

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI LİPOFİLİK DİAZA-CROWN BİLEŞİKLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

Hamdi TEMEL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

1995

ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI LİPOFİLİK DIAZA-CROWN BİLEŞİKLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

Hamdi TEMEL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez,Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu İle Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

(imza)

(İmza)

Danışman

Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

ÖZET*Doktora Tezi***BAZI LİPOFİLİK DIAZA-CROWN BİLEŞİKLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI***Hamdi TEMEL**Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**1995, Sayfa: 71*

Bu çalışmada, 7,16-Dibenzil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Dihegzil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Diheptil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Dioktil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Dinonil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Didodesil 4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekanın; Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , ve Ag^+ perklorat tuzlarıyla kompleksleri hazırlandı. Bu kompleksler, sözkonusu metal tuzları ile ligantların etil alkoldeki çözeltilerinin karıştırılması ile elde edildiler. Elde edilen kompleksler süzüldü, etil alkol ile yıkandı, etil alkolden yeniden kristallendirildi ve desikatörde kurutuldu.

Meydana gelen komplekslerin karakterize edilmesi ve yapılarının aydınlatılması için Elementel Analiz, IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleri kullanıldı.

ANAHTAR KELİMELER: ^1H NMR / ^{13}C NMR Crown Eter, N,N'-disüstitüe-diaza 18-Crown-6 türevleri, metal ve alkali metallerle kompleksleşme

SUMMARY**PhD Thesis****PREPARATION OF METALS COMPLEXES OF SOME LIPOFILIC
DIAZA-CROWN COMPOUNDS****Hamdi TEMEL****Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry****1995, Page: 71**

In this Study, the complexes of 7,16-Dibenzyl-4,7,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane; 7,16-Dihexyl-4,7,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane; 7,16-Diheptyl-4,7,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane; 7,16-Dioctyl-4,7,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane; 7,16-Dinonyl-4,7,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane; 7,16-Didodecyl 4,7,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane with Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , and Ag^+ have been prepared by using perchlorates salts. The complexes were produced by adding the solution of metal salts in ethyl alcohol to the solution of ligand in ethyl alcohol. The obtained complexes were filtered and washed with ethyl alcohol and recrystallized in ethyl alcohol and dried in desiccator.

The characterization of complexes and their structure have been investigated by using Elemental Analysis and IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR technique.

KEY WORD: ^1H NMR/ ^{13}C NMR Crown Ether, N,N'-disubstituted Diaza-18-Crown-6 derivatives, Complexation of metals, alkali metals

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım hocam F.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Mustafa BOYBAY'a, D. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren, çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen hocam D.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Doç. Dr. Halil HOŞGÖREN'e, laboratuvar çalışmalarına yardım eden Uzman Mahmut TOĞRUL'a ve Mehmet KARAKAPLAN'a teşekkürlerimi sunarım.



Bu tez, TBAG-1058 nolu proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VI
TABLoların LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Crown Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	5
1.2. Makrosiklik Bileşiklerinin Adlandırılması.....	6
1.3. Makrosiklik Eterlerin Katyon Bağlama Özellikleri.....	11
1.4. Makrosiklik Eterlerin Bulunduğu Ortamda Alkali Tuzlarının Su-Organik Çözücü Karışımlarındaki Dağılımı.....	21
1.5. Makrosiklik Eterlerin Katyonlarla verdiği komplekslerin Hazırlanması.....	23
2. MATERYAL VE METOD.....	26
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
2.2. N,N'-Disübstitüe-4,13-diaza-18-Crown Bileşiklerinin Sentezi.....	26
2.3. Komplekslerin Hazırlanması.....	26
2.4. Spektrofotometrik incelemeler.....	30
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
3.1. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin verimleri, Erime Noktaları.....	31
3.2. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin metal Komplekslerin Kapalı Formülleri, Erime Noktaları, Verimleri ve Kompleks Oranları.....	32
3.3. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin Metal Komplekslerinin Element Analiz Sonuçları.....	32
KAYNAKLAR.....	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Çeşitli Crown Eterlerin Yapı Formülleri.....	2
Şekil 1.2. Kriptantların Yapı Formülleri	7
Şekil 1.3. Crown Bileşiklerine Tipik Örnekler.....	10
Şekil 1.4. RbSCN ile Kompleksleşmiş Dibenzo-18-Crown-6.....	11
Şekil 1.5. NaI/Benzo-15-Crown.5H ₂ O Kompleksi.....	12
Şekil 1.6. KI/Dibenzo-30-Crown-10 Kompleksinin Yapısı.....	12
Şekil 1.7. CoCl ₂ /Disiklohegzil-18-Crown-6 Kompleksinin Mümkün Görülen Yapıları.....	13
Şekil 1.8. Metal:Halkalı Eter Stokiyometrisi 1:2 Olan KI/(Benzo-15-Crown-5) ₂ Kompleksinin ve 2:1 olan (KSCN) ₂ /Dibenzo-24-Crown-8 kompleksinin yapıları.....	14
Şekil 1.9 Metal:Halkalı Polieter 1:2 ve 2:3 Tipi Komplekslerin Muhtemelen Yapılarının Şematik Görünüşü.....	15
Şekil 3.1. LB Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.2. LB ligandının NaClO ₄ .H ₂ O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.3 LB ligandının ve Sırasıyla Na ⁺ , Ba ²⁺ ve Pb ²⁺ Komplekslerinin Büyütülmüş 1200.06-600.79 cm ⁻¹ Arası IR Spektrumları.....	35
Şekil 3.4 LB ligandının CDCl ₃ İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132 MHz ¹ H NMR Spektrumu.....	36
Şekil 3.5 LB ligandının NaClO ₄ .H ₂ O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl ₃ İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132MHZ ¹ H NMR	36
Şekil 3.6. LB ligandının CDCl ₃ içinde Alınmış Gemini. Varian Model 50,33 MHz. ¹³ C Decoupled. NMR. Spektrumu.....	37
Şekil 3.7. LB ligandının NaClO ₄ .H ₂ O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin	

CDCl_3 içinde Alınmış Gemini. Varian Model 50,33 MHz. ^{13}C Decoupled NMR Spektrumu.....	37
Şekil 3.8. LB ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	39
Şekil 3.9. LB ligandının $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	41
Şekil 3.10. LD Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	43
Şekil 3.11. LD ligandının $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	43
Şekil 3.12. LD ligandının ve Sırasıyla Na^+ , Ba^{2+} ve Pb^{2+} Komplekslerinin Büyütülmüş $1200.06\text{-}600.79\text{ cm}^{-1}$ Arası IR Spektrumları.....	44
Şekil 3.13. LD ligandının CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132 MHz ^1H NMR Spektrumu.....	45
Şekil 3.14. LD ligandının $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132MHZ ^1H NMR	45
Şekil 3.15. LD ligandının CDCl_3 içinde Alınmış Gemini. Varian Model 50,33 MHz ^{13}C Decoupled. NMR. Spektrumu.....	46
Şekil 3.16. LD ligandının $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl_3 içinde Alınmış Gemini. Varian Model 50,33 MHz. ^{13}C Decoupled NMR Spektrumu.....	46
Şekil 3.17. LD ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	48
Şekil 3.18. LD ligandının $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	50
Şekil 3.19. LO Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	51
Şekil 3.20. LO ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	52

Şekil 3.21. LO ligandının ve Sırasıyla Na^+ , Ba^{2+} ve Ca^{2+} Komplekslerinin Büyütülmüş $1200.06-600.79 \text{ cm}^{-1}$ Arası IR Spektrumları.....	53
Şekil 3.22. LO ligandının CDCl_3 içinde Alınmış Gemini. Varian Model 50,33 MHz. ^{13}C Decoupled. NMR. Spektrumu.....	54
Şekil 3.23. LO ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl_3 içinde Alınmış Gemini. Varian Model 50,33 MHz ^{13}C Decoupled NMR Spektrumu.....	54
Şekil 3.24. LO ligandının $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	56
Şekil 3.25. LO ligandının $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	58
Şekil 3.26. LHex Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	59
Şekil 3.27. LHex ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	60
Şekil 3.28. LHex ligandının ve Ba^{2+} Kompleksinin Büyütülmüş $1200.06-600.79 \text{ cm}^{-1}$ Arası IR Spektrumları.....	60
Şekil 3.29. LHex ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl_3 içinde Alınmış Gemini Varian Model 50,33 MHz ^{13}C Decoupled NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.26. LHex Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	59
Şekil 3.27. LHex ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	60
Şekil 3.28. LHex ligandının ve Ba^{2+} Kompleksinin Büyütülmüş $1200.06-600.79 \text{ cm}^{-1}$ Arası IR Spektrumları.....	60
Şekil 3.29. LHex ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl_3 içinde Alınmış Gemini. Varian Model 50,33 MHz ^{13}C Decoupled NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.30. LHep Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	62

Şekil 3.31. LHep ligandının Ba(CIO ₄) ₂ .H ₂ O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	63
Şekil 3.32. LHep ligandının ve Ba ²⁺ Kompleksinin Büyütülmüş 1200.06-600.79 cm ⁻¹ Arası IR Spektrumları.....	63
Şekil 3.33. LHep ligandının Ba(CIO ₄) ₂ .H ₂ O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl ₃ içinde Alınmış Gemini Varian Model 50,33 MHz ¹³ C Decoupled NMR spektrumu.....	64
Şekil 3.34. LN Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	65
Şekil 3.35. LN ligandının Ba(CIO ₄) ₂ .H ₂ O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu.....	66
Şekil 3.36. LN ligandının ve Ba ²⁺ Kompleksinin Büyütülmüş 1200.06-600.79 cm ⁻¹ Arası IR Spektrumları.....	66

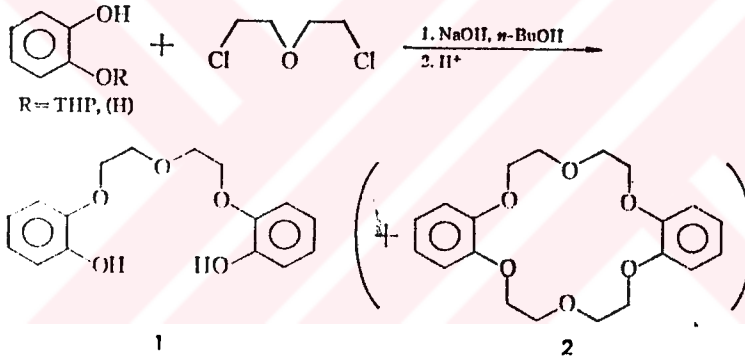
TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Makrosiklik Eterlerin Adlandırılmaları	8
Tablo 1.2. Crown Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	9
Tablo 1.3. Bazı Katyonların ve Makrosiklik Eterlerin Çapları.....	15
Tablo 1.4. Crown Eterlerin Tuz Komplekslerine Tipik Örnekler.....	16
Tablo 1.5. Çeşitli Alkali Metal Konsantrasyonlarında Makrosiklik Halka Protonlarının (H-7, H-10) ¹ H Kimyasal Kaymaları Aseton-d ₆ , TMS), (X:CH ₂).....	18
Tablo 1.6. Farklı KSCN ve NaI Konsantrasyonlarında Crown Eterin ¹³ C Kimyasal Kaymaları (X: -C≡C-C).....	19
Tablo 1.7. La ³⁺ ve Lu ³⁺ Crown Kompleksleri için ¹ H NMR Kimyasal Kaymaları.....	20
Tablo 1.8. Sr(18C6)L ₂ Kompleksinde COC ve CCO Bandları (L:ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ , BPh ₄ ⁻).....	21
Tablo 1.9. Makrosiklik Eterlerin Bulunduğu Ortamlarda Pikratların Sulu Çözeltilerinden CH ₂ Cl ₂ İle Ekstrakte Miktarları(Alkali Hidroksit: 0,1M; Alkali Pikrat:7.10 ⁻⁵ M; su ve CH ₂ Cl ₂ eşit hacimde).....	22
Tablo 1.10. Siklik Polieter Bulunan Organik Çözücüler ile Pikrat Ekstraksiyo- nunda Denge Sabitleri.....	22
Tablo 3.1. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin verimleri, Erime Noktaları	31
Tablo 3.2. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin Metal Komplekslerinin Ka- palı Formülleri, Erime Noktaları, verimleri ve Kompleks Oranları.....	32
Tablo 3.3. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin Metal Komplekslerinin Element Analizi Sonuçları.....	33
Tablo 3.4. LB-NaClO ₄ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	38

Tablo 3.5. LB-NaClO ₄ .H ₂ O Kompleksinin ¹ H NMR Kimyasal Kaymaları	38
Tablo 3.6. LB-NaClO ₄ .H ₂ O Kompleksinin ¹³ C NMR Kimyasal Kaymaları ...	38
Tablo3.7. LB-Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	40
Tablo 3.8. LB-Pb(ClO ₄) ₂ .3H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	41
Tablo 3.9. LD-NaClO ₄ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	47
Tablo 3.10. LD-NaClO ₄ .H ₂ O Kompleksinin ¹ H NMR Kimyasal Kaymaları ...	47
Tablo 3.11. LD-NaClO ₄ .H ₂ O Kompleksinin ¹³ C NMR Kimyasal Kaymaları ...	47
Tablo 3.12. LD-Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	49
Tablo 3.13. LD-Pb(ClO ₄) ₂ .3H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	50
Tablo 3.14. LO-Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	55
Tablo 3.15. LHex, LHep, LO'ın Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Komplekslerinin ¹³ C NMR Kimyasal Kaymaları	55
Tablo 3.16. LO-NaClO ₄ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	57
Tablo 3.17. LO-Ca(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	58
Tablo 3.18. LHex-Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	61
Tablo 3.19. LHep-Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	64
Tablo 3.20. LN-Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O Bileşiğın IR spektrumlarına Ait Pikler.....	67

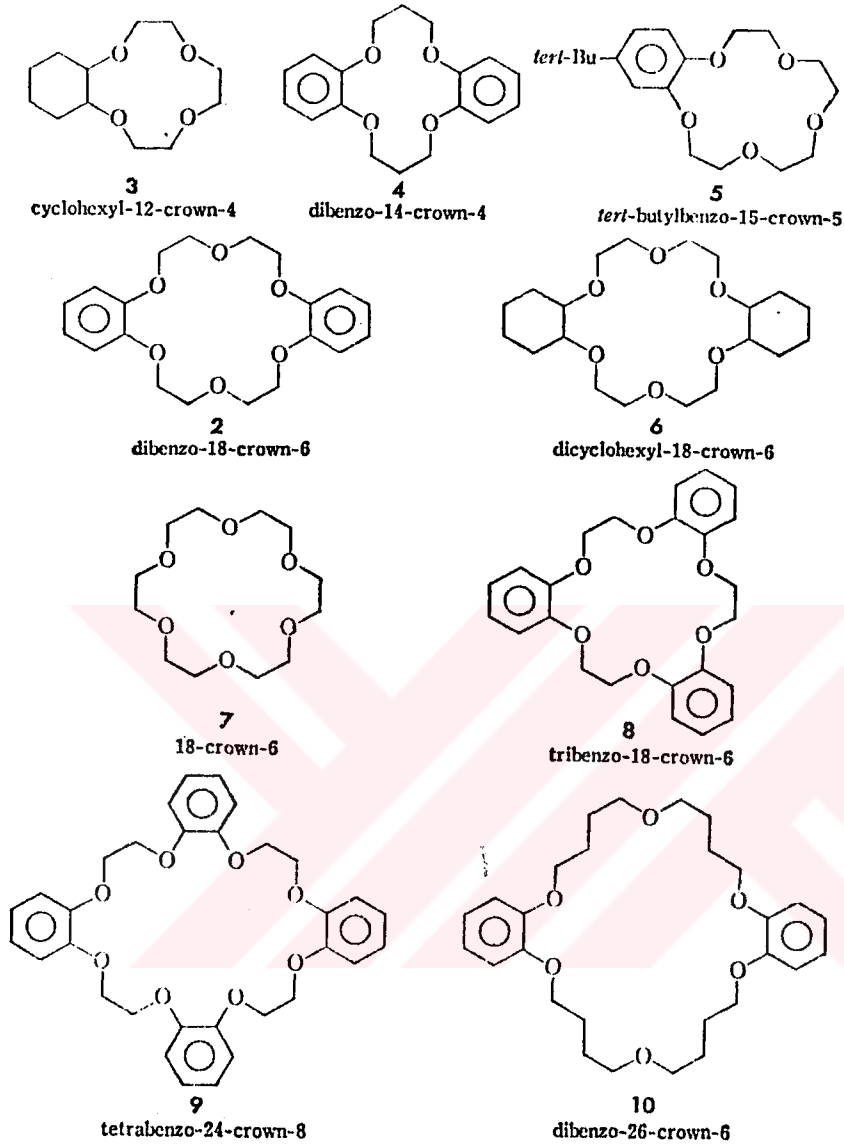
1. GİRİŞ

Crown bileşikleri ile ilgili çalışmalar ilk defa Pedersen tarafından 1967 yılında yapıldı. Böylece kimya tarihindeki önemli keşiflerden biri olan Crown bileşikleri deneysel çalışmalar sonunda elde edildi. Pedersen Du Pont laboratuvarında yaptığı çalışmada katekolün (hidroksil gruplarından biri THP(tetrahidropiran) tarafından korunmuş katekol) dikloro etil eter ile reaksiyon verdiğini, reaksiyon sonunda bis[2-o-hidroksifenoksi) etil] eter(1) ve az miktarda beyaz ince kristallerin oluştuğunu gözledi. Ortaya çıkan bileşiklerin yapılarının incelenmesi sonucunda yan ürünün bir makrosiklik polieter(2) bileşiği olduğu anlaşıldı. Araştırmacı makrosiklik polieterin 2 mol hidroksil gruplarından biri korunmuş katekol ile 2 mol dikloroetileterin siklik kondensasyonu sonucu oluştuğunu belirledi.



Makrosiklik polieterin NaOH'lü metanol içindeki çözünürlüğünün artması Pedersen tarafından dikkate değer bir sonuç olarak kabul edildi ve bu özellikleri araştırmaya karar verdi. Önce makrosiklik polieterde dikkate değer karakteristik özellikleri araştırdı. Sonuçta alkali ve toprak alkali metallerin tuzları ile kararlı kompleksler yaptığını ve bu komplekslerin organik çözücülerde çözündüğünü tesbit etti. Komplekslerin oluşumlarını düşünen Pedersen bunların polieter halkasındaki elektronegatif simetrik oksijen atomlarıyla kanyonlar arasında iyon-dipol etkileşmesinin bir sonucu olarak meydana gelebileceğini ileri sürdü.

Pedersen bu arada 3 ile 20 eter köprülü 9-60 üye halkalı makrosiklik polieterin 49 çeşidini hazırladı. Bunlar aromatik halkanın 33 çeşidini, aromatik halkanın hidrojenasyonu sonucunda oluşan alisiklik halkanın 15 çeşidini ve etilen oksidin siklik hegzamerini içine alır. Bazı crown eter formülleri Şekil 1.1. de görülmektedir.



Şekil 1.1. Çeşitli Crown Eterlerin Yapı Formülleri

Ayrıca çeşitli metal tuzları ile makrosiklik polieter arasında oluşan kompleksler detaylı olarak incelenerek ve önemli karakteristik özellikleri tesbit edilerek sonraki çalışmalar için temel oluşturulmuştur. Ortaya çıkan sonuçları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

a) 5-15 Oksijen atomlarına sahip bir çok makrosiklik polieter periyodik tablodaki metallerin [Grup IA (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), IB (Ag^+ , Au^+), IIA (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2})],

IIB (Cd^{+2} , Hg^{+} , Hg^{+2}), IIIA (La^{+3} , Ce^{+3}), IIIB (Tl^{+}) ve IVB (Pb^{+2}) tuzları ile kararlı kompleksler oluşturur.

b) Bu komplekslerin kararlılığı makrosiklik polieterin boşluğu ve katyonun iyonik yarıçapı arasındaki hacim(büyükük) ilişkisine bağlıdır.

c) Bu metal katyonlarının çeşitli inorganik tuzları makrosiklik polieterle birlikte apolar ve düşük polarlı karbon tetraklorür, benzen ve siklohegzan gibi organik çözücülerde çözünebilirler.

Pedersen makrosiklik polieterlerin uzaydaki şekilleri taça benzediği için bunlara "Crown Bileşikleri" adını vermiştir(Hiraoka, 1982).

Geçiş metallerinin oluşturduğu kompleksler yaklaşık yüz yıldır üzerinde çalışılan bir konu olmasına karşılık, alkali metalleri ile ligandların meydana getirdiği kompleksler üzerindeki araştırmalar, 1967 yılından beri yoğunluk kazanmıştır. Halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonları ile kompleks oluşturduğu da ilk defa Pedersen tarafından tesbit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 33 tane çeşitli büyüklüklerde makrosiklik polieter bileşiği ve bunların alkali kompleksleri sentez edilmiş ve elde edilen bilgiler yayınlanmıştır. Makrosiklik polieter, poliamin, politiyoeter, tipindeki bu bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliği göstermektedirler. Bu bileşikler uç kısımlarda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofil bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır. Çok değişik anyonlar, katyonlar ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirli bir eğilimleri bulunmaktadır. Bağ yaparken pek çok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış çerçeveleri pekçok iyonik maddeyi organik solventlerde ve membran ortamlarında çözünür halde tutarlar. Bunların içinde özellikle dikkati çeken polieterlerin bazı alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve selektivitedir. Bu özellik biyokimyasal bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

Makrosiklik bileşikler, amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. İyon halindeki bu makrosiklik komplekslerinin oluşumunu ve termodinamik stabilitelerini etkileyen faktörler şunlardır.

- a) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipleri
- b) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı
- c) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi
- d) İyonun ve makrosiklik bileşikteki oyuğun bağlı büyüklükleri
- e) Halkadaki sterik engeller
- f) Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi
- g) İyonun elektrikselle yükü

Kriptant yapısındaki makro bileşikler metal iyonları ile daha sağlam yapıda kompleksler oluşturmaktadırlar. Bu bileşiklerde metal iyonu üç boyutlu olarak sarılmaktadır. Kompleksler o kadar kararlıdır ki kriptant ilavesi ile BaSO_4 ve TlCl 'ü suda, KMnO_4 'ü benzende, LiSCN , NaCl , KF , SrCl_2 ve AgNO_3 'ü kloroformda çözmek mümkün olmaktadır. Podand yapısındaki bileşiklerin oluşturdukları kompleksler de kararlıdır. Örneğin 18-Crown-6'ya tekabül eden pentaetilen glikol dimetil eter komplekslerinin kararlılığında büyük bir azalma görülmemesi, bu bileşiklerin kompleks oluştururken bir halka gibi davranmasından ileri gelmektedir.

Makrosiklik bileşiklerinin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma ilgisi, eterlerdeki oksijenlerin S ve N ile yer değiştirmesi sonucu büyük ölçüde azalır. Komplekslerin stabilite sabitlerinde, $\text{O} > \text{NR} > \text{NH} > \text{S}$ sırasına göre ortaya çıkan azalma bu donör atomların elektronegatifitelerindeki azalma ile doğru orantılıdır. Beklenildiği gibi heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşme de azalır(Gül, 1983).

Pedersen 1971 yılından önce oksijen atomlarına ilaveten kükürt atomlarına sahip 9 çeşit makrosiklik polieter sülfid ile crown bileşiklerinin tiyoüre ve türevleriyle komplekslerinin bir serisini de elde etmeyi başarmıştır. Crown bileşiklerinin geniş araştırma alanları olduğundan bir çok kimyacının da ilgisini çekmiştir. O zamandan beri, çeşitli yeni crown bileşikleri ve onların analogları sentez edildi. Komplekslerin yapıları aydınlatıldı ve onların karakteristik özellikleri araştırıldı. Ayrıca organik sentezler, polimer sentezleri, metal iyon seçiciliği, iyon selektif elektrotlar(Wickstrom, Dale ve Lund, 1988) ve kimyasal analizler gibi önemli araştırmalar yapıldı. Amino asitlerin D,L stereo izomerlerinin rezolasyonu için optikçe aktif crown bileşikleri, enzim modellerine uygulama(Hazell, 1988), biyokimyada crown bileşiklerinin biyolojiksel aktifite işlevlerinde(Buschmann, 1986), biyofizikte, eczacılıkta ve toprak kimyasında, organik kimyada esterleşme, yükseltgenme, indirgenme, nükleofilik süstitüsyon gibi reaksiyonlarda faz transfer katalizörü olarak kullanılmaya başlanması, bu yeni araştırma alanının daha fazla gelişmesine örnek olarak verilebilir(Hiraoka, 1982). Ayrıca polieterler biyolojik dokuların seçici özelliklerine de ışık tutmaktadır. Örneğin sinir-kas etkileşimi için gerekli potansiyel farkı sodyum pompası adı verilen Na^+/K^+ iyon dengesi ile sağlanır. Burada Makrosiklik ligandlar, derişim pili oluşturmaktadırlar. K^+ , hücre içinde, Na^+ ise hücre dışında derişik şekilde bulunur.

Azacrown bileşiklerinin sentezine karşı devam eden bir ilgi vardır. Azacrown bileşikler alkali ve toprak alkali metal iyonları ile kuvvetli kompleks yapabilen tümü oksijenli crown eterler ile geçiş metalleriyle kompleks yapan tümü azotlu halkalar arasında ara bir kompleksleşme özelliği gösterirler. Bu karışık kompleksleşme özellikleri, azacrown bileşiklerinin bir çok alanda araştırılmasını ilgi çekici hale sokmaktadır.

Azacrown bileşikleri de moleküler tanımlama işlemlerinde sentetik reseptör olarak önemli bir kullanıma sahiptir(Revieu, 1986). Bazı durumlarda bitki biyolojik sistemlerinkine benzer anyon kompleksleşme özelliğini taşımaktadır(Lehn, 1985). Bunlar Amonyum tuzları ve geçiş metal iyonlarına karşı tümü oksijenli crown bileşiklerden daha fazla kompleksleşme yeteneğini göstermektedir(Lehn, 1980). Ayrıca katalizör olarak, nükleofilik yer değiştirme ve oksidasyon reaksiyonlarında (Dierich, 1973), alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı hassas olan kromojenik reaktiflerin dizayn edilmesinde önemlidir(Weber, 1984). Belirli azacrownlar silikajel veya diğer karşı taşıyıcılara kovalent bağla bağlanabilirler. Silikajel bağlı azacrownlar spesifik metal iyonlarını, metal iyon karışımlarından selektif ayrılmasında kullanıldıkları tesbit edilmiştir. Ayrıca aza-crownlar kriptomatlar(Dierich, 1973), azotlu lariat eterleri ve halkada azot içeren diğer makro halkaların sentezinde önemli ara maddeleridir.

Çok sayıda azacrown bileşikleri sentezlenmiştir. Bu maddelerin bir kısmına Merck ve Aldrich firmalarının kataloglarında rastlamak mümkündür. Örneğin 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan gibi. Bu bileşikler oldukça pahalıdır. Başlıca problem bu önemli ligandların ucuz bir yolla elde edilmeleridir.

1.1. Crown Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Daha önce belirtildiği gibi boşlukta çevrili metal iyonlu kompleksin şekli ve kimyasal yapısı taça benzediği için bunlar "crown" bileşikleri olarak isimlendirilmiştir. Pedersen tarafından sentez edilen bütün crown bileşikleri, temel iskeleti bir veya daha çok benzen veya siklohegzil halkalı ve başlıca etilen oksitli, alkilen oksitin siklik oligomeri olan makrosiklik polieterlerdir.

Pedersen'in çalışmalarından sonra donör olarak bazı N ve/veya S atomları içine alan çeşitli makrosiklik bileşikleri hazırlandı. Pedersen'in ilk çalışmasından sadece yedi yıl sonra Christensen tarafından literatürde sentezlenmiş 221 çeşit makrosiklik bileşiğin listesini verdi. O zamandan beri birçok yeni crown bileşiği hazırlandı. Pedersen tarafından tanımlanan makrosiklik polieterleri de içine alan ve geniş bir alana yayılan bu bileşikler crown eterler olarak tanımlanmaktadır.

Crown bileşiklerinin henüz yeterince belirli olduğu söylenemez. Genellikle boşluklarında birleşen katyonların özellikleri ve halka yapılarında elektron donör atomları olarak O, N ve S gibi hetero atomlara sahip makrosiklik bileşikler olarak tanımlanırlar. İki veya daha çok halka içeren multisiklik bileşikler de crown bileşikleri olabilir. Geniş bir anlamda crown bileşiklerine bazen "çok dişli makrosiklik bileşikleri" veya "makroheterosiklikler" olarak da tanımlanabilirler.

Donör atom olarak sadece O atomlarına sahip makrosiklik polieterler, crown eterler olarak adlandırılırlar. Bir crown eterdeki O donör atomlarının yerine kısmen geçen N (NH, NR)'li siklik amino eterler, azacrown eterler olarak bilinir ve O donör atomlarının bazılarının yerine geçen S'li siklik polieter sülfidler de tiyocrown eterler, O, N ve S'li üç çeşit donör atomlu siklik bileşiklere ise azatiyocrown eterler olarak adlandırılır. Geniş bir anlamda sadece N donör atomuna sahip makrosiklik poliaminlere azacrownlar, sadece S donör atomuna sahip makrosiklik polisülfidlere tiyocrownlar denir

Lehn tarafından sentez edilen multisiklik crown bileşikleri arasında Şekil 1.2. de görüldüğü gibi iki köprü başında -N- atomu içeren kafes şeklinde çeşitli bisiklik crown bileşikleri bulunmaktadır. Crown eterler ile karşılaştırıldığında bu bileşikler kompleksleşme sonucunda büyük kararlılık ve yüksek iyon seçiciliği ile yapılaşmadaki kafes örgüsü sayesinde metal iyonlarının ligandın içine sıkıca bağlanması mümkün olmaktadır. Bu nedenle crown eterler kadar bu bileşikler de yararlıdır. Lehn tarafından bu kafes biçimli bisiklik crown bileşiklerine kriptandlar ve onların komplekslerine kriptat(cryptates) adı verilmiştir.

Bu bileşikler her ne kadar crown eterler olarak bilinmekte ise de aslında crown eterlerin bir alt bölümünü oluşturmaktadırlar. Değişik hetero atom taşıyan tek makro halkalı bileşiklere koronandlar(coronand), yine değişik hetero atomlar ihtiva eden iki veya daha çok halkalı bileşiklere kriptandlar ve zincir yapısındaki koronand ve kriptand analoglarına podantlar adı verilmektedir. Crown eterler ise, hetero atom olarak yalnız oksijen ihtiva eden koronandlardır.

Çeşitli crown bileşikleri Tablo 1.1. de ve tipik örnekler Şekil 1.3. de verilmiştir.

1.2. Makrosiklik Bileşiklerinin Adlandırılması

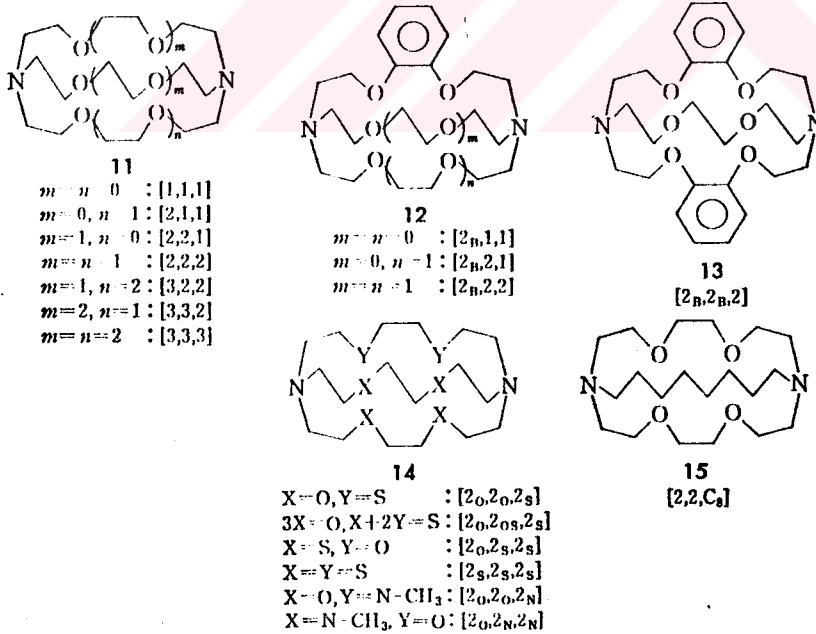
Pedersen sentezini yaptığı 60'a yakın eterin adlandırılmasının kolay olmayacağını ve IUPAC nomenklatör kurallarına göre verilen isimlerin çok karmaşık ve uzun olacağı düşüncesiyle bu sınıf bileşikler için, keyfi de olsa bir adlandırma yöntemi önermiştir. Bu bileşiklere konformasyonları göz önüne alınarak moleküllerin "taç"a benzer şekiller meydana getirmelerinden dolayı bu ad verilmiştir. Ayrıca katyonlu komplekslerinin yapılarında kompleksleşmiş katyonun halkalı eter tarafından taçlandırılmış bir durumda bulunduğu ileri sürüldüğünden, bu isimlendirme şekli özellikle tekrarlanan kullanımlarda hallerinde oldukça tutulmuştur. Pedersenin adlandırma sistemine göre şu sıra takip edilmektedir.

- a) Hidrokarbon halkasının sayısı ve türü benzo, nafto, siklohegzil vb. gibi
- b) Polieter halkasındaki atomların toplam sayısı
- c) Sınıfın adı

d)Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

Bu sisteme göre adlandırılan polieterlerin bazıları IUPAC adları ile beraber Tablo 1.1.de verilmiştir(Çakır,1986). Azacrown ve tiyocrown eterler de benzer adlandırılma yolu ile çoğu zaman kullanılır. Örnek olarak "18-diazacrown-6"(veya "diamino-18-crown-6")(30), ("1,10-ditiyo-18-crown-6")(33), fakat hetero atomların yerlerini tesbit etmek zordur. Bu yüzden diğer crown eterlere bağlı azacrown eterler, tiyocrown eterler ve crown bileşikleri IUPAC adlandırılmasını takip etmek veya yapı formüllerini göstermek tercih edilir.

Lehn Kriptantlar için çeşitli süstitüentlerden ve halkalardan meydana gelen hetero atomların sayı ve çeşidi için parantez içinde harf veya üç sayı adları önerdi. Örneğin kriptant [1,1,1] ve [2,2,2]-krip.Bisiklik ve trisiklik kriptantların kompleksleri genellikle [2]-kriptat(cryptates) ve 3-kriptat olarak bilinmektedir(Hiraoka,1982).



Şekil 1.2. Kriptantların Yapı Formülleri

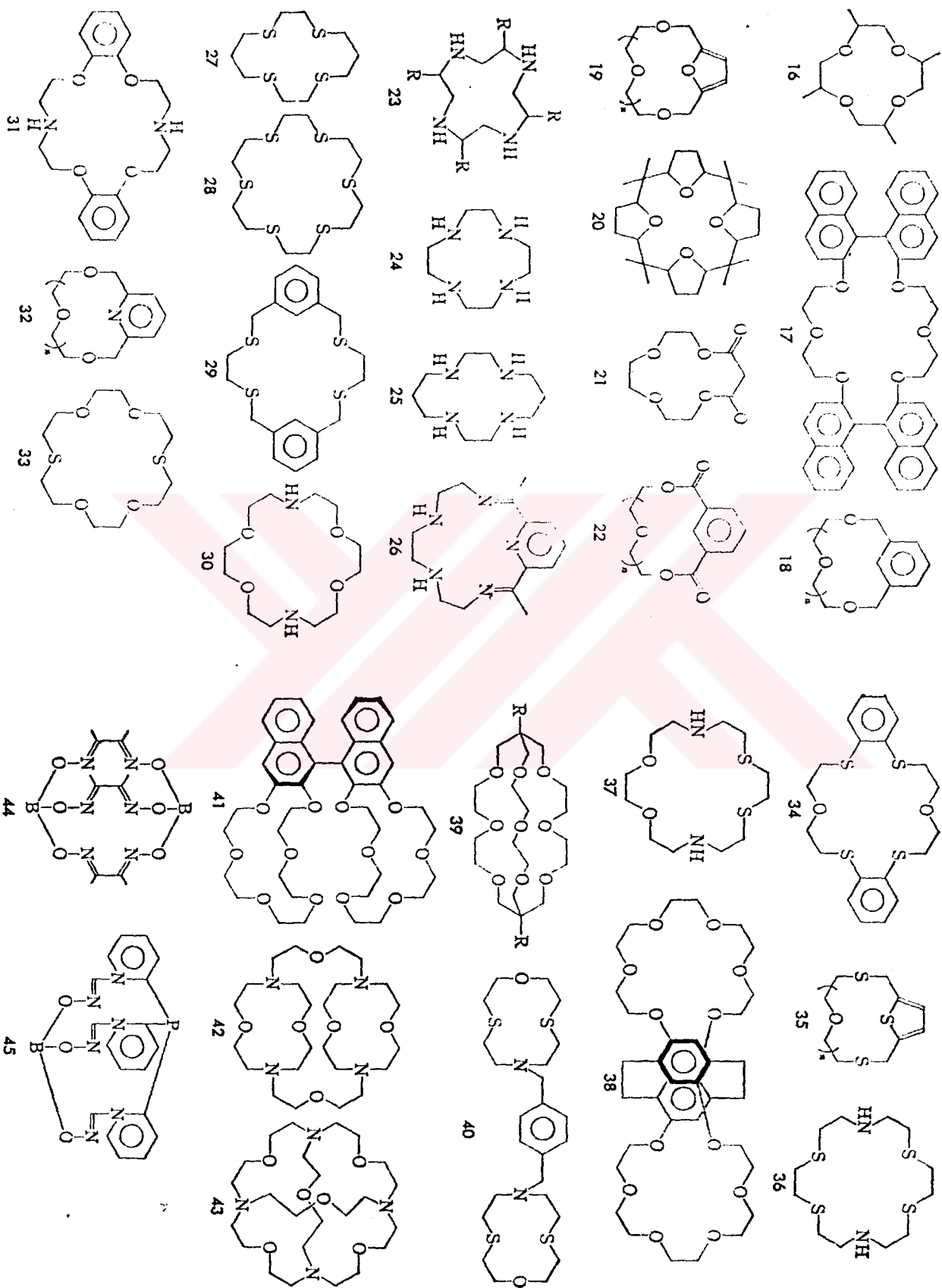
Tablo1.1. Bazı Makrosiklik Eterlerin Adlandırılmaları

IUPAC Sistemine Göre Adlandırma	Pedersene Göre Adlandırma
1, 4, 7, 10-Tetraoksasiklododekan	12-Crown-4
1, 4, 7, 10, 13-Pentaoksasiklopentadekan	15-Crown-5
1, 4, 7, 10, 13, 16-Hegzaoksasiklooktadekan	18-Crown-6
1, 4, 7, 10, 13, 16, 19-Heptaptaoksasiklophenekosan	21-Crown-7
1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 21-Oktaoksasiklotetrakosan	24-Crown-8
1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 21, 24-Nonaoksasikloheptakosan	27-Crown-9
1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 21, 24, 27-Dekaoksasiklotriakontan	30-Crown-10
2, 5, 8, 15, 18, 21,-Hegsaoksatrişiklo(20.4.0.0)hegsakosan	Disiklohegzil-18-Crown-6
2, 3, 11, 12, -Dibenzo-1,4,7,10,13,16-Hegsaoksasiklooktadekan-2,11-dien	Dibenzo-18-Crown-6
2, 5, 12, 15, 22, 25-Hegsaoksatetrasiklo(24.4.0.0)trikonta	Tribenzo-18-Crown-6
6(11),7,9,16,(21), 17, 19, 26,(1),27, 29-nonaen	
2, 3, 14, 15-Dibenzo1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22-Oktaoksasiklotetrakosa-2, 14-dien	Dibenzo-24-Crown-6

Tablo 1.2. Crown Bileşiklerinin Sınıflandırılması

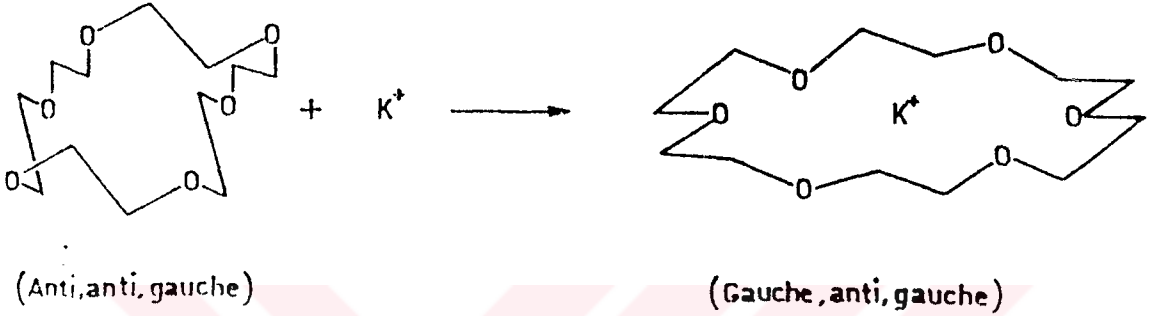
Crown halka sayısı	Donör atomlara göre sınıflandırma	Akt sınıflar	Örnekler
Makrosiklik İlgant Bileşikleri	Singl O (Dar bir anlamda Crown Eter)	Siklik Polieter Alifatik crown eter Aro. crown eter	alkilen oksitlerin siklik oligo.7.16 ¹ benzo-2,4,5,8,9,10,binafilil-17, siklofan çeş. 18 siklohegzil-çeş.3,6
	Donör	Alisik.crown eter Heterosiklik crown eter	furan halka içeren 19 ve THF halka 20 lakton-çeşitleri 21,22
	Crown N Bileşikler	Siklik Poliamin Azilidimin siklik oligomeri Siklik poliamin	etilen imin türevlerinin siklik oligomerleri23 silen24, silam25.piridin içeren halkalar26)
	S Siklik Politiacter	Siklik polisülfid	siklik polialkilen sülfid 27,28,29
Makrosiklik İlgant Bileşikleri	Multi O, N Azacrown eter	Alifa.azacrown eter Aro. azacrown eter Alisik. azacrown eter Heterosiklikazacrown	aminocrown eter 30 benzo-31 siklohegzil çeşitleri piridiniçeren halkalar32
	donör O, S Tiyocrown eter	Alifa.tiyocrown eter Aro. tiyocrown eter Alisik. tiyocrown eter Het. sikliktiyocrown eter	siklik polieter sülfid 33 benzo-34 siklohegzil çeşitleri tiyofen halkalı-35.furan
	N,S Siklikazatiyoeter	Alifa siklikazatiyocrown eter	36
	O, N, S. Azatiyo crown eter	Alifa.azatiyocrown eter Aro. azatiyocrown eter Heterosiklik azatiyocrown eter	37
Multisiklik Crown Bileşikleri	Singl donör O Multisiklik crown multisiklik eter crown bileşikleri	Ayrı bisiklik crown eter Bisiklik crown eter(iki köprü başlı, Catomlu)	38,41 39 (Kriptantların bir çeşidi olarak sınıflandırılabilir)
	Multi donör O, N, S Ayrı multisiklik multi-donör crown bileşikleri	Ayrı bisiklik azacrown eter	40
	Multi-Donör O, N	Bisiklik crown eter(2 köprü başlı: N atomlu)	11, 12, 13, 15 42
	Multisiklik O, N	Trisiklik crown eter(4 köprü başlı: N atomlu)	43
Makrosiklik İlgant Bileşikleri	Crown O, N	Küresel kriptant(4 köprü başlı: N atomlu)	14(X O, Y N-CH ₂ ; N-CH ₂ , Y O
	O, N Kriptand	Bisiklik azacrown eter(2 köprü başlı: N atomlu)	14(X Y S)
	N, S	Bisiklik politiyoeter(2 köprü başlı: N atomlu)	14(X O, Y S; 3X O, N 2Y S; X S, Y O) -44, 45
	O, N, S	Bisiklik tiyocrown eter (2 köprü başlı: N atomlu)	
O, N, B, P	B veya P içeren köprü başlı kriptantlar		

¹ Şekil 1.1, 1.2 ve 1.3' e Bak



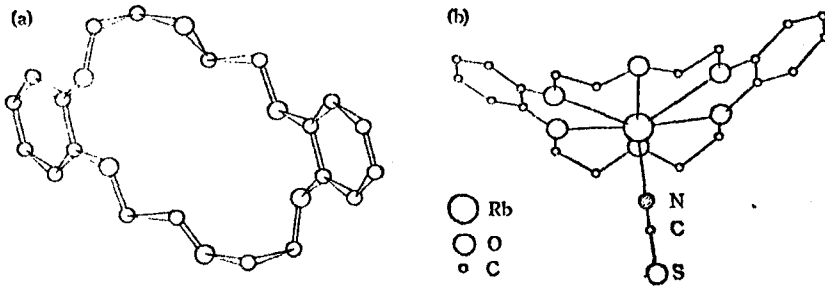
1.3. Makrosiklik Eterlerin Katyon Bağlama Özellikleri

Metallerle makrosiklik eterler arasında meydana gelen kompleksleşmede başlıca faktör, halkanın kompleksleştiği iyon çapına bağlı olarak meydana gelen konformasyon değişiklikleridir. Serbest halde belli bir konformasyona sahip olan büyük halkalı molekül, kompleksin meydana gelmesi halinde bazen bu konformasyonu değiştirmekte, bazı hal-lerde ise aynı konformasyona bağlı kalmaktadır.



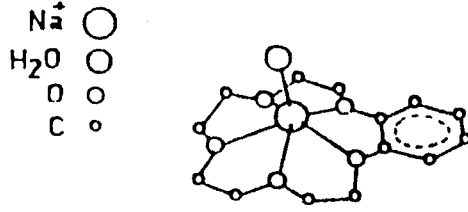
Makrosiklik eterlerin katyonlarla verdiği kristal komplekslerinde katyon/makrosiklik eter stokiyometrisi, katyonun yükseltgenme basamağına bağlı değildir. Makrosiklik eterlerin metal iyonlarla (katyonlarla) başlıca 1:1 stokiyometrisinde kompleksler oluşturduğu bulunmuştur. Bununla beraber metal iyonun ve halkanın boşluk çapına bağlı olarak katyon/makrosiklik eter stokiyometrisi 1:2 ve 2:3 olan kompleksler de elde edilmiştir.

1:1 tipi komplekslerinde metal iyonunun halkanın ortasında yer aldığı kabul edilmiştir. Oksijenler de aynı düzlemde düşünülmektedir. Şekil 1.4. de bu tip bir kompleksin yapısı görülmektedir. Rb^+ oksijen atomlarının bulunduğu düzlemin ortasına yerleşmiştir. Bütün oksijen atomları rubidyumdan eşit uzaklıktadır.



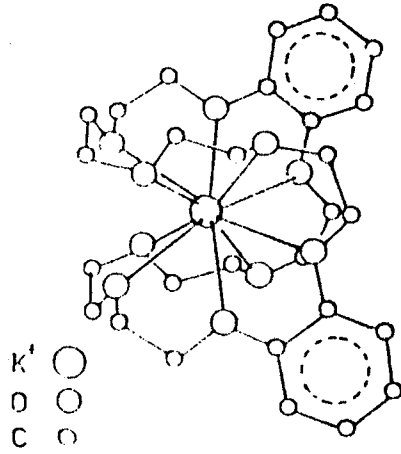
Şekil 1.4. RbSCN ile Kompleksleşmiş Dibenzo-18-Crown-6

Bazı komplekslerde ise su molekülü kompleks bünyesinde yer almaktadır. Bunun sebebi; anyona bağlı olarak, oksijen atomlarının kompleksleşmiş katyondaki ligant konumlarının bütün solvasyonu doyuramamasıdır. Küçük halkalarda bu eğilim çok kuvvetlidir. Örneğin NaI/Benzo-15-Crown-5 kompleksi çok higroskopiktir. Hemen havadan bir mol su alarak kristal hale geçer(Şekil 1.5.).



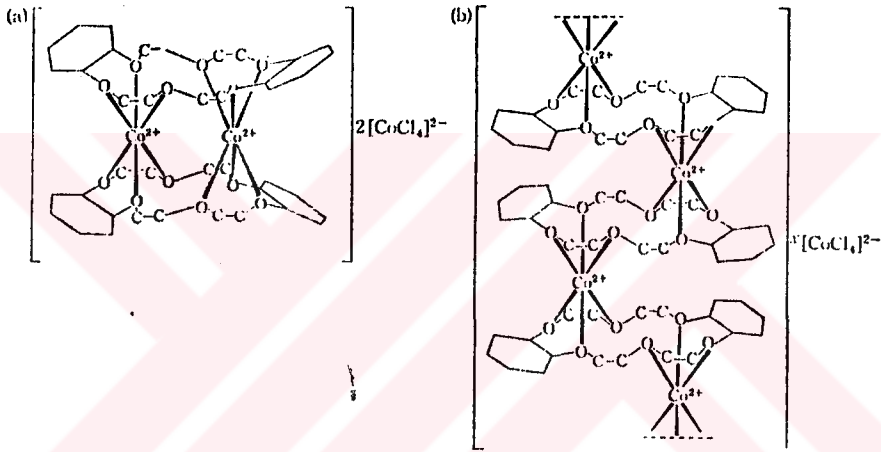
Şekil 1.5. NaI/Benzo-15-Crown-5H₂O Kompleksi

Yüksek oligomerlerin 1:1 tipi kompleksleri üzerinde yapılan X-Işını çalışmaları daha ilginç sonuçlar ortaya koymuştur. Örneğin KI'ün Dibenzo-30-Crown-10 ile verdiği 1:1 tipi kompleksinde K⁺ iyonunun 10 oksijenden oluşan koordinasyon çemberine alındığı ortaya konulmuştur (Şekil 1.6.). K⁺ oksijen atomlarının ilmeğine yerleşmiş olup, bütün oksijenler K⁺ iyonundan eşit uzaklıktadır.



Şekil 1.6. KI/Dibenzo-30-Crown-10 Kompleksinin Yapısı

Metal iyonu ile halkalı polieterin 1:1 tipi komplekslerinde metal iyonunun halkalı polieterin boşluğuna yerleşmiş olduğu tezi her kompleks için geçerli değildir. Metal iyonu bir halkalı polieterdeki bütün oksijenler sayısınca koordinasyona sahip olmayabilir veya metal iyonunun koordinasyon sayısı halkalı polieterdeki oksijen sayısından fazla olabilir yada metal iyonu ile polieter halkası uygun büyüklükte olabilir. Böyle durumlarda yukarıdaki tanımın dışında kalan kompleksler meydana gelir. Örneğin Disiklohegzil-18-Crown-6 ile CoCl_2 'ün 1:1 tipi kristal kompleksinin yapısı Şekil 1.7. de ki gibi açıklanmıştır.



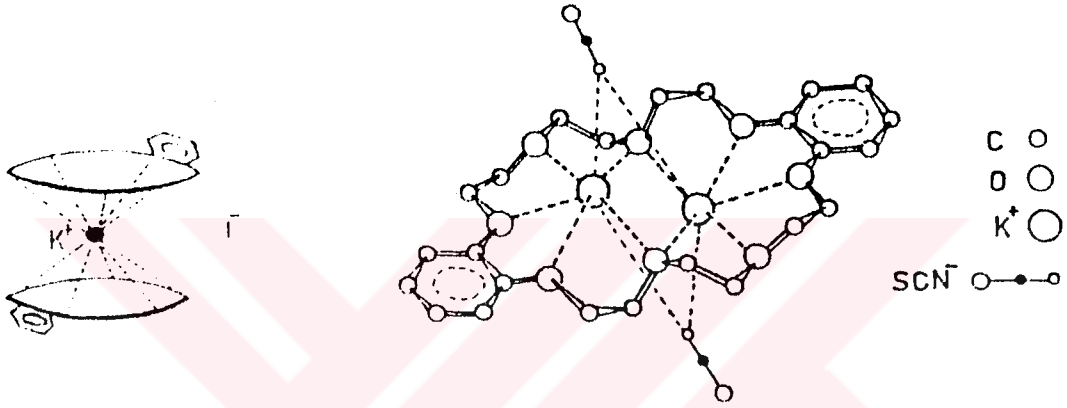
Şekil 1.7. CoCl_2 /Disiklohegzil-18-Crown-6 Kompleksinin Mümkün Görülen Yapıları

Şekilde görüldüğü gibi CoCl_2 /Disiklohegzil-18-Crown-6 kompleksinde mümkün görülen yapının birisi iki Co^{2+} iyonunun iki halkalı polieter arasına girerek oluşturduğu sandivic yapısında 2:2 tipi kompleks(1), ikincisi ise halkalı polieter molekülleri ile Co^{2+} kationlarının münavebeli tanzim şekli ile oluşan zincir tipi polimer yapısıdır(II).

Bu çalışmalardan anlaşıldığına göre, tamamen iyon-dipol etkileşmesinin sonucu oluşan komplekslerde alkali ve toprak alkali kationları oksijen atomları tarafından tamamen çevrenmektedir. Bu tip komplekslerin d^0 elementleri yanında geçiş elementleri ile de meydana geldiği son örnekten anlaşılmaktadır.

1:2 ve 2:3 tipi komplekslerde durum şöyledir: Metal:Halkalı eter stokiyometrisi 1:2 olan komplekslerde metal kationu iki halkalı eter arasındadır(sandivic tipi). Metal:Halkalı eter stokiyometrisi 2:1 olan komplekslerde iki kation oksijen atomları

düzlemindedir. Örneğin, KI'nın Benzo-15-Crown-5 ile oluşan kompleksi 1:2 tipindedir. Yapısı da sandiviç gibidir. Metal:Halkalı eter stokiyometrisi 2:1 olan 2KSCN:Dibenzo-24-Crown-8 kompleksinin yapısı Şekil 1.8. de görüldüğü gibidir. İki tane K^+ oksijenlerinin bulunduğu düzlemedir. Her bir K^+ kasyonu beş oksijen (ikisi ortaklaşa), iki köprüleşen SCN^- ve bir benzen olmak üzere sekiz elektron kaynağı tarafından çevrelenmektedir.

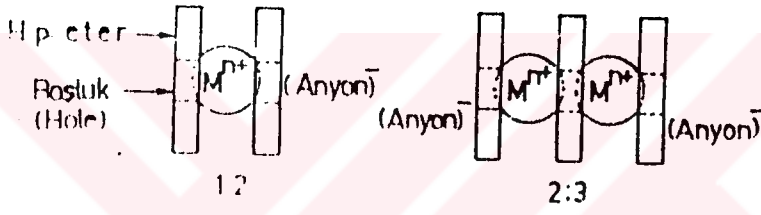


Şekil 1.8. Metal:Halkalı Eter Stokiyometrisi 1:2 Olan KI/(Benzo-15-Crown-5)₂ Kompleksinin ve 2:1 olan (KSCN)₂ /Dibenzo-24-Crown-8 Kompleksinin Yapıları

Metal:Halkalı eter stokiyometrisi 2:3 olan komplekslerin yapıları "Clup sandiviç" (katmer) tipindedir. Örneğin, sezyum dibenzo-18-Crown-6 ile 2:3(metal/halkalı eter) tipi kompleks vermektedir. Şekil 1.9. da "sandiviç" ve "clup sandiviç" yapıları şematik olarak gösterilmiştir.

Birçok durumlarda metal iyonu ve polieter halkasının nisbi büyüklükleri yapısal delil olarak gösterilebilir ve bu kompleksin stokiyometrisi ile denetlenir. Örneğin, halka çapı 2,6-3,2Å olan dibenzo-18-Crown-6, çapı 2,66Å olan K^+ ile 1:1 tipinde, çapı 2,94Å olan Rb^+ ile metal:halkalı eter oranı 1:1 ve 1:2 tipinde, çapı 3,34Å olan Cs^+ ile 1:2 ve 2:3 tipinde kompleksler vermektedir. Benzer şekilde halkadan daha büyük metal iyonları ile diğer halkalı polieterlerin 1:2 ve 2:3 tipinde kompleksler verdikleri bulun-

muştur. Bundan dolayı, kompleks stokiyometrisinin, metal iyonu ve halkanın büyüklüğünün bağıl değerleri hakkında bir fikir verebileceği anlaşılmaktadır. Bununla beraber çapı benzo-15-Crown-5 çapından büyük olan Ag^+ iyonunun bu halkalı eterle 1:1 tipinde kompleks teşkil ettiği ve halka çapı K^+ ionunkinden çok daha büyük olan dibenzo-30-Crown-10'un K^+ ile 1:1 tipinde kompleks verdiği bulunmuştur. Bu durum gösteriyor ki komplekslerin konfigurasyonuna etki eden faktör sadece nisbi büyüklükler değildir. Bu konuda fikir vermesi bakımından bazı katyonların ve bazı halkalı poli eterlerin boşluk çapları Tablo 1.3. (Sezgin, 1981) ve Crown eterlerin tuz komplekslerine tipik örnekler Tablo 1.4. (Hiraoka, 1982) de verilmiştir.



Şekil 1.9. Metal:Halkalı Polieter 1:2 ve 2:3 Tipi Komplekslerin Muhtemel Yapılarının Şematik Gösterilişi

Tablo 1.3. Bazı Katyonların ve Makrosiklik Eterlerin Çapları

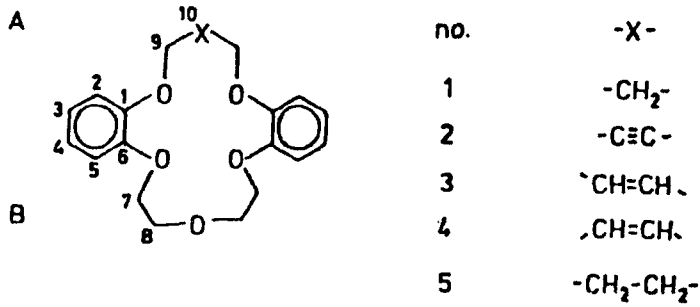
Katyon çap(\AA)	İyonik	Katyon çap(\AA)	İyonik	H. Polieter	Boşluk çapı
Li^+	1,36	Ca^{2+}	2,98	Tüm 14-Crown-4	1,2-1,5
Na^+	1,94	Sr^{2+}	2,24	Tüm 15-Crown-5	1,7-2,2
K^+	2,66	Ba^{2+}	2,68	Tüm 18-Crown-6	2,6-3,2
Rb^+	2,94	Pb^{2+}	2,40	Tüm 21-Crown-7	3,4-4,3
Cs^+	3,34	Ag^{2+}	2,52		

Tablo 1.4. Crown Eterlerin Tuz Komplekslerine Tipik Örnekler

Crown Eter	E.N(°C)	Tuz	E.N(°C)	Crown-eter: Tuz(mol: mol)	Kompleksin E.N(°C)		
Dibenzo-14-crown-4	150~152	LiSCN	-	1:1	300		
Benzo-15-crown-5	79~79.5	AgNO ₃	210	1:1	134~135		
		NaSCN	323	1:1	162~165		
		KSCN	175	2:1	176		
		NH ₄ SCN	149	2:1	131~132		
Benzo-18-crown-6	<25	Ba(SCN) ₂	-	1:1	282		
Dibenzo-18-crown-6	164	HI ₃	-	1:1	-		
		LiI ₃	-	1:1	134~139		
		NaSCN	323	1:1	230~232		
		NaNO ₂	271	1:1	154~157		
		KI	685	1:1	232~234		
		KI ₃	-	1:1	258~267*		
		KSCN	175	1:1	248~249		
		NH ₄ SCN	149	1:1	187~189		
		RbSCN	195	1:1	184~185		
		RbSCN	195	2:1	175~176		
		CsSCN	-	2:1	146~147		
					3:2	145~146	
				CaCl ₂	772	1:1	>300
				Ba(SCN) ₂	-	1:1	>360
		CdCl ₂	772	1:1	>300		
		HgCl	-	1:1	238~249		
		Pb(OAc) ₂	-	1:1	167~198		
Disiklohegzil-18-crown-6	38~54	KI	685	1:1	123~170		
		KI ₃	-	1:1	113~157		
		KSCN	175	1:1	72~122		
		NH ₄ SCN	149	1:1	107~110		
Dibenzo-24-crown-8	103~104	KSCN	175	1:1	113~114		
Dibenzo-30-crown-10	106~107	KSCN	175	1:1	176~178		

* Bozunarak

Koichi ve arkadaşları difenil eter birimi içeren 12 ve 36 arasında değişik halka büyüklüğüne sahip hazırlanan eterlerin, serbest ligant hallerinin ve metal-iyon komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarını kaydetmişlerdir. Bunlara göre, komplekslerinin stokiyometrisi metal-iyon konsantrasyonuna bağlı olan kimyasal kaymadan çıkarılabilir. Tuz oluşumuna bağlı olarak gözlenen ^1H kayması magnetik alan ve konformasyon etkilerine bağlanmıştır. Aril karbonlarına ait C-1, C-2, C-3 ve α -metilen karbonlarının 15 ve 18 üyeli halkalarda yukarı alana kaymaya neden olduğu, CDCl_3 -DMSO- d_6 içinde ölçülen ^{13}C rezonanslarından anlaşılmıştır. Kimyasal kaymadaki değişikliklerin anyondan bağımsız olduğu anlaşılmış SCN^- , Br^- ve I^- anyonları için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yukarı alana kayan kimyasal kaymalar konformasyonel faktörlere bağlandı. 12 ve 36 üyeli halkalarda spektral değişmelerin çok az olduğu görüldü. Bu moleküllerin çözeltilerdeki konformasyonlarını da tartışmışlardır (Torizuka ve Sato, 1979). David ve arkadaşları da Crown eterlerin komplekslerinin yapılarını ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarından yararlanarak çözelti ortamında incelediler. Benzo-18-Crown-6, dibenzo-18-crown-6 ve dibenzo-30-crown-10 ile Na^+ , K^+ , Cs^+ ve Ba^{2+} iyonlarını etkileştirdiler. Anyon olarak I^- , SCN^- , ClO_4^- ve çözücü olarak su, su-aseton, aseton ve kloroform kullanmışlardır. Yapı hakkında bilgi elde etmek için, tuzun sebep olduğu kimyasal kaymalar, proton-proton visinal kapling sabitleri, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarından yararlanmışlardır. B18C6 ve DB18C6 kompleksleri daha önce yayınlanan kristal durumdaki DB18C6 kompleksi ile farklı çözücülerde aynı yapıya sahip olduklarını gördüler. Buna rağmen kompleksiz moleküllerin çözeltideki konformasyonları kristal DB18C6'dan farklıdır. Çözeltide DB18C6'nın K^+ , Cs^+ ve Ba^{2+} komplekslerinin yapıları kristalde K^+ kompleksi ile aynı yapıda olduğunu buldular. Na^+ kompleksi bulunamadığı için ona alternatif bir yapı önerdiler. Fakat 18 üyeli halkalar olduğu takdirde bu durum görülmemektedir. İki dibenzo-18-crown-6 molekülleri arasında Cs^+ iyonu önceden önerilen sandviç şeklindeki kompleksi bu çalışmada da görüldü (Live ve Chan, 1975). Kleinpeter ve arkadaşları ise crown eterlerin alkali metal komplekslerini yapmak için çeşitli Li, Na, ve K tuzlarıyla çalıştılar ve yapılarını ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarıyla aydınlattılar. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaya sebep olan alkali metal tuzları makrosiklik halkada konformasyonel değişiklik yaptığını gördüler ve elde edilen sonuçları spin-latis relaksasyon zaman ölçümleri ve NOE çoğalma faktörleri ile denediler. Deneysel çalışmalar sonunda şu sonuçları çıkardılar. Makrosiklik halkadaki alifatik protonlar aromatik halkanın etkisiyle yarılr. H-7, H-8 c oranla daha düşük alana kayar. Alkali metal tuzları crown eterin aseton- d_6 çözeltilisine ilave edildiği zaman hemen hemen bütün protonlar düşük alana kayar. Bu da katyon-crown eter kompleksinin oluştuğunu gösterir (ortaya çıkan bağlanma kuvveti crown eterin katyon-CO dipolün kulon etkileşmesidir). Bazı kimyasal kaymalar Tablo 1.5. de görülmektedir.



Tablo 1.5. Çeşitli Alkali Metal Tuz Konsantrasyonlarında Makrosiklik Halka Protonlarının(H-7, H-10) ¹H Kimyasal Kaymaları (Aseton-d₆, TMS), (X: CH₂)

Parametre	Sistem	H-7	H-8	H-9	H-10
δ (ppm)	Serbest Crown	4.14	3.88	4.24	2.17
Δδ	KSCN/Crown:1/1	0.09	0.06	0.05	0.18
	KSCN/Crown:2/1	0.17	0.09	0.09	0.27
	KI/Crown:1/1	0.12	0.08	0.08	0.20
	NaI/Crown:1/1	0.18	0.23	0.14	0.40
	NaI/Crown:2/1	0.21	0.27	0.16	0.47
	LiI/Crown:1/1	0.03	0.04	0.03	0.09
	LiI/Crown:2/1	0.04	0.05	0.03	0.12

Düşük alan kaymaya sebep olan etkileri şu şekilde sıraladılar;

- Kompleksleşme esnasında konformasyonel yapı(iskelet) değişiklikleri (fenil halkasıyla bağlantılı alifatik OCH₂ protonlarının pozisyon değişiklikleri)
- Crown eterin boşluğunda kompleksleşme olduğu zaman alkali metal katyonlarının manyetik alan etkisi
- Katyon kompleksleşmesinin bir sonucu olarak halka oksijen atomlarının elektron çekiciliğinin artması sebebiyle komşu protonların ve karbon atomlarının yük yoğunluğu değişiklikleri (bu çeşit etki indüktif etki ve mezomerik etkilere dayanılarak crown eterin bağlanma kuvvetinin kantitatif olarak kontrol edilmesi ile bulundu).
- Çevre etkisi: Tablo 1.5 deki sonuçlar takip edildiği zaman;
 - En büyük ¹H kimyasal kayma değişikliği gösteren sodyum katyonu kompleksidir.

b) Anyonun az etkisi vardır (muhtemelen tiyosiyanat anyonunun magnetik anizotropisi sebebiyle, iyodür anyonunun tiyosiyanat anyonundan daha fazla yükselmesine sebep olur).

c) Çalışılan crown eterlerin boşluğu Li kasyonu için çok büyüktür (Tablo 1.5. e bak; Sadece ihmal edilebilir kimyasal kayma değişiklikleri tuz konsantrasyonunun artmasıyla görülebilir), fakat potasyum kasyonları için de çok küçüktür (Tablo 1.5. e bak; sodyuma göre daha küçük kimyasal kayma değişikliği gösterir).

Aşağıdaki Tablo 1.6. da ise ^{13}C kimyasal kaymaları verilmiştir.

Tablo 1.6. Farklı KSCN ve NaI Konsantrasyonlarında Crown Eterin ^{13}C Kimyasal Kaymaları (X: $-\text{C}\equiv\text{C}-$)

Karbon atomu	Serbest Crown δ ppm	$\Delta\delta$			
		KSCN/L		NaI/L	
		1:1	2:1	1:1	2:1
C-1 ^a	151.4	-1.5 ^c	-2.2	-1.7	-2.5
C-2	118.7	-2.0	-3.7	-2.8	-4.2
C-3 ^b	123.9	-0.5	-0.7	-0.6	-0.9
C-4 ^b	122.2	0.1	0.2	0.1	0.0
C-5	115.7	-1.0	-1.4	-1.6	-2.3
C-6 ^a	149.2	-0.5	-0.7	-0.8	-1.2
C-7	70.0	-0.9	-1.4	-1.2	-1.8
C-8	70.7	0.1	0.1	-0.2	-0.3
C-9	59.6	-0.7	-1.0	-0.8	-1.2
C-10	83.1	0.6	0.9	0.6	0.8

a; yer değiştirebilir, b; yer değiştirebilir, c; $\Delta\delta < 0$ yüksek alanda bir kayma tanımlanabilir

^{13}C kimyasal kaymaları, crown eterlerin alkali metallere kompleksleşmesi esnasında stereokimyanın karakteristik özelliklerinin konformasyonel değişikliklere bağlılığı nedeniyle, konformasyonel değişiklikleri uygulamada çok yararlı olabilir. Alkali metal kasyonları crown eterin aseton- d_6 çözeltisine ilave edilmesiyle oluşan komplekslerde çoğunlukla karbon rezonansları yüksek alana kayar (Tablo 1.6. ya bak; sadece terminal aromatik karbon atomlarının biri ve doymamış makrosiklik halkada sp^2 hipritli C-10 düşük alana kayar) (Kleinpeter, Stoss, Gabler ve Schroth, 1989). Krane ve arkadaşları ise 18-crown-6 ile sezyum tetrafloroborattan meydana gelen kompleksin yapısını -40°C ile -140°C arasında ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatmışlar. Yeni bir yöntem

şekli buldular (serbest enerji engeli $29.26 \pm 1.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dür). Düşük sıcaklıkta hegzaoeter ile sezyum iyonu arasında oluşan 2:1 kompleksin en kararlı olduğunu buldular (Krane, Dale, ve Daasvatn, 1980). Joyke ve arkadaşları ise benzo-15-crown-5 ve benzo-21-crown-7 crown bileşikleriyle alkali metal iyodür veya tiyosiyanat karışımlarının çözeltide ^1H NMR spektrumlarını incelediler ve kapling sabitini ve kimyasal kaymaları analiz ettiler. 2:1 ligant:kasyon oranlı kompleks için karışımdaki bütün veya bazı protonlar yukarı alana kaydığını, fakat kompleks 1:1 olduğu zaman aşağı alana kaydığını tesbit ettiler. Kompleksleşmede kaymaların açıklanmasını magnetik alan etkisi, halka akım değişiklikleri ve spesifik iyon çiftlerinin neden olduğunu ileri sürdüler. Çözeltide her iki kompleksin oluşum biçimlerinin X-ışınları metoduyla bulunan kristal biçimine benzer olduğunu gördüler (Joyke vd, 1978). Lu ve arkadaşları ise 13-crown-4 ile lantanit komplekslerini etil asetat çözeltisinde hazırladılar. $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot (13\text{-crown-4})$ ($\text{Ln}=\text{La-Nd, Sm-Lu}$) genel formüllü yeni komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ^1H NMR, kondüktümetrik ölçümler ve TG-DTA teknikleriyle ve $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot (13\text{-crown-4})$ 'ün moleküler kristal yapısını singil kristal X-ışınları difraksiyonu ile aydınlattılar. Kompleksleşme sonunda $\gamma(\text{R-O-R})$ pikleri serbest ligand 13-crown-4 deki 1126 cm^{-1} den $1056\text{-}1063 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine kaydığını tesbit ettiler. Komplekslerin ^1H NMR kimyasal kaymaları Tablo 1.7. de verilmiştir.

Tablo 1 7 La^{3+} ve Lu^{3+} Crown Kompleksleri için ^1H NMR Kimyasal Kaymaları

Bileşik	O-R-CH ₂ -R-O	CH ₂ O
13-crown-4	1.58-1.71(m, 2H)	3.45-3.66(m, 16 H)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 13\text{-crown-4}$	1.83(m, 2H)	3.70-3.83(m, 16H)
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 13\text{-crown-4}$	1.71-1.78(m, 2H)	3.49-3.73(m, 16H)

Metal-ligant kompleksleri oluşumunda kompleksteki protonların düşük alana kaydığını gördüler (Lu, Wang ve Tan, 1993). Kulyukhin ve arkadaşları da 18-crown-6 ile Sr'un ClO_4^- , BF_4^- , BPh_4^- anyonlarını değiştirerek komplekslerini hazırladılar. Hazırlanan komplekslerin yapılarını aydınlatmak için IR, X-ışınları toz difraksiyonu ve Termogravimetrik analiz gibi tekniklerden faydalandılar. Tablo 1.8. de hazırlanan komplekslerin karakteristik IR spektrumları görülmektedir.

Tablo 1.8. Sr(18C6)L₂ Kompleksinde COC ve CCO Bantları (L: ClO₄⁻, BF₄⁻, BPh₄⁻)

Grup	18C6	L		
		ClO ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	BPh ₄ ⁻
COC	ν_{as} 1113	1094	1104	1093
	ν_s 980	972	972	973
CCO	ν_{as} 1093	1040	1075	1040
	ν_s 940	924	-	923

Anyonlara bağılı olarak da IR spektrumlarının kaydığını gördüler (Kulyukhin, Mikheev, Veleshko ve Auerman, 1992). Rivarola ve arkadaşları ise IR spektrumlarını incelediklerinde anyon olarak kullandıkları ClO₄⁻ a uygun bir pik 628 cm⁻¹ de buldular (1110 cm⁻¹ de beklenen $\nu(\text{ClO}_4^-)_{as}$ piki yaklaşık aynı frekansta bulunan (COC)_{as} piki ile üst üste çakıştığını görmüşlerdir)(Rivarola, Saiano ve Fontana, 1986). Ayrıca Abraham ve arkadaşı ise serbest ligantta 1120 cm⁻¹ de görünen (COC)_{as} pikinin kompleksleşme sonunda daha düşük alana kaydığını tesbit etmişlerdir (Abraham ve Marji, 1985).

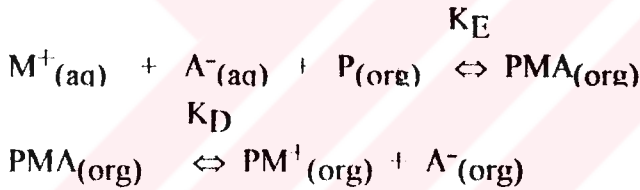
1.4. Makrosiklik Eterlerin Bulunduğu Ortamda Alkali Tuzlarının Su-Organik Çözücü Karışımlarındaki Dağılımı

Metal halkalı poliyeter kompleksleri birçok organik çözücüde önemli derecede çözüldüğünden, yapılan bazı çalışmalar ile makrosiklik eterlerin bulunduğu ortamlarda tuzların sulu çözeltilerinden organik çözücülere ekstrakte edilebildikleri ortaya çıkmıştır. Özellikle anyonun büyük ve polar olması halinde ekstraksiyon çok etkili olmaktadır. Pedersen çalışmalarında alkali pikratlar ile yaptığı faz dağılımı deneylerinde bu tuzların CH₂Cl₂ ile su arasındaki dağılımı değişik kationlar ve değişik makrosiklik eterler ile incelemiştir.

Tablo 1.9. Makrosiklik Eterlerin Bulunduğu Ortamlarda Pikratların Sulu Çözeltilerinden CH_2Cl_2 İle Ekstrakte Miktarları (Alkali Hidroksit: 0,1 M; Alkali Pikrat: $7 \cdot 10^{-5}$ M; su ve CH_2Cl_2 eşit hacimde).

Halkalı polieter	%Li ⁺	%Na ⁺	%K ⁺	%Cs ⁺
Di(t-butilsiklohegzil)-14-crown-4	1,1	0	0	0
t-butilsiklohegzil-15-crown-5	1,6	19,7	8,7	4,0
Dibenzo-18-crown-6	0	1,7	25,27	5,8
Disiklohegzil-18-crown-6	3,3	25,6	77,8	44,2
Disiklohegzil-21-crown-7	3,12	22,6	51,32	49,7
Disiklohegzil-24-crown-8	2,9	8,9	20,1	18,1

Frensdorff ise ekstraksiyon ölçmelerinin, çözünürlüğün tayininde olduğu kadar kompleksleşme gücünün de ortaya konmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Geniş konsantrasyon alanında aşağıdaki dağılıma dengesi verilebilir. Burada M^+ katyonu; A^- anyonu ; P polieteri; PM^+ kompleksleşmiş katyonu; PMA ise kompleksleşmiş iyon çiftini ifade etsin (K_E ekstraksiyon sabiti, K_D kompleksin ayrışma sabiti). Buna göre :



Bu denge sabitlerinin bazıları Tablo 1.10. da verilmiştir.

Tablo 1.10. Siklik Polieter Bulunan Organik Çözücüler ile Pikrat Ekstraksiyonunda Denge Sabitleri

Siklik polieter	Katyon	Çözücü	K_E (mol/L)	K_D (mol/L)
Siklohegzil-18-crown-6	K ⁺	CH_2Cl_2	$2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-5}$
Siklohegzil-18-crown-6	K ⁺	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-6}$
Dibenzo-18-crown-6	K ⁺	CH_2Cl_2	$7 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-6}$
Perhidro-18-crown-6	Na ⁺	CH_2Cl_2	$1,5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-4}$

Görüldüğü gibi dibenzo-18-crown-6'in ekstraksiyon gücü ve dolayısıyla kompleksleşme yeteneği siklohegzil-18-crown-6'dan daha azdır(Çakır, 1986).

1.5. Makrosiklik Eterlerin Katyonlarla Verdiği Komplekslerin Hazırlanması

Oksijen konfigürasyonları uygun olan halkalı polieteler kompleksleşebilir iyonların tuzlarının çoğu ile kristal kompleksler oluşturmaktadır. Kristal kompleksler;

- a) Polieterin kristal örgü enerjisi seviyesinden yüksek değilse,
- b) Polieterin kompleksleşme yeteneği çok iyi ise,
- c) Tuzun kristal örgü enerjisi seviyesinden büyük değilse,
- d) Kompleksleşebilir tuzun polietere veya ortak çözücüdeki çözünürlüğü yeteri kadar farklı ise, elde edilebilmektedir(Pedersen, 1970).

Halkalı polietelerin kristal komplekslerinin yapılmasında Pedersen tarafından aşağıdaki metodlar kullanılmıştır.

Metod 1: Dikkatle ısıtılan polietere tuz karıştırılmıştır. Çözücü kullanılmamıştır.

Metod 2: Polietere(ligant) ve tuz uygun bir çözücüde çözülmüş ve çözücü evaporatörde, çoğunlukla vakumda, uzaklaştırılmıştır.

Metod 3: Polietere ve tuz sıcak çözücünün minimum miktarında çözülmüş ve soğutulmuş kompleks çökeltilmiş ve süzülmüştür.

Metod 4: İçerisine tuz konmuş çözücü buhar banyosunda ısıtılarak polietere ilave edilmiş, çözelti berraklaşmadan kolayca kristal komplekse çevrilen polietere ve tuz süzülerek ayrılmıştır.

Metod 5: Su içerisinde çözülmüş tuz ile karışmayan bir çözücü içerisinde çözülmüş polietere karıştırılarak çalkalanmıştır. Meydana gelen kompleks çözücülerden birinde orijinal maddelerden daha az çözünebilmekte ve kristal haline geçen kompleks süzülerek ayrılmaktadır. 1. ve 2. metodlarla elde edilen komplekslerin karışım olması mümkündür.

Daha sonra bu tür ligandlarla kristal kompleksleri yapma çalışmalarında yukarıda ki metodlar kullanılmıştır. Örneğin Dale ve Krane 1,5,9,13-Tetraokzasiklohegzadekanın lityum tuzları ile komplekslerini, halkalı eterin kloroformdaki çözeltisine lityum tuzlarını aşırı ilave edip süzdükten sonra çözeltiyi evaporatörde deriştirerek hazırlamıştır (Dale,1972). Cram ve çalışma arkadaşları tripridil-18-Crown-6'nın tert-bütill amonyum tiyosiyanat kompleksini yapmak için halkalı eteri kloroformda çözdükten sonra tuzu bu çözeltiye ilave etmişler ve elde ettikleri çözeltiye birkaç damla tetrametil silan ilave ederek

karışımı 0°C 'de bir saat tutmuşlar ve oluşan kristalleri süzerek ayırmışlardır(Cram, 1977).

Çalışmamızda makrosiklik eterlerin katyonlarla verdiği kompleksleri yapmak için aşağıdaki metodlar kullanılmıştır.

Metod 1: Makrosiklik eterlerin ve tuzların ortak çözücülerinde belli konsantrasyonlarda (0,1-0,2 M) çözeltileri hazırlanmış ve bunlar belli sürelerde karıştırılmak suretiyle kompleksler çöktürülmüştür. Kapaklı tüpler kullanılarak çözücünün uçması engellenmiştir.

Metod 2: Ortak çözücü bulunmayan makrosiklik eterlerin ve tuzların kendi çözücülerinde belli konsantrasyonlarda (0,1-0,2 M) çözeltileri hazırlanmış, bunlar belli sürelerde karıştırılmış ve kompleksler çöktürülmüştür. Kapaklı tüpler kullanılarak çözücünün uçması engellenmiştir.

Çözücü olarak mutlak etil alkol ve teknik etil alkol; yeniden kristallendirme için ise kompleksi çözene göre farklı olarak asetonitril, kloroform, tetrahidrofuran ve benzen kullanılmıştır. Kristallenerek çökelen kompleksler süzülerek ayrılmıştır. Saf çözücülerle yıkanarak desikatörde kurutulmuştur. Her kompleksin yapılışına ait ayrıntılar denel bölümde verilmiştir.

Bu çalışmada, grubumuzca sentezi yapılan N,N'-Disübstitüe-18-Crown-6 bileşiklerinden 7,16-Dibenzil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Dihegzil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Diheptil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Dioktil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Dinonil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan; 7,16-Didosil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan'ın $KClO_4$, $KSCN$, $NaClO_4 \cdot H_2O$, $Ca(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Ba(ClO_4)_2$, $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ve $AgClO_4$ tuzları ile kristal kompleksleri elde edilmeye çalışılmıştır.

Elde ettiğimiz komplekslerin hepsinin erime noktaları tayin edilmeye çalışılmıştır. Bazıları bozunarak erimiştir. Komplekslerin stokiyometreleri (katyon/makrosiklik eter) farklıdır. Bazılarında koordinasyona su da iştirak etmiştir.

Suların sertliğini gidermek ve hatta tekstil gibi bazı sanayi kollarının istediği sıfır sertlikli su elde edebilmek amacıyla bu halkalı eterlerin sentezi düşünülmüştür.

Ayrıca lipofilik diaza-18-crown-6 bileşikleri uzun zincirli alkil gruplarıyla artırılan lipofilik karakterleriyle, diğer crown eterlere göre suda çözünme proplemleri olmayacağından, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda rahatlıkla kullanılacakları da düşünülmektedir.

Bu nedenle ileriki çalışmalarımızda hazırlanan bu bileşiklerin bu alandaki uygulanabilirlikleri araştırılacaktır.

Yeni lipofilik diaza-Crown bileşiklerinin ligant olarak kullanıldığı alkali ve toprak alkali yeni metal komplekslerinin hazırlanması, bunların karakterize edilmesi, yapı ve

diğer özelliklerinin oluşma şartlarının belirlenmesi, orijinal ve önemli bir deneysel çalışma olacaktır. Değişik uygulama ve kullanım alanları bulunabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ile bu alandaki bilgi birikimine, yeniliklere ve ihtiyaç duyulan kimyasal maddelere katkı sağlayacaktır.



2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan tuzlardan sodyum perklorat hidrat, potasyum perklorat, potasyum tiyosiyanat, baryum perklorat "pure" saflıktaki merck ürünlerinden alınmıştır. Baryum perklorat hidrat, gümüş perklorat, kalsiyum perklorat hidrat, stronsiyum perklorat hidrat laboratuvarında elde edildi. Bunların hidroksitleri hazırlandı ve hidroksitlerinin stokiyometrik oranda perklorik asitle etkileştirildi. Sonra magnetik karıştırıcı ile karıştırılıp kristallendirilmeye bırakıldı. Oluşan kristaller su trompunda süzülerek desikatörde kurutuldu.

Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 bileşikleri TBAG-1058 nolu projede önerilen yöntemle araştırma laboratuvarımızda hazırlanmış, IR-NMR ve Elementel Analiz gibi yöntemlerle saflıkları kontrol edilmiştir.

2.2. N,N'-Disübstitüe-4,13-diaza-18-Crown-6 Bileşiklerinin Sentezi

Reaksiyon, mekanik karıştırıcı geri soğutucu takılmış ve sistemden azot gazı geçirilecek şekilde dizayn edilmiş üç boyunlu iki litrelik bir balonda yapılmıştır. 100ml THF içinde çözülmüş 0,048 mol trietilen glikol ditosilat, 400 ml asetonitril içinde çözülmüş 0,024 mol yeni destillenmiş 1,10-dialkil-4,7-dioksa-1,10-diazadekan ve 20 g Na_2CO_3 aynı anda üç boyunlu bir balon içerisine konuldu. 24 saat azot gazı geçirilerek ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında ısıtıldı.

Daha sonra soğutmaya bırakıldı ve süzüldü. Süzüntüden, döner buharlaştırıcıda asetonitril ve THF uzaklaştırıldı. Geriye kalan ham ürün, bazik Al_2O_3 üzerinden kolon kromatografisi uygulanarak, önce petrol eteri, sonra benzen petrol eteri (50:50) ile elue edildi.

Ele geçen ürün, eter-petrol eteri karışımından kristallendirildi.

2.3. Komplekslerin Hazırlanması

Bu bölümde yazma kolaylığı için 7,16-Dibenzil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan LB; 7,16-Dihegzil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan LHex; 7,16-Diheptil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan LHep; 7,16-Dioktil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan LO; 7,16-Dinonil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan LN; 7,16-Didosil-4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan LD olarak kısaltılmıştır.

2.3.1. LB-NaClO₄.H₂O Kompleksi : 5 ml 0,1M NaClO₄.H₂O'nun (0,5 mmol 70,25 mg) etanoldeki çözeltisi ile 5 ml 0,1M LB'in (0,5 mmol 221 mg) etanoldeki çözeltisi karıştırıldı. Üç gün içinde meydana gelen beyaz çökelek süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Ürün: 258,3 mg, verim: %88, e.n: 101-103°C

2.3.2. LB-KClO₄ Kompleksi : 69,25 mg KClO₄ 1 ml saf suda çözülerek 5 ml olana kadar asetonitril ilave edilen çözeltiliye, 5 ml 0,1M LB'in (0,5mmol, 221mg) asetonitrildeki çözeltisi karıştırıldı. Bir hafta beklenildi. 0,5 ml saf su ve eter ilave edildi. Bir sonuç alınamadı. Buharlaştırıldıktan sonra oluşan yağimsı madde birkaç gün bekletilip tekrar mutlak alkolde çözüldü. Difiyize kondu ve kristaller oluştu, süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Ürün: 30 mg, verim: %10, e.n: 118-120°C

2.3.3. LB-Ba(ClO₄)₂.3H₂O Kompleksi: 5 ml 0,1M Ba(ClO₄)₂.3H₂O'nun(0,5 mmol, 195,1 mg) etanoldeki çözeltisi ile, 5ml 0,1M LB'in (0,5 mmol, 221 mg) etanoldeki çözeltisi karıştırıldı(anında kristallenmeler başladı).Bir gün sonra kristaller su trompu yardımıyla süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Ürün: 265,2 mg, verim: %64, e.n: 265-270°C(bozunarak).

2.3.4. LB- Ca(ClO₄)₂.4H₂O Kompleksi: 105,5 mg Ca(ClO₄)₂.4H₂O'nun 3 ml etil alkolde çözülmüş çözeltisi ile 171 mg LB'in 3 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıldı, kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonra oluşan kristaller alkolde yıkandı, süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 100 mg, verim: %36, e.n: 225-230°C(bozunarak).

2.3.5. LB-Pb(ClO₄)₂.3H₂O Kompleksi: 253,1 mg Pb(ClO₄)₂.3H₂O 3 ml mutlak alkolde çözülerek, 221 mg LB'in 3 ml mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edildi. Bir gün sonra oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 170 mg, verim: %36, e.n: 104-106°C

2.3.6. LB-KSCN Kompleksi: 5 ml 0,2M KSCN (1 mmol, 97 mg) etanoldeki çözeltisi ile 5 ml 0,1M LB'in etanoldeki çözeltisi karıştırıldı.İki hafta içinde kristaller oluşmadı. Bunun üzerine evapore edildi ve yağimsı madde bir süre bekletildi. Mutlak alkolde

çözüldü ve difirize kondu. Üç gün içinde meydana gelen kristaller süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Ürün: 110 mg, verim: %35, e.n: 62-64°C

2.2.7. LD-NaClO₄.H₂O Kompleksi: 5 ml 0,1M NaClO₄.H₂O 'in (0,5mmol, 70,25 mg) etanoldeki çözeltisi ile 5 ml LD 'in (0,5 mmol, 299 mg) etanoldeki çözeltisi karıştırıldı. İki gün sonra difirize kondu. Oluşan kristaller süzüldü, %50 su, %50 alkol karışımı ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu Ürün: 311mg, verim: %87, e.n: 88-89°C

2.3.8. LD-KSCN Kompleksi: 5 ml 0,2M KSCN'in (1mmol, 97 mg), etanoldeki çözeltisi ile 5 ml 0,1M LD'in etanoldeki çözeltisi karıştırıldı. Bir hafta sonra 0,5 ml eter ilave edildi bir sonuç alınamadı. Evapore edildi. Kalan yağimsı madde alkolde çözüldü. Bir hafta sonra oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 40 mg, verim: %10, e.n: 66-67°C

2.3.9. LD-Ba(ClO₄)₂ Kompleksi: 5 ml 0,1M Ba(ClO₄)₂'in (0,5 mmol, 168,1 mg), etanoldeki çözeltisi ile 5 ml 0,1M LD'in etanoldeki çözeltisi karıştırıldı. Bir hafta içinde meydana gelen kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 200 mg, verim: %43, e.n: 171-173°C

2.3.10. LD-Ca(ClO₄)₂.4H₂O Kompleksi: 155,5 mg Ca(ClO₄)₂.4H₂O'in 2 ml eterde çözülerek 299 mg LD'in 2 ml eterdeki çözeltisine ilave edilip bir gün sonra difirize konuldu. Bir hafta sonra oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 60 mg, verim: % 11, e.n: 67-70°C

2.3.11. LD-Pb(ClO₄)₂.3H₂O Kompleksi: 253,1 mg Pb(ClO₄)₂.3H₂O 3 ml mutlak alkolde çözülerek, 299 mg LD'in 3 ml mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edildi. Bir hafta sonra beyaz iri kristaller meydana geldi. Su trompunda süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Ürün: 220 mg, verim: %40, e.n: 25-27°C

2.3.12. LD-Sr(ClO₄)₂.4H₂O Kompleksi: 179,3 mg Sr(ClO₄)₂.4H₂O'in 2 ml mutlak alkolde çözülerek, 299 mg LD'in 2 ml mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edildi. Oluşan küçük kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 40 mg, verim: %10, e.n: 50-53°C

2.3.13. LD-AgClO₄ Kompleksi : 58,9 mg AgClO₄'in 1 ml mutlak alkolde çözülerek, 169,8 mg LD'in 1 ml mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edilerek üç gün içinde oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 110 mg, verim: %50, e.n: 28-31°C

2.3.14. LO-KClO₄ Kompleksi : 1 ml suda 69,3 mg KClO₄ çözülerek, 4 ml asetonitril ilave edilen çözeltiye, 5 ml 0,1M LO'in (0,5 mmol, 243 mg) asetonitrildeki çözeltisi ilave edildi. Difrize kondu. Üçgün sonra 0,5 ml saf su ilave edildi. Bir sonuç alınamadı, evapore edilerek yeniden mutlak alkolde kristallendirildi. Üç gün sonra oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 50 mg, verim: %16, e.n: 61-62°C

2.3.15. LO-Ba(ClO₄)₂.3H₂O Kompleksi: 5 ml 0,1M Ba(ClO₄)₂.3H₂O 'in (0,5 mmol, 195,1 mg) mutlak alkoldeki çözeltisine, 5 ml 0,1M LO 'in (0,5 mmol, 243 mg) asetonitrildeki çözeltisi ilave edildi. Üç gün sonra oluşan beyaz kristaller süzülerek kurutuldu. Ürün: 197 mg, verim: %65, e.n: 158-160°C

2.3.16. LO-Ca(ClO₄)₂.4H₂O Kompleksi: 155,5 mg Ca(ClO₄)₂.4H₂O 2 ml alkolde çözülerek, 243 mg LO'ün 2 ml deki çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı. 3 gün sonra oluşan kristaller süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Ürün: 40 mg, verim: %10, e.n: 89-91°C

2.3.17. LO-NaClO₄.H₂O Kompleksi: 25 mg NaClO₄.H₂O 2 ml mutlak alkolde çözülerek, 70,9 mg LO'ün 2 ml deki çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı. Üç gün sonra oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 70 mg, verim: %24, e.n: 26-28°C

2.3.18. LHex-Ba(ClO₄)₂ Kompleksi: 336,34 mg Ba(ClO₄)₂. 2 ml mutlak alkolde çözülerek, 430 mg LHex'in 2 ml deki mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı. Oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 170 mg, verim: 23, e.n: 215-217°C

2.3.19. LHep-Ba(ClO₄)₂ Kompleksi: 336,34 mg Ba(ClO₄)₂. 2 ml mutlak alkolde çözülerek, 458 mg LHep'in 2 ml deki mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı. Oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 496 mg, verim: %62, e.n: 161-163°C

2.3.20. LN-Ba(ClO₄)₂.3H₂O Kompleksi: 84,8 mg Ba(ClO₄)₂.3H₂O 2 ml mutlak alkolde çözülerek, 111,7 mg LN'in 2 ml mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı. Oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Ürün: 100 mg, verim: %24, e.n: 104-106°C

2.4. Spektrofotometrik İncelemeler

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen komplekslerin IR spektrumları D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün araştırma laboratuvarlarında bulunan Mıdac-FTIR 1700 marka cihazla, KBr pellet tekniği ile $4000-600\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Element analizleri ise D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün araştırma laboratuvarlarında bulunan, Carlo-Erba 1108 model cihazla gerçekleştirilmiştir. ^1H NMR spektrumları ve ^{13}C spektrumları sırasıyla 200,132 Mhz ve 50,33 MHz'de CDCl_3 çözücüsü içinde TMS iç referans kullanılarak A.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Gemini Varian Model NMR spektrofotometresiyle çekilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen komplekslerin yapılarını aydınlatmak üzere yapılan çalışmalardan ortaya çıkan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

3.1. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerin Verimleri ve Erime Noktaları

Çalışmamızda kullanılan N,N'-disübstitüe 18-Crown-6 bileşiklerinin verimleri ve erime noktaları Tablo 3.1. de verilmiştir.

Tablo 3.1. N, N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin Verimleri ve Erime Noktaları

Bileşik Adı	Erime ve Kaynama Noktası (°C)	Verim %	Bileşik No
7,16-Dibenzil-4,7,10,13-tetraoksa 7-16-diazasiklooktadekan	83-85 ^a	29	I
7,16-Dihegzil-4,7,10,13-tetraoksa 7-16-diazasiklooktadekan	230-234/0,3 mmHg ^b	30	II
7,16-Diheptil-4,7,10,13-tetraoksa 7-16-diazasiklooktadekan	274-280/0,7mmHg	30	III
7,16-Dioktil-4,7,10,13-tetraoksa 7-16-diazasiklooktadekan	29-32 ^c	25	IV
7,16-Dinonil-1-4,7,10,13-tetraoksa 7-16-diazasiklooktadekan	-10 ^d	30	V
7,16-Didosil-4,7,10,13-tetraoksa 7-16-diazasiklooktadekan	50-52 ^e	27	VI

- ^a George W. Gokel ve çalışma arkadaşları tarafından e.n. 80-81°C olarak verilmiştir
^b " " " k.n 170-175°C/0,1 mmHg olarak
^c " " " sıvı yağimsi olarak verilmiştir
^d " " " sıvı yağ°C olarak verilmiştir
^e " " " 46-47°C olarak verilmiştir

3.2. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerin metal Komplekslerin Kapalı Formülleri, Erime Noktaları, Verimleri ve Kompleks Oranları

Hazırlanan N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 bileşiklerinin metal komplekslerin kapalı formülleri, erime noktaları, verimleri ve kompleks oranları Tablo 3.2. de verilmiştir.

Tablo 3.2. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin Metal Komplekslerin Kapalı Formülleri, Erime Noktaları, Verimleri ve Kompleks Oranları

ligant	Tuz	Kapalı Formülü	e.n (°C)	Verim(%)	Oran
LB	NaClO ₄ .H ₂ O	C ₂₆ H ₄₀ N ₂ O ₉ ClNa	102-104	88	1:1:1
LB	KClO ₄	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₈ ClK	118-120	10	1:1:0
LB	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	C ₂₆ H ₄₀ N ₂ O ₁₃ Cl ₂ Ba	265-270*	64	1:1:1
LB	Ca(ClO ₄) ₂ .4H ₂ O	C ₂₆ H ₄₂ N ₂ O ₁₄ Cl ₂ Ca	225-230*	36	1:1:4
LB	Pb(ClO ₄) ₂ .3H ₂ O	C ₇₈ H ₁₂₄ N ₂ O ₂₅ Cl ₂ Pb	104-106	36	3:1:3
LB	KSCN	C ₂₈ H ₃₈ N ₄ O ₄ S ₂ K ₂	62-64	35	2:1:0
LD	NaClO ₄ .H ₂ O	C ₃₆ H ₇₆ N ₂ O ₉ ClNa	88-89	87	1:1:1
LD	KSCN	C ₃₂ H ₇₄ N ₄ O ₄ S ₂ K ₂	66-67	10	1:2:0
LD	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	C ₃₆ H ₇₆ N ₂ O ₁₃ Cl ₂ Ba	171-173	43	1:1:1
LD	Ca(ClO ₄) ₂	C ₃₆ H ₇₄ N ₂ O ₁₂ Cl ₂ Ca	67-70	11	1:1:0
LD	Pb(ClO ₄) ₂	C ₃₆ H ₇₄ N ₂ O ₁₂ Cl ₂ Pb	25-27	40	2:1:0
LD	Sr(ClO ₄) ₂ .4H ₂ O	C ₃₆ H ₈₂ N ₂ O ₁₆ Cl ₂ Sr	50-53	10	1:1:4
LD	AgClO ₄	C ₃₆ H ₇₄ N ₂ O ₈ ClAg	28-31	50	2:1:0
LO	KClO ₄	C ₂₈ H ₅₈ N ₂ O ₈ ClK	61-62	16	1:1:1
LO	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	C ₂₈ H ₆₀ N ₂ O ₁₃ Cl ₂ Ba	158-160	65	1:1:1
LO	Ca(ClO ₄) ₂	C ₂₈ H ₅₈ N ₂ O ₁₂ Cl ₂ Ca	89-91	10	1:1:0
LO	NaClO ₄ .H ₂ O	C ₂₈ H ₆₀ N ₂ O ₉ ClNa	26-28	24	1:1:1
LHex	Ba(ClO ₄) ₂	C ₂₄ H ₅₀ N ₂ O ₄ Cl ₂ Ba	215-217	23	1:1:0
LHep	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	C ₂₆ H ₅₄ N ₂ O ₄ Cl ₂ Ba	162-163	62	1:1:1
LN	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	C ₃₀ H ₆₄ N ₂ O ₁₃ Cl ₂ Ba	104-106	24	1:1:1

* bozunarak

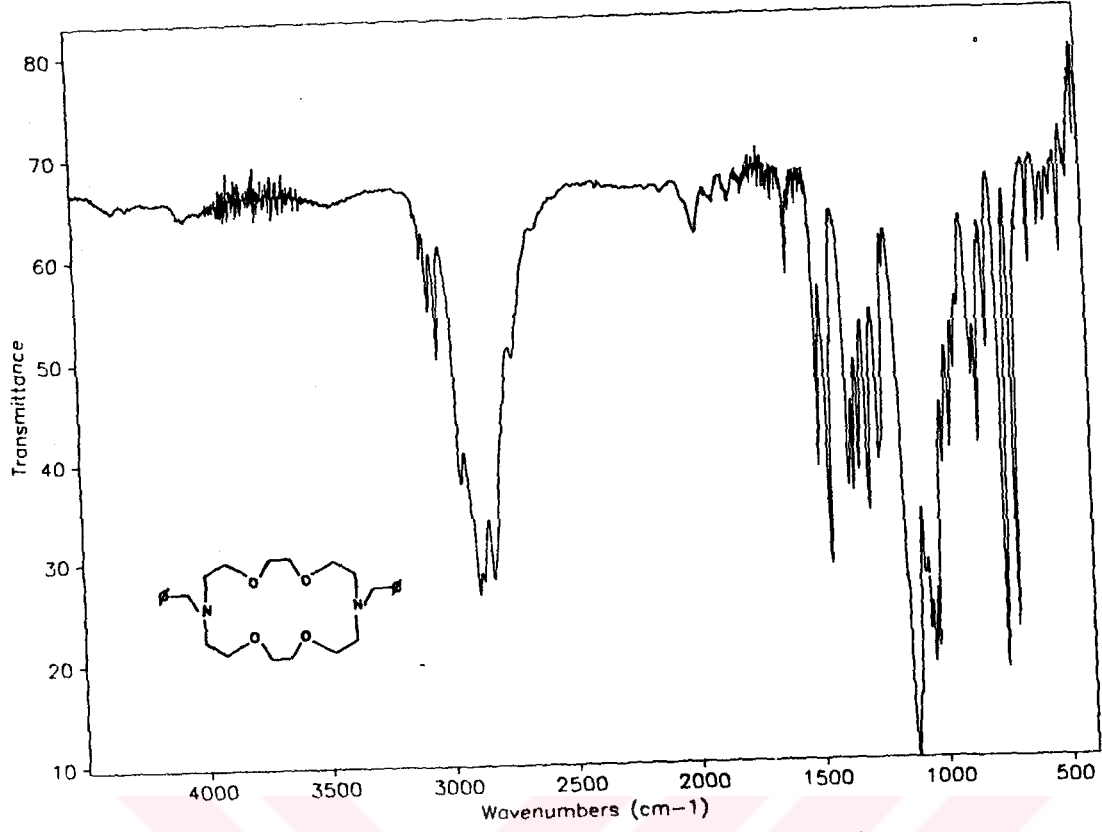
3.3. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Element Analizi Sonuçları

Hazırlanan N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 bileşiklerin metal komplekslerinin element analizinin sonuçları Tablo 3.3. de verilmiştir.

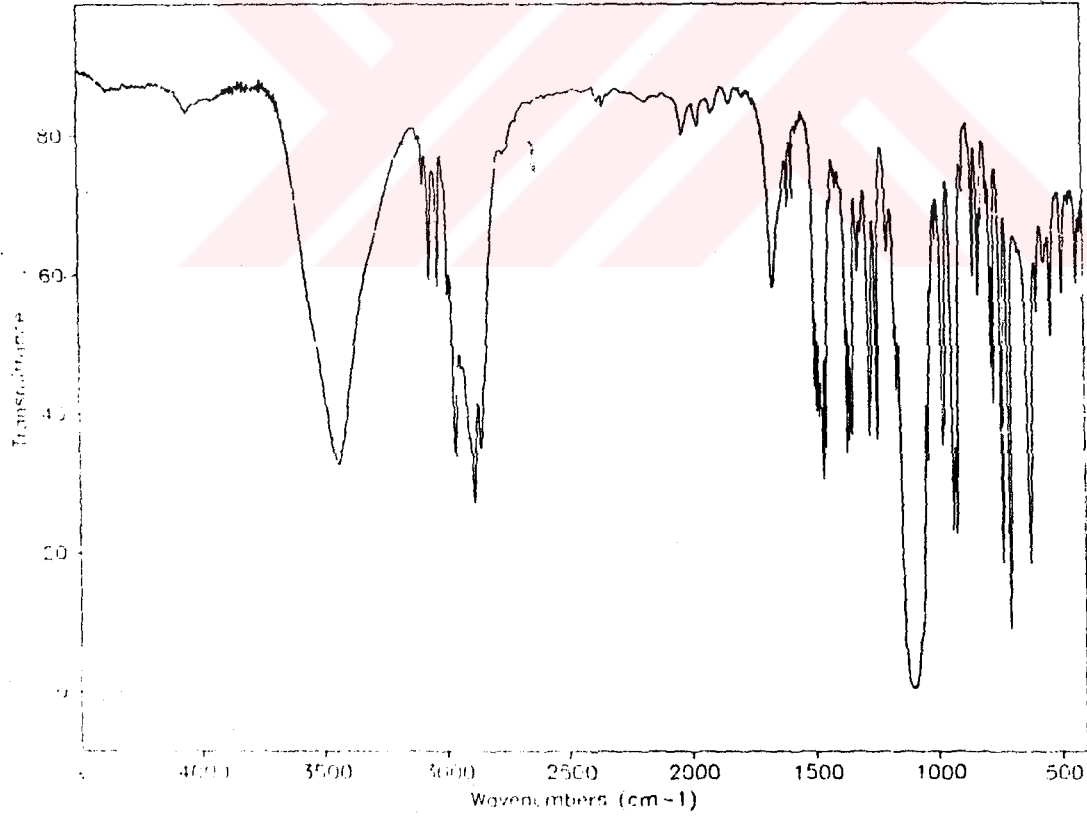
Tablo 3.3. N,N'-Disübstitüe 18-Crown-6 Bileşiklerinin Metal Komplekslerinin Element Analiz Sonuçları

Ligant	Tuz	Element Analizi					
		Hesaplanan			Bulunan		
		%N	%C	%H	%N	%C	%H
LB	NaClO ₄ .H ₂ O	4,80	53,56	6,86	4,43	52,85	6,84
LB	KClO ₄	4,82	53,75	6,55	4,75	54,06	6,76
LB	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3,51	39,20	5,03	3,57	39,89	4,96
LB	Ca(ClO ₄) ₂ .4H ₂ O	3,92	43,75	6,45	3,69	43,85	5,8
LB	Pb(ClO ₄) ₂ .3H ₂ O	4,57	50,87	6,85	4,39	51,15	6,72
LD	NaClO ₄ .H ₂ O	3,79	58,49	10,29	3,62	58,14	10,34
LD	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	2,94	45,37	10,98	2,95	45,32	8,23
LD	AgClO ₄	3,99	61,56	10,54	3,98	69,29	11,23
LD	Pb(ClO ₄) ₂	3,49	53,93	9,24	3,00	53,77	9,28
LD	KSCN	7,07	57,57	9,34	6,99	58,17	10,22
LO	NaClO ₄ .H ₂ O	4,47	53,63	9,58	4,67	53,66	10,09
LO	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3,33	40,00	7,14	3,18	40,09	7,16
LHep	Ba(ClO ₄) ₂	3,44	38,42	6,89	3,44	38,68	7,24
LN	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3,22	41,47	7,37	3,00	41,94	7,52
LD	Ca(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3,27	50,52	8,89	3,28	50,71	8,49

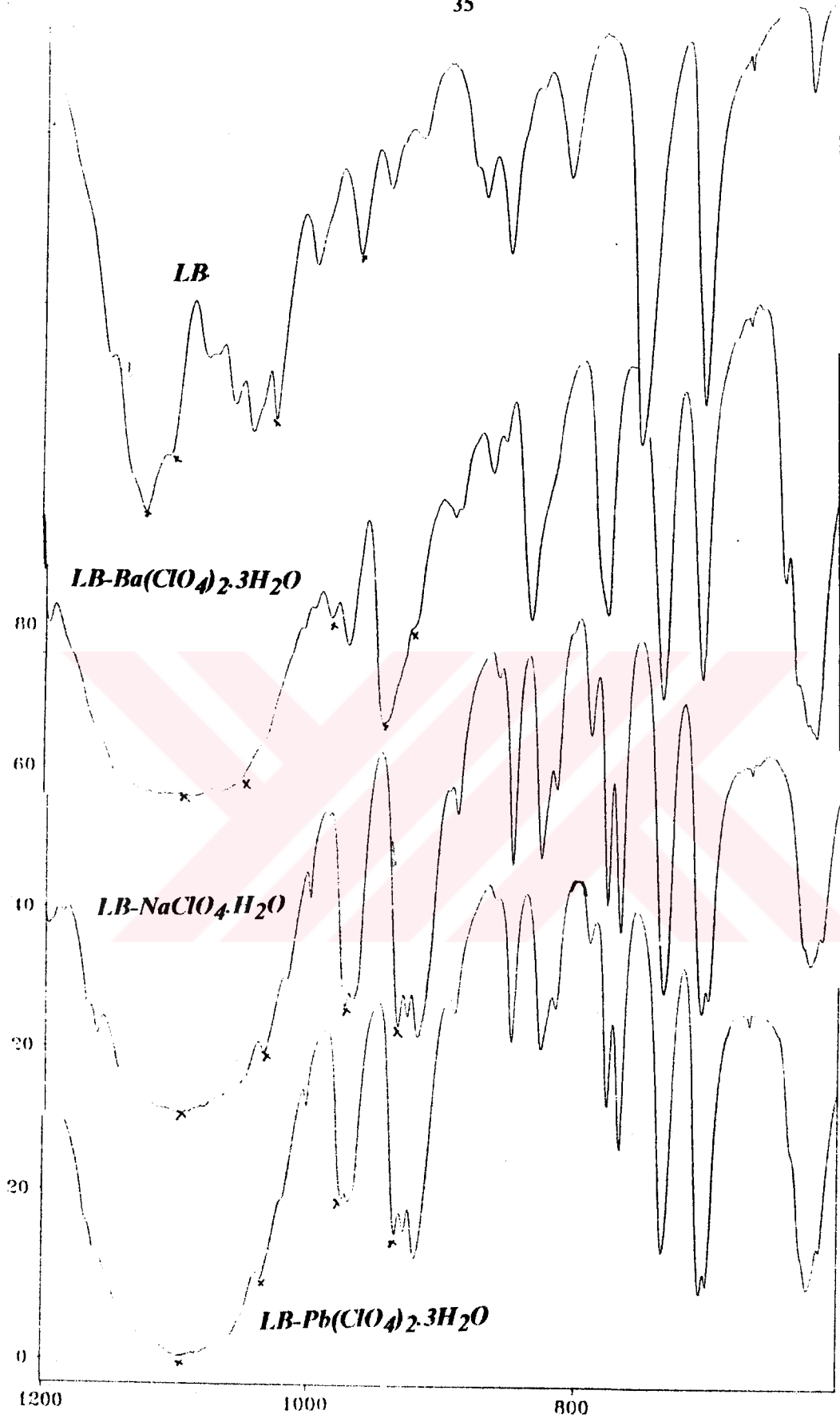
2.3.1. LB-NaClO₄.H₂O: LB ligandının IR spektrumu Şekil 3.1. de, komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.2. de, LB ligandının ve Na⁺, Ba²⁺ ve Pb²⁺ komplekslerinin büyütülmüş 1200.06-600.79 cm⁻¹ arası IR spektrumları Şekil 3.3. de, LB ligandının ¹H NMR spektrumu Şekil 3.4. de, komplekse ait ¹H NMR spektrumu Şekil 3.5. de, LB ligandının ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.6. de, komplekse ait ¹³C NMR spektrumu Şekil 3.7. de, IR spektrumları sonuçları Tablo 3.4. de, ¹H NMR spektrumları kaymaları Tablo 3.5. de ve ¹³C NMR spektrumları kaymaları Tablo 3.6. da verilmiştir.



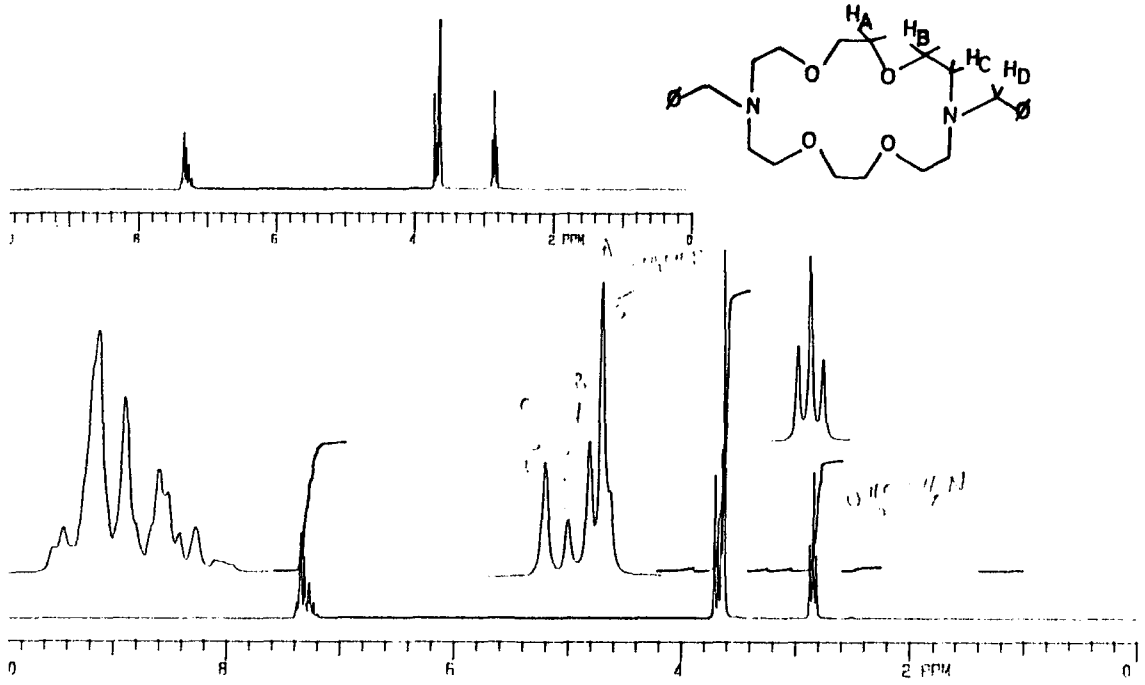
Şekil 3.1. LB Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu



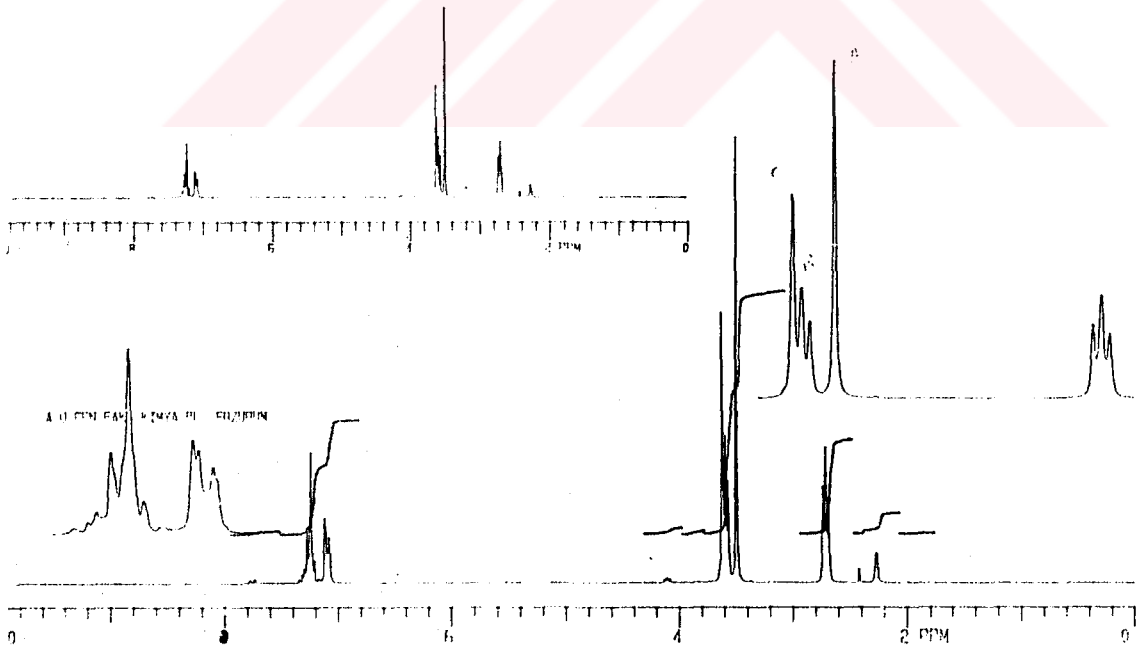
Şekil 3.2. LB Ligandının NaClO₄·H₂O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



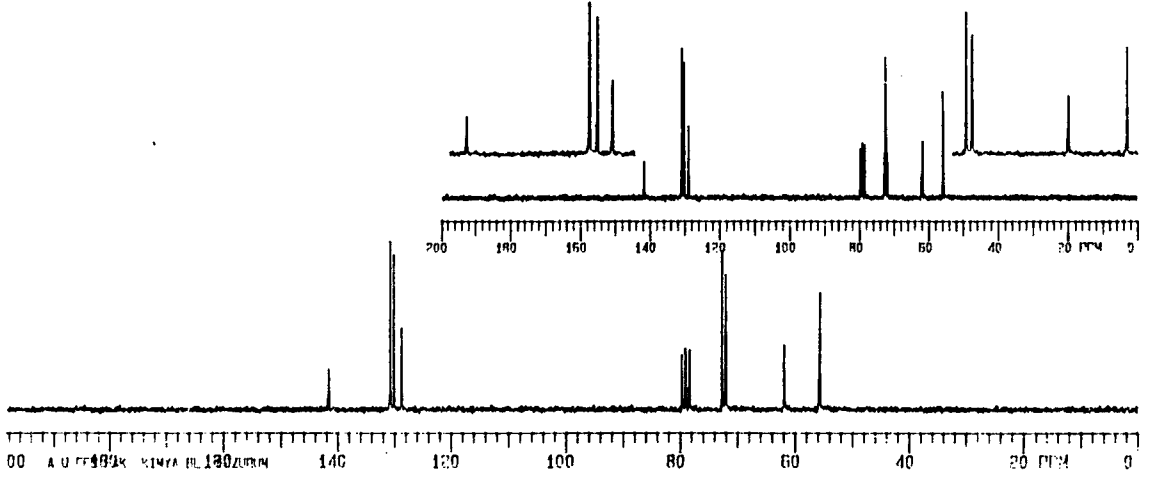
Şekil 3.3. LB ligandının ve sırasıyla Na^+ , Ba^{2+} ve Pb^{2+} Komplekslerinin Büyütülmüş 1200.06-600.79 cm^{-1} Arası IR Spektrumları



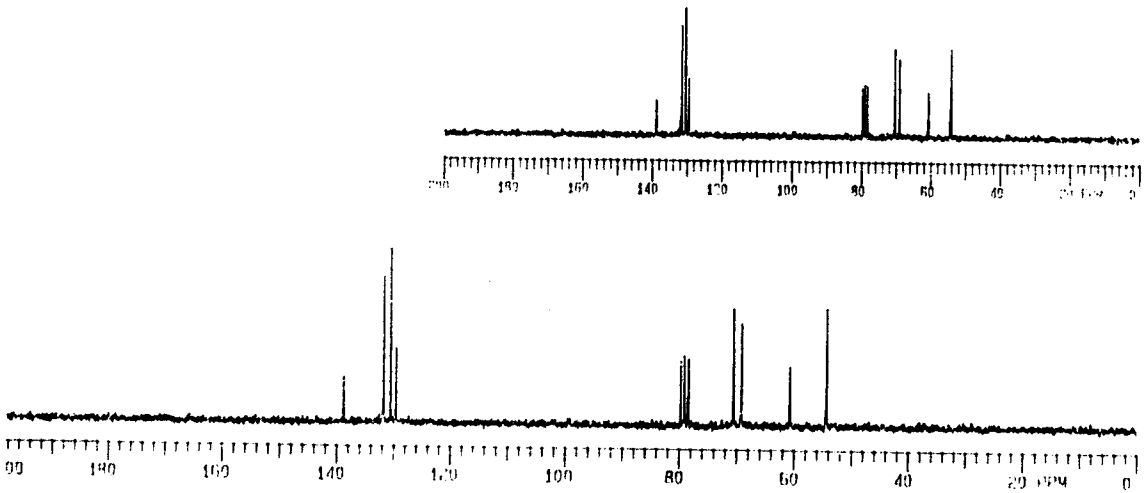
Şekil 3.4. LB ligandının CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132 MHz ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.5. LB ligandının $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132 MHz ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.6. LB ligandının CDCl_3 içinde Alınmış Gemini Varian Model 50,33 MHz ^{13}C Decoupled NMR Spektrumu



Şekil 3.7. LB ligandının $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin CDCl_3 içinde Alınmış Gemini Varian Model 50,33 MHz ^{13}C Decoupled NMR Spektrumu

Tablo 3.4. LB-NaClO₄.H₂O Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	ArC-H	C-H	ClO ₄ ⁻
LB			3084	2946	
			3058	2883	
			3029	2863	
				2822	
LB	NaClO ₄ .H ₂ O	3445	3071	2966	621.04
			3025		

Crown	Tuz	COC _{asim}	CCO _{asim}	COC _{sim}	CCO _{sim}
LB		1121.5	1105.3	994.8	939.28
LB	NaClO ₄ .H ₂ O	1102.2	1036.1	975.16	935.2
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		19.3	69.2	19.64	4.08

Tablo 3.5. LB'in NaClO₄ Kompleksinin ¹H NMR Kimyasal Kaymaları

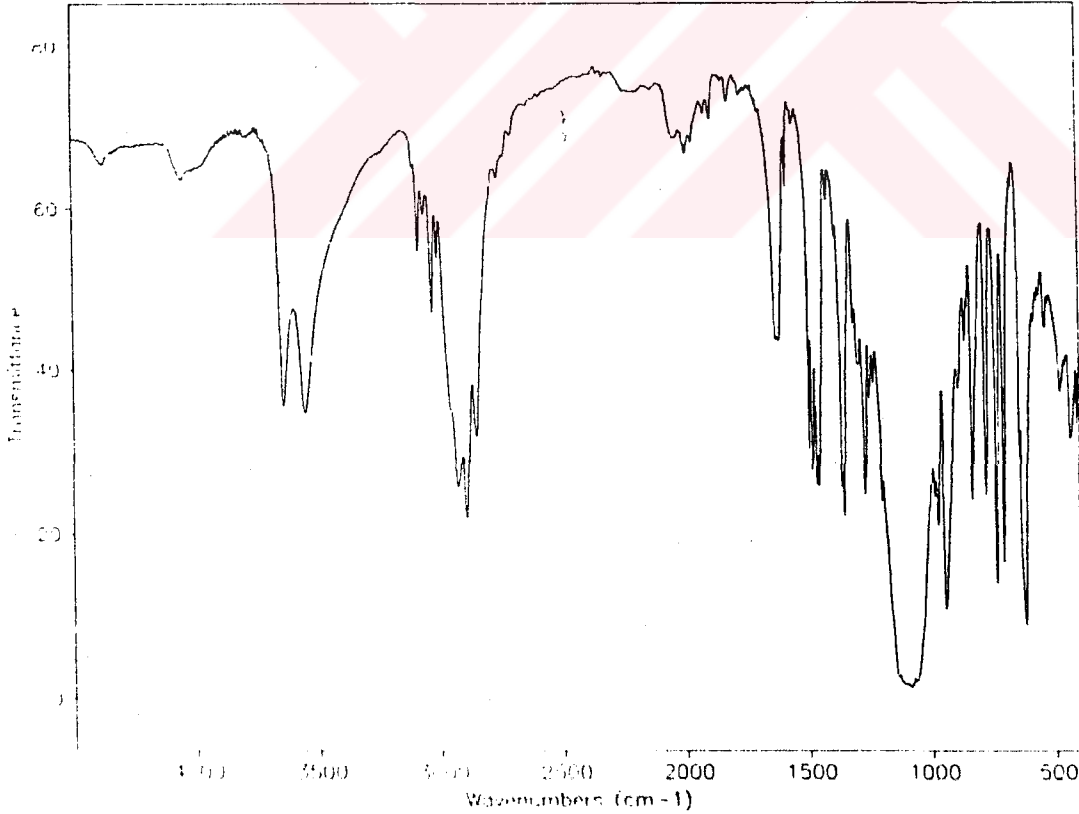
	Ligand (δ ppm)	Kompleks (δ ppm)	$\Delta\delta$ ppm
H _C	2.840	2.708	-0.132
H _B	3.639	3.593	-0.046
H _A	3.621	3.494	-0.127
H _D	3.701	3.619	-0.082
Ph	7.386-7.228	7.275-7.082	-0.11/-0.146

Tablo 3.6. LB'in NaClO₄ Kompleksinin ¹³C NMR Kimyasal Kaymaları

	Ligand (δ ppm)	Kompleks (δ ppm)	$\Delta\delta$ ppm
C-1	72.750	70.613	-2.137
C-2	72.113	69.220	-2.893
C-3	62.032	60.746	-1.286
C-4	55.859	54.415	-1.444

Bu komplekse ait elementel analiz sonuçları ligant/tuz oranının 1:1 olduğunu ve bir tanede suyun bağlı olduğunu göstermektedir. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumunda 3445 cm^{-1} de OH'a ait pik ve Ar-H, C-H ve C-O-C ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligand piklerin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.4. de görülmektedir. Ayrıca NaClO_4 ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan 1150-1050 cm^{-1} piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO_4^- için diğer karakteristik dublet band 621.04 cm^{-1} de görülmüştür. ^1H NMR spektrumlarında H_A , H_B , H_C , H_D ve Ph piklerinin kompleksleşme sonucunda yüksek alana kaydığı Tablo 3.5. de, ^{13}C NMR spektrumlarında da C-1, C-2, C-3 ve C-4 karbon piklerinin kompleksleşme sonunda yüksek alana kaydığı Tablo 3.6. da görülmektedir.

2.3.3. LB-Ba(ClO₄)₂.H₂O: Komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.8. de ve IR spektrumu sonuçları Tablo 3.7. de verilmiştir.



Şekil 3.8. LB Ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu

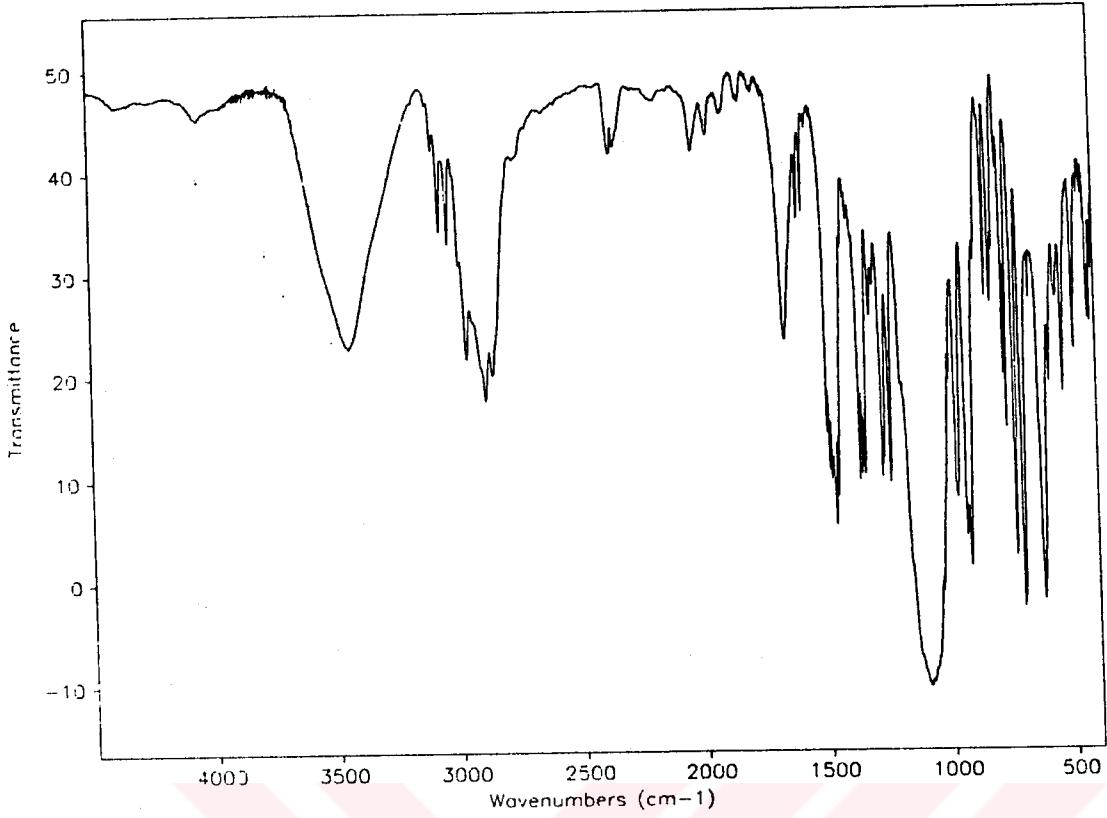
Tablo 3.7. LB-Ba(ClO₄)₂.H₂O Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	ArC-H	C-H	ClO ₄ ⁻
LB			3084	2946	
			3058	2883	
			3029	2863	
				2822	
LB	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3639,4	3085,9	2922	618.15
		3554	3031,9	2892	
				2846,2	

Crown	Tuz	COC _{asim}	CCO _{asim}	COC _{sim}	CCO _{sim}
LB		1121.5	1105.3	994.8	939.28
LB	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	1093.5	1063.5	981.7	917.09
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		28	41.8	13.1	22.09

Bu komplekse ait elementel analiz sonuçları ligant/tuz oranının 1:1 olduğunu ve bir tane de suyun bağlı olduğunu göstermektedir. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumunda da 3639,4 ve 3554 cm⁻¹ de OH'a ait pikler ve Ar-H, C-H ve C-O-C ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerinin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.7. de anlaşılmaktadır. Ayrıca Ba(ClO₄)₂.H₂O ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan 1150-1050 cm⁻¹ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO₄⁻ için diğer karakteristik dublet 618.5 cm⁻¹ de görülmüştür.

2.3.5. Pb(ClO₄)₂.3H₂O: Komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.9. da ve IR spektrumu sonuçları Tablo 3.8. de verilmiştir.



Şekil 3.9. LB Ligandının $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR Spektrumu

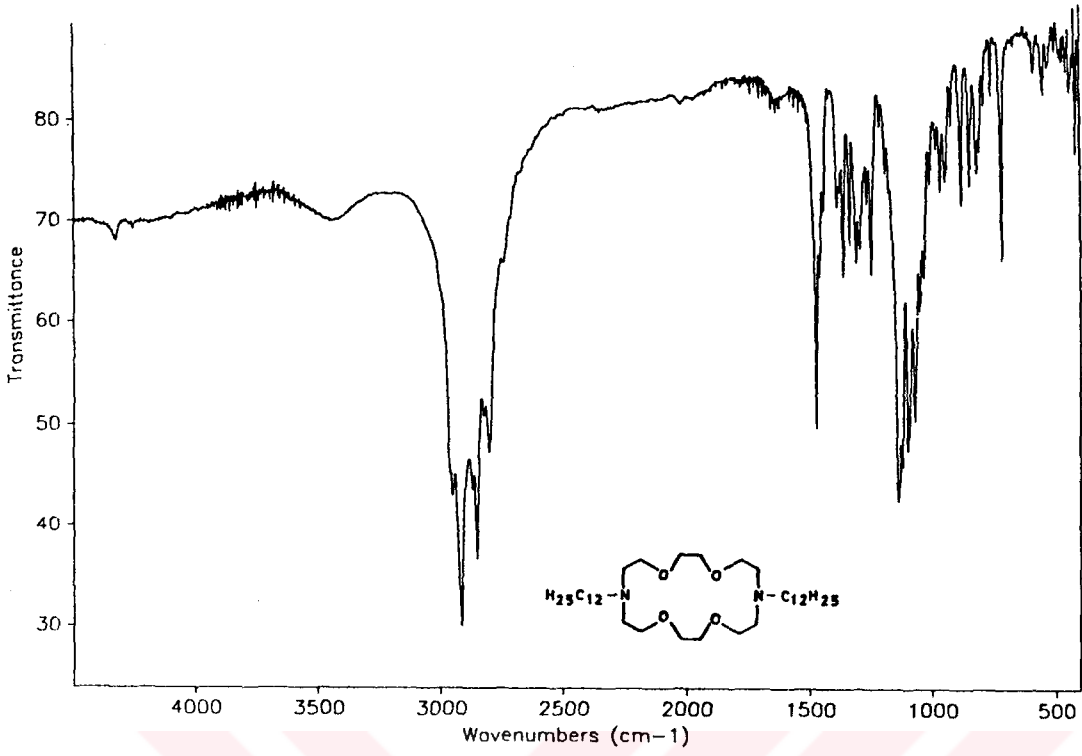
Tablo 3.8. LB- $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ Bileşiğinin IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	ArC-H	C-H	ClO_4^-
LB			3084	2946	
			3058	2883	
			3029	2863	
				2822	
LB	$Pb(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$	3438,6	3085,9	2883	623.5
			3031,9		

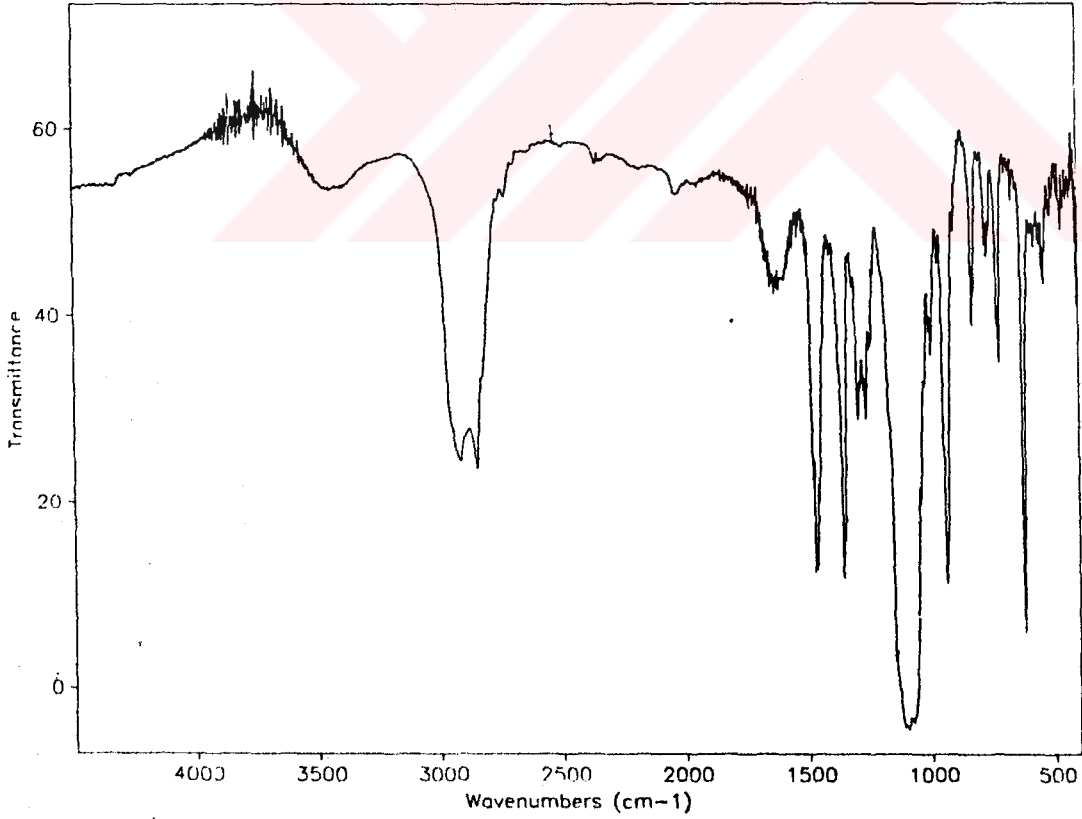
Crown	Tuz	COC_{asim}	CCO_{asim}	COC_{sim}	CCO_{sim}
LB		1121.5	1105.3	994.8	939.28
LB	$Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	1097.9	1036.6	973.03	934.77
$\Delta\nu(cm^{-1})$		23.5	68.7	21.77	4.51

Bu komplekse ait elementel analiz sonuçları ligant/tuz oranının 3:1 olduğunu ve üç tane de suyun bağlı olduğunu göstermektedir. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumunda da $3438,6 \text{ cm}^{-1}$ de OH'a ait pik ve Ar-H, C-H ve C-O-C ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.8. de görülmektedir. Ayrıca $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan $1150\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ piki, C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO_4^- için diğer karakteristik dublet 623.5 cm^{-1} 'de görülmektedir.

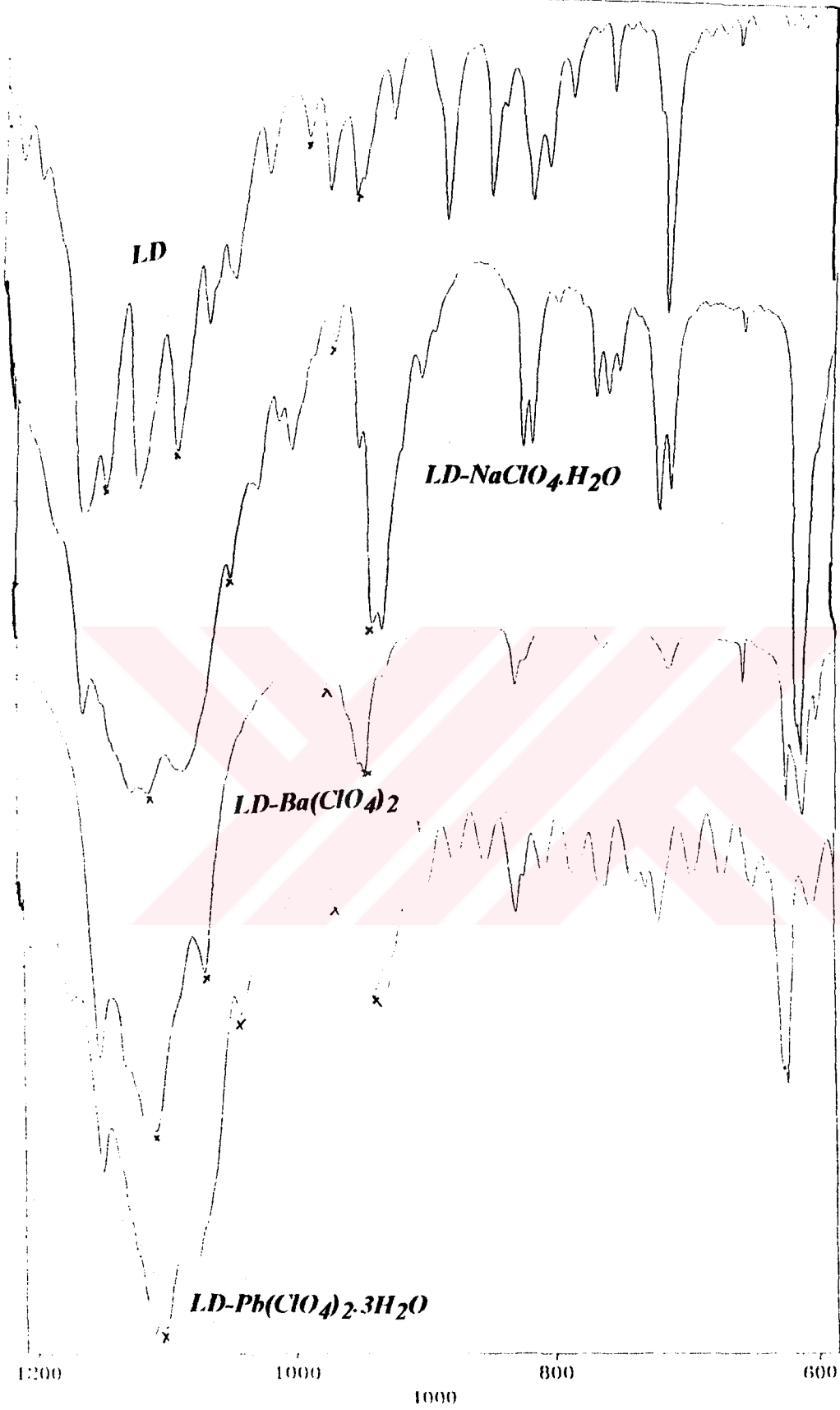
2.2.7. LD-NaClO₄.H₂O: LD ligandının IR spektrumu Şekil 3.10. da, Komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.11. de, LD ligandının ve sırasıyla Na^+ , Ba^{2+} , ve Pb^{2+} komplekslerinin büyütülmüş $1200.06\text{-}600.79 \text{ cm}^{-1}$ arası IR spektrumları Şekil 3.12. de, LD ligandının ^1H NMR spektrumu Şekil 3.13. de, komplekse ait ^1H NMR spektrumu Şekil 3.14. de, LD ligandının ^{13}C NMR spektumu Şekil 3.15. de, komplekse ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.16. da, IR spektrumları sonuçları Tablo 3.9. da, ^1H NMR spektrumları kimyasal kaymaları Tablo 3.10. da ve ^{13}C NMR spektrumları kimyasal kaymaları Tablo 3. 11. de verilmiştir.



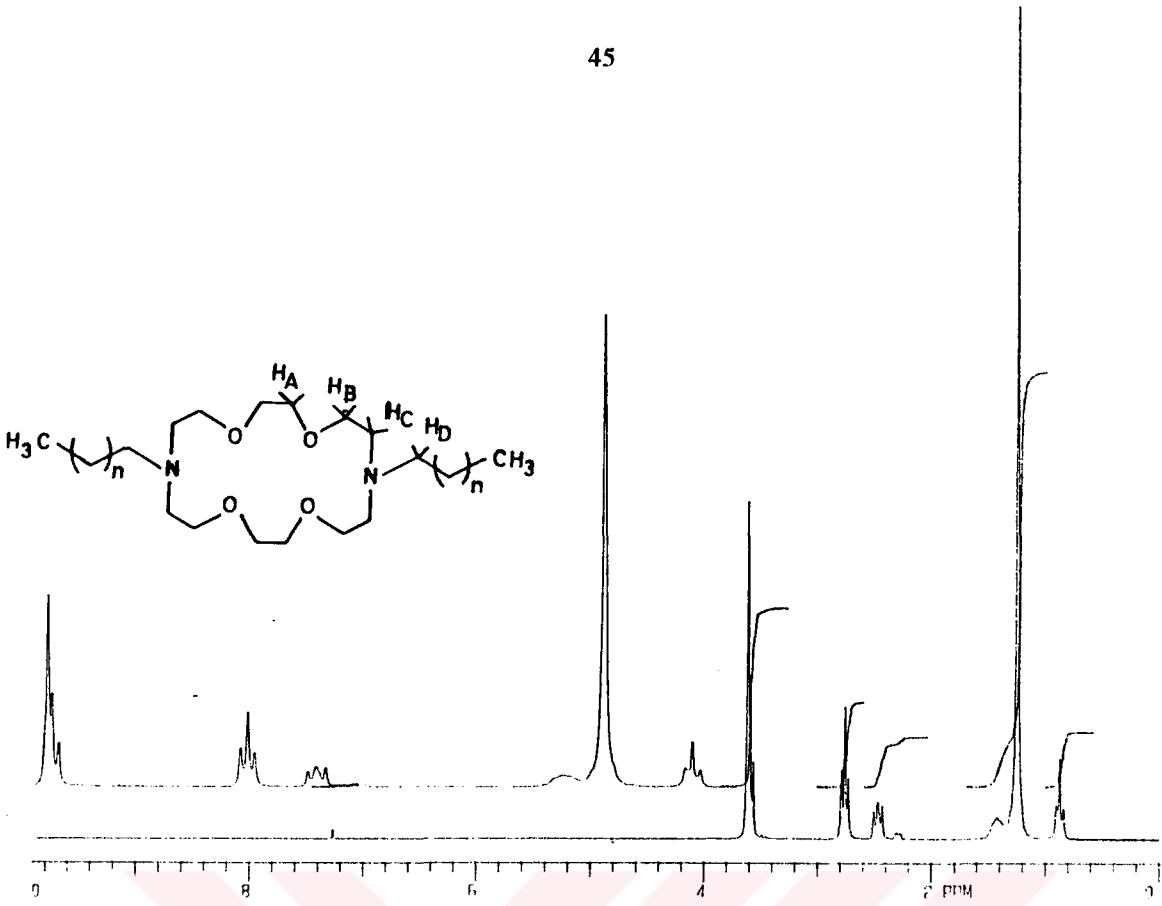
Şekil 3.10. LD Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



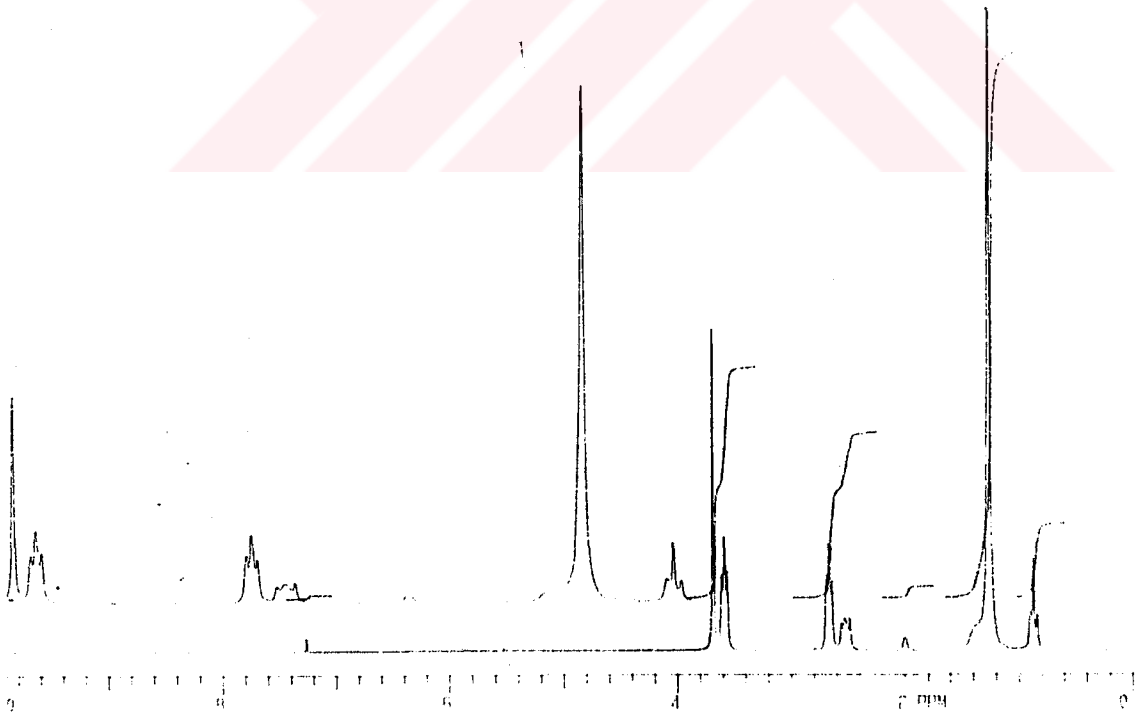
Şekil 3.11. LD Ligandının NaClO₄H₂O Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



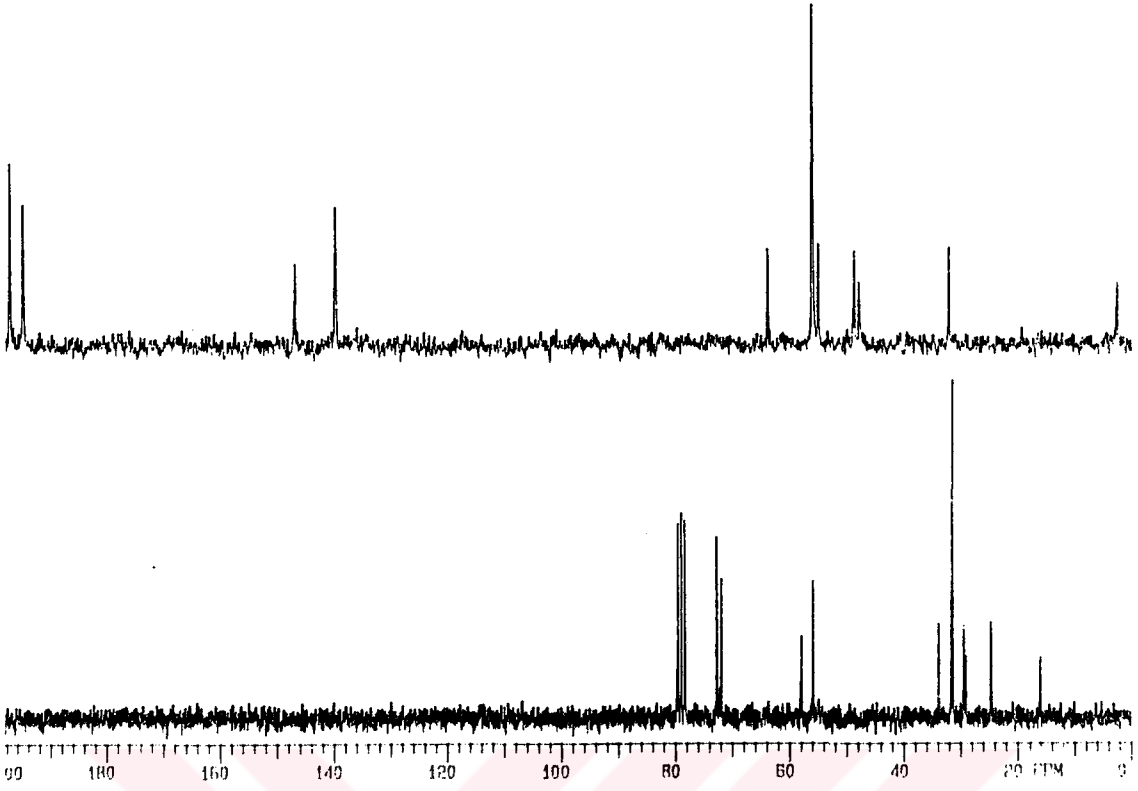
Şekil 3.12. LD Ligandının ve Sırasıyla Na⁺, Ba²⁺ ve Pb²⁺ Komplekslerinin Büyütülmüş 1200.06-600.79 Arası IR spektrumları



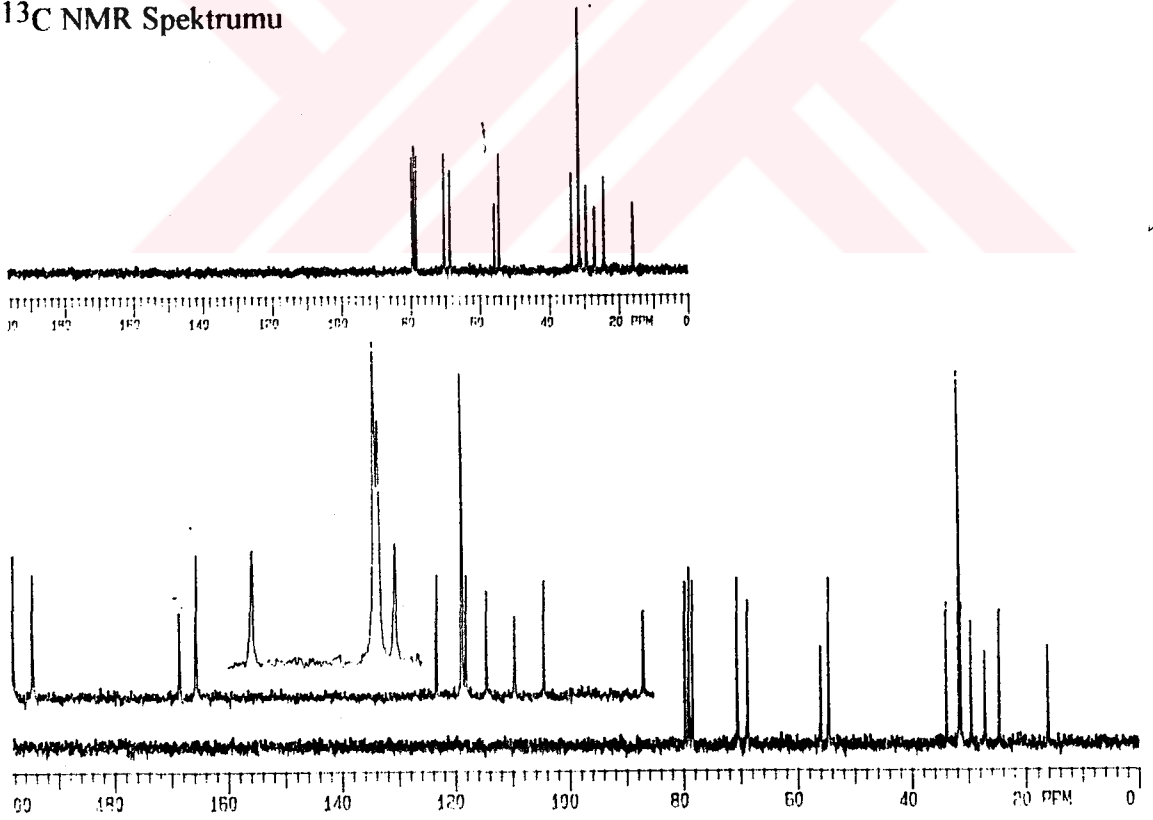
Şekil 3.13. LD ligandının CDCl₃ İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132 MHz ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.14. LD ligandının NaClO₄·H₂O Tuzu ile CDCl₃ İçinde Alınmış Gemini Varian Model 200,132 MHz ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.15. LD ligandının CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 50.33 MHz ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.16. LD ligandının $\text{NaClO}_4\text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 50.33 MHz ^{13}C NMR Spektrumu

Tablo 3.9. LD-NaClO₄.H₂O Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO ₄ ⁻
LD			2950 2913 2850 2798	
	NaClO ₄ .H ₂ O	3450	2956 2882 2820	622.36

Crown	Tuz	COC _{asim}	CCO _{asim}	COC _{sim}	CCO _{sim}
LD		1120.8	1096.7	980.57	945.65
LD	NaClO ₄ .H ₂ O	1099.3	1042	967.64	936.68
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		21.5	54.7	12.93	8.97

Tablo 3.10. LD'in NaClO₄ Kompleksinin ¹H Kimyasal Kaymaları

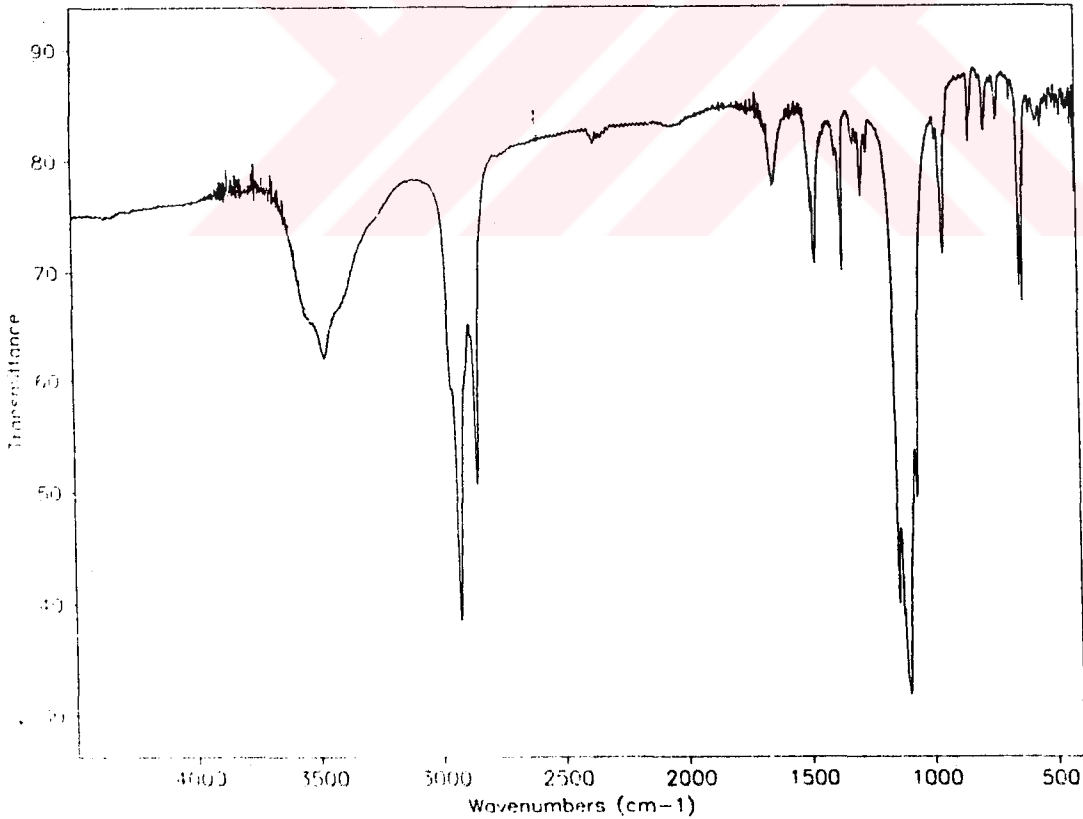
	HCH ₂ (δ ppm)	İntegrasyon	Kompleks (δ ppm)	$\Delta\delta$ ppm
H _A	3.611	8	3.683	+0.072
H _B	3.595	8	3.584	-0.011
H _C	2.760	8	2.666	-0.094
H _D	2.468	4	2.529	+0.061

Tablo 3.11. LD'in NaClO₄ Kompleksinin ¹³C Kimyasal Kaymaları

	Ligand (δ ppm)	Kompleks (δ ppm)	$\Delta\delta$ ppm
C-1	72.746	70.562	-2.184
C-2	72.061	68.834	-3.227
C-3	58.996	56.037	-2.030
C-4	55.859	54.615	-1.381

Bu komplekse ait elementel analiz sonuçları ligant/tuz oranının 1:1 olduğunu ve bir tane de suyun bağlı olduğunu göstermektedir. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumunda da 3450 cm^{-1} de OH'a ait pik, C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerinin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.9. da görülmektedir. Ayrıca NaClO_4 ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO_4^- için diğer karakteristik dublet 622.36 cm^{-1} 'de görülmektedir. ^1H NMR spektrumlarında da kompleksleşme sonunda H_A ve H_D proton piklerinin düşük alana H_B ve H_C proton piklerinde yukarı alana kaydığı Tablo 3.10. da, ^{13}C NMR spektrumunda da kompleksleşme sonunda karbon piklerinin yukarı alana kaydığı Tablo 3.11. de görülmektedir.

2.3.9. LD-Ba(ClO₄)₂.H₂O: Komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.17. de, ve IR spektrumları sonuçları Tablo 3.12. de verilmiştir.



Şekil 3.17. LD Ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu

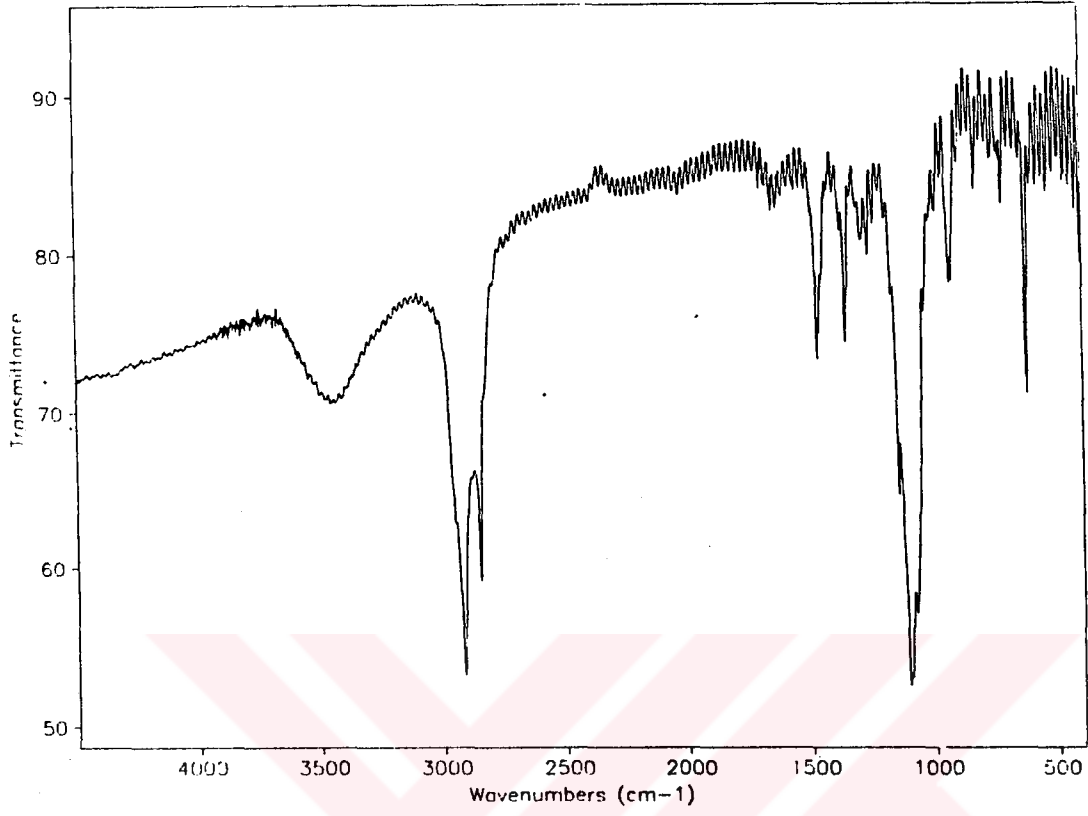
Tablo 3.12. LD-Ba(ClO₄)₂.H₂O Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO ₄ ⁻
LD			2950 2913 2850 2798	
	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3462	2923 2846	625.02

Crown	Tuz	COC _{asim}	CCO _{asim}	COC _{sim}	CCO _{sim}
LD		1120.8	1096.7	980.57	945.65
LD	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	1099.1	1063	972.49	944.27
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		21.7	33.7	8.08	1.38

Elementel analiz sonuçlarına göre Ligant:tuz oranının 1:1 olduğu ve bir tane de su molekülünün bağlandığı anlaşılmıştır. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumda da 3462 cm⁻¹ de OH'a ait pik, C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerinin yerlerinin daha düşük frekansa kaydığı Tablo 3.12. de görülmektedir. Ayrıca Ba(ClO₄)₂.H₂O ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan 1150-1050 cm⁻¹ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO₄⁻ için diğer karakteristik dublet 625.02 cm⁻¹'de tesbit edilmiştir.

2.3.11. LD-Pb(ClO₄)₂.4H₂O: Komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.18. de ve IR spektrumları sonuçları Tablo 3.13. de verilmiştir.



Şekil 3.18. LD Ligandının $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu

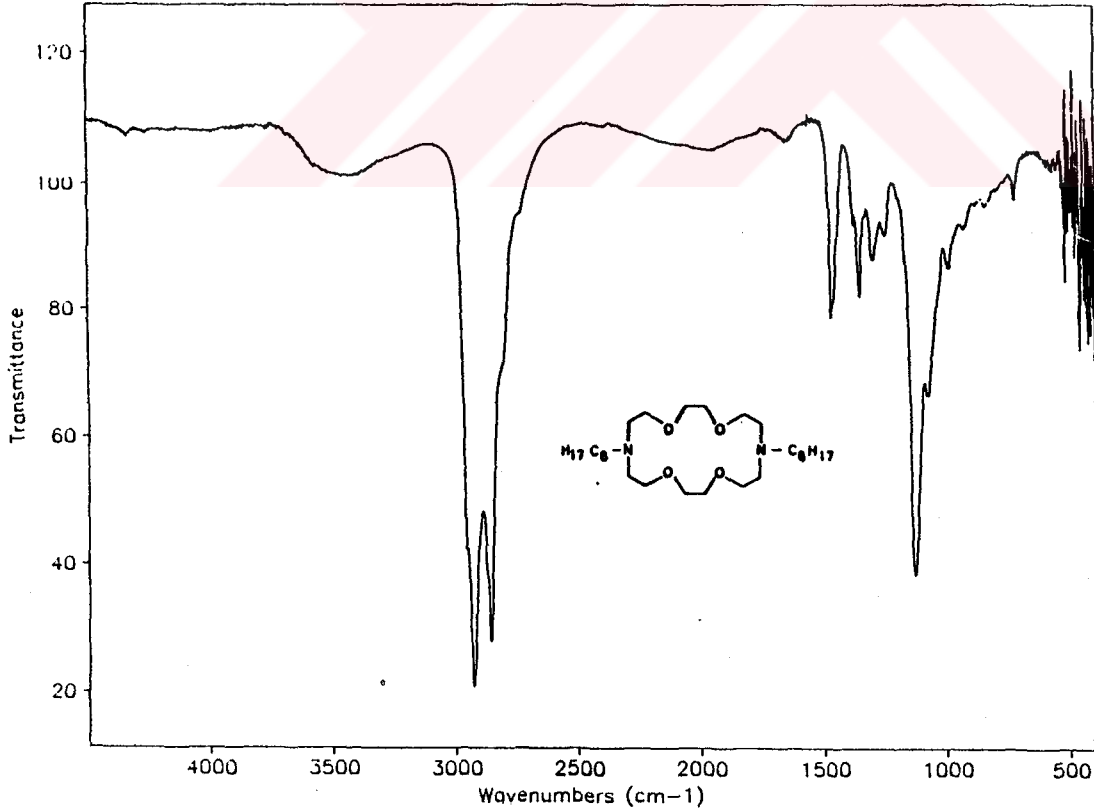
Tablo 3.13. LD- $Pb(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO_4^-
LD			2950 2913 2850 2798	
	$Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	3435	2920 2849	622.33

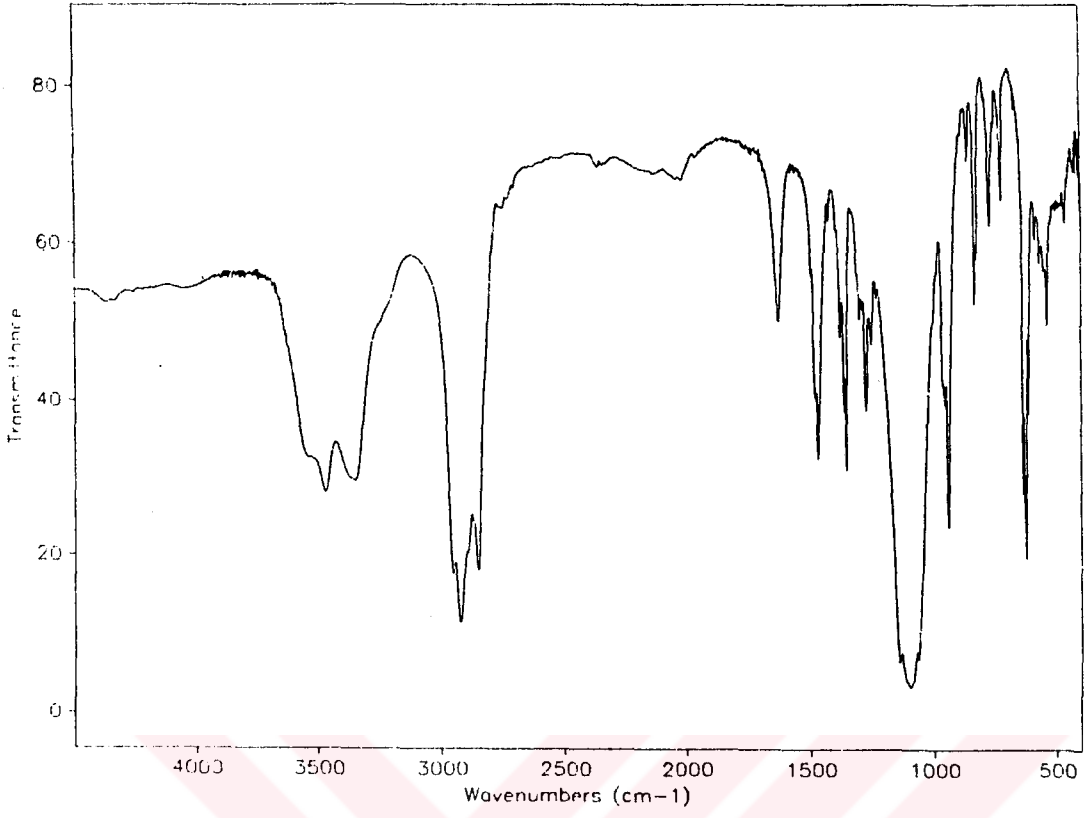
Crown	Tuz	COC_{asim}	CCO_{asim}	COC_{sim}	CCO_{sim}
LD		1120.8	1096.7	980.57	945.65
LD	$Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	1101.2	1040.8	967.49	937.9
$\Delta\nu(cm^{-1})$		19.6	55.9	13.02	7.75

Elementel analiz sonuçlarına göre ligant:tuz oranının 1:1 olduğu ve üç tane de su molekülünün bağlandığı görülmektedir. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumunda da 3435 cm^{-1} de OH'a ait pik, C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerinin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.13. de görülmektedir. Ayrıca $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülemedi fakat ClO_4^- için diğer karakteristik dublet pik 622.33 cm^{-1} de tesbit edilmiştir.

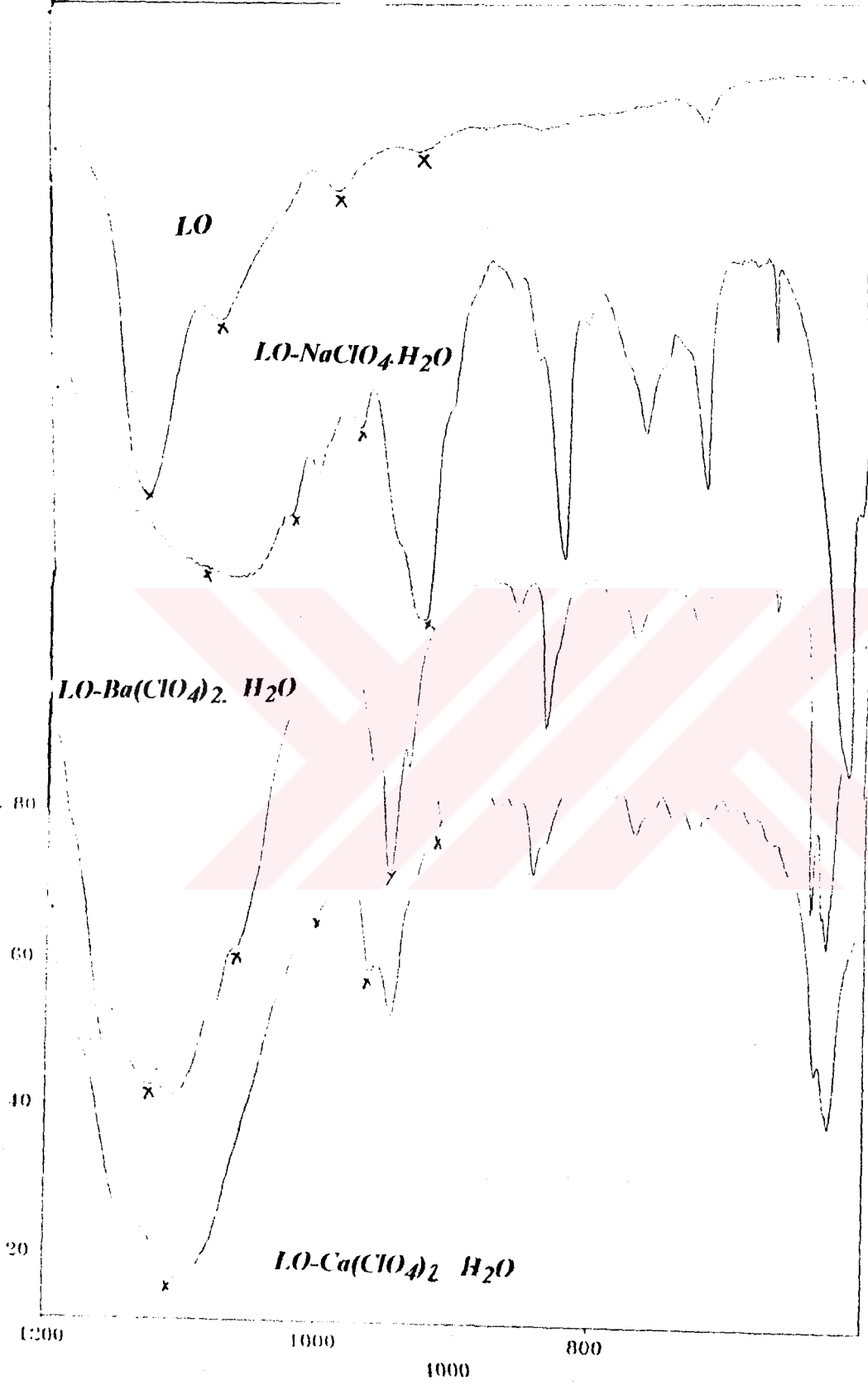
2.3.15. $\text{LO-Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: LO ligandının IR spektrumu Şekil 3.19. de, komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.20. da, LO ligandının ve sırasıyla Na^+ , Ba^{2+} , ve Ca^{2+} komplekslerinin büyütülmüş $1200.06\text{-}600.79\text{ cm}^{-1}$ arası IR spektrumları Şekil 3.21. de, LO ligandının ^{13}C NMR spektumu Şekil 3.22. de, komplekse ait ^{13}C NMR spektumu Şekil 3.23. de, IR spektrumları sonuçları Tablo 3.14. de ve LHex, LHep ve LO'in ^{13}C NMR spektrumları kaymaları Tablo 3. 15. de verilmiştir.



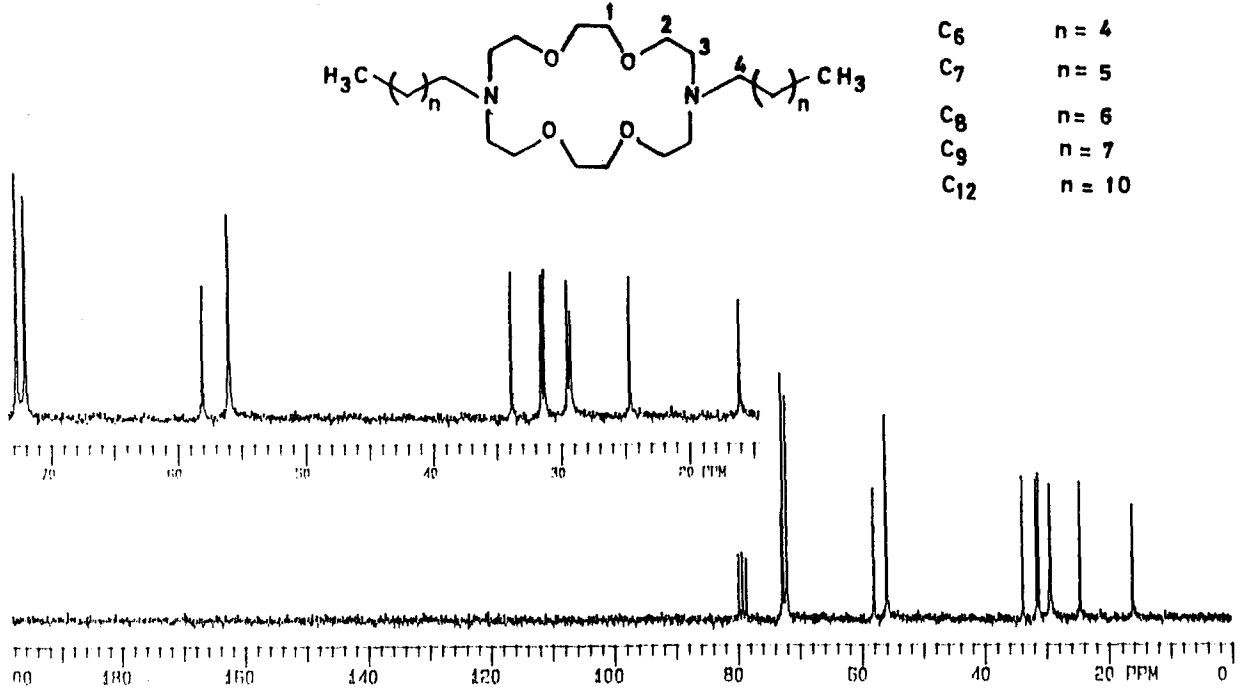
Şekil 3.19. LO Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



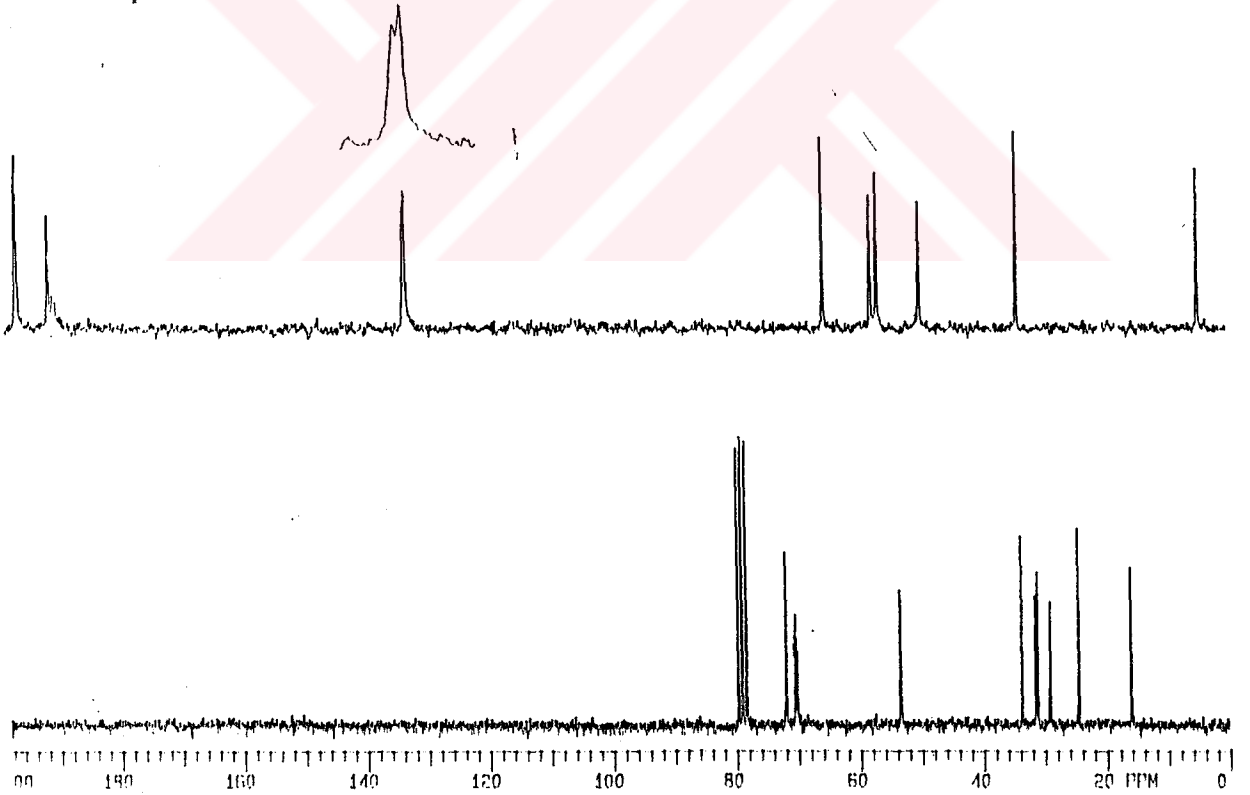
Şekil 3.20. LO Ligandının $Ba(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



Şekil 3.21. LO ligandının ve Sırasıyla Na⁺, Ba²⁺, ve Ca²⁺ Komplekslerinin Büyütülmüş 1200.06-600.79 cm⁻¹ Arası IR Spektrumları



Şekil 3.22. LO ligandının CDCl_3 içinde Alınmış Gemini Varian Model 50.33 MHz ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.23 LO ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile CDCl_3 içinde Alınmış Gemini Varian Model 50.33 MHz ^{13}C NMR Spektrumu

Tablo 3.14. LO-Ba(ClO₄)₂.H₂O Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO ₄ ⁻
LO			2925	
			2859	
	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3470	2924	625.98
			2893	
			2851	

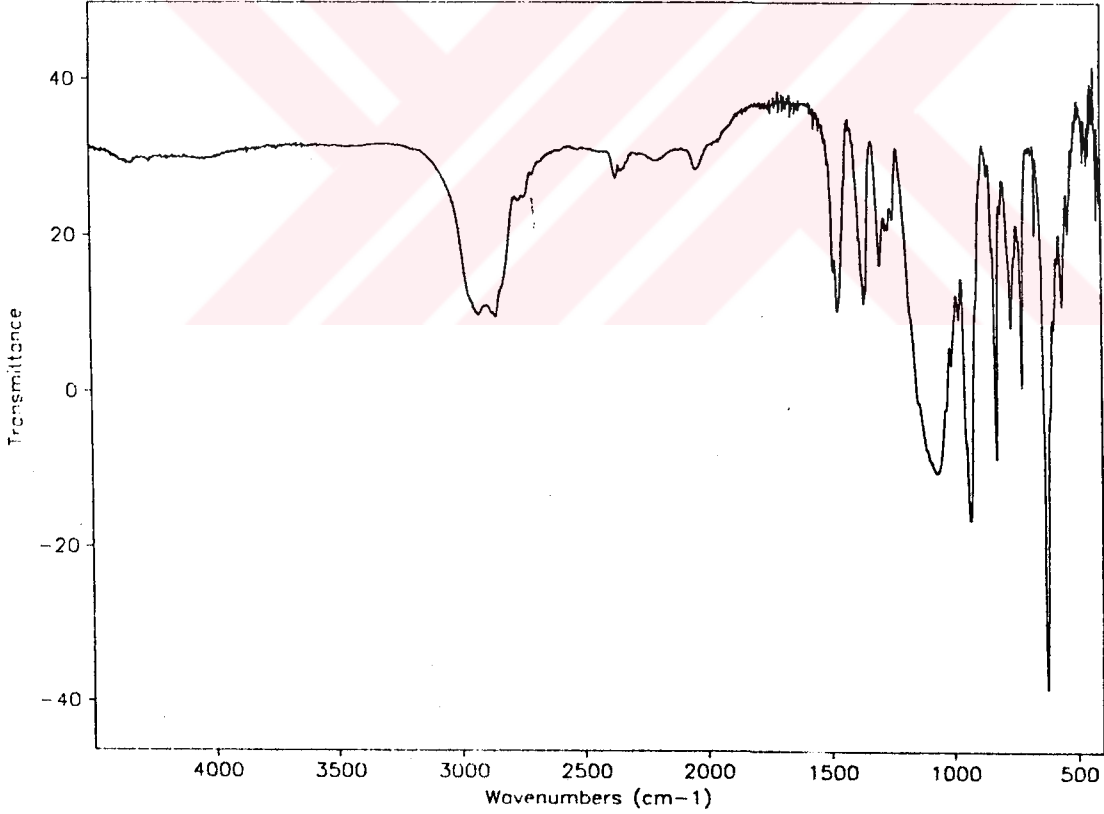
Crown	Tuz	COC _{asim}	CCO _{asim}	COC _{sim}	CCO _{sim}
LO		1127.8	1074.1	989.22	932.18
LO	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	1109.9	1051.1	955.19	931.6
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		17.9	23	34.04	0.58

Tablo 3.15. LHex, LHep ve LO'ın Ba(ClO₄)₂.H₂O Komplekslerinin ¹³C Kimyasal Kaymaları

Karbon Atomu	Serbest Ligand(C ₈) δ ppm	LHex	LHep	LO
C-1	72.667	72.012	72.073	72.000
C-2	71.984	70.526	70.453	70.479
C-3	57.968	53.520	53.665	53.562
C-4	55.907		53.493	53.493
	$\Delta\delta$ ppm			
C-1		-0.655	-0.594	-0.667
C-2		-1.458	-1.531	-1.505
C-3		-4.448	-4.303	-4.406
C-4		-2.387	-2.414	-2.414

Elementel analiz sonuçlarına göre Ligant:tuz oranının 1:1 olduğu ve bir tane de su molekülünün bağlandığı görülmektedir. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumunda da 3470 cm^{-1} de OH'a ait pik, C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerinin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.15. den anlaşılmaktadır. Ayrıca $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO_4^- için diğer karakteristik dublet 625.98 cm^{-1} de görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumu kimyasal kaymalarında da C-1, C-2, C-3 ve C-4 karbon atomlarının yukarı alana doğru kaydığı Tablo 3.15. de görülmektedir.

2.3.17. $\text{LO-NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.24. de ve IR spektrumu sonuçları Tablo 3.16. da verilmiştir.



Şekil 3.24. LO Ligandının $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu

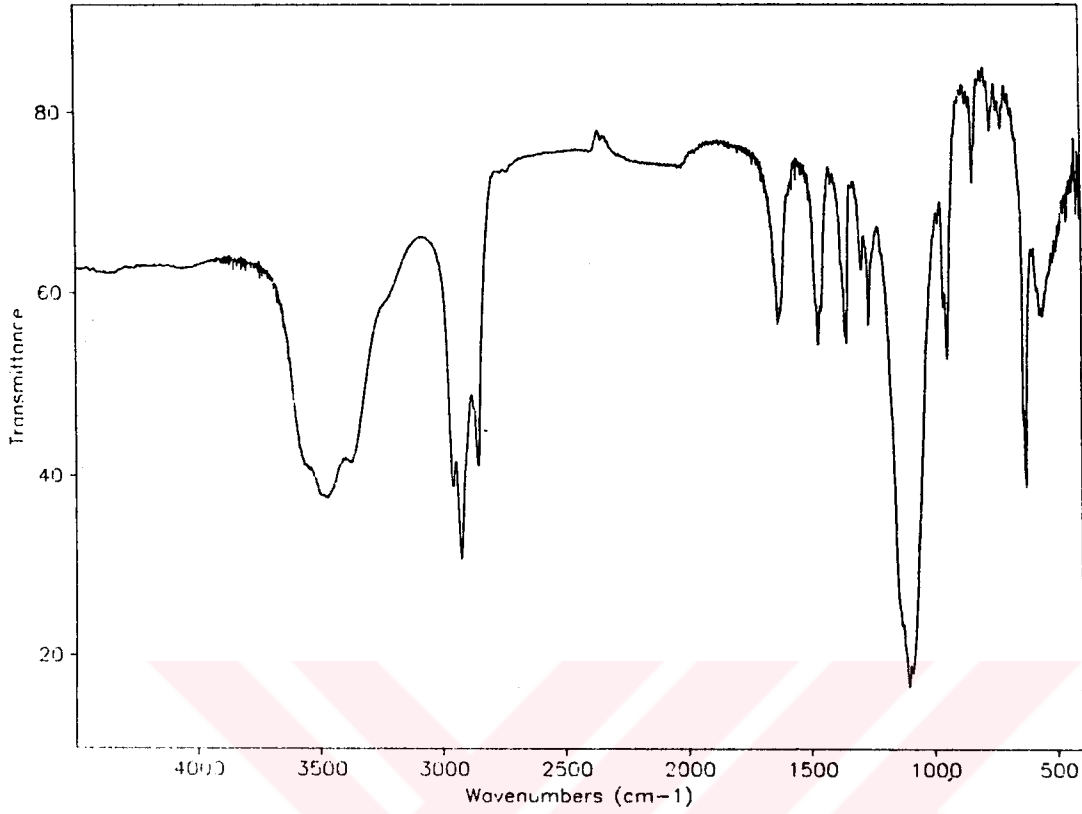
Tablo 3.16. LO-NaClO₄.H₂O Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO ₄ ⁻
LO			2925	
			2859	
	NaClO ₄ .H ₂ O	3470	2922	623.46
			2852	

Crown	Tuz	COC _{asim}	CCO _{asim}	COC _{sim}	CCO _{sim}
LO		1127.8	1074.1	989.22	932.18
LO	NaClO ₄ .H ₂ O	1106.25	1028	975.21	928.67
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		21.25	46.1	14.01	3.51

Elementel analiz sonuçlarına göre Ligant:tuz oranının 1:1 olduğu ve bir tane de su molekülünün bağılandığı görülmektedir. Suyun varlığını kuvvetlendiren komplekse ait IR spektrumda da 3470 cm⁻¹ de OH'a ait pik, C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.16. dan anlaşılmaktadır. Ayrıca NaClO₄.H₂O ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan 1150-1050 cm⁻¹ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO₄⁻ için diğerkarakteristik dublet 623.46 cm⁻¹de görülmektedir.

2.3.16. LO-Ca(ClO₄)₂.4H₂O: Komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.25. de ve IR spektrumu sonuçları Tablo 3.17. de verilmiştir.



Şekil 3.25. LO Ligandının $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu

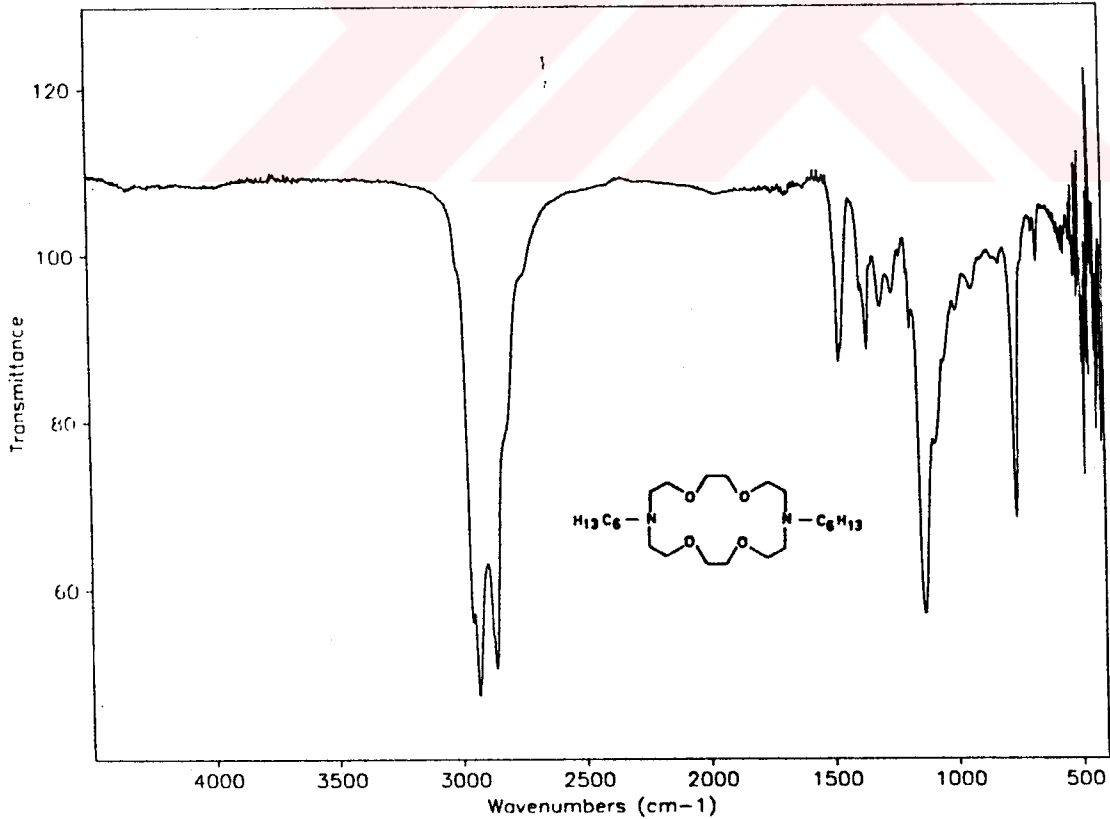
Tablo 3.17. LO- $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO_4^-
LO			2925 2859	
	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3487 3377	2957 2924 2854	626.26

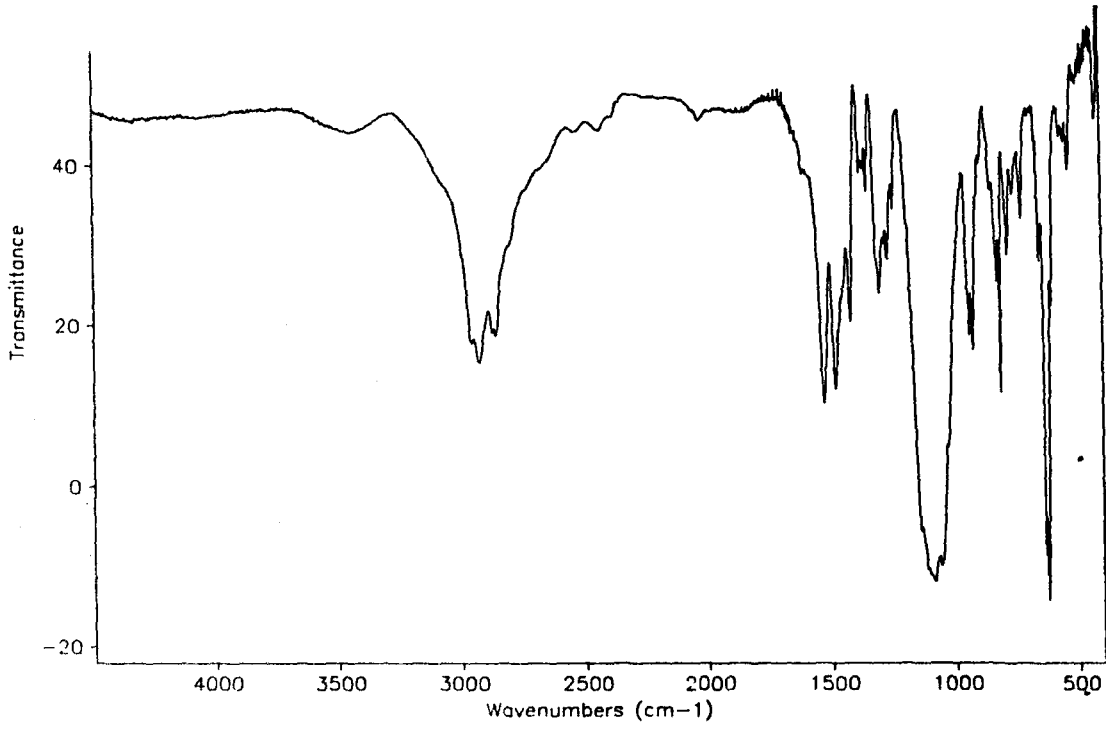
Crown	Tuz	COC_{asim}	CCO_{asim}	COC_{sim}	CCO_{sim}
LO		1127.8	1074.1	989.22	932.18
LO	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1104.1	1000	962.51	912.27
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		23.7	74.1	26.77	19.91

Elementel analiz sonuçlarına göre Ligant:tuz oranının 1:1 olduğu görülmektedir. 3487-3377' de görülen O-H pikleri suyun varlığını göstermektedir. C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.17. den anlaşılmaktadır. Ayrıca $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO_4^- için diğer karakteristik dublet 626.26 cm^{-1} 'de görülmektedir.

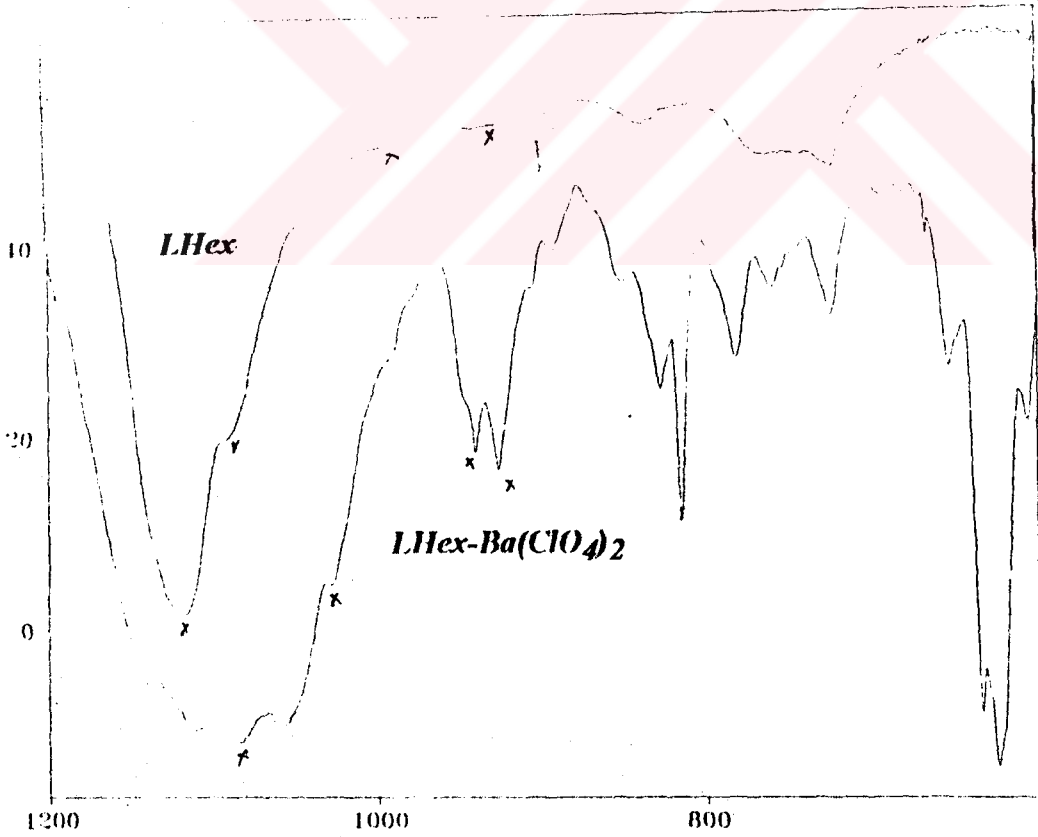
2.3.18. LHex - $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$: LHex ligandının IR spektrumu Şekil 3.26. de, komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.27. da, LHex ligandının ve Ba^{2+} kompleksinin büyütülmüş $1200.06\text{-}600.79\text{ cm}^{-1}$ arası IR spektrumları Şekil 3.28. de, LHex kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.29. de, IR spektrumları sonuçları Tablo 3.18. de ve LHex'in ^{13}C NMR spektrumları kaymaları Tablo 3. 15. de verilmiştir.



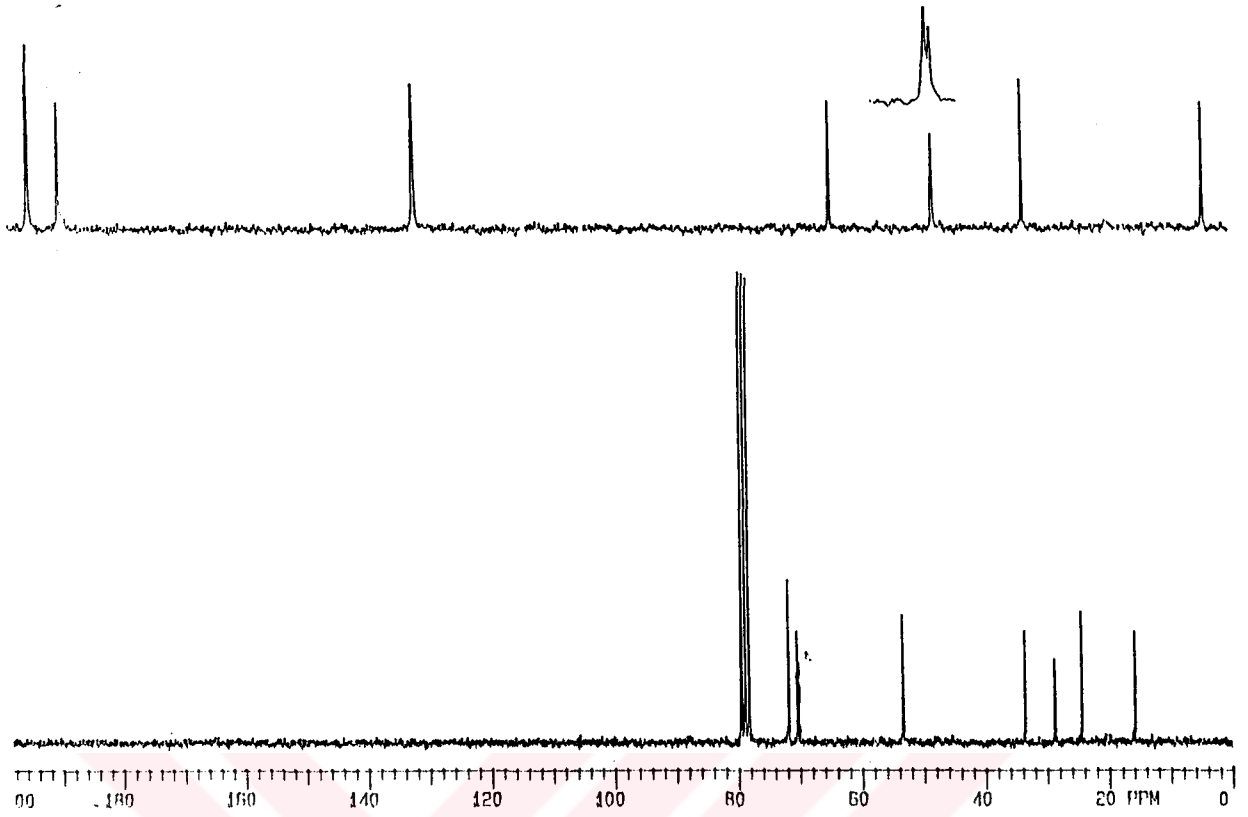
Şekil 3.26. LHex. Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



Şekil 3.27. LHex Ligandının $Ba(ClO_4)_2$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



Şekil 3.28. LHex ligandının Ba^{2+} Kompleksinin Büyütülmüş $1200.06-600.79\text{ cm}^{-1}$ Arası IR Spektrumları



Şekil 3.29. LHex ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ Tuzu ile CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 50.33 MHz ^{13}C NMR Spektrumu

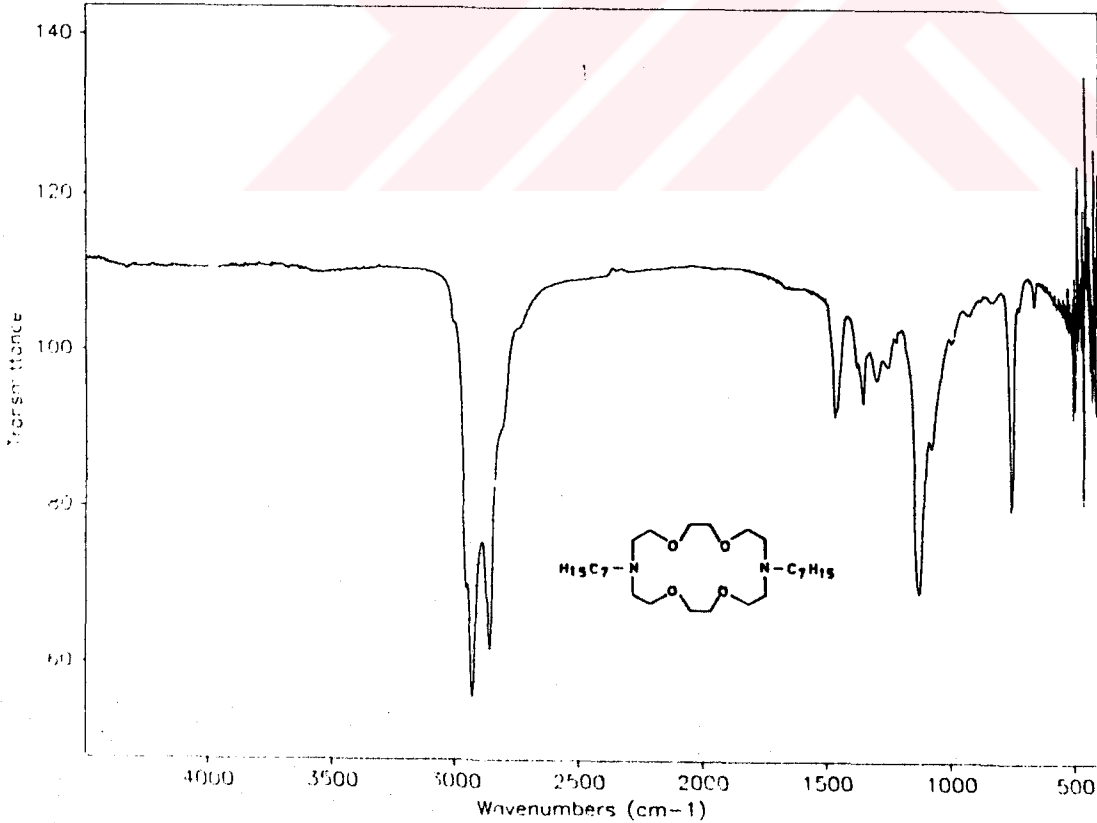
Tablo 3.18. LHex- $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO_4^-
LHex			2954 2926 2857,7	
	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$		2949 2945 2855	625.13

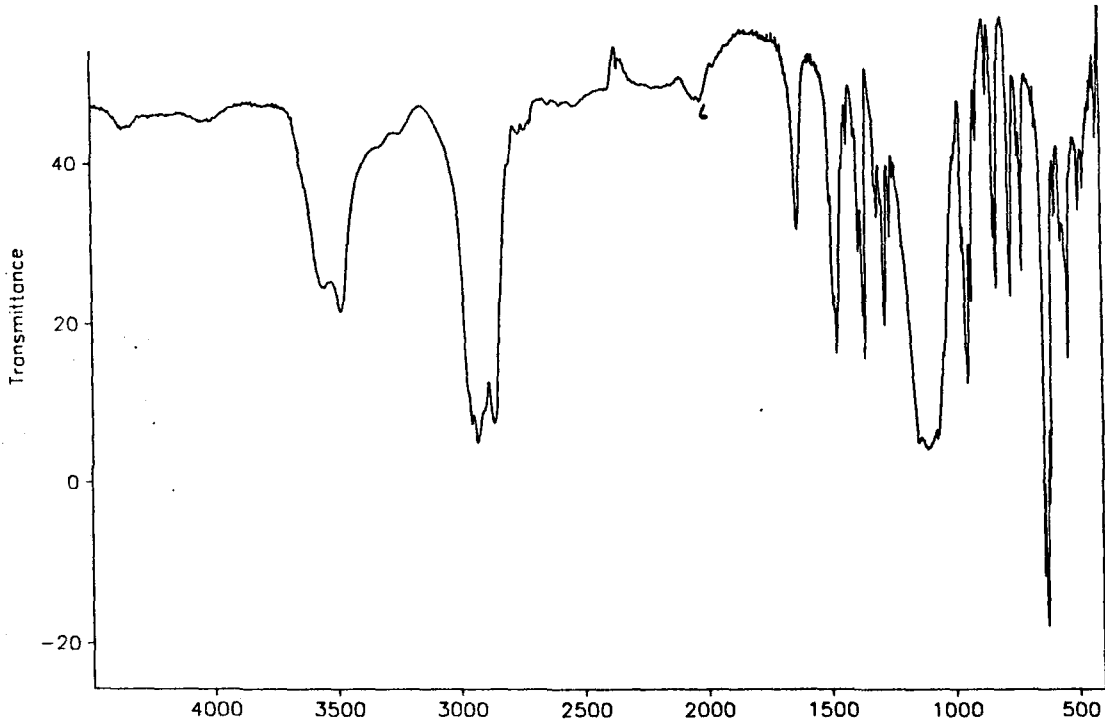
Crown	Tuz	COC_{asim}	CCO_{asim}	COC_{sim}	CCO_{sim}
LHex		1122	1090.6	990.38	936.38
LHex	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	1104.1	1027	960.6	926.7
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		23.7	63.6	29.78	9.68

Elementel analiz sonuçlarına göre ligant:tuz oranının 1:1 olduğu anlaşılmaktadır. C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.18. de görülmektedir. Ayrıca $Ba(ClO_4)_2$ ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan $1150-1050\text{ cm}^{-1}$ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO_4^- için diğer karakteristik dublet 625.13 cm^{-1} 'de görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda da kompleksleşme sonunda karbon atomlarının yüksek alana kaydığı Tablo 3.15. de görülmektedir.

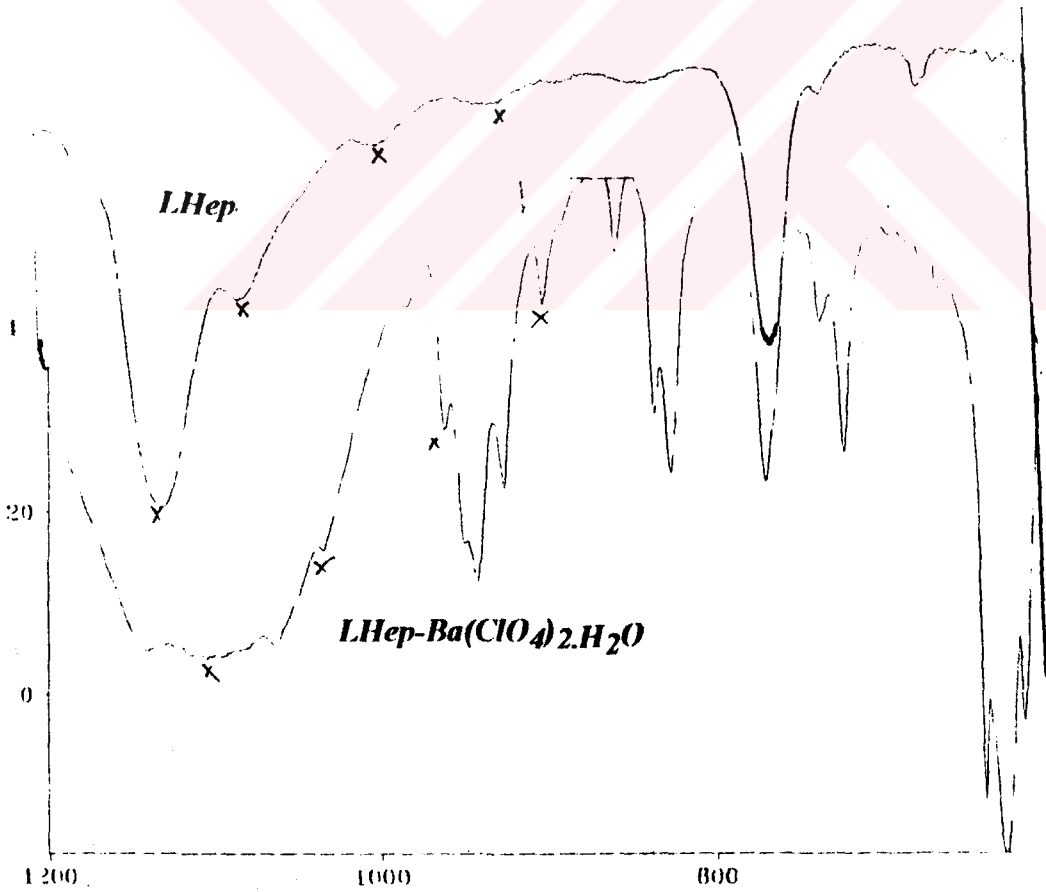
3.19. LHep- $Ba(ClO_4)_2 \cdot H_2O$: LHep ligandının IR spektrumu Şekil 3.30. da, komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.31. de, LHep ligandının ve Ba^{2+} kompleksinin büyütülmüş $1200.06-600.79\text{ cm}^{-1}$ arası IR spektrumları Şekil 3.32. de, LHep kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.33. de, IR spektrumları sonuçları Tablo 3.19. da ve LHep'in ^{13}C NMR spektrumları kaymaları Tablo 3. 15. de verilmiştir.



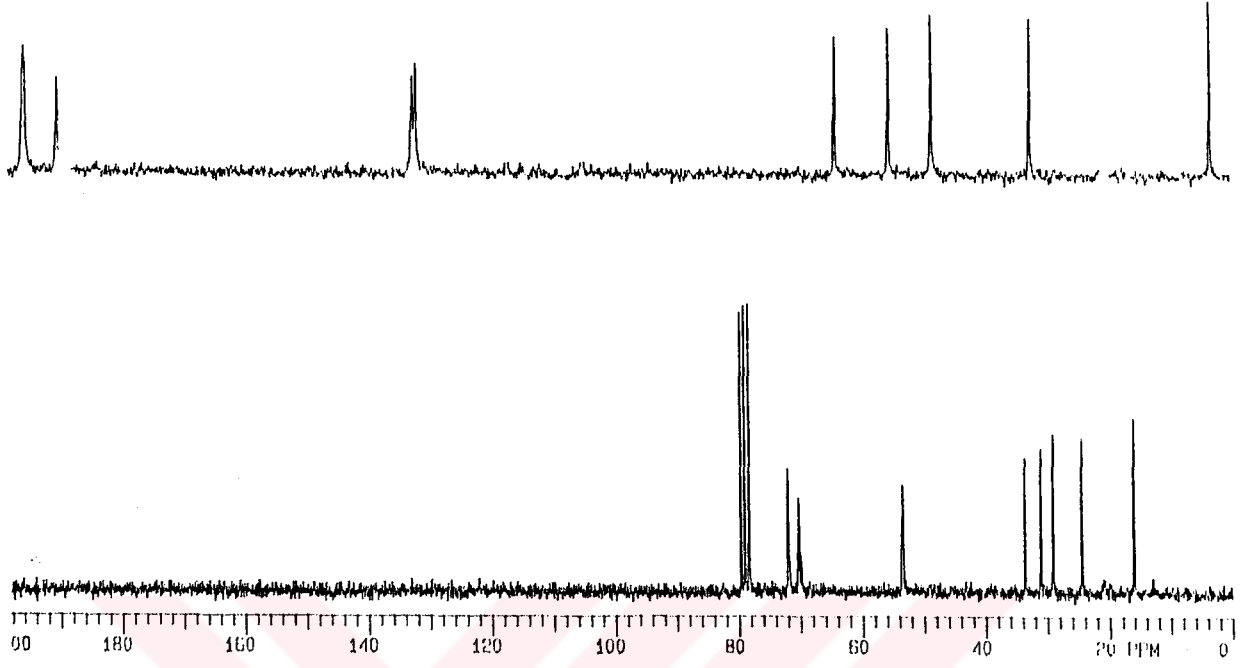
Şekil 3.30. LHep Ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



Şekil 3.31. LHep ligandının $Ba(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



Şekil 3.32 LHep ligandının Ba^{2+} Kompleksinin Büyütülmüş $1200.06-600.79 \text{ cm}^{-1}$ Arası IR Spektrumları



Şekil 3.33. LHep ligandının $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile CDCl_3 İçinde Alınmış Gemini Varian Model 50.33 MHz ^{13}C NMR Spektrumu

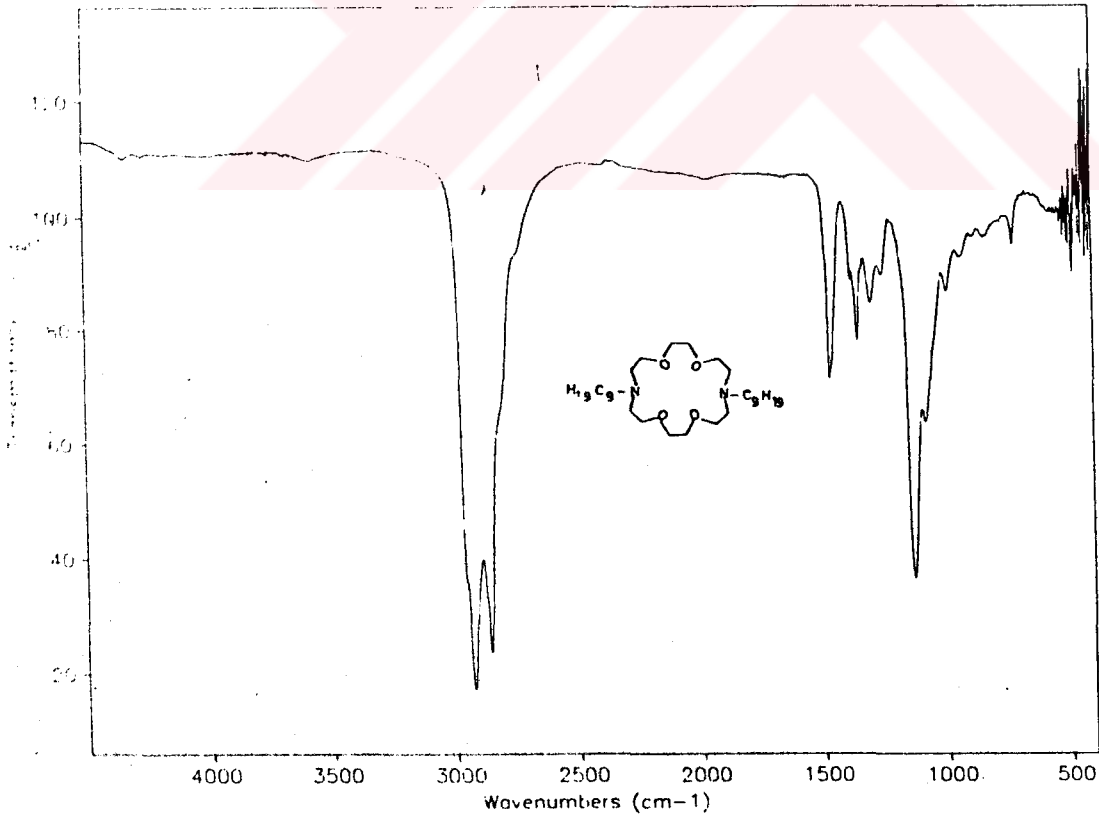
Tablo 3. 19. LHep- $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO_4^-
LHep			2953 2827 2856,7	
	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3546 3480	2949 2945	624.92 614.49
			2855	

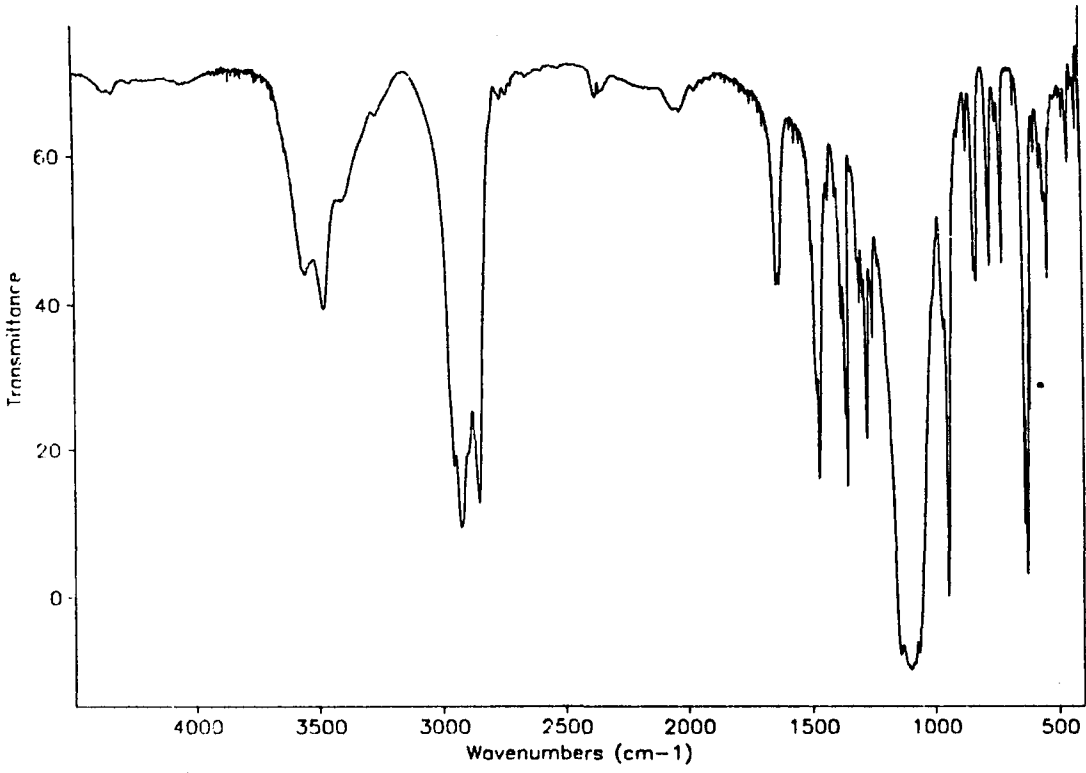
Crown	Tuz	COC_{asim}	CCO_{asim}	COC_{sim}	CCO_{sim}
LHep		1127.7	1078.6	995.24	921.92
LHep	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1103.2	1035.7	961.45	903.32
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		24.5	42.9	33.79	18.6

Elementel analiz sonuçlarına göre ligant:tuz oranının 1:1 olduğu ve bir molde su molekülünün bağlandığı anlaşılmaktadır. C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerinin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.19. de görülmektedir. Ayrıca $Ba(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristیک olan $1150-1050\text{ cm}^{-1}$ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO_4^- için diğer karakteristیک dublet 624.92 cm^{-1} 'de görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda da kompleksleşme sonunda karbon atomlarının yüksek alana kaydığı Tablo 3.15. de görülmektedir.

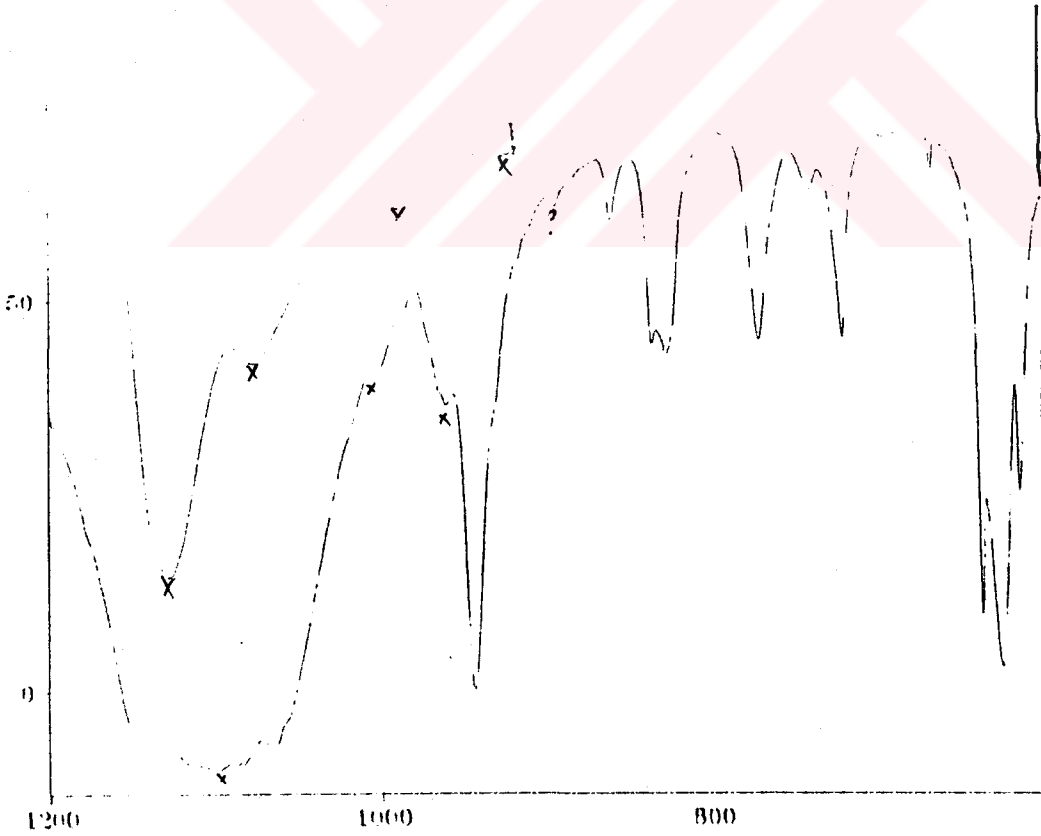
2.3.20. LN- $Ba(ClO_4)_2 \cdot H_2O$: LN ligandının IR spektrumu Şekil 3.34. de, komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.35. de, LN ligandının ve Ba^{2+} kompleksinin büyütülmüş $1200.06-600.79\text{ cm}^{-1}$ arası IR spektrumları Şekil 3.36. da, IR spektrumları sonuçları Tablo 3.20. de verilmiştir.



Şekil 3.34. LN ligandının KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



Şekil 3.35. LN ligandının $Ba(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ Tuzu ile Hazırlanan Kompleksinin KBr Pellet Tekniği ile Alınmış IR spektrumu



Şekil 3.36. LN ligandının Ba^{2+} Kompleksinin Büyütülmüş $1200.06-600.79 \text{ cm}^{-1}$ Arası IR Spektrumları

Tablo 3.20. LN-Ba(ClO₄)₂H₂O Bileşiğın IR Spektrumlarına Ait Pikler

Crown	Tuz	O-H	C-H	ClO ₄ ⁻
LN			2923 2867	
	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	3551 3479	2924 2849	625.29 612.13

Crown	Tuz	COC _{asim}	CCO _{asim}	COC _{sim}	CCO _{sim}
LN		1127.8	1074.1	989.22	932.18
LN	Ba(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	1096.4	1000	960.49	894.21
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		31.4	74.1	28.73	37.97

Elementel analiz sonuçlarına göre ligant:tuz oranının 1:1 olduğu ve bir mol de su molekülünün bağılandığı anlaşılmaktadır. C-H ve C-O-C'ye ait pikler ve kompleksleşme sonunda ligant piklerinin yerlerinin düşük frekansa kaydığı Tablo 3.20. de görülmektedir. Ayrıca Ba(ClO₄)₂H₂O ihtiva eden komplekslerin IR spektrumlarında perklorat için karakteristik olan 1150-1050 cm⁻¹ piki C-O-C piki tarafından örtülmüş olduğundan görülememiş fakat ClO₄⁻ için diğer karakteristik dublet 624.92 cm⁻¹'de görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham, J., Marji, D., (1985), Crown-Ether Complexes with some transition Metals, *İnorganica Chimica Acta*, 101 L23-L24
- Buschmann, H. J., (1986), Complex Formation of Alkaline-Earth Cations with Crown Ethers and Cryptands in Methanol Solutions, *Journal of Solution Chemistry*, vol. 15, No. 6
- Bradshaw, J.S., Kraowiak, K.E., Taibet, B.J., BRuening, R.I.; Biarnet, J.F., Bochenska, Goel, G. W., Korzeiniowski, S.H., (1982), *Krocyclic Polyether Synthesis*, Springer, Vrkeg: Berkin, Heidelberg, New york, ; pp 156-219
- Çakır, Ü., (1986), Sodyum Katyonlu Seçimli Elektrodlar İle 18-Crown-6/Na⁺ Kompleksinin Denge Sabitinin Dioksan/Su Karışımında Yeni Bir Yöntemle Saptanması , *Yüksek lisans Tezi*, Diyarbakır
- Corbaux, F., Spiess, B., Arnaud F., Schwing M.J., (1985), Complexing Properties of an N,N'-Methylated Diaza-Crown-Ether, *Polyhedron* Vol.4, No.8, pp.1471-1473
- Dale, J., Krane, J., (1972), *J. C. S. Chem. Commun*, 1012
- Dierich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J.P., Blanzat, J., (1973), *Tetrahedron* ,29,1629
- For a Review, see., (1986) : *I.O. Chem. Soc. Rev*, 15, 63
- For a Review, see: Weber, E. Kontakte (Merck)., (1984), 26
- Gül, A., (1983), 5,6 Dihidroksipent(f-g) asenaftilen 1,2-Diondioksim ve N,N-Bis (4-Benzo (15-Crown-5) Diaminoglioksim sentezi ve komplekslerinin incelenmesi *Doktora tezi*, İTÜ
- Hazell, A., (1988), Complexes of Cadmium(II) Bromide and Cadmium(II) Ioides with 18-Crown-6 Ether, *Acta Cryst.* C44, 88-92
- Hiraoka, M., (1982), *Crown Compounds Their Characteristics and Applications*, Kodansha LTD, Tokyo, Japan
- Hirotsu, K., Miyahara, I., Higuchi, T., Toda, M., Hiroshi, T., Matsumoto, K., (1992), Binuclear Silver (I) Complex with Double Armed Diaza-Crown Ether Containing Short Metal-Metal Separation, *Chemistry Letters* pp.699-702.
- Hosseini M.W., Lehn, J.M., Dwff, S.R., Ga., K., Mertes M.P.J., (1987), *Org. Chem.* 52, 1662

- Hoşgören, H., Karakaplan, M., Toğrul, M., Temel, H., (1994), Yeni Yan Kollu Crown Eterlerin Sentezi ve Mono ve Divalent Katyonların Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonda Kullanımları, TBAG-1058 Nolu Proje, Diyarbakır
- Iwachido, T., Shibuya, K., Toei, K., (1985), An Application of ^1H NMR To The Determination of the Stoichiometry of Crown Ether Complexes (ML_n ($n=1, 2$); $\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, and Ba}$; $\text{L}=\text{12-Crown-4, 15-Crown-5, and 18-Crown-6}$), *Chemistry Letters*, pp.307-310
- Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Sen, D., (1985) *Chem. Rev.*, 85, 271
- James, R., Dameswood, J., Wayne, P., Anderson, Joseph, J. Urbain., (1987), A Molecular Mechanics Study of Neutral Molecular Complexation with Crown Ethers, Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, Delaware 1916
- Jong, F.D., Reinholt, D. N., (1981), Stability and Reactivity of Crown-Ethers Complexes, *Academic Press*, London
- Joyce, C. Lockhart., Anita, C. Robson., Maurice E. Thompson., Philip, D. Tyson and Ian H. M. Wallace., (1978), Ligands for the Alkali Metals. Part 4. Nuclear Magnetic Resonance of Crown Ethers with Alkali-metal Ions, The University Newcastle upon Tyne NE1 7RU
- Kakiuchi, F., Kawasaki, Y., Enomoto, N., Akita, H., Ohe, K., Chatani, N., Kurosawa, H., Murai, S., (1991), Electrophilic Thallation of Phenol Its Derivatives Phenyl-Thallium (III) Crown Ether Complexes, *Organometallics*, 10, 2056-2060
- Kleinpeter, E., Stoss, S., Gabler, M., M., Schroth, W., (1989), The Stereochemistry of Crown Ethers III-Conformation Variations During Alkali Complexation, *Magnetic Resonance in Chemistry* Vol, 27, 676-683
- Kulyukhin, S.A., Mikheev, N.B., Veleshko, I.E., Auerman, L.N., (1992), Sr Complexes of The Crown Ether 18- Crown-6 of Composition, *Translated from Radiokhimiya*, Vol. 34, No. 1, pp.88-94
- Krane, J., Dale, J., Daasvatn, K., (1980), Determination of a Conformational Process in a Cesium Tetrafluoroborate Complex Of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Acta Chemica Scandinavica*, B 34, 59-62

- Lazar, I., A. Dean Sherry., Ramasamy, R., Brucher, E and Kiraly, R., (1991), Synthesis and Complexation Properties of a New Macrocyclic Polyaza Polyphosphinate Ligand, DOTER(1,4,7,10-Tetraazacyclododecane,1,4,7,10-tetrakis(methyleneethylphosphinate)), *Inorg. Chem.*, 30, 5016-5019
- Lehn, J.M. Science.,(1985) Washington, D.C , 227, 849Yohannes, P. G., Mertes, M. P. , Lehn, J.M., Vierking, P.,(1980), *Tetrahedron Lett.* , 21, 1323
- Lehn, J.M., (1978), *Acc. Chem. Res.* , 11,49
- Live, D., Chan, S., (1976), Nuclear Magnetic Resonance Study of the Solution Structures of Some Crown Ethers and Their Cation Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 98:13
- Lu, T., Gan, X., Minyu, T., (1993), Studies on Crown Ether Complexes -XXVIII. Synthesis Characterization and Structure of the Complexes of Heavier Lanthanide Nitrates (Gd-Lu) with Dibenzo-24-Crown-8, *Polyhedron*. Vol. 12, No.13, pp.1641-1646
- Lu, T., Gan, X., Tan M., (1993), Studies on Crown Ether Complexes -XXVII. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of $[Y(NO_3)(OH_2)_3]$. Dibenzo-24-Crown-8), *Polyhedron* Vol. 12, No.6, pp.621-625
- Martens, C.F., Schenning, A.P.H.J., Feiters, M.C., Heck, J., Beurskens, G., Beurskens, P.T., Steinwender, E., Nolte, R., (1993), Structure Determination, Spectroscopic Characterization, and Magnetic Properties of a Novel Dinuclear Copper(II) Crown Ether Bipyridine Complexes, *Inorg. Chem.* 32, 3029-3033 Mertes, K.B. 1., (1985), *Am. Chem. Soc.* , 107, 8228
- Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 89,7017(1967), 89,2495(1967), *ibid*, 92,391 (1970), 92,386(1970)
- Pedersen, C.J., Frensdorff, H.K., (1972), Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, *Angew Chem.* 11,16, 16-25
- Robin D. Rogers., Lynn K. Kurihara., (1986), f-Element/Crown Ether Complexes 2. The Synthesis and Crystal Structure of $Y(NO_3)_3(12-Crown-4)$, *Journal of Inclusion Phenomena* 4, 351-358
- Rivarola, E., Saiano, F., Fontana, A, (1986), Synthesis and Chemico-Physical Characterization of Tin(IV) Complexes with some Crown Ethers, *Journal of Organometallic Chemistry*, 317, 285-289

- Sezgin, M., (1981)., Bazı Makrosiklik Laktonların Sentezi ve Katyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Diyarbakır
- Simon, J., Moomaw, W.R., and Ceckler, T.M, (1989), Structure and NMR and Electronic Spectra of Europium (III)-Crown Ether Complexes in Solution, *J. Phys. Chem.* 5659-5665
- Tongbu, L., Xinmin, G., Ning, T., and Minyu, T., (1990), Studies on Rare Earth Complexes with Crown Ethers-XIX. Synthesis and Characterization of the Complexes of Lanthanide Thiocyanates with Dibenzo-24-Crown-8, *Polyhedron*. Vol.9, No.19, pp. 2371-2374
- Torizuka, K and Sato, T., (1979), Synthesis of New Crown Ethers and Their Metal Complexes: ¹H and ¹³C NMR Study, *Org. Magnetic Resonance*, Vol 12, No.4
- Wet Y.Y., Tnanth, B., Declerco J.P., Meerssche, M.V and Dale, J., (1987), Crown Ether Complexes of Alkaline Earth Metal İons III. Structures of 1,4,7,10,13,16-Hexacyclooctadecane(18-Crown-6) Complexed with Magnesium and Barium Thiocyanates, *Act Cryst.* C44, 77-80
- Wikstrom, T., Dale, J and Lund, W., (1988), Complexation Properties of Monoza Crown Ethers, *Analytica Acta*, 211, 223-229

F.C. TÜRKER
DOKÜMAN TASARIM