

T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

# SALİGENİN YAN KOLLU BOROKRİPTATLARIN HAZIRLANMASI VE YAPISAL ANALİZLERİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Murat SÜNKÜR

106519

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(KİMYA ANABİLİM DALI)

106519

DİYARBAKIR  
AĞUSTOS-2001

**T. C.**  
**DİCLE ÜNİVERSİTESİ**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne**  
**DİYARBAKIR**

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Jüri Üyesinin Ünvanı, Adı Soyadı

Başkan : Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Giray TOPAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARAKAPLAN



Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

15.10.2001

Prof. Dr. H. İlhan TUTALAR  
Enstitü Müdürü



## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Başkanı, sayın hocam Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN danışmanlığında yapılmıştır. Çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve ihtiyaç duyduğum her türlü konuda yardımlarını esirgemediğinden dolayı kendilerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel aşamada yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Giray TOPAL'a, Arş. Gör. Mahmut TOĞRUL'a, aynı laboratuvarı paylaştığımız, yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Yılmaz TURGUT'a, Arş. Gör. Nadir DEMİREL'e, element analizleri yapma nezaketi gösteren Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARAKAPLAN'a ve laboratuvar imkanı sağlayan D. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına teşekkürlerimi sunarım.

NMR spektrumlarını ücretsiz olarak SAGE enstrümental analiz laboratuvarında çektiren TÜBİTAK'a bu desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bu teze emeği geçen tüm Fen Edebiyat Fakültesi çalışanlarına içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

1: AMAÇ.....	I
2: ÖZET.....	II
2: SUMMARY.....	III
3: GİRİŞ .....	1
4: MATERYAL VE METOT .....	17
5: BULGULAR.....	20
5.1: 4-TERT-BÜTİL-2,6-DİHİDROKSİMETİL FENOL.....	20
5.2: 4-TERT-BÜTİL-2,6-DİHİDROKSİMETİL FENİL BENZİLETER.....	20
5.3: 4-TERT-BÜTİL-2-HİDROKSİMETİL-6-KLOROMETİL FENİL BENZİLETER.....	21
5.4: 4-TERT-BÜTİL-2,6-DİKLOROMETİL FENİL BENZİLETER.....	22
5.5: BENZİLLE KORUNMUŞ SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-12-CR-4 TÜREVİ.....	23
5.6: SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-12-CR-4 TÜREVİ.....	24
5.7: SALİGENİN YAN KOLLU LİTYUM BOROKRİPTAT.....	24
5.8: BENZİLLE KORUNMUŞ SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-15-CR-5 TÜREVİ.....	25
5.9: SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-15-CR-5 TÜREVİ.....	25
5.10: SALİGENİN YAN KOLLU SODYUM BOROKRİPTAT.....	26
6: SONUÇ VE TARTIŞMA.....	27
7: TABLOLAR.....	28
8: SPEKTRUMLAR.....	32
9: KAYNAKLAR.....	67
10: ÖZGEÇMİŞ.....	71

## AMAÇ

Binükleer bağlayıcı ligand yapmak son yıllarda ilgi çeken bir araştırma konusudur<sup>1</sup>.

Bu amaçla diaza-CR-eter koru ve buna yan kol olarak yine bağlayıcılığı olan katekol birimleri bağlanmıştır.

Bu çalışma tezinde ise, bu yan kollar değiştirilmiştir. Katekol yerine saligenin yan kolları bağlı, binükleer bağlayıcı ligandlar dizayn edilmiştir.

Katekol yan kollu ligandların hava oksidasyonuna karşı dayanıksızlığı, saligeninin yan kol olarak katekol yerine kullanılması, çalışmanın başlıca amacı olmuştur.



## ÖZET

4-tert-butilfenolden çıkarak üç basamakta, fenol grubu benzille korunmuş, saligenin metilen klorür bileşiği elde edilmiştir. Yan kolun diaza 12-CR-4 ve diaza 15-CR-5 halkalarına takılması ve benzil grubunun deprotekt edilmesiyle, toplam beş basamak sonra, yeni iki saligenin yan kollu diaza taç eter hazırlanmıştır. Hazırlanan ligandlar, ekivalent  $H_3BO_3$  ve bir ekivalent MOH eklenmesiyle, binükleer yeni iki alkali metal borokriptat bileşiği hazırlanmıştır.

Alkali metal borokriptatların yapıları, IR,  $^1H$  NMR, HETCOR ve  $^{13}C$  NMR teknikleriyle ve element analiz sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

X-Ray için elverişli kristal elde edilemediğinden, yapılar bu teknikle aydınlatılamamıştır. Sadece, fenolik grubu benzille korunmuş saligenin yan kollu diaza 12-CR-4 ligandının yapısı, X-Ray tekniğiyle aydınlatılmıştır.

Metal borokriptat oluşumlarına, ligand ile kompleksin  $^1H$  NMR spektrumundaki çarpıcı değişiklikler en önemli kanıt olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Alkali metaller, Borokriptand, Borokriptat, Bor bileşikleri, Kriptand, Reseptör, Saligenin.

## SUMMARY

Saligenin methylene chloride, which in phenol group was protected by benzyl group, was prepared from 4-tert-butylphenol. Two new saligenin compounds that side chain contains diaza crown ethers were synthesized in five steps by attaching side chains to diaza 12-CR-4 and diaza 15-CR-5 rings and followed by deprotection of benzyl group. Two new binuclear alkaline metal borocryptates were prepared by adding equivalent amount of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and MOH to the prepared ligands.

Structure of alkaline metal borocryptates were determined by IR,  $^1\text{H}$  NMR, HETCOR,  $^{13}\text{C}$  NMR and elemental analysis.

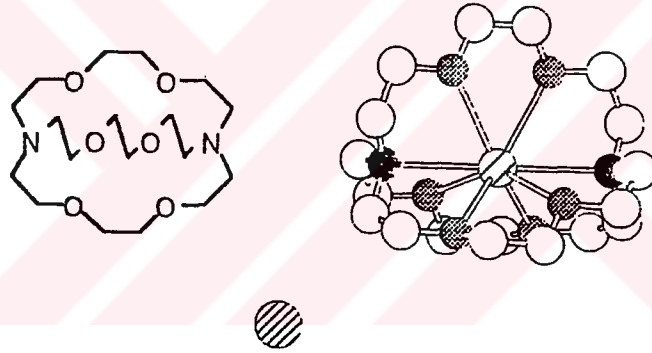
Crystal structure of the alkaline borocryptates were not determined due to the fact that X-Ray suitable crystals of the compounds were not obtained. Only, the crystal structure of benzyl protected saligenin which side chain is diaza 12-CR-4 was determined by X-Ray crystallography.

The most important evidence for the formation of metal borocryptates is striking difference in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the complex and ligand.

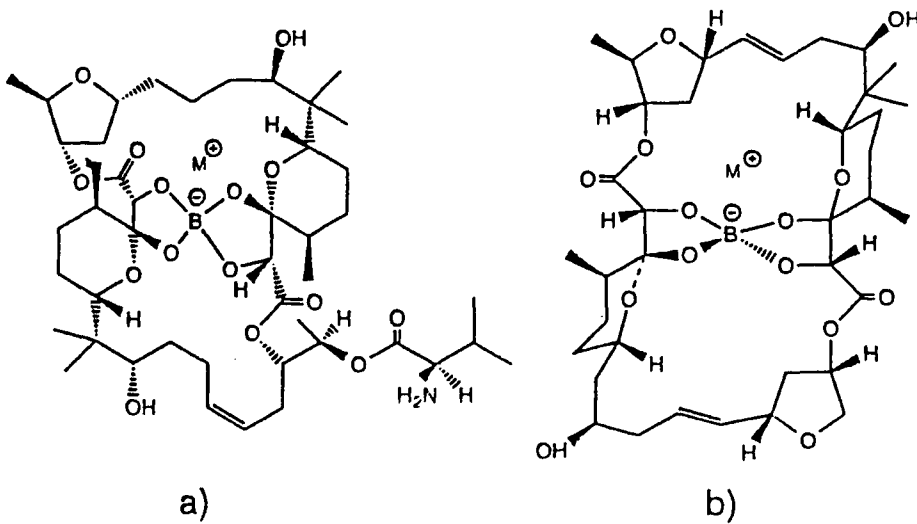
### 3. GİRİŞ

Taç eterlerin Pedersen<sup>2,3</sup> ve kriptandların, özellikle de [222] makrobisiklik ligandların Lehn ve çalışma arkadaşları tarafından<sup>4,5</sup> keşfinden beri, inorganik, organik ve fiziko kimyacılarca çeşitli sentetik host moleküllerinin dizaynı ve bağlama yeteneği ile ilgili çok sayıda makale yayımlandı<sup>6-8</sup>. Başlangıçta küresel alkali ve toprak alkali monoatomik kationların seçici bağlanması üzerinde çok dikkatle odaklanıldı, oysa şimdi, moleküler kationların tanınması üzerinde önemli başarı sağlandığı rapor ediliyor<sup>9-13</sup>.

İlk dizayn edilen kriptandlar<sup>4,5,14,15</sup>, kriptat vermek üzere, kendi kavimleri içinde, kationik substratları bağlayabilen kafes yapı içine aldılar. [222] kriptandı nötraldir. Çünkü yükün nötralliği için kriptat kationuna zıt bir anyon eşlik eder (Şekil 1). Varolan zıt anyonun birlikte olmasından doğan problemi yenmek için, kendi iskeleti içinde negatif yük taşıyan kriptandlar dizayn edilebilir. Bu tasarım tarzı, bor içeren antibiyotiklerde bulunur. Gerçekten, boromycin [Şekil 2(a)], streptomyces antibioticus tarafından meydana getirilen bir antibiyotik

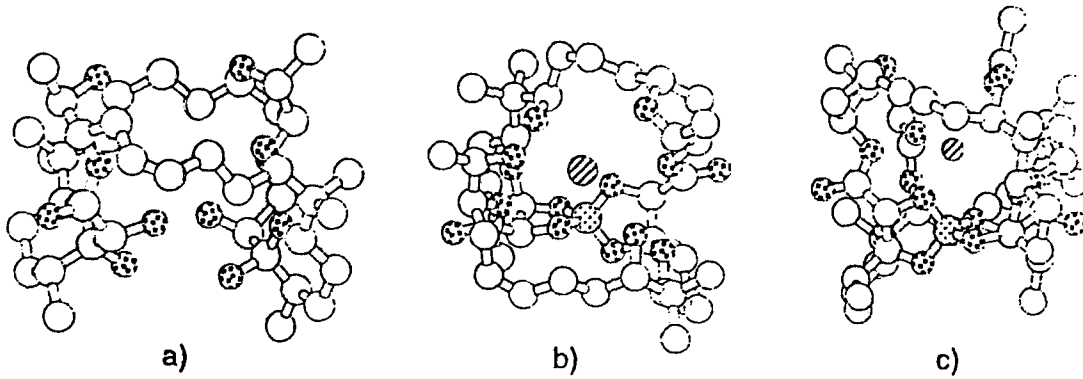


Şekil. 1. (222) KI kriptatının<sup>15</sup> katı hal yapısı. Anlaşılsın diye, hidrojen atomları gösterilmemiştir.



Şekil. 2. Boromycin (a) ve aplasmomycinin (b) metal komplekslerinin kimyasal formülleri.





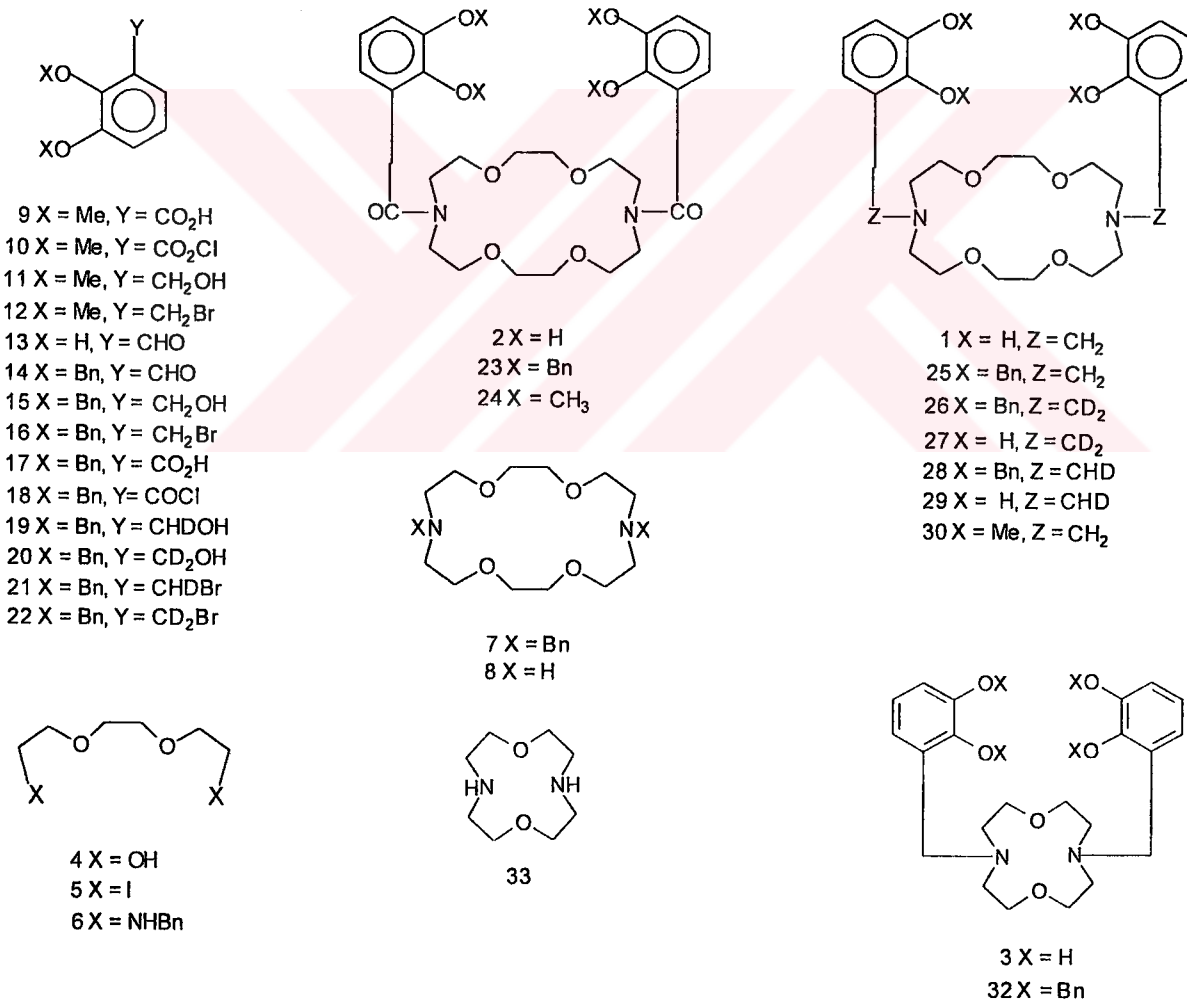
Şekil. 3. Boromycinin: (a) serbest ligand; (b) bor ve rubidyum kompleksi ve (c) aplasmomycinin bor ve sodyum kompleksinin katı hal yapısı. Anlaşılsın diye, hidrojen atomları gösterilmemiştir.

olup, bor atomu içerdiği bilinen ilk doğal üründür. Boromycinin organik özüne, bor bağlamaya yetkin ve oksijen atomları taşıyan moleküler bir kavite sunan, tetradentat polihidroksi bir makrolid gibi bakılabilir. Boromycin hakkındaki ilk rapor, 1961'de Hütter ve çalışma arkadaşları tarafından izole edildiğini ortaya çıkardı<sup>17</sup>. Daha sonra, hem borsuz desvaline-boromycinin<sup>18</sup> [Şekil 3(a)] hem de onun bor ve rubidyumlu kompleksinin [Şekil 3(b)] yapısı X-Ray kristalografisi ile aydınlatıldı<sup>19</sup>. Aplasmomycin [Şekil 2(b)], streptomyces griseus tarafından üretilen, bor atomu taşıyan bir başka antibiyotiktir<sup>20</sup>. Onun yapısı, borat kompleksi çevresinde ekivalent iki kimyasal alt birime sahip olması bakımından boromycinden farklıdır. Sodyum aplasmomycin kompleksinin [Şekil 3(c)] katı hal yapısı da incelendi<sup>21</sup>. Her iki antibiyotik, koordinasyon kimyası açısından analiz edildiğinde, boromycin ve aplasmomycinin her ikisine, iki çekirdekli (Binükleer) ligandlar olarak bakılabilir.

Binükleer komplekslerin dizaynı ve sentezleri üzerine geçtiğimiz 20 yılda ayrıntılı şekilde çalışıldı<sup>22-24</sup>. Bu komplekslerde magnetik kapling, redox aktivitesi ve optik özellikler gibi moleküler şiddet özellikleri, çarpıcı kesinlikte uyumludur<sup>25,26</sup>. Her ne kadar ilk zamanlarda, esas olarak aynı tip metallerin, (örneğin; iki alkali veya geçiş metali katyonu gibi) homo- ve hetero- kompleksleri ile ilgilenildiği bildirildiyse de, son zamanlarda hem sert alkali hem de toprak alkali ve yumuşak geçiş metal katyonlarının yer aldığı hetero binükleer komplekslerin sentezine hatırı sayılır şekilde çaba sarf edildiğini görmekteyiz<sup>27</sup>.

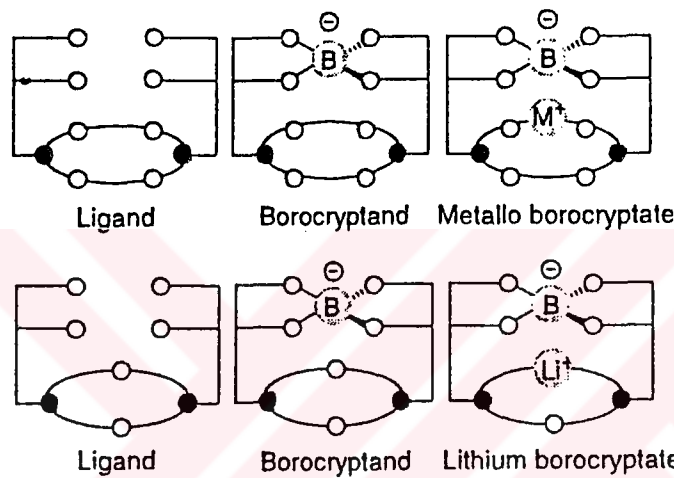
## Borokriptandların Tasarımı

Yukarıda bahsedilen, doğal antibiyotikler ve kriptandların yapısal ve kimyasal özelliklerinden esinlenerek, makrosiklik binükleer reseptörlerin 1-3 tasarımı için (Şekil 4) bir makrosiklik iskeletle, uyumlu hacimde ve iki bidentat dianyonik ligandla birleşmesine dayanan bir yaklaşım geliştirildi<sup>28,29</sup>. Makrosiklik özü teşekkül ettirmek için, 12 üyeli diazadioxa 33 halkası<sup>14,15</sup> ve 18 üyeli diazatetraoxa makrosiklik halkası 8<sup>14,15</sup>; onların katyonları bağlama yeteneklerinden dolayı seçildiler. Benzer bir yaklaşım daha önce, iki katekol birimi taşıyan podand ve coronandların, polietilen glikol zincirlerine bağlanması için bildirilmişti<sup>30</sup>. Siderophores benzeri ürün veren katekol ve aminlerin kombinasyonu, yoğun bir şekilde çalışıldı<sup>31-37</sup>.



Şekil. 4. 1 – 3 ligandlarının hazırlanması için sentetik şema.

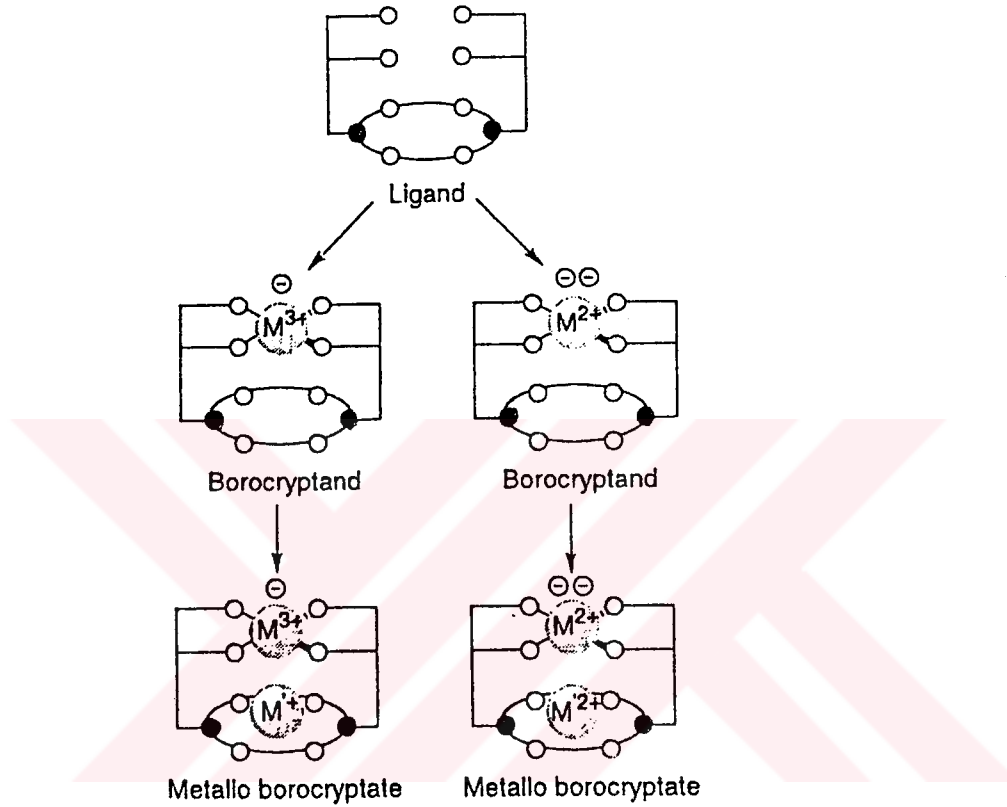
Boromycin ve aplasmomycine benzer şekilde, sentetik analoglarının makrosiklik kısmı, doğal antibiyotiklerde gözlenen oksijen atomlarının oluşturduğu yarığın işlevini görür (Şekil 5). Diğer taraftan doğal bileşiklerde bulunan glycol birimleri, katekol gibi, geçiş metal katyonlarını iyi bağladığı bilinen bidentat ligandlarla yer değiştirebilir. Katekol kısımlarının makrosiklik öze bağlantısı, bir amit bağı ya da bir metilen grubu kullanılarak başarılabilir. Önceki durumda CO rijiditeyi artırır ve böylece reseptör önorganize olur. Fakat diğer taraftan makrosiklik halkanın azot atomlarının donör özellikleri, şiddetlice düşecektir. Halbuki son durumda, CH<sub>2</sub> grupları makrosikliğin iki azot atomunun kompleksleşme yeteneğini sürdürmesini sağlar. Fakat ligand daha esnek olurken, daha az önorganize olur.



Şekil. 5. Serbest 1 ve 3 ligandlarının, borokriptand ve borokriptatlarının şematik gösterimleri.

Pendant katekolün dianyonik doğasından dolayı, prensipte hem sert, hem yumuşak metaller ve onların kombinasyonunun, uygun yükseltgenme basamaklarının seçimi ile nötral kompleksler verir (Şekil 6). 1-3 reseptörlerinin, M<sup>2+</sup> ve M<sup>3+</sup> geçiş metallerini sırasıyla mono ve dianyonik pseudo kriptandlar vermek üzere iki katekol birimi ile bağlaması bir şey değildir, esas ikinci metal katyonu M<sup>1+</sup> veya M<sup>2+</sup> ye karşı bağlanma yeteneğini artırır. Geçiş metali katyonunun etrafındaki koordinasyon geometrisi ile ilgili olarak; 1-3 ligandları temelinde hem kare düzlem, hem de tetrahedral geometri sağlar. Nötral kompleksler elde etmek için 1-3 ligandlarının her üçü (M<sup>1+</sup>, M<sup>3+</sup>) veya (M<sup>2+</sup>, M<sup>2+</sup>) katyon kombinasyonları ile eş zamanlı bağlanacak şekilde düzenlendiler. 1 ve 2 ligandları için, birinci kombinasyonda, alkali metal mono katyonları (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), ligandın makrosiklik özü içinde kompleksleştiler, B<sup>3+</sup> ve Al<sup>3+</sup> gibi M<sup>3+</sup> katyonlarıyla bir araya gelerek pendant katekol birimlerine koordine oldular. İkinci kombinasyon için, (Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) gibi toprak alkali dikatyonlar ve Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> gibi dikatyonik geçiş metalleri birleşebilirler. Ligand, 3 olduğu takdirde kombinasyonlar beklenildiği gibi Li<sup>+</sup> ve B<sup>3+</sup> veya Al<sup>3+</sup> la olur.

1-3 bileşiklerine, iki kation bağlamaya muktedir binükleer ligandlar olarak bakılabilir (Şekil 5). Gerçekten, bu ana gruba Y elementinin ( $Y = B^{3+}, Al^{3+}$ ),  $X^{4-}$  ( $X = 1-3$ ) tarafından bağlanması, pseudo-kriptandın ( $X^{4-}, Y^{3+}$ ) negatif yüklü olmasına, Böeseken tipi bir komplekse neden olur<sup>38</sup>. Sıra ile bu kompleks bir alkali metal kasyonu,  $M^+$  bağlayarak nötral pseudo-kriptat ( $X^{4-}, Y^{3+}, M^+$ ) meydana getirir. Bu kompleksin oluşumundaki yürütücü kuvvet, yük-yük ve yük-dipol türü etkileşim çekimleridir.



Şekil. 6. Ligand 1 ve ( $M^{3+}, M^{1+}$ ) veya ( $M^{2+}, M^{12+}$ ) çiftlerinin yer tuttuğu nötral komplekslerin oluşumlarının sematik gösterimleri.

### Borokriptandların Sentezi

1 ve 2'nin hazırlanmasındaki sentetik strateji; benzille korunmuş katekolün, açıl klorür ya da bromometil türevlerinin diazatetraoxa makrosikliği 8 ile birleştirilmesine dayandırıldı<sup>28</sup> (Şekil 4). Son söylenenin sentezi, elde hazır bulunan 1,2-bis(2-kloretoksi)etandan (4) başlanarak dört basamakta başarıldı, ardından işlemler yayınlandı<sup>39</sup>. 4 bileşiği ilk olarak diiyodo bileşiğine dönüştürüldü (5). (5) bileşiği, benzilaminle kondense edilerek korunmuş diamino bileşiği verdi (6). Sonuncunun 5 nolu diiyodo bileşiği ile kondensasyonu, korunmuş 7 makrosikliğini, bunun da katalitik hidrojenasyonu ( $H_2/Pd/C$ ) istenen bileşik 8'i verdi.

1 ve 2'yi hazırlamak için ilk teşebbüste, metille korunmuş katekoller 10 ve 12 kullanıldı<sup>27</sup>. 2'nin hazırlanması için elde hazır bulunan 2,3-dimetoksibenzoik asit 9, SOCl<sub>2</sub> ile muamele edilerek asit klorür 10'a çevrildi<sup>40</sup>. Sonuncu ile 8'in Et<sub>3</sub>N varlığında kuru THF'de reaksiyonu, istenen 24 bileşimini verdi. 1'in sentezi için, alkol 11 ilk olarak PPh<sub>3</sub> varlığında DMF içinde Br<sub>2</sub> ile muamele edilerek brom türevi 12'ye çevrildi<sup>41</sup>. 12'nin 8 ile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de -5 °C'ta kondensasyonu, 30'u verdi. Ne yazık ki 24 ve 30 bileşiklerinin her ikisi için, standart BBr<sub>3</sub><sup>42,43</sup> kullanılarak koruyucu metil gruplarının uzaklaştırılmasında başarısız olundu. Sonuçta, PPh<sub>2</sub>Li gibi spesifik deprotektleyici bir ajan kullanılarak<sup>44</sup> 1 ve 2 bileşiklerinin her ikisi de elde edilebildi. Bununla birlikte, son adımda istenen bileşiklerin saflaştırılması oldukça sıkıcı olduğundan dolayı, benzil (Bn) koruyucu grubunun kullanıldığı bir yol denendi. 2,3-dihidroksibenzaldehitin 13, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında etanol içinde benzilbromürle muamele edilmesi, kantitatif verimle korunmuş aldehit 14'ü verdi. Son söylenen, 14, benzil bromür 16 ve açıl klorür 18 için ortak ara ürün oldu. Gerçekten 14'ün aseton/su karışımında [1:1] H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H varlığında, NaClO<sub>2</sub> ile oda sıcaklığındaki oksidasyonu<sup>45</sup>, asit 17'yi verdi. Bu daha sonra DMF'de SOCl<sub>2</sub> ile muamele edilerek açıl klorürüne (18) dönüştürüldü<sup>45</sup>. Aldehit 14, THF'de LiAlH<sub>4</sub> ile muamele edilerek benzil alkol 15'e indirgendii<sup>46</sup>. Son ürün THF'de PBr<sub>3</sub> ile muamele edilerek bromometil 17'ye çevrildi. 18 ile 8'in Et<sub>3</sub>N varlığında, toluende kondensasyonu korunmuş ürün 23'ü verdi. 16 ile 8'in Et<sub>3</sub>N varlığında toluendeki reaksiyonu 25'i verdi. Sonuç ürünleri 1 ve 2 sırasıyla, 23 ve 25'in katalitik (Pd/C) hidrojenasyonu ile edildiler.

27 ve 29 dötero bileşiklerinin sentezleriyle ilgili olarak; yine korunmuş aldehit 14 ortak başlama maddesi oldu. 14, LiAlD<sub>4</sub> kullanılarak monodötero alkol 19'a indirgendii, oysa asit 17'nin aynı ajan kullanılarak indirgenmesi didöterolanmış 20'yi verdi. 19 ve 20 alkollerinin her ikisi, önce bromlanıp, 21 ve 22 bileşiklerini meydana getirdiler. Ardından makrosiklik 1'deki aynı prosedürle, 27 ve 29 ligandları elde edildi<sup>47</sup>.

Amit içeren ligand 2, DMSO ve alkali suda çözünür; CHCl<sub>3</sub>'te ise oldukça az çözünür. Halbuki amin içeren reseptör 1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, DMF ve CH<sub>3</sub>CN gibi organik çözücülerde ve hem asidik hem de alkali sulu çözeltilerde çözünür.

3 bileşiminin sentezi, elde hazır bulunan makrosiklik [1,1] 33 ile benzil-korunmuş bromometil katekol 16'nın kondensasyonu, ardından katekol kısımlarının deprotekt edilmesi ile başarıldii<sup>29</sup>. Bileşik 3, katekol kısımlarından tersiyer amino gruba doğru molekül içi bir proton transferi nedeniyle, oksidasyona aşırı duyarlı, katekolat amonyum zwitter iyonu meydana getirir.

## Borokriptand 1 İle Alkali Metal Katyonlarının Bağlanması <sup>48</sup>

EtOH içindeki 1'in 1 ekivalent B(OH)<sub>3</sub> ve 1 ekivalent MOH (M= Li, Na, K, Rb, Cs) ile oda sıcaklığında H<sub>2</sub>O içinde muamele edilmesi, yalnız (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup>) komplekslerinin oluşumuyla sonuçlandı. Ham ürünün bir kez yeniden kristalizasyonu, saf binükleer kompleksi verdi. (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup>) komplekslerinin CD<sub>3</sub>OD veya H<sub>2</sub>O gibi bir solvatlayıcı çözücü içinde bile kimyasal olarak kararlı olduğu bulundu. Birkaç haftanın üzerinde bir periyotta bile <sup>1</sup>H NMR spektrumunda bir değişiklik gözlenmedi.

(1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>)'nın alkali katyonlara bağlanma yeteneği, CDCl<sub>3</sub> ve CD<sub>3</sub>OD içinde <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ile çalışıldı. Kimyasal kayma değerlerinin, kavite içinde kompleksleşmiş katyonun doğasına kuvvetlice bağlı olduğundan, bağlama çalışmaları NMR ile uygun şekilde izlenebildi. Ayrıca (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>)'nın alkali katyonlara bağlanma yeteneği, <sup>23</sup>Na NMR spektroskopisi ile de çalışıldı. Buradan, CD<sub>3</sub>OD içinde 25 °C'ta serbest ve kompleksleşmiş Na<sup>+</sup> arasında yavaş bir değiş tokuş işlemi olduğunu açığa çıkardı (T<sub>c</sub>= 55 °C, K<sub>c</sub>= 2.7x10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, ΔG<sup>#</sup> = 15.5 kcal.mol<sup>-1</sup>).

Yarışmalı deneylere dayanarak, <sup>1</sup>H ve <sup>23</sup>Na NMR spektroskopisi ile izlenen (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>) kompleksi, metanol içinde bağlama sabiti yaklaşık 10<sup>12.5</sup> molL<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Bu değer bir sentetik kompleksleştirici ajan için potasyuma karşı gözlenen en yüksek değer olduğu ortaya çıktı. K<sup>+</sup> katyonu ile Na<sup>+</sup> ve Cs<sup>+</sup> katyonlarının arasındaki seçicilik faktörünün, sırasıyla 10<sup>3</sup> ve 10<sup>2</sup> kat büyük olduğu belirlendi. (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>) kompleksinin, ([222], K<sup>+</sup>) kompleksinden de 10<sup>2</sup> kat daha kararlı olduğu gösterildi.

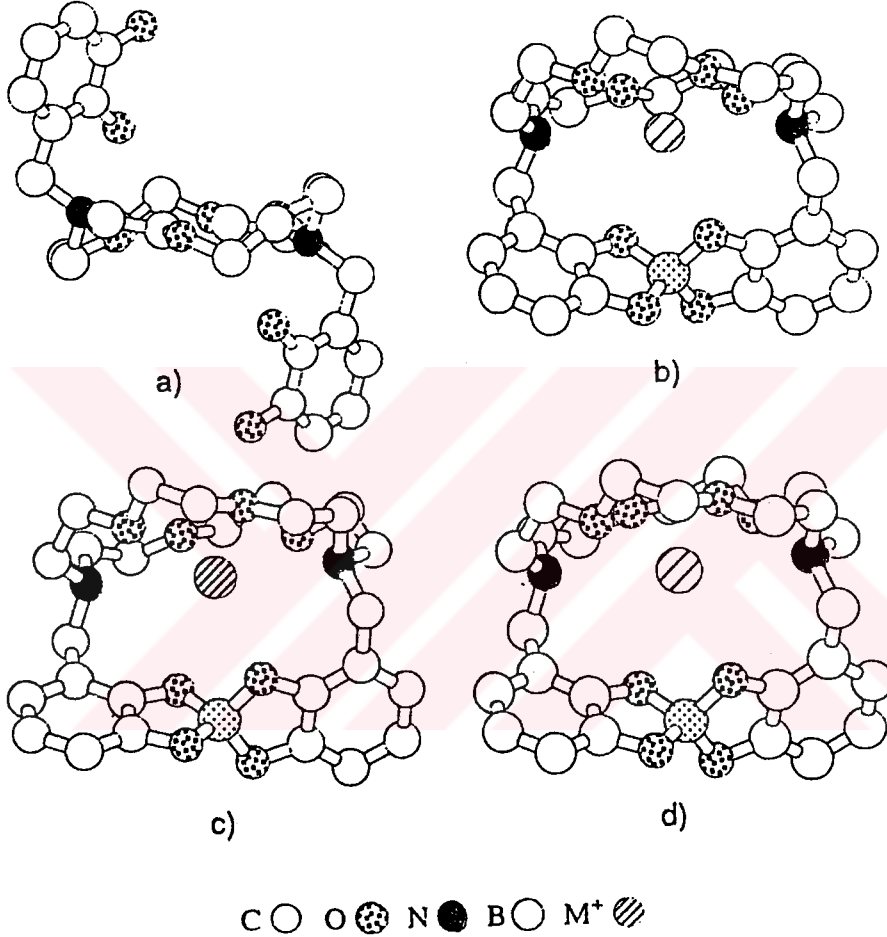
## Borokriptatların Katı Hal Yapılarının Analizi <sup>16</sup>

Kristal fazda, serbest ligand 1 [Şekil 7(a)] ve onun (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup>); M<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> [Şekil 7(b)], Rb<sup>+</sup> [Şekil 7(c)], Cs<sup>+</sup> [Şekil 7(d)] ile kompleksleri X ışınları kırınım yöntemiyle çalışıldı ve önerilen yapılar doğrulandı. Üç durumda da beklendiği gibi, bor etrafındaki tetrahedral koordinasyon nedeniyle R ve S izomerlerinin ikisinin de birim hücrede bulunduğu saptandı (Şekil 8). M<sup>+</sup> (K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) katyonu gerçekten, negatif yüklü borokriptand (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>) tarafından oluşturulan kavite içine yerleşmiştir.

Her bir komplekste, azot atomlarının her ikisinin ortaklanmamış elektron çiftleri oyuğun içine ( in: in conformation ) doğru yönelmişlerdir. Her üç kompleks için N-N uzaklığı 6.27 Å hemen hemen aynıdır. Gözlenen ortalama yaklaşık 6.27 Å uzaklık, sırasıyla ([222], K<sup>+</sup>),



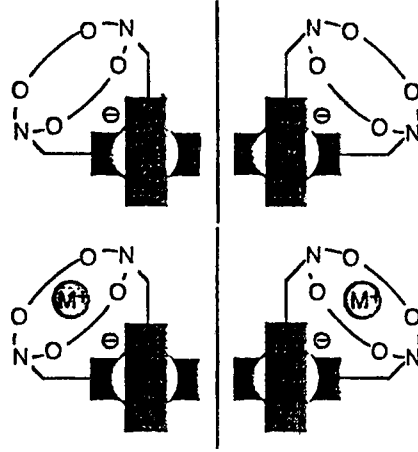
([222],  $Rb^+$ ) ve ([222],  $Cs^+$ ) kompleksleri için gözlenen 5.75 Å, 6.00 Å ve 6.06 Å'lük N-N uzaklıklarından daha uzundur<sup>48</sup>.  $M^+$  katyonu, iki köprübaşı azot atomundan neredeyse eşit uzaklıkta yerleşmiştir. Tam tersine ([222],  $M^+$ ) kriptatta; ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $M^+$ ) için N- $M^+$  mesafesindeki ortalama uzaklık yaklaşık 3.15 Å'den sadece önemsizce farklıdır. Bu uzaklık ([222],  $K^+$ ), ([222],  $Rb^+$ ) ve ([222],  $Cs^+$ ) kompleksleri için sırasıyla gözlenen 2.87 Å, yaklaşık 3.00 Å ve yaklaşık 3.03 Å N- $M^+$  uzaklıklarından oldukça uzundur<sup>49</sup>.



Şekil. 7. ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $M^+$ ) kompleksinin (rastgele izomer) katı hal yapısı. (a) Serbest ligand; (b)  $M = K^+$ ; (c)  $M = Rb^+$ ; (d)  $M = Cs^+$ . Anlaşılsın diye, hidrojen atomları gösterilmemiştir.

( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $M^+$ ) komplekslerinde bulunan sekiz oksijen atomundan dördü eter bağlantısı, ikisi borat oksijeninden sadece altı tanesi,  $M^+$  ile bağ yapma mesafesi içinde yerleşmiştir (ortalama mesafeler,  $K^+$  için yaklaşık 2.82 Å,  $Rb^+$  için yaklaşık 2.89 Å,  $Cs^+$  için yaklaşık 2.98 Å). Her üç komplekste  $M^+$  metal katyonu, altı oksijen ve iki azot atomuyla,  $M^+$  etrafında düzensiz koordinasyonlu polihedron meydana getirmek üzere kuşatılmıştır. Hemen hemen kafesin merkezinde katyonun yerleştiği ([222],  $M^+$ ) kompleksinin tersine, bütün heteroatomlarla etkileşir, ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $M^+$ ) durumunda, ortalama  $M^+$ -O uzunluğu, ortalama  $M^+$ -N

mesafesinden oldukça kısa bulundu. Bu bağ mesafeleri, metal katyonu ve oksijen atomları arasında, iki azot atomuyla olandan daha kuvvetli çekim etkileşimleri olduğuna bir işarettir. ([222],  $M^+$ ) kompleksine ait N-M-N açısı hemen hemen  $180^\circ$  iken ( $I^{4-}$ ,  $B^{3+}$ ,  $M^+$ ) durumunda bu değer  $K^+$  için  $177^\circ$  den  $Rb^+$  için  $176^\circ$  ye ve  $Cs^+$  için  $174^\circ$  düşer.



Şekil 8. Borokriptand 1'in spiroborat bağlanma yerlerinden doğan kiralitenin şematik gösterimi.

Bor etrafındaki koordinasyon geometrisi gerçekten bir düzgün dörtyüzlüdür. B-O mesafeleri  $1.48 \text{ \AA}$  e yakındır. O-B-O açıları, katekol birimlerinin oldukça rijit yapılarına uygun olarak,  $104^\circ$  den  $114^\circ$  ye değişir. Her üç yapı için ortalama değerler, hemen hemen tıpatıp aynı kalırken, bu da tetrahedronun küçük bir deformasyonuna işaret eder.

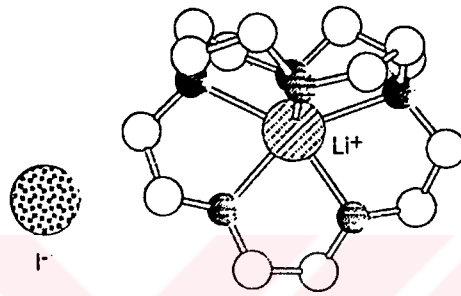
Beklendiği gibi M-O ortalama mesafesindeki artışlar;  $K^+$  için  $2.82 \text{ \AA}$ ,  $Rb^+$  için  $2.89 \text{ \AA}$  ve  $Cs^+$  için  $2.98 \text{ \AA}$ , alkali katyonların iyonik yarıçaplarındaki artışa paralel gerçekleşmiştir.

### Lityum Borokriptat <sup>29</sup>

Lityumun, bilim, tıp ve teknolojide oynadığı rolden ötürü <sup>50</sup>, Li seçici, kompleksleştirici ajanların tasarımı, hala aktif bir araştırma alanıdır. Lityumun çeşitli sentetik reseptör molekülleri ile kompleksleşmesi incelendi <sup>51</sup>. Yapısal özellikleri gözden geçirilenler arasında kriptand <sup>8-12</sup> ve sferandların <sup>7,9-12</sup> lityum için en uygun ve seçici reseptörler olduğu, ortaya çıktı. Yukarıda bahsedildiği gibi, borokriptandın ilk tasarımı, iki katekol birimi ile [2,2] makrosiklik özün, her iki azot merkezinde çifte fonksiyonallizasyonu ile, reseptör molekül 1'i vermesi temeline dayandırıldı. Kavitesinin büyüklüğünün bir sonucu olarak, borokriptand ( $I^{4-}$ ,  $B^{3+}$ )'ün bağlama yeteneğinin,  $K^+$  a karşı aşırı yüksek;  $Li^+$  için oldukça düşük olduğu ortaya çıktı. Ters selektivite elde etmek için ligand 3 hazırlandı (Şekil 4). 3'ün seçici bir lityum reseptörünün anacı



gibi tasarımı, borokriptand kavitesinin hacminin büzülmesi temeline dayandırıldı. Bu, bor bağlama yerlerindeki katekol kısımları korunurken, 1'de bulunan [2,2] makrosiklik 8'in yerine; [1,1] makrosiklik 33'ün kullanılmasıyla başarılabilir (Şekil 5). Her ne kadar esneklik biraz azalsa da, azot atomlarının bağlama yeteneğini korumak için, katekoller ve makrosiklik öz arasında bağlanma, metilen grupları vasıtasıyla başarıldı. Benzer potansiyel koordinasyon yerlerinin varlığından dolayı  $N_2O_4$ , anyonik borokriptand ( $3^{4-}$ ,  $B^{3+}$ ), lityumla kararlı bir kompleks yapısı gösteren nötral [211] kriptandının bir analogu olarak kabul edilebilir (Şekil 9).



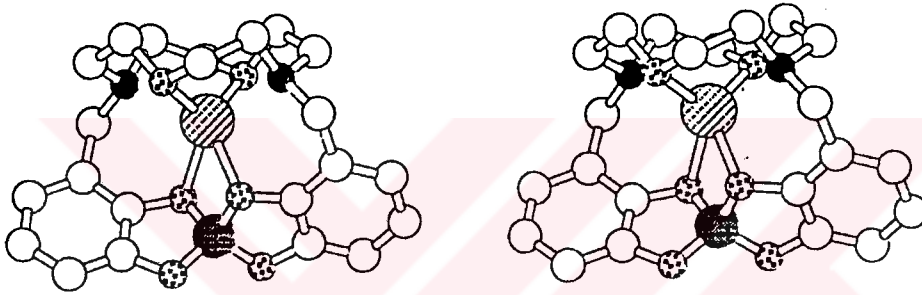
Şekil 9. (211) Li Kriptatının<sup>52</sup> katı hal yapısı. Anlaşılsın diye, hidrojen atomları gösterilmemiştir.

( $3^{4-}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Li^+$ ) kompleksi, serbest ligandın oda sıcaklığında,  $H_2O/EtOH$  karışımında, 1 ekivalent  $LiOH$  ve 1 ekivalent  $B(OH)_3$ 'le argon altında muamele edilerek, çöktürülmesiyle elde edildi. Saf ( $3^{4-}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Li^+$ ) kompleksi,  $CH_2Cl_2/iPr$ -eter karışımından yeniden kristallendirilerek elde edildi. Oluşan kompleks oksitlenmeye karşı kararlı olduğundan, havada saklanabilir.

3'ün bor ve lityum kationlarına bağlanma yeteneği  $CDCl_2$  içinde  $^1H$  ve  $^{13}C$ ,  $^7Li$  ve  $^{11}B$  NMR spektroskopileriyle çalışıldı.  $-1.31$  ppm de tek bir sinyal gösteren  $^7Li$  NMR ile lityumun varlığı gösterilirken;  $16.21$  ppm de bir sinyal veren  $^{11}B$  NMR, ile borun mevcudiyeti tespit edildi. ( $3^{4-}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Li^+$ ) komplekslerinin proton kimyasal kayma değerleri, kationun doğasına kuvvetlice bağlı olduğundan dolayı,  $Na^+$  un kompleksleşmesi yarışmalı deneylerle DMSO içinde çalışıldı. ( $3^{4-}$ ,  $B^{3+}$ )'nın bağlama afinitesinin;  $Li^+$  a karşı  $Na^+$  dan en az bir derece yüksek olduğu tespit edildi.

Katı halde, ( $3^{4-}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Li^+$ ) borokriptatın kapsamlı yapısı, X-Ray çalışması ile gösterildi (Şekil 10). Bor etrafındaki tetrahedral koordinasyondan beklendiği gibi R ve S izomerlerinin her ikisi de (Şekil 8) birim hücrede mevcuttur. Rasematın X-Ray analizi şu özellikleri açığa vurdu: (I)  $Li^+$ , negatif yüklü ( $3^{4-}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Li^+$ ) borokriptand tarafından oluşmuş oyuk içine yerleşmiştir; (II)  $109.5^\circ$  lik ortalama bir O-B-O açısı ve yaklaşık  $1.48 \text{ \AA}$  lük ortalama bir B-O

uzaklığı ile bor etrafındaki koordinasyon geometrisi tetrahedraldir; (III) iki azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftleri de; sırasıyla 2.39 Å lük bir ortalama N-Li<sup>+</sup> mesafesi ve 133.4° lik bir ortalama N-Li<sup>+</sup>-N açısıyla oyuğun içine (in, in conformation) doğru yönelmişlerdir; (IV) (3<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>) da bulunan altı oksijen atomu arasından sadece dördü; iki eter, iki borat oksijeni, Li<sup>+</sup>'un bağ mesafesi içinde bulunurlar (ortalama B-O mesafesi yaklaşık 2.11 Å); (V) Li<sup>+</sup>, dört oksijen ve iki azot atomu tarafından kuşatılmıştır. Li<sup>+</sup> etrafındaki koordinasyon polihedronu, düzensiz-hegzakoordinasyondur. Bozulmuş küresel koordinasyon, Li<sup>+</sup> için olağandışı değildir<sup>52</sup>; (VI) ([211], Li<sup>+</sup>, I) kriptatında<sup>53</sup> ortalama Li<sup>+</sup>-O ve Li<sup>+</sup>-N mesafeleri sırasıyla yaklaşık 2.13 Å ve yaklaşık 2.29 Å, (3<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>) kompleksinde ise, ortalama Li<sup>+</sup>-O mesafesi yaklaşık aynı (2.11 Å) iken; ortalama Li<sup>+</sup>-N mesafesi ise 2.39 Å olup daha uzundur.



Şekil. 10. (3<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>) kompleksinin katı hal yapısı (rastgele bir izomerinin stereogörünüşü). Anlaşılsın diye, hidrojen atomları gösterilmemiştir. Seçilmiş bağ mesafeleri ve bağ açıları: ortalama B-O mesafesi 1.48 Å, ortalama Li-N mesafesi 2.39 Å, ortalama Li-O mesafesi 2.11 Å, ortalama OBO açısı 109.48°

### Amonyum Borokriptat<sup>54</sup>

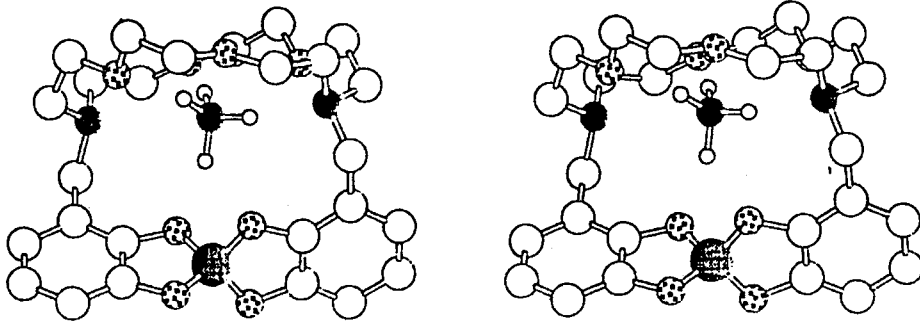
Canlı organizmalardaki amonyum katyonlarının temel öneminden dolayı, bu organik katyonların moleküler tanınması geçen 25 yıl boyunca genişçe araştırıldı<sup>55,56</sup>. Her ne kadar amonyum kompleksleriyle ilgili birçok termodinamik ölçüm mevcut olsa da, katı halde sadece az miktarda yapısal veri bildirilmiştir. Özellikle temel amonyum katyonu NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, taç eterler<sup>57-62</sup>, makrobisiklik<sup>63</sup> ve makrotrisiklik<sup>64,65</sup> kriptandlar ve nonactin<sup>66</sup> ve tetranactin<sup>67</sup> gibi antibiyotiklerle bağlanmasına değinen cüzi sayıda yapısal analiz yayınlanmıştır. Yukarıda sözedilen ligandların p-nitrofenat kalıntısı taşıyan<sup>60</sup> taç eter dışında, hepsi nötral ligandlardır ve kompleksleşen katyona, bir zıt anyon tarafından eşlik edilir.

EtOH'daki I'in oda sıcaklığında, H<sub>2</sub>O/EtOH karışımında, 1 ekivalent B(OH)<sub>3</sub> ve 1 ekivalent sulu NH<sub>3</sub> ile muamelesi, yalnız (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) kompleksini verdi. Ham ürünün yeniden kristallendirilmesi saf kompleksi verdi. (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) kompleksi kimyasal olarak

kararlılık gösterdi. Gerçekten  $\text{CD}_3\text{OH}$  veya  $\text{H}_2\text{O}$  gibi solvatlayıcı çözücüler içinde bile,  $^1\text{H}$  spektrumunda birkaç hafta boyunca herhangi bir değişiklik olmadı<sup>54</sup>. Borun varlığı, yine çözücü içinde,  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopisi ile 12.68 ppm de tek bir sinyal gözlenerek doğrulandı.  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{CD}_3\text{OD}$  içinde ( $1^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) kompleksinin bağlanma özellikleri, ( $1^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) kompleksinin çözeltisine alkali katyonların eklenmesiyle, kaydedilen spektral değişiklikler,  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi kullanılarak da çalışıldı. ( $1^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) ve  $\text{Na}^+$  arasında  $\text{CD}_3\text{OD}$  içindeki yarışmalı deneyler,  $\text{NH}_4^+$  seçiciliğinin 40 misli fazla tercih edildiğini açığa vurdu. Diğer taraftan ( $1^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )'un  $\text{CD}_3\text{OD}$ 'lü çözeltisine 1.1 ekivalent KI eklenmesi,  $\text{NH}_4^+$  un tamamının uzaklaştırılmasına ve  $\text{K}^+$  ile yer değiştirmesine neden oldu. Bu  $\text{K}^+$  için çok yüksek bir afiniteyi gösterir.  $\text{NH}_4^+$  a karşı  $\text{Cs}^+$  a değinirsek; benzer tipte yarışmalı deneyler,  $\text{NH}_4^+$  un yaklaşık 100'lük bir seçicilik faktörü ile tercih edildiğini açığa vurdu. Nihayet [222] kriptandı ile  $\text{CDCl}_3$  içindeki yarışmalı deneyler, ( $1^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )'un ([222],  $\text{NH}_4^+$ ) kriptandından en az üçüncü dereceden bir büyüklük mertebesinde daha kararlı olduğunu gösterdi.  $\text{CD}_3\text{OD}$  içinde katyon bağlamadaki seçicilik sırası,  $\text{K}^+ \gg \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ = \text{Cs}^+$  olarak gözlemlendi.

Katı halde,  $\text{NH}_4^+$  ( $1^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) kompleksinin kapsamlı yapısı X-Ray çalışmasıyla gösterildi (Şekil 11). Yine bor etrafındaki tetrahedral koordinasyondan beklendiği gibi, (Şekil 8) birim hücrede R ve S izomerlerinin her ikisi de mevcuttur. Rasematın X-Ray analizi şu özellikleri açığa vurdu: (I) Bor etrafındaki tetrahedral geometri, OBO açılarının  $104.2^\circ$  den  $112.9^\circ$  ye (ortalama  $109.5^\circ$  dir) değişmesi ve ortalama yaklaşık 1.47 Å lük bir B-O mesafesi ile hafifçe deforme olmuştur; (II) Substratın azot atomu etrafındaki dört protonun bağ mesafesinde yerleşimlerinden dolayı, bağ uzaklıklarının analizleri, substratın gerçekten  $\text{NH}_4^+$  katyonu olduğunu açığa çıkarmıştır. Substratın azot atomu etrafındaki koordinasyon geometrisi; yaklaşık 1.07 Å lük ortalama bir N-H uzaklığı ve yaklaşık  $109.6^\circ$  lik ortalama bir HNH açısıyla (HNH açı değerleri  $103.2^\circ$  den  $122.4^\circ$ 'ye değişen çeşitliliktedir) bozulmuş bir tetrahedrondur; (III) İki köprübaşı azot atomunun da ortaklanmamış elektron çiftleri kavitenin içine doğru yönelmişlerdir (in, in conformation); (IV)  $\text{NH}_4^+$  katyonu, negatif yüklü bir kriptand tarafından oluşturulan oyuğun içine yerleşmiştir; (V)  $\text{NH}_4^+$  katyonunun azot atomu, iki köprübaşı azot atomundan, neredeyse eşit uzaklıkta yerleşmiştir ( $\text{N1-N}^+$  ve  $\text{N10-N}^+$  uzaklıkları sırasıyla 3.126 Å ve 3.072 Å ,  $\text{N-N}^+-\text{N}$  açısı  $178^\circ$  dir.); (VI) ( $1^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) kompleksinde,  $\text{NH}_4^+$  katyonu üç oksijen atomuyla (ortalama  $\text{N}^+-\text{O}$  mesafesi yaklaşık 2.87 Å, ortalama  $\text{N}^+\text{HO}$  açısı yaklaşık  $165.6^\circ$ ) ve bir azot atomuyla ( $\text{N}^+-\text{N}$  mesafesi 3.07 Å,  $\text{N}^+\text{HN}$  açısı  $116.5^\circ$  ) kuşatılmış moleküler katyon etrafında, tetrahedral koordinasyona neden

olmuştur. Bu şekilde, [(222), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] kompleksinde 8 oksijen atomu bağ mesafesinde bulunurken; (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) kompleksinde onların sadece üçü, iki eter bağlantısı ve bir borat oksijen atomu, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>un bağ mesafesi içinde bulunurlar.



Şekil. 11. (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) kompleksinin katı hal yapısı (rastgele bir izomerin stereogörüntüsü). Anlaşılsın diye, substrata ait olanlar dışında hidrojen atomları gösterilmemiştir.

### Borokriptatların Peristatik Kiralitesi<sup>68</sup>

Yüzyıldan uzun bir süredir kimyacılar, kimyanın en ince konularından biri olan kiralite ile sürekli olarak ilgilenmektedirler<sup>69</sup>. Bir tarafta, sentetik kimyacılar hünerlerini, saptanmış<sup>70</sup> ya da yeni tiplerde<sup>71</sup> kiralitenin sunulduğu kimyasalları hazırlamakta kullanmaktadır. Diğer taraftan fizikokimyacılar bize kiralite ölçümüne olanak sağlayan metotlar geliştirmektedirler. Kiralite çalışmalarımızda kullanılan çeşitli fiziksel metotlar arasında, NMR spektroskopisi en kullanışlı tekniklerden biri olarak gözükmektedir<sup>72</sup>. Özellikle yönelmiş nematik fazlarda NMR spektroskopisinin, enantiomerlerin farklılaştırılmasında güçlü bir metot olduğu gösterildi<sup>73-76</sup>.

Kiraliteye gelince 1 ile borun bir tetrahedral koordinasyon geometrisi ile bağlanması, kiral borokriptand (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>) verir (Şekil 8). Sonuncunun alkali metal katyonları ile kompleksleşmesi (1<sup>4-</sup>, B<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup>), kiral kriptatlarını verir. Yukarıda belirtildiği gibi K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> komplekslerinin X-Ray analizleri, katı halde rasemik bir karışım olarak R ve S enantiomerlerinin her ikisinin varlığını ortaya koydu. Kovalent olmayan etkileşimler vasıtasıyla, kiral reseptör tarafından meydana getirilen ve peristatik kiralite olarak açıklanabilen (peristasis = çevre) kararsız ve değişebilen kompleksleşmiş alkali metal katyonunun kiralitesi, bu yüzden, kendi doğasından kaynaklanmazken; serbest kriptand

( $1^4$ ,  $B^{3+}$ )'a ait enantiomorfik tip (R ve S) kiralite, onun yapısal bağlanma düzeninin doğasından kaynaklanmaktadır<sup>77</sup>.

Kiral borokriptat ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $M^+$ )'a ait reseptör ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ) kısmı, klasik  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR aktif çekirdeklere ek olarak kuadropolar momentlere sahip,  $^{10}B$  ( $I=3$ ) ve  $^{11}B$  ( $I=3/2$ ) de içermektedir. Kuadropolar momente sahip ve aynı zamanda NMR aktif olan kompleksleşmiş alkali metal katyonları da aynı teknikle çalışılabilir.

Kiral moleküllerin enantiomerik farklandırılması, özellikle poli( $\gamma$ -benzil-L-glutamat) (PBLG)/ $CH_2Cl_2$ 'nin (%11-12 w/w)'lik karışımında<sup>74</sup>, kolesterik liyotropik mezofazda<sup>75</sup> oluşturulan yönlendirilmiş likit kristal içinde, NMR spektroskopisi ile gösterildi<sup>73</sup>. ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $M^+$ ) komplekslerinin enantiomerik farklandırılması, aminoasitler için elde edilen sonuçlara dayanarak, poli( $\gamma$ -benzil-L-glutamat) (PBLG)/ $CH_2Cl_2$ 'nin (%11-12 w/w)'lik karışımında çalışılabilir. Bu çalışma hem ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ) reseptörünün hem de substratın seviyesine bağlı çalışıldı. Reseptör için ( $^{10}B$ ,  $^{11}B$ ) NMR verileri; katyonik substrat için ( $^{133}Cs$  ve  $^{14}N$ ) NMR verileri birleştirilerek bu çalışma yapılabildi<sup>68</sup>.

( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cs^+$ ) kompleksinin  $^{10}B$  NMR ( $I=3$ ) spektrumu [Şekil 12(a)], bir rasemik karışım için beklendiği gibi 1/1 oranlı iki sinyal grubuna ayrıştırılabilir [Şekil 12(b) ve (c)]. İki farklı sinyal iki enantiomerden dolayıdır. Enantiomerlerin biri [Şekil 12(b)] bir geniş singlet sinyali verirken; diğer enantiomerin sinyali kuadropolar yarıma ( $\nu_Q$ ) ve  $\Delta\nu_{1/2}$  değerleri sırasıyla 221.6 Hz ve 73.3 Hz olan bir sextet olarak ortaya çıkmıştır [Şekil 12(c)].

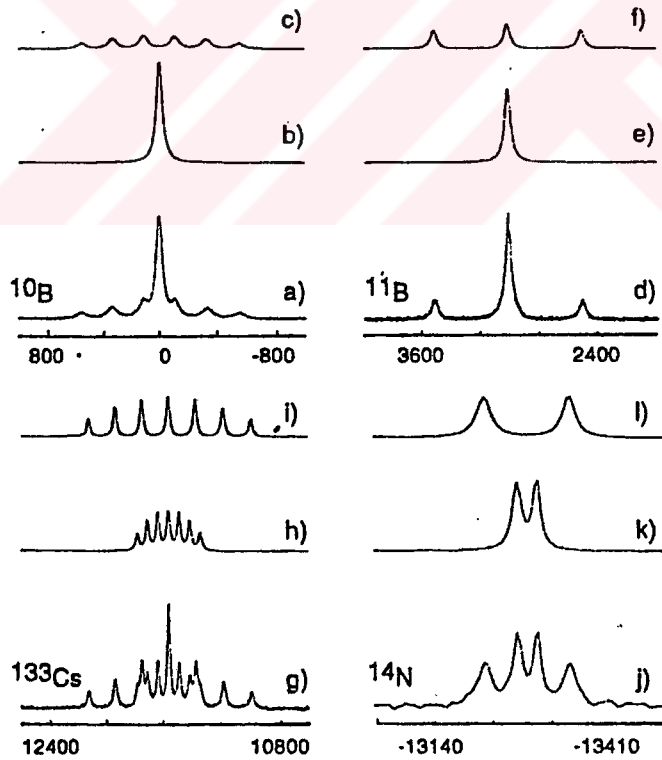
( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cs^+$ ) kompleksi  $^{11}B$  NMR ( $I=3/2$ ) ile de çalışıldı. Yine [Şekil 12(d)]'de gözlenen spektrum, [Şekil 12(e)]'deki, geniş bir sinyal ve [Şekil 12(f)]'deki  $\nu_Q=503.2$  Hz ve  $\Delta\nu_{1/2}=48.7$  Hz olan bir triplet ayrıştırılabilir.

( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cs^+$ ) kompleksi  $^{133}Cs$  NMR ( $I=7/2$ ) ile incelendiğinde ilgi uyandıracak şekilde, [Şekil 12(g)]'deki, gözlenen spektrumun her iki enantiomere karşılık gelen iki sinyal grubundan meydana getirilmiştir. Spektrum, biri küçük bir kuadropolar yarıma sabitli ( $\nu_{Q1}=73.0$  Hz,  $\Delta\nu_{1/2}=25.0$  Hz) [Şekil 12(h)] ve biri büyük bir kuadropolar yarıma sabitli ( $\nu_{Q2}=188.2$  Hz,  $\Delta\nu_{1/2}=28.7$  Hz) [Şekil 12(i)] iki septet olarak ayrıştırılabilir.

Yukarıda belirtildiği gibi, ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ )'nın  $NH_4^+$  gibi moleküler katyonları bağlama yeteneği, X-Ray çalışmasıyla önceden tayin edildi<sup>17</sup>. ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $NH_4^+$ ) kompleksi  $^{10}B$ ,  $^{11}B$  ve  $^{14}N$  NMR ile incelendi.  $^{10}B$  NMR gözlemleri, ( $1^4$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cs^+$ ) kompleksi için elde edilenlere ( $\nu_{Q1}=120.0$  Hz,  $\Delta\nu_{1/2}=55.1$  Hz) benzerdi. Bununla birlikte  $^{11}B$  için gözlenen spektrum, her iki enantiomere karşılık gelen  $\nu_{Q1}=66.7$  Hz, ve  $\nu_{Q2}=293.2$  Hz'deki aynı integrasyon değerli iki tripletin üst üste gelmesinin sonucu şeklinde gözlemlendi.

$^{14}\text{N}$  NMR ( $I=1$ )'da muhtemelen iki köprübaşı azot atomu etrafındaki simetrik olmayan çevrenin oluşturduğu geniş kuadropol etkileşimlerden dolayı, amino grupları gözlenemedi. Bununla birlikte simetrik  $\text{NH}_4^+$  substratı için 1/1 oranı ile [Şekil 12(k), Şekil 12(l)] iki dubletin üst üste binmesi sonucu [Şekil 12(j)]'deki sinyal gözlenebildi. Yine iki enantiomer, biri geniş ( $\nu_{Q1}=128.7$  Hz,  $\Delta\nu_{1/2}= 18.0$  Hz ) ve biri küçük ( $\nu_{Q2}=30.7$  Hz,  $\Delta\nu_{1/2}= 6.0$  Hz ) kuadropolar yarıлма sabiti ile farklıdırıldı.

Her ne kadar kiral moleküllerin likit kristalin ortamda NMR çalışmasına dayanan enantiomerik farklılaştırması, Courtieu ve çalışma arkadaşları tarafından, hem reseptör hem de substrattaki NMR aktif çekirdeklere uygun, farklı NMR başlıkları kullanarak mükemmel bir şekilde gösterildi<sup>73,74</sup>. Parçaların bir araya gelişi ile oluşan kiralite, kompleks molekülün farklı yerlerindeki; NMR aktif çekirdeklerin ilk kez ölçülebilmesiyle mükemmel şekilde gösterilmiş oldu. Bu çalışmadaki gözlemlere dayanarak, kationik tarafta gözlenen kiraliteyi, kavitenin peristatik kiralitesinin dolaylı ve spiroborat bağlanmasının sonucu olarak açıkladılar.



Şekil. 12. ( $\text{I}^4$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ) kompleksinin kiral sıvı kristal çözücü içindeki NMR spektrumları:  $^{10}\text{B}$  (53.73 MHz) (a)'da; her iki enantiomer için ayrılmış sinyaller (b, c)'de gözlemlendi;  $^{11}\text{B}$  (160.42 MHz) (d)'de, her iki enantiomer için ayrılmış sinyaller (e, f)'de gözlemlendi;  $^{133}\text{Cs}$  (65.58 MHz) (g)'de, her iki enantiomer için ayrılmış sinyaller (h, i)'de gözlemlendi;  $^{14}\text{N}$  (36.12 MHz) (j)'de, her iki enantiomer için ayrılmış sinyaller (k, l)'de gözlemlendi.

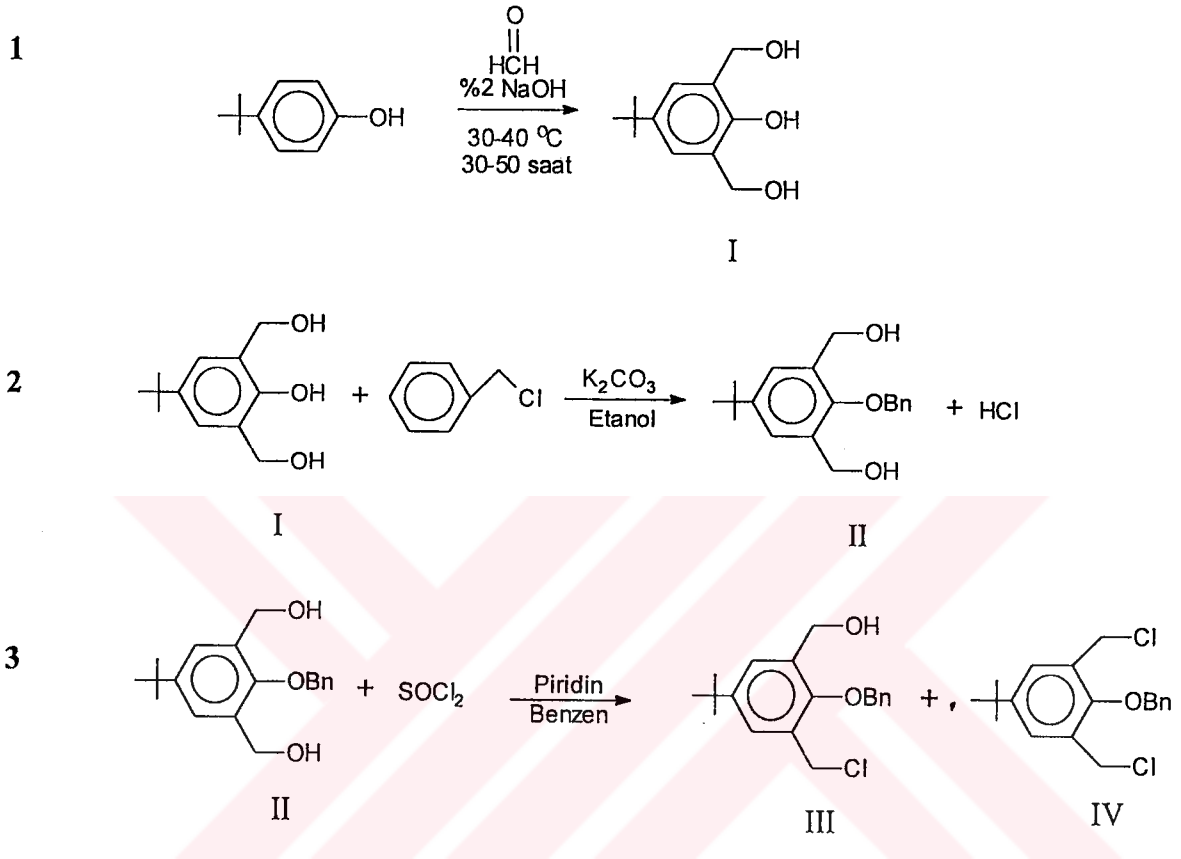


## Sonuç

Doğal olarak oluşan boromycin ve aplasmomycin gibi antibiyotikler ve kriptandların yapısal özelliklerine dayanarak, borokriptand denilen, yeni bir abiyotik reseptör molekül sınıfının tasarımı yapıldı. Borokriptandların alkali metal katyonlarına karşı bağlanma yeteneği, çözeltide değişik NMR çalışmaları ile, katı halde X-ışınları difraksiyonu ile tespit edildi. Literatür bilgilerine göre, hem metanol içinde potasyum borokriptat için hesaplanan bağlanma sabiti yaklaşık  $10^{12.5} \text{ molL}^{-1}$ , ve hem de  $\text{K}^+$  ile  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cs}^+$  arasındaki selektivite faktörünün sırasıyla  $10^3$  ve  $10^2$  den daha büyük oluşu, yapay  $\text{K}^+$  reseptörü için, şimdiye kadar elde edilen en yüksek değerlerdir. Aynı yol izlenerek, daha küçük bir makrosiklik birim kullanılmasıyla, borokriptandın kavitesinin ayarlanması üzerine, lityum seçici kompleksleşme maddesi elde edildi. İlaveten borokriptandların bağlama yeteneği, katyonik  $\text{NH}_4^+$  moleküllerinin moleküler tanınması için de genişletildi.  $\text{CD}_3\text{OD}$  içinde  $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$  izleyen seçicilik sırası tespit edildi.  $\text{NH}_4^+$  katımlı borokriptat, [(222),  $\text{NH}_4^+$ ] kompleksinden en az üçüncü mertebeden büyüklükte daha kararlı olduğu ortaya çıktı. Nihayet, sıvı kristalin ortamda NMR spektroskopisi kullanılarak, enantiomerik farklılaştırma, substrat ve reseptörün her ikisi üzerinde farklı NMR probu kullanılarak başarıldı. İlk defa gözlenen, substrattaki kiralite, kompleksleşmiş substrattaki kavitenin peristatik kiralitesi ile sağlanan ve reseptörün yapısının sonucu olduğu açıklandı.

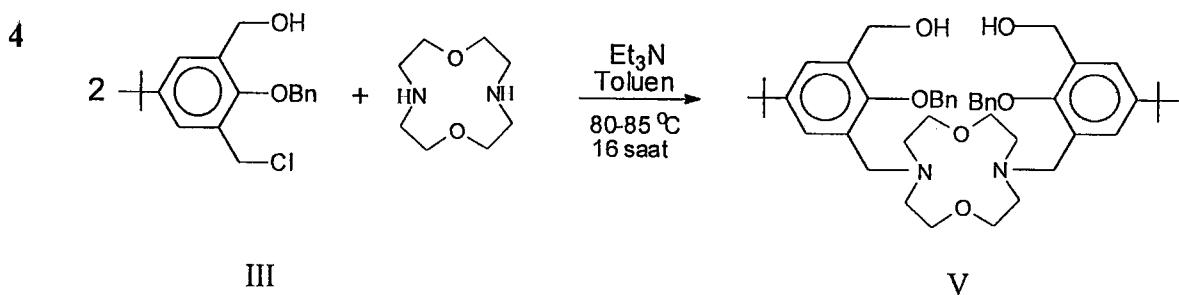
#### 4. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, yeni bir yöntemle, önce kriptatlara başlangıç maddesi olacak saligenin yan kolu hazırlandı. Saligenin kolu üç basamakta aşağıda gösterildiği şekilde hazırlandı:



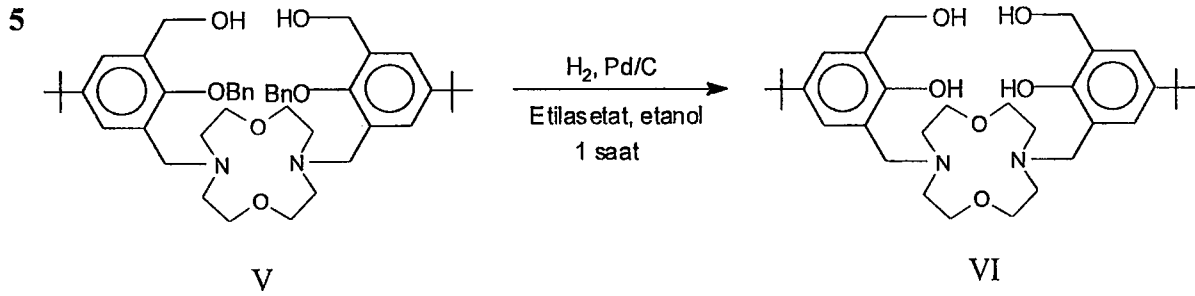
Görüldüğü gibi üçüncü basamakta yan ürün olarak diklorlanmış bileşik de oluştu. İstenen ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinde, petrol eteri:eter (2:1) ile saflaştırıldı. Hazırlanan bu saligenin kolu:

A) 12-CR-4 bileşiğiyle, aşağıdaki reaksiyon denklemine göre etkileştirilerek benzillenmiş kriptand V sentezlendi.

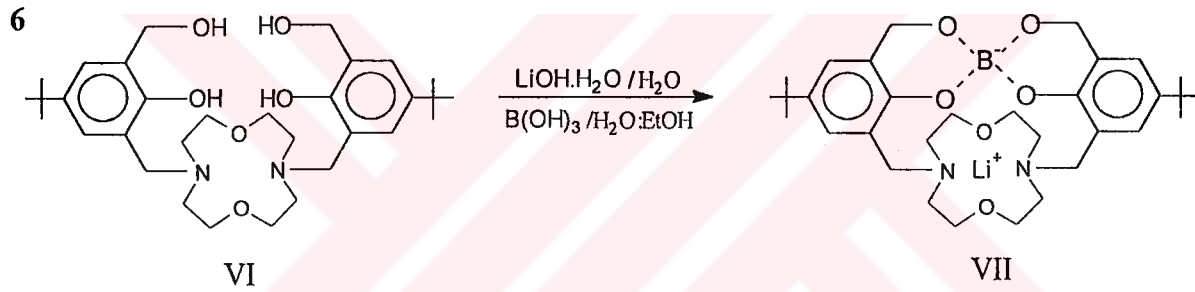




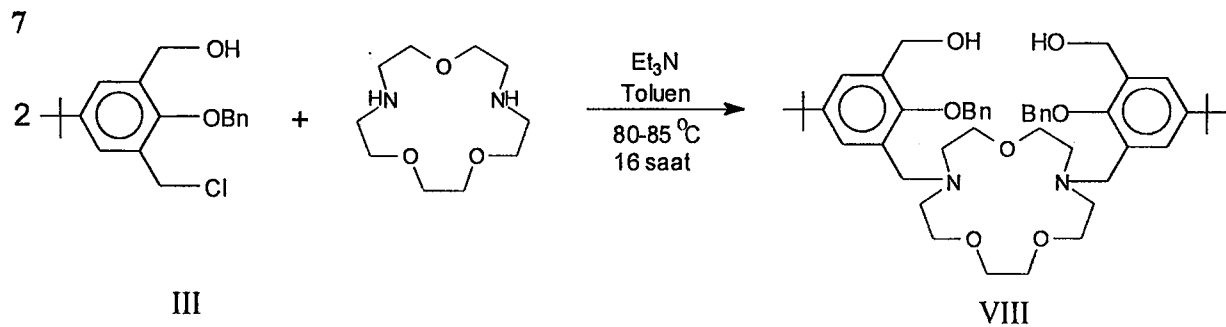
Sentezlenen benzillenmiş kriptand V'in, aşağıdaki reaksiyon denklemine göre Pd/C katalizörlüğünde hidrojenasyonu debenzillenmiş kriptand VI'yı verdi.



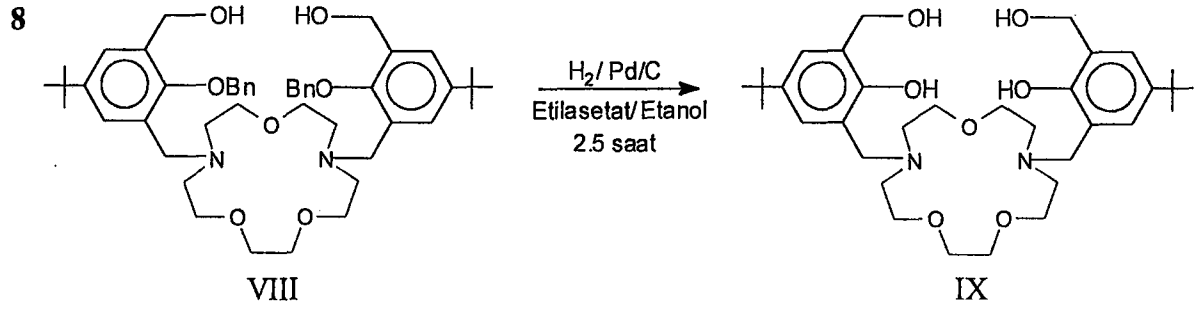
Sentezlenen debenzillenmiş kriptand, ekivalent LiOH.H<sub>2</sub>O ve B(OH)<sub>3</sub> ile EtOH/H<sub>2</sub>O içinde etkileştirilerek Li Borokriptat VII elde edildi.



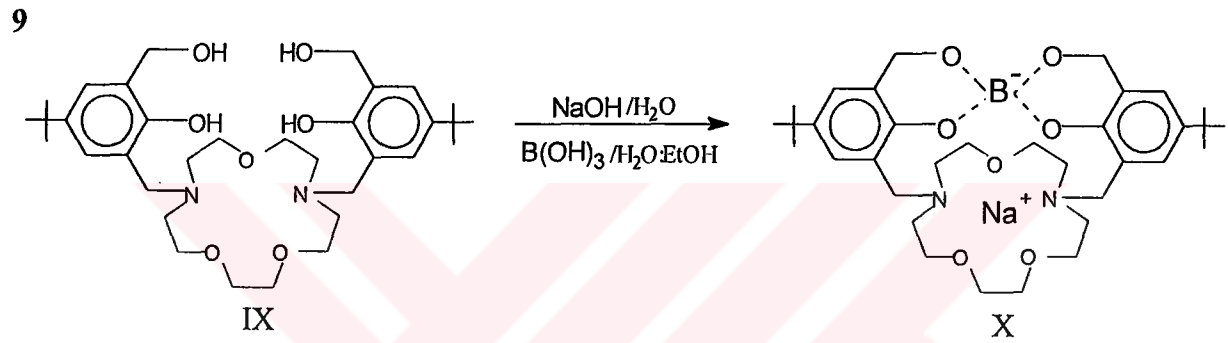
B) 15-CR-5 bileşiğiyle, aşağıdaki reaksiyon denklemine göre etkileştirilerek benzillenmiş kriptand VIII sentezlendi.



Sentezlenen benzillenmiş kriptand VIII'in, aşağıdaki reaksiyon denklemine göre Pd/C katalizörlüğünde hidrojenasyonu, debenzillenmiş kriptand IX'u verdi.



Sentezlenen debenzillenmiş kriptand IX, ekvalent NaOH ve B(OH)<sub>3</sub> ile EtOH/H<sub>2</sub>O içinde etkileştirilerek Na Borokriptat X elde edildi.



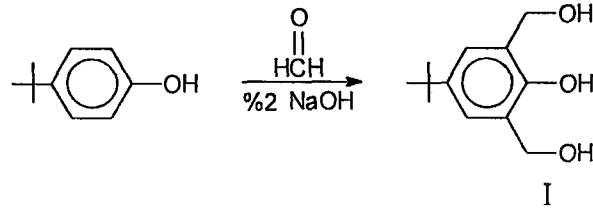
Sentezlenen bu bileşiklerin, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HETCOR spektrumları ve element analizleri ile yapıları aydınlatıldı.

Bu bileşiklere ait IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HETCOR spektrumları, element analiz sonuçları, erime noktalarına ait değerler, bulgular kısmında verilmiştir. Ayrıca, bu bileşiklere ait IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HETCOR spektrumları, spektrumlar kısmında verilmiştir.

Element analiz sonuçları CARLO-ERBA 1108 model cihazla, IR spektrumları MIDAC-FT IR 1700 marka cihazla, <sup>1</sup>H NMR spektrumları Bruker marka 400 MHz, <sup>13</sup>C NMR spektrumları Bruker marka 100 MHz NMR Spektrometreleriyle, erime noktaları GALLENKAMP MPD350 tipi cihazla alınmıştır.

## 5. BULGULAR:

### 5.1. 4-TERT-BÜTİL-2,6-DİHİDROKSİMETİL FENOL



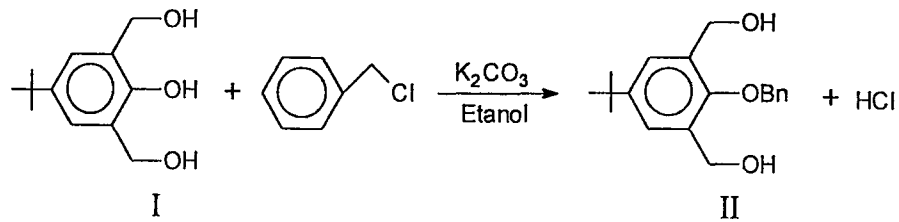
24 g 4-tert-bütilfenol (0.16 mol) ile %40'lık formaldehitten 24 g (0.32 mol) ve %2'lik NaOH'tan 320 g (0.16 mol) karıştırılır. 30-40 °C'ta 30-50 saat karıştırılır. Bu işlem bittikten sonra karışıma, 31.32 g %25'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.16 mol ) ilave edilir. Asit ilavesinden sonra viskoz yağimsı kahverengi madde ayrılır. Yağimsı madde eterle ekstrakte edilir (50 mL x 2). Eter fazı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur, süzülür. Bulanık olana kadar petrol eteri ilave edilir. Sonra damla damla eter ile tekrar berraklaştırılır. Soğukta kristallendirilir. Ayrılan kristaller süzülür , kurutulur, gerekirse tekrar kristallendirilir.

E.N.=74 - 75 °C<sup>78,79</sup>, elde edilen ürün 25.2 g olup verim %75'tir.

Kapalı formülü : C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>

IR (KBr) : 3401, 3308, 3068, 3034, 2956, 2874, 1606, 1486, 1463, 1363, 1264, 1216, 1064, 1011, 877 cm<sup>-1</sup>.

### 5.2. 4-TERT-BÜTİL-2,6-DİHİDROKSİMETİL FENİL BENZİLETER



17 g triol I (0.081 mol), 11.18 g (0.08 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile beraber iki boyunlu bir balona alınarak yeteri kadar mutlak etanolde çözülür. Daha sonra 10.24 g benzilklorür (0.081 mol) damlatma hunisinde damla damla ilave edilir. Damlatma bittikten sonra 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır, süzülür ve süzüntüden, etanol evaporatörde buharlaştırılır. Kalan rezidü evaporatör balonundan eterle alınıp, bulanıncaya kadar damla damla petrol eteri ilavesiyle kristallendirilir.

E.N. = 98-100 °C olan ürün 17 g olup verim %70'tir.

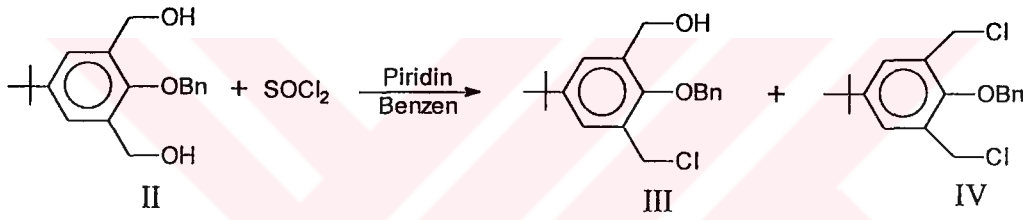
Kapalı formülü : C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>

#### Element Analiz Sonuçları

<u>Hesaplanan</u>		<u>Bulunan</u>	
<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%C</u>	<u>%H</u>
75.97	8.05	77.13	8.48

IR (KBr) : 3551, 3460, 3275, 3063, 3034, 2950, 2903, 2865, 1606, 1482, 1454, 1381, 1361, 1301, 1240, 1199, 1118, 1062, 1011, 886, 739, 700 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3. 4-TERT-BÜTİL-2-HİDROKSİMETİL-6-KLOROMETİL FENİL BENZİLETER



16.75 g (0.056 mol) benzillenmiş diol II, vakumda iyice kurutulur. 350 mL mutlak benzende çözülerek 4.74 g (0.06 mol) piridinle balona alınır. Yukarıdaki karışıma 6.64 g (0.056 mol) SOCl<sub>2</sub> damla damla 3 saat içinde ilave edilir. 16 saat geri soğutucu altında kaynatılır; karışım soğutulur, dekante edilerek oluşan katıdan ayrılır. Çözelti (1.5 mL HCl + 25 mL saf su) ile ekstrakte edilir. Saf suyun pH sına gelene kadar saf su ile iyice yıkandıktan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde kurutulur. Benzen uçurulup, ürün kolon kromatografisi ile silika jel üzerinde, petrol eteri : eter (2:1) ile saflaştırılır. Kolonda önce, 4-tertbutil-2,6-klorometil fenil benzileter, sonra istenen, 4-tertbutil-2-hidroksimetil-6-klorometil fenil benzileter ele geçer. Bu ürün, eter-petrol eteri karışımında kristallendirilir.

E.N.= 77-77.5 °C olan ürün 9.4 olup verim %50'dir.

Kapalı formülü : C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Cl

#### Element Analiz Sonuçları

<u>Hesaplanan</u>		<u>Bulunan</u>	
<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%C</u>	<u>%H</u>
71.59	7.22	71.57	7.69

IR (KBr) : 3579, 3486, 3029, 2960, 2898, 2875, 1584, 1476, 1454, 1385, 1362, 1268, 1256, 1204, 1113, 979, 886, 733, 694,633  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.38 (s, 9H); 1.92 (bs, 1H); 4.71 (s, 2H); 4.74 (s, 2H); 5.07 (s, 2H); 7.44-7.53 (m, 7H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 31.81, 34.94, 41.85, 61.77, 77.39, 127.63, 128.24, 128.48, 128.82, 129.12, 130.90, 134.32, 137.40, 148.36, 153.29 ppm.

#### 5.4. 4-TERT-BÜTİL-2,6-DİKLOROMETİL FENİL BENZİLETER

Yan ürün olarak ele geçen 4-tert-bütül-2,6-diklorometil fenil benzileterin;

E.N.= 80-82 °C

Kapalı formülü :  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OCl}_2$

##### Element Analiz Sonuçları

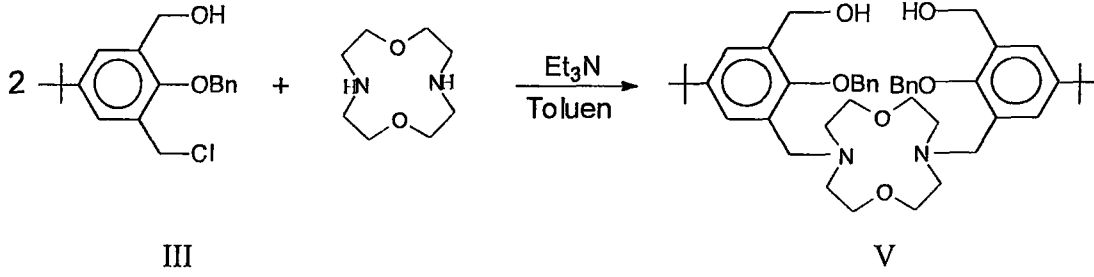
<u>Hesaplanan</u>		<u>Bulunan</u>	
<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%C</u>	<u>%H</u>
67.66	6.53	67.44	6.70

IR (KBr) : 3095, 3068, 3038, 2964, 2867, 1500, 1481, 1465, 1455, 1381, 1364, 1270, 1210, 1108, 982, 891, 781, 696, 637  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.38 (s, 9H); 4.69 (s, 4H); 5.14 (s, 2H); 7.28-7.58 (m, 7H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 31.73, 34.93, 41.72, 77.58, 128.40, 128.78, 129.09, 129.36, 131.32, 137.34, 148.53, 153.53 ppm.

### 5.5. BENZİLLE KORUNMUŞ SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-12-CR-4 TÜREVİ



1 g diaza-12-CR-4 (0.00575 mol), 3.66 g (0.0115 mol) saligenin türevi III ve 5.81 g (0.0575 mol) Et<sub>3</sub>N yeteri kadar (65 mL) toluende çözülerek iki boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında yağ banyosu içinde 16 saat 80-85 °C'ta ısıtılır. Reaksiyon bittikten sonra soğutulur, süzülür. Süzüntüden toluen evaporatörle uzaklaştırılır. Katılaşan rezidü, kaynar etanolde çözülür, berraklaşınca kadar damla damla benzen ilave edilir. Kristallenen ürün yeniden etilasetatla çözülür. Kaynarken, buharlaşınca kadar damla damla etanol ilave edilir. Kristallenen ürünün;

E.N.= 178-180 °C, ele geçen ürün 4.24 g olup verim kantitatif.

Kapalı formülü : C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

#### Element Analiz Sonuçları

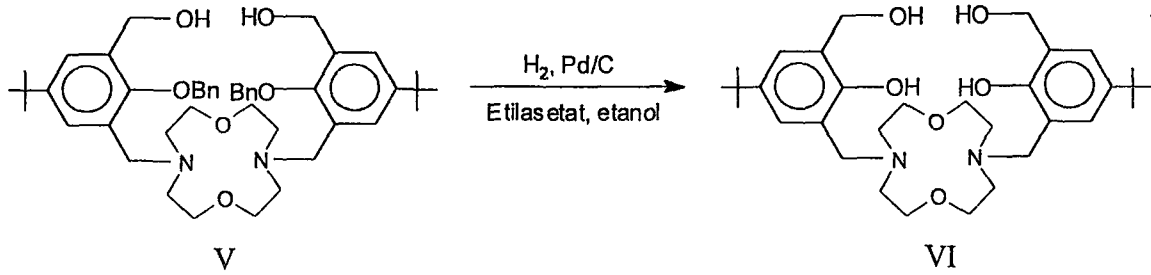
Hesaplanan			Bulunan		
%C	%H	%N	%C	%H	%N
74.80	8.40	3.79	74.80	8.66	3.82

IR (KBr) : 3410, 3089, 3029, 2952, 2864, 2803, 1497, 1480, 1453, 1361, 1297, 1279, 1196, 1115, 1025, 880, 739, 695 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.26 (s, 18H); 1.76 (bs, 2H); 3.53 (t, J= 4.54 Hz, 8H); 3.68 (s, 4H); 4.50 (t, J= 4.50 Hz, 8H); 4.62 (s, 4H); 4.86 (s, 4H); 7.19-7.52 (m, 14H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 31.89, 34.88, 55.63, 55.79, 62.29, 69.78, 76.81, 125.38, 128.26, 128.31, 128.54, 129.00, 133.55, 137.82, 147.52, 153.70 ppm.

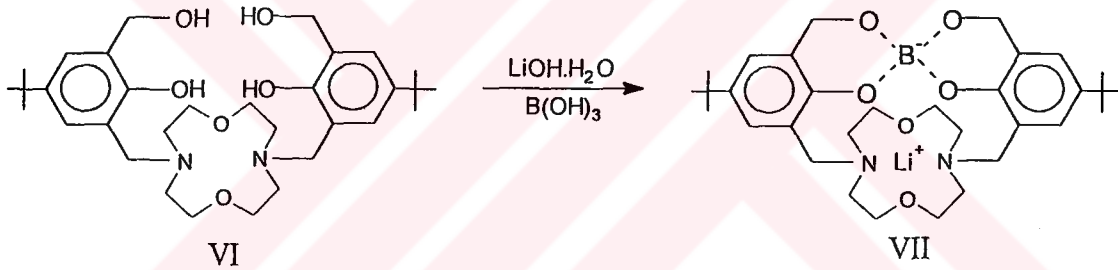
### 5.6. SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-12-CR-4 TÜREVİ



1.5 g (0.002 mol) benzillenmiş kriptand (V), 40 mL etilasetatta çözülür. 0.25 g Pd/C etilasetatla uygun bir balona alınır. Karıştırılırken 1 saat süreyle H<sub>2</sub> gazı geçirilir. Reaksiyon durdurulup, süzülür. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Yağimsı olan ürün 1.13 g olup verim kantitatifdir.

Kapalı formülü : C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

### 5.7. SALİGENİN YAN KOLLU LİTYUM BOROKRİPTAT



1.13 g ligand ( $2.03 \times 10^{-3}$  mol) yeteri kadar etanolde çözülür. 0.085 g ( $2.03 \times 10^{-3}$  mol) suda çözülmüş LiOH.H<sub>2</sub>O liganda ilave edilir. Daha sonra 0.126 g ( $2.03 \times 10^{-3}$  mol) su-etanol karışımında çözülmüş B(OH)<sub>3</sub>, yukarıdaki karışımın üzerine ilave edilir. Hemen çöken kompleks, süzülüp (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: iPr-eter) karışımında kristallendirilir. Ele geçen ürünün E.N.= 200 °C'tan başlayan ve 300 °C'a kadar devam eden bozulma, ele geçen ürün 1.16 g olup verim %99'dur.

Kapalı formülü : C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>BLi

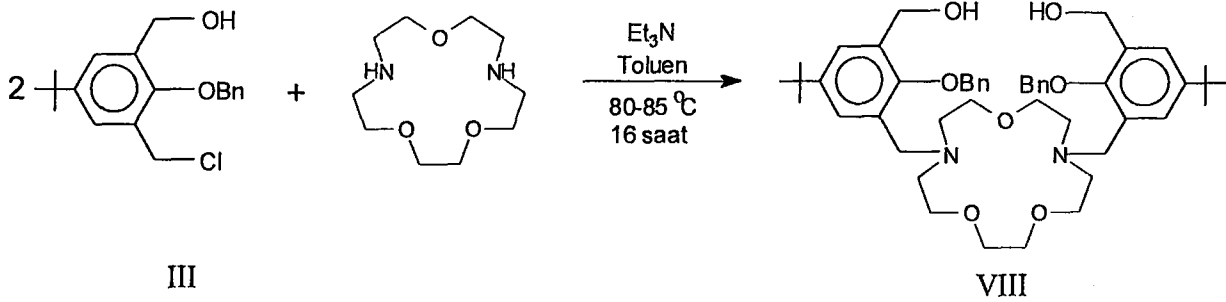
IR (KBr) : 3423, 2960, 2925, 2874, 2820, 1611, 1485, 1458, 1352, 1262, 1221, 1102, 1024, 997, 957, 924, 875, 837, 784, 550 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.25 (s, 18H); 2.07-2.11 (m, 4H); 2.98-3.10 (m, 4H); 3.23-3.28 (m, 4H); 3.565 (dd, 4H); 3.72 (td, 2H); 4.24 (t, J= 11.34 Hz, 2H); 4.84 (dd, 4H); 6.87 (dd, 4H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 31.28, 33.36, 49.76, 50.22, 57.03, 61.35, 65.02, 66.08, 121.47, 121.86, 125.07, 125.21, 139.37, 151.41 ppm.

**Not:** Protonların identifikasyonu HETCOR spektrumuyla aydınlatılmıştır.

### 5.8. BENZİLLE KORUNMUŞ SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-15-CR-5 TÜREVİ

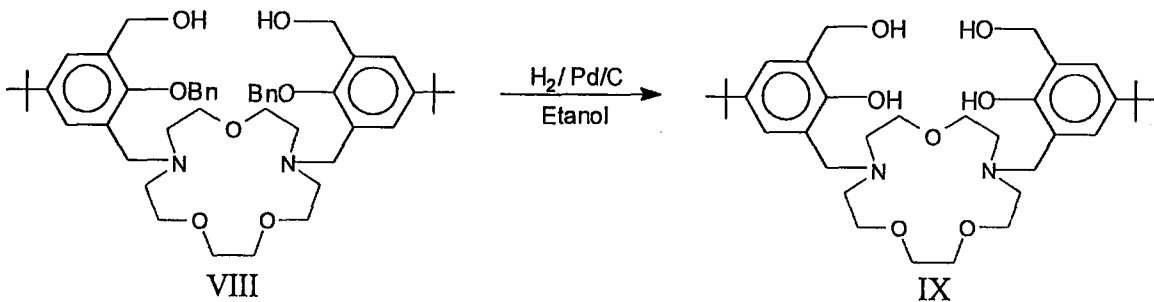


1g (0.0045871 mol) Diaza-15-CR-5, 2.922 g (0.0091742 mol) saligenin türevi (III) ve 4.64 g (0.045871 mol)  $\text{Et}_3\text{N}$  yeteri kadar toluende (75mL) çözülerek iki boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında, yağ banyosu içerisinde 16 saat 80-85 °C'ta ısıtılır. Reaksiyon bittikten sonra balon soğutulur, karışım süzülür ve süzüntüden toluen, evaporatörle uzaklaştırılır. Ele geçen 3.26 g ürün yağimsı olup, ürünün verimi %91'dir.

Not: Ürün doğrudan debenzilasyonda kullanıldı.

Kapalı formülü :  $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_7$

### 5.9. SALİGENİN YAN KOLLU DİAZA-15-CR-5 TÜREVİ



3.26 g ligand (VIII), 0.25 g Pd/C ile beraber 80mL etanol + etilasetat karışımıyla uygun bir balona alınır. 2.5 saat süreyle  $\text{H}_2$  gazı geçirilir. Reaksiyon durdurulup, süzülür. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Yağimsı olan ürün 2.51 g olup , verim kantitatifdir.

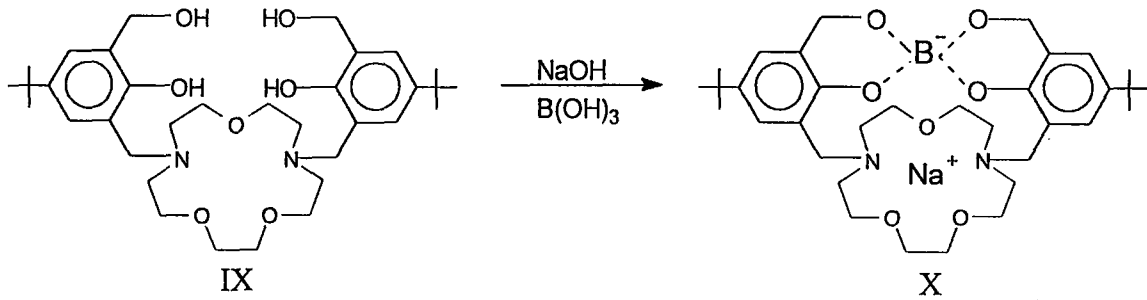
Kapalı formülü :  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_7$



$^1\text{H NMR (CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.16 (s, 18H); 2.65-2.75 (m, 8H); 3.46-3.67 (m, 16H); 4.56 (s, 4H); 4.66 (bs, 4H); 7.075 (dd, 4H) ppm.

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3)$ : 18.40, 31.87, 34.21, 54.55, 54.67, 57.77, 59.74, 61.98, 68.50, 69.11, 70.77, 121.84, 125.00, 125.18, 127.45, 141.77, 153.65 ppm.

### 5.10. SALİGENİN YAN KOLLU SODYUM BOROKRİPTAT



2.51 g (0.00417 mol) ligand (IX) etanolde çözülür. 0.17 g (0.00417 mol) suda çözülmüş NaOH liganda ilave edilir. Daha sonra 0.26 g (0.00417 mol) su-etanol karışımında çözülmüş  $\text{B(OH)}_3$  yukarıdaki karışıma ilave edilir. Çöken kompleks metanolde kristallendirilir. E.N.= 200 °C'tan başlayan ve 300 °C'a kadar devam eden bozulma. Ele geçen ürün 2.6 g olup verim %99'dur.

Kapalı formülü :  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_7\text{BNa}$

$\text{IR (KBr)}$  : 3384, 2952, 2870, 2825, 1613, 1485, 1365, 1281, 1263, 1219, 1112, 1040, 1007, 935, 884, 791, 643, 620  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR (CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.24 (s, 9H); 1.27 (s, 9H); 2.33-3.03 (m, 8H); 3.28-4.12 (m, 12H); 3.52 (dd, 2H); 3.55 (dd, 2H); 4.78 (dd, 2H); 5.00 (dd, 2H); 6.87 (dd, 4H) ppm.

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3)$ : 32.11, 34.12, 34.15, 50.79, 53.71, 54.85, 55.57, 58.18, 58.51, 61.38, 62.81, 63.62, 67.18, 68.28, 68.40, 68.76, 69.05, 69.20, 121.95, 122.05, 123.63, 125.03, 125.32, 125.38, 125.87, 126.92, 139.53, 139.69, 152.78, 152.90 ppm.

**Not:** Protonların identifikasyonu HETCOR spektrumuyla aydınlatılmıştır.

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Binükleer ligand olarak, iki yeni diaza-CR-eter bileşiği sentezlenmiştir. Ligandın ve borokriptatın <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında, özellikle benzilik protonların kimyasal kayma ve kapling sabitlerindeki çarpıcı değişiklikler, literatürle uyumlu olmuştur. Protonların identifikasyonu HETCOR spektrumlarının alınmasıyla sağlandı.

Çalışmanın ilk aşamasında, katekol yan kollu ligandların hava oksidasyonu sonucu, dayanıksız oluşlarından<sup>29</sup>; yeni yan kol geliştirilmesi için çalışma yapılmıştır.

Bor ekstraksiyonunda saligenin türevleri kullanılır, bu yapının bor için iyi bir şelatlayıcı oluşu, bizi yan kol olarak saligenin türevleri kullanılmasına götürmüştür. Ayrıca bu yapıların hava oksidasyonuna karşı kararlı şelatlayıcı özelliklere sahip oldukları, yine literatürden tespit edilmiştir<sup>79,80</sup>.

Bu amaçla yan kol olarak, saligenin metilen klorür yapıları üç basamakta sentezlenmiştir. Literatürde katekol türevi yan kolların dört basamakta sentezlendiği düşünülürse, bu bakımdan da saligenini yan kol olarak kullanma düşüncemiz isabetli olmuştur.

Hazırlanan saligenin yan kollu diaza-12-CR-4 ligandı ile, Li-borokriptat bileşiği sentezlendi. Benzer şekilde saligenin diaza-15-CR-5 ligandı ile de Na-borokriptat bileşiği sentezlenmiştir.

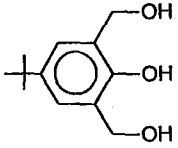
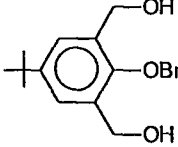
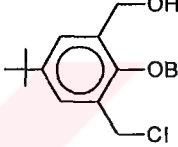
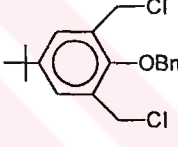
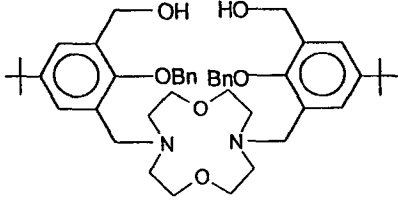
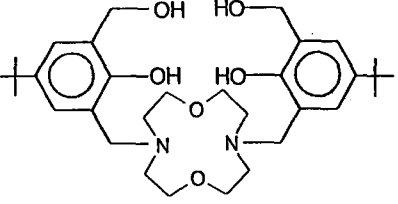
Benzil korunmuş saligenin 12-CR-4 ligandının yapısı ayrıca X-Ray analiz tekniğiyle aydınlatılmıştır. Metal borokriptatların X-Ray analizleri için elverişli single kristal elde edilemediğinden, bunların X-Ray analizleri yapılamamıştır. Ayrıca <sup>23</sup>Na ve <sup>11</sup>B NMR ile yapı analizleri yapılamamıştır.

Metal borokriptatların metal seçiciliği ile ilgili NMR deneyleri, bu tezin çalışma kapsamı dışında tutulmuştur.



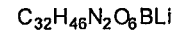
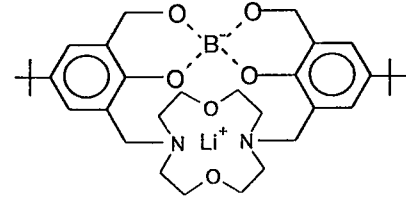
**TABLÖLAR**

**Tablo 1: Sentezlenen saligenin türevleriyle saligenin yan kollu kriptand ve kriptatlar**

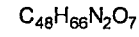
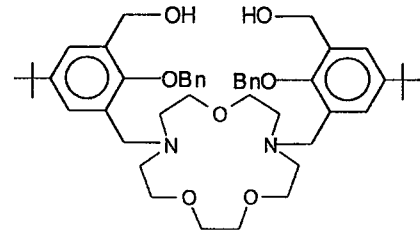
Bileşik No.	Bileşiğin Adı	Bileşiğin Açık ve Kapalı Formülü
I	4-tert-bütil-2,6-dihidroksimetilfenol	 $C_{12}H_{18}O_3$
II	4-tert-bütil-2,6-dihidroksimetilfenil benzil eter	 $C_{19}H_{24}O_3$
III	4-tert-bütil-2-hidroksimetil-6-klorometil fenil benzil eter	 $C_{19}H_{23}O_2Cl$
IV	4-tert-bütil-2,6-diklorometil fenil benzil eter	 $C_{19}H_{22}OCl_2$
V	Benzille korunmuş saligenin yan kollu diaza 12-CR-4 türevi	 $C_{46}H_{62}N_2O_6$
VI	Saligenin yan kollu diaza 12-CR-4 türevi	 $C_{32}H_{50}N_2O_6$

Bileşik No.                      Bileşiğin Adı                      Bileşiğin Açık ve Kapalı Formülü

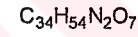
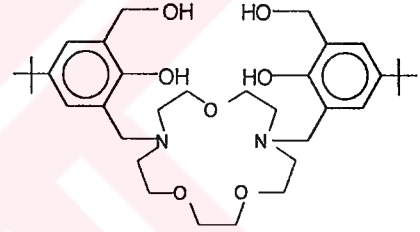
**VII**                      Saligenin yan kollu lityum borokriptat



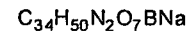
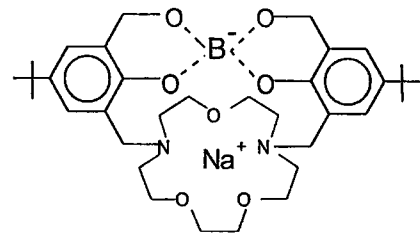
**VIII**                      Benzille korunmuş saligenin yan kollu  
diaza 15-CR-5 türevi



**IX**                      Saligenin yan kollu diaza 15-CR-5 türevi



**X**                      Saligenin yan kollu sodyum borokriptat

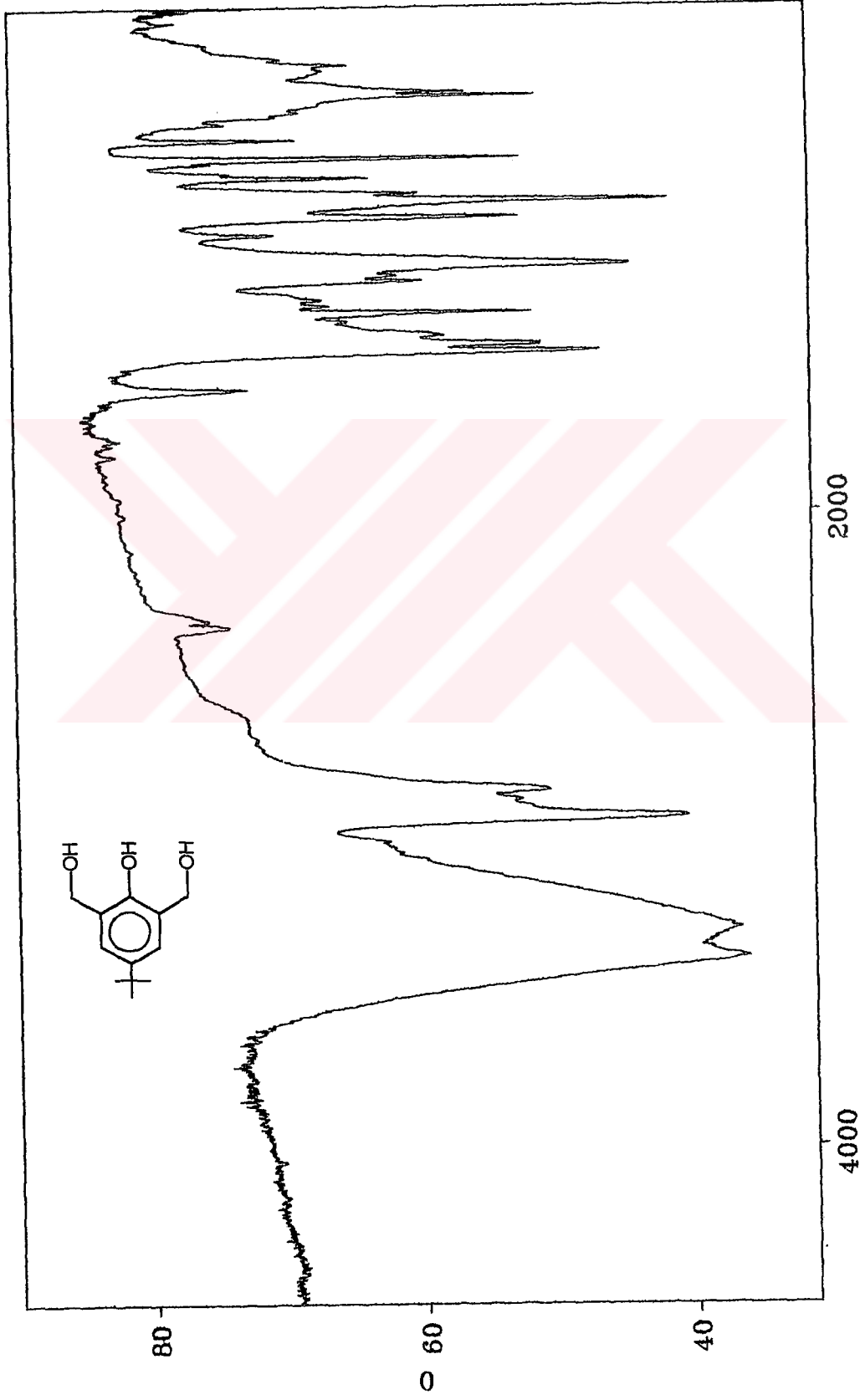


**Tablo 2: Sentezlenen saligenin türevleriyle saligenin yan kollu kriptand ve kriptatların verimleri ve erime noktaları**

<u>Bileşik No.</u>	<u>Kapalı Formül</u>	<u>Verim (%)</u>	<u>Erime Noktası °C</u>
I	$C_{12}H_{18}O_3$	75	75 - 75.5
II	$C_{19}H_{24}O_3$	70	98 - 100
III	$C_{19}H_{23}O_2Cl$	50	77 - 77.5
IV	$C_{19}H_{22}OCl_2$		80 - 82
V	$C_{46}H_{62}N_2O_6$	100	178 - 180
VI	$C_{32}H_{50}N_2O_6$	100	Yağımsı
VII	$C_{32}H_{46}N_2O_6BLi$	99	200'den başlayan bozunma
VIII	$C_{48}H_{66}N_2O_7$	91	Yağımsı
IX	$C_{34}H_{54}N_2O_7$	100	Yağımsı
X	$C_{34}H_{50}N_2O_7BNa$	99	200'den başlayan bozunma

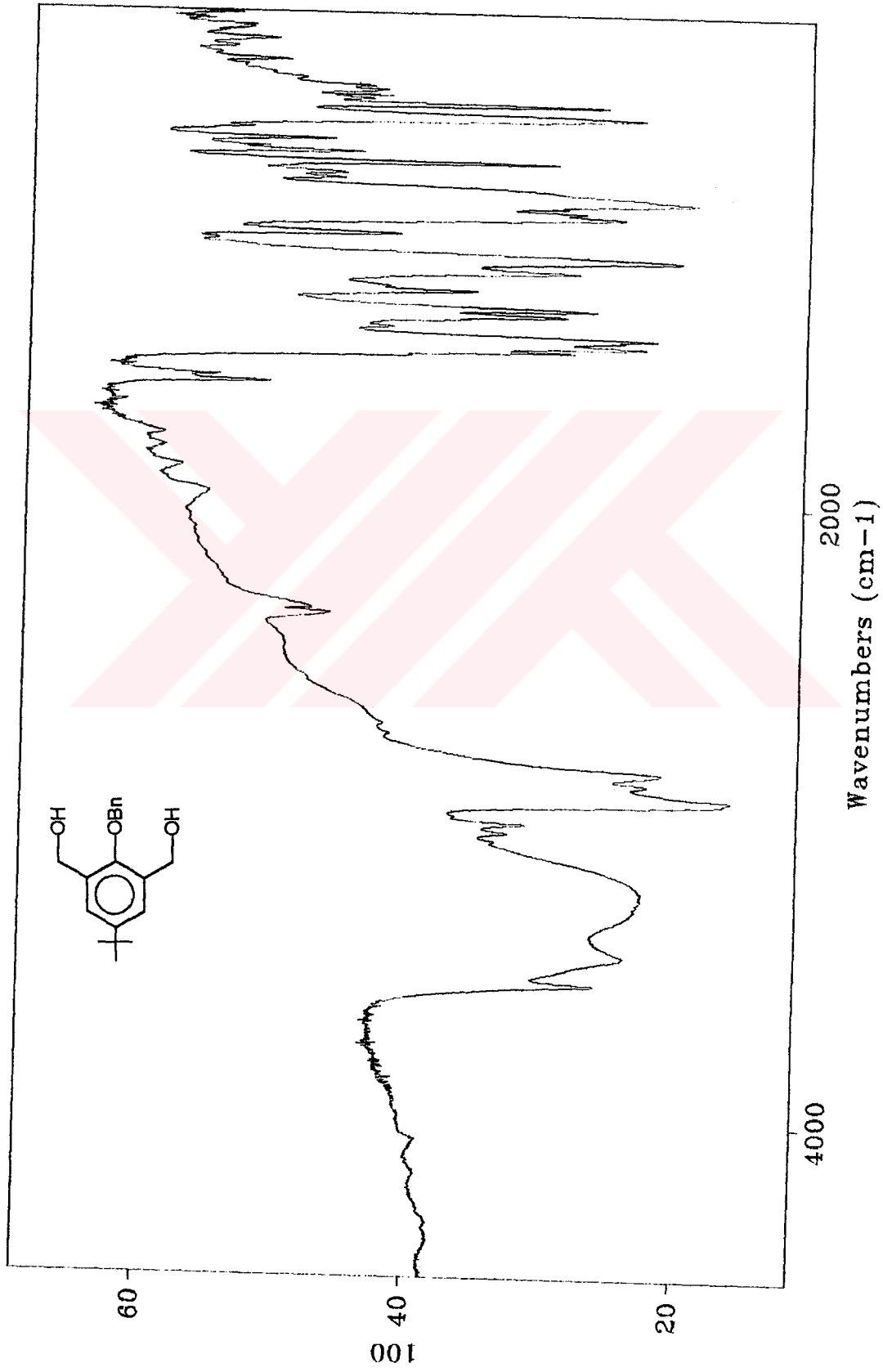


**SPEKTRUMLAR**

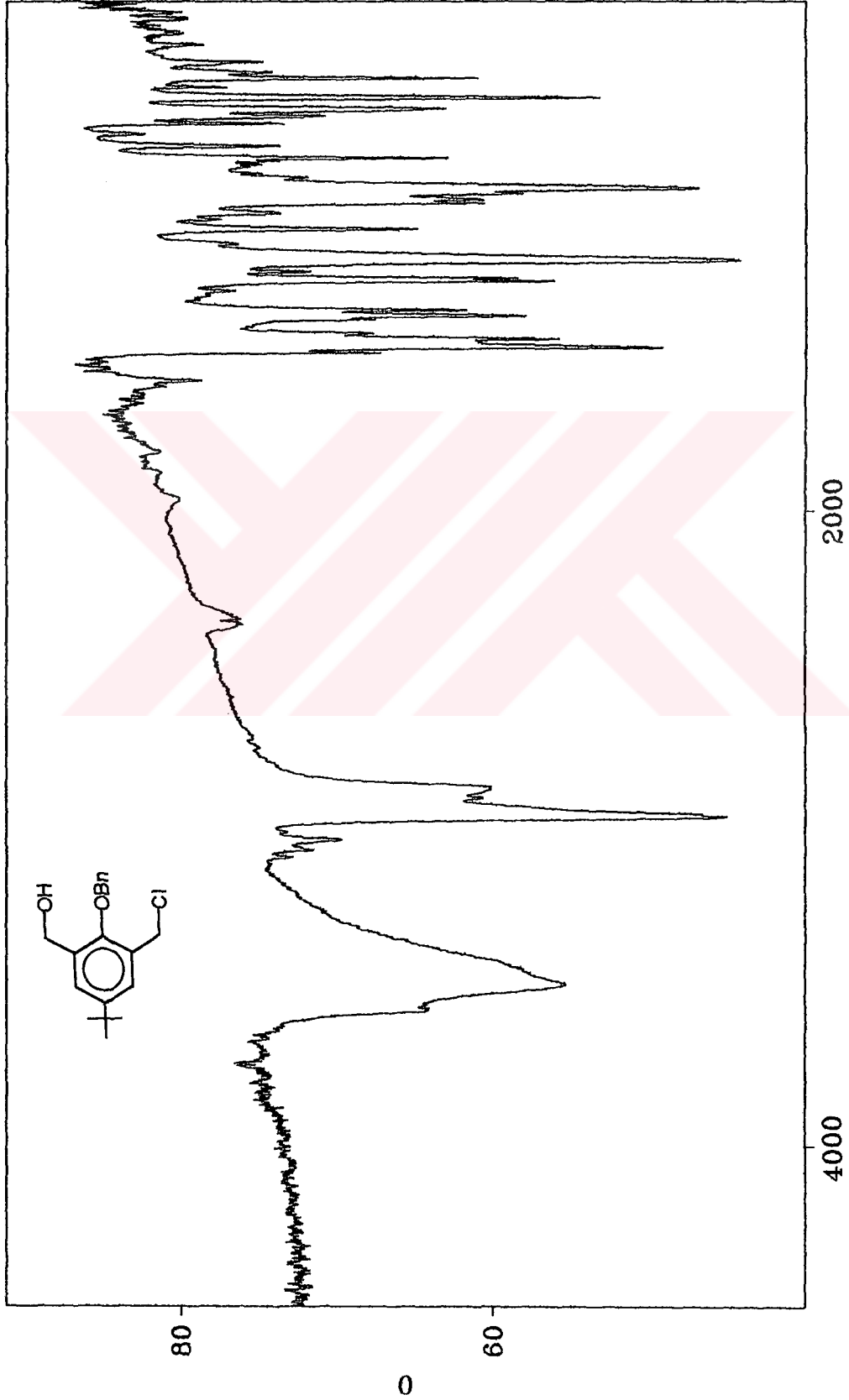


4-tert-bütül-2,6-dihidroksimetil fenol'ün KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu





4-tert-bütül-2,6-dihidroksimetil fenil benzileter'in KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu

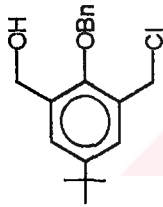


4-tert-bütül-2-hidroksimetil-6-klorometil fenil benzileter'in KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu.

3013.23  
2983.84  
2982.19  
2979.77  
2976.68

2027.44  
1897.65  
1885.70

552.19



F2 - Acquisition Parameters

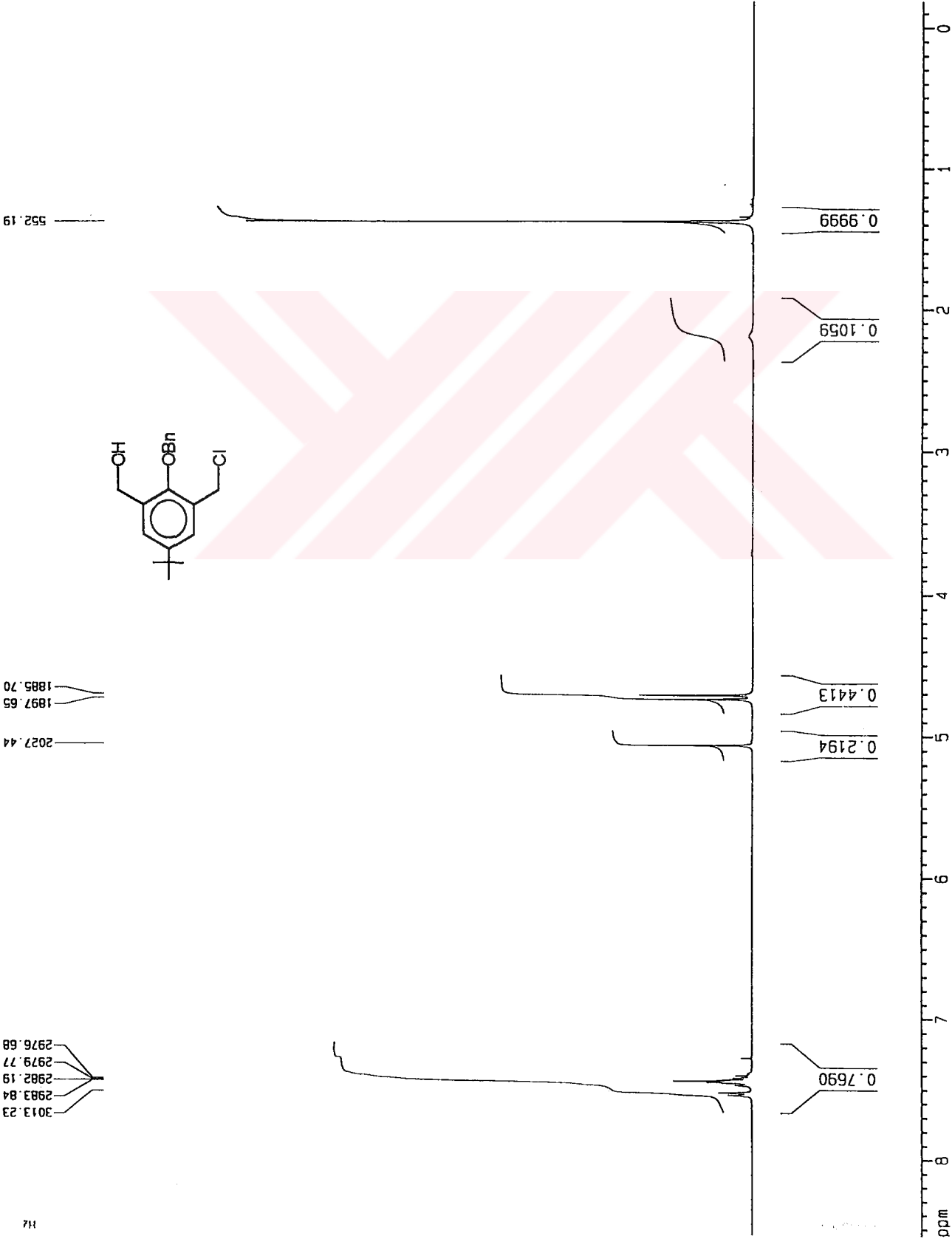
Date\_ 990607  
Time 12.52  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zg30  
TD 32768  
SOLVENT CDCl3  
NS 12  
DS 2  
SWH 5307.855 Hz  
FIDRES 0.161983 Hz  
AQ 3.0867956 sec  
RG 71.8  
OW 94.200 usec  
OE 4.50 usec  
TE 300.0 K  
D1 1.00000000 sec  
P1 9.55 usec  
DE 4.50 usec  
SFO1 400.1323881 MHz  
NUC1 1H  
PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters

SI 16384  
SF 400.1300000 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm  
F1P 8.549 ppm  
F1 3420.61 Hz  
F2P -0.186 ppm  
F2 -74.62 Hz  
PPMCM 0.39706 ppm/  
HZCM 158.87411 Hz/c



4-tert-bütül-2-hidroksimetil-6-klorometil fenil benzileter'in CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER

marka 400 MHz cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

Current Data Parameters  
 NAME 990411  
 EXPNO 3  
 PROCNO 1

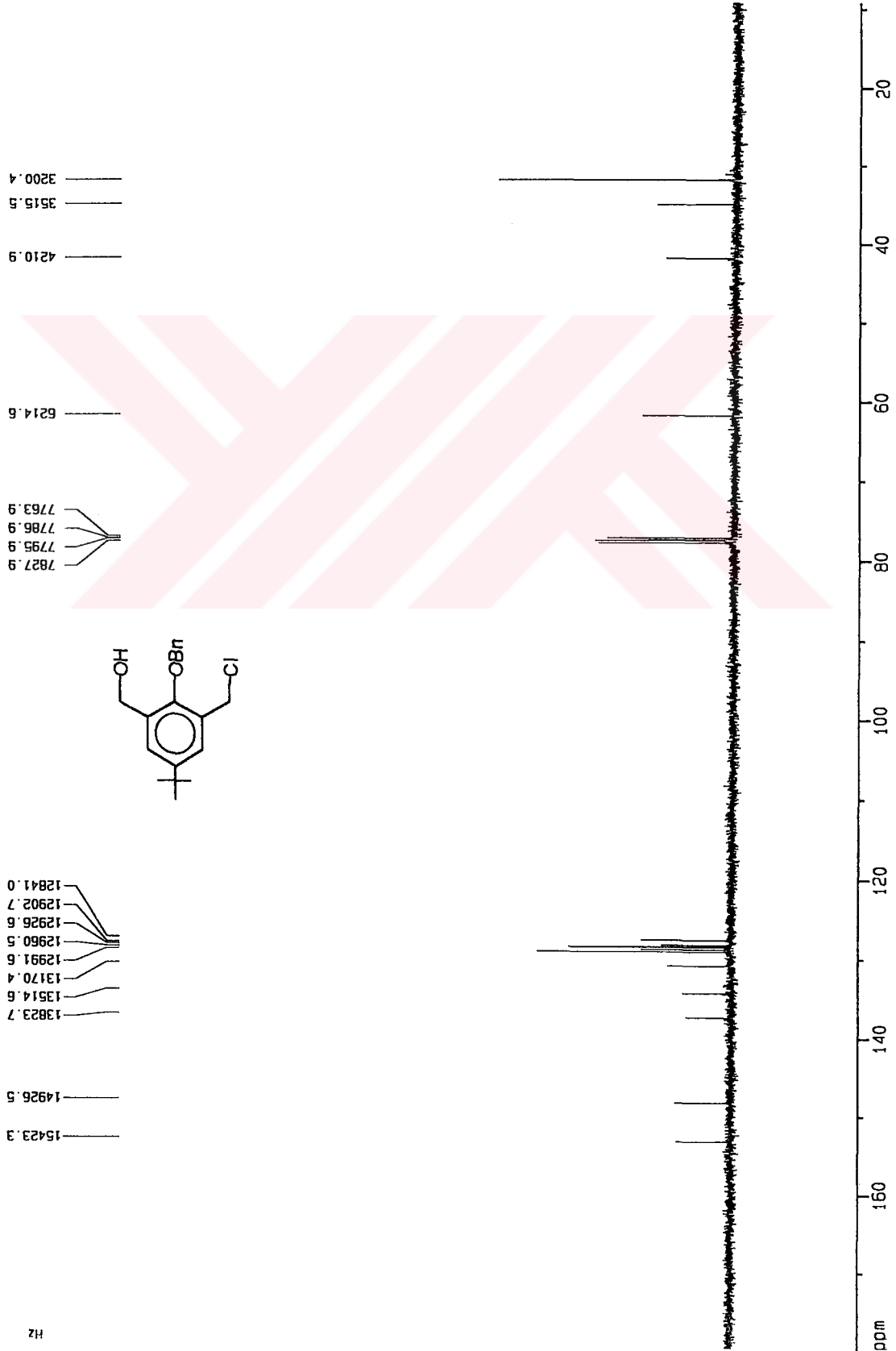
## F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 990607  
 Time 11.17  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 1000  
 DS 2  
 SWH 31847.133 Hz  
 FIDRES 0.485949 Hz  
 AQ 1.0289652 sec  
 RG 2048  
 DW 15.700 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D12 0.00002000 sec  
 PL13 15.30 dB  
 D1 2.00000000 sec  
 CPDPRG2 waltz16  
 PCPD2 80.00 usec  
 SFO2 400.1316005 MHz  
 NUC2 1H  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 15.30 dB  
 P1 6.60 usec  
 DE 6.00 usec  
 SFO1 100.6254358 MHz  
 NUC1 13C  
 PL1 -6.00 dB  
 D11 0.03000000 sec

## F2 - Processing parameters

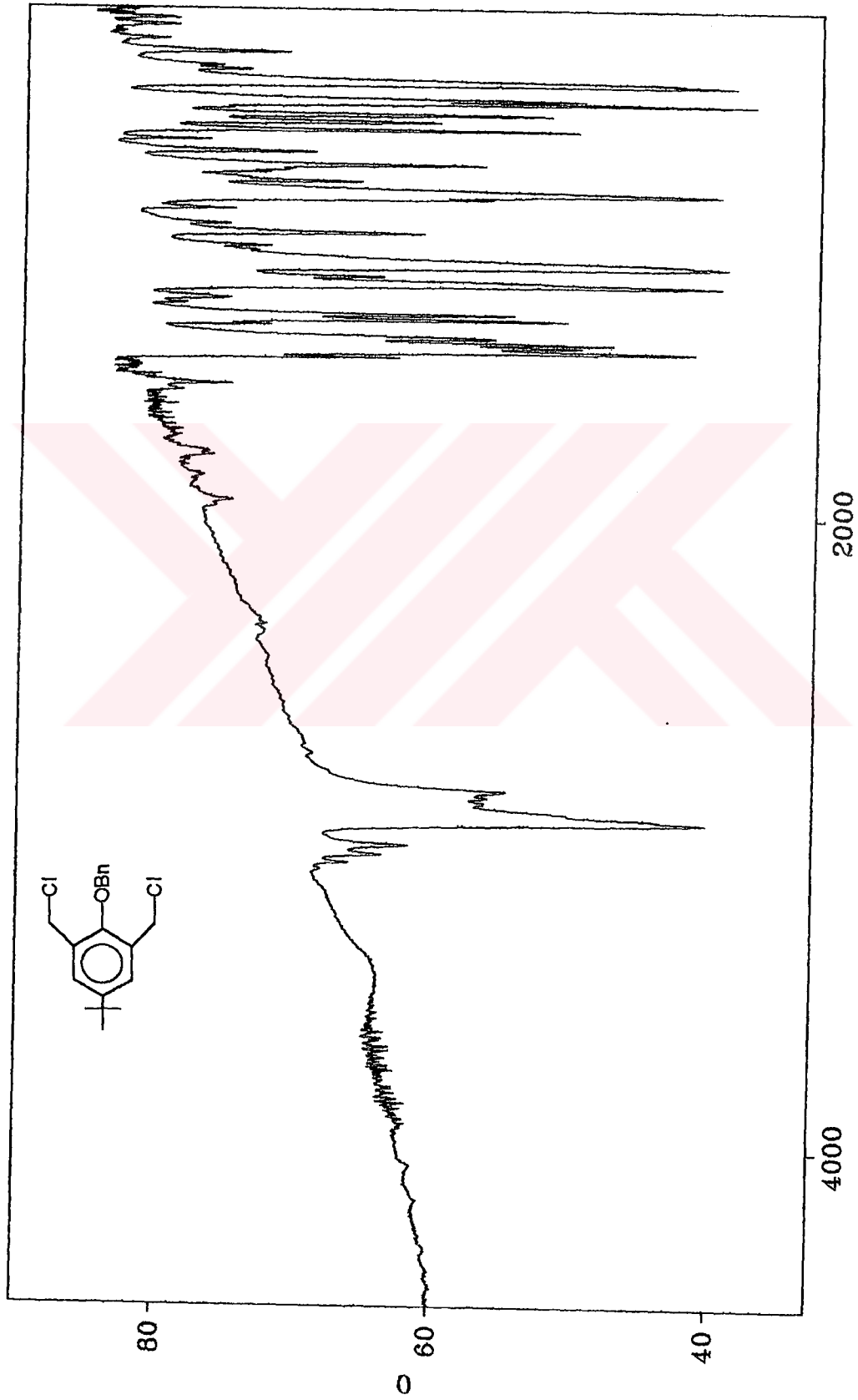
SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 NDM EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

ID NMR plot parameters  
 CX 22.00 cm  
 F1P 179.803 ppm  
 F1 18090.43 Hz  
 F2P 9.137 ppm  
 F2 919.25 Hz  
 PPMCH 7.75755 ppm/cm  
 HZCM 780.50793 Hz/cm



4-tert-bütül-2-hidroksimetil-6-klorometil fenil benzoat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER

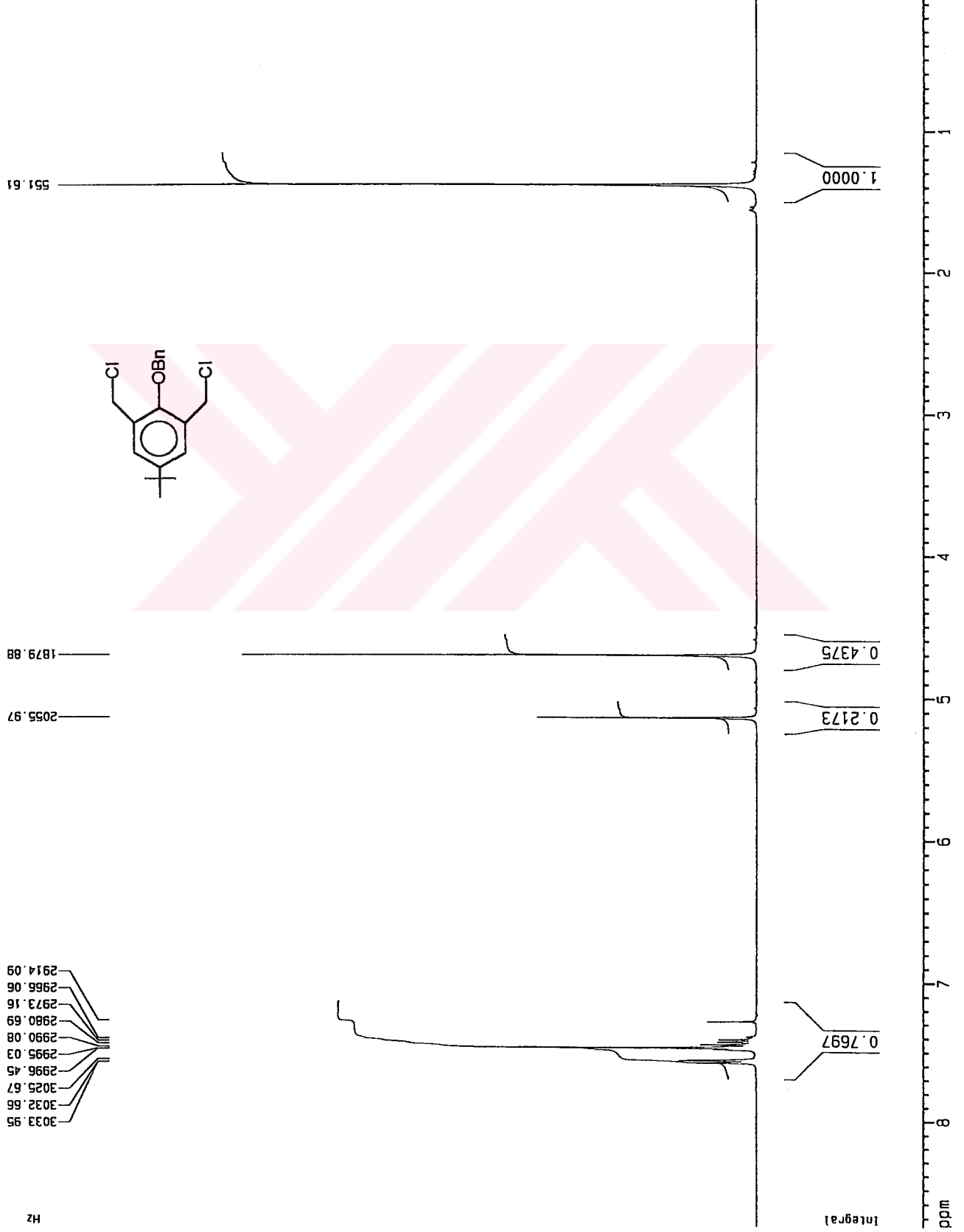
marka 100 MHz cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



4-tert-bütül-2,6-diklorometil fenil benzileter'in KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu.

4-tert-bütül-2,6-diklorometil fenil benzileter'in CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 400

MHz cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



Current Data Parameters  
 NAME 990411  
 EXPNO 2  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 990607  
 Time 9:30  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 12  
 DS 2  
 SWH 5307.855 Hz  
 FIDRES 0.161983 Hz  
 AQ 3.0867956 sec  
 RG 161.3  
 DW 94.200 usec  
 DE 4.50 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 1.00000000 sec  
 P1 9.55 usec  
 DE 4.50 usec  
 SF01 400.1323881 MHz  
 NUC1 1H  
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters  
 SI 16384  
 SF 400.1300000 MHz  
 MDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 22.00  
 F1P 8.759  
 F1 3504.74  
 F2P 0.062  
 F2 24.80  
 PPMCM 0.39532  
 HZCM 158.17883

Current Data Parameters  
 NAME 990411  
 EXPNO 1  
 PROCNO 1

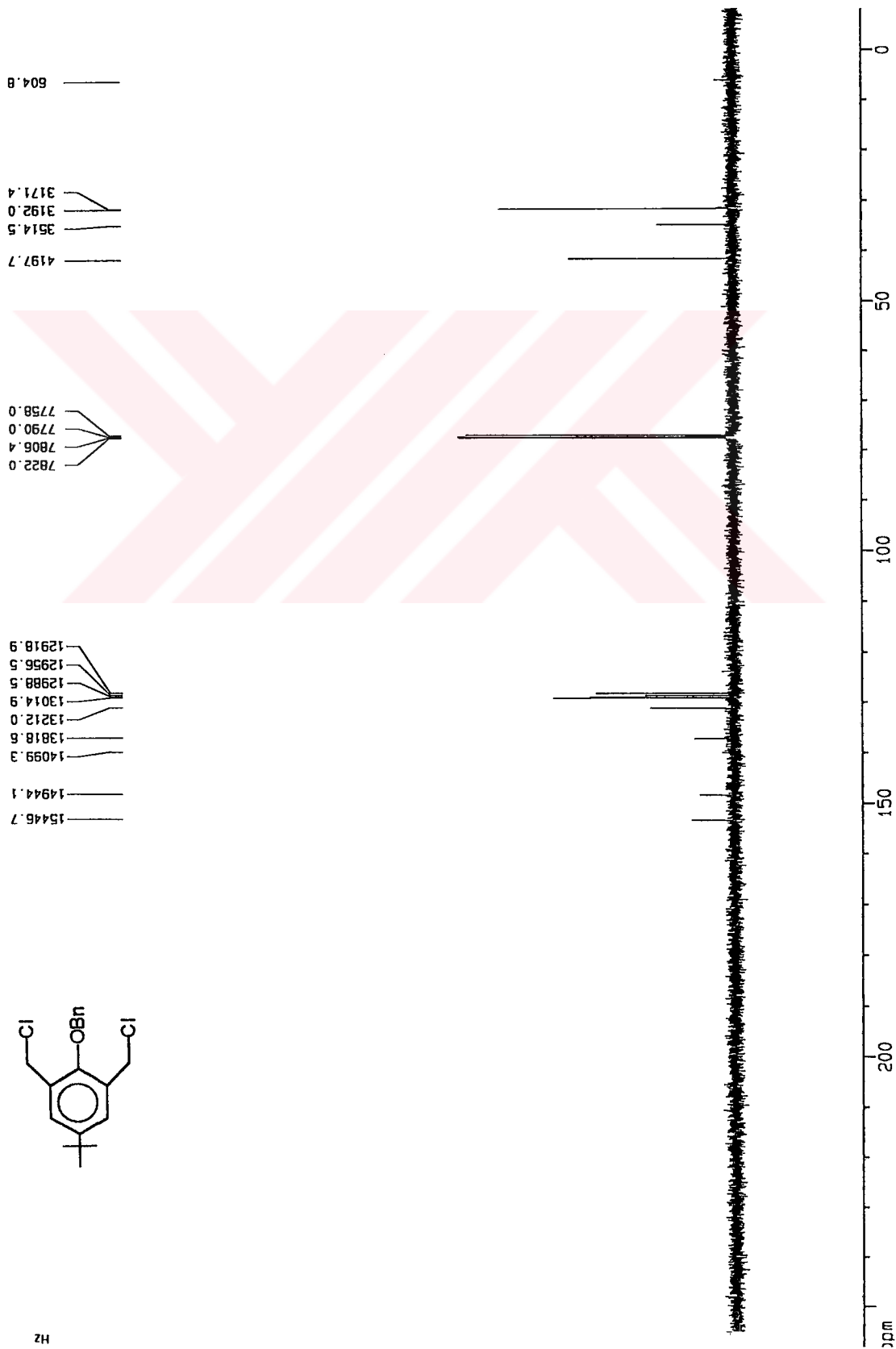
## F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 990607  
 Time 11.13  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 1867  
 DS 2  
 SWH 31847.133 Hz  
 FIDRES 0.485949 Hz  
 AQ 1.0289652 sec  
 RG 2048  
 DW 15.700 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D12 0.00002000 sec  
 PL13 15.30 dB  
 D1 2.00000000 sec  
 CPDPRG2 waltz16  
 PCPD2 80.00 usec  
 SF02 400.1315005 MHz  
 NUC2 1H  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 15.30 dB  
 P1 6.60 usec  
 DE 6.00 usec  
 SF01 100.6254358 MHz  
 NUC1 13C  
 PL1 -6.00 dB  
 D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

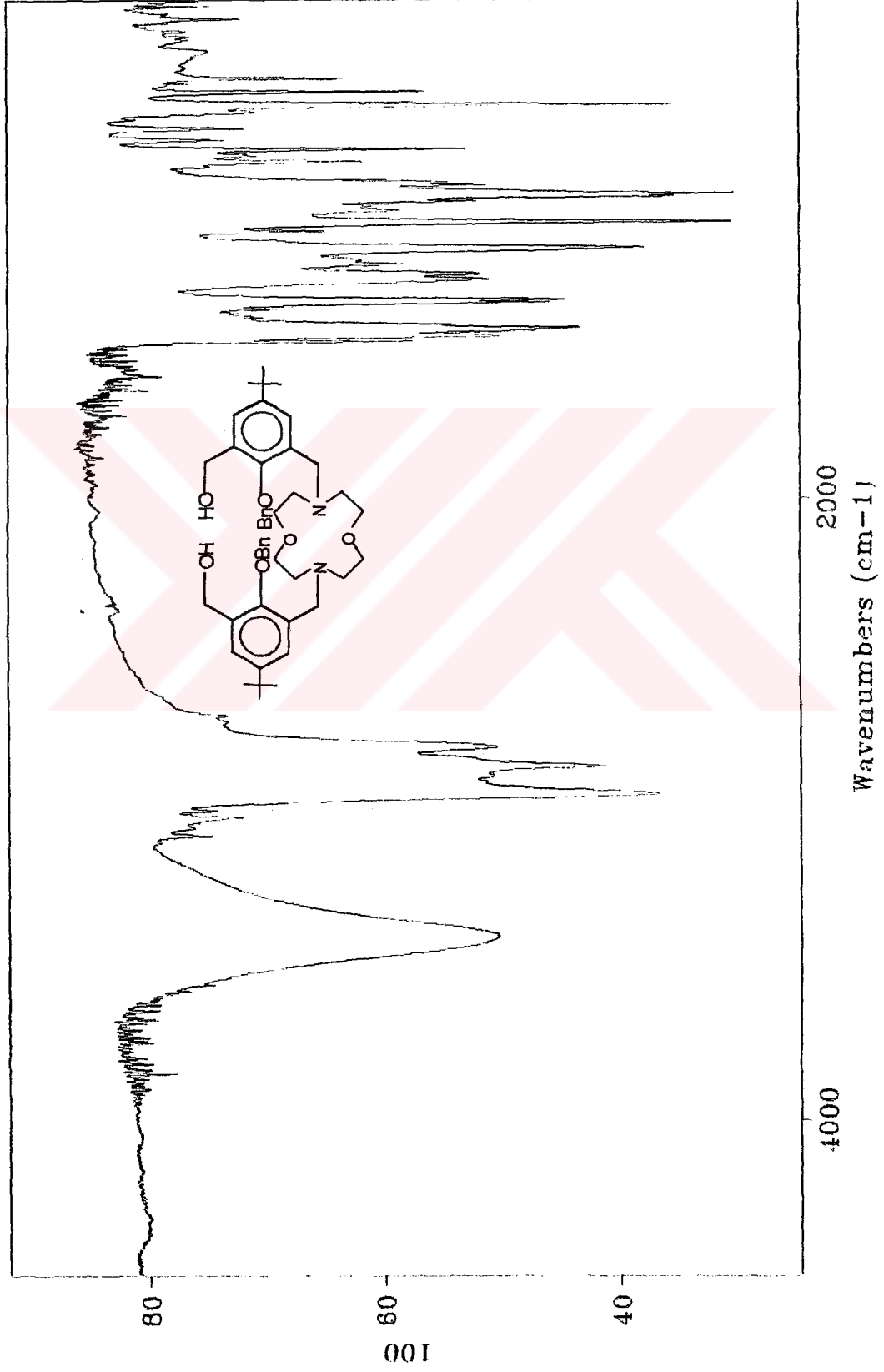
## 1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm  
 F1P 259.018 ppm  
 F1 26060.55 Hz  
 F2P -8.255 ppm  
 F2 -830.55 Hz  
 PPMCM 12.14879 ppm/cm  
 HZCM 1222.32251 Hz/cm



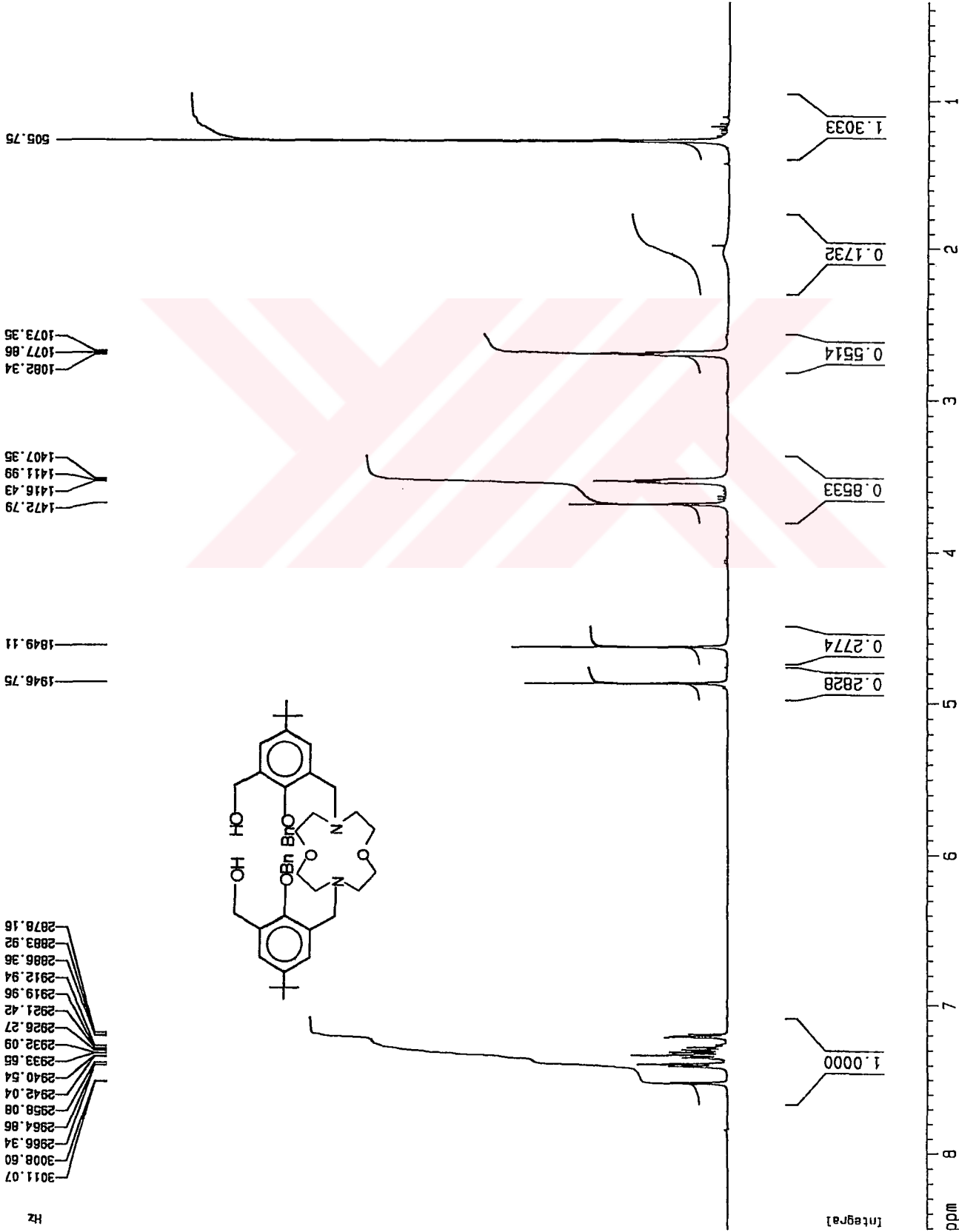
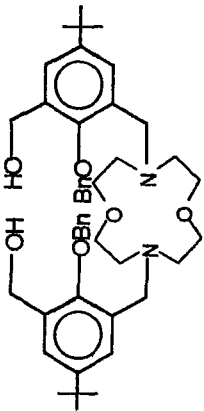
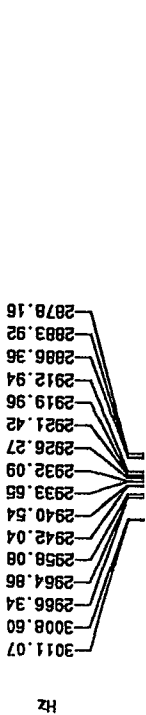
4-tert-bütül-2,6-diklorometil fenil benzileter'in CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 100

MHz cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



Benzille korunmuş saligenin yan kollu diaza 12-CR-4 türevi'nin KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu.





Current Data Parameters  
 NAME 28nisan  
 EXPNO 4  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 500000  
 Time 10.08  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm Dual 13  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 12  
 DS 2  
 SMH 5175.983 Hz  
 FIDRES 0.157958 Hz  
 AQ 3.1654389 sec  
 RG 181  
 DW 96.600 usec  
 DE 4.50 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 1.00000000 sec  
 P1 9.75 usec  
 DE 4.50 usec  
 SFO1 400.1318562 MHz  
 NUC1 1H  
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters  
 SI 16384  
 SF 400.1300349 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 22.00 cm  
 F1P 8.511 ppm  
 F1 3405.56 Hz  
 F2P 0.341 ppm  
 F2 136.52 Hz  
 PPMCM 0.37136  
 HZCM 148.59283

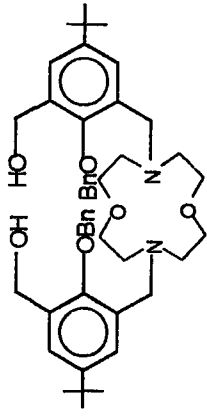
Benzille korunmuş saligenin yan kolu diaza 12-CR-4 türevi'nin CDCl<sub>3</sub> içinde,

BRUKER marka 400 MHz cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

1946.75  
1849.11

1472.79  
1416.43  
1411.99  
1407.35

1082.34  
1077.86  
1073.35



Current Data Parameters  
NAME 28nisan  
EXPNO 4  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 500000  
Time 10.08

INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm Dual 13  
PULPROG zg30  
TD 32768  
SOLVENT CDCl3  
NS 12  
DS 2

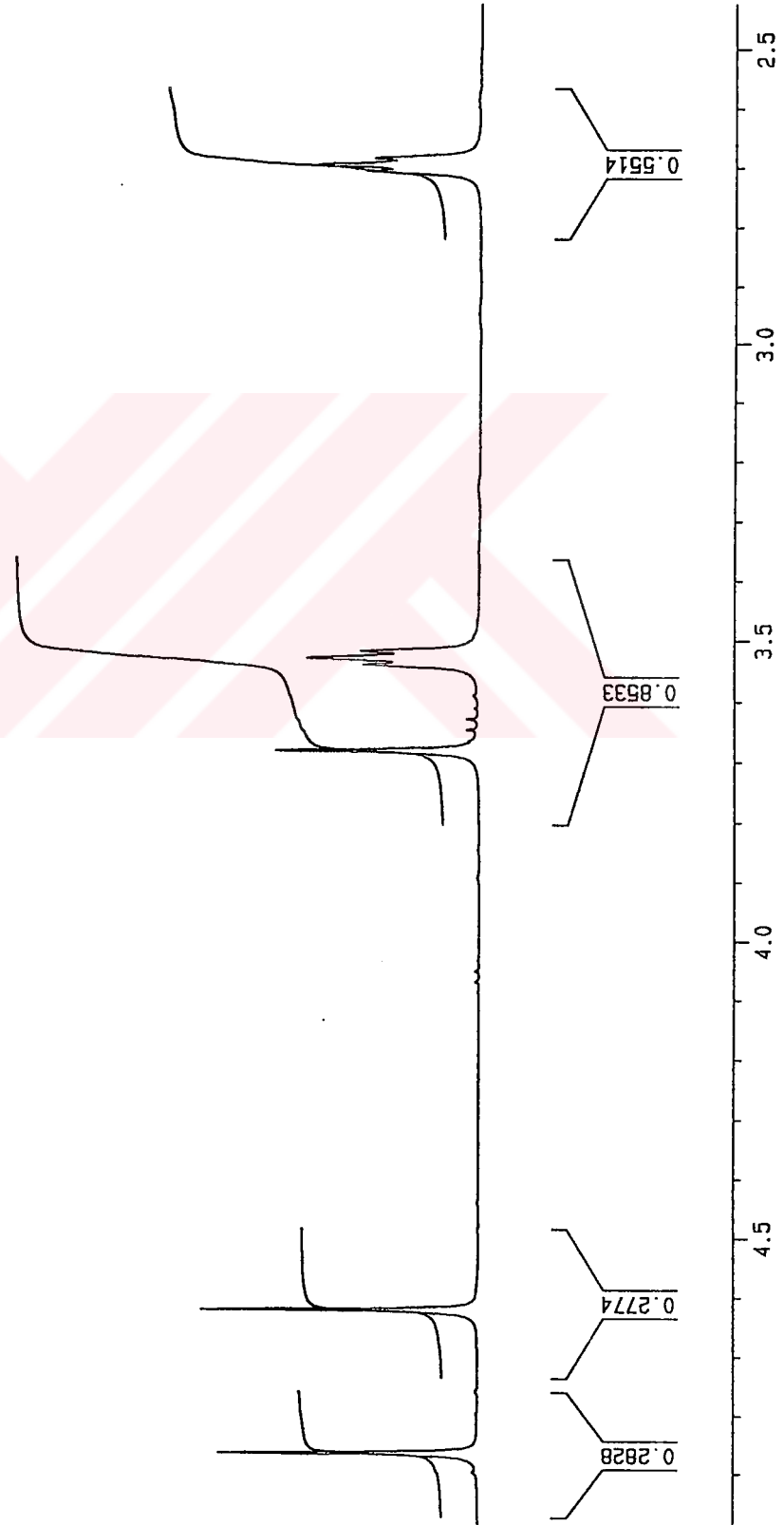
SWH 5175.983 Hz  
FIDRES 0.157958 Hz  
AQ 3.1654389 sec  
RG 181

DM 96.600 usec  
DE 4.50 usec  
TE 300.0 K

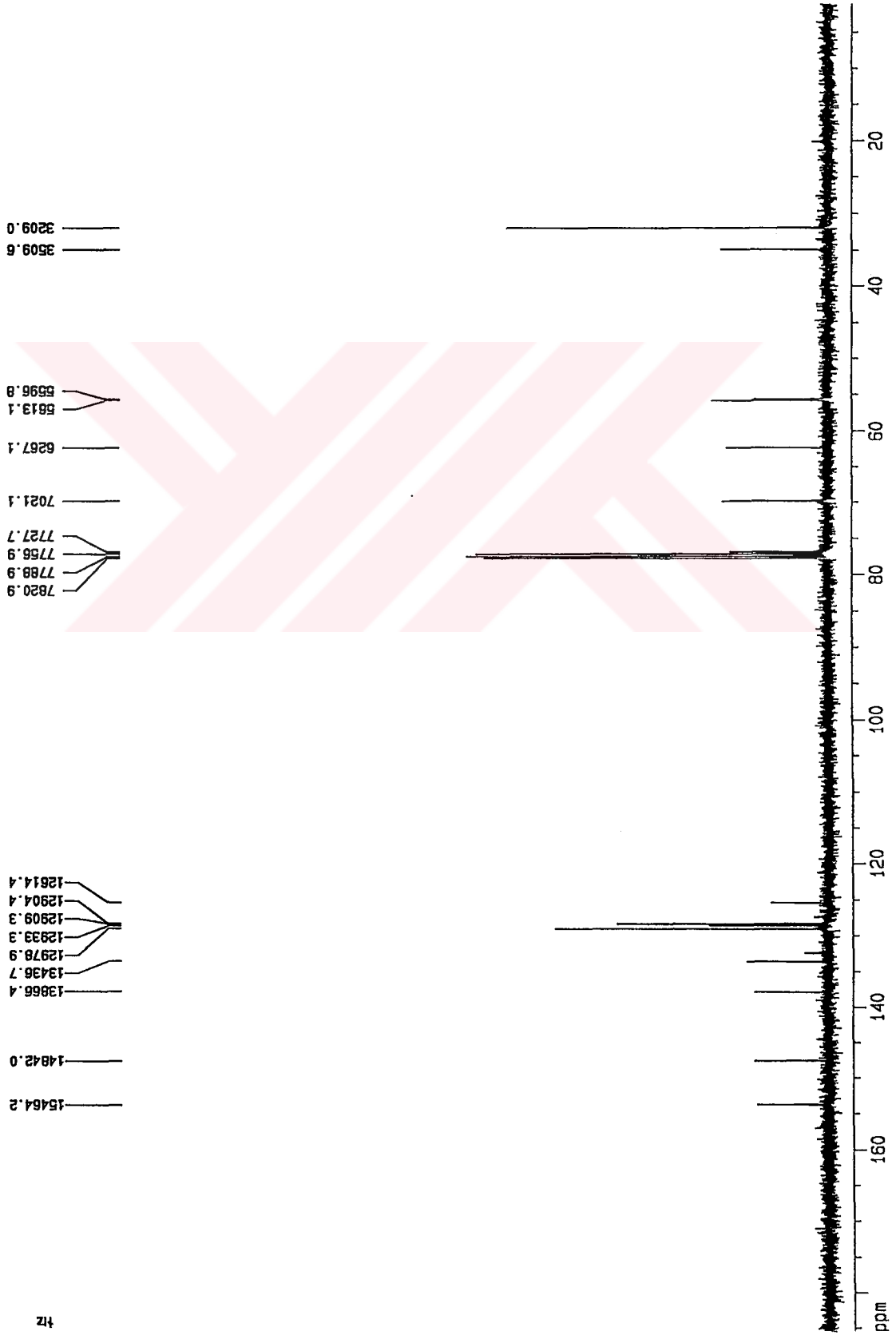
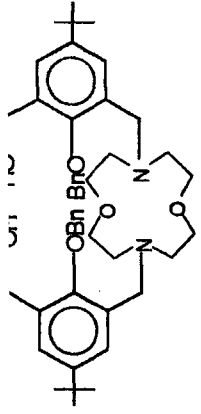
D1 1.0000000 sec  
P1 9.75 usec  
DE 4.50 usec  
SFO1 400.1318562 MHz  
NUC1 1H  
PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters  
SI 16384  
SF 400.1300349 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 22.00 cm  
F1P 5.082 ppm  
F1 2033.65 Hz  
F2P 2.423 ppm  
F2 969.62 Hz  
PPMCM 0.12087  
HZCM 48.159471



Benzille korunmuş saligenin yan kollu diaza 12-CR-4 türevi'nin CDCl<sub>3</sub> içinde,  
BRUKER marka 400 MHz cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



Current Data Parameters  
 NAME 28n1aan  
 EXPNO 3  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 500000  
 Time 9.53  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm Dui 13  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 500  
 DS 2  
 SWH 31847.133 Hz  
 FIDRES 0.465949 Hz  
 AQ 1.0289652 sec  
 RG 2048  
 DM 15.700 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D12 0.00002000 sec  
 PL13 19.00 dB  
 D1 2.00000000 sec  
 CPDPRG2 waltz16  
 PCPD2 116.00 usec  
 SF02 400.1316005 MHz  
 NUC2 1H  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 19.00 dB  
 P1 6.62 usec  
 DE 6.00 usec  
 SF01 100.6254358 MHz  
 NUC1 13C  
 PL1 -6.00 dB  
 D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 XDM EX  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

1D NMR plot parameters  
 CX 22.00 cm  
 F1P 185.479 ppm  
 F1 18661.57 Hz  
 F2P 0.909 ppm  
 F2 91.42 Hz  
 PPHCM 8.36957 ppm/cm  
 HZCM 844.09747 Hz/cm

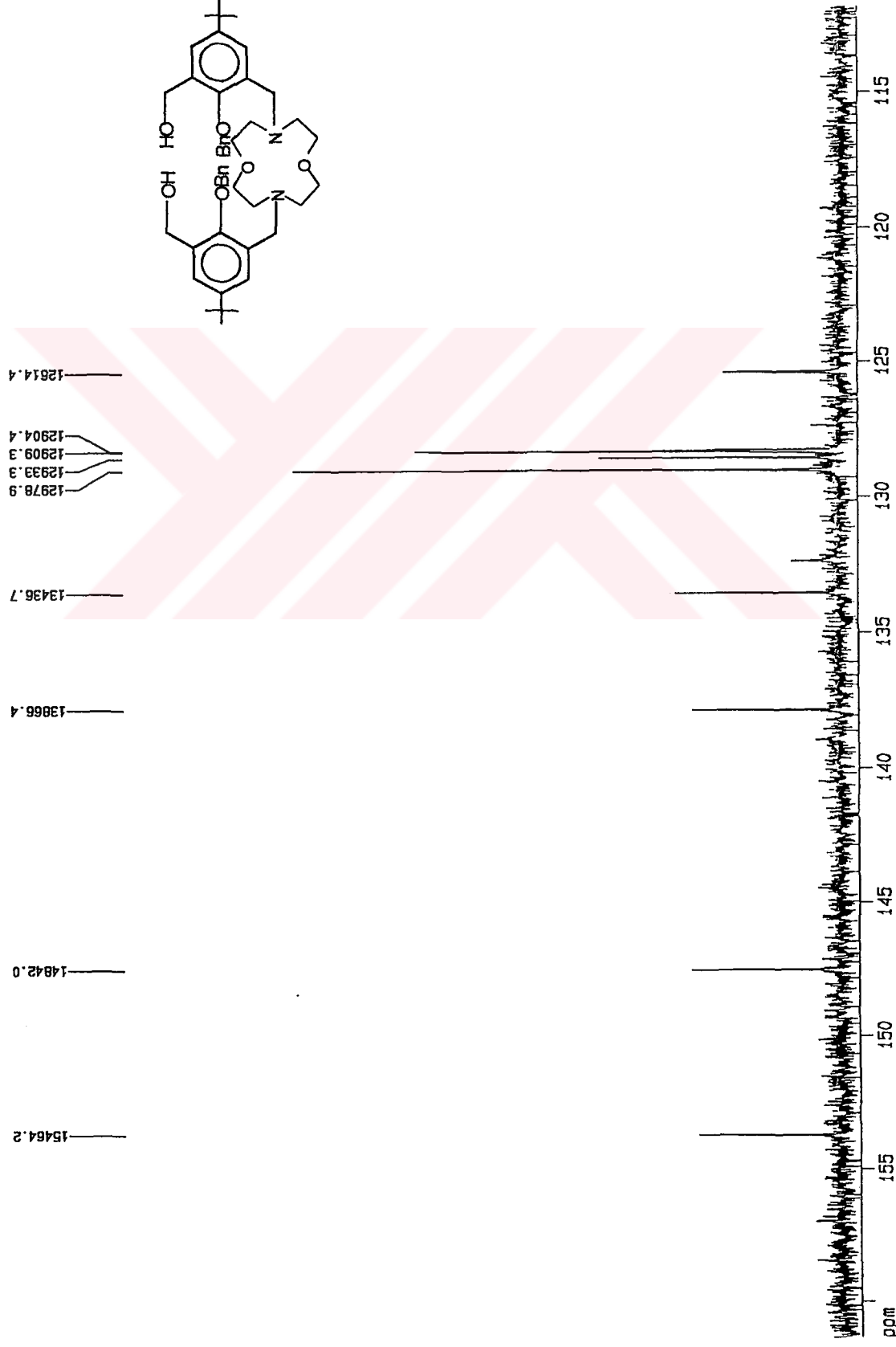
Benzille korunmuş saligenin yan kolu diaza 12-CR-4 türevi'nin CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 100 MHz cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.

Current Data Parameters  
 NAME 2Bn15en  
 EXPNO 3  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 500000  
 Time 9.53  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm Dui1 13  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 500  
 DS 2  
 SWH 31847.133 Hz  
 FIDRES 0.485949 Hz  
 AQ 1.0299552 sec  
 RG 2048  
 DM 15.700 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D12 0.0002000 sec  
 PL13 19.00 dB  
 D1 2.0000000 sec  
 CPDPRG2 Waltz16  
 PCPD2 116.00 usec  
 SF02 400.1316005 MHz  
 NUC2 1H  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 19.00 dB  
 P1 6.82 usec  
 DE 6.00 usec  
 SF01 100.6254358 MHz  
 NUC1 13C  
 PL1 -6.00 dB  
 D11 0.0300000 sec

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 HDW EN  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

1D NMR plot parameters  
 CX 22.00 cm  
 F1P 161.367 ppm  
 F1 16235.54 Hz  
 F2P 111.825 ppm  
 F2 11251.15 Hz  
 PPMCM 2.25183 ppm/cm  
 HZCM 226.56297 Hz/cm



Benzille korunmuş saligenin yan kollu diaza 12-CR-4 türevi'nin CDCl<sub>3</sub> içinde,

BRUKER marka 100 MHz cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.

Current Data Parameters  
 NAME 28nisan  
 EXPNO 3  
 PROCNO 1

## F2 - Acquisition Parameters

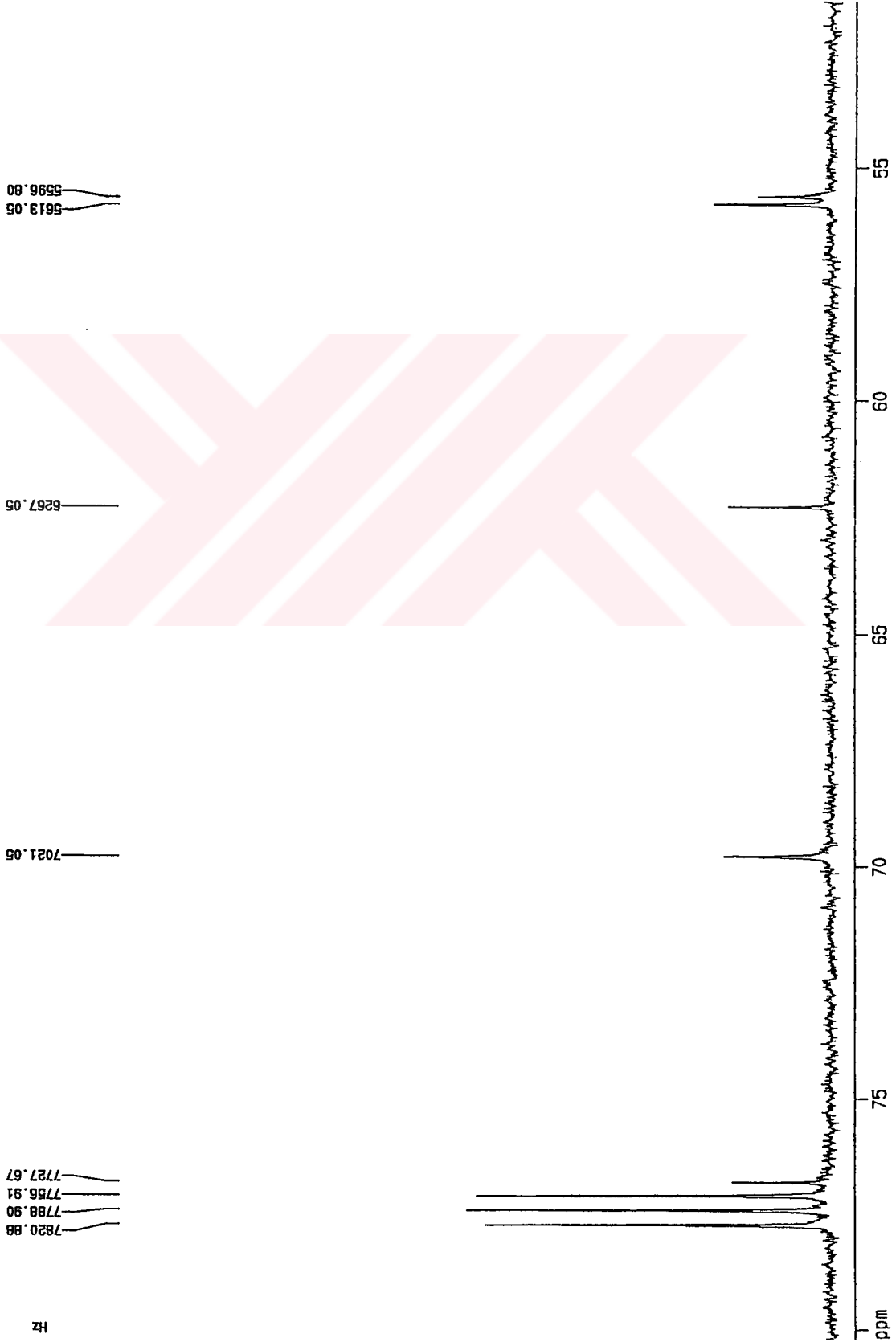
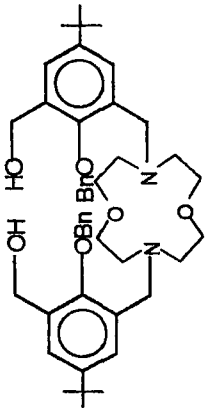
Date\_ 500000  
 Time 9.53  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm Dui1 13  
 PULPROG zgpg30  
 TO 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 500  
 DS 2  
 SKH 31847.133 Hz  
 FIDRES 0.465849 Hz  
 AQ 1.0289652 sec  
 RG 2048  
 DH 15.700 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D12 0.00002000 sec  
 PL13 19.00 dB  
 D1 2.00000000 sec  
 CPDPRG2 waltz16  
 PCPD2 116.00 usec  
 SF02 400.1316005 MHz  
 NUC2 1H  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 19.00 dB  
 P1 6.82 usec  
 DE 6.00 usec  
 SF01 100.6254358 MHz  
 NUC1 13C  
 PL1 -6.00 dB  
 D11 0.03000000 sec

## F2 - Processing parameters

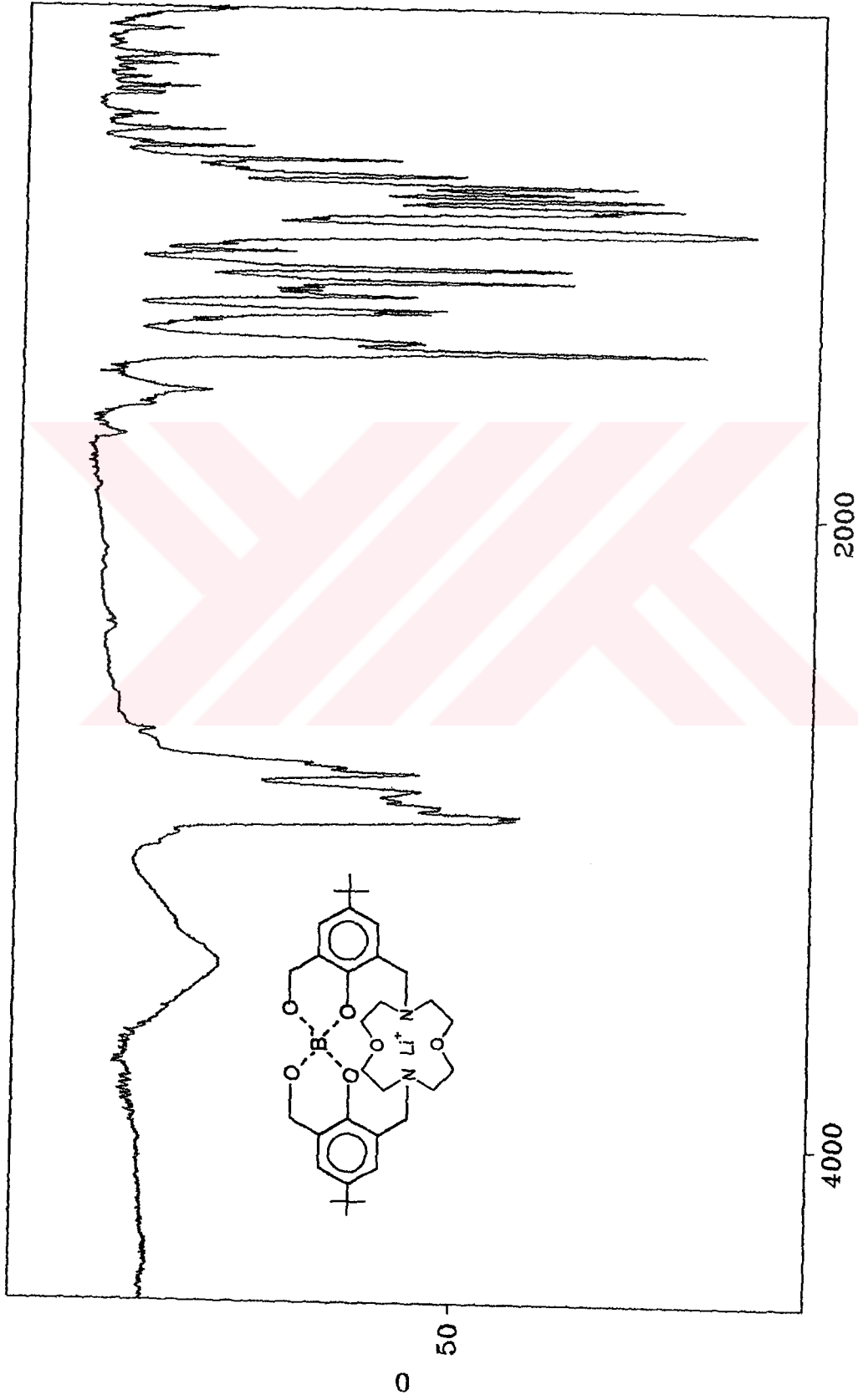
SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 XDM EX  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

## 1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm  
 F1P 80.204 ppm  
 F1 8069.52 Hz  
 F2P 51.429 ppm  
 F2 5174.41 Hz  
 PPMCM 1.30794 ppm/cm  
 HZCM 131.59970 Hz/cm



Benzille korunmuş saligenin yan kolu diaza 12-CR-4 türevi'nin CDCl<sub>3</sub> içinde,  
 BRUKER marka 100 MHz cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



Saligenin yan kollu lityum borokriptal'ın KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu.

Current Data Parameters  
 NAME hh  
 EXPNO 5  
 PROCNO 1

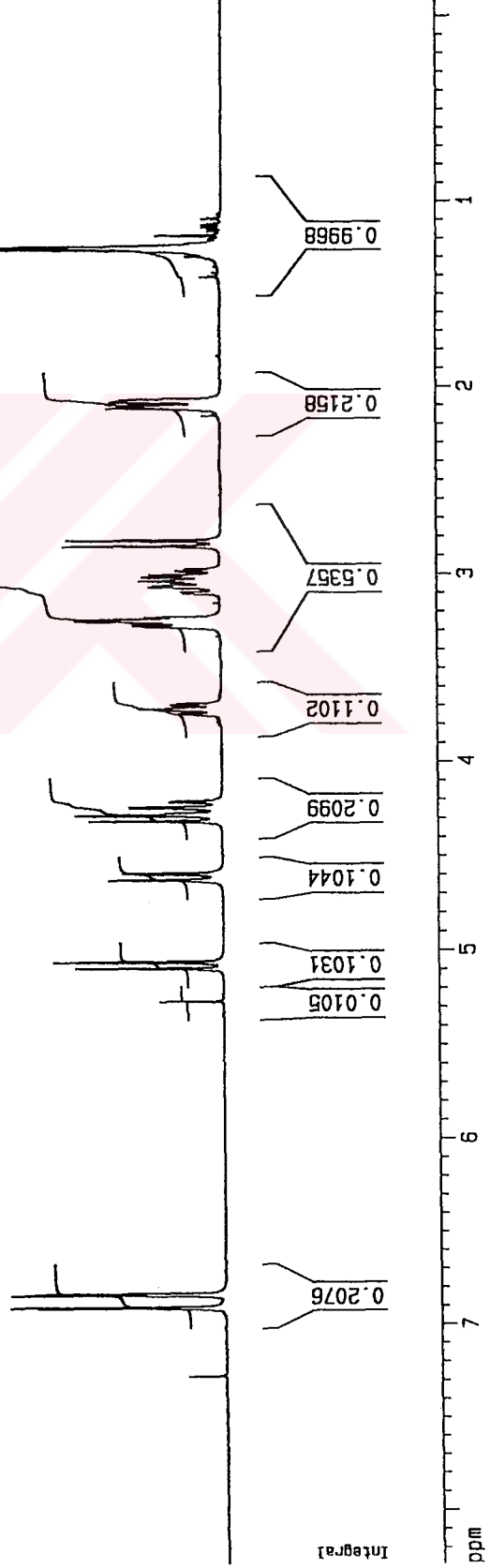
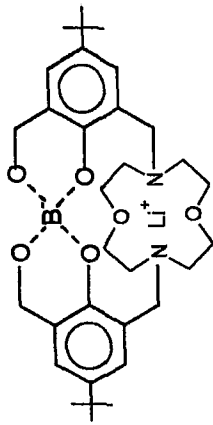
F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 500000  
 Time 9.10  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 12  
 DS 2  
 SMH 6127.451 Hz  
 FIDRES 0.186995 Hz  
 AQ 2.6739187 sec  
 RG 90.5  
 DM 81.600 usec  
 DE 4.50 usec  
 TE 300.0 K  
 O1 1.0000000 sec  
 P1 10.00 usec  
 DE 4.50 usec  
 SFO1 400.1328786 MHz  
 NUC1 1H  
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters  
 SI 16384  
 SF 400.1300025 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 22.00 cm  
 F1P 8.291 ppm  
 F1 3317.44 Hz  
 F2P -0.087 ppm  
 F2 -34.84 Hz  
 PPMCM 0.38082  
 HZCM 152.37619

2911.37  
 2765.28  
 2763.07  
 2736.82  
 2734.54  
 2109.02  
 2039.22  
 2025.38  
 1852.14  
 1838.25  
 1726.12  
 1714.08  
 1698.22  
 1696.92  
 1685.68  
 1500.26  
 1497.91  
 1488.31  
 1478.71  
 1476.36  
 1312.77  
 1310.02  
 1305.24  
 1300.48  
 1296.71  
 1291.81  
 1240.45  
 1237.21  
 1227.10  
 1224.02  
 1217.95  
 1213.72  
 1205.21  
 1200.63  
 1192.50  
 1140.16  
 1128.11  
 845.96  
 841.57  
 832.30  
 828.69  
 500.64  
 473.71



Saiginen yan kollu lityum borokriptat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 400 MHz cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

Current Data Parameters  
 NAME hh  
 EXPNO 5  
 PROCNO 1

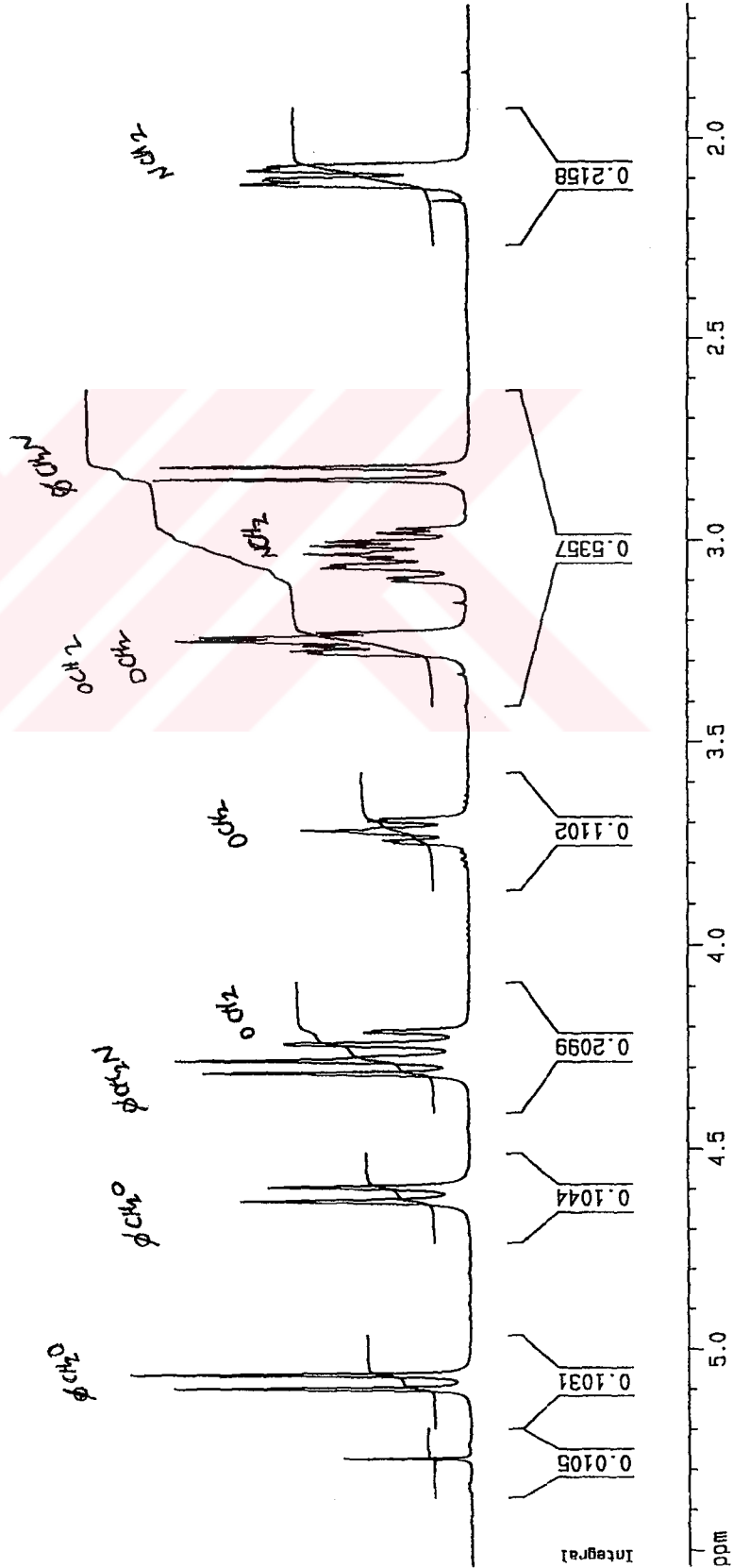
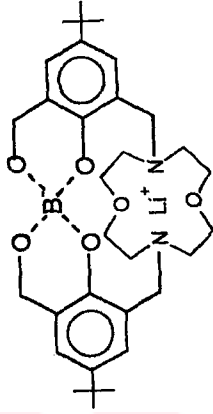
F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 500000  
 Time 9.10  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm GNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 12  
 DS 2  
 SMH 6127.451 Hz  
 FIDRES 0.186995 Hz  
 AQ 2.6739187 sec  
 RG 90.5  
 DW 81.600 usec  
 DE 4.50 usec  
 TE 300.0 K  
 O1 1.00000000 sec  
 P1 10.00 usec  
 DE 4.50 usec  
 SFO1 400.1328786 MHz  
 NUC1 1H  
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters  
 SI 16384  
 SF 400.1300025 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 22.00 cm  
 F1P 5.541 ppm  
 F1 2217.04 Hz  
 F2P 1.665 ppm  
 F2 666.26 Hz  
 PPMCK 0.17617  
 HZCM 70.48982

1219.11  
1128.11  
1140.16  
1187.99  
1192.50  
1200.63  
1205.21  
1213.72  
1217.95  
1224.02  
1227.10  
1237.21  
1240.45  
1291.81  
1296.71  
1300.48  
1305.24  
1310.02  
1312.77  
1476.36  
1478.71  
1488.31  
1497.91  
1500.26  
1695.59  
1698.92  
1698.22  
1714.08  
1726.12  
1838.25  
1852.14  
2025.38  
2039.22  
2109.02



Saligenin yan kollu lityum borokriptat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 400 MHz cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



Current Data Parameters  
 NAME hh  
 EXPNO 6  
 PROCNO 1

## F2 - Acquisition Parameters

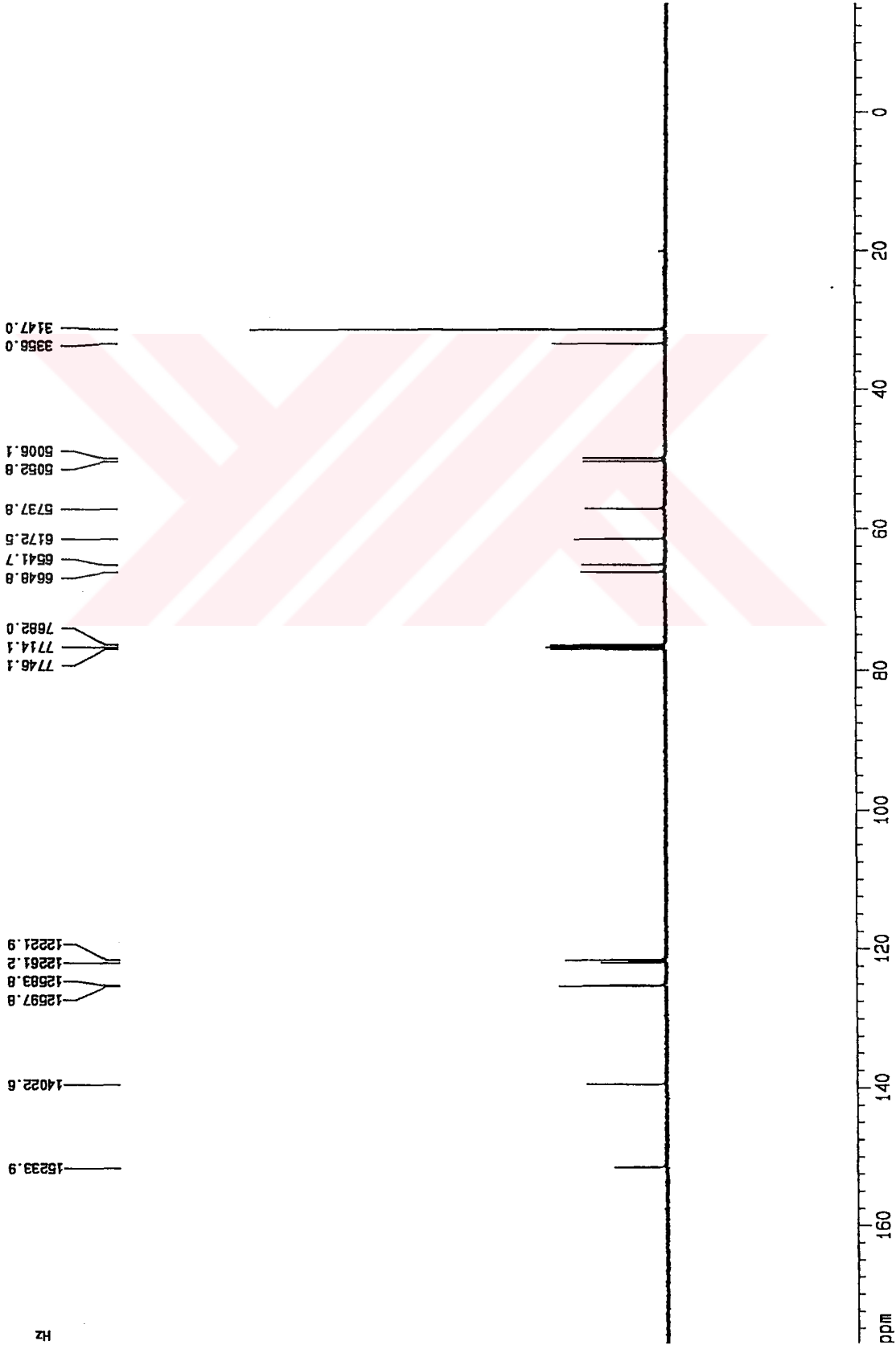
Data\_ 500000  
 Time 9.06  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 500  
 DS 2  
 SWH 31847.133 Hz  
 FIDRES 0.465949 Hz  
 AQ 1.0289652 sec  
 RG 2048  
 DM 15.700 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D12 0.00002000 sec  
 PL13 17.50 dB  
 D1 2.00000000 sec  
 CPDPRG2 waltz16  
 PCPD2 116.00 usec  
 SF02 400.1316005 MHz  
 NUC2 1H  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 17.50 dB  
 P1 7.30 usec  
 DE 6.00 usec  
 SF01 100.6254356 MHz  
 NUC1 13C  
 PL1 -6.00 dB  
 D11 0.03000000 sec

## F2 - Processing Parameters

SI 32768  
 SF 100.6126117 MHz  
 HDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

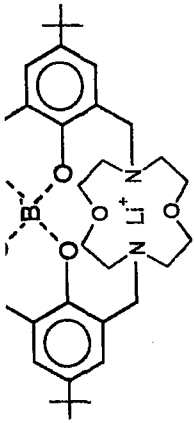
## 1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm  
 F1P 177.204 ppm  
 F1 17829.00 Hz  
 F2P -15.696 ppm  
 F2 -1579.22 Hz  
 PPMCM 8.76819 ppm/cm  
 HZCM 882.19214 Hz/cm

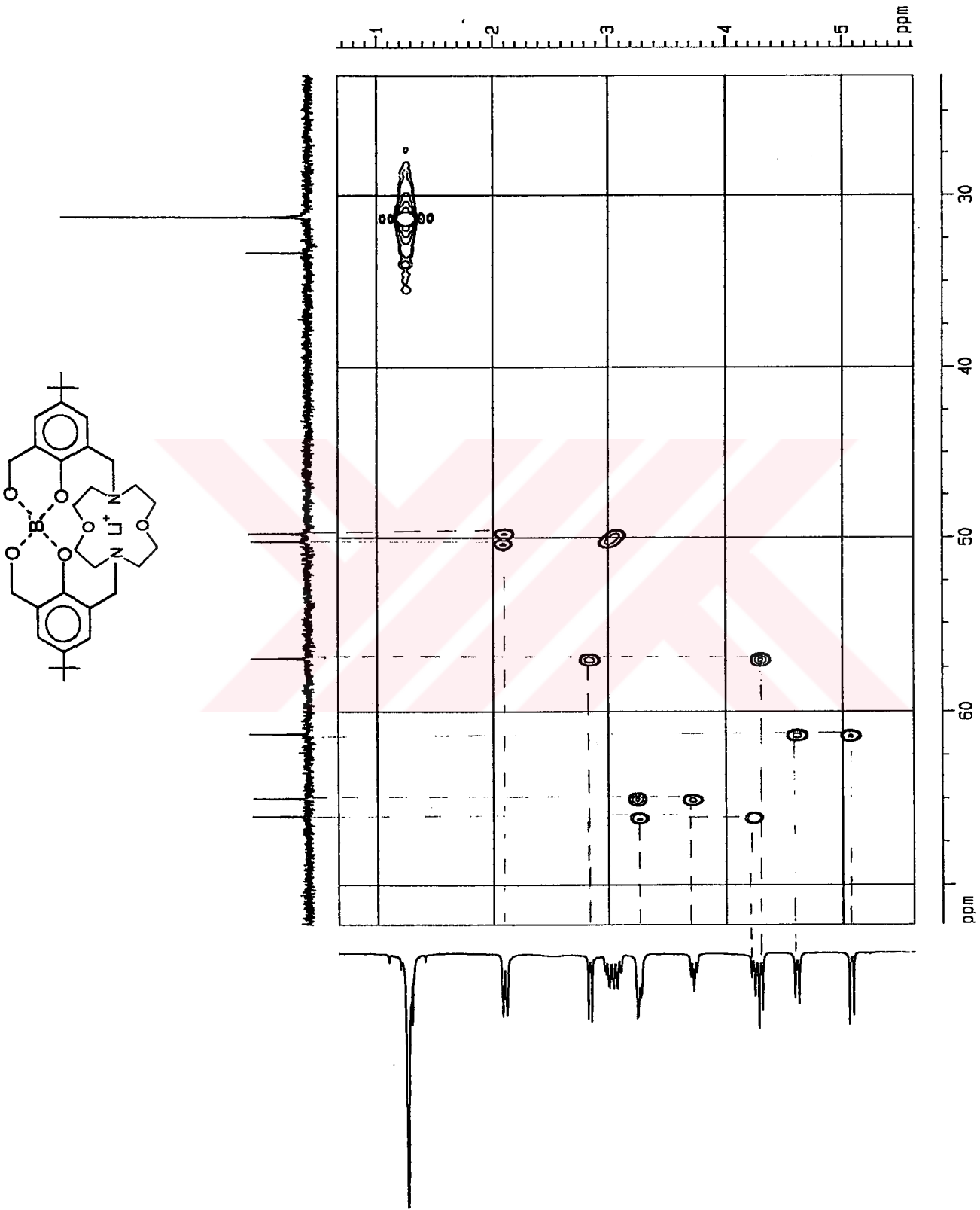


Saligenin yan kollu lityum borokriptat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 100 MHz

cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



Hz



Saligenin yan kollu lityum borokriptat' in  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR spektrumu.

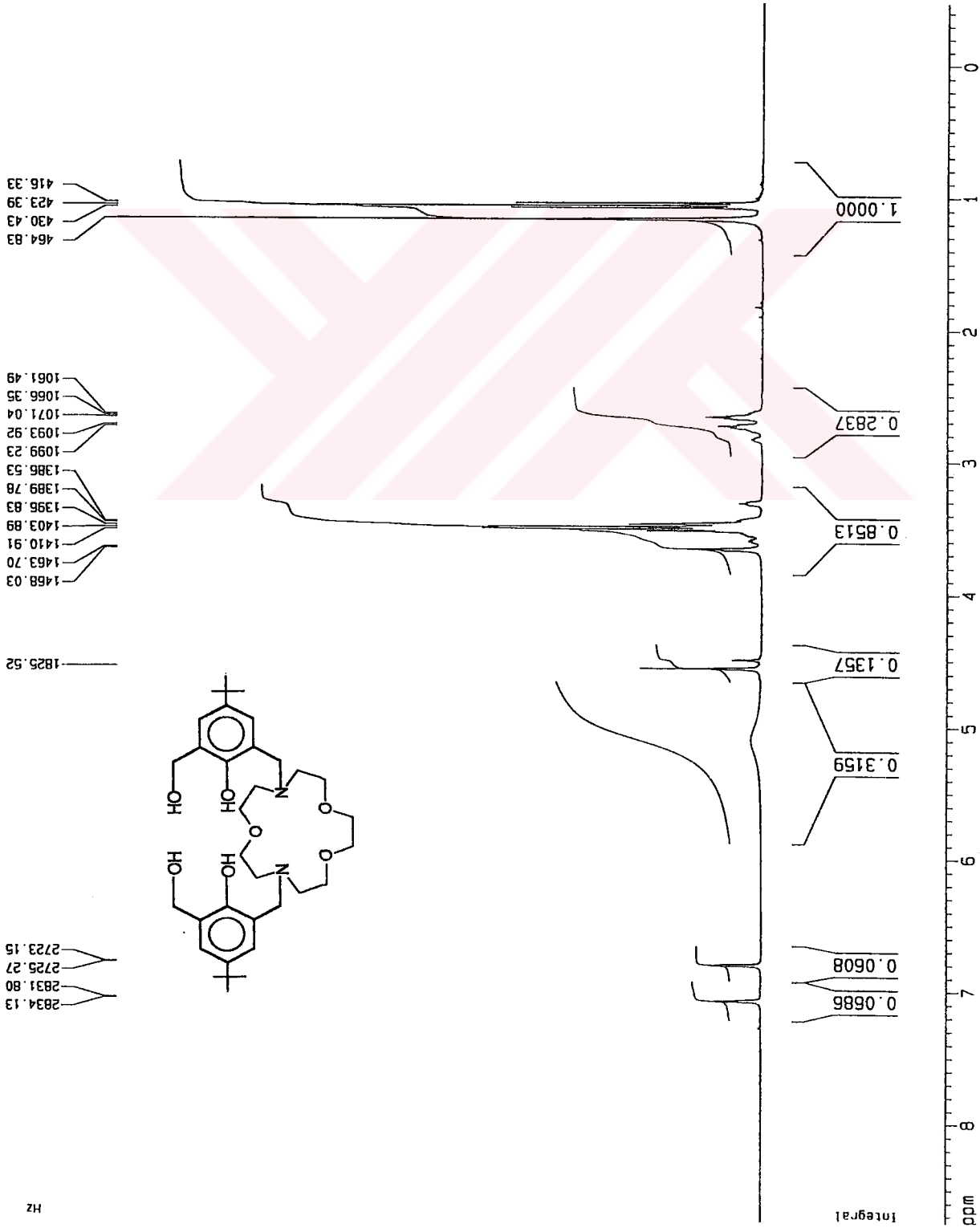
Current Data Parameters  
 NAME 11ar  
 EXPNO 16  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20001211  
 Time 14.54  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 16  
 DS 2  
 SWH 8278.146 Hz  
 FIDRES 0.126314 Hz  
 AQ 3.9584243 sec  
 RG 16  
 DN 60.400 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 1.00000000 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
 NUC1 1H  
 P1 10.00 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.1300000 MHz  
 NDM EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

10 NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 8.758 ppm  
 F1 3504.37 Hz  
 F2P -0.479 ppm  
 F2 -191.82 Hz  
 PPMCH 0.46187 ppm/cm  
 HZCH 184.80934 Hz/cm



Saligenin yan kollu diaza 15-CR-5 türevi'nin CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 400

MHz cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

Current Data Parameters  
 Name 1far  
 EXPNO 17  
 PROCNO 1

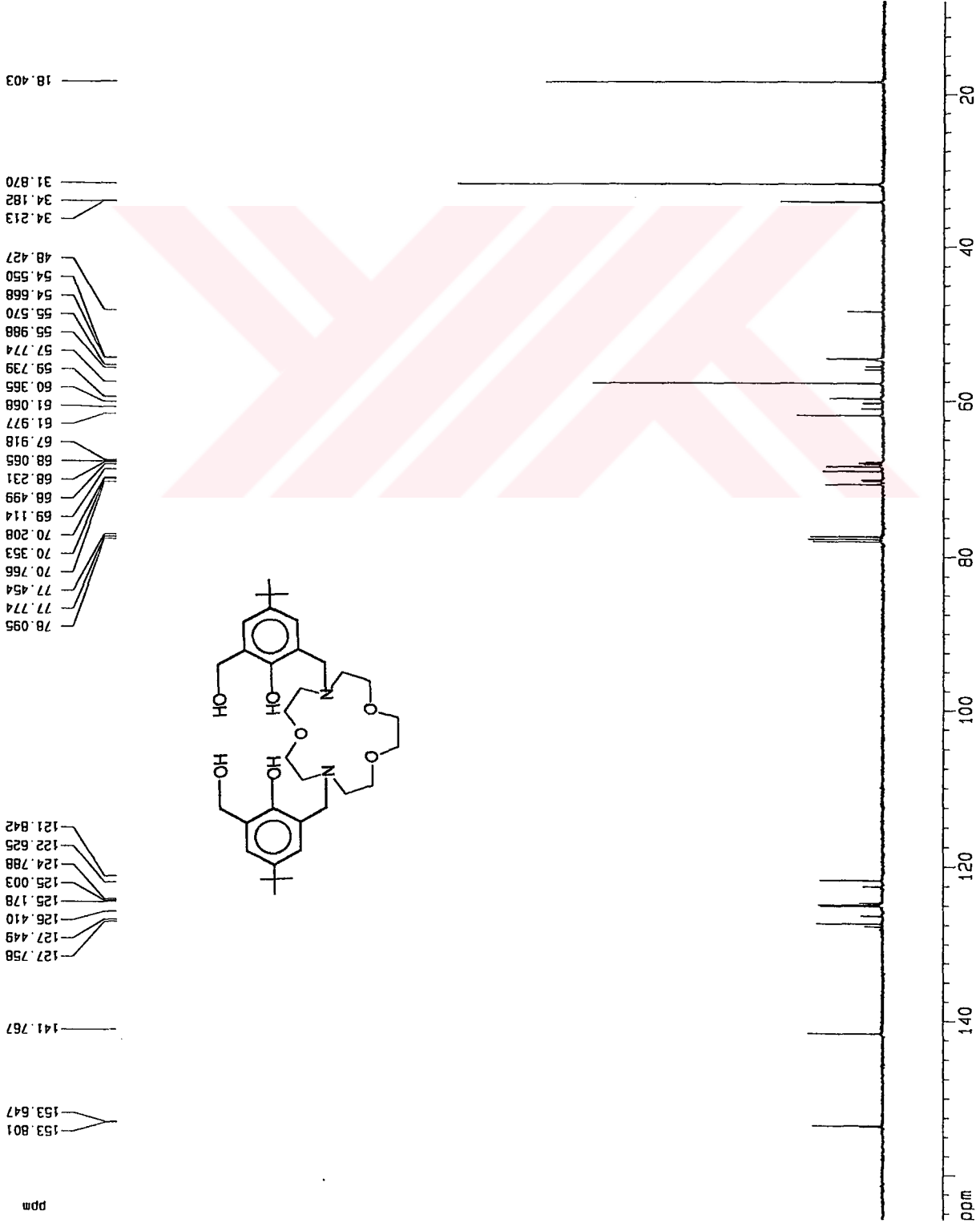
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20001211  
 Time 14.59  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm GNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 63  
 DS 2  
 SWH 25125.629 Hz  
 FIDRES 0.369387 Hz  
 AQ 1.3042164 sec  
 RG 4096  
 DW 19.900 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 O1 2.0000000 sec  
 O11 0.0300000 sec  
 O12 0.0000200 sec

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 13C  
 P1 7.30 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 100.6237959 MHz

===== CHANNEL f2 =====  
 CPOPRG2 waitz16  
 NUC2 1H  
 PCPD2 105.00 usec  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 17.00 dB  
 PL13 19.00 dB  
 SF02 400.1316005 MHz

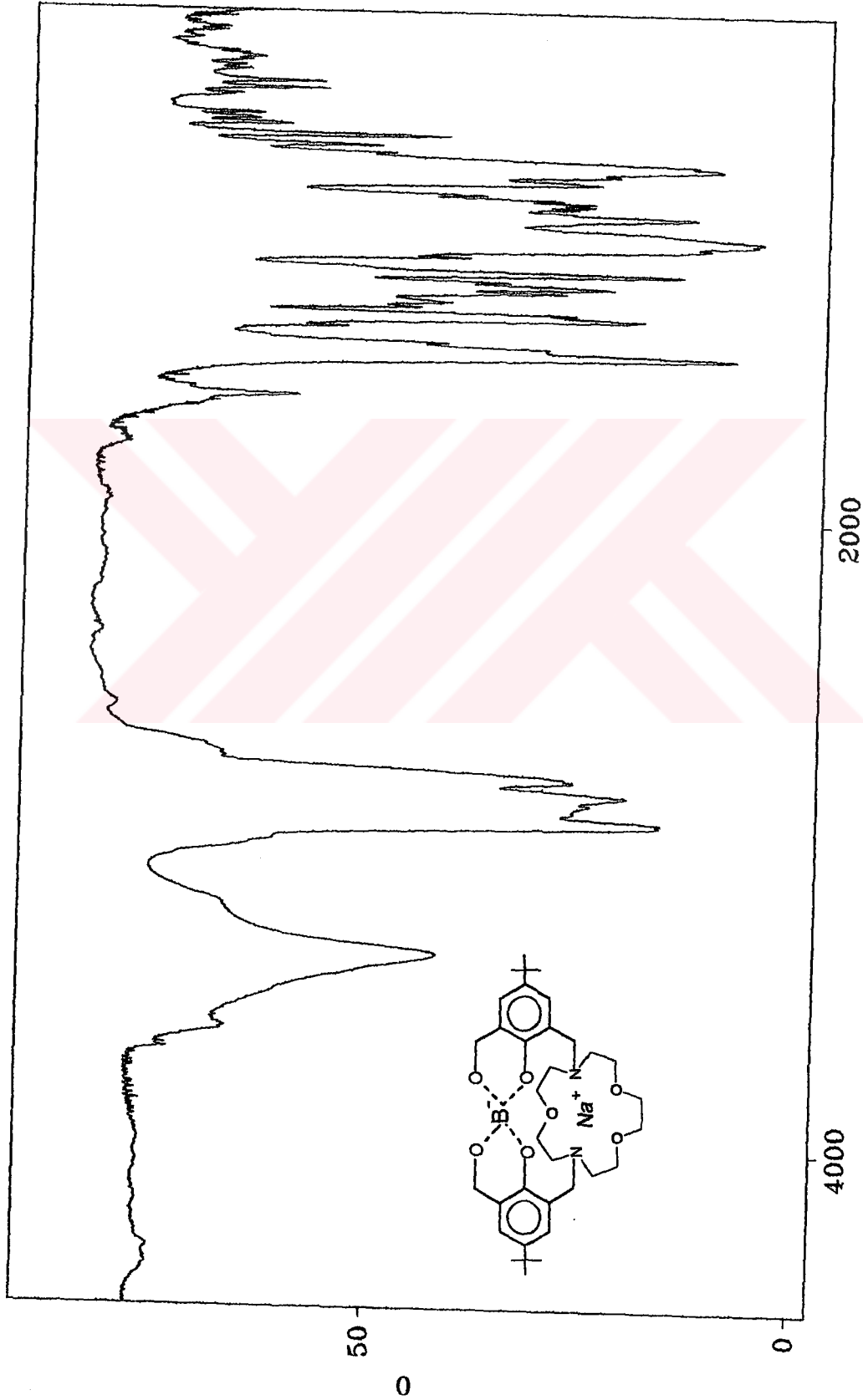
F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 165.911 ppm  
 F1 16692.79 Hz  
 F2P 7.894 ppm  
 F2 794.28 Hz  
 PPMCM 7.90085 ppm/cm  
 HZCM 794.92578 Hz/cm



Saligenin yan kollu diaza 15-CR-5 türevi'nin CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 100

MHz cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



Saligenin yan kollu sodyum borokriptat'ın KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu.

Na-Barokriptat

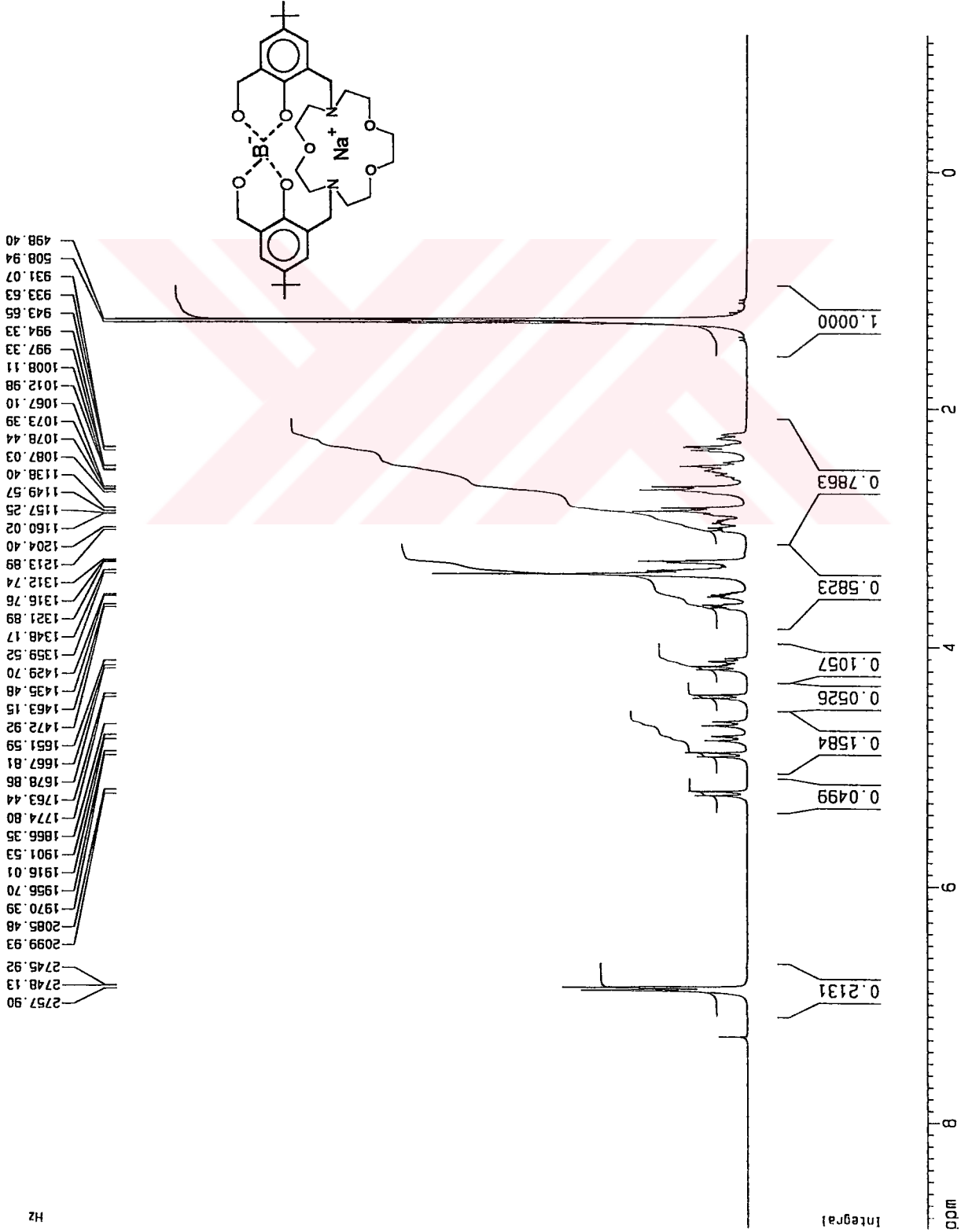
Current Data Parameters  
 NAME 11ar  
 EXPNO 24  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 2001211  
 Time 15.53  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm GNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TO 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 16  
 DS 2  
 SWH 8278.146 Hz  
 FIDRES 0.126314 Hz  
 AQ 3.9584243 sec  
 RG 90.5  
 DW 60.400 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 O1 1.0000000 sec

CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
 NUC1 1H  
 P1 10.00 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.1300000 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

ID NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 FIP 8.895 ppm  
 F1 3559.05 Hz  
 F2 -1.163 ppm  
 FZ -465.21 Hz  
 PPMCH 0.50287 ppm/cm  
 HZCM 201.21252 Hz/cm



Saligenin yan kollu sodyum borokriptat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 400 MHz

cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

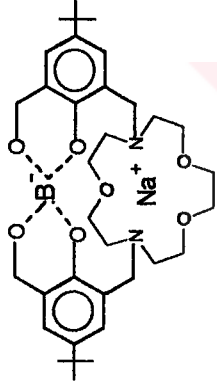
Current Data Parameters  
 NAME 11ar  
 EXPNO 24  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20001211  
 Time 15.53  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDC13  
 NS 16  
 DS 2  
 SWH 8278.146 Hz  
 FIDRES 0.126314 Hz  
 AQ 3.9584243 sec  
 RG 90.5  
 DW 60.400 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 1.00000000 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
 NUC1 1H  
 P1 10.00 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 400.1324710 MHz

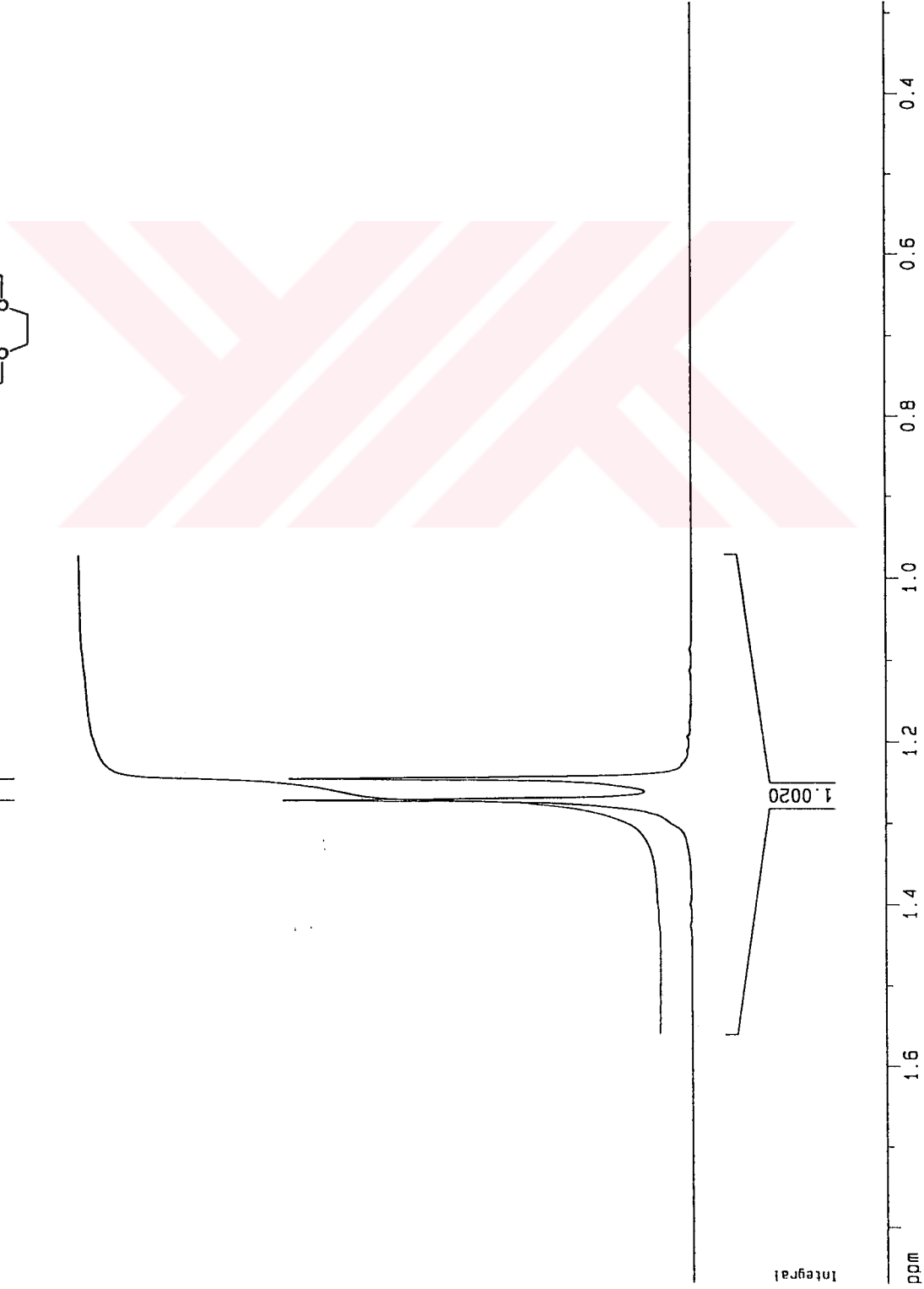
F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.1300000 MHz  
 ROW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 1.871 ppm  
 F1 748.63 Hz  
 F2P 0.286 ppm  
 F2 114.37 Hz  
 PPMCM 0.07926 ppm/cm  
 HZCM 31.71285 Hz/cm



508.937  
 498.392

Hz



Saligenin yan kollu sodyum borokriptat'ın  $\text{CDCl}_3$  içinde, BRUKER marka 400 MHz cihazla alınmış  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

Na-Borokriptat

Current Data Parameters  
 NAME 11ar  
 EXPNO 24  
 PROCNO 1

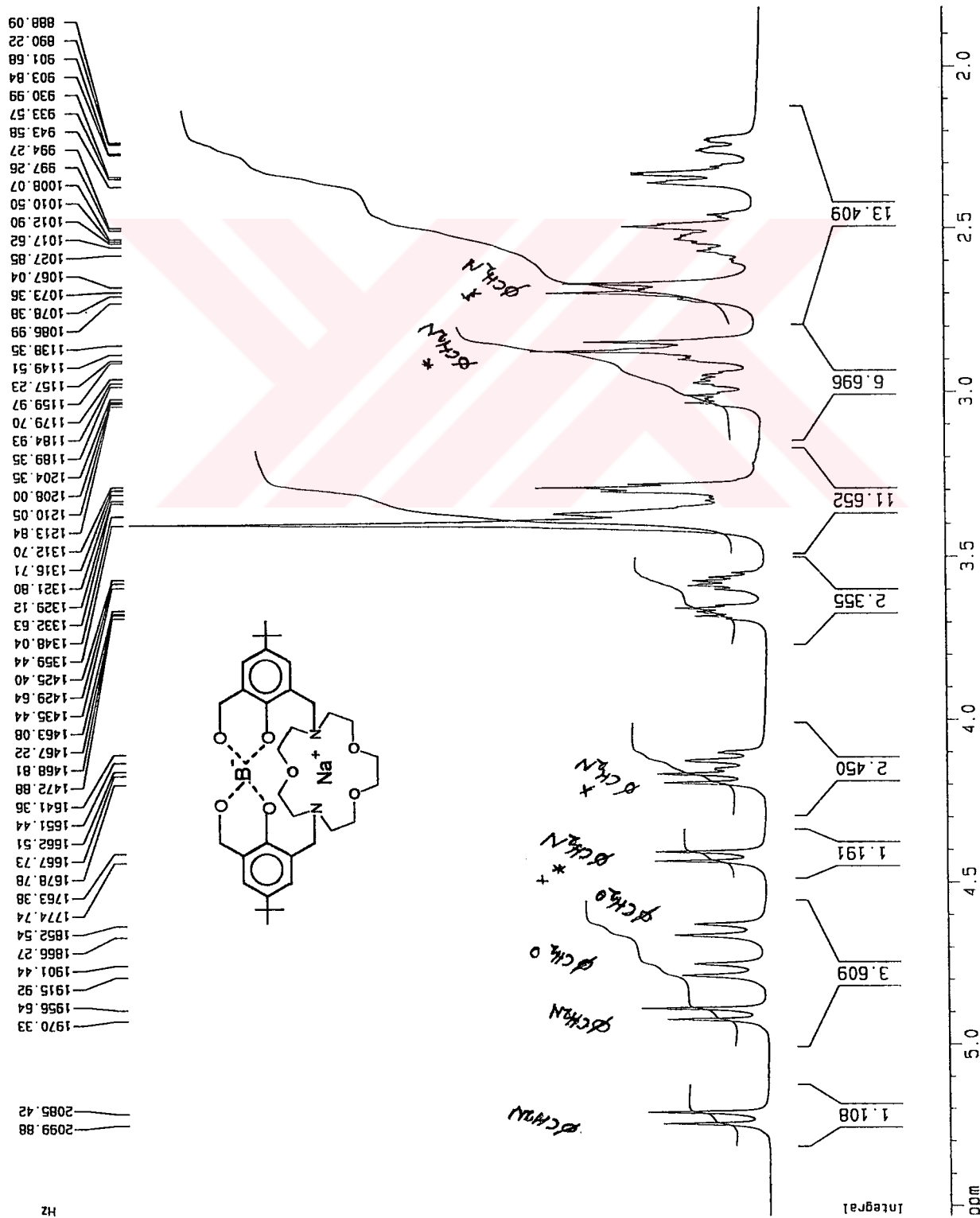
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20001211  
 Time 15.53  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TO 65536  
 SOLVENT CDC13  
 NS 16  
 DS 2  
 SMH 8278.146 Hz  
 FIDRES 0.126314 Hz  
 AQ 3.9584243 sec  
 RG 90.5  
 DW 60.400 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 1.00000000 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*

NUC1 1H  
 P1 10.00 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.1300000 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 5.533 ppm  
 F1 2213.98 Hz  
 F2P 1.816 ppm  
 F2 726.76 Hz  
 PPMCK 0.18584 ppm/cm  
 HZCM 74.36116 Hz/cm



Saligenin yan kollu sodyum borokriptat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 400 MHz

cihazla alınmış <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



```

Current Data Parameters
NAME      11ar
EXPNO    25
PROCNO   1

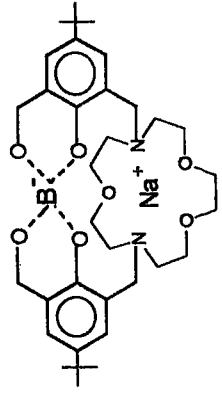
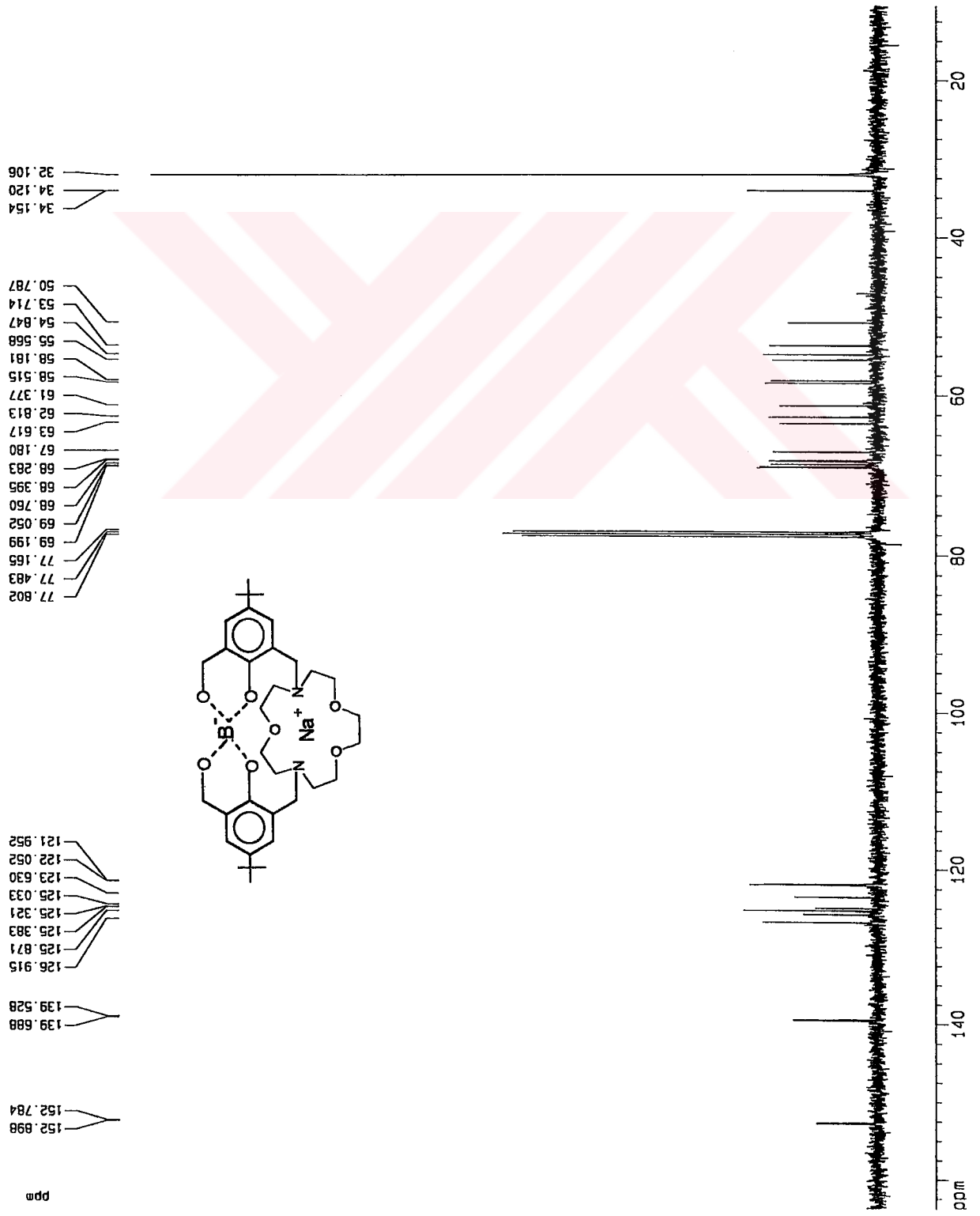
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20001211
Time     15.56
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TO       65536
SOLVENT CDCl3
NS       100
DS       2
SMH      25125.629 Hz
FIDRES   0.383387 Hz
AQ       1.3042164 sec
RG       4096
DW       19.900 usec
DE       9.00 usec
TE       300.0 K
D1       2.0000000 sec
D11      0.0300000 sec
D12      0.0000200 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1      13C
P1       7.30 usec
PL1      -6.00 dB
SFO1     100.6237959 MHz

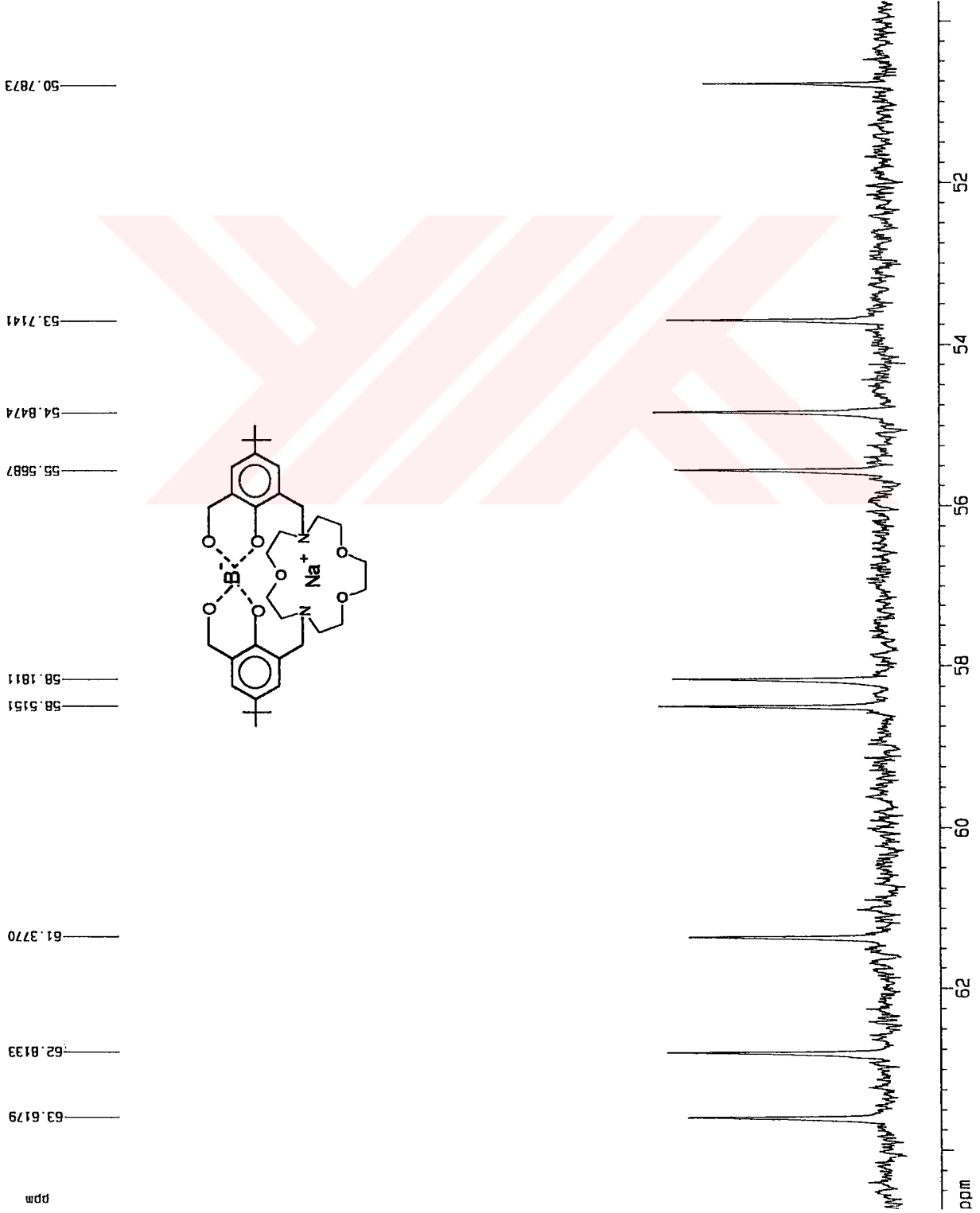
***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    105.00 usec
PL2      -6.00 dB
PL12     17.00 dB
PL13     19.00 dB
SF02     400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       100.6127290 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40

10 NMR plot parameters
CX       20.00 cm
F1P      163.932 ppm
F1       16493.65 Hz
F2P      10.533 ppm
F2       1059.80 Hz
PPMCM    7.66992 ppm/cm
HZCM     771.69208 Hz/cm
    
```



Saigenin yan kollu sodyum borokriptat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 100 MHz cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



Current Data Parameters  
 NAME 11ar  
 EXPNO 25  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 20001211  
 Time 15.56  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 100  
 DS 2  
 SWH 25125.629 Hz  
 FIDRES 0.383387 Hz  
 AQ 1.3042164 sec  
 RG 4096  
 DM 19.900 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 2.00000000 sec  
 D11 0.03000000 sec  
 D12 0.00002000 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*

NUC1 13C  
 P1 7.30 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SFO1 100.6237959 MHz

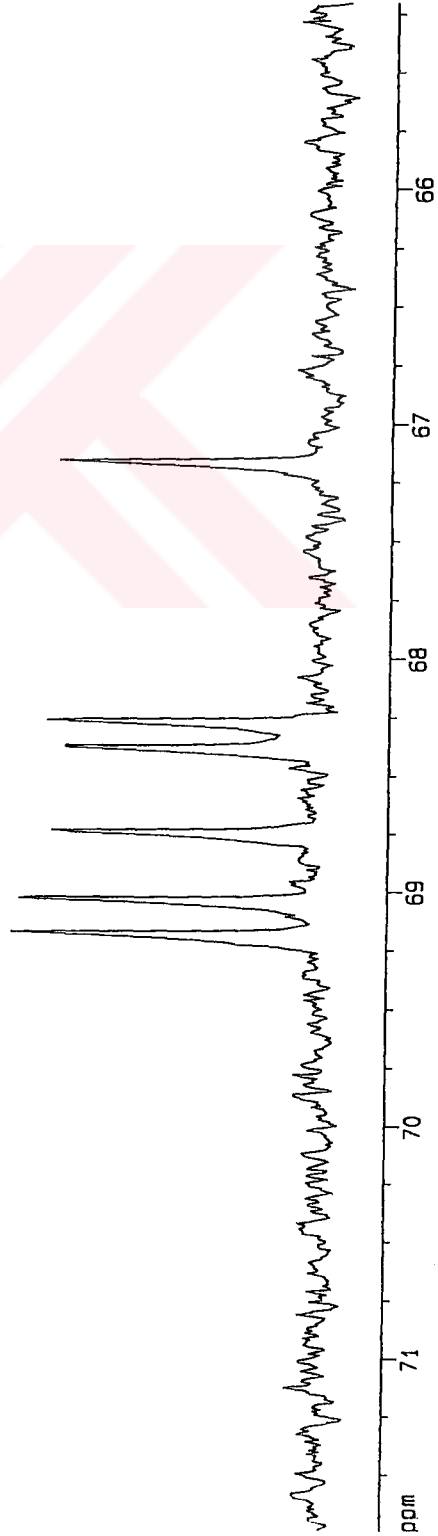
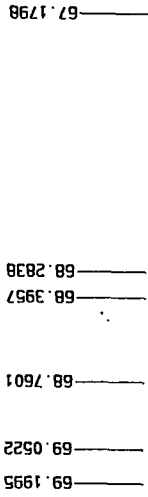
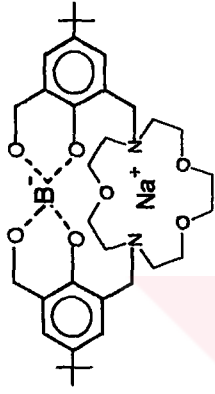
\*\*\*\*\* CHANNEL f2 \*\*\*\*\*

CPDPRG2 waltz16  
 NUC2 1H  
 PCPD2 105.00 usec  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 17.00 dB  
 PL13 19.00 dB  
 SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters

SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 MDM EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40  
 1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 64.745 ppm  
 F1 6514.28 Hz  
 F2P 49.753 ppm  
 F2 5005.81 Hz  
 PPMCM 0.74964 ppm/cm  
 HZCM 75.42305 Hz/cm

Saligenin yan kollu sodyum borokriptat'ın  $\text{CDCl}_3$  içinde, BRUKER marka 100 MHz cihazla alınmış  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.



Saligenin yan kollu sodyum boroksıptat'ın  $\text{CDCl}_3$  içinde, BRUKER marka 100 MHz cihazla alınmış  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.

Current Data Parameters  
 NAME 11ar  
 EXPNO 25  
 PROCNO 1

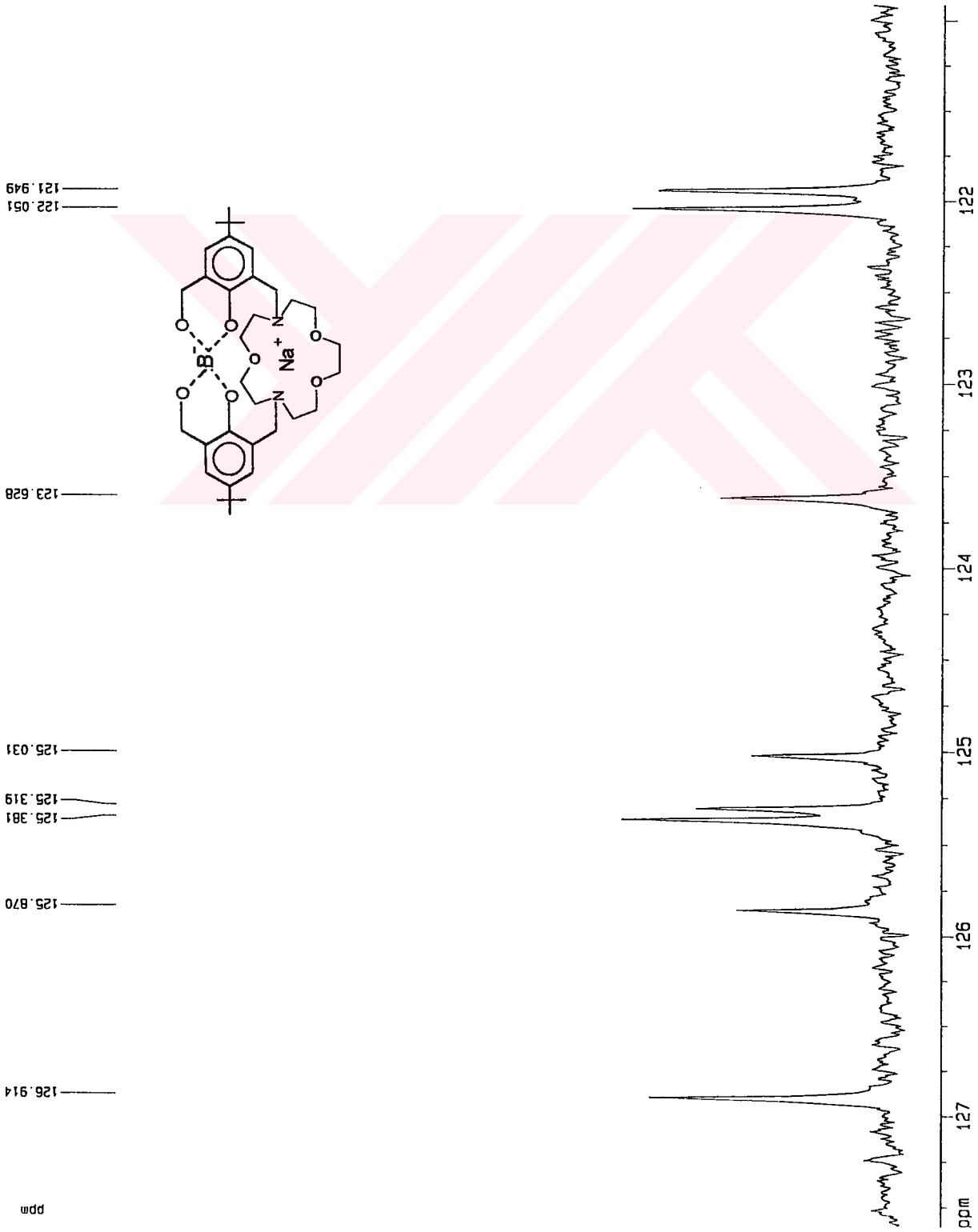
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20001211  
 Time 15.56  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDC13  
 NS 100  
 DS 2  
 SMH 25125.629 Hz  
 FIDRES 0.383387 Hz  
 AQ 1.3042164 sec  
 RG 4096  
 DM 19.900 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 2.0000000 sec  
 D11 0.0300000 sec  
 D12 0.0000200 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
 NUC1 13C  
 P1 7.30 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SFO1 100.6237959 MHz

\*\*\*\*\* CHANNEL f2 \*\*\*\*\*  
 CPOPRG2 waltz16  
 NUC2 1H  
 PCPD2 105.00 usec  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 17.00 dB  
 PL13 19.00 dB  
 SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

ID NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 FIP 71.745 ppm  
 F1 7218.48 Hz  
 F2 65.202 ppm  
 F2 6560.14 Hz  
 PPMCM 0.32717 ppm/cm  
 HZCM 32.91703 Hz/cm



Current Data Parameters  
 NAME 11ar  
 EXPNO 25  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20001211  
 Time 15.56  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 100  
 DS 2  
 SWH 25125.629 Hz  
 FIDRES 0.38387 Hz  
 AQ 1.3042164 sec  
 RG 4096  
 DM 19.900 usec  
 DE 9.00 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 2.0000000 sec  
 D11 0.0300000 sec  
 D12 0.0002000 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
 NUC1  $^{13}\text{C}$   
 P1 7.30 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SFO1 100.6237959 MHz

\*\*\*\*\* CHANNEL f2 \*\*\*\*\*  
 CPDPRG2 waltz16  
 NUC2  $^1\text{H}$   
 PCPD2 105.00 usec  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 17.00 dB  
 PL13 19.00 dB  
 SFO2 400.1316005 MHz

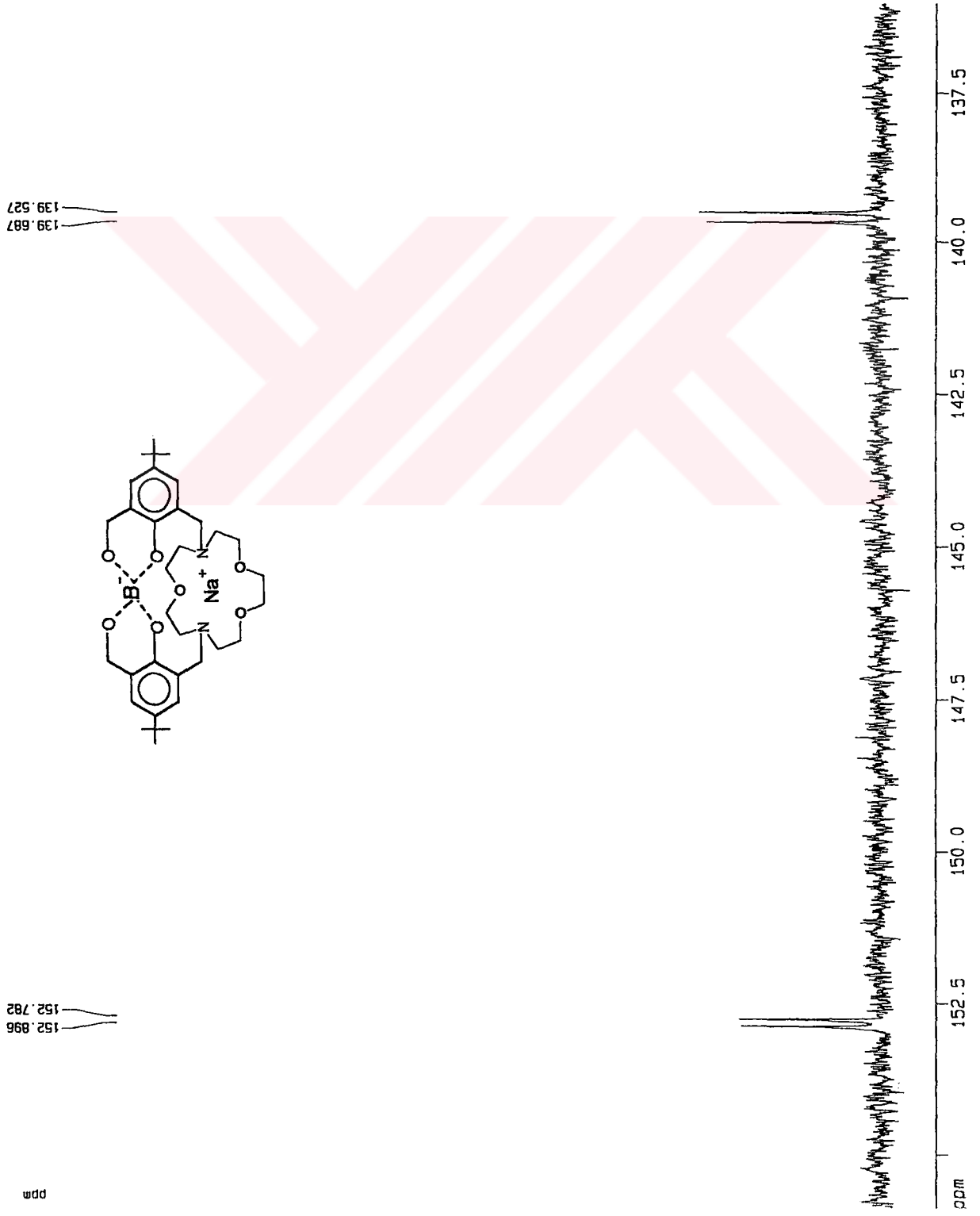
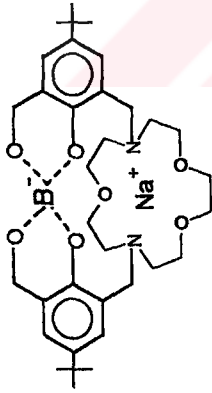
F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 100.6127290 MHz  
 MDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 127.612 ppm  
 F1 12899.39 Hz  
 F2P 120.913 ppm  
 F2 12165.39 Hz  
 PPMCM 0.33494 ppm/cm  
 HZCM 33.69968 Hz/cm

Saligenin yan kollu sodyum borokriptat'ın  $\text{CDCl}_3$  içinde, BRUKER marka 100 MHz cihazla alınmış  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.

152.782  
152.896

139.687  
139.527



Current Data Parameters  
NAME Iifar  
EXPNO 25  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20001211  
Time 15.56  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 100  
DS 2  
SWH 25125.629 Hz  
FIDRES 0.383387 Hz  
AQ 1.3042164 sec  
RG 4096  
DH 19.900 usec  
DE 9.00 usec  
TE 300.0 K  
D1 2.00000000 sec  
D11 0.03000000 sec  
D12 0.00002000 sec

\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
NUC1 13C  
P1 7.30 usec  
PL1 -6.00 dB  
SFO1 100.6237959 MHz

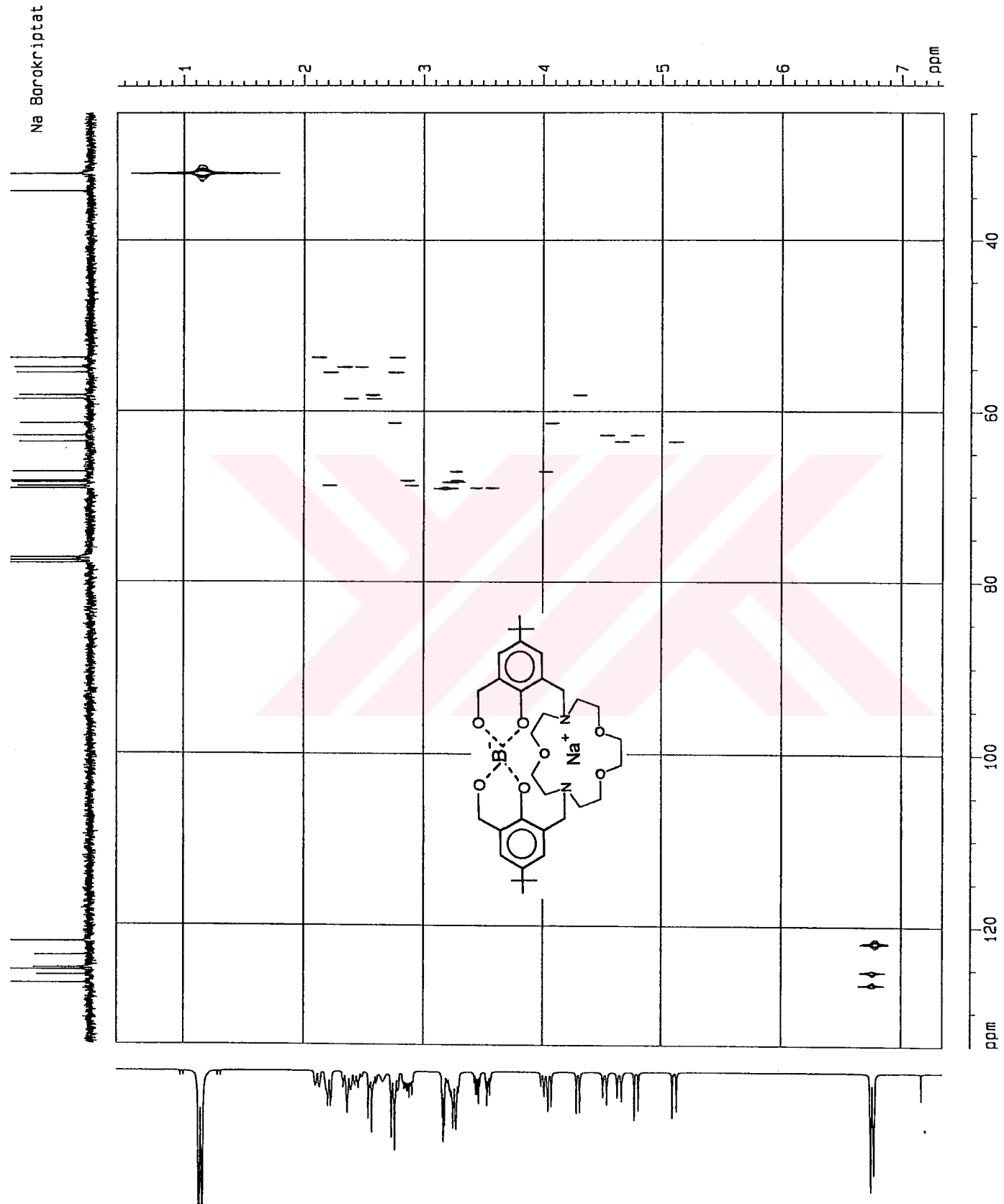
\*\*\*\*\* CHANNEL f2 \*\*\*\*\*  
CPDPRG2 waltz16  
NUC2 1H  
PCPD2 105.00 usec  
PL2 -6.00 dB  
PL12 17.00 dB  
PL13 19.00 dB  
SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 100.6127290 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 1.00 Hz  
GB 0  
PC 1.40

ID NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
F1P 155.900 ppm  
F1 15685.58 Hz  
F2P 135.996 ppm  
F2 13682.93 Hz  
PPMCM 0.99522 ppm/cm  
HZCM 100.13220 Hz/cm

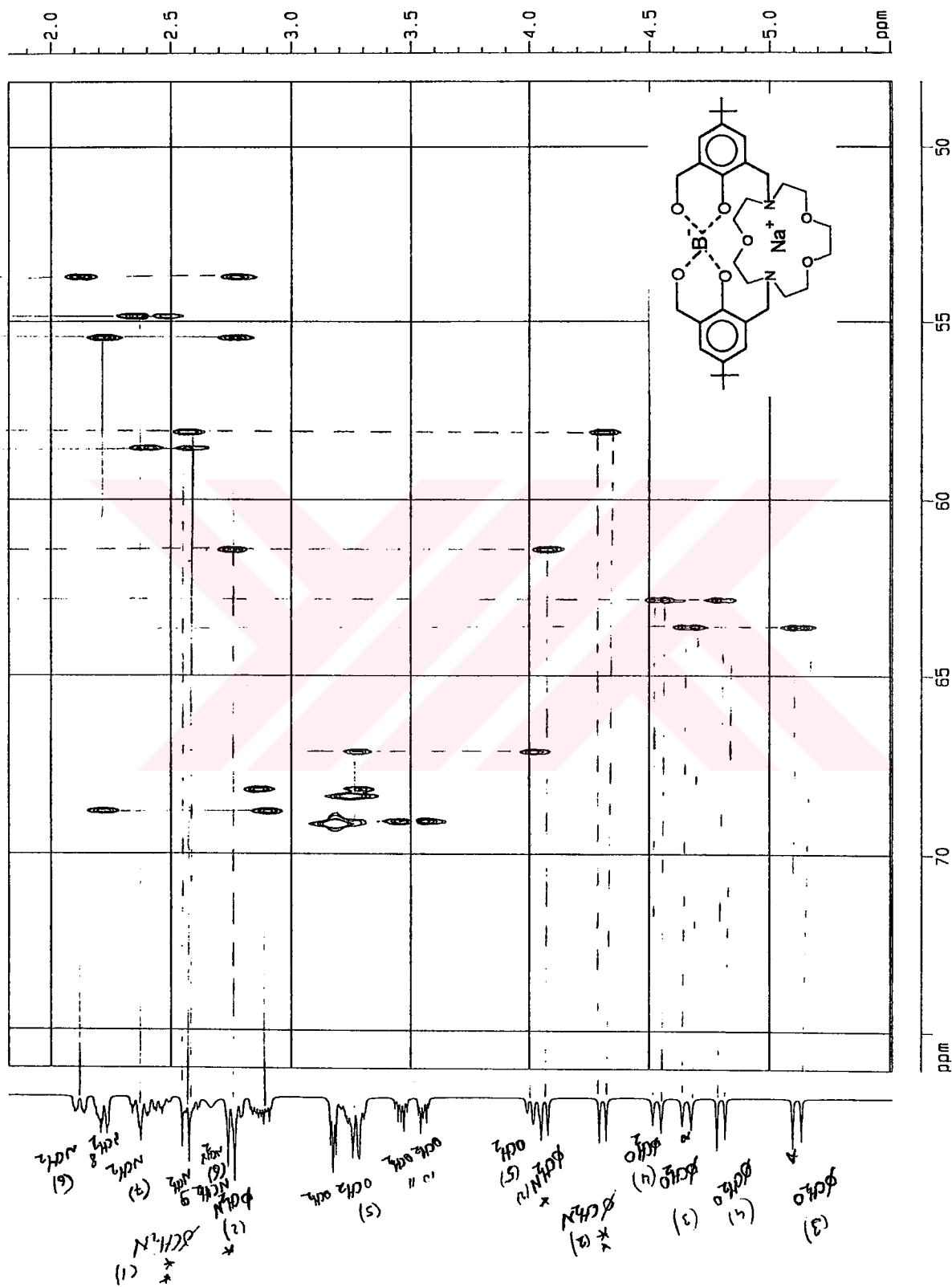
Saligenin yan kollu sodyum boroksipat'ın CDCl<sub>3</sub> içinde, BRUKER marka 100 MHz

cihazla alınmış <sup>13</sup>C NMR spektrumu.

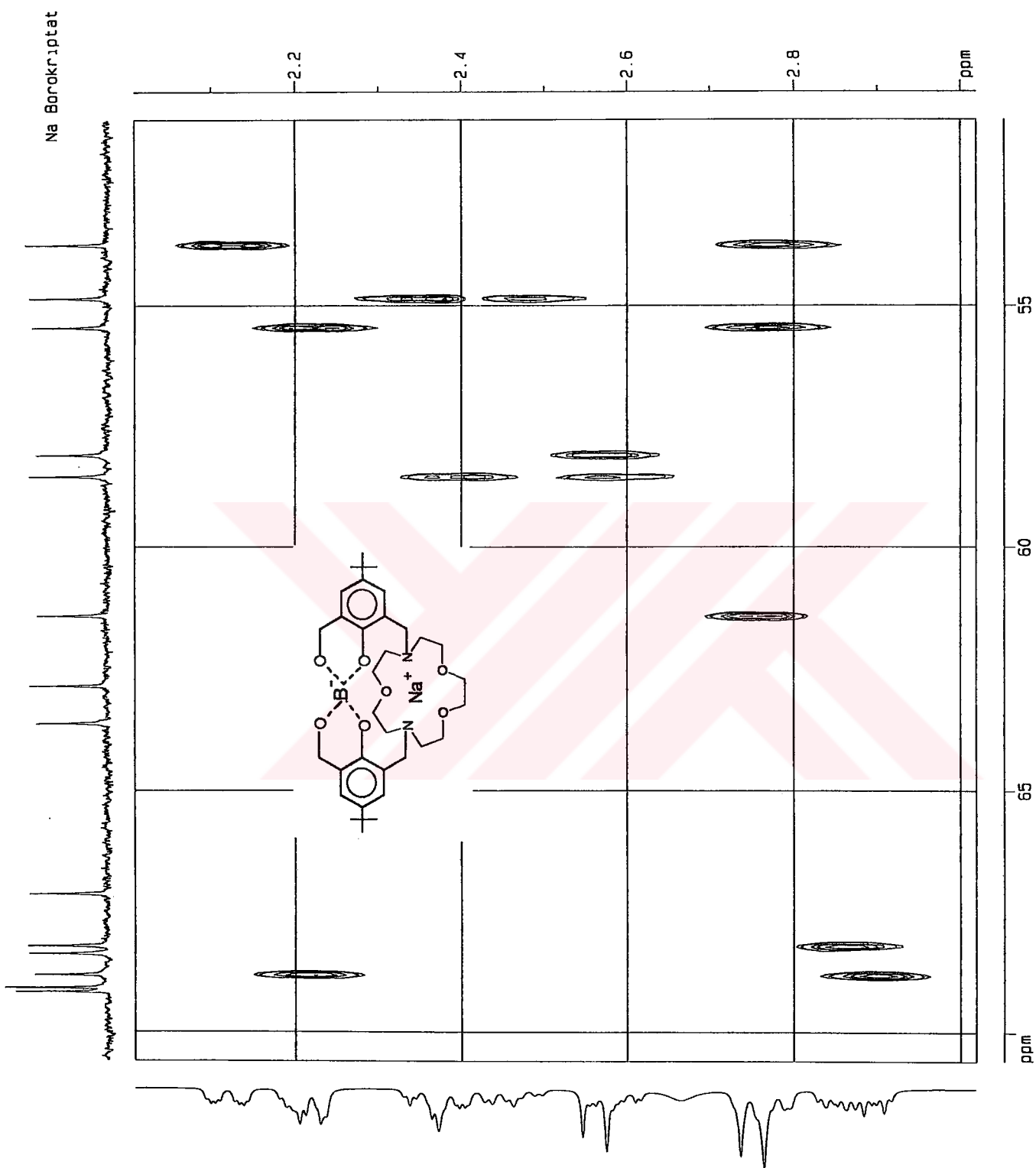


Saligenin yan kollar sodyum borokriptat'ın  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR spektrumu.

Na Borokriptat

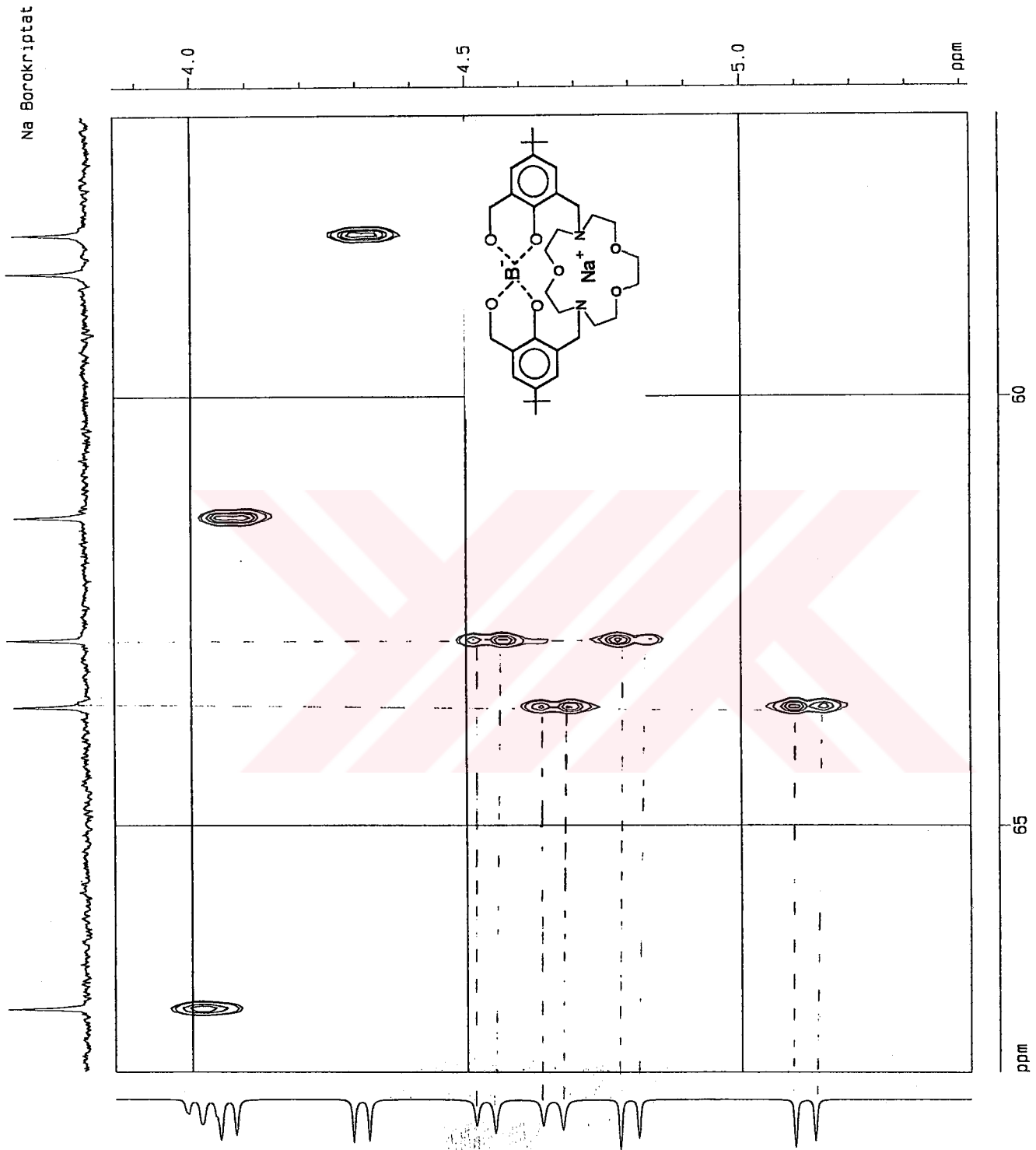


Saligenin yan kollu sodyum borokriptat'ın  $^{13}C$ - $^1H$  HETCOR spektrumu.



Saligenin yan kolları sodyum borokriptat'ın  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR spektrumu.





Saigenin yan kollu sodyum borokriptat'ın  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR spektrumu.

**KAYNAKLAR**

- 1 Graf, E.; Hosseini, M.W.; **Coordination Chemistry Reviews**, 178-180, 1193-1209, 1998
- 2 Pedersen, C.J. **J. Am. Chem. Soc.**, 89, 2495, 1967.
- 3 Pedersen, C.J. **J. Am. Chem. Soc.**, 89, 7017, 1967.
- 4 Dietrich, B.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. **Tetrahedron Lett.**, 2885, 1969.
- 5 Dietrich, B.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. **Tetrahedron Lett.**, 2889, 1969.
- 6 Pedersen, C.J. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 27, 1021, 1988.
- 7 Cram, D.J. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 27, 1009, 1988.
- 8 Lehn, J.-M. **Chem. Int. Ed. Engl.**, 27, 89, 1988.
- 9 Vögtle, F. **Supramolecular Chemistry**, Wiley, Chichester, 1991.
- 10 Gokel, G. in: Stoddart J.F. (Ed.), **Crown Ethers and Cryptands, Monographs in Supramolecular Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, London, 1991.
- 11 Cram, D.J.; Cram, J.M. in: Stoddart J.F. (Ed.), **Container Molecules and Their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry**, London, 1994.
- 12 Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J.-M. **Macrocyclic Chemistry**, VCH, Weinheim, 1993.
- 13 Lehn, J.-M. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 29, 1304, 1990.
- 14 Dietrich, B.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P.; Blanzat, J. **Tetrahedron**, 29, 1629, 1973.
- 15 Dietrich, B.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. **Tetrahedron**, 29, 1647, 1973.
- 16 Graf, E.; Hosseini, M.W.; De Cian, A.; Fischer, J. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, 133, 743, 1996.
- 17 Hütter, R.; Keller-Schierlein, W.; Knüsel, F.; Prelog, V.; Rodgers, G.C.; Sutter, P.; Vogel, G.; Voser, W.; Zähler, H. **Helv. Chim. Acta**, 50, 1533, 1967.
- 18 Dunitz, J.D.; Hawley, D.M.; Miklos, D.; White, D.N.J.; Berlin, Y.; Marusic, R.; Prelog, V. **Helv. Chim. Acta**, 54, 1709, 1971.
- 19 Marsh, W.; Dunitz, J.D.; White, D.N.J. **Helv. Chim. Acta**, 57, 10, 1974.
- 20 Okazaki, T.; Kitahara, T.; Okami, Y. **J. Antibiotics**, 28, 176, 1975.
- 21 Stout, T.J.; Clardy, J. Pathirana, I.C.; Fenical, W. **Tetrahedron**, 47, 3511, 1991.
- 22 Lehn, J.-M. in: Laidler, K.J. (Ed.), **Frontiers of Chemistry**, IUPAC, Pergamon, 1982.
- 23 Izatt, R.M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J.S. **Chem. Rev.**, 91, 1721, 1991.
- 24 Fenton, D.E.; Casellato, U.; Vigato, P.A.; Vidalli, M. **Inorg. Chim. Acta**, 62, 57, 1982.
- 25 Zanello, P.; Tamburini, S.; Vigato, P.A.; Mazzocchin, G.A. **Coord. Chem. Rev.**, 77, 165, 1987.
- 26 Smith, D.C.; Gray, H.B. **Chem. Rev.**, 100, 169, 1990.
- 27 Van Veggel, F.C.J.M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D.N. **Chem. Rev.**, 94, 279, 1994.

- 28 Graf, E.; Hosseini, M.W.; Ruppert, R. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7779, 1994.
- 29 Bocksthal, F.; Graf, E.; Hosseini, M.W.; Suhr, D.; De Cian, A.; Fischer, J. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7539, 1997.
- 30 Kobuke, Y.; Sumida, Y.; Hayashi, M.; Ogoshi, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1496, 1991.
- 31 Weitzel, F.L.; Raymond, K.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2289, 1980.
- 32 Raymond, K.N.; Müller, G.; Matzanke, B.F. *Top. Curr. Chem.*, **123**, 49, 1984.
- 33 Wolfgang, K.; Vögtle, F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 714, 1984.
- 34 Stutte, P.; Kiggen, W.; Vögtle, F. *Tetrahedron*, **43**, 2065, 1987.
- 35 McMurry, T.J.; Rodgers, S.J.; Raymond, K.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3451, 1986.
- 36 McMurry, T.J.; Hosseini, M.W.; Garrett, T.M.; Hahn, F.E.; Reyes, Z.E.; Raymond, K.N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7196, 1987.
- 37 Garrett, T.M.; McMurry, T.J.; Hosseini, M.W.; Reyes, Z.E.; Hahn, F.E.; Raymond, K.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2965, 1991.
- 38 Böeseken, J. *Adv. Carbohydr. Chem.*, **4**, 189, 1949.
- 39 Gatto, V.J.; Miller, S.R.; Gokel, G.W. *Org. Synth.*, **68**, 227, 1989.
- 40 Weitzel, F.L.; Raymond, K.N.; Smith, W.L.; Howard, T.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1170, 1978.
- 41 Wiley, G.A.; Hershkowitz, R.L.; Rein, B.M.; Chung, B.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 964, 1964.
- 42 McOmie, J.F.W.; Watts, M.L. *Tetrahedron*, **24**, 2289, 1968.
- 43 Vickery, E.H.; Pahler, L.F.; Eisenbraun, E.J. *J. Org. Chem.*, **44**, 4444, 1979.
- 44 Vedejs, E.; Fuchs, P.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 822, 1973.
- 45 Rastetter, W.H.; Erickson, T.J.; Venutti, M.C. *J. Org. Chem.*, **46**, 3579, 1981.
- 46 Marchand, B.; Benezra, C. *J. Med. Chem.*, **25**, 650, 1982.
- 47 Graf, E.; Hosseini, M.W.; De Cian, A.; Fischer, J. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3501, 1998.
- 48 Graf, E.; Hosseini, M.W.; Ruppert, R.; Kyritsakas, N. De Cian, A.; Fischer, J. Estournés, C.; Taulelle, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1115, 1995.
- 49 Moras, D.; Metz, B.; Weiss, R. *Acta Crystallogr.*, **B 29**, 383, 1973.
- 50 Bach, R.O. (Ed.), *Lithium – Current Applications in Science, Medicine and Technology*, Wiley – Interscience, New York, 1985.
- 51 Izatt, R.M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J.S.; Bruening, R.L. *Chem. Rev.*, **95**, 2529, 1995.
- 52 Olsher, U.; Izatt, R.M.; Bradshaw, J.S.; Kent Dalley, N. *Chem. Rev.*, **91**, 137, 1991.
- 53 Moras, D.; Weiss, R. *Acta Crystallogr.*, **B 29**, 400, 1973.

- 54 Graf, E.; Hosseini, M.W.; Ruppert, R.; De Cian, A.; Fischer, J. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, **1505**, 1995.
- 55 Sutherland, I.O.; **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, **I 82**, 1145, 1986.
- 56 Sutherland, I.O. **Chem. Soc. Rev.**, **15**, 63, 1986.
- 57 Nagano, O.; Kobayashi, A.; Sasakki, Y. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **51**, 790, 1978.
- 58 Owen, J.D. **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, **II 407**, 1983.
- 59 Bandy, J.A.; Kennard, C.H.L.; Parsons, D.G.; Trutter, M.R. **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, **II 309**, 1984.
- 60 Browne, C.M.; Ferguson, G.; McKervey, M.A.; Mulholland, D.L.; O'Connor, T.; Parvez, M. **J. Am. Chem. Soc.**, **107**, 2073, 1985.
- 61 Kanters, J.A.; Van Der Steen, F.H.; Schouten, A; Bagdi, P.; Poonia, N.S. **J. Inclus. Phenom.**, **4**, 225, 1986.
- 62 Pears, D.; Stoddart, J.F.; Fakley, M.E.; Allwood, B.L.; Williams, D.J. **Acta Crystallogr.**, **C 44**, 1426, 1988.
- 63 Dietrich, B.; Kintzinger, J.-P.; Lehn, J.-M.; Metz, B.; Zahidi, A. **J. Phys. Chem.**, **91**, 6600, 1987.
- 64 Graf, E.; Kintzinger, J.-P.; Lehn, J.-M.; LeMoigne, J. **J. Am. Chem. Soc.**, **104**, 1672, 1982.
- 65 Metz, B.; Rosalky, J.M.; Weis, R. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 533, 1976.
- 66 Neupert-Laves, K.; Dobler, M. **Helv. Chim. Acta**, **59**, 614, 1976.
- 67 Nawata, Y.; Sakamaki, T.; Iitaka, Y. **Acta Crystallogr.**, **B 33**, 1201, 1977.
- 68 Graf, E.; Graf, R.; Hosseini, M.W.; Huguenard, C. Taulelle, F.C. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1459, 1997.
- 69 Prelog, V. **Science**, **193**, 17, 1976.
- 70 Chan, R.S.; Ingold, C.; Prelog, V. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **5**, 385, 1966.
- 71 Chambron, J.C.; Dietrich- Buchecker, C.; Sauvege, J.-P. **Top. Curr. Chem.**, **165**, 132, 1993.
- 72 Parker, D. **Chem. Rev.**, **91**, 1441, 1991.
- 73 Lafontaine, E.; Bayle, J.-P.; Courtieu, J. **J. Chem. Soc.**, **111**, 829, 1989.
- 74 Bayle, J.-P.; Courtieu, J.; Gabetty, E.; Lowenstein, A.; Péchiné, J.M. **New J. Chem.**, **16**, 837, 1992.
- 75 Canet, I.; Meddour, A.; Courtieu, J.; Canet, J.L.; Salaün, J. **J. Am. Chem. Soc.**, **116**, 2155, 1994.
- 76 Duke, R.W.; Du Pré, D.B.; Hines, W.A.; Samulski, E.T. **J. Am. Chem. Soc.**, **98**, 3094, 1976.

77 Mislow, K.; Raban, M. **Top. Stereochem.**, **1**, **1**, 1967.

78 Hanus, F.; Fuchs, E. **Journal für Praktische Chemie**, **153**, 327, 1939.

79 US.P. 2809999 (1955) Chiddix, M.F.; Hesse, S.K.; Williams, M.R. **C.A.**, **52**, 9208b, 1958.

80 Yurdakoç, M.; Karakaplan, M.; Hoşgören, H. **Separation Science and Technology**, **34**, **13**, 2615-2625, 1999.



## ÖZGEÇMİŞİM

1978 yılında Diyarbakır'da dünyaya geldim. İlk ve orta öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladıktan sonra 1995 yılında D.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nde öğrenim görmeye hak kazandım. Bu bölümden 1999 yılında mezun oldum. Halen Diyarbakır'da sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktayım. Yabancı dilim İngilizce'dir.

