

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SALİSİL AMİD VE SALİSİLİK ASİT İÇEREN
PODAND VE CROWN ETERLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Ayhan BEKTAŞ**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

ŞUBAT 2006

**SALİSİL AMİD VE SALİSİLİK ASİT İÇEREN
PODAND VE CROWN ETERLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Ayhan BEKTAŞ
509031202**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Aralık 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Şubat 2006**

Tez Danışmanı : Y. Doç. Dr. Gönül YAPAR
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Şeniz KABAN (Y.T.Ü.)
Prof. Dr.Turan ÖZTÜRK (İ.T.Ü.)

ŞUBAT 2006

ÖNSÖZ

Çalışma, tez danışmanım Y. Doç. Dr. Gönül YAPAR tarafından desteklenmiş olup aynı konuda kendisi tarafından üniversitemiz bünyesinde yürütülen çalışmalar arasında yer almaktadır. Önceki tez danışmanım ve bu çalışmayı bana öneren Prof.Dr. Çakıl ERK'e saygıyla ve sevgiyle anarken eşi Hikmet ERK'e, çok büyük desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Cüneyt ÜNLÜ'ye, Ramazan KATIRCI'ya ve İbrahim ÖZÇEŞMECİ'ye tezimin düzenlenmesinde çok büyük desteğini gördüğüm ve tezimin yazılımında yardımcı olan, beni manen destekleyen büyüklerime ve aileme teşekkür ederim.

ŞUBAT, 2006

Ayhan BEKTAŞ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ŞEMA LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve çalışmanın amacı	1
2. MAKRO HALKALI ETERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tarihçesi	3
2.2. Adlandırma	6
2.3. Fiziksel özellikleri	8
2.4. Kimyasal özellikleri	9
2.5. Crown eterlerin kompleksleşme özellikleri	9
2.6. Katyonun seçiciliğini ve kompleksin kararlılığını etkileyen parametreler	12
2.6.1. Katyonun relatif büyüklüğü ve ligand boşluğu	12
2.6.2. Katyonun tipi ve yükü	14
2.6.2.1. Alkali ve toprak alkali katyonlar	14
2.6.3. Donör atomunun tipi	14
2.6.4. Donör atomlarının sayısı	15
2.6.5. Makrosiklik halkada aromatik türevler	15
2.6.6. Çözünürün kararlılığı ve seçiciliğe etkisi	16
2.7. Crown eterlerin kullanım alanları	16
2.7.1. Çözünürlük ve kompleks oluşumu	16
2.7.2. Ekstraksiyon ile katyon bağlama	17
2.7.3. Katyon deaktivasyonu	17
2.7.4. Anyon aktivasyonu faz-transfer katalizörü	18
2.7.5. Sensör ve kontrolör	19
2.7.6. İyon-membran dengeleme araçları	20
2.7.7. Diğer bazı uygulamalar	20
3. CROWN ETER SENTEZİ	22
3.1. Direkt makro halka Sentezi	22
3.2. Metal-iyon template sentezi	23

3.3. Crown eter sentezlerinde genel yöntemler	25
4. DENEYSEL BÖLÜM	28
4.1. Kullanılan analitik cihazlar ve kimyasal maddeler	28
4.2. Organik sentezler	28
4.2.1. 1,2-bis(<i>o</i> -amidofenoksi)etan (3a)	28
4.2.2. 1,5-bis(<i>o</i> -amidofenoksi)-3-oksapentan (3b)	29
4.2.3. 2,3;10,11-Dibenzo-1,5,8,12-tetraoksa-4,9-dioksosiklobutadesin (Dibenzo-14-crown-4) (5a)	30
4.2.4. 2,4;13,14-Dibenzo-1,5,8,11,15,18-hekzaoksa-4,12-diokso- sikloeikosin (Dibenzo-20-crown-6) (5b)	30
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
KAYNAKLAR	34
EKLER	40
ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMALAR

DMF	: Dimetilformamid
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
UV	: Ultraviyole
%	: Yüzde
g	: Gram
e.n.	: Erime Noktası
IR	: İnfrared
¹H NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
<i>o</i>-	: Orto
<i>m</i>-	: Meta
<i>t</i>-	: Tersiyer
HPLC	: High performance liquid chromathography
DMSO	:Dimetilsülfoksit

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Crown, kriptand ve bunların benzerlerinin adlandırılması.....	8
Tablo 2.2. Polieter halka genişliği ve katyonik çap.....	10
Tablo 4.1. 3a-5b bileşiklerinin yapısal verileri.....	31

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Lütringhaus'un elde ettiği makro halkaların genel görünüşü...	3
Şekil 2.2 : Klasik crown eter adlandırma sistemi.....	7
Şekil 2.3 : Dibenzo-18-crown-6'nın RbNCS ile yaptığı kompleksin x-ışın yapısı.....	10
Şekil 2.4 : Sandviç tip crown komplekslerinin genel yapısı.....	11
Şekil 2.5 : Benzo-15-crown-5'in potasyum kompleksinin bis-ligand yapısı.....	11
Şekil 2.6 : Dibenzo-30-crown-10'un potasyum ile katyonik kompleksinin x-ışını yapısı.....	12
Şekil 2.7 : 18-crown-6'nın seçiciliği: 18-crown 6'nın suda metal katyonları ile reaksiyonuna ait log K değerleri, katyon çapının 8-crown-6'ya oranı.....	13
Şekil A.1 : 1a bileşiğine ait IR spektrumu.....	41
Şekil A.2 : 1a bileşiğine ait NMR spektrumu.....	42
Şekil A.3 : 4a bileşiğine ait IR spektrumu.....	43
Şekil A.4 : 4a bileşiğine ait NMR spektrumu.....	44
Şekil A.5 : 3a bileşiğine ait IR spektrumu.....	45
Şekil A.6 : 3a bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	46
Şekil A.7 : 3b bileşiğine ait IR spektrumu.....	47
Şekil A.8 : 3b bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	48
Şekil A.9 : 5a bileşiğine ait IR spektrumu.....	49
Şekil A.10 : 5a bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	50
Şekil A.11 : 5b bileşiğine ait IR spektrumu.....	51
Şekil A.12 : 5b bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	52

ŞEMA LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şema 2.1	(3)'ün katekol ve dihidropiran ile sentezi. (1) kısmen korunmuş katekoldür.....	5
Şema 4.1	Yeni asiklik bileşikler bis[2-(1-amido)fenoksi]etilen glikol podandların sentezi.....	28
Şema 4.2	Yeni dibenzo[3n+2]crown-n crown eterlerin sentez.....	29

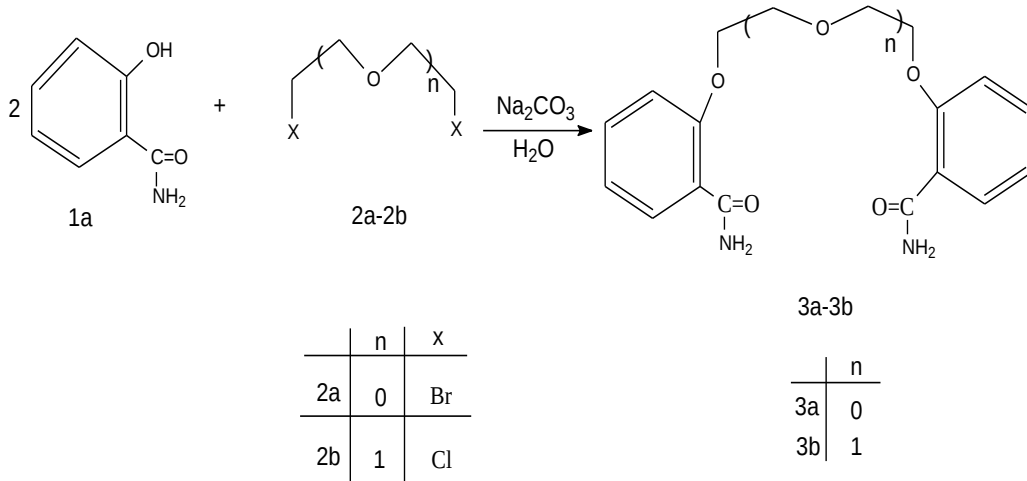
SEMBOL LİSTESİ

°C	: Derece Santigrat
δ	: Delta
v	: Nu

SALİSİL AMİD VE SALİSİLİK ASİT İÇEREN PODAND VE CROWN ETERLERİN SENTEZİ

ÖZET

Charles J. Pedersen crown eterleri sentez etmeyi başaran ilk kimyacıdır. Katekol ve 1,5-dikloro-3-oksapentanın sodyum hidroksitle n-butanol içinde reaksiyonu ile dibenzo-18-crown-6'yı elde etmiştir. Dibenzo[3n]crown-n makro halkalı eterler olarak bilinen bu bileşiklerin sentezi organik kimya alanında önemli bir dönüm noktasıdır. Pedersen'in ilk sentezinden beri başlıca 1,2-dihidroksibenzen türevlerinden Williamson eter sentezi ile elde edilmişlerdir. Farklı oranda makro halka-kasyon kompleksleri oluşturdıkları bilinmektedir.

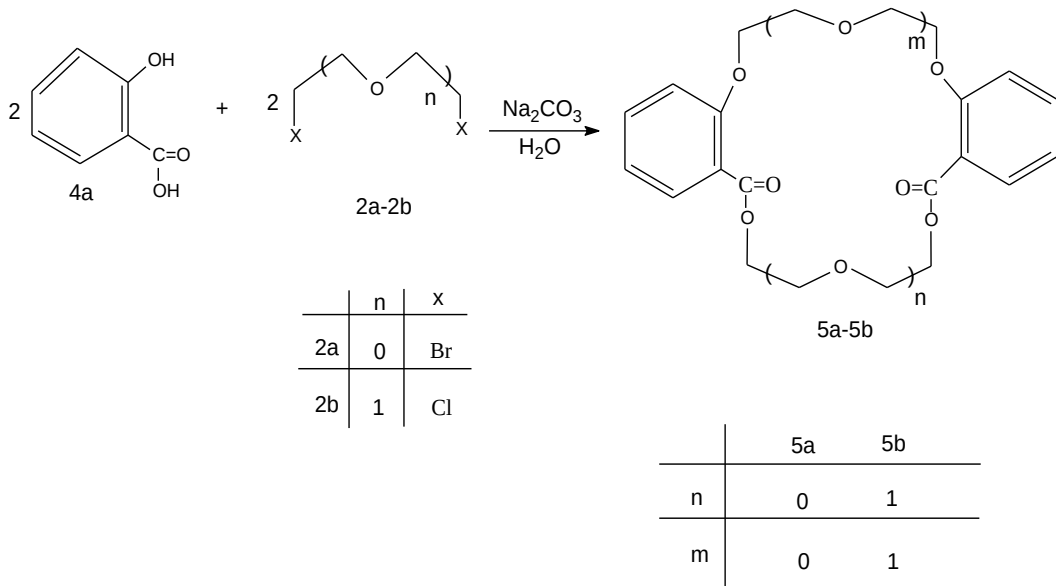


Şema 1. Yeni asiklik bileşikler bis[2-(1-amido)fenoksi]etilen glikol podandların sentezi

Mevcut çalışmanın ilk bölümünde, iyi bir verimle (su)/(Na₂CO₃) varlığında salisilamid ve polietilen glikol dihalojenürlerin reaksiyonuyla salisil amid sonlu etilen glikol türevleri sentezlenmiştir.

Salisil amidden başlayarak, literatürde bulunmayan 1,2- yerinden süstitüe bis[2-(1-amido)naftiloksi]etilen glikol podandların sentezi alkali karbonatlar varlığında su içinde polietilen glikol dihalojenürlerle gerçekleştirildi (Şema 1).

Çalışmamızın ikinci bölümünde, salisilik asit, alkali karbonatlar ve su varlığında 95-100°C'de, farklı tipte dibenzo crown eterler oluşturmak için polietilen glikol dihalojenürlerle reaksiyona sokularak değişik boyutlarda dibenzo[3n+2]crown-n (n=4,5) makro halkalı eterlerin sentezi gerçekleştirildi (Şema 2).



Şema 2. Yeni dibenzo[3n+2]crown-n crown eterlerin sentezi

Çalışmamızda, aynı zamanda salisilik asit uç grubu taşıyan yeni podand tipi bileşiklerin de sentezi denendi, ancak istenen ürünler elde edilemedi.

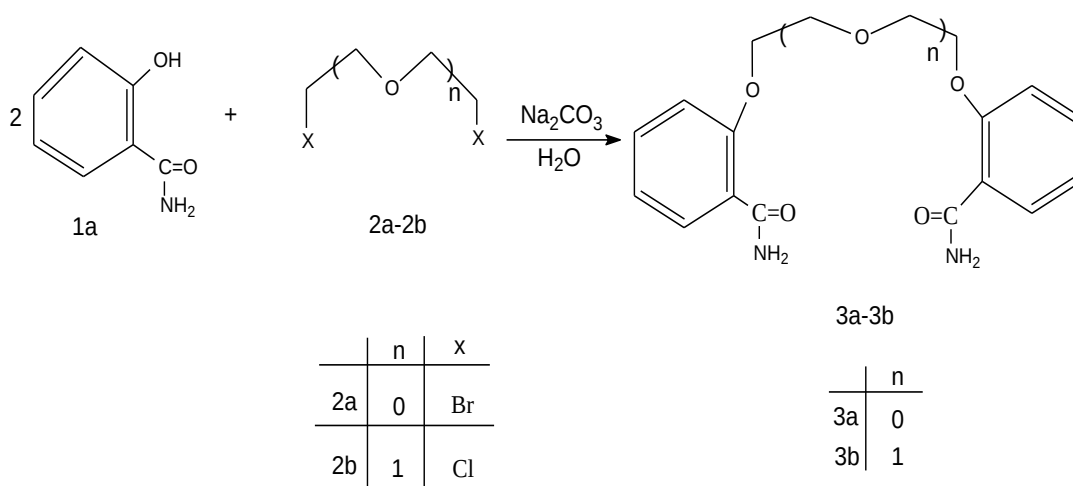
Farklı çözücüler kullanılarak kristallendirme ile saflaştırılan ürünler, IR spektroskopik metod ve ^1H nükleer manyetik rezonans (^1H NMR) ile analiz edilmiştir.

THE SYNTHESIS OF PODAND AND CROWN ETHERS CONTAINING SALICYLAMIDE AND SALICYLIC ACID

SUMMARY

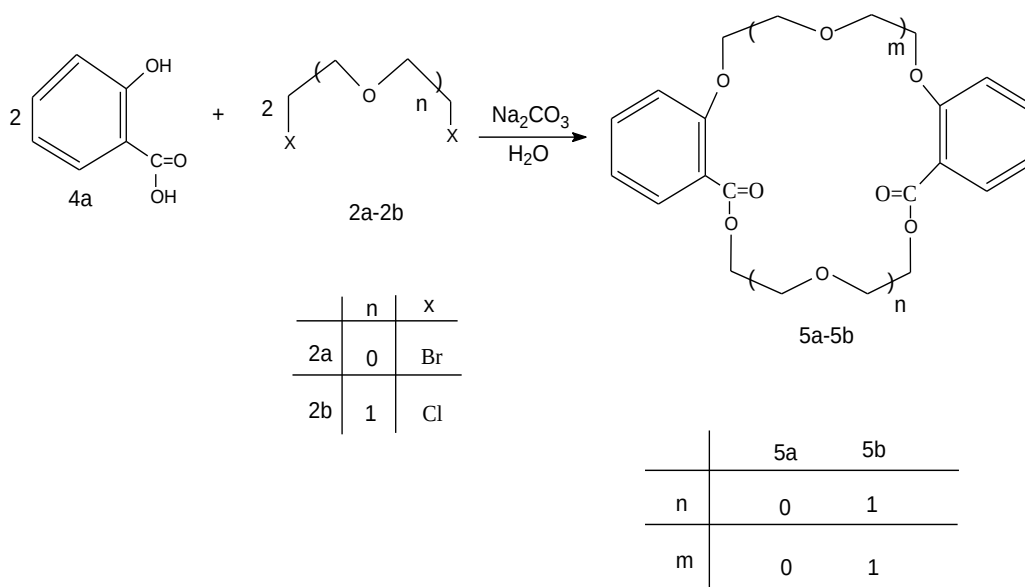
Charles J. Pedersen was the first chemist who managed to prepare crown compounds. He obtained dibenzo-18-crown-6 by the reaction of catechol and 1,5-dichloro-3-oxapentane with sodium hydroxide and n-butanol. The synthesis of this type of compounds that are known dibenzo[3n]crown-n is an important turning point in the history of organic chemistry. 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 complexes.

In the first part of the present work, by reaction of salicylamide with polyethylene glycol dihalides in the presence of (water)/(Na₂CO₃), bis(o-amidolphenoxy)ethylene glycol derivatives with salicylamide ended were synthesized with the good yield. Starting from salicylamide, the synthesis of bis[2-(1-amido)phenoxy]ethylene glycol podands substituted in 1,2-positions not existing in the literature was carried out in the water with the polyethylene glycol dihalides in the presence of alkali carbonates [Scheme 1].



Scheme 1. The synthesis of novel acyclic compounds bis[2-(1-amido)phenoxy]ethylene glycol podands.

In the second part of our work, salicylic acid was condensed with polyethylene glycol dihalides in the presence of alkali carbonates and water at 95-100 °C to form dibenzo[3n+2]crown-n (n=4,5) ethers [Scheme 2].



Scheme 2. The synthesis of novel benzo[3n+2]crown-n type crown compound.

We also tried to synthesis salicylic acid ended novel podand type of compounds in aqueous media, but desired products could not be obtained .

The reaction products were purified with crystallization in different solvent and analysed with spectroscopic methods of IR, ^1H 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].

Bu tür bileşikler doğal ve yapay kaynaklı olmak üzere iki ana gruba ayırabiliriz. İlk kez 1950 yıllarında ortaya çıkan doğal “Nigericin” sınıfı bileşikler gösterdikleri antibiyotik etki ile tanımlanmışlardır. Günümüzde bu tür bileşiklere bir çokları eklenmiştir. Örneğin “Valinomisin” olarak bilinen bileşik katyon taşıma ve seçicilik konusunda sodyum iyonuna oranla potasyum iyonunu 1000 kez daha sağlam bağlamaktadır.

Makro halkalı polieter, poliamin, polioeter 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. Hidrofobik dış çerçeveleri pek çok iyonik bileşikler organik ortamlarda çözmeleri mümkün olur [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 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].

Tez konumuzda sadece karbon oksijen zincirinden oluşan podand ve halkalı polieter esterlerin kimyasal sentezleri yer almaktadır. Çalışmanın amacı yeni podand ve dibenzo crown eter esterlerin sentezlenmesidir. Çalışmamızın ilk bölümünde salisilamid polietilenglikol dihalojenürler ile reaksiyona sokularak bis (o-amidofenoksi)etilen glikol podandları hazırlanmıştır. İkinci bölümde ise salisilik asitin alkali metal karbonatlar varlığında polietilen glikol dihalojenürler ile su içinde 95-100 °C'de reaksiyona sokularak iyi bir verimle dibenzo[3n+2]crown-n eterler ele geçmiştir. Ayrıca salisilik asit ve polietilen glikol dihalojenürlerin alkali metal karbonatlar varlığında su ve DMF içinde kondenzasyonu denenmiştir..

Çalışma daha önce yapılan çalışmalara katkı sağlamak için planlanmıştır ve konuları daha ileri götürmektedir [8-11]. Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı yapacağı düşünülmektedir.

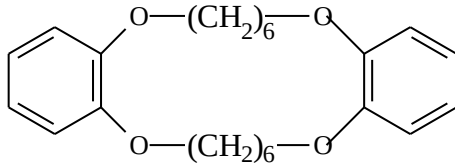
Yapılan bu çalışmalarda sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapısı Infrared spektrometresi ve Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi gibi en uygun sağlıklı yöntemlerle incelenmiştir.

2. MAKRO HALKALI ETERLERİN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Tarihçesi

Siklikpolieterler konusunda yapılan literatür çalışması polieter halkasında dört veya daha fazla oksijen atomu içeren bir kaç tane referansın varlığını ortaya koymuştur. Özellikle hem 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.

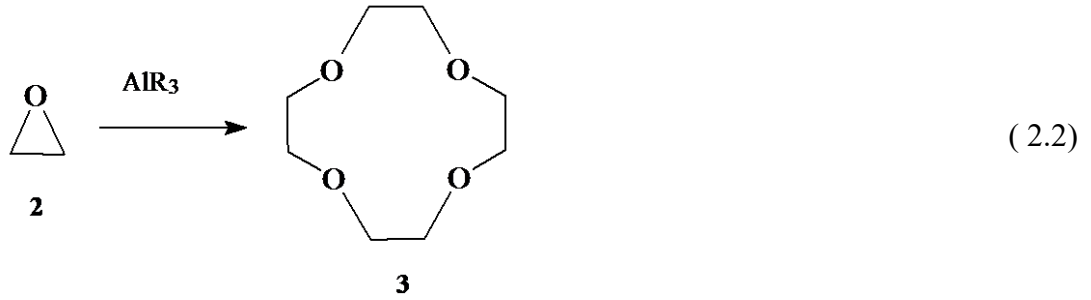
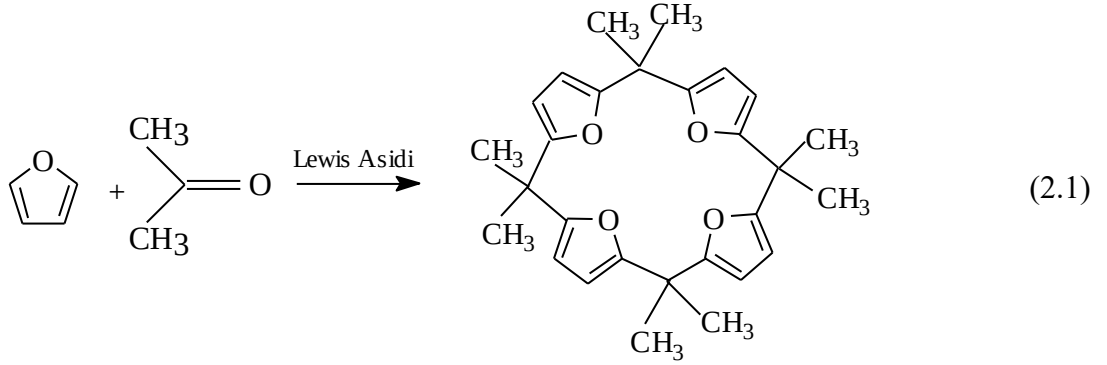
Lüttringhaus halka yapabilen molekülleri sentezlemeye karşı çok ilgiliydi. En azından ilginç ve müstesna özelliklere sahip halka oluşturan bileşikler sentez etmeyi umuyordu. Çalışmaları için seçtiği bileşiklerden birisi rezorsinol molokülüydü (1,3-dihidroksibenzen). Bu molekülü süstitüe diol türevleri ile reaksiyona soktu. Sonuç olarak şekil 2.1'de gösterilen tipe uygun bir kaç yapı izole etti [12]. Buna ilaveten katekol (1,2-dihidroksibenzen) ile de benzer yapılar elde etmiştir [13]



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 [14], 1,5 ve 2,6- dihidroksi naftalen [15], bunların yanında 4,4'-dihidroksi difenilmetan ve 4,4'- dihidroksidifenil eterden siklik polieterler sentezlemiştir [16]. Adams ve Whithill 1941 yılında hidrokinondan siklik polieter yapmıştır [17].

Ackman, Brown, 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 [18].



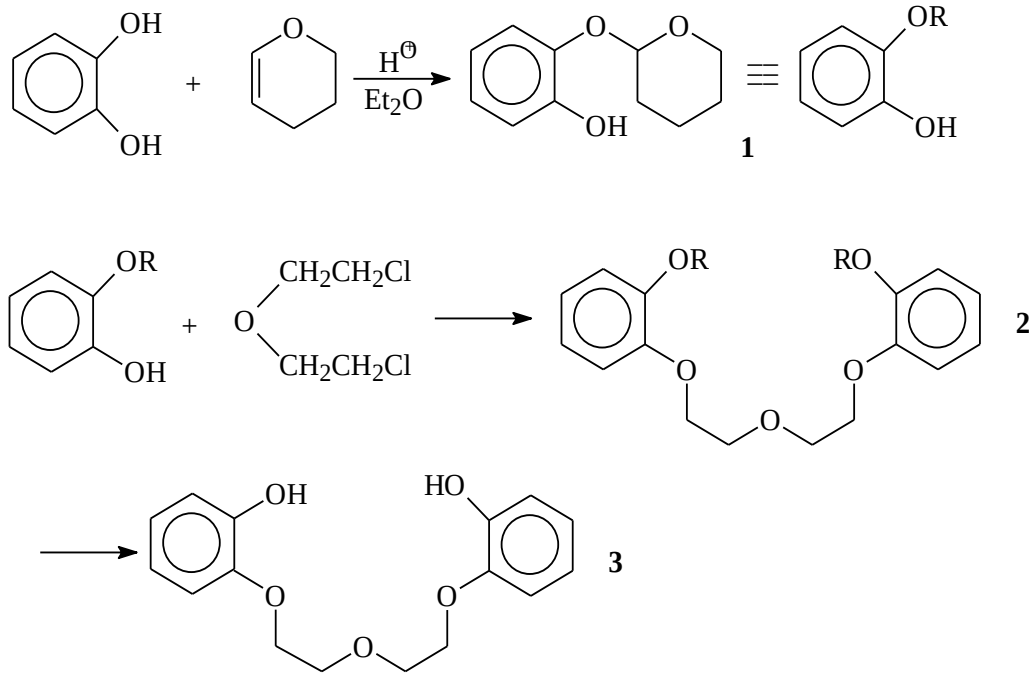
1950 ‘lerin ortasında Stewart, Waddan ve Borrows etilen oksitin siklo oligomerizasyonu için buldukları yöntemin patentini almışlardır (Denklem 2.2). Oksiranın alkil aliminyum çinko ve magnezyum bileşikleriyle muamelesi dioksan ve diğer halkalı bileşikler meydana getirmiştir. Makro halkalı oligomerler 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 [18].

Down, Lewis, Moor ve Wilkonson propilen oksitin siklik tetramerlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmacılar, birkaç tane açık zincirli polieter gibi, propilen

oksidin 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 [19].

Pedersen'e kadar yapılan çalışmaların hiçbirisinde siklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali elementlerin tuzları ile kararlı bileşikler verdiği bildirilmemiştir. Crown eterlerin bu yeteneğini ilk farkedenden Pedersen olmuştur. Gerçekten Pedersen, bu ihtimali ilk crown eterini sentezlemeden önce bile farketmiştir.

.1960'da koordinasyon kimyasıyla ilgili çalışmalarında, 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 yukarda 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 yapılan analizler sonucunda elde ettiği bu maddenin aromatik crown bileşiklerinin ilki ve çok çeşitli yeteneklere sahip 18 üyeli bir halka olan dibenzo-18-crown-6 olduğunu anlamıştır [20].

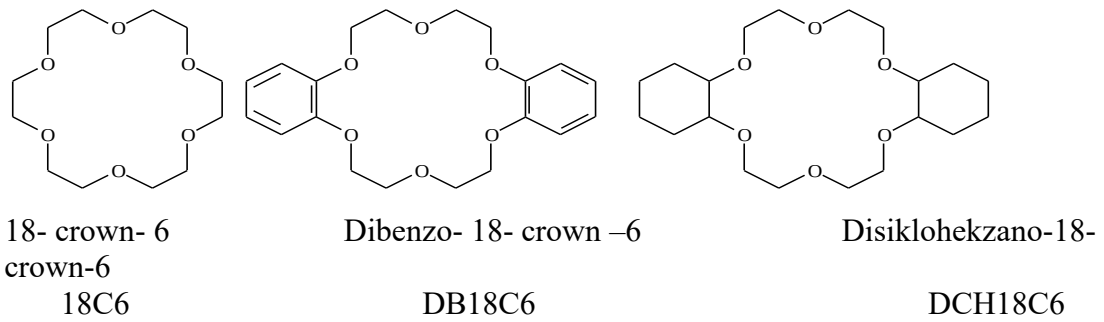
2.2. Adlandırma

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 polieterlerede 'CROWN' bileşikleri denilmiştir. Kısaltılmış adlar bu görüş temel alınarak türetilmiştir [1, 20, 21].

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 simetriktir, aksi halde 'asym' 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,-hekzaoksatisiklo [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. Bunlar aynı zamanda bulunan ilk crown eterler arasındadır [28].



Şekil 2.2. Klasik crown eter adlandırma sistemi

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. 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-kriptad adlandırması yaygın olarak kullanılmaktadır. Genişletilmiş kurallar podand, sfirand, kavirand ve karserandlar içinde 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 moloküler türlerin tartışılmasında kullanmak için uygun bir kelimedir.

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 [18].

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	Laryat 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. 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, 20, 21]. 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, 20, 21] ve hatta su da bile farkedilir derecede çözünürlük gösterir [21].

Makro halkalı polieterler termal kararlılık gösterir. Örneğin; dibenzo-18-crown-6 380 °C'de destillenebilir, fakat yüksek sıcaklıklarda hava oksijeninden korunması gerekir [21]. Doymuş olanlar da termal kararlılık gösterir. Ancak bunların da aromatik olanlar gibi yüksek sıcaklıkta hava oksijeninden korunması gerekir [20].

Doymuş makro halkalı polieterlerin 220 nm'nin üzerinde absorpsiyonu yoktur [1, 21]. Aromatik olanların ise metanolde 275 nm civarında maksimum absorpsiyonları vardır. Bu değer katekol ve eterleri için maksimum absorpsiyon değeridir [1, 20, 21].

Yaklaşık 1100 cm⁻¹ deki eterler için karakteristik IR bandı doymuş makro halkalı eterlerde de görülür, aromatik olanlarda ise buna ilaveten 1230 cm⁻¹'de bir band görülür (aromatik-alifatik eter) [21].

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, 20, 21]. 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 [23].

2.4. Kimyasal Özellikleri

Makro halkalı polieterler, eterlere özgü özellikleri gösterirler. Aromatik crown eterler aromatik bileşiklere has elektrofilik reaksiyonları verirler. Dibenzo-18-crown-6 konsantre sülfirik asit tarafından sülfalanır [1]. Aromatik crown bileşikleri anisol veya veratrol gibi halojenlenebilir, nitrolonabilir [21] veya asidik ortamda *p*-formaldehit ile kondenzasyon ürünü olan polieter halkaları içeren formaldehit reçineleri elde edilebilir [20, 21]. 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 [24].

2.5. Crown Eterlerin Kompleksleşme Özellikler

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, 20, 21, 25, 26].

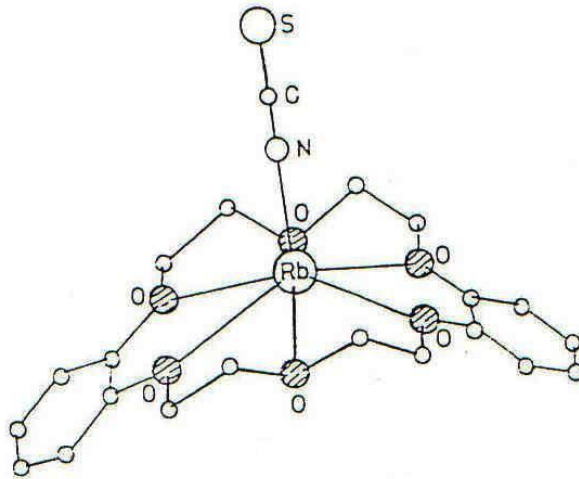
Kompleksleşme, halka üzerindeki oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile merkezi metal iyonları arasındaki elektrostatik iyon-dipol çekimi sonucu oluşur. Oluşan kompleksin kararlılığı ve oluşma stokiometrisi büyük ölçüde halka boşluğu ile metal iyonunun bağlı büyüklüğü ile orantılıdır [1]. Eğer metalin iyonik çapı halkaya tam uyacak büyüklükte ise 1:1 sitokiometrisine 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 [25]. Polieter boşluğu metale göre çok büyükse bunun sonucunda tamamlanmamış bir kompleksleşme olur ve 2:1 ve 1:1 metal-ligand kararlı

kompleksleri oluşur [18, 27]. Tablo 2.2 de bazı polieterlerin halka genişliği ve metal iyonlarının iyonik çapı verilmiştir.

Tablo 2.2. Polieter halka genişliği ve katyonik çap

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

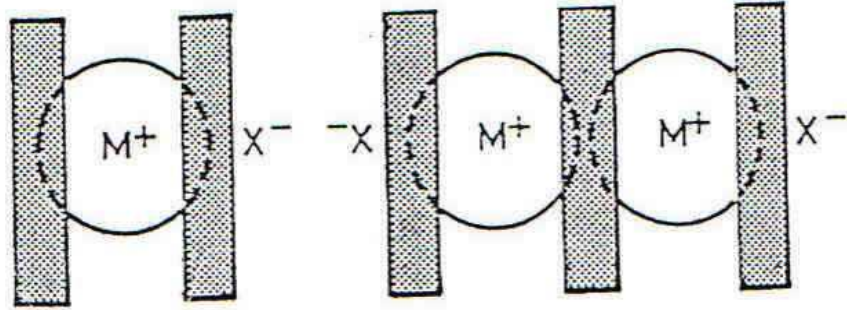
Benzo grubu içeren polieterlerin metallerle yaptığı komplekslere baktığımızda, bunların süstitüe olmayan anolaglarına eşit stokiometride metal: ligand kompleksleri oluşturturduğunu görürüz. 1:1 metal- ligand kompleksleşmesine örnek olarak dibenzo- 18-crown-6'nın RbNCS ile yaptığı kompleksi verebiliriz (Şekil 2.3).



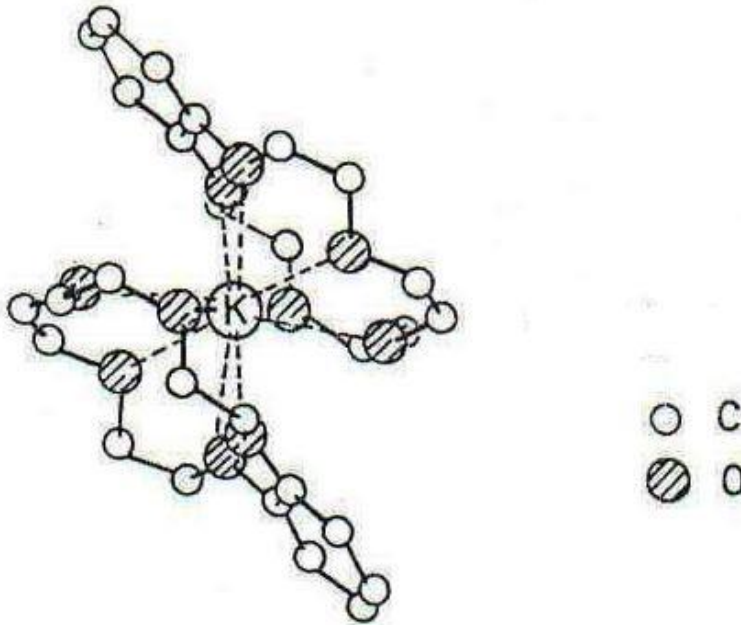
Şekil 2.3. Dibenzo-18-crown-6'nın RbNCS ile yaptığı kompleksin x-ışını yapısı.

Eğer katyon çapı, polieterin halka boşluğundan çok büyükse, 1:2 veya 2:3 stokiometrisine sahip sandviç tip kompleksler oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 2.4). 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,

öyleki iki ligand molekülünün on oksijen donorü pentagonal anti-prizmatik koordinasyon geometrisi temin eder (Şekil 2.5). Kompleks yapmış katyon ile I^- anyonu arasında bir etkileşme yoktur [28].



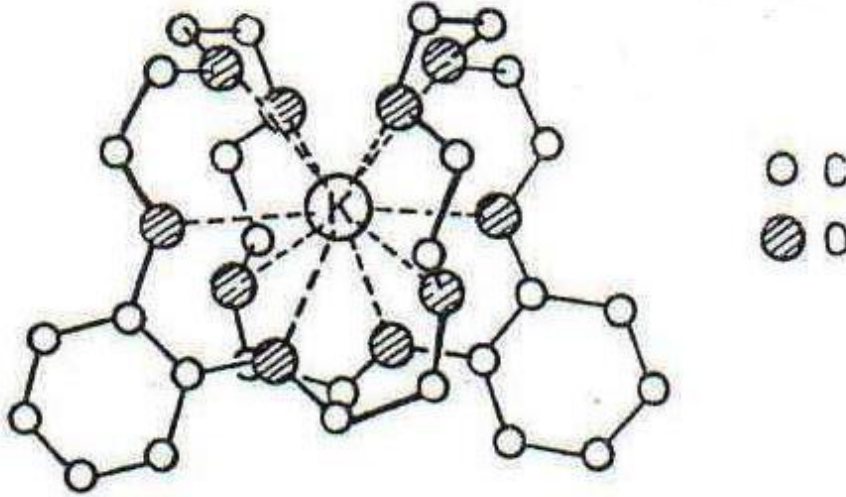
Şekil 2.4. Sandviç tip crown komplekslerinin genel yapısı



Şekil 2.5. 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 koodine olabilir. Sarılmış 1:1 metal ligand kompleksine örnek olarak dibenzo -30-crown-10'un KI ile yaptığı kompleksi verebiliriz (Şekil 2.6). Kompleksleşmede ligand düz değildir ve

K^+ iyonu çevresinde bükülür, öyle ki on oksijen donorünün tümü koordine olur, iyodid iyonu ise koordine olmadan kalır [29] . Aynı konformasyonel düzenlenme bu ligandın RbSCN [30] kompleksinde de gözlenmiştir.



Şekil 2.6. Dibenzo-30-crown-10'un potasyum ile katyonik kompleksinin x-ışını yapısı.

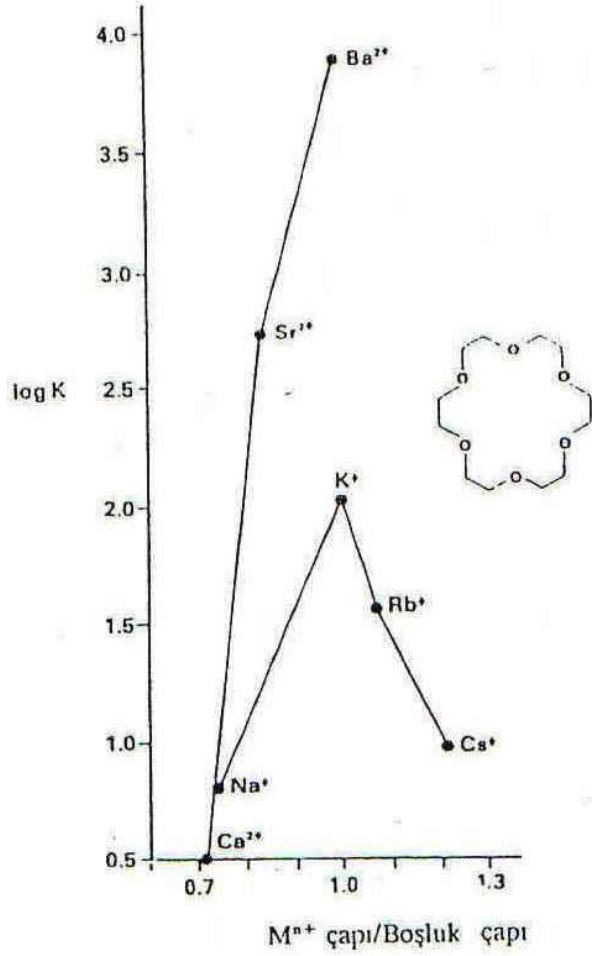
2.6. Katyonun Seçiciliğini ve Kompleksin Kararlılığını Etkileyen Parametreler

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 2-7'de 18-crown-6 için kararlılık sabitlerinin katyonun boşluk yapısına oranı ile değişimi verilmiştir [18, 28, 31-33].

Şekil 2.7'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 [34]. Dibenzo-27-crown-9 hariç daha büyük crown eterler takdirinde Na^+ iyonu diğer iyonlara göre daha az kuvvetli kompleksler yapar.



Şekil 2.7. 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

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 [31].

Makro halkaya katyonun bağlanmasını, 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 [31, 32].

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 dağılma eğilimi gösterirler. Koordinasyon sayısı ve geometrisindeki çeşitlilik bu yüzden mümkündür. Örneğin, 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 [31, 32].

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 sahiptirler. Küçük iyonlarda ise bu durumun tersi olur. Örneğin, 18-crown-6 Na^+ 'yı yaklaşık aynı büyüklükteki Ca^{2+} 'ya tercih eder [47,48]. Toprak alkali seçiciliğinden faydalanarak ve disikloheksano-18-crown-6 kullanılarak ^{40}Ca ve ^{44}Ca ayrılabilmiştir [31].

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, örneğin Ag^+ [35]. Oksijen yerine sülfür geçmesi ise daha büyük bir değişmeye neden olur [36]. 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 [31].

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 [31].

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 sübstituentlerden 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 [31, 32].

En büyük sübstituent 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 sübstituent etkisini en aza indirgeyebilirler [32].

Crown eterlerde benzo gruplarının yerine siklohekza gruplarının bağlanması kompleksin kararlılığı ve seçiciliği üzerine daha az etki eder. Bunun nedeni alifatik sübstituent içeren ligandın daha bükülebilir olması ve özelliğinin sübstituent içermeyen makro halkaya daha yakın olmasıdır [31, 32]. Dibenzo-18-crown-6'nın dinitro türevinin Na^+ için ilgisinin DMF'deki sübstituent içermeyen ligandla karşılaştırıldığında daha az olduğu gözlenmiştir. Bu $-NO_2$ 'nin elektron çekici karakterine bağlanabilir. Oksijen donörlerinin elektronları delokalize olur ve ilgi azalır. $-NH_2$ sübstitüenti ise kompleks kararlılığını daha az artırır [31, 32]. 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 [37].

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 [31, 32]. Metanoldeki reaksiyonların suya göre daha kararlı kompleksler verdiği bulunmuştur [35]. 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 [31, 38].

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. Örneğin 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 [39].

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 [40].

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. Örneğin, pikrat anyonu ilave avantaj olarak kolay analiz yapmak için 360 nm civarında bir absorpsiyona sahiptir. Bu sebeple, pikrat ekstraksiyonu relativ kompleksleşme gücünün kantitatif 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. Örneğin, su-diklormetan sisteminde sodyum pikratın disikloheksano-18-crown-6 tarafından dibenzo-18-crown-6'ya göre onaltı kat daha iyi ekstrakte edildiği görülmüştür [21].

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 [28].

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 [18].

Lityum alüminyum hidridin sikloheksanon ile THF çözeltisinde reaksiyonu incelenmiştir. Katyon koordine edici ligand yokluğunda indirgenme gerçekleşir ve hızla sikloheksanol meydana getirilir. Reaksiyon karışımına (Li^+ 'ya göre) stokiometrik miktarda [2.1.1] kriptand ilave edildiğinde hiç bir indirgenme gözlenmedi. Lityum alüminyum hidrid açıkça güçlü indirgeyici bir madde olmasına karşın, hidrid oluşumunun etkili olması için lityumun karbonile koordine olması gerekir [18].

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 (trietyl benzilamonyum iyonu gibi) alkali metal iyonunun yerine geçtiği zaman, Cannizzaro reaksiyonu tamamiyle önlenir [41].

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 ekstraktif 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 [41].

Sulu bakiyeden ekstrakte edilen asetat anyonu crown eter varlığında sikloheksenondaki brom ile yer değiştirir. Eğer sübstitüsyon yerine HBr 'ün eliminasyonu meydana gelseydi, sikloheksadienon oluşurdu ve hemen fenole dönüşürdü. Eliminasyonu teşvik eden güç daha büyük görünmesine rağmen sübstitüsyon meydana gelir [18]. 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 olduğu gözlenmiştir. Yüksek derecede aktive bromidler, örneğin 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-metilsikloheksanon, asetat ile asetonitril içinde sadece %10 2-metilsikloheksanon oluşumuyla %90 asetata dönüşür [41]. 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 [42].

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 [43].

Aprotik organik çözücüler kullanılarak çok sayıda aktif iyon yaratılabilir. Örneğin, KBr, KI, KOCH₃ bu amaçla kullanılabilir. KBr ve KI'ün disikloheksano-18-crown-6 kompleksinin aseton içindeki çözeltisinde, nükleofilik sübstitüsyon ve eliminasyon reaksiyonlarında aktivitesinin arttığı görülmüştür. Yine KOCH₃'in disikloheksano-18-crown-6 kompleksinin toluendeki çözeltisinde, metoksid iyonunun *o*-diklorbenzen ile sübstitüsyon 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 sübstitüsyona nadir bir örnektir [44].

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 [18, 45, 46].

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 [18].

2.7.6. İyon Membran Dengeleme Araçları

Makro halkalı polimerlerin 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 [47].

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 [18].

2.7.7. Diğer Bazı Uygulamalar

Faz transfer katalizi ve analitik uygulamalar için kullanılan hareketsiz polimer 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 [19].

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 formaldehit ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimer bir A yapısına sahiptir. Alkali metal iyonları arasında bu yapı seçici olarak K^+ ve Cs^+ 'u 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^- 'u, SO_4^{2-} 'ı Cl^- 'den ayırdığı kadar iyi ayırabilir. Bu ayırımlar, 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 [19].

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 [28].

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 arttırarak 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 çözeltisinde 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 tamamem seyreltme derecesine bağlı olduğu kondenzasyon reaksiyonları yapılmıştır [48]. Bu tip reaksiyonlarda istenen halka büyüklüğünden daha yüksek sayılı bir makro halka yan ürün olarak ele geçebilir. Genel olarak direkt kondenzasyon reaksiyonları aşağıdaki zorlukların birini veya hepsini içerebilir; bunlar, istenmeyen yan ürün oluşumu, yüksek miktarda çözücü kullanma gereksinimi ve değişken verimdir. Genellikle seyreltik ortamlarda kondenzasyon reaksiyonları ile yeni crown eterler elde etmek için çalışmalar yapılmıştır [49].

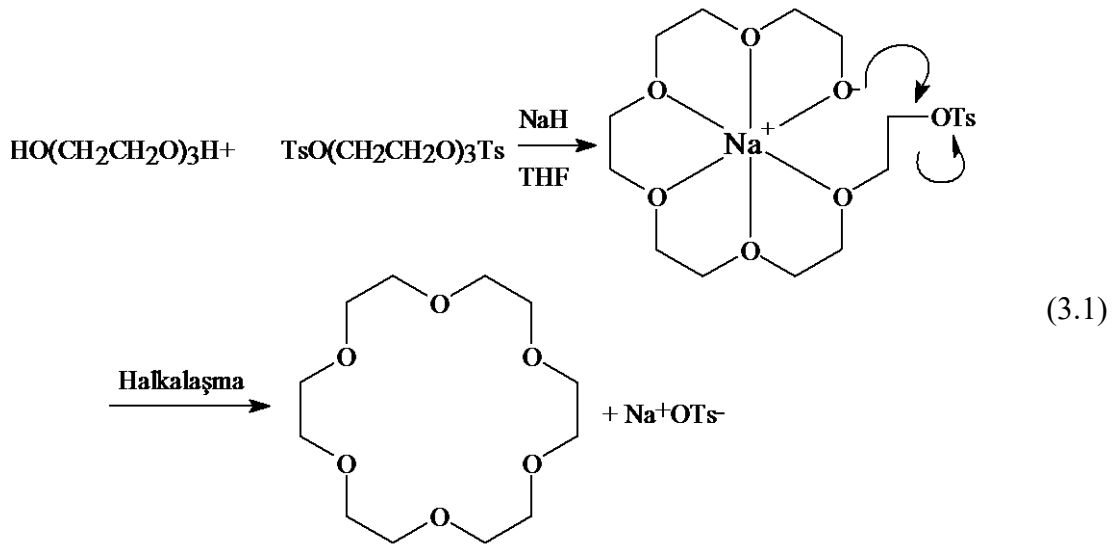
3.2. Metal – İyon Template Sentezi

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 [18].

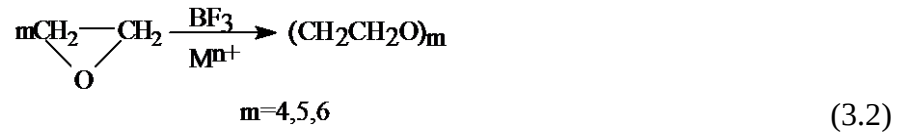
Denklem 3.1’de “template” etki olmadan yapılan reaksiyonda moleküller arası bağ oluşur ve bir ucunda alkoksit diğer ucunda ise tosilat gurubu taşıyan bir hekzaetilenoksi sisteminin oluşmasına yol açar. Sodyum katyonu oksijen atomlarına karşı bir afiniteye sahiptir ve onun etrafında organize olur. Böylece 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 [18].

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 kation, 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 [50]. Küçük makro halkalı sentezinde 12-crown-4 için lityum kasyonu, 15-crown-5 için ise sodyum kationunun verimi arttırdığı gösterilmiştir [51]. 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 [52-54]. Bu çalışmalardan da görüldüğü gibi ideal template-metal ilişkisi oluşması için halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduran iyon olarak uygun çapta kasyonlar 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 (Denklemler 3.2) [55].



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 [56].

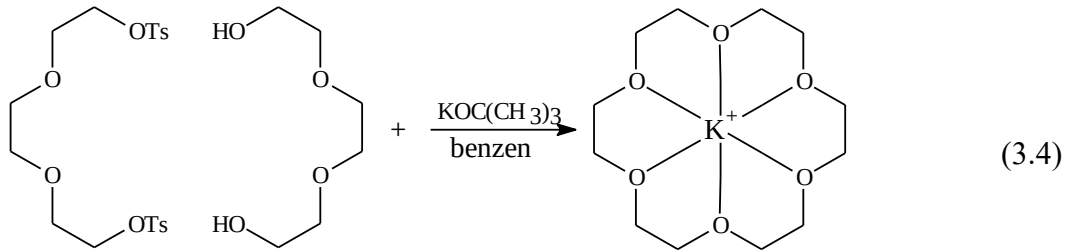
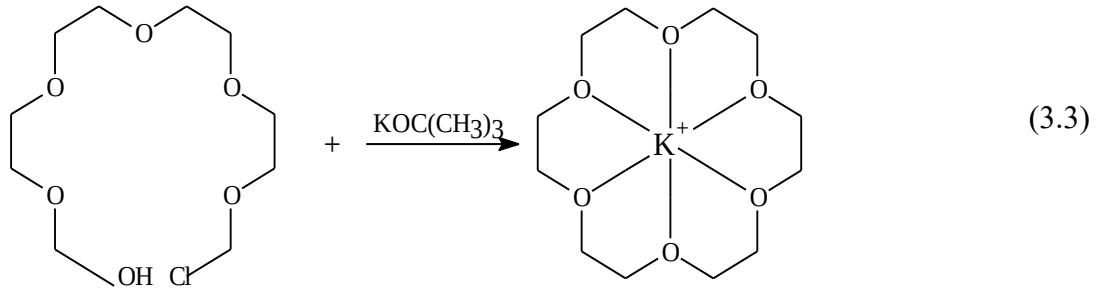
3.3. Crown Eter Sentezlerinde Genel Yöntemler

Crown eterler meydana gelirken karbon atomları halkalar üzerinde ard arda gelen eter oksijenlerine bağlanır. Yapısal özellik kısmen bu tür halkaların sentezleri için uygundur. Örneğin, 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]. Bunu üç yöntemle açıklayabiliriz.

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] (Denklem 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 [57].



Kullanılan bazın seçiminde halka büyüklüğü göz önüne alınır. Örn. Bu reaksiyon için K^+ uygundur ve potasyum tersiyer butilat gibi bir baz kullanılabilir [50].

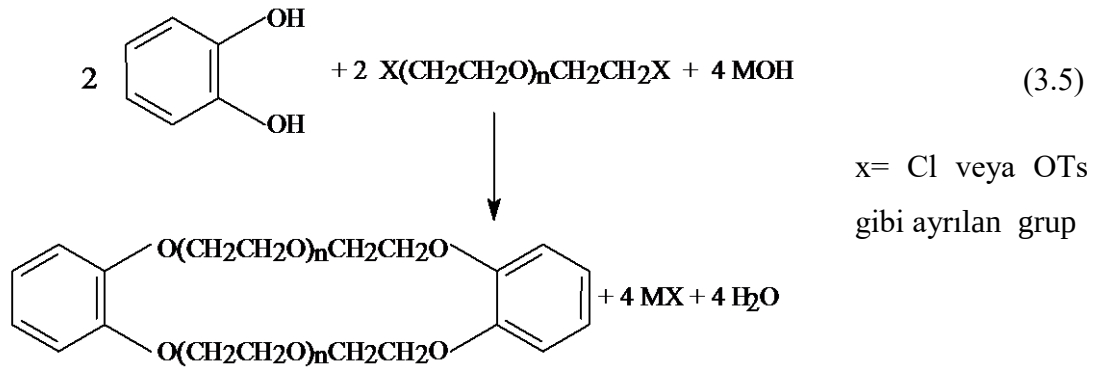
2) Aromatik crown polieterler genel olarak bis-fenolün bir diklorür ile kondenzasyonu ile elde edilmiştir [1, 27, 58]. Tipik bir reaksiyon aşağıda verilmiştir.

Ürün, “template” etki ile kondenzasyonu arttıran M^+ katyonunun cinsine bağlıdır. Örneğin, NaOH yerine KOH kullanılırsa, dibenzo-18-crown-6 ürünü büyük ölçüde artar [50].

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

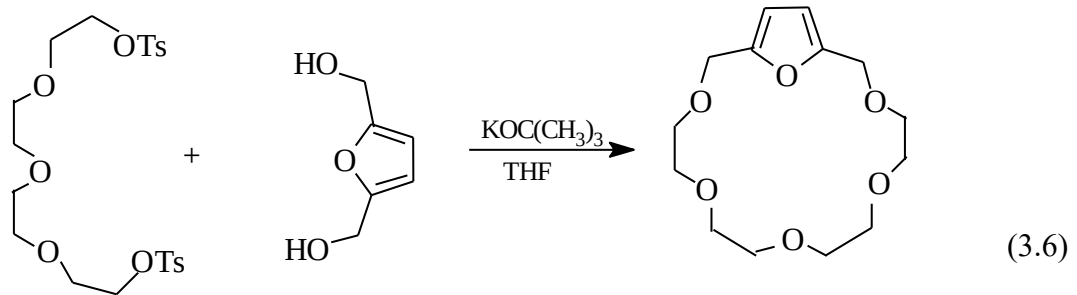
Pedersen’in çalışmasını takiben pek çok araştırmacı crown eter sentezini geliştirmek için çalışmalar yapmıştır. Örneğin, 18-crown-6 elde etmek için trietilen glikol, trietilen glikol diklorür ile %10 sulu THF içinde reaksiyona sokulmuştur. Ürün asetonitril ile kolayca kristal oluşturur. Yavaş ısıtma ve yüksek vakumla asetonitril buharlaştırılır ve saf 18-crown-6 ele geçer [59].

12-crown-4 ve 15-crown-5’in sentezi için sentetik metotlar geliştirilmiştir. [57, 60] Örneğin, 12-crown-4, etilen oksitin dietil eter çözeltisinde trietil aliminyumun katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir [60]. Dibenzo-18-crown-6 ve disikloheksano-18-crown-6’nın daha yüksek bir verimle elde edilebilmesi için sentetik metot geliştirilmiştir [61].



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 [36].

Alkil ya da klor gibi nötral süstitüent içeren aromatik makro halkalı polieterler, uygun süstitüentler bulunduran aromatik visinal dioller kullanılarak hazırlanabilir. Tabii ki burada süstitüentlerin kullanılan baz ve açık zincirli dihalo polietere karşı inert olması gerekir [21].



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 [62, 63].

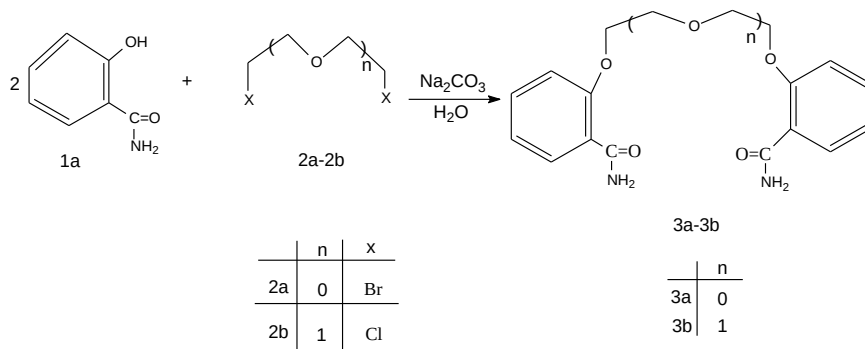
4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

IR spektrometresi, Perkin Elmer Spectrumone FT-IR ATR Spectrometer. ¹H NMR spektrumları 250 MHz BRUKER Model-AC 3000, İ.T.Ü. Laboratuvarlarında alınmıştır. 1a ve 4a bileşiklerinin ¹H NMR spektrumları *The Sadtler Handbook of proton NMR Spectra*'dan alınmıştır. Erime noktaları kalibre edilmemiştir.

Na₂CO₃ (J.T.Baker), Salisil amid (Alfa Aesar), Salisilik Asit (Merck), 1, 2-dibrometan (Fluka), 1, 5-dikloro-3-oksapentan (Fluka), Kloroform (teknik), HCl (teknik), Dietileter (Fluka).

4.2. Organik Sentezler



Şema 4.1. Yeni asiklik bileşikler bis[2-(1-amido)fenoksi]etilen glikol podandların sentezi.

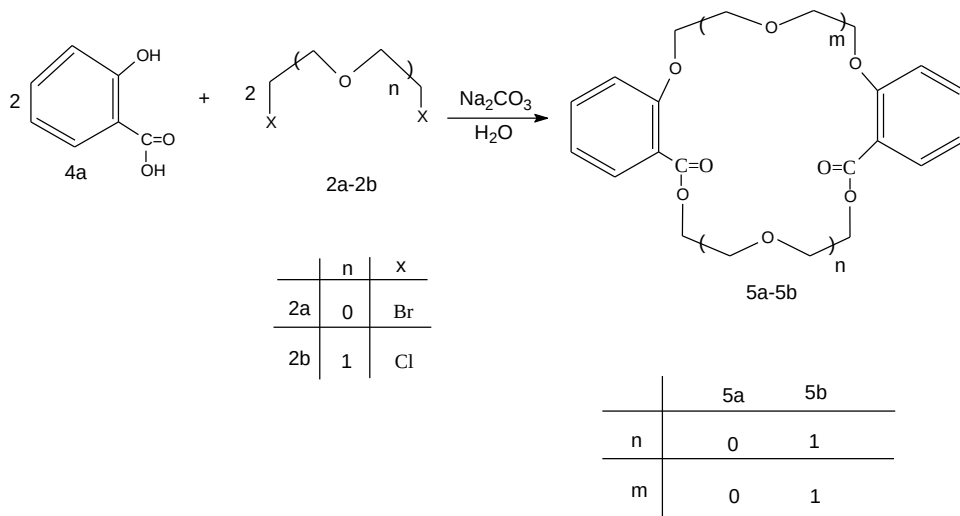
4.2.1. 1,2-Bis(o-amidofenoksi)etan (3a)

Dibi yuvarlak üç Boyunlu bir balona (500ml) Na₂CO₃ (7.73 gr, 0.073 mol), salisilamid (**1a**), (Şekil A1-2), (10 gr, 0.073 mol) ve su (200 ml) konularak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, balonun sıcaklığı yavaş yavaş yükselirken dibrometan (**2a**) (7.0 g, 0.035 mol) 1 saatte ortamına ilave edildi ve sıcaklık 95°C'ye kadar yükseltildi. Geri soğutucu altında reaksiyon karışımı devamlı karıştırılarak 56 saat bu sıcaklıkta ısıtıldı. Karışım reaksiyon bittikten sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra buzdolabına bırakıldı. İki gün buzdolabında kalan balon içeriği önce süzüldü ve su ile yıkandı. Ham ürün iri kristaller halinde ayrıldı. Verim: 3.7gr

(%33), kahverengi kristaller e.n.: 204°C. IR: ν 3456 (N-H st.); 3159 (Ar C-H st); 2892 (Alifatik C-H); 1648 (C=O st.); 1590, 1573 (C=Cst.); 1223-1030 (=C-O-C st); 820, 745 (Ar C-H) cm^{-1} (Şekil A5); ^1H NMR (DMSO- d_6 -TMS): δ 2.51 (H₂O), 3.57 (DMSO- d_6), 4.54 (s, 4 H, C₂H₄O), 6.62 (bs, 2H, NH), 7.09 (bs, 2 H, NH), 7.22 (d, 2 H, Ar), 7.46 (t, 2 H, Ar), 7.69 (t, 2 H, Ar), 7.82 (d, H, Ar) (Şekil A6).

4.2.2. 1,5-Bis[(o-amidofenoksi)-3-oksapentan] (3b)

Dibi yuvarlak üç Boyunlu bir balona (250 ml) Na₂CO₃ (7.73 gr, 0.075 mol), salisilamid (10.0 gr, 0.073 mol) ve su (100 ml) konularak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, balonun sıcaklığı yavaş yavaş yükseldikten sonra damlatma hunisi ile 1, 5-dikloro-3-oksapentan (**2b**) (5.0 g, 0.035 mol) 0.5 saatte reaksiyon ortamına ilave edildi ve sıcaklık 95°C'ye yükseltildi. Geri soğutucu altında reaksiyon karışımı devamlı karıştırılarak 54 saat bu sıcaklıkta ısıtıldı. Karışım reaksiyon bittikten sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ham ürün iri kristaller halinde ayrıldı. Balon içeriği önce süzüldü ve su ile yıkandı. Kuruduktan sonra klorofomla yıkandı ve kurutuldu. Verim: 3.0 gr (%25), e.n.: 172-173 °C, krem rengi toz. IR: ν 3416, 3362 (N-H); 3191 (Ar C-H); 2899 (Alifatik C-H); 1639 (C=O st.); 1459, 1447 (ArC=C st.); 1243 (=C-O-C gerilimi); 1112 (-O-C gerilimi); 814, 752 (Ar C-H) cm^{-1} (Şekil A7); ^1H NMR (CDCl₃-TMS) 3.94 (t, 4H, 2CH₂O), 5.7 (bs, 2 H, NH), 6.8 (d, 2H, Ar), 7.1 (t, 2H, Ar), 7.44 (t, 2 H, Ar), 7.81 (bs, 2 H, NH), 8.18 (d, 2 H, Ar) (Şekil A8).



Şema 4.2. Dibenzo[3n+2] crown n+2 bileşiğinin sentezi.

4.2.3. 2,3;10,11-Dibenzo-1,5,8,12-tetraoksa-4,9-dioksosiklobutadesin (Dibenzo-14-crown-4) (5a)

Dibi yuvarlak üç boyunlu bir balona (500ml) Na_2CO_3 (21.2 gr, 0.2mol), salisilikasit(4a), (Şekil A3-4), (13 gr, 0.1 mol) ve DMF (40 ml) yavaş yavaş konularak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, balonun sıcaklığı yavaş yavaş yükselirken damlatma hunisi ile dibrometan (2b) (18.8 g, 0.1 mol) 1 saatte ortamına ilave edildi ve sıcaklık 110°C ye kadar yükseltildi. Geri soğutucu altında reaksiyon karışımı devamlı karıştırılarak 72 saat devam etti. Reaksiyon karışımı iki gün buzdolabında bırakıldı, süzüldü, bol suyla yıkandı. Balon içeriği önce süzüldü ve su ve dietileterle yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün iri kristaller halinde ayrıldı. Verim: 6 gr (%36), e.n.: 360°C , renksiz toz kristaller. IR: ν 3453 (kirlilik); 3050 (Ar C-H); 1646 (C=O st.); 1440 (Ar C=C st.); 1172, 1050 (=C-O-C gerilimi); 1050 (C-O-C gerilimi); 845, 773 (Ar C-H) cm^{-1} (Şekil A9) ; ^1H NMR (d_2O -TMS) δ 3.56 (t, 4H, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 3.66 (t, 4H, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 6.87 (m, 4H, Ar), 7.37 (t, 2H, Ar), 7.73 (d, 2H, Ar) (Şekil A10) .

4.2.4. 2,4;13,14-Dibenzo-1,5,8,11,15,18-hekzaoksa-4,12-diokso-sikloeikosin (Dibenzo-20-crown-6) (5b)

Isı kontrollü ısıtıcı üzerine konulan 500 ml'lik üç boyunlu balona Na_2CO_3 (21.2 gr, 0.2 mol), 100 ml su konuldu. Balona geri soğutucu ve ısı kontrollü termometre takıldı. Balon ısıtılarak ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak Na_2CO_3 çözüldü. Balona salisilik asit (4a) (13 gr, 0.1 mol) ilave edildi. 1, 5-dikloro-3-oksapentan (2b) (14 gr, 11.5 ml, 0.1 mol) 1 saatte damla damla ilave edildi. Reaksiyon $90-95^\circ\text{C}$ 'de 72 saat devam etti. Balondaki karışım içeriği önce süzüldü ve su ile yıkandı. Verim: 8.78 gr (% 42), e.n.: $112-113^\circ\text{C}$, kahverengi renkli toz kristaller. IR: ν 3361 (kirlilik), 3189 (Ar-C-H), 2875 (Alifatik C-H), 1639, 2947, 1568, 1449 (ArC=C st.); 1238 (=C-O-C gerilimi); 1112 (C-O-C gerilimi); 846, 751 (Ar C-H) cm^{-1} (Şekil A11) ; ^1H NMR (CDCl_3 -TMS) 3.64 (t, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 3.80 (t, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 3.89 (t, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 4.28 (t, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 6.84 (t, 2H, Ar), 6.97 (d, 2H, Ar), 7.39 (m, 4H, Ar) (Şekil A12) .

Tablo 4.1. 3a-5b bileşiklerinin yapısal verileri

NO	m.p.	%	IR(cm ⁻¹)	¹ H-NMR (250 MHz)	Kütl e (EI)
3a	202- 204	33	3456, 3159, 2892, 1648, 1590, 1573, 1223, 1030, 745	2.51 (H ₂ O), 3.57 (DMSO-d ₆), 4.54 (s, 4 H, C ₂ H ₄ O), 6.62 (bs, 2H, NH), 7.09 (bs, 2 H, NH), 7.22 (d, 2 H, Ar), 7.46 (t, 2 H, Ar), 7.69 (t, 2 H, Ar), 7.82 (d, H, Ar)	300,
3b	170- 172	25	3416, 3362, 3191, 2899, 1639, 1459, 1243, 1112, 814, 752	3.94 (t, 4H, 2CH ₂ O), 5.7 (bs, 2 H, NH), 6.8 (d, 2H, Ar), 7.1 (t, 2H, Ar), 7.44 (t, 2 H, Ar), 7.81 (bs, 2 H, NH), 8.18 (d, 2 H, Ar)	344,
5a	360	36	3453, 3050, 1646, 1440, 1172, 1050, 845, 773	3.56 (t, 4H, C ₂ H ₄ O), 3.66 (t, 4H, C ₂ H ₄ O), 6.87 (m, 4H, Ar), 7.37 (t, 2H, Ar), 7.73 (d, 2H, Ar)	328,
5b	110- 112	42	3361, 3189, 2947, 2875, 1639, 1568, 1449, 1238, 1112, 846, 751	3.64 (t, 4H, 2CH ₂ O), 3.80 (t, 4H, 2CH ₂ O), 3.89 (t, 4H, 2CH ₂ O), 4.28 (t, 4H, 2CH ₂ O), 6.84 (t, 2H, Ar), 6.97 (d, 2H, Ar), 7.39 (m, 4H, Ar)	416,

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Pedersen'in etilen oksit ünitelerini taşıyan katekol türevli benzo crown eterleri sentezlemesinden 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 podand ve dibenzo crown eter-esterler sentezlenmesidir. Bu çalışmada literatürdeki bu tip bileşiklere alternatif yeni salisilamid sonlu podand türü bileşikler ve salisilik asit içeren simetrik dibenzo[3n+2]crown-n (n=4,5) makro halkalı dibenzo crown eter-esterler elde edilmiştir [64-68].

Çalışmamız iki bölümden oluşmuştur. Birinci bölümde, crown benzeri açık zincirli podand bileşiklerinin sentezi yapılmıştır. Bunun için, salisilamidden başlayarak uygun polietilenglikol dihalojenürler ve metal karbonatlar varlığında su içinde yeni bis(o-amidofenoksi)etilen glikol türevleri (**3a,3b**) hazırlanmıştır.

Çalışmamızın ikinci bölümünde, literatürde bulunmayan crown eter-esterler elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için salisilik asit polietilen glikol dihalojenürler ile 95-100°C'de metal karbonatlar varlığında su içinde reaksiyona sokulmuşlardır. İyi verimle dibenzo[3n+2]crown-n eter-esterler (**5a,5b**) ele geçmiştir.

Çalışmamızda ayrıca salisilik asit sonlu podand türü polietilen glikol türevleri sentezlemek için denemeler yapılmıştır. Salisilik asit metal karbonatlar varlığında su veya DMF içinde polietilen glikol türevleri ile reaksiyona sokulmuştur. Ancak elde edilen spektroskopik sonuçlara göre istenen ürünler ele geçirilememiştir. Bu nedenle asimetrik crown eter-esterler elde etmek için halka kapatma aşamasına geçilememiştir.

Yaptığımız bu çalışmalardan elde ettiğimiz sonuçlar dikkate alındığında, bu yeni ürünlerin sentez yolları ve özellikleri üzerinde daha fazla çalışılarak geliştirilmesi ile iyi verimlerle podand bileşikleri elde edileceği ve bu bileşiklerin katyon bağlama özelliklerinin ortaya konulmasıyla bazı sonuçların elde edileceği ve bunların fazlaca bilinmeyen orjinal yapıdaki crown eterlerin sentezlenmesi için oldukça önemli potansiyel bir alan oluşturacağını söyleyebiliriz.

Yapılan çalışmalarda elde edilen kimyasal bileşiklerin yapısı Infrared ve Nükleer Manyetik Rezonans yöntemleriyle ortaya konmuştur. Sentezlenen maddelerin IR ve ^1H NMR spektrumları verilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Pedersen, C.J.**, 1967. Cyclic polyethers and Their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, pp.7017-7036.
- [2] **Bush, M.A. and Truter, M.R.**, 1972. Crystal structures of complexes between lkali-metal salts and cyclic poliethers. Part III. Aquo-(2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadec-2-ene)sodium Iodide, 1972. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.*, pp.341-344.
- [3] **Bozkurtoğlu, N. and Erk. Ç.**, 1998. The synthesis and conformational analysis of some dibenzo[3n+2]crown-n ethers, *Molecular Recognition & Inc. A.Coleman, Ed: Coleman, A. Kluwer*, p 259
- [4] **Kleinpeter, E., Stoss, S., Göbler, M. and Schroth, W.**, 1989. The Stereochemistry of crown Ethers, Conformational variations during alkali complexation, *Magnetik Resonance in Chemistry*, **27**, pp.676-683
- [5] **Vögtle, F and Weber E.**, 1974,.Novel ligand systems for complexing alkali metal ions, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **13**, pp.149-150.
- [6] **Masuyama, A., Nakatsuji, Y., İkedo, I. And Okahara, M.**, 1981. Complexing ability of N-oligoethylene glycol monoaza crown ethers with sodium and potassium cations, *Tetrahedron Lett.*, **22**, pp.4665-4668.
- [7] **Grootenhuis, Peter D.J., Van Der Wal, P.D. and Reinhoudt, D.N.**, 1987. Termodinamic stabilities of complexes of synthetic macrocyclic valinomiycin mimics with alkali, barium and guanidium cations, *Tetrahedron*, **43**, pp.397-404.
- [8] **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.
- [9] **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, Agust 1995, p.78.
- [10] **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, Agust 1995, p.103.
- [11] **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, p.118.

- [12] **Lüttringhaus, A. and Ziegler K.**, 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: Über eine neue Anwendung des Verdünnungsprinzipes, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, pp.155-161.
- [13] **Ziegler, K., Lüttringhaus, A. and Wohlgemut, K.**, 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: Brenzcatechin-polymethylenather, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, pp.162-180.
- [14] **Lüttringhaus, A.**, 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: Neuartige Dioxybenzok- und Dioxynaphtalinather, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, pp.181-210.
- [15] **Lüttringhaus, A.**, 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: Über die Gestalt des Diphenyl- und des Diphenylmethanmoleküls, *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, pp.211-222.
- [16] **Lüttringhaus, A.**, 1937. Über vielgliedrige Ringsysteme: *Liebigs Ann. Chem.*, **528**, pp.223-233.
- [17] **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**, pp.2073-2078.
- [18] **Gokel, G.**, 1991. *Crown Ether and Cryptand*, pp.3,109-110,128-164, Black Bear Press, Cambridge.
- [19] **Down, J.L., Moor, B. and Wilkonson, G.W.**, 1959. The solubility of alkali metals in ethers, *J. Chem. Soc.*, **2**, pp.3767-3773.
- [20] **Pedersen, C.J.**, 1988. The discovery of crown ethers (Noble Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, pp.1021-1027.
- [21] **Pedersen, C.S. and Frensdorff, H.K.**, 1972. Macrocyclic polyethers and their complexes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **11**, pp.16-25
- [22] **Vogtle, F.**, 1991. *Supramolecular Chemistry*, pp.28-29, John Wiley & Sons, New York.
- [23] **Frensdorff, H.K.**, 1971. Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, pp.4684-88.
- [24] **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**, pp.4577-4581.
- [25] **Pedersen, C.J.**, 1970. Crystalline salt complexes of macrocyclic polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, pp.386-91.

- [26] **Pedersen, C.J.**, 1971. Crystalline complexes of macrocyclic polyethers with thiourea and related compounds, *J. Org. Chem.*, **36**, pp.1690-1693.
- [27] **Pedersen, C.J.**, 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, pp.2495-96.
- [28] **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*, pp.1818-1823.
- [29] **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-decaoxacyclotriaconta-1, 17-diene) and of its complex with potassium iodide, *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp.345-350.
- [30] **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. B***35**, pp.330-334.
- [31] **Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen, J.J. and Eatough, D.J.**, 1979. Thermodynamics and kinetics of cation-macrocycle interaction, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, pp.145-217, Ed. Melson, G. A., Plenum Press, New York.
- [32] **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-macrocycle interaction, *Chem. Rev.*, **85**, pp.271-339.
- [33] **Blasius, E., Cram, D.J., Janzen, K.P., Muller, W.M., Sieger, H., Trueblood, K.N., Vögtle, F. and Weber, E.**, 1981. *Host-guest complex chemistry, Topics in current chemistry*, p.98, Ed. Boscheke, I. F. L., Springer Verlag, Heidelberg.
- [34] **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 m0.01, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, pp.7630-7626.
- [35] **Frensdorff, H.K.**, 1971. Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, pp.600-606.
- [36] **Pedersen, C.S.**, 1971. Macrocyclic polyether sulfides, *J. Org. Chem.*, **36**, pp.254-257.
- [37] **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**, pp.5198-5202.

- [38] **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**, pp.4908-4910.
- [39] **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**, pp.5226-5228.
- [40] **Sam, D.J. and Simmons, H.E.**, 1972. Crown polyether chemistry. Potassium permanganate oxidations in benzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, pp.4024-4025.
- [41] **Gokel, G.W. and Durst, H.D.**, 1976. *Principles and synthetic applications in crown ether chemistry*, *Synthesis*, pp.168-185.
- [42] **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**, pp.2417-2420.
- [43] **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**, pp.2250-2252.
- [44] **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**, pp.2252-2253.
- [45] **Göçmen, A., Bulut, M. and Erk, Ç.**, 1993. *The Synthesis and Characterisation of Coumarin Derivatives of Crown Ethers*, Part II, *Pure and Applied Chemistry*, pp.347,471.
- [46] **Karshi, N. and Erk, Ç.**, 1996. The bis-Coumarin Podands and Their Complexing with Na⁺, K⁺ and Pb²⁺ Cations, *Dye and PigMENTS*, **32(2)**, pp.85-91.
- [47] **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, *Archives of Biochemistry and biophysics*, **182**, pp.311-320.
- [48] **Rosen, W. and Busch, D.H.**, 1969. Nickel(II) Complexes of cyclic tetradentate thioethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, pp.4694-4697.
- [49] **Gokel, G.W. and Karzeniovski, S.H.**, 1982. *Macrocyclic Polyether synthesis*; vol;13 in reactivity and structure concepts in organic chemistry, Ed. Hafner, K., Springer-Verlag, Berlin.
- [50] **Green, G.N.**, 1972. 18-crown-6: A strong complexing agent for alkali metal

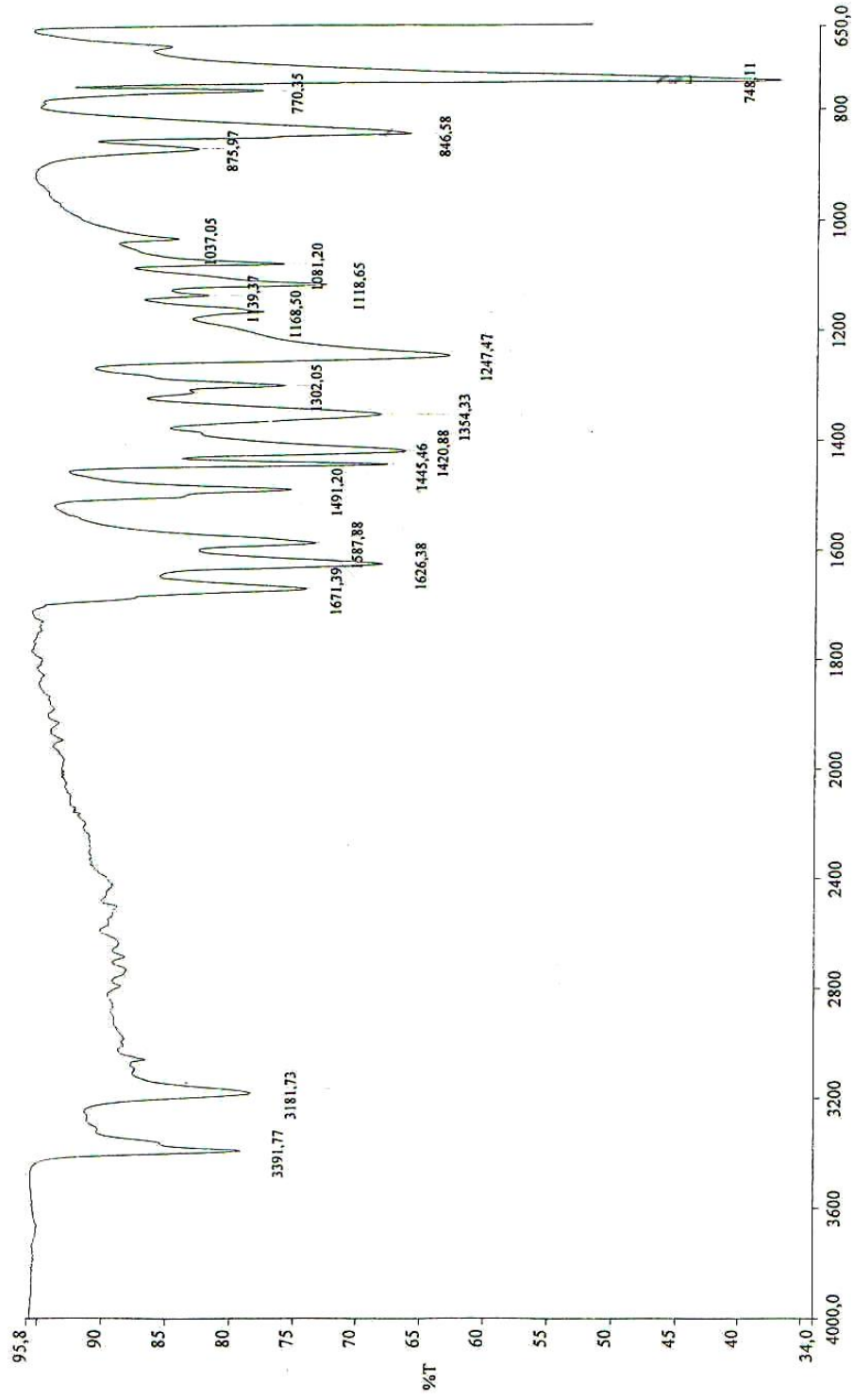
cations, *Tetrahedron Lett.*, **18**, pp.1793-1796.

- [51] **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**, pp.4029-4032.
- [52] **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**, pp.7709-7710.
- [53] **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**, pp.2780-2782.
- [54] **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**, pp.168-174.
- [55] **Dale, J. and Daavatz, K.**, 1976. Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp.295-296.
- [56] **Dietrich, B., Viout, P. and Lehn, J.M.**, 1993. *Macrocyclic chemistry*, pp.60-61, Verlag, Weinheim.
- [57] **Dale, J. and Kristiansen, O.P.**, 1972. Macrocyclic oligo-ethers related to ethylene oxide, *Acta Chem. Scand.*, **26**, pp.1471-1478.
- [58] **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**, pp.134-136.
- [58] **Pedersen, J.S.**, 1970. New macrocyclic polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, pp.391-394.
- [59] **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**, pp.2445-2446.
- [60] **Anet, F.A. L., Krane, J., Daale, 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**, pp.3395-3402.
- [61] **Pedersen, C.S.**, 1972. Macrocyclic polyethers: Dibenzo 18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether, *Organic syntheses* **LII**, pp.66-74.
- [62] **Timko, J.M. and Cram, D.J.**, 1974. The furanyl unit in host compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, pp.7159-7160.

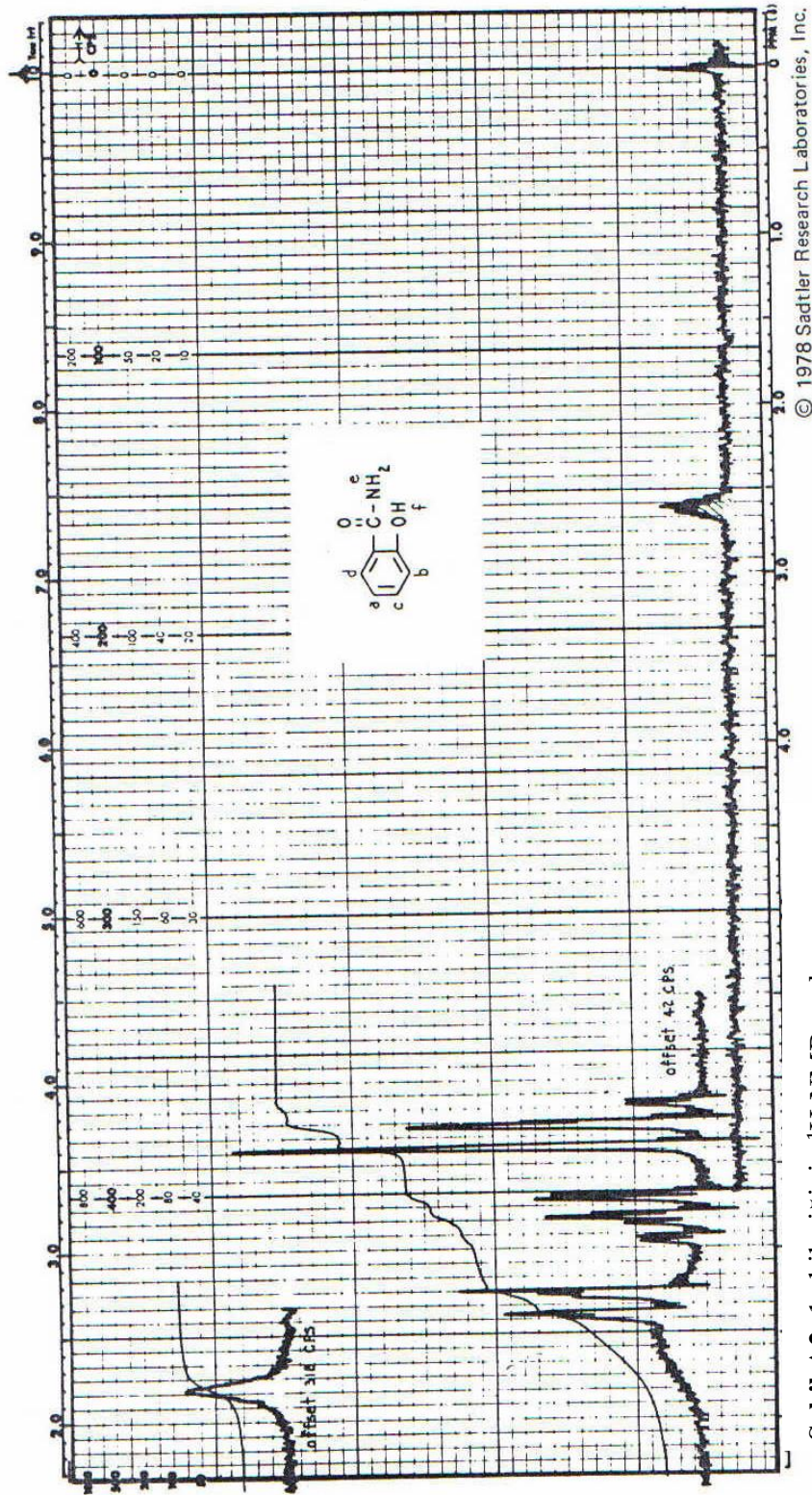
- [63] **Timko, J.M., Moore, S.S., Walba, D.M., Hiberty, P.C. and Cram, D.J.,** 1977. Host-guest complexation. 2. Structural units that control association constant between polyethers and *tert*-butylammonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, pp.4207-4219.
- [64] **Jolly, S.T., Bradshaw J.S.,** 1980. Synthesis of diethyl, di-n-octyl, and mono- and dicyclohexano macrocyclic polyether-diester ligands *J. Org. Chem.*, **45**, pp.3554-3559.
- [65] **Biro K., Bekassy S., Agai B.,** 2000. Heterogeneous catalytic acylation of benzo crown ether using acetic anhydrid, *Synthetic Comm.*, **22**, pp.4159-4165.
- [66] **Mandal B.K. and Li X.F.,** 2001. Novel Polyphenylens containing orthogonal phenyl and benzo-crown ether groups, *J. Macromol. Science-Pure and Appl. Chem.*, **38(12)**, pp.1473-1480.
- [67] **Bradshaw J.S. and Thompson M.D.,** 1978. Synthesis of macrosyclic polyether-diester compounds with an aromatic subcyclic unit. *J. Org. Chem.*, **43**, pp.2456-2460.
- [68] **De Vries J.G. and Kellogg, R.M.,** 1979. Asymmetric reductions with a chiral 1,4-dihydropyridine crown ether. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, pp.2759-2761.

EKLER

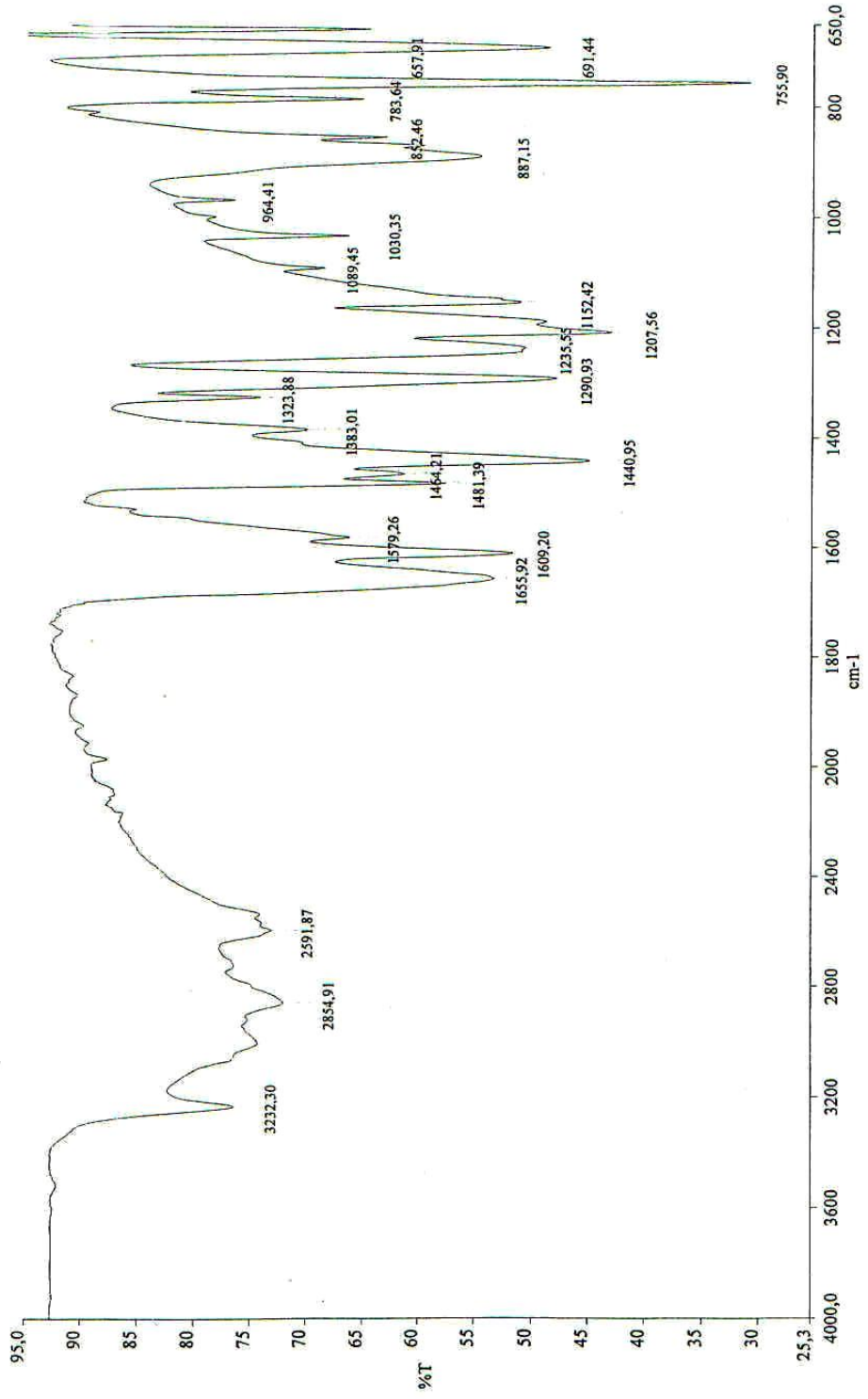
Bu bölümde sentezlenen maddelere ait IR ve ^1H NMR spektrumları verilmiştir.



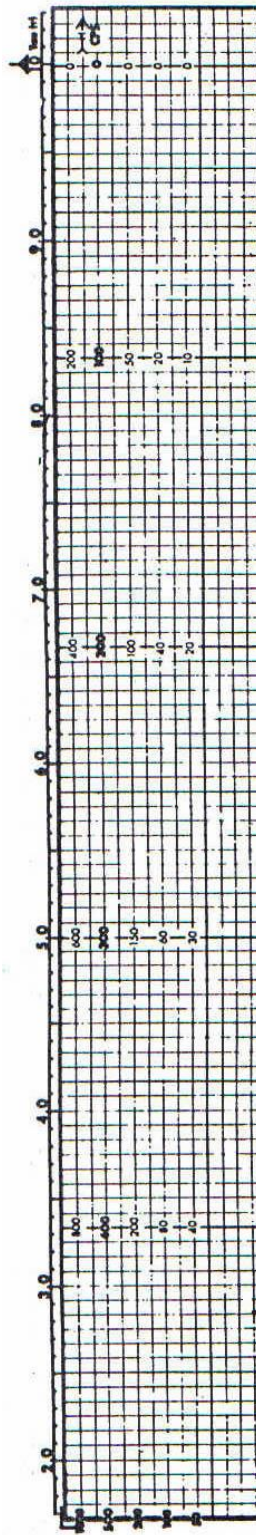
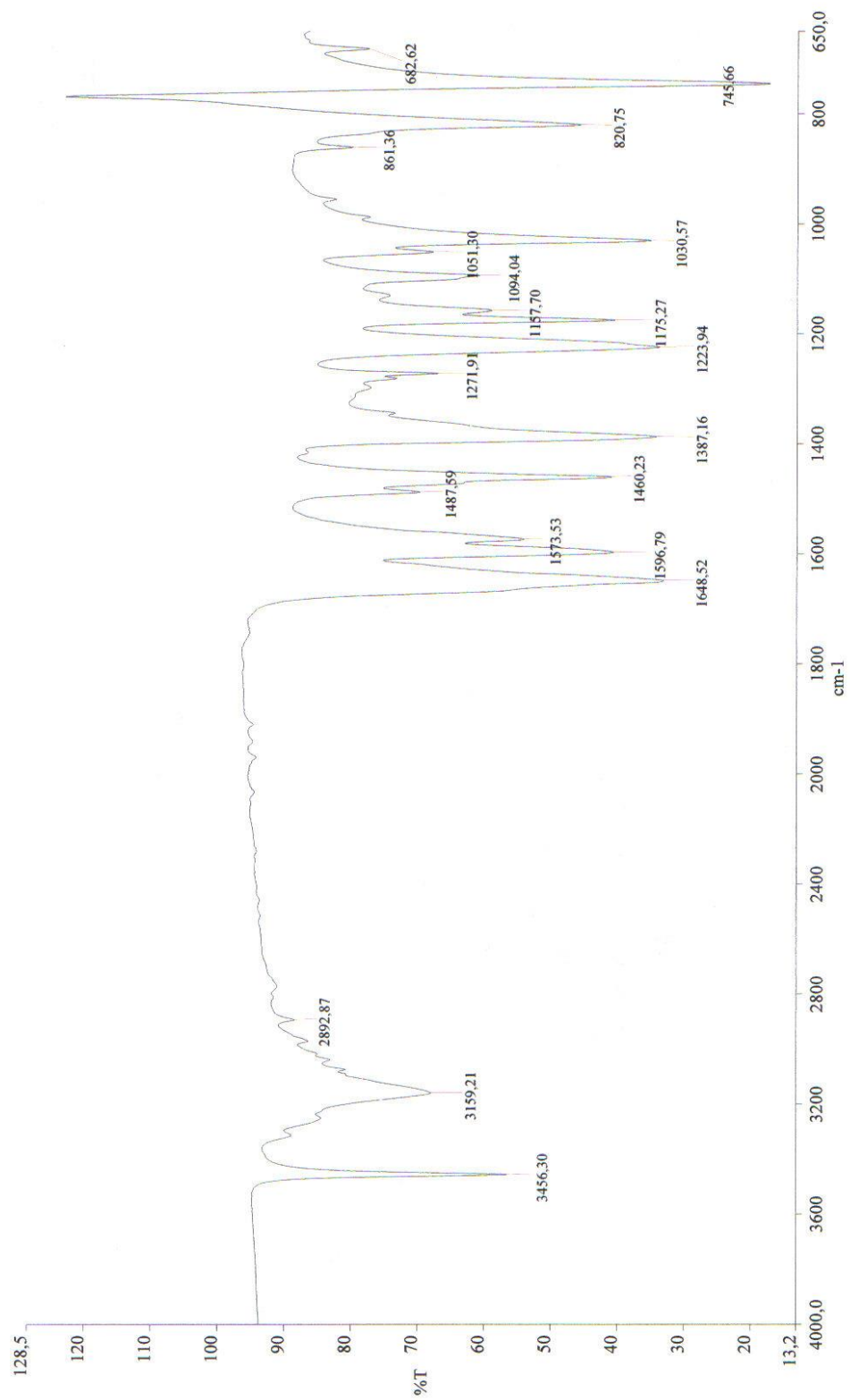
Şekil A1. 1a bileşiğinin IR spektrumu

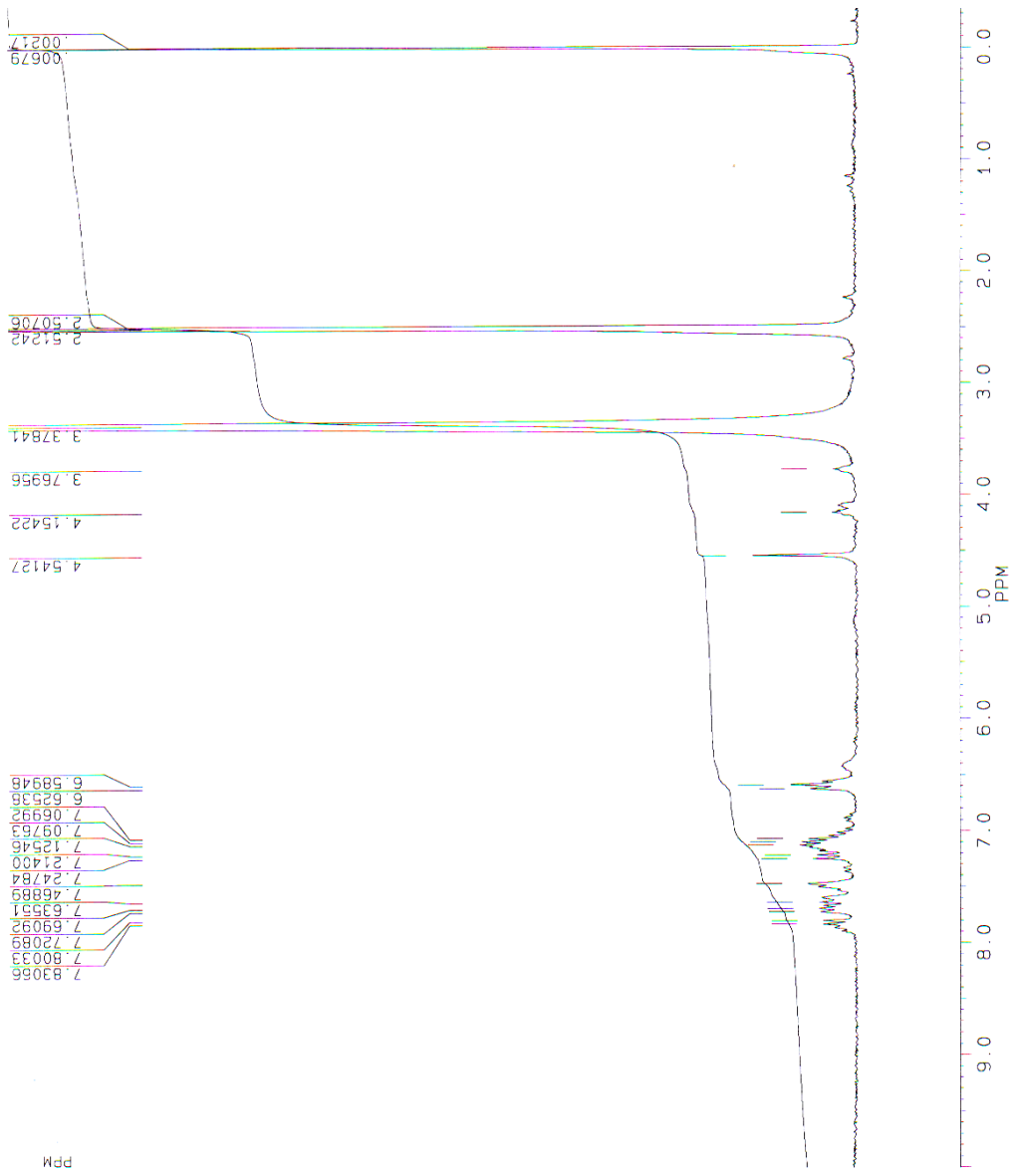


Şekil A2. 1a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

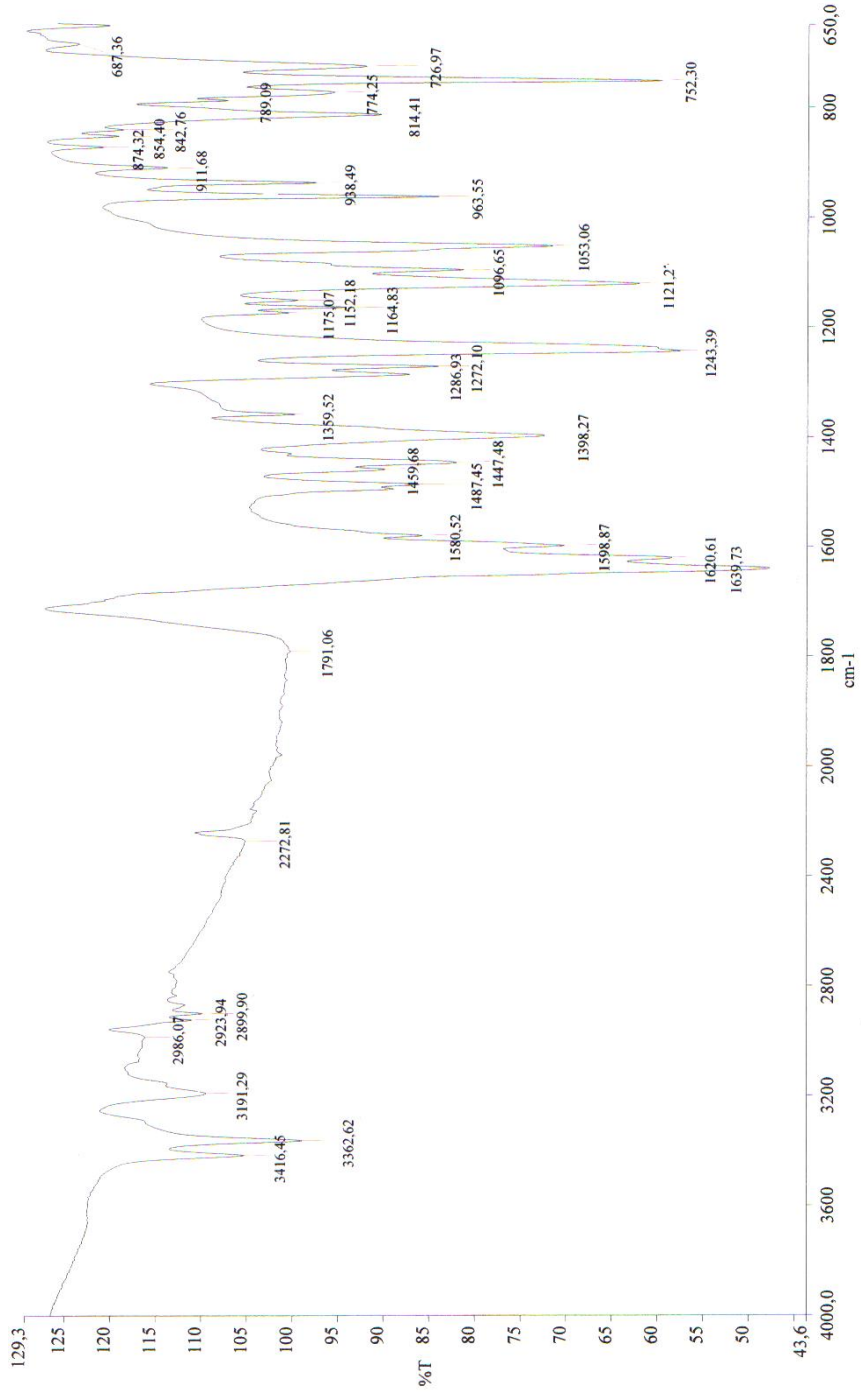


Şekil A3. 4a bileşiğine ait IR spektrumu

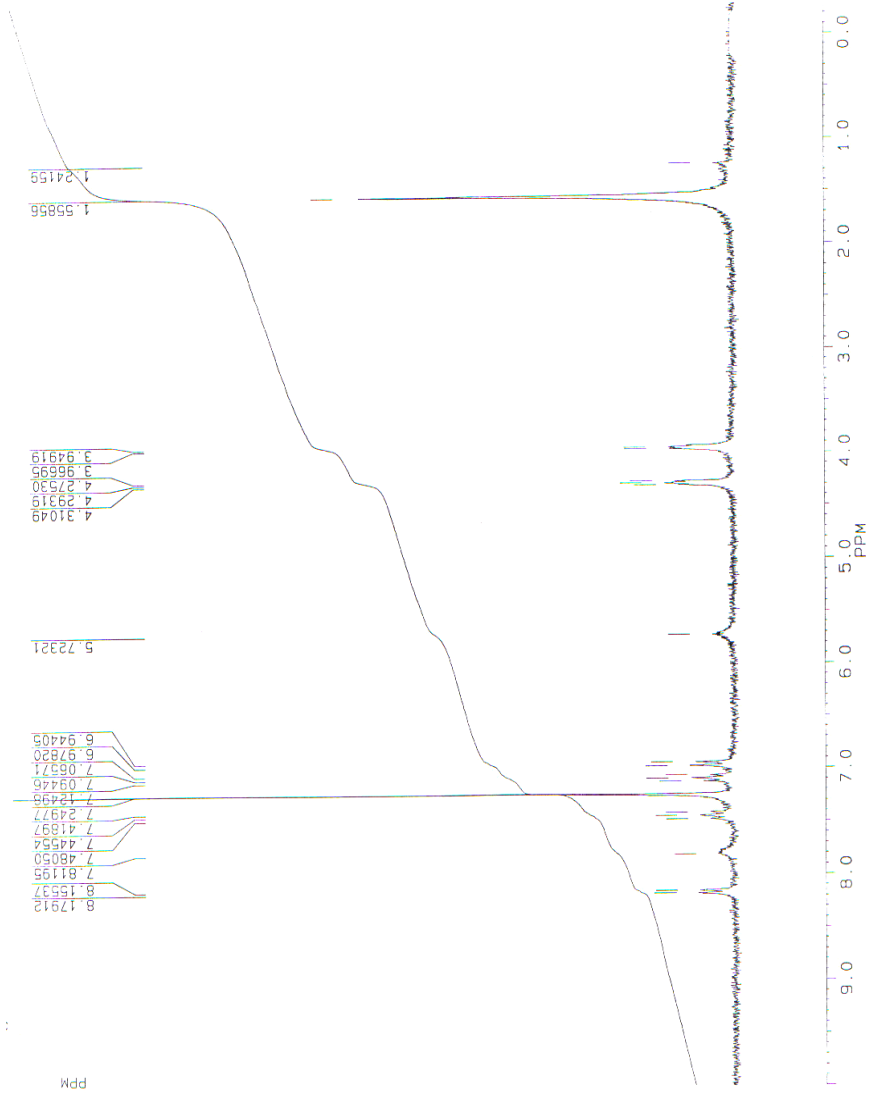




Şekil A6. 3a bileşiğine ait ^1H NMR sppektrumu



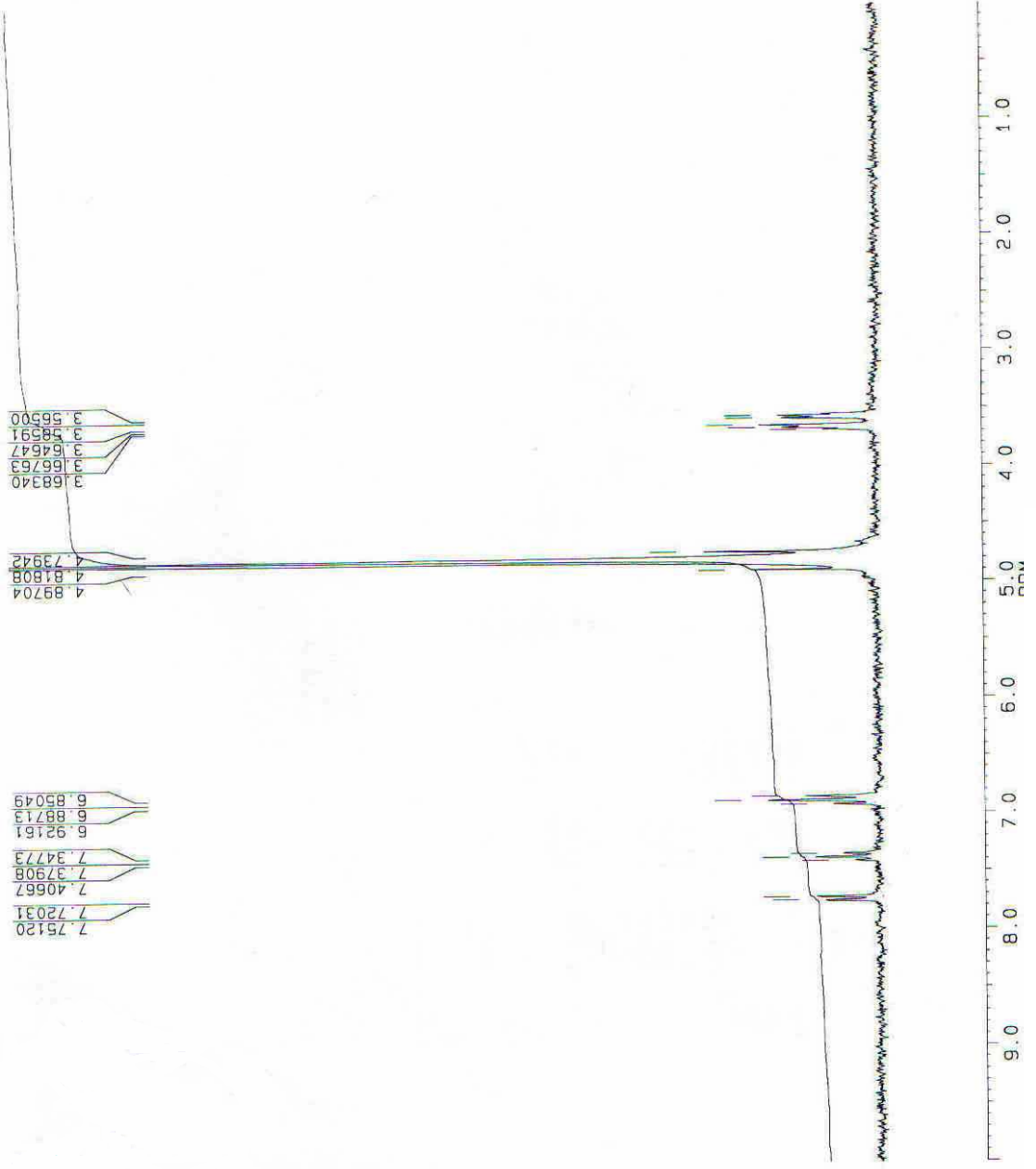
Şekil A7. 3b bileşiğine ait IR spektrumu



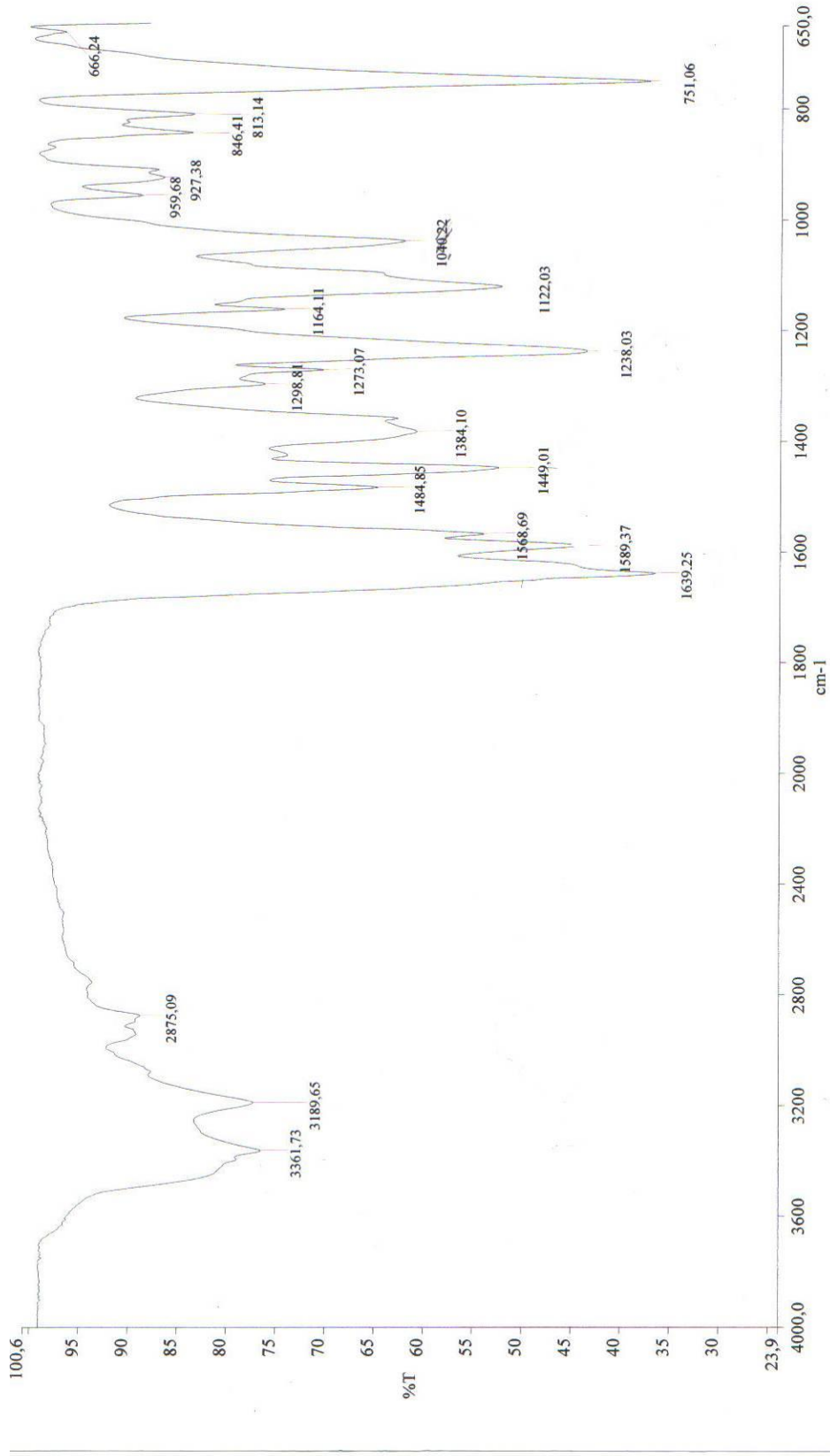
Şekil A8. 3b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



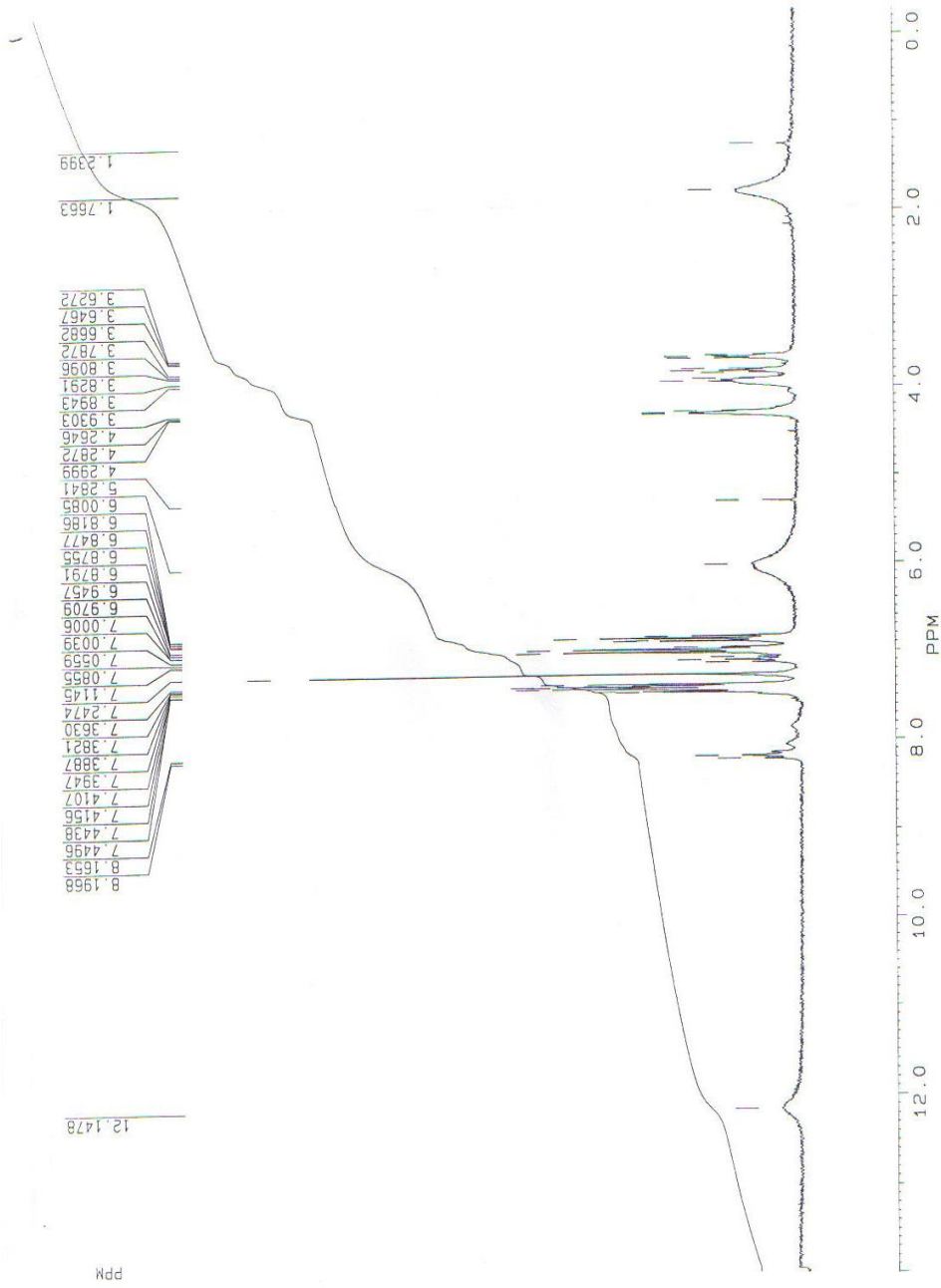
Şekil A9. 5a bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil A10. 5a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil A11. 5b bileşiğinin IR spektrumu



Şekil A12. 5b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul’da doğdu. İlk ve ortaokul eğitimini Mediha Tansel İlköğretim Okulu’nda, lise eğitimini ise Ümraniye Lisesi’nde tamamladı. 1993 yılında İ.T.Ü.’ne girdi ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1 yıl İngilizce eğitimi de kapsayarak 1999 yılında kimyager olarak mezun oldu. 2003 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Bekar, İngilizce biliyor.