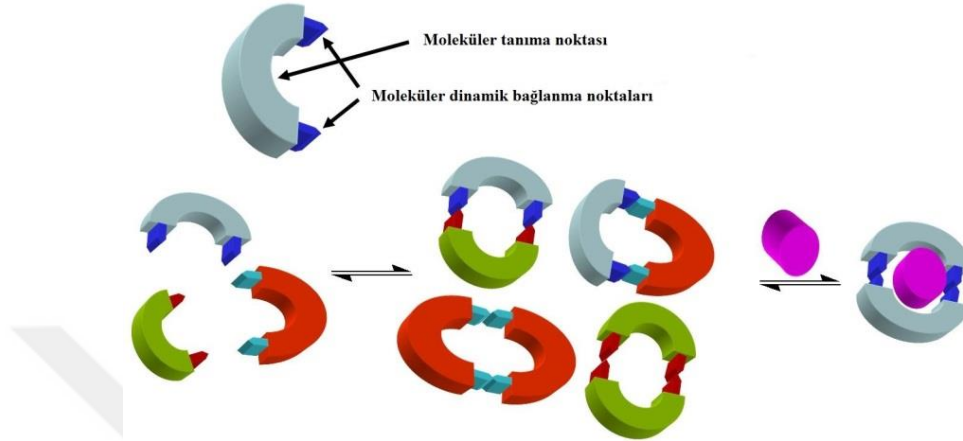
Supramoleküler Kimya; molekül ötesi kimya olarak tanımlanır ve iki veya daha fazla moleküler varlıkların birbirlerine bağlanmasıyla oluşan ve moleküller arası etkileşimlerle bir araya gelmiş sistemlerdir. Supramolekül ise; moleküller arası etkileşimlerle birbirlerine bağlanan moleküllerdir. Bu moleküller arası etkileşimler; Hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, π - π etkileşimleri, vb. olarak tanımlanabilir. Supramoleküler kimya konuk-konak olarak adlandırılan moleküller arasında gerçekleşir. Konuk-konak ilişkisi şekil 1.1.'de incelenmiştir.



Şekil 1.1. Konuk – Konak ilişkisi

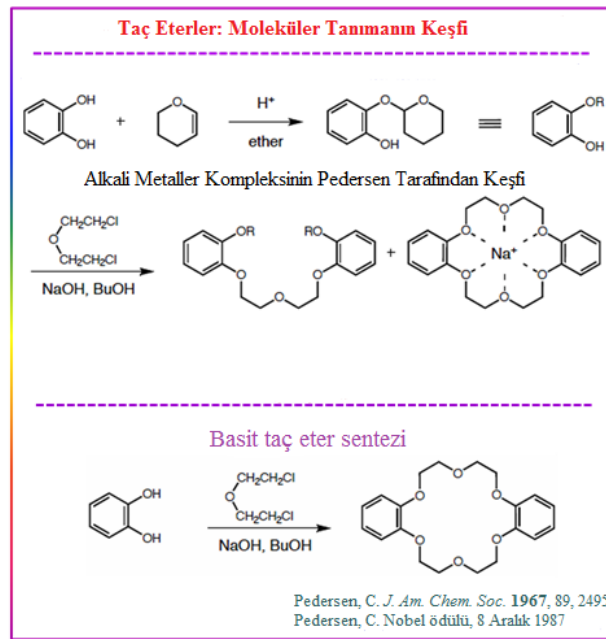
Supramoleküler koordinasyon kimyasında koordinasyon bağlanma yerleri olan geçiş metali kompleksleri ile çok fonksiyonlu ligandların reaksiyonu makrosiklik halkalar ve kafeslerin yapımı için kullanımı yaygınlaşmıştır[1].

Supramoleküller; tamamlayıcı molekül alt birimleri ile birbirlerini seçici olarak tanır ve bu supra yapılar tasarlanabilir özelliktedir. Şekil 1.2. 'de görüldüğü gibi gerek moleküler bağlanma noktaları gerekse moleküler tanınma noktaları ile büyük makrosiklik yapılar tasarlanabilmektedir.



Şekil 1.2. Koordinasyon bağlanma yerleri olan makrosiklik yapı temsili

Supramoleküler alanında yapılan ilk çalışmalardan olan taç eter sentezi Pedersen ve arkadaşlarına aittir. Şekil 1.3.'te yaptıkları bu çalışma ile 1987 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür[2].

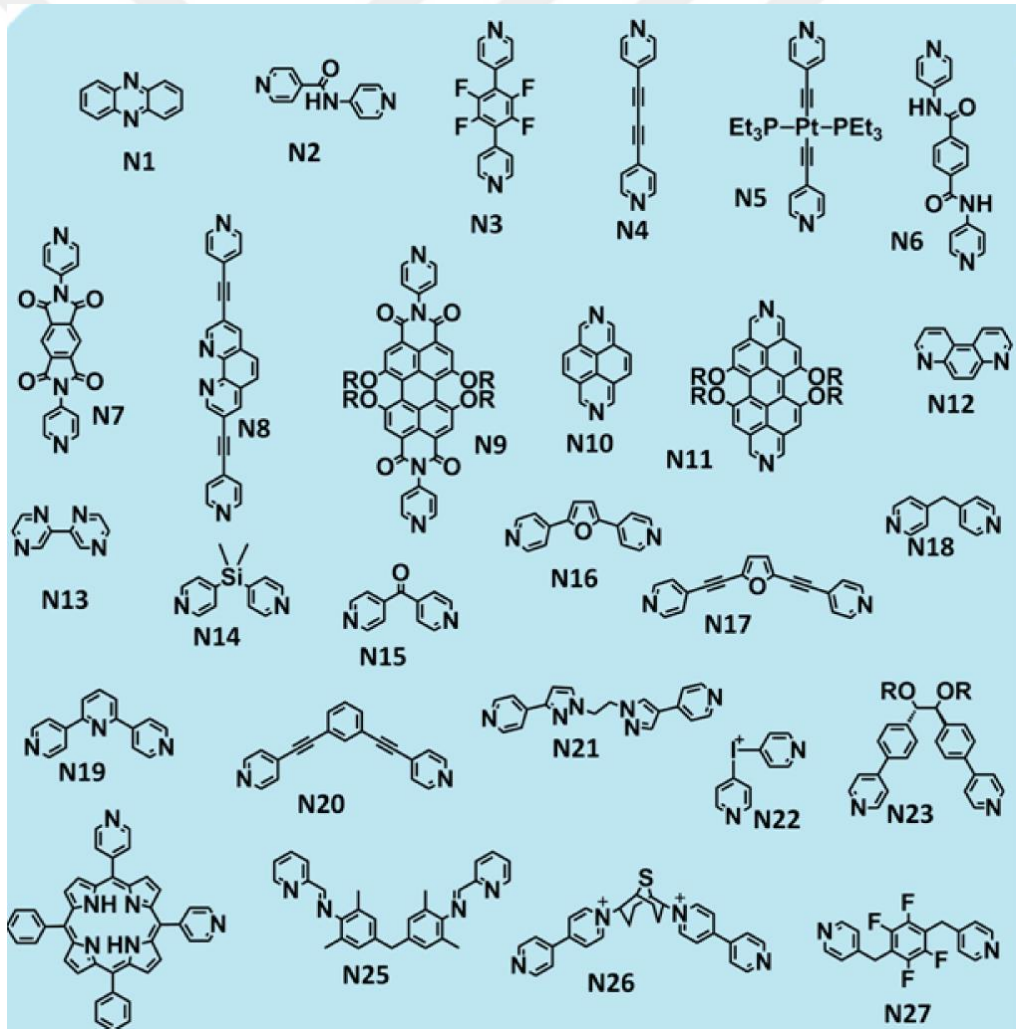


Şekil 1.3. Pedersen ve arkadaşları tarafından çalışılan taç eter sentezi

Supramoleküler yapılar 1990 yılları öncesine kadar taç eterler, kriptandlar, siklodekstrinler ile elde edilmekteydi. Daha sonraki yıllarda *N*-donör ve *O*-donör ligandlar kullanılarak iki ya da üç boyutlu supramoleküler kompleksler sentezlenmeye başlandı.

Supramoleküler yapılarda simetrik moleküller kullanılarak oluşacak ürün sayısını sınırlamak mümkündür. Simetrik moleküllerin kullanılması ayrıca sistemin karmaşıklığına da azaltarak tek bir verimli ürün oluşması konusunda avantaj sağlar [3].

Simetrik moleküller *N*-donör ve *O*-donör olabilmektedir. Şekil 1.4'de *N*-donör ve *O*-donör simetrik moleküller gösterilmiştir [4].



Şekil 1.4. *N*-donör ve *O*-donör ligantlar

Metal-ligand koordinasyon odaklı kendiliğinden eşlenebilen yapıları istenilen şekil ve büyüklükte tasarlamak mümkündür. Son yıllarda birçok karmaşık yapı elde edilebilmektedir. Bunun yanı sıra kendiliğinden eşlenebilme kurallarını kullanarak daha pratik ve fonksiyonel iki boyutlu ve üç boyutlu yapılar tasarlanmaya başlanmıştır.

Şekil 1.5. ve şekil 1.6.' da görüldüğü üzere iki dişli ve üç dişli yapı blokları kullanılarak iki boyutlu ve üç boyutlu makrosiklik yapılar kolaylıkla sentezlenebilmektedir[4].

	0°	60°	90°	109°	120°	180°
0°						
60°						
90°						
109°						
120°						
180°						

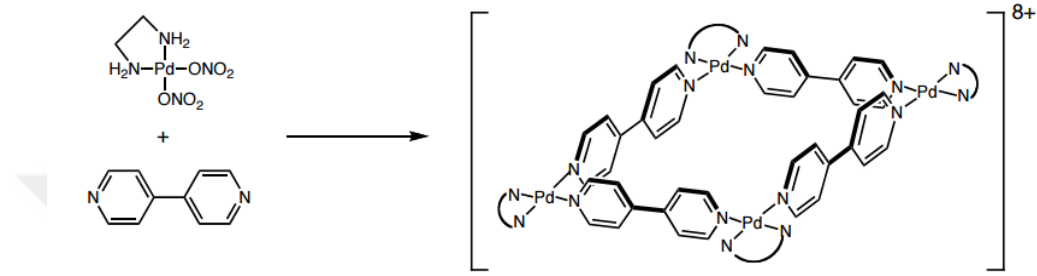
Şekil 1.5. İki boyutlu makrosiklik yapı sentezinde oluşan geometrik şekiller

	60°	90°	109°	120°
90°		 trigonal bipiramit	 çift kare	 kesilmiş dörtyüzlü
109°	 trigonal bipiramit		 adamantonait	 küp sekizyüzlü
180°	 dörtyüzlü	 küp	 onikiyüzlü	

Şekil 1.6. Üç boyutlu makrosiklik yapı sentezinde oluşan geometrik şekiller

Yukarıda görülen iki dişli ve üç dişli ligandların belirli bir rijit derecesi vardır. İki boyutlu ve üç boyutlu yapıların oluşturulması için uygun açı ve geometri de olması gereklidir. Örneğin 90 ° ve 90 ° açıları ile trigonal bipiramit oluşurken, 90 ° ile 60 ° uygun açı ve geometri de olmadığından bir makrosiklik yapı oluşturamamaktadır.

Supramoleküler kimya alanında ilk kendiliğinden eşlenebilir kare düzlem makrohalka şekil 1.7.'de Fujita ve grubu tarafından sentezlenmiştir[5].

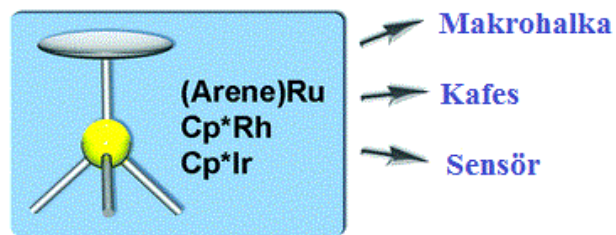


Şekil 1.7. Kendiliğinden eşlenebilir kare düzlem makrohalka sentezi

Daha sonra yapılan çalışmalarda kare düzlem dışında oktahedral, tetrahedral gibi makrosiklik yapılar da sentezlenmiştir.

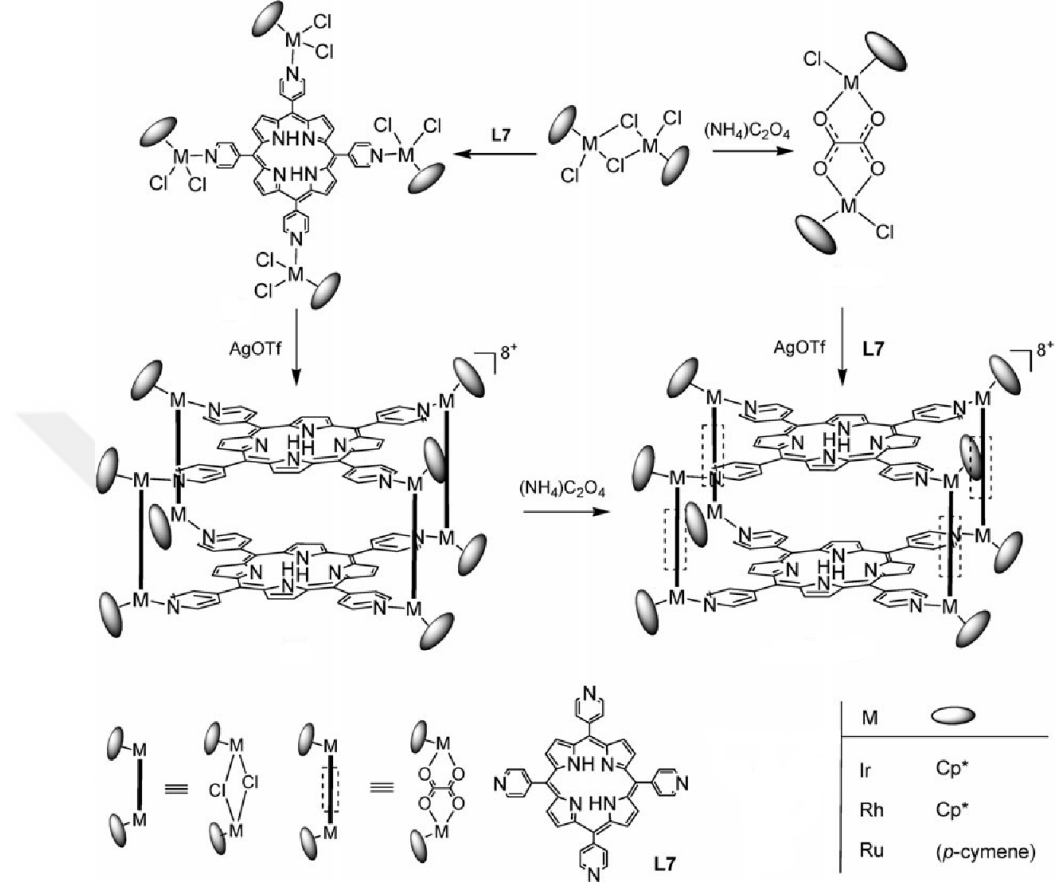
Aynı zaman da tek çekirdekli kompleksler yerine, her bir metal merkezinde ki tek bir uygun koordinasyon merkezine sahip çift çekirdekli kompleksler kullanılabilir. Çift çekirdekli olan Pd(II), Re(I), Zn(II) metalleri ile ilgili çalışmalarda yapılmıştır[6].

Son yıllarda ilgisi gittikçe artan organometalik yarı – sandviç modelli (Ir, Rh, Ru vb.) kompleksler ile de supramoleküller sentezlenmeye başlanmıştır. Şekil 1.8.'de genel bir organometalik yarı-sandviç modeli görülmektedir[7].



Şekil 1.8. Organometalik yarı – sandviç kompleks modeli

Metal olarak Ir, Rh, Ru kullanılarak yapılan makrosiklik yapı sentezine bir örnek, Jin ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir[8].

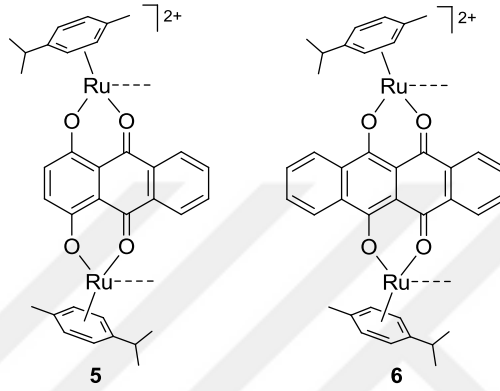
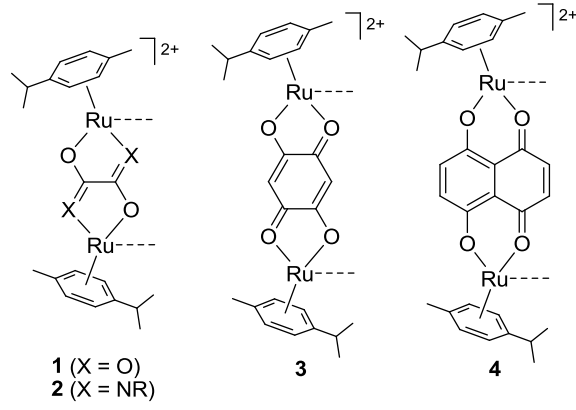


Şekil 1.9. Ir, Rh, Ru ile makrosiklik yapı sentezi

Organometalik yarı – sandviç komplekslerin tercih edilmesinin birçok sebebi vardır. Bunlardan bazıları;

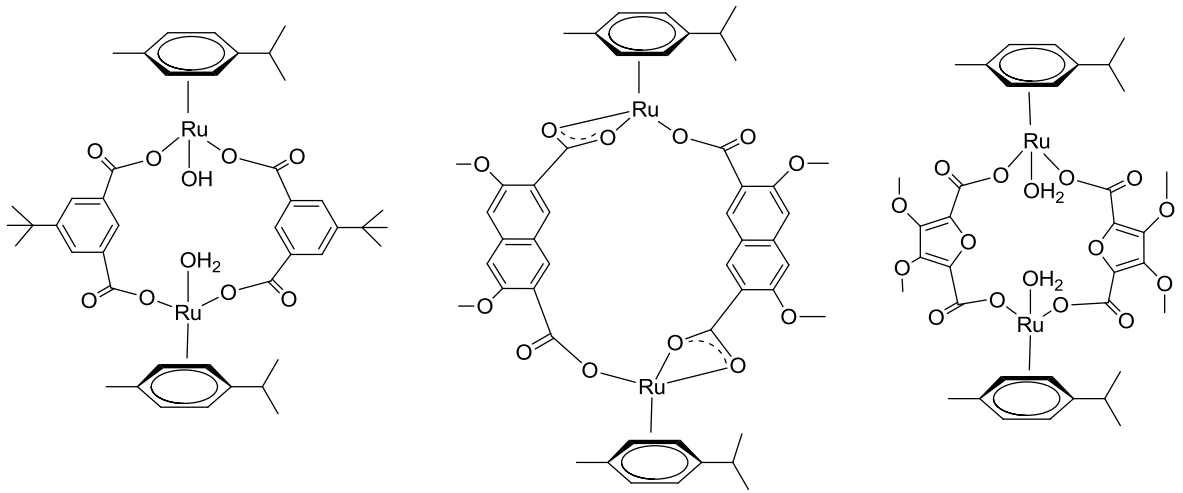
- ✚ Sentezlenmesi kolay veya satın alınabilir olması,
- ✚ Birçok organik çözücülerde kolay çözünebilir olması,
- ✚ Havaya karşı duyarlı olmaları,
- ✚ Koordine bölgelerinin aromatik gruplarla kolay reaksiyon vermesidir.

Ru organometalik yarı – sandviç kompleksler ile N-donör veya O-donör ligandlar kullanılarak çeşitli boyut veya şekillerde makrosiklik yapılar sentezlenmiştir[9].



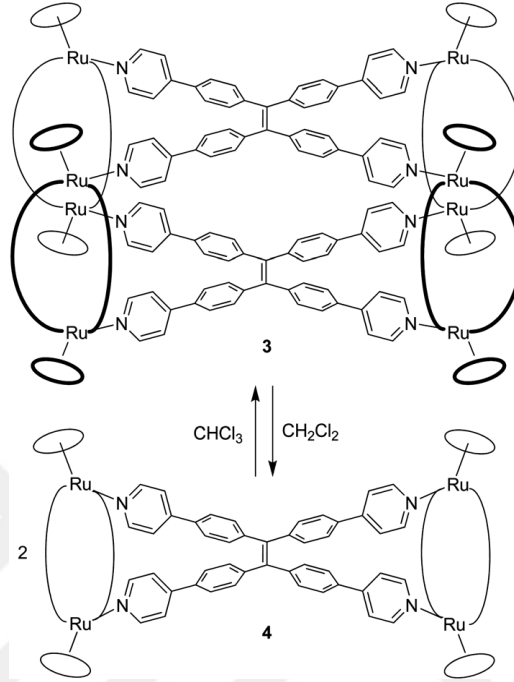
Şekil 1.10. (Aren) Ru(II) kompleksleri

Yukardaki iyonik Rutenyum bileşikleri dışında Severin ve grubu[10] tarafından (şekil 1.11.) nötral Rutenyum bileşikleri de sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan dikarboksilat köprülü rutenyum tabanlı yarı – sandviç yapılar esnek ve eğilebilir bir yapıya sahip olduklarından kolay bir şekilde makrosiklik yapılar sentezlenmektedir.



Şekil 1.11. Nötral (Aren) Ru(II) kompleksleri

Yakın bir zaman da yapılan çalışma da sentezlenen furan kompleksli rutenyum dimeri ile N-donör ligand klorlu çözücülerde reaksiyona sokulmuş ve kloroform çözücüsü içerisinde koordinasyon kafesi oluşturmuştur. Şekil 1.12.'de görüldüğü gibi aynı yapı DCM içerisinde ise makrosiklik bir yapı meydana getirmiştir[11].



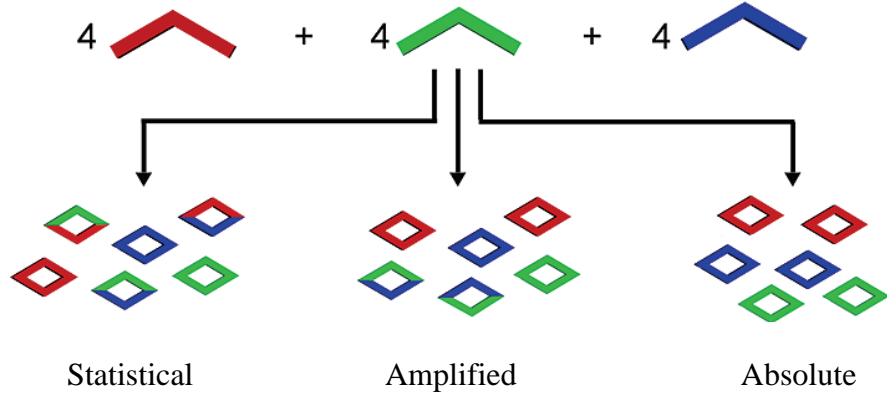
Şekil 1.12. Rutenyum dimerinin klorlu çözücülerle reaksiyonu

Supramoleküler kimyada moleküllerin kendiliğinden eşlenebilir olması en önemli özelliklerindedir. Bu moleküller birbirlerini seçici olarak tanır ve kendi içinde makrosiklik yapılar oluşturarak tasarlanabilir.

Kendiliğinden eşlenebilme mekanizması, bir karışım içinde sıralı seçim yapan bir oluşumdur.

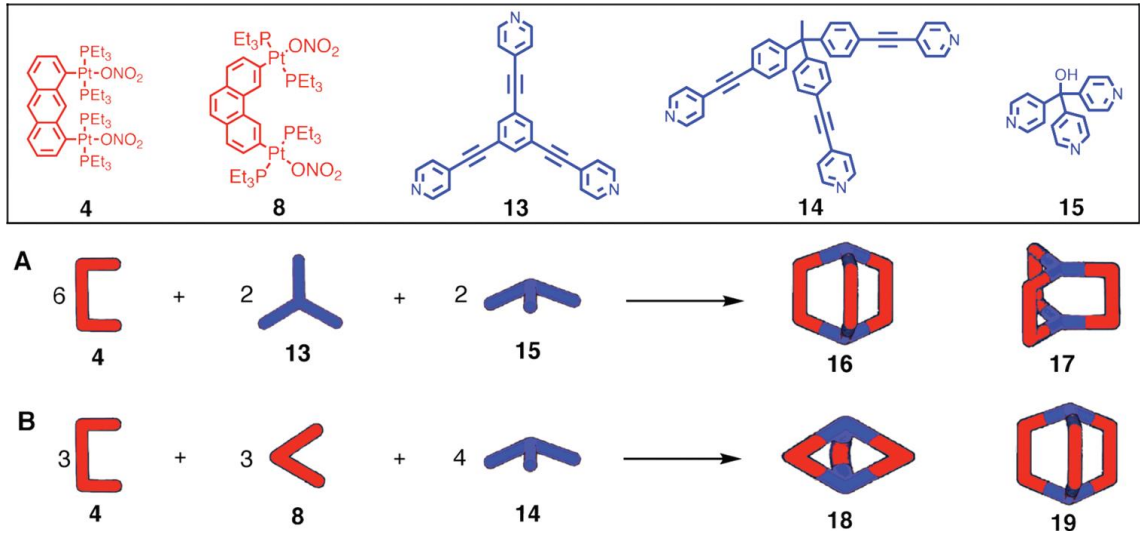
Kendiliğinden eşlenebilme mekanizmasında 3 çeşit vardır;

- 1) Statistical (eşlenme yok)
- 2) Amplified (kısmi eşlenme)
- 3) Absolute (mutlak eşlenme) [12]



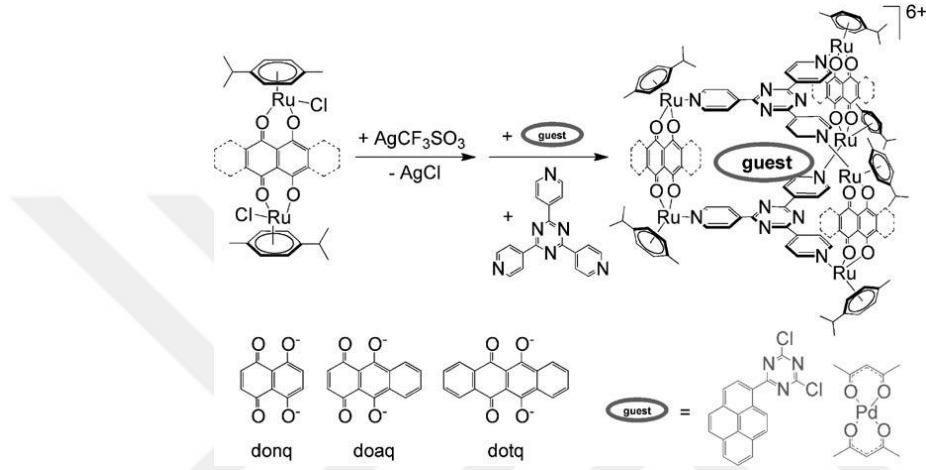
Şekil 1.13. Kendiliğinden eşlenebilme mekanizma çeşitleri

Kendiliğinden eşlenebilme mekanizmasında supramolekülerin oluşum geometrisi literatürde verilmiştir. Şekil 1. 14.' de görüldüğü gibi açısı 60 ° olan platin bazlı dimer (8) ile farklı boyut ve şekilde ki N-donör ligandlar (13, 15) tepkimeye sokulmuştur. Reaksiyon sonunda dimer her iki ligandla yönlenme de farklılık gösteren iki çeşit üçgen supramoleküler yapı vermiştir. İstatistiksel olarak, 13 numaralı donör simetrik bir düzenleme ile daha elverişli bir geometriye sahip olacağı için bu ligandı seçeceği düşünülmüştür. Fakat yapı her iki ligandı da seçerek farklı yapı da supramoleküler üçgenler gözlenmiştir. Bu durumda geometrik şekil değiştirme kendiliğinden eşlenebilmeyi desteklemektedir [12].



Şekil 1.14. Üç boyutlu kendiliğinden eşlenebilir mekanizmalar

Makrosiklik bileşikler konuk-konak kimyası ile ilintili olduğundan ilaç taşıma sistemlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle hücelere ilaç taşınması konusu son yıllarda ilgi çekici konular arasında yer almıştır[13]. Paladyum bazlı sistemlerin hasta hücelerde büyük oranda iyileştirme özelliği olduğu saptanmıştır. Büyük makrosiklik yapıların içine konuk molekül olarak paladyum bazlı moleküller yerleştirilerek hedef sistemlere taşınması amaçlanmaktadır. Literatürde bu konuda şekil 1.15.'teki gibi çeşitli çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 1.15. Konak molekül rutenyum dimerli makrohalka içine konuk molekül olarak yerleştirilen paladyum bazlı molekül

Yapılan bu çalışmada rutenyum dimeri ve 4-tpt ligandı kullanılarak bir makrohalka sentezlenmiş ve içine konuk olarak paladyum bazlı molekül yerleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Reaksiyonların sentezinde kullanılan kimyasallar, Sigma-Aldrich, abcr-GmbH ve Merck temin edilmiştir.

Yapıların aydınlatılmasında kullanılan cihazlar ise aşağıda verilmiştir.

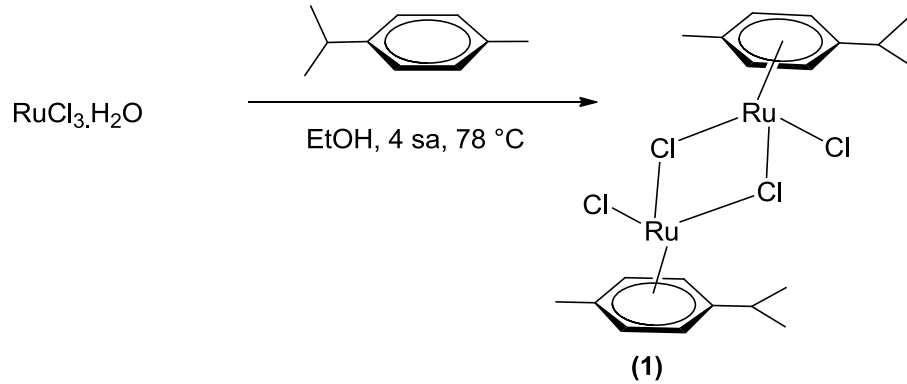
Nükleer Manyetik Rezonans; Bruker Avance III 500 MHz

Elementel Analiz; Thermo Scientific Flash 2000

2.1 RUTENYUM DİMER SENTEZLERİ

2.1.1 [*p*-simen) RuCl(μ -Cl)]₂ (1) [14]

RuCl₃.H₂O (5.0 g, 21.5 mmol), 250 mL etanol içinde çözüldü. Üzerine 25 ml α -falandren eklendikten sonra 78 °C'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğutulan çözelti filtre edildi. Elde edilen kırmızı-kahverengi katı madde [*p*-simen) RuCl(μ -Cl)]₂ dir.



Şekil 2.1. [*p*-simen) RuCl(μ -Cl)]₂

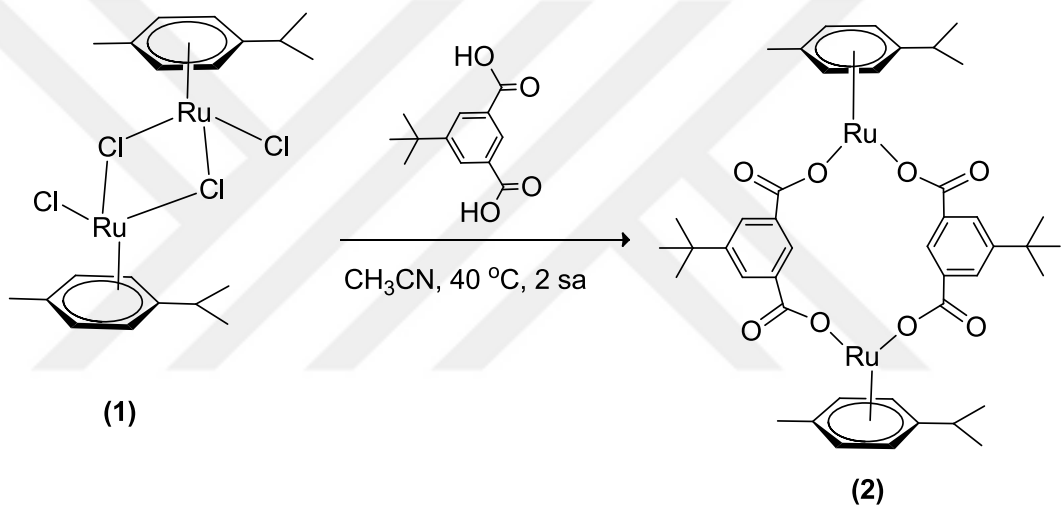
Verim (%): 63

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.49 (d, J = 6.0 Hz, 4H, $\text{CHCCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.36 (d, J = 6.0 Hz, 4H, CHCCH_3), 2.94 (sept., 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.17 (s, 6H, CCH_3), 1.29 (s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)



2.1.2 [(*p*-simen) Ru(μ -5-tertiyerbütül-1,3-izoftalik asit)]₂ (2) [15]

50 mL Asetonitril içinde çözülen [(*p*-simen) RuCl(μ -Cl)]₂ (1) (245 mg, 0.40 mmol) üzerine gümüş asetat (300 mg, 1.80 mmol) eklendi. Gün ışığından korunarak 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti içindeki katı AgCl selit ile süzülükten sonra kalan çözeltiliye 5-tertiyerbütülizoftalik asit (178 mg, 0.80 mmol) eklenerek 40 °C'de 2 saat karıştırıldı. Çözelti 20 mL kalana kadar evaporatör de uçuruldu. 4 Damla su eklendikten sonra 40 °C'de 1 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti 40 mL dietil eter ile çöktürüldü. Çöken sarı-turuncu renkli katı madde, filtre edilerek vakum altında kurutuldu.



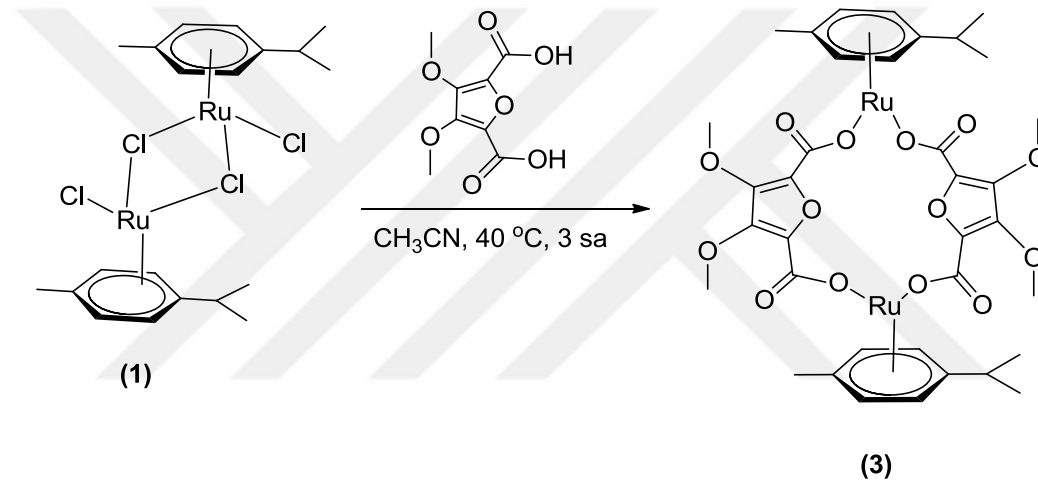
Şekil 2.2. [(*p*-simen) Ru(μ -5-tertiyerbütül-1,3-izoftalik asit)]₂

Verim (%): 70

¹H NMR (400 MHz, MeOD): δ = 8.38 (s, 2H, CCHC), 8.15 (s, 4H, CCHCCH), 6.00 (d, 4H, CHCCH(CH₃)₂), 5.79 (d, 4H, CHCCH₃), 2.80 (sept., 2H, CH(CH₃)₂), 2.26 (s, 6H, CCH₃), 1.40 (s, 18H, CC(CH₃)₃), 1.28 (d, 12H, CH(CH₃)₂)

2.1.3 [(*p*-simen) Ru(μ -3,4-dimetoksi-2,5-furan dikarboksilik asit)]₂ (3) [15]

15 mL Asetonitril içinde çözülen [(*p*-simen) RuCl(μ -Cl)]₂ (1) (62 mg, 0.10 mmol) üzerine gümüş asetat (75 mg, 0.45 mmol) eklendi. Gün ışığından korunarak 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti içinde ki katı gümüş klorür (AgCl) celite ile süzildükten sonra kalan çözeltiliye 3,4 dimetoksi-2,5-furan dikarboksilik asit (43 mg, 0.20 mmol) eklenerek 40 °C'de 3 saat karıştırıldı. Çözelti 10 mL kalana kadar evaporatörde uçuruldu. 4 damla su eklendikten sonra 40°C' de 1 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti 40 mL dietil eter ile çöktürüldü. Çöken sarı-turuncu katı madde filtre edilerek vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.3. [(*p*-simen) Ru(μ -3,4-dimetoksi-2,5-furan dikarboksilik asit)]₂ (3)

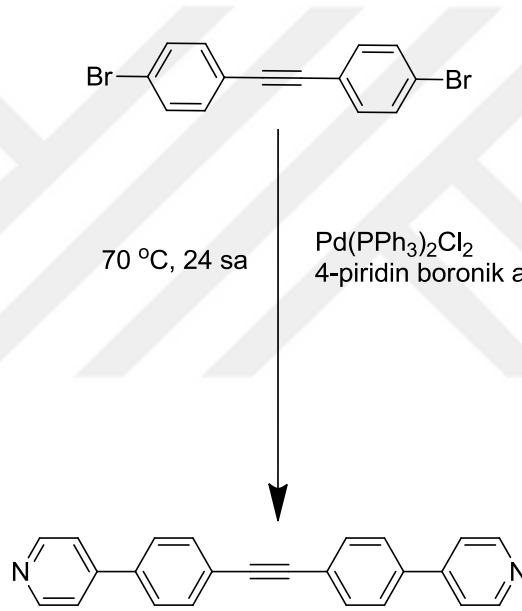
Verim (%): 80

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.92 (d, J = 6.0 Hz, 4H, CHCCH(CH₃)₂), 5.68 (d, J = 6.0 Hz, 4H, CHCCH₃), 3.94 (s, 12H, COCH₃), 2.91 (sept., 2H, CH(CH₃)₂), 2.28 (s, 6H, CCH₃), 1.37 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂)

2.2 LİGAND SENTEZLERİ

2.2.1 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etin (4) [16]

1,2-Bis(4-bromofenil)etin (500 mg, 1.49 mmol) 45 mL dimetilen glikol ve 105 mL THF çözücü karışımında çözüldü. Çözülen karışım içine Pd(PPh₃)₂Cl₂ (76 mg, 0.095mmol), 40 mL su, sodyum bikarbonat (752 mg, 8.96 mmol) ve 4-piridin boronik asit (2 g, 16 mmol) eklendi. Reaksiyon balonu sıvı azot içine konularak degaz işlemi yapıldı. Reaksiyon azot gazı ortamında 70 °C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözücü karışımına silika jel filtrasyonu (DCM: MeOH:NEt₃; 10:1:0.05) uygulandı. Oluşan katı madde, vakum altında kurutuldu.



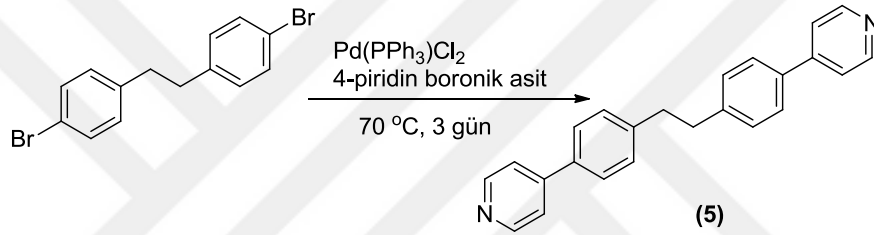
Şekil 2.4. 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etin (4)

Verim: %78

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.61 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, NCH), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, NCHCH), 7.45 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H, CCCH), 7.19 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H, CHCHC)

2.2.2 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (5)

20 mL Bütan-2,3-diol ve 60 mL THF çözücü karışımı içerisinde 1,2-Bis(4-bromofenil)etan (250 mg, 0.73 mmol) eklendi. 1,2-Bis(4-bromofenil)etan [17] literatürde daha önce sentezlenmiş olup, aynı metodolojiye göre sentezlenip saflaştırılmıştır. Daha sonra üzerine Bis(trifenilfosfin) palladyum(II) klorür (42.4 mg, 0.053 mmol), sodyum bikarbonat (380 mg, 4.53 mmol), 4-piridin boronik asit (1 g, 8 mmol) ve 20 mL su eklendi. Reaksiyon 70 °C'de 3 gün boyunca azot ortamında devam ettirildi. Çözelti karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözücü evaporatör de uzaklaştırıldı. Kalan katı kısım diklorometan da çözülerek silika jel filtrasyonu (DCM:MeOH:NEt₃; 10:1:0.05) uygulandı. Çözücü evaporatör de uçurulduktan sonra solgun sarı renkli katı madde elde edildi.



Şekil 2.5. 1,2-bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (5)

Verim (%):51

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, NCH), 7.61 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, NCHCH), 7.53 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H, CCCH), 7.33 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H, CHCHC), 3.05 (s, 4H, CH₂)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 150.3, 148.1, 142.6, 135.9, 129.3, 127.0, 121.4, 37.4

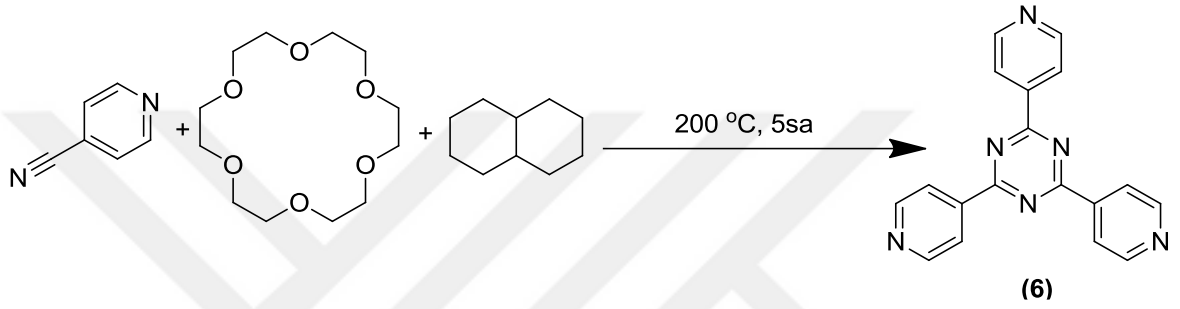
Elementel analiz: (C₂₄H₂₀N₂)

Teorik: C: 85.68; H: 5.99; N: 8.33

Deneysel: C: 85.82; H: 6.09; N: 8.50

2.2.3 2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (4-tpt) (6) [18]

4-Siyanopiridin (10.0 g, 96 mmol), 18-taç-6 (1.00 g, 3.8 mmol), potasyum hidroksit (225 mg, 4.0 mmol) ve 10 mL dekalin 200 °C’de argon gazı altında 5 saat karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra filtre edildi. Filtre edilen katı (5x50 mL) sıcak piridin ile yıkandı. Katı madde, seyreltik HCl içinde çözüldükten sonra sulu amonyak ile muamele edildi. Katı madde, filtre edildikten sonra deiyonize su ile yıkayıp vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.6. 2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (4-tpt) (6)

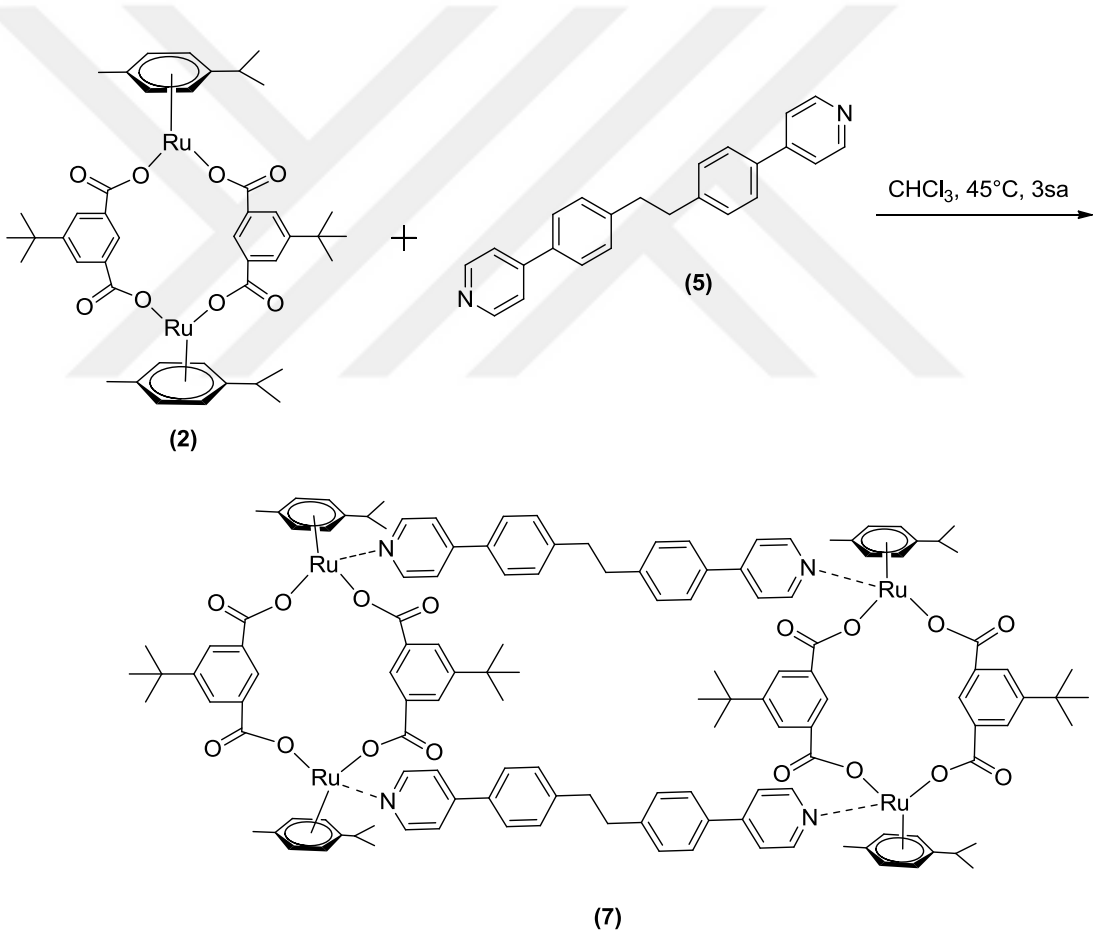
Verim (%): 78

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.65 (d, J =6.8 Hz, 6H, NCHCH), 7.40 (d, J =6.8 Hz, 6H, NCHCH)

2.3 MAKROHALKA SENTEZİ

2.3.1 Makrohalka I (7)

Reaksiyon balonuna [(*p*-simen) Ru(μ -5-tertiyerbütül-1,3-izoftalik asit)]₂ (**2**) (30 mg, 0.03 mmol) tartıldı. Üzerine 10 mL CHCl₃ eklendi. Katı, kloroformda çözüne kadar azot ortamında karıştırıldı. Üzerine 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (**5**) (10 mg, 10 mmol) eklendi. Reaksiyon yağ banyosunda 45 °C'de 3 saat azot ortamında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti 5 mL kalana kadar evaporatörde uçuruldu. Kalan sıvı kısım dietil eter ve pentan ile çöktürülerek sarı renkli katı ürün elde edildi. Katı madde, vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.7. Makrohalka I

Verim (%): 51

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.08 (d, J =8.3 Hz, 8H, NCH), 8.70 (s, 4H, CCHC), 8.38 (s, 8H, CCHCCH), 7.37 (d, J = 8.3 Hz, 8H, CCCH), 7.35 (d, J = 6.8 Hz, 8H, CHCHC), 7.19 (d, J = 6.8 Hz, 8H, NCHCH), 6.37 (d, J = 6.6 Hz, 8H, CHCCH₃), 5.63 (d, J = 6.6 Hz, 8H, CHCCH₃), 2.78 (s, 8H, CH₂), 2.68 (sept., 4H, CH(CH₃)₂), 1.74 (s, 12H, CCH₃), 1.49 (s, 36H, CC(CH₃)₃), 1.43 (d, J = 6.4 Hz, 24H, CH(CH₃)₂)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): 174.9, 154.4, 149.6, 149.1, 143.4, 134.9, 134.3, 129.5, 129.0, 128.9, 127.9, 122.4, 98.0, 97.4, 88.8, 68.0, 37.7, 34.9, 31.6, 31.3, 31.6, 25.5, 22.8, 18.3

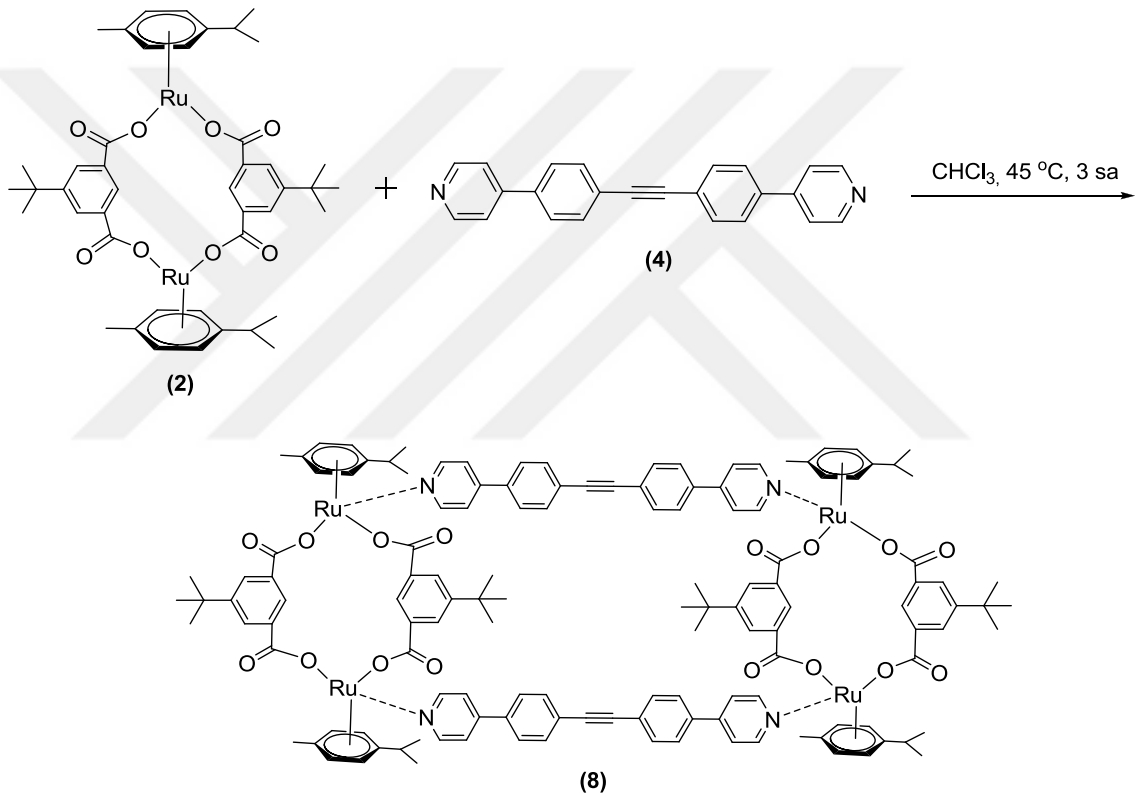
Elementel Analiz: (C₁₄₀H₁₆₄N₄O₂₀Ru₄)

Teorik: C: 64.01; H: 6.29; N: 2.13; O: 12.18

Deneyisel: C: 64.12; H: 6.34; N: 2.20; O: 12.24

2.3.2 Makrohalka II (8)

Reaksiyon balonuna [(*p*-simen) Ru(μ -5-tertiyerbütül-1,3-izoftalik asit)]₂ (2) (30 mg, 0.03 mmol) bileşiği koyuldu ve üzerine 10 mL kloroform eklendi. Katı, kloroformda çözünene kadar azot ortamında karıştırıldı. Üzerine (10 mg, 0.3 mmol) 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etin (4) eklendi. Reaksiyon yağ banyosunda 45 °C'de azot ortamında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti 5 mL kalana kadar evaporatör de uçuruldu. Kalan sıvı kısım dietil eter ve pentan ile çöktürülerek sarı renkli katı ürün elde edildi. Katı madde, vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.8. Makrohalka II

Verim (%): 51

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.02 (d, J =8.4 Hz, 8H, NCH), 8.59 (s, 4H, CCHC), 8.29 (s, 8H, CCHCCH), 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 8H, NCHCH), 7.31 (d, J = 6.4 Hz, 8H, CCCH), 7.25 (d, J = 6.4 Hz, 8H, CHCHC), 6.29 (d, J = 6.6 Hz, 8H, CHCCH(CH₃)₂), 5.54 (d, J = 6.6 Hz, 8H, CHCCH₃), 2.59 (sept., 4H, CH(CH₃)₂), 2.20 (s, 12H, CCH₃), 1.66 (s, 36H, CC(CH₃)₃), 1.40 (d, J = 6.4 Hz, 24H, CH(CH₃)₂)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): 174.8, 154.3, 149.4, 148.2, 136.1, 134.7, 132.2, 132.1, 129.3, 128.9, 128.6, 128.5, 124.2, 97.9, 97.2, 90.4, 88.2, 34.7, 31.5, 31.3, 22.6

Elementel Analiz: (C₁₄₀H₁₅₆N₄O₂₀Ru₄)

Teorik: C: 64.20; H: 6.00; N: 2.14; O: 12.22

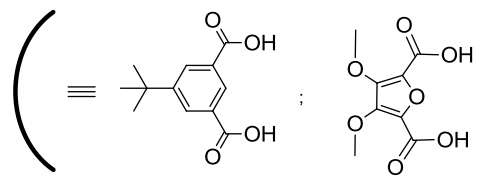
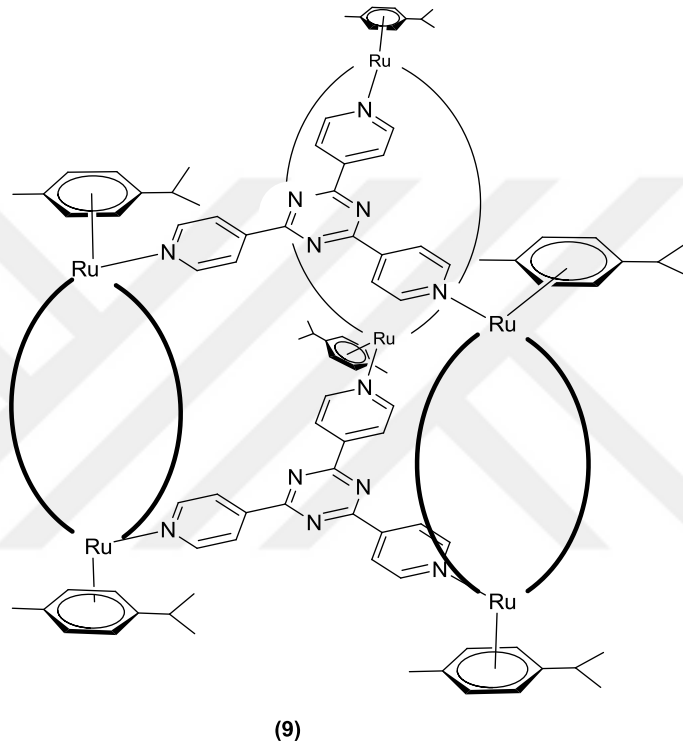
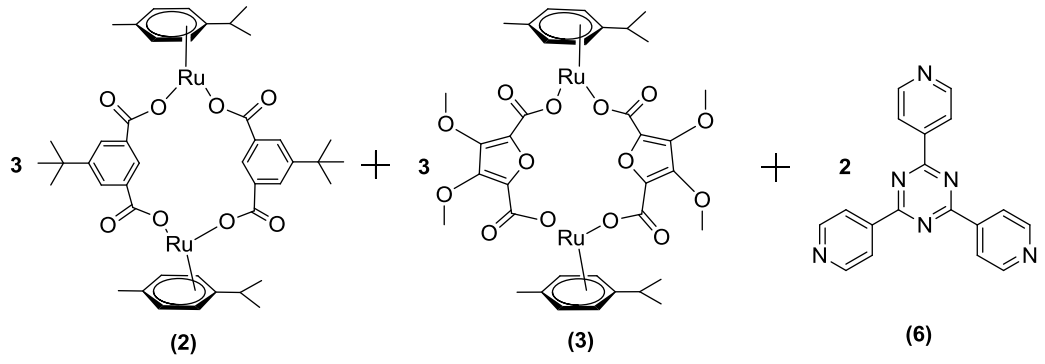
Deneysel: C: 64.26; H: 6.09; N: 2.20; O: 12.25

2.4 KOORDİNASYON KAFESİ SENTEZİ

2.4.1 Koordinasyon Kafesi Ia (9)

Reaksiyon balonuna [(*p*-simen) Ru(μ -5-terseyerbütül-1,3-izoftalik asit)]₂ (**2**) (40 mg, 0.04 mmol) bileşiği ve [(*p*-simen) Ru(μ -3,4-dimetoksi-2,5-furan dikarboksilik asit)]₂ (**3**) (40 mg, 0.04 mmol) bileşiği eklendi. Üzerine 20 mL CHCl₃ eklenerek katılar çözülene kadar azot ortamı altında karıştırıldı. Çözelti üzerine 2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (**6**) (16 mg, 0.05 mmol) eklendi. Çözelti yağ banyosunda 40 °C'de azot ortamında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti 5 mL kalana kadar evaporatör de uçuruldu. Kalan sıvı kısma dietil eter ve pentan ile eklenerek çöktürülerek sarı renkli katı ürün elde edildi. Katı madde, vakum altında kurutuldu.

Verim (%): 67

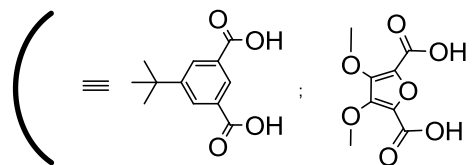
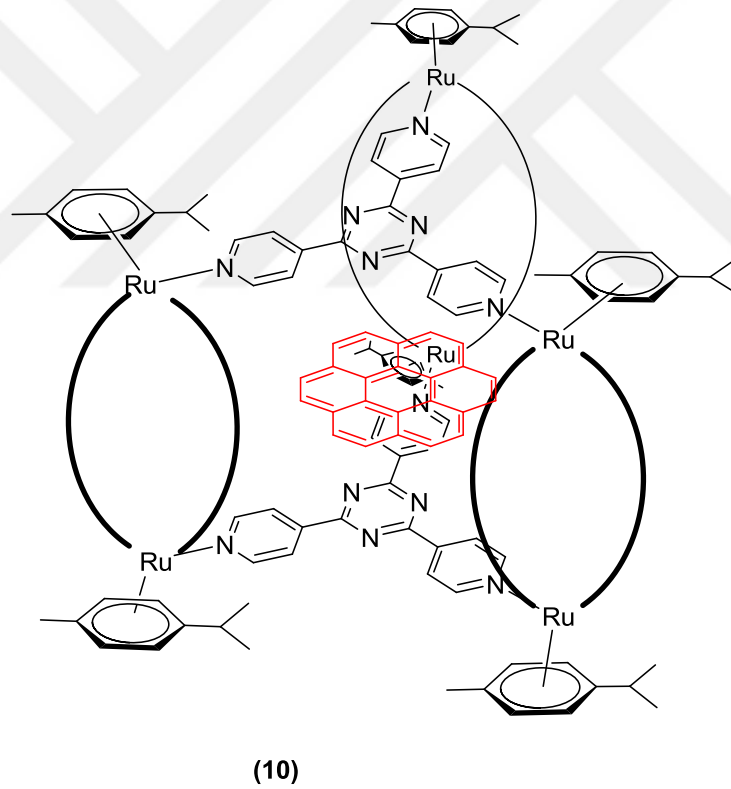
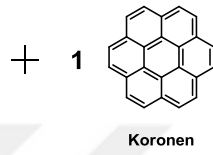
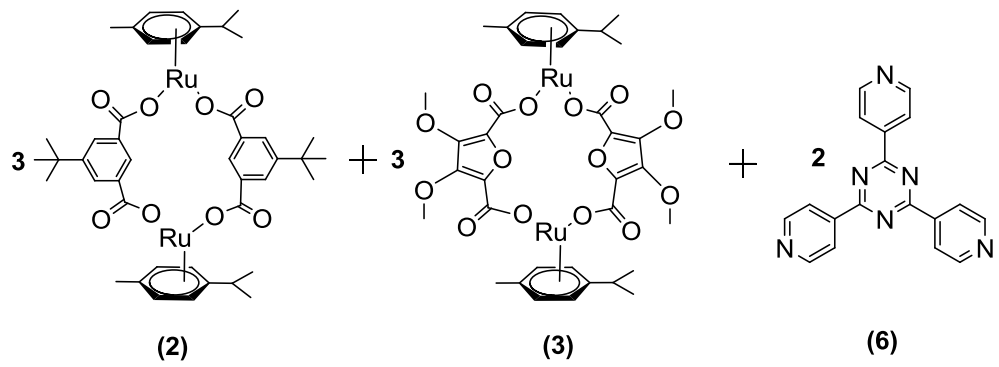


Şekil 2.9. Koordinasyon Kafesi Ia

2.4.2 Koordinasyon Kafesi Ib (10)

Reaksiyon balonuna [(*p*-simen) Ru(μ -5-terseyerbütül-1,3-izoftalik asit)]₂ (**2**) (40 mg, 0.04 mmol) bileşiği ve [(*p*-simen) Ru(μ -3,4-dimetoksi-2,5-furan dikarboksilik asit)]₂ (**3**) (40 mg, 0.04 mmol) bileşiği eklendi. Üzerine 20 mL kloroform eklenerek katılar çözülene kadar azot ortamı altında karıştırıldı. Çözelti üzerine 2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (**6**) (16 mg, 0.05 mmol) ve koronen (48 mg, 0.15 mmol) eklendi. Çözelti yağ banyosunda 40 °C'de azot ortamında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti 5 mL kalana kadar evaporatör de uçuruldu. Kalan sıvı kısma dietil eter ve pentan ile eklenerek çöktürülerek sarı renkli katı ürün elde edildi. Katı madde, vakum altında kurutuldu.

Verim (%): 73



Şekil 2.10. Koordinasyon Kafesi Ib

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışma kapsamında literatürde bulunan 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (**4**) [16], 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (**5**), 2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (**6**) [18] ligandları ile farklı rutenyum dimerlerinin (**2**), (**3**) çeşitli ortam şartlarında reaksiyona sokulup farklı boyut ve şekillerde kendiliğinden eşlenebilir makrosiklik yapı sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.1 MAKROHALKA I (7) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ

9.08 ppm ligandın (**5**) piridin halkası protonu, 7.19 ppm'de ligandın (**5**) piridin halkası protonu, 7.37 ppm'de ligandın (**5**) aromatik grubunda bulunan protonu, 7.35 ppm 'de ligandın (**5**) aromatik grubuna bağlı protonu, 2.78 ppm 'de ligandın (**5**) aromatik grubuna bağlı CH₂ protonu işaret etmektedir.

8.70 ppm'de ki rutenyum dimerinin (**2**) izofitalat grubunda bulunan aromatik halka protonunu, 8.38 ppm'de izofitalat grubunda bulunan aromatik halka protonunu, 1.49 ppm'de izofitalat grubunda bulunan aromatik halkaya bağlı tersiyer grubunun protonlarını, 1.43 ppm'de simen grubuna bağlı CH₂ protonlarını, 2.68 ppm'de simen grubuna bağlı CH protonunu, 6.37 ppm'de simen grubunun aromatik halka protonunu, 5.63 ppm'de simen grubunun aromatik halka protonunu, 1.74 ppm'de simen grubunun aromatik halka protonunu göstermektedir.

Sentezlenen bu yapının ¹H NMR spektrumu ve ¹³C NMR spektrumlarına bakıldığında karakteristik piklerinin, ligandın (**5**) ve rutenyum dimerinin (**2**) karakteristik piklerinden farklı bölgede rezonans olduğu görülmektedir.

Rutenyum dimerinin (**2**) *N*-donör ligandla (**5**) tepkimesinde; rutenyum ile azotun koordine olarak bağlanmasından dolayı, ligandın özgün piklerini NMR spektrumunda

aşağı alana kaydırmıştır. *N*-donör ligandın üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı, ligandın piklerinin aşağı alanda rezonans olduğu görülmektedir.

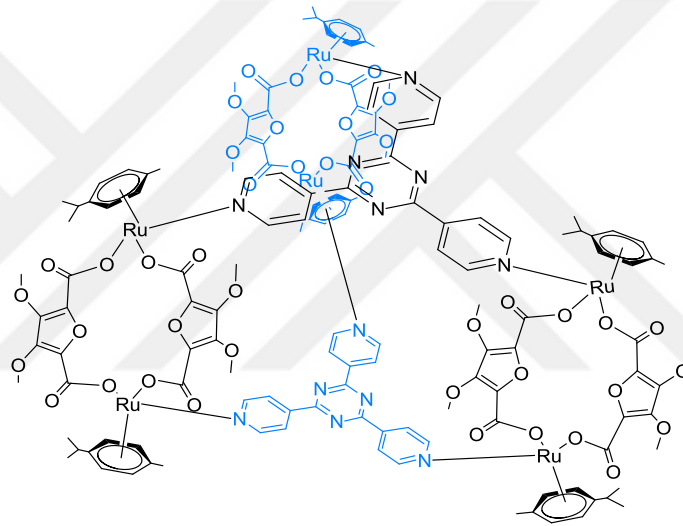
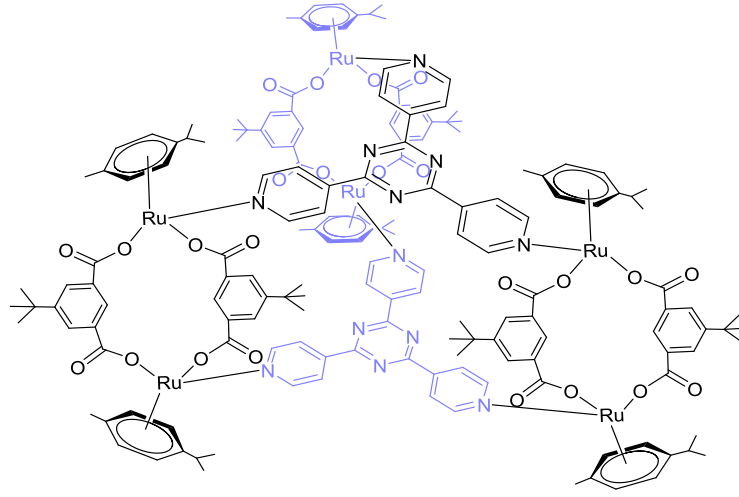
3.2 MAKROHALKA II (8) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ

9.02 ppm ligandın (5) piridin halkası protonu, 7.36 ppm'de ligandın (5) piridin halkası protonu, 7.31 ppm 'de ligandın (5) aromatik grubunda bulunan protonu, 7.25 ppm 'de ligandın (5) aromatik grubuna bağlı protonu işaret etmektedir.

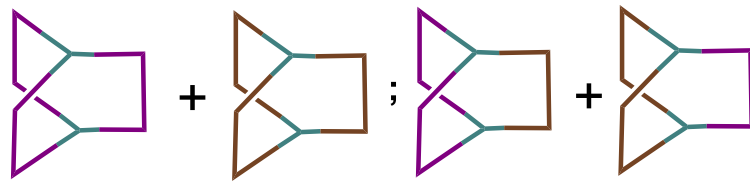
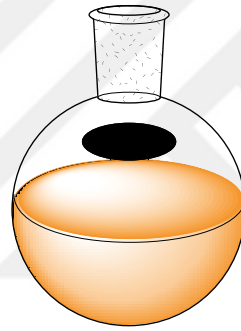
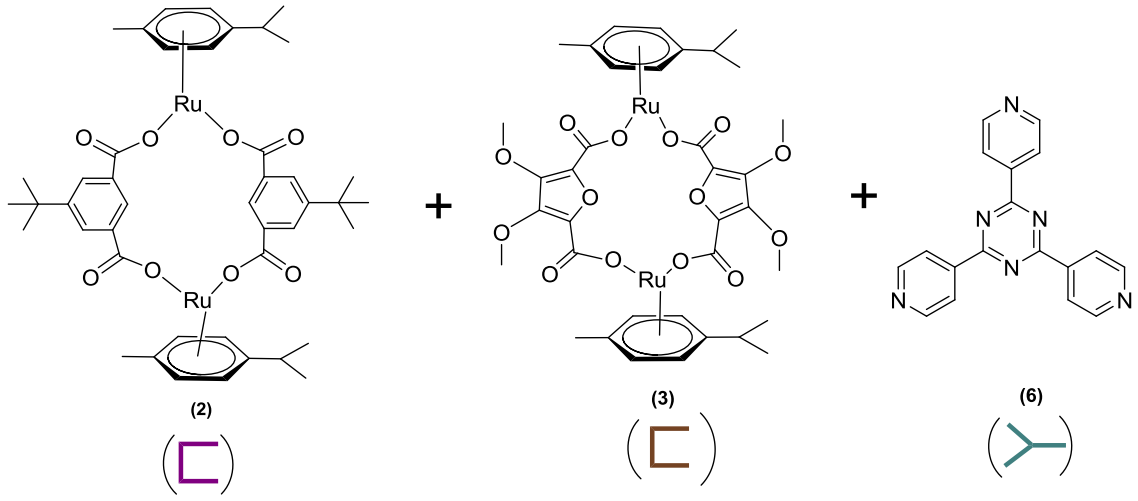
8.70 ppm'deki rutenyum dimerinin (2) izofitalat grubunda bulunan aromatik halka protonunu, 8.38 ppm'de izofitalat grubunda bulunan aromatik halka protonunu, 1.49 ppm'de izofitalat grubunda bulunan aromatik halkaya bağlı tersiyer grubunun protonlarını, 1.43 ppm'de simen grubuna bağlı CH₂ protonlarını, 2.68 ppm'de simen grubuna bağlı CH protonunu, 6.37 ppm'de simen grubunun aromatik halka protonunu, 5.63 ppm'de simen grubunun aromatik halka protonunu, 1.74 ppm'de simen grubunun aromatik halka protonunu göstermektedir.

3.3 KOORDİNASYON KAFESİ Ia (9) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ

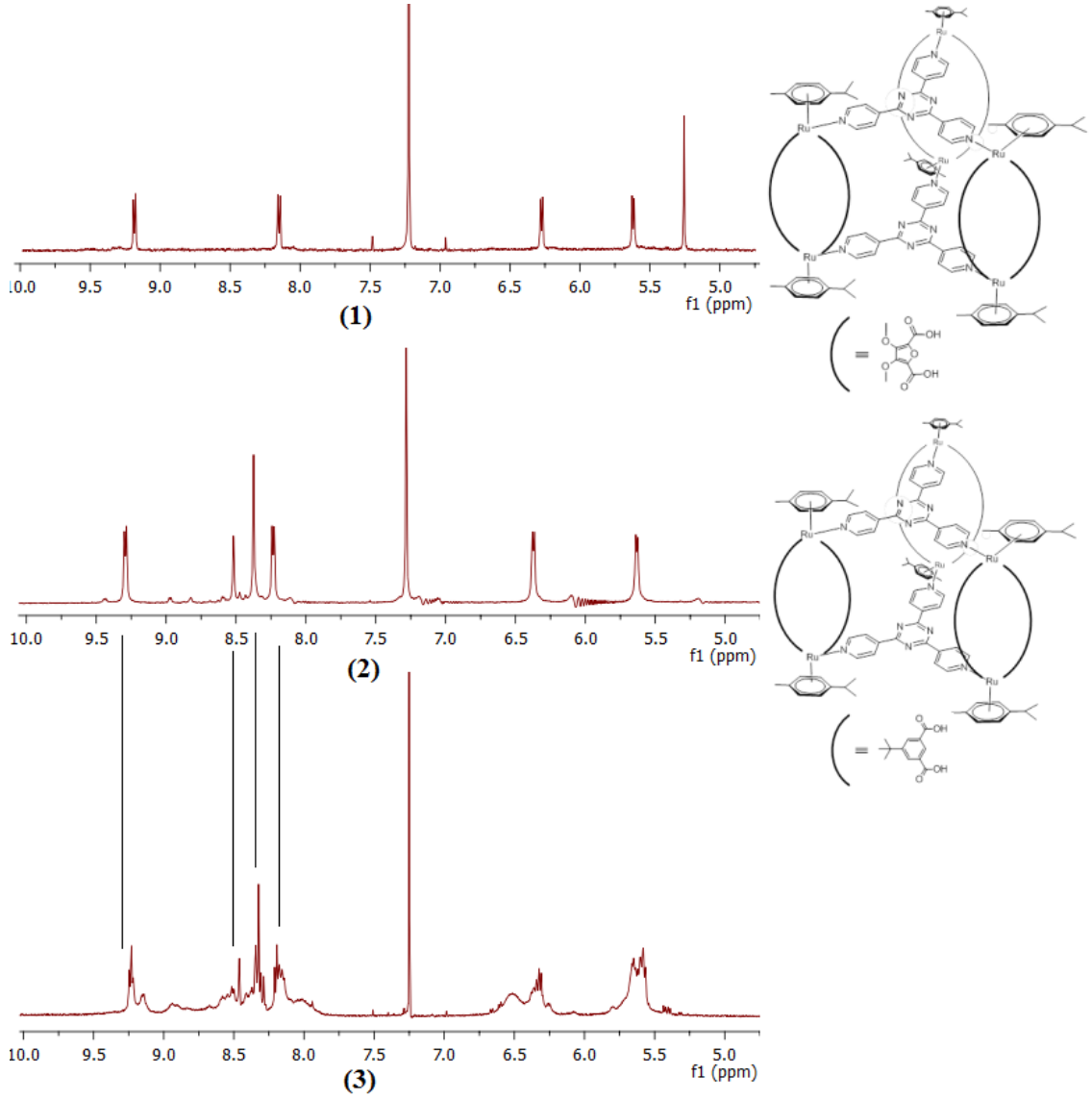
Koordinasyon kafesi I bileşiminin sentez amacı daha önce literatürde çalışılmış olan kendiliğinden eşlenme reaksiyon çeşitlerinden olan absolute seçimi elde etmektir. Farklı rutenyum dimerleri (2), (3) ile aynı anda 4-tpt ligandı (6) reaksiyona sokularak iki farklı koordinasyon kafesinin oluşması beklenmektedir. Reaksiyon sonunda iki farklı koordinasyon kafesi sentezi beklenmektedir. NMR spektrumuna bakıldığında (2) numaralı rutenyum dimerinin 4-tpt (6) ligandı ile bağlanarak bir kafes oluşturduğu gözlenirken, (3) numaralı rutenyum dimerinin 4-tpt (6) ligandı ile de reaksiyona girerek bir kafes sentezlediği gözlenmiştir. Bunun yanında bu iki farklı koordinasyon kafesinin yanında bir karışım kafeslerinin de oluştuğu gözlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda (2) numaralı rutenyum dimeri ve 4-tpt (6) ligandı reaksiyona sokularak bir kafes elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise (3) numaralı rutenyum dimeri ile 4-tpt (6) ligandı da reaksiyona sokularak ayrı bir kafes elde edilmiştir. Bu kafeslerin NMR spektrumlarına bakılarak sentezlenen koordinasyon kafesinin NMR spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma da ise yapının iki tane den fazla kafesin sentezlendiği gözlenmiştir. Bu nedenle koordinasyon kafesi Ia bir amplified seçim olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.1. Koordinasyon Kafesi Ia (9)

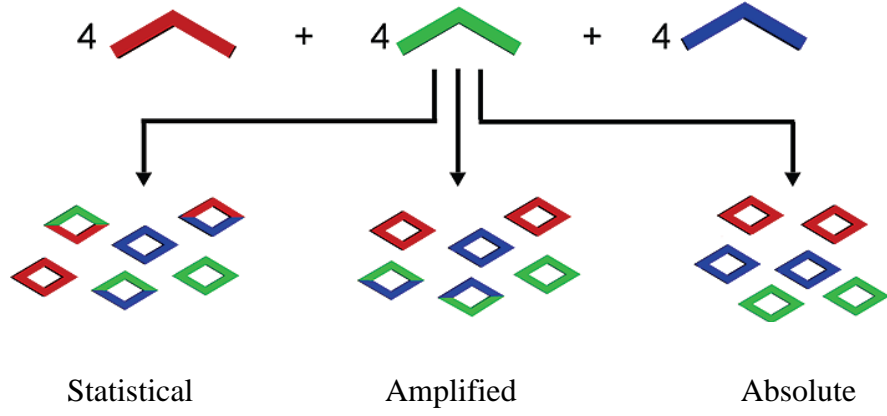


Şekil 3.2. Koordinasyon kafesi Ia'nın (9) oluşum şeması



Şekil 3.3. Koordinasyon Kafesi Ia (9) için NMR karşılaştırılması

Daha önce yapılan çalışmada (1) numaralı NMR spektrumu; izoftalik asit türevli rutenyum dimeri (2) ile 4-tpt ligandı (6) kullanılarak sentezlenen koordinasyon kafesini göstermektedir. Bunun yanında (2) numaralı spektrumda ise; furan türevli rutenyum dimeri (3) ile 4-tpt ligandı (6) ile reaksiyona sokularak elde edilen kafes gösterilmiştir. (3) numaralı NMR spektrumu ise hem izoftalik asit türevli rutenyum dimeri, hem de furan türevli rutenyum dimeri içeren koordinasyon kafesi Ia'yı göstermektedir. Burada önemli olan nokta şudur ki; sentezlenen koordinasyon kafesi Ia'nın hem izoftalik asit türevli rutenyum dimerini, hem de furan türevli rutenyum dimerini seçerek iki farklı koordinasyon kafesinin oluşması beklenmektedir. Yapı her iki rutenyum dimerini seçerek iki farklı kafesi oluşturmuştur. Fakat yapının bir karışım kafesi oluşturduğu da gözlemlenmiştir.



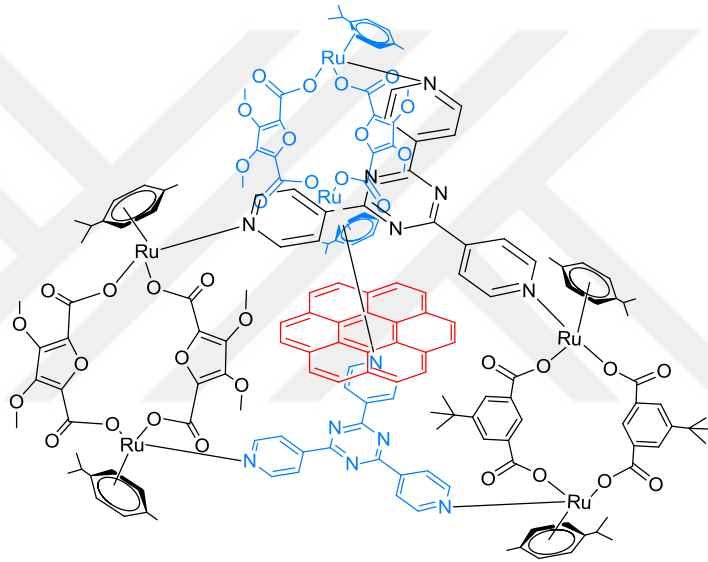
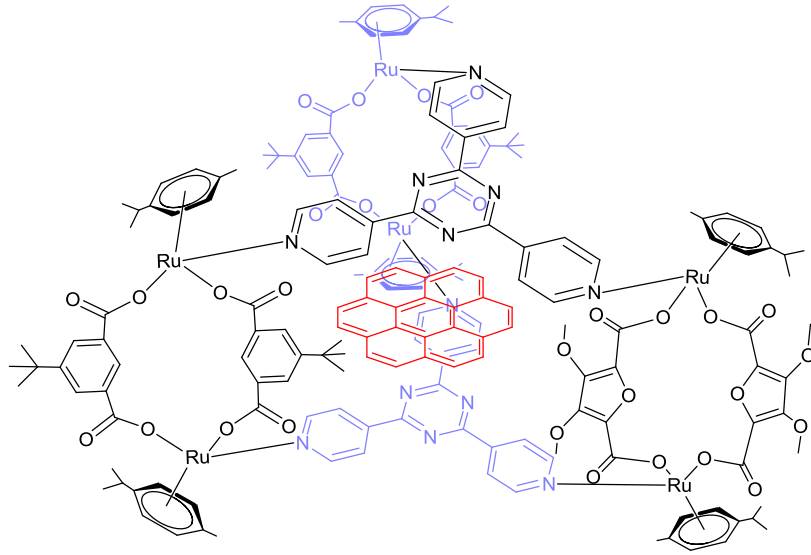
Giriş kısmında bahsedilen kendiliğinden eşlenebilme mekanizmasının çeşitlerinde [12], sentezlenen koordinasyon kafesleri amplified; yani kısmi eşlenmedir.

Sentezlenen koordinasyon kafesinde majör ürün olarak izohtalik asit türevli rutenyum dimeri kafes ve furan türevli rutenyum dimer kafesi vardır. Bunun yanı sıra; yapı da minör olarak hem furan türevli rutenyum dimer hem de, izohtalik asit türevi içeren bir karışım kafesi de bulunmaktadır.

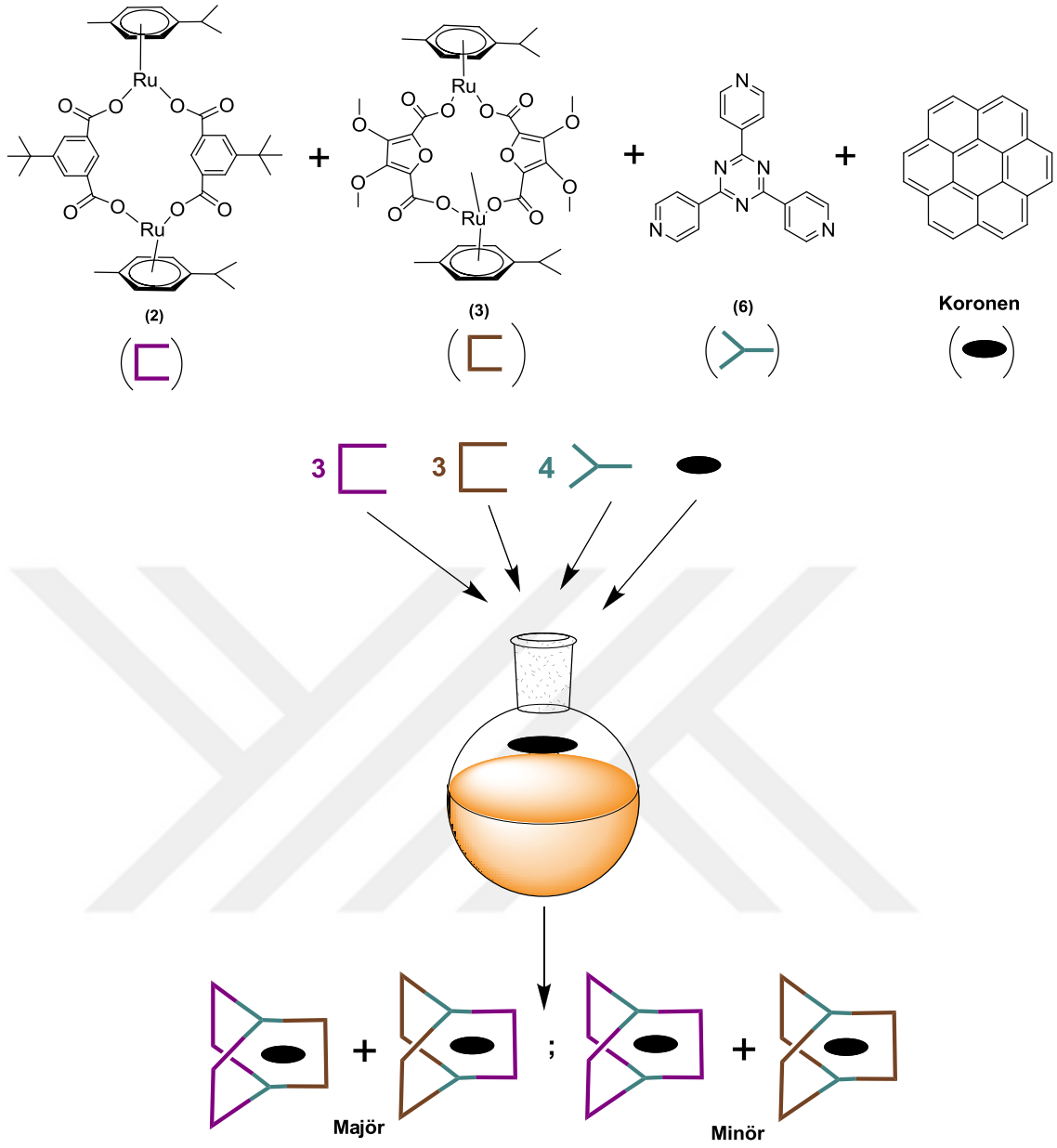
3.4 KOORDİNASYON KAFESİ Ib (10) BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİSTİK PİKLERİ

Koordinasyon kafesi Ib bileşiği bir önce ki kafes sentezinde elde edemediğimiz absolute bir seçim gözlenebilmesi için sentezlenmiştir. Bu bileşik sentezlenirken koordinasyon kafesi Ia' dan farklı olarak koronen eklenmiştir. Koronen eklenerek yapının seçimli bir koordinasyon kafesi oluşturması amaçlanmaktadır. Yapıya konuk molekül eklemek kendiliğinden eşlenme mekanizmasında önemli bir etkidir. Tersinir olan tepkimelerde daha kararlı bir konuk-konak kimyası oluşturabilir. Koordinasyon kafesi Ia'da konuk molekül olmadan bir absolute seçim elde edilemediğinden dolayı yapıya konuk molekül eklendiğinde bu seçimin gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Yapı da iki farklı koordinasyon kafesi olduğu gözlenmiştir. İki farklı koordinasyon kafesinin yanında da burada da karışım kafesleri bulunmaktadır. 4-tp ligand (6) ile dimer olarak iki adet izoftalik asit türevli rutenyum dimerinin (2) bir adet, furan türevli rutenyum dimerinin (3) ise bir adet bağlandığı gözlenmiştir. Bir diğer koordinasyon kafesinde ise iki adet furan türevli rutenyum dimeri bağlanırken, bir adet izoftalik asit türevli rutenyum dimerinin (2) bağlandığı gözlenmiştir. Bunlar majör ürün olarak meydana gelmiştir. Yapı yine bir karışım kafesi de oluşturmuştur. Daha sonra ise oluşan koordinasyon kafeslerinin içine koronenin hapsediği da gözlenmiştir.

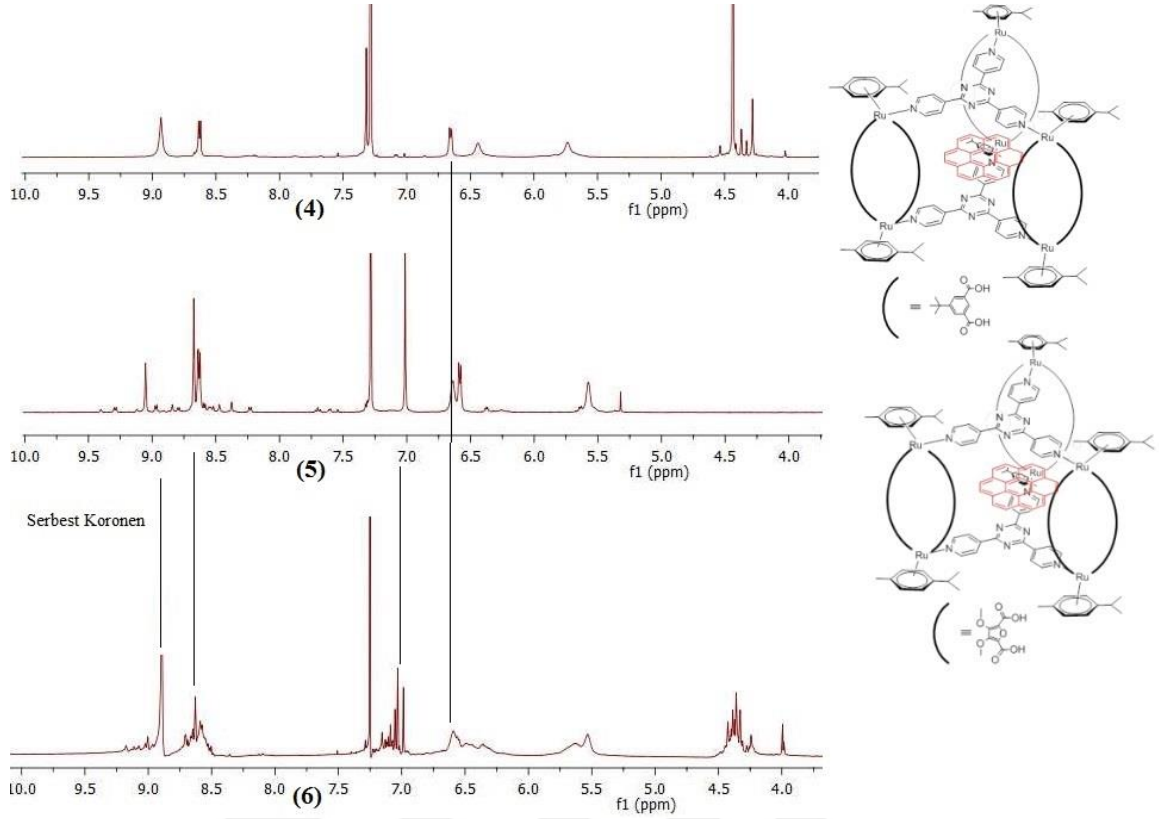
Seçimli koordinasyon kafeslerinin oluşmasının bir diğer nedeni ise Ru-Ru arası mesafelerin, izoftalik asitli rutenyum dimeri (2) ile furan yapılı rutenyum dimerlerinin (3) birbirine yakın değerlerde olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıya koronen eklendiğinde kafes termodinamik olarak en kararlı ürünü seçmiştir.



Şekil 3.4. Koordinasyon Kafesi Ib (10)



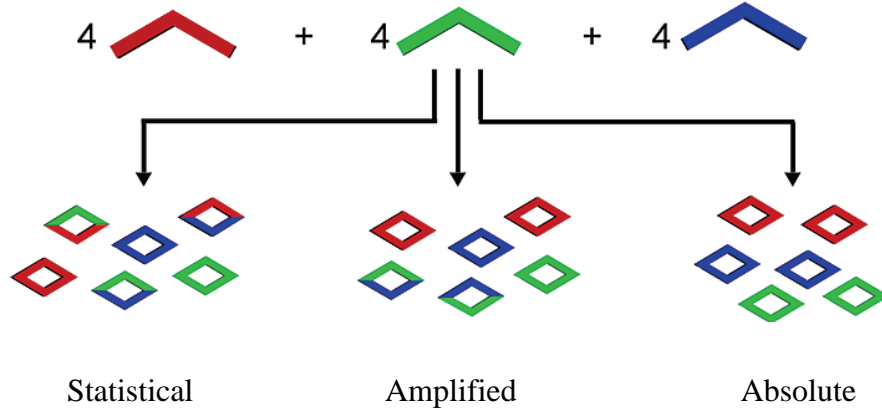
Şekil 3.5. Koordinasyon kafesi Ib'nin (10) oluşum şeması



Şekil 3.6. Koordinasyon Kafesi Ib (10) için NMR spektrum karşılaştırması

Bu çalışmada ise; **(4)** numaralı NMR spektrumu; izoftalik asit türevli rutenyum dimeri (2) ile 4-tpt ligandı (6) içine koronen eklenerek sentezlenen koordinasyon kafesini göstermektedir. Bunun yanında **(5)** numaralı spektrumda ise; furan türevli rutenyum dimeri (3) ile 4-tpt ligandı (6) koronen ile reaksiyona sokularak elde edilen kafes gösterilmiştir. **(6)** Numaralı NMR spektrumu ise hem izoftalik asit türevli rutenyum dimeri, hem de furan türevli rutenyum dimeri içeren koronen eklenmiş koordinasyon kafesi Ib'yi göstermektedir. Sentezlenen koordinasyon kafesi Ib majör ürün olarak dimer olarak iki adet izoftalik asit türevli rutenyum dimeri, bir tane ise furan türevli rutenyum dimerini (3) seçmiştir. Minör ürün olarak ise izoftalik asit türevli ve furan türevli dimerlerin ayrı ayrı oluşmuş kafesleridir. Burada kafeslerin oluşumunu belirleyen etken koronendir.

Koordinasyon kafesi Ib ise kendiliğinden eşlenebilme mekanizmasının çeşitlerinde [12], statiscal seçimidir.



Yapılan bu çalışma da seçilen rutenyum dimerleri ve ligandlar simetrik moleküllerdir. Seçilen bu moleküller sayesinde ürün sayısı sınırlandırılmıştır ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumu engellenmiştir.

Sentezlenen ligandlar ve rutenyum dimerleriyle, metal-ligand koordinasyon odaklı kendiliğinden eşlenebilen yapılar ile istenilen şekil ve büyüklükte makrosiklik yapılar elde edilmiştir.

Makrohalkaların sentezinde teorikte tasarlanan yapılar NMR spektrumlarından da görüldüğü üzere deneysel kısımda da beklendiği gibi gerçekleşmiştir. 1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (**4**) ligandın da rijit üçlü bağ bulunduğu ve en kararlı ürün olarak iki adet rutenyum dimeri seçerek bir makrohalka oluşturmuştur.

1,2-Bis(4-(piridin-4-il)fenil)etan (**5**) ligandın da aromatik gruplar arasında bağ esnek olduğundan tek bir rutenyum dimeri ile reaksiyona girme ihtimali de vardır. Fakat reaksiyon termodinamik olarak en kararlı yapıyı; iki adet rutenyum dimerini seçerek tek bir ürün oluşturmuştur.

Koordinasyon kafeslerinde ise durum daha farklıdır. Seçilen rutenyum dimerlerinin [(*p*-simen) Ru(μ -5-terciyerbütül-1,3-izoftalik asit)]₂ (**2**) ve [(*p*-simen) Ru(μ -3,4-dimetoksi-2,5-furan dikarboksilik asit)]₂ köprü denilen kısımları izoftalik asit ve furan bazlı olduğundan rutenyumlar arası mesafenin birbirlerine yakınlığı dikkat çekmektedir. Bu mesafenin yakın olması koordinasyon kafes seçiminde önemli bir yer tutmaktadır.

Sentezlenen koordinasyon kafesi Ia'da (9) termodinamik olarak en kararlı ürünleri seçmiştir. Bu yapıda izohtalik asit türevli (2) ve furan türevli (3) iki ayrı koordinasyon kafesi oluşumu gözlenmiş bunun yanında yapı içinde karışım kafeslerinin olduğu da gözlenmiştir.

Koordinasyon kafesi Ib'de ise yapıya koronen eklenmesiyle reaksiyon değişmiştir. Koronen, oluşan koordinasyon kafeslerinin içine hapsolarak; yapı içinde majör ürün olarak karışım kafeslerini, minör ürün olarak ise izohtalik asit ve furan bazlı dimerleri seçerek iki farklı kafes oluşturmuştur.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışma da çeşitli rutenyum dimerleri ve *N*-donör ligandlar başarıyla sentezlenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında izohtalik asit türevli rutenyum dimeri çeşitli reaksiyon şartlarında *N*-donör ligandlarla reaksiyona sokulmuştur. İki farklı boyut ve şekilde makrohalka sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise izohtalik asit ve furan türevli rutenyum dimerleri ile üç dişli 4-tpt ligandı çeşitli ortam şartlarında reaksiyona sokulmuştur. Teorikte beklenen seçim absolute olmasıdır. Reaksiyon sonun da bakıldığında ise yapı amplified seçim göstermiştir. Reaksiyonda beklenen iki farklı koordinasyon kafesi sentezlenmiştir. Fakat NMR spektrumlarına bakıldığında da bu iki ürü yanın da minör ürün olarak karışım kafeslerinin de olduğu saptanmıştır.

İkinci reaksiyonda ise ortama koronen ilave edilmiştir. Koronen eklenmesinin amacı ilk sentez seçiminin değiştirilip değiştirilemeyeceğidir. Yapının termodinamik olarak kararlı bir konuk-konak kimyasının oluşturulmak istenmesidir. Yapılan sentezde koordinasyon kafesinin tek bir çeşit olmadığı, majör ürün olarak karışım kafeslerinin minör olarak ise izohtalik asit türevli ve furan türevli farklı koordinasyon kafeslerinin oluştuğu gözlenmiştir. bu sentezde ise reaksiyon statiscal seçim göstermiştir.

Daha sonra yapılacak olan çalışmalarımızda; sentezlenen makrohalka ve koordinasyon kafeslerinin konuk-konak kimyası incelenecektir. Makrosiklik yapıların içerisine uygun boyutta ve şekilde konuk moleküller yerleştirilerek ilaç taşıma sistemlerinde kullanılması amaçlanmaktadır.

Literatürde olmayan farklı boyut ve şekillerde çeşitli makrohalka ve koordinasyon kafesleri sentezlenerek konuk-konak kimyası da incelenmesi de gelecek planlarımızın arasındadır.

Ayrıca sentezlenecek diğler rutenyum tabanlı dimerler de daha uzun dikarboksilat köprülü yapılar kullanılarak koordinasyon kafeslerinin uzunluğu artırılacaktır. Bu sayede konak yapı içerisine birden fazla konuk molekülün hapsedilmesi planlanmaktadır.



5. KAYNAKLAR

- [1] Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. *J. Chem. Rev.* 111 (2011) 6810–6918
- [2] Pedersen, C.; Lehn J. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2495
- [3] Lehn, J. M., *Toward Complex Matter: Supramolecular Chemistry and Self-Organization. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99 (2002) 4769–4774
- [4] Cook, T., Zheng, Y., Stang, J., Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 734-777.
- [5] Fujita, M; Yazaki, J; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5645
- [6] Kilbas, B.; Mirtschin, S.; Scopelliti, R.; Johannessen, K.T.R.; K.Severin. Dicarboxylate-Bridged Ruthenium Complexes as Building Blocks for Molecular Nanostructures, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 5795-5804.
- [7] Severin, K., Supramolecular chemistry with organometallic half-sandwich complexes, *Chem. Commun.* 37 (2006) 3859-3867.
- [8] Jin, G., Han, Y., *Chem. Soc. Rev.* 3419 (2009) 3419 - 3434.
- [9] 1(a) Shanmugaraju, S.; Bar, A. K.; Joshi, S. A.; Patil, Y. P.; Mukherjee, P. S. *Organometallics* 30 (2011) 1951-1960. (b) Shanmugaraju, S.; Bar, A. K.; Mukherjee, P. S. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 10235-10237. (c) Barry, N. P. E.; Austeri, M.; Lacour, J; Therrien, B. *Organometallics*, 28 (2009) 4894-4897. (d) Barry, N. P.

E.; Therrien, B. *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 465-468. (e) Han, Y.-F.; Lin, Y.-J.; Weng, L.-H.; Berke, H.; Jin, G.-X. *Chem. Commun.* (2008) 350-352. (f) Govindaswamy, P.; Lindner, D.; Lacour, J.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Dalton Trans.* (2007), 4457-4463. (g) Govindaswamy, P.; Lindner, D.; Lacour, J.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Chem. Commun.* (2006) 4691-4693. (h) Yan, H.; Süss-Fink, G.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 4345-4350.

2 Zhang, W.-Z.; Han, Y.-F.; Lin, Y.-J.; Jin, G.-X. *Dalton Trans.* (2009) 8426-8431.

3(a) Paul, L. E. H.; Therrien, B.; Furrer, J. *Inorg. Chem.* DOI: 10.1021/ic2021935. (b) Mattsson, J.; Govindaswamy, P.; Renfrew, A. K.; Dyson, P. J.; Štěpnička, P.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics* 28 (2009) 4350-4357. (c) Barry, N. P. E.; Govindaswamy, P.; Furrer, J.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 1300 – 1303. (d) Han, Y.-F.; Jia, W.-G.; Lin, Y.-J.; Jin, G.-X. *Organometallics* 27 (2008) 5002 – 5008. (e) Mattsson, J.; Govindaswamy, P.; Furrer, J.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics* 27 (2008) 4346 – 4356. (f) Govindaswamy, P.; Furrer, J.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 1349 – 1352.

4(a) Freudenreich, J.; Furrer, J.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics* 30 (2011) 942 – 951. (b) Barry, N. P. E.; Furrer, J.; Freudenreich, J.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 725–728. (c) Barry, N. P. E.; Therrien, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 4695 – 4700.

5 Freudenreich, J.; Barry, N. P. E.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 2400 – 2405.

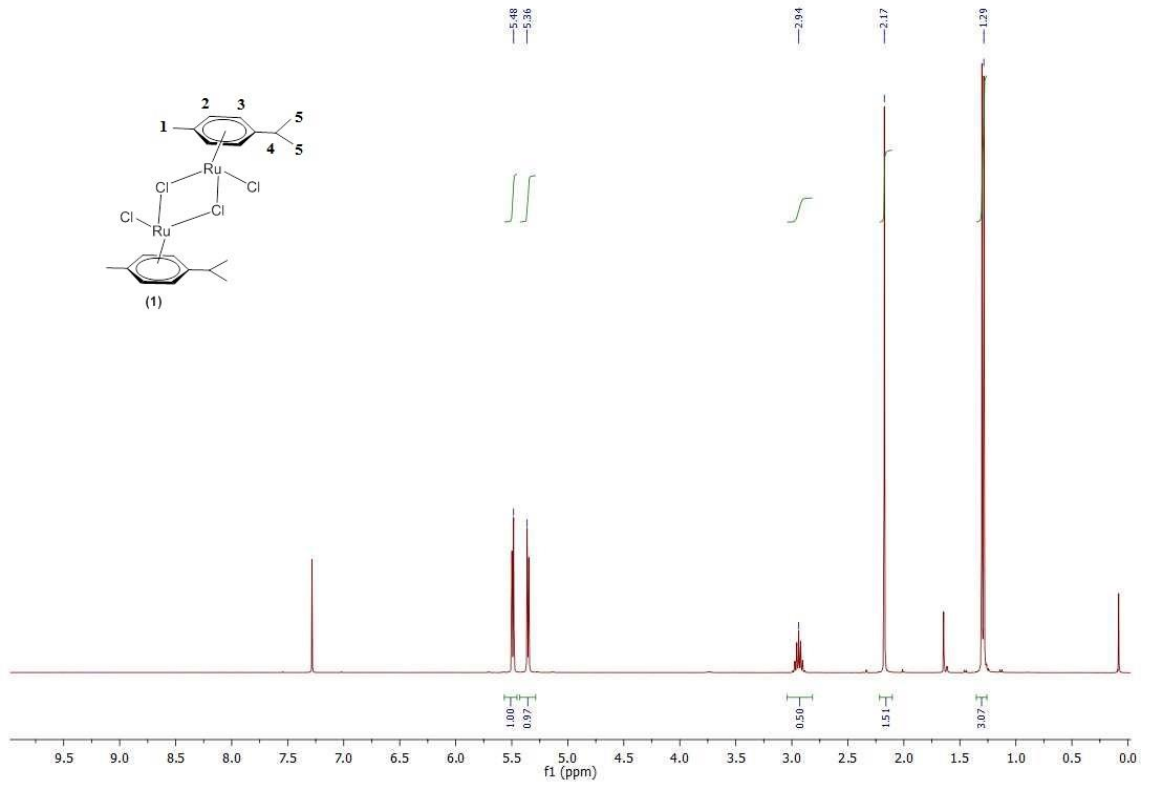
6(a) Vajpayee, V.; Song, Y. H.; Cook, T. R.; Kim, H.; Lee, Y.; Stang, P. J.; Chi, K.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19646 – 19649. (b) Barry, N. P. E.; Furrer, J.; Therrien, B. *Helv. Chim. Acta* 93 (2010) 1313 – 1328.

[10] Mirtschin, S.; Slabon-Turski, A.; Scopelliti, R.; Severin, K. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14004-14005.

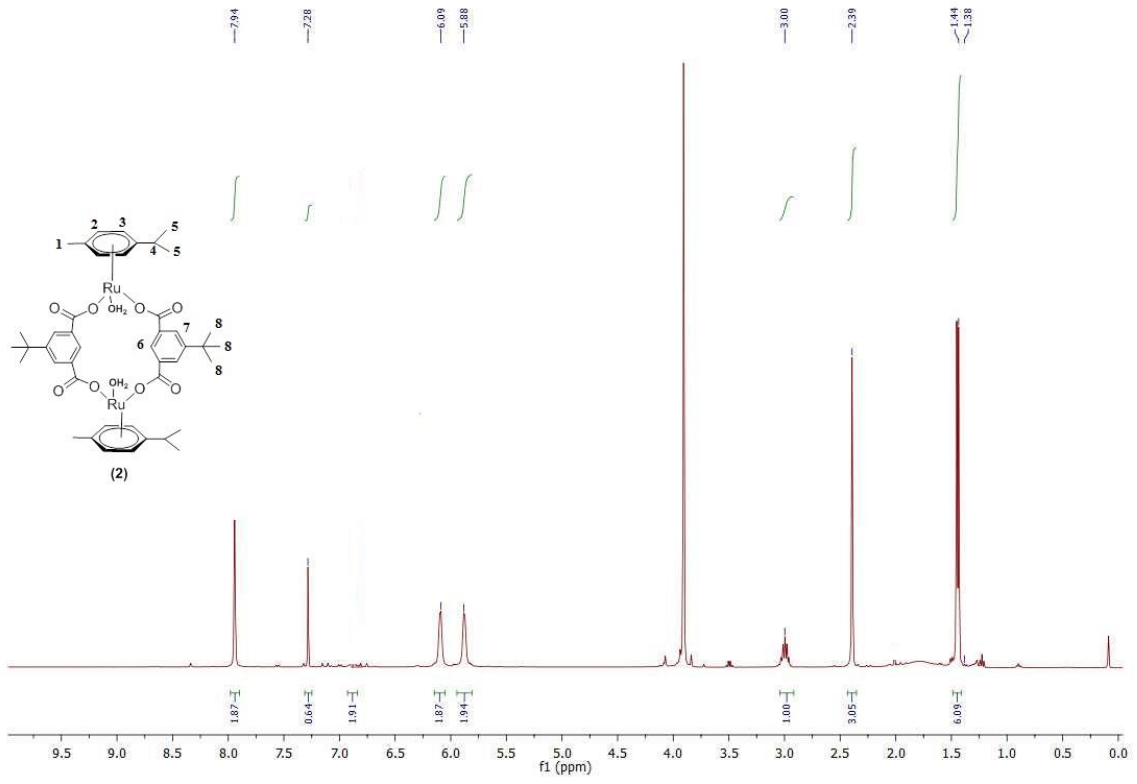
- [11] Kilbas, B., Mirtschin, S., Scopelliti, R., Severin, K., Solvent-Responsive Coordination Cage, *Chem. Sci.* 3 (2012) 701.
- [12] Northrop, B., Zheng, Y., Chi, K., Stang, J., Self-Organization in Coordination-Driven Self-Assembly, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1554.
- [13] Barry, N., Zava, O., Dyson, P., Therrien, B., Excellent Correlation between Drug Release and Portal Size in Metalla-Cage Drug-Delivery Systems, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 9669-9677.
- [14] Giuffredi, G. T., Purser, S., Sawicki, M., Thompson, A. L., Gouverneur, V., *Tetrahedron: Asymmetry*, 20 (2009) 910-920.
- [15] Kilbas, B., Mirtschin, S., Scopelliti, R., Johannessen, K.T. R., Severin, K., Dicarboxylate-bridged ruthenium complexes as building blocks for molecular nanostructures, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 5795.
- [16] Lovett, J. E., Hoffmann, M., Cnossen, A., Shutter, A. T. J., Hogben, H. J., Warren, J. E., Pascu, S. I., Kay, C. W. M., Timmel, C. R., Anderson, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 13852-13859
- [17] Liu, J., Li, B., *Synt. Comm.*, 37 (2007) 3273-3278
- [18] Gardner, J., Harrison, R., Lamb, J., Dearden, D., Sonic spray ionization mass spectrometry: A powerful tool used to characterize fragile metal-assembled cages, *New J. Chem.* 30 (2006) 1276-1282.

6. EKLER

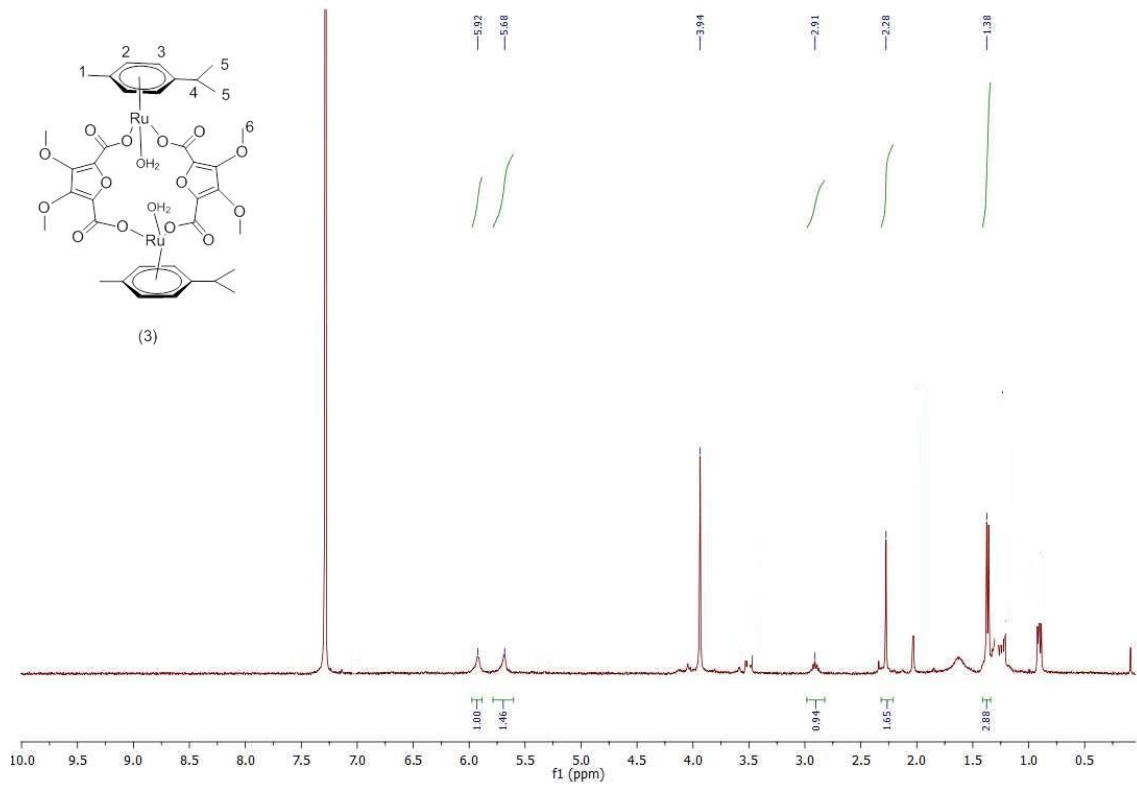
6.1 ^1H NMR ve ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI



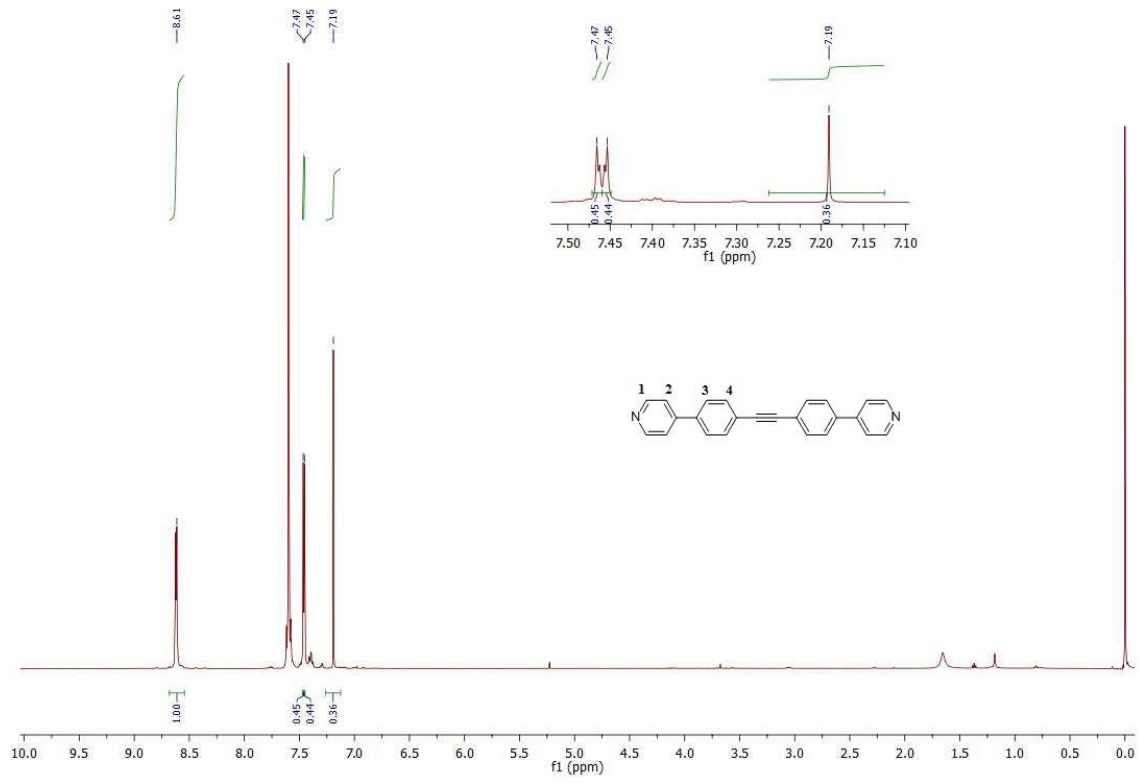
Şekil 6.1. $[\text{p-simen})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (1) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



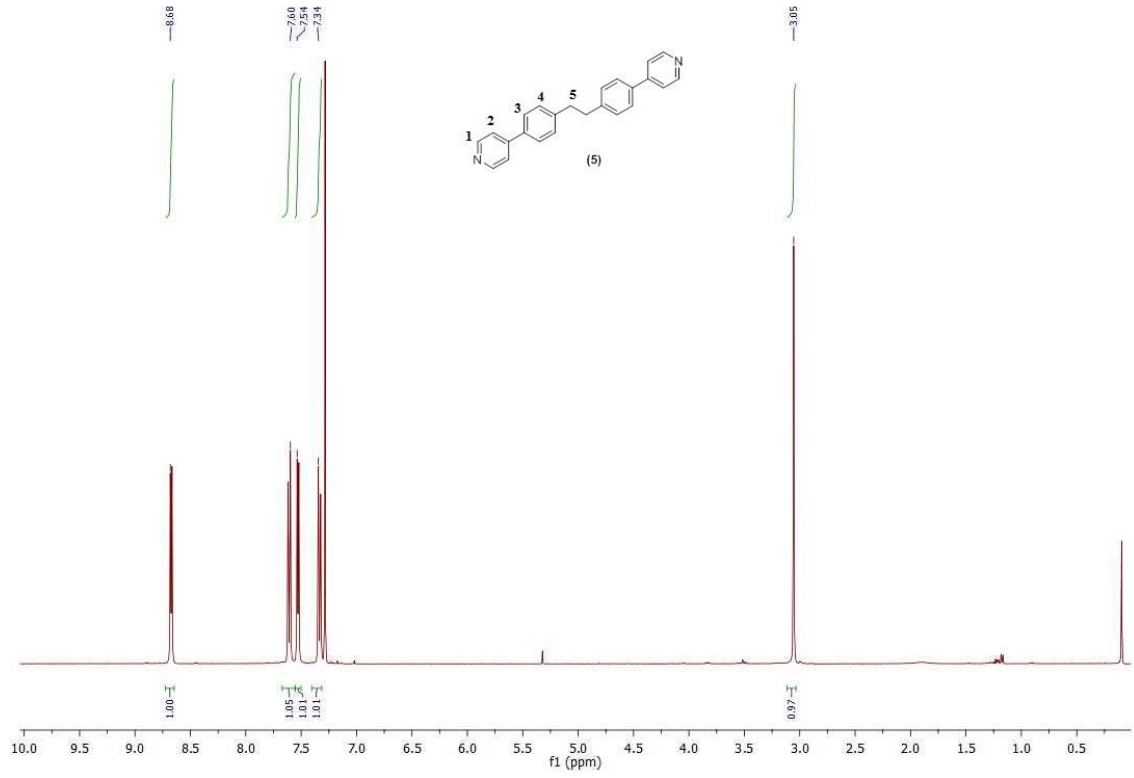
Şekil 6.2. [(*p*-simen) Ru(μ-5-tertiyerbütül-1,3-izofitalik asit)]₂ bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



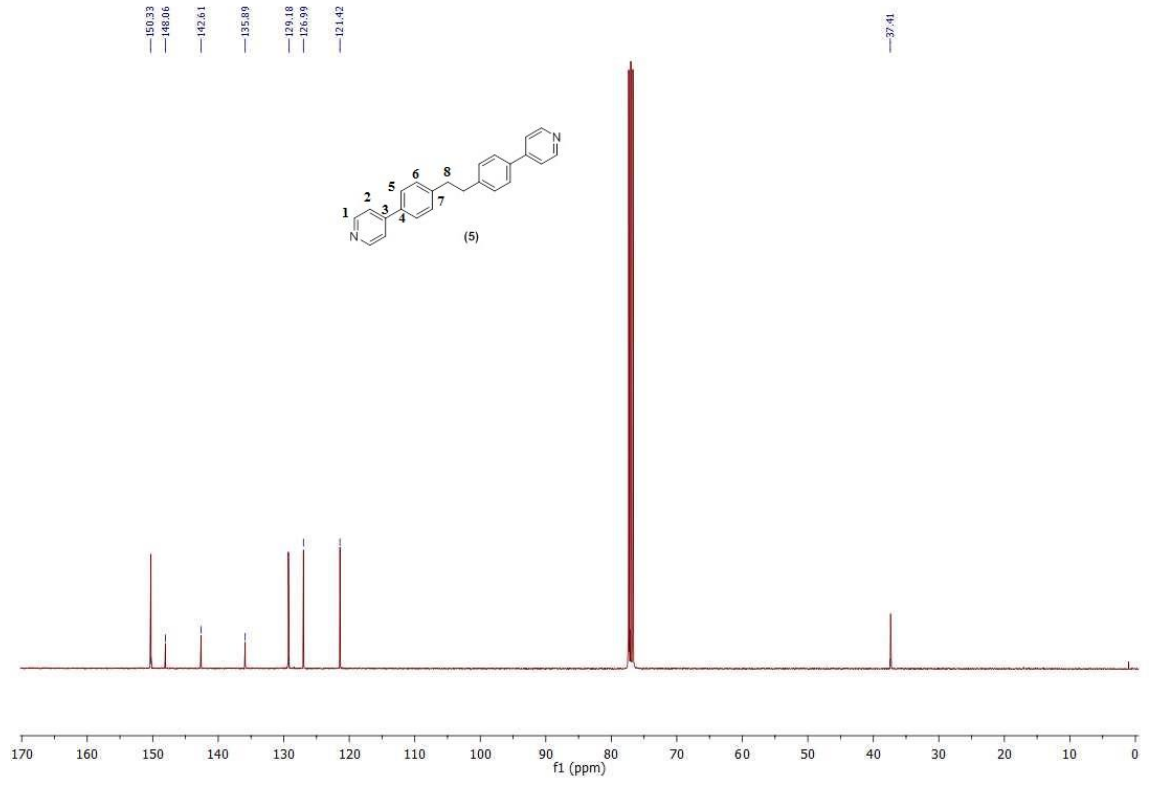
Şekil 6.3. $[(p\text{-simen}) \text{Ru} (\mu\text{-3,4-dimethoxy-2,5-furandikarboksilik asit})_2]_2$ (3) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



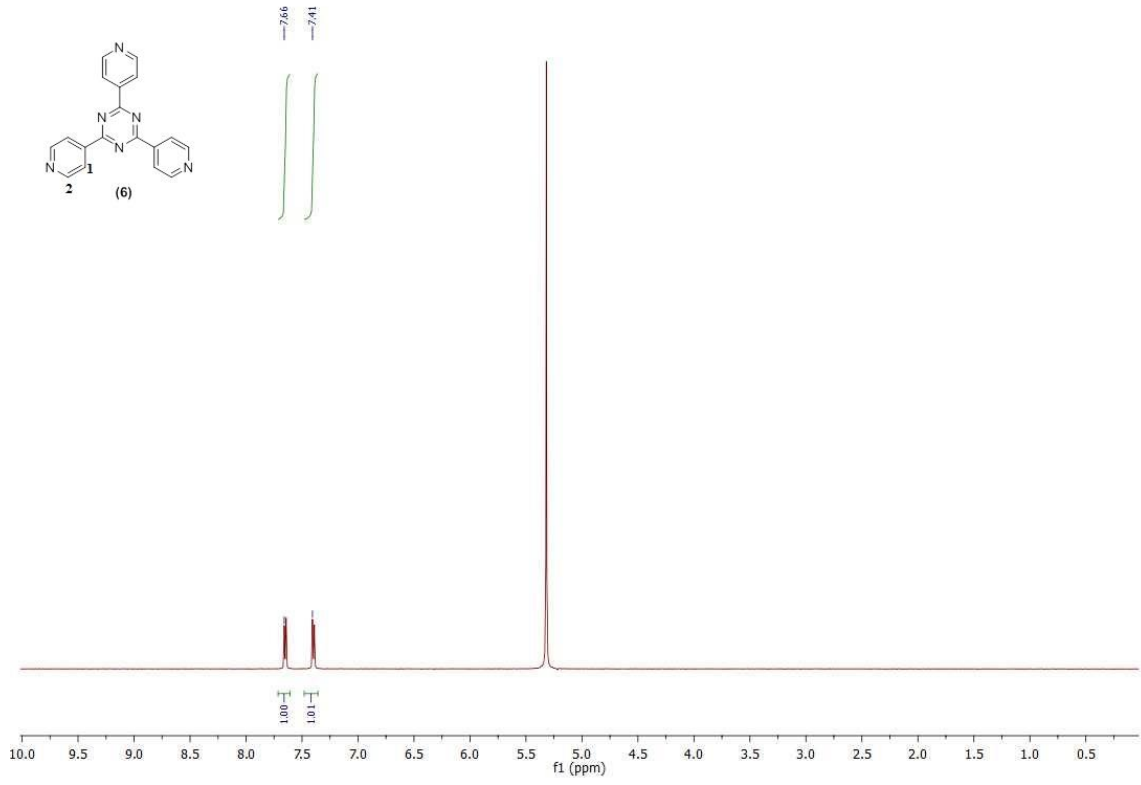
Şekil 6.4. 1,2-Bis((4-piridin-4-il)fenil)etin (**4**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



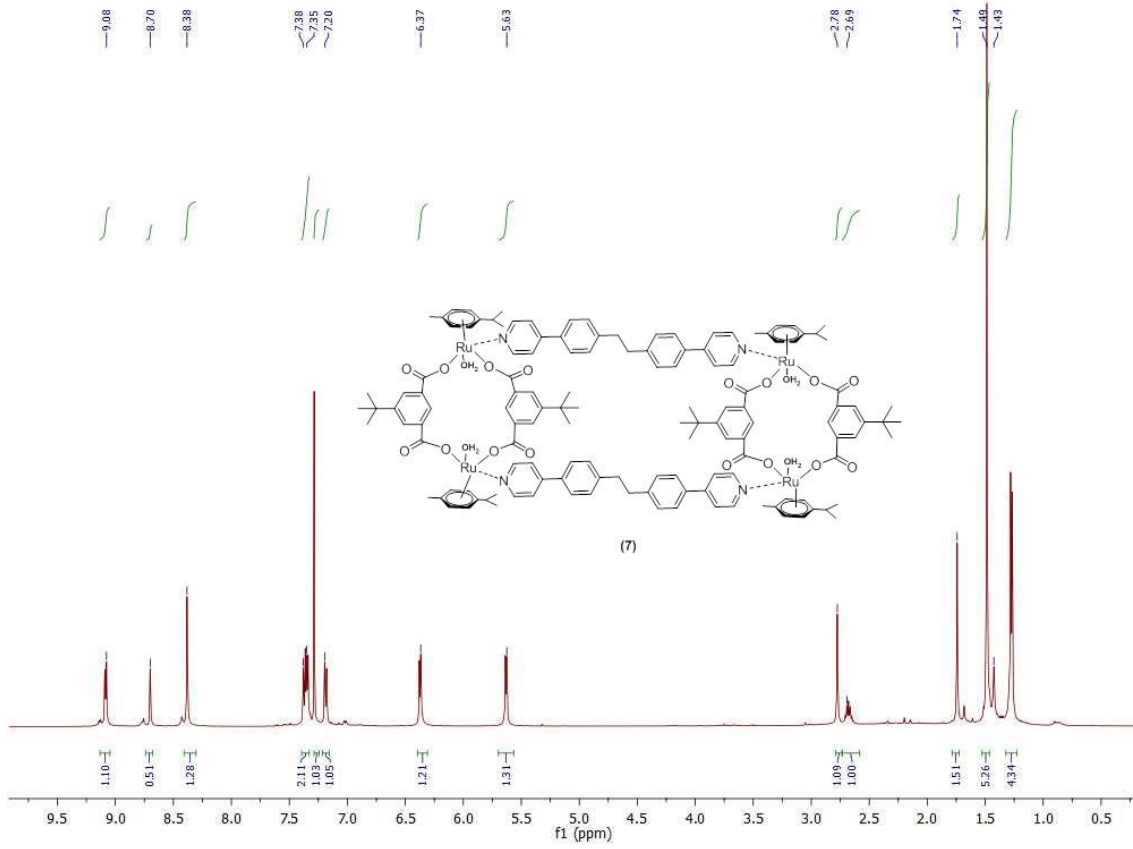
Şekil 6.5. 1,2-Bis(4-piridin-4-il)fenil)etan (5) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



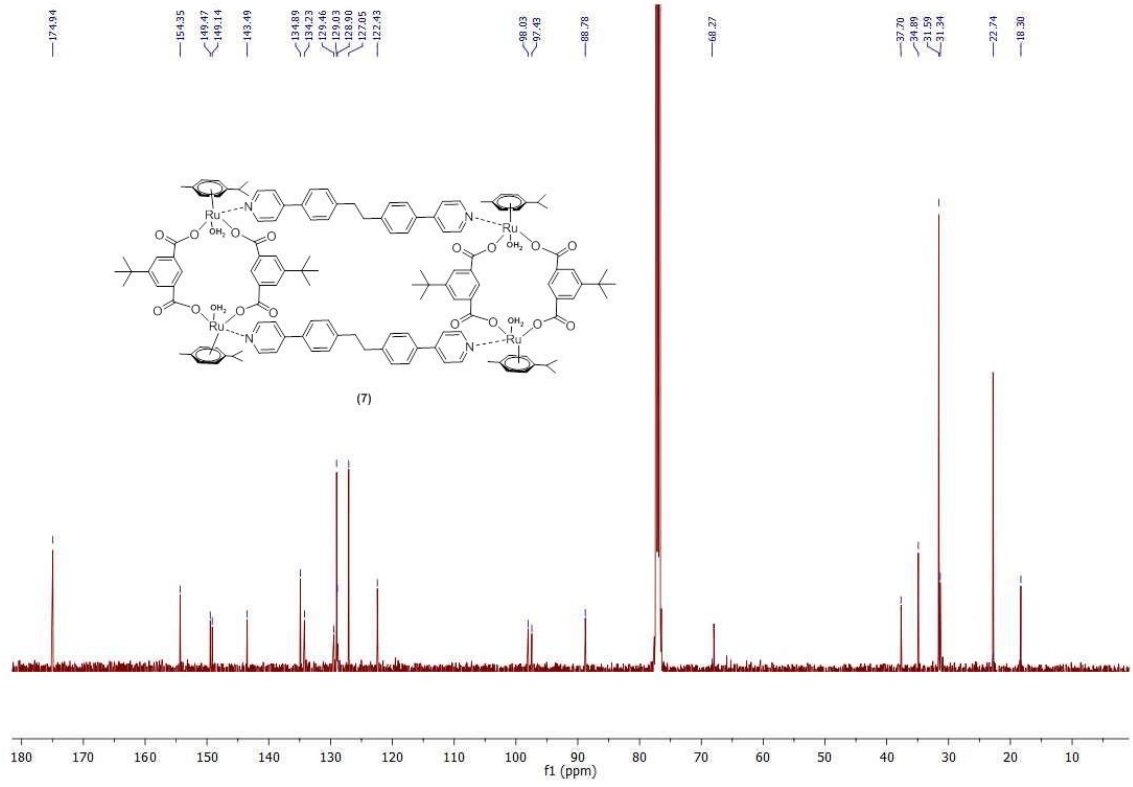
Şekil 6.6. 1,2-Bis(4-piridin-4-il)fenil)etan (5) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



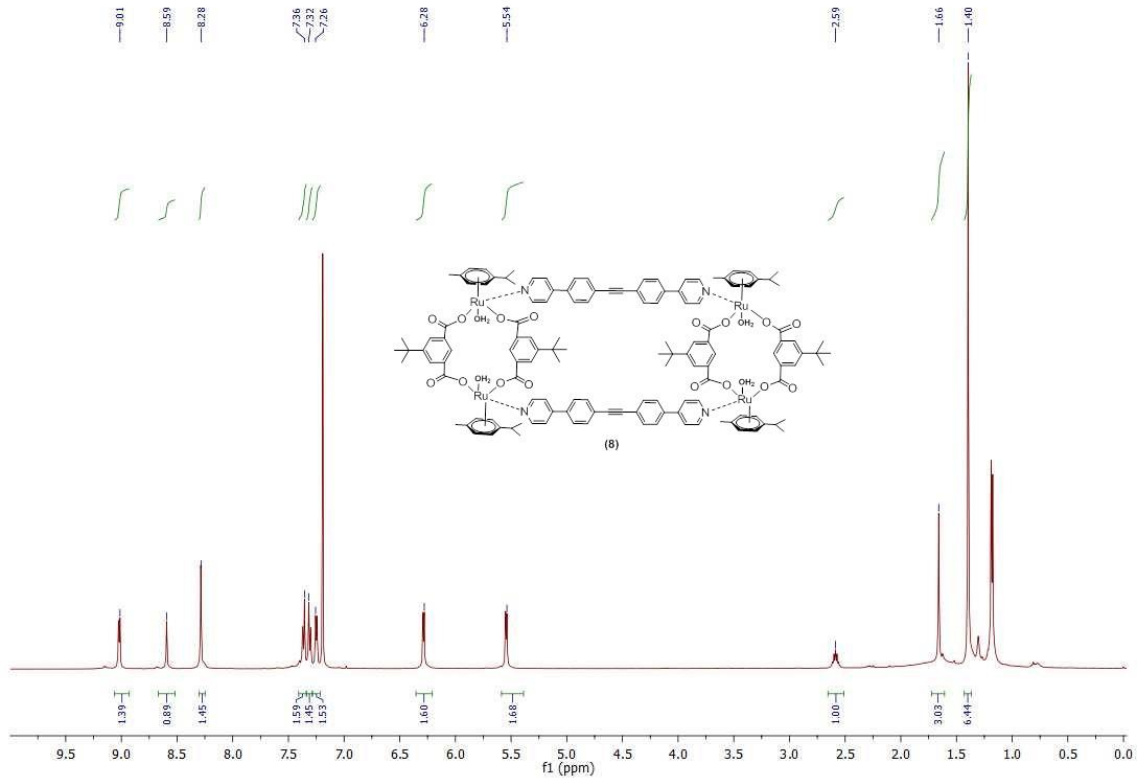
Şekil 6.7. 2,4,6-tri(piridin-4-il)-1,3,5-triazin (4-tpt) (6) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



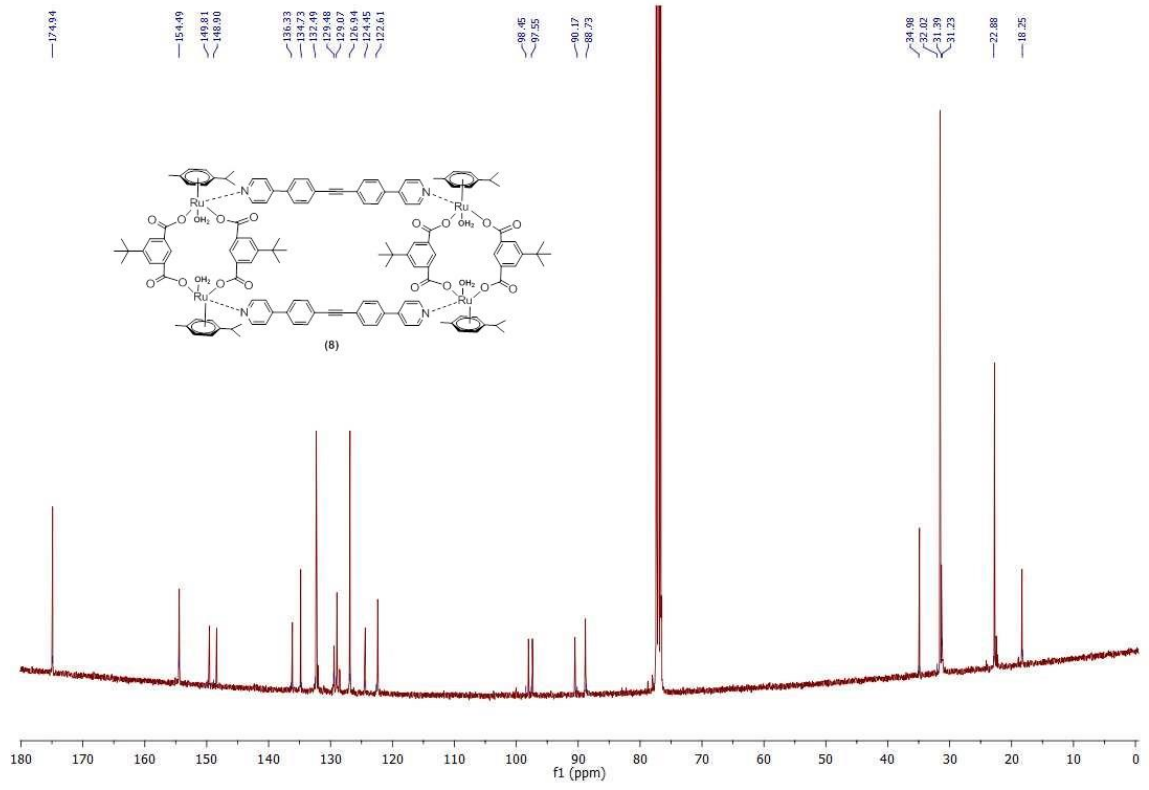
Şekil 6.8. Makrohalka I (7) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



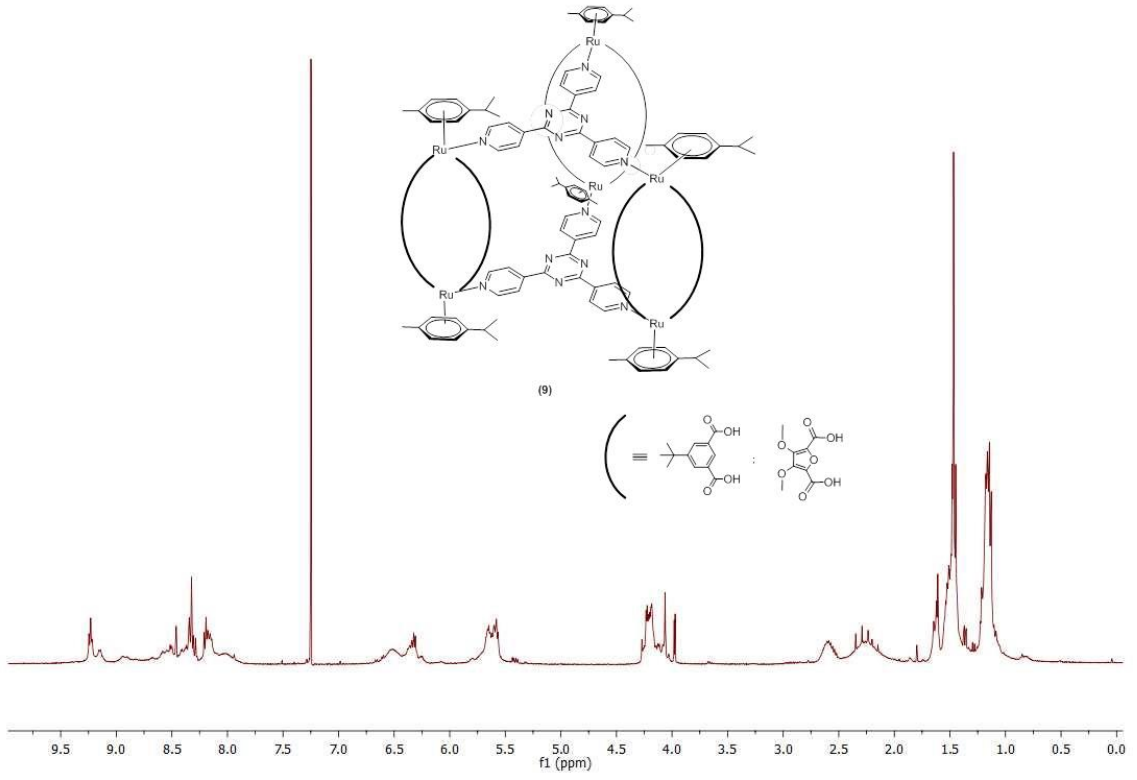
Şekil 6.9. Makrohalka I (7) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



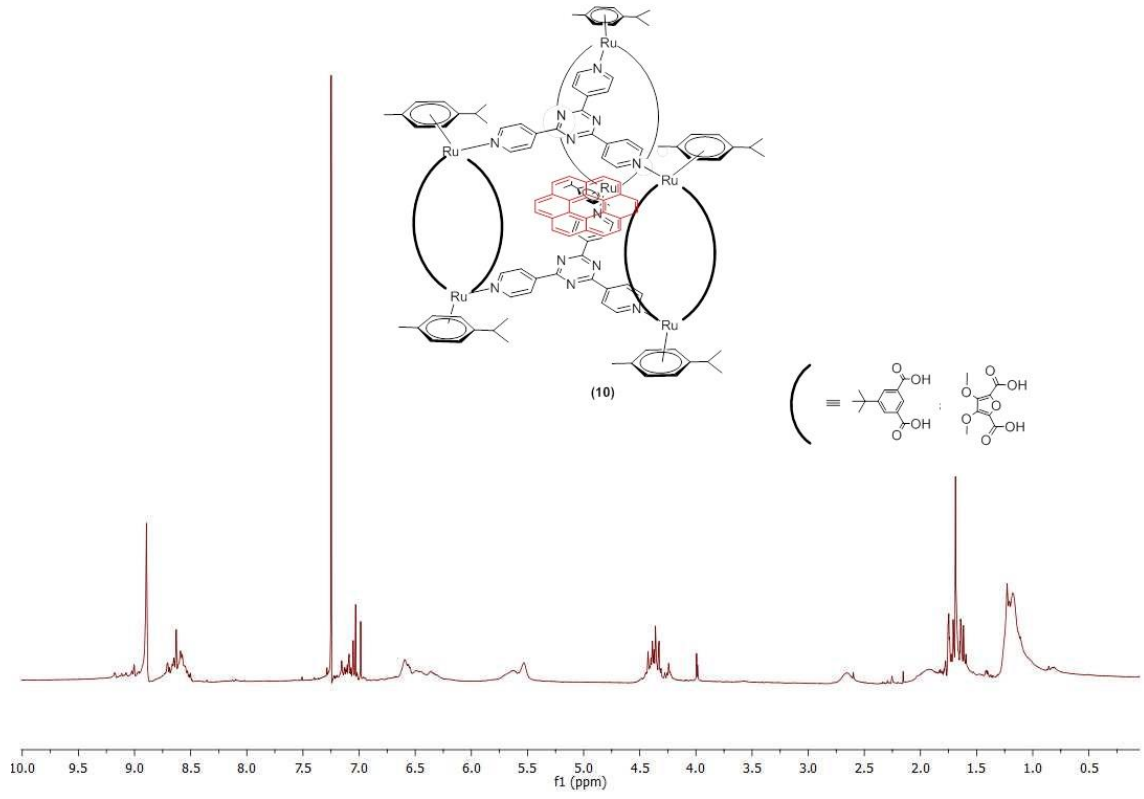
Şekil 6.10. Makrohalka II (8) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 6.11. Makrohalka II (8) bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



Şekil 6.12. Koordinasyon kafesi Ia (9) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 6.13. Koordinasyon kafesi Ib (10) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Soyadı, adı : ERGEN, Sinem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 30.11.1989/Fatih-İST.
Telefon : 0545 713 77 75
Faks : -
E-posta : sinemergenn@gmail.com

EĞİTİM

Derece Eğitim Birimi		Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Düzce Üniversitesi-Organik Kimya	2013-
Lisans	Düzce Üniversitesi-Kimya	2013
Lise	Çemberlitaş Kız Lisesi	2006

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2012	3-S Mühendislik Ltd. Şti.	Staj
2013-2014	Düzce Üniversitesi Bilimsel Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT)	Öğrenci

Yabancı Dil

İngilizce (YDS: 43)

KONGRE VE SEMİNERLER

<i>Kongre Adı</i>	<i>Kongre Tarihi</i>	<i>Çalışma</i>
2. Ulusal Organik Kimya Kongresi	24-26 Eylül 2014	Dikarboksilat Köprülü Rutenyum Tabanlı Yarı-Sandviç Yapı Bloklarından Organometalik Makrosiklik Yapıların Sentezi
Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry TRAMECH VIII	11-15 Kasım 2015	Synthesis Of Organometallic Macrocycles From Dicarboxylate-Bridged Ruthenium Based Half-Sandwich Building Blocks
Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry	16-19 Mart 2015	Self Organization of Coordination Cages from (arene)Ru Complexes
Yüksek Lisans Semineri	29 Mayıs 2015	Dikarboksilat Köprülü Rutenyum Tabanlı Yarı Sandviç Yapı Bloklarından Organometalik Makrosiklik Yapıların Sentezi

PROJELER

Proje Adı	Proje No	Süre
Dikarboksilat Köprülü Rutenyum Tabanlı Yarı-Sandviç Yapı Bloklarından Organometalik Makrosiklik Yapıların Sentezi	2014.05.03.274	1 yıl
Çift çekirdekli Rutenyum Tabanlı Makrohalkalı Yapılar İle İki Dişli N-donör Ligandların Reaksiyonları Sonucu Makrohalkalı Yapıların Dizaynı	2014.05.03.222	1 yıl
Lantanit Şelatlı Altın Nanoparçacıklar Kullanarak Dipikolinik Asidin Orantılı Floresans Yöntemi ile Belirlenmesi	114Z088	17 Ay