

**DİBENZO VE DİBENZODİAZA CROWN ETER  
PREKÖRSÖRLERİNDEN N,N'-BİS-(2-KARBOKSİ-4,6-  
DİNİTROFENİL)-1,2-DİAMİNOETANIN SENTEZLENMESİ**

**Synthesis of Some New Precursors of Dibenzo and Dibenzodiaza  
Crown Ether**

**Fazıl KARADENİZ<sup>1</sup>**

**Özet**

*Bu çalışmada crown eter prekürsörü olan N,N'-Bis-(2-karboksi-4,6-dinitrofenil)-1,2-diaminoetan sentezlenmiştir. Elde edilen bileşik katı olup yalnızca kristalizasyonla saflaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiğin yapısı IR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR ve elementel analiz sonuçlarıyla aydınlatılmıştır.*

**Anahtar kelimeler:** Crown eter, N,N-Diaza Taç eter

**Abstract**

*In this study, we have been synthesized a crown ether precursor N,N'-Bis-(2-karboksi-4,6-dinitrofenil)-1,2-diaminoetan. The product has obtained as solid, therefore it purified only with crystallization. The Infrared and NMR spectra and elemental analysis results were reported.*

**Key words:** Crown Ethers, N,N'-Diaza crown ethers

**Giriş**

1967 yılında Pedersen tarafından sentezlenen ilk Crown bileşiğinden bu yana Crown eter kimyası, günümüzde makrosildik kimyanın vazgeçilmez temel taşlarından biri olarak hala önemini korumakta ve katyon bağlama özelliklerinden ötürü de crown eterlerin sentezine karşı ilgi duyulmuştur. Onların bu kompleksleşme özellikleri; iyon değişim prosesleri, faz transfer katalizörleri, solvent ekstraksiyotlu, Nükleofilik substitüsyon tepkimleri esterleşme tepkimleri gibi daha birçok sahada kullanımlarını mümkün kılmakta ve bu bileşikler organik kimyanın her alanında ve polimer kimyası, farmasotik kimya, koordinasyon kimyası gibi özel bilim dallarının tümünde sıkça rastlanılan bileşikler haline gelmiş bulunmaktadır (Christensen 1983, Christensen 1985, Glinka 1982, Hosseini 1987, Kouser 1983, Lehn 1985))

<sup>1</sup> Yrd. Doç. Dr. Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, 21280 Kampüs-Diyarbakır, e-mail: fkaradeniz@dicle.edu.tr

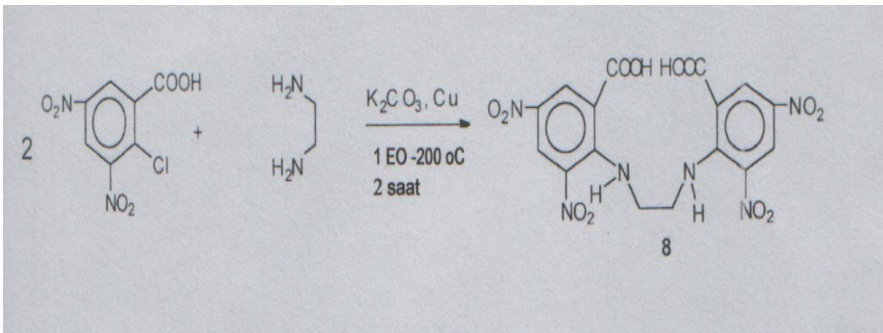
Bu çalışmada amacımız dibenzo veya dibenzo diaza crown eterlerin çıkış bileşiklerini (prekürsörleri) hazırlamak ve bu çıkış maddelerinin hazırlanış yöntemlerine katkıda bulunmayı sağlamaktır. Ayrıca şimdiye kadar sentezlenen dibenzo crown eterlerde halkada birkaç süstitüenti birden aynı anda bulunduran ve birkaç çeşit fonksiyonel grup içeren çıkış maddelerine fazlaca rastlanılmamaktadır. Amacımız bu bileşiklerinden çıkılarak sentezlenecek olan crown bileşiğinin içerdiği farklı fonksiyonel grupları kullanarak değişik türevler hazırlamaktır (Lockhart 1977, Pedersen 1974, Yohannes 1985, White, Arnold, Gokel,1987).

### Materyal ve Metod

Çalışmamızda, sentezlenen Bileşiğin elementel analiz sonucu Tablo 1 de, IR spektrumu Şekil 1'de, <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 2'de, <sup>13</sup>C NMR spektrumu da Şekil 3 de verilmiştir.

Çalışmada kullandığımız fenol tuzlarının tümü tarafımızdan hazırlanarak su-etanol karışımından kristallendirilmiştir.

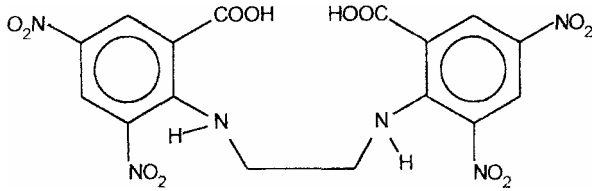
Çalışmamızda kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta ticari reaktifler (fluka ve merck marka) olup ayrıca saflaştırma işlemine başvurulmamıştır. Sentezlenen bileşiklerin element analizleri Carlo-Erba 1108 model cihazla, IR spektrumları MIDAC- FTTR 1700 Marka Cihazla, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları da Bruker-AC Model 400 MHz <sup>1</sup>H NMR, 100 MHz <sup>13</sup>C NMR cihazında alınmıştır. **N<sup>^</sup>-Bis- (2-karboksi-4,6-dinitrofenil) -1,2-diamino etan:**



4,93 gram (0.02 mol) 2-kloro-3,5-dinitro benzaik asit 3,6gr (0.06 mol) etilen diamin 1,38 gram (0.01 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0,125 gr CuO karışımı 250 mililitrelik bir balona alınarak geri soğutucu altında ve su banyosu içinde 30-

35 °C ta devamlı karıştırılmak suretiyle 1 saat ısıtıldı. Amin fazlası destilasyonla uzaklaştırıldı. Kalıntı üzerine 5 gr aktif kömür ilave edilerek 5 dakika kaynatıldı. Sıcak çözelti trompta süzöldü. Süzöntüye sarı bir çökelek oluşuncaya kadar derişik HCl ilave edildi. Oluşan çökelek trompta süzöldü ve DMF içinde kristallendirildi. Ürün: 3 gram olup Verim: %62 dir. E.n: 268–270°C dir.

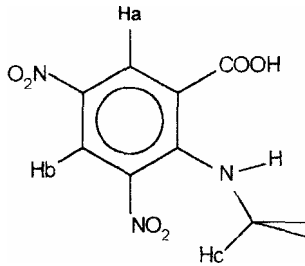
### Spektrumun Yorumu



CDCl<sub>3</sub> + DMSOd<sup>6</sup> çözücü karışımında <sup>13</sup>C NMR spektrumu alındı. Aromatik Karbonlar: 116.29. 126.48.134.106J35.04.148.65.167.59

ipso C ipso C

Gürültü/sinyal oranı yüksek olduğundan karboksil karbonu (COOH) gözlenemedi.



Ancak; <sup>1</sup>H NMR' da COOH protonu gözlendiğinden yapı doğrulanmıştır.

<sup>1</sup> H NMR (CDCl<sub>3</sub>+DMSOd<sup>6</sup>) <5 : NH-CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub>-NH (HC) 2.9 (4H,d) COOH 9.8 ppm (2.H,s)

#### Aromatik H' ler

Ha 8.00 ppm (2H,s); Hb 7.40 ppm (2H,s) NH-8.8 ppm (2H, dd)  
IR (KBr) v em-i: 3070 (Ar-H); 2933, 2868 (-C-H ); 1694 (COOH);  
1607, 1455 (ArC=C); 1515, 1323 (NO<sub>2</sub>); 1225,1165 (CHz), 1097,910,795  
(Ar-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri)

### Tartışma

Sentezlenen bileşik N,N'-Bis-(2-karboksi-4,6-dinitrofenil)-1,2-diaminoetan yeni bir bileşiktir.

Yöntem olarak yalnızca kristalizasyonla saflaştırma yapılmıştır. Bu bileşiğin <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H NMR spektrumları da verilmiş ve spektrumların yapıyla uyum içinde oldukları görülmüştür. Bu prekürsörlerin tümünün spektroskopik verileri yapılarıyla uyum içindedir. Elementel analiz sonuçları da bu yapıları doğrulamaktadır.

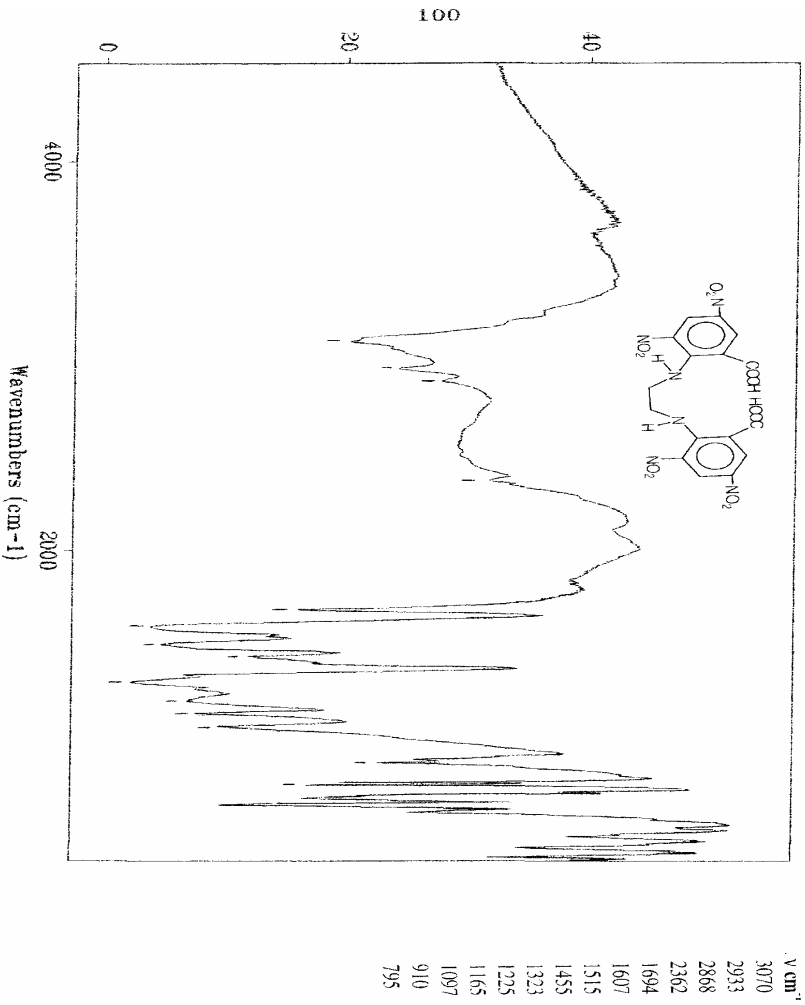
Çalışmamızda aminleri elde ederken kullandığımız indirgeme yöntemi %70 verimle sonuçlanmasına rağmen çok iyi bir yöntem değildir. Harcanan H<sub>2</sub> gazı 3-4 Atmosferde yeterli basıncı sağlamakta fakat 0-20 saatlik uzun bir sürede sistemden H<sub>2</sub> gazı geçmesi ve gazın saflığı maliyeti artırmaktadır. Bunun yerine Pd/C ve hidrazinle yapılan indirgenme yöntemi tavsiye edilebilir. Hem verim daha yüksek olur, hem de maliyet düşer.

### Kaynaklar

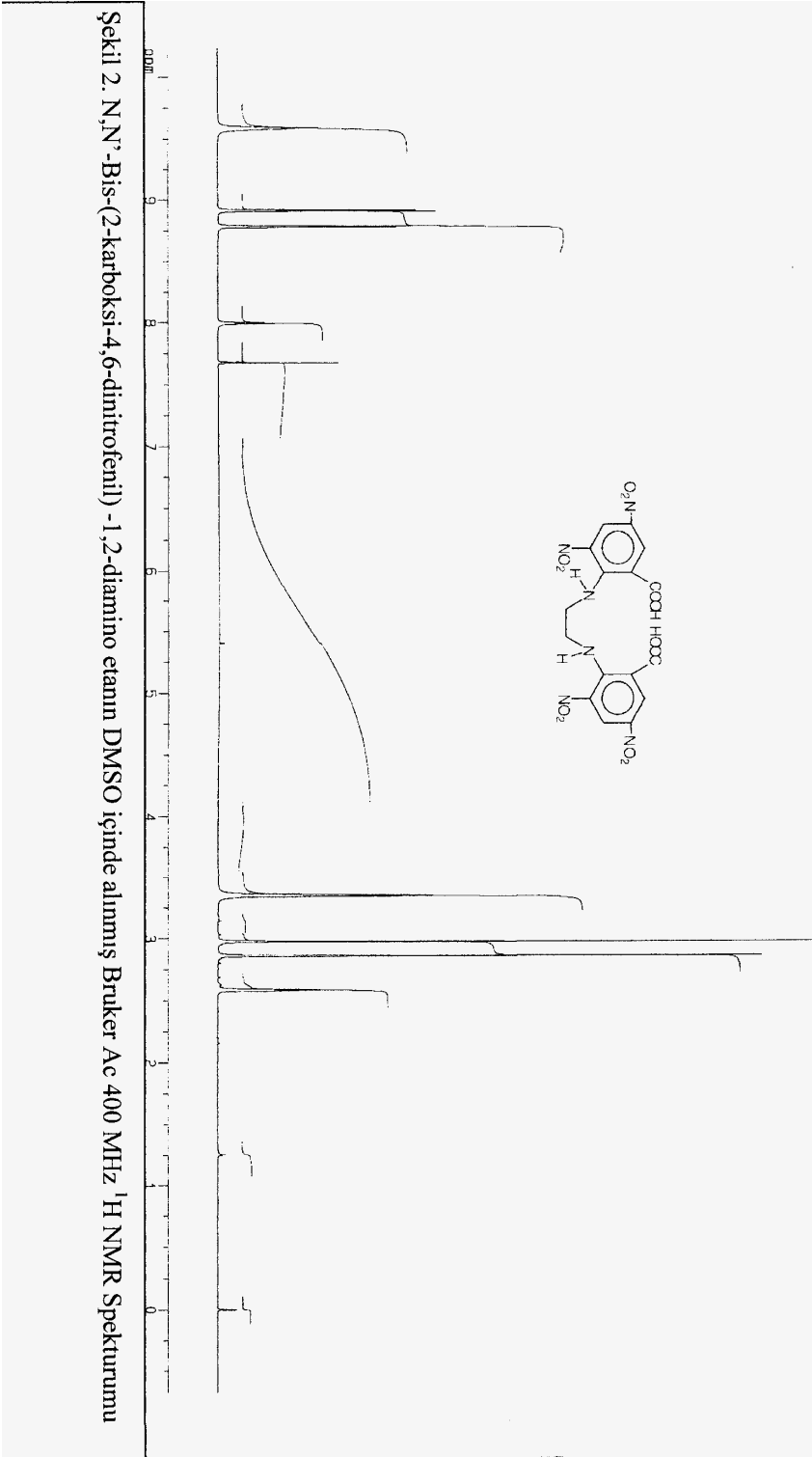
- Christensen, Eds.(1983) New York, Vol, 3, 167-240  
Christensen, J.J.Sen. D. (1985) *Chem. Rev.* 85,271  
Glinka, R.,(1982) *Pol. J Chem.* 56, 1139  
Hosseini, M.W., Lehn, J.M., Duft, S.R, Gu, K., Mertes, M.P. (1987) *J.Org. Chem*, 52, 1662  
Kouser, A.R.J.(1983) *Chem Soc. Pak.* 5,227  
Lehn, J.M. *Science.* (1985) (Washington, D.C.) 227,849  
Lockhart, J.C., Thomson. (1977) *M.E.J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 202  
Pedersen, C.J, Bromels. (1974) *M.H. U.S. Patent* 3847949  
Yohannes, P.G., Mertes, M.P., Metres. (1985) *K.B.J. Am. Chem Soc.* 107,8288  
White, B.D, Arnold, K.A., Gokel, G.W. (1987) *Tetrahedron lett* 28, 1749

Tablo 1 Sentezlenen Bileşiğe Ait Elementel Analiz Tablosu

Bileşiğin Adı	Formülü (M.A)	Element Analizi							
		Teorik				Deneysel			
		%C	%H	%N	%S	%C	H	%N	%S
N,N'-bis-(2-karboksi-4,6-dinitrofenil)- 1,2 diamino etan	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> , (480)	40.00	2.50	17.50	-	39.79	2.70	17.30	-



Şekil 1. N,N'-Bis-(2-karboxi-4,6-dinitrofenil)-1,2-diamino etanim KBr pellet tekniği ile alınmış IR spektrumu



Şekil 2.  $N,N'$ -Bis-(2-karboxi-4,6-dinitrofenil) -1,2-diamino etanın DMSO içinde alınmış Bruker Ac 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR Spekturunu

