

**DİBENZO[3n]CROWN-n MAKRO HALKALI ETERLERİN YENİ
YÖNTEMLE SENTEZİ**

100796

DOKTORA TEZİ
Yük. Kim. Gönül YAPAR
(509930010012)

100796

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Ağustos 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Nisan 2000

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Çakıl ERK

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Şeniz KABAN (YTÜ)

Prof.Dr. Cemil İBİŞ (İÜ)

Prof.Dr. Naciye TALINLI (İTÜ)

Prof.Dr. Ahmet AKAR (İTÜ)

NİSAN 2000

ÖNSÖZ

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Doktora çalışmamız bunun yanında yine İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından koordine edilen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Destekleme Fonu tarafından parasal yönden de desteklenmiştir. Kurumsal açıdan gösterilen her tür destek ve anlayışa ve tüm İstanbul Teknik Üniversitesi yönetimine şükranlarımı arz ederim. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde ve uluslararası düzeye getirilmesinde Ankara, İstanbul TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarlarından çok yararlanılmıştır. Bu kurum yöneticilerine de katkılarından dolayı saygılarımı arz ederim.

Tez danışmanım Prof. Dr. Çakıl ERK'e, Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ahmet AKAR'a, her türlü yardımı için Anorganik Kimya Anabilim Dalına, çok büyük desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Yeşim HEPUZER ve Aysegül BAŞKAN DÜZ'e, tezimin düzenlenmesinde çok büyük desteğini gördüğüm Alaittin YURDAKUL'a ve tezimin yazılımında yardımcı olan Fatma TUTAR'a, beni manen destekleyen büyüklerime ve aileme teşekkür ederim.

Nisan, 2000

Gönül YAPAR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ŞEMA LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. MAKRO HALKALI ETİLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tarihçesi	3
2.2. Adlandırma	7
2.3. Fiziksel Özellikleri	9
2.4. Kimyasal Özellikleri	11
2.5. Crown Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri	12
2.6. Katyonun Seçiciliğini ve Kompleksin Kararlılığını Etkileyen Parametreler	17
2.6.1. Katyonun Relatif Büyüklüğü ve Ligand Boşluğu	17
2.6.2. Katyonun Tipi ve Yüğü	18
2.6.2.1. Alkali ve Toprak Alkali Katyonlar	18
2.6.3. Donör Atomunun Tipi	19
2.6.4. Donör Atomlarının Sayısı	20
2.6.5. Makrosiklik Halkada Aromatik Türevler	20
2.6.6. Çözücünün Kararlılığı ve Seçiciliğe Etkisi	21
2.7. Crown Eterlerin Kullanım Alanları	21
2.7.1. Çözünürlük ve Kompleks Oluşumu	21
2.7.2. Ekstraksiyon ile Katyon Bağlama	22
2.7.3. Katyon Deaktivasyonu	23
2.7.4. Anyon Aktivasyonu: Faz-Transfer Katalizörü	23
2.7.5. Sensör ve Kontrolör	25
2.7.6. İyon-Membran Dengeleme Araçları	25
2.7.7. Diğer Bazı Uygulamalar	26
3. CROWN ETİER SENTEZİ	27
3.1. Direkt Makro halka Sentezi	27
3.2. Metal-İyon Template Sentezi	28
3.3. Crown Eter Sentezlerinde Genel Yöntemler	30
3.4. Lariat Crown Eter Sentezi	34

4. BAEYER-VİLLİGER OKSİDASYONU	37
4.1. Ketonların Oksidasyonu	38
4.2. Aldehitlerin Oksidasyonu	39
4.3. Reaksiyon Koşullarının Seçimi	40
4.3.1. Peroksitler	40
4.3.2. Çözücü ve Katalizör	40
4.3.3. Sıcaklık ve Zaman	41
5. TEZ KAPSAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	42
5.1. Salisilaldehitten Başlayarak Aromatik Bis(<i>o</i> -formilfenoksi)etilen glikol ve Bis(<i>o</i> -hidroksifenoksi)etilen glikol Podandların Sentezi	44
5.2. Dibenzo[3n]crown-n eter sentezleri	46
5.3. 2-hidroksi-1-naftaldehitten Başlayarak Yapılan Podand Sentezleri	49
5.4. 2-Naftolden Başlayarak Asetil Grubu Taşıyan Podand Sentezleri	51
6. DENEYSEL BÖLÜM	57
6.1. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	57
6.2. Organik Sentezler	57
6.2.1. 1,2-bis(<i>o</i> -formilfenoksi)etan (3a)	57
6.2.2. 1,5-bis(<i>o</i> -formilfenoksi)-3-oksapentan (3b)	58
6.2.3. 1,2-bis(<i>o</i> -hidroksifenoksi)etan (4a)	59
6.2.4. 1,5-bis(<i>o</i> -hidroksifenoksi)-3-oksapentan (4b)	59
6.2.5. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,17,18-hekzahidro-1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadesin (Dibenzo-15-crown-5) (5a)	59
6.2.6. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,12,13,20,21-oktahidro-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadesin (Dibenzo-18-crown-6) (5b)	60
6.2.7. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,12,13,15,16,23,24-dekahidro-1,4,7,10,13,16,19-heptaoksasikloheptakosin (Dibenzo-21-crown-7) (5c)	60
6.2.8. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,12,13,15,16,18,19,26,27-dodekahidro-1,4,7,10,13,16,19,22-oktaoksasiklotetrakosin (Dibenzo-24-crown-8) (5d)	61
6.2.9. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidro-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadesin (Dibenzo-18-crown-6) (5e)	62
6.2.10. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,12,13,20,21,23,24-dekahidro-1,4,7,10,13,16,19-heptaoksasikloheptakosin (Dibenzo-21-crown-7) (5f)	62
6.2.11. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,12,13,15,16,23,24,26,27-dodekahidro-1,4,7,10,13,16,19,22-oktaoksasiklotetrakosin (Dibenzo-24-crown-8) (5g)	63
6.2.12. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,12,13,15,16,18,19,26,27,29,30-tetradekahidro-1,4,7,10,13,16,19,22,25-nonaoksasikloheptakosin (Dibenzo-27-crown-9) (5h)	63
6.2.13. 1,2-bis[2-(1-formil)naftiloksi]etan (7a)	64
6.2.14. 1,5-bis[2-(1-formil)naftiloksi]-3-oksapentan (7b)	64
6.2.15. 2-Naftil asetat (8b)	65
6.2.16. 1-Asetil-2-naftol (8c), 3-Asetil-2-naftol (8d)	65
6.2.17. 1,2-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etan (9a)	66
6.2.18. 1,5-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]-3-oksapentan (9b)	67
6.2.19. 1,2-bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etan (9c)	67

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	68
KAYNAKLAR	71
EKLER	81
ÖZGEÇMİŞ	139



KISALTMALAR

THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
Örn	: Örneğin
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
UV	: Ultraviyole
%	: Yüzde
g	: Gram
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
e.n.	: Erime Noktası
IR	: İnfrared
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
<i>o</i>-	: orto
<i>m</i>-	: meta
<i>p</i>-	: para
<i>t</i>-	: tersiyer
HPLC	: High Performance Liquid Chromathography
Abs	: Absolute

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Crown, kriptand ve bunların benzerlerinin adlandırılması	9
Tablo 2.2. Bazı makro halkalı polieterlerin crown adı ve erime noktası	10
Tablo 2.3. Polieter halka genişliği ve katyonik çap	13
Tablo 5.1. 3a-9c bileşiklerinin yapısal verileri	55



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Lütringhaus'un elde ettiği makro halkalıların genel görünüşü	3
Şekil 2.2. Klasik crown eter adlandırma sistemi	6
Şekil 2.3. a) 18-crown-6'nın kristal formu, b) K^+ ile kompleks oluşturmak için ideal D_{3d} simetrisi	14
Şekil 2.4. Dibenzo-18-crown-6'nın RbNCS ile yaptığı kompleksin x-ışını Yapısı	15
Şekil 2.5. Sandviç tip crown komplekslerinin genel yapısı	15
Şekil 2.6. Benzo-15-crown-5'in Potasyum kompleksinin bis-ligand yapısı	16
Şekil 2.7. Dibenzo-30-crown-10'un potasyum ile katyonik kompleksinin x-ışını yapısı	16
Şekil 2.8. 18-crown-6'nın seçiciliği: 18-crown 6'nın suda metal katyonları ile reaksiyonuna ait log K değerleri, katyon çapının 18-crown-6'ya oranı	17
Şekil. 3.1. Bir donör atomu taşıyan 2- sübstitüe 1,3-bis(bromometil)benzen grubu bulunduran crown eterlerin genel görünümü	34
Şekil A.1. 3a bileşiğine ait IR spektrumu	82
Şekil A.2. 3b bileşiğine ait IR spektrumu	83
Şekil A.3. 3a bileşiğine ait kütle spektrumu	84
Şekil A.4. 3b bileşiğine ait kütle spektrumu	85
Şekil A.5. 3a bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	86
Şekil A.6. 3b bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	87
Şekil A.7. 4a bileşiğine ait IR spektrumu	88
Şekil A.8. 4b bileşiğine ait IR spektrumu	89
Şekil A.9. 4a bileşiğine kütle spektrumu	90
Şekil A.10. 4b bileşiğine ait kütle spektrumu	91
Şekil A.11. 4a bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	92
Şekil A.12. 4b bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	93
Şekil A.13. 5a bileşiğine ait IR spektrumu	94
Şekil A.14. 5a bileşiğine ait kütle spektrumu	95
Şekil A.15. 5a bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	96
Şekil A.16. 5b bileşiğine ait IR spektrumu	97
Şekil A.17. 5b bileşiğine ait kütle spektrumu	98
Şekil A.18. 5b bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	99
Şekil A.19. 5c bileşiğine ait IR spektrumu	100
Şekil A.20. 5c bileşiğine ait kütle spektrumu	101
Şekil A.21. 5c bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	102
Şekil A.22. 5d bileşiğine ait IR spektrumu	103
Şekil A.23. 5d bileşiğine ait kütle spektrumu	104
Şekil A.24. 5d bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	105
Şekil A.25. 5e bileşiğine ait IR spektrumu	106
Şekil A.26. 5e bileşiğine ait kütle spektrumu	107
Şekil A.27. 5e bileşiğine ait 1H NMR spektrumu	108

Şekil A.28.	5e bileşiğine ait ^{13}C spektrumu	109
Şekil A.29.	5f bileşiğine ait IR spektrumu	110
Şekil A.30.	5f bileşiğine ait kütle spektrumu	111
Şekil A.31.	5f bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	112
Şekil A.32.	5g bileşiğine ait IR spektrumu	113
Şekil A.33.	5g bileşiğine ait kütle spektrumu	114
Şekil A.34.	5g bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	115
Şekil A.35.	5h bileşiğine ait IR spektrumu	116
Şekil A.36.	5h bileşiğine ait kütle spektrumu	117
Şekil A.37.	5h bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	118
Şekil A.38.	7a bileşiğine ait IR spektrumu	119
Şekil A.39.	7a bileşiğine ait kütle spektrumu	120
Şekil A.40.	7a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	121
Şekil A.41.	7b bileşiğine ait IR spektrumu	122
Şekil A.42.	7b bileşiğine ait kütle spektrumu	123
Şekil A.43.	7b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	124
Şekil A.44.	8b bileşiğine ait IR spektrumu	125
Şekil A.45.	8c bileşiğine ait IR spektrumu	126
Şekil A.46.	8d bileşiğine ait IR spektrumu	127
Şekil A.47.	8c bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	128
Şekil A.48.	8d bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	129
Şekil A.49.	9a bileşiğine ait IR spektrumu	130
Şekil A.50.	9a bileşiğine ait kütle spektrumu	131
Şekil A.51.	9a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	132
Şekil A.52.	9b bileşiğine ait IR spektrumu	133
Şekil A.53.	9b bileşiğine ait kütle spektrumu	134
Şekil A.54.	9b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	135
Şekil A.55.	9c bileşiğine ait IR spektrumu	136
Şekil A.56.	9c bileşiğine ait kütle spektrumu	137
Şekil A.57.	9c bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	138

ŞEMA LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şema 2.1. (3)'ün katekol ve dihidropiran ile sentezi. (1) kısmen korunmuş katekoldür	6
Şema 3.1. Sübstitüe aza crown eter sentezi	35
Şema 3.2. Sübstitüe oksa crown eter sentezi	36
Şema 4.1. Baeyer-Villiger reaksiyonunun mekanizması	37
Şema 5.1. Klasik yöntemle bis(<i>o</i> -hidroksifenoksi)etilen glikol podand Sentezi	43
Şema 5.2. Bis(<i>o</i> -formilfenoksi)etilen glikol türevlerinin sentezi	45
Şema 5.3. Bis(<i>o</i> -hidroksifenoksi)etilen glikol türevlerinin sentezi	45
Şema 5.4. Yeni yöntemle dibenzo crown eter sentezi	46
Şema 5.5. Bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentezi	50
Şema 5.6. Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol ve bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentez yöntemi	54

SEMBOL LİSTESİ

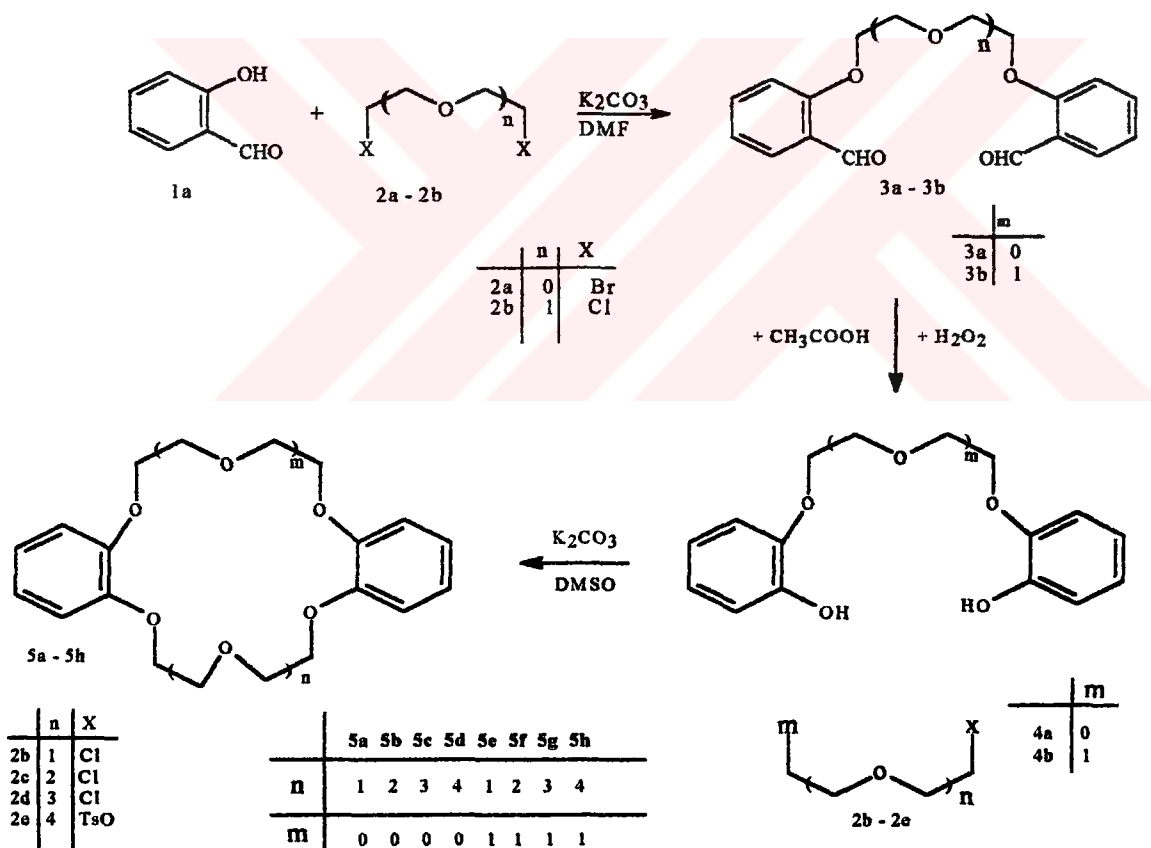
$\text{\AA}$	: Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Santigrat
δ	: Delta
α	: Alfa



DİBENZO[3n]CROWN-n MAKRO HALKALI ETERLERİN YENİ YÖNTEMLE SENTEZİ

ÖZET

Sentez edilmeleri zor ve özel yöntemler gerektirse bile dibenzo[3n]crown-n makro halkalı eterler oldukça tanınmaktadır. Pedersen'in ilk sentezinden beri başlıca 1,2-dihidroksibenzen türevlerinden Williamson eter sentezi ile elde edilmişlerdir. Farklı oranda makro halka-kasyon kompleksleri oluşturdıkları bilinmektedir. Mevcut

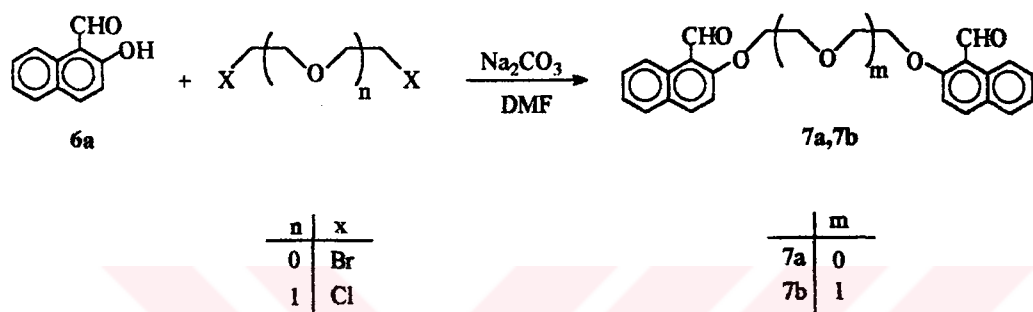


Şema 2. Yeni yöntemle dibenzo crown eter sentezi.

çalışma, iyi bir verimle (DMF veya DMSO)/(Na₂CO₃ veya K₂CO₃) varlığında salisil aldehit ve polietilen glikol dihalojenürlerin reaksiyonuyla dibenzo[3n]crown-n eterler için gerekli olan öncülerinin sentezini vermektedir. Başlangıçta bis(o-formilfenoksi)etilen glikol türevleri sentez edildi. Daha sonra, aldehit

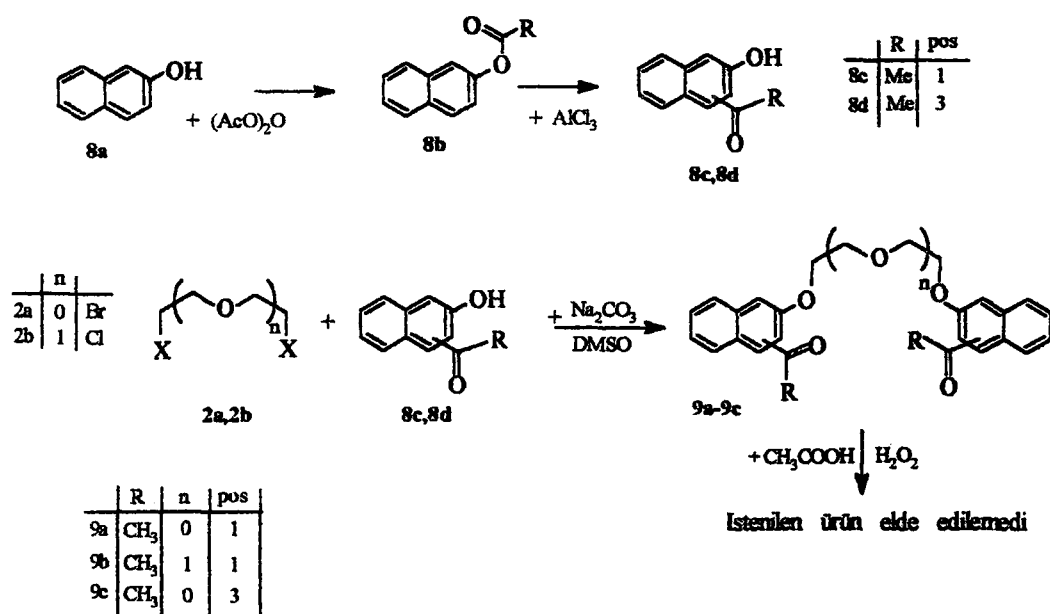
grubu taşıyan bu bileşikler Baeyer-Villiger oksidasyonu kullanılarak bis(*o*-hidroksifenoksi)etilen glikollere çevrildi. Bu yolla elde edilen podand tipi ürünler daha sonra alkali karbonatlar ve DMF veya DMSO varlığında 80-90 °C'de, farklı tipte dibenzo crown eterler oluşturmak için tekrar polietilen glikol dihalojenürlerle reaksiyona sokularak değişik boyutlarda dibenzo[3*n*]crown-*n* (*n*=5-9) makro halkalı eterlerin sentezi gerçekleştirildi (Şema 1).

Literatürde bulunmayan 1,2- yerinden süstitüe nafto crown eterler sentezlemek için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için önce 2-hidroksi-1-naftaldehitten başlayarak, alkali karbonatlar varlığında DMF içinde polietilen glikol dihalojenürlerle bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen bu yeni bileşiklere farklı koşullarda Baeyer-Villiger oksidasyonu uygulandı. Ancak istenen hidroksi bileşikleri ele geçirilemedi (Şema 2).



Şema 2. Yeni asiklik bileşikler bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentez yöntemi.

Bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol podandlara uygulanan Baeyer-Villiger reaksiyonunun istenilen sonucu vermemesi nedeni ile 2-naftolden başlayarak bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol podandların eldesi için çalışmalar yapıldı.



Şema 3. Yeni asiklik bileşikler bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol ve bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentez yöntemi

Daha sonra hidroksil türevlerini elde etmek için bu yeni podand tipi bileşiklere farklı ortamlarda Baeyer-Villiger reaksiyonu uygulandı. Ancak istenen ürünler elde edilemedi (Şema 3).

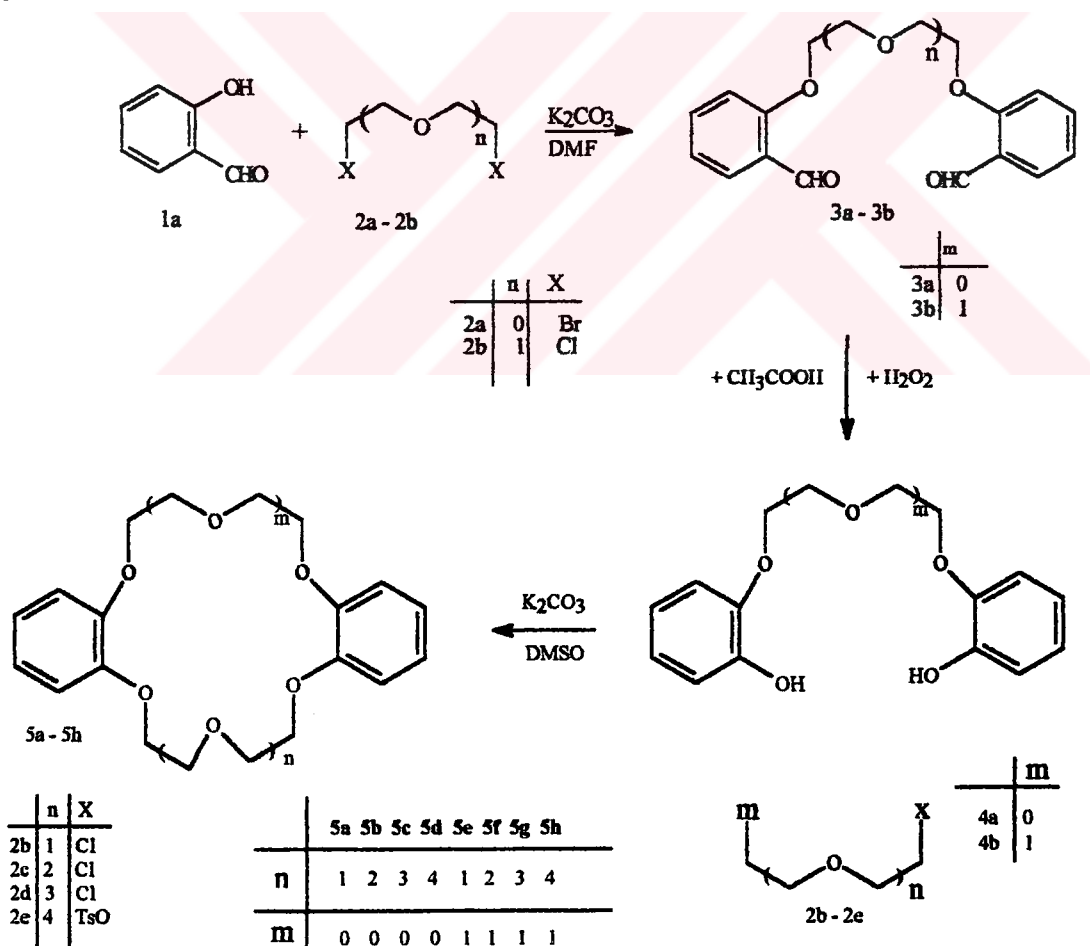
Kolon kromatografisi ile (bazik veya nötral $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ veya CHCl_3) saflaştırılan ürünler, IR spektroskopik metod, elektron impact kütle spektroskopisi, EI, ^1H ve ^{13}C nükleer manyetik rezonans, NMR, ile analiz edilmiştir.



THE SYNTHESIS OF DIBENZO[3n]CROWN-n MACROCYCLIC ETHERS WITH NOVEL METOD

SUMMARY

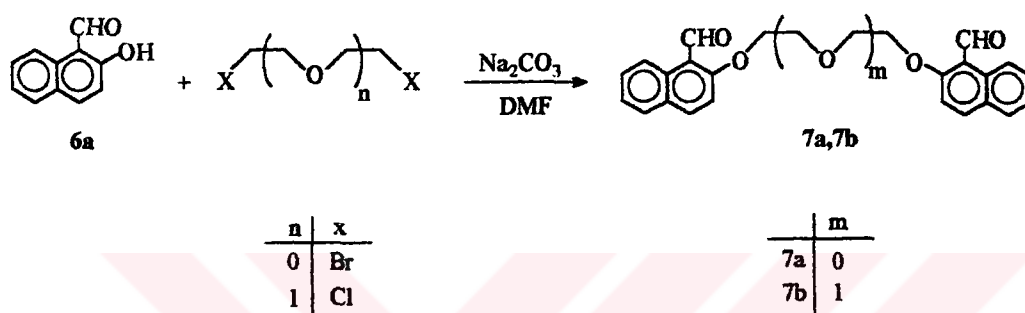
The dibenzo[3n]crown-n macrocycles has been more classical even though they are difficult to synthesis and require particular methods. They have been mostly obtained from the 1,2-dihydroxybenzen derivatives with the Williamson synthesis since they were first prepared by Pedersen. They are recognised to form different ratio macrocycle-cation of complexes. The present work deals with the good yield synthesis of dibenzo[3n]crown-n precursors, reacting with the salicylaldehyde and polyethylene glycol dihalides in the presence of (DMF or DMSO)/(Na₂CO₃ or K₂CO₃). In the beginning, bis(*o*-formylphenoxy)ethylene glycol derivatives were synthesized.



Scheme 1. The synthesis of dibenzo crown ethers with novel method.

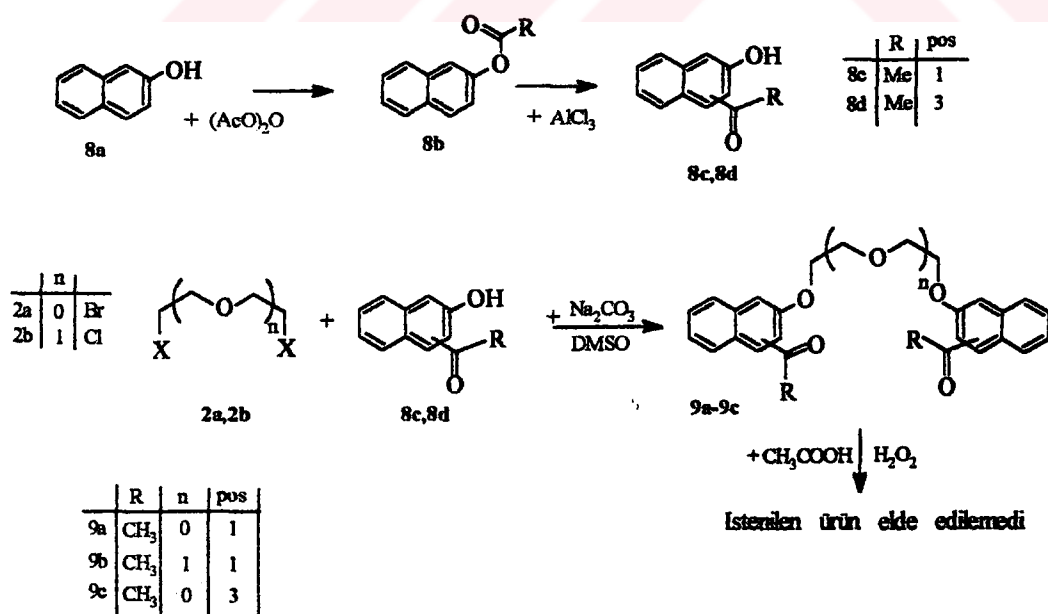
After then, these compounds having formyl groups were converted to bis(o-hydroxyphenoxy)ethylene glycols using Baeyer-Villiger oxidation. The podand type of products obtained by this way were then condensed again with polyethylene glycol dihalides in the presence of alkali carbonates and DMF or DMSO at 80-90 °C to form the different type of dibenzo[3n]crown-n (n=5-9) ethers [Scheme 1].

One of the aims of the work is that the synthesis of naphtho crown ethers substituted in 1,2- positions not existing in the literature. For this purpose firstly, starting from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, bis[2-(1-formyl)naphthyloxy]ethylene glycol podands were synthesised in DMF with the polyethylene glycol dihalides in the presence of alkali carbonates [Scheme 2]. In the different reaction conditions Baeyer-Villiger oxidation was applied to the novel compounds obtained, but desired hydroxy compounds could not be obtained.



Scheme 2. The synthesis method of novel acyclic compounds bis[2-(1-formyl)naphthyloxy]ethylene glycol podands.

To obtain bis[2-(1-acetyl)naphthyloxy]ethylene glycol podands were done attemptions starting from 2-naphthol due to failure of Baeyer-Villiger reaction applied to the bis[2-(1-formyl)naphthyloxy]ethylene glycol podands.



Scheme 3. The synthesis method of novel compounds bis[2-(1-acetyl)naphthyloxy]ethylene glycol and bis[2-(3-acetyl)naphthyloxy]ethylene glycol podands.

Later, Baeyer-Villiger reaction was applied in different reaction conditions to the novel podand type of compounds to obtain hydroxy derivatives, but desired products could not be obtained [Scheme 3].

The reaction products purified with column chromatography (basic or neutral $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ or CHCl_3) were analysed with spectroscopic methods of IR, electron impact mass spectroscopy, EI, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance, NMR.



1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Doğal makro halkalı ligandların yaklaşık 50 yıldır bilinmelerine karşılık anyon ve katyonlar ile bağ yapabilen yapay makro halkalı bileşikler son otuz yıldır elde edilmiş ve incelenmiştir [1].

Makro halkalı polieter, poliamin, politioeter ve bu türdeki bileşikler çok ilginç ve iyonlar ile olağanüstü bağlanma özellikleri göstermektedirler. Bu tip bileşikler iç kısmında elektronegatif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik bir iç oyuk (boşluk), dış kısmında hidrofobik karakterdeki atomlardan meydana gelen esnek bir çerçeveden oluşmaktadır. Değişik katyon ve bazı nötral moleküllerle bağ yapabilme eğilimi gözlenir [1]. Bağ yaparken pek çok defa önemli konformasyonel değişimlere olanak verirler. [2-4].

İyon bağlayıcı moleküllerin organik kimya teknolojisi açısından iki önemli uygulaması bulunmaktadır; 1) faz-transfer katalizörleri, 2) iyon-membran dengeleme araçları. 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 yer tutmaktadır. (Bölüm 2.7)

Yapay iyon bağlayıcılar (reseptör ve iyonofor) temel iki yapıyı esas almaktadır. Bunlardan ilki uzun karbon-karbon-oksijen zincirinden oluşan bileşiklerdir. Bu sınıfa podand grubu denilmektedir. İkincisi ise çalışma konumuz olan taç eter (crown eter) olarak adlandırılan ve 1967 yıllarında ortaya çıkarılmış olan moleküllerdir. Bu moleküller genel olarak halka yapısındaki etilen veya propilen oksit oligomerleridir [1]. Bazı değişik yapılarda halka üzerinde azot, kükürt v.b gibi hetero atomlar da bulunabilmektedir [5,6]. Bu durumda farklı katyonlar ile ilginç etkileşimler ortaya koyarlar [7].

Çalışmanın amacı yeni yöntemler ile dibenzo crown eter sentezlenmesi ve bu alanda yeni organik yöntemlerin kullanılmasıdır. Çalışmamızda 2-hidroksibenzaldehit polietilen glikol dihalojenürler ile reaksiyona sokularak bis(*o*-formilfenoksi)etilen glikol podandları hazırlanmıştır. Daha sonra Baeyer-Villiger oksidasyonu ile bu podandlar bis(*o*-hidroksifenoksi)etilen glikol podandlara çevrilmiştir [8,9]. Elde edilen bu yeni ürünler tekrar alkali metal karbonatlar varlığında polietilen glikol dihalojenürler ile DMF veya DMSO içinde 80-90 °C’de reaksiyona sokularak iyi bir verimle dibenzo crown eterler ele geçmiştir.

1,2- yerinden süstitüe olmuş nafto crownlar elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için çıkış bileşiği olarak önce 2-hidroksi-1-naftaldehit alınarak polietilen glikol dihalojenürlerle metal karbonatlar varlığında DMF içinde reaksiyona sokularak yeni podandlar sentezlenmiştir. Bu podandlar Baeyer-Villiger oksidasyonuna tabi tutulmuş ancak istenen ürün ele geçmemiştir. Daha sonra aynı maksatla çıkış bileşiği olarak 2-naftol alınmıştır. 2-naftol önce 2-naftil asetata, daha sonra ise Fries çevrilmesi ile 1-asetil-2-naftol ve 3-asetil-2-naftole çevrilmiştir [10-12]. Daha sonra bu bileşikler polietilen glikol dihalojenürler ile reaksiyona sokularak yeni podandlar ele geçmiştir. Bu podandlara farklı ortamlarda Baeyer-Villiger reaksiyonu uygulanmıştır [8,9,13]. Ancak istenen ürünler ele geçmemiştir.

Çalışma daha önce yapılan çalışmalara katkı sağlamak için planlanmıştır ve konuları daha ileri götürmektedir [14-17]. Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı yapacağı düşünülmektedir.

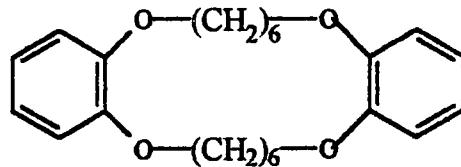
Yapılan bu çalışmalarda sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapısı, Infrared spektrometresi, Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi, Kütle spektrometresi gibi en uygun ve sağlıklı yöntemlerle incelenmiştir.

2. MAKRO HALKALI ETERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Tarihçesi

Halkalı polieterler konusunda yapılan literatür çalışması polieter halkasında dört veya daha fazla oksijen atomu içeren bir kaç tane referansın varlığını ortaya koymuştur. Özellikle makromoleküler kimya geniş halkalı bileşiklerin sentezi konusunda Alman Bilim Adamları önemli ve öncü bir rol oynamışlardır. Almanların halkalı sistemlere karşı ilgileri pek çok önemli gelişmenin doğmasına sebep olmuştur. Özellikle Kekula'nın benzenin halka yapısını farketmesi organik kimyadaki en temel ilerlemelerden biri olarak kabul edilmektedir.

Lüttringhaus halka yapabilen molekülleri sentezlemeye karşı çok ilgiliydi. En azından ilginç ve müstesna özelliklere sahip halka oluşturan bileşikler sentez etmeyi umuyordu. Çalışmaları için seçtiği bileşiklerden birisi rezorsinol molekülüydü (1,3-dihidroksibenzen). Bu molekülü süstitüe diol türevleri ile reaksiyona soktu. Sonuç olarak şekil 2.1'de gösterilen tipe uygun bir kaç yapı izole etti [18]. Buna ilaveten katekol (1,2-dihidroksibenzen) ile de benzer yapılar elde etmiştir [19]

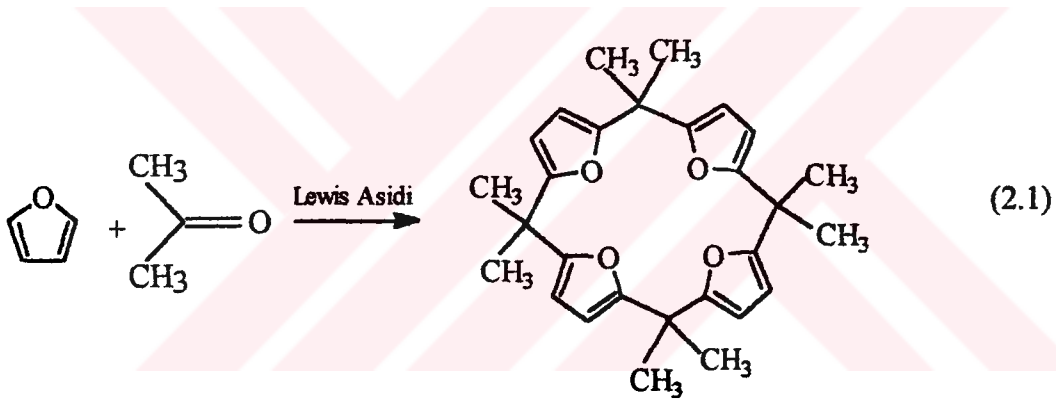


Şekil 2.1. Lüttringhaus'un elde ettiği makro halkalıların genel görünüşü.

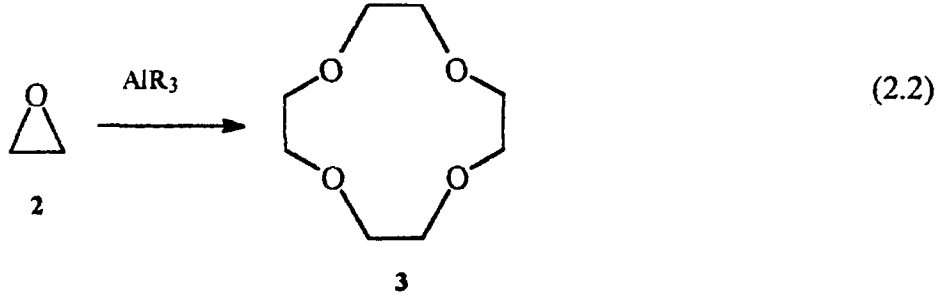
Maalesef Lüttringhaus'un elde ettiği bileşik katyon bağlama özelliği gösterebilmek için yeterli miktarda donör grubundan yoksundu. Sentezin ilginç ve ürünün de çekici olmasına karşın, crown eter ve bunların benzerlerinin istisna yönü olan, diğer türleri yakalama ya da yapılarına dahil etme özelliklerinin keşfedilmesi uzun zaman

alacaktı. Lüttringhaus ayrıca hidrokinon [20], 1,5- ve 2,6-dihidroksinaftalen [21], bunların yanında 4,4'-dihidroksidifenilmetan ve 4,4'-dihidroksidifenil eterden siklik polieterler sentezlemiştir [22]. Adams ve Whithill 1941 yılında hidrokinondan siklik polieter yapmıştır [23].

Ackman, Brown ve Wright Lewis asidi katalizörlüğünde çözeltide aseton ve furanın kondenzasyonu ile siklik bileşik elde etmişlerdir. Oluşan bileşik, elde edilen analitik verilere göre dört su molekülünün ayrılması ile başlangıç maddeleri olan furan ve asetona tekabül ettiği için araştırmacılar bu bileşiğe 'Anhidrotetramer' adını vermişlerdir. Bu bileşik daha sonra 2,2,7,7,12,12,17,17-oktametil-21,22,23,24-tetraoksaquateren olarak adlandırılmıştır (Denklem 2.1). Oldukça yüksek seviyede bir organizasyon sergilemesi ve dört donör atomunun oluşan boşluğun merkezine yönelmesi açısından bu bileşiğin oluşması çok önemlidir [24].



1950'lerin ortasında Stewart, Waddan ve Borrows etilen oksitin siklo oligomerizasyonu için buldukları yöntemin patentini almışlardır (Denklem 2.2). Oksiranın alkil aliminyum çinko ve magnezyum bileşikleriyle muamelesi dioksan ve diğer halkalı bileşikler meydana getirmiştir. Makro halkalı oligomerler arasında en önemlisi etilen oksitin halkalı tetrameridir. Çalışmacılar makrosiklik bileşiğin ilginç özellikleri olduğunu farkettiler, fakat onun potansiyel değerini anlamaya muaffak olamadılar. Bileşiğin yüksek sıcaklık çözücüsü olarak kullanışlı olduğunu ispat etmişlerdir fakat daha fazla çaba harcamamışlardı [24].



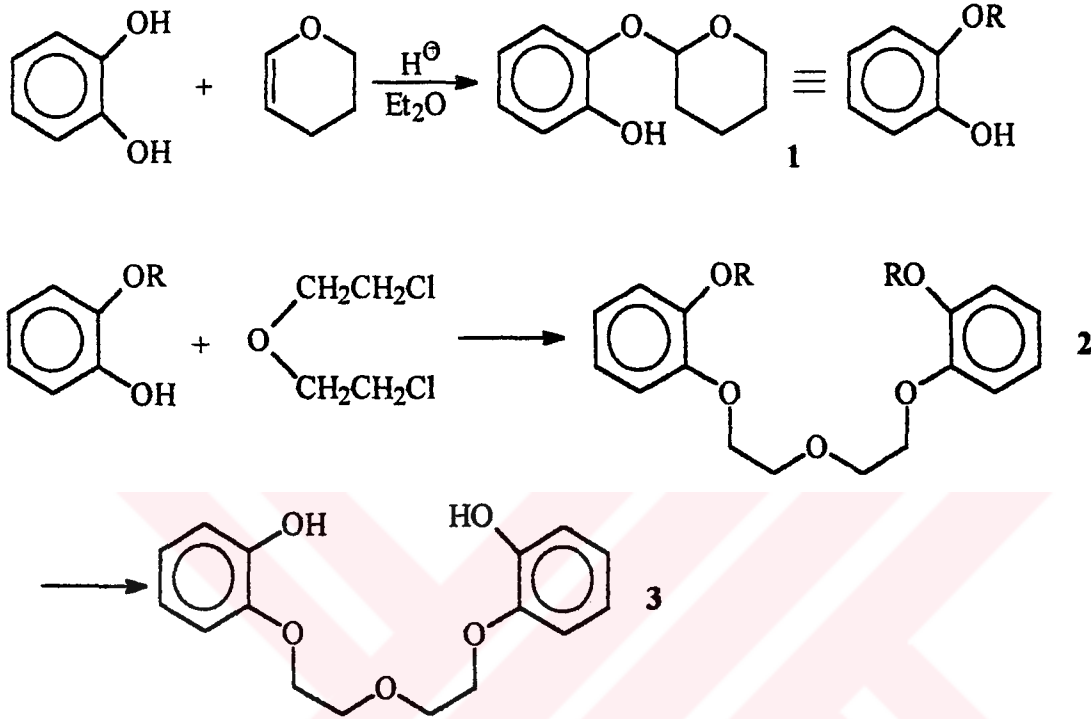
Down, Lewis, Moor ve Wilkonson propilen oksitin siklik tetramerlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmacılar, birkaç tane açık zincirli polieter gibi, propilen oksitin siklik tetramerlerinin çözeltilerde kararlı olmayan kompleks vermek üzere Na^+ ve K^+ 'u çok az çözdüğünü buldular. Siklik tetramer, etilen glikol dimetil etere göre çok daha az etkindi. Lityum, sodyum ve kalsiyumun mavi çözeltiler vererek bozunduğunu bildirdiler [25].

Pedersen'e kadar yapılan çalışmaların hiçbirisinde siklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali elementlerin tuzları ile kararlı bileşikler verdiği bildirilmemiştir. Crown eterlerin bu yeteneğini ilk farkedene Pedersen olmuştur.

Pedersen Nobel ödüllü çalışmasında crown eterlerin keşfi sürecini ayrıntılı bir şekilde anlatmıştır. Pedersen 1940 ve 50'li yıllarda kimyanın pek çok alanı ile ilgili olduğunu belirtmiştir. Meslektaşı Herman Schroeder'in vanadyum koordinasyon kimyasında ilginç bir problem olduğunu belirtmesi Pedersen'in merakını uyandırmış ve başlangıç hedefi olarak vanadyumun oksidasyon ve polimerizasyondaki katalitik aktivitesini idare eden faktörleri öğrenmek için çalışmaya başlamıştır. Pedersen'in bu alandaki çalışması crown eterlerin keşfedilmesine vesile olmuştur.

Pedersen yıllarca petrol ürünleri ve kauçuğun otooksidasyonu ve bunun antioksidantlarla yavaşlatılması üzerinde çalışmıştır. Otooksidasyon büyük ölçüde bakır ve vanadyum gibi nadir elementler tarafından katalize edilmektedir. Bu noktadan hareketle 'metal deaktivatörler' olarak adlandırılan ve metal tuzlarını inaktif çok dişli komplekslere çevirerek katalitik aktivitelerini yok eden bileşikler geliştirmiştir. Bunların ilki olan N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-propandiamin bakır için mükemmel bir deaktivatör olup endüstriyel olarak yıllarca kullanılmıştır.

1960'da koordinasyon kimyasıyla ilgili çalışmalarına geri döndüğünde, iki ve daha çok dişli fenolik ligandların vanadil (VO) grubunun katalitik özellikleri üzerine olan etkisini çalışmaya karar vermiştir. Seçtiği çok dişli ligand ise sentezi aşağıda gösterilen bis[2-(*o*-hidroksifenoksi)etil]eterdi (Şema 2.1).



Şema 2.1. (3)'ün katekol ve dihidropiran ile sentezi. (1) kısmen korunmuş katekoldür.

Pedersen, çalışma ilerledikçe kısmen korunmuş katekol (1)'un yaklaşık % 10 oranında değişmeden kalan katekol ile kirletildiğini ancak sonunda saflaştırma gerekeceği için bu karışımı ikinci basamak için kullanmaya karar verdi. Reaksiyon yukarıda belirtildiği gibi gerçekleştirildi ve çekiciliği olmayan bir ürün karışımı verdi. Saflaştırma için yapılan başlangıç denemeleri çok küçük bir miktarda (yaklaşık % 0,4 verim) beyaz kristal verdi. Bu kristaller ipeksi, fibröz yapıları ve görünüşte hidroksilik çözücülerde çözünmeyen özellikleri ile dikkat çekti. Pedersen doğal merakı nedeni ile tereddüt etmeden bilinmeyen bu madde üzerinde çalışmaya başlamıştır. Pedersen bu madde üzerinde çeşitli analizler yapmıştır. Elde ettiği bu bileşiğin elementel analizine göre ilk önce 2:3-benzo-1,4,7-trioksasiklonon-2-en olduğunu düşünmüş ancak maddenin molekül ağırlığının bunun iki katı olduğunu öğrenince bu maddenin aromatik crown bileşiklerinin ilki ve çok çeşitli yeteneklere

sahip 18 üyeli bir halka olan dibenzo-18-crown-6 olduğunu anlamıştır [26]. İlk crown eterin sentezi bir tesadüf olsa da, bu açıkça basit bir şans olarak tanımlanmamalıdır. Bu neden ile çalışmalarımızda yer alan bileşikler yeni yöntemler ile tarafımızdan sentezlenmiştir.

2.2. Adlandırma

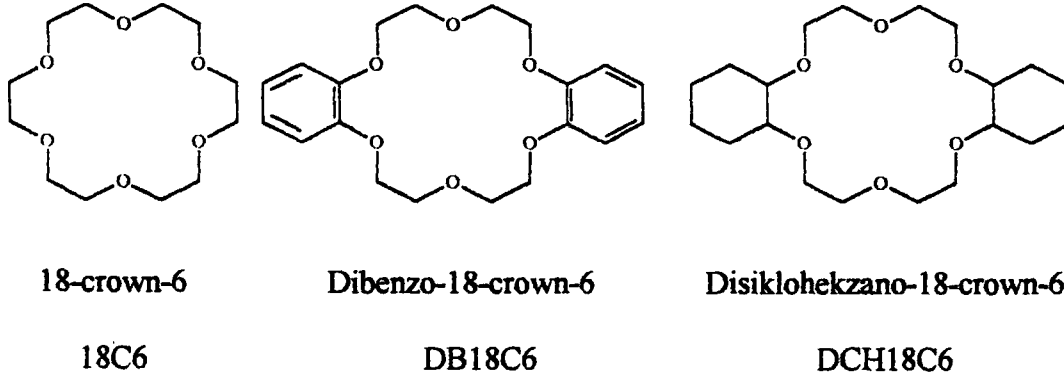
Crown eterlerin IUPAC'a göre yapılan adlandırılmaları çok uzun ve sıklıkla kullanılmaya pek uygun olmadıkları için Pedersen tarafından yapılan adlandırma kullanılmaktadır. Crown eterlerin kolay bir şekilde tanınmasını sağlamak için yapılan adlandırma yine bilimsel bir yaklaşımla yapılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen ilk polieter moleküler modelinin görünüşü ve katyonları bir taç gibi sarma yeteneğinden dolayı dibenzo-18-crown-6 diye adlandırılmış ve diğer halkalı polieterlere de "CROWN" bileşikler denilmiştir. Kısaltılmış adlar bu görüş temel alınarak türetilmiştir [1,26,27].

Buna göre isimlendirme şu sırayı izler; 1) Hidrokarbon halkalarının sayısı ve çeşidi, 2) Polieter halkasındaki toplam atom sayısı, 3) Sınıf adı (crown), 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı.

Hidrokarbon halkasının ve oksijen atomlarının yerleşmesi genellikle mümkün olduğu kadar simetrik, aksi halde "asim" kelimesi kullanılır. 4-*t*-butil sadece butil, 2,3-nafto nafto, 2,3-dekalil ise dekalil olarak kısaltılmıştır [1].

Bu adlandırma sisteminin avantajı, dibenzo-18-crown-6'nın IUPAC'a göre tam olarak yapılan adlandırması olan 2,5,8,15,18,21-hekzaoksatrisiklo[20.4.0.0.^{9,14}] hekzakosa-1(22),9,11,13,25-hekzaen ile karşılaştırıldığında açıkça görülür. Şurası kesindir ki, Pedersen'in crown adlandırma sistemi belli bir tür için, özellikle etilen glikol ünitelerini taşıyan crownlar için kesin bir şekilde kabul edilir. Alttaki şekil en yaygın ve en çok kullanılan crown eterlere örnek olarak verilmiştir [Şekil 2.2]. Bunlar aynı zamanda bulunan ilk crown eterler arasındadır [28].

Pedersen'in önerdiği yardımcı yöntem kullanışlı ve uygun bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Aynı şekilde Lehn kriptandlar için faydalı ve genişletilebilir olan yarı sistematik yardımcı adlandırma sistemi geliştirmiştir [24].



Şekil 2.2. Klasik crown eter adlandırma sistemi

Ancak pratik bir sorun olarak, çok karmaşık yapılar bu basit adlandırma sistemine karşı direnmiştir. Basitleştirilmiş hal için bazı öneriler yapılmıştır, ancak bunlar yine de yarı sistematik adlandırma sistemiydi [24].

Wögtle ve Weber bu sorunu farkettiler. Ligand tipini ve kompleksi ayırt etmek için bir sistem önerdiler. Bu adlandırma sistemi Lehn'in terminolojisine dayanır. Lehn kendisinin bulmuş olduğu üç boyutlu ligandları kriptand, bunların kompleksini de kriptat olarak adlandırmıştır. Wögtle ve Weber crown eterleri koronand, bunların komplekslerini de koronat olarak adlandırdılar. Halkalı olmayanlar dışındaki tüm crownlar bu şekilde adlandırılmıştır. Halkalı olmayan crownlar ise açık zincirli crown eter olarak adlandırılabilir. Ancak bu hantal bir terminolojidir. Bunun yerine podand kelimesi önerilmiş, bu tip yapıların komplekslerine de podat denilmiştir. Bu adlandırma sistemi tablo 2.1. de gösterildiği gibi genişletilmiştir. Lehn tarafından önerilen kriptand-kriptat adlandırması yaygın olarak kullanılmaktadır. Genişletilmiş kurallar podand, sfirand, kavirand ve karserandlar için de benimsenmiştir. Sistem bazı durumlarda kullanılmasına karşın, crown eterlerin adlandırılması için pek popüler olmadığını göstermiştir. Crown eterler için olan bu popülerite kaybının nedeni, sistem önerilmeden önce en basit crown yapılarının çoğunun biliniyor olması gerçeğine bağlı olabilir. Geliştirilen yeni yapısal tipler gibi, crown eterler 'koronand' ismine kesin olarak uymazlar. Yine de koronand terimi cinse ait moleküler türlerin tartışılmasında kullanmak için uygun bir kelimedir [24].

Bazı bileşikler ise uygun olmayışı ve yanlışlığa rağmen, hala kendilerini bulan bilim adamları tarafından yapılan isimlendirme ile geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Buna

en iyi bir örnek ise disikloheksano-18-crown-6'dır. Pedersen bu bileşiği dibenzo-18-crown-6'nın hidrojenasyonu ile izomer karışımı olarak ilk önce elde etmiştir ve bunu 'disikloheksil-18-crown-6' olarak adlandırmıştır. Önerilen isim ise dibenzoya analog olarak 'disikloheksano' dur [24].

Tablo 2.1. Crown, kriptand ve bunların benzerlerinin adlandırılması

Serbest Ligand	Kompleks	Ligand için diğer isim
Podand	Podat	Glim, Polietilen glikol
Koronand	Koronat	Crown eter
Podando-Koronand	Podando-Koronat	Lariat eter
Kriptand	Kriptat	
Sfirand	Sfirat	
Kavitand	Kavitat	
Karserand	Karserat	

2.3. Fiziksel Özellikleri

Aromatik yan grup içeren makro halkalı eterler renksiz kristal bileşiklerdir. Bir makro halkalı eterde benzen grubunun sayısı arttıkça erime noktası yükselir (Tablo 2.2). Özellikle birden fazla benzen grubu içerenler oda sıcaklığında suda çok az çözünür, alkolde ve diğer yaygın çözücülerde az çözünür. Metilen klorür ve kloroformda ise çok çözünürler [1,26,27].

Doymuş polieterler renksiz, viskoz sıvı ya da düşük erime noktalı katılardır. Bunlar aromatik eşdeğerlerine göre bütün çözücülerde çok daha fazla çözünür. Çoğu petrol eterinde bile çözünür [1,26,27] ve hatta su da bile farkedilir derecede çözünürlük gösterir [27].

Doymuş polieterler renksiz, viskoz sıvı ya da düşük erime noktalı katılardır. Bunlar aromatik eşdeğerlerine göre bütün çözücülerde çok daha fazla çözünür. Çoğu petrol

eterinde bile çözünür [1,26,27] ve hatta su da bile farkedilir derecede çözünürlük gösterir [27].

Tablo 2.2. Bazı makro halkalı polieterlerin crown adı ve erime noktası (°C)

Crown adı	Erime noktası (°C)
Benzo-15-crown-15	79-79.5
Dibenzo-15-crown-5	113.5 - 115
18-crown-6	39 - 40
Benzo-18-crown-6	43 - 44
Dibenzo-18-crown-6	164
Dibenzo-24-crown-8	113-114
Tribenzo-18-crown-6	190-192
Tetrabenzo-24-crown-8	150-152

Doymuş polieterler renksiz, viskoz sıvı ya da düşük erime noktalı katılardır. Bunlar aromatik eşdeğerlerine göre bütün çözücülerde çok daha fazla çözünür. Çoğu petrol eterinde bile çözünür [1,26,27] ve hatta su da bile farkedilir derecede çözünürlük gösterir [27].

Makro halkalı polieterler termal kararlılık gösterir. Örneğin; dibenzo-18-crown-6 380 °C’de destillenebilir, fakat yüksek sıcaklıklarda hava oksijeninden korunması gerekir [27]. Doymuş olanlar da termal kararlılık gösterir. Ancak bunların da aromatik olanlar gibi yüksek sıcaklıkta hava oksijeninden korunması gerekir [26].

Doymuş makro halkalı polieterlerin 220 nm’nin üzerinde absorpsiyonu yoktur[1,27]. Aromatik olanların ise metanolde 275 nm civarında maksimum absorpsiyonları vardır. Bu değer katekol ve eterleri için maksimum absorpsiyon değeridir [1,26,27].

Yaklaşık 1100 cm⁻¹ deki eterler için karakteristik IR bandı doymuş makro halkalı eterlerde de görülür, aromatik olanlarda ise buna ilaveten 1230cm⁻¹’de bir band görülür (aromatik-alifatik eter) [27].

Doymuş makro halkalı polieterler, aromatik bileşiklerin rutenyum katalizörü üzerinden katalitik hidrojenasyonu ile kolaylıkla elde edilirler. Bunlardan iki veya daha fazla sikloheksan halkası taşıyanlar köprü-bağı izomerisi gösterirler [1,26,27], örneğin; perhidrodibenzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6'nın katalitik hidrojenasyonu ile elde edilir ve iki izomer verir. Bu iki izomer kromatografi ile ayrılabilirler [29].

2.4. Kimyasal Özellikleri

Makro halkalı Polieterler, eterlere özgü özellikleri gösterirler. Aromatik crown eterler aromatik bileşiklere has elektrofilik reaksiyonları verirler. Dibenzo-18-crown-6 suda 273.5 nm ve bundan açık bir şekilde ayrılan ikinci bir omuz pikini 279 nm'de verir. UV eğrisinin şekli hidroklorik asit ya da kompleks yapabilen bir tuz ilavesiyle değişmez. Dibenzo-18-crown-6'nın konsantre sülfirik asit içindeki UV spektrumu ise 277 nm'den 284 nm'ye genişleyen, ekstinksiyon katsayısı ise daha uzun dalga boyuna kayan ve 8100' den 7900'e azalan körleşmiş tip hassas olmayan bir spektrum verir. Eğrinin şekli sodyum sülfat ilavesiyle değişmez. Dibenzo-18-crown-6 konsantre sülfirik asit tarafından sülfalandığı için, absorpsiyondaki değişiklik kısmen süstitüsyondan dolayı olabilir [1]. Aromatik crown bileşikler anisol veya veratrol gibi halojenlenebilir, nitrolanabilir [27] veya asidik ortamda *p*-formaldehit ile kondenzasyon ürünü olan polieter halkaları içeren formaldehit reçineleri elde edilebilir [26,27]. Eterlerin parçalanmasına yol açan reaksiyonlarla bozunurlar. Daha önce de belirtildiği gibi doymuş makro halkalı polieterlerin, aromatik türevleri rutenyum katalizörlüğünde hidrojenlenerek kolaylıkla elde edilirler. Aromatik yan grup içeren makro halkalı crown eterler Friedel-Crafts açillendirme reaksiyonu verebilirler. Elde edilen süstitüe açıl benzo crown eterler NaBH₄ ile indirgenerek α -hidroksi alkil benzo crown eterler elde edilebilir [30].

2.5. Crown Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri

Makro halkalı polieterlerin en önemli özellikleri tuzlarla ve diğer belli bazı bileşiklerle kompleks oluşturma özellikleridir. Özellikle alkali ve toprak alkali metallerle, bunun yanında amonyum iyonu ve diğerleriyle kararlı kristal kompleksleri ve kompleks çözeltileri oluşturur [1,26,27,31,32]. Komplekslerinin kesin erime noktalarının oluşu, direkt metotla hazırlanmaları karekteristiktir [1,29,31,32]. Kristal komplekslerinin hazırlanması genel olarak aşağıdaki metotlarla yapılır [1,31].

- 1) Değişik oranda polieter ve tuz karıştırılarak ısıtılır, çözücü kullanılmaz.
- 2) Değişik oranda polieter ve tuz uygun bir çözücüde çözülür, çözücü buharlaştırma ile (genellikle vakum altında) uzaklaştırılır.
- 3) Farklı oranda polieter ve tuz minumum miktarda sıcak çözücüde çözülür, süzülür, oda sıcaklığında bırakılır. kristaller soğuyarak veya çözücü kaybıyla (asla kuruluğa kadar değil) çöker, süzülür soğuk çözücüyle yıkanır, kurutulur.
- 4) Değişik oranda polieter ve tuz genellikle tuzu iyi çözen bir çözücüde ısıtılır, oluşan bulanık çözelti 5-10 dakika karıştırılır, oluşan kristaller soğuduktan sonra 3 nolu metotdaki gibi ele geçirilir.
- 5) Suyla karışmayan bir çözücüde çözülmüş olan polieter, suda çözülmüş tuzla karıştırılır. Her iki çözeltide de orjinal bileşiklerden daha az çözünen kompleks kristal halde ayrılır.

Genel olarak, doymuş makro halkalı polieterlerin kompleksleri aprotik çözücülerde çözünür. Ancak tuz komplekslerinin çoğu doymuş alifatik hidrokarbonlarda çözünmez. Aromatik, halojene ve nitrohidrokarbonlar, nitriller, amidler ve dimetil sülfoksit kompleksler için çok daha iyi çözücülerdir [1]. Buna rağmen, potasyum tuzlarının hepsi, en iyi aprotik çözücülerde bile çözünmez. Potasyum karbonat, asetat, nitrat, fosfat ve florit gibi yüksek örgü enerjisine sahip tuzlar aprotik çözücülerde kompleks oluşturmazlar [1,33]. Bu tuzlar alkollü veya protik çözeltilerde kompleks oluşturabilirler ancak bu kompleksler katı olarak ele geçirilemez [1,27,33]. Çünkü kompleks yapmamış komponentlerden birisi, çözelti konsantre hale getirildiğinde çöker [33].

Kompleksler, yüksek dielektrik sabitine sahip organik çözücülerde çok çözünme eğilimindedir. Ancak saf kompleksler genelde suda bozunur. Bozunma hızı ve genişliği, su ve sıcaklığın oranına bağlıdır. [1,26,33]

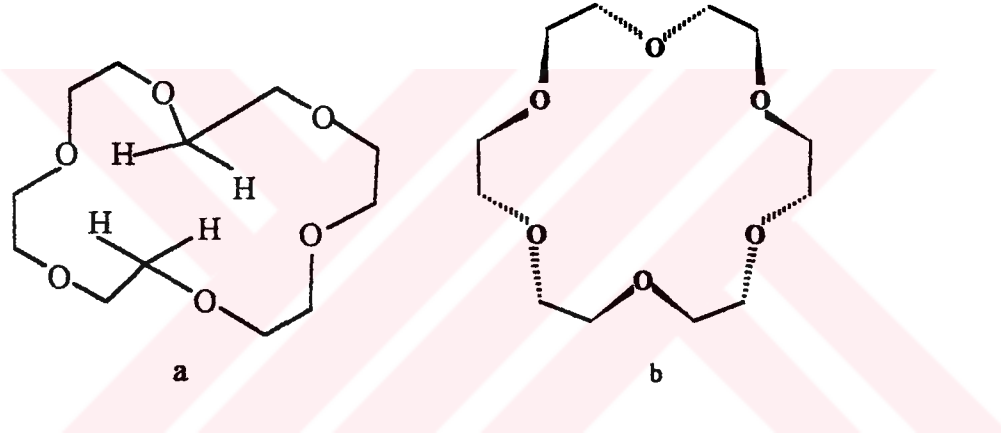
Makro halkalı polieter ve tuz arasındaki kompleks oluşumu için üç kriter kullanılır [26]; 1) Komplekslerin kristal olarak izolasyonu, 2) Aromatik bileşiklerin U.V. spektrumunda karakteristik değişiklik, 3) Polieter ve tuzun farklı çözücülerdeki çözünürlüğünün değişmesi.

Kompleksleşme, halka üzerindeki oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile merkezi metal iyonları arasındaki elektrostatik iyon-dipol çekimi sonucu oluşur. Oluşan kompleksin kararlılığı ve oluşma stokiyometrisi büyük ölçüde halka boşluğu ile metal iyonunun bağlı büyüklüğü ile orantılıdır [1]. Eğer metalin iyonik çapı halkaya tam uyacak büyüklükte ise 1:1 sitokiyometrisine sahip kompleksler meydana gelir. Eğer polieter halka boşluğu metalin iyonik çapından küçükse 1:2 veya 2:3 metal-ligand kompleksleri meydana gelir. Bu tip yapılara genel olarak sandviç kompleksler denir [31]. Polieter boşluğu metale göre çok büyükse bunun sonucunda tamamlanmamış bir kompleksleşme olur ve 2:1 ve 1:1 metal-ligand kararlı kompleksleri oluşur [24,33]. Tablo 2.3. de bazı polieterlerin halka genişliği ve metal iyonlarının iyonik çapı verilmiştir.

Tablo 2.3. Polieter halka genişliği ve katyonik çap

Polieter halkası	Boşluk çapı (Å°)	İyon	İyonik çapı (Å°)
14-Cr-4	1.2-1.5	Li ⁺	1.36
15-Cr-5	1.7-2.2	Na ⁺	1.94
18-Cr-6	2.6-3.2	K ⁺	2.66
21-Cr-7	3.4-4.3	Rb ⁺	2.94
		Cs ⁺	3.34
		Ag ⁺	2.52
		Ba ⁺²	2.68

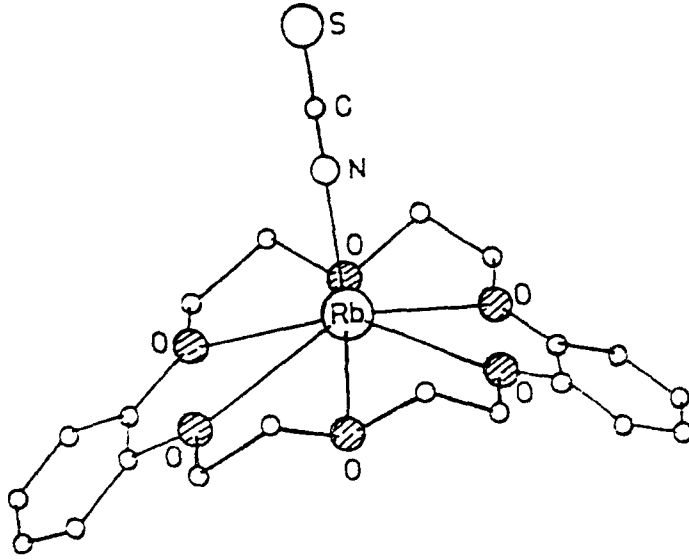
Kompleks yapmamış 18-Crown-6'nın kristal yapısı bu tip ligandlarda önemli bir örnek teşkil eder. Serbest ligandda halka boşluğu içeri doğru yönelmiş olan metilen grupları tarafından doldurulur (Şekil 2.3. a) [35]. Serbest ligand K^+ ile etkileştiğinde kompleks oluşturmak için ideal olan D_{3d} simetrisine konformasyonel olarak yeniden organize olur (Şekil 2.3. b) [36]. Rubidyum tiyosiyanatta ise daha geniş olan Rubidyum iyonu merkezden 1.2 Å uzaklaşmıştır, C-C uzaklığı belkide geniş iç hareketten dolayı K^+ kompleksinden daha kısadır, Rb—O bağ uzaklığı K^+ kompleksinden daha uzundur [37]. Daha geniş iyonik çapa sahip olan CsSCN'nin 18-crown-6 ile yaptığı kompleksin konformasyonu gerçekte Rubidyum kompleksinden pek ayırt edilemez. Cs^+ ortalama halka düzleminden 1.44 Å uzaklıktadır, $Cs^+—O$ bağ mesafesi Rb kompleksinden daha uzundur [38].



Şekil 2.3. a) 18-Cr-6'nın kristal formu, b) K^+ ile kompleks oluşturmak için ideal D_{3d} simetrisi.

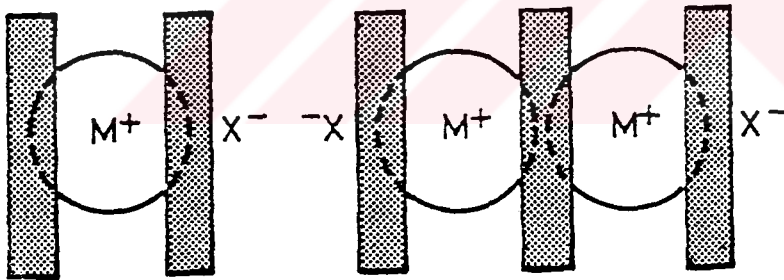
Dibenzo-18-Crown-6 ve disikloheksano-18-crown-6'da olduğu gibi serbest crown eter ligandlarında bir metilen grubunun içeri doğru dönmesi karakteristiktir [39]. 18-crown-6'nın iyonik çapı kendi halka boşluğuna göre daha küçük olan Na^+ iyonu ile yaptığı komplekste, ligand Na^+ iyonu etrafında biraz kıvrılmıştır. Oluşan yapı kısmen distorsiyona uğramış pentagonal bipiramiddir. [40].

Benzo grubu içeren polieterlerin metallerle yaptığı komplekslere baktığımızda, bunların süstitüe olmayan analoglarına eşit stokiyometride metal:ligand kompleksleri oluşturduğunu görürüz. 1:1 metal-ligand kompleksleşmesine örnek olarak dibenzo-18-crown-6'nın RbNCS ile yaptığı kompleksi verebiliriz (Şekil 2.4).



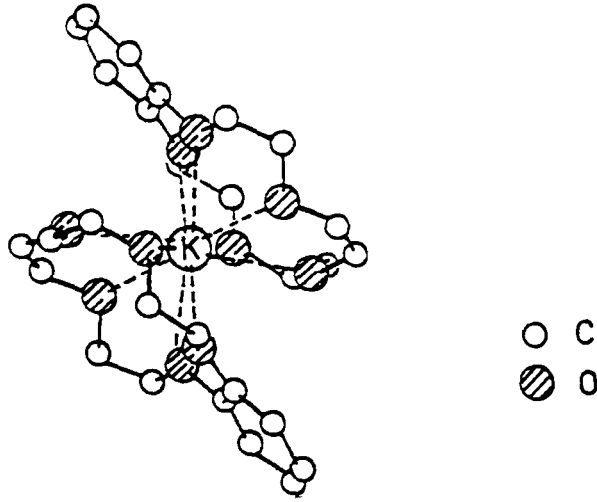
Şekil 2.4. Dibenzo-18-crown-6'nın RbNCS ile yaptığı kompleksin x-ışını yapısı.

Eğer katyon çapı, polieterin halka boşluğundan çok büyükse, 1:2 veya 2:3 stokiyometrisine sahip sandviç tip kompleksler oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 2.5).



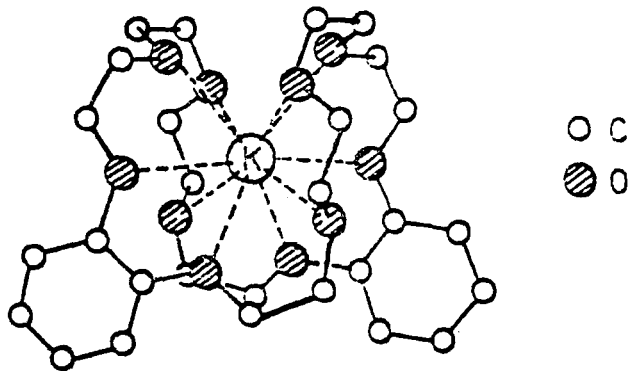
Şekil 2.5 Sandviç tip crown komplekslerinin genel yapısı

Bu tip kompleksleşmeye tipik bir örnek benzo-15-crown-5'in KI ile yaptığı 1:2 metal-ligand kompleksidir. K^+ iyonu sandviç kompleksin simetri merkezinde yerleşir, böyleki iki ligand molekülünün on oksijen donorü pentagonal anti-prizmatik koordinasyon geometrisi temin eder (Şekil 2.6). Kompleks yapmış katyon ile I^- anyonu arasında bir etkileşme yoktur [41].



Şekil 2.6. Benzo-15-crown-5'in potasyum kompleksinin bis-ligand yapısı

Polieter halka boşluğu, metal iyonunun çapından çok büyük olabilir. Böyle bir durumda, normalde crown eter kendi kendine tamamiyle metal iyonun çevresine sarılır (oksijen atomlarının bazısı koordine olmadan). Alternatif olarak, özel durumlarda, crown eter kendi boşluğunda iki metal iyonu ile koordine olabilir. Sarılmış 1:1 metal ligand kompleksine örnek olarak dibenzo -30-crown-10'un KI ile yaptığı kompleksi verebiliriz (Şekil 2.7). Kompleksleşmede ligand düz değildir ve K^+ iyonu çevresinde bükülür, öyle ki on oksijen donörünün tümü koordine olur, iyodid iyonu ise koordine olmadan kalır [42] . Aynı konformasyonal düzenlenme bu ligandın RbSCN [43] kompleksinde de gözlenmiştir.



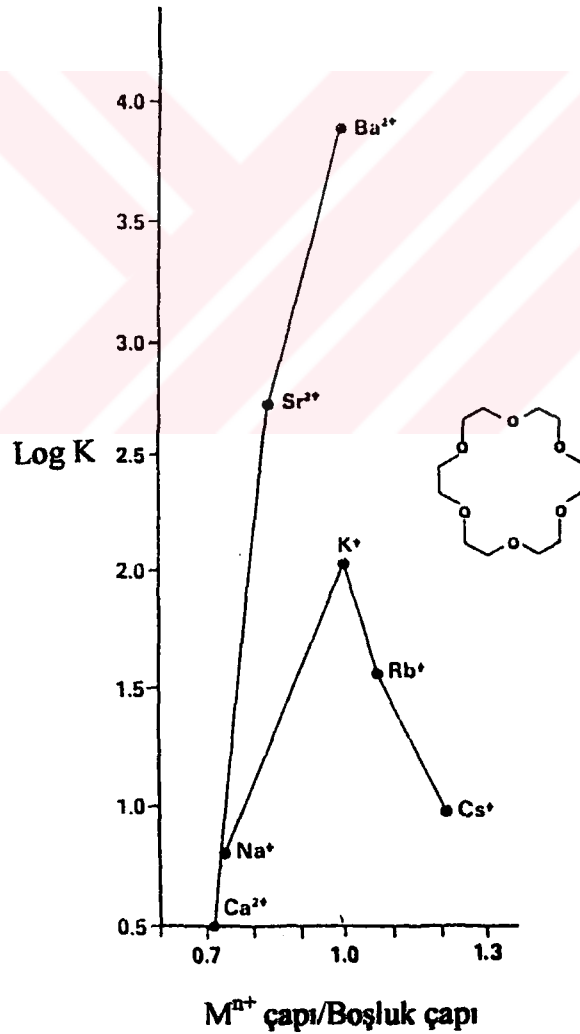
Şekil 2.7 Dibenzo-30-crown-10'un potasyum ile katyonik kompleksinin x-ışını yapısı.

2.6. Katyonun Seçiciliğini ve Kompleksin Kararlılığını Etkileyen Parametreler

2.6.1. Katyonun Relatif Büyüklüğü ve Ligand Boşluğu

Crown eterler, iyonik kristal yarı çapları halkanın kompleksleşmeye bağlı olarak oluşan boşluğuna en uygun olan metal iyonları ile kararlı kompleksler yapar [1].

Büyüklük ilişkileri dikkate alındığında ligand ile katyon arasındaki bağ enerjileri bütün donör grupların katılımı ile en büyük olacaktır. Makrosiklik halka çok büyük olursa metal iyonu boşlukta barınamaz. Eğer halka çok küçükse metal iyonu boşluğa giremeyecektir. Şekil 2.8’de 18-crown-6 için kararlılık sabitlerinin katyonun boşluk yapısına oranı ile değişimi verilmiştir [24,34,44-46].



Şekil 2.8. 18-crown-6’nın seçiciliği: 18-crown-6’nın suda metal katyonları ile reaksiyonuna ait log K değerleri, katyon çapının 18-crown-6’ya oranı

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi 18-crown-6’nın alkali ve toprak alkali metalleri ile yaptığı komplekslerde maksimum kararlılık yaklaşık belli bir metal iyonu boşluk çapı oranında meydana gelmektedir. Görülmektedir ki, bu seriler içinde halka boşluğuna tam olarak uyan büyüklükteki katyonlar K^+ ve Ba^{2+} ’dır. Diğer katyonlar, örneğin Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} ve Pb^{2+} bu kurala uygunluk gösterir [47].

Dibenzo-27-crown-9 hariç daha büyük crown eterler takdirinde Na^+ iyonu diğer iyonlara göre daha az kuvvetli kompleksler yapar. Daha büyük iyonların daha büyük ligandlara yönelerek bağlanması beklendiği gibi görülmez. Dibenzo-27-crown-9 ve dibenzo-30-crown-10 bileşiklerinin en kuvvetli kompleksleri K^+ ve Rb^+ ile oluşur. Bu sonuçlar, 21-crown-7’nin boşluğunun Cs^+ iyonunu içine alabilecek kadar geniş olduğu dikkate alındığında beklenmeyen sonuçlar değildir. Bundan dolayı 18-crown-6’dan büyük olan ve alkali ve toprak alkali serilerindeki katyonlar için, geniş çaplı crownlar için boşluk büyüklüğü, seçiciliğin ve diğer faktörlerin belirlenmesinde artan öneme sahip olmaktadır. Diğer taraftan 15-crown-5 Na^+ iyonunu bile içine alamayacak kadar küçüktür. Sonuç olarak halkalı polieterlerin seçiciliğinin boşluk büyüklüğü ile bağıntısı 18-crown-6 ve 21-crown-7 ve bunların süstitüe analogları ile sınırlıdır. Genel olarak küçük makro halkalar küçük katyonları, büyük olanlara göre boşluklarına daha iyi alırlar. Bununla beraber bu genellemeye karşı kısıtlayıcı etkenler göz ardı edilmemelidir [44].

Makro halkaya katyonun bağlanması, sadece oluşan rijit boşluğa katyonun yerleşmesi şeklinde düşünemeyiz. Küçük olan 15-crown-5 halkası bile donör gruplarının uzaydaki oryantasyonuna bağlı olarak oldukça bükülebilirdir. Daha büyük ligandlar öylesine serbest hareket ederler ki hiç boşluk içermeyen yapıya dönerler. 15-crown-5 ise ikili kompleksler oluşturabilir [44,45].

2.6.2. Katyonun Tipi ve Yüğü

2.6.2.1. Alkali ve Toprak Alkali Katyonlar

Alkali ve Toprak alkali metal iyonlarının doğada makro halkalı ligandlara bağlanmasının elektrostatik olduğu düşünülebilir. Bazik ligand gruplar, küresel bir pozitif yükün çevresinde uygun şekilde dağılıma eğilimi gösterirler. Koordinasyon

sayısı ve geometrisindeki çeşitlilik bu yüzden mümkündür, Örn: K^+ , bis-benzo-15-crown-5 kompleksinde 10 koordinasyonlu, 18-crown-6 kompleksinde 6 koordinasyonlu, dibenzo-24-crown-8 kompleksinde 8 koordinasyonlu, dibenzo-27-crown-9 kompleksinde 9 koordinasyonlu, dibenzo-30-crown-10 kompleksinde 10 koordinasyonludur. Alkali ve toprak alkali metal katyonları stereokimyasal koşullara çok ihtiyaç duymazlar. Önemli olan elektron açısından bazik bir çevredir [44,45].

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklüğü kompleksleşme karakterlerini etkilemede öncelikle önemlidir. Li^+ gibi daha küçük olan iyonlar, Cs^+ gibi daha büyük iyonlara göre daha kuvvetle tutulurlar ve ayrılma aşamasında dikkate değer ölçüde daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Diğer taraftan daha büyük katyonlar küçük olanlar gibi ligandları çekemez. Bu iki etki ΔH değerinin ve katyonların komplekslerinin kararlılığının spektrumun iki ucunda belli olmasının nedeni olur. Bu yüzden Na^+ ve Ba^{2+} gibi orta büyüklükteki katyonların pikleri daha büyük ve daha küçük olanlara göre daha şiddetlidir. Büyük iyonlar takdirinde, dipozitif iyonlar aynı büyüklükteki monopozitif iyonlara göre daha büyük kararlılık sabitlerine sahiptir. Küçük iyonlarda ise bu durumun tersi olur. Örn.; 18-crown-6 Na^+ 'yı yaklaşık aynı büyüklükteki Ca^{2+} 'ya tercih eder [47,48]. Toprak alkali seçiciliğinden faydalanarak ve disiklohekzano-18-crown-6 kullanılarak ^{40}Ca ve ^{44}Ca ayrılabilmiştir [44].

2.6.3. Donör Atomunun Tipi

Bir crown eter halkasındaki bir eter oksijeninin azot ile süstitüsüyonu, ligandın alkali ve toprak alkali metal iyonları için ilgisini azaltırken aynı büyüklükteki geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığında çok az bir artışa neden olur, Örn: Ag^+ [48]. Oksijen yerine sülfür geçmesi ise daha büyük bir değişmeye neden olur [49]. 18-crown-6'daki bir oksijenin piridinin bir azotu ile yer değiştirmesi, ligandın *t*-butil amonyum iyonuna bağlanma gücünü iki katına çıkarır. Aromatik furan oksijenleri düşük bazik özelliklerinden dolayı zayıf bağlanmaya neden olur [44].

2.6.4. Donör Atomlarının Sayısı

Halka büyüklüğünü değiştirmeden, halkada bulunan donör atomlarının sayıları değiştirilerek bazı yeni çalışmalar yapılmıştır. Örn: 18-crown-5'in *t*-butil amonyum iyonunu 18-crown-6'dan daha zayıf tuttuğu Cram tarafından ortaya konmuştur [44]. Lewis bazik donör grubu taşıyan lariat crown eterlerde, donör atomu metalle aksiyal etkileşim yapabilecek şekilde oryente olduğunda, oluşan kompleksin kararlılığının kısmen arttığı görülmüştür [50].

2.6.5. Makrosiklik Halkada Aromatik Türevler

18-crown-6 halkasına benzen halkasının eklenmesinin ligandın seçiciliğini değiştirdiği gözlenmiştir. 18-crown-6'nın metanolde Ba^{2+} ile kompleksleşmesinin oluşma sabiti K^+ kompleksinin oluşma sabitinden daha büyüktür. Diğer taraftan dibenzo-18-crown-6'ya K^+ 'nın bağlanması Ba^{2+} 'nın bağlanmasından daha kolaydır. Aromatik süstitüentlerden dolayı olan bu değişiklik, katyonun çözücünden izole edilmesine yol açan ligand hacimliliğinin bazı kombinasyonlarına atfedilebilir. Ayrıca teorik olarak, liganda rijitlik veren benzo gruplarının elektron çekici gücü oksijen atomlarının elektron verme yeteneğini azaltır ve böylece metal-ligand etkileşme gücünde azalmaya neden olur [44,45].

En büyük süstitüent etkisi büyük katyonlarda görülür. Bu da katyonların liganddaki bütün bağ yapıcı atomlar tarafından etkilenmesi gerçeğine dayanır. Oysa ki küçük katyonlar ligand üzerinde en bazik bölgeyi seçerek süstitüent etkisini en aza indirgeyebilirler [45].

Crown eterlerde benzo gruplarının yerine siklohekza gruplarının bağlanması kompleksin kararlılığı ve seçiciliği üzerine daha az etki eder. Bunun nedeni alifatik süstitüent içeren ligandın daha bükülebilir olması ve özelliğinin süstitüent içermeyen makro halkaya daha yakın olmasıdır [44,45]. Dibenzo-18-crown-6'nın dinitro türevinin Na^+ için ilgisinin DMF'deki süstitüent içermeyen ligandla karşılaştırıldığında daha az olduğu gözlenmiştir. Bu $-NO_2$ 'nin elektron çekici karakterine bağlanabilir. Oksijen donörlerinin elektronları delokalize olur ve ilgi azalır. $-NH_2$ süstitüenti ise kompleks kararlılığını daha az artırır [44,45].

4'-sübstitüe benzo-15-crown-5 ile yapılan detaylı bir çalışmada asetondaki Na^+ kompleksinin $-\text{NH}_2$ ile kararlılık sabiti artarken, $-\text{NO}_2$ ile çok azaldığı görülmüştür [51].

2.6.6. Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi

Kompleksleşme olayında, makro halkalılar çözücüler ile yarışma halindedirler. Bunun sonucu çözücünün değişikliği ligandın bağlanma özelliğini değiştirebilir. Özellikle düşük dielektrik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olur [44,45]. Metanoldeki reaksiyonların suya göre daha kararlı kompleksler verdiği bulunmuştur [48]. Çözücünün donör sayısının kompleks kararlılığını etkileyen önemli bir faktör olduğu bulunmuştur.

Komplekslerin kararlılığı büyük katyonlar ile çalışıldığında çözücü tarafından daha az etkilenmektedir. En büyük seçicilik kuvvetle çözen çözücülerde görülür. Bunlar küçük katyonlar için daha büyük ilgiye sahiptirler. Bu yüzden kompleksin kararlılığını azaltırlar. Daha az polar ortamda katyon ve solventin etkileşmesi ligandın büyüklüğüne bağlı seçicilikle aynıdır [44,52].

2.7. Crown Eterlerin Kullanım Alanları

2.7.1. Çözünürlük ve Kompleks Oluşumu

2,4,6-trimetilbenzoik asitin sterik olarak engelli olan esterleri, potasyum hidroksitle hidroksilik çözücülerde sabunlaşmaya karşı dirençli olmasına rağmen, disikloheksano-18-crown-6'nın potasyum hidroksit kompleksiyle aromatik hidrokarbonlarda (benzen, toluen) hidroliz edilebilir.

Disikloheksano-18-crown-6'nın KOH kompleksinin hidrokarbon çözeltilerindeki aktivitesi, çözülmeden kalan hidroksil iyonunun varlığından dolayıdır. Öyle ki hidroksil sterik engelli esterin karbonil grubuna, normal çözünmüş hidroksil iyonundan çok daha kolay hücum eder [1].

Makro halkalı crown eterler kompleks yapabilen tuzların varlığında çözeltilerde, kompleks oluşumundan dolayı hem tuzun hem de makro halkalı eterin çözünürlüğünde önemli ölçüde artışa yol açarlar. Örn: Dibenzo-18-crown-6'nın potasyum tiyosiyanat kompleksinin metanoldeki çözünürlüğü kendi çözünürlüğünden yüz kat büyüktür [1].

Çözünürlükle ilgili büyük bir öneme sahip diğer bir gelişme ise potasyum ve sezyum metallerinin disikloheksano-18-crown-6 varlığında THF ve dietil eterde çözünmesidir [53].

Potasyum permanganat, disikloheksano-18-crown-6 varlığında benzende çözündüğünde çok güçlü bir oksidant olmaktadır. Oda sıcaklığında pek çok alken, alkol ve aldehit % 100'e varan bir verimle ilgili aside yükseltgenmiştir [54].

2.7.2. Ekstraksiyon İle Katyon Bağlama

Polieter kompleksleri belirli organik çözücülerde önemli ölçüde çözünürlük gösterdiği için, tuzlar sıklıkla sulu çözeltilerden polieter içeren organik çözücülere ekstrakte edilebilir. Ekstraksiyon, ancak anyon büyük ve yüksek derecede polarizlenebilir olduğu zaman etkilidir. Örn: pikrat anyonu ilave avantaj olarak kolay analiz yapmak için 360 nm civarında bir absorpsiyona sahiptir. Bu sebeple, pikrat ekstraksiyonu relatif kompleksleşme gücünün nicel tayini için büyük ölçüde kullanılmıştır. Her hangi bir katyon için ekstraksiyonun verimliliğinin katyonun polieter halkasına en iyi uyduğu durumda arttığı görülmüştür. Ekstraksiyon verimliliği sadece kompleksleşme gücüne değil aynı zamanda bütün türlerin her iki fazda çözünürlüğüne bağlıdır. Örn: su-diklormetan sisteminde sodyum pikratın disikloheksano-18-crown-6 tarafından dibenzo-18-crown-6'ya göre onaltı kat daha iyi ekstrakte edildiği görülmüştür [27].

Alkali metal pikratlar 18-crown-6 varlığında benzen fazına geçmiştir. Ekstraksiyon verimliliğinin K^+ varlığında en fazla, Na^+ 'da ise en az, Rb^+ ve Cs^+ 'nın ise bu iki iyon arasında kaldığı görülmüştür. Divalent iyonlar da ekstrakte edilebilir. İlginç bir analitik uygulama ise, kloroform içinde disikloheksano-18-crown-6 varlığında sütteki Sr^{2+} 'nın Ca^{2+} 'dan ayrılmasıdır [34].

2.7.3. Katyon Deaktivasyonu

Crown eterlerin katyonları çözerek anyonları aktif hale getirdiği gösterilmiştir. Tamamlayıcı süreçte, çok az örnek mevcut olmasına karşın katyonun deaktivasyonu da mümkündür. Eğer makro halka bir katyonu tamamiyle sararsa, katyonun lewis asidik özelliği ligand tarafından doyurulmuş olacak ve bir reaksiyonda kullanılmaya hazır durumda olmayacaktır. Bu anlamda kriptand crown eterden daha iyi bir deaktive edici madde olmalı, çünkü crown eter katyonu iki boyutta sararken kriptand üç boyutlu olarak sarar [24].

Lityum alüminyum hidrürün sikloheksanon ile THF çözeltisinde reaksiyonu incelenmiştir. Katyon koordine edici ligand yokluğunda indirgenme gerçekleşir ve hızla sikloheksanol meydana getirilir. Reaksiyon karışımına (Li^+ ya göre) stekiometrik miktarda [2.1.1] kriptand ilave edildiğinde hiç bir indirgenme gözlenmemiştir. Lityum alüminyum hidrür açıkça güçlü indirgeyici bir madde olmasına karşın, hidrid oluşumunun etkili olması için lityumun karbonile koordine olması gerekir [24].

Hidrür transferini gerektiren bir başka reaksiyon Cannizzaro reaksiyonudur. Hidrür transferinin meydana gelmesi için, siklik geçiş kompleksi bir Lewis asidine ihtiyaç gösterir. Crown ilavesi Cannizzaro ürününün verimini azaltır. Çok ilginç olmakla birlikte, gerçek odur ki sterik engelli quarterner amonyum iyonu (trietil benzilamonyum iyonu gibi) alkali metal iyonunun yerine geçtiği zaman, Cannizzaro reaksiyonu tamamiyle önlenir [55].

2.7.4. Anyon Aktivasyonu: Faz-Transfer Katalizörü

Sentetik crown eter kimyasının gelişmesi pek çok yönden faz transfer kimyasının gelişmesine paraleldir. Faz transfer katalizinde ya da ekstraktiv alkilasyonda, nispeten polar olmayan bir ortamda genellikle çözünmeyen bir baz (örn: OH) veya nükleofil (örn: Br^- , CN^- gibi) için eş iyon olarak kuarterner amonyum veya fosfonyum katyonu kullanılır. Aynı etki, uygun büyüklükteki bir katyonla crown eter kompleksi oluşturarak elde edilebilir. Crown eterler katı-sıvı faz transfer reaktantı olarak quarterner amonyum tuzlarına göre daha etkilidir [55].

Sulu bakiyeden ekstrakte edilen asetat anyonu crown eter varlığında siklohekzenondaki brom ile yer değiştirir. Eğer süstitüsyon yerine HBr'ün eliminasyonu meydana gelseydi, siklohekzadienon oluşurdu ve hemen fenole dönüşürdü. Eliminasyonu teşvik eden güç daha büyük görünmesine rağmen süstitüsyon meydana gelir [24]. Yine asetat anyonuyla yapılan başka bir çalışmada, 18-crown-6 katalizörlüğünde aprotik organik çözücülerde (asetonitril ve benzen) yapılan bir çalışmada, elde edilen ürünlerin öncelikle asetat olduğu görülmüştür. Bazen az miktarda alken oluştuğu gözlenmiştir. Yüksek derecede aktive bromidler, örn: benzil bromid, asetat anyonu ile benzil asetat oluşturmak üzere oda sıcaklığında hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve % 100 verimle ürün ele geçer. Primer alkil halojenürlerde ise reaksiyonun tamamlanması bir kaç günde gerçekleşir. 2-kloro-2-metilsiklohekzanon, asetat ile asetonitril içinde sadece % 10 2-metilsiklohekzenon oluşumuyla % 90 asetata dönüşür [55]. Benzer koşullarda primer, sekonder ve tersiyer halojenürlerle florür anyonunun verdiği reaksiyonlarda alken oluşumunun daha fazla olduğu görülmüştür. Bu da florür iyonunun asetat iyonundan daha kuvvetli bir baz olduğunu gösterir [56].

18-crown-6 içeren asetonitril ve benzen çözeltisinde KF'ün çözünmesiyle oluşan güçlü florür iyonunun üç tip reaksiyon verdiği gösterilmiştir: 1) Primer, sekonder, tersiyer ve benzilik pozisyonlarda bulunan ayrılan gruplarla sp^3 hibritleşmiş karbon atomunda yer değiştirme reaksiyonları, 2) Yarış halindeki eliminasyon reaksiyonları, 3) sp^2 hibritleşmiş karbon atomunda yer değiştirme reaksiyonları. Crown eter yokluğunda eşit koşullarda ve aynı süre içinde yapılan reaksiyonlarda ise reaksiyonun % 5 'ten az gerçekleştiği görülmüştür. 2,4-dinitroklorbenzen ve asetil klorürde sp^2 hibritleşmiş karbon atomunda yer değiştirme reaksiyonu, oda sıcaklığında %100 verimle gerçekleşmiş ve uygun florür bileşikleri ele geçmiştir [57].

Aprotik organik çözücüler kullanılarak çok sayıda aktif iyon yaratılabilir. Örn: KBr, KI, $KOCH_3$ bu amaçla kullanılabilir. KBr ve KI'ün disiklohekzano-18-crown-6 kompleksinin aseton içindeki çözeltisinde, nükleofilik süstitüsyon ve eliminasyon reaksiyonlarında aktivitesinin arttığı görülmüştür. Yine $KOCH_3$ 'in disiklohekzano-18-crown-6 kompleksinin toluendeki çözeltisinde, metoksid iyonunun

o-diklorbenzen ile süstitüsyon reaksiyonunda sadece *o*-kloroanisol ele geçmiştir. Beklendiği gibi *m*-kloroanisol ele geçmemiştir (benzin ürünü). Ayrıca *m*-diklorobenzen ile açık fakat düşük bir verimle *m*-kloroanisol ele geçmiştir. Crown eter yokluğunda reaksiyon gerçekleşmemiştir. Bu reaksiyon, metoksid iyonunun aktif olmayan aromatik halojenürlerle verdiği nükleofilik aromatik süstitüsyona nadir bir örnektir [58].

2.7.5. Sensör ve Kontrolör

Crown ve kriptand kimyasında erken denilebilecek bir hedef crown eterin kendisinde katyon bağlamasının bir kontrol mekanizması ile değiştirilip değiştirilemeyeceğini görmektir. Makro halka alanında çok çabuk ortaya çıkan diğer bir hedef crown veya kriptandların kendilerinin kompleks oluşumunu göstermesini görmektir. Bu olursa, katyonu meydana çıkarmak veya varlığının farkında olmak için crown eter kullanılabilir. Eğer tesbit etme metodu kantitatif olarak yapılabilirse, katyon ve diğer türlerin tesbiti kolaylaştırılırdı [24,59,60].

Makro halka alanında şu ana kadar dört genel kontrolör şekli tanımlanmıştır. Bunlar sırayla şunlardır: 1) pH kontrolörü (protonasyon veya proton iyonizasyon), 2) Fotokimyasal kontrolör, 3) Termal kontrolör, 4) Oksidasyon-redüksiyon (redoks) kontrolörü. Bu şekillerin her birisinin avantaj ve dezavantajları vardır [24].

2.7.6. İyon Membran Dengeleme Araçları

Makro halkalı polieterlerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı kuvvetli ilgi ve seçicilik gösterdiği görülmüştür. Bu durumdaki bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki etkin iyon taşıma çalışmalarında model bileşik olarak kullanılmaları sağlanmıştır [61].

Biyolojik sistemlerin çeşitli türleri tanıma ve seçici olarak bağlama yeteneği, onların en önemli özelliklerinden birini gösterir. Doğal iyonoforların seçici özelliklerini taklit etmek için bir çok türde makro halkalı ligand sentez edilmiştir [24].

2.7.7. Diğer Bazı Uygulamalar

Faz transfer katalizi ve analitik uygulamalar için kullanılan hareketsiz polieter sistemleri sentez edilmiştir. Bu tip hareketsiz sistemler genellikle, ya uygun fonksiyonel gruba sahip makro halkaların bir çapraz bağlayıcı varlığında kopolimerizasyonu ile ya da polimer zincirine fonksiyonel grup içeren makro halkaların bağlanmasıyla elde edilir. Dibenzo-18-crown-6, metil benzo-15-crown-5, hidroksi metil benzo-18-crown-6'nın polimerik yapıları bu maksatlara örnek olarak sentezlenmiştir. Bu tip polimerik malzemeler, kromatografik sabit fazlarda olduğu gibi iyon seçici membran olarak (HPLC) kullanılmaktadır [25].

Bu bileşikler nötral ligand olduklarından metal katyonunun tutulmasına aynı zamanda bir anyon da eşlik eder, böylece elektronötrallite sağlanır. Bu tip reçineler aynı zamanda katyon ve anyonları ayırmak için kullanılabilir.

Dibenzo-18-crown-6'nın formik asit içinde formaldehitte reaksiyonu sonucu elde edilen polimer bir A yapısına sahiptir. Alkali metal iyonları arasında bu yapı seçici olarak K^+ ve Cs^+ 'yı metanol ve metanol/su karışımından ayırabilmektedir. Metil benzo-15-crown-5'in hareketsiz crown sistemi bir silikajel yapıya tutturulmuştur. Yapıya bağlanma silanol gruplarının vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sistem F^- , Cl^- , Br^- ve I^- 'yi, SO_4^{2-} 'yi Cl^- 'den ayırdığı kadar iyi ayırabilir. Bu ayırmalar, eş iyon olarak Na^+ kullanılarak sulu çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. SO_4^{2-} ve Cl^- anyonlarının etkili ayrılması $SO_4^{2-} : Cl^-$ oranı 1:10 000 olduğu çözeltilerde başarılmıştır [25].

3. CROWN ETER SENTEZİ

Makro halkalı ligand elde etmek için kullanılan yöntemler genel olarak büyük ölçüde iki ana gruba ayrılır. Bunlardan ilki "direkt" yöntemdir. Burada halkalaşma bilinen organik bir reaksiyonla devam eder ve metal iyonunun yönlendirici etkisine dayanmaz. İkinci grup reaksiyonda ise halkalı ürün oluşturulması metal iyonu varlığında yürütülür ki burada halka oluşumu reaksiyonu için metal "template" olarak etki eder.

Makro halkalı bileşik oluşturmada template etkiye dayanan çok sayıda yayınlanmış yayın vardır ve böyle yöntemler yıllardır kullanılmaktadır.

Hem direkt hem de template yöntemde amaç, gereken yolu izleyerek halka reaksiyonları ile yarış halinde olan lineer polimerizasyon ve diğer reaksiyonları önleyecek koşulları seçerek istenen ürünün verimini maksimuma çıkarmaktır. Makro halkalı bileşik elde etmek için gerekli koşullar sağlanmadan yapılan denemelerde ana ürün olarak genellikle polimerik madde ele geçer [34].

3.1. Direkt Makro Halka Sentezi

Reaksiyonu içeren tipik bir direkt sentez yönteminde, istenen makro halkalı bileşik için gerekli aktif uçları birleştiren eşit mol konsantrasyonunda iki reaktif alınır ve böylece 1:1 kondenzasyon oluşur. Bu tip reaksiyonlar genellikle, reaksiyon çözeltisinde bir başka molekülle moleküller arası kondenzasyona maruz kalmaktan ziyade kendi kendine baş kuyruk reaksiyonu vererek yarı kondense olmuş molekül sayısını artırarak halka oluşumunu destekleyen yüksek seyreltme koşulları altında yapılır.

Yaygın olarak kullanılan metod nispeten küçük reaksiyon hacminde çalışmak ve reaktantları iki damlatma hunisinden yavaş bir şekilde aynı anda reaksiyon ortamına

ilave etmektir. Sonuç olarak, reaksiyon çözeltilisinde herhangi bir zamanda reaksiyona girmemiş reaktif konsantrasyonu son derece küçüktür. Bu tip reaksiyonlar bir kaç gün devam edebilir, ancak uygun sistem kullanıldığında çok iyi verim elde edilebilir. Böyle sentezler esnasında deneysel koşulları kusursuz bir biçimde kontrol eden bir deney düzeneği geliştirilmiştir. Verimin tamamını seyreltme derecesine bağlı olduğu kondensasyon reaksiyonları yapılmıştır. [62] Bu tip reaksiyonlarda istenen halka büyüklüğünden daha yüksek sayılı bir makro halka yan ürün olarak ele geçebilir. Genel olarak direkt kondensasyon reaksiyonları aşağıdaki zorlukların birini veya hepsini içerebilir. Bunlar istenmeyen yan ürün oluşumu, yüksek miktarda çözücü kullanma gereksinimi ve değişken verim (stereokimyasal kontrolün halkalaşma basamağı esnasında kaybolmasından)[34]. Genellikle seyreltik ortamlarda kondensasyon reaksiyonları ile yeni crown eterler elde etmek için çalışmalar yapılmıştır [63].

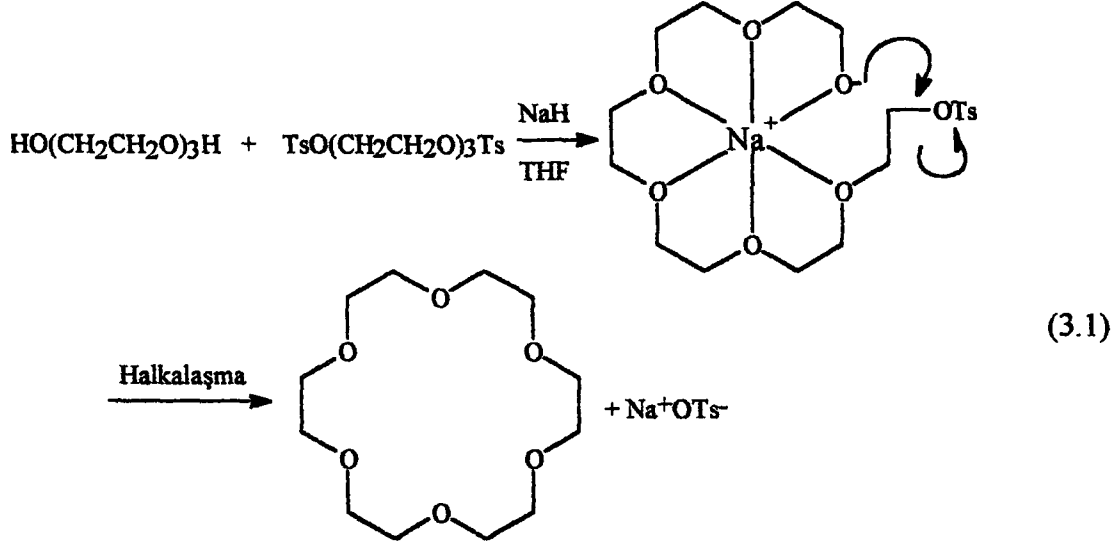
3.2. Metal – İyon Template Sentezi

Metal katyonu varlığında makro halkalı ligand sentezi yöntemi çok sayıda makro halkalı bileşik oluşturmak için kullanılmıştır. Metal iyonunun varlığı reaktanların pozisyonlarını yönlendirir ve böylece makro halka oluşumu kolaylaştırılır. Metalin bu yönlendirici etkisine "template" etki denir.

Halkalaşma reaksiyonlarında, iki aktif uç taşıyan molekülün kendi ucunu bulması ile diğer molekülün aktif ucunu bulması arasında bir yarış vardır. Eğer molekülün diğer molekülü bulması zorlaştırılırsa, oligomerleşmenin önüne geçilerek halka oluşumu kolaylaştırılmış olur. Polietilenoksi maddeleri için, reaksiyon ortamında bir katyon varlığında bu başarılmıştır. Pozitif katyon ile negatif oksijen arasında polar bir etkileşim olduğundan, oksijenler katyon çevresinde kendiliğinden organize olma eğilimindedir. Katyon etrafında yarı halka ya da halka oluşturarak, iki ucun bir araya gelme ihtimali büyük ölçüde artırılır [24].

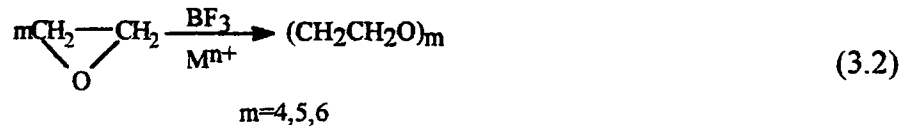
Denklem 3.1'de template etki olmadan yapılan reaksiyonda moleküller arası bağ oluşur ve bir ucunda alkoksit diğer ucunda ise tosilat gurubu taşıyan bir hekzaetilenoksi sisteminin oluşmasına yol açar. Sodyum katyonu oksijen atomlarına karşı bir ilgiye sahiptir ve onun etrafında organize olur. Böylece Na^+ ve oksijen

atomları arasındaki pol-dipol etkileşimi (ve terminal O⁻ ile dipol-pol etkileşimi) reaksiyona giren moleküllerin uçlarını halka kapanması için gerekli olan bir yakınlığa getirir. [24]



Pek çok araştırmacı alkali metal iyonlarının bir dizi crown sentezinde template rolü oynadığını göstermiştir. Pedersen 18-crown-6'yı hekzaetilen glikol monoklorid ve potasyum *t*-butoksit kullanarak sentez ettiğinde % 1.8 verimle elde etmiştir [1]. Green, trietilen glikol ve trietilen glikol ditosilat kullanarak bir sentez geliştirdi ve verimin metalik katyon, özellikle potasyumun varlığında önemli ölçüde arttığını gösterdi. 18-crown-6'nın K⁺ için seçici olduğu zaten biliniyordu ve Green yapmış olduğu bu çalışmalarda template fikrinin makro halkalı politer sentezlerine de uygulanabilirliğini gösterdi [64]. Küçük makro halkalı sentezinde 12-crown-4 için lityum katyonu, 15-crown-5 için ise sodyum katyonunun verimi arttırdığı gösterilmiştir [65]. Crown eter oluşumunda alkali metal iyonlarının template olarak kullanılmasının kinetik çalışması da yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlarda, alkali metal iyonlarının katalitik etkinliği, crown eterle etkileşme gücüne paralel olarak belirli bir eğilim gösterir, yani metal iyonu crown eterle ne kadar güçlü bağ yapabilme yeteneğine sahipse, crown eter oluşumu için de o kadar iyi bir katalizördür [66-68]. Bu çalışmalardan da görüldüğü gibi ideal template-metal ilişkisi oluşması için halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduran iyon olarak uygun çapta katyonlar kullanılmalıdır.

Template etkinin varlığını gösteren bir başka sentez ise etilen oksidin siklooligomerizasyonudur. Katalizör olarak BF_3 kullanılmış, kation olarak ise alkali, toprak alkali ve transisyon metallerinin floroborat, florofosfat ya da fluoroantimonat tuzları kullanılmıştır. Elde edilen halkalı ürünlerin oranının reaksiyon ortamına ilave edilen kationun çapına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Şöyle ki $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ % 50 tetramer, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ve $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ % 90 pentamer, $\text{Rb}(\text{BF}_4)$ ve $\text{Cs}(\text{BF}_4)$ ise sadece hekzamer vermiştir (Denklem 3.2) [69].



Bu metodun hem avantaj hem de dezavantajları vardır. Avantajlarından biri polimerizasyon ve oligomerizasyon gibi reaksiyonların kısmen yada tamamen etkisiz hale getirilmesinin bir sonucu olarak verimin artmasıdır. Diğer bir avantajı ise seçici halka oluşumudur. Metal iyonunun isabetli seçimi ile, istenen makro halkalı ligand elde edilebilir. Buna karşın dezavantajlarından birisi ise genellikle metal iyonuna koordine olan makro halkalı ligandı metalsiz makro halkaya dönüştürmek bazen zor olmaktadır. Buna ilave olarak yöntem çoğu kez belli bir metal iyonu için spesifiktir ve genelleme yapılamaz. Ancak bütün bu sınırlamalara karşın, yöntem faydalı olduğunu kanıtlamıştır [70].

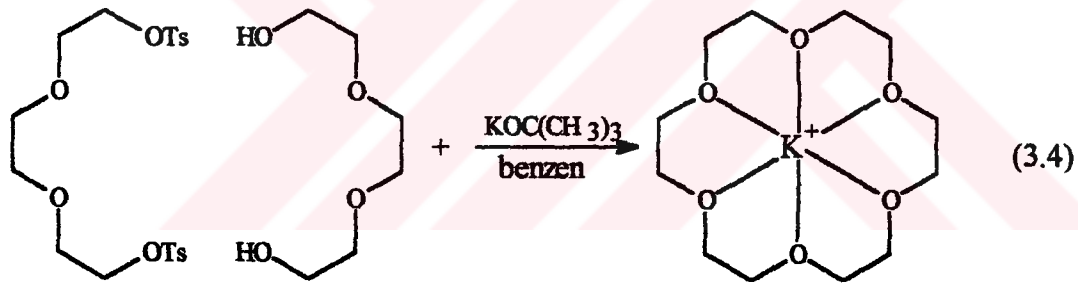
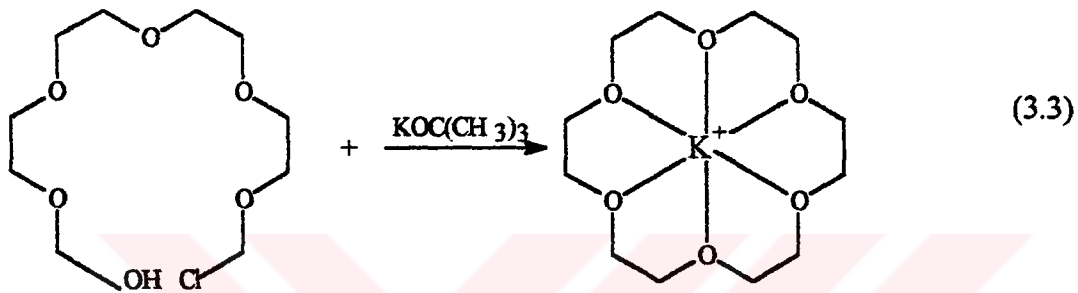
3.3. Crown Eter Sentezlerinde Genel Yöntemler

Crown eterler meydana gelirken karbon atomları halkalar üzerinde ard arda gelen eter oksijenlerine bağlanır. Yapısal özellik kısmen bu tür halkaların sentezleri için uygundur. Örn: dihidroksi benzen ve polietilen glikol ve türevlerinin hazır olarak sentezlerde kullanılması mümkündür. Sentez sonucu elde edilen halkalı ürünler, oksijenler arasında uzun veya kısa metilen köprüleri ile birleşen yapılara göre çok daha kararlı metal kompleksleri oluşturmaya yatkındır [Bölüm 2.6].

Özellikle polimerleşmeyi engellemek ve istenilen büyüklükte halka oluşumunu sağlamak için reaksiyon ortamında çapı halkanın büyüklüğüne eşit olan ve "template" etki yapabilen bir metal iyonu bulundurulmalıdır [Bölüm 3.2].

1) Crown eter sentezlerinde temel reaksiyon Williamson reaksiyonudur. Genel olarak, incelenen halka oluşumu reaksiyonları oldukça yavaş olmasına rağmen bir halojenin veya tosilat ile alkoksit veya fenoksitin nükleofilik olarak yer değiştirmesini kapsar [1] (Denklemler 3.3 ve 3.4).

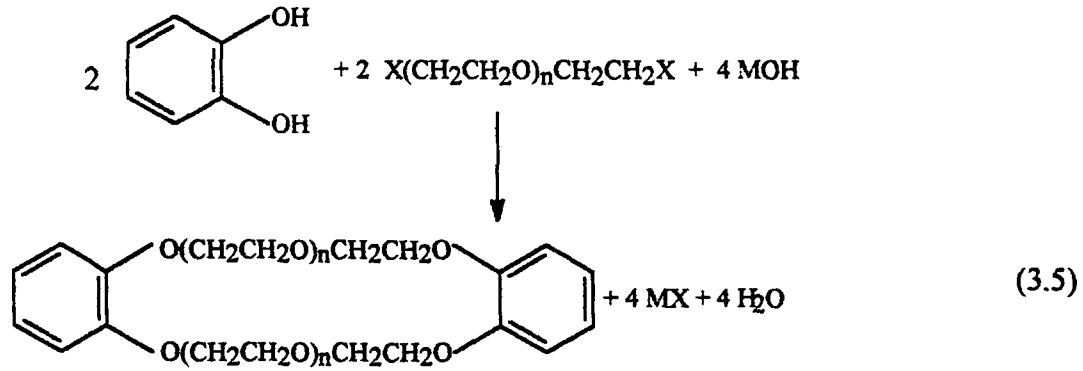
Crown eter sentezinde nükleofil olan OH, fenolik bir grup olabileceği gibi alkol de olabilir. Ayrılan grup olarak halojenürler yanında tosilatlar da etkin bir şekilde kullanılabilir. Primer alkollerin tosil klorürle yapılan tosilatları da etkin bir şekilde kullanılabilir [71].



Kullanılan bazın seçiminde halka büyüklüğü göz önüne alınır. Örn. Bu reaksiyon için K^+ uygundur ve potasyum tersiyer butilat gibi bir baz kullanılabilir [64].

Makro halkada oligoetilen glikol diklorür ve dimerkaptanın kondenzasyonu ile karışık oksa-tiya crown eterler sentez edilmiştir [72]. N-benzildietanolamin ve tetraetilen glikol ditosilatın sodyum hidrür varlığında DMF içinde reaksiyonu ile N-benzilmonoaza-18-crown-6 ele geçmiştir. Bu ürünün debenzilasyonu ile (H_2 , % 10 Pd/C, abs. etanol) serbest ligand ele geçmiştir [73].

2) Aromatik crown polieterler genel olarak bis-fenolün bir diklorür ile kondenzasyonu ile elde edilmiştir [1,33,74]. Tipik bir reaksiyon aşağıda verilmiştir.



x= Cl veya OTs gibi
ayrılan grup

Ürün, template etki ile kondenzasyonu arttıran M^+ kationunun cinsine bağlıdır. Örn: NaOH yerine KOH kullanılırsa dibenzo-18-crown-6 ürünü büyük ölçüde artar [64].

Aromatik crown polieterler uygun bir katalizör üzerinden hidrojenasyonla karşılıkları olan sikloheksan türevlerine dönüştürülür [1].

Pedersen'in çalışmasını takiben pek çok araştırmacı crown eter sentezini geliştirmek için çalışmalar yapmıştır. Örn: 18-crown-6 elde etmek için trietilen glikol, trietilen glikol diklorür ile % 10 sulu THF içinde reaksiyona sokulmuştur. Ürün asetonitril ile kolayca kristal oluşturur. Yavaş ısıtma ve yüksek vakumla asetonitril buharlaştırılır ve saf 18-crown-6 ele geçer [75].

12-crown-4 ve 15-crown-5'in sentezi için sentetik metotlar geliştirilmiştir. [71,76] Örn. 12-crown-4, etilen oksitin dietil eter çözeltisinde trietil aliminyumun katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir [76].

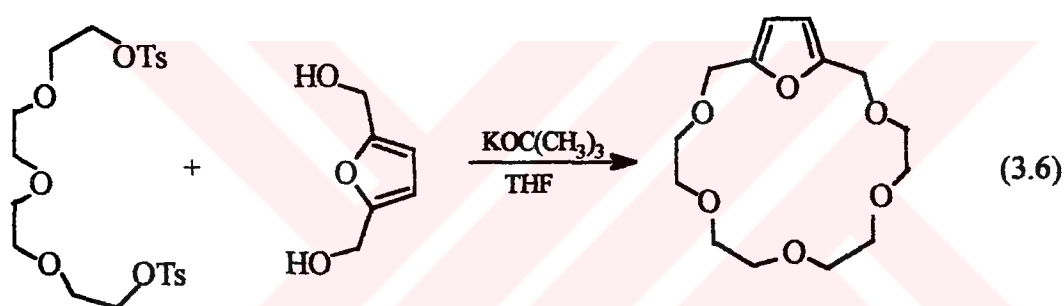
Dibenzo-18-crown-6 ve disikloheksano-18-crown-6'nın daha yüksek bir verimle elde edilebilmesi için sentetik metot geliştirilmiştir [77].

Oksijen atomlarının kükürt atomları ile yer değiştirdiği çok sayıda crown bileşiği sentezlenmiştir. Merkaptofenol veya ditiyollerin terminal süstitüe eter diklorürlerle kondenzasyonu sonucu dibenzo-15-crown-5, benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6

ve dibenzo-18-crown-6'nın iki ve dört adet kükürt atomu içeren kükürt analogları hazırlanmıştır [49] .

Alkil ya da klor gibi nötral sübstitüent içeren aromatik makro halkalı polieterler, uygun sübstitüentler bulunduran aromatik visinal dioller kullanılarak hazırlanabilir. Tabii ki burada sübstitüentlerin kullanılan baz ve açık zincirli dihalo polietera karşı inert olması gerekir [27].

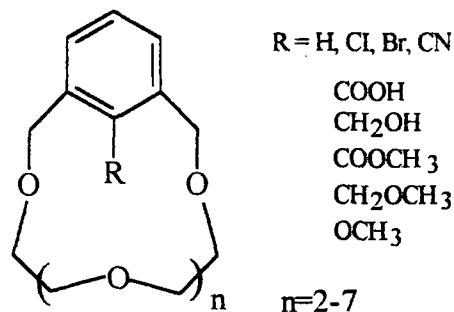
3) Furan veya tetrahidrofuran gibi heterosiklik halkalar içeren bir kısım crown eterler sentez edilmiştir. Genel olarak bu tip halkalar 2,5-bis(hidroksimetil)furan ile bir polieter ditosilatın tetrahidrofuran (THF) içinde kondenzasyonu ile yapılır. Aşağıda verilen yapı kendi halka yapılarında hetero halkalı donör gruplar içeren diğer makrosiklik sistemlerin önemli bir kısmına tipik bir örnektir [78,79].



Makro halkada 1,3-bis(hidroksimetil)benzen [80], piridin [81], bipyridin [81], bifenil [82] ve binaftil [83] üniteleri taşıyan crown eterler benzer yolla sentez edilmiştir. Bünyesinde iki adet crown halka taşıyan binaftil crown eterler 2,2',3,3'- tetrahidroksi-1,1'- binaftil ile pentaetilen glikol ditosilatın H_2O , KOH ve THF içinde muamelesi ile elde edilmiştir [84,85] .

Makro halkada aromatik ve heterosiklik yan grup içeren crown eterler yanında, 2-pozisyonunda makro halkaya dahil olmayan ve ilave donör atomu taşıyan sübstitüent içeren crown eterler sentez edilmiştir (Şekil 3.1). Bu tip halkalar genel olarak 2- yerinde karboksil, karbometoksi ve diğer grupları taşıyan 1,3-bis(bromometil)benzenin uygun polietilen glikollerle reaksiyonu ile ılımlı seyreltik koşullarda gerçekleştirilir. Dibromür ve polietilen glikolün THF içindeki eşit mol karışımı, azot atmosferinde karışan sodyum hidrid ve THF karışımına damla damla

ilave edilir [86-88]. Ayrıca uygun hidroksi crown eterlerden çıkarak yan zincir olarak karboksilik asit grubu taşıyan dibenzo crown eterler de sentez edilmiştir [89].



Şekil 3.1. Bir donör atomu taşıyan 2- süstitüe 1,3-bis(bromometil)benzen grubu bulunduran crown eterlerin genel görünümü.

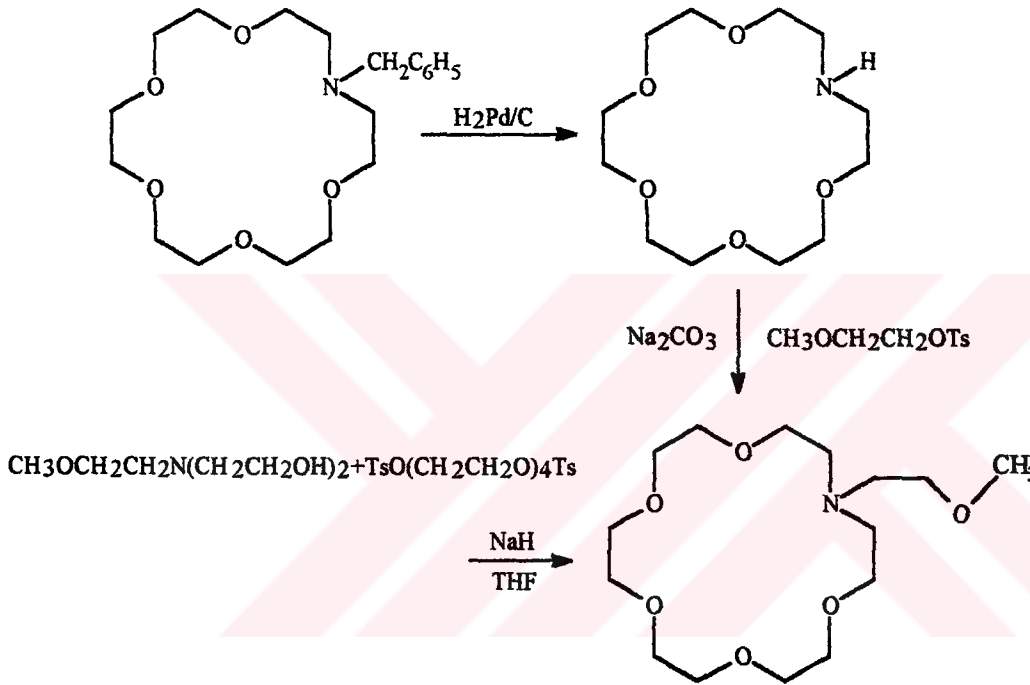
Organo lityum ara ürünü vasıtasıyla 2- yerinde süstitüe asidik (COOH, OH, SO₂H) ya da etkin (CHO) fonksiyonel grup taşıyan 1,3- ksilil crown eterler, bu grupların korunmasına gerek kalmadan genel olarak uygulanabilir bir metotla kolay bulunabilen başlangıç maddelerinden sentez edilmiştir. 2-bromo-1,3-ksilil crown eter -78°C' de n-butillityum ile reaksiyona girerek polieter halkasında fazla bir yarılmaya yol açmadan 2-lityo-1,3- ksilil crown eter ele geçer. Hemen arkasından elektrofilik reaktantla (dimetil disülfid, N,N-dimetilformamid, CO₂, ya da SO₂) reaksiyon uygun makro halkalı polieteri verir [90].

Diğer bir grup süstitüe crown polieter ise, halkasında diokso grubu taşıyan crown eterlerdir. Bu tip crown eterler genel olarak halka büyüklüğüne uygun polietilen glikol ile diglikolik asit klorür'ün benzen içinde kondenzasyonu ile elde edilmiştir [91,92].

3.4. Lariat Crown Eter Sentezi

Hem katyon bağlamaya müsait bir makro halka hemde yan zincir olarak bazik Lewis donör grubu taşıyan crown eterlere verilen isimdir. Bu tür yapılara genel olarak podando-koranand denir. Son zamanlarda yan zincirde donör içermeyen süstitüe crownlara da bu ad verilir.

Azot-lariat crown eterler N-sübstitüe dietanolaminin uygun oligoetilen glikol ditosilat ile NaH varlığında THF içinde kondensasyonuyla hazırlanır. Alternatif olarak önce N-benzilmonoaza crown eterler hazırlanır, hidrojenasyonla uygun azacrown elde edilir, daha sonra ise uygun oligoetilen glikol monometil eter tosilatla alkillenir [93-95] (Şema 3.1). Yan zincir üç veya daha fazla oksijen içerdiği zaman, sübstitüe dietanolamin çeşitli tuzları kuvvetli bağladığından saflaştırma oldukça zor olur. Böyle durumlarda direkt substitüe crown hazırlamaktan çok önce aza crown hazırlanır daha sonra alkillenir [94,95].



Şema 3.1. Sübstitüe aza crown eter sentezi.

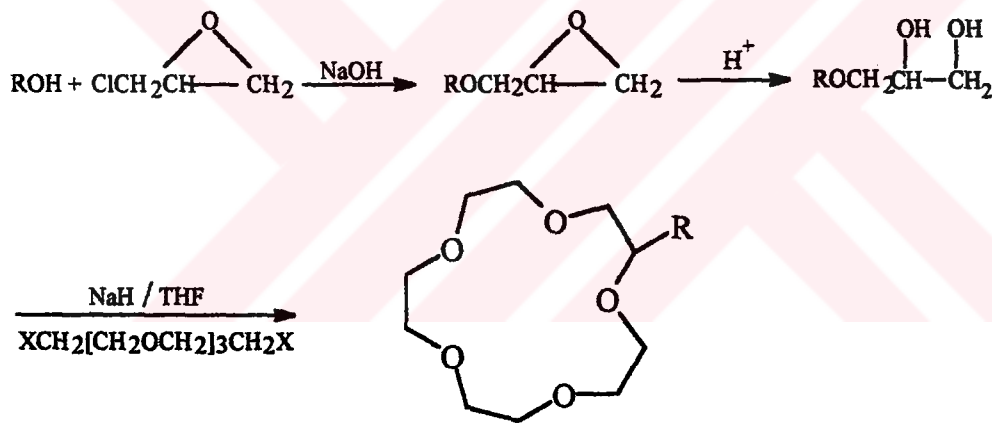
Yan zincir alkil, aril, alil ya da oligoetilen glikol monometil eterler olabilir.

Primer aminların 1,11-diiodo-3,6,9-trioksa undekan ile Na₂CO₃ varlığında asetonitril içinde kondensasyonuyla monoaza-12-crown-4'ün ilave donör grubu taşıyan N-sübstitüe türevleri hazırlanır. Sübstitüe olmayan azacrown ve N-metil türevleri N-benzil türevlerinden elde edilir. [96].

Diaza-18-crown-6 türevleri de benzer bir yaklaşımla hazırlanabilir. Ancak burada verim düşüktür ve saflaştırma sorunları olabilir [97]. Alternatif olarak, pek çok basamak içermesine karşın bazı avantajları olan bir yöntem geliştirilmiştir. 4,10-

diaza-15-crown-5, 4,10-diaza-18 -crown-6 ve 4,13-diaza-18-crown-6'nın N,N'-disübstitüe türevleri uygun bis (sekonder amin) ile uygun etilen glikol diiyodürün reaksiyonu ile hazırlanabilir. Bu yöntemin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz: 1) Başlangıç maddelerinin çok yönlülüğü. Şöyle ki hem primer amin hem de asit klorürü yan zinciri oluşturmak için kullanılabilir, 2) Yüksek verim elde edilir, 3) Genellikle kolay saflaştırma yapılır, 4) Sentezin kolaylıkla yapılması, Örn. 4,10-diaza 15-crown-5, 4,10-diaza-18-crown-6 ve 4,13-diaza-18-crown-6 uygun dibenzil türevlerinin hidrojenasyonu ile hazırlanabilir. Sübstitüe olmayan crownların alkilasyonu ilave iki yan zincir içeren lariat eterleri verdiği için bu daha büyük bir sentetik çok yönlülük sağlar [98].

15-crown-5'in yan zincirinde donör atomu bulunduran çeşitli lariat eterleri sentez edilmiştir. Bu tip crown eterlerin genel sentez yöntemi aşağıda verilmiştir [99-101] (Şema 3.2).



Şema 3.2. Sübstitüe oksa crown eter sentezi

R grubu CH₂OH, CH₂OCH₃, CH₂OCOCH₃, CH₂OC₆H₅, CH₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂OCH₃, CH₂OC₆H₄OCH₃-*o*, CH₂OC₆H₄OCH₃-*p*, CH₂O(CH₃)₃ olabilir. Hidroksimetil-15-crown-5, benziloksimetil 15-crown-5'in hidrojenasyonu ile elde edilir. [99,102].

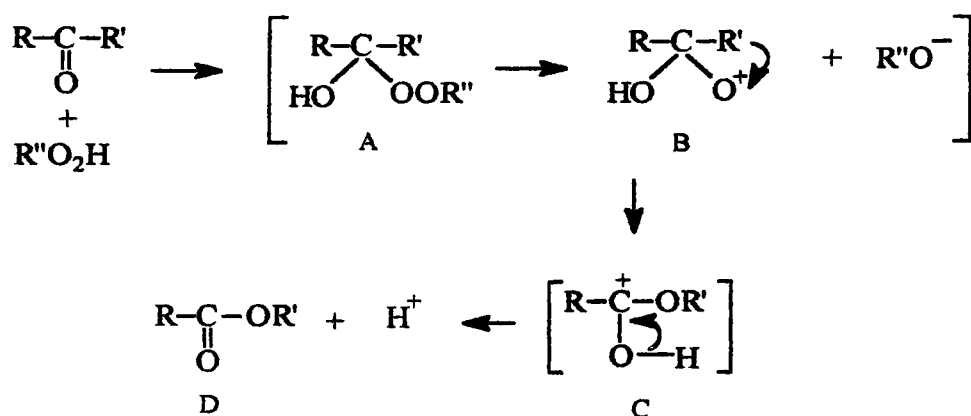
4. BAEYER-VİLLİGER OKSİDASYONU

1899 yılında Baeyer ve Villiger alisiklik keton olan mentonlardan tetrahidrokarvon ve kamforun peroksimonosulfürik asitle oksidasyonunun lakton oluşumuna yol açtığını göstermiştir.

Daha sonra yapılan çalışmalar, farklı ortamlarda çeşitli aldehit veya ketonları ve hidrojen peroksit veya perasitleri kullanarak aşağıda gösterilen mekanizmaya (Şema 4.1) göre yürüyen reaksiyonun geniş bir uygulama alanı olduğunu göstermiştir.

Yeterli miktarda verim elde edilebilen ve yüksek derecede seçicilik gösteren reaksiyon normal olarak ılıman koşullarda yürüdüğünden hem sentetik hem de bozunma (degradatif) çalışmalarında kullanışlı olduğunu kanıtlamıştır.

Genel olarak, Baeyer-Villiger reaksiyonunun iyonik karakterli olduğu kabul edilir. En çok kabul gören mekanizma, 1948'de Criegee tarafından gösterilmiştir. İlk olarak, peroksitin karbonil grubuna katılması ile bir hidroksiperoksit (A) oluşur. A bileşiğinin parçalanması ile elektronca eksik B iyonu meydana gelir. B iyonu ise karbon-karbon bağının kırılması ile yeniden düzenlenerek, C iyonuna dönüşür. Daha sonra C karbonyum iyonu, D esterini oluşturur. Reaksiyonun mekanizması şema 2.'de gösterilmiştir.



Şema 4.1. Baeyer-Villiger reaksiyonunun mekanizması

4.1. Ketonların Oksidasyonu

Doymuş alifatik ketonlardan RCH_2COCH_2R' tipindeki ketonların Baeyer-Villiger oksidasyonunda estere dönüştüğü görülmüştür. Metil n-hekzil ketonun hidroflorik asit içinde hidrojen peroksitle muamelesi n-hekzil asetat ve onun hidroliz ürünlerini vermiştir [8].

Karbonil grubuna en az bir sekonder karbon atomunun bağlı olduğu doymuş ketonlar da peroksi asitle muamele edildiğinde ester oluşur. Sekonder grup primer gruba göre daha kolay yer değiştirir. Metil siklobutil ketondan metil sikloheptil ketona kadar olan alisiklik metil ketonların peroksibenzoik asitle kloroform içindeki oksidasyonu % 58-78 arsında bir verimle asetatları verir [103].

Siklobütanondan sikloheptadekanona kadar olan aralıktaki alisiklik ketonlar Baeyer-Villiger koşulları altında oksitlenmiştir [104,105]. Bu reaksiyon, yapılarının belirlenmesi ve elde edilmesi nispeten zor olan lakton ve hidroksi asitlerin hazırlanması için uygun bir metottur. Oksidasyon için peroksisülfürik asit ya da hidrojen peroksit-hidroflorik asit kullanıldığında hidroksi asitlerin poliesteri elde edilir. Etanol varlığında ise basit hidroksi asitlerin etil esteri oluşur. Organik peroksi asitler iyi bir verimle laktonları verir [8]. Oksidasyon alkali koşullar altında da gerçekleştirilmiştir [106,107].

Diaril ketonların peroksi asitlerle oksidasyonu daima ester veya bunların hidroliz ürünlerinin oluşumuna yol açar. Bu reaksiyon sentez açısından küçük bir öneme sahip olmasına karşın polisüstitüe benzofenon ve alkil aril ketonların yapılarının tesbit edilmesinde elverişli bir yoldur. Metot, doğal maddelere uygulanan alkali eritiş veya asit hidrolizini içeren parçalanma proseslerinden daha az etkili ve daha çok spesifiktir [8].

Simetrik olmayan ketonların yarılmasında göç eden grup normal olarak daha çok elektron veren gruptur. Aromatik halkadaki süstitüentler normal nükleofilik aromatik süstitüsyonda gözlenen davranışa benzer şekilde reaksiyonun yönünü etkiler. *p*-metoksibenzofenonun peroksiasetik asitle muamelesi benzoik asit ve

p-hidroksianisol verirken *p*- nitrobenzofenon yarılmaması ise yalnız *p*-nitrobenzoik asit ve fenol verir [108].

Alkil aril ketonlarda reaksiyonun yönünü önceden tesbit etmek pek mümkün değildir. Asidik veya nötral çözeltilerde perasitlerle ve hidrojen peroksitle muamele alifatik veya aromatik grubun göçüne yol açar [109]. Peroksiasetik asitle asetofenon ester karışımı verir [108]. Ayrıca sikloheksil fenil keton 5:1 oranında sikloheksil benzoat ve fenil siklohekzenoat verir [110]. Ancak yapılan bir çalışmada *meta* ve *para* süstitüe asetofenonların perbenzoik asitle oksidasyonunda iyi bir verimle yalnızca asetatlar ele geçmiştir [109]. Süstitüe asetofenonların trifloroperoksiasetik asitle yapılan Baeyer-Villiger reaksiyonunda iyi verimle süstitüe fenoller ele geçmiştir. Burada elektron çekici süstitüentlerde aril göçünün *para* > *meta* > *orto* sırasını izlemesi reaksiyonda rezonans etkiden ziyade indüktif etkinin çok baskın olduğunu gösterir [111].

4.2. Aldehitlerin Oksidasyonu

Peroksi asitler hem alifatik hem de aromatik aldehitleri genellikle karboksilik asitlere çevirir. Hidrojen peroksit nötral ortamlarda alifatik aldehitlerle hidroksihiperoksit vermek üzere reaksiyona girer. Ancak bu gibi peroksitlerin ısıtma ile kolaylıkla ilgili karboksilik asitlere ve alkollerinin formatlarının bir karışımını vermek üzere yer değiştirmesi anlamlıdır. Bu davranış aldehitlerin peroksitlerle oksidasyonunun normal olarak Baeyer-Villiger oksidasyon basamağını izlediği fikrini verir [8].

Alifatik aldehitlerin asit ve alkali çözeltilerde oksidasyonu karboksilik asitlere ilaveten hidrojen ve hidrokarbon oluşumuna yol açar. Böyle reaksiyonlar normal iyonik prosese ilaveten radikalik bir mekanizmayı içerir gibi görünmektedir [8].

Aromatik aldehitler çeşitli ortamlarda peroksitlerle okside edilmiştir. Nötral yada asidik çözeltilerde peroksi asit ve hidrojen peroksitin etkisi, alkil aril ketonların benzer koşullar altındaki etkisini andırır [8,9]. Benzaldehit hidrojen peroksitle eter içinde benzoik asit ve eser miktarda fenol vermek üzere reaksiyona girer [8,9]. *Orto*

ve *para* pozisyonunda alkoksil, hidroksil ve amino gibi elektron verici süstitüent taşıyan aldehytlerde kullanılan reaksiyon koşullarına bağı olarak, formil grubu, format veya fenollerı vermek üzere göç etme eğilimindedir [8,9]. Örneğın, crown eter süstitüe ftalosıyanın hazırlamak için ara ürün olarak kullanılan 3,4-bis(dekoksi)benzaldehyt kloroform içinde sülfürık asit katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile muamele edilerek % 65 verimle 3,4-bis(dekoksi)fenole dönüştürölmüştür [13].

4.3. Reaksiyon Koşullarının Seçimi

4.3.1. Peroksitler

Hidrojen peroksit, peroksimono- ve peroksidisülfürık asit, peroksiasetik asit, peroksibenzoik asit ve monoperoksiftalik asit Baeyer-Villiger reaksiyonunda reaktif olarak kullanılmıştır.

Seyreltik asit veya nötral çözeltilerdeki hidrojen peroksit karbonil bileşiklerini bazen normal Baeyer-Villiger oksidasyon ürünlerine çevirir, fakat çoğu kez hidroksihidroperoksitler ve bunların kondenzasyon ürünleri meydana gelir [8].

4.3.2. Çözücü ve Katalizör

Baeyer-Villiger reaksiyonu çeşitli çözücüler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Çoğu yaygın olarak kullanılan organik çözücüler reaksiyon koşullarında inerttir. Özel bir çözücü seçimi geniş ölçüde reaktant ve ürünlerin çözünlüğüne bağı olarak saptanır. Hız çalışmaları reaksiyonun polar çözücülerle kolaylaştırıldığını göstermiştir, fakat bu gerçek görünüşe göre ortam seçiminde önemli bir rol oynamamıştır [8].

Oksidasyonun asitlerle katalize karşı hassas olduğuna dair yeterli kanıt vardır. Yüksek konsantrasyonda sülfürık asit ve hidroflorik asit içeren çözeltiler avantajla kullanılabilir. Peroksiasetik asit ve peroksibenzoik asiti içeren oksidasyonlarda peroksiklorik asit, sülfürık asit ve toluen sülfonik asit katalitik miktarlarda

kullanılmıştır. Bu reaksiyon süresini kısaltmada önemli bir etkiye sahip olabilir. Tipik bir örnek olarak benzofenonun oksidasyonu verilebilir. Benzofenon peroksiasetik asitle glasiyal asetik asitte okside edildiğinde 192 saatte % 42 verimle fenil asetata dönüşmüştür, fakat ortama % 25 'lik konsantre sülfürik asit ilave edildiğinde ise dönüşüm % 82 verimle 30 dakika içinde gerçekleşir [8].

4.3.3. Sıcaklık ve Zaman

Baeyer-Villiger oksidasyonunda geniş bir sıcaklık aralığı kullanılmıştır. Reaksiyonun bazı erken uygulamalarında karbonil bileşikleri, nispeten yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerle geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Genel bir prosedür olarak bu tavsiye edilmez. Normal olarak 45 °C'nin üstündeki sıcaklıklar peroksitlerin aşırı parçalanmasına yol açar. Ayrıca böyle koşullar altında, kaybı yerine koymak için aşırı reaktant gerekir ve normal ürünlerin oksidasyonuna yol açılabilir. Aromatik aldehit ve ketonların oksidasyonunun yüksek reaksiyon sıcaklıklarında başarıyla kullanıldığını gösteren istisnai durumlar vardır, fakat bu oksidasyonlarda kısa reaksiyon süresi gerekir. Reaksiyon normal olarak 10-40 °C arasında gerçekleştirilir. Düşük sıcaklıklar aşırı derecede uzun reaksiyon süresi ve düşük verime yol açabilir [8].

Oksidasyon organik peroksiasitlerle veya hidrojen peroksitle nötral ortamda gerçekleştirildiğinde, reaksiyon süresi moleküler türlere göre birkaç saatten birkaç haftaya kadar değişir. Tipik bir örnek olarak ketosteroidlerin oksidasyonu verilebilir. 3-ketosteroidlerin perbenzoik asitle kloroform içindeki oksidasyonu 16 saatte tamamlanırken aynı koşullar altında 20-ketosteroidler bağ bölünmesi için yedi günden on güne kadar değişen bir zamana ihtiyaç gösterirler [8].

Genel olarak, oksidasyon alkali veya kuvvetli asidik ortamda gerçekleştirildiğinde nispeten kısa reaksiyon süresine ihtiyaç gösterir [8].

5. TEZ KAPSAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

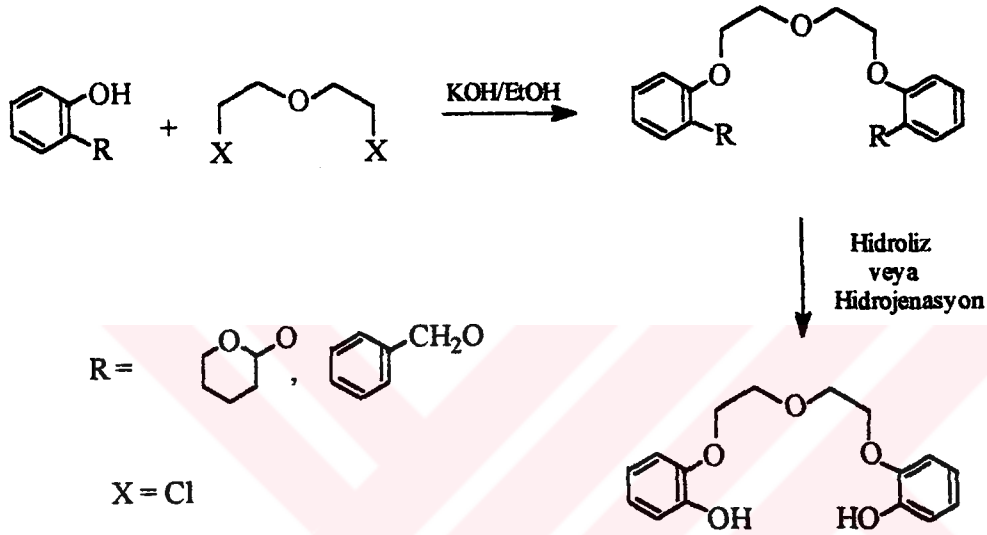
Son yıllarda organik kimyanın diğer bilim dalları ile ara kesit yapması sonucu, teknoloji ile tıp bilimlerinin ortaklaşa ilgilendikleri konular doğmuştur. Etkin sıvı membranların uygulamaya konulması metal kimyasına ve biyokimyaya önemli katkılar sağlamıştır. Etkinlik yönünden molekülün yapısı çok önemlidir ve bu yönden etilen oksit oligomerleri son derece uygun model bileşiklerdir.

Bu sınıf bileşikler değişik yapılarda makro halkalardan oluşan ve genellikle etilen oksit oligomeri durumundadırlar. Makro halkada özellikle hetero atomlar veya yan gruplar bulunmakta ve bunun sonucu olarak makro halkada farklı fonksiyonlar ve katyon duyarlılıkları ortaya çıkmaktadır.

Tez çalışmamızda amacımız, farklı türde değişik zincir uzunluğunda yeni podandların sentezi ve bu podandlardan yola çıkarak dibenzo[3n]crown-n yapısındaki makro halkalı eterlerin sentezlerini yeni yöntemler kullanarak yüksek verimle gerçekleştirmektir. Crown eter sentezleri bis(o-hidroksifenoksi)etilen glikol türevleri başlıca çıkış maddeleri olmaları nedeniyle yeni bir yöntemle bu bileşiklerin sentezi yapılarak dibenzo crown eterler sentez edilmiştir.

Literatürde yer alan çalışmalara alternatif olarak yeni bir yöntem geliştirerek makro halkalı dibenzo crown eterleri elde edildi. Literatürde yer alan podand sentez yöntemlerinden biri Pedersen'in kullandığı yöntemdir. Pedersen 2,3-dihidropiranla katekolü (1,2-dihidroksibenzen) reaksiyona sokarak kısmen korunmuş katekolü elde etmiştir. Bundan sonra kısmen korunmuş katekol ile etilen glikol dihalojenürleri reaksiyona sokmuştur. Daha sonra bu ürünün hidrolizi ile hidroksil gubunu taşıyan serbest ligand ele geçmiştir [Bölüm 2.1]. İkinci bir yöntemde ise benzil klorürle kısmen korunmuş katekol yine etilen glikol dihalojenürlerle reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen bu ürünün hidrojenasyonu ile hidroksil gubu taşıyan serbest ligand ele geçmiştir [112] (Şema 5.1). Podand sentezi için diğer bir yol ise, Vögtle'nin yöntemidir. Vögtle katekolü NaOH ile muamele ettiğinde yalnızca bir hidroksil gubu

reaksiyona girmiş katekol elde etmiştir. Sonra bu bileşiği etilen glikol dihalojenürler ile reaksiyona sokarak hidroksil grubunu taşıyan podand bileşiğini elde etmiştir [113]. 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil, 2,3-dihidropiranla kısmen korunmuş monohidroksi etilen glikol halojenürle reaksiyona sokularak podand elde edilmiştir. Elde edilen bu podand önce asidik ortamda serbest hale getirilmiş, sonra TsCl ile tosillenmiştir. Daha sonra ise katekol veya bunların kükürt analogları ile reaksiyona sokularak bir veya iki adet kükürt atomu içeren crown eterler elde edilmiştir [82].



Şema 5.1. Klasik yöntemle bis(o-hidroksifenoksi)etilen glikol podand sentezi

Çalışmamız iki bölümden oluşmuştur. Birinci bölümde yeni bir yöntemle dibenzo crown eter sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma aşağıdaki aşamaları içermektedir;

1-a) Bis(o-formilfenoksi)etilen glikol podandların sentezi ve sentez edilen bu podandların Baeyer-Villiger oksidasyonu ile bis(o-hidroksifenoksi)etilen glikol türevlerine dönüştürülmesi.

b) Bis(o-hidroksifenoksi)etilen glikol podandları kullanarak dibenzo[3n]crown-n genel formülü ile gösterilen makro halkalı benzo crown eterlerin sentezi.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise, literatürde bulunmayan 1,2- yerinden sübstitüe dinafto crown eterler elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar da iki bölüm halinde yapılmıştır. Bunlar sırasıyla aşağıdaki aşamaları içermektedir;

2-a) Bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentezi.

b) Bu podandlara farklı koşullarda Baeyer-Villiger oksidasyonunun uygulanması.

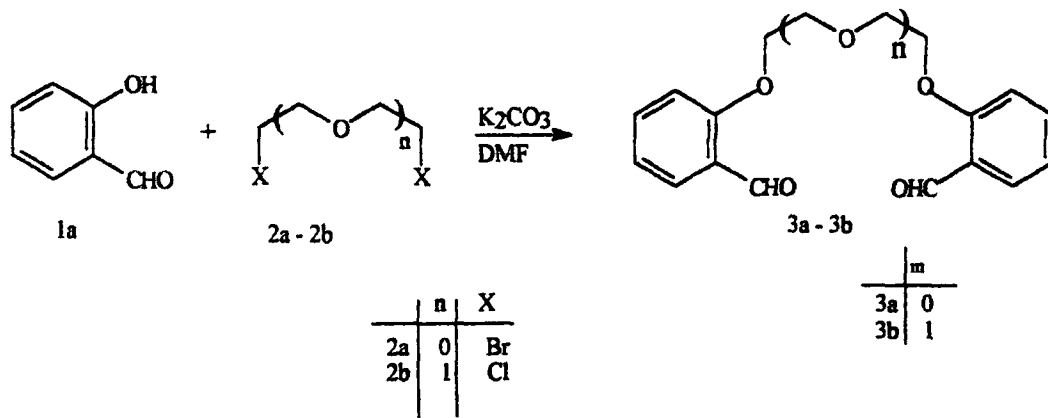
c) Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol ve Bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentezi.

d) Elde edilen bu aromatik podandlara farklı şartlarda Baeyer-Villiger oksidasyonunun uygulanması.

5.1. Salisilaldehitten Başlayarak Aromatik Bis(*o*-formilfenoksi)etilen glikol ve Bis(*o*-hidroksifenoksi)etilen glikol Podandların Sentezi

İlk bölümde yeni yöntemle dibenzo crown eter sentezi yapmak için salisilaldehitten (2-hidroksibenzaldehit) başlayarak bis(*o*-formilfenoksi)etilen glikol türevleri (3a,3b) hazırlanmıştır (Şema 5.2).

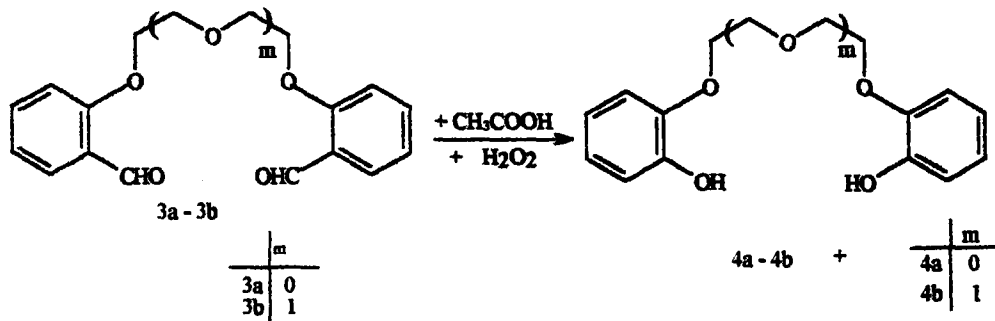
Bunun için, 2-hidroksibenzaldehit (1a), K₂CO₃ ve DMF içinde sırasıyla, 1,2-dibromo etan (2a) (n=0, x=Br) ve 1,5-dikloro-3-oksapentan (2b) (n=1, x=Cl) ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda istenilen bileşikler 1,2-bis(*o*-formilfenoksi)etan (3a) (m=0) ve 1,5-bis(*o*-formilfenoksi)-3-oksapentan (3b) (m=1) ele geçmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiğini maddelerin 3070 cm⁻¹ civarındaki Ar-H bandı, 2950 ve 2850 cm⁻¹ civarındaki alifatik CH₂ bandı, 2750-2770 cm⁻¹ civarındaki aldehit hidrojenine ait gerilme titreşim bantlarından ve 1680 cm⁻¹ civarındaki karbonil grubuna ait banttan görmekteyiz (Şekil A.1, A.2). Ayrıca, kütle spektrumunda 3a için M⁺= 270 (Şekil A.3), 3b için M⁺= 314 görülmektedir (Şekil A.4). 3a bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda eterik hidrojenler δ= 4.58 ppm'de singlet vermiştir. Aromatik halkaya ait hidrojenler δ= 7.08-7.83 ppm aralığında üç triplet olarak gözlenmektedir. Aldehit grubuna ait hidrojenler δ= 10.44 ppm'de singlet olarak çıkmıştır (Şekil A.5). 3b bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda eterik hidrojenler δ= 3.93 ve 4.21 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik halka hidrojenleri δ= 6.93-7.75 ppm aralığında üç triplet vermiştir. Aldehit grubuna ait eterik hidrojenler ise 10.44 ppm'de singlet olarak çıkmıştır (Şekil A.5).



Şema 5.2. Bis(o-formilfenoksi)etilen glikol türevlerinin sentezi.

Daha sonra elde edilen bu yeni podandlara Baeyer-Villiger oksidasyonu uygulanarak bis(o-hidroksifenoksi)etilen glikol türevleri (4a,4b) (Şema 5.3) ele geçmiştir. Reaksiyonlar asetik asit içinde 40 °C'de % 30'luk H₂O₂ kullanılarak iyi verimle ele geçirilmiştir. Reaksiyonlarda yüksek sıcaklıkta düşük verim veya oksidasyon ürünleri ele geçmiştir.

Baeyer-Villiger oksidasyonu düşük sıcaklıkta, polar çözücüler ve asit katalizör varlığında yüksek verime sahiptir. Bu nedenle, daha önceki çalışmalarımızda optimum deney koşulları saptanarak özellikle 40 °C'de çalışılmış, polar çözücü ve asit kaynağı olarak da asetik asit kullanılmıştır. 1,2-bis(o-hidroksifenoksi)etan (4a) (m=0) ve 1,5-bis(o-hidroksifenoksi)-3-oksapentan (4b) (m=1) bileşiklerinin gerçekleştiği sırasıyla IR'de 3470 ve 3335 cm⁻¹'deki OH gerilme titreşim bantlarından (Şekil A.7, A.8), kütle spektrumunda ise sırasıyla M⁺=246 (Şekil A.9) ve M⁺= 290 (Şekil A.10) moleküler iyon piklerinden görülmektedir.



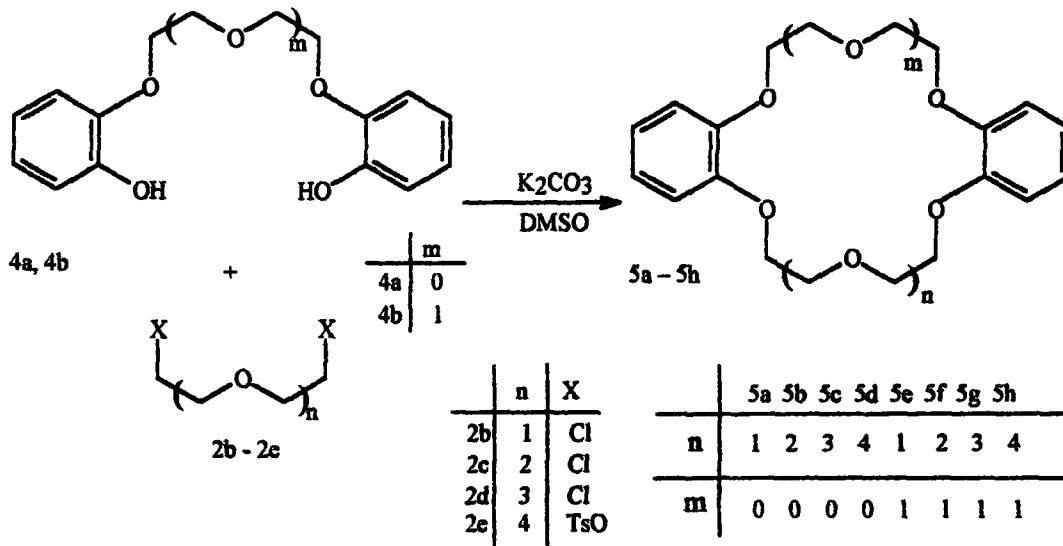
Şema 5.3. Bis(o-hidroksifenoksi)etilen glikol türevlerinin sentezi

4a bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 4.39$ ppm'de singlet vermiştir. OH grubunun hidrojenleri $\delta = 5.80$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler ise 6.89-6.95 ppm de multiplet olarak çıkmıştır (Şekil A.11). 4b bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 3.39$ ve 4.4 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler 6.81 ve 6.93 ppm'de multiplet ve triplet olarak çıkmıştır. OH grubunun hidrojenleri $\delta = 8.10$ ppm'de singlet vermiştir (Şekil A.12). Spektrumda $\delta = 2.4$ ppm ve $\delta = 3.4$ ppm'de görülen pikler sırasıyla DMSO ve su pikidir.

5.2. Dibenzo[3n]crown-n Eter Sentezleri

Daha önce de belirtildiği gibi crown eter sentezleri bis(*o*-hidroksifenoksi)etilen glikol türevleri başlıca çıkış bileşiği olmak üzere bu maddelerin etilen glikol dihalojenürler veya di-*p*-toluensülfonatlar ile NaOH veya NaH varlığında THF veya DMF içinde sentezi ile gerçekleştirilmekte idi.

Crown eter elde etmek için, ilk adımda sentezlenen başlangıç maddeleri olan bis(*o*-hidroksifenoksi)etilen glikol podand bileşikleri (4a,4b), polietilen glikol dihalojenürler ve di-*p*-toluensülfonatlar ile Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi metal karbonatlar varlığında DMF veya DMSO içinde reaksiyona sokulmuşlardır (Şema 5.4).



Şema 5.4. Yeni yöntemle dibenzo crown eter sentezi

Bu reaksiyonlarda gerekli sitokiyometrik oranlarda çalışılarak istenilen halka büyüklüğünde crown eterler sentezlendi. Reaksiyonlar sonunda elde edilen verimlerin istenilen düzeyde olmamasının nedeni olarak, halka oluşumu yanında istenilmeyen oligomerleşme ve polimerleşmelerin meydana gelmiş olması düşünülmektedir. Yapılan sentezler kısaca aşağıda anlatılmıştır.

1,2-bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a) Na₂CO₃ varlığında DMF içinde 1,5-dikloro-3-oksa-pentan (2b) ile reaksiyona sokularak dibenzo[15]crown-5 (5a) ele geçmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği, 1,2-bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a) bileşiğine ait 3472 cm⁻¹'deki OH gerilme titreşim bandının kaybolmasından, 1265 cm⁻¹ Aromatik =C-O-C ve 1150 cm⁻¹ civarındaki Alifatik -O-C gerilme titreşim bandının varlığından görülmektedir (Şekil A.13). Ayrıca kütle spektrumunda (Şekil A.14) moleküler iyon piki M⁺= 316 deneyin gerçekleştiğini göstermektedir. Maddenin ¹H NMR spektrumunda eterik hidrojenler δ= 3.95 ve 4.23 ppm'de triplet, 4.41 ppm'de ise singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler δ= 6.92 ppm'de singlet olarak çıkmıştır (Şekil A.15).

1,2-bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a), Na₂CO₃ varlığında DMF içinde 1,8-dikloro-3,6-dioksaoktan (2c) ile reaksiyonu sonucu dibenzo[18]crown-6 (5b) ele geçmiştir. IR spektrumunda 3046 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme, 1600, 1500 cm⁻¹'de aromatik C=C, 2925 cm⁻¹ alifatik CH₂ gerilme titreşim bandına , 1273 cm⁻¹ de =C-O-C, 1152 cm⁻¹'de C-O-C gerilme titreşim bantlarını vermektedir (Şekil A.16). Bileşiğin kütle spektrumunda (Şekil A.17) molekül ağırlığının M⁺= 360 olduğu görülmektedir. Maddenin ¹H NMR spektrumunda eterik hidrojenler δ= 3.83 ve 3.93 ppm'de singlet, 4.21 ve 4.44 ppm'de ise triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait hidrojenler δ= 6.95 ppm' de dublet olarak çıkmıştır (Şekil A.18).

1,2-bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a), Na₂CO₃ varlığında DMSO içinde 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan (2d) ile reaksiyonu sonucu dibenzo[21]crown-7 (5c) ele geçmiştir. Maddenin IR spektrumunda aromatik crown eterlere özgü 3068 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2947 ve 2874 cm⁻¹'de alifatik CH₂, 1613,1500 cm⁻¹'de aromatik C=C, 1273 cm⁻¹'de aromatik-alifatik eter bandı, 1152 cm⁻¹'de alifatik C-O-C gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.19). Kütle spektrumunda (Şekil A.20) molekül ağırlığına tekabül eden M⁺= 404 moleküler iyon piki görülmektedir. ¹H NMR spektrumunda eterik hidrojenler δ= 3.69-4.37 aralığında multipler olarak

gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.94$ ppm'de multiplet vermiştir (Şekil A.21).

1,2-bis(o-hidroksifenoksi)etanın (4a), K_2CO_3 varlığında DMF içinde pentaetilenglikol di-*p*-toluensulfonat (2e) ile reaksiyonu sonucu dibenzo[24]crown-8 (5d) ele geçti. Maddenin IR spektrumunda 1,2-bis(o-hidroksifenoksi)etan bileşiğine ait 3400 cm^{-1} civarındaki O-H gerilme pikinin kaybolması, maddenin 3050 cm^{-1} 'de aromatik C-H, $2918, 2894\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH_2 , $1585, 1496\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C, 1253 ve 1120 cm^{-1} 'de aromatik-alifatik eterlere özgü $=C-O-C$ gerilme titreşim bantları, 746 cm^{-1} 'de aromatik düzlem dışı C-H eğilim bandı vermesi (Şekil A.22), ayrıca kütle spektrumunda (Şekil A.23) moleküler iyon piki $M^+ = 448$ görülmesi maddenin oluştuğunu göstermektedir. 1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 3.91$ ve 4.19 ppm'de iki triplet, 3.86 ve 4.42 ppm'de iki singlet, 3.63 ppm'de ise multiplet vermiştir. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.95$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir (Şekil A.24).

1,5-bis(o-hidroksifenoksi)-3-oksapentan (4b), Na_2CO_3 varlığında 1-butanol ve DMF içinde 1,5-dikloro-3-oksapentan (2b) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucu dibenzo[18]crown-6 (5e) ele geçti. Maddenin IR spektrumunda, 3050 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2970 ve 2940 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 bandı, 1600 ve 1500 cm^{-1} 'de aromatik C=C, 1260 cm^{-1} 'de aromatik $=C-O-C$, 1130 cm^{-1} 'de alifatik C-O-C gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.25). Kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+ = 360$ görülmektedir (Şekil A.26). 1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 3.85$ ve 4.10 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler $\delta = 6.93$ ppm'de multiplet vermiştir (Şekil A.27). Ayrıca maddenin ^{13}C NMR spektrumu da örnek olarak verilmiştir (Şekil A.28).

1,5-bis(o-hidroksifenoksi)-3-oksoptanın (4b), K_2CO_3 varlığında DMSO içinde 1,8-dikloro-3,6-dioksaoktan (2c) ile reaksiyonu sonucu dibenzo[21]crown-7 (5f) bileşiği ele geçti. Maddenin IR spektrumunda (Şekil A.29), 3093 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2947 ve 2899 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 bantları, $1613, 1516$ ve 1467 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı, 1273 cm^{-1} 'de aromatik $=C-O-C$ ve 1127 cm^{-1} 'de alifatik C-O-C gerilme titreşim bantları görülmektedir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+ = 404$ molekül ağırlığını vermektedir (Şekil A.30). 1H NMR spektrumunda eterik

hidrojenler $\delta = 3.88$ ppm' de singlet, $\delta = 3.93-4.20$ ppm aralığında üç triplet vermiştir. Aromatik hidrojenler $\delta = 6.95$ ppm' de multiplet olarak gözlenmektedir (Şekil A.31).

1,5-bis(*o*-hidroksifenoksi)-3-oksapentanin (4b), K_2CO_3 varlığında DMSO içinde 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan (2d) ile reaksiyonu sonucu dibenzo[24]crown-8 (5g) elde edilmiştir. Maddenin IR spektrumunda 3057 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2935 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 bandı, 1596 , 1515 , 1453 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı, 1273 cm^{-1} 'de aromatik eterlere özgü Ar-O-C, 1130 cm^{-1} 'de alifatik eterlere özgü C-O-C gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.32). Kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+ = 448$ görülmektedir (Şekil A.33). 1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 3.71-4.19$ ppm aralığında dört triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler $\delta = 6.94$ ppm' de multiplet vermiştir (Şekil A.34).

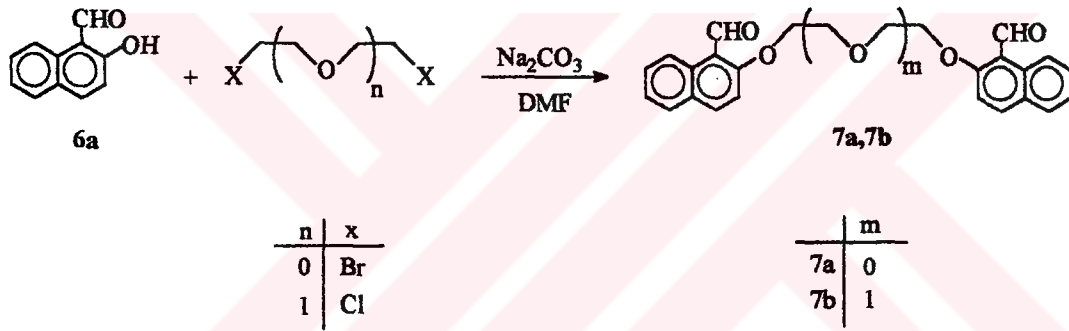
1,5-di(*o*-hidroksifenoksi)-3-oksapentanin (4b), K_2CO_3 varlığında DMF içinde penta etilen glikol di-*p*-toluensulfonat (2e) ile reaksiyonu sonucu dibenzo[27]crown-9 (5h) ele geçti. Maddenin IR spektrumunda 3057 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2926 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 , 1594 ve 1449 cm^{-1} 'de aromatik C=C, 1252 cm^{-1} 'de aromatik =C-O-C-, 1121 cm^{-1} 'de alifatik C-O-C gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.35). Kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+ = 492$ görülmektedir (Şekil A.36). 1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 3.68-4.17$ ppm aralığında beş triplet vermiştir. Aromatik hidrojenler $\delta = 6.94$ ppm' de multiplet olarak gözlenmektedir (Şekil A.37).

5.3. 2-Hidroksi-1-naftaldehitten Başlayarak Yapılan Podand Sentezleri

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise literatürde bulunmayan 1,2- yerinden süstitüe dinafto crown eterler elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için önce 2-hidroksi-1-naftaldehit (6a) Na_2CO_3 varlığında DMF içinde sırasıyla 1,2-dibromoetan (2a) ($n=0$, $x=Br$) ve 1,5-dikloro-3-oksapentan (2b) ($n=1$, $x=Cl$) ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda istenen bileşikler Bis[2-(1-formil)naftiloksi]etan (7a) ve 1,5-bis[2-(1-formil)naftiloksi]-3-oksapentan (7b) ele geçmiştir (Şema 5.5). Deneyin gerçekleştiği 7a bileşiği için 3050 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2900 , 2880 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 bantları, 2800 cm^{-1} 'de aldehit hidrojenine ait H-C=O gerilme titreşim bandı ve 1670 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşim bandından görülmektedir (Şekil A.38). Ayrıca kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $M^+ = 370$ istenilen maddenin

sentezlendiğini göstermektedir (Şekil A.39). Maddenin ^1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 4.54$ ppm'de triplet vermiştir. Aromatik hidrojenle $\delta = 7.50$ - 9.20 ppm aralığında multipler ve dublet olarak gözlenmektedir. Aldehit hidrojenleri $\delta = 10.2$ ppm'de singlet olarak çıkmıştır (Şekil A.40).

1,5-bis[2-(1-formil)naftiloksi]-3-oksapentan (7b) bileşiği için ise IR'de 3025 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2962 , 2878 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 , 2804 cm^{-1} 'de aldehit hidrojeni $\text{H}-\text{C}=\text{O}$, 1664 cm^{-1} 'de karbonil bandına ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.41). Kütle spektrumunda $M^+ = 414$ piki maddenin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil A.42). ^1H NMR spektrumunda eterik hidrojenler $\delta = 4.00$ ve 4.40 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenle $\delta = 7.50$ - 9.20 ppm aralığında dublet ve multipler olarak çıkmıştır. Aldehit hidrojenleri $\delta = 10.9$ ppm'de singlet vermiştir (Şekil A.43).



Şema 5.5. Bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol podandların sentezi

Elde edilen bu podand türü bileşiklerden hidroksil türevlerini elde etmek için çeşitli koşullarda Baeyer-Villiger oksidasyonu uygulanmıştır. Bu koşullar aşağıda açıklanmıştır.

1,2-bis[2-(1-formil)naftiloksi]etan bileşiğinin asetik asitte 40°C 'de çözünürlüğünün çok az olması nedeniyle reaksiyon 50°C 'de trifloroasetik asit içinde gerçekleştirilmiştir. Ancak reaksiyonun gerçekleşmediği, ele geçen maddenin çıkış bileşiği olduğu görülmüştür.

1,5-bis[2-(1-formil)naftiloksi]-3-oksapentan 30 - 40°C 'de trifloroasetik asit içinde % 30'luk H_2O_2 ile reaksiyona sokulmuş, ancak istenen ürün ele geçmemiştir.

1,5-bis[2-(1-formil)naftiloksi]-3-oksapentan 40 °C'de eşit miktarda, asetik asit ve trifloroasetik asit içinde % 30'luk H₂O₂ ile muamele edilmiş, ancak istenen ürün ele geçmemiştir.

5.4. 2-Naftolden Başlayarak Asetil Gubu Taşıyan Naftil Podand Sentezleri

Bis[2-(1-hidroksi)naftiloksi]etilen glikol podandlar elde etmek için bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol podandlara uygulanan Baeyer-Villiger oksidasyonunun başarısız olması üzerine 2-naftolden başlayarak Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol podandların eldesi için çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra, hidroksil türevlerini elde etmek için bu podandlara Baeyer-Villiger reaksiyonu uygulanmıştır.

Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol ve bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etilen glikol podandlar elde etmek için yapılan çalışmalar aşağıda kısaca anlatılmıştır.

2-naftol (8a) 5,4 molar NaOH çözeltisinde çözülerek buzlu suyla soğutuldu. Karışıma asetik anhidrit ilave edilerek, 2-naftil asetat (8b) elde edildi. Maddenin IR spektrumunda 3057 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1730 cm⁻¹'de ester karboniline ait gerilme titreşimi ve 816 cm⁻¹'de aromatik C-H bağına ait düzlem dışı titreşim bandı görülmektedir (Şekil A.44).

2-naftil asetata (8b) 120-130 °C'de Fries çevrilmesi uygulanarak 1-asetil-2-naftol (8c) ve 3-asetil-2-naftol (8d) ele geçmiştir (Şema5.6). 8d bileşiğinin safsızlık olarak bir miktar 2,3-dihidroksi naftalen içerdiği düşünülmektedir. 8c ve 8d bileşiklerinin IR spektrumunda 3037 cm⁻¹ 'de aromatik C-H, 1681 cm⁻¹ 'de C=O, 1569, 1510 cm⁻¹ 'de aromatik C-H gerilme titreşim bantları, 847 cm⁻¹ 'de aromatik düzlem dışı C-H titreşim bandı görülmektedir (Şekil A.45, B.46). 8c bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda asetil grubunun hidrojenleri δ= 2.82 ppm'de singlet vermiştir. Aromatik hidrojenler δ= 7.12-7.70 ppm aralığında multiplet vermiştir. Hidroksil grubu hidrojenleri 9.23 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil A.47). 8d bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda asetil grubunun hidrojenleri δ= 2.72 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait hidrojenler δ= 7.13-7.68 ppm aralığında multiplet olarak çıkmıştır. Hidroksil grubuna ait hidrojenler 5.26 ppm'de singlet vermiştir (Şekil A.48).

1-asetil-2-naftol (8c), Na₂CO₃ varlığında DMSO içinde 1,2-dibromoetan (2a) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonunda 1,2-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etan (9a) ele geçti. Maddenin IR spektrumunda 3057 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2949 cm⁻¹'de alifatik CH₂, 1687 cm⁻¹'de karbonil bandı, 1598,1504 cm⁻¹'de aromatik C=C ve 1239, 1078, cm⁻¹'de =C-O-C gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.49). Kütle spektrumunda M⁺= 398 moleküler iyon piki maddenin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil A.50). ¹H NMR spektrumunda asetil grubuna ait hidrojenler δ= 2.7 ppm'de singlet, eterik hidrojenler δ= 4.55 ppm'de singlet ve aromatik halkaya ait hidrojenler δ= 7.31-7.84 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir (Şekil A.51).

1-asetil-2-naftol'ün (8c), Na₂CO₃ varlığında DMSO içinde 1,5-dikloro-3-oksapentan (2b) ile reaksiyonu sonucu 1,5-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]-3-oksapentan (9b) ele geçti. Maddenin IR spektrumunda 3057 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2930 cm⁻¹'de alifatik CH₂ bandı, 1688 cm⁻¹'de karbonil bandı, 1619 ve 1508 cm⁻¹'de aromatik C=C ve 1249 cm⁻¹'de ise aromatik C-O-C bağlarına ait gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.52). Kütle spektrumunda moleküler iyon piki M⁺= 442 görülmektedir (Şekil A.53). ¹H NMR spektrumunda asetil grubuna ait hidrojenler δ= 2.56 ppm'de singlet olarak çıkmıştır. Eterik hidrojenler δ= 3.75 ve 4.12 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik halka hidrojenleri δ= 7.18-7.62 ppm aralığında üç multipler vermiştir (Şekil A.54).

3-asetil-2-naftol'ün (8d) NaOH varlığında DMF içinde 1,2-dibromoetan (2a) ile reaksiyonu sonucu 1,2-bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etan (9c) ele geçti. Maddenin IR spektrumunda 3055 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2933 cm⁻¹'de alifatik CH₂, 1622 cm⁻¹'de karbonil bandı, 1569, 1511 cm⁻¹'de aromatik C=C bağlarına ait bantları, 1255 ve 1077 cm⁻¹'de aromatik-alifatik eterlere özgü gerilme titreşim bantları görülmektedir (Şekil A.55). Maddenin kütle spektrumunda reaksiyonun gerçekleştiğini gösteren moleküler iyon piki M⁺= 398 görülmektedir (Şekil A.56). ¹H NMR spektrumunda asetil grubunun hidrojenleri δ= 2.88 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Eterik hidrojenler δ= 4.52 ppm'de singlet olarak çıkmıştır. Aromatik halka hidrojenleri δ= 7.31-7.76 ppm aralığında üç multipler vermiştir (Şekil A.57).

Sentez edilen bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol podandların hidroksil türevlerinin eldesi için yapılan çalışmalar aşağıda kısaca anlatılmıştır.

1,2-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etan (9a), asetik asit içinde 75-80 °C'de % 30'luk H₂O₂ ile etkileştirildi. Ancak reaksiyon gerçekleşmemiş, çıkış bileşiği ele geçmiştir.

1,2-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etan (9a), 50-55 °C'de kloroform/etil alkol içinde (katalizör olarak H₂SO₄ kullanılmıştır) % 30'luk H₂O₂ ile muamele edilmiştir. Ancak reaksiyon gerçekleşmemiş, çıkış bileşiği ele geçmiştir.

1,2-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etan (9a), 50 °C'de THF içinde ve H₂SO₄ katalizörlüğünde % 30'luk H₂O₂ ile muamele edilmiştir. Reaksiyon sonunda reçinemsı bir madde ele geçmiştir.

1,5-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]-3-oksapentanin (9b), 70 °C'de asetik asit içinde % 30'luk H₂O₂ ile reaksiyonu sonucu istenilen ürün elde edilememiştir.

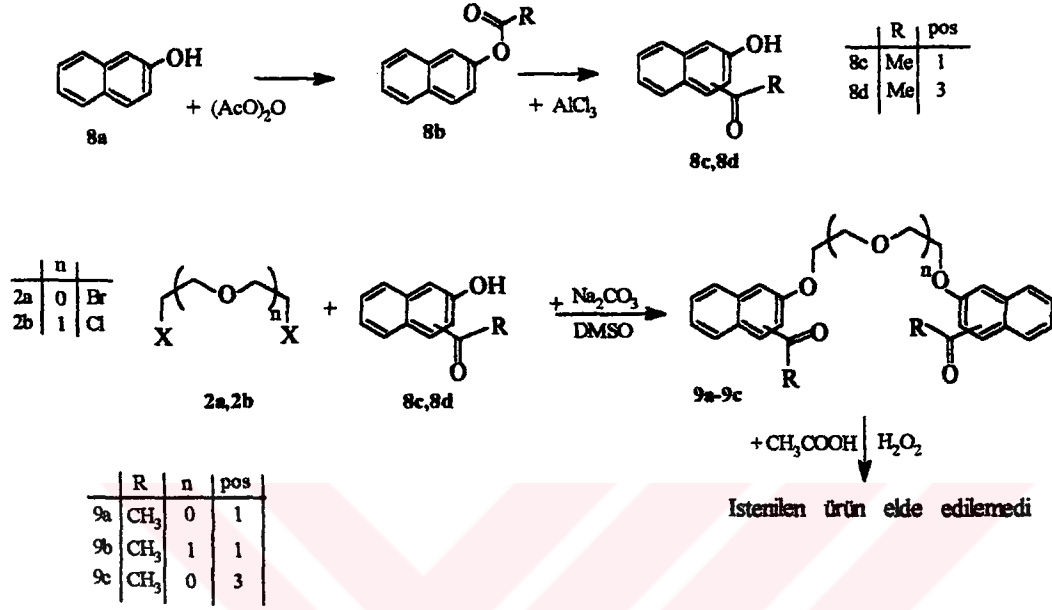
1,5-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]-3-oksapentan (9b), asetik asit/diklormetan içinde 50° C'de % 30'luk H₂O₂ ile etkileştirildi. Hiçbir reaksiyon gözlenmemiştir.

1,5-bis[2-(1-asetil)naftiloksi]-3-oksapentan (9b) THF içinde, H₂SO₄ katalizörü varlığında 45 °C'de % 30'luk H₂O₂ ile reaksiyona tabi tutuldu. Ele geçen maddenin çıkış bileşiği (9b) olduğu görülmüştür.

Yukarıda uygulanan koşulların hiçbirinde hidroksil gubu içeren bis[2-(1-hidroksi)naftiloksi]etilen glikol podandları ele geçirilememiştir. Genelde reaksiyonlar hiç gerçekleşmemiştir.

2-hidroksi-1-naftaldehit ile yukarıdaki yöntemle yeni bis[2-(1-formil)naftiloksi]etilen glikol türevleri ele geçmiştir. Baeyer-Villiger reaksiyonu ile istenen ürün ele geçirilememiştir. (Şema 5.5). Aynı amaçla çıkış bileşiği olarak 2-naftol alınarak asetik anhidrit ile 2-naftil asetat hazırlanmış, daha sonra bu ürüne Fries çevrilmesi uygulanmıştır. Buradan ele geçen 1-asetil-2-naftol ve 3-asetil-2-naftolle önce bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol türevleri yukarıdaki yöntemle ele geçirilmiştir. Bu ürünlere düşük (40 °C) ve yüksek (70 °C) sıcaklıklarda asetik asitte, ayrıca THF ve CH₂Cl₂ gibi çözücüler kullanılarak H₂SO₄ katalizörlüğünde Baeyer-Villiger tipi reaksiyon uygulanmış ancak istenen ürünler elde edilememiştir (Şema 5.6). Bu nedenle halka kapatma aşamasına geçilememiştir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen kimyasal bileşiklerin yapısı Infrared, Nükleer Manyetik Rezonans ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle ortaya konmuştur. Sonuçlar toplu olarak tablo halinde verilmiştir (Tablo 5.1) [114,115]. Ayrıca sentez edilen maddelerin IR, kütle, ^1H NMR spektrumları verilmiştir (Şekil A.1-A.57).



Şema 5.6. Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etenlik glikol ve Bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etenlik glikol podandların sentez yöntemi

Tablo 5.1 3a-9c bileşiklerinin yapısal verileri.

No	e.n. °C	Verim. %	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (400 MHz)	Kütle (EI)
3a	130	56	3100, 2860, 1680, 1240, 1060, 750	4.58((4H,s,C ₂ H ₄ O), 7.08(4H,t,Ar), 7.58(2H,t,Ar), 7.83(2H,t,Ar), 10.44(2H,s,CHO)	270, 149, 121, 93,
3b	70 -73	35	3075, 2945, 2766, 1681, 1592, 1482, 1042, 760	3.93(4H,t,2CH ₂ O), 4.21(4H,t,2CH ₂ O), 6.96(4H,t,Ar), 7.47(2H,t,Ar), 7.75(2H,t,Ar), 10.44(2H,s,CHO)	314, 197, 149, 121,
4a	114	67	34720, 2925, 1600, 1500, 1105, 820, 720	4.39(4H,s,C ₂ H ₄ O), 5.80(2H,s,OH), 6.89(2H,m,Ar), 6.95(6H,m,Ar)	246, 137, 121, 109
4b	95-100	24,5	3335, 3068, 2947, 1613, 1516, 1224, 1127, 958, 763	3.83(4H,t,2CH ₂ O), 4.11(4H,t,2CH ₂ O), 6.81(6H,m,Ar), 6.93(2H,t,Ar), 8.10(2H,s,OH)	290, 181, 137, 109,
5a	112	34	3050, 2925, 1600, 1500, 1265, 940, 740	3.99((4H,t,2CH ₂ O), 4.23(4H,t,2CH ₂ O), 4.41(4H,s,C ₂ H ₄ O), 6.92(8H,m,Ar)	316, 217, 136, 121,
5b	113	11	3046, 2945, 1600, 1250, 940, 740	3.83(4H,s,C ₂ H ₄ O), 3.93(4H,s,2CH ₂ O), 4.21(4H,t,2CH ₂ O), 4.44(4H,t,C ₂ H ₄ O), 6.95(8H,d,Ar)	360, 136, 121, 109,
5c	49-50	42	3068, 2947, 2874, 1613, 1500, 1273, 1152, 958, 763	3.69(8,m,4CH ₂ O), 4.12(4H,m,2CH ₂ O), 4.21(4H,m,2CH ₂ O), 4.37(4H,s,C ₂ H ₄ O), 6.94(8H,m,Ar)	404, 136, 121, 80,
5d	111-112	41	2918, 2874, 1585, 1496, 1253, 1120, 936, 745	3.63(8H,m,2C ₂ H ₄), 3.86(4H,s,2CH ₂ O), 3.91(4H,t,2CH ₂ O), 4.19(4H,t,2CH ₂ O), 4.42(4H,s,2CH ₂ O), (6.94(8H,m,Ar)	448, 279, 149, 121
5e	163	28	3050, 2970, 2940, 1600, 1500, 1270, 1230, 1130, 940, 740	3.85(8H,t,4CH ₂ O), 4.10(8H,t,4CH ₂ O), 6.93(8H,m,Ar)	360, 217, 136, 121
5f	114-116	42	3093, 2947, 1613, 1516, 1273, 1127, 958, 763	3.88(4H,s,2CH ₂ O), 3.93(4H,t,2CH ₂ O), 4.05(4H,t,2CH ₂ O), 4.20(8H,t,4CH ₂ O), 6.95(8H,m,Ar)	404, 279, 167, 136, 121
5g	60-61	18	3057, 2935, 1596, 1515, 1273, 1130, 947, 744	3.73(4H,t,2CH ₂ O), 3.80(4H,t,2CH ₂ O), 3.90(4H,t,2CH ₂ O), 4.02(4H,t,2CH ₂ O), 4.19(8H,t,4CH ₂ O), 6.94(8H,m,Ar),	448, 279, 167, 149, 136
5h	84-87	15	3057, 2926, 1595, 1252, 1121, 932, 743	3.68(8H,t,4CH ₂ O), 3.80(4H,t,2CH ₂ O), 3.90(4H,t,2CH ₂ O), 4.02(4H,t,2CH ₂ O), 4.17(8H,m,4CH ₂ O), 6.94(8H,m,Ar)	492, 448, 404, 360, 181, 136, 121, 80

Tablo 5.1. devam

No	e.n. °C	Verim%	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (400 MHz)	Kütile (EI)
7a	270-278	26	3050,2900,2800,1670,1600, 1240,740	4.54(t,4H,C ₂ H ₄ O), 7.50(m,8H,Ar), 8.00(d,2H,Ar), 9.20(d,2H,Ar), 10.2(s,2H,CHO)	370,216,199,144,127, 115
7b	166-169	13	3015,2962,2804,1664,1991, 1251,1128,808	4.00(t,4H,C ₂ H ₄ O), 4.40(t,4H,C ₂ H ₄ O), 7.50(m,8H,Ar), 8.00(d,2H,Ar), 9.20(d,2H,Ar), 10.9(s,2H,CHO)	414, 386, 216, 199, 144,127,115
8b	66-69	83	3057,1730,1591,1214,816,	-	-
8c	60-64	46	3037,1681,1569,1510,1246, 949,847	2.82(s,3H,Ac), 7.12(m,2H,Ar), 7.32(m,2H,Ar), 7.70(m,2H,Ar), 9.23(s,1H,OH)	-
9a	190-8	23	3057,2949,2884,1687,1598, 1239,1078,803	2.7(6H,s,Ac), 4.55(s,4H,C ₂ H ₄ O), 7.31(m,4H,Ar), 7.46(m,4H,Ar), 7.84(m,4H,Ar)	398, 213, 172, 141, 115
9b	Yağ	80	3057,2930,2877,1688,1619, 1508,1249,819	2.58(6H,s,Ac), 3.75(t,4H,C ₂ H ₄ O), 4.12(t,4H,C ₂ H ₄ O), 7.18(m,4H,Ar), 7.35(m,4H,Ar), 7.62(m,4H,Ar)	442, 400, 213, 171, 141
8d	114-118	31	3037,1681,1569,1510,1246, 949,847	2.72((s,3H,Ac), 7.13(m,2H,Ar), 7.36(m,2H,Ar), 7.68(m,4H,Ar), 5.26(s,1H,OH)	-
9c	200-206	60	3055,2933,1622,1511,1255, 1211,1077,839	2.88(6H,s,Ac), 4.52(s,4H,C ₂ H ₄ O), 7.31(m,4H,Ar), 7.42(m,4H,Ar), 7.76(4H,m,Ar)	398, 213, 172, 141, 115

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

IR spektrometresi, JEOL FT/IR. ¹H NMR spektrumları 400 MHz BRUKER Model-AVANCE 400-CPX MHz, CH₃/TMS sisteminde TUBİTAK, EAL Ankara Laboratuvarlarında alınmıştır. Erime noktaları kalibre edilmemiştir. IR spektrumları KBr peleti hazırlanarak alınmıştır. Kütle Spektrumları, TUBİTAK-MAM laboratuvarlarında FİSONS, model Zabspec spektrometresi üzerinde alınmıştır.

Na₂CO₃ (Merck), K₂CO₃ (Merck), NaOH (Merck), NaHSO₃ (Merck), CaCl₂ (Teknik), Al₂O₃, 507 C nötral (Fluka), Al₂O₃, 5016 A bazik (Fluka), 1,2-dibromoetan (Fluka), 1,5-dikloro-3-oksapentan (Merck), 1,8-dikloro-3,6-dioksaoktan ve 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan daha önceki çalışmalarda hazırlanmış olan kimyasal malzemelerden kullanılmıştır. HCl (Merck), H₂O₂ (% 30'luk) (Merck), Pentaetilen glikol di-*p*-toluensulfonat (Fluka), 2-hidroksi-1-naftaldehit (Fluka), DMF (Merck), DMSO (Merck), CH₂Cl₂ (Merck, Fluka), CHCl₃ (Merck, Fluka), eter (Merck),

6.2. Organik Sentezler

6.2.1. 1,2-Bis((*o*-formilfenoksi)etan (3a)

Dibi yuvarlak üç boyunlu bir balona (500 mL) K₂CO₃ (69.0 g, 500.0 mmol), salisilaldehit (61.0 g, 500.0 mmol) ve DMF (100 mL) ile su (30 mL) konularak mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sıcaklık 90 °C'ye yükseldikten sonra damlatma hunisi ile 1,2-dibromoetan (2a) (47 g, 250.0 mmol) 2.5 saatte reaksiyon ortamına ilave edildi. Geri soğutucu altında reaksiyon karışımı devamlı karıştırılarak 20-25 saat bu sıcaklıkta ısıtıldı. Karışım reaksiyon bittikten sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan iri kristaller süzüldü ve su ile yıkandı. Ayrılan süzüntü HCl ile

asitlendirildi, CHCl_3 (3x30 mL) ile ekstrakte edildi, CaCl_2 ile kurutuldu, süzöldü, süzöntü buharlaştırıldı ve başlangıçtaki ürün ile birleştirildi, asetondan kristallendirildi. Verim: 37.8 g (% 56). Beyaz toz, e.n.: 130 °C. IR: ν = 3075 (aromatik C-H gerilimi), 2850 (alifatik C-H gerilimi), 1680 (C=O gerilimi), 1600, 1475, 1450, (C=C gerilimi), 1280, 1060 (=C-O-C simetrik/asimetrik gerilimi), 950 (C-C gerilimi), 750 (aromatik C-H düzlem dışı eğilimi) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 -TMS): δ = 4.58 (4 H, s, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 7.08 (4 H, t, Ar), 7.58 (2 H, t, Ar), 7.83 (2 H, d, Ar), 10.44 (2H, s, CHO) ppm; Kütle (m/z): 270 (M^+), 149, 120.

6.2.2. 1,5-Bis(*o*-formilfenoksi)-3-oksapentan (3b)

500 mL'lik üç boyunlu balona Na_2CO_3 (36.4 g, 340.0 mmol), 35 mL su ve 100 mL DMF konuldu ve ısıtılarak mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Balona salisilaldehit (41.50 g, 340.0 mmol) ilave edildi. 1,5-dikloro-3-oksapentan'ın (2b) (25.23 g, 170.0 mmol) DMF (20 mL)'deki çözeltisi 3 saatte ilave edildi. Reaksiyon daha sonra 100-110°C'de 54 saat devam etti. İki gün soğukta bırakılan balondaki karışım 80 mL % 37'lik HCl'in 200 mL buzlu su içindeki çözeltisine yavaş yavaş ilave edilerek karıştırıldı, ham ürün nuçe hunisinden süzöldü, suyla yıkandı, oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Yağmsı ürün ise kloroformda çözülerek içine 2 g aktif kömür konularak kaynatıldı, süzöldü, çözücü fazlası uçuruldu. Bakiye kolon kromatografisi ile bazık Al_2O_3 (75 g) üzerinden CHCl_3 (100 mL) ile saflaştırıldı. Çözücü uçurulduktan sonra soğukta balondaki madde kristallendi; 7.51 g. Diğer ham ürün kloroformda çözöldü, çözelti kolon kromatografisi ile bazık Al_2O_3 (110 g) üzerinden CHCl_3 (3x50 mL) ile saflaştırıldı. Verim: 11.27 g, toplam verim: 18.78 g (% 35). Beyaz renkli toz, e.n.: 70-73 °C. IR: ν = 3075, 3034 (aromatik C-H gerilimi), 2945, 2869 (alifatik C-H gerilimi), 2766 (aldehit C-H gerilimi), 1681 (C=O gerilimi), 1592, 1482 (C=C gerilimi), 1234 (=C-O-C asimetrik gerilimi), 1042 (C-O-C simetrik gerilimi), 836 (C-C gerilimi), 760 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 -TMS): δ = 3.93 (4 H, t, 2 CH_2O), 4.21 (4 H, t, 2 CH_2O), 6.96 (4 H, t, Ar), 7.42 (2 H, t, Ar), 7.75 (2 H, t, Ar), 10.44 (2 H, s, CHO) ppm; Kütle(m/z): 314 (M^+), 197, 121.

6.2.3. 1,2-Bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a)

Dibi yuvarlak bir balona (250 mL) asetik asit (20 mL) ve 1,2-bis(*o*-formilfenoksi)etan (3a) (2.0 g, 7,0 mmol) konularak 70 °C'de çözüldü. Karışım bir su banyosunda 40 °C'de tutulurken % 30'luk H₂O₂ (15 mL) katıldı ve 8-9 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Soğutulan karışıma % 40'luk NaHSO₃ (15 mL) katıldı ve karıştırıldı. Çökelti süzüldü ve kurutuldu. Verim: 1.21 g (% 67). Beyaz toz, e.n.: 114 °C. IR: ν = 3420 (OH gerilimi), 3045 (aromatik C-H gerilimi), 2925 (alifatik C-H gerilimi), 1600, 1500 (C=C gerilimi), 720 (aromatik düzlem dışı C-H eğilim salınımı) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃-TMS): δ = 4.39 (4 H, s, C₂H₄O), 5.80 (2 H, s, OH), 6.89 (2 H, m, Ar), 6.95 (6 H, m, Ar) ppm; Kütle (m/z): 246 (M⁺), 136, 121, 109.

6.2.4. 1,5-Bis(*o*-hidroksifenoksi)-3-oksapentan (4b)

Dibi yuvarlak 500 mL'lik bir balona 1,5-bis(*o*-formilfenoksi)-3-oksapentan (3b) (1.46 g, 4,6 mmol) ve asetik asit (17 mL) konularak 40 °C'de su banyosunda çözüldü. Balon 40 °C'ye ayarlı magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerindeki yağ banyosuna oturtuldu. Balona % 30'luk H₂O₂ (5 mL, 47.27 mmol) yarım saatte ilave edildi. Reaksiyon 24 saat devam ettikten sonra balon bir gün soğukta bırakıldı ve oluşan kristaller vakum ile süzüldü, eterle yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.33 g (% 24.5). Koyu sarı renkli toz, e.n.: 95-100 °C. IR: ν = 3335 (OH gerilimi), 3068 (aromatik C-H gerilimi), 2947, 2899 (alifatik C-H gerilimi), 1613, 1516 (C=C gerilimi), 1272, 1224 (=C-O-C asimetric gerilimi), 1127 (C-O-C simetric gerilimi), 958 (C-C gerilimi), 763 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃ + DMSO-d₆-TMS): δ = 3.83 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.11 (4 H, t, 2CH₂O), 6.81 (6 H, m, Ar), 6.93 (2 H, t, Ar), 8.10 (2 H, s, OH) ppm; Kütle (m/z): 290 (M⁺), 181, 137, 109.

6.2.5. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,17,18-hekzahidro-1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadesin (Dibenzo-15-crown-5) (5a)

Dibi yuvarlak 100 mL'lik iki boyunlu bir balona 1,2-bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a) (0.71 g, 2.88 mmol), DMF (15 mL) ve Na₂CO₃ (0.61 g, 5.74 mmol) konularak balon

magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Karışıma su (5 mL) ilave edildi. Balonun sıcaklığı 65-70 °C olunca 1,5-dikloro-3-oksapentanin (2b) (0,42 g, 2,9 mmol) DMF (10 mL)'deki çözeltisi damlatma hunisi ile 2 saatte reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 70-80 °C 'de 72 saat devam etti. Karışım suya döküldü ve HCl ile asitlendirildi, CH₂Cl₂ (2x40 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz bazik Al₂O₃ (5 g) ile kurutuldu, süzüldü, çözücü buharlaştırıldı. Kolon kromatografisi ile bazik Al₂O₃ üzerinden CH₂Cl₂ (2x25 mL) ile saflaştırıldı. Verim: 0.31 g (% 34). Beyaz toz, e.n.: 112 °C. IR: ν = 3050 (aromatik C-H gerilimi), 2925 (alifatik C-H), 1600, 1500 (C=C gerilimi), 1265, 1140 (=C-O-C asimetrik/simetrik gerilimi), 940 (C-C gerilimi), 740 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃-TMS): δ = 3.99 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.23 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.41 (4 H, s, C₂H₄O), 6.92 (8 H, m, Ar) ppm; Kütle (m/z): 316 (M⁺), 216, 136, 121.

6.2.6. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,12,13,20,21-oktahidro-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklo-oktadesin (Dibenzo-18-crown-6) (5b)

250 mL'lik dibi yuvarlak bir balona 1,2-bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a) (1g, 4,06 mmol) DMF (25 mL) ve Na₂CO₃ (0.90 g, 8.49 mmol) konuldu. 70-75 °C'ye ısıtıldı ve 1,8-dikloro-3,6-dioksaoktan'ın (2c) (0.8 g, 4.27 mmol) DMF(5 mL)'deki çözeltisi balona 2 saatte ilave edildi. Reaksiyon 75-80 °C'de 168 saat devam etti. Karışım suya döküldü, HCl ile asitlendirildi. CH₂Cl₂ (3x25 mL) ile ekstrakte edildi, organik faz bazik Al₂O₃ (2.5 g) ile kurutuldu, çözücü buharlaştırıldı. Bazik Al₂O₃ (70 g) üzerinden CH₂Cl₂ (3x25 mL) ile alındı. Verim: 0.15 g (% 11). Beyaz renkli toz, e.n.: 113 °C. IR: 3046 (aromatik C-H gerilimi), 2925 (alifatik C-H gerilimi), 1600, 1500, 1465 (C=C gerilimi), 1250, 1125 (=C-O-C simetrik/asimetrik gerilimi), 940 (C-C gerilimi), 740 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃-TMS): δ = 3.83 (4 H, s, C₂H₄O), 3.93 (4 H, s, 2 CH₂O), 4.21 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.44 (4 H, t, C₂H₄O), 6.95 (8 H, d, Ar.) ppm; Kütle (m/z): 360 (M⁺), 136, 121, 109

6.2.7. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,12,13,15,16,23,24-dekahidro-1,4,7,10,13,16,19-heptaoksasikloheptekosin (Dibenzo-21-crown-7) (5c)

Dibi yuvarlak üç boyunlu 250 mL'lik bir balona 1,2-bis(*o*-hidroksifenoksi)etan (4a) (1.33 g, 5.4 mmol), DMSO (10 mL) ve Na₂CO₃ (1.14 g, 10.8 mmol) konuldu.

Sıcaklık 85 °C'ye ulaşınca 1,11 dikloro-3,6,9-trioksaundekanın (2d) (1.24 g, 5.26 mmol) DMSO (5 mL)'deki çözeltisi iki saatte reaksiyon ortamına ilâve edildi. Reaksiyon 90-100 °C'de 141 saat devam etti. Karışım önce konsantre HCl ile asitlendirildi, sonra üzerine su (150 mL) ilave edilerek karıştırıldı. Karışım CH₂Cl₂ (4x25 mL) ile ekstrakte edildi, bazık Al₂O₃ (4 g) ile kurutuldu, süzüldü, çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün bazık Al₂O₃ (50 g) üzerinden CH₂Cl₂ (2x35 mL) ile alındı. Verim: 0.9 g (% 42). Beyaz toz, e.n.: 49-50 °C. IR: ν = 3068 (aromatik C-H gerilimi), 2947,2874 (alifatik C-H gerilimi), 1613, 1500 (C=C gerilimi), 1273 (=C-O-C asimetrik gerilimi), 1152 (C-O-C simetrik gerilimi), 958 (alifatik C-C gerilimi), 763 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃ + DMSO-d₆-TMS): δ = 3.69 (8 H, m, 4 CH₂O), 4.12 (4 H, m, 2 CH₂O), 4.21 (4 H, m, 2 CH₂O), 4.37 (4 H, m, C₂H₄O), 6.94 (8 H, m, Ar) ppm; Kütle (m/z): 404 (M⁺), 136, 121, 80.

6.2.8. Dibenzo[b,h]6,7,9,10,12,13,15,16,18,19,26,27-dodekahidro-1,4,7,10,13,16,19,22-oktaoksasiklotetrakosin (Dibenzo-24-crown-8) (5d)

Dibi yuvarlak üç boyunlu 100 mL'lik bir balona 1,2-bis(o-hidroksifenoksi)etan (4a) (0.5 g, 1.8 mmol) DMF (10 mL) ve K₂CO₃ (0.56 g, 4.05 mmol) konuldu. Sıcaklık 80 °C olunca pentaetilenglikol di-*p*-toluensulfonatın (2e) (1.13 g, 2.06 mmol) DMF (10 mL)'deki çözeltisi 1 saatte balona ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 95-105 °C'de 166 saat devam etti. Oda sıcaklığına soğuyan karışım 150 mL suya döküldü, konsantre HCl ile asitlendirildi, CH₂Cl₂ (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz bazık Al₂O₃ (4 g) ile kurutuldu, süzüldü, çözücü buharlaştırıldı. Ham ürün bazık Al₂O₃ (15 g) üzerinden CH₂Cl₂ (100 mL) ile alındı, çözücü uzaklaştırıldı. Verim: 0.33 g (% 41). Beyaz kübik kristaller, e.n.: 111-112 °C. IR: ν = 3065 (aromatik C-H gerilimi), 2918, 2874 (alifatik C-H gerilimi), 1585, 1496 (C=C gerilimi), 1253 (=C-O-C asimetrik gerilimi), 1120 (C-O-C simetrik gerilimi), 936(alifatik C-C gerilimi), 745 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃-TMS): δ = 3.63 (8 H, m, 2 C₂H₄O), 3.86 (4 H, s, 2 CH₂O), 3.91 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.19 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.42 (4 H, s, 2 CH₂O) ppm; Kütle (m/z): 448 (M⁺), 279, 149, 121.

6.2.9. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidro-1,4,7,10,13,16-hekzaoksa-siklooktadesin (Dibenzo-18-crown-6) (5e)

Üç boyunlu dibi yuvarlak 250 mL'lik bir balona 1,5-bis(*o*-hidroksifenoksi)-3-oksapentan (**4b**) (2.0 g, 6.89 mmol), 1-butanol (45 mL) ve Na₂CO₃ (1.48 g, 14.0 mmol) konuldu. 70 °C'de 1,5-dikloro-3-oksapentan (**2b**) (0.98 g, 6.89 mmol) ve DMF (45 mL) çözeltisi reaksiyon ortamına 2.5 saatte ilâve edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 48 saat 80-90 °C'de devam etti. Sıcak karışım süzüldü, üçte ikisi damıtılarak uzaklaştırıldı, iki gün soğukta bekletildi, süzüldü. Kristaller 50 mL asetonla çözüldü, iki gün soğukta bekletildi, süzüldü, asetonla yıkandı. Verim: 0.69 g (% 28). Beyaz iğne kristaller, e.n.: 163 °C. IR: 3050 (aromatik C-H gerilimi), 2970, 2940 (alifatik C-H gerilimi), 1600,1500 (C=C gerilimi), 1260 (=C-O-C asimetrik gerilimi), 1130 (C-O-C simetrik gerilimi), 940 (C-C gerilimi), 740 (aromatik Düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃-TMS): δ= 3.83 (8 H, t, 4 CH₂O), 4.10 (8 H, t, 4 CH₂O), 6.93 (8 H, m, Ar) ppm; Kütle (m/z): 360 (M⁺), 217, 136, 121.

6.2.10. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,12,13,20,21-23,24-dekahidro-1,4,7,10,13,16,19-heptaoksasikloheptekosin (Dibenzo-21-crown7) (5f)

Dibi yuvarlak üç boyunlu 100 mL'lik bir balona 1,5-bis(*o*-hidroksifenoksi)-3-oksapentan (**4b**) (1.43 g, 4.93 mmol), DMSO (10 mL) ve K₂CO₃ (1.40 g, 10.0 mmol) konularak balon magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Sıcaklık 70 °C'ye ulaşınca 1,8-dikloro-3,6-dioksaoktanın (**2c**) (0.95 g, 5.08 mmol) DMF (5 mL)'deki çözeltisi reaksiyon ortamına 2 saatte ilâve edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında yaklaşık 142 saat 90-100 °C'de devam etti. Oda sıcaklığına soğuyan karışım konsantre HCl ile asitlendirildi, daha sonra suya (200 mL) döküldü, CH₂Cl₂ (4x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz bazik Al₂O₃ (3 g) ile kurutuldu, süzüldü, çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün bazik Al₂O₃ (50 g) üzerinden CH₂Cl₂ (4x40 mL) ile alındı, çözücü uzaklaştırıldı. Verim: 0.84 g (% 42). Beyaz toz, e.n.: 114-116 °C. IR: ν= 3093 (aromatik C-H gerilimi), 2947, 2899 (alifatik C-H gerilimi), 1613, 1516, 1467 (C=C gerilimi), 1273 (=C-O-C asimetrik gerilme), 1127 (C-O-C simetrik gerilimi), 958 (alifatik C-C gerilimi) 763 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃-TMS): δ= 3.88 (4 H, s, 2 CH₂O), 3.93 (4 H, t, 2

CH₂O), 4.05 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.20 (8 H, t, 4 CH₂O), 6.95 (8 H, m, Ar.) ppm ; Kütle (m/z): 404 (M⁺), 279, 167, 136, 121.

**6.2.11. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,12,13,15,16,23,24,26,27-dodekahidro-1,4,7,10,13,-
16,19,22-oktaoksasiklotetrakosin (Dibenzo-24-crown-8) (5g)**

Dibi yvarlak     boyunlu 100 mL'lik bir balona 1,5-bis(*o*-hidroksi fenoksi)-3-oksapentan (**4b**) (1.06 g, 3.65 mmol), DMSO (10 mL) ve K₂CO₃ (1.19 g, 8.62 mmol) konuldu. 90  C'de 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan'ın (**2d**) (1.0 g, 4.32 mmol) DMSO (10 mL)'deki    zeltisi 2 saatte reaksiyon ortamına ilave edildi ve geri soğutucu altında 90 saat 90-95  C 'de tutuldu. Oda sıcaklığına so uyan karışım konsantre HCl ile asitlendirildi, üzerine su (200 mL) ilave edilerek karıştırıldı, CH₂Cl₂ (4x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz bazik Al₂O₃ (4 g) ile kurutuldu, s   ld ,       uzaklaştırıldı. Ham    n kolon kromatografisi ile n  tral Al₂O₃ (15 g)  zerinden CHCl₃ (3x30 mL) ile alınarak saflaştırıldı. Verim: 0.15 g (% 18). Beyaz renkli yaprak kristaller, e.n.: 60-61  C. IR: ν= 3057 (aromatik C-H gerilimi), 2935, 2854 (alifatik C-H gerilimi), 1596, 1515, 1453 (C=C gerilimi), 1273 (=C-O-C asimetrik gerilimi), 1130(C-O-C simetrik gerilimi), 947 (alifatik C-C gerilimi), 744 (aromatik d  zlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹ ; ¹H NMR (CDCl₃-TMS): δ= 3.73 (4 H, t, 2 CH₂O), 3.80 (4 H, t, 2 CH₂O), 3.90 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.02 (4 H, t, 2 CH₂O), 4.19 (8 H, t, 4 CH₂O), 6.94 (8 H, m, Ar) ppm ; Kütle (m/z): 448 (M⁺), 279, 167, 149, 136.

**6.2.12. Dibenzo[b,k]6,7,9,10,12,13,15,16,18,19,26,27,29,30-tetradekahidro-1,4,-
7,10,13,16,19,22,25-nonaoksasikloheptakosin (Db-27-crown-9) (5h)**

Dibi yuvarlak     boyunlu 100 mL'lik bir balona 1,5-bis(*o*-hidroksifenoksi)-3-oksapentan (**4b**) (0.58 g, 2 mmol) DMF (5 mL) ve K₂CO₃ (0.552 g, 4 mmol) konularak balon magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Sıcaklık 85-90  C olunca pentaetilen glikol di-*p*-toluensulfonat'ın (**2e**) (1.1 g, 2.01 mmol) DMF (10 mL)'deki    zeltisi 45 dakika içinde reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 233 saat 95-100  C'de devam etti. Oda sıcaklığına so uyan karışım suya d   ld , konsantre HCl ile asitlendirildi, CHCl₃ (3x40 mL) ile ekstrakte edildi. Oganik faz bazik Al₂O₃ (3 g) ile kurutuldu, s   ld ,       uzaklaştırıldı. Ham    n bazik Al₂O₃ (10 g)  zerinden CH₂Cl₂ (4x45 mL) ile alındı,      ler uzaklaştırıldı.

Verim: 0.15 g (% 15). Beyaz renkli kübik kristaller, e.n.: 84-87 °C. IR : ν = 3057 (aromatik C-H gerilimi), 2926, 2868 (alifatik C-H gerilimi), 1594,1449 (C=C gerilimi), 1252 (=C-O-C asimetrik gerilimi), 1121(C-O-C Simetrik gerilimi), 932 (C-C gerilimi), 743 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi salınımı) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 -TMS): δ = 3.68 (8 H, t, 4 CH_2O), 3.80 (4 H, t, 2 CH_2O) 3.90 (4 H, t, 2 CH_2O), 4.02 (4 H, t, 2 CH_2O), 4.17 (8 H, m, 4 CH_2O), 6.94 (8 H, m, Ar) ppm ; Kütle (m/z): 492 (M^+), 448, 404, 360, 181, 163, 136, 121 109, 80.

6.2.13. 1,2-Bis[2-(1- formil)naftiloksi]etan (7a)

Üç boyunlu dibi yuvarlak 250 mL'lik bir balona Na_2CO_3 (10.17 g, 95.0 mmol) ve DMF (100 mL) ile su (25 mL) konularak mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Çözelti üzerine 2-hidroksi-1-naftaldehit (17.25 g, 100.0 mmol) ilave edildi. Sıcaklık yavaş yavaş 90 °C' ye yükseltildi. Bu karışıma 1,2-dibromoetan'ın (2a) (18.8 g,100.0 mmol) DMF (5 mL)'deki çözeltisi 4 saatte ilave edildi. Reaksiyon ortamından sürekli azot gazı geçirilerek geri soğutucu altında sürekli karıştırıldı ve 90-100 °C' de yaklaşık 30 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buzlu suya döküldü, asitlendirildi ve bir gün 0 °C'de tutuldu, vakumda süzüldü, suyla ve asetik asitle yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 10 g. (% 26). Sedef rengi toz, e.n.: 270-278 °C. IR: ν = 3050 (aromatik C-H gerilimi), 2900, 2880 (alifatik C-H gerilimi), 2800 (aldehit, C-H gerilimi), 1670 (C=O gerilimi), 1600, 1525 (C=C gerilimi), 1240 (=C-O-C asimetrik gerilimi), 1075 (C-O-C simetrik gerilimi), 820,740 (aromatik C-H düzlem dışı eğilimi) cm^{-1} ; ^1H NMR (DMSO-d_6 -TMS): δ = 4.54 (4 H, t, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 7.50 (8 H, m, Ar), 8.00 (2 H, d, Ar), 9.20 (2 H, d, Ar), 10.2 (2 H, s, CHO) ppm ; Kütle(m/z): 370 (M^+), 216, 199, 144, 127, 115.

6.2.14. 1,5-Bis[2-(1-formil)naftiloksi]-3-oksapentan (7b)

Dibi düz 500 mL'lik iki boyunlu bir balona Na_2CO_3 (21,6 g, 200.0 mmol) DMF (120 mL) ve su (30 mL) konularak mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı ve çözüldü. Karışıma 2-hidroksi-1-naftaldehit (34.4 g, 200.0 mmol) ilave edildi. Sıcaklık yavaş yavaş 100 °C'ye yükseltildi. 1,5-dikloro-3-oksapentan (2b) (14.3 g,100.0 mmol) ve DMF (20 mL) çözeltisi 3.5 saatte reaksiyon ortamına katıldı. Reaksiyon karışımı, soğutucu altında sürekli karıştırılarak 48 saat devam etti ve bir gün oda sıcaklığında bırakıldı.

Balon içeriği süzöldü ve soğukta kristallenmeye bırakıldı. Ham kristaller önce 100 mL suyla sonra 30 mL saf eterle yıkandı, kurutuldu. (15.57 g) Soğukta bırakılan ana çözeltilde oluşan kristaller süzöldü, önce suyla sonra eterle yıkanarak etüvde kurutuldu (6.5 g). Ham ürünler birleştirilerek CHCl_3 ile ısıtılarak süzöldü, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kalan ham ürün asetik asitten kristallendirildi. Verim: 5.32 g (% 13). Kemik rengi toz, e.n.: 166-169 °C. IR: $\nu=$ 3025 (aromatik C-H gerilimi), 2962, 2878 (alifatik C-H gerilimi), 2804 (aldehit C-H gerilimi), 1664 (C=O gerilimi), 1591, 1514 (C=C gerilimi), 1251 (=C-O-C asimetric gerilimi), 1128 (C-O-C simetric gerilimi), 808, 756 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm^{-1} ; ^1H NMR (DMSO- d_6 -TMS): $\delta=$ 4.00 (4 H, t, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) 4.40 (4 H, t, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 7.50 (8 H, m, Ar), 8.00 (2 H, d, Ar), 9.20 (2 H, d, Ar), 10.9 (2 H, s, CHO) ppm; Kütle (m/z): 414 (M^+), 386, 216, 199, 144, 127, 115.

6.2.15. 2-Naftil asetat (8b)

500 mL'lik bir erlene 2-naftol (14,4 g, 100 mmol) konuldu. Üzerine NaOH'ın (6.5 g, 62 mmol) 30 mL sudaki çözeltisi ilave edilerek β -naftol çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra içine 50 g buz konularak karıştırıldı. Karışıma asetik anhidrit (13 g, 25 mmol) birden ilave edilerek şiddetle 1-2 dakika daha karıştırıldı ve ürün dibe çöktü. Erlenin içine su konularak karıştırıldı ve ham ürün süzöldü, bol suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu. Verim: 15.5 g (% 83). Açık sarı renkli yaprak kristaller, e.n.: 66-69 °C. IR: $\nu=$ 3057 (aromatik C-H gerilimi), 1753 (C=O gerilimi), 1591, 1506 (C=C gerilimi), 1366 (CH_3 , düzlem içi C-H eğilimi), 1214, 1147 (=C-O asimetric/simetric gerilimi), 816, 754 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm^{-1} .

6.2.16. 1-Asetil-2-naftol (8c), 3-Asetil-2-naftol (8d)

250 mL'lik dibi yuvarlak iki boyunlu bir balona 2-naftil asetat (18.6 g, 100.0 mmol) ve CS_2 (75 mL) konularak balon 50 °C'deki yağ banyosuna oturtuldu. Balona geri soğutucu; geri soğutucunun üzerine, NaOH konulmuş kurutma tüpü takıldı. 2-naftil asetat çözüldükten sonra balona küçük porsiyonlar halinde AlCl_3 (15.0 g) ilave edildi. İlave işleminden iki saat sonra CS_2 uzaklaştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon 120-130 °C arası dört saat devam etti. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğuduktan sonra içine su (100 mL) çok küçük porsiyonlar halinde

ilave edildi. Bu karışıma NaOH'in (16.0 g) 100 mL sudaki çözeltisi azar azar ilave edildi. Balon içeriği bir behere boşaltılarak 10 dk. kaynatıldı. Sıcak çözelti süzüldü, soğuduktan sonra HCl (% 36, 45 mL) ile asitlendirildi, karıştırıldı, bir gün kendi haline bırakıldı. Karışım vakumda süzüldü, çökelti bol suyla yıkandı. Ham ürün kurutulduktan sonra hekzan ile kaynatılarak üç fraksiyon (3x100 mL) alındı. Çözücü fazlası uçuruldu. Verim: 1-asetil-2-naftol: 7 g (%46). Açık sarı renkli kristaller, e.n.: 60-64 °C. 3-asetil-2-naftol: 5.79 g (% 31). Açık sarı renkli kristaller, e.n.:114-118 °C. IR: ν = 3252 (aromatik OH gerilimi), 3037 (aromatik C-H gerilimi), 1681 (C=O gerilimi), 1569, 1510 (C=C gerilimi), 1246, 1208 (aromatik düzlem içi O-H eğilimi), 847, 744 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm^{-1} ; 1-asetil-2-naftol ; ^1H NMR (CDCl_3 +DMSO- d_6 -TMS) : δ = 2.82 (3H, s, Ac), 7.12(2 H, m, Ar), 7.32 (2 H, m, Ar), 7.70 (2 H, m, Ar), 9.23 (1 H, m, OH) ppm. 3-asetil-2-naftol; ^1H NMR (CDCl_3 -TMS): δ = 2.72 (3 H, s, Ac), 7.13 (2 H, m, Ar), 7.36 (2 H, m, Ar), 7.68 (2 H, m, Ar), 5.26 (1 H, s, OH) ppm. Hem 1-asetil-2-naftol hem de 3-asetil-2-naftol benzer IR veriyor.

6.2.17. 1,2-Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etan (9a)

250 mL'lik üç boyunlu dibi yuvarlak balona DMSO (20 mL) ve 1-asetil-2-naftol (8c) (6.77 g, 36.3 mmol) konularak çözüldü. Magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerine yerleştirilen balonun sıcaklığı 80-85 °C'ye ulaşınca Na_2CO_3 (3.87 g, 36.3mmol) ilave edildi. 90-95 °C de 1,2-dibromoetan'ın (2a) (3.5 g,18.1mmol) DMSO (15mL)'deki çözeltisi balona 2,5 saatte ilave edildi. Reaksiyon 95-100 °C arasında dört gün devam etti. Balon 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Karışım suya (300 mL) döküldü, HCl (% 37, 17 mL) ile asitlendirildi, karıştırıldı. Ham ürün kristaller halinde ayrıldı. Karışım süzüldü, suyla yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.8 g (% 23). Açık kahve rengi toz, e.n.: 190-198 °C. IR: 3057 (aromatik C-H gerilimi), 2949, 2884 (alifatik C-H gerilimi), 1687 (C=O gerilimi), 1584, 1504 (C=C gerilimi), 1239, 1078 (=C-O-C asimetrik/simetrik gerilimi), 803, 743 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 -TMS) : δ = 2.7 (6 H, s, Ac), 4.55 (4 H, s, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 7.31 (4 H, m, Ar), 7.46 (4 H, m, Ar), 7.84 (4 H, m, Ar) ppm ; Kütle (m/z): 398 (M^+), 213, 172, 141, 115.

6.2.18. 1,5-Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]-3-oksapentan (9b)

100 mL'lik üç boyunlu balona DMSO (20 mL) ve 1-asetil-2-naftol (8c) (6.56 g, 35.0 mmol) konularak çözüldü. Sıcaklık 80-85 °C olunca Na_2CO_3 (3.74 g, 35.0 mmol) balona ilave edildi. Sıcaklık 95-100 °C'ye ulaşınca 1,5-dikloro-3-oksapentan'ın (2b) (2.52 g, 176.0 mmol) DMSO (15 mL)'deki çözeltisi 2.5 saatte reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 100-110 °C arasında 168 saat devam etti. Reaksiyon karışımı soğuduktan sonra suya (150 mL) döküldü, konsantre HCl (15 mL) ile asitlendirildi, süzüldü. Yağimsı madde bol suyla yıkandı, kurutuldu. Bazik Al_2O_3 (60 g) üzerinden CHCl_3 (4x50 mL) alındı. Çözücüler uçtuktan sonra viskoz bordo rengi maddenin kaldığı görüldü. Verim: 6.37 g (% 80), viskoz madde. IR: ν = 3057 (aromatik C-H gerilimi), 2930, 2877 (alifatik C-H gerilimi), 1688 (C=O gerilimi), 1619, 1508 (C=C gerilimi), 1249, 1077 (=C-O-C asimetric/simetric gerilimi), 810, 752 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimi) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 -TMS): δ = 2.56 (6 H, s, Ac), 3.75 (4 H, t, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 4.12 (4 H, t, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 7.18 (4 H, m, Ar), 7.35 (4 H, m, Ar), 7.62 (4 H, m, Ar) ppm; Kütle (m/z): 442 (M^+), 400, 213, 171, 141.

6.2.19. 1,2-Bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etan (9c)

Dibi yuvarlak üç boyunlu 100 mL'lik bir balona DMF (10 mL) ve 3-asetil-2-naftol (8d) (1.90 g, 10.0 mmol) konularak çözüldü. NaOH'in (0.4 g, 10.0 mmol) sudaki (5 mL) çözeltisi 50 °C'deki reaksiyon balonuna ilave edildi. Bu karışıma 1,2-dibromoetan'ın (2a) (1.0 g, 5.0 mmol) DMF (5 mL)'deki çözeltisi 1.5 saatte ilâve edildi. Reaksiyon 80 °C'de 120 saat devam etti. Balon bir gün oda sıcaklığında bırakıldı. Balondaki karışım suya (100 mL) dökülerek karıştırıldı, kloroform (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz önce CaCl_2 daha sonra bazik Al_2O_3 (5 g) ile kurutuldu, süzüldü. Çözücü fazlası uçuruldu. Verim: 1.2 g (% 60). Parlak küçük yaprak kristaller, e.n: 200-206 °C. IR: 3055 (aromatik C-H gerilimi), 2933 (alifatik C-H gerilimi), 1622 (C=O gerilimi), 1594, 1511 ve 1455 (C=C gerilimi), 1388 (CH_3 , düzlem içi C-H eğilimi), 1255, 1211 ve 1077 (=C-O-C asimetric/simetric gerilimi), 839, 740 (aromatik düzlem dışı C-H eğilim salınımı) cm^{-1} ; ^1H NMR: (CDCl_3 -TMS): δ = 2.88 (6 H, s, Ac), 4.52 (4 H, s, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 7.31 (4 H, m, Ar), 7.76 (4 H, m, Ar) ppm; Kütle (m/z): 398 (M^+), 213, 172, 141, 115.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Pedersen'in etilen oksit ünitelerini taşıyan katekol türevli benzo crown eterleri sentezlenmesinden bu yana çok sayıda crown eter sentezlenmiştir ve bunların özellikleri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Bunun nedeni, bu moleküllerin iyon-dipol etkileşmesi ile alkali ve toprak alkali katyonları seçici olarak çok iyi bağlaması, dolayısıyla bu yönleri ile doğal olarak bulunan iyonoforlara (antibiyotiklere) çok benzemeleridir.

Yukarıdaki bilgiler ışığında çalışmamızın amacı, yeni yöntemler ile dibenzo crown eterler sentezlenmesi ve bu alanda yeni organik yöntemlerin kullanılmasıdır. Bu çalışmada literatürdeki çalışmalara alternatif olarak yeni bir yöntem geliştirilerek makro halkalı dibenzo crown eterler elde edilmiştir. Bu yöntemle simetrik ve simetrik olmayan dibenzo[3n]crown-n ($n=5-9$) eter sentezi yapılmıştır.

Çalışmamız iki bölümden oluşmuştur. Birinci bölümde, yeni yöntemle dibenzo crown eter sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk adımda crown eter benzeri açık zincirli podand bileşiklerinin sentezi yapılmıştır. Bunun için, 2-hidroksibenzaldehitten başlayarak uygun polietilen glikol dihalojenürler ve metal karbonatlar varlığında DMF içinde yeni bis(*o*-formilfenoksi)etilen glikol türevleri (**3a,3b**) hazırlanmıştır. Bu bileşikler yapılarında bulunan fonksiyonel grupların kimyasal özelliğinden dolayı başka sentetik işlemlerde başlangıç maddeleri olarak kullanılabilme özelliğine sahiptir.

Daha sonra, elde edilen bu yeni podandlara (1,2-bis(*o*-formilfenoksi)etan ve 1,5-bis(*o*-formilfenoksi)-3-oksapentan) Baeyer-Villiger oksidasyonu uygulanarak bis(*o*-hidroksifenoksi)etilen glikol türevleri (**4a,4b**) ele geçmiştir. Reaksiyonlar asetik asit içinde 40 °C'de % 30'luk H₂O₂ kullanılarak iyi verimle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda yüksek sıcaklıkta düşük verim veya oksidasyon ürünleri ele geçmiştir.

Crown eter elde etmek için bis(*o*-hidroksifenoksi)etilen glikoller polietilen glikol dihalojenürler ve polietilen glikol ditosilatlar ile 80-90 °C'de metal karbonatlar

varlığında DMF veya DMSO içinde reaksiyona sokulmuşlardır. Reaksiyon sonucu farklı halka büyüklüğünde simetrik ve simetrik olmayan sekiz adet dibenzo[3n]crown-n eter ele geçmiştir. Sentezlenen sekiz crown eterden yedi tanesi (5a-5g) bilinen bileşiklerdir, ancak yapılan literatür çalışmasında dibenzo-27-crown-9 (5h) bileşiğine rastlanılmamıştır. Crown eter sentezlerinde metalli halkadan metalsiz halkaya geçmek için, bileşikler kolon kromatografisi ile bazik veya nötral Al_2O_3 üzerinden geçirilerek saflaştırılmıştır.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise literatürde bulunmayan 1,2- pozisyonundan süstitüe dinafto crown eterler elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için önce 2-hidroksi-1-naftaldehit ile yukarıdaki yöntemle yeni bis[2-(1-formil) naftiloksi]etilen glikol türevleri (7a,7b) ele geçmiştir. Baeyer-Villiger reaksiyonu ile istenen ürün ele geçirilememiştir. Genelde reaksiyon hiç gerçekleşmemiştir. Bunun sebebinin formil grubunun aromatik halkanın elektron yoğunluğunu azaltıcı etkisinin olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle aromatik halkada göçün gerçekleştiği 1- pozisyonunda elektron yoğunluğunu artıracak veya en azından azaltmayacak bir grup taşıyan podand sentezi yapılmak istenmiştir. Bu amaçla çıkış bileşiği olarak 2-naftol alınarak asetik anhidrit ile 2-naftil asetat (8b) hazırlanmış, daha sonra bu ürüne Fries çevrilmesi uygulanmıştır. Buradan ele geçen 1-asetil-2-naftol (8c) ve 3-asetil-2-naftolle (8d) önce yeni bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol (9a,9b) ve bis[2-(3-asetil)naftiloksi]etilen glikol türevleri (9c) yukarıdaki yöntemle ele geçirilmiştir. Bis[2-(1-asetil)naftiloksi]etilen glikol türevlerine düşük (40 °C) ve yüksek (70 °C) sıcaklıklarda asetik asitte, ayrıca THF ve CH_2Cl_2 gibi çözücüler kullanılarak H_2SO_4 katalizörlüğünde farklı reaksiyon koşullarında Baeyer-Villiger tipi reaksiyon uygulanmış ancak istenen bis[2-(1-hidroksi)naftiloksi]etilen glikol podandlar elde edilememiştir. Elde edilen podandlarda naftalenin 1-pozisyonundaki elektron yoğunluğunun salisilaldehite kıyasla daha az olması nedeniyle bu reaksiyonun gerçekleşmediği düşünülmektedir. Bu nedenle halka kapatma aşamasına geçilememiştir.

Yaptığımız bu çalışmalardan elde ettiğimiz sonuçlar dikkate alındığında, çalışmamızda kullanılan bu yeni yöntem daha da geliştirilerek, iyi verimle yeni podand bileşiklerinin sentezlenmesinde ve bunların oksidasyonu ile elde edilen ürünlerin kullanılmasıyla fazla bilinmeyen orjinal yapıdaki crown eterlerin elde edilmesinde kullanılabilir. Ayrıca sentezlenen yeni podand bileşiklerinin katyon

bağlama özelliklerinin incelenmesi ile önemli sonuçların elde edileceğini söyleyebiliriz.

Yapılan çalışmalarda elde edilen kimyasal bileşiklerin yapısı Infrared, Nükleer Manyetik Rezonans ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle ortaya konmuştur. Ayrıca sentez edilen maddelerin IR, kütle, ^1H NMR spektrumları verilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Pedersen, C.J., 1967. Cyclic polyethers and Their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036.
- [2] Bush, M.A. and Truter, M.R., 1972. Crystal structures of complexes between Alkali-metal salts and cyclic poliethers. Part III. Aquo-(2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadec-2-ene)sodium Iodide, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.*, 341-344.
- [3] Bozkurtoğlu, N. and Erk. Ç., 1998. The synthesis and conformational analysis of some dibenzo[3n+2]crown-n ethers, *Molecular Recognition & Inclusion*, pp. 259-264, Edt. Coleman, A., Kluwer, Dortregiht.
- [4] Kleinpeter, E., Stoss, S., Göbler, M. and Schroth, W., 1989. The Stereochemistry of crown Ethers, Conformational variations during alkali complexation, *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 676-683.
- [5] Vögtle, F and Weber E., 1974., Novel ligand systems for complexing alkali metal ions, *Angew. Chem. Int. Ed.Eng.*, **13**, 149-150.
- [6] Masuyama, A., Nakatsuji, Y., Ikeda, I. And Okahara, M., 1981. Complexing ability of N-oligoethylene glycol monoaza crown ethers with sodium and potassium cations, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4665-4668.
- [7] Gootenhuis, Peter D.J., Van Der Wal, P.D. and Reinhoudt, D.N., 1987. Termodinamic stabilities of complexes of synthetic macrocyclic valinomycin mimics with alkali, barium and guanidium cations, *Tetrahedron*, **43**, 397-404.
- [8] Hassal, C.H., 1957. The Baeyer-Villiger oxidation of aldehydes and ketones, in *Organic Reactions*, IX, pp. 73-106, Eds. Adams, R., Blatt, A. H., Cope, A. C., Curtin, D. Y., McGew, F. C., John Wiley & Sons, New York.
- [9] Wedemeyer, K.F., 1976. Ersatz der carbonyl-gruppe (Baeyer-Villiger reaktion und oxidation nach Dakin), in *Methoden der Organischen Chemie (Houben- Weyl)*, 6/1c, pp. 286-307, Edt. Müller, E., Verlag, Stuttgart.
- [10] Chattaway, F.D., 1931. Acetylation in aqueous alkaline solutions, *J. Chem. Soc.*, 2495-2496.
- [11] Blatt, A. H., 1963. The Fries Reaction, in *Organic Reactions*, I, pp. 342-369, Eds. Adams, R., Bachmann, W. E., Fieser, L. F., Johnsen, J. R., Snyder, H. R., Ninth printing, John Wiley & Sons, New York.

- [12] Fries, K., 1921. Zur Kenntnis der Aseto-naphthole, *Chem. Ber.*, **54**, 709-714.
- [13] Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. and Nolte, Roeland J.M., 1995. Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: Toward molecular wires and molecular ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9957-9965.
- [14] Yapar, G., Akyüz, S and Erk, Ç., 1993. The novel synthesis of dibenzo crown ethers, *4th International Summer School on Supramolecular Chemistry*, Sobleszewa, Poland, September 1993, 57.
- [15] Erk, Ç., Yapar, G. and Karapınar, E., 1995. The new methods for the synthesis of common crown ethers, *6th International Seminar on Inclusion Compounds*, İstanbul, Turkey, August 1995, 78.
- [16] Yapar, G., Döner, G., Göçmen, A., Akman, S. and Erk, Ç., 1995. The ekstraction and equilibrium constant of macrocyclic ethers and ion pairs theory, *6th International Seminar on Inclusion Compounds*, İstanbul, Turkey, August 1995, 103.
- [17] Yapar, G. and Erk, Ç., 1997. The novel synthesis of dibenzo[2n+2] crowns and their complexes, *7th International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes*, Noordwijkerhout, Netherlands, October 1997, 118.
- [18] Lüttringhaus, A. and Ziegler K., 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: VIII. Über eine neue Anwendung des Verdünnungsprinzip, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, 155-161.
- [19] Ziegler, K., Lüttringhaus, A. and Wohlgemüt, K., 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: IX. Brenzcatechin-polymethylenather, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, 162-180.
- [20] Lüttringhaus, A., 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: X. Neuartige Dioxybenzol- und Dioxynaphtalinather, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, 181-210.
- [21] Lüttringhaus, A., 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: XI. Über die Gestalt des Diphenyl- und des Diphenylmethanmoleküls, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, 211-222.
- [22] Lüttringhaus, A., 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: XII. Über den Valenzwinkel des Sauerstoffatoms in Derivaten des Dipheylathers, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, 223-233.
- [23] Adams, R. and Whitehill, L.N., 1941. Many-membered ring compounds by direct synthesis from two ω, ω' -bifunctional molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2073-2078.
- [24] Gokel, G., 1991. Crown Ether and Cryptand, pp. 3, 19-21, 109-110, 128-164, Black Bear Press, Cambridge.

- [25] **Down, J.L., Moor, B. and Wilkonson, G.W.**, 1959. The solubility of alkali metals in ethers, *J. Chem. Soc.*, **2**, 3767-3773.
- [26] **Pedersen, C.J.**, 1988. The discovery of crown ethers (Noble Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1021-1027.
- [27] **Pedersen, C.S. and Frensdorff, H.K.**, 1972. Macrocyclic polyethers and their complexes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **11**, 16-25.
- [28] **Vogtle, F.**, 1991. *Supramolecular Chemistry*, pp.28-29, John Wiley & Sons, New York.
- [29] **Frensdorff, H.K.**, 1971. Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 684-88.
- [30] **Parish, W.W., Stott, P.E., McCausland, C.W. and Bradshaw, J.S.**, 1978. Modified crown ether catalysts. 1. Synthesis of alkanoyl, aroyl-, and α -hydroxyalkylbenzo crown ethers, *J. Org. Chem.*, **43**, 4577-4581.
- [31] **Pedersen, C.J.**, 1970. Crystalline salt complexes of macrocyclic polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 386-91.
- [32] **Pedersen, C.J.**, 1971. Crystalline complexes of macrocyclic polyethers with thiourea and related compounds, *J. Org. Chem.*, **36**, 1690-1693.
- [33] **Pedersen, C.J.**, 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495-96.
- [34] **Lindoy, L.F.**, 1989. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, pp. 96, 106, 110-112, Cambridge University Press, Cambridge.
- [35] **Dunitz, J.D. and Seiler, P.** 1974. 1, 4,7,10,13,16- hexaoxacyclooctadecane, *Acta Cryst.*, **B30**, 2739-2741.
- [36] **Seiler, P., Dobler, M. and Dunitz, J.D.**, 1974. Potassium thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane, *Acta Cryst.*, **B30**, 2744-2745.
- [37] **Dobler, M. and Phizackerley, R.P.**, 1974. Rubidium thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane, *Acta Cryst.*, **B30**, 2746-2748.
- [38] **Dobler, M. and Phizackerley, R.P.**, 1974. Caesium thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane, *Acta Cryst.*, **B30**, 2748-2750.
- [39] **Wipff, G., Weiner, P. and Kollman, P.**, 1982. A molecular mechanics study of 18-crown-6 and its alkali complexes: An analysis of structural flexibility, ligand specificity, and the macrocyclic effect, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3249-3258.

- [40] Dobler, M., Dunitz, J.D. and Seiler, P., 1974. Hydrated sodium thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane, *Acta Cryst.*, **B30**, 2741-2743.
- [41] Mallinson, P.R. and Truter, M.R., 1972. Crystal structures of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part V. The 1:2 complex formed between potassium Iodide and 2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin (Benzo-15-crown-5), *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1818-1823.
- [42] Bush, M.A. and Truter, M.R., 1972. Crystal structures of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part IV. The crystal structures of dibenzo-30-crown-10(2,3:17,18-dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-decaoxacyclotriacontane-1,17-diene) and of its complex with potassium iodide, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 345-350.
- [43] Hasek, J., Huml, K. and Hlavata, D., 1979. The structure of a complex between rubidium thiocyanate, water and dibenzo [b,q] [1,4,7,10,13,16,19,22,25,28] decaoxacyclotriacontane (dibenzo-30-crown-10), *Acta Cryst.*, **B35**, 330-334.
- [44] Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen, J.J. and Eatough, D.J., 1979. Thermodynamics and kinetics of cation-macrocyclic interaction, in *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, pp. 145-217, Ed. Melson, G. A., Plenum Press, New York.
- [45] Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J. and Sen, D., 1985. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction, *Chem. Rev.*, **85**, 271-339.
- [46] K.P., Muller, W. M., Sieger, H. and Vögtle, F. 1981. Complexation of uncharged molecules and anions by crown-type host molecules, *Top. Curr. Chem.*, **98**, 107-157.
- [47] Izatt, R.M., Terry, R.E., Haymore, B.L., Hansen, L.D., Dalley, N.K., Avondet, A.G. and Christensen, J.J., 1976. Calorimetric titration study of the interaction of several uni- and bivalent cations with 15-crown-5, 18-crown-6, and two isomers of dicyclohexo-18-crown-6 in aqueous solution at 25 °C and $\mu = 0.1$, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7630-7626.
- [48] Frensdorff, H K., 1971. Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600-606.
- [49] Pedersen, C.J., 1971. Macrocyclic polyether sulfides, *J. Org. Chem.*, **36**, 254-257.
- [50] Kaifer, A., Durst, H.D., Echegoyen, L., Dishong, D.M., Schultz, R.A. and Gokel, G.W., 1982. Dynamics of sodium cation complexation by carbon- and nitrogen-pivot lariat ethers, *J. Org. Chem.*, **47**, 3195-3197.

- [51] Ungaro, R., El Haj, B. and Smid, J., 1976. Substituent effects on the stability of cation complexes of 4'-substituted monobenzo crown ethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5198-5202.
- [52] Arnett, E.M. and Moriarity, T.C., 1971. Heats of complexing of alkali metal ions with a crown ether in aprotic solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4908-4910.
- [53] Dye, J.L., DeBacker, M.G. and Nicely, V.A., 1970. Solubilization of alkali metals in tetrahydrofuran and diethyl ether by use of a cyclic polyether, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5226-5228.
- [54] Sam, D.J. and Simmons, H.E., 1972. Crown polyether chemistry. Potassium permanganate oxidations in benzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024-4025.
- [55] Gokel, G.W. and Durst, H.D., 1976. Principles and synthetic applications in crown ether chemistry, *Synthesis*, 168-185.
- [56] Liotta, C.L., Harris, H.P., McDermott, M., Gonzalez, T. and Smith, K., 1974. Chemistry of 'naked' anions II. Reactions of the 18-crown-6 complex of potassium acetate with organic substrates in aprotic organic solvents, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2417-2420.
- [57] Liotta, C.L. and Harris, H.P., 1974. The chemistry of 'naked' anions. I. Reactions of the 18-crown-6 complex of potassium fluoride with organic substrates in aprotic organic solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2250-2252.
- [58] Sam, D.J. and Simmons, H.E., 1974. Crown ether chemistry. Substitution reactions of potassium halide and potassium hydroxide complexes of dicyclohexyl 18-crown-6, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2252-2253.
- [59] Göçmen, A., Bulut, M. and Erk, Ç., 1993. The synthesis and characterisation of coumarin derivatives of crown ethers, Part II, *Pure Appl. Chem.* **347**, 471.
- [60] Karsh, N. and Erk, Ç., 1996. The bis-Coumarin podands and their complexing with Na^+ , K^+ and Pb^{2+} cations, *Dye and Pigments*, **32(2)**, 85-91.
- [61] Harris, E.J., Zaba, B., Truter, M.R., Parsons, D.G. and Wingfield, J.G., 1977. Specificities of cation permeabilities induced by some crown ethers in mitochondria, *Arch. Biochem. Biophys.*, **182**, 311-320.
- [62] Rosen, W. and Busch, D.H., 1969. Nickel(II) complexes of cyclic tetradentate thioethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4694-4697.
- [63] Gokel, G.W. and Karzeniovski, S.H., 1982. Macrocyclic polyether synthesis, Eds. Hafner, K., Lehn, Jean- Marie, Rees, C.W., Hoffman, F.R.S., Trost, B. M., Zahradnik, R., Springer-Verlag, Berlin.

- [64] **Green, G.N.**, 1972. 18-crown-6: A strong complexing agent for alkali metal cations, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 1793-1796.
- [65] **Cook, F.L., Caruso, T.C., Byrne, M.P., Bowers, C.W., Speck, D.H. and Liotta, C.L.**, 1974. Facile syntheses of 12-crown-4 and 15-crown-5, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4029-4032.
- [66] **Mandolini, L. and Masci, B.**, 1977. Kinetic evidence for the template effect of added cations on the rate of formation of benzo-18-crown-6 in water solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7709-7710.
- [67] **Ercolani, G., Mandolini, L. and Masci, B.**, 1981. Template effects. 3. The quantitative determination of the catalytic effects of alkali and alkaline earth cations in the formation of benzo-18-crown-6 in methanol solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2780-2782.
- [68] **Mandolini, L. and Masci, B.**, 1984. Template effects. 6. The effect of alkali metal ions on the formation of benzo-3x-crown-x ethers over a wide range of ring sizes, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 168-174.
- [69] **Dale, J. and Daasvatn, K.**, 1976. Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 295-296.
- [70] **Dietrich, B., Viout, P. and Ieh, J.M.**, 1993. Macrocyclic chemistry, pp.60-61, Verlag, Weinheim.
- [71] **Dale, J. and Kristiansen, O. P.**, 1972. Macrocyclic oligo-ethers related to ethylene oxide, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1471-1478.
- [72] **Bradshaw, J.S., Reeder, R.A., Thompson, M.D., Flanders, E.D., Carruth, R.L., Izatt, R.M. and Christensen, J.J.**, 1976. Macrocyclic polyether sulfide syntheses. Preparation of thia(crown-6, -7, and -8) compounds, *J. Org. Chem.*, **41**, 134-136.
- [73] **Gokel, G.W. and Garcia, B.J.**, 1977. Crown-cation complex effects. III. Chemistry and complexes of monoaza-18-crown-6, *Tetrahedron Lett.*, **4**, 317-320.
- [74] **Pedersen, C.J.**, 1970. New macrocyclic polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 391-394.
- [75] **Gokel, G.W., Cram, D.J., Liotta, C.L., Harris, H.P. and Cook, F.L.**, 1974. Preparation and purification of 18-crown-6, *J. Org. Chem.*, **39**, 2445-2446.
- [76] **Anet, F.A.L., Krane, J., Dale, J., Daasvatn, K. and Kristiansen, P.O.**, 1973. The conformation of 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane and its 1:1 lithium salt complexes, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 3395-3402.

- [77] **Pedersen, C.J.**, 1972. Macrocyclic polyethers: Dibenzo 18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether, *Org. Syn.*, **52**, 66-74.
- [78] **Timko, J.M. and Cram, D.J.**, 1974. The furanyl unit in host compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7159-7160.
- [79] **Timko, J.M., Moore, S., Walba, D.M., Hiberty, P.C. and Cram, D.J.**, 1977. Host-guest complexation. 2. Structural units that control association constant between polyethers and *tert*-butylammonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4207-4219.
- [80] **Reinholdt, D.N. and Gay, R.T.**, 1975. The synthesis of novel crown ethers, *Tetrahedron lett*, **25**, 2105-2108.
- [81] **Newcomb, M., Gokel, G.W. and Cram, D.J.**, 1974. The pyridyl Unit in host compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6810-6811.
- [82] **Kyba, E.P., Siegel, M.G., Sousa, L.R., Sogah, Gabriel D.Y. and Cram, D.J.**, 1973. Chiral, hinged, and functionalized multi heteromacrocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2691-2692.
- [83] **Kyba, E.P., Gokel, G.W., de Jong, F., Koga, K., Sousa, L.R., Siegel, M.G., Kaplan, L., Sogah, Gabriel D.Y. and Cram, D.J.**, 1977. Host-guest complexation. 7. The binaphthyl structural unit in host compounds, *J. Org. Chem.*, **42**, 4173-4184.
- [84] **Tarnowski, T.L. and Cram, D.J.**, 1976. Synthesis and complexing properties of a semirigid system containing two convergent macrocyclic polyethers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 661-663.
- [85] **Helgeson, R.C., Tarnowski, T.L. and Cram, D.J.**, 1979. Host-guest complexation. 19. Cyclic, bicyclic, and tricyclic polyether systems, *J. Org. Chem.*, **44**, 2538-2550.
- [86] **Newcomb, M. and Cram, D.J.**, 1975. Effect of centered functional groups on complexing properties of cyclic polyether hosts, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1257-1259.
- [87] **Koenig, K.E., Helgeson, R.C. and Cram, D.J.**, 1976. Synthesis and binding characteristics of macrocyclic polyethers containing convergent methoxyaryl or phenolic groups, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4018-4020.
- [88] **Newcomb, M., Moore, S.S. and Cram, D.J.**, 1977. Host-guest complexation. 5. Convergent functional groups in macrocyclic polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6405-6410.
- [89] **Bartsch, R.A., Heo, G.S., Kang, S.I., Liu, Y. and Strzelbicki, J.**, 1982. Synthesis and acidity of crown ethers with pendant carboxylic acid groups, *J. Org. Chem.*, **47**, 457-460.

- [90] Ptasinska, M.S., Aarts, Veronika M.L.J., Egberink, Richard J.M., van Eerden, J., Harkema, S. and Reinhoudt, D.N., 1988. Intraannular functionalization of macrocyclic polyethers via organolithium intermediates, *J. Org. Chem.*, **53**, 5484-5491.
- [91] Izatt, R.M., Lamb, J.D., Maas, G.E., Asay, R.E., Bradshaw, J.S. and Christensen, J.J., 1977. Synthesis of two novel cyclic polyether-ester compounds and some comparisons of their reactions with Na^+ , and Ba^{2+} with those of 18-crown-6 and valinomycin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2365-2366.
- [92] Izatt, R.M., Lamb, J.D., Asay, R.E., Maas, G.E., Bradshaw, J.S. and Christensen, J.J., 1977. Unusual stability characteristics in methanol of the complexes of a new pyridine-substituted cyclic polyether-ester compound with Na^+ , K^+ , Ag^+ , and Ba^{2+} -comparison with oxygen, sulfur, and nitrogen analogues, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6134-6136.
- [93] Schultz, R.A., Dishong, D.M. and Gokel, G.W., 1981. Lariat ethers. 3. Macrocyclic polyethers bearing donor groups on flexible arms attached at a nitrogen pivot point, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2623-2626.
- [94] Schultz, R.A., Dishong, D.M. and Gokel, G.W., 1982. Lariat ethers. 4. Chain length and ring size effects in macrocyclic polyethers having neutral donor groups on flexible arms, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 625-626.
- [95] Schultz, R.A., White, B.D., Dishong, D.M., Arnold, K.A. and Gokel, G.W., 1985. 12-, 15-, and 18- membered-ring nitrogen-pivot lariat ethers: Syntheses, properties, and sodium and ammonium cation binding properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6659-6668.
- [96] Calverley, M.J. and Dale J., 1982. 1,4,7-trioxa-10-azacyclododecane and some N-substituted derivatives; Synthesis and cation complexing, *Acta Chem. Scand.*, **B 36**, 241-247.
- [97] Gatto, V.J. and Gokel, G.W., 1984. Syntheses of Calcium-selective, substituted diaza-crown ethers: A novel, one-step formation of bibracchial lariat ethers (BiBLEs), *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8240-8244.
- [98] Gatto, V.J., Arnold, K.A., Viscariello, A.M., Miller, S.R., Morgan, C.R. and Gokel, G.W., 1986. Syntheses and binding properties of bibracchial lariat ethers (BiBLEs): Survey of synthetic methods and cation selectivities, *J. Org. Chem.*, **51**, 5373-5384.
- [99] Gokel, G.W., Dishong, D.M. and Diamond, C.J., 1980. Lariat ethers. Synthesis and cation binding of macrocyclic polyethers possessing axially disposed secondary donor groups, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1053-1054.

- [100] Dishong, D.M., Diamond, C.J. and Gokel, G.W., 1981. Lariat ethers. 2. The remarkable solvent dependence of binding constants in macrocyclic polyethers bearing secondary donor groups on flexible arms, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1663-1666.
- [101] Dishong, D.M., Diamond, C.J., Cinoman, M.I. And Gokel, G.W., 1983. Crown cation complex effects. 20. Syntheses and cation binding properties of carbon-pivot lariat ethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 586-593.
- [102] Czech, B., 1980. Alternative, simple route to hydroxymethyl crown ethers, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4197-4198.
- [103] Friess, S.L. and Pinson, R., 1952. Reactions of peracids. VI. The reaction of acetylans with perbenzoic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1302-1305
- [104] Friess, S.L. 1949. Reactions of peracids. II. The reaction of perbenzoic acid with simple cyclic ketones. Kinetic studies, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2571-2575
- [105] Friess, S.L. and Frankenburg P.E., 1952. Further observations on the reaction of cyclanones with perbenzoic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2679-2681
- [106] Fling M., Minard F.N. and Fox S.W., 1947. Prolyl and phthalyl derivatives of enantiomorphs of valine and leucine, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2466-2467
- [107] Heine H.W. and Jones H., 1951. A synthesis of ϵ - bromocaproic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2466-2467
- [108] Doering, W. von E. And Speers, L., 1950. The peracetic acid cleavage of unsymmetrical ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5515-5518.
- [109] Friess, S.L. and Soloway, A.H., 1951. Reaction of peracids. V. The reaction of substituted acetophenones with perbenzoic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3968-3972.
- [110] Friess, S.L. and Farman, N., 1950. Reactions of peracids. IV. The reaction of cyclohexylphenyl ketone with perbenzoic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5518-5521.
- [111] Smissman, E.E., Li, J.P. and Israili, Z.H., 1968. The Baeyer-Villiger reaction of alkyl aryl ketones, *J. Org. Chem.*, **33**, 4231-4236.
- [112] Weber E., Josel H.P., Puff H., Farnken S., 1985. Solid-state inclusion compound of new host macrocycles with uncharged organic molecules. Host synthesis, inclusion properties and X-ray crystal structure of an inclusion compound with 1-propanol, *J. Org. Chem.*, **50**, 3125-3132

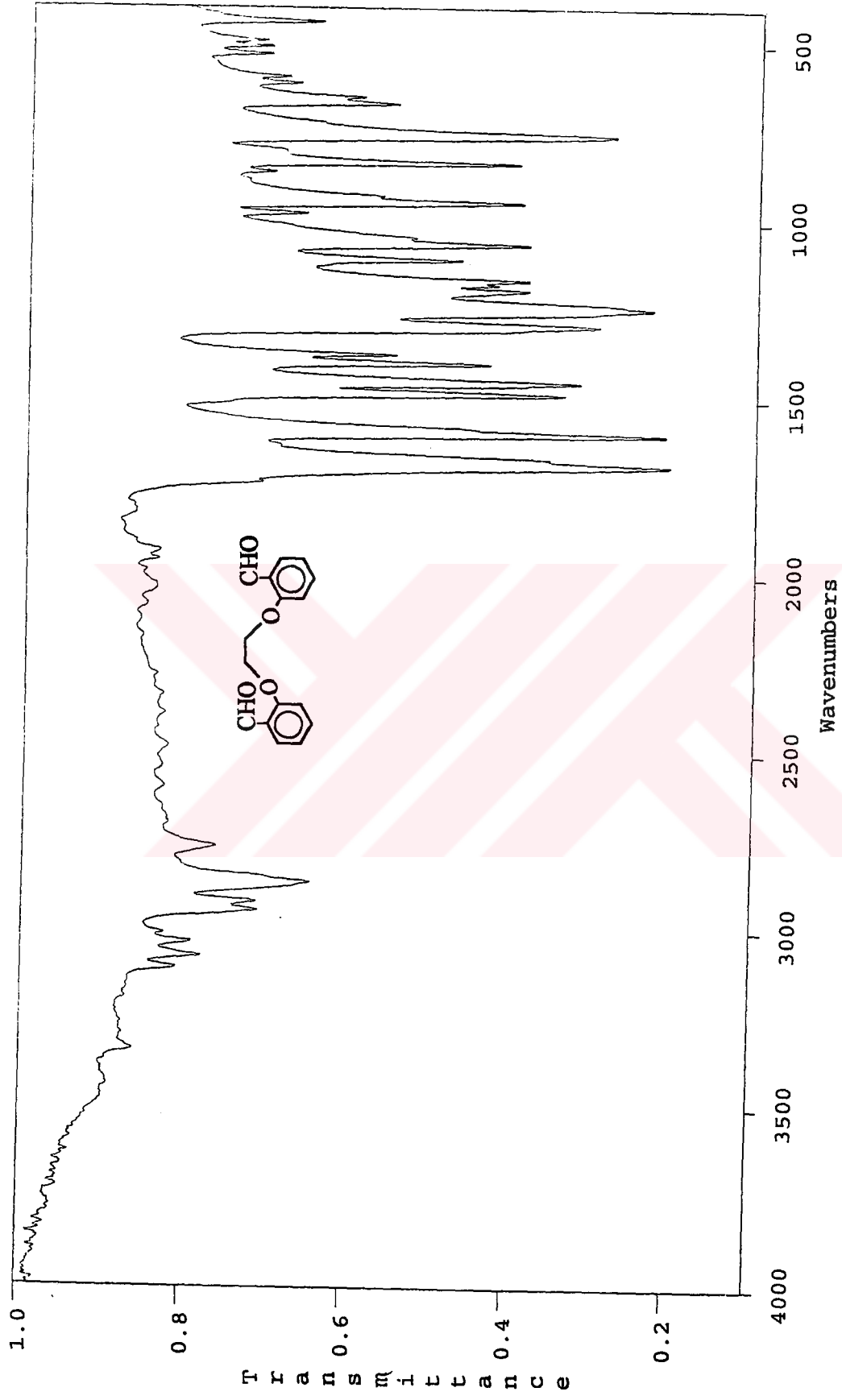
- [113] Oepen G., Dix J.P., Vögtle F., 1978. Nichtcyclische neuttralliganden mit phenol-endgruppen, *Liebigs Ann. Chem.*, 1592-1597
- [114] Gleispach, H., Bulut, M. and Erk, Ç., 1996. The mass spectral techniques of crown ethers, *J. Incl. Phenom.*, **26**, 163-171.
- [115] Zeidler , M.D. and Erk, Ç.,1999. ¹³C NMR Relaxalion time measurements of macrocyclic ether complexes. The association constants of benzo [18]crown-6 with NaClO₄.H₂O in acetonitrile. *J. Mol. Liquids*, **79**, 17



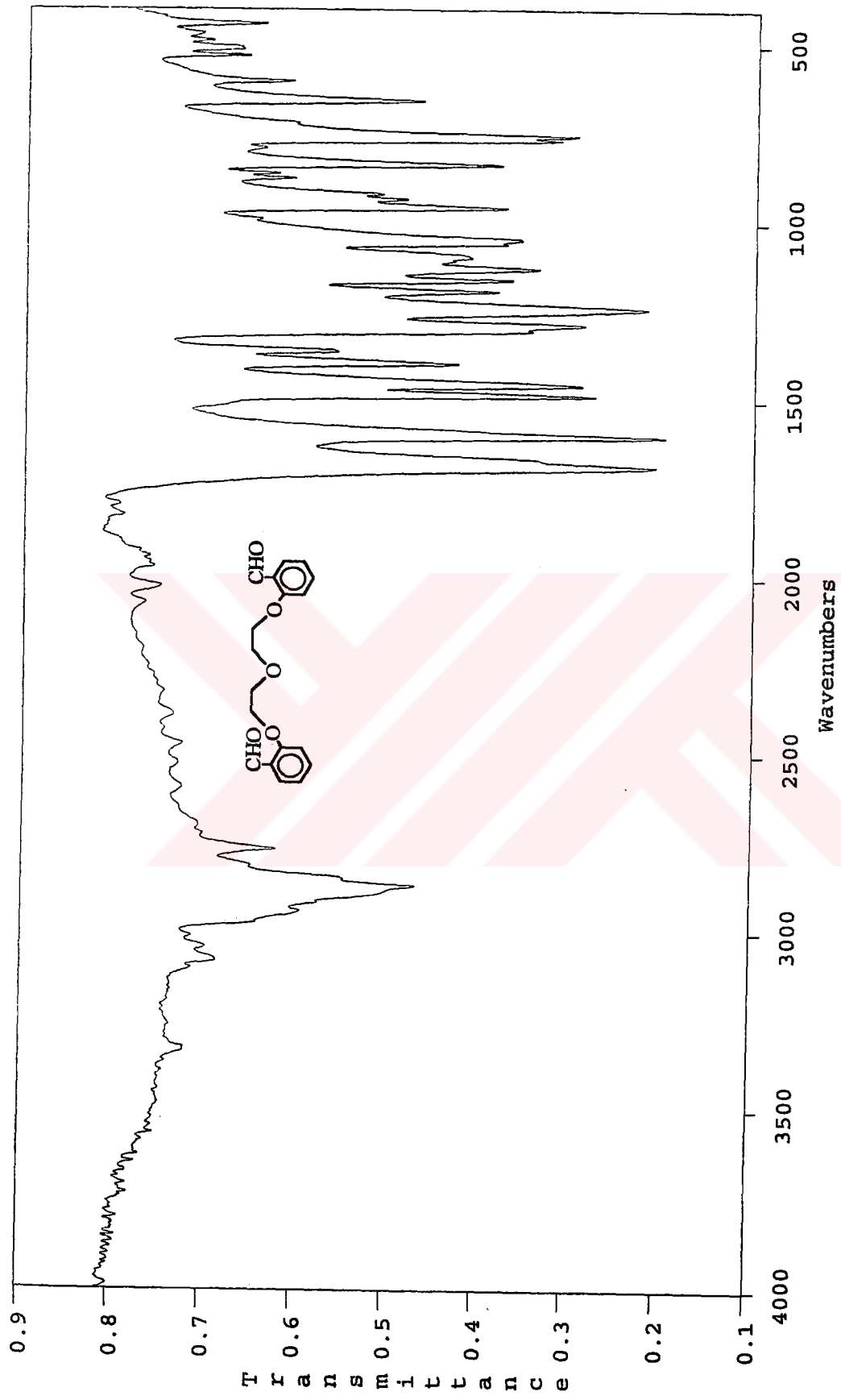
EKLER

Bu bölümde sentezlenen maddelere ait IR, Kütle ve ^1H NMR spektrumları verilmiştir.

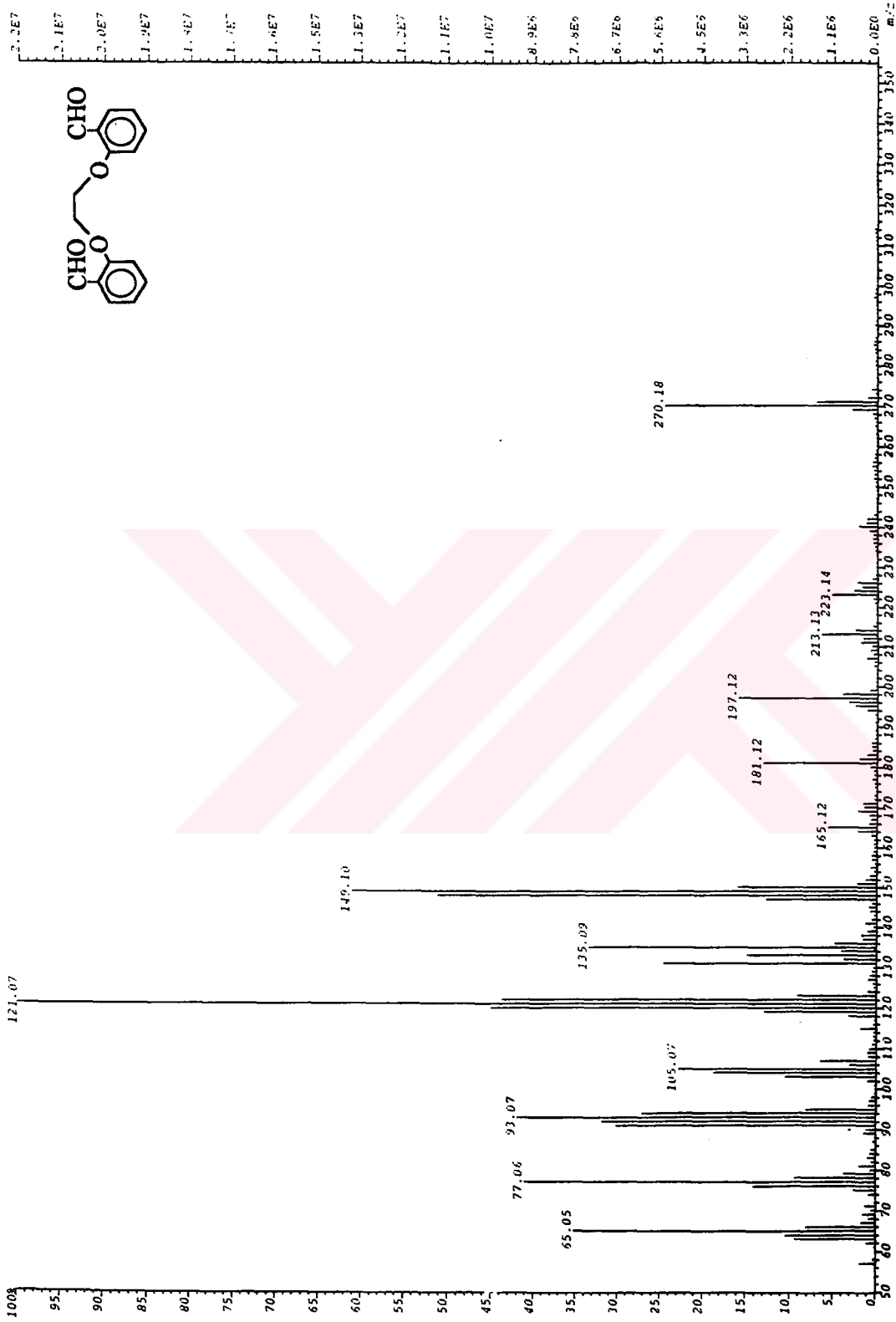




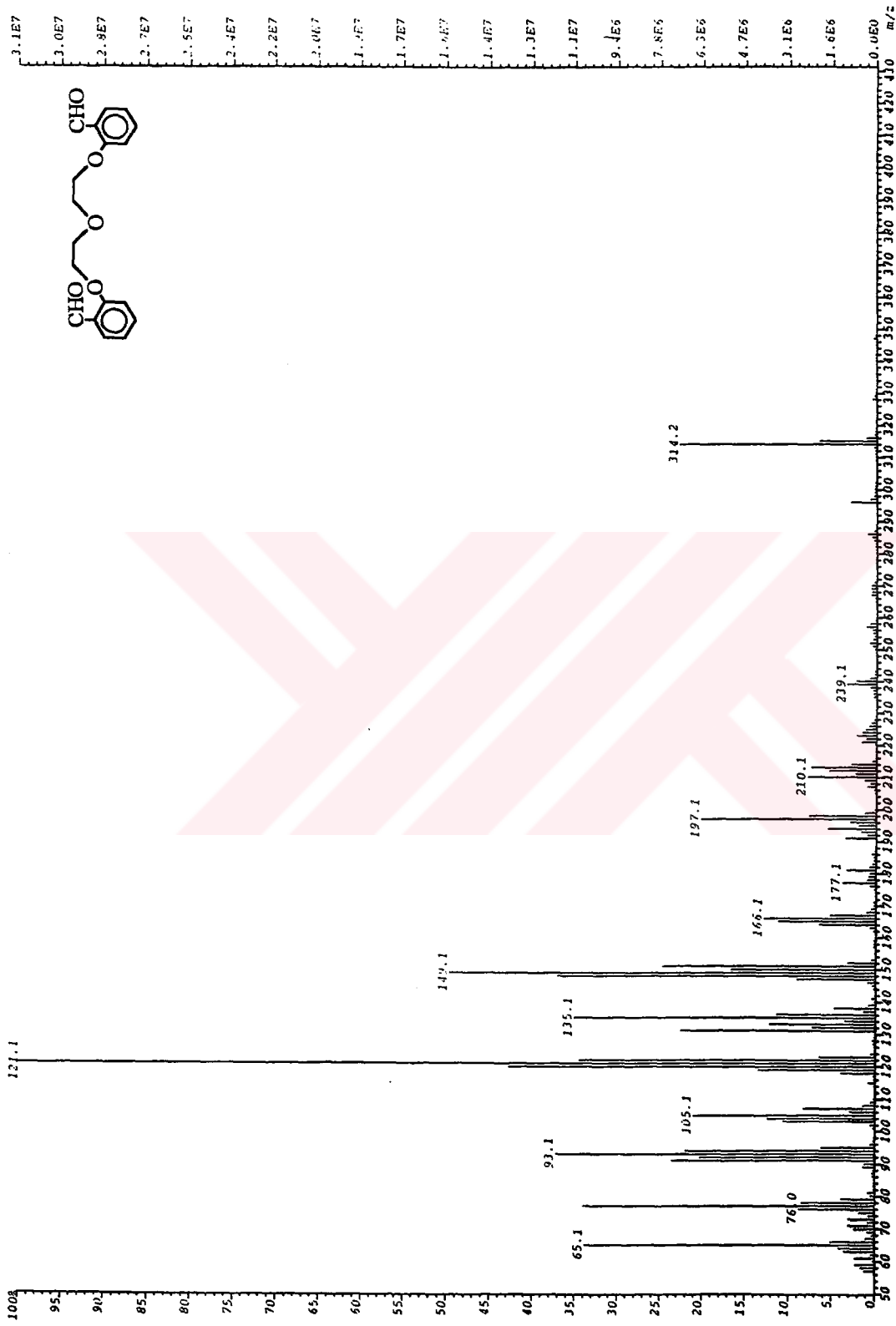
Şekil A.1. 3a bileşiğine ait IR spektrumu



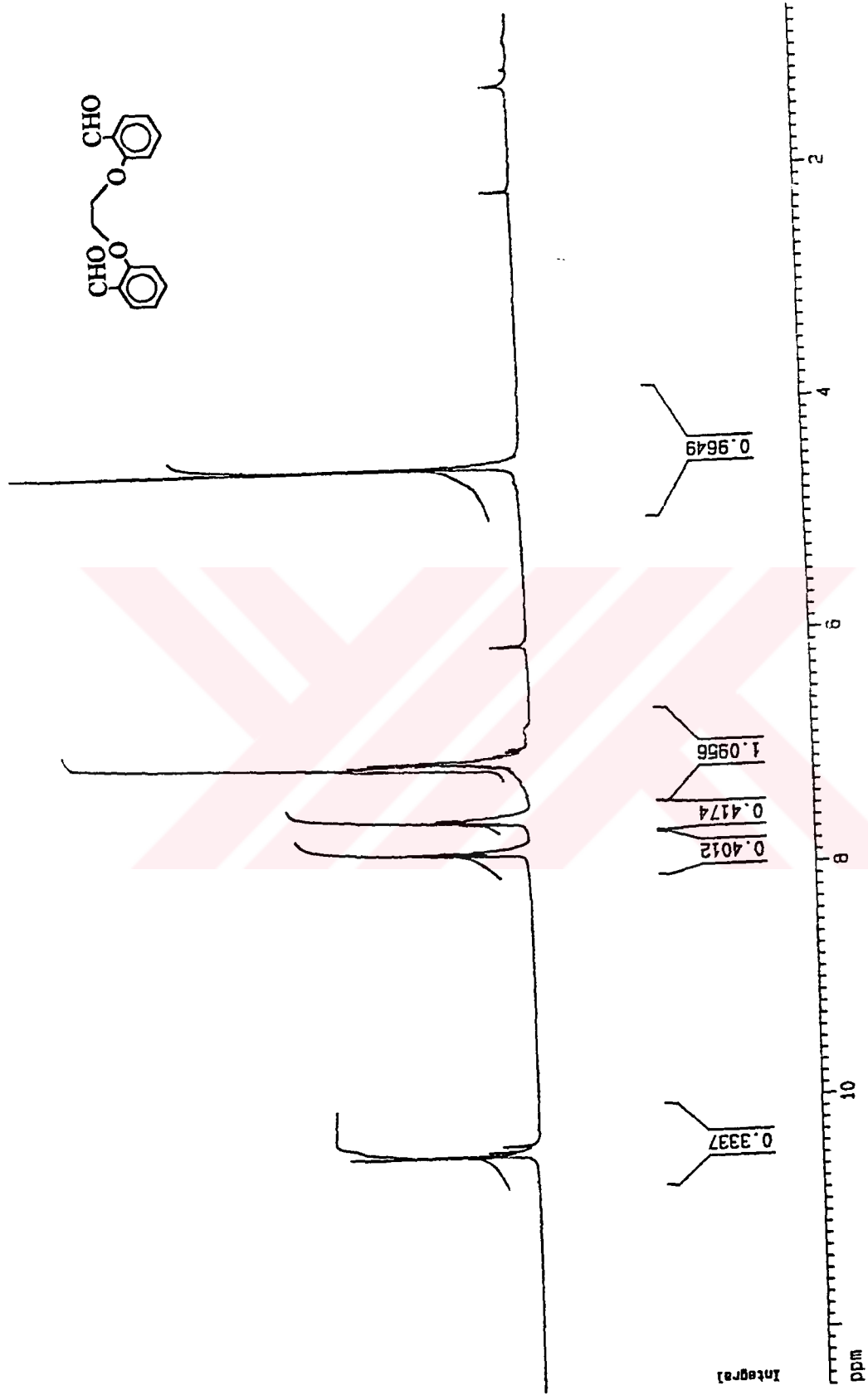
Şekil A.2. 3b bileşiğine ait IR spektrumu



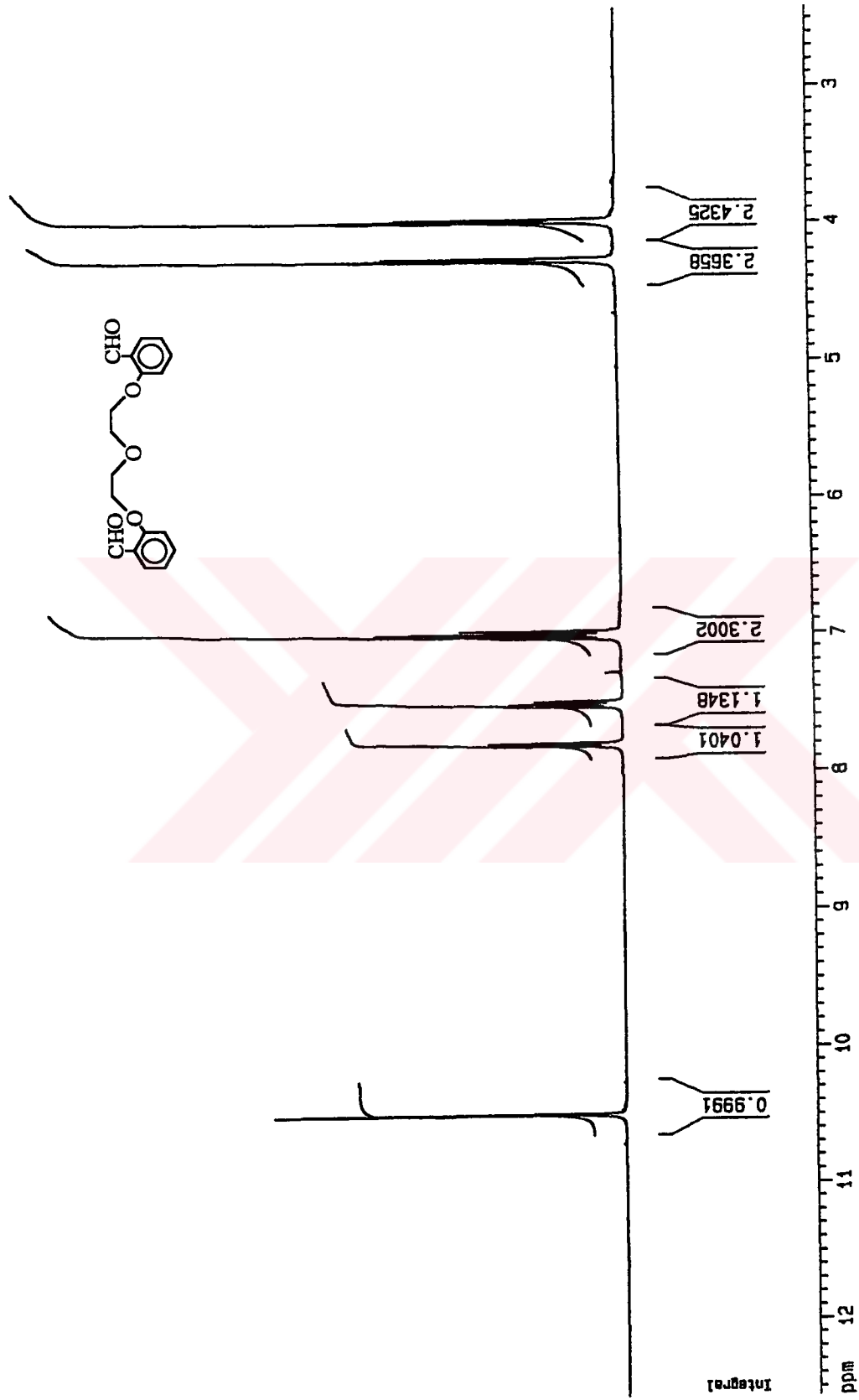
Şekil A.3. 3a bileşiğine ait kütle spektrumu



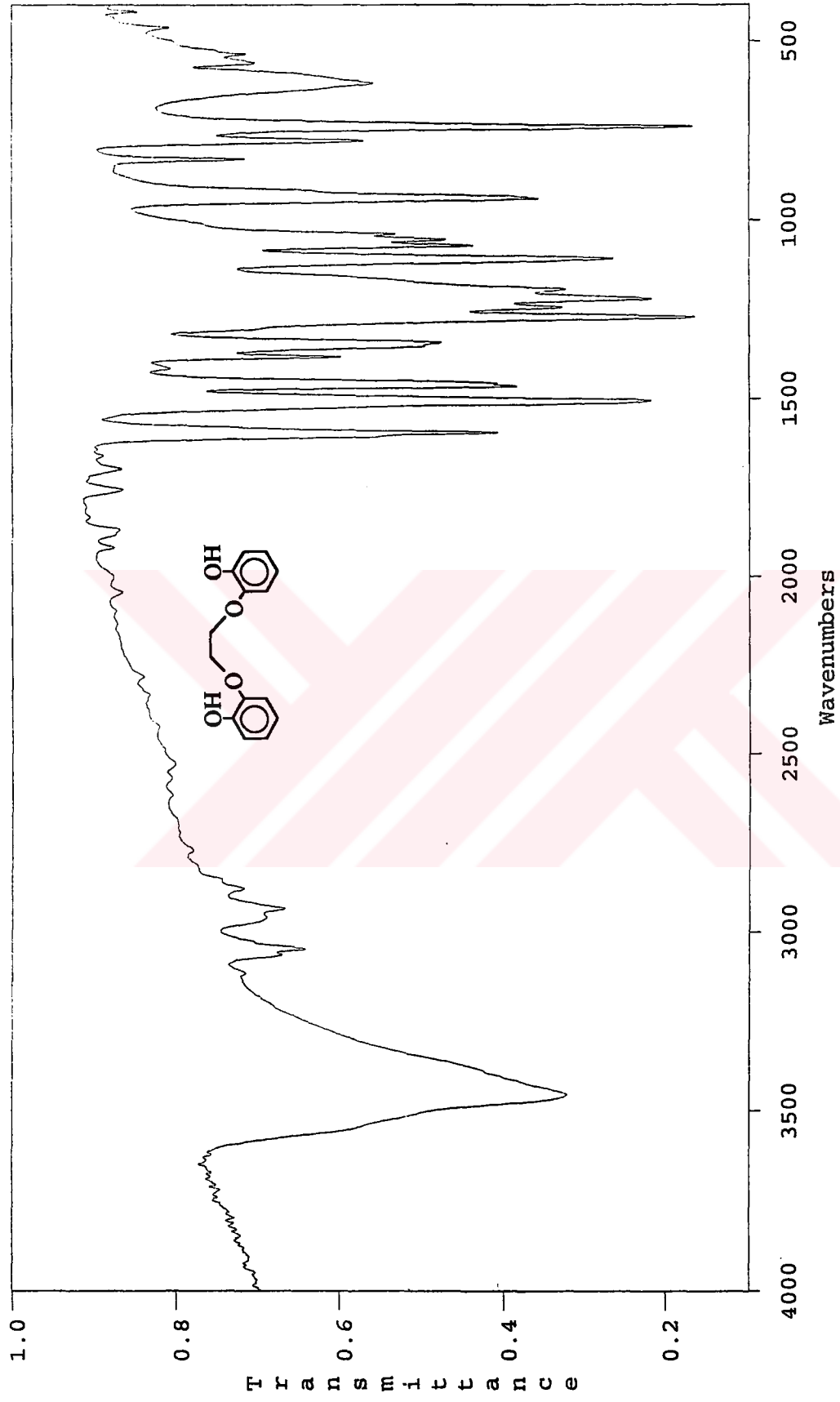
Şekil A.4. 3b bileşiğine ait kütle spektrumu



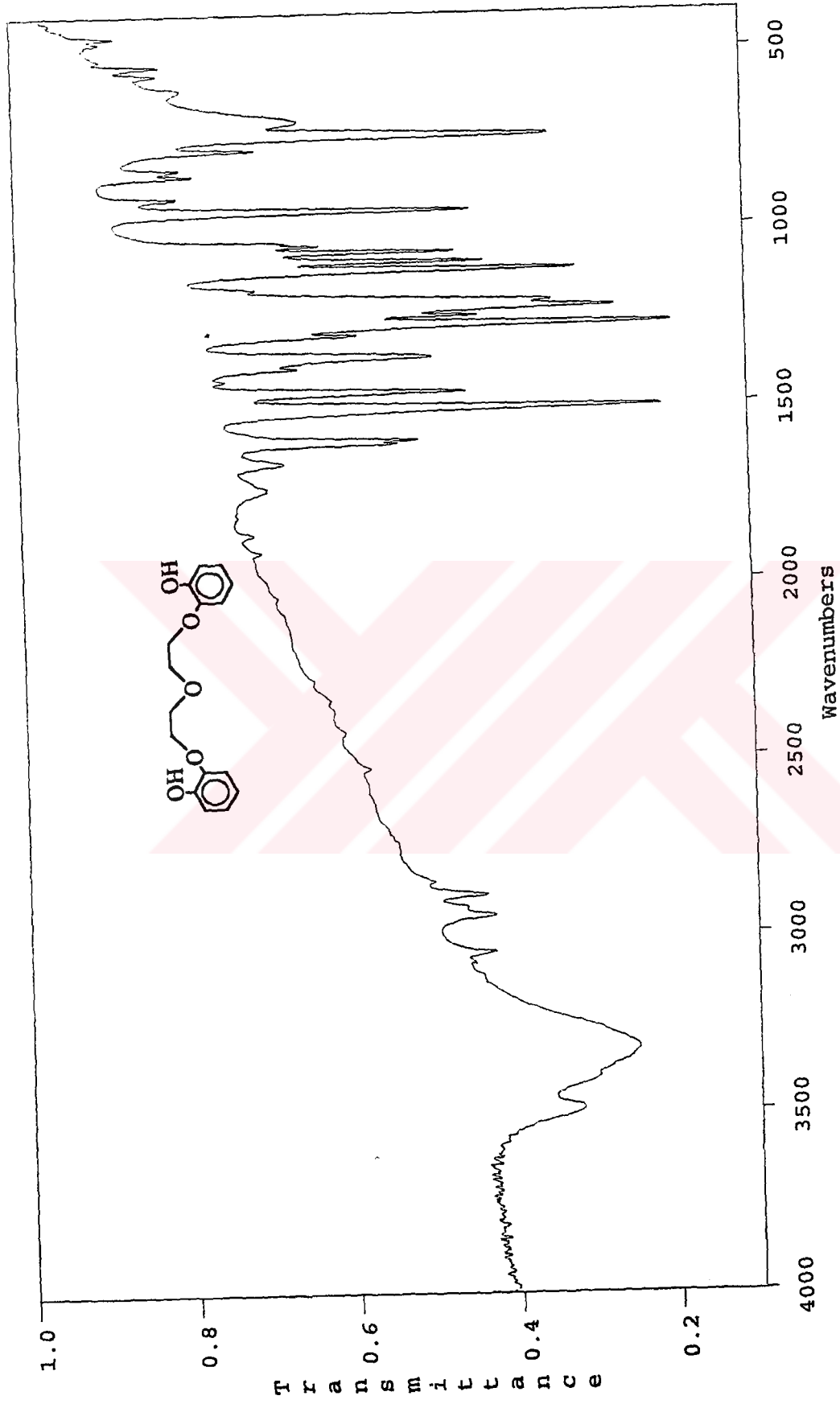
Şekil A.5. 3a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



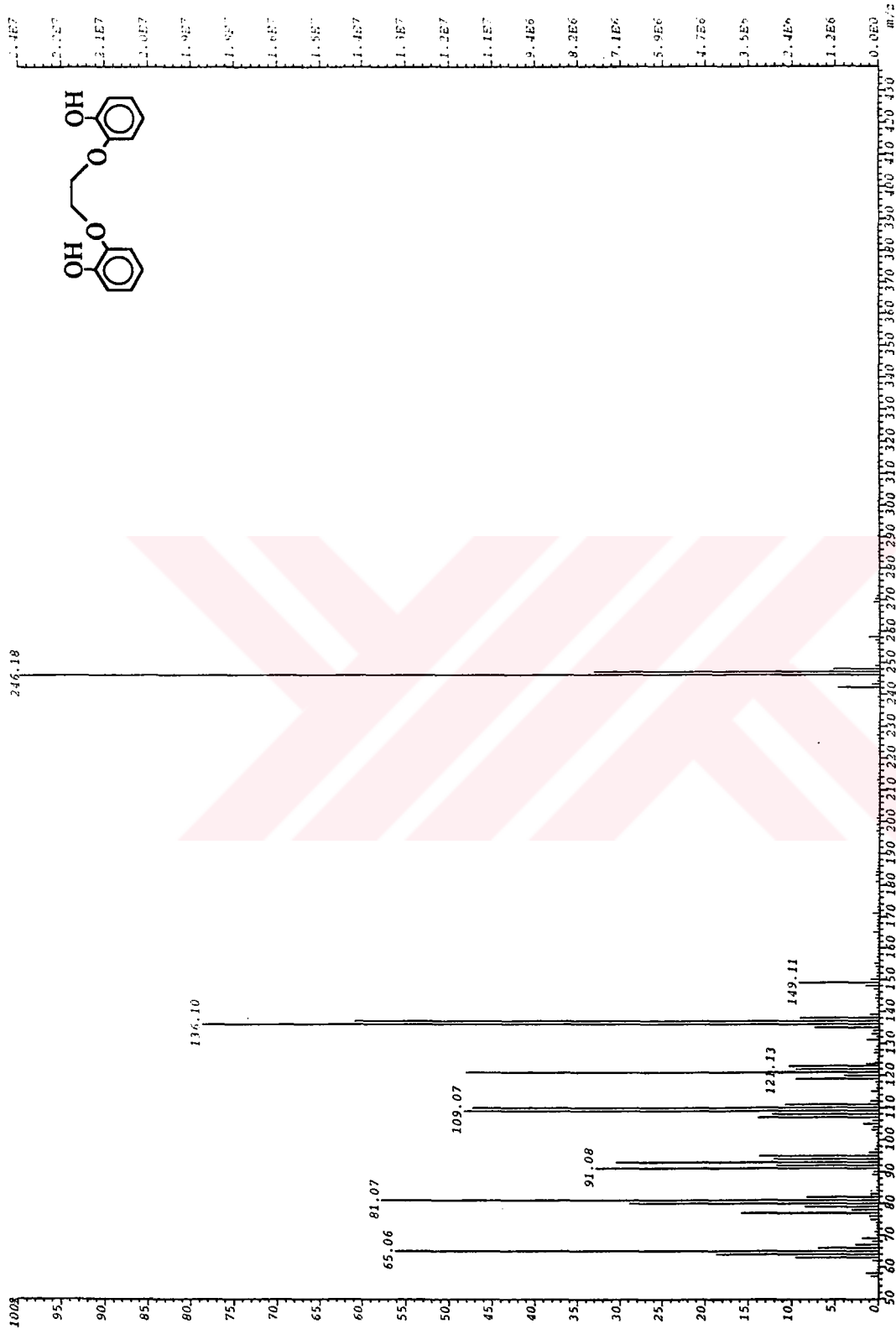
Şekil A.6. 3b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



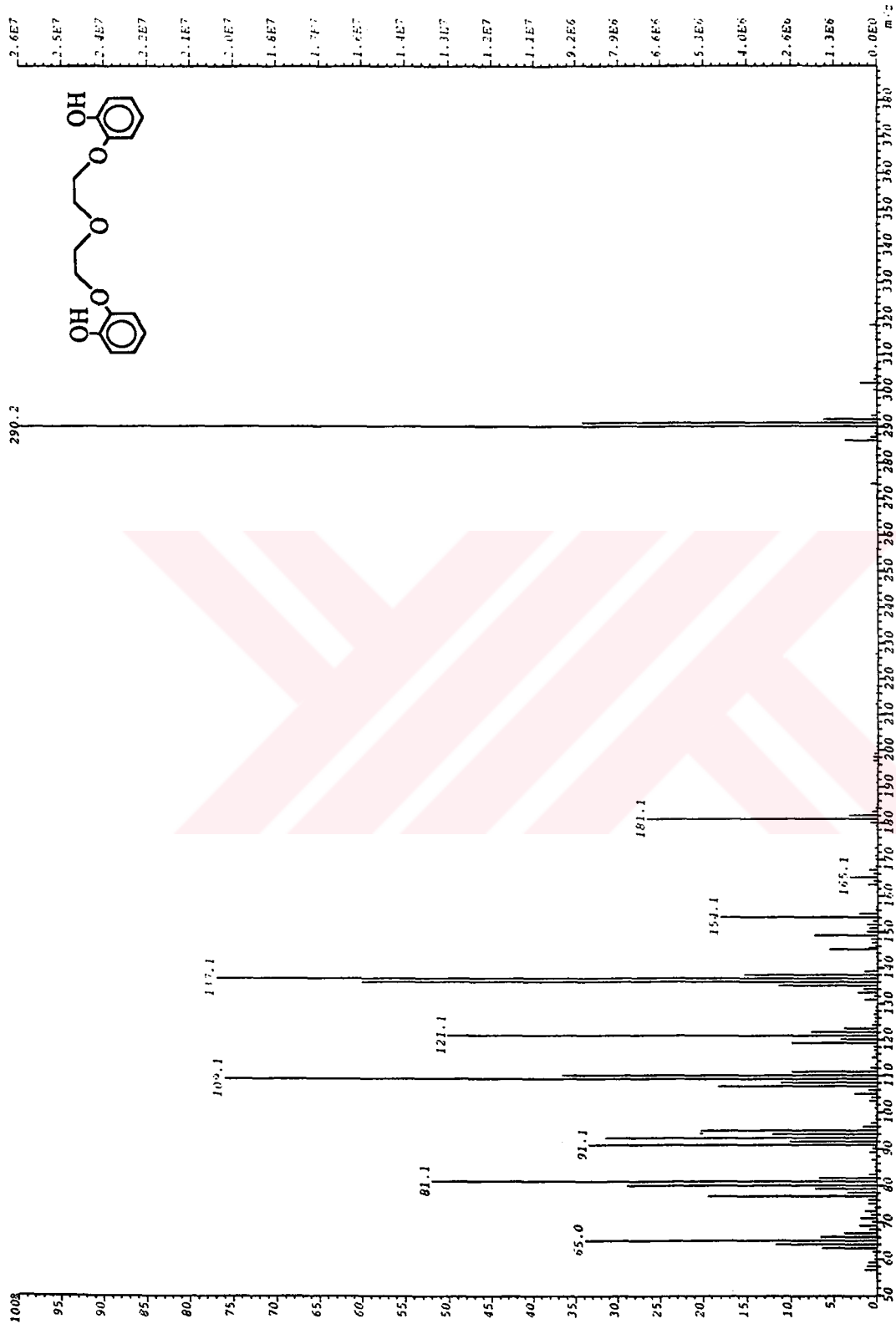
Şekil A.7. 4a bileşiğine ait IR spektrumu



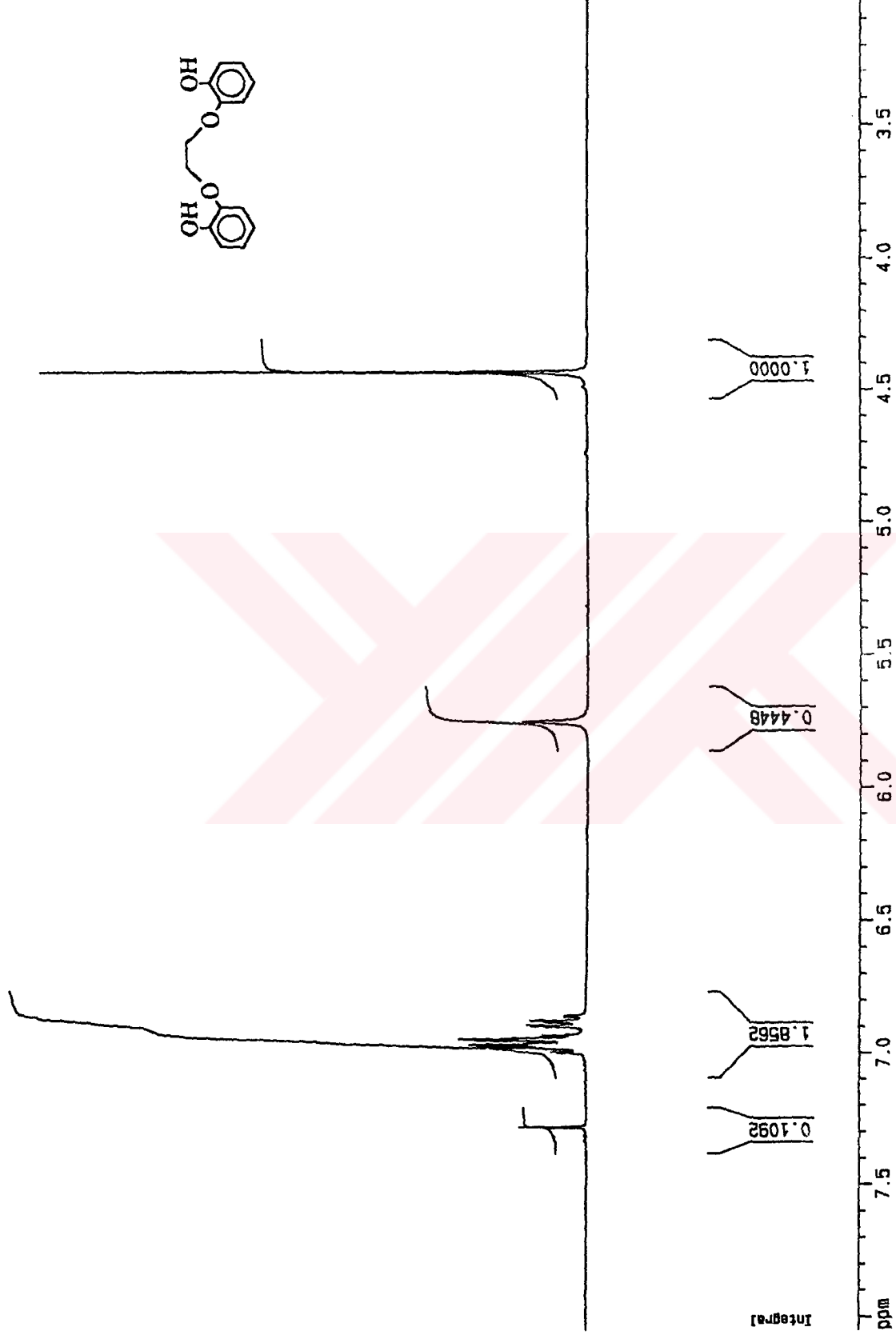
Şekil A.8. 4b bileşiğine ait IR spektrumu



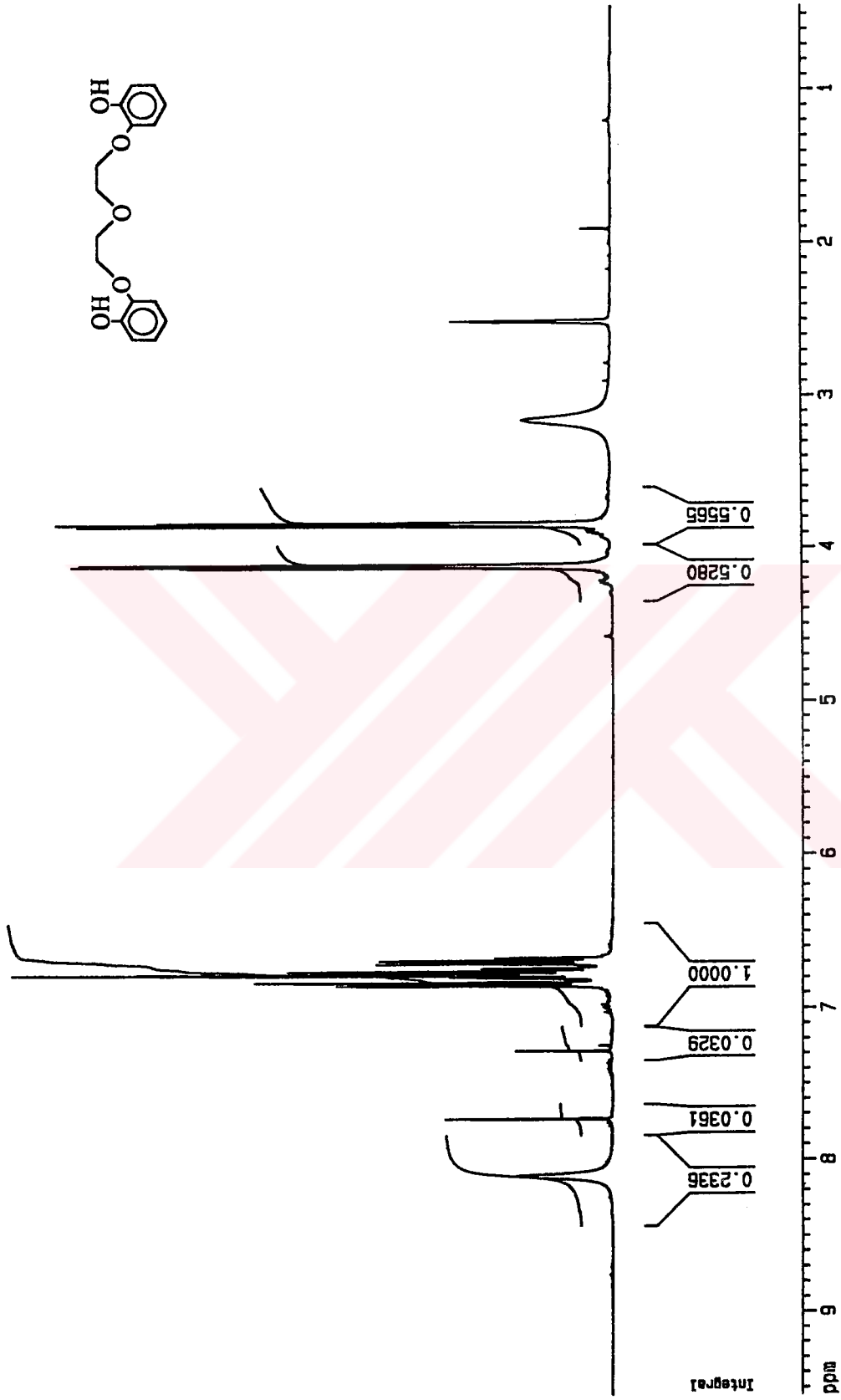
Şekil A.9. 4a bileşiğine kütle spektrumu



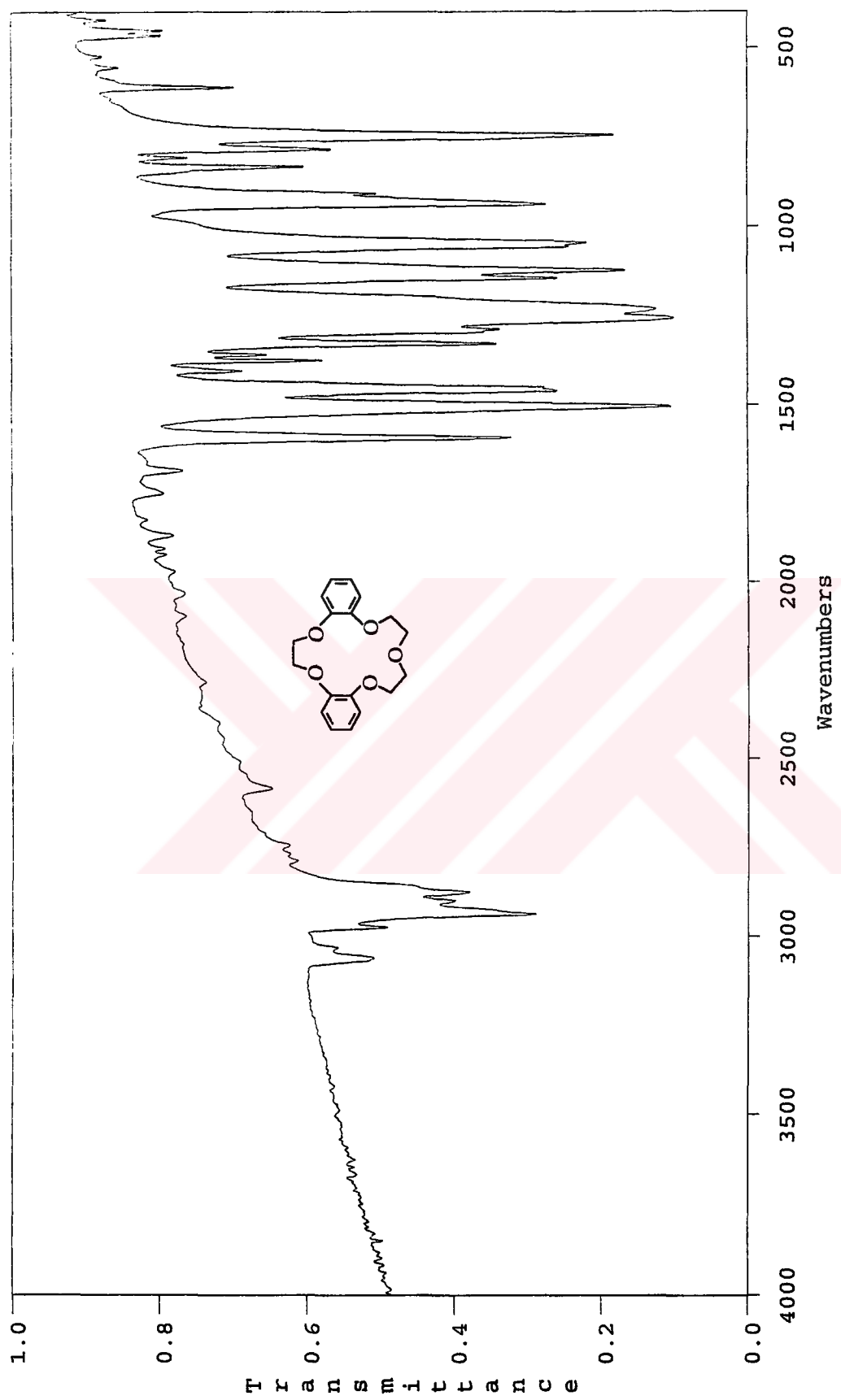
Şekil A.10. 4b bileşiğine ait kütle spektrumu



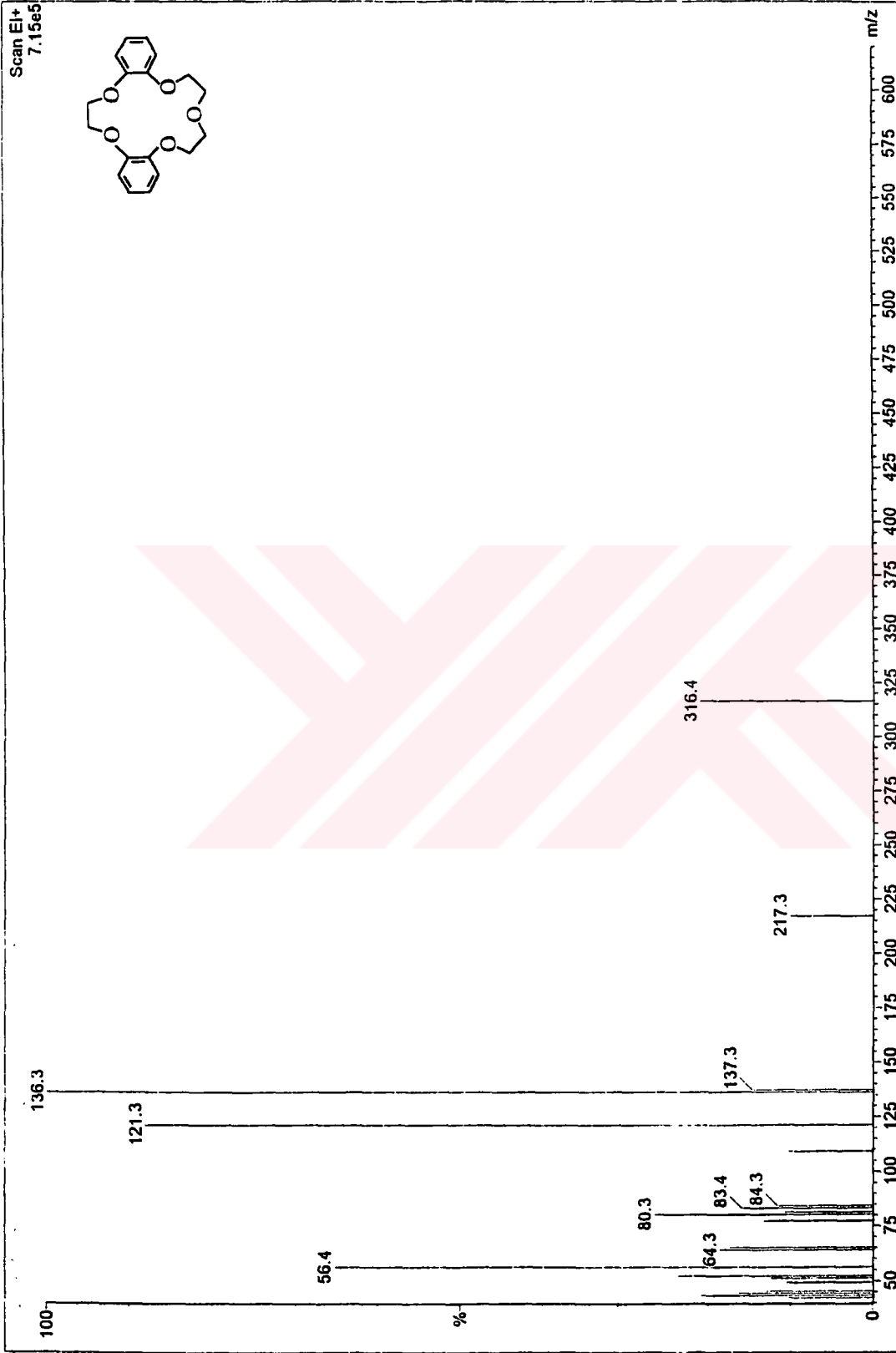
Şekil A.11. 4a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



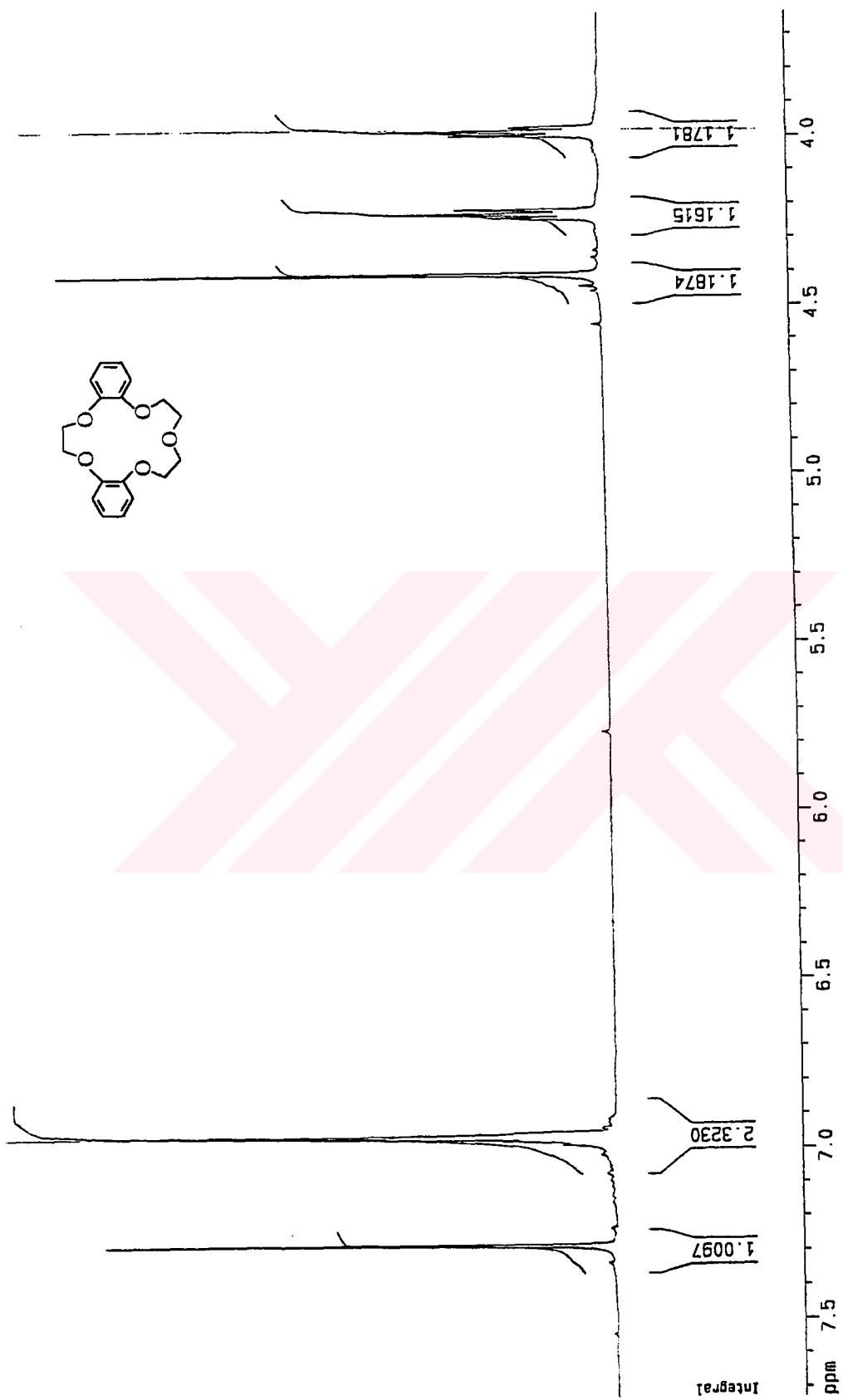
Şekil A.12. 4b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



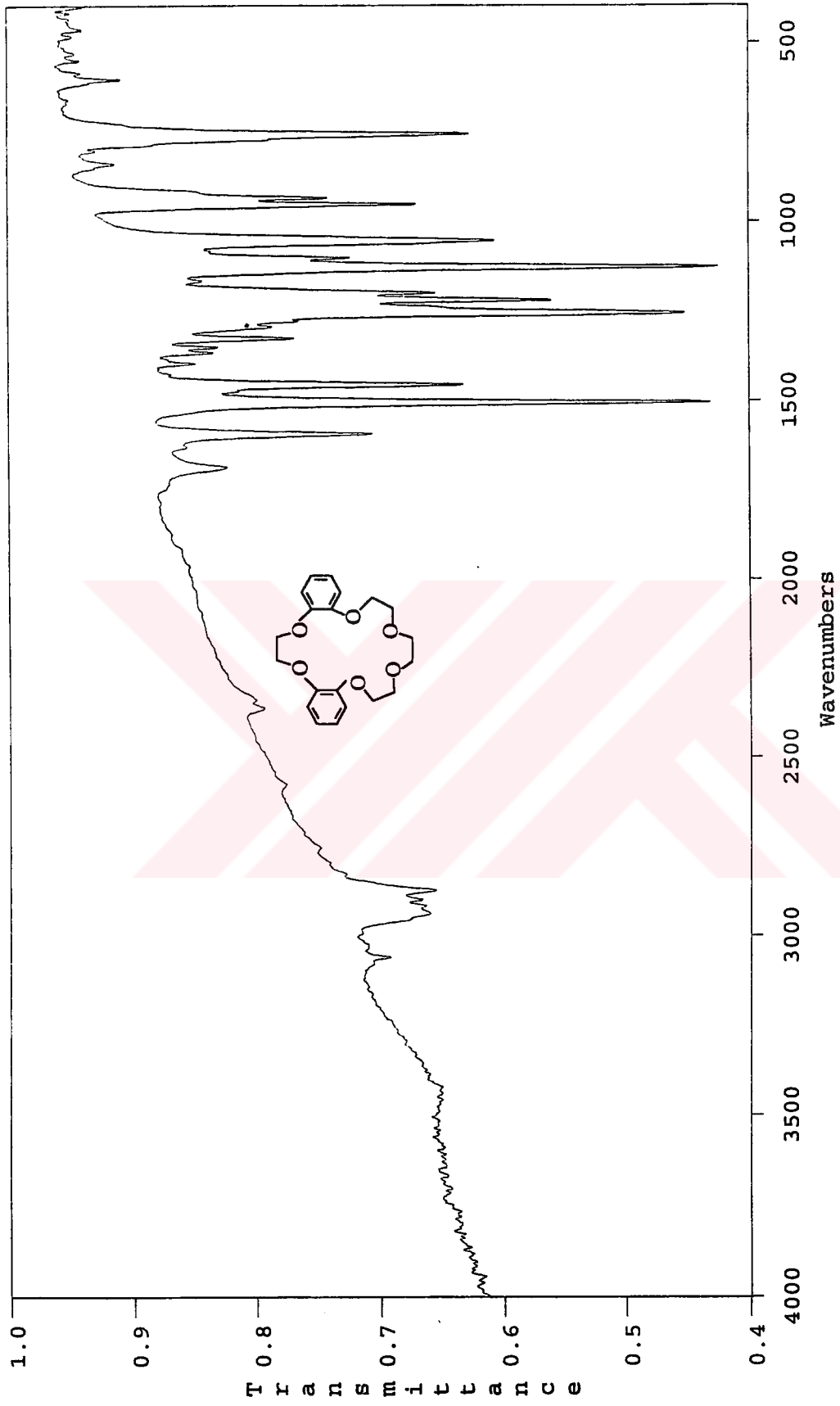
Şekil A.13. 5a bileşiğine ait IR spektrumu



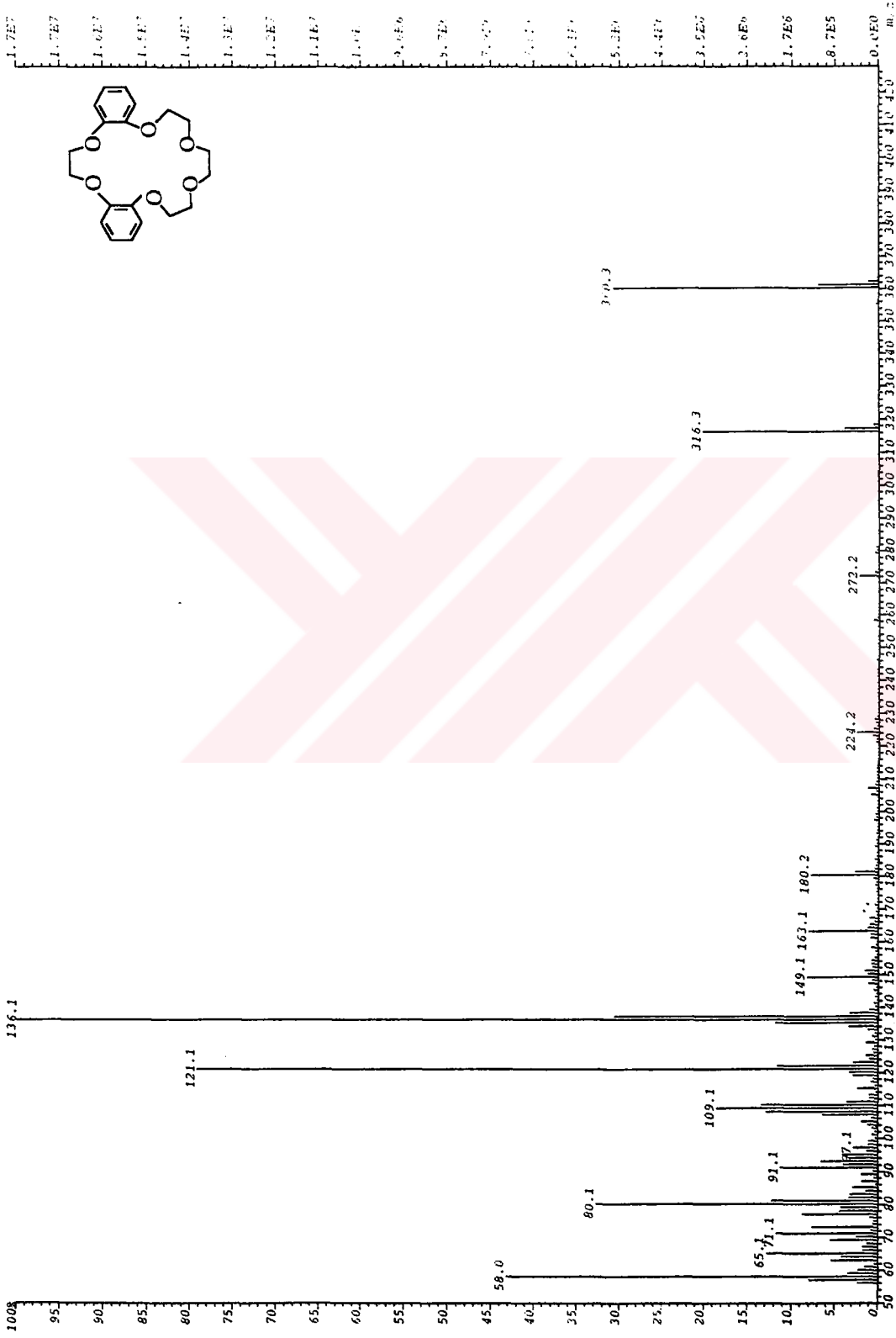
Şekil A.14. 5a bileşiğine ait kütle spektrumu



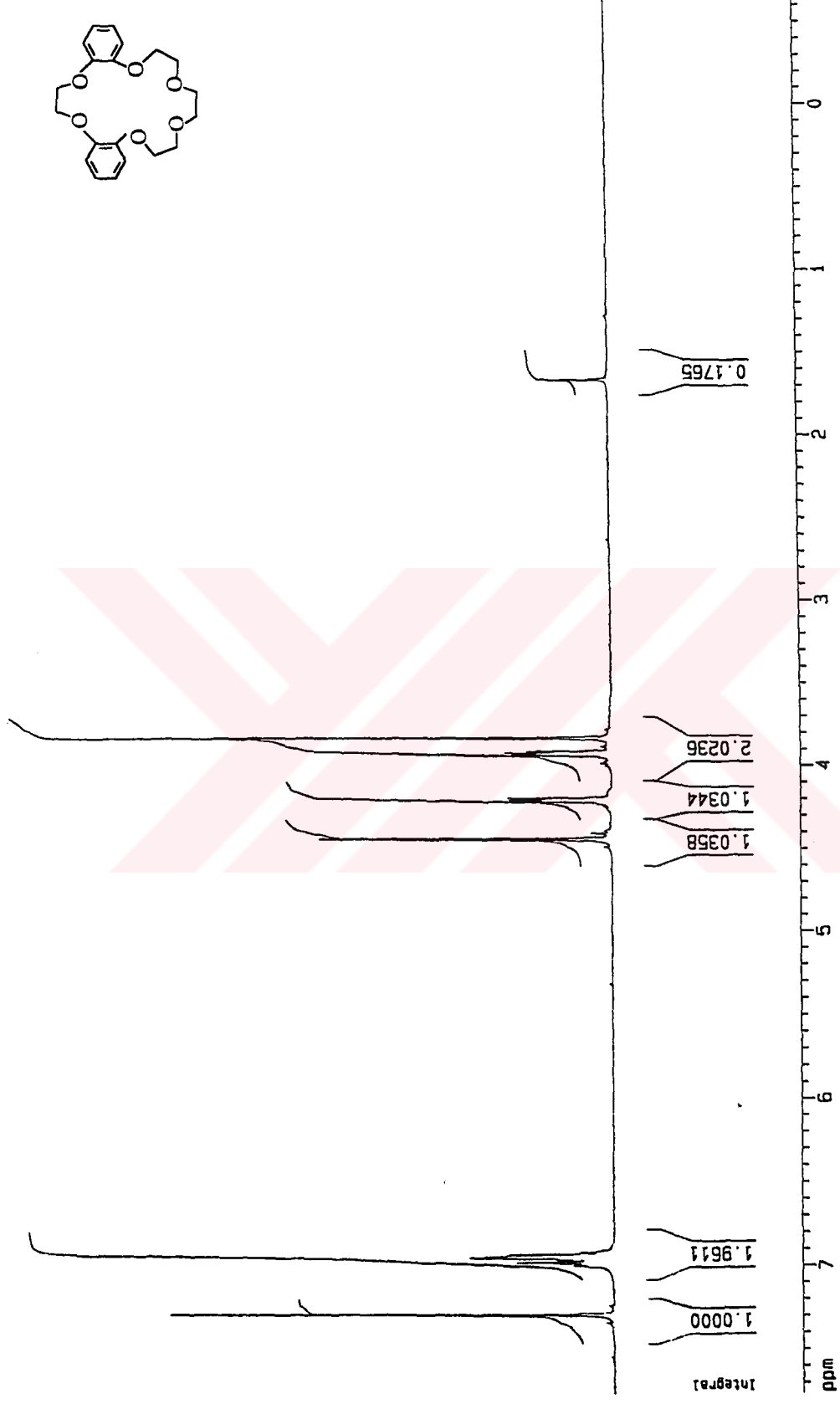
Şekil A.15. 5a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



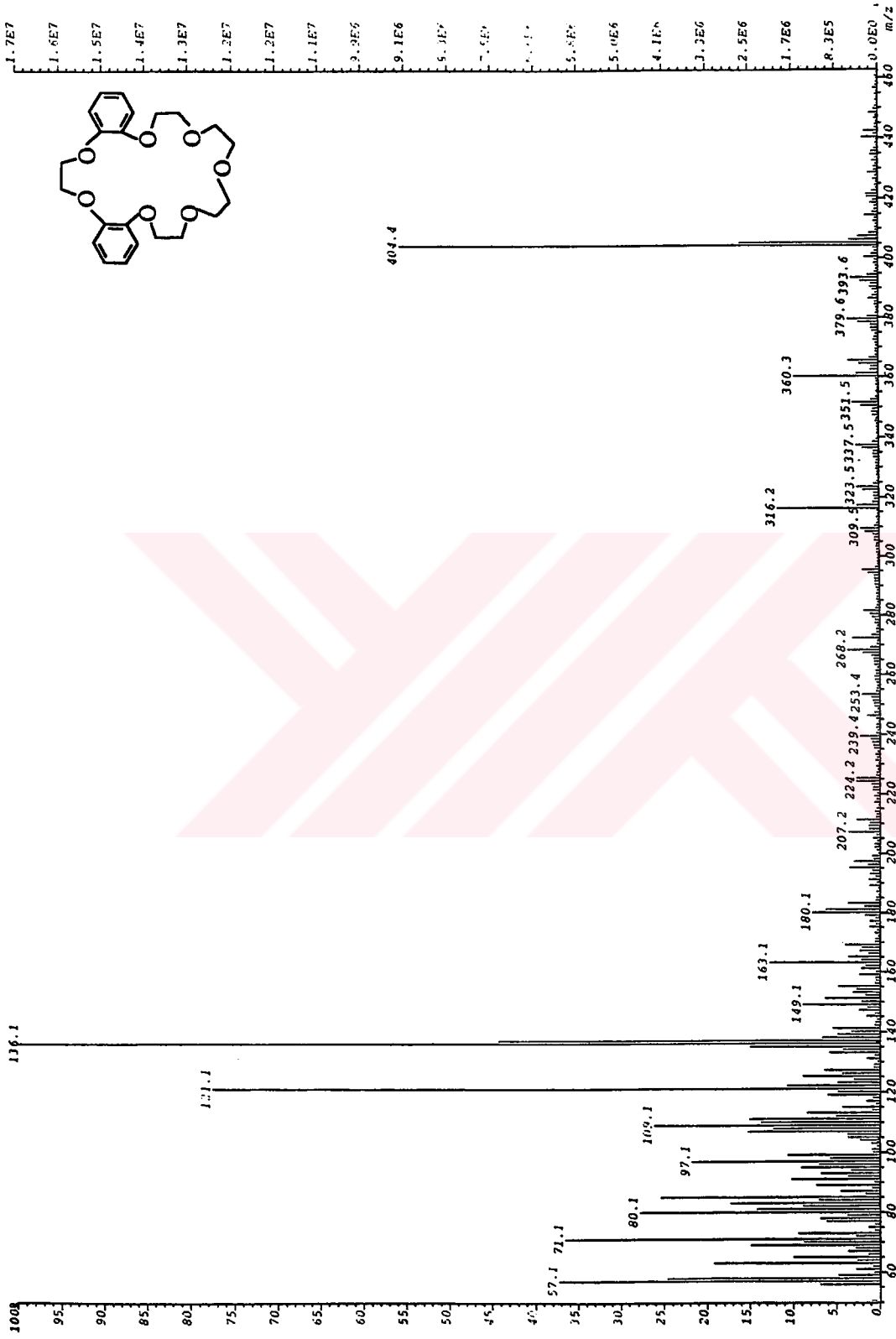
Şekil A.16. 5b bileşiğine ait IR spektrumu



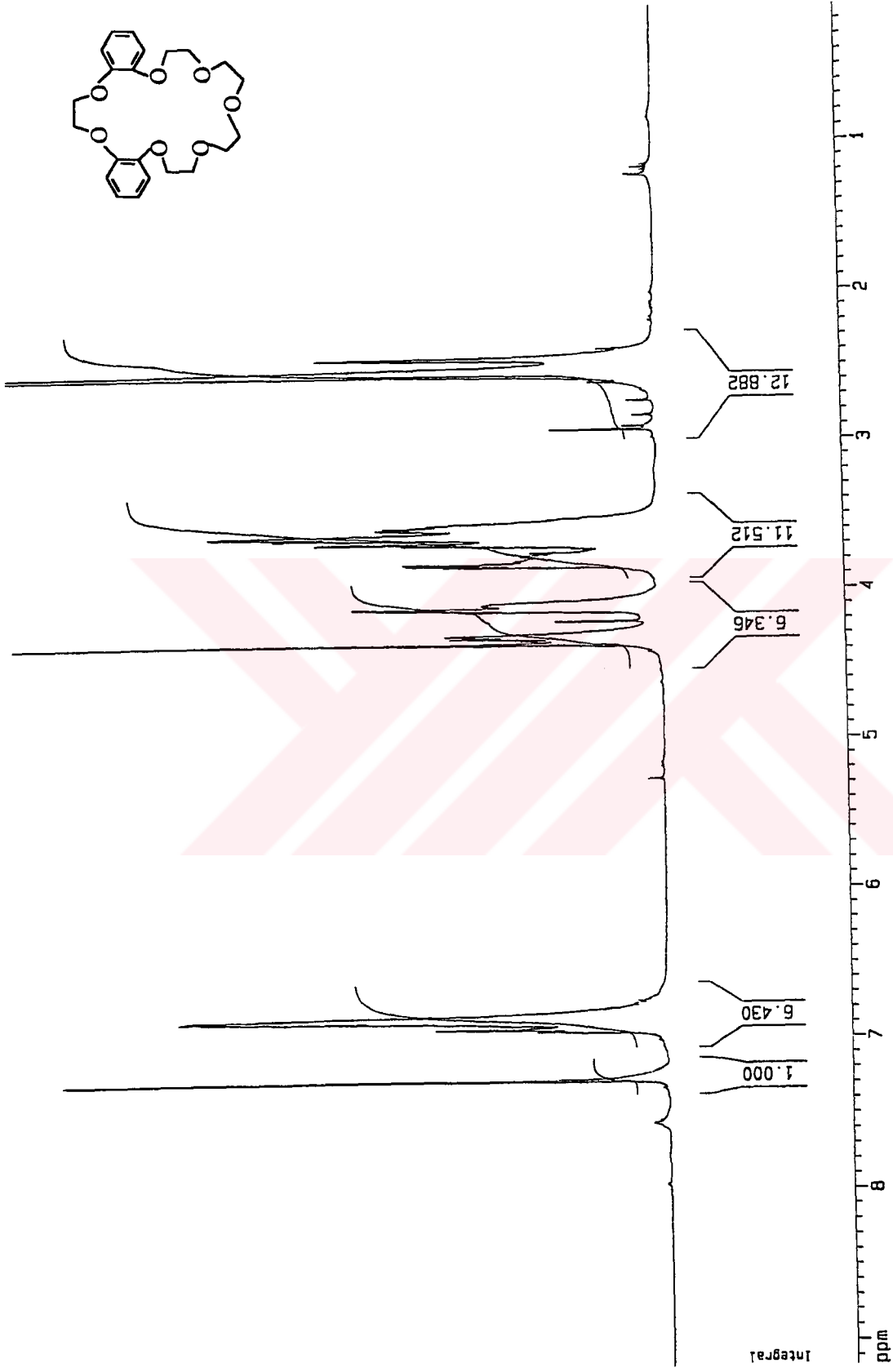
Şekil A.17. 5b bileşiğine ait kütle spektrumu



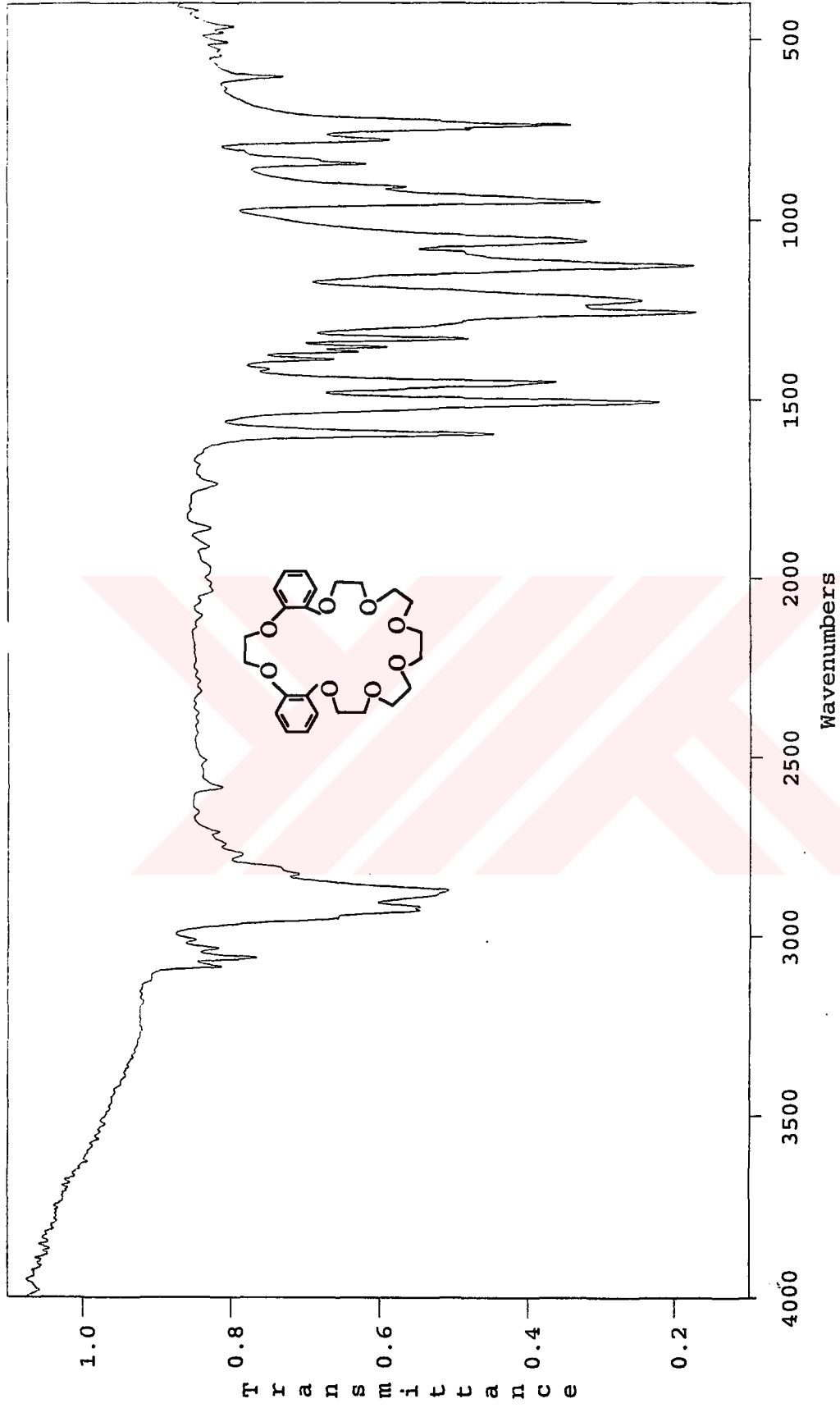
Şekil A.18. 5b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



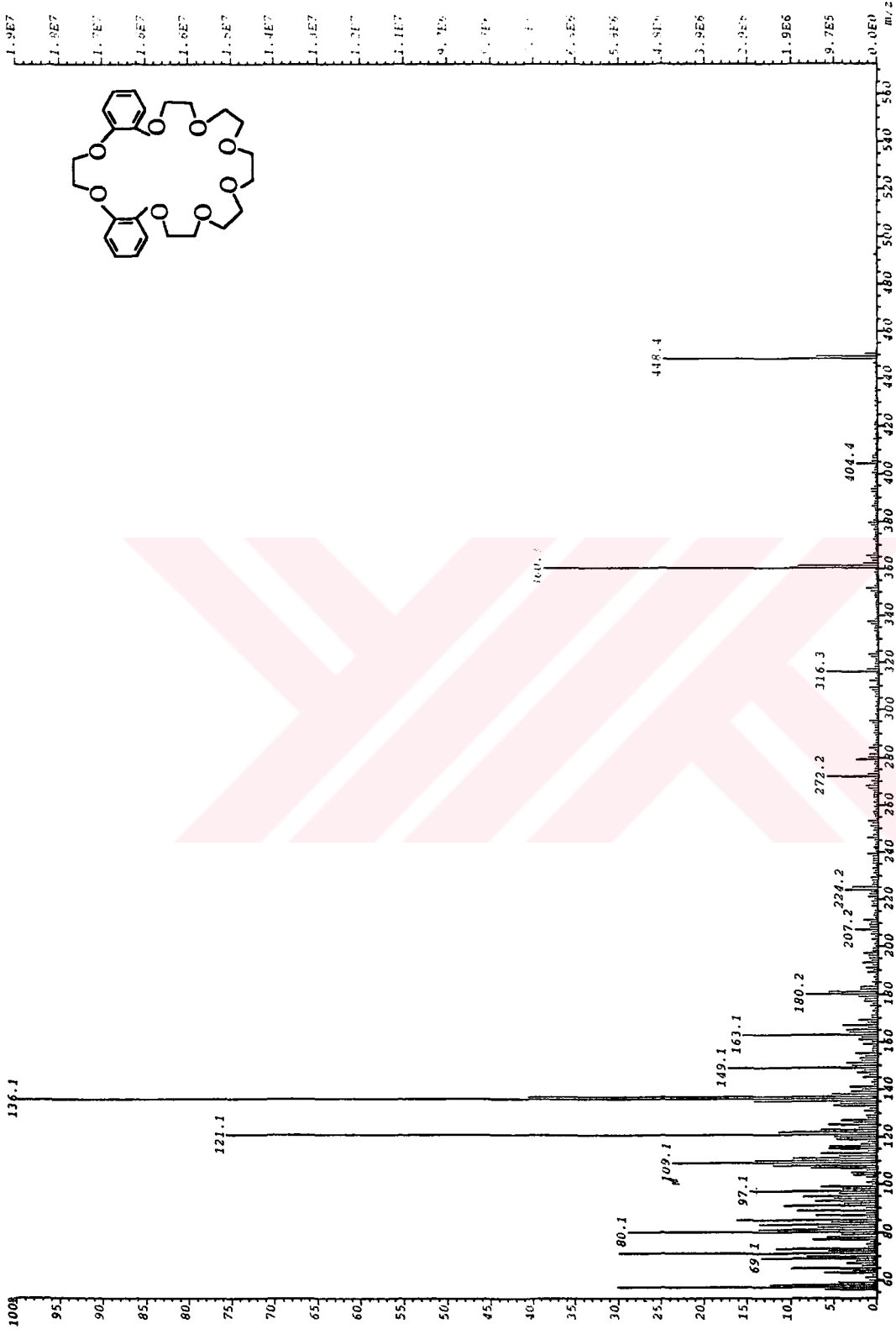
Şekil A.20. 5c bileşiğine ait kütle spektrumu



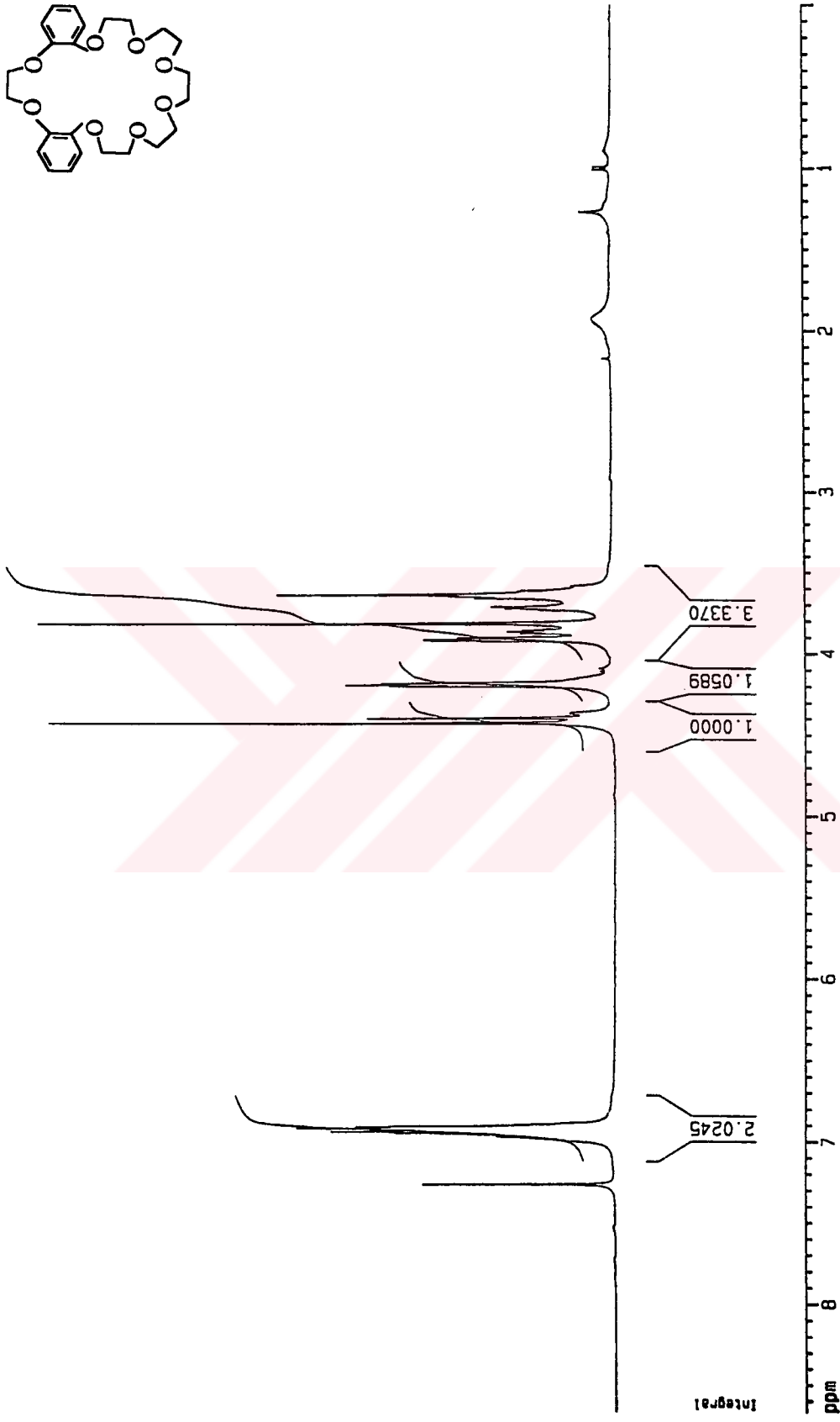
Şekil A.21. 5c bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



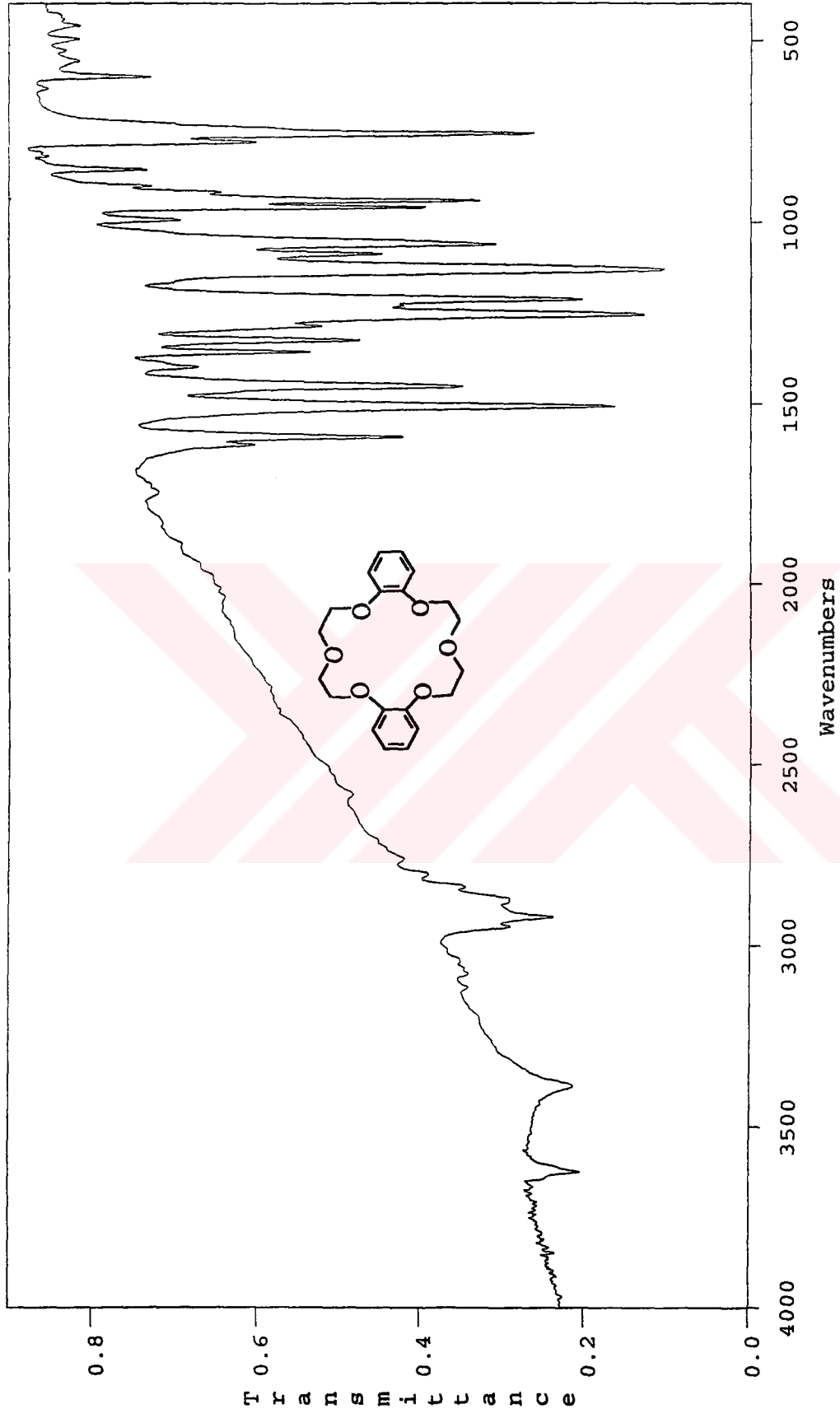
Şekil A.22. 5d bileşiğine ait IR spektrumu



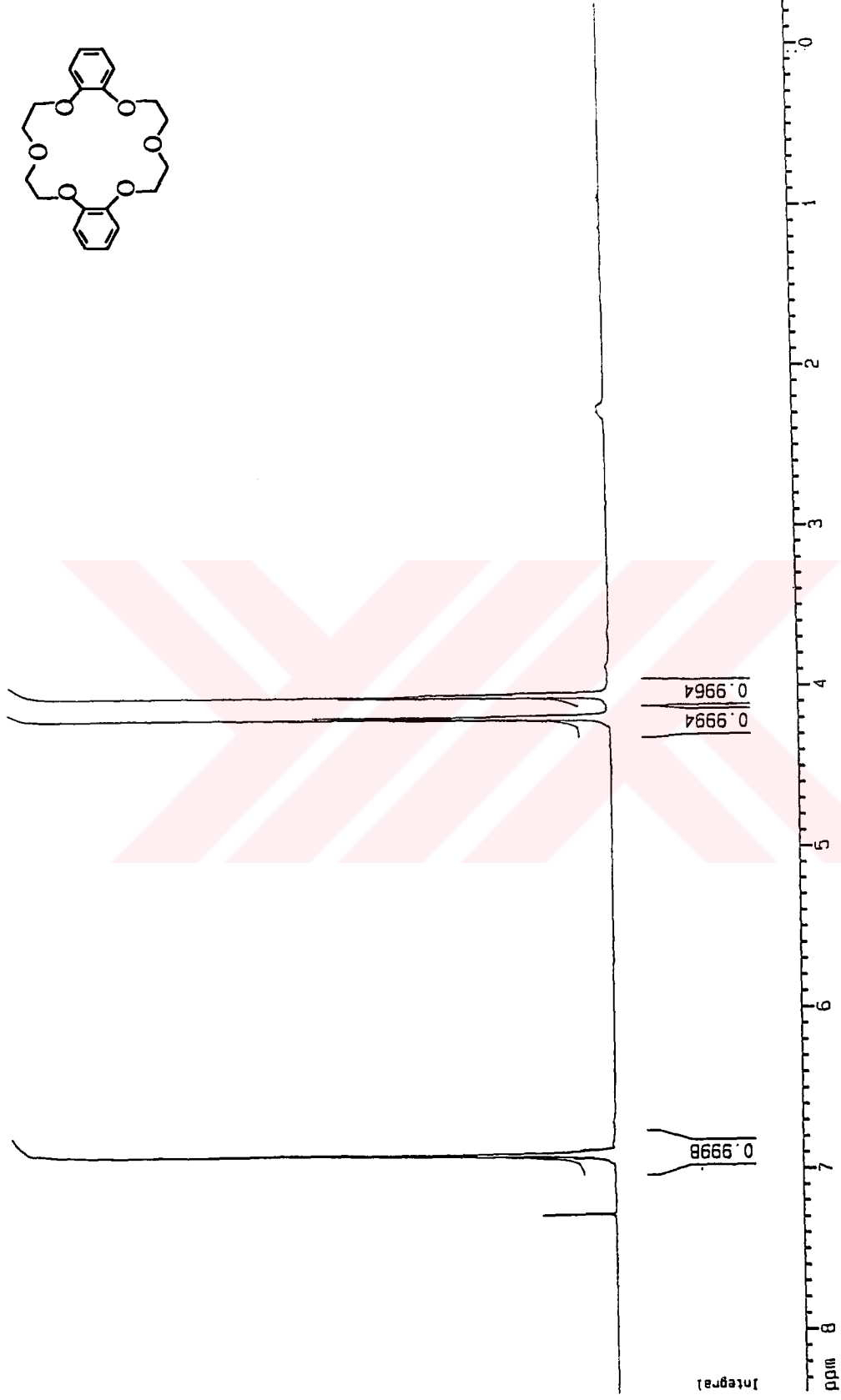
Şekil A.23. 5d bileşiğine ait kütle spektrumu



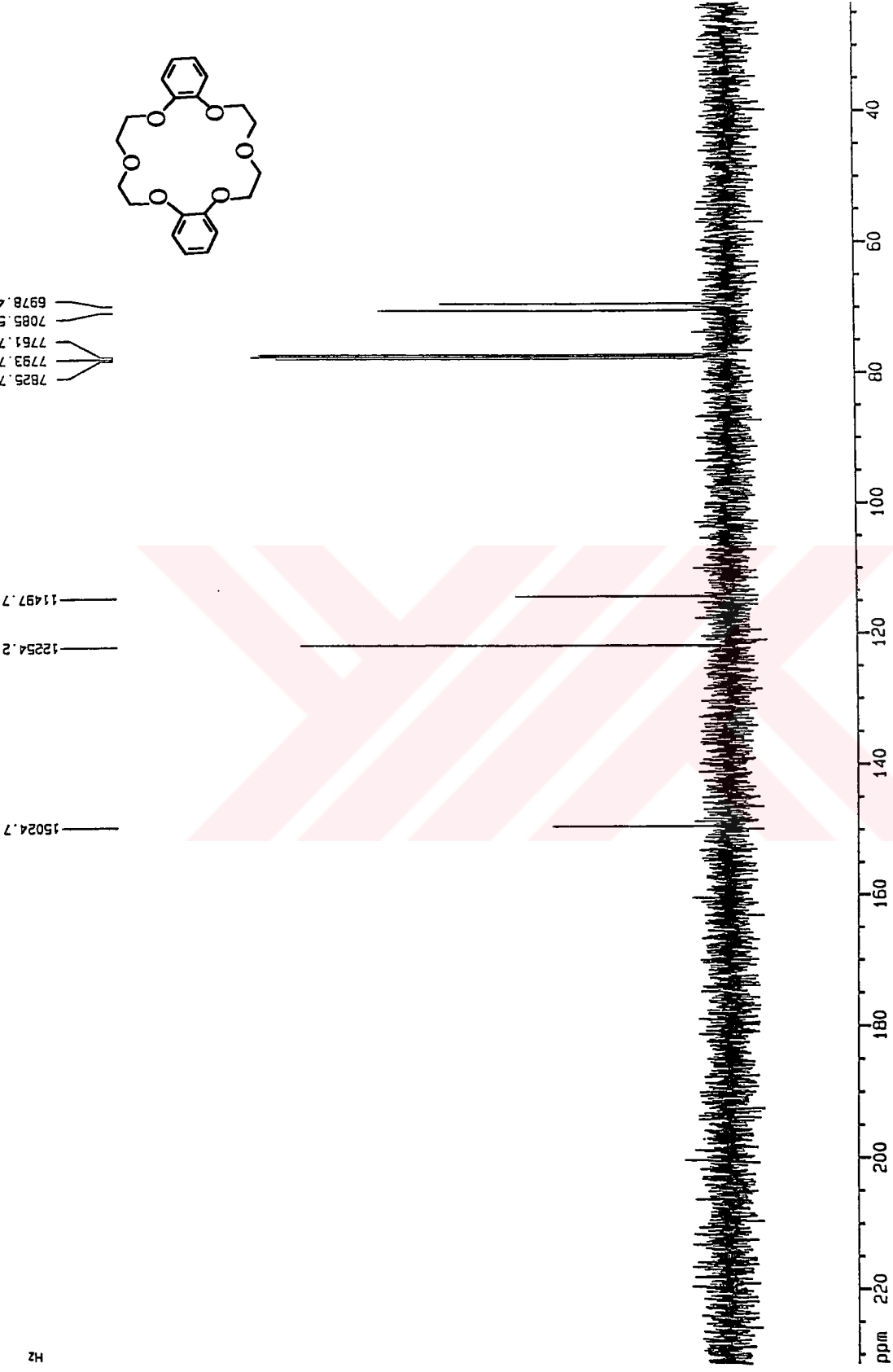
Şekil A.24. 5d bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



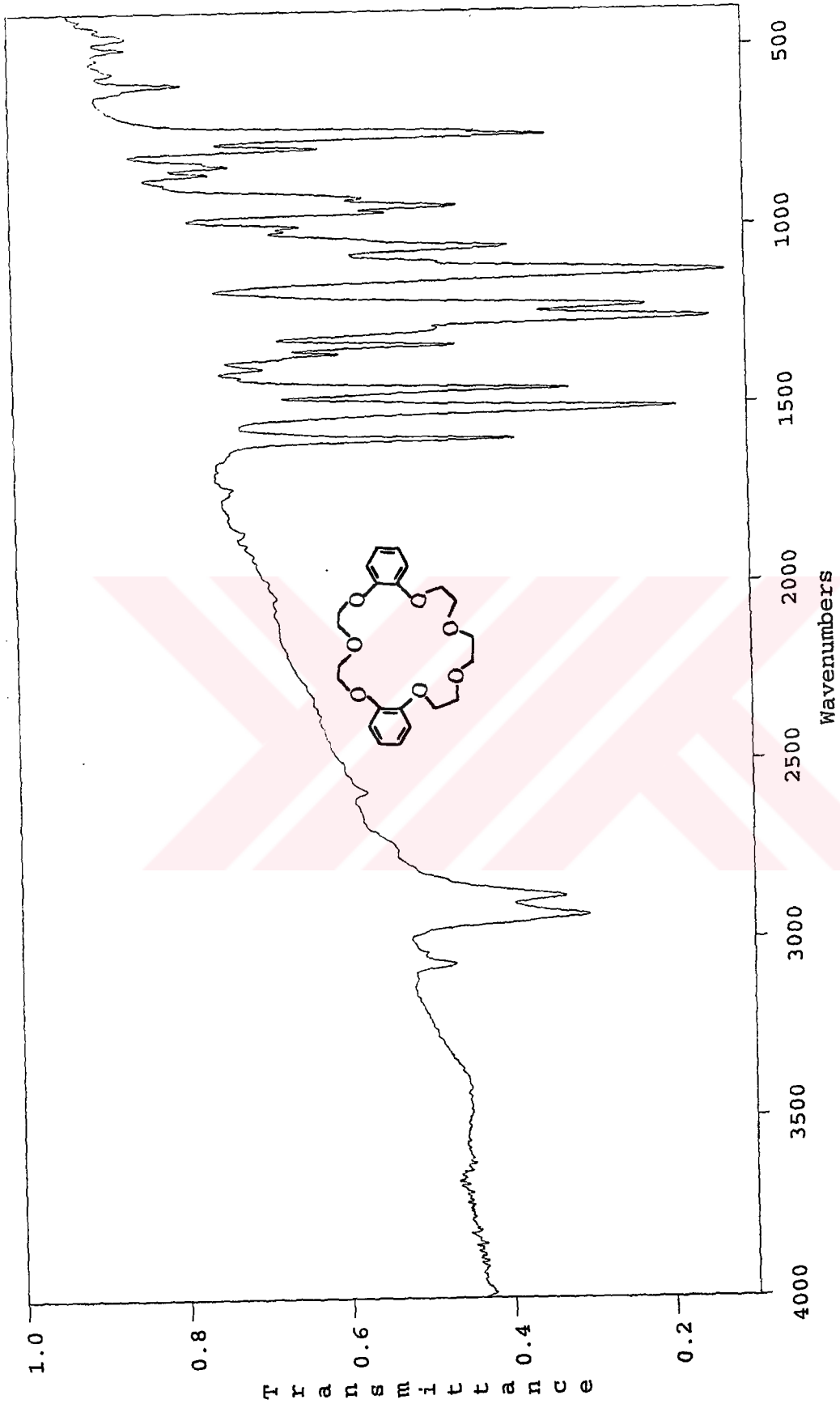
Şekil A.25. 5e bileşiğine ait IR spektrumu



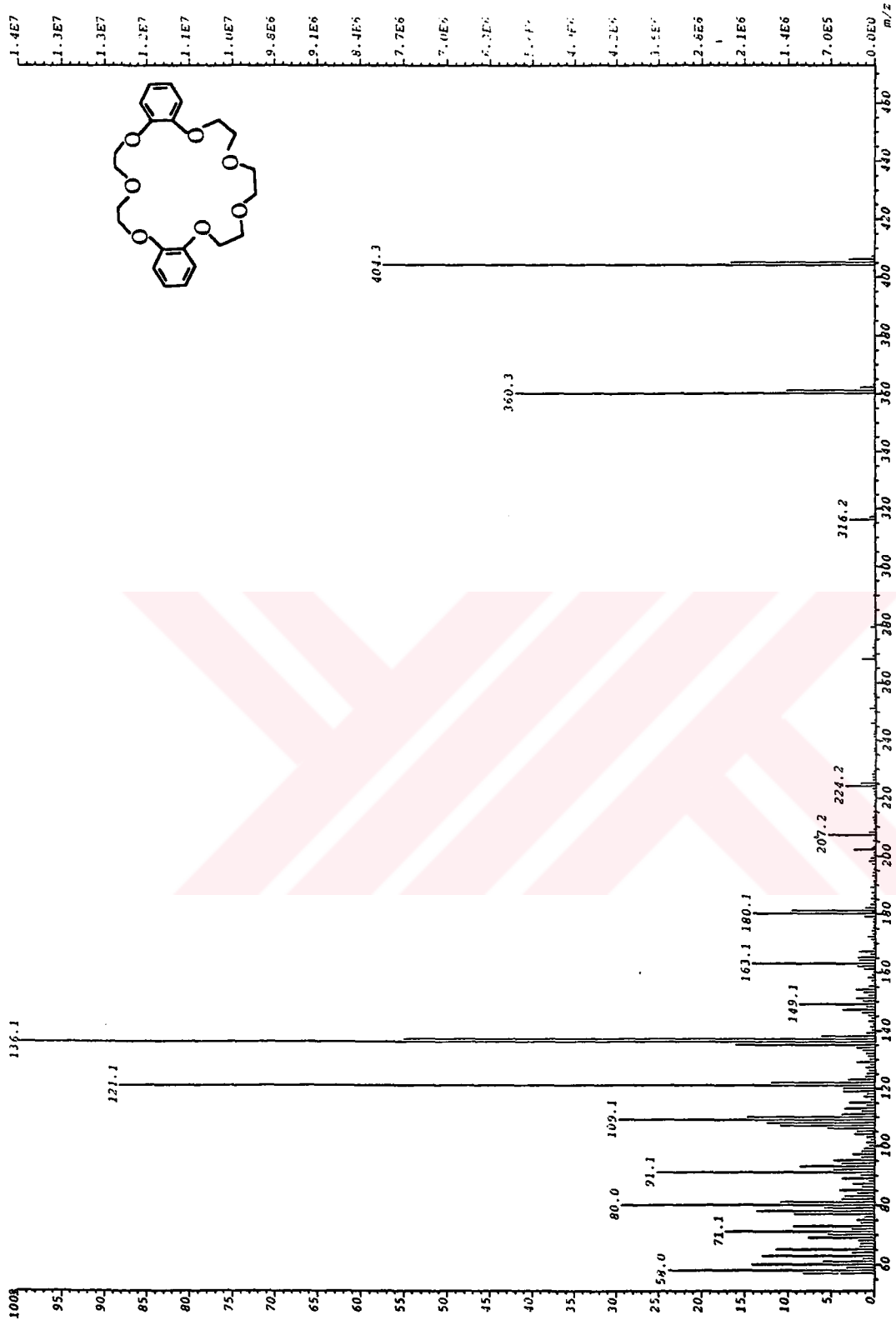
Şekil A.27. 5e bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



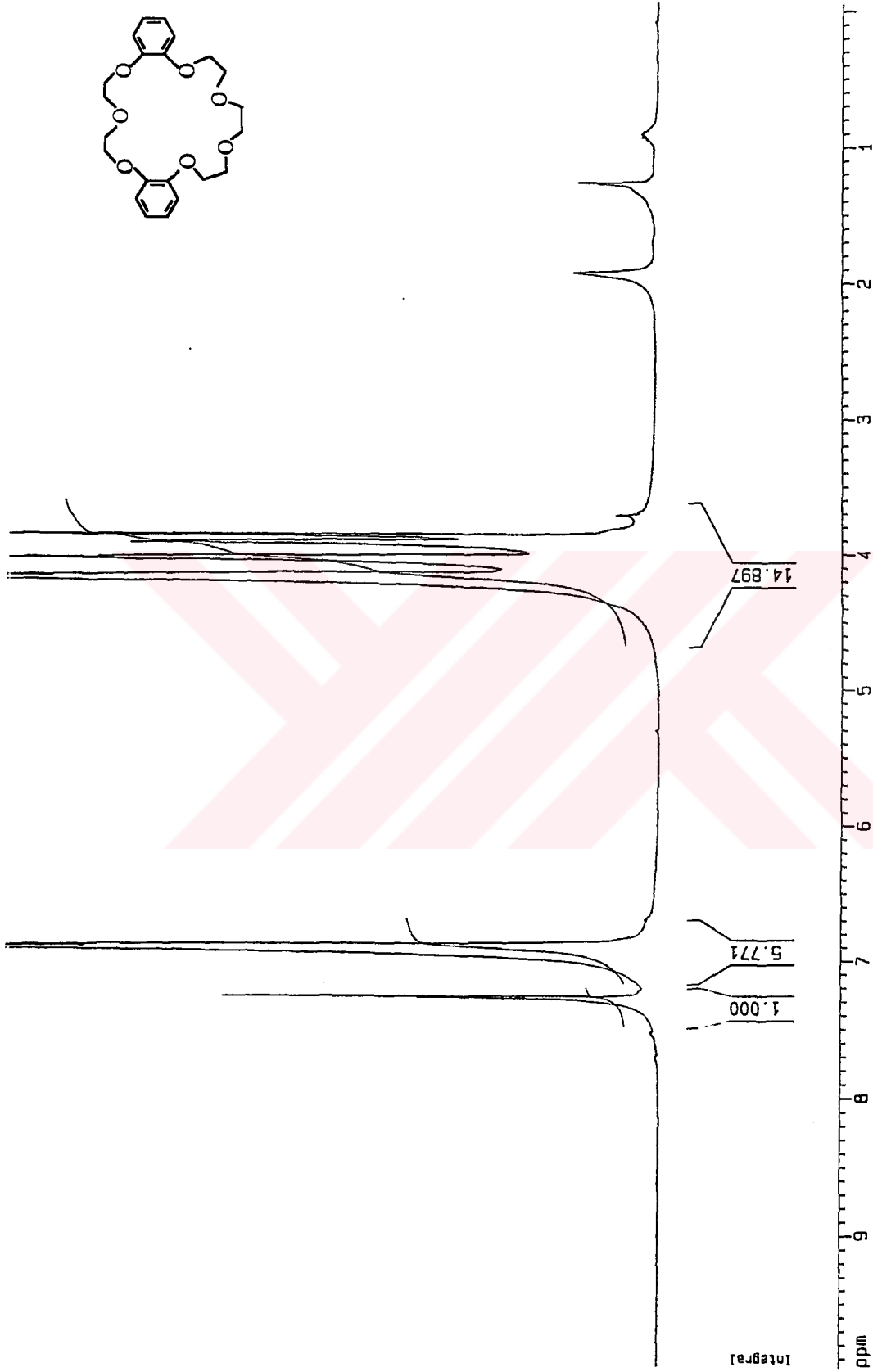
Şekil A.28. 5e bileşiğine ait ^{13}C spektrumu

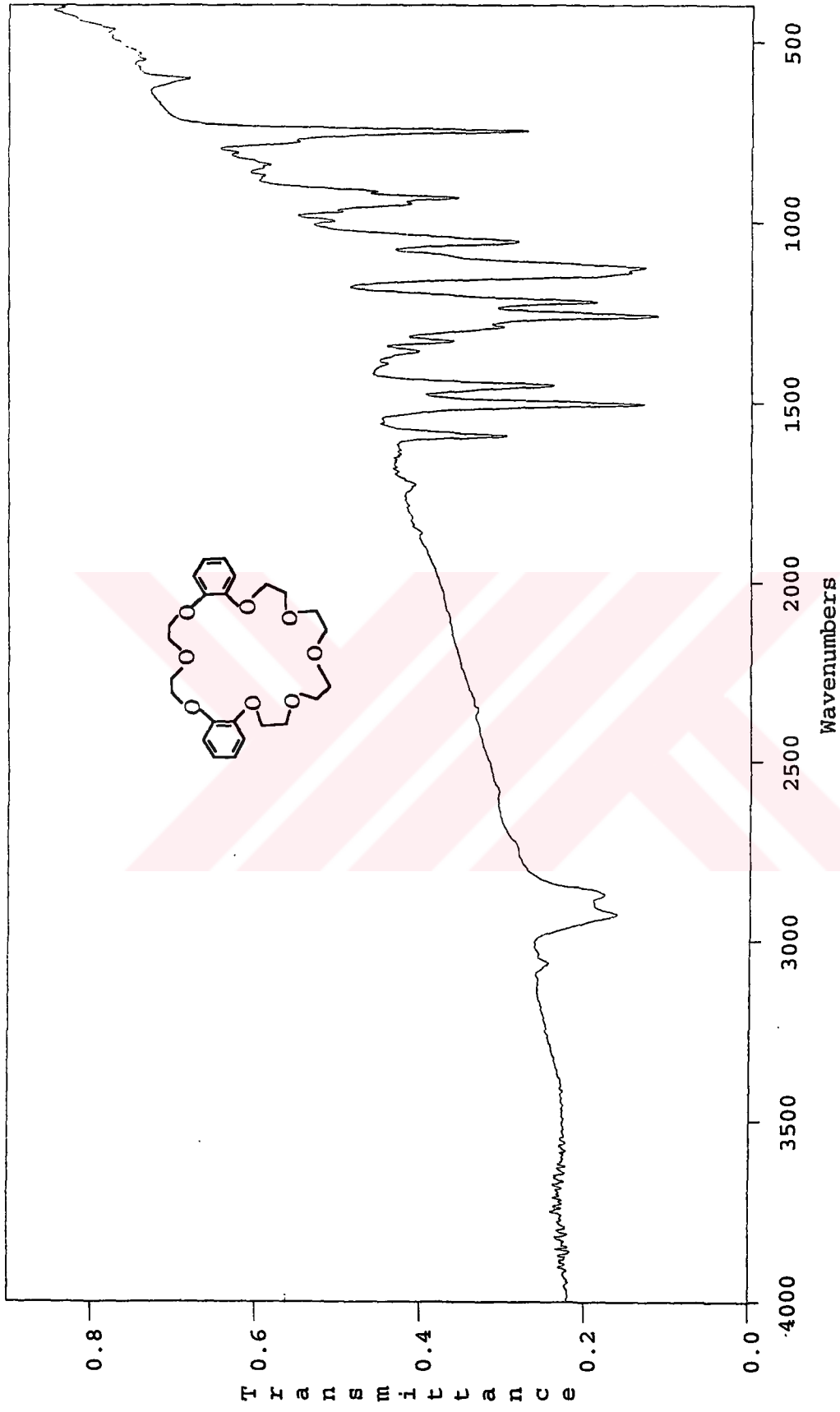


Şekil A.29. 5f bileşiğine ait IR spektrumu

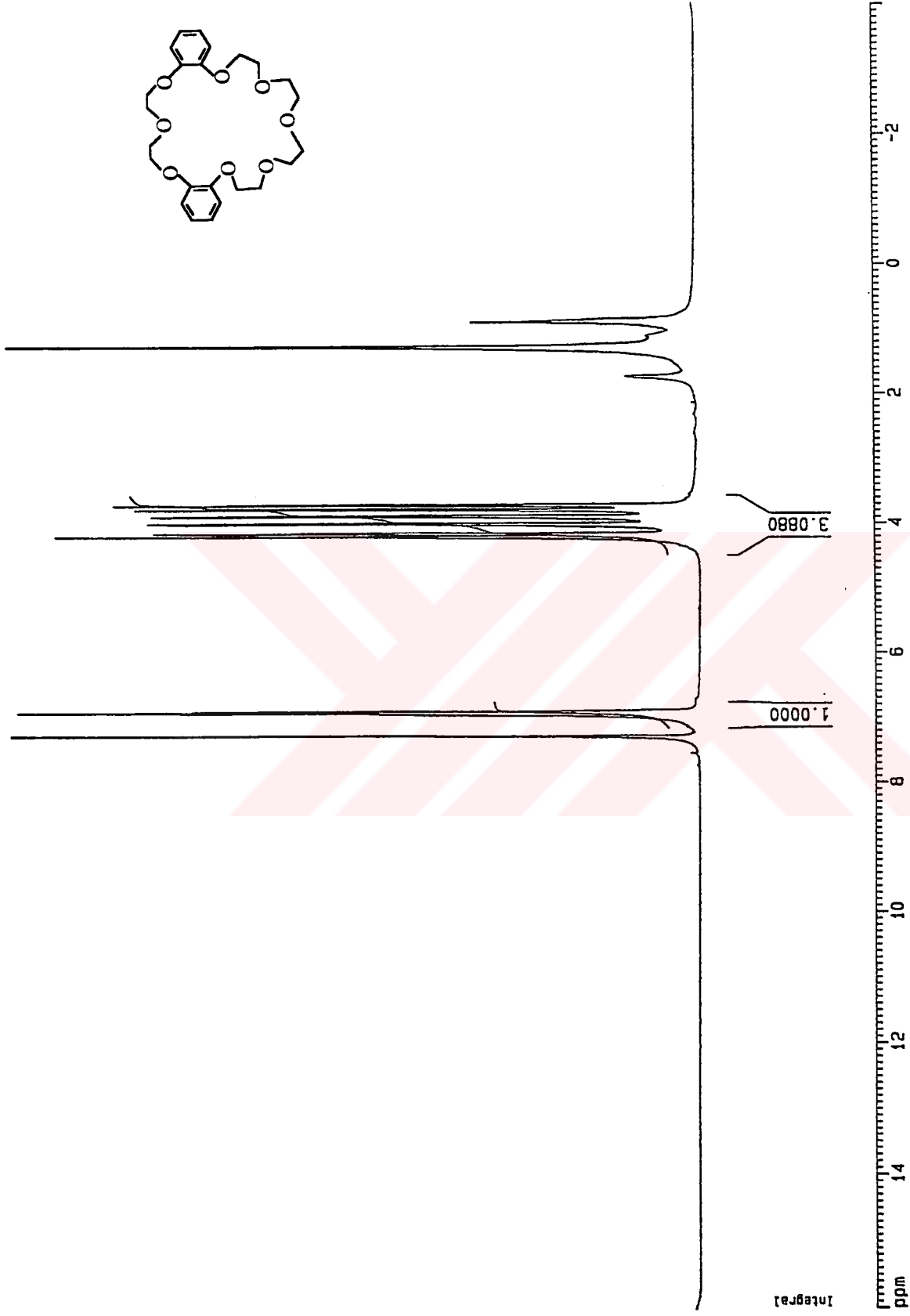


Şekil A.30. 5f bileşiğine ait kütle spektrumu

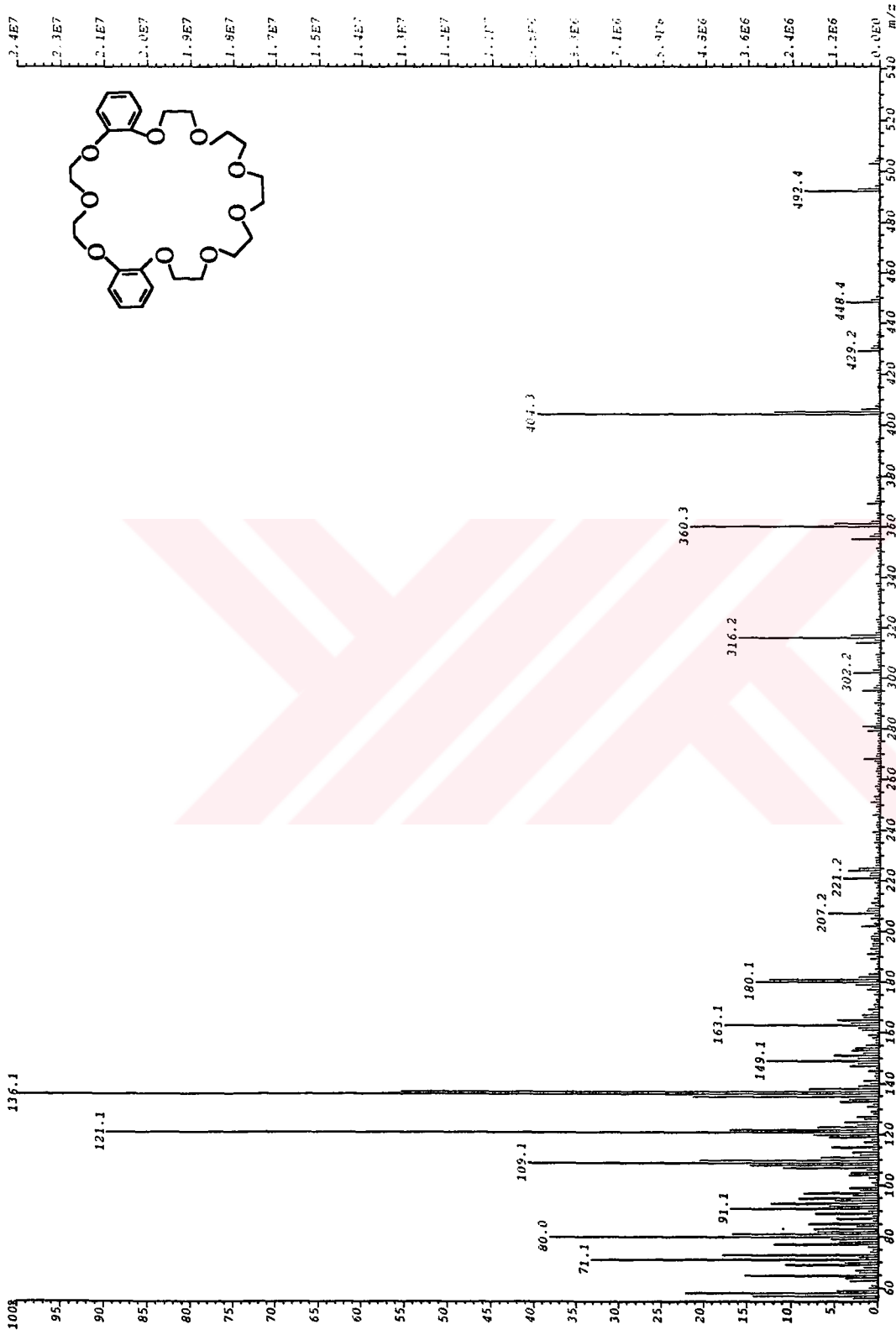




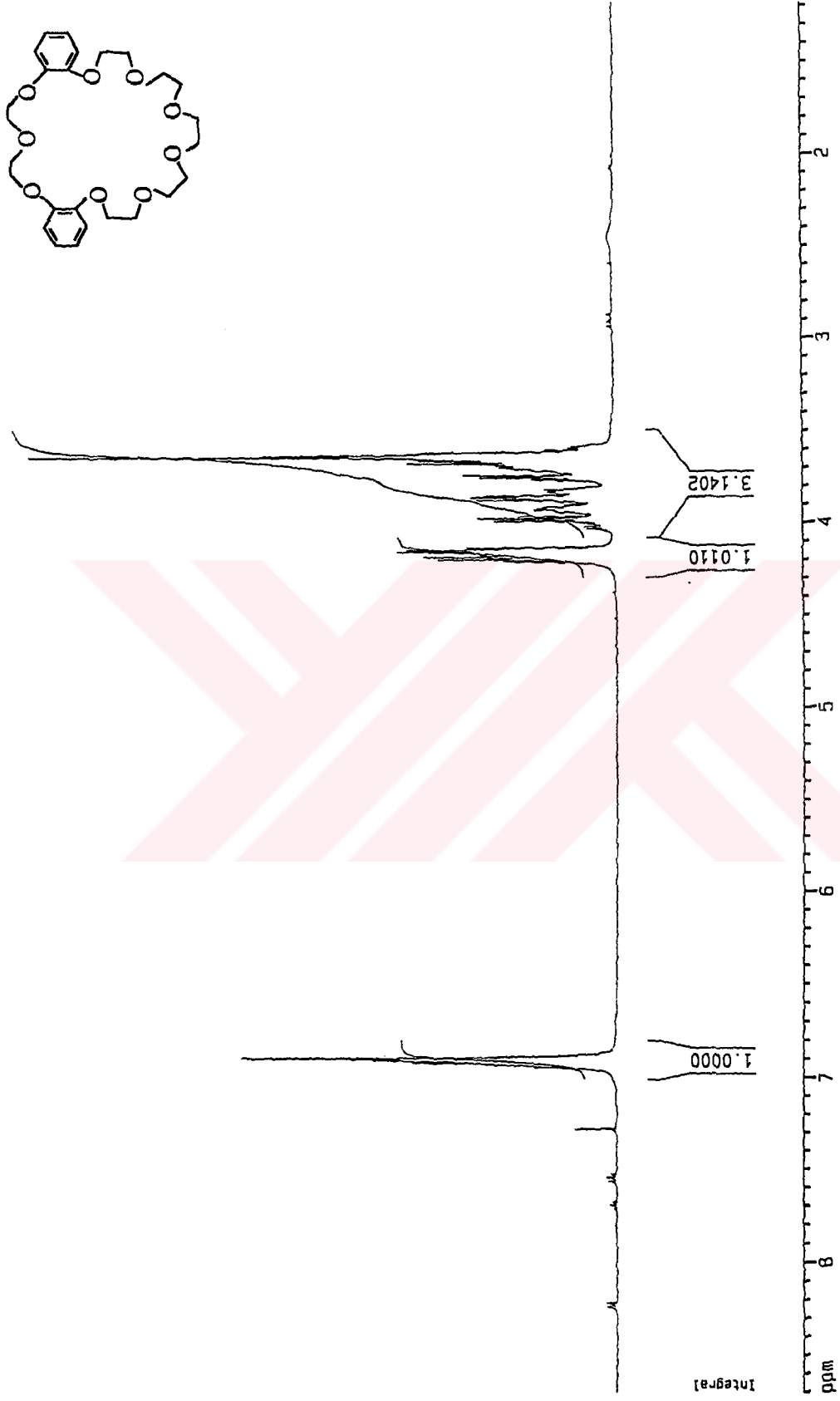
Şekil A.32. 5g bileşiğine ait IR spektrumu



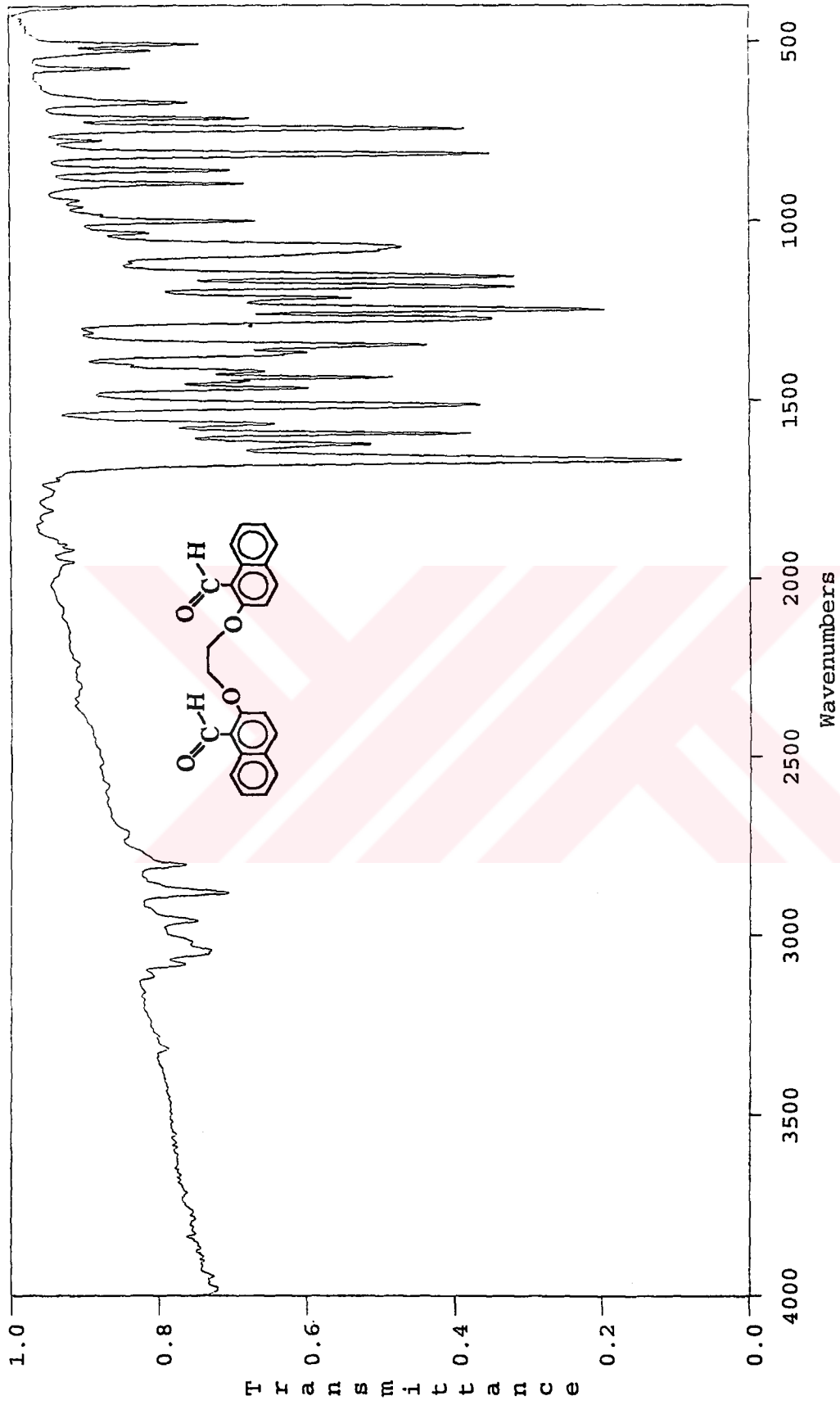
Şekil A.34. 5g bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



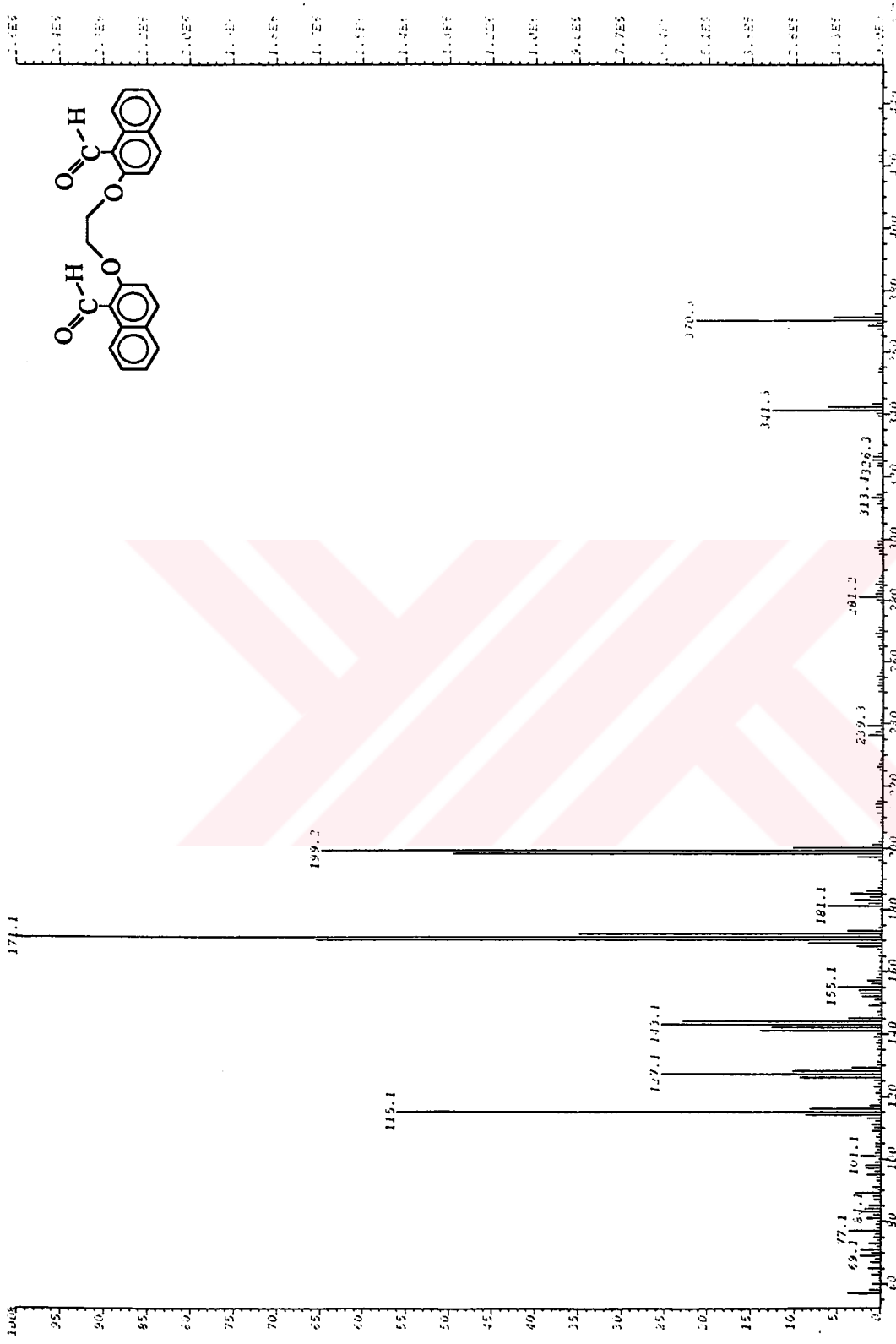
Şekil A.36. 5h bileşiğine ait kütle spektrumu



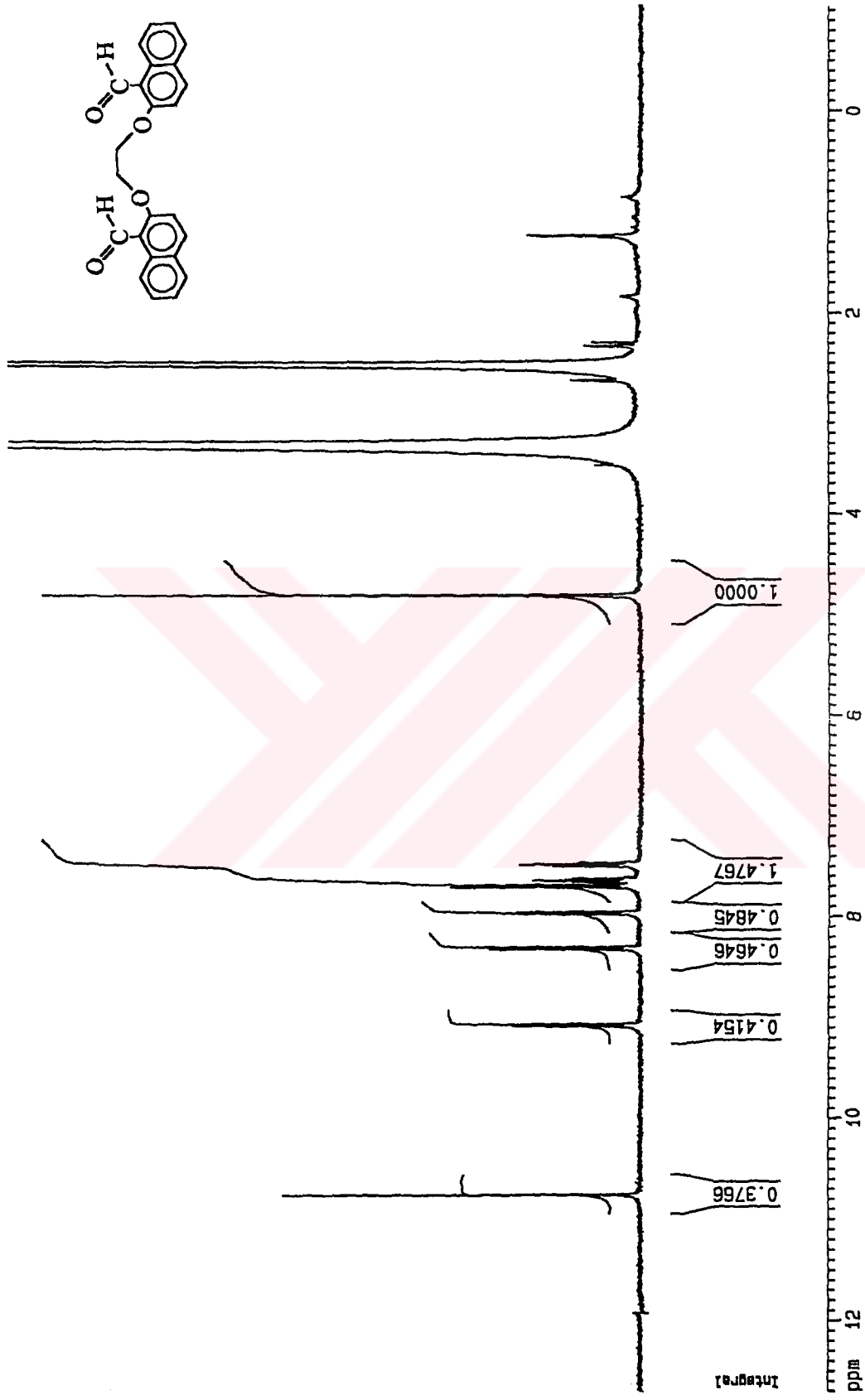
Şekil A.37. 5h bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



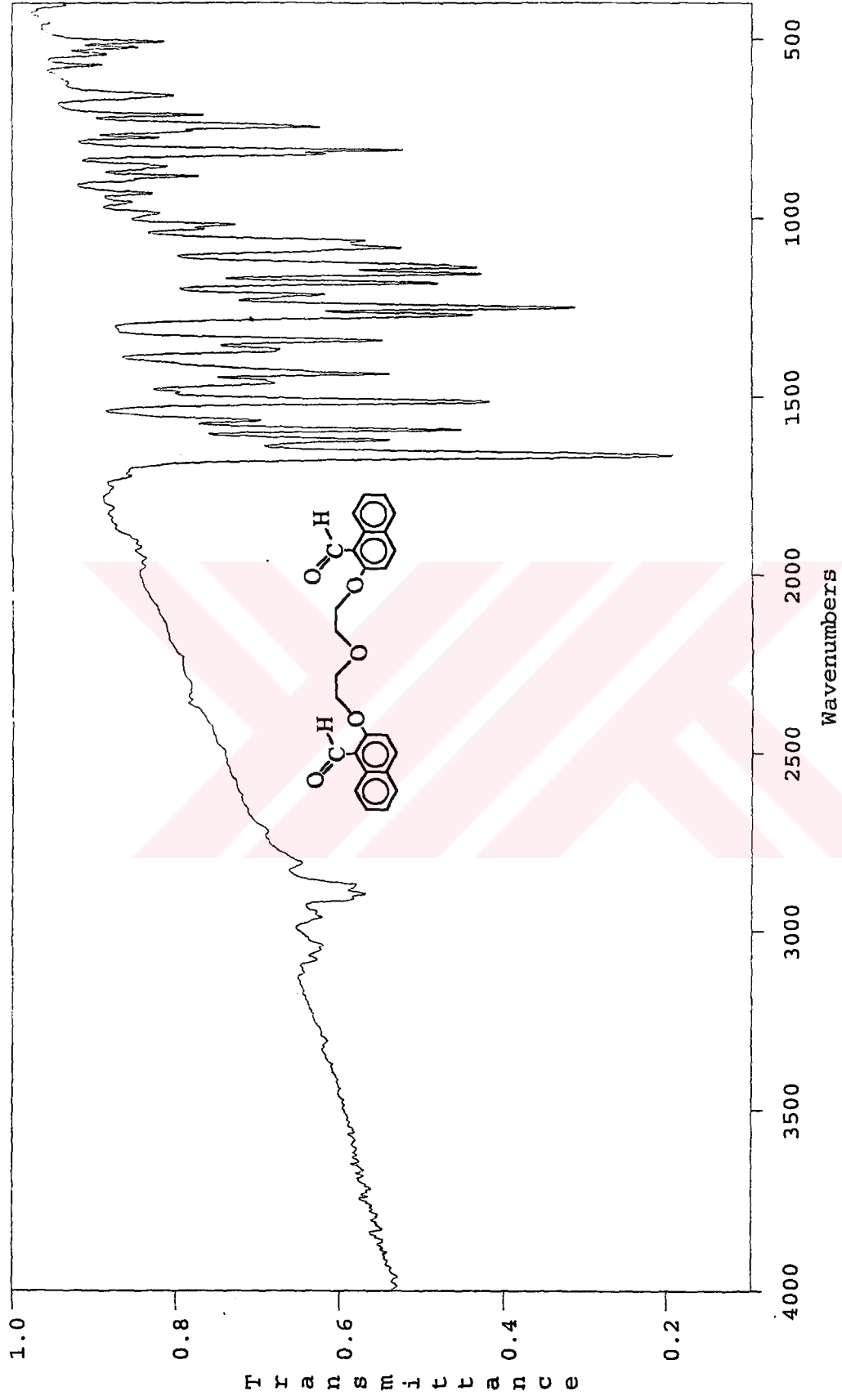
Şekil A.38. 7a bileşiğine ait IR spektrumu



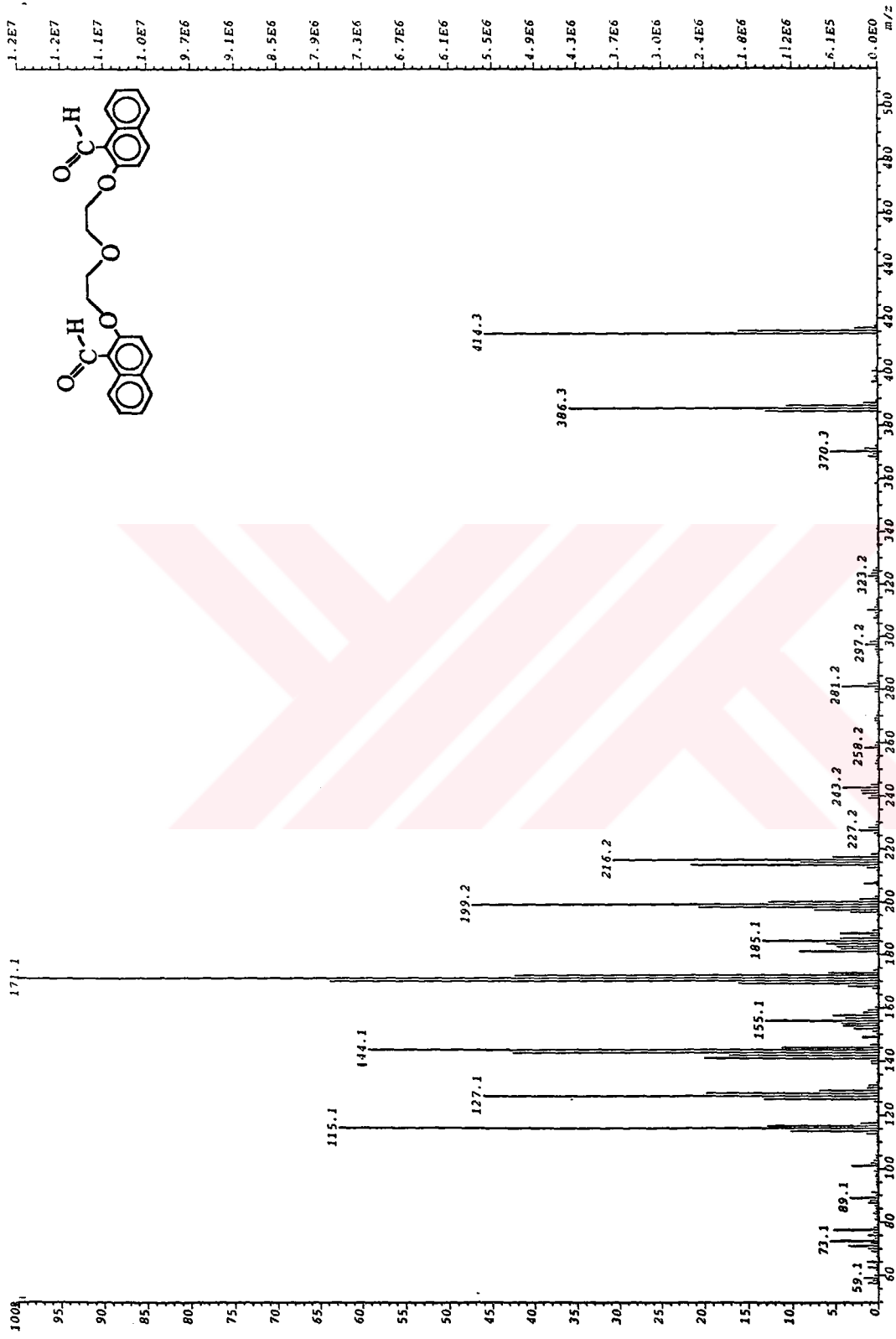
Şekil A.39. 7a bileşiğine ait kütle spektrumu



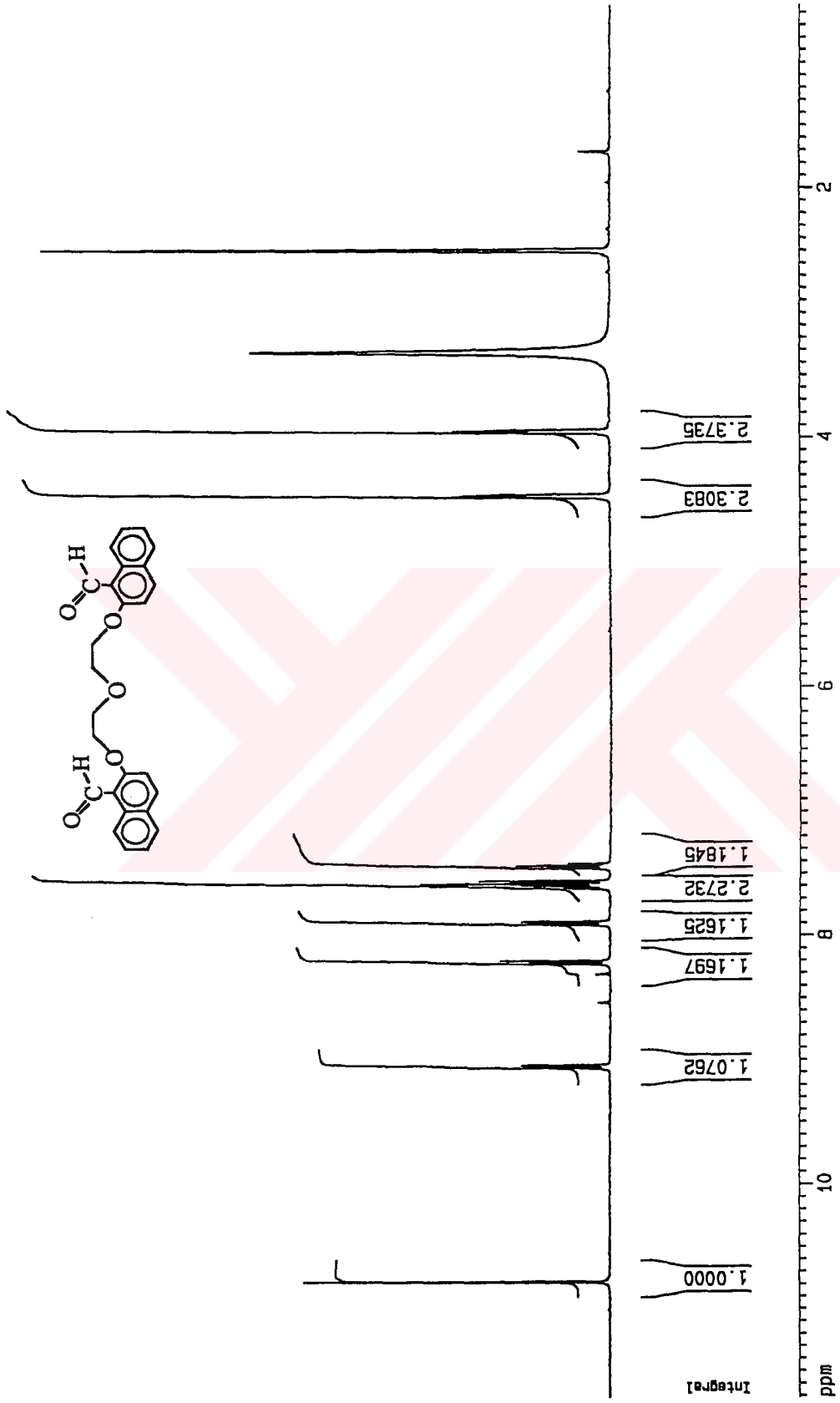
Şekil A.40. 7a bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



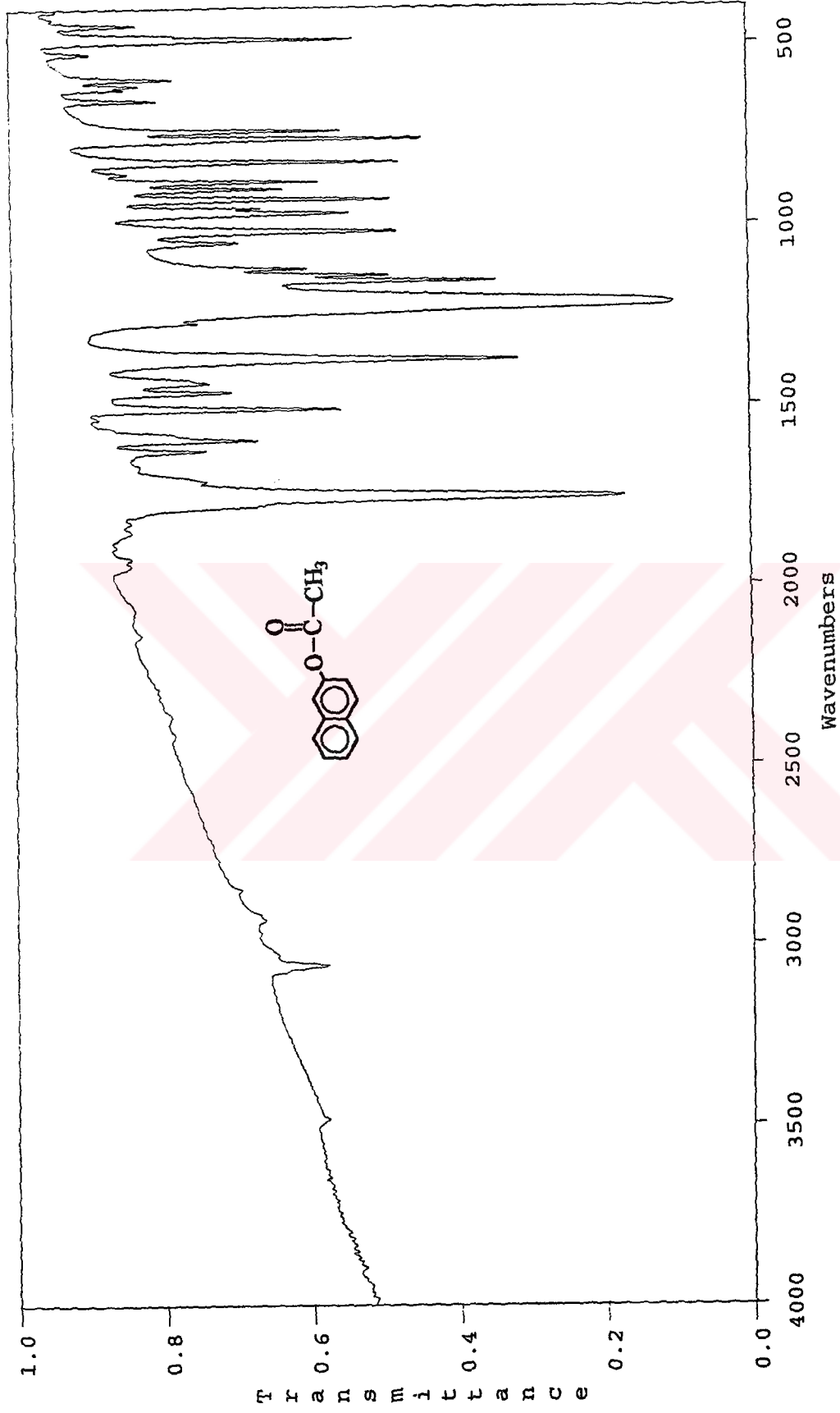
Şekil A.41. 7b bileşiğine ait IR spektrumu



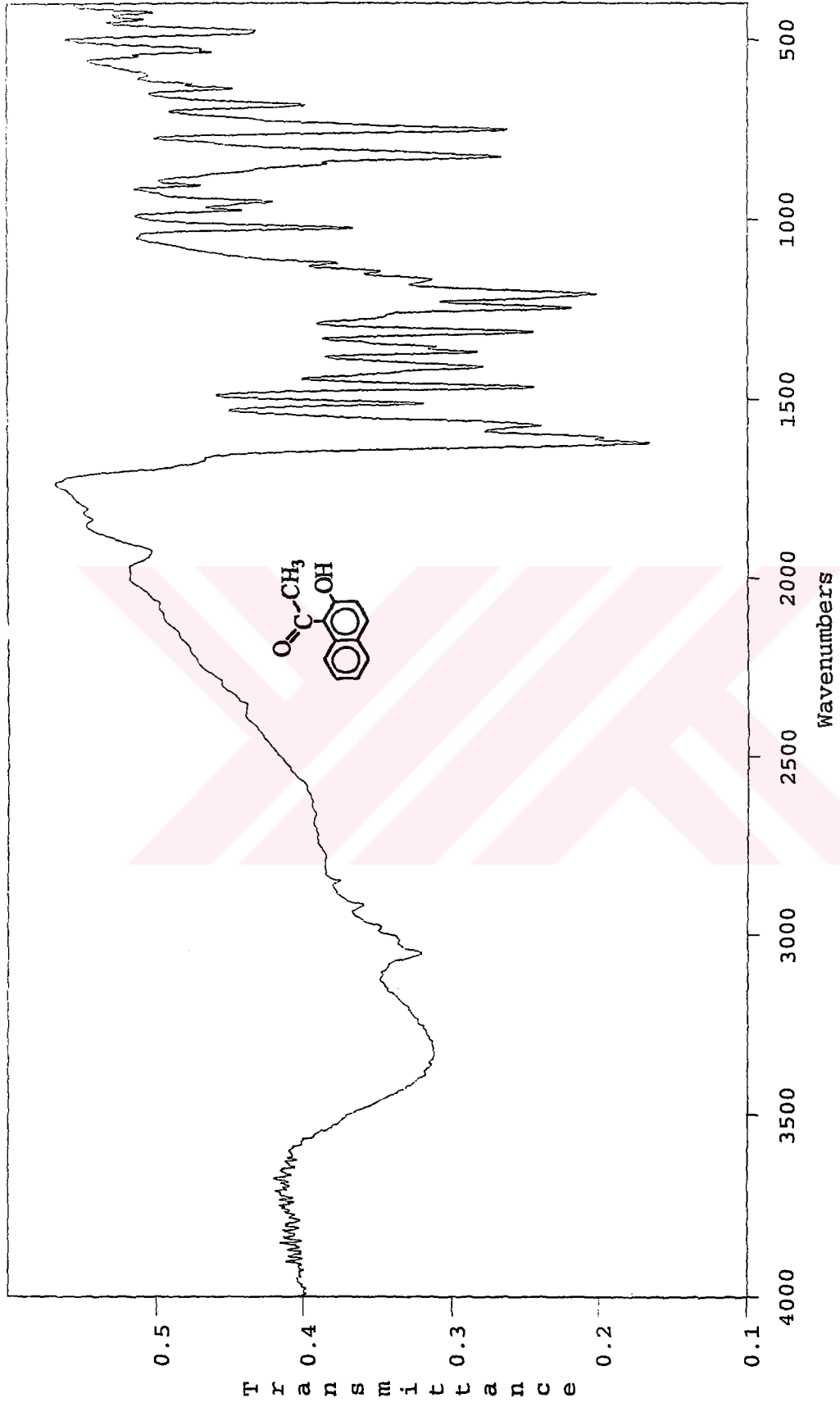
Şekil A.42. 7b bileşiğine ait kütle spektrumu



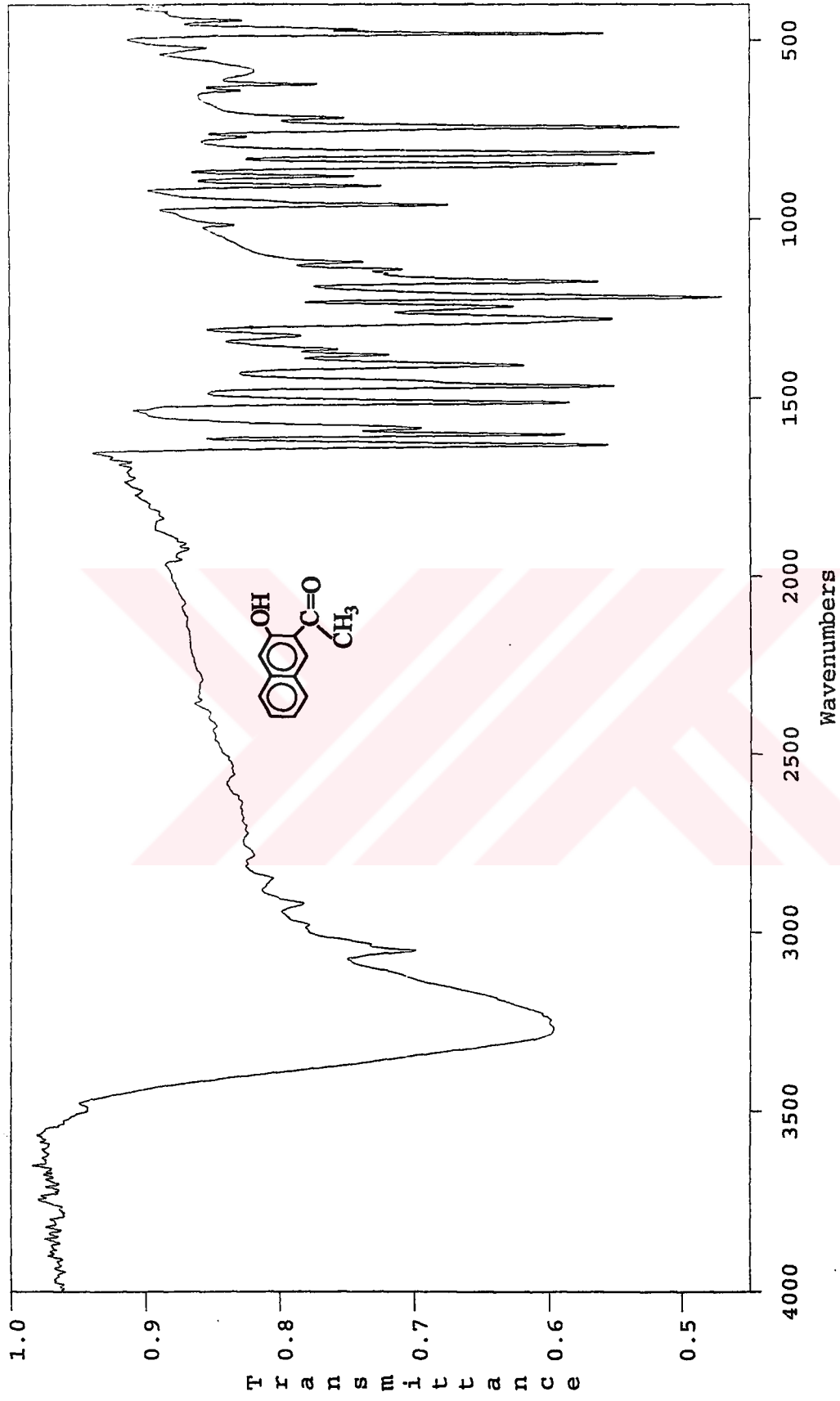
Şekil A.43. 7b bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



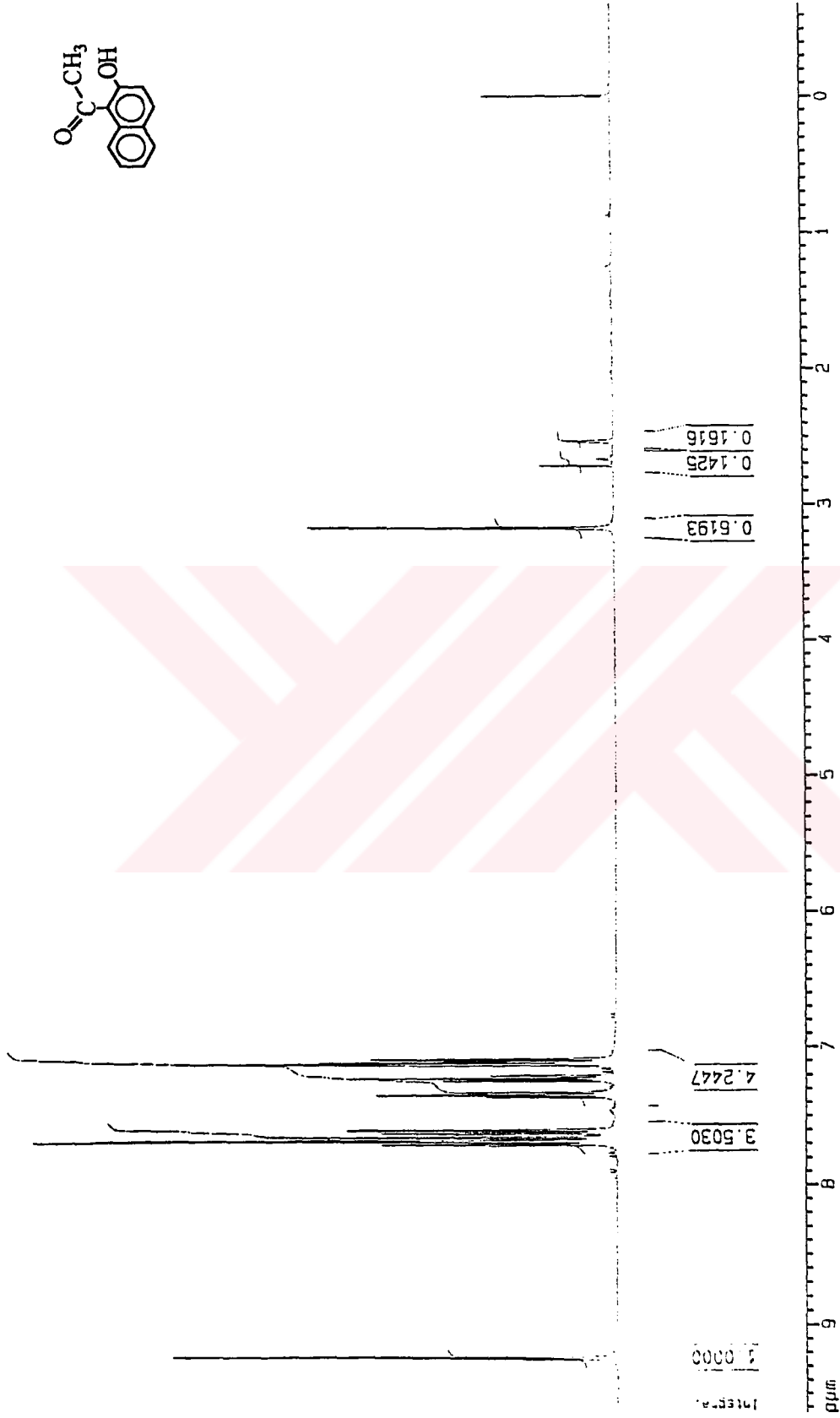
Şekil A.44. 8b bileşiğine ait IR spektrumu



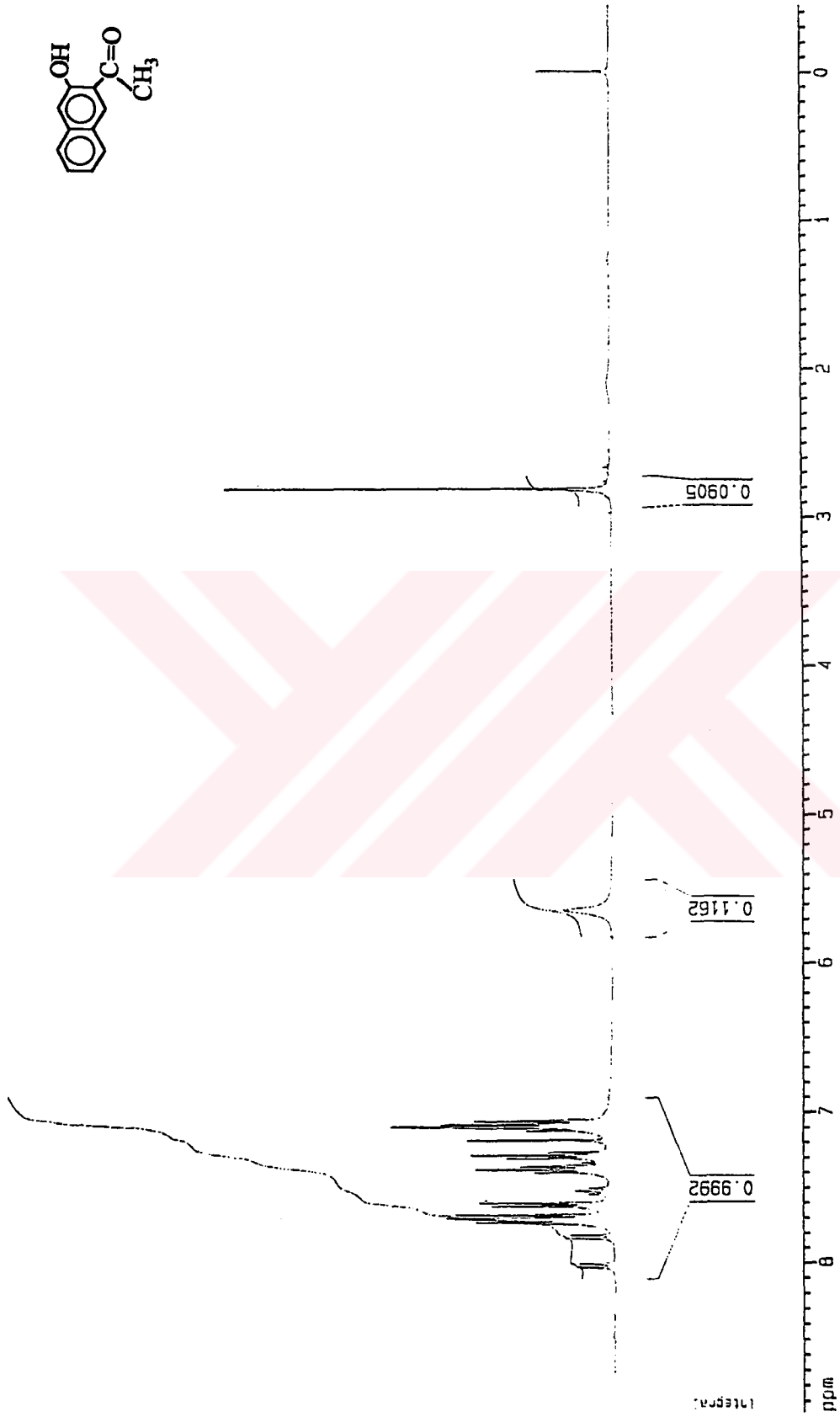
Şekil A.45. 8c bileşiğine ait IR spektrumu



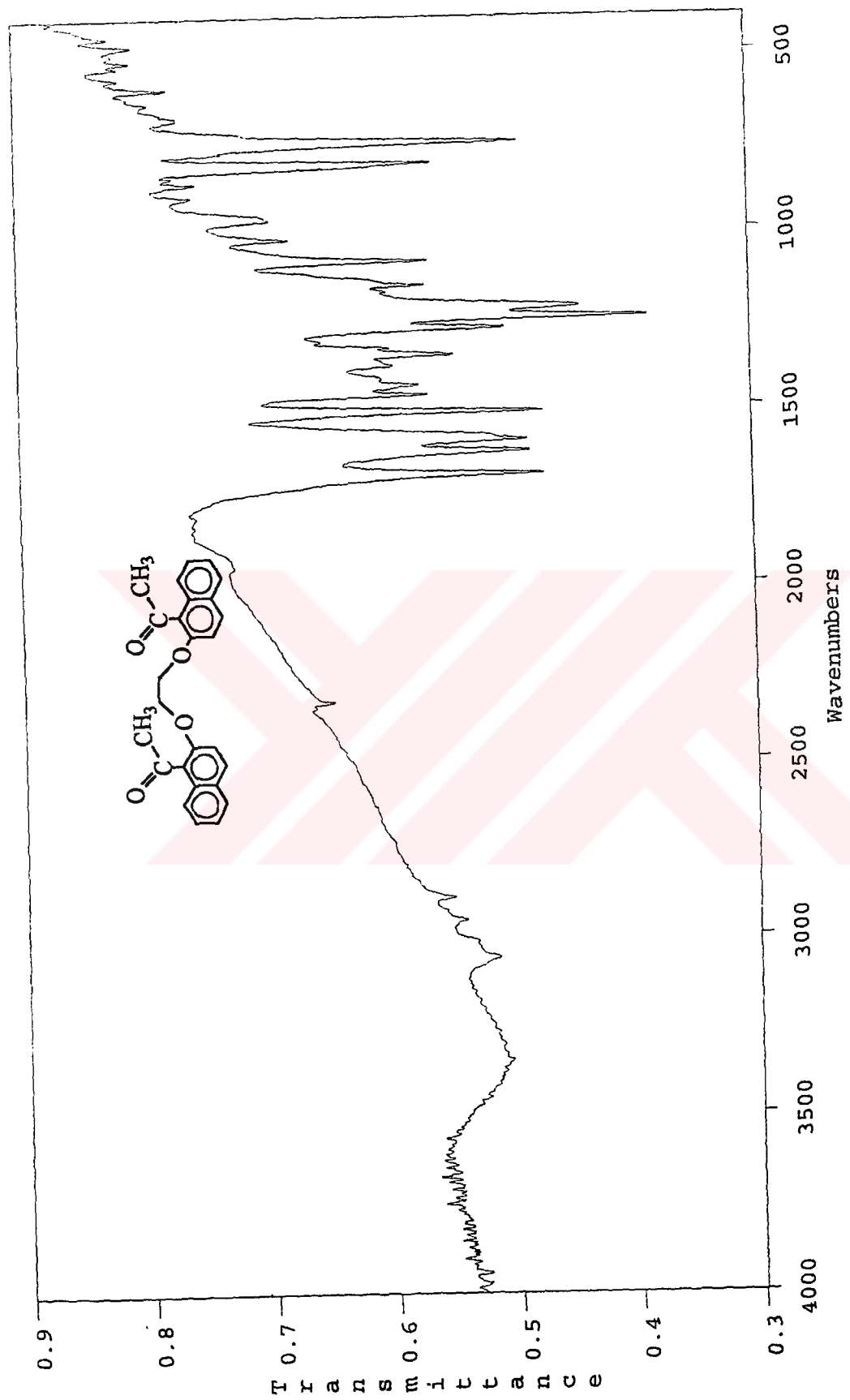
Şekil A.46. 8d bileşiğine ait IR spektrumu



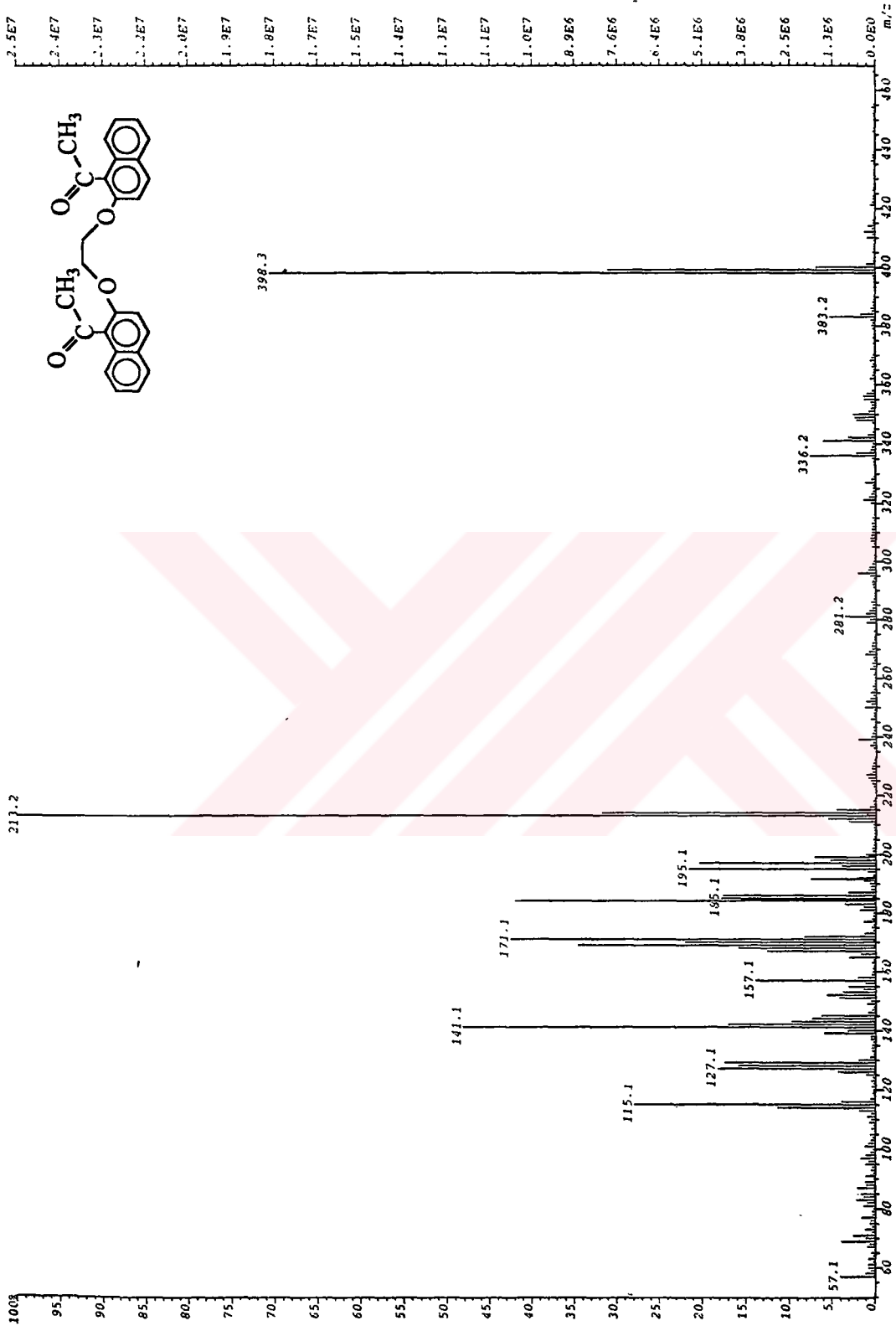
Şekil A.47. 8c bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



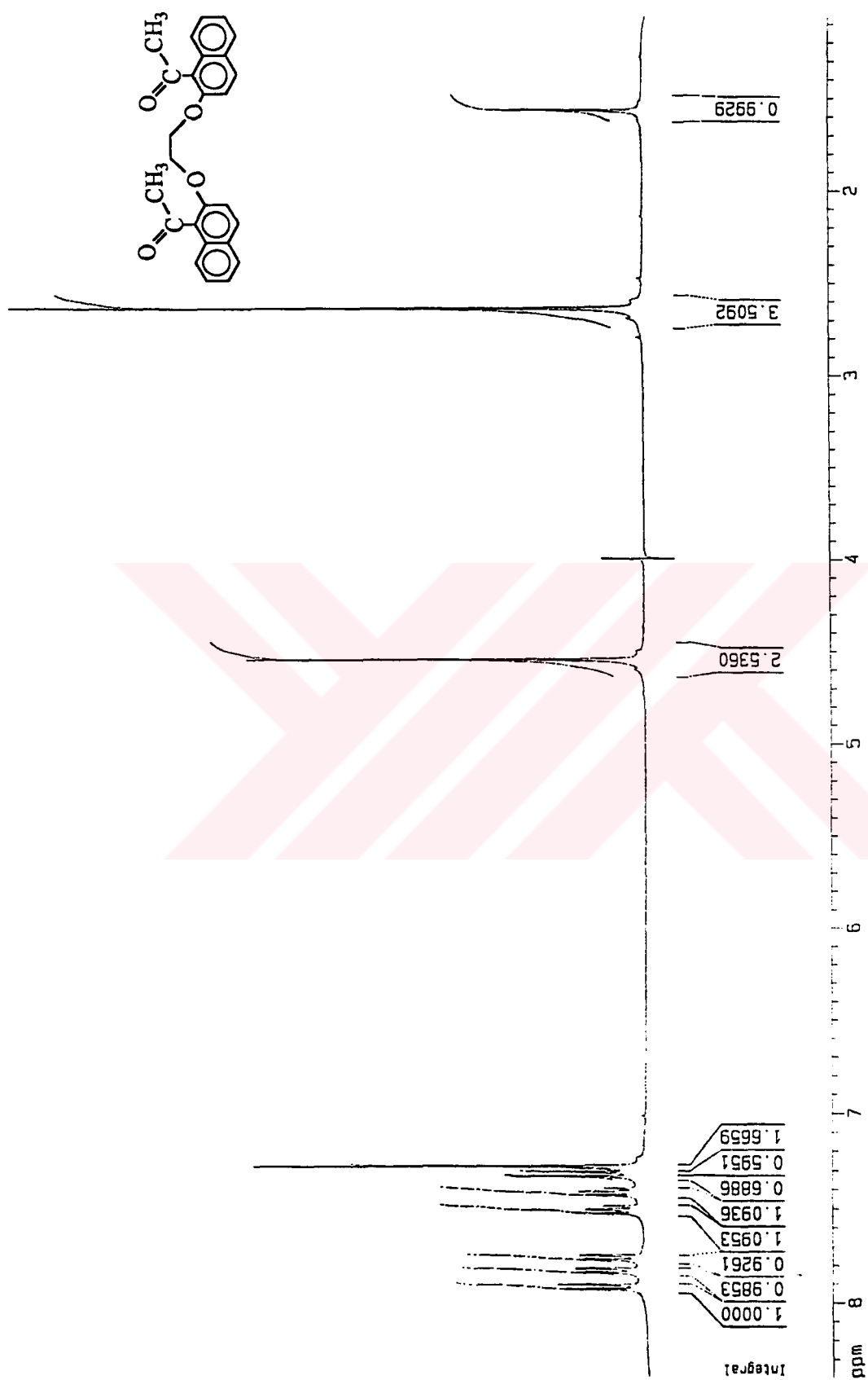
Şekil A.48. 8d bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil A.49. 9a bileşiğine ait IR spektrumu

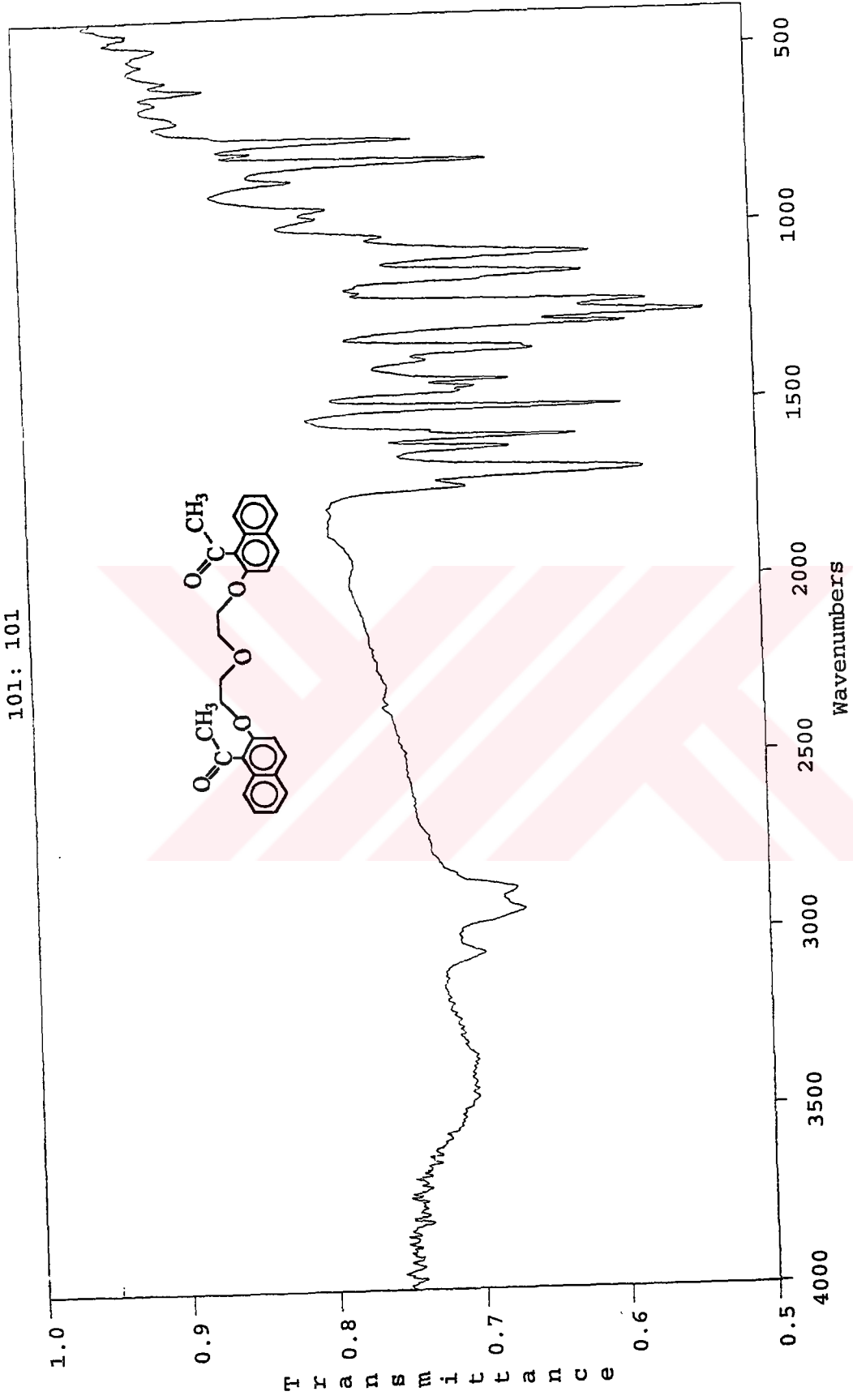


Şekil A.50. 9a bileşiğine ait kütle spektrumu

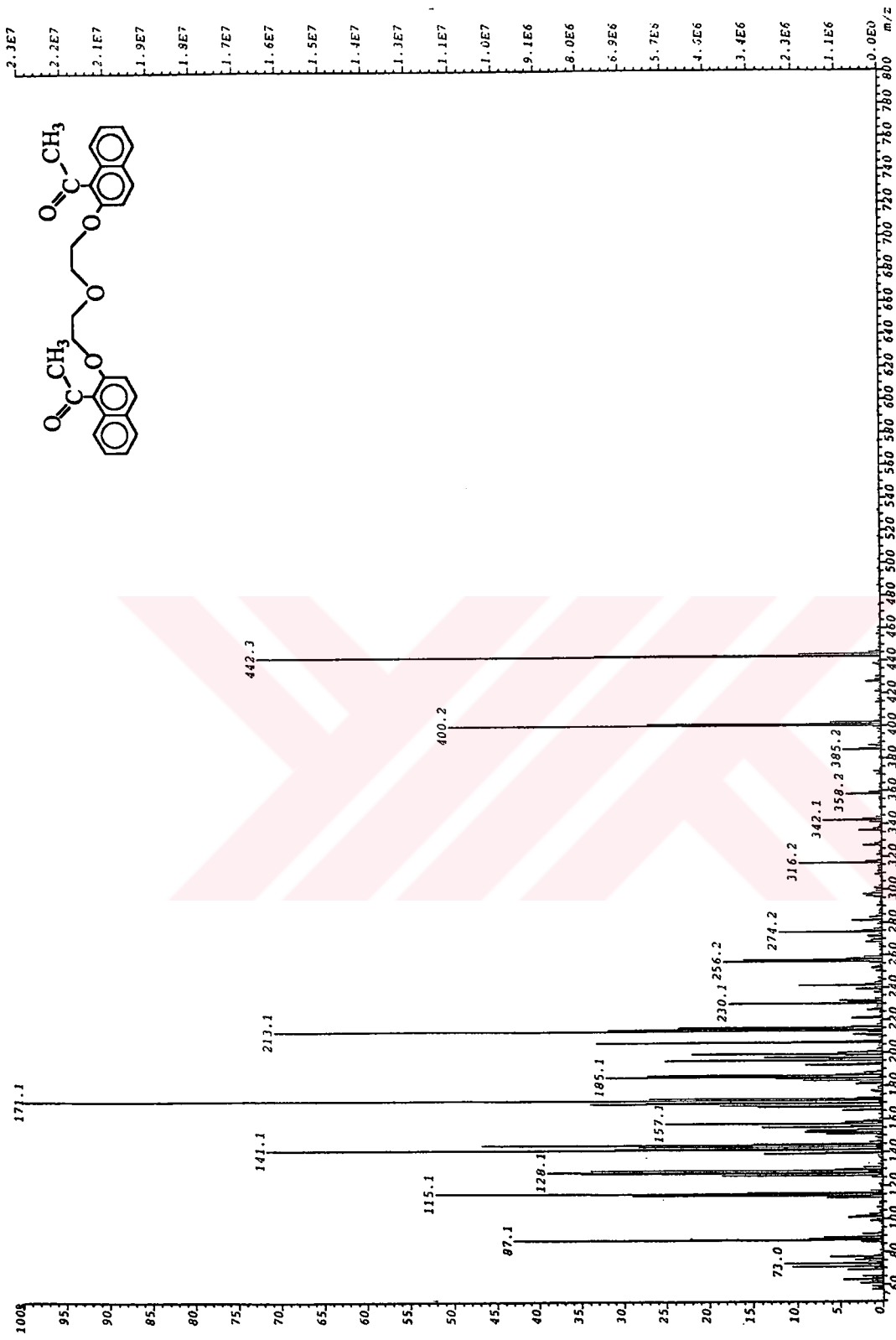


Şekil A.51. 9a bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

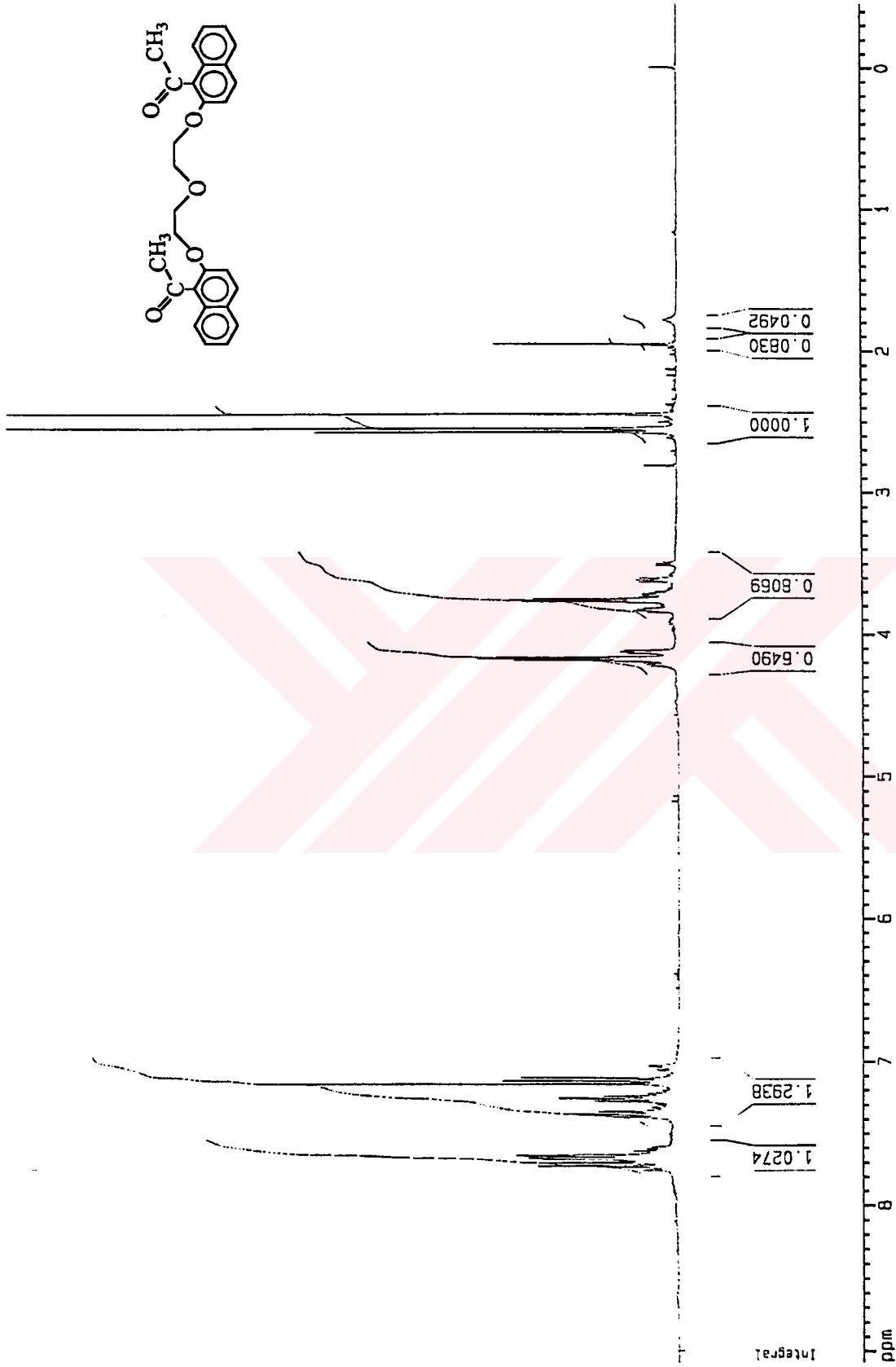
101: 101



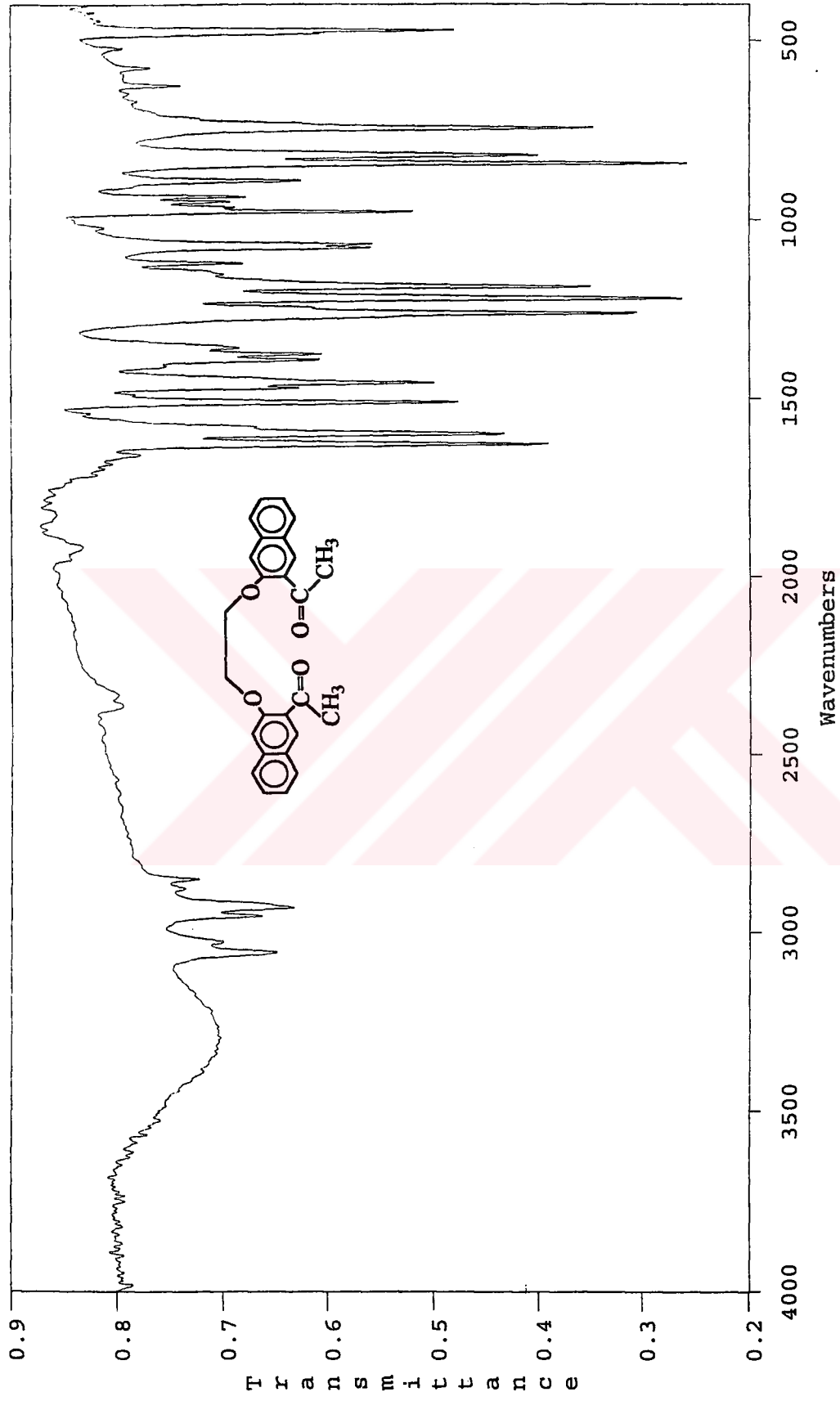
Şekil A.52. 9b bileşiğine ait IR spektrumu



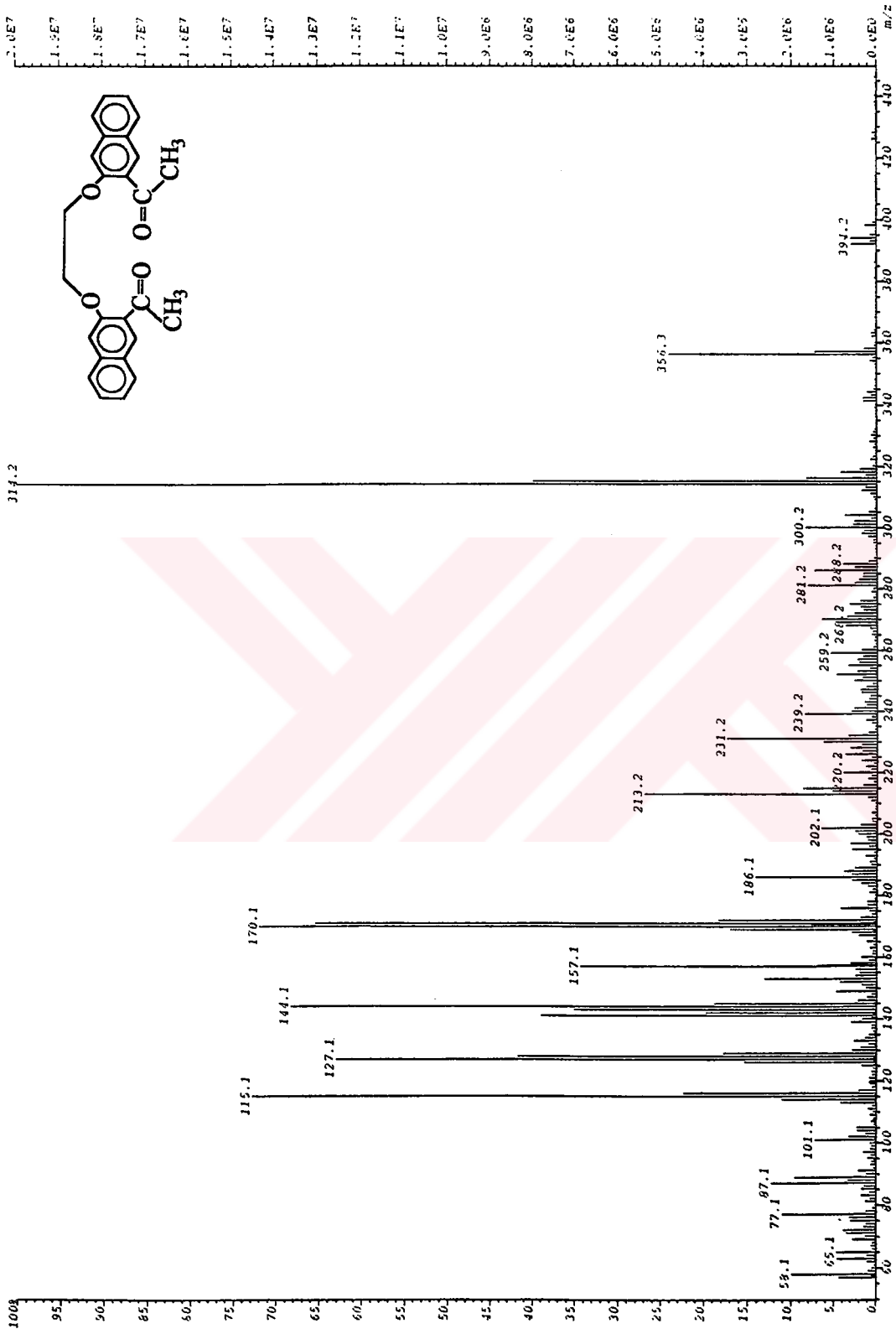
Şekil A.53. 9b bileşiğine ait kütle spektrumu



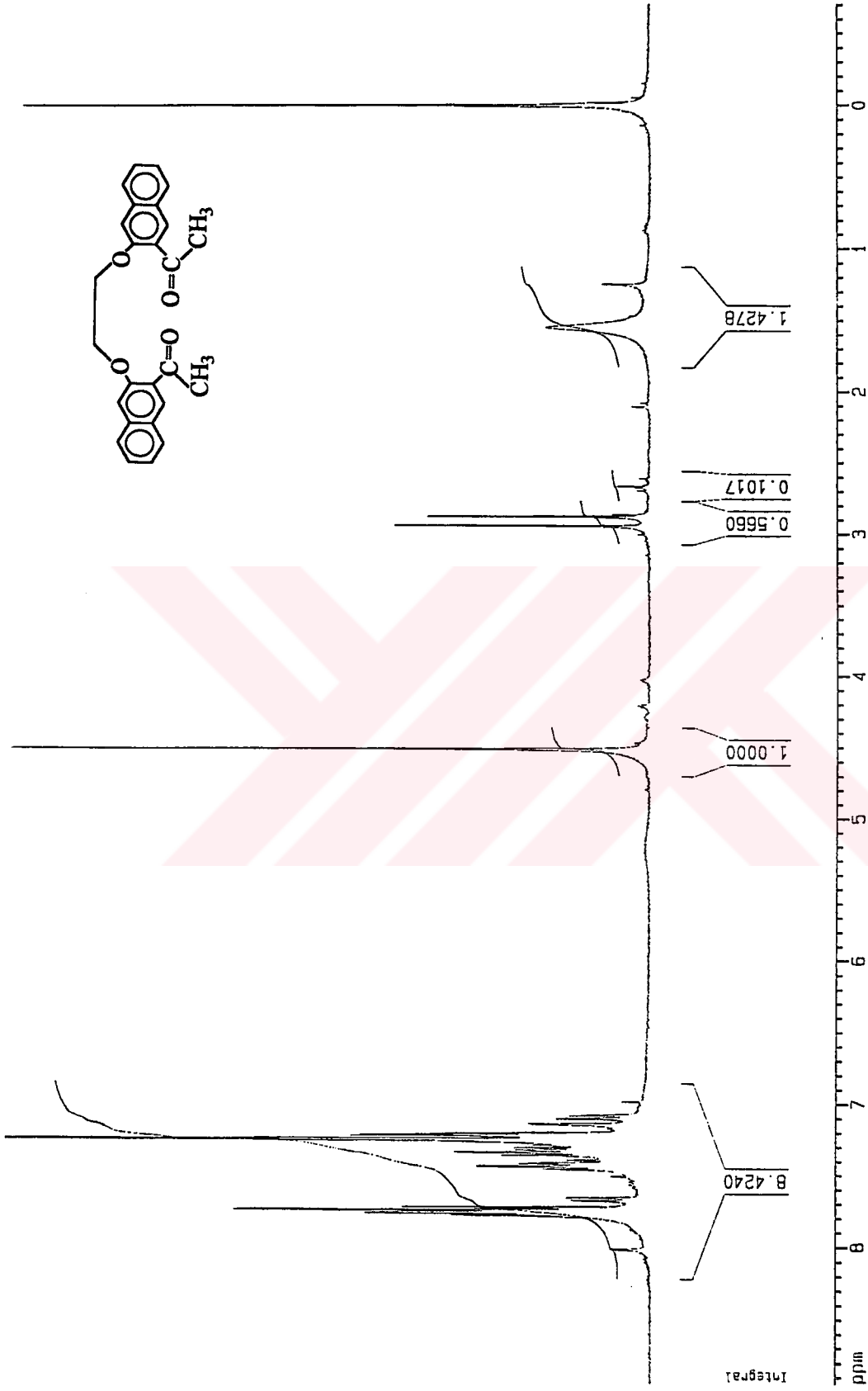
Şekil A.54. 9b bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil A.55. 9c bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil A.56. 9c bileşiğine ait kütle spektrumu



Şekil A.57. 9c bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında Çarşamba (Samsun) da dünyaya geldi İlk öğrenimini Eynesil (Giresun) de, Orta öğrenimini Adapazarı'nda Lise öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır.

1985 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümüne öğrenci olarak girdi. 1990 yılında İTÜ'den Kimyager olarak mezun oldu.

1990 yılında İTÜ Fen BilimLer Enstitüsüne Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 1991 yılında İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalına Araştırma görevlisi olarak girdi. 1993 yılında yüksek Kimyager unvanını aldı.

Evli ve bir çocuk annesidir. Halen makromoleküller üzerinde araştırmalarına devam etmektedir.