



## THE SYNTHESIS AND THE STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF CRYPTAND [3.2.1] AND *N,N'*-BISFORMYL [3.2] LARIAT ETHER LIGANDS

S. BİLGE\* & Z. KILIÇ\*

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Tandoğan, Ankara, Türkiye  
[sbilge@science.ankara.edu.tr](mailto:sbilge@science.ankara.edu.tr)  
[zkilic@science.ankara.edu.tr](mailto:zkilic@science.ankara.edu.tr)

### ABSTRACT

From the reaction of dibenzo-diaza-crown ethers, which are 17- and 18-membered rings composed of  $N_2O_3$ -donor type, with paraformaldehyde in benzene, the first examples of cryptand [3.2.1] type ligands have been obtained. The reaction of cryptand (**2**) with  $Pd(CH_3COO)_2$  (mediator) in the mixture of  $CH_2Cl_2/C_6H_6$  (1/1) led to the formation of *N,N'*-bisformyl [3.2] (BiBLE) lariat ether (**3**). The structures of cryptand and BiBLE lariat ethers have been characterized by elemental analyses, MS, FT-IR,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR and HETCOR spectral data. The spectral data of the compounds have also been compared with the available data of related dibenzo-diaza-crown ethers.

**Key Words:** *Dibenzo-diaza-crown ethers, BiBLE lariat ethers, Cryptands*

## KRİPTAND [3.2.1] VE *N,N'*-BİSFORMİL [3.2] LARIAT ETER LİGANDLARININ SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

### ÖZET

$N_2O_3$ -Donor atomlarından meydana gelen 17- ve 18-üyelı dibenzo-diaza-ta eterlerin benzende paraformaldehit ile reaksiyonu sonucunda kriptand [3.2.1] türünün ilk örnekleri elde edildi. Kriptand (**2**)'nin  $Pd(CH_3COO)_2$  ile (mediator)  $CH_2Cl_2/C_6H_6$  (1/1) ortamındaki reaksiyonundan *N,N'*-bisformil [3.2] (BiBLE) lariat eter (**3**) sentezlendi. Kriptand ve BiBLE lariat eter bileşiklerinin yapısı, element analizi, MS, FT-IR,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR ve HETCOR spektrumundan yararlanılarak aydınlatıldı ve bu bileşikler için elde edilen spektroskopik veriler, dibenzo-diaza-ta eterler için elde edilen veriler ile karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** *Dibenzo-diaza-ta eterler, BiBLE lariat eterler, Kriptandlar*

## 1. GİRİŞ

Açık zincirli ve makrohalkalı ligandların alkali, toprak alkali, geçiş metali katyonları ve nötral moleküller ile kompleks oluşturma özelliklerinin fark edilmesinden bu yana, bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır [1-3]. Açık zincirli (podand), tek halkalı (koronand), iki halkalı (kriptand) ve üç halkalı (seferand) polietilerler gibi çok dişli ligandların yanı sıra, makrohalkadaki C-atomu (C-pivot), N-atomu (N-pivot) ve iki N-atomuna (BiBLE) fonksiyonel grupların bağlı olduğu lariat eter ligandları sentezlenmiştir [4,5].  $N_xO_y$ - ( $x,y=2,3$ ) donör atomlarından meydana gelen 14-22-üyel makrohalkaların, geçiş metali katyonları ile kristal halde seçimli kompleksler oluşturabilecekleri belirlenmiştir [3,6,7]. Diğer taraftan, bir metal katyonuna karşı duyarlı özel bir ligandın dizaynı, koordinasyon kimyasında ve biyokimyada büyük önem taşımaktadır [1]. Makrohalkalı ligandların kompleksleri, kompleks oluşumunun sentetik, termodinamik ve/veya yapısal özelliklerinin anlaşılması bakımından yaygın olarak incelenmiştir [8]. Grubumuz tarafından  $N_xO_y$ - ( $x,y=2,3$ ) donör atomlu bir seri makrohalkalı ligandın yapısı incelenmiş ve kompleks oluşumunda önemli bir rol oynayan makrosiklik boşluk büyüklüğünün X-ışını kristallografi verilerinden yararlanılarak hesaplanabileceği gösterilmiştir [9-15].

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1. Materyal

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edildi.  $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR ve HETCOR spektrumları, Bruker DPX FT-NMR (400 MHz) spektrometresi ( $SiMe_4$  iç standart) ile kaydedildi. FTIR spektrumları, KBr diski halinde Mattson 1000 FTIR spektrometresinde alındı. Element analizleri TÜBİTAK-ATAT' da yapıldı ve kütle spektrumları (EI) VG-ZAPSPEC spektrometresinde kaydedildi.

### 2.1. Yöntem

*3,4,6,7,15,16,17,18,19,20-Dekahidro-2,5,8-trioksa-16,19-diazatrisiklo*[19.4.0.0<sup>9,14</sup>] *pentakosa-9,11,13,21,23,25(1)-hekzaen hemihidrat* ve *3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-undekahidro-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo*[20.4.0.0<sup>9,14</sup>] *hekzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hekzaen*, daha önceki çalışmalarımızda açıklandığı gibi 1,7-bis(2'-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın kuru MeOH' de uygun diaminler ile reaksiyonu ve oluşan iminlerin  $NaBH_4$ /boraks ile indirgenmesinden hazırlandı [13,14].

*3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,26-Undekahidro-2,5,8-trioksa-16,19-diazatetrasiklo* [19.4.1.16,19.0.0<sup>9,14</sup>] *hekzakosa-9,11,13,21,23,25(1)-hekzaen*  $C_{21}H_{26}N_2O_3$  (**1**) : Dibenzo-diazataç eterin (0.5 g, 1.42 mmol) benzendeki (50 mL) çözeltisine, paraformaldehit (0.12 g, 3.96 mmol) damla damla ilave edildi. İçerisinden argon gazı geçirilen çözelti 60 °C' de 7 saat kaynatıldıktan sonra -20 °C' de 2 saat bekletildi. Çökelek süzüldü ve kurutulduktan sonra THF' den kristallendirildi, en: 114 °C, verim 0.22 g (%43). Element analizi (%) hesaplanan (bulunan): C 71.16(71.00), H 7.39(7.74), N 7.90(7.43). IR (KBr disk,  $v\ cm^{-1}$ ): 1251; 1286 ( $v\ C-O-C(arom.)$ ), 1068; 1132 ( $v\ C-O-C(alif.)$ ), 1600 ( $v\ C=C$ ).

*3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodekahidro-2,5,8-trioksa-16,20-diazatetrasiklo*  
[20.4.1.<sup>16,20</sup>0.0<sup>9,14</sup>]heptakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hekzaen C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**): Bileşik (**1**)' in sentezine benzer şekilde, dibenzo-diaza-taç eter (0.8 g, 2.21 mmol) ve paraformaldehitin (0.18 g, 6.17 mmol) reaksiyonundan elde edildi [15], en: 211 °C, verim 0.42 g (%52). Element analizi (%) hesaplanan (bulunan): C 71.71(71.39), H 7.66(6.78), N 7.60(7.37). IR (KBr disk, v cm<sup>-1</sup>): 1242; 1289 (v C-O-C(arom.)), 1051-1139 (v C-O-C(alif.)), 1601 (v C=C).

*16,20-N,N'-Bis(formil)-3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-undekahidro-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo*[20.4.0.0<sup>9,14</sup>]heksakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hekzaen C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (**3**): Kriptand (**2**)' nin (0.16 g, 0.43 mmol) benzendeki (25 mL) çözeltisine, Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>' nin (0.043 g, 0.19 mmol) diklormetandaki (25 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. İçerisinden argon gazı geçirilen çözelti, 10 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra süzüldü. Süzütünün kristallendirilmek üzere bekletilmesi ile bileşik (**3**) elde edildi, en: 255 °C, verim 0.15 g (%84). Element analizi (%) hesaplanan (bulunan): C 66.97(67.20), 6.84(6.80), 6.79(7.11). IR (KBr disk, v cm<sup>-1</sup>): 1255; 1293 (v C-O-C(arom.)), 1070; 1123 (v C-O-C(alif.)), 1601 (v C=C), 1680 (v C=O).

### 3. TARTIŞMA ve SONUÇ

#### 3.1. Sentezler

Dibenzo-diaza-taç eterler, 1,7-bis(2'-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan'ın [16] 1,2-diaminoetan ve 1,3-diaminopropan ile reaksiyonundan oluşan dibenzo-bis-imino-taç eterlerin [11,17] kuru MeOH' de NaBH<sub>4</sub>/boraks ile indirgenmesinden hazırlandı [13,14]. Kriptandlar (**1** ve **2**), benzende sırası ile 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20-dekahidro-2,5,8-trioksa-16,19-diazatrisiklo[19.4.0.0<sup>9,14</sup>]pentakosa-9,11,13,21,23,25(1)-hekzaen hemihidrat ve 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-undekahidro-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo[20.4.0.0<sup>9,14</sup>]heksakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hekzaen' in paraformaldehit ile reaksiyonundan elde edildi (Şema 1-a). Kriptand (**1**) bu çalışmada elde edilmiş yeni bileşiktir. Kriptand (**2**)' nin yalnızca elde edilişi ve kristalografik verileri yayımlanmış olup [15], MS, IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR verileri ve elde edilmesine dair reaksiyon mekanizması burada tartışılmaktadır. BiBLE lariat eter (**3**), bileşik **2**' nin benzen/diklormetan (1/1) karışımında Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (mediator) ile reaksiyonundan elde edildi (Şema 1-c). Yapısında aktif hidrojen içeren bileşiklerin formaldehit varlığında pirimer veya sekonder aminler ile etkileştirilmesi "Mannich reaksiyonu" olarak bilinmektedir. Aktif hidrojen içeren fosfinlerin "Mannich reaksiyonu" sonucunda alkilaminofosfinler elde edilmektedir [18]. "Mannich reaksiyonu", N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-donor atomlarından meydana gelen 17- ve 18-üyelı dibenzo-diaza-taç eterler ile gerçekleştirildiğinde; difenilfosfinometil [CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>] grubunun makrohalkadaki azotlara bağlanmadığı (Şema 1-b), yalnızca metilen grubunun stereojenik azot atomları içeren kriptand [3.2.1] türü bileşikler (**1** ve **2**) oluşturduğu ve bu yeni kriptandların oluşumunda difenilfosfinin herhangi bir rolünün bulunmadığı görüldü. Ancak daha önceki bir çalışmamızda [19], "Mannich reaksiyonu" N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-donor atomlarından meydana gelen trietilenglikol bis(2-aminofenil eter) [20] ile gerçekleştirildiğinde, difenilfosfinometil gruplarının azot atomlarına bağlandığı yani açık zincirli aminometilfosfin ligandının (**4**) sentezlendiği görülmüş (Şema 2) ve bu bileşiğin yapısı kristalografik olarak aydınlatılmıştır. Bu ilginç N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub> ligandının Pt(II) ile kare düzlem kompleks verdiği de gözlenmiştir [21]. Literatürde aminler ile gerçekleştirilen "Mannich reaksiyonu" şartlarının [20,22-25] aynı olmasına rağmen, difenilfosfinometil grubunun dibenzo-diaza-

taç eter halkasındaki azot atomlarına bağlanmaması, halkanın sterik etkisinden ve konformasyonundan kaynaklanabilir. Olası bir reaksiyon mekanizması Şema 3' te verilmiştir. Bununla birlikte kriptand (**2**)' nin Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ile Pd(II) kompleksi hazırlanmak istenirken formil gruplarının halkadaki azotlara bağlı olduğu orijinal bir amit olan BiBLE lariat eter (**3**) elde edildi (Şema 1-c). Bu bileşik, lariat eterlerin azota bağlı formil grubu içeren ilk örneğidir. Diğer taraftan, fonksiyonel grupların etilen veya metilen köprüleri ile dibenzo-diaza-taç eter azotuna bağlandığı bileşiklere rastlanmıştır [8,26]. BiBLE lariat eter (**3**)' ün elde edilmesine dair tahmini bir reaksiyon mekanizması, reaksiyon sonrasında metalik paladyum kalıntısı bulunması da dikkate alınarak Şema 4' teki gibi önerilmiştir. Kriptand (**1** ve **2**) ve BiBLE lariat eter (**3**)' ün element analizi sonuçları ve kütle spektrumu verileri, önerilen yapılar ile uyum halindedir. Kriptand (**1** ve **2**)' nin moleküler iyon piki (*M*<sup>+</sup>) temel pik olarak EI-MS spektrumunda sırası ile 354 ve 368' de görülmektedir. Ancak, BiBLE lariat eter (**3**)' ün EI-MS spektrumunda oldukça kararsız olan formil (CHO) gruplarının halkadan kolayca kopmasından dolayı moleküler iyon piki (*M*<sup>+</sup>=412) görülememektedir. Ancak, [CHO]<sup>+</sup> ve [CO]<sup>+</sup> iyonlarına ait pikler, m/z 29 ve m/z 28 (ana pik)' de görülmektedir.

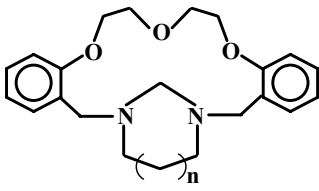
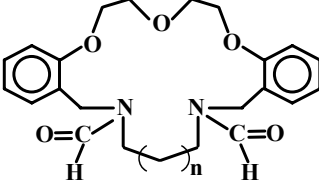
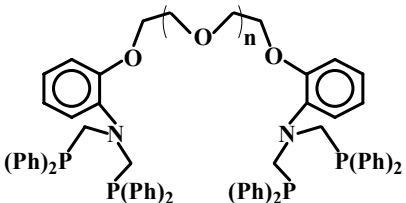
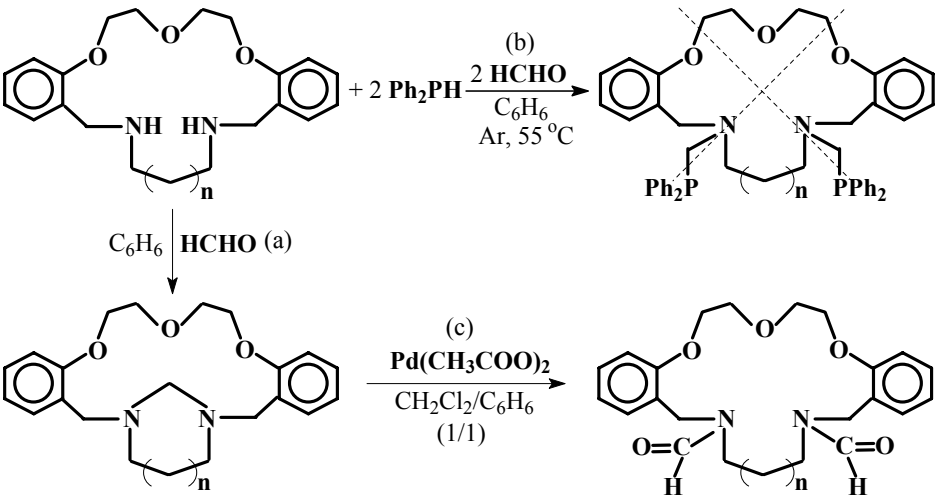
### 3.2. Spektroskopik çalışmalar

Bileşikler **1-3** için seçilmiş FT-IR verileri, “2.2. Yöntem” bölümünde verilmiştir. Kriptand (**1** ve **2**), dibenzo-diaza-taç eterlerden yola çıkılarak sentezlendiği için, dibenzo-diaza-taç eterlerin IR spektrumunda gözlenen sekonder amine ait N-H bandları [27], beklenildiği gibi kaybolmuştur. BiBLE lariat eter (**3**) için önemli absorpsiyon bandları olan  $\nu_{C=O}$  ve  $\nu_{C-H}$ , sırası ile 1680 cm<sup>-1</sup> ve 2832 ; 2879 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir.

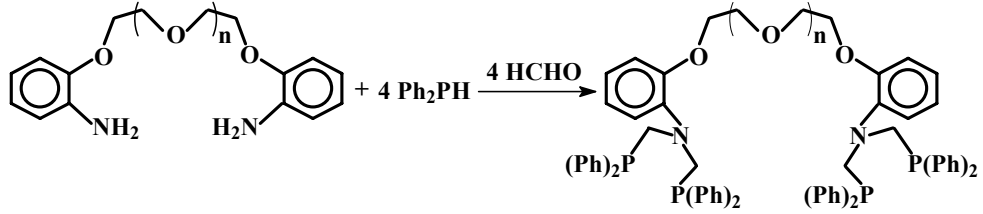
Çizelge 1 ve Çizelge 2' de bileşik **1-3**' ün <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR verileri listelenmiştir. Bu verilere göre bileşik yapılarının çözeltide simetrik olduğu anlaşılmaktadır.

Dibenzo-diaza-taç eterlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda sırası ile  $\delta$ =2.36 ve 1.86 ppm' de iki protona karşılık gelen N-*H* protonlarına ait pikler [27], kriptandların (**1** ve **2**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda kaybolmakta ve sırası ile  $\delta$ =3.67 ve 3.56 ppm' de iki protona karşılık gelen N-CH<sub>2</sub>-N protonlarına ait tekli pikler ortaya çıkmaktadır (Çizelge 1). Kriptand (**2**)' nin N-CH<sub>2</sub>-N pikinin, BiBLE lariat eter (**3**)' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda kaybolduğu ve  $\delta$ =9.18 ppm' de N-CHO protonuna ait tekli pikin belirdiği görülmektedir.

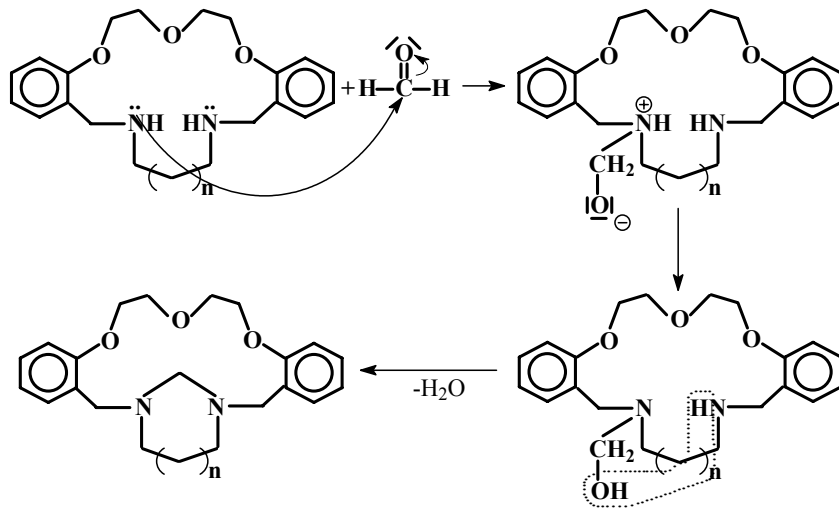
Bileşik **1-3**' ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu verilerine göre (Çizelge 2), bileşik yapılarından beklenen tüm karbon pikleri gözlenmiştir. Proton ve karbonların kimyasal kayma değerleri, HETCOR spektrumlarından kolayca bulunabilir. Bileşik **2**' ye ait örnek bir HETCOR spektrumu Şekil' de verilmiştir. Buna göre Ar-O-CH<sub>2</sub> ve Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> gruplarına ait C-sinyali kimyasal kayma değeri büyüklük sırası H-sinyali sırasından beklenilenden farklıdır [örneğin bileşik **2** için <sup>13</sup>C: 68.7 ; 71.2 ve <sup>1</sup>H: 4.18 ; 3.93]. Bu nedenle bileşik **1-3** için kaydedilen HETCOR spektrumu, Ar-O-CH<sub>2</sub> ve Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> gruplarına ait karbon ve proton sinyallerinin yerini belirlemede çok yararlı olmuştur. Kriptandların (**1** ve **2**) <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, sırası ile  $\delta$ =76.4 ve 77.0 ppm' de N-CH<sub>2</sub>-N karbonlarına ait piklerin çıkması, bu bileşikler için önerilen kriptand yapılarını doğrulamaktadır. Ayrıca BiBLE lariat eter (**3**)' ün C=O karbonu,  $\delta$ =157.6 ppm' de görülmektedir.

	Bileşik No	n
 <p>Kriptand [3.2.1]</p>	(1) (2)	1 2
 <p><i>N,N'</i>-bisformil [3.2] lariat eter</p>	(3)	1
 <p>Aminometilfosfin</p>	(4)	2
 <p>(b) <math>2 \text{ Ph}_2\text{PH}_2 \xrightarrow[\text{Ar, } 55^\circ\text{C}]{\text{C}_6\text{H}_6, \text{HCHO}}</math></p> <p>(a) <math>\text{C}_6\text{H}_6, \text{HCHO}</math></p> <p>(c) <math>\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6]{\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6 (1/1)}</math></p>		

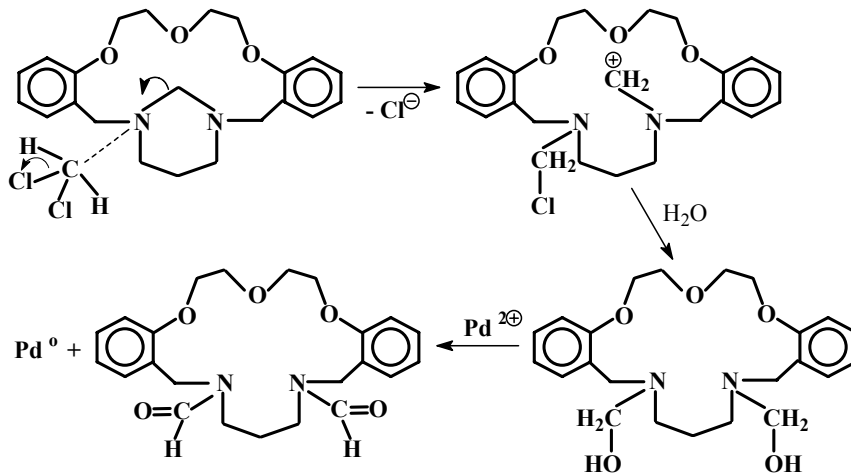
Şema 1.



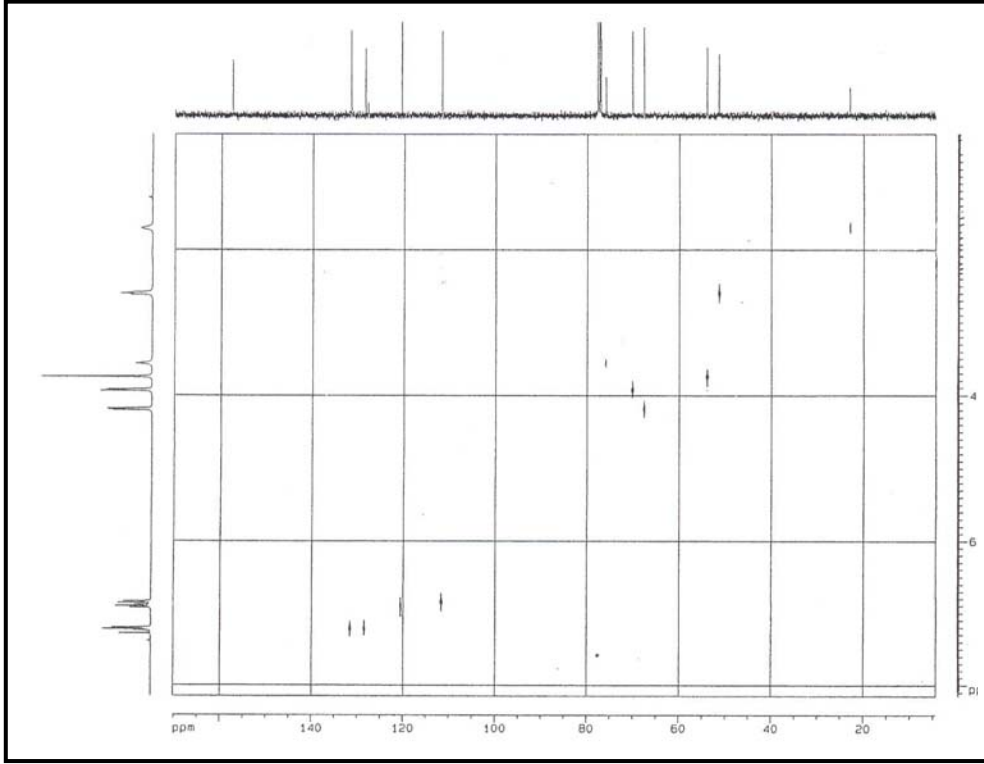
Şema 2. Aminometilfosfin ligandı (4)' ün sentezi



Şema 3. Kriptand (1 ve 2)' nin oluşum mekanizması



Şema 4. BiBLE lariat eter (3)' ün oluşum mekanizması



Şekil. Bileşik 2' nin HETCOR spektrumu

**Montajda çizelge gelecek !!!**



### Teşekkür

TÜBİTAK' a çalışmalarımızı TBAG-1693 nolu proje ile desteklediği için teşekkür ederiz. Ayrıca Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Destekleme Birimi' ne 98-05-04-05 nolu proje ile maddi destek sağladığı için şükranlarımızı sunarız.

### KAYNAKLAR

- [1] Vögtle, F. and Weber, E., "Host guest complex chemistry III", Topics in Current in Chemistry, (Ed: Weber, E.), Springer, New York, 1-187 (1984).
- [2] Winefordner, J.D., "Macrocyclic compounds in analytical chemistry", Chemical Analysis, Vol.143, John Wiley and Sons, New York, 1-424 (1997).
- [3] Lindoy, L., "Heavy metal chemistry of mixed donor macrocyclic ligands: Strategies for obtaining metal ion recognition", Progress in Macrocyclic Chemistry, Vol. 3, John Wiley and Sons, New York, 53-97 (1987).
- [4] Weber, E. and Vögtle, F., "Classification and nomenclature of coronands, cryptands, podands, and of their complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 45: 65-67 (1980).
- [5] Gokel, G.W., "Crown ethers and cryptands", Monographs in Supramolecular Chemistry, Coral Gables, Florida, U.S.A., 1-63 (1991).
- [6] Goodwin, H.J., Henrick, K., Lindoy, L.F., McPartlin, M. and Tasker, P.A., "Studies of macrocyclic ligand hole sizes. 1. X-ray structures of the nickel bromide complexes of the diimine and reduced forms of a 16-membered macrocyclic ring incorporating O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> donors", *Inorg. Chem.*, 21: 3261-3264 (1982).
- [7] Bilge, S., Kılıç, Z., Hökelek, T. and Erdoğan, B., "Complexes of Ni (II) and Pd (II) ions with 15- and 17-membered macrocycles containing O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>- and O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-donors and the crystal structures of Ni(II) and Pd(II) complexes of 2,5-dioxa-13,16,19-triazatricyclo[19.4.0.0<sup>6,11</sup>]-pentacosa-6,8,10,21,23,25(1)-hexaene", *J. Mol. Struct.*, 691: 85-96 (2004).
- [8] Adam, K.R., Clarkson, C., Leong A.J., Lindoy, L.F., McPartlin, M., Powell, H.R. and Smith, S.V., "Interaction of transition and post-transition metal ions with oxygen-nitrogen donor macrocycles incorporating pendant hydroxyethyl and carbamoylethyl groups", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2791-2798 (1994).
- [9] Hökelek, T., Kılıç, Z. and Bilge, S., "5,6,7,8,9,10,11,12,18,19,21,22-Dodecahydro-8,9:18,19-dibenzo-1,4,7-trioxa-11,16-diazacyclononadeca-10,16-diene", *Acta Cryst.*, C55: 381-383 (1999).

- [10] Hökelek, T., Bilge, S., Akduran, N. and Kılıç, Z., “Crystal structure of 15,21-bis(diethoxyphosphinoyl)-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.0<sup>9,14</sup>] hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-ethylphosphonic acid-water (1/1/1)”, *Cryst. Res. Technol.*, 36: 509-515 (2001).
- [11] Bilge, S., Natsagdorj, A., Akduran, N., Hökelek, T. and Kılıç, Z., “C-bis-pivot podands and lariat ethers: Synthesis and spectral investigations. Structure of 15,21-bis{2-[(hydroxy)(methoxy)phosphoryl]}-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo[20.4.0.0<sup>9,14</sup>] hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-water (1/2)”, *J. Mol. Struct.*, 611: 169-178 (2002).
- [12] Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S. and Kılıç, Z., “Crystal structure of 2,5-dioxa-13,17-diazatricyclo[17.4.0.0<sup>6,11</sup>]tricos-6,8,10,12,17,19,21,23(1)-octaene”, *Anal. Sci.*, 18: 1065-1066 (2002).
- [13] Hökelek, T., Bilge, S. and Kılıç, Z., “1,15-Diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacycloheptadecane hemihydrate”, *Acta Cryst.*, E59: 1607-1609 (2003).
- [14] Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S. and Kılıç, Z., “Crystal structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-undecahydro-2,5,6-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.0<sup>9,14</sup>]hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene”, *Anal. Sci.*, 17: 801-802 (2001).
- [15] Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S. and Kılıç, Z., “Crystal structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-dodecahydro-2,5,8-trioxa-16,20-diazatetracyclo [20.4.1<sup>16,20</sup>.0.0<sup>9,14</sup>]heptacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene”, *Anal. Sci.*, 17: 465-466 (2001).
- [16] Adam, K.R., Leong, A.J., Lindoy, L.F., Lip, H.C., Skelton, B.W. and White, A.H., “Ligand design and metal-ion recognition. interaction of Ni(II) with 17- to 19-membered macrocycles containing O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> donor sets and the X-ray structure of the parent 17-membered macrocyclic ligand”, *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 4645-4651 (1983).
- [17] Hökelek, T., Kılıç, Z. and Bilge, S., “2,5,8-Trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.0<sup>9,14</sup>]hexacos-9,11,13,15,20,22,24,26-octaene”, *Acta Cryst.*, C55: 248-250 (1999).
- [18] Zhang, J., Vittal, J., Henderson, W., Wheaton, J.R., Hall, I.H., Hor, T.S.A. and Yan, Y.K., “Tricarbonylrhenium(I) complexes of phosphine-derivatized amines, amino acids and a model peptide: Structures, solution behavior and cytotoxicity”, *J. Org. Chem.*, 650: 123-132 (2002).
- [19] Hökelek, T., Yamak, İ. and Kılıç, Z., “Crystal structure of N,N,N',N'-tetrakis(methyldiphenylphosphino)-bis(2'-phenoxy)-3,6-dioxaoctane”, *Anal. Sci.*, 19: 465-466 (2003).
- [20] Dutasta, J.P., Declercq, J.P., Calderon, C.E. and Tinant, B., “Novel ditopic receptors based on the P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> diphosphazene ring; synthesis and X-ray structural characterization

- of cis and trans bis(crown ether) annellated 1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -diazadiphosphetidine-2,4-disulfide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 7136-7144 (1989).
- [21] Yamak, İ., Lariat taç (crown) eterlerin ve komplekslerinin sentezi, yapılarının spektroskopik ve kristallografik yöntemler ile qydınlatılması, Doktora Tezi, *Ankara Üniv. Fen Bilm. Ens.*, No.257 (2001).
- [22] Kyba, E.P., Davis, R.E., Hudson, C.W., John, A.M., Brown, S.B., McPaul, M.J., Liu, L. and Glover, C., “Tetradentate 14-membered tert-phosphino-containing macrocycles”, *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 3868-3875 (1981).
- [23] McLain, S.J., “Organometallic crown ethers. 1. Metal acyl binding to a crown ether held cation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 6355-6357 (1983).
- [24] Power, P.P., Hope, H., Viggiano, M. and Moezzi, B., “Syntheses and X-ray crystal structures of two new classes of macrocyclic ligands having both phosphorus and nitrogen donor atoms”, *Inorg. Chem.*, 23: 2550-2552 (1984).
- [25] Balch, A.L. and Rowley, S.P., “Sobulizing the thallium-platinum unit of  $Tl_2Pt(CN)_4$ . Preparation and use of a new crown ether / phoshine hybrid ligand for linking main-group and transition-metal ions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 6139-6140 (1990).
- [26] Lindoy, L.F., Skelton, B.W., Smith, S.V. and White, A.H., “New macrocyclic ligands. III. Pendant 2-pyridylmethyl of dibenzo-substituted  $O_2N_2$ -donor rings. The X-ray structure of a pendant 2-pyridylmethyl derivative”, *Aust. J. Chem.*, 46: 363-375 (1993).
- [27] Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, T., “Phosphorus-nitrogen compounds: Novel spiro-crypta-phosphazenes. Structure of {pentane-3-oxa- $N,N'$ -bis(1,5-oxybenzyl)-spiro(etane-1',2'-diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -triphosphazatriene}. Part IX”, *J. Mol. Struct.*, 707: 139-146 (2004).

