

**T.C.**  
**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME REAKSİYONLARIYLA**  
**DİHALOJENÜRLERDEN POLİMERİK TAÇ ETERLERİN SENTEZİ**

**Oznour MOURAT MOUSTAFA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mesut KAÇAN**

**EDİRNE-2019**

Oznour MOURAT MOUSTAFA'nın hazırladığı “Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonlarıyla Dihalojenürlerden Polimerik Taç Eterlerin Sentezi” başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

Prof. Dr. Mesut KAÇAN

Prof. Dr. Ersin SERHATLI

Doç. Dr. Mesut BOZ

İmza



Tez Savunma Tarihi: 18 / 06 / 2019

Bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak gerekli şartları sağladığımı onaylarım.

Prof. Dr. Mesut KAÇAN  
Tez Danışmanı

İmza



Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Prof. Dr. Murat YURTCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**  
**DOĞRULUK BEYANI**

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

18 / 06 / 2019

*Oznour MOURAT MOUSTAFA*

*İmza*



Yüksek Lisans Tezi

Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonlarıyla Dihalojenürlerden Polimerik Taç Eterlerin Sentezi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

## ÖZET

Taç eterleri tanımlayan en önemli özellikleri hem molekül içindeki atomlardan hem de molekülün genel yapısından kaynaklanan benzersiz birer iyon kompleksleştirici olmalarıdır. Taç eterlerin polimerleştirilmesi bu önemli bileşik grubunun kullanımını kolaylaştırmakta, geri dönüştürülebilirlik özelliği katmakta ve sürekli işlemlere dahil edilmelerini sağlamaktadır. Polimerik taç eter sentezi üzerine literatürde birçok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmada, daha önce sentezlenmemiş bazı taç eter polimerlerinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla sentezlenmesi hedeflenmiştir. Temel olarak, 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen bileşiği iyi ayrılan gruplara sahip dietilen glikol türevleri veya alkil dihalojenürlerle bazik koşullarda reaksiyona sokularak çeşitli halka büyüklüklerine sahip taç eter birimleri içeren polimerlerin sentezi hedef alınmıştır. Ancak sonuçlar bölümünde de belirtildiği gibi çıkış bileşiği olan 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen üzerinden polimerik ürün elde edilemediğinden çalışmamız bunun yerine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen üzerinden devam ettirilmiştir. Çalışmamız kapsamında 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen nükleofilik dietilen glikol türevleri veya diol uç gruplarına sahip heterosiklik bileşiklerle bazik ortamda reaksiyona sokularak polimerik taç eter sentezi denenmiştir.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 69

Anahtar Kelimeler : Makrosiklik bileşik, Taç eter, Polimer, Ligant, Metal kompleks, Kalıp Etkisi

Master's Thesis

Synthesis of polymeric crown ethers from dihalides by nucleophilic substitution reactions

Trakya University Institute of Science

Chemistry Department

### ABSTRACT

The most important properties that define crown ethers are that they are unique ion complexing agents that originate both from the atoms in the molecule and from the general structure of the molecule. Polymerization of the crown ethers facilitates the use of this important group of compounds, adds recyclability and allows them to be included in continuous processes. There are many studies in the literature on polymeric crown ether synthesis. In this study, it is aimed to synthesize some non-synthesized crown ether polymers by nucleophilic substitution reactions. Essentially, polymers containing crown ether units having various ring sizes is targeted to be synthesized by the reaction of 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene compound with diethylene glycol derivatives having good leaving groups or alkyl dihalides under basic conditions. But, since the polymeric product via the starting compound 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene was not obtained as indicated in the results section, instead of this our study was continued out with 1,2,4,5-tetrakis(bromomethyl)benzene. In an effort, polymeric crown ether synthesis was tried by reacting 1,2,4,5-tetrakis(bromomethyl)benzene with various nucleophilic diethylene glycol derivatives or heterocyclic compounds having diol end groups under basic conditions.

Year : 2019

Number of Pages : 69

Keywords : Macrocyclic compound, Crown ether, Polymer, Ligand, Metal complex, Template effect

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma konusunu bana öneren, engin bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarıma ışık tutan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mesut KAÇAN'a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Kendisine ne zaman danışsam kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden geleni yapan Arş. Gör. Dr. Ayşen ŐUEKİNCİ YILMAZ'a teőekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ders aldığım, desteğini gördüğüm, Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve çalışmalarım boyunca yardımlarını biran olsun esirgemeyen değerli laboratuvar arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da desteklerini benden esirgemeyen, varlıklarını hep yanımda hissettiğim sevgili aileme sonsuz teőekkürler.

Bu alışma Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (TÜBAP) tarafından 2018-314 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	3
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Taç Eterler .....	3
2.2. Taç Eterlerin Adlandırılması ve Sınıflandırılması .....	5
2.3. Taç Eter Polimerleri .....	6
2.4. Non-Kovalent Etkileşim Türleri .....	9
2.5. Taç Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	12
2.6. Taç Eter Kompleksleri .....	14
2.7. Kalıp Etkisi .....	18
2.8. Taç Eter Sentezi .....	20
2.9. Polimerik Taç Eter Sentezi .....	22
2.9.1. Basamaklı Büyüme Polimerizasyonu .....	23
2.9.2. Zincir Büyüme Polimerizasyonu .....	26
2.9.3. Fonksiyonel Gruplara Sahip Taç Eterlerin Polimerizasyonu .....	28
2.10. Taç Eterlerin Uygulama Alanları .....	30
2.11. Toksikoloji ve İş Sağlığı .....	31

BÖLÜM 3 .....	33
MATERYAL VE METOD.....	33
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	33
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler .....	34
3.3. Metod .....	35
BÖLÜM 4 .....	43
DENEYSEL KISIM .....	43
4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	43
4.1.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen'in Sentezi .....	43
4.1.2. Dietilen Glikol Ditosilat Sentezi .....	46
4.2. Optimizasyon Çalışmaları.....	48
4.2.1. 5,5'-((Oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) Bileşiğinin Sentezi .....	48
4.2.2. Dibenzo-18-taç-6 Bileşiğinin Sentezi .....	50
4.3. Polibenzo-18-Taç-6 Polimerinin Sentez Çalışmaları.....	52
4.3.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve Bis(2-Kloroetil) Eterden Yola Çıkararak Polibenzo-18-Taç-6 Sentezi .....	52
4.3.2. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve Bis(2-Bromoetil) Eterden Yola Çıkararak Polibenzo-18-Taç-6 Sentezi .....	53
4.3.3. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve Dietilen Glikol Ditosilattan Yola Çıkararak Polibenzo-18-Taç-6 Sentezi .....	54
4.4. Alkil Dihalojenürlerden Polibenzotaç Eter Sentez Çalışmaları .....	55
4.4.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,2-Diyodoetandan Yola Çıkararak Polibenzo-12-Taç-4 Sentezi.....	55
4.4.2. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,3-Diyodopropandan Yola Çıkararak Polibenzo-14-Taç-4 Sentezi .....	55
4.5. Polibenzo-22-Taç-6 Polimerinin Sentez Çalışmaları.....	56
4.5.1. 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve Dietilen Glikolden Yola Çıkararak Polibenzo-22-Taç-6 Sentezi .....	56
4.5.2. 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve Dietilen Glikol Ditiyolden Yola Çıkararak Polibenzo-22-Taç-6 Sentezi.....	57
4.6. Heterosiklik Bileşiklerden Polibenzotaç Eter Sentez Çalışmaları .....	58
4.6.1 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve 3,4-Bis(Hidroksimetil)Furandan Yola Çıkararak Polimer Sentezi .....	58
4.6.2. 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve 2,2'-Oksidietiletantiyolden Yola Çıkararak Polimer Sentezi .....	59
BÖLÜM 5 .....	61



SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	61
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	69

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Celsius (Santigrat) derece
AIBN	2,2'-azobis(izobütironitril)
ALD	Approximate Lethal Dose (Yaklaşık olarak öldürücü doz)
CDCl <sub>3</sub>	Dötero Kloroform
CE	Crown Ether (Taç Eter)
DMF	N, N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DMSO- D <sub>6</sub>	Dötero Dimetil Sülfoksit
E.N.	Erime Noktası
g	Gram
Hz	Hertz
LD <sub>50</sub>	Median Leather Dose (Ortalama öldürücü doz)
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitre
mmol	Milimol
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PB15C5	Poli(benzo-15-taç-5)
PB18C6	Poli(benzo-18-taç-6)

THF

Tetrahidrofur

TLC

Thin Layer Chromatography  
(İnce Tabaka Kromatografisi)

UV

Ultraviyole

Δ

Isı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Pedersen'in sentezlemeyi hedeflediği molekülün ve yan ürünlerin oluşum reaksiyonları. ....	4
Şekil 2.2. Pedersen metoduyla adlandırılmış 18-taç-6 (8) dibenzo-18-taç-6 (9) ve diaza-18-taç-6 (10) bileşiklerinin yapıları.....	5
Şekil 2.3. Podant, kriptant, lariat eter ve sferant gibi çeşitli halkalı konakçı moleküllerin yapıları. ....	6
Şekil 2.4. Katyon bağlayıcı polimerik taç eter yapıları. Bileşik 20 polimerik bir polielektrolittir.....	8
Şekil 2.5. Elektrostatik etkileşim örnekleri: (A) Sodyum klorürdeki iyon-iyon etkileşimi (B) iyon-dipol etkileşimi (C) Hidrojen klorürdeki dipol-dipol etkileşimi. ....	10
Şekil 2.6. Hidrojen bağı elektrostatik etkileşimleri. ....	11
Şekil 2.7. (A) Katyon- $\pi$ etkileşimi, (B) yüz-yüze (face-to-face) etkileşim, (C) kenar-yüz (edge-to-face) etkileşim. ....	11
Şekil 2.8. Bazı kompleks taç eter türlerinin şematik gösterimi. ....	15
Şekil 2.9. Farklı alkali metal tuzlarıyla kompleksleşmiş bazı 18-taç-6 yapıları. ..	16
Şekil 2.10. Dibenzopiridino-18-crown-6 (21) yapısı. ....	17
Şekil 2.11. (a) Dibenzo-18-taç-6 ve (b) 18-taç-6 bileşiklerinin sentezleri. ....	20
Şekil 2.13. Dibenzo-16-taç-5 / formaldehit polimer. ....	26
Şekil 2.14. Polibenzo-15-taç-5 ve polibenzo-18-taç-6 (30) polimerlerinin sentez yolları. ....	27
Şekil 2.15. Polistiren immobilize dibenzo-18-taç-6 polimerinin (34) sentezi.....	29
Şekil 2.16. Polistiren- immobilize benzotaç eterlerin (37) sentezi.....	30
Şekil 2.17. Taç eter katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyon.....	31
Şekil 3.1. Williamson – eter sentez mekanizması. ....	36
Şekil 3.2. 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) sentezi. .	36

Şekil 3.3. Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin sentezi.....	37
Şekil 3.4. Polibenzo-18-taç-6 (41) sentezi. ....	38
Şekil 3.5. Polibenzo-12-taç-4 ve polibenzo-14-taç-4 sentezi.....	40
Şekil 3.6. Polibenzo-22-taç-6 sentezi. ....	41
Şekil 3.7. 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 3,4-bis(hidroksimetil)furandan yola çıkılarak polimerik taç eter (44) sentezi.....	42
Şekil 3.8. 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 2,2'-oksidietiletantiyolden yola çıkılarak polimerik taç eter (46) sentezi.....	42
Şekil 4.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzenin oluşum reaksiyonu. ....	43
Şekil 4.2. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzenin <sup>1</sup> H NMR spektrumu. ....	45
Şekil 4.3. Dietilen glikol ditosilat (50) eldesi.....	46
Şekil 4.4. Dietilen glikol ditosilat bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.5. 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) bileşiğinin sentezi.....	48
Şekil 4.6. 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu. ....	49
Şekil 4.7. Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin sentezi.....	50
Şekil 4.8. Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.9. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve bis(2-kloroetil) eterden yola çıkarak polibenzo-18-taç-6 sentezi. ....	52
Şekil 4.10. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve bis(2-bromoetil) eterden yola çıkarak poli(dibenzo-18-taç-6) sentezi. ....	53
Şekil 4.11. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve dietilen glikol ditosilattan yola çıkarak poli(dibenzo-18-taç-6) sentezi. ....	54
Şekil 4.12. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,2-diyodoetandan yola çıkarak polibenzo-12-taç-4 (53) sentezi.....	55
Şekil 4.13. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,3-diyodopropandan yola çıkarak polibenzo-14-taç-4 sentezi (55).....	55
Şekil 4.14. 1,2,4,5-Tetrakis(bromometil)benzen ve dietilen glikolden yola çıkarak polibenzo-22-taç-6 (56) sentezi.....	56
Şekil 4.15. 1,2,4,5-Tetrakis(bromometil)benzen ve dietilen glikol ditiyolden yola çıkarak polibenzo-22-taç-6 (58) sentezi.....	57

<b>Şekil 4.16.</b> 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 3,4-bis(hidroksimetil)furandan yola çıkarak polimer sentezi. ....	58
<b>Şekil 4.17.</b> 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 2,2'-oksidietiletantiyolden yola çıkılarak polimer sentezi. ....	59

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Non-kovalent etkileşimlerin özeti .....	9
<b>Çizelge 2.2.</b> Taç eterlerin fiziksel özellikleri (Weber, 2007). .....	13
<b>Çizelge 2.3.</b> Taç eterlerin alkali ve toprak alkali metal tuzları olan kompleksleri (Weber, 2007). .....	14
<b>Çizelge 2.4.</b> Taç eter boşluklarının ve bunlarla uyumlu katyonların çapları.....	14
<b>Çizelge 2.5.</b> Su ve metanolde taç eter-metal iyonu komplekslerinin kararlılık sabitleri (log $K_s$ ). .....	17
<b>Çizelge 2.6.</b> Hetero taç eter komplekslerinin kararlılık sabitleri (log $K_s$ ) (Weber ve Vögtle, 1981). .....	18
<b>Çizelge 2.7.</b> Taç eterler için toksikolojik veriler [6]. Burada, LD <sub>50</sub> ve ADL sırasıyla, fareler (a), sıçanlar (b), Gine domuzları (c) ve tavşanlar (d) üzerinde yapılan çalışmalarla ortaya konmuş ortalama öldürücü dozu (Median Leather Dose) ve yaklaşık olarak öldürücü dozu (Approximate Lethal Dose) temsil ederler (Weber, 2007). .....	32
<b>Çizelge 3.1.</b> 3,5-dimetilfenolün dietilen glikol türevleri ile reaksiyon koşulları ve ürünlerin verimleri. ....	37
<b>Çizelge 3.2.</b> 1,2-dihidroksi benzenin dietilen glikol türevleri ile reaksiyon koşulları ve ürünlerin verimleri.....	38
<b>Çizelge 3.3.</b> 1,2,4,5-tetrahidroksibenzenin dietilen glikol türevleri ile reaksiyon koşulları.....	39
<b>Çizelge 3.4.</b> 1,2,4,5-tetrahidroksibenzenin dihaloalkil bileşikleri ile reaksiyon koşulları.....	40
<b>Çizelge 3.5.</b> 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzenin dietilen glikol ve dietilen glikol ditiyolle reaksiyon koşulları. ....	41

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Makrosiklik bileşikler ve analogları, 1967 yılında Pedersen'in taç eter olarak adlandırdığı heterosiklik bileşiklerin sentezini bildirmesinden bu yana, kimyada en aktif olarak incelenen araştırma alanlarından biri olmuştur. Bu bileşiklerin metal – iyon kimyası ve spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve termodinamik kararlılık gibi benzersiz özelliklerini anlamak ve incelemek üzere yüzlerce makrosiklik bileşik sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, bu tür bileşiklerin alkali ve alkali toprak metal katyonları gibi çeşitli katyonlarla güçlü ve seçici kompleksleşme özelliklerine sahip oldukları gösterilmiştir. Makrosiklik bileşikler, özgün yapıları, kararlılıkları ve fonksiyonları sayesinde çok çeşitli alanlarda örneğin, iyon büyüklüğünün tayininde, katyonların ayrılmasında, biyolojik sistemlerdeki taşıma işlemlerinde ve endüstriyel, teknolojik ve diğer uygulamalarda görev almaktadırlar.

Taç eterlerin lineer veya immobilize polimer zincirlerine dahil edilmesi, bu önemli kompleksleştirici grupların geri dönüştürülebilirlik ve sürekli işlemlere entegrasyonunu sağlamaktadır. Özellikle, ağır ve değerli metallerin sulu çözeltilerden ekstraksiyonu ve ayrılması, toksisite ve ticari açıdan büyük talep oluşturmaktadır. Polimer destekli taç eterler sayesinde, bu metalleri seçici olarak kompleksleştirmek ve uzaklaştırmak mümkündür. Bunun için, halka boyutu, sübstitüentlerin doğası ve halka üzerindeki heteroatom türü gibi çeşitli parametreler kompleksleştirilecek iyonun özelliklerine uyum sağlayacak şekilde seçilmektedirler.



Bu çalışmada, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla çeşitli halka büyüklüklerine sahip polimerik ta eterlerin sentezi denenmiştir. Bunun için, ticari olarak satın alınan 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinon Sn ve HCl ile indirgenerek 1,2,4,5-tetrahidroksibenzene dönüştürülmüş ve iyi ayrılan gruplara sahip çeşitli dietilen glikol türevleri veya alkil dihalojenrlerle reaksiyona sokulmuştur. Ayrıca, yine ticari olarak satın alınan 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen nükleofilik dietilen glikol türevleri ya da diol uç gruplarına sahip heterosiklik bileşiklerle reaksiyona sokularak polimer sentezi denenmiştir.

## BÖLÜM 2

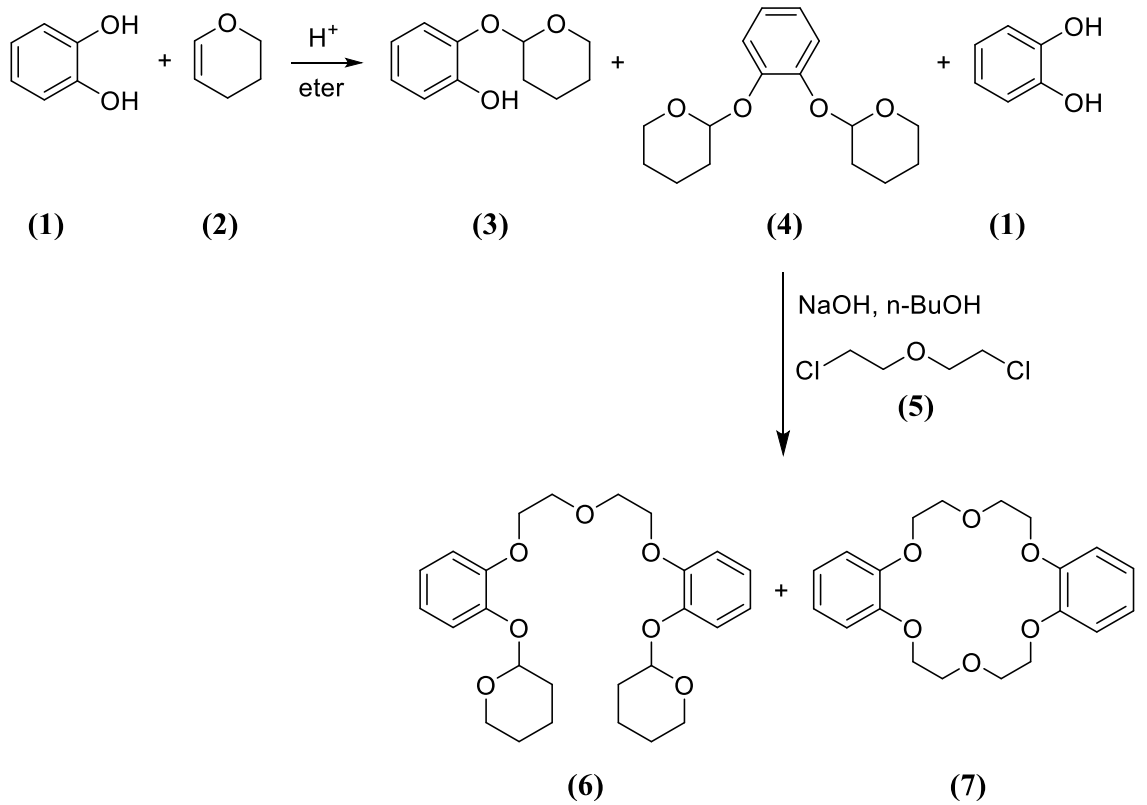
### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Taç Eterler

Taç eterler, supramoleküler kimya alanında non-kovalent etkileşimler içeren ve en geniş şekilde çalışılan “ev sahibi” (host) bileşiklerdendir. 1967'de Pedersen tarafından makrosiklik polieterlerin keşfedilmesinden bu yana, bu bileşikler, öncelikli olarak metal iyonları ve bazı nötr ve anyonik türler için kompleksleştirici ajanlar olarak büyük ilgi görmektedirler. Potasyum iyonunun, dibenzo-18-taç-6 (DB18C6) ile kompleksleşmesi, özellikle alkali ve toprak alkali katyonları için taç eterlerin kullanımını yaygınlaştırmıştır. Taç eterler, tek halkalı karbon iskeletine dahil edilmiş en az üç oksijen atomuna sahip bileşiklerdir. Oksijen atomları, dışı hidrofobik olan halkanın iç kısmında bulunan bir katyonla koordinasyon için uygun konumdadırlar. “Taç” adı, moleküle hem bir tacı andıran görüntüsünden hem de konuk katyonu bağlayıcı özelliğinden dolayı verilmiştir.

Pedersen, 1967 yılında yaptığı çalışmada Vanadyum başta olmak üzere iki değerlikli katyonlarla kompleks oluşturacak yeni bir ligant sentezlemeye çalışmıştır. Bu amaçla, iki mol kateşolün sahip olduğu dört hidroksil grubundan ikisini dihidropiranla koruduktan sonra, diğer ikisinin dietilen glikol diklorür ile katılma reaksiyonu sonucu iki molekülü birbirine bağlamayı planlamıştır. Koruma aşamasında, kateşol (1) ve dihidropiran (2) beklenildiği gibi 1: 1 oranında reaksiyona girmeyip, kateşol, fenol-2-[(tetrahidro-2-H-piran-2-il)oksi] (3) ve 1,2-bis-tetrahidropiran-2-iloksi benzen (4) içeren bir karışım elde edilmiştir. Sonrasında Pedersen bu karışımı, saflaştırmadan dietilen glikol diklorür (5) ile Williamson eter sentez reaksiyonuna soktuğunda, beklenen ana ürün olan 2,2'-((((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))bis(oksi))bis(tetrahidro-2H-piran) (6) bileşiğinin yanı sıra, düşük verimle başka bir bileşik elde etmiştir (Şekil

2.1). Elde edilen yeni bileşiğin, herhangi bir serbest hidroksil grubu içermemesine rağmen, sodyum katyonlarıyla iyi bir şekilde koordine olması ilgi çekmiştir. Buradan yola çıkarak yapılan araştırmalardan, reaksiyona girmemiş iki kateşol molekülünün, iki dietilen glikol diklorür molekülü ile bağlandığı ve 18 üyeli makrosiklik bir halka oluşturduğu sonucuna varmıştır. Sonrasında, bileşiğin yapısının dibenzo-18-taç-6 (7) olduğu bulunmuştur.



**Şekil 2.1.** Pedersen'in sentezlemeyi hedeflediği molekülün ve yan ürünlerin oluşum reaksiyonları.

Taç eterlerin karakteristik özelliği, eter oksijen atomları üzerinden çeşitli iyonik maddelerle etkileşime girmeleridir. Bu bileşikler, lipofilik etilen birimleri arasındaki heteroatomlardan kaynaklanan hidrofilik boşluklar sebebiyle alkali ve toprak alkali metal iyonları için güçlü afinite ve yüksek seçicilik gösterirler (Potvin ve Lehn, 1987). Taç eterlerin “ev sahibi- konuk” kimyası (taç 'ev sahibini' ve 'konuk' metali belirtir) temel elementlerin vücuttaki hareketini incelemek için bir anahtar niteliğindedir ve yeni ilaçlar

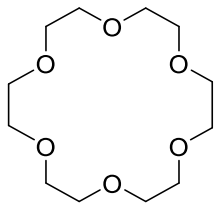
geliştirmek için uygulanabilecek çok karmaşık biyolojik reaksiyonların (örn. enzimatik kataliz) (Stolwijk, Sudholter ve Reinhoudt, 1987) yürütmesinde etkili olmuştur.

## 2.2. Taç Eterlerin Adlandırılması ve Sınıflandırılması

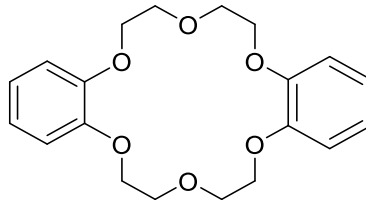
Taç eterler, en basit haliyle; dioksanın siklik oligomerleri olan heterosiklik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma uyan her taç eter, tekrar eden etilenoksi (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) birimlerine sahiptir. Örneğin; bu birimlerin iki kez tekrarlanmasıyla dioksan ve altı kez tekrarlanmasıyla [18]-taç-6 oluşur. Heteromakrosiklik bileşikler için net bir isimlendirme kuralı olmamakla birlikte, dokuz üyeli halka 1,4,7-trioksan ([9]-taç-3) genellikle bir taç olarak tanımlanmakta ve katyonlarla etkileşime girebilmektedir. Genel olarak, (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)<sub>n</sub> türündeki makrosiklik bileşikler, n≥4 olduğu durumlarda sistematik IUPAC isimlerinden ziyade taç eter olarak adlandırılırlar. Pedersen aşağıdaki kriterlere göre bu bileşikler için basit ve ayırt edici bir adlandırma sistemi geliştirmiştir;

- (1) Hidrokarbon halkalarının sayısı ve türü,
- (2) Halka sistemini oluşturan toplam atom sayısı,
- (3) “taç” kelimesi,
- (4) Heteroatom (oksijen, azot vb.) sayısı.

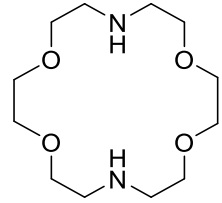
Oksijen atomu, farklı heteroatomlarla yer değiştirebilir, örn. azotla yer değiştirirse, bu değişiklik bir aza ön eki ile gösterilir (Pedersen, 1967). Yaygın olarak kullanılan çeşitli taç eter örnekleri ve isimleri aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.2).



(8)



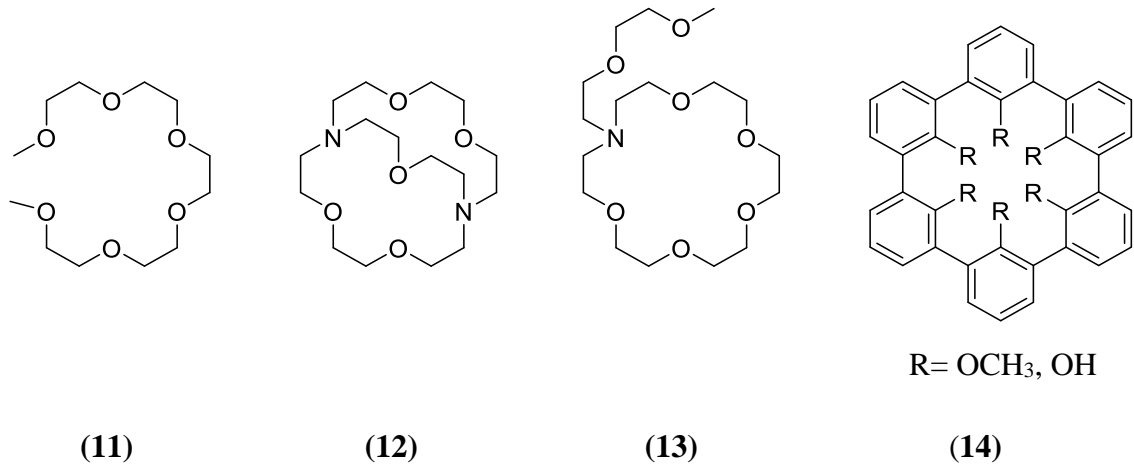
(9)



(10)

**Şekil 2.2.** Pedersen metoduyla adlandırılmış 18-taç-6 (8) dibenzo-18-taç-6 (9) ve diaza-18-taç-6 (10) bileşiklerinin yapıları.

Taç eterlerin keşfini benzer yapı gösteren podantlar (11), kriptantlar (12), sferantlar (13), lariat eterler (14) vb. takip etmektedir. Bileşikler, yapılarına göre açık zincirli bileşikler olan podantlar, taç eterlerinde içinde bulunduğu monosiklik ev sahipleri olan koronantlar ve oligosiklik ev sahipleri olan kriptantlar olarak sınıflandırılırlar (Dietrich, Viout ve Lehn, 1993). Üç boyutlu olarak tanımlanan kriptant basit taç eterlerden daha yüksek bağlanma seçiciliği göstermektedir. Aynı zamanda, bir podantın iki boyutlu bir taç etere bağlanması yine üç boyutlu boşluğu olan bir konakçı meydana getirmektedir. Bu tip bir konakçı lariat eter olarak adlandırılır. Yukarıda bahsi geçen moleküllerden farklı olarak, sferant bileşikleri oluşturdukları taç eter benzeri, üzerinde elektronegatif atom içeren grupların bulunduğu sert halkalardır (Şekil 2.3).



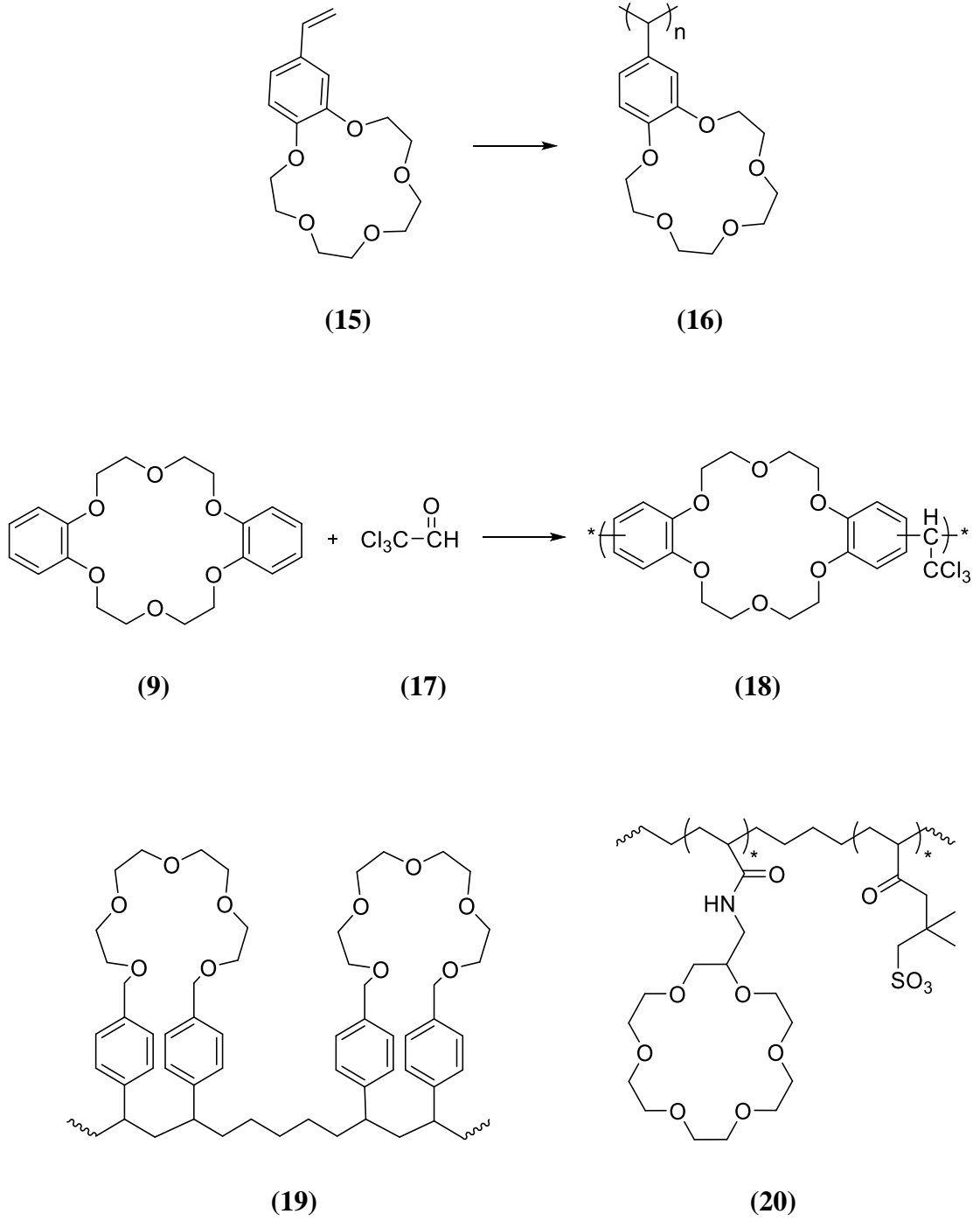
**Şekil 2.3.** Podant, kriptant, lariat eter ve sferant gibi çeşitli halkalı konakçı moleküllerin yapıları.

### 2.3. Taç Eter Polimerleri

Şekil 2.4'te polimerik veya poli-taç eterlerin elde edildiği üç farklı yaklaşım gösterilmektedir. Polimerler, katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu ile taç eter monomerlerinden elde edilmektedirler. Buna ek olarak, polimerik matrisler üzerine köprülenmiş taç eterler sentezlenmiştir. En basit polimerizasyon örneği olarak, stiren polimerizasyonunda kullanılan yöntemlerle polimerleştirilebilen 4'-vinilbenzo-15-taç-5 (15) gösterilebilir. Bu yöntemle, belirli aralıklarla tekrar eden benzo-15-taç-5 birimleri içeren bir polietilen zincirinden oluşan 4'-vinilbenzo-15-taç-5 homopolimeri (16) elde

edilmektedir. Ek olarak, dibenzo-18-ta-6 bileŒiđi, Lewis asit katalizi ( $\text{BF}_3$ ) altında trikloroasetaldehit (**17**) ile kondenzasyon polimerizasyonu vererek her biri triklorometil grupları ile sübstitüe edilmiŒ metilen gruplarına bağlı benzo-ta birimleri bulunan polimer (**18**) elde edilmiŒtir. Geleneksel polimerleŒtirme tekniklerinin dıŒında, klorlanmıŒ bir polistiren matrisi (Merrifield reenesi) oligoetilen glikol ile yer deđiŒtirme reaksiyonuna sokularak “polimerik psödo taç eter” (**19**) olarak adlandırılan polimerin sentezi gerekleŒtirilmiŒtir. Ancak, bu yöntemle düzenli tekrar eden birimlere sahip bir polimer elde etmek olası değildir. Köprülü birimler arasındaki mesafelere bağlı olarak eŒitli boyutlarda makrohalkalar meydana gelebilmektedir.

Polimerik ta eterler, daha önce iyon kromatografisi gibi bir dizi analitik yöntemde uygulama bulmuŒtur (Blasius, 1977). Ayrıca poli-ta eterler, nanotüp (Cui, Lee ve Lin, 2003) yapısında ve ıŒık yayan diyotlarda (Sun, Wang, Yang ve Li, 2003) bulunurlar. Buna ek olarak, bazıları ticari olarak da temin edilebilen polimerik sistemler kiral ayırma yöntemlerinde de kullanılmaktadırlar. Örneğin, üzerinde köprülü benzoik asit birimleri bulunan bir polimer matrisinden meydana gelen amit formunda aza-18-ta-6 birimleri içeren bir polimer oluŒturulabilir. Bu sayede, amino asitlerle H-bağı etkileŒimine girebilen bir kromatografik sistem elde edilir. Bu etkileŒimler tek baŒına zayıf olsa da yöntem, teorik plaka (kolon içinde analitin tutunduğu bölgeler) sayısı arttırılarak güçlendirilebilir (Hyun, 2003). Bunların dıŒında, ilk olarak 1979 yılında Sogah ve Cram tarafından geliŒtirilmiŒ silisyum köprülü kiral ta eterler baz alınarak, son zamanlarda silisyum köprülü farklı bir dizi polimerik sistem oluŒturulmuŒtur (Hirose, Nakamura, Nishioka, Tobe, 2003). Destekli membranlarda kullanılan poli-ta eterler farklı bir ayırma aracı olarak kullanılırlar. Yakın zamanda alıŒılmıŒ bir örnekten, 1-etil-2-nitrobenzene katılan birkaç farklı 18-ta-6 türeviyle (**20**) desteklenmiŒ elektromembran ekstraksiyonları yapılmıŒtır. Birkaç farklı iyonla ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) yapılan bir denemede dibenzo-18-ta-6 biriminin  $\text{K}^+$  iyonu için yüksek seçiciliğe sahip olması nedeniyle en uygunu olduğu bulunmuŒtur (Slampova, Kuban ve Bocek, 2014).



**Şekil 2.4.** Katyon bağlayıcı polimerik taç eter yapıları. Bileşik **20** polimerik bir polielektrolittir.

## 2.4. Non-Kovalent Etkileşim Türleri

Non-kovalent etkileşimler, elektron paylaşımı içermediği, aksine moleküller arasında veya molekül içinde dağılmış elektromanyetik etkileşimlerin varyasyonlarını içerdiği için kovalent bir bağdan farklıdır. Non-kovalent etkileşimler molekül içi veya moleküller arası çeşitli zayıf ve geri dönüşümlü çekim kuvvetlerini içerir. 'Non-kovalent' terimi, Çizelge 2.1.'de özetlenen çok çeşitli etkileşimleri kapsar.

**Çizelge 2.1.** Non-kovalent etkileşimlerin özeti

Etkileşim	Kuvvet (kJ mol <sup>-1</sup> )	Örnek
İyon-iyon	200-300	Tetrabütülamonyum klorür
İyon-dipol	50-200	[K <sup>+</sup> ([18] crown-6)]
Dipol-dipol	5-50	Aseton
Hidrojen bağı	4-120	Sferant·(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
Katyon- $\pi$	5-80	Benzen içinde K <sup>+</sup>
$\pi$ - $\pi$	0-50	Benzen ve grafit
van der Waals	<5 kJ mol <sup>-1</sup> (yüzey alanına bağlı olarak değişkenlik gösterir)	Argon kristali

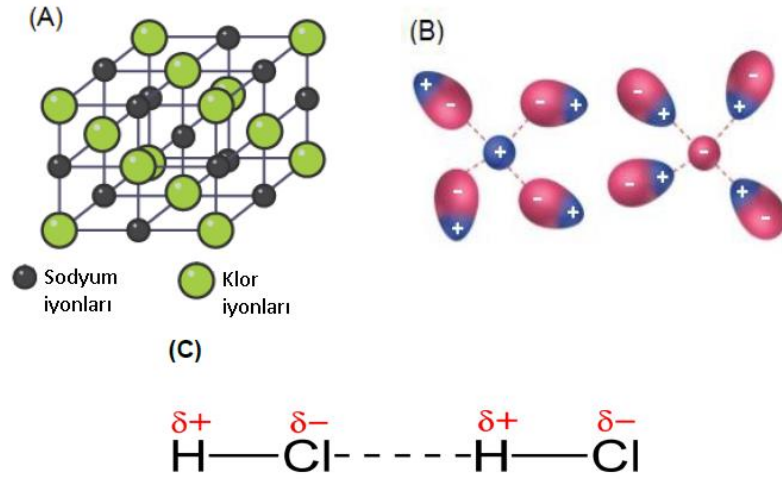
Non-kovalent etkileşimler, tekli bağlar için yaklaşık 150 kJ mol<sup>-1</sup> ile 450 kJ mol<sup>-1</sup> arasında değişebilen kovalent etkileşimlerden oldukça zayıftır. Non-kovalent bağlar, dispersiyon etkileşimleri için 2 kJ mol<sup>-1</sup> ile 'iyon-iyon' etkileşimleri için 300 kJ mol<sup>-1</sup> aralığındadır. Ancak, bu etkileşimler birbiriyle koordine olarak çalıştığında, kararlı bir supramoleküler kompleks oluşturabilirler (Steed, Turner ve Wallace, 2007). Supramoleküler kimya için önemli olan seçilmiş non-kovalent etkileşimlerin oluşumları ve fiziksel özellikleri, bunların doğada kullanımlarına ilişkin bazı örneklerle birlikte aşağıda belirtilmiştir.

### ➤ İyonik ve dipolar etkileşimler

İyonik ve dipolar etkileşimler üç kategoriye ayrılabilir: (i) iyon-iyon etkileşimleri, (ii) iyon-dipol etkileşimleri ve (iii) zıt yükler arasındaki Coulomb çekim kuvvetine



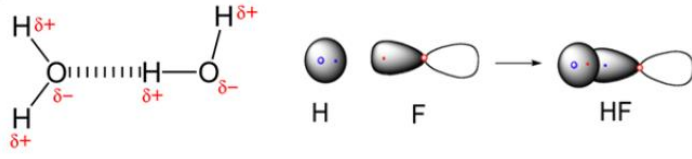
dayanan dipol-dipol etkileşimleri. Bunların en güçlüsü, kovalent etkileşimlerle karşılaştırılabilir olan iyon-iyon etkileşimleridir (Şekil 2.5.A). İyon-iyon etkileşimleri doğada yönsüzdür, bu da etkileşimin herhangi bir yönde gerçekleşebileceği anlamına gelir. Bununla birlikte, iyon-dipol (Şekil 2.5.B) ve dipol-dipol etkileşimlerinin (Şekil 2.5.C) gerçekleşmesi için uygun konumda olmaları ve bunu sağlayacak iki yönlendirici bileşene sahip olmaları gerekir. Yön etkileşimlerinin bağlı sertliği nedeniyle, sadece karşılıklı olarak birbirini tamamlayan türler bir agregat oluşturabilirken, yöne bağlı olmayan etkileşimler çok çeşitli moleküler eşleşmeleri kararlı kılabilirler (Anslyn ve Dougherty, 2006).



**Şekil 2.5.** Elektrostatik etkileşim örnekleri: (A) Sodyum klorürdeki iyon-iyon etkileşimi (B) iyon-dipol etkileşimi (C) Hidrojen klorürdeki dipol-dipol etkileşimi.

### ➤ Hidrojen bağı

Hidrojen bağı, yüksek yön kabiliyetine sahip, güçlü bir bağ olması nedeniyle, supramoleküler yapıların tasarımında tartışmasız en önemli non-kovalent etkileşim türüdür ve bir proton vericisi ile proton alıcısı arasında gerçekleşen özel bir dipol-dipol etkileşimidir. Hidrojen bağı donörleri, elektronegatif bir atoma (oksijen veya azot) bağlı hidrojen atomuna sahip gruplardır ve böylece, küçük bir yük taşıyan hidrojen atomuyla dipol oluştururlar (Şekil 2.6). Hidrojen bağı alıcılarıysa, pozitif yüklü hidrojen atomunun etkileşime girebileceği elektron çekici atomlara sahip dipollerdir (Jeffery, 1997).



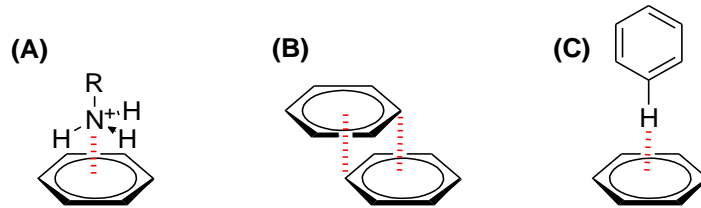
Şekil 2.6. Hidrojen bağı elektrostatik etkileşimleri.

### ➤ $\pi$ -etkileşimleri

Supramoleküler sistemlerde bulunabilecek iki ana  $\pi$ -etkileşim türü vardır; (i) katyon- $\pi$  etkileşimi ve (ii)  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi.

Katyon- $\pi$  etkileşimi, katyonik bir atomun veya bir molekülün aromatik bir  $\pi$  sisteminin kuadrupolüyle uygun bir şekilde birleşmesinden kaynaklanan, ağırlıklı olarak bağ oluşturmayan elektrostatik bir çekimdir (Şekil 2.7.A).

İki tür  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi bulunur; yaklaşık 3,5Å mesafeyle ayrılan denge halindeki paralel halka sisteminden bir halkanın merkeziyle diğer halkanın kenarı arasında gerçekleşen “yüz-yüze” (face-to-face) etkileşim (Şekil 2.7.B), ve bir halkanın hidrojen atomunun diğer halkanın merkeziyle olan dikey etkileşimini anlatan “kenar-yüz” (edge-to-face) etkileşimi (Şekil 2.7.C). Bu  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, bir konjuge sistemin negatif yüklü  $\pi$ -elektron bulutu ile komşu bir molekülün pozitif yüklü  $\pi$ -iskeleti arasındaki çekimden kaynaklanmaktadır (Steed, Turner ve Wallace, 2007).



Şekil 2.7. (A) Katyon- $\pi$  etkileşimi, (B) yüz-yüze (face-to-face) etkileşim, (C) kenar-yüz (edge-to-face) etkileşim.

### ➤ Van der Waals kuvvetleri

Van der Waals etkileşimleri, bir elektron bulutunun yakınında bulunan bir çekirdekle polarize olmasıyla ortaya çıkan zayıf bir elektrostatik çekimdir. Bu kuvvetler, yönsüzdür ve dolayısıyla belirli konukların seçici bir şekilde kompleksleşmesi için özel konakçılarının tasarımına sınırlı olanak sağlarlar. Genel olarak van der Waals etkileşimleri, çoğu “yumuşak” (polarize edilebilir) tür için temas yüzeyine orantılı etkileşim enerjisiyle düşük çekim gücüne sahip bir etkileşim meydana getirir (Steed ve Atwood, 2013).

## 2.5. Taç Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bazı önemli taç eterlerin fiziksel verileri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Etilen oksit tipi oligomere sahip taç eterler (1-4), renksiz, kokusuz, viskoz sıvılar veya düşük erime noktasına sahip katılardır. Bunlar son derece hidroskopiktirler ve çoğu organik çözücü ve suda kolayca çözünürler.

Aromatik halkalara sahip taç eterler (5-7) renksiz, düşük oranda hidroskopik, kristal yapıdaki bileşiklerdir. Oda sıcaklığında, suda, alkollerde ve diğer birçok genel çözücüde zayıf çözünürlüğe sahip olan bu bileşikler, halojenli hidrokarbonlarda ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), piridinde ve formik asitte kolayca çözünürler. Sikloalifatik (alisiklik) köprülere sahip taç eterler (8, 9) etilen oksit oligomerlerine göre hidrokarbonlarda çok daha iyi çözünürlüğe, su içindeyse çok daha düşük çözünürlüğe sahiptirler (Hiraoka, 1982).

Taç eterlerin çözünürlükleri tuz ilave edildikten sonra belirgin bir şekilde artar (Gokel, 2004), örn. metanol içindeki dibenzo-18-taç-6'ya KF eklendiğinde çözünürlüğü 25 kat artar. Buradaki artış, kullanılan tuzun türüne bağlıdır ve sanılanın aksine, aslında taç eterin varlığı, tuzun çözünürlüğünü artırır (bu konu bölüm 2.6'te daha ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır).

Basit dialkil eterler gibi, alifatik ve alisiklik taç eterler de kimyasal olarak kararlıdır (Anslyn ve Dougherty, 2006). Aromatik taç eterler, anisol veya veratrol bileşikleri gibi reaksiyona girerler; halojenlenme veya nitrolanma ve formaldehit ile katılma reaksiyonu verirler (Pedersen, 1967). Bazı özel durumlar haricinde hidrolize uğramazlar (Johns, Ransom ve Reese, 1976). Ayrıca taç eterler termal olarak kararlıdır;

dibenzo-18-taç-6, 380°C'de bozunmaya uğramadan destillenebilir (Pedersen ve Frensdorf, 1972). Hidrojen iyonları ve Lewis asitleri varlığında (AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub>), oksonyum bileşikleri oluştururlar (Bott, Kynast ve Atwood, 1986). Hetero türevleri (10-15) genellikle klasik taç eterlerden daha reaktiftir. Aza taç eterler, güçlü bazlardır ve tuz oluşturmak üzere asitlerle reaksiyona girerler.

**Çizelge 2.2.** Taç eterlerin fiziksel özellikleri (Weber, 2007).

Bileşik no.	Adlandırma	Moleküler ağırlık (g/mol)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)
1	12-taç-4	176.21	16	67 – 70
2	15-taç-5	220.27	-32	78
3	18-taç-6	264.32	36.5-38	116
4	21-taç-7	308.37		Yağ
5	benzo-15-taç-5	268.31	79-79.5	
6	dibenzo-18-taç-6	360.41	162.5-163.5	380
7	dibenzo-24-taç-8	448.52	113 – 114	
8	disikloheksano-18-taç-6	372.50	36 – 56	
9	disikloheksano-24-taç-8	460.61	<26	
10	diaza-15- taç-5	218.30	89 – 90	
11	diaza-18-taç-6	262.35	115 – 116	
12	diaza-21-taç-7	306.40	-10	
13	ditiya-18-taç-6	296.44	90 – 91	
14	ditiyadiaza-18-taç-6	294.48	47	
15	dibenzopiridino-18-taç-6	393.44	135 – 137	

## 2.6. Taç Eter Kompleksleri

Taç eterlerin alkali, toprak alkali ve amonyum iyonları ile oluşturdukları kararlı komplekslerin yanı sıra (Gokel ve Abel, 1996); ana metal grubu, geçiş metali, lantanit ve aktinit iyonları ile de kompleks oluşturmaları mümkündür (Rogers ve Bauer, 1996). Ayrıca, iyonik olmayan organik moleküllere sahip taç eter kompleksleri de literatürde yer almaktadır (Vögtle, Müller ve Watson, 1984).

Taç eterlerin metal iyonlarıyla oluşturduğu kristal yapıları kompleksler (Çizelge 2.6.1), iki bileşenin uygun çözücü ortamında karıştırılmasıyla elde edilir (Pedersen, 1967). Ayrıca hem metal kompleksleri hem de H-bağlarıyla kuvvetli bir şekilde bağlanmış kararlı kompleksler iyonik moleküllerin gaz fazındaki reaksiyonlarıyla da meydana getirilebilirler. Katı kompleksler serbest taç eterlerden daha yüksek erime noktalarına sahiptir (bkz. Çizelge 2.3).

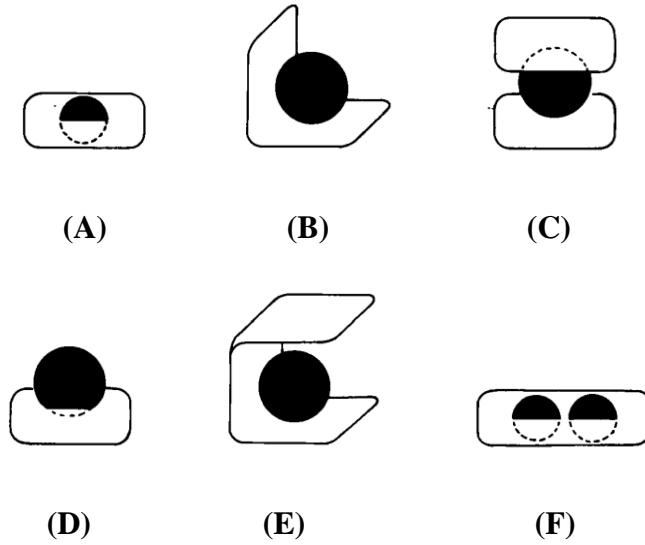
**Çizelge 2.3.** Taç eterlerin alkali ve toprak alkali metal tuzları olan kompleksleri (Weber, 2007).

Taç eter	Tuz	Kompleks	Erime noktası (°C)
5	NaSCN	5·NaSCN	162 – 165
5	KSCN	(5) <sub>2</sub> ·KSCN	176
6	KSCN	6·KSCN	245-246
6	CsSCN	(6) <sub>2</sub> ·CsSCN	146-147
6	Ba(SCN) <sub>2</sub>	6·Ba(SCN) <sub>2</sub>	>360
7	KSCN	7·(KSCN) <sub>2</sub>	

**Çizelge 2.4.** Taç eter boşluklarının ve bunlarla uyumlu katyonların çapları.

Taç eter	Çap (pm)	Katyon	Çap (pm)
1	120 – 150	Li <sup>+</sup>	136
2, 5	170 – 220	Na <sup>+</sup>	194
3	260 – 320	Ba <sup>2+</sup>	268
6	260 – 320	K <sup>+</sup>	266
8	260 – 320	Rb <sup>+</sup>	294
4	340 – 430	Cs <sup>+</sup>	334

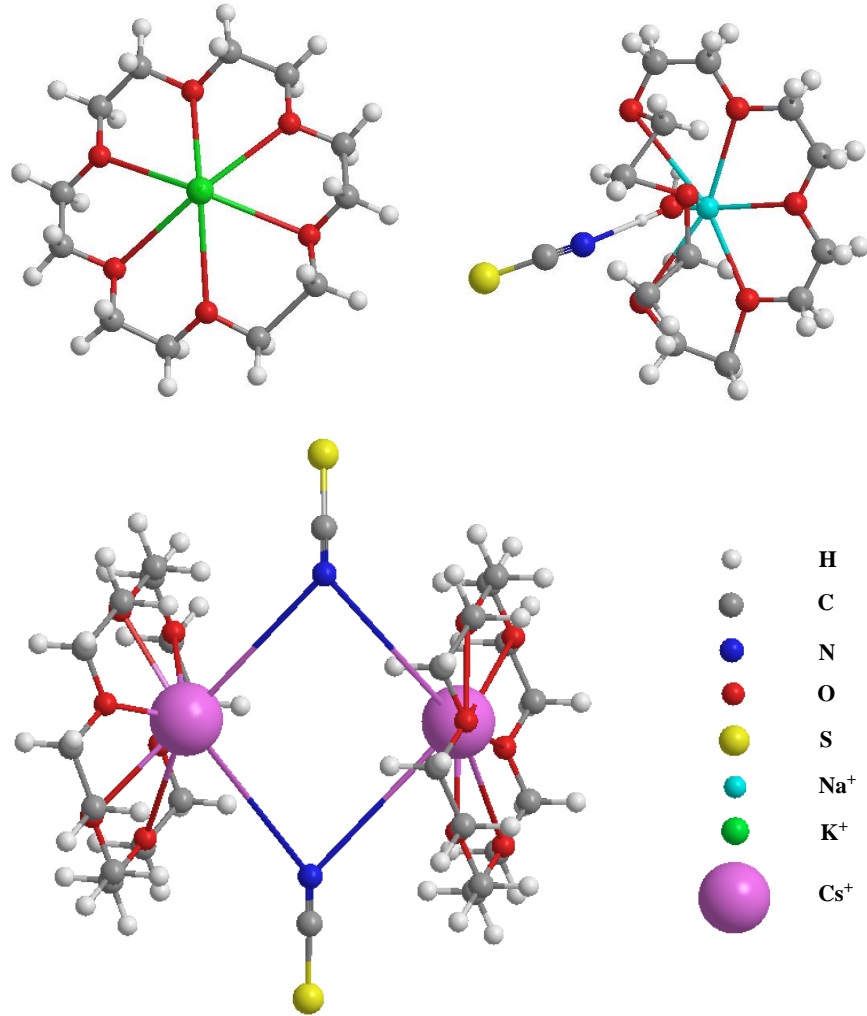
Komplekslerin stokiyometrisi, büyük ölçüde, taç eter boşluğuyla katyon çapının uygunluğuna göre belirlenir ve taç eter: tuz = 1: 1, 1: 2 veya 2: 1 şeklinde olabilir (Çizelge 2.4) (Poonia ve Bajaj, 1979). X-ışını kristalografisi, 1: 1 taç eter: tuz oranına sahip komplekslerde katyonun taç eter halkası içinde bulunduğunu göstermiştir (Şekil 2.8.A) (Fenton, Mercer, Poonia ve Truter, 1972). Boşluk büyüklüğü ve katyon çapı arasındaki fark çok büyük değilse, yine 1:1 oranında kompleksler oluşturulabilir, ancak bu durumda katyon ideal konumun biraz dışında kalarak, taç eterin halka düzleminde ortalanır (Şekil 2.8.D) veya ligant, katyonun etrafına düzlemsel olmayan bir şekilde sarılır (Şekil 2.8.B). Eğer boşluk katyon için çok büyükse, iki katyonun birden halkanın içine sığıdığı, 1:2 oranında kompleksleşme gerçekleşebilir (Şekil 2.8.F). Öte yandan, eğer katyon taç eterin boşluğuna göre çok büyükse, katyonun iki ligant birimi (Şekil 2.8.C) arasında tutulduğu 2: 1 oranında sandviç tipi bir kompleks oluşturulabilir (Zhang, 1999).



**Şekil 2.8.** Bazı kompleks taç eter türlerinin şematik gösterimi.

Genel olarak ligand yapısı, metal iyonu ile kompleksleşmesi sonucunda konformasyonel değişiklikler gösterir. Bununla birlikte, kompleksleşmemiş moleküllerin düşük erime noktasına sahip olmalarından dolayı, X-ışını kristalografisiyle yapı tayini her bir bileşik için uygulanamamaktadır (Dalley, 1978). Yine de 18-taç-6 (Dunitz ve Seiler, 1974), dibenzo-18-taç-6 (Bright ve Truter, 1970), dibenzo-30-taç-10 (Bush ve Truter, 1972) ve bazı disikloheksano-18-taç-6 izomerleri (Dalley, Smith, Larson, Christensen ve

Izatt, 1975) gibi çalışılmış moleküller mevcuttur. 18-taç-6 ile değişik metallerin kompleksleşmeleri sonucu elde edilen farklı kristal yapıları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



**Şekil 2.9.** Farklı alkali metal tuzlarıyla kompleksleşmiş bazı 18-taç-6 yapıları.

Çözelti içerisinde, kompleks kararlılıkları değişkenlik göstermektedir (Çizelge 2.5).

Aşağıdaki koşullar sağlandığında, kompleksler en kararlı hali alırlar:

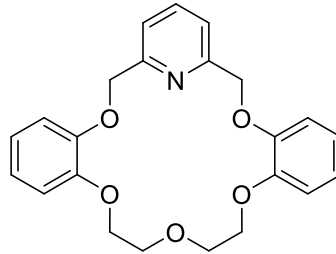
- ✓ Katyon/ boşluk çapı oranının optimum olması,
- ✓ Koordinasyonu sağlayacak kadar eterik oksijen sayısına sahip olması,
- ✓ Eter oksijenlerinin güçlü bazik karakterde olması,
- ✓ Katyonun yük yoğunluğunun fazla olması,

- ✓ Çözücünün düşük polariteli olması,
- ✓ Lipofilik, polarize edilebilir anyon olması.

**Çizelge 2.5.** Su ve metanolde taç eter-metal iyonu komplekslerinin kararlılık sabitleri (log  $K_s$ ).

Taç eter	Çözücü	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
2	Su	0,70	0,74	0,80	1,95	1,71
	Metanol	3,48	3,77	2,62	2,63	
3	Su	0,80	2,03	0,99	2,72	3,87
	Metanol	4,36	6,06	4,79	>5,50	7,04
4	Metanol	1,73	4,22	5,01	1,77	5,44
6	Su	1,64	0,99	0,79	0,94	1,97
	Metanol	4,36	5,00	3,55		4,28
7	Metanol	2,25	3,60	3,78		
8	Su	1,21	2,02	0,96	3,24	3,57
	Metanol	4,08	6,01	4,61		

Taç eter yapısında bulunan azot (örn. diaza-18-taç-6) ve özellikle kükürt atomları, alkali ve toprak alkali iyonlarıyla oluşturulan komplekslerin kararlılıklarını azaltırken, Ag<sup>+</sup> veya diğer ağır metal ve amonyum iyonlarıyla kompleksleşmeleri daha kararlı kılarlar. Heterosübstitüsyonun, 18-taç-6 kompleksinin kararlılığı üzerindeki etkisi Çizelge 2.6'da gösterilmektedir. Taç eter yapısında bulunan piridin halkaları ise (Şekil, 2.10), sodyum iyonları için seçiciliği arttırmaktadır (Izatt, Bradshaw, Nielsen, Lamb, Christensen ve Sen, 1985).



(21)

**Şekil 2.10.** Dibenzopyridino-18-crown-6 (21) yapısı.



Kararlılık sabitleri, taç eterin iyon seçiciliğini yansıtır ve  $K_{M1} / K_{M2}$  oranı kantitatif bir ölçüm sunar ( $M1$ =katyon 1,  $M2$  = katyon 2) (Inoue, Gokel, 1990). İyon seçiciliği büyük ölçüde kullanılan çözücüye bağlıdır, bu yüzden bazı durumlarda çözücü değişimiyle seçicilik tersine dönebilir. Örneğin, suda; 18-taç-6 bileşiğinin baryum iyonlarıyla yaptığı kompleks, potasyum iyonlarıyla olandan ( $K_{Ba} / K_K = 1.84$ ) daha kararlıyken, metanolde potasyumla kompleksi daha kararlıdır ( $K_{Ba} / K_K = 0.95$ ) [12]. Seçici tuz ekstraksiyonları için uygun olan çok fazlı sistemlerde (örn.  $H_2O$ , tuz /  $CH_2Cl_2$ , taç eter) iyon seçiciliği, göreceli tuz transfer derecesi ile belirlenir (Moyer, 1996). Verimli bir ekstraksiyon, kuvvetli bir şekilde polarize olabilen (örneğin pikrat) büyük anyonlar, oldukça lipofilik bir taç eter ve organik çözücü içindeki kompleksin yüksek kararlılığa sahip olmasını gerektirir.

**Çizelge 2.6.** Hetero taç eter komplekslerinin kararlılık sabitleri ( $\log K_s$ ) (Weber ve Vögtle, 1981).

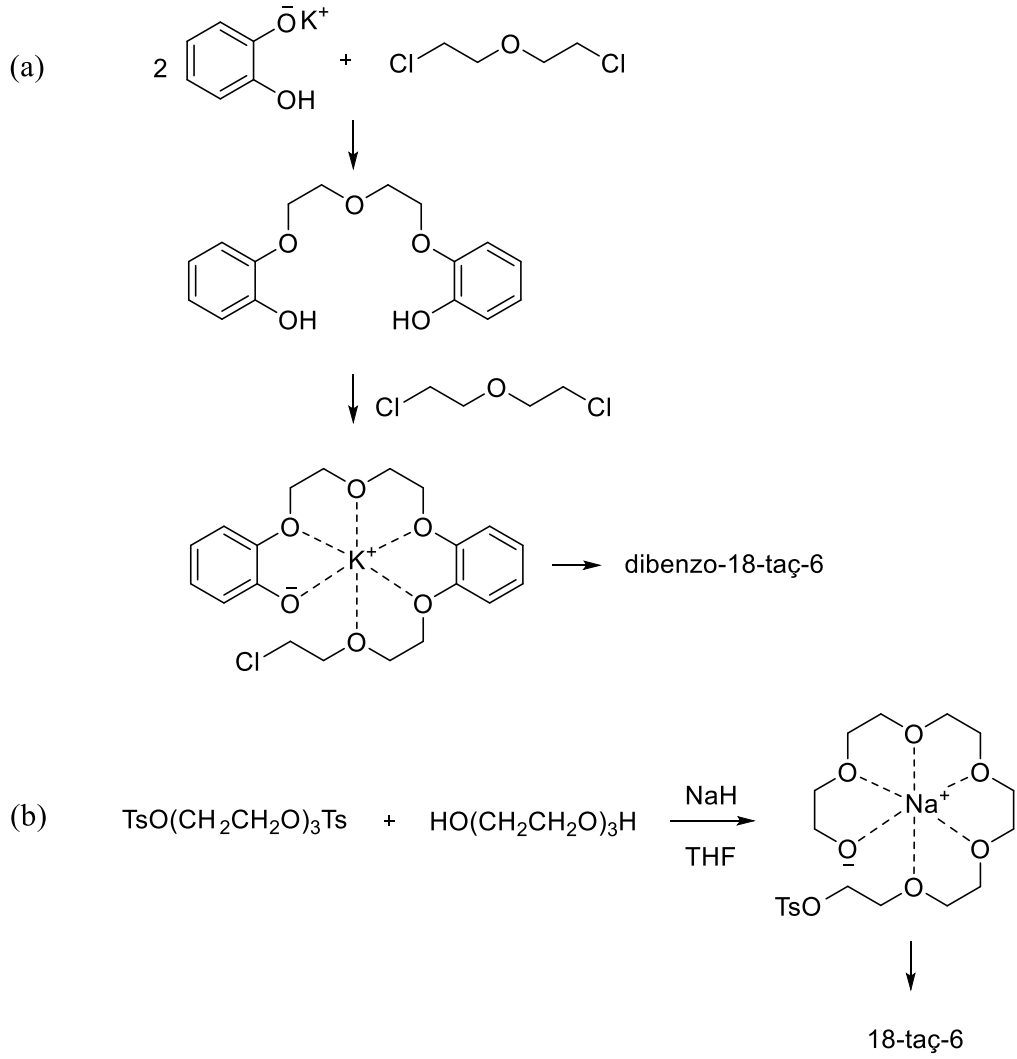
Katyon	18-taç-6	Diaza-18-taç-6	Ditiya-18-taç-6
$K^+$ (metanolde)	6,06	2,04	1,15
$Ag^+$ (suda)	1,60	7,80	4,34

Çeşitli çözücülerde çok sayıda taç eter kompleksinin termodinamik özellikleri belirlenmiş ve kinetiği incelenmiştir (Izatt, 1985).

## 2.7. Kalıp Etkisi

Kalıp etkisi, makrosiklik bileşiklerin sentezinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Kalıp etkisi olmadan bu bileşiklerin çoğu sentezlenemez veya sentezleri çok seyreltik koşullarda gerçekleşir böylelikle hem maliyeti hem de reaksiyonun karmaşıklığını arttırır. Halka kapanma reaksiyonları oldukça yaygın olmalarına rağmen, genellikle on sekiz atom içeren makrosiklik bileşiklerden ziyade beş, altı veya yedi üyeli halka oluşumlarını kapsar. Örneğin, 1967 yılında Pedersen'in dibenzo-18-taç-6'nın sentezinde kullandığı dihidroksifenol ve dikloro bileşikleri arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonundan yan reaksiyonlar sonucu çoğunlukla polimer oluşması beklenir. Ancak beklenen ürünün oldukça yüksek verimle elde edilmesi sentez aşamasında, basit bir kondenzasyon reaksiyonunun haricinde, buna öncü olan farklı bir işlemin de gerçekleştiğini gösterir.

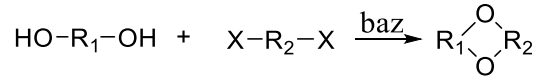
Taç eterlerin yüksek verimle elde edilmesi, kullanılan baz (KOH) tarafından reaksiyona sunulan potasyum gibi “kalıp” oluşturabilecek bir metal iyonunun katkısıyla açıklanabilir. Özellikle etilenoksi birimlerinden  $(-CH_2CH_2O-)_n$  oluşan düz zincir veya halkalı bileşikler, esnek bir yapıya sahip oldukları ve kolayca trans konformasyonuna geçebildikleri için kompleks oluşumları için uygundur. Bu birimlere sahip taç eterlerin her bir oksijen atomunun serbest elektron çiftleri halkanın merkezine doğru yönlenebilir. Aromatik yapı söz konusu olduğunda, iki oksijen atomu zaten doğru konfigürasyondadır. Bir ekivalent bis-kloroetil eter ve iki ekivalent potasyum kateşolatın reaksiyona girmesiyle elde edilen bis(2-hidroksifenoksietil) eteri gözlemlediğimizde, bu bileşiğin potasyum iyonu ile etkileşime girmesi beklenen bir durumdur. Reaksiyona ikinci bir bis-kloroetil eter molekülünün eklenmesi ve bunun dibenzo süstitüe ürünün serbest hidroksil ucuyla reaksiyona girmesi durumunda oluşan ürün zinciri altı oksijen atomuna sahip olacak ve potasyum iyonunun etrafına sarılacaktır. Bu durumda, geriye kalan serbest hidroksil ve klor grupları birbirlerine yaklaşarak halka kapanma reaksiyonunun gerçekleşmesi daha olası hale gelir (Şekil 2.11). Benzer şekilde, aromatik olmayan bileşiklerin sentezinde de kalıp etkisi görülür. Örneğin, bazik şartlar altında trietilen glikol ve bunun ditosilatının kondenzasyon reaksiyonuyla oluşan 18-taç-6'nın sentezinde metal iyonlarının, özellikle de potasyum iyonunun varlığı verimin artmasını sağlamıştır (Gokel, Cram ,Liotta, Harris ve Cook, 1977).



**Şekil 2.11.** (a) Dibenzo-18-taç-6 ve (b) 18-taç-6 bileşiklerinin sentezleri.

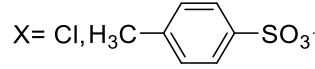
## 2.8. Taç Eter Sentezi

Taç eter sentezi için en uygun yöntem, Pedersen'in de uyguladığı olduğu Williamson eter sentezidir (Gokel, Korzeniowski, 1982). Bu yöntemde eter halkaları, diollerin klor veya tosil gibi iyi ayrılan uç gruplara sahip bifonksiyonel bileşiklerle reaksiyona sokulmasıyla oluşturulurlar (Denklem 2.1):

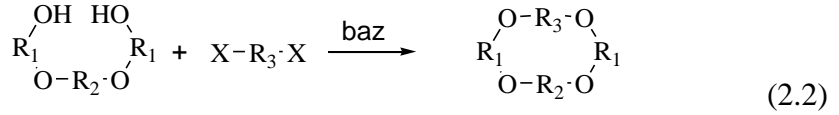
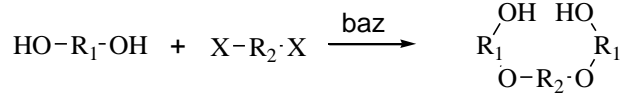


(2.1)

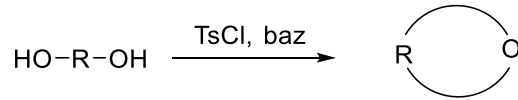
$\text{R}_1, \text{R}_2 =$  alkilen, arilen, sikloalkilen



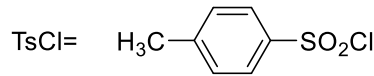
Reaksiyon bir baz, örneğin bir alkali metal hidroksit veya karbonat, sezyum florür, potasyum tert-bütoksit veya sodyum hidrür varlığında gerçekleşir. Çözücü olarak n-bütanol veya tert-bütanol, tetrahidrofuran (THF) ve daha az sıklıkla dimetil formamit (DMF) veya dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılır. Halka kapanma reaksiyonu tek adımda veya birkaç adımda gerçekleşebilir (Denklem 2.2):



Bu durumda, koruyucu grup bağlanması gerekebilir. Ek olarak, ayrılan grup X' in reaksiyon sırasında bir ara basamakla diol bileşiğinden üretildiği, tek tür bileşik üzerinden ilerleyen bir yöntem de bilinmektedir (Hiraoka, 1982) (Denklem 2.3):

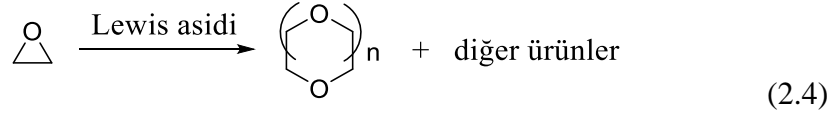


(2.3)

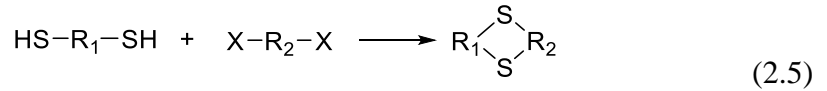


Sentezlerde, sentezlenen taç eter bileŒiĐinin sahip olduğu boŒluĐa uygun lilerde bir katyon kullanılarak (kalıp etkisi) verimin artırılması sıklıkla uygulanan bir yöntemdir (Gerbeleu, Arion ve Burgess, 1999).

Oksiran bileŒiĐinin siklooligomerizasyonu farklı bir sentez yöntemi oluŒturmaktadır (Dietrich, Viout ve Lehn, 1993) (Denklem 2.4):



Bu yöntemde yine bir kalıp iyon kullanılabilir. Oksiran siklooligomerizasyonu ile yalnızca belirli aralıktaki halka byklĞine sahip sübstitüe olmayan alifatik zincirli ta eterler sentezlenebilir. Oksijen yerine kükürt içeren taç eter bileŒikleri, benzer Œekilde bir tiyol grubunun nükleofilik yer deĐiŒtirme reaksiyonu vermesiyle sentezlenir (Gokel, Korzeniowski, 1982) (Denklem 2.5):



Aza-taç eterlerin sentezi, halkalı bir diamit veya bis(tosilamit) zerinden ilerler. Sikloheksan köprülü ta eterler, uygun aromatik bileŒiklerin katalitik hidrojenlenmesi ile elde edilir (Pedersen ve Frensdorf, 1972).

## 2.9. Polimerik Taç Eter Sentezi

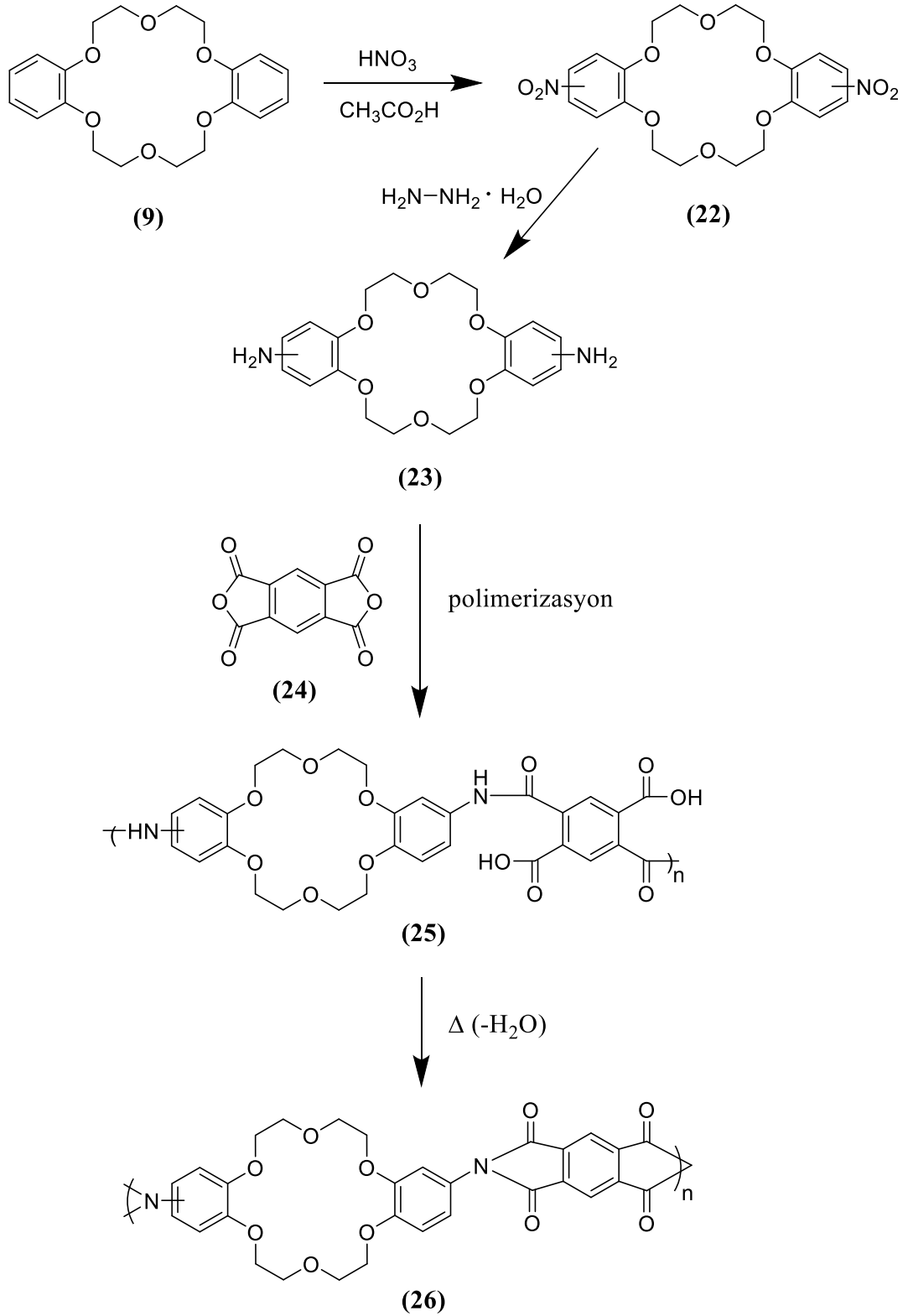
Ta eterlerin polimer matrislerine dahil edilebileceği üç ana yöntem vardır;

1. Basamaklı büyüme mekanizması ile doğrudan polimerleŒtirme,
2. Zincir büyüme yoluyla polimerizasyon,
3. Fonksiyonel gruplara sahip ta eterlerin önceden oluŒturulmuŒ bir polimer zincirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla polimer oluŒumu (Tunca ve Yağcı, 1994).

### 2.9.1. Basamaklı Büyüme Polimerizasyonu

Pethrick ve arkadaşları basamaklı-büyüme mekanizmasının bir uygulaması olarak, diamino dibenzo-18-taç-6'yı çeşitli anhidritlerle tepkimeye sokmuş ve değişken esnekliğe sahip polimerik taç eter reçineleri elde etmişlerdir (Pethrick, Affrossman, Holmes ve Lee, 2000). Bunun için öncelikle, dibenzo 18-taç-6'nın her bir benzen halkası asetik asit içinde konsantre nitrik asit ile mononitrolanmıştır. Devamında, cis (4,4')-dinitro izomeri (**22**) izole edilerek hidrazin monohidrat ile indirgeme yoluyla diamine (**23**) dönüştürülmüştür. Son olarak, sentezlenen diamine piromellitik asit dianhidrit (**24**) ile reaksiyona sokularak poliamik asit oluşmasıyla polimerleştirilmiştir. Bu polimer, 225°C'de ısıtılarak dehidrasyona uğratılmış ve halkalaşma reaksiyonu vererek poliimit birimleri içeren farklı bir polimer elde edilmiştir (Şekil 2.12).

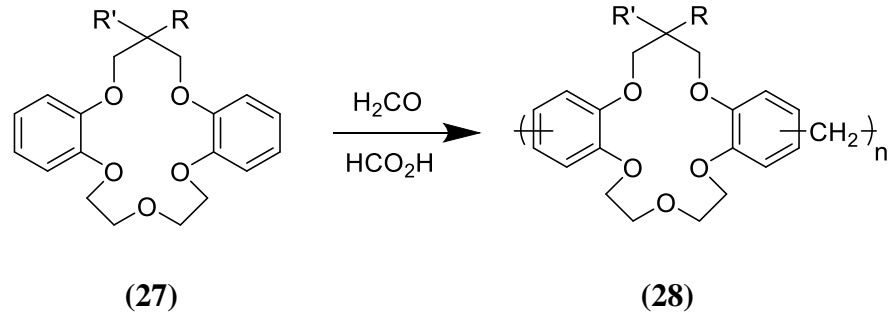
Bu iki polimer üzerine yapılan kompleksleşme çalışmaları, doğrusal dibenzo-18-taç-6/poliamik asit polimerinin sulu çözeltilerde alkali ve toprak alkali metalleri ile poliimit analogundan daha yüksek kompleksleşme oranına sahip olduğunu göstermiştir. İlk reaksiyondan elde edilen polimerik ürünün sahip olduğu serbest karboksilik asit grupları, kompleksleşmeye katkıda bulunurken poliimit oluşumuyla birlikte gerçekleşen konformasyonel hareket kaybı bunun tam tersi bir etki oluşturmuştur. Dibenzo-18-taç-6/poliamik asit polimeri kullanılarak suda hazırlanan 1M Cl<sup>-</sup> çözeltilerinden metal katyonlarının ekstraksiyonu K>Rb, Na>Li>Cs ve Ca>Sr>Ba>Mg seçicilik sıralamasını takip etmiştir. Dibenzo-18-taç-6 yerine dibenzo-15-taç-5/ poliamik asit reçinesi ile aynı işlem tekrarlandığında, seçicilik sıralaması Na>K>Li, Rb>Cs ve Ca>Mg>Sr>Ba şeklinde olmuştur. Aynı reçinelerin metal bağlama çalışmaları, su yerine metanol içinde yapıldığında daha düşük kompleksleşme oranı gözlemlenmiştir; bu durum metanolün suya göre iyonlarla daha düşük afiniteye sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir. İki çözücü içerisindeki iyon seçiciliğine bakıldığında genel olarak, metanol ve su içindeki seçicilik sıralaması aynıdır.



**Şekil 2.12.** Doğrusal dibenzo-18-taç-6/poliamik asit (25) ve dibenzo-18-taç-6/poliimit (26) polimerlerinin sentezi.

Polimerik dibenzo-16-ta-5'in (**28**) sentezi, fenolik reçine sentezi ile aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir: formik asit içinde formaldehit veya sodyum hidroksit çözeltisi, bir asit grubu (karboksilik asit, fosfonik asit monoetil ester, fosfonik asit veya sülfonik asit) ve buna geminal konumda hidrojen, metil veya propil grubu ile fonksiyonelleştirilmiş dibenzo-16-ta-5 (**27**) ile birlikte ısıtılmıştır (şekil 2.13) (Hayashita, White, Lee ve Bartsch, 1993). Bu yöntemle elde edilen farklı fonksiyonel gruplara sahip polimer reçinelerinin Pb(II) ve Zn(II) iyonları ile afinitesi, pH'ı 0-3 arasında değişen Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> özeltileriyle belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, hidrojen/ metil ve geminal karboksilat grubu ile fonksiyonlandırılmış taç eter reçineleri (**28a ve 28b**) pH 3'te seçici olarak Pb iyonlarını bağlamıştır, metil yerine propil grubu (**28c**) bağlandığında ise hiçbir pH değerinde belirtilen iyonlarla kompleks oluşumu gözlemlenememiştir. Bu durum, hidrofilik metal katyonunun taç eter boşluğu içinde koordine olmasını önleyen propil grubununun lipofilikliğiyle ilişkilendirilmiştir. Fosfonat monoester ile fonksiyonelleştirilmiş reçine (**28d**), her iki iyonun varlığında pH 1,8'de sadece Pb (II) iyonları için seçicilik göstermiştir. Fosfonat monoester ve buna geminal konumda propil grubu bulunan reçine (**28e**) ise, her iki katyon içinde kayda değer bir afinite göstermemiştir. Yapı olarak fosfonat monoester grubuna sahip reçine ile benzer ancak asit kısmına bağlı daha uzun bir alkil zinciri içeren, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P(O)(OEt)(OH) fonksiyonlu reçine (**28f**), yine Pb(II) iyonları için seçicilik gösterir fakat, kompleksleşme oranında bir düşüş gözlemlenmiştir. Metil/ propil ve fosforik asit ile sübstitüe edilmiş taç eter reçineleri (**28g ve 28h**), pH 2'de Pb(II) iyonları için seçicilik gösterirken, Zn(II) iyonları için kompleksleşme oranı pH değerindeki artışla birlikte artmıştır. Sülfonik asit ile sübstitüe edilmiş taç eter reçinelerinin (**28i ve j**), 2 ve üstü pH değerlerinde hem Pb(II) hem de Zn(II) iyonlarını kantitatif olarak kompleksleştirdiği belirtilmiştir.



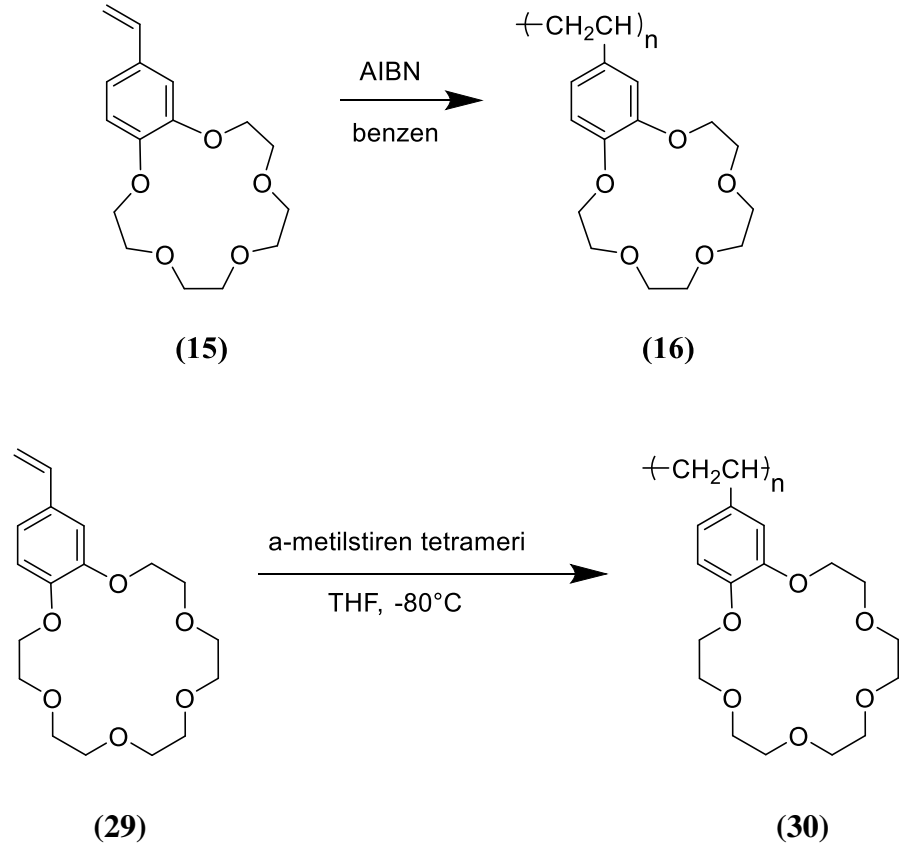


(28)	R'	R
A	H	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
B	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
C	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
D	H	OCH <sub>2</sub> P(O)(OEt)(OH)
E	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>2</sub> P(O)(OEt)(OH)
F	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P(O)(OEt)(OH)
G	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
I	H	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
J	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H

Şekil 2.13. Dibenzo-16-taş-5 / formaldehit polimer.

### 2.9.2. Zincir Büyüme Polimerizasyonu

4'-vinilbenzo-15-taş-5 ve 4'-vinilbenzo-18-taş-6 (29) bileşikleri sentezlenmiş ve poli(benzo-taş eter) polimerlerinin oluşumunda monomer olarak kullanılmışlardır (Kopolow, Hogen Esch ve Smid, 1971). Monomerler, benzen içinde 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN) kullanılarak serbest radikal polimerizasyon veya düşük sıcaklıklarda THF içinde anyonik yaşayan polimerizasyon yoluyla  $\alpha$ -metilstiren tetrameri kullanılarak kolayca doğrusal yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dönüştürülmüştür (Şekil 2.14).



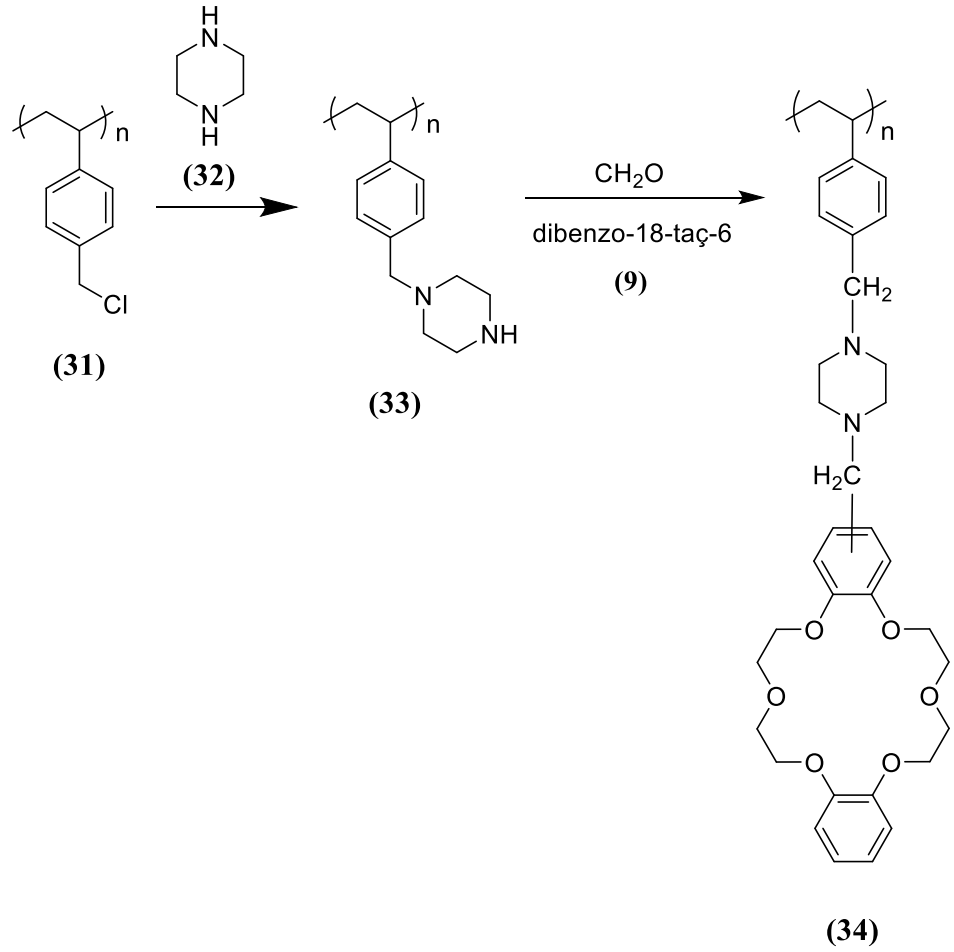
**Şekil 2.14.** Polibenzo-15-taç-5 ve polibenzo-18-taç-6 (30) polimerlerinin sentez yolları.

İki homopolimer sırasıyla PB15C5 ve PB18C6 olarak kısaltılmıştır. Poli(benzo-taç eter)ler, benzen, kloroform ve THF gibi çözücülerde iyi çözünürken daha polar çözücülerde daha az çözünürler. Bununla birlikte bir istisna olarak, PB18C6 suda ve sıcaklıkla ters orantılı olarak çözünürlük gösterir. Her iki polimer, katyonları güçlü şekilde bağlar ve su fazından organik faza monomer analoglarından daha yüksek verimle taşınırlar. Polimerlerin katyon çapı taç eterin boşluğunu aştığında sandviç tipi, 2:1 kompleksleşmeyi tercih ettiği gösterilmiştir. Aynı zamanda, hem 1:1 hem de 2:1 kompleksleşme ihtimali olduğunda, oluşacak kompleks nispeten çözücüye, anyonun yapısına ve polimer yapısındaki köprülü taç eterler arasındaki mesafeye bağlıdır. Eğer taç eter birimleri birbirinden uzaksa 1:1 kompleksleşme görülür. 2:1 kompleksler, fiziksel çapraz bağlanmaya yol açan moleküller arası etkileşimlerden meydana gelirler. Yapılan ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar, PB18C6 için  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  ve PB15C5 için  $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$  azalan seçicilik sıralamasını vermiştir.  $\text{Cs}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarının sırasıyla PB18C6 ve PB15C5 ile 2:1 oranında kararlı kompleksler oluşturduğu iletkenlik,

viskometrik ve spektroskopik ölçümlerle belirlenmiştir. Viskozite ölçümleriyle, nötr polimerlerin tuzların varlığında polielektrolitik davranış gösterdiği, polimer-tuz konsantrasyonu azaldıkça azalan viskozitenin arttığı gözlemlenmiştir (Kopolow, Machacek, Takaki ve Smid, 1973).

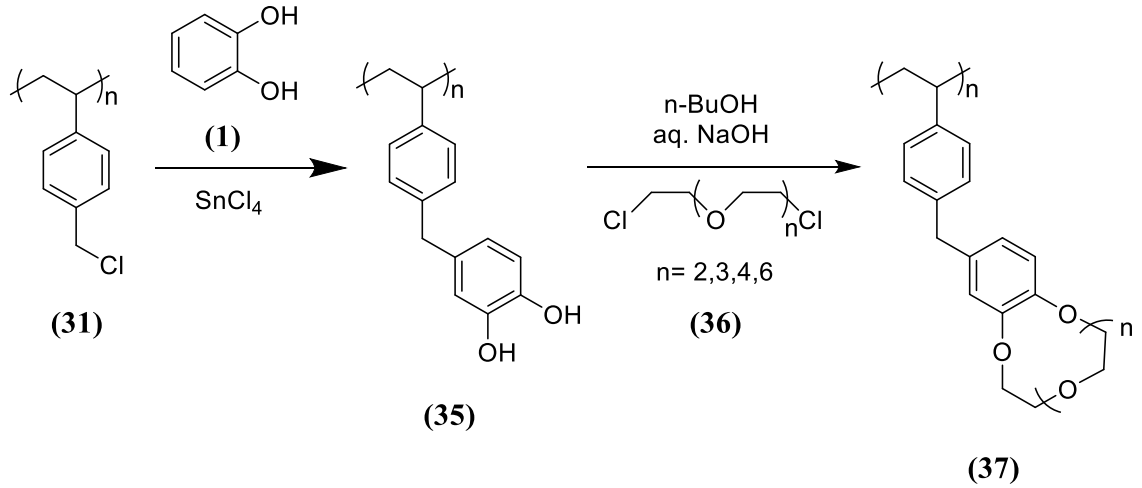
### 2.9.3. Fonksiyonel Gruplara Sahip Taç Eterlerin Polimerizasyonu

Talanova ve arkadaşları çapraz bağlı polistiren matrisine piperazin köprüleriyle bağlanmış dibenzo-18-taç-6 birimlerinden oluşan bir polimer sentezi gerçekleştirmişlerdir (Talanova, Yatsimirskii ve Kravchenko, 2000). Bunun için öncelikle, piperazin (32) klorometillenmiş çapraz bağlı polistiren zincirine (31) bağlanmıştır. Daha sonra, dibenzo-18-taç-6 formaldehit ile reaksiyona sokularak bir önceki basamakta sentezlenen piperazin bağlı polimer zincirine (33) piperazin birimleri üzerinden bağlanmıştır (Şekil 2.15). Polimerin Pd(II) ve Pt(II) iyonlarıyla afinitesi incelenmiştir. Bunların ikisi de yumuşak iyonlardır ve genel olarak sert (oksijen içeren) taç eterlerle kompleks oluşturmazlar. Ancak, polimerin çeşitli konsantrasyonlardaki KCl çözeltileri içinde bulunan  $K_2PdCl_4$  ve  $K_2PtCl_4$  tuzları ile yapılan kompleksleşme çalışmalarında anyonik klorürler  $[PdCl_4]^{2-}$  ve  $[PtCl_4]^{2-}$  ile kompleks oluşturduğu bulunmuştur. Aynı zamanda reçinenin,  $K_2PdCl_4$  için  $K_2PtCl_4$ 'den daha yüksek afiniteye sahip olduğu belirlenmiştir. Polimerin, taç eter birimi başına bir  $[PdCl_4]^{2-}$  ve en fazla iki  $[PtCl_4]^{2-}$  bağlayabildiği ve ikincisinin, klorür köprülü anyonik kompleks  $[PdCl_{2n+2}]^{2-}$  oluşumundan dolayı meydana gelmiş olabileceği belirtilmiştir. Reçine, 0,50 M'lik KCl çözeltisi içinde hem Pd(II) hem de Pt(II) iyonları ile kompleks oluştursa da Pt(II) ile daha yüksek oranda kompleksleşir.



**Şekil 2.15.** Polistiren immobilize dibenzo-18-taç-6 polimerinin **(34)** sentezi.

Bir diğer çalışmada polimer destekli taç eterler, Friedel – Crafts alkilasyonuyla klorometillenmiş çapraz bağlı polistiren zincirine kateşol bağlanması **(35)** ve ardından tri, tetra, penta, heptaetilen glikolün  $\alpha,\omega$ -diklorürleriyle **(36)** makrohalkaların oluşturulmasıyla gerçekleştirilmiştir (Warshawsky ve Kahana, 1982). Kullanılan reaktife göre değişen taç eter boşluğunun boyutu dört, beş altı veya sekiz oksijen atomu içermektedir (Şekil 2.16). Alkali metal iyonları ile kompleksleşme çalışmaları, bu iyonların perklorat, tiosiyanat ve bromür tuzları kullanılarak, metanol içerisinde, sıcaklıkları 20-30°C arasında değişen çözeltilerle yapılmıştır. Polimerik taç eterlerin tümü,  $\text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$  seçicilik sıralamasını izlerken taç-4 ve taç-5 reçinelerinin Cs ve Na kompleksleri arasındaki seçicilik farkı oldukça düşüktür. Elde edilen sonuçlar, beklenildiği gibi taç eterin boşluk büyüklüğü ve iyon çapı ile doğru orantılıdır.



**Şekil 2.16.** Polistiren- immobilize benzotaç eterlerin (37) sentezi.

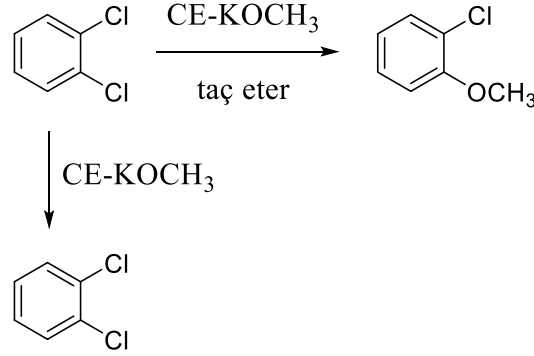
## 2.10. Taç Eterlerin Uygulama Alanları

Taç eterler birçok bilim dalında uygulama bulmuşlardır. Özellikle, alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla seçici kompleks oluşturma özellikleri, iyonofor ve iyon seçici elektrot olarak kullanımlarına olanak sağlamıştır (Gokel, Leevy ve Weber, 2004).

Tekstil, deri boyları da dahil olmak üzere bazı endüstriyel atıklardaki boyar maddeleri temizlemek üzere çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Akceylan, Bahadır ve Yılmaz, 2009). Ancak, makromoleküllerin kompleksleşme özelliklerinden faydalanılarak boyar maddeleri uzaklaştırmak için daha iyi bir yöntem geliştirilmiştir. Bu makromolekül gruplarından biri olan taç eterler, boyar maddeler için uygun bağlanma noktalarına sahip olduklarından yüksek verimli kompleksler oluştururlar (Zarzeckańska vd., 2016).

Taç eterler ayrıca, faz transfer katalizörleri olarak kullanılmaktadırlar (Hausner, Striley, Bauer ve Zimmer, 2005). Faz transfer katalizörleri (FTK), reaktanın bir fazdan diğerine transferine yardımcı olurlar. Taç eterler bu sayede, endüstriyel uygulama bulmuşlardır. Bu katalizörleri endüstriyel kullanıma daha uygun hale getirmek için bazı geri dönüşüm çalışmaları yapılmıştır. Bunun için Gurdet ve arkadaşları, “hafif florlanmış” taç eterlerin geri kazanım özelliklerini incelemişlerdir (Gourd, Singh, Stuart ve Vidal, 2010). Ek olarak, bazı kiral taç eterler asimetrik sentezlerde FTK olarak kullanılmışlardır.

Taç eterler FTK olarak kullanımlarının yanı sıra, süstitüsyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere organik çözücüler içinde inorganik tuzları çözdürerek anyonu aktive edici rol oynarlar, böylece gerçekleşmesi güç olan bir reaksiyonu mümkün hale getirirler (Şekil 2.17) (Sam ve Simmons, 1973).



Şekil 2.17. Taç eter katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyon.

Makrosiklik iyonoforlar, güçlü floresans spektral değişimleri verdiklerinden analitik kimya, biyokimyasal analiz ve çevre korumada uygulama bulmuşlardır (Bricks vd., 2005). İyon seçici ligantlar kullanılarak metal katyonlarının tayininde UV-görünür spektrumlar yerine daha çok floresans spektrumlar öne çıkmıştır (Wysiecka, Rzymowski, Fonari, Kulmaczewski ve Luboch, 2011). Yüksek seçicilik, hızlı yanıt, çözünürlük gibi avantajlar sağlamaları bunları kullanışlı hale getirmiştir (Valeur ve Leray, 2000).

## 2.11. Toksikoloji ve İş Sağlığı

Taç eterlerin oral ve cilt toksisitesi sıradan eterlere göre çok daha fazladır (Hiraoka, 1977). Kompleksleşme ajanları olarak vücudun iyon dengesine zarar verdikleri için temel etkileri merkezi sinir sistemi üzerinedir (Hiraoka, 1982). Öldürücü dozun altındaki tipik zehirlenme belirtileri arasında hızlı nefes alıp verme, sinir gerginliği, koordinasyon eksikliği, titreme ve halsizlik yer almaktadır. Aynı zamanda birçok taç eter, gözlere ve cilde zarar verir (Pedersen ve Frensdorf, 1972). Yaygın olarak bilinen taç eterler için ölümcül toksisite verileri Çizelge 2.7’de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.7.** Taç eterler için toksikolojik veriler [6]. Burada, LD<sub>50</sub> ve ADL sırasıyla, fareler (a), sıçanlar (b), Gine domuzları (c) ve tavşanlar (d) üzerinde yapılan çalışmalarla ortaya konmuş ortalama öldürücü dozu (Median Leather Dose) ve yaklaşık olarak öldürücü dozu (Approximate Lethal Dose) temsil ederler (Weber, 2007).

Akut toksisite,				
Taç eter	Oral		Cilt	
12-taç-4	LD <sub>50</sub>	3,15 ± 0,06 g/kg <sup>a</sup>		
15-taç-5	LD <sub>50</sub>	1,02 ± 0,1 g/kg <sup>a</sup>		
18-taç-6	LD <sub>50</sub>	0,705 ± 0,08 g/kg <sup>a</sup>	LD <sub>50</sub>	200 mg/kg <sup>b</sup>
Dibenzo-18-taç-6	LD <sub>50</sub>	300 mg/kg <sup>a</sup>	ALD <sup>c</sup>	7,50 g/kg <sup>c</sup>
	LD <sub>50</sub>	> 11 g/kg <sup>a</sup>		
Dibenzo-24-taç-8	LD <sub>50</sub>	> 300 mg/kg <sup>a</sup>		
Disikloheksano-18-taç-6	LD <sub>50</sub>	> 300 mg/kg <sup>a</sup>	ALD <sup>e</sup>	130 mg/kg <sup>c</sup>
	ALD	300 mg/kg <sup>b</sup>		

Taç eterlerle çalışırken koruyucu giysiler ve gözlük kullanılmalıdır (Hiraoka, 1977). Özellikle gözlerle temastan kaçınılmalıdır. Teneffüs edilmesi halinde zehirlenme tehlikesi en yüksek olan 12-taç-4'tür (Leong, Ts'o ve Chenoweth, 1974). Uluslararası demiryolu ve karayolu taşımalarına ilişkin RID (Regulations concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail) ve ADR (Agreement on Dangerous Goods by Road) yönetmeliklere göre, taç eterler 6.1/toksik sınıfına dahil edilmektedirler. Taç eterlerin kalıntılarını ve atıklarını yok etmek için, yakma önerilmektedir.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

- Brook Crompton Vakum Pompası
- Edwards E2M2 Vakum Pompası
- Electrothermal 450°C Termostatlı Ceketli Isıtıcı
- Electrothermal IA9100 Erime Noktası Tayin Cihazı
- Elektro-Mag 300°C Termostatlı Isıtıcı
- Gec Avery Dört Haneli Terazi
- Heidolph 0-100°C, 0-1000 mbar Döner Vakum Evaporatör
- Heidolph MR Hei-Tec Manyetik Karıştırıcılı PT1000 Sıcaklık Sensörlü Isıtıcı 0-300 °C
- Memmert 0-300°C Etüv
- MMM Medcenter Vacucell 22 Vakum etüvü
- New Era Pump Systems 300 Şiringa pompası
- Scotsman AF80 buz makinesi
- Varian Oxford 300 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi



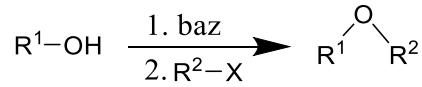
### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

- 1,2,4,5-Tetrakis(bromo)metilbenzen (Aldrich)
- 1,2-Dibromoetan (Aldrich)
- 1,2-Dihidroksi benzen (Merck)
- 1,2-Diiyodoetan (Aldrich)
- 1,3-Diiyodopropan (Aldrich)
- 1,4-Dioksan (Merck)
- 2,2'-Oksidietilantiyol (Merck)
- 2,5-Dihidroksi-1,4-benzokinon (Acros Organics)
- 2,5-Dihidroksi-1,4-ditiyan (Merck)
- 3,4-Bis(hidroksimetil)furan (Aldrich)
- 3,5-dimetilfenol (Merck)
- 4-Toluensülfonil klorür (Merck)
- Aseton (Merck)
- Asetonitril (Merck)
- Baryum klorür (Teknik)
- Bis(2-bromoetil) eter (Acros Organics)
- Bis(2-kloroetil) eter (Aldrich)
- Dietilen glikol (Merck)
- Diklorometan (Merck)
- Dimetil sülfoksit (Merck)
- Etil asetat (Merck)
- Hekzan (Merck)
- Hidroklorik asit (Merck)
- Kalay (Acros Organics)
- Kalsiyum klorür (Akkimya)
- Magnezyum sülfat (Merck)
- Metanol (Merck)
- N, N-Dimetilformamit (Merck)
- n-Bütanol (Merck)

- Potasyum hidroksit (Tekkim)
- Potasyum karbonat (Merck)
- Potasyum klorür (Teknik)
- Sezyum karbonat (Aldrich)
- Sodyum hidroksit (Tekkim)
- Sodyum hidrür (mineral yağ içinde, %60) (Aldrich)
- Sodyum sülfat (Merck)
- Tetrabütülamonyum bromür (Fluka)
- Tetrahidrofuran (Merck)
- Toluen (Merck)
- Trietilamin (Merck)

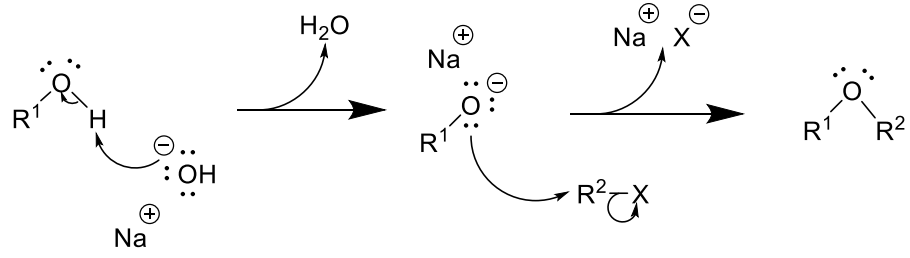
### 3. 3. Metod

Taç eterlerin sentezi, Williamson eter sentezine dayanır. Williamson eter sentezi, bir alkol ve alkil halojenürden yola çıkılarak, NaOH gibi bir baz katalizörlüğünde eter elde etmek için kullanılan organik bir reaksiyondur (Denklem 3.1). İki basamaktan oluşan reaksiyon mekanizmasının ilk basamağında, baz alkolün protonunu uzaklaştırır ve bir alkoksit ara ürünü oluşur. Alkoksit daha sonra, S<sub>N</sub>2 tipi bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vererek alkil halojenüre saldırır, böylece beklenen ürün eter ve yan ürün olarak metal halojenür oluşur (Şekil 3.1). Pedersen'in geliştirdiği yöntem, bu mekanizmanın bifonksiyonel bileşiklere uyarlamasıdır.



(3.1)

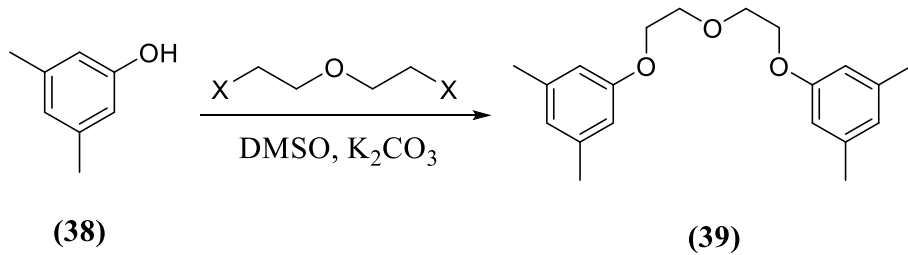
X = Cl, Br, I, OTf



**Şekil 3.1.** Williamson eter sentez mekanizması.

Bu çalışmada, Williamson eter sentezinden yola çıkılarak 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen, dietilen glikol dihalojenürle veya ditosilatla çeşitli baz ve çözücü ortamında reaksiyona sokularak polibenzo-18-taç-6 polimeri sentezlenmeye çalışılmıştır.

Bunun için öncelikle 1,2,4,5-tetrahidroksibenzene göre çalışılması daha kolay ve benzer özelliklere sahip basit yapıli hidroksi benzen ve dihidroksi benzen bileşikleri kullanarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak 3,5-dimetilfenol (**38**), dietilen glikol dibromürle oda sıcaklığında çözücü olarak DMSO, baz olarak da K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak reaksiyona sokulmuştur. Aynı reaksiyon dietilen glikol dibromür yerine ditosilat ve NBu<sub>4</sub>Br faz transfer katalizörü kullanılarak tekrar edilmiştir. Her iki reaksiyonun sonucunda, iki fenol molekülün birbirine eter köprüleriyle bağlandığı 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) (**39**) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.2). Reaksiyon şartları ve verimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.



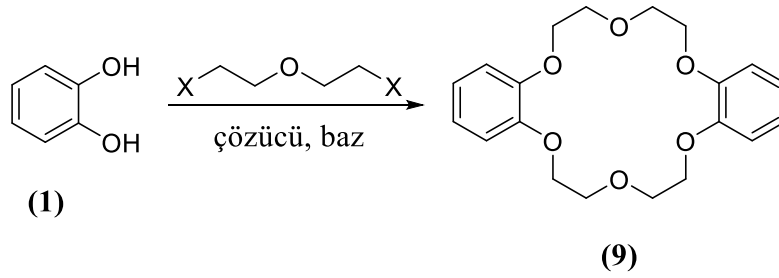
X= Br, OTs

**Şekil 3.2.** 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) sentezi.

**Çizelge 3.1.** 3,5-dimetilfenolün dietilen glikol türevleri ile reaksiyon koşulları ve ürünlerin verimleri.

X	Baz	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Süre	Verim (%)
Br	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	-	Oda sıcaklığı	6 saat	64
OTs	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	NBu <sub>4</sub> Br	Oda sıcaklığı	6 saat	57

Bu ürünün eldesini başarılı bir şekilde gerçekleştirdikten sonra, reaksiyon aynı şartlar altında 3,5-dimetil fenol yerine 1,2-dihidroksi benzen kullanılarak tekrar edilmiş ve iki benzen halkasının birbiriyle dibenzo-18-taç-6 bileşiğini oluşturacak şekilde bağlanması üzerine çalışılmıştır (Şekil 3.3). Bu aşamada, dietilen glikol ditosilatla ürün elde edilirken, dietilen glikol dibromürle yapılan reaksiyon başarısız olmuştur. Ayrıca dietilen glikol ditosilatla gerçekleştirilen reaksiyon, baz olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yerine KOH kullanılıp ısı uygulanarak tekrar edilmiştir. Farklı olarak, 1,2-dihidroksi benzen dietilen glikol diklorür bileşiği ile n-BuOH ve NaOH kullanılarak 115°C’de reaksiyona sokulmuştur (Çizelge 3.2). Her iki reaksiyon istenilen ürünü vermiştir.



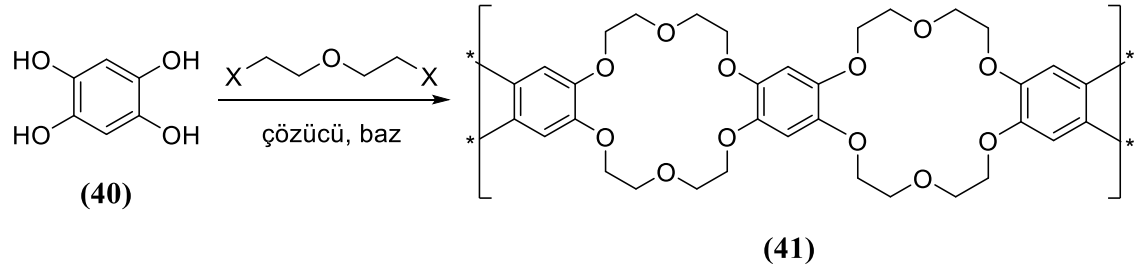
X= Br, Cl, OTs

**Şekil 3.3.** Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin sentezi.

**Çizelge 3.2.** 1,2-dihidroksi benzenin dietilen glikol türevleri ile reaksiyon koşulları ve ürünlerin verimleri.

X	Baz	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Süre	Verim (%)
Br	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	-	Oda sıcaklığı	8 saat	-
Cl	NaOH	n-BuOH	NBu <sub>4</sub> Br	Reflux	1 gün	13
OTs	KOH	DMSO	NBu <sub>4</sub> Br	105	8 saat	18
OTs	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	NBu <sub>4</sub> Br	Oda sıcaklığı	12 saat	30

Buradan elde edilen verimlere göre belirlenen optimum koşullar da 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen (**40**) bileşiği ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılmıştır (Şekil 3.4). Bu çalışmaların yanı sıra Çizelge 3.3'te belirtilen diğer denemeler de yapılmıştır. Ancak, denediğimiz tüm yöntemler başarısız olmuş ve ürün elde edilememiştir.



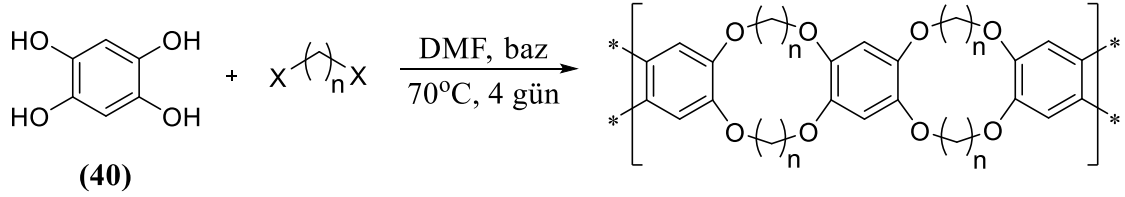
X= Cl, Br, OTs

**Şekil 3.4.** Polibenzo-18-taç-6 (**41**) sentezi.

**Çizelge 3.3.** 1,2,4,5-tetrahidroksibenzenin dietilen glikol türevleri ile reaksiyon koşulları.

X	Baz	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Süre	Verim (%)
Cl	KOH	n-BuOH	-	Reflux	48 saat	-
Cl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	THF	-	60	48 saat	-
Cl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	n-BuOH	-	115	48 saat	-
Cl	KOH	H <sub>2</sub> O	-	Reflux	48 saat	-
Cl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	NBu <sub>4</sub> Br	40	48 saat	-
Br	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	-	Oda sıcaklığı	24 saat	-
Br	KOH	n-BuOH	-	Reflux	3 gün	-
Br	KOH	H <sub>2</sub> O	-	Reflux	3 gün	-
Br	KOH	DMF	-	Reflux	3 gün	-
Br	NaH	THF	-	Reflux	3 gün	-
OTs	KOH	Dioksan	-	Reflux	3 gün	-
OTs	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	NBu <sub>4</sub> Br	Oda Sıcaklığı	3 gün	-
OTs	NaOH	Toluen	NBu <sub>4</sub> Br	Reflux	3 gün	-
OTs	NaOH	DMF	NBu <sub>4</sub> Br	Reflux	3 gün	-
OTs	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	NBu <sub>4</sub> Br	70	3 gün	-

Aynı zamanda, 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen 1,2-dihaloetan veya 1,3-dihalopropanla bileşikleriyle çözücü olarak DMF, baz olarak metal karbonatlar kullanılarak 70°C’de reaksiyona sokulmuştur (Çizelge 3.4). Böylece, kullanılan alkil dihalojenürün karbon sayısına göre değişen, polibenzo-12-taç-4 ve polibenzo-14-taç-4 polimerlerinin sentezi denenmiştir (Şekil 3.5). Bu denemeler de olumlu sonuç vermemiş, ürün elde edilememiştir.



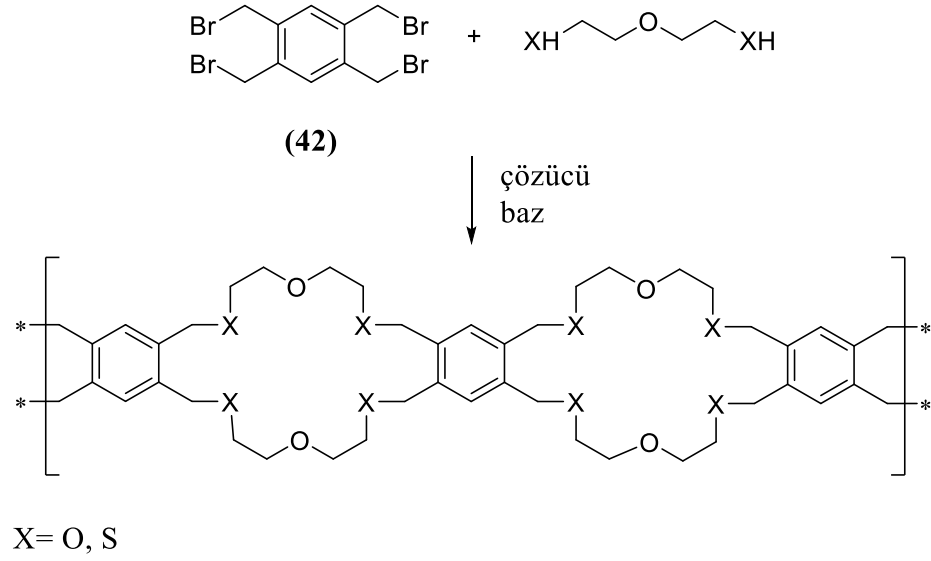
n= 2, 3  
X= I, Br

**Şekil 3.5.** Polibenzo-12-taç-4 ve polibenzo-14-taç-4 sentezi.

**Çizelge 3.4.** 1,2,4,5-tetrahidroksibenzenin dihaloalkil bileşikleri ile reaksiyon koşulları.

N	X	Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Süre	Verim (%)
2	Br	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	70	4 gün	-
2	I	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	70	4 gün	-
3	I	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	70	4 gün	-

Ayrıca, 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (**42**), dietilen glikolle Çizelge 3.5'te verildiği gibi çeşitli çözücü, baz ve halkalaşmayı kolaylaştıracak kalıp iyonu sunan metal tuzlarının bulunduğu ortamda reaksiyona sokulmuş ve polibenzo-22-taç-6 polimerinin sentezine çalışılmıştır. Aynı şekilde dietilen glikol yerine dietilen glikol ditiyol reaktifiyle DMF ve Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak oksijen ve kükürt atomları içeren taç eter birimlerine sahip polibenzo-22-taç-6 polimeri elde edilmeye çalışılmıştır (Şekil 3.6). Yapılan analizler sonucunda reaksiyonların başarısız olduğu görülmüştür.



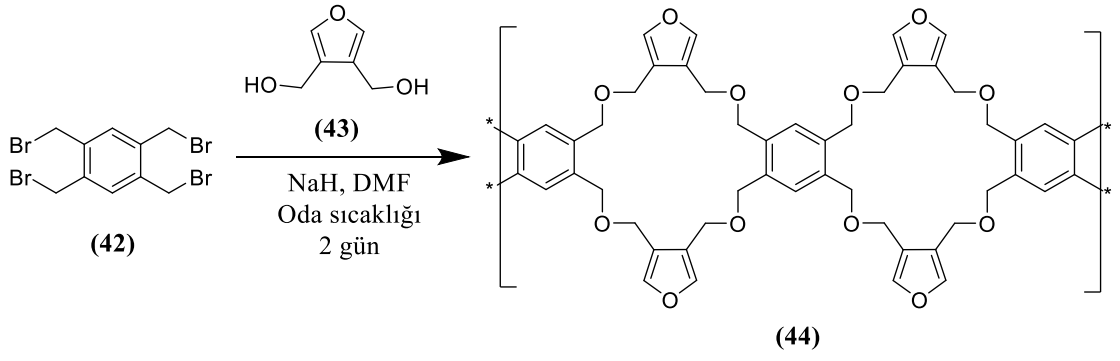
**Şekil 3.6.** Polibenzo-22-taç-6 sentezi.

**Çizelge 3.5.** 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzenin dietilen glikol ve dietilen glikol ditiyolle reaksiyon koşulları.

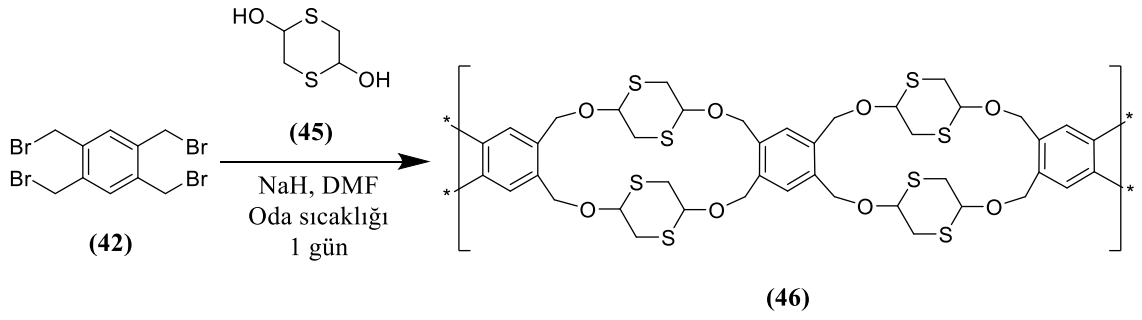
X	Baz	Çözücü	Kalp tuz	Süre	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
O	NaH	THF	KCl	12 saat	Reflux	-
O	NaH	THF	BaCl <sub>2</sub>	12 saat	Reflux	-
O	NaH	Toluen	BaCl <sub>2</sub>	1 gün	60	-
S	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	-	3 gün	55	-

Bunlardan farklı olarak, bazı heterosiklik bileşiklerle de polimerik taç eterlerin sentezi denenmiştir. Çalışmalarımız kapsamında, 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen, 3,4-bis(hidroksimetil)furan (43) ile reaksiyona sokulmuştur (Şekil 3.7). Bu reaksiyonda baz olarak NaH ve çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Yine aynı koşullar altında, 3,4-bis(hidroksimetil)furan yerine 2,2'-oksidietiletantiyol (45) kullanılarak polimerizasyon çalışmaları yapılmıştır (Şekil 3.8). Analiz sonuçları bu ürünlerin oluşumunun belirtilen şartlarda mümkün olmadığını göstermiştir. Ürün elde edilememiştir.





**Şekil 3.7.** 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 3,4-bis(hidroksimetil)furandan yola çıkılarak polimerik taç eter (44) sentezi.



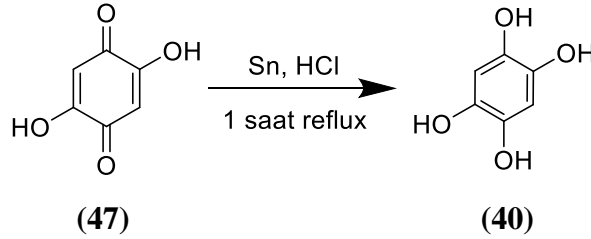
**Şekil 3.8.** 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 2,2'-oksidietilantiyolden yola çıkılarak polimerik taç eter (46) sentezi.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL KISIM

#### 4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

##### 4.1.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen'in Sentezi

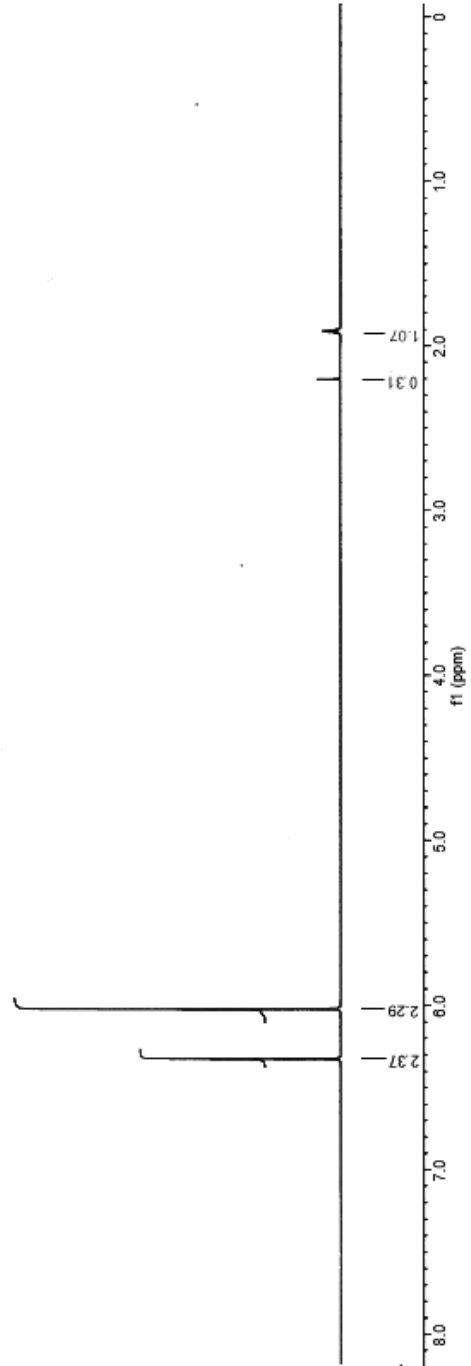
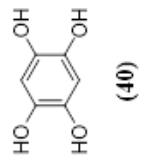


Şekil 4.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzenin oluşum reaksiyonu.

%37 hidroklorik asit (105,7 mL) içindeki (5 g, 35,71 mmol) 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinin (47) karışımına, yavaşça (5,0869 g, 42,85 mmol) Sn ilave edildi ve bir saat boyunca reflux (geri yıkama) olmaya bırakıldı (Şekil 4.1). Çözelti, sinterli huni yardımıyla süzüldü ve önce oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak, daha sonra 0°C'ye soğutuldu. Oluşan tetrahidroksibenzen kristalleri, vakum altında süzülerek kurutuldu (3,5 g, %70). Kuruyan kristaller, THF'dan yeniden kristallendirildi ve vakum etüvünde azot altında kurutuldu (Weider ve Hegedus, 1985). CD<sub>3</sub>CN içinde <sup>1</sup>H NMR'ı alındı ve ürünün saf olarak elde edildiği görüldü (Şekil 4.2) (2 g beyaz katı, %40).

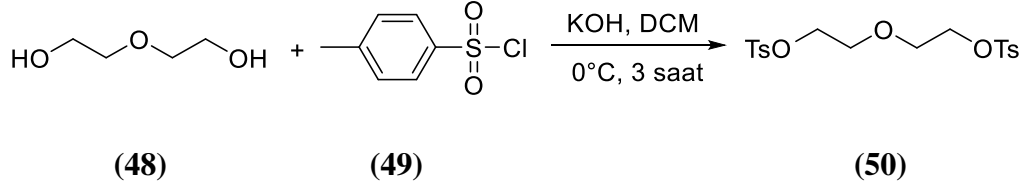
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 6.32 (s, 2H= CH), 6.02 (s, 4H= OH).

E.N.: 230°C



Şekil 4.2. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

#### 4.1.2. Dietilen Glikol Ditosilat Sentezi

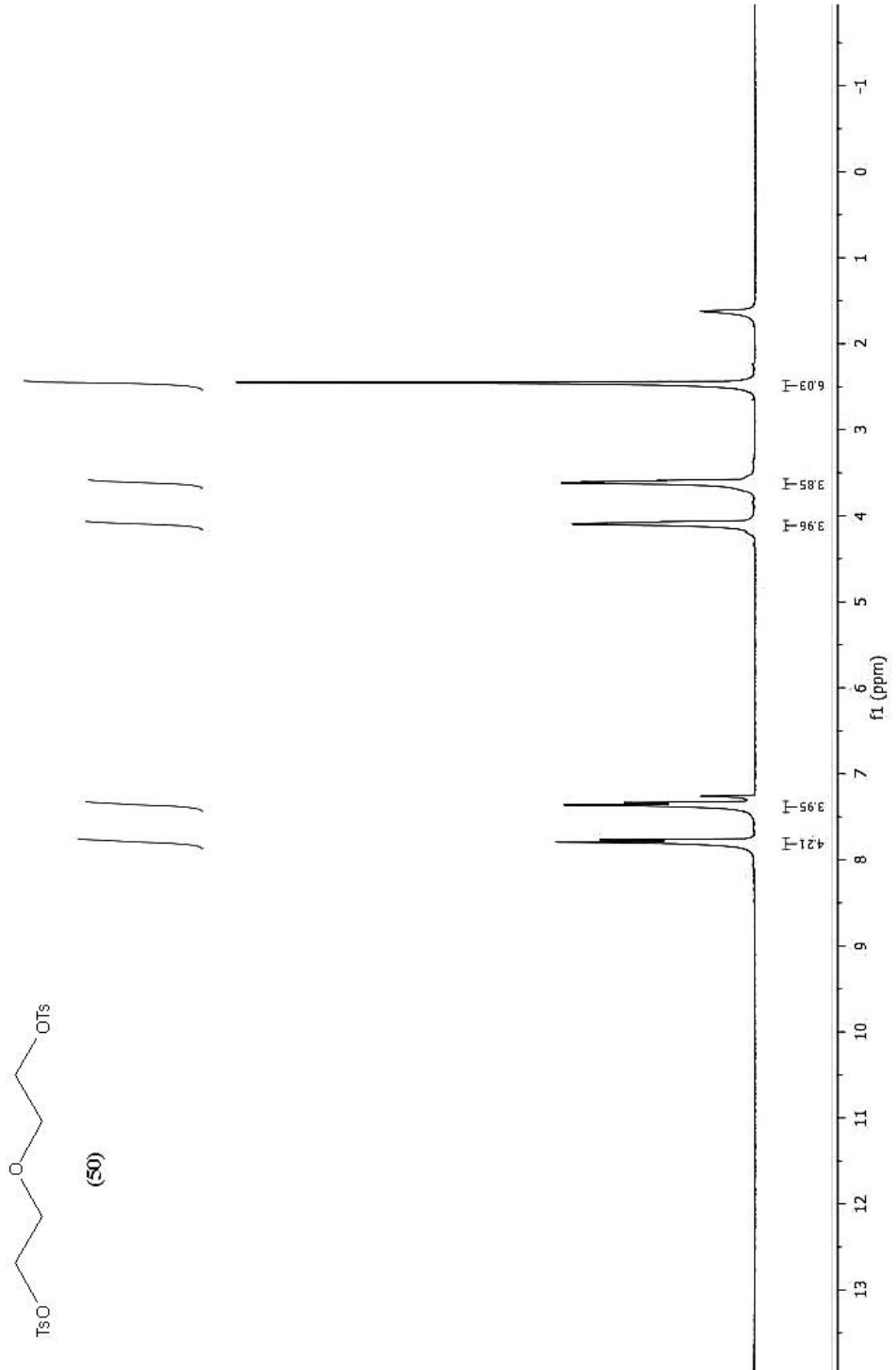


Şekil 4.3. Dietilen glikol ditosilat (**50**) eldesi.

Dietilen glikol (**48**) (4 mL, 42,26 mmol) ve DCM (42,26 mL) karışımına, p-toluensülfonil klorür (**49**) (16,11 g, 84,52 mmol) ilave edildi. Karışım, 0°C'ye soğutuldu ve ardından KOH (18,93 g, 333,08 mmol) eklendi. 3 saat boyunca 0°C'de karıştırıldıktan sonra, DCM (42,26 mL) ve buzlu su karışımı (84,52 mL) eklendi ve organik faz ayrıldı (Şekil 4.3). Su fazı iki kez DCM (2 x 84,52 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, su (28,17 mL) ile yıkandı, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü uçuruldu (Bednářová, Hybelbauerová, Jindřich, 2016). CDCl<sub>3</sub> içinde <sup>1</sup>H NMR'ı alındı ürünün saf olarak elde edildiği gözlemlendi (Şekil 4.4) (12,6 g beyaz katı, %72).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.78 (d, 4H= CH), 7.35 (d, 4H= CH), 4.20 – 4.06 (m, 4H= CH<sub>2</sub>), 3.71 – 3.57 (m, 4H= CH<sub>2</sub>), 2,45 (s, 6H= CH<sub>3</sub>).

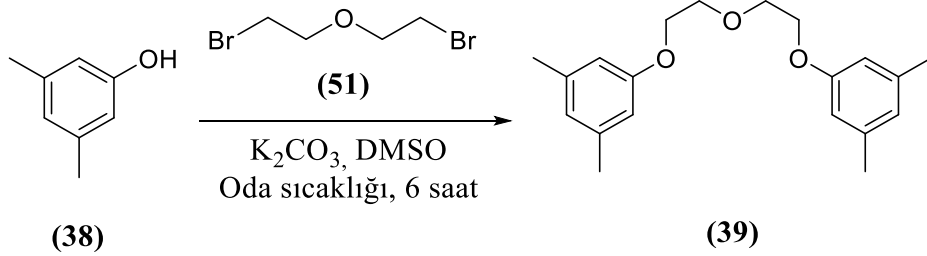
E.N.: 88°C.



Şekil 4.4. Dietilen glikol ditosilat bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

## 4.2. Optimizasyon Çalışmaları

### 4.2.1. 5,5'-((Oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) Bileşiğinin Sentezi

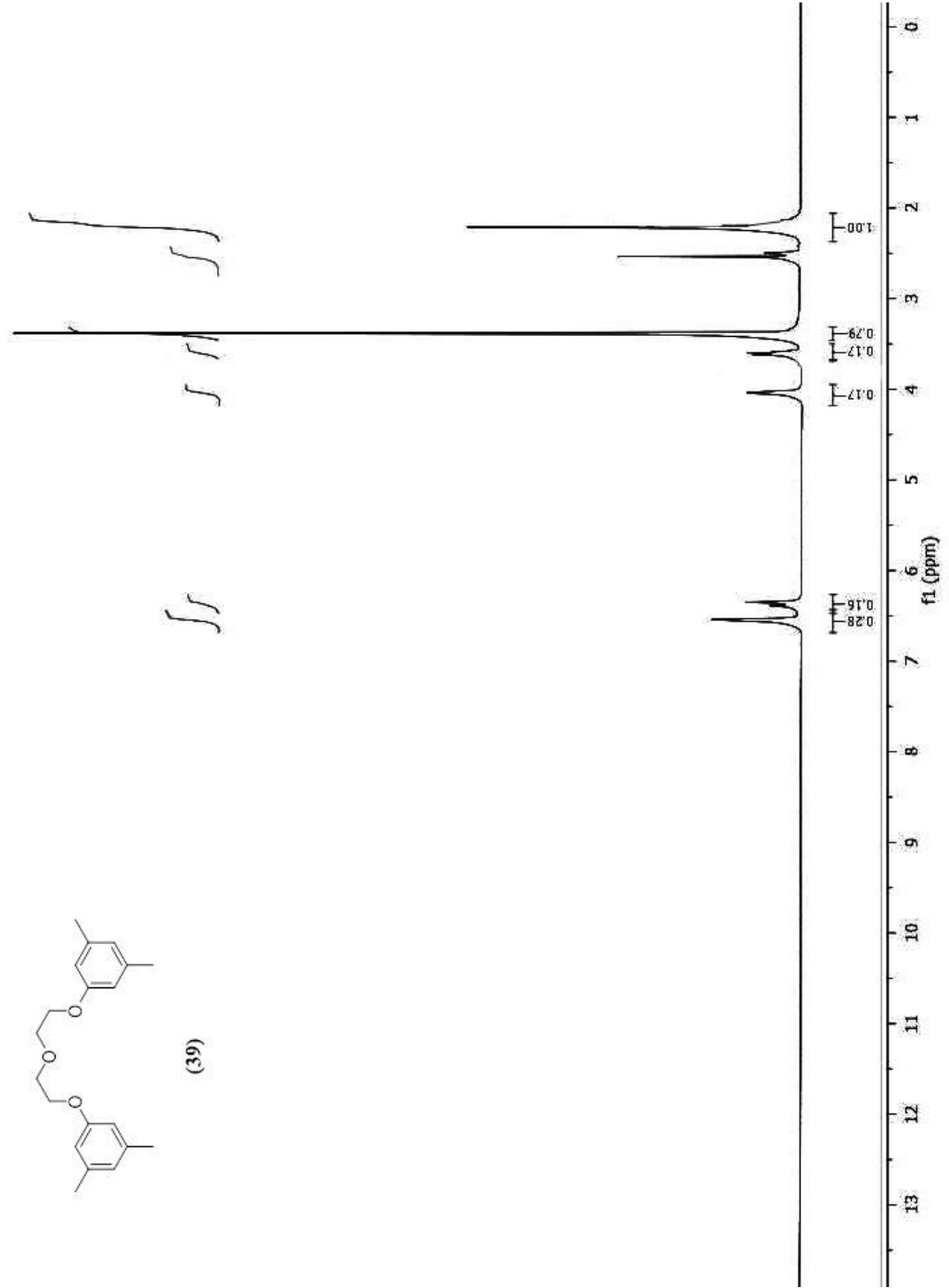


Şekil 4.5. 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) bileşiğinin sentezi.

Azot gazı altında oda sıcaklığında karışmakta olan DMSO (10 mL) içinde çözülmüş 3,5-dimetilfenol (0,244 g, 2 mmol) çözeltisine, susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,276 g, 2 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi. 30 dakika sonra karışıma dietilen glikol dibromür (51) (0,14 mL, 1 mmol) damla damla eklendi ve altı saat boyunca karışmaya bırakıldı (Şekil 4.5). İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile reaksiyonun sonlandığı görüldü (1: 5 etil asetat: hekzan). Ardından, çözücü düşük basınç altında uçurularak kalan madde etil asetatla (20 mL) ekstrakte edildi ve 2N HCl (2x 1 mL) ile asitlendirildi. Organik faz buzlu su ile yıkandı ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutularak çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen şeffaf sıvı haldeki ürün DMSO-D<sub>6</sub> içinde çözünerek <sup>1</sup>H NMR alındı ve ürünün saf olarak elde edildiği gözlemlendi (Şekil 4.6) (0,4114 g, %64).

Aynı reaksiyon dietilen glikol dibromür yerine ditosilat kullanılarak ve ilaveten NBu<sub>4</sub>Br faz transfer katalizörü eklenerek tekrar edildi. <sup>1</sup>H NMR alındı, başlangıç maddesinden gelen safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi (1: 5 etil asetat: hekzan) yapılarak ürün saflaştırıldı (0,3542 g, %57).

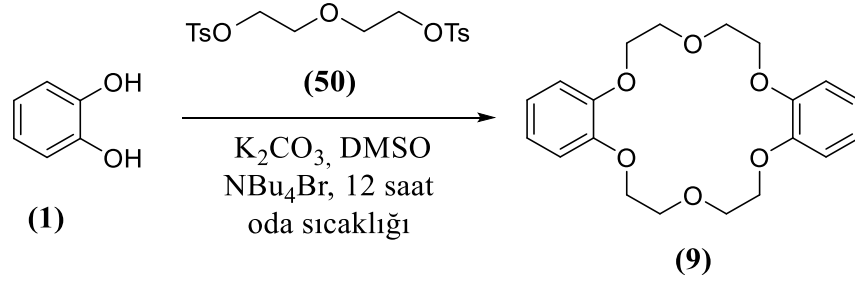
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>) δ (ppm): 6.63 (t, 2H= CH), 6.42 (dd, 4H= CH), 4,11 (t, 4H= CH<sub>2</sub>), 3,62 (t, 4H= CH<sub>2</sub>), 2,31 (s, 12H= CH<sub>3</sub>).



Şekil 4.6. 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



#### 4.2.2. Dibenzo-18-taç-6 Bileşiğinin Sentezi

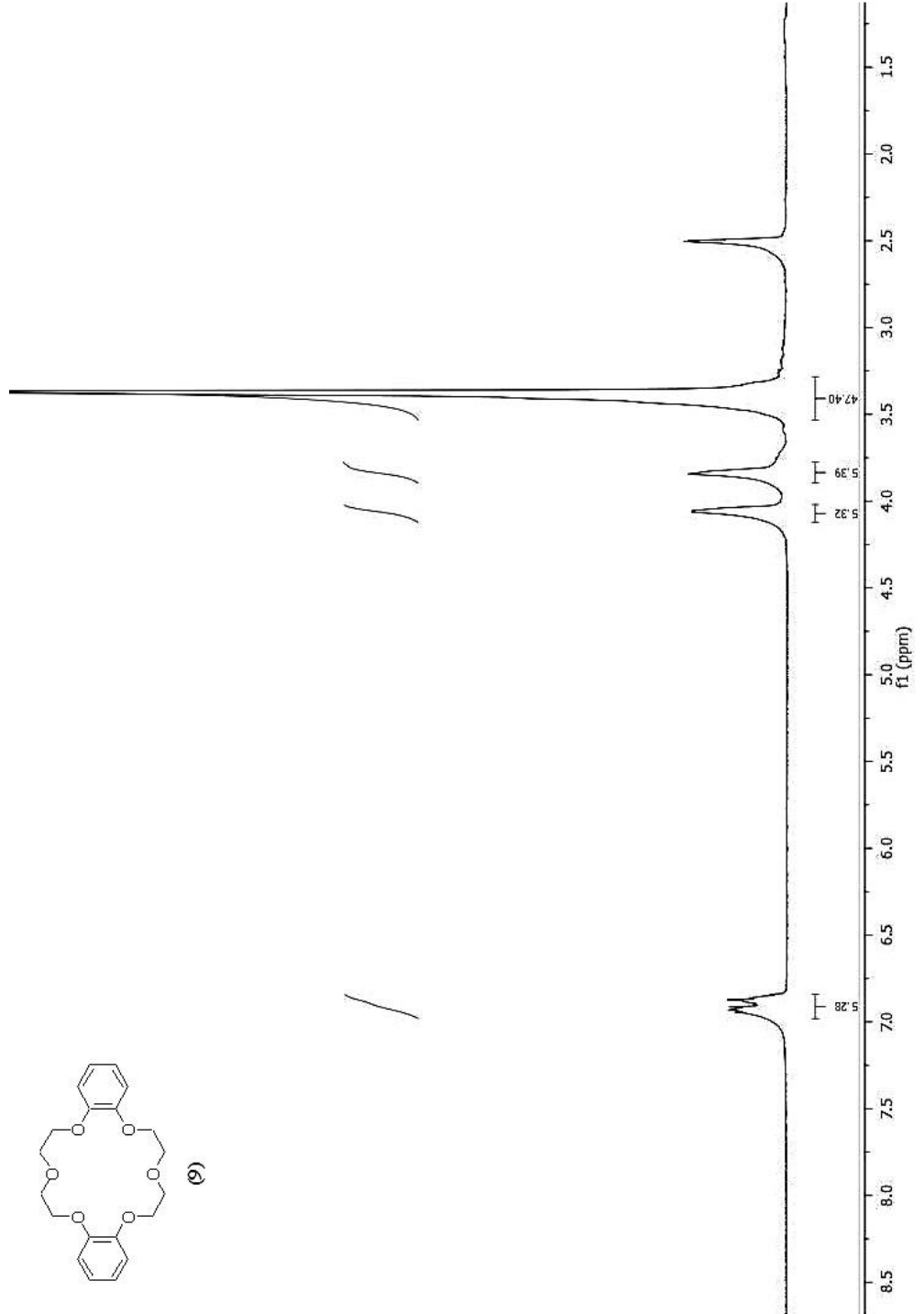


Şekil 4.7. Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin sentezi.

Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin sentezinde, öncelikle bölüm 4.2.1’de 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) bileşiğinin sentezi için uygulanan yöntem, 3,5-dimetilfenol yerine 1,2-dihidroksibenzen kullanılarak tekrar edildi (Şekil 4.7). CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H NMR sonuçlarından dietilen glikol dibromür ile yapılan çalışmanın başarısız olduğu; dietilen glikol ditosilatla gerçekleştirilen reaksiyonun ise istenilen ürünü verdiği gözlemlendi (0,2162 g, %30). Ayrıca yine aynı yöntem baz olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yerine KOH kullanılıp 105°C’de ısıtılarak tekrar edildi ve alınan <sup>1</sup>H NMR’la ürün eldesinin daha düşük oranla da olsa başarılı olduğu gözlemlendi (Şekil 4.8) (0,1297 g, %18).

Son olarak reaksiyon, literatürde de yer aldığı gibi, Pedersen’in dibenzo-18-taç-6 bileşiğini sentezlemede kullandığı yöntemle denendi. Reflux sıcaklığındaki n-bütanol (n-BuOH) (20 mL), 1,2-dihidroksibenzen (0,2202 g, 2 mmol) ve su (0,92 mL) içinde çözünerek eklenmiş NaOH (0,1840 g, 4,6 mmol) karışımına damla damla iki saatte bis(2-kloroetil) eter (0,24 mL, 2 mmol) ilave edildi ve bir gün boyunca aynı sıcaklıkta karıştırılarak reflux olmaya bırakıldı. Karışım, 1: 1 NaOH: HCl oranında %37 HCl ile asitlendirildi ve n-BuOH düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde, vakum altında sırasıyla, su ve asetonla yıkandı, işlem bir kez daha tekrarlandı ve kurutuldu. <sup>1</sup>H NMR’ı alındı ve ürünün oluştuğu gözlemlendi (0,0937 g, %13).

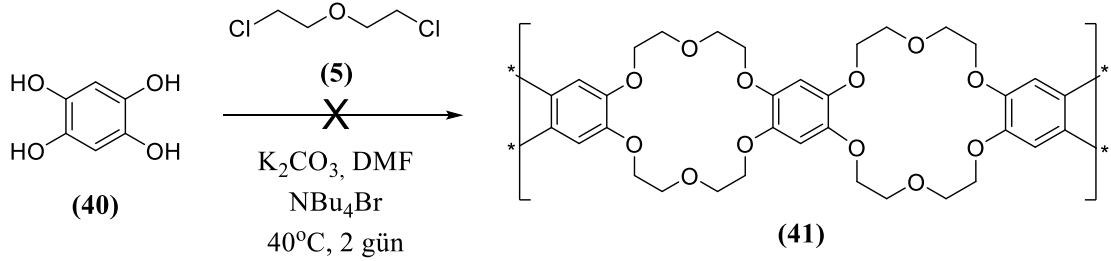
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>) δ (ppm): 6,90 (m, 8H= CH), 4,06 (m, 8H= CH<sub>2</sub>), 3,84 (m, 8H= CH<sub>2</sub>).



Şekil 4.8. Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

### 4.3. Polibenzo-18-Taç-6 Polimerinin Sentez Çalışmaları

#### 4.3.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve Bis(2-Kloroetil) Eterden Yola Çıkarak Polibenzo-18-Taç-6 Sentezi



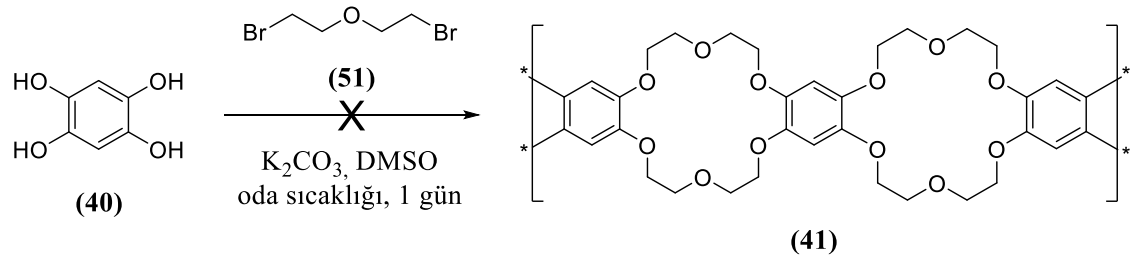
Şekil 4.9. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve bis(2-kloroetil) eterden yola çıkararak polibenzo-18-taç-6 sentezi.

Azot gazı ile sağlanan inert ortam koşullarında, DMF (20 mL) içinde çözülmüş 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen (0,2842 g, 2 mmol) ve tetrabutilamonyum bromür (NBu<sub>4</sub>Br) (0,6442 g, 2 mmol) çözeltisine küçük porsiyonlar halinde karıştırılarak potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (1,106 g, 8 mmol) eklendi. 30 dakika sonra reaksiyon karışımına damla damla bis(2-kloroetil) eter (0,473 mL, 4 mmol) iki saatte ilave edildi ve 48 saat 40°C’de karışmaya bırakıldı. Reaksiyonu sonlandırmak üzere, çözücü düşük basınç altında uçurularak uzaklaştırıldı ve kalan ürün iki kez 20 mL diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ile ekstrakte edildi. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>’ı nötralize etmek adına organik faz iki kez HCl (2N) ile yıkandı. Son olarak karışım buzlu su ile yıkandı ve birleştirilen organik fazlar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutularak çözücü basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen maddenin CDCl<sub>3</sub> ile <sup>1</sup>H NMR’ı alındı, ancak istenilen pikler gözlenemedi. Aynı reaksiyon sırasıyla, 60°C’de THF içerisinde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve reflux sıcaklığında su içerisinde KOH kullanılarak faz transfer katalizörü kullanılmadan tekrarlandı, ancak sonuç değişmedi ve ürün elde edilemedi (Şekil 4.9).

Bunun üzerine reaksiyon, Pedersen’in dibenzo-18-taç-6 bileşiğini sentezlemede kullandığı yöntemle denendi. Bunun için, reflux sıcaklığındaki n-BuOH (20 mL), 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen (0,2842 g, 2 mmol) ve su (0,8 mL) içinde çözünerek eklenmiş KOH (0,0617 g, 4 mmol) karışımına damla damla iki saatte bis(2-kloroetil) eter (0,48 mL, 4 mmol) ilave edildi ve üç gün boyunca aynı sıcaklıkta karıştırılarak reflux olmaya

bırakıldı. Karışım, 1: 1 KOH: HCl oranında %37 HCl ile asitlendirildi ve n-BuOH düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde, vakum altında iki kez sırasıyla, su ve asetonla yıkandı. <sup>1</sup>H NMR verileri, bu yöntemle de ürün elde edilemediğini gösterdi. Aynı reaksiyon, baz olarak KOH yerine K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak tekrarlandı, fakat sonuç değişmedi.

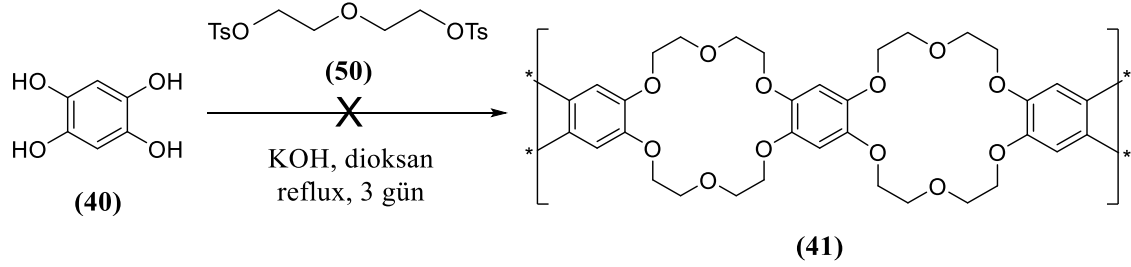
#### 4.3.2. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve Bis(2-Bromoetil) Eterden Yola Çıkarak Polibenzo-18-Taç-6 Sentezi



**Şekil 4.10.** 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve bis(2-bromoetil) eterden yola çıkarak poli(dibenzo-18-taç-6) sentezi.

İnert ortamda, dimetil sülfoksit (DMSO) (10 mL) içinde çözülmüş 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen (0,284 g, 2mmol) çözeltisine, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,106 g, 8mmol) küçük porsiyonlar halinde karıştırılarak eklendi. 30 dakika sonra, karışıma bis(2-bromoetil) eter (0,56 mL, 4 mmol) ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir gün boyunca karışmaya bırakıldı. Ardından, çözücü uçuruldu ve katı ürün iki kez CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar, bazı nötralize etmek üzere iki kez HCl (2N) ile yıkandı. Son olarak organik faz, soğuk su ile yıkandı, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. DMSO- D<sub>6</sub> ile <sup>1</sup>H NMR alındı ancak ürün oluşumu gözlemlenemedi (Şekil 4.10). Aynı reaksiyon, süresi üç güne çıkarılacak sırasıyla, reflux sıcaklığında çözücü olarak n-BuOH, su ve DMF kullanılarak ve yine reflux sıcaklığında THF, NaH ve kalıp iyonu verecek KCl tuzu kullanılarak tekrar edildi, ancak sonuç değişmedi. Ürün eldesi başarısız oldu.

### 4.3.3. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve Dietilen Glikol Ditosilattan Yola Çıkarak Polibenzo-18-Taç-6 Sentezi

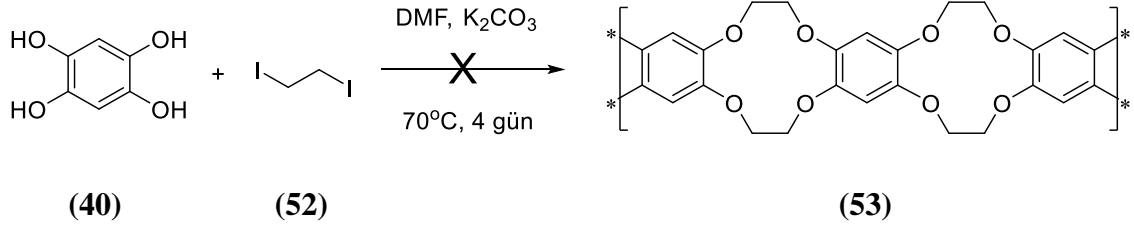


**Şekil 4.11.** 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve dietilen glikol ditosilattan yola çıkarak poli(dibenzo-18-taç-6) sentezi.

Reflux sıcaklığında, dioksan (10 mL) içinde çözülmüş 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen (0,0711 g, 0,5mmol) ve KOH (0,4488 g, 8 mmol) çözeltisine, yine dioksan (20 mL) içinde çözülmüş dietilen glikol ditosilat (0,829 g, 1 mmol) damla damla iki saatte eklendi ve 3 gün boyunca aynı sıcaklıkta karışmaya bırakıldı. Üçüncü günün sonunda karışım, HCl (2N) ile asitlendirildi ve çözücü uçuruldu. Ardından, iki kez kloroformla (20 mL) ekstraksiyon yapıldı, organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ve kloroform basınç altında uzaklaştırıldı.  $\text{CDCl}_3$  ile  $^1\text{H}$  NMR alındı, ancak istenilen pikler gözlenilemedi. Bunun sonucunda reaksiyon,  $\text{NBu}_4\text{Br}$  faz transfer katalizörü kullanılarak sırasıyla, oda sıcaklığında DMSO içerisinde  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve reflux sıcaklığında tolüen içerisinde NaOH ve DMF içerisinde KOH ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanılarak tekrar edildi ancak, sonuç değişmedi. Ürün eldesi başarısız oldu (Şekil 4.11).

#### 4.4. Alkil Dihalojenürlerden Polibenzotaç Eter Sentez Çalışmaları

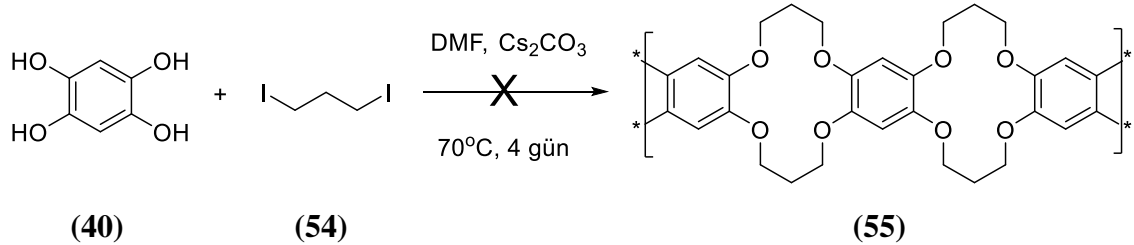
##### 4.4.1. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,2-Diiyodoetan Yola Çıkararak Polibenzo-12-Taç-4 Sentezi



Şekil 4.12. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,2-diiyodoetan yola çıkararak polibenzo-12-taç-4 (53) sentezi.

İnert ortam koşullarında, 70°C'deki 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen (0,1421 g, 1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,8292 g, 6 mmol) ve DMF (20 mL) karışımına, DMF (10 mL) içinde çözülmüş 1,2-diiyodoetan (52) (0,5637 g, 2 mmol) damla damla iki saatte karıştırılarak eklendi. Karışım, dört gün boyunca aynı sıcaklıkta karışmaya bırakıldı. Dört gün sonra karışım oda sıcaklığına getirilerek %10 HCl (1,85 mL) ile asitlendirildi ve çözücü uçuruldu. Kalan maddeye su eklenerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x 20 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü düşük basınç altında uçuruldu. CDCl<sub>3</sub> ile <sup>1</sup>H NMR alındı, ürün eldesinin başarısız olduğu görüldü. Aynı reaksiyon, 1,2-diiyodoetan yerine 1,2-dibromoetan kullanılarak tekrar edildi ancak sonuç değişmedi. Ürün elde edilemedi (Şekil 4.12).

##### 4.4.2. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,3-Diiyodopropandan Yola Çıkararak Polibenzo-14-Taç-4 Sentezi

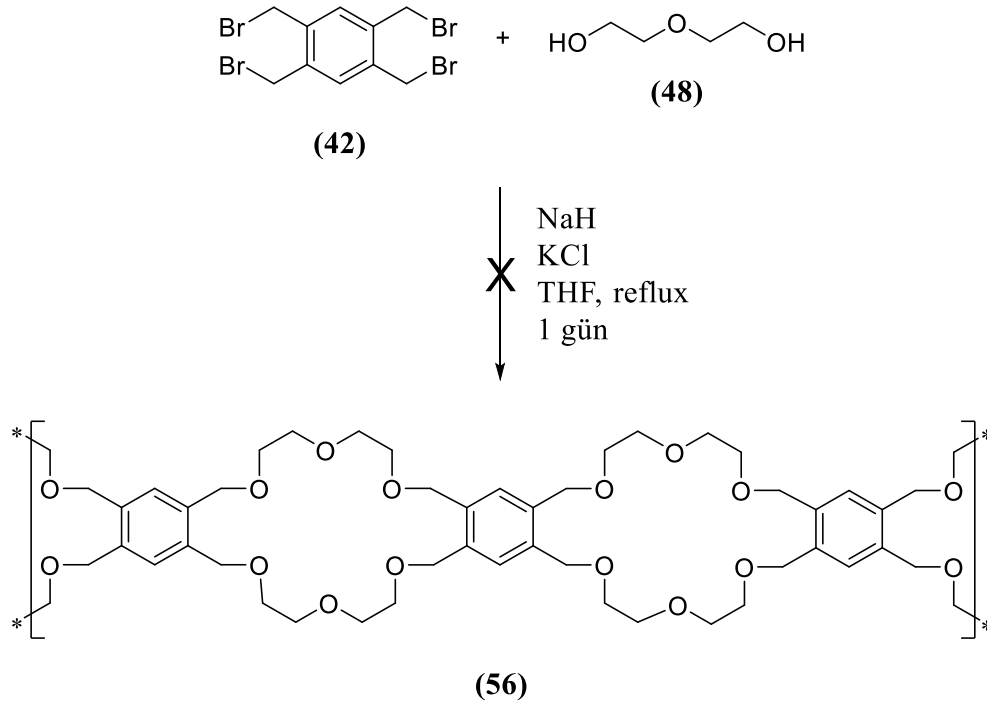


Şekil 4.13. 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen ve 1,3-diiyodopropandan yola çıkararak polibenzo-14-taç-4 sentezi (55).

Azot gazı ile sağlanan inert ortamda ve 70°C'deki 1,2,4,5-Tetrahidroksibenzen (0,1421 g, 1 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,9549 g, 6 mmol) ve DMF (30 mL) karışımına, 1,3-diiyodopropan (**54**) (0,232 mL, 2 mmol) damla damla iki saatte karıştırılarak eklendi. Karışım, dört gün boyunca aynı sıcaklıkta karışmaya bırakıldı. Dört gün sonra karışım oda sıcaklığına getirilerek %10 HCl (1,85 mL) ile asitlendirilerek çözücü düşük basınç altında uçuruldu. Kalan madde, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x 20 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü uçuruldu. CDCl<sub>3</sub> ile <sup>1</sup>H NMR alındı, ürün eldesinin başarısız olduğu görüldü (Şekil 4.13).

#### 4.5. Polibenzo-22-Taç-6 Polimerinin Sentez Çalışmaları

##### 4.5.1. 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve Dietilen Glikolden Yola Çıkarak Polibenzo-22-Taç-6 Sentezi

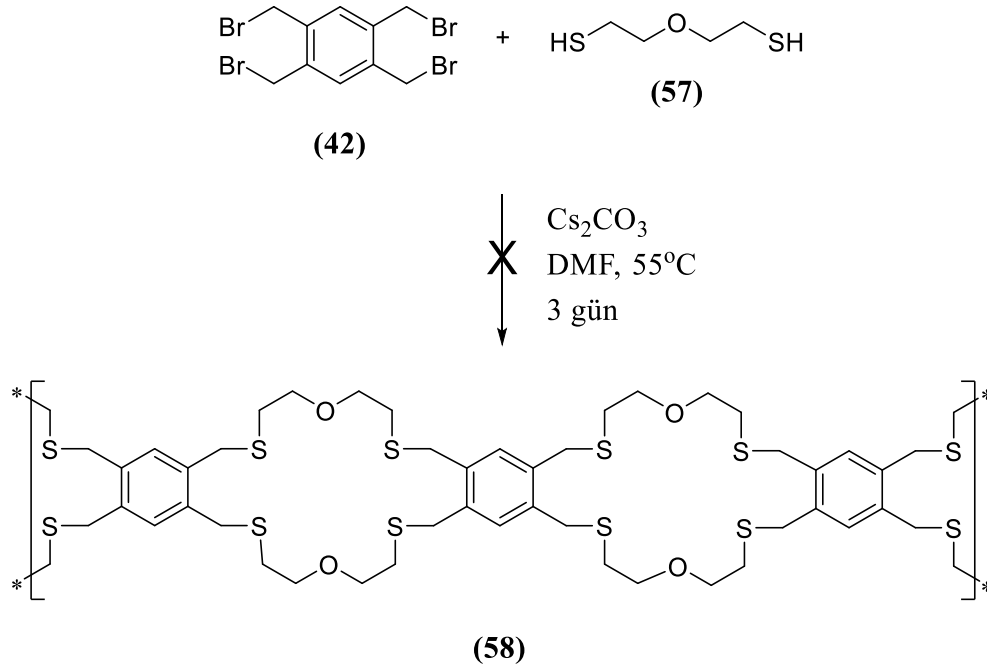


Şekil 4.14. 1,2,4,5-Tetrakis(bromometil)benzen ve dietilen glikolden yola çıkarak polibenzo-22-taç-6 (**56**) sentezi.

İnert ortam koşullarında, reflux sıcaklığındaki dietilen glikol (0,1 mL, 1 mmol), NaH (%60, 0,16 g, 6,665 mmol), KCl (0,0373 g, 0,5 mmol) ve THF (25 mL) karışımına

yine THF (12,5 mL) içinde çözülmüş 1,2,4,5-Tetrakis(bromometil)benzen (0,2249 g, 0,5 mmol) damla damla sekiz saatte karıştırılarak eklendi. Damlatma sona erdiğinde, karışım altı saat daha karıştırılarak reflux olmaya bırakıldı. Ardından NaH, MeOH (1 mL) ile söndürüldü ve çözücü düşük basınç altında uçuruldu. Kalan madde, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 15 mL) ile ekstrakte edildi ve organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutularak çözücü uçuruldu. Mineral yağı uzaklaştırmak üzere, petrol eter ile kolon kromatografisi yapıldı. CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında istenilen pikler gözlemlenemedi. Ürün eldesi başarısız oldu. Aynı reaksiyon, kalıp iyonu verecek BaCl<sub>2</sub> tuzu ve ayrıca çözücü değiştirilerek Toluen/ BaCl<sub>2</sub> ortamında tekrar edildi ancak sonuç değişmedi. Ürün elde edilemedi (Şekil 4.14).

#### 4.5.2. 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve Dietilen Glikol Ditiyolden Yola Çıkararak Polibenzo-22-Taç-6 Sentezi



**Şekil 4.15.** 1,2,4,5-Tetrakis(bromometil)benzen ve dietilen glikol ditiyolden yola çıkarak polibenzo-22-taç-6 (58) sentezi.

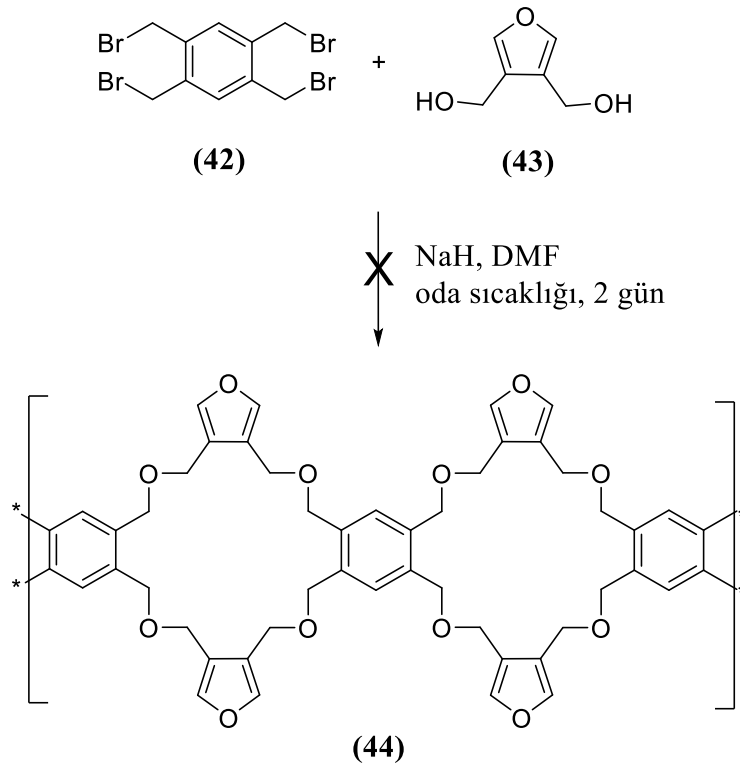
İnert ortam koşullarında ve 55°C sıcaklığındaki, dietilen glikol ditiyol (57) (0,26 mL, 2 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,4292 g, 4,387 mmol) ve DMF (25 mL) karışımına, yine DMF (125 mL) içinde çözülmüş 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (0,4498 g, 1 mmol) damla



damla iki günde karıştırılarak ilave edilir. 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen eklendikten sonra bir gün daha aynı sıcaklıkta karışmaya bırakıldı. Ardından, DMF düşük basınç altında uçuruldu ve elde edilen madde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) içinde çözünerek sırasıyla, 0,1 M NaOH çözeltisi (2x 100 mL) ve su (100 mL) ile yıkama yapıldı.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fazı  $\text{MgSO}_4$  ile kurutularak çözücü uçuruldu.  $\text{CDCl}_3$  ile  $^1\text{H}$  NMR alındı ancak, istenilen pikler gözlemlenemedi. Ürün eldesi başarısız oldu (Şekil 4.15).

#### 4.6. Heterosiklik Bileşiklerden Polibenzotaç Eter Sentez Çalışmaları

##### 4.6.1 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve 3,4-Bis(Hidroksimetil)Furandan Yola Çıkararak Polimer Sentezi

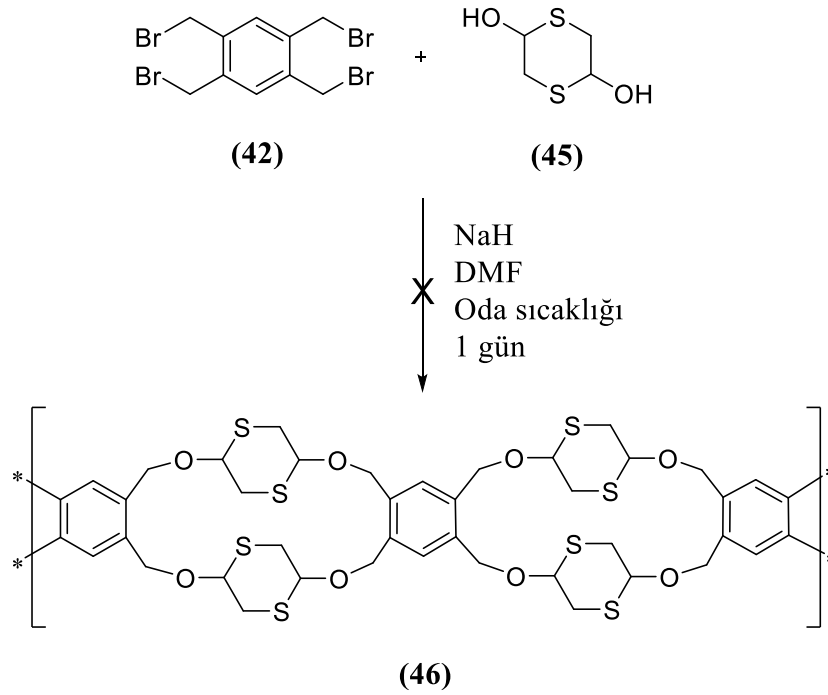


Şekil 4.16. 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 3,4-bis(hidroksimetil)furandan yola çıkarak polimer sentezi.

İnert ortamda ve  $0^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmuş 3,4-bis(hidroksimetil)furan (0,209 mL, 2 mmol) ve DMF (20 mL) karışımına, küçük porsiyonlar halinde NaH (0,1916 g, 4,8 mmol)

eklendi. Yarım saat sonra, reaksiyon karışımına DMF (10 mL) içinde çözülmüş 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (0,4498 g, 1 mmol) damla damla iki saatte karıştırılarak ilave edildi. Sistem oda sıcaklığına getirilerek iki gün boyunca karışmaya bırakıldı. İkinci günün sonunda, NaH su (2 mL) ile söndürüldü, çözücü uçuruldu ve dietil eterle (2x 20 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü düşük basınç altında uçuruldu. Elde edilen madde CDCl<sub>3</sub> içinde çözünerek <sup>1</sup>H NMR alındı ve ürün eldesinin başarısız olduğu görüldü (Şekil 4.16).

#### 4.6.2. 1,2,4,5-Tetrakis(Bromometil)Benzen ve 2,2'-Oksidietiletantiyolden Yola Çıkılarak Polimer Sentezi



**Şekil 4.17.** 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen ve 2,2'-oksidietiletantiyolden yola çıkılarak polimer sentezi.

İnert ortam koşullarında ve oda sıcaklığındaki 2,2'-oksidietiletantiyol (0,1522 g, 1 mmol) ve DMF (5 mL) karışımına, yine DMF (5 mL) içinde çözülmüş 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (0,2249 g, 0,5 mmol) iki saatte yavaşça eklendi. Reaksiyon, bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, NaH MeOH (6 mL) ve su (12

mL) ile söndürüldü. Çözücü uçuruldu ve dietil eter (2x 25 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz, su (5x 15 mL) ile yıkandı ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutularak çözücü uçuruldu. Mineral yağı uzaklaştırmak için petrol eter ile (1:6 etil asetat: petrol eter) kolon kromatografisi yapıldı. Elde edilen maddenin CDCl<sub>3</sub> içerisinde <sup>1</sup>H NMR'ı alındı ve ürün elde edilemediği görüldü (Şekil 4.17).

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada genel olarak son yıllarda popülaritesi artan taç eterlerin sentezi ve literatürde yer almayan taç eter birimlerinin ve kondenzasyon reaksiyonlarının tek aşamada gerçekleştiği bir yöntemle polimerizasyonu hedeflendi. Bu amaçla, fenol ve türevi bileşikler iyi ayrılan gruplara sahip çeşitli bifonksiyonel bileşiklerle bazik ortamda reaksiyonu sokuldu.

Öncelikle, 1,2,4,5-tetrahidroksibenzenin (**40**) dietilen glikol dihalojenür veya ditosilatla bazik ortamdaki reaksiyonundan polibenzo-18-taç-6 polimerinin (**41**) sentezi planlandı. Bunun için, 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinon (**47**) asidik ortamda kalayla indirgenerek 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen %40 verimle sentezlendi. Ancak beyaz katı kristal olarak elde edilen bu maddenin havayla temas ettiğinde karardığı görüldü, vakum etüvünde azot altında saklanmasına rağmen bozunduğu anlaşıldı. Sonuç olarak, ürünü muhafaza etmenin güç olmasından kaynaklı her deneme için yeniden sentezlenmesi gerektiğine karar verildi.

Bu yüzden öncelikle çalışılması daha kolay olan ve ticari olarak temin edilebilen 3,5-dimetilfenol (**38**) bileşiğiyle başlayarak optimizasyon çalışmaları yapıldı. 3,5-dimetilfenol bazik ortamda 2: 1 oranında tosil ve halojen gibi iyi ayrılan gruplara sahip dietilen glikol türevleriyle reaksiyona sokuldu ve iki fenol halkasının birbirine eter köprüleriyle bağlandığı 5,5'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(1,3-dimetilbenzen) (**39**) bileşiği ortalama %61 verimle sentezlendi. Bu reaksiyonda en yüksek verim 3,5-

dimetilfenolün dietilen glikol dibromür (**51**) reaktifiyle çözücü olarak DMSO, baz olarak da  $K_2CO_3$  kullanılan reaksiyonundan elde edildi (%64).

Daha sonra bu yöntem, yapı olarak 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen daha fazla benzerlik gösteren 1,2-dihidroksi benzen üzerinde denendi. Reaktifler bazik ortamda 1: 1 oranında reaksiyona sokularak dibenzo-18-taç-6 (**9**) bileşiği ortalama %20 verimle sentezlendi. Bu reaksiyon serisinde en yüksek verim 1,2-dihidroksi benzenin dietilen glikol ditosilatla (**50**) çözücü olarak DMSO, baz olarak  $K_2CO_3$  ve faz transfer katalizörü  $NBu_4Br$  kullanılan reaksiyonundan elde edildi (%30).

Her iki reaksiyondan verimleri kıyaslayarak eriştiğimiz optimum koşullarda 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen dietilen glikol türevleri ile 1: 2 oranında reaksiyona sokuldu. Ancak denenilen hiçbir yöntem polimerik ürünü vermedi. Aynı şekilde reaksiyon, dietilen glikol türevleri yerine dihaloetan ve dihalopropan bileşikleriyle tekrarlanmasına rağmen ürün elde edilemedi. Yapılan incelemeler sonucunda 1,2,4,5-tetrahidroksibenzenin bazik şartlar altında oto-oksidasyona uğrayarak çıkış bileşiği olan 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinona dönüştüğü saptandı. Reaksiyonu sonlandırdıktan sonra yapılan ekstraksiyon işleminde de reaksiyon sırasında 1,2,4,5-tetrahidroksibenzenin yükseltgenmesiyle oluşan 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinon bileşiğinin su fazında, dietilen glikol türevlerinin ise organik fazda kalarak reaksiyona girmediği görüldü.

Bu yapının kararsızlığından dolayı yöntem değiştirildi; 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen yerine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (**42**) kullanıldı ve dietilen glikolle (**48**) reaksiyona sokuldu. Primer alkol grupları içeren dietilen glikolden hidrojen kopartmak oldukça zor bir işlem olduğundan güçlü bir baz olan NaH kullanıldı. Ayrıca taç eterlerin oluşumunda önemli bir rol oynayan kalıp etkisinden faydalanmak adına oluşması beklenen 22-taç-6 kavitesine uyan iyonlardan  $K^+$  ve  $Ba^{2+}$  iyonlarını sunan klorür tuzları da reaksiyona eklendi. Ancak, polibenzo-22-taç-6 polimerinin (**56**) sentezlenmesi mümkün olmadı. Aynı şekilde dietilen glikol yerine dietilen glikol ditiyol (**57**) ve  $Cs^+$  iyonunun oluşacak taç eterin boşluğuyla etkileşimi de göz önünde bulundurularak baz olarak  $Cs_2CO_3$  kullanıldı. İstenilen ürün (**58**) elde edilemedi. Kararlı başlangıç maddelerine ve uygun koşulların sağlanmasına rağmen beklenen ürünün elde edilememesi, ürün oluşumunun eş zamanlı olarak hem kondenzasyon hem de halkalaşma

basamaklarını içermesinden kaynaklı güçlüklerden dolayı gerçekleşmediği tahmininde bulunuldu.

Farklı olarak, 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen diol uç gruplarına sahip 3,4-bis(hidroksimetil)furan (43) ve 2,5-dihidroksi-1,4-ditiyan (45) gibi heterosiklik bileşiklerle bazik ortamda, 1:2 oranı korunarak reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyonlardan da olumlu sonuç alınamadı. Bu durumun hem yukarıda belirtilen eş zamanlı reaksiyonlardan hem de heterosiklik bileşiklerin yapısından kaynaklanan sterik engellerden ileri geldiği düşünüldü. Özellikle, 2,5-dihidroksi-1,4-ditiyanla oluşması beklenen polimerin (46) yapısındaki elektronegatif kükürt atomlarının birbirine olan yakınlığı sebebiyle bir itme söz konusu olabileceği tahmin edildi. Genel olarak bakıldığında da halkanın, sentezlenmesi hedeflenmiş diğer polimerlerin kavitesine göre daha dar oluşunun yapının gerginliğini arttırdığı ve oluşumu engellediği öngörüldü.

Bu tür polimerik taç eterlerin sentezine yönelik çalışmalar farklı yöntemler ve benzer ancak kararlı bileşikler kullanılarak devam ettirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Akceylan, E., Bahadır, M., Yılmaz, M. (2009). 'Removal Efficiency of a Calix[4]arene-Based Polymer for Water-Soluble Carcinogenic Direct Azo Dyes and Aromatic Amine, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 960–966. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.127
- Anslyn, E. V., Dougherty, D. A. (2006). *Modern Physical Organic Chemistry* (s. 162–168). Sausalito, CA, USA: University Science Books.
- Bednářová, E., Hybelbauerová, S., Jindřich, J. (2016). Optimized methods for preparation of 6<sup>l</sup>-(ω-sulfanyl-alkylenesulfanyl)-β-cyclodextrin derivatives. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 12, 349–352. DOI: 10.3762/bjoc.12.38
- Bott, S. G., Kynast, U., Atwood, J. L. (1986). Reaction of early transition metal complexes with macrocycles. II. Synthesis and structure of TiCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) · 18-crown-6, a compound with a unique bidentate bonding mode for the 18-crown-6 molecule. *Journal of inclusion phenomena*, 4, 241–246. DOI: 10.1007/BF00657997
- Bricks, J. L., Kovalchuk, A., Trieflinger, C., Nofz, M., Buschel, M., Tolmachev, A. I., Jorg, D., and Rurack, K. (2005). On the Development of Sensor Molecules that Display Fe III-Amplified Fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 127(39), 13522–13529. DOI: 10.1021/ja050652t
- Bright, D., Truter, M. R. (1970). Crystal structures of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part I. Complex formed between rubidium sodium isothiocyanate and 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxocyclo-octadeca-2,11-diene ('dibenzo-18-crown-6'). *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1544–1550. DOI: 10.1039/J29700001544
- Bush, M. A., Truter, M. R. (1972). Crystal structures of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part IV. The crystal structures of dibenzo-30-crown-10 (2,3:17,18-dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-decaoxacyclotriaconta-2,17-diene) and of its complex with potassium iodide. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 345. DOI: 10.1039/P29720000345
- Cui, Y., Lee, S. J., Lin, W. (2003). Interlocked Chiral Nanotubes Assembled from Quintuple Helices. *Journal of the American Chemical Society*, 125(20), 6014–6015. DOI: 10.1021/ja029926s
- Dalley, N. K. (1978). Structural Studies of Synthetic Macrocyclic Molecules and their Action Complexes. Izatt, R. M., Christensen, J. J. (Ed.). *Synthetic Multidentate*

*Macrocyclic Compounds* (s. 207-243). New York-San Francisco-London: Academic Press.

Dalley, N. K., Smith, J. S., Larson, S. B., Christensen J. J., Izatt, R. M. (1975). Crystal structures of two isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 43-44. DOI: 10.1039/C39750000043

Dietrich, B., Viout, P. and Lehn, J. M. (1993). *Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.

Dunitz, J. D., Seiler, P. (1974). 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane. *Acta Crystallographica, B30*, 2739-2741. DOI: 10.1107/S0567740874007928

Fenton, D. E., Mercer, M., Poonia, N. S., Truter, M. R. (1972). Preparation and crystal structure of a binuclear complex of potassium with one molecule of cyclic polyether: bis(potassium thiocyanate)dibenzo-24-crown-8. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 66-67. DOI: 10.1039/C39720000066

Gerbeleu, N. V., Arion, V. B., Burgess J. (1999). *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Weinheim: Wiley-VCH.

Gokel, G. W. (2004). Crown Ethers. Atwood, J. Steed, J. (Ed.). *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (s. 326-333). New York, NY: Marcel Dekker.

Gokel, G. W., Cram, D. J., Liotta, C. L., Harris, H. P., Cook, F. L. (1977). 18-Crown-6. *Organic Syntheses*, 57, 30-33. DOI: 10.15227/orgsyn.057.0030

Gokel, G. W., Korzeniowski, S. H. (1982). *Macrocyclic Polyether Synthesis*. Berlin - Heidelberg - New York: Springer - Verlag.

Gokel, G. W., Leevy, W. M., Weber, M. E. (2004). Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chemical Reviews*, 104(5), 2723-2750. DOI: 10.1021/cr020080k

Gourdet, B., Singh, K., Stuart, A. M., Vidal, J. A. (2010). Di(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl)-Dibenzo-18-Crown-6: A "Light Fluorous" Recyclable Phase Transfer Catalys. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131, 1133-1143. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2010.06.002

Hausner, S. H., Striley, C. A. F., Bauer, J. A. K., Zimmer, H. (2005). Dibenzotetraaza Crown Ethers: A New Family of Crown Ethers Based on o-Phenylenediamine. *Journal of Organic Chemistry*, 70, 5804-5817. DOI: 10.1021/jo050281z

Hayashita, T., White, J.C., Lee, H.J., Bartsch, R.A. (1993). Effect of Ring-Size Variation within Dibenzo-crown Ether Resins upon Ion-Pair Sorption of Alkali-Metal Cations from Aqueous and Aqueous Methanol Solutions. *Separation Science and Technology*, 28, 2607-2620. DOI: 10.1080/01496399308017499



- Hiraoka, M. (1977). Oligomer Handbook, *Kagakukogyo Nippo*, s. 240.
- Hiraoka, M. (1982). Crown Compounds: Their Characteristics and Applications, *Studies in Organic Chemistry* (Vol. 12, s. 275). Amsterdam, NL – Oxford, UK – New York, NY: Elsevier.
- Hyun, M. H. (2003). Characterization of liquid chromatographic chiral separation on chiral crown ether stationary phases. *Journal of Separation Science*, 26, 242-250. DOI: 10.1002/jssc.200390030
- Hyun, M. H., Han, S. C., Cho, Y. J., Jin, J. S., Lee, W. (2002). Liquid chromatographic resolution of gemifloxacin mesylate on a chiral stationary phase derived from crown ether. *Biomedical Chromatography*, 16(5), 356-360. DOI: 10.1002/bmc.164
- Inoue, Y., Gokel, G. W. (Ed.) (1990). *Cation Binding by Macrocycles*. New York, NY: Marcel Dekker.
- Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J., Sen, D. (1985). Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction. *Chemical Reviews*, 85, 271–339. DOI: 10.1021/cr00068a003
- Jeffery, G. A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, UK: Oxford University Press.
- Johns, G., Ransom, C. J., Reese, C. B., (1976). Improved Procedures for the Preparation of 15-Crown-5 and 18-Crown-6 from Inexpensive Starting Materials. *Synthesis*, 8, 515–516. DOI: 10.1055/s-1976-24100
- Kopolow, S., Hogen Esch, T. E., Smid, J. (1971). Cation Binding Properties of Poly(vinyl macrocyclic polyethers). *Macromolecules*, 4(3), 359-360. DOI: 10.1021/ma60021a024
- Kopolow, S., Machacek, Z., Takaki, U., Smid, J. (1973). Interactions of Ions and Ion Pairs with Crown Ethers and Their Polymers. *Journal of Macromolecular Science: Part A*, 7, 1015-1033. DOI: 10.1080/10601327308060479
- Leong, B. K. J., Ts'o, T. O. T., Chenoweth, M. B. (1974). Testicular atrophy from inhalation of ethylene oxide cyclic tetramer. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 27(2), 342–354. DOI: 10.1016/0041-008X(74)90206-3
- Moyer, B. A. (1996). Complexation and transport. Gokel, G. W. (Ed.). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, (Vol. 1, s. 377–416). Oxford, UK: Elsevier.
- Pedersen, C. J. (1967). Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *Journal of American Chemical Society*, 89, 7017-7036. DOI: 10.1021/ja01002a035
- Pedersen, C. J. (1972). Macrocyclic Polyethers: Dibenzo-18-crown-6 Polyether and Dicyclohexyl-18-crown-6 Polyether. *Organic Syntheses*, 52, 66–74. DOI: 10.1002/0471264180.os052.13

Pedersen, C. J., Frensdorff, H. K. (1972). Macrocyclic Polyethers and Their Complexes. *Angewandte Chemie* 11, (1) 16-25. DOI: 10.1002/anie.197200161

Pethrick, R. A., Wilson, M. J., Affrossman, S., Holmes, D., Lee, W.M. (2000). Synthesis and cation complexation properties of crown ether polyamic acids/imides. *Polymer*, 41(19), 7111–7121. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00043-4

Poonia, N. S., Bajaj, A. V. (1979). Coordination chemistry of alkali and alkaline earth cations. *Chemical Reviews*, 79, 389–445. DOI: 10.1021/cr60321a002

Potvin, P. G., Lehn, J. M. (1987). The Design of Selective Complexing Agents. Izatt, R. M., Christensen, J. J. (Ed.), *Synthesis of Macrocycles* (Vol. 3, s. 167-239). New York, NY: Wiley-Interscience.

Rogers, R. D., Bauer, C. D. (1996). Structural Chemistry of Metal - Crown Ether and Polyethylene Glycol Complexes Excluding Groups 1 and 2. Gokel, G. (Ed.). *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Vol. 1, s. 315–355). Oxford, UK: Pergamon.

Sam, D. J., Simmons, H. E. (1973). Crown Ether Chemistry. Substitution Reactions of Potassium Halide and Potassium Hydroxide Complexes of Dicyclohexyl- 18-Crown-61. *Journal of the American Chemical Society*, 96(7), 2252–2253. DOI: 10.1021/ja00814a045

Slampova, A., Kuban, P., Bocek, P. (2014). Fine-tuning of electromembrane extraction selectivity using 18-crown-6 ethers as supported liquid membrane modifiers. *Electrophoresis*, 35(23), 3317–3320. DOI: 10.1002/elps.201400372

Sogah, G. D. Y., Cram, D. J. (1979). Host-guest complexation. 14. Host covalently bound to polystyrene resin for chromatographic resolution of enantiomers of amino acid and ester salts. *Journal of the American Chemical Society*, 101(11), 3035-3042. DOI: 10.1021/ja00505a034

Steed, J. W., Atwood, J. L. (2013). *Supramolecular Chemistry*. Chichester, UK: Wiley and Sons.

Steed, J. W., Turner, D. R., Wallace, K. (2007). *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Chichester, UK: Wiley and Sons.

Stolwijk, T. B., Sudholter, E. J. R., Reinhoudt, D. N. (1987). Crown ether mediated transport: a kinetic study of potassium perchlorate transport through a supported liquid membrane containing dibenzo-18-crown-6. *Journal of American Chemical Society*, 109, 7042-7047. DOI: 10.1021/ja00257a023

Sun, Q., Wang, H., Yang, C., Li, Y. (2003). Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers. *Journal of Materials Chemistry*, 13(4), 800-806. DOI:10.1039/B209469J

Talanova, G.G., Yatsimirskii, K.B., Kravchenko, O.V. (2000). Peculiarities of  $K_2PdCl_4$  and  $K_2PtCl_4$  Complexation with Polymer-Supported Dibenzo-18-crown-6. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3611–3615. DOI: 10.1021/ie0000616

Tunca, U., Yagci, Y. (1994). Crown Ether - Containing Polymers. *Progress in Polymer Science*, 19, 233–286. DOI: 10.1016/0079-6700(94)90007-8

Valeur, B., Leray, I. (2000). Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(1), 3–40. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00246-0

Vögtle, F., Müller, W. M., Watson, W. H. (1984). Stereochemistry of the complexes of neutral guests with neutral crown host molecules. Vögtle, F., Weber, E. (Ed.). *Topics in Current Chemistry* (Vol. 125, s. 131–164). Berlin, Heidelberg: Springer.

Warshawsky, A., Kahana, N. (1982). Temperature regulated release of alkali metal salts from novel polymeric crown ether complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 104, 2663–2664.

Weber, E. (2007). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* içinde Crown Ethers (Vol 10, s. 471-480). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI: 10.1002/14356007.a08\_091.pub2

Weber, E., Vögtle, F. (1981). Crown ethers- complexes and selectivity. Patai, S. (Ed.). *The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulphur analogues: Supplement E* (Vol 1, s. 60-144). Chichester, UK: Wiley and Sons.

Weider, P. R., Hegedus, L. S., Asada, H., D'Andreq, S.V. (1985). Oxidative Cyclization of Unsaturated Aminoquinones. Synthesis of Quinolinoquinones. Palladium-Catalyzed Synthesis of Pyrroloindoloquinones. *Journal of Organic Chemistry*, 50, 4276–4281. DOI: 10.1021/jo00222a016

Wysiecka, E. W., Rzymowski, T., Fonari, M. S., Kulmaczewski, R., Luboch, E. (2011). Pyrrole Azocrown Ethers synthesis, Crystal Structures, and Fluorescence Properties. *Tetrahedron*, 67(10), 1862–1872. DOI: 10.1016/j.tet.2011.01.027

Zarzczańska, D., Ramotowska, S., Wcisło, A., Dąbkowska, I., Niedziałkowski, P., Ossowski, T. (2016). In Pursuit of the Ideal Chromo Ionophores (Part I): Ph-Spectrophotometric Characteristics of Aza-12-Crown-4 Ethers Substituted with an Anthraquinone Moiety, *Dyes and Pigments*, 130, 273–281. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.03.014

Zhang, Q. (1999). Synthesis of New Crown Ether Compounds. (Doktora Tezi) Texas Technical University, Texas, US.

## ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Yunanistan'ın Dedeğaç şehrinde doğdum. İlk öğretimime yaşadığım köy olan Velkio Azınlık İlköğretim Okulu'nda başladım ve Çok Kültürlü Eğitim veren Şapçı ilkokulunda tamamladım. Orta ve lise öğrenimimi yine Çok Kültürlü Eğitim veren Şapçı Ortaokulu ve Lisesi'nde tamamladım. 2010 yılında Patra Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimime başladım ve 2016 yılında mezun oldum. 2017-2018 eğitim öğretim yılı boyunca, Yunanistan'ın Gümülcine şehrinde özel bir eğitim kurumunda Fizik, Kimya, Matematik ve Biyoloji Öğretmeni olarak görev aldım. Aynı zamanda, 2017 yılının Ocak ayında Trakya Üniversitesi Organik Kimya Ana Bilim Dalının yüksek lisans programına başladım ve halen devam etmekteyim.