

BAZI SPIRO GRUBU BAĞLI MAKRO HALKALI ETERLERİN SENTEZLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Hulya TUNCER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 3 Şubat 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Şubat 1992

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Çakıl ERK

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ali İhsan OKUR

Doç. Dr. Naciye TALINLI

ŞUBAT 1992

Ö N S Ö Z

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Organik Kimya Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Yüksek Lisans 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. Çalışmacılar, kurumsal açıdan gösterilen her tür destek ve anlayışa ve tüm İstanbul Teknik Üniversitesi yönetimine şükranlarını arz eder. Çalışmamızın sonuçlarının özellikle değerlendirilmesinde ve uluslar arası düzeye getirilmesinde TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarlarından çok yararlanılmıştır. Bu kurum yöneticilerine de katkılarından dolayı saygılarımı arz ederim.

Çalışma konumuz Tez danışmanı ve proje sorumlusu tarafından önerilmiş olup aynı konuda kendisi tarafından Üniversitemiz bünyesinde yürütülen çalışmalar arasında yer almaktadır.

ŞUBAT, 1992
İSTANBUL

HULYA TUNCER

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM.....	3
2.1. Makro Halkalı Eterler Ve Kimyasal Yapıları...	3
2.1.1. Crown Eter Sentezlerinde Genel Özellikler...	5
2.1.2. Karakteristik Halka Oluşumları.....	5
2.1.3. Template Katkıları.....	7
2.2. Makro Halkalı Eterlerin Kimyasal.....	
Davranışları Ve Katyonlar İle İlişkileri....	8
2.2.1. Metal İyonu Bağlama Özellikleri.....	8
BÖLÜM 3. BU ÇALIŞMADA HAZIRLANAN MAKRO HALKALI ETERLER.	
3.1. Bazı Spiro Bağlı Crown Bileşiklerinin	
Sentezleri.....	14
3.2. Pentaeritritol Ve Tetrahalojenür Türevlerinin	
Sentezleri.....	16
3.3. Pentaeritritil Tetrahalojenür Türevlerinden..	
Spiro Crown Eterlerin Meydana Gelişleri....	19
BÖLÜM 4. DENEYSEL BÖLÜM	
4.1. Tez Kapsamı İçindeki Laboratuvar Çalışma.....	
Düzenleri.....	21
4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
4.1.2. Enstrümental Analiz Araçları.....	21
4.1.3. Reaksiyon Düzenliği.....	22
4.2. Organik Sentezler.....	23
4.3. Spektral Sonuçlar.....	28
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ.....	36

Ö Z E T

Bu çalışmada makrohalkalı eterlerin sentezleri ile ilgili olarak bir "spiro crown-eter" sentez yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde pentaeritritil tetrahalojenürlerin polietilenglikollerin sodyum tuzları ile etkileştirilmesi ve bundan yararlanarak spiro grubu taşıyan makro halkalı eter sentezinin gerçekleştirilmesi üzerinde durulmuştur.

Bu reaksiyonlarda, THF, DİOKSAN, DMF ve DMSO gibi polar çözücüler kullanılmış ve çözücünün reaksiyon hızı üzerine açıkça etkisi gözlenmiştir. Diğer taraftan halojenlerin etkinliği de ilginç bir şekilde ortaya çıkmıştır. Pentaeritritiltetraklorürler, yavaş etkileşmekte ve birkaç ara ürün vermekte iken pentaeritritiltetrbromürler aynı reaksiyon süreleri içinde istenilen ürünleri vermişlerdir.

SYNTHESIS OF SOME SPIRO-LINKED CROWN ETHERS

SUMMARY

The macrocycle types discussed so far tend to form very stable complexes with transition metal ions and, as mentioned previously, have properties which often resemble those of the naturally occurring porphyrins and cor-rins. The complexation behavior of these macrocycles contrasts in a number of ways with that of the second major category of cyclic ligands-the 'crown' polyethers.

In 1967, a seminal paper describing the syntheses of thirty-three cyclic polyethers was published [1]. All are simple monocyclic rings-a general macrocyclic category sometimes termed the coronands. In Pedersen's study, the first ligand was prepared because of the appearance of its molecular model and its ability, on coordination, to 'crown' a metal ion, this and other members of the series were referred to as crown compounds. The trivial names consist of, in order:

- (i) the number and kind of attached hydrocarbon rings,
- (ii) the number of atoms in the polyether ring,
- (iii) the class name, crown, and
- (iv) the number of oxygens in the polyether ring.

Following the original paper, reports of the synthesis of new crowns and crown-like molecules proliferated. A typical property of these systems is their ability to form stable complexes with the alkali metal and alkaline earth ions. Prior to synthesis of the crowns, the coordination chemistry of the above ions with organic ligands had received very little attention. A further impetus to the study of such complexes was the recognition of the important role of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} ions in biological systems.

Apart from metal ions, many of these polyether compounds also exhibit complexing ability (and often specificity), for arrange of other inorganic and organic cations as well as for a variety of neutral molecules.

Complexes such as these, which contain species incorporated in the macrocyclic cavity, are usually known as 'inclusion complexes'; the general area covering the binding of all types of substrates in molecular cavities often being referred to as 'host-guest' chemistry.

General Consideration In Crown Ether Synthesis

Condensation reactions, often at medium to high dilution, have usually been used to obtain new crown polyethers [2]. For the majority of such crowns, two carbon atoms link consecutive ether oxygens in the respective rings. This structure feature, in part, a reflection of the ready availability of suitable precursors (such as catechol or ethylene oxide and their derivatives) for synthesizing rings of this type. Further, the cyclic products obtained from such precursors tend to form more stable metal complexes (containing five-membered chelate rings) than species incorporating longer or shorter bridges between the oxygens.

Representative Cyclizations

Typically, a given cyclization involves nucleophilic displacement of a halide or tosylate by alkoxide or phenoxide ion (that is, a Williamson synthesis) even though such reactions are frequently quite slow. Products may be converted into the corresponding cyclohexane derivatives by hydrogenation, typically in butanol, over a ruthenium catalyst.

A range of crowns incorporating furan or tetrahydrofuran heterocyclic rings have been synthesized. The general preparation of rings of this type has involved condensation of 2,5-bis(hydroxymethyl)furan with a polyether ditosylate in tetrahydrofuran as solvent [3,4].

Effects Of Chain Length On Cyclization

The effect of chain length on cyclization of a series of acyclic precursors of benzo-crowns has been studied. In accordance with kinetic data, calculations

of the Monte Carlo type indicate that the probability of adoption of a conformation with a small ' head-to-tail ' distance makes a significant contribution to the cyclization rate for the small to medium rings.

Template Contributions

Alkali metal ions have been documented to play a template role in a number of crown syntheses. Thus, for example, the presence of K^+ has been shown to promote the formation of 18-crown-6 in syntheses [5]. The ideal template metal in such procedures appears, once again, to be one that best fits the cavity of the cyclic product. The small Li^+ has been used to aid formation of 12-crown-4 while larger Na^+ was used for 15-crown-5.

Kinetic aspects of the use of alkali metals as templates for the formation of other crowns have been studied in some depth. The results of such investigations parallel the previous observations - namely, that the catalytic efficiency of such ions in promoting cyclization shows a strong tendency to parallel their strength of binding with the crown products (this in turn often correlates with the fit of the metal ion for the macrocyclic cavity in the product).

Metal-Ion Binding Properties

Pedersen's paper marked the beginning of a new and major development in the study of the metal-ion chemistry of macrocyclic ligands. The crown exhibit a number of unusual properties such as the ability to form complexes with alkali metal ions which, on certain cases, stable in aqueous solution.

Indeed, they also yield stable complexes of a range of non - transition metal ions but tend to bind less strongly to transition metal ions. Pedersen showed that rings incorporating between five and ten oxygen atoms tended to form the most stable complexes and complexes with some or all of the following metal ions were isolated: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Ce^{3+} , and Pb^{2+} . In such compounds the ether-oxygen interactions with the metal cation were considered to be essentially electrostatic.

Since this original work many new crowns have been synthesized and their complex formation has been very extensively studied. Complexes with many other ions (including weak complexes with several transition ions) have been characterized. Crystalline 1:1 (metal:ligand) 1:2, and 2:3 complexes as well as species of other stoichiometry have all been isolated.

Since 1970, when binuclear complexes of organic macrocyclic ligands were first reported, this area of coordination chemistry has seen intensive growth. Stimulations proceeded from interest in metalloenzymes, homogeneous catalysis, electrical conductance, and magnetic - exchange processes. As a result, most of the research was focussed on transition-metal coordination. Multisite ligands which make possible a close neighborhood of more than one alkali or alkaline earth metal ion are still rather rare. Although new practical applications are imaginable, mixed systems for the common complexation of alkali and transition-metal ions are almost known.

Recently a concept for the synthesis of a novel type of multisite receptors by which any number and type of macrocyclic binding compartment was shown can be linked together via a spiro skeleton. The multiplicity and variability in ring aggregation is demonstrated by the ligands can be described and represented by formulas in Chapter 3, equ.3.2.

In the presented work a novel method was developed for the synthesis of the spirobi - crown ethers starting from the pentaerythritol tetrahalides reacting with disodio salts of polyethylene glycols in polar solvents like DMSO e.g. Some of the reactions of penterithrityl tetrahalides formed cyclic mono ethers as well as bicyclic ethers.

Primarily, it was reported that the above mentioned compounds were prepared starting from the dihalides or di tosylates of the polyglycols reacting with pentaerythritol to give spirobi - crowns. Such molecules were reported to exhibit extraordinary binding properties. They were even able to form stable Li^+ complexes with the 1:1 and 2:1 stoichiometry. Accordingly, this type of derivatives have not been deeply investigated in the recent studies we therefore found this topic rather interesting to work.

However, the presented comprehensive study covers the investigation of the role of the solvent in all of the substitution reactions like THF, DIOXANE, DMF and DMSO and the role of halides in the substrates used like pentaerythrithyl tetrachlorides and tetrabromides.

Namely, the tetra hydroxy groups of pentaerythritol reacted with thionyl chloride or thionyl bromide to give the principal pentaerythrityl tetrahalides in very good yields. This method was shown to be good at least to compare those of the preparation methods tried with the phosphorus trihalides.

The Williamson reactions were started with sodium and glycole in THF or Dioxane under dry nitrogen. After the complete reaction of sodium with glycole the tetrahalide dissolved in dioxane was added into the reaction flask under nitrogen. The reaction was continued for 36-48 hours during stirring.

The products were usually obtained as the sodium halide salts of the spirobi - crowns complexes as the solids. The reaction route were followed by gas chromatography. The samples withdrawn from the reaction flask analysed directly by gas chromatography on a SE - 30 column. The reaction products of each run were followed until a certain concentration was consumed.

The role of the solvent was quite drastic and in general favors the formation of desired product in the order of the polarity and the dielectricity. Likewise, THF partially gave rise to form some cyclic products while DMF let to form complete cyclization regarding the mono and bicyclic products.

Consequently, the formation of the spiro groups are involved in two steps, first and then forming second rings of the molecule. It is interesting to note that the poor reagents like pentaerithrityl tetrahalides or the poor solvent like THF, or even DMF give rise the formation of only the first step instead of complete formation of double loop of a spiro crown.

Pure products were then isolated and purified by column chromatography on Al_2O_3 and Benzene. Results were analysed by Mass spectroscopy, high resolution ^{13}C -NMR spectroscopy and FT-IR spectroscopy.

Structural, studies tried with above methods showed that there is a great conformational difference between the free and complexed spiro crown molecules showing the strong cation binding behaviour.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İyonoforlar genellikle hidrofilik iyon veya moleküller ile lipofilik kompleksler oluşturan moleküllerdir. Bu özellikleri nedeni ile polar sistemleri lipofilik fazlara ulaştırırlar, doğal veya sentetik membranlardan difüzlenebilirler. Organik kimyada bu sınıf bileşikler içerisinde doğal antibiyotiklerden sentetik crown eterlere kadar değişik yapılarda birçok moleküler yapı ortaya konmuştur.

Makro halkalı bileşikler, gerek teknolojideki yeri gerekse biyokimyasal uygulamadaki önemi nedeni ile uluslar arası düzeyde etkin bir araştırma konusu olmuştur. Yapılarında yer alan etkin eter dipolleri yük yoğunluğu fazla olan alkali ve toprak alkali katyonlarını kolaylıkla solvatize ettiğinden gerek sıvı-sıvı ekstraksiyonlarında gerekse faz transfer katalizörü olarak bir çok yer değiştirme, yükseltgeme ve hidroliz reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Bazı moleküller özellikle belli iyonlar için seçicilik gösterdiğinden koordinasyon kimyası için de geniş bir uygulama alanı oluşturmuş ve çözeltilerdeki davranışları nedeni ile iyon çiftleri ile ilgili olarak teorik çalışmalara model teşkil etmektedir.

Son zamanlarda bu bileşiklerin ilginç bir "antibiyotik" etkisi gösterdiği ortaya konmuştur. Biyolojik etkilerdeki spesifik rolü katyonlar üzerindeki seçicilikler tamamen bu bileşiklerin içerdiği geçit konformasyonlarına ve bulundukları çözücü ve benzeri gibi ortama bağlıdır.

Yeni ve orijinal yapıllı iyonoforların sentezleri, türevlendirilmesi ve bu maksatlar ile gerekli başlangıç maddelerinin hazırlanması için ön görülen organik reaksiyonlar üzerinde durulacaktır.

Diğer taraftan yapılan çalışmalar, bu bileşikleri kimyasal yönden incelemek üzere IR spektroskopisi, Gaz kromatografisi, Nükleer Magnetik Rezonans spektroskopisi ve Kütle spektrometresi-Gaz kromatografisi gibi en uygun ve sağlıklı yöntemlere dayanmaktadır.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Makro Halkalı Eterler Ve Kimyasal Yapıları

Bugüne değin bilinen makrohalkalı eter molekülleri, bazı metal iyonları ile çok kararlı kompleksler oluşturmaya yatkındır. Bu makro halkaların kompleks oluşturma davranışları halka yapısındaki "crown" polieterlerin en önemli özelliklerindendir. Bu özellikler bilinen bazı yollar ile benzer moleküller arasında karşılaştırılır.

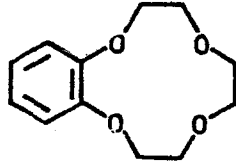
1967 yılında, halkalı yapıda 33 adet polieterin (Formül.1-5), sentezlerini içeren bir çalışma yayınlanmıştır [1]. Genel olarak makro halka sınıfındaki bu bileşikler bugün "coronad" lar olarak adlandırılan basit -C-C-O- halka yapılı bileşiklerdir. Pedersen'in çalışmasında, hazırlanan ilk ligand eter bir katyon ile etkileşirken, molekülün şekline göre değişik yapıda "crown eter-iyon" bileşikleri ortaya çıkmaktadır. (Formül.3). Örneğin yaygın olarak kullanılan isimlendirme :

- (i) bağlı hidrokarbon halkalarının çeşidi ve sayısı,
- (ii) polieter halkasındaki atomların sayısı,
- (iii) sınıf numarası, "crown" ve,
- (iv) polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı şeklindedir. Buna göre Formül.3' de gösterilen ligand dibenzo-18-crown-6 olarak adlandırılır.

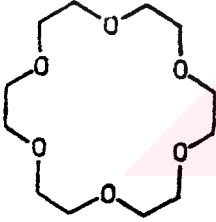
Pedersen'i takiben, yeni "crown" molekülleri ve "crown" benzeri moleküllerin sentezleri ve özellikleri yayınlanmaya başlamıştır. Bu sistemlerin en belirgin özelliği, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaya yatkın olmalarıdır.

"Crown" moleküllerinin sentezlerinden önce, bu iyonların organik ligandlar ile oluşturduğu koordinasyon kimyası çok az tanınmakta idi.

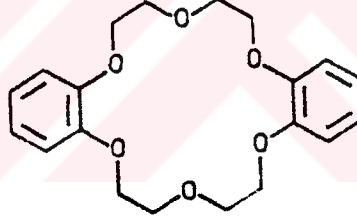
Bu komplekslerin incelenmesi için gösterilen çabalar daha çok Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının biyolojik sistemlerde önemli rollerinin bulunmasından ileri gelmektedir.



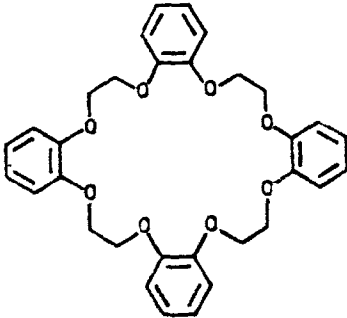
Formül.1. Benzo-12-Crown-4



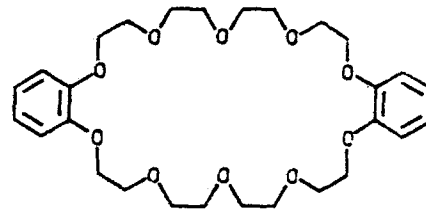
Formül.2. 18-Crown-6



Formül.3. Dibenzo-18-Crown-6



Formül.4.
Tetrabenzo-24-Crown-8



Formül.5.
Dibenzo-30-Crown-10

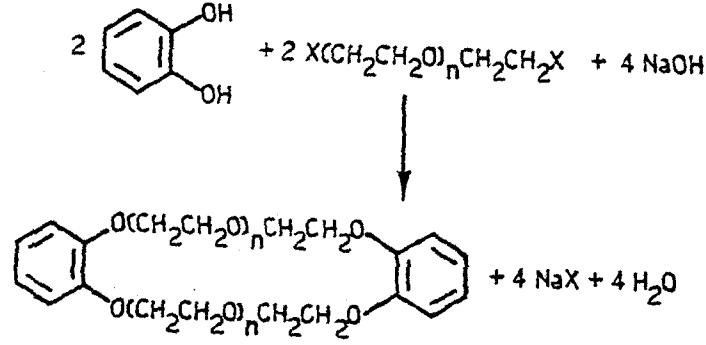
Bu polieter bileşiklerinin çoğu, metal iyonlarından başka değişik nötral moleküller yanında, diğer inorganik veya organik katyonların bir bölümü için de seçimli kompleks verme özelliği gösterir. Makro halka boşluğunda bulunan türlerdeki kompleksler genellikle "inclusion" kompleksler olarak bilinirler. Ancak, bir molekülün yapısındaki boşluklarda bulunan metal iyonlarının bağlanmasını konu alan bilim alanı ve iyon - dipol etkileşmesi ile ilgili koordinasyon özellikleri son yıllarda ayrıcalık kazanmıştır.

2.1.1. Crown Eter Sentezlerinde Genel Özellikler

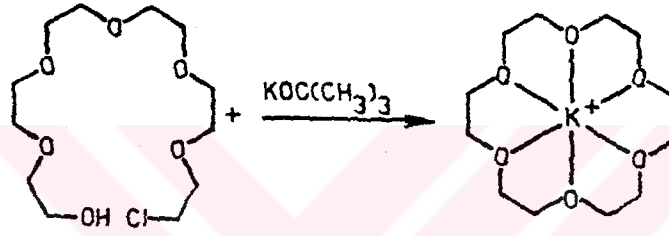
Genellikle seyreltik ortamdaki kondensasyon reaksiyonları ile, yeni "crown" polieterleri elde etmek üzere çalışmalar yapılmaktadır [2]. "Crown" eterler meydana gelirken, karbon atomları halkalar üzerinde ardarda gelen eter oksijenlerine bağlanır. Yapısal özellik, kısmen bu tür halkaların sentezi için uygundur. Örneğin dihidroksi benzen veya etilen oksit 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 iyon - metal kompleksleri oluşturmaya yatkındırlar. Örneğin, bunlardan beş oksijenli 15-Crown-5 daha az oksijen sayılı türevlere göre iyon bağlamaya çok daha yatkındır.

2.1.2. Karakteristik Halka Oluşumları

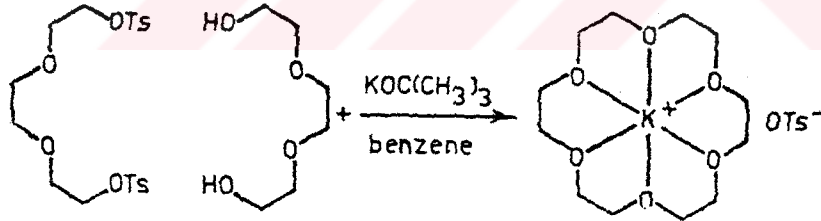
Genel olarak, incelenen halka oluşumu reaksiyonları oldukça yavaş olmalarına rağmen, bir halojenür veya tosilat ile alkoksit veya fenoksitin nükleofilik olarak yer değiştirmesini kapsar (bu bir Williamson sentezidir). [Denklem. 2.1-3].



Denklem. 2.1



Denklem. 2.2

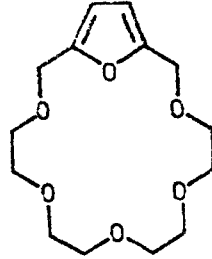


Denklem. 2.3

Denklem.2.1.'de gösterilen türdeki ürünler, örneğin bir rutenyum katalizörü üzerinden, hidrojenasyonla uygun bir sikloheksan türevine dönüştürülebilir.

Furan veya tetrahidrofuran gibi heterosiklik halkalar içeren bir kısım "crown" eterler sentezlenmiştir (Formül.6). Genel olarak, bu tip halkalar, polietilen-glikolditosilat ile 2,5-bis(hidroksimetil)furanın

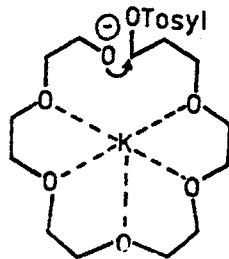
tetrahidrofurandaki kondenzasyonu ile yapılır [3] . Formül.6 ile verilen yapı, kendi halka yapısında hetero halkalı donör gruplar içeren diğer makrosiklik sistemlerin önemli kısmına karakteristik bir örnektir [4].



Formül.6

2.1.3. Template Katkıları

Alkali metal iyonlarının bir dizi "crown" sentezinde "template" rolü oynadığı gösterilmiştir. Bu nedenle, örneğin, Denklem 2.2.'de gösterilen sentezde K^+ iyonunun varlığı 18-Crown-6'nın oluşumunu ilerlettiği bulunmuştur [5]. Bu reaksiyon sırasında, Formül.7 ile verilen yapıdaki ara ürünler muhtemel olarak yer alır. Bu örnekte de belirtildiği gibi, bu tür işlemlerdeki ideal "template" metal, halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduran birim olarak görünmektedir. 15-Crown-5 için daha büyük çapa sahip Na^+ kullanılırken, küçük çaplı Li^+ 12-Crown-4'ün oluşumuna yardımcı olmak için kullanılmıştır.



Formül.7

Farklı "crown" moleküllerinin oluşumu için alkali metallerin "template" olarak kullanımının kinetik sonucu ayrıntılı olarak incelenmiştir. Önceki gözlemlere paralel olarak buna benzer incelemelerin sonuçları, yani halka oluşumunun ilerlemesinde bu iyonların katalitik etkileri, "crown" ürünlerle bağlanma güçlerine paralel olarak güçlü bir eğilim gösterir (çoğu defa bu sıralama Üründeki makrohalka boşluğuna metal iyonunun uyması ile ilgilidir).

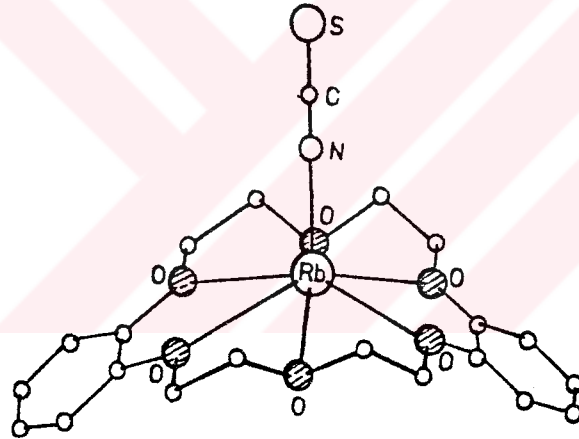
2.2. Makro Halkalı Eterlerin Kimyasal Davranışları Ve Katyonlar İle İlişkileri

2.2.1. Metal İyonu Bağlama Özellikleri

Pedersen'in yayını makrohalkalı ligandların metal - iyon kimyasının incelenmesinde yeni ve daha büyük gelişmenin başlangıcını oluşturur. "Crown" eterler, alkali metal iyonları ile belirli hallerde sulu çözeltide kararlı olan kompleksler oluşturma kabiliyetleri gibi, bazı nadir özellikler gösterirler. Gerçekten, ayrıca transisyon olmayan metal iyonlarının bazıları ile de kararlı kompleksler verirler, fakat transisyon metal iyonları için daha az kuvvetli bağlanma eğilimindedirler. Pedersen, beş ve on oksijen atomu arasında bağlı olan halkaların çok daha kararlı kompleksler oluşturma eğiliminde olduğunu ve aşağıdaki metal iyonlarının bazıları veya hepsi ile oluşan komplekslerin izole edildiğini göstermiştir : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Ce^{3+} ve Pb^{2+} . Böyle bileşiklerde metal katyonu ile eter oksijeni arasındaki etkileşmeler esas itibarı ile elektrostatik olarak düşünülmektedir. Bu orijinal çalışmadan itibaren

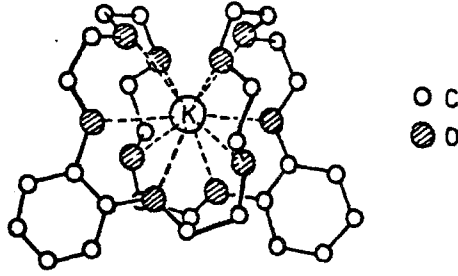
birçok yeni crown molekülleri sentezlenmiş ve kompleks oluşturma özellikleri geniş olarak incelenmiştir.

Bu tür komplekslerin önemli bir kısmı X-ışını çalışmaları ile incelenmiştir. Örneğin yapılan çalışmalar Dibenzo-18-crown-6 molekülünün büyük çaplı Rb^+ iyonu ile yedi koordineli bir kompleks meydana getirdiğini göstermiştir [6]. Bu durumda büyük "crown" molekülü, rubidyumdan yaklaşık olarak eşit uzaklıkta olan altı oksijen donorunun aynı düzlemsel bir düzenini sağlar (Şekil 2.1). Koordinasyon geometrisini tamamlamak amacıyla bir tiyosiyanat iyonu aksiyal olarak koordine olur.



Şekil 2.1. Dibenzo-18-crown-6'nın $RbNCS$ kompleksinin X-ışını yapısı.

Bükülmemiş bir konfigürasyondaki "crown" eterin boşluğu metal iyonunun yarıçapına göre büyükse, farklı bir yapı grubu meydana gelir. Böyle bir durumda ligand, doğal olarak kation çevresinde bükülecektir. "Wraparound" düzenlenmesinin bir örneği K^+ ve Dibenzo-30-crown-10 arasındaki 1:1 kompleksi ile verilir (Şekil 2.2) [7].



Şekil 2.2. Dibenzo-30-crown-10 ile potasyumun meydana getirdiği kompleksin X-ışını yapısı.

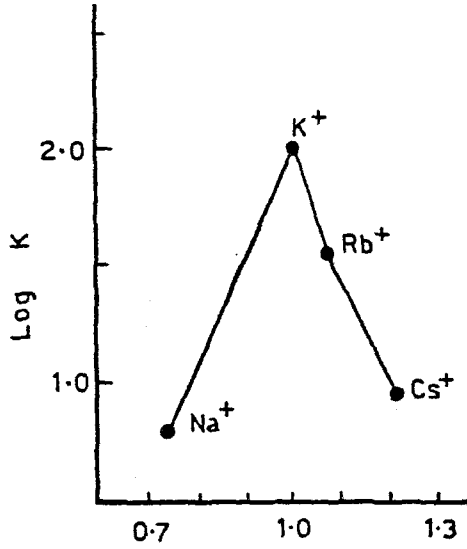
Verilen bir "crown-metal" kompleksinin stokiyometrisinin, sadece halka hacmi tarafından etkilenmediği belirtilmelidir; metaldeki yük yoğunluğu, anyonun yapısı ve farklı konformasyonlardaki "crown" molekülünün bağıl gerilme enerjilerini içeren bir dizi başka faktörler tam bir katkı yapabilmektedir.

Buna benzer olarak, bir "crown" kompleksinin katı haldeki belirli stokiyometrisi, gerçek metal-ligand bağlanma yerini göstermek bakımından yeterince güvenilir değildir. Rubidyum tiyosiyanatın dibenzo-18-crown-6 ile yaptığı kompleks, katı halde 2:3'lük belli bir metal ligand oranına sahiptir. Bununla beraber, X-ışınları ile yapılan çalışmalar bu kompleksin örgüdeki her uç "crown" moleküllerinden birinin Rb^+ iyonu taşımadığını göstermiştir. Bu nedenle bu "crown"ın $RbSCN$ ile yaptığı kompleksinin gerçek stokiyometrisi 1:1'dir.

Toprak alkali metal katyonlarının "crown" molekülleri ile kompleksleşmesi, doğal olarak mevcut olan bazı antibiyotiklerin davranışlarına benzer ve bu maddeler gibi "crown"lar da çoğu kez belirli iyonlar için olağanüstü seçicilik gösterir. "Crown" eterlerin bir çoğunun

seçiciliğine esas olan termodinamik faktörler ayrıntılı olarak incelenmiş ve sonuçların, boşluk hacmi, mevcut donör atomlarının sayısı, kompleks oluşumundaki mevcut halka konformasyonları ve içerilen çeşitli türlerin solvatasyon enerjileri gibi parametrelere bağlı olduğu görülmüştür.

Küçük halkalı "crown" molekülleri için katyonun iyonik yarıçapı düzlem konformasyondaki "crown" molekülünün boşluk hacmine uyduğu zaman, bağlanma eğilimleri gittikçe artar. Örneğin, 18-crown-6 yaklaşık olarak $1.38 \text{ \AA}$ 'luk bir yarıçapa sahiptir ve alkali metaller arasından, iyonik yarıçapı $1.38 \text{ \AA}$ olarak hesap edilen K^+ ile (Şekil 2.5) daha kuvvetli kompleks oluşturur [8]. 18-crown-6'nın KNCS kompleksinin X-ışını yapısı; bu katyonun etrafında düzleme yakın bir yapıda düzgün olarak yer alan eter oksijenleri ile K^+ 'nın gergin olmayan bir yapı ile makrohalka boşluğunu doldurduğunu doğrulamaktadır. 18-crown-6'nın NaNCS kompleksinin X-ışını yapısı, Na^+ ve K^+ türüne bağlı olarak yapısını kararlı olarak düzenlemiştir. Bu komplekste, koordine olan 18-crown-6 bükülmüştür öyleki bir donör oksijen diğer beşi tarafından oluşturulan ortalama düzlemin oldukça dışında kalır. Donör grubun bu düzlem olmayan yapısı, düzlem konformasyondaki 18-crown-6'nın makrohalka boşluğu için metalin ideal ölçüye uygunluğundan daha küçük olmasının sonucundan doğar. Bununla beraber, Şekil 2.5 'de gösterilen kararlılığının kaynağı basit boşluk-boyutu faktörleri ile açıklanabileceği gibi tamamen doğru olmayabilir. Solvatasyon etkilerinin ayrıca bu iyonların "crown" komplekslerinin bağıl kararlılıklarını belirgin şekilde etkilediği kanıtlanmıştır [9]. Gerçekten, 18-crown-6 (veya uygun benzo veya dibenzo türevleri) için Şekil 2.5 'de gösterilen kararlılık sabiti sırasının diğer çözücülerde değişebileceği ispat edilmiştir [10].



M^+ 'nin yarıçapı: makrohalka boşluk yarıçapı

Şekil 2.5. 18-crown-6'nın potasyum iyonu için bulunan log K değeri (25 °C'deki su içerisinde bulunmuştur).

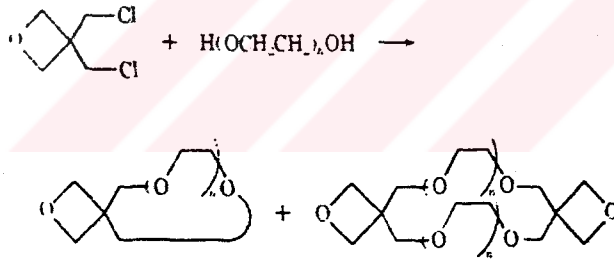
Daha büyük "crown" eterlerin kompleksleşme yetenekleri dikkate alındığında, yukarıda açıklanmış olan boşluk hacim faktörleri fazla önemli değildir. Bu durumda, kompleks oluşumu sırasında mevcut oksijen donörlerinin hepsinin tamamen katılması için gereken koşul daha çok önemli olabilir. Tam olarak katılma, "crown" ve metal katyonu arasındaki maksimum elektrostatik etkileşmenin meydana gelmesi ile sonuçlanacaktır ve bundan dolayı kompleks oluşumu için daha uygun bir entalpi değeri ile sonuçlanması beklenecektir. Sadece küçük halkalı "crown" molekülleri için, en uygun kompleksleşme entalpisi normal olarak, makrohalka boşluğunun oyuk hacmi için metal iyonunun yarıçapının yakın bir benzerliğine karşılık gelecektir. Bununla birlikte, bazen ayrı ayrı geniş halkalı "crown" moleküllerinin küçük iyonlara bağlı olarak büyük iyonlar için (örneğin sezyum) seçicilik gösterme

eğiliminde oldukları görülmüştür. Bu özellik, bu tür büyük halkalardaki mevcut donör oksijenlerinin artan sayısını bağlayabilen büyük iyonlar için daha fazla uygunluk ifade eder. İleri sürülen bir düşüncede, böyle halkaların serbest metal iyonunun etrafını saran "doğal" çözücü kabuğu ile "sentetik" bir yer değiştirme olanağı sağladığı düşünülmektedir. Bununla birlikte birçok "crown" ligandları tarafından gösterilen metal iyonu ilgileri hakkında genelleştirme yapmanın güç olduğu vurgulanmalıdır; yukarıdaki açıklamalardan belli olduğu gibi, "oyuk boşluğu için metalin uygunluğu" ifadesi yalnızca sınırlı kullanılışlıkta olmaktadır. Bununla beraber bir çok "crown" için gözlenilen seçicilik analitik kimyada pek çok uygulamalar sağlar. Bunlar, çözücü ekstraksiyonunda reaktif olarak "crown" eterlerin kullanılması, yeni iyon seçici elektrodların geliştirilmesi ve metal-iyonu ayrılması için kromatografik materyaller polimerik desteklere "crown" eterlerin bağlanmasını kapsamaktadır.

BÖLÜM 3. BU ÇALIŞMADA HAZIRLANAN MAKRO HALKALI ETERLER

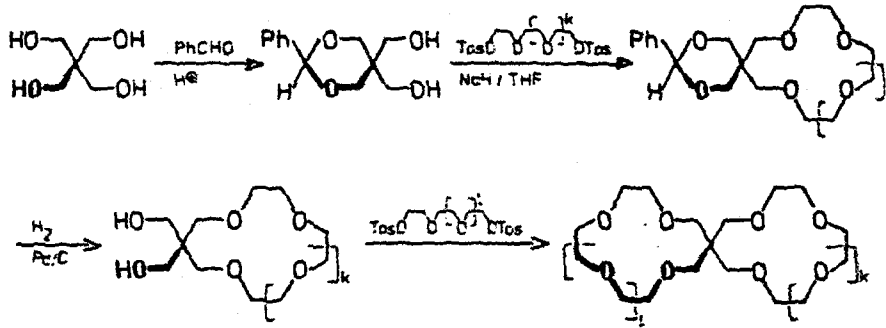
3.1. Bazı Spiro Bağlı Crown Bileşiklerinin Sentezleri

Geçmişte yapılan birçok makro eter sentezine karşın spiro bağlı ve etkin fonksiyon gösteren eter türleri üzerinde çok az durulmuştur. İlk kez Krespan (E.I. du Pont Nemours) bir ve iki spiro oksetan halkası taşıyan makro eterleri 3,3-bis(halometil)oksetan ve polietilen glikollerden başlayarak elde etmiştir [11, 12].



Denklem. 3.1

Daha sonra Weber aynı tür çok taraflı spiro reseptörleri pentaeritritolmonobenzalden çıkarak polietilen-glikolditosilatları ile etkileştirmesi sonucu çift-dairesel yapıllı makro halka eterleri elde etmiştir [13, 14].



Denklem. 3. 2

Tez çalışmamızın kapsamı içerisinde, yukarıda verilen literatür ve yayınlar göz önüne alınarak tetrahalojen pentaeritritol türevlerini doğrudan dietilenglikol ve trietilenglikol ile etkileştirerek değişik çözücülerde ve farklı koşullarda oluşan crown türü bileşiklerin meydana gelişini sistematik bir şekilde inceledik. Bu konuda hemen hiç bir çalışmanın literatürde yer almamış olması ve özellikle bu çalışmamızda vurguladığımız gibi başlangıç ürünlerinin yüksek verimle ve düşük maliyet ile hazırlanabildiği göz önüne alınmıştır.

Ayrıca, Czugler ve Weber 18,18'-Spirobi(19-crown-6) ile Lityum iyodür dihidratın meydana getirdiği 1:2 kompleksinin kristal yapısını X-ışınları yöntemiyle incelemişler ve kristalografik sıralama gösteren molükülün perspektif çizimine yer vermişlerdir [13].

Bizler, Director of the Cambridge Crystallographic Data Centre , University Chemical Laboratory Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW adresinden bu çalışma için atomik koordinatları istedik ve bu konuda daha önce kendi

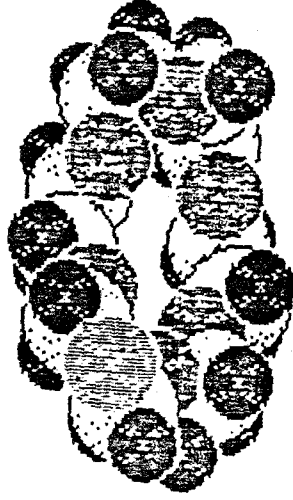
çalışma grubumuz tarafından yapılmış olan bir bilgisayar programını kullanarak bu molekülün yapısını çıkardık. Örnekler, Şekil 3. 1. 'de PC - Printer çıkışı olarak verilmiştir.

3.2. Pentaeritritol Ve Tetrahalojenür Türevlerinin Sentezleri

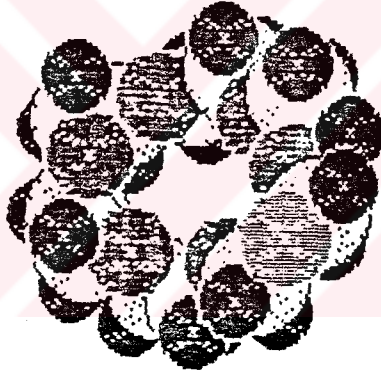
Literatürdeki çalışmalar açısından spiro "crown"-ların ilginç ve seçimli katyon bağlama özellikliklerine karşın [11-14] sentezlerinde ditosilatların pentaeritritol ile etkileştirildiği görülmüştür. Bu yöntem, özellikle ditosilatların hazırlanmasının pratik güçlükleri yanında reaksiyon sürelerinin uzun olmasına yol açmaktadır. Diğer taraftan pentaeritritol saflaştırılması yönünden ayrı bir pratik zorluk oluşturmaktadır. Butün bunların yanında pentaeritritiltetrahalojenürler fazlaca etkin olmamakla beraber kolayca saflaştırılabilinen ve polimerleşmeye yatkın olmayan bileşiklerdir. Buna karşın bu moleküller ile makro eter sentezi yapılmasına yönelik bir çalışma yayınlanmamıştır.

Yukarıdaki nedenler dikkate alındığında oldukça tanınmış olan pentaeritritil tetrahalojenürlerinin başlangıç maddesi olarak makro eter sentezinde kullanılması konusunda yaptığımız çalışmalar tezimizin esasını teşkil etmektedir.

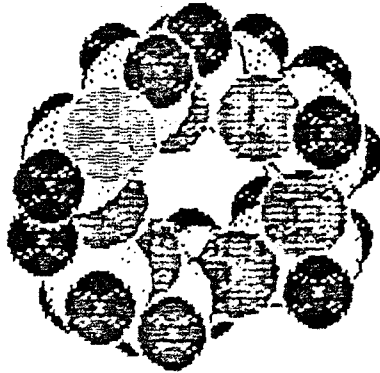
Bu maksatla, önemli bir teknolojik ürün olan pentaeritritolün Cannizzaro reaksiyonu üzerinden formaldehit ve asetaldehitten çıkarak yapılan sentezi üzerinde durduk ve özellikle kullanılan bazın çok önemli bir rol oynadığını gözledik [16]. (Denklemler 3.3-3.4).



Carbon □ Oxygen ■ Spiro C ■ Hydrogen ■

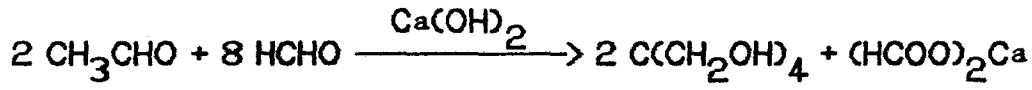


Carbon □ Oxygen ■ Spiro C ■ Hydrogen ■



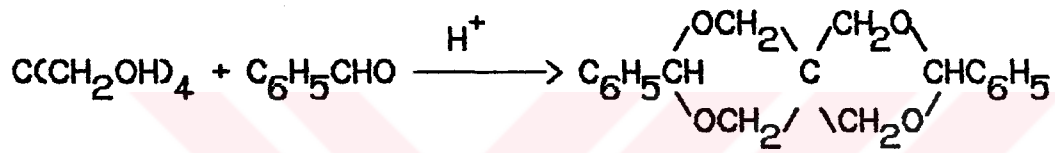
Carbon □ Oxygen ■ Spiro C ■ Hydrogen ■

Şekil 3.1. 18,18'-Spirobi(19-crown-6) molekülünün X-ışını analizi ile elde edilen yapısının farklı yönlerden görünümü.



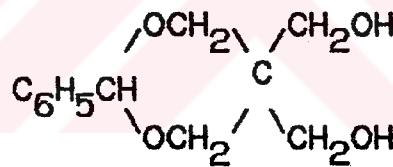
I

Denklem. 3.3



III

+



II

Denklem. 3.4

Pentaeritritolden çıkılarak pentaeritritiltetrahalojenürleri hazırlamak için literatürde önerilen yöntem yanında son derece iyi sonuç veren bir yöntem geliştirmiş bulunmaktayız. Bu güne kadar PCl_5 veya PCl_3 'den çıkılarak yapılan tetrahalojenürler [17,18] tarafımızdan SOCl_2 ve SOBr_2 ile piridinli ortamda, $110-115^\circ\text{C}$ 'de (% 80 ve % 48 verimle) yapılmıştır (Denklem. 3.5).



X=Cl, Br

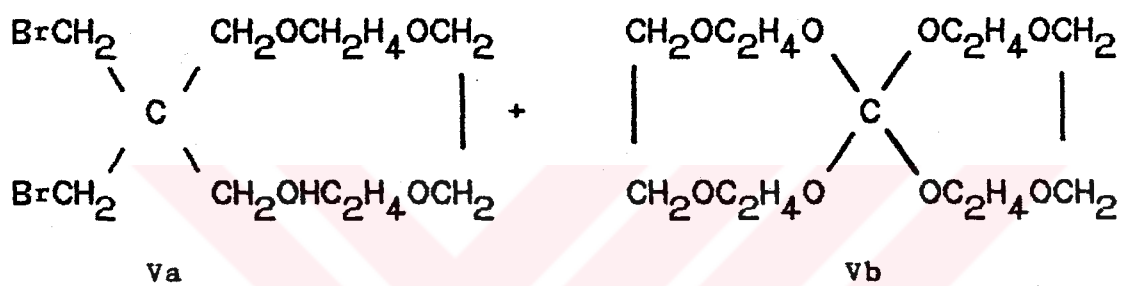
IVa, IVb

Denklem. 3.5

3.3. Pentaeritritil Tetrahalojenür Türevlerinden Spiro Crown Eterlerin Meydana Gelişleri

"Spiro-Crown" ların tetrahalojenürlerden çıkılarak hazırlanması maksadıyla bu çalışmada tetraklorür türevi değişik çözücülerde dietilen ve trietilenglikol disodyum tuzlarıyla etkileştirilmiştir. Bu maksatla azot atmosferi altında hazırlanan trietilenglikol disodyum tuzları sırasıyla tetrahidrofuran, dioksan, dimetilformamid ve dimetilsülfoksit bulunan ortamlarda tetrahalojenürlere reaksiyona sokulmuşlardır. Reaksiyon ürünleri yukardaki çözücü sırası ve katyon " template " etkisi nedeni ile halka kapanması yönünde gidildikçe çok daha olumlu sonuçlar vermiştir. Ancak, tek bir ürünün ele geçtiği preparatif bir ortam oluşmamıştır.

Özellikle en uygun "spiro-crown" sentezi tetrabromür ile alınmış ve dimetilformamitli ortamda yaklaşık % 5- % 10 verimle "mono-halkalı-crown" bileşiğinin ara ürün olarak ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bütün bunlara karşın, dimetilsülfoksitli ortamda doğrudan tek bir ürün olarak "spiro-bis-crown" bileşiğinin % 10-% 20 verim ile meydana geldiğini ortaya çıkardık.



BÖLÜM 4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Tez Kapsamı İçindeki Laboratuvar Çalışma Düzenleri

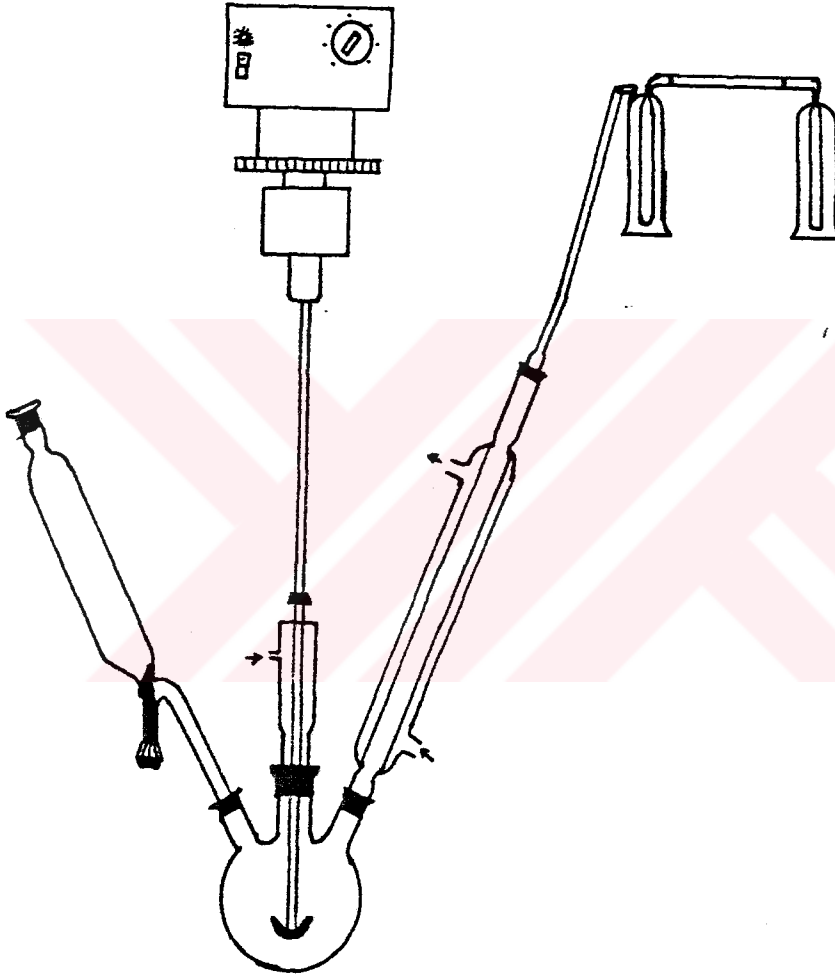
4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tetrahidrofuran (THF, C_4H_8O , Merck), Dioksan ($C_4H_8O_2$, Merck), Dimetilformamid (DMF, C_3H_7NO , Fluka), Dimetilsülfoksit (DMSO, C_2H_6SO , Merck), Metalik sodyum (Na, Merck), Dietilenglikol (DEG, $C_4H_{10}O_3$, Merck), Trietilenglikol (TEG, $C_6H_{14}O_4$, BDH).

4.1.2. Enstrümental Analiz Araçları

Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR), Jasco, Model FT/IR-5300, nümuneler KBr tablet veya NaCl pencereler içinde alınmıştır. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi (NMR), 1H 200 Mz, ^{13}C 50 Mz, Bruker Model WA-200, (Gebze-TUBITAK), nümuneler $CDCl_3$ veya D_2O içinde alınmıştır, 5 mm kapiler ve TMS iç standart olarak kullanılmıştır. Gaz Kromatografisi (GC), SHIMADZU, Model GC - 5A. Kütle Spektrometresi - Gaz Kromatografisi, (GC - MASS), Hewlet Packard, Model-5700, kapiler kolon, HP-1 (530 μ) 25 m.

4.1.3. Reaksiyon Düzeneđi



Şekil 4.1. Spiro-crown eter sentezlerinde kullanılan ve azot atmosferi altında çalışan reaksiyon düzeneği.

4.2. Organik Sentezler

2,2-(Bishidroksimetil)-1,3-dihidroksipropan (I).

Uç boyunlu, yuvarlak dipli bir balona (1000 ml) geri soğutucu, mekanik karıştırıcı ve termometre takılarak su (500 ml) asetaldehit (21 gr, 477 mmol) ve paraformaldehit (80 gr, 2670 mmol formaldehite karşılık) karıştırılarak ilave edildi. Toz halindeki sönmemiş kireç (18 gr, 322 mmol) sıcaklığın 54-55 °C 'i geçmemesine dikkat edilerek karıştırıcı altında yarım saat içinde azar azar eklendi. Karışım açık sarı bir renk aldı. Karıştırma uç saat devam ettikten sonra, reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü, turnusol kağıdı ile kontrol edilerek seyreltik hidroklorik asit ile asitlendirilip 1.5 gr norit eklendi. ve 4-5 dakika karıştırıldıktan sonra tekrar süzüldü. Yaklaşık 600 ml gelen renksiz süzüntü düşük basınç altında deriştirildi, oluşan çökelek süzülerek kurutuldu. 34 gr, verim % 52.4, e.n. 253-255 °C, $C_5H_{12}O_4$, MAC(136). IR: (3600, 2850, 1400, 1100) cm^{-1} . 1H -NMR (D_2O /NSTMS) 200 Mz δ (3.5, m, 8P). ^{13}C -NMR (D_2O /NSTMS) 50 Mz δ (47.91, 63.63).

Monobenzalpentaeeritritol (II). Bir balona (500 ml) mekanik karıştırıcı altında pentaeritritol (50 gr, 367.7 mmol), su (50 ml) ve hidroklorik asit (7-8 ml) konulup, benzaldehit (16.35 gr, 154.25 mmol) reaksiyon karışımına azar azar eklendi, ekleme tamamlanınca karışım macun haline geldi. Isıtıcı ile sıcaklık 54-55 °C 'de tutularak yaklaşık iki saat reaksiyona devam edildi. Daha sonra karışım bir gece buzdolabında bekletildi. Meydana gelen çökelek vakum altında süzüldü ve madde potasyum karbonat ile bazik yapılmış soğuk su ile yıkandı. Katı madde bir balona alınıp üzerine potasyum karbonatla bazik yapılmış

sudan 250 ml eklendi ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 100 °C sıcaklıkta 10-15 dakika kaynatıldı, sıcak karışım nuçe hunisinden süzülde. Kalan katı madde bazık yapılmış sıcak su (20-30 ml) ile yıkandı, süzüntüler bir gece buzdolabında bekletildi. Süzüntü bir süre ısıtıcı üzerinde buharlaştırıp kalan sıvı kısım birkaç saat buzdolabında bırakıldı. Oluşan katı madde vakum altında süzülde. Katı ürün 1-bütanol içinde birkaç dakika kaynatıldı ve buzdolabında bir gece bekletildi, oluşan katı ürün süzülde. Ham ürün sudan yeniden kristallendirildi, beyaz kristaller, 6.34 gr, verim % 7.7, e.n.126-134 °C, $C_{12}H_{16}O_4$, MAC(224). IR: (3400,2830,1450,1390,1170,1080, 930,750) cm^{-1} .

Dibenzalpentaeritritol (III). Bir balona (500 ml) mekanik karıştırıcı altında pentaeritritol (50 gr, 367.7 mmol), su (50 ml) ve hidroklorik asit (7-8 ml) konulup, benzaldehit (16.35 gr, 154.25 mmol) reaksiyon karışımına azar azar eklendi, ekleme tamamlanınca karışım macun haline geldi. Isıtıcı ile sıcaklık 54-55 °C 'de tutularak yaklaşık iki saat reaksiyona devam edildi. Daha sonra karışım bir gece buzdolabında bekletildi. Meydana gelen çökelek vakum altında süzülde ve madde potasyum karbonat ile bazık yapılmış soğuk su ile yıkandı. Katı madde bir balona alınıp üzerine potasyum karbonatla bazık yapılmış sudan 250 ml eklendi ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 100 °C sıcaklıkta 10-15 dakika kaynatıldı, sıcak karışım nuçe hunisinden süzülde. Kalan katı madde bazık yapılmış sıcak su (20-30 ml) ile yıkandı, ham ürün 1-bütanolden tekrar kristallendirildi. Beyaz kristaller, 54.5 gr, verim % 66.2, e.n.153-159 °C, $C_{19}H_{20}O_4$, MA(312). IR: (3400,2830,1450,1390,1170,1080,930,750,700) cm^{-1} .

% C Teorik 73.07

% C Bulunan 68.70

% H Teorik 6.41

% H Bulunan 6.40

2,2-(Bisklorometil)-1,3-dikloropropan (IVa). Bir adet Uç boyunlu, yuvarlak dipli bir balona (1000 ml) sıra ile piridin (249.26 gr, 3151.2 mmol), pentaeritritol (107.14 gr, 787.8 mmol) konulduktan sonra balonun ağzına bir damlatma hunisi, bir geri soğutucu ve bir termometre yerleştirildi. Karışım geri soğutucu altında magnetik olarak karıştırılırken damlatma hunisine yerleştirilen tiyonil klorür (250 ml, 375 gr, 3151 mmol) yaklaşık bir saat içerisinde damla damla ilave edildi. Karışım 6-7 saat 110-115 °C'de ısıtıldı. Daha sonra karışım soğutulup, karıştırılarak su-buz karışımı (1000 ml) içine boşaltıldı. Kar tanesi şeklindeki kristaller süzgeç kağıdından süzülüp kurutuldu. Ham ürün sıcak benzen (150 ml) içinde ısıtılarak çözülde ve soğutulduktan sonra süzülde. Renksiz kristaller, 187,gr, verim % 81, e.n. 93-95 °C, $C_4H_8Cl_4$, MAC(210). Mass:172(MA-HCl),135(MA-2HCl),97(MA-3HCl). IR : (2953, 1441, 1320, 1304, 860 cm^{-1}). 1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS) 200 MHz δ (3.5, m, 8P). ^{13}C -NMR $CDCl_3$ /TMS) 50 MHz δ (44.0, 40.05). G.C.(N_2 ;70 ml/dak, sıcaklık prog. 100-285 °C, 5 °C/dak) Ret. 8.0 dak.

% C Teorik	28.57	% C Bulunan	28.70
% H Teorik	3.80	% H Bulunan	3.80

2,2-(Bisbromometil)-1,3-dibromopropan (IVb). Bir adet Uç ağızlı, yuvarlak dipli bir balona (1000 ml) sıra ile ridin (39.55 gr, 500 mmol), pentaeritritol (17 gr, 125 mmol) konulduktan sonra balonun ağzına bir adet damlatma hunisi, bir adet geri soğutucu ve termometre yerleştirildi. Karışım, geri soğutucu altında magnetik olarak karıştırılırken damlatma hunisine yerleştirilen tiyonilbromür (39 ml, 104 gr, 500 mmol) damla damla yaklaşık iki buçuk saat içinde ilave edildi. Karışım 10 -11 saat 100-115 °C 'de ısıtıldı. Daha sonra karışım biraz soğutulduktan sonra su-buz karışımı (1000 ml) içine karıştırılarak boşaltıldı. Kar taneli ham ürün süzgeç

kağıdından süzülde ve kurutuldu. Ham ürün sıcak benzen (100 ml) içinde çözölüp soğumaya bırakıldı, daha sonra süzölde. Renksiz kristaller, 23.5 gr, verim % 48, e.n.154-156 °C, C₁₁H₂₀Br₂, MAC(388). IR: (2950,1420,1265, 1200,830,610 cm⁻¹). ¹H-NMR (CDCL₃/TMS) 200 MHz δ (3.5,m,8P). ¹³C-NMR (CDCL₃/TMS) 50 MHz δ (43.12,34.4). G.C (N₂; 70 ml/dak, Sıcaklık prog. 100-285°C, 5°C/dak) Ret.9.2 dak.

% C Teorik	15.46	% C Bulunan	15.82
% H Teorik	2.06	% H Bulunan	2.06

3,3-(Dibromometil)-1,5,8,11-tetraoksasiklotridekan (Va).

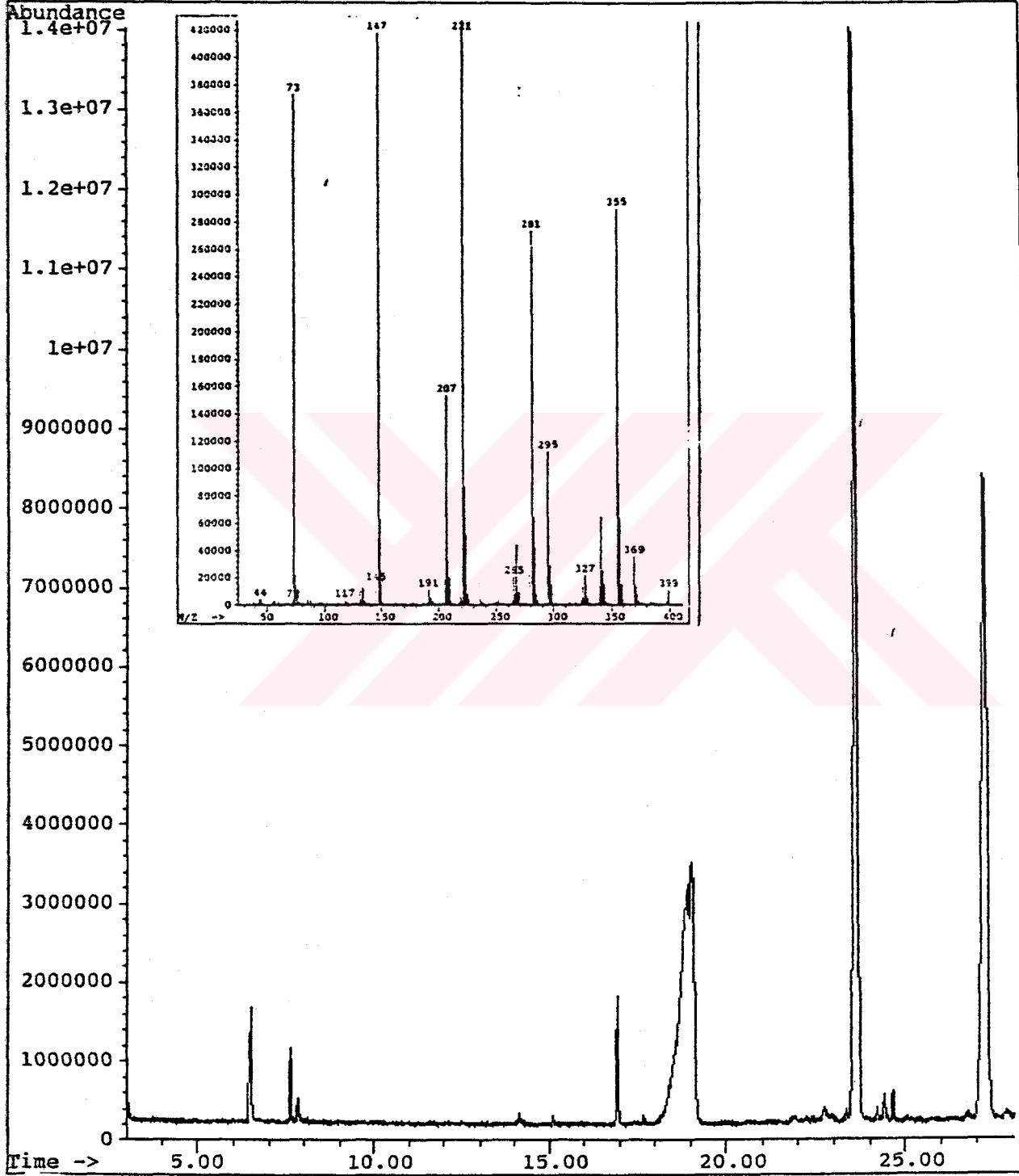
Bir adet Uç boyunlu, yuvarlak dipli bir balona mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisi takılıp, reaksiyon balonu azot atmosferi altında yarım saat önceden ısıtılarak taze destillenmiş dioksan (50 ml) ve sodyum (2.32 gr, 100.87 mmol) balona konuldu. Karışımın sıcaklığı dioksanın kaynama sıcaklığında tutularak trietilenglikölün (7.5 gr, 50 mmol) dioksandaki (50 ml) çözeltisi damlatma hunisine alındı ve damla damla yarım saat içerisinde eklendi. Reaksiyon sodyumun erime sıcaklığında devam ederken, yaklaşık 4-5 saat sonra pentaeritritiltetrabromür (9.7 gr, 25 mmol), ısıtılarak dimetilformamitte (DMF, 60-65 ml) çözölde ve damlatma hunisine alındı, damla damla 15 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon bu şartlarda 24 saat devam ettikten sonra soğutulup balonun içindeki karışım süzölde, çökelek eterle yıkandı. Süzölünün çözölüsü uçuruldu ve geri kalan koyu viskoz sıvıdan vakumda DMF alındı. Kalan viskoz sıvı oda sıcaklığında bir kaç gün bekletildi ve katı ürünün ayrıldığı görölde. Katı üründen ayrılan sıvı kısım Kütile-Gaz Kromatografisi ile analiz edildiğinde % 20-25 oranında mono ürünün (Va) olduğı görölde. C₁₁H₂₀O₄Br₂, MAC(378). IR: (2850,1480,1360,1100,880 cm⁻¹).

^1H NMR (CDCl_3/TMS) δ (3.66), ^{13}C NMR (CDCl_3/TMS) δ (34,40). G.C. (N_2 ; 70 ml/dak, sıcaklık prog. 100-285 $^\circ\text{C}$, 5 $^\circ\text{C}/\text{dak}$) Ret.29.2 dak.

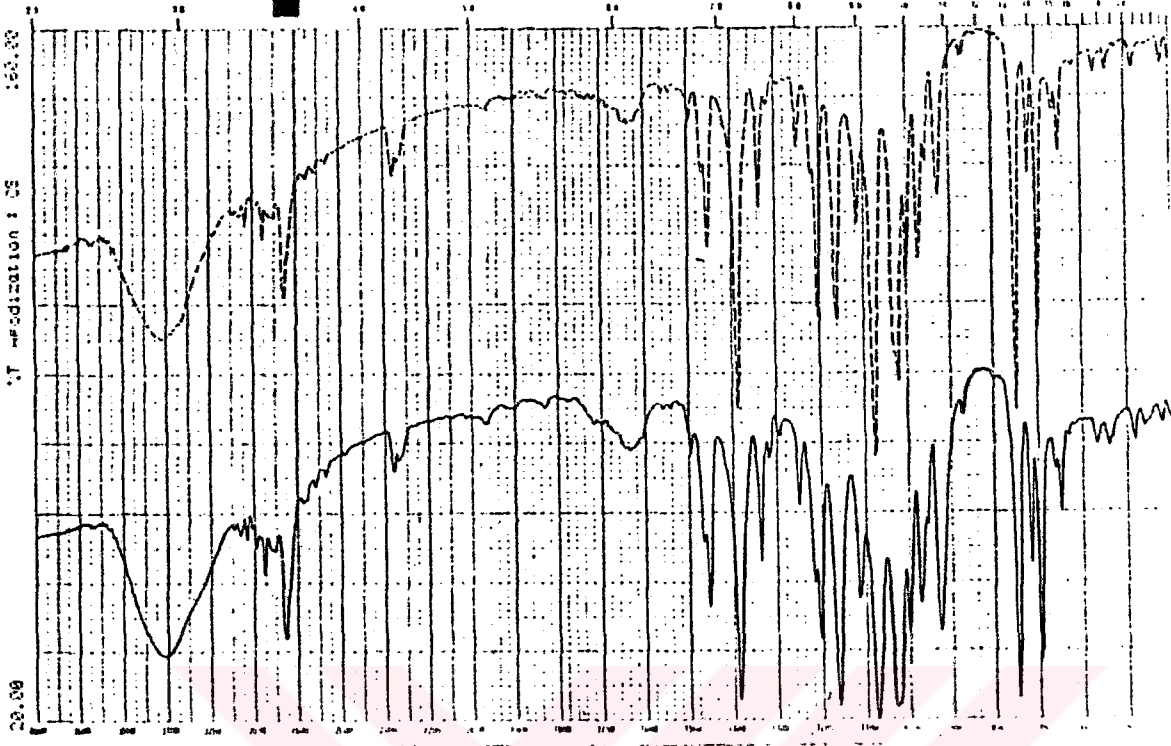
2,5,8,11,15,18,21,24-Oktaoksaspiro[12.12]pentakosan (Vb)

Bir adet Uç ağızlı, yuvarlak dipli bir balona mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisi takıldı. Reaksiyon balonu azot atmosferi altında yarım saat önceden ısıtılarak, taze destillenmiş dioksan (30-35 ml) ve sodyum (2.32 gr, 100.87 mmol) balona konuldu. Isıtıcı sıcaklığı dioksanın kaynama sıcaklığında tutularak trietilenglikol (7.5 gr, 50 mmol) dioksanda (45-50 ml) çözülüp damlatma hunisine alındı ve damla damla yarım saat içerisinde eklendi. Reaksiyon sodyumun erime sıcaklığında devam ederken, yaklaşık 3 saat sonra pentaeritritiltetrabromür (9.7 gr, 25 mmol), dimetilsülfoksit (DMSO, 50 ml) içinde ısıtılarak çözülüp ve damlatma hunisine alındı, damla damla yarım saat içinde ilave edildi. Bunun arkasından, 40 ml sıcak dioksan karışıma ilave edildi. Reaksiyon bu şekilde 62 saat devam ettikten sonra ısıtma kesildi ve karışım azot atmosferi altında soğumaya bırakıldı, balondaki çözelti soğuyunca katı hale geldi. Bir süre bekletildikten sonra sıvı hale gelen çözelti süzülüp, süzuntu vakumda buharlaştırıldı. Geri kalan koyu viskoz sıvıdaki DMSO, vakumda (40 $^\circ\text{C}/0.01$ torr) uzaklaştırıldı ve bir süre bekletilen higroskopik ürün (Vb) katılaştı. $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_8$, MAC(364.4). Mass: 295 ($\text{MA}+2\text{H}^+-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4$), 265 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 207 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2$), 147 ($-2\text{CH}_2\text{OH}$). IR: (2860,1359,1120,1040,955 cm^{-1}). ^1H NMR (CDCl_3/TMS) δ (3.66,m). ^{13}C NMR (CDCl_3/TMS) δ (70.94,70.58,70.35,69.78,45.23). G.C. (N_2 ; 70 ml/dak, sıcaklık prog. 100-285 $^\circ\text{C}$, 5 $^\circ\text{C}/\text{dak}$) Ret.37.2 dak.

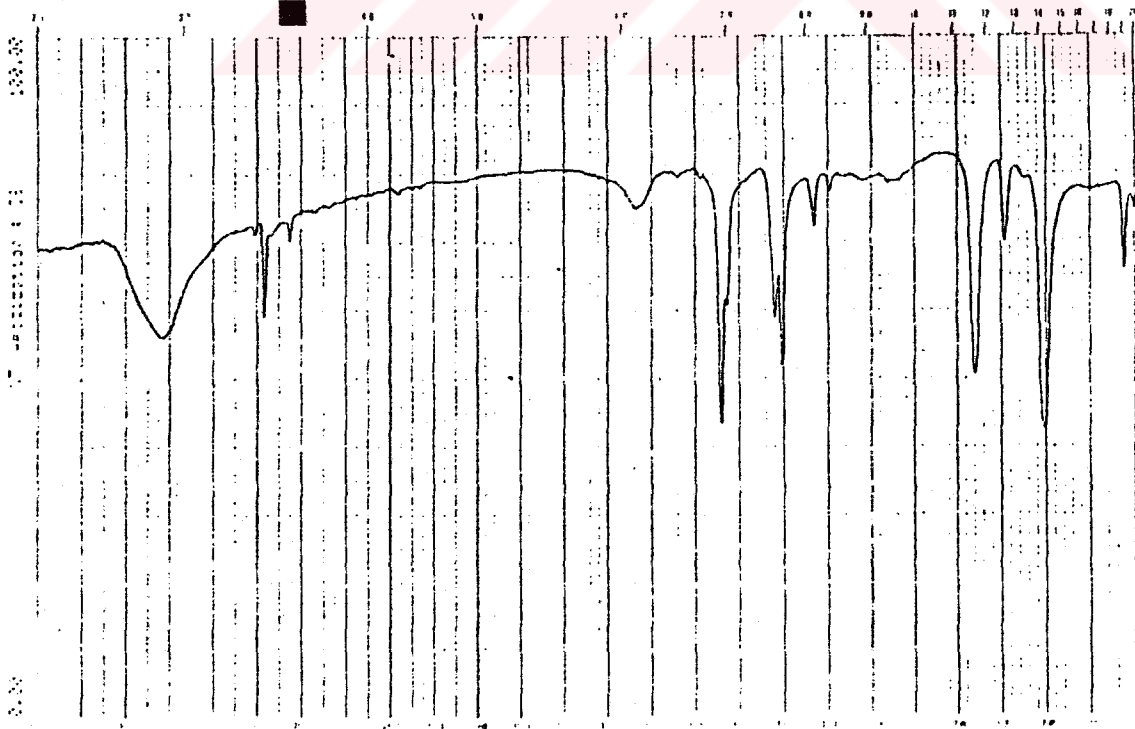
4.3. Spektral Sonuçlar



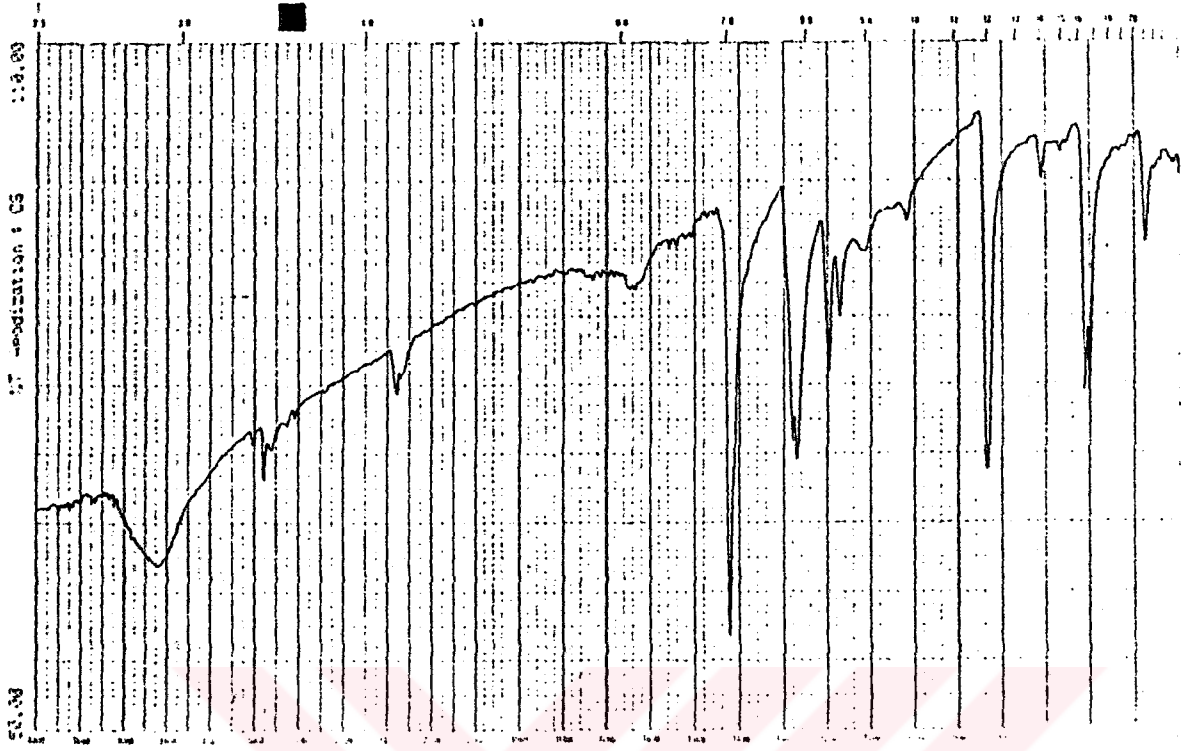
Şekil.4.2. Pentaeritritiltetraklorür (IVa) ile yapılan spiro-crown sentezinde ele geçen reaksiyon ürünleri karışımının Gaz-Mass analiz verileri.



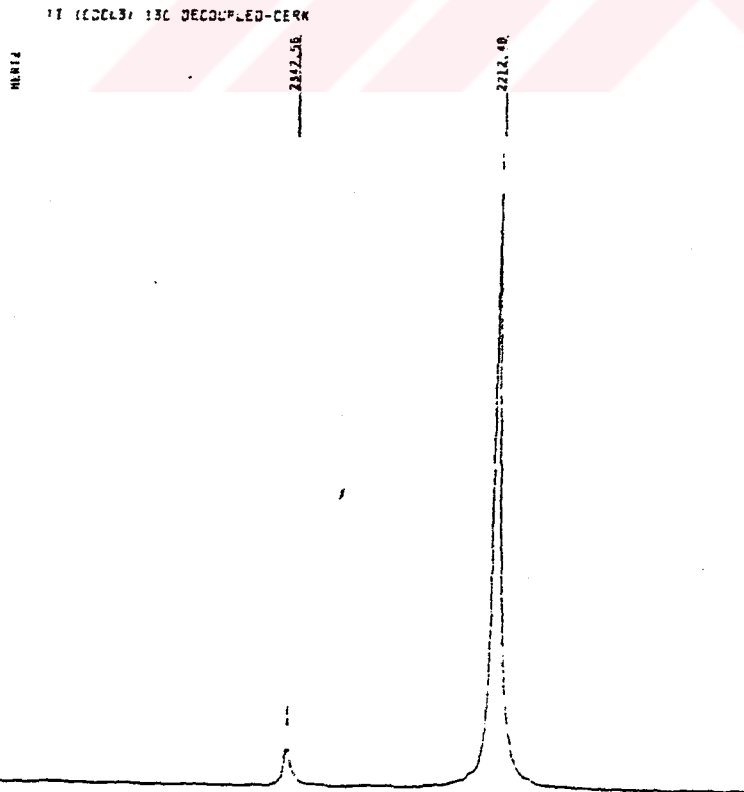
Şekil.4.3. Monobenzalpentaeeritritol (II) ve Dibenzal-pentaeeritritol (III) bileşiklerinin IR spektrumları.



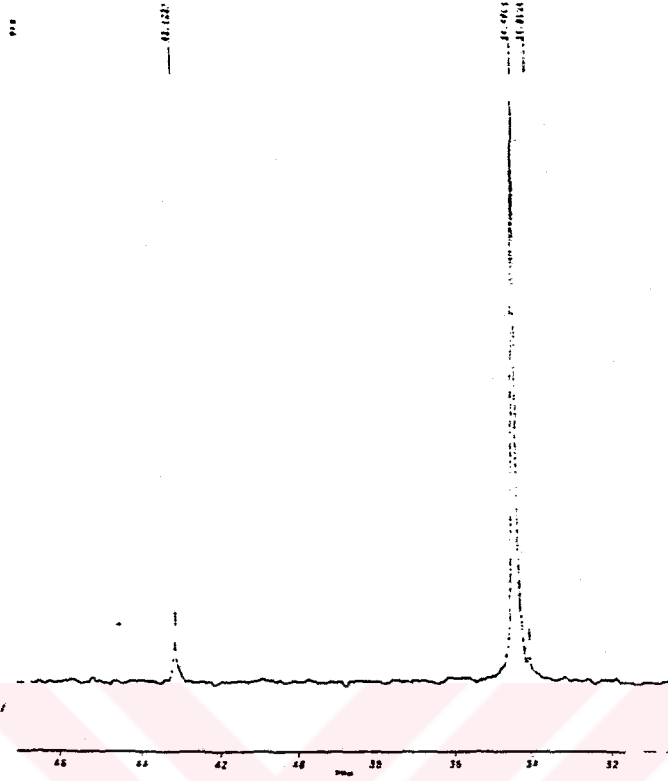
Şekil.4.4. Pentaeritritiltetraklorür (IVa) bileşiğinin IR spektrumu.



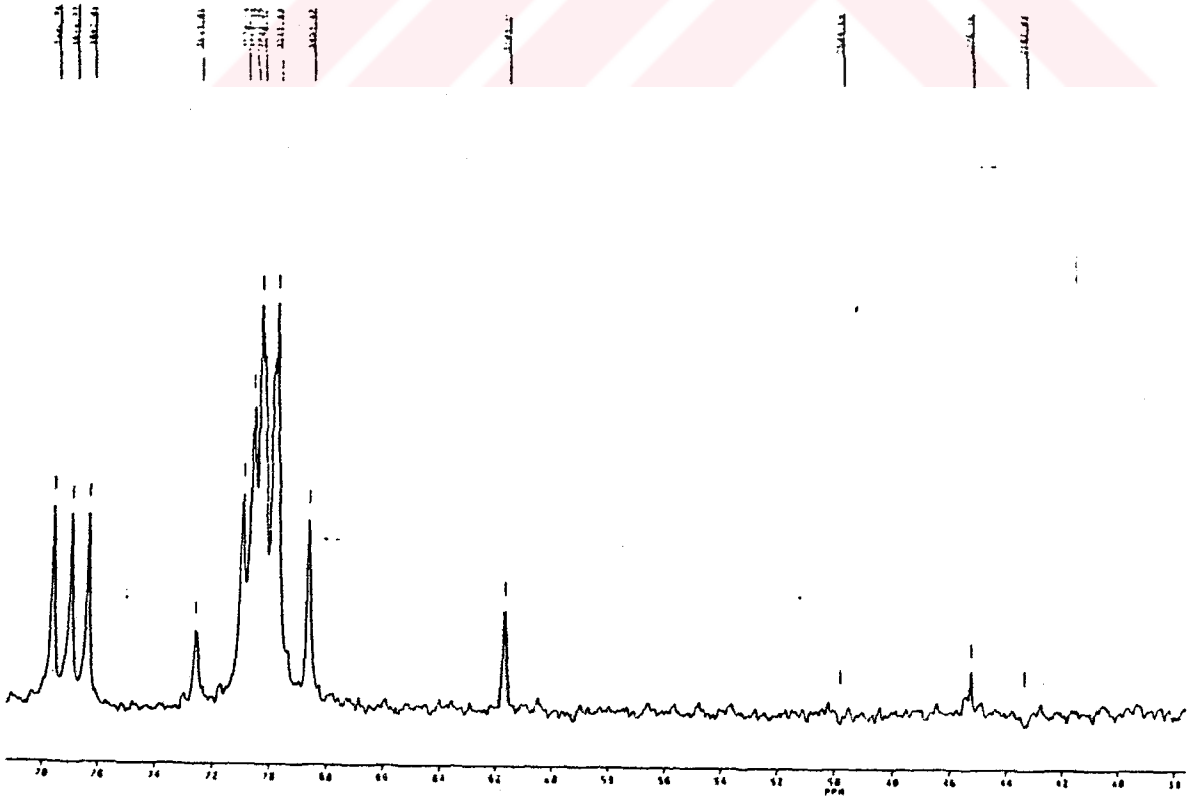
Şekil.4.5. Pentaeritritiltetrabromür (IVb) bileşiğinin IR spektrumu.



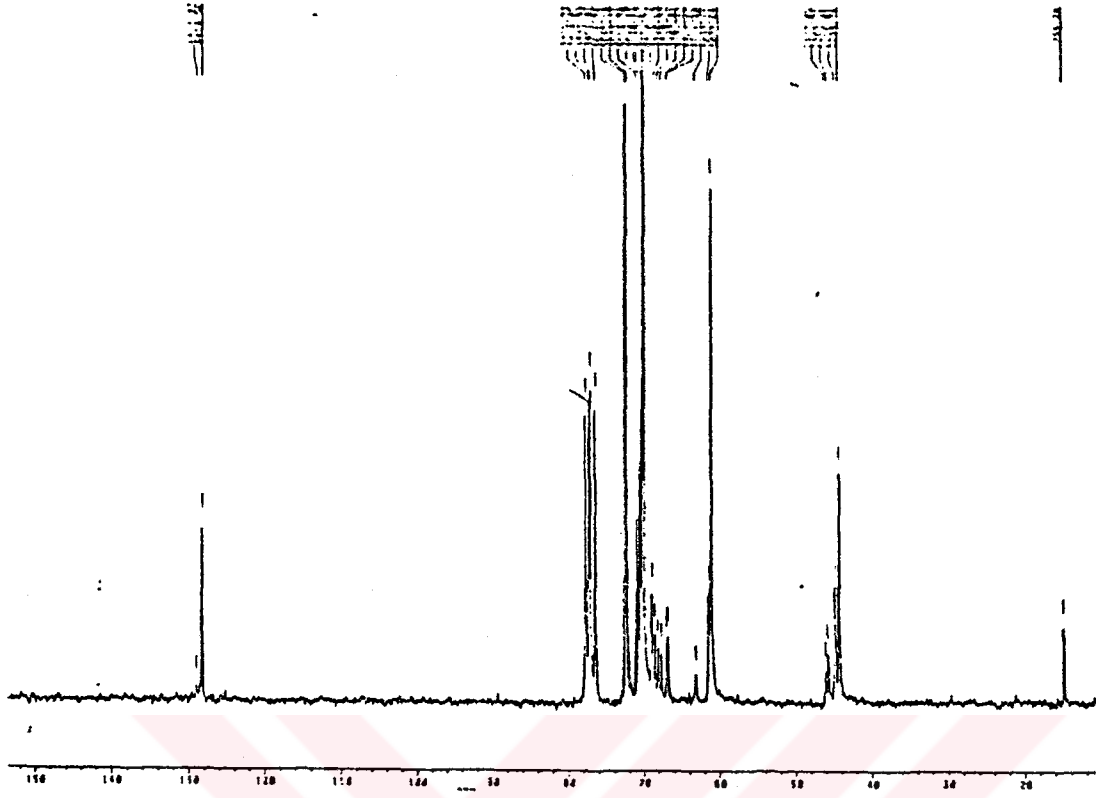
Şekil.4.6. Pentaeritritiltetraklorür (IVa) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrası.



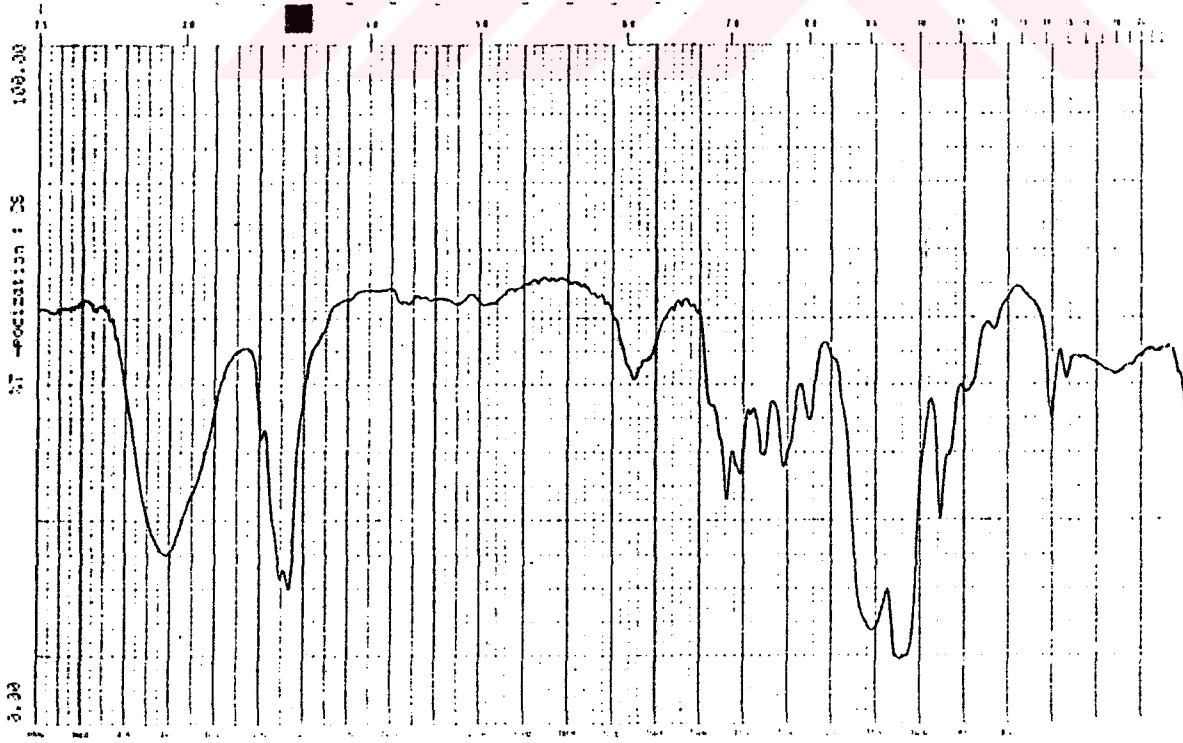
Şekil.4.7. Pentaeritritiltetrabromür (IVb) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrası.



Şekil.4.8. 2,5,8,11,15,18,21,24-Oktaoksaspiro(12.12)pentakosan (Vb) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrası (ham ürün).



Şekil.4.9. Pentaeritritiltetraklorür bileşiğinden oluşan reaksiyon ürünlerinin ^{13}C -NMR spektrası.



Şekil.4.10. 2,5,8,11,15,18,21,24-OktaoksaSpiro(12.12)-pentakosan bileşiğinin (Vb) IR spektrumu.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, spiro grubu taşıyan makrohalkalı eter sentezleri için yeni bir yöntem üzerinde durulmuştur. Oldukça az tanınan bu tür makro halkalı eterler son derece etkin katyon bağlama özellikleri taşımaktadırlar. Ancak, sentezlerinde bir çok az bilinen nokta olduğu açıkça gözlenmiştir. Örneğin, sentezlerde halka kapanması en az bir kaç gün sürmektedir. Çalışmamız özelliklerle ortamdaki bazın dışında çözücü, sıcaklık ve dihalojenin türü üzerinde olmuştur. THF, dioksan, DMF ve DMSO gibi çok tanınmış polar çözücüler ile çalışılmıştır.

Pentaeritritiltetraklorür bu reaksiyonlarda bir karışımından oluşan reaksiyon ürünleri verirken pentaeritritiltetrabromür aynı süre sonunda istenilen sonuca ulaşmış ve 12,12'-Spirobi-(13-Crown-4) türü bileşiği vermiştir. Bu yöntemin ve varılan sonuçların benzer yapıdaki homologların sentezinde çok yararlı olacağı gerçeği çalışmamızın en olumlu sonucudur.

K A Y N A K L A R

[1] PEDERSEN, C.J. J. Org. Chem., 89, 1017-36 (1967).

[2] HIRAOKA, M. Crown Compounds: Their Characteristics and Applications, Elsevier, Amsterdam (1982).

GOKEL, G.W. and KORZENIOWSKI, S.H. 'Macrocyclic Polyether Syntheses', Vol.13 in Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, K.Hafner [Ed.] Springer-Verlag, Berlin (1982).

[3] TIMKO, J.M. and CRAM, D.J. J. Amer. Chem. Soc., 96, 7159-60 (1974).

REINHOUTH, D.N. and GRAY, R.T. Tetrahedron Lett., 25, 2105-08 (1975).

[4] NEWKOME, G.R., SAUER, J.D., ROPER, J.M. and HAGER, D. J. Chem. Rev., 77, 513-97 (1977).

[5] GREEN, R.N. Tetrahedron Lett., 1793-96 (1972).

[6] BRIGHT, D. and TRUTER, M.R. Nature, 225, 176-77 (1970).

[7] BUSH, M.A. and TRUTER, M.R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 341-44 (1972).

[8] LAMB, J.D., IZATT, R.M., CHRISTENSEN, J.J. and EATOUGH, D. J. In Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Melson [Ed.], 145-217 Plenum Press, New York (1979).

- [9] IZATT, R.M., BRADSHAW, J.S., NEILSEN, S.A., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J. and SEN, D. Chem. Rev., 85, 271-339 (1985).
- [10] WONG, K.H., KONIZER, G. and SMID, J. J. Amer. Chem. Soc., 92, 666-70 (1970).
- [11] KRESPAN, C.G. J. Org. Chem., 39, 16, 2351-55 (1974).
- [12] KRESPAN, C.G. J. Org. Chem., 40, 1205-09 (1974).
- [13] WEBER, E. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 219-20 (1979).
- [14] WEBER, E. J. Org. Chem., 17, 3478-86 (1982).
- [15] CZUGLER, M. and WEBER, E. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 472-73 (1981).
- [16] Organic Syntheses, Vol.1, pp 425-27 (1961).
- [17] Organic Syntheses, Vol.2, pp 679-80 (1943).
- [18] MOORADIAN, A. and CLOKE, J.B. J. Amer. Chem. Soc. 67, 942-44 (1945).

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Balıkesir'in Edremit ilçesinde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Adana'da tamamladı. Elazığ Lisesinden 1985 yılında mezun oldu. 1985 yılında öğrenimine başladığı Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1989 yılında mezun oldu. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans programına başladı. Halen aynı Üniversitede araştırma görevlisi olarak görev yapmakta olup, İ T Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimini tamamlamak üzeredir.