

149867

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**N, N'- DİALKİL DİSÜBSTİTÜE DİAZA CROWN ETER
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu GÜMÜŞ

**Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından desteklenmiştir.**

Balıkesir, Ağustos-2004

1 4 9 8 6 7

T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**N, N'- DİALKİL DİSÜBSTİTÜE DİAZA CROWN ETER
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu GÜMÜŞ

I.Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR

II.Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. H.İbrahim UĞRAŞ

Sınav Tarihi: 16.08.2004

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR (Danışman-BAÜ)

Yrd. Doç.Dr. :Turgut KILIÇ (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Tülin AŞKUN (BAÜ)

Balıkesir, 2004

ÖZET

N, N'- DİALKİL DİSÜBSTİTÜE DİAZA CROWN ETER BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Arzu GÜMÜŞ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanları : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR,
Yrd. Doç. Dr. H. İbrahim UĞRAŞ)
Balıkesir, 2004

Tez çalışmamızda; N,N'-Didodesil 1,14-diimino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioksa pentadekan (AA1), N,N'-Didodesil 1,17-diimino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoksa oktadekan (AB1), N,N'-Didodesil 1,15-diamino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioksa pentadekan (AA2), N,N'-Didodesil 1,18-diamino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoksa oktadekan (AB2), N,N'-Didodesil 1,15diaz 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18-tetraoksa sikloekosan (AAK), N,N'-Didodesil 1,15diaz 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18,21-pentaoksa siklotrieikosan (AAT), N,N'-Didodesil 1,18-diaz 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21-pentaoksa siklotrieikosan (ABK) ve N,N'-Didodesil 1,18-diaz 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21,24-hekzaoksa siklohekzaeikosan (ABT) bileşikleri sentezlendi ve saflaştırıldı.

Sentezlenen ligandların (AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT, ABK) bazı geçiş metalleri (Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}) ile kompleksleşme yetenekleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak çalışıldı. Sentezlenen ligandlar ile çalışılan geçiş metallerinin değişik oranlarda kompleksleşme gösterdiği

tespit edildi. Co^{+2} iyonunun maksimum kompleksleşme ile tutulduğu çalışmada Mn^{+2} iyonunun kompleksleşmesi en düşük bulunmuştur.

Sentezlenen ligandların alkali metaller (Na^{+} ve K^{+}) ile kompleksleşme yetenekleri sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ve kondüktometrik metot kullanılarak çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda ligandların hem Na^{+} iyonu hem de K^{+} iyonu ile değişik oranlarda kompleksleşme verdiği gözlemlendi. Ligandlar ile Na^{+} iyonunun kompleksleşme kabiliyetinin K^{+} iyonunun kompleksleşme kabiliyetinden daha iyi olduğu tespit edildi.

ANAHTAR SÖZCÜKLER : Disüstitüe bis schiff bazı / dibenzodiaza taç eter / coronandlar / sentez / kompleksleşme / ekstraksiyon / ICP-AES / UV spektroskopisi yöntemi / kondüktometrik yöntem.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N, N'- DIALKYL DISUBSTITUTED DIAZA CROWN ETHER COMPOUNDS

Arzu GÜMÜŞ

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M.Sc. Thesis / Supervisor : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR,
Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. H. İbrahim UĞRAŞ)
Balikesir-Turkey, 2004

In our thesis work compounds which are N,N'-Didodecyl 1,14-diimino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioxa pentadecane (AA1), N,N'-Didodecyl 1,17-diimino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoxa octadecane (AB1), N,N'-Didodecyl 1,15-diamino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioxa pentadecane (AA2), N,N'-Didodecyl 1,18-diamino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoxa oktadecane (AB2), N,N'-Didodecyl 1,15-diaza 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18-tetraoxa cycloeikosane (AAK), N,N'-Didodecyl 1,15diaza 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18,21-pentaoxa cyclotrieikosane (AAT), N,N'-Didodecyl 1,18-diaza 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21-pentaoxa cyclotrieikosane (ABK) and N,N'-Didodecyl 1,18-diaza 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21,24-hekzaoxa cyclohekzaeikosane (ABT) have been synthesized and purified.

Complexation abilities of ligands (AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT, ABK) which were synthesized with some transition metal (Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}) have been studied using liquid-liquid extraction method. It was

found that complexation occurred between ligands and transition metals at various rates. In the study while Mn^{+2} ions had the lowest complexation abilities, Co^{+2} ions displayed maximum complexation.

Complexation between ligands and alkali metals (Na^{+} ve K^{+}) have been examined using liquid-liquid extraction method and conductometric method. At the end of these studies it was found that ligands had complexation abilities both Na^{+} and K^{+} ions at various rates. Complexation abilities of ligands with Na^{+} ions were found better than K^{+} ions.

KEY WORDS: Disubstitute bis schiff base / dibenzodiaza crown ether / coronands / synthesis / complexation / extraction / ICP-AES / UV spectroscopy method / conductometric method.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOL LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xix
ÖNSÖZ	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 MAKRO HALKALI BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİNDE KULLANILAN GENEL SENTETİK METOTLAR	2
1.1.1 Direkt sentezler	2
1.1.1.1 Aşırı Seyreltme Tekniği	2
1.1.1.2 Diğer Halkalaşma Reaksiyonları	4
1.1.2 Metal-İyonu Template Sentezleri	5
1.1.2.1 Curtis Sentezi	6
1.1.2.2 Schiff-Bazı ve İlgili Kondenzasyonları İçeren Diğer Template Sentezler	8
1.2 AZA-CROWN ETERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	13
1.2.1 Diaza-Crownlar	13
1.2.1.1 Metot A	13
1.2.1.2 Metot B	14
1.2.1.3 Metot C	15
1.2.1.4 Metot D	16
1.2.1.5 Metot E	17
1.2.1.6 Metot F	17
1.2.1.7 Metot G	18

1.2.1.8 Metot H	19
1.2.1.9 Metot I	19
1.2.1.10 Metot K	20
1.2.1.11 Metot L	21
1.2.1.12 Metot M	21
1.2.1.13 Metot N	22
1.2.1.14 Metot O	23
1.2.1.15 Metot P	24
1.2.1.16 Metot R	24
1.2.1.17 Metot S	25
1.2.2 Benzoaza-Crown Eterler	26
1.2.2.1 Bir Benzo Birimi İçeren Benzoaza-Crownlar	26
1.2.2.1.1 Metot A	26
1.2.2.1.2 Metot B	28
1.2.2.1.3 Metot C	28
1.2.2.1.4 Metot D	29
1.2.2.1.5 Metot E	30
1.2.2.1.6 Metot F	32
1.2.2.1.7 Metot G	32
1.2.2.1.8 Metot H	33
1.2.2.2 İki Benzo Birimi İçeren Benzoaza-Crownlar	33
1.2.2.2.1 Metot A	33
1.2.2.2.2 Metot B	34
1.2.2.2.3 Metot C	35
1.2.2.2.4 Metot D	35
1.2.2.2.5 Metot E	36
1.2.2.2.6 Metot F	37
1.2.2.2.7 Metot G	37
1.2.2.2.8 Metot H	38
1.2.2.2.9 Metot I	39
1.2.2.2.10 Metot K	39
1.2.2.2.11 Metot L	40

1.3 EKSTRAKSİYON REAKTİFİ OLARAK CROWNLAR	41
1.3.1 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak İçin Kullanılan Formülasyon	42
1.4 KATYON-MAKRO HALKALI KOMPLEKSLERİN ÇÖZELTİLERDE KONDÜKTOMETRİK DAVRANIŞI	46
1.4.1 İletkenlik Veri Analizi	47
1.4.1.1 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	47
1.4.1.2 Deneysel Teknikler ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	47
1.4.1.3 Deneysel Teknikler ve Kompleks Teşekkül Sabitlerinin Hesaplanması	52
1.4.1.4 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon	56
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER	59
2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	59
2.2 Kullanılan Aletler:	60
2.3 Sentezler	61
2.3.1 N,N'-Didodesil-1,14-diimino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa- pentadekan'ın sentezi (AA1)	62
2.3.2 N,N'-Didodesil-1,17-diimino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa- oktadekan'ın sentezi (AB1)	62
2.3.3 N,N'-Didodesil-1,15-diamino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa- pentadekan'ın Sentezi (AA2)	63
2.3.4 N,N'-Didodesil-1,18-diamino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14- tetraoksa-oktadekan'ın sentezi (AB2)	64
2.3.5 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa- sikloeikosan'ın sentezi (AAK)	64
2.3.6 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa- siklotrieikosan'ın sentezi (AAT)	65
2.3.7 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21- pentaoksa- siklotrieikosan'ın sentezi (ABK)	66
2.3.8 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24- hekzaoksa-siklohekzaeikosan'ın sentezi (ABT)	67

2.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonları İçin Deneysel Metot	67
2.5 Kondüktometrik Çalışmalar İçin Deneysel Metot	68
3. BULGULAR	69
3.1 Sentezlenen Moleküllerin FT-IR, ¹ H NMR ve LC-MS Spektrumları	69
3.2 ICP Çalışması ile Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonlarından Elde Edilen Sonuçlar	89
3.3 UV Çalışması ile Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonlarından Elde Edilen Sonuçlar	91
3.4 Kondüktometrik Çalışmalarda Elde Edilen $\mu\text{S}-[\text{M}^{+m}]$ Grafikleri	92
3.5 Kondüktometrik Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	96
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	98
5. KAYNAKLAR	103

SEMBOL LİSTESİ

Simge	Tanımı	Birimi
$M^{+m}_{(w)}$	Su fazında dengedeki serbest metal	-
$A^{-}_{(w)}$	Su fazında dengedeki serbest anyon	-
$L_{(w)}$	Su fazında dengedeki serbest ligand	-
$[M^{+m}_o]$	Başlangıç metal konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[M^{+m}]_w$	Su fazında dengedeki serbest metal konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[L_o]$	Başlangıç ligand konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[L]_w$	Su fazında dengedeki serbest ligand konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[L]_{org}$	Organik fazda dengedeki ligand konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[A^{-}_o]$	Başlangıç anyon (contur iyon) konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[A^{-}]_w$	Sulu fazında dengedeki serbest anyon konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$K_{D,L}$	Organik fazdaki ligand konsantrasyonunun sulu fazdaki ligand konsantrasyonuna oranı	-
K_D	Organik fazdaki metal konsantrasyonunun sulu fazdaki metal konsantrasyonuna oranı	-
K_{ext}	Ekstraksiyon denge sabiti	-
C_M	Toplam katyon derişimi	(mol L ⁻¹)
C_L	Toplam ligand (crown) derişimi	(mol L ⁻¹)
C_A	Toplam anyon derişimi	(mol L ⁻¹)
$[M^{m+}]$	Serbest katyon derişimi (kompleksleşmemiş)	(mol L ⁻¹)
$[M_aL_b^{m+}]$	Kompleksleşmiş katyon derişimi (kompleks derişimi)	(mol L ⁻¹)
$[L]$	Serbest ligand derişimi (crown)	(mol L ⁻¹)
$[A^{n-}]$	Serbest anyon derişimi	(mol L ⁻¹)
α	Serbest katyonların kesri	-
η	Kompleksleşmiş katyon kesri	-
K_e	Kompleks teşekkül sabiti	-
κ	Gözlenen iletkenlik	($\mu S\ cm^{-1}$)

κ_{MAm}	Elektrolit iletkenliği	$(\mu\text{S cm}^{-1})$
κ_{MaLbAm}	Ligand-elektrolit kompleksi iletkenliği	$(\mu\text{S cm}^{-1})$
Λ_{MAm}	Elektrolitin molar iletkenliği	$(\mu\text{S cm}^{-1} \text{M}^{-1})$
Λ_{MaLbAm}	Ligand-elektrolit kompleksi molar iletkenliği	$(\mu\text{S cm}^{-1} \text{M}^{-1})$
Λ	Molar iletkenlik	$(\mu\text{S cm}^{-1} \text{M}^{-1})$
ΔG	Gibbs serbest entalpisi	(cal mol^{-1})
R	İdeal gaz sabiti	$(\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
T	Sıcaklık	(K)



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Aşırı seyreltme tekniği ile diaza-18-crown-6 sentezi.	3
Şekil 1.2	N-Tosil gruplarını içeren makro halkaların sentezi.	4
Şekil 1.3	14 ve 22 arasında üyeye sahip N ₄ makro halkalarının sentezi.	5
Şekil 1.4	[Ni(1,2-diaminoetan) ₃] ⁺² ve kuru asetonun reaksiyonunda oluşması beklenen ürün.	6
Şekil 1.5	[Ni(1,2-diaminoetan) ₃] ⁺² ve kuru asetonun reaksiyonundan elde edilen izomerik makro halka kompleksleri.	7
Şekil 1.6	[Ni(1,2-diaminoetan) ₃] ⁺² ve aseton için önerilen reaksiyon mekanizması.	7
Şekil 1.7	Aseton içerisindeki 1,2-diaminoetanın bir mono protonlu tuzunun metalsiz ortamda kondenzasyonu için önerilen mekanizma.	8
Şekil 1.8	Ni (II) varlığında veya yokluğunda o-Amino benzaldehitin self kondenzasyonu ile elde edilen kompleksler.	9
Şekil 1.9	1,3-diaminopropan monohidroklortür ile biasetilin Ni (II) varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan elde edilen halkalı yapıdaki tetraimin nikel kompleksi.	10
Şekil 1.10	İki eşdeğer molar benzil ile 1,3-diaminopropanın reaksiyonundan elde edilen ürün.	10
Şekil 1.11	Uygun bir metal iyonu varlığında 2,6-diasetilpiridin ile gerekli triamin veya tetraaminin kondenzasyonundan elde edilen ligandlar.	11

Şekil 1.12	2,6-diasetilpiridin ile metal iyonu arasında meydana gelebilecek bağlanma.	11
Şekil 1.13	Ag (I) iyonu varlığında bis (3-aminopropan) amin ile 2,6-diasetilpiridin kondenzasyonundan elde edilen 28 üyeli makro halka.	12
Şekil 1.14	1,3-diaminopropan ile 2,5-diformilfuranın 2:2 kondenzasyonundan elde edilen ligand.	13
Şekil 1.15	Aşırı seyreltme tekniği ile N,N'-disübstitüe diaza-crown bileşiklerinin sentezi.	14
Şekil 1.16	Sübstitüe olmamış diaza-crownların sentezi	15
Şekil 1.17	N,N'-ditosildiaza-18-crown-6 sentezi.	15
Şekil 1.18	Diaza-18-crown-6 sentezi.	16
Şekil 1.19	Diaza-15-crown-5 ve diaza -18-crown-6 sentezi.	17
Şekil 1.20	N,N'-metil süstitüe olmuş diaza-crownların sentezi.	18
Şekil 1.21	Bir azatrietilenglikolün iki farklı dimerizasyonu ile oluşan diaza-18-crown-6 bileşiklerinin sentezi.	18
Şekil 1.22	Bir primer amin ile trietilen glikol dihalojenürün 2:2 oranındaki reaksiyonundan N,N'-disübstitüe diaza-18-crown-6 bileşiklerinin sentezi.	19
Şekil 1.23	N,N'-dialkil süstitüe olmuş diaza-18-crown-6 (ve crown-5) bileşiklerinin sentezi.	20
Şekil 1.24	N,N'-dialkil diaza-crown bileşiklerinin sentezi.	20
Şekil 1.25	Makro halkadaki karbon atomları üzerinde süstitüentlerin bulunduğu bir dizi diaza-crown bileşiklerinin sentezi.	21
Şekil 1.26	N,N'-dialkil-diaza-15-crown-5, -18-crown-6 ve -21-crown-7 bileşiklerinin sentezi.	22
Şekil 1.27	Bis (hidroksimetil) diaza-19-crown-6 bileşiğinin sentezi.	23
Şekil 1.28	Exo-metilen grubu içeren diaza-crownların sentezi.	23
Şekil 1.29	İki hidroksi fonksiyonu içeren bazı diaza-crownların sentezi.	24

Şekil 1.30	3-hidroksimetilin sübstitüe olduğu diaza-crown bileşiklerinin sentezi.	25
Şekil 1.31	N,N'-dialkil sübstitüe olmuş (alliloksi)-metil diaza-18-crown-6 sentezi.	26
Şekil 1.32	2-hidroksi anilin ile bir dizi dihalojentürün reaksiyonundan elde edilen N-(2-hidroksifenil) aza-crownların ve benzoaza-crownların sentezi.	27
Şekil 1.33	1, 2-diamino benzenden monoaza ve diaza crown bileşiklerinin sentezi.	27
Şekil 1.34	1.2-diaminobenzenden veya 2-hidroksianilinin methansülfonamit türevinden elde edilen benzoaza ve benzodiaza-crownların sentezi.	28
Şekil 1.35	Azot atomuna bağlı olmayan benzo biriminin bulunduğu bir benzoaza-crown sentezi.	29
Şekil 1.36	Benzo-poliaza-crownların sentezi.	30
Şekil 1.37	o- , m- ve p- benzodiazacrown bileşiklerinin sentez yöntemleri.	31
Şekil 1.38	1, 4-benzodiaza-crown ether sentezi.	32
Şekil 1.39	Oligo-etilen glikollerin bis (fitalimit) türevleri üzerinden bir fitalimit kısmı içeren crown eterlerin sentezi.	32
Şekil 1.40	N-asetik asit sübstitüentleri içeren benzodiaza-crownların sentezi.	33
Şekil 1.41	İki benzo ve iki pirolidin halkası içeren dibenzodiaza-crown sentezi.	34
Şekil 1.42	Dibenzodiaza-crown eter sentezi.	34
Şekil 1.43	İkiden dörde kadar azot atomu içerebilen dibenzo-crownların sentez yöntemi.	35
Şekil 1.44	Glikolil diklorürler ile dibenzo diaza-crownların sentezi.	36
Şekil 1.45	Katekol ve N-alkil sübstitüe olmuş bis(2-kloroetil) aminin reaksiyonundan dibenzodiaza-crownların sentezi.	36

Şekil 1.46	Bifenil içeren diaza-crownların sentezi.	37
Şekil 1.47	N,N'-dimetil sübstitüe olmuş dibenzo diaza crown eter sentezi.	38
Şekil 1.48	Salisilaldehit veya türevlerinden dibenzo içeren çeşitli aza-crownların sentezi.	38
Şekil 1.49	N ₂ O ₄ donör gruplarının trans düzenlendiği dibenzodiaza-14-crown-4 bileşiğinin sentezi.	39
Şekil 1.50	o-florobenzamit türevlerinin bimoleküler halkalaşma reaksiyonundan dibenzodiaza crown eterlerin sentezi.	40
Şekil 1.51	Halkada iki guandiyum grubunu içeren bazı makro halkaların sentezi.	40
Şekil 1.52	25 ⁰ C 'de propilen karbonatta 15-Cr-5 alkali metal perklorat sistemleri için [L] _t /[M] _t ye karşı Λ(/ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹) eğrileri 8 :Li ⁺ , □:Na ⁺ 0: K ⁺ , Δ:Rb ⁺ ve •:Cs ⁺ : [M] _t =5x10 ⁻⁴	49
Şekil 1.53	25 ⁰ C 'de propilen karbonatta 18-Cr-6 - alkali metal perklorat sistemleri için [L] _t /[M] _t ye karşı Λ(/ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹) eğrileri, 8 :Li ⁺ , □:Na ⁺ , 0: K ⁺ , Δ:Rb ⁺ ve •:Cs ⁺ : [M] _t =5x10 ⁻⁴	50
Şekil 1.54	25 ⁰ C 'de propilen karbonatta DB-24- Cr-8 - alkali metal perklorat sistemleri için [L] _t /[M] _t ye karşı Λ(/ohm ⁻¹ cm ² mo ⁻¹) eğrileri, 8 :Li ⁺ , □:Na ⁺ , 0: K ⁺ , Δ:Rb ⁺ ve •:Cs ⁺ : [M] _t =5x10 ⁻⁴	51

Şekil 1.55	25°C 'de propilen karbonatta $KClO_4$ ve bunun DB-18-Cr-6 ile kompleksi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri. 1: 25°C 'de propilen karbonatta alkali metal perklorat için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-1 2: 25°C 'de propilen karbonatta DB-18-Cr-6 'nunki olarak alkali metal perklorat'ın aynı derişimi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-2 3: 25°C 'de propilen karbonatta sabit DB-18-Cr-6 derişimine karşı alkali metal perklorat derişiminin bir artışı için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-3	54
Şekil 3.1	N,N'-Didodesil-1,14-diimino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA1)'ın IR spektrumu.	69
Şekil 3.2	N,N'-Didodesil-1,14-diimino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA1)'ın 1HMNR spektrumu.	70
Şekil 3.3	N,N'-Didodesil-1,17-diimino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa- oktadekan (AB1)'ın IR spektrumu.	71
Şekil 3.4	N,N'-Didodesil-1,17-diimino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa- oktadekan (AB1)'ın 1HMNR spektrumu.	72
Şekil 3.5	N,N'-Didodesil-1,15-diamino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA2)'ın IR spektrumu.	73
Şekil 3.6	N,N'-Didodesil-1,15-diamino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA2)'ın 1HMNR spektrumu.	74
Şekil 3.7	N,N'-Didodesil-1,18-diamino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa-oktadekan (AB2)'ın IR spektrumu.	75
Şekil 3.8	N,N'-Didodesil-1,18-diamino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa-oktadekan (AB2)'ın 1HMNR spektrumu.	76

Şekil 3.9	N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa-sikloeikosan (AAK)'ın IR spektrumu.	77
Şekil 3.10	N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa-sikloeikosan (AAK)'ın ¹ HMNR spektrumu.	78
Şekil 3.11	N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa-sikloeikosan (AAK)'ın LC-MS spektrumu	79
Şekil 3.12	N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa-siklotrieikosan (AAT)'ın IR spektrumu.	80
Şekil 3.13	N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa-siklotrieikosan (AAT)'ın ¹ HMNR spektrumu.	81
Şekil 3.14	N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa-siklotrieikosan (AAT)'ın LC-MS spektrumu.	82
Şekil 3.15	N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21- pentaoksa-siklotrieikosan (ABK)'ın IR spektrumu	83
Şekil 3.16	N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21- pentaoksa-siklotrieikosan (ABK)'ın ¹ HMNR spektrumu.	84
Şekil 3.17	N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21- pentaoksa-siklotrieikosan (ABK)'ın LC-MS spektrumu.	85
Şekil 3.18	N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24-hekzaoksa-siklohekzaeikosan (ABT)'ın IR spektrumu.	86
Şekil 3.19	N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24-hekzaoksa-siklohekzaeikosan (ABT)'ın ¹ HMNR spektrumu.	87

Şekil 3.20	N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24-hekzaoksa-siklohekzaeikosan (ABT)'ın LC-MS spektrumu.	88
Şekil 3.21	25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında KCl ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nın kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi grafikleri.	92
Şekil 3.22	25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında NaCl ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nın kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi grafikleri.	93
Şekil 3.23	25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında KClO_4 ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nın kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi grafikleri.	94
Şekil 3.24	25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında NaClO_4 ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nın kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi grafikleri.	95

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Takeda ve arkadaşları tarafından verilen 25 ⁰ C 'de yaklaşık olarak eşit [M] _t değerlerinde 15-Cr-5 ve 16-Cr-5 in gerçek Λ_{MLAm} değerleri (1988).	53
Çizelge 3.1	25 °C'de CH ₂ Cl ₂ içindeki AA1, AA2, AAT ve AAK ligandları ile Mn ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Cd ⁺² iyonlarının ekstraksiyonları için K _{D,L} , % Ext , Ln K _{ex} ve -ΔG° değerleri.	89
Çizelge 3.2	25 °C'de CH ₂ Cl ₂ içindeki AB1, AB2, ABT ve ABK ligandları ile Mn ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Cd ⁺² iyonlarının ekstraksiyonları için K _{D,L} , % Ext , Ln K _{ex} ve -ΔG° değerleri.	90
Çizelge 3.3	25 °C'de CH ₂ Cl ₂ içindeki AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK ligandları ile Na-PAR, Na-PICRAT ve K-PICRAT'ın ekstraksiyonları için K _{D,L} , % Ext , Ln K _{ex} ve -ΔG° değerleri.	91
Çizelge 3.4	25°C'de % 80 dioksan / su ikili karışımlarında KCl, NaCl, KClO ₄ ve NaClO ₄ ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK 'nın 1:1 kompleksleşmeleri için hesaplanan kompleks oluşum sabitleri (K _e).	96

Çizelge 3.5 25°C’de % 80 dioksan / su ikili karışımlarında KCl, NaCl, KClO₄ ve NaClO₄ ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK ‘nın 1:1 kompleksleşmeleri için hesaplanan Ln Ke değerleri. 96

Çizelge 3.6 25°C’de % 80 dioksan / su ikili karışımlarında KCl, NaCl, KClO₄ ve NaClO₄ ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK ‘nın 1:1 kompleksleşmeleri için hesaplanan serbest entalpi değişimleri (-ΔG°). 97



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığımız bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımız Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projesi kapsamında olup parasal yönden desteklenmiştir. Destekleri için Balıkesir Üniversitesi Yönetimine teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince ilgi ve desteği ile her zaman yanımda olan, çalışmamın her aşamasında engin düşünce ve fikirleriyle yol gösteren çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Ümit ÇAKIR'a en derin saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve yol gösteren manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a gönülden teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. İsmet BAŞARAN arkadaşşıma ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen hayatımın her aşamasında yanımda olan anneme ve babama gönülden sevgi ve saygılarımı sunarım.

Balıkesir, 2004

Arzu GÜMÜŞ

1. GİRİŞ

Makro halkadaki oksijen donör atomlarından ikisinin azotla yer değiştirdiği halkalı amino eterler diaza-crown eterler olarak adlandırılırlar. Diaza-crown eterlerin sentezlerine ve kompleksleşme özelliklerine karşı devam eden bir ilgi vardır. Diaza-crownlar alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla kuvvetli kompleks yapan tümü oksijenli crown eterlerle, ağır metallerle kuvvetli kompleks yapan tümü azotlu poliaminler *cyclamlar* arasında ara bir kompleksleşme özelliğine sahiptirler. Bu farklı kompleksleşme özellikleri diaza-crownları bir çok alanda araştırmacılar için ilginç kılmaktadır. Diaza-crownlar belli biyolojik sistemlerle de benzer kompleksleşme özelliğine sahiptirler. Diaza-crownlar, kriptantların ve diğer N-sübstitüe ligandların sentezinde önemli ara ürünlerdir. Ayrıca diaza-crownlar makrotrisiklik ligandların sentezi içinde faydalıdırlar. Diaza-crownlardan sentezlenen kriptantlar sentetik polimerlere bağlanabilmektedir. Diaza-crownlar da silikajele bağlanmaktadır. Diaza-crownların bağlandığı silikajeller, metal iyonlarının seçimli ayrılmasında faydalıdırlar (1).

1.1 MAKRO HALKALI BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİNDE KULLANILAN GENEL SENTETİK METOTLAR

Makro halkalı bileşiklerin sentezlenme yöntemleri çok sayıda ve çeşitlidir. Ancak yayınlanan halkalaşma reaksiyonları kendi aralarında iki önemli kategoriye ayrılabilir. Bunlardan ilki direkt sentezlerdir. Bu tür sentezlerde halkalaşma reaksiyonu alışlagelen bir organik reaksiyonla yürür ve halkalaşma reaksiyonu bir metal iyonunun direkt etkisinden bağımsızdır. İkinci tür reaksiyonlarda halkalı ürünün oluşumu bir metal iyonun varlığından etkilenir. Metal iyonu halkalaşma reaksiyonunda template olarak davranır. Günümüze kadar template etki ile sentezlenmiş çok sayıda makro halkalı bileşik vardır. Bu durum template sentezlerin sentetik olarak önemini vurgulamaktadır. Çoğu makro halkalı sistem çok basamaklı işlemlerle oluşturulur. Bu yüzden hem template hem de template olmayan reaksiyonların bileşimini içerebilir.

Hem direkt sentezlerde hem de template sentezler de normal öncelik rakip lineer polimerizasyonu ve diğer reaksiyonları engelleyen stratejinin seçilmesiyle istenen ürünün verimini maksimumlaştırmaktır. Özel koşullar elde edilmedikçe, normal koşullarda gerçekleştirilen makro halkalı sentezlerde polimerik materyaller genellikle asıl ürünlerdir.

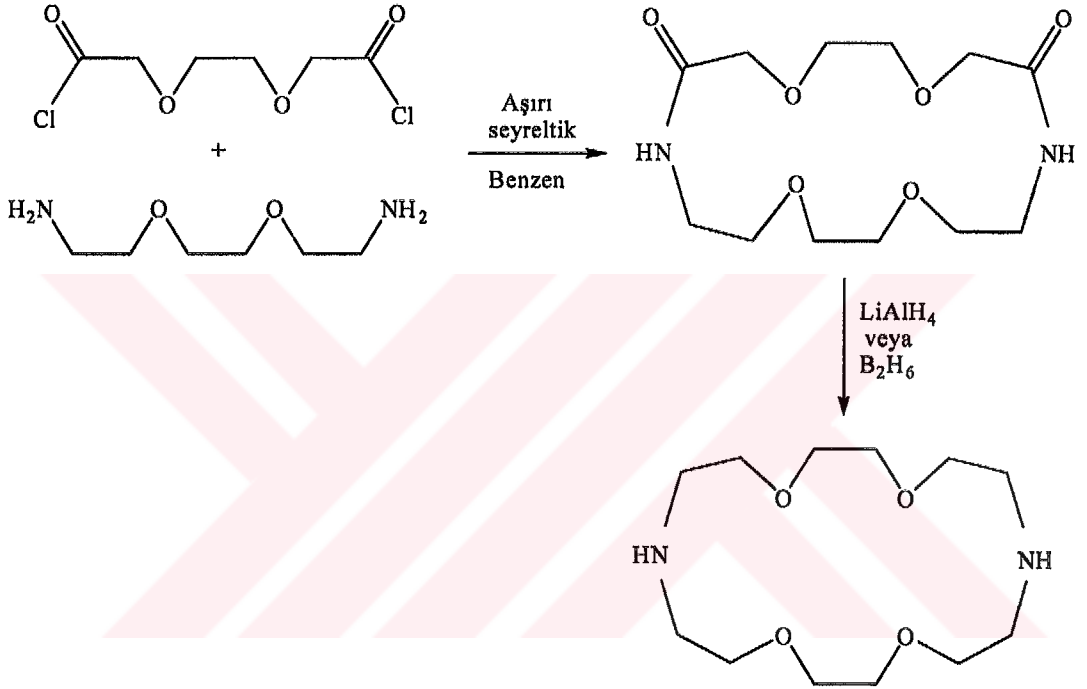
1.1.1 Direkt Sentezler

1.1.1.1 Aşırı Seyreltme Tekniği

Tipik olarak direkt sentetik yöntem; 1:1 kondenzasyonla oluşan makro halkalı bileşik için gerekli kısımların yer aldığı iki reaktifin eşit molar konsantrasyonlardaki reaksiyonunu içerir. Böyle reaksiyonlar çoğunlukla aşırı seyreltik (High Dilution) koşullar altında yürütülür ki bu koşullar yarım kondenze olmuş parçanın reaksiyon çözeltisi içerisinde başka bir molekülle moleküller arası bir kondenzasyona maruz kalması yerine kendi kendine 'head-to-tail' reaksiyonu verme olasılığını artırarak halkalaşmayı destekleme eğilimindedir. Eğer moleküller arası kondenzasyon oluşursa

o zaman bu istenen mono halkalı ürünü oluşturamayan bir oligomerizasyon veya polimerizasyonun başlangıç basamağıdır.

Bir çok polieter sınıfı makro halkalı bileşiklerin hazırlanmasındaki başarı aşırı seyreltme (High Dilution) tekniğine bağlıdır. Lehn ve arkadaşları bu metotla diaza-18-crown-6'yı sentezlemişlerdir (Şekil 1.1).

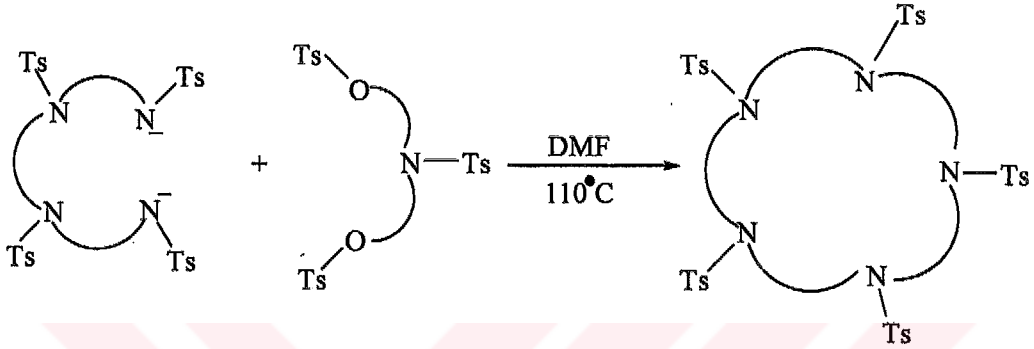


Şekil 1.1 Aşırı seyreltme tekniği ile diaza-18-crown-6 sentezi.

Bu süreç diasit klorür ve diaminin büyük hacimdeki çözelti içerisinde aşırı seyreltik ortamı sağlamak amacıyla genişletilmiş bir zaman periyodunda eşzamanlı katılımını gerektirir.

1.1.1.2 Diğer Halkalaşma Reaksiyonları

N-tosil (Tosil = p-toluen-sülfonil, Ts) gruplarını içeren makro halkaların bir serisi tosilli reaktantlardan başlanarak direkt yolla kolayca hazırlanabilmektedir. Şekil 1.2 bu faydalı reaksiyon tipinin bir örneğini özetler.

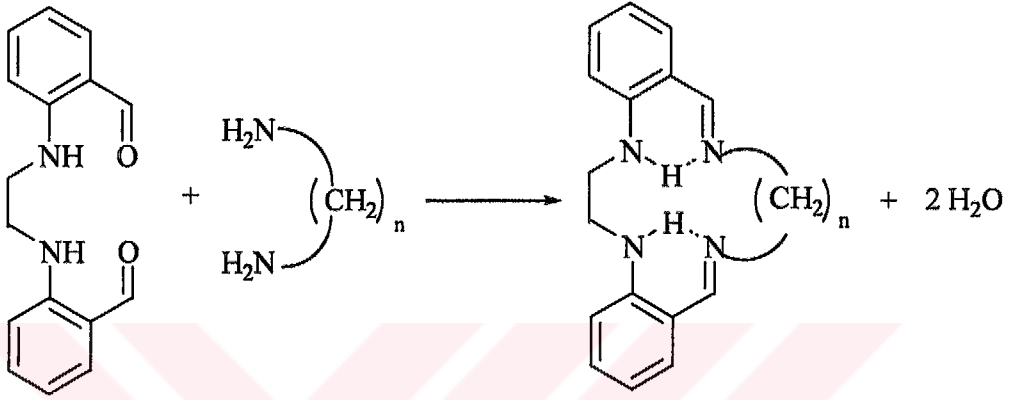


Şekil 1.2 N-Tosil gruplarını içeren makro halkaların sentezi.

Bu tür halkalı tosilatlı ürünlerin oldukça iyi verimleri (genellikle % 50'den daha fazla) bu reaksiyonların genellikle az seyreltik ortamda uygulanması gerçeğine rağmen başarılabilir. Bir çok yöntem, sadece sekonder azotu içeren ilgili halkaları elde etmek için bu ürünlerin detosilasyonunu içerir. Yaygın bir metot tosilatlı ara ürünün sıcak konsantre sülfürik asitle birkaç gün muamele edilmesidir.

Aşırı seyreltik (High Dilution) koşulların kullanılmamasına rağmen, Şekil 1.2 ile gösterilen tipin sentezlerinde elde edilen halkalı ürünlerin oldukça iyi verimleri kısmen tosil gruplarının hacminden ileri gelmektedir. Bu gruplar reaktantlarda ve/veya ara ürünlerde bağ rotasyonu gibi konformasyonel serbestlik derecesini azaltır. Bu azalmanın bu sistemler için polimerizasyona oranla halkalaşmayı kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Özünde halkalaşmanın artışı büyük ölçüde elverişli entropi etkilerinin bir sonucu olarak düşünülebilir.

Makro halkalı bileşiklerin diğer tipleri de bazen metal template veya aşırı seyreltme tekniklerine başvurmaksızın yüksek verimle oluşur. Bu sistemler için genellikle özel şartların mevcut olduğu görülür. Örneğin orta derecedeki seyreltik koşullarda 14 ve 22 arasında üyeye sahip halka büyüklüklerini içeren Şekil 1.3'teki türde N₄-makro halkaları kolayca direkt kondenzasyonla elde edilebilir.



Şekil 1.3 14 ve 22 arasında üyeye sahip N₄ makro halkalarının sentezi.

Bu ürünler için % 73 ve % 94 arasında verimler bildirilmiştir. Bu ligand serisinde anilin-azot atomlarının varlığı, azot-donör çiftleri arasında molekül içi hidrojen bağlanmasına izin verir. Bu hidrojen bağ oluşumu makro halka içinde meydana gelebilecek olan elektron çiftleri itmesini oldukça azaltır. Böylece bu sistemde hidrojen bağları bir metal katyonuna benzer şekilde davranarak hem halka oluşumuna yardımcı olur hem de halka ilk oluştuğunda onu kararlı kılar.

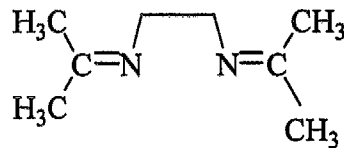
1.1.2 Metal-İyonu Template Sentezleri

Bir template reaksiyonunda metal iyonu için muhtemel iki rol açıklanmaktadır. Birincisi, metal iyonu ürünler ve reaktantlar arasındaki bir denge karışımından halkalı ürünün oluşumunu zorlar. Bu anlamda, makro halkanın oluşumu onun metal kompleksi olarak desteklenir. Böylece metal iyonu denge pozisyonunun kaymasında

araçtır. Böyle bir işlem ‘termodinamik template etki’ olarak isimlendirilir. İkinci olarak; metal iyonu, istenen halkalı ürünün oluşumunu kolaylaştırması için bir kondenzasyonun sterik gidişini yönlendirebilir. Bu işlem ‘kinetik template etki’ olarak isimlendirilir. Bahsedilen tüm bu etkiler faydalı kavramlardır ancak verilen bir reaksiyonda metal iyonun rolü genellikle oldukça komplekstir. Mesela metal iyonu her iki etkiyi de yapabilir. Aynı zamanda metal bu tür işlemlerde daha az belirgin rol oynar. Örneğin metal her bir fonksiyonel grubu maskeleyebilir veya aktive edebilir veya doğrudan ilgili olmayan her iki template etkinin doğasında var olan daha basit olarak sterik etkiler olarak tanımlanan diğer yönlerde reaksiyonu etkileyebilir. Bu nedenle yayınlanan template reaksiyonlarda metal iyonu tarafından üstlenilen rolün detaylı şekilde açıklanamaması şaşırtıcı değildir.

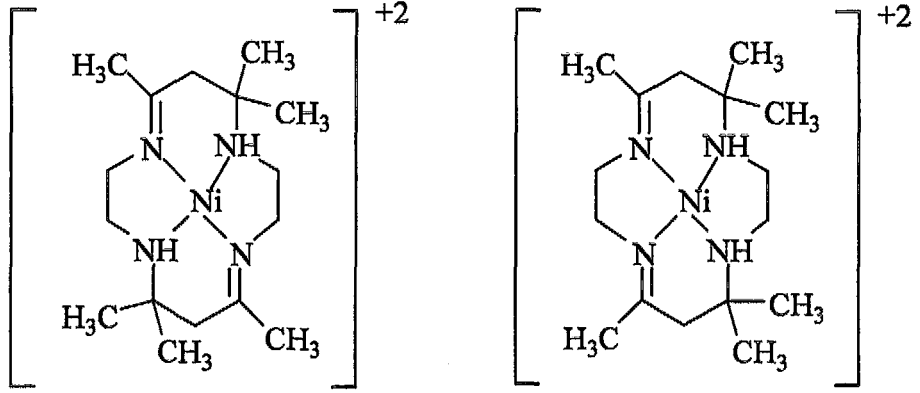
1.1.2.1 Curtis Sentezi

Curtis 1960-1965 periyodunda makro halkalı sistemler için bildirilen çok sayıdaki öncü template reaksiyonların ilkinin yayınladı. Curtis sentezinde, $[\text{Ni}(1,2\text{-diaminoetan})_3]^{+2}$ ve kuru asetonun reaksiyonundan elde edilen sarı kristal ürün incelendi. Başlangıçta bu ürünün Şekil 1.4’teki diimin türünün bir bis-ligand kompleksi olduğu düşünüldü. Ancak kaynayan asit veya baz varlığında ürünün kararlılığı bu tipte iki ligandı içeren maddeyle bağdaşmadı.



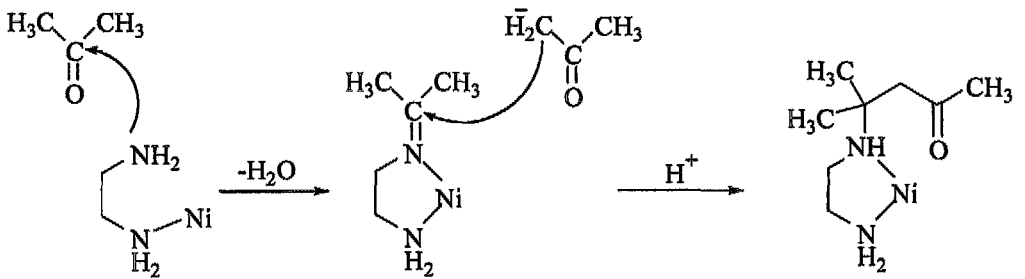
Şekil 1.4 $[\text{Ni}(1,2\text{-diaminoetan})_3]^{+2}$ ve kuru asetonun reaksiyonunda oluşması beklenen ürün.

Şekil 1.4’teki maddenin metal komplekslerinin bunlardan çok daha ılımlı koşullar altında bozunması gerekiyordu. Daha sonra sarı ürünün izomerik makro halkalı komplekslerin bir karışımı olduğu gösterildi (Şekil1.5).



Şekil 1.5 $[\text{Ni}(\text{1,2-diaminoetan})_3]^{+2}$ ve kuru asetonun reaksiyonundan elde edilen izomerik makro halka kompleksleri.

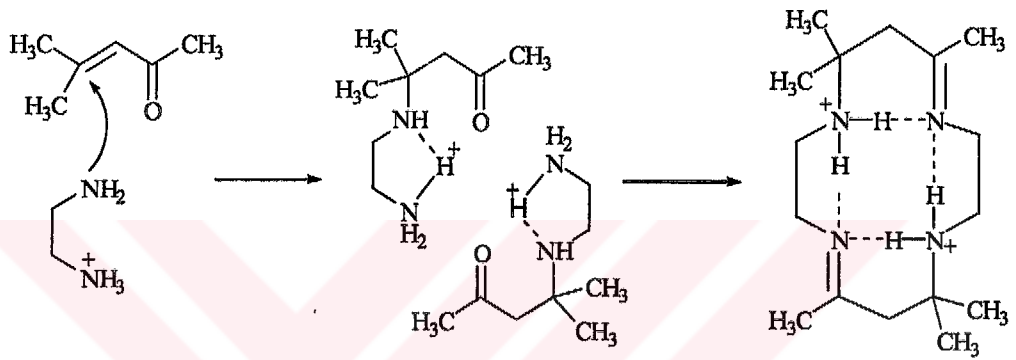
Bu dikkate değer halkalaşma reaksiyonunda iki tane 1,2-diaminoetan kısımları arasında köprülerin oluşumu köprü başına iki tane aseton molekülünün kondenzasyonunu gerektirir. Reaksiyon zincirindeki basamaklar belirsiz kalmasına rağmen mekanizma Şekil 1.6'daki gibi koordine olmuş bir imin karbonuna bir asetonil karbanyonunun nükleofilik atağını içerebilir.



Şekil 1.6 $[\text{Ni}(\text{1,2-diaminoetan})_3]^{+2}$ ve aseton için önerilen reaksiyon mekanizması.

İlk reaksiyon dizisinin bir tekrarı ile birleşen ikinci bir 1,2-diaminoetan molekülünden bir amin ile karbonil fonksiyonunun kondenzasyonu halkalı türitü oluşturacaktır.

Sentezin bir metal iyonu yokluğunda da ilerlediği bu durum ilginçtir. Aseton içerisindeki 1,2-diaminoetanın bir mono protonlu tuzundan çıkılarak metallsiz kondenzasyon Şekil 1.7’deki gibi bir reaksiyon mekanizmasıyla ilerleyebilir.



Şekil 1.7 Aseton içerisindeki 1,2-diaminoetanın bir mono protonlu tuzunun metallsiz ortamda kondenzasyonu için önerilen mekanizma.

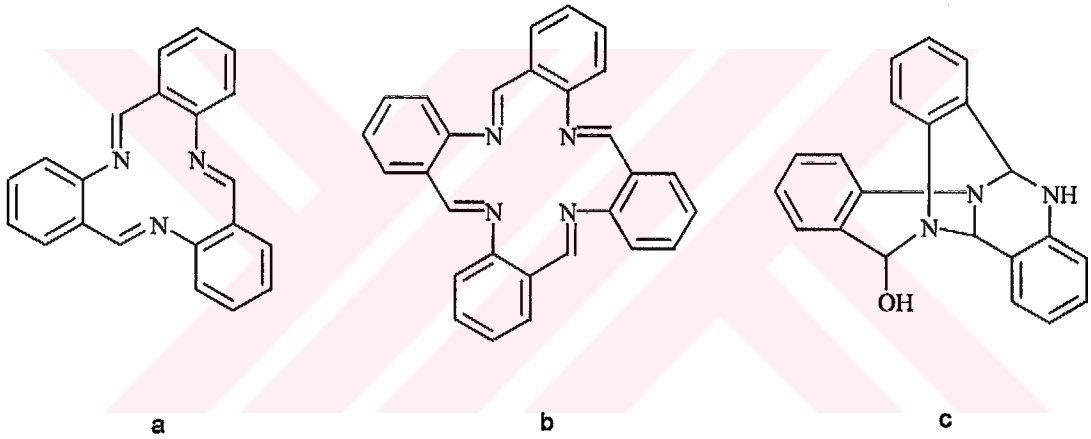
Yeniden hidrojen bağlarının oluşumu reaksiyon için bir template olarak davranır ve halka oluşur oluşmaz ürünü kararlı kılmaya yarar.

1.1.2.2 Schiff-Bazı ve İlgili Kondenzasyonları İçeren Diğer Template Sentezler

Aminler ve aldehitler (veya ketonlar) arasındaki imin oluşumu ile sonuçlanan schiff-bazı kondenzasyonları metal-iyonu template kimyasında önemli rol oynadı.

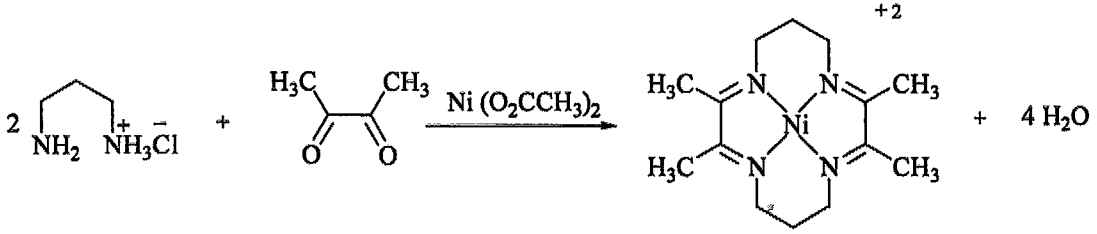
Schiff-bazı template reaksiyonlarının ilk örneklerinden biri Ni (II) varlığında o-amino-benzaldehitin self-kondenzasyonudur. Reaksiyon çözeltisinden, iki halkalı ligandın Ni (II) kompleksleri izole edildi (Şekil 1.8 a ve b). Benzer ürünler çok

sayıda diğ er metal iyonlarıyla da elde edildi. Genelde oluşan kompleksin tipi içerdiği metal iyonun doğ asına oldukça bağı ldır. Metal iyonları yok iken self-kondenzasyon yavaştır ve bis-anhidro-trimer (ř ekil 1.8.c) ve daha kompleks trisanhihrotetramer iç eren bir ü rü n karışımı verir. Bu ikinci türdeki polihalkalı ü rü nler nikel iyonları varlığında sırasıyla ř ekil 1.8'deki a ve b komplekslerini oluşturmak ü zere yeniden dü zenlenir. Ç özeltide, polihalkalı türlerin tekabül eden halkalı imin ligandlarının küçük miktarlarıyla denge iç ermesi olası görünmektedir ve nikel iyonu termodinamik template bir işlemle karışımdan kendi makro halkalı formlarını oluşturur. ř ü phesiz ki nikelin kendi komplekslerinin yüksek kararlılığı bu işlemde önemlidir.



ř ekil 1.8 Ni (II) varlığında veya yokluğında o-Amino benzaldehitin self kondenzasyonu ile elde edilen kompleksler.

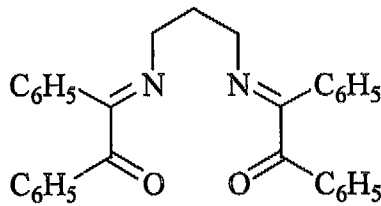
Başka bir Schiff-bazı template reaksiyonunda, 1,3-diaminopropan monohidroklorü r ile biasetilin Ni (II) varlığında metanol iç erisindeki reaksiyonundan halkalı yapıdaki tetraiminin nikel kompleksi elde edildi (ř ekil 1.9).



Şekil 1.9 1,3-diaminopropan monohidroklörür ile biasetilin Ni (II) varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan elde edilen halkalı yapıdaki tetraimin nikel kompleksi.

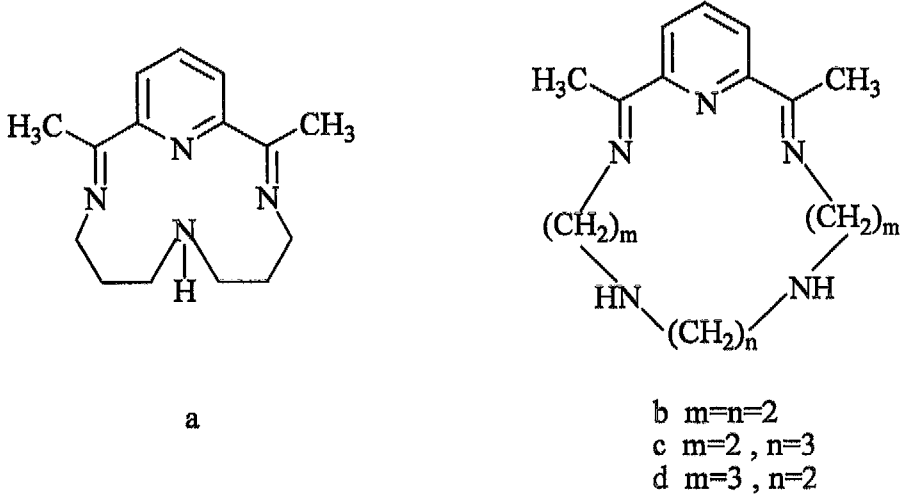
İzlenen yöntemin başarısı sağlanan reaksiyon koşullarına oldukça bağlıdır. Metal içermeyen makro halkayı izole etmek için teşebbüsler başarısızdı. Bu durum bir kez daha böyle sistemlerde metalin kararlaştırıcı rolünü vurgulamaktadır.

Aslında iki eşdeğer molar benzil ile 1,3-diaminopropan (bir eşdeğer molardan biraz fazla) ile reaksiyonu Şekil 1.10'daki ürünü oluşturmak için geçerli olabilir. Bu tür sadece Co (II) gibi bir metal iyonu varlığında eşdeğer molarda daha başka bir diaminle reaksiyon verir. Bu yüzden en azından bu sistem için bir metal iyonu meydana gelecek halka kapanma için bir ihtiyaçtır.



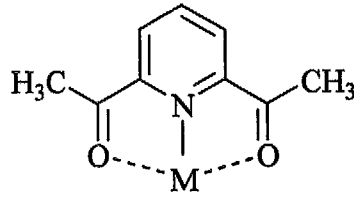
Şekil 1.10 İki eşdeğer molar benzil ile 1,3-diaminopropanın reaksiyonundan elde edilen ürün.

Uygun bir metal iyonu varlığında metanol veya etanol içinde 2,6-diasetilpiridin ile gerekli triamin veya tetraaminin kondenzasyonundan Şekil 1.11'deki ligandların bir dizi metal kompleksleri elde edildi. Metal iyonu yokken uygun polimerik ürünler olduğu tahmin edilen viskoz yağlar elde edildi.



Şekil 1.11 Uygun bir metal iyonu varlığında 2,6-diasetilpiridin ile gerekli triamin veya tetraaminin kondenzasyonundan elde edilen ligandlar.

2,6-Diasetilpiridin; karbonil fonksiyonları arasında iyi bir donör (piridin azotu) içerdiğinden kondenzasyonları büyük olasılıkla önemlidir. Çünkü bu template metale karbonillerin (normalde zayıf donör) bağlanmasını garantileme eğiliminde olacaktır (Şekil 1.12).

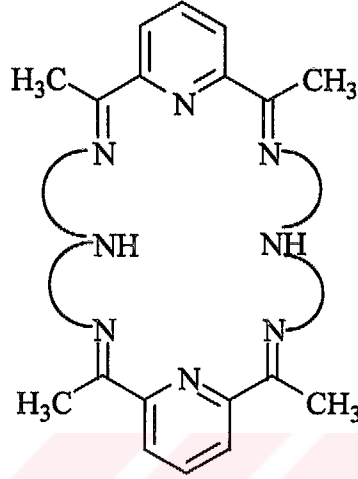


Şekil1.12 2,6-diasetilpiridin ile metal iyonu arasında meydana gelebilecek bağlanma.

Eğer bağlanma gerçekleşirse karbonil karbonlarının nükleofilik atağa karşı aktive edilebileceği diğer çalışmalara yön verecektir.

Mn (II), Co (II), Ni (II) veya Cu (II) gibi küçük iyonların varlığında bis (3-aminopropan) amin ile 2,6-diasetilpiridin'in kondenzasyonu kolayca

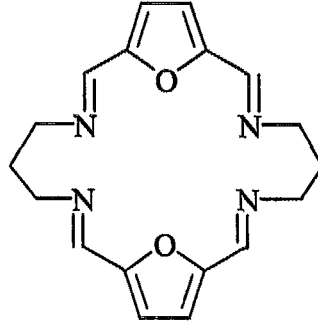
Şekil 1.11'deki a ligandının ilgili monomerik makro halkalı kompleksinin oluşumunu yönlendirir. Ancak büyük Ag (I) iyonu template olarak kullanıldığında o zaman 28 üyeli makro halkanın (Şekil1.13) dimetalik kompleksi oluşur.



Şekil 1.13 Ag (I) iyonu varlığında bis (3-aminopropan) amin ile 2,6-diasetilpiridin'in kondenzasyonundan elde edilen 28 üyeli makro halka.

Bu örnek template reaksiyonların ilerlemesinde metal-iyonu büyüklüğünün önemini iyi şekilde vurgular.

1,3-diaminopropan ile 2,5-diformilfuranın 2:2 kondenzasyonundan elde edilen Şekil 1.14'teki ligandın template sentezi araştırıldı. Daha büyük toprak alkali metaller Ca (II), Sr (II) ve Ba (II) bu halka için template olarak davranır fakat Mg (II) davranmaz. Pb (II)'nin de Şekil 1.14'teki ligandı desteklediği gösterildi.



Şekil 1.14 1,3-diaminopropan ile 2,5-diformilfuranın 2:2 kondenzasyonundan elde edilen ligand.

Bu sonuçlar önceki çalışmaları doğrular niteliktedir yani template olarak davranan bu iyonların etkisiyle genellikle yeterli termodinamik kararlılığa ulaşan ürün kompleksleri oluşur. Termodinamik kararlılık iyonların yarıçapları ile makro halkanın boşluğunun birbirine uygun olmasına bağlıdır (2).

1.2 AZA-CROWN ETERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

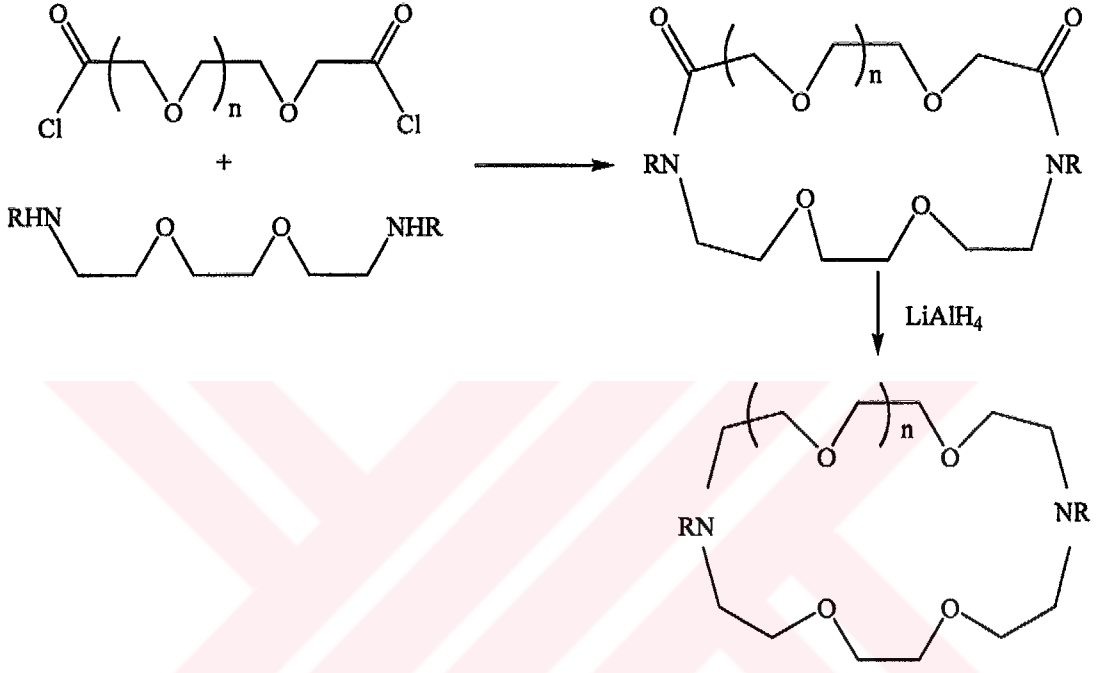
1.2.1 Diaza-Crownlar

Diaza-crownlar; kriptanların ve diğer N-sübstitüe ligandların sentezinde anahtar ara ürün olduklarından dolayı çok önemlidir (3,4,5,6). Diaza-crownlar bazı biyolojik sistemlerle benzer kompleksleşme özelliklerine sahiptirler (7). Azot üzerinde sübstitüentlere sahip olmayan diaza-crownlar veya azot üzerinde sübstitüe olmuş fonksiyonel gruplara sahip diaza-crownlar üçlü makro halkalı ligandların sentezi içinde faydalıdır (8,9,10). Diaza-crownlar da silikajale bağlanabilmektedirler (11).

1.2.1.1 Metot A

Lehn ve arkadaşları Stetter metodunu kullanarak ilk diaza-crown bileşiklerini hazırladılar (5,6). Bu metot büyük hacimdeki çözücü içerisinde diasit klorür ve

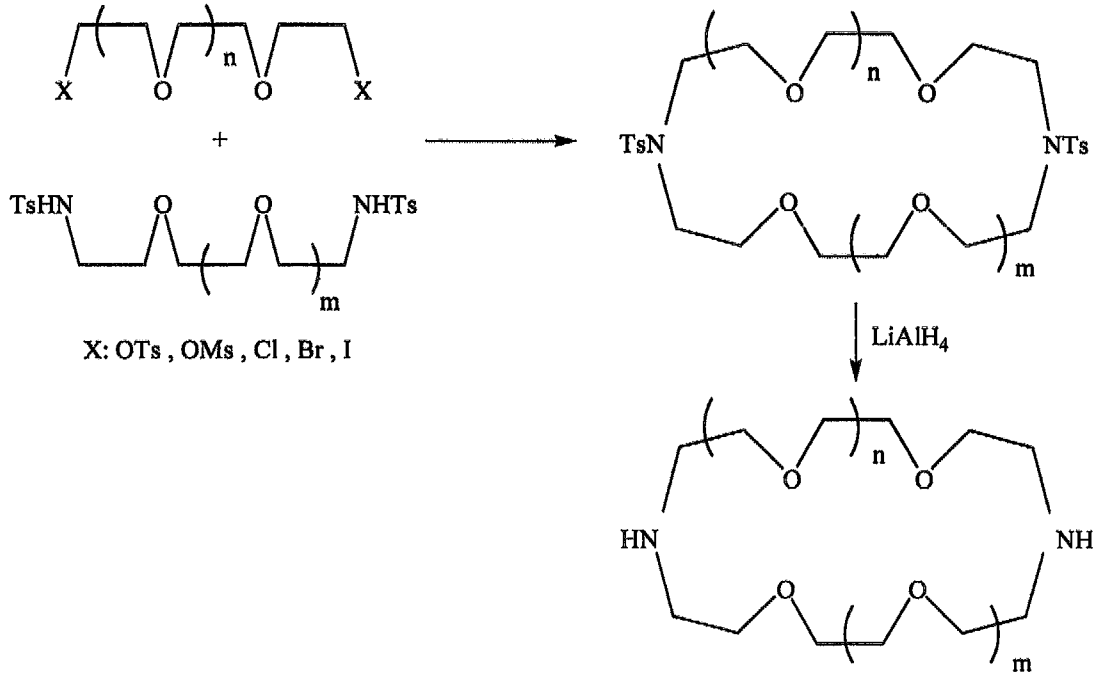
diaminin aynı anda katılmasını gerektirir. Katma işlemi aşırı seyreltik ortamı korumak amacıyla geniş bir zaman aralığında gerçekleştirilir (High dilution method). Sonuçta ele geçen ürün dilaktam olup, indirgeme basamağından sonra diaza bileşığı elde edilmektedir.



Şekil 1.15 Aşırı seyreltme tekniğı ile N,N'-disübstitüe diaza-crown bileşiklerinin sentezi.

1.2.1.2 Metot B

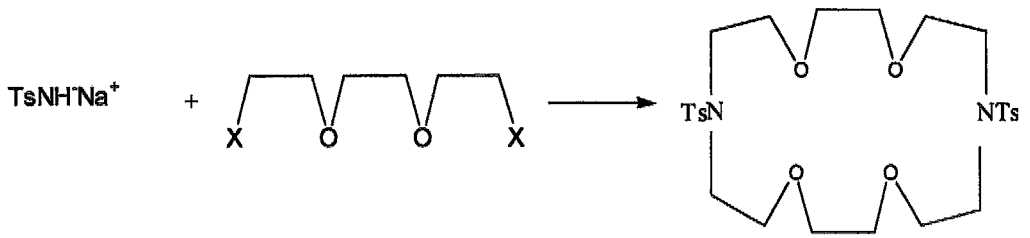
Richman ve Atkins, trietilen glikolün ditosil türevleri ile trietilen glikol diaminin N,N'-bis (p-toluensülfonamit)'ini reaksiyona girdirerek diaza-18-crown-6'nın N,N'-bis(p-paratoluensülfonamit) türevini hazırladılar (12,13). Lityum alüminyum hidrürle indirgenerek N-tosil gruplarının uzaklaştırılması metodu sübstitüe olmamış aza-crownların hazırlanmasında tercih edilen bir süreçtir (7,14,15).



Şekil 1.16 Sübstitüe olmamış diaza-crownların sentezi.

1.2.1.3 Metot C

Vögtle ve arkadaşları trietilen glikolün ditosilat veya diklorür türevi ile sodyum p-toluensülfonamitin reaksiyonundan N,N'-ditosildiaza-18-crown-6 'yı sentezlediler (16).



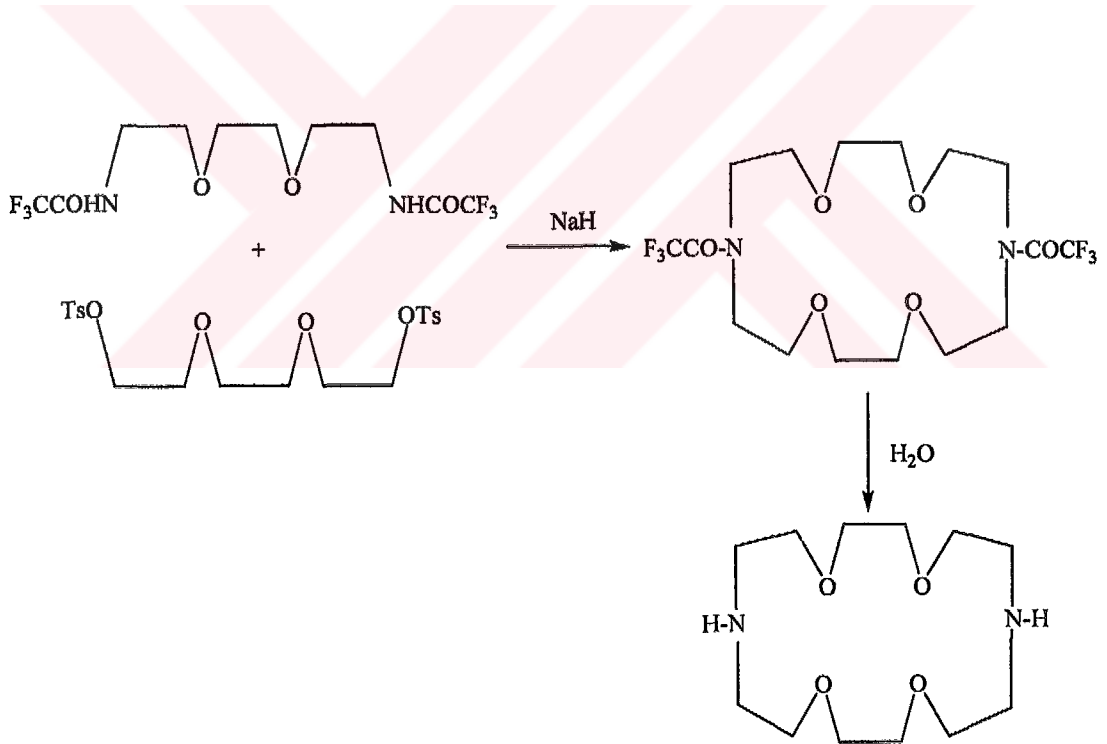
Şekil 1.17 N,N'-ditosildiaza-18-crown-6 sentezi.

Araştırmacılar metot A,B ve C'yi karşılaştırdılar ve toplam ürünün en iyi olduğu A metodunda verim % 37'dir. Daha sonra % 13 verimle B ve sonuç olarak

% 9-14 verimle C gelir. Bu verim hesapları tosil gruplarının uzaklaştırılmasını (Metot B ve C) veya amit indirgemesini (Metot A) içermez.

1.2.1.4 Metot D

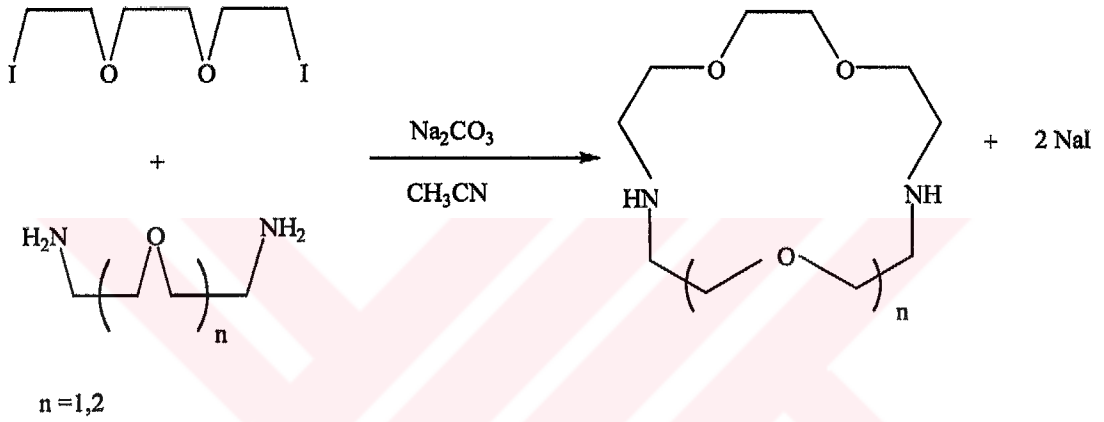
King ve Krespan diaza-crownları hazırlamada bis (p-toluen sülfonamit) türevleri yerine bis (triflorasetamit) türevlerini kullandılar (17). Triflorasetil grubunun uzaklaştırılması Metot B'de tosil koruma gruplarının uzaklaştırılmasında kullanılan daha zor indirgeme işlemi yerine basit hidroliz işlemiyle başarılmaktadır. Bu değişikliğe rağmen, Metot D için toplam verim sadece % 3 olup, aynı araştırmacılar tarafından yapılan trietilen glikol diklorür ile aşırı amonyakın basit otoklav reaksiyonundan elde edilenle benzerdir (17).



Şekil 1.18 Diaza-18-crown-6 sentezi.

1.2.1.5 Metot E

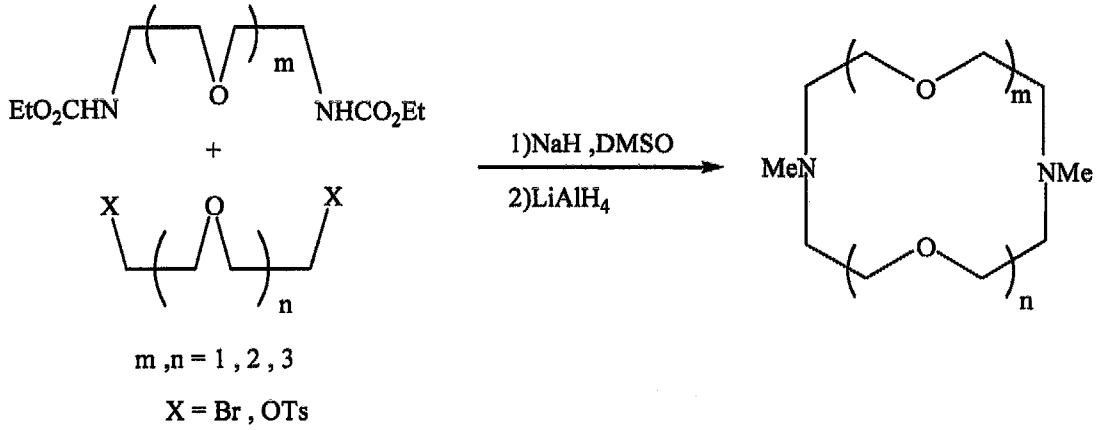
Kulstad ve Malmsten; baz olarak sodyum ve potasyum karbonatı kullanarak bir diiyodo eter ile bir diamino eterin tepkimesinden diaza-crownların hazırlanabildiğini bildirdiler (18,19). Diaza-15-crown-5 için verim % 17 dir fakat diaza -18-crown-6 için verim % 44 tür. Katyon çapı boşluğa uyduğunda en iyi verimler elde edilmiştir (20).



Şekil 1.19 Diaza-15-crown-5 ve diaza -18-crown-6 sentezi.

1.2.1.6 Metot F

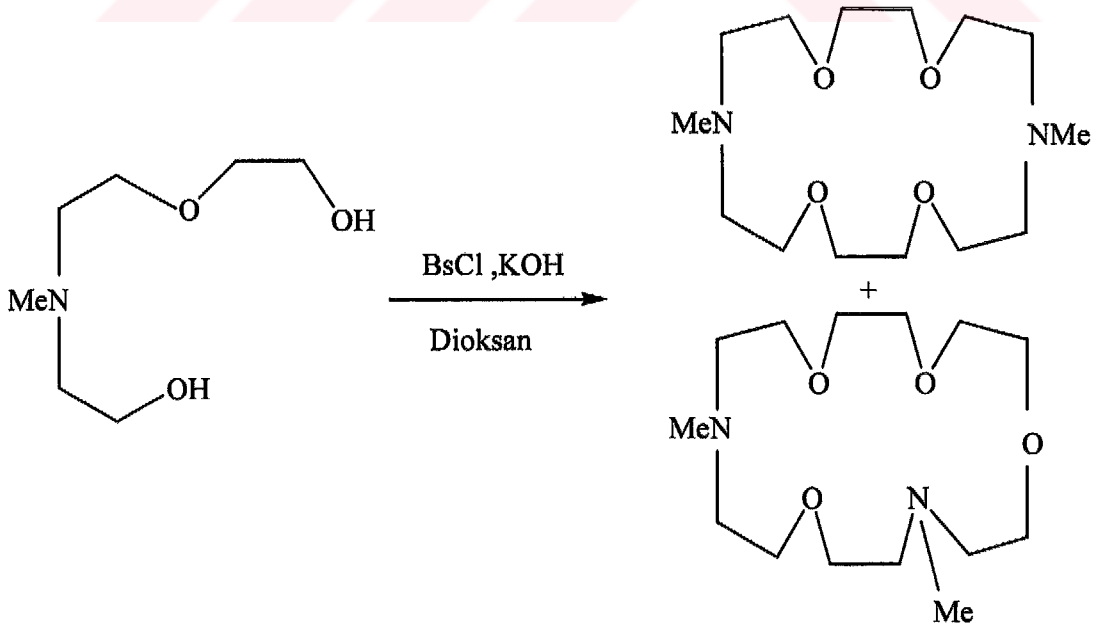
Sutherland ve arkadaşları N,N'-bis (etoksikarbonil) süstitüe olmuş diaza-18-crown-6' yı oluşturmak için bir oligo (etilenoksi) bis (karbamat) ile bir ditosilat veya dihalojenürü tepkimeye girdirdiğinde diamin üzerinde etil karboksilat koruma gruplarını kullandılar. Etoksi karbonil grupları bis-metil süstitüe olmuş crownları oluşturmak için indirgendi (21,22).



Şekil 1.20 N,N'-metil süstitüe olmuş diaza-crownların sentezi.

1.2.1.7 Metot G

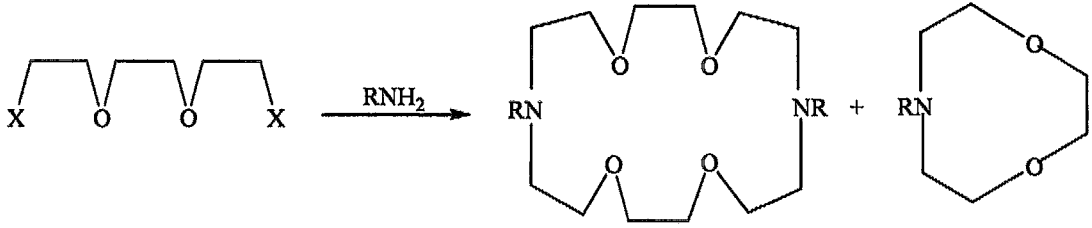
Okahara ve arkadaşları, aza-9-crown-3'ü hazırlamak amacıyla bir azatrietilenglikol ile benzen sülfonil klorürü reaksiyona girdirdi. Küçük crown elde edilemedi, ancak farklı dimerizasyonla oluşan iki diaza-18-crown-6 bileşiği elde edildi (23).



Şekil 1.21 Bir azatrietilenglikolün iki farklı dimerizasyonu ile oluşan diaza-18-crown-6 bileşiklerinin sentezi.

1.2.1.8 Metot H

Gokel ve arkadaşları; bir primer aminle trietilen glikol dihalojenürü 2:2 oranında etkileştirerek bir dizi N,N'-disübstitüe diaza-18-crown-6 bileşikleri hazırladılar (24,25,26).

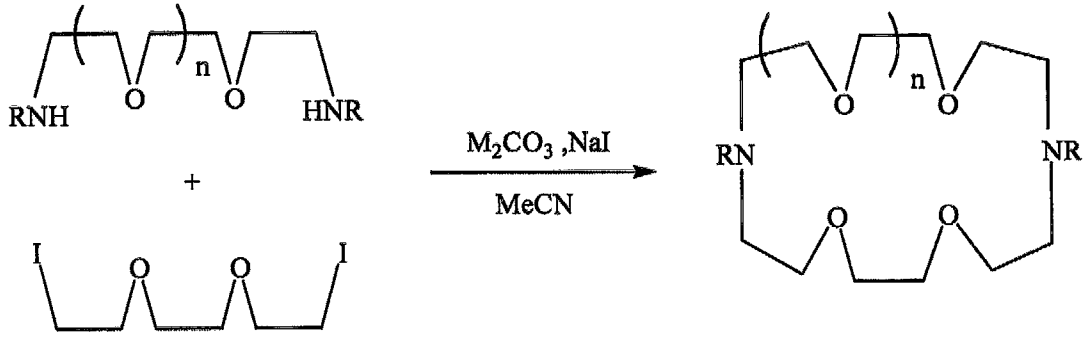


Şekil 1.22 Bir primer amin ile trietilen glikol dihalojenürün 2:2 oranındaki reaksiyonundan N,N'-disübstitüe diaza-18-crown-6 bileşiklerinin sentezi.

R grubu benzilik veya alifatik bir grup olduğunda sadece diaza-18-crown-6 elde edildi. R grubu 4-sübstitüe fenil olduğunda sadece 1:1 ürün olan aza-9-crown-3 elde edildi.

1.2.1.9 Metot I

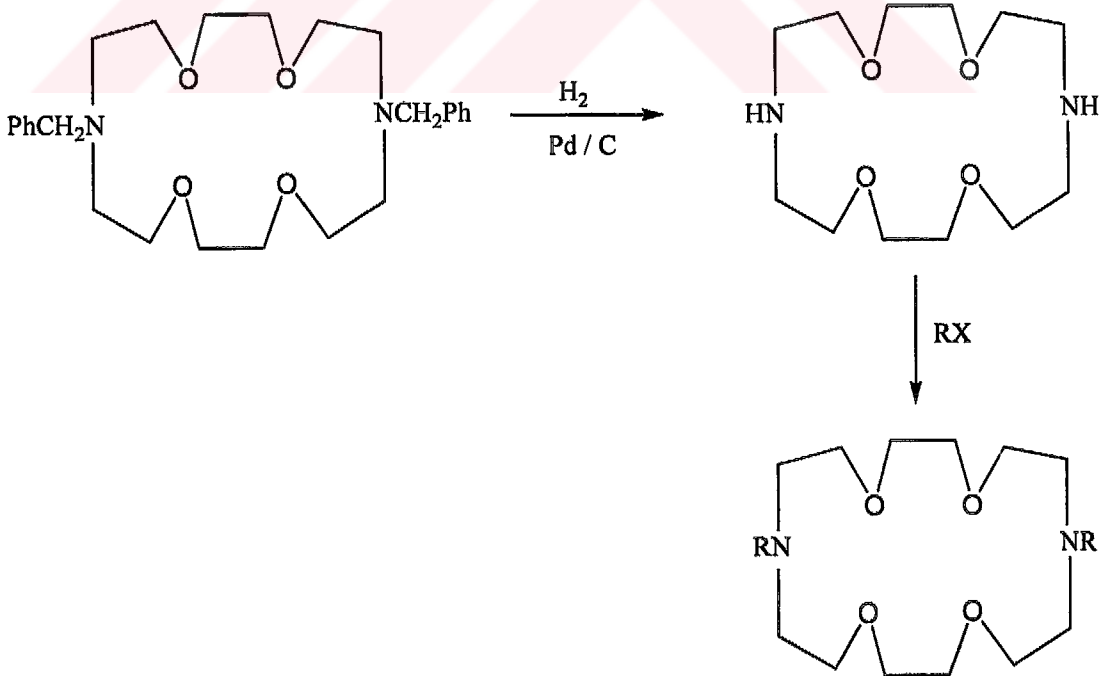
Aynı araştırmacılar N,N'-dialkil-disübstitüe olmuş diammin ile 1,8-diiyodo-3,6-dioksaoktanın reaksiyonundan diaza-18-crown-6 (ve crown-5) bileşiklerini hazırladılar (24,25) ve bu metodun en yüksek toplam verimle sonuçlandığını buldular. Örneğin, N,N'-dibenzildiaza-18-crown-6 bu metotla % 66 verimle hazırlanmıştır. Ancak Metot H ile verim sadece % 29' dur. Metot H kullanıldığında bir çok yan ürün olduğundan dolayı ürünün saflaştırılması daha zordur.



Şekil 1.23 N,N'-dialkil süstitüe olmuş diaza-18-crown-6 (ve crown-5) bileşiklerinin sentezi.

1.2.1.10 Metot K

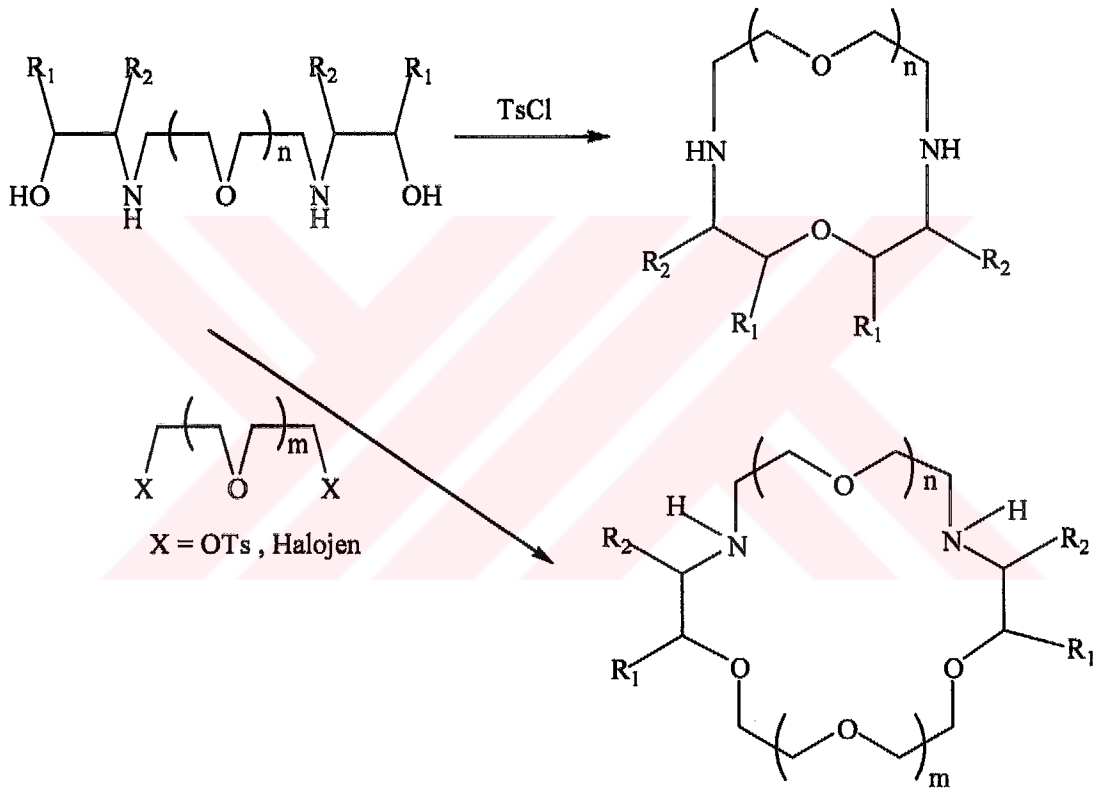
N,N'-dibenzildiaza-crown bileşikleri önemlidir. Çünkü kolayca hidrojene edilerek diaza-crown bileşiklerine dönüştürülebilir. Ele geçen diaza-crown bileşiği alkilenerek farklı N,N'-dialkildiaza-crown bileşikleri hazırlanabilir (24).



Şekil 1.24 N,N'-dialkil diaza-crown bileşiklerinin sentezi.

1.2.1.11 Metot L

Okahara ve arkadaşları makro halkadaki karbon atomları üzerinde sübstitüentlerin bulunduğu bir dizi diaza-crown bileşiklerini hazırlamışlardır. Bu araştırmacılar hem sübstitüe olmuş bir diazaoligoetilen glikol ile tosil klorürün Okahara halka-kapatma reaksiyonunu hem de glikol ile bir ditosilatın reaksiyonunu kullandı (27,28).

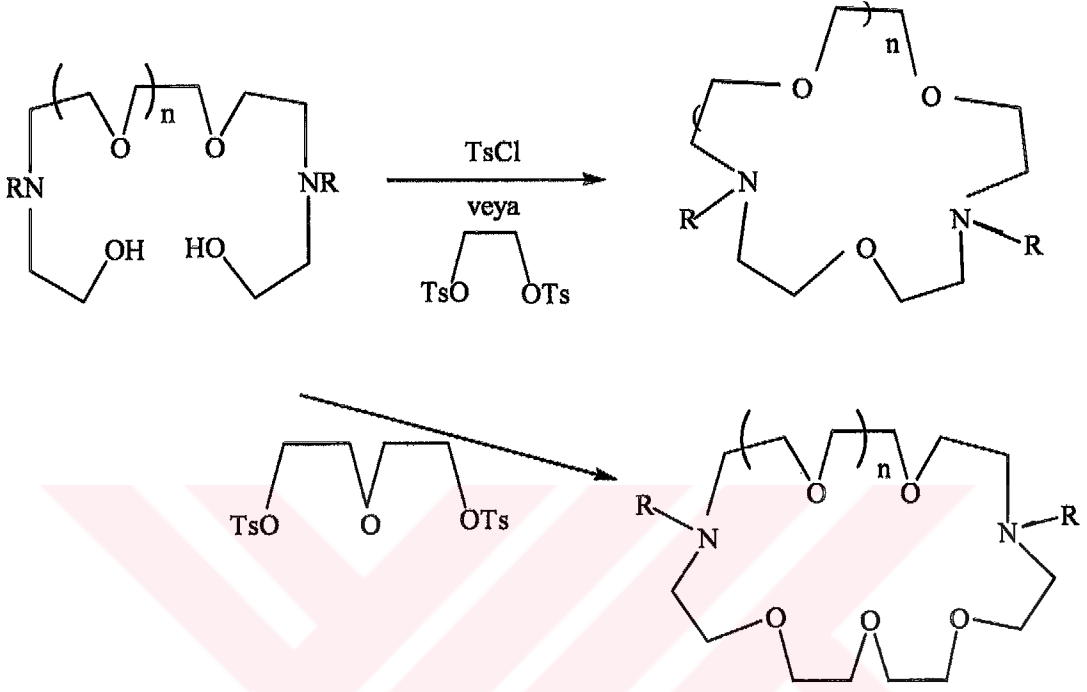


Şekil 1.25 Makro halkadaki karbon atomları üzerinde sübstitüentlerin bulunduğu bir dizi diaza-crown bileşiklerinin sentezi.

1.2.1.12 Metot M

Bradshaw ve Krakowiak; N,N' -dialkil-diaza-15-crown-5, -18-crown-6 ve -21-crown-7 bileşiklerini azot atomları üzerinde alkil sübstitüentleri taşıyan çıkış

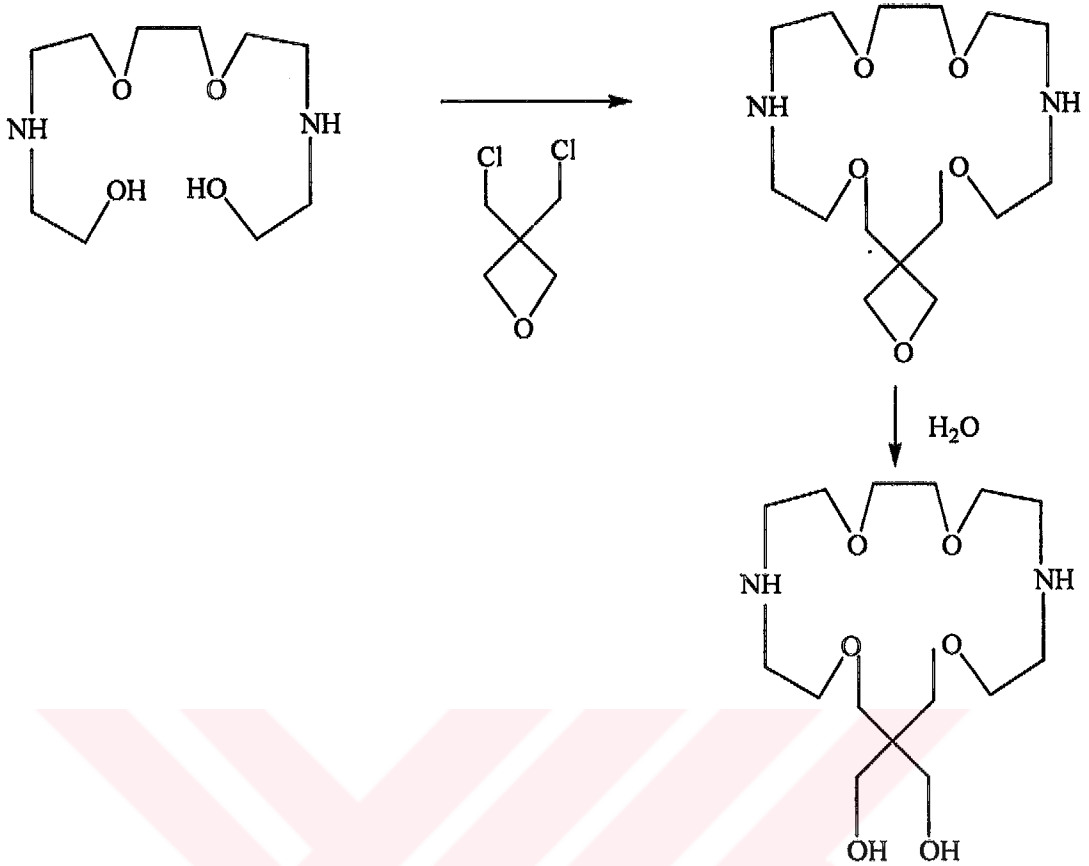
maddelerini kullanarak Metot L'dekine benzer reaksiyonlarla elde ettiler (29).



Şekil 1.26 N,N'-dialkil-diaza-15-crown-5, -18-crown-6 ve -21-crown-7 bileşiklerinin sentezi.

1.2.1.13 Metot N

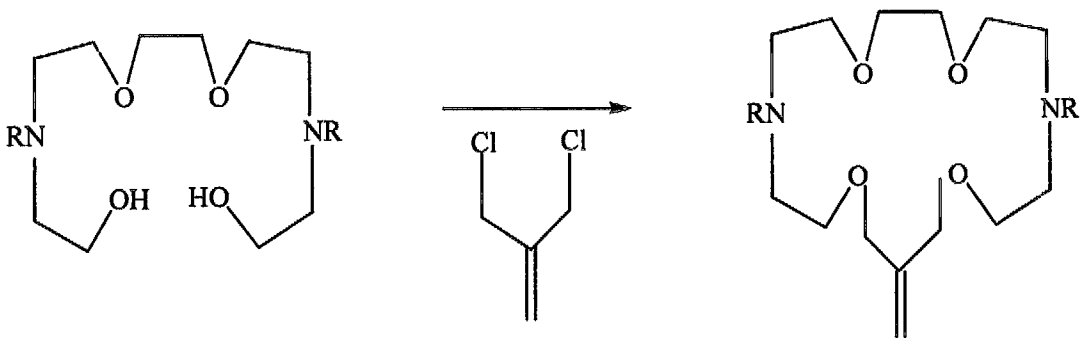
Hidroksimetil veya vinil grupları gibi fonksiyonel gruplara sahip sübstitüentleri içeren crown eterler önemli sentetik ara ürünlerdir. Çünkü crown bileşiğinin silikajele bağlanmasında (11,30,31,32) ve lariat crown eterleri gibi daha kompleks bileşiklerin hazırlanmasında kullanılırlar (24). Bir fonksiyonel grubu bağlamak için en kolay metot halkadaki azot atomlarından birinin bu gruba saldırmasıdır. Bu tip reaksiyonlar Metot K'da görülmektedir. Fonksiyonel grubun halkadaki karbon atomlarından biri üzerinde bulunduğu fonksiyonolize edilmiş diaza-crownlar da sentezlenmiştir. Krespan fonksiyonolize edilmiş bir diaza-crown'ı ilk hazırlayanlardan biridir. Bis (hidroksimetil) diaza-19-crown-6 bileşiğini sentezlemiştir (33,34).



Şekil 1.27 Bis (hidroksimetil) diaza-19-crown-6 bileşiminin sentezi.

1.2.1.14 Metot O

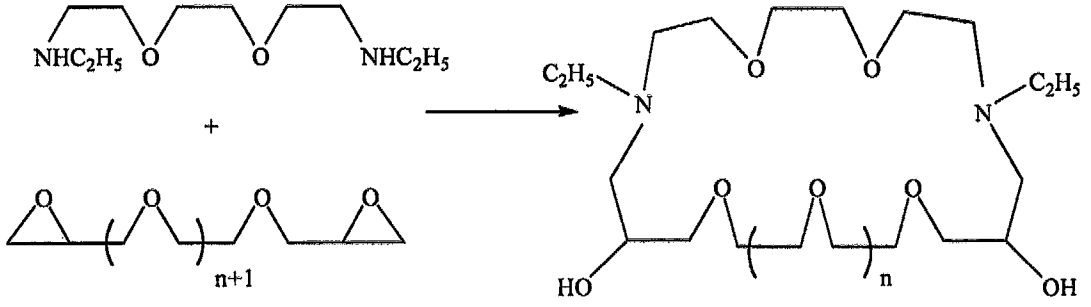
Tomoi ve arkadaşları hidroborasyonla kolayca bir hidroksi bileşiğine dönüştürülebilen exo-metilen grubu içeren diaza-crownları hazırladılar (9,35).



Şekil 1.28 Exo-metilen grubu içeren diaza-crownların sentezi.

1.2.1.15 Metot P

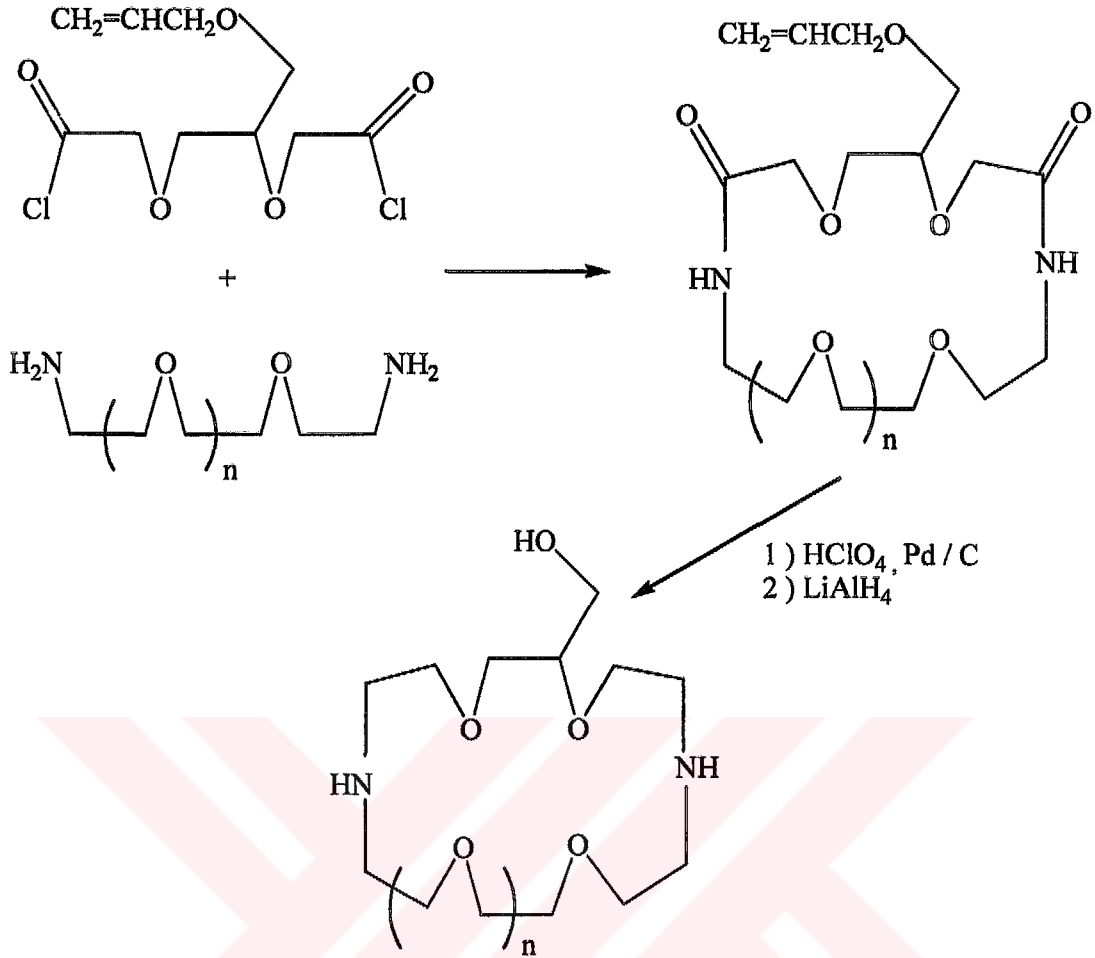
Okahara ve arkadaşları bir diamine bir bisepoksinin reaksiyonundan iki hidroksi fonksiyonu içeren bazı diaza-crownları hazırladılar (36).



Şekil 1.29 İki hidroksi fonksiyonu içeren bazı diaza-crownların sentezi.

1.2.1.16 Metot R

Metot A kullanılarak 3-hidroksimetilin süstitüe olduğu diaza-crown bileşikleri Bartsch ve arkadaşları tarafından hazırlandı. Ancak diasit klörür üzerinde bir (alliloksi) metil süstitüenti içermektedir (37). Başlangıç materyali olan (alliloksi) metil-süstitüe olmuş diasit klorür üç basamakta hazırlanmıştır. Destilasyon esnasında polimerleşme olduğu için diasitin saflaştırılması zordur. Halkalaşma basamağında aşırı seyreltme (high-dilution) tekniğini gerektirmektedir.

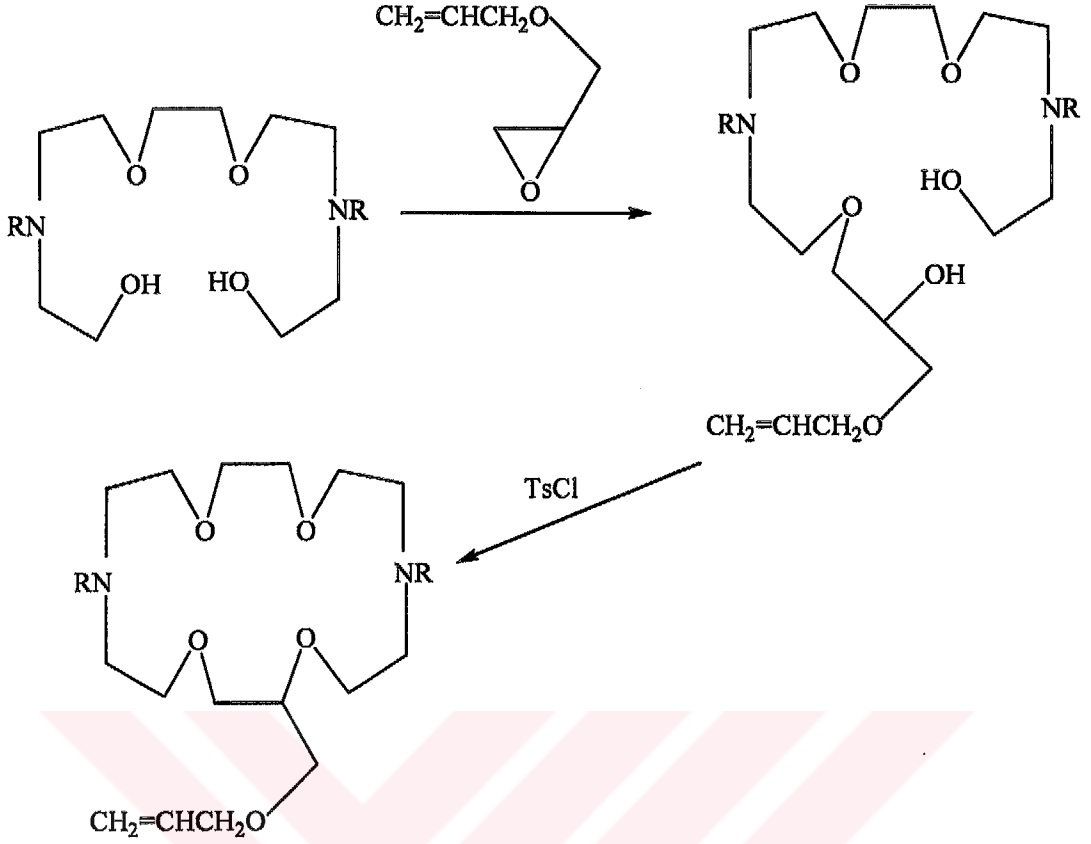


Şekil 1.30 3-hidroksimetilin süstitüe olduğu diaza-crown bileşiklerinin sentezi.

Cinquini Metot R ve Metot K'yı kullanarak hem bir halka karbonunda hem de iki halka azotunda uzun zincirli lipofilik süstitüentleri içeren diaza-crownları hazırladı (38).

1.2.1.17 Metot S

Bradshaw ve arkadaşları, (alliloksi) metil-süstitüe olmuş diaza-crown bileşiklerini hazırlamak için daha elverişli bir metot bildirdi (30). Okahara halka-kapatma yönteminin kullanıldığı bu metotta $\text{N,N}'$ -dialkil süstitüe olmuş (alliloksi)-metil diaza-18-crown-6 iyi verimle sentezlendi.



Şekil 1.31 N,N'-dialkil sübstittie olmuş (alliloksi)-metil diaza-18-crown-6 sentezi.

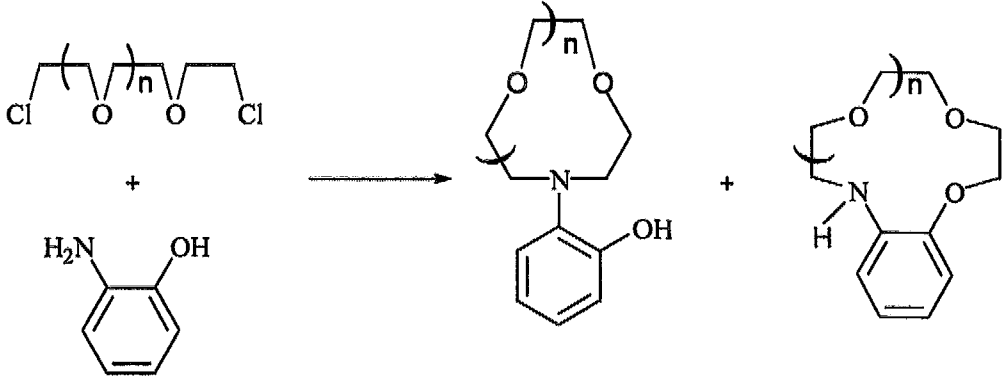
1.2.2 Benzoaza-Crown Eterler

1.2.2.1 Bir Benzo Birimi İçeren Benzoaza-Crownlar

1.2.2.1.1 Metot A

Günümüze kadar çok sayıda benzoaza-crown bileşikleri sentezlenmiştir. Bir veya daha fazla benzo grubuna sahip aza-crownların sentezi için belli metotlar vardır. Lockhart ve arkadaşları 1973 yılında halkada bir azot atomu içeren benzoaza-crownları ilk sentezleyenlerdendi. Lockhart 2-hidroksi anilin ile bir dizi dihalojenürü reaksiyona girdirdiğinde hem N-(2-hidroksifenil) aza-crownları hem de benzoaza-crownları elde etti (39,40). Reaksiyon n=2 ve su içerisinde uygulandığında sadece

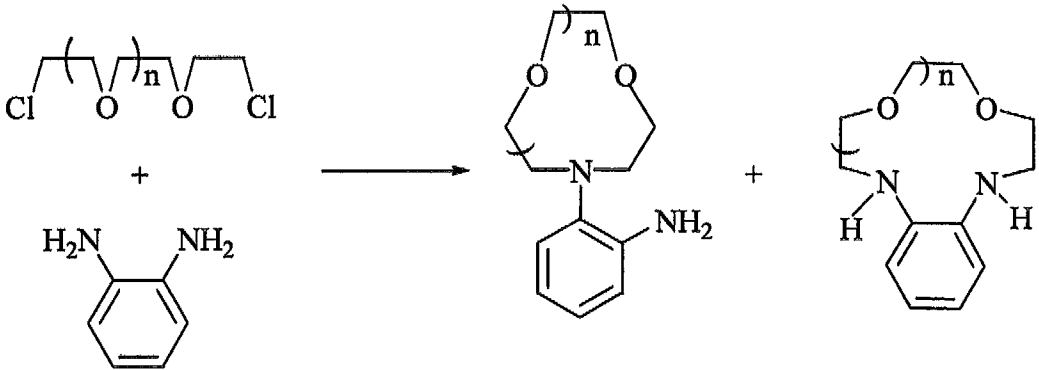
N-fenil-sübstitüe olmuş aza-crown oluştu. DMF gibi diğör çözücüler içerisinde ve $n > 2$ olduğunda sadece benzoaza-crown oluştu.



Şekil 1.32 2-hidroksi anilin ile bir dizi dihalojentürün reaksiyonundan elde edilen N-(2-hidroksifenil) aza-crownların ve benzoaza-crownların sentezi.

Pedersen ve Bromels' de yine aynı zamanlarda aynı başlangıç materyallerini kullanarak tersiyer bütül alkol içerisinde benzoaza-15-crown-5 ve benzoaza-18-crown-6 bileşiklerini sentezledi (1).

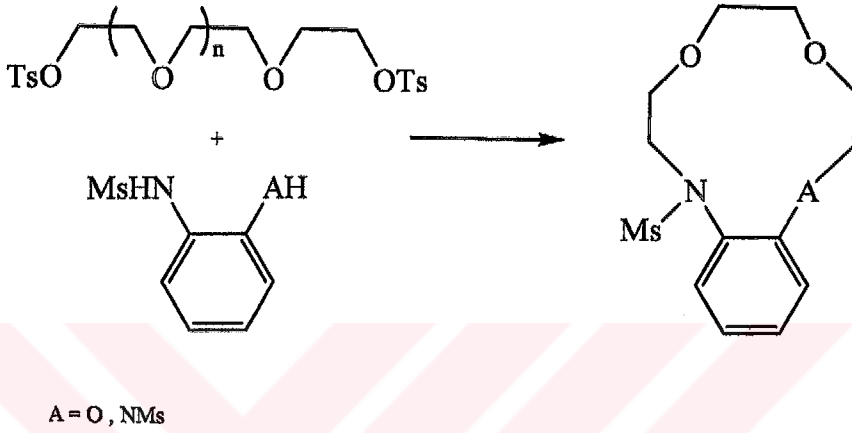
Lockhart ve arkadaşları 1, 2-diamino benzenden hem monoaza hem de diaza elde etti (39,40).



Şekil 1.33 1, 2-diamino benzenden monoaza ve diaza crown bileşiklerinin sentezi.

1.2.2.1.2 Metot B

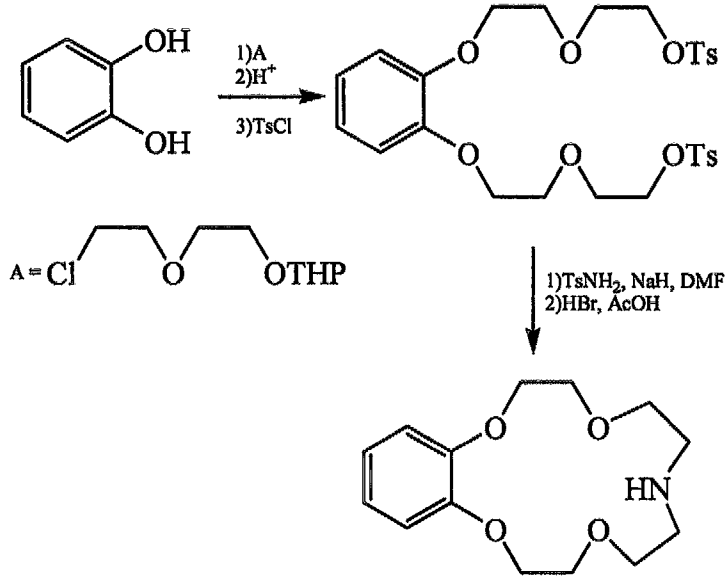
Högberg ve Cram, 1,2-diaminobenzenin veya 2-hidroksianilin'in methansülfonamit türevinden bir dizi benzoaza ve benzodiaza-crownları sentezledi (41). Monoaza ürünü (A=O olduğunda) %32 verimle elde edildi.



Şekil 1.34 1,2-diaminobenzenden veya 2-hidroksianilin'in methansülfonamit türevinden elde edilen benzoaza ve benzodiaza-crownların sentezi.

1.2.2.1.3 Metot C

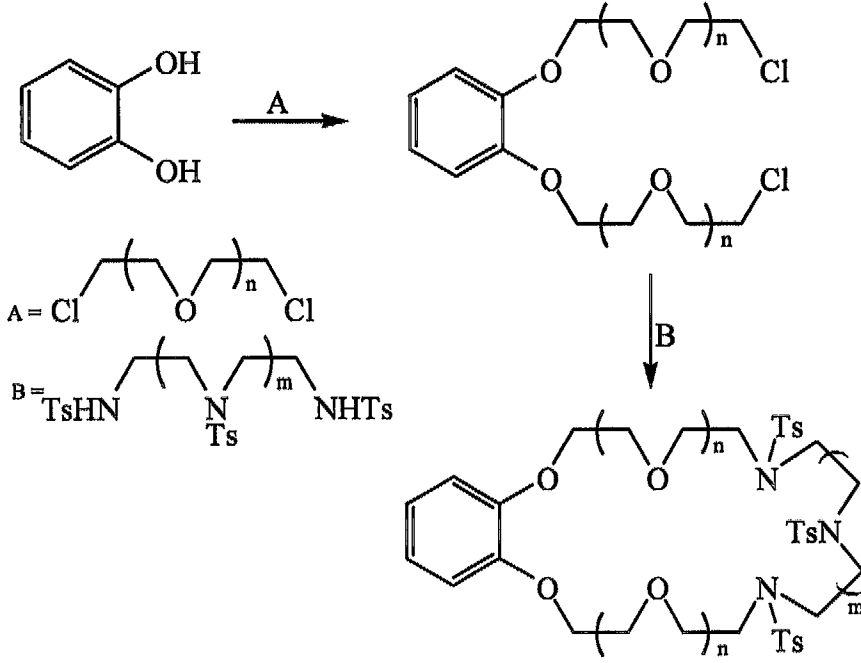
Azot atomuna bağlı olmayan benzo biriminin bulunduğu bir benzoaza-crown oluşturmak için p-toluensülfonamit bir benzoglikol türevi bis-(toluensülfonat) ile muamele edildi (41). Methansülfonamit N-mesil kapanma ürününün verimini daha yüksek verdi fakat mesil grubunu uzaklaştırmak çok daha zordu.



Şekil 1.35 Azot atomuna bağlı olmayan benzo biriminin bulunduğu bir benzoaza-crown sentezi.

1.2.2.1.4 Metot D

Methansülfonamit zincirine benzer bir yöntem He ve Wu tarafından benzo-poliaza-crownların hazırlanması için bildirildi, ancak onlar dietilentriamin veya trietilentetraaminin tris- veya tetrakis-(p-toluen sülfonamit) türevini kullandılar (1). Bu araştırmacılar tosil gruplarını uzaklaştırmak için metot bildirmedi.

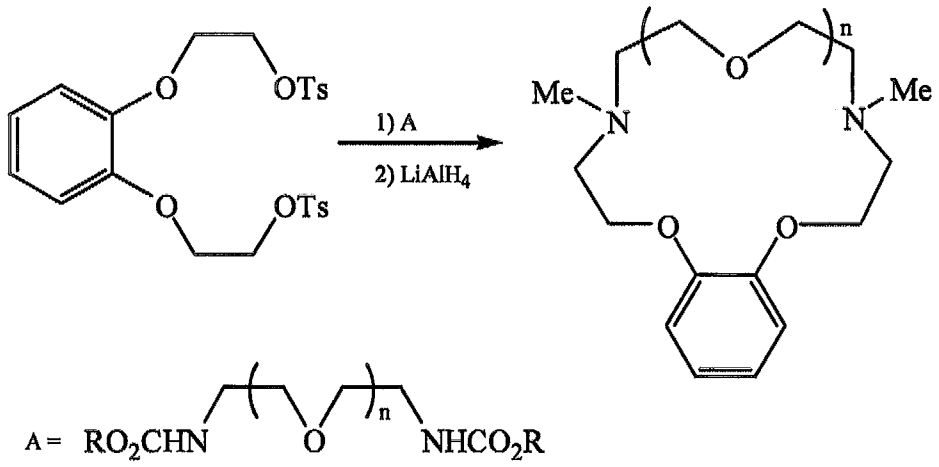


Şekil 1.36 Benzo-poliaza-crownların sentezi.

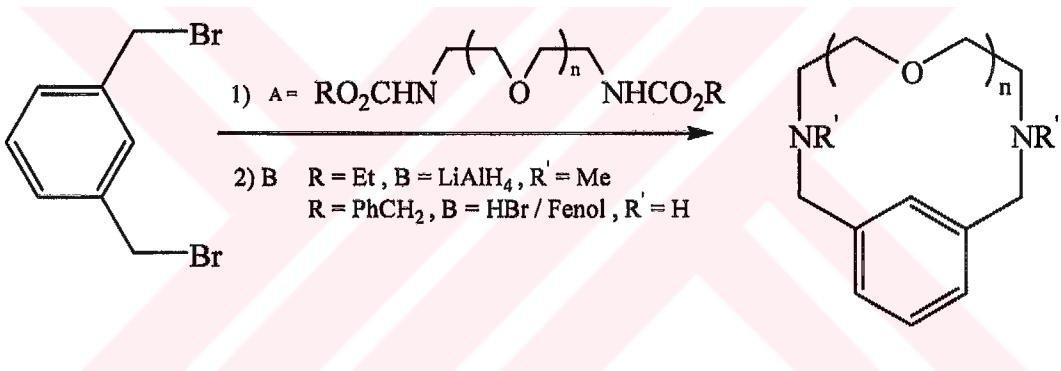
1.2.2.1.5 Metot E

Sutherland ve arkadaşları bir dizi o-, m- ve p- benzodiaza-crown bileşiklerini hazırlamak için birkaç farklı yöntem kullandı. Bu metotlardan üçü şekillerde gösterilmektedir (22,42,43).

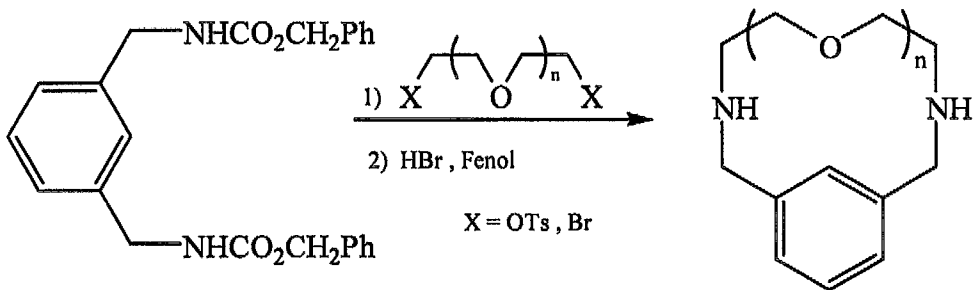
1)



2)



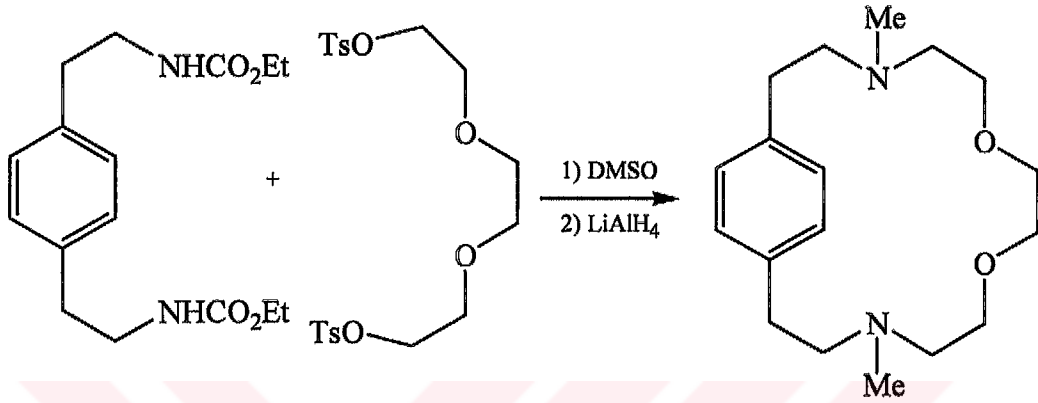
3)



Şekil 1.37 o-, m- ve p- benzodiazacrown bileşiklerinin sentez yöntemleri.

1.2.2.1.6 Metot F

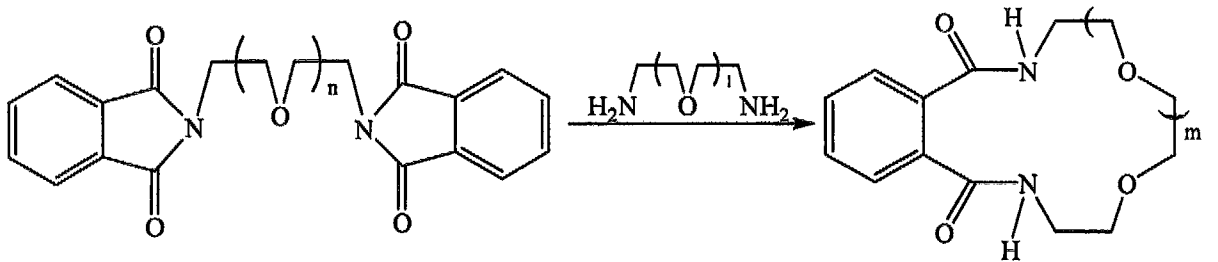
Stoddart ve arkadaşları 1, 4-benzodiaza-crown ether hazırlamak için benzer bir reaksiyon dizisi kullandı (44).



Şekil 1.38 1, 4-benzodiaza-crown ether sentezi.

1.2.2.1.7 Metot G

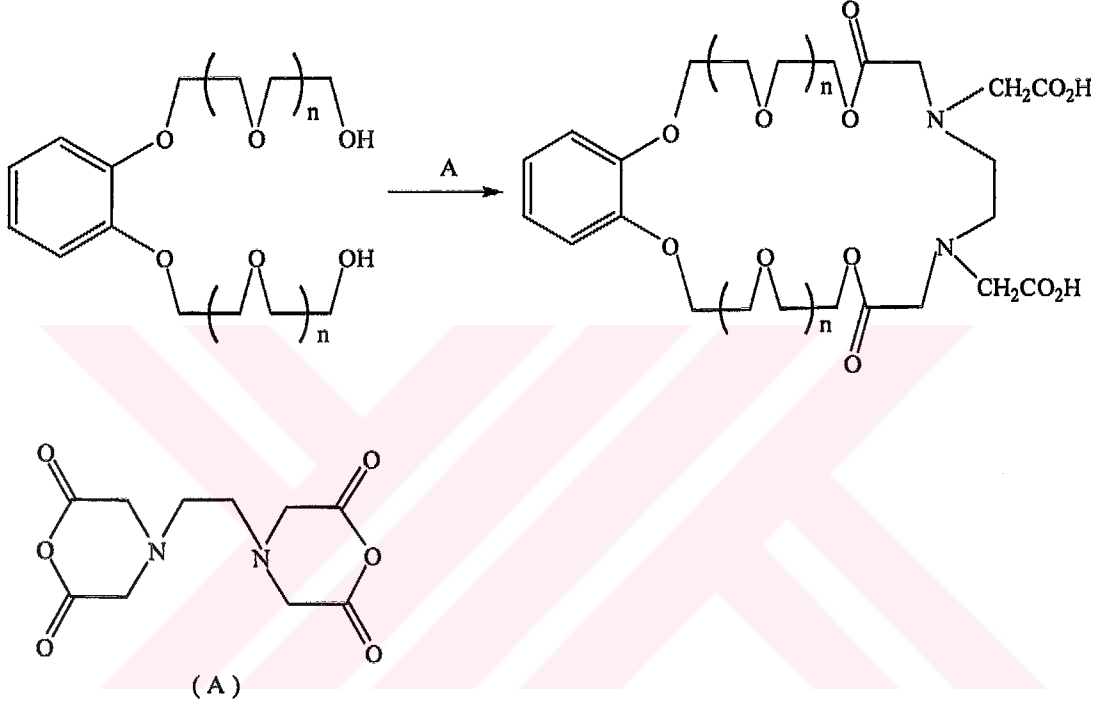
Oligo-etilen glikollerin bis (fitalimit) türevlerini kullanarak, Kamalow ve arkadaşları bir fitalimit kısmı içeren crown eterleri hazırladı (1). Çıkış materyali bis (fitalimit) ve diamin su-menatol karışımı içinde tepkimeye girdi ve kromotografi ile ayrıldı.



Şekil 1.39 Oligo-etilen glikollerin bis (fitalimit) türevleri üzerinden bir fitalimit kısmı içeren crown eterlerin sentezi.

1.2.2.1.8 Metot H

N-asetik asit sübstütüentleri içeren başka benzodiaza-crownlar bildirildi (1). Bu sentetik metot etilen diamin-tetraasetik dianhidritin kullanımını gerektirdi. Bislaktonlar % 21-24 aralığında verimle hazırlandı.

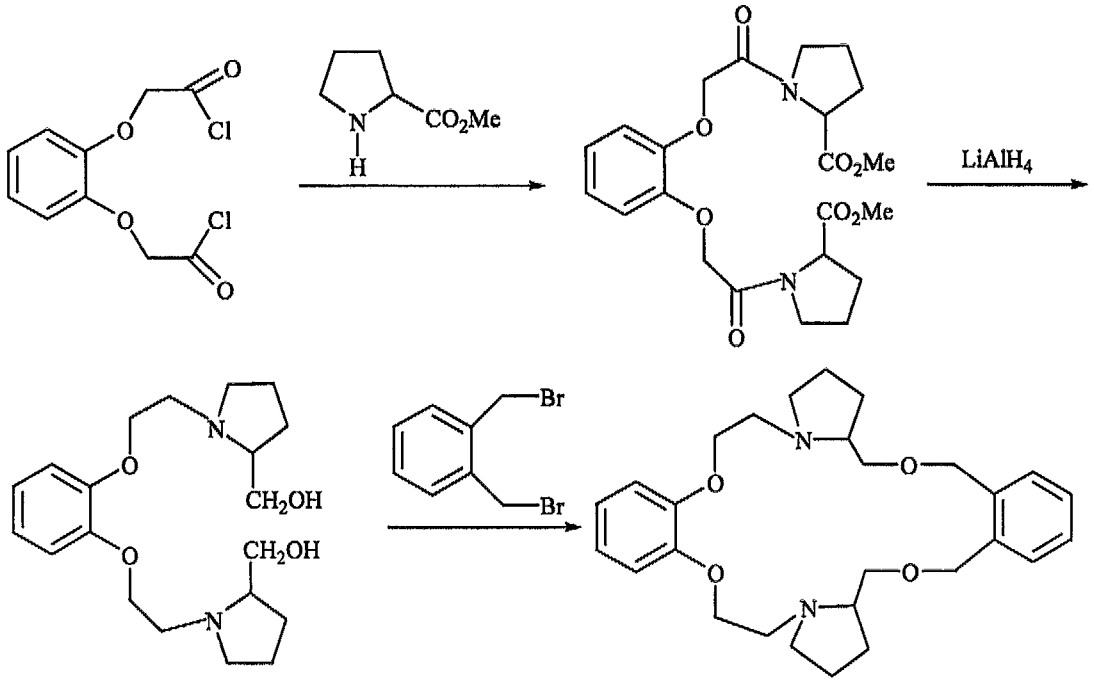


Şekil 1.40 N-asetik asit sübstütüentleri içeren benzodiaza-crownların sentezi.

1.2.2.2 İki Benzo Birimi İçeren Benzoaza-Crownlar

1.2.2.2.1 Metot A

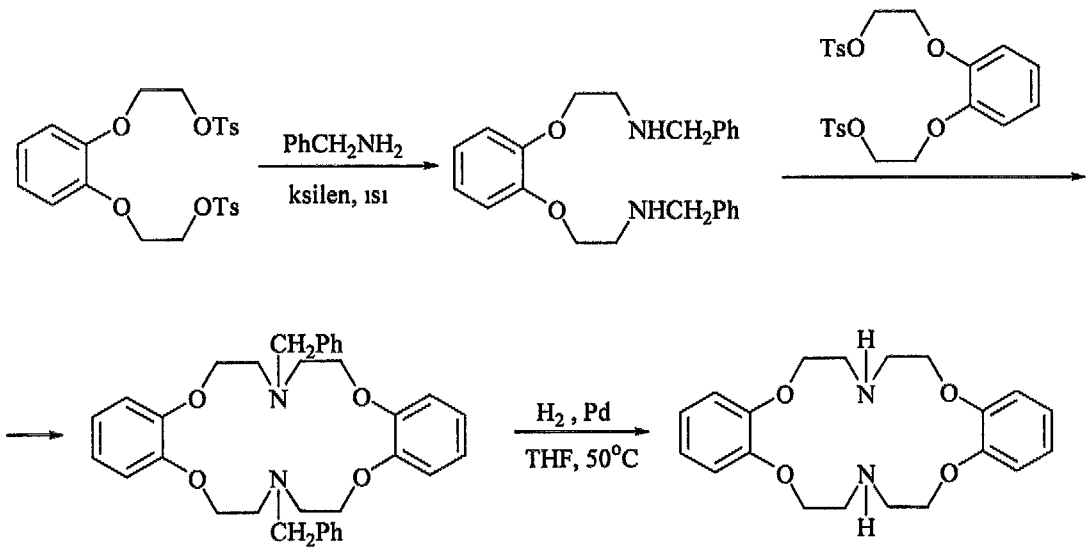
Bir dibenzodiaza-crownın başlangıç sentezlerinden biri Wudl ve Gaeta tarafından bildirildi (45). İki benzo ve iki pirolidin halkası içeren bir makro halka elde etmek için optikçe aktif pirolin kullandılar. Aynı araştırmacılar D-ephedrine'den de bir makro halka hazırladılar (45).



Şekil 1.41 İki benzo ve iki pirolidin halkası içeren dibenzodiaza-crown sentezi.

1.2.2.2.2 Metot B

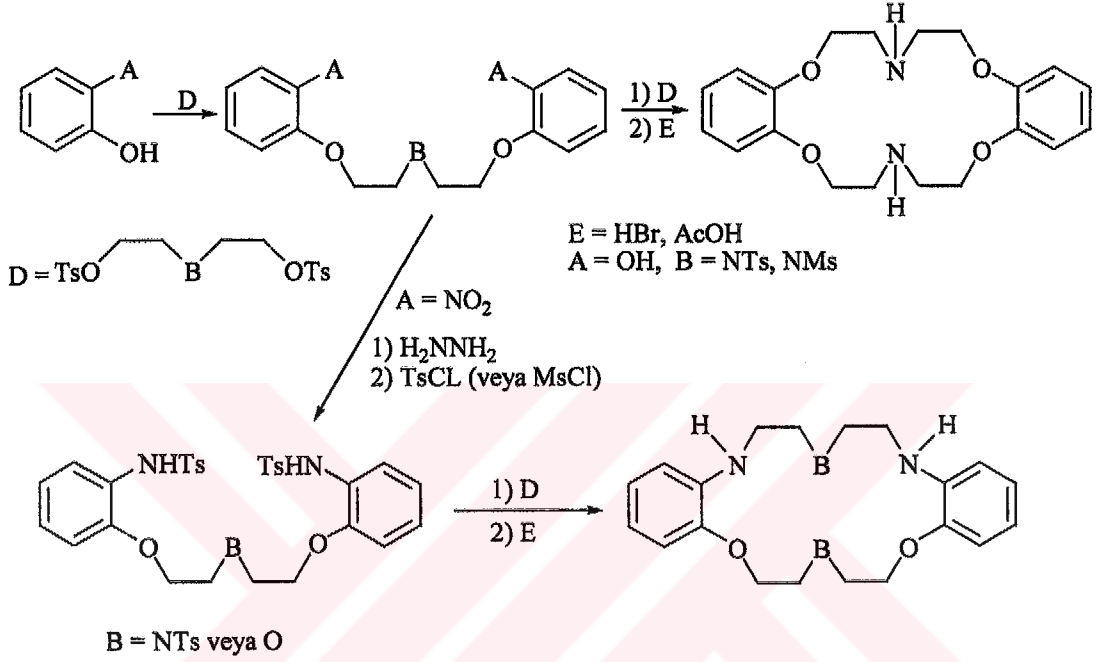
Pedersen üç basamaklı bir işlemlerle bir dibenzodiaza-crown hazırladı (1).



Şekil 1.42 Dibenzodiaza-crown eter sentezi.

1.2.2.2.3 Metot C

Högberg ve Cram aynı dibenzodiaza-crown bileşimini farklı bir metotla hazırladı (41).

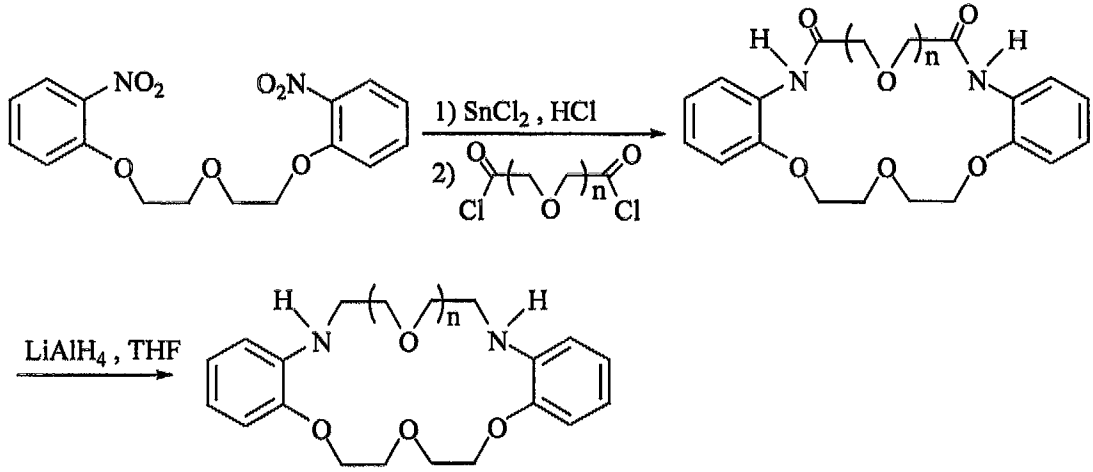


Şekil 1.43 İki-dört kadar azot atomu içerebilen dibenzo-crownların sentez yöntemi.

Bu metot başlangıç materyallerindeki A ve B'nin doğasına bağlı olarak ikiden dörde kadar azot atomu içeren dibenzo-crownların sentezine olanak sağlar. Bu reaksiyonda oluşan az miktardaki benzen halkasının bromlanma ürünü karbon üzerindeki paladyum ve hidrazinle indirgenmiştir.

1.2.2.2.4 Metot D

Lockhart ve Thompson bir dibenzodiaza-crown hazırlamak için benzer bir yaklaşım kullandı. Yöntemdeki farklılık indirgemeyle takip edilen halka-kapatma basamağında bir triglikolil diklorür kullanmalarıydı (40).

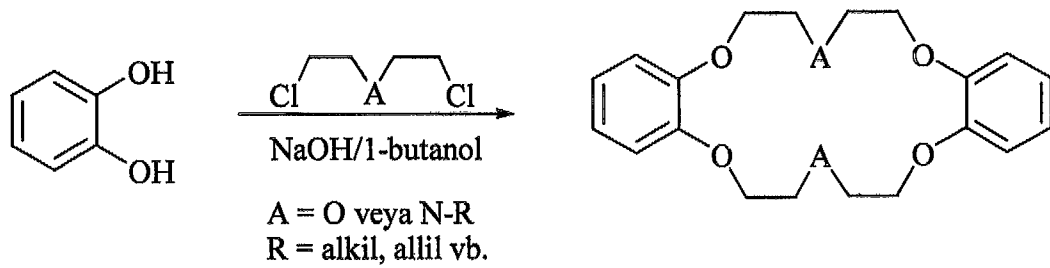


Şekil 1.44 Glikolil diklorürler ile dibenzo diaza-crownların sentezi.

Halka kapanması için Stetter bis(amit) sentezinin kullanıldığı bu metot dibenzodiaza-crownların hazırlanmasında diğer araştırmacılar tarafından da kullanıldı (1).

1.2.2.2.5 Metot E

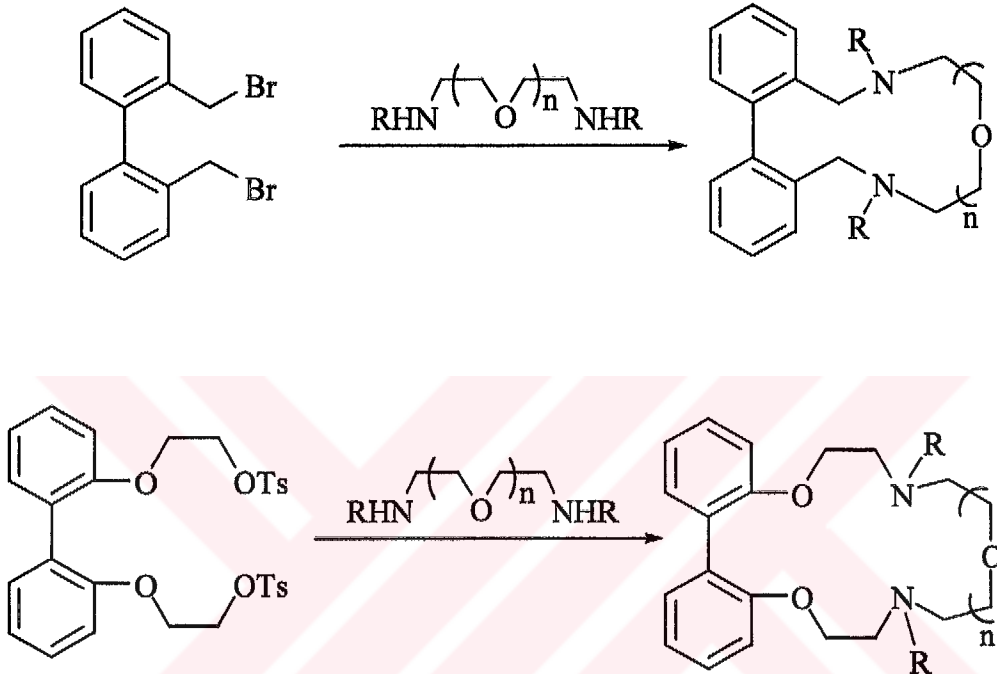
Dibenzodiaza-crownlar, katekol ve N-alkil sübstittüe olmuş bis(2-kloroetil) amin kullanılarak tek basamaklı sentezle hazırlandı (1).



Şekil 1.45 Katekol ve N-alkil sübstittüe olmuş bis(2-kloroetil) aminin reaksiyonundan dibenzodiaza-crownların sentezi.

1.2.2.2.6 Metot F

Sutherland ve arkadaşları bazı ilginç bifenil içeren diaza-crownları hazırladı (46).

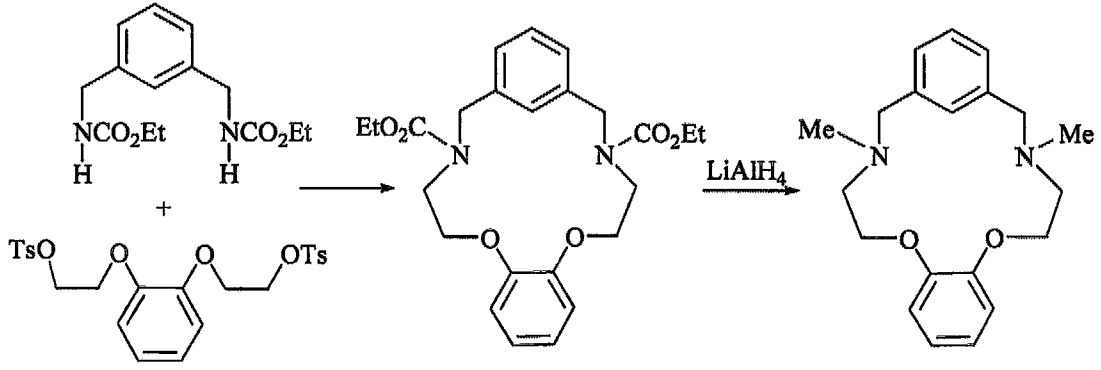


Şekil 1.46 Bifenil içeren diaza-crownların sentezi.

R grubu, bis-NH crown vermek için HBr / AcOH ile hidroliz edilebilen veya metil sübstituentleri vermek için indirgenebilen (benziloksi) karbonildi.

1.2.2.2.7 Metot G

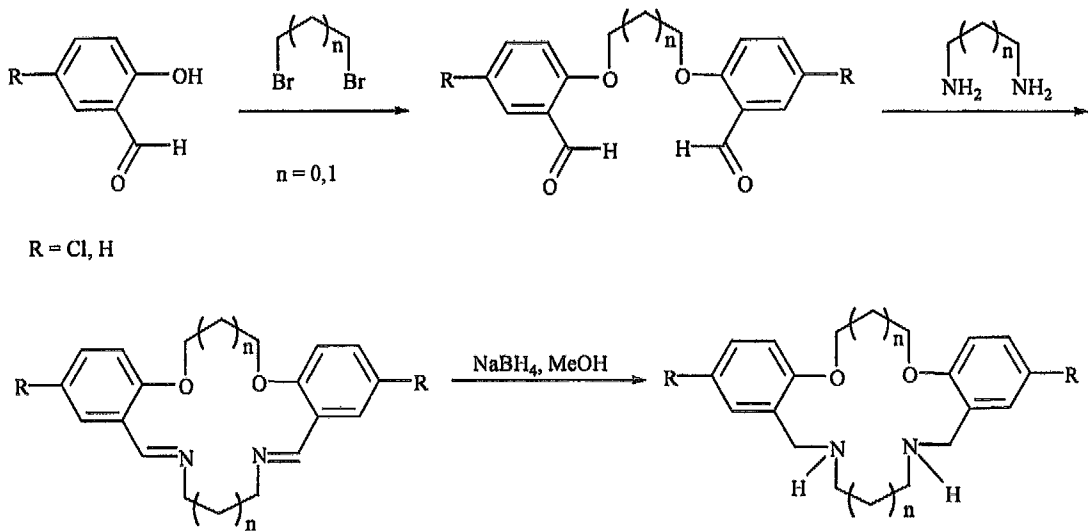
Farklı bir 1,2-benzo- ve 1,3-benzodiaza-crown sistemi aynı araştırmacılar tarafından hazırlandı (43).



Şekil 1.47 N,N'-dimetil süstitüe olmuş dibenzo diaza crown eter sentezi.

1.2.2.2.8 Metot H

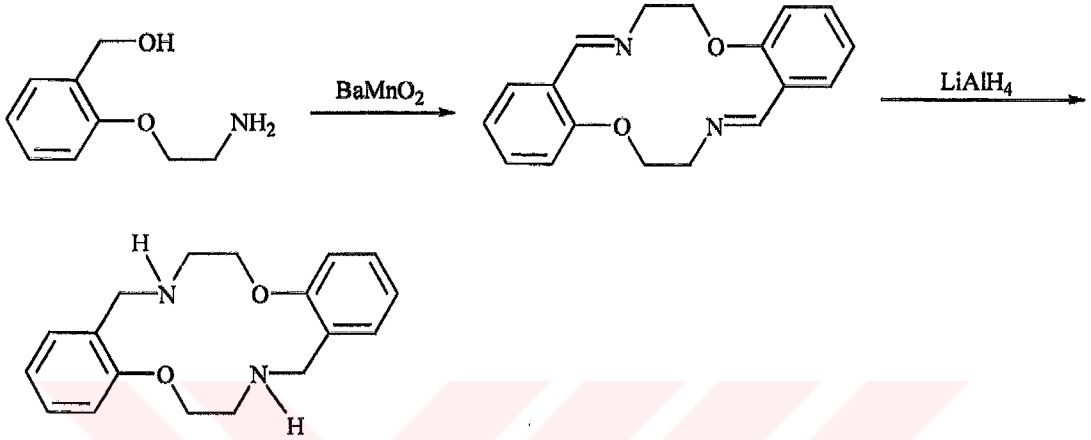
Lindoy ve arkadaşları salisilaldehit veya onun türevlerinden dibenzo içeren çeşitli aza-crownları sentezledi (47-52). İlk olarak bir dihalojenürle tepkimeye verilen salisilaldehit daha sonra imin oluşturması için bir diaminle kondenzasyon tepkimesine sokuldu. Oluşan imin indirgendi. Bu araştırmacılar işlemi tersi şekilde de uyguladılar. İlk olarak salisilaldehit diaminle reaksiyona sokuldu. Daha sonra oluşan ürün dihalojenürle muamele edildi.



Şekil 1.48 Salisilaldehit veya türevlerinden dibenzo içeren çeşitli aza-crownların sentezi.

1.2.2.2.9 Metot I

Wild ve arkadaşları N_2O_4 donör gruplarının trans düzenlendiği dibenzodiaza-14-crown-4 bileşiğini hazırladılar (53).

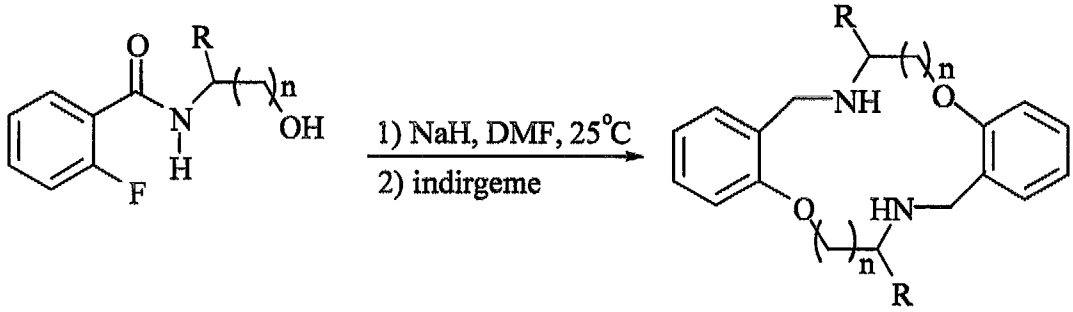


Şekil 1.49 N_2O_4 donör gruplarının trans düzenlendiği dibenzodiaza-14-crown-4 bileşiğinin sentezi.

Önce başlangıç materyalindeki hidroksimetil grubu başlangıç materyalinin diğer bir molekülündeki primer aminle kondenze olabilen aldehite yükseltgendi. Bu reaksiyon zinciri sonucunda oluşan bis Schiff bazı dibenzodiaza-crown ürünü oluşturmak için indirgendi.

1.2.2.2.10 Metot K

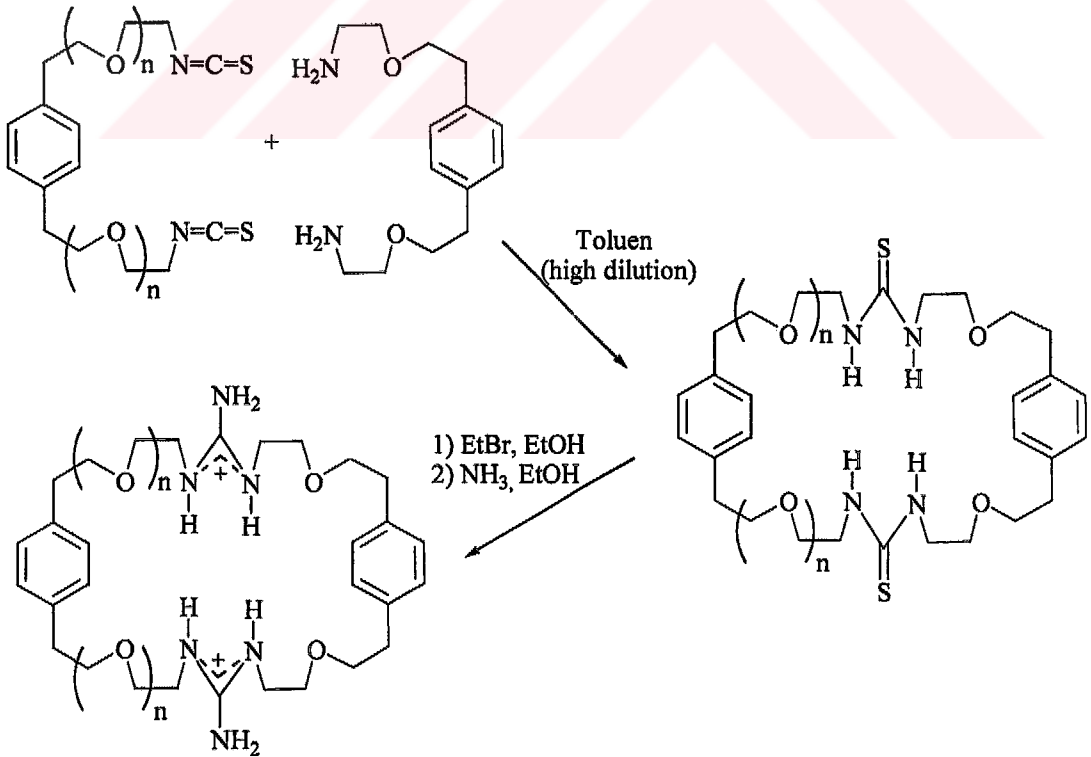
Schultz ve arkadaşları dibenzo N_2O_4 makro halkalarını hazırlamak için yeni bir yöntem geliştirdiler (54). o-florobenzamit türevlerinin bimoleküler halkalaşma reaksiyonunu kullandılar.



Şekil 1.50 o-florobenzamit türevlerinin bimoleküler halkalaşma reaksiyonundan dibenzodiaza crown eterlerin sentezi.

1.2.2.2.11 Metot L

Lehn ve arkadaşları halkaya iki guandiyum grubunun katıldığı bazı makro halkalar hazırladı (55). Bir bis(izotiyosiyanat) bileşiği halka kapatma basamağında bir diaminle muamele edildi, bunu bis(tiyöüre)'nin bis(guandiyum) bileşiğine dönüşümü izledi.

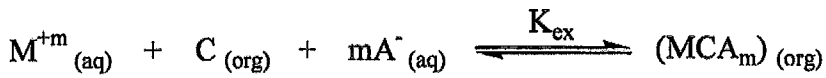


Şekil 1.51 Halkada iki guandiyum grubunu içeren bazı makro halkaların sentezi.

1.3 EKSTRAKSİYON REAKTİFİ OLARAK CROWNLAR

Crownlar bir inorganik reaktifi bir fazdan (genellikle su) karışmayan organik bir faza (bazen seçici bir şekilde) taşıyan çözücü ekstraksiyon işlemlerinde yer alabilirler. Ekstraksiyon katyonik crown kompleksi ve karşı iyon arasında iyon çifti oluşumunu gerektirir.

Ekstraksiyon yeteneği sistem için ekstraksiyon denge sabiti (K_{ex}) ile tanımlanabilir.



Burada;

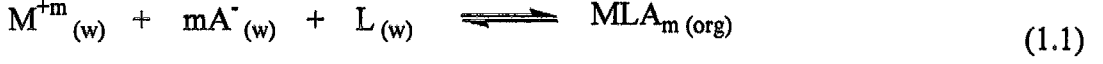
$$K_{ex} = \frac{[MCA_m]_{(org)}}{[M^{+m}]_{(aq)} [C]_{(org)} [A^{-}]_{(aq)}^m}$$

MCA_m , metal iyonu (M^{+m}) içeren crown (C) kompleksi ve karşı iyon olan A^{-} arasında oluşan bir iyon çiftidir. Ekstraksiyon derecesinin anyona bağlı olduğuna dikkat edilmesi gerekir. Örneğin, karşı iyon pikrat gibi büyük bir anyon olduğunda organik faza bir alkali metalin geçişi artar. Alkali metal pikratların 18-crown-6 varlığında benzen içindeki ekstraksiyonu $K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+} > Na^{+}$ sırasında azalır. İki değerli iyonlarda ekstrakte edilebilir. Benzen içindeki 15-crown-5 için (sudan) pikrat ekstraksiyon sabitleri $Pb^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2} > Ca^{+2}$ sırasında azalır. Kloroform içindeki bisikloheksanil -18-crown-6'nın yer aldığı ilginç bir analitik uygulama sütteki Ca^{+2} den Sr^{+2} 'nin ayrılmasıdır. Bu işlem sütteki $^{89,90}Sr^{+2}$ 'nin hesaplanmasında uygulanabilir.

Analitik uygulamalardan farklı olarak, sentetik organik kimyada crownların kullanım raporları oldukça yaygındır. Tipik olarak benzen gibi bir organik çözücüde serbest bir karşı iyonun bulunması (florür iyonu gibi) veya bir inorganik reaktifin

çözünmesi (potasyum permanganat gibi) bu raporların çoğunun temelini oluşturur (56).

1.3.1 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak İçin Kullanılan Formülasyon

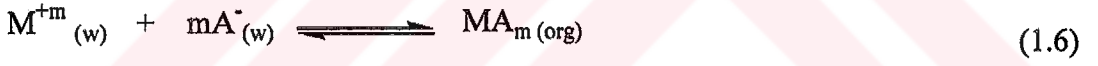


$$K_{ext, w} = \frac{[MLA_m]_{(org)}}{[M^{+m}]_w [A^-]_w^m [L]_w} \quad (1.2)$$

$$K_D = [MLA_m]_{(org)} / [M^{+m}]_w \quad (1.3)$$



$$K_{D,L} = [L]_{(org)} / [L]_{(w)} \quad (1.5)$$



$$K_{MA} = \frac{[MA_m]_{org}}{[M^{+m}]_w [A^-]_w^m} \quad (1.7)$$

$$K_D = [MA_m]_{org} / [M^{+m}]_w \quad (1.8)$$



$$K_{HA} = \frac{[HA]_{(org)}}{[H^+]_w [A^-]_w} \quad (1.10)$$

$$[L]_o = [L]_w + [MLA_m]_{org} + [L]_{org} \quad (1.11)$$

$$[M^{+m}]_o = [M^{+m}]_w + [MLA_m]_{org} + [MA_m]_{org} \quad (1.12)$$

$$[A^-_o] = m[M^{+m}_o] = m[MLA_m]_{org} + m[MA]_{org} + [HA]_{org} + [A^-]_w \quad (1.13)$$

$$[MLA_m]_{org} \gg [MA]_{org} + [HA]_{org} \quad (1.14)$$

$$[A^-_o] \cong m [MLA_m]_{org} + [A^-]_w \quad (1.15)$$

1.1 ve 1.4 denklemleri toplanarak 1.16 denklemi elde edilir.



$$K_{ext. org} = \frac{[MLA_m]_{org}}{[M^{+m}]_w [A^-]_w^m [L]_{org}} \quad (1.17)$$

$$[MLA_m]_{org} + [M^{+m}]_w \gg [MA]_{org} \quad (1.18)$$

1.12 denklemine göre

$$[MLA_m]_{org} = [M^{+m}_o] - [M^{+m}]_w \quad (1.19)$$

1.15 denkleminde

$$m [MLA_m]_{org} \cong [A^-_o] - [A^-]_w \quad (1.20)$$

$$[A^-]_w \cong [A^-_o] - m[MLA_m]_{org} \quad (1.21)$$

$$[A^-]_w \cong [A^-_o] - m([M^{+m}_o] - [M^{+m}]_w) \quad (1.22)$$

1.13 denkleminde

$$m[M^{+m}_o] = [A^-_o] \quad (1.23)$$

1.23 denklemini 1.22 denkleminde yerine koyunca

$$[A^-]_w \cong m[M^{+m}_o] - m[M^{+m}_o] + m[M^{+m}]_w$$

$$[A^-]_w \cong m[M^{+m}]_w \quad (1.24)$$

1.19 ve 1.24 denklemleri 1.17 de yazalım

$$K_{\text{ext.org}} = \frac{[M^{+m}]_o - [M^{+m}]_w}{m^m [M^{+m}]^{(m+1)}_w [L]_{\text{org}}} \quad (1.25)$$

1.11 denkleminden

$$[L]_o - [MLA_m]_{\text{org}} = [L]_w + [L]_{\text{org}}$$

$$K_{D,L} = [L]_{\text{org}} / [L]_w \quad \Leftrightarrow \quad [L]_{\text{org}} = K_{D,L} [L]_w,$$

$$[L]_w = [L]_{\text{org}} / K_{D,L}$$

$$\begin{aligned} [L]_o - [MLA_m]_{\text{org}} &= [L]_w + [L]_{\text{org}} \\ &= [L]_w + K_{D,L} [L]_w \\ &= ([L]_{\text{org}} / K_{D,L}) + [L]_{\text{org}} \end{aligned}$$

$$[L]_o - [MLA_m]_{\text{org}} = [L]_{\text{org}} (1 / K_{D,L} + 1)$$

$$[L]_{\text{org}} = \frac{[L]_o - [MLA_m]_{\text{org}}}{(1 / K_{D,L} + 1)} \quad (1.26)$$

$$K_{\text{ext.org}} = \frac{[M^{+m}]_o - [M^{+m}]_w}{m^m [M^{+m}]^{(m+1)}_w \left\{ ([L]_o - [MLA_m]_{\text{org}}) / (1 / K_{D,L} + 1) \right\}} \quad (1.27)$$

$$K_{\text{ext.org}} = \frac{(1 + K_{D,L}) \{ [M^{+m}]_o - [M^{+m}]_w \}}{K_{D,L} m^m [M^{+m}]^{(m+1)}_w \{ [L]_o - [M^{+m}]_o + [M^{+m}]_w \}} \quad (1.28)$$

$$K_D = [MLA_m]_{\text{org}} / [M^{+m}]_w$$

$$K_{\text{ext.org}} = \frac{K_D}{m^m [M^{+m}]^m_w [L]_{\text{org}}} \quad (1.29)$$

$M^{+m}_{(w)}$: Su fazında dengedeki serbest metal

$A^{-}_{(w)}$: Su fazında dengedeki serbest anyon

$L_{(w)}$: Su fazında dengedeki serbest ligand

$[M^{+m}_o]$: Başlangıç metal konsantrasyonu

$[M^{+m}]_w$: Su fazında dengedeki serbest metal konsantrasyonu

$[L_o]$: Başlangıç ligand konsantrasyonu

$[L]_w$: Su fazında dengedeki serbest ligand konsantrasyonu

$[L]_{org}$: Organik fazda dengedeki ligand konsantrasyonu

$[A^{-}_o]$: Başlangıç anyon (counter ion) konsantrasyonu

$[A^{-}]_w$: Sulu fazında dengedeki serbest anyon konsantrasyonu

$K_{D,L}$: Organik fazdaki ligand konsantrasyonunun sulu fazdaki ligand konsantrasyonuna oranı

K_D : Organik fazdaki metal konsantrasyonunun sulu fazdaki metal konsantrasyonuna oranı

K_{ext} : Ekstraksiyon denge sabiti

1.4 KATYON-MAKRO HALKALI KOMPLEKSLERİN ÇÖZELTİLERDE KONDÜKTOMETRİK DAVRANIŞI

Bir elektrolitik çözeltinin iletkenlik ölçümleri bir crown bileşiğinin varlığında iki değerli bilgi verir. Birincisi crown bileşiği ve elektroliti oluşturan katyonlar (özellikle alkali ve toprak alkali iyonlar) arasındaki kompleksleşmenin tayinidir. Bundan başka, crown bileşiği-katyon kompleksinin kararlılık sabiti kondüktometrik verilerden belirlenebilmektedir. İkinci faydalı bilgi ise çözeltideki crown bileşiği-elektrolit kompleksinin taşınma olayıyla ilgilidir. Taşınma verilerinin analizi crown bileşiği-katyon kompleksi hareketliliğini (alan direnişi başına hız), crown bileşiği elektrolit kompleksinin iyon-çifti dissosiyasyon sabitini (K_D) ve bu iyon çiftinin en yakın yaklaşma mesafesini verir (a_0).

Crown bileşiği-katyon komplekslerinin kararlılık sabitleri; potansiyometri (iyon selektif elektrotlar ile), polarografi, voltametri, spektrofotometri, NMR, kalorimetri ve çözünürlük gibi değişik metotlarla değişik çalışmacılarla belirlenmiştir. Bu tekniklerin büyük bir çoğunluğu halen ideal olmayan çözeltilerdeki ölçümler ve katyonlar ile anyonlar arasındaki asosiyasyon gibi problemler içerirler.

Bu koşullar altında kompleks oluşum sabitlerini doğru belirlemek oldukça zordur. Kondüktometrinin avantajları çözelti sistemlerinde oldukça düşük derişimlerde yüksek hassasiyetle ölçüm alınabilmesidir. Buradaki çözelti sistemlerinde katyonlar ve anyonlar arasındaki etkileşmelerin oldukça düşük olduğu bilinir. Bununla beraber çözeltide diğer iyonik türler bir arada bulunduğunda kompleks oluşum sabitinin tam değeri kondüktometrik olarak (örneğin, Ag^+ , Pb^{2+} ve suda kriptandların büyük çoğunluğu) belirlenemez.

Çözeltilerde crown bileşiği-katyon komplekslerinin yapılan kompleks teşekkül sabitleri gibi yukarıda bahsi geçen üç iletkenlik parametrelerinden (hareketlilik, K_D , a_0) hesaplanır. Buna ilaveten çözücüler ve anyonlar ile crown bileşiği-katyon komplekslerinin etkileşme bilgisi ayrıca bu üç iletkenlik parametrelerinden elde edilir. Hem iyon-çiftleri hem de serbest iyonların her ikisi ile

polimerler üzerindeki makroheterohalkalı ligandların bağlanma özellikleri hakkındaki iletkenlik çalışmaları başka yerlerde de açıklanmıştır (57). Bu sebepten yalnızca monomerik ve elektriksel nötral crown bileşikler buradaki açıklamalarımızda konu edilmiştir.

1.4.1 İletkenlik Veri Analizi

1.4.1.1 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

İletkenlik ölçümleri nisbeten, yüksek dielektrik sabitli çözeltilerde çok düşük derişimlerde yapıldığı zaman bir katyon, örneğin bir crown bileşiği-katyon kompleksi ve bir kompleksleşmemiş katyon ve anyon arasındaki assosiyasyon ve viskozite değişiklikleri için düzeltmeler ihmal edilir.

1.4.1.2 Deneysel Teknikler ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Crown bileşiği-katyon komplekslerinin oluşum sabitlerinin bulunması için deneysel süreç aşağıdaki gibidir. Bir elektrolit çözeltisi iletkenlik hücresine yerleştirilir (hacim 300-500 cm³) ve çözeltinin iletkenliği ölçülür. Crown bileşiği derişiminin çözeltinin direncindeki değişiklik çok az olana kadar artırılması etkilidir, burada çoğu kez crown bileşiğinin toplam derişimi elektrolitinkinin 5-10 katı kadar büyüktür. Hücredeki çözeltinin direnci crown bileşiği derişimindeki her bir değişmeden sonra ölçülür (58,59).

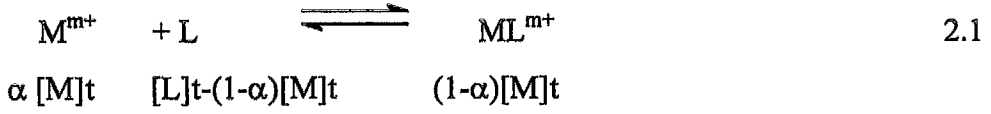
Kompleks teşekkülünü belirlemek için Frensdorff (1971) KCl-metanol çözeltisinin ve disikloheksil-18-Cr-6 (izomerlerinin karışımı) çözeltisi ile CHCl₃-CH₃OH karışımının (90:10 v/v) bir KCl çözeltisinin kondüktometrik titrasyonunu yaptı. Bir önceki sistem için, molar iletkenlik, Λ , $[L]_t/[M]_t$ 'deki bir artışla azalır. Burada $[L]_t$ ve $[M]_t$ sırasıyla toplam crown eter ve alkali metal derişimleridir. Sonraki sistem için tersi de doğrudur. Artan Λ 'nın KCl ile

disikloheksil-18-Cr-6 kompleksleşmesinin neden olduğu iyon çiftlerinin disosiyasyonunu yansıttığı not edilmiştir. Bu örneğin gösterdiği şekilde 25⁰C de propilen karbonatta $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri Şekil 1.52'de verilmiştir. Şekil 1.52, 1.53 ve 1.54 sırasıyla 15- Cr-5, 18-Cr-6 ve dibenzo-24-Cr-8 durumlarına karşılık gelir. Şekil 1.54' deki $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri 15-Cr-5-Li⁺ ve Na⁺ ve Li⁺-18-Cr-6 ve DB-24-Cr-8 sistemleri için hariç crown eter derişimindeki bir artma ile Λ nın azalmasını gösterir. Bu kompleksleşmenin crown eterler ve alkali metal iyonları arasında oluştuğunu göstermektedir ve bu crown eter-alkali metal iyon kompleksleri serbest alkali metal iyonlarından daha az hareketlidirler. 15-Cr-5-Li⁺ ve Na⁺ sistemlerinin $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri 15-Cr-5 derişim artışına karşı Λ daki bir artmayı gösterir. Bu Li⁺ ve Na⁺ ile 15-Cr-5 'in kompleksler formunda olduğunu gösterir ve 15-Cr-5 komplekslerinin karşılık gelen alkali metal iyonlarından daha hareketli olduğunu gösterir.

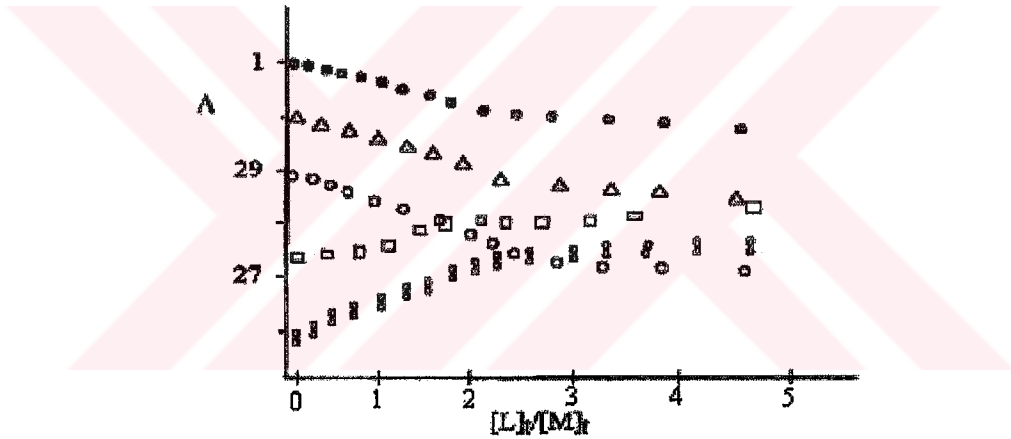
Li⁺ - 18-Cr-6 ve DB-24-Cr-8 sistemlerinde crown eter derişimindeki artmaya rağmen Λ daki değişme ihmal edilebilirdir. Sonuç olarak Li⁺ - 18-Cr-6 ve DB-24- Cr-8 sistemlerinde kompleks teşekkül sabitinin kondüktometrik belirlenmesi imkansızdır. İki faktör crown eter derişimindeki artmaya rağmen Λ daki ihmal edilebilir bir değişme için yanıt vericidir: (1) Crown bileşikleri ve katyonlar arasında kompleksleşme güç bela meydana gelmektedir. (2) Crown bileşiği-kasyon kompleksi ve karşılık gelen katyondan sonuçlanan hareketlilikler aynı derişimde eşittir. Bu iki durum en fazla ilk faktöre yorumlanır. Şekil 1.54'ten, 15-Cr-5 - Li⁺, 18-Cr-6 - Na⁺, K⁺ ve Cs⁺ ve DB-24-Cr-8 - Na⁺ sistemleri durumunda, (60) her bir eğrinin eğimi $[L]_t/[M]_t=1$ olduğu noktada keskin bir şekilde değişir. Bu, crown eterlerin deney koşullarında propilen karbonat içinde alkali metal iyonu ile 1:1 kompleksi formunda olduğunu gösterir . 15-Cr-5 - Na⁺, 15-Cr-5 ve DB-24-Cr-8 - K⁺, Rb⁺, Cs⁺ sistemleri için kırılma noktası böyle açık gözlenmez. $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri monoton bir artışı veya crown eter derişimindeki bir artış ile Λ 'nın artışını gösterir. Açık kırılma noktasına sebep olmada üç faktör rol oynar. (1) Bir crown bileşiği katyonla kararlı bir kompleks formundadır ($\text{Log}K_{ML} \geq 4.2$, $K_{ML} = [ML^{m+}] / [M^{m+}][L]$). (2) Crown bileşiği-kasyon kompleksi ve karşılık gelen serbest katyon arasındaki hareketlilikteki fark büyüktür. (3) 1:1 crown bileşiği-

kasyon kompleksinden başka kompleks oluşmamıştır.

Crown bileşiği bir kasyon ile 1:1 formunda ise aşağıdaki eşitlik yazılabilir;



Burada M^{m+} , L ve α sırasıyla kasyon, crown bileşiği ve serbest kasyonların fraksiyonudur. Böylece kompleks teşekkül sabiti (K_{ML}) aşağıdaki gibi açıklanabilir.

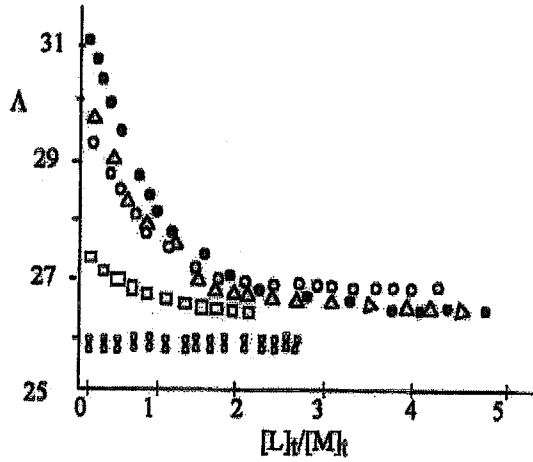


Şekil 1.52 25⁰C 'de propilen karbonatta 15-Cr-5 alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) eğrileri (61) \circ :Li⁺, \square :Na⁺, \bullet :K⁺, Δ :Rb⁺ ve \bullet :Cs⁺: $[M]_t=5 \times 10^{-4}$

$$\begin{aligned}
 K_{ML} &= [ML^{m+}]/[M^{m+}][L] \\
 &= (1-\alpha)/\alpha[L]
 \end{aligned} \quad 2.2$$

Gözlenen iletkenlik, κ aşağıdaki gibi verilir.

$$\kappa = \kappa_{MAm} + \kappa_{MLAm} \quad 2.3$$



Şekil 1.53 25°C 'de propilen karbonatta 18-Cr-6 - alkali metal perklorat sistemleri için $[L]/[M]_t$ ye karşı Λ ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) eğrileri (61), \circ : Li^+ , \square : Na^+ , \odot : K^+ , \triangle : Rb^+ ve \bullet : Cs^+ : $[M]_t = 5 \times 10^{-4}$

Burada Λ^- bir anyonu göstermektedir, κ_{MAm} ve κ_{MLAm} ise sırasıyla elektrolitin crown bileşiği-elektrolit kompleksinin iletkenliklerine karşılık gelmektedir.

Molar iletkenlikler;

$$\begin{aligned} \Lambda_{MAm} &= \kappa_{MAm} / [M^{m+}] \\ &= \kappa_{MAm} / \alpha [M]_t \end{aligned} \quad 2.4$$

Burada Λ_{MAm} ve Λ_{MLAm} sırasıyla elektrolit ve crown bileşiği-elektrolit kompleksinin molar iletkenliklerini göstermektedir.

$$\begin{aligned} \Lambda_{MLAm} &= \kappa_{MLAm} / [ML^{m+}] \\ &= \kappa_{MLAm} / (1-\alpha) [M]_t \end{aligned} \quad 2.5$$

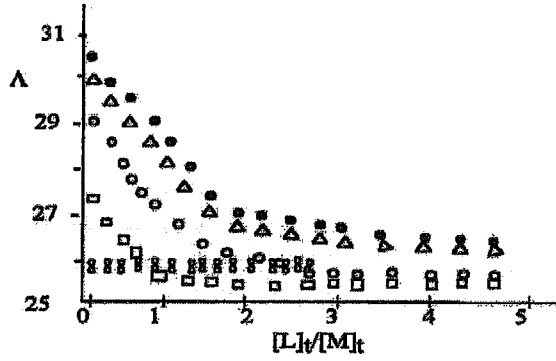
(2.4) ve (2.5) denklemlerinin bir sonucu olarak, (2.3) denklemi aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$\begin{aligned} \Lambda &= \kappa / [M]_t \\ &= \alpha \Lambda_{MAm} + (1-\alpha) \Lambda_{MLAm} \end{aligned} \quad 2.6$$

(2.6) Denkleminin bir sonucu olarak, (2.2) denklemi aşağıdaki şekilde

düzenlenebilir.

$$K_{ML} = (\Lambda_{MAm} - \Lambda) / ((\Lambda - \Lambda_{MLAm}) [L]) \quad (2.7)$$



Şekil 1.54 25⁰C’de propilen karbonatta DB-24- Cr-8 - alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ (ohm⁻¹ cm² mo⁻¹) eğrileri (61) , \diamond :Li⁺ , \square :Na⁺ , \bullet : K⁺, Δ :Rb⁺ ve \circ :Cs⁺: $[M]_t=5 \times 10^{-4}$

Burada $[L] = [L]_t - [M]_t$ ($\Lambda_{MAm} - \Lambda$) / (($\Lambda - \Lambda_{MLAm}$))’dir, K_{ML} değeri aşağıdaki süreçle elde edilebilir. Λ_{MLAm} değeri büyük $[L]_t$ -ile - $[M]_t$ oranları durumunda Λ değeri hesaplanır. Bu Λ_{MLAm} değeri kullanılarak (2.7) denklemindeki K_{ML} değeri hesaplanır. Gerçek K_{ML} ve Λ_{MLAm} değerleri ardıl bir yaklaşımla hesaplanır. Yaklaşık eşit $[M]_t$ değerinde 15-Cr-5 ve 16-Cr-5 in gerçek Λ_{MLAm} değeri Çizelge 1.1 de listelenmiştir (62). Evan ve arkadaşları (1971) iletkenlik çalışmalarında sıklıkla karşılaştıklarından önemli ölçüde farklı bir analiz tipini not etmişlerdir. Genellikle molar iletkenlik iyonik şiddet veya elektrolit derişiminin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerin birinden sınır molar iletkenlik değerleri elde edilebilir ve iyonik hareketlilik üzerindeki iyonlar arası etkilerin aşikar yaklaşımı ile katyon ve anyon arasındaki assosiasyon değerleri elde edilebilir. Buradaki iyonik hareketlilik Fuoss-Onsager denklemi ile verildiği gibidir (63). Bununla beraber, burada açıklanan deneylerde elektrolit derişimi sabit kalır ve sonuçta iyonlar arası etkilerden ortaya çıkan bu büyük düzeltmeler yoktur. Bu sebepten crown bileşiği çözeltileri sabit iyonik şiddette genel bir anyon ile karışık bir elektrolit görüntümünde olmalıdır.

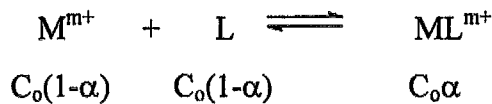
Genel anyon hareketliliği üzerinde farklı hareketlilikler ile farklı katyonların etkisinden ortaya çıkan ikincil düzeltmeler gereklidir, fakat Kell ve Gordon (1959) KCl- LiCl karışımları üzerindeki ölçümlerden belirlemişlerdir. Buradaki bu düzeltme deneysel hata ile karşılaştırıldığında en muhtemel ihmal edilebilir büyüklüktedir.

1.4.1.3 Deneysel Teknikler ve Kompleks Teşekkül Sabitlerinin Hesaplanması (63)

Crown bileşiği-kasyon kompleksleri oluşum sabitlerini elde etmek için deneysel süreç aşağıdaki gibidir:

1) İlk işlem için bir crown bileşiği ve elektrolit bir çözücüde çözülür. Bu işlemde elektrolit crown bileşiği derişimi aynı yapılıır. Sabit bir direnç değeri bulunduktan sonra, 30 mL lik bir çözelti çekilerek hücreye eşit miktarda çözücü eklenir. Bu süreç devam ettirilir. Derişim aralığı 7.6×10^{-4} M'den 3.1×10^{-3} M'e kadardır.

2) İkinci işlemde yaklaşık 7.5×10^{-3} M crown bileşiği hücredeki çözücüye eklenir. Çözelti direnci ölçülür. Sonra elektrolit derişimi adım adım arttırılır. Ta ki elektrolit derişimi tartılan şişeden iletkenlik hücresine çok hızlı bir aktarım ile etkilenene kadar bu işlem yapılır. Derişim aralığı 1.0×10^{-4} 'ten 1.5×10^{-2} M 'a kadardır. 25°C 'de propilenkarbonatta KClO_4 ve bunun dibenzo-18-Cr-6 ile kompleksi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri Şekil 1.55'te verilmiştir. Şekildeki 2 ve 3 foreogramları sırasıyla yukardaki (1) ve (2) süreçlerine karşılık gelir. Bir (L) crown bileşiği derişimi bir çözücüdeki elektrolitinkine (MA_m) eşit olduğunda, sistemin dengesi aşağıdaki eşitlik ile açıklanır.



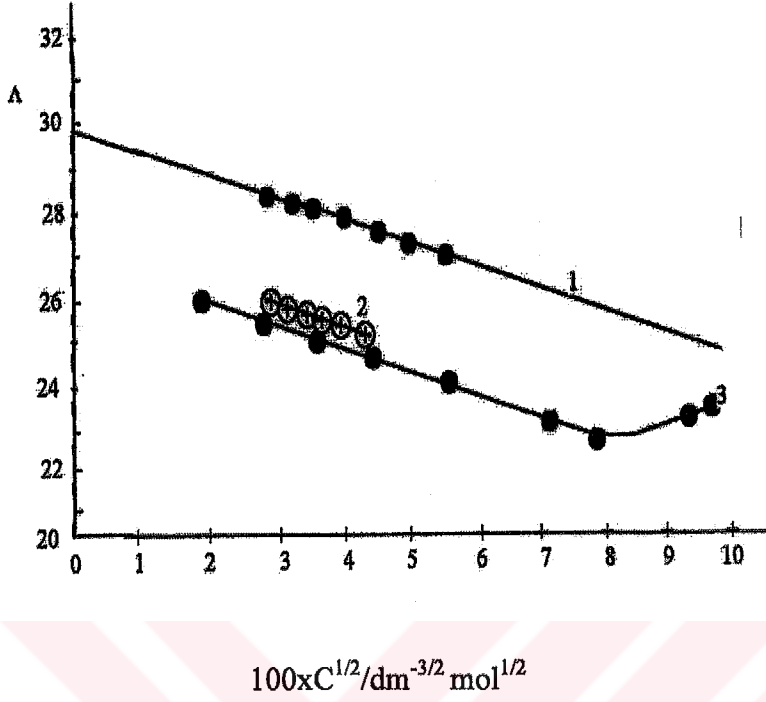
$$K_{ML} = \frac{[ML^{m+}]}{[M^{m+}][L]} = \alpha / (C_o(1-\alpha)^2) \quad 2.8$$

Çizelge 1.1 Takeda ve arkadaşları tarafından verilen 25°C 'de yaklaşık olarak eşit $[M]_t$ değerlerinde 15-Cr-5 ve 16-Cr-5 in gerçek Λ_{MLAm} değerleri (1988).

L	Çözücü	MA	Λ_{MLAm} $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	$[M]_{tx}10^4$ Mol/dm ³
15-Cr-5	AN ^a	LiClO ₄	163.67	3.9866
		NaClO ₄	163.64	3.8645
		KClO ₄	159.38	4.0249
	CH ₃ OH	CsClO ₄	161.13	4.0809
		NaCl	89.18	8.5552
		CsCl	89.39	8.0501
16-Cr-5	AN ^a	LiClO ₄	160.52	5.8725
		NaClO ₄	160.11	3.8457
			159.41	5.6345
		KClO ₄	159.24	4.8213
		RbClO ₄	164.04	4.0587
	PC ^b	CsClO ₄	162.52	4.8808
		NaClO ₄	26.55	4.7872
		KClO ₄	27.17	4.7476
		RbClO ₄	27.04	4.8989
		CsClO ₄	28.30	4.6545

^a : Asetonitril

^b : Propilen Karbonat



Şekil 1.55 25°C 'de propilen karbonatta $KClO_4$ ve bunun DB-18-Cr-6 ile kompleksi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri (64)

1: 25°C 'de propilen karbonatta alkali metal perklorat için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-1

2: 25°C 'de propilen karbonatta DB-18-Cr-6 'nınki olarak alkali metal perklorat'ın aynı derişimi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-2

3: 25°C 'de propilen karbonatta sabit DB-18-Cr-6 derişimine karşı alkali metal perklorat derişiminin bir artışı için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-3

Burada α 1:1 komplekslerde katyon fraksiyonu iken, C_0 elektrolit ve crown bileşğinin başlangıç molar derişimidir. Bu sistemde crown bileşğinin katyonla yalnızca 1:1 kompleksi formunda olduğu farzedilir ve katyon ile anyon arasındaki asosiyasyon ihmal edilir. Gözlenen iletkenlik, κ , aşağıdaki gibi verilir,

$$\kappa = \kappa_M^{m+} + \kappa_{ML}^{m+} + \kappa_A^- \quad 2.9$$

Burada κ_M^{m+} , κ_{ML}^{m+} ve κ_A^- sırasıyla kompleksleşmemiş katyon, kompleksleşmiş katyon ve anyonun iletkenlikleridir.

İyonik molar iletkenlikler aşağıda verilmiştir;

$$\begin{aligned}\lambda_M^{m+} &= \kappa_M^{m+} / [M^{m+}] \\ &= \kappa_M^{m+} / C_0(1-\alpha)\end{aligned}\quad 2.10$$

$$\begin{aligned}\lambda_M^{m+} &= \kappa_{ML}^{m+} / [ML^{m+}] \\ &= \kappa_{ML}^{m+} / C_0 \alpha\end{aligned}\quad 2.11$$

$$\begin{aligned}\lambda_A^- &= \kappa_A^- / [A^-] \\ &= \kappa_A^- / m C_0\end{aligned}\quad 2.12$$

Burada λ_M^{m+} , λ_{ML}^{m+} ve λ_A^- sırasıyla kompleksleşmemiş katyon, kompleksleşmiş katyon ve anyonun iyonik molar iletkenlikleridir. Denklem (2.10), (2.11) ve (2.12) 'nin sonucu olarak (2.9) denklemi aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir.

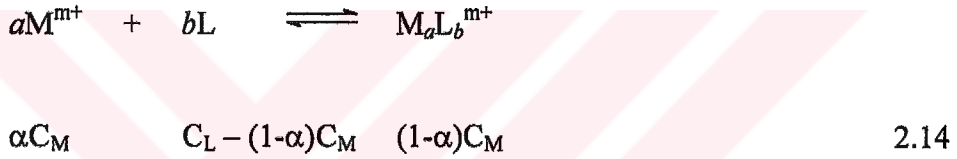
$$\begin{aligned}\Lambda &= \kappa / C_0 \\ &= (1-\alpha) \Lambda_{MAm} + \alpha \Lambda_{MLAm}\end{aligned}\quad 2.13$$

Burada Λ , Λ_{MAm} ve Λ_{MLAm} sırasıyla gözlenen molar iletkenlik, elektrolitin molar iletkenliği ve crown bileşiği-elektrolit kompleksinin molar iletkenliğini göstermektedir. α değeri elde edilmiş ise, her bir derişimdeki κ_{ML} değeri hesaplanır. Elde edilen α değeri için yöntem aşağıdaki gibidir. İlk olarak α değeri keyfi tahmin edilir. Bu α değeri kullanılarak kompleksleşmemiş ve kompleksleşmiş elektrolitlerin derişimleri sırasıyla $C_0(1-\alpha)M$ ye $C_0\alpha M$ olarak bulunur. Bu derişimlerde Λ_{MAm} ve Λ_{MLAm} değerleri olarak sırasıyla foregram-1 ve foregram-3 ten elde edilebilir. Denklem (2.13) ün sağ tarafı hesaplanabilir. Bu işlem denklem (2.13) 'ün sağ taraf değeri sol tarafına eşit olana kadar tekrarlanır ve sonuçta α değeri elde edildiğinde, Denklem (2.8) 'den hesaplanabilir.

Bu metodun üç dezavantajı vardır. (1) K_{ML} değerlerini elde etmek için üç çeşit foregram gereklidir. (2) elde edilen foregram 2 için deneylerde crown bileşiğinin derişimini elektrolitinkine eşit yapmak nisbeten zordur. (3) Bu deneylerde elektrolit derişimi değişir. Sonuçta sabit bir iyonik şiddette çalışmak mümkün değildir, belirlenen K_{ML} değerinde kullanılmaz.

Genel olarak kondüktometrik olarak belirlenebilen Log K_{ML} aralığı 1'den 6'ya kadardır. Log K_{ML} değeri çok küçük (≤ 1) veya büyük (≥ 6) olduğunda büyük hata yapılmıştır.

1.4.1.4 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon



$$K_e = [M_aL_b^{m+}] / [M^{m+}]^a [L]^b \quad 2.15$$

$$C_M / C_L = 1 \quad 2.16$$

$$C_M = [M^{m+}] + [M_aL_b^{m+}] = C_A = [A^{n-}] \quad 2.17$$

$$C_L = [L] + [M_aL_b^{m+}] \quad 2.18$$

$$\alpha = [M^{m+}] / C_M \quad 2.19$$

$$\eta = [M_aL_b^{m+}] / C_M = K_e[L] / (1+K_e[L]) \quad 2.20$$

$$\kappa = \kappa_{MAm} + \kappa_{MaLbAm} \quad 2.21$$

$$\Lambda_{MAm} = \kappa_{MAm} / [M^{m+}] \quad 2.22$$

$$\Lambda_{MaLbAm} = \kappa_{MaLbAm} / [M_a L_b^{m+}] \quad 2.23$$

Denklem(2.22) ve (2.23)'den çıkararak (2.21) yeniden düzenlediğimizde

$$\Lambda = \kappa / C_m \quad 2.24$$

$$\Lambda = \alpha \Lambda_{MAm} + (1-\alpha) \Lambda_{MaLbAm} \quad 2.25$$

Denklem (2.25) in bir sonucu olarak (2.15) aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$K_e = (\Lambda_{MAm} - \Lambda) / ((\Lambda - \Lambda_{MaLbAm})[L]) \quad 2.26$$

$$[L] = C_L - C_M \cdot \eta \quad 2.27$$

$$[L] = C_L - C_M \cdot (\Lambda_{MAm} - \Lambda) / (\Lambda_{MAm} - \Lambda_{MaLbAm}) \quad 2.28$$

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (T: 298K ; R: 1.987 \text{ cal/mol.K}) \quad 2.29$$

C_M : Toplam katyon derişimi

C_L : Toplam ligand (crown) derişimi

C_A : Toplam anyon derişimi

$[M^{m+}]$: Serbest katyon derişimi (kompleksleşmemiş)

$[M_aL_b^{m+}]$: Kompleksleşmiş katyon derişimi (kompleks derişimi)

$[L]$: Serbest ligand derişimi (crown)

$[A^{n-}]$: Serbest anyon derişimi

α : Serbest katyonların kesri

η : Kompleksleşmiş katyon kesri

K_e : Kompleks teşekkül sabiti

κ : Gözlenen iletkenlik

κ_{MAm} : Elektrolit iletkenliğı

κ_{MaLbAm} : Ligand-elektrolit kompleksi iletkenliğı

Λ_{MAm} : Elektrolitin molar iletkenliğı

Λ_{MaLbAm} : Ligand-elektrolit kompleksi molar iletkenliğı

Λ : Molar iletkenlik

ΔG : Gibbs serbest entalpisi (cal/mol)

R : İdeal gaz sabiti (1.987 cal / mol.K)

T : Sıcaklık (298 K)

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Tez kapsamında; N,N'-Didodesil 1,14-diimino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioksa pentadekan (AA1), N,N'-Didodesil 1,17-diimino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoksa oktadekan (AB1), N,N'-Didodesil 1,15-diamino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioksa pentadekan (AA2), N,N'-Didodesil 1,18-diamino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoksa oktadekan (AB2), N,N'-Didodesil 1,15-diaza 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18-tetraoksa sikloeikosan (AAK), N,N'-Didodesil 1,15-diaza 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18,21-pentaoksa siklotrieikosan (AAT), N,N'-Didodesil 1,18-diaza 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21-pentaoksa siklotrieikosan (ABK) ve N,N'-Didodesil 1,18-diaza 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21,24-hekzaoksa siklohekzaeikosan (ABT) bileşikleri laboratuvarımızda sentezlendi ve saflaştırıldı. Sentezlerde kullanılan dialdehit bileşikleri (AA ve AB) literatüre uygun olarak hazırlandı (65). Dietilen glikol diklorür (Fluka) ve dodesil amin (Fluka) ticari ürün olarak temin edildi.

Fiziksel çalışmalarda kullanılan; MnCl₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, Cu(NO₃)₂, ZnCl₂, CdCl₂, NaCl, KCl, NaClO₄ ve KClO₄ Merk ticari ürünleridir. Çalışmalarımızın tümünde KMnO₄ üzerinden triple destillenmiş su kullanılmıştır. Diklormetan (Fluka) ve 1,4 Dioksan (Merck) ticari ürünleridir.

2.2 Kullanılan Aletler:

Elektronik Terazi: Shimadzu Libror AEG-220, tartım kapasitesi 220g,

hassasiyet 0.1mg, standart sapma \leq 0.1mg

Mağnetik Karıştırıcı: IKAMAG RH 20..2000 devir/dakika hızlı

Evaporatör: BÜCHI Rotavapor R-200

Erime Noktası Tayin Cihazı: Elektrotermal 9200

Mikro Pipet: Biohit Piroline Pipette 200-1000 mL 720041

ICP-AES (Inductive Coupled Plasma - Atomik Emisyon

Spektroskopisi): PERKIN ELMER OPTIMA 3100 XL

UV Spektrofotometresi: CARY 1E UV-Visible Spectrophotometer

Kondüktometre: SUNTEX SC-170 model

Kondüktometre Elektrodu: Cole Parmer 19050-66

Sabit Sıcaklık Sirkülatörü: Poly Science (Digital Temperature Controller)

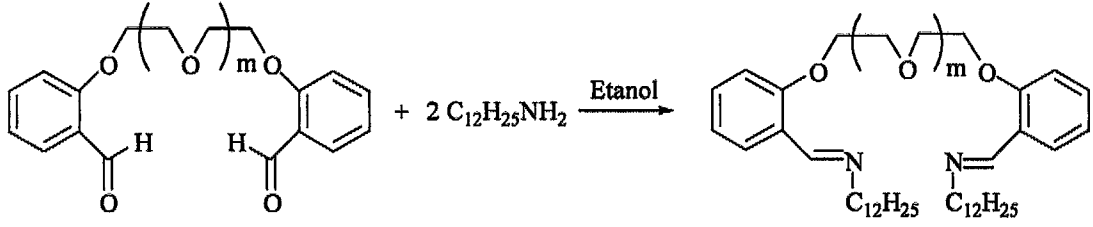
Soğutuculu, Termostatlı

FT Infraret Spektrofotometresi: Perkin Elmer BX 2 FTIR

NMR: BRUKER 400 MHz

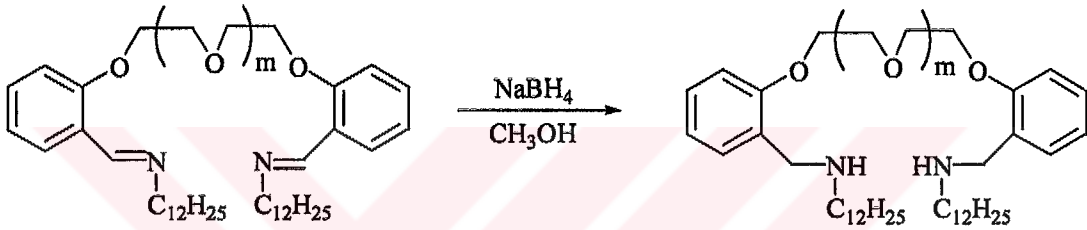
Kütle Spektroskopisi: AGILENT 1100 MSD (TÜBİTAK)

2.3 Sentezler

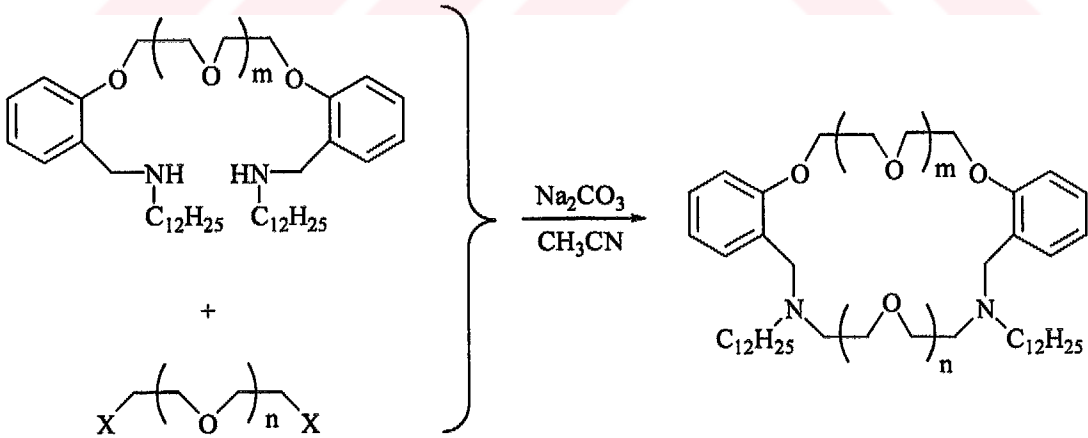


Prekürsör	m
AA	1
AB	2

Ürün	m
AA1	1
AB1	2



Ürün	m
AA2	1
AB2	2



Ürün	m	n
AAK	1	1
AAT	1	2
ABK	2	1
ABT	2	2

2.3.1 N,N'-Didodesil-1,14-diimino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan'ın sentezi (AA1)

30.0128 g (0.095mol) dialdehit bileşiği (AA) 150 mL etanolde gerisoğutucu altında ısıtılarak (yaklaşık 60°C) çözüldü. 55 mL etanolde çözülmüş 35.36 g (0.191mol) dodesil amin bileşiği 1 saatte katıldı. Reflux sıcaklığında 1 saat karıştırıldı ve soğutuldu. 50-100 mL kadar etanol evaporasyonla uzaklaştırıldı. 0°C'de 1 gece bekletildi. Çöken ürün süzülerek ayrıldı ve metanolden kristallendirildi (AA1). Beyaz katı ürün: 55.40 g Verim: % 89 E.n. :37-38°C

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 2916, 2847 (alifatik C-H); 1641 (Ar-C=N-); 1599 (C=C); 1488,1448 (C-H eğilmeleri); 1244, 1137, (C-O-C); 748 (Ar-H).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.6 (4H, m, -N-CH₂CH₂-), 3.5 (4H, t, -N-CH₂-), 3.9 (4H, t, Ar-OCH₂-), 4.2 (4H, t, CH₂-O-CH₂-), 6.8 (2H, d, Ar), 6.9 (2H, m, Ar), 7.3 (2H, m, Ar), 7.9 (2H, dd, Ar), 8.6 (2H, s, imin)

2.3.2 N,N'-Didodesil-1,17-diimino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa-oktadekan'nın sentezi (AB1)

15 g (0,04 mol) dialdehit bileşiği (AB) 100 mL etanolde gerisoğutucu altında ısıtılarak (yaklaşık 50°C) çözüldü. 50 mL etanolde çözülmüş 15.50 g (0.08mol) dodesil amin bileşiği 1 saatte katıldı. Reflux sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Soğutuldu. 50 mL kadar etanol evaporasyonla uzaklaştırıldı. 0°C'de 1 gece bekletildi. Çöken ürün süzülerek ayrıldı ve metanolden kristallendirildi (AB1). Beyaz katı ürün: 25.53 g Verim: %92 E.n: 47-49 °C

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 2920,2849 (alifatik C-H); 1638 (Ar-C=N-); 1599 (C=C); 1460 (C-H eğilmeleri); 1246, 1135, (C-O-C); 751 (Ar-H).

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.6 (4H, m, -N-CH₂CH₂-), 3.5 (4H, t, -N-CH₂-), 3.7 (4H, s, CH₂-O-CH₂), 3.9 (4H, t, Ar-OCH₂-), 4.2 (4H, t, -CH₂-O-CH₂-), 6.9 (4H, m, Ar), 7.3 (2H, m, Ar), 7.9 (2H, m, Ar), 8.6 (2H, s, imin).

2.3.3 N,N'-Didodesil-1,15-diamino-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan'nın Sentezi (AA2)

23.0933 g (0,0356 mol) diimin bileşiği (AA1) 200 mL metanol içinde karıştırılarak çözüldü. 6 g (0,1587 mol) NaBH₄ küçük kısımlar halinde 2 saatte katıldı ve karıştırıldı. Karıştırma işlemine 1 gece süreyle devam edildi. Çözücü evapore edildi. Ele geçen katı kloroformda çözüldü. 50 mL 0.1 M NaOH ile ekstrakte edildi. Ayrılan kloroformlu kısım ikinci kez sadece su ile ekstrakte edildi. Kloroformlu kısım CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Kloroform evapore edildi. Ele geçen yağimsı ürün silikajel kolonda hekzan / metanol 10:0 , 9:1 , 8:2 , ... çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı (AA2). Oda sıcaklığında sıvı olan açık sarı ürün soğukta katılaşıyor. Bu nedenle erime noktası tayini yapılamadı.

Ürün: 6.92 g Verim: % 30

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 2923, 2853 (alifatik C-H); 1600 (C=C); 1491,1453 (C-H eğilmeleri); 1241, 1134, (C-O-C); 751 (Ar-H).

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.5 (4H, m, -HN-CH₂CH₂-), 2.5 (4H, m, -HN-CH₂-), 3,7 (4H, s, Ar-CH₂), 3.9 (4H, t, Ar-O-CH₂-), 4.2 (4H, t, -CH₂-O-CH₂-), 6.7 (2H, d, Ar), 6.9 (2H, m, Ar), 7.2 (4H, m, Ar).

2.3.4 N,N'-Didodesil-1,18-diamino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa- oktadekan'ın sentezi (AB2)

19.50 g (0.028 mol) diimin bileşiği (AB1) 200 mL metanol içinde karıştırılarak çözüldü. 5.1 g (0.135 mol) NaBH₄ küçük kısımlar halinde 2 saatte katıldı ve karıştırıldı. Karıştırma işlemine 1 gece süreyle devam edildi. Çözücü evapore edildi. Kalıntı kloroformda çözüldü. Kloroformlu kısım önce 50 mL 0.1 M NaOH ile sonra su ile ekstrakte edildi. Kloroformlu kısım susuz NaSO₄ üzerinden kurutuldu. Kloroform evaporasyonla uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün silikajel kolonda önce hekzan sonra petrol eteri / metanol 10:0, 9:1, 8:2.. çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü içerisinde çöken ürün süzülerek ayrıldı (AB2). Açık sarı katı ürün: 5.9 g Verim: % 30 E.n: 33-35°C

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 2920, 2852 (alifatik C-H); 1595 (C=C); 1457 (C-H eğilmeleri); 1240, 1124, (C-O-C); 749 (Ar-H).

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.4 (4H, m, -HN-CH₂CH₂-), 2.4 (4H, t, -HN-CH₂-), 3.6 (4H, s, Ar-CH₂), 3.7 (4H, s, CH₂-O-CH₂-), 3.8 (4H, t, Ar-OCH₂-), 4.1 (4H, t, -CH₂-O-CH₂-), 6.7 (2H, d, Ar), 6.8 (2H, m, Ar), 7.1 (4H, m, Ar).

2.3.5 N,N'-Didodesil-1,15diaz-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa- sikloeikosan'ın sentezi (AAK)

3 g (0.0046 mol) diamin bileşiği (AA2) 80 mL asetonitril içinde çözüldü. Üzerine 0.54 mL (0.0046 mol) dietilen glikol diklorür, 0.97 g (0.0092 mol) Na₂CO₃ ve 1.38 g (0.0092 mol) NaI katıldı. Gerisoğutucu altında reflux sıcaklığında 2 gün süreyle ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzüldü. Çözücü evapore edildi. Ele geçen katı 100 mL suda çözümlenerek 100 mL kloroform ile ekstrakte edildi. Kalan sulu faz tekrar 30 mL kloroform ile ekstrakte edildi. Alınan organik fazlar susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü evapore edildi. Ele geçen katı madde diklormetan ile çözüldü ve dolgu maddesi olarak Al₂O₃ kullandığımız kolona verildi. Metanol / amonyak 20:0

,19:1 ,.... çözücü sisteminde yürütülerek saflaştırıldı (AAK). Oluşan sarı yağmsı ürün: 1.17 g Verim: % 35

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 3161(aromatik C-H); 2923, 2853 (alifatik C-H); 1603 (C=C); 1495, 1453 (C-H eğilmeleri); 1256 (C-O-C); 1122 (C-N-C); 757 (Ar-H).

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.4 (4H, m, -N-CH₂CH₂-), 2.2 (4H, t, -N-CH₂-), 2.3 (4H, m, -NCH₂CH₂O-), 3,1 (4H, s, Ar-CH₂), 3.9 (12H, m, -O-CH₂-), 6.8 (2H, m, Ar), 6.9 (2H, m, Ar), 7.3 (2H, m, Ar), 7.7 (2H, m, Ar).

LC-MS (m /z). M⁺ : 722.4

2.3.6 N,N'-Didodesil-1,15diaz-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa-siklotrieikosan'nın sentezi (AAT)

3 g (0.0046 mol) diamin bileşiği (AA2) 80 ml asetonitril içinde çözüldü. Üzerine 2.11 g (0.0046 mol) trietilen glikol ditosilat ve 0.97 g (0.0092 mol) Na₂CO₃ katıldı. Gerisoğutucu altında reflux sıcaklığında 3 gün süreyle ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzülde. Çözücü evapore edildi. Ele geçen yağmsı madde 100 mL kloroform / su karışımı ile ekstrakte edildi. Kalan sulu faz bir kez daha 30 mL kloroformla ekstrakte edildi. Alınan organik fazlar susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü evapore edildi. Oluşan yağmsı bileşik diklormetanda çözüldü. Dolgu maddesi olarak Al₂O₃ kullanılan kolonda hekzan / etil alkol 9:1 çözücü sistemi ile yürütülerek saflaştırıldı (AAT). Sarı katı ürün: 0.3 g Verim: % 8.5 Erime noktası tayini yapılamadı.

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 2924, 2854 (alifatik C-H); 1601 (C=C); 1493,1455 (C-H eğilmeleri); 1251 (C-O-C); 1123(C-N-C-); 756 (Ar-H).

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.4 (4H, m, -N-CH₂CH₂-), 2.4 (4H, t, -N-CH₂-), 2.7 (4H, m, -NCH₂CH₂O-), 3,5 (12H, m, -CH₂-O-CH₂- ve Ar-CH₂), 3.9 (4H, m, Ar-O-CH₂-), 4.1 (4H, m, -CH₂-O-CH₂-), 6.8 (4H, m, Ar), 7.1 (2H, m, Ar), 7.3 (2H, m, Ar).

LC-MS (m/z). M⁺ : 767.9

2.3.7 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21- pentaoksa-siklotrieikosan'ın sentezi (ABK)

2.33 g (0.0033 mol) diamin bileşiği (AB2), 0.39 mL (0.0033 mol) dietilen glikol diklorür, 0.7 g (0.0066 mol) Na₂CO₃ ve 1 g (0.0066 mol) NaI 80 mL asetonitril içinde çözüldü. Geri soğutucu altında reflux sıcaklığında 2 gün süreyle ısıtıldı. Karışım soğuduktan sonra süzülür. Çözücü evapore edildi. Ele geçen katı 100 mL kloroform / su ile ekstrakte edildi. Sulu faz tekrar 30 mL kloroform ile ekstrakte edildi. Alınan organik fazlar susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü evapore edildi. Oluşan yağimsı bileşik diklormetanda çözüldü ve dolgu maddesi olarak Al₂O₃ kullandığımız kolona verildi. Metanol / amonyak 20:0 ,19:1 , çözücü sisteminde yürütülerek saflaştırıldı (ABK).

Sarı yağimsı ürün: 0.66 g Verim: % 26

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 2924, 2854 (alifatik C-H); 1601 (C=C); 1493, 1452 (C-H eğilmeleri); 1249 (C-O-C); 1120 (C-N-C); 754 (Ar-H).

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.5 (4H, m, -N-CH₂CH₂-), 2.2 (4H, t, -N-CH₂-), 2.4 (4H, m, -NCH₂CH₂O-), 3,8 (20H, m, -O-CH₂- ve Ar-CH₂), 6.7 (2H, m, Ar), 6.9 (2H, m, Ar), 7.2 (2H, m, Ar), 7.7 (2H, m, Ar).

LC-MS (m/z). M⁺ : 767.8

2.3.8 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24-hekzaoksa-siklohekzaeikosan'ın sentezi (ABT)

2 g (0.0028 mol) diamin bileşiği (AB2), 1.32 g (0.0028 mol) trietilen glikol ditosilat ve 1.2 g (0.011 mol) Na₂CO₃ 80 mL asetonitril içinde çözüldü. Geri soğutucu altında reflux sıcaklığında 3 gün süreyle ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzüldü. Çözücü evapore edildi. Ele geçen yağimsı madde 100 mL kloroform / su karışımı ile ekstrakte edildi. Kalan sulu faz tekrar 30 mL kloroformla ekstrakte edildi. Alınan organik fazlar susuz Na₂SO₄'ın aşırısı ile kurutuldu. Çözücü evapore edildi (ABT). Sarı katı ürün: 0.5198g Verim: % 22.91 E.n: 39.9-42°C

FT-IR (γ cm⁻¹, KBr): 2920, 2851 (alifatik C-H); 1599 (C=C); 1491,1450 (C-H eğilmeleri); 1239 (C-O-C); 1130 (C-N-C-); 752 (Ar-H).

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.8 (6H, t, -CH₃), 1.2 (36H, m, -(CH₂)₉-), 1.4 (4H, m, -N-CH₂CH₂-), 2.5 (4H, m, -N-CH₂-), 2.7 (4H, m, -NCH₂CH₂O-), 3.4 (4H, s, Ar-CH₂-), 3.5 (4H, t, -OCH₂CH₂N-), 3.7 (8H, m, CH₂-O-CH₂), 3.8 (4H, t, Ar-O-CH₂-), 4.1 (4H, t, -CH₂-O-CH₂-), 6.7 (2H, d, Ar), 6.8 (2H, m, Ar), 7.1 (2H, m, Ar), 7.3 (2H, d, Ar).

LC-MS (m/z). M⁺: 811.9

2.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonları İçin Deneysel Metot

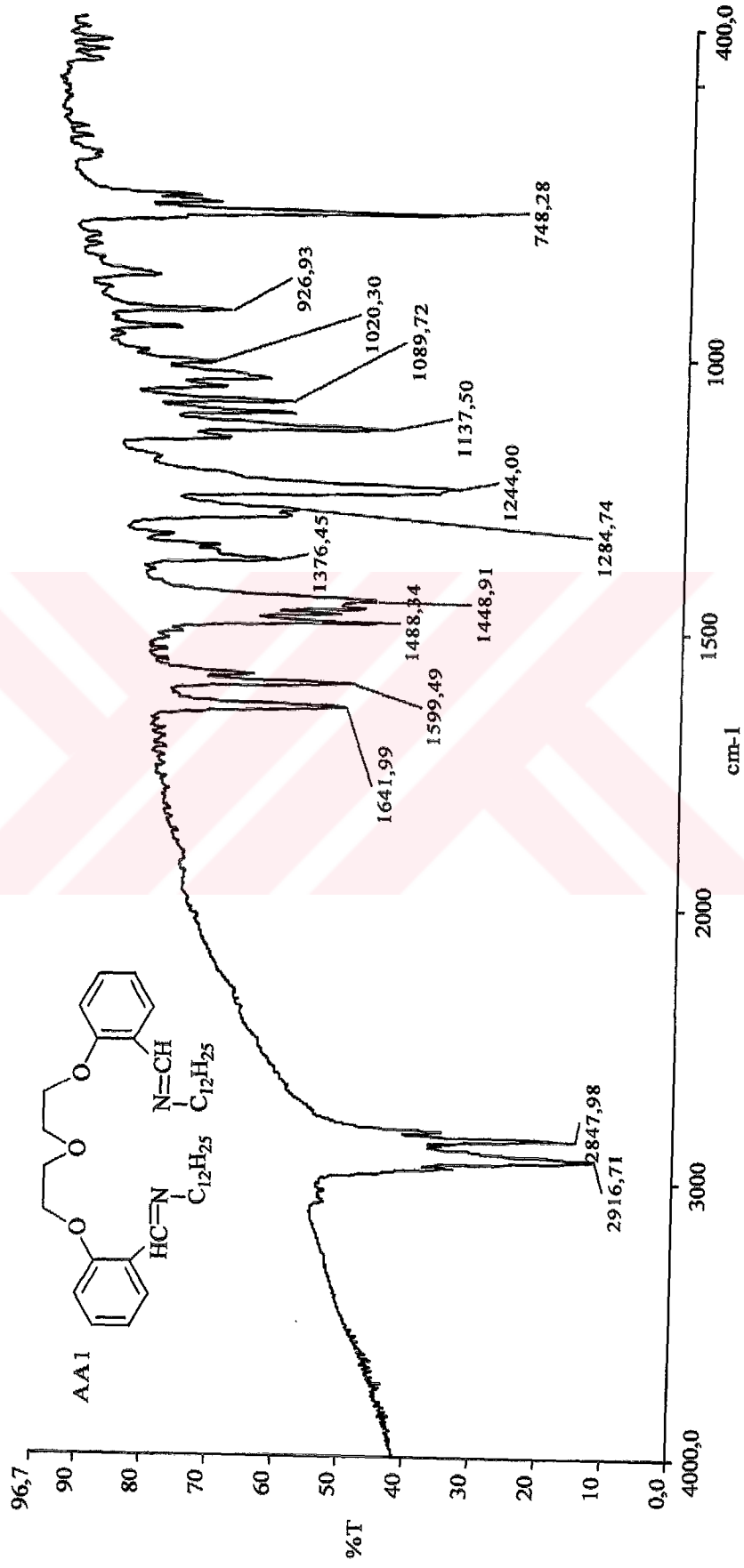
Sıvı-sıvı ekstraksiyonları için ligand:tuz oranı 1:1 olacak şekilde 4.10⁻⁵ M 10'ar mL olarak hazırlanan ligand ve tuz çözeltileri rodajlı 100 mL'lik erlenlerde birleştirildi. 25 °C sabit sıcaklıkta çalkalayıcı su banyosunda 2 saat süreyle çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra çözeltilerin dengeye gelmesi için 1 saat beklendi. Sulu fazdan alınan numuneler Inductive Coupled Plasma – Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) veya Ultraviyole Spektroskopisi (UV) ile analiz edildi. Ekstraksiyon sonrası sulu fazlarda kalan metal miktarları belirlendi.

2.5 Kondüktometrik Çalışmalar İçin Deneysel Metot

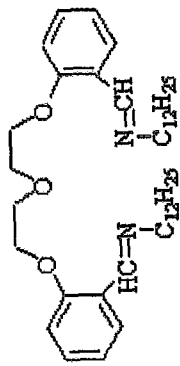
Kondüktometrik çalışmalar 25 °C sabit sıcaklık banyosu içindeki ceketli ölçüm kaplarında gerçekleştirildi. Çalışmalar % 80 dioksan:su çözücü karışımında hazırlanan 1:1 oranındaki ligand:tuz çözeltileri ile yapıldı. Ölçümler, başlangıçta % 80 dioksan:su çözücü karışımında hazırlanan 10^{-3} M'lık stok (ligand+tuz) çözeltisinden sabit sıcaklık banyosundaki ceketli ölçüm kabı içinde hazır bulunan 25 mL % 80 dioksan:su çözücü karışımına mikro pipetle her seferinde 1'er mL katılması ve her katılımdan sonra ölçüm alınması ile gerçekleştirildi. Mağnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırma işlemi uygulayarak ve her katılım sonrası 2 dakika sabit bekleme süresi beklenerek çözelti içerisinde hem homojenlik hem de sabit sıcaklık sağlanmış oldu. Bu şekilde her bir stok (ligand+tuz) çözeltisi için 18 farklı derişimde ölçümler elde edildi.

3. BULGULAR

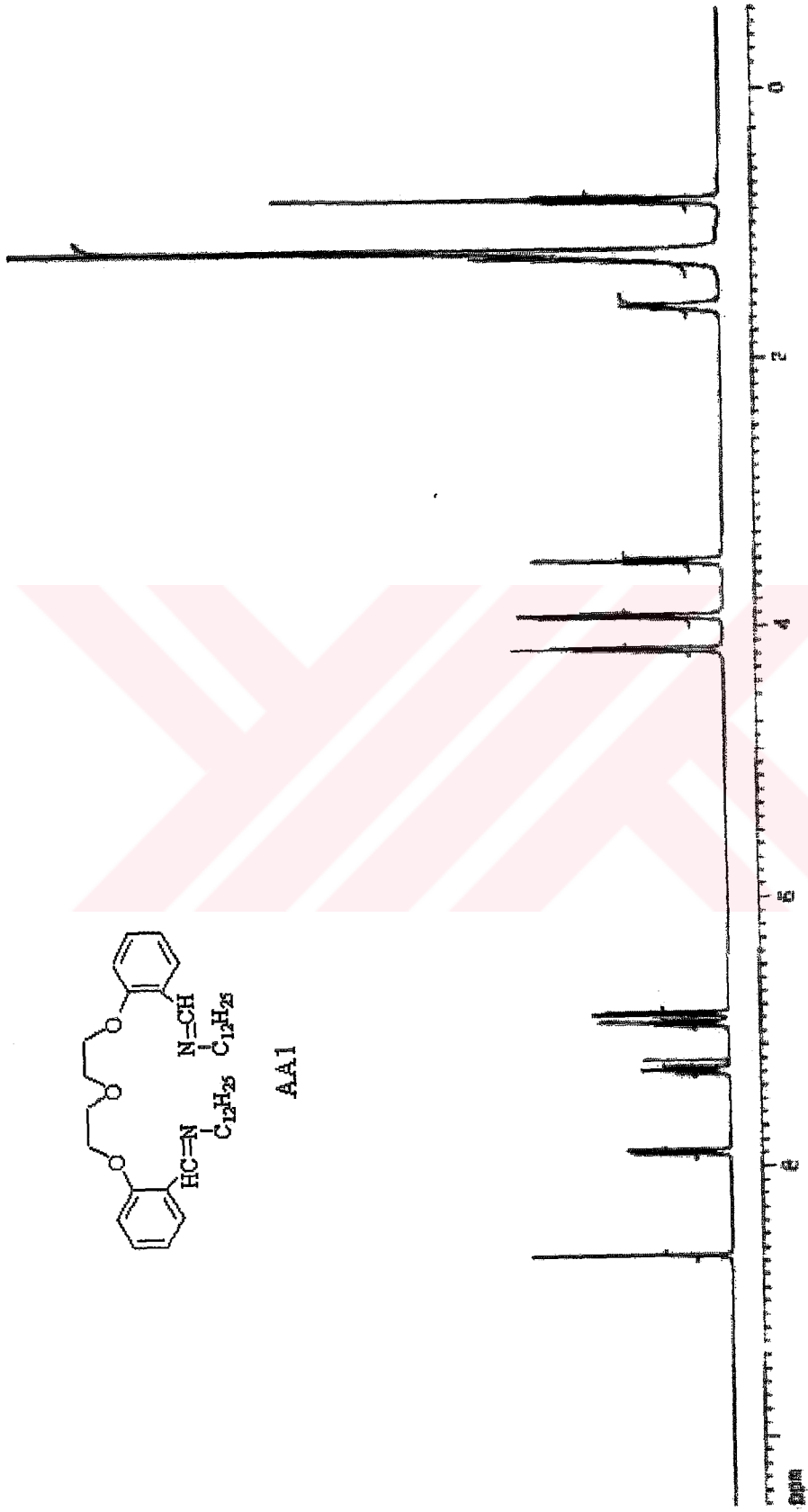
3.1 Sentezlenen Moleküllerin FT-IR, ¹H NMR ve LC-MS Spektrumları



Şekil 3.1 N,N'-Didodesil-1,14-diimino-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA1)'in IR spektrumu

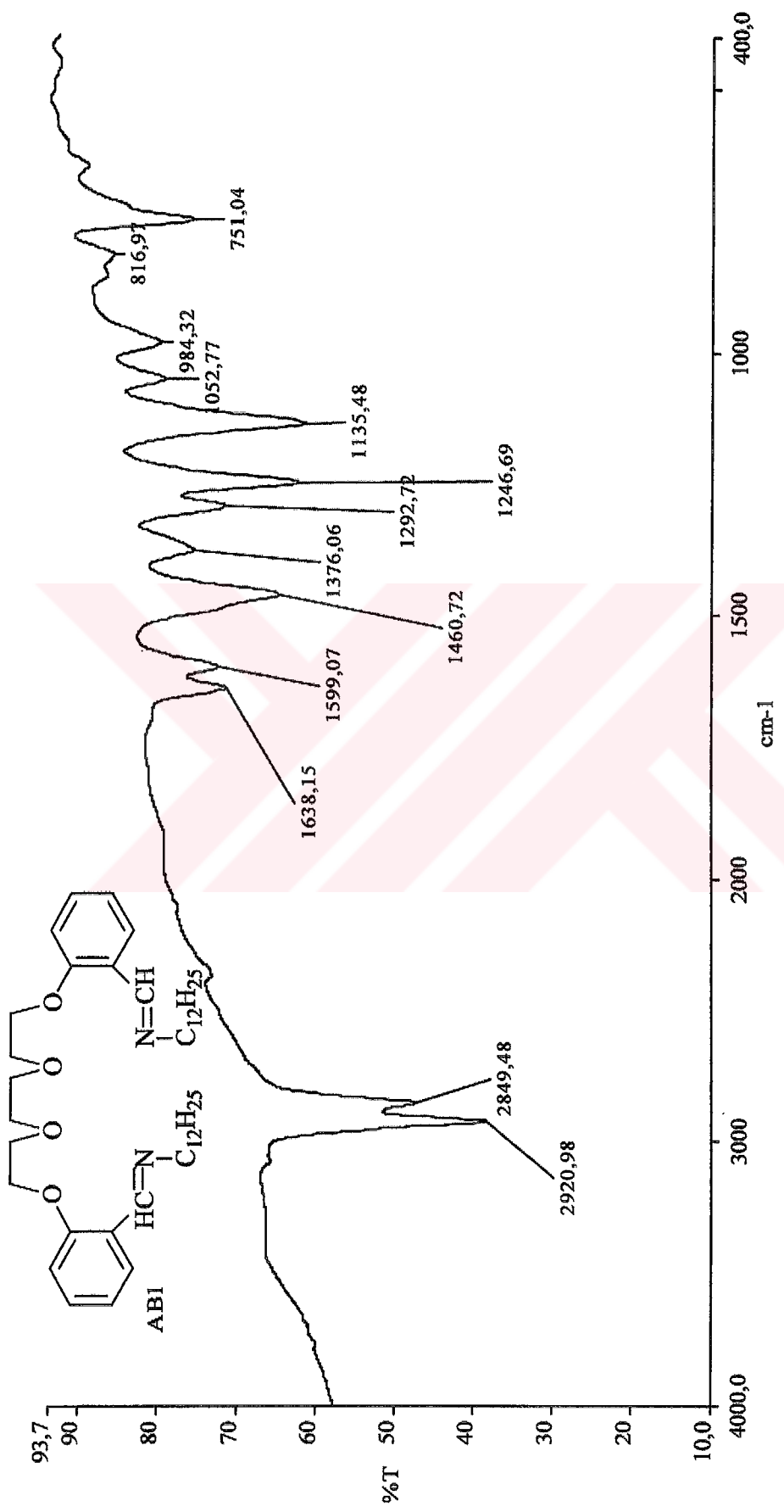


AA1

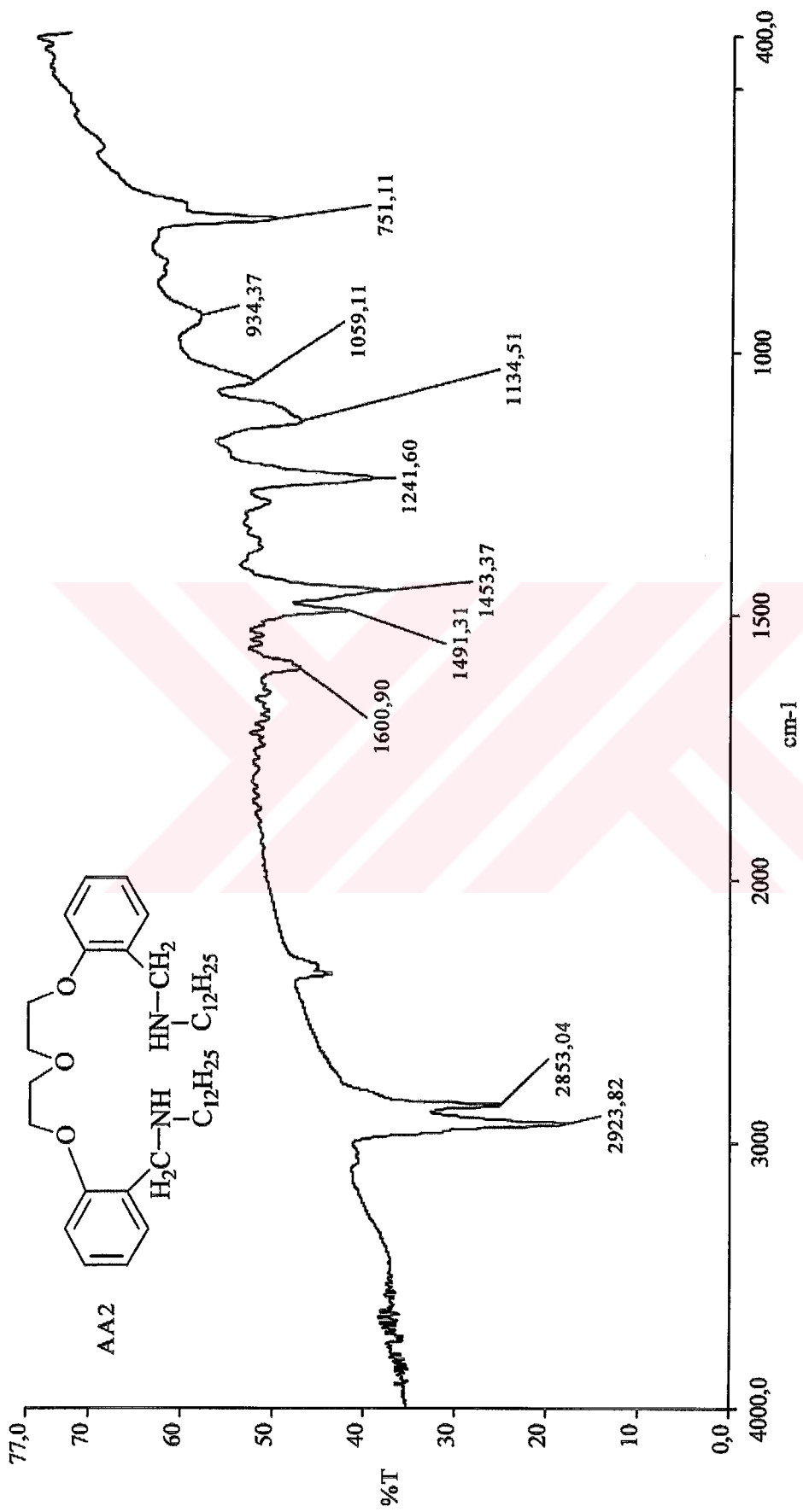


Şekil 3.2 N,N'-Didodesil-1,14-diimino-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA1)'in ¹H NMR spektrumu

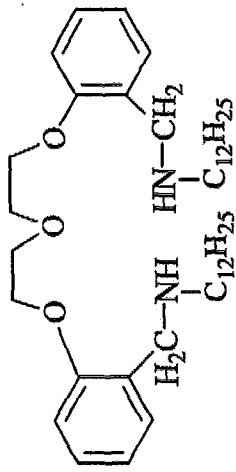
- [69] Çiçek, B.; Çakır, Ü.; Erk, Ç. 'The Determination of Crown-Cation Complexation Behavior in Dioxane / Water Mixtures by Conductometric studies' *Polymers for Advanced Technologies* 9, 1988, 1-6.
- [70] Temel, H.; Çakır, Ü.; Uğraş, H. İ. 'Synthesis and Characterization of Zn (II), Cu (II) and Ni (II) Complexes with Bidentate Schiff Base Ligands: Complexation Studies and the Determination of Stability Constant (K_e). *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 46, 12,2001, 1846-1850.
- [71] Temel, H.; Çakır, Ü.; Uğraş, H. İ.; Şekerci, M. The Synthesis, Characterization and Conductance Studies of new Cu (II), Ni (II) and Zn (II) Complexes with the Schiff Base Derived from 1,2 bis (o-aminophenoxy) ethane and salicylaldehyde' *J. Coord. Chem.*, 56, 11, 2003, 943-951.
- [72] Çakır, Ü.; Temel, H.; İlhan, S.; Uğraş, H. İ. 'Spectroscopic and Conductance Studies of New Transition Metal Complexes with a Schiff Base Derived from 4-methoxybenzaldehyde and 1,2-bis (p-aminophenoxy) ethane' *Spectroscopy Lett.*,36, 2003, 427-438.



Şekil 3.3 N,N'-Didodesil-1,17-diimino-3,4,15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa-oktadekan (ABI)'n IR spektrumu



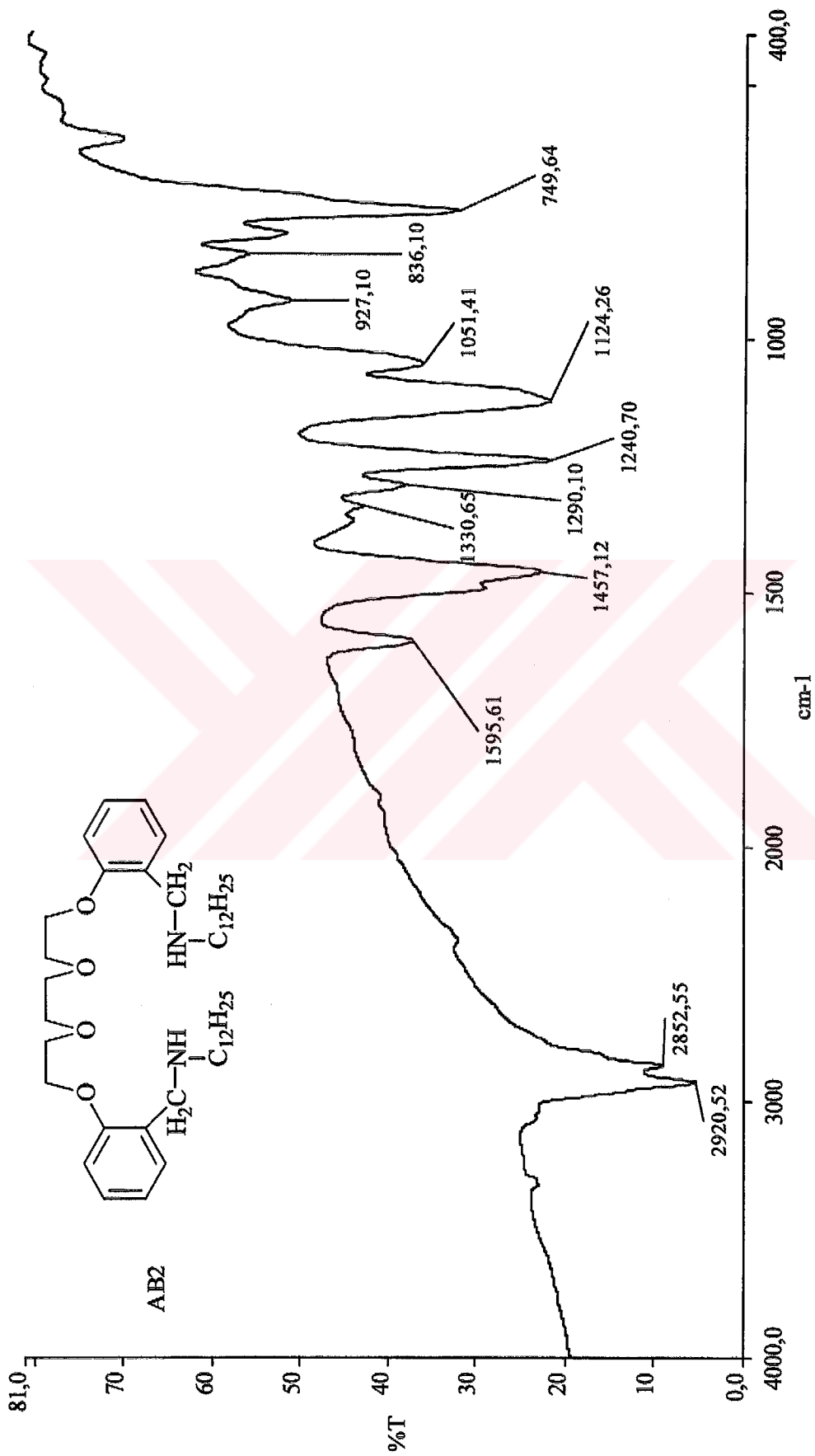
Şekil 3.5 N,N'-Didodesil-1,15-diamino-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA2)'in IR spektrumu



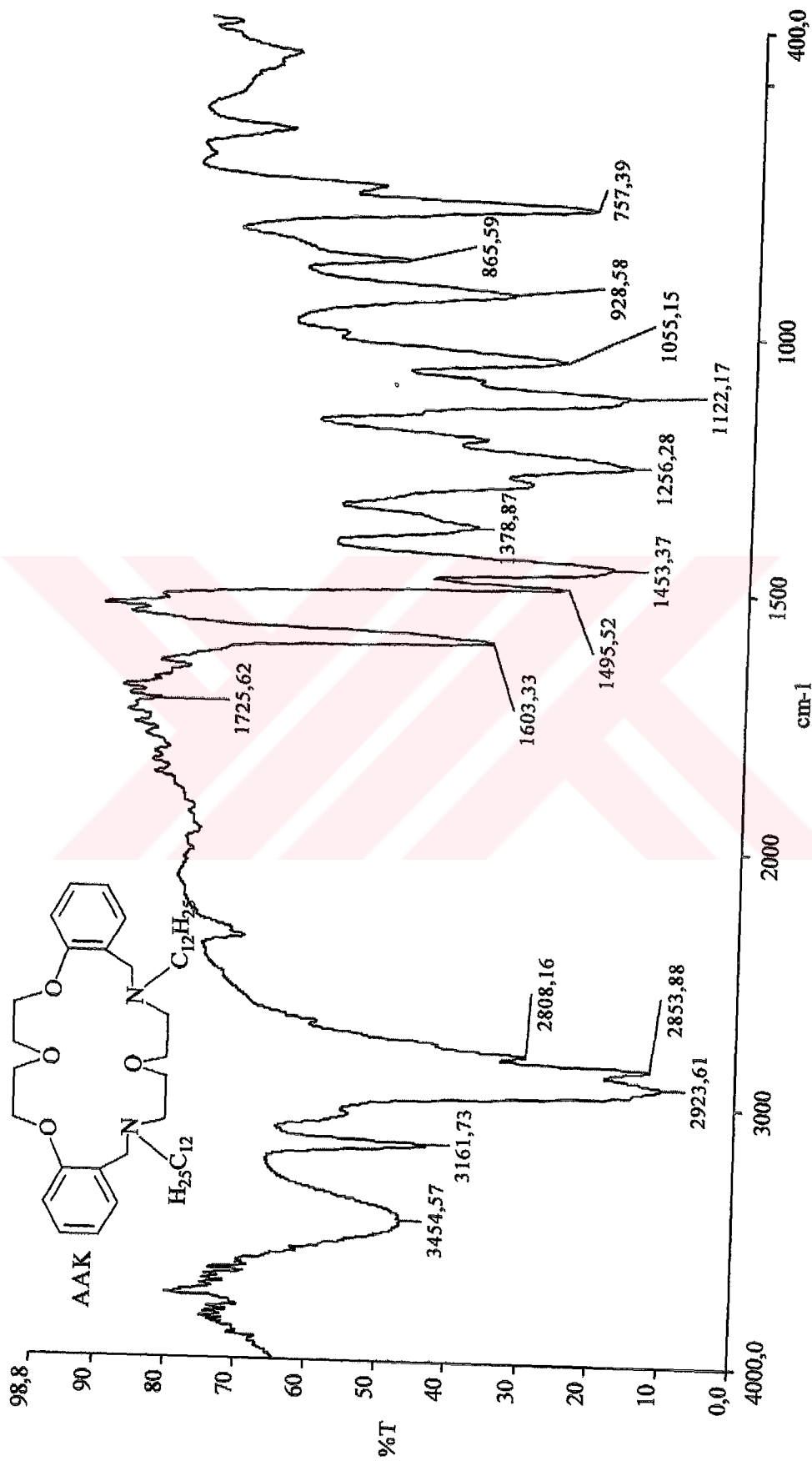
AA2



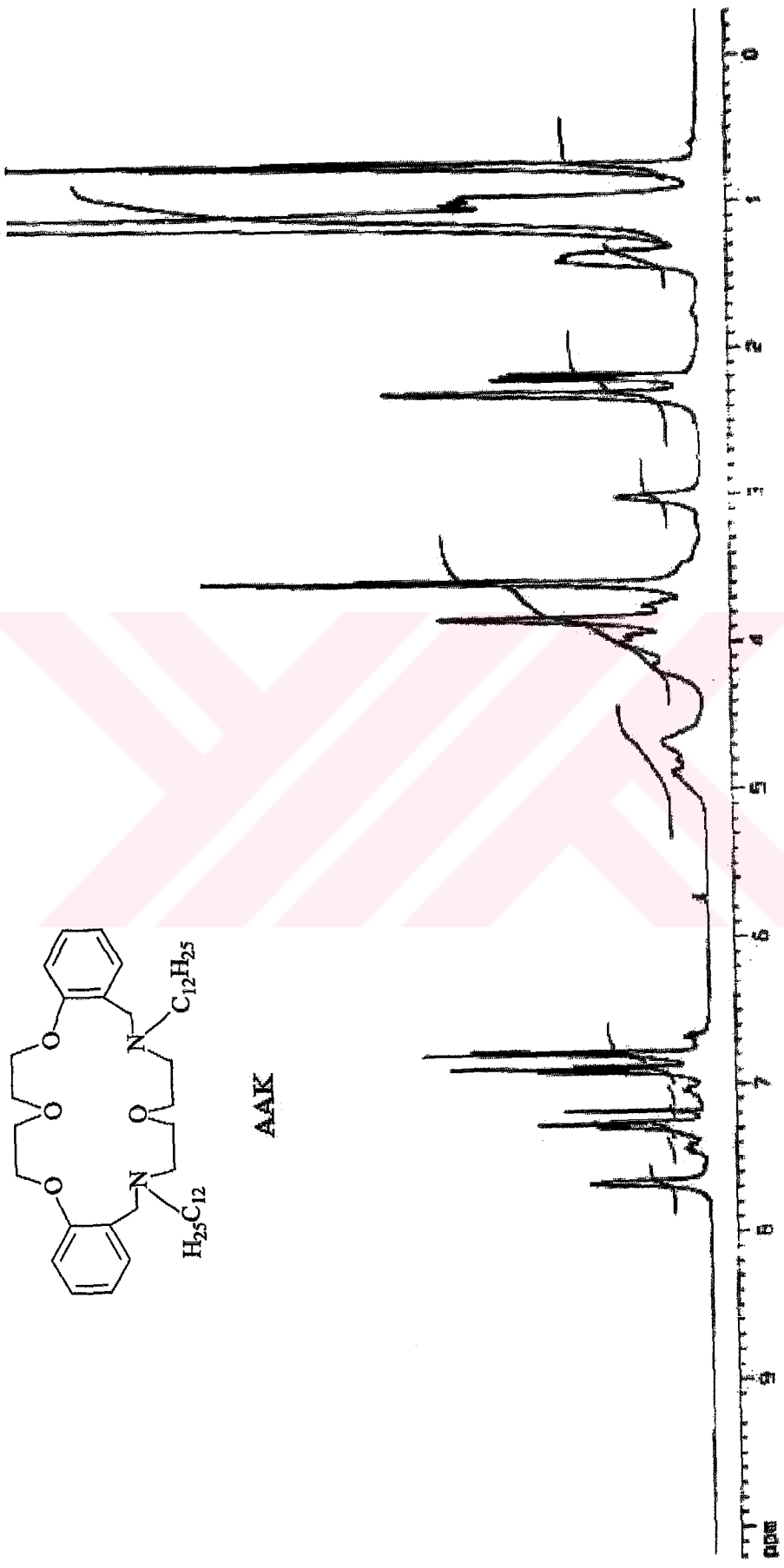
Şekil 3.6 N,N'-Didodesil-1,15-diamino-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11-trioksa-pentadekan (AA2)'in ¹H NMR spektrumu



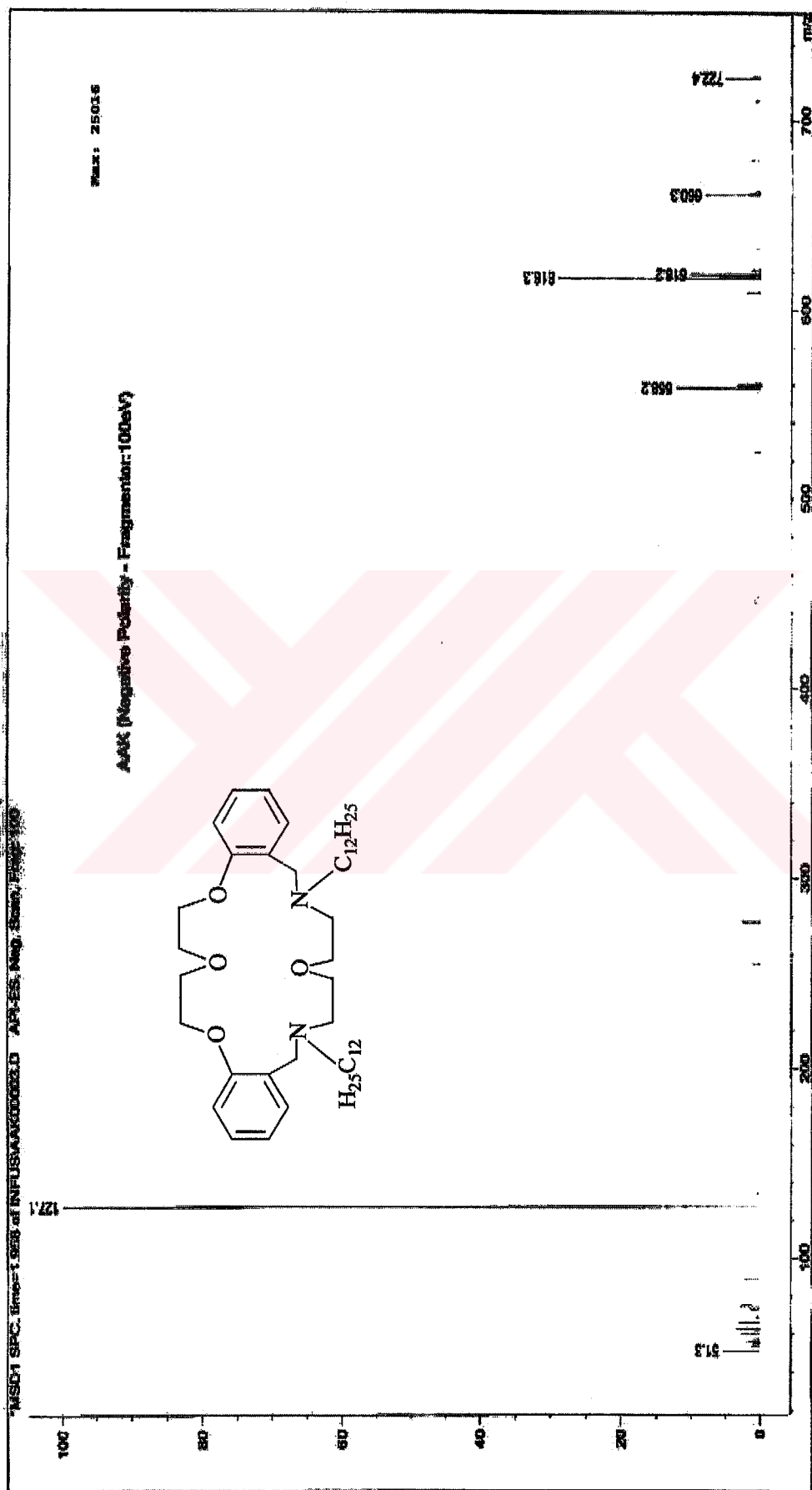
Şekil 3.7 N,N'-Didodesil-1,18-diamino-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14-tetraoksa-oktadekan (AB2)'in IR spektrumu



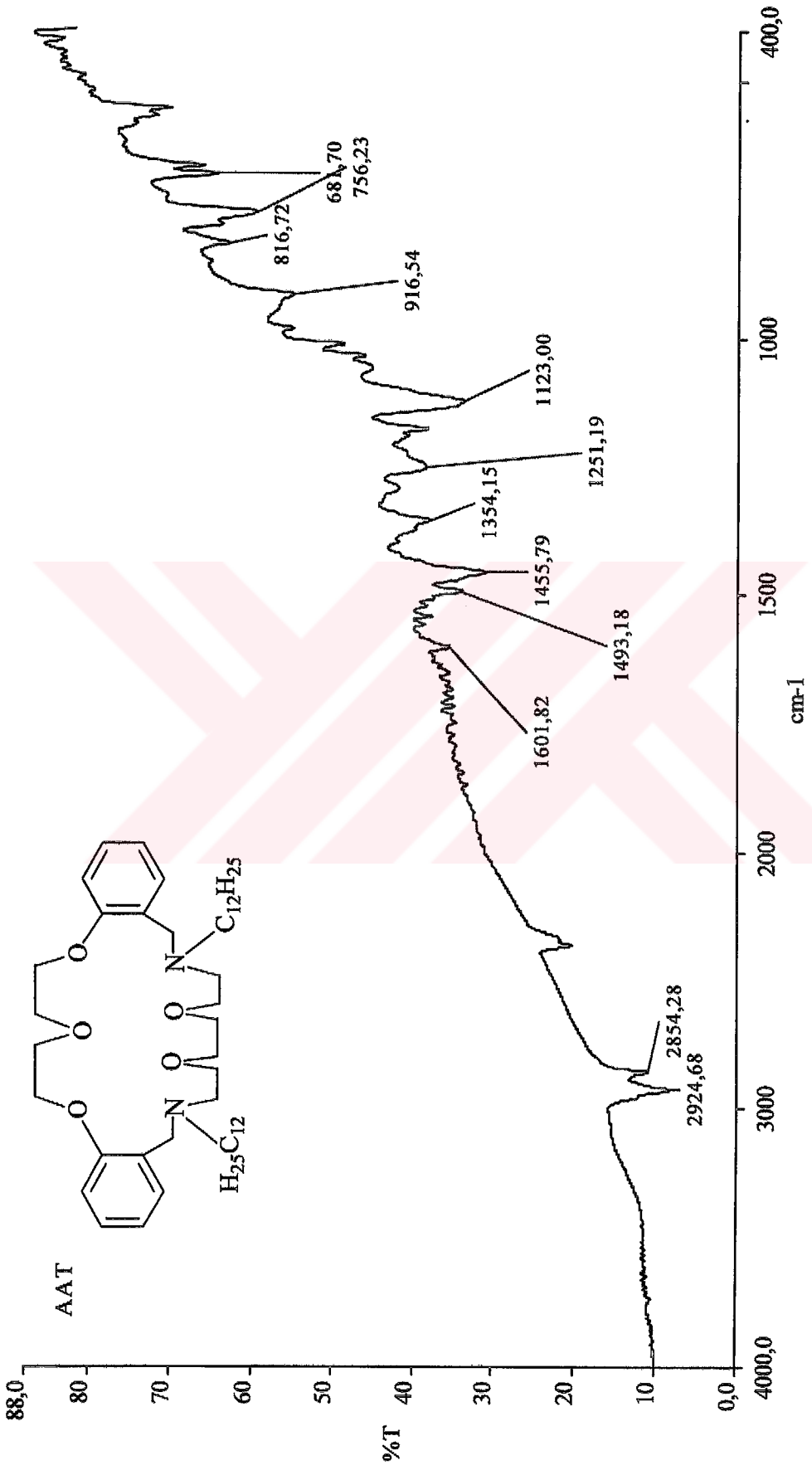
Şekil 3.9 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa-sikloeikosan (AAK)'in IR spektrumu



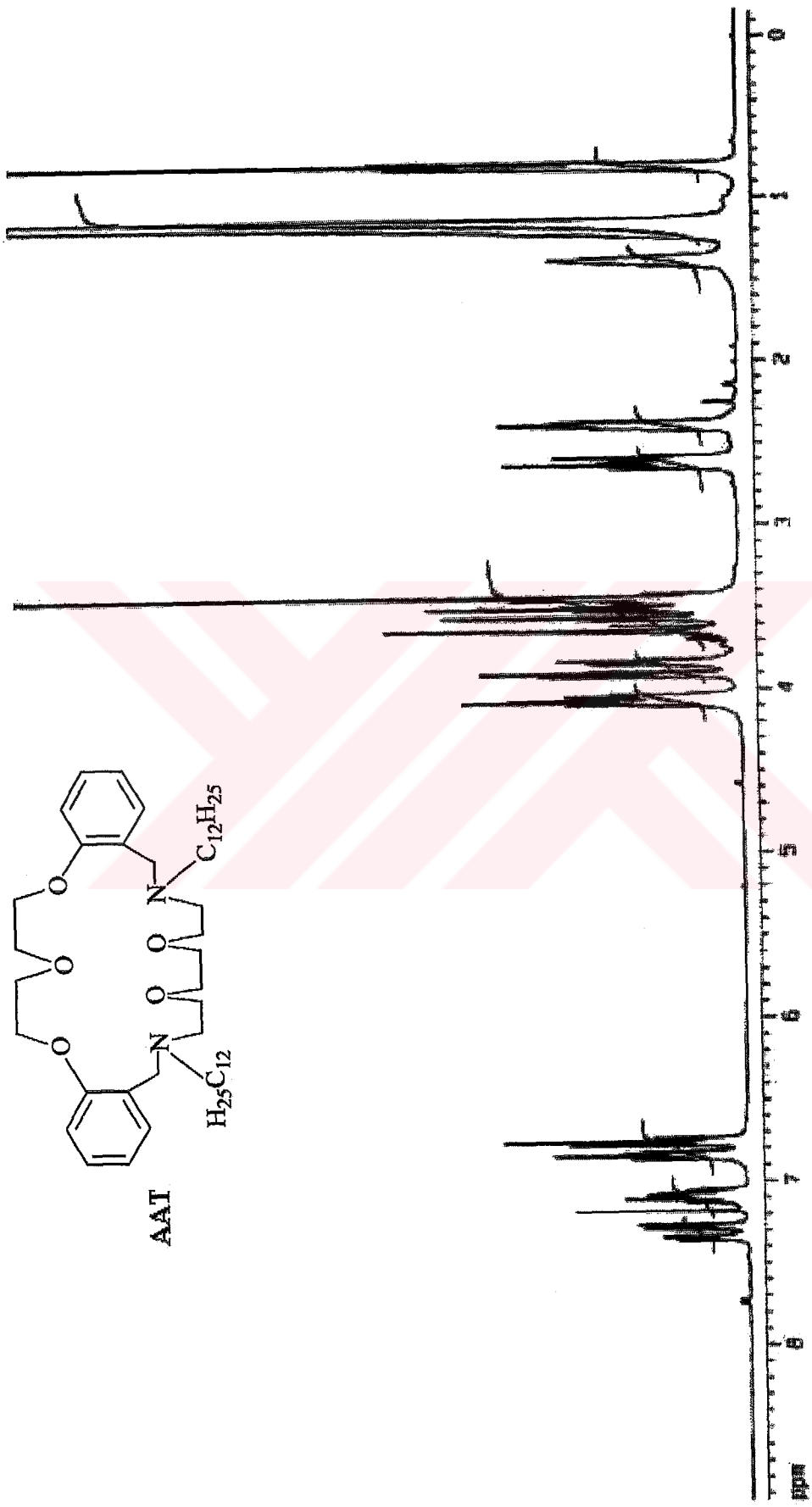
Şekil 3.10 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa-sikloheksosan (AAK)'in ¹H NMR spektrumu



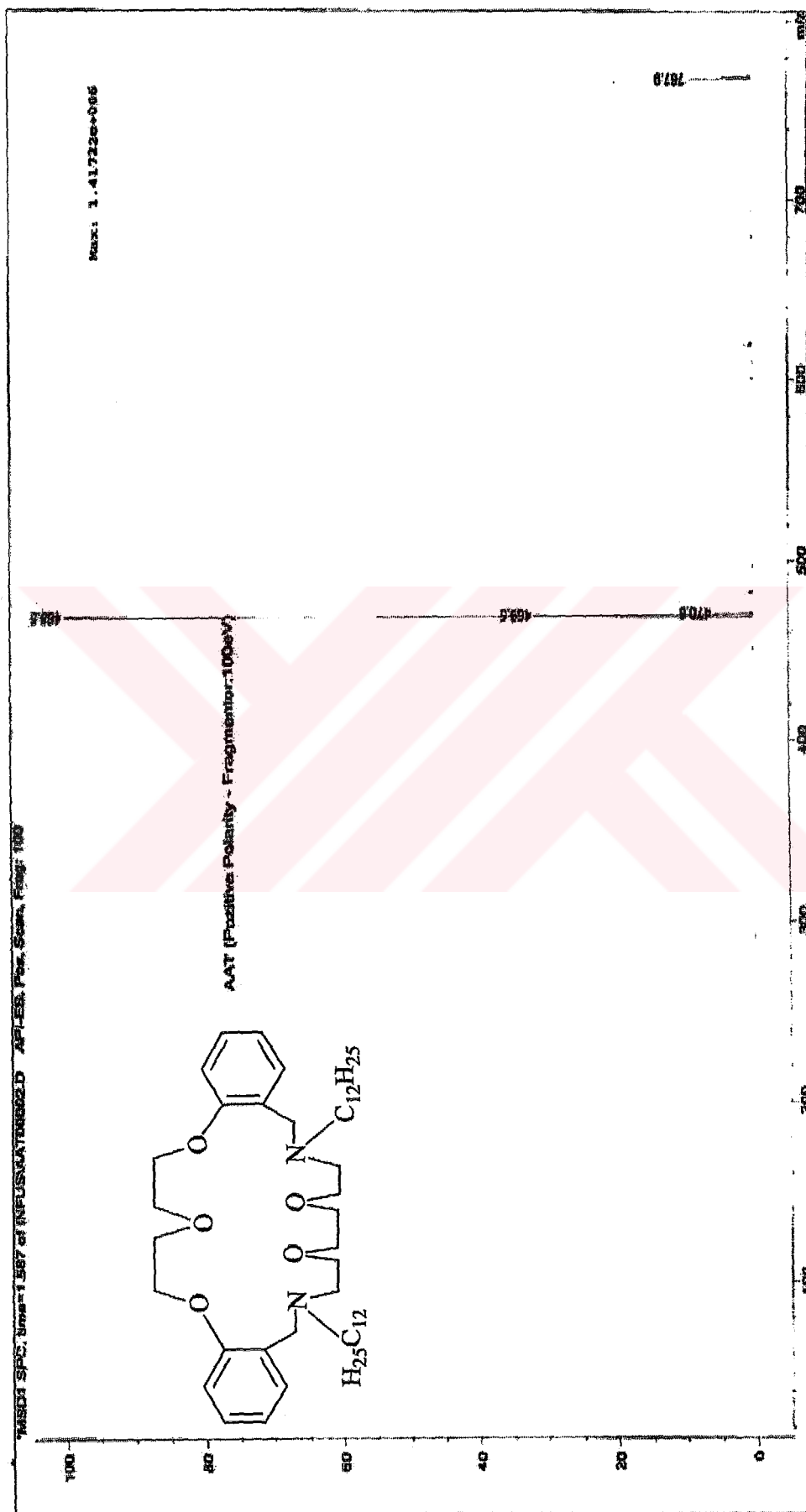
Şekil 3.11 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11,18-tetraoksa-sikloekosan (AAK)'in LC-MS spektrumu



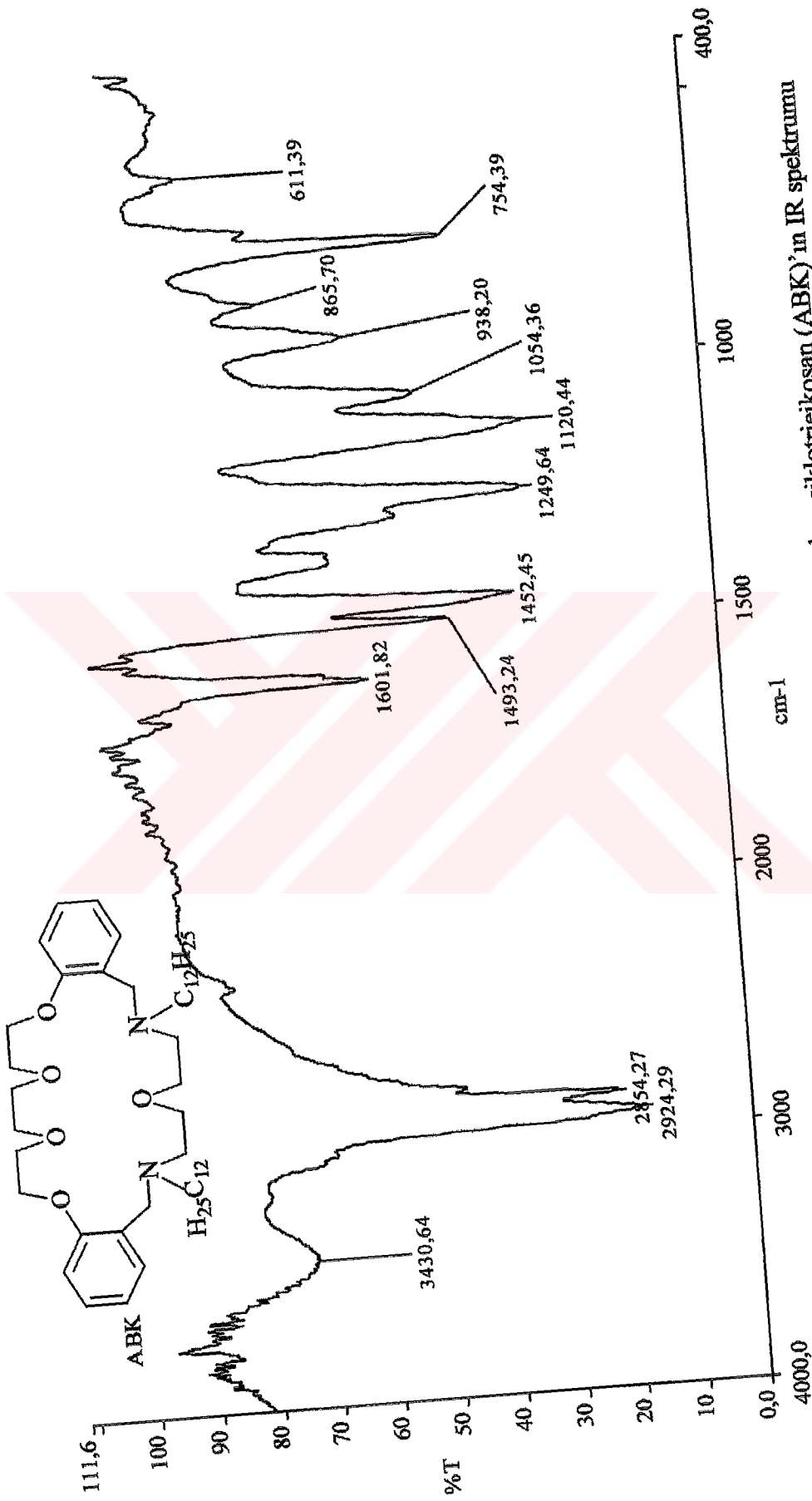
Şekil 3.12 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa-siklotricikosan (AAT)'in IR spektrumu



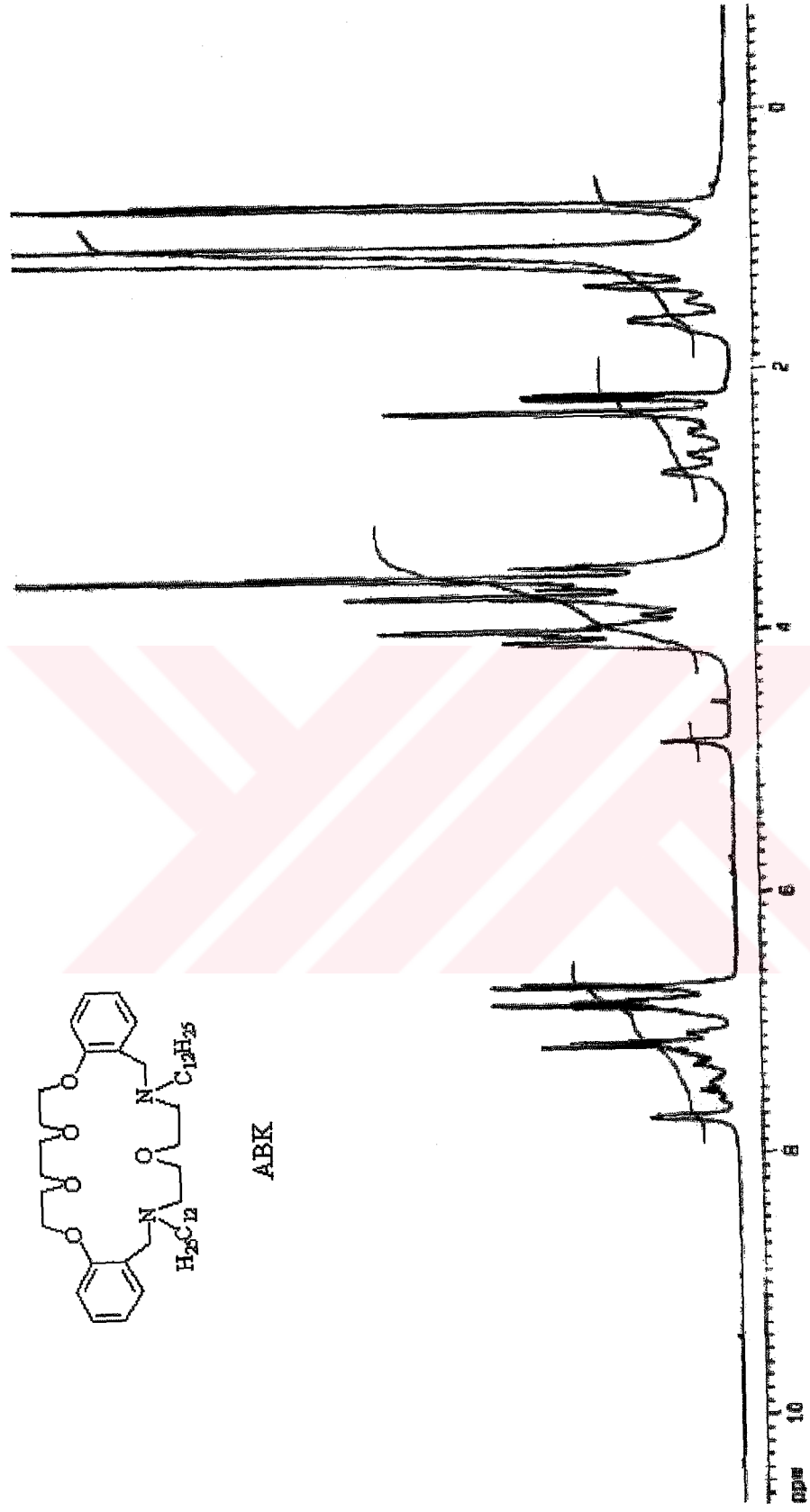
Şekil 3.13 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa-siklotriekosan (AAT)'in ¹H NMR spektrumu



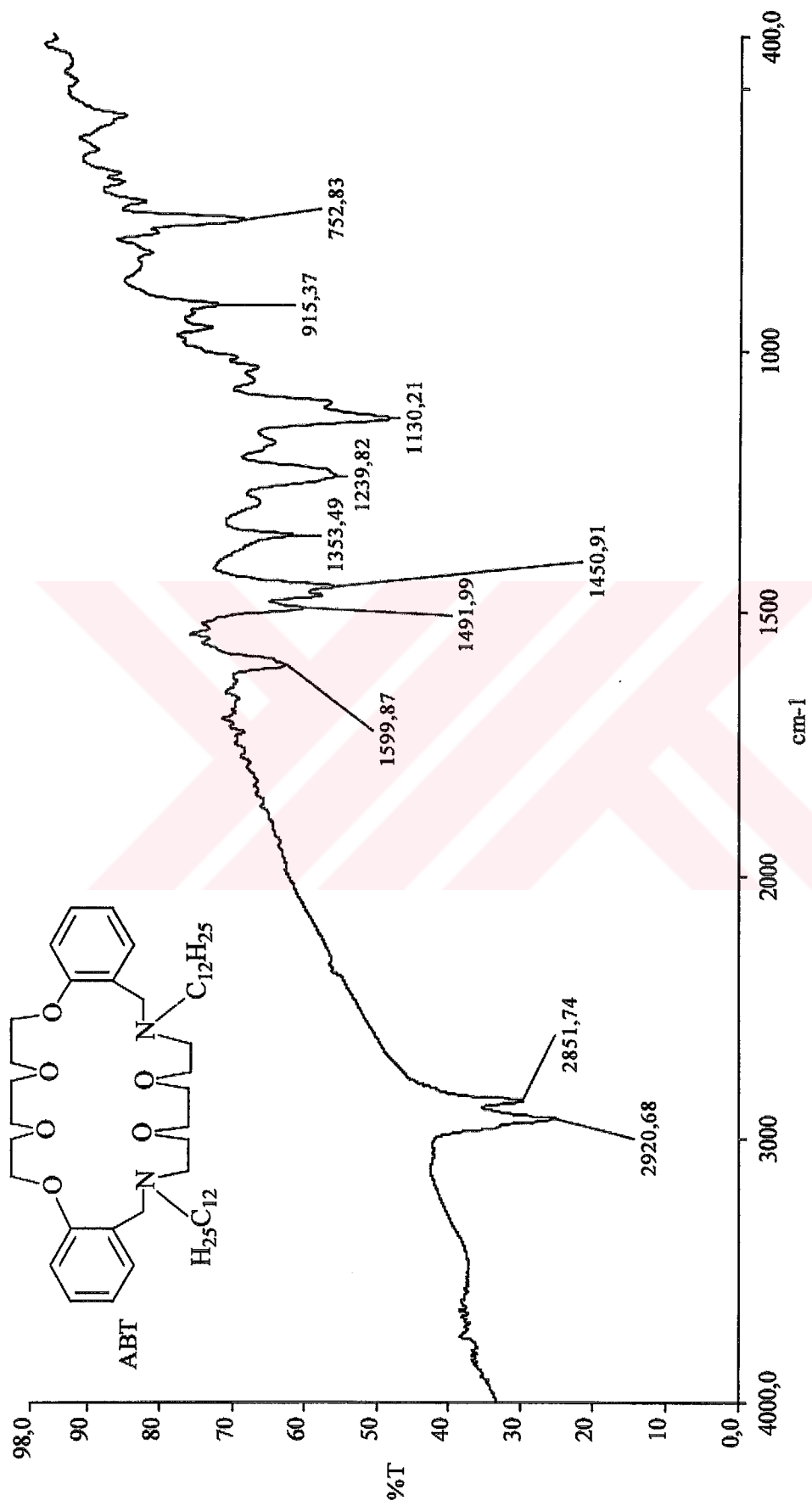
Şekil 3.14 N,N'-Didodesil-1,15-diaza-3,4,12,13-dibenzo-5,8,11,18,21-pentaoksa-siklotriekosan (AAT)'in LC-MS spektrumu



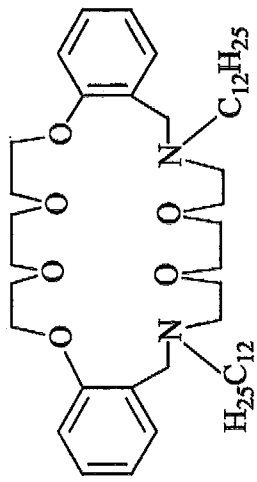
Şekil 3.15 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4,15,16-dibenzo-5,8,11,14,21-pentaoksa-siklotriekosan (ABK)'in IR spektrumu



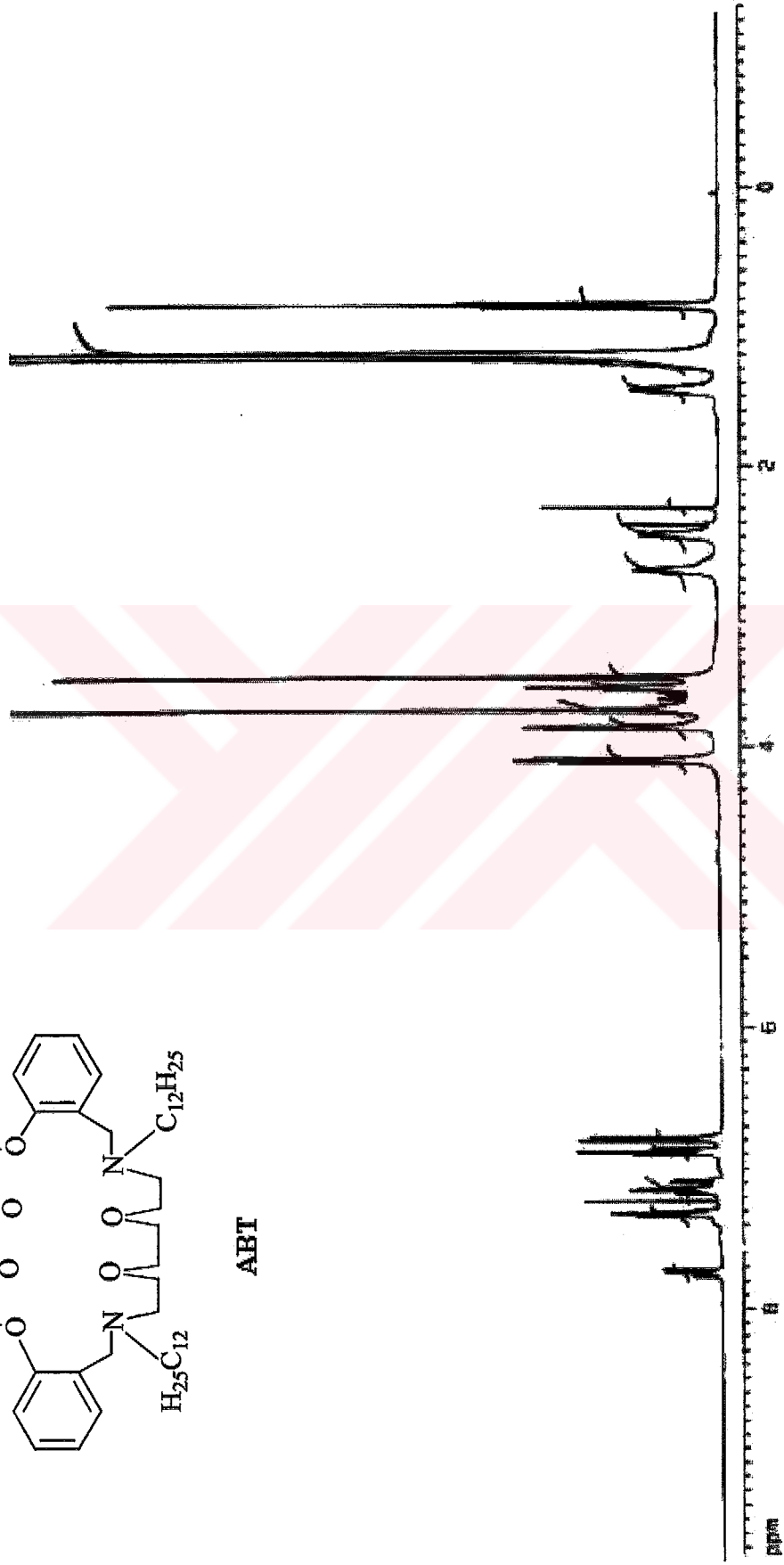
Şekil 3.16 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21-pentaoksa-siklotriekosan (ABK)'in ¹H NMR spektrumu



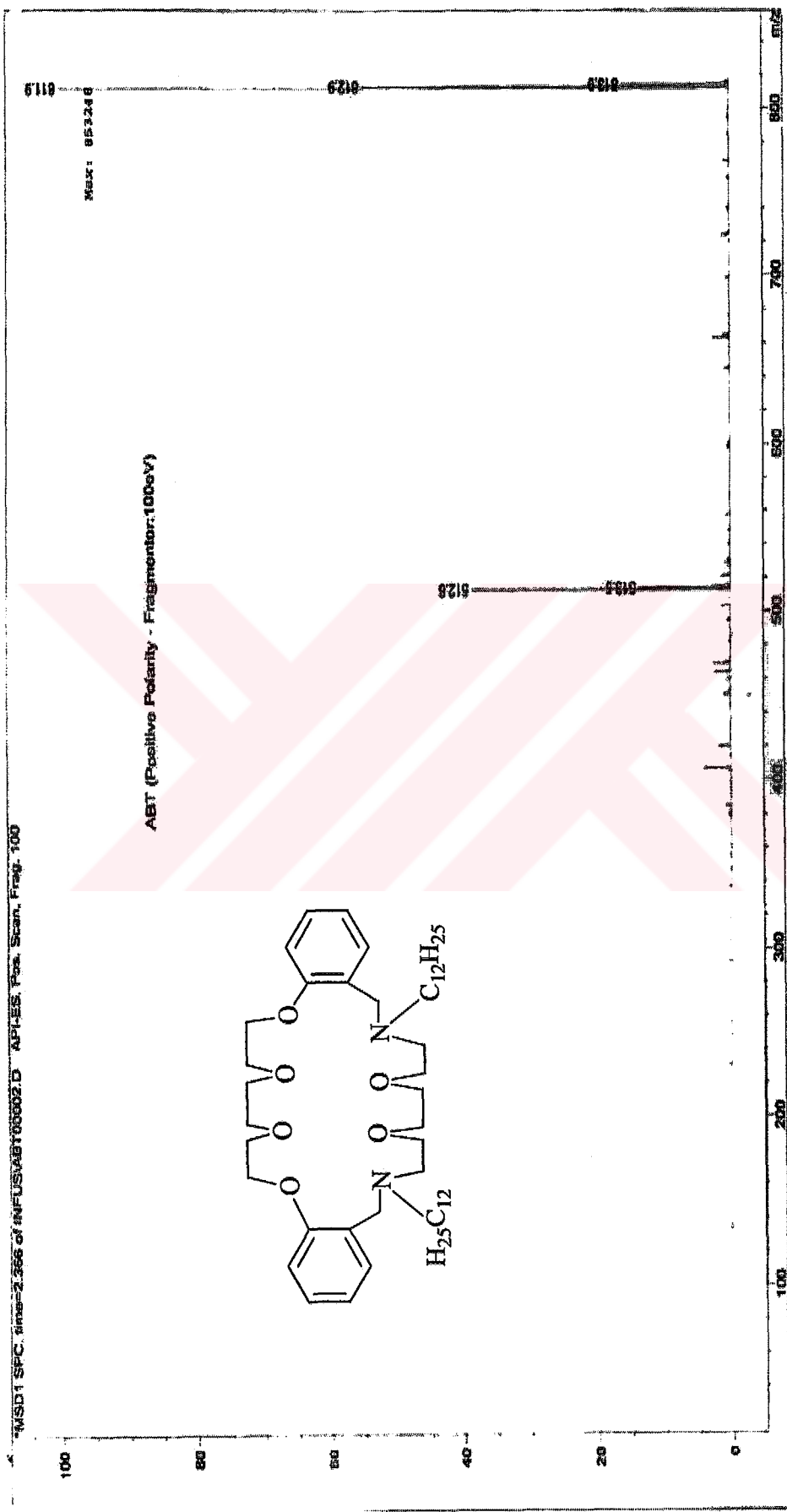
Şekil 3.18 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4;15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24-hekzaoksa-sikloheksaeikosan (ABT)'in IR spektrumu



ABT



Şekil 3.19 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4,15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24-hekzaoksa-sikloheksaheksaenon (ABT)'in 1H NMR spektrumu



Şekil 3.20 N,N'-Didodesil-1,18-diaza-3,4,15,16-dibenzo-5,8,11,14,21,24-hekzaoksa-sikloheksaeikosan (ABT)'in LC-MS spektrumu

3.2 ICP Çalışması ile Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonlarından Elde Edilen Sonuçlar

Metal Ligand	Değer	Mn ⁺²	Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²
		AA1	K _{D,L} % Ext Ln K _{ex} -ΔG°	2.50.10 ⁻⁶ 0.00 7.35 4354.52	0.70 41.00 20.95 12401.82	0.58 36.75 20.63 12213.46	1.86 65.00 22.97 13602.29	1.70 63.00 22.77 13485.07
AA2	K _{D,L} % Ext Ln K _{ex} -ΔG°	0.23 18.50 19.18 11356.72	0.91 47.75 21.46 12707.89	0.87 46.50 21.36 12650.19	1.58 61.25 22.61 13386.30	3.49 77.73 24.51 14510.87	0.13 11.50 18.46 10928.84	4.44 81.60 25.13 14879.17
AA3	K _{D,L} % Ext Ln K _{ex} -ΔG°	0.23 18.50 19.18 11356.72	1.02 50.50 21.68 12837.09	39999 100 52.04 30816.10	1.80 64.25 22.90 13557.75	2.39 70.50 23.57 13954.07	0.36 26.25 19.83 11741.40	2.74 73.25 23.90 14150.56
AA4	K _{D,L} % Ext Ln K _{ex} -ΔG°	0.27 21.25 19.42 11499.75	39999 100 52.04 30816.10	39999 100 52.04 30816.10	1.26 55.75 22.12 13094.82	1.80 64.25 22.90 13557.75	0.99 49.75 21.62 12801.52	3.97 79.88 24.84 14707.33

Çizelge 3.1 25 °C'de CH₂Cl₂ içindeki AA1, AA2, AA3 ve AAK ligandları ile Mn⁺², Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺² ve Cd⁺² iyonlarının ekstraksiyonları için K_{D,L}, % Ext, Ln K_{ex} ve -ΔG° değerleri.

Metal		Mn ⁺²	Fe ⁺³	Co ²⁺	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²
Ligand	Değer							
AB1	K _{D,L}	0.28	1.03	0.23	1.69	3.24	2.15	7.21
	% Ext	21.75	50.75	18.50	62.75	76.43	68.25	87.83
	Ln K _{ex}	19.46	21.70	19.18	22.75	24.32	23.31	26.44
	-ΔG°	11524.84	12849.01	11356.72	13470.75	14400.12	13804.29	15656.28
AB2	K _{D,L}	0.28	0.70	39999	1.19	0.73	0.64	2.85
	% Ext	21.75	41.00	100	54.25	42.25	39.00	74.00
	Ln K _{ex}	19.46	20.95	52.04	21.99	21.04	20.80	23.99
	-ΔG°	11524.84	12401.82	30816.10	13019.45	12457.64	12312.99	14207.10
ABT	K _{D,L}	0.19	0.86	39999	3.55	1.65	1.45	6.46
	% Ext	16.25	46.25	100	78.03	62.25	59.25	86.60
	Ln K _{ex}	18.97	21.35	52.04	24.55	22.70	22.42	26.14
	-ΔG°	11231.56	12638.71	30816.10	14537.24	13442.33	13277.24	15477.66
ABK	K _{D,L}	0.27	0.62	39999	1.63	2.57	1.55	2.08
	% Ext	21.25	38.25	100	62.00	72.00	60.75	67.50
	Ln K _{ex}	19.42	20.74	52.04	22.68	23.74	22.56	23.23
	-ΔG°	11499.75	12279.78	30816.10	13428.22	14059.24	13358.67	13756.28

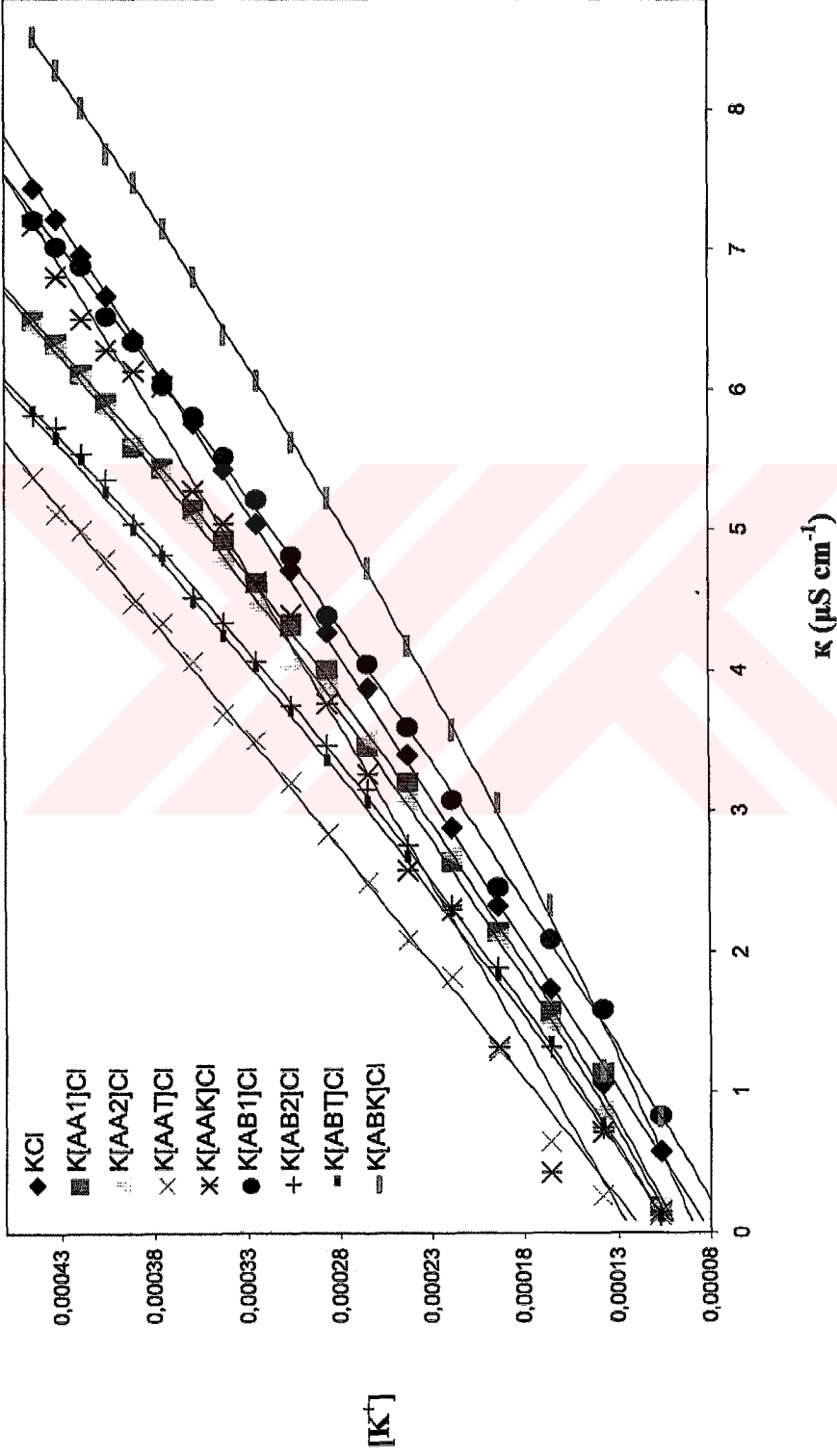
Çizelge 3.2 25 °C'de CH₂Cl₂ içindeki AB1, AB2, ABT ve ABK ligandları ile Mn⁺², Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺² ve Cd⁺² iyonlarının ekstraksiyonları için K_{D,L}, % Ext, Ln K_{ex} ve -ΔG° değerleri.

3.3 UV Çalışması ile Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonlarından Elde Edilen Sonuçlar

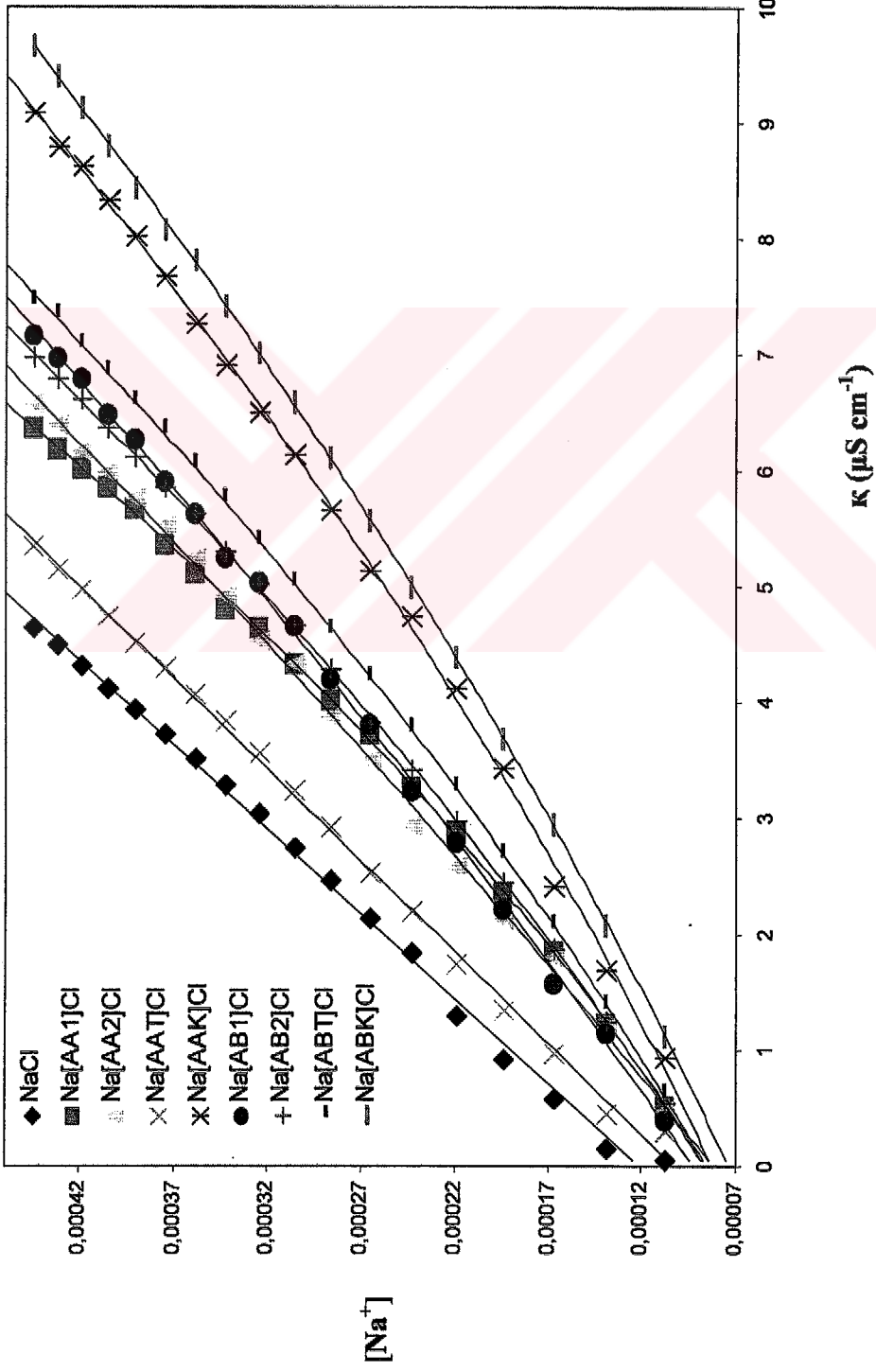
Ligand M ⁺	AA1	AA2	AAT	AAK	AB1	AB2	ABT	ABK
	Değer							
Na-PAR	K _{D,L}	35.80	1.69	4.11	3.67	21.80	3.42	9.37
	% Ext	97.28	62.88	80.43	78.58	95.61	77.39	90.35
	Ln K _{ex}	31.04	22.76	24.93	24.64	29.59	24.46	27.17
	-ΔG°	18380.85	13477.95	14761.59	14587.29	17520.45	14481.47	16086.75
Na-PiCRAT	K _{D,L}	1.32	15.37	7.61	3.18	1.28	15.49	43.53
	% Ext	56.96	93.89	88.39	76.06	56.13	93.93	97.75
	Ln K _{ex}	22.22	28.58	26.59	24.27	22.15	28.60	31.62
	-ΔG°	13156.91	16920.50	15744.50	14369.80	13113.92	16933.86	18722.34
K-PiCRAT	K _{D,L}	1.00	9.52	4.79	2.57	0.72	2.22	19.21
	% Ext	50.05	90.49	82.72	71.97	41.71	68.91	95.05
	Ln K _{ex}	21.64	27.21	25.33	23.74	21.00	23.39	29.22
	-ΔG°	12815.94	16112.70	14999.08	14056.96	12433.27	13847.49	17302.73

Çizelge 3.3 25 °C'de CH₂Cl₂ içindeki AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK ligandları ile Na-PAR, Na-PiCRAT ve K-PiCRAT'ın ekstraksiyonları için K_{D,L}, % Ext, Ln K_{ex} ve -ΔG° değerleri.

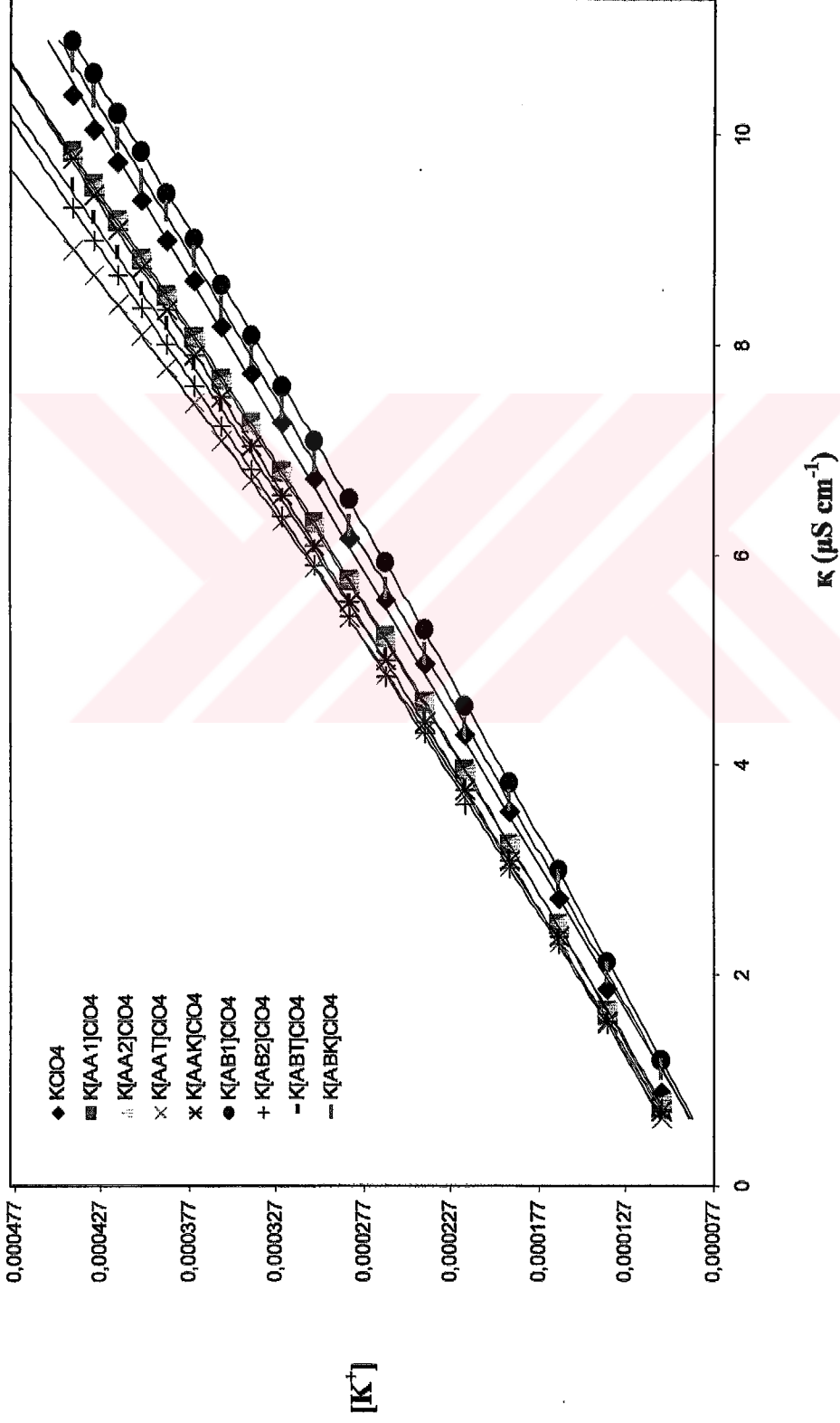
3.4 Kondüktometrik Çalışmalarda Elde Edilen $\mu\text{S}\cdot[\text{M}^{\text{m}}]$ Grafikleri



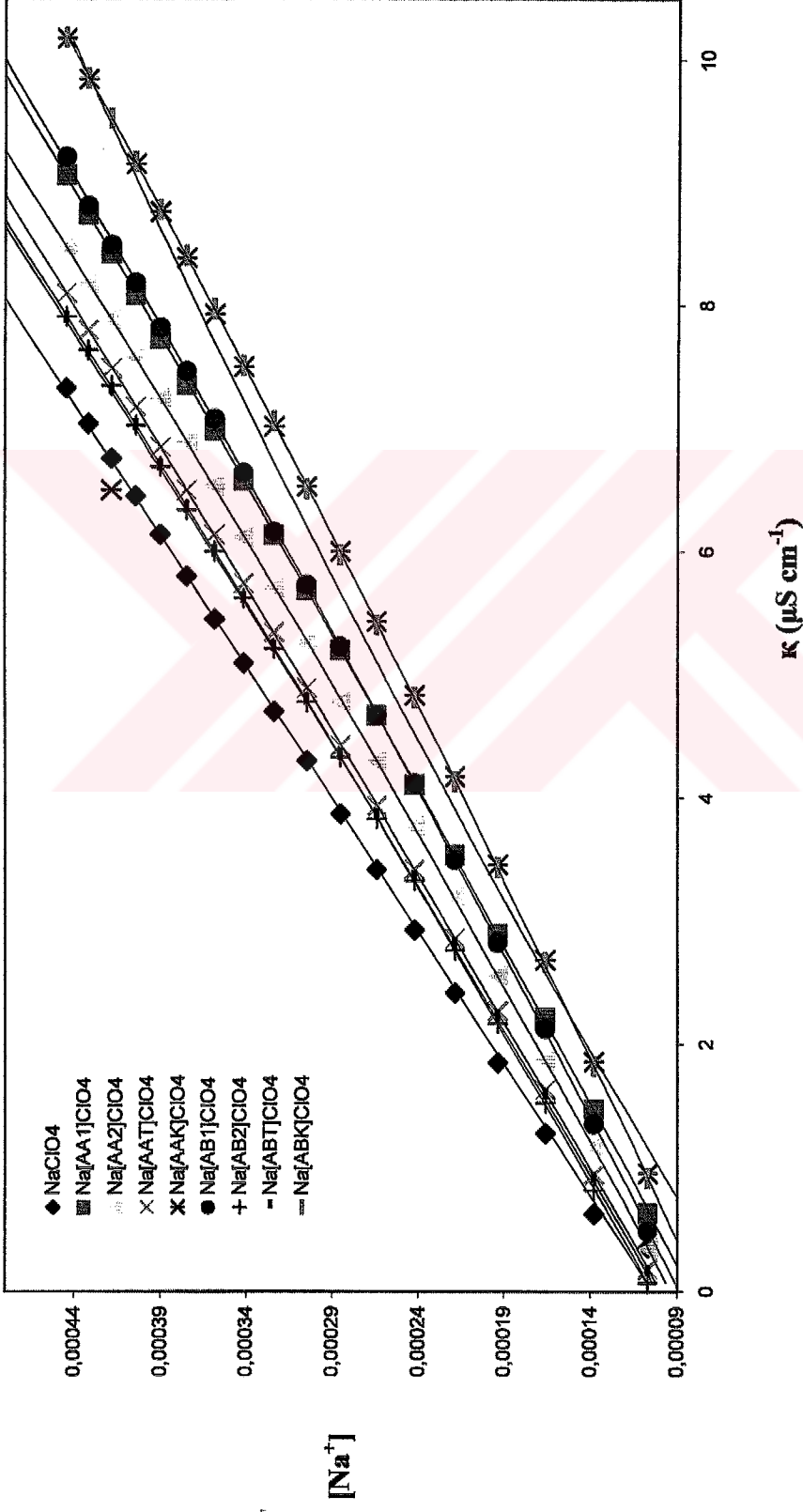
Şekil 3.21 25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında KCl ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nin kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1})'yonu derişimi grafikleri



Şekil 3.22 25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında NaCl ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nin kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1})'yonu derişimi grafikleri



Şekil 3.23 25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında KClO₄ ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nin kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[K]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi grafikleri



Şekil 3.24 25°C'de % 80 dioksan/su ikili karışımlarında NaClO₄ ile AA1, AA2, AA1, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK'nin kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1})'yonu değişimi grafikleri

3.5 Kondüktometrik Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Çizelge 3.4 25°C'de % 80 dioksan / su ikili karışımlarında KCl, NaCl, KClO₄ ve NaClO₄ ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK 'nın 1:1 kompleksleşmeleri için hesaplanan kompleks oluşum sabitleri (**Ke**)

	AA1	AA2	AAT	AAK	AB1	AB2	ABT	ABK
KCl	246.73	316.52	1791.62	935.54	---	822.70	920.22	82.74
NaCl	---	---	---	---	---	---	---	---
KClO ₄	200.15	211.05	436.29	304.21	---	372.11	341.71	---
NaClO ₄	---	---	---	---	---	---	---	---

Çizelge 3.5 25°C'de % 80 dioksan / su ikili karışımlarında KCl, NaCl, KClO₄ ve NaClO₄ ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK 'nın 1:1 kompleksleşmeleri için hesaplanan **Ln Ke** değerleri

	AA1	AA2	AAT	AAK	AB1	AB2	ABT	ABK
KCl	5.5083	5.7574	7.4908	6.8411	---	6.7126	6.8246	4.4157
NaCl	---	---	---	---	---	---	---	---
KClO ₄	5.2991	5.3521	6.0783	5.7177	---	5.9192	5.8339	---
NaClO ₄	---	---	---	---	---	---	---	---

Çizelge 3.6 25°C’de % 80 dioksan / su ikili karışımlarında KCl, NaCl, KClO₄ ve NaClO₄ ile AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT ve ABK ‘nın 1:1 kompleksleşmeleri için hesaplanan serbest entalpi değişimleri (-ΔG°)

	AA1	AA2	AAT	AAK	AB1	AB2	ABT	ABK
KCl	3261.59	3409.09	4435.54	4050.81	---	3974.70	4041.03	2614.67
NaCl	---	---	---	---	---	---	---	---
KClO ₄	3137.71	3169.13	3599.13	3385.60	---	3504.90	3454.43	---
NaClO ₄	---	---	---	---	---	---	---	---

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapılan çalışma kapsamında birbirinden farklı donör özellik gösteren oksijen ve azot atomlarını içeren iki diimin ligandı sentezlendi. Bunlar; N,N'-didodesil 1,14-diimino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioksa pentadekan (AA1) ve N,N'-didodesil 1,17-diimino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoksa oktadekan (AB1) bileşikleridir. Bu imin ligandlarının metanol çözücü ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi sonucu sırası ile N,N'-didodesil 1,15-diamino 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11-trioksa pentadekan (AA2) ve N,N'-didodesil 1,18-diamino 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14-tetraoksa oktadekan (AB2) elde edildi. Elde edilen diamin ligandlarının her birinin dietilen glikol diklorür ve trietilen glikol ditosilat ile halka kapatma reaksiyonları sonucu dört farklı dibenzo-diaza-crown bileşiği sentezlendi. Bunlar; N,N'-didodesil 1,15-diaza 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18-tetraoksa sikloekosan (AAK), N,N'-didodesil 1,15-diaza 3,4;12,13-dibenzo 5,8,11,18,21-pentaoksa siklotrieikosan (AAT), N,N'-didodesil 1,18-diaza 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21-pentaoksa siklotrieikosan (ABK) ve N,N'-didodesil 1,18-diaza 3,4;15,16-dibenzo 5,8,11,14,21,24-hekzaoksa siklohekzaekosan (ABT) bileşikleridir. Söz konusu moleküller literatürde ilk defa tarafımızdan sentezlendiği için orijinal bileşiklerdir.

Sentezlenen bu ligandların (AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT, ABK) bazı geçiş metalleri (Mn⁺², Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺², Cd⁺²) ile kompleksleşme kabiliyetleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi (67, 68) kullanılarak çalışıldı. Her bir ligandın her bir metalle ayrı ayrı metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde CH₂Cl₂-H₂O çözücü sisteminde 25 °C'de yapılan ekstraksiyon çalışmalarından, ekstraksiyon denge sabitleri belirlendi. Ekstraksiyon denge sabitlerini tespit için ICP-AES ile belirlenen dengedeki metal derişimleri kullanıldı.

Metallerin, sentezlenen ligandlarla olan kompleksleşme yeteneklerinin göstergesi olarak Ln K_{ex} değerleri (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2) ilgili liganda göre şu şekilde sıralanmaktadır:

AA1 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 24.70-7.35 arasında olup $\text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Co}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ sırasında azalır.

AA2 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 25.13-18.46 arasındadır ve $\text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$ sırasında azalır.

AAT ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 52.04-19.18 arasında değişmektedir. $\text{Co}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ sırasında azalır.

AAK ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 52.04-19.42 arasındadır ve $\text{Fe}^{+3} = \text{Co}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ sırasında azalır.

AB1 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 26.44-19.18 arasında olup $\text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Mn}^{+2} > \text{Co}^{+2}$ sırasında azalır.

AB2 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 52.04-19.46 arasındadır ve $\text{Co}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ sırasında azalır.

ABT ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 52.04-18.97 arasında değişmektedir. $\text{Co}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Mn}^{+2}$ sırasında azalır.

ABK ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 52.04-19.42 arasındadır ve $\text{Co}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Mn}^{+2}$ sırasında azalır.

Metallerin ligandlarla kompleksleşme kabiliyetini gösteren $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri için yapılan sıralama açık uçlu ligandlardan AA1, AA2 ve AB1'in en iyi Cd^{+2} iyonu ile kompleksleştiğini göstermektedir. Halkalı ligandlar (AAT, AAK, ABT ve ABK) ve açık uçlu ligand AB2 Co^{+2} iyonu ile % 100 oranında kompleksleşme vermektedir ($\text{Ln } K_{\text{ex}} = 52.04$ ve % Ext = 100). Diğer ligandlarla orta derecede kompleksleşme kabiliyeti gösteren Fe^{+3} iyonu AAK ligandı ile % 100 oranında kompleksleşme vermektedir ($\text{Ln } K_{\text{ex}} = 52.04$ ve % Ext = 100). Ligandlarla kompleksleşme kabiliyeti en düşük olan metal iyonu Mn^{+2} dir (Mn^{+2} iyonu için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 19.46-7.35 arasındadır). AA1 ligandı ile Mn^{+2} iyonu arasında kompleksleşme gerçekleşmemiştir ($\text{Ln } K_{\text{ex}} = 7.35$).

Sentezlenen ligandların (AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT, ABK) alkali metaller (Na^+ ve K^+) ile kompleksleşme özellikleri UV metodu ve kondüktometrik metot kullanılarak karşılaştırmalı olarak incelendi.

Ligandların her birinin Na PAR [4-(2-pyridylazo)-resorcinol monosodium salt monohydrate], Na PİCRAT ve K PİCRAT tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ çözücü sisteminde 25 °C'de yapılan ekstraksiyon çalışmalarından, ekstraksiyon denge sabitleri belirlendi. Ekstraksiyon denge sabitleri, UV yöntemi ile belirlenen dengedeki organik anyon derişimleri kullanılarak hesaplandı.

Her bir tuzun sentezlenen ligandlarla kompleksleşme kabiliyetini gösteren $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerlerinden (Çizelge 3.3);

AA1 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 27.38-14.67 arasında olup Na-PAR > Na-PİCRAT > K-PİCRAT sırasında azalır.

AA2 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 31.04-21.64 arasındadır ve Na-PAR > Na-PİCRAT > K-PİCRAT sırasında azalır.

AAT ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 28.58-22.76 arasındadır ve Na-PİCRAT > K-PİCRAT > Na-PAR sırasında azalır.

AAK ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 26.59-24.93 arasındadır ve Na-PİCRAT > K-PİCRAT > Na-PAR sırasında azalır.

AB1 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 24.64-23.74 arasında ve Na-PAR > Na-PİCRAT > K-PİCRAT sırasında azalır.

AB2 ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 29.59-21.00 arasındadır ve Na-PAR > Na-PİCRAT > K-PİCRAT sırasında azalır.

ABT ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 28.60-23.39 arasındadır ve Na-PİCRAT > Na-PAR > K-PİCRAT sırasında azalır.

ABK ligandı için $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri 31.62-27.17 arasında ve Na-PİCRAT > K-PİCRAT > Na-PAR sırasında azalır.

Sentezlenen ligandlar ile tuzların kompleksleşme yeteneğinin göstergesi olan $\text{Ln } K_{\text{ex}}$ değerleri sıralamasından açık uçlu ligandlar (AA1, AA2, AB1, AB2) ile Na-PAR'ın, halkalı ligandlar (AAT, AAK, ABT, ABK) ile Na-PİCRAT ve K-PİCRAT'ın daha iyi kompleksleşme verdiği görülmektedir. Anyona bağlı olarak sodyum iyonu için kompleksleşme sırasında farklılık gözlenmektedir. Muhtemelen

bunun bir nedeni de açık uçlu ligandlar ile Na-PAR'ın iyi hidrojen bağı yapması ile kompleksleşmeye ilave katkı sağladığı şeklinde düşünülebilir. Na-PICRAT ve K-PICRAT için $\ln K_{ex}$ değerleri karşılaştırıldığında halkalı ligandların hepsinin Na^+ iyonu ile K^+ iyonuna göre daha iyi kompleksleşme verdiği gözlenir. Bu durum ligandların boşluk çapları ile Na^+ iyonunun çapının daha iyi uyum sağladığını düşündürmektedir.

Kondüktometrik kompleksleşme çalışmaları, daha önce benzer bileşikler için başarılı sonuçlar elde edilen % 80 dioksan-su çözücü sistemi (69-72) kullanılarak 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Ligandların (AA1, AA2, AAT, AAK, AB1, AB2, ABT, ABK) Na^+ ve K^+ iyonları ile kompleksleşme özellikleri farklı anyonlar (Cl^- ve ClO_4^-) varlığında kondüktometrik yöntem kullanılarak incelendi. Dioksan-su çözücü sisteminde Na^+ ve K^+ iyon-ligand komplekslerinin ölçülen eşdeğer iletkenlik değerlerinden kompleks oluşum denge sabitleri hesaplandı.

Ligand-alkali metal kompleksinin nispi kararlılığını ifade eden kompleks oluşum denge sabiti K_e değerlerinden (Çizelge 3.4);

KCl için K_e değerleri $AAT > AAK > ABT > AB2 > AA2 > AA1 > ABK$ sırasında azalır. AB1 ligandı için ölçülen eşdeğer iletkenlik değerlerinin KCl için ölçülen eşdeğer iletkenlik değerlerinden yüksek olması sebebiyle K_e değeri hesaplanamamıştır.

$KClO_4$ için K_e değerleri $AAT > AB2 > ABT > AAK > AA2 > AA1$ sırasında azalır. AB1 ve ABK için K_e değerleri hesaplanamamıştır. Komplekslerin ölçülen eşdeğer iletkenlik değerlerinin saf tuzları için ölçülen eşdeğer iletkenlik değerlerinden yüksek olması sebebiyle NaCl ve $NaClO_4$ için K_e değerleri hesaplanamamıştır. Tabii ki bu sodyum tuzlarının kompleksleşme yapmadığı anlamına gelmez. Na-Ligand komplekslerinin %80 dioksan-su karışımlarında hareketliliğinin fazla olması nedeni ile (66) ölçülen iletkenlik her daima saf tuz için ölçülen iletkenlikten fazla görülmekte Na-Ligand eğrileri saf tuz eğrilerinin altında kalmaktadır (Şekil 3.22 ve Şekil 3.24). Bu durumda da Na^+ iyonu ile ligandların $\ln K_e$ değerleri (-) negatif olarak hesaplandığı için sanki hiç kompleksleşme yapmadığı

sanılmaktadır. Oysa mutlak kompleksleşme değerleri göz önüne alındığında Na tuzlarının K tuzlarına göre daha fazla kompleksleşme yaptığı görülür. Bu durum UV çalışmalarında kullanılan organik Na ve K tuzlarında açıkça görülmektedir. Her halikarda Na tuzları ligandların tümü ile iyi kompleksleşme değerleri vermiştir. KCl kompleksleri için hesaplanan K_e değerlerinin $KClO_4$ kompleksleri için hesaplanan K_e değerlerinden yüksek çıkması Cl^- anyonu varlığında K^+ iyonunun ligandlarla daha iyi kompleksleşme verdiğini göstermektedir. Bu durum Cl^- iyonundan daha sert bir anyon olan ClO_4^- iyonunun K^+ iyonunu kolay bırakmamasından kaynaklanabilir.

Tez çalışmamızda; alkali metallere kuvvetli kompleksler oluşturan crown eterler ile geçiş metalleriyle kuvvetli kompleksleşme veren poliaminler arasında ara bir kompleksleşme özelliğine sahip aynı zamanda azot üzerindeki dodesil gruplarıyla ekstraktif özelliği fazla moleküller sentezlemeyi ve bu moleküllerin kompleksleşme özelliklerini karşılaştırmayı tasarladık. Yaptığımız çalışmalar doğrultusunda sentezlenen ligandların hem geçiş metalleri (Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}) hem de alkali metaller (Na^+ ve K^+) ile kompleksleşmeye yatkın olduğu bulunmuştur.

5. KAYNAKLAR

- [1] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, D. J. Zamecka- Krakowiak. Synthesis of Aza-Crown Ethers. *Chem.Rev.* 1989, 89, 929-972.
- [2] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* . 1989, 21-50.
- [3] Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P.; Blanzat, J. *Tetrahedron* 1973, 29, 1629.
- [4] Lehn, J. M. *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 49.
- [5] Lehn, J. M. *Struct. Bonding* (Berlin) 1973, 16, 1.
- [6] Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* 1969, 2885.
- [7] Hosseini, M. W.; Lehn, J. M.; Duff, S. R.; Gu, K.; Metres, M. P. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 1662.
- [8] Montanari, F.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* 1982,47, 1298.
- [9] Tomoi, M.; Kihara, K.; Kakiuchi, H. *Tetrahedron Lett.* 1979, 3485.
- [10] Montanari, F.; Tundo, P. *Tetrahedron Lett.* 1979, 5055.
- [11] Bradshaw, J. S. ; Krakowiak, K. E.; Tarbet, B.J.; Bruening, R.L. ; Biernat, J. F.;Bochenska, M.; Izatt, R.M.; Christensen, J. J. *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1619.
- [12] Richman, J. E.; Atkins, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 2268.
- [13] Richman, J. E.; Atkins, T. J. *Org. Synth.* 1978, 58, 86.
- [14] Graf, E.; Lehn, J. M. *Helv. Chim. Acta* 1981, 64, 1038.
- [15] Buhleier, E.; Rasshofer, W.; Wehner, W.; Luppertz, F. ; Vögtle, F. *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1344.
- [16] Rasshofer, W.; Vögtle, F. *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 552.
- [17] King, A. P.; Krespan, C. G. *J. Org. Chem.* 1974, 39, 1315.
- [18] Kulstad, S.; Malmsten, L. A. Diaza-crown Ethers. I. Alkali Ion Promoted Formation of Diaza-crown Ethers and Syntheses of Some N,N'-Disubstituted Derivatives. *Acta Chem. Scand., Ser. B* 1979, B33, 469.
- [19] Kulstad, S.; Malmsten, L. A. *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 643.
- [20] Kulstad, S.; Malmsten, L. A. *Tetrahedron.* 1980, 36, 521.
- [21] Leigh, S. J.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 414.

- [22] Hodgkinson, L. C.; Johnson, M. R.; Leigh, S. J.; Spencer, N.; Sutherland, I. O.; Newton, R.F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 2193.
- [23] Kuo, P.; Miki, M.; Ikeda, I.; Okahara, M. *Tetrahedron Lett.* 1978, 4273.
- [24] Gatto, V. J.; Arnold, K. A.; Viscariello, A. M.; Miller, S. R.; Morgan, C. R.; Gokel, G. W. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 5373.
- [25] Gatto, V. J.; Arnold, K. A.; Viscariello, A. M.; Miller, S. R.; Gokel, G. W. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 327.
- [26] Gatto, V. J.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 8240.
- [27] Maeda, M.; Furuyoshi, S.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56, 3073.
- [28] Maeda, H.; Furuyoshi, S.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56, 212.
- [29] Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 1808.
- [30] Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Bruening, R. L.; Tarbet, B. J.; Savage, P. B.; Izatt, R. M. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 3190.
- [31] Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L.; Krakowiak, K. E.; Tarbet, B. J.; Bruening, M. L.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 812.
- [32] Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Bruening, M. L.; Tarbet, B. J.; Krakowiak, K. E.; Bradshaw, J. S.; Christensen, J. J. *Anal. Chem.* 1988, 60, 1825.
- [33] Krespan, C. G. *J. Org. Chem.* 1975, 40, 1205.
- [34] Krespan, C. G. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 1177.
- [35] Tomoi, M.; Abe, O.; Ikeda, M.; Kihara, K.; Kakiuchi, H. *Tetrahedron Lett.* 1978, 33, 3031.
- [36] Kikui, T.; Maeda, H.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M. *Synthesis* 1984, 74.
- [37] Babb, D. A.; Czech, B. P.; Bartsch, R. A. *J. Heterocycl. Chem.* 1986, 23, 609.
- [38] Cinquini, M. *Synthesis* 1976, 516.
- [39] Lockhart, J. C.; Robson, A. C.; Thompson, M. E.; Furtado, S. D.; Kaura, C. K.; Allan, A.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1973, 577.
- [40] Lockhart, J. C.; Thompson, M. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1977, 202.
- [41] Högberg, S. A. G.; Cram, D. J. *J. Org. Chem.* 1975, 40, 151.
- [42] Leigh, S. J.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1979, 1089.

- [43] Hodgkinson, L. C.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1979, 1908.
- [44] Beckford, M. F.; King, R. M.; Stoddart, J. F.; Newton, R. F. *Tetrahedron Lett.* 1978, 171.
- [45] Wudl, F.; Gaeta, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 107.
- [46] Pearson, D. P. J.; Leigh, S. J.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1979, 3113.
- [47] Grimsley, P. G.; Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Smith, R. J.; Baker, J. T. Synthesis of New 14-, 15- and 16-Membered Crown Compounds Containing Oxygen and Nitrogen Heteroatoms. *Aust. J. Chem.* 1977, 30, 2095.
- [48] Armstrong, L. G.; Lindoy, L. F. Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands. I. Nickel (II) Complexes of a New Series of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 1322.
- [49] Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Power, L. F.; Rea, J. H. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1724.
- [50] Armstrong, L. G.; Lindoy, L. F.; Mc Partlin, M.; Mockler, G. M.; Tasker, P. A. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 1665.
- [51] Armstrong, L. G.; Grimsley, P. G.; Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Norris, V. A.; Smith, R. J. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 2350.
- [52] Adam, K. R.; Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Rea, J. H.; Skelton, B. W.; White., A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 74.
- [53] Martin, J. W. L.; Wainwright, K. P.; Weerasuria, K. D. V.; Wild, S. B. *Inorg. Chim. Acta* 1985, 99, L-5.
- [54] Schultz, A. G.; Pinto, D. P. J.; Welch, M. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 1372.
- [55] Dietrich, B.; Fyles, T. M.; Lehn, J.M.; Pease, L. G.; Fyles, D. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1978, 934.
- [56] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* . 1989, 106-107.
- [57] Smid, J. and Sinta, R. Macro heterocyclic ligands on polymers, in Host-Guest Complex Chemistry III, Vögtle, F. , and Weber, E., (eds.), Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1984, 121.

- [58] Evans, D. F., Wellington, S. L., Nadis, J. A, and Cussler, E. L. The Conductance of cyclic polyether-katyon complexes, *J.Solution Chem.* 1972, 1, 499.
- [59] Shchori, E., Grodzinski, J. J., Luz, Z. And Shporer, M. Kinetics of complexation of macrocyclic polyether with alkali metal ions. I. ^{23}Na nuclear magnetic resonance of Sodium dibenzo-18-crown-6 in N,N-dimethylformamide, *J. Am.Chem.Soc.*, 1971, 93, 7133.
- [60] Tawarah, K. M., Mizyed, S. A., *Journal of Solution Chemistry.*, 1989, 18, 387-401.
- [61] Takeda, Y., and Yano, H. A conductance study of the complexation reaction of dibenzo-24-crown-8 with alkali metal ions in propylene carbonat and metanol *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1980, 53, 1720.
- [62] Takeda, Y., and Kumazawa, T. Stabilities and transfer activity coefficients of benzo-15-crown-5 –alkali metal ion complexes in various solvents, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1988, 61, 655.
- [63] Fuoss, R. M. And Accoscina, F. *Electrolytic Conductance*, Interscience, New York, 1959.
- [64] Matsuura, N. Umemoto, K. and Sasaki, A. Formation constants of dibenzo-18-crown-6 complexes with alkali metal ions in DMSO, DMF and PC. at 25 °C, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1976, 49, 1246.
- [65] Karadeniz, F. ‘Bazı Yeni Dibenzo veya Dibenzodiaza-Crown Eter Prekürsörlerinin Hazırlanması’, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, 2000.
- [66] Inoue, Y.; Hakushi T. and Liv, Y. In *Conductometric Behaviour of Cation-Macrocycle Complexes in Solutions*, G.V. Gokel and Y.Takeda, eds, Marcel Dekker, New York, p.133,1990.
- [67] Hamamcı, C; Hoşgören, H.; Erdoğan, S. ‘The solvent extraction of alkali metal picrates with 4, 13-N, N’-dibenzyl-4,13-diaza-18-crown-6’ *Talanta* 47, 1998, 229-236.
- [68] Ziyadanoğulları, B.; Topal, G.; Erdoğan, S.; Hamamcı, C; Hoşgören, H. ‘Effect of structural modifications of diaza-18-crown-6 on the extractability and selectivity of univalent metal picrates’ *Talanta* 53, 2001, 1083-1087.

- [69] Çiçek, B.; Çakır, Ü.; Erk, Ç. 'The Determination of Crown-Cation Complexation Behavior in Dioxane / Water Mixtures by Conductometric studies' *Polymers for Advanced Technologies* 9, 1988, 1-6.
- [70] Temel, H.; Çakır, Ü.; Uğraş, H. İ. 'Synthesis and Characterization of Zn (II), Cu (II) and Ni (II) Complexes with Bidentate Schiff Base Ligands: Complexation Studies and the Determination of Stability Constant (K_e). *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 46, 12,2001, 1846-1850.
- [71] Temel, H.; Çakır, Ü.; Uğraş, H. İ.; Şekerci, M. The Synthesis, Characterization and Conductance Studies of new Cu (II), Ni (II) and Zn (II) Complexes with the Schiff Base Derived from 1,2 bis (o-aminophenoxy) ethane and salicylaldehyde' *J. Coord. Chem.*, 56, 11, 2003, 943-951.
- [72] Çakır, Ü.; Temel, H.; İlhan, S.; Uğraş, H. İ. 'Spectroscopic and Conductance Studies of New Transition Metal Complexes with a Schiff Base Derived from 4-methoxybenzaldehyde and 1,2-bis (p-aminophenoxy) ethane' *Spectroscopy Lett.*,36, 2003, 427-438.