

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

TETRA-AZA CORONANLARIN SENTEZLERİ VE
KOMPLEKSLEŞME YETENEKLERİNİN POTANSİYOMETRİK,
KONDÜKTOMETRİK VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON
YÖNTEMLERİ İLE BELİRLENMESİ

723498

DOKTORA TEZİ

T.C. YÜSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Baki ÇİÇEK

723498

Balıkesir, Haziran - 2002

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

TETRA-AZA CORONANDLARIN SENTEZLERİ VE
KOMPLEKSLEŞME YETENEKLERİNİN POTANSİYOMETRİK,
KONDÜKTOMETRİK VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON
YÖNTEMLERİ İLE BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

Baki ÇİÇEK

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ümit ÇAKIR

Sınav Tarihi : 10 /06 /2002

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Çakıl ERK (İTÜ)

Prof.Dr. Mustafa BULUT (MÜ)

Prof.Dr. Mahir ALKAN (BAÜ)

Doç.Dr. Ümit ÇAKIR (Danışman, BAÜ)

Yrd.Doç.Dr. Hilmi NAMLI (BAÜ)

Balıkesir, Haziran - 2002

ÖZ

**TETRA-AZA CORONANLARIN SENTEZLERİ VE
KOMPLEKSLEŞME YETENEKLERİNİN POTANSİYOMETRİK,
KONDÜKTOMETRİK VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ İLE
BELİRLENMESİ**

Baki ÇİÇEK

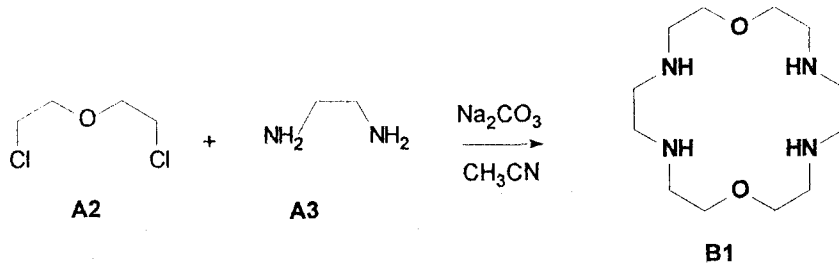
**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı**

(Doktora Tezi/ Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ümit ÇAKIR)

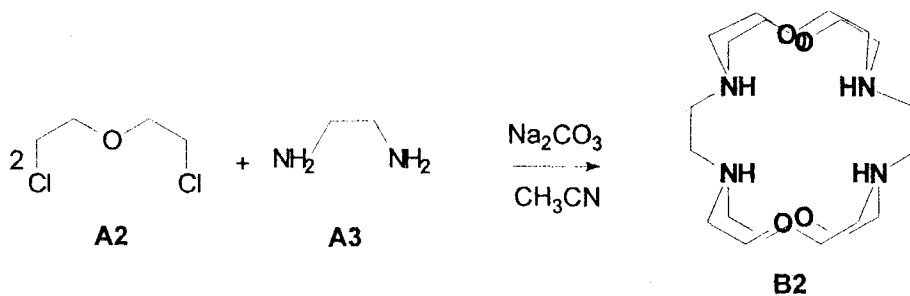
Balıkesir, 2002

Şu ana kadar çeşitli araştırmacılar tarafından çok sayıda değişik özelliklere sahip azacrown bileşiği sentezlenmiştir. Bu maddelerin bir kısmı ticari olarak satılıp çok pahalıya temin edilmektedir. Günümüzdeki kullanıcıların başlıca hedefi bu önemli aza crown eterleri yeni, kısa ve daha ucuz yöntemler ile sentezleme yollarını araştırıp geliştirmektir.

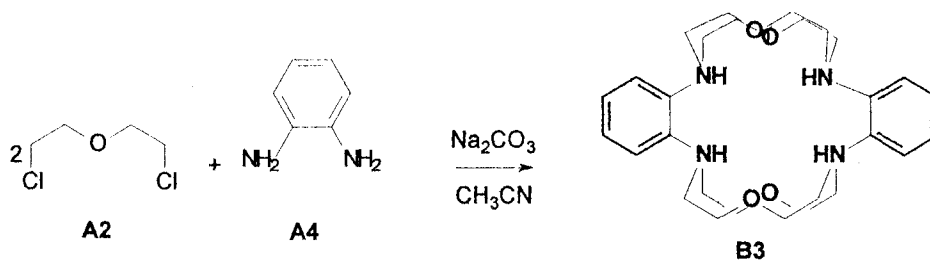
Çalışmamızda tetra-azacrown eter ailesinin sekiz üyesi sentezlendi, bunlar sırasıyla: 1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioksasiklooktadekan (taza-18-Crown-6) (B1)



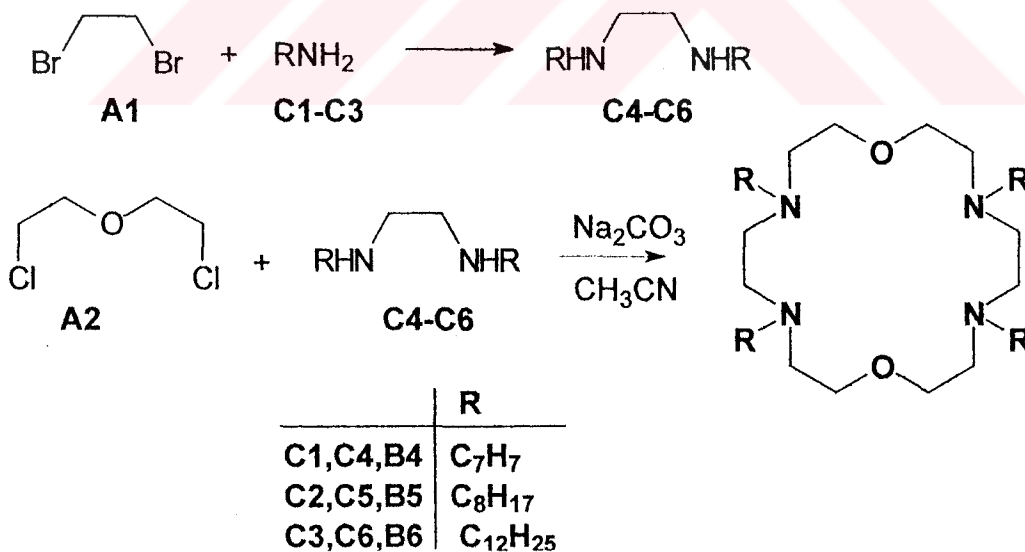
1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16' tetraoksasiklooctadekan (taza-bis-18-Crown-6) (B2)



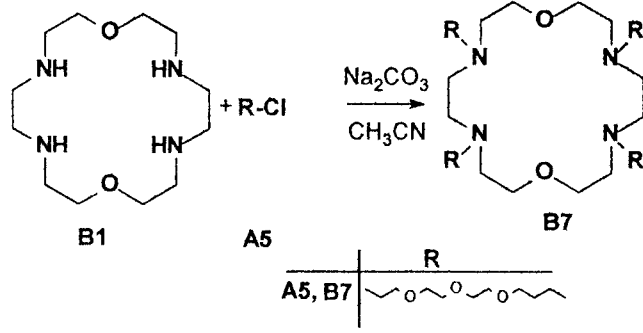
2,11-bis-disubstitebenzo 1,4,10,13-tetraza-7,7',16,16'-tetraoksasiklooctadekan (DB-taza-bis-18-Crown-6) (**B3**)



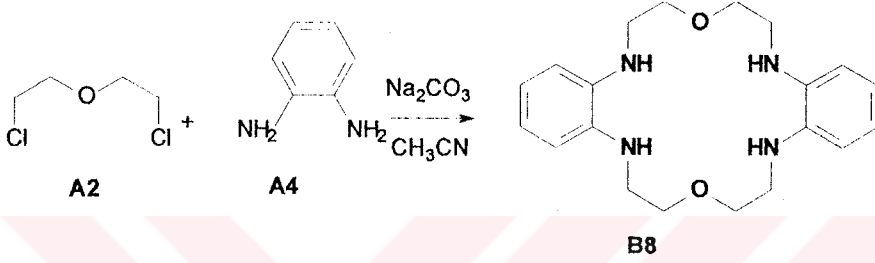
tetra-N-benzil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooctadekan (**B4**), tetra-oktil-1,10-dioksa-4,7,13,16-siklooctadekan (**B5**), tetra-N-dodesil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooctadekan (**B6**),



tetra-N-n-bütill treetilenglikol -1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooctadekan (**B7**)



ve 2,11-disubstituebenzo 1,4,10,13-tetraza-7,16,-dioxasiklooctadekan (DB-taza-18-Crown-6) (**B8**) dir.



Literatür taramalarımız sonucunda 1,4,10,13-tetraza-7,16-dioksasiklooctadekan (Taza-18-Crown-6) (**B1**), 1,4,10,13-tetraza-7,7',16,16'-tetraoxasiklooctadekan (taza-bis-18-Crown-6) (**B2**) ve tetra-N-benzil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooctadekan (**B4**)'ın sentezlerinin bazı araştırmacılar tarafından farklı yöntemlerle yapılmış olduğu tesbit edilmiş fakat sentezlediğimiz diğer beş bileşiğin (**B3**, **B5**, **B6**, **B7**, **B8**) ise orijinal olduğu görülmüştür. Çalışmalarımızda taza-18-Crown-6 için dört farklı yöntem denenip denemelerimizde verimi en yüksek olan yöntem belirlendi. Tetra-azacrown eterler literatürdekine göre farklı ve yeni bir yöntemle sentezledi.

B1, **B2** ve **B3** bileşiklerinin NaCl ve KCl tuzları ile kompleksleşme yetenekleri potansiyometrik ve kondüktometrik yöntemlerle literatür'e [123-124] göre çalışıldı. Elde edilen sonuçlar literatür açısından orijinallik arz etmektedir. Kompleksleşme çalışmaları iki ayrı dioksan-su (% 50-% 80) ikili karışımlarında çalışıldı. Taza-18-Crown-6 (**B1**), taza-di-18-Crown-6 (**B2**) ve DB-taza-bis-18-Crown-6 (**B3**) % 50-80 arasında dioksan-su karışımlarında çalışıldı, bununla birlikte tetra-N-benzil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooctadekan (**B4**), tetra-N-oktil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooctadekan (**B5**), ve tetra-N-dodesil-1,10-dioksa-

4,7,13,16-tetrazasiklooktadekan (**B6**) bileşikleri hidrofobik uzun R grupları içerdikleri için çalıştığımız dioksan-su ikili sistemlerinde tam olarak çözünmedi. Bunun için adı geçen bu ligandların kompleksleşme davranışları potansiyometrik ve kondüktometrik yöntemlerle çalışılmadı. Sadece üç ligand için (**B1**, **B2** ve **B3**) yapılan potansiyometrik ve kondüktometrik çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir. % 50 dioksan-su karışımlarında: NaCl için; her iki yöntemde de en iyi **B2** ligandının kompleks yaptığı, KCl için; potansiyometrik yöntemde **B3** ligandının çok iyi kompleksleşme gösterdiği saptandığı halde kondüktometrik yöntemle üç ligandında önemli bir kompleksleşme yapmadığı gözlemlendi. % 80 Dioksan-su karışımlarında: NaCl için; her iki yöntemde de en iyi **B3** ligandının kompleksleşme yaptığı görüldü. KCl için; her iki yöntemle de **B2** ligandının kompleksleşmesinin en iyi olduğu tesbit edildi.

Sentezini yaptığımız bu bileşiklerin tümünü kapsamı açısından büyük bir öneme sahip olan metal ekstraksiyonu çalışmaları yapıldı. Bu bileşiklerin (**B1**, **B2**, **B3**, **B4**, **B5**, **B6**, **B7**, **B8**) geçiş metalleri (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) ile CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ -su sistemlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyonları çalışıldı. Ekstraksiyon sabitleri, AAS (Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi) ve ICP-AES (Inductive Coupled Plasma – Atomik Emisyon Spektroskopisi) ile belirlenen denge derişimlerinden hesaplandı. Ekstraksiyon çalışmalarında genel olarak tüm ligandlar için hem CH_2Cl_2 de hemde $CHCl_3$ ile olan ekstraksiyonlarda Fe^{3+} ün en iyi kompleksleşme ile tutulduğu tesbit edildi. Genel olarak tüm ligandlarla metallerin tutulma güçlerinin yaklaşık olarak **B7>B1>B2>B5>B8>B6>B4>B3** sırasında azaldığı tesbit edildi. Ekstraksiyon tekniğiyle yaptığımız diğer orijinal bir çalışma ise yedi geçiş metalinin tümünün bir arada olduğu karışıma bir tetra-azacrown eter ilavesi yapılarak her bir ligandın metallere karşı göstermiş olduğu seçicilik faktörlerini belirledik. Tüm metallerin karışık olarak bulunduğu bir ortamdan her bir ligandın seçimli metal ekstraksiyonu incelendi. Her iki ekstraksiyon çözücüsüyle yapılan çalışmada **B1**, **B2**,**B3**,**B5** ve **B7** ligandlarının seçimli olarak Fe^{3+} ü , diğer **B4** ve **B8** ligandlarının ise Mn^{2+} yi tüm metaller arasından en iyi tuttuğu gözlemlendi.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: *Tetra-aza coronand, tetra-azacrown eter /potansiyometri / kondüktometri / kompleks oluşum sabiti / geçiş metal katyonu/ dioksan-su ikili karışımı /sıvı-sıvı ekstraksiyonu / seçicilik faktörü*

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF CORONANDS AND STUDIES OF THEIR COMPLEXATION ABILITY USING POTENTIOMETRIC, CONDUCTOMETRIC AND LIQUID-LIQUID EXTRACTION METHODS

Baki ÇİÇEK

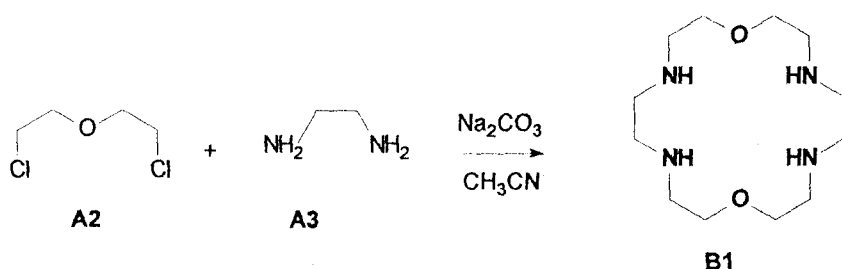
Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(PhD. Thesis / Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Ümit ÇAKIR)

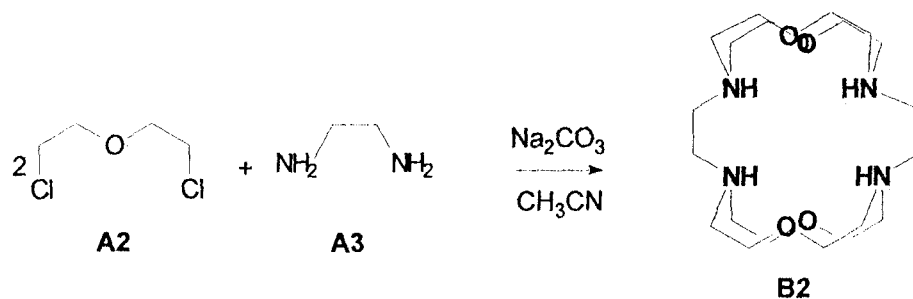
Balıkesir - Turkey, 2002

There has been a number of azacrown ether synthesized by different authors until now. Some of these are even commercially available but extremely expensive. This work concentrates on the new and easy synthesis of these azacrown ethers.

In this work, there has been eight of the tetra-azacrown ethers synthesized which are: 1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioxacyclooctadecane (taza-18-Crown-6) (B1),



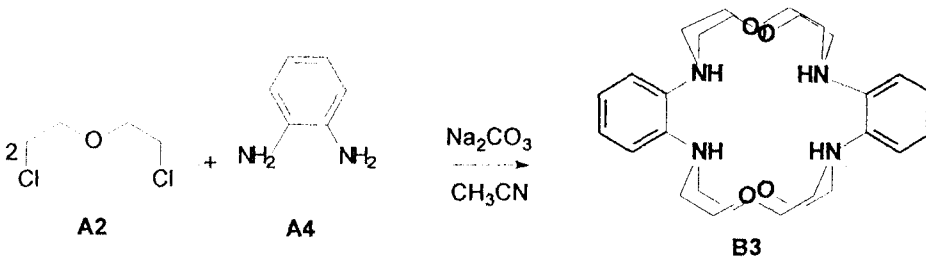
1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoxacyclooctadecane (taza-bis-18-Crown-6) (B2),



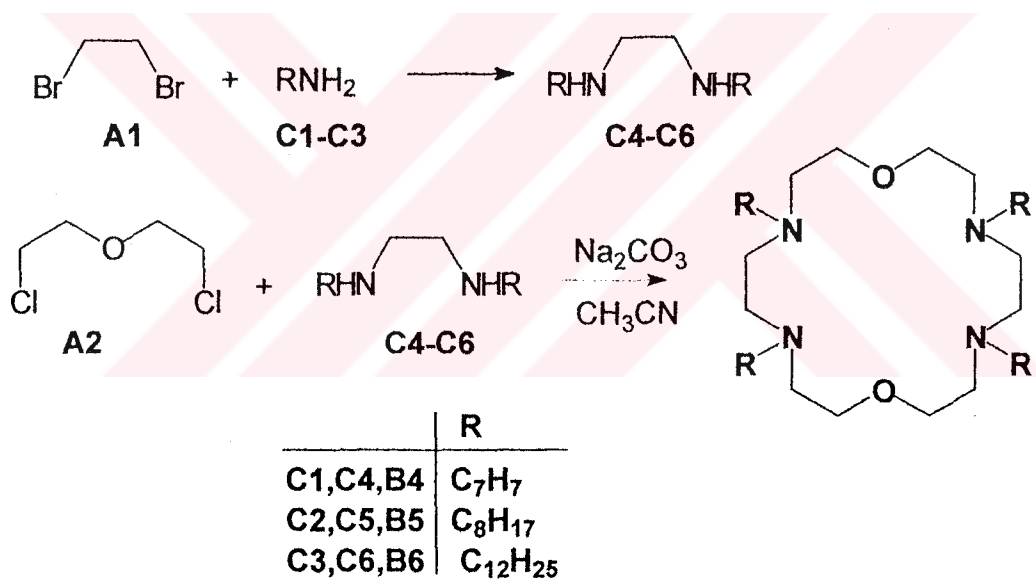
2,11-bis-disubstituebenzo

1,4,10,13-tetraza-7,7',16,16'-

tetraoxacyclooctadecane(DB-taza-bis-18-Crown-6) (B3),



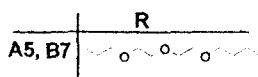
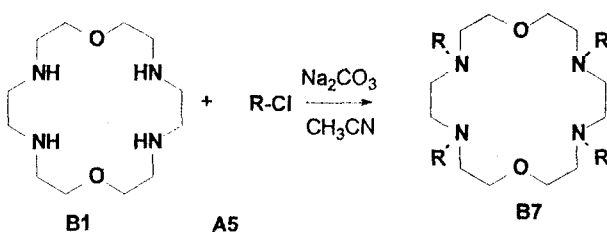
tetra-N-benzil-1,10-dioxa-4,7,13,16-tetrazacyclooctadecane (B4), tetra-octyl-1,10-dioxa-4,7,13,16-cyclooctadecane (B5), tetra-N-dodecyl-1,10-dioxa-4,7,13,16-tetraazacyclooctadecane (B6),



tetra-N-n-büthyl

treethylenglycol-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazacyclooctadecane

(B7)



(Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). It was interesting that Fe^{3+} was complexed with each ligand and solvent systems better than others. The simple generalization of complexation ability order is **B7>B1>B2>B5>B8>B6>B4>B3**, respectively. The selectivity of ligands to the transition metals in the metal salts mixture was also examined and distinguishing result were found. The selectivity coefficients are calculated for each ligand. In all metal mixtures **B1, B2, B3, B5** and **B7** were complexed with Fe^{3+} selectively.

This results were not surprising comparing with our previous explanation. But **B4** and **B8** were complexed with Mn^{2+} selectively in the mixture of mentioned transition metals and solvent system.

KEY WORDS: *Tetra-aza coronads /tetra-azacrown ether /conductometry / potentiometry / complex formation constant / transition metal cations / dioxane-water binary mixtures / liquid-liquid extraction / selectivity coefficient*

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	iii
ABSTRACT, KEY WORDS	vii
İÇİNDEKİLER	xii
SEMBOL LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvi
ÇİZELGE LİSTESİ	xxiv
ÖNSÖZ	xxxii
1. GİRİŞ	1
1.2 AZACROWN ETERLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN GENEL SENTETİK METODLAR	2
1.2.1 Templet Sentezleri	2
1.2.2 Aktive Edilmiş Diasitlerle Diaminlerin Reaksiyonları	8
1.3 AZACROWN ETERLERİN SENTEZLERİ	10
1.3.1 Di-azacrownlar	10
1.3.1.1 Metod A (Üç Basamakta Halkalaşma):	10
1.3.1.2 Metod B	10
1.3.1.3 Metod C	11
1.3.1.4 Metod D	11
1.3.1.5 Metod E	12
1.3.1.6 Metod F	12
1.3.1.7 Metod G	13
1.3.1.8 Metod H	13
1.3.1.9 Metod I	14
1.3.1.10 Metod K	14
1.3.1.11 Metod L	14
1.3.1.12 Metod M	15
1.3.1.13 Metod N	16
1.3.1.14 Metod O	16
1.3.1.15 Metod P	17

1.2.1.16 Metod R	17
1.3.1.17 Metod S	18
1.3.2 TETRA-AZACROWN ETERLERİN SENTEZİ	18
1.3.2.1 Metod A	18
1.3.2.2 Metod B	19
1.3.2.3 Metod C	20
1.3.2.4 Metod D	20
1.3.2.5 Metod E	20
1.3.2.6 Tetra-tosil tetra-aza 18-crown-6	21
1.3.2.7 Tetra- aza-18-crown-6	21
1.3.2.8 Tetra-benzil tetra-aza 18-crown-6 (4,7,13,16-Tetra-benzil- 1,10-dioksa-4,7,13,16 Tetra- aza siklooktadekan)	22
1.3.3 BENZOAZA-CROWN ETERLER	22
1.3.3.1 Dibenzo-dioksa-tetra- azacrown eter	23
1.4 KRİPTANLAR	24
1.4.1 Lehn'in Kriptandları	24
1.4.2 CROWN ETERLERİN VE KRİPTANLARIN SINIFLANDIRMASI	26
1.4.2.1 [2.2.2.]-Kriptand	29
1.4.3 Kriptandların Sentezi	31
1.4.4 BİSİKLIK SPHERANTLARIN SENTEZİ	33
1.5 EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ	35
1.5.2 Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar	37
1.5.3 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak için Kullanılan Formülasyon	38
1.6 KATYON-MAKRO HALKALI KOMPLEKSLERİN ÇÖZELTİLERDE KONDÜKTOMETRİK DAVRANIŞI	41
1.6.1 İletkenlik Veri Analizi	42
1.6.1.1 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	42
1.6.1.3 Deneysel Teknikler Ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	42
1.6.1.4 Deneysel Teknikler ve Kompleks Teşekkül Sabitlerinin Hesaplanması [130]	47
1.6.2 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon [123,124]	51

1.7 POTANSİYOMETRİK YÖNTEMDE KULLANILAN FORMÜLASYON [123,132,133]	53
1.8 DENEYSEL METODLAR VE REAKSİYON ÜRÜNLERİ	54
2 MATERYAL VE YÖNTEMLER	57
2.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması	57
2.2 Kullanılan Aletler	58
2.3 TETRA-AZACROWN ETERLERİN SENTEZİ	59
2.3.1 1,4,10,13-tetraza-7,16 dioxasiklootadekan nın sentezi (Taza-18-Crown-6)	59
2.3.2 1,4,10,13-tetraza-7,7',16,16' tetraoxasiklootadekan nın sentezi (taza-di-18-Crown-6)	61
2.3.3 2,11 bis-disubstitue benzo 1,4,10,13 -tetraza -7,7',16,16' tetraoxa siklootadekan nın sentezi(DB-taza-di-18-Crown-6)	61
2.3.4 2,11-disubstitue benzo 1,4,10,13 -tetraza -7,16 dioxasiklootadekan nın sentezi(DB-taza-18-Crown-6)	62
2.3.5 N,N' -DİALKİL - α,ω - DİAMİNO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	63
2.3.5.1 N,N' - Dibenzil Etilendiaminin eldesi	63
2.3.5.2 N,N' - Dioktil Etilen diaminin eldesi	63
2.3.5.3 N,N' - Didodesil Etilendiaminin eldesi	63
2.3.6 TETRA- N- SUBSTİTUE -1,10 DİOKSA- 4,7,13,16 -TETRA AZA CROWN ETERLERİN SENTEZİ	64
2.3.6.1 Tetra-N-Benzil-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklootadekan'nın sentezi	64
2.3.6.2 Tetra-N-Oktil-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklootadekan'nın sentezi	65
2.3.6.3 Tetra-N-Dodesil-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklootadekan'nın sentezi	65
2.3.7 Tetra-N- n-bütül tretilen-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklootadekan'nın sentezi	66
2.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	67
2.4.1 Potansiyometrik ve kondüktometrik deneylerde kullanılan çözeltiler	67
2.4.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu için kullanılan çözeltiler	67
2.4.2.1 Metal çözeltilerinin hazırlanması	67

2.4.2.2 Ekstraksiyon çalışmaları için tetra-azacrown eter stok çözeltilerinin hazırlanması	68
2.5 Kondüktometrik ve Potansiyometrik Çalışmalar için Deney Metodu	68
2.6 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İçin Deney Metodu	68
3 BULGULAR	70
3.1 Tetra-azacrown eterlerin ve türevlerinin ^1H NMR, FT-IR ve FAB-MS spektrumları	70
3.2 Potansiyometrik Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar	92
3.3 Potansiyometrik Çalışmalardan Elde Edilen mV - LogC Grafikleri	94
3.4 Kondüktometrik Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar	98
3.5 Kondüktometrik Çalışmalardan Elde Edilen mS – C(Molar) Grafikleri	100
3.6 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen $[\text{M}^{+2}]_0$, [Lo], $[\text{M}^+]_w$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{D,L}$, K_D , % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri Çizelgeleri	104
3.7 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonu(Yarışmalı) Sonunda elde edilen Seçimlilik faktörü Çizelgeleri	118
3.8 Cu^{2+} 'nin Farklı pH larda Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen $[\text{M}^{+2}]_0$, [Lo], $[\text{M}^+]_w$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{D,L}$, K_D , % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri Çizelgeleri	122
3.9 Ligand Seçimli Yarışmalı Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen % ekstraksiyon Grafikleri	125
3.10 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen % ekstraksiyon Grafikleri	140
3.11 Cu^{2++} nin Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen % ekstraksiyonun pH ile değişim grafiği	155
4 SONUÇLAR ve TARTIŞMA	156
5 KAYNAKLAR	166

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	-
$[M^{+m}_0]$	Başlangıç metal konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[M^{+m}]_w$	Su fazında dengedeki serbest metal konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[L_0]$	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)
$[A^{-}_0]$	Başlangıç anyon (counter ion) konsantrasyonu	(mol L ⁻¹)
$[A^{-}]_w$	Su 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_{Ekst}	Ekstraksiyon denge sabiti	-
S_f	Seçicilik faktörü	-
C_M	Toplam Katyon derişimi	(mol L ⁻¹)
C_L	Toplam Ligand (azacrown eter) 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 (azacrown eter)	(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	($\mu\text{S cm}^{-1}$)
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	($\mu\text{S cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
$-\Delta G^0$	Gibbs serbest entalpi değışimi	(cal mol ⁻¹)
R	İdeal gaz sabiti	(cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	Kelvin Sıcaklık eşeli	(K)
DB	Dibenzo	
TAZA	Tetra aza	

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1.	[1.1.1.]-Kriptand (19) ve [2.2.2.]-Kriprant(20)	25
Şekil 1.2.	[2.1.1.]- kriptand(21), [3.2.2.]-kriptand(22) ve benzo [2.2.2.]-kriptand(23)	26
Şekil 1.3.	[2.2.2.]-kriptand için sentetik şeması. 1.Kademe:High dillutin ile halkalaşma. 2.Kademe: Hidrit indirgemesi. 3.Kademe: 1.kademedeki gibi halkalaşma. 4.Kademe: Hidrit indirgemesi	30.
Şekil 1.4.	Su ve kloroform arasında crown ve sodyum pikratın dağılımı	36
Şekil 1.5	25 ⁰ C 'de propilen karbonatta 15C5- alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı $\Lambda(/ohm^{-1}cm^2mol^{-1})$ eğrileri [128] 8 :Li ⁺ , □: Na ⁺ , ○: K ⁺ , △ :Rb ⁺ ve ●:Cs ⁺ : [M] _t =5x10 ⁻⁴	44
Şekil 1.6	25 ⁰ C'de propilen karbonatta 18-Crown-6-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı $\Lambda(/ohm^{-1}cm^2mol^{-1})$ eğrileri [128] 8 :Li ⁺ , □: Na ⁺ ,○: K ⁺ , △ :Rb ⁺ ve ●:Cs ⁺ : [M] _t =5x10 ⁻⁴	45
Şekil 1.7	25 ⁰ C 'de propilen karbonatta DB24C8-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı $\Lambda(/ohm^{-1}cm^2mol^{-1})$ eğrileri [128] 8 :Li ⁺ , □: Na ⁺ , ○: K ⁺ , △ :Rb ⁺ ve ●:Cs ⁺ : [M] _t =4x10 ⁻⁴	46

Şekil 1.8.	25 ⁰ C 'de propilen karbonatta KClO ₄ ve bunun DB18-Crown-6 ile kompleksi için C ^{1/2} 'ye karşı Δ eğrileri [131] 1: 25 ⁰ C 'de propilen karbonatta alkali metal perklorat için C ^{1/2} 'ye karşı Δ eğrileri-foreogram-1 2: 25 ⁰ C 'de propilen karbonatta DB18-Crown-6 'ninki olarak alkali metal perklorat'ın aynı derişimi için C ^{1/2} 'ye karşı Δ eğrileri-foreogram-2 3: 25 ⁰ C 'de propilen karbonatta sabit DB18-Crown-6 derişimine karşı alkali metal perklorat derişiminin adımsal bir artışı için C ^{1/2} 'ye karşı Δ eğrileri-foreogram-3	49
Şekil 3.1	TAZA-18-Crown-6 nin ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil 3.2	B1 (Taza-18-Crown-6)nın KBr diskiyle alınan IR spektrumu	71
Şekil 3.3.	Tetraaza-bis-18-Crown-6(B2) nin ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 3.4	Taza-bis-18-Crown-6 (B2) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu	73
Şekil 3.5.	DB. Tetra-aza-bis-18-Crown-6(B3) nin ¹ H-NMR spektrumu	74
Şekil 3.6.	DB. Tetra-aza-bis-18-Crown-6(B3) nin ¹ H-NMR spektrumu(2)	75
Şekil 3.7	DB-taza-bis-18-Crown-6(B3) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu	76
Şekil 3.8.	DB. Tetraza-bis-18-Crown-6(B3) nin FAB-MS spektrumu	77
Şekil 3.9	Tetra-N- Benzil-taza-18-Crown-6 (B4) nin ¹ H-NMR spektrumu	78
Şekil 3.10	Tetra-N- Benzil-taza-18-Crown-6 (B4) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu	79
Şekil 3.11	Tetra-N- Benzil-taza-18-Crown-6 (B4) nin FAB-MS spektrumu	80

Şekil 3.12	Tetra-N- Oktil-taza-18-Crown-6 (B5) nin ¹ H-NMR spektrumu	81
Şekil 3.13.	Tetra-N- Oktil-taza-18-crown-6 (B5)'nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu	82
Şekil 3.14	Tetra-N- Dodesil-taza-18-Crown-6 (B5) nin FAB-MS spektrumu	83
Şekil 3.15.	Tetra-N-Dodesil-taza-18-Crown-6(B6) nin ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 3.16.	Tetra-N-dodesil-taza-18-crown-6 (B6) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu	85
Şekil 3.17.	Tetra-N-dodesil-taza-18-crown-6 (B6) nin FAM-MS spektrumu	86
Şekil 3.18.	Tetra-N-n-bütül trietilenglikol-taza--18-Crown-6(B7) nin ¹ H-NMR spektrumu	87
Şekil 3.19.	Tetra-N-n-bütül trietilenglikol-taza--18-Crown-6(B7) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu	88
Şekil 3.20.	Tetra-N-n-bütül trietilenglikol-taza--18-Crown-6(B7) nin FAB-MS spektrumu	89
Şekil 3.21.	DB Taza-18-Crown-6(B8) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu	90
Şekil 3.22.	DB Taza-18-Crown-6(B8) nin FAB-MS spektrumu	91
Şekil 3.23.	25 ⁰ C 'de %50 dioksan-su karışımlarında NaCl ile TAZA- 18-Crown-6,TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6'ün kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV) 'e karşı Log C değişimi grafikleri	94

- Şekil 3.24. 25⁰C 'de %80 dioksan-su karışımlarında NaCl ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6'ün kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV) 'e karşı Log C değişimi grafikleri 95
- Şekil 3.25 25⁰C 'de %50 dioksan-su karışımlarında KCl ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV) 'e karşı Log C değişimi grafikleri 96
- Şekil 3.26 25⁰C 'de %75 dioksan-su karışımlarında KCl ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6'ün kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV)) 'e karşı Log C değişimi grafikleri 97
- Şekil 3.27. 25⁰C 'de %50 dioksan-su karışımlarında NaCl ile ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6'ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 100
- Şekil 3.28 25⁰C 'de %80 dioksan-su karışımlarında NaCl ile ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 'ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 101
- Şekil 3.29 25⁰C 'de %50 dioksan-su karışımlarında KCl ile ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6-'ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 102

Şekil 3.30	25 ⁰ C 'de %75 dioksan-su karışımlarında KCl ile TAZA-18-Crown-6,TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6'ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri	103
Şekil 3.31	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Cu ²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	125
Şekil 3.32	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Cu ²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	126
Şekil 3.33	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Ni ²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	127
Şekil 3.34	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Ni ²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	128
Şekil 3.35	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Fe ³⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	129
Şekil 3.36	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Fe ³⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	130
Şekil 3.37	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Co ²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	131

Şekil 3.38	25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Co^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	132
Şekil 3.39	25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Cd^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	133
Şekil 3.40	25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Cd^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	134
Şekil 3.41	25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Mn^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	135
Şekil 3.42	25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Mn^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	136
Şekil 3.43	25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Zn^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	137
Şekil 3.44	25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin konsantrasyonuna karşı Zn^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	138
Şekil 3.45	25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1 tetra-azacrown eterinin Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ve Fe^{3+} metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	139

Şekil 3.46	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B1 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	140
Şekil 3.47	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B2 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	141
Şekil 3.48	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B2 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	142
Şekil 3.49	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B3 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	143
Şekil 3.50	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B3 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	144
Şekil 3.51	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B4 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	145
Şekil 3.52	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B4 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	146
Şekil 3.53	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B5 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	147

Şekil 3.54	25 °C de CHCl ₃ içinde B5 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	148
Şekil 3.55	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B6 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	149
Şekil 3.56	25 °C de CHCl ₃ içinde B6 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	150
Şekil 3.57	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B7 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	151
Şekil 3.58	25 °C de CHCl ₃ içinde B7 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	152
Şekil 3.59	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B8 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	153
Şekil 3.60	25 °C de CHCl ₃ içinde B8 tetra-azacrown eterinin Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı % ekstraksiyon değişimi grafiği	154
Şekil 3.61	25 °C de CHCl ₃ içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra-azacrown eterlerin pH sına karşı Cu ²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği	155

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Takeda ve arkadaşları tarafından verilen 25 ⁰ C 'de yaklaşık olarak eşit $[M]_t$ değerlerinde 15-Crown-5 ve 16-Crown-5 ,in gerçek Λ_{MLAm} değerleri (1988).	48
Çizelge 2.1	MCl ve M ⁺ (crown)Cl ⁻ Standard Çözeltilerinin Hazırlanması	67
Çizelge 2.2	Tetra-azacrown eter Çözeltilerinin Hazırlanması	68
Çizelge 3.1	25 ⁰ C 'de %50 dioksan-su karışımlarında NaCl ve KCl ile TAZA-18-Crown-6(B1),TAZA-di-18-Crown-6(B2) ve DB-TAZA-di-18-Crown-6(B3) 'ün kompleksleşmeleri için değişen Log C lere karşı gözlenen potansiyeller (mV) ve denge sabitleri	92
Çizelge 3.2	25 ⁰ C 'de %75-80 dioksan-su karışımlarında NaCl ve KCl ile TAZA-18-Crown-6(B1),TAZA-di-18-Crown-6(B2) ve DB-TAZA-di-18-Crown-6(B3) 'ün kompleksleşmeleri için değişen Log C lere karşı gözlenen potansiyeller (mV) ve denge sabitleri	93
Çizelge 3.3	25 ⁰ C 'de %50 dioksan-su karışımlarında NaCl ve KCl ile TAZA-18-Crown-6(B1),TAZA-di-18-Crown-6(B2) ve DB-TAZA-di-18-Crown-6(B3) 'ün kompleksleşmeleri için değişen $[Na^+]$ (mol L ⁻¹)lere karşı iletkenlik ($\kappa(\mu S cm^{-1})$) ve denge sabitleri	98

Çizelge 3.4	25 ⁰ C 'de %75-80 dioksan-su karışımlarında NaCl ve KCl ile TAZA-18-Crown-6(B1),TAZA-di-18-Crown-6(B2) ve DB-TAZA-di-18-Crown-6(B3) 'ün kompleksleşmeleri için değişen [Na ⁺] (mol L ⁻¹) karşı gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ ve denge sabitleri	99
Çizelge 3.5	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ için de B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Cu ²⁺ nin ekstraksiyonları için [M ⁺²] ₀ , [Lo], [M ⁺] _w , [MLA ₂] _{Org} , L _(Org) , K _{D,L} , K _D , % Eks-, ΔG ve Log K _{Eks} değerleri	104
Çizelge 3.6	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Cu ²⁺ nin ekstraksiyonları için [M ⁺²] ₀ , [Lo], [M ⁺] _w , [MLA ₂] _{Org} , L _(Org) , K _{D,L} , K _D , % Eks-, ΔG ve Log K _{Eks} değerleri	105
Çizelge 3.7	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Zn ²⁺ nin ekstraksiyonları için [M ⁺²] ₀ , [Lo], [M ⁺] _w , [MLA ₂] _{Org} , L _(Org) , K _{D,L} , K _D , % Eks-, ΔG ve Log K _{Eks} değerleri	106
Çizelge 3.8	25 ⁰ C de CHCl ₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Zn ²⁺ nin ekstraksiyonları için [M ⁺²] ₀ , [Lo], [M ⁺] _w , [MLA ₂] _{Org} , L _(Org) , K _{D,L} , K _D , % Eks-, ΔG ve Log K _{Eks} değerleri	107
Çizelge 3.9	25 ⁰ C de CH ₂ Cl ₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Ni ²⁺ nin ekstraksiyonları için [M ⁺²] ₀ , [Lo], [M ⁺] _w , [MLA ₂] _{Org} , L _(Org) , K _{D,L} , K _D , % Eks-, ΔG ve Log K _{Eks} değerleri	108

- Çizelge 3.10 25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Ni^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri 109
- Çizelge 3.11 25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Cd^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri 110
- Çizelge 3.12 25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Cd^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri 111
- Çizelge 3.13 25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Co^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri 112
- Çizelge 3.14 25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Co^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri 113
- Çizelge 3.15 25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Mn^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri 114

- Çizelge 3.16 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Mn²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [L₀], [M⁺]_w, [MLA₂]_{Org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri 115
- Çizelge 3.17 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Fe³⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [L₀], [M⁺]_w, [MLA₂]_{Org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri 116
- Çizelge 3.18 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Fe³⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [L₀], [M⁺]_w, [MLA₂]_{Org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri 117
- Çizelge 3.19 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1 tetra-azacrown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri(S_f) 118
- Çizelge 3.20 25 °C de CHCl₃ içinde B1 tetra-azacrown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri(S_f) 118
- Çizelge 3.21 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B2 tetra-azacrown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f) 118

Çizelge 3.22	25 °C de CHCl ₃ içinde B3 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	118
Çizelge 3.23	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B3 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	119
Çizelge 3.24	25 °C de CHCl ₃ içinde B3 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	119
Çizelge 3.25	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B4 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	119
Çizelge 3.26	25 °C de CHCl ₃ içinde B4 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu Çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri	119
Çizelge 3.27	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B5 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	120

Çizelge 3.28	25 °C de CHCl ₃ içinde B5 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	120
Çizelge 3.29	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B6 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	120
Çizelge 3.30	25 °C de CHCl ₃ içinde B6 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	120
Çizelge 3.31	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B7 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	121
Çizelge 3.32	25 °C de CHCl ₃ içinde B7 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	121
Çizelge 3.33	25 °C de CH ₂ Cl ₂ içinde B8 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	121
Çizelge 3.34	25 °C de CHCl ₃ içinde B8 tetra-azacrown eteriyle Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ve Fe ³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S _f)	121

- Çizelge 3.35 25 °C, pH:3,30 de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Cu²⁺ nin ekstraksiyonları için [M⁺²₀], [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{Org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks- ,ΔG ve Log K_{Eks} değerleri 122
- Çizelge 3.36 25 °C, pH:4,80 de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Cu²⁺ nin ekstraksiyonları için [M⁺²₀], [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{Org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks- ,ΔG ve Log K_{Eks} değerleri 123
- Çizelge 3.37 25 °C, pH:8,50 de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra-azacrown eterler ile Cu²⁺ nin ekstraksiyonları için [M⁺²₀], [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{Org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks- ,ΔG ve Log K_{Eks} değerleri 124

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve önerileriyle çalışmalarına yön veren ve her konuda destek olan , doktora tezimin hazırlanmasında büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez danışman hocam sayın Doç.Dr. Ümit ÇAKIR bey e şükranlarımı arz ederim.

Tezimle ilgili sentezlerin yapılmasında teknik desteğini esirgemeyen Baba fizikselorganik kimyacı Sayın Prof.Dr. Çakıl ERK bey hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimle ilgili ekstraktif eşitliklerin geliştirilmesinde engin bilgilerinden faydalandığım sayın Prof.Dr. Mahir ALKAN bey hocama içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bir abi edasıyla yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç. Dr Hilmi NAMLI bey e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimle ilgili çalışmalarım esnasında ayrı ülkelerde yaşamak mecburiyetinde olduğum kendilerine zaman ayıramadığım kıymetli eşim Fatma hanıma ve kızlarıma minnet duygularımı sunarım.

Balıkesir Haziran- 2002

Baki ÇİÇEK

**Büyük Kızım Eda
ve Küçük Kızım Merve'ye**

1. GİRİŞ

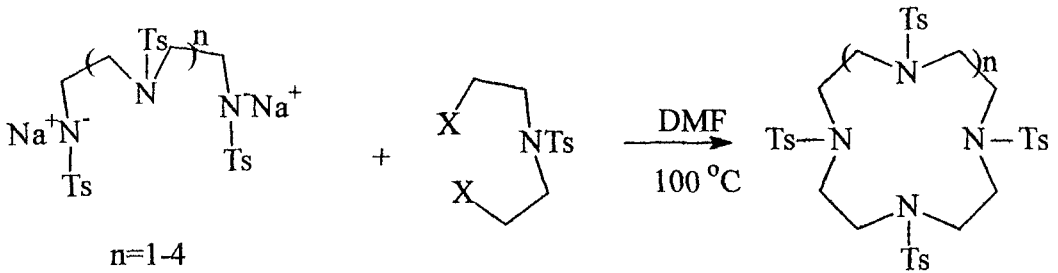
1967 de ilk defa Pedersen tarafından crown eterlerin sentezlenmesinden sonra bu kompleksleştirici reaktiflerin kimyasında hızlı bir gelişme sağlandı [1]. Küçük halkalı bileşikler yanında daha geniş halkalı, çok halkalı türevler hazırlandı ve çalışıldı [2].

Eter oksijenlerinden biri veya birkaçının yerine azot atomu geçerek oluşturulmuş crown eter bileşikleri azacrown eterler olarak adlandırılırlar. Azacrown eterlerin sentezi günümüzde halen büyük ilgi gören bir sahayı oluşturmaktadır. Azacrown bileşikleri, alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla kuvvetli kompleks yapan tümü oksijenli halkalarla; geçiş metalleriyle kompleksleşen tümü azotlu halkalar arasında ara bir kompleksleşme özelliği gösterirler. Bu karışık kompleksleşme özellikleri azacrown bileşiklerinin bir çok alanda araştırılmasına neden olup onları daha cazip kılmaktadır. Azacrown bileşikleri molleküllerin tanımlama işleminde , sentetik reseptörler olarak önemli bir kullanıma sahiptirler [3]. Bazı durumlarda bitkilerin biyolojik sistemlerine benzer kompleksleşme özelliklerine sahiptirler [4,5,6]. Amonyum tuzları [7,8] ve geçiş metal iyonlarına karşı tümü oksijenli crown bileşiklerinden daha fazla bir kompleksleşme yeteneğine sahiptirler. Ayrıca azacrown eterler, kitaplarda [9,10] azotlu lariat eterleri [11] ve halkada azot içeren diğer makro halkalıların sentezinde önemli ara maddeleridir [12, 13]. Katalizör olarak, nükleofilik yerdeğiştirme ve oksidasyon reaksiyonlarında [14, 15] alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı hassas olan homojenik reaktiflerinin tertiplenmesinde de önemlidirler [16]. Belirli azacrown eterler, silikajel veya diğer inert polimerik taşıyıcılara kovalent bağla bağlanabilirler [17, 18]. Azacrown eter bağlı silikajellerin spesifik metal iyonlarının metal iyon karışımlarından seçimli ayrılmasında kullanımları vardır [17].

1.2 AZACROWN ETERLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN GENEL SENTETİK METODLAR

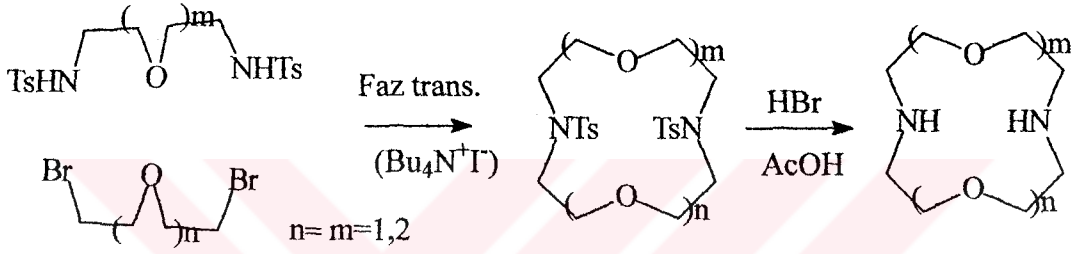
1.2.1 Templet Sentezleri

Greene, tersiyer bütoksit tuzlarının varlığında bir diol ve tosilattan 18-crown-6'nın oluşturulmasında potasyum katyonu kullanıldığı zaman verimi artırdığını gözlemiştir [19]. Bu templet etkisi alkali veya toprak alkali metaller kullanımı ile diğer polyeter crown bileşiklerinin sentezinde de etkilidir. Templet etkileri zayıf olmasına rağmen aza-crown eterlerin hazırlanmasında da gözlenmektedir. Çünkü yumuşak N-donor atomları alkali metal iyonları ile zayıf kompleks oluştururlar [20]. Richman ve Atkins orta ve geniş poly azacrown eterlerin oluşturulmasında sülfolanmış dioller ile bir pertosillenmiş oligoaminin disodyum tuzunun halkalaşma reaksiyonu için high-dilution(sonsuz-seyreltik) tekniklerinin gerekli olmadığını rapor etmişlerdir [21,22]. Bu reaksiyonda bir dihalojen kullanıldığı zaman , ancak halkalaşma ürününün orta derecede ürünler verdiği gözlenmiştir [22,23]. Bazı olarak sezyum karbonat kullanıldığı zaman ürünler artmaktadır. Bu etki bütün büyüklükteki halkaların oluşumunda gözlemlendiğinden sonra , Kellogg bu etkinin templet etkisi olmadığını, bu etkinin sezyum etkisi olduğunu açıkladı [24,25].

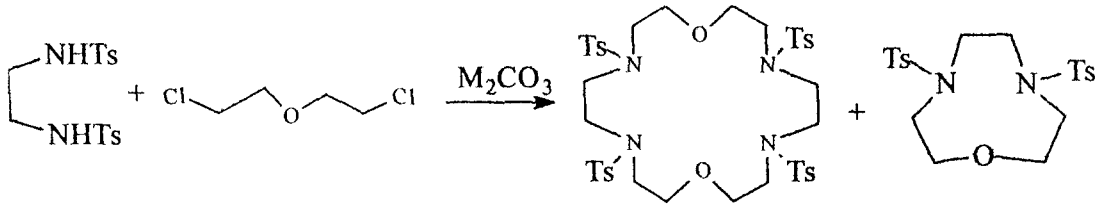


Bu Richman-Atkins yönteminde tetrametilamonyum iyonu ile sodyum katyonunun yer değiştirmesi ilgi çekici bir not olup, templet reaksiyonundan beklendiği gibi reaksiyonu inhibe eder, fakat yalnız tetra azacrown'un verimini %50 azaltır. Gokel ve araştırmacılarına göre sodyum kullanıldığı zaman sodyum

tarafından az templet etkisi belirlenmiş olup, üründeki artma %50 den %80 e yükselmiştir [21]. Bogatsky ve ekibi makrohalkalı poli-N-poli azacrown bileşiklerini elde etmek için faz-tranfer şartlarını kullanmışlardır [26,27]. Bunlar halkalaşma ürününün kademelerinin katyonun doğasına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Sodyum hidroksit kullanıldığı zaman en yüksek verimle ele geçen ürün geniş halkalı crownlar iken lityum hidroksit kullanıldığında en iyi verimle ele geçen ürün daha küçük halkalı 12-crown-4 bileşigidir.



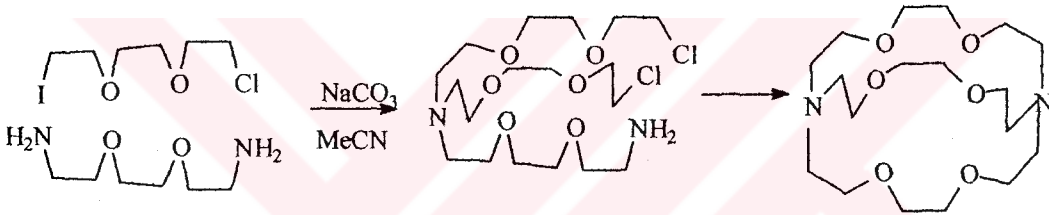
Biernat ve Luboch tetra-N-tosilaza-18-Crown-6 nın sentezinde templet etkisini tarif edip gösterdiler [28]. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 kullanarak sentezleri gerçekleştirdiler. Deney sonunda potasyum karbonat kullanıldığı zaman 18-Crown-6 ürününü %40 verimle ele geçerken; Sodyum karbonat kullanılması durumunda ise %10 18-Crown-6 ürünü ve büyük ürün olarak 9-Crown-3 yan ürünü elde edilmiştir.



Başlangıç maddesi olarak tosil grupları ile poly-N- tosilaza-crownların oluşumunda templet etkisinin azalmış olduğu Shaw tarafından açıklanmaktadır. Büyük tosil grupları tarafından oluşturulmuş moleküllerde serbest dönmeyi sınırlaması templet etkisini azaltmaktadır [29]. Rotasyonu sınırlamasının bir sonucu olarak, halkalaşma entropisinde kısmi olarak küçük bir azalma vardır. Başlangıç materyallerinde önorganizasyona ihtiyaç duyulmaksızın kısmi olarak yüksek ürünün meydana

gelmesi için halka kapanmasına musaade eder. Rasshofer ve Vogtle de halkalaşma reaksiyonlarında templet terimini, sterik ve entropi etkilerini açıkladılar [30].

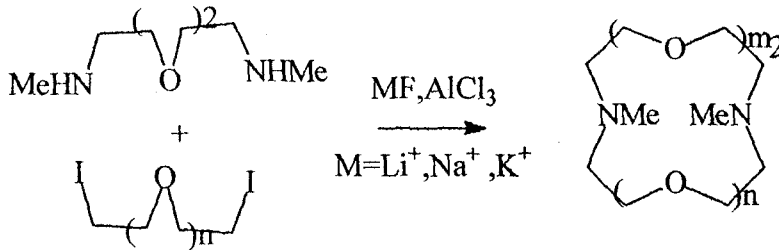
Kulstad ve Malmsten hem 1-iyot-8-klor-3,6-dioksaoktan hemde 1,8-diiyot-3,6-dioksaoktan ve 1,8-diamino-3,6-dioksaoktanın reaksiyonundan 1,10-diaza-18-crown-6 ve kriptand [2.2.2] nin sentezlerinin dikkate değer olduğunu rapor ettiler [31-42]. Diiyot başlangıç materyali diaza-18-Crown-6 yı verirken giriş maddesi kriptand vermektedir(bakınız, metod E). Önceki durumda iyot, klordan daha hızlı reaksiyona girerek üç kollu bir ara ürün aminin oluşmasına müsaade eder. Bu ürün gösterildiği gibi halkalaşmış kriptanddır. Başlangıç maddesi olarak diiyot kullanıldığı zaman bir templet katyonunun varlığında her iki iyotla aynı zamanda reaksiyona girerek di aza-crown oluşturur.



Kriptand'ın oluşumu da templet ve çözücü etkisiyle kontrol edildi. En iyi çözücü asetonitril bulundu. Sodyum karbonat kriptand [2,2,2] nin kavitesine en iyi uyduğu için en iyi katalizördür. Potasyum karbonat kullanıldığında kriptand'ın önemli miktarda oluşmadığı gözlemlendi. Bu yazarlar metal karbonat ve çözücünün kombinasyonundaki değişimin diaza-18-crown-6 nın verimi üzerine yeterli etki oluşturabildiğini buldular. Asetonitrilde, sodyum karbonat en iyi katalizör olup halkalı ürünlerde verimin azalmasına sebep olan potasyum, sezyum ve lityum karbonatları bunu takip eder. Reaksiyon karışımında eşit mollarda disiklohegzan-18-crown-6 var olduğunda diaza-18-Crown-6 nın veriminin yalnız %4 e düşmesi önemli bir nottur. Muhtemelen crown metal katyonuyla kompleksleşir, öyleki bu az elde edilebilen templet gibi rol oynar.

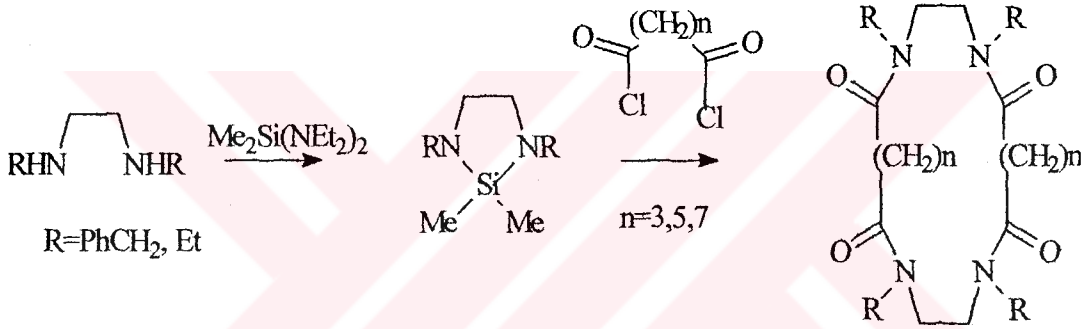
Gokel ve araştırmacı arkadaşları azotlu pivot lariat crown eterlerin bir serisini hazırladılar [41]. Bu bileşiklerin hepsi makro halkalı azot atomuna bağlanmış yan kollara sahiptir. Yan kol takılı olduğu durumda bir metal iyonunu koordine etmede yeteneksiz olup, halka kapanması reaksiyonu yaklaşık %30 veya daha az ürünle vererek meydana gelir. Yan kol elektron veren bir oksijen atomu ihtiva eden kararlı aril gruplarından oluştuğu durumda, halka kapanma reaksiyonu gerçekleşir, verim %40 civarındadır. Donör atomları esnek yan kollara saldırığında halkalaşma verimi %50 ve daha yüksek olarak gerçekleşir. İkinci durumda ise esnek yan kol makro halka kavitesine elektron veren atom bir katyonun etkilenmesine müsaade ederek çok kararlı kompleksleşme ve böylece yüksek makrohalka verimiyle sonuçlanır.

Yamawaski ve Andro katalizör olarak alüminyum klorür üzerine kaplanmış potasyum florür kullanıldığı zaman crown bileşiklerinin sentezlenebildiğini göstermişlerdir [43]. Pietraszkiewicz di-azacrown nun hazırlanması için bu faydalı tekniği bulup [44,45], metal iyonu lityumdan sodyum ve potasyuma doğru yer değiştirdiği zaman verimin yükseldiğinde bulmuştur. Verimdeki bu artışın nedeni olarak templet etkisinden ziyade potasyum florür-alüminyum klorür katalizörünün yüksek bazikliğinden kaynaklanan bir sonuç olduğunu açıklamıştır.

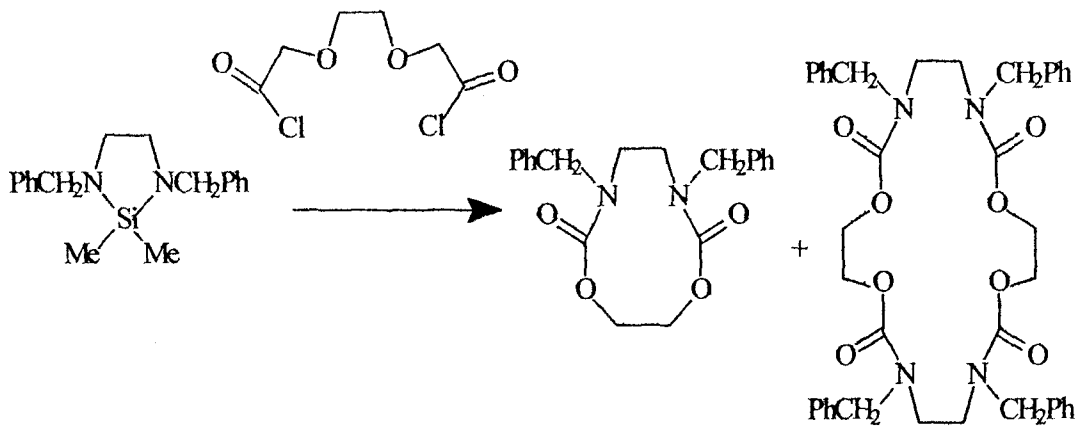


Okahara ve araştırmacı arkadaşları ω-amino asitlerin tuzlarıyla ısıtmak suretiyle iki makrohalkalı mono amin bileşiğini hazırlamışlardır [46]. Sodyum veya potasyum tetra flor borat gibi templet tuzlarının ilavesine bağlı olarak halkalaşma ürününde yeterli olmayan değişme gözlemişlerdir. Okahara ve arkadaşları 1 mol tosilklorürle tetramente bağlı crown eterlere oligoetilen glikollerin halkalaştığını bulmuşlardır. Bu metod çoğu azacrown eterlerin sentezinde kullanılmaktadır [47-51]. Bunlar en iyi ürünü hem dioksan hemde tersiyer bütül alkol-dioksan karışımları içinde uygun metal hidroksit templeti ile elde etmişlerdir. Bradshaw ve Krakowiak

tosil klorürün ilavesiyle di tosillenmiş etilenglikol veya metil-substitüe etilen glikol ditosilatın bir diaza diol ile reaksiyona girerek halka kapanıp di-azacrownun oluştuğunu bulmuşlardır. Etilen glikol ditosilatın büyük halkayı oluşturmak için saldırmaması fakat Okahara kapanması tipi ürünleri verdiği şaşırtıcı olmuştur [50, 35]. Substitüe olmamış azacrownlar Okahara metoduyla hazırlanmaktadır fakat sekonder aminin yan reaksiyonlarından dolayı yalnızca orta derecede verim elde edilmektedir [49]. Schwartz ve Shanzer normal reaksiyon şartları altında halkalı tetra aminlerin sentezi için yeni bir metod geliştirmişlerdir [53, 54]. İlk metod dimetil bis(dietilamino) silan ile bir diaminin reaksiyonuyla oluşmuş olan araürün 1,2,3-diazasilolidin' i ihtiva eder. Ara ürün diaza silolidin makrohalkalı tetra amini oluşturmak üzere asitklorür ile reaksiyona girmiştir.

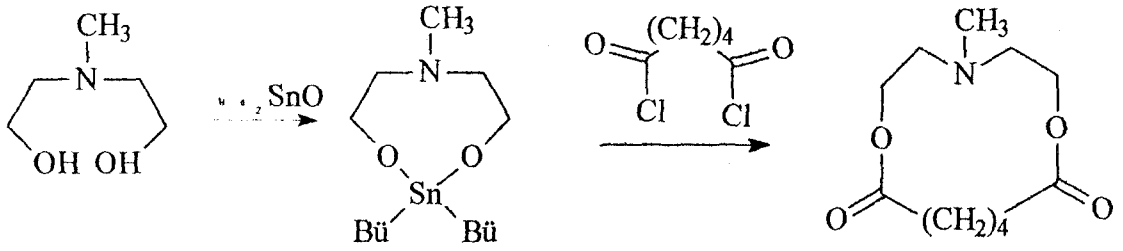


Bu ürün diğer yazarlar tarafından oksijen ve azot atomlarının her ikisini ihtiva eden makro halkalı tetra ve di aminleri hazırlamak için kullanmışlardır [55].

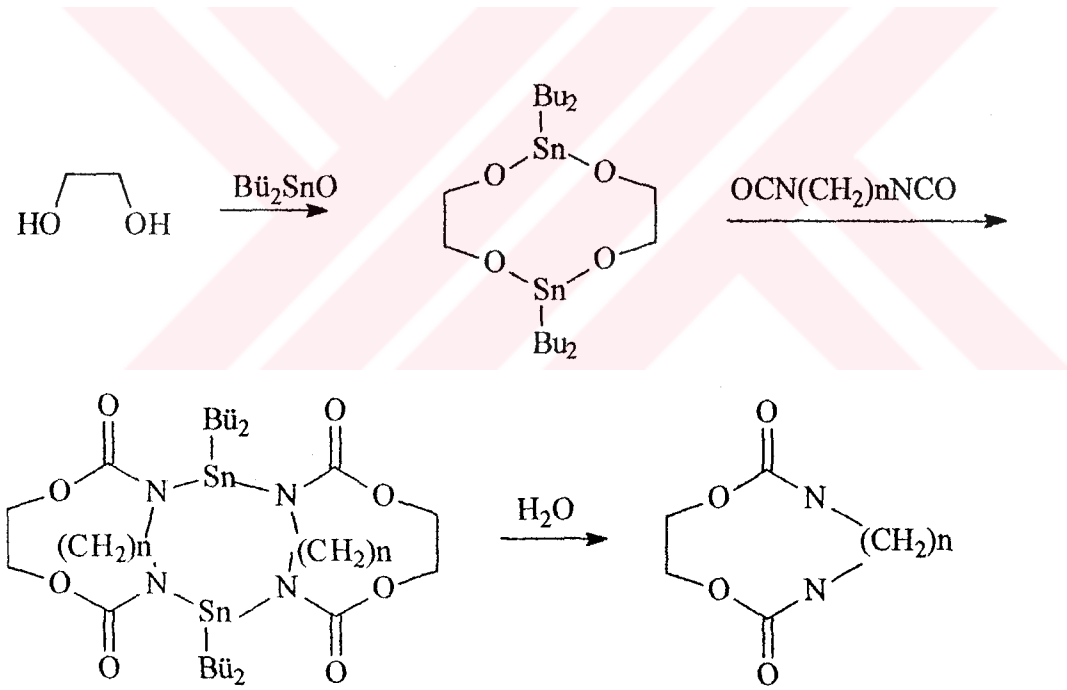


Shanzer ve araştırmacı arkadaşları araürün olarak dibütilkalay türevlerini kullanarak benzer reaksiyonları çalışmışlardır [54,56-59]. Araürün durumundaki kalay templet gibi davranarak doğrudan diasitklorüre ve diole saldırıp tek halkalı

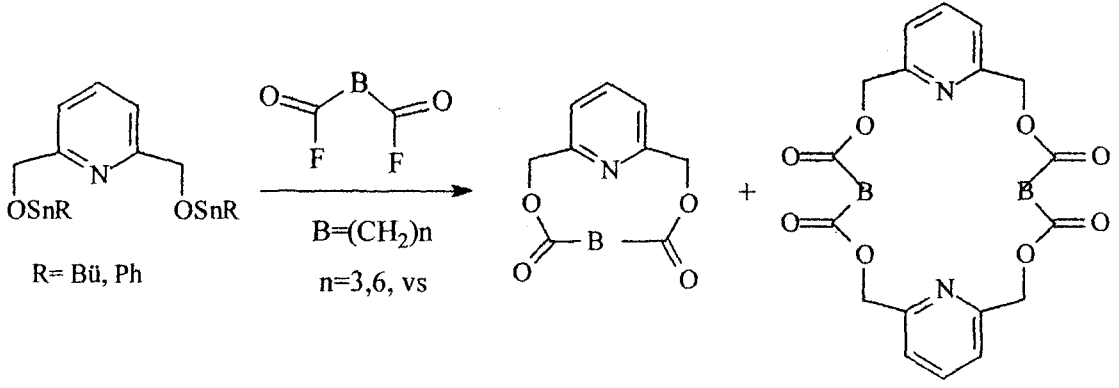
ürün olan makrohalkalı tetra esteri oluşturur. Ninagava ve araştırmacıları oksijen ve azot atomlarının her ikisini ihtiva eden bir makrohalkalaşmayı sağlamak için Shanzer yaklaşımını kullanmışlardır [60].



Bu tip reaksiyon makrohalkalı lakton ve laktamların bir serisinin hazırlanmasında kullanılmıştır [61, 62]. Bu metod aktive edilmiş kalay türevini kullanarak bir makrohalkalı bis üretan'ın sentezi için kullanılabilmiştir [59,63].



Tisnes ve araştırmacı arkadaşları makrohalkanın aza kısmında pridin birimi ihtiva eden makrohalkalı di ve tetra esterlerin hazırlanması için 2,6-pridin dimetanol (veya diğer dioller) un kalay türevi ile di asitflorürü reaksiyona girdirdiler [64-66].



Poli-azacrown bileşiklerinin sentezlenmesinde halkalaşma basamağında templet yardımı halinde çoğu halkalaşma reaksiyonları bazen sağlanamamaktadır. Kesinlikle bazlık derecesi ve molekül içi hidrojen bağı yapması gibi diğer faktörler göz önünde tutulmalıdır.

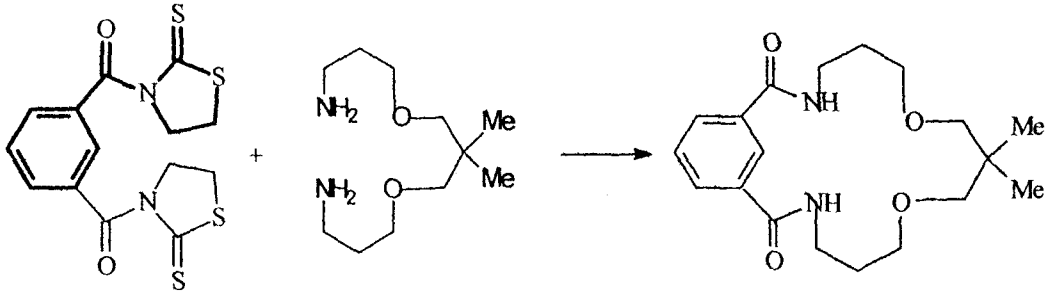
1.2.2 Aktive Edilmiş Diasitlerle Diaminlerin Reaksiyonları

Diasitklorürler ile diaminlerin reaksiyonunda halka kapanmasıyla sonuçlanan ürünün diamidine indirgenmesini takip eden metod diazacrown bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılmış olan ilk methoddur.

Sletter ve arkadaşları bu metodu halkalı diamini yapmak için ilk defa kullanmışlardır [67]. Lehn ve araştırmacı arkadaşları bu methodla diaza-18-crown-6' yı sentezlemişlerdir [68-70]. Bu süreç büyük hacimdeki çözücü içine asit klorür ve diaminin eş zamanlı ilavesini gerektirir. Zaman periyoduna bağlı olarak aşırı seyreltik(High-dillution) çözeltiye ulaşır [68,70-74]. Makrohalkalı diamin ara ürünleri orta verimle izole edilmiştir. Di amidler yüksek verimli diazacrown eterleri vermek üzere THF içinde genellikle lityum alüminyum hidrür ile indirgenir.

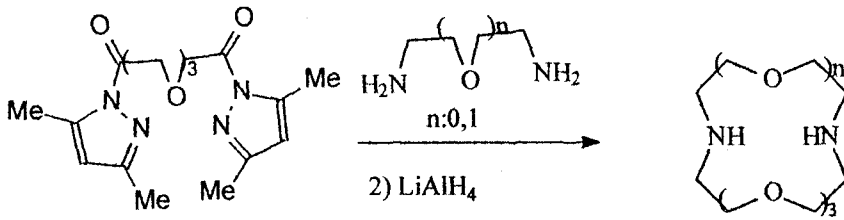
Bir takım araştırmacılar; eğer reaksiyon 0 °C de gerçekleşirse, reaksiyonun yavaş gerçekleşmesine rağmen reaksiyon veriminin yüksek olduğunu bulmuşlardır [74]. Diğerleri ise tiazolidin-2-thone'nin talyum tuzları veya katalitik miktarda 4-(dimetilamino)piridin ile birlikte disiklohegzilkarbodiain(DCC) çözücüsü içinde tiazolidin-2-tihone ile diasidin reaksiyonuyla bis (tiazolidin-2-thone) türevinin oluşmasında diasit fonksiyonel grubunun etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Bis

(tiazolidin-2-thione) türevleri aminlerle reaksiyona girer ve yan ürün olarak hidroklorik asit vermez [75,76].



En iyi %91 verimle halkalı diaminlerin oluştuğu gözlenmiştir. Yan ürün olarak halkalı tetra amit %6 lık verimle elde edilmiştir(halkalaşma nın 2:2 olduğu durumda), İzobütilkloroformat da diasite saldırdığında çoğu benzer yolla bir diamin ile reaksiyona giren aktif türevleri oluşur [77].

Biernand ve arkadaşları normal reaksiyon şartları altında en iyi verimle makrohalkalı diaminin hazırlanması için tetraglikolik asidin bis(3,5-dimetilprazolide) yi kullanmışlardır(*o*-etilen fosforik asidin varlığında pirazol ile saf olmayan asidin varlığında) [78].



İki giriş maddesinin eşzamanlı (aynı zamanda) ilavesi, zaman periyoduna bağlı olarak yürümesi uygun değildir. Tabuchi ve araştırmacı arkadaşları halkalı diaminleri oluşturmak için diaminler ile diesterlerin (malonat ihtiva eden) reaksiyonu için sonsuz setreltik(high-dillution) tekniklerinin gerekli olmadığını bulmuşlardır [79-81].

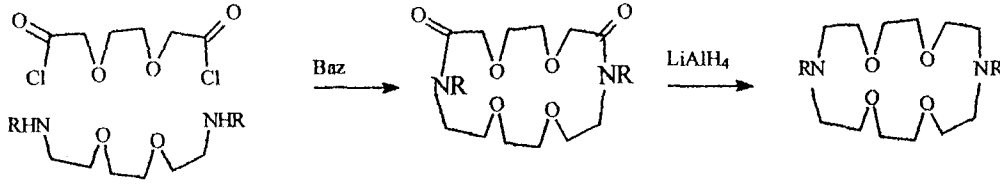
1.3 AZACROWN ETERLERİN SENTEZLERİ

1.3.1 Di-azacrownlar

Diaza- crownlar kriptand ve diğer N-süstitue ligantların sentezinde anahtar ara ürün olduklarından dolayı çok önemlidir [68-70,82]. Aza-crownlar da bazı biyolojik sistemlere benzer karmaşık özelliklere sahiptirler [83]. Di-azacrownlar azot üzerinde süstitue olmamış yada makrohalkalı ligantların sentezleri için faydalı olan azot üzerinde süstitue olmuş fonksiyonel gruplara sahip olabilirler [73,82,84]. İlave olarak, di-azacrownlardan oluşmuş kriptandlar sentetik polimerlere bağlanabilirler [85-87,89]. Di-azacrownlar silikajele de bağlanabilmektedir.

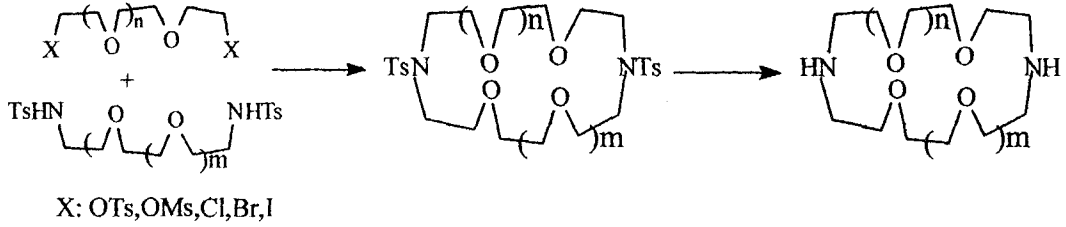
1.3.1.1 Metod A (Üç Basamakta Halkalaşma)

Lehn ve arkadaşları Sletter metoduyla diazacrown bileşiklerini hazırladılar [69,70]. Bu metod , diasitdiklorür ve diaminin aynı anda ilavelerini gerektirir. Oldukça seyreltik ortamlarda çalışmak (aşırı seyreltik method) gerekir. Ayrıca ele geçen ürün dilaktam olup, indirgeme basamağından sonra diaza bileşiğı elde edilmektedir [90].



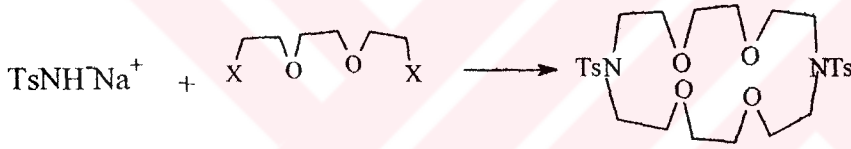
1.3.1.2 Metod B

Richmman ve Atkins dietilen glikol diaminin N,N'-bis(p-toluensulfonamid) ile trietilenglikolün ditosil türevlerini reaksiyona girdirerek diaza-18-crown-6 nin N,N'-bis(p-toluensulfonamid) türevini hazırlamışlardır [21,22]. Lityum alüminyum hidrürle indirgemek suretiyle N-tosil gruplarını uzaklaştıran metod süstitüe olmamış aza-crownların hazırlanmasında tercih edilen bir süreçtir [83, 73, 91].



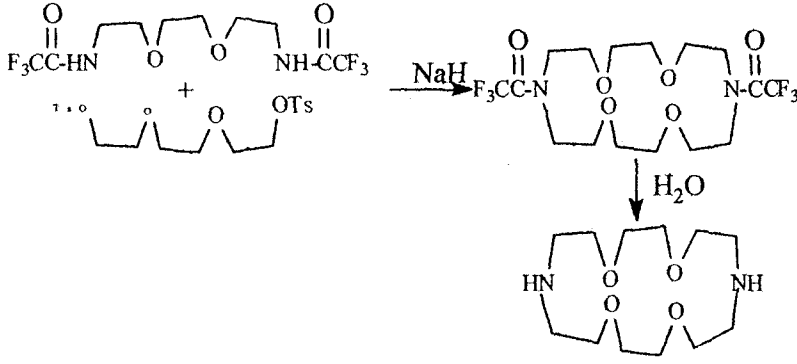
1.3.1.3 Metod C

Vögtle ve arkadaşları dietilen glikolün ditosilat veya diklorür türevleri ile sodyum p-toluensülfonamid reaksiyonunu kullanarak N,N'-ditosildiaza-18-crown-6'yı sentezlemişlerdir [14]. A,B ve C metodlarını karşılaştırmışlar ve toplam ürün olarak en iyi metodun %37 ile A diğeri %13 ile B son olarakta %9-14 verimle C metodu olduğunu rapor etmişlerdir. Bunların hesaplamaları tosil grubunun ayrılmasını (metod B ve C) veya amid (metod A) indirgemesini içermez.



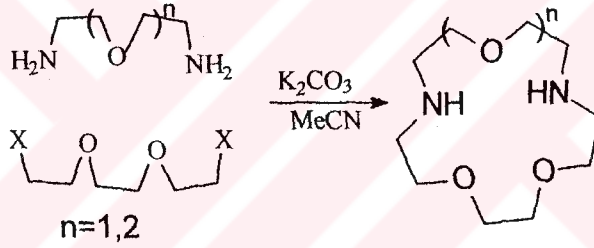
1.3.1.4 Metod D

King ve Krespan diazacrownları hazırlamada bis(p-toluensülfonamid) türevlerinden ziyade bis(triflorasetamid) türevlerini kullanmışlardır [60]. Triflorasetil grubunu uzaklaştırılması metod B deki koruma tosil grubunun uzaklaştırılmasında kullanılan çok zor indirgeme sürecinden daha iyi biçimde basit hidroliz işlemiyle başarılmaktadır. Bu modifikasyonla dahi metod D için toplam ürün yalnız %3 olup, benzer biçimde aşırı miktarda amonyak ile trietilenglikol diklorürün basit otoklav reaksiyonu için aynı yazarlar tarafından elde etmişlerdir [93].



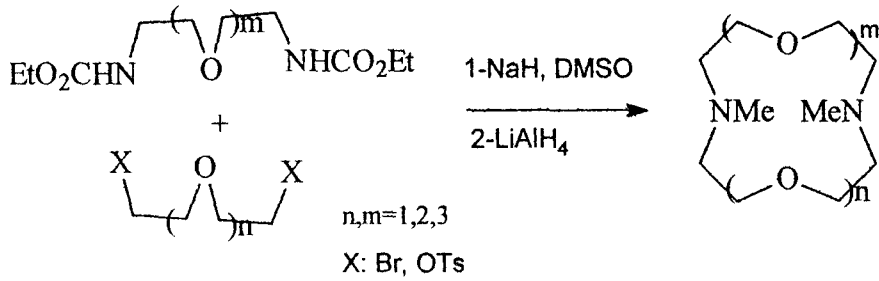
1.3.1.5 Metod E

Kulstad ve Malmsten baz olarak sodyum veya potasyum karbonat kullanarak, bir diiyodo eter ile bir diamino eterin tepkimesiyle diaza-crownların hazırlanabildiklerini rapor etmişlerdir [31,42]. Diaza-15-crown 5 için ürün %17 dir fakat 18-crown-6 için %44 dür. Katyon çapı boşluğa uyduğu zaman en iyi verimler elde edilmiştir [94].



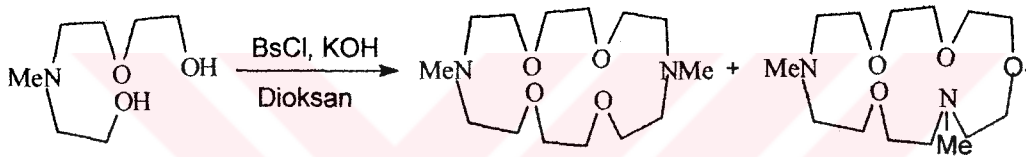
1.3.1.6 Metod F

Sutherland ve araştırmacı arkadaşları N,N' bis(etoksikarbonil) süstitüe olmuş diaza-18-crown-6 yı oluşturmak için ditosil veya dihalojenür ile bir oligo(etilenoksit) bis(karbamat) reaksiyona girdirdiğinde diamin üzerindeki etil karboksilat koruma grupları kullanmışlardır. Etoksikarbonil grupları bis-metil-süstitüe olmuş crownları oluşturmak için indirgenmiştir [95,96].



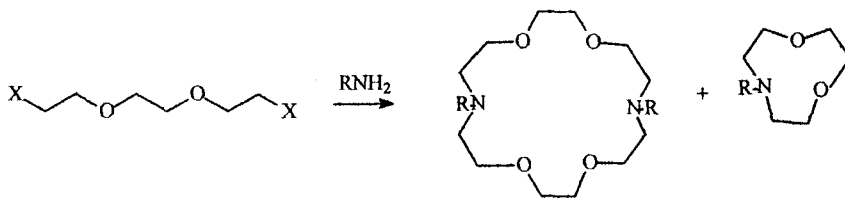
1.3.1.7 Metod G

Okahara ve arkadaşları benzen solfonil klorür ile bir aza trietilen glikolü reaksiyona girdirip aza-9-crown-3 ü hazırlamak için girişimde bulunmuşlardır. Küçük crown elde edilememiştir, fakat tercihen iki diaza-18-crown-6 bileşikleri [50] farklı dimerizasyonla sonuçlanmıştır.



1.3.1.8 Metod H

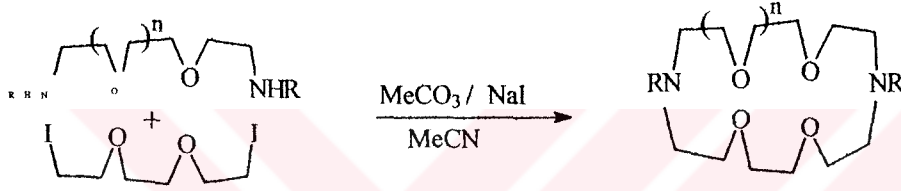
Gokel ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu yöntemde bir primer amin ve trietilenglikol diklorür 2:2 oranında etkileştirilerek halkalaşma sağlanır [34,97,98].



Bu yöntemlerde R grubu, benzilic veya alifatik grup olduğundan diaza 18-crown -6 elde edilirken 4-substitue fenil olduğunda, yalnızca aza-9-crown-3 elde edilmektedir. Yukarıdaki yöntemde di-azacrown bileşiği hazırlamak zordur. Bu metodta bir çok yan ürün oluşabilmektedir.

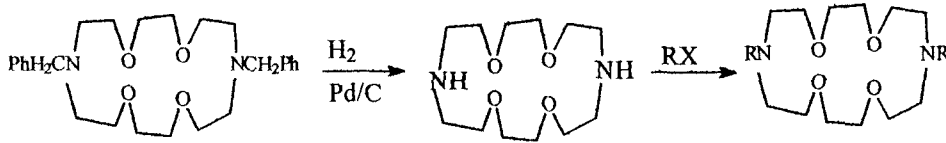
1.3.1.9 Metod I

Diaza-18-Crown-6 (ve 15-Crown-5) bileşikleri metod D,E ve F hariç benzer süreçlerle bu yazarlar tarafından hazırlanmış olup bunlar 1,8 diiyodo-3,6-dioksaoktan ile bir N,N'-substitüe olmuş dialkil-diamini reaksiyona girdirmişlerdir [34,97]. Bunların bulunduğu metod I en yüksek toplam verimle sonuçlanmaktadır. Örneğin N,N'-dibenzildiaza-18-crown-6 I metoduyla %66 verimle hazırlanırken metod H ile ancak %29 dur. Çok fazla yan ürün olduğundan dolayı metod H nin bir kademedede senteziyle bu ürünün saflaştırılması çok zordur.



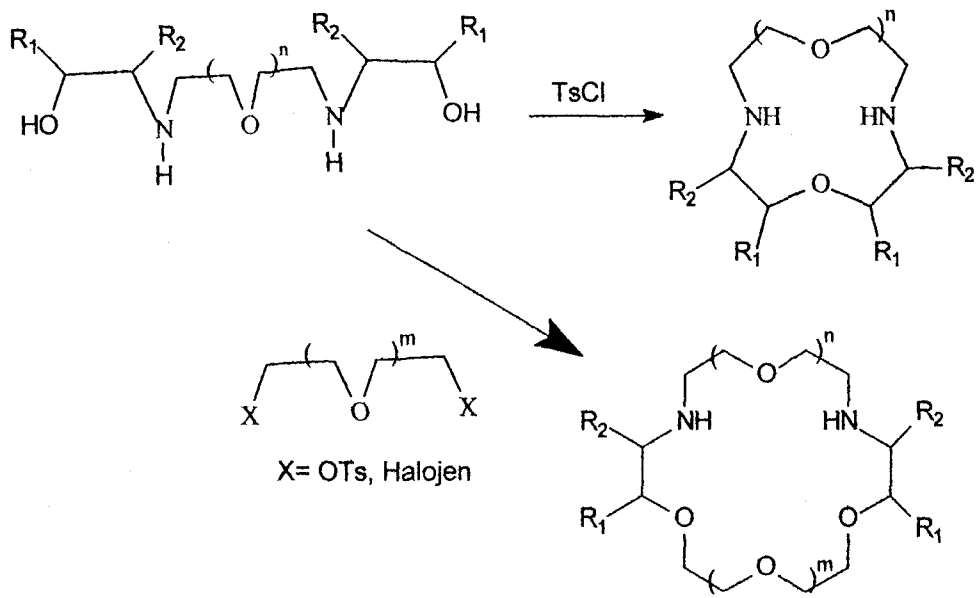
1.3.1.10 Metod K

N,N'-dibenzildi-azacrown bileşikleri önemlidir; Çünkü kolayca hidrojene edilerek di-azacrown bileşiğine dönüşebilir. Ele geçen di-azacrown bileşiği alkilenerek farklı N,N'dialkil di-azacrown bileşikleri hazırlana bilir [97].



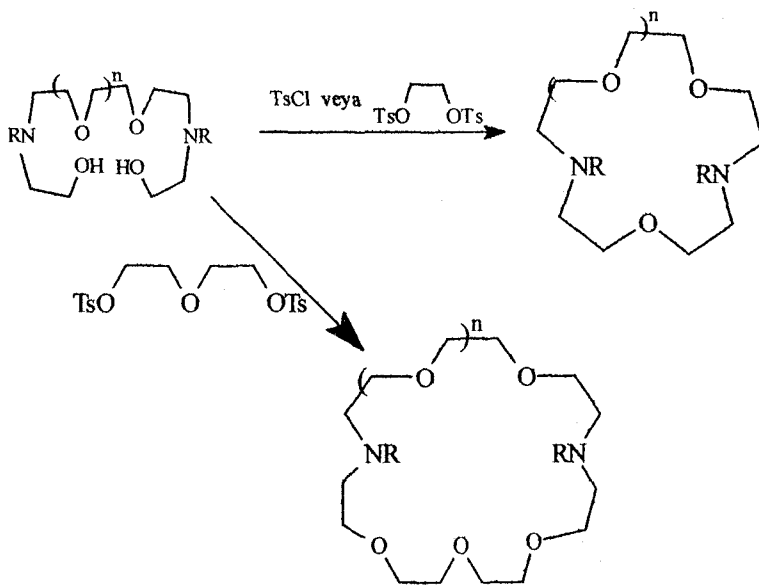
1.3.1.11 Metod L

Okahara ve araştırmacı arkadaşları makrohalkadaki karbon atomlarının üzerinde süstitüentler ile diazacrown bileşiklerinin bir üyesini sentezlemişlerdir. Bunlar ditosil ile glikolün reaksiyonu ve tosil klörür ile substitüe olmuş diazaoligo etilenglikolün reaksiyonlarının her ikisinde Okahara halka kapatması olarak kullanmışlardır [49,92,99].



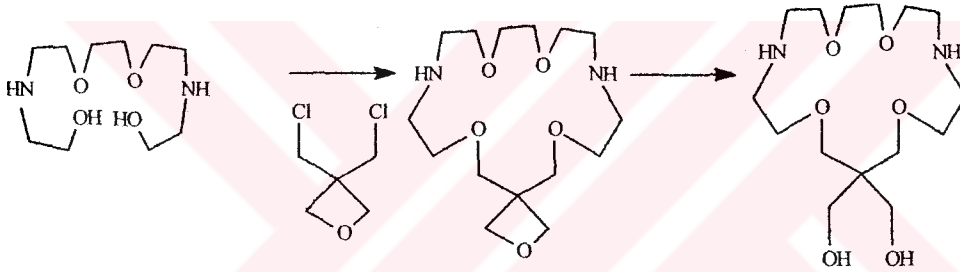
1.3.1.12 Metod M

Bradshaw ve Krakowiak, N,N'-dialkil-diazacrown bileşiklerini azot atomunda alkil substituentleri taşıyan çıkış maddeleriyle, benzer reaksiyonlarla elde ettiler [35].



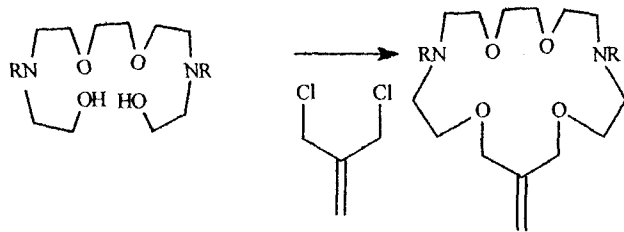
1.3.1.13 Metod N

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi crown eterler hidroksi metil veya vinil grupları gibi fonksiyonel süstitüent içeriyorsa silikajel üzerine immobilize olan sentetik ara ürünleri çok önemlidir [52, 100-102] ve lariat crown eterler gibi karmaşık bileşikler oluşturması sebebiyle ayrıca öneme sahiptirler [97]. En basit metod fonksiyonel gruba halka üzerindeki azotlardan biri saldırmasıdır. Bu tip reaksiyonlar metod K da gösterilmiştir. Fonksiyone edilmiş di-azacrownlar fonksiyonel grubun bağlı olduğu yerdeki halka karbonuna saldırarak sentezlenmektedir. Krespan ilk defa fonksiyonel di-azacrown'u sentezlemiştir. Sentezlediği bileşik ise bis(hidrometil) diaza-19-crown-6 dır [38,103].



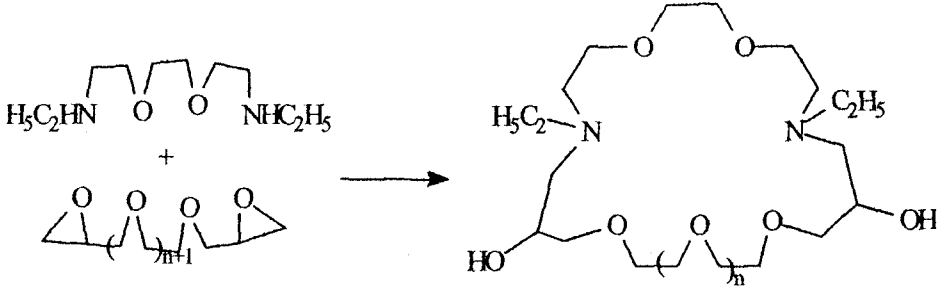
1.3.1.14 Metod O

Tomai ve arkadaşları ve de çok yakınlarda Bradshaw ve arkadaşları benzer di-azacrownları sentezlemişlerdir ve hidroborasyonla kolaylıkla bir hidroksi bileşiğine değişebilen exo-metilen grubu ihtiva eden aza-crown bileşiklerini sentezlemişlerdir [86, 87, 104, 105].

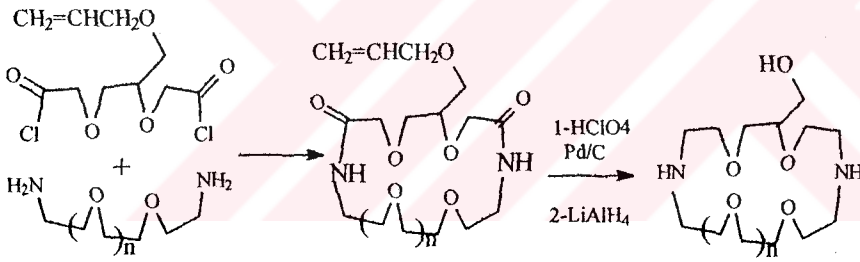


1.3.1.15 Metod P

Okahara ve arkadaşları diammin ile bir bis epoksinin tepkimeye girmesiyle iki hidroksi grubu ihtiva eden benzer crownları sentezlemişlerdir [106].



1.2.1.16. Metod R:

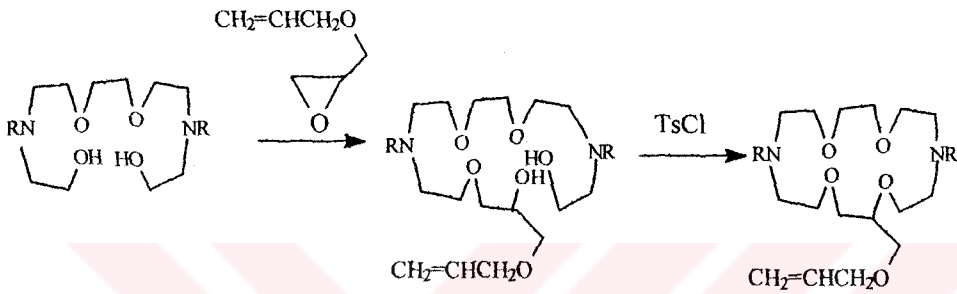


Metod A yı kullanarak Bardsch ve arkadaşları tarafından üç hidroksi metil süstitüe olmuş di-azacrown bileşiklerini diasit klorür üzerinde bir alloksilmetil süstitüentinden sentezlemişlerdir [107]. Çıkış maddesi olan aliloksi metil süstitüe olmuş diasit klörür üç kademedede hazırlanmıştır. Di asidin saflaştırılması çok zordur çünkü destilasyon esnasında polimerleşmektedir. Halkalaşma kademesi aşırı seyreltme tekniğini gerektirmektedir.

Cinquini R ve K metodlarını kullanarak halkadaki iki azot ve bir karbon üzerinde süstitüe olmuş uzun lipofilik zincir ihtiva eden di-azacrownları sentezlemişlerdir [108].

1.3.1.17 Metod S

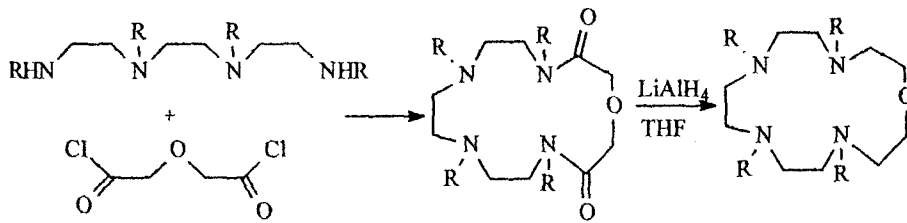
Bradshaw ve arkadaşları allioksimetil sübstitüe olmuş di-azacrown bileşiklerini hazırlamak için en uygun metodu belirlemişlerdir [52]. Bunlar, Okahara halka kapanması tekniğini kullanarak N,N'-dialkil sübstitüe (allioksi) metil diaza-18-crown-6'yı sentezlediler ve bu yöntemin benzer di-azacrown eterlerin sentezlenmesinde uygulanabilirliğini ifade etmişlerdir [105].



1.3.2 TETRA-AZACROWN ETERLERİN SENTEZİ

1.3.2.1 Metod A

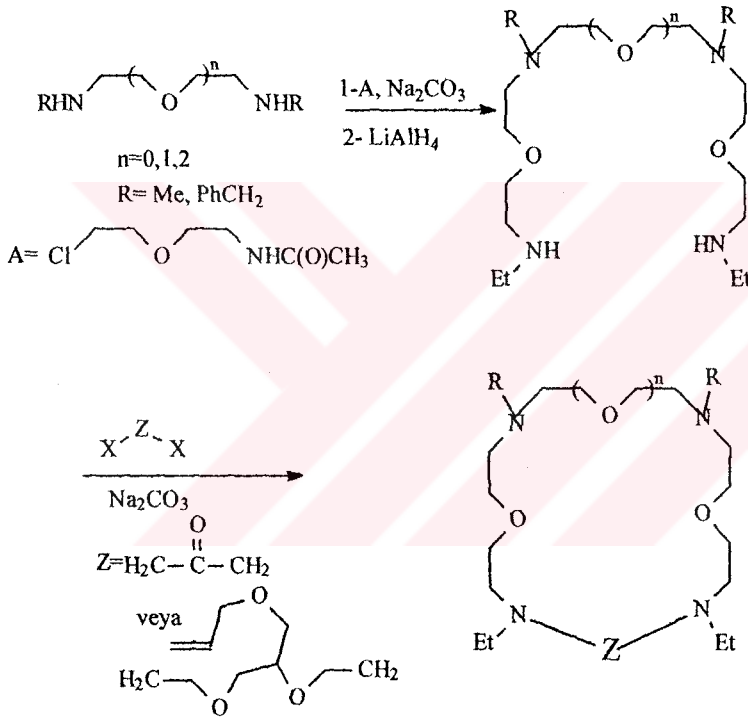
Pelissard ve Lous N,N',N'',N'''-tetra metil tetraaza-15-crown-5 (veya tetra etil analogu) diglikol diklorürle tetrametil tetra amin(veya tetra etil analogu) reaksiyonuyla elde ettikleri laktam ürününün lityumalüminyumhidrürle indirgeyerek elde etmişlerdir [109].



Bu süreçte yüksek molekül ağırlığı ve N-tosil grublarının çıkarılması esansındaki grup engelleme problemlerine rağmen, hala aşırı seyreltme metodunu uygulamak gereklidir.

N-alkil grupları ihtiva eden polyaza-crownlarla sonuçlanır fakat çoğu uygulamalar için N-alkil grupları faydalıdır. Örneğin, N-alkil substitue azacrownlar tarafından organo amonyum kationları ve metallerin kompleksleşmesi N-alkil substitüe olmamış aza-crown eterler tarafından yapılan kompleksleşmeyle yaklaşık aynıdır [110].

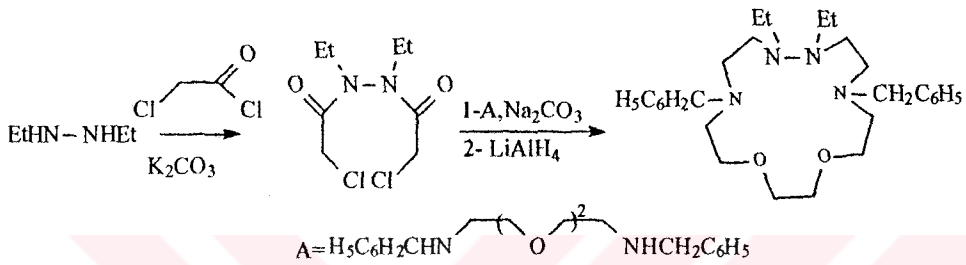
1.3.2.2 Metod B



Reaktan A N,N'-dialkiloligoetilendiamin'le reaksiyona girip oligoetilentetra amini oluşturur. Oligoetilentetraamin de diiyodürlü reaktanlarla reaksiyona girerek tetra-azacrownu oluştururlar [36]. Bu metod tri ve tetra-azacrown eterlerin birkaç reaksiyon basamağında ve iyi bir verimle(%30-%40) elde edilmesine musade eder. Oluşan tetra-azacrown eterler makrohalka üzerinde iki farklı fonksiyonel grup ihtiva eder.

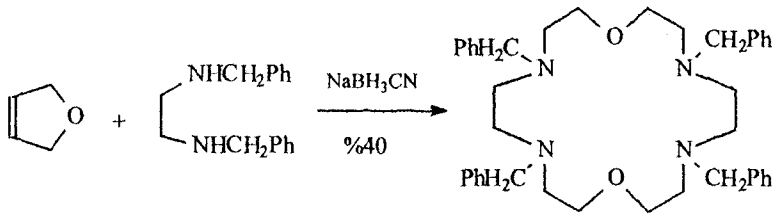
1.3.2.3 Metod C

Metod 2 yi kullanarak yarım hidrazin ihtiva eden yeni aza-crownlar hazırlanmaktadır. giriş maddesi olarak hidrazin den ziyade aminler kullanılmıştır [111]. 1,2 Dietil hidrazin in klorasetille reaksiyonu sonrasında oluşan ürünün diaminle tepkimeye girerek halka kapanması yapar, daha sonra LiAlH_4 le karbonil grupları indirgenerek yeni hidrazin crown eterler sentezlenmiş olur [112].



1.3.2.4 Metod D

Kawaguchi ve Ohashi simetrik tetraaza-18-crown-6'yı tek kademede sentezlediklerini rapor etmektedirler [113].



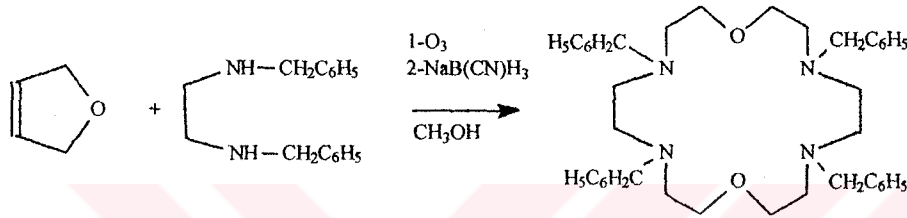
Sutherland ve arkadaşları propilen veya poripilen ve etilen köprüleri karışımı ile simetrik crown eterleri sentezlemişlerdir [40]. Bunlar N-tosilamin glikolleri kullanmışlardır.

1.3.2.5 Metod E

Bogatsky ve arkadaşları başlangıç maddesi olarak karbon disülfür veya bir izotiyosiyanat ve diamin türevlerinden tetraza-crown eterleri sentezlemişlerdir [114].

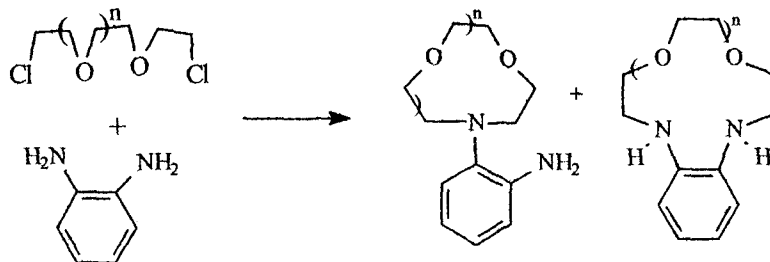
1.3.2.8 Tetrabenzil tetra-aza 18-crown-6 (4,7,13,16-Tetrabenzil-1,10-dioksa-4,7,13,16 tetra aza siklooktadekan)

Metanol içindeki dihidrofuran ozon ile muamele edilir. Sodyum siyanoborhidrür ve N,N'-dibenzil etilen diaminin metanol içindeki çözeltisi -60°C de dikkatli biçimde ilave edilir. Daha sonra kolon kromatografisiyle (Aluminyum oksit, %12 etilasetat-hegzan) izole edilir. %41 Verimle yağimsı madde elde edilmiştir [113].

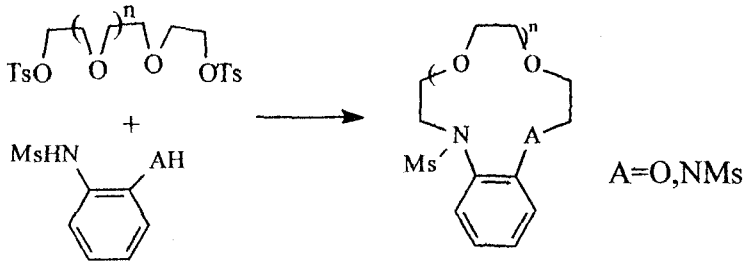


1.3.3 BENZO-AZACROWN ETERLER

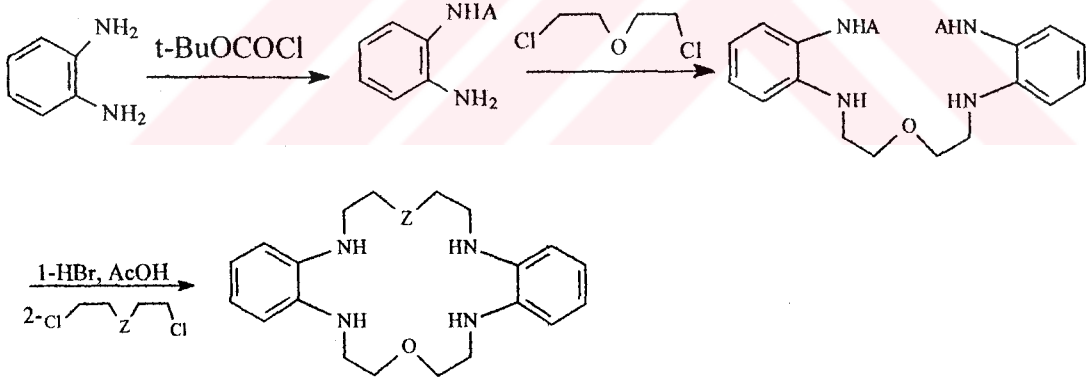
Benzoaza-crownlarının bir üyesinin sentezi verilmektedir. Bir ve birden fazla benzo ihtiva eden benzo crown eterlerin spesifik sentezleri mevcuttur. Halkasında bir azot atomu ihtiva eden crown eterler 1973 de ilk defa Lockhard ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [115]. Aynı yıl Pedersen ve Bromels tarafından sentezleri yapılmıştır [105]. Lockhard-2-hidroksianiline dihalojenlerin bir serisi ile reaksiyona girdirerek N-(2-hidroksifenil)aza-crownları ve benzoaza-crownların her ikisinde elde etmişlerdir. Pedersen ve Bromels benzer başlangıç ürün kullanarak t-bütillalkol içinde benzoaza-15-crown-5 ve benzoaza-18-crown-6 yı sentezlemişlerdir [105]. Lochard ve arkadaşları 1,2-diaminobenzenden çıkarak mono ve di-azacrownları elde etmişlerdir [88,115].



Högberg ve Cram 1,2-diamino benzen veya 2-hidroksianilin'in metan sülfonamid türevlerinden benzomonoaza ve benzodi-azacrown eterlerin bir serisini sentezlemişlerdir [100]. Monoaza ürünü (A=O) %32 verimle elde edilirken di-azacrown yalnız %5 oluşmaktadır.



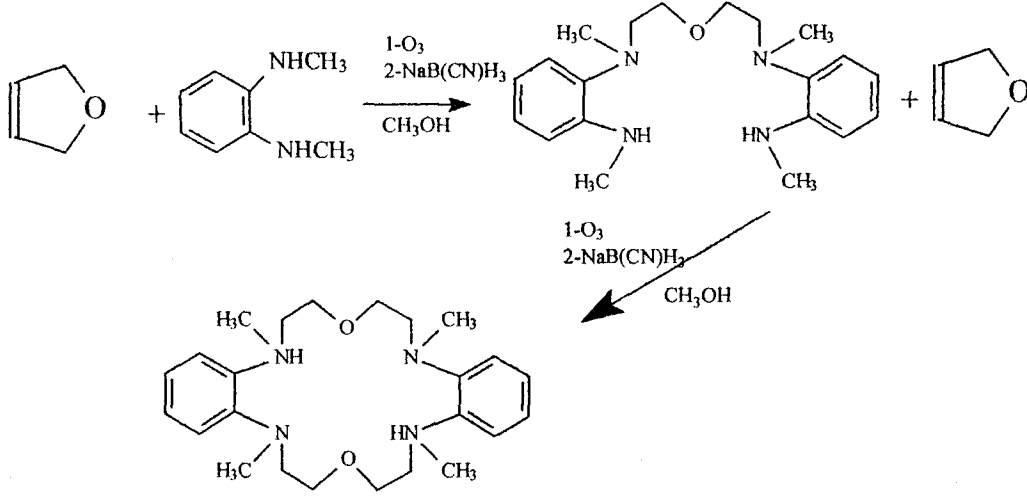
1,2-Diamino benzen kullanılmak suretiyle dibenzodi-azacrownlar sentezlemektedir [105]. Amin azotlarından biri tersiyer bütoksi karbonil klorür tarafından korumaya alınır sonundada kolayca uzaklaştırılır. Reaksiyon sürecinin tam olarak verilmemesinin sebebi bu maddenin patentli oluşudur.



1.3.3.1 Dibenzo-dioksa-tetra- azacrown eter

Bu tür azacrown eterlerin sentezleri bu çalışmada iki kademede yapılmıştır. Birinci kademede metanol içerisinde dihidrofuran ozonlanır. Sodyum siyanoborhidrür ve *o*-N,N'-dimetilfenilendiamin'in metanoldeki çözeltisi üzerine -60 °C de ilave edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kolon kromatografisi ile (Aluminyum oksit, %10 etilasetat-hegzan) ile izole edilir. İzole edilen açık yapılı ürün ikinci kademede tekrar bir 1:1 oranında dihidrofuranla aynı işlemlere tabi tutularak

halka kapanması sağlanır. Bu nihayi üründe kolon kromatografisiyle (Silikajel, %40 etilasetat-hegzan) izole edilerek katı ürün %40 verimle elde edilmiştir [113].



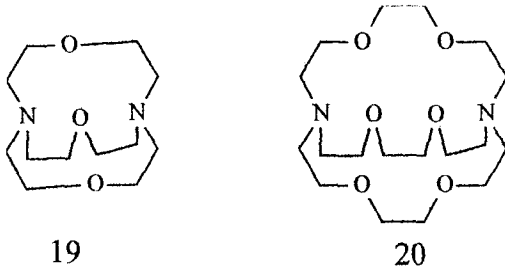
1.4 KRİPTANLAR

1.4.1 Lehn'in Kriptandları

Genç Fransız kimyacı olan Jean –Marie Lehn post-doktor olarak bulunduğu Harvard dan Strazburg a yeni dönmüştü. Lehn moleküler türleri kapsayan çeşitli topolojik olasılıkları düşündü. Böylelikle, crown ve bisiklik aminleri yalnız iki olasılık olarak gösterdi. O, bunların üç boyut içerisinde donör grupların varlığında esnek düzenleme ile bir katyonun yalnız kompleksleşmesine değil aynı zamanda etrafının sarılmasına da izin verdiğini göstermiştir. Crown eterlere yan üçüncü donör grupların ilavesiyle bir katyon için birinci salvatasyon kabuğunun analogu olan molekülleri yapmıştır. Bu bileşikler Lehn ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olup Pedersen'in crown eterleri ve bisiklik aminlerin herikisinin özellikleri birleştirilmiştir. Lehn bu bileşikleri kriptandlar olarak adlandırmıştır. Crypt kelimesi latince crypta dan gelmiş olup, saklamak gizlemek yada saklanmış gizlenmiş anlamına gelen Yunanca kruptos tan gelerek değişmiştir.

Lehn de Pedersenin bu bileşikleri isimlendirmedeki gözlediği benzer problemlerle karşılaşmıştır. Herşeye rağmen bunların yüksek simetrik yapılar olup,

gerçekten sistematik isimlendirmesi karmaşıktır. Lehn isimlendirme sistemini şu temel üzerine tahmin ederek teklif etmiştir. Halka sistemindeki hetero atomlar iki karbonla ayırt edilir ve üç zincirle sıkıca azot atomlarına bağlanır. Lehn böylece üç zincir heteroatom olarakta iki oksijen ihtivaeden kriptandı [2.2.2.]-kriptandı (Şekil 1.1) olarak isimlendirdi. Buradaki 2 rakamları oksijenler arasındaki karbon sayısını değil herbir zincirdeki oksijen sayısını ifade etmektedir. Dikkat edilmesi gereken her bir zincirde gerçekten sekiz atom olup altısı karbon, ikisi oksijen atomudur.

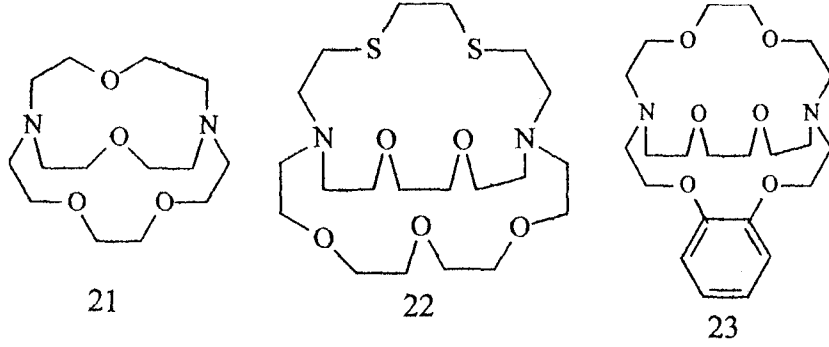


Şekil 1.1. [1.1.1.]-Kriptand (19) ve [2.2.2.]-Kriptant(20)

Pedersen ve Simonun fikirlerini birleştirmek suretiyle Lehn in fikri basitçe ortaya çıkmış olsa da, tarihi süreç içinde cevabı verilmesi gereken çok ilginç bir soruydu. Bu bir sorun değildi. Yazar kriptandların bulunması hakkında takip eden ilgili hikayeleri duymuştu. 1960 ların sonuna doğru Lehn ve araştırmacı arkadaşı Jean-Pierre Sauvage [2.2.2.]-kriptandın ilk örneğini sentezledi. Simon Strazburgu ziyaret emişti. Hikayeye göre Lehn ve Sauvage arasında patent sonuçlarının kapsamının açıklanması hakkında Simon onları ziyaret ettiği esnada devam eden bir tartışma vardı. Aynı zamanda kriptandlar hala yayınlanmamıştı fakat kavramlar ve sentezi kolayca yapılıyordu. Büyük ve kendinden emin bilim adamlarına yakışanı yani kriptandların tamamını açıklamasına karar verdiler. Genellikle büyük beyinler aynı şeyi düşündüğü gibi Simon da kriptanlara benzer yapıyı tasarlıyordu. Bunu Lehn e iletildiği zaman Lehn çok sayıda bileşikler küçük şişelerde sentezlemişti bile Simon tasarlamıştı fakat henüz ele alamamıştı.

Pedersen gibi sorunları vardı. Lehn ivedi olarak diğer hetero atomları birleştirerek farklı halka büyüklüklerine sahip molekülleri hazırlamak ve bunların türlere göre olan kompleksleşme değişikliğini araştırmaya başladı. 1960 ların sonuna doğru oksijen, sülfür ve azot hetero atomları ihtiva eden kriptanları açıkladı ve aynı

zamanda bu maddelerin katyonlarla kompleksleşme çalışmalarını açıkladı. Şekil 1.2 de [2.1.1.]- kriptand(21), tek köprüde iki sülfür atomu ihtiva eden [3.2.2.]- kriptand(22) ve benzo [2.2.2.]-kriptand(23) gösterilmektedir.



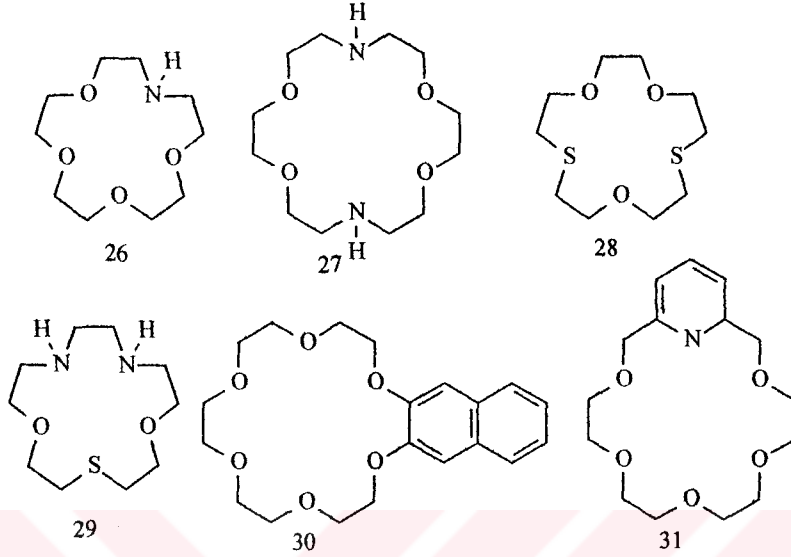
Şekil 1.2 [2.1.1.]- kriptand(21), [3.2.2.]-kriptand(22) ve benzo [2.2.2.]- kriptand(23)

Lehn kriptanlar içerisinde hetero atomların ve sübstitüentlerin çeşitliliğine göre birbirine uyum sağlaması için isimlendirmede kendi kısaltmalarının modifikasyonunu teklif etmiştir. Daha da bunları tartışarak Şekil 1.2 deki 22 ve 23 nolu bileşikleri isimlendirmek suretiyle açıklayacaktı. Bileşik 22 yi [3.2.2_S.]- kriptand ve 23 yapısını benzo [2.2.2_B.]-kriptandı olarak refere etti. Bu yaklaşımın avantaj ve dezavantajları okurlar tarafından belirlenebilecektir [116].

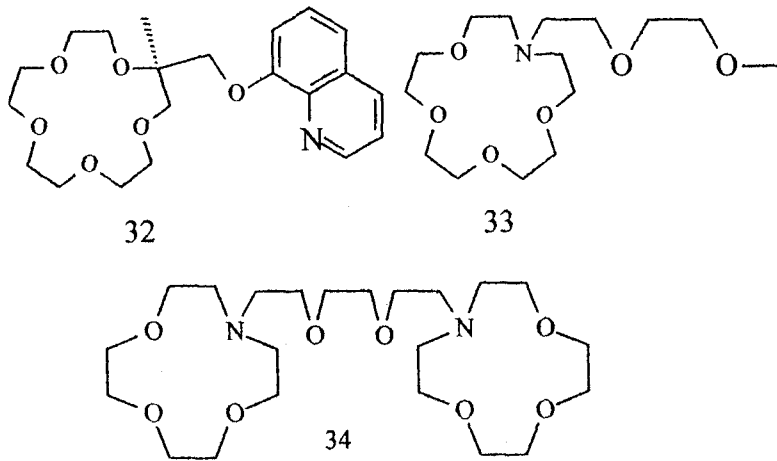
1.4.2 CROWN ETERLERİN VE KRİPTANLARIN SINIFLANDIRMASI

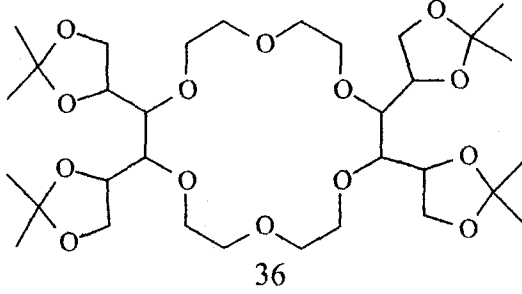
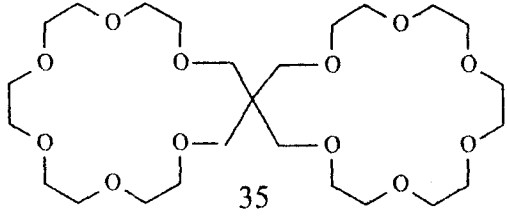
Makrohalkalar ailesi şu ana kadar öyle genişlemiştir ki kısa özel yazılar halinde tek bölüm olarak tamamını karakterize etmek mümkün değildir. Hazırlanmış oldukları bileşiklerin tiplerinin yalnız vermiş olduğu genel fikre göre mümkündür. Crown eterler genel olarak makrohalkalı poli eter bileşikleridir. Fakat her zaman değildir. Oksijen, azot ve sülfür atomlarıyla ayrılmış iki karbon atomu veya bunların eşdeğeriyle oluşur. Muhtemelen yalnız crown eterin tanımı hala mevcut yapısal değişimler ve çok yüksek sayıdaki yapıları düşünmek suretiyle günümüzde uygun olanlar değişmeyip kalmaktadır, yani bunlar en az bir makrosiklik halka ihtiva eden makrohalkalı sistemlerdir. Düzenli olarak bir crown eter bileşiği halkalı ve oksijen

gibi donör gruplu olması zorunludur. Oksijen ile azot, kükürt ve diğer hetero atomların değişmesiyle değişik isimleri almaktadırlar. Bunlar azacrown eterler, tiyo crown eterler ve bunların türevleri olarak açıklanmaktadır. Birkaç örnek 26-31 yapılarıyla gösterilmektedir.

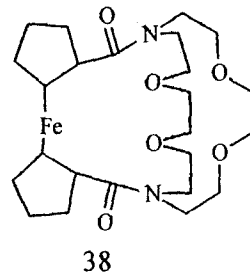
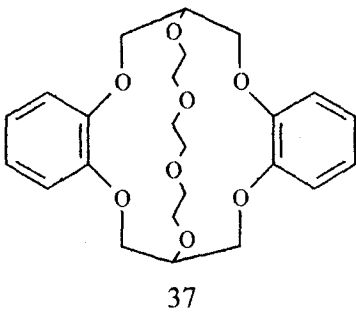


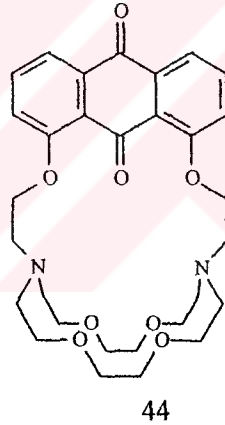
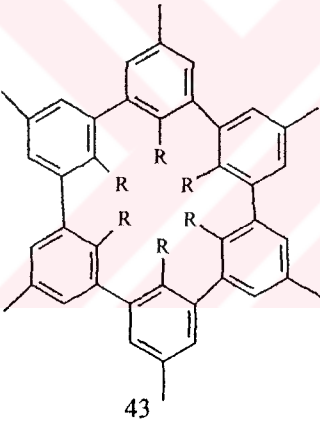
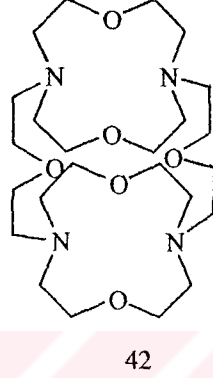
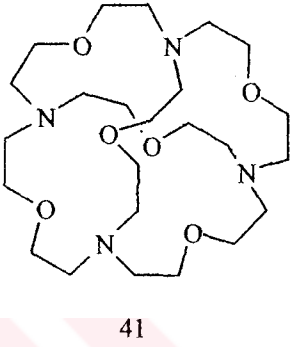
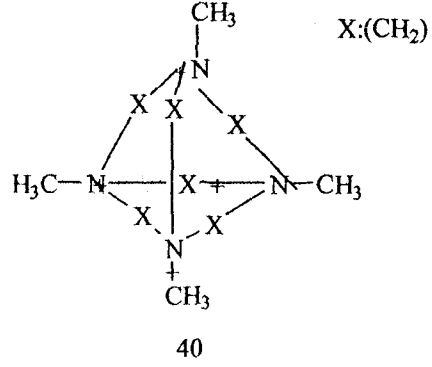
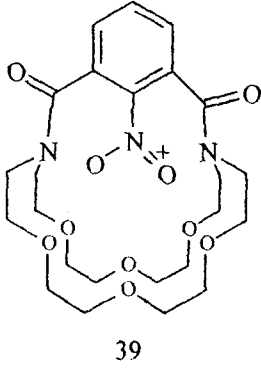
Kriptandlar crown eterlerle ilgili genel sınıflardan bir tanesidir. Kriptandlar üç boyutlu katyon bağlanması önemli ilk örneğini temsil etmektedir. Lehn' in 1973 de yayınlamış olduğu "Yapı ve Bağlanma" makalesinde bunu açıklamıştır. Lehn topolojik değişiklikleri kriptandlardan daha geniş olarak tasarlamıştır. Bu topolojilerin çoğunu yeni gerçekleştirmiştir. Daha çok karbon zinciri ihtiva eden bileşikler ve donör gruplar sentezlenmiş orijinal kriptandlarda bulunmaktadır ve yüksek kararlılığa sahip farklı yapılar tam olarak bilinirler. Büyük yapısal değişikliklerin kriptandları hazırlanmakta olup bunlar da not edilmiştir. Bu yapıların birkaç tanesi 32-36 da gösterilmiştir.





Üç boyutlu, sarılmış ligandların ilk olarak spherantlar, kavitantlar ve lariat eterler ve de bir çok diğer materyaller gibi öncülük eden sınıflar Lehn tarafından tasarlanmıştır. Tafsilatlı olarak bu topolojiler bilim adamların akıllarında çeşitli fikirlere sahip olmuşlardır. Örneğin sperantlardaki gelişmeler donör grupların açık olarak yönlmesi ve üç boyutluluğu uygun gerginliği etkilemesine yol açar. Yapılardaki grupların her birini çizme(tasarlama) prensipleri açıkça farklı olup daha iyi veya daha kötü sınıflamalarla ligandlara bakmak iyi bir şey olmamaktadır. Her biri farklı özelliklere ve bununla birlikte avantaj ve zorluklara sahiptir. Bir bisiklik kriptan ve iki spherantın dört tane yapısal örneği 41-43 te gösterilmiştir. Yapı genellikle piramidal görünüşe sahiptir(40). Örneğin; Katyon kompleksleri için uygun olmadığı ve bir reseptör olarak Schmidtchen tarafından sentezlenmiştir. Gösterilen bileşikler: 41 spherant; 42 ,bisiklik sperant; 43 , bir aromatik sperant(R: CH₃O) ve 44, antraquan-kriptandır [116].





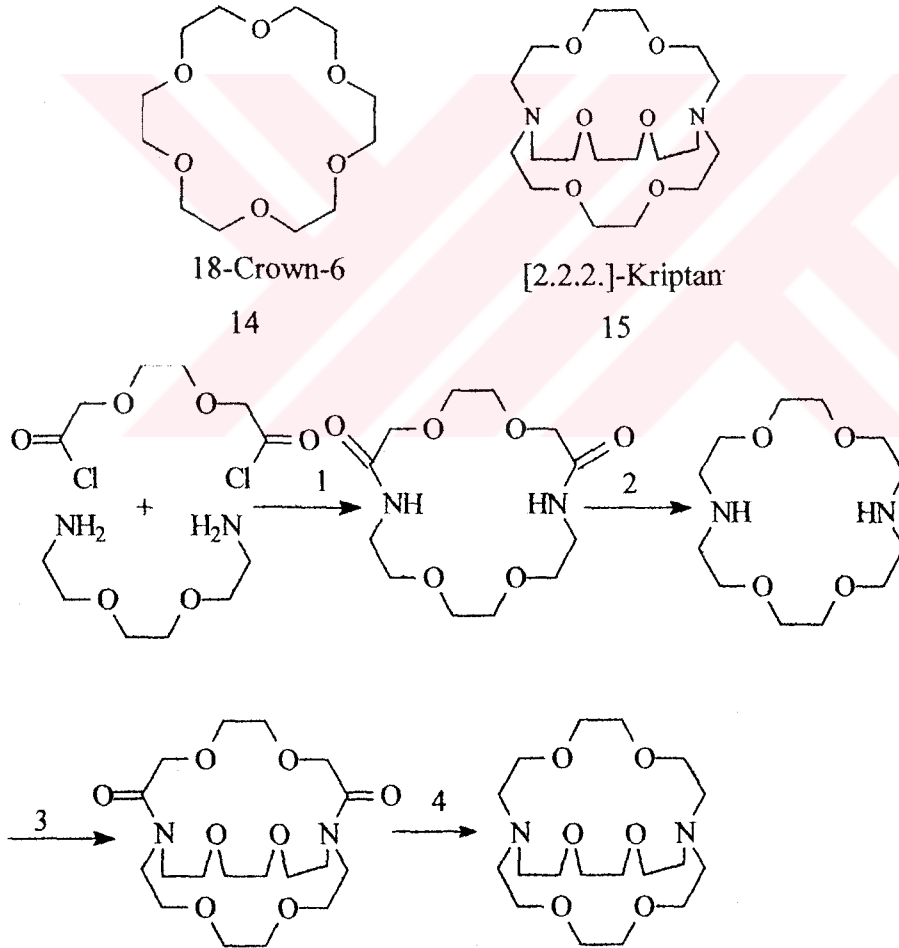
1.4.2.1 [2.2.2.]-Kriptand

Yapısal açıdan bakıldığında, crownlar ve kriptandlar arasındaki büyük farklılık; üç boyutlu ligant sistemi içerisinde iki boyutlu normal crown eterin değişerek üçüncü zincire sahip olmasıdır. 18-Crown-6 (14) ve [2.2.2.]-kriptand her bir grubu temsil etmektedir.

[2.2.2.]-kriptand 18-crown-6 da olduğu gibi 18 üyeli halkaya sahiptir. Pedersen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını kullanarak crown eterlerin çoğunu

sentezlediğini rapor etmiştir. Lehn ve arkadaşları high-dilution (aşırı seyreltik) metodunu kullanarak amid oluşumu ihtiva eden halkalaşma reaksiyonlarını gerçekleştirmiştir. Bu sebeple bunu iki önemli ve başarılı kademe gerçekleştirmiş olup; birinci kademe 18 üyeli halkayı oluşturmuş ve ikinci kademe ise üçüncü zinciri ilave etmiştir.

Bu molekülleri sentezlerken Lehn in yaklaşımı, trietilen glikolden triglikolik asidi elde edip sonrada klorlama işlemini gerçekleştirmek olmuştur. Halkalaşma 1 ve 3. kademelerin her ikisinde de High-dilution şartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir, çünkü diglikolik asidin sentezi bir dereceye kadar zordur ve yine sentez için dört kademe gerekmekte olması sebebiyle kriptandlar günümüzde crown eterlerden daha pahalıya gelmektedir [116].



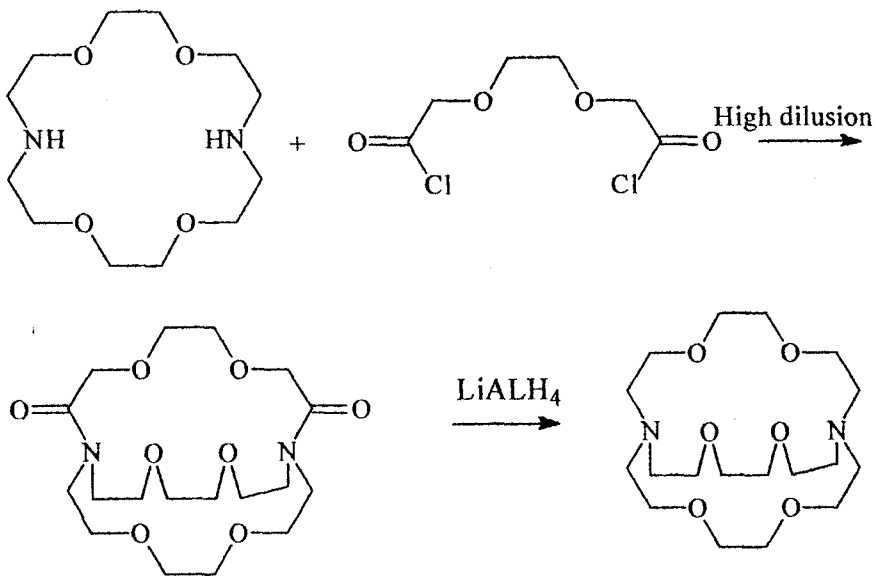
Şekil 1.3 [2.2.2.]-kriptand için sentetik şema. 1: Aşırı seyreltme ile halkalaşma. 2: Hidrit indirgemesi. 3: 1.kademedeki gibi halkalaşma. 4: Hidrit indirgemesi.

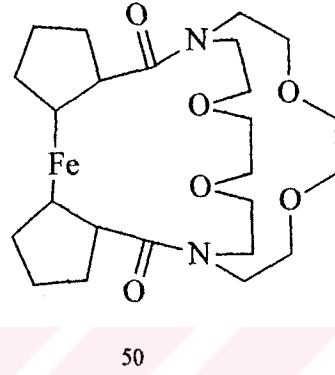
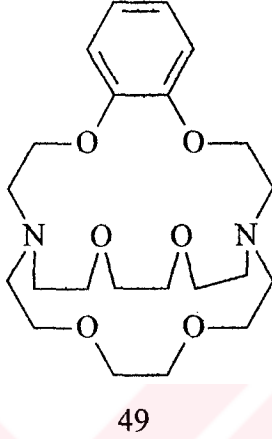
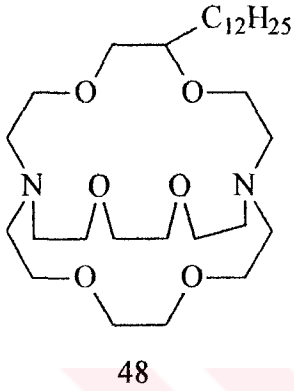
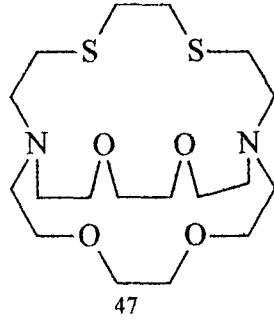
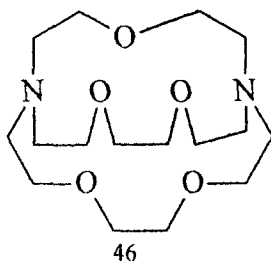
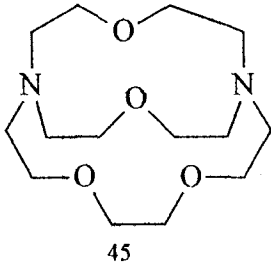
1.4.3 Kriptandların Sentezi

Günümüzde crown sentezleriyle ilgili tartışmaların çoğu kriptandların hazırlanması için de uygulanmaktadır. Bu yapısal sınıflarda çok büyük çeşitleme olmasına rağmen, kriptand sentezleri genellikle iki anahtar özelliğe sahip stratejiyle başarılmaktadır. Birincisi; tek halka oluşturulur ve daha sonra diğer cepheden tek kol (veya iki kol) ilave edilir. İkinci özellik ise sentetik reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda kriptand sentezinde laktam oluşturularak başarılıdır. Daha sonra laktamı indirgemek suretiyle kriptandlar sentezlenir. Bu reaksiyonlar genellikle high-dilution tekniği kullanılarak gerçekleştirilir.

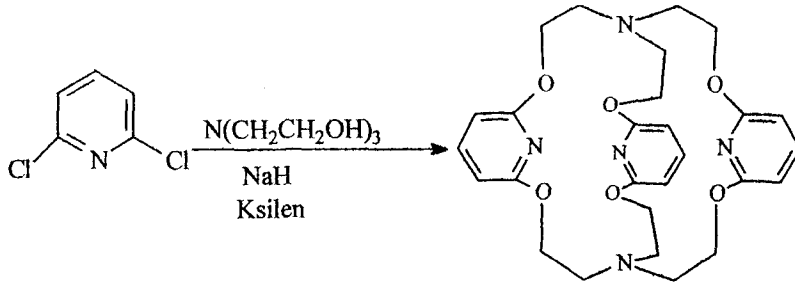
[2,2,2]-Kriptandların bilinen sentezleri bir bis(laktam) oluşumunu ihtiva edip bunu indirmeye ve daha sonra ardışık olarak tekrarlanmasını takip eder. Toplam verim genellikle düşük olduğundan dolayı, crown sentezlerini karşılaştırmak için ilave basamaklar gerekmektedir. Kriptandların ticari olarak satılan uygun örnekleri bu sebepten dolayı crown eterlerden genellikle daha pahalıdır.

Birçok kriptand molekülleri makro halka üzerinde farklı heteroatomlara sahip olmasıyla sentezlenir, kafes içindeki heterosiklik. 45-50 tipindeki kriptandların bir benzeri daha önceki bölümlerde örnek olarak verilmiştir.

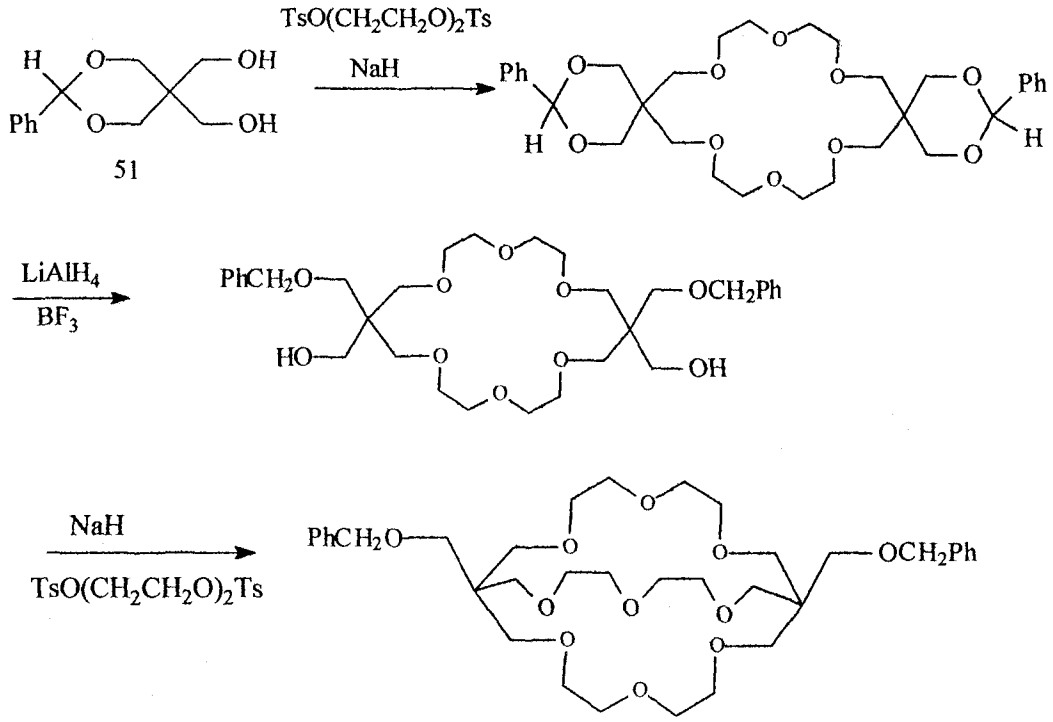




Beklendiği gibi, diğer metodlar laktam oluşumundan daha basit olarak gerçekleştirilmektedir. Bunlar Newkome ve arkadaşları tarafından rapor edilmiş olup tris(pridil) kriptandlarıdır. Tek kademe reaksiyonu olarak aşağıda gösterilmiştir.

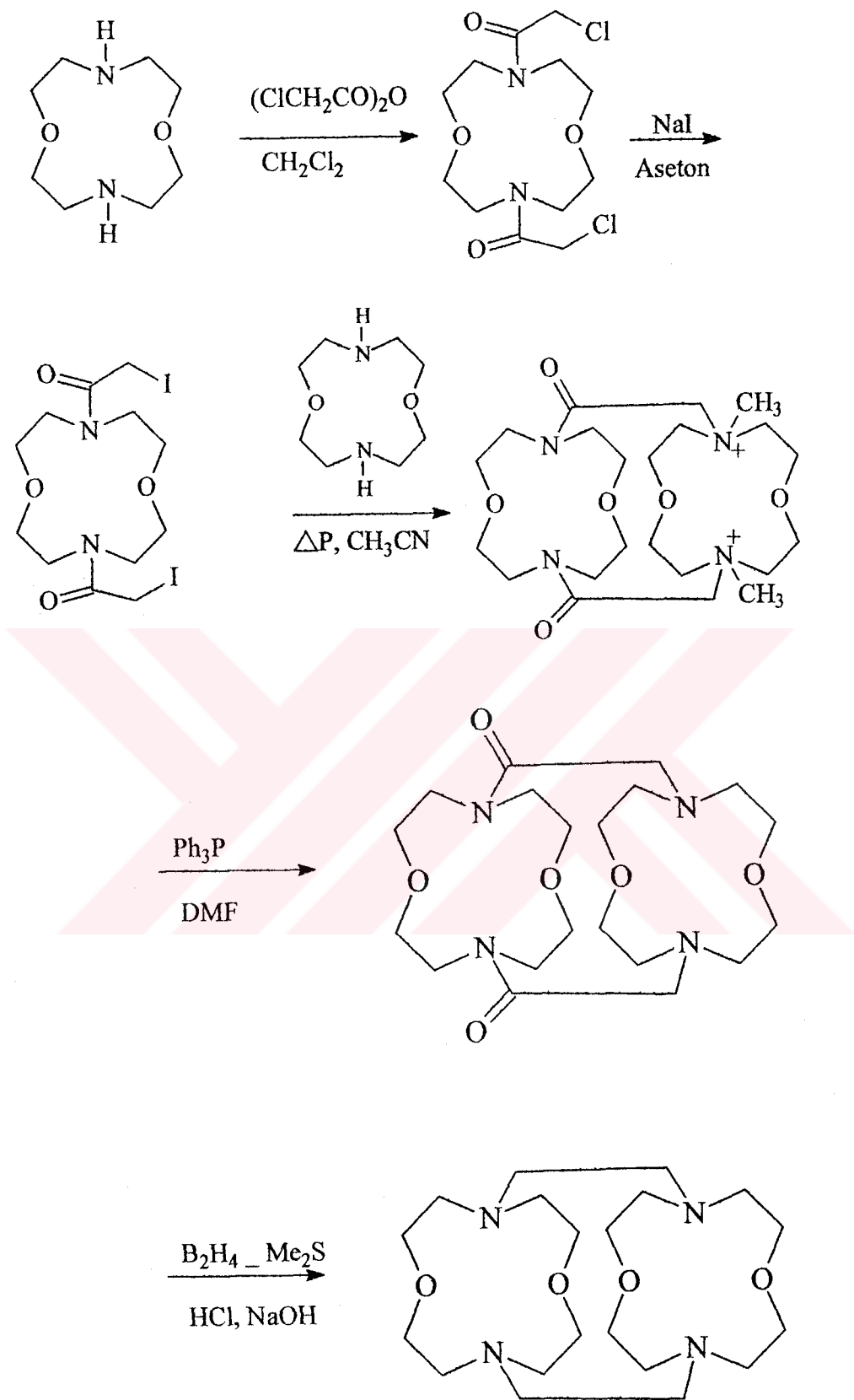


Williamson reaksiyonuyla yalnız heteroatom ve bunların en küçüklerinde olduğu gibi oksijen ihtiva eden kriptandlarda sentezlenmektedir. Aşağıda gösterildiği gibi korunmuş penta eritritol (51) ilk kademedeki crown etere daha sonra bisiklik yapıya dönüşmektedir [116].



1.4.4 BİSİKLIK SPHERANTLARIN SENTEZİ

Bisiklik halkalaşma reaksiyonlarının diğer uygulamaları az bilinirler. Bir bis(klorasetil) türevi diaza-12-crown-4 ve klor asedik anhidritten %83 verimle elde edilmiştir. Bu bileşikler yeterince reaktif olmadığından yüksek basınç altında, klor atomu asetonitril içinde sodyum iyodür kullanarak iyodürüne dönüştürülür. N,N'-dimetil diaza-12-crown-4 ile makrohalkalaşma reaksiyonu yüksek basınç altında asetonitril içinde gerçekleştirmiş olup makrohalkalı tuz %73 ürünle gerçekleşmiştir. Kuaterner metil grubu çıkarılır ve üç halkalı diamid diboran-dimetil sülfoksit karışımı kullanılarak indirgenip sonuçta bisiklik spherant elde edilmiştir [116,117]

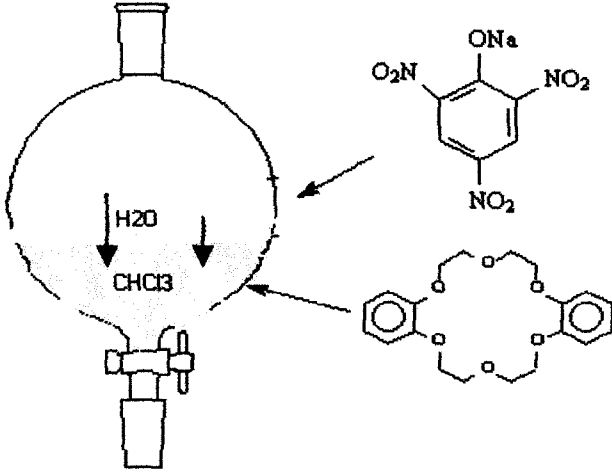


1.5 EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ

Katyonun bağlanma kuvvetinin ve dinamiğinin değerlendirilmesi iyonofor özelliklerin açığa çıkması için merkezi öneme sahiptir. Katyon bağlama kuvvetini belirlemede kullanılmakta olan ilk yöntemlerden biri yaygın olarak bilinen ekstraksiyon tekniğidir. Gerçekte suda çözünmeyen yada az çözünen crown eterlere ve organik çözücülerde çözünmeyen çoğu metal tuzlarına çoğunlukla kullanılan bir yaklaşımdır. Böylece Dibenzo-18-Crown-6 kloroform ve diklormetan da kolayca çözünür fakat suda çözünmez. Keza NaCl yüksek oranda suda çözünür fakat çoğu organik çözücüde az veya hiç çözünmez.

Eşit hacimdeki kloroform ve su çalkalamak suretiyle karıştırılabilir fakat sonunda tekrar iki faz halinde ayrılır. Karışıma DB-18-Crown-6 ilave edilince organik faz içindeki DB-18-Crown-6 çoğunlukla çözünecektir. Keza, sulu fazda sodyum pikrat gibi bir tuz çözünür (Şekil 1.4.). Pikrik asit, aromatik halkada üç nitro gurubundan dolayı sarı renklidir ve bu renklenme gözle veya ultraviyole spektroskopisiyle kolayca belirlenebilir. Kloroform, su ve sodyum pikrat karışımı bir ayırma hunisine konduğu zaman iki faz gözlenir üstteki sulu faz sarı renklidir. Çalkalanmış olsa bile kloroform fazı renksiz kalır. Crown eter ilave edildiği zaman kloroform fazında çözünür. Ligantlar sodyum katyonuyla bağ yaparak kompleksleşme davranışı sergilerler. Bazı katyonların olmadığı kloroform içinde katyon ekstrakte edilememesinden dolayı organik fazdaki pikrat oranı(partisyonu) gerçekleşmez. Sodyum pikratın tamamı crown/kloroform fazında ekstrakte edildiği takdirde, sulu faz renksiz olacaktır. Ekstraksiyonun oluşma derecesi Beer yasasını kullanarak kolorimetrik metodla belirlenebilir.

Tipik bir deneyde; eşdeğer gram crown eter ve eşdeğer gram sodyum pikrat kloroform ve su fazları arasında dağılacaktır(Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Su ve kloroform arasında crown ve sodyum pikratın dağılımı

Mevcut tuzun %50 sini birlikte alarak kloroform içinde ekstrakte edildiğinde, ekstraksiyon sabiti %50 olacaktır. Eğer aynı şartlar altında sodyum pikrat'ın %70 i ekstrakte edildiyse ekstraksiyon sabiti %70 olacaktır ve crown eter sodyum kationunu seçimli olarak etkilemiş olabilecektir. Gerçekten burada tarif edilmiş olan bu metod için sonuç olarak geçerli olabilecektir.

Şimdi tuzun yalnız yarısına eşdeğer olduğunda her iki durumda kullanılır ve hipotetik olarak var olan tuzların hepsi her iki durumda ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sabiti her iki durumda %100 olacaktır ve bu tarife göre:

$$\text{Seçicilik} = \frac{\text{Ekstraksiyon sabiti 1}}{\text{Ekstraksiyon sabiti 2}} = \frac{\%100}{\%100} = 1$$

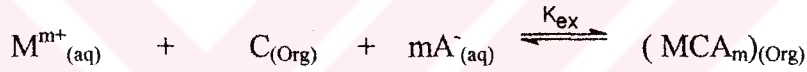
Bu deneye göre crown eter seçicilik sergilemez. Buradaki sebep apaçık ortadadır. Anlamli bilgiler yoluyla kurulan deneylerle elde edilebilecektir. Deneysel tasarım fiziksel organik kimya da her zaman karşılaşılan bir zorluktur, fakat bu bir durum için kritik önemlidir. Örneğin ligantların düzenlendiği bir durumda crown eterin seçicilik göstermemesi yanlış inancını temel oluşturabilir. Fakat datalar uygun olmayan koşullar altında alınmış olabilir.

Ekstraksiyon sabitinin belirlenmesi için şartlar uygun mudur? Gerçekten ekstraksiyon sabitini belirlenmesi deney koşullarına çok bağlı ise hepsine "sabitler" denmesi olabilmirmi? Cevabı şuki; dataların gösterdiği şartları belirlemek için kullanılır ve yalnız eşit koşullar altında elde edilen verilerle karşılaştırmak suretiyle belirleme işleminin kullanılmasıyla şartları gösterecektir [116].

1.5.2 Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar

Halihazırda tartışıldığı gibi crownlar çözücü ekstraksiyon sürecini içerebilir. Burada inorganik reaktif bir fazdan (genellikle sudan) bir karışmayan organik faza aktarılır (bazen seçimli olarak). Ekstraksiyon, katyonik crown kompleksi ve karşı iyon arasındaki iyon çifti oluşumunu içerir [119].

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



Burada;

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

(M^{m+}) Metal iyonu ve (A^{-}) karşı iyonudur. MCA_m , bunları içeren crown (C) kompleksi arasında meydana gelen iyon-çiftidir. İlave edilmelidir ki ekstraksiyon derecesi anyon-bağımlıdır. Örneğin, bir organik faza alkali bir metalin ekstraksiyonu, pikrat gibi büyük bir anyon karşı iyon olma durumunda artar. Alkali metal pikratların 18-Crown-6 'nın varlığında benzene olan ekstraksiyonu $K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+} > Na^{+}$ sırasında azalma gösterir [120]. Divalent iyonlar da ayrıca ekstrakte edilebilir. Benzende 15-crown-5 için sudan pikrat ekstraksiyon katsayısı $Pb^{2+} > Sn^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+}$ sırasında düşme gösterir [121]. İlginç bir analitik uygulama kloroformda disiklo hegzil-18-crown-6 'nın sütteki Sr^{2+} 'u Ca^{2+} 'dan ayırmasıdır. Bu süreç sütte $^{88,90}Sr^{2+}$ 'un hesaplanmasında uygulanabilir [122].

Analitik uygulamalardan ayrı olarak sentetik organik kimyada crownların kullanım raporları oldukça geneldir. Genellikle bir inorganik reaktifin çözünürlüğü

(potasyum permanganat gibi) veya benzen gibi bir organik çözücünde serbest bir karşıt iyonun oluşturulması (florür iyonu gibi) bu raporların birçoğu için temel oluşturur [123,124].

1.5.3 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak için Kullanılan Formülasyon

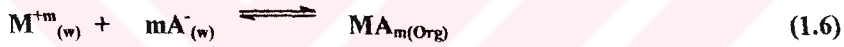


$$K_{ext,w} = \frac{[MLA_m]_{Org}}{[M^{+m}]_w [A^{-}]^m_w [L]_w} \quad (1.2)$$

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



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



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

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



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

$$[L_0] = [L]_w + [MLA_m]_{Org} + [L]_{Org} \quad (1.11)$$

$$[M^{+m}_0] = [M^{+m}]_w + [MLA_m]_{Org} + [MA_m]_{Org} \quad (1.12)$$

$$[A^{-}_0] = m[M^{+m}_0] = m[MLA_m]_{Org} + m[MA_m]_{Org} + [HA]_{Org} + [A^{-}]_w \quad (1.13)$$

$$[MLA_m]_{Org} \gg [MA_m]_{Org} + [HA]_{Org} \quad (1.14)$$

$$[A^-]_0 \cong m[MLA_m]_{Org} + [A^-]_w \quad (1.15)$$

1.1 ve 1.4 denlemleri toplanarak 16 elde edilir



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

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

1.13 denklemine göre

$$[MLA_m]_{Org} = [M^{+m}]_0 - [M^{+m}]_w \quad (1.19)$$

1.15 denkleminde

$$m[MLA_m]_{Org} \cong [A^-]_0 - [A^-]_w \quad (1.20)$$

$$[A^-]_w \cong [A^-]_0 - m[MLA_m]_{Org} \quad (1.21)$$

$$[A^-]_w \cong [A^-]_0 - m([M^{+m}]_0 - [M^{+m}]_w) \quad (1.22)$$

1.13 denleminden

$$m[M^{+m}]_0 = [A^-]_0 \quad (1.23)$$

1.23 denklemini 1.22 denkleminde yerine koyunca

$$[A^-]_w \cong m[M^{+m}]_0 - m[M^{+m}]_0 + m[M^{+m}]_w$$

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

1.19 ve 1.24 denklemleri 1.17 de yazalım

$$K_{ext.org} = \frac{[M^{+m}]_0 - [M^{+m}]_w}{m^m [M^{+m}]_w^{(m+1)} [L]_{Org}} \quad (1.25)$$

1.11 denkleminde

$$[L]_0 - [MLA_m]_{Org} = [L]_w + [L]_{Org}$$

$$K_{D,L} = [L]_{Org} / [L]_w \cong [L]_{Org} = K_{D,L} [L]_w ,$$

$$[L]_w = [L]_{Org} / K_{D,L}$$

$$[L]_0 - [MLA_m]_{Org} = [L]_w + [L]_{Org}$$

$$= [L]_w + K_{D,L} [L]_w$$

$$= ([L]_{Org} / K_{D,L}) + [L]_{Org}$$

$$[L]_0 - [MLA_m]_{Org} = [L]_{Org} (1/ K_{D,L} + 1)$$

$$[L]_{Org} = \frac{[L]_0 - [MLA_m]_{Org}}{(1/ K_{D,L} + 1)} \quad (1.26)$$

$$K_{\text{ext.org}} = \frac{[M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w}{m^m [M^{+m}]_w^{(m+1)} \{ ([L_0] - [MLA_m]_{\text{Org}}) / (1/K_{D,L} + 1) \}} \quad (1.27)$$

$$K_{\text{ext.org}} = \frac{(1+K_{D,L}) \{ [M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w \}}{K_{D,L} m^m [M^{+m}]_w^{(m+1)} \{ ([L_0] - [M^{+m}_0] + [M^{+m}]_w) \}} \quad (1.28)$$

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

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

$$S_{f(\text{Metal 1})} = K_{D(\text{Metal 1})} / K_{D(\text{Metal 2})} \quad (1.30)$$

- $M^{+m}_{(w)}$: Su fazında dengedeki serbest metal
 $A^{-}_{(w)}$: Su fazında dengedeki serbest anyon
 $L_{(w)}$: Su fazında dengedeki serbest ligand
 $[M^{+m}_0]$: Başlangıç metal konsantrasyonu
 $[M^{+m}]_w$: Su fazında dengedeki serbest metal konsantrasyonu
 $[L_0]$: Başlangıç ligand konsantrasyonu
 $[L]_w$: Su fazında dengedeki serbest ligand konsantrasyonu
 $[L]_{\text{Org}}$: Organik fazda dengedeki ligand konsantrasyonu
 $[A_0]$: Başlangıç anyon (contur iyon) konsantrasyonu
 $[A^{-}]_w$: Su 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_{Ekst} : Ekstraksiyon denge sabiti
 S_f : Seçicilik faktörü

1.6. 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-kasyon kompleksinin kararlılık sabiti kondüktometrik verilerden belirlenebilmektedir. İkinci faydalı bilgi ise çözeltideki crown bileşiği-elektrolit kompleksinin taşınma olayıyla ilgilidir. Taşınma verilerinin analizi crown bileşiği-kasyon 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(^oa).

Crown bileşiği-kasyon komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometri (iyon selektif elektrotlar ile), polarografi, voltametri, spektrofotometri, NMR, kalorimetri ve çözünürlük gibi değişik metotlarla 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 bulunduğu kompleks oluşum sabitinin tam değeri kondüktometrik olarak belirlenemez (örneğin, Ag^+ , Pb^{2+} ve suda kriptandların büyük çoğunluğu).

Çözeltilerde crown bileşiği-kasyon komplekslerinin yapıları kompleks teşekkül sabitleri gibi yukarıda bahsi geçen üç iletkenlik parametrelerinden (hareketlilik, K_D , a^0) hesaplanır. Buna ilaveten çözücüler ve anyonlar ile crown bileşiği-kasyon 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 [125]. Bu sebepten yalnızca monomerik ve elektriksel nötral crown bileşikleri buradaki açıklamalarımızda konu edilmiştir.

1.6.1 İletkenlik Veri Analizi

1.6.1.1 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.

1.6.1.3 Deneysel Teknikler Ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

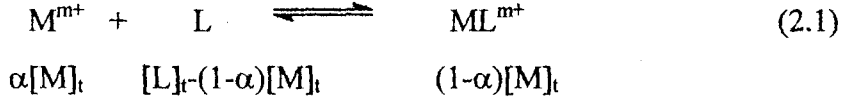
Crown bileşiği-katyon komplekslerinin oluşum sabitleri bulunması için deneysel süreç aşağıdaki gibidir. Bir elektrolit çözeltisi iletkenlik hücresine yerleştirilir (hacim 300-500 cm³) ve çözeltinin iletkenliği ölçülür. Crown bileşiği derişiminin çözeltinin direncindeki değişiklik çok az olana kadar artırılması 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 [126,127].

Kompleks teşekkülünü belirlemek için Frensdorff (1971) KCl-metanol çözeltisinin ve disikloheksan-18-crown-6 (DCH18-Crown-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 DCH18-Crown-6 kompleksleşmesinin neden olduğu iyon çiftlerinin disosiyasyonunu yansıttığı not edilmiştir. Bu örneğin gösterdiği şekilde 25°C de propilen karbonatta $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri Şekil 1.7 'de verilmiştir [127].

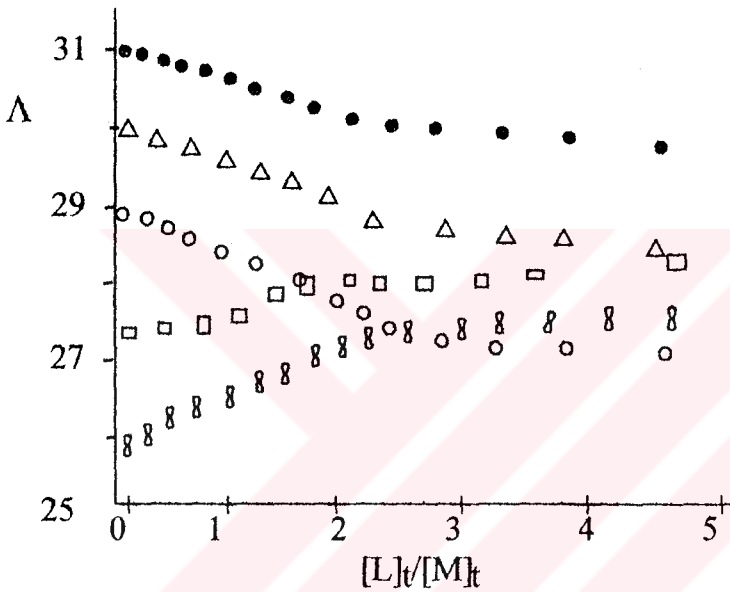
Şekil 1.5 , 2.2 ve 2.3 sırasıyla 15-crown-5 (15-Crown-5), 18-crown-6 (18C6) ve dibenzo-24-crown-8 (DB24C8) durumlarına karşılık gelir. Şekil 2.3 deki $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri 15-Crown-5- Li^+ ve Na^+ ve Li^+ -18-Crown-6 ve DB-24-Crown-8 sistemleri için hariç crown eter derişimindeki bir artma 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-Crown-5- Li^+ ve Na^+ sistemlerinin $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri 15-Crown-5 derişim artışına karşı Λ 'daki bir artmayı gösterir. Bu Li^+ ve Na^+ ile 15-Crown-5 'in kompleksler formunda olduğunu gösterir ve 15-Crown-5 komplekslerinin karşılık gelen alkali metal iyonlarından daha hareketli olduğunu gösterir.

Li^+ -18-Crown-6 ve DB24C8 sistemlerinde crown eter derişimindeki artmaya rağmen Λ 'daki değişme ihmal edilebilir. Sonuç olarak Li^+ -18-Crown-6 ve DB24C8 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 bileşigi-katyon kompleksi ve karşılık gelen katyondan sonuçlanan hareketlilik ler aynı derişimde eşittir. Bu iki durum en fazla ilk faktöre yorumlanır. Şekil 1.7 den , 15-Crown-5- Li^+ , 18-Crown-6- Na^+ , K^+ ve Cs^+ ve DB24-Crown-8- Na^+ sistemleri durumunda, 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 [128]. 15-Crown-5- Na^+ , 15-Crown-5- ve DB24-Crown-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 artışı gösterir. Açık kırılma noktasına sebep olmada üç faktör rol oynar. (1) Bir crown bileşigi katyonla kararlı bir kompleks formundadır ($\log K_{ML} \geq 4.2$, $K_{ML} = [ML^{m+}] / [M^{m+}][L]$). (2) Crown bileşigi-katyon kompleksi ve karşılık gelen serbest katyon arasındaki hareketlilikteki fark büyüktür. (3) 1:1 crown bileşigi-katyon kompleksinden başka kompleks oluşmamıştır.

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



Burada M^{m+} , L ve α sırasıyla katyon, crown bileşiği ve serbest katyonların fraksiyonu dur. Böylece kompleks teşekkül sabiti (K_{ML}) aşağıdaki gibi açıklanabilir.



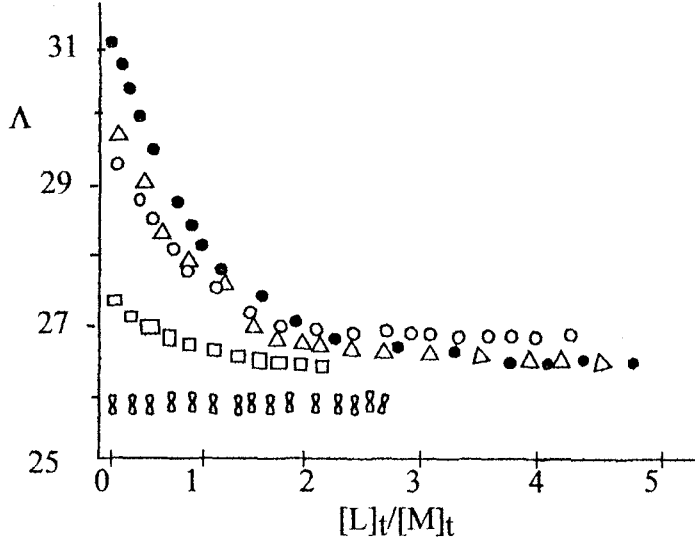
Şekil 1.5 25⁰C 'de propilen karbonatta 15-Crown-5- alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ (ohm⁻¹cm²mol⁻¹) eğrileri [128] \circ :Li⁺ , \square : Na⁺, \circ : K⁺, Δ :Rb⁺ ve \bullet :Cs⁺ : $[M]_t = 5 \times 10^{-4}$

$$K_{ML} = \frac{[ML^{m+}]}{[M^{m+}][L]}$$

$$= \frac{(1-\alpha)}{\alpha[L]} \quad (2.2)$$

Gözlenen iletkenlik, κ aşağıdaki gibi verilir

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



Şekil 1.6 25⁰C'de propilen karbonatta 18-Crown-6-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ (/ohm⁻¹cm²mol⁻¹) eğrileri [128] \circ :Li⁺ , \square : Na⁺, \circ : K⁺ , \triangle :Rb⁺ ve \bullet :Cs⁺ : $[M]_t = 5 \times 10^{-4}$

Burada A^- 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.

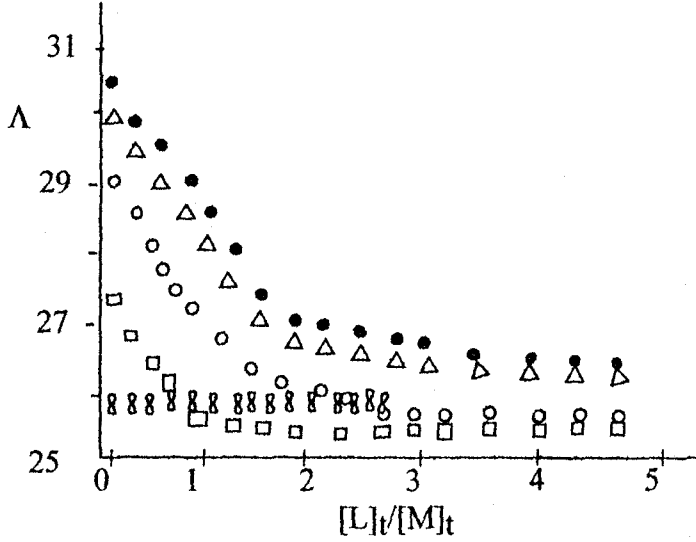
$$\begin{aligned} \Lambda_{MLAm} &= \kappa_{MLAm} / [ML^{m+}] \\ &= \kappa_{MLAm} / (1-\alpha)[M]_t \end{aligned} \quad (2.5)$$

(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 1.7 25⁰C 'de propilen karbonatta DB24-Crown-8-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ (/ohm⁻¹cm²mol⁻¹) eğrileri [128] ●:Li⁺, □: Na⁺, ○: K⁺, △ :Rb⁺ ve ●:Cs⁺ : [M]_t =4x10⁻⁴

Burada $[L] = [L]_t - [M]_t$ ($\Lambda_{MAm} - \Lambda$) / (($\Lambda_{MAm} - \Lambda_{MLAm}$))'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 [129] 15-Crown-5 ve 16-Crown-5 in gerçek Λ_{MLAm} değeri çizelge 1.1 de listelenmiştir. 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 kation ve anyon arasındaki assosiyasyon değerleri elde edilebilir. Buradaki iyonik hareketlilik Fuoss-Onsager denklemi ile verildiği gibidir [130]. 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 görünümünde olmalıdır.

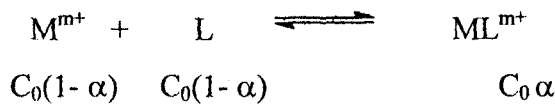
Genel anyon hareketliliği üzerinde farklı hareketlilikler ile farklı katyonların etkisinden ortaya çıkan ikincil düzeltmeler gereklidir, fakat Kell ve Gordon (1959) KCl- LiCl karışımları üzerindeki ölçümlerden belirlemişlerdir. Buradaki bu düzeltme deneysel hata ile karşılaştırıldığında en muhtemel ihmal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

1.6.1.4 Deneysel Teknikler ve Kompleks Teşekkül Sabitlerinin Hesaplanması [130]

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

1) İlk işlem için bir crown bileşiği elektrolit bir çözücüde çözülür. Bu işlemde elektrolit crown bileşiği derişimi aynı yapılır. 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 artırılır. 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-crown-6 (DB18-Crown-6) ile kompleksi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri Şekil 2.4 de 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.



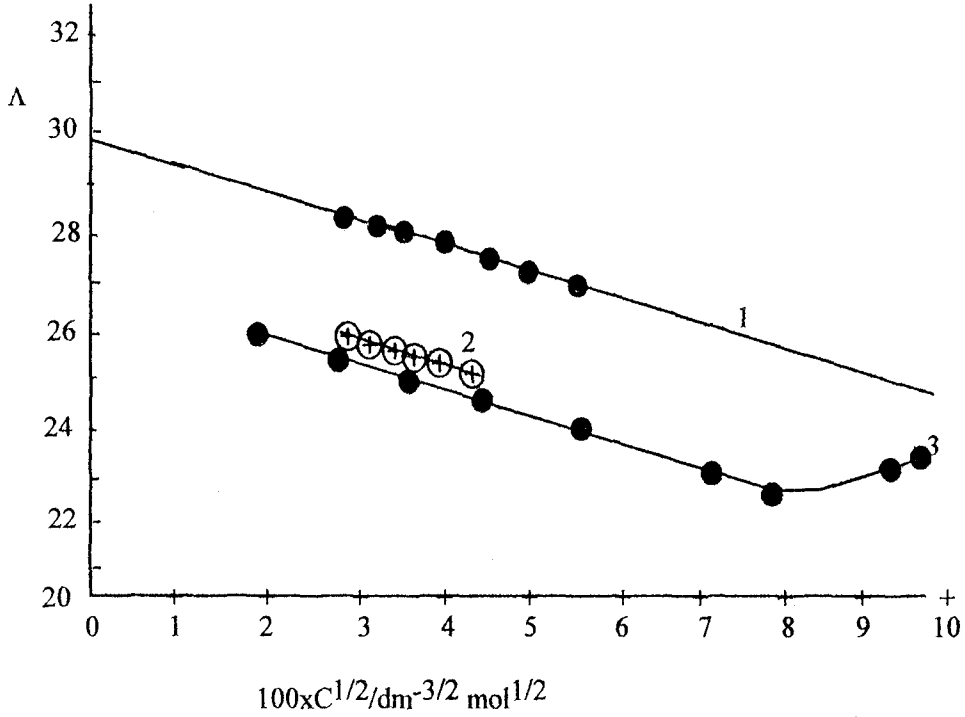
$$K_{ML} = \frac{[ML^{m+}]}{[M^{m+}][L]} = \alpha / (C_0(1 - \alpha))^2 \quad (2.8)$$

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

L	Çözücü	MA	Λ_{MLAm} $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	$[M]_t \times 10^4$ Mol/dm ³
15-Crown-5	AN ^a	LiClO ₄	163.67	3.9866
		NaClO ₄	163.64	3.8645
		KClO ₄	159.38	4.0249
		CsClO ₄	161.13	4.0809
16C5	CH ₃ OH	NaCl	89.18	8.5552
		CsCl	89.39	8.0501
		AN ^a	LiClO ₄	160.52
	PC ^b	NaClO ₄	160.11	3.8457
			159.41	5.6345
		KClO ₄	159.24	4.8213
		RbClO ₄	164.04	4.0587
		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 1.8. 25⁰C 'de propilen karbonatta KClO₄ ve bunun DB-18-Crown-6 ile kompleksi için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri [131]

- 1: 25⁰C 'de propilen karbonatta alkali metal perklorat için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-1
- 2: 25⁰C 'de propilen karbonatta DB18-Crown-6'nınki olarak alkali metal perklorat'ın aynı derişimi için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-2
- 3: 25⁰C 'de propilen karbonatta sabit DB-18-Crown-6 derişimine karşı alkali metal perklorat derişiminin adımsal bir artışı için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-3

Burada α 1:1 komplekslerde katyon fraksiyonu iken, C₀ elektrolit ve crown bileşiminin başlangıç molar derişimidir. Bu sistemde crown bileşiminin 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;

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

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

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

Burada λ_M^{m+} , λ_{ML}^{m+} ve λ_A^- sırasıyla kompleksleşmemiş katyon, kompleksleşmiş katyon ve anyonun iyonik molar iletkenlikleridir. Denklem (10), (11) ve (12)'nin sonucu olarak (9) denklemini 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.

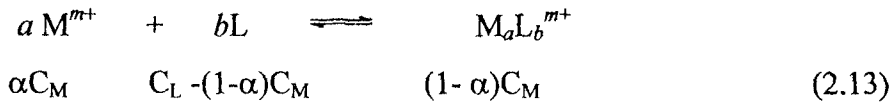
α değeri elde edilmiş ise, her bir derişimdeki K_{ML} değeri hesaplanır. Elde edilen α değeri için prosedür aşağıdaki gibidir. İlk olarak α değeri keyfi tahmin edilir. Bu α değeri kullanılarak kompleksleşmemiş ve kompleksleşmiş elektrolitlerin derişimleri sırasıyla $C_0(1-\alpha)M$ ve $C_0\alpha M$ olarak 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, K_{ML} Denklem (2.8) 'den hesaplanabilir.

Bu metodun üç dezavantajı vardır. (1) K_{ML} değerlerini elde etmek için üç çeşit foreogram gereklidir. (2) Elde edilen foreogram 2 için deneylerde crown

bileşiminin 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.

1.6.2 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon [123,124]



$$K_e = [M_aL_b^{m+}] / [M^{m+}]^a [L]^b \quad (2.14)$$

$$C_M / C_L = 1 \quad (2.15)$$

$$C_M = [M^{m+}] + [M_aL_b^{m+}] = C_A = [A^{n-}] \quad (2.16)$$

$$C_L = [L] + [M_aL_b^{m+}] \quad (2.17)$$

$$\alpha = [M^{m+}] / C_M \quad (2.18)$$

$$\eta = [M_aL_b^{m+}] / C_M = K_e[L] / (1 + K_e[L]) \quad (2.19)$$

$$\kappa = \kappa_{MAm} + \kappa_{MaLbAm} \quad (2.20)$$

$$\Lambda_{MAm} = \kappa_{MAm} / [M^{m+}] \quad (2.21)$$

$$\Lambda_{MaLbAm} = \kappa_{MaLbAm} / [M_aL_b^{m+}] \quad (2.22)$$

Denklem (2.21) ve (2.22) 'den çıkarak (20) yeniden düzenlediğimizde

$$\Lambda = \kappa / C_M \quad (2.23)$$

$$\Lambda = \alpha \Lambda_{MAm} + (1-\alpha) \Lambda_{MaLbAm} \quad (2.24)$$

Denklem (2.24) nin sonucu olarak (2.14) aşağıdaki şekilde dzenlenebilir.

$$K_e = (\Lambda_{MAm} - \Lambda) / ((\Lambda - \Lambda_{MaL.bAm}) [L]) \quad (2.25)$$

$$[L] = C_L - C_M \cdot \eta \quad (2.26)$$

$$[L] = C_L - C_M \cdot (\Lambda_{MAm} - \Lambda) / (\Lambda_{MAm} - \Lambda_{MaL.bAm}) \quad (2.27)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (T: 298 \text{ K} ; R: 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad (2.28)$$

C_M : Toplam katyon derişimi

C_L : Toplam ligand (crown eter) derişimi

C_A : Toplam anyon derişimi

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

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

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

$[A^n]$: Serbest anyon derişimi

α : Serbest katyonların kesri

η : Kompleksleşmiş katyon kesri

K_e : Kompleks teşekkül sabiti

κ : Gölzlenen iletkenlik

κ_{MAm} : Elektrolit iletkenliği

$\kappa_{MaL.bAm}$: Ligand - Elektrolit kompleksi iletkenliği

Λ_{MAm} : Elektrolitin Molar iletkenliği

$\Lambda_{MaL.bAm}$: Ligand - Elektrolit kompleksi molar iletkenliği

Λ : Molar iletkenlik

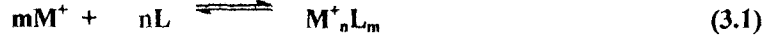
ΔG : Gibbs serbest entalpisi (cal mol^{-1})

R : İdeal gaz sabiti ($1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Sıcaklık (298 K)

1.7. POTANSİYOMETRİK YÖNTEMDE KULLANILAN FORMÜLASYON

[123,132,133]



$$K_e = \frac{[M_n^+L_m]}{[M^+]^m [L]^n} \quad (3.2)$$

$$[M^+]_0 = [L]_0 \Rightarrow [L]_0 = [L] + m[M_n^+L_m]$$

$$[L] = [L]_0 - m[M_n^+L_m] \quad (3.3)$$

$$[M^+]_0 = [M^+] + n[M_n^+L_m]$$

$$[M_n^+L_m] = \frac{[M^+]_0 - [M^+]}{n} \quad (3.4)$$

3.3 ve 3.4 eşitliklerini 3.2 de yerine korsak

$$K_e = \frac{([M^+]_0 - [M^+])^m}{n^m [M^+]^m ([L]_0 - m \frac{[M^+]_0 - [M^+]}{n})^n} \quad (3.5)$$

$[M^+]_0$: Başlangıç metal konsantrasyonu

$[M^+]$: Dengede iyonmetre ile belirlenen metal konsantrasyonu

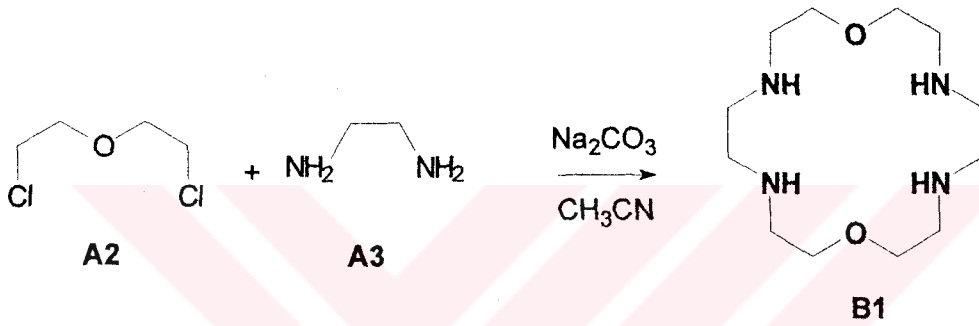
$[L]_0$: Başlangıç Crown eter konsantrasyonu

$[L]$: Dengede crown eter konsantrasyonu

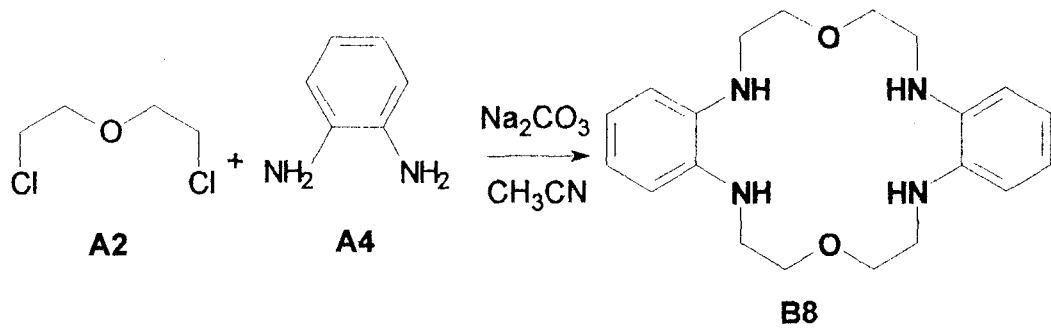
$[M_n^+L_m]$: Dengede kompleks konsantrasyonu

1.8 DENEYSEL METODLAR VE REAKSİYON ÜRÜNLERİ

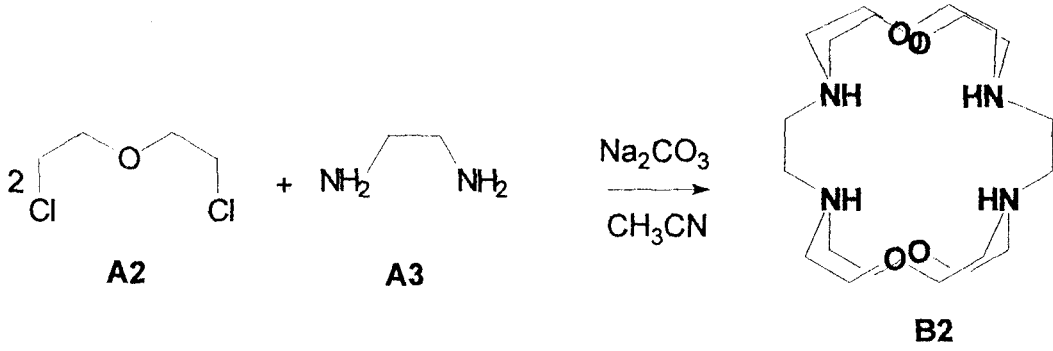
Metod A: **B1**'i Aza-coronadların yeni yöntemler ile sentezlenmesi maksadı ile dört farklı reaksiyon ortamı kullanılmıştır. Bunlar sırası ile A) NaOH/THF, B) NaOH/C₂H₅OH, C) Na₂CO₃/ CH₃CN ve D) (C₂H₅)₃N/CH₃CN ortamlarıdır. Kullanılan dört farklı sistemle **B1** sentezlendi, sentez sonucu verimi en iyi olan C türü reaksiyon şartları kullanıldı. Reaksiyon süresi uzun olmasına rağmen SN₂ mekanizması üzerinden yürüyen reaksiyondan saf ve yüksek verimle (%77) **B1** elde edildi.



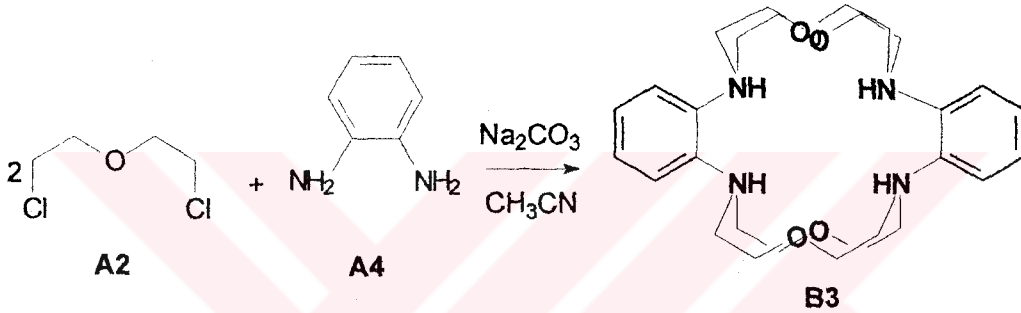
Aynı yöntemi kullanarak **A3** yerine **A4** kullanılarak Na₂CO₃ ve asetonitril bulunan ortamda **B8** (%77) sentezlendi. Gerek **B1** gerek ise **B8** in sentezlerinde amin ve substratın mol oranları 1:1 alındı.



Coronandların sentezinde nükleofil, **A3** ve substrat, **A2** mol oranları 1:2 alınarak **B2** Na₂CO₃ ve asetonitril bulunan ortamda yüksek verimle, (%98) elde edilmiştir.

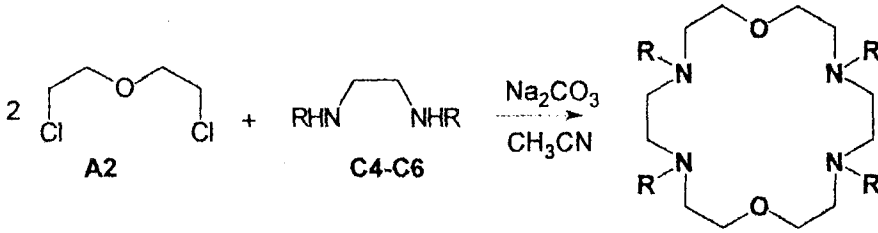
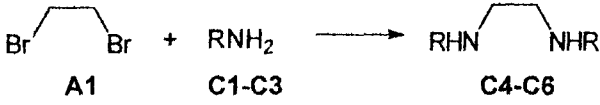


Nükleofil olarak A4 alınıp A2:A4 mol oranları 1:2 olduğu takdirde B3 yüksek verimle (%77) elde edilmektedir.



Metod B: Bu metotta da başlangıç maddeleri olan R-substituye amin bileşikleri önce sentezlenip daha sonra halka oluşturmaya gidilmiştir. Bu yöntem ile halkalaştırmanın iki üstünlüğünden söz etmek olasıdır. İlki sekonder amine bağlı uzun R gruplarının (+I) indüktif etkilerinden dolayı nükleofilik güçte artmaktadır. İkinci olarak halkalaşma esnasında azot atomu üzerinde yer değiştirebilecek tek bir hidrojen atomu bulunduğu için reaksiyon sonunda yan ürünler önlenmiş olur .

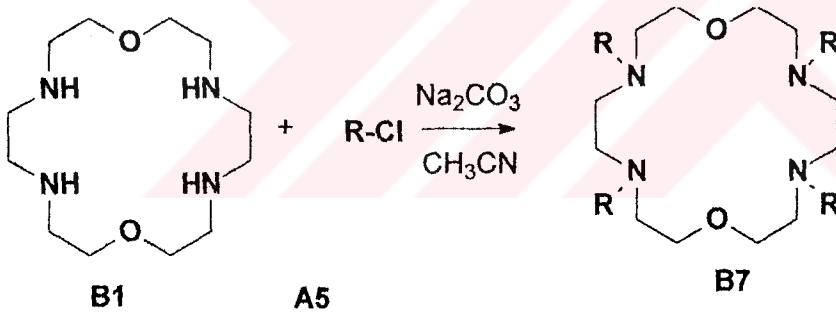
	Verim (%)
B4	90
B5	92
B6	65

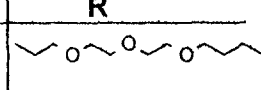


	R
C1,C4	C ₇ H ₇
C2,C5	C ₈ H ₁₇
C3,C6	C ₁₂ H ₂₅

	R
B4	C ₇ H ₇
B5	C ₈ H ₁₇
B6	C ₁₂ H ₂₅

Metod C: Bu yöntemde önce **B1** halkası oluşturulmuş daha sonra azotlar üzerine R grupları takılmıştır. **A5** kullanılarak **B7** substitüye ürünü elde edilmiştir.



	R
A5, B7	

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmamızda tetra-azacrown eter ailesinin sekiz üyesi sentezlenmiş olup bunlar sırasıyla: 1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioksasikloooktadekan (taza-18-Crown-6) **B1**, 1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16' tetraoksasikloooktadekan (taza-bis-18-Crown-6) **B2**, 2,11-bis-disubstituebenzo 1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoksasikloooktadekan (DB-taza-bis-18-Crown-6) **B3**, tetra-N-benzil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasikloooktadekan **B4**, tetra-oktil-1,10-dioksa-4,7,13,16-sikloooktadekan **B5**, tetra-N-dodesil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasikloooktadekan **B6**, tetra-N-n-bütül treetilenglikol -1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasikloooktadekan **B7** ve 2,11-disubstituebenzo 1,4,10,13-tetraaza-7,16,-dioksasikloooktadekan (DB-taza-18-Crown-6) **B8** dir. Bu sekiz tetra-aza crown eteri sentezlemek için kullanılan reaktifler, etilen glikoller ve etilen diamin ticari (Fluka) olarak temin edildi. Diğer prekürsörler literatürde verilen metodlarla hazırlandı. Çalışmalarda kullanılmadan önce asetonitril (Merck), diklormetan (Merck) ve kloroform (Merck) çözücüleri için uygun saflaştırma metodları uygulandı.

Çalışmaların tüm aşamalarında analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. 1.4 Dioksan (Merck) ticari ürünü metalik sodyum üzerinden saflaştırıldı. KCl (Merck) ticari ürünü 130⁰C 'de, NaCl (Merck), FeCl₃ (Merck) ve ZnCl₂ (Merck) ticari ürünü 120⁰C 'de , CdCl₂ (Merck) ve MnCl₂ (Merck) ticari ürünü 150⁰C 'de, NiCl₂ (Merck) ve Cu(NO₃)₂ (Merck) ticari ürünü 110⁰C 'de ve CoCl₂ (Merck) ticari ürünü 87⁰C 'de etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Aktive edilen tüm metal tuzları CaCl₂ desikatöründe muhafaza edildi. Kompleksleşmelerde kullanılan tetra-azacrown eterler laboratuvarımızda sentezlenip saflaştırıldı.Çözelti hazırlanmasında kullanılan su KMnO₄ üzerinden destillenerek elde edilen triple destillenmiş sudur.

pH tamponları ise pH : 3,30 (KH₂PO₄ / H₃PO₄), pH : 4,80 (Sodyum asetat/Asetikasit) ve pH : 8,50 (H₃BO₄/ KOH) tamponları literatür [136] göre hazırlandı.

2.2 Kullanılan Aletler:

Elektronik Terazi: Shimadzu Libror AEG-220, tartım kapasitesi 220g,
hassasiyet 0.1 mg, standart sapma ≤ 0.1 mg

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

Kondüktometre: SUNTEX SC-170 model

Kondüktometre Elektrodu: Cole Parmer 19050-66

Na Seçimli Elektrod: ORION 97-11-00

K Seçimli Elektrod: ORION 93-19

Sabit Sıcaklık Sirkülatörü: Poly Science (Digital Temperature Controller)
Soğutuculu, Termostatlı

Mikro Pipet: Biohit piroline pipette 200-1000ml 720041

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi(AAS): AA 929 Unikom Spektrometre
(Hava- asetilen alevli)

ICP-AES (Inductive Coupled Plasma – Atomik Emisyon Spektroskopisi): Perkin Elmer 3100

FT Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer BX 2 FTIR

Erime Noktası tayin cihazı: Elektrotermal 9200

Evaporatör : Büchi Rata vapor R-114

NMR : BRUKER 200 MHz (İTÜ)

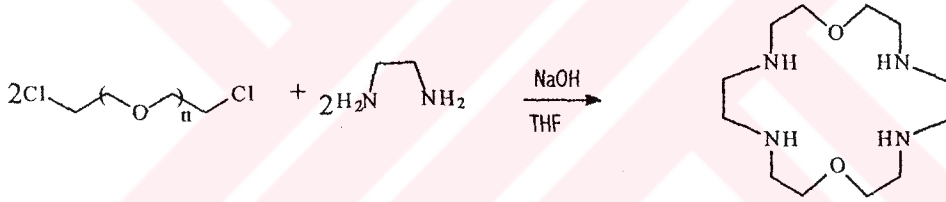
Kütle M.S : Micromass Zapspec (TÜBİTAK-Gebze)

2.3 TETRA-AZACROWN ETERLERİN SENTEZİ

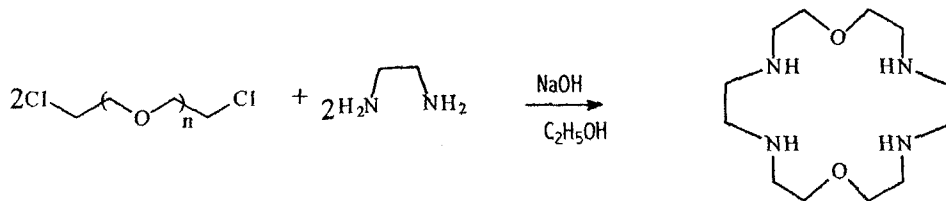
2.3.1 1,4,10,13-Tetraaza-7,16 dioksaoktadekan nın sentezi (Taza-18-Crown-6) B1

Tetra aza ailesinin bu ilk üyesinin sentezi için farklı dört reaksiyon ortamı kullanıldı.

A) 7,15 gr (0,05 mol) A2, 3g (0,05 mol) A3 ve 2 g NaOH 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL THF içerisine ilave edilerek azot atmosferi altında 4-5 gün reflü sıcaklığında ısıtıldı. Daha sonra THF de çözünmeyen tuzlar süzüldü. Süzüntü evapore edilerek alüminyum oksit üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak kloroform ile saflaştırıldı. Erime noktası 59 °C olan 1,038 g açığarsarı katı kristaller elde edildi. Verim %16.



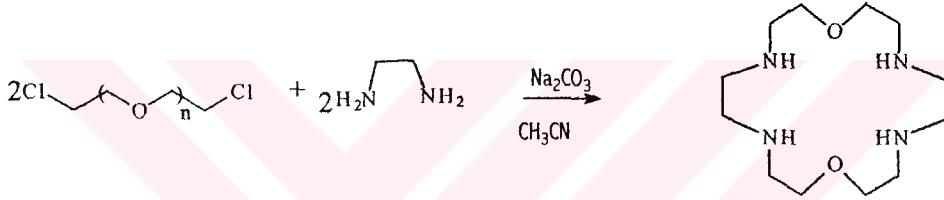
B) 7,15 gr (0,05 mol) A2, 3g (0,05 mol) A3 ve 2 g NaOH 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL etilalkol içerisine ilave edilerek azot atmosferi altında 4-5 gün reflü sıcaklığında ısıtıldı. Daha sonra etilalkol çözünmeyen tuzlar süzüldü. Süzüntü evapore edilerek alüminyum oksit üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak kloroform ile saflaştırıldı. Erime noktası 59 °C olan 2,0316 g açığarsarı katı kristaller elde edildi. Verim %32



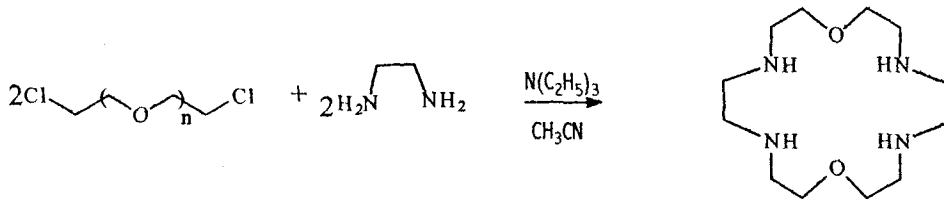
C) 7,15 gr (0,05 mol) A2, 3g (0,05 mol) A3 ve 11 g Na₂CO₃ 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL CH₃CN içerisinde ilave edilerek azot atmosferi altında 5-7 gün reflü sıcaklığında ısıtıldı. Daha sonra CH₃CN de çözünmeyen tuzlar süzüldü. Süzüntü evapore edildikten sonra ele geçen katı kısım kloroformla muamele edildi, kloroformda çözünmeyen kısımlar süzüldü ve ele geçen süzüntü evapore edildi. Evaporasyon sonrası elde edilen ham ürün n-hegzanda kristallendirildi. Erime noktası 58-59 C olan 5 g saf sarımtırak katı kristaller elde edildi. Verim %77 .

FT-IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, KBr): 3300 (NH), 2980 ,1665 (N-C), 1470,1390,1325, 1125,1050, 895 (azacrown)

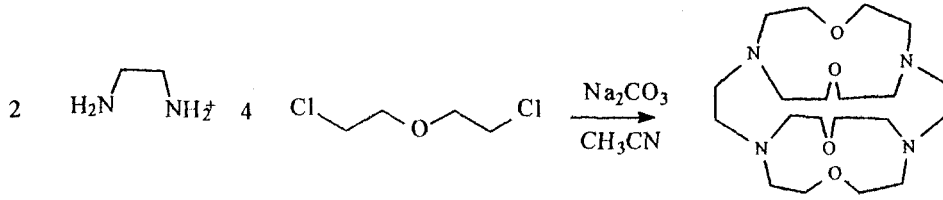
¹H NMR(CDCl₃): δ 2,00 ppm (4H, br s , NH), δ 2,40 ppm (8H, t, J=3,8 Hz-CH₂N-), δ 2,50 ppm (8H, s, -NCH₂CH₂N-) δ 3,65 ppm (8H , t, J=3,7 Hz OCH₂)



D) 7,15 gr (0,05 mol) A2, 3g (0,05 mol) A3 ve 12,6 g N(C₂H₅)₃ 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL asetonitril içerisinde ilave edilerek azot atmosferi altında 5-7 gün reflü sıcaklığında ısıtıldı. Daha sonra asetonitril de çözünmeyen tuzlar süzüldü. Süzüntü evapore edilerek aluminyum oksit üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak kloroform ile saflaştırıldı. Erime noktası 60 °C olan 4,900 g açık sarı katı kristaller elde edildi. Verim %75.



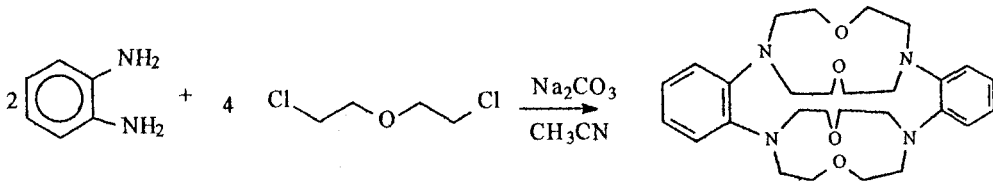
2.3.2 1,4,10,13-Tetraaza-7,7',16,16' tetraoksasiklooctadekan nın sentezi (taza-di-18-Crown-6) B2



14,3 gr (0,1 mol) A2, 3g (0,05 mol) A3 ve 20 g (0,23 mol) Na₂CO₃ 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL CH₃CN içerisine ilave edilerek azot atmosferi altında 15 gün reflü sıcaklığında ısıtıldı. Daha sonra CH₃CN de çözünmeyen tuzlar süzüldü. Süzüntü evapore edildikten sonra ele geçen katı kısım kloroformla muamele edildi, kloroformda çözünmeyen kısımlar süzüldü ve ele geçen süzüntü evapore edildi. Evaporasyon sonrası elde edilen ham ürün n-hegzanda kristallendirildi. Erime noktası 68-69 °C olan 9,2 g saf kırılı beyaz katı kristaller elde edildi. Verim %98 .

FT-IR($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$, KBr): 2980,1665 (N-C), 1470,1390,1325,1125,1050,895 (azacrown)
¹H NMR(CDCl₃): δ 2,40 ppm (16H, m, J=3,7 Hz -CH₂N-) , δ 2,50 ppm (8H, s, -NCH₂CH₂N-) δ 3,80 ppm (16H , m, J=4,4 Hz OCH₂)

2.3.3 2,11 Bis-disubstituebenzo-1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoksa siklooctadekan nın sentezi (DB-taza-di-18-Crown-6) B3



14,3 gr (0,1 mol) A2, 5,4 g (0,05 mol) A4 ve 20 g (0,23 mol) Na₂CO₃ 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL CH₃CN içerisine ilave edilerek azot atmosferi altında 15 gün reflü sıcaklığında ısıtıldı. Daha sonra CH₃CN de çözünmeyen tuzlar süzüldü. Süzüntü evapore edildikten sonra ele geçen katı kısım kloroformla

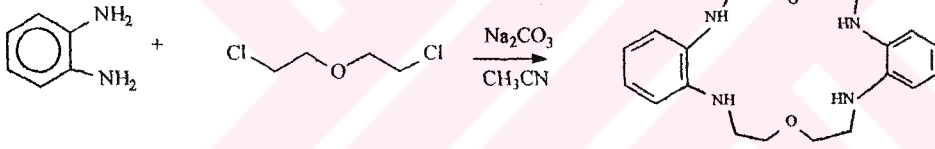
muamele edildi, kloroformda çözünmeyen kısımlar süzüldü ve ele geçen süzüntü evapore edildi. Evaporasyon sonrası elde edilen ham ürün n-hegzanda kristallendirildi. Erime noktası 64-65 °C olan 9 g saf parlak siyah katı kristaller elde edildi. Verim %77 .

FT-IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr): 3000,1625, 1530, 825,775 (disubs. aromatikbenzen) , 1620, 1525,1340,800 (Ph-N) ve 2980,1215,1150 (C-O-C)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 3,00 ppm (16H, t, $J=3,6$ Hz $-\text{CH}_2\text{N}-$) , δ 4,00 ppm (16H, t, $J=3,5$ Hz OCH_2) δ 7,00 ppm (8H , m, $J_1=6,9$ Hz , $J_2=3,4$ Hz aromatik)

FAB-MS. m/z M^+ :496 ve $(M+H)^+$:497

2.3.4 2,11-Disubstituebenzo-1,4,10,13-tetraza-7,16-dioksasiklooctadekan nın sentezi (DB-taza-18-Crown-6) B8



7,15 gr (0,05 mol) A2, 5,4 g (0,05 mol) A4 ve 11,6 g (0,12 mol) Na_2CO_3 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL CH_3CN içerisine ilave edilerek azot atmosferi altında 15 gün reflüx sıcaklığında ısıtıldı. Daha sonra CH_3CN de çözünmeyen tuzlar süzüldü. Süzüntü evapore edildikten sonra ele geçen katı kısım kloroformla muamele edildi, kloroformda çözünmeyen kısımlar süzüldü ve ele geçen süzüntü evapore edildi. Evaporasyon sonrası elde edilen ham ürün n-hegzanda kristallendirildi. Erime noktası 51-52 °C olan 6,3 g saf nar rengi parlak katı kristaller elde edildi. Verim %77 .

FT-IR($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr): 3300 (NH), 3000,1625, 1530, 825,775 (disubs. aromatik benzen) , 1620, 1525,1340,800 (Ph-N) ve 2980,1215,1150 (C-O-C)

FAB-MS. m/z M^+ :356 ve $(M+H)^+$:357

2.3.5 N,N' -DİALKİL - α,ω - DİAMİNO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

2.3.5.1 N,N' – Dibenzil Etilendiaminin eldesi (C4)

46,97 g (0,25 mol) A1, 53,5 g (0,5 mol) C1 ve 63,125 g (0,625 mol) trietil amin üç boyunlu 500 mL lik balona ilave edilerek, azot atmosferi altında 140-160 °C ' da mekanik karıştırıcı ile karıştırarak dört saat ısıtıldı. Reaksiyon sonucu ele geçen katı, yeteri kadar benzende ısıtılarak çözüldü. Süzüntü %10'luk NaOH ile iki kez ekstrakte ederek amin bileşikleri tuz formundan kurtarıldı. Na₂SO₄ üzerinde kurutulan benzen fazı daha sonra evapore edildi. Vakum destilasyonu ile 163-170 °C/ 1,2 mmHg 'da ürün destillendi. Yağimsı ürün 30 gr olup verim %50 dir [90].

2.3.5.2 N,N'–Dioktil Etilen diamininin eldesi (C5)

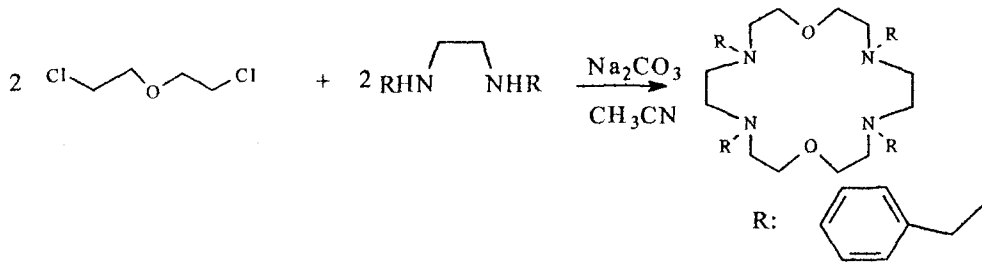
46,97 g (0,25 mol) A1, 64,5 g (0,5 mol) C2 ve 63,125 g (0,625 mol) trietil amin üç boyunlu 500 mL lik balona ilave ederek, azot atmosferi altında 140-160 °C ' de mekanik karıştırıcı ile karıştırarak dört saat ısıtıldı. Reaksiyon sonucu ele geçen katı, yeteri kadar benzende ısıtılarak çözüldü. Süzüntü %10'luk NaOH ile iki kez ekstrakte ederek amin bileşikleri tuz formundan kurtarıldı. Na₂SO₄ üzerinde kurutulan benzen fazı evapore edildi. Vakum destilasyonu ile 166-172 °C/ 2 mmHg 'da ürün destillendi. Ürün kremimsi 42,78 gr olup verim %59,42 dir [90].

2.3.5.3 N,N'–Didodesil Etilendiaminin eldesi (C6)

23,48 g (0,125 mol) A1, 46,34 g (0,25 mol) C3 ve 31,56 g (0,3125 mol) trietil amin üç boyunlu 500 mL lik balona ilave edilerek, azot atmosferi altında 140-160 °C ' de mekanik karıştırıcı ile karıştırarak dört saat ısıtıldı. Reaksiyon sonucu ele geçen katı, yeteri kadar benzende ısıtılarak çözüldü. Süzüntü %10'luk NaOH ile iki kez ekstrakte ederek amin bileşikleri tuz formundan kurtarıldı. Na₂SO₄ üzerinde kurutulan benzen fazı evapore edildi. Vakum destilasyonu ile 226-232 °C/ 1,2 mmHg 'da ürün destillendi. Ürün kremimsi 31 gr olup verim %62,5 dir [90].

2.3.6 TETRA-N-SUBSTİTUE-1,10-DİOKSA-4,7,13,16-TETRAAZA CROWN ETERLERİN SENTEZİ:

2.3.6.1 Tetra-N-Benzil-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooktadekan'ın sentezi (B4)



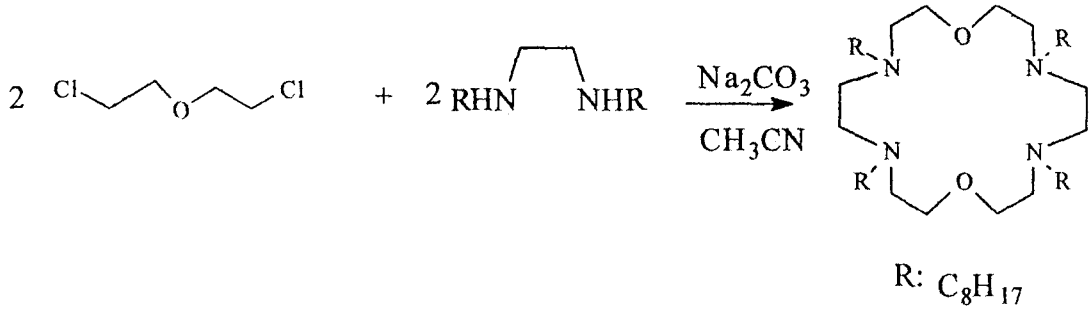
7,15 g (0,05mol) A2 ,12g (0,05 mol) C4 ve 11 g (0,115 mol) Na₂CO₃ ı 250 mL lik bir balonda bulunan 200mL CH₃CN üzerine ilave edilerek 10 gün reflüx sıcaklığında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra asetonitril de çözünmeyen tuzları süzöldü. Süzöntü evapore edildi. Evaperasyon sonrasında 14g viskoz sarımsı ürün elde edildi. Verim %90.

FT-IR($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr): 3100,1625, 1530, 825,775 (aromatikbenzen) , 1765 (Ph-C) ve 2980,1215,1150 (C-O-C)

¹H NMR(CDCl₃): δ 2,4 ppm (8H, m, N-CH₂) , δ 3,30 ppm (8H , s, NCH₂ CH₂N) , δ 3,60 ppm (8H , m, J=3,7 Hz OCH₂) δ 4,40 ppm (8H,s, Ph-CH₂) δ 7,30 ppm (10H , m, J₁=11,8 Hz , J₂=3,7 Hz, J₃=4,2 Hz aromatik)

FAB-MS. m/z : M⁺ :621,6 ve(M+H)⁺:622,5

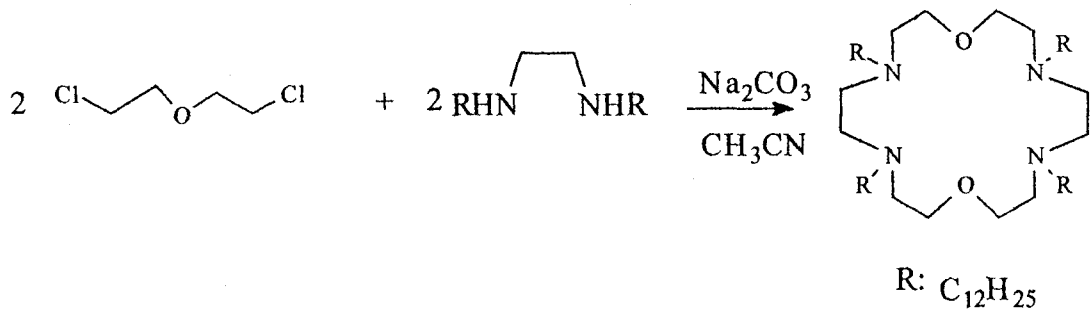
2.3.6.2 Tetra-N-Oktil-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooktadekan'nın sentezi (B5)



7,15 g (0,05mol) A2, 4,4g (0,05 mol) C5 ve 11 g (0,115 mol) Na₂CO₃ ı 250 mL lik bir balonda bulunan 200 mL CH₃CN üzerine ilave edilerek 10 gün reflüx sıcaklığında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra asetonitril de çözünmeyen tuzları süzöldü. Süzöntüyü evapore edildikten sonra 0 °C de katı oda sıcaklığında sıvı olan 16,4096 g yağimsı sarımtırak ürün elde edildi. Verim %92,

FT-IR($\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr): 3030-2845(C-C-C-), 1765 (CH₃) ve 2980,1215,1150 (C-O-C)
¹H NMR(CDCl₃): δ 0,8 ppm (12H, t, J=5,2 Hz -CH₂CH₃), δ 1,2-1,50 ppm (48H, s, -(CH₂)₆-), δ 2,10 ppm (8H, m, J=3,5 Hz, NCH₂), δ 2,40 ppm (8H, s, N-CH₂CH₂N), δ 3,20 ppm (8H, t, J=5,5 Hz N-CH₂R) ve δ 3,80 ppm (8H, m, J=5,8 Hz OCH₂)
FAB-MS. m/z : M⁺ :707,9 ve(M+H)⁺:708,9

2.3.6.3 Tetra-N-Dodesil-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetraazasiklooktadekan'nın sentezi(B6):



4 g (0,028 mol) A2, 10 g (0,028 mol) C6 ve 11 g (0,115 mol) Na₂CO₃ ı 250 mL lik bir balonda bulunan 200mL CH₃CN üzerine ilave edilerek 10 gün reflüx sıcaklığında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra asetonitril de çözünmeyen tuzlar

2.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması:

2.4.1 Potansiyometrik ve kondüktometrik deneylerde kullanılan çözeltiler:

Ayrı ayrı %50 ve %80 dioksan-su karışımlarında NaCl ve KCl (%75 dioksan-su) stok çözeltileri 0,2 Molar 100 ml olarak hazırlandı. Daha sonra hassas bir şekilde tartılan aza crown eter bileşiklerinin ayrı ayrı 0,2M/25 mL olacak şekilde yukarıda hazırlanan stok tuz çözeltileri çözgen olarak kullanılarak çözeltileri hazırlandı. Daha sonraki derişimler aşağıdaki tabloda gösterildiği gibi dioksan-su karışımları kullanılarak seyreltilmiştir.

Çizelge 2.1 MCI (NaClveKCl) ve $M^+(Cr)Cl$ Standard Çözeltilerinin Hazırlanması

Çöz.No	Molarite	0.2M Stok MCI veya $M^+(crown)Cl$ çözeltilisinden gerekli miktar (mL)	%50 dioks.-su - %80 dioksan-su ile seyreltilen son hacim(mL)
1	0.1660	8.330	10
2	0.1250	7.145	10
3	0.1111	6.250	10
4	0.9090	5.560	10
5	0.1429	5.000	10
6	0.1000	4.545	10

2.4.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu için kullanılan çözeltiler

2.4.2.1 Metal çözeltilerinin hazırlanması:

Her bir metal tuzunun 4×10^{-5} Molar'lık 1 L stok çözeltisi hazırlanmıştır.

2.4.2.2 Ekstraksiyon çalışmaları için tetra-azacrown eter stok çözeltilerinin hazırlanması:

Her bir ligand için 0.0032 M stok tetra-azacrown eter çözeltileri diklormetan ve kloroformda hazırlandı. Çözeltiler aşağıdaki tabloda verildiği şekilde seyreltildi.

Çizelge 2.2 Tetra-azacrown eter Çözeltilerinin Hazırlanması

Çöz. No	Molarite	0.0032 M Stok çözeltilisinden gerekli miktar (mL)	CH ₂ Cl ₂ ve CHCl ₃ ile seyreltilen son hacim(mL)
1	0.002	6.250	10
2	0.0008	2.500	10
3	0.00004	1.125	10
4	0.00004	0.125	10

2.5 Kondüktometrik ve Potansiyometrik Çalışmalar için Deney Metodu

Kondüktometrik çalışmalarda kullandığımız çözeltiler ayrı ayrı %50 ve %80 dioksan-su karışımlarında metal tuzunun tetra-azacrown etere oranı 1:1 olacak şekilde hazırlandı. Kondüktometrik ölçümler 25±0,05 °C ta ayarlanmış sabit sıcaklık banyosuyla irtibatlı ceketli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Kondüktivite hücresi yerleştirilmeden önce çözelti içeren sistem belirli bir süre manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit sıcaklığa getirilmiştir. Sistemin daha sonra hücre sabiti 25 °C de 0,769 cm⁻¹ [28] olarak belirlenen kondüktivite hücresiyle birlikte dengeye gelmesi için belirli bir süre beklendi. Her bir sonuç biri birinden bağımsız olan 10 deneysel ölçümün ortalaması olarak belirlendi.

Benzer süreç potansiyometride de uygulanıp ölçümler ilgili katyona seçimli elektrodlar ve iyonmetre ile yapılmıştır.

2.6 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu için Deney Metodu

Sıvı- sıvı metal ekstraksiyonları için öncelikle belirli metal ve tetra-azacrown eter çözeltileri hazırlandı (metal:ligand oranları; 1:1, 1:10, 1:20 ve

1:50). 10 ar mL metal ve ligand çözeltileri rodajlı 100 mL lik erlende birleştirildi. 25 °C sabit sıcaklıkta çalkalayıcı bir su banyosu içinde 2,50 saat çalkalandı. Çalkalama işlemi durdurulduktan sonra çözeltileri dengeye gelmesi için 30 dakika beklendi. Alınan numuneler ayrı ayrı Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve Inductive Coupled Plasma – Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) metodları ile analiz edildi. Elde edilen metal derişimleri deneysel hesaplamalarda kullanıldı.

Seçicilik katsayısı çalışmasında ise yedi metal karışımını içeren 0.00004 M lik çözeltiler ile ligand çözeltileri 1:1 ve 1:20 metal:ligand oranlarında karıştırılarak yapılan ekstraksiyon sonrası alınan sulu çözeltilerin ICP ile analizi neticesinde çözeltilerde derişimi azalan metallerin miktarları olarak belirlendi. Yukarıdaki aynı yöntem kullanılarak sulu fazda kalan metal konsantrasyonları belirlendi.

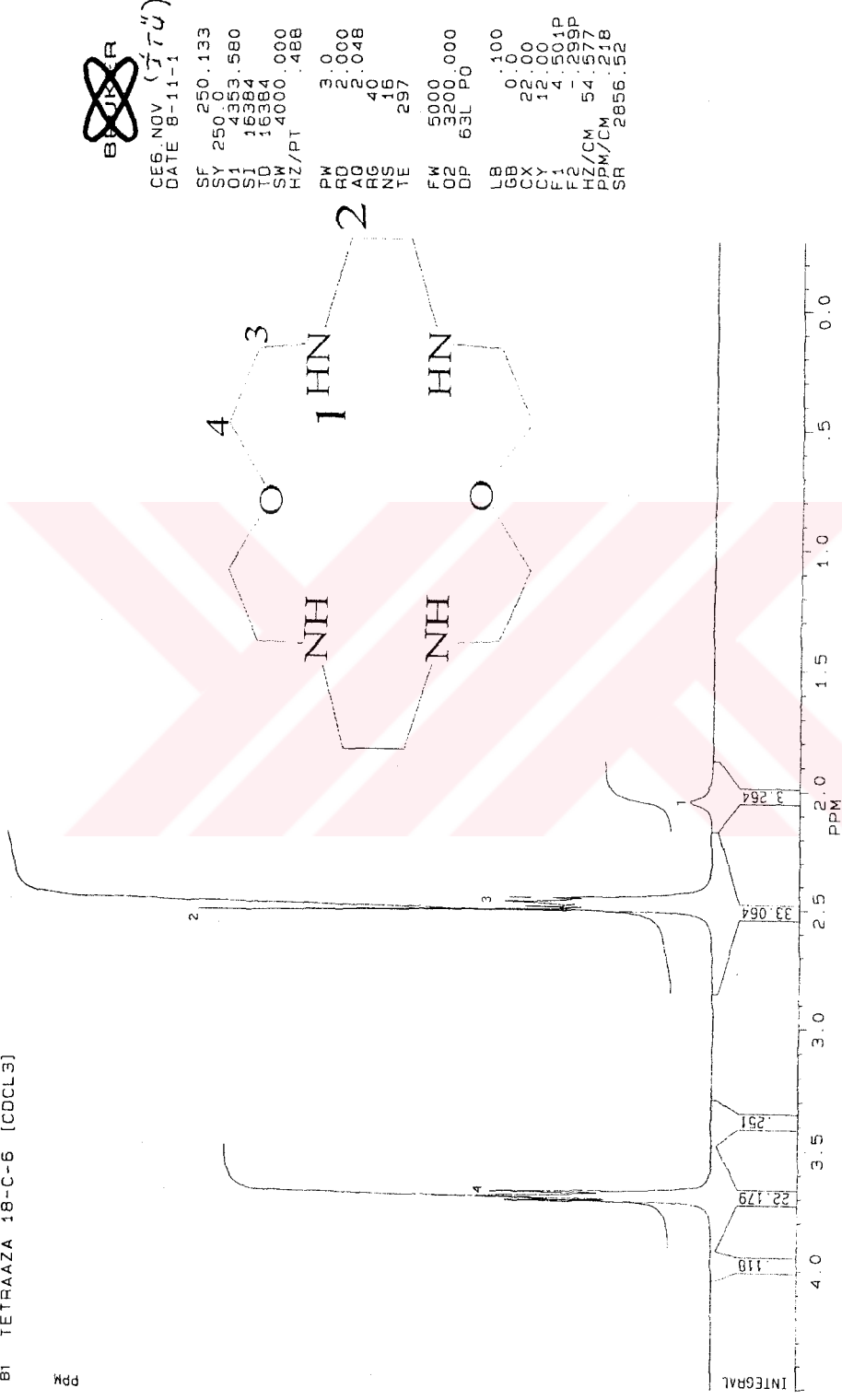
Ligandın organik fazda çözünen miktarının sulu fazdaki çözünen miktarına oranı yani dağılım katsayısı sabiti ($K_{D,L}$) nin belirlenmesinde gravimetrik yöntem kullanılmıştır [123].

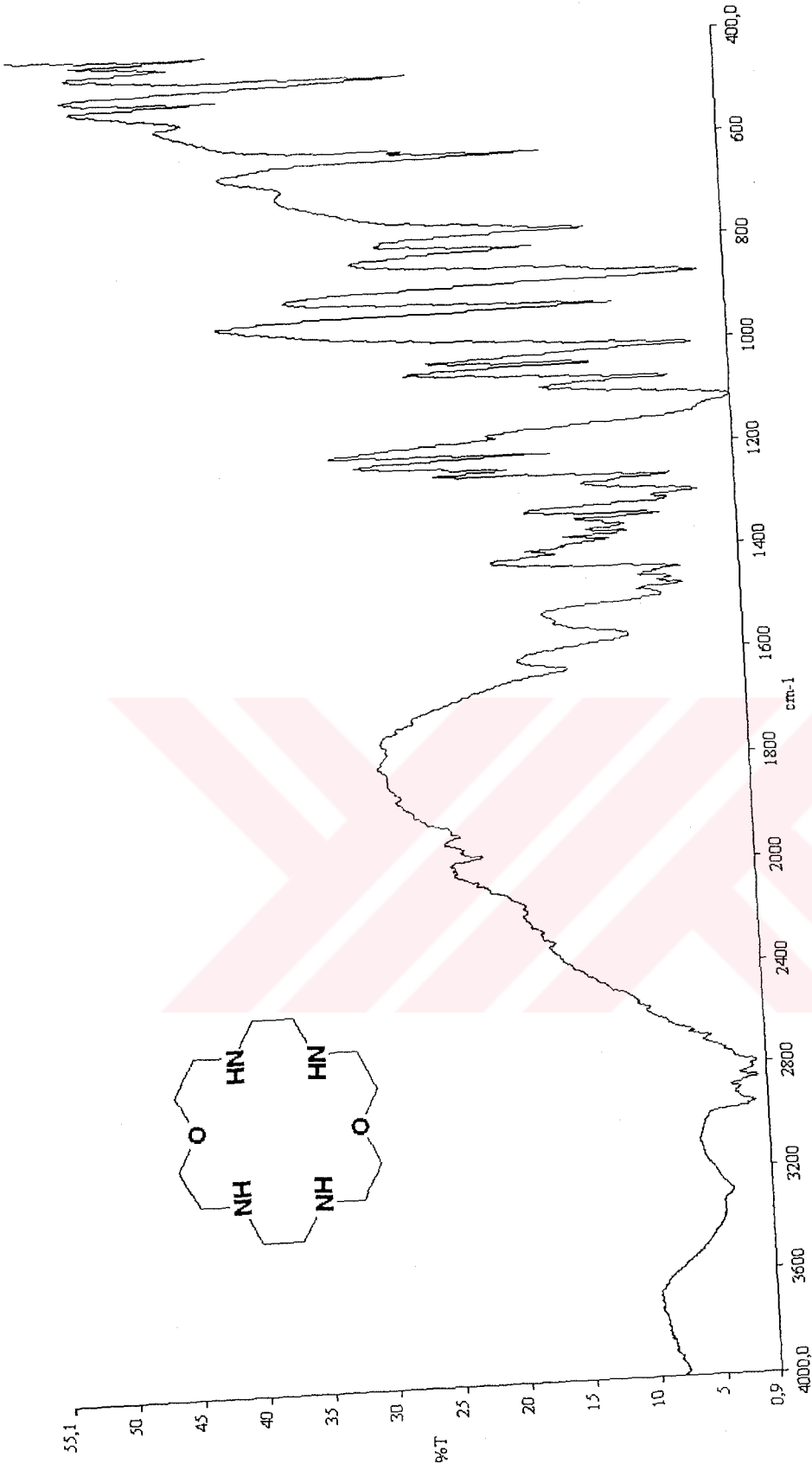
Cu^{2+} nin pH çalışmasında bir önceki sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çalışılan yöntem kullanıldı. Burada farklı olarak ise stok $Cu(NO_3)_2$ çözeltilerileri pH 3,30, 4,80 ve 8,50 e tamponlanarak çalışıldı.

3. BULGULAR

3.1 Tetra-azacrown eterlerin ve türevlerinin ¹H NMR, FT-IR ve FAB-MS spektrumları

B1 TETRAAZA 18-C-6 (CDCL₃)

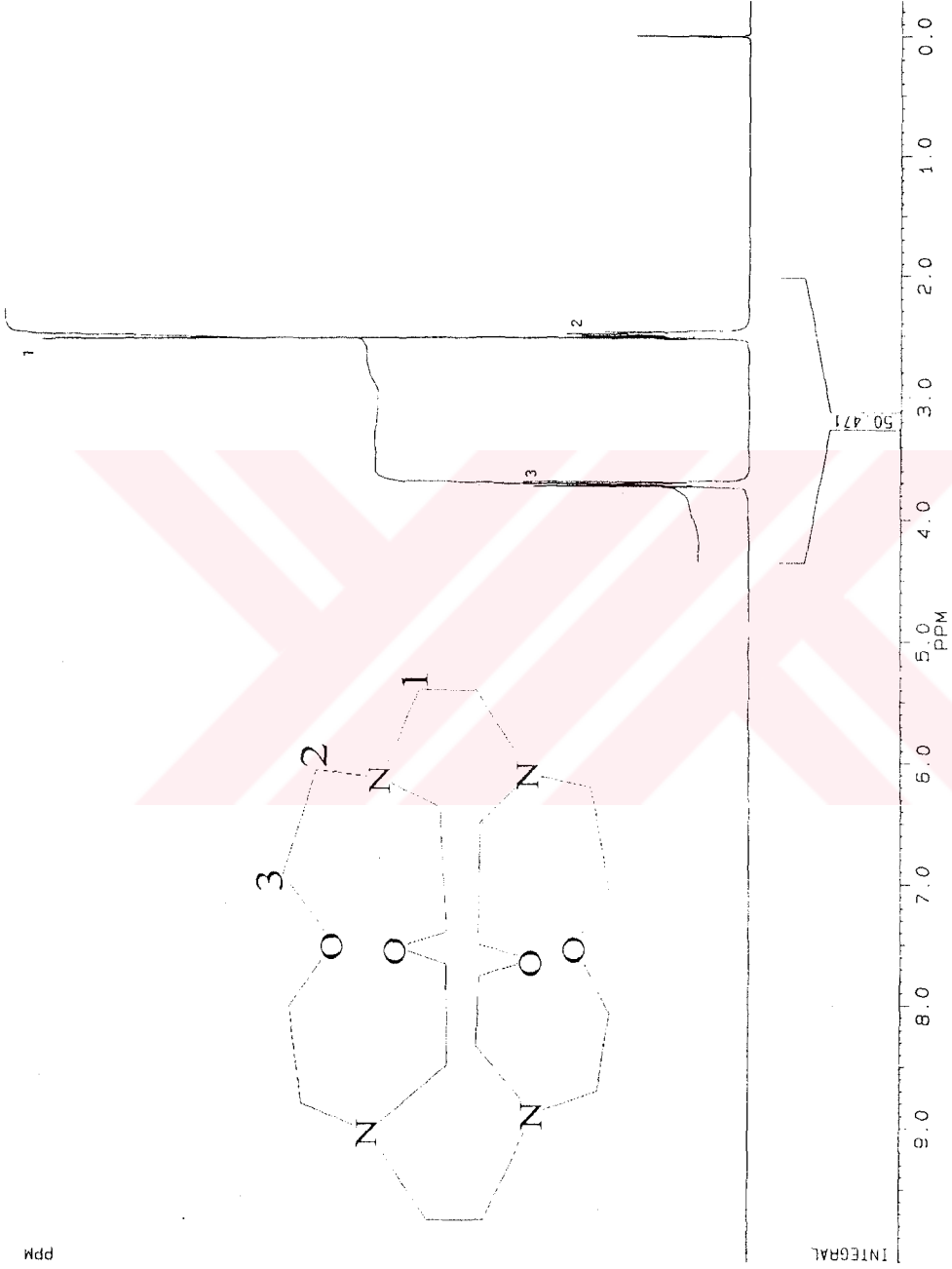




Şekil 3.2 B1 (Taza-18-Crown-6) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu

B2 (COCL3)

PPM



~~BRUKER~~

CE16 AUG (17U)
DATE 16-8-1

SF 250.133
SY 250.0
O1 4353.580
SI 16384
TD 16384
SW 4000.000
HZ/PT .488

PW 3.0
RD 2.000
AQ 2.048
RG 20
NS 16
TE 297

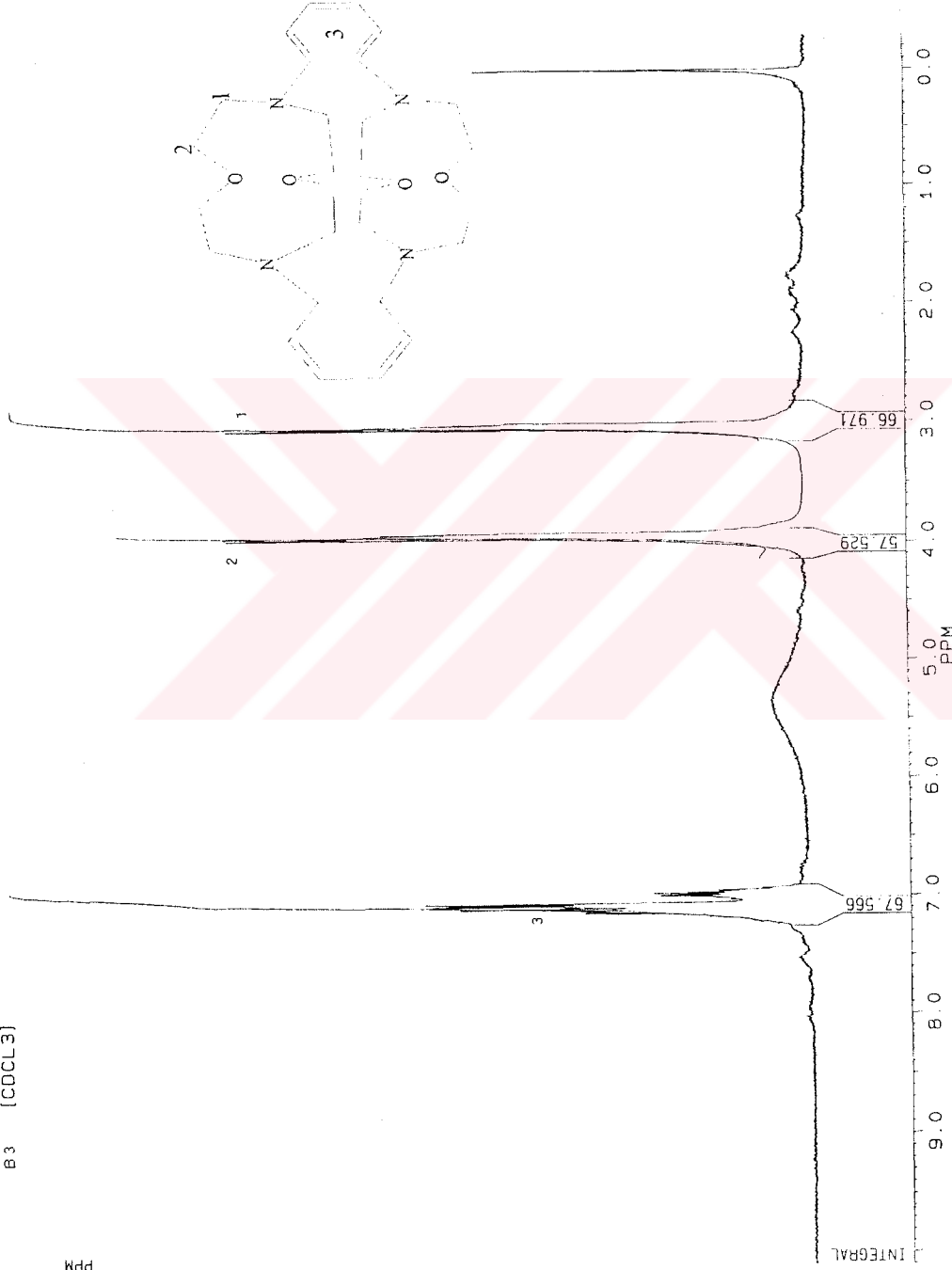
FW 5000
OZ 3200.000
DP 63L PO

LB .100
GB 0.0
CX 22.00
CY 14.00
F1 10.100P
F2 -299P
HZ/CM 118.231
PPM/CM .473
SR 2844.79

Şekil 3.3. Tetraaza-bis-18-Crown-6(B2) nin 1H-NMR spektrumu

B3 [COCL3]

PPM

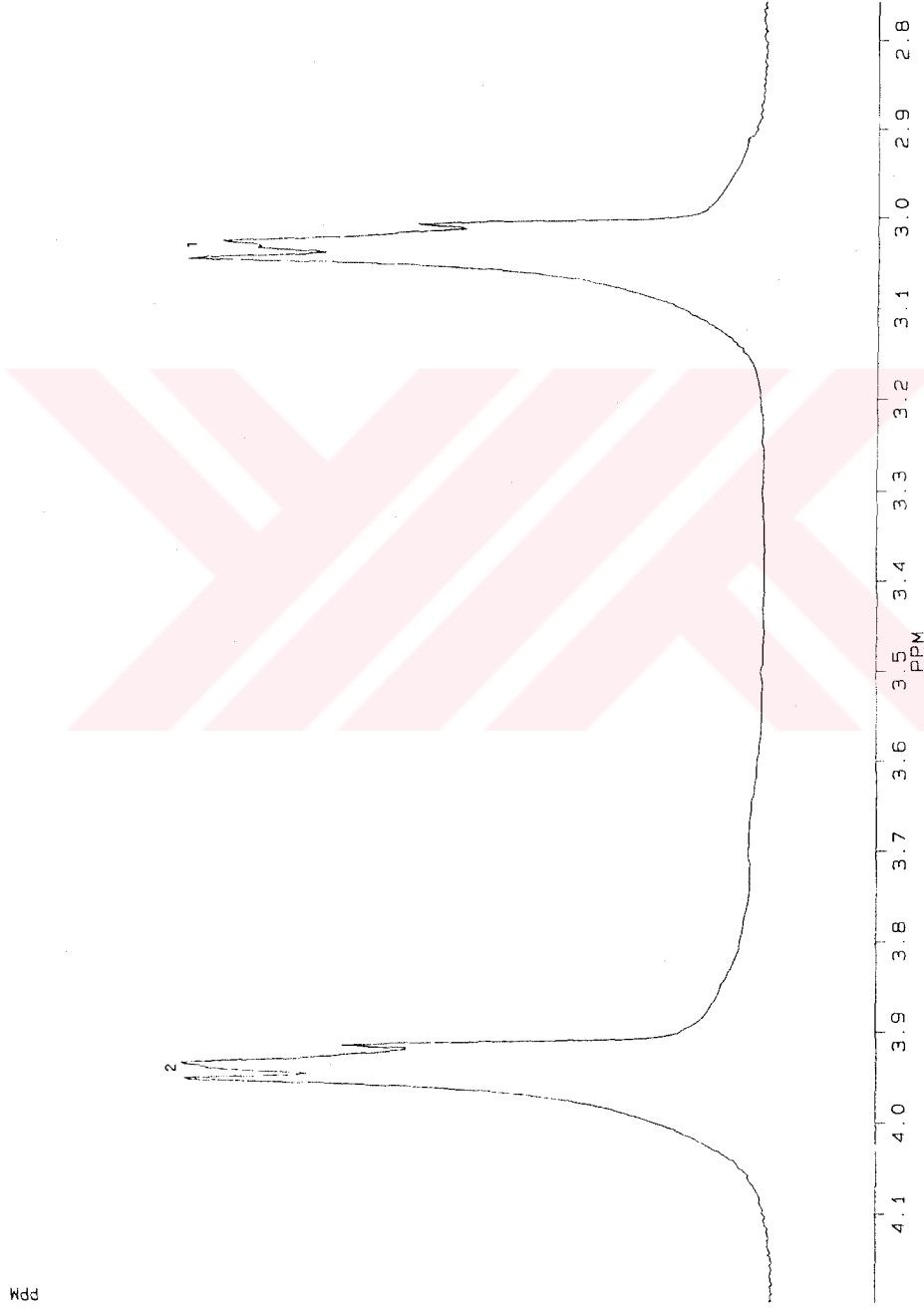


CE1 JUL
DATE 24-7-1
SF 250.133
SY 250.0
O1 4353.580
SI 16384
TD 16384
SW 4000.000
HZ/PT 488
PW 3.0
RD 2.000
AG 2.048
RG 80
NS 16
TE 297
FW 5000
O2 3200.000
DP 63L PO
LB 100
GB 0.0
CX 22.00
CY 12.00
F1 10.100P
F2 - 299P
HZ/CM 118.231
PPM/CM 473
SR 2851.63

Şekil 3.5. DB. Tetraaza-bis-18-Crown-6(B3) nin 1H-NMR spektrumu

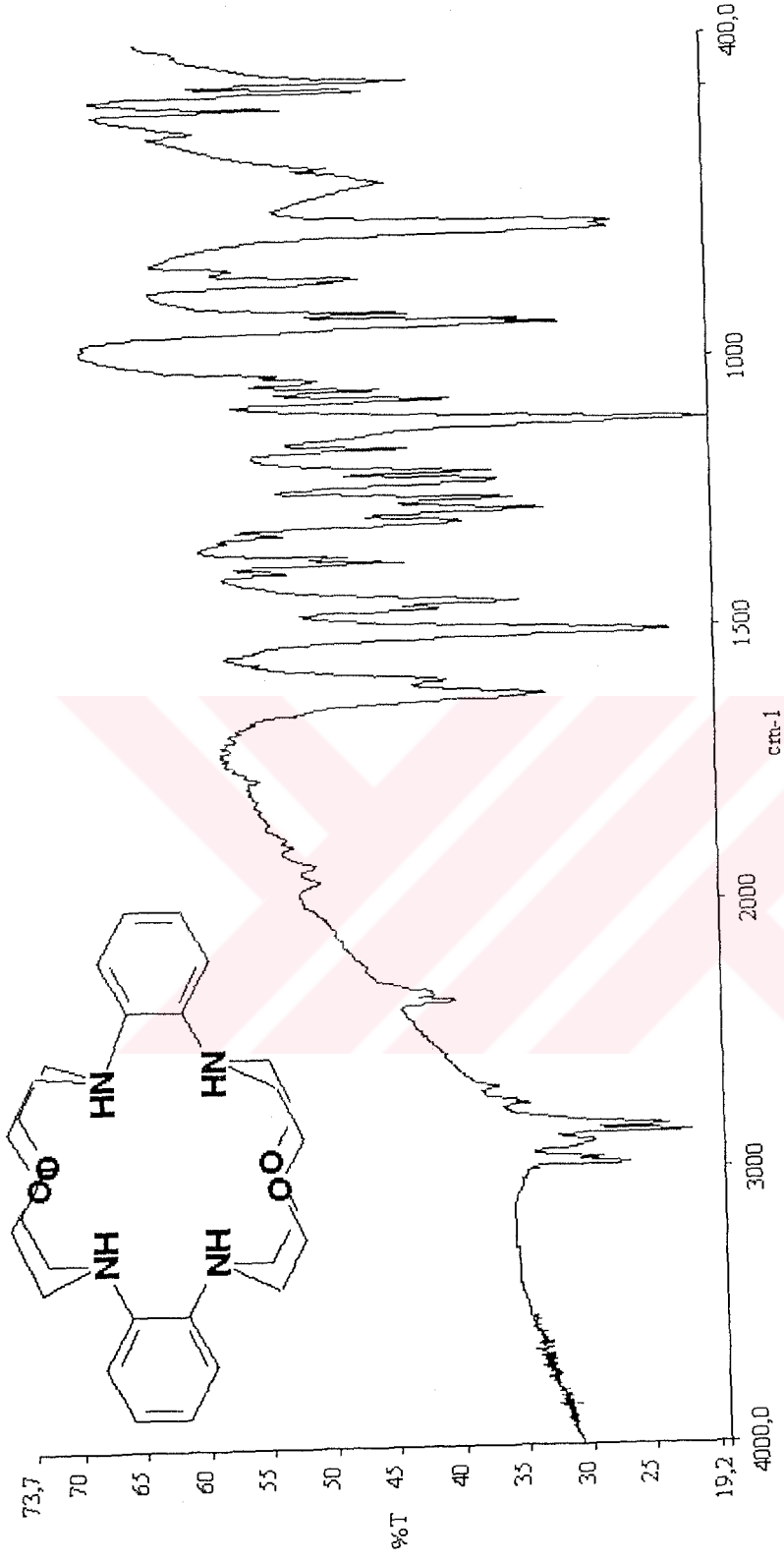
B3 [CDCL3]

Hdd

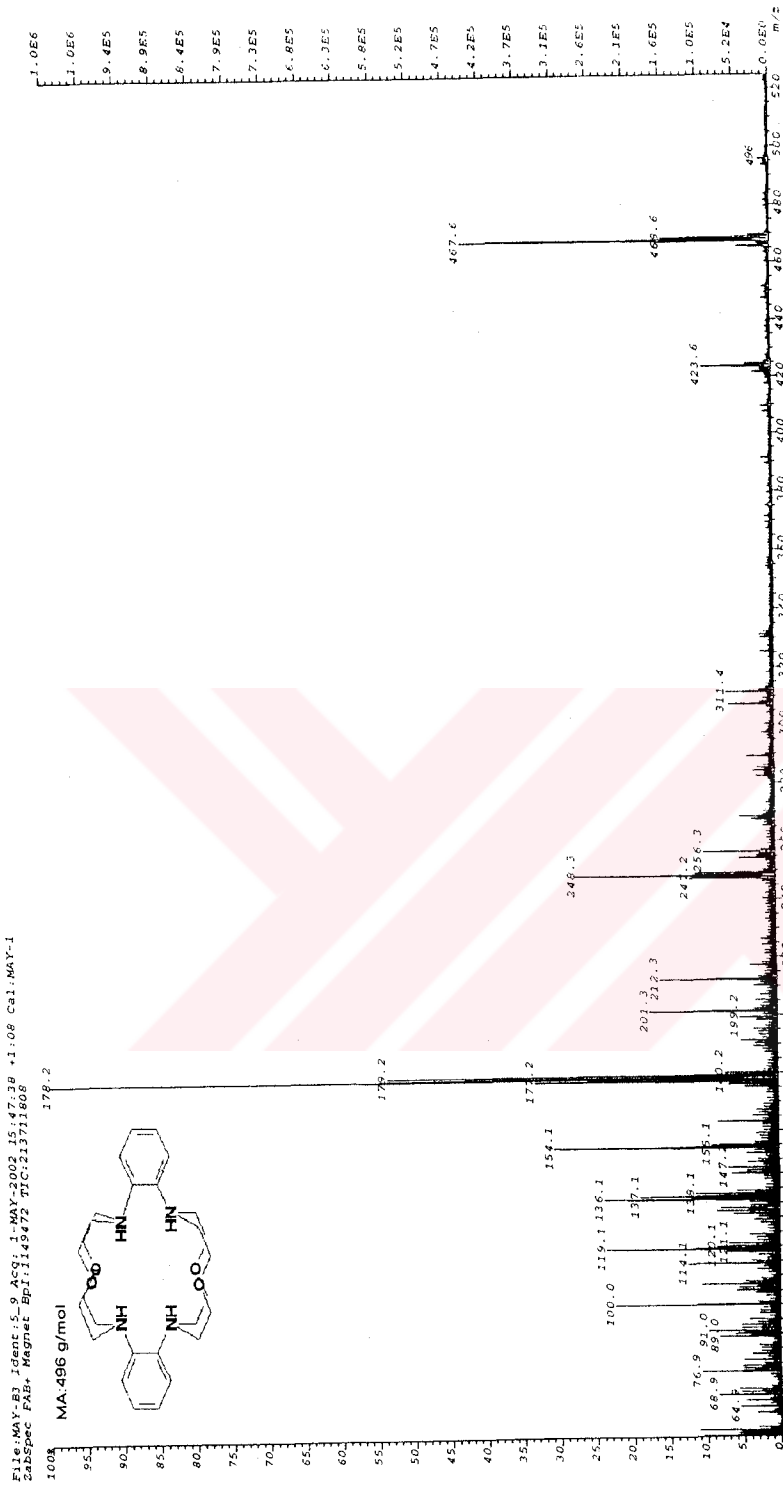


CE1 JUL
DATE 24-7-1
SF 250.133
SY 250 0
Q1 4353.580
SI 16384
TD 16384
SW 4000.000
HZ/PT .488
PW 3.0
RD 2.000
AQ 2.048
RG 80
NS 16
TE 297
FW 5000
QZ 3200.000
DP 63L P0
LB .100
GB 0.0
CX 22.00
CY 12.00
F1 4.1999
F2 2.7569
HZ/CM 16.402
PPM/CM 16.055
SR 2851.63

Şekil 3.6. DB. Tetra-aza-bis-18-Crown-6(B3) nin ¹H-NMR spektrumu(2)



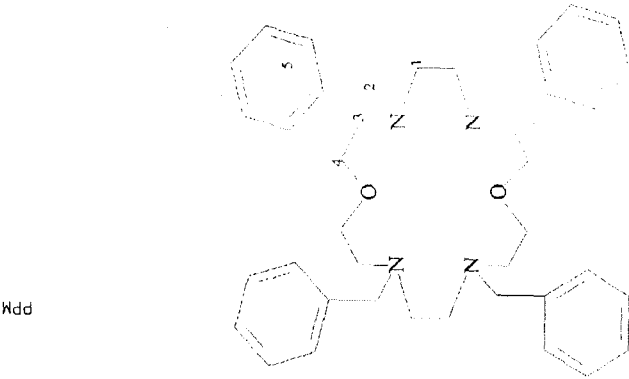
Şekil 3.7 DB-taza-bis- 18-Crown-6 (B3) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu



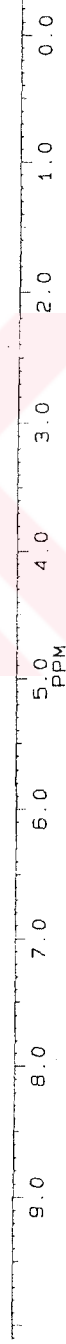
Şekil 3.8. DB. Tetra-aza-bis-18-Crown-6(B3) nin FAB-MS spektrumu

B 4 (CDCL3)

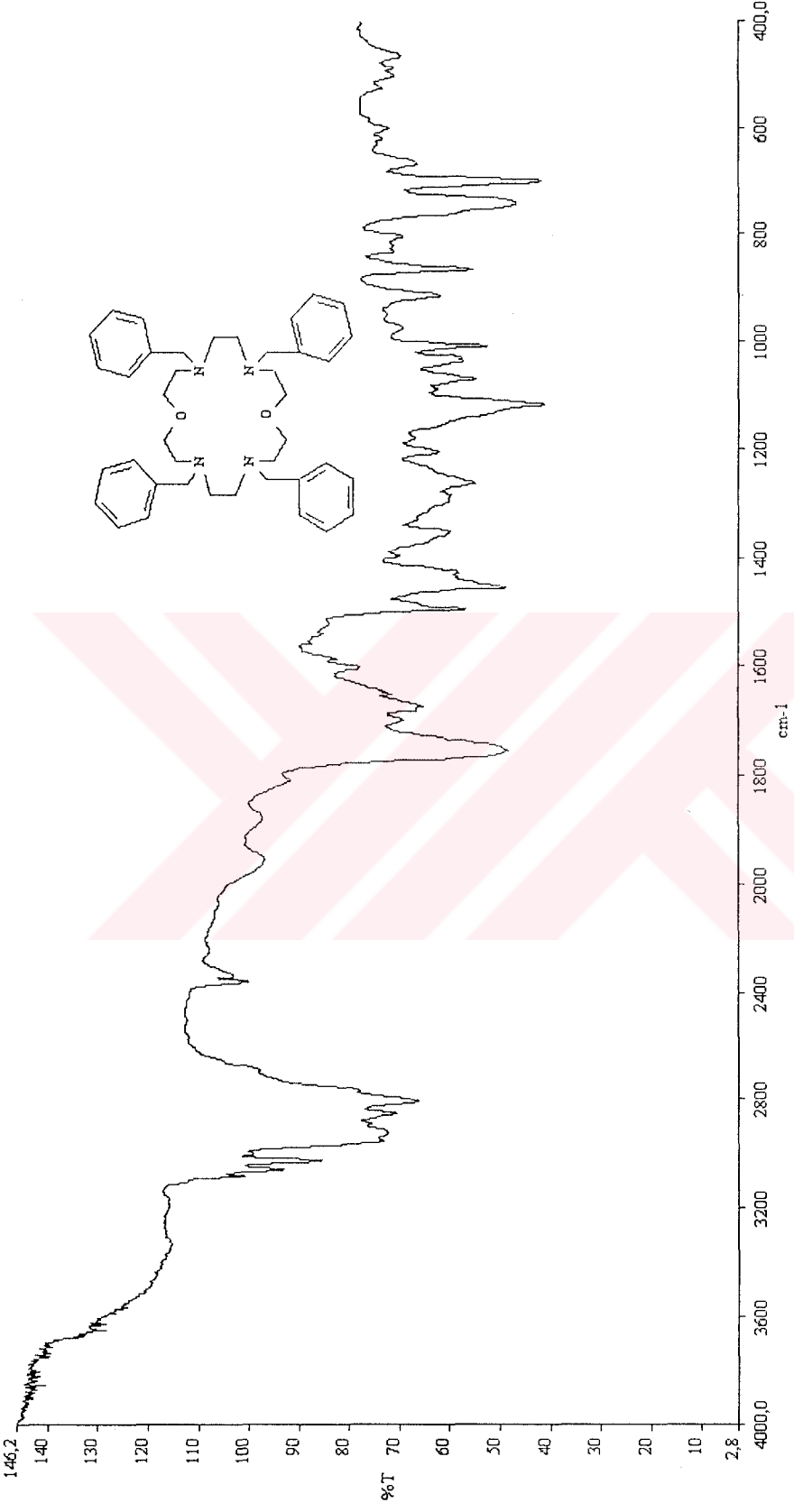
PPM



CE17.MAR1
DATE 29-3-2
SF 250.133
SI 250.0
O1 4353.580
SI 16384
TD 16384
SW 4000.000
HZ/PT .488
RW 3.0
RO 2.000
AQ 2.048
RG 32
NS 16
TE 297
FW 5000
O2 3200.000
DP 63L P0
LB .100
GB 0.0
CX 22.00
CY 15.00
F1 10.100P
F2 -299P
PPM/CM 118.231
SR 2857.01

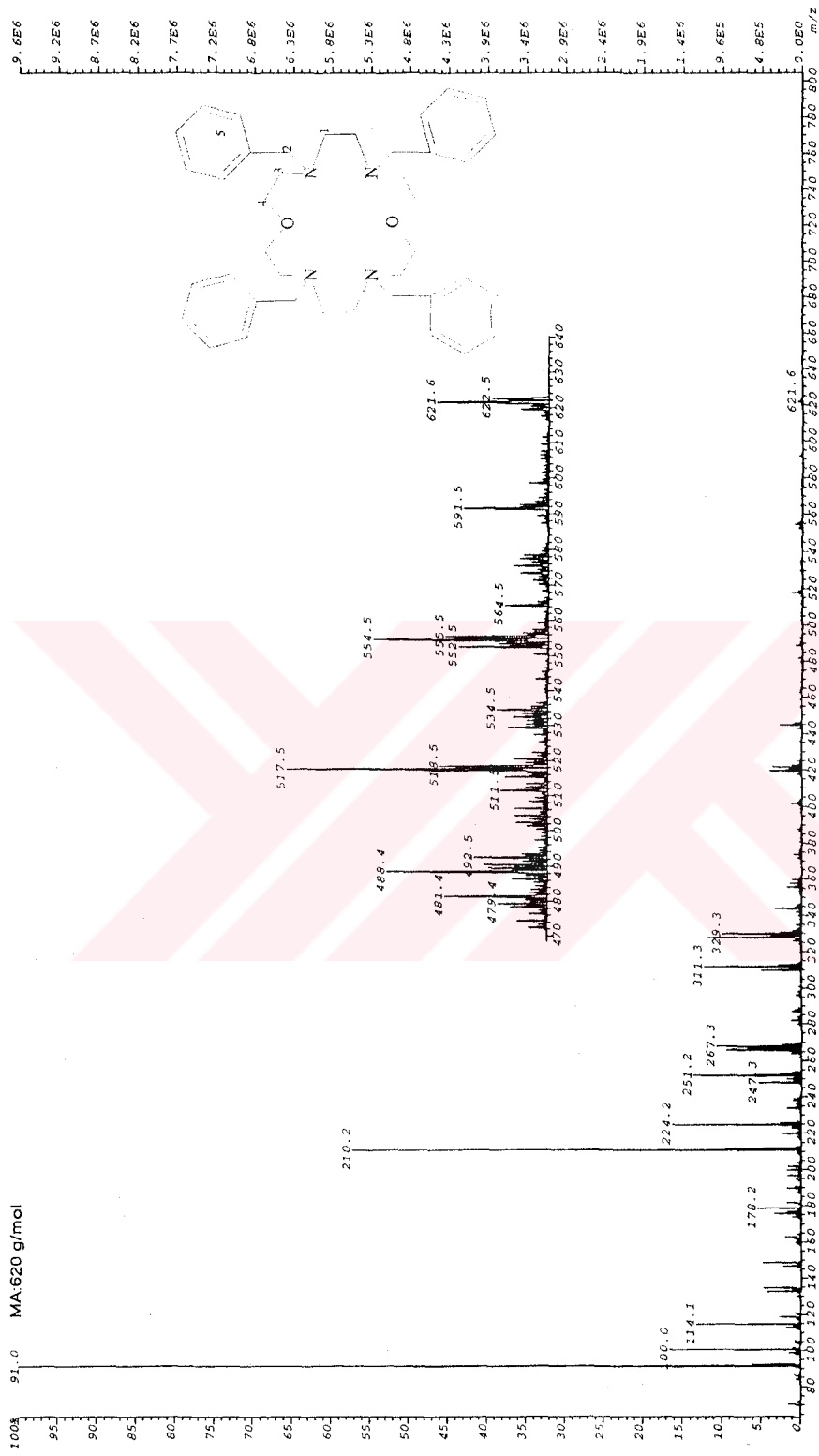


Şekil 3.9 Tetra-N-Benzil-taza-18-Crown-6 (B4) nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.10 Tetra-N- Benzil-taza-18-Crown-6 (B4) nin KBr diskıyla alınan IR spektrumu

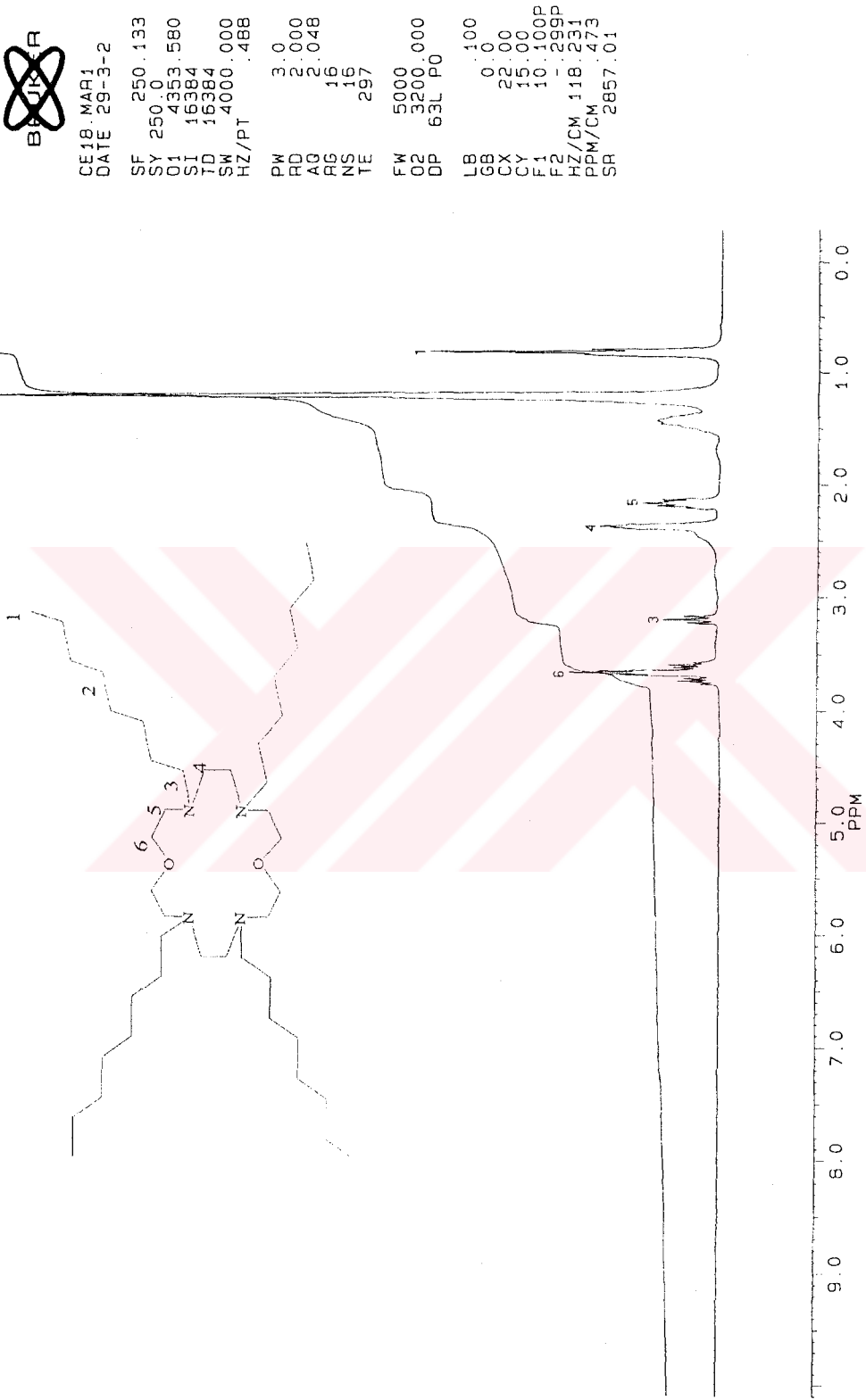
File: MAY-B4 Ident: 23_35-42-46-41_47_SMO(1)_51 Acq: 1-MAY-2002 14:07:59 +22:43 Cal: MAY-1
 ZASpec FAB+ Magnet BpI: 9980429 TIC: 594733568



Şekil 3.11 Tetra-N- Benzil-taza-18-Crown-6 (B4) nin FAB-MS spektrumu

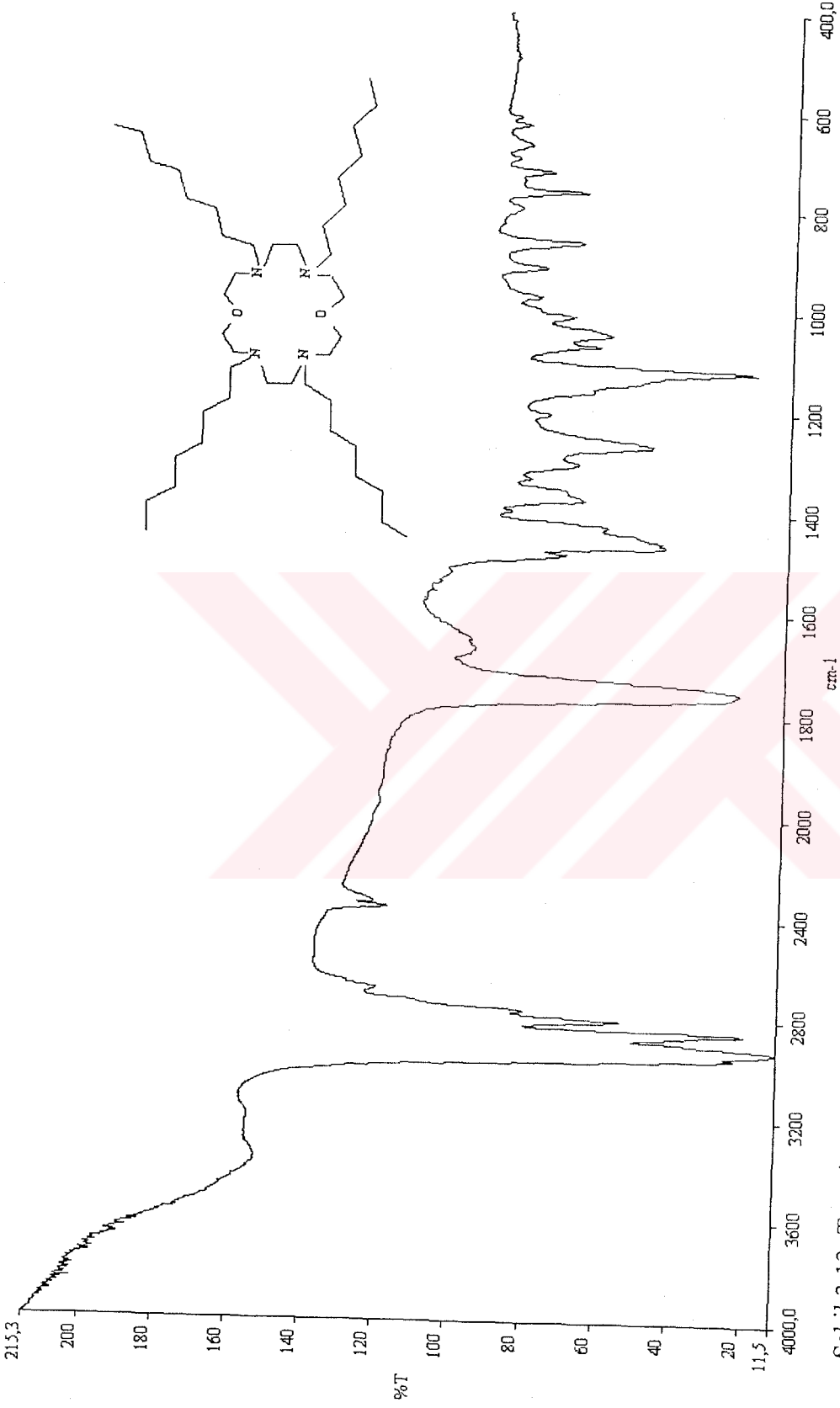
B 5 (CDCL3)

Wdd



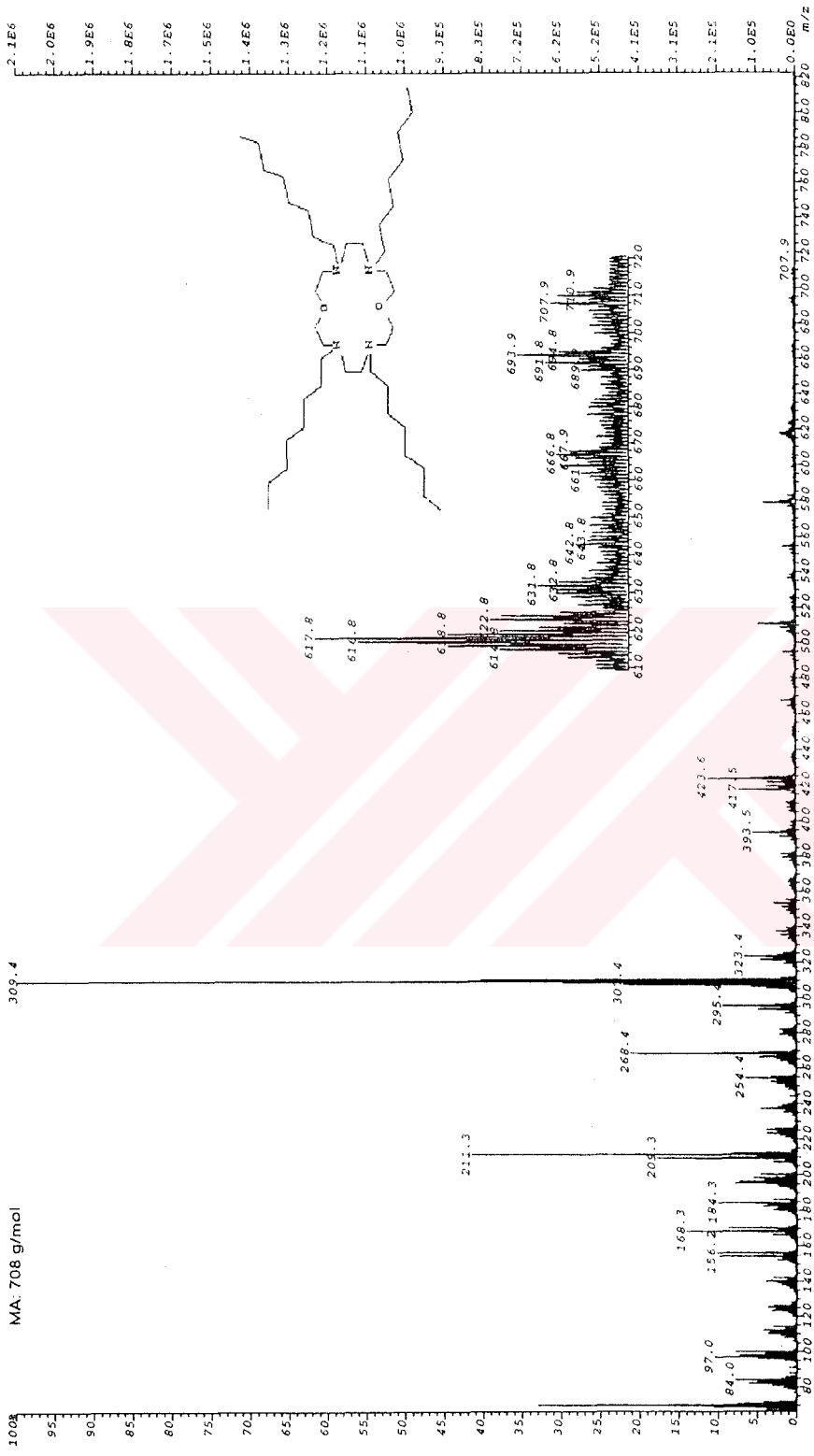
CE18.MAR1
DATE 29-3-2
SF 250.133
SY 250.0
O1 4353.580
SI 16384
TD 16384
SW 4000.000
HZ/PT .488
PW 3.0
RD 2.000
AQ 2.048
RG 16
NS 16
TE 297
FW 5000
O2 3200.000
DP 63L PO
LB .100
GB 0.0
CX 22.00
CY 15.00
F1 10.100P
F2 .299P
HZ/CM 118.231
PPM/CM .473
SR 2857.01

Şekil 3.12 Tetra-N- Oktıl-taza-18-Crown-6 (B5) nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.13. Tetra-N- Oktil-taza-18-crown-6 (B5)'nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu

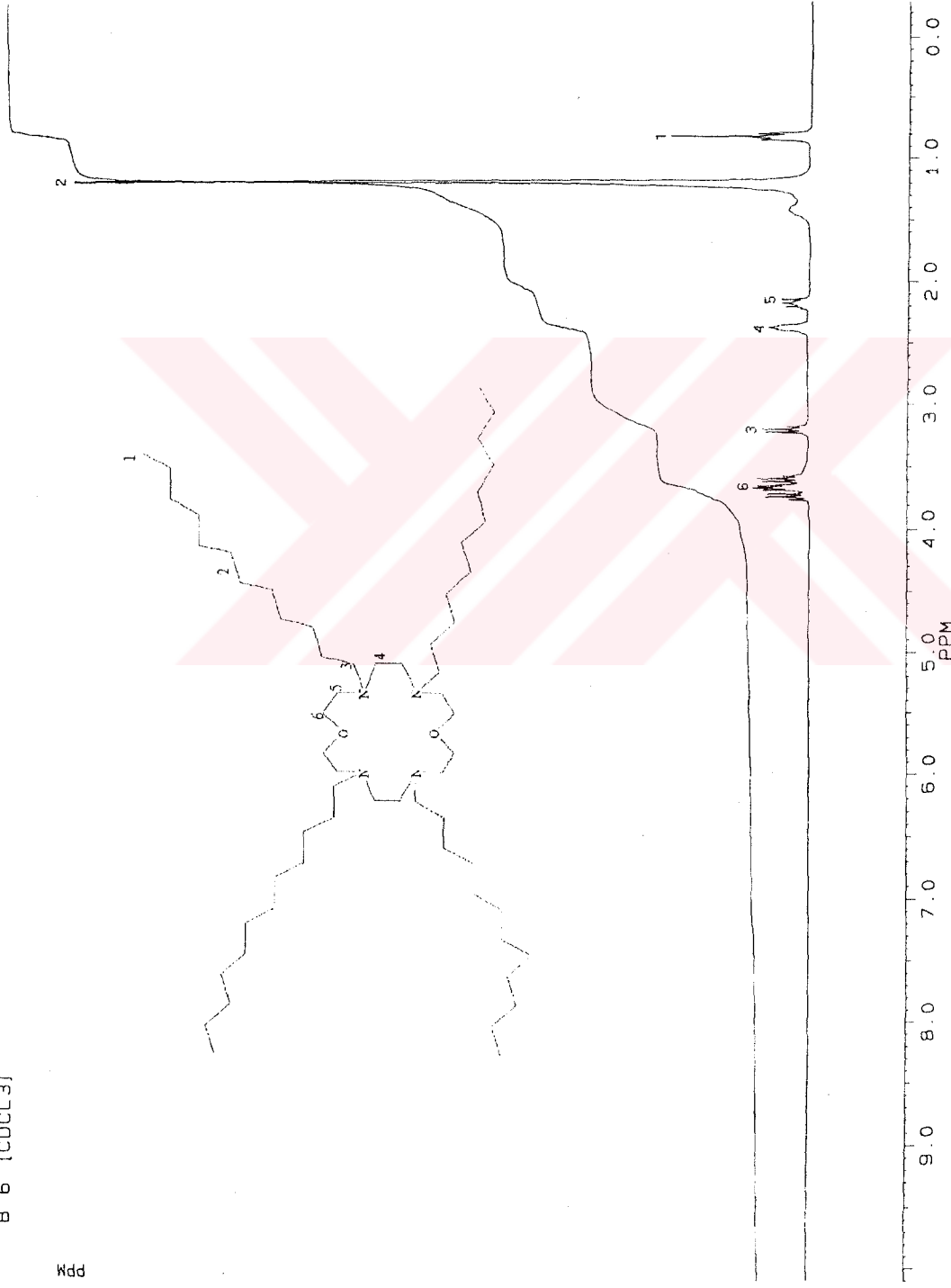
File: MAY-05 13:33:42 SMO.I.51.DC9. 1-MAY-2002 13:48:56 +15:22 Cal: MAY-1
 Zabspec FAB. Magnet ESI.2175507 TIC:27701520



Şekil 3.14 Tetra-N-Dodesil-taza-18-Crown-6 (B5) nin FAB-MS spektrumu

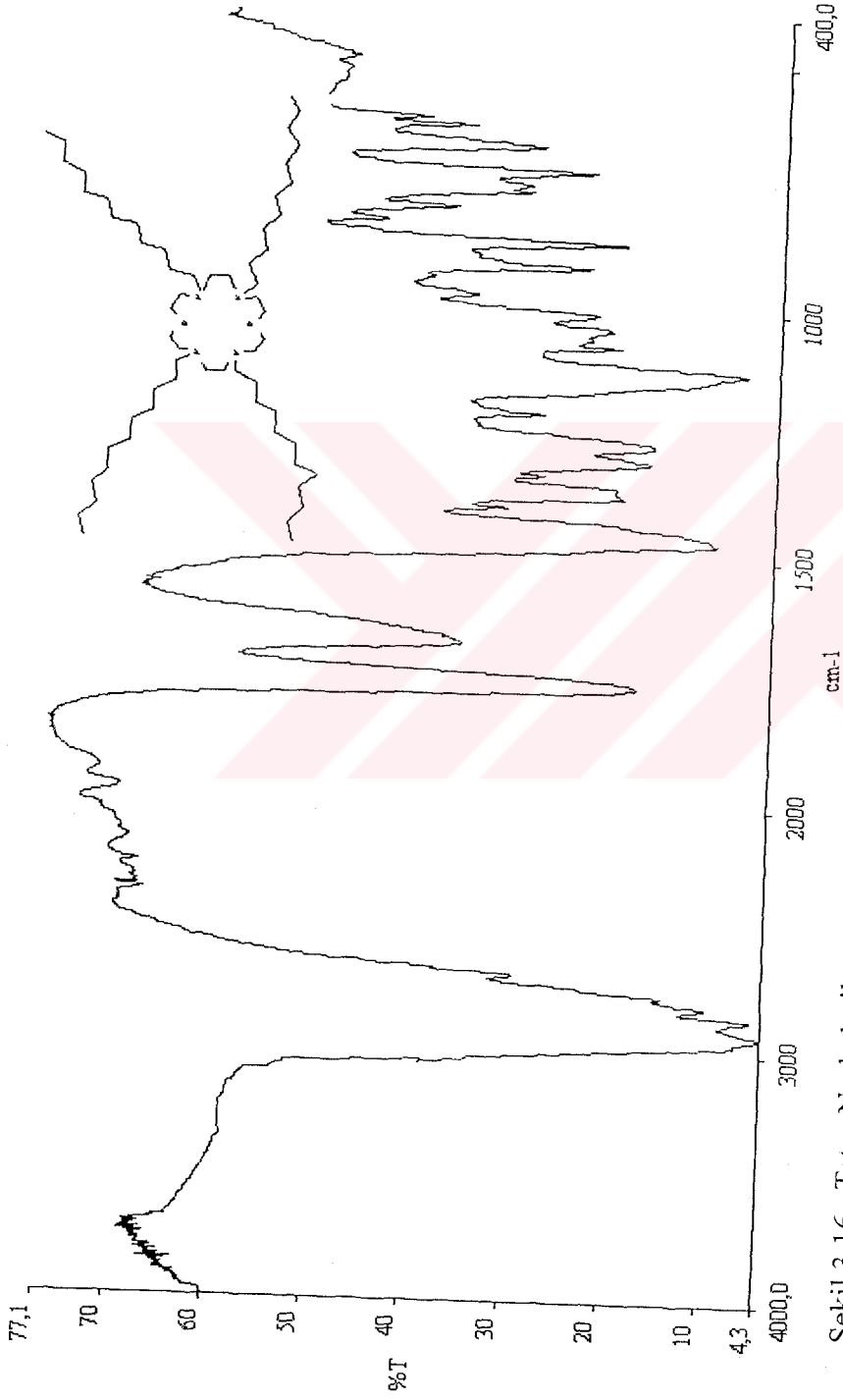
B 6 (CDCL3)

ppm

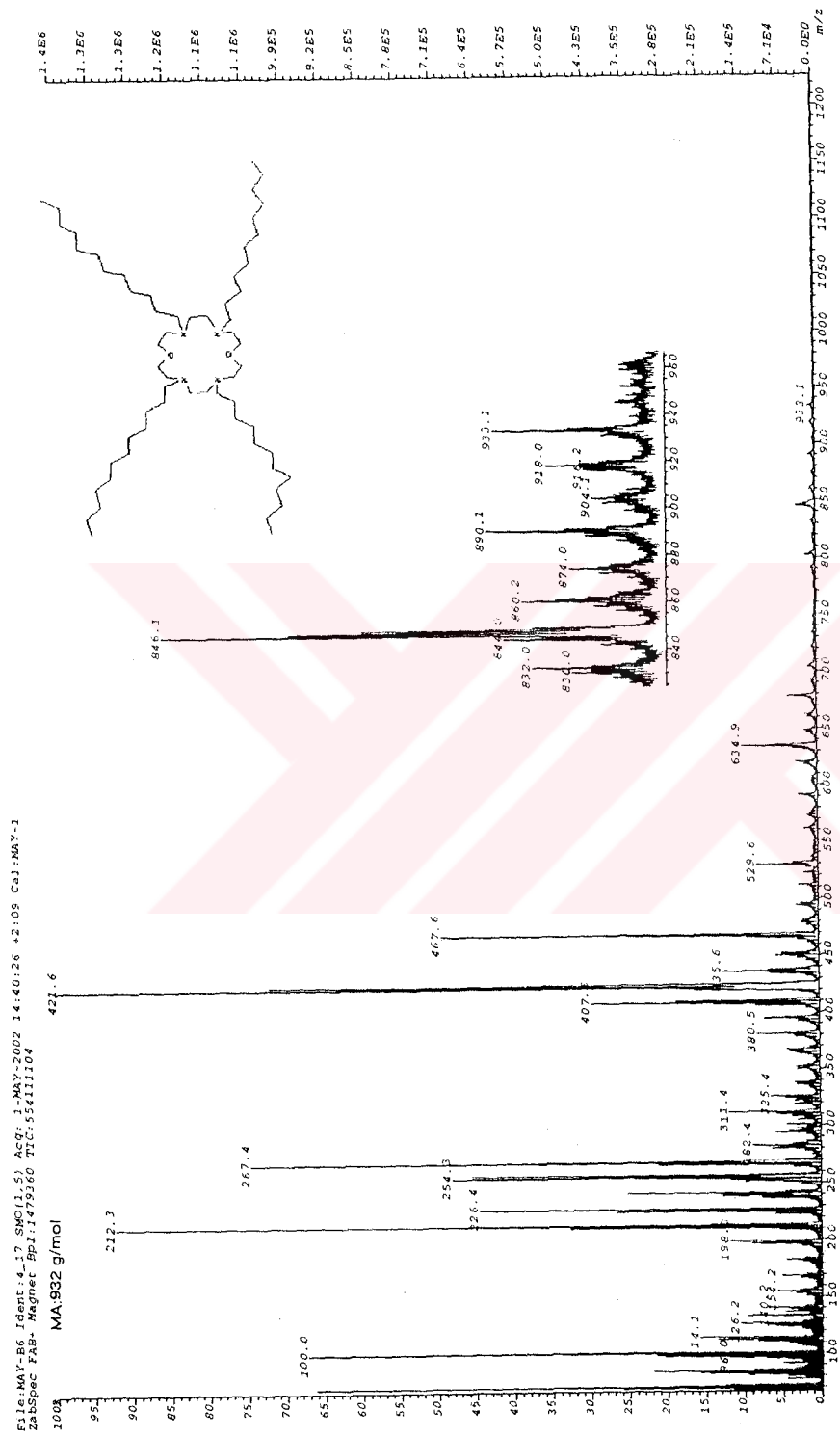


CE19 MARI
DATE 29-3-2
SF 250.133
SY 250.0
OI 4353.580
SI 16384
TD 16384
SM 4000.000
HZ/PT .488
PW 3.0
RO 2.000
AQ 2.048
RG 16
NS 16
TE 297
FW 5000
O2 3200.000
DP 63L P0
LB .100
GB 0.0
CX 22.00
CY 15.00
F1 10.100P
F2 .299P
HZ/CM 118.231
PPM/CM 473
SR 2857.01

Şekil 3.15. Tetra-N-Dodesil-taza-18-Crown-6(B6) nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.16. Tetra-N-dodesil-taza-18-crown-6 (B6) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu



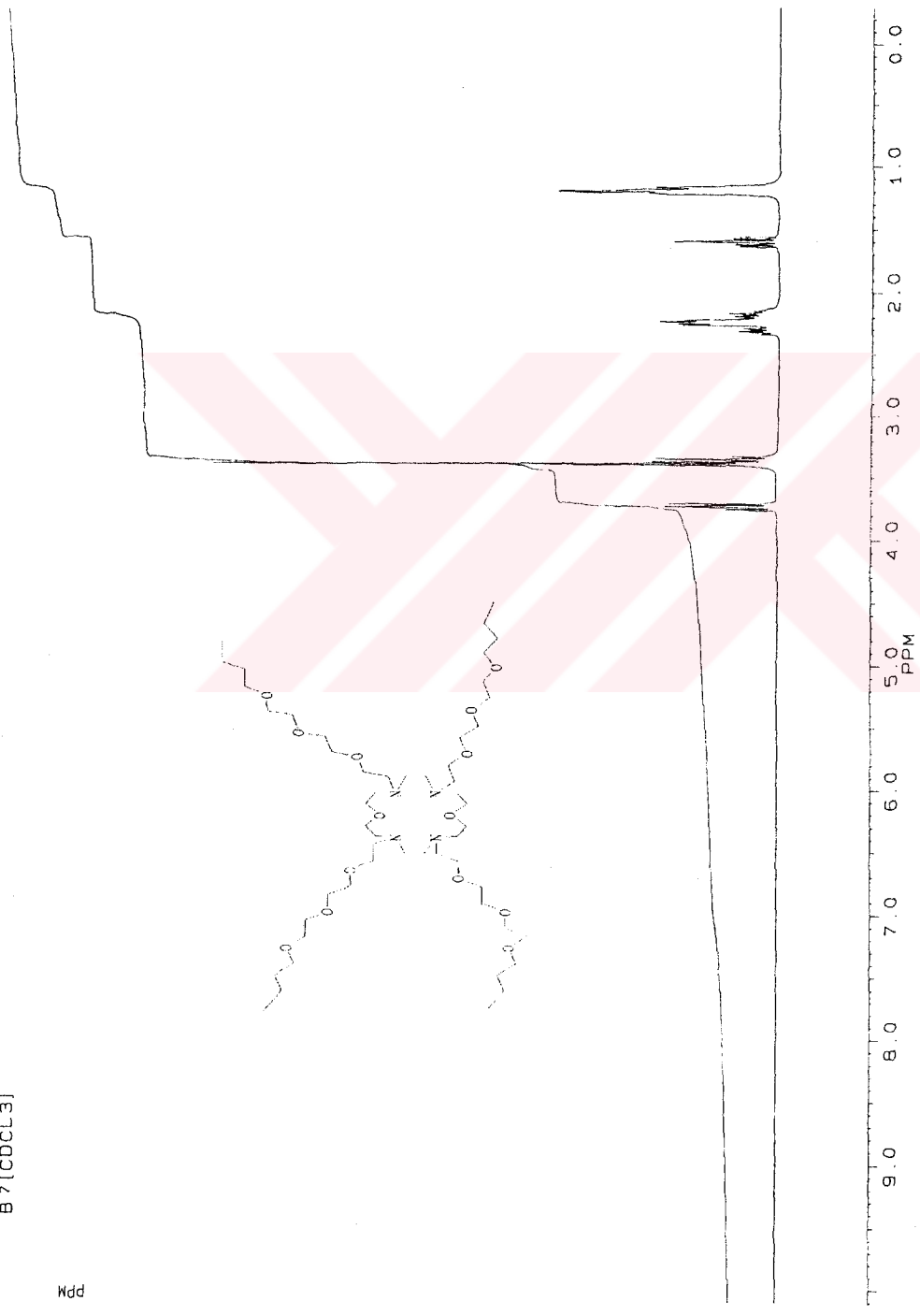
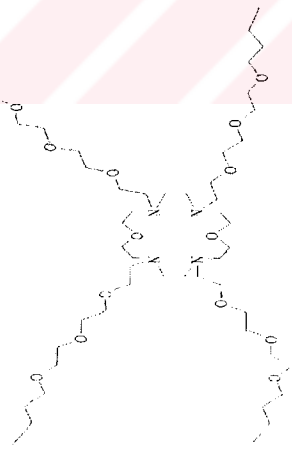
Şekil 3.17. Tetra-N-dodesil-taza-18-crown-6 (B6) nin FAM-MS spektrumu

B7 (CDCL3)

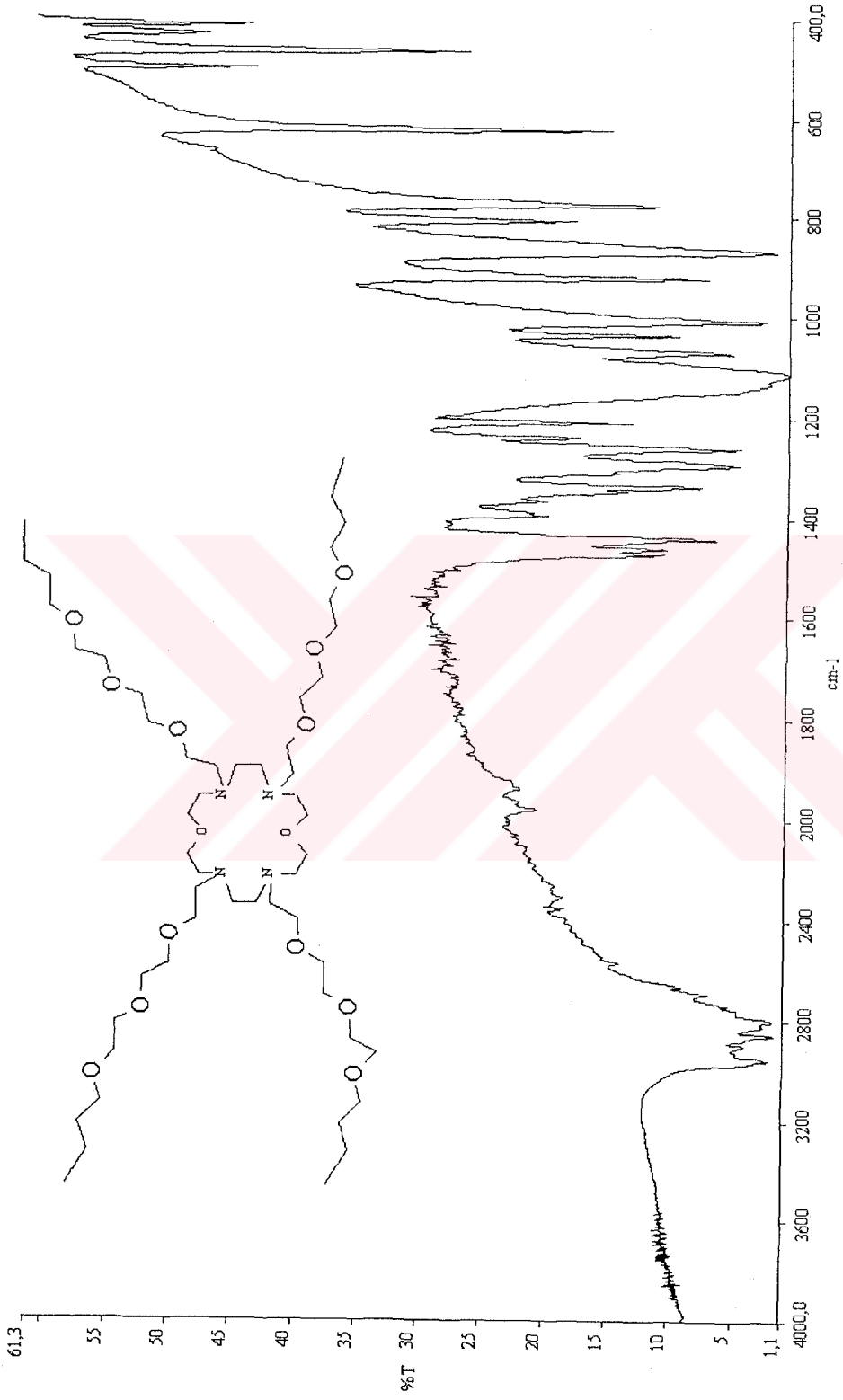
ppm



CE8.MAR1
DATE 18-3-2
SF 250.133
SI 250.0
SI 4353.580
SI 16384
TD 16384
SW 4000.000
HZ/PT .488
PW 3.0
PD 2.000
AQ 2.048
RG 20
NS 16
TE 297
FW 5000
QZ 3200.000
DP 63L P0
LB .100
GB 0.0
CX 22.00
CY 12.00
F1 10.100P
F2 -299P
HZ/CM 118.231
PPM/CM 473
SR 2857.01



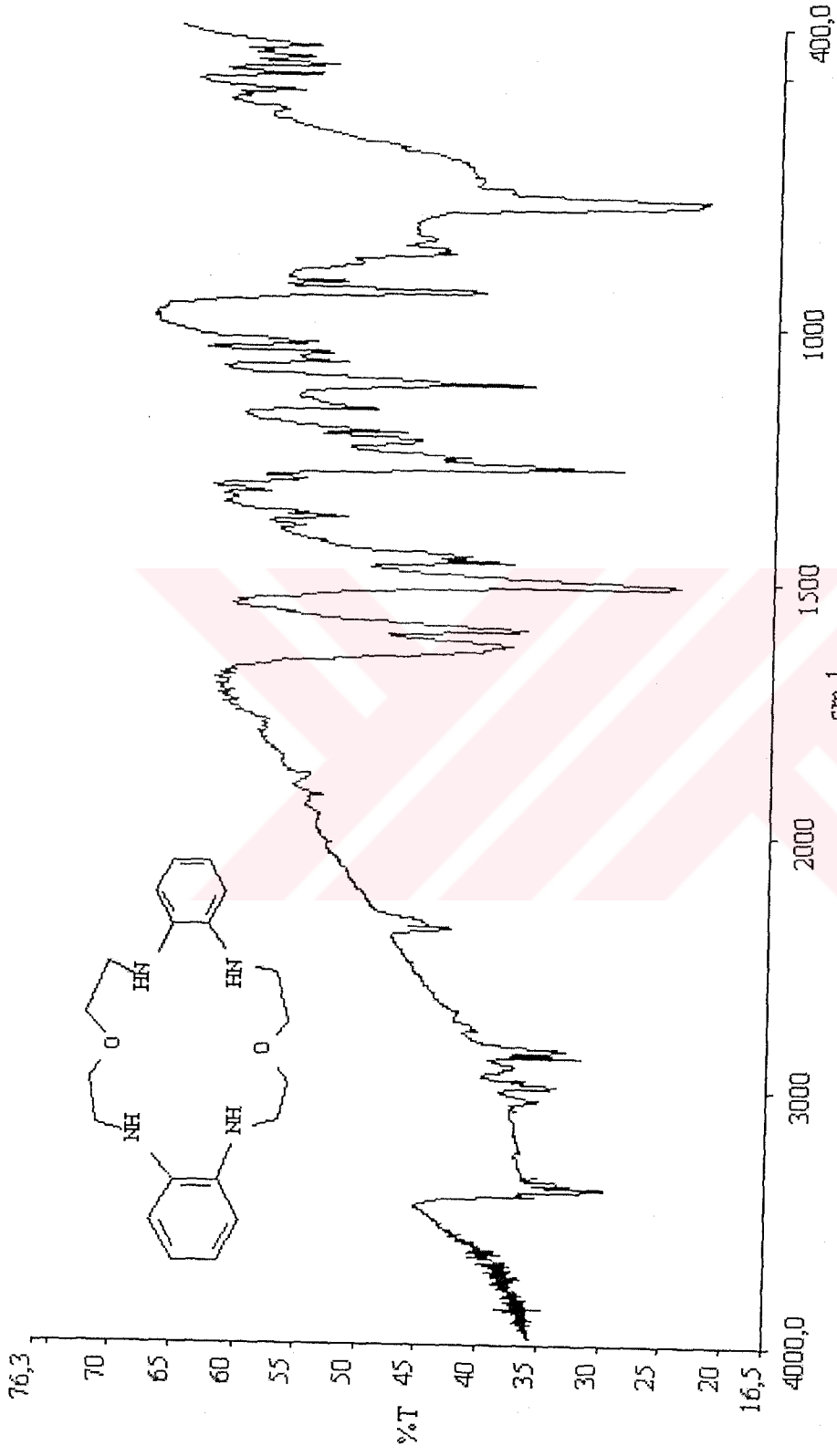
Şekil 3.18. Tetra-N-n-bütül treetilendlikol-taza--18-Crown-6(B7) nin ¹H-NMR spektrumu



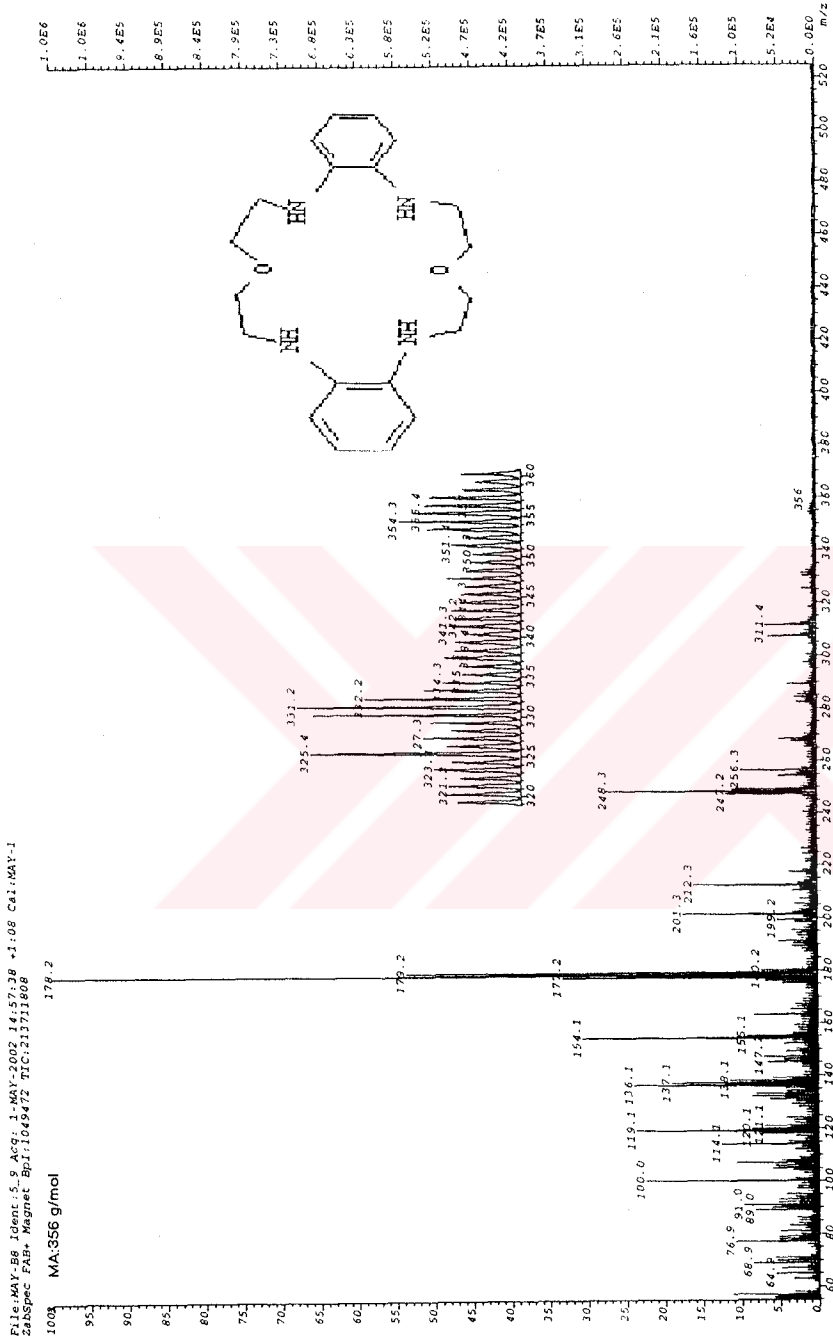
Şekil 3.19. Tetra-N-n-bütül treetilendlikol-taza--18-Crown-6(B7) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu



Şekil 3.20. Tetra-N-n-bütül treetilendikol-taza--18-Crown-6(B7) nin FAB-MS spektrumu



Şekil 3.21. DB Taza-18-Crown-6(B8) nin KBr diskiyle alınan IR spektrumu



Şekil 3.22. DB Taza-18-Crown-6(B8) nin FAB-MS spektrumu

3.2 Potansiyometrik Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar

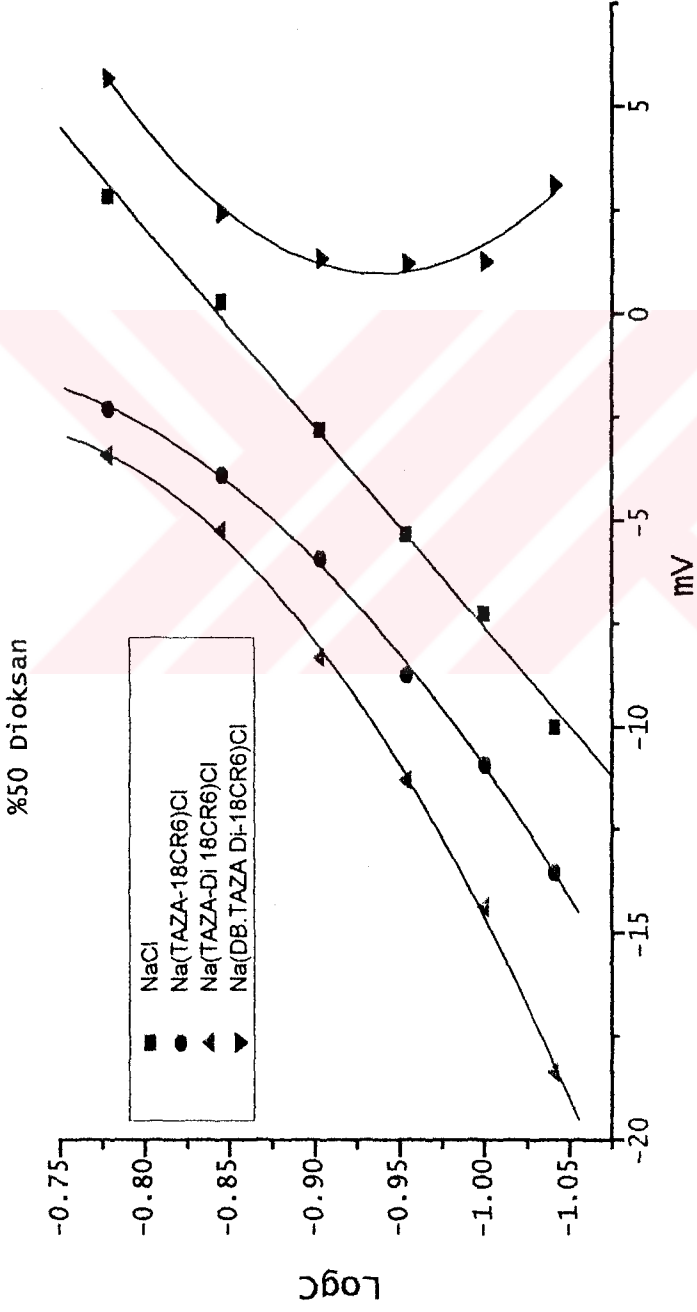
Çizelge 3.1 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaCl ve KCl ile TAZA-18-Crown-6(B1), TAZA-di-18-Crown-6(B2) ve DB-TAZA-di-18-Crown-6(B3) 'ün kompleksleşmeleri için değişen Log C lere karşı gözlenen potansiyeller (mV) ve denge sabitleri

TUZ	I/C	LogC	C (Molar)	Tuz (mV)	B1		B2		B3		Korelasyon Katsayısı
					mV	LogKe	mV	LogKe	mV	LogKe	
NaCl	6	-0,778	0,1666	2,83	-2,30	0,3646	-3,42	0,4806	5,68	-	0,9978
	7	-0,845	0,1429	0,30	-3,90	0,2267	-5,26	0,4006	2,42	-	
	8	-0,903	0,1250	-2,80	-5,93	0,1607	-8,30	0,4837	1,34	-	
	9	-0,954	0,1111	-5,33	-8,72	0,2629	-11,28	0,5886	1,23	-	
	10	-1,000	0,1000	-7,25	-10,9	0,3027	-14,26	0,7108	1,28	-	
	11	-1,041	0,0909	-9,98	-13,52	0,4362	-18,35	0,9355	3,12	-	
Ort. LogKe					0,3017			0,6405			
KCl	6	-0,778	0,1666	49,01	41,47	1,1672	34,71	1,9248	-11,76	6,1659	0,9988
	7	-0,845	0,1429	47,27	40,38	1,1807	35,36	1,7665	0,41	5,0159	
	8	-0,903	0,1250	46,21	39,45	1,1885	33,88	1,8429	5,10	4,5383	
	9	-0,954	0,1111	44,86	37,4	1,3567	33,29	1,8336	6,8	4,3339	
	10	-1,000	0,1000	44,00	36,84	1,3420	32,51	1,8523	8,47	4,1370	
	11	-1,041	0,0909	43,00	35,24	1,4687	31,33	1,9205	9,26	4,0232	
Ort. LogKe					1,2989			1,8601		5,4392	

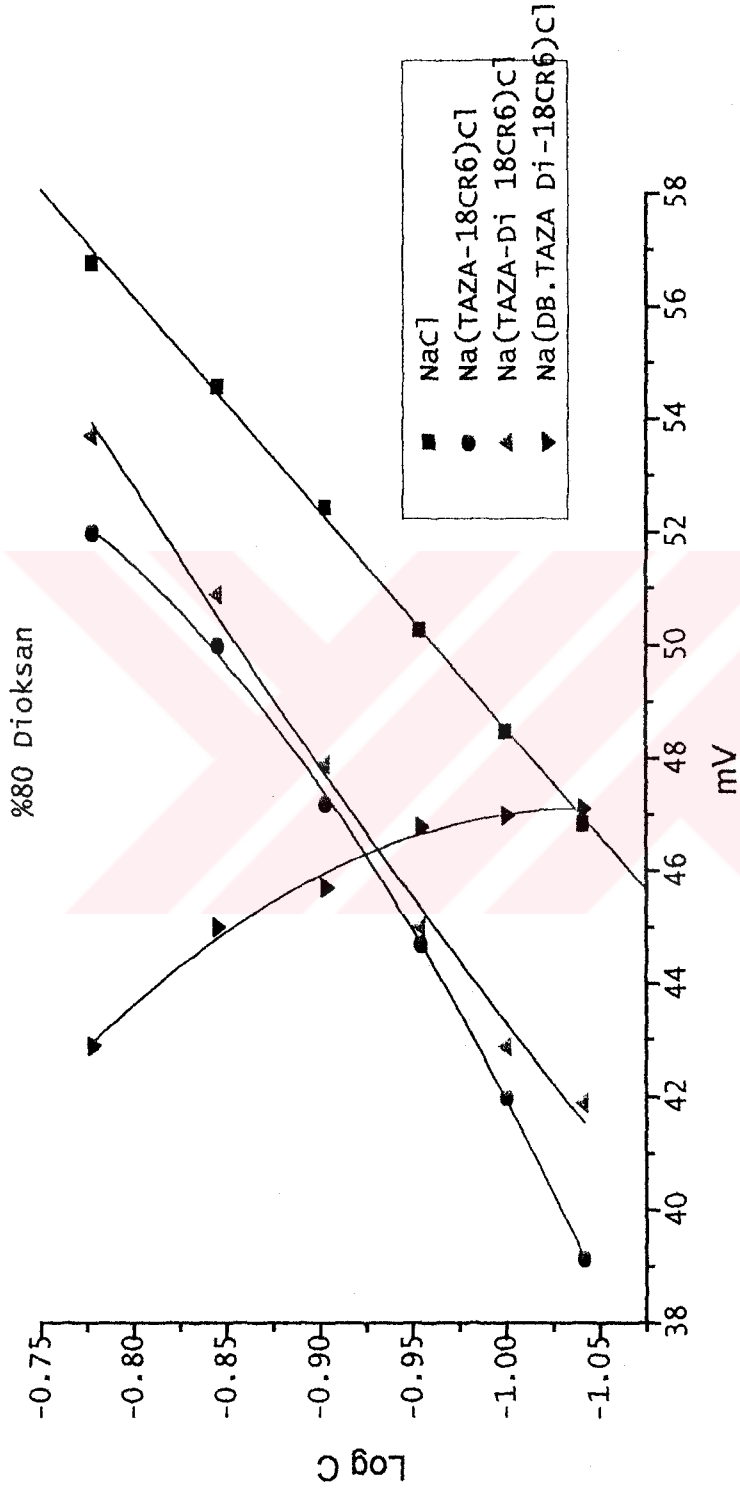
Çizelge 3.2 25°C 'de %75-80 dioksan/su karışımlarında NaCl ve KCl ile TAZA-18-Crown-6(B1), TAZA-di-18-Crown-6(B2) ve DB-TAZA-di-18-Crown-6(B3) 'ün kompleksleşmeleri için değişen Log C lere karşı gözlenen potansiyeller (mV) ve denge sabitleri

TUZ	I/C	LogC	C (Molar)	Tuz (mV)	B1		B2		B3		Korelasyon Katsayısı		
					mV	LogKe	mV	LogKe	mV	LogKe			
NaCl (%75 Dioks.)	6	-0,778	0,1666	2,83	-2,30	0,4552	-3,42	0,2043	5,68	1,2725	0,9991		
	7	-0,845	0,1429	0,30	-3,90	0,4491	-5,26	0,3155	2,42	0,9761			
	8	-0,903	0,1250	-2,80	-5,93	0,5827	-8,30	0,4884	1,34	0,7548			
	9	-0,954	0,1111	-5,33	-8,72	0,6984	-11,28	0,6611	1,23	0,4107			
	10	-1,000	0,1000	-7,25	-10,90	0,8515	-14,26	0,7512	1,28	0,0209			
	11	-1,041	0,0909	-9,98	-13,52	1,0205	-18,35	0,7212	3,12	-			
	Ort. LogKe					0,7280						0,7945	
	KCl (%80 Dioks.)	6	-0,778	0,1666	49,01	41,47	2,4931	34,71	3,0114	-11,76		1,5152	0,9995
		7	-0,845	0,1429	47,27	40,38	2,3909	35,36	3,0405	0,41		1,5014	
		8	-0,903	0,1250	46,21	39,45	2,1698	33,88	2,7356	5,10		1,4994	
		9	-0,954	0,1111	44,86	37,4	1,9692	33,29	2,4212	6,8		1,5605	
10		-1,000	0,1000	44,00	36,84	1,5295	32,51	2,0755	8,47	1,4723			
11		-1,041	0,0909	43,00	35,24	0,9722	31,33	1,8909	9,26	1,1473			
Ort. LogKe					2,1469					2,7172	1,4676		

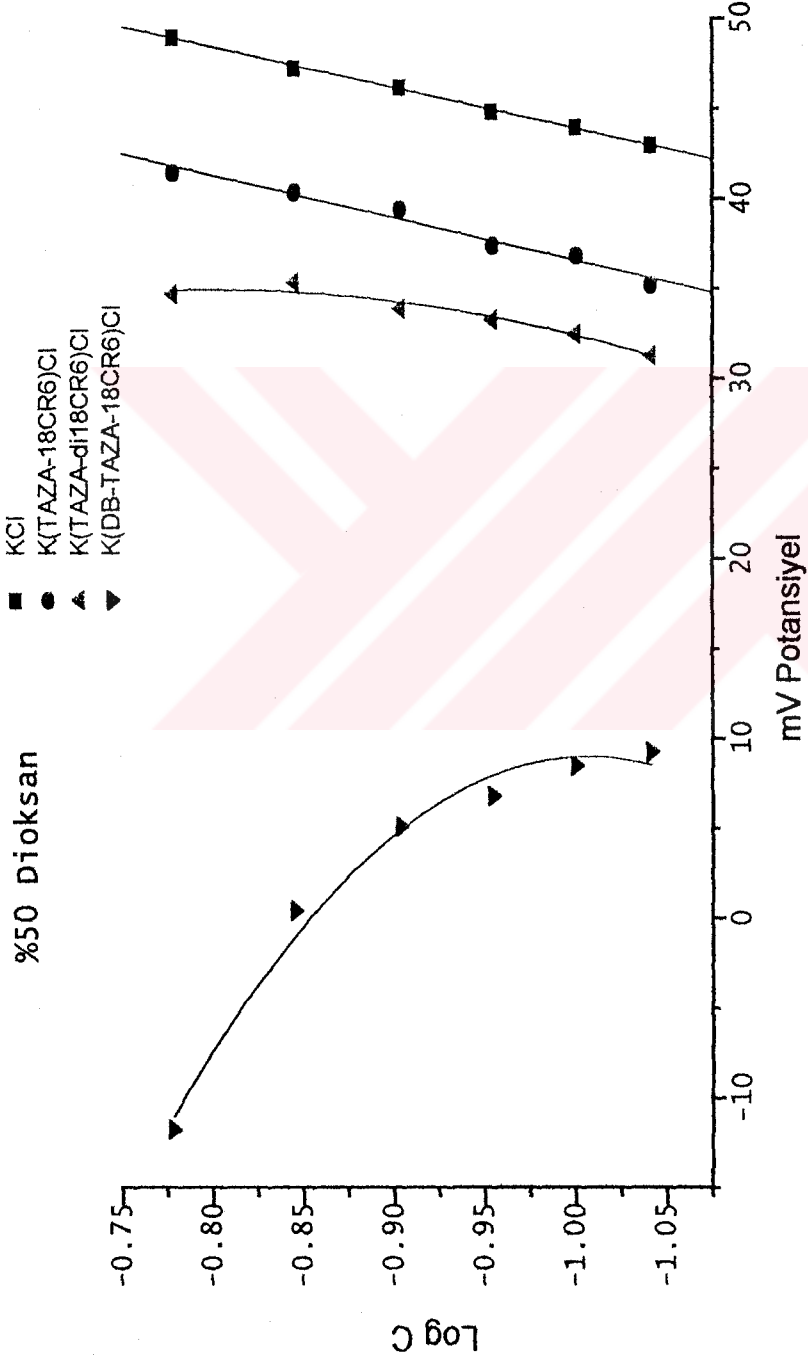
3.3 Potansiyometrik Çalışmalardan Elde Edilen mV - LogC Grafikleri



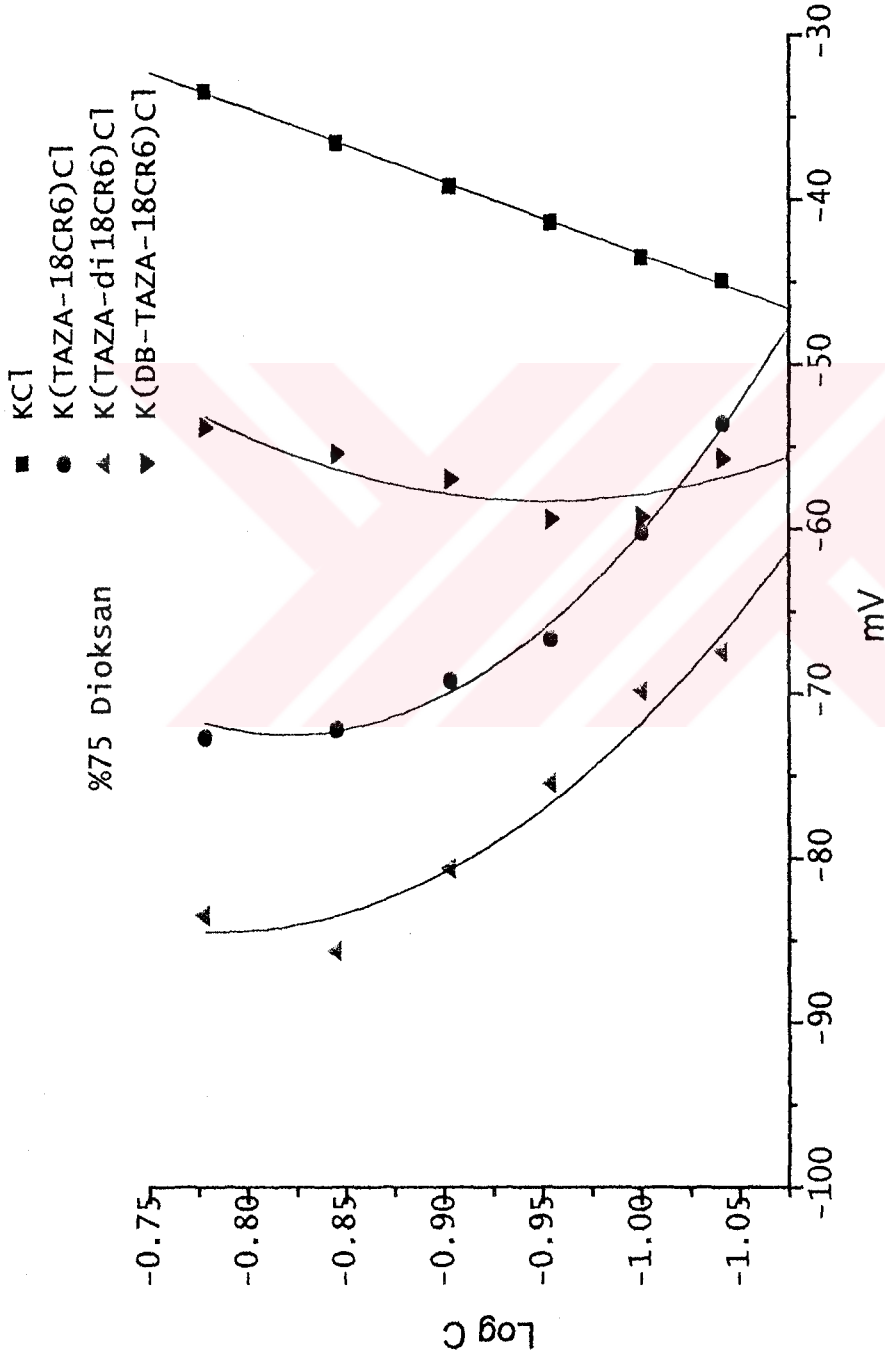
Şekil 3.23 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaCl ile TAZA-18-Crown-6,TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 'nın kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV) 'e karşı Log C değişimi grafikleri



Şekil 3,24 25°C 'de %80 dioksan/su karışımlarında NaCl ile TAZA-18-Crown-6,TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 nun kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV) 'e karşı Log C değişimi grafikleri

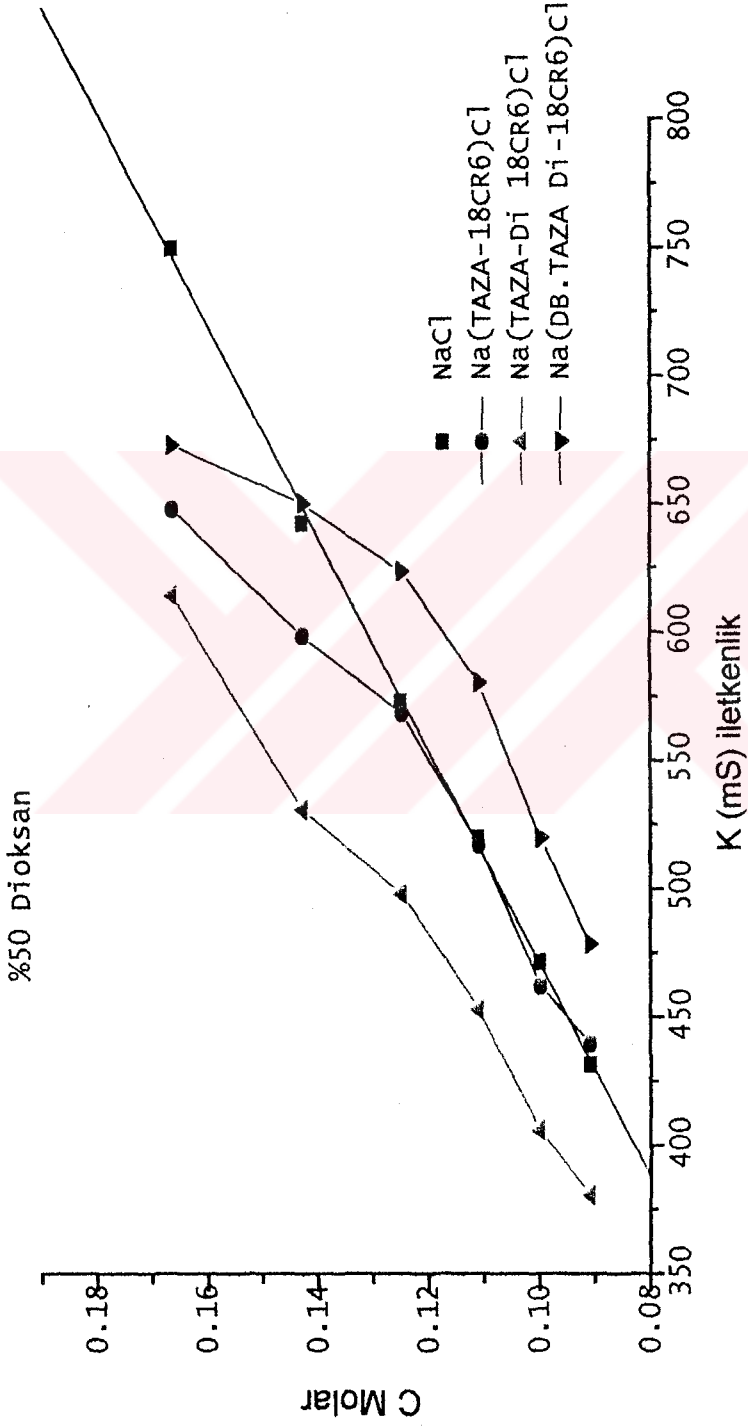


Şekil 3.25 25⁰C 'de %50 dioksan/su karışımlarında KCl ile TAZA-18-Crown-6,TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 nin kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV) ' e karşı Log C değişimi grafikleri

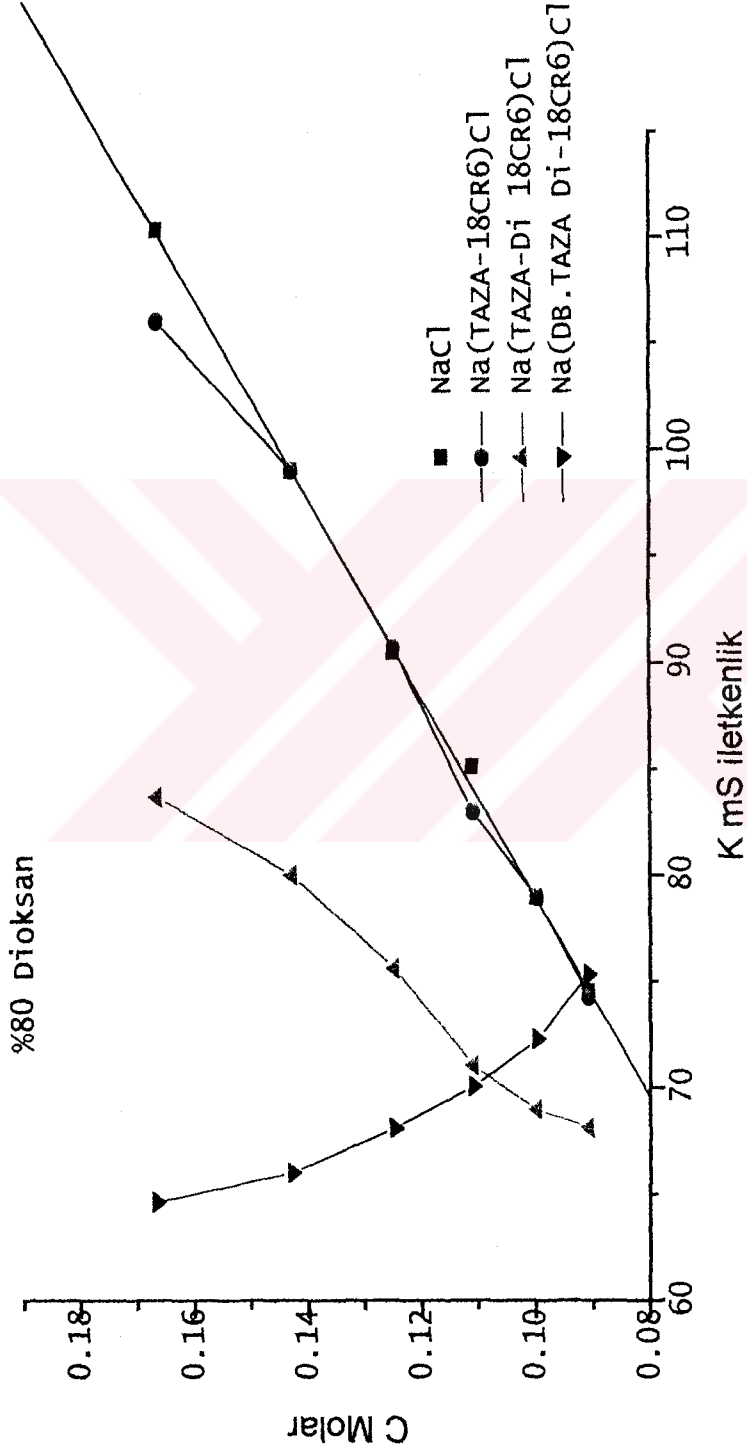


Şekil 3.26 25°C 'de %75 dioksan/su karışımlarında KCl ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen potansiyel (mV) ' e karşı Log C değişimi grafikleri

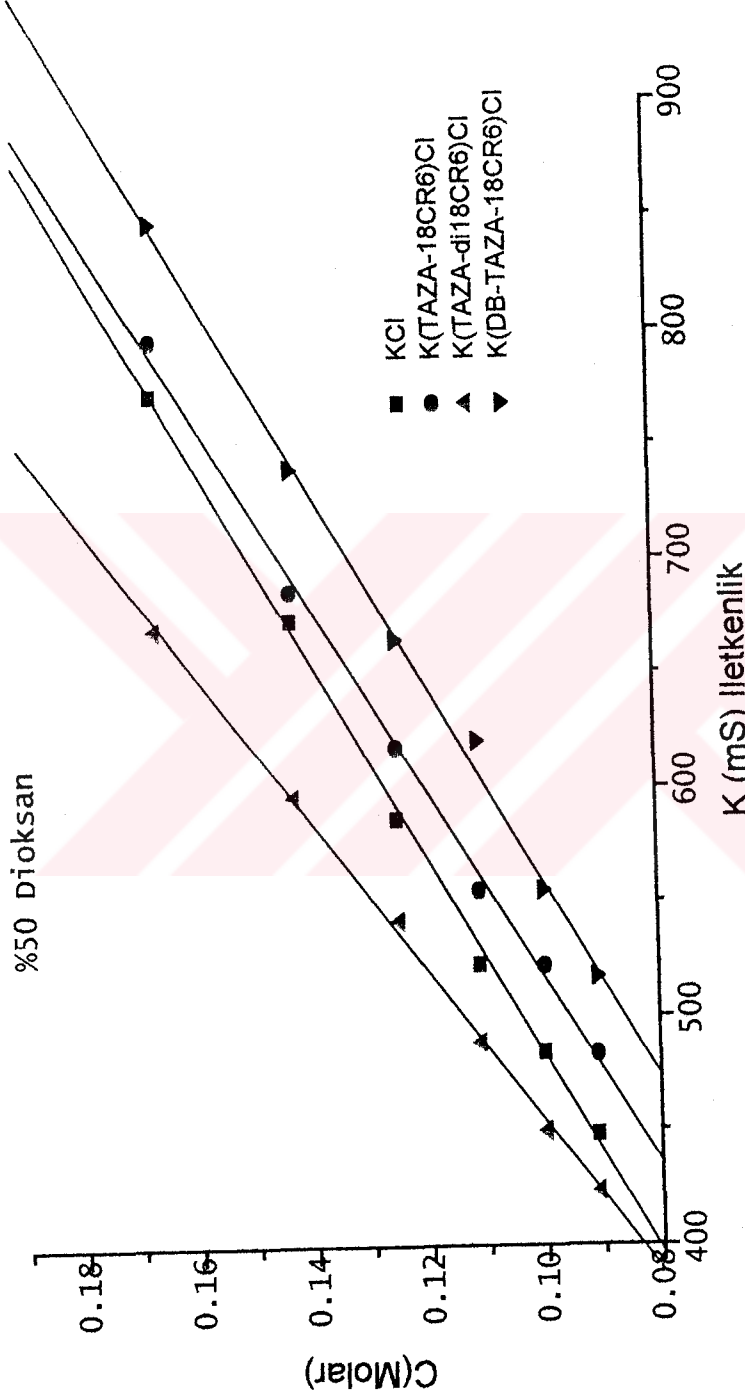
3.5 Kondüktometrik Çalışmalardan Elde Edilen mS – C(Molar) Grafikleri



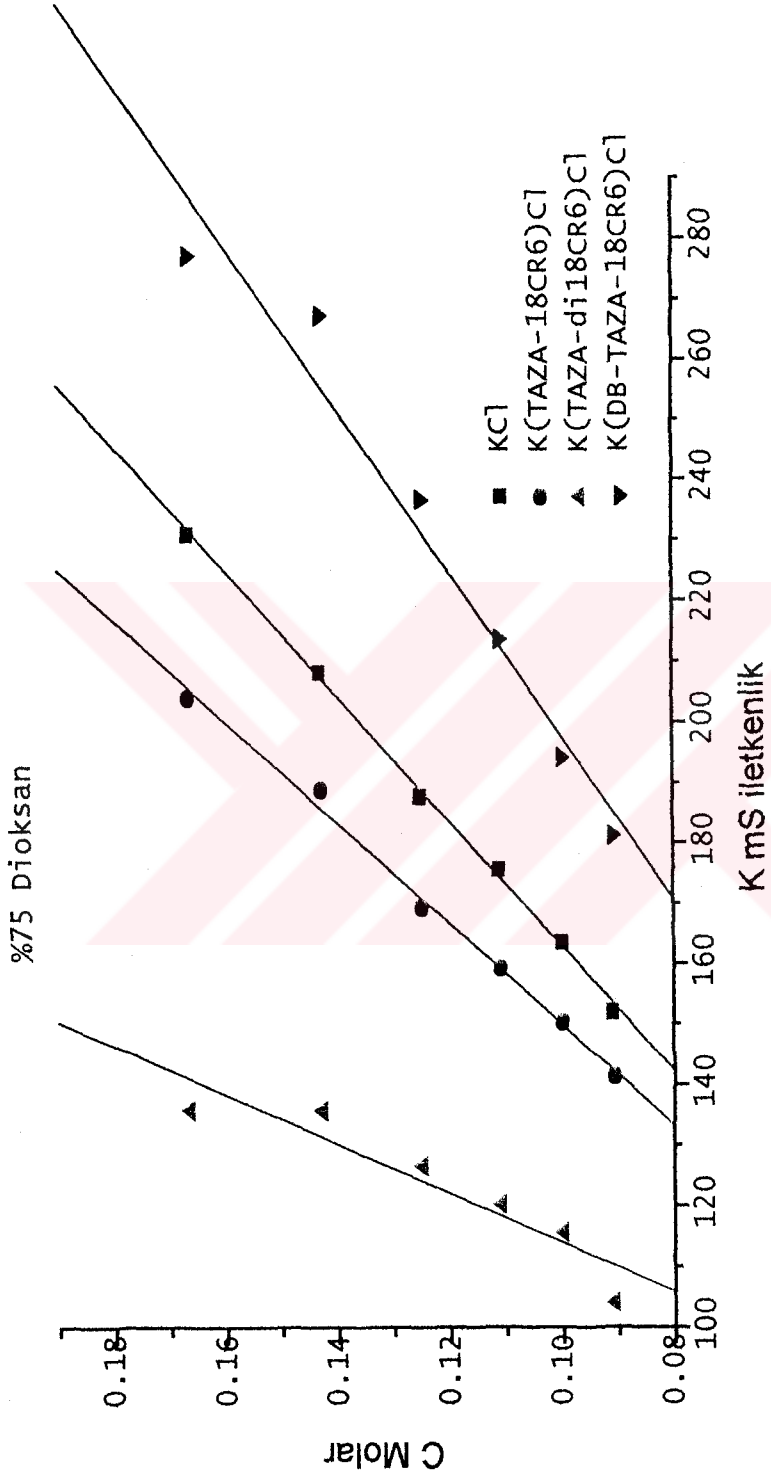
Şekil 3.27 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaCl ile TAZA-18-Crown-6,TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 'ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri



Şekil 3.28 25°C 'de %80 dioksan/su karışımlarında NaCl ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6-ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik (κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri



Şekil 3.29 25^oC 'de %50 dioksan/su karışımlarında KCl ile TAZA-18-Crown-6, TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 'ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri



Şekil 3.30 25°C 'de %75 dioksan/su karışımlarında KCl ile TAZA-18-Crown-6,TAZA-di-18-Crown-6 ve DB-TAZA-di-18-Crown-6 'ün kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikte

3.6 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen $[M^{2+}]_o$, $[Lo]$, $[M^+]_w$, $[MLA_2]_{org}$, $L_{(Org)}$, K_{DL} , K_D , % Eks-, ΔG ve $\log K_{Eks}$ değerleri Çizelgeleri

Çizelge 3. 5 25 °C de CH_2Cl_2 için de B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Cu^{2+} nin ekstraksiyonları için $[M^{2+}]_o$, $[Lo]$, $[M^+]_w$, $[MLA_2]_{org}$, $L_{(Org)}$, K_{DL} , K_D , % Eks-, ΔG ve $\log K_{Eks}$ değerleri

Crown Eter	$[M^{2+}]_o$	$[Lo]$	$[M^+]_w$	$[MLA_2]_{org}$	$L_{(Org)}$	K_{DL}	K_D	% Eks.	$-\Delta G$	$\log K_{Eks}$
B1	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	1,0000	0,3333	25,0	17438,81	12,7905
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-4}$	1,0000	0,4286	30,0	16153,6	11,8479
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-4}$	1,0000	0,4286	30,0	15734,08	11,5401
B2	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	1,3080	1,0000	50,0	18735,41	13,7415
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-4}$	1,3080	0,9048	47,5	16873,34	12,3757
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$4,43 \times 10^{-4}$	1,3080	0,8182	45,0	16332,91	11,9794
B3	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	2,0000	0,3333	25,0	17268,47	12,6656
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-4}$	2,0000	0,2903	22,5	15627,54	11,4620
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-3}$	$5,27 \times 10^{-4}$	2,0000	0,2903	22,5	15210,34	11,1560
B4	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-3}$	5,7380	1,2222	55,0	18800,26	13,7890
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-3}$	$3,21 \times 10^{-4}$	5,7380	1,3529	57,5	17126,95	12,5617
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-3}$	$6,62 \times 10^{-4}$	5,7380	1,3529	57,5	16698,73	12,2477
B5	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-3}$	2,3110	0,6667	40,0	18048,11	13,2374
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-3}$	2,3110	0,8182	45,0	16633,79	12,2000
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{-4}$	2,3110	0,4815	32,5	15649,31	11,4779
B6	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-3}$	3,5810	0,4286	30,0	17445,57	12,7954
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$3,03 \times 10^{-4}$	3,5810	0,4815	32,5	16002,52	11,7370
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$6,16 \times 10^{-4}$	3,5810	0,4286	30,0	15469,47	11,3460
B7	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-3}$	2,6670	0,2903	22,5	17076,87	12,5250
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^{-4}$	2,6670	2,0769	67,5	17798,16	13,0540
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-3}$	$5,58 \times 10^{-4}$	2,6670	4,7142	82,5	18589,76	13,6346
B8	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$	2,6670	0,6667	40,0	15409,61	11,3021
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$	0,5380	0,1429	12,5	16874,8	12,3768
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-4}$	0,5380	0,2903	22,5	16009,41	11,7420
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^{-4}$	0,5380	1,6667	62,5	17498,79	12,8344
	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$6,96 \times 10^{-4}$	0,5380	0,3793	27,5	15283,50	11,2096

Not: AAS ile Cu^{++} ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9999

Çizelge 3.6 25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Cu^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{2+}]$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]$	$[\text{Lo}]$	$[\text{M}^+]\text{w}$	$[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{\text{D,L}}$	K_{D}	% Eks.	$-\Delta\text{G}$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
B1	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$	$5,64 \times 10^{-5}$	0,5450	1,5000	60,0	19652,62	14,4142
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-4}$	0,5450	2,3333	70,0	18391,92	13,4895
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-4}$	0,5450	2,3333	70,0	17959,61	13,1725
B2	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	$3,87 \times 10^{-5}$	0,3480	1,6667	62,5	20014,50	14,6796
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-5}$	$9,35 \times 10^{-5}$	0,3480	19,0000	95,0	21956,57	16,1040
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$6,00 \times 10^{-5}$	$3,40 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-4}$	0,3480	5,6667	85,0	19495,34	14,2988
B3	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$4,40 \times 10^{-5}$	0,4580	1,8571	65,0	20084,95	14,7313
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-4}$	0,4580	1,2222	55,0	17588,05	12,8999
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-5}$	$2,10 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-4}$	0,4580	1,1053	52,5	17036,28	12,4952
B4	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$1,42 \times 10^{-5}$	3,7920	1,2222	55,0	18843,73	13,8209
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-4}$	3,7920	2,3333	70,0	17913,52	13,1387
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$	$6,09 \times 10^{-4}$	3,7920	3,0000	75,0	17847,47	13,0902
B5	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-5}$	2,6570	1,5000	60,0	19224,78	14,1004
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-4}$	2,6570	1,8571	65,0	17643,19	12,9404
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$5,62 \times 10^{-4}$	2,6570	1,8571	65,0	17212,53	12,6245
B6	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-5}$	4,3860	1,6667	62,5	19334,27	14,1807
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$3,05 \times 10^{-4}$	4,3860	1,8571	65,0	17575,66	12,8909
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$6,30 \times 10^{-4}$	4,3860	1,8571	65,0	17144,99	12,5750
B7	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-6}$	$3,10 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-5}$	0,6320	3,4444	77,5	21111,66	15,4843
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-4}$	0,6320	7,0000	87,5	20035,20	14,6948
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-6}$	$1,90 \times 10^{-5}$	$3,02 \times 10^{-4}$	0,6320	0,9048	47,5	16673,80	12,2294
B8	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-6}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-5}$	1,0560	0,1111	10,0	16448,51	12,0641
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,40 \times 10^{-6}$	$6,00 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-4}$	1,0560	0,1765	15,0	15373,27	11,2755
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-6}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$4,07 \times 10^{-4}$	1,0560	0,2121	17,5	15103,40	11,0776

Not: AAS ile Cu^{++} ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.7 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Zn²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [Lo], [M⁺]w, [MLA₂]_{org}, L_(org), K_{D,L}, K_D, % Eks- ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[Lo]	[M ⁺]w	[MLA ₂] _{org}	L _(org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁵	0,00	2,00 x10 ⁻⁵	1,0000	0	0	-	-
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁶	1,98 x10 ⁻⁴	1,0000	0,2500	20,0	15670,23	11,4933
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,70 x10 ⁻⁵	1,30 x10 ⁻⁵	3,94 x10 ⁻⁵	1,0000	0,4815	32,5	15846,83	11,6228
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻¹²	4,00 x10 ⁻⁵	9,80 x10 ⁻⁴	1,0000	39999999,000	100,0	46368,26	34,0088
B2	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,70 x10 ⁻⁵	1,30 x10 ⁻⁵	1,53 x10 ⁻⁵	1,3080	0,4815	32,5	17769,54	13,0330
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	2,23 x10 ⁻⁴	1,3080	0,2121	17,5	15460,82	11,3397
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁵	4,48 x10 ⁻⁴	1,3080	0,3333	25,0	15427,89	11,3156
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	2,40 x10 ⁻⁵	1,60 x10 ⁻⁵	1,12 x10 ⁻³	1,3080	0,6667	40,0	15557,33	11,4105
B3	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	2,53 x10 ⁻⁵	2,0000	0,0526	5,0	15755,59	11,5559
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	2,65 x10 ⁻⁴	2,0000	0,0526	5,0	14364,76	10,5358
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	5,32 x10 ⁻⁴	2,0000	0,0526	5,0	13952,85	10,2337
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	3,24 x10 ⁻⁶	5,7380	0,0526	5,0	15610,63	11,4496
B4	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	3,35 x10 ⁻⁴	5,7380	0,2121	17,5	15219,69	11,1629
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁶	6,74 x10 ⁻⁴	5,7380	0,2903	22,5	15065,38	11,0497
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,50 x10 ⁻⁵	5,00 x10 ⁻⁶	2,44 x10 ⁻⁶	2,3110	0,1429	12,5	16465,75	12,0768
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	2,74 x10 ⁻⁴	2,3110	0,2121	17,5	15337,48	11,2493
B5	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁶	5,52 x10 ⁻⁴	2,3110	0,2903	22,5	15183,16	11,1361
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,40 x10 ⁻⁵	6,00 x10 ⁻⁶	2,66 x10 ⁻⁵	3,5810	0,1765	15,0	16575,28	12,1571
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁶	3,06 x10 ⁻⁴	3,5810	0,2500	20,0	15405,63	11,2992
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁶	6,19 x10 ⁻⁴	3,5810	0,2500	20,0	14989,19	10,9938
B6	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,60 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁶	2,62 x10 ⁻⁵	2,6670	0,1111	10,0	16242,53	11,9131
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁵	2,81 x10 ⁻⁴	2,6670	0,5385	35,0	16157,69	11,8508
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,10 x10 ⁻⁵	2,90 x10 ⁻⁵	5,61 x10 ⁻⁴	2,6670	2,6364	72,5	17707,28	12,9874
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	1,20 x10 ⁻⁵	2,80 x10 ⁻⁵	1,43 x10 ⁻³	2,6670	2,3333	70,0	16975,86	12,4509
B7	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	1,33 x10 ⁻⁵	0,5380	0,0526	5,0	16137,46	11,8360
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	1,37 x10 ⁻⁴	0,5380	0,2121	17,5	15746,52	11,5493
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,50 x10 ⁻⁵	5,00 x10 ⁻⁶	2,78 x10 ⁻⁶	0,5380	0,1429	12,5	15025,59	11,0205
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,50 x10 ⁻⁵	0,9998						

Not: AAS ile Zn²⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9998

Çizelge 3.8 25 °C de CHCl_3 içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Zn^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{2+}]_0$, $[\text{L}_0]$, $[\text{M}^+]_w$, $[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$, $L_{(\text{Org})}$, K_D , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]_0$	$[\text{L}_0]$	$[\text{M}^+]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$	$L_{(\text{Org})}$	K_D	K_D	% Eks.	$-\Delta G$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
B1	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-5}$	0,5450	0,2120	17,5	17208,43	12,6215
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-4}$	0,5450	0,2120	17,5	15741,56	11,5456
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$2,78 \times 10^{-4}$	0,5450	0,4290	30,0	15940,64	11,6916
	$4,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$6,96 \times 10^{-4}$	0,5450	1,8600	65,0	17086,00	12,5317
B2	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,40 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-5}$	$8,78 \times 10^{-5}$	0,3480	0,1760	15,0	17231,30	12,6383
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$9,96 \times 10^{-5}$	0,3480	0,5380	35,0	16770,99	12,3007
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{-4}$	0,3480	0,3330	25,0	15893,47	11,6570
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-5}$	0,4580	0,2120	17,5	17277,09	12,6719
B3	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-4}$	0,4580	0,1111	10,0	15319,79	11,2363
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-4}$	0,4580	0,1111	10,0	14906,37	10,9330
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$2,85 \times 10^{-5}$	3,7920	0,1111	10,0	16192,58	11,8764
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-5}$	$3,09 \times 10^{-4}$	3,7920	0,2900	22,5	15526,05	11,3876
B5	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$6,24 \times 10^{-4}$	3,7920	0,3790	27,5	15347,63	11,2567
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$	2,6570	0,2120	17,5	16780,59	12,3077
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-4}$	2,6570	0,4810	32,5	16045,84	11,7688
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$5,71 \times 10^{-4}$	2,6570	0,5380	35,0	15737,23	11,5425
B6	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,10 \times 10^{-5}$	$9,00 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-5}$	4,3860	0,2900	22,5	17009,94	12,4759
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-4}$	4,3860	0,4290	30,0	15864,78	11,6360
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$6,41 \times 10^{-4}$	4,3860	0,4810	32,5	15558,01	11,4110
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,20 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-5}$	0,6320	0,2500	20,0	17305,12	12,6924
B7	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-4}$	0,6320	0,4810	32,5	16418,42	12,0421
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,06 \times 10^{-4}$	0,6320	0,3333	25,0	15653,37	11,4809
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	1,0560	0,1430	12,5	16647,36	12,2100
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-4}$	1,0560	0,1111	10,0	15028,65	11,0228
B8	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$4,11 \times 10^{-4}$	1,0560	0,0000	0,0	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$4,11 \times 10^{-4}$	1,0560	0,0000	0,0	-	-

Not: AAS ile Zn^{2+} ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9998

Çizelge 3. 9 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Ni²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{org}, L_(Org),K_{D,L}, K_D, % Eks-,ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[Lo]	[M ⁺] _w	[MLA ₂] _{org}	L _(Org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,50 x10 ⁻⁵	5,00 x10 ⁻⁶	1,75 x10 ⁻⁵	1,0000	0,1429	12,5	16663,27	12,2217
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,50 x10 ⁻⁵	5,00 x10 ⁻⁶	1,98 x10 ⁻⁴	1,0000	0,1429	12,5	15228,23	11,1691
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	3,99 x10 ⁻⁴	1,0000	0,0811	7,5	14411,39	10,5700
B2	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁵	1,47 x10 ⁻⁵	1,3080	0,5385	35,0	17902,81	13,1308
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,70 x10 ⁻⁵	1,30 x10 ⁻⁵	2,19 x10 ⁻⁴	1,3080	0,4815	32,5	16192,95	11,8767
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,40 x10 ⁻⁵	1,60 x10 ⁻⁵	4,44 x10 ⁻⁴	1,3080	0,6667	40,0	16107,09	11,8137
B3	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	1,50 x10 ⁻⁵	2,50 x10 ⁻⁵	1,12 x10 ⁻³	1,3080	1,6667	62,5	16659,18	12,2187
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	2,40 x10 ⁻⁵	1,60 x10 ⁻⁵	1,60 x10 ⁻⁵	2,0000	0,6667	40,0	18075,28	13,2573
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,40 x10 ⁻⁵	6,00 x10 ⁻⁶	2,63 x10 ⁻⁴	2,0000	0,1765	15,0	15218,84	11,1622
B4	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	5,32 x10 ⁻⁴	2,0000	0,0526	5,0	13952,85	10,2337
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,90 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	3,32 x10 ⁻⁵	5,7380	0,0256	2,5	15138,67	11,1034
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,40 x10 ⁻⁵	6,00 x10 ⁻⁶	3,36 x10 ⁻⁴	5,7380	0,1765	15,0	15073,88	11,0559
B5	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	6,80 x10 ⁻⁴	5,7380	0,0526	5,0	13807,89	10,1274
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁶	2,16 x10 ⁻⁵	2,3110	0,2903	22,5	17101,24	12,5429
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	2,78 x10 ⁻⁴	2,3110	0,0526	5,0	14337,59	10,5159
B6	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	5,57 x10 ⁻⁴	2,3110	0,0526	5,0	13925,67	10,2138
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,40 x10 ⁻⁵	6,00 x10 ⁻⁶	2,66 x10 ⁻⁵	3,5810	0,1765	15,0	16575,28	12,1571
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	3,07 x10 ⁻⁴	3,5810	0,2121	17,5	15270,39	11,2001
B7	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁶	6,18 x10 ⁻⁴	3,5810	0,2903	22,5	15116,08	11,0869
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁵	1,45 x10 ⁻⁵	2,6670	1,0000	50,0	18587,70	13,6331
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,90 x10 ⁻⁵	2,10 x10 ⁻⁵	2,76 x10 ⁻⁴	2,6670	1,1053	52,5	16965,79	12,4435
B8	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,60 x10 ⁻⁵	2,40 x10 ⁻⁵	5,64 x10 ⁻⁴	2,6670	1,5000	60,0	16925,80	12,4142
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	1,30 x10 ⁻⁵	2,70 x10 ⁻⁵	1,43 x10 ⁻³	2,6670	2,0769	67,5	16811,84	12,3306
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	1,80 x10 ⁻⁵	2,20 x10 ⁻⁵	6,30 x10 ⁻⁶	0,5380	1,2222	55,0	19327,09	14,1754
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁵	1,36 x10 ⁻⁴	0,5380	0,3333	25,0	16131,56	11,8317
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁶	2,77 x10 ⁻⁴	0,5380	0,2903	22,5	15592,21	11,4361

Not: AAS ile Ni²⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3. 10 25 °C de CHCl_3 içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Ni^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{2+}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]_w$, $[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$, $L_{(\text{Org})}$, K_D , % Eks-, ΔG ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]_0$	$[\text{Lo}]$	$[\text{M}^+]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{D,L}$	K_D	% Eks.	$-\Delta G$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
B1	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-3}$	0,5450	9,0000	90,0	23176,15	16,9985
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	0,5450	9,0000	90,0	20505,15	15,0395
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^{-3}$	0,5450	0,3440	75,5	18533,22	13,5931
B2	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$4,91 \times 10^{-3}$	0,3480	1,1100	52,5	19351,38	14,1933
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$9,76 \times 10^{-3}$	0,3480	1,2200	55,0	17704,24	12,9852
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-3}$	$2,02 \times 10^{-3}$	0,3480	0,8180	45,0	16798,50	12,3208
B3	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$5,34 \times 10^{-3}$	0,4580	1,3500	57,5	19552,49	14,3408
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-3}$	0,4580	1,1100	52,5	17462,90	12,8081
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-3}$	0,4580	0,9050	47,5	16797,72	12,3203
B4	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$8,70 \times 10^{-3}$	3,7920	2,6400	72,5	20173,74	14,7964
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	3,7920	2,0800	67,5	17748,21	13,0174
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$6,12 \times 10^{-3}$	3,7920	2,0800	67,5	17316,73	12,7009
B5	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	2,6570	2,0800	67,5	19786,32	14,5123
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$5,62 \times 10^{-3}$	2,6570	3,4400	77,5	18540,18	13,5983
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-3}$	4,3860	1,8600	65,0	17212,53	12,6245
B6	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$3,07 \times 10^{-3}$	4,3860	0,9050	47,5	18374,84	13,4770
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$6,37 \times 10^{-3}$	4,3860	1,3500	57,5	17153,44	12,5812
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$7,36 \times 10^{-3}$	0,6320	0,8180	45,0	16118,27	11,8219
B7	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-3}$	0,6320	1,1100	52,5	19111,27	14,0171
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	0,6320	9,0000	90,0	20449,90	14,9990
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	1,0560	1,8600	65,0	17585,11	12,8978
B8	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-3}$	1,0560	0,8180	45,0	18505,54	13,5729
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	1,0560	1,000	50,0	17050,19	12,5055
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	1,0560	0,5380	35,0	15942,59	11,6931

Not: AAS ile Ni^{2+} ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9999

Çizelge 3.11 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Cd²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [Lo], [M⁺]w, [MLA₂]_{org}, L_(Org), K_D, % Eks-,ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[Lo]	[M ⁺]w	[MLA ₂] _{org}	L _(Org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	1,95 x10 ⁻³	1,0000	0,0256	2,5	15453,98	11,3347
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,70 x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	1,99 x10 ⁻³	1,0000	0,0811	7,5	14824,06	10,8727
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻³	9,00 x10 ⁻³	3,96 x10 ⁻³	1,0000	0,2903	22,5	15380,68	11,2809
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,70 x10 ⁻³	1,30 x10 ⁻³	9,94 x10 ⁻³	1,0000	0,4815	32,5	15298,43	11,2206
B2	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,50 x10 ⁻³	5,00 x10 ⁻³	1,98 x10 ⁻³	1,3080	0,1429	12,5	16589,10	12,1673
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,30 x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻³	2,23 x10 ⁻³	1,3080	0,2121	17,5	15460,82	11,3397
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,30 x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻³	4,44 x10 ⁻³	1,3080	0,7391	42,5	16219,35	11,8961
	4,00x10 ⁻³	2,00x10 ⁻³	3,50 x10 ⁻³	5,00 x10 ⁻³	1,13 x10 ⁻³	1,3080	0,1429	12,5	14195,10	10,4114
B3	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,40 x10 ⁻³	6,00 x10 ⁻³	2,27 x10 ⁻³	2,0000	0,1765	15,0	16669,54	12,2263
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,80 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	2,65 x10 ⁻³	2,0000	0,0526	5,0	14364,76	10,5358
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	5,33 x10 ⁻³	2,0000	0,0256	2,5	13495,53	9,89829
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,40 x10 ⁻³	6,00 x10 ⁻³	2,90 x10 ⁻³	5,7380	0,1765	15,0	16524,58	12,1199
B4	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,50 x10 ⁻³	5,00 x10 ⁻³	3,36 x10 ⁻³	5,7380	0,1429	12,5	14912,93	10,9379
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,50 x10 ⁻³	5,00 x10 ⁻³	6,77 x10 ⁻³	5,7380	0,1429	12,5	14498,76	10,6341
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,30 x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻³	2,30 x10 ⁻³	2,3110	0,2121	17,5	16804,35	12,3251
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	2,72 x10 ⁻³	2,3110	0,3333	25,0	15722,52	11,5317
B5	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	5,51 x10 ⁻³	2,3110	0,3333	25,0	15304,54	11,2251
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,50 x10 ⁻³	5,00 x10 ⁻³	2,74 x10 ⁻³	3,5810	0,1429	12,5	16398,67	12,0276
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻³	9,00 x10 ⁻³	3,06 x10 ⁻³	3,5810	0,2903	22,5	15533,28	11,3929
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻³	9,00 x10 ⁻³	6,18 x10 ⁻³	3,5810	0,2903	22,5	15116,08	11,0869
B6	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,70 x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	2,69 x10 ⁻³	2,6670	0,0811	7,5	16007,30	11,7405
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,20 x10 ⁻³	1,80 x10 ⁻³	2,78 x10 ⁻³	2,6670	0,8182	45,0	16609,42	12,1822
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,90 x10 ⁻³	1,10 x10 ⁻³	5,74 x10 ⁻³	2,6670	0,3793	27,5	15397,58	11,2933
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,80 x10 ⁻³	2,20 x10 ⁻³	6,30 x10 ⁻³	0,5380	1,2222	55,0	19327,09	14,1754
B7	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	1,36 x10 ⁻³	0,5380	0,3333	25,0	16131,56	11,8317
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻³	9,00 x10 ⁻³	2,77 x10 ⁻³	0,5380	0,2903	22,5	15592,21	11,4361
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,70 x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	2,69 x10 ⁻³	2,6670	0,0811	7,5	16007,30	11,7405
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,20 x10 ⁻³	1,80 x10 ⁻³	2,78 x10 ⁻³	2,6670	0,8182	45,0	16609,42	12,1822
B8	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,90 x10 ⁻³	1,10 x10 ⁻³	5,74 x10 ⁻³	2,6670	0,3793	27,5	15397,58	11,2933
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,80 x10 ⁻³	2,20 x10 ⁻³	6,30 x10 ⁻³	0,5380	1,2222	55,0	19327,09	14,1754
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	1,36 x10 ⁻³	0,5380	0,3333	25,0	16131,56	11,8317
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻³	9,00 x10 ⁻³	2,77 x10 ⁻³	0,5380	0,2903	22,5	15592,21	11,4361

Not: AAS ile Cd²⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3. 12 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Cd²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [L]₀, [M⁺]w, [ML₂]org, L_(Org), K_D, % Eks-,ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[L] ₀	[M ⁺]w	[ML ₂]org	L _(Org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	1,34 x10 ⁻³	0,5450	0,0526	5,0	16132,49	11,8324
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	1,40 x10 ⁻³	0,5450	0,0811	7,5	15030,62	11,0242
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	2,70 x10 ⁻³	1,30 x10 ⁻³	2,78 x10 ⁻³	0,5450	0,0481	32,5	16053,39	11,7743
	4,00x10 ⁻³	2,00x10 ⁻³	1,40 x10 ⁻³	2,60 x10 ⁻³	6,96 x10 ⁻³	0,5450	1,8600	65,0	17086,00	12,5317
B2	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	1,01 x10 ⁻³	0,3480	0,0256	2,5	15845,39	11,6218
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	2,90 x10 ⁻³	1,10 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	0,3480	0,3790	27,5	16429,63	12,0503
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻³	2,05 x10 ⁻³	0,3480	0,2120	17,5	15510,73	11,3763
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	1,23 x10 ⁻³	0,4580	0,0256	2,5	15729,20	11,5366
B3	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	1,25 x10 ⁻³	0,4580	0,0256	2,5	14352,27	10,5267
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	2,51 x10 ⁻³	0,4580	0,0256	2,5	13941,10	10,2251
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	3,17 x10 ⁻³	3,7920	0,0000	0,0	-	-
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	4,00 x10 ⁻³	0,00	3,11 x10 ⁻³	3,7920	0,2120	17,5	15263,15	11,1947
B4	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻³	6,28 x10 ⁻³	3,7920	0,2120	17,5	14847,47	10,8899
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻³	2,62 x10 ⁻³	2,6570	0,1110	10,0	16243,14	11,9136
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,60 x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻³	2,83 x10 ⁻³	2,6570	0,3330	25,0	15698,76	11,5143
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	3,00 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	5,73 x10 ⁻³	2,6570	0,4290	30,0	15512,80	11,3778
B5	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	2,80 x10 ⁻³	1,20 x10 ⁻³	1,45 x10 ⁻³	2,6570	0,1760	15,0	14207,75	10,4207
	4,00x10 ⁻³	2,00x10 ⁻³	3,40 x10 ⁻³	6,00 x10 ⁻³	2,77 x10 ⁻³	4,3860	0,1760	15,0	16551,07	12,1394
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,40 x10 ⁻³	6,00 x10 ⁻³	3,18 x10 ⁻³	4,3860	0,3330	25,0	15631,22	11,4647
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	2,90 x10 ⁻³	1,10 x10 ⁻³	6,43 x10 ⁻³	4,3860	0,3790	27,5	15330,65	11,2443
B6	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,60 x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻³	1,39 x10 ⁻³	0,6320	0,1110	10,0	16615,72	12,1868
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	2,80 x10 ⁻³	1,20 x10 ⁻³	1,50 x10 ⁻³	0,6320	0,4290	30,0	16304,90	11,9588
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	3,10 x10 ⁻³	9,00 x10 ⁻³	3,06 x10 ⁻³	0,6320	0,2900	22,5	15531,98	11,3919
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻³	0,00	2,05 x10 ⁻³	1,0560	0,0000	0,0	-	-
B7	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	2,05 x10 ⁻³	1,0560	0,0256	2,5	14061,14	10,3131
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	4,00 x10 ⁻³	0,00	4,11 x10 ⁻³	1,0560	0,0000	0,0	-	-
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻³	0,00	4,11 x10 ⁻³	1,0560	0,0000	0,0	-	-
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻⁴	4,00 x10 ⁻³	0,00	4,11 x10 ⁻³	1,0560	0,0000	0,0	-	-

Not: AAS ile Cd²⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.13 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Co²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [L₀], [M⁺]w, [ML₂]_{org}, L_(org),K_{D,L}, K_D, % Eks-ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[L ₀]	[M ⁺]w	[ML ₂] _{org}	L _(org)	K _{D,L}	K _p	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁶	1,60 x10 ⁻⁶	1,0000	0,2500	20,0	17153,82	12,5815
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	1,97 x10 ⁻⁶	1,0000	0,2121	17,5	15535,00	11,3941
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	3,95 x10 ⁻⁶	1,0000	0,3333	25,0	15502,06	11,3699
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	3,20 x10 ⁻⁶	9,84 x10 ⁻⁶	1,0000	4,0000	80,0	17998,28	13,2008
B2	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,80 x10 ⁻⁵	1,20 x10 ⁻⁶	1,59 x10 ⁻⁶	1,3080	0,4286	30,0	17636,00	12,9351
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁶	2,22 x10 ⁻⁶	1,3080	0,2903	22,5	15723,71	11,5325
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	4,49 x10 ⁻⁶	1,3080	0,2121	17,5	15045,14	11,0345
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,80 x10 ⁻⁵	1,20 x10 ⁻⁶	1,87 x10 ⁻⁶	2,0000	0,4286	30,0	17539,83	12,8546
B3	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	2,62 x10 ⁻⁶	2,0000	0,2121	17,5	15364,65	11,2692
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁶	5,28 x10 ⁻⁶	2,0000	0,2500	20,0	15083,45	11,0629
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	2,55 x10 ⁻⁶	5,7380	0,3333	25,0	17123,51	12,5592
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁶	3,29 x10 ⁻⁶	5,7380	0,5385	35,0	16064,27	11,7523
B4	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	2,50 x10 ⁻⁵	1,50 x10 ⁻⁶	6,68 x10 ⁻⁶	5,7380	0,6000	37,5	15754,48	11,5551
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻⁵	2,40 x10 ⁻⁵	1,60 x10 ⁻⁶	9,92 x10 ⁻⁶	1,0000	0,6667	40,0	15931,50	11,4549
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁶	1,81 x10 ⁻⁶	2,3110	0,5385	35,0	17779,45	13,0403
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁶	2,69 x10 ⁻⁶	2,3110	0,5385	35,0	16182,06	11,8657
B5	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁶	5,49 x10 ⁻⁶	2,3110	0,5385	35,0	15760,98	11,5593
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	2,35 x10 ⁻⁶	3,5810	0,3333	25,0	17174,20	12,5954
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	3,05 x10 ⁻⁶	3,5810	0,3333	25,0	15655,43	11,4525
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	6,18 x10 ⁻⁶	3,5810	0,3333	25,0	15237,46	11,1759
B6	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁶	2,40 x10 ⁻⁶	2,6670	0,2121	17,5	16779,98	12,3073
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	2,84 x10 ⁻⁶	2,6570	0,3333	25,0	15698,15	11,5138
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁶	5,72 x10 ⁻⁶	2,6570	0,5385	35,0	15736,62	11,5420
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻⁵	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁶	1,44 x10 ⁻⁶	2,5670	0,5385	35,0	15187,76	11,1395
B7	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁶	1,08 x10 ⁻⁶	0,5380	0,2903	22,5	17510,29	12,8429
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	1,36 x10 ⁻⁶	0,5380	0,3333	25,0	16131,56	11,8317
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁵	2,50 x10 ⁻⁵	1,50 x10 ⁻⁶	2,75 x10 ⁻⁶	0,5380	0,6000	37,5	16281,31	11,9415
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻⁵	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁶	6,97 x10 ⁻⁶	0,5380	0,2500	20,0	14919,18	10,9425

Not: AAS ile Co²⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.14 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Co²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{org}, L_(org), K_{D,L}, K_D, % Eks- ,ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[Lo]	[M ⁺] _w	[MLA ₂] _{org}	L _(org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,00 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	7,06 x10 ⁻⁶	0,5450	1,0000	50,0	19016,15	13,9474
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,10 x10 ⁻³	1,90 x10 ⁻³	1,34 x10 ⁻⁴	0,5450	0,9050	47,5	17154,07	12,5816
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,90 x10 ⁻³	1,10 x10 ⁻³	2,78 x10 ⁻⁴	0,5450	0,3790	27,5	15826,03	11,6076
B2	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,00 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	5,16 x10 ⁻⁶	0,3480	1,0000	50,0	19201,00	14,0329
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,30 x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻³	9,89 x10 ⁻⁵	0,3480	0,7390	42,5	17108,36	12,5481
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,80 x10 ⁻³	1,20 x10 ⁻³	2,03 x10 ⁻⁴	0,3480	0,4290	30,0	16125,49	11,8272
B3	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,80 x10 ⁻³	2,20 x10 ⁻³	5,65 x10 ⁻⁶	0,4580	1,2200	55,0	19390,79	14,2222
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,30 x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻³	1,20 x10 ⁻⁴	0,4580	0,7390	42,5	16992,17	12,4629
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,50 x10 ⁻³	1,50 x10 ⁻³	2,47 x10 ⁻⁴	0,4580	0,6000	37,5	16345,00	11,9582
B4	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,90 x10 ⁻³	2,10 x10 ⁻³	1,50 x10 ⁻⁵	3,7920	1,1100	52,5	18688,12	13,7058
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,30 x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻³	3,03 x10 ⁻⁴	3,7920	0,7390	42,5	16445,11	12,0617
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,60 x10 ⁻³	1,40 x10 ⁻³	6,22 x10 ⁻⁴	3,7920	0,5380	35,0	15686,66	11,5054
B5	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,30 x10 ⁻³	2,70 x10 ⁻³	9,45 x10 ⁻⁶	2,6570	2,0800	67,5	19786,32	14,5123
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,30 x10 ⁻³	2,70 x10 ⁻³	2,71 x10 ⁻⁴	2,6570	2,0800	67,5	17798,77	13,0545
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,50 x10 ⁻³	2,50 x10 ⁻³	5,63 x10 ⁻⁴	2,6570	1,6700	62,5	17065,99	12,5170
B6	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,50 x10 ⁻³	2,50 x10 ⁻³	1,22 x10 ⁻⁵	4,3860	1,6700	62,5	19334,27	14,1807
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,70 x10 ⁻³	2,30 x10 ⁻³	3,07 x10 ⁻⁴	4,3860	1,3500	57,5	17153,44	12,5812
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,00 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	6,35 x10 ⁻⁴	4,3860	1,0000	50,0	16351,48	11,9930
B7	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,80 x10 ⁻³	2,20 x10 ⁻³	6,97 x10 ⁻⁶	0,6320	1,2200	55,0	19266,87	14,1313
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,20 x10 ⁻³	1,80 x10 ⁻³	1,48 x10 ⁻⁴	0,6320	0,8180	45,0	16982,61	12,4559
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,30 x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻³	3,03 x10 ⁻⁴	0,6320	0,7390	42,5	16444,82	12,0514
B8	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,90 x10 ⁻³	2,10 x10 ⁻³	9,76 x10 ⁻⁶	1,0560	1,1100	52,5	18944,05	13,8945
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,10 x10 ⁻³	1,90 x10 ⁻³	1,96 x10 ⁻⁴	1,0560	0,9000	47,5	16931,60	12,4185
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,00 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	4,06 x10 ⁻⁴	1,0560	0,3330	25,0	15486,15	11,3583

Not: AAS ile Co²⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9998

Çizelge 3.15 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Mn²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [L₀], [M⁺]_w, [ML₂]_{log}, L_(ORG), K_D, % Eks- ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[L ₀]	[M ⁺] _w	[ML ₂] _{log}	L _(ORG)	K _{D,L}	K _p	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,60 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁵	1,80 x10 ⁻⁵	1,0000	0,1111	10,0	16484,42	12,0758
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁵	1,97 x10 ⁻⁴	1,0000	0,2121	17,5	15535,00	11,3941
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,30 x10 ⁻⁵	1,70 x10 ⁻⁵	3,92 x10 ⁻⁴	1,0000	0,7391	42,5	16293,52	11,9505
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁵	9,80 x10 ⁻⁴	1,0000	39999,0000	99,99	34097,46	25,0358
B2	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,90 x10 ⁻⁵	1,10 x10 ⁻⁵	1,64 x10 ⁻⁵	1,3080	0,3793	27,5	17501,37	12,8354
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,40 x10 ⁻⁵	6,00 x10 ⁻⁵	2,23 x10 ⁻⁴	1,3080	0,1765	15,0	15315,01	11,2328
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,50 x10 ⁻⁵	1,50 x10 ⁻⁵	4,45 x10 ⁻⁴	1,3080	0,6000	37,5	15995,61	11,7320
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	1,13 x10 ⁻³	1,3080	0,0811	7,5	13793,32	10,1167
B3	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁵	2,13 x10 ⁻⁵	2,0000	0,2500	20,0	16983,48	12,4565
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁵	2,61 x10 ⁻⁴	2,0000	0,2500	20,0	15499,89	11,3684
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁵	5,28 x10 ⁻⁴	2,0000	0,2500	20,0	15083,45	11,0629
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁵	2,81 x10 ⁻³	5,7380	0,2121	17,5	16586,57	12,2357
B4	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁵	3,32 x10 ⁻⁴	5,7380	0,3333	25,0	15604,73	11,4453
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁵	6,73 x10 ⁻⁴	5,7380	0,3333	25,0	15186,76	11,1357
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,20 x10 ⁻⁵	8,00 x10 ⁻⁵	2,23 x10 ⁻³	2,3110	0,2500	20,0	16956,30	12,4355
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,90 x10 ⁻⁵	1,10 x10 ⁻⁵	2,72 x10 ⁻⁴	2,3110	0,3793	27,5	15840,69	11,6183
B5	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,50 x10 ⁻⁵	1,50 x10 ⁻⁵	5,48 x10 ⁻⁴	2,3110	0,6000	37,5	15872,26	11,6415
	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁵	1,39 x10 ⁻³	2,3110	0,2121	17,5	14376,11	10,5441
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,40 x10 ⁻⁵	6,00 x10 ⁻⁵	2,66 x10 ⁻⁵	3,5810	0,1765	15,0	16575,28	12,1571
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,60 x10 ⁻⁵	1,40 x10 ⁻⁵	3,02 x10 ⁻⁴	3,5810	0,5385	35,0	16114,97	11,8195
B7	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,70 x10 ⁻⁵	1,30 x10 ⁻⁵	6,15 x10 ⁻⁴	3,5810	0,4815	32,5	15582,22	11,4288
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁵	2,25 x10 ⁻³	2,6670	0,2903	22,5	17076,87	12,5250
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,70 x10 ⁻⁵	1,30 x10 ⁻⁵	2,81 x10 ⁻⁴	2,6670	0,4815	32,5	16045,24	11,7654
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	2,40 x10 ⁻⁵	1,60 x10 ⁻⁵	5,70 x10 ⁻⁴	2,6670	0,6667	40,0	15959,38	11,7054
B8	4,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻³	2,80 x10 ⁻⁵	1,20 x10 ⁻⁵	1,45 x10 ⁻³	2,6670	0,4286	30,0	14964,25	10,9755
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,80 x10 ⁻⁵	1,20 x10 ⁻⁵	9,79 x10 ⁻⁵	0,5380	0,4286	30,0	17921,70	13,1447
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,80 x10 ⁻⁵	1,20 x10 ⁻⁵	1,36 x10 ⁻⁴	0,5380	0,4286	30,0	16365,12	12,0030
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,00 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁵	2,76 x10 ⁻⁴	0,5380	0,3333	25,0	15713,59	11,5251

Not: AAS ile Mn⁺⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.16 25 °C de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Mn^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{2+}]_0$, $[\text{L}_0]$, $[\text{M}^{2+}]_w$, $[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$, $L_{(\text{Org})}$, K_D , % Eks- ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]_0$	$[\text{L}_0]$	$[\text{M}^{2+}]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{D,L}$	K_D	% Eks.	$-\Delta G$	Log K_{Eks}
B1	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$1,41 \times 10^{-3}$	0,5450	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{-4}$	0,5450	0,0256	2,5	14283,61	10,4763
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-6}$	$2,81 \times 10^{-4}$	0,5450	0,0811	7,5	14617,95	10,7215
B2	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$1,03 \times 10^{-3}$	0,3480	0,0000	0,0	-	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$1,03 \times 10^{-4}$	0,3480	0,0000	0,0	-1	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$2,07 \times 10^{-4}$	0,3480	0,0000	0,0	-	-
B3	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$1,26 \times 10^{-3}$	0,4580	0,0000	0,0	-	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$1,26 \times 10^{-4}$	0,4580	0,0000	0,0	-	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$2,51 \times 10^{-4}$	0,4580	0,0000	0,0	-	-
B4	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$3,17 \times 10^{-3}$	3,7920	0,0000	0,0	-	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$3,16 \times 10^{-4}$	3,7920	0,0256	2,5	13805,21	10,1254
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-6}$	$6,31 \times 10^{-4}$	3,7920	0,0526	5,0	13851,35	10,1593
B5	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$2,91 \times 10^{-3}$	2,6570	0,0000	0,0	-	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-3}$	$7,00 \times 10^{-6}$	$2,86 \times 10^{-4}$	2,6570	0,2120	17,5	15313,72	11,2318
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,40 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-6}$	$5,77 \times 10^{-4}$	2,6570	0,1760	15,0	14752,98	10,8205
B6	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$3,18 \times 10^{-3}$	4,3860	0,0256	2,5	15165,16	11,1229
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-4}$	4,3860	0,5380	35,0	16090,76	11,8018
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-6}$	$6,40 \times 10^{-4}$	4,3860	0,5380	35,0	15669,69	11,4929
B7	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	0,00	$1,55 \times 10^{-3}$	0,6320	0,0000	0,0	-	-
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-4}$	0,6320	1,2200	55,0	17464,13	12,8091
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-6}$	$3,06 \times 10^{-4}$	0,6320	0,3790	27,5	15770,77	11,5571
B8	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-6}$	$1,75 \times 10^{-3}$	1,0560	0,1760	15,0	16823,97	12,3395
	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-6}$	$2,01 \times 10^{-4}$	1,0560	0,2900	22,5	15781,97	11,5753
	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-6}$	$4,07 \times 10^{-4}$	1,0560	0,2500	20,0	15237,88	11,1762

Not: AAS ile Mn^{2+} ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.17 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Fe³⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [L₀], [M⁺]_w, [MLA₂]_{org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[L ₀]	[M ⁺] _w	[MLA ₂] _{org}	L _(Org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻⁶	1,0000	19,0000	95,0	31282,73	22,9443
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻⁶	3,70 x10 ⁻³	1,82 x10 ⁻⁴	1,0000	12,3333	92,5	27226,79	19,9695
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻⁶	3,70 x10 ⁻³	3,82 x10 ⁻⁴	1,0000	12,3333	92,5	26786,93	19,6469
B2	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	1,13 x10 ⁻⁶	1,3080	19,0000	95,0	31208,56	22,8899
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	2,05 x10 ⁻⁴	1,3080	19,0000	95,0	28130,39	20,6322
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	4,32 x10 ⁻⁴	1,3080	19,0000	95,0	27689,67	20,3090
B3	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻⁶	3,70 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	2,0000	12,3333	92,5	29896,16	21,9273
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻⁶	3,60 x10 ⁻³	2,43 x10 ⁻⁴	2,0000	9,0000	90,0	26357,22	19,3317
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	5,00 x10 ⁻⁶	3,50 x10 ⁻³	5,10 x10 ⁻⁴	2,0000	7,0000	87,5	25372,24	18,6092
B4	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻⁶	5,7380	19,0000	95,0	30967,42	22,7130
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	3,08 x10 ⁻⁴	5,7380	19,0000	95,0	27889,26	20,4554
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻⁶	3,70 x10 ⁻³	6,50 x10 ⁻⁴	5,7380	12,3333	92,5	26471,63	19,4156
B5	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻⁶	3,90 x10 ⁻³	6,98 x10 ⁻⁷	2,3110	39,0000	97,5	33152,74	24,3159
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻⁶	3,90 x10 ⁻³	2,52 x10 ⁻⁴	2,3110	39,0000	97,5	29565,78	21,7583
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	5,32 x10 ⁻⁴	2,3110	19,0000	95,0	27566,32	20,2185
B6	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻⁶	3,90 x10 ⁻³	7,82 x10 ⁻⁷	3,5810	39,0000	97,5	33085,66	24,2667
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	2,83 x10 ⁻⁴	3,5810	19,0000	95,0	27939,96	20,4925
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	5,96 x10 ⁻⁴	3,5810	19,0000	95,0	27499,24	20,1693
B7	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻⁶	3,70 x10 ⁻³	2,18 x10 ⁻⁶	2,6670	12,3333	92,5	29844,62	21,8895
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻⁶	3,70 x10 ⁻³	2,64 x10 ⁻⁴	2,6670	12,3333	92,5	27004,91	19,8067
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻⁶	3,70 x10 ⁻³	5,55 x10 ⁻⁴	2,6670	12,3333	92,5	26565,04	19,4841
B8	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻⁷	0,5380	19,0000	95,0	31494,26	23,0994
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	1,27 x10 ⁻⁴	0,5380	19,0000	95,0	28416,09	20,8418
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁶	3,80 x10 ⁻³	2,67 x10 ⁻⁴	0,5380	19,0000	95,0	27975,37	20,5185

Not: AAS ile Fe⁺⁺⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.18 25 °C de CHCl₃ içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Fe³⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{org}, L_(org), K_{D,L}, K_D, % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[Lo]	[M ⁺] _w	[MLA ₂] _{org}	L _(org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	1,60 x10 ⁻⁵	2,40 x10 ⁻⁵	5,64 x10 ⁻⁶	0,5450	1,5000	60,0	25060,73	18,3808
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,00 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁵	1,27 x10 ⁻⁴	0,5450	4000,0000	100	40993,70	30,0653
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,00 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁵	2,68 x10 ⁻⁴	0,5450	4000,0000	100	40551,26	29,7423
B2	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁵	3,80 x10 ⁻⁵	5,16 x10 ⁻⁷	0,3480	19,0000	95,0	31674,14	23,2314
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	2,00 x10 ⁻⁵	3,80 x10 ⁻⁵	9,35 x10 ⁻⁵	0,3480	19,0000	95,0	28595,98	20,9737
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,00 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁵	1,96 x10 ⁻⁴	0,3480	4000,0000	100	40736,11	29,8779
B3	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁵	9,74 x10 ⁻⁵	0,4580	0,2900	22,5	22590,46	16,5599
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,30 x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁵	1,23 x10 ⁻⁴	0,4580	0,2120	17,5	20789,68	15,2462
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,10 x10 ⁻⁵	9,00 x10 ⁻⁵	2,48 x10 ⁻⁴	0,4580	0,2900	22,5	20672,38	15,1621
B4	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	7,00 x10 ⁻⁵	3,30 x10 ⁻⁵	5,54 x10 ⁻⁵	3,7920	4,7100	82,5	27218,38	19,9533
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,40 x10 ⁻⁵	2,60 x10 ⁻⁵	2,96 x10 ⁻⁴	3,7920	1,8600	65,0	23079,81	16,9279
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,00 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵	6,09 x10 ⁻⁴	3,7920	3,0000	75,0	23533,89	17,2509
B5	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	1,70 x10 ⁻⁵	2,30 x10 ⁻⁵	1,24 x10 ⁻⁵	2,6570	1,3500	57,5	24428,20	17,9168
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,90 x10 ⁻⁵	2,10 x10 ⁻⁵	2,75 x10 ⁻⁴	2,6570	1,1100	52,5	22272,75	16,3359
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,90 x10 ⁻⁵	2,10 x10 ⁻⁵	5,66 x10 ⁻⁴	2,6570	1,1100	52,5	21846,14	16,0230
B6	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁵	1,63 x10 ⁻⁵	4,3860	1,0000	50,0	23796,75	17,4537
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,70 x10 ⁻⁵	2,30 x10 ⁻⁵	3,07 x10 ⁻⁴	4,3860	1,3500	57,5	22525,65	16,5214
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,80 x10 ⁻⁵	2,20 x10 ⁻⁵	6,34 x10 ⁻⁴	4,3860	1,2200	55,0	21934,96	16,0862
B7	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	1,10 x10 ⁻⁵	2,90 x10 ⁻⁵	4,26 x10 ⁻⁵	0,6320	2,6400	72,5	26226,86	15,2351
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	5,00 x10 ⁻⁵	3,50 x10 ⁻⁵	1,41 x10 ⁻⁴	0,6320	7,0000	87,5	26132,05	19,1565
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	5,00 x10 ⁻⁵	3,50 x10 ⁻⁵	2,96 x10 ⁻⁴	0,6320	7,0000	87,5	25693,89	18,8452
B8	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁵	1,30 x10 ⁻⁵	2,70 x10 ⁻⁵	6,68 x10 ⁻⁵	1,0560	2,0800	67,5	25522,74	18,7196
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	1,20 x10 ⁻⁵	2,80 x10 ⁻⁵	1,91 x10 ⁻⁴	1,0560	2,3300	70,0	23747,90	17,4179
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	1,10 x10 ⁻⁵	2,90 x10 ⁻⁵	3,96 x10 ⁻⁴	1,0560	2,6400	72,5	23543,23	17,2678

Not: AAS ile Fe³⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

3.7 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonu(Yarışmalı) Sonunda elde edilen Seçimlilik faktörü Çizelgeleri

Çizelge 3. 19 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	1,0000	1,2353	1,0000	3,3529	1,2353	0,0512
Zn ²⁺	1,0000	-	1,2353	1,0000	3,3529	1,2353	0,0512
Ni ²⁺	0,8095	0,8095	-	0,8095	2,7143	1,0000	0,0415
Cd ²⁺	1,0000	1,0000	1,2353	-	3,3529	1,2353	0,0512
Co ²⁺	0,2982	0,2982	0,3684	0,2982	-	0,3684	0,0153
Mn ²⁺	0,8095	0,8095	1,0000	0,8095	2,7143	-	0,0415
Fe ³⁺	19,519	19,519	24,1111	19,5182	65,4444	24,1111	-

Çizelge 3.20 25 °C de CHCl₃ içinde B1 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	1,7619	∞	1,7619	1,7619	0,8095	0,3766
Zn ²⁺	0,5676	-	∞	1,0000	1,0000	0,4595	0,2138
Ni ²⁺	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cd ²⁺	0,5676	0,5676	∞	-	1,0000	0,4595	0,2138
Co ²⁺	0,5676	1,0000	∞	1,0000	-	0,4595	0,2138
Mn ²⁺	1,2353	2,1765	∞	2,1765	2,1765	-	0,4652
Fe ³⁺	2,6552	4,6782	∞	4,6782	4,6782	2,1494	-

Çizelge 3.21 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B2 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	∞	2,0323	2,6129	2,6129	1,3687	0,0616
Zn ²⁺	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni ²⁺	0,4921	∞	-	1,2857	1,2857	0,6735	0,0303
Cd ²⁺	0,3827	∞	0,7778	-	1,0000	0,5238	0,0236
Co ²⁺	0,3827	∞	0,7778	1,0000	-	0,5238	0,0236
Mn ²⁺	0,7306	∞	1,4848	1,9091	1,9091	-	0,0450
Fe ³⁺	16,238	∞	33,0000	42,4286	42,4286	22,2245	-

Çizelge 3.22 25 °C de CHCl₃ içinde B3 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	2,7143	∞	2,7143	1,2857	1,0000	0,2381
Zn ²⁺	0,3684	-	∞	1,0000	0,4737	0,3684	0,0877
Ni ²⁺	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cd ²⁺	0,3684	0,3684	∞	-	0,4737	0,3684	0,0877
Co ²⁺	0,7778	2,1111	∞	2,1111	-	0,7778	0,1852
Mn ²⁺	1,0000	2,7143	∞	2,7143	1,2857	-	0,2381
Fe ³⁺	4,2000	11,4000	∞	11,4000	5,4000	4,2000	-

Çizelge 3.23 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B3 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	1,9091	∞	1,9091	1,9091	1,2020	0,2593
Zn ²⁺	0,5238	-	∞	1,0000	1,0000	0,6296	0,13582
Ni ²⁺	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cd ²⁺	0,5238	1,0000	∞	-	1,0000	0,6296	0,1358
Co ²⁺	0,5238	1,0000	∞	1,0000	-	0,6296	0,1358
Mn ²⁺	0,8319	1,5882	∞	1,5882	1,5882	-	0,2157
Fe ³⁺	3,8571	7,3636	∞	7,3636	7,3636	4,6364	-

Çizelge 3.24 25 °C de CHCl₃ içinde B3 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	2,1111	0,2593	0,6296	1,3704	0,5238	0,2593
Zn ²⁺	0,4737	-	0,1228	0,2982	0,6491	0,2481	0,1228
Ni ²⁺	3,8571	0,0000	-	2,4286	5,2857	2,0204	1
Cd ²⁺	1,5882	∞	0,4118	-	2,1765	0,8319	0,4118
Co ²⁺	0,7297	1,5405	0,1892	0,4595	-	0,3822	0,1892
Mn ²⁺	1,9091	4,0303	0,4950	1,2020	2,6162	-	0,4949
Fe ³⁺	3,8571	8,1429	1,0000	2,4286	5,2857	2,0204	-

Çizelge 3.25 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B4 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	1,7619	1,2857	1,2857	0,6735	0,4921	1,7619
Zn ²⁺	0,5676	-	0,7297	0,7297	0,3822	0,2793	1,0000
Ni ²⁺	0,7778	1,3704	-	1,0000	0,5238	0,3827	1,3704
Cd ²⁺	0,7778	1,3704	1,0000	-	0,5238	0,3827	1,3704
Co ²⁺	1,4848	2,6162	1,9091	1,9091	-	0,7306	2,6162
Mn ²⁺	2,0323	3,5806	2,6129	2,6129	1,3687	-	3,5806
Fe ³⁺	0,5676	1,0000	0,7297	0,7297	0,3822	0,2793	-

Çizelge 3.26 25 °C de CHCl₃ içinde B4 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	2,7143	5,5714	2,7143	1,7619	0,4921	0,5714
Zn ²⁺	0,3684	-	2,0526	1,0000	0,6491	0,1813	0,2105
Ni ²⁺	0,1795	0,0000	-	0,4872	0,3162	0,0883	0,1026
Cd ²⁺	0,3684	0,4737	2,0526	-	0,6491	0,1813	0,2105
Co ²⁺	0,5676	1,5405	3,1622	1,5405	-	0,2793	0,3243
Mn ²⁺	2,0323	5,5161	11,3226	5,5161	3,5806	-	1,1612
Fe ³⁺	1,7500	4,7500	9,7500	4,7500	3,0833	0,8611	-

Çizelge 3.27 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B5 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺		3,0000	3,8571	2,4286	1,7143	1,1299	1,0000
Zn ²⁺	0,3333	-	1,2857	0,8095	0,5714	0,3766	0,3333
Ni ²⁺	0,2593	0,7778	-	0,6296	0,4444	0,2929	0,2593
Cd ²⁺	0,4118	1,2353	1,5882	-	0,7059	0,4652	0,4118
Co ²⁺	0,5833	1,7500	2,2500	1,4167	-	0,6591	0,5833
Mn ²⁺	0,8851	2,6552	3,4138	2,1494	1,5172	-	0,8851
Fe ³⁺	1,0000	3,000	3,8571	2,4286	1,7143	1,1299	-

Çizelge 3.28 25 °C de CHCl₃ içinde B5 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	2,1765	2,1765	3,3529	2,1765	0,5294	1,2353
Zn ²⁺	0,4595	-	1,0000	1,5405	1,0000	0,2432	0,5676
Ni ²⁺	0,4595	0,0000	-	1,5405	1,0000	0,2432	0,5676
Cd ²⁺	0,2982	0,4737	0,6491	-	0,6491	0,1579	0,3684
Co ²⁺	0,4595	1,0000	1,0000	1,5405	-	0,2432	0,5676
Mn ²⁺	1,8889	4,1111	4,1111	6,3333	4,1111	-	2,3333
Fe ³⁺	0,8095	1,7619	1,7619	2,7143	1,7619	0,4286	-

Çizelge 3.29 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B6 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺		1,5714	∞	0,7778	0,4074	1,0000	4,1111
Zn ²⁺	0,6364	-	∞	0,4949	0,2593	0,6364	2,6162
Ni ²⁺	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cd ²⁺	1,2857	2,0204	∞	-	0,5238	1,2857	5,2857
Co ²⁺	2,4545	3,8571	∞	1,9091	-	2,4545	10,091
Mn ²⁺	1,0000	1,5714	∞	0,7778	0,4074	-	4,1111
Fe ³⁺	0,2432	0,3822	∞	0,1892	0,0991	0,2432	-

Çizelge 3.30 25 °C de CHCl₃ içinde B6 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	1,0000	3,1622	1,0000	1,0000	0,1351	3,1622
Zn ²⁺	1,0000	-	3,1622	1,0000	1,0000	0,1351	3,1622
Ni ²⁺	0,3162	0,0000	-	0,3162	0,3162	0,0427	1,0000
Cd ²⁺	1,0000	∞	3,1622	-	1,0000	0,1351	3,1622
Co ²⁺	1,0000	1,0000	3,1622	1,0000	-	0,1351	3,1622
Mn ²⁺	7,4000	7,4000	23,4000	7,4000	7,4000	-	23,4000
Fe ³⁺	0,3162	0,3162	1,0000	0,3162	0,3162	0,0427	-

Çizelge 3.31 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B7 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺		6,6522	2,9565	9,1159	14,0435	5,1739	0,5463
Zn ²⁺	0,1503	-	0,4444	1,3704	2,1111	0,7778	0,0821
Ni ²⁺	0,3382	2,2500	-	3,0833	4,7500	1,7500	0,1848
Cd ²⁺	0,1097	0,7297	0,3243	-	1,5405	0,5676	0,0599
Co ²⁺	0,0712	0,4737	0,2105	0,6491	-	0,3684	0,0389
Mn ²⁺	0,1933	1,2857	0,5714	1,7619	2,7143	-	0,1056
Fe ³⁺	1,8305	12,176	5,4118	16,686	25,7059	9,4706	-

Çizelge 3.32 25 °C de CHCl₃ içinde B7 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	4,0303	∞	4,0303	1,9091	0,3182	0,2121
Zn ²⁺	0,2481	-	∞	1,0000	0,4737	0,0789	0,0528
Ni ²⁺	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cd ²⁺	0,2481	0,2105	∞	-	0,4737	0,0789	0,0528
Co ²⁺	0,5238	2,1111	∞	2,1111	-	0,1667	0,1111
Mn ²⁺	3,1429	12,6667	∞	12,6667	6,0000	-	0,6667
Fe ³⁺	4,7143	19,0000	∞	19,0000	9,0000	1,5000	-

Çizelge 3.33 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B8 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺		3,08333	∞	2,2500	3,0833	0,6591	1,4167
Zn ²⁺	0,3243	-	∞	0,7297	1,0000	0,2138	0,4595
Ni ²⁺	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cd ²⁺	0,4444	1,3704	∞	-	1,3704	0,2929	0,6296
Co ²⁺	0,3243	1,0000	∞	0,7297	-	0,2138	0,4595
Mn ²⁺	1,5172	4,6782	∞	3,4138	4,6782	-	2,1494
Fe ³⁺	0,7059	2,1765	∞	1,5882	2,1765	0,4652	-

Çizelge 3.34 25 °C de CHCl₃ içinde B8 tetra aza-crown eteriyle Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S_f)

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
Cu ²⁺	-	1,7619	∞	2,7143	0,8095	0,1429	∞
Zn ²⁺	0,5676	-	∞	1,5405	0,4595	0,0811	∞
Ni ²⁺	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	∞
Cd ²⁺	0,3684	∞	∞	-	0,2982	0,0526	∞
Co ²⁺	1,2353	2,1765	∞	3,3529	-	0,1765	∞
Mn ²⁺	7,0000	12,3333	∞	19,0000	5,6667	-	∞
Fe ³⁺	0,0000	0,0000	∞	0,0000	0,0000	0,0000	-

3.8 Cu²⁺ nin Farklı pH larda Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen [M²⁺]₀, [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{org}, L_(org), K_{D,L}, K_D, % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri Çizelgeleri

Çizelge 3.35 25 °C, pH:3,30 de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Cu²⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀ [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{org}, L_(org), K_{D,L}, K_D, % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[Lo]	[M ⁺] _w	[MLA ₂] _{org}	L _(org)	K _{D,L}	K _D	% Eks.	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	1,34 x10 ⁻⁵	0,5450	0,0526	5,00	16132,49	11,8324
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	1,40 x10 ⁻⁵	0,5450	0,0526	5,00	14741,67	10,8123
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	2,82 x10 ⁻⁵	0,5450	0,0256	2,50	13872,44	10,1747
B2	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	9,55 x10 ⁻⁶	0,3480	0,0811	7,50	16620,59	12,1904
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	1,02 x10 ⁻⁵	0,3480	0,0811	7,50	15215,47	11,1598
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	2,06 x10 ⁻⁵	0,3480	0,0526	5,00	14514,60	10,6457
B3	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	1,19 x10 ⁻⁵	0,4580	0,0526	5,00	16201,15	11,8827
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	1,25 x10 ⁻⁵	0,4580	0,0256	2,50	14352,27	10,5267
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	2,51 x10 ⁻⁵	0,4580	0,0526	5,00	14398,41	10,5605
B4	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	2,93 x10 ⁻⁵	3,7920	0,0811	7,50	15957,34	11,7039
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	3,15 x10 ⁻⁵	3,7920	0,0526	5,00	14263,27	10,4614
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁶	6,32 x10 ⁻⁵	3,7920	0,0256	2,50	13394,04	9,8239
B5	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	2,69 x10 ⁻⁵	2,6570	0,0811	7,50	16007,90	11,7410
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	2,88 x10 ⁻⁵	2,6570	0,0811	7,50	14602,78	10,7104
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	5,80 x10 ⁻⁵	2,6570	0,0526	5,00	13901,91	10,1953
B6	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,60 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁶	2,93 x10 ⁻⁵	4,3860	0,1111	10,00	16175,60	11,8639
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,60 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁶	3,22 x10 ⁻⁵	4,3860	0,1111	10,00	14755,75	10,8226
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	6,49 x10 ⁻⁵	4,3860	0,0811	7,50	14122,58	10,3592
B7	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,60 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁶	1,39 x10 ⁻⁵	0,6320	0,1111	10,00	16615,72	12,1855
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	1,54 x10 ⁻⁵	0,6320	0,0526	5,00	14686,41	10,7717
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁵	2,00 x10 ⁻⁶	3,09 x10 ⁻⁵	0,6320	0,0526	5,00	14274,49	10,4596
B8	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	1,90 x10 ⁻⁵	1,0560	0,0811	7,50	16213,27	11,8916
	4,00x10 ⁻⁵	4,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	2,04 x10 ⁻⁵	1,0560	0,0811	7,50	14808,14	10,8610
	4,00x10 ⁻⁵	8,00x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁶	4,09 x10 ⁻⁵	1,0560	0,0811	7,50	14395,48	10,5584

Not: AAS ile Cu⁺⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.36 25 °C, pH:4,80 de CHCl_3 içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Cu^{2+} nin ekstraksiyonları için $[\text{M}^{2+}]_0$, $[\text{Lo}]$, $[\text{M}^+]\text{w}$, $[\text{ML}_2\text{A}_2]_{\text{org}}$, $L_{(\text{Org})}$, $K_{\text{D,L}}$, K_{D} , % Eks-, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]_0$	$[\text{Lo}]$	$[\text{M}^+]\text{w}$	$[\text{ML}_2\text{A}_2]_{\text{org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{\text{D,L}}$	K_{D}	% Eks.	$-\Delta G$	Log K_{Eks}
B1	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$1,41 \times 10^{-5}$	0,5450	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$1,41 \times 10^{-4}$	0,5450	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$2,82 \times 10^{-4}$	0,5450	0,0000	0,00	-	-
B2	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$1,03 \times 10^{-5}$	0,3480	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$1,03 \times 10^{-4}$	0,3480	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$2,07 \times 10^{-4}$	0,3480	0,0000	0,00	-	-
B3	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-5}$	0,4580	0,0256	2,50	15729,20	11,5366
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$1,26 \times 10^{-4}$	0,4580	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$2,51 \times 10^{-4}$	0,4580	0,0000	0,00	-	-
B4	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$3,17 \times 10^{-5}$	3,7920	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$3,17 \times 10^{-4}$	3,7920	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$6,32 \times 10^{-4}$	3,7920	0,0256	2,50	13394,04	9,9238
B5	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$2,91 \times 10^{-5}$	2,6570	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$2,91 \times 10^{-4}$	2,6570	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-6}$	$5,80 \times 10^{-4}$	2,6570	0,0526	5,00	13901,91	10,1954
B6	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$3,26 \times 10^{-5}$	4,3860	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-6}$	$3,23 \times 10^{-4}$	4,3860	0,0811	7,50	14535,24	10,6609
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,40 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-6}$	$6,47 \times 10^{-4}$	4,3860	0,1765	15,00	14685,45	10,7710
B7	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$1,55 \times 10^{-5}$	0,6320	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$1,55 \times 10^{-4}$	0,6320	0,0000	0,00	-	-
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	0,00	$3,10 \times 10^{-4}$	0,6320	0,0000	0,00	-	-
B8	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-5}$	1,0560	0,0256	2,50	15438,07	11,3230
	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-4}$	1,0560	0,0256	2,50	14061,14	10,3131
	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$4,10 \times 10^{-4}$	1,0560	0,0256	2,50	13649,96	10,0116

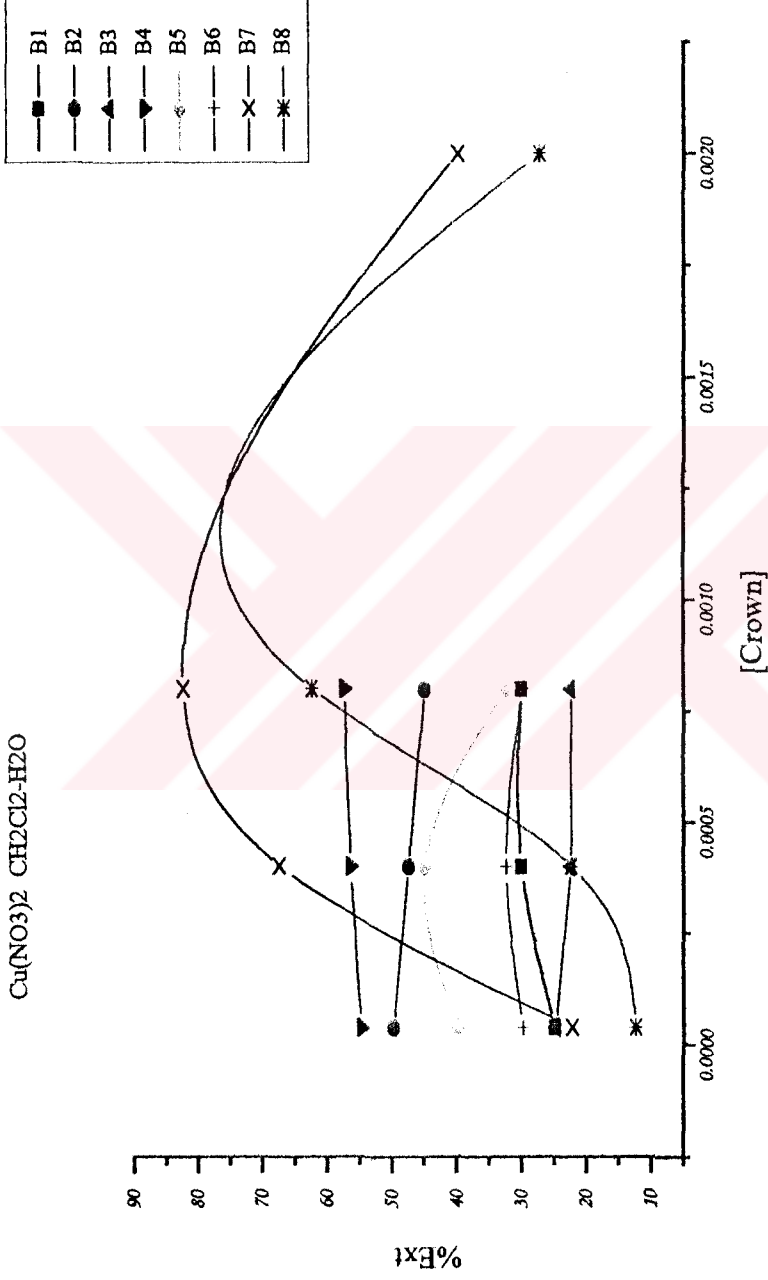
Not: AAS ile Cu^{2+} ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

Çizelge 3.37 25 °C, pH:8,50 de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterler ile Cu⁺⁺ nin ekstraksiyonları için [M²⁺]₀, [Lo], [M⁺]_w, [MLA₂]_{org}, L_(Org), K_{D,L}, K_D, % Eks₋, ΔG ve Log K_{Eks} değerleri

Crown Eter	[M ²⁺] ₀	[Lo]	[M ⁺] _w	[MLA ₂] _{org}	L _(Org)	K _{D,L}	K _D	% Eks ₋	-ΔG	Log K _{Eks}
B1	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	7,06 x10 ⁻³	0,5450	1,0000	50,00	19016,15	13,9474
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,40 x10 ⁻³	2,60 x10 ⁻³	1,32 x10 ⁻³	0,5450	1,8571	65,00	18071,03	13,2542
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,10 x10 ⁻³	1,90 x10 ⁻³	2,75 x10 ⁻³	0,5450	0,9048	47,50	16729,06	12,2699
B2	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,30 x10 ⁻³	2,70 x10 ⁻³	3,36 x10 ⁻³	0,3480	2,0769	67,50	20399,01	14,9616
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,90 x10 ⁻³	2,10 x10 ⁻³	9,78 x10 ⁻³	0,3480	1,1053	52,50	17579,08	12,8934
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻³	2,30 x10 ⁻³	2,01 x10 ⁻³	0,3480	1,3529	57,50	17405,44	12,7650
B3	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	9,00 x10 ⁻³	3,10 x10 ⁻³	2,83 x10 ⁻³	0,4580	3,4444	77,50	21235,58	15,5752
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,20 x10 ⁻³	2,80 x10 ⁻³	1,17 x10 ⁻³	0,4580	2,3333	70,00	16450,55	13,5399
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	1,20 x10 ⁻³	2,80 x10 ⁻³	2,43 x10 ⁻³	0,4580	2,3333	70,00	16326,28	13,2226
B4	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,70 x10 ⁻³	2,30 x10 ⁻³	1,35 x10 ⁻³	3,7920	1,3529	57,50	19005,43	13,9395
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻³	3,30 x10 ⁻³	2,90 x10 ⁻³	3,7920	4,7143	82,50	18976,28	13,9181
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	3,70 x10 ⁻³	6,04 x10 ⁻³	3,7920	12,3333	92,50	20115,77	14,7539
B5	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,40 x10 ⁻³	1,60 x10 ⁻³	1,74 x10 ⁻³	2,6570	0,6667	40,00	18024,35	13,2199
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,50 x10 ⁻³	1,50 x10 ⁻³	2,80 x10 ⁻³	2,6570	0,6000	37,50	16270,36	11,9335
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,50 x10 ⁻³	1,50 x10 ⁻³	5,70 x10 ⁻³	2,6570	0,6000	37,50	15848,50	11,6241
B6	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻³	1,63 x10 ⁻³	4,3860	1999,0000	99,99	40745,90	29,8851
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻³	2,93 x10 ⁻³	4,3860	1999,0000	99,99	33580,75	24,6298
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻³	4,00 x10 ⁻³	6,19 x10 ⁻³	4,3860	1999,0000	99,99	33138,31	24,3053
B7	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,80 x10 ⁻³	2,20 x10 ⁻³	6,97 x10 ⁻³	0,6320	1,2222	55,00	19266,87	14,1313
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,50 x10 ⁻³	2,50 x10 ⁻³	1,45 x10 ⁻³	0,6320	1,6667	62,50	17868,41	13,1056
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	3,00 x10 ⁻³	1,00 x10 ⁻³	3,06 x10 ⁻³	0,6320	0,3333	25,00	15653,37	11,4809
B8	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,40 x10 ⁻³	2,60 x10 ⁻³	7,19 x10 ⁻³	1,0560	1,8571	65,00	19793,81	14,5178
	4,00x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	1,60 x10 ⁻³	2,40 x10 ⁻³	1,93 x10 ⁻³	1,0560	1,5000	60,00	17560,81	12,8799
	4,00x10 ⁻³	8,00x10 ⁻³	7,00 x10 ⁻³	3,30 x10 ⁻³	3,94 x10 ⁻³	1,0560	4,7143	82,50	18795,74	13,7857

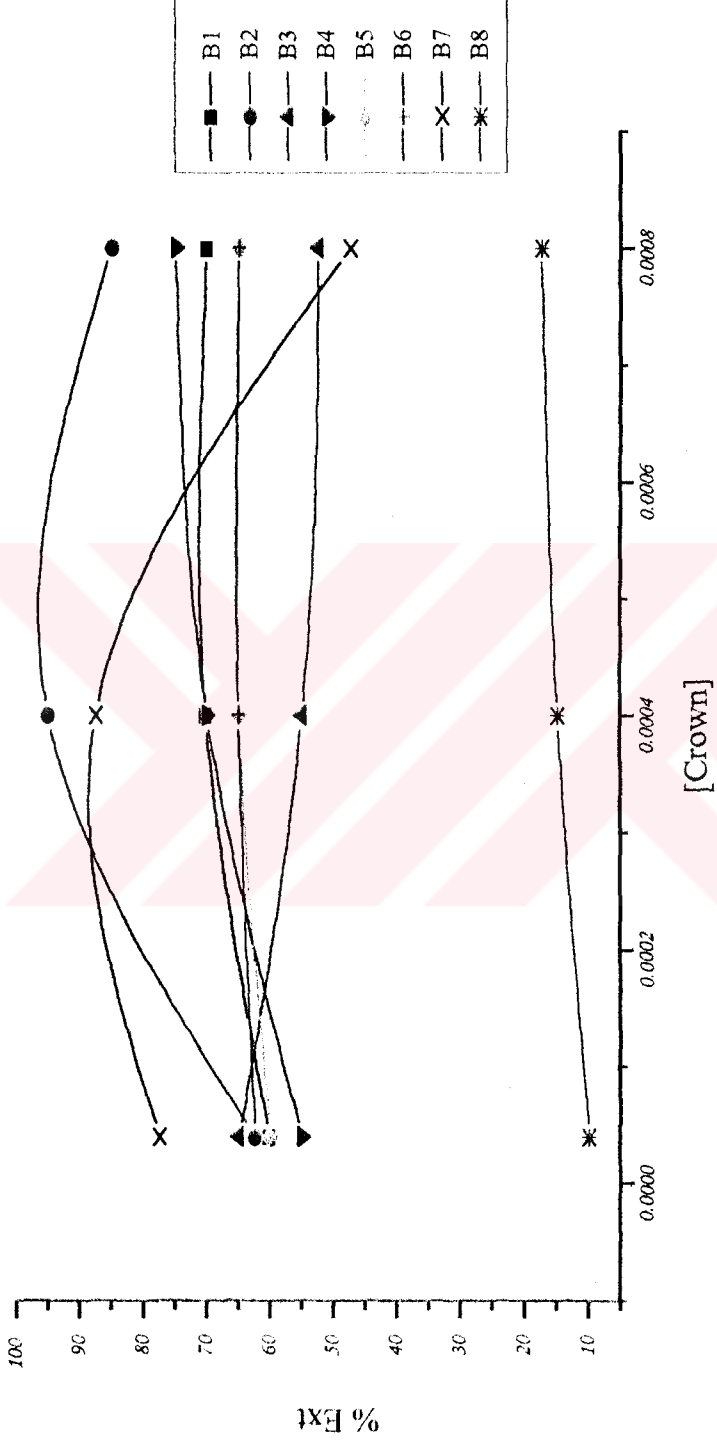
Not: AAS ile Cu⁺⁺ ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999

3.9 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyoları Sonunda Elde Edilen %Ekstraksiyon Grafikleri



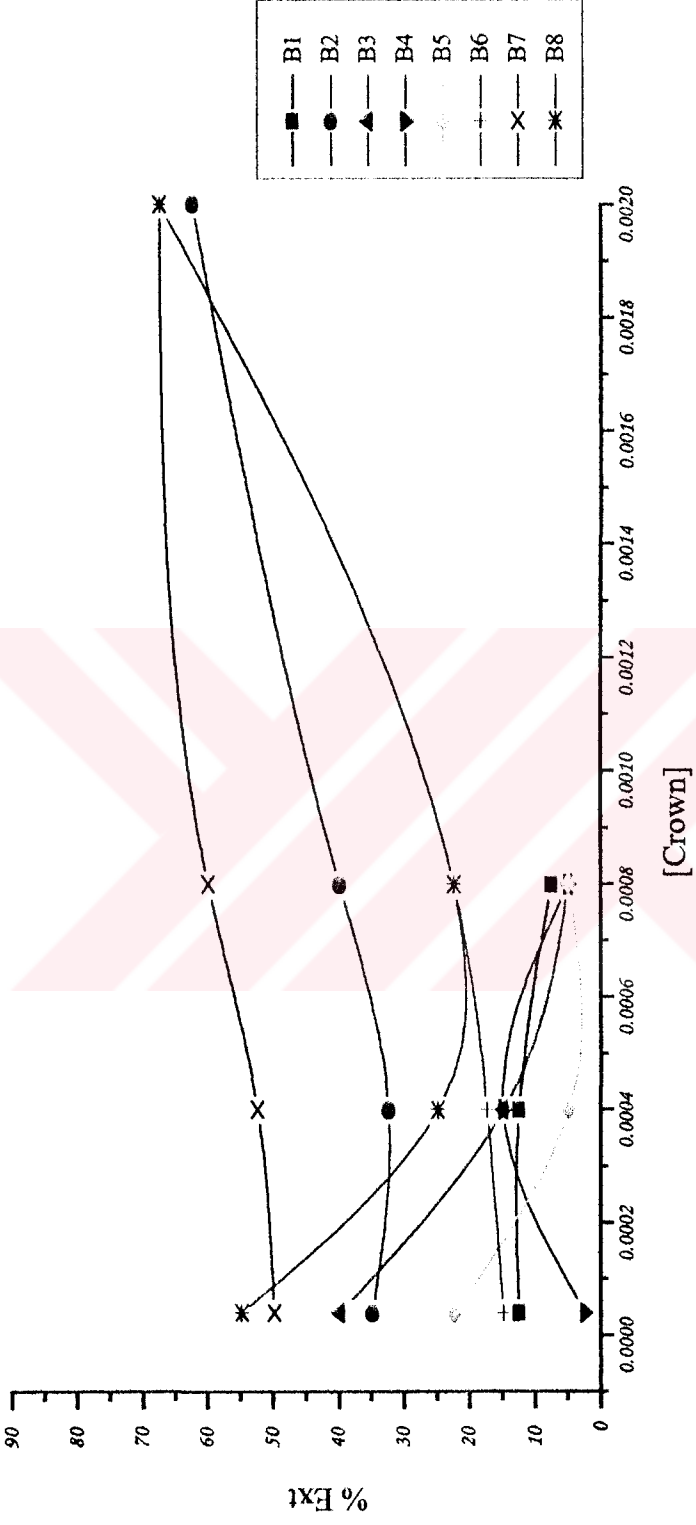
Şekil 3.31 25 °C de CH_2Cl_2 içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Cu^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

Cu(NO₃)₂ CHCl₃-H₂O



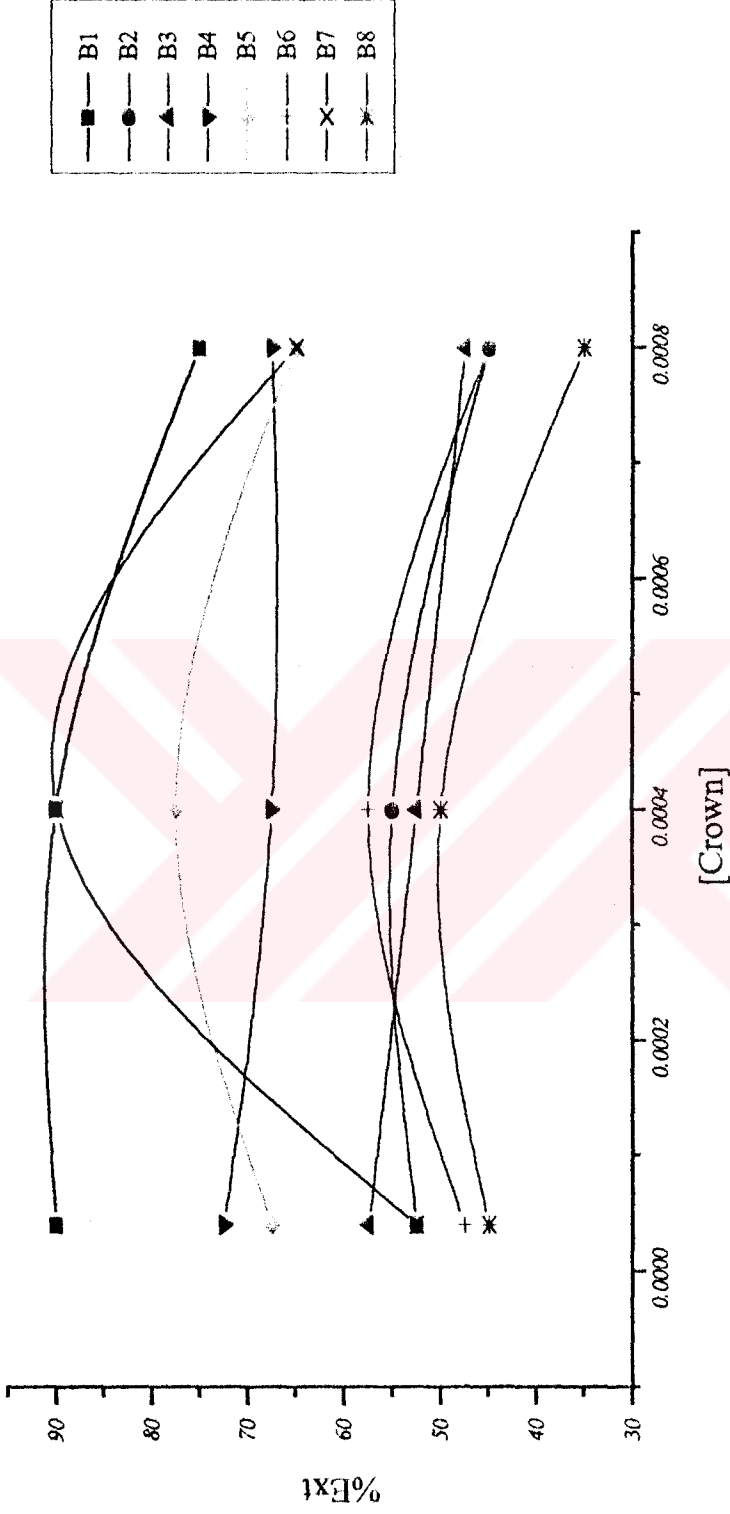
Şekil 3.32 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Cu²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CH₂Cl₂-H₂O NiCl₂



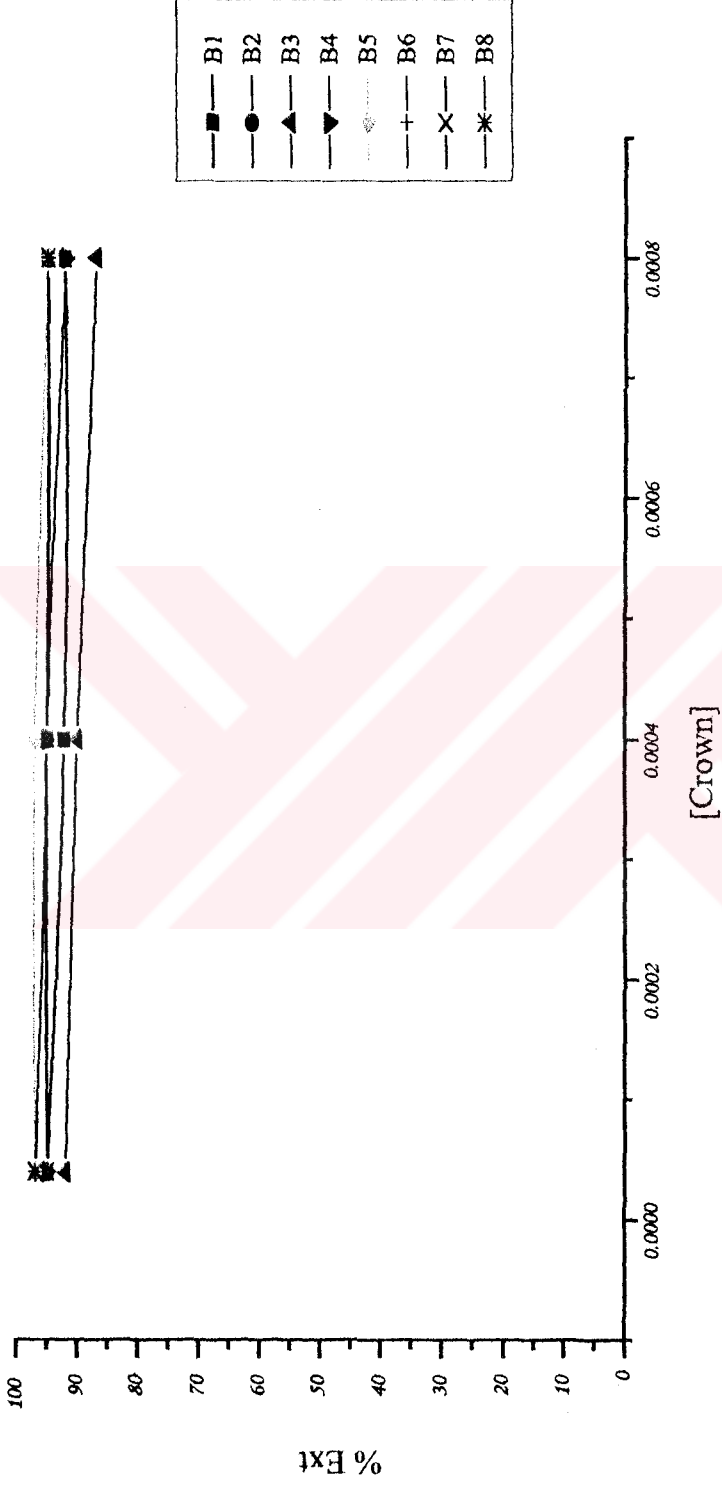
Şekil 3.33 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Ni²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

NiCl₂·CHCl₃-H₂O



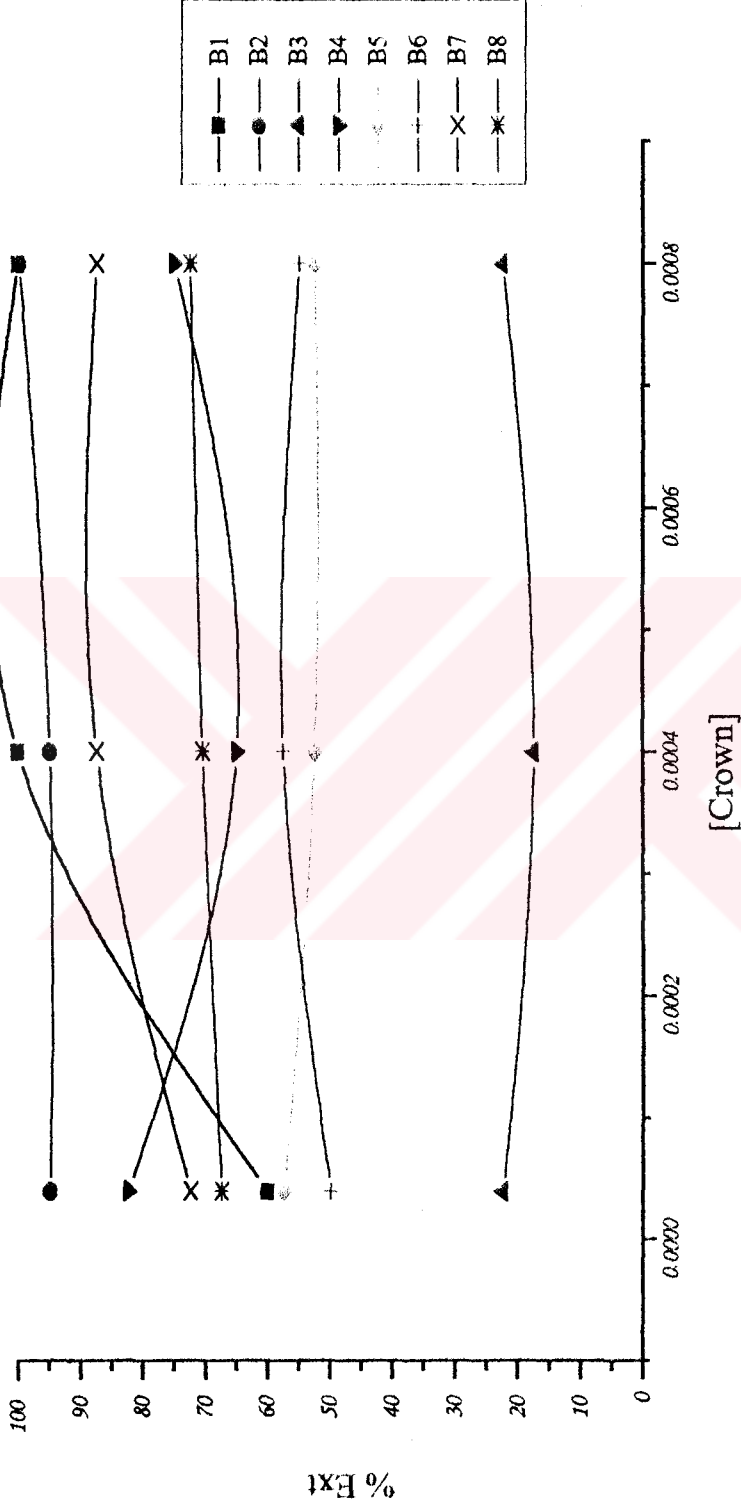
Şekil 3.34 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Ni²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CH₂Cl₂-H₂O FeCl₃



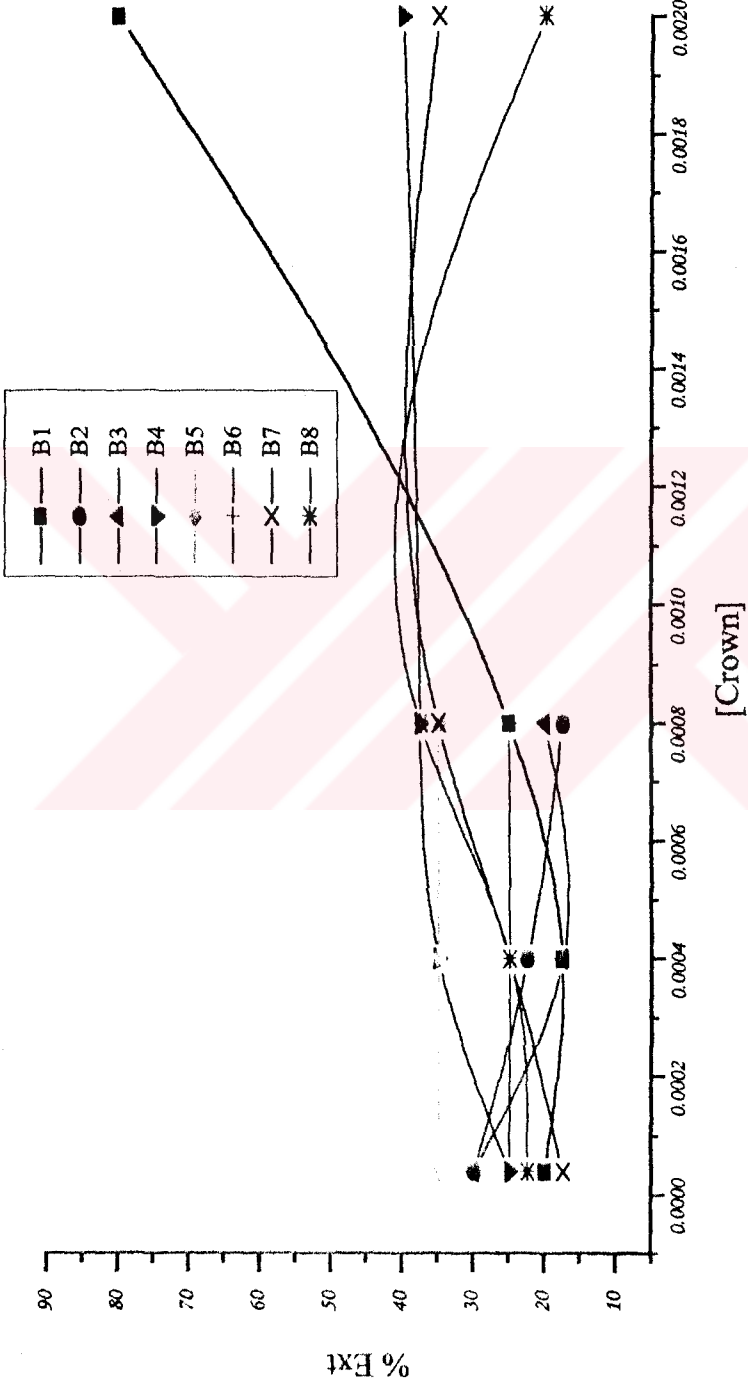
Şekil 3.35 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Fe³⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CHCl₃-H₂O FeCl₃



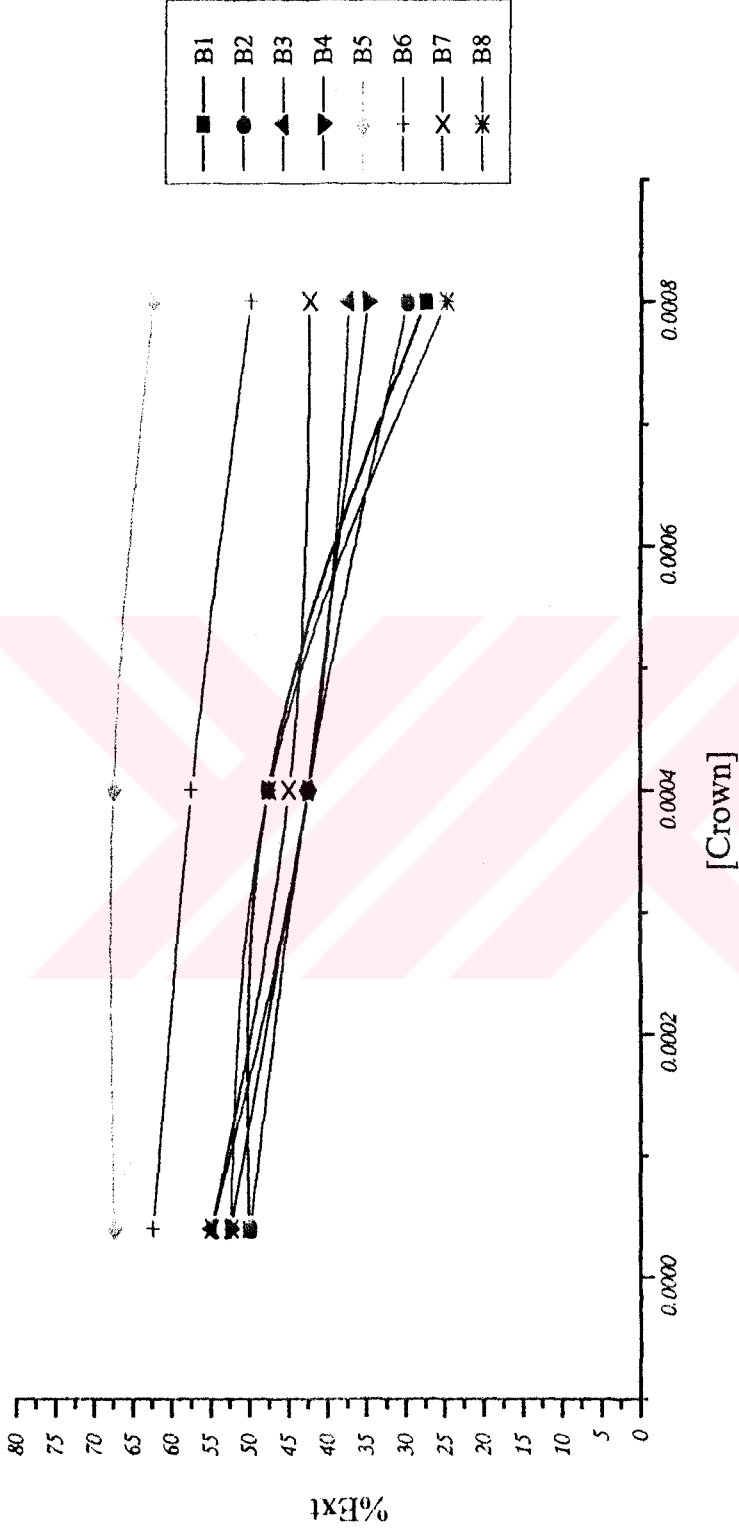
Şekil 3.36 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerinin konsantrasyonuna karşı Fe³⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CH₂Cl₂-H₂O CoCl₂



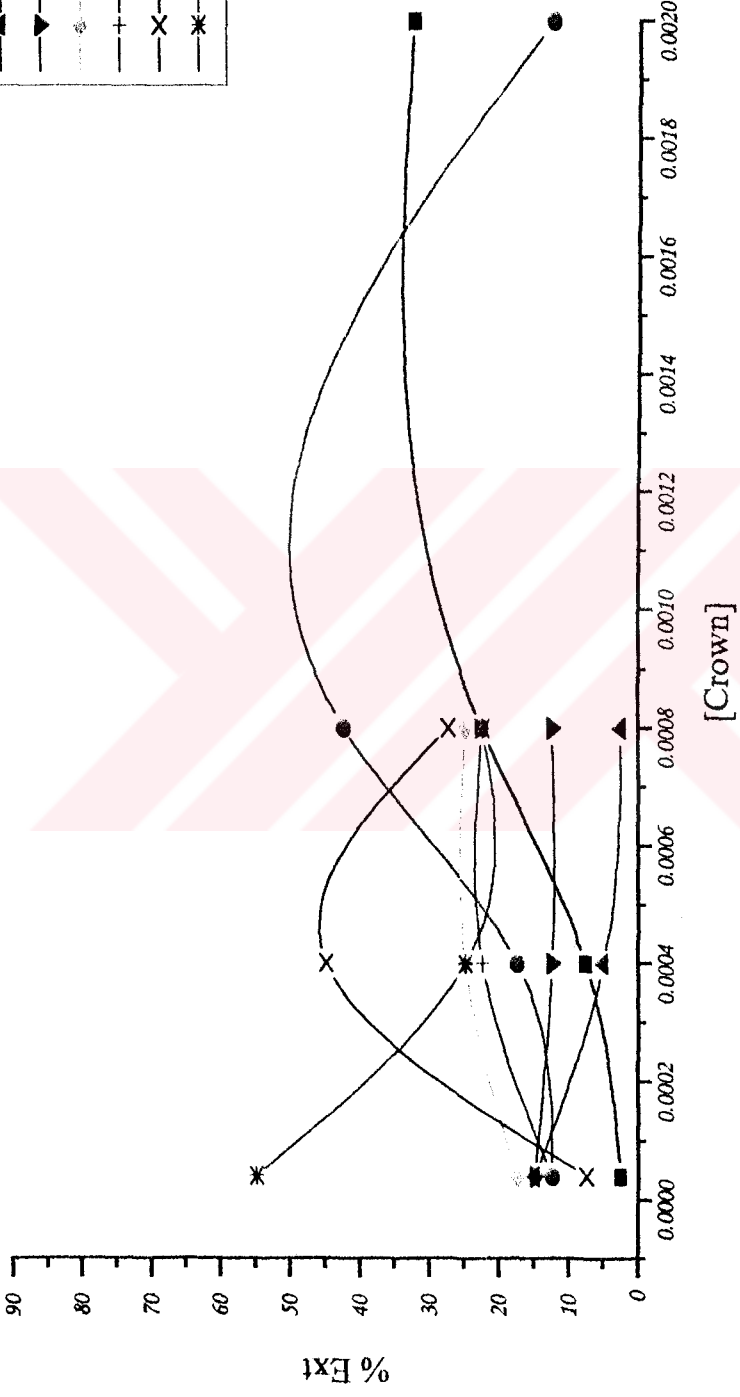
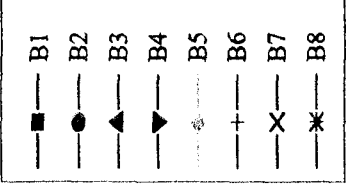
Şekil 3.37 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Co²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CoCl₂ CHCl₃-H₂O ext



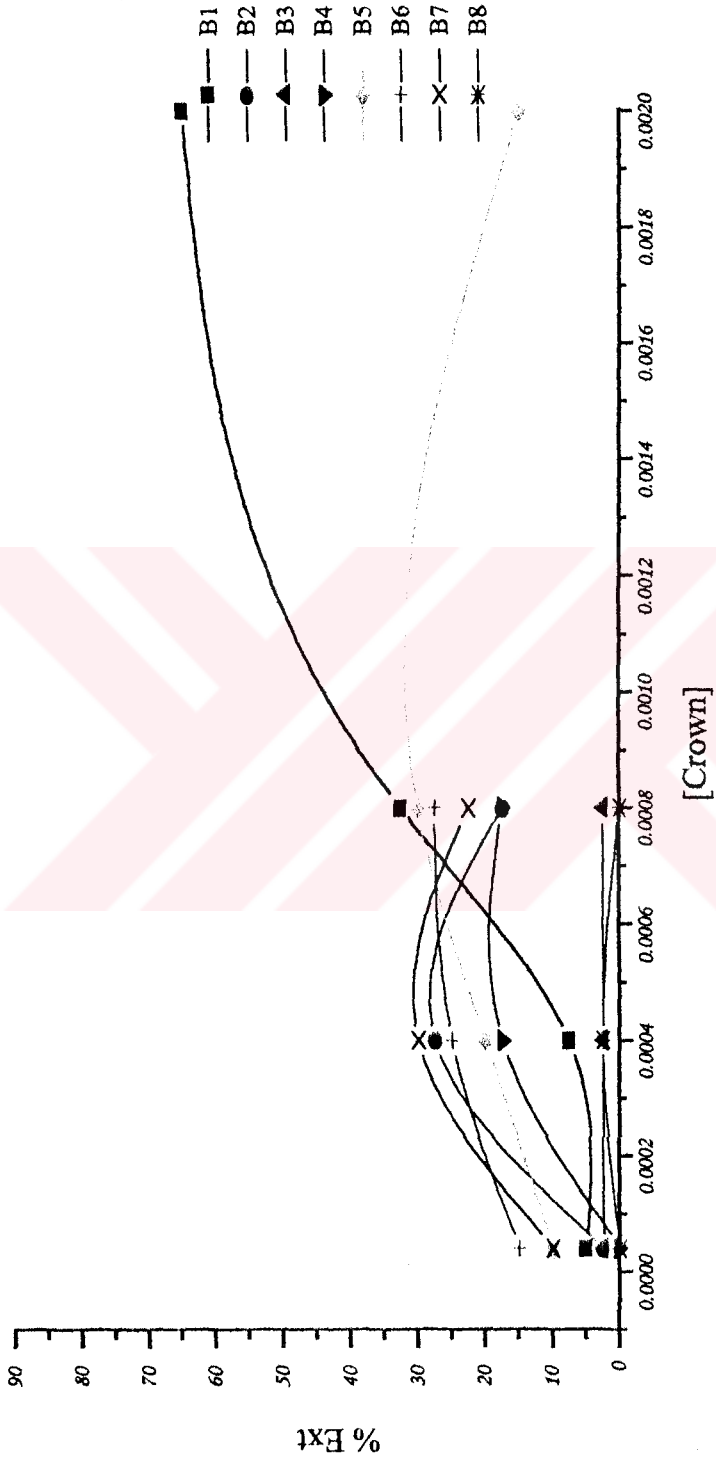
Şekil 3.38 25 °C de CHCl₃ içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Co²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CH₂Cl₂-H₂O CdCl₂



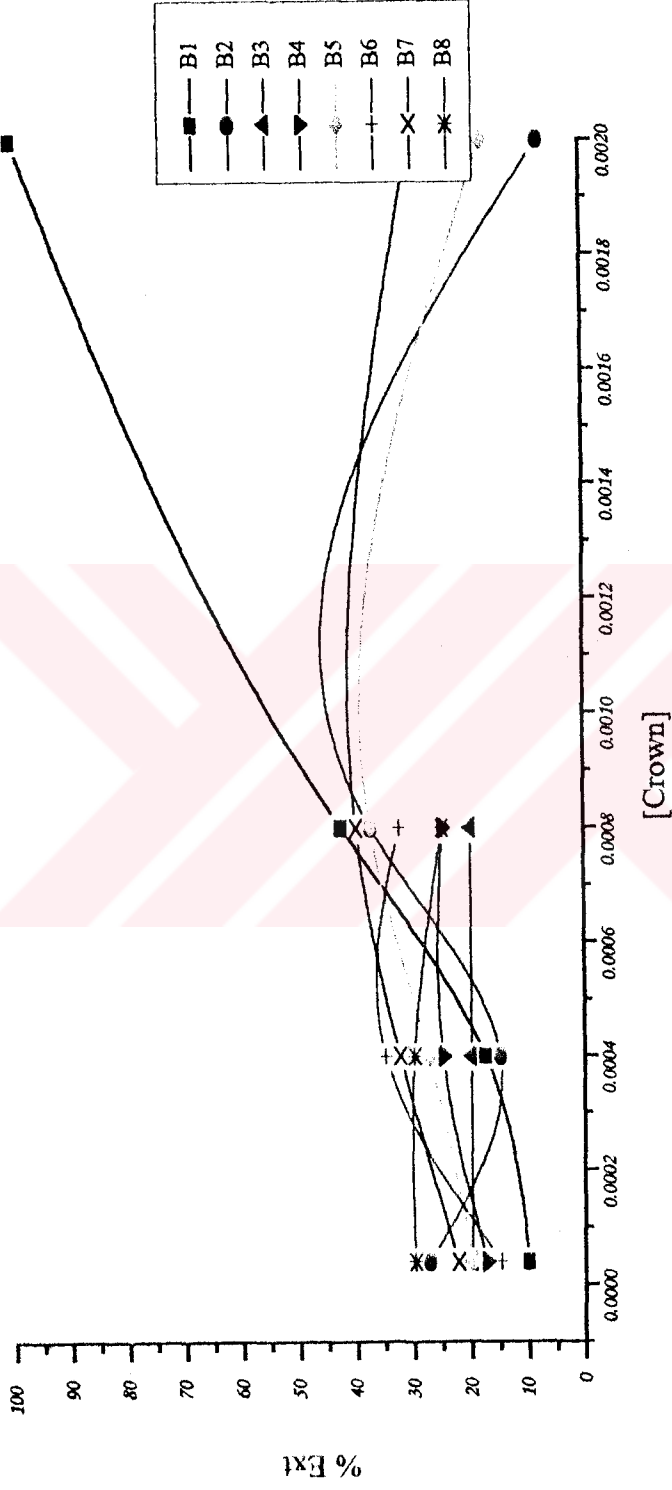
Şekil 3.39 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Cd²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CHCl₃-H₂O CdCl₂



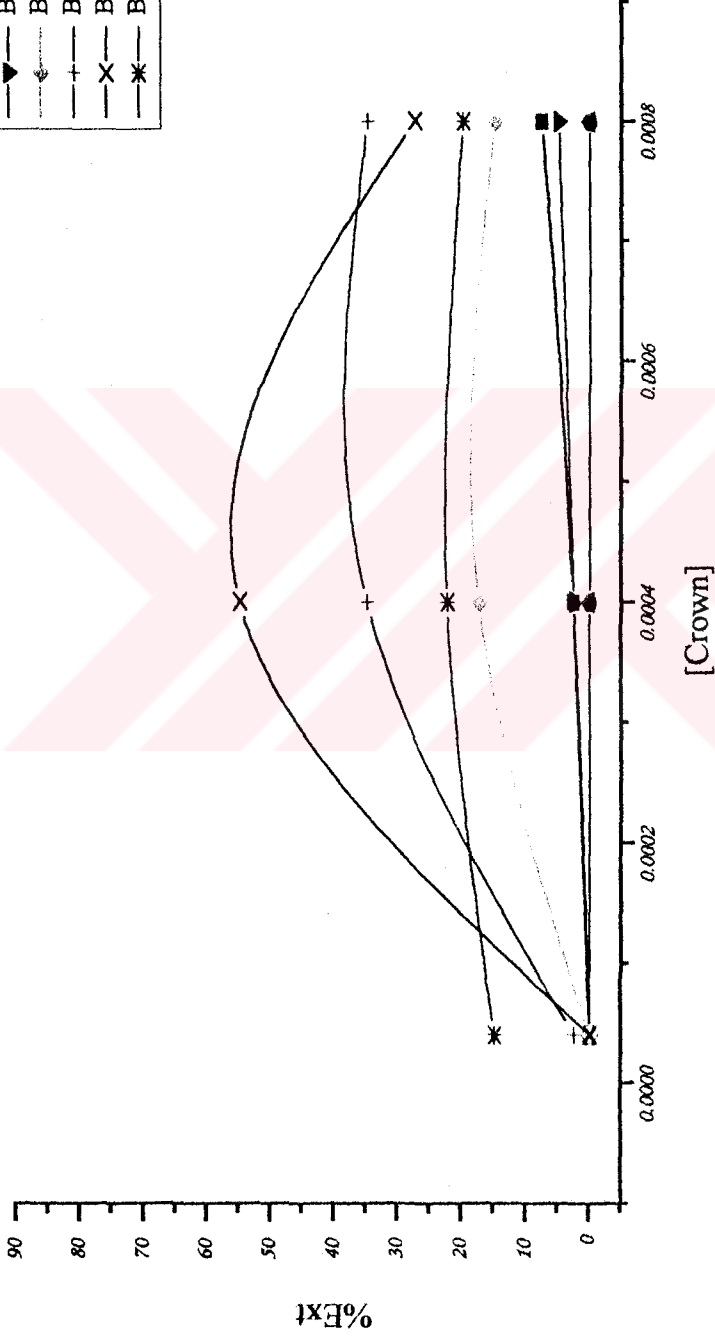
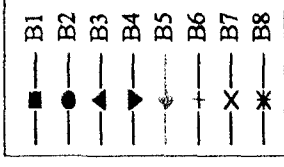
Şekil 3.40 25 °C de CHCl₃ içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Cd²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CH₂Cl₂-H₂O MnCl₂



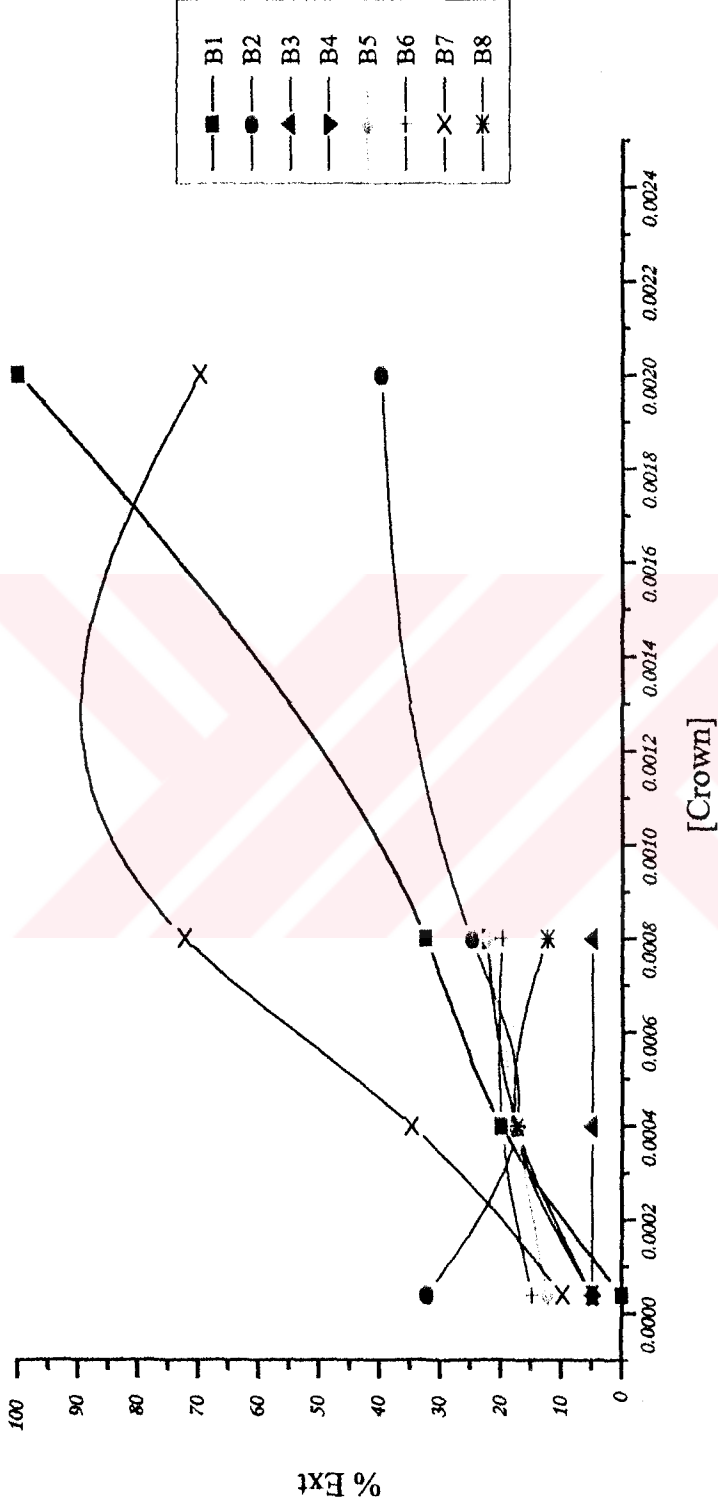
Şekil 3.41 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Mn²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

MnCl₂ CHCl₃-H₂O ekt



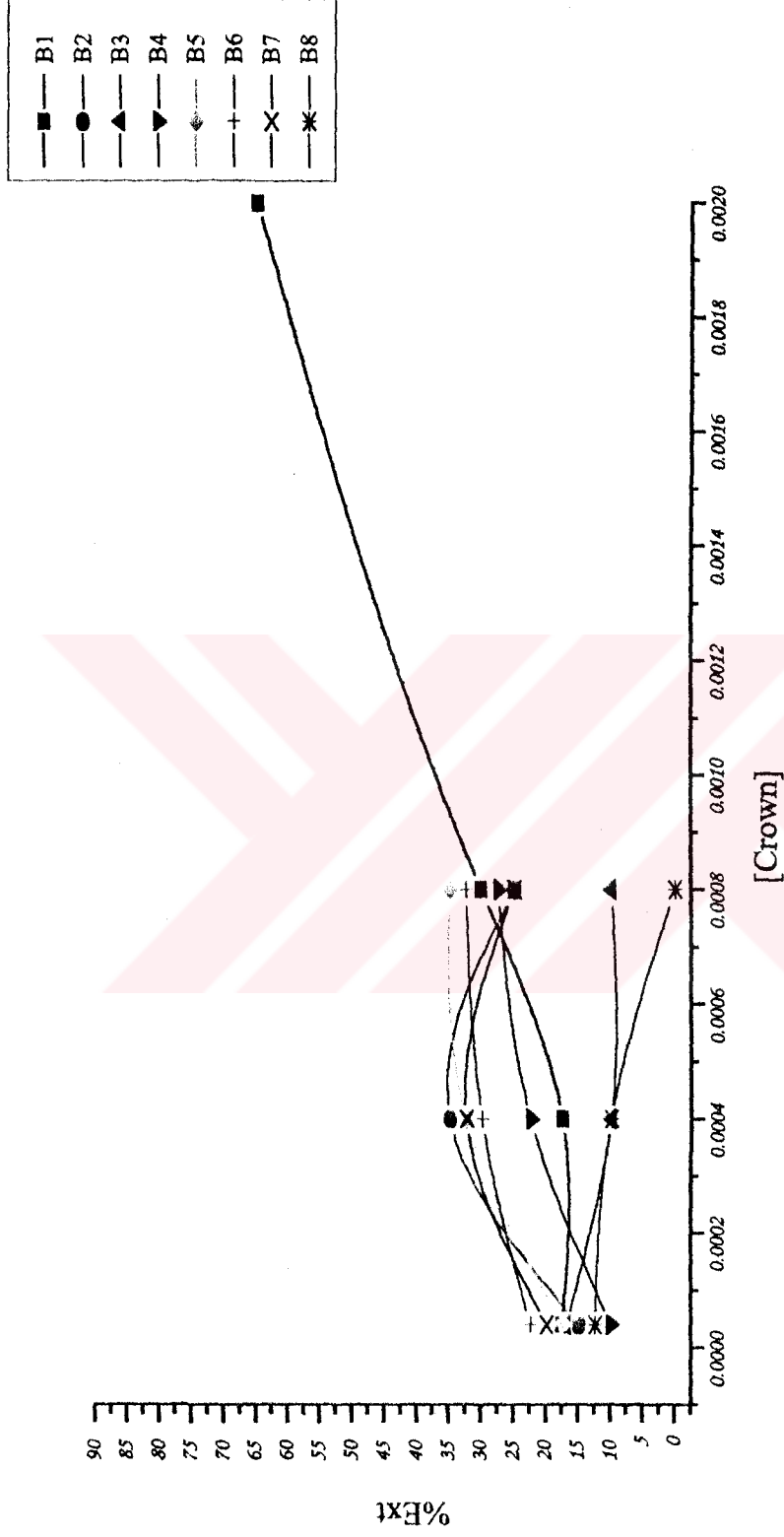
Şekil 3.42 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Mn²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

CH₂Cl₂-H₂O ZnCl₂



Şekil 3.43 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Zn²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

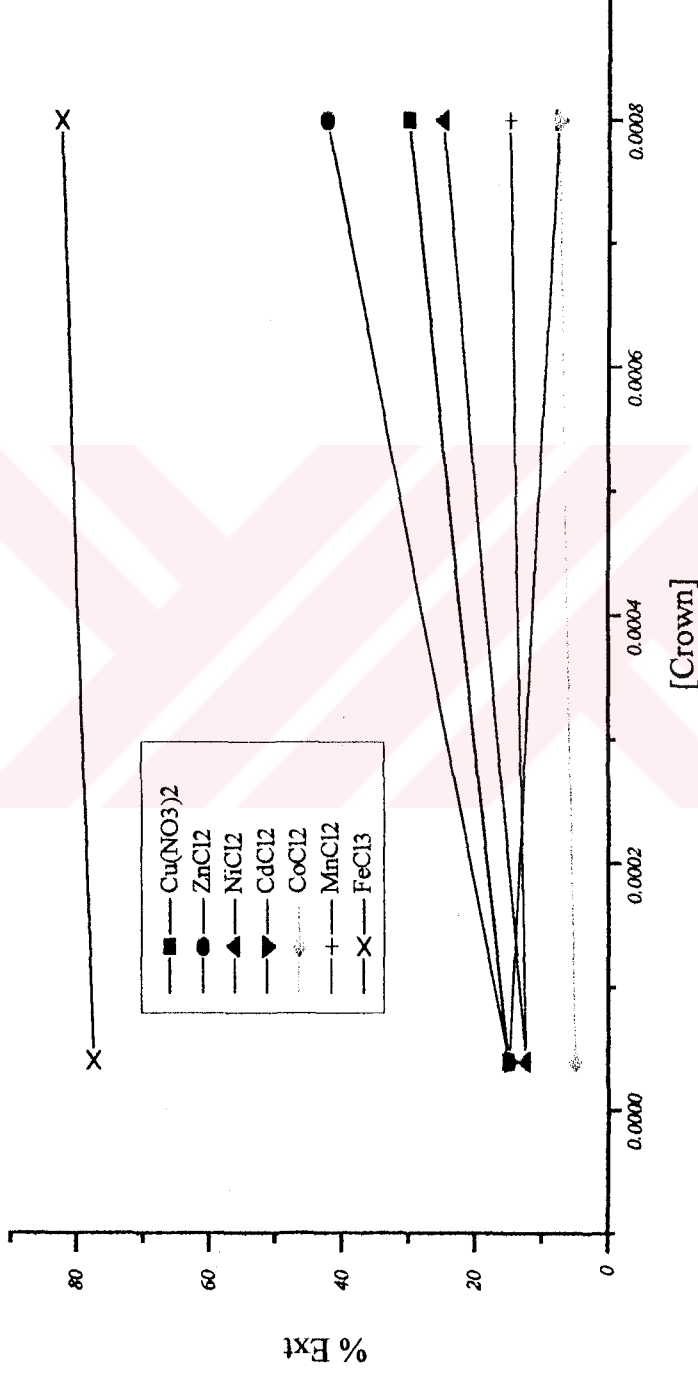
ZnCl₂ CHCl₃-H₂O ext



Şekil 3.44 25 °C de CHCl₃ içinde B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin konsantrasyonuna karşı Zn²⁺ nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği

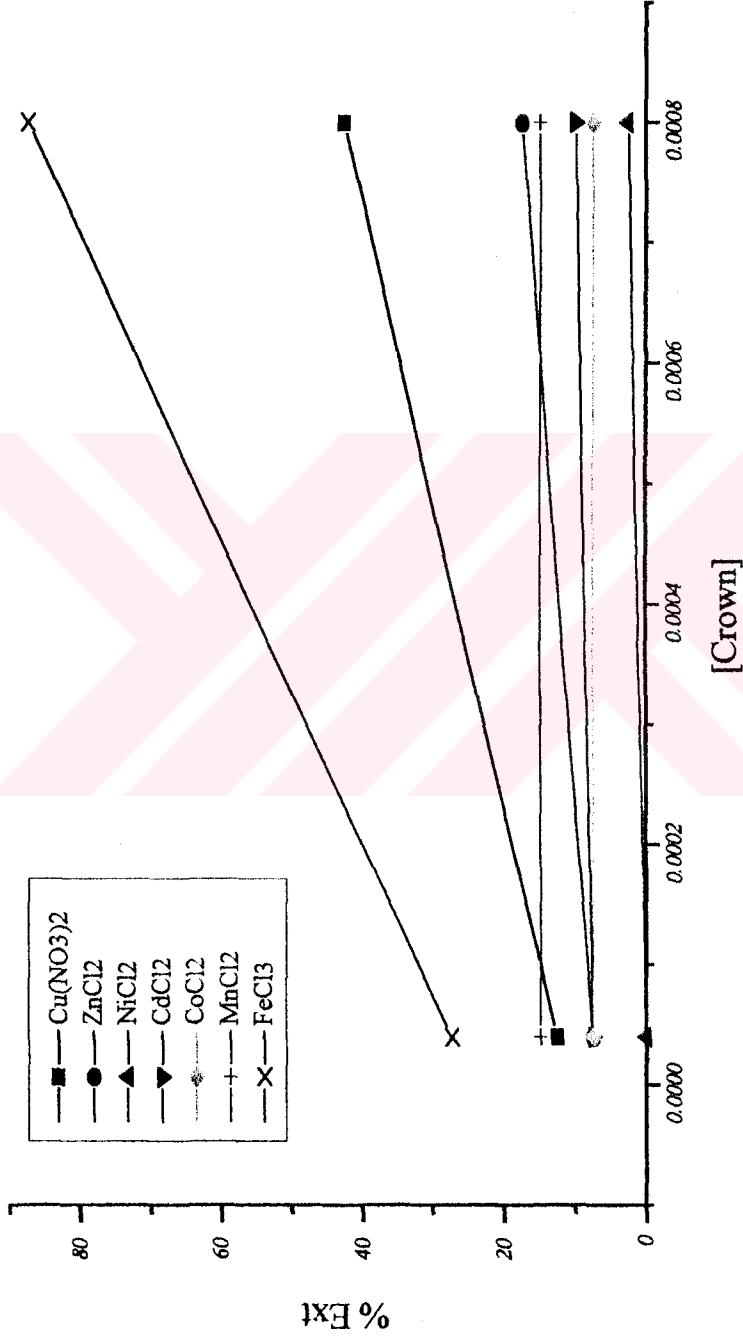
3.10 Ligand Seçimli Yarışmalı Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyoları Sonunda Elde Edilen %Ekstraksiyon Grafikleri

B1 CH₂Cl₂-H₂O



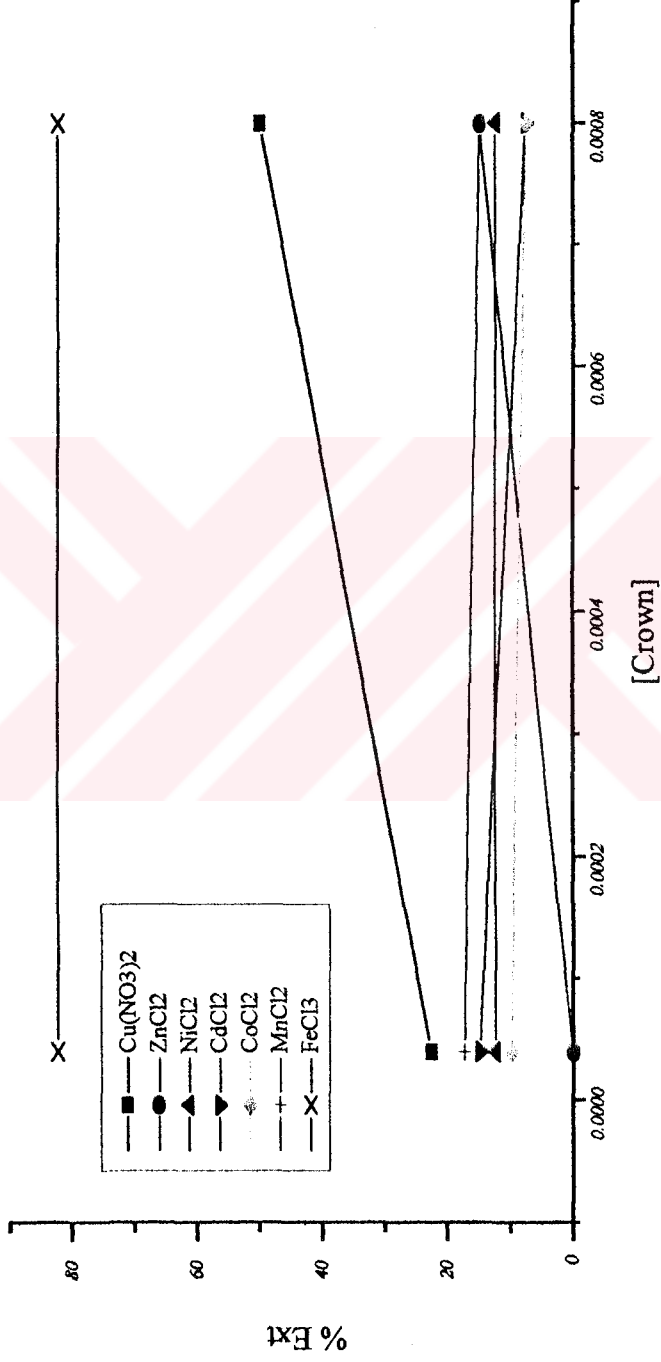
Şekil 3.45 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B1 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B1 CHCl₃-H₂O



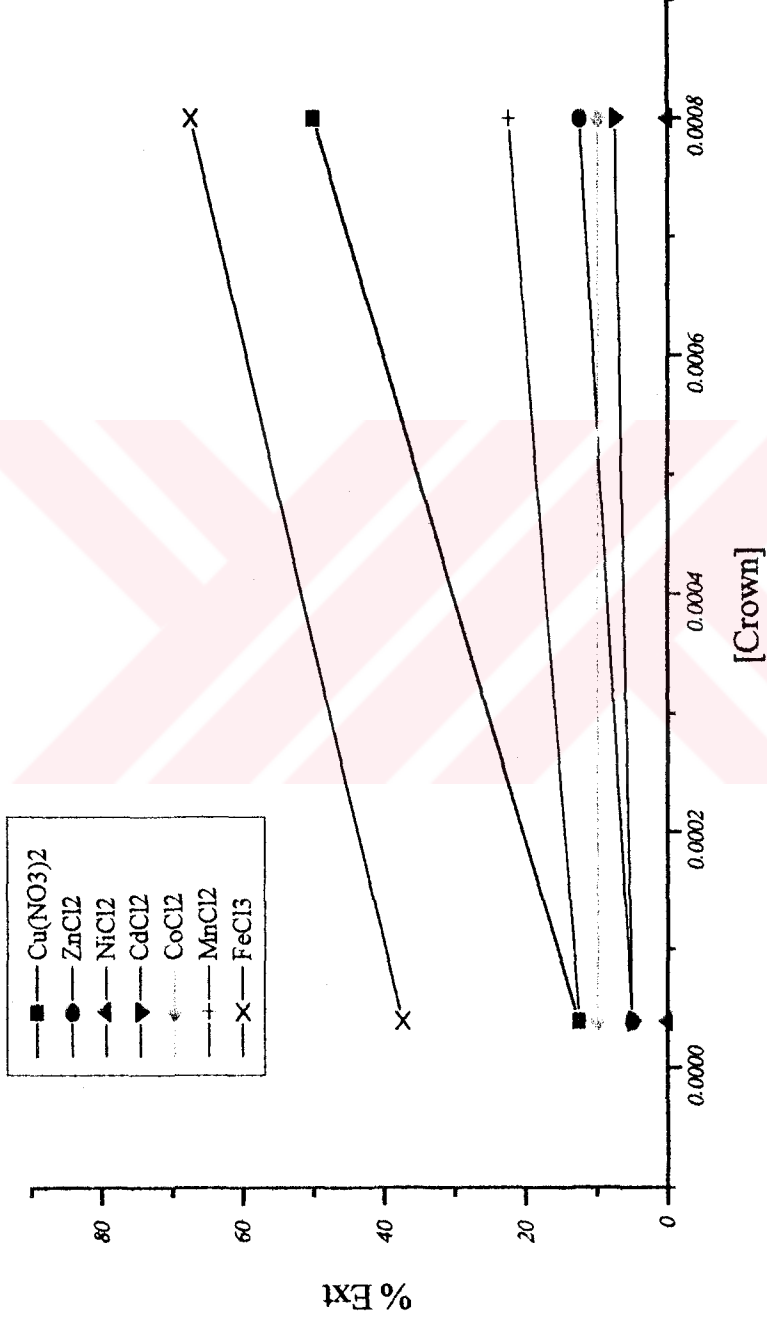
Şekil 3.46 25 °C de CHCl₃ içinde B1 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B2 CH₂Cl₂-H₂O



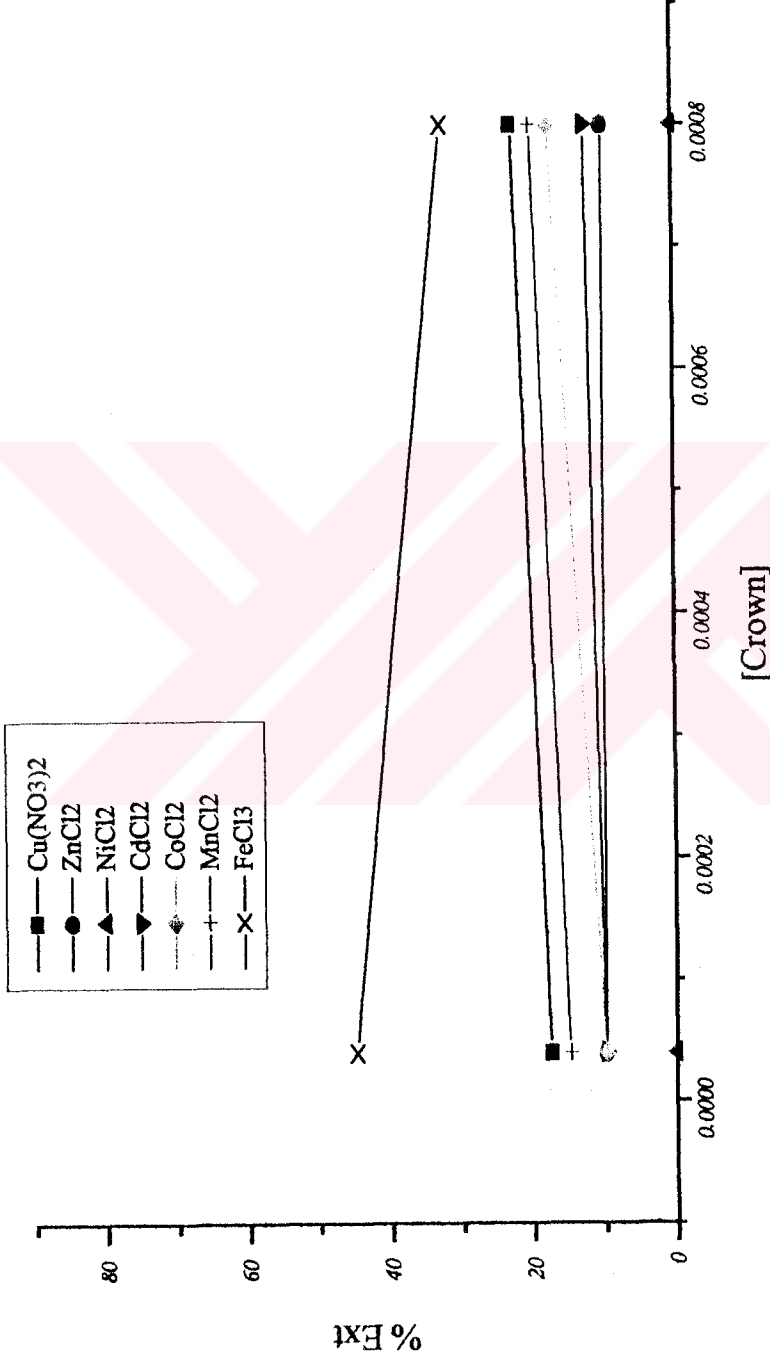
Şekil 3.57 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B2 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B2 CHCl₃-H₂O



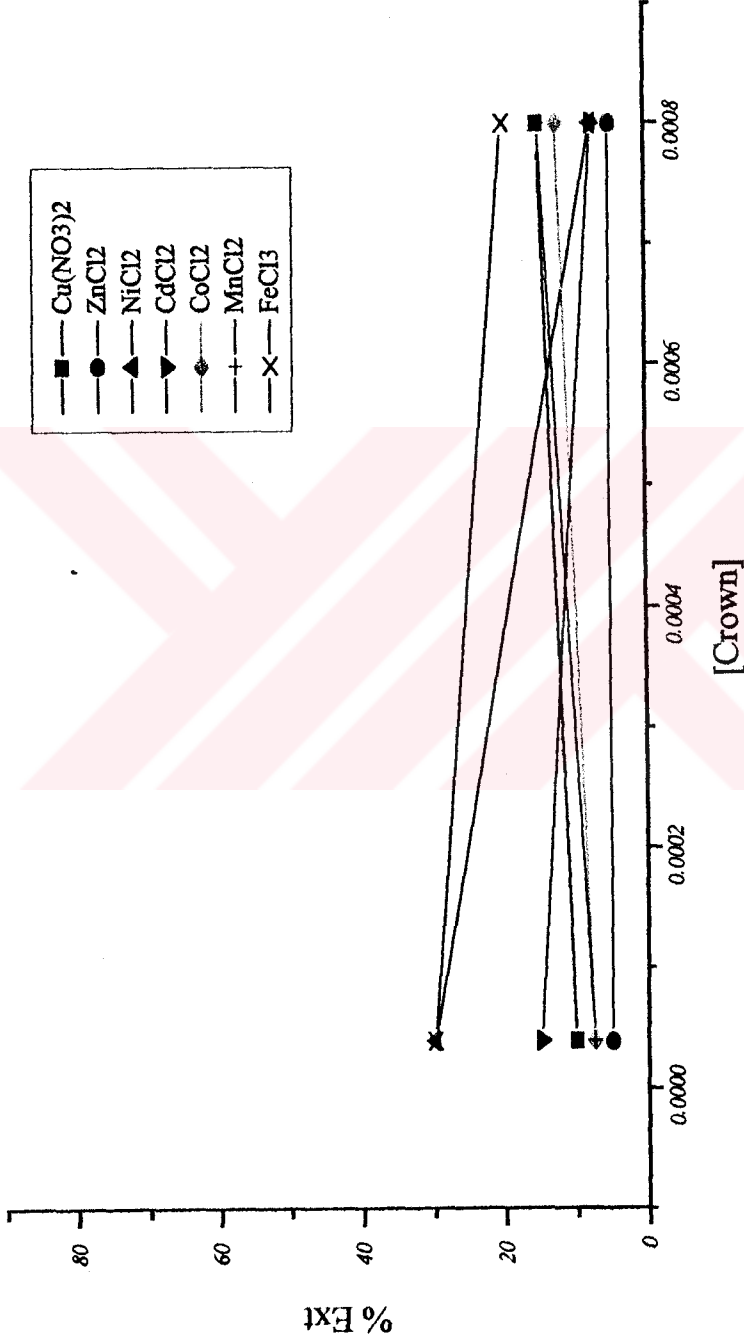
Şekil 3.48 25 °C de CHCl₃ içinde B2 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B3 CH₂Cl₂-H₂O Ext



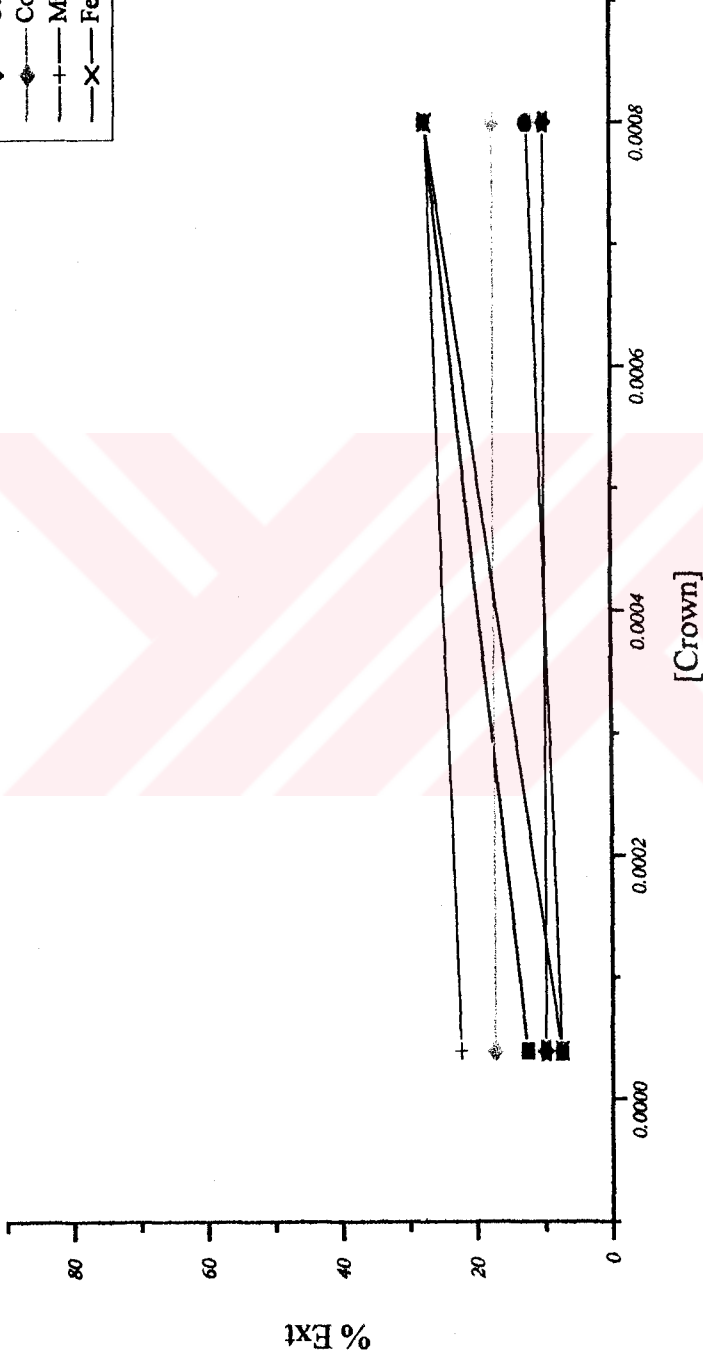
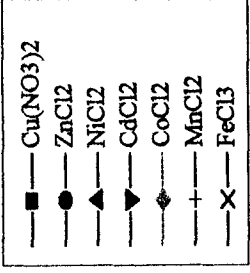
Şekil 3.49 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B3 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B3 CHCl₃-H₂O



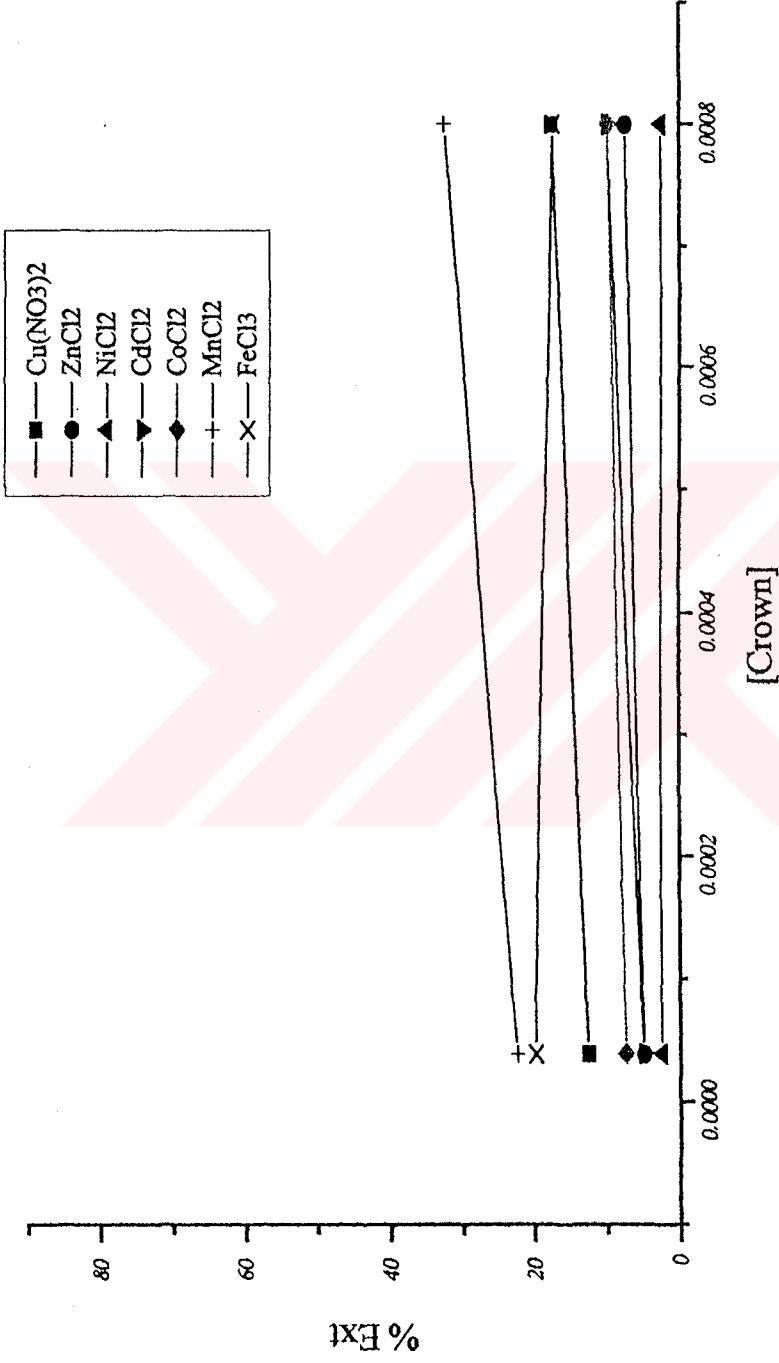
Şekil 3.50 25 °C de CHCl₃ içinde B3 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B4 CH₂Cl₂-H₂O



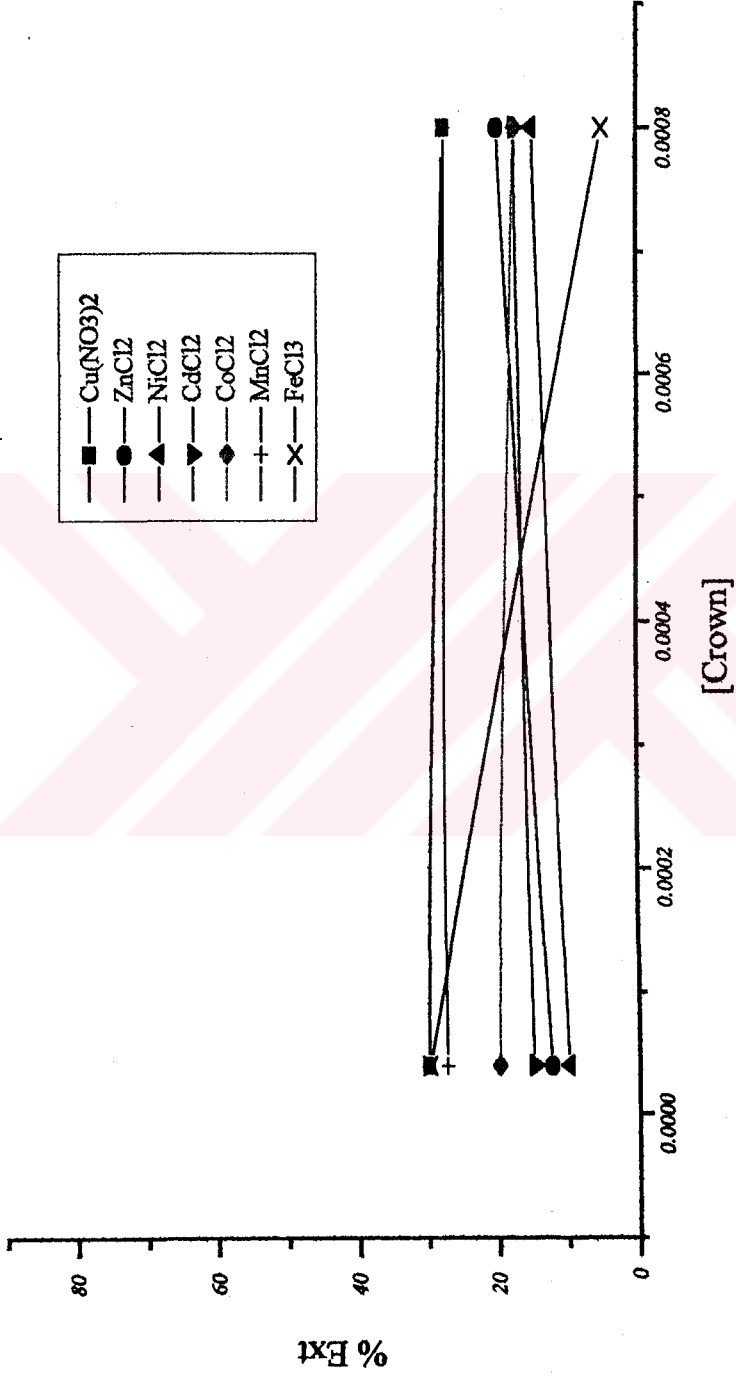
Şekil 3.51 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B4 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B4 CHCl₃-H₂O



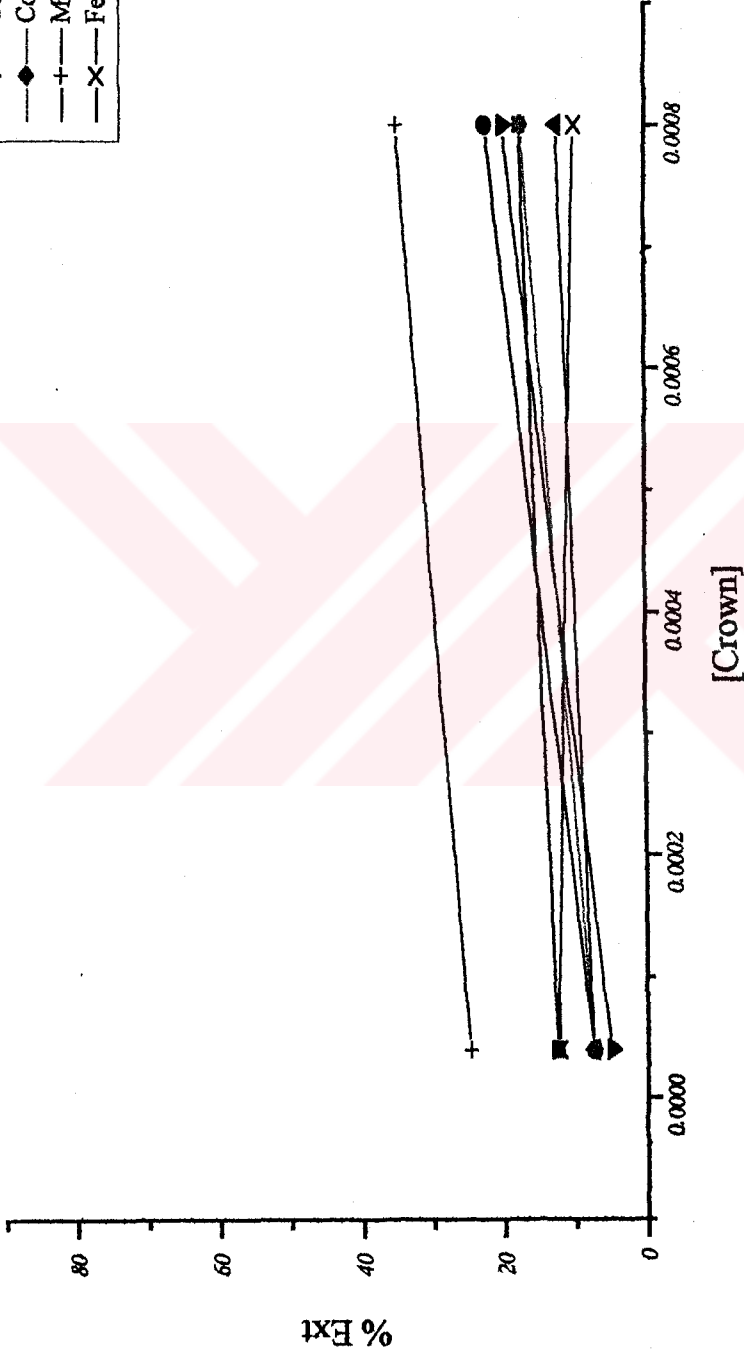
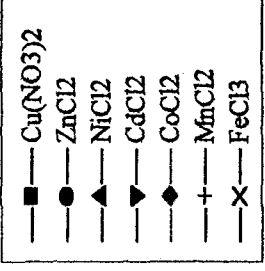
Şekil 3.52 25 °C de CHCl₃ içinde B4 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B5 CH₂Cl₂-H₂O



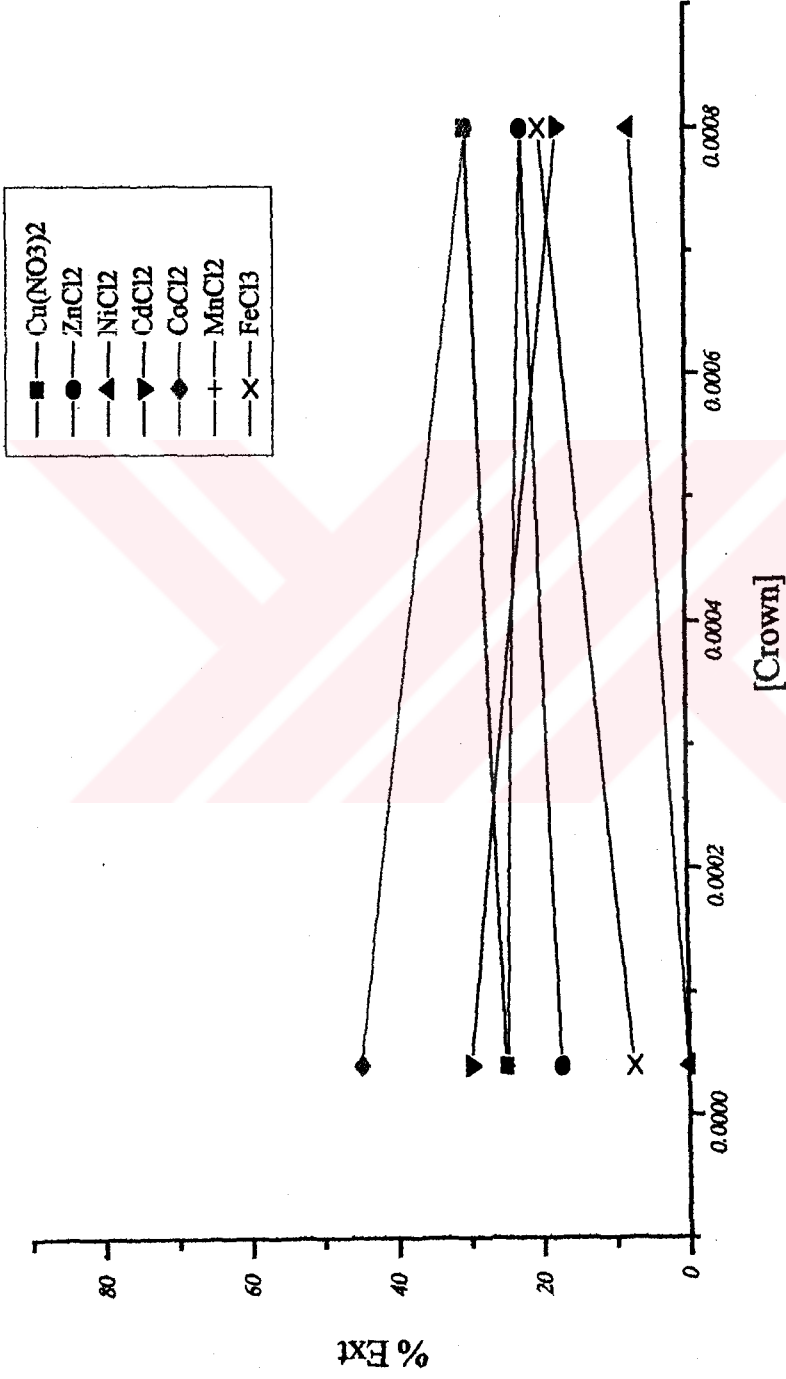
Şekil 3.53 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B5 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B5 CHCl₃-H₂O



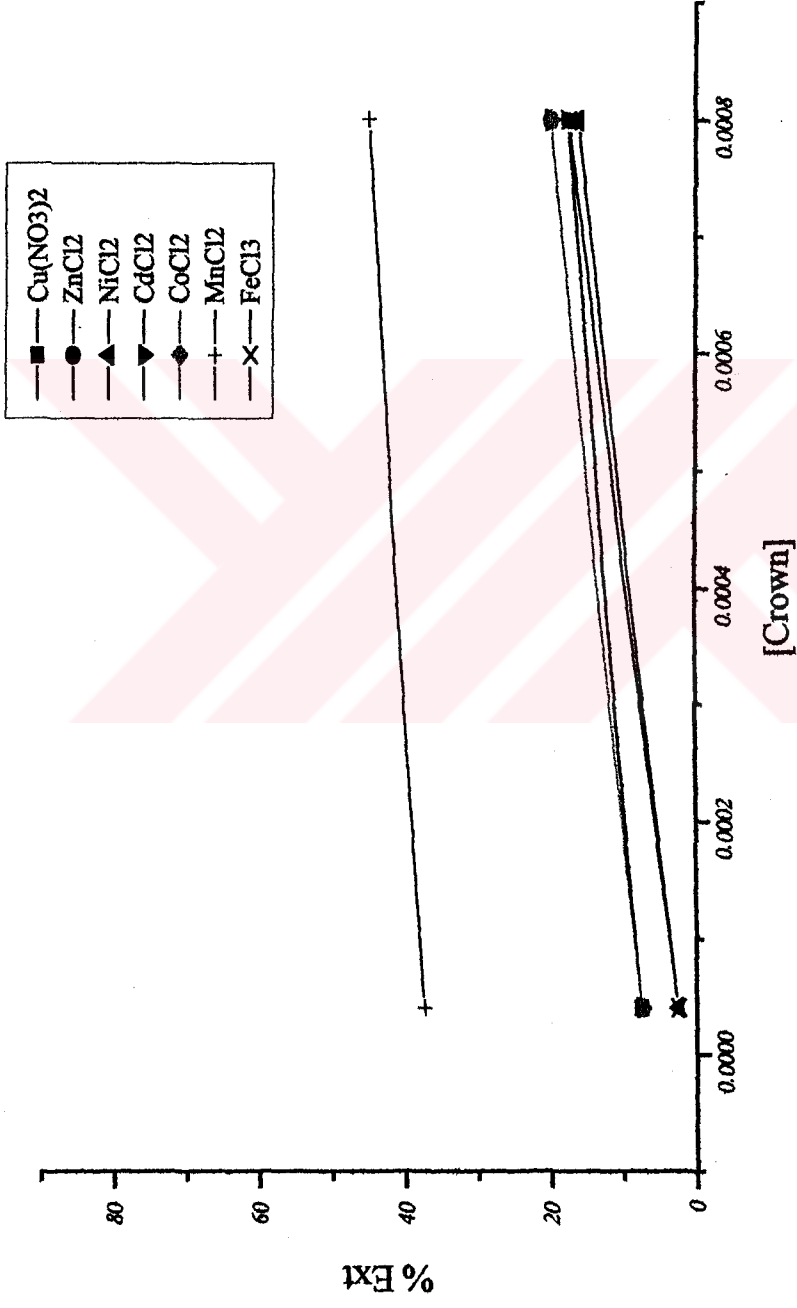
Şekil 3.54 25 °C de CHCl₃ içinde B5 tetra aza-crown eterinin Cr²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B6 CH₂Cl₂-H₂O



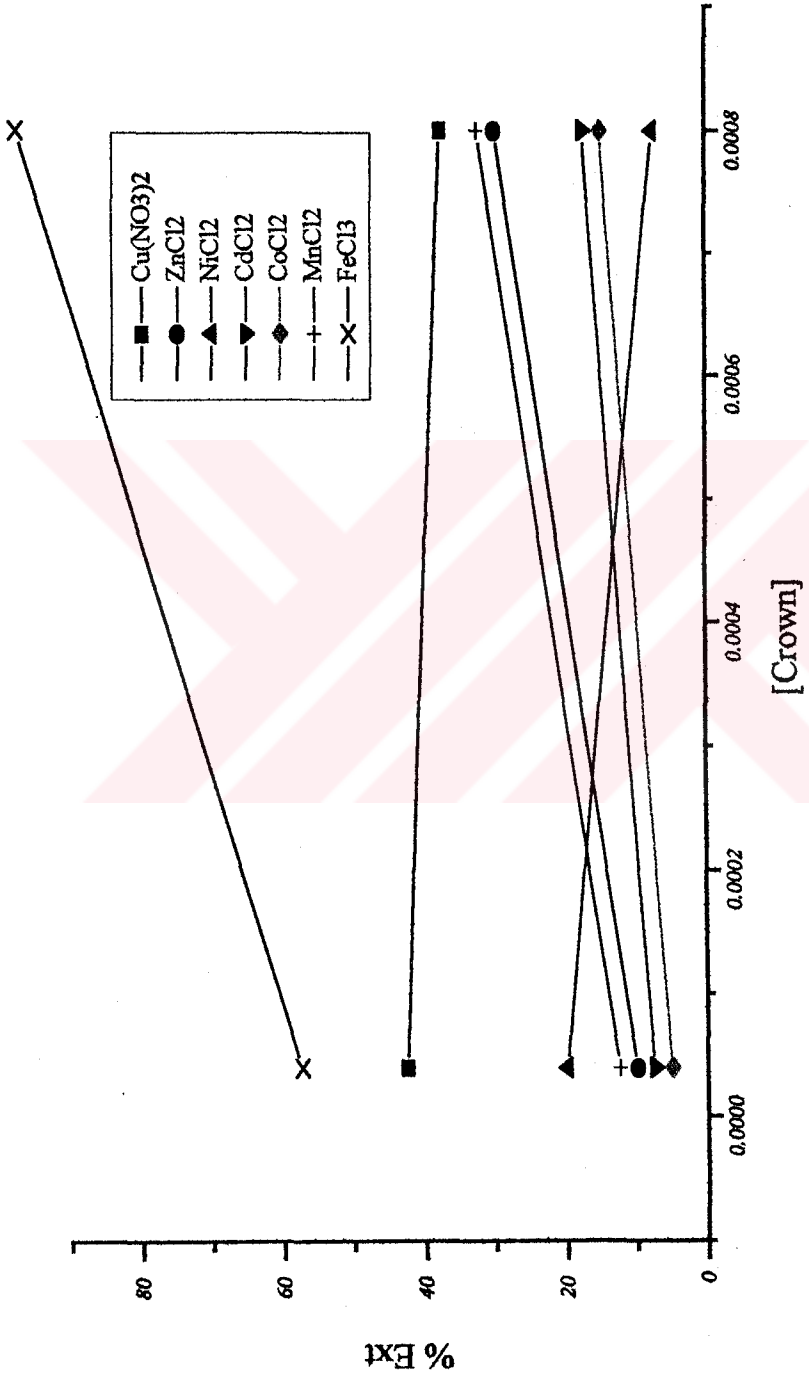
Şekil 3.55 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B6 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B6 CHCl₃-H₂O



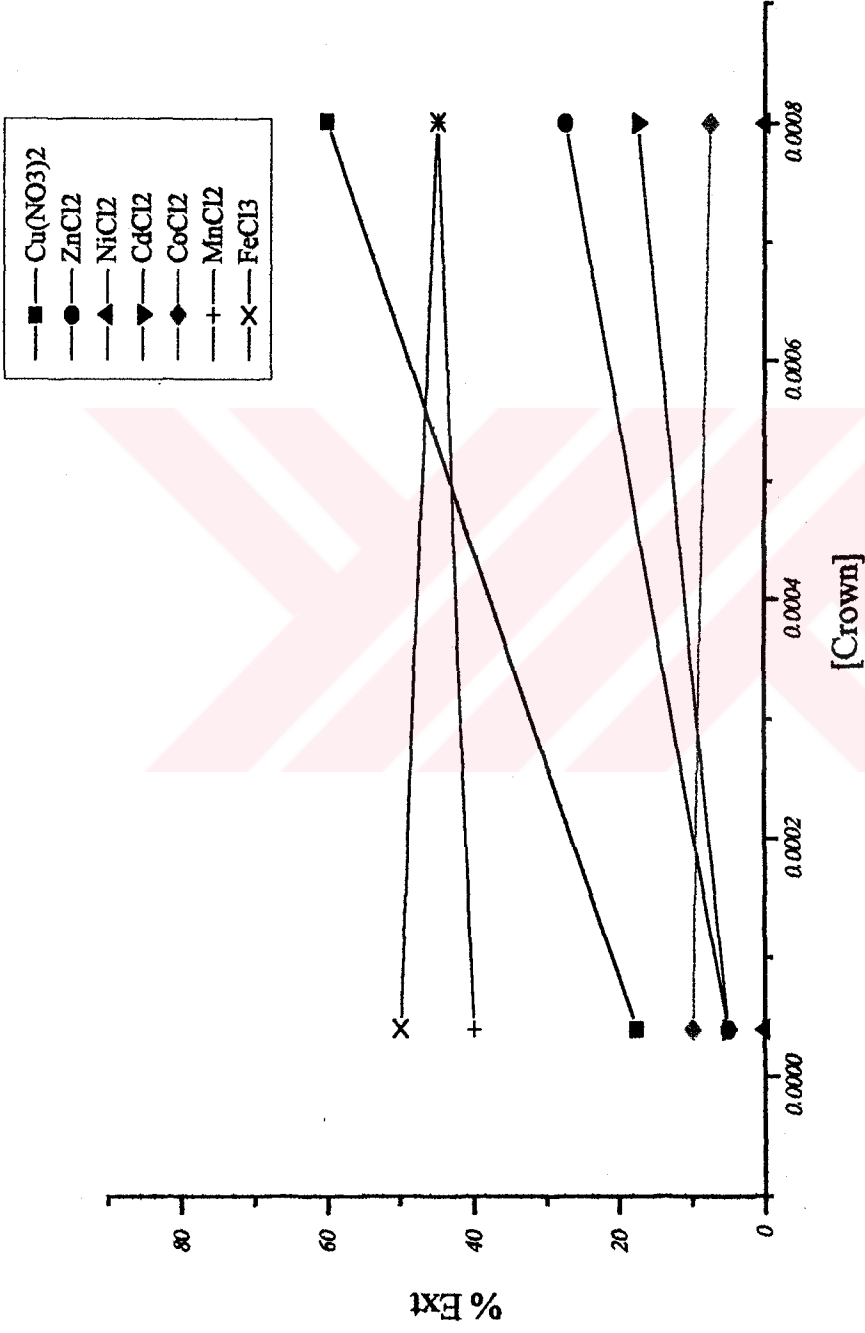
Şekil 3.56 25 °C de CHCl₃ içinde B6 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzlu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B7 CH₂Cl₂-H₂O



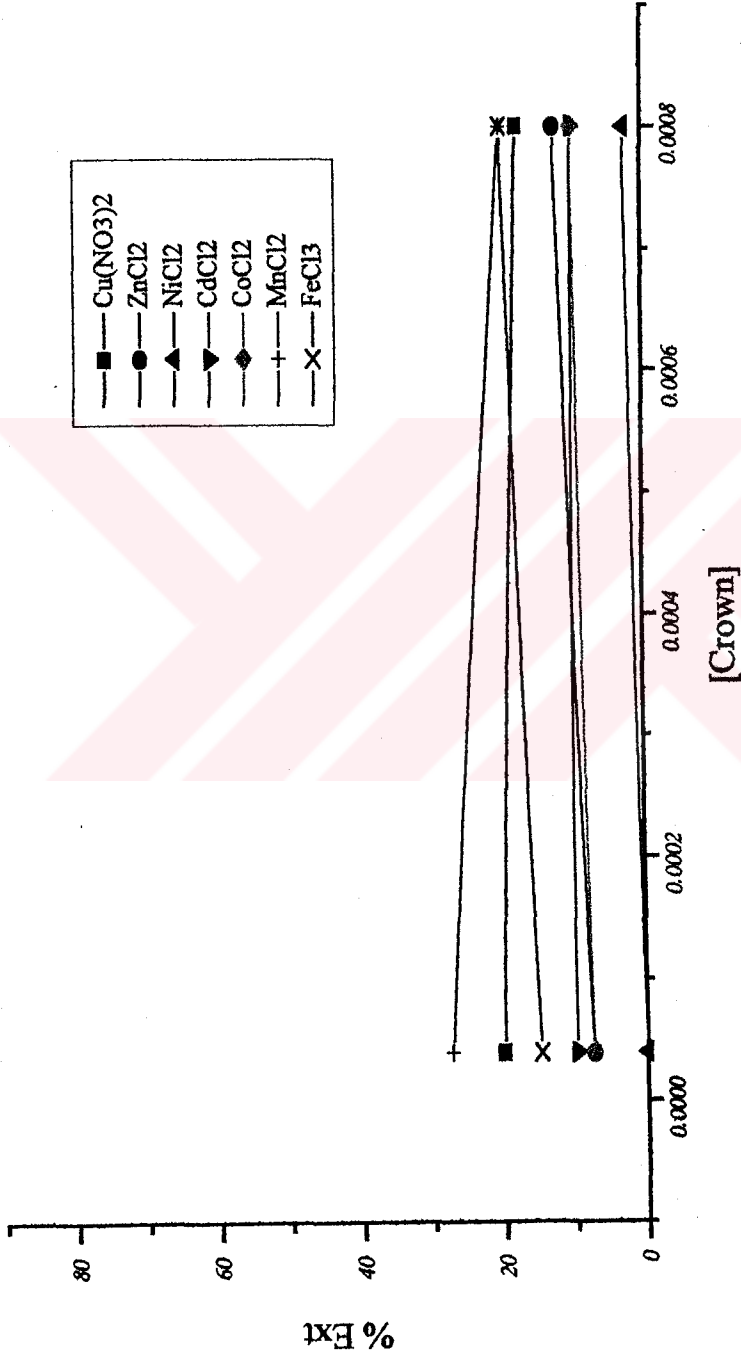
Şekil 3.57 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B7 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B7 CHCl₃-H₂O



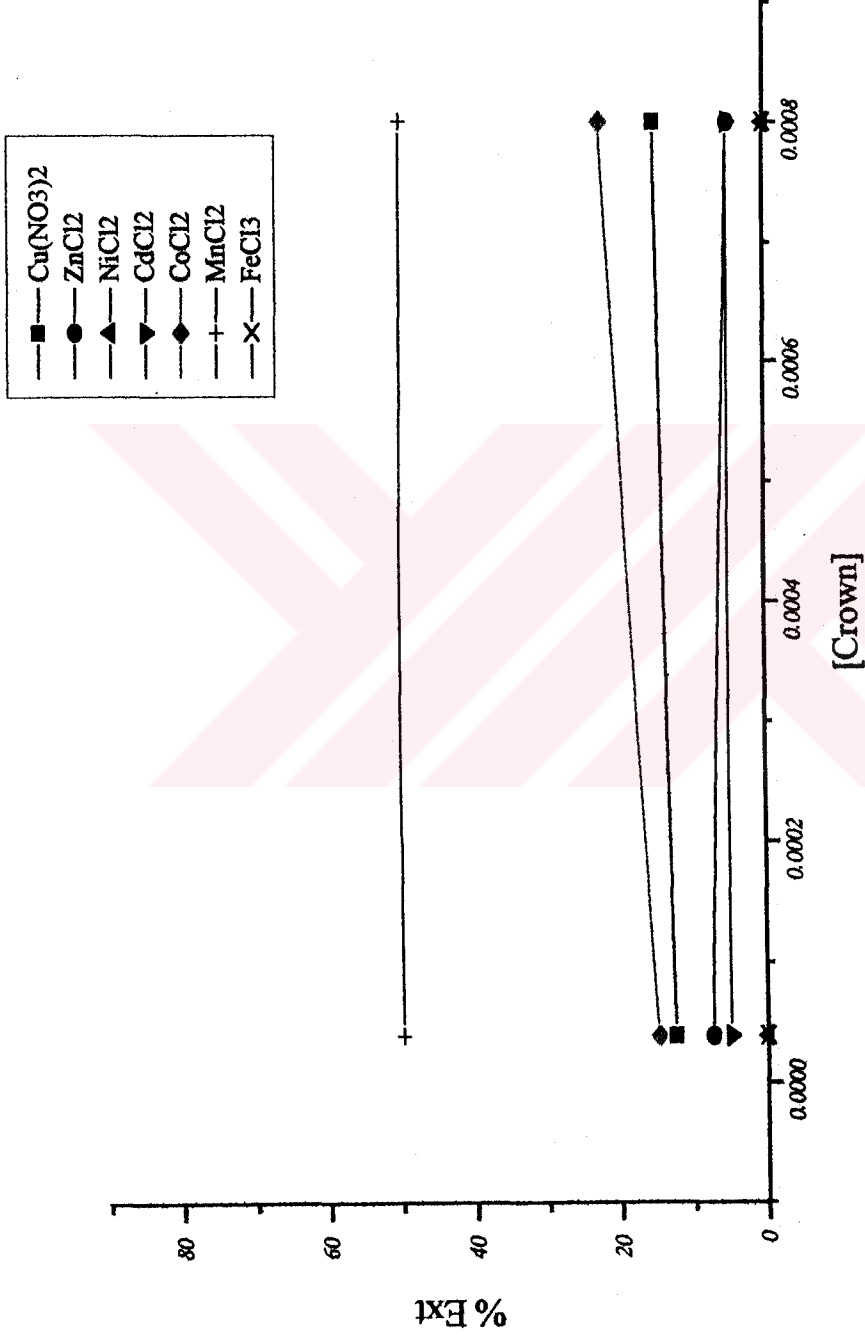
Şekil 3.58 25 °C de CHCl₃ içinde B7 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimini grafiği

B8 CH₂Cl₂-H₂O



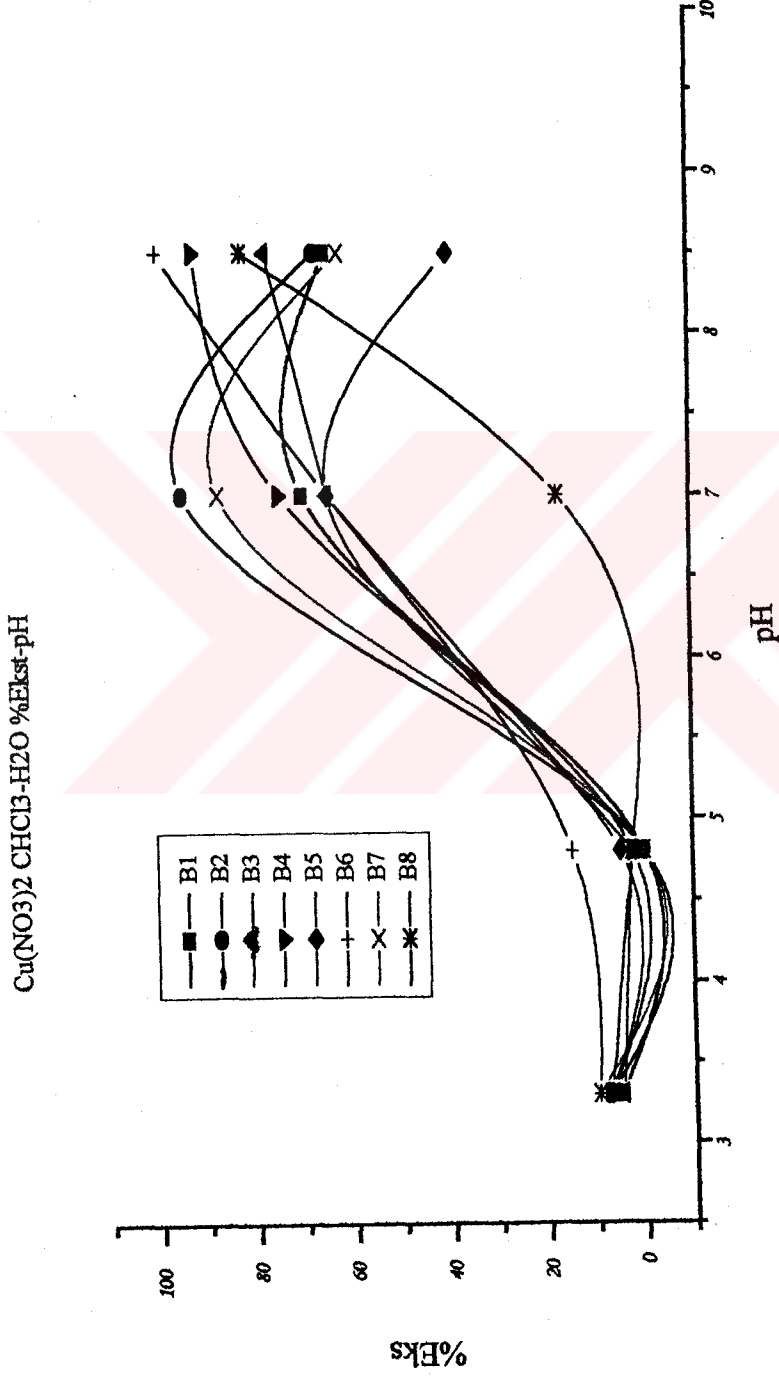
Şekil 3.59 25 °C de CH₂Cl₂ içinde B8 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

B8 CHCl₃-H₂O



Şekil 3.60 25 °C de CHCl₃ içinde B8 tetra aza-crown eterinin Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ ve Fe³⁺ metal tuzu çözeltilerinden yarışmalı %ekstraksiyon değişimi grafiği

3.11 Cu^{2+} nin Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen %Ekstraksiyonun pH ile Değişim Grafiği



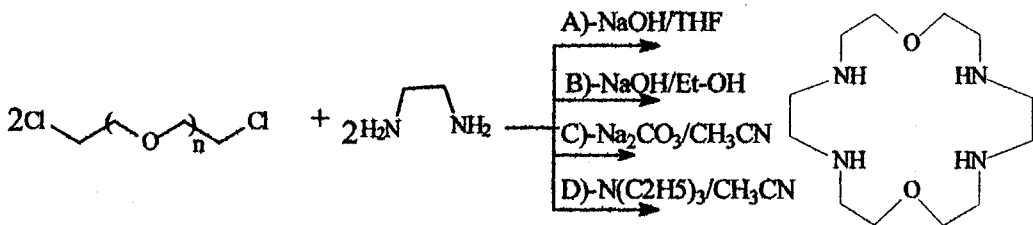
Şekil 3.61 25 °C de CHCl_3 içinde B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8 tetra aza-crown eterlerin pH sına karşı Cu^{2+} nin % ekstraksiyonu değişimi grafiği.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Doktora çalışması çerçevesinde tasarlanan tetra-azacrown eterlerin sentezleri yapıldı. Çalışmamızda tetra-azacrown eter ailesinin sekiz üyesi sentezlendi, bunlar sırasıyla: 1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioksasiklooktadekan (taza-18-Crown-6) **B1**, 1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoksasiklooktadekan (taza-bis-18-Crown-6) **B2**, 2,11-bis-disubstituebenzo-1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoksasiklooktadekan (DB-taza-bis-18-Crown-6) **B3**, tetra-N-benzil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklo oktadekan **B4**, tetra-oktil-1,10-dioksa-4,7,13,16-siklooktadekan **B5**, tetra-N-dodesil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooktadekan **B6**, tetra-N-n-bütül trietilenglikol -1,10 dioksa-4,7,13,16-tetrazasiklooktadekan **B7** ve 2,11-disubstituebenzo 1,4,10,13-tetraaza-7,16,-dioxasiklooktadekan (DB-taza-18-Crown-6) **B8** dir.

Literatür taramalarımız sonucunda 1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioksasiklooktadekan (Taza-18-Crown-6) **B1**, 1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoxasiklooktadekan (taza-bis-18-Crown-6) **B2** ve tetra-N-benzil-1,10-dioksa -4,7,13,16-tetrazasiklooktadekan **B4**'ın sentezlerinin bazı literatürlerde farklı yöntemlerle yapılmış olduğu tesbit edilmiş [28,113,117,118] fakat sentezlediğimiz diğer beş bileşiğin (**B3**, **B5**, **B6**, **B7**, **B8**) ise orijinal olduğu görülmüştür. Çalışmalarımızda taza-18-Crown-6 için dört farklı reaksiyon ortamı denenip denemelerimizde verimi en yüksek olan belirlendi. Tetra-azacrown eterler literatürdekine göre farklı ve yeni bir yöntemle sentezledi.

Çalışmamızda taza-18-Crown-6 (**B1**) nın sentezi için farklı A, B, C ve D reaksiyon ortamları denendi. Bunların hepsiyle taza-18-crown-6 sentezlendi. Bu çalışmalar sonucunda, A,B,C ve D farklı ortamları için sırasıyla % 16 , % 32, % 77 ve % 75 saf ürün elde edildi.



A ve B de reaksiyon yönünün daha fazla çıkış maddelerinin yönüne kaydığı alınıp olduğumuz IR spektrumlarından gözlemlendi. Diğer çalışılan C ve D reaksiyonlarından saflik ve verim bakımından en iyi olan C (Na_2CO_3 / asetonitril) ile çalışma tercih edildi. C reaksiyonu ile sentezlenen taze-18-Crown-6'nın saptanan erime noktası 58-59 °C olup % 77 verimle elde edildi (Literatürde elde edilen maksimum verim % 40 olup bulunan e.n.:58-60 °C [28,134,135]) ve literatüre uygun bulunan erime noktası B1 bileşimini tanımlamaktadır

1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16' tetraoksaoktadekan (taze-bis-18-Crown-6) B2'nin sentezi ise yüksek verimle elde edildi. Literatürde [118-119] sentezin beş kademede gerçekleşmesi ve çıkış maddesi olarak nispeten pahalı olan diaza-12-Crown-4'ten çıkılmış olması bu yöntemin yaygın olarak kullanımını sınırlamaktadır [117]. Tek kademede gerçekleştirdiğimiz yöntemde ise daha ucuz çıkış maddelerinin kullanılması ve yüksek verimle ürün eldesi yöntemimizin çalışmaya uygunluğunu açıklamaktadır.

2,11-bis-disubstituebenzo 1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16' tetraoksaoktadekan (DB-taze-bis-18-Crown-6) B3 bileşiği ise yine benzer yöntemle elde edilmiş olup Yaptığımız literatür taramalarında sentezine rastlamadığımız B3 bileşiği orjinaldir.

Tetra-N-benzil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetraazasikloktadekan (B4)'in sentezinin bazı literatürlerde değişik çalışmacılar tarafından farklı yöntemlerle sentezlenmiş olduğu tesbit edilmiş [113] olup literatür verimi % 40'tır. Bizim sentez metodumuzla ise % 90 verim elde edilmiştir. Bileşiminin spektroskopik analizinde elde edilen sonuçları sentezlenen bileşiği doğrulamaktadır.

Sentezini gerçekleştirdiğimiz diğer bir bileşik olan tetra-N-oktil-1,10-dioksa-4,7,13,16-sikloktadekan B5 molekülünde orijinal olup yüksek verimle (% 92) elde edilmiştir. IR, ^1H NMR(CDCl_3) ve FAB-ms sonuçları bileşimin saf olarak sentezlendiğinin delilidir.

Tetra-N-dodesil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetraazasikloktadekan B6 molekülü de B5 ile aynı özelliklere sahip olup sadece R grubunun uzunluğundan kaynaklanan

farklılıkları içermektedir. Yüksek verimle elde edilen bu bileşiği; FT-IR, ¹H NMR(CDCl₃) ve FAB-ms analiz sonuçları maddeyi tanımlamaktadır.

Tetra-N-n-bütiltriethylenglikol-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetraazasiklooktadekan **B7** bileşiğinde literatürde orijinal bir tetra-azacrown eter olup oldukça saf olarak elde edilmiştir. FT-IR, ¹H NMR(CDCl₃) ve FAB-ms spektroskopik analiz sonuçları molekülü tanımlamaktadır.

Son olarak sentezlediğimiz 2,11-disubstituebenzo 1,4,10,13-tetraaza-7,16, dioksasiklooktadekan (DB-taza-18-Crown-6) **B8** bileşiği ise **B3** ile benzer özelliklere sahip olup saflaştırıldığında ilk rengi nar kırmızısı renginde olup daha sonra beklediğçe rengi siyahlaşmaktadır. FT-IR ve FAB-ms spektrumları sonuçları yapımızı doğrulamaktadır. Sentezlenen bu bileşiğimizde literatürde orijinal olarak yerini almıştır.

NaCl ve KCl tuzları ile kompleksleşme yetenekleri potansiyometrik ve kondüktometrik yöntemlerle literatür'e [123,124] göre çalışıldı. Elde edilen sonuçlar literatür açısından orijinallik arz etmektedir. Kompleksleşme çalışmaları dioksan-su (% 50-% 80) ikili sistemlerinde çalışıldı. Taza-18-Crown-6 (**B1**), taza-di-18-Crown-6 (**B2**) ve DB-taza-bis-18-Crown-6 (**B3**) % 50-80 dioksan-su sisteminde çalışıldı bununla birlikte tetra-N-benzil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetraazasiklooktadekan (**B4**), tetra-N-oktil-1,10-dioksa-4,7,13,16-tetraazasiklooktadekan (**B5**), ve tetra-N-dodesil-1,10 dioksa-4,7,13,16-tetraazasiklooktadekan (**B6**) bileşikleri ikili sistemlerde hidrofobik uzun R gruplarından dolayı çözünmediği için kompleksleşme davranışları potansiyometrik ve kondüktometrik yöntemlerle çalışılmadı.

B1, **B2** ve **B3** ligandları ile Na⁺ ve K⁺ iyonlarının kompleksleşmesi için yapılan potansiyometrik çalışmalardan elde edilen kompleksleşme denge sabitleri çözücü ortamı ile değişiklik göstermektedir (Çizelge 3.1 ve 3.2). % 50 Dioksan-su ikili karışımlarında NaCl ile yapılan kompleksleşmeler için log K_e değerleri: **B1** ve **B2** ligandları için sırasıyla 0,3017 ve 0,6405 olurken **B3** ligandı için herhangi bir kompleksleşme gözlenmedi. KCl ile yapılan çalışmada: **B1**, **B2** ve **B3** ligandları için sırasıyla 1,2989 , 1,8601 ve 5,4392 bulunmuştur. Literatürde [123,124,133]

18crown6 , dibenzo-18crown6 ve diaza-18crown6 için bulunan log K_e değerleri sırasıyla 2,1000 , 2,0320 ve 0,9900 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerle karşılaştırıldığında üç ligandımızın da % 50 dioksan-su karışımında 25 °C da Na^+ iyonu için düşük kompleksleşme değeri gösterdiği anlaşılmaktadır. Kondüktometrik çalışmalarda % 50 dioksan-su karışımlarında NaCl için elde edilen değerlere baktığımızda; B1 ve B2 ligandları için sırasıyla -0,4599 ve 0,2796 değerlerinin bulunduğu, bunların ise literatürdeki 18-Crown-6 için elde edilen değerlerden (log K_e =0,5450) daha küçük olduğu görülmüştür. B3 ligandı için ise herhangi bir kompleksleşme saptanmadı. Hem potansiyometrik hemde kondüktometrik yöntemlerle çalışılan Na^+ iyonu kompleksleşme çalışması aşağıdaki sonuçları göstermektedir.

Ligandlarımız her ne kadar 18-Crown-6 ile eşit üyeli bir analogu temsil etsede dört tane oksijen azotlarla yerdeğiştirmekle kavitede belirli bir daralmayı da beraber getirmektedir. Tabii ki kompleksleşmenin yapıldığı ortamda kompleksleşme için crown-çözücü yarışmasında açık bir şekilde gözler önüne sermektedir. Na^+ iyonu için yapılan yarışmada % 50 dioksan-su karışımında su oranı nisbeten fazla olduğu için Na^+ iyonu çözücüde kalmayı yeğlemektedir. Literatürde 18crown6, çok az da olsa bizim ligandlara göre bu yarışta kazanmış görünmektedir.

% 75 Dioksan-su karışımlarında gerçekleştirilen potansiyometrik çalışmada B1, B2 ve B3 ligandları için bulunan log K_e değerleri sırasıyla; 0,7280 , 0,5688 ve 0,7945 dir. Kompleksleşmenin $B1 \cong B3 > B2$ sırasında azalma gösterdiği görüldü.

Sentezlenen B1, B2 ve B3 tetra-aza ligandları ile Na^+ iyonunun kompleksleşme çalışmalarında, suyun nisbeten daha az olduğu % 75 dioksan-su karışımlarında % 50 dioksan-su karışımlarına göre daha iyi bir kompleksleşme gösterdiği görüldü. Bu da ligandlarımızın kompleksleştirme etkisinin çözücünün azalan dielektriksitesine göre arttığını göstermektedir.

Kondüktometrik çalışmalara baktığımızda bizim ligandlarımızın düşük dielektrik sabitli % 80 dioksan -su ortamında gösterdiği kompleksleşme değerleri (log K_e), B1, B2 ve B3 ligandları için sırasıyla; -0,8715 , 0,5745 ve 0,9113 olarak

saptandı. **B2** ve **B3** ligandları için elde edilen değerler literatüre göre % 80 dioksan – su ortamı gibi nispeten düşük dielektrik sabitli çözücü ortamında dahi kompleksleşmenin bu yöntemle tespit edilebilir olabileceğini göstermiştir. Çünkü literatürde [123,124,133] 18-Crown-6 ile Na^+ nın % 80 dioksan-su karışımında herhangi bir kompleksleşme göstermediği belirtilmiştir.

KCl tuzu ile yapılan çalışmalar için benzer irdelemeleri yapacak olursak; potansiyometrik çalışmada % 50 dioksan-su karışımları için **B1**, **B2** ve **B3** ligandları ile K^+ iyonu kompleksleşmesinde elde edilen log K_e değerleri sırasıyla: 1,2989 , 1,8601 ve 5,4392 olarak bulundu. En iyi **B3** ligandı ile K^+ iyonunun kompleks yaptığı saptandı. Kondüktometrik çalışmada ise % 50 dioksan-su karışımlarında sentezlediğimiz **B1**, **B2** ve **B3** ligandları için kayda değer herhangi bir kompleksleşmeye rastlanmadı. Oysa literatürde kondüktometrik yöntemle yapılan çalışmada 18-Crown-6 ile K^+ kompleksleşmesi için bir log K_e değeri bulunmuş olup bu değer 0,6370 dir [123,124].

% 80 dioksan-su karışımlarında KCl için elde edilen değerlere baktığımızda; potansiyometrik çalışma için **B1**, **B2** ve **B3** ligandlarının log K_e değerleri sırasıyla 2,1469 , 2,7172 ve 1,4676 olarak bulunmuştur. En iyi kompleksleşme **B2** ligandı için saptandı.

Kondüktometrik çalışmalardan elde edilen sonuçlara baktığımızda; **B1** ve **B2** ligandları için elde edilen log K_e değerleri sırasıyla 0,1819 ve 1,2215 olarak saptandı. **B3** ligandı için herhangi bir kompleksleşme saptanmadı.

Literatürde [123,124] 18-Crown-6 ile K^+ iyonu için % 80 dioksan-su ortamında herhangi bir kompleksleşmeye rastlanmadı.

Gerek potansiyometrik gerekse kondüktometrik çalışmalar gösteriyorki KCl ile sentezlediğimiz **B1**, **B2** ve **B3** ligandları hem % 50 hemde % 80 dioksan-su karışımlarında literatüre göre gözardı edilemeyecek ölçüde kompleksleşmeler göstermiştir.

Ayrıca sentezlediğimiz sekiz ligandın (B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8) bazı geçiş metalleri (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) ile ayrı ayrı CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ -su sistemlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyonları çözeltilerin doğal pH larında (pH:6,5-7,8) çalışıldı. Ekstraksiyon denge sabitleri, AAS (Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi) ve ICP-AES (Inductive Coupled Plasma – Atomik Emisyon Spektroskopisi) yöntemleri ile belirlenen metallerin denge derişimleri kullanılarak bulunmuştur.

Metal tuzu iyonlarının sulu çözeltiden organik faza ekstrakte edilme çalışmamızda % Eks.'un; metal türüne, aza crown etere ve çözücüye göre değişim gösterdiği saptandı.

Cu^{2+} metali ile tetra-azacrown eterlerin CH_2Cl_2 içinde 25 °C de yapılan ekstraksiyon çalışmasında sentezlenen ligandlara göre Metal:Ligand; (1:1) oranında % Eks. oranları $B4 > B2 > B5 > B6 > B1 = B5 > B7 > B8$ sırasında azalma gösterirken; Metal:Ligand oranları (1:10) ve (1:20) olacak şekilde değiştirildiğinde B7 ve B8 hariç diğer ligandlarda önemli bir artış gözlenmedi (Çizelge 3.5). B7 ve B8 ligand konsantrasyonu arttıkça % Eks.' da bir yükselme gözlendi ve bu artış en iyi B7 de gözlenerek % 82,5 olarak tesbit edildi. Metalin ~ % 100 ekstrakte edilip edilmeyeceği denendi; bunun için ligand derişimi artırıldı ancak metal ekstraksiyonunda bir artış beklenirken tam tersi düşüş gözlendi. Sentezlediğimiz ligandların genel olarak K_{DL} değerlerine bakılacak olursa ligandların yapısında yer alan dört tane azot grubundan ötürü sulu fazda çözünme meyillerinin nisbeten yüksek olduğu görülür. Başlangıçta metal: ligand oranı 1:1 iken görülen metalin sulu fazdan organik faza yüksek ekstraksiyonu, ligand oranı arttırılınca tersine dönmektedir. Bu muhtemelen inclusion karakterindeki bileşiklerimizin antibiyotik etkisi dediğimiz bir etki ile metali birden fazla ligandın kuşatmasıyla hapsederek M:L oranı 1:2 olacak şekilde tek bir sandviç kompleksin daha fazla sayıda azot birimi içermesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Çünkü azot sayısı attıkça kompleksin, dolayısı ile metalin tekrar sulu faza ekstraksiyonu söz konusu olabilmektedir. Ve sandviç kompleksi sulu faza döndüğünde metali büyük oranda sulu faz içinde serbest bırakabilmektedir. Sonuç olarak ligand oranı arttırılarak yapılan ekstraksiyonlarda sulu fazda ölçülen metal derişimi bu yaklaşımın doğal bir

sonucu olarak yüksek çıkacağından kompleksleşme sanki daha az olarak görülebilmektedir. Ancak bu etki ekstraksiyon yapan liganda ve ekstraksiyon çözücüsüne göre zaman zaman değişikliklerde göstermektedir.

Aynı şartlar altında ekstraksiyon çalışmaları CHCl_3 içinde denendi. Kloroform içinde çalışılan ekstraksiyon değerlerinin diklormetandakine göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. 1:10 (Metal:Ligand) oranının da Cu^{2+} için B2 ligandı % 95 ile en yüksek ekstraksiyon gözlemlendi. Diğer ligandların Cu^{2+} metalini ekstrakte etme yüzdesi (Metal:Ligand (1:1)); **B7>B3>B2>B6>B1>B5>B4>B8** sırasında azalma gösterdi. Metal:Ligand oranı 1:10 olduğunda % Ekst. **B2>B7>B1=B4 >B6=B5>B3>B8** sırasında azaldı. Ligand konsantrasyonu 1:20 olduğunda B2 ve B7 için ekstraksiyonda düşme gözlenirken diğerler ligandlar için ekstraksiyon sabit kaldı (Çizelge 3.6).

Tüm metaller için optimum doğal pH larda (pH:6,5-7,8) ekstraksiyon yapıldı. Örnek çalışma olarak Cu^{2+} nin CHCl_3 içinde tüm ligandlar ile M:L oranları sırasıyla 1:1, 1:10 ve 1:20 olacak şekilde üç değişik sabit pH lar da (pH: 3,30 , 4,80 , 8,50) ekstraksiyonlar gerçekleştirildi. Asidik pH' larda (pH: 3,30 ve 4,80) gerçekleştirilen ekstraksiyonun doğal pH larda (pH 6,5 –7,8) yapılanlara göre daha düşük % Ekst. Değerleri verdiği gözlenirken (Çizelge 3.35 , 3.36) pH: 8,5 da gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda Cu^{2+} nin ~ % 100 ekstrakte edilebildiği gözlemlendi(Çizelge 3.37). pH : 8,50 da Cu^{2+} nin ligandlara göre % Ekst. değişimi **B6>B4>B8>B3>B2>B7>B1>B5** sırasında azalma gösterdi.

Ni^{2+} metali ile çalışmada yine en iyi ekstraksiyon çözücüsü kloroform olarak gözlemlendi. Diklormetanda metal ligan oranları 1:1 ve 1:10 olarak değiştirildiğinde her bir ligand için ekstraksiyon değişimi sırasıyla **B8>B7>B3>B2>B5>B6>B1>B4** ve **B7>B2>B8>B6>B4=B3>B1>B5** sırasında azaldı. Metal:Ligand oranı 1:20 olduğunda tüm ligandlar için ekstraksiyon parametrelerinde bir azalma gözlenirken **B7, B6 ve B2** de artma gözlemlendi. Son olarak Metal:Ligand oranı 1:50 ye yükseltildiğinde her üç ligand için genel olarak bir artma gözlemlendi (**B6=B7 > B2**) (Çizelge 3.9).

Kloroform içinde yapılan ekstraksiyon çalışmalarında Metal:Ligand oranları 1:1 ve 1:10 olarak değiştirildiğinde ekstraksiyonda $B1 > B4 > B5 > B3 > B7 = B2 > B6 > B8$ ve $B1 = B7 > B5 > B4 > B6 > B2 > B3 > B8$ azalma sırası gözlemlendi. 1:20 oranında yapılan çalışmada ise ekstraksiyonda azalma gözlemlendi. Ni^{2+} için en uygun % Ekst. % 90 ile **B1** ve **B7** için 1:1 ve 1:10 Metal:Ligand oranlarında gözlemlendi (Çizelge 3.10).

Zn^{2+} metali için yapılan deneylerde en iyi ekstraksiyon çözeltisi CH_2Cl_2 olarak gözlemlendi. **B1** ligandı 1:50 Metal:Ligand oranında ekstraksiyonun ~% 100 olduğu gözlemlendi. **B1**, **B2** ve **B7** ligandlarının konsantrasyon artışına bağlı olarak ekstraksiyonlarında paralel artışlar gözlemlendi, diğerlerinde ise azalma gözlemlendi. CH_2Cl_2 de 1:20 oranlarında gözlemlene % Ekst. lar $B7 > B1 > B2 > B4 = B5 > B6 > B8 > B3$ sırasında azalma gösterdi. Metal:Ligand oranı 1:50 de ise seçilen bazı ligandlar için % Ekst. azalma sırası $B1 > B7 > B2$ olarak gözlemlendi. $CHCl_3$ için bütün ligandlarda dikkate değer bir % Ekst. artışı gözlenmeyip, **B1** ligandı için lineer bir ekstraksiyon artışı gözlemlendi. **B1** ligandı için m:L oranı 1:50 oranına çıkarılınca % Ekst. nun maksimum % 65 olduğu gözlemlendi (Çizelge 3.7, 3.8).

Fe^{3+} metali hemen hemen bütün ligandlarla CH_2Cl_2 içinde ~% 90-% 100 arasında ekstrakte edilip ekstraksiyonun azalma sırası $B5 > B7 = B2 = B4 = B6 = B8 > B1 > B3$ olarak saptandı. Fe^{3+} için $CHCl_3$ içinde de yine **B1** ve **B2** ~% 100 ekstraksiyona yaklaşmıştır. % Ekst. oranı 1:1 ve 1:10 m:L oranlarında sırasıyla $B2 > B4 > B7 > B8 > B1 > B5 > B6 > B3$ ve $B1 > B2 > B7 > B8 > B4 > B6 > B5 > B3$ sırasında azalma gösterdi. Yüksek ligand konsantrasyonlarında ise önemli bir ekstraksiyon değişimi gözlenmedi (Çizelge 3.17, 3.18).

Co^{2+} metali için kloroform içinde genel olarak bütün ligandlar için % Ekst. % 50 nin üzerinde gerçekleşti. Diklormetanda ise ekstraksiyon % 50 nin altında yüzde ekstraksiyonlar olarak gözlemlendi, ancak yüksek ligand konsantrasyonunda 1:50 **B1** ligandının Co^{2+} yı % 80 ekstrakte ettiği gözlemlendi. CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ çözücüleri için Metal:Ligand oranları (1:1) olduğu durumda % Ekst. azalması sırasıyla $B5 > B2 = B3 > B4 = B6 > B8 > B1 > B7$ ve $B5 > B6 > B7 = B3 > B8 = B4 > B1 = B2$ olarak gözlemlendi (Çizelge 3.13, 3.14).

Mn^{2+} metali için yapılan deneylerde de en iyi ekstraksiyon CH_2Cl_2 gözlemlendi B1 ligandının yüksek ligand konsantrasyonunda (1:50) ~% 100 ekstrakte ettiği tesbit edildi. Diğerler ligandlar için % Ekst. da azalma gözlemlendi. CH_2Cl_2 de 1:10 oranlarında gözlenen % Ekst. oranları ligandlar için **B8>B2>B7>B3=B5>B4>B6>B1** sırasında azalma gösterdi. 1:1 oranında an az ekstraksiyon gösteren B1 ligandı için M:L oranı 1:20 ye yükseltildiğinde % Ekst. diğer ligandlara göre daha fazla olduğu gözlemlendi. $CHCl_3$ için bütün ligandlarda gözlenen ekstraksiyon artışı dikkate değer değildi. Başlangıçta yani M:L 1:1 de tüm ligandlar Mn^{2+} ' yi az ekstrakte ederken 1:10 M:L oranında % Ekst. azalma sırası **B7>B6>B8>B5>B1=B4>B3=B2** olarak gözlemlendi. B7 % 55 ekstraksiyonla en iyi ligand olarak tesbit edildi (Çizelge 3.15, 3.16).

Cd^{2+} için diklormetan M:L 1:1 oranında B8 için gözlenen % Ekst. % 55 iken ; kloroformda 1:50 yüksek ligand konsantrasyonunda B1 için % Ekst. % 65 olarak gözlemlendi. Bu çalışma içinde genel bir değerlendirme yapmak gerekirse CH_2Cl_2 içinde 1:1 M:L oranında % Ekst. sırası sentezlenen ligandlar için **B8>B5>B3=B4>B6=B2>B7>B1** sırasında azalma gösterirken $CHCl_3$ içinde 1:10 oranında bu sıra **B7>B2>B6>B5>B4>B1>B3=B8** olarak gözlemlendi (Çizelge 3.11, 3.12)..

Yine yaptığımız diğer bir orijinal çalışmada ise yedi geçiş metali karışımına bir tetra-azacrown eter ilave etmek suretiyle herbir ligandın metallere karşı göstermiş olduğu seçimlilik faktörleri (S_f), ekstraksiyon metoduyla belirlenmeye çalışıldı. Seçimlilik faktörü birden büyük olan metallerin karışımdan tercihi olarak çalışılan ligandla ekstrakte edilebileceği görülmektedir.(Çizelge 19-34) Bu çalışma ile de her bir metalin diğer metaller varlığında çalışılan ligandı kendisi için özel iyonofor olarak saptaması ortaya çıkarılmıştır. Seçimlilik faktörleri değerlerine bakıldığında (Çizelge19-34) CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ içinde yapılan ekstraksiyonlarda B1, B2, B3, B5 ve

B7 ligandları ile Fe^{3+} ün diğer tüm metaller (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+}) varlığında en iyi ekstrakte edilebildiği gözlenmiştir. B4 ve B8 ligandları varlığında Mn^{2+} nin diğer metaller ortamda var iken en iyi seçimli olarak tutulduğu gözlendi.

Sonuç olarak sentezlenen ligandlar sadece küçük bir kısmını çalıştığımız tüm geçiş metalleri için iyi bir kompleksleştirme aracı olarak kullanılabileceğini açıkça göstermenin yanında seçimlilik faktörleri taşıyabilen değişik karakterler sergileyebilme özelliklerindeki birlikte taşımaktadırlar.

5. KAYNAKLAR

[1] a- C.J. Pedersen, Cyclic Poly ethers and Their Complexes With metal Salt, J.Am. Chem. Soc., 89, (1967), 7017

b- J. Pedersen. J.Am.Chem.Soc. 89. (1967),2495

c- Pedersen, J.Org.Chem., 36, (1971) , 254

d- C.J.Pedersen, Aldrich Chimica Acta 4, (1971), 1

e- C.J.Pedersen, H.K. Frensdorff, Macrocyclic polyethers and their Complexes ,Angew. Chem. 84, (1972) 16.

[2] Lehn ,J.M., Acc. Chem. Res., 11, (1978), 49

[3] For a review , see I.O. Chem. Soc. Rev., 15, (1986), 63

[4] Hosseini, M.W. ; Lehn J.M.; Dwff, S. R.; Ga., K.; Mertes M.P. J. Org. Chem., 52, (1987), 1662

[5] Lehn ,J.M., Science (Washington, D.C) 227, (1985), 849

[6] Yohannes, P.G.; Merters, M.P.; Mertes, K.B. I. Am. Chem.Soc., 107, (1985), 8228

[7] Lehn J.M. ; Vierking , P. Tetrahedron Lett. 21, (1980), 1323

[8] Izzat R.M.; Bradshaw J.S.; Nielsen, S.A.; Lamb, J.D.; Christensen, J.J. Sen, D.Chem.Rev., 85, (1985), 271

[9] Dietrich, B.; Lehn J.M. ; Sauvage , J.P., Blanzat, Criptand-X, Syntheses Et Proprietes Physiques De systemes Diaza- Polyoxa-Macrobisicliques, J. Tetrahedron 29, (1973), 1629

[10] Lehn J.M., The Chemistry of Macropolycyclic Inclusion Complexes, Acc. Chem. Res. 1978, 11, 49.

[11] Schultz, R. A.; White B.D.; Dishong D.M.; Arnold K.A. ; Gokel, G.W. J. Am.Chem. Soc., 107, (1985), 6659

[12] Löhr H.G.; Vogthle, F. Chem. Res. 118, (1985), 905

[13] White B.D.; Arnold, K. A.; Gokel G.W. Tetrahedron lett. , 28, (1987), 1749

[14] For a review, see : Kauser, A.R.J.. Chem. Soc. Pak., 5, (1983), 227

[15] For a review, see : Weber, E. Kontakte(Merck). (1983), 38

- [16] For a review, see : Weber, E. Kontakte(Merck). (1984), 26
- [17] Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Tarbet, B. J.; Bruening, R. L.; Biernat, J. F.; Bochenska, M.; Izatt, R. M.; Christensen, J.J. Silica Gel-Bound Aza-Crowns for Selective Removal and Concentration of Metal Ions. *Pure Appl. Chem.* 61, (1989), 1619.
- [18] Gokel, G.W.; Korzenioski, S.H.; Macrocyclic polyether synth. Springer Verlag: Berlin, Heiderberg, New York, (1982), 156-219
- [19] Greene, R.N. Tetrahedron Letter. (1972), 1793
- [20] Frensdorff, H.K. J. Am. Chem. Soc. (1971), 93,60
- [21] Richman, J.E. ; Atkins T.J. J. Am. Chem. Soc. 96(1974),2268
- [22] Richman, J.E. ; Atkins, T.J. Organic Syntheses. 58(1978), 86
- [23] Koyama, H. ;Yoshino, T. Bull. Chem. Soc. Japan. 45(1972), 481
- [24] Dijkstra, G.;Kruzinga, W.H.; Kellog, R.M. J. Org. Chem. 52 (1987), 4230
- [25] Vriesema, B.K.; Buter, J. ; Kellog, R.M. J. Org. Chem. 49 (1984), 110
- [26] Isele, G. ; Martinez , J.A. Synthesis (1981), 455
- [27] Bogatsky, A.V.; Lukyanenko, N.G. ;Basok, S.S. ; Ostrovskaya, L.K. Synthesis (1984), 138
- [28] Biernand J.F ; Luboch, E., Macrocyclic Polyfunctional Lewis Bases-IX Azacrown ethers, Tetrahedron ,40 (1984),1927
- [29] Shaw. B.L J. Am. Chem. Soc. ,97, (1975),3856
- [30] Rasshofer, V. ; Vögtle, F. Liebigs Ann. Chem. 21, (1978), 552
- [31] Kulstat, S; Malsten, L.A. , Diaza-crown ethers.I. Alkali Ion Promoted Formation of Diaza-crown ethers and syntheses of some N,N'-D,substituted Derivatives, Acta. Chem. Scand., Ser.B1979, B33, 469
- [32] Chadwick, D.J.;Cliffe, I.A.; Sutherland, I.O.; Newton, R.F. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1984), 1707.
- [33] Boon, W.R. J. Chem. Soc. (1949), 1378
- [34] Gatto, V.J., Arnold, K.A.; Viscariello, A.M.; Miller, S.R.; Gokel, G.W. Tetrahedron letter. 27, (1986), 327

- [35] Bradshaw, J.S., Karakowiak K.E. *J. Org. Chem.* 53, (1988), 1808
- [36] Karakowiak K.E.; Bradshaw, J.S., Izzat, R.M. *Tetrahedron letter.* 29, (1988), 3521
- [37] Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Izzat, R. M. Convenient Syntheses of *N*-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-Substituted Polyaza-Crown Ethers and Cyclams Without the Need for a HydroxyBlocking Group. *Tetrahedron Lett.*, 30, (1989), 803.
- [38] Kresban, C.G., *J. Org. Chem.* 40, (1975), 1205
- [39] Martin, A.E.; Bulkowski, J.E. *J. Org. Chem.* 47, (1982), 415
- [40] John A.E. Praatt and Ian O. Sutherland *J. Chem Perkin Trans1* (1988), 13
- [41] Schultz, R.A; White, B.D.; Dishong, D.M; Arnold, K.A.; Gokel, G.W. *J. Am Chem. Soc.* 107, (1985), 6659
- [42] Kulstat, S; Malsten, L.A. *Tetrahedron letter.*, Ser.B1979, B33, 469
- [43] Yamawaki, J.; Ando, T. *Chem. Lett.* (1980), 533
- [44] Pietraszkiewicz, M.; Jurczak, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1983), 132
- [45] Pietraszkiewicz, M.; J., *Incl. Phenom.* 2, (1984), 195
- [46] Masuyama, A.; Nakamura, Y.; Iwasaki, T.; Okahara, M. *Synth. Commun.* 15, (1985), 521
- [47] Son, B.; Czech, B.; Bartsch, R.A. *Synthesis* (1984), 776
- [48] Kuo, P.L.; Miki, M.; Ikeda, I.; Okahara, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 102, (1980), 227
- [49] Maeda, M.; Furuyoshi, F.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M. *Bul. Chem. Soc. Jap.* 56, (1983), 3073
- [50] Kuo, P.L.; Miki, M.; Ikeda, I.; Okahara, M. *Tetrahedron letter* (1978), 4273
- [51] Ajinomoto Co., Inc. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58154566*, (1983); *Chem. Abstr.* 1984, 100, 103404x
- [52] Bradshaw, J.S., Karakowiak K.E.; Buruening, R.L.; Tarbet, B.J.; Savage, P.B.; Izzat, R.M. *J. Org. Chem.* 53, (1988), 3190
- [53] Schwartz, E.; Shanzer, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981), 634

- [54] Schwartz, E.; Gotlieb, H.E.; Frolow, F.; Shanzer, A. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 5469
- [55] Leygue, N.; Cazaux, N.M.; Picard, C.; Tisnes, P. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 4049
- [56] Shanzer, A. ; Shochet, N.M.; Frolow, F.; Rabinovich, D. *J. Org. Chem.* 1981, 46, 4662
- [57] Shanzer, A. ; Libman, J.; Gottlieb, H.E.; Frolow, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4220
- [58] Shanzer, A. ; Libman, J.; Gottlieb, H.E.; *J. Org. Chem.* 48, (1983), 4612
- [59] Shanzer, A. ; Shochet, N.M.; Frolow, F.; Rabinovich, D. *Angew. Chem. , Int. Ed. Engl.* 19, (1980), 326
- [60] Nisagawa, A.; Maeda, T.; Matsuda, H.; *Chem. Lett.* (1984), 1985
- [61] Steliou, K.; Szczygielska-Nawosielska, A.; Favre, A.; Poupart, M.A.; Hanessian, S. *J. Am. Chem. Soc.* 102, (1980), 7578
- [62] Steliou, K.; A.; Poupart, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* 105, (1983), 7130
- [63] Yeda Research and Development Co. Israeli Patent IL 58084, 1985; *Chem. Abstr.* (1986), 104, 186460u
- [64] Picard, C.; Cazaux, L.; Tisnes, P. *Tetrahedron Lett.* 25, (1984), 3809
- [65] Tisnes, P.; Cazaux, L.; Picard, C. *J. Chem. Res. S* 1984, 38
- [66] Picard, C.; Cazaux, L.; Tisnes, P. *Tetrahedron Lett.* 42, (1986), 3503
- [67] Sletter, H.; Marx, J. *Liebigs Ann. Chem.* 607, (1957), 59
- [68] Dietrich B.; Lehn J.M., Sauvage, J.P. *Tetrahedron letter*, 29, (1973), 1629
- [69] Lehn J.M., *Struct. Bonding (Berlin)* (1973), 16, 1
- [70] Dietrich B.; Lehn J.M., Sauvage, J.P. *Tetrahedron letter*, (1969), 2885
- [71] Petranek, J.; Ryba, O. *Collect. Cech. Chem. Commun.* 45, (1980), 1567
- [72] Petranek, J.; Ryba, O. *Collect. Cech. Chem. Commun.* 48, (1983), 1944
- [73] Graf, E.; lehn, J.M. *Helv. Chem. Acta*, 64, (1981), 1038
- [74] Czech, A.; Czech, P.B.; Bartsch, R.A. *J. Org. Chem.* 53, (1988), 05

- [75] Nagao, Y.; Seno, K.; Miyasaka, T.; Fujita, E. *Chem. Lett.* (1980), 156
- [76] Nagao, Y.; Miyasaka, T.; Seno, K.; Fujita, E. *Heterocycles* 15, (1981), 1037
- [77] Coudert, G.; Mpassi, M.; Guillaumet, G.; selve, C. *Synth. Commun*, 16, (1986), 19
- [78] Dale, J.; Kristiansen, P.O. *Acta Chem. Scand.* 26, (1972), 1471
- [79] Tabushi, I.; Taniguchi, Y.; Keto, H.. *Tetrahedron letter*, (1977), 1049
- [80] Tabushi, I.; Okina, H.; Kuroda, Y. *Tetrahedron letter*, (1976), 4339
- [81] Morphy, R.J.; Parker, D.; Alexander, R.; Bains, A.; Carne, A.F.; Eaton, M.A.; Harrison, A.; Millican, A.; Phipps, A.; Rhind, S.K.; Tetmas, R.; Weatherby, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1988), 156
- [82] Lehn J.M., *Acc. Chem. Res.* 11, (1978), 49
- [83] Hossein, M.W; Lehn, J.M.; Duff, S.R.; Gu, K.; Mertes, M. *P.J.Org. Chem.* 52, (1987), 1662
- [84] Sutherland, J.O., *Chem. Soc. Rev.* 15, (1986), 63
- [85] Montanari, F.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* 47, (1982), 1298
- [86] Kakiuchi, H.; Tomoi, M. *Kenkyu Hokoku-asabi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai* 1981, 38, 37; *Chem. Abstr.* 97, (1982), 216142y
- [87] Tomoi, M.; Kihara, H.; Kakiuchi, H.; *Tetrahedron Lett.* (1979), 3485
- [88] Lockhart, J.C.; Tompson, M.E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* (1977), 202
- [89] Montanari, F.; Tundo, P. *Tetrahedron Lett.* (1979), 5055
- [90] a- ÇAKIR Ü., KARAKAPLAN, M., TEMEL, H., HOŞGÖREN, H. and ERK, Ç. "Synthesis of New Lariat Cyclic diamides and Their Metal Complexes" *J. of Inc. Phen. Mol. Recog. in Chem.* 26, (1996) 21-26
- b) TEMEL, H., HOŞGÖREN, H., ÇAKIR Ü. and BOYBAY, M. "Synthesis and Characterisation of Na⁺ and Ba²⁺ Complexes With some Lipophilic diaza-18-crown-6 derivatives" *Molecular Recognition and inclusion*, A.W.Coleman (ed.) (1998) 527- 530
- c) Giray TOPAL, Hamdi TEMEL, Ümit ÇAKIR, H.İbrahim UĞRAŞ, Fazıl KARADENİZ and Halil HOŞGÖREN "Synthesis and Complexation of New Substituted Dibenzodiaza Macroyclic Diester Compounds" *Synthetic Communications* 32, (2001), 11

- [91] Buhleier, E.; Rasshofer, W.; Wehner, W.; Lupperts, F.; Vogtle, F. *Liebigs Ann. Chem.* (1977), 1334
- [92] Maeda, H.; Furuyoshi, F.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M. *Bul. Chem. Soc. Jap.* 56, (1983), 212
- [93] King, A.P.; Krespan, C.G. *J. Org. Chem.* 39, (1974), 1315
- [94] Kulstat, S.; Malsten, L.A. *Tetrahedron* 36, (1980), 521
- [95] Leigh, S.J.; Sutherland, I.O.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1975), 414
- [96] Hodgkinson, L.C.; Johnson, M.R.; Leigh, S.J.; Sepencer, N.; Sutherland, I.O.; Newton, R.F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* (1979), 2197.
- [97] Gatto, W.J.; Arnold, K.A.; Viskariello, A.M.; Miller, S.R.; Morgan, C.R.; Gokel, G.W.; *J. Org. Chem.* 51, (1986), 5373
- [98] Gatto V.J., Gokel G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* 106, (1984), 8240
- [99] Ajinomoto, Co. Inc. Jpn., Kokai Tokkyo Koho JP 58154565 ; *Chem Abstr.* 100, (1984), 121125m
- [100] Högberg, S.A.G.; Cram, D.J. *J. Org. Chem.* 40, (1975), 151
- [101] Bradshaw, J.S.; Bruening, R.L.; Krakowiak, K.E.; Tarbet, B.J.; Bruening, M.L.; Izzat, R.M.; Christensen, J.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1988), 812
- [102] Izzat, R.M.; Bruening, R.L.; Bruening, M.L.; Tarbet, B.J.; Krakowiak, K.E.; Bradshaw, J.S.; Christensen, J.J., *J. Anal. Chem.* 60, (1988), 1825
- [103] Krespan, C.G.; *J. Org. Chem.* 45, (1980), 1177
- [104] Tomoi, M.; Abe, O.; Kihara, H.; Kakiuchi, H.; *Tetrahedron Lett.* (1979), 3485
- [105] Pedersen, C.J., Bromels, M.H. US patent 3847949, (1974)
- [106] Kikui, T.; Maeda, H.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M. *Synthesis* (1984), 74
- [107] Babb, D.A.; Czech, B.P.; Bartsch, R.A., *J. Heterocycl. Chem.* 23, (1986), 609.
- [108] Cinquini, M., *Synthesis* (1976), 516
- [109] Palissard, D.; Louis, R. *Tetrahedron Lett.* (1972), 4589
- [110] Izzat, R.M.; Bradshaw, J.S.; Nielsen, S.A.; Lamb, J.D.; Christensen, J.J.;

Sen,D. Chem. Rev. 85 ,(1985),271

[111] Commarmond, J.; Plumere, P.; Lehn, J.M.; Agnus, Y.; Luis, R; Weiss, R.; Kahn, O.; Morgenstern-Badarau,I. J. Am. Chem. Soc. 104, (1982), 6330

[112] Bradshaw, J.S.; Krakowiak, K.E.; Wu, G. ; Izzat, R.M. Tetrahedron Lett.29, (1988), 5589

[113] Kawaguchi, M. and Ohashi,"Facile Synthesis Of Morpholine And Azacrown Ethers By Osonolysis Of Cicyclic Olefins And Reduktive N-Alkylation" J.,Synthesis (1985), 701

[114] Lukyanenko, N.G.; Kirichenko, T.A.; Limic, V.V.; Bogatski, A.V. Khim, Geterotsikl. Soedin. (1987), 263

[115] Lockhart, J.C.; Robson, A.C.; Tompson, M.E.; Furtado, S.D.; Kaura, C.K.; Allan, A.R. J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, (1973), 577

[116] Gokel, George W. " Crown Eters and Cryptands" Q.D. 380 Gok. (1994)

[117] Ostaszewski, R.; Jurczak, J. "The Synthesis of Tricyclic Cryptands." Tetrahedron , 53, (1997),7967.

[118] Krzysztof E. Krakowiak and Jerald S. Bradshaw "Synthesis of Azacrown Macrocycles and Related Compounds by aCrablike Cyclization Method: A Short Review"Ind. Eng. Chem. Res., 39(2000), 3499-3507

[119] Blasius,E. & Janzen, K.P. (1981) Topics in Current Chemistry 98,163-97

[120] Iwachido,T.,Sadakare, A.&Toei, K. Bulletin of The Chemical Society of Japan 51, (1978), 629-630

[121] Takeda, Y. &Kato, H. Bulletin of The Chemical Society of Japan 52, (1979) ,1027-30

[122] Kimura, T., Iwachima, K.&Hamada, TAnalytical Chemistry, 51, (1979), 1113-16

[123] a) ÇİÇEK,B. ,ÇAKIR,Ü.and ERK,Ç. " The Determination of Crown-Cation Complexation Behavior in Dioxane /Water Mixtures by Conductometric Studies" Polymers for Advanced Technologies 9, (1998) 1-6

b) ÇAKIR,Ü. , ÇİÇEK ,B. and ERK, Ç. " The Association Constants of Macrocyclic Ether-Cation Interaction in Dioxane / Water Mixtures , Part II" Molecular Recognition and inclusion , A.W.Coleman(ed.) (1998),275-278

c) ÇAKIR,Ü.,ÇİÇEK,B.,YILDIZ,Y.K. and ALKAN,M. " Solvent Effect Upon Ion-pair Extraction of Different Sodium Dyes Using Some Crown Ethers " J. of Inc. Phen. Mol. Recog. in Chem 34,(1999) 1-14

d) ERK, Ç., ÇAKIR,Ü. and ÇİÇEK ,B. " The Association Constants of Macrocyclic Ether-Cation Interaction in 1,4- Dioxane / Water Mixtures , Part III, Effect of Temperature on the Binding." J.Prakt.Chem. 341,6 :584-587 (1999)

e) . ERK, Ç., ÇAKIR,Ü. and ÇİÇEK ,B. " Estimation of The Li⁺,K⁺ and Ca²⁺ Binding with [12] Crown-4, [15] Crown-5 and [18] Crown-6 Using a Na⁺ ISE in Dioxane-Water, Part IV" Microchimica Acta.,132, (1999),79-82

f) ISMRI-9 Lyon 7-12 sept (1996) CO3 France

g) MMC-7 Noordwijkerhout 6-10 oct.(1997) PO13 Holland

h) Kimya '97 XI. Uluslararası Kimya Kongresi 16-20 Haziran(1997) Van, TÜRKİYE

i) ISMRI 10 Warszawa (1998) Polland

k) Kimya '98 12. Uluslararası Kimya Kongresi 7-11 Eylül(1998) P-0420 Edirne, TÜRKİYE

[124] Çiçek, B., Makrohalkalı Eterlerin Katyon Bağlama Özelliklerinin İletkenlik Ölçümleri İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü BALIKESİR (1997)

[125] 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.

[126] Evans, D.F., Wellington, S.L.,Nadis ,J.A.,and Cussler,E.L. The Conductance of cyclic polyether-katyon complexes, J.Solution Chem.,1,(1972), 499

[127] Shchori, E.,Grodzinski, J.J.,Luz, Z. and Shporer ,M. Kinetics of complexation of macrocyclic polyether with alkali metal ions. I. ²³Na nuclear magnetic resonance of Sodium dibenzo-18-crown-6 in N,N-dimethylformamide ,J. Am.Chem. Soc.,93,(1971) ,7133

[128] Takeda. Y., and Yano, H. A conductance study of the complexation reaction of dibenzo-24-crown-8 with alkali metal ions in propilene carbonat and metanol Bull. Chem.Soc. Jap., 53, (1980),1720

**İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

[129] 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., 61,(1988), 655

[130] Fuoss,R.M. and Accoscina,F. Electrolytic Conductance ,Interscience,New York. (1959).

[131] 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 25⁰C , Bull. Chem.Soc. Jap., 49,(1976), 1246

[132] ÇAKIR, Ü. , "Sıdyum Seçimli Elektrodla Su-Dioksan Karışımlarında 18-Crown-6 nın Kompleksleşmesinin İyon çiftleri teorisiyle İsbatlanması" Yüksek Lisans Tezi Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Diyarbakir(1986)

[133] ÇAKIR,Ü ,ERK ,Ç; "The Complexation of 18-Crown-6 with NaCl in Dioxan - Water and Determination of Equilibrium Constants with Ion Selective Electrodes" *Thermochimica Acta*,178, (1992) 27-73

[134] L. Fabbrizzi, Selectivity of Tetra-aza Macrocycles towards Metal Spin States. The High-spin-Low-spin Equilibrium for Nickel(II) Complexes with 13- and 14-Membered Ligands, J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979), 1853

[135] Peter W. Wade, Robert D. Hancock, Jan C. A. Boeyens, and Susan m. Dobson ."Structural Reinforcement of a Larg Macrocyclic Ligand. A Structural , Molecular Mechanics, and Thernodynamic Studies" Chem. Soc. Dalton Trans. (1990), 493

[136] KARA, D., Bazı Metal Katyonlarının N,N'-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil) 1,2-Diaminopropan ile Çözücü Ekstraksiyonu ve Uygulamaları, Doktora Tezi , Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü BALIKESİR (2001)