

85301

BENZEN BİRİMLERİ İÇEREN N,N'-DİSÜBSTİTÜE 18-CROWN-6 ETER TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI

Nadir DEMİREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

85301

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne
Diyarbakır

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

Jüri Üyesinin Ünvanı , Adı Soyadı

Başkan : Prof.Dr. Candan HAMAMCI
Üye : Prof.Dr. Halil HOŞGÖREN
Üye : Yrd.Doç.Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU


Hamamci

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.


Prof.Dr. Hasan İlhan TUTALAR
Enstitü Müdürü



İÇİNDEKİLER

1:AMAÇ	i
2:ÖZET	ii
2:SUMMARY	iii
3:GİRİŞ	1
4:MATERYAL VE METOT	9
5:BULGULAR	12
5.1:1,2-Bis- (2- hidroksi etoksi) benzen	12
5.2:1,2-Bis- [2- (p- toluensülfonil) etoksi] benzen	12
5.3:1,2 – Bis – [2 – (klor) etoksi] benzen	12
5.4:2,2'- [1,2- Fenilen bis (oksi)-2,1 –etandiyloksi] bis etanol	13
5.5:2 , 2' –[1,2 – Fenilen bis (oksi) –2 , 1 – etandiyloksi] bis 2- kloro etan	13
5.6:1,2- Bis – [2- (N – benzilamino) etoksi] benzen	13
5.7:1,2- Bis- [2-(N- Dodesilamino) etoksi] benzen	14
5.8:1,2- Bis – [2 – (N- Hegzilamino) etoksi] benzen	14
5.9:1,2- Bis – [2 – (N- Oktilamino) etoksi) benzen	15
5.10:N,N'- DiDodesil- 7,16- diaza- 1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzo-siklo-oktadek-2-ene	15
5.11:N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklo-oktadeka-2,11-dien	16
5.12:1,2- Bis – [2 – (N –Benzilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu	16
5.13:1,2 – Bis – [2 – (N – Dodesilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu	16
5.14:1,2 – Bis – [2 – (N – Hegzilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu	17
5.15:1,2 – Bis – [2 – (N – Oktilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu	17
5.16:N,N'- DiDodesil- 7,16- diaza- 1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzo-siklo-oktadek-2-ene' NaClO ₄ .H ₂ O Kompleksinin Hazırlanması	17
6:SONUÇ VE TARTIŞMA	18
7:TABLolar	21
8:SPEKTRUMLAR	24
9:SPEKTRUMLARIN YORUMLANMASI	41
10:KAYNAKLAR	47

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.

Ayrıca deneysel aşamada yardımlarını gördüğüm sayın Yrd.Doç.Dr. Giray TOPAL' a ve laboratuvar imkanı sağlayan D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Element analizleri yapan Arş. Gör. Mehmet KARAKAPLAN ' a ve ^1H NMR , ^{13}C NMR spektrumlarını ücretsiz olarak SAGE Enstrümental analiz Laboratuvarında çektiren TÜBİTAK ' a bu desteğinden dolayı ayrıca teşekkür ederim.

AMAÇ

1967' de ilk defa Pedersen tarafından crown eterlerin sentezlenmesi ile crown eter konusu, organik kimyanın en çok çalışılan konularından biri haline geldi.

Crown eterler, alkali metaller ve toprak alkali metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, moleküler tanıma proseslerinde sentetik alıcılar olarak, organik kimyada esterleşme, yükseltgenme, indirgenme, nükleofilik yer değiştirme ve elektrofilik yer değiştirme gibi reaksiyonlarda faz transfer katalizörü olarak, ayrıca supramoleküler kimyanın gelişmesinde önemli bir temel oluştururlar.

Bu çalışmada amaç, diaza crown bileşiklerine benzer süstitüsyonu yaparak potansiyel olarak, daha kolay sentez yapmak, makrosiklik bileşiğin organik çözücüdeki çözünürlüğünü arttırmak ve makrosiklik yapıları ve ilgili komplekslerin NMR spektrumlarını kolaylaştırmaktır.

Ayrıca crown eterlere aromatik bir karakter kazandırarak kompleks oluşumunu UV spektrometresi ile takip edebilme olanağı sağlamaktır.

ÖZET

Alkali metaller ve toprak alkali metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda , moleküler tanıma proseslerinde sentetik alıcılar ve faz transfer katalizörü olarak yaygınca kullanılan lipofilik karakteri arttırılmış benzen birimleri içeren crown eter türevlerinin hazırlanması amaçlanmıştır.

Aza crown eterler oksijenli crown bileşiklerine göre ammonyum tuzları ve geçiş metalleri ile daha iyi kompleks oluşturabilmektedir.

Aynı zaamanda crown bileşiklerine benzen süstitüsüyonu yaparak host bileşiğinin organik çözücüdeki çözünürlüğü arttırılmış ve aromatik yapısından dolayı kompleks oluşumu UV spektrometresi ile takip edebilme olanağı sağlanmıştır.

Bu nedenle lipofilik karakteri arttırılmış bir seri monobenzo ve dibenzodiaza crown eter türevleri hazırlanmıştır.

SUMMARY

We are interested in the design of derivatives of armed aza crown ethers with various lipophilic character, which are commonly used in liquid-liquid extraction of alkali metals and alkaline earth metals, as phase transfer catalysts and also have important uses as synthetic receptors in molecular recognition processes and, in some cases, their anion complexation properties are similar to those in certain biological systems.

They show an enhanced complexing ability for ammonium salts and for transition metal ions over the all-oxygen crown compounds.

For these reasons we have prepared a series of monobenzo diaza and dibenzo diaza crown ethers with various lipophilic character.

GİRİŞ

Alkali metaller ve toprak alkali metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, moleküler tanıma proseslerinde sentetik alıcılar olarak önemli kullanımı olan ve aynı zamanda faz transfer katalizörü olarak da kullanılan taç eterlerin sentezinden sonra bu makrosiklik bileşiklerin kimyasında hızlı bir gelişme sağlandı[1].

Başlangıçta, Diaza-18-crown-6 ilk defa Kriptandların hazırlanmasında bir ara ürün olarak sentezlendi ve kullanıldı[2,3]. Supramoleküler kimyanın stratejik gelişimi diaza-18-crown-6 sistemlerinden elde edilen yapılara bağlı olarak oldukça gelişti[4,5]. Bazı durumlarda, iyon kompleksleşme özellikleri bazı biyolojik sistemlerle aynıdır[6,7,8]. Aza crown bileşikleri, silikajel bağlı crown eterler[9,10], katalizör olarak kullanılan polimer destekli crown eterler[11,12], proton-ionizable crown eterler[13] ve Lariat crown eterlerin[14] sentezi için önemli bir intermediate olarak hizmet eder.

Crown eterlerin diaza türevleri ve 15-üyelî halkalar monoaza sistemlerine benzer davranış[15,16] göstermektedirler ve sadece cis- yapısına sahip olduğuna beklenen tek tip kompleksler oluştururlar. Beklenenin aksine diaza-18-crown-6 sistemleri, diastereoisomerik kompleksler oluşturdu ve bu beklentiyi test etmek için bir çok sayıda bileşik sentezlendi[17].

Crown eterlerin benzo türevlerinin primer alkil amonyum tuzları ile kompleks oluşturma kabiliyetlerinin ana crown eterlerinkine benzediği gösterilmiştir[18,19].

Aza-crown eterlere benzo süstitusyonunun avantajı, potansiyel olarak sentezi kolaylaştırması, host bileşiğinin organik çözücüde çözünürlüğünü arttırması ve host makrosiklik ve komplekslerinin N.M.R. spekturumlarını basitleştirmesidir[20].

Makrosiklik halkalarda kaynamış halkalar ve karbosiklik çekirdek aromatik yada doymuş olabilir. Genel olarak, doymuş crown bileşikleri ile oluşan komplekslerin alifatik çözücülerdeki kararlılığı ve çözünürlüğü, aromatik crown bileşikleri ile oluşan komplekslerin kararlılığı ve çözünürlüğünden daha iyidir. Fakat crown bileşiğindeki aromatik çekirdeğin belirli avantajları vardır. Örneğin, aromatik crown bileşiklerle kompleks oluşumu ticari UV- spektrometreleri ile takip edilebilir[21].

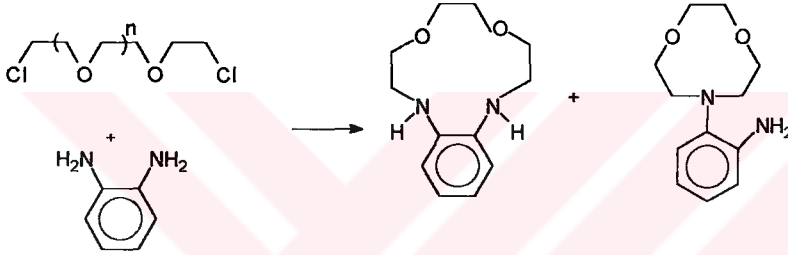
BENZEN BİRİMLERİ İÇEREN N,N'-DİSÜBSTİTÜE CROWN BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI

BÖLÜM A : MONOBENZEN BİRİMLERİ İÇEREN N,N'-DİSÜBSTİTÜE CROWN BİLEŞİKLERİ

Halkada azot atomlu benzo-aza crown eterler ilk defa 1973 yılında Pedersen ve Bromels[21] , Lockhart ve arkadaşları[22] tarafından sentezlendi.

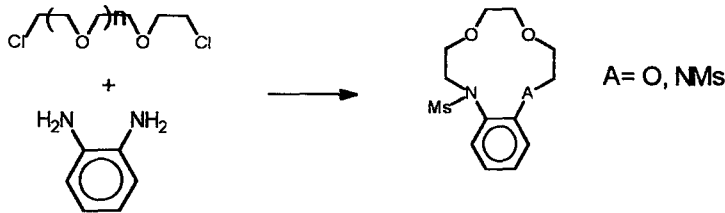
Lockhart ve arkadaşları 1,2-diamino benzenden hem monoaza ve hem de diaza-crown bileşiklerini elde ettiler[metod A 22,23].

METOD A



Högberg ve Cram 1,2-diaminobenzen türevi metansülfonamit veya 2-hidroksianilin'den bir dizi benzoaza ve benzodiaza-crown bileşikleri sentezledi[24 metod B].

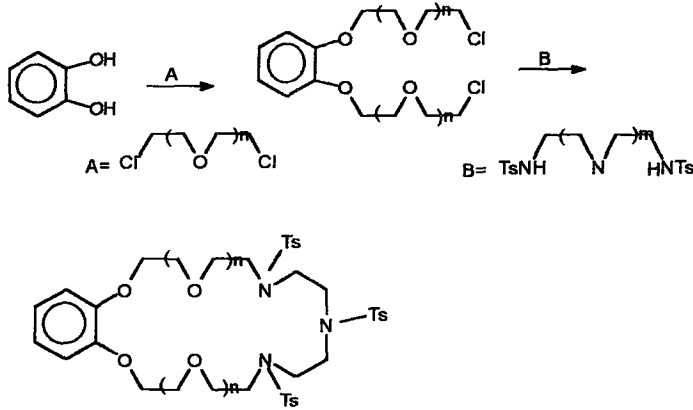
METOD B



A oksijen ise monoaza %32 verimle oluşurken diaza-crown sadece %5 verimle oluşmaktadır.

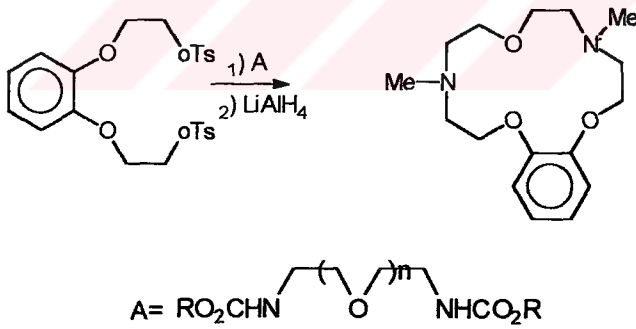
Benzo-poliaza-crown bileşiklerinin hazırlanması için He ve Wu metansülfonamit benzeri bir seri crown bileşikleri sentezlediler [25 Metod C].

METOD C

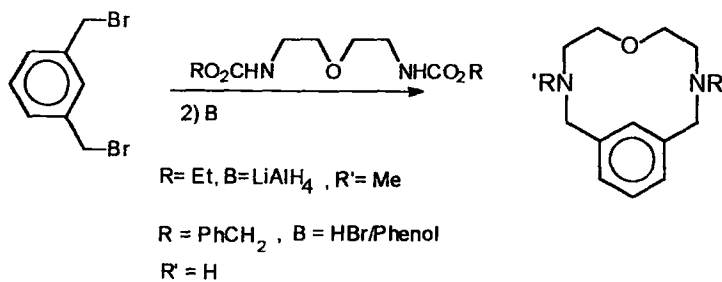


Sutherland ve arkadaşları o-, m- ve p-benzodiaza-crown bileşiklerini hazırlamak için bir çok yöntem kullandılar [17,26,27]. Bunlardan üç tanesi: Metod D, E, F)

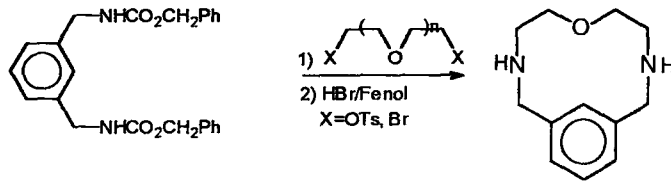
METOD D



METOD E



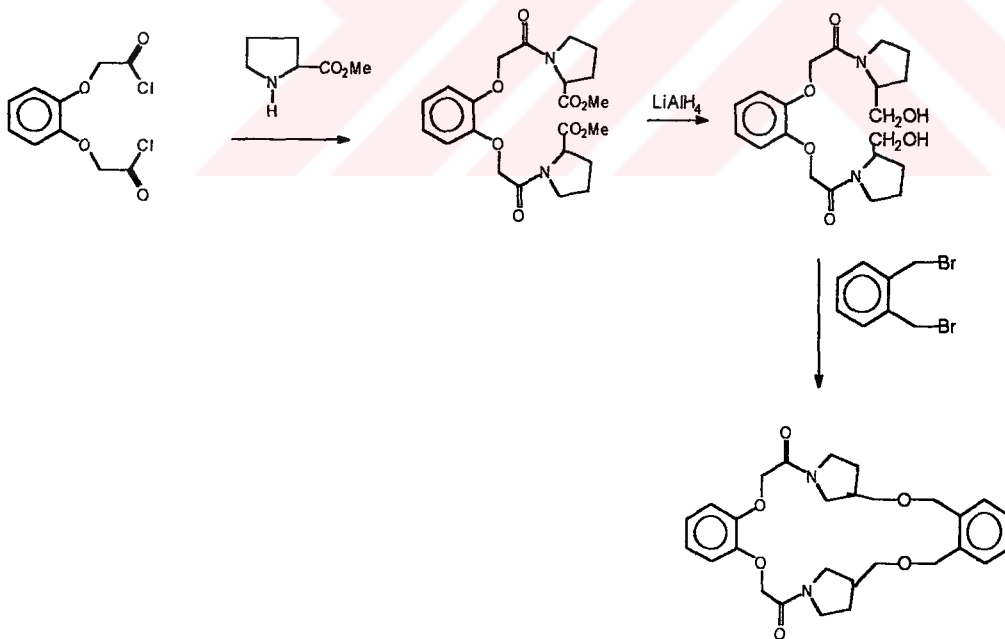
METOD F



BÖLÜM B: DİBENZO BİRİMLERİ İÇEREN N,N'-DİSÜBSTİTÜE CROWN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

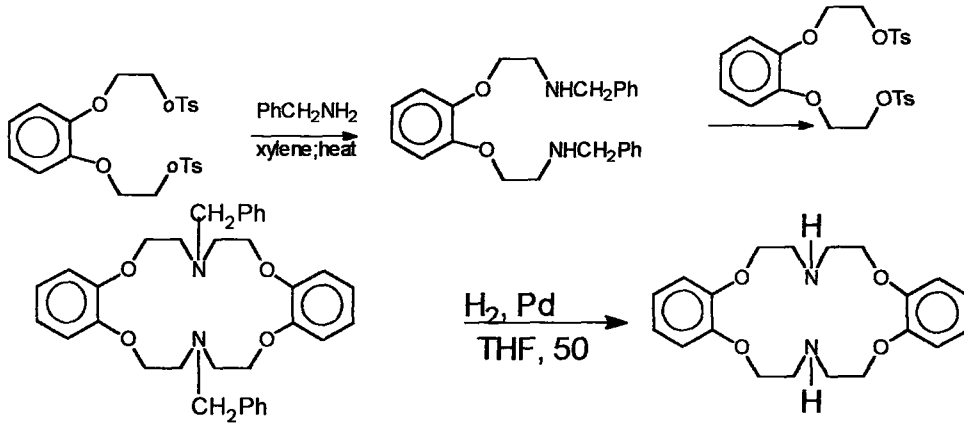
Wudl ve Gaeta iki benzen ve iki piroldin halkası içeren makrosiklik bileşiklerini elde etmek için optikçe aktif prolin kullandılar[28 Metod A].

METOD A



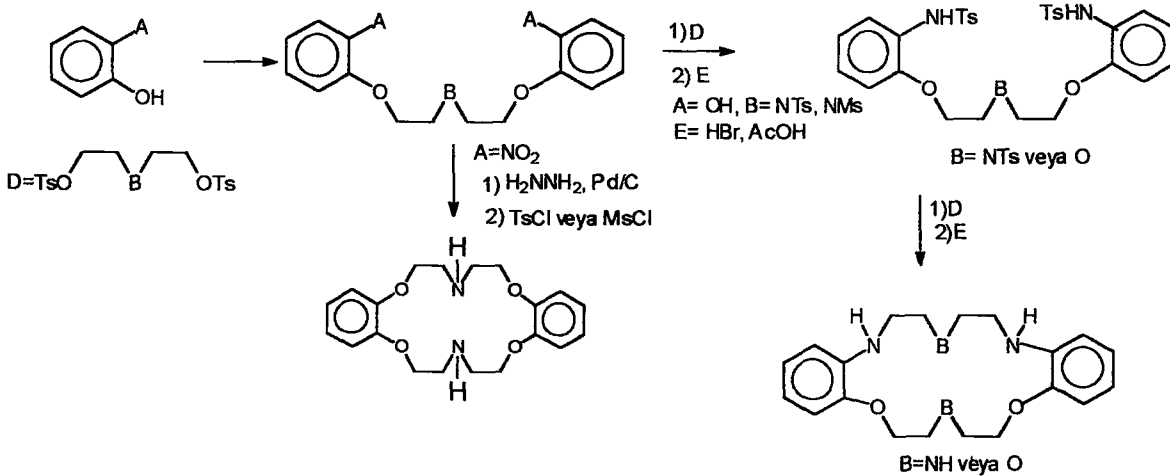
Pedersen dibenzodiaza-crown bileşimini üç basamaklı bir yöntemle sentezledi[21 Metod B].

METOD B



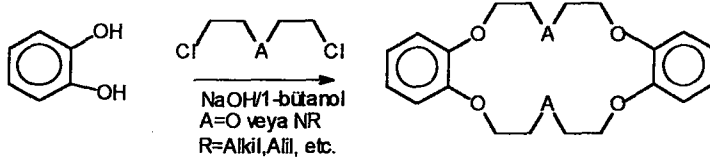
Högberg ve Cram aynı dibenzo-diaza-crown bileşimini farklı bir yöntemle hazırladı [24]. Bu yöntem başlangıç maddesindeki A ve B'nin türüne bağlı iki ile dört azot atomu içeren dibenzo-crown bileşiklerinin sentezine izin vermektedir(Metod C).

METOD C



Beklenildiği üzere, dibenzo-diaza-crown bileşiği N-alkil süstitüe bis (2-kloretil) amin ve katekol kullanılarak bir basamakta sentezlendi[29 Metod D].

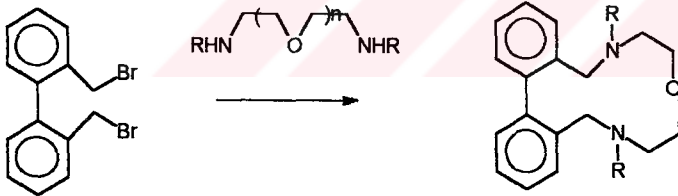
METOD D



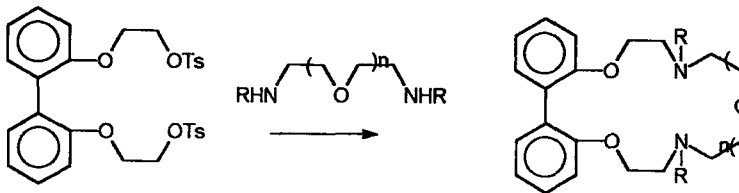
Bu yazarlar çalışmalarını, Pedersen'in dibenzodiaza 18-crown-6 için patent almasından sonra patent aldılar.

Sutherland ve arkadaşları bazı ilginç bifenil içeren diaza-crown bileşiklerini sentezlediler[30 Metod E, F].

METOD E



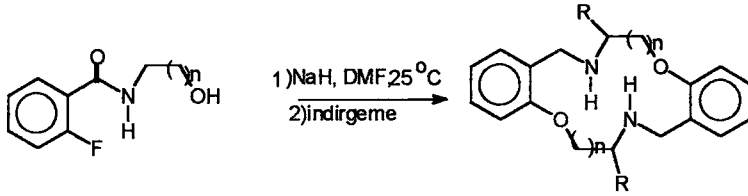
METOD F



R, (karbonil) grubu indirgenerek metil süstitüentlerine yada HBr/AcOH ile hidrolizlenerek bis NH crown bileşiklerine dönüştürüldü.

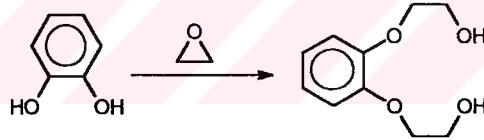
Son yıllarda, Schultz ve arkadaşları florobenzamid türevlerinin bimoleküler halkalaşma reaksiyonu kullanarak dibenzo N_2O_2 makrosikliklerini sentezlediler. [31Metod G].

METOD G



Bu çalışmada sadece oksijene bağlı bir karbosiklik kaynamış halka elde etmek için katekol başlangıç maddesi olarak tercih edilerek bir halkalaşma yöntemi uygulandı.

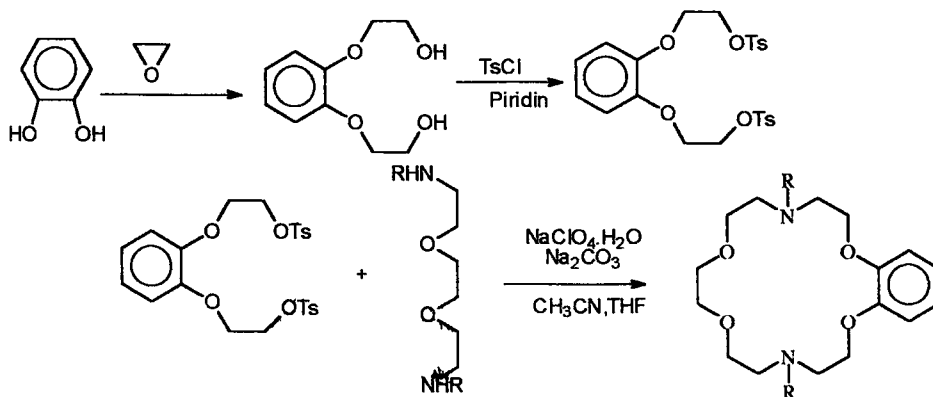
Monobenzo crown bileşikleri için önce uygun N,N'- disüstitüe- α -w,-diamino alifatik eterler sentezlendi. Daha sonra katekol ve etilen oksit'ten çıkılarak katekol türevi diol sentezlendi(1).



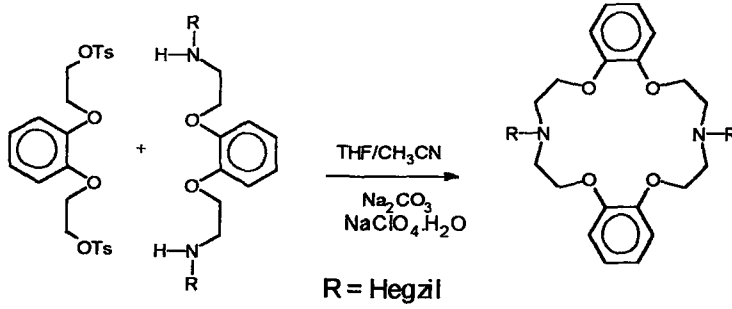
(1)

(1) bileşiği benzen birimleri içeren diaza crown eter sentezlerinde temel yapı birimlerinden biridir. Halkalaşma reaksiyonunun verimini arttırmak için " template" etki yapıcı reaktifler kullanılmıştır.

Halkalaşma reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



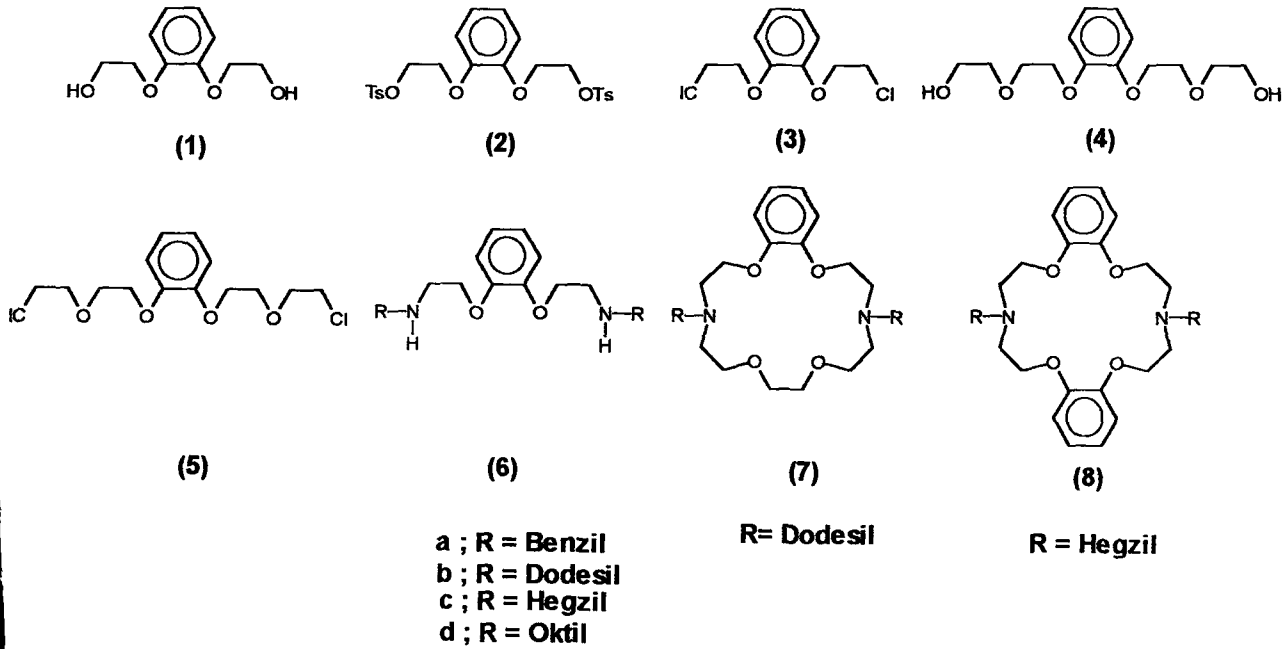
Dibenzo crown bileşikleri için N,N'- disubstitue - α -w.-diamino alifatik eterler yerine 1,2- bis- [2- (N- hegzil, oktil, benzil ve dodesilamino) etoksi] benzen gibi diaminler kullanılarak dibenzodiaza-18 -crown- 6 bileşikleri sentezlendi. Ayrıca verimi artırıcı " Template " etki yapıcı reaktifler kullanıldı. Halkalaşma reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Bu çalışmada amaç diaza crown eter bileşiklerine benzer süstitüsyonu yaparak potansiyel olarak daha kolay sentez yapmak , makrosiklik bileşiğinin organik çözücüdeki çözünürlüğünü arttırmak ve makrosiklik yapıları ve ilgili komplekslerin NMR spektrumunu kolaylaştırmaktır.

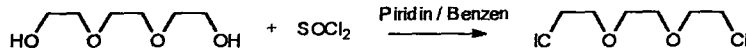
Bu amaçla Şekil-1 de gösterilen bir dizi yeni prokorsör ve halka sentezlenmiştir.

Şekil-1

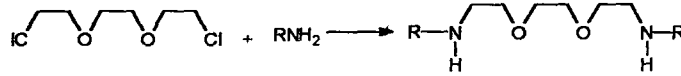


MATERYAL VE METOD

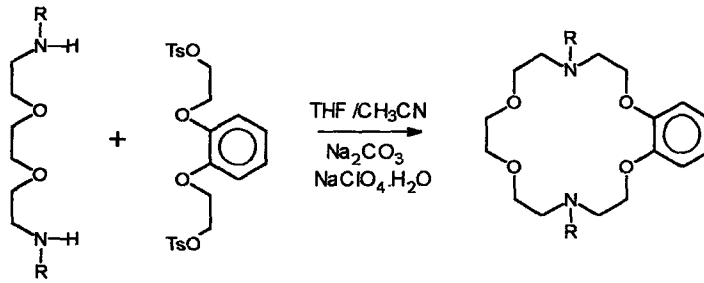
Bu çalışmada düşünülen N,N'- disubstitue monobenzodiaza crown bileşiklerinin sentezlenmesi amacıyla literatürde verilen biçimde aşağıdaki reaksiyon denklemine göre önce trietilen glikol diklorür bileşiği sentezlendi[31].



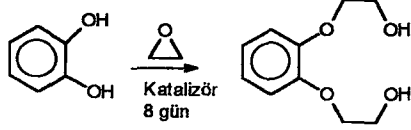
Elde edilen trietilen glikol diklorür bileşiği yine literatüre uygun olarak aşağıdaki reaksiyon denklemine göre alkil ve aril aminlerle etkileştirilerek N,N'- disubstitue diamino alifatik eter bileşiklerinin sentezi yapıldı[32].



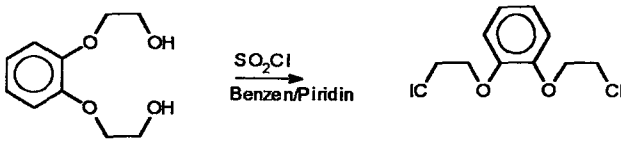
Daha sonra elde edilen amin bileşikleri 1,2-bis – [2- (p-toluensülfonil) etoksi] benzen ile halkalaştırıldı. Halkalaşma reaksiyonu mekanik karıştırıcı , geri soğutucu takılmış ve sistemden azot gazı geçecek şekilde dizayn edilmiş üç boyunlu iki litrelik bir balonda THF ve CH₃CN içerisinde yapılmıştır.



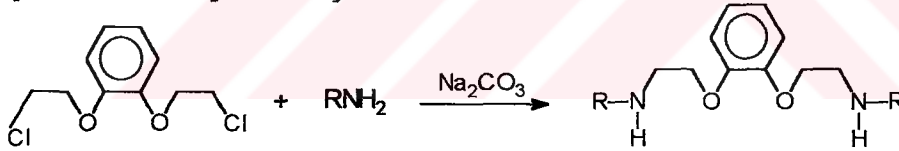
N,N'- Disübstitüe dibenzodiaza crown bileşiklerinin sentezlenmesi amacıyla litaratürden farklı [17,21] bir yöntemle katekol ve etilen oksitten aşağıdaki reaksiyon denklemine göre **(1)** sentezlenmiştir.



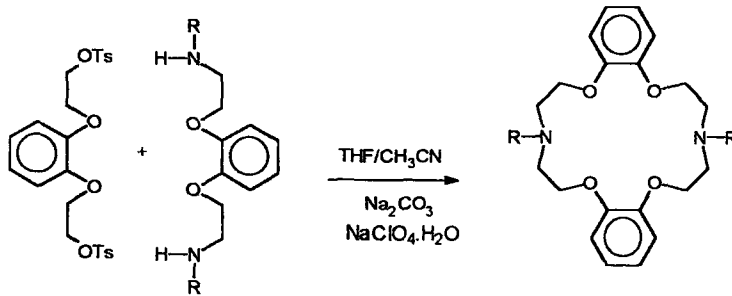
Daha sonra elde edilen **(1)** bileşiği standart klorlama yöntemi ile **(2)**' ye dönüştürülmüştür.



Alkil ve aril aminler litaratürde [21] verilen yöntemden farklı bir yöntemle elde edilen diklorür bileşiği ile reaksiyona sokularak 1,2-bis-[2-(N-alkilamino)etoksi] benzen bileşiklerine dönüştürülmüştür.



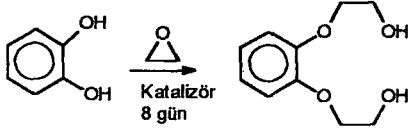
Daha sonra elde edilen amin bileşikleri litaratürdeki [21] yöntemden farklı bir yolla 1,2-bis-[2-(p-toluensülfonil)etoksi]benzen ile halkalaştırılmıştır.



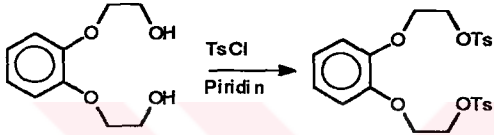
Halkalaştırma monobenzodiaza crown bileşiklerini halkalaştırmada kullanılan yöntem ile yapılmıştır. Sentezlenen (**6a,6b,6c,6d**) nolu bileşikler identifikasyon ve saflaştırma amacıyla HCl tuzlarına dönüştürüldü. HCl tuzları su-etanol karışımından kristallendirildi.

Bu bileşiklerden bazılarında ait IR , ^1H NMR , ^{13}C NMR , HETCOR spektrumları spektrumlar kısmında verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları , erime noktaları , kaynama noktaları ve % verimlerine ait bilgiler bulgular kısmında verilmekle birlikte ayrıca tablo-1 de de verilmiştir. Reaksiyonda kullanılan reaktifler fluka ve merck olup sıvı olanlar kullanılmadan önce destillenip , katı olanlar ise yeniden kristallendirilerek kullanılmıştır.

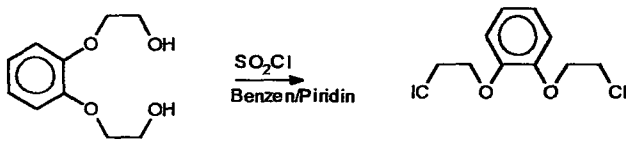
Element analiz sonuçları CARLO-ERBA 1108 model cihazla , IR spektrumları MIDAC-FT IR 1700 marka cihazla , ^1H NMR Bruker marka 400 MHz , ^{13}C NMR Bruker marka 100 MHz NMR spektrometreleriyle yapılmıştır.

BULGULAR:**5.1: 1,2-Bis- (2- hidroksi etoksi) benzen (1) :**

Katekol (11.0 g , 100 mmol) , etilen oksit (19.6 ml , 200 mmol) ve dietil amin hidroklorür (Katalizör olarak) (1.00 g , 9.13 mmol) 30-35 °C de 8 gün bekletilir. Oluşan ürün vakum destilasyonu ile 150-155 °C/0.1mmHg' da destillendi. (18.81 g, verim % 95 e.n. 81-83 ° C dir). (Literatür; verim %78, e.n. 94-95 °C)[20].

5.2: 1,2-Bis- [2- (p- toluensülfonil) etoksi] benzen (2) :

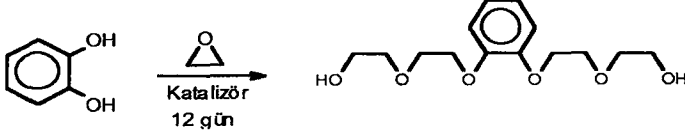
26.73 g 1,2-Bis (2- hidroksi etoksi) benzen (135 mmol) -10 °C ' de 110 ml piridin içinde çözülür. Karışıma 51.43 g (270 mmol) p-toluen sülfonil klorür 3 saat içerisinde kısım kısım ilave edilir. Karışım 4 saat süre ile karıştırılır, bir gece 0 °C de bekletildikten sonra 150 g kırılmış buz üzerine dökülür Tromptan süzülen ham ürün metanolden kristallendirilir. (65.48 g ,verim % 96 e.n.95-95,5°C dir) (Literatür; verim %50, e.n. 95-97 °C)[21].

5.3: 1,2 – Bis – [2 – (klor) etoksi] benzen (3) :

16. 43 g (83 mmol) 1,2 – Bis – (2 – hidroksi etoksi) benzen 13.38 g (170 mmol) piridin 200 ml mutlak benzen içinde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında kaynatılırken 20.15 g (170 mmol) SOCl₂ 3 saat süre ile damla damla ilave edilir. Karışım 18 saat süre ile reflaks yapılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulduğunda üzerine 10 ml derişik HCl ve 10 ml su ilave edilir. Organik faz ayrılır

birkaç kez suyla yıkanır ve K_2CO_3 üzerinden kurutulur. Benzen uçurulur, oluşan ürün metanol' den kristallendirilir. (17.55 g , verim % 90 ; e.n. 55-56 ° C dir).

5.4: 2,2'-[1,2-Fenilen bis (oksi)-2,1 –etandiyloksi] bis etanol (4):



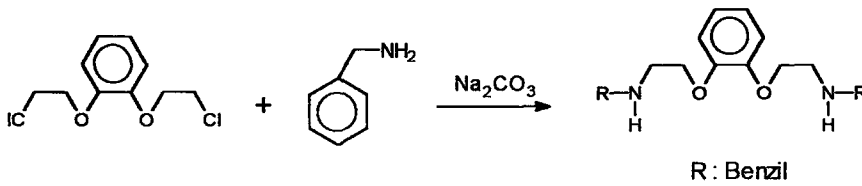
Katekol (11.0 g 100 mmol) , etilen oksit (39.2 ml 400 mmol) ve dietil amin hidroklorür (Katalizör olarak) (2.00 g 18.26 mmol) 30-35 °C de 12 gün bekletilir. Oluşan ürün vakum destilasyonu ile destillenir. (21.736 g,verim % 76; k.n. 184-185 °C / 0.1 mmHg dir).(Literatür; verim %50, k.n.185-187oC/0.1mmHg)[34].

5.5: 2,2'-[1,2-Fenilen bis(oksi)-2,1 –etandiyloksi]bis2-kloro etan (5) :



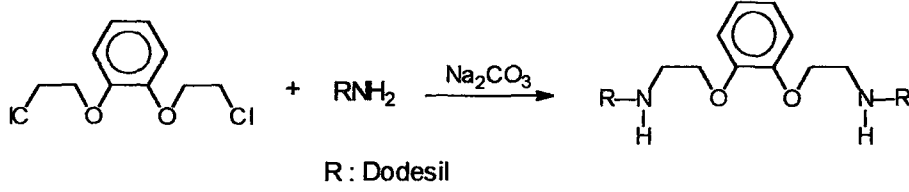
19.90 g (69.58mmol) (4) 12.09 g (153 mmol) Piridin ve 18.207 g (153 mmol) $SOCl_2$ kullanılarak (3)' ün hazırlanmasındaki bir yöntemle hazırlandı.(17.6 g, verim%80; k.n. 134-135 °C / 0.1 mmHg).

5.6: 1,2-Bis-[2-(N-benzilamino)etoksi] benzen (6a) :



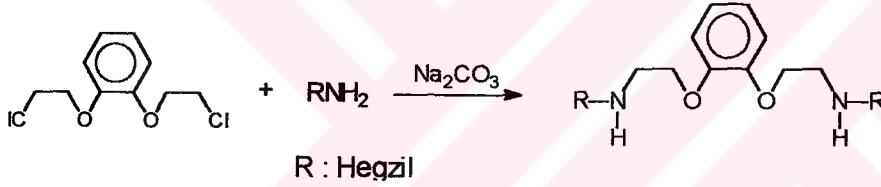
8.62 g (36.68 mmol) (3), 15.55 g (146.7 mmol) Na_2CO_3 ve 31.44 g (292.2 mmol) benzil amin; Dean-Stark düzeneği takılmış sistemden azot gazı geçecek şekilde 100-110 °C sıcaklıkta 6 saat geri soğutucu altında reflaks edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzen ekstraksiyonu yapılır. Benzen fazı kurutulduktan sonra evaporatörde uçurulur ve amin fazlası destillenir. (9.65g,verim%70;k.n.200-202 mHg).(Literatür;saflaştırılmadan kullanılmıştır)[21].

5.7: 1,2- Bis- [2-(N- Dodesilamino) etoksi] benzen (6b):



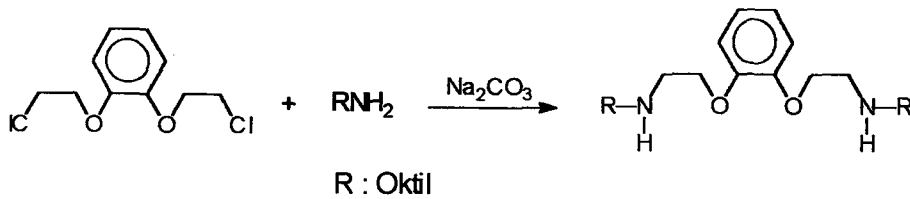
8.62 g (36.68 mmol) (3), 15.55 g (146.7 mmol) Na_2CO_3 ve 54.28 g (293.44 mmol) Dodesil amin Dean-Stark düzeneği takılmış sistemden azot gazı geçecek şekilde 100-110 °C sıcaklıkta 6 saat geri soğutucu altında reflaks edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzen ekstraksiyonu yapılır. Benzen fazı kurutulduktan sonra evaporatörde uçurulur ve sonra amin fazlası destillenir. (10.7 g, verim % 70 ;k.n.220-222 °C).

5.8: 1,2- Bis – [2 – (N- Hegzilamino) etoksi] benzen (6c) :



8.62 g (36.68 mmol) (3), 15.55 g (146.7 mmol) Na_2CO_3 ve 29.69 g (293.44 mmol) Hegzil amin Dean-Stark düzeneği takılmış sistemden azot gazı geçecek şekilde 100-110 °C sıcaklıkta 6 saat geri soğutucu altında reflaks edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzen ekstraksiyonu yapılır. Benzen fazı kurutulduktan sonra evaporatörde uçurulur ve sonra amin fazlası destillenir. (9.64 g , verim % 72.2; k.n. 181-182 °C/0.1mm-Hg).

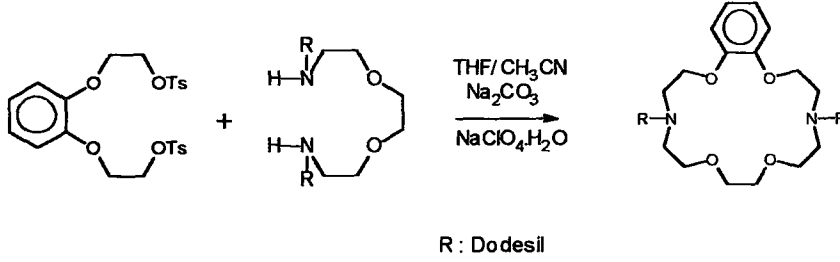
5.9: 1,2- Bis – [2 – (N- Oktilamino) etoksi] benzen (6d) :



7.62 g (32.42 mmol) (3), 13.74 g (129.7 mmol) Na_2CO_3 ve 33.52 g (259.4 mmol) Oktil amin Dean-Stark düzeneği takılmış sistemden azot gazı geçecek şekilde

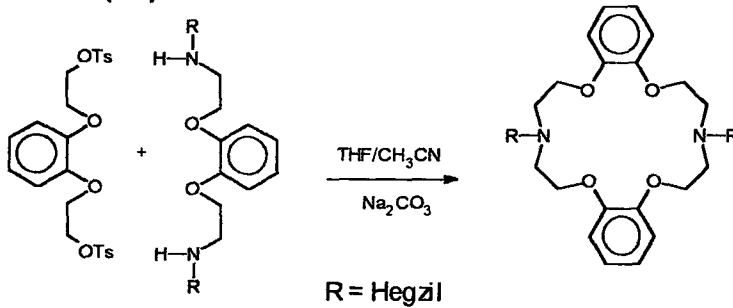
100-110 °C sıcaklıkta 6 saat geri soğutucu altında reflaks edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzen ekstraksiyonu yapılır. Benzen fazı kurutulduktan sonra evaporatörde uçurulur ve sonra amin fazlası destillenir. (7.64 g, verim % 56 k.n. 190-192 °C/0.1mm-Hg).

**5.10: N,N'- DiDodesil- 7,16- diaza- 1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzo-siklo-
oktadek-2-ene (7):**



20 g (188.6 mmol) Na₂CO₃ ve 6.74 g (48.0 mmol) NaClO₄.H₂O içeren 800 ml THF-CH₃CN karışımına 24.27 g (48.0mmol) 1,2-bis-[2-(p-oluensülfonil)etoksi]benzen ve 23.23 g (48.0 mmol) 1,10-dodesil-4,7-dioksa-1,10-diazadekan birlikte ilave edilir. Çözelti 36 saat süreyle kaynama sıcaklığında kaynatılır. Oluşan ürün çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kompleks formundan kurtarmak amacıyla bazik Al₂O₃ ile kolon kromatografisi yapılarak benzen-petroleteri (50:50) çözücü sistemi ile elue edildi.(22.94 g, verim%74; e.n. 43-45°C).

**5.11: N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklo-
oktadeka-2,11-dien (8) :**



20 g (188.6 mmol) Na₂CO₃ ve 6.74 g (48.0 mmol) NaClO₄.H₂O içeren 800 ml THF-CH₃CN karışımına 8.67g (17.14 mmol) 1,2-bis-[2-(p-oluensülfonil)etoksi]benzen ve 6.24 g(17.14 mmol) 1,2-bis-[2-(n-hegzilamino)etoksi]benzen birlikte ilave edilir. Çözelti 36 saat süreyle kaynama sıcaklığında kaynatılır. Oluşan ürün çözücü

uzaklaştırıldıktan sonra, eter-etilasetat karışımından kristallendirildi.(8.33 g,verim %75; e.n. 130-131 °C).

5.12: 1,2- Bis – [2 – (N –Benzilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu :

25 ml Dietileter içerisinde çözünmüş 2 g 1,2 – Bis - [2 - (N –Benzilamino) etoksi] benzen ' den HCl gazı geçirilir. Oluşan ürün trompta süzöldükten sonra su-etanol karışımından kırstallendirilir. (e.n.265-266 °C; bozunma)

$C_{24}H_{30}N_2O_2 \cdot 2HCl$ için element analizi: Hesaplanan; %C 64.14,%H 6.728, %N 6.233, Bulunan; %C 64.06, %H 6.739, %N 6.161

5.13: 1,2 – Bis – [2 – (N – Dodesilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu :

25 ml Dietileter içerisinde çözönmüş 2 g 1,2 – Bis - [2 - (N – Dodesilamino) etoksi] benzen ' den HCl gazı geçirilir. Oluşan ürün trompta süzöldükten sonra su-etanol karışımından kırstallendirilir.(e.n. 260-261 °C;bozunma)

$C_{34}H_{64}N_2O_2 \cdot 2HCl$ için element analizi: Hesaplanan; %C 67.40,%H 10.98,%N 4.624,Bulunan; %C67.81,%H 11.23,%N 4.232

5.14: 1,2 – Bis – [2 – (N – Hegzilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu :

25 ml Dietileter içerisinde çözönmüş 2 g 1,2 – Bis - [2 - (N – Hegzilamino) etoksi] benzen ' den HCl gazı geçirilir. Oluşan ürün trompta süzöldükten sonra su-etanol karışımından kırstallendirilir. (e.n. 272-273 °C ; bozunma)

$C_{22}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HCl$ için element analizi: Hesaplanan; %C 60.39,%H 9.676,%N 6.403,Bulunan; %C 60.56,%H 9.567,%N 6.477

5.15: 1,2 – Bis – [2 – (N – Oktilamino) etoksi] benzen HCl Tuzu :

25 ml Dietileter içerisinde çözönmüş 2 g 1,2 – Bis - [2 - (N – Oktilamino) etoksi] benzen ' den HCl gazı geçirilir. Oluşan ürün trompta süzöldükten sonra su-etanol karışımından kırstallendirilir. (e.n. 268-269 °C ; bozunma)

$C_{26}H_{48}N_2O_2 \cdot 2HCl$ için element analizi: Hesaaplanan; %C 63.26,%H 10.21,%N 5.675,Bulunan; %C63.58,%H 10.69,%N 5.630

**5.16: N,N'- DiDodesil- 7,16- diaza- 1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzo-siklo-
oktadek-2-ene' NaClO₄.H₂O Kompleksinin Hazırlanması:**

Etilasetatta çözünmüş 1.47 g ligand üzerine Asetonitrilde çözünmüş 0.4215 g NaClO₄ eklenir. Ağzı açık bir erlende oda sıcaklığında kırıstallenmeye bırakılır. Ürün tompta süzöldükten sonra etilasetatta yeniden kristallendirilir. (71-72 °C)

C₄₀H₇₄N₂O₄.NaClO₄ için element analizi: Hesaplanan; %C 62.40, %H 9.692, %N 3.640, Bulunan; %C 62.70, %H 10.70, %N 3.564

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bugüne kadar birçok benzodiaza crown ve dibenzodiaza crown bileşikleri alkali metaller ve toprak alkali metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, primer alkil amonyum tuzları ile kompleks oluşturma işlemlerinde , sıvı-sıvı ekstraksiyonda host molekülünün organik çözücüdeki çözünürlüğünü arttırmak ve faz transfer katalizörü olarak kullanılmak amacıyla değişik yöntemlerle sentezlenmiştir[33].

Aynı zamanda crown eterler için önemli bir yapı birimi olan bir çok amin, diol ve diklorür prekürsörleri değişik metodlarla hazırlanmıştır[33].

Bu çalışmada yukarıdaki verilen literatürde yer alan amin , diol ve diklorür prekürsörlerinin hazırlanması ile ilgili yöntemlerden genellikle farklı bir yöntem kullanılarak bahsedilen prekürsörler yüksek bir verimle sentezlenmiştir.

Bunun yanında benzodiaza ve dibenzodiaza crown bileşikleri hazırlanırken lipofilik karakterleri artırılarak host molekülünün organik çözücüdeki çözünürlüğü artırılmış ve daha büyük alkil grupları takılarak oluşan crown bileşikleri katı halde izole edilebilmiştir.

Bu çalışmada aromatik halka içeren diollerin kısa ve çok ucuz yoldan (sadece destilasyon veya kristalizasyon gibi saflaştırma yöntemleri ile) hazırlanması başarılmıştır. Örneğin 1 ' in literatürdeki [17] sentezi iki basamaklı ve bir indirgeme reaksiyonu gerektirirken ve verimi % 75 iken bu çalışmada reaksiyon basamağı bir basamağa indirilmiş ve verim % 90' ların üzerine çıkarılmıştır. 1' in başka bir yöntemle sentezi ise patent [21] olup verim ve basamak sayısı hakkında bir bilgi yoktur.

2 ' nin sentezinde literatürde[20,21] uygulanan verimi %78 olan standart tosilleme metodu yerine farklı bir sıcaklıkta (-10 °C) çalışılarak ürün kantitatif olarak sentezlendi.

7 'nin analogu (R-Metil) literatürde iki basamaklı bir metotla yağ şeklinde bir bileşik olarak sentezlenirken çalışmamızda 7 'yi %74 gibi yüksek bir verimle sadece kristalizasyon yoluyla saflaştırmak suretiyle elde edilmiştir.

Genelde uygulanan Kugelgroh destilasyon ve kromatografik saflaştırma yerine sadece kristallendirme yoluyla halka NaClO₄ kompleksi halinde izole edilmiştir.

Yine bu çalışmada **6a** bileşiğinin sentezi literatürde [21] farklı bir yola yapıp fiziksel özellikleri ve verim hakkında herhangi bir bilgi yoktur. Literatürde **6a** **3** yerine **2** kullanılarak sentezlenmiş fakat amin fazlası ve oluşan ürünün nasıl saflaştırıldığı hususunda bir bilgi sunulmamıştır.

Yine bu çalışmada **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, nolu amin prokorsörünün sentezi için 1,2-bis-[2-(kloro)etoksi]benzen bileşiği % 90 verimle elde edilmiştir. Amin prekorsörleri hazırlanırken literatürdeki [32] yöntemden farklı olarak reaksiyon ortamına Na_2CO_3 konularak ve farklı bir sıcaklıkta (100-110 °C) çalışılarak karışık ürün yerine istenilen ürünler 1,2-bis-[2-(N-alkil, aril amino)etoksi]benzen bileşikler kolaylıkla sentezlenmiştir. Bu amin prokorsörlerinden **6c** kullanılarak karşılıklı iki benzen birimi içeren **8** kolon kromatografisi, Kugelrohr destilasyonu gibi pahalı saflaştırma metodları yerine sadece kristallendirme ile izole edilmiştir.

8' in sentezinde hernekadar reaksiyon ortamına $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiş olsada, ele geçen ürünün serbest ligand olduğu element analizi ve IR sonuçları ile belirlendi. Daha önce belirtildiği gibi sentezlenen **7**' nin Na^+ iyonu ile kompleks oluşturduğu tespit edildi. Fakat hemen hemen **7** ile aynı kavite büyüklüğüne sahip **8**' in Na^+ ile kompleks oluşturmaması **8**' in kavitesinde **7** ile kıyaslandığında iki aromatik halkadan dolayı daha küçük bir çap beklense bile bu tür bileşiklerin Alkali ve Toprak Alkali metallerle "Sandviç Tip" kompleksler oluşturabildikleri bilinmektedir.

Bu beklenmeyen sonuç iki şekilde izah edilebilir. Birincisi; **7**' den farklı olarak kompleksleşmede donör atomu olan oksijenlerin tamamının aromatik halkaya bağlı olmasından dolayı, (Mesomerik Etki) büyük bir ihtimalle donörlük özelliklerinin azalmasından, Na^+ iyonu için iyi bir kompleksleşme etkinliği gösterememektedir.

İkincisi; Muhtemelen ligand ' in moleküler konformasyonundan kaynaklanır. Kavitede yer alan birbirine zıt iki aromatik halka birbirine paralel olacak şekilde birbirleriyle $\pi-\pi$ etkileşimlerini yaparak kavitenin bir tarafını bloke eder. Muhtemelen diğer tarafta uzun zincirli hidrofobik gruplar tarafından halihazırda bloke edildiğinden Na^+ iyonunun polar kaviteye yaklaşımı engellenir. Ancak bu ihtimaller, X-ray ile net yapı analizinden sonra ispat edilebilecektir.

Her ne kadar bulgular kısmında kolon kromatografisi yapılmış olsada bu çalışma istenilen ligandı kompleks halinden kurtarmak amacıyla yapılmıştır.

Sonuçta bu çalışmada **6a** hariç (literatürde özellikleri hakkında hiçbir bilgi olmamasına rağmen) yeni üç tane amin prekürsörleri ve yeni iki halka yüksek bir verimle sentezlenmiştir.

TABLÖLAR



Tablo-1 : Sentezlenen prokorsör ve halkalara ait element analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikler

Bileşik No	Kapalı Formül	% Verim	Element analiz sonuçları			Kaynama noktası (°C/mmHg)	Erime noktası (°C)
			Hesaplanan/ Bulunan %C	%H	%N		
1	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	95	60.59 60.42	7.118 7.427	-----	-----	81-83 94-95 ^a 78-81 ^b
2	C ₂₄ H ₂₆ O ₈ S ₂	96	-----	-----	-----	-----	95-95.5 95-97 ^{a,c}
3	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O ₂	90	51.08 51.64	5.144 5.056	-----	-----	55-56
4	C ₁₄ H ₂₂ O ₆	76	58.72 58.01	7.744 7.729	-----	184-185 / 0.1 185-187 / 0.1 ^d	-----
5	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ O ₄	80	52.02 51.94	6.236 6.012	-----	134-135 / 0.1	-----
6a	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₂	70	64.14 64.06 [*]	6.728 6.739 [*]	6.233 6.161 [*]	202-204 / 0.1	-----
6b	C ₃₄ H ₆₄ N ₂ O ₂	70	67.40* 67.81*	10.98* 11.23*	4.624* 4.232*	220-222 / 0.1	-----
6c	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₂	72.2	60.39* 60.56*	9.676* 9.567*	6.403* 6.477*	181-182 / 0.1	-----
6d	C ₂₆ H ₄₈ N ₂ O ₂	56	63.26* 63.58*	10.21* 10.69*	5.675* 5.630*	190-192 / 0.1	-----
7	C ₄₀ H ₇₄ N ₂ O ₄	74	74.25 74.57	12.64 12.76	4.329 4.284	-----	43-45
8	C ₃₂ H ₅₀ N ₂ O ₄	75	72.96 72.71	9.567 9.762	5.318 5.097	-----	130-131

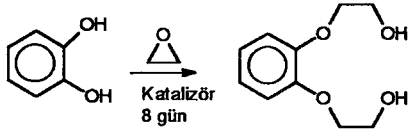
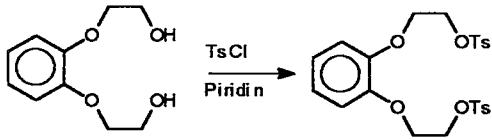
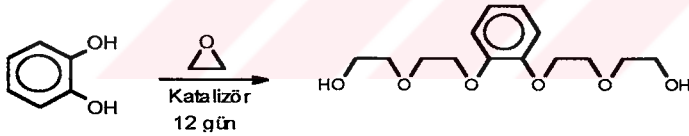
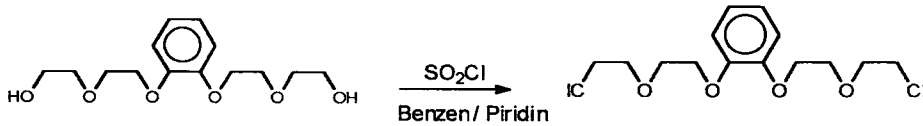
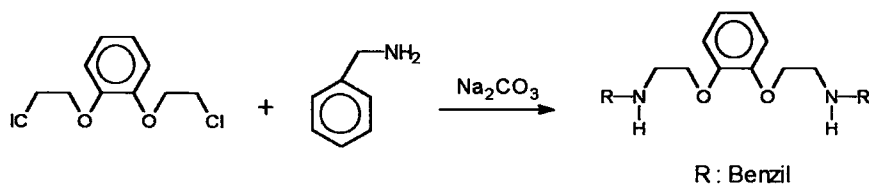
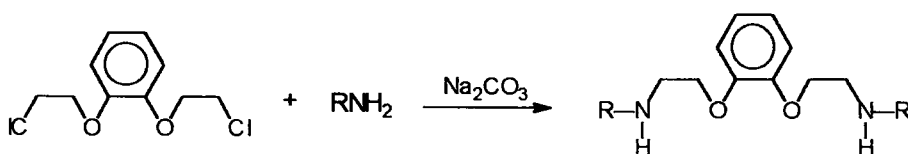
a: By Leslie C.Hodgkinson velan O. Sutherland ., J.C.S. Perkin I , 1908-1914 (1979) .

* : Element analiz sonuçları HCl tuzu içindir.

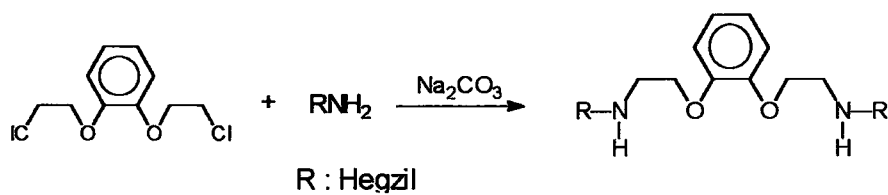
b: Fluka

c: Charles John Pedersen ., Patent no 3, 847,949 (1974) .

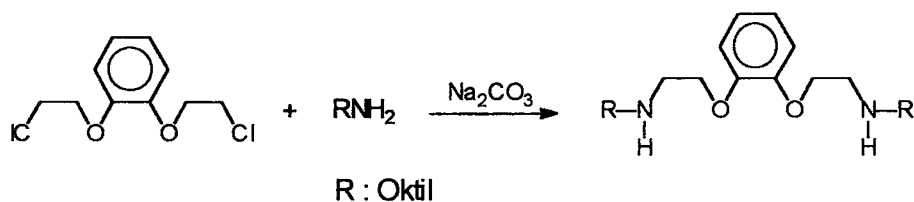
d: J. Of Am. Chem. Soc. 99, 2564-2571 (1977).

Tablo-2: Sentezlenen Prekürsör ve Halkaların adları ve rxn şeması**1,2-Bis- (2- hidroksi etoksi) benzen (1) :****1,2-Bis- [2- (p- toluensülfoni) etoksi] benzen (2) :****1,2 – Bis – [2 – (klor) etoksi] benzen (3) :****2,2'- [1,2- Fenilen bis (oksi)-2,1 –etandiyoksi] bis etanol (4):****2 , 2' –[1,2 – Fenilen bis (oksi) –2 ,1 – etandiyoksi] bis 2- kloro etan (5) :****1,2- Bis – [2- (N – benzilamino) etoksi] benzen (6a) :****1,2- Bis- [2-(N- Dodesilamino) etoksi] benzen (6b):**

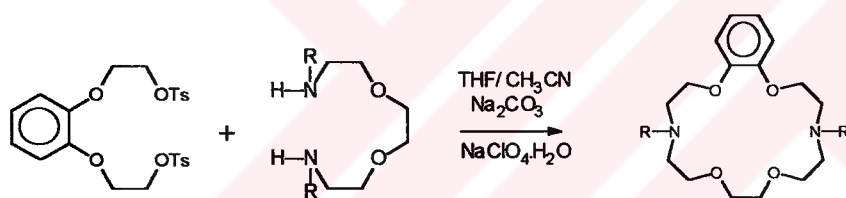
1,2- Bis – [2 – (N- Hegzilamino) etoksi] benzen (6c) :



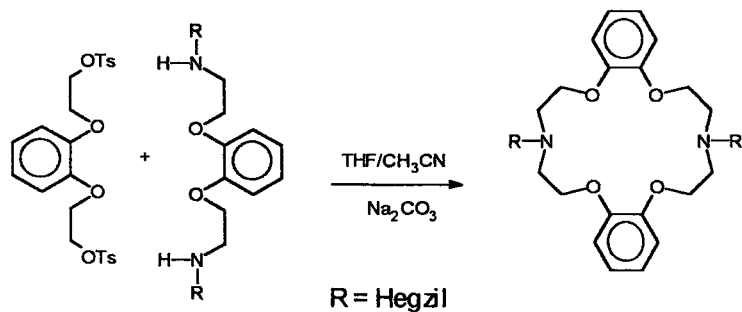
1,2- Bis – [2 – (N- Oktilamino) etoksi] benzen (6d) :



***N,N'*- DiDodesil- 7,16- diaza- 1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzo-siklo-oktadek-2-ene (7):**



***N,N'*-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklo-oktadeka-2,11-dien (8) :**

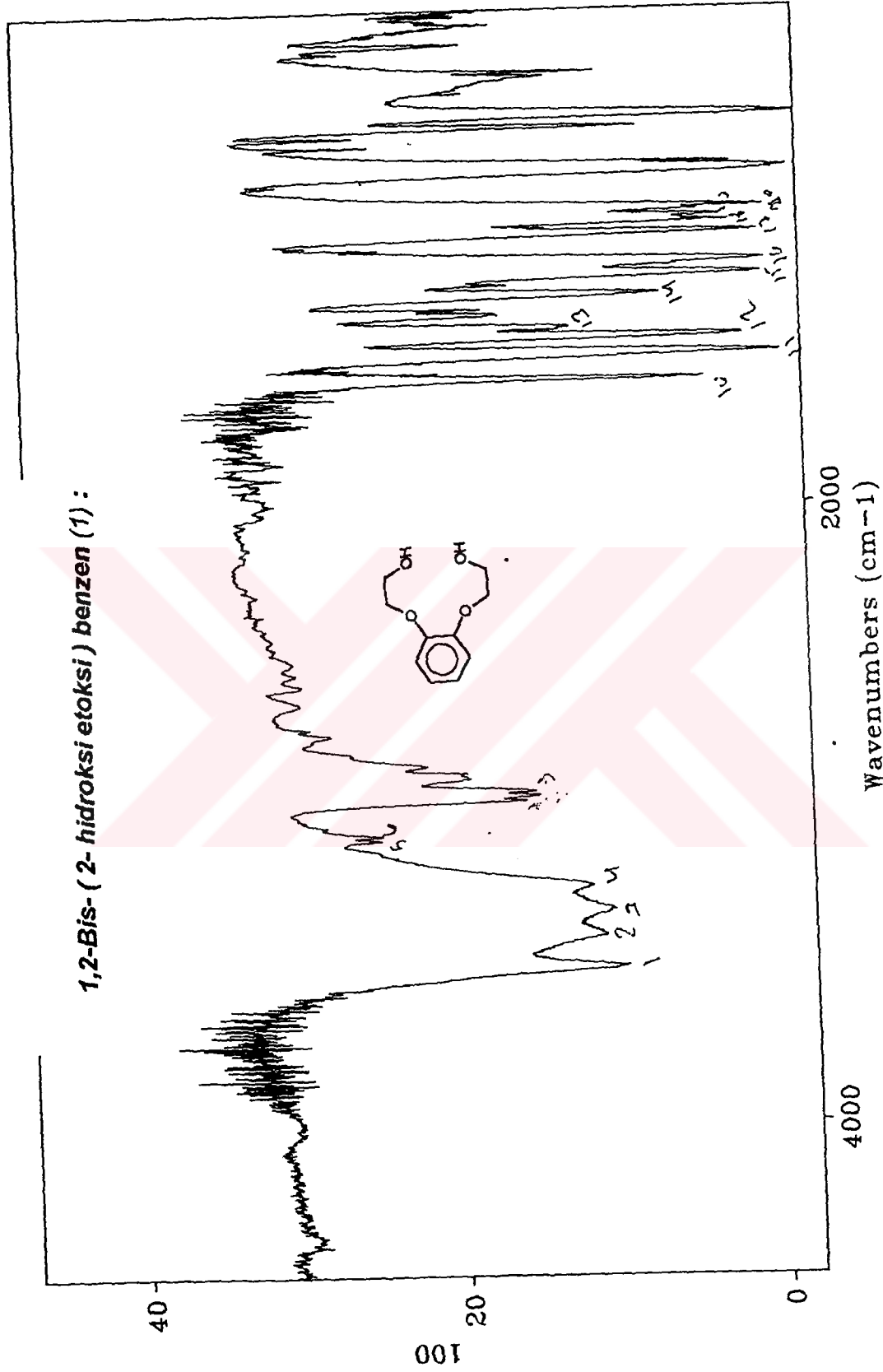




SPEKTRUMLAR

- 1- 3495
- 2- 3396
- 3- 3314
- 4- 3238
- 5- 3082
- 6- 3068
- 7- 2957
- 8- 2939
- 9- 2926
- 10- 1594
- 11- 1510
- 12- 1454
- 13- 1426
- 14- 1320
- 15- 1248
- 16- 1213
- 17- 1112
- 18- 1089
- 19- 1070
- 20- 1042

26

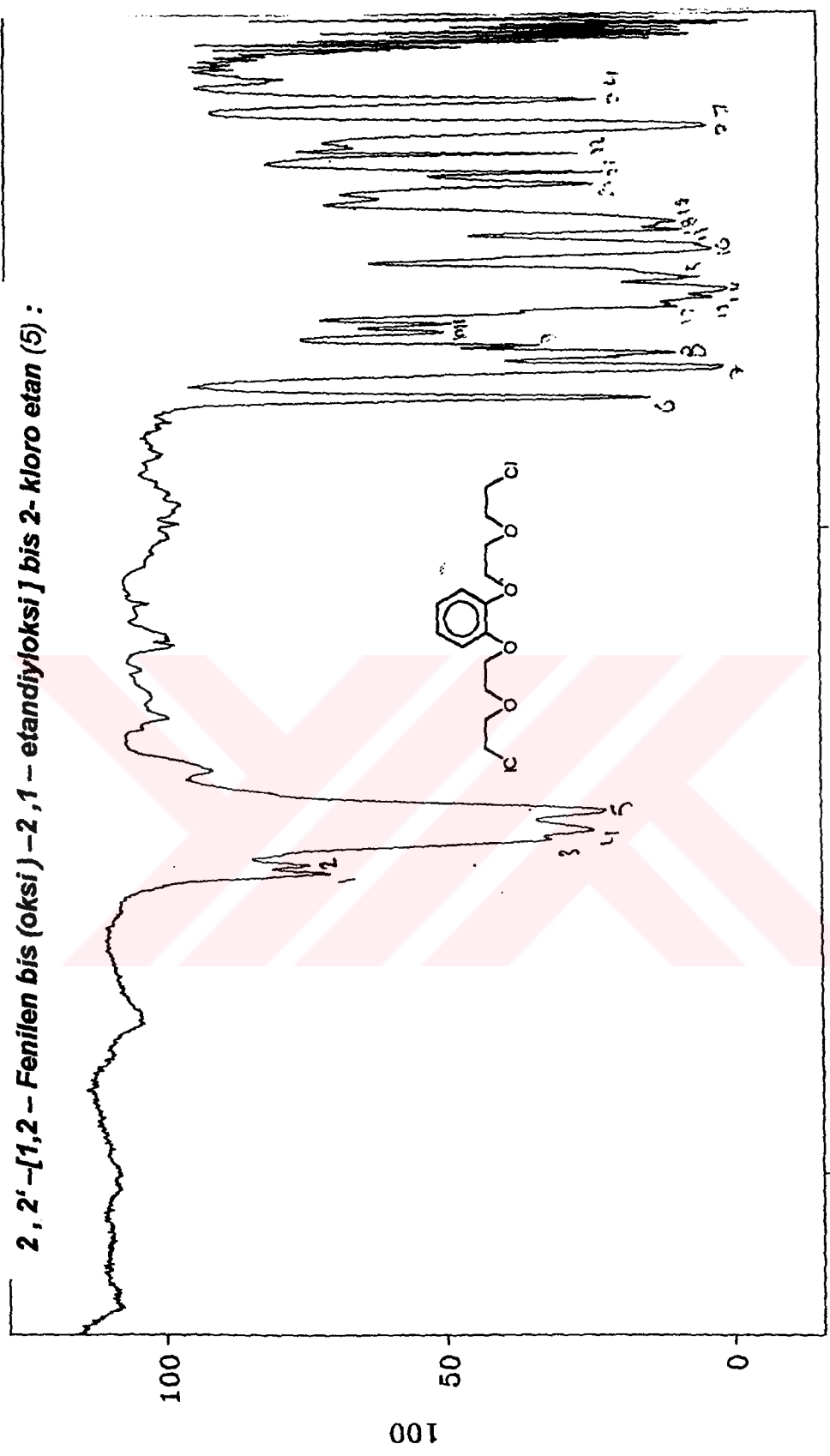


01/11/80 17:27

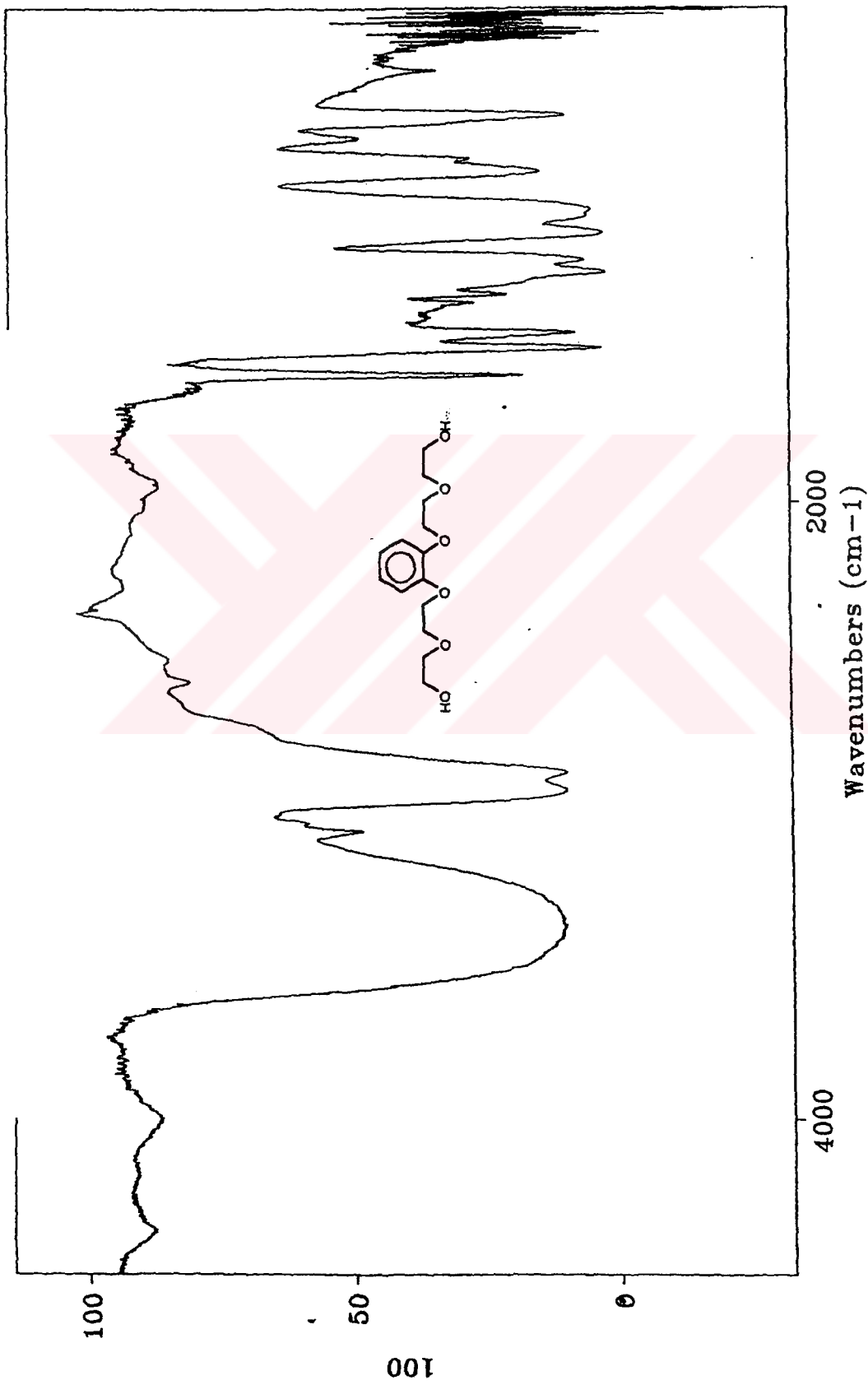
Res= 2cm⁻¹

81

- 1- 3064
- 2- 3039
- 3- 2959
- 4- 2932
- 5- 2873
- 6- 1593
- 7- 1495
- 8- 1466
- 9- 1453
- 10- 1386
- 11- 1359
- 12- 1308
- 13- 1278
- 14- 1252
- 15- 1217
- 16- 1127
- 17- 1068
- 18- 1042
- 19- 1011
- 20- 927
- 21- 892
- 22- 748
- 23- 667



2,2'-[1,2-Fenilen bis (oksi)-2,1 -etandiyloks] bis etanol (4):

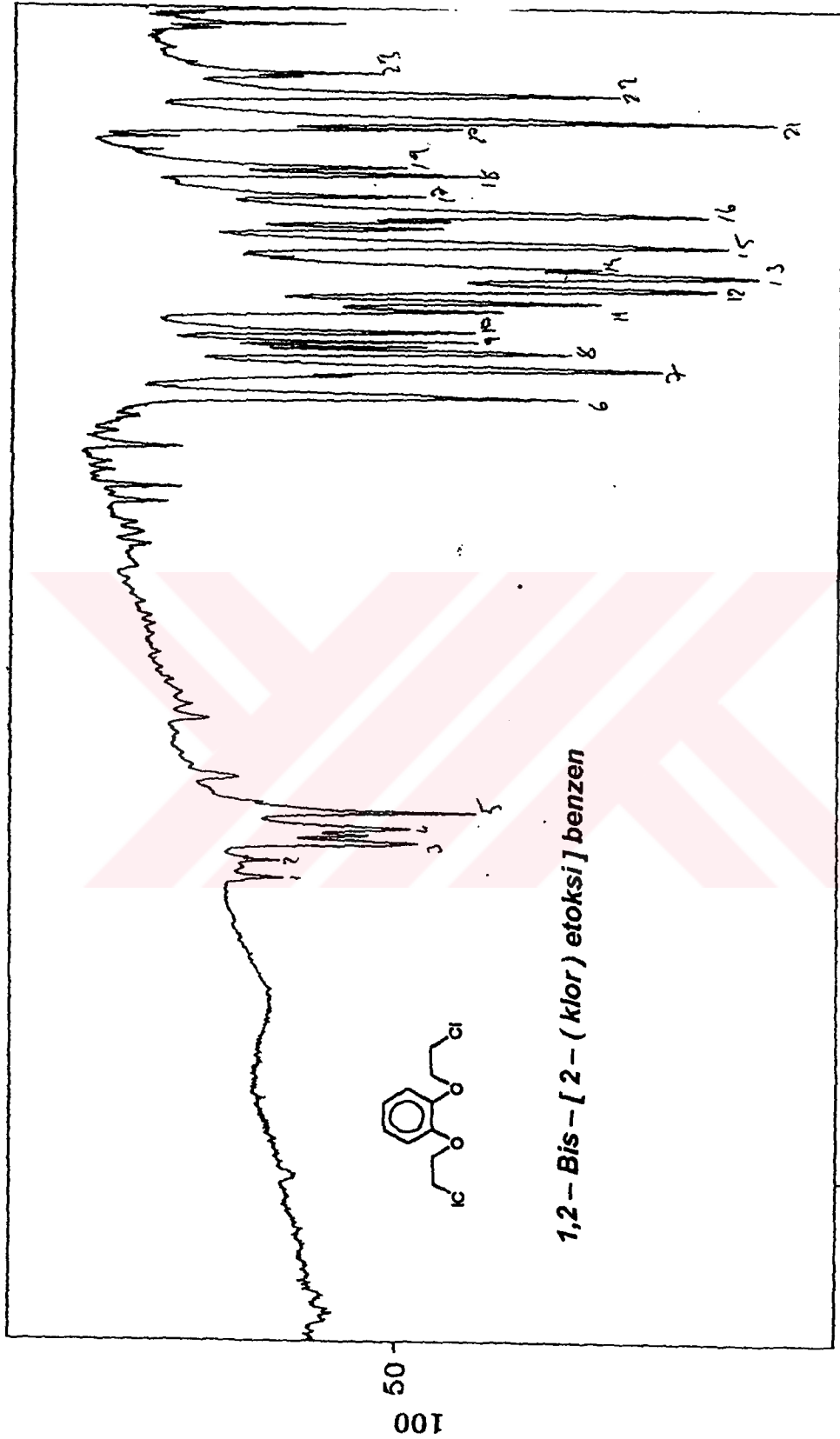


01/29/80 12:31

Res= 2cm-1

DIOL

- 1-3072
- 2-3018
- 3-2963
- 4-2917
- 5-2869
- 6-1593
- 7-1505
- 8-1456
- 9-1422
- 10-1392
- 11-1301
- 12-1257
- 13-1217
- 14-1196
- 15-1126
- 16-1029
- 17-975
- 18-912
- 19-886
- 20-769
- 21-746
- 22-666
- 23-596

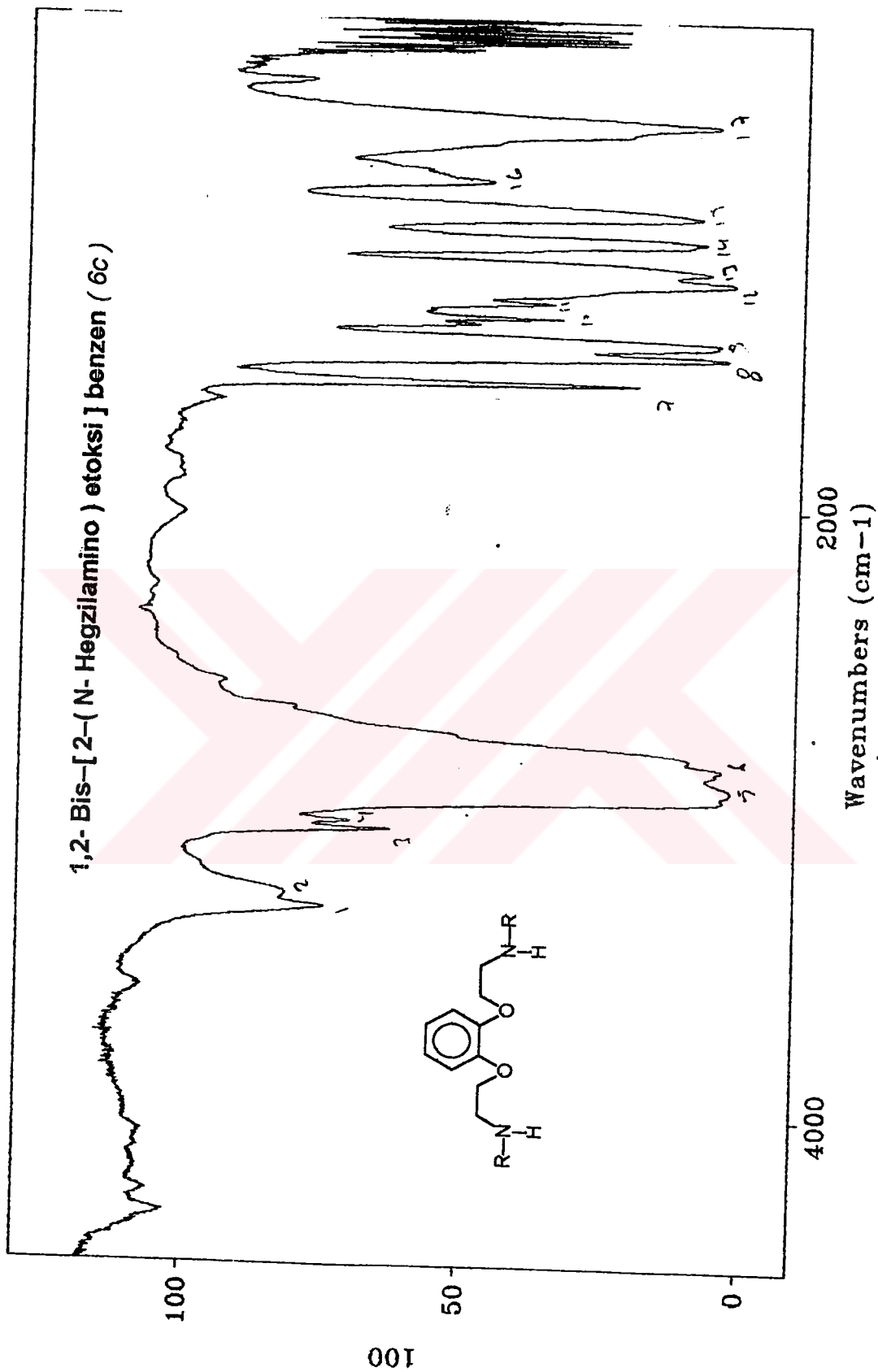


Wavenumbers (cm-1)

NAD:CI

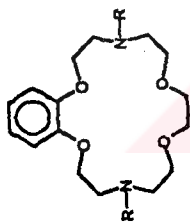
Res= 2cm-1

03/05/80 13:53

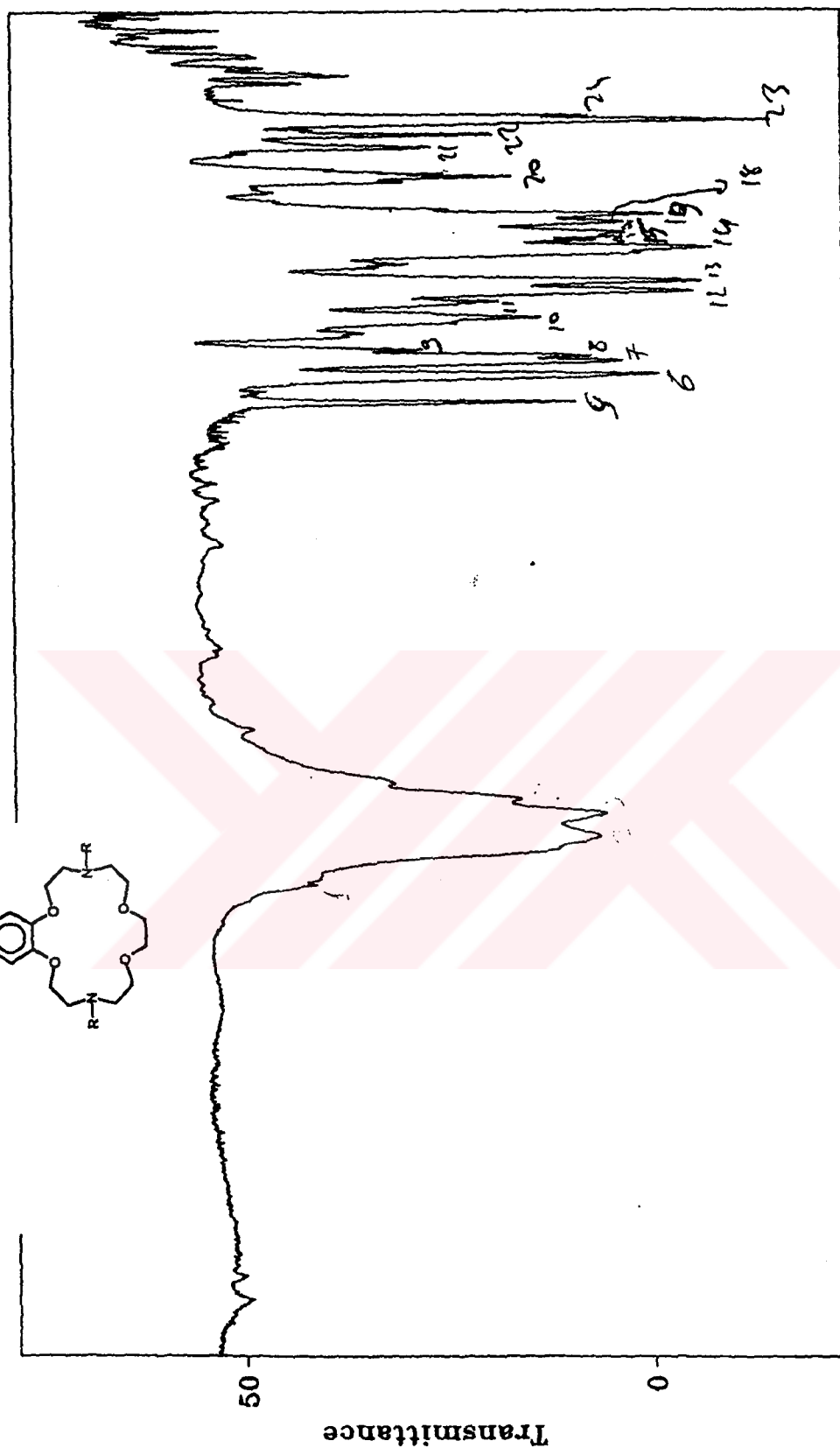


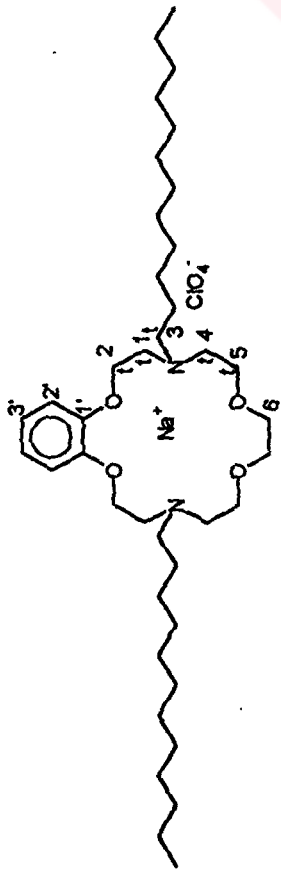
- 1- 3335
- 2- 3274
- 3- 3063
- 4- 3036
- 5- 2927
- 6- 2894
- 7- 1593
- 8- 1502
- 9- 1454
- 10- 1377
- 11- 1328
- 12- 1255
- 13- 1220
- 14- 1112
- 15- 1042
- 16- 933
- 17- 741

***N,N'*-DiDodesyl-4,13-Diaza-5-Benzo-18-Crown-6**



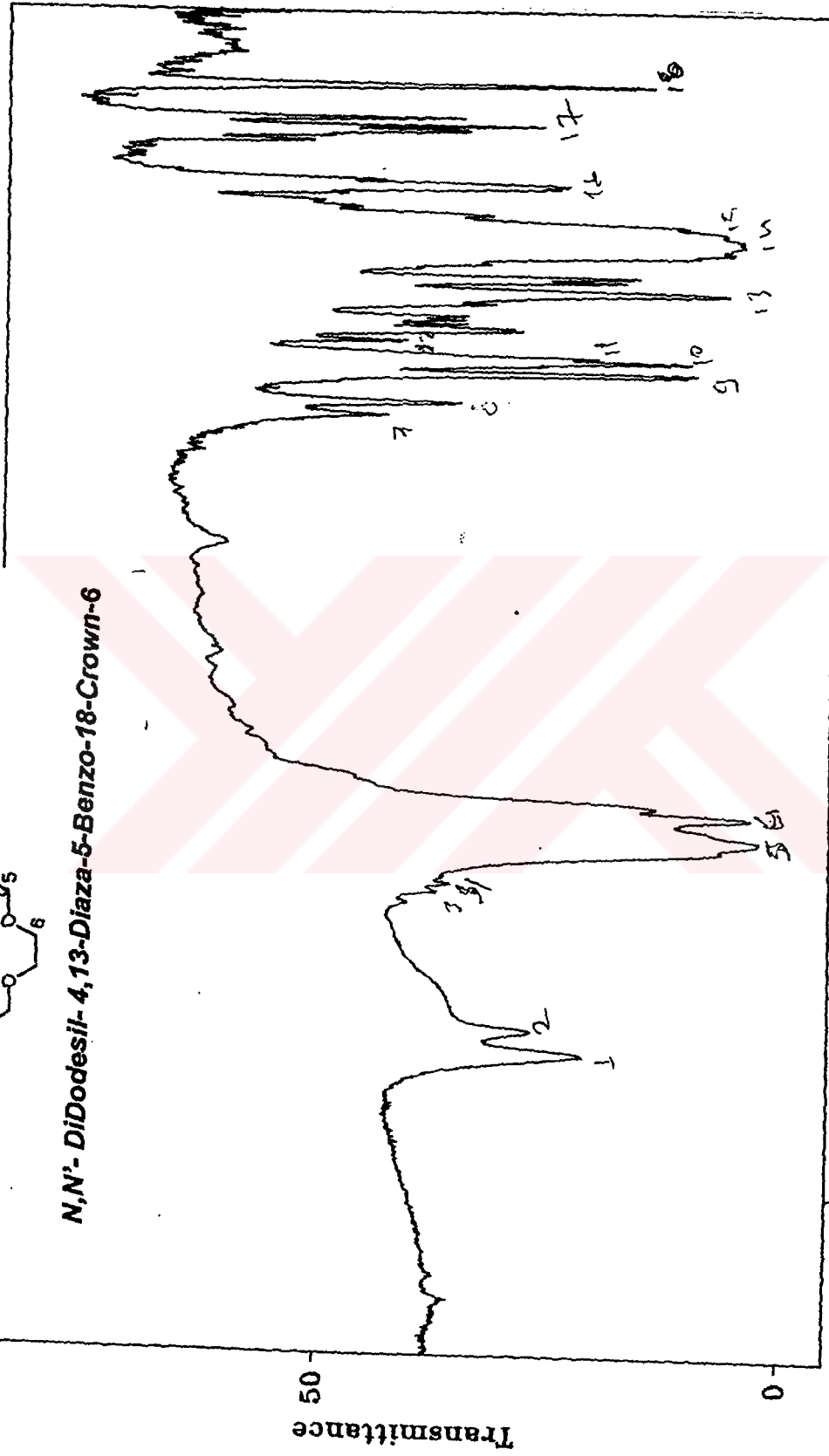
- 1- 3065
- 2- 2918
- 3- 2850
- 4- 2805
- 5- 1593
- 6- 1509
- 7- 1468
- 8- 1455
- 9- 1433
- 10- 1337
- 11- 1287
- 12- 1259
- 13- 1227
- 14- 1123
- 15- 1101
- 16- 1091
- 17- 1077
- 18- 1046
- 19- 1023
- 20- 905
- 21- 814
- 22- 776
- 23- 735
- 24- 719





N,N'-DiDodesyl-4,13-Diaza-5-Benzo-18-Crown-6

- 1- 3585
- 2- 3511.9
- 3- 3084.1
- 4- 3060.6
- 5- 2921.6
- 6- 2847.9
- 7- 1634.1
- 8- 1595.2
- 9- 1509.5
- 10- 1468.1
- 11- 1455.6
- 12- 1403.5
- 13- 1255.1
- 14- 1126.2
- 15- 1069.2
- 16- 929.36
- 17- 747.61
- 18- 623.73



Wavenumbers (cm-1)

4000

2000

HBN

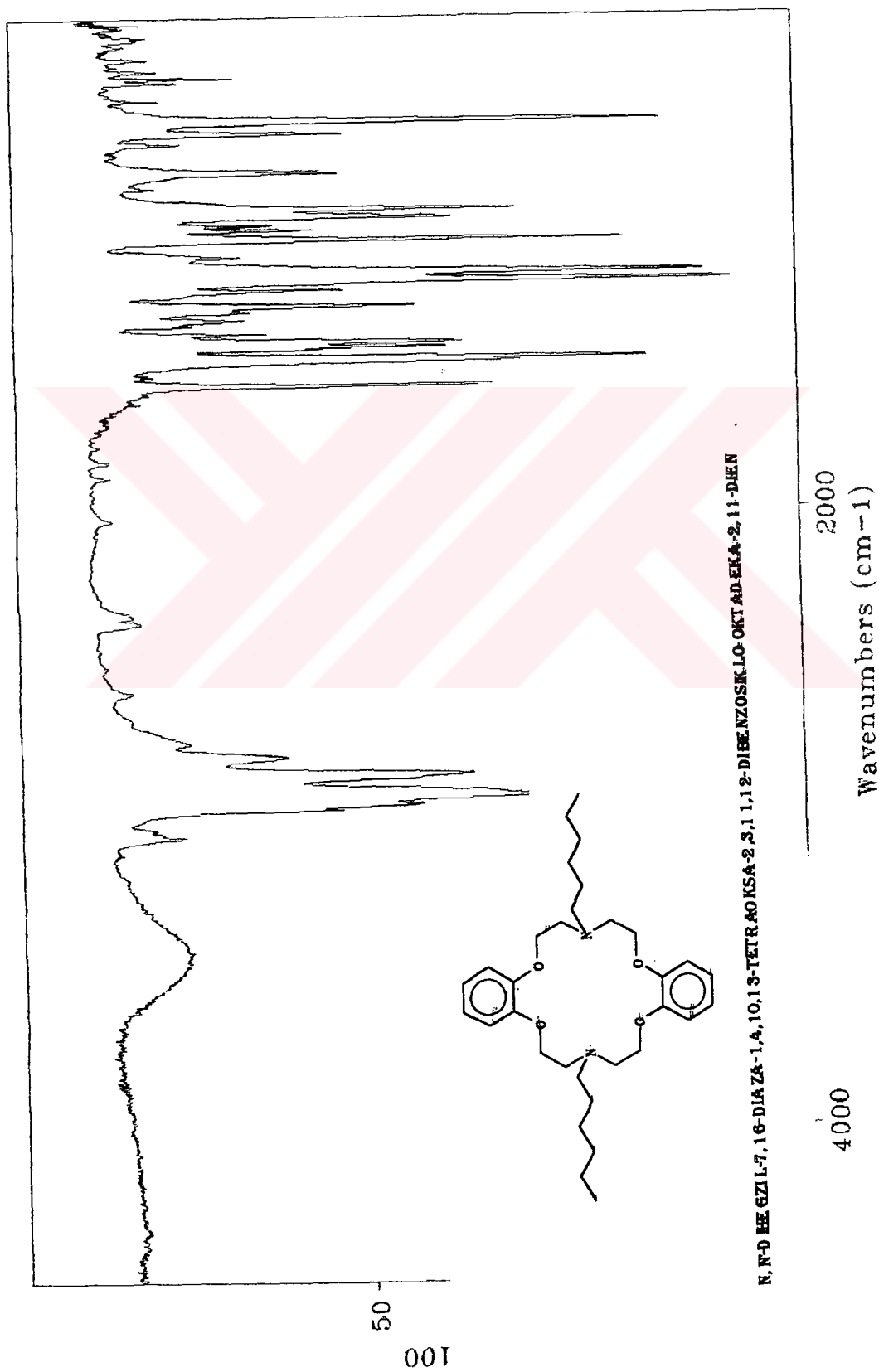
Res= 2cm-1

Mahmut

01/01/80 08:15

main-001

- 1- 3448
- 2- 3063
- 3- 2954
- 4- 2925
- 5- 2854
- 6- 2799
- 7- 1594
- 8- 1515
- 9- 1469
- 10- 1454
- 11- 1373
- 12- 1256
- 13- 1229
- 14- 1112
- 15- 1049
- 16- 1022
- 17- 904
- 18- 775
- 19- 734
- 20- 608



01/03/80 03:14

NADNITI

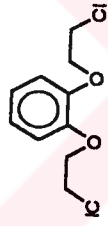
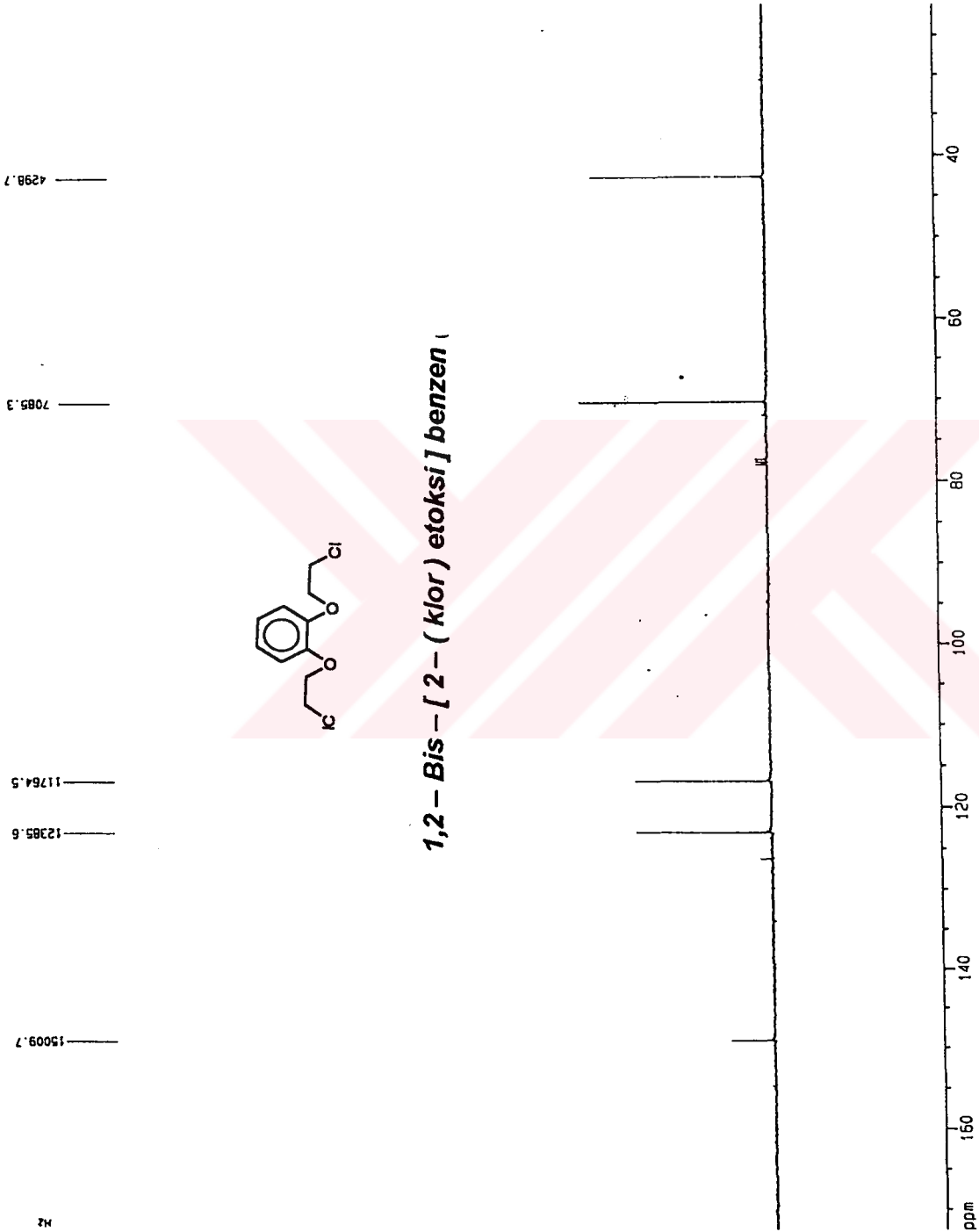
Res= 2cm⁻¹

Current Data Parameters
 NAME 980646
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980729
 Time 13.41
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 75
 DS 2
 SWH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.489948 Hz
 AQ 1.0289652 sec
 RG 2048
 DN 15.700 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.00002000 sec
 PL13 15.30 dB
 D1 2.00000000 sec
 CDPH02 waitz16
 PCP02 80.00 usec
 SF02 400.1316005 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
 WDM EN
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 172.855 ppm
 F1 17371.25 Hz
 F2P 21.012 ppm
 F2 2114.04 Hz
 PPMCK 6.89286 ppm/cm
 HZCK 693.50970 Hz/cm



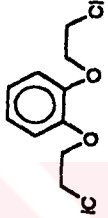
1,2 - Bis - [2 - (klor) etoksi] benzen

BDC1

0.10

1499.63
1505.46
1511.35
1680.36
1686.24
1692.11

2757.42
2757.53



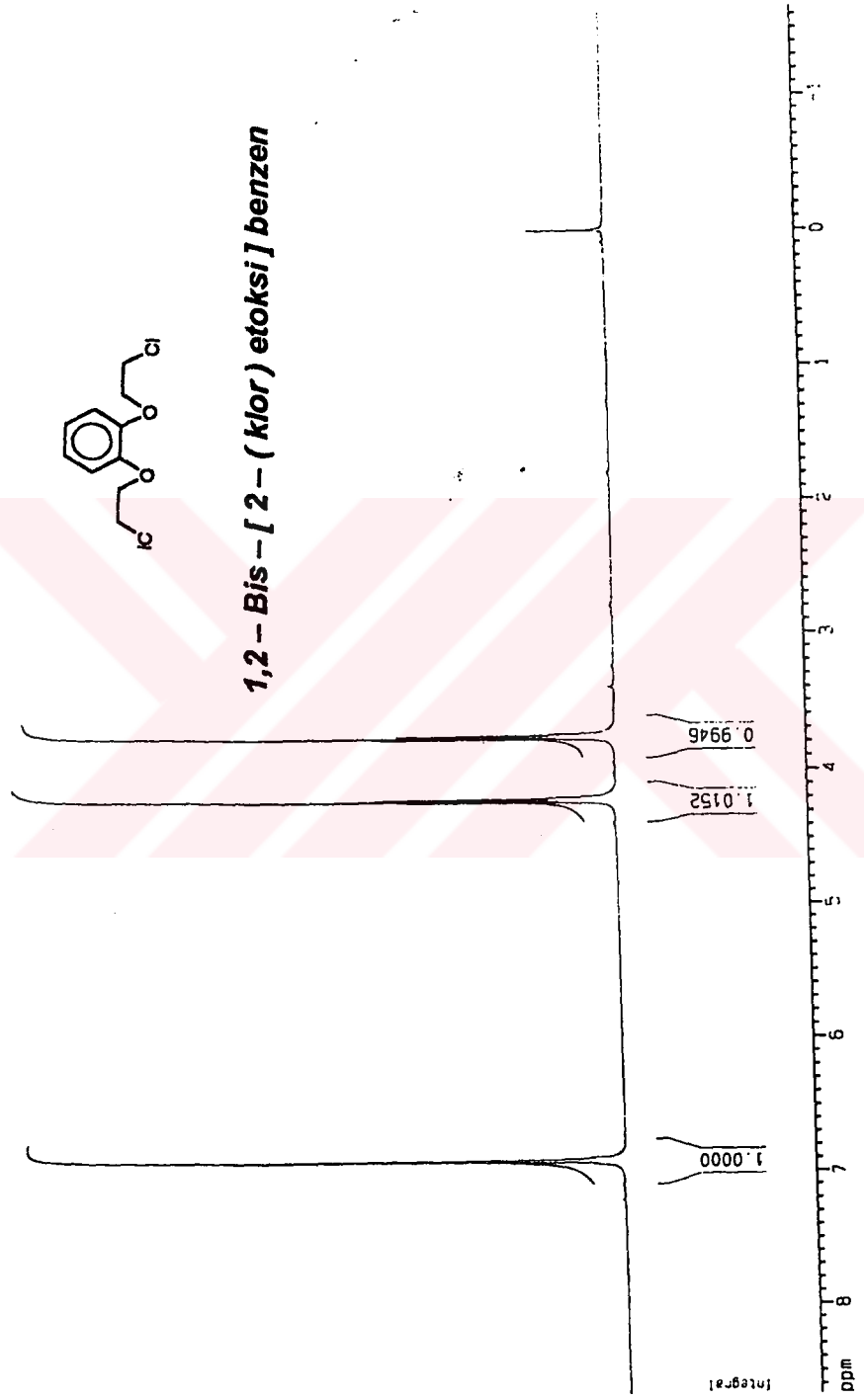
1,2 - Bis - [2 - (klor) etoksi] benzen

Current Data Parameters
 NAME 980646
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980729
 Time 13.37
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 4
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 28.5
 DN 120.800 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec
 P1 9.55 usec
 DE 4.50 usec
 SF01 400.1314298 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300281 MHz
 EM
 WDW 0
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 8.672 ppm
 F1 3470.00 Hz
 F2F -1.666 ppm
 F2 -666.70 Hz
 SFOCM 0.46993 ppm/
 -7.00
 18F: 0.3225 Hz/C

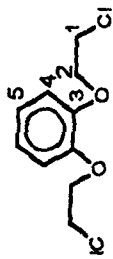


80C1

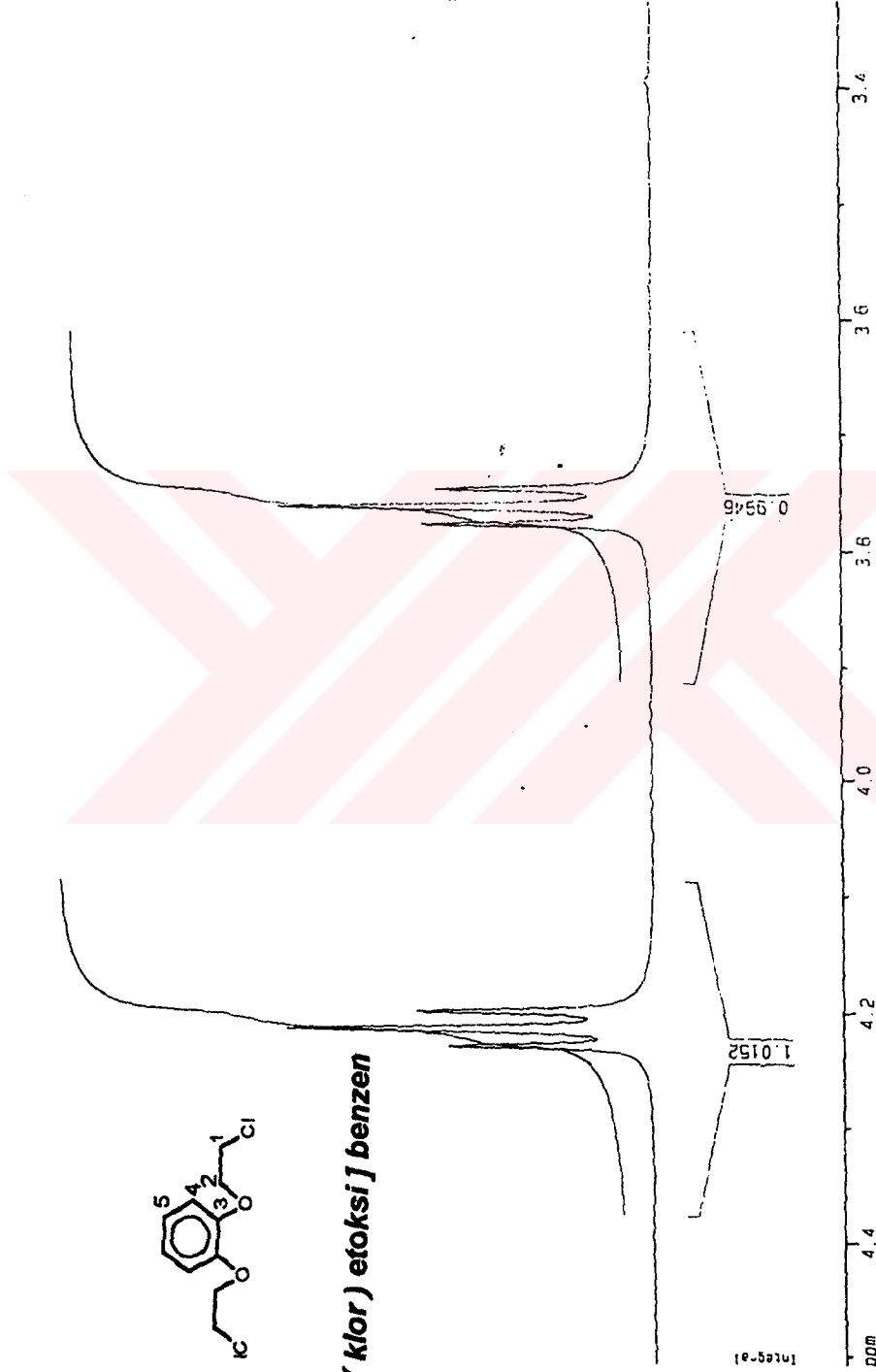
1511.36
1505.46
1499.63

1692.11
1686.24
1680.36

Hz



1,2 - Bis - [2 - (klor) efoksi] benzen



Current Data Parameters
 NAME 980646
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980729
 Time 13.37
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT COCD13
 NS 4
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 28.5
 DM 120.800 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.55 usec
 DE 4.50 usec
 SFO1 400.1314298 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300281 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 4.509 ppm
 F1 1804.00 Hz
 F2P 3.322 ppm
 F2 1329.31 Hz
 PPM0 0.05392 ppm/
 -1ZCM 21.57506 Hz/c

Current Data Parameters
 NAME 970923
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters:
 Date_ 980216
 Time 10.34
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 12
 DS 2
 SWH 3881.988 Hz
 FIDRES 0.118469 Hz
 AQ 4.2205692 sec
 RG 32
 DM 128.800 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec
 P1 9.80 usec
 DE 4.50 usec
 SF01 400.1314853 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 cm
 F1P 4.352 ppm
 F1 1741.29 Hz
 F2P 0.518 ppm
 F2 207.14 Hz
 PPMCM 0.17428 ppm/
 HZCM 69.73385 Hz/L

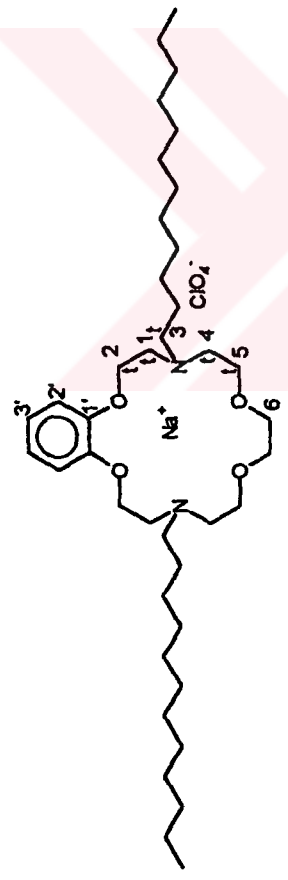
351.12
 344.70
 337.70

545.04
 513.11
 492.48

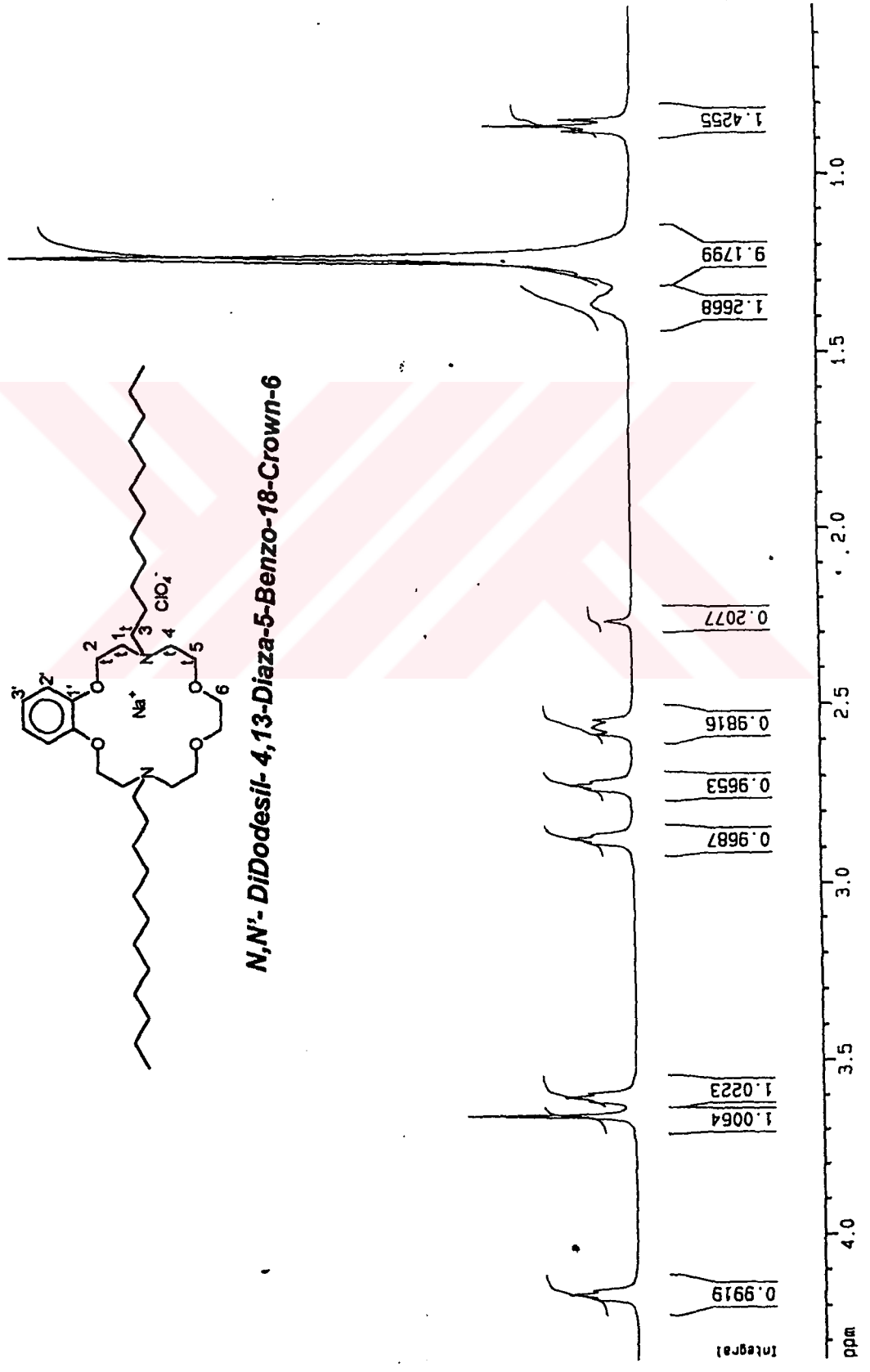
1154.18
 1149.63
 1145.00
 1094.56
 1090.06
 1085.49
 1033.51
 1025.70
 1017.59

1463.66
 1446.67
 1442.07
 1437.34

1672.40
 1667.71
 1662.91



N,N'-DiDodesyl-4,13-Diaza-5-Benzo-18-Crown-6



Current Data Parameters
 NAME 970923
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 980108
 Time 10.36
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm CNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 500
 DS 2
 SMH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.485949 Hz
 AQ 1.0288652 sec
 RG 2048
 DH 15.700 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.0002000 sec
 PL13 14.50 dB
 D1 2.0000000 sec
 waitz16
 PCPDG2
 PCPD2 80.00 usec
 SF02 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 -6.00 dB
 PL12 14.50 dB
 P1 6.38 usec
 DE 6.00 usec
 SF01 100.6254358 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -6.00 dB
 D11 0.0300000 sec

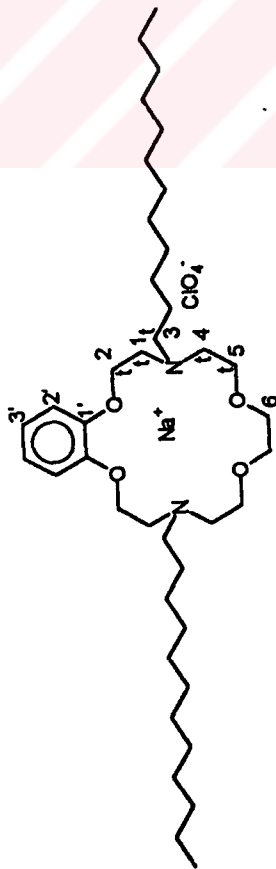
F2 - Processing parameters

SI 32768
 SF 100.6127629 MHz
 NQW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

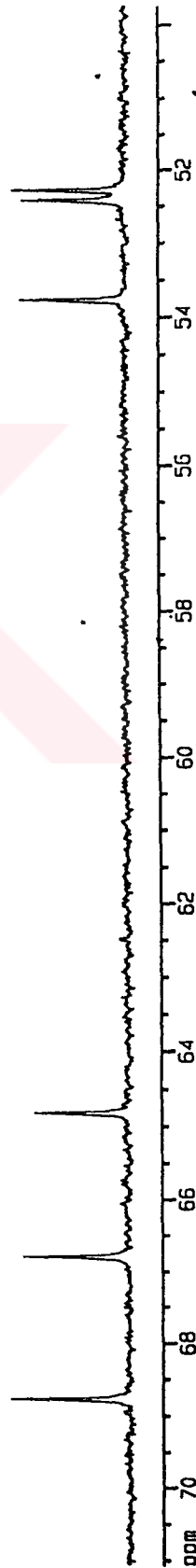
1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 FIP 71.071 ppm
 F1 7150.69 Hz
 F2 49.736 ppm
 FZ 5004.10 Hz
 PPMCM 0.96978 ppm/cm
 HZCM 97.57214 Hz/cm

5411.63
 5275.60
 5261.70

6920.86
 6721.97
 6522.67



N,N'-DiDodesyl-4,13-Diaza-5-Benzo-18-Crown-6



38

Current Data Parameters
 NAME 970923
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 980216
 Time 10.34
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 12
 DS 2
 SWH 3881.988 Hz
 FIDRES 0.118469 Hz
 AQ 4.2205682 sec
 RG 32
 DH 128.800 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.80 usec
 DE 4.50 usec
 SFO1 400.1314853 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters

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

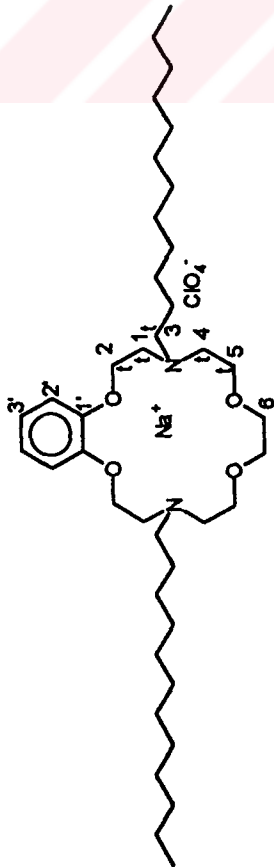
1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm
 F1P 7.760 ppm
 F1 3104.98 Hz
 F2P -0.648 ppm
 F2 -259.38 Hz
 PPMCM 0.38219 ppm/
 HZCM 152.92534 Hz/c

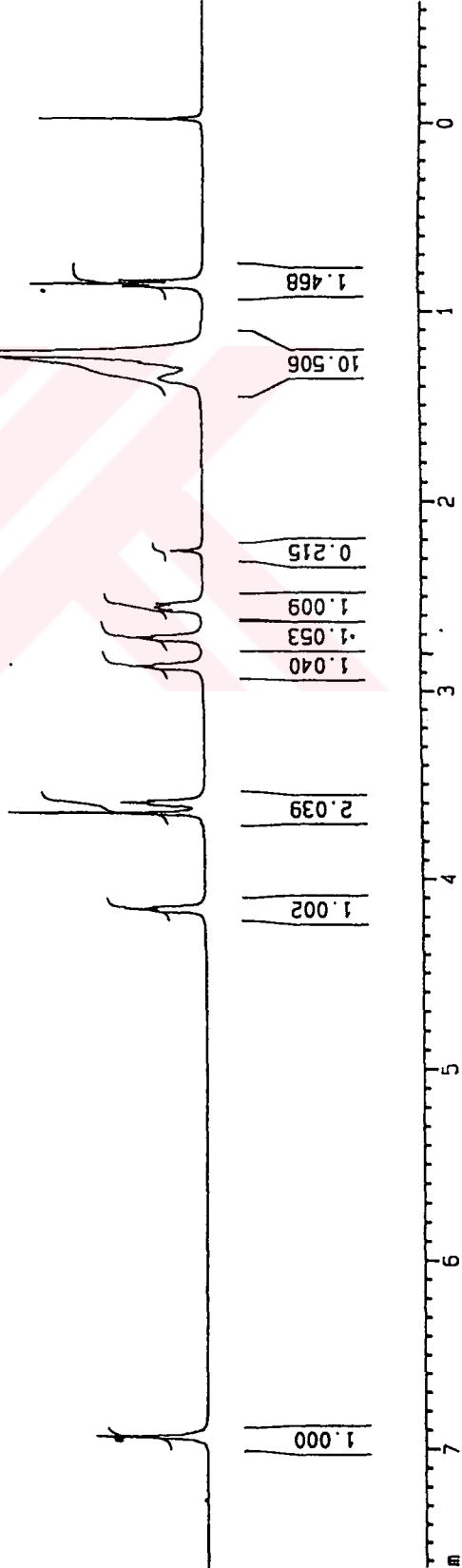
545.04
 513.11
 492.48
 351.12
 344.70
 337.70
 -6.74

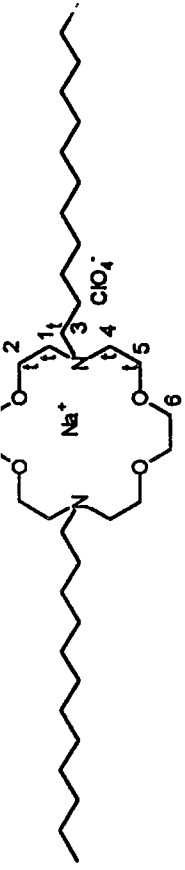
1672.40
 1657.71
 1652.91
 1463.66
 1446.67
 1442.07
 1437.34
 1154.18
 1149.63
 1145.00
 1094.56
 1090.06
 1085.49
 1033.51
 1025.70
 1017.59

2780.93
 2778.98

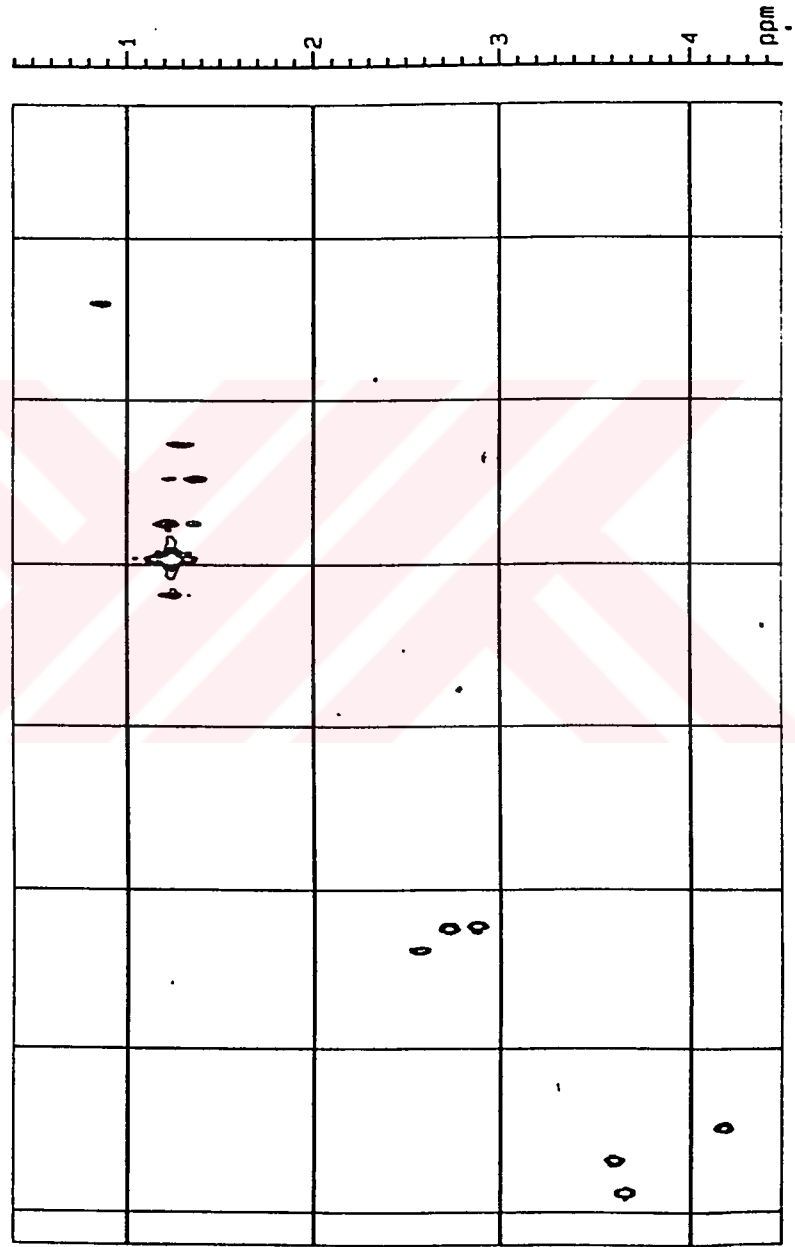
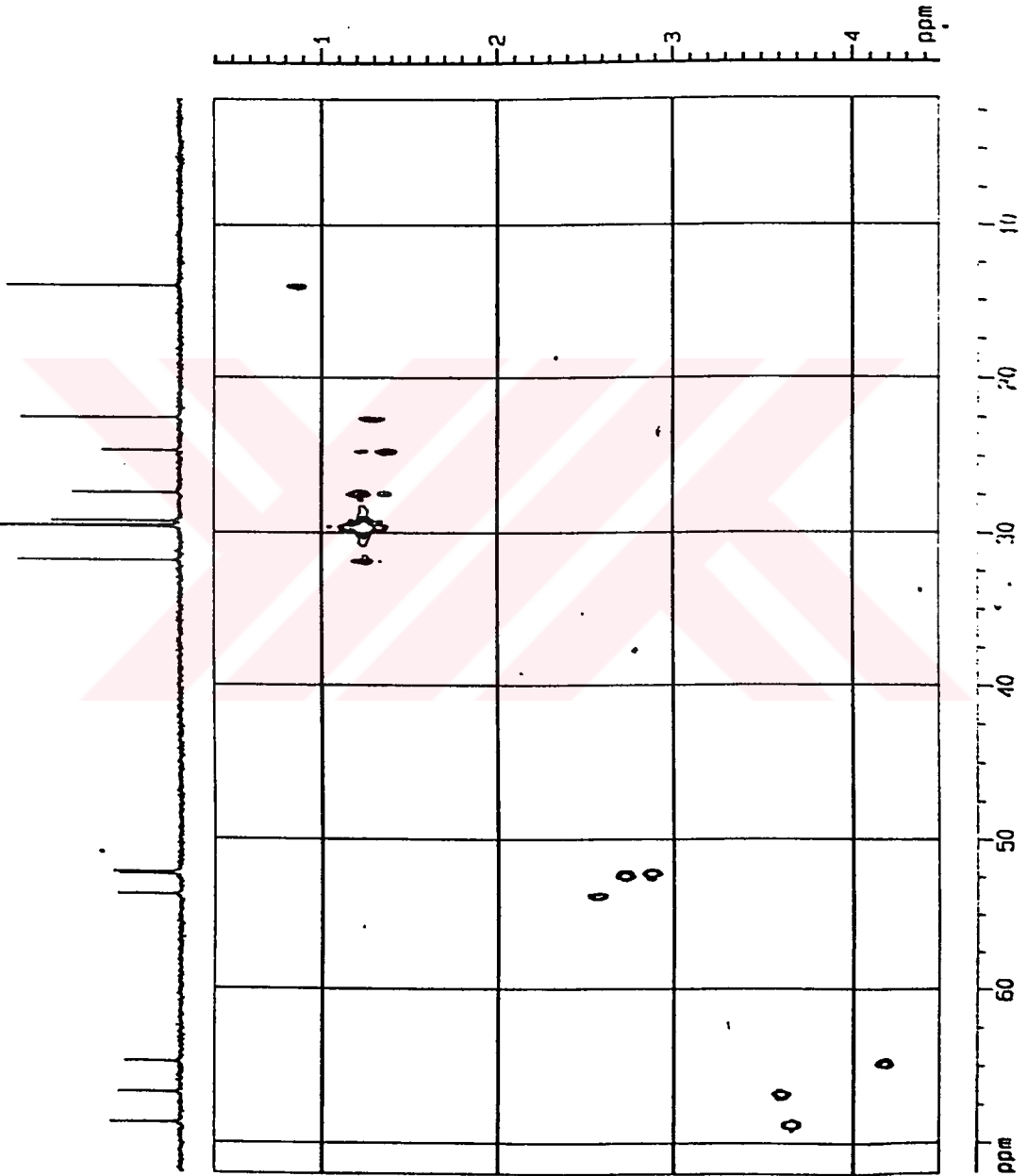


N,N'-DiDodesyl-4,13-Diaza-5-Benzo-18-Crown-6





N,N'-DiDodesyl-4,13-Diaza-5-Benzo-18-Crown-6



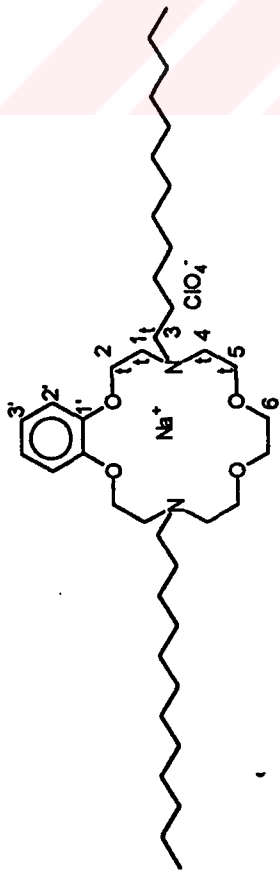
Current Data Parameters
 NAME 970923
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980108
 Time 10.36
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 500
 DS 2
 SMH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.485949 Hz
 AQ 1.0289652 sec
 RG 2048
 DM 15.700 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.00002000 sec
 PL13 14.50 dB
 D1 2.00000000 sec
 CPOPRG2 waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 SF02 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 -6.00 dB
 PL12 14.50 dB
 P1 6.38 usec
 DE 6.00 usec
 SF01 100.6254358 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -6.00 dB
 D11 0.03000000 sec

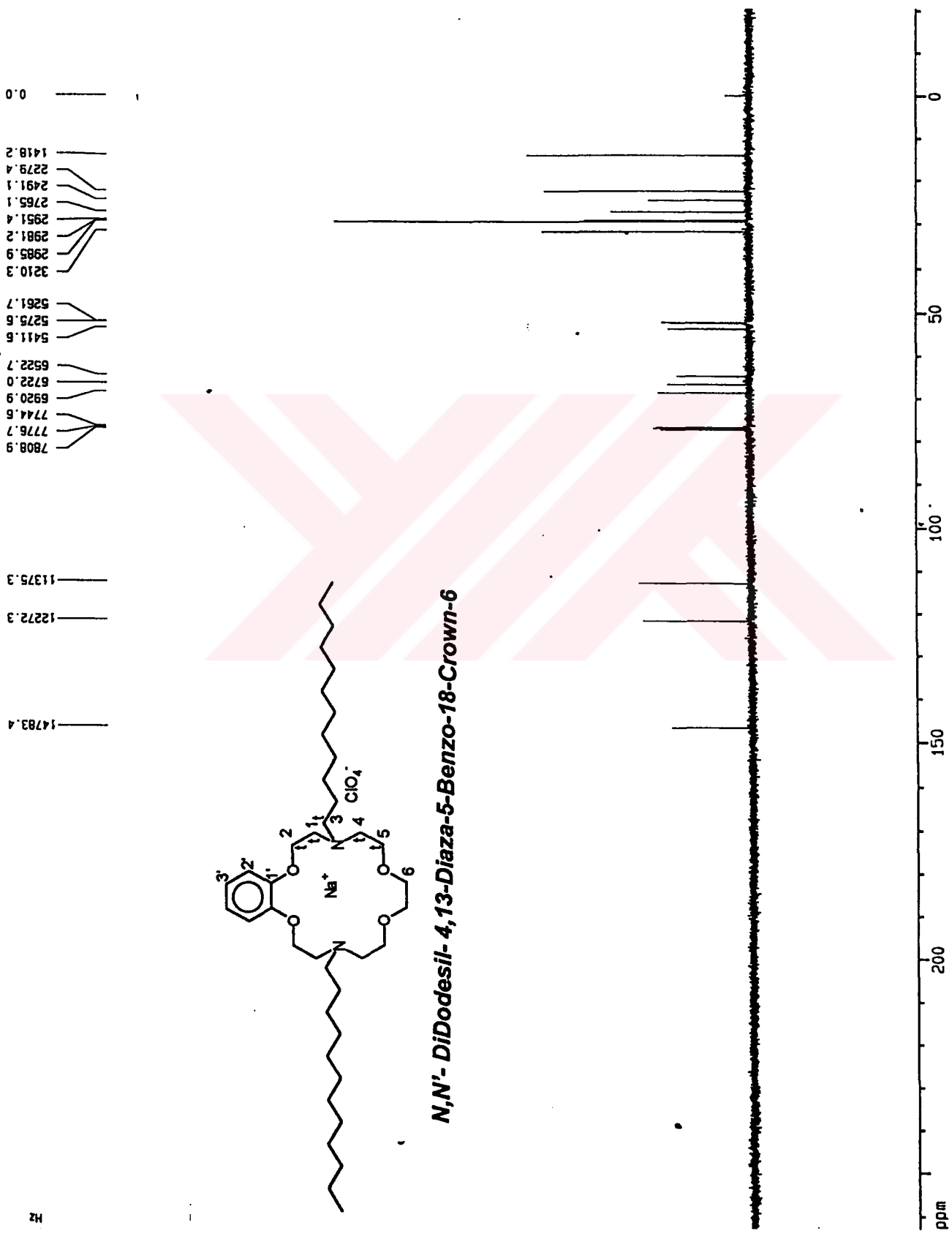
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127629 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

10 NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 282.784 ppm
 F1 26439.46 Hz
 F2P -20.556 ppm
 F2 -2058.20 Hz
 PPHCH 12.87911 ppm/cm
 HZCH 1285.80273 Hz/cm

1478.4
 1227.3
 1137.3
 780.9
 778.7
 774.6
 6920.9
 6722.0
 6522.7
 541.6
 527.6
 526.7
 526.17
 3210.3
 2985.9
 2981.2
 2951.4
 2765.1
 2491.1
 2279.4
 1418.2
 0.0



N,N'-DiDodesyl-4,13-Diaza-5-Benzo-18-Crown-6



Current Data Parameters
 NAME 981012
 EXPNO 4
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

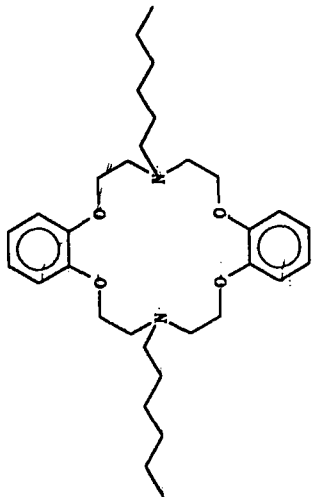
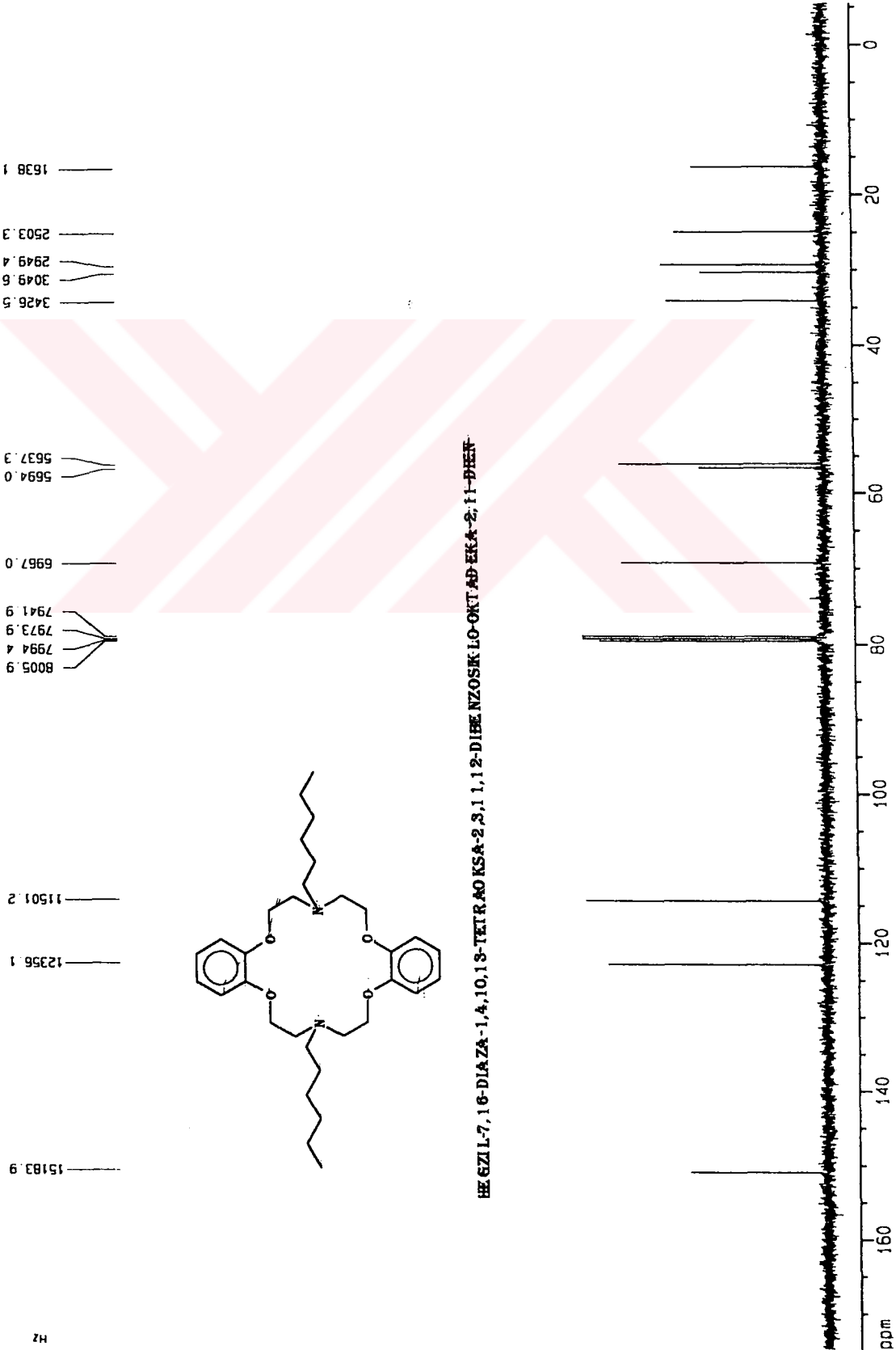
Date_ 981229
 Time 13.28
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 816
 DS 2
 SWH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.485949 Hz
 AQ 1.0289652 sec
 RG 2048
 DM 15.700 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.0002000 sec
 PL13 15.30 dB
 D1 2.0000000 sec
 CPDPRG2 waitz16
 PCPD2 80.00 usec
 SF02 400.1316005 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 0.0300000 sec

F2 - Processing parameters

SI 32768
 SF 100.6125439 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm
 F1P 174.796 ppm
 F1 17586.68 Hz
 F2P -5.599 ppm
 F2 -563.28 Hz
 DPKCM 8.19975 ppm/cm
 HZCM 824.99811 Hz/cm



Hz

Current Data Parameters
 NAME 981012
 EXPNO 3
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 981229
 Time 13.26
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 8
 DS 2
 SWH 3787.879 Hz
 FIDRES 0.115597 Hz
 AQ 4.3254261 sec
 RG 161.3
 DM 132.000 USEC
 DE 4.50 USEC
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.55 usec
 DE 4.50 usec
 SF01 400.1317921 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.130000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 8.075 ppm
 F1 3231.24 Hz
 F2P 0.119 ppm
 F2 47.81 Hz
 DPMCM 0.36164 ppm
 HZCM 144.70137 Hz/c

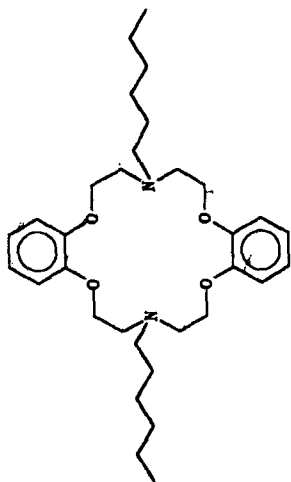
361.25
 358.18
 374.54
 530.39
 540.11
 596.53
 603.69

1045.60
 1053.24
 1060.60

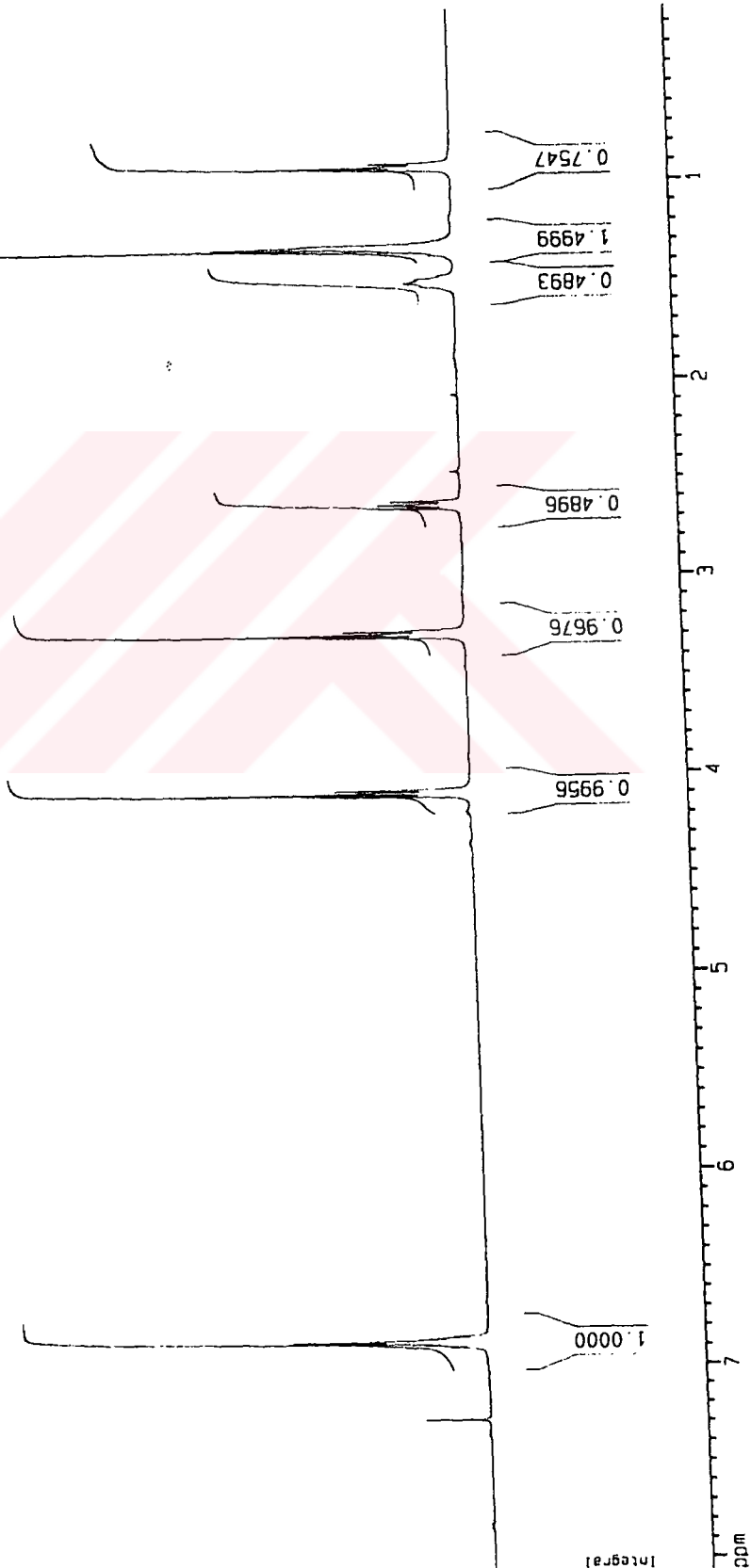
1309.71
 1315.96
 1322.17

1631.00
 1637.22
 1643.46

2743.77
 2746.46
 2749.06
 2752.78
 2758.04
 2762.48
 2914.20

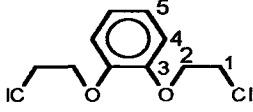


N,N'-DIBENZYL-7,16-DIAZA-1,4,10,13-TETRAO-KOSA-2,3,11,12-TETRAAZAPENTACYCLO[2.11.0]DECANE



SPEKTRUMLARIN YORUMLANMASI

(3 nolu bileşik) BDCI



IR: 3072, 3018, 2963, 2917, 2869, 1593, 1456, 1422, 1257, 1196, 1126, 769,746,666 cm^{-1}

^{13}C NMR :

3,4,5 Aromatik karbonlar: 149.18, 123.10, 116.92

149.18' de çıkan pikin şiddeti küçük olduğu için 3 nolu kuarterner karbona aittir.

70.42 O-CH₂ (2 nolu karbona)

42.72 Cl-CH₂ (1 nolu karbona) aittir.

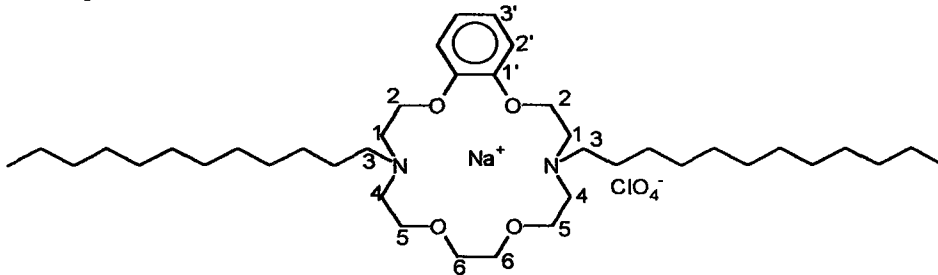
^1H NMR:

δ 3.76 ppm (t, J= 5.86 Hz, 4H) CH₂-Cl protonlarına aittir.

δ 4.21 ppm (t, J= 5.86 Hz, 4H) CH₂-O protonlarına aittir.

δ 6.91 ppm (s, 4H) aromatik halka protonlarına aittir.

7 nolu bileşik:



IR: 3311, 3186, 3114, 2955, 2918, 2851, 2804, 1586, 1505, 1472, 1253, 1121, 1087, 758, 716, 625 cm^{-1}

^{13}C NMR:

1', 2', 3' Aromatik halka karbonları δ 146.93, 121.97, 113.06 ppm'de çıkan piklerdir. 1' şiddeti en az olan pik olduğundan δ 146.93 ppm'de çıkan piktir.

1, 2, 3, 4, 5, 6 nolu N ve O' e komşu karbonlar δ 68.78, 66.31, 64.82, 53.78, 52.43, 52.25 ppm'de çıkarlar. N' a komşu karbonlar 52.43 ve 52.25 ppm'de çıkan piklerdir.

Dodesil grubunun karbonları 8 pik vermiştir. 14.09, 22.65, 24.75, 27.48, 29.33, 29.63, 29.67, 31.90 ppm.

14.09 ppm' de çıkan pik dodesil grubundaki CH₃ grubuna ait karbonlardır.

¹H NMR :

Dodesil grubuna ait CH₃ protonları δ 0.86 ppm (t, 6.71 Hz, 6H).

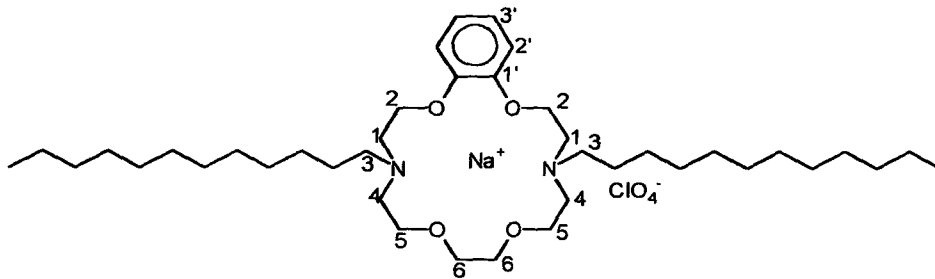
Aromatik protonları δ 6.89-7.02 (m, 4H)

6 nolu karbondaki ekivalent protonlar -OCH₂CH₂O- δ =3.65 ppm (s,4H) spektrumda 2.5 ppm ile 4.5 ppm arasında proton integrasyonları bir birimin aynı 4H seviyesinde 6 çeşit pik bulunmaktadır. δ 3.65 ppm dışındaki bütün pikler triplettirler. Şekilde görüldüğü gibi 5 çeşit proton triplet vermekte ve integrasyonları hepsinin 4H seviyesindedir.

δ 4.16 ppm' de çıkan triplet Ar-O-CH₂-(2) karbonuna ait olmalıdır. δ 4.16 ppm (t, 4.69 Hz, 4H)

¹³C NMR' daki δ 69.82 ppm' de çıkan 2 nolu karbonun üzerindeki protonlardır (bkz. HETCOR spek.).

δ 3.65 ppm' de çıkan singlet protonları ise ¹³C NMR' da δ 68.78 ppm'de çıkan 6 nolu karbonun üzerindeki protonlardır.



1: δ 3.60 ppm (t, 4.66 Hz , 4H)

2: δ 4.16 ppm (t, 4.69 Hz, 4H)

3: δ 2.56 ppm (t, 8.01 Hz, 4H)

4: δ 2.72 ppm (t, 4.53 Hz, 4H)

5: δ 2.87 ppm (t, 4.59 Hz, 4H)

6: δ 3.65 ppm (s, 4H)

δ 2.87, 2.72, 2.56, 3.60 ppm'de çıkan dört tripletin kapling sabitleri sırasıyla $J= 4.59$, 4.53, 8.01 ve 4.66 Hz'dir. Buradan anlıyoruz ki $J= 8.01$ Hz'li triplet 3 nolu karbonun üzerindeki protonlardır. Kapling sabitleri yakın 4.53, 4.59, 4.66 Hz olanlar birbirine komşu halka protonlarıdır.

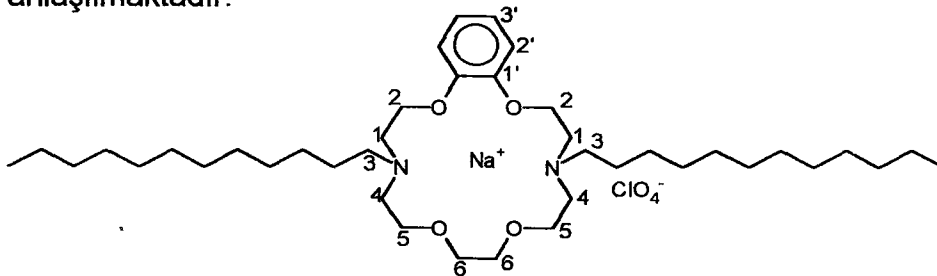
δ 2.56 ppm (t, 8.01 Hz, 4H) N-CH₂(CH₂)₁₀CH₃ dodesilin üzerindeki N'a komşu karbondaki (3 nolu C) protonlardır. Dolayısıyla 53.78 ppm'de çıkan pik 3 nolu C'nin pikidir. (bkz. HETCOR spektrumu)

J 4.53 ve J 4.59 Hz olan tripletler sırasıyla δ 2.72 ve 2.87 ppm'de çıkan protonlar birbirine komşudurlar.

Kapling sabitleri J 4.66 ve J 4.69 Hz olan tripletler sırasıyla δ 3.60 ve 4.16 ppm'de çıkan protonlarda birbirine komşudurlar.

<u>C No</u>		<u>C</u>
1	δ 3.60 ppm (t, $J=4.66$ Hz, 4H) 1 nolu karbondaki protonlar	66.81
2	δ 4.16 ppm (t, $J=4.69$ Hz, 4H) 2 nolu karbondaki protonlar	64.82
3	δ 2.56 ppm (t, $J=8.01$ Hz, 4H) 3 nolu karbondaki protonlar	53.78
4	δ 2.72 ppm (t, $J=4.53$ Hz, 4H) 4 nolu karbondaki protonlar	52.43
5	δ 2.87 ppm (t, $J=4.59$ Hz, 4H) 5 nolu karbondaki protonlar	52.29
6	δ 3.65 ppm (s, 4H) 6 nolu karbondaki protonlar	68.78

HETCOR spektrumundan da hangi protonların hangi karbonlar üzerinde olduğu anlaşılmaktadır.



1: 66.81 ppm, 3.60 (t, $J= 4.66$ Hz, 4H)

2: 64.82 ppm, 4.16 (t, $J= 4.69$ Hz, 4H)

3: 53.78 ppm, 2.56 (t, J= 8.01 Hz, 4H)

4: 52.43 ppm, 2.72 (t, J= 4.53 Hz, 4H)

5: 52.29 ppm, 2.87 (t, J= 4.59 Hz, 4H)

6: 68.78 ppm, 3.65 (s, 4H)

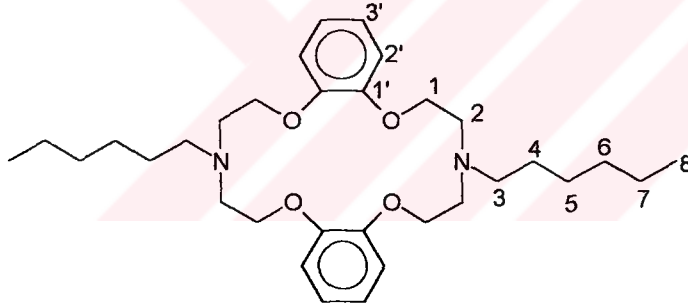
δ 1.10-1.45 ppm (m, 42H) dodesil gruplarındaki CH₂ metilen protonlarıdır.
(3 nolu karbondaki hariç)

δ 2.25 ppm'de çıkan safsızlık crown eterin nem kapmasından ötürü çıkan piktir. (Hecor spektrumunda bu pike karşı gelen karbon piki de yoktur; yani H₂O'nun protonlarıdır.

8 nolu bileşik:

IR: 3448, 3063, 2954, 2925, 2854, 2799, 1594, 1112,1049,1022.

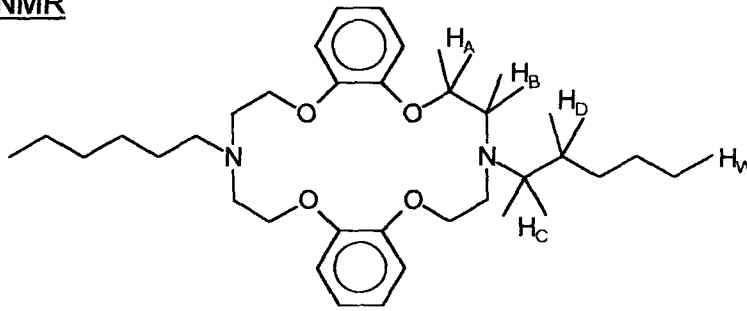
¹³C NMR :



Aromatik karbonlar 1', 2', 3' (150.91, 122.80, 114.31)

Halka karbonları 1, 2, 3 (69.24, 56.59, 56.03)

Alifatik zincirdeki karbonlar 4, 5, 6, 7, 8 (34.06, 30.31, 29.31, 24.88, 16.28

^1H NMR

Aromatik protonlar: δ 6.86-6.90 (8H, m)

H_A : δ 4.09 (t, 8H, J_{AB}=6.23)

H_B : δ 3.29 (t, 8H, J_{AB}=6.23)

H_C : δ 2.63 (t, 4H, J=7)

H_D : δ 0.49-1.50 (m, 4H)

H_{zinciri} : δ 1.33-1.35 (m, 2H)

H_A: H_B: H_C: H_D: H_W: H_{zinciri}

8: 8: 4: 4: 6: 12

KAYNAKLAR

- 1- Pedersen , C.J., *J.Am. Chem. Soc.*, 89,7017, **1967**
- 2- Dietrich , B.; Lehn , J.M.; Sauvage , J.P.; Blanzat , J. *Tetrahedron* , 29,1629, **1973**
- 3- Lehn , J.M. *Acc. Chem. Res.*11, 49, **1978**
- 4- Gokel , G.W. *Chem. Soc. Rev.* 39 , **1992**
- 5- Gokel , G.; Nakano , A. In *Crown Compounds : Towards Future Applications*; Cooper , S.R., Ed.; YCH Publishers : New York , **1992**
- 6- Hosseini , M.W. ; Lehn , J.M.; Dwff, S.R.; Ga., K.; Mertes, M.P. *J.Org. Chem.* 52 , 1662 , **1987**
- 7- Lehn , J.M. , *Science (Washington , D.C.)* 227 , 849 , **1985**
- 8- Yohannes , P. G.; Mertes , M.P., *Am. Chem. Soc.* 107, 8228, 1985
- 9- Izatt , R.M.; Lindh , G.C.; Clark , G.A.; Nakatsuji, Y.; Bradshaw , J.S.; Lamb , J.D.; Christensen , J.J. *J. Membr. Sci.*, 31,1, **1985**
- 10-Bradshaw , J.S.; Bruening , R.L.; Krakowiak , K.E.; Tarbet , B.J.; Christensen , J.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press
- 11-Montari , F.; Landini , D.; Rolla , F. *Top. Curr. Chem.*,101,149,**1982**
- 12-Maneche , G.; Kramer , A.; Winter H.J.; Renter , P. *Nouv. J. Chim.*, 6,623, **1982**
- 13-Bartsch , R.A.; Heo , G.S.; Kang , S.I.; Liu , Y.; Strzelbicki , J. *J. Org. Cem.*, 47,457, **1982**
- 14-Dishang , D.M.; Diamond , C.J.; Cinaman , M.I.; Gokel , G.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 105,586, **1983**
- 15-S.J. Leigh,; I. O. Sutherland ., *J.C.S. Chem. Comm.*,414,**1975** ; L.C. Hodgkinson , S.J. Leigh,; I.O. Sutherland *ibid* ; 639,640 **1976**
- 16-M.R. Johnson,; N.F. Jones .; S.L. Leigh .; I.O. Sutherland . U npublished Observations
- 17-By Leslie C. Hodgkinson,; Martin R. Johnson,; Stephen J. Leigh,; Neil Spencer .; Ian O. Sutherland. *J.C.S. Perkin I .*, 2193,2202, **1979**
- 18-J.M. Timko,; R.C. Helgeson,; M. Newcomb,; G.W. Gokel,; D.J. Cram. *J.Am.Chem.Soc.*, 96,7097,**1974**
- 19-F. de Jong,; D.N. Reinhoudt,; C.J. Smit,; R. Huis. *Tetrahedron Letters* ., 4783 , **1976** ; F de Jong,; D.N. Reinhoudt,; R.Huis. *Ibid.*, 3985, **1977**

- 20-By Leslie C. Hodgkinson ,; Ian O. Sutherland. *J.C.S. Perkin I.*, 1908-1914, **1979**
- 21-Pedersen , C.J.; Bromels , M.H. *U.S. Patent.*, 3 847 949 , **1974**
- 22-Lockhart , J.C.; Robson , A.C.; Thompson , M.E.; Furtado , S.D. ;Kaura , C.K.; Allan , A.R. *J. Chem. Soc Perkin Trans I.*, 577 , **1973**
- 23-Lockhart , J.C.; Thompson , M.E. *J. Chem. Soc. Perkins Trans I.*, 202, **1977**
- 24-Högberg , S.A.G.; Cram. D.J. *J. Org. Chem.*, 40,**1975**
- 25-He , Y.; Wu , C. Gaodeng. *Xuexiao Huaxue Xuebao* 5,649, **1984** ; *Chem. Abstr.*, 101, 211122, **1984**
- 26-Leigh , S.J.; Sutherland , I.O. *J. Chem. Soc. Perkins Trans I.*, 1908 , **1979**
- 27-Hodkinson , L.C.; Sutherland , I.O. *J. Chem. Soc. Perkins Trans I.*, 1908 , **1979**
- 28-Wudl , F.; Gaeta , F. *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, 107, **1972**
- 29-Wu , C.; Song , J. Wuhan. *Daxue Xuebao* , Ziran Kexueban 65 , **1986** ; *Chem. Abstr.* 107 , 39776k , **1987**
- 30-Pearson , D.P.J.; Leigh , S.J. ; Sutherland , I. O. *J. Chem. Soc. Perkins Trans. I .*, 3113 , **1979**
- 31-Erk , Ç. *Makrosiklik Eterler ve Katyon Bağlama Özellikleri.*, 38, 39, **1974**
Ankara
- 32-Hoşgören,H.;Karakaplan,M.;Toğrul,*Collect. Czech. Chem. Commun.*,61, **1996**
- 33-Krakowiak , Krzysztof E.; Krakowiak , Daria J. Zaecka.; Bradshaw , J.S. *Chemical Reviews .*, 89, 4, **1989**