



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİPTE BAZI MAKROSİKLIK LAKTAM
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ve YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Fadime GÜLLÜ

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Mart-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ TİPTE BAZI MAKROSİKLİK LAKTAM BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Fadime GÜLLÜ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Şeref ERTUL

2013, 68 Sayfa

Jüri

Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL
Prof.Dr.Mehmet SEZGİN
Doç.Dr.Ahmet COŞKUN

Bu çalışmada, öncelikle metilbromasetat bileşiği ile 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol)(1)' ün reaksiyonundan dimethyl 2,2'-(6,6'-methylenebis(2-tert-butyl-4-ethyl-6,1-phenylene)bis(oxy))diacetate bileşiği (2) sentezlenmiştir. Elde edilen diasetat bileşiği farklı alkil diamin bileşikleriyle etkileştirildi ve yeni makrosiklik laktam bileşikler sentezlendi. Sentezlenen 4,15-di-tert-butyl-2,17-diethyl-8,9,10,11-tetrahydro-6H-dibenzo[k,n][1,10,4,7] dioxadiazacyclopentadecine-7,12(13H,9H)-dione (3), 4,16-di-tert-butyl-2,18-diethyl-9,10,11,12,14,20-hegzahydrodibenzo[l,o][1,11,4, 8]dioxadiazacyclohegzadecine-7,13(6H, 8H)-dione (4), 4,17-di-tert-butyl-2,19-diethyl-8,9,10,11,12,13-hegzahydro-6H dibenzo[m,p][1,12,4,9]dioxadiazacycloheptadecine-7,14(15H, 21H)-dione (5), 2-(2-(2-(2-amino-2-oxoethoxy)-3-tert-butyl-5-ethylbenzyl)-6-tert-butyl-4-ethyl phenoxy-N-(3-ethylbenzyl) acetamide (6) bileşiklerinin yapıları FT- IR, ¹H-NMR spektrum verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Azalaktam, makrosiklik, taç eter

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESES AND CLARIFICATION OF STRUCTURES OF SOME NEW TYPE OF MACROCYCLIC LACTAM COMPOUNDS

Fadime GÜLLÜ

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

Advisor: Asst.Doç.Dr. Şeref ERTUL

2013, 68 Pages

Jury

Asst.Doç.Dr. Şeref ERTUL

Prof.Dr. Mehmet SEZGİN

Doç.Dr.Ahmet COŞKUN

In this study, initially dimethyl 2,2'-(6,6'-methylenebis(2-tert-butyl-4-ethyl-6,1-phenylene)bis(oxy))diacetate compound (2) was synthesized from the reactions methylbromoacetate and 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol)(1). Synthesized diacetate compound was reacted with different alkyldiamine compounds and the new lactam compounds were obtained. The structure of synthesized 4,15-di-tert-butyl-2,17-diethyl-8,9,10,11-tetrahydro-6H-dibenzo[k,n][1,10,4,7]dioxadiazacyclopentadecine-7,12(13H,9H)-dione (3), 4,16-di-tert-butyl-2,18-diethyl-9,10,11,12,14,20-hegzahydrodibenzo[1,o][1,11,4, 8]dioxadiazacyclohegzadecine-7,13(6H, 8H)-dione (4), 4,17-di-tert-butyl-2,19-diethyl-8,9,10,11,12,13-hegzahydro-6H dibenzo[m,p][1,12,4,9]dioxadiazacycloheptadecine-7,14(15H, 21H)-dione (5), 2-(2-(2-(2-amino-2-oxoethoxy)-3-tert-butyl-5-ethylbenzyl)-6-tert-butyl-4-ethyl phenoxy-N-(3-ethylbenzyl) acetamide (6) compounds were identified using data obtained from FT-IR, ¹H-NMR spectras.

Keywords: Azalactam, crown ether, macrocyclic,

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL'un danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE BAP 12201033nolu proje olarak desteklenmiştir.

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği veren, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren değerli hocam, Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL'a şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana destek veren başta Arş. Gör. Mevlüt BAYRAKÇI ve doktora öğrencisi Şengül YİĞİTER'e şükranlarımı sunarım.

Yoğun çalışmalarım sırasında gösterdikleri maddi ve manevi desteklerinden ötürü sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Fadime GÜLLÜ
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Makrosiklik Taç Eterlerin Sentezi	2
1.1.1. Makrosiklik halka oluşumunda seyreltik çalışma prensibi	5
1.1.2. Makrosiklik halka oluşumunda template etki	6
1.2. Makrosiklik Taç Eterlerin İsimlendirilmesi	9
1.3. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme ve Seçicilik	12
1.3.1. Makrosiklik etki	12
1.3.2. Katyonlar ile kompleksleşme	13
2. KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLİK TAÇ ETERLER	15
2.1. Düz Zincirli Polieterler	15
2.1.1. Podantlar	15
2.2. Halkalı (makrosiklik) Polieterler	15
2.2.1. Koronandlar	15
2.2.2. Lariat Eterler	15
2.2.3. Kriptantlar	18
2.2.4. Sferandlar	19
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM	30
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aletler	30
4.2. Kimyasal Sentezler	30
4.3. Makrosiklik Lakton Sentezi	32
4.3.1. 4,15-di-tert-butyl-2,17-diethyl-8,9,10,11-tetrahydro-6H-dibenzo[k,n][1,10,4,7] dioxadiazacyclopentadecine-7,12(13H,9H)-dione (3)	33
4.3.2. 4,16-di-tert-butyl-2,18-diethyl-9,10,11,12,14,20-hegzahydrodibenzo[l,o][1,11,	33
4, 8]dioxadiazacyclohegzadecine-7,13(6H, 8H)-dione (4).....	33
4.3.3. 4,17-di-tert-butyl-2,19-diethyl-8,9,10,11,12,13-hegzahydro-6H-dibenzo[m,p][1,12,4,9]dioxadiazacycloheptadecine-7,14(15H, 21H)-dione (5)	34
4.3.4. 2-(2-(2-(2-amino-2-oxoethoxy)-3-tert-butyl-5-ethylbenzyl)-6-tert-butyl-4-ethyl phenoxy-N-(3-ethylbenzyl) acetamide (6)	35

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	37
6. ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	40
EKLER	48
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER ve KISALTMALAR

°C	: Santigrad
CDCl₃	: Dötero kloroform
d	: Dublet
E.n.	: Erime Noktası
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography
Hz	: Hertz
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
m	: Multiplet
mmol	: milimol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
s	: Singlet
THF	: Tetrahidrofuran
t	: Triplet

1. GİRİŞ

En az dokuz üyeli ve bu üyelerin en az üçü heteroatom olan halkalı bileşikler ‘makrosiklik bileşikler’ olarak kabul edilmektedir. Makrosiklik bileşiklerin yapısına bakıldığında hidrofilik karakterli bir iç oyuktan ve dış kısmında hidrofobik karakterli esnek bir çerçeveden oluştuğu görülmektedir (Pedersen 1967).

Makrosiklik bileşiklerin yapısında yer alan başlıca heteroatomlar oksijen, kükürt, azot ve fosfor atomlarıdır. Halkada yer alan heteroatomlar aynı cinsten olabileceği gibi farklı cinsten de olabilir.

Makrosiklik bileşikler olarak bilinen yapıların koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir önemi vardır. Bu bileşiklerin oluşturdukları komplekslere duyulan ilgi ilk zamanlar sadece porfirin, korrin, ftalosiyanın ile sınırlı kalmıştır. Bilindiği gibi bu bileşikler doğada yer alan heme, sitokrom ve klorofil gibi son derece önemli doğal komplekslerin yapılarında yer alan temel makrosiklik ligandlardır.

Birçok doğal makrosikliğin yapısı çok önceden beri bilinmesine rağmen bunlara benzer sentetik yolla elde edilmiş makrosiklikler son yıllarda yoğun çalışmalara konu olmuştur. Biyolojik önemleri yanında bu makrosiklik bileşiklerin kimyasal önemlerini de göz ardı etmemek gerekir. İçerdikleri donör atomların özelliklerine göre ve diğer birçok faktöre bağlı olarak bu ligandların özellikle alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı seçicilik göstermeleri bu bileşikler üzerindeki ilgiyi arttırmıştır.

Bu özelliklerinden dolayı da yapısında heteroatom olarak azot bulunduran çeşitli makrosiklik bileşiklerin sentezlenmesi bu tez çalışmasının amacını ortaya koymaktadır.

Makrosiklik bileşiklerin genel olarak sınıflandırılmaları, taşıdıkları heteroatomlara ve yapılarına göre şöyle yapılabilir. Yapısal olarak tek halka boşluğuna sahip bileşikler makrosiklik bileşikler, birden fazla halka boşluğuna sahip olan makrosiklik bileşikler ise makropolisiklik bileşikler olarak adlandırılırlar.

Değişik heteroatomlar taşıyan tek makrohalkalı bileşiklere ‘koronand’ yine değişik heteroatomlar içeren iki veya daha çok halkalı bileşiklere ‘kriptant’, zincir yapısındaki koronand ve kriptand analoglarına ‘podant’ adı verilir. Taç eterler ise, heteroatom olarak sadece oksijen içeren koronandlardır.

Makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük atılım, 1967 yılında C. J. Pedersen’in taç eterlerle ilgili yaptığı bir çalışmadır. Bu çalışmadaki bileşikler 4’ten 20’ye kadar oksijeni bulunan ve etilen veya propilen köprülerinden meydana gelen halkalı eterlerdir.

Sonraki yıllarda makrosiklik bileşikler yanında bisiklik, polisiklik halkalar sentezlendi ve makrosiklik halkada oksijen dışında kükürt ve azot içeren bileşikler de sentezlendi.

Makrosiklik bileşiklerin yapılarında heteroatom olarak bulunan azot, oksijen, kükürt ve fosfor atomları donör atomlar oldukları için, bu bileşikler iyi birer ligantlardır. Bu nedenle uygun katyonlarla çok iyi kompleks oluştururlar.

Oksijen hetero atomu taşıyan makrosiklik bileşikler yapıları ve kompleks yapma özellikleri bakımından diğerlerine göre çok çarpıcı farklılıklar gösterirler. Yapı bakımından halkalı polieter bileşikleri bir taç görünümünde olduğundan taç eterler (crown eter) olarak bilinirler. Makrosiklik bileşikler kimyasında crown eterler çok önemli bir yer tutarlar. Sadece O içerenler taç (crown) eter, O ve N içerenler aza-taç eter, O, N ve S içerenler tiya-aza-taç eter olarak bilinmektedir.

Taç eter bileşikleri; metal iyonları ile kompleksleşme, küçük molekülleri ayırabilme, supramoleküler kimya, konukçu-konuk kimyası ve faz transfer katalizörü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Taç eterlerin kompleksleşme özelliği; halkadaki donör atomun türüne, sayısına ve makrosiklik halkanın stereokimyasını da içeren birçok yapısal etkene bağlıdır.

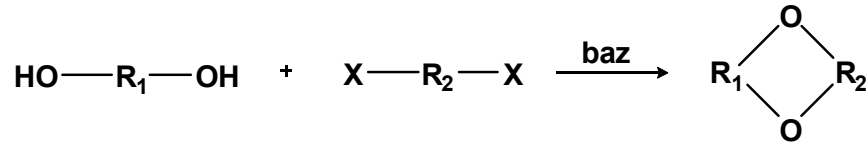
1.1. Makrosiklik Taç Eterlerin Sentezi

Makrosiklik bileşiklerin giderek artan önemi ve uygulama alanları, bu sınıf bileşiklerin sentezleri üzerinde değişik yöntemlerin geliştirilmesine ve en uygun olanının araştırılmasına yol açmıştır.

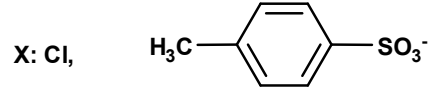
Makrosiklik ligantların sentezi sırasında;

a) Williamsom tipi eter sentezi (Pedersen 1967)

Williamson eter sentezi, taç eter türevlerinin sentezlenmesinde çok önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde, klor, iyot veya tosilat gibi kolay ayrılan grupları içeren bileşikler ile diollerin reaksiyonu sonucunda taç eter bileşikleri elde edilmektedir (Şekil1.1).

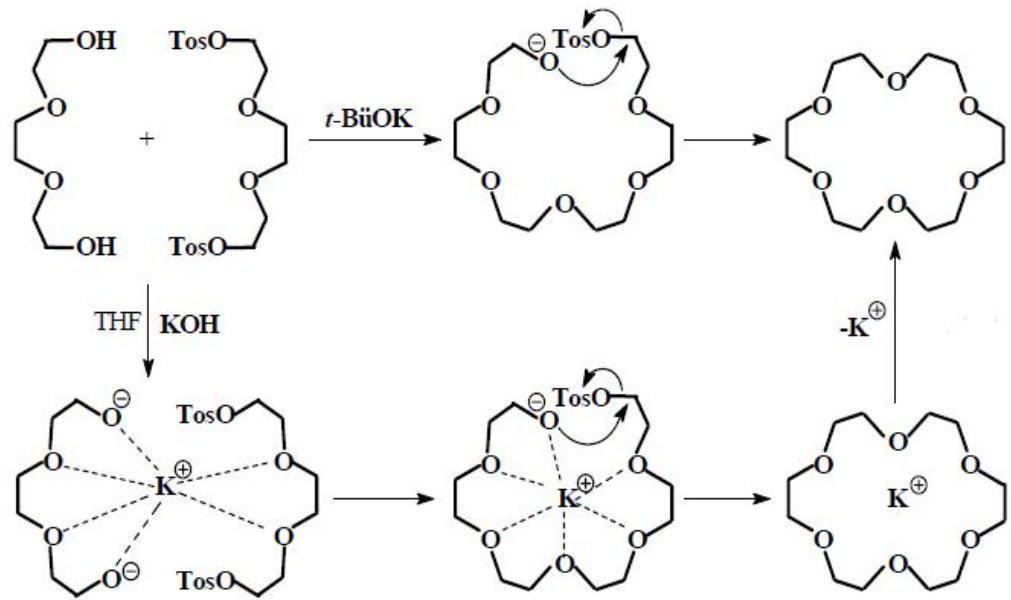


R_1, R_2 : Alken, aren, siklo alken



Şekil 1.1

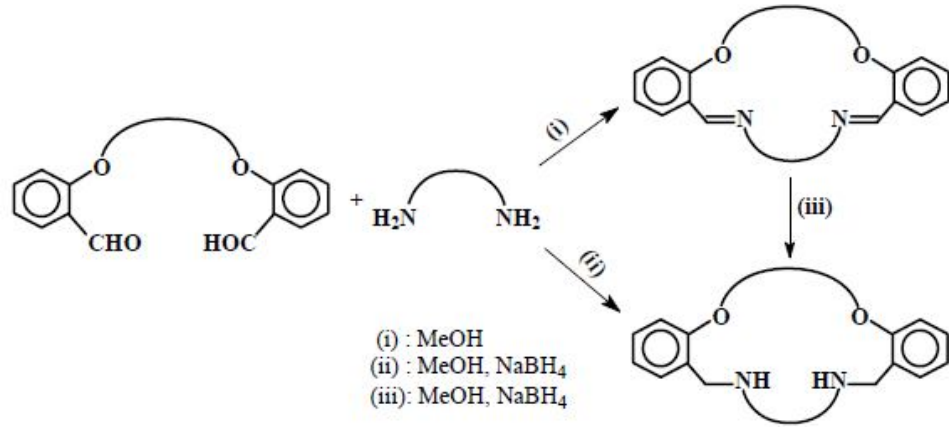
Taç eterleri daha yüksek verimle sentezlemek için glikollerin ditosilatlarla olan reaksiyonundan (Şekil 1.2) yararlanılmıştır (Dale ve Cristiansen 1972).



Şekil 1.2

b) Dialdehitlerle diaminlerin Schiff bazı reaksiyonları(Kılıç 1983)

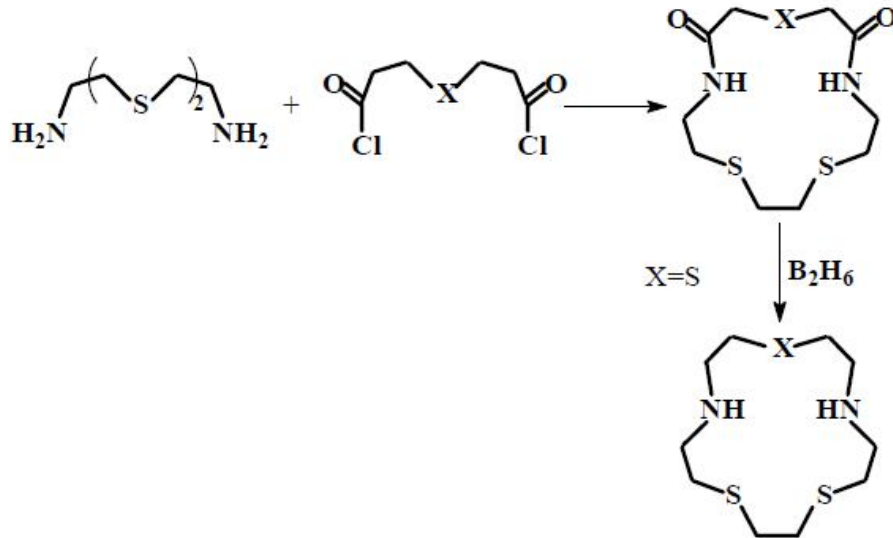
Lindoy ve arkadaşları tarafından sentezlenen N_xO_y -donör atomlarından meydana gelen makrohalkalar, dialdehitler ve diaminlerin reaksiyonundan oluşan makrosiklik schiff bazlarının izole edilmeden NaBH_4 /boraks ile indirgenmesinden elde edilmiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3

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

Tiyaza-taç eterlerin çoğu, kükürt içeren alifatik α,ω -diaminlerin açıl klorürler ile reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 1.4) (Pelissard ve Louis 1972).



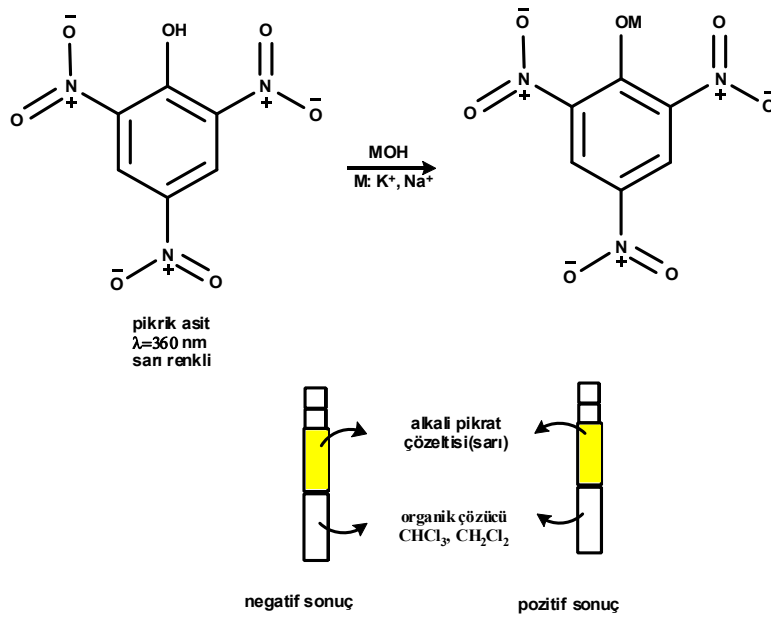
Şekil 1.4

Belirtilen bu sentez yollarının sonucunda, gerekli özel şartlar sağlanmadıkça karışık ürünlerin ortaya çıkması ve polimerik ürünlerle oligomer karışımlarının elde edilmesi muhtemeldir. Bu özel şartlar, seyreltik çalışma ortamı veya template etki olabilir.

Taç eterlerin sentezleriyle ilgili olarak, sentezin başarılıp başarısız olduğunu sorusuna cevap aranmış ve bunun için taç eterin en önemli özelliklerinden biri olan faz

transfer katalizörlüğü kullanılarak organik faza normalde geçemeyecek bir anyonun organik fazda bulunması, taç eterin başarıyla sentezlendiğine kanıt olarak gösterilmiştir. Bunun için kullanılan reaktif, sulu pikrat çözeltisidir. Bu bileşik, 360 nm’de absorpsiyon yapar ve burası spektrumun mavi bölgesinde kaldığı için tamamlayıcı rengi sarı olarak görünür.

Pikrat testi: Bir deney tüpüne organik faz ve sulu pikrat çözeltisi konur. Organik fazda taç eter bulunuyorsa, su fazından taç eterle pikrat anyonunun alkali metal katyonu etkileşerek, organik faza geçerken yanında pikrat anyonunu da sürükler. Dolayısıyla, organik fazda sarı renk gözlenir. Organik faz çalkalamadan sonra renksiz kalıyorsa taç eter sentezinin başarısız olması olasıdır. Bu testin kullanılabilmesi için taç eter bileşiğinin organik faza renk vermemesi gerekir. Ayrıca, kullanılacak pikrat anyonuna eşlik edecek katyonun da taç etere uygun olmasına dikkat edilmelidir.



1.1.1. Makrosiklik halka oluşumunda seyreltik çalışma prensibi

Seyreltik çalışabilmek için reaktif içermeyen reaksiyon balonuna bolca çözücü konularak (gerekliyse baz da eklenilebilir) kaynama noktasında ısıtılırken sağ ve soldaki damlatma hunilerinden yavaş yavaş ve eşit hızda reaktifler damlatılır. Bu reaktifler bazı durumlarda önceden karıştırılarak, böylece eşit oranda bir karışım elde edildikten sonra reaksiyon balonuna damlatılabilir. Ayrıca bazı araştırmacılar tarafından bu amaç için daha uygun aletler geliştirilerek literatüre kazandırılmıştır.

Son zamanlarda, alkali ve toprak alkali metallere karşı yüksek seçicilik gösteren azacrown eter türevlerinin senteziyle ilgili değişik metodlar geliştirilmiş ve bu konuda çok sayıda literatür yayınlanmıştır.

Çok sayıda araştırmacı Pedersen'in ardından, taç eterler için yeni sentetik yollar geliştirerek çalışmışlardır. Örneğin, Gökel (1974) ve ark. 18C6'nın sentezini çok yüksek verimle gerçekleştirmişlerdir. Bu araştırmalarda %10luk THF içinde trietilenglikoldiklorürle trietilenglikolü reaksiyona sokmuşlar ve asetonitrille bu taç eterlerin katılma ürününü kristal halde elde etmişlerdir. Asetonitril yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta ortamdaki uzaklaştırılarak saf 18C6 bileşiği elde edilmiştir.

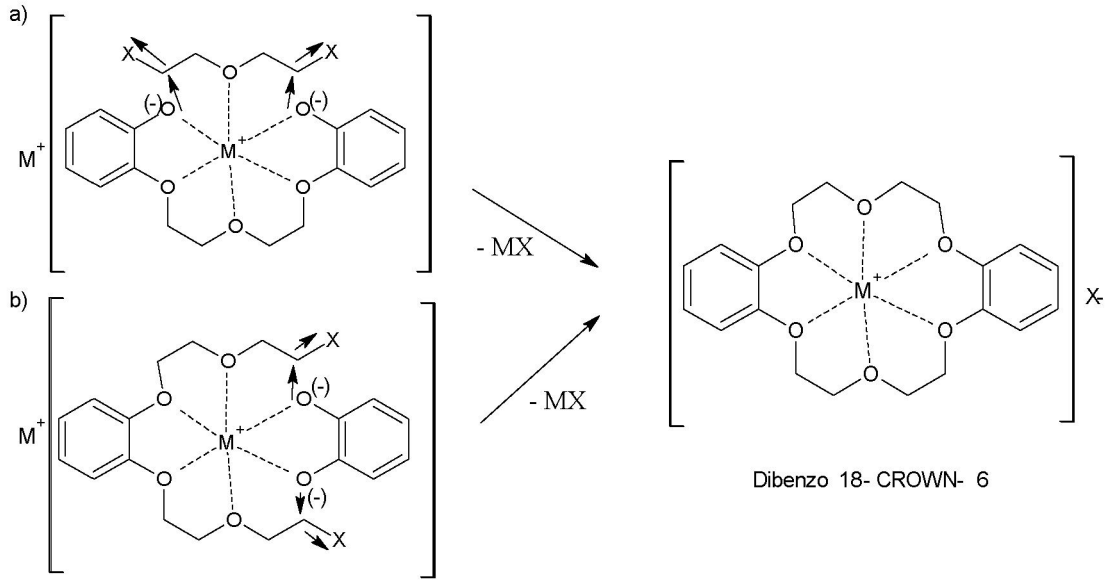
N-arildietanol amin ve türevlerinin oligoetilen glikoller ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda N-fenilazacrown eterlerin sentezi oldukça çok kullanılan bir metottur.

Vögtle ve Dix (1978) bu yöntemi kullanarak ilk defa "N-fenilaza-15-crown-5", ve "N-fenilaza-18-crown-6" bileşiklerini sentezlemişlerdir. Sentezde diklorür bileşiklerinin kullanıldığı yöntemlerde; baz olarak NaOH, ditoluensülfonat bileşiklerinin kullanıldığı yöntemlerde ise NaH tercih edilmiştir (Dix 1978, Dix 1980).

1.1.2. Makrosiklik halka oluşumunda template etki

Makrosiklik bileşiklerin hazırlanmasında temel problem reaktantların siklik ürün verebilecekleri şekilde yönlendirilmeleri ve böylece asiklik ürünün oluşmasını önlemektir. Bu durum reaktantların yapısı ile ilgili olup bunların donör atomlarının pozisyonu metal iyonları ile uygun bir biçimde kontrol edilerek halka kapanma işlemi sağlanır. Bu işleme 'template etki (kalıplaştırma etkisi)' denir. Bu metot ilk defa 1960'larda geliştirilmiş ve günümüze kadar geniş olarak incelenmiştir. Günümüzde template reaksiyonlar, makrosiklik komplekslerin çoğunun sentezi için seçilen bir metottur.

Aşağıdaki örnekte metal iyonunun rolü şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6

18-crown-6'nın elde edilmesindeki prosedür template etkinin crown eter sentezindeki etkisinin bir ispatı olarak gösterilmiştir. Bu bileşiğin ve analoglarının hazırlanması için kullanılacak en uygun bazlar NaH, KOBut, Li ve BuLi'dir. Kullanılan bazdaki metal iyonunun çapı ile istenen makro halkanın oyuk çapı arasında uyum olmasına dikkat edilmelidir. (Pedersen 1967)

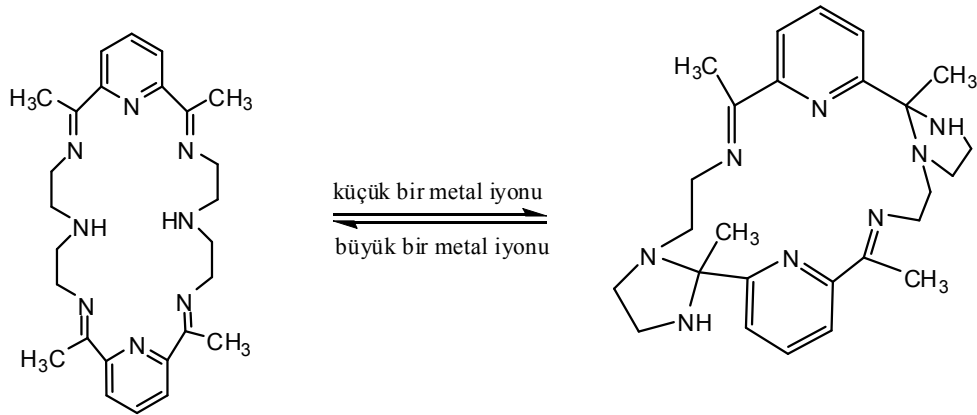
Genel olarak template reaksiyonların birçok avantajı vardır. Örneğin,

- Çoğu kez yan reaksiyonların önlenmesi sonucunda makrosiklik ürün verimi artar.
- Oluşacak makrohalkanın sterik ve konformasyonel yapısı daha etkin bir biçimde kontrol edilebilir.
- Bazı durumlarda ancak metal iyonu varlığında elde edilen ligandlar vardır ve bunlar metal kompleksleri halinde kararlıdır. Template etki olmadan elde edilemezler.
- Aşırı seyreltik çalışma tekniklerine ihtiyaç kalmaz.

Bütün bunların yanında template yaklaşımın bazı dezavantajları da beraberinde getirdiği gözlenmiştir. Örneğin;

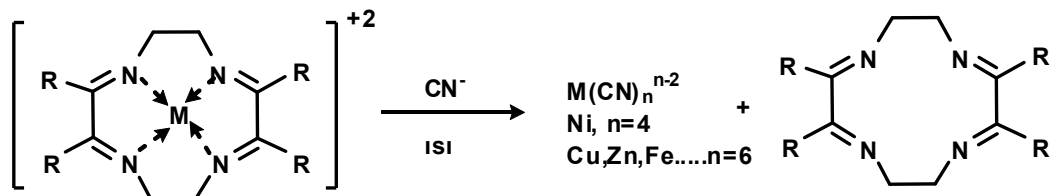
- Uygun metal seçilmediği takdirde, template etki sonucu olumsuz kılar. Bazı hallerde, makrohalkanın oyuk çapı ile metal iyonunun çapı arasındaki uyumsuzluk sonucunda makrohalka kendini daha kararlı ürün verecek şekilde

modifiye edebilir, yani kendini küçültmeyi deneyebilir. Örnek olarak 2,6-diasetil piridin ile 1,5-diamino-3-azapentan arasındaki reaksiyonu inceleyelim:



Şekil 1.7 Makro halkanın kendini daha kararlı kılmak için küçülmesi

- Genellikle ele geçen ürünler metal kompleksleri halindedir ve metalsiz yapıya geçmekte güçlük çekilebilir. Bu durum çözünürlüğü ve yapı analizindeki güçlükleri de beraberinde getirir. Bazı hallerde metal giderme olayı imkânsızdır (bakır ftalosiyanın komplekslerinde olduğu gibi). Metal giderme için en sık başvurulan yöntem, kompleksi siyanür çözeltisiyle kaynatmaktır.



Şekil 1.8 Metal uzaklaştırma

Cram ve ark. (1977) (o,o'-dihidroksifenil veya 2,2'-dihidroksidinaftilden yola çıkarak ve template etkiyi kullanarak konformasyonları belli olan şiral makrosiklik polieterler sentezlemişler ve bunları rasematların ayrılmasında kullanmışlardır (Weber 1989). Ayrıca 2,2'-dihidroksinaftilin 3,3 pozisyonlarındaki sübstitüentleri değiştirerek bir, iki, üç şiral binaftil yan grubu bulunan türevlerini sentezlemiş ve optikçe aktif primer alkil amonyum tuzlarının bu ligandlarla stereoselektif (host-guest) tipi kompleksler oluşturduklarını, bu yöntemle de aminoasit rasematlarının ayrılabilceğini göstermişlerdir.

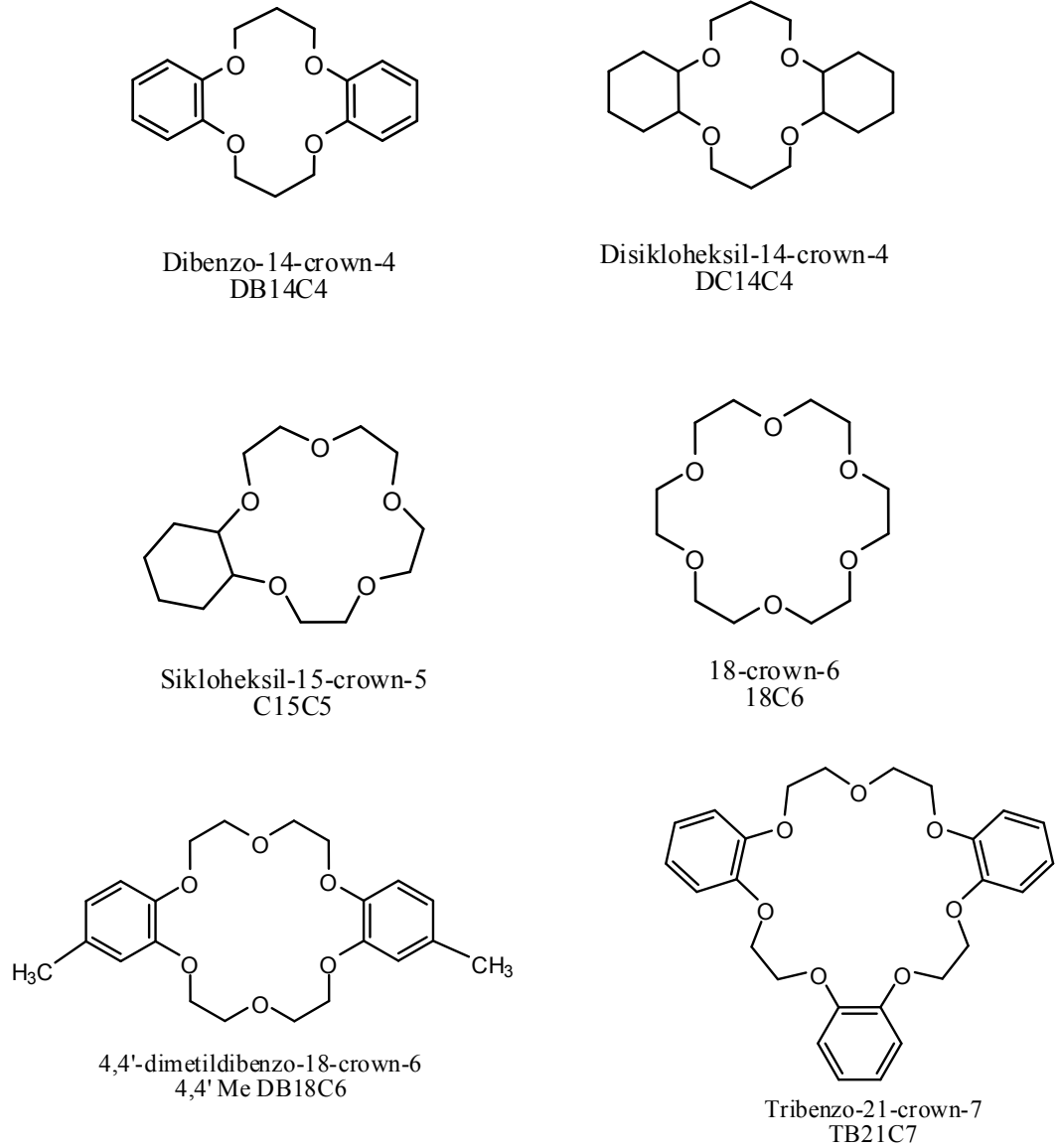
1.2. Makrosiklik Taç Eterlerin İsimlendirilmesi

Büyük halka yapısına sahip olan makrosiklik bileşikler, heteroatom ve doymamışlık içerdikleri için isimlendirilmeleri oldukça zordur. Pedersen sentezini yaptığı altmışa yakın polieterin adlandırılmasının kolay olmayacağı ve I.U.P.A.C. kurallarına göre verilen isimlerin çok karmaşık ve uzun olacağı düşüncesi ile bu sınıf bileşikler için keyfi bir adlandırma sistemi tavsiye etmiştir. Bu yöntem keyfi olmasına rağmen, kısa ve anlaşılır olması sebebiyle literatürde oldukça tutulmuştur. Bu bileşikler konformasyonları “taç”a benzediği için Pedersen tarafından “crown” bileşikler olarak isimlendirilmiştir.

IUPAC’ın tavsiyeleri dikkate alınarak, tipik bir makro halkanın isimlendirilmesi şu şekilde yapılmaktadır:

1. Makrosiklik eter halkasına bağlı grubun veya grupların sayısı ve türü, (metil, etil, sikloheksil, benzo, nafto ...)
2. Polieter halkasındaki toplam atom sayısı,
3. Sınıfın adı (crown),
4. Polieter halkasındaki heteroatomların (oksijen, azot, kükürt, fosfor) sayısı sırası takip edilerek bileşiğin adlandırılması yapılır.

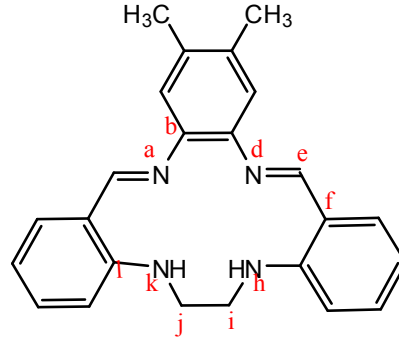
Bu sisteme göre adlandırılan polieterlerin bazıları I.U.P.A.C. isimleri ile beraber aşağıda verilmiştir. Sadece oksijen ihtiva eden makrosiklik polieterler için kolayca uygulanan bu adlandırma yöntemi, karışık heteroatomlu makrosiklikler, makrosiklopoliamin ve polifosfinler için zor uygulanan bir yöntemdir.



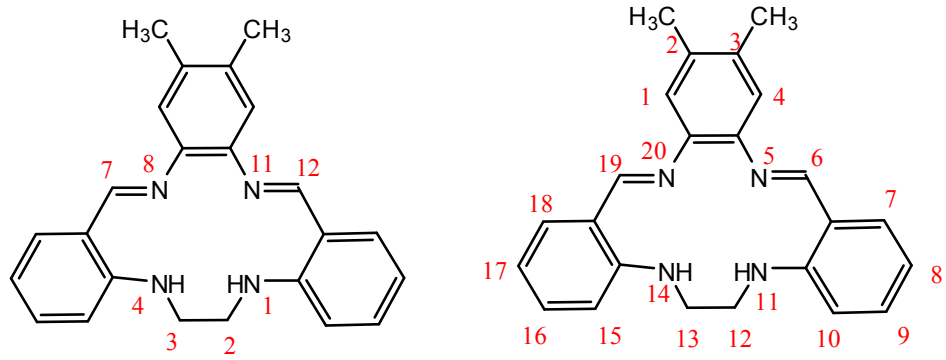
Şekil 1.9

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

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



a) Harflendirme sistemi

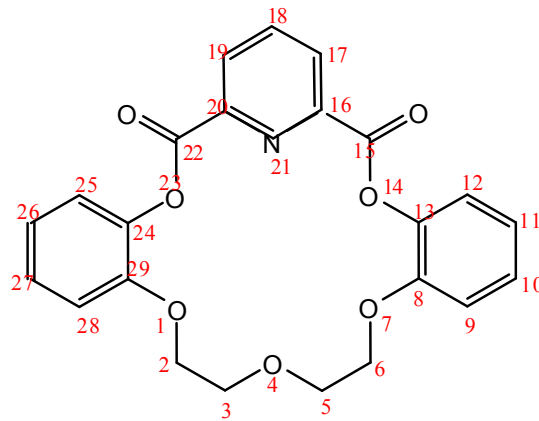


b) Numaralandırma sistemi

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

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

Aşağıdaki bileşiğin adlandırması da fan adlandırma sistemine göre yapılmıştır.



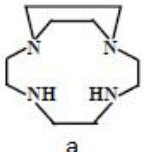
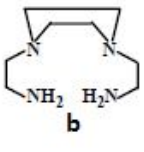
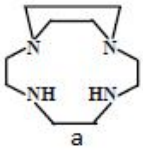
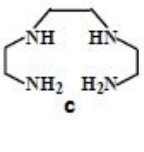
15,22-diokso-1,4,7,14,23-pentaoksa-(7)(1,2)benzeno(2)(2,6)pidino(2)(1,2)benzenofan

1.3. Makrosiklik Bileşiklerde Kompleksleşme ve Seçicilik

1.3.1. Makrosiklik etki

L : halkalı bir bileşik, R : L'nin düz zincirli analogu ve K : kompleksleşme dinamiği konusunda ayrıntılı olarak açıklanan kompleks kararlılık sabiti olmak üzere, makrosiklik etki L ve R'nin kompleksleri için $\log K$ değerleri (veya kompleksleşme serbest enerjileri) arasındaki fark olarak tanımlanmış ve $MR+L=ML+R$ değişim reaksiyonunun $\log K$ değeri olarak kabul edilmiştir. Makrosiklik etki, aza- ve oksa-makrohalkaları için ayrıntılı olarak incelenmiştir. İlk makrosiklik etki Cabiness ve Margerum tarafından ortaya atılmış ve makrohalkaların düz zincirli analoglarından daha kararlı kompleksler verdiği belirtilmiştir (Cabbines ve Margerum 1969). Örneğin çizelge 2.1.' de verilen makrohalka (a), düz zincirli analogları olan (b) ve (c)' den daha kararlı kompleksler vermiştir.

Çizelge 1.1. Makrosiklik etki

Metal iyonu	Makrosiklik etki			
	a		b	
Ni ²⁺ (düşük spinli)				
Cu ²⁺				
Zn ²⁺	9.6		2.3	
Cd ²⁺	9.6		3.2	
	5.2		4.2	
	5.6		3.7	

Makrohalkaların düz zincirli analoglarından daha kararlı kompleksler vermesinin sebebi olarak;

i) Kodama ve Kimura, makrohalka komplekslerinin düz zincirli ligand komplekslerinden daha yüksek Dq değeri gösterdiğini ve makrosiklik komplekslerdeki

güçlü ligand alanının ve makrosiklik etkinin bağlanma kuvvetini arttırdığını açıklamıştır (Kodama ve Kimura 1977). Hancock ve arkadaşları (Hancock vd 1980, Hancock vd 1990) bağlanma kuvvetindeki artmanın, makrosiklik etkinin yanında, primer aminlere göre daha bazik olan sekonder amin sayısındaki artışa bağlı olduğunu ifade etmiştir.

ii) Bir kompleksin kararlı olabilmesi için, ligandın serbest haldeki konformasyonunun kompleksteki konformasyonuna yakın olması veya ligandın kompleks verirken konformasyonel olarak yeniden düzenlenme enerjisinin düşük olması gerekmektedir. Etkili bir kompleksleşme olurken, donör atomlarının birbirine yaklaşması ve donör atomları üzerindeki elektron çiftlerinin merkeze doğru yönelmesi ile liganda bazı düzenlemeler olmaktadır.

Genel olarak makrohalkalar, makrohalka konformasyonundaki düzenlenme enerjisinin kompleks verirken düz zincirli ligandlara göre daha düşük olması nedeni ile daha kararlı kompleksler vermiştir.

1.3.2. Katyonlar ile kompleksleşme

Makrosiklik eterlerin metal katyonları ile kompleksleri, halkadaki donör atomları ile metal katyonları arasındaki iyon-dipol etkileşimleri sonucunda oluşur. Makrosiklik eterler ve metal katyonları arasındaki seçimlilik ise birçok faktöre bağlıdır. Bunlar:

- i) Makrohalkanın boşluk büyüklüğü, iskelet yapısı ve konformasyonu,
- ii) Makrohalkadaki donör atomlarının türü ve sayısı,
- iii) Metal katyonları ile donör atomlarının sert ve yumuşak asit ve baz durumuna göre uygunluğu,
- iv) Donör atomlarının elektron yoğunluğu,
- v) Kompleksleşme üzerinde etkili olan şelat halkasının sayısı ve büyüklüğü,
- vi) Makrohalkadaki sterik engel, süstitüentlerin sayısı ve türü,
- vii) Metal katyonunun makrohalkanın boşluk büyüklüğüne uygunluğu, türü, yükü ve çözücü ile sarılabılme kabiliyeti,
- viii) Yükü nötralleştiren anyon.

Bu ligandların seçimliliği ve metal katyonları ile kompleks oluşturma özelliklerini anlamak için basit taç eter halkasında bazı değişiklikler yapılmıştır. Bu değişikliklerden bazıları oksijen donör atomlarının azot ve/veya kükürt donör atomları ile yer değiştirmesini içermektedir. Böylelikle alkali ve toprak alkali metal katyonları ile

kararlı kompleksler veren sadece oksijen donörlerini içeren makrohalkalar (Su ve Weiher 1968, Pedersen 1970), oksijen yerine azot ve/veya kükürt donörlerinin geçmesiyle geçiş metal katyonlarına karşı duyarlı hale gelir. Yapılan bir diğer değişiklik ise makrohalkadaki fonksiyonel grupların yer değiştirmesidir (Fujita ve Lehn 1988, Roelens 1992). En ilginç değişikliklerden biri ise, makrosiklik halkada heterosiklik grupların yer almasıdır. Bazı durumlarda bu gruplar yan kol olarak polieter makrohalkasına eklenir (Izatt 1991).

Örneğin, dibenzo-18-crown-6 halkasında bir amit grubunun bulunması, alkali metal katyonlarına karşı oldukça duyarlı olan taç eter halkasının, Ca^{2+} başta olmak üzere toprak alkali metal katyonlarını tercihi olarak bağlamasını sağlar (Duriez 1992, Pigot 1992, Elshani 1999). Piridin, bipiridin, triazol, pirazol, tiyofen heterohalkalarını içeren makrosiklik ligandların metal katyonları ile komplekslerine ilişkin birçok çalışma yapılmıştır.

Heteroatom olarak N_xO_y ($x,y:1,2,3,\dots$) donör atomlarını içeren ve farklı halka büyüklüklerine sahip olan çok dişli makrosiklik ligandlar, sadece tek tip donör atomu içeren makrosiklik ligandlara oranla birçok avantaja sahiptir. Bunlar:

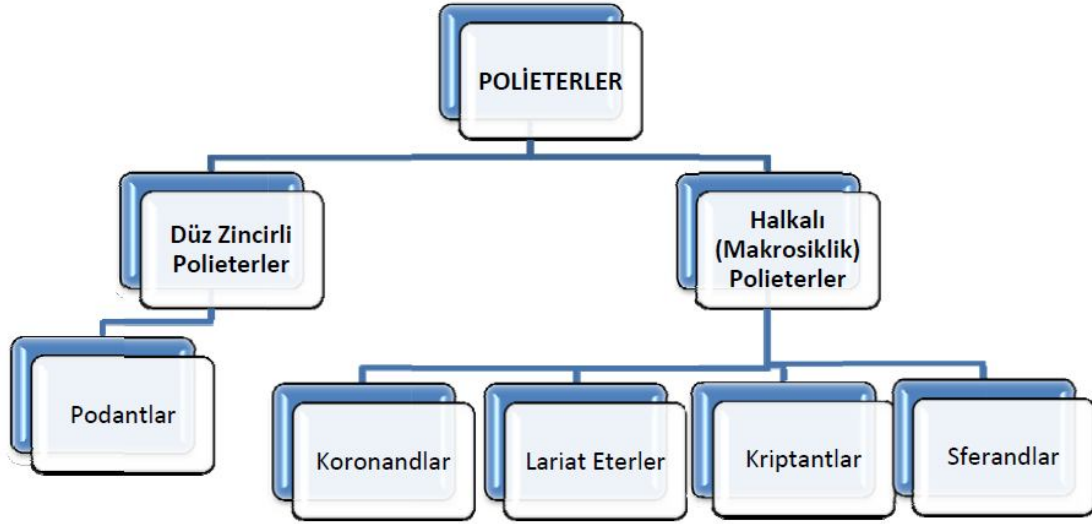
i) Çok yüksek kinetik ve termodinamik kararlılık göstermediklerinden denge çalışmaları için daha uygundur. Çünkü çok yüksek kararlılık sabitleri veren ligandlar kullanılarak metal katyonlarını ayırmak ne gereklidir ne de istenir.

ii) Karışık donör atomlu makrohalkaların çözelti kimyası hakkında çok az çalışma vardır.

iii) Sadece azot ihtiva eden ligandlara göre daha düşük ligand alanları oluştururlar. (Adam 1980)

iv) Sadece oksijen ihtiva eden ligandlar alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı duyarlıdır (Adam 1980).

2. KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLİK TAÇ ETERLER



Şekil 2.1 Polieterlerin sınıflandırılması

2.1. Düz Zincirli Polieterler

2.1.1. Podantlar

Düz zincirde $-OH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan ve iki veya daha fazla sayıda heteroatom bulunduran polieterlerdir. (Weber 1981)

2.2. Halkalı (makrosiklik) Polieterler

Etilen ve propilen köprüleriyle dörtten yirmiye kadar heteroatomun birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Heteroatom olarak oksijen, azot, kükürt vs. bulundurabilir.

2.2.1. Koronandlar

Tek halkalı (monosiklik) polieter bileşikleridir.

2.2.2. Lariat Eterler

Karbon atomu ya da azot atomuna fonksiyonlu grupların bağlı olduğu polieterlerdir. Lariat eterler yapılarında hem oksijen hem de azot içeren polieterlerdir. Aza teç eter olarak da adlandırılırlar.

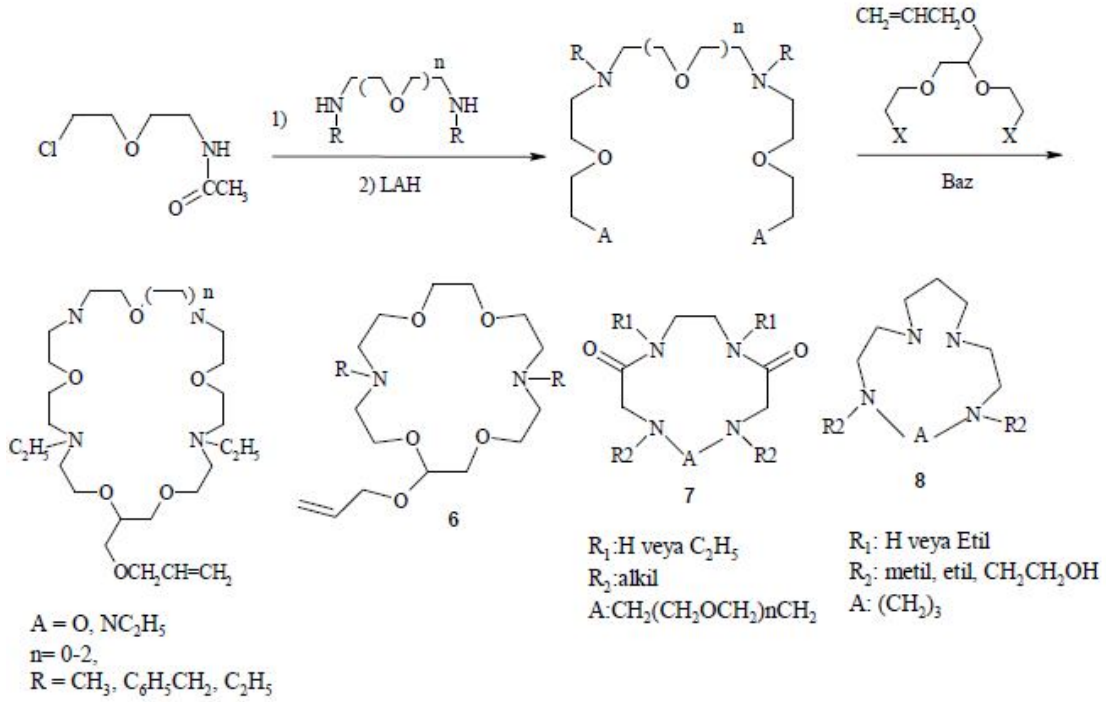
Aza-taç eter bileşikleri, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile kuvvetli kompleks yapan tümü oksijenli halkalarla tümü azotlu halkalar arasında ara bir kompleksleşme özelliği gösterirler. Bu karışık kompleksleşme özellikleri, aza-taç bileşikleri moleküler tanıma işlemlerinde, sentetik reseptör olarak önemli bir kullanım avantajına sahiptirler (Sutherland 1986). Bazı durumlarda bitki biyolojik sistemlerine benzer anyon kompleksleşme özelliği gösterirler (Hosseini 1987, Lehn 1985, Yohannes 1985).

Amonyum tuzları ve geçiş metal iyonlarına karşı tümü oksijenli taç bileşiklerinden daha fazla kompleksleşme yeteneğine sahiptirler (Lehn ve Vierking 1980, Izzat ve ark. 1985). Ayrıca aza-taç eterler, kriptantlar (Dietrich ve ark. 1973, Lehn 1978) azotlu lariat eterleri (Schultz ve ark. 1985) ve halkada azot içeren diğer makro halkaların sentezinde önemli ara maddelerdir (Löhr, 1985; White, 1987).

Aza-taç bileşikler katalizör olarak; nükleofilik süstitüsyon ve oksidasyon reaksiyonlarında (Kaiser 1983, Weber 1983), alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı hassas olan homojenik reaktiflerin dizayn edilmesinde önemli bir yer tutarlar (Weber 1984). Belirli aza-taç bileşikler, silika jel veya diğer inert polimerik taşıyıcılara kovalent bağla bağlanabilirler.

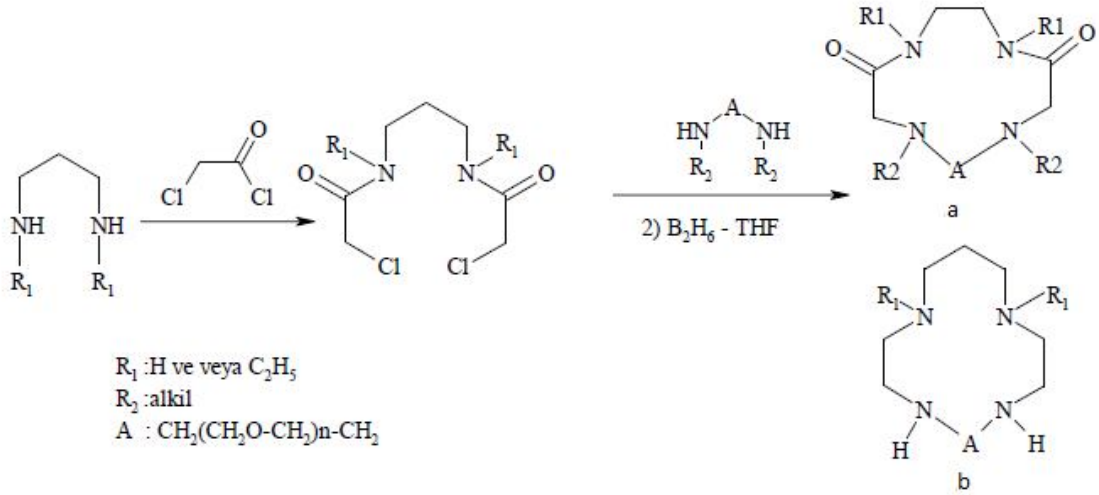
Silika jele bağlı aza-taç bileşikler, metal iyonlarının seçici bir şekilde metal iyon karışımlarından ayrılmasında kullanılmaktadır (Bradshaw 1995, Gokel 1982). Diaza-taç eter türevleri, 15 üyeli monoaza halka sistemlerine benzer davranış göstermektedirler (Leigh 1975, Hodgkinson 1976, Reetz 1996) ve sadece *cis* yapısına sahip olan tek tip kompleks oluştururlar. Beklenenin aksine, diaza-18-taç-6 sistemleri diastereoizomerik kompleks oluşturmaktadır ve bu beklentiyi test etmek için çok sayıda bileşik sentezlenmiştir (Leslie 1979).

Sudan ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla, Bradshaw tarafından metil alliloksi ve süstitüentleri içeren diaza-18-taç-6 eter türevleri, % 36 verimle hazırlanarak silika jel dolgu maddesine tutturuldu. Ancak sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılması başarısızlıkla sonuçlandı (Bradshaw 1988).



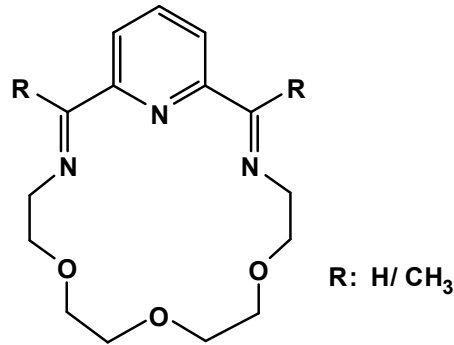
Şekil 2.2 Kapatma metodu kullanılarak aza taç eterlerin hazırlanması

Daha sonra bir veya iki sekonder amin fonksiyonel grubu içeren poliaza taç hazırlamak için, Krakowiak tarafından crab-like metodu geliştirdi. Bu metoda göre, bir sekonder amin, vinil sübstitüente gerek olmaksızın makrosikliğin katı bir desteğe tutturulmasını sağlayabildi. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi bir bis (α -kloroamid) bir diamin ve kloroasetil klorürden çıkılarak hazırlanabilir. Bis (α -kloroamid) deki klorür iyonu iyi ayrılan gruptur ve bu prekürsör **a** veya **b**'deki gibi (Bradshaw 1990a-c, Krakowiak 1991, 1993) bir makrosiklik diamit elde etmek için herhangi bir sekonder amin ile etkileşebilir. Hazırlanan diamitler diboranla indirgenerek beklenen poliaza taç eter bileşikleri sentezlendi.



Şekil 2.3 Crab-like metodu kullanılarak aza taç eterlerin hazırlanışı

Çeşitli katyonların template etkisinden yararlanılarak 2,6-piridindikarbonil türevleri ile α , ω -diaminlerin değişik türde makrosiklik bileşikleri hazırlanmıştır. Kurşun(II) tioksinat kullanılarak hazırlanan imino polieterler rapor edilmiştir. (Brian G. Cox and Hermann Schneider).

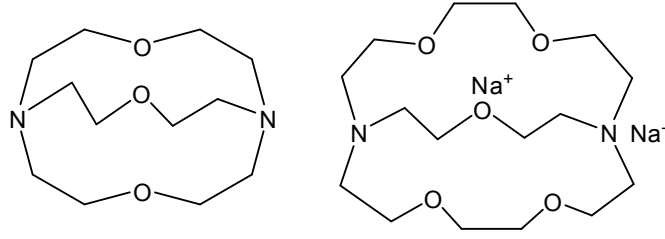


Şekil 2.4 Bir tür polieter bileşiği

2.2.3. Kriptantlar

Kriptantlar iki halkalı (bisiklik) polieter bileşikleridir. (Şekil 2.5) Kriptantlar, Fransız J.M.Lehn tarafından sentezlenmiş ve bu çalışması ona, Pedersen ile birlikte Nobel ödülü kazandırmıştır. Kriptantlar yapılarında bulunan azot atomu nedeniyle taç eterlerden farklı hacimselliğe sahiptirler. Bu sebeple metal iyon çapına uygun daha seçici reaktiflerin elde edilmesi mümkündür. Metal iyonlarıyla taç eterlere göre daha kuvvetli etkileşimler söz konusudur. Metal atomların bağlanması için uygun halka boşluklarına sahiptirler. Taç eterlere kıyasla metal iyonlarıyla hem N- hem de O- donör atomlarını

kullanarak iyon-dipol bağı oluşturabilirler. Bu moleküller faz-transfer katalizörü olarak kimyasal reaksiyonlarda çok fazla kullanım alanına sahiptirler (Gül 2001)



Şekil 2.5

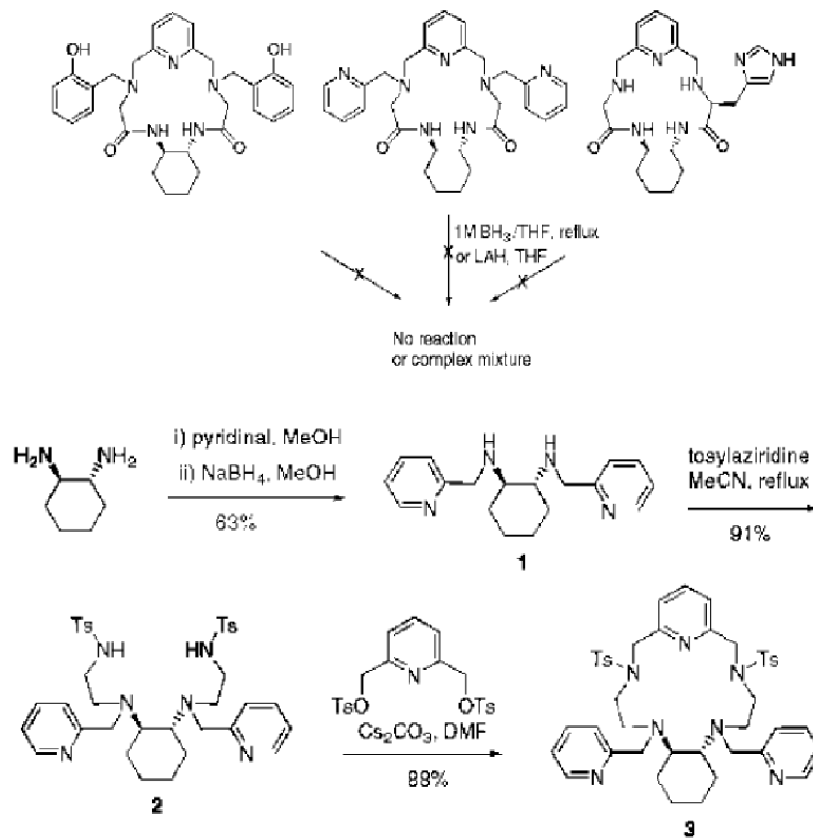
2.2.4. Sferandlar

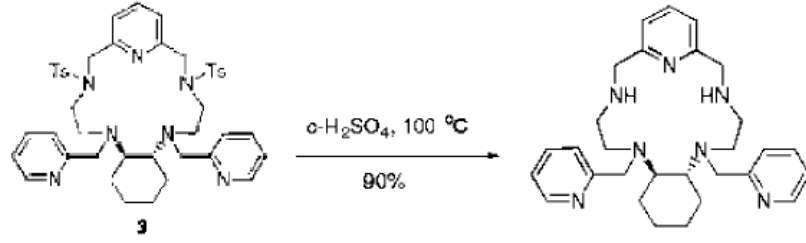
Sferandlar, üç halkalı (trisiklik) polieter bileşikleridir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Demirtaş ve arkadaşları yeni calix[4]aza crown eterleri, *p*-tert-butil calix[4]arenin dibromo ya da ditosil türevlerinin kiral diollerin reaksiyonu yardımıyla sentezlediler. Bunların alanin ve fenilalanin esterlerine karşı moleküler tanıma özelliklerini UV-vis spektroskopisi yardımıyla incelediler. 33a ve 34a makrosiklikler fenil alanin ve alanin metil ester hidroklorlerinin enantiyomerleriyle güçlü bağlanma sabitleri verirken, zayıf kiral tanıma kabiliyeti göstermişlerdir. Çoklu hidrojen bağı, sterik etki, yapısal rijitlik veya esneklik ve aromatik gruplar arasındaki π - π yığılması enantiyomerik tanımayı belirleyen etmenler olarak ifade edildi (Demirtaş ve ark. 2009).

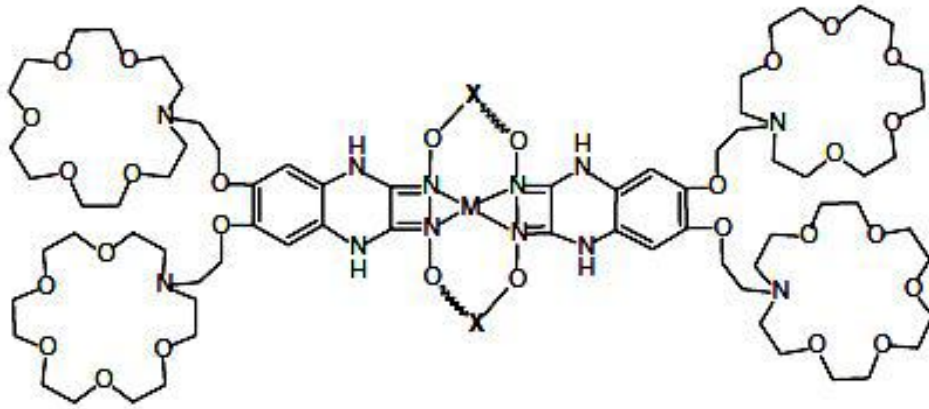
Dongyeol Lima ve ark. (2006) fenol ve pridil grupları içeren beş azot üyeli makrosiklik bir bileşik elde etmişler, Mn(II) ile oluşturdukları kompleksin kristal yapısını incelemişlerdir.





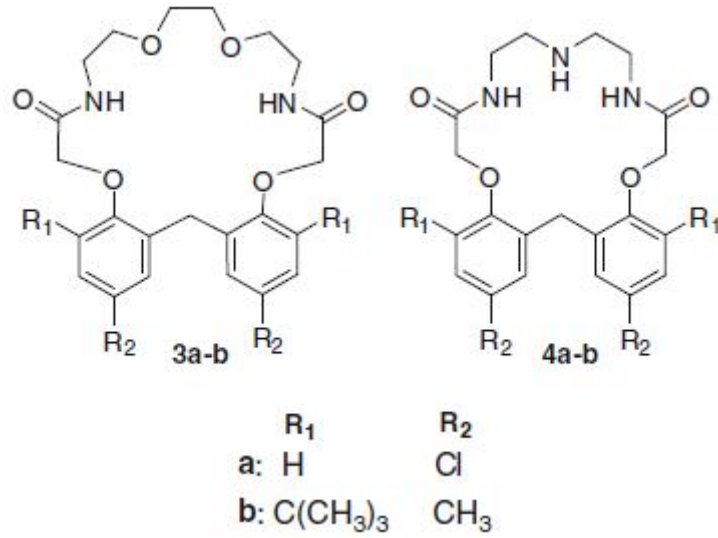
Şekil 3.1

Bıyıklıoğlu ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada azacrown birimi içeren yeni bir *vic*-dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandın mononükleer Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini 1:2 oranında sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını elementel analiz, magnetik süsebtibilite ölçümleri, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve kütle analizleriyle desteklemişlerdir.



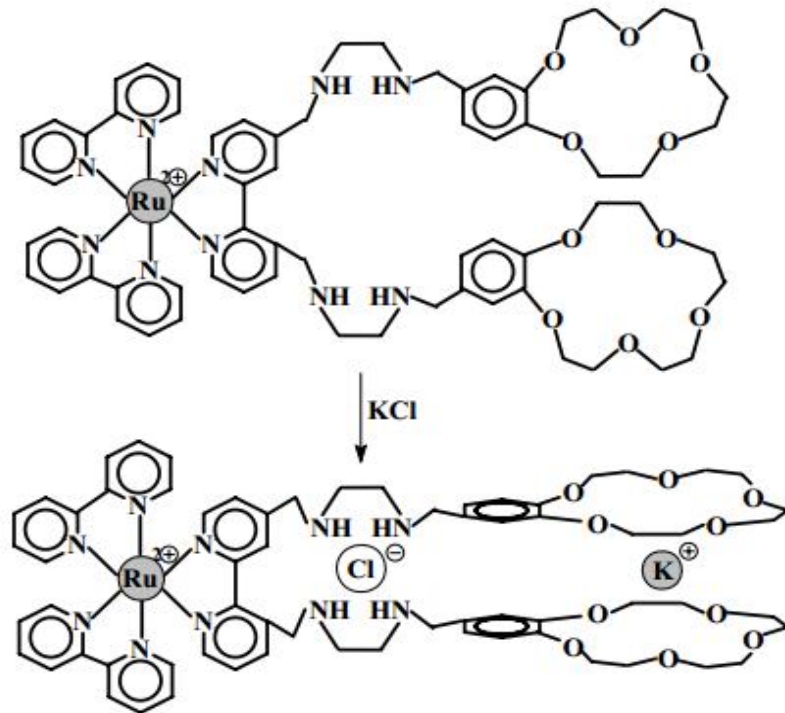
Şekil 3.2. Bıyıklıoğlu ve ark., (2007) tarafından sentezlenen kompleks yapısı

Ertul (2010) yaptığı bir çalışmada aşağıda verilen yeni laktam türlerini sentezlemiş ve bu bileşikleri Li^+ , Na^+ , K^+ , Co^{+2} , Hg^{+2} ve Pb^{+2} gibi alkali ve geçiş metali katyonları ile dikromat anyonunun taşınımı için kullanmıştır. Anyon ve katyonlarla oluşacak komplekslerin kararlılığının reseptörün yapısına bağlı olduğunu ve deneylerden elde edilen sonuçlara göre crown eter boşluğu ile geçiş metalleri arasındaki iyon-dipol çekimi ve elektrostatik etkileşimden dolayı bu metallerin daha çok taşındığı gözlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bu laktam türevlerinin kimyasal sensör, iyon seçici elektrot ve katı faz sensörü olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



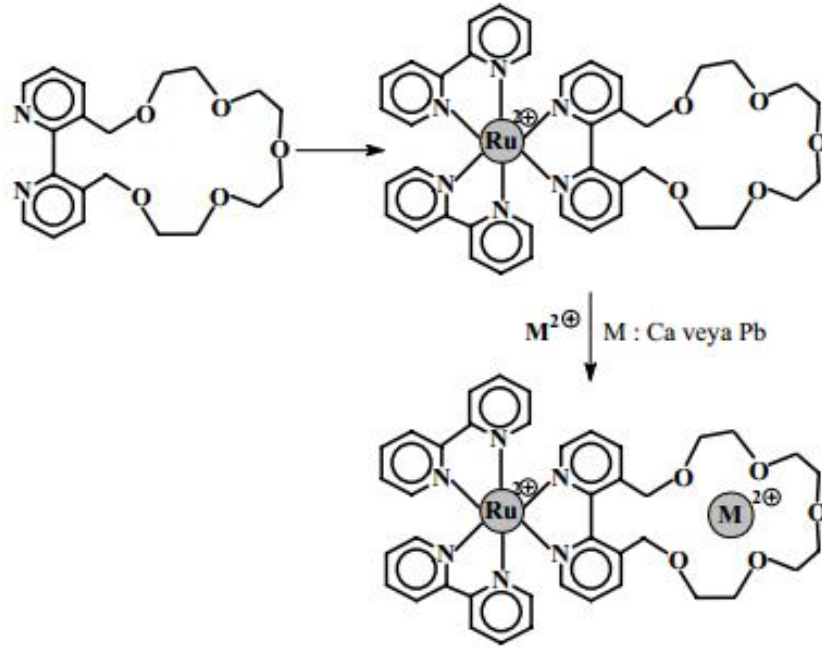
Şekil 3.3

Beer ve Dent (1998) iyon çiftlerine karşı duyarlı bir sistem yapmak için 2,2'-dipiridil taç eter bileşiklerini kullanmış, bu amaçla rutenyum tris(bipiridil) kompleksini hazırlamış ve bu komplekslerin DMSO'da KCl ile etkileştirilmesi ile iyon çifti kompleksini elde etmiştir (Şekil 3.5). İyon çiftleri için lüminesans sensörü olduğu bilinen komplekste, potasyum iyonu iki 15-crown-5 halkası arasında yerleşerek sandviç tipi bir kompleks verirken klorür anyonu dört amin ile kompleks vermiştir. Rutenyum tripiridil komplekslerinin asetonitrildeki ışımaya yayıcı özelliği, taç eterlere bağlanma sonucunda metal iyonlarına karşı duyarlı bileşiklerin oluşumunu sağlamıştır.



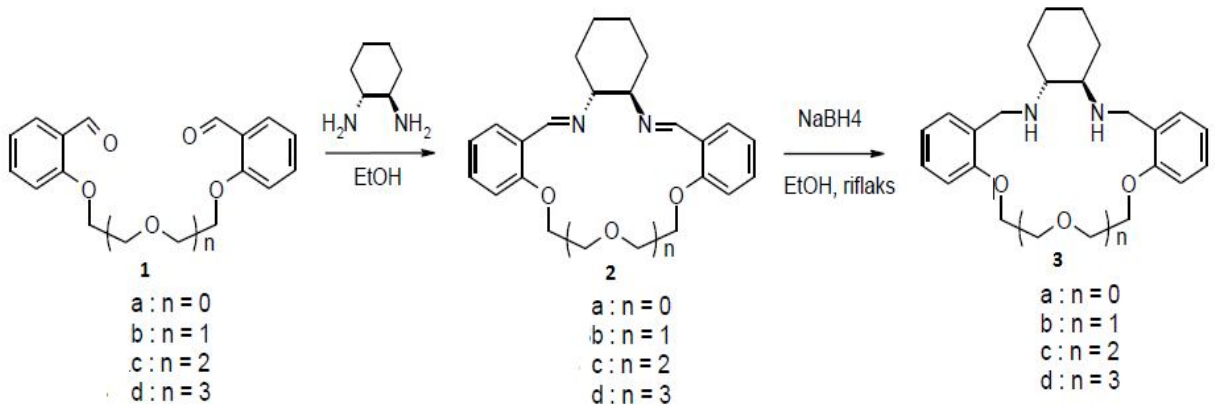
Şekil 3.4. İyon çifti için lüminesans sensör

Şekil 3.5’ de gösterilen Ru(bipiridil) kompleksi, Ca^{2+} ya da Pb^{2+} iyonlarına karşı Mg^{2+} veya Na^+ iyonlarından dört kat fazla emisyon göstermiştir (McFarland 2003).



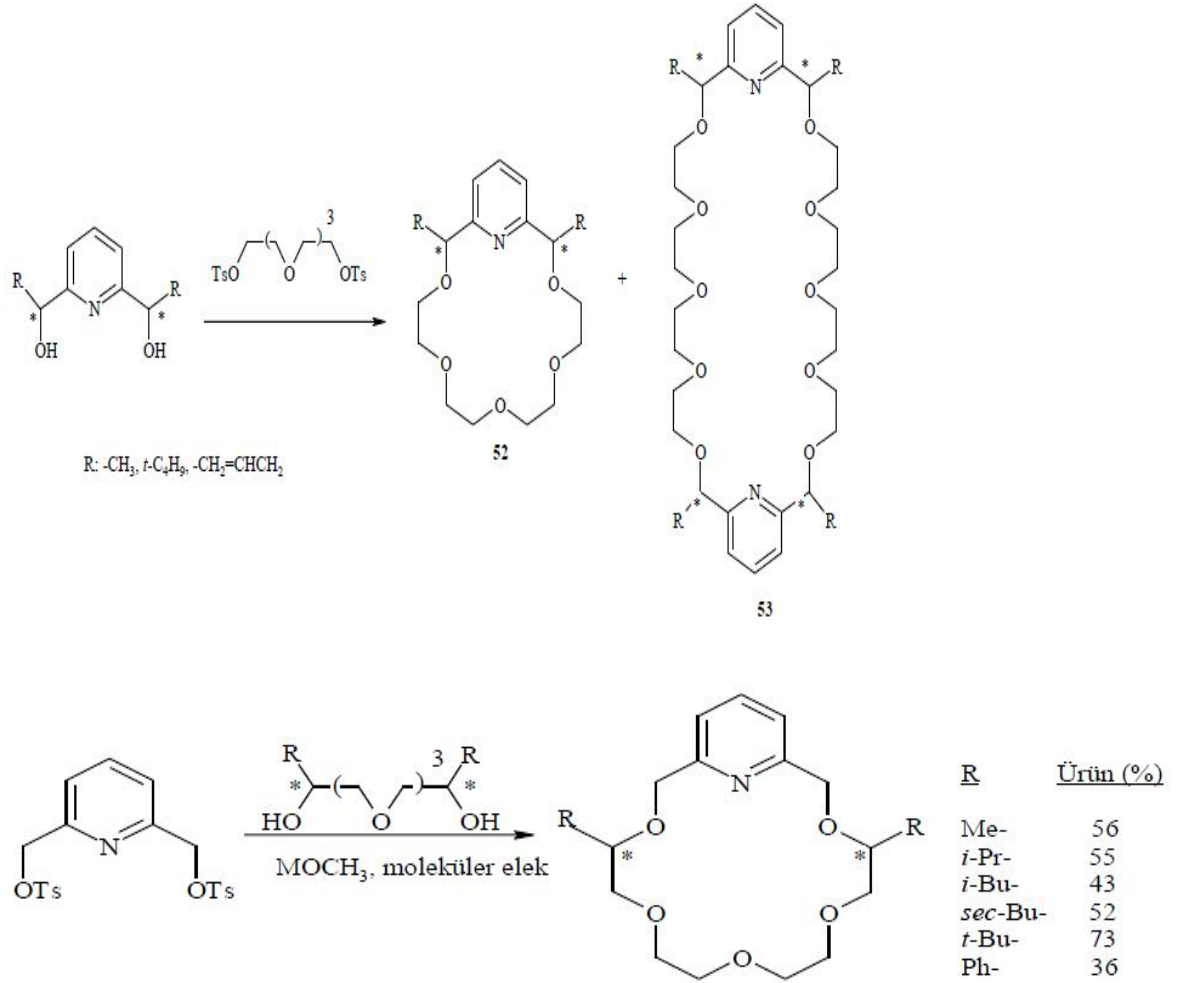
Şekil 3.5. Divalent katyonlar için lüminesans sensör

Trans-1,2-diaminosikloheksanın aromatik aminlerle bileşenli kondenzasyonuna ($n+n$, $n>2$) çok sayıda örnek mevcut iken aynı zamanda uygun geometriye sahip dikarbonil bileşikleriyle $[1+1]$ halkalaşması da mümkün olabilmektedir. Corea ve Scott tarafından kiral sikloheksadimanin bir seri dikarbonil bileşiğinin kondenzasyonunu izleyen indirgeme tepkimesi ile oldukça yüksek bir verimle çeşitli kiral taç eterler sentezlediler (Correa 2004).



Şekil 3.6. Sentezlenen diaza taç eter türevleri

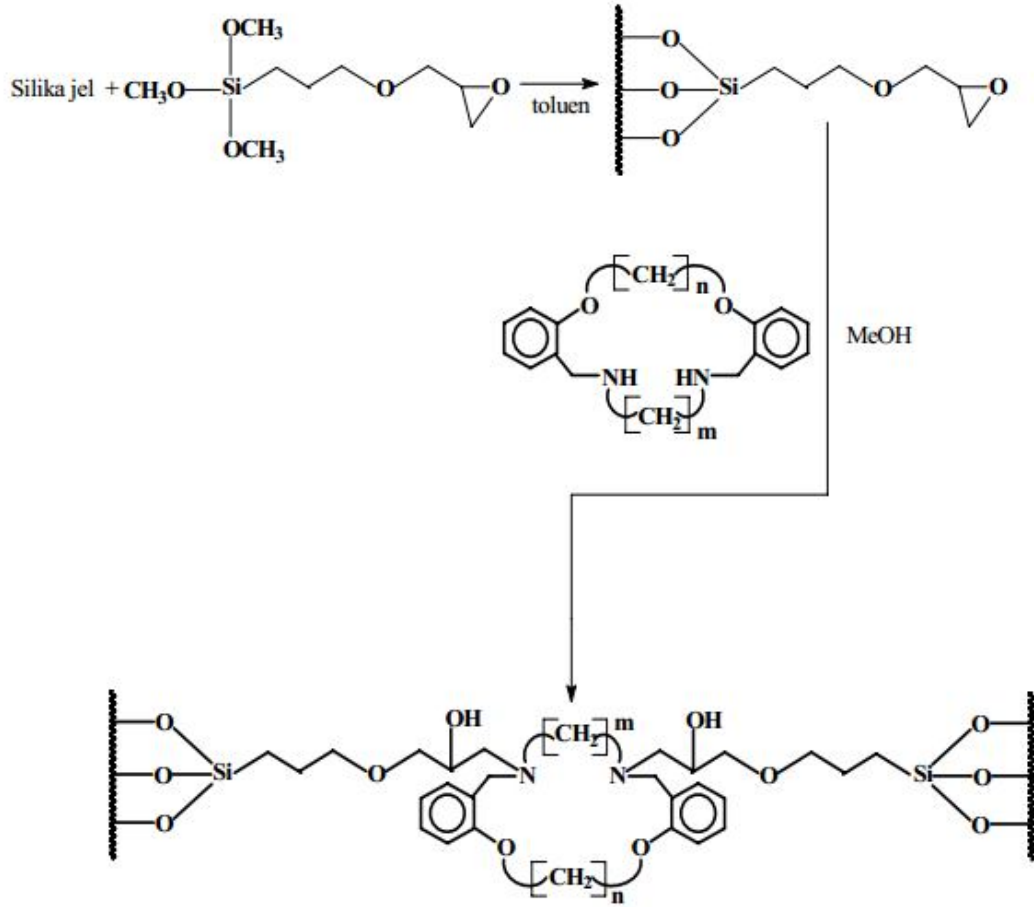
Piridin halkası yanında metil, *ter*-bütül veya allil sübstitüentlerinin kiral konumlarda bulunduğu 52 yapısındaki yeni piridino-18-Taç-6 ligand (Şekil 3.7)e göre hazırlandı (Habata 1996). Şekil 3.7’de gösterildiği gibi bu reaksiyonlarda 2+2 makrosiklik katılma ürünü olan, kiral dipiridino-36-Taç-12 ligandı da izole edildi. 52 ve 53 yapısındaki 18-taç-6 ligandlar, kiral organik amonyun tuzları için önemli enantiyomerik tanıma sergilemişlerdir.



Şekil 3.7

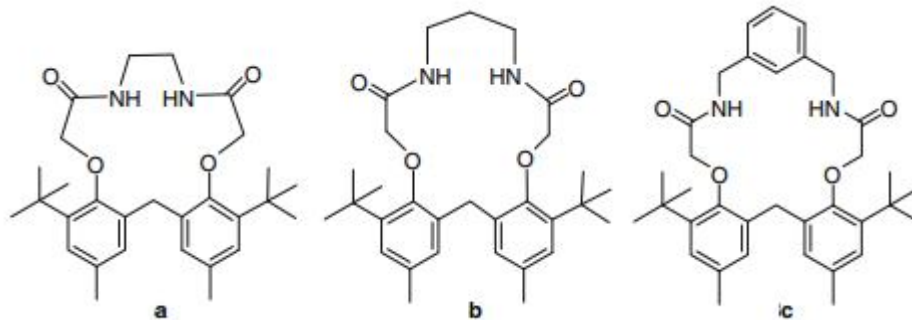
Yapılan bir çalışmada silikajele bağlanmış makrohalkalarının (Şekil 3.8) Sr(II), Cu(II), Rh(II), Hg(II), Pd(II) ve Pd(II) iyonlarının ayrılması için kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır (Kim 2001). Asit konsantrasyonu arttıkça silikajel bağlı makrohalkaların metal katyonları için etkinliği azalmıştır. Fakat yüksek asit konsantrasyonlarında bile Hg(II), Pd(II) ve Pt(II) metal katyonları için bir eğilim gözlenmiştir. Pd(II) iyonu için etkili bir ayırma silikajele bağlanmış makrohalka için gözlenirken, her iki makrohalka Hg(II) iyonu için etkin bir ayırma göstermiştir. Bu

makrohalkaların doğada az bulunan platin ve paladyum metallere karşı gösterdikleri duyarlılıktan dolayı, madencilikte önem taşıyacakları belirtilmiştir.



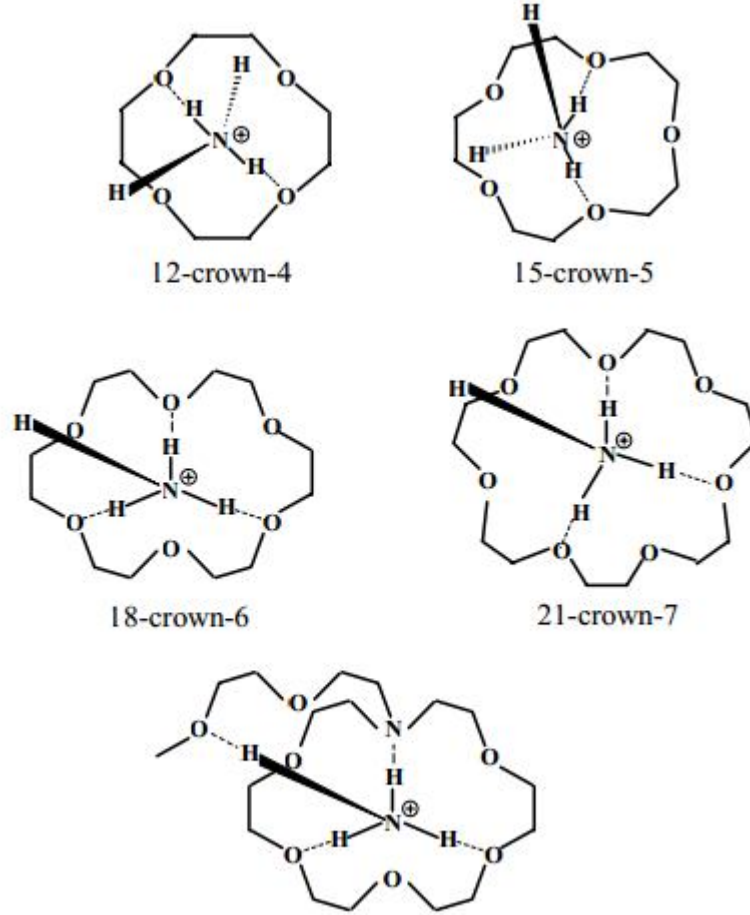
Şekil 3.8 Silika jele bağlı makroeterlerin yapısı

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



Şekil 3.9

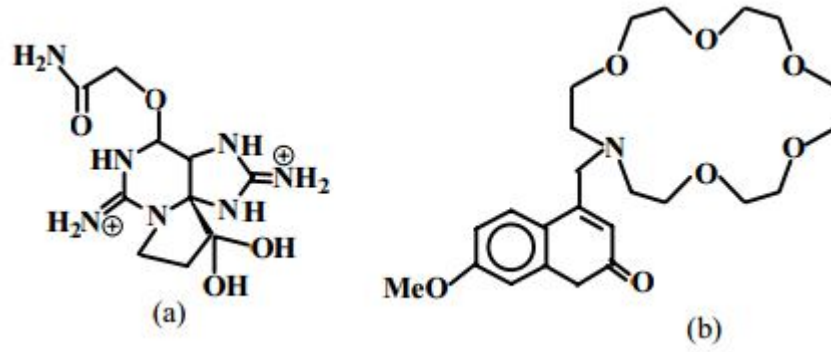
Amonyum iyonu (NH_4^+) (Kado 2003) ve primer alkilamonyum iyonları (RNH_3^+), taç eterler ile H-bağına ($\text{N-H}\dots\text{O}$) dayanan kompleksler vermiş (Şekil 3.10) (Helgeson 1973a-b) ve hidrojen bağı sayısı arttıkça oluşan kompleksin kararlılığının o derece arttığı belirtilmiştir.



Şekil 3.10 Amonyum katyonu ile taç eterlerin kompleksleşmesi

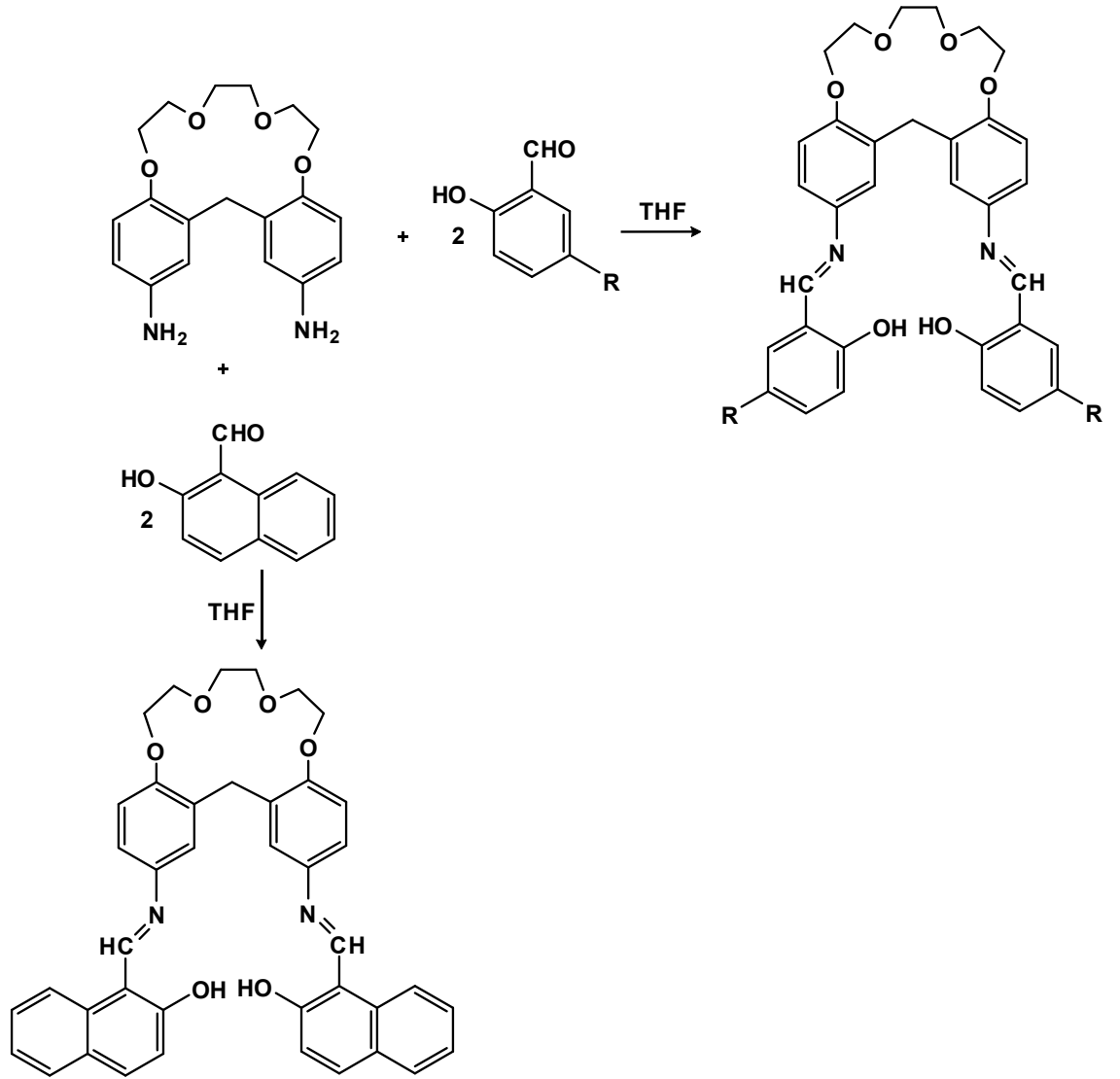
NH_4^+ iyonu ile $3n\text{-crown-}n$ ($n=4-7$) taç eter halkalarının kompleksleşme çalışmalarından, NH_4^+ iyonunun en iyi 18C6' ya koordine olduğu anlaşılmıştır.

Kumarin bazlı makrohalka marine toksin saksitoksin için kemosensör olarak kullanılmıştır (Gawley 2002; Kele 2002). Bir bis(guanidinyum) iyonu olan saksitoksinin, taç eterlerin guanidinyum iyonlarını bağladığı belirlenmiştir (Şekil 3.12) (Kyba 1977).



Şekil 3.12 a) saxitoksin b) saxitoksin sensörü

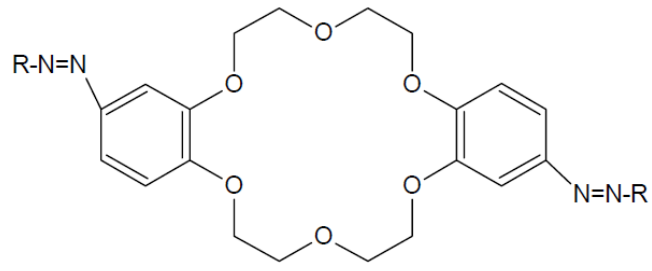
Amino taç eterlerin çeşitli aldehitlerle reaksiyonundan schiff bazı taç eterler elde edilmiştir (Yıldız 2001, 2005, 2007). Schiff bazı taç eterlerin metal iyonları ile reaksiyonu sonucu schiff bazı taç eter kompleksleri oluşmuştur. Schiff bazı taç eterlerde kompleksleşme iki basamakta oluşmuştur. İlk olarak uygun metaller ile halkanın kompleksi yapılır. Daha sonra imin grubu ile bir başka metalin kompleksi oluşmuştur (Hayvalı 1999). (Şekil 3.13)



Şekil 3.13

Aza taç eter bileşiklerinin boyar madde özelliği, molar absorpsiyon katsayısının çok yüksek olmasından ileri gelmektedir. Bu özelliklerinden dolayı bu bileşiklerin az miktarları bile oldukça yoğun renkler vermektedir. Ayrıca, özellikle petrol ürünlerinde istenmeyen kükürlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında bu bileşiklerin katalizör özelliğinden yararlanılmaktadır (Gül 2001).

Yapılan çalışmalarda elde edilmiş olan taç eter azo boyarmaddelerin turuncudan kahverengiye, değişen farklı renklerde olduğu görülmüştür (Pandya 2002). (Şekil 3.14)



Şekil 3.14 Taç eter azo boyar madde

4. MATERYAL VE YÖNTEM

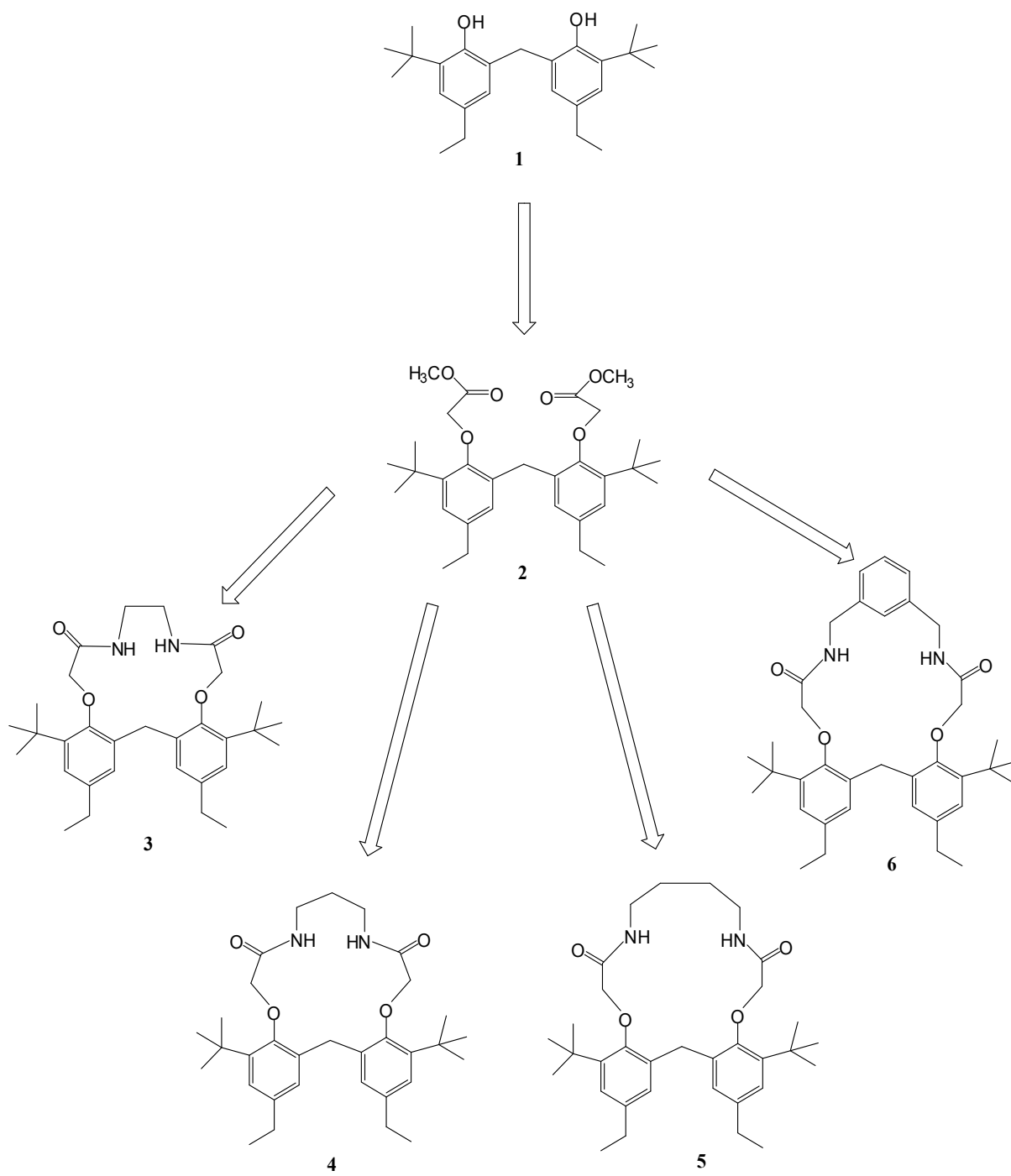
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aletler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Merck (Darmstadt, Germany), Sigma-Aldrich ve Fluka (Milwaukee, USA) firmalarından temin edildi. Reaksiyonların pek çoğu analitik TLC silika jel tabakaları (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) ile kaplanmış olan alüminyum plakalar kullanılarak takip edilmiştir. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazından elde edilen saf su kullanılarak hazırlanmıştır. pH ölçümleri ise Orion 2 Star pH Benchtop digital pH metre ile yapıldı.

Erime noktası tayinleri Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ¹H NMR spektrumları CDCl₃ içinde Varian 400 MHz spektrometre ile alındı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları ATR probe ile Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresinden alındı.

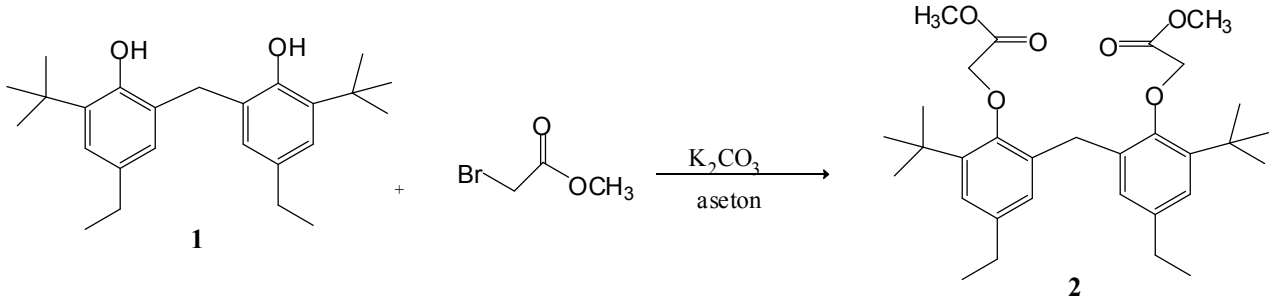
4.2. Kimyasal Sentezler

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürdeki metotlara göre bazıları da yeni sentetik metodlar geliştirilerek elde edildi. Bu sentez metotları ve sentezlenen bileşikler (1-6) aşağıda verildi.



4.3. Makrosiklik Laktam Sentezi

Bu çalışmada önce 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol)(**1**) ile metibromoasetat arasındaki reaksiyondan dimethyl 2,2'-(6,6'-methylenebis(2-tert-butyl-4-ethyl-6,1-phenylene)bis(oxy))diacetate bileşiği (**2**) sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle 500 ml'lik balona 11 mmol K_2CO_3 250 ml kuru aseton ve 2 mmol 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol) maddesi azot atmosferinde yarım saat reflüks yapılır. Daha sonra damla damla 4,8 mmol brommetilasetat ilave edildi. 48 saat sonunda geri soğutucudan alınan beyazımsı karışımın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Madde kurumaya bırakıldı ve diklorometan/metanol çözücü karışımından kristallendirildi. Beyaz renkli saf ürün elde edildi. Verim: 0,62 g, %84



Şekil 4.2

IR Analizi: (KBr), ν_{max}/cm^{-1} : 1752 (COOCH₃), 2959 (CH₂), 1439 (C=C), 1259 (CO_{aryl})

¹H NMR analizi: (400 MHz, CDCl₃): δ 6,7 (s, 2H, ArH_{meta.}); 7.0 (s, 2H, ArH_{meta.}); 4.4 (s, 4H, O-CH₂-CO), 4.0 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph); 3.8 (s, 6H, OCH₃); 2.5 (m, 4H, Ph-CH₂-CH₃); 1,4 (s, 18H, -C(CH₃)₃); 1,2(m, 6H, -CH₂CH₃)

Daha sonra diethyl 2,2'-(6,6'-methylenebis(2-tert-butyl-4-methyl-6,1-phenylene) bis(oxy))diacetate ile alkildiamin türevli bileşikler kullanılarak aşağıda verilen makrosiklik laktam bileşikleri **3-6** literatüre göre sentezlenmiştir. (Elizabeth M.Collins ve ark. 1991, Qing, G.Y. ve ark. 2006).

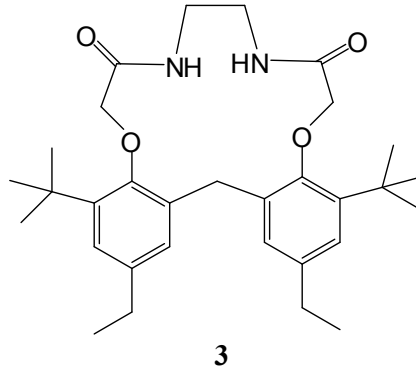
4.3.1 4,15-di-tert-butyl-2,17-diethyl-8,9,10,11-tetrahydro-6H-dibenzo[k,n][1,10,4,7] dioxadiazacyclopentadecine-7,12(13H,9H)-dione (3)

100 mL' lik balona, 0,546 g (1,5 mmol) dimetil ester bileşiği alınarak 30 mL diklor metan içerisinde çözülür. Ayrı bir beherde 0,6mL (9 mmol) etilen diamin bileşiği 30 mL metanol içerisinde çözülür ve ilk çözeltiliye damlatma hunisi yardımıyla damla damla 3 saate yakın sürede ilave edilir. Oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon süresi TLC ile takip edilir. Reaksiyon sonunda çöken beyazımsı kalıntı metanolde kristallendirilir.

Verim: %83 E. N. 89,7 °C

IR Analizi: (KBr), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3303 (NH), 2960 (CH₂), 1659 (CONH), 1549 (C=C), 1209 (CO_{aryl})

¹H NMR analizi: (400 MHz, CDCl₃): δ 7.2 (t, 2H, CONH); 6,7 (s, 2H, ArH_{meta}); 7.0 (s, 2H, ArH_{meta}); 4.4 (s, 4H, O-CH₂-CO), 4.2 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph); 2.9 (t, 4H, NHCH₂-CH₂NH); 2.5 (m, 4H, Ph-CH₂-CH₃); 1,4 (s, 18H, -C(CH₃)₃); 1,2(t, 6H, -CH₂CH₃)



Şekil 4.3

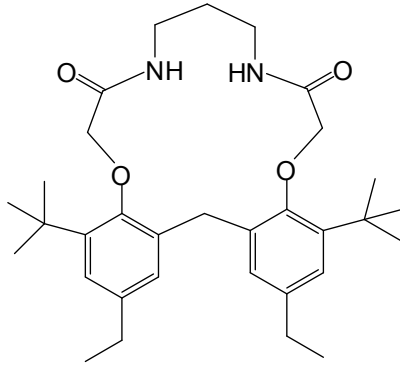
4.3.2. 4,16-di-tert-butyl-2,18-diethyl-9,10,11,12,14,20-hegzahydrodibenzo[l,o][1,11,4,8]dioxadiazacyclohegzadecine-7,13(6H, 8H)-dione (4)

100 mL' lik balona, 0,546 g (1,5 mmol) dimetil ester bileşiği ile birlikte 1,5 mmol K₂CO₃ 15 mL dikloro metan içerisinde çözülür, 0,75 mL (9 mmol) 1,3-diaminopropan bileşiği 20 mL metanol içerisinde çözülür ve ilk çözeltiliye damla damla bütün gün boyunca ilavesi yapılır. Oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda çöken beyaz kalıntı metanolde kristallendirilir.

E.N. : 98 °C, Verim %75

IR analizi: (KBr), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3318 (NH), 2932 (CH₂), 1654 (CONH), 1531 (C=C), 1266 (CO_{aryl})

¹H NMR analizi: (400 MHz, CDCl₃): δ 6.7 (d, 2H, ArH_{meta.}); 7.0 (s, 2H, ArH_{meta.}); 7,2 (t, 2H, CONH); 4.3 (s, 4H, O-CH₂-CO), 3,9 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph), 1,6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂) ; 2,5 (m, 4H, Ph-CH₂-CH₃); 1.2 (t, 6H, -CH₂CH₃); 1.4 (s, 18H, -C(CH₃)₃); 2.8 (t, 4H, NHCH₂CH₂CH₂NH)



4

Şekil 4.4

4.3.3. 4,17-di-tert-butyl-2,19-diethyl-8,9,10,11,12,13-hegzahydro-6H-dibenzo[m,p][1,12,4,9]dioxadiazacycloheptadecine-7,14(15H, 21H)-dione (5)

100 mL' lik balona, 0,546 g (1,5 mmol) dimetil ester bileşiği ile birlikte 1,5 mmol K₂CO₃ 15 mL dikloro metan içerisinde çözülür, 0,75mL (9 mmol) 1,4-diaminobütan bileşiği 20 mL metanol içerisinde çözülür ve ilk çözeltiliye damla damla bütün gün boyunca ilavesi yapılır. Oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda çöken beyaz kalıntı metanolde kristallendirilir.

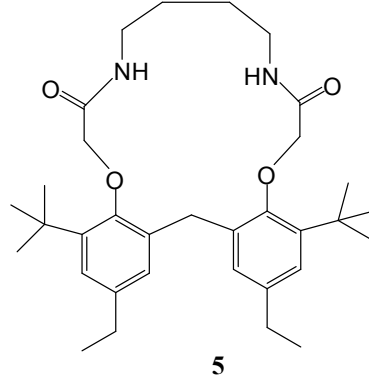
E.N. : 102 °C verim %73

IR analizi:

(KBr), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3352(NH), 2961 (CH₂), 1631 (CONH), 1545 (C=C), 1266 (CO_{aryl})

¹H NMR analizi: (400 MHz, CDCl₃): δ 7,0 (s, 2H, ArH_{meta.}); 6,7 (s, 2H, ArH_{meta.}); 6,8 (t, 2H, CONH); 4,3 (s, 4H, O-CH₂-CO), 3,9 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph), 2,7 (t,

4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂); 2.5 (m, 4H, Ph-CH₂-CH₃); 1.2 (t, 6H, -CH₂CH₃); 1.4 (s, 18H, -C(CH₃)₃); 3,3 (m, 4H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂)



Şekil 4.5

4.3.4. 2-(2-(2-(2-amino-2-oxoethoxy)-3-tert-butyl-5-ethylbenzyl)-6-tert-butyl-4-ethyl phenoxy-N-(3-ethylbenzyl) acetamide (6)

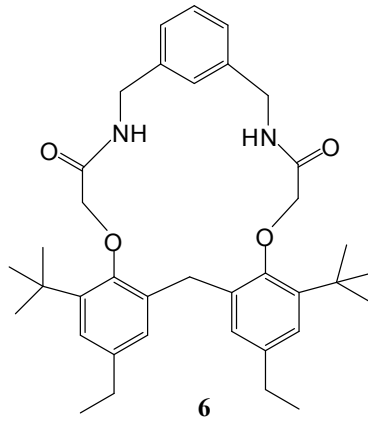
100 mL' lik balona, 0,546 g (1,5 mmol) dimetil ester bileşiği ile birlikte 1,5 mmol K₂CO₃ 10 mL diklorometan içerisinde çözüldü 0,6 mL (9 mmol) benzildiamin bileşiği 20 mL metanol içerisinde çözüldü ve ilk çözeltiye damla damla bütün gün boyunca ilave edildi. Oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çöken beyazımsı kalıntı metanolde kristallendirildi.

Verim : %65 E.N.:138 C^o

IR Analizi:

(KBr), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3339 (NH), 2869 (CH₂), 1662 (CONH), 1538-1598 (C=C), 1246 (CO_{aryl})

¹H NMR analizi: (400 MHz, CDCl₃): δ 7,1 (s, 3H, ArH_{meta.}); 6,85 (s, 2H, ArH_{meta.}); 7.5 (t, 1H, ArH); 7.04 (d, 2H, ArH); 7.7 (t, 2H, CONH); 4,9 (s, 4H, O-CH₂-CO); 4.5 (s, 4H, NHCH₂Ar); 3,8 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph), 2,7 (t, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂); 2.5 (m, 4H, Ph-CH₂-CH₃); 1.3 (t, 6H, -CH₂CH₃); 1.4 (s, 18H, -C(CH₃)₃)



Şekil 4.6

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

- Bu tez çalışması kapsamında heteroatom olarak azot ve oksijen içeren makrosiklik eterler sentezlenmiş ve bileşiklerin yapıları enstrümental teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.
- Makrosiklik laktam sentezinde kullanılan çıkış maddesi 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol) hazır olarak temin edilmiştir.
- İlk olarak diester sentezi gerçekleştirilmiş ve saflaştırılarak kullanılmıştır. Makrosiklik laktamların sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiş ve saflaştırılarak kullanılmıştır.
- Halkalı yapıdaki laktamların (3,4,5,6) sentezinde Williamson tipi eter sentezi kullanılmış, halkalaşmayı sağlamak için ise K^+ iyonunun template etkisinden yararlanılmıştır.
- 3-6'nın sentezleri sırasında polimerleşmeyi önlemek için seyreltik ortamlarda çalışmaya özen gösterilmiştir. Bunun yanı sıra yine polimerleşmeyi önlemek amacıyla reaksiyon süreleri literatürde yazılandan daha uzun tutulmuştur.
- Reaksiyon verimleri küçük halkalı aza-taç eter için düşük, büyük halkalı için ise daha yüksek bulunmuştur ve bu veriler de literatürle uyum halindedir.
- Sentezlenen diester bileşiği diethyl 2,2'-(6,6'-methylenebis(2-tert-butyl-4-methyl-6,1-phenylene)bis(oxy))diacetate ait FTIR grafiğinden 1752 cm^{-1} bölgesinde karakteristik ester piki görülmektedir.
- Ayrıca sentezlenen laktam bileşiklerinde de 1650 cm^{-1} civarında karakteristik amit piklerine rastlanmış ve ester piklerinin de kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da reaksiyonların gerçekleştiğini anlamak açısından önemli olmuştur.
- Ligantların yapılarının aydınlatılması sırasında $^1\text{H-NMR}$ 'dan yararlanılmıştır. Fenoller için $-\text{OH}$ soğurması $\delta(4-7,5\text{ ppm})$ de keskin bir pik vermektedir. Yapılan analizlerde bu pikin görülmemesi, diester bileşiği için $3,8\text{ ppm}$ 'de görülen singlet $-\text{OCH}_3$ piki ve $4,4\text{ ppm}$ 'de görülen singlet $-\text{O-CH}_2\text{-CO}$ piki reaksiyonun ne derecede gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca laktam bileşiklerindeki amit grubundaki NH protonuna ait olan $6,8-7,7\text{ ppm}$ triplet piki, laktam halkası üzerindeki metilen protonlarına ait olan $2,8-4,5\text{ ppm}$ de görülen

pikler, iki fenil grubu arasında yer alan metilen köprüsündeki protonların 3,8–4,2 ppm de gösterdikleri pikler bunu daha da kanıtlamaktadır.

6. ÖNERİLER

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

KAYNAKLAR

Adam, K. R., Anderegg, G., Lindoy, L. F., Lip, H. C., McPartlin, M., Rea, J. H., Smith, R. J. and Tasker, P. A. 1980. Metal-Ion Recognition by Macrocyclic Ligands. Synthetic, Thermodynamic, Kinetic, and Structural Aspects of the Interaction of Copper (II) with 14- to 17- Membered Cyclic Ligands Containing an O₂N₂-Donor Set. *Inorg. Chem.*, 19; 2956- 2964.

Ambrosi G., Formica M., Fusi V. , L. Giorgi, E. Macedi, M. Micheloni, R. Pontellini, A Family of polyamino phenolic macrocyclic ligands. Acid-base and coordination properties towards Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions, *Inorganica Chimica Acta* (2009), 10.1016/j.ica.2009.04.027

Akceylan E., Bahadir M., Yilmaz M., “Removal efficiency of a calix[4]arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines” *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 960–966

Beer, P. D., and Dent, W. S. 1998. Potassium Cation Induced Switch in Anion Selectivity Exhibited by Heteroditopic Ruthenium (II) and Rhenium (I) Bipyridyl bis(benzo-15-crown-5) Ion Pair Receptors. *Chem. Commun.*; 825-826.

Bıyıklıoğlu, Z., Ertem, B., Karşlıoğlu, S., 2007, Synthesis and characterization of novel (E,E)-dioxime and its mono- and polynuclear metal complexes containing azacrown moieties, *Transition Metal Chemistry*, 32, 591-596.

Bradshaw, J.S. et. al 1976 Preparation of Macrocyclic Ether –Esters, Thioether-Esters and Ether –Thioesters. *JCS . Perkin Transation*, 1:2505-2508

Bradshaw, J.S. Bruening, R.L. Krakowiak, K.E. Tarbet, B.J. Bruening, M.L. Izatt, R.M and Christensen, J.J: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 812-814

Bradshaw, J.S. Krakowiak, K.E. Bruening, R.L; Tarbet, B.J. Savage P.B and Izatt, R.M: *J. Org. Chem.* 1988, 53, 3190-3195

Bradshaw, J.S. Krakowiak, K.E and Izatt, R.M: *J. Heterocyclic Chem.* 1990a, 26, 1431-1435.

Bradshaw, J.S. Krakowiak, K.E. Izatt, R.M and Zamecka-Krakowiak, D.J: *Tetrahedron Lett.* 1990b, 31, 1077-1080

Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., Taibet, B.J., Bruening, R.J., Biarnet, J.F., Bochenska, M., Izatt, R.M., Christensen, J., *J.Pure Appl. Chem.*, 1995, 67, 691.

Cabbiness, D. K. and Margerum, D. W. 1969. Macrocyclic Effect on The Stability of Copper(II) Tetramine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 91(23); 6540-6541.

Collins, E.M.; McKervery, M.A.; Madigan, E.; Moran, M.B.; Owens, M., "Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1, 3-(Correa, W. H.; Scott, J. L.; 2004, *Molecules*, 9, 513-519.

Cox, B. G., Schneider, H., 1992. 'Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution', New York, NY 10010, USA

Cram, D.J. et al. 1977 Host-Quest Complexation. 2. Structural Units That Control Association Constants Between Polyethers and tert-Butylammonium Salts. *Journal of American Society*, 99(13): 4207-4219

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

Değirmencioğlu İ. (1993) "Taç eter Grubu Taşıyan Azot -Oksijen Donörlü Yeni Makrosiklik Ligand Sentezlemesi Ve Kompleks Oluşumunun İncelemesi". (Yüksek Lisans Tezi Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Demirtaş, H.N., Bozkurt, S., Durmaz, M., Yılmaz, M., Sirit, A., *Tetrahedron*, 2009, 65, 3014.

Dietrich, B., Lehn J.M., Sauvage, J.P., Blanzat, J., *Tetrahedron*, 1973, 29, 1629,

Dix, J. P., Vögtle, F. 1978, *Angew. Chem.*, 90, 893; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 17, 875(1978).

Dix, J. P., Vögtle, F., 1987, *Chem. Ber.* 113, 457.

Duriez, M. C., Pigot, T., Picard, C., Cazaux, L. and Tisnès, P. 1992. Macrocyclic Polyether Tetralactams I : Synthesis and Cyclization Studies. *Tetrahedron*, 48; 4347-4358.

Elshani, S., Wai, C. M., Natale, N. R. and Bartsch, N. R. 1999. Synthesis of New Lipophilic Acyclic Di-ionizable Polyethers, Bis(crown ethers) and Macrocyclic Diamides. *Tetrahedron*, 55; 9425-9438.

Ertul, Ş. ,1997 .Bazı Makrosiklik Polieter ve Laktonların Sentezi ve Katyonik Komplekslerinin İncelenmesi (Doktora Tezi , Fen Bilimleri Enstitüsü , Konya)

Ertul, Ş., 2010, 'Synthesis of novel lactam ionophores containing crown ether moieties and investigation of their extraction abilities towards heavy metal cations' *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 68:85–91

Ertul, Ş., Azak, H., 2011, 'Effect of macrocyclic lactam receptors on extraction of heavy metals and chromate anions' *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 70:153–159

Foroughifar N. , Mobinikhaledi A. , Ebrahimi S. , Moghanian H. , Bodaghi Fard M. A. , Kalhor M. "Synthesis of a new class of azathia crown macrocycles containing two 1, 2, 4- triazole or two 1, 3, 4-thiadiazole rings as subunits" *Tetrahedron Letters* (2008), 10.1016/j.tetlet.2008.12.014

Fujita, T. and Lehn, J. M. 1988. Synthesis of Dome-shaped Cyclophane Type Macrotricyclic Anion Receptor Molecules. *Tetrahedron Lett.*, 29; 1709-1712.

Gawley, R. E., Pinet, S., Cardona, C. M., Datta, P. K., Ren, T., Guida, W. C., Nydick, J. and Leblanc, R. M. 2002. Chemosensors for The Marine Toxin Saxitoxin. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(45); 13448-13453.

Gokel, G.W. and Cram, D.J. 1973 "Moleküler Compexiation of Arenediazonium and Benzoly Cations by Macrocyclicpolyether". *JCS Chemical Communucation* 481.

Gokel, G. W., Cram, D. J., Liotta, C. L., Harris, H. P., Cook, F. L., *J. Org. Chem.*, 39 2445 (1974)

Gokel, G. W., Korzeniowski, S.H., "Macrocyclic Polyether Synthesis" Springer, vikeg : Berkin, Hiedelberg, New York, 1982, pp 156.

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

Greene, R.N. 1972. 18-Crown -6: A Srong Complexing Agentfor Alkali Metal Cations. *Tetrahedron Letters*, 18:1796

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

Güngör A. (2000) "Bazı Metal Katyonlarının Katı Sıvı Ekstraksiyonu"(Yüksek Lisans Tezi Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)

Habata, Y. Bradshaw, J.S. Young, J.J., Castle, S.L. Huszthy, P. Pyo, T. Lee, M.L and Izatt, R.M: 1996,. *Org. Chem* 61, 8391-8396

Hancock, R. D. and McDougall, G. J. 1980. Origin of Macrocyclic Enthalpy. *J. Am. Chem. Soc.*, 102(21); 6551-6553.

Hancock, R. D., Ngwenya, M. P., Evers, A., Wade, P.W., Boeyens, J. C. A. And Dobson, S. M. 1990. Open-chain Polyamine Ligands with More Rigid Double Connecting Bridges. Study of Their Metal Ion Selectivities by Molecular Mechanics Calculation, Crystallography, and Thermodynamics. *Inorg. Chem.*, 29(2); 264-270.

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

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

Helgeson, R. C., Timko, J. M. and Cram, D. J. 1973a. Structural Requirements for Cyclic Ethers to Complex and Lipophilize Metal Cations or α -Amino Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 95(9); 3023-3025.

Helgeson, R. C., Koga, K., Timko, J. M. and Cram, D. J. 1973b. Complete Optical Resolution by Differential Complexation in Solution between a Chiral Cyclic Polyether and an α -Amino Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 95(9); 3021-3023.

Hodgkinson, L.C., Leigh, S.J., Sutherland, I.O., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976, 639, 640

Hosseini, M.W., Lehn, J.M., Dwff, S.R., Ga, K., Mertes, M.P., *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 1662.

Izzat, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Sen, D., *Chem. Rev.*, 1985, 85,271.

Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S. and Bruening, R. L. 1991. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interactions with Cations and Anions. *Chem. Rev.*, 91(8); 1721-2085.

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

Kado, S. and Kimura, K. 2003. Single Complexation Force of 18-Crown-6 with Ammonium Ion Evaluated by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(15); 4560-4564.

Kauser, A.R., J.Chem. Soc. 1983, 5, 27.

Kele, P., Orbulescu, J., Calhoun, T. L., Gawley, R. E. and Leblanc, R. M. 2002. Coumaryl Crown Ether Based Chemosensors: Selective Detection of Saxitoxin in The Presence of Sodium and Potassium Ions. *Tetrahedron Lett.*, 43; 1049-1052.

Kılıç, Z.1983 Bazı Yeni Makrosiklik Ligandların ve Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi .(Doktora Tezi, FenBİlimleri Enstitüsü Ankara)

Kim, J., Han, C.-W., Shim, M. S. and Kim, S. J. 2001. Selective Separation of Hg(II), Pt(II) and Pd(II) Ions Using Silica-Gel-Bound Macrocycles Incorporating O₂N₂- and O₃N₂-Donor Sets. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40; 3423-3427.

Kodama, M. and Kimura, E. 1977. Kinetic and Equilibrium Studies on Copper(II) Complexes of a 9-Membered Macrocyclic Triamine, 1,4,7-Triazacyclononane, and a 14-Membered Macrocyclic Tetra-amine, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 15; 1473–1478.

Krakowiak, K.E. Bradshaw, J.S. Jiang, V. Dalley, N.K. Wu, G and Izatt, R.M: *J. Org. Chem.* 1991, 56, 2675-2680.

Krakowiak, K.E. Bradshaw, J.S and Izatt, R.M: *SynLett.* 1993, 611-620.

Kyba, H. E. P., Helgeson, R. C., Madan, K., Gokel, G. W., Tarnowski, T. L., Moore, S. S. and Cram, D. J. 1977. Host-guest Complexation. 1. Concept and Illustration. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(8); 2564-2571.

Lamb ,J.D. ,Izatt ,R.M., Swain ,C.S. , Bradshaw (1981) Cation Complexes of Crown Ether Diesters .Stabilities ,Selectives,Entalpies and Enropies of Reaction at 25⁰C in Methanol.*Journal of American Chemical Society* ,102(2): 479-482

Lehn, J.M., *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 49.

Lehn, J.M.; Sirlin, C. *J.Chem. Soc., Chem. Commun* 1978. 949.

Lehn, J.M., Vierking, P., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1323.

Lehn, J.M., *Science*, 1985a, 227, 846

Lehn, J.M., *Science*, 1985b, 227, 849.

Leigh, S.J., Sutherland, I.O., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, 414;

By Leslie, Hodgkinson, C., Sutherland, I.O., *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*,1979, 1908.

By Leslie, Hodgkinson, C., Martin, R., M.R., Leigh, S.J., Sutherland, I.O., J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 1979, 2193, 2202.

Lindoy L. F. And Busch D. H. (1971) Prep. Inorg. React. 6.1

Lindoy L. F. (1975) Chem. Soc. Rew. 4, 421.

Löhr, H.G., Vögthle, F., Chem. Res., 1985, 118, 905

McFarland, S. A. and Finney, N. S. 2003. Modulating The Efficiency of Ru(II)Luminescence via ion binding-induced conformational Restriction of Bipyridyl ligands. Chem. Commun.; 388-389.

Nash ,K.L.1999, "Aqueous Complexes in f –Element Separation Science " in Metal –Ion Separation and Preconcentration ,Bond ,A.H., M.L.,Rogers ,R.D. , Eds ACS Symposium Series 716 American Chemical Society ,Chapter 4,52.

Ocak Ü., (2000) "Yeni Makrosiklik Gruplar İhtiva Eden Ligandların Sentezi Ve Ağır Metallerin Ekstraksiyonunda Kullanabilirliğinin İncelenmesi" (Doktora tezi Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)

Pandya, B. R. and Agrawal, Y. K. 2002 Synthesis and characterisation of crown ether based azo. *Dyes and Pigments* Vol.52; pp.161-168

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

Pedersen, C. J., 1967, "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts "J Am. Chem.Soc.89, 7071

Pedersen, C. J., 1967, "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts "J Am. Chem.Soc.89, 2495

Pedersen C J.1970 "Crystalline Salt Complexes of MacrocyclicPolyethers"J.Am.Chem.Soc, 92,386

Pelissard, D. and Louis, R. 1972. Ligands Macrocyliques Pentadendates. Tetrahedron Lett., 13; 4589-4592.

Pigot, T., Duriez, M. J., Picard, C., Cazaux, L. and Tisnès, P. 1992. Macrocyclic Polyether Tetralactams II : a Study of Their Binding Properties with Alkalineearth Cations. Tetrahedron, 48; 4359-4368.

Reetz, M.T., Pure Appl. Chem., 1996, 68, 1279.

Roelens, G. S., Cort, A. D. and Mandolini, L. 1992. Group 14 Organometallic Reagents.11. Macrocyclic Poly lactones by Catalyzed Cyclooligomerization. Tetra[(S)- β -butyrolactone]. *J. Org. Chem.*, 57(5); 1472-1476.

Schultz, R.A., White, B.D., Dishang, D.M., Arnold, K.A.,Gokel, G.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107,6659

Sezgin, M., Bedük, A.D.,Ertul Ş. And Koçak ,A.,“The Synthesis of Three New Macrocyclic Ligands and preparationsTheir Cationic Complexes“*Synth.React.Inorg.Met.-Org .Chem*

Smid J. “Ion-binding properties of ether and cryptand containing polymers” *American Chemical Society* (1980) 0196–4321

Su, A. C. L. and Weiher, J. F. 1968. Cobaltous Complexes of Cyclic Polyethers. *Inorg.Chem.*, 7; 176-177.

Sutherland, I.O., *Chem. Soc. Rev.*, 1986, 15, 63.

Tabakci M. ,S Erdemir, M. Yilmaz , Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 428–435

Vögtle, F. and Weber, E. (Ed.). 1984. Host Guest Complex Chemistry III. *Topics in Current in Chemistry*, Springer, New York, 1-187

Yapar G.,(1993) Makrohalkalı Eter Sentezlerinde ve Metal Ekstraksiyonunda Yeni Yöntemler (Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)

Yıldız M., Havyalı Z. ve Kılıç Z., 2001. Synthesis and Characterization of some Novel Bis(Crown Ether) Ligands of Schiff Base Type. *J. Inst. Sci. Tech. Gazi Uni.*, 14 (3): 869-876. 79

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

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

Yılmaz, M., 1999, "Synthesis of An Oligomer- Supported Calix [4] arene and Selective Extraction of Li^+ ", *React. And Func.Polym.*,40,129.

Yohannes, P.G., Mertes, M.P., Mertes, K.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 8228

Yun L., Xing S., Qiming X., Haidong C., Huixian Z., Shixiang G., "Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4_-methylbenzo-15-crown-5" *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1149–1155

Weber, E., Vögtle, F. 1981 *Top Curr. Chem.* Vol.98; pp.1-14.

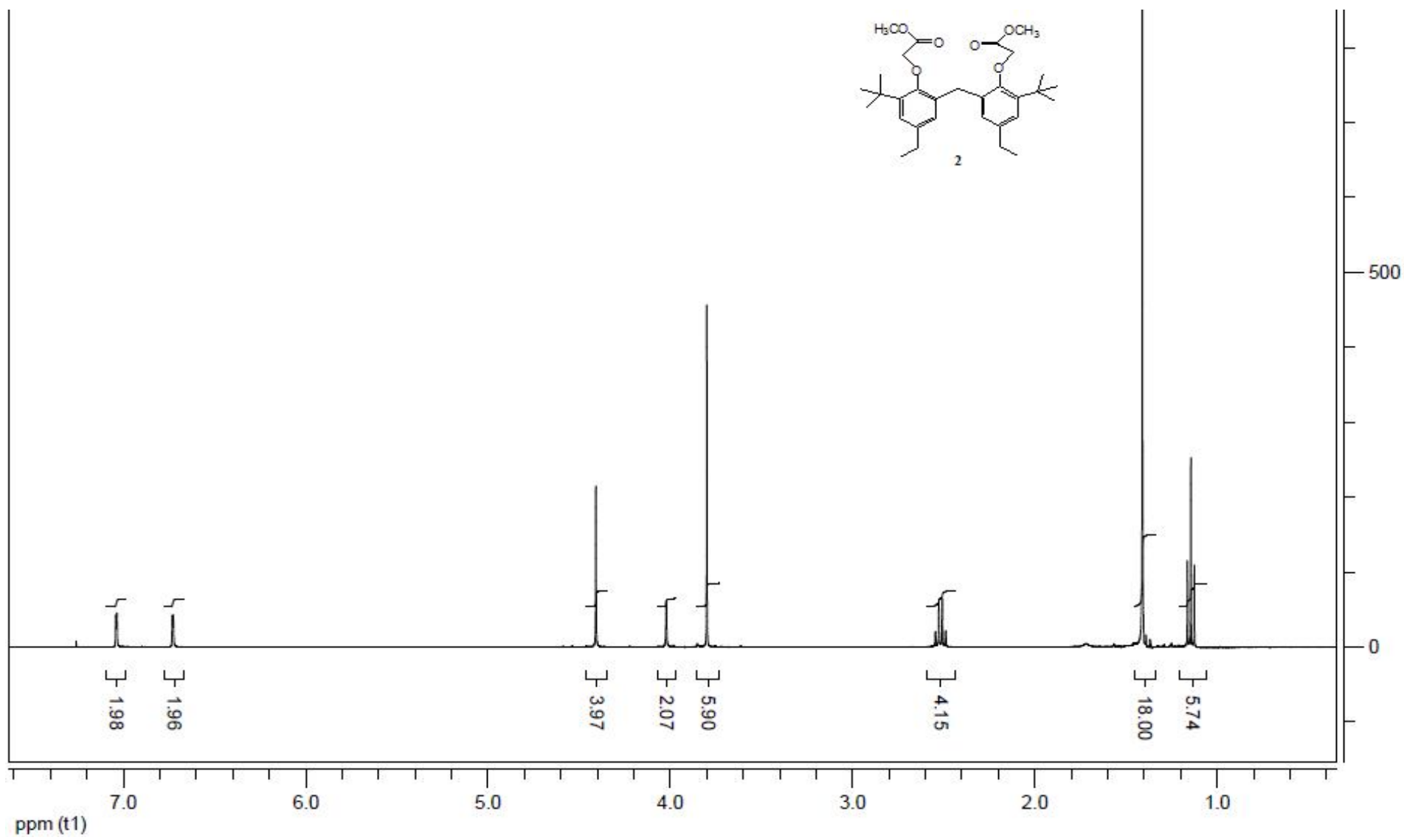
Weber, S.G., tramposch, W.G., 1983 "Cation Exchange Characteristics of silica based Reversed-Phase Liquid Chromatographic Stationary Phases" *anal.Chem.* , 55,11,1771

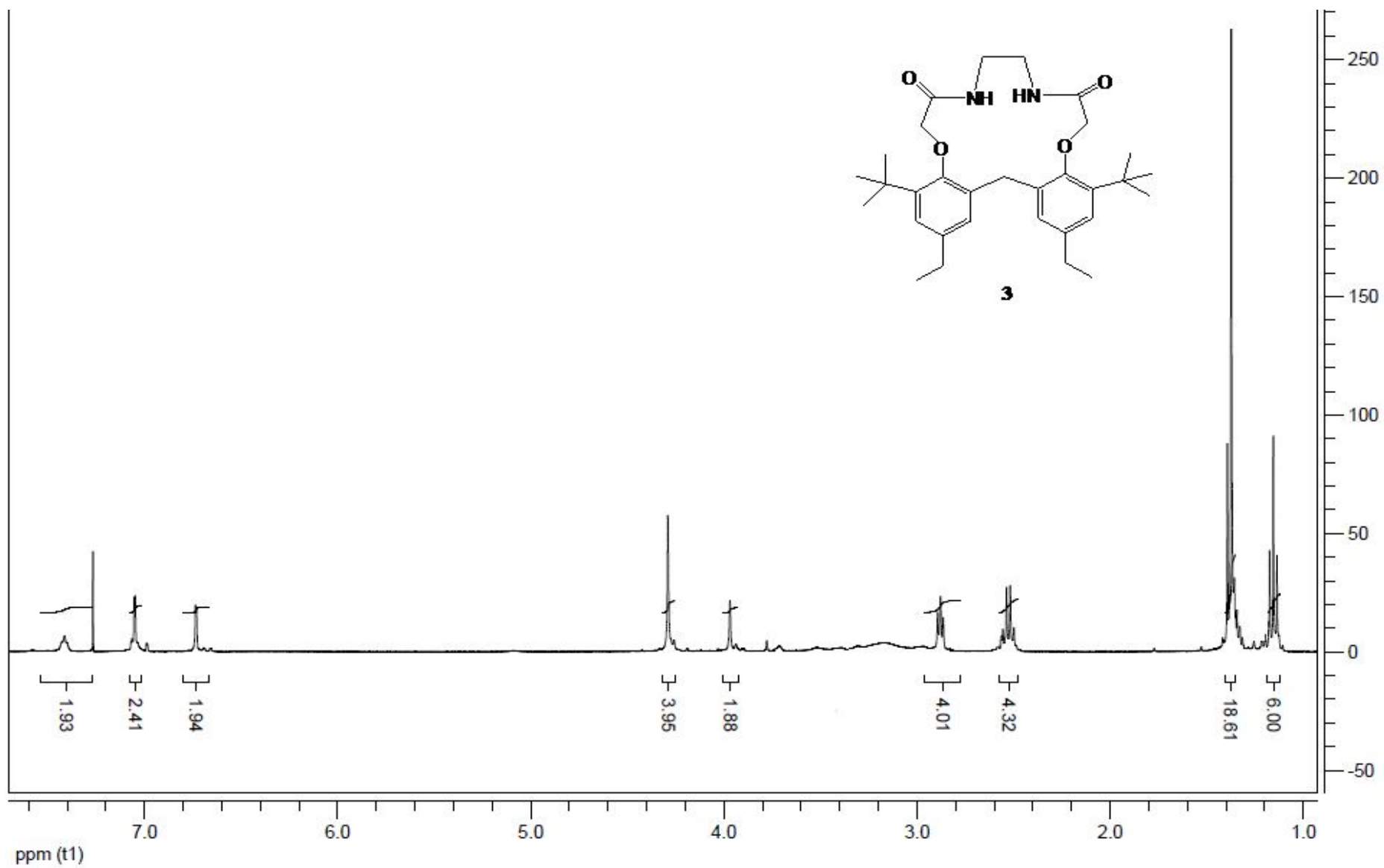
Weber, E., Vögtl, F., 1985, "Host-Guest Complex Chemistry Macrocycles", Wiley and Son's, NewYork ,3.

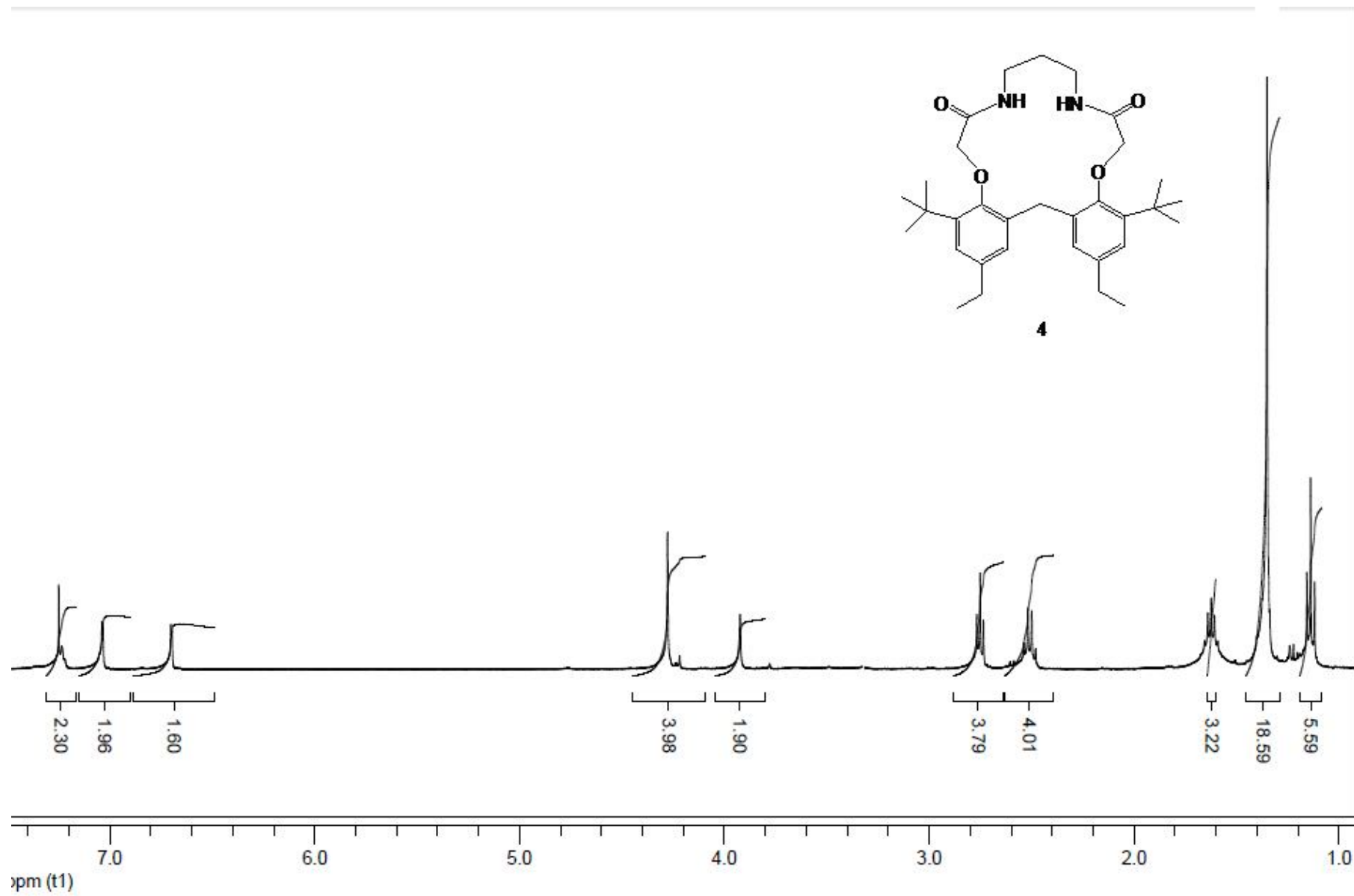
Weber, E.,at all. 1989, "Crown Ethers and Analogs", John Wiley and Sons, Ltd., Great Britain.

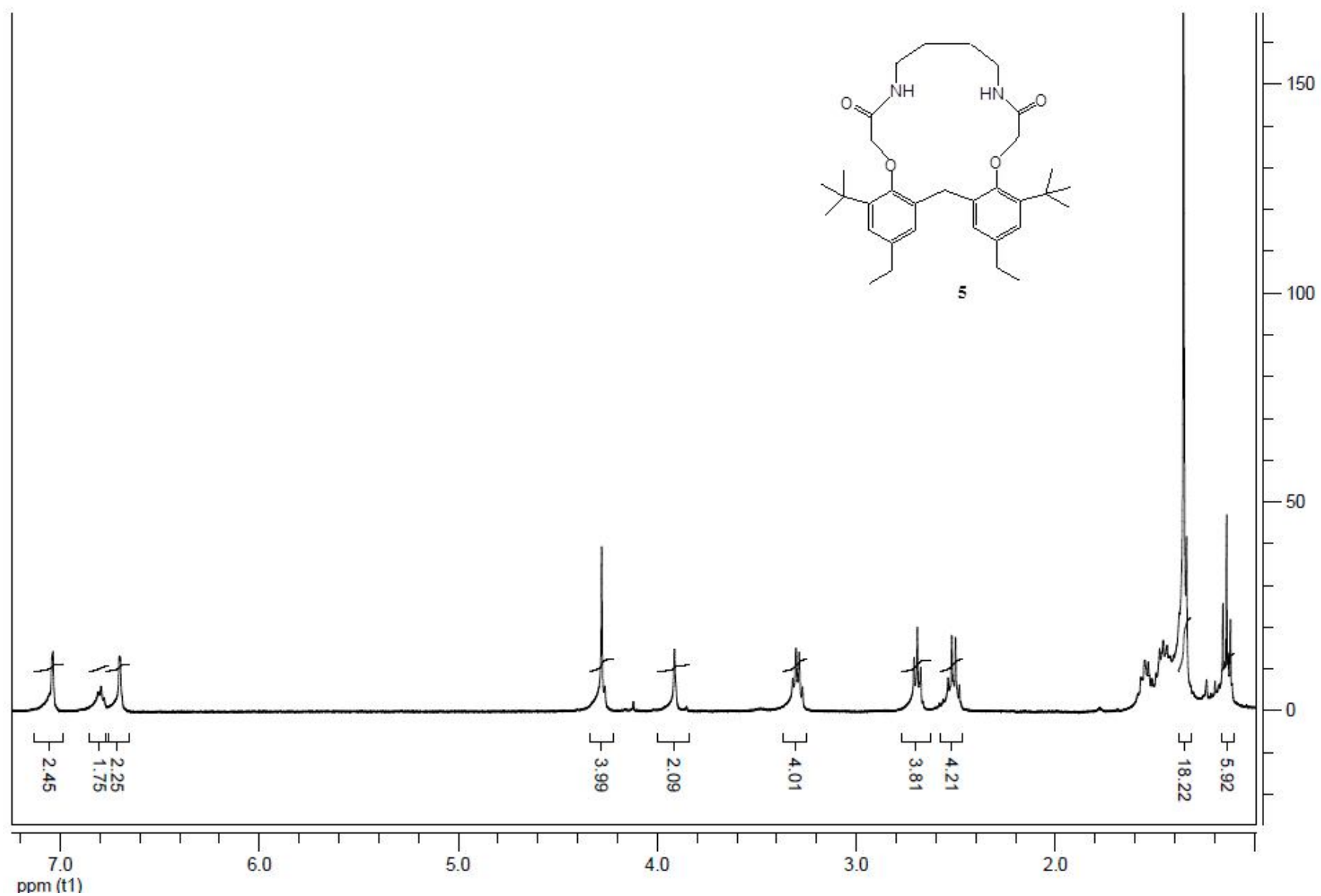
White, B.D., Arnold, K.A., Gokel, G.W., *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1749.

EK 1 2-6 bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları

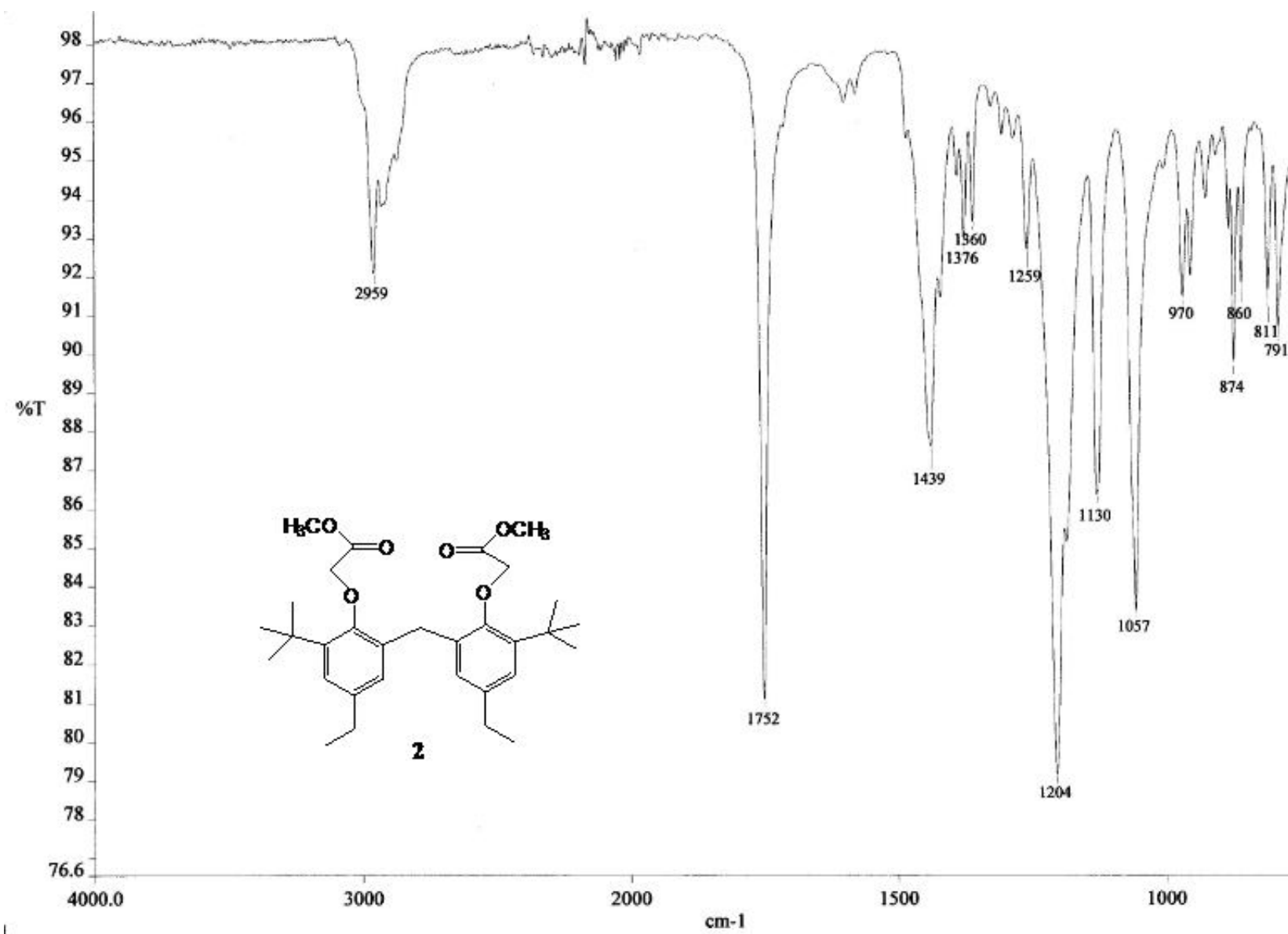


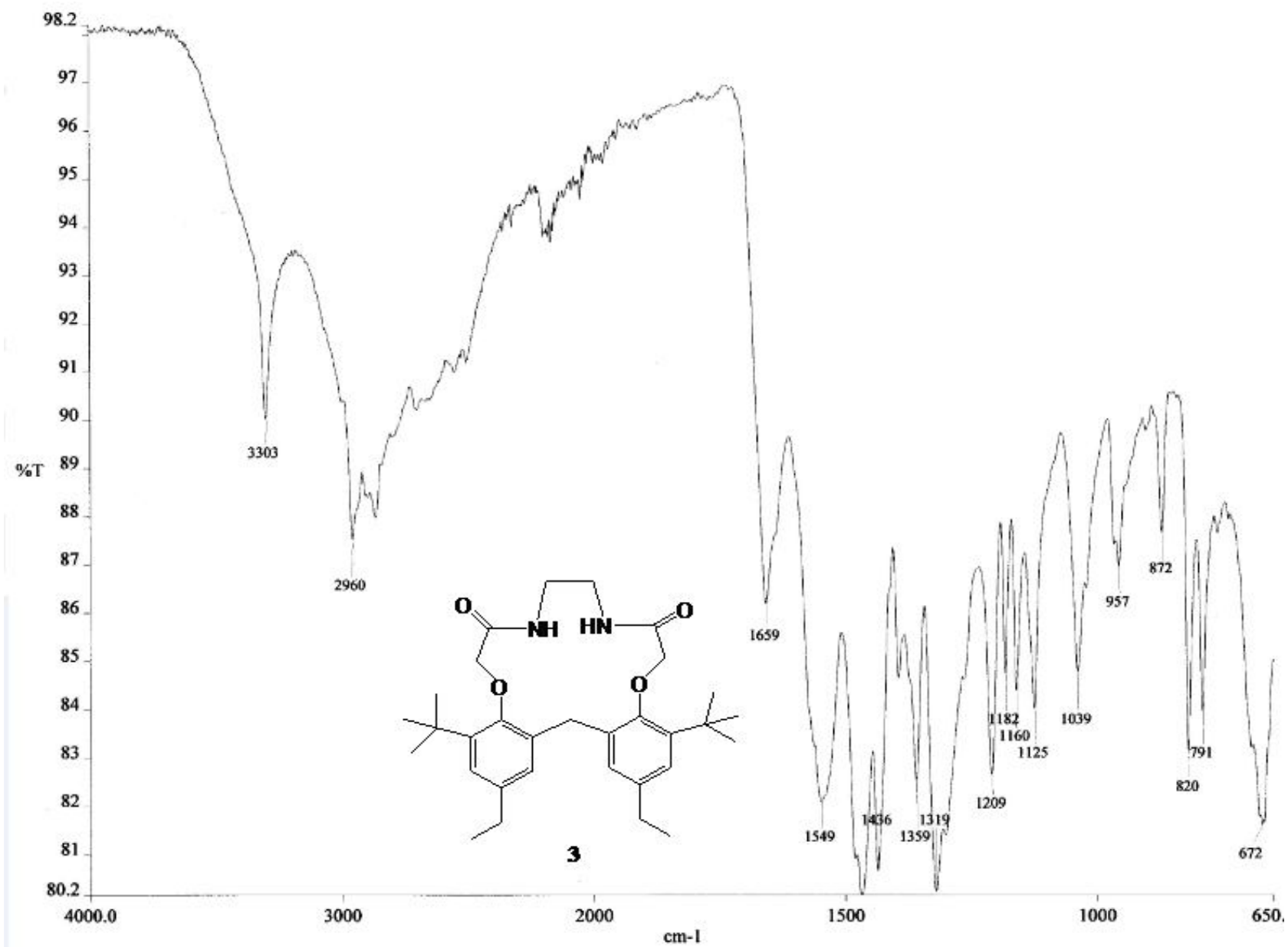


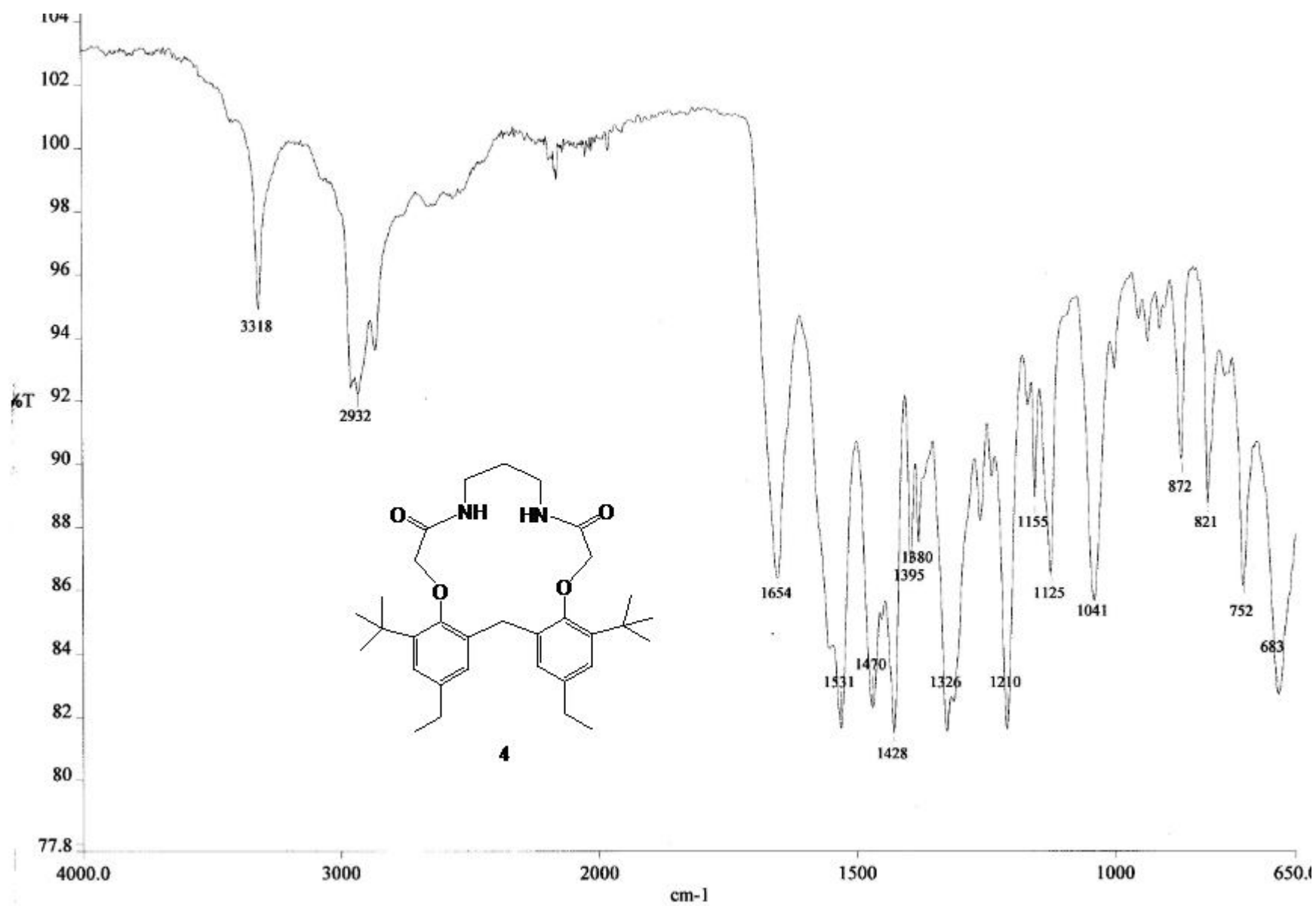


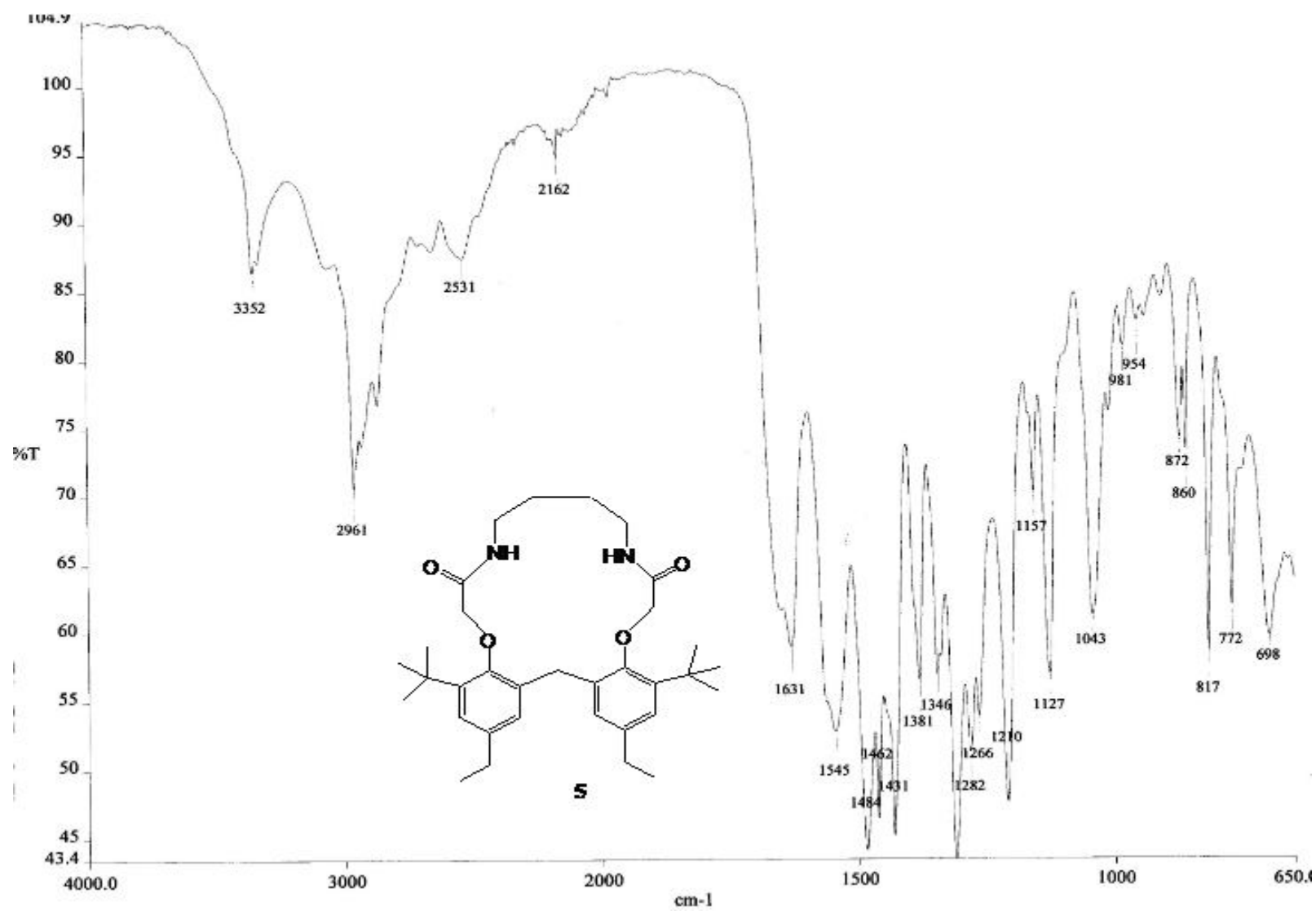


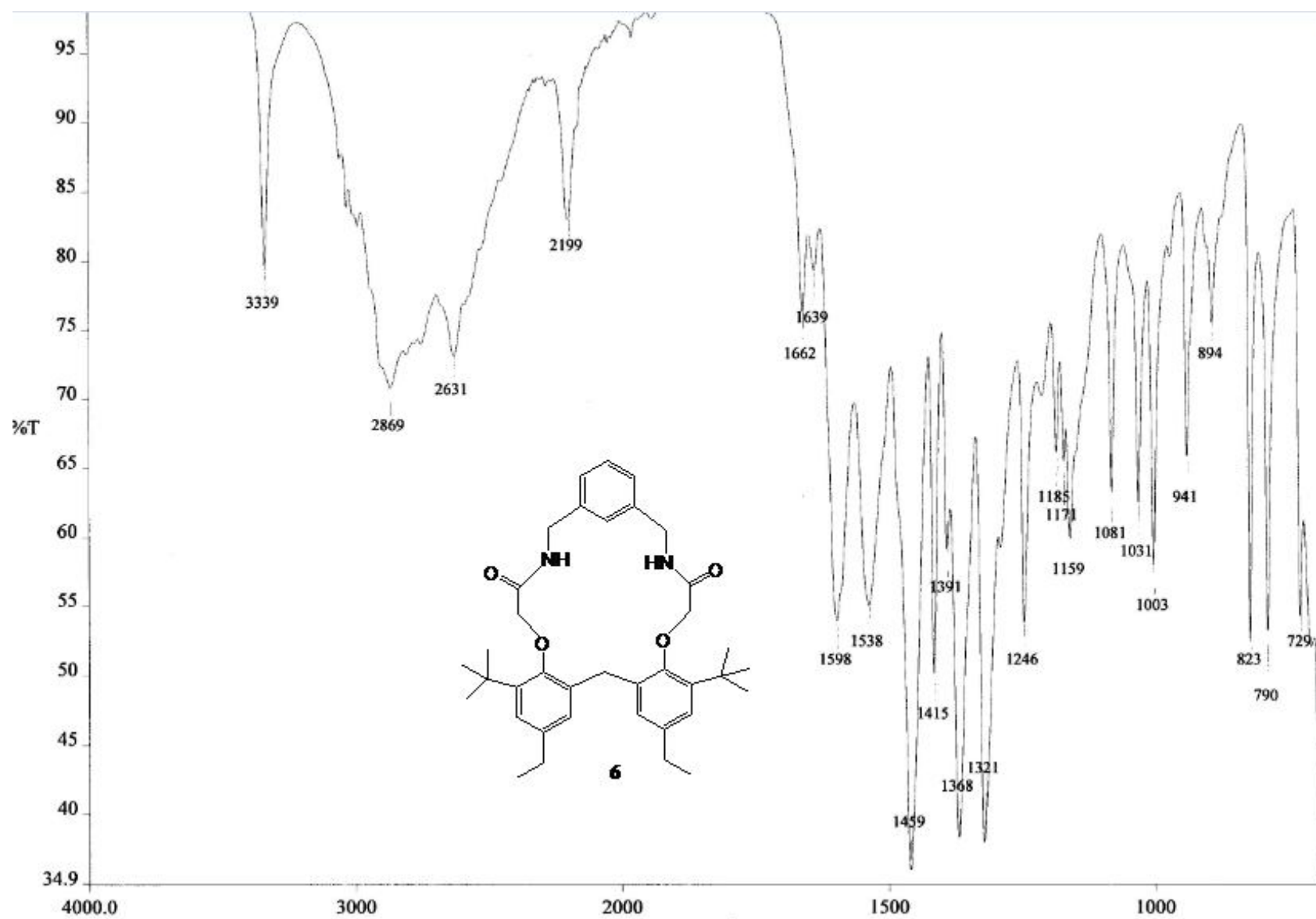
EK-2 2-6 bileşiklerinin FTIR spektrumları











ÖZGEÇMİŞ**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Fadime GÜLLÜ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 23/04/1983
Telefon :
Faks :
e-mail : Fadimegullu42@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Cumhuriyet Lisesi	2001
Üniversite	: S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği	2009
Yüksek Lisans	: S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2013
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
------------	--------------	---------------

UZMANLIK ALANI Organik Kimya, Makrosiklik Bileşikler

YABANCI DİLLER İngilizce

