



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI MAKROSİKLİK POLİETERLERİN SENTEZİ VE KATYONİK KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Bülent ERDURAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI MAKROSİKLİK POLİETERLERİN SENTEZİ VE KATYONİK KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Bülent ERDURAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL

2013, 72 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu tez yeni makrosiklik eter bileşiklerinin sentezini ve metallerle kompleks özelliklerini açıklamaktadır.

Çalışmada, makrosiklik polieter olarak 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-12C3 (5), 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-15C4 (6), 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-18C5 (6) ligantları elde edilmiş, bu ligandların yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Makrosiklik polieterlerin hazırlanmasında Williamson tipi eter sentezi reaksiyonlarından faydalanılmıştır. Kristallendirme yöntemleriyle maddeler saflaştırılmıştır.

Makrosiklik ligantlardan 12C3,15C4 ve 18C5 yapısında olanların IA-IIA grubu katyonlarıyla verdiği kompleksler incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Crown Eter, Makrosiklik Polieter,

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS OF SOME MACROCYCLIC POLYETHERS AND INVESTIGATION OF THEIR COMPLEXES

Bülent ERDURAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Advisor: Asst.Prof.Dr. Şeref ERTUL

2013, 72 Pages

Jury
Asst.Prof. Ahmet KOÇAK
Asst.Prof.Dr. Şeref ERTUL
Asst.Prof.Dr. Nuriye KOÇAK

The thesis describes the synthesis and complex properties of new macrocyclic ether compounds.

In study 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-12C3 (5), 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-15C4 (6) , 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-18C5 (6) as macrocyclic ligands were synthesized. The structure of the synthesized ligands were characterized by spectroscopic methods. Williamson type ether synthesis method was used for preparation of macrocyclic polyethers . The obtained products were purifed by crystallisation methods.

The comlexes of macrocyclic ligands based on 12C3,15C4 and18C5 structure with IA-IIA cations have been investigated.

Keywords: Crown Ether, Macrocyclic Polyther

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Şeref ERTUL danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçimi ve tezin hazırlık safhasında benden değerli yardımlarını esirgemeyen Saygıdeğer Hocam, Yrd.Doç.Dr. Şeref ERTUL ' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden değerli yardımlarını esirgemeyen hocam Arş. Gör. Mevlüt BAYRAKÇI'ya, değerli arkadaşım Şengül YİĞİTER'e ve Kimya Bölümünün değerli hocalarına teşekkür ederim.

Ayrıca bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan aileme teşekkür etmeyi borç bilirim.

BÜLENT ERDURAN

KONYA, 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Genel Bilgiler 1
1.2. Makrosiklik Ligandlar 2
1.3. Makrosiklik Ligantların Adlandırılması 5
1.4. Makrosiklik Eterlerin Sentez Yolları 8
1.5. Makrosiklik Bileşiklerin Özellikleri 11
1.5.1. Fiziksel özellikleri 11
1.5.2.Kimyasal özellikleri 12
1.6. Makrosiklik Ligantların Katyon Bağlama Özellikleri 12
1.6.1. Katı-kristalli makrosiklik ligant-tuz komplekslerinin hazırlanması 12
1.6.2. Kompleksleşmede etkili olan faktörler 13
1.7. Büyük Boşluklara Sahip Monosiklik Ligantlar 16
1.7.1. Monosiklik çok dişli ligantlar 16
1.7.2. Aromatik halkalarla birleşmiş taç eterler 25

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **30**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **37**

3.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler 37
3.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 37
3.3.Ditosilatların Sentezi 38
3.3.1.Dietilenglikol ditosilat(1) 38
3.3.2.Trietilenglikol ditosilat(2) 39
3.3.3.Tetraetilenglikol ditosilat(4) 40
3.4. Makrosiklik Ligantların Sentezi 40
3.4.1. *2,3,5,6*-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-12C3 (5) 40
3.4.2. 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-15C4 (6) 41
3.4.3. 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-18C5 (6) 42
3.5. Tuz Komplekslerinin Hazırlanması 43
3.5.1. (5) – $NaClO_4.H_2O$ kompleksi 43
3.5.2. (6) – $KClO_4$ kompleksi 43
3.5.3. (6) –$Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ kompleksi 44
3.5.4. (6) – $NaClO_4.H_2O$ kompleksi 44
3.6.5. (7) – $KClO_4$ kompleksi 44

3.5.6. (7) – $Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ kompleksi 44

4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 45

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 47

5.1 Sonuçlar 47
5.2 Öneriler 48

KAYNAKLAR 49

EKLER 56

ÖZGEÇMİŞ 63

SİMGELER VE KISALTMALAR

C	**:** Crown(Taç) anlamında kısaltılmıştır.
$CDCl_3$	**:** Döteryumlu kloroform
^oC	**:** Santigrad
d	**:** Dublet
DB	**:** Dibenzo
E.n.	**:** Erime Noktası
FT-IR	**:** Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HPLC	**:** High Pressure Liquid Chromatography
Hz	**:** Hertz
IUPAC	**:** International Union of Pure and Applied Chemistry
İTK	**:** İnce Tabaka Kromatografisi
M	**:** Multiblet
Me	**:** Metil
mmol	**:** milimol
NMR	**:** Nükleer Manyetik Rezonans
s	**:** Singlet
t	**:**Tersiyer
THF	**:** Tetrahidrofuran
Ts	**:** Tosil, p-toluen sülfonil

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Doğal makro halkalı ligandlar yaklaşık 60 yıldır bilinmelerine karşılık anyon ve katyonlarla bağ yapabilen makro halkalı bileşikler son 40 yıldır elde edilmiş ve incelenmiştir. Makro halkalı polieter, poliamin ve bu türdeki bileşikler iyonlar ile olağanüstü bağlanma özellikleri göstermektedir. İyon bağlayıcı moleküllerin organik kimya teknolojisi açısından iki önemli uygulaması bulunmaktadır. Bunlar; Faz-transfer katalizörleri ve İyon-membran dengeleme araçları uygulamalarıdır. Bu tür bileşikler her iki konuda da günümüzde hızla gelişen bir uygulama alanı bulmuşlardır. Özellikle faz transferi ağır metal endüstrisinde, membran dengeleri ise tıp alanında son derece önemli bir yer tutmaktadır.

Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon sayısı iki ile on iki arasında değişir. Bunlar arasında en çok rastlanılanlar dört ve altı heteroatomlu bileşiklerdir.

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu içeren makrosiklik bileşikler seçimli olarak kompleks oluştururlar. Kompleksleşmenin seçiciliği uygulamaları arasında kimyasal sensör, membran, faz transferi katalizleri gibi önemli uygulama alanları bulunmaktadır.(Pedersen, C.S.) Lineer bileşiklerden ardışık eter zincirleri kimyada uzun yıllar önemli bileşikler olmasına karşın üzerinde yeterince durulmamıştır. Etilen oksidin bazı halkalı oligomerleri elde edilmiş ancak, sentetik makrosiklik ligantlar üzerinde de fazla durulmamıştır.

1939 yılında Lüttringhaus orta ve büyük ölçülerde halkalı bileşikler elde ettiğini açıklamıştır. Bu açıklamaya göre ilk makrosiklik polieter elde edilmiştir(Lüttringhaus 1937).

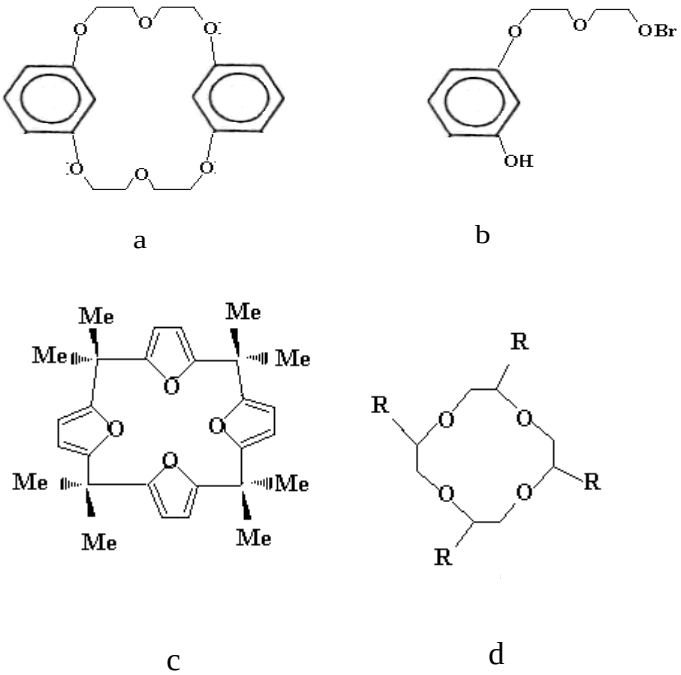
Bu senteze göre pentan-1-ol deki potasyum karbonat ile monosübsitüe resorsinol türevinin(Şekil 1.1-(b)) reaksiyonundan sonra düşük verimle 20 üyeli halkalı bir bileşik(Şekil 1.1-(a)) elde edildi.

Çeşitli asiklik polieterler (Şekil 1.1-(c)) elektron ve katyonları tutarak çok sayıda küçük parçadan oluşan sodyum ve potasyum metalleri ile zayıf alaşımlar vermişlerdir.

Ligandların donör özellikleri koordinasyon bağı teşekkülünde önemli olduğundan metal ligand arasındaki koordinatif kovalent bağ (koordinasyon bağı) metal ve ligand özelliklerine bağlı olarak kovalent veya iyonik karaktere sahip olabilir.

Alkali metaller ve tuzlarının makrosiklik polieterlerin arasında meydana gelen kararlı yapıdaki kompleksleri hakkında Pedersen'in açıklamalarına kadar her nasılsa bir açıklama yapılmamıştır(Pedersen 1967).

1959 yılında Wilkonson ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonucunda polietilen glikol eterlerin alkali metaller ve diğer tuzlara karşı çözücü etkisini ilk defa ortaya çıkarmışlardır(Wilkonson 1959).



a b

c d

Şekil 1.1

1.2. Makrosiklik Ligandlar

En az dokuz atomdan oluşan ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler adı verilir. Makrosiklik halkada; oksijen, azot, kükürt ve nadirde olsa fosfor, arsenik, selenyum ve silisyum gibi heteroatomlar yer alır. Yapısal olarak incelendiklerinde, merkezde elektropozitif atomları bağlayabilen hidrofilik bir boşluk ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür.

Önemli makrosiklik yapılar olan polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve diğer ilgili bileşikler çok ilginç ve farklı iyonik bağlanma özellikleri göstermektedirler. Özellikle polieterlerin alkali ve toprak alkali metallere karşı kuvvetli ilgi göstermesi ve biyolojik sistemlerde iyon taşınımı çalışmalarında taşıyıcı molekül modelleri olarak kullanımı ile sonuçlanan belli katyonları seçimli olarak bağlama özellikleri ilginçtir. Günümüzde makrosiklik ligantların metal-iyon kimyası anorganik kimyanın büyük bir kolunu oluşturmakta ve bu alandaki gelişmeler artan bir yoğunlukla devam etmektedir.

Basit yapılı çok dişli ligandlarda olduğu gibi makrosiklik ligandlarda da metal katyonunun iyon-dipol etkileşimiyle makrosiklik halkadaki donör atomlara bağlanabileceği moleküler bir boşluk mevcuttur. Bu boşluğun büyüklüğü (çapı) makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman on iki-on yedi üyeli makrosiklik halkalar, beş donör atom bulundurduğu zaman on beş-yirmi bir üyeli ve altı donör atom bulundurduğu zaman ise on sekiz-yirmi beş üyeli makrosiklikler meydana gelir.

Makrosiklik bir ligandın boşluk büyüklüğü temel yapısal bir parametredir ve büyük bir ölçüde siklik olmayan ligandların meydana getirdiği metal komplekslerinin özelliklerini etkilemektedir. Makrosiklik sistemler için x-ray kırınım çalışmalarının büyük çoğunluğu daha yeni tamamlanmıştır ve böyle sistemlerdeki boşluğu etkileyen parametrelerin birçoğunun ortaya çıkmasını sağlamıştır.

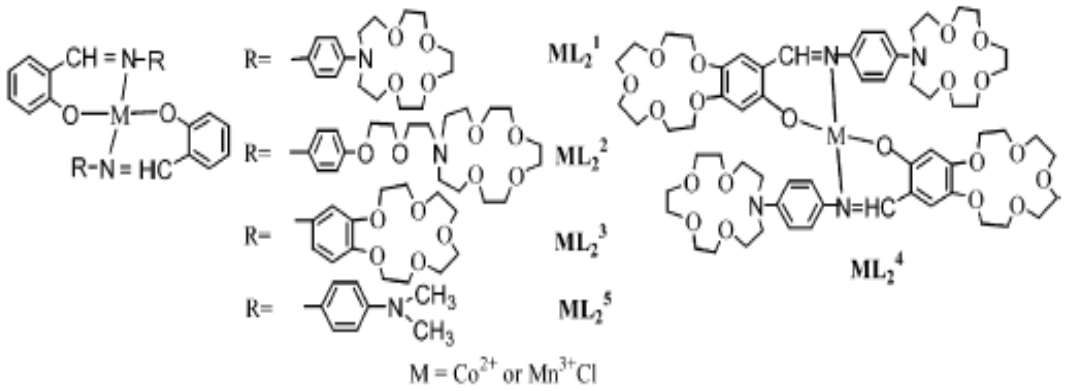
Makrosiklik halkada bulunan donör atomların sert veya yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal iyonları ile tercihli etkileşmesi söz konusudur. Genel olarak sert asitler sert bazlarla ve yumuşak asitler de yumuşak bazlarla etkileştiğinden, makrosiklik halkanın da katyonlarla etkileşmesinde bu kuralın geçerli olduğu görülür(Izatt,1991).

Pedersen tarafından 1967 yılında yapılan çalışmalarda altmışa yakın makrosiklik polieterin hazırlanması, bunların IA ve IIA grubu katyonları ile ilginç kompleksler oluşturduklarının açıklanmasından sonra bu konudaki araştırmalar hızla çoğalmıştır.

Makrosiklik polieterler etilen veya propilen köprüleriyle dörtten yirmiye kadar hetero atomların birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir(Kılıç 1983).

Zeng ve arkadaşlarının çalışmalarında dioksijen amitleri ve biometik katalitik etkilerini benzo taç eterlerin Schiff bazı komplekslerinde ve taç olmayan analoglarında açıklamışlardır. Şekil 1.2'de taç eter halkasında oksijenlerin geçiş metallerine olan etkileri ve dioksijen bağları ve biometik katalitik oksidasyonun etkileri incelenerek

gösterilmiştir. Taç eter halkasının ML_2 M=Co(II) veya Mn(III)Cl, n=1-5 şeklinde gösterilmiştir(Zeng 2002).

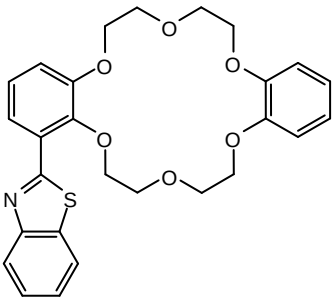


Şekil 1.2

Makrosiklik moleküller kimyasal proseslerin bir çoğunda kullanılmıştır. Genellikle metallerin seçimli çöktürmeleri için kullanılmıştır (Shinkai 1996).

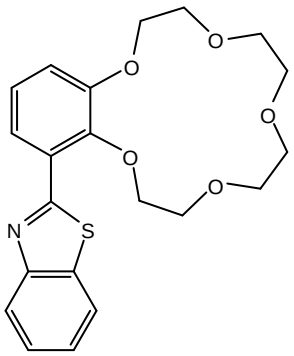
Daha sonra Valeur taç eter türevleri içerisinde büyük boşlukları olan başarılı makrosiklik moleküller diye açıklamıştır(Valeur 2000).(Şekil 1.3.)

Sentezlenen taç eter türevlerinde ilginç boşluklar oluşuyordu. Bunlar metallerle belirgin floresans niteliğe sahip kompleks değişmeleri ve ekzaymer-exciplex formasyonuna benzer nitelikte ilginç yapılar oluşturuyorlardı(Mohanty 2002) ve metal iyonlarını başarılı bir şekilde seçiyor ve çöktürerek ortamdan uzaklaştırıyordu.



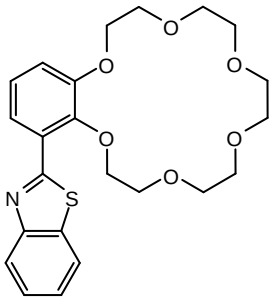
2'-(2-benzothiazolyl) dibenzo-18-crown-6

1



2'-(2-benzothiazolyl) dibenzo-18-crown-5

2



2'-(2-benzothiazolyl) benzo-18-crown-6

3

Şekil 1.3.

Taç eterler, metal iyonları için seçici ve kolorimetrik analitik araştırmalarda umut verici olarak görünüyordu. Taç eterlerin ve organik kromofor florofonların birleşmelerinde ve kullanımında yüksek seçicilik , başarılı çöktürme ve konsantrasyon stabilitesinde yüksek oranlar sergiliyorlardı. Bu sayede daha fazla araştırma yapılmaya başlanmıştır(Valeur 2000).

1.3. Makrosiklik Ligantların Adlandırılması

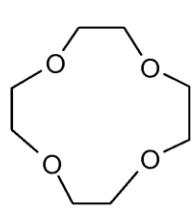
Pedersen, sentezini yaptığı altmışa yakın polieterin adlandırılmasının kolay olmayacağını ve IUPAC kurallarına göre yapılan adlandırmanın çok karmaşık ve uzun olacağı düşüncesi ile bu sınıf bileşikler için keyfi bir adlandırma sistemi tavsiye etmiştir. Keyfi bir adlandırma olmasına rağmen , kısa ve anlaşılır olması sebebiyle litaratürde oldukça tutunmuştur. Bu bileşiklere, konformosyonları "taç"a benzer şekiller meydana getirdiği için Pedersen "crown" bileşikler adını vermiştir. Ayrıca, katyonlu komplekslerinin yapılarında kompleksleşmiş katyonun siklik eter tarafından taçlandırılmış bir durumda bulunduğu ileri sürüldüğünde bu adlandırma yolu özellikle tekrarlanan kullanma hallerinde literatürde oldukça tutunmuştur(Ertul 1997).

Pedersen'in adlandırma yöntemine göre;

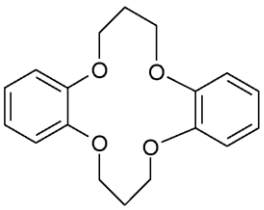
1. Makrosiklik eter halkasına bağlı gubun veya grupların sayısı ve türü(metil, etil, sikloheksil, benzo, nafto) gibi.
2. Polieter halkasındaki toplam atom sayısı,
3. Sınıfın adı (crown),
4. Polieter halkasındaki heteroatomların (oksijen, azot, kükürt, fosfor) sayısı

sırası takip edilerek bileşiğin adlandırılması yapılır.

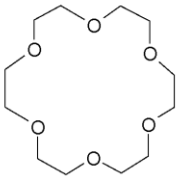
Bu sisteme göre adlandırılan polieterlerin bazıları IUPAC isimleri ile beraber aşağıda verilmiştir. Sadece oksijen ihtiva eden makrosiklik polieterler için kolayca uygulanan bu adlandırma yöntemi, karışık heteroatomlu makrosiklikler, makrosiklopoliamin ve polifosfinler için zor uygulanan bir yöntemdir(Kılıç 1983).



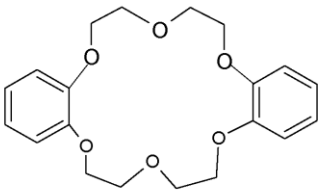
12C4
(12- Crown- 4)
1,4,7,10-tetraoksasik-
lododekan



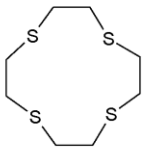
DB14C4
2,3,9,10- dibenzo-1,4,8,11
tetraoksasiklotetradeka-
2,9-dien



18C6
1,4,7,10,13,16-hekzaoksasik-
looktadekan



2,3,11,12- Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklo-
oktadeka-2,11-dien



S_4-Etano-12
(Tiyo-12C4)
1,4,7,10-tetratiyosiklo-dodeka

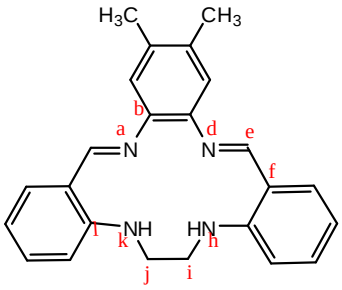
Şekil 1.4.

Bu adlandırma yalnız oksijen içeren makrosiklik polieterler için kolay uygulanırken karışık heteroatomlu makrosiklikler, makrosiklik poliamin ve polifosfinler için zor

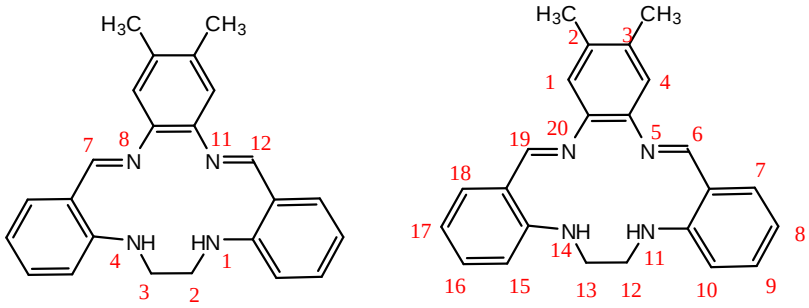
uygulanmaktadır. Bu tip bileşikler için özel kısaltmalar (N_2O_2, N_2P_3 vb.) yanında IUPAC adları da verilmiştir.

Literatürde yayınlanan makalelerde bir kısım araştırmacılar Pedersen sistemini kullanırken, bir kısmı IUPAC(makrosiklik halkaya bitişik başka halkalır varsa bu tip bileşikleri monosiklik, bisiklik veya trisiklik olarak düşünüp adlandırmalar yapılmıştır), bir kısmı da Fan Adlandırma sistemine göre adlandırma yapmışlardır.

Karışık heteroatomlu makrosiklik ligandlar için kullanılan diğer bir adlandırma şekli vardır. Aşağıda bu adlandırma sistemine örnekler verilmiştir.



a) Harflendirme sistemi

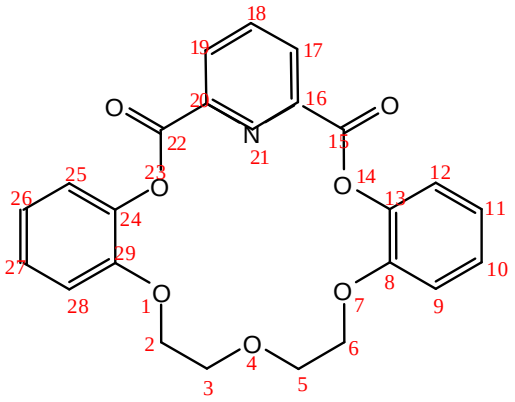


b) Numaralandırma sistemi

Bileşiğinadlandırılması; 2,3-dimetil-11,12,13,14-tetrahidrotribenzo(b,f,1)(1,4,8,11) tetraazasiklotetradekan.

Bu isimlendirmede, parantez içindeki harfler benzen halkalarının rakamlar da heteroatomların yerlerini belirtmektedir.

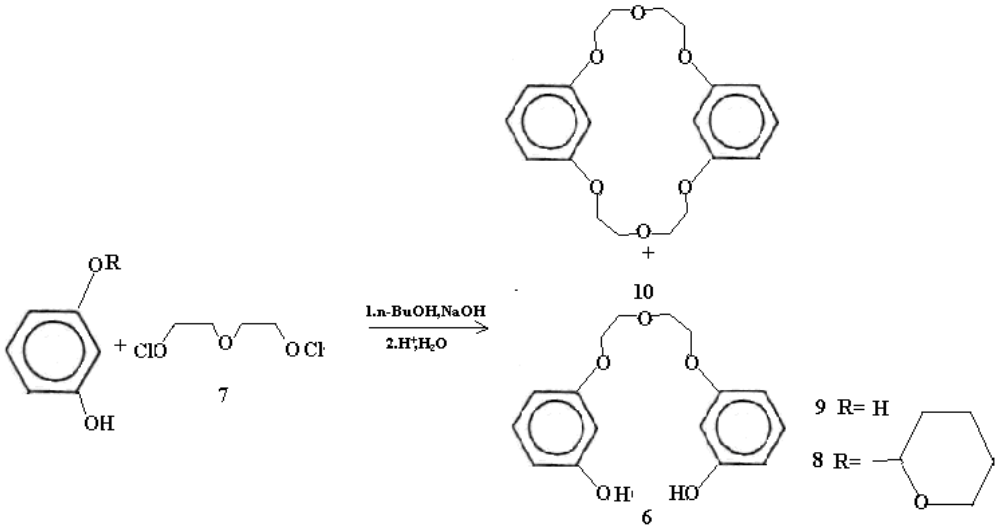
Aşağıdaki bileşiğin adlandırması da fan adlandırma sistemine göre yapılmıştır.



15,22-diokso-1,4,7,14,23-pentaoksa-(7)(1,2)benzeno(2)(2,6)pridino(2)(1,2)benzenofan

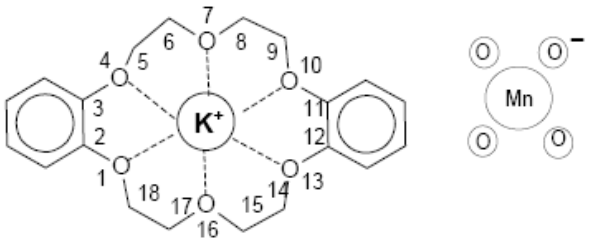
1.4. Makrosiklik Eterlerin Sentez Yolları

Taç eterler olarak bilinen makrosiklik polieterlerin ve bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal katyonları ile kararlı kompleksler oluşturduklarını fark eden ilk bilim adamı C.J. Pedersen'dir. Pedersen'e Nobel ödülü kazandıran çalışma Williamson eter sentezine dayanmaktadır. Pedersen tarafından yapılan çalışmada, (Şekil 1.5.) difenolün, dikloridden monoprotik katekol türevinden ve %10 safsızlık içeren katekolden eldesi sırasında reaksiyon prosedürüne uymayan bir ürün elde edildi. Pedersen buna üçlü bir isim olan dibenzo-18-crown-6 adını verdi.



Şekil 1.5. Pedersen tarafından sentezlenen ilk taç eter bileşiği

Pedersen'in incelemeleri sonucunda yan ürün olarak elde edilen bileşiklerin Dibenzo-18C6'nın bir çok alkali tuzları ile kararlı kompleksler verdiği anlaşılmıştır(Pedersen 1970).



Şekil 1.6.

Pedersen'in çeşitli halkalı eterlerin senteziyle devam ettiği çalışmalar, bu alandaki araştırmalara ilk örnektir ve bundan sonraki çalışmalara öncülük etmiştir (Pedersen 1988).

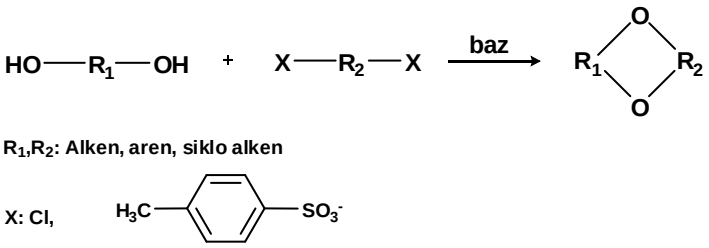
Makrosiklik ligantların sentezi sırasında;

a) Williamsom tipi eter sentezleri(Pedersen 1967).

b) Dialdehitlerle diaminlerin Schiff bazı reaksiyonları(Kılıç 1983).

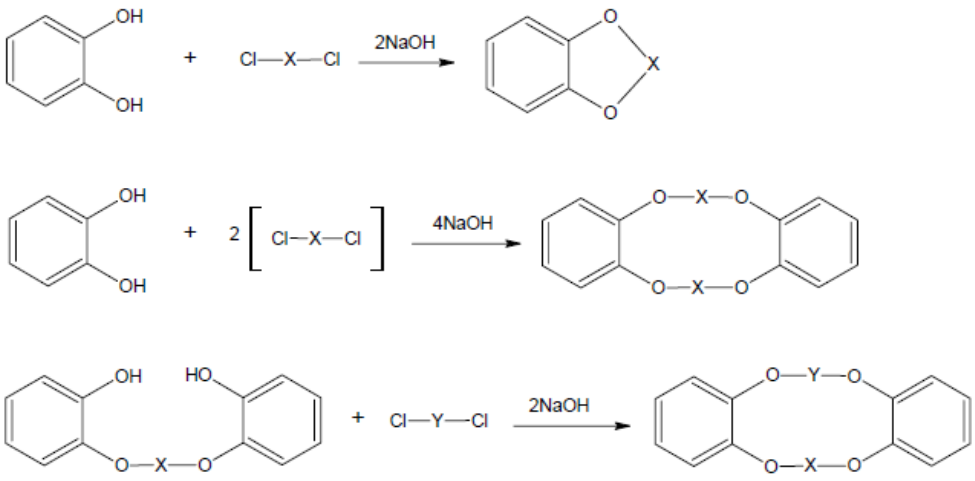
c) Diasitklorürleri ile oligoetilen glikollerin veya diasitklorürleri ile diaminlerin Schoutten-Boumman reaksiyonlarından faydalanılır(Gokel 1992).

Williamson eter sentezi, taç eter türevlerinin sentezlenmesinde çok önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde, klor, iyot veya tosilat gibi kolay ayrılan grupları içeren bileşikler ile diollerin reaksiyonu sonucunda taç eter bileşikleri elde edilmektedir (Şekil 1.7.).



Şekil 1.7.

Fenolik–OH grupları uygun dihalojenürlerle bazik ortamda halkalaşma reaksiyonu verirler. Sentezlenmek istenen taç eterin halka büyüklüğüne bağlı olarak, seçilen dihalojenürlerin ve katakolün değişik stokiyometrik oranlarda, bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonundan benzo- veya dibenzo-taç eterler elde edilebilir. (Şekil1.8)



Şekil 1.8.

Burada X ve Y grupları, etoksi $(CH_2CH_2O)_n$ veya etilen $(CH_2CH_2)_n$ gibi organik gruplardır. Makrosiklik ligandların sentezinde istenilen ürünün yanı sıra polimerler de oluşmaktadır. Polimerleşmeyi önlemek için iki farklı yöntem kullanılmaktadır (Gül 2001).

Williamson tipi eter sentezlerinde çıkış maddeleri olarak katekol, katekol türevleri veya oligoetilen glikoller ile $X-(CH_2)_n-X$, $X-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_2-X$ türünde bileşikler kullanılır. X:Cl,Br,I,OTs, n:1,2,3 olabilir. Ayrıca halkalaşmayı kolaylaştırmak için ortama uygun katyonlar ilave edilir(Weber 1989).

Verimin Pedersen'in belirttiği verimden düşük olması sonucu sentez yöntemlerinin daha geniş olarak araştırılması zorunluluğunu ortaya koymuş ve 18C6 çeşitli metodlarla sentezlenerek verimi yükseltilmiştir.

Simons ve Park, bazı siklik diazapolioksa bileşiklerini elde etmek için diaminler ile dikarboksilli asitleri çok seyreltik ortamda etkileştirmişlerdir. Bu çalışmalar da bazı etilen glikoller diklorürlerine dönüştürülmek üzere pridinli ortamda tiyonilklorürle etkileştirilmiştir.

Diğer taraftan etilen glikoller yükseltgenerek dikarboksilli asitler yapılmış ve diaminler ile etkileştirilmiştir. Oluşan ara ürün indirgenerek , halkalı diazapolioksa bileşikler elde edilmiştir(Simmons and Park 1968).

Dale ve Christiansen, etilenglikollerin ditosilatlarını hazırlayıp, oligoetilen glikoller susuz ve potasyum tersiyer bütoksit ortamında etkileştirmişlerdir. Bu reaksiyonlarda verimler daha yüksektir(Dale 1972).

Newkome ve arkadaşları 2-brompridinden çıkarak lityumakarbid ve bis(2-etoksietil)eteri kullanarak yüksek ısıda 2-piridil 2-etoksietileteri elde etmişlerdir. Bu

üründen yola çıkarak etilenglikolleri de kullanarak makrosiklik moleküller meydana getirmişlerdir. Çözücü olarak ortamda çoğu zaman ksilen kullanılmış sentez ksilenin kaynama noktası civarında gerçekleştirilmiştir.

Cram ve arkadaşları o,o'-dihidroksidifenil veya 2,2'-dihidroksidinaftilden çıkarak ve kalıplaştırma etkisini kullanarak konfomasyonları belli olan şiral makrosiklik polieter hazırlamışlar ve bunları rasematların ayrılmasında kullanılmıştır(Weber 1989).

Bradshaw ve arkadaşları anhidritlerden diasitleri, bunlardan da diasitklorürleri elde edip, uygun dioller ile etkileştirerek makrolaktonları hazırlamışlardır. Karışık heteroatomlu makrolaktonları da benzer reaksiyonlarla elde etmişlerdir(Bradshaw 1979).

Aromatik halka üzerinde nitro ihtiva eden makrosiklik polieterlerin sentezi yapıldığı gibi ayrıca literatürde template etkiyi kullanmadan bazı dialdehit ve diaminlerin kondenzasyon reaksiyonlarından yararlanılarak makrosiklik ligantların sentezlendiği kaydedilmektedir. Bu yöntem kullanılarak tetraaza makrosiklik imin ligandları elde edilmiştir.

1.5. Makrosiklik Bileşiklerin Özellikleri

Taç eterler katyonlarla kompleks yapabilirler. Böylece, katyonlar organik solventler içinde çözülmeye uygun hale gelir. Çözeltinin elektron kararlılığını muhafaza edebilmesi için, bu katyona tekabül eden anyonda çözülür. Kompleks olmayanlar ve organik ortamda solvatize olan maddeler, çok aktif haldedirler ve reaksiyonların başlamasına sebep olurlar. Özellikle kriptanlar, kompleks katyonu ile reaksiyon vermezler. Halbuki koronandlar ve podandlar ile reaksiyon verirler.

Taç eterli bileşikler, organik ortam içinde alkali ve toprak alkali tuzların çözücülüğünü kolaylaştırır ve aynı zamanda anyonu aktif yaparlar. Bunu gözlemlemek için , pikrat iyonu veya permanganat gibi renkli iyonlar kullanılır.

1.5.1. Fiziksel özellikleri

Etilen oksitin oligomerleşmesi ile oluşan taç eterler, renksiz, kokusuz viskoz sıvılar veya erime noktası düşük olan katılardır. Taç eterler oldukça higroskopiktirler. Suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünürler. Bol aromatik halkalı olanlar, renksiz, daha az higroskopik, kristal yapılı bileşiklerdir. Oda sıcaklığında suda, alkollerde ve

bilinen diğer çözücülerde daha az çözünürler. Pridin ve formik asit gibi çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Siklik köprülü taç eterler, hidrokarbonlarda etilen oksit oligomerlerinden çok daha iyi çözünürlerken, suda daha az çözünürler. Bazı taç eterlerin alkali veya toprak alkali katyonlarla kompleks verdikten sonra tuzun cinsine veya anyona bağlı olarak çözünürlükleri artabilir veya azalabilir.

1.5.2.Kimyasal özellikleri

Basit yapılı dialkil taç eterler, alifatik aromatik taç eterler kararlıdırlar. Aromatik taç eterler, nitrolanabilir veya halojenlenebilirler ve ayrıca, formaldehit ile tepkime verirler. Taç eterlerin termal kararlılıkları oldukça fazladır. Dibenzo-18-crown-6 bileşiği bozunmaksızın 380ºC'de distillenebilir. Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eterlerin türevleri klasik taç eterlerden daha reaktiftirler. Azo türevleri kuvvetli bazdırlar ve asitle reaksiyona girerek tuz oluştururlar.

1.6. Makrosiklik Ligantların Katyon Bağlama Özellikleri

1.6.1. Katı-kristalli makrosiklik ligant-tuz komplekslerinin hazırlanması

Kompleksler genellikle, uygun bir çözücüde ligant ile tuz etkileştirilerek hazırlanır. Başlangıçta homojen bir karışım elde edilmemiş olsa bile, kompleksin meydana gelmesi ile tek fazlı bir çözelti oluşur.

Ancak florürler, karbonatlar ve nitratlar gibi örgü enerjisi büyük tuzların alkollü çözeltilerinden katı halde kompleksin elde edilmesi çok zordur(Kılıç 1983).

Çözeltinin deriştirilmesi esnasında bileşenlerden biri çökerek ayrılmaktadır. Katı-kristalli kompleksler , polieterin kompleksleşme yeteneği büyük, kristal örgü enerjisi küçük, aynı zamanda tuz ve polieterin ortak çözücüsünde oluşan ortak kompleksin çözünürlüğü az ise hazırlanabilir.

Pedersen bazı halkalı polieterlerin metal tuzları ile komplekslerini şu yöntemleri kullanarak elde etmiştir.

a. Dikkatle ısıtılan sıvı halkalı polietere tuz karıştırılmış çözücü kullanılmamıştır.

b. Ligant ve tuz uygun bir çözücüde çözünmüş , çözücünün fazlası evapatörde uzaklaştırılarak kompleksin kristallenmesi sağlanmıştır.

c. Tuz suda, polieter su ile karışmayan uygun bir çözücüde çözülüp, iki çözelti karıştırılarak çalkalanmıştır. Meydana gelen kompleks, çözücülerden birinde başlangıç maddelerinden daha az çözünür durumda ise , kristal kompleks elde edilmiştir.

d. Polieter ve tuz sıcak çözücünün minimum miktarında çözülüp, soğutulmuş, kristal hale geçen kompleks süzülerek ayrılmıştır.

1.6.2. Kompleksleşmede etkili olan faktörler

Makrosiklik ligantlardan bazıları, metal tuzları ile katı halde kararlı ve kesin erime noktası gösteren kompleksleri kolayca verirler. Bunun yanında katı, fakat bozunma noktası veren komplekslerideverebilirler(Ertul 1991).

Makrosiklik ligant ve katyon durumuna göre katyon:halkalı eter oranı 1:1, 1:2, 2:1, 2:2, 2:3. V.b. stokiyometriye sahip komplekslerin oluştuğu görülmüştür(Gokel 1992). Bu kompleksler yukarıda anlatılan basit yöntemlerle elde edilebilirler.

Halkalı polieter komplekslerinde , katyon elektrostatik olarak elektronegatif oksijen atomlarına bağlanmaktadır ve kompleksin stokiyometrisi katyonun yükseltgenme basamağına bağlı değildir(Pedersen 1970).

Marosiklik ligantların katyon bağlama gücü ve oluşan kompleksin termodinamik kararlılığına etki eden faktörler şöyle sıralanabilir(Kılıç 1983).

A. Makrosiklik Ligant Parametreleri

1.Halkadaki donör atom sayısı ve türü

2. Ligantın boşluk büyüklüğü

3. Halkanın konformasyonu

4. Halkadaki sübstitüentlerin sayısı ve cinsi

B. Katyon Parametreleri

1.Katyonun büyüklüğü

2.Katyonun türü

3.Katyonun yükü

C. Çözücü Cinsi (çözücü katyon, çözücü-ligant, ligant-katyon etkileşimleri)

D. Anyonun Etkisi (yükü nötralleştiren)

Kompleks oluşumunda katyon çapı ile makrosiklik polieter halkasının boşluk büyüklüğü önemli rol oynar(Pedersen 1972). Katyon çapı ve halka boşluk büyüklüğünün uygun olduğu durumlarda en kararlı 1:1 tipi komplekslerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Pedersen 1972).

Bazı katyonların çapları ve halkalı polieterlerin boşluk büyüklükleri tablo1.2 ve tablo1.3'de verilmiştir. Tablo 1.1, 1.2 ve 1.3 incelendiğinde şu sonuçların ortaya çıktığı görülür. Komplekslerin erime noktalarının çok yüksek olmayıp organik bileşikler civarında olduğu görülmüştür. Girdiler, 1:1 ve 2:1 oranlarında alınmış olsa dahi, belirli sitokiyometrik oranlarda komplekslerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca katyon yarıçapının halkanın boşluk büyüklüğünden büyük olması durumunda, halkalı polieter – katyon oranı 1:1 , 2:1 ve 3:2 olan komplekslerin oluşabildiği gözlemlenmiştir (Gokel 1992).

Bir ligant yeterince büyük ve esnekse, merkez katyonunu her taraftan çepeçevre sarıp onun çözücü ile ilgisini tamamen kesebilir. Bu tip komplekslere Enkapsülasyon kompleksleri denir (Gokel 1992).

Halkalı polieter-katyon komplekslerinin çoğu böyle oluşmaktadır. Fakat, bazı komplekslerde katyon ,ligant tarafından tamamen sarılmayabilir.

Genel olarak bu kompleksler 1:1 iyon çiftli Enkapsülatlar ,1:1 katyonun etrafı tamamen sarılı enkapsülatlar (yükü ayrılmış) , 1:2 iyon çiftli bimetalik enkapsülatlar 2:1 yükü ayrılmış enkapsülatlar, 2:2 iyon çiftli bimetalik sandviç enkapsülatlar ve 3:2 bimetalik çomak sandviç enkapsülatlar şeklinde sınıflandırılabilir(Bradshaw 1981).

Sandviç tipi olmayan enkapsülatların oluşumu daha önce sıralanan faktörler dikkate alınarak kolayca açıklamak mümkündür. Sandviç komplekslere 18C6 , DB18C6 nın Rb^+ ve Cs^+ , B15C5 in , K^+,Rb^+,Cs^+, 12C4 ün de Na^+ ile verdiği kompleksler örnek gösterilebilir. Bu tip komplekslerin meydana gelmesinde iki etki önemlidir(Christensen 1974).

Bunlardan birincisi daha önce açıklanan , halkalı polieterin boşluk büyüklüğünün katyon çapından küçük olmasıdır. İkincisi ise düşük yük yoğunluklu olmasıdır.

Alkali ve toprak alkali katyonlarının yük yoğunluklarına göre üç gruba ayırmak mümkündür(Kılıç 1983).

(a) Yüksek yük yoğunluklu Li^+, Mg^{+2}, Be^{+2},

(b) düşük yük yoğunluklu K^+, Rb^+, Cs^+ve Ba^{+2},

(c) orta yük yoğunluklu Na^+, Ca^{+2}ve Sr^{+2} .

Tablo 1.1. Bazı Halkalı Polieterlerin Kristal Kompleksleri

Halkalı Polieter	M^{+n} Tuzları	Mol, Polieter/ Girdiler	Mol Tuz Kompeks	e.n. (ºC)	Verim (%)
DB14C4	LiSCN	1:1	1:1	300	-----
	NaSCN	1:1	1:1	162-165	50
	KSCN	2:1	2:1	276	77
	NH4SCN	2:1	2:1	131-132	81
	C2SCN	2:1	2:1	127	---
	AgNO3	2:1	2:1	134-135	59
	Ba(SCN)	2:1	2:1	169-171	17
DB15C5	KSCN	2:1	2:1	143-144	27
DB18C6	KSCN	1:1	1:1	245-246	83
		2:1	1:1	246-247	33
		2:1	2:1	164-233	64
	RbSCN	1:1	1:1	184-185	37
		2:1	2:1	175-176	21
	CsSCN	2:1	2:1	149-150	58
		1:1	3:2	145-146	85
	CsI	2:1	2:1	115-116	53
DB18C6	KSCN	2:1	1:1	112-132	68
		2:1	3:2	103-104	77
DB21C7	CsSCN	2.1	2:1	40(Yumuşar)	20
DB24C8	CsSCN	2:1	2:1	88-89	30
DCI18C6	KI3	2:1	2:1	194-195	76
	RbI3	2:1	1:1	193-194	68
	CsI3	2:1	3:2	112-114	54

Tablo 1.2. Bazı Katyonların İyonik Çapları

M^{+2} Katyonları (IA ve IIA)	İyon Çapı (A°)	M^{+n} Katyonları Ve NH_4^+		Katyon İyon Çapı (A°)	
Li^+	1,20-1.72	Cu^{+2}	1.92	Cu^{+2}	1.44
Na^+	1.90-2.24	Ag^+	2.52-2.54	Co^{+2}	1.44

K^+	2.66-2.88	Ti^+	2.80-3.08	Co^{+3}	1.26
Rb^+	2.96-3.16	Au^+	2.88	Ni^{+2}	1.38
Fr^+	3.52	NH_4^+	2.84-3.32		
Mg^{+2}	1.30-1.36	Zn^{+2}	1.48		
Ca^{+2}	1.98-2.36	Cd^{+2}	1.94		
Sr^{+2}	2.26-2.64	Hg^{+2}	2.20		
Ba^{+2}	2.70-2.98	Pb^{+2}	2.40		
Ra^{+2}	2.80	La^{+3}	2.30		

Tablo 1.3. Bazı Halkalı Polieterlerin Boşluk Büyüklükleri

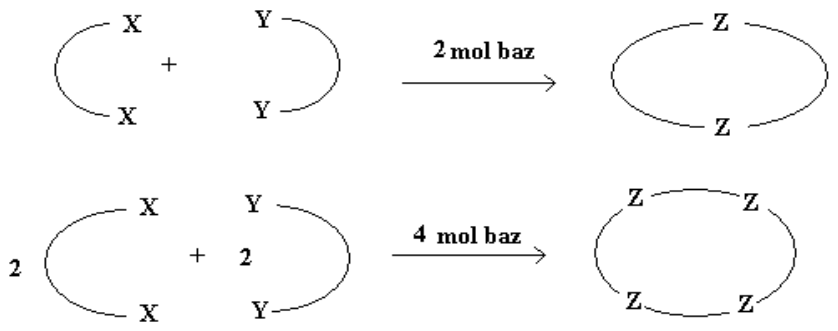
Halkalı Polieterler	Halkalı Polieterlerin Boşluk Büyüklükleri		
	CPK (A°)	FHT (A°)	X-ışınları (A°)
Tüm 14C4	1.20	1.50	-
Tüm 15C5	1.70	2.20	1.72-1.84
Tüm 18C6	2.60	3.20	2.68-2.86
Tüm 21C7	3.40	4.30	-
Tüm 24C8	>4.0	-	-

1.7. Büyük Boşluklara Sahip Monosiklik Ligantlar

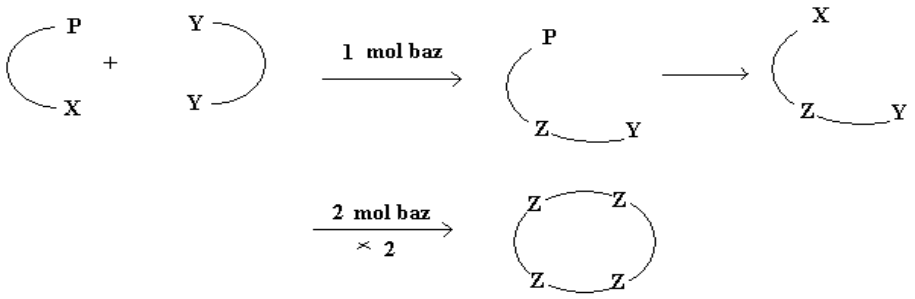
1.7.1. Monosiklik çok dişli ligantlar

Şekil 1.9.-1.11.'da çokdişli monosiklik ligantların yaygın olarak kullanılan yaklaşımları gösterilmiştir. Tek adımda elde edilen çokdişli ligantların prosesleri gösterilmiştir. İhtiyaç duyulan sadece iki veya dört doğal molekülün yarışabilmeleridir. Şekil 1.9'da gösterilen şeklin dezavantajı halkalaşma sonucu ürünün oluşmasıdır.

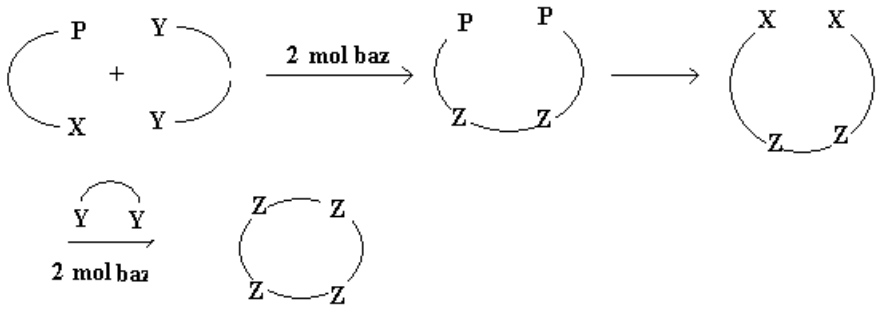
Farklı bir yorum olarak da şekil 1.11. makrosiklik ligantların oluşumuna güzel bir örnek teşkil etmektedir. Şekil 1.9'da elde edilen ürünün düşük değerlerde olmasına karşın çok dişli ligantların eldesinde kolay bir yoldur.



Şekil 1.9.



Şekil 1.10.

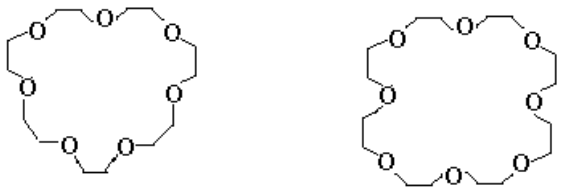


Şekil 1.11.

1.7.1.1. Oksijenli sistemler

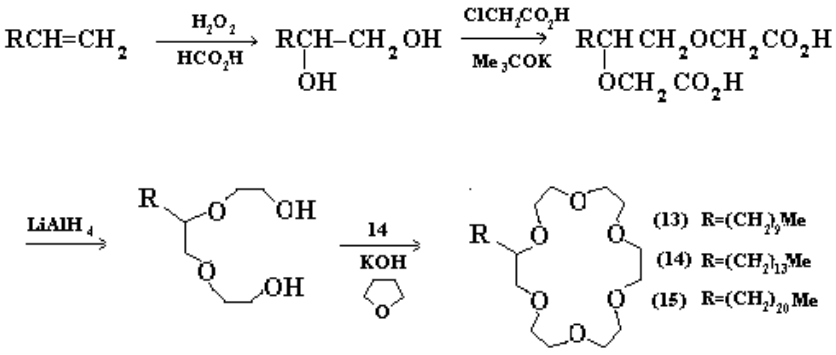
Makrosiklik polieterlerin eldesi için genel metod Willamson tipi eter sentezidir(Willamson 1852). Bir diolden türevlenen dianyon tarafından bir haloalkenden halojen iyonlarının sökülmesiyle olmaktadır. Bu reaksiyonda genel olarak ayrılan grubun sülfonat esterleri (toluen-p-süfonatlar) olmasıdır.

Halkalaşma ile elde edilmeye çalışılan makrosiklik eterlerin oluşumunda tipik bazlar olarak NaH, NaOH, KOH veya Me_3COK kullanılmıştır. Çözücü olarak ise $Me(CH_2)_3OH$, Me_2SO , Me_3COH , $MeOCH_2CH_2OMe$ veya THF kullanılmıştır. Reaksiyonlar genellikle oda sıcaklığında ve biraz üzerinde gerçekleşmiştir. 21-crown-7'nin sentezi sırasında tetraetilen glikolün ditosilatlanması ile %26 lık bir verime ulaşılmıştır(Dale 1972).



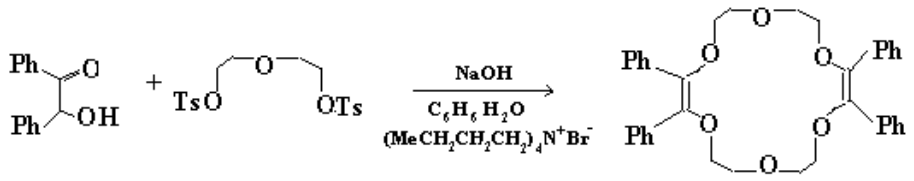
Şekil 1.12.

Benzer şartlarda %15 verimle 24-crown-8 elde edilmiştir. (Dale 1972) Şekil 1.13.'de gösterildiği gibi alkil-sübstitüd halkası 18-crown-6 türevleri olan 13-15 dört adımda elde edilmiştir(Cinquin 1976).



Şekil 1.13.

Polieter halkasının oluşumunda çift bağlardan da yararlanılmıştır. Sulu ortamda NaOH ile benzoinin reaksiyonu sonucu faz transer kondanzasyonu ile stilbenediol oluşmuştur(Merz 1977).



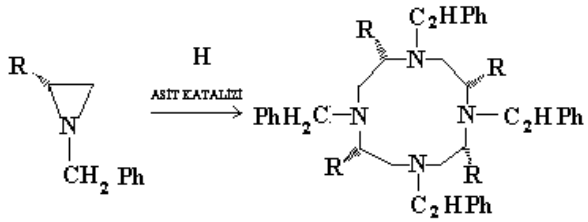
Şekil 1.14.

1.7.1.2. Azotlu sistemler

1975 yılı ortalarında siklik poliaminlerin geniş bir çeşitlilikte üretildiği bildirilmiştir(Bradshaw 1978).

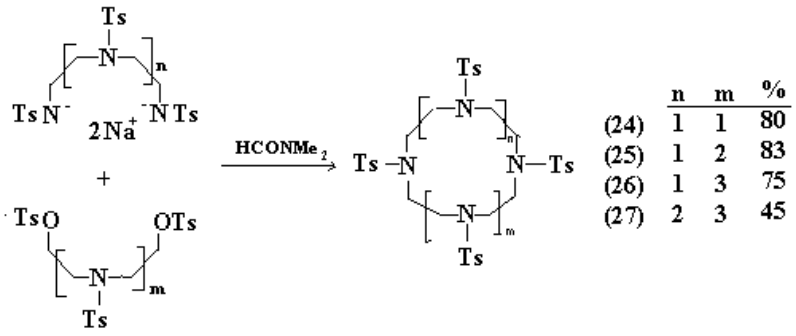
Sentezleri için farklı eleştiriler yapılmıştır. Siklik poliaminlerin farklı koordinasyon kimyası için ve biyolojik önemi açısından eleştirilerin çoğalmasına neden oluyordu. Bu eleştirilerin nedeni taç eterlerle ilişkilendirilememesidir. Siklik poliaminler her nasılsa az örnekle açıklanmıştır.

Tetraaza-12-crown-4 türevinin %96 verimle elde edilişi şekil 1.15.'de gösterilmiştir. Reaksiyonda sulu etanolde bulunan toluen-p-sülfonik asitle N-benzilazidin kullanılmıştır. Kullanılan diğer N-sübstitüent türevleri yüksek ağırlıkta polimerler vermişlerdir.



Şekil 1.15.

Kiral 1-benzil-2-(R)-etilazidin halka kapanmasıyla , BF_3-Et_2O ve oda koşullarında bileşik elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda aza anologları için daha fazla genel metodlar ortaya çıkarılmıştır(Tsuboyama 1970).

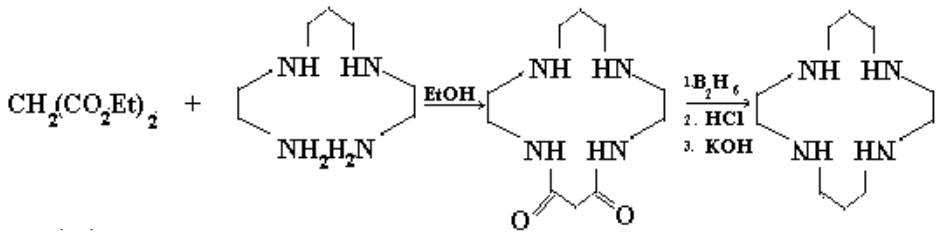


	n	m	%
(24)	1	1	80
(25)	1	2	83
(26)	1	3	75
(27)	2	3	45

Şekil 1.16.

Şekil 1.16'da 24-27 bileşiklerinin $HCONMe_2$ de α,w-bissülfonamid'in sodyum tuzuyla α,w-ditosilatlardan elde edilişi gösterilmiştir. Serbest aminler siklik sülfonamitler asit akalizli hidrolizleri tarafından oluşturulabilir. Bunu takip edense temeldeki tuzların muamelesidir.

Makrosiklik poliaminler şekil 1.17'da gösterildiği gibi diesterlerle α,w-diaminlerin kondenzasyonuyla oluşan bislaktamın redüksiyonu ile oluşmaktadır(Tabushi 1977).



Şekil 1.17.

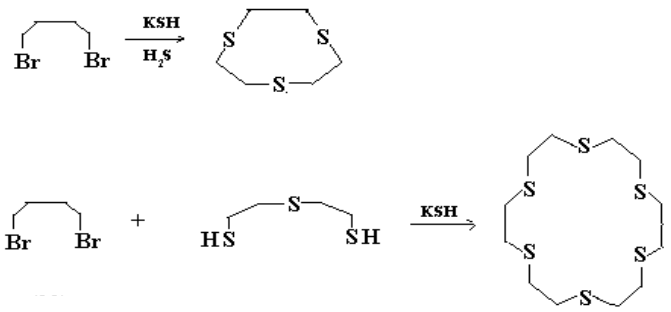
1.7.1.3. Sülfürlü sistemler

Politiyoesterlerin sentezi kimyanın bir çok alanında önemli ölçüde eleştiri alan ve çalışılan konudur(Bradshaw 1974).

Birinci perticrown bileşikler yaklaşık 40 yıl önce ortaya çıkmıştır. Pedersen'in oksijen analoglarını hazırlayışı bundan sonra ortaya çıkmıştır.

Şekil 1.18'de tritia-9-crown-3'in sentezi gösterilmiştir. Sentezde H_2S'le doyurulmuş alkolik KSH ve $BrCH_2CH_2Br$(33) kullanılmıştır. Bu sentez 1920 yılında yapılmıştır(Ray 1920).

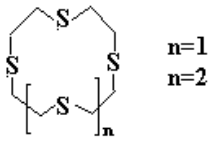
Yine şekil 1.18'de hekzatia-18-crown-6'nın çok düşük bir verimle elde edilişi gösterilmiştir. Çalışmada dimerkaptan ve $BrCH_2CH_2Br$'nin KSH ortamında etkileştirilmesinden yararlanılmıştır. Çalışma 1934'te yapılmıştır.



Şekil 1.18.

Günümüzde ise tetratia-12-crown-4 ve pentatia-15-crown-5 yukarıdaki yöntemle elde edilmeye çalışılmıştır.(Şekil 1.19.)

Çalışmalarda α,w-dimerkaptanlar α,w-dihalopolitiaeterlerle %25-35 aralığında verimle elde edilmişlerdir. Çalışmalarda çok seyreltik ortamlar kullanılmıştır(Black 1969).



Şekil 1.19.

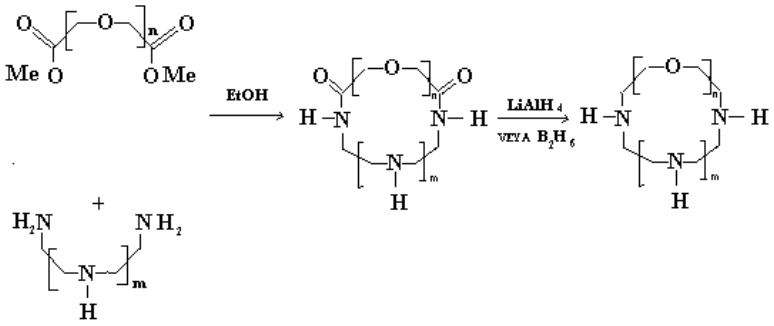
1.7.1.4. Oksijen ve azotlu sistemler

Günümüzde karışık heteroatomlu makrosiklik bileşikler son derece büyük şekillerde elde edilmiştir. Karışık heteroatomlar 1977 yılının ortalarında derlenerek toparlanmıştır.

Bunların özellikleri ve literatür çalışmaları için yeterli derecede kaynak bulunmaktadır. Makrosiklik azapolieterler α,w-diasit dikloridlerle α,w-diaminle kondenzasyonlarıyla çok yüksek verimle elde edilmiştir. Çalışma çok seyreltik ortamlarda yapılmıştır. Çalışmalarda ortada bulunan makrosiklik bis laktamın anahtar olarak hidrid ve dibromla indirgenmesi kullanılmıştır.

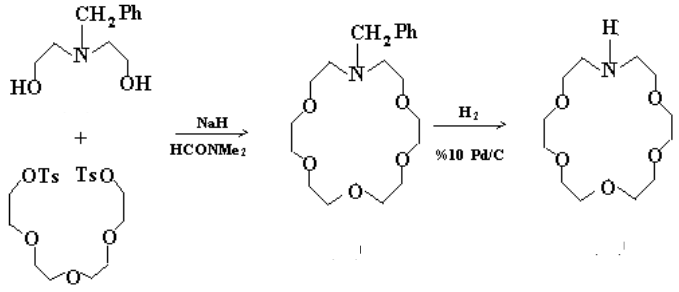
Bir sentezde aza-polieter türevleri, α,w-dikarboksilli asitlerin dimetilesterleriyle ticari olarak bulunan polietilen poliaminlerin etanoldeki reaksiyonlarından elde edilmiştir. Devamında ise siklikaminlerin indirgenmesi gelmiştir.(Şekil 1.20.) Çalışmada ya çok seyreltik ortamdan ya da başlatıcı olarak polietilen poliaminlerin ikincil amin fonksiyonlarından yararlanılmıştır(Tabushi 1976).

Aşağıdaki şekilde çalışma gösterilmiştir. Bunu takip eden basamak ise alkilizasyondur.



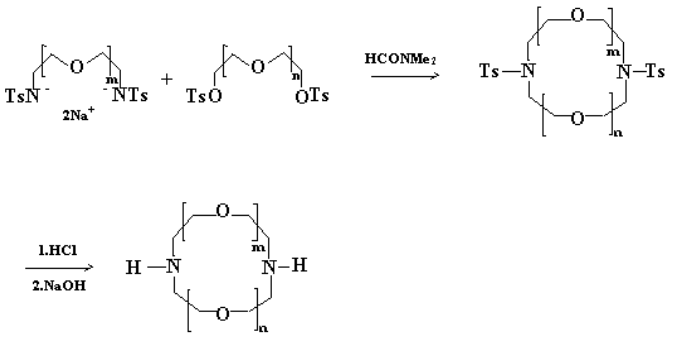
Şekil 1.20.

Şekil 1.21.'de ise N-benzildietanolamin ve tetraetilenglikolditosilat , NaH ve $HCONMe_2$ ortamında reaksiyona sokularak N- benzilazocrown elde edilmiştir. Bu ürün de indirgenerek monoaza-18-crown-6 vermiştir(Gokel 1977).



Şekil 1.21.

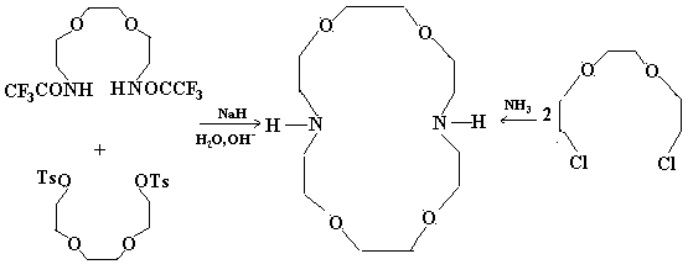
Şekil 1.22.'deki gibi serbest aminler , tuz oluşumu ve asit katalizli hidroliz sonucu elde edilir.



Şekil 1.22.

Yukarıda diaza-18-crown-6'nın elde edilişi simetrik olarak gösterilmiştir. Bunun da iki yoldan eldesi görülmektedir.

Birinci olarak trietilenglikol ditosilatla trifloro asetil grupların hidrolizi sonucu α,w-bistrifloro asetamid ile reaksiyona girmesidir(Şekil 1.23.). İkinci yol ise α,w-dikloridin NH_3 ile muamelesidir(King 1974).



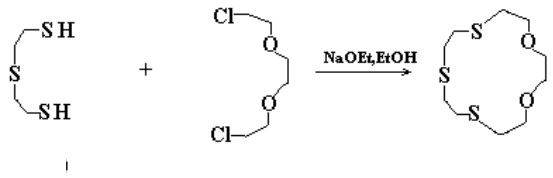
Şekil 1.23.

1.7.1.5. Oksijen ve sülfürlü sistemler

Oksijen ve sülfür atomlarının birleşerek oluşturdukları makrosiklik bileşiklerin varlığı çok öncelerden beri bilinmekteydi(Ray 1920).

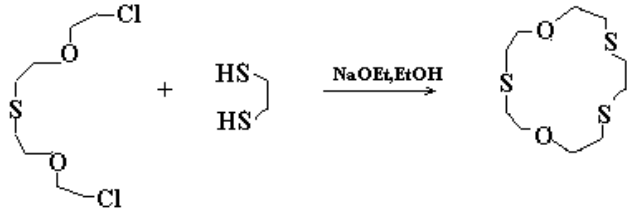
Bu makrosiklik bileşiklerin çok büyük ve basit yapılar halinde sentezlendikleri bilinmekteydi. 1975 yılı ortalarında literatüre iki çalışma olarak girmiştir(Dann 1991).

Sentezlerinden birincisinde α,w-dimerkaptan veya Na_2S ile hazırlanan α,w-oligoetilenglikol diklorid etkileştirilerek tiacrown eterler oluşturuluyordu. Bu metot temel alınarak şekil 1.24'de görülen ditiolün α,w-dikloridle etkileştirilerek 1,4,7-tritia-15-crown-5'in eldesi gerçekleştirildi(Bradshaw 1974).



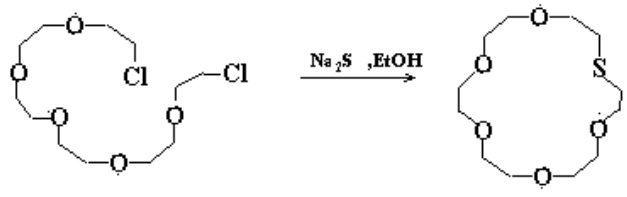
Şekil 1.24.

Daha sonra şekil 1.25'de görüldüğü gibi 1,4,10-tritia-15-crown-5 α,w-diklorid ve etantiol kullanılarak oluşturulmuştur.



Şekil 1.25.

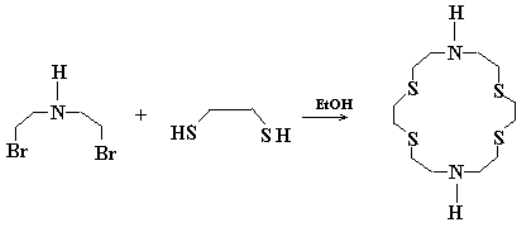
Şekil 1.26'da ise tia-18-crown-6, α,w-diklorid ve Na_2S ile elde edildi.



Şekil 1.26.

1.7.1.6. Azot ve sülfürlü sistemler

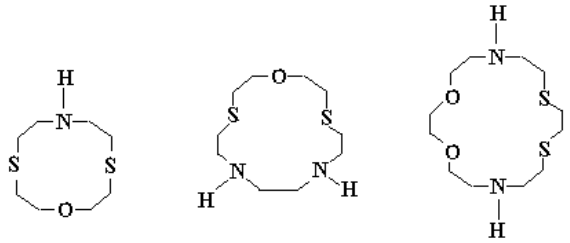
Bu seriye sahip crown eterlerin iki şekilde eldesi ortaya çıkmıştır. Birincisi alkilizasyon, ikincisi açilizasyondur. Amidin redüksiyonuna dayanır. Şekil 1.27'de diazatetratia-18-crown-6'nın elde edilişi şematize edilmiştir. Reaksiyonda dibromid ile etanditiol etanol içerisinde çok seyreltik ortamda gerçekleştirilmiştir(Black 1970).



Şekil 1.27.

1.7.1.7. Oksijen, Azot ve Sülfürlü Sistemler

Alkilizasyon ve açilizasyon yöntemleri kullanılarak aşağıdaki bileşikler elde edilmiştir(Pelissard 1972). (Şekil 1.28.)



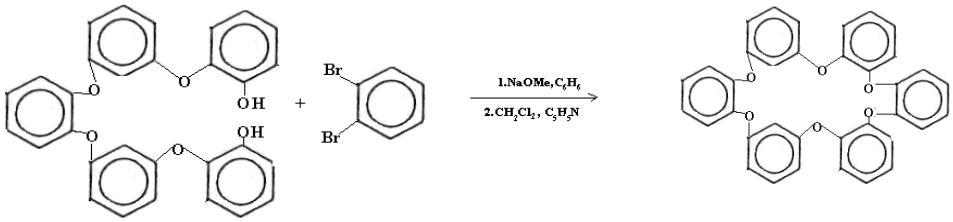
Şekil 1.28.

1.7.2. Aromatik halkalarla birleşmiş taç eterler

1.7.2.1. Benzen halkalı sistemler

Pedersen tarafından 1967'de tesadüfen bulunan dibenzo-18-crown-6'dan sonra diğer crown eterler üzerine çalışılmıştır.

Çalışmalarında benzen halkalarını asimetrik ve simetrik olarak çalışmış ve dört aromatik halkayı makrosiklik olarak halkaya bağlamayı başarmıştır. Günümüzde hekzabenzo-18-crown-6'nın sentezi gerçekleştirilmiştir(Kime 1977).



Şekil 1.29.

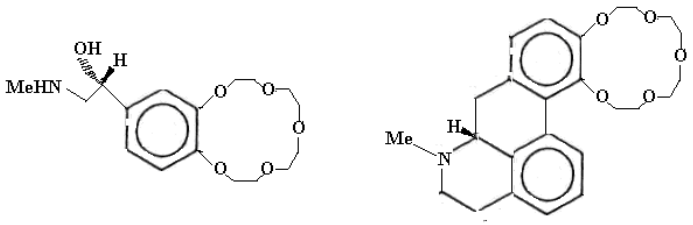
Benzocrown eterlerin 4-metil ve 4-t-bütil sübstitüentleri ile birleştikleri anlaşıldı(Pedersen 1971).

İzotiyosiyanat ve aldehitler kondenzasyonları kullanılarak yapısal izomerik 4,4'-diaminodibenzo-18-crown-6 türevi hazırlandı. Bundan yola çıkılarak 4,4'-disübsütüe dibenzo crown eter serileri hazırlandı(Popova 1976).

Amino gruplarına aromatik nitro gruplarının redüksiyonuyla ve dibenzo-18-crown-6'nın nitratlanmasıyla diamino dibenzo crown eter elde edilmiştir.

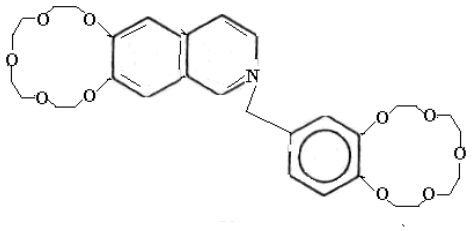
Diğer crown eterler ilginç şekillerde elde edilerek aromatik halkalardan yararlanılmış oldu.

Psikolojik aktiflik sağlayan apomorfin ve adrenalin olan 15-crown-5 türevi bileşikler(Şekil 1.30.) elde edilmiştir(Vögtle 1976).



Şekil 1.30.

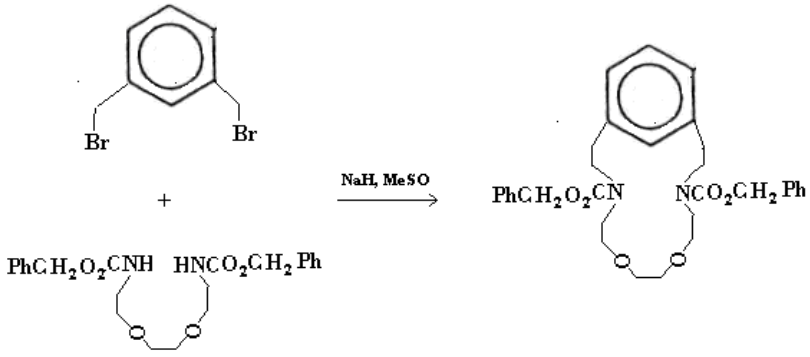
Bis-15-crown-5 türevi olan bileşik tamamen de-o-metilat papuvarin kaynağı olarak bulunmuştur.



Şekil 1.31.

Azot atomları polieter halkaları olan benzo ve dibenzo crown eterleri için (a)o-aminofenol (b) o-amino anilin (c) o-nitrofenol kullanıldı(Högberg 1975).

Bir örnekte α,w-bis-N-benziloksikarbonil türevi NaH, Me_2SO ve m-ksilen dibromid ile toplanarak makrosiklik bis üretan vermiştir. Bu da Şekil 1.32.'de gösterilmiştir.

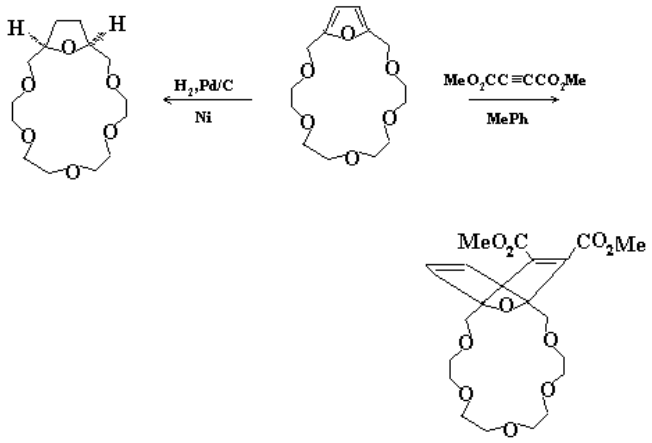


Şekil 1.32.

1.7.2.2. Furan halkalı sistemler

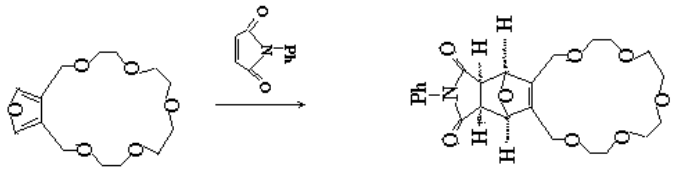
18-crown-6 türevi serileri bir,iki ve üç furan artıklarıyla makrosiklik halkanın çevresinde birleştirilmiştir(Timko 1977).

Furan halkalarının kimyasal modifikasyonuyla makrosiklik birleşme , artıkların bir çizgi halinde şekillenerek potansiyel reseptör gibi davranmalarıyla açıklanabilir. Monotetrahidrofuranil-18-crown-6 türevinin eldesi şekil 1.33.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.33.

Şekil 1.34.'de ise bileşiğin eldesi sırasında N-fenilmalenamid ile Diels-Alder reaksiyonundan yararlanılmış ve monofuranil-17-crown-5 türevi çıkış maddesi olarak kullanılmıştır(Gray 1977).



Şekil 1.34.

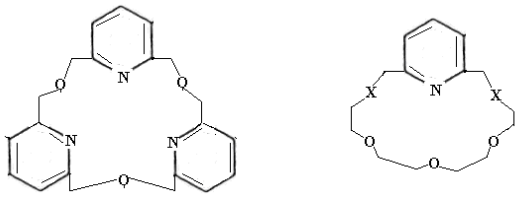
1.7.2.3. Piridin halkalı sistemler

Pridin-2,6-dimetil grubunun her biri taç eterlerde heterosiklik yapı gibi davranan büyük parçalar olmuştur. Yapılan çalışmada 2,6-bis(bromometil)piridin çıkış maddesi olarak alınmıştır. Çalışma 1973 yılında yapılmıştır. Newkome ve Robinson tarafından 22- ,33- ,44- ve 55- membranlı halkalı bileşikler elde edilmiştir(Newkome 1975).

Bu bileşikler NaH ile $MeOCH_2CH_2OMe$'de 1,2-di(hidroksimetil)benzen ile dibromid arasındaki reaksiyondan elde edilmiştir.

Taç eter bileşikleri (Şekil 1.35) 12 ve 24 arasında atomla birleşmiştir. Bu birleşmede 1 ve 4-piridin-2,6-dimetil parçaları sentezlenerek ortama katılmıştır. Diaza bileşiği ve ditiyo bileşiği türevlerinin elde edildiği açıklanmıştır(Newcomb 1977).

Temel reaksiyon prosedürlerine göre 2,6-bisbromopiridin ile polietilenglikolün kullanılmasıyla bileşik elde edildi(Newkome 1975).



X=O
X=NTs
X=S

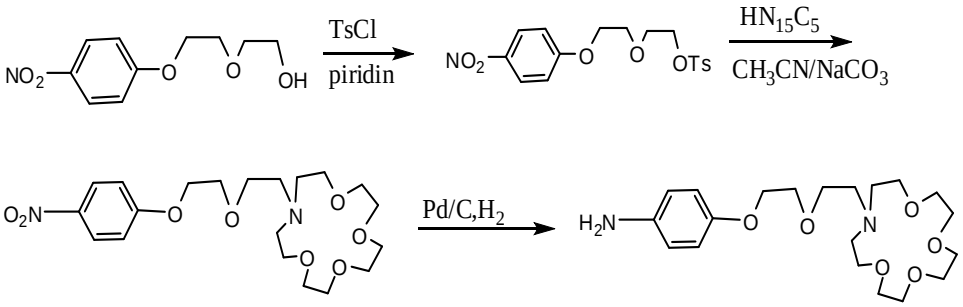
Şekil 1.35.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Makrosiklik eterler üzerine çok fazla çalışma bulunmaktadır. Faz reaksiyonlarına imkan vermeleri, moleküler kaviteye uygun iyon çaplı katyon bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri gibi bir çok özellikleri koordinasyon bileşikleri kimyasında önemli hale gelmelerini sağlamıştır (Bilgin ve ark., 2006; Kantekin ve ark., 2002; Karapınar, 2005).

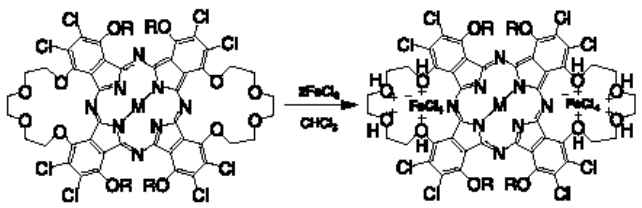
Hill ve arkadaşları taç eter halkası ile calixarenleri kullanarak polieter halkasının yapısını makro boyutlara taşımışlardır. Bu halka sayesinde Cs^+/Na^+ başarılı bir şekilde tutulabileceğini göstermişlerdir. Reaksiyonda astonitrildeki Cs_2CO_3 ditosilatla reaksiyona sokulan bromocalix[4]aren temel teşkil ediyordu(Hill 1994).

Zeng ve çalışma arkadaşları aromatik aminleri kullanarak salisilaldehit ve taçlanmış salisilaldehitleri makrosiklik moleküller halinde elde etmişlerdir. Reaksiyonda tosilklorür, pridin ve indirgenler kullanılmıştır(Zeng 2002).



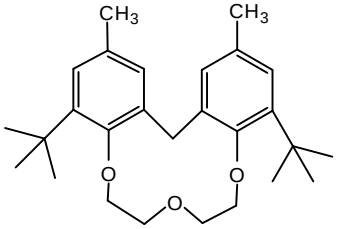
Şekil 2.1. Tetraaza Makrosiklik İmin Ligand Sentez Yöntemi

Matsunami tarafından yapılan bir çalışmada bisftalonitrilin polietilenoksi zinciri ile Co ve Cu metalleri ile kompleksler oluşurabilecek yapılar meydana getirilmiştir. Ortamda N_2 gazı, ftalosiyaninler ve n-pentanol kullanılmıştır(Matsunami 2005).

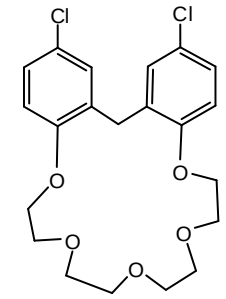


Şekil 2.2.

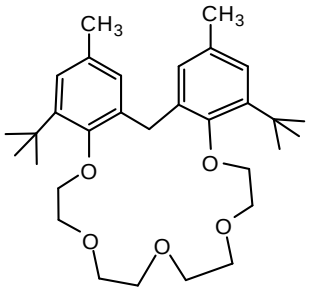
Ertul tarafından yapılan çalışmalarda 2,2'-metilen-bis(4-klor fenol) ve 2,2'-metilen bis (4-metil-6t-butil fenol) ile ditosilatlar ve diasitklorürleri etkileştirerek makrosiklik polieter ve makrosiklik lakton elde etmiştir(Ertul 1997).



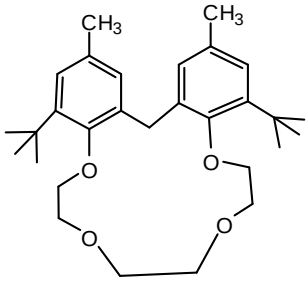
2,3,5,6-bis{3'(3')-t-butil-5'(5')metil benzo}-12C3



2,3,5,6-bis{5'(5')-klorbenzo}-18C5



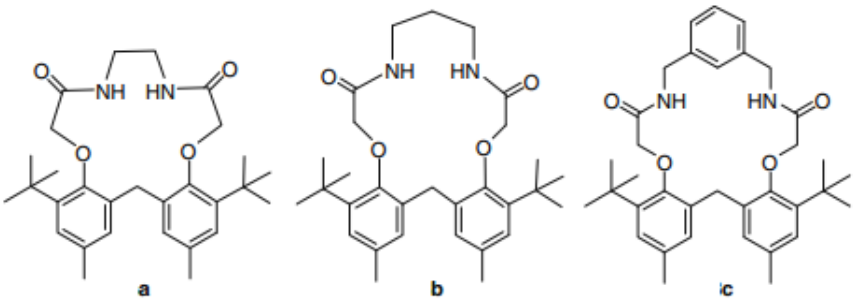
2,3,5,6-bis{3'(3')-t-butil-5'(5') metilbenzo}-18C5



2,3,5,6-bis{3'(3')-t-butil-5'(5') metil benzo}-15C4

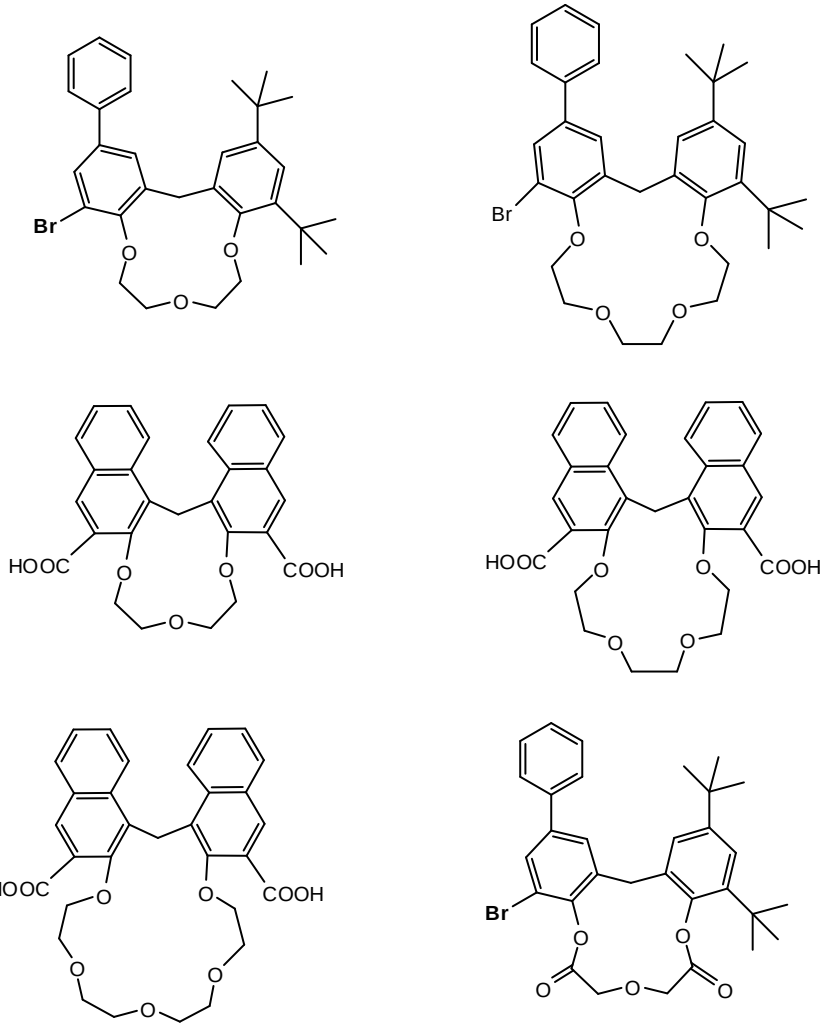
Şekil 2.3.

Ertul(2011) ve ark. yaptıkları başka bir çalışmada 2,2'-methylenebis(4-chlorophenol) bileşiğini farklı diamin bileşikleri ile etkileştirerek yeni azacrown türevlerini sentezlemiş ve Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Co^{+2}, Hg^{+2} ve Pb^{+2} gibi alkali ve geçiş metali katyonları ile dikromat anyonunun taşınımını incelemişlerdir.



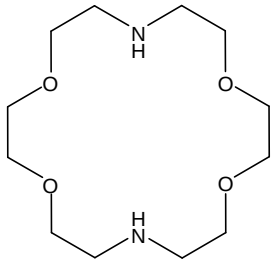
Şekil 2.4.

Koçak tarafından yapılan çalışmalarda ise N-tert-butil-2,2'-imino dietanol, di, tri ve tetra, etilen glikol dikarboksilik asit diklorürleri ile etkileştirerek mono-aza-12C4, 15C5 ve 18C6 türünde makrosiklik laktonlar elde etmiştir(Koçak 1998).



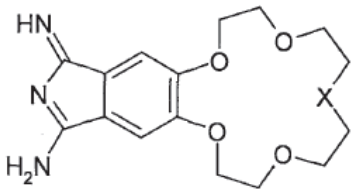
Şekil 2.5.

Şekil 2.6.'da görülen ve Zolotov tarafından yapılan çalışmada kullanılan bileşik nitrobenzen çözeltisinin pikrat iyonları varlığında çok çeşitli metalleri geri kazandığı görülmüştür. Ekstraksiyon etkinliği şu sırada azalır: Sr, Ba(D≈15) >FeIII (D≈2) > Cs, Eu(D≈0,02). Burada Fe(III)'ün ekstraksiyonunun makrosikliklerin ekstraksiyon kimyasında ender rastlanan bir durum olduğu dikkati çeker(Zolotov 1997).



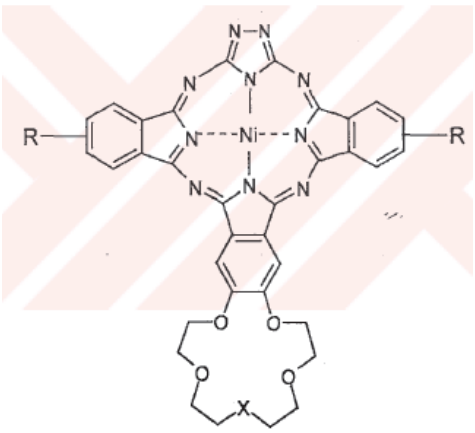
Şekil 2.6. Fe^{+3} ekstraksiyonunda kullanılan taç eter türevi

2000 yılında Torres ve arkadaşları tarafından çeşitli diiminoizoindolinler (Şekil 2.7.), [3,5-bis(3'-imino-1'isoindolindiamino)-1,2,4-triazolato]Ni(II) ve 2-etoksietanol 50C°'de 3 gün karıştırılarak yeni mono aza taç eterli triazaloftalosiyaninler elde edilmiştir.(Şekil 2.8)



X=O
X=$NCOC_{17}H_{35}$
X=$NCOOC_2H_5$
X=$NCOOC_{18}H_{37}$

Şekil 2.7. Torres tarafından sentezlenen isoiminoindolin türevleri



R=H

$R=OC_8H_{17}$

X=O

$X=NCOC_{17}H_{35}$

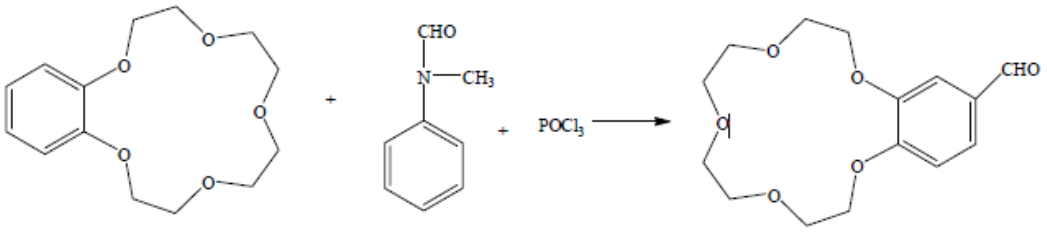
$X=NCOOC_2H_5$

$X=NCOOC_{18}H_{37}$

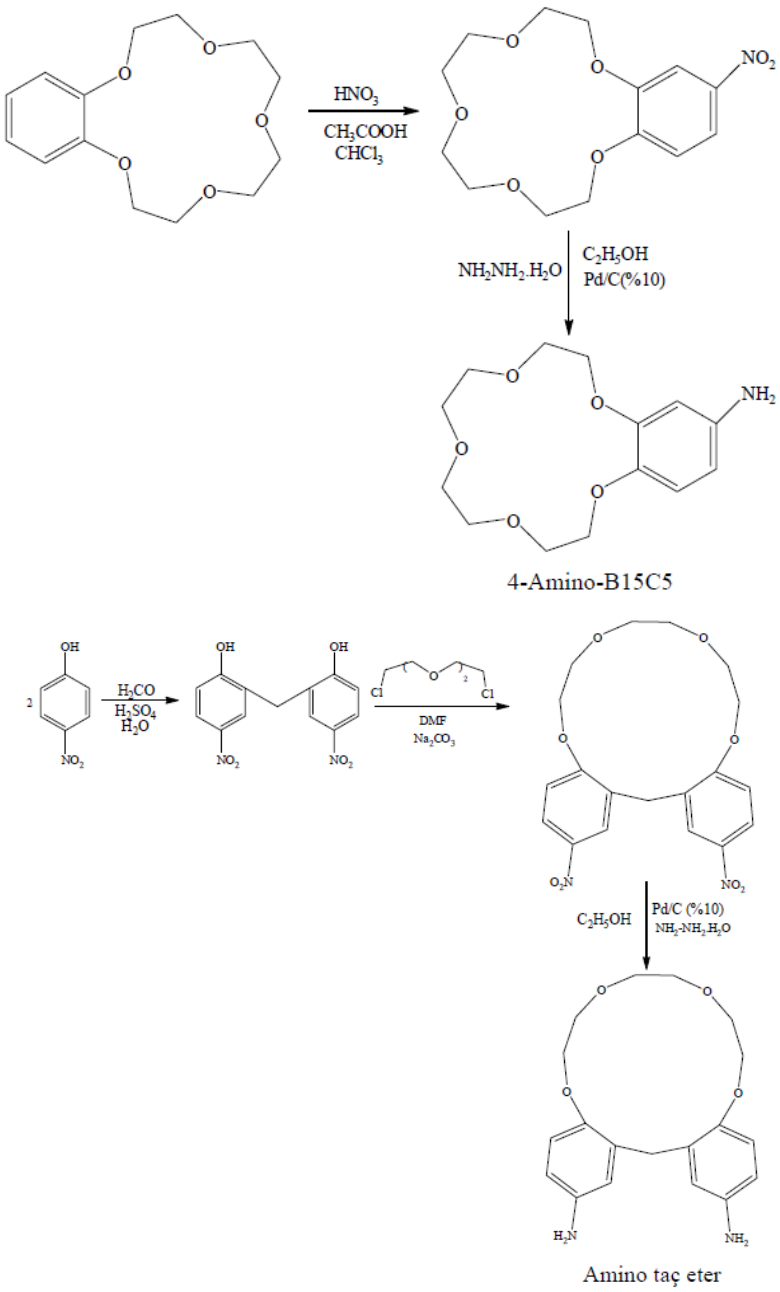
Şekil 2.8. Torres tarafından sentezlenen monoaza taç eterli triazaloftalosiyaninler

Salih İlhan ve arkadaşları pridin türevi diamin bileşiği ile aromatik bir aldehit bileşiğinin; Cu(II), Co(III), Ni(II), Pb(II) ve La(III) metallerinden yararlanarak template etkiyle Schiff bazlı makrosiklik komplekslerini sentezlemişler. Bunların farklı spektroskopik yöntemlerle karakteristik özelliklerini aydınlatmışlar.

Schiff bazı tipi taç eterler amino ve formil taç eterlerin kondenzasyon reaksiyonlarından elde edilir. Bunun için öncelikle formil ya da amino taç eterlerin sentezlenmesi gerekmektedir. Formil taç eter ve amino taç eter eldesi aşağıda gösterilmiştir (Havyalı ve diğ., 1999, 2001; Yıldız ve diğ., 2001, 2005, 2007).(Şekil 2.9.)



4-Formil-B15C5



Şekil 2.9.

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan anlaşılacağı gibi makrosiklik ligantların genel özellikleri ve sentezleri hakkında yeterince literatür mevcuttur.

Özet olarak literatürde, katı kristalli komplekslerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi komplekslerin X-ışını analizleri, çözeltilerde, katyonlarla makrosiklik ligandların etkileşiminin termodinamiği, makrosiklik ligandların katyon seçiciliği, katyonlara karşı karşılaştırmalı reaksiyon davranışları ve katyonlarla etkileşme durumlarının kontrolü konuları bulunmaktadır.

Makrosiklik polieterlerin ve laktonlarının değişik tipte sentezleri, değişik sübstitüent ihtiva eden bisfenollerle, diasitklorürleri ve ditosilatların etkileştirilmesi ile elde edilen bileşikler ve bunların kompleksleri son yıllardaki çalışmalar olarak literatürdeki yerini almıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

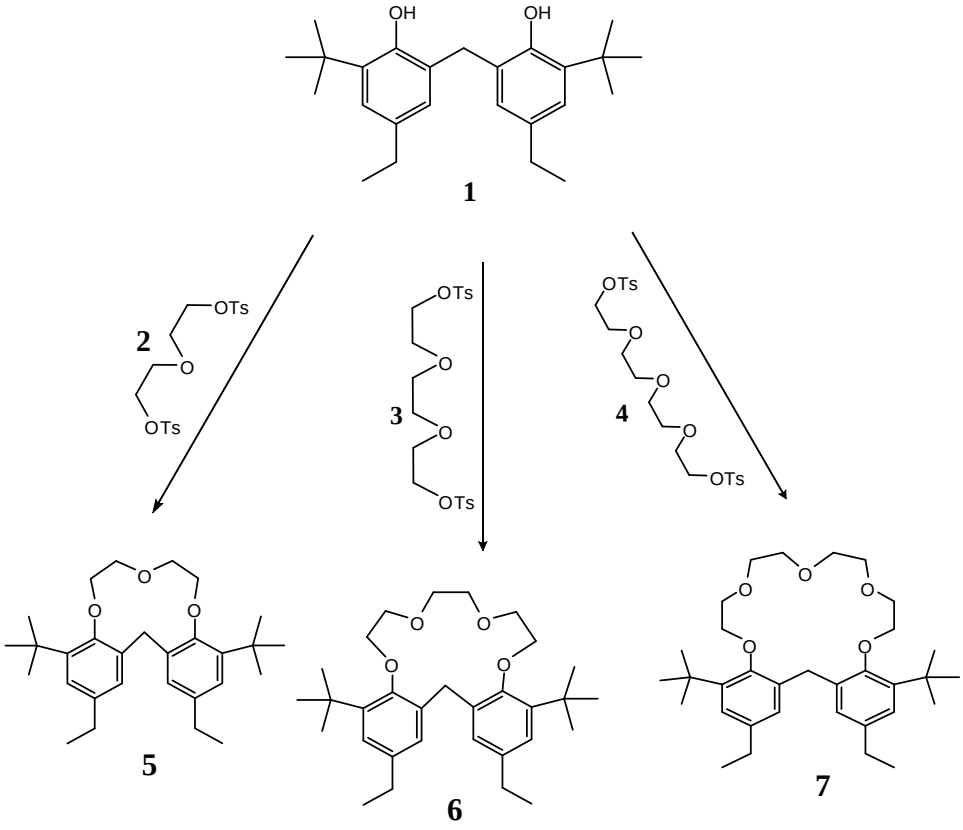
3.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Merck (Darmstadt, Germany), Sigma-Aldrich ve Fluka (Milwaukee, USA) firmalarından temin edildi. Reaksiyonların pek çoğu analitik TLC silika jel tabakaları (SiO_2, Merck 60 F_{254}) ile kaplanmış olan alüminyum plakalar kullanılarak takip edilmiştir. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazından elde edilen saf su kullanılarak hazırlanmıştır. pH ölçümleri ise Orion 2 Star pH Benchtop digital pH metre ile yapıldı.

Erime noktası tayinleri Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ^1H NMR spektrumları $CDCl_3$ içinde Varian 400 MHz spektrometre ile alındı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları ATR probe ile Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresinden alındı.

3.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

THF, Potasyum tersiyer bütoksit, metanol, NaOH, Asidik alümüna, Kloroform, n-hekzan, n-propanol, dietileter, dietilenglikol, trietilenglikol, tetraetilenglikol, pridin, p-toluen sülfonil klorür, HCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, p-hidroksi benzoik asit, H_2SO_4, formaldehit, Merck firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.1 Taç eter türevlerinin sentez şeması

3.3.Ditosilatların Sentezi

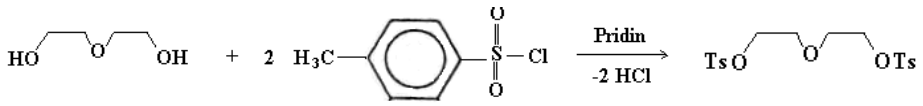
3.3.1.Dietilenglikol ditosilat(1)

250 ml'lik geniş ağızlı balona 10.6g (0.1 mol) dietilen glikol ve taze destillenmiş 80 ml pridin ilave edildi. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılan karışım -12 ºC 'a kadar soğutuldu. Sıcaklığın -7 ºC' den yukarı çıkmaması şartıyla 38,2 g (0,2 mol) p-toluen sulfonil klorür azar-azar 4 saatte ilave edildi.

İlave tamamlandıktan sonra 3 saat -10 ºC' ta ve bunu takiben 3 saat 0 ºC' ta karıştırmaya devam edildi.

Bir gece buz dolabında bekletilen balona buz-seyreltik HCl karışımı ilave edildi. Süzülen katı çökelek önce buzlu su daha sonra da buzlu su metanol karışımı ile yıkandı ve kurutuldu. Etil alkol le kristallendirildiğin de ise beyaz yapraklar halinde kristaller oluştu.

Verim: 24.80 g (% 59) E.n.: 97-98 ºC



Analizler:

Elementel:

Teorik, %: C 52.11; H 5.30 ($C_{18}H_{22}O_7S_2$)

Bulunan, %: C 51.85;H 5.54 ($C_{18}H_{22}O_7S_2$)

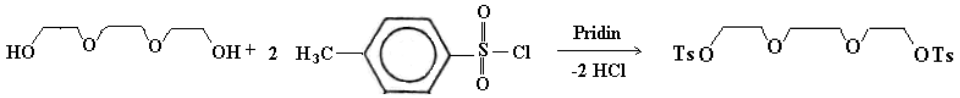
IR(KBr cm^{-1}): 3040 (C-H Aril); 2980-2930 (-CH_2-CH_2-); 1550 (C=C Aril); 1150 (C-O Alkil)

^{1}H.NMR($CDCl_3$ δ(ppm)): 4.45 (s, 6H, -CH_3); 3.65(t, 4H, -CH_2-O-CH_2-); 4.20(t, 4H, CH_2-OTs); 7.30-7.75(dd,8H, arom.protonlar)

3.3.2.Trietilenglikol ditosilat(2)

Dietilenglikol ditosilatın elde edilmesinde olduğu gibi sentezlendi. Bu reaksiyon için 15.0 g (0,1 mol) trietilenglikol, 38,2 g (0,2 mol) tosil klorür ve 100 ml pridin kullanıldı. Tosil klorür 4 saatte ilave edildi. Alkolden beyaz, yaprak şeklinde kristallendirildi.

Verim: 32.01 g (% 71) E.n: 77-78 ºC



Analizler:

Elementel:

Teorik, %: C 52.34; H 5.67 ($C_{20}H_{26}O_8S_2$)

Bulunan, %: C 52.08; H 5.44 ($C_{20}H_{26}O_8S_2$)

IR(KBr cm^{-1}): 3040 (C-H Aril); 2970-2930 (-CH_2-CH_2-); 1550 (C=C Aril); 1110 (C-O Alkil)

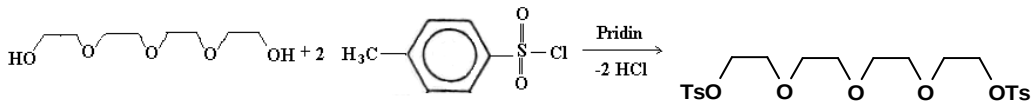
^{1}H.NMR($CDCl_3$ δ(ppm)): 2.40 (s, 6H, -CH_3); 3.40(s, 4H, O-CH_2-O-); 3.60(t, 4H, O-CH_2-); 4.15(t, 4H, -CH_2-OTs); 7.30-7.80(8H, arom.protonlar)

3.3.3.Tetraetilenglikol ditosilat(4)

Dietilenglikol ditosilatın hazırlanmasında olduğu gibi sentezlendi. Buna göre 19,4 g (0,1 mo) tetraetilen glikol, 38,2 g (0,2 mol) p-toluen sulfonil klorür ve 100 ml pridin kullanıldı. Mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırılırken tosil klorür 4 saatte azar azar ilave edildi. Hazırlanan ditosilat yağımsı halde olduğundan saflaştırılması diğer tosilatların saflaştırılmasından farklıdır.

Karışım önce buz-der. HCl karışımı üzerine döküldü. Daha sonra sulu faz üç defa kloroform ile ekstrakte edildi. Birleştirilen kloroform fazları üç defa Na_2CO_3 ve su ile yıkanıp , susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Kloroform evapatör de uzaklaştırıldı ve yağ halinde ürün elde edildi.

Verim: 32g (%64)



Analizler:

Elementel:

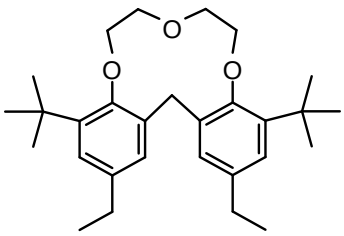
Teorik, %: C 52.52; H 5.97 ($C_{22}H_{30}O_9S_2$)

Bulunan, %: C 51.80; H 5.90 ($C_{20}H_{26}O_8S_2$)

IR(KBr cm^{-1}): 3035 (C-H Aril); 2980-2940 (-CH_2-CH_2-); 1500 (C=C Aril); 1135 (C-O Alkil)

3.4. Makrosiklik Ligantların Sentezi

3.4.1. *2,3,5,6*-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-12C3 (5)



5

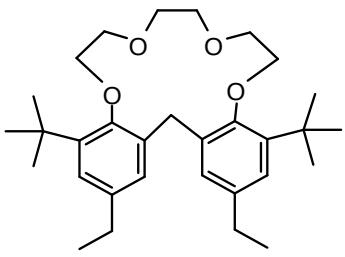
2 L'lik dört ağızlı bir balona termometre, 100 ml 'lik damlatma hunisi, azot geçirme borusu ve geri soğutucu takıldı. Balon boş iken bir müddet azot gazı geçirildi. Daha sonra balona 400 ml susuz THF ve 3,68 g(0,01 mol) 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol) ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan karışımdan sürekli azot gazı geçirildi. Isıtılmaya başlanan balondaki çözeltinin sıcaklığı 50 ^{o}C 'ye ulaştığı zaman 1,12 g (0,01 mol) potasyum tersiyer bütoksit ilave edildi. Potasyum tersiyer bütoksit çözününceye kadar kaynatıldı. Daha sonra kaynayan çözeltiye, 75 ml THF 'de çözünmüş 2,07 g (0,005 mol) dietilenglikol ditosilat 2 saatte damlatıldı. Bundan sonra tekrar 1,12 g (0,01 mol) potasyum tersiyer bütoksit ilave edildi. 30 dakika sonra yeniden 2,07 g (0,005 mol) dietilen glikol ditosilat'ın 75 ml susuz THF deki çözeltisi 2 saatte damlatıldı. Karışım 30 saat daha kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Evaporatörde THF tamamen destillendi, koyu kahve renkli yapışkan ham ürün %40 (V/V)metanol-su karışımı ve %4 'lük NaOH-metanol(1:1) karışımı ile yıkanarak fenollerden temizlendi. Çöken katı madde süzülerek kurutuldu.$CHCl_3$ ile asidik alimüna üzerinde elue edildi. Elde edilen maddenin kloroformu uzaklaştırıldı. Kahverenkli madde n-hekzan: n-propanol:dietileter (1:1:1) karışımı ile slikajel üzerinde elue edildi. Ürün buzlu asetik asit –su karışımı içerisinde kristallendirildi.

E.n.:122-123 ^{o}C, verim: 0,7 g (% 16).

IR(KBr cm^{-1}): 2963(-CH_2-CH_2-); 1599 (C=C arom.); 1252 (C-O aril eter); 1124 (C-O alkil eter)

^{1} H.NMR spektrumları, $CDCl_3$, δ(ppm): 1,22{s, 18H, -C(C**H**$_3$)$_3$} ; 2,60 (q, 4H, -C**H**$_2$$CH_3$); 4,20 (s, 2H, Ph-C**H**$_2$ –Ph); 3,95 (t, 4H, Ph-O-C**H**$_2$-);4,16 (t, 4H, -C**H**$_2$-O-CH_2-); 7,11 (s, 2H arom.proton); 7,15 (s, 2H, arom.proton.)

3.4.2. 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-15C4 (6)



6

2 L'lik dört ağızlı bir balona termometre, 100 ml 'lik damlatma hunisi, azot geçirme borusu ve geri soğutucu takıldı. Balon boş iken bir müddet azot gazı geçirildi. Daha sonra balona 400 ml susuz THF konuldu. 3,68 g (0,01 mol) 2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol) ilave edildi. 2,24 g (0,02 mol)potasyum tersiyer bütoksit, 1,12 g'lık iki kısım halinde ve **5** numaralı bileşiğin eldesi sırasında kullanılan zaman dilimlerinde ilave edildi. 4,58 g (0,01 mol) trietilen glikol ditosilat 2,29 g lık iki kısım halinde ve 75 ml THF içerisinde çözülerek ilave edildi. Reaksiyon süresi 50 saat olarak tutulmuştur. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak çöken tuzlar süzülerek ayrıldı. Evaporatörde THF tamamen destillendi, kalan katı madde % 40 lık metanol-su karışımı ve %4lük NaOH ile yıkandı.

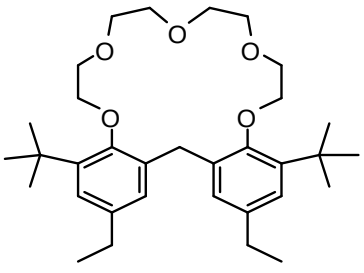
Turuncu renkli madde yapışkan bir şekilde elde edildi. Petrol eteri ile yıkanarak desikatörde kurutuldu. Ham ürün çözebilecek miktarda kloroform yardımıyla asidik alimüna üzerinde elue edildi. Daha sonra n-hekzan;dietileter; n-propanol (1:1:1) karışımı ile slikajel üzerinde elue edildi. Buzlu asetik asit-su ile kristallendirildi. Sonuçta yaprak şeklinde kristaller meydana geldi.

E.n.: 113-114 ^{o}C , verim: 1,25 g (% 26).

IR(KBr cm^{-1}): 2959(-CH_2-CH_2-); 1598 (C=C Arom.); 1257 (C-O Aril eter); 1121 (C-O Alkil eter)

^{1}H.NMR spektrumları, $CDCl_3$, δ(ppm): 1,25{s, 9H, -C(C**H**$_3$)$_3$} ; 2,60 (m, 4H, -C**H**$_2$$CH_3$); 4,3 (s, 2H, Ph-C**H**$_2$ –Ph); 4,00 (t, 4H, Ph-O- C**H**$_2$-); 4,20(s,4H, -CH_2-O-C**H**$_2$- CH_2-O- CH_2 -);6,80(s, 2**H**, arom.proton); 7,15(s, 2**H**, arom.proton.)

3.4.3. 2,3,5,6-bis{ 3'(3')-t-butil-5'(5')etilbenzo}-18C5 (7)



7

Reaksiyon ilk bileşiğin elde edilmesinde kullanılan düzenekte gerçekleştirilmiştir. İşlem basamaklarına aynı olacak şekilde uyulmuştur. Kullanılan madde miktarları ve çözücü miktarları aşağıdaki verildiği şekildedir.

3,68 g (0,01 mol) 2,2'-Methylenebis 400 ml THF de çözüldü. 2,24 g (0,02 mol)potasyum tersiyer bütoksit, 1,12 g'lık iki kısım halinde ve **5** numaralı bileşiğin eldesi sırasında kullanılan zaman dilimlerinde ilave edildi. 5,02 g (0,01 mol) tetra etilen glikol ditosilat , 2,51 g 'lık iki kısım halinde ve 75 ml THF içerisinde çözülerek ilave edildi. Reaksiyon süresi 50 saat olarak belirlenmiştir. Bir önceki bileşiğin eldesinde olduğu gibi çöken tuzlar süzülerek ayrılmıştır. Geriye kalan süzüntü evapatör yardımıyla buharlaştırılmıştır. Kalan katı madde diğer bileşikler de olduğu gibi benzer şekilde temizlenmiştir. Buzlu asetik asit-su karışımında kristallendirilmiştir.

E.n.: 87-88 ^{o}C , verim: 1,72 g (% 32).

IR(KBr cm^{-1}): 2958(-CH_2-CH_2-); 1595 (C=C Arom.); 1254 (C-O Aril eter) ; 1124 (C-O Alkil eter)

^{1}H.NMR spektrumları, $CDCl_3$, δ(ppm): 1,35{s, 9H, -(C**H**$_3$)$_3$} ; 2,50(s, 2H, Ph-C**H**$_2$ –Ph); 2,55 (m, 4H, -C**H**$_2$CH$_3$); 3,92(t,4H, Ph-O-C**H**$_2$ -); 3,50-3,65(t, 12H, -C**H**$_2$-O-C**H**$_2$ .CH_2 -O-CH_2-CH_2-O-CH_2-); 6,96 (dd, 4H, arom.proton);

3.5. Tuz Komplekslerinin Hazırlanması

3.5.1. (5) – $NaClO_4.H_2O$ kompleksi

2 ml 0.1 M (5)'in metanoldeki çözeltisi 2 ml 0.1 M $NaClO_4.H_2O$'nun etanoldeki çözeltisi karıştırıldıktan sonra ağzı kapatıldı.1 gün bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü. Soğuk etil alkol çözeltisi ile yıkandıktan sonra etüvde 100 C^{o}'de kurutuldu.

Ürün:0.082 g Verim:%24 E.n.: 284-286 C^{o} (bozunma)

IR(KBr cm^{-1}): 3030 (C-H Aril); 2985-2940 (-CH_2-CH_2-); 1610 (C=C Aril); 1270 (C-O Aril eter); 1130(CO, alkil eter)

3.5.2. (6) – $KClO_4$ kompleksi

2 ml 1 M $KClO_4$'ın sudaki çözeltisi ile 2 ml 1 M (6)'nın metanoldeki çözeltisi karıştırıldıktan sonra ağzı kapatıldı. Oluşan kristaller bekletildikten sonra süzüldü. Süzülen kristaller alkolle yıkandıktan sonra etüvde 80 C^{o}'de kurutuldu.

Ürün:0.2 g Verim:% 60 E.n.:220 C^{o}

IR(KBr cm^{-1}): 1600 (C=C Aril); 1280 (C-O Aril eter); 1110(CO, alkil eter)

3.5.3. (6) –$Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ kompleksi

2 ml 0.1 M (6)'nın etanoldeki çözeltisi ile 2 ml 0.1 M $Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ etil alkoldeki çözeltisi karıştırılarak ağzı kapatıldı. 1 gün bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü. Etil alkol ile yıkandıktan sonra etüvde 80 C^o'de kurutuldu.

Ürün:0.10 g Verim:%60 E.n.: 205 C^o

IR(KBr cm^{-1}): 1590 (C=C Aril); 1310 (C-O Aril eter); 1080(CO, alkil eter)

3.5.4. (6) – $NaClO_4.H_2O$ kompleksi

2 ml 0.1 M (6)'nın metanoldeki çözeltisi 2 ml 0.1 M $NaClO_4.H_2O$ nun etanoldeki çözeltisi karıştırıldıktan sonra ağzı kapatıldı.1 gün bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü. Soğuk etil alkol çözeltisi ile yıkandıktan sonra etüvde 80 C^o'de kurutuldu.

Ürün:0.12 g Verim:% 46 E.n.: 220 C (bozunma)

IR(KBr cm^{-1}): 1600 (C=C Aril); 1270 (C-O Aril eter); 1090(CO, alkil eter)

3.5.5. (7) – $KClO_4$ kompleksi

2 ml 1 M $KClO_4$'ın sudaki çözeltisi ile 2 ml 1 M (7)'nin metanoldeki çözeltisi karıştırıldıktan sonra ağzı kapatıldı. Bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü. Süzülen kristaller alkolle yıkandıktan sonra etüvde 80 C^o'de kurutuldu.

Ürün:0.1 g Verim:% 42 E.n.: 280 C^o

IR(KBr cm^{-1}): 1590 (C=C Aril); 1320 (C-O Aril eter); 1110(CO, alkil eter)

3.5.6. (7) – $Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ kompleksi

2 ml 0.1 M (7)'nin etanoldeki çözeltisi ile 2 ml 0.1 M $Ba(ClO_4)_2.3H_2O$ etil alkoldeki çözeltisi karıştırılarak ağzı kapatıldı. 2 gün bekletildikten sonra oluşan kristaller süzüldü.Etil alkol ile yıkandıktan sonra etüvde 80 C^o'de kurutuldu.

Ürün:0.09 g Verim:% 55 E.n.: 200 C^o

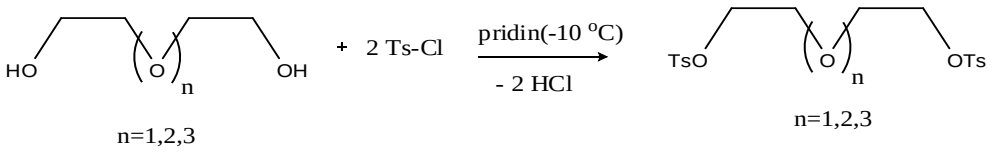
IR(KBr cm^{-1}): 1590-1600 (C=C Aril); 1300 (C-O Aril eter); 1090(CO, alkil eter)

4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, bünyesinde heteroatom olarak sadece oksijen bulunduran yeni makrosiklik eterler hazırlamak ve oluşan ürünlerin yapılarını enstrümental yöntemlerle aydınlatmaktır. Ditosilatlar **2-4** ve bileşikler **5-7** önceden yayınlanan literatürlere uygun olarak sentezlendi ve saflaştırılarak kullanıldı. Makrosiklik polieter sentezlerinde kullanılan çıkış maddesi **(1)** hazır olarak temin edildi ve sentezlenen ditosilatlarla makrosiklik polieterler elde edildi.

Halkalı yapıdaki polieterlerin **(5,6 ve 7)** sentezinde Williamson tipi eter sentezleri kullanılmış, halkalaşmayı sağlamak içinse K^+ iyonunun template etkisinden yararlanıldı.

5,6 ve **7** bileşiklerinin sentezleri sırasında polimerleşmeyi önlemek için seyreltik ortamlarda çalışıldı. Bunun yanı sıra yine polimerleşmeyi önlemek amacıyla reaksiyon süreleri uzun tutuldu.



Şekil 4.1

Yukarıda verilen genel reaksiyon yöntemine göre di, tri ve tetraetilenglikol ditosilatlar elde edilmiş ve genel saflaştırma metotlarına göre saflaştırılarak kullanılmıştır. Çalışmada başlangıç olarak seçilen ditosilat türevleri **(2-4)** (Şekil 4.1.) literatüre göre sentezlendi. Deney bölümünde hazırlanış ve genel özellikleri belirtilmiştir.

Elde edilen 2,3 ve 4 nolu ditosilat türevleri 2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol) fenol bileşiği**(1)** ile etkileştirilerek polieterlerin yeni türevleri 5,**6** ve 7 %50-70 aralığındaki verimlerle elde edildi.

Reaksiyonlarda elde edilen verimlere bakıldığında halka yapısının büyümesi ve halkada bulunan üye sayısının artışı verimle doğru orantılı olarak gerçekleşmektedir. Buradan yola çıkarak büyük halka yapısına sahip ligantların yüksek verimlerle elde edilebileceği görülmüştür.

Halka yapısının büyümesiyle erime noktasındaki düşüş, üye sayısı ve heteroatom sayısı artırıldığında halkanın esnekleştiği ve sentezlerin daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir.

2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol) bileşiğinin FT-IR spektrumu alındı ve sentezlenen ligantların FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldı. Çıkış maddesinde yaklaşık 3500 cm^{-1} de gözlenen karakteristik –OH piki yeni sentezlenen **5-7** bileşiklerinin FT-IR spektrumunda gözlenememiştir. Bu da reaksiyonların gerçekleştiğini anlamak açısından önemli olmuştur. Ayrıca sentezlenen ligantların 1100-1300 cm^{-1} bölgesinde alifatik eter pikleri görülür ki bu da reaksiyonların gerçekleştiğini anlamak açısından önemli olmuştur.

Komplekslerin her birinin FT-IR spektrumları alınmış ve ligantların FT-IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Polieterlerde karakteristik olan serbest makrosiklik ligantların eter pikleri (1000-1300 cm^{-1}) yarılmış ve keskin durumda iken kompleksleşme sonucu yayvanlaştığı görülmüştür. Ayrıca 1090 cm^{-1} civarında ClO_4^- anyonu piki gözlenirken bu pik de eter pikine karışmıştır ve pikin geniş olmasına sebep olmuştur.

Ligantların yapılarının aydınlatılması sırasında ^{1}H-NMR'dan da yararlanılmıştır. Fenoller için –OH soğurması δ(4-7.5)'de keskin bir pik vermektedir. Yapılan analizlerde bu pikin görülmemesi reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Analizlerden de anlaşıldığı üzere ligantların ^{1}H NMR spektrumlarındaki hidrojen oranları, kimyasal kayma değerleri ve piklerdeki yarılmalar teorik değerlerle uyum halinde bulunmaktadır.

Makrosiklik ligantların elde edilmesinde kullanılan 2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol)'ün su-alkoldeki çözeltileri %3'lük sulu $FeCl_3$ ile etkileştirildiğinde erguvani renkte kompleks oluşturduğu gözlemlenmiştir. Aynı test, elde edilmiş olan makrosiklik ligantlara uygulandığında herhangi bir renk değişmesi görülmemiştir. Bu gözlem, ortamda hiç fenol kalmadığının ve bağlanmaların gerçekleştiğinin anlaşılması açısından önemli olmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

- Bu tez çalışması kapsamında heteroatom olarak oksijen içeren makrosiklik eterler sentezlenmiş ve bileşiklerin yapıları enstrümental teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.
- Makrosiklik eter sentezinde kullanılan çıkış maddesi 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol) hazır olarak temin edilmiştir.
- İlk olarak ditosilat bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve saflaştırılarak kullanılmıştır. Makrosiklik eterlerin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiş ve saflaştırılarak kullanılmıştır.
- Halkalı yapıdaki eterlerin (5,6,7) sentezinde Williamson tipi eter sentezi kullanılmış, halkalaşmayı sağlamak için ise K^+ iyonunun template etkisinden yararlanılmıştır.
- 5-7'nin sentezleri sırasında polimerleşmeyi önlemek için seyreltik ortamlarda çalışmaya özen gösterilmiştir. Bunun yanı sıra yine polimerleşmeyi önlemek amacıyla reaksiyon süreleri literatürde yazılandan daha uzun tutulmuştur.
- Reaksiyon verimleri küçük halkalı aza-taç eter için düşük, büyük halkalı için ise daha yüksek bulunmuştur ve bu veriler de literatürle uyum halindedir..
- Ligantların yapılarının aydınlatılması sırasında ^{1}H-NMR'dan yararlanılmıştır. Fenoller için –OH soğurması δ(4–7,5 ppm) de keskin bir pik vermektedir. Yapılan analizlerde bu pikin görülmemesi reaksiyonun ne derecede gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca makrosiklik eter halkası üzerindeki metilen protonlarına ait olan 3,5-4,20 ppm'de görülen pikler, iki fenil grubu arasında yer alan metilen köprüsündeki protonların 2,5–4,3 ppm'de gösterdikleri pikler bunu daha da kanıtlamaktadır.
- Halkalı ligantların IA, IIA grubu metalleri ile kompleksleri yapılmaya çalışılmıştır.

5.2 Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapısı ve genel özellikleri dikkate alındığında, taç eterlerin kullanıldığı birçok alanda kullanım imkanı bulacağı düşünülmektedir. Örneğin elde edilen makrosiklik bileşikler katyon-anyon taşıyıcı, boyar madde ve sensör çalışmaları için uygun olabilir.

KAYNAKLAR

Adam, K. R., Clarkson, C., Leong A. J., Lindoy, L. F., McPartlin, M., Powell, H. R. And Smith, S. V. 1994. Interaction of Transition and Post-Transition Metal lons

Adam, K. R., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Skelton, B. W. and White, A. H. 1983. Ligand Design and Metal-Ion Recognition. Interaction of Ni(II) with 17- to

Alberts, A.H. and Cram, D.J. 1976. *J.Chem. Soc.Commun.* 958.

Bayrakcı, M., Ertul, Ş., "Synthesis of New Macrocyclic Lactones and Their Extraction Study" Russian Journal of Organic Chemistry

Bergen, T.J. and Kellog, R. M. 1977. *J.American. Chem. Soc.*99:3988.

Bilgin A., Ertem B., Dinç, F.A., Gök, Y., Karslıoğlu,S., 2006, Synthesis, characterization and extraction studies of a new *vic*-dioxime and its complexes containing bis(diazacrown ether) moieties, *Polyhedron,* 25, 3165–3172.

Black, C.St.D., McLean, I. A. 1969. *Tetrahedron Letters.* 24:1401.

Bradshaw, J. S. And Stott, P. E. 1979. Preparation of Deratives and Analogs of the Macrocyclic Oligomers of Ethylene Oxide(Crown Compounds), *Tetrahedron,* 36:461-510.

Bradshaw, J. S., Baxter, S.L., Lamb, J. D., Izatt, R. M., Christensen, J. J. 1981. Caion-Complexing Properties of Synthetic Macrocyclic Polyethers- Diester Ligants Containing the Furan, Benzene, Tetrahyrofuran and Thiophen Sub- Cyclic Units. *Journal of Chem. Termodynamics,* 13(5) 441-446.

Brandini, A., Sarlo, F. and Guarna, A. 1976. *J.Chem.Soc. Perkin 1 1827*

Buhleier, E. and Vögtle, F. 1978. *Chem. Berg.*111:2729.

Burns, R. C., Corbett, J. C. 1981. Heteroatomic polyanions of post-transition metals. Synthesis and structure of dithalliumditellurium(2-), Tl2Te22-. Skeletal Requirements for bonding. J. Am. Chem. Soc., 103, 2627

Cabezon, B., Quesada, E., Esperanza, S., Torres, T., *European Journal Organic Chemistry,* 2000, 2767-2775.

Chia, P. S. K., Ekstrom. A., Liepa, J., Lindoy, E. F., McPartlin, M., Smith, S. V. And Tasker, P. A. 1991. New Macrocyclic Ligands. II. Pendant 1-hydroxyethyl, Cynoethyl and Carbamoylethyl. Arm Systerns Derived from 0 Rings. The X Ray Structure of a Pendant Hydroxyethyl Derivative. Aust. J. Chern., 44; 737-746.

Christensen, J. J., Eatough, D. J., and Izatt, R. M. 1974. The Synthesis andI on Binding of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds. *Chem. Soc.* 74: 351-382.

Cinquini, M. and Tundo, P. 1976.*Synthesis* 516.

Curtish, N. F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal- Amine Complexes With Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord. Chem. Rev.,3(1968) 3-47.

Curtish, N. F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal- Amine Complexes With Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord. Chem. Rev.,3(1968) 3-47.

Dale, J., Kristiansen, P. O. , 1972. *Acta Chem. Scand.* 26:1471.

Dann, J. R., Chiesa, P. P. ve Gates, J. W., Sulfur-Containing Large-Ring Compounds.The Preparation of 4, 7, 13, 16-Tetraoxa-1,10-dithiaacyclooctadecane and Related Compounds, J. Org. Chem., 26 (1961) 1991-1995.

Down, J.L. . Lewis, J. Moore B. and Wilkinson, G.W. *Proc. Chem. Soc.,* 209 (1957); *J. Chem. Soc.,* 3767 (1959)

Erk, Ç., 1974. Makrosiklik Eterler ve Katyon Bağlama Özellikleri(**Doçentlik Tezi,Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara**).

Ertul , Ş.1991. Bazı Makrosiklik Ligantların Katyonik Komplekslerinin İncelenmesi.(**Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya**).

Ertul, Ş. 1997. Bazı Makrosiklik Polieter ve Laktonların Sentezi ve Katyonik Komplekslerinin İmcelenmesi. (**Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı, Konya**).

Ertul, Ş., Bayrakcı, M. "Synthesis of New Type of Macrocyclic Lactones Functionalized with Different Groups and Investigaion of Their Metal Binding Abilities" Polish Journal of Chemistry, 83 (3), 493–502 (2009).

Ertul, Ş., Bayrakcı, M., "Synthesis of Asymmetrical Macrocyclic Ligands and Their Metal Complexes" Eurasian Chemico-Technological Journal, 9 (3), 193-197, (2007).

Ertul, Ş., Bayrakcı, M., Bedük, A.D. "The Synthesis and Characterization of Three Novel Macrocyclic Polyether Ligands and Some of Their Alkaline Metal Complexes" İranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering English Edition, 27 (4), 21-28, (2008).

Ertul, Ş., Bedük, A.D. Bayrakcı, M., Güler, E., "Synthesis of Macrocyclic Polyethers and Polyether Diesters and Preoparation of Their Cationic Complexes" Chemical Papers, 62 (6), 589-595, (2008).

Ertul, Ş., Azak, H., 2011., ''Effect of Macrocyclic Lactam Receptors on Extraction of Heavy Metals and Chromate Anions'' , J Incl Phenom Macrocycl Chem, 70:153–159

Eschenmoser, A. 1969. *Pure Apple. Chem.* 20:1.

Fenton, D. E., Murphy, B. P., Leong. A. J., Lindoy, L. F., Bashali, A. And McPartlin, M.1987. Studies of Metal-bn Recognition. The Interaction of Co (II), Ni (II)

and Cu (II) with New Oxygen-Nitrogen Donor Macrocycles; X-Ray Structures of Complexes of Cu (II) and Ni (II) with a 15-Membered 0 Derivative. J Chem.Soc. Dalton Trans.. 2543-2553

Fore, P. E., Bradshaw, J.S. and Nielsen, S.F. 1978. *J.Heterocyclic Chem.*15:269.

Gül A. and Sağlam Ö. 2001. Porphyrazines with Appending Eight Crown Ethers *Polyhedron,* Vol.20(3-4); pp.269-275.

Gokel, G. W. 1992. *Crown Ethers and Cryptands,* University of Miami Coral Gables, Florida U.S.A.

Greene, R. N., 1972. *Tetrahedron Letters.* 1793.

Hawort, W. N. and Jones, W. G. M. 1944. *J. Chem. Soc.* 667.

Hayvalı Z., Gündüz N., Kılıç Z. ve Weber E., 1999. Synthesis and Characterizationof New Bis(Crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guest Cations. *J. Prakt. Chem.*, 341 (6): 568–573.

Hayvalı Z., Havyalı M., Kılıç Z. ve Hökelek T., 2001. Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crystallographic Investigations of New Crown Ethers Containing Recognition Site for Sodium. Part V. *J. Mol. Struct*., 597(1-3): 223 – 234.

Hill, C., Dozal, J. F., Lamore, V., Roquette, H. , Eymard, S., Tournois, B., Vicens, J., Asfari, A., Bressot, C., Ungaro, R., Casnati, A.1994. *J.Inchesion Phenom.Mol. Recugn. Chem.* 19:399-408.

Högberg A.G. and Cram, D. J. 1975.*J. Org. Chem.* 40.151

Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S., Kılıç, Z. 2001. Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodecahydro-2,5,8-trioxa-16,20-diazatetracyclo [20.4.116,20.0.09,14]-heptacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene. Anal. Sci. 17;465-466.

Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S., Kılıç, Z. 2001. Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undecahydro-2,5,6-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.09,14]-hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene. Anal. Sci. 17; 801-802.

Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S., Kılıç, Z. 2002. Crystal Structure of 2,5-dioxa- 13,17-diazatricyclo [17.4.0.06,11] tricosa-6,8,10,12,17,19,21,23(1)-octaene. Anal.Sci. 18; 1065-1066.

Hökelek, T., Akduran, N., Kaya, E. E., Kılıç, Z. 2000. Crystal Structure of 2,6-dioxa-14,18-diazatricyclo□18.4.0.07,12□-tetracosa-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene. Anal. Sci. 16; 997-998.Hökelek, T., Kaya, E. E., Kılıç, Z. 2001. 2,7- dioxa - 15,19 - diazatricyclo [19,4,0,08,13]pentacosa-8,10,12,21,23,25(1)-hexaene. Acta Cryst. E57; 309-311.

Hökelek, T., Bilge, S., Akduran, T., Kılıç, Z. 2001. Crystal Structure of 15,21-Bis-(diethoxyphosphinoyl)-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.09,14] hexacosa-

9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-Ethylphosphonic Acid-Water (1/1/1). Cryst. Res. Technol. 36; 509-515.

Hökelek, T., Kılıç, Z., Bilge, S. 1999. 2,5,8-Trioxa-16,20-diazatricyclo 20.4.0.09,14]-hexacosa-9,11,13,15,20,22,24,26-octaene. Acta Cryst., C55; 248-250.

Hökelek, T., Kılıç, Z., Bilge, S. 1999. 5,6,7,8,9,10,11,12,18,19,21,22-Dodecahydro-8,9:18,19-dibenzo-1,4,7-trioxa-11,16-diaza-cyclononadeca-10,16-diene. Acta Cryst., C55; 381-383.

Htay, M. M. and Meth-Cohn, O. 1977. *Chem. Ind.(London)* 373.

Izatt, R.M., Cheristensen, J., J., Synthesis of Macrocycles, John Wiley and Sons, 1987.

Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Thermodynamic and Kinetic for Macrocycle Interaction With Cations, Chem. Rev., 91 (1991) 1721-2085.

İlhan S.,Temel H., Yılmaz İ. Şekerci M. (**2007**) " Synthesis, structural characterization and electrochemical studies of new macrocyclic Schiff base containing pyridine head and its metal complexes"

Kantekin, H., Ocak, Ü., Gök, Y., Alp, H., 2002, Synthesis and characterization of new(E,E)-dioxime and its homo and heterotrinuclear complexes containing dioxadithiadiazamacrobicycle moiety, *Polyhedron*, 21, 1865-1870.

Karapınar, E, Özcan, E., 2003, Synthesis of N'-[4'-benzo(15-crown-5)]-4-tolylaminoglyoxime and N'-[4'-benzo(15-crown-5)]-4 chlorophenylaminoglyoxime and their complexes with copper (II), nickel (II) and cobalt (II), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 47, 59-63.329

Karapınar, E., 2005, Synthesis and characterization of a new (E,E)-dioxime and its homonuclear complexes, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 53, 171-175.

Karapınar, E., Kabay, N., 2007, Synthesis, characterization and liquid–liquid extraction properties of new methoxyaminobiphenylglyoxime derivatives and their complexes with some transition metals, *Transition Metal Chemistry*, 32, 784-790.

Karapınar, E., Karapınar, N., Özcan, E., 2006, Synthesis and characterization of substituted aminobiphenylglyoximes and their complexes with some transition metals, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(12), 885–890.

Kılıç, Z. 1983. Bazı Yeni Makrosiklik Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi. (**Doktora Tezi, A. Ü. Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Ankara**)

Kime, D. E., Norymbersky, J. K.1977. *J. Chem. Soc.Perkin 1* 1048.

King, A.P., Krespan, C.G. 1974. *J. Org. Chem.* 26:1991.

Koçak, A., 1998. Yeni Polioksolaktonların Sentezleri ve Katyonik Komplekslerinin Hazırlanması.(**Doktora Tez**i, **S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,Organik Kimya Ana Bilim Dalı,Konya**).

Lindoy, L. 1987. Progress in Macrocyclic Chemisttry. Wiley, 53-97, New York.

Lindoy, L. F. 1993. New Macrocylic Ligands. Pendant 2-Pyridylmethyl and Diethylaminoethyl Arm Derivatives of Dibenzo-substituted 0 Rings. The X Ray Structure of a Pendant 2-Pyridylmethyl Derivative. Aust. J. Chem., 46;363-375.

Lindoy, L. F., Skelton, B. W., Smith, 5. V. and White, A. H. 1993. New Macrocyclic Ligands. Pendant 2. Pyridylmethyl of Dibenzo-Substituted 0 Rings. The XRay Structure of a Pendant 2-Pyridylmethyl Derivative. Aust. J. Chem., 46;363-375.

Lu, X. X., Li, H. B., Zeng, W.; Yang, H.; Qin, S. Y. 1967. *Chin. Chem.* 6,1725.

Lüttringhaus,A. *Ann. Chem.*,528, 181 (1937)

Matsunami, M., Takaki, A., Maekawa, H., Nishiquchi, I. 2005.*Elsevıer* 6: 172-180.

Membered Macrocycles Containing 0 and 0 Donor Sets and the X-ray Structure of the Parent 17-Membered Macrocyclic Ligand. J. Am. Chem. Soc., 105; 4645- 4651.

Merz, A.,1977 *Angew.Chem.* 16.467.

Mohanty, J., Pal, H., Sapre, A. V., 2002. *J.Chem.Phys.* 116(2002).

Nagano, O. 1979. Structure of the potassium molybdate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6). Acta Cryst, B35; 465-467.

Newkome, G. R., McLure, G. L., Simpson, J. B. and Danesch-Khoshboo, F. 1975. *J.American. Chem. Soc.* 97:3232.

Pedersen, C. J. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *Journal of American Chem. Soc.*, 89: 2495

Pedersen, C. J. 1970. Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers. *Journal of American Chem.Soc.* 92:386.

Pedersen, C. J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36, 2 (1971) 254- 257.

Pedersen, C.J., Frensdorff, H.K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew.Chem. Internat., Edit II (1972) 16-25.

Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers ve Their Complexes With Metal Salts, J.Am.Chem.Soc., 89 (1967) 7017-7036.

Pedersen, C. J. 1988. The Discovery of Crown Ethers. Science, 241; 536- 540.

Pelissard, D., Louis, R. 1972. *Tetrahedron Letters.* 4589.

Popava, V. A., Padgornaya, I. V., Postovski, I.Y., Frokova, N. N.,1976. *Khim. Farm.Zh.* 10:66.

Ray, P. C. 1920. *J. Chem. Soc.*1090.

Reinhoudt, D. N. , Gray, R. T., Smit, C. J., Veenstra, I.,1976. *Tetrahedron,* 32:1161.

Reinhoudt, D.N., Gray, R.T., Smith, C. J. ve Veenstra, M.I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.

Richman, J. E., Atkins, T. J. 1974. *J. American.Chem. Soc.*96:2268.

Sezgin, M. 1981. Bazı Makrosiklik Laktonların Sentezi ve katyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi. (**Doktora Tezi, Fen Fakültesi, Diyarbakır**).

Shannon, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst., A32; 751-767.

Shinkai, S., Lehn, J. M. 1996. Comprehensive Supramolecular Chemstry. *Pergamon Pres. 14*

Simmons, H. E., Park, C. H., Macrobicyclic Amines. I. Out-In Isomerism of 1,(k+2)-Diazabicyclo[k.ı.m.] Alkanes, J. Am. Chem. Soc.,90 (1968)2428-2429.

Sousa, L. R. And Larson, J. M. *Abstract 173 rd Amer. Chem.Soc.Meeting, New Orleans, Spring 1977.*

Tabushi, I.,Tanuguchi, Y., Kato, H. 1977. *Tetrahedron Letters.* 1049.

Thompson, M.D., Bradshaw, J. S., Nielsen, S.F.Bishop, C.T., Maas, G. E., Izaat, R. M. and Cristensen,J.J. 1977. *Tetrahedron.* 33:3317.

Timko, J.M. and Cram, D. J.1977. *American Chem. Soc.*99:4207.

Tomoi, M., Abe, O., Ikeda, M., Kihara, K. and Kakuichi, H.1978. *Tetrahedron Letters.* 3031.

Tsuboyama, S., Tsuboyama, K., Higashi, I., Yanagita,M.1970. *Tetrahedron Letters.* 1367.

Tsuchida, E. J. 1979. Macromol. Sci. Chem. A13,545.

Tsumaki, T. 1938. *Bull. Chem.Jpn.* 13,252

Valeur, B., Leray, I., 2000. Coordin. Chem. *Rev.* 205(3).

Vögtle, F. And Jansen, B.1976. *Tetrahedron Letters.* 4895.

Weber, E. at all. 1989. *Crown Ethers and Analogs*, John Wiley and Sons , Ltd., Great Britain.

Willamson, A. W. 1852. *Jour. Chem. Soc.* 4-106-229.

Yıldız M., Dülger B. ve Çınar A., 2005. Synthesis and Characterization of New Crown Ethers of Schiff Base Type and Their Complexes. *J. Indian Chem.Soc*., 82 (5): 414 – 420.

Yıldız M., Havyalı Z. ve Kılıç Z., 2001. Synthesis and Characterization of some Novel Bis(Crown Ether) Ligands of Schiff Base Type. *J. Inst. Sci. Tech.Gazi Uni.,* 14 (3): 869-876.

Yıldız M., Kılıç Z. ve Hökelek T., 1998. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerisim in Schiff Bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenylsalicylidene]-3,6-dioxaoctane. *J. Mol. Struct*., 441 (1): 1 – 10.

Yıldız M., Kiraz A. ve Dülger B. 2007., Synthesis and Antimicrobial Activity of New Crown Ethers of Schiff Base Type. *J. Serb. Chem*., 72 (3): 215 – 224.

Yıldız M., Ünver H., Erdener D., Ocak N., Erdönmez A. ve Durlu T. N., 2006.Tautomeric Properties and Crystal Structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]2,5-dichloroaniline. *Cryst. Res. Technol*., 41 (6): 600-606.

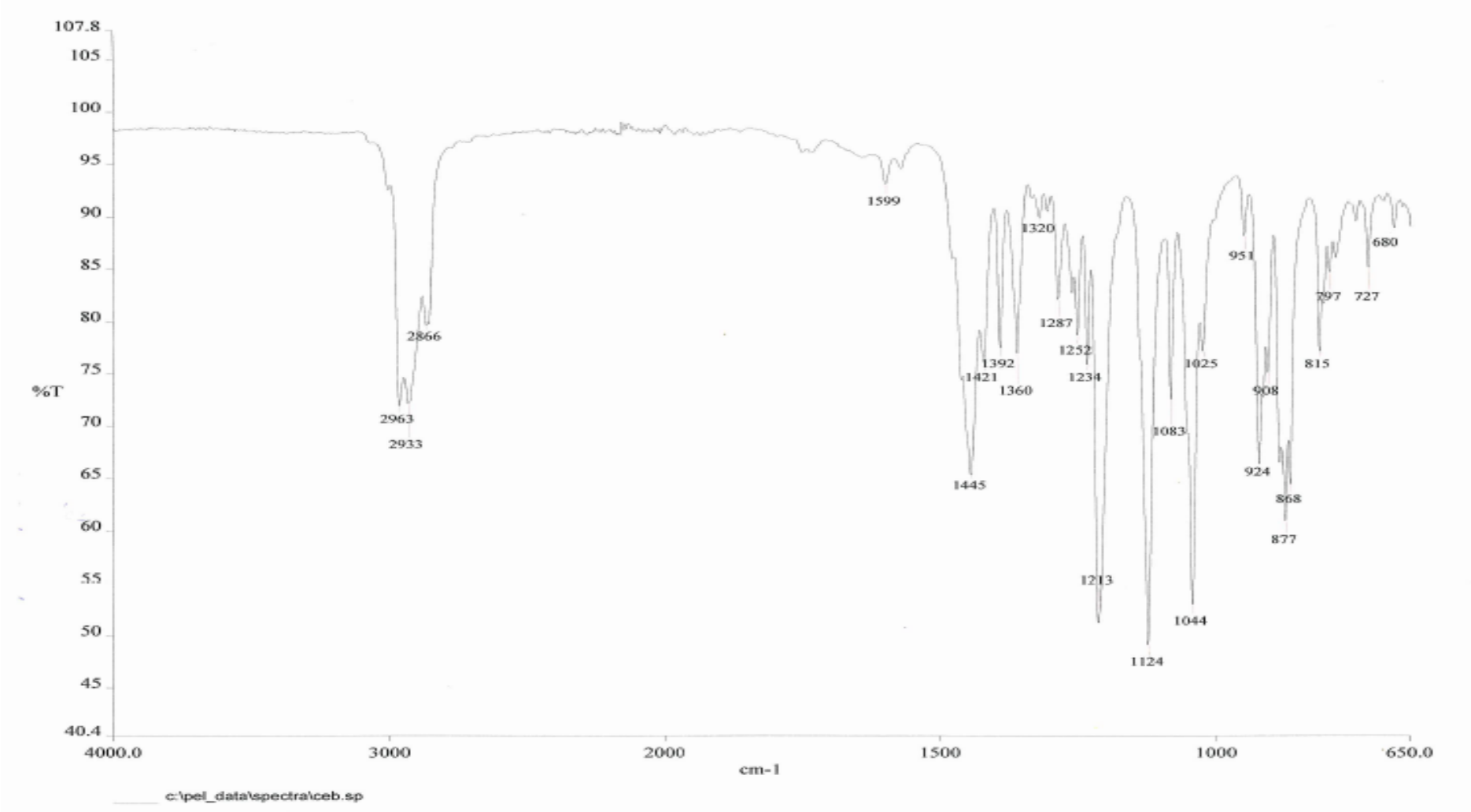
Zeigler, K., Methoden der Organishe Chemic (Houben-Weyl-Müller), IV/2, Georg Thieme Verleg Stutgart, (1955) 729.

Zeng, W., Mao. Z., Wei X., Li J., Hong, Z. and Qin, S. 2002. Journal of Supramolecular Chemistry, 2; 501-507.

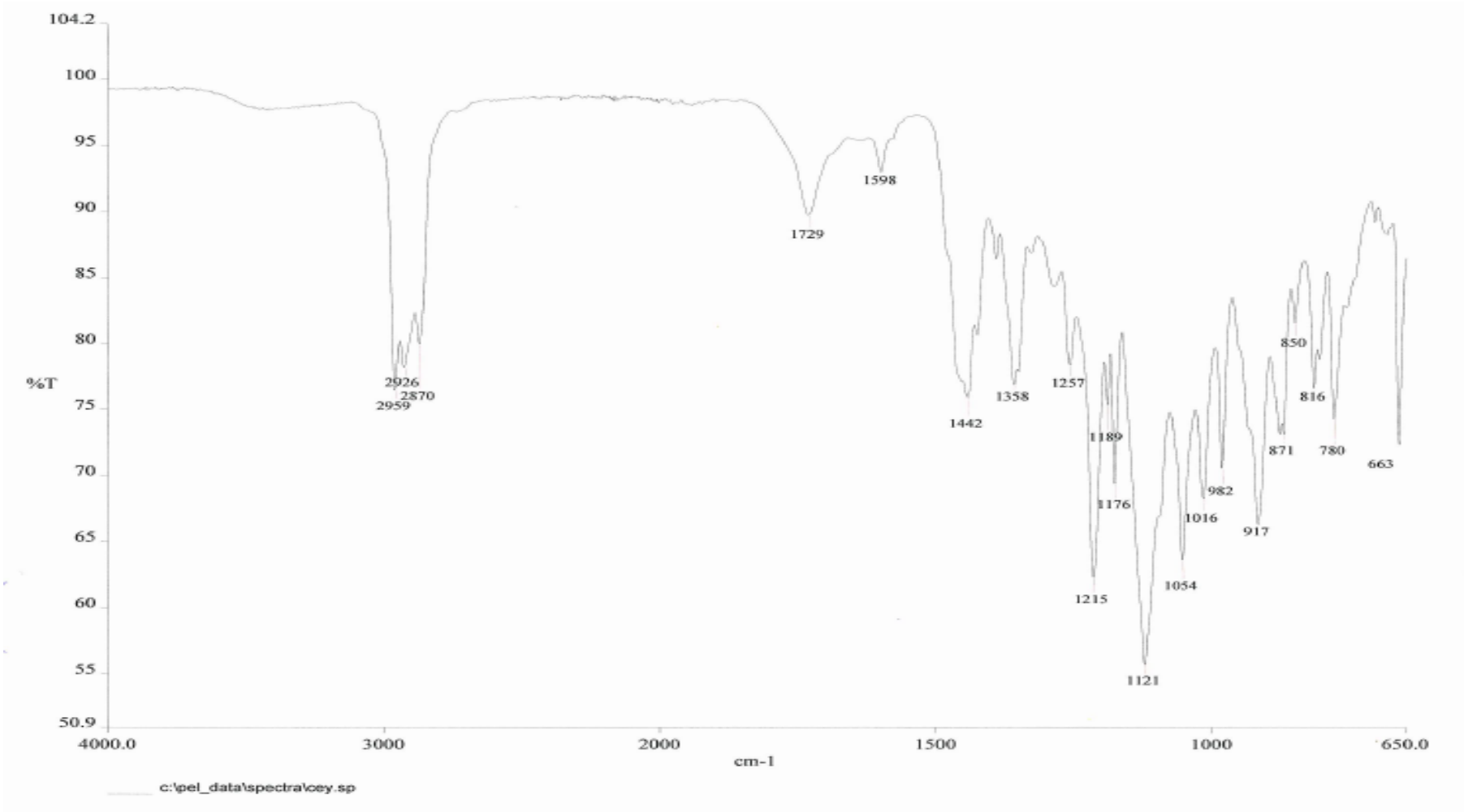
Zolotov, Y.A., Macrocylic Compounds in Analytical Chemistry, j. D. Winefordner,143, John Wiley and Sons, Weinheim, 1997.

EKLER

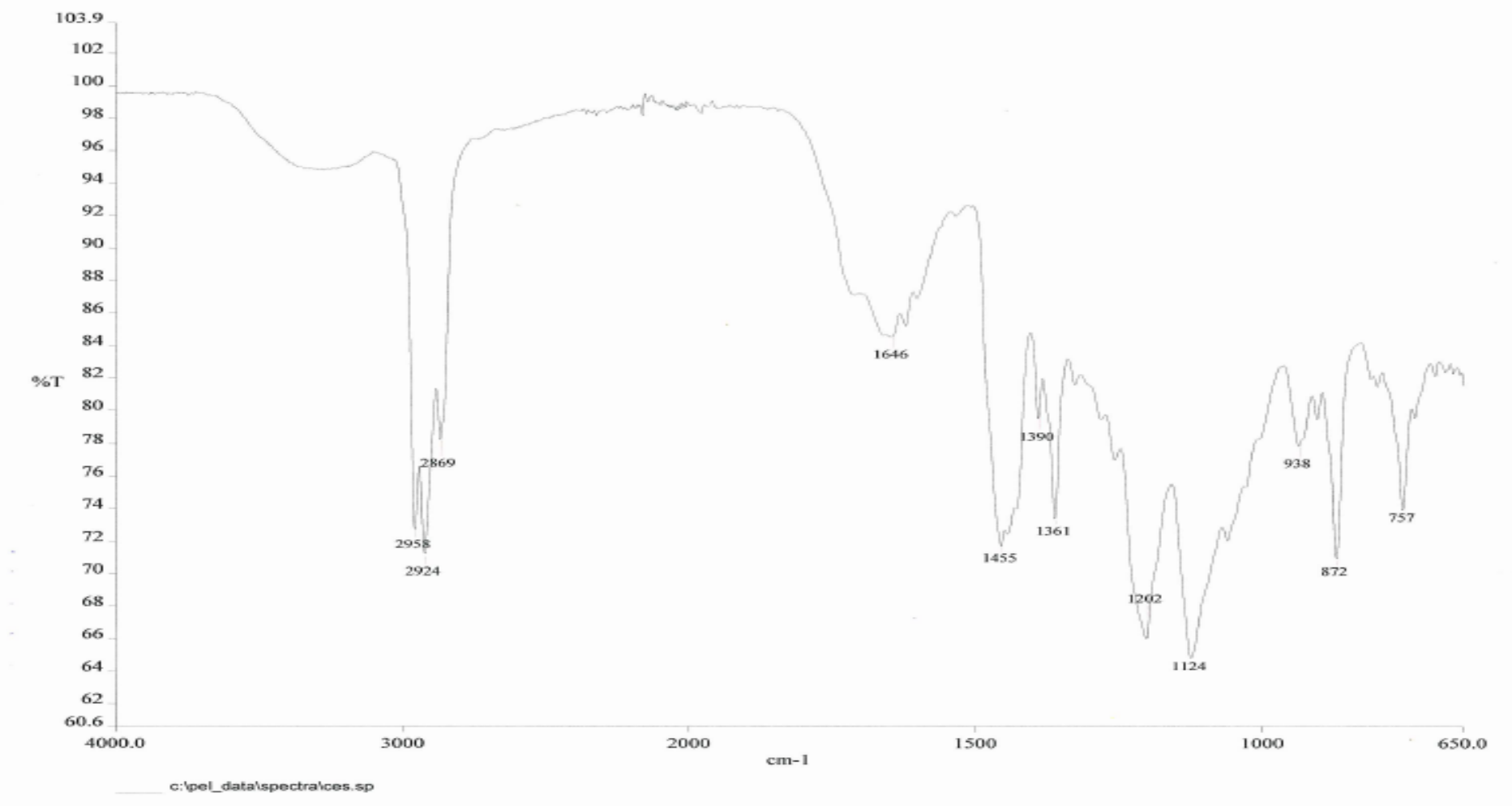
EK-1 5-7 bileşiklerin FT-IR grafikleri



5 nolu bileşik

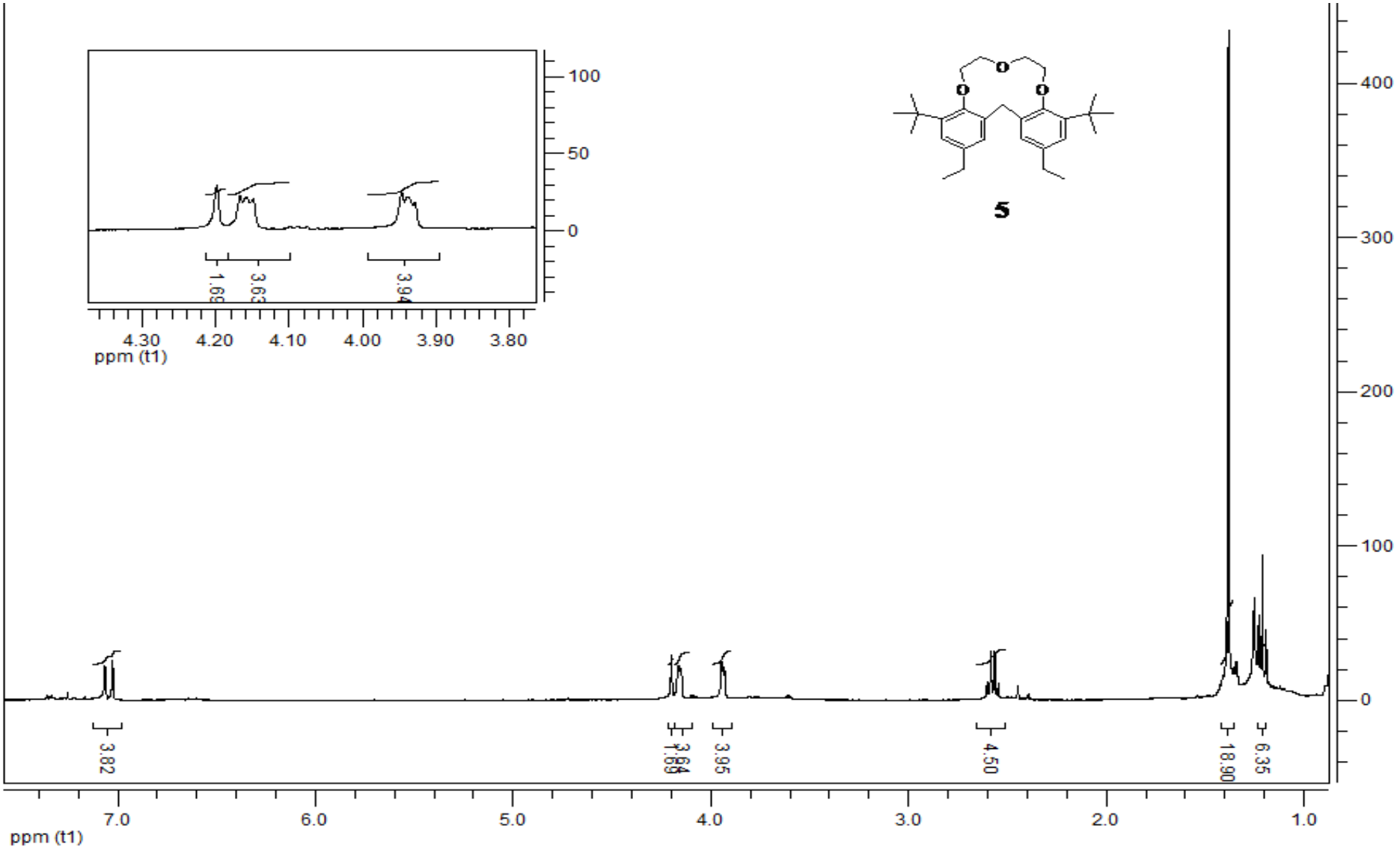


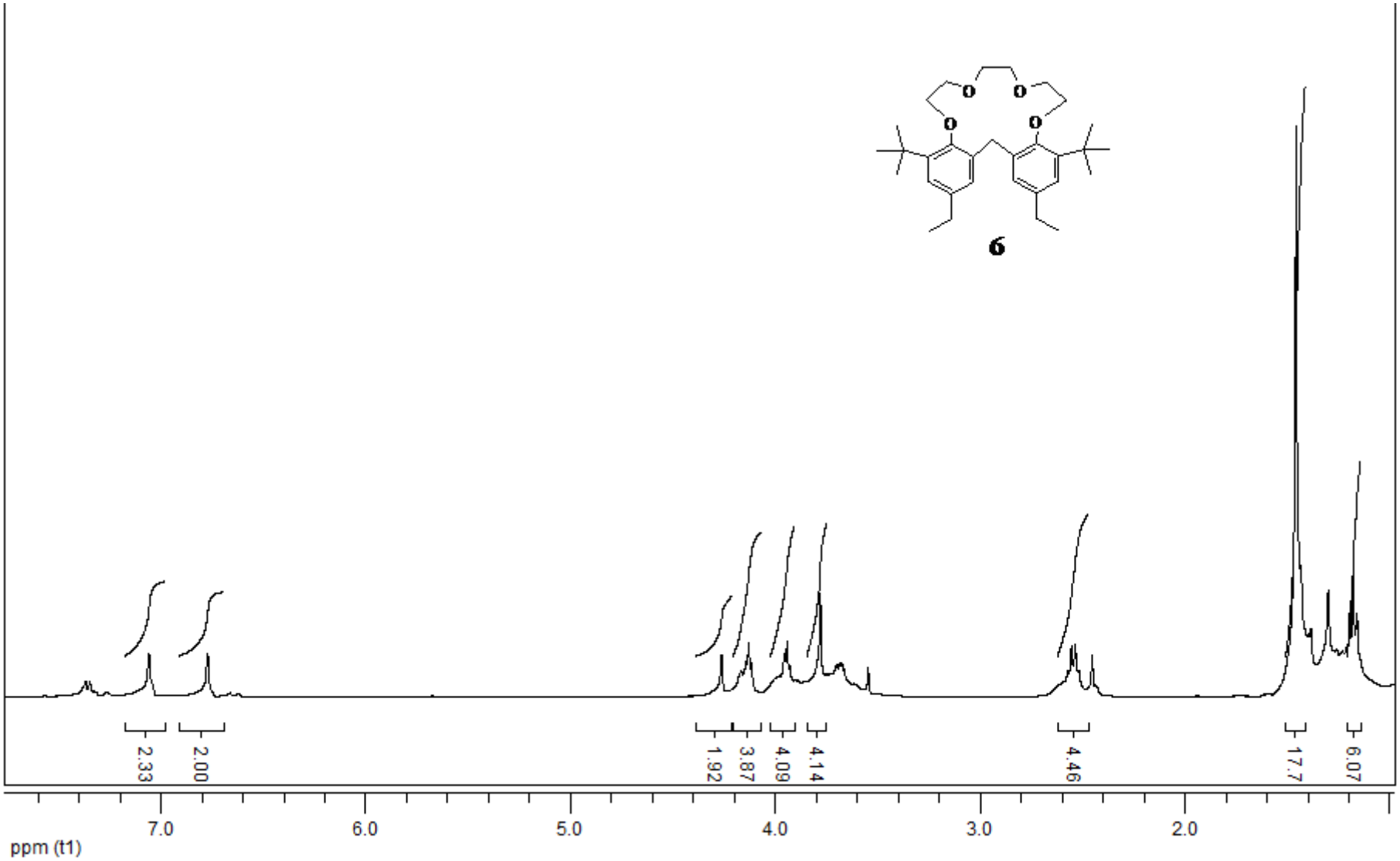
6 nolu bileşik



7 nolu bileşik

EK-2 5-6 bileşiklerin ^{1}H NMR grafikleri


5
ppm (t1)
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
3.82
1.69
3.64
3.95
4.50
18.90
6.35
4.30
4.20
4.10
4.00
3.90
3.80
1.69
3.63
3.94
100
50
0
400
300
200
100
0


6
2.33
2.00
1.92
3.87
4.09
4.14
4.46
17.7
6.07
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
ppm (t1)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bülent ERDURAN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Beyşehir / 1979
Telefon : 5053911101
Faks :
e-mail : berduran@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Meram Gazi Lisesi, Konya	1994
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Konya	2000
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü	2013
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2002-devam ediyor	MEB	Öğretmen