

t  
7  
T.C.  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# TAÇ ETERLERİN ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN  
Doç. Dr. Lâle ZOR

Erol AÇIKKALP

ESKİŞEHİR — 1986

T. C.  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ  
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

## Ö N S Ö Z

Taç eterlerin özellikleri konusundaki bu teorik çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Doç. Dr. Lale Zor'un danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, değerli vakitlerini ayırıp, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam Doç. Dr. Lale Zor'a minnet ve şükranlarımı arz ederim.

Yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm arkadaşlarıma da en içten teşekkürlerimi sunarım.

## Ö Z E T

Son 20 sene içersinde taç eterler, koordinasyon kimyası alanında oldukça büyük gelişme göstermiştir. Metal ve küçük organik iyonlarla koordinatif ligandlar gibi değişken ve büyük sayılı sentetik taç bileşiklerin sentezlenmesi bu gelişmeye neden olmuştur. Katyon ve anyonlarla kompleksyapan taç eterleriyle düşük molekül bileşikler de bilimsel ve pratik çalışmaların ilgi alanındadır. Taç eter ligandlarını içeren koordinasyon bileşiklerinin uygulamaları ve yeni kullanımlarının gelişeceği, taç eter kimyası alanının tümünün artan bir hızla gelişmeye devam edeceği de beklenmektedir.

Bu nedenle, taç eter bileşiklerinin çeşitli yönlerini inleyen bir çok derleme makale olmasına karşın, yeni bulguların ışığında konunun sık sık gözden geçirilerek, en son bilgilerin derlemesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, bu güne kadar bu taç eterlerin pratik kullanımını ve sentezlerine ilişkin literatürün incelenmesi sonunda elde edilen bilgiler, güncel bir derleme olarak sunulmaktadır.

## SUMMARY

The field of coordination chemistry of crown ethers has undergone spectacular growth the past 20 years. This growth has largely been due to the synthesis of a great number and variety of synthetic crown ethers which behave as coordinating ligands for metal and small organic ions. The scientific and practical interest in crown ethers as complexing agent for cations as well as for anions and neutral low molecular species is undeniable. It is also anticipated that new uses and applications of coordination compounds containing crown ethers ligands will be developed and that the whole field of crown ethers chemistry will continue to grow at increasing pace.

Therefore although several reviews dealing with different aspects of the crown compounds have been published, there are always new material to be covered.

In this study an upto date literature survey concerning the synthesis and practical uses of crown ethers has been accomplished and the compiled data is given as a review article.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
SUMMARY	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER	1
1.1 Giriş	1
1.2 Makrosiklik Bileşiklerin Tarihsel Gelişimi	3
1.3 Makrosiklik Bileşiklerin İsimlendirilmelerinde Yapılan Kısaltmalar	6
1.4 Makrosiklik Bileşik Komplekslerinin Genel Elde Edilme Yöntemleri	12
2. TAÇ ETERLER	20
2.1 Giriş	20
2.2 Taç Eterlerin Hazırlanışı	24
2.3 Taç Eter Bileşiklerinin Oluşumlarının Anlaşılması	35
2.4 Taç Eterlerin Kompleksleri	38
2.5 Taç Eter-Metal Tuzu Komplekslerinin Oluşumlarının Anlaşılması	43
3. TAÇ ETER KOMPLEKSLERİNDE KATYON-LİGAND ETKİLEŞİMLERİNİN TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ	48
3.1 Giriş	48
3.2 Ligand Boşluğu ile Katyon Büyüklüğü Arasındaki İlişkiler	49
3.3 Ligandların Bağlanma Yerlerinin Saptanması	53

3.4 Katyonların Yükleri ve Tipleri	58
3.4.1 Alkali ve Toprak Alkali Katyonları	58
3.4.2 Diğer Metal Katyonları	59
3.5 Taç Eter Ligandlardaki Donör Atomların Tipleri	60
3.6 Taç Eter Halkasına Bağlı Gruplar	62
3.6.1 Benzo ve Siklohekso	62
3.6.2 Substitüe Benzo Türevleri	63
3.6.3 Çoklu Taç Eterler	65
3.7 Çözücüler	65
3.7.1 Kararlılık Üzerine Çözücünün Etkisi	65
3.7.2 Seçicilik Üzerine Çözücünün Etkisi	67
3.8 MAKROSİKLIK ETKİ	68
3.8.1 Taç Eterler Üzerine Makrosiklik Etki	69
3.8.2 Makrosiklik Etkide Çözücünün Rolü	71
3.9 TERMODİNAMİK BİLGİ TABLOSU	73
3.10 KİNETİĞİ	85
4. TAÇ BİLEŞİKLERİNİN UYGULAMA ALANLARI	87
4.1 Giriş	87
4.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	88
4.3 Taç Eterlerin Sıvı Zarlarda Taşıyıcılıkları	93
4.3.1 Zar Sistemlerinin Yürüyüşünü Sağlayan Etkenler	95
4.3.2 Zar Sistemlerin Kullanım Alanlarına İlişkin Örnekler	98
4.3.2.1 Pasif Taşıma Zar Sistemleri	98
4.3.2.2 Aktif Taşıma Zar Sistemleri	99
4.4 Kromatografik Yöntemler	102

4.5 Elektrokimyasal Yöntemlerle İyon Tayini	103
4.5.1 Titrasyon Yöntemleri ve Elektroforez	103
4.5.2 İyon Seçici Elektrotlar	104
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	105
6. KAYNAKLAR	107

## 1. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER

### 1.1 Giriş

Makrosiklik kelimesi, makro\* ve siklik\*\* sözcüklerinden türetilmiş olup, büyük halkalı anlamını taşımaktadır. Buna göre, makrosiklik bileşik denildiği zaman, en geniş anlamı ile hidrokarbonlar ve heteroatom içeren büyük halkalı bileşiklerin akla gelmesi son derece doğaldır. Fakat aromatik büyük halkalı bileşikler olan annulenler, aromatik kimya; alifatik büyük halkalı bileşikler ise, alisiklik kimya kapsamına girdiği için; kimya literatüründe makrosiklik bileşik kavramı daha çok heteroatom içeren büyük halkalı bileşiklere özgü bir terim olarak kullanılır.

Makrosiklik bileşiklerin genel bir tanımı şu şekilde yapılabilir: Dokuz veya daha fazla sayıda üye ve bu üyelerden en az üçü heteroatom olan halkalı bileşikler, makrosiklik bileşikler olarak bilinirler. Bu çalışmada da, makrosiklik bileşik sözcüğü ile sadece heteroatom içeren büyük halkalı bileşikler kastedilecektir.

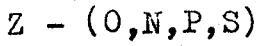
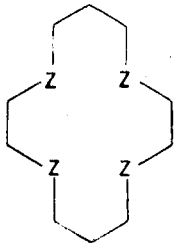
Makrosiklik bileşiklerin yapılarında yer alan başlıca heteroatomlar azot, oksijen, kükürt ve fosfor atomlarıdır. Halkada yer alan heteroatomlar aynı cinsten (Yapı 1) veya farklı cinsten (Yapı 2,3) olabilir. Aşağıda genel ifadelerle açıklanmaya çalışıldığı gibi, makrosiklik bileşiklerin genel ola-

\* Yunanca büyük anlamına gelen MAKROS kelimesinden türetilmiştir.

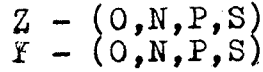
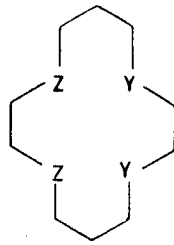
\*\* Yunanca halka anlamına gelen KYKLOS kelimesinden türetilmiştir.



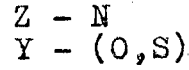
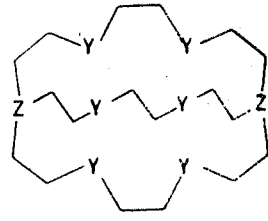
arak sınıflandırılmaları, taşıdıkları heteroatomlara ve yapılarına göre şöyle yapılabilir. Yapısal olarak tek halka boşluğuna sahip bileşikler, makromonosiklik bileşikler (yapı 1,2); birden fazla halka boşluğuna sahip olan makrosiklik bileşikler ise, makropolisiklik bileşikler adına alırlar (Yapı 3). İkinci grupta yer alan bileşikler kısaca kriptandlar olarak bilinirler.



1

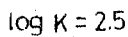
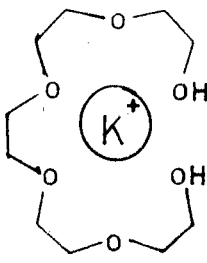


2

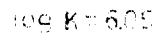
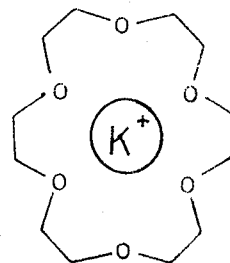


3

Makrosiklik bileşikler, yapılarında heteroatom olarak bulunan azot, oksijen, kükürt, fosfor atomları donör atomlar oldukları için, bu bileşikler iyi birer ligandlardır. Bu nedenle, uygun katyonlarla çok iyi kompleks oluştururlar. Bu kompleksler, düz zincir benzerlerinin yaptığı komplekslerle (Yapı 4) kıyaslandıkları zaman, kompleks kararlılıklarının çok yüksek (Yapı 5) olduğu görülür. Bu etki, makrosiklik etki olarak bilinir.



4



5

Oksijen heteroatomu taşıyan makrosiklik bileşikler, yapıları ve kompleks yapma özellikleri bakımından diğerlerine göre çok çarpıcı farklılıklar gösterirler. Yapı bakımından, halkalı polieter bileşikleri bir taç görünümünde oldukları için, taç bileşikleri olarak bilinirler. Taç bileşiklerin kompleks yapma özellikleri diğer donör atomları içeren bileşiklerden çok farklı olduğunu belirtmiştik. Bu bileşikler, geçiş elementleri ile kompleks yaptıkları gibi, kompleks yapma eğilimleri yok varsayılan toprak alkali (Be, Mg, Sr, Ba, Rb) ve alkali metal (Li, Na, K, Cs) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaları nedeni ile ilginç olup, organik ve inorganik kimyada yeni ufukların açılmasına neden olmuştur. Bu nedenle, ilk olarak sentezlendikleri ve şaşırtıcı kompleks yapma özelliklerinin saptandığı yıl olan 1967 yılından günümüze kadar taç bileşikleri hakkında araştırma ve incelemeler çok yoğun bir tempo göstermektedir.

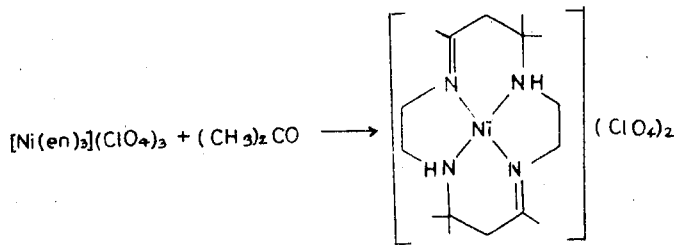
Bu derlemenin amacı, genel olarak makrosiklik bileşiklerini tanıtmak ve bu bileşikler arasında taç bileşiklerini konusunda, günümüze kadar yapılan çalışmalarını bir araya toplamaktır.

## 1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Tarihsel Gelişimi

Makrosiklik bileşikler üzerine, 1960 lı yıllara kadar önemli bir çalışma yapılmamıştır. Yapılan çalışmalar ise çok az ve sadece bazı doğal makrosiklik bileşiklerin incelenmesi şeklinde olmuştur. 1960 lı yıllardan sonra, sentetik makrosiklik bileşiklerin sentezlenmelerine başlanmış ve gerçek önemi bu tarihlerden sonra anlaşılmıştır.

Makrosiklik bileşiklerin oluşturdukları komplekslere duyulan ilgi, ilk zamanlar sadece porfin, korrin, ftalosiyanin ile sınırlı kalmıştır. Bilindiği gibi, bu bileşikler doğada yer alan heme, sitokrom ve klorofil gibi son derece önemli doğal komplekslerin yapılarında yer alan temel makrosiklik ligandlardır. Fakat 1950 li yıllardan sonra doğal makrosiklik bileşiklerin yanı sıra sentetik makrosiklik bileşiklerin sentezlenmesi ile, bu bileşiklerin kompleksleri hakkında gittikçe artan bir ilgi gözlenmiştir. Örneğin ELVIDGE ve arkadaşları<sup>(1-4)</sup> porfirin ve ftalosiyanin benzeri bir seri sentetik makrosiklik bileşiklerin hazırlanmalarını ve bunların Cu, Ni, Co gibi metal iyonları ile komplekslerini incelemişlerdir. Özetle, makrosiklik bileşiklerin, koordinasyon kimyası ve sentezlerine duyulan ilgiyi, 1960 öncesi ve 1960 sonrası olarak değerlendirmemiz gerektiğini vurgulamalıyız. Çünkü, 1960 dan günümüze kadar makrosiklik bileşiklerin sentezine ve komplekslerine duyulan ilgi, bir kartopunun çığa dönüşmesi gibi büyük bir hızla artmıştır.

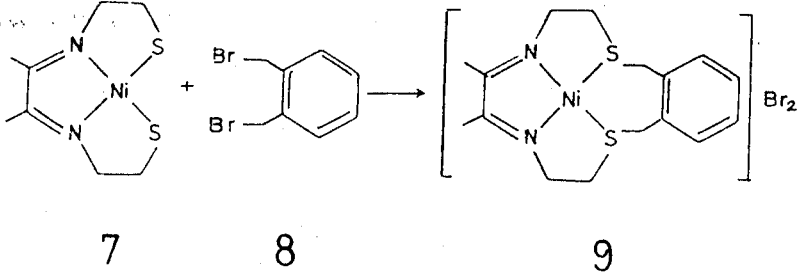
CURTIS ve arkadaşları<sup>(5)</sup> tris-etilendiamin Ni (III) perklorat ile asetonun reaksiyonu sonunda sentetik makrosiklik bileşiklere ilişkin komplekslerin ilk örneklerinden birini (Yapı 6) elde etmişlerdir<sup>(6)</sup>.



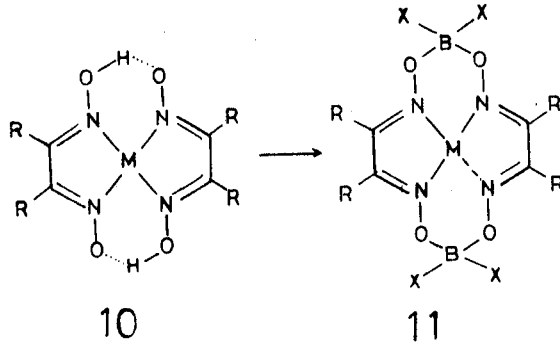
6

Yaklaşık aynı zamanlarda THOMSON ve BUSCH'un çalış-

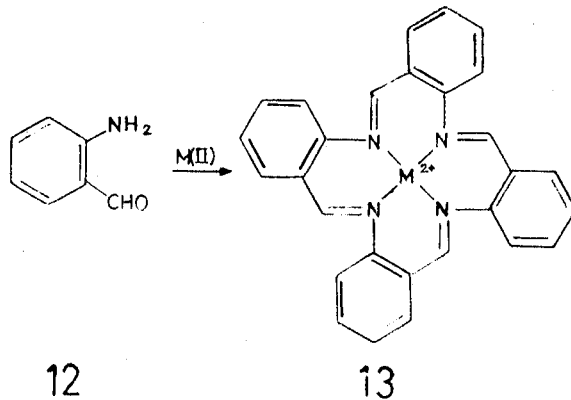
maları sonunda ise, aşağıda görülen reaksiyon ile ilk kez düşündükleri makrosiklik ligand içeren bu bileşiği (Yapı 9) sentezlemeyi başarmışlardır<sup>(7,8)</sup>.



SCHRAUZER<sup>(9)</sup>, UMLAND ve THIERG<sup>(10)</sup> ise aşağıda kabaca gösterilen reaksiyon ile R,X gibi grupları değişik olan makrosiklik komplekslerini sentezlemişlerdir (Yapı 11).



1963 yılında bazı metal iyonu varlığında o-aminobenzaldehydün (Yapı 12) kondenzasyonu<sup>(11)</sup>, 1954 yılında tasarlanmış<sup>(12)</sup> olmasına karşın yapılamayan, yanlış olarak karakterize edilen aşağıdaki reaksiyonun ürünü (Yapı 13) izole etmek mümkün olmuştur.



Makrosiklik bileşiklere ve bu bileşiklerin koordinas-

yon özelliklerine duyulan ilgi 1967 yılında kompleks yapma özelliğine sahip yeni makrosiklik bileşiklerin sentezlenmeleri ile başlamıştır. Bu makrosiklik bileşikler bir takım eter oksijenlerinde ve substitüent gruplarında değişiklik gösteren taç eter bileşikleridir. Pedersen<sup>(13)</sup>, ayrı ayrı donör atomlarını belirterek taç eter bileşiklerinin kimyasını geliştirdi. Çok kısa bir süre sonra yeni bir makrosiklik ligandlar olan kriptandlar LEHN ve arkadaşları<sup>(14)</sup> tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kriptandlar iki halka boşluğuna sahip olan türleridir, bununla beraber üç veya dört halka boşluğuna sahip olan makrosiklik bileşiklerden de bahsedilmiştir.

### 1.3 Makrosiklik Bileşiklerin İsimlendirilmelerinde Yapılan Kısaltmalar

Büyük halka yapısına sahip olan makrosiklik bileşikler, heteroatom ve doymamışlık içerdikleri için isimlendirilmeleri kuşkusuz çok zahmetlidir. O halde, bu halkalar için yarı sistematik bir isimlendirme şekli benimsenmiştir. Aşağıda bu sistemin kuralları örneklerle açıklanmıştır. İsimlendirilmeler İUPAC tarafından kabul edildiği için kısaltmalarda kullanılan terimler ve semboller İngilizce karşılıkları veya baş harfleri kullanılarak yapılmıştır. Bu nedenle, tez içersinde de aynı şekilde kullanılmıştır.

Makrosiklik bileşiklerin isimlendirilmelerindeki kısaltmalar için kullanılan genel kurallar:

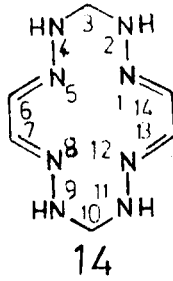
- 1- Makrosiklik bileşiğin üye sayısını belirten halka büyüklüğü, köşeli parantez içersindeki sayılarla belirtilir [14] [17] gibi.

2- Bileşikte doymamışlık yok ise, halka büyüklüğünü gösteren parantezin arkasına "an" eki getirilir. Doymamışlık varlığında "en" "dien" "trien" gibi doymamışlığı belirten sonekler uygun lokantlardan önce gelir.

3- Heteroatomların belirtilmesi, doymamışlık ifadesinden sonra gelir. Heteroatom çeşidi birden fazla olduğu zaman, alfabetik sıraya konur ve her bir çeşidin adedi altına yazılır.

Donör atom özelliği göstermeyen heteroatomlar, donör atomlardan sonra parantez içersinde aynı şekilde belirtilirler.

Aşağıda, buraya kadar verilen kuralları açıklığa kavuşturmak üzere bir örnek olarak (Yapı 14) verilmiştir.



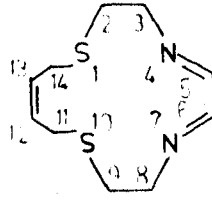
[14] - 5,7,12,14 - tetraen - 1,5,8,12 - N<sub>4</sub> - (2,4,9,11 N<sub>4</sub>)

4- Birden fazla değişik heteroatom varlığında önceliğin hangi heteroatoma ait olduğu ve lokantların önceliğini tayin yöntemi şu sırayı izler: O,S,N,P

i- Gözlenen bütün heteroatomlar için lokantların en küçük seti önce gelecek şekilde seçilir (Örneğin 1,2,6; 1,3,4 den daha küçüktür).

ii- Önceliği en yüksek olan heteroatomlara sahip olan lokant, en küçük set olacak şekilde seçilir.

iii- Doymamışlığa sahip olan lokant setine yazımda öncelik tanınır (Yapı 15).

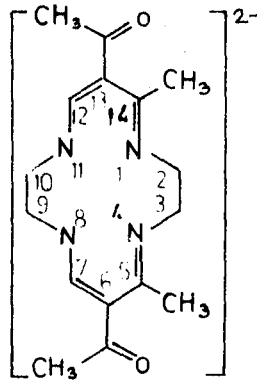


15

[14] - 4,6,12 trien - 4,7 N<sub>2</sub> - 1,10 S<sub>2</sub>

5- Makrosiklik halkaya bağlanmış basit substitüentler; Metil için Me, Etil için Et, Benzil için Bzl, Benzoil için Bz, Fenil için Ph ve Asetil için Ac gibi daha önce kabul edilen kısaltmalar, üye sayısını belirten köşeli parantez önüne numaralanmış sırası belirtilerek yazılır. Diğer COOH, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, OXO gibi substitüentler her zaman gösterildikleri formülleri ile yer alırlar.

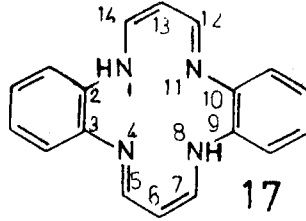
6- Bir anyonik makrosiklik bileşik kısaltması "ato" soneki ile belirtilir. Basit bir numaralandırma ve yükleri belirtilerek sıralanır (Örnek Yapı 16).



16

5,14-Me<sub>2</sub>-6,13-Ac<sub>2</sub> [14] 4,6,12,14-tetraenato (2-) 1,4,8,11 N<sub>4</sub>  
7- Makrosiklik bileşik ile halkalı bir bileşiğin bitişik olması durumunda, bu halkalı bileşik bir substitüent gibi kabul edilir. Bağlanma noktalarının, numarası belirtilir ve substitüentin kısaltılmış şekli yazılır. Kısaltılmış şekilleri; piridin için pyo, benzo için (veya o-fenilen) bzO gibi

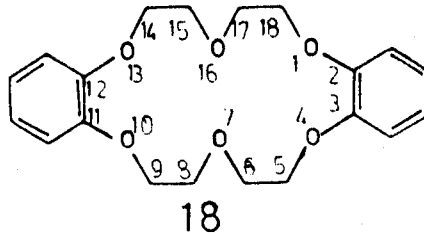
kısaltmalar kullanılır (Yapı 17). Substitüentte doymamışlık var ise bu da kural 2 de açıklandığı gibi ele alınır.



2,3;9,10-BzO<sub>2</sub>-[14]-2,4,6,9,11,13-heksaen-1,4,8,11 B.

Makrosiklik polieter ve kriptandların sistematik isimlendirilmesinde çok özel kısaltmalar yapılmıştır. Bu özel kısaltmaları şu şekilde açıklamak mümkündür.

Makrosiklik polieterleri, daha önce uygulanan kurallara uyarak isimlendirmek mümkündür (Yapı 18).



2,3:11,12-BzO<sub>2</sub>[18]-2,11-dien-1,4,7,10,13,16 O<sub>6</sub> veya  
BzO<sub>2</sub>[18] dien O<sub>6</sub>

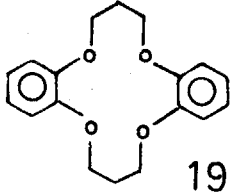
Pedersen makrosiklik polieterlere, taç görünümünde oldukları için taç eterler ismini vermiştir. Makrosiklik polieterlerde bu isimlendirme benimsenmiş ve taç kelimesinin İngilizce karşılığı olan crown kelimesi kısaltmanın temelini oluşturmuştur. Pedersen, bu isimlendirmeyi yaparken aşağıda verilen sırayı takip etmiştir:

- i- Halkadaki substitüentlerin sayısı ve isimleri,
- ii- Halkadaki toplam üye sayısı,
- iii- Özel ismi, (taç=crown)
- IV- Halkadaki oksijen sayısı,

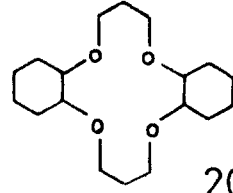


Yukarıda verilen örneğe bu şekilde bir kısaltma yaparsak Dibenzo-18-crown-6 olarak yazabiliriz. Bu şekildeki kısaltmayı simetrik makrosiklik polieterlerle kullanabiliriz. Asimetrik olduğu zaman önek olarak Asym kısaltması yazılır. Dibenzo-18-crown-6 kısa bir şekilde DB-18-C6 olarakta yazmak mümkündür.

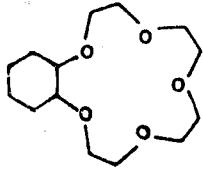
Aşağıda bu tür kısaltmaya ait 10 adet yapı örneği ve formülleri verilmiştir.



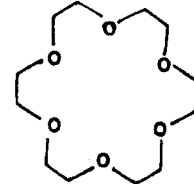
19  
Dibenzo-14-crown-4  
DB14C4



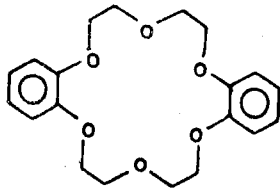
20  
Disikloheksil-14-crown-4  
DC14C4



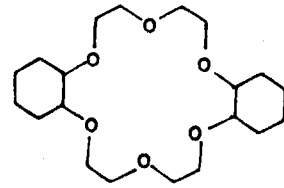
21  
Sikloheksil-15-crown-5  
C15C5



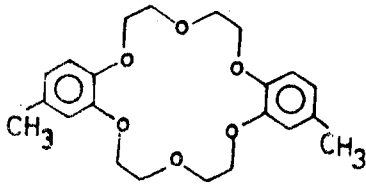
22  
18-crown-6  
18C6



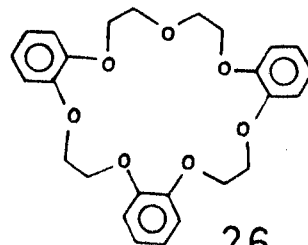
23  
Dibenzo-18-crown-6  
DB18C6



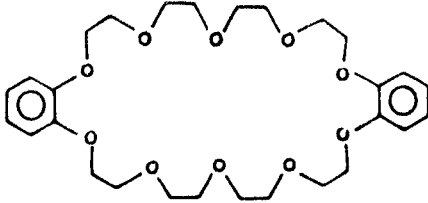
24  
Disikloheksil-18-crown-6  
DC18C6



25  
4,4-dimetildibenzo-18-crown-6  
44 Me DB18C6



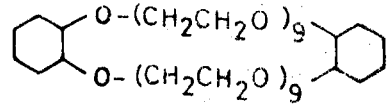
26  
Tribenzo-21-crown-7  
TB21C7



Dibenzo-30-crown-10

DB 30 C 10

27

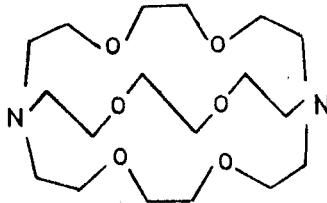


Disikloheksil-60-crown-20

DC 60 C 20

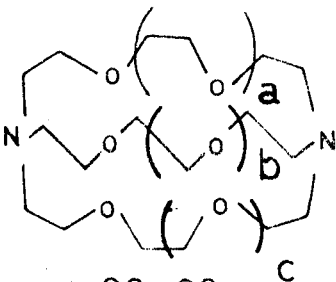
28

Makrobisiklik bileşikler olan kriptandların isimlendirilmelerindeki kısaltmalar taç eter bileşiklerinde olduğu gibi bu gruba özgüdür. Çünkü, yarı sistematik kısaltmalar dahi çok uzun ve zor olmaktadır. Bunların kısaltmalarında hidrokarbon kollarının her biri üzerindeki heteroatom dağılıma sayılarından veya halka sayısını belirten sayılardan faydalanılır.

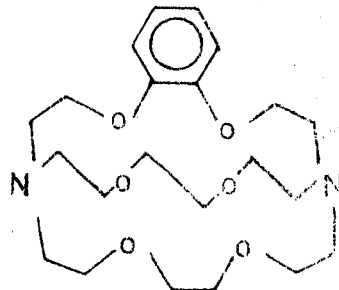


29

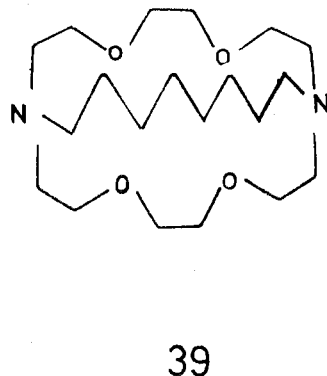
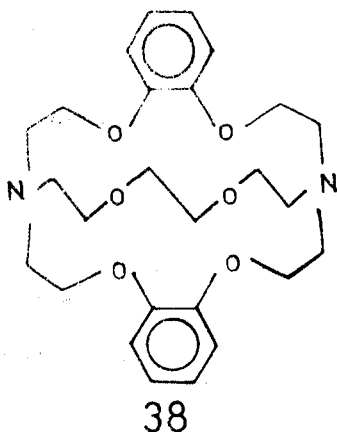
Örneğin, (Yapı 29) da verilen kriptandı[2] kriptandı ([2] bileşiğin bisiklik olduğunu gösterir) veya her bir koldaki döner atomu sayısını belirterek kriptandı 222 olarak isimlendirilmelerinde kısaltma yapabiliriz. Bunların metal iyonları ile yaptıkları kompleksleri ise, kriptat özel ismini alırlar. Kriptandların isimlendirilmelerindeki kısaltmalara ait örnekler formül yapıları ile aşağıda verilmiştir:



30-36



37



30-	$a=b=c=0$	Kriptand	111	C 111
31-	$a=b=0, c=1$	Kriptand	211	C 211
32-	$a=0, a=c=1$	Kriptand	221	C 221
33-	$a=b=c=1$	Kriptand	222	C 222
34-	$a=b=1, c=2$	Kriptand	322	C 322
35-	$a=1, b=c=2$	Kriptand	332	C 332
36-	$a=b=c=2$	Kriptand	333	C 333
37-		Monobenzen kriptand	222	C 222 B
38-		Dibenzo kriptand	222	C 222 B <sub>2</sub>
39-				C 22 C <sub>8</sub>

#### 1.4. Makrosiklik Bileşik Komplekslerinin Genel Elde Edilme Yöntemleri

Makrosiklik ligandların oluşturdukları komplekslerin öneminin anlaşılmasından bu yana, makrosiklik bileşiklerin komplekslerinin sentezlerine ilişkin güvenilir sentez yollarının araştırılması büyük bir ilgi alanı oluşturmuş ve makrosiklik bileşiklerin komplekslerinin sentezlerini<sup>(15-27)</sup> konu alan bir çok yayın çıkarılmıştır. Makrosiklik bileşiklerin komplekslerinin oluşum yolları başlıca üç ana grupta toplanabilir. Bu yollardan birincisi, metal iyonu ile makrosiklik bileşiğin kompleksleşme reaksiyonları; ikincisi, halka oluşumu reaksiyonları ile komplekslerin oluşumları aynı

ortamdaki metal iyonu varlığında gerçekleşmesi, üçüncüsü ise, makrosiklik komplekslerde ligand ve metal iyonlarının veya her ikisinin üzerinde gerçekleştirilen değişimleri şeklinde olmaktadır. Bu bölümde, ayrıntılarına sapsmadan makrosiklik komplekslerin oluşumlarına ilişkin bu üç temel yol özetlenecek ve herbirinin olumlu ve olumsuz yönleri vurgulanacaktır. Burada şunu belirtmek gerekir; belirli bir makrosiklik kompleks, bu yollardan biri veya bir kaç aracılığı ile oluşturulabilir.

Makrosiklik komplekslerin sentez yollarından birincisi, önceden sentezlenmiş bir ligand ile metal iyonunun çözelti içinde kompleksleşme reaksiyonudur. Bu yöntemin iyi tarafı, ligand durumundaki makrosiklik bileşiğin önceden sentezlenmiş olması ve safsızlıklardan arınmış olarak, kompleksleşme ortamına ilave edilmesidir. Farklı bir ifadeyle, makrosiklik ligandın yapısının ve özelliklerinin önceden saptanmış olmasının aynı zamanda safsızlıklardan arınmış olmasının oldukça iyi bir avantaj olduğunu belirtebiliriz. Kuşkusuz makrosiklik komplekslere kıyasla, makrosiklik ligandın safsızlıklardan arınması ve yapı tayini daha kolay olacaktır. Organik bir bileşik olan makrosiklik bileşiklerin yapı analizleri, uçuculuk (erime ve kaynama noktaları), diamanyetizm ve düşük polariteli çözücülerde çözünme özellikleri nedeniyle spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilebilirler.

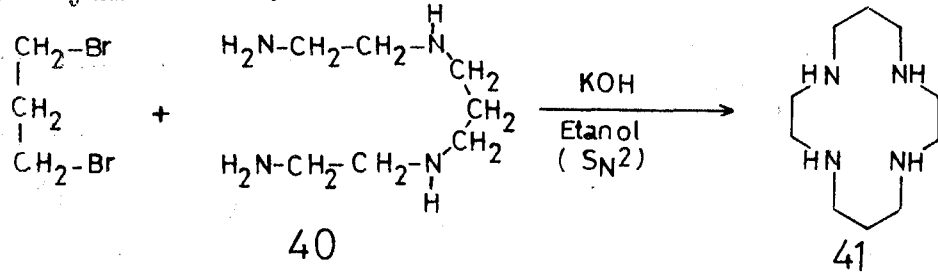
Bilindiği gibi NMR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi, yapı analizlerinde kullanılırlar ve makrosiklik komplekslerden ziyade, ligandların yapı tayinine ışık tutan yöntemlerdir. Buna göre, safsızlıklardan arınmış ve çeşitli yöntemlerde yapısı aydınlatılmış olan makrosiklik bileşiklerle-

rin metal iyonları ile gerçekleştirdikleri kompleksleşme reaksiyonlarının yan ürünler sorununu en az düzeye indirge - miş olduğunu belirtebiliriz. Bu yaklaşımın bir diğer olumlu yönü ise kompleksleşme reaksiyonu sonunda, makrosiklik bir bileşikteki değişimlerin izlenebilmesidir. Kuşkusuz bu durum, ancak makrosiklik bileşiklerle makrosiklik kompleksin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılabilir olması halinde geçerlidir. Ayrıca bu yaklaşımla, makrosiklik bileşiklerle metal iyonu arasındaki bağlanmaya ilişkin, çok önemli bilgiler elde edilerek, bağlanma hakkında yorum getirilebilir.

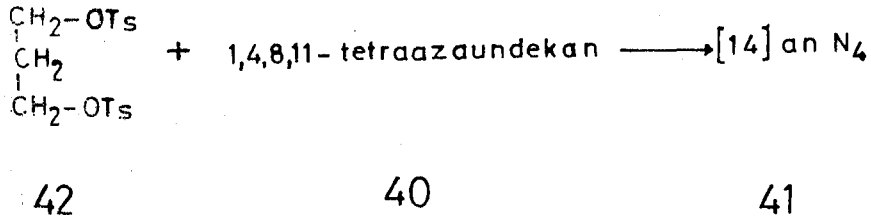
Tetraaza makrosiklik komplekslere duyulan büyük ilgi nedeniyle, HOLM<sup>(28-32)</sup> ve HONEYBOURNE<sup>(33)</sup> farklı doymamışlık dereceleri ve halka büyüklüklerine sahip 14-16 üyeli çeşitli tetraaza makrosiklik bileşiklerin sentezlenmelerine elverişli genel yollar geliştirmişlerdir. Elde edilen bu ligandlarla metal asetatlarının etanol içindeki reaksiyonları sonunda çeşitli makrosiklik kompleksler oluşturabilmişlerdir.

Bu yaklaşımın en belirgin olumsuz yönü, organik makrosiklik bileşiklerin oluşumlarına ilişkin verimlerin çok düşük olmasıdır. Bilindiği gibi makrosiklik bileşiklerin oluşum verimlerinin arttırılması, polimerizasyon gibi yan reaksiyonların mümkün olduğu kadar azaltılması ile sağlanabilir. Bu ise, halka oluşumunun bir kaç basamakta ve çok seyreltik bir ortamda gerçekleştirilmesini gerektirmektedir. Örneğin bir kaç yıl öncesine kadar [14] an  $N_4$  olarak bilinen makrosiklik bileşiğin sentezi, 1,3- dibromopropan ile 1,4,8, 11- tetraazaundekanın (Yapı 40) potasyum hidroksit içeren çok seyreltik etanol çözeltileri içinde kondenzasyon ( $S_N2$ )

reaksiyonları ile (Yapı 41) yaklaşık %5 verimle gerçekleştirilmekteydi (34-35).



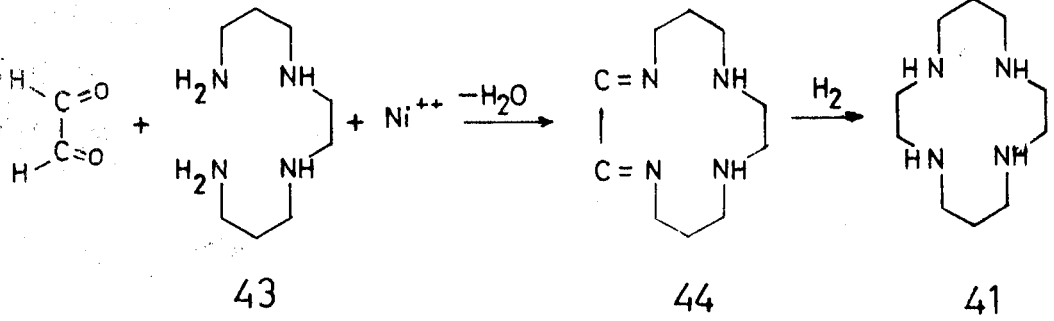
Fakat RICHMAN, ATKINS<sup>(36)</sup> ve BAREFIELD<sup>(37-38)</sup> gibi araştırmacılar çeşitli değişikliklerle [14] an  $N_4$  (Yapı 41) bileşiğinin oluşum verimlerini arttırabilmişlerdir. Örneğin RICHMAN ve ATKINS 1,3- dipromopropan yerine propan- 1,3- diol ün tosilatlarını (Yapı 42) kullanmışlardır. ( $S_N2$  reaksiyonlarında tosilatlar çok iyi birer substratlardır).



Benzer şekilde, [14] an  $N_4$  bileşiğinin sülfürlü benzeri olan [14] an  $S_4$  de 1,3- dipromopropan ile 1,4,8,11- tetratiyoundekân arasında çok seyreltik koşullarda gerçekleşen bir ( $S_N2$ ) kondenzasyon sonunda nispeten iyi verimle sentezlenebilmiştir<sup>(39)</sup>. Özetle, yukarıda değinilen tüm sorunlara karşın, özellikle halkalı tetraaminlerin, taç eterlerin ve makrobisiklik bileşiklerin komplekslerinin sentezlerinde bu yaklaşımın kullanılmasının yaygın olduğunu belirtebiliriz.

İkinci yol: Makrosiklik komplekslerin sentez yollarından ikincisi, makrosiklik ligandın metal iyonu varlığında sentezlenmesidir. Metal iyonları varlığında gerçekleştirilen bazı halkalaşma reaksiyonlarında, verimin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Örneğin [14] an  $N_4$  (Yapı 41) bileşiğinin

BAREFIELD tarafından sentezlenmesi önce Ni(II) iyonları varlığında 1,5,8,12-tetraazadodekan (Yapı 43) ile gliksal arasında bir halka kapatma reaksiyonu ve ardından elde edilen kondenzasyon ürününün (Yapı 44) hidrojenle indirgenmesi olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.



BAREFIELD bu yöntemle [14] an  $\text{N}_4$  makrosiklik bileşiğini %55 bir verimle elde etmiştir. Metal iyonlarının halka oluşumlarını ne denli etkilediğini saptamak üzere 1,5,8,12-tetraazadodekan ile gliksal Ni(II) iyonları içermeyen bir ortamda reaksiyon verip vermeyecekleri incelenmiştir. İncelemeler bu bileşiklerin bir kaç gün birlikte kalmaları durumunda bile, makrosiklik bir ürün vermediklerini kanıtlamıştır. Ayrıca, bu durumun yaklaşık tüm diğer makrosiklik tetraaminler için genellenebileceği söylenebilir<sup>(40)</sup>.

Makrosiklik bileşiklerin metal iyonlar varlığında sentezlenmeleri durumunda metal iyonlarının, reaksiyonu yönlendirici etkisi yatsınamaz. Metal iyonlarının kesin görevlerinin ne olduğu hala tartışılmakta ve araştırılmakta olan bir konudur. LINDOY ve BUSCH<sup>(20)</sup> metal iyonlarının bu tür reaksiyonlardaki görevlerinin, metal ligand koordinasyonuna bağlı bir model etkisi olarak açıklanmaktadır. Bu durumda metal iyonunun hem kinetik model etkisi, hemde termodinamik model etkisinin varlığından söz edilebilir. Bir çok

makrosiklik ligandların sentezinde kinetik model etkisinin daha etkin olduğundan söz edilebilirse de, çoğu kez hangi etkinin ön planda olduğu ve tamamen etkin olduğu kesin olarak yorumlamak imkansızdır.

Makrosiklik komplekslerin metal iyonları varlığında sentezlenmelerinin en belirgin olumlu yönü, makrosiklik bileşiğin oluşumundaki verimin artışıdır. Verimdeki bu artış yan reaksiyonların giderilmesi veya azalması nedeniyledir. Bazen bir makrosiklik bileşiğin sadece kompleks bileşiğinin izolasyonu olasıdır. Bu tür makrosiklik bileşiklerin, metal iyonlarının yokluğunda kararsız oldukları açıktır. Bu yaklaşımla makrosiklik bileşiklerin sentezlenmelerinin bir diğer olumlu yönünde seçicilik göstermeleridir. Yani belirli bir metal iyonunun sterik koşulları veya seçiciliği nedeniyle istenmeyen makrosiklik bileşiklerin sentezi engellenerek istenilen makrosiklik bileşiğin sentezi ayarlanabilir.

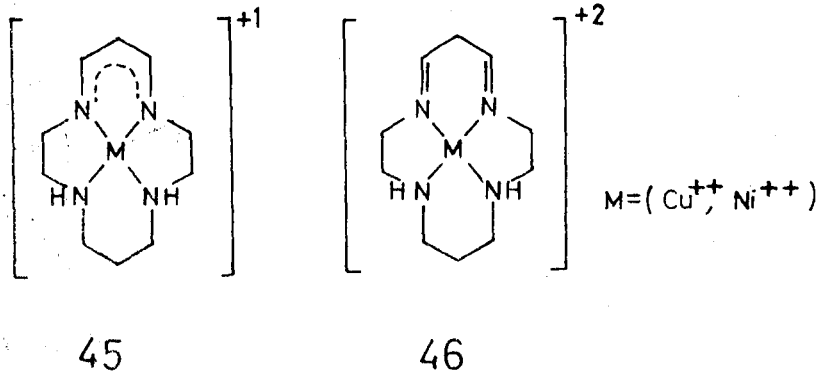
Metal iyonları varlığında makrosiklik ligandların oluşumlarına ilişkin olumsuz yönlerden biri, çoğu kez makrosiklik ligand ile metallerin kompleks oluşturmaları ve bazen metal iyonlarının bu komplekslerden uzaklaştırmanın mümkün olmayışıdır. Makrosiklik kompleksten metal iyonunun ayrılması sağlanarak serbest makrosiklik ligandların elde edilebildiği durumlarda, bu yöntemin kullanışı oldukça yaygındır. Serbest makrosiklik ligandın elde edilmesinin ardından istenilen metalle kompleks oluşumu sağlanabilir. Kuşkusuz bu yöntemle elde edilen kompleksler birinci yöntemle elde edilen komplekslere kıyasla daha fazla safsızlık içerecektir. Özetle, bu yöntemin daha özel bir yöntem olmasına kar-



şın, bir çok makrosiklik kompleksin sentezinde kullanılan bir yöntem olduğunu belirtebiliriz.

Üçüncü yol: Makrosiklik komplekslerin sentez yollarından üçüncüsü, makrosiklik komplekslerde ligand ve/ veya metal iyonu üzerinde gerçekleştirilen değişimlerde komplekslerin oluşturulmalarıdır.

Örneğin, makrosiklik bir ligandla metal iyonu arasında koordinasyon sürerken, halka üzerinde bazı kimyasal değişiklikler gerçekleştirilerek, yeni bir makrosiklik kompleks oluşturulabilir. Doymuş bir makrosiklik ligandla bir metal arasındaki kompleks<sup>(17)</sup> halkasının dehidrojenlendirilmesi ile doymamış bir komplekse çevrilebilir. Ayrıca makrosiklik ligandla metal iyonu arasındaki koordinasyon, ligand asit-baz özelliklerini değiştirebilir. CUMMINGS ve arkadaşları<sup>(41-42)</sup> ortamın pH sını ayarlayarak 45 ve 46 nolu yapılarda gösterilen komplekslerin birbirlerine dönüşebileceklerini göstermişlerdir. Nötr ligandın asitliğinin metal iyonuna bağlı olarak değiştiği ve bakır komplekslerinin nikel komplekslerinden yaklaşık bin kez daha az olduğunu saptanmıştır.



Bazı makrosiklik ligandlarla amin gruplarının farklı bazik özellikleri, substitüe türevlerin elde edilmelerini



## 2. TAÇ ETERLER

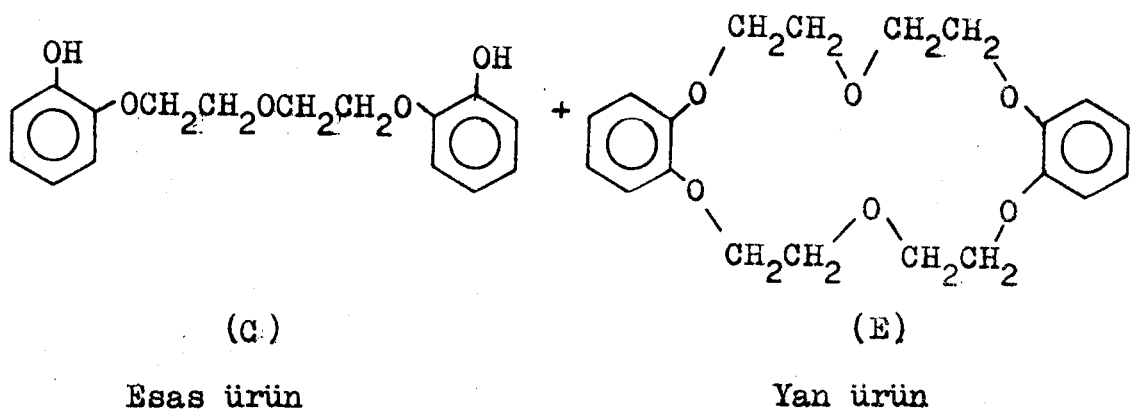
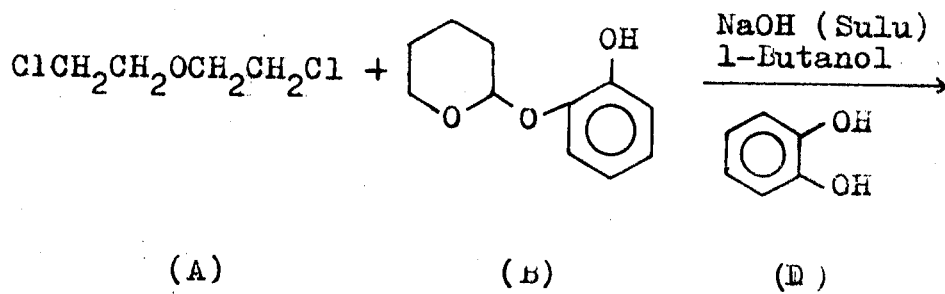
### 2.1. Giriş

Taç eterler olarak bilinen makrosiklik polieterlerin isim babası ve bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal katyonları ile oldukça kararlı kompleksler oluşturduklarını ilk fark eden bilim adamı C.J. Pedersen'dir. C.J. PEDERSEN<sup>(13)</sup> 1967 yılında ard arda yayınladığı makalelerle, elliden fazla taç eterin hazırlanışını ve bu bileşiklerin çoğu alkali ve toprak alkali metal katyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin kristal halinde elde edilişlerini açıklamıştır.

Bilindiği gibi kimyacılar arasında uzun yıllar boyunca alkali metal katyonlarının kompleks oluşturma eğilimlerinin olmadığı inancı yaygındı. Hatta bu nedenle, geçiş metal komplekslerinin çözelti içinde gerçekleştirilen incelemelerinde, ortamın iyon şiddetini ayarlamak üzere alkali metal ve toprak alkali metal tuzlarını kullandı. Kuşkusuz Pedersen'in araştırma sonuçları, koordinasyon kimyasında olağan üstü bir çığır açmıştır. Zira bu sonuçlar, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının kompleks oluşturma eğilimlerinin var olduğunu ve bu katyonların geçiş metal katyonlarına oldukça ciddi birer rakip olabileceklerini sergileyen doğrultudadır. Fakat özellikle belirtmeliyiz ki, bilim dünyasında örneklerine sık raslandığı gibi Pedersen'in bu araştırması, tesadüfen elde edilen bir yan ürünün yapı analizinin ve özelliklerinin titizlikle saptanması sonucu ortaya çıkmıştır. Pedersen, titiz ve bilinmeyenleri aydınlatmaya koşullandırılmış araştırmacı

kişiliğiyle küçük bir ayrıntıyı değerlendirerek koordinasyon kimyasında yeni bir çığır açılmasına ışık tutmuştur.

Pedersen, bis(2-kloroetil)eter (A) ile 2-(o-hidroksi fenoksi)tetrahidropiranın sodyum tuzu (B) nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları sonunda, sulu 1-bütanollü ortamda bis 2-(o-hidroksifenoksi)etil eter (C) elde etmiştir. Fakat ortamın bir kateşol (D) içermesi nedeniyle beklenen ürünün yanı sıra, beyaz ve lifli gömünümde bir yan ürün elde edilmiştir (E).

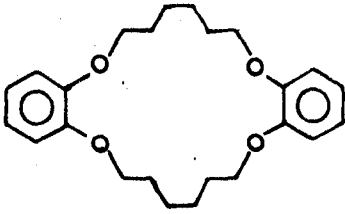


Tahmin edileceği gibi bazık ortamda (A) maddesiyle (B) maddesi arasında williamson eter sentezi benzeri bir nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu gerçekleşmesi, esas ürünün (D) oluşmasına neden olmuştur. Diğer taraftan (A) ile ortamda safsızlık olarak bulunan kateşol (C) arasında veya esas ürün olan (D) ile (A) arasında gerçekleşen yer değıştirme reaksiyonları sonunda ise beklenmeyen yan ürün (E) oluşmuştur.

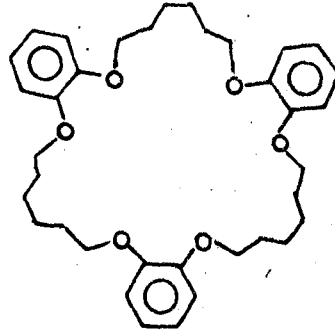
Pedersen, bu ilginç yan ürünün yapı analizlerine ilişkin verileri yorumlayarak, bu bileşiğin (E) halkalı bir polieter olduğunu saptamıştır. Elde edilen yan ürünün IUPAC sistematik ismi 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-heksaoksosiklooktadeka-1-11-dien olmalıdır. Fakat birinci bölümde de açıkladığı gibi makrosiklik halkaların sistematik isimlendirilmeleri hem çok uzun hem de oldukça zordur. Bu durumu göz önüne alan Pedersen, elde ettiği makrosiklik halkanın adeta bir taça benzemesinden esinlenmiş, halkalı polieterlerin "taç eterler" olarak isimlendirilmelerini önermiştir. Ayrıca, yine Pedersen'in önerisiyle taç eterlerin kaç üyeli bir halka oluşturdıklarını, halkada yer alan substitüentlerin ve oksijen atomlarının sayısını belirten özel bir isimlendirme ve kodlama kullanılmaya başlanmıştır. Buna göre yan ürün (E), dibenzocrown-6 olarak kısaca DB 18 C6 koduyla bilinmektedir.

Pedersen, DB 18 C6 taç eterinin yapısını aydınlattıktan sonra, büyük bir hayretle bu bileşiğin olağan üstü koordinasyon özelliklerinin farkına varmıştır. Pedersen literatür taraması sonunda, 1937 yılında LUTTRINGHAUS ve ZIEGLER'in resonsinolden çıkarak bazı polieterleri hazırladıkları ve ayrıca yine aynı yıllarda LUTTRINGHAUS'un hidrokinnon, 1,5-dihidroksinaftalin, 2,6-dihidroksi naftalin, 4,4'-dihidroksi difenil (p,p'-bifenol), 4,4'-dihidroksidifenilmetan ve 4,4'-dihidroksidifenileter bileşiklerinden çıkarak bazı taç eterlerin sentezlerini gerçekleştirdiği anlaşılmıştır. LUTTRINGHAUS ve grubunun 1956 yılında yayımladığı bir makalesinde ise, 2,3,12,13-dibenzo-1,4,11,14-tetraoksosikloeikosa-2,12-dien (dibenzo-20-crown-4) ve 2,3,12,13,22,23-tribenzo-1,4,

11,14,21,24-heksaoksosiklotriakonta-2,12,22-trien (tribenzo-30-crown-6) taç eterlerinin hazırlanışlarını açıklamıştır.



DB 20 C4



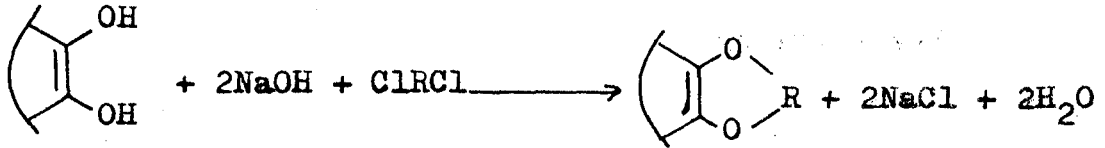
TB 30 C6

1957 yılında WADDAN ve BORROWS (54), etilenoksitin halkalı tetramerini ve yine aynı yıl DOWN, LEWIS, MOORE ve WILKINSON (55) propilenoksitin halkalı tetramerini elde etmeyi başarmışlardır. Bu araştırmacılardan DOWN ve arkadaşları propilenoksit halkalı tetramerinin bazı açık zincir polieterler gibi çok az miktardaki sodyum ve potasyum ötektik karışımına çözümlene eğilimini saptamışlardır. Bu çözünme sonunda solvatize elektronların ve katyonların neden olduğu mavi renkli kararsız çözeltiler elde edilmiştir. Diğer taraftan lityum, sodyum ve kalsiyumla propilenoksitin halkalı tetramerlerinin mavi bir çözelti vermediği gözlenmiştir. Pedersen kendinden önce bazı taç eterleri sentezleyen araştırmacıların makalelerini dikkatle inceleyerek, bunların hiç birinde taç eterlerle alkali ve toprak alkali metal iyonları arasında bir koordinasyon olduğuna ilişkin açıklamaya rastlamamıştır. Bu durumda tesadüflerin yardımıyla büyük bir araştırma konusu elde ettiğini kavrayan Pedersen, mümkün olduğu kadar fazla sayıda taç eter sentezleyerek, bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali katyonlarla koordinasyonlarını inceleme yoluna gitmiştir. Pedersen çıkış maddesi olarak aromatik 1,2-diolleri kullanmıştır.

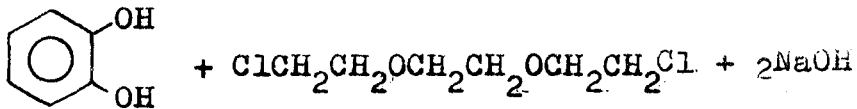
## 2.2. Taç Eterlerin Hazırlanışı

Pedersen, hazırladığı elliye yakın sayıdaki taç bileşiklerinin sentezinde altı ana yöntem kullanmıştır. Bu yöntemler, aşağıda örneklerle açıklanmıştır. Genel ifadelerde kullanılan R, S, T, U ve V özdeş veya farklı organik grupları sembolize etmektedir.

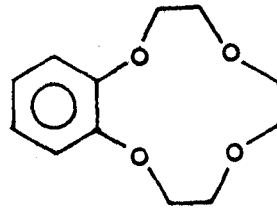
### YÖNTEM 1.



### ÖRNEK 1.



1- 1500 cc butanol  
 100 cc H<sub>2</sub>O  
 2- 100°C  
 HCl (Değişik)



+ 2NaCl + 2H<sub>2</sub>O

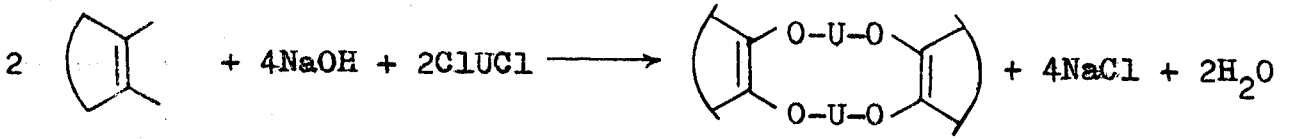
B 12 4

Verilen örnekten anlaşılacağı gibi birinci yöntem, aromatik 1,2-diollerin uygun bir diklorür bileşiğiyle bazik ortamda nükleofilik substütüsyon reaksiyonları gerçekleştirmelerine dayanmaktadır.

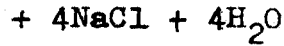
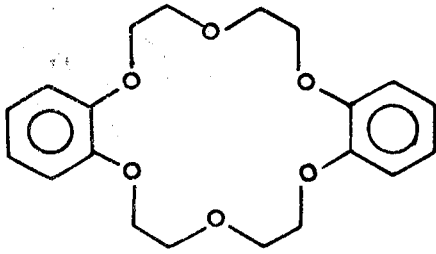
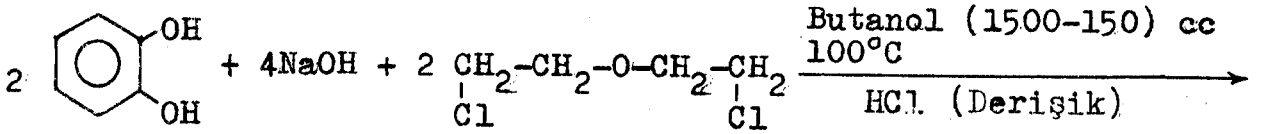


= Herhangi bir aromatik halkayı ifade ediyor.

## YÖNTEM 2.



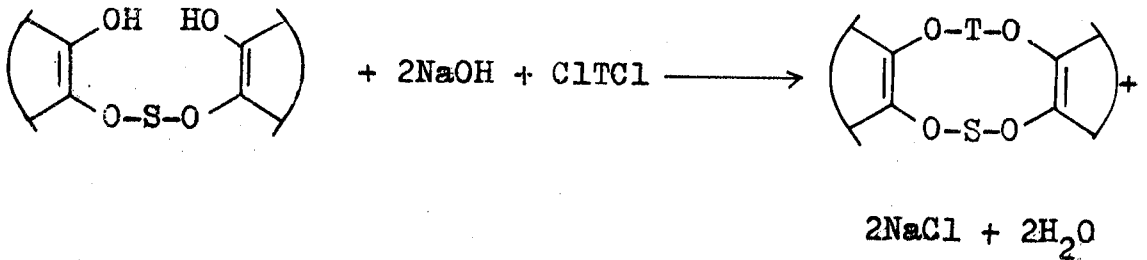
## ÖRNEK 2.



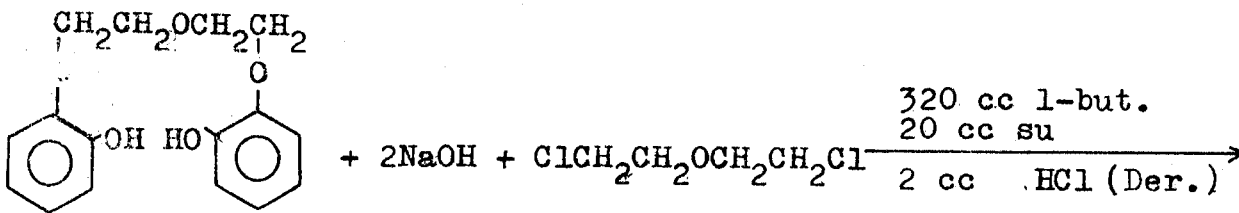
% 44-48 verim

İkinci yöntemde, birinci yöntem gibi hazırlanır. Burada mol miktarı iki katına çıkarılarak dibenzo substitüentini elde etmek amaçlanmıştır.

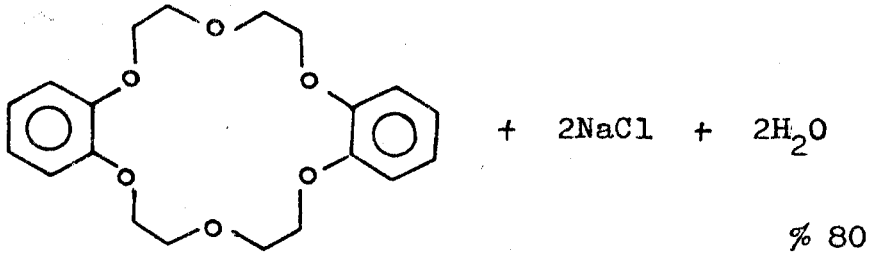
## YÖNTEM 3.



## ÖRNEK 3.



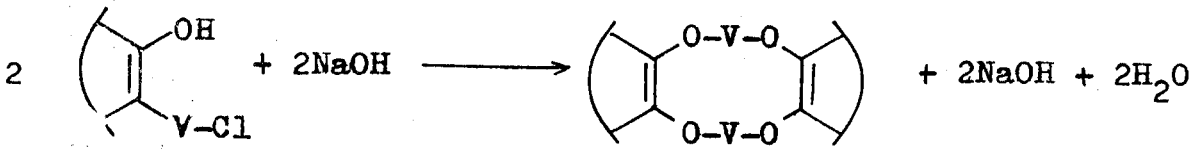




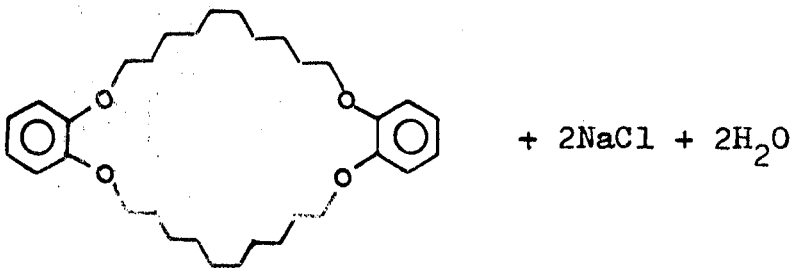
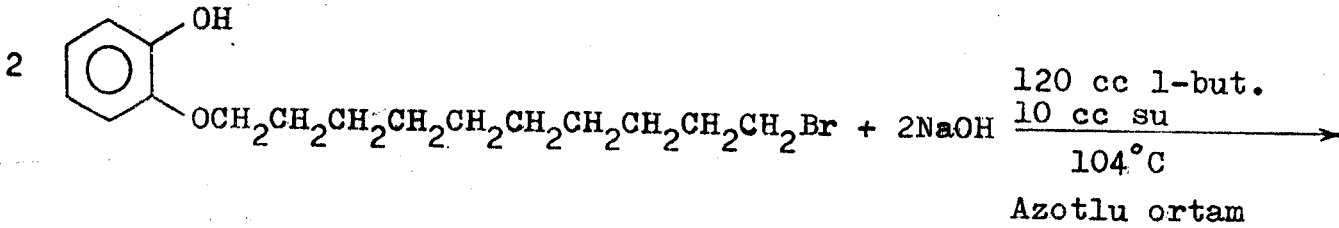
DB 18 C6

İki veya daha fazla benzo grupları içeren bileşiklerin hazırlanmasında çok yönlü bir yöntemdir. Verim yüksektir.

YÖNTEM 4.



ÖRNEK 4.



% 3 verim

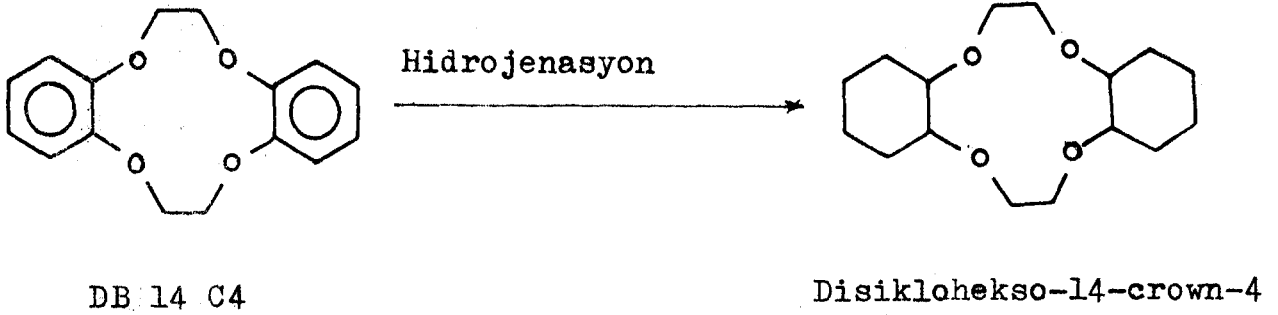
DB 28 C4

YÖNTEM 5.

Rutenyumdioksit katalizinden faydalanarak p-dioksan içinde benzo bileşiklerine hidrojenasyonlarıyla 1,2-siklohekso

türevlerine çevrilmesidir.

ÖRNEK 5.

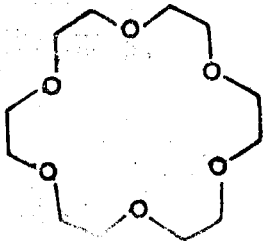
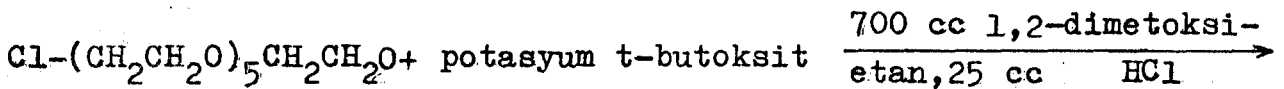


% 100 verim

YÖNTEM 6.

Substitüent içermeyen taç eterlerinin hazırlanması, yüksek seyreltme tekniğiyle yapılan özel bir hazırlama yöntemidir. Bu yöntemde çok seyreltik ortamda çalışmak zorunluluğu olduğu için, verim çok düşüktür. Kullanılan reaktant, üzerinde nükleofil ve substrat görevini yapan grupları her iki uçta bulundurmasıyla olay bir halka kapanması şeklindedir.

ÖRNEK 6.



% 1.8 verim

18 C6

Bazı taç eterlerin diğerlerine göre daha kolay oluşukları açıktır. Oluşum kolaylığı açısından 5-6 oksijen atomu taşıyan ve oksijenleri iki karbon aralıklarıyla ayrılan halkaların başta geldiği söylenebilir. Sentez sonunda

aromatik halkalı taç eterlerin, reaksiyon ortamından geri kazanılması özellikle verimin çok düşük olduğu durumlarda çok zordur. Aşağıdaki yöntem bu durumda genellikle kullanılmaktadır.

Reaksiyon ürünleri kloroform içinde çözülür ve % 5 lik sodyum hidroksitle ekstre edilir, böylece fenolik bileşikler ayrılır. Daha sonra, çözücü ortamdan uzaklaştırılır. n-heptan gibi doymuş hidrokarbonla yine ekstre edilerek taç eter tekrar kazanılır.

Bütün benzo grubu taşıyan taç eterlerin hidrojenasyonu 1,2 - siklohekzo grubu taşıyan taç eterleri verir. Bazılarının hidrojenasyonları gerçekleştirilememiştir. Bunun nedeni ise yeterli miktarda benzo grubu taşıyan taç eterin bulunmaması veya ürünün kompleks yapıcı olmadığı kanısına varılmış olmasındandır. Pedersen'in bu yöntemlerle hazırlamayı başardığı taç eterlerin yapıları ve kod numaraları Tablo 1, sentez özellikleri ise Tablo 2 de verilmiştir.

Çok sayıda araştırmacı Pedersen'in ardından, taç eterler için yeni sentetik yollar geliştirerek çalışmışlardır. Örneğin, 18 C 6 nın oldukça yüksek verimle sentezi GOKEL ve arkadaşları<sup>(56)</sup> tarafından yapılmıştır. Bu araştırmalar % 10 luk tetrahidrofuran içinde trietilenglikoldiklorürle trietilen glikolü reaksiyona sokmuşlar ve asetinitritle bu taç eterin (18 C 6) kristal katılma ürününü elde etmişlerdir. Asetonitril yüksek basınç ve çok az sıcaklık altında buharlaştırılmış saf 18 C 6 taç eteri gözlenmiştir.

12 C 4 ve 15 C 5 in hazırlanması için sentetik yöntemler, çeşitli çalışmalar sonucu geliştirilmiştir (57-59).

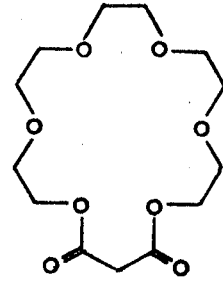
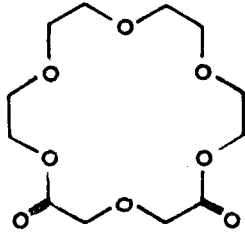
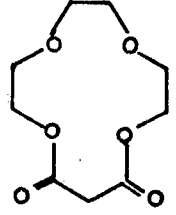
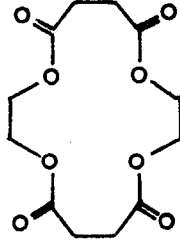
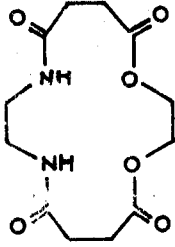
Örneğin, lityum perklorat varlığında dimetilsülfoksit içinde 1,8-dikloro-3,6-dioksaoktanla etilenglikol temelde kondenzasyonla  $12 \text{ C } 4 \text{ ü } \% 13$  verimle elde etmişlerdir.

Taç eterlerin geliştirilmiş sentez yollarını açıklayan bir çok makale yayınlanmıştır. Bunlardan GOKEL ve DURST<sup>(60)</sup> tarafından yayınlanan makale oldukça ayrıntılı ve temel bilgileri veren en önemlilerindedir.

İki ve dört sülfür atomu içeren merkaptafenoller veya ditiollerle uç kısımları iki substitüentli eter diklorürlerinden Pedersen<sup>(61)</sup> nin hazırladığı DB15C5, B15C5, B18C6 ve DB18C6 taç eterlerde eter oksijenlerinden bazılarınının kükürt atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu oluşan benzerlerini hazırlamıştır.

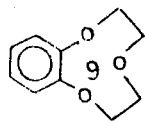
Çok yakın yıllarda karışık oksijen-kükürt içeren taç eterler, bir dimerkaptan ile oligoetilenglikoldikloritin kondenzasyonu ile BRADSHAW<sup>(62-64)</sup> tarafından sentezlenmiştir. Daha sonra BRADSHAW ve LUI tarafından sentetik tiyo-taç eterleri<sup>(65)</sup> yeniden gözden geçirilmiştir.

BRADSHAW ve arkadaşları<sup>(66-68)</sup> tarafından son zamanlarda eter-ester-amid ve eter-ester karışımından oluşan taç eterleri de sentezlenmiştir. Bazı tipik örnekler aşağıda verilmiştir. Bu bileşikler, etilendiaminle veya çeşitli oligoetilen glikollerle dioksidioik asit klorürlerin reaksiyona girmesiyle gözlenmiştir.

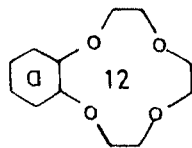


B15C5, D18C6 ve DB18C6 nın 4' vinil türevlerinin sentezi ilk olarak KOPOLOW ve arkadaşları tarafından tasfir edilmiştir ve sentezlerinin bir basit ifadesi de yayımlanmıştır.

TABLO 1. Pedersen tarafından ilk sentezlenen taç eterlerin yapıları ve kod numaraları<sup>(13)</sup>.

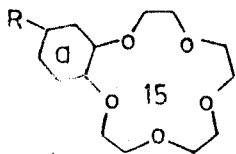


I

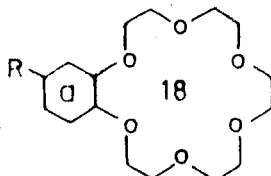


II a- BENZO

III a- SİKLOHEKSİL



- |      |                |           |
|------|----------------|-----------|
| IV   | a- BENZO       | R-H       |
| V    | a- BENZO       | R-t-BUTİL |
| VI   | a- 2,3-NAFTO   |           |
| VII  | a- SİKLOHEKSİL | R-H       |
| VIII | a- SİKLOHEKSİL | R-t-BUTİL |
| IX   | a- 2,3-DEKALİL |           |



X a-BENZO

R-H

XI a-BENZO

R-t-BUTİL

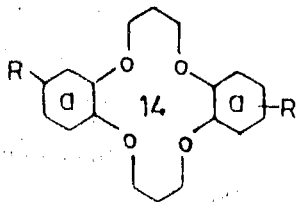
XII a-2,3-NAFTO

XIII a-SİKLOHEKSİL

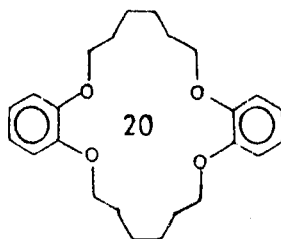
R-H

XIV a-SİKLOHEKSİL

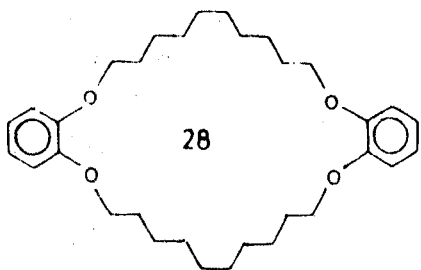
R-t-BUTİL



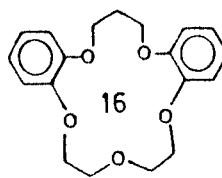
- |       |               |           |
|-------|---------------|-----------|
| XV    | a-BENZO       | R-H       |
| XVI   | a-BENZO       | R-t-BUTİL |
| XVII  | a-SİKLOHEKSİL | R-H       |
| XVIII | a-SİKLOHEKSİL | R-t-BUTİL |



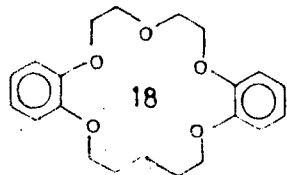
XIX



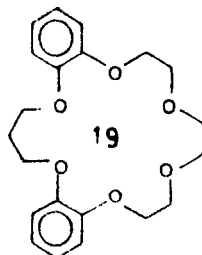
XX



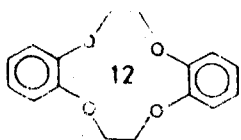
XXI



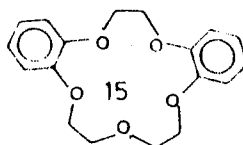
XXII



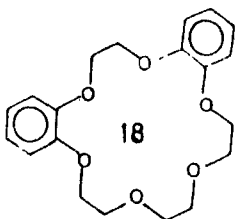
XXIII



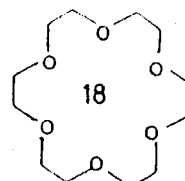
XXIV



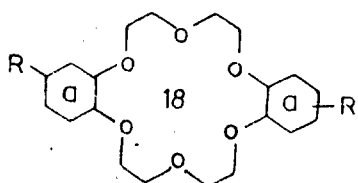
XXV



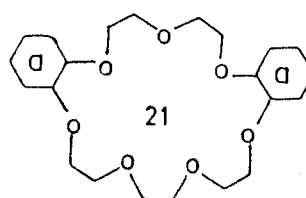
XXVI



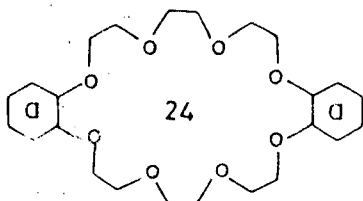
XXVII



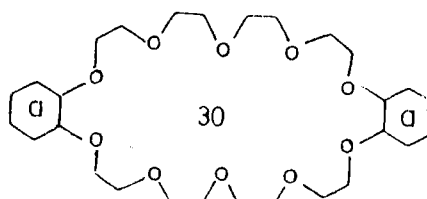
- XXVIII a-BENZO R-H  
 XXIX a-BENZO R-t-BUTİL  
 XXX a-2,3-NAFTO  
 XXXI a-SİKLOHEKSİL R-H  
 XXXII a-SİKLOHEKSİL R-t-BUTİL



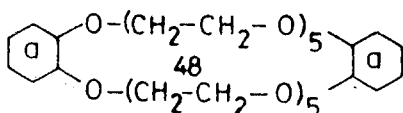
- XXXIII a-BUTİL  
 XXXIV a-SİKLOHEKSİL



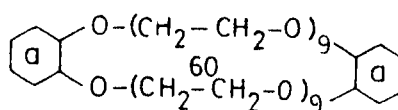
- XXXV a-BENZO  
 XXXVI a-SİKLOHEKSİL  
 XXXVII a-2,3-NAFTO



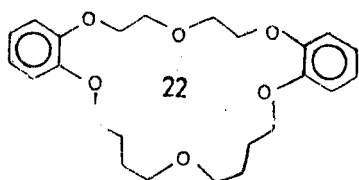
- XXXVIII a-BENZO  
 XXXIX a-SİKLOHEKSİL



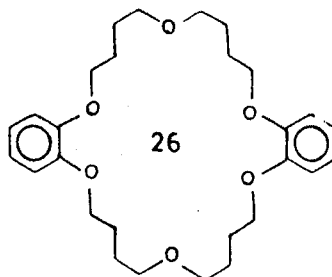
- XL a-BENZO  
 XLI a-SİKLOHEKSİL



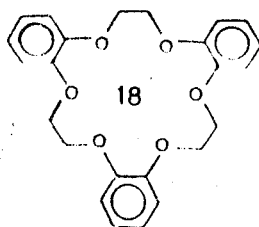
- XLII a-BENZO  
 XLIII a-SİKLOHEKSİL



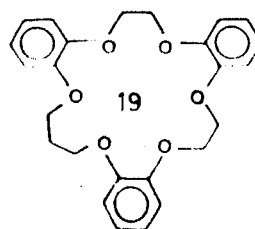
XLIV



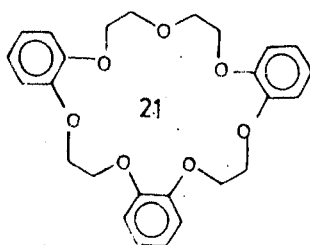
XLV



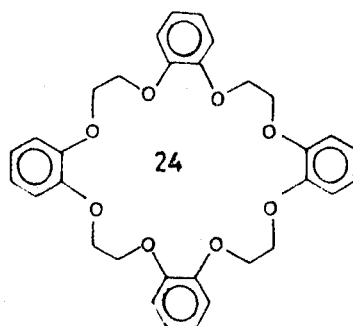
XLVI



XLVII



XLVIII



XLIX



TABLO 2. Taç eterlerin sentez yöntemleri: Reaktant, çözücü ve verim

BİLEŞİK	YÖNT.	REAKTANT 1	REAKTANT 2	ÇÖZÜCÜ	VERİM (%)
I	V	Kateşol	Bis(2-kloroetil)eter	Su	5
II	V	Kateşol	1,6-Dikloro-3,6-dioksaoktan	Sulu 1-butanol	4
III	Z	II nin hidrojenasyonu		p-Dioksan	48
IV	V	Kateşol	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksaundekan	1-Butanol	62
V	V	4-t-Butilkateşol	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksaundekan	1-Butanol	61
VI	V	2,3-Dihidroksinaftalen	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksaundekan	1-Butanol	20
VII	Z	IV ün hidrojenasyonu		p-Dioksan	56
VIII	Z	V in hidrojenasyonu		p-Dioksan	17
IX	Z	VI nin hidrojenasyonu		p-Dioksan	28
X	V	Kateşol	1,14-Dikloro-3,6,9,12-tetraoksa-tetradekan	1-butanol	60
XI	V	4-t-Butilkateşol	1,14-Dikloro-3,6,9,12-tetraoksa-tetradekan	1-Butanol	62
XII	V	2,3-Dihidroksinaftalin	1,14-Dikloro-3,6,9,12-tetraoksa-tetradekan	1-Butanol	29
XIII	Z	X in hidrojenasyonu		p-Dioksan	40
XIV	Z	XI in hidrojenasyonu		p-Dioksan	12
XV	W	1,3-Bis(o-hidroksifenoksi)propan	1,3-Dibromopropan	Sulu 1-butanol	27
XVI	W	1,3-Bis(4'-or 5'-t-butil-2'-hidroksifenoksi)propan	1,3-Dibromopropan	Sulu 1-butanol	11
XVII	Z	XV in hidrojenasyonu		p-Dioksan	55
XVIII	Z	XVI nin hidrojenasyonu		p-Dioksan	41
XIX	W	1,6-Bis(o-hidroksifenoksi)heksan	1,6-Dibromoheksan	Sulu 1-butanol	4
XX	Y	1-Bromo-10-(o-hidroksifenoksi)dekan	1-Bromo-10-(o-hidroksifenoksi)dekan	1-Butanol	3
XXI	W	1,3-Bis(o-hidroksifenoksi)propan	Bis(2-kloroetil)eter	Sulu 1-butanol	18
XXII	W	Bis 2-(o-hidroksifenoksi)etil eter	1,5-Dibromopentan	Sulu 1-butanol	20
XXIII	W	1,8-Bis(o-hidroksifenoksi)-3,6-dioksaoktan	1,3-Dibromopropan	1-Butanol	10
XXIV	W	1,2-Bis(o-hidroksifenoksi)etan	1,2-Dibromometan	Su	11
XXIV	V	Kateşol	o-Bis(2-kloroetoksi)metan	1-Butanol	15
XXV	W	1,2-Bis(o-hidroksifenoksi)etan	Bis(2-kloroetil)eter	2-Metoksietanol	43
XXVI	W	1,2-Bis(o-hidroksifenoksi)etan	1,6-Dikloro-3,6-dioksaoktan	Sulu 1-Butanol	29
XXVII		Özel yöntem		1,2-Dimetoksetanol	2
XXVIII	W	Bis 2-(o-hidroksifenoksi)dekan	Bis(2-kloroetil)eter	1-Butanol	30
XXVIII	X	Kateşol	Bis(2-kloroetil)eter	1-Butanol	45
XXIX	W	Bis 2-(4'-veya 5'-t-butil-2'-hidroksifenoksi)eter	Bis(2-kloroetil)eter	Sulu 1-butanol	17
XXX	W	2,3-Dihidroksinaftalin	Bis(2-kloroetil)eter	Sulu 1-butanol	24
XXXI	Z	XXVIII in hidrojenasyonu		p-Dioksan	45-47
XXXII	Z	XXX in hidrojenasyonu		p-Dioksan	58
XXXIII	W	Bis 2-(o-hidroksifenoksi)etil eter	1,6-Dikloro-3,6-dioksaoktan	1-Butanol	26
XXXIV	Z	XXXIII ün hidrojenasyonu		p-Dioksan	50
XXXV	X	Kateşol	1,6-Dikloro-3,6-dioksaoktan	1-Butanol	34
XXXVI	Z	XXXV in hidrojenasyonu		p-Dioksan	63
XXXVII	X	2,3-Dihidroksinaftalin	1,6-Dikloro-3,6-dioksaoktan	1-Butanol	65
XXXVIII	X	Kateşol	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksaundekan	1-Butanol	Min.6
XXXIX	Z	XXXVIII in hidrojenasyonu		p-Dioksan	61
XL	W	1,26-Bis(1-hidroksifenoksi)-3,6,9,12,15,18,21,24-oktaoksaheksakosan	1,14-Dikloro-3,6,9,12-tetraoksa-tetradekan	1-Butanol	32
XLI	Z	XL in hidrojenasyonu		p-Dioksan	54
XLII	W	1,26-Bis(1-hidroksifenoksi)-3,6,9,12,15,18,21,24-oktaoksaheksakosan	1,26-Dikloro-3,6,9,12,15,18,21,24-oktaoksaheksakosan	1-Butanol	41
XLIII	Z	XLII nin hidrojenasyonu		p-Dioksan	45
XLIV	W	Bis 2-(o-hidroksifenoksi)etil eter	Bis(4-klorobutil)eter	Sulu 1-butanol	9
XLV	X	Kateşol	Bis(4-klorobutil)eter	2-Metoksietanol	11
XLVI	W	1,2-Bis(o-hidroksifenoksi)etan	o-Bis(2-kloroetoksi)benzen	Sulu 1-butanol	20
XLVII	W	1,3-Bis(o-hidroksifenoksi)propan	o-Bis(2-kloroetoksi)benzen	Sulu 1-butanol	16
XLVIII	W	Bis 2-(o-hidroksifenoksi)etil eter	o-Bis(2-kloroetoksi)benzen	1-Butanol	19
XLIX	W	1,14-Dihidroksi-1,2,7,8,13,14-tribenzo-3,6,9,12-tetraoksa-tetradeka-1,7,13-trien	o-Bis(2-kloroetoksi)benzen	1-Butanol	19
XLIX	X	Kateşol	o-Bis(2-kloroetoksi)benzen	1-Butanol	12

### 2.3. Taç Eter Bileşiklerinin Oluşumlarının Anlaşılması

Taç eterlerin, çeşitli yöntemlerle hazırlanışını inceledikten sonra ,bu yöntemlerin ne dereceye kadar başarılı olduğunu anlamak ve yapıyı açıklığa kavuşturmak için aşağıda belirtilen teknikler kullanılır.

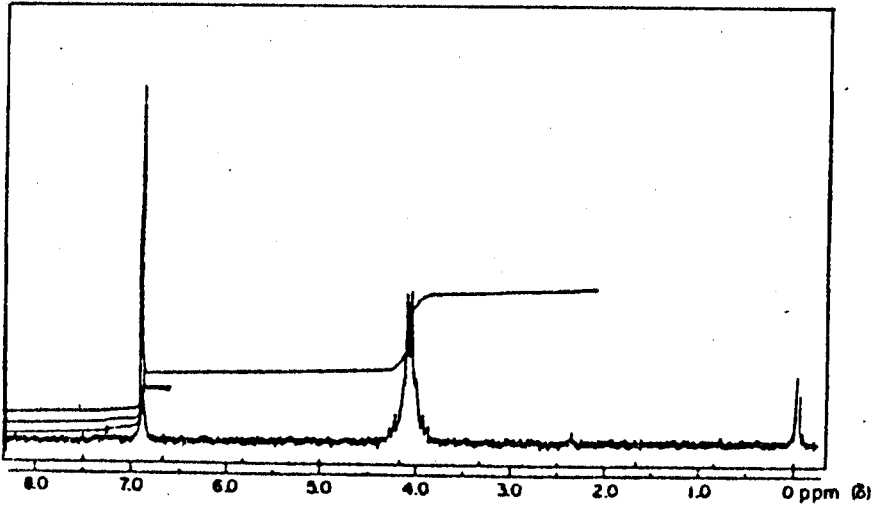
Taç eterlerin yapısını açıklığa kavuşturmaya yarayan temel analiz teknikleri; elementel analiz, moleküler ağırlık tayini, nmr spekturumudur. İnfrared ve ultraviyole spekturumları ise bunları destekleyici özelliktedir.

Dötoryokloroform içinde nmr spekturumu verileri hidroksil ve alkoksil gibi uç grupların olmadığını göstermeye yardım eder. Örneğin, benzo-9-crown-3 bileşiği için tablo 3 de gösterildiği gibi (CH<sub>2</sub>O) grupları için beklenen 3.8δ ve 4.1δ piklerini ve aromatik halka pikini 4.0δ civarında gözle-  
nir.

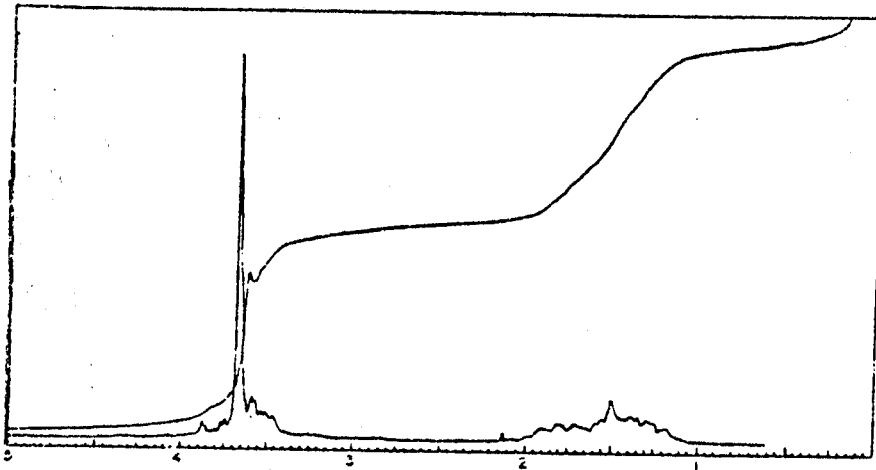
TABLO 3. Bazı taç eterlerin NMR spekturumları.

Bil.	Proton	δ.	Göz.	Teo.
I	CH <sub>2</sub> -O	~-230	3.8	4
	CH <sub>2</sub> -O	~-260	4.1	4
	Ar.	-417	4.0	4
II	CH <sub>2</sub> -O	-227}	7.9	4
	CH <sub>2</sub> -O	~-227}		4
	CH <sub>2</sub> -O	-251	4.2	4
XV	Ar.	-418	3.8	4
	C-CH <sub>2</sub> -C	-137	4.4	4
	CH <sub>2</sub> -O	-257	7.6	8
XIX	Ar.	-418	8.0	8
	C-CH <sub>2</sub> -C	-100	16.5	16
	CH <sub>2</sub> -O	-239	7.7	8
XXI	Ar.	-413	7.8	8
	C-CH <sub>2</sub> -C	-132	2.2	2
	CH <sub>2</sub> -O	-235}	11.7	8
CH <sub>2</sub> -O	-253}	4		
XXII	Ar.	-412	8.1	8
	CH <sub>2</sub> -O	-227}	7.9	4
	CH <sub>2</sub> -O	~-232}		4
XXVIII	CH <sub>2</sub> -O	~-248	3.8	4
	CH <sub>2</sub> -O	-263	4.5	4
	Ar.	-415	7.8	8
XXXV	CH <sub>2</sub> -O	~-246	16.6	16
	Ar.	-413	7.4	8
	CH <sub>2</sub> -O	-232}	15.3	8
CH <sub>2</sub> -O	-237}	8		
	CH <sub>2</sub> -O	-247	8.8	8
	Ar.	-414	7.9	8

Diğer taraftan NMR spektroskopisi yardımıyla bir taç eterin benzer yapıdaki bir diğer taç eterden ayırt edilmesi gerçekleştirilebilir. Örneğin, 18-crown-6 ve disikloheksil-18-crown-6 benzer yapıda iki taç eterdirler. Bu bileşiklerin NMR spektrumları yapılarını kolayca ele verir. Zira, DB 18 C6 bileşiğinin  $\delta$  7 civarında aromatik hidrojenlerine ilişkin pik vermesine karşın DCH 18 C6 sadece alifatik bölgede pik verir. (Şekil 1 ve 2).

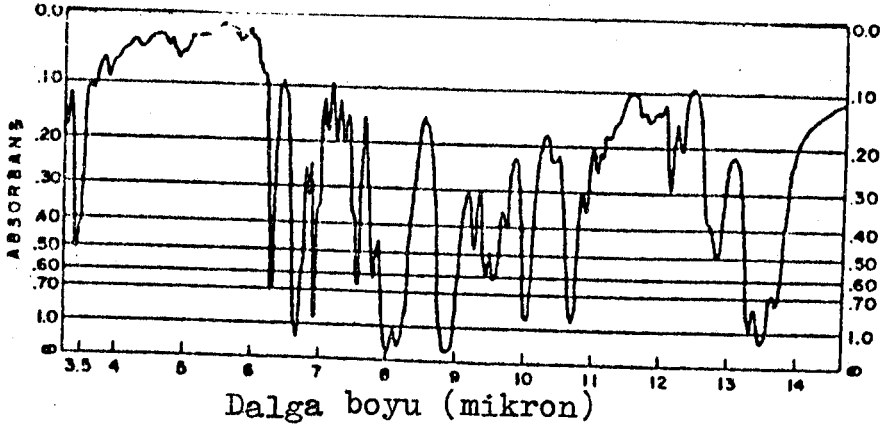


ŞEKİL 1. Dibenzo-18-crown-6 (XXVII) nin NMR spektrumu

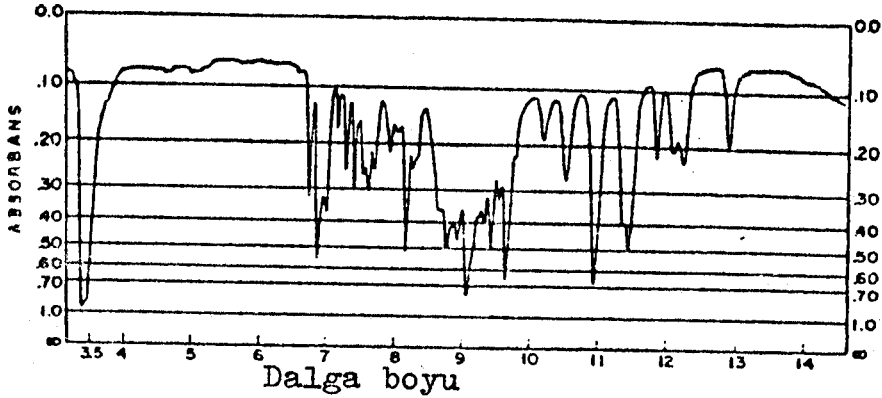


ŞEKİL 2. Disikloheksil-18-crown-6 (XXXI) nin NMR spektrumu

Taç bileşiklerinin yapı analizlerinde infrared spektroskopisi ise, hidroksil gruplarının yokluğunu destekler. Yatlaşık 8.1 (aromatik-O-alifatik) ve 8.85 mikronda (alifatik-O-alifatik) de görülen pikler eter bağlarının varlığını gösterir.



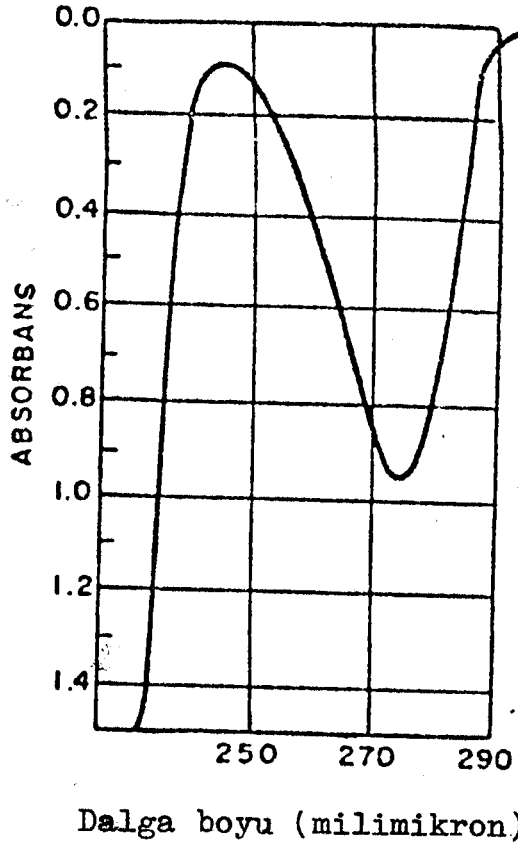
ŞEKİL 3. Dibenzo-18-crown-6'nin infrared spektrumu (KBr)



ŞEKİL 4. Disikloheksil-18-crown-6'nin infrared spektrumu (KBr)

Yapılarında benzo, piridil gibi UV ışınlarına duyarlı gruplar içeren taç bileşiklerin teşhisinde UV spektroskopisinde de yararlanılır. Örneğin, kateşolden türeyen bileşiklerin metanol içindeki absorpsiyon pikleri 273-275 milimikrondur. Bu piklerin, kateşol ve onun eterleri için karakteristiktir. Soğurma katsayısı; bir benzo grubu içeren kateşolden türeyen taç eterler için 2100-2300, iki benzo grubu içeren kateşolden türeyen taç eterler için 4400-5200 ve üç benzo grubu içeren kateşolden türeyen taç eterler için ise 6300-7200 dür. (ŞEKİL 5).

Benzer yapıdaki taç eterlerin yapı analizlerinde, benzo-9-crown-3 ile dibenzo-18-crown-6 bileşiklerinin ve sikloheksil-15-crown-5 ile disikloheksil-30-crown-10 taç eterlerinin, genel-



ŞEKİL 5. Metanol içinde dibenzo-18-crown-6'nın UV spektrumu, derişim 0.000183 mol/l., hücre kalınlığı 1 cm  $\lambda_{\text{maks}}$  274 milimikron ( $\epsilon$  5200) <sup>(13)</sup>.

liklê bu yöntemler yetersiz kalmaktadır. Bu tür taç eterlerin tayininde, molekül ağırlık tayinine, analitik bilgilere ve erime noktası tayinine baş vurulur.

#### 2.4. Taç Eterlerin Kompleksleri

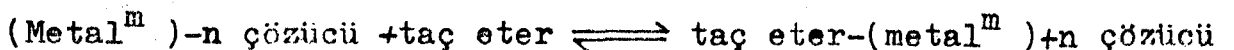
Taç eterler ligand olarak oldukça kuvvetli bileşiklerdir. Bu bileşikler;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}_2^{+2}$  v.s elementlerinin tuzlarıyla taç eterlerin çoğu kompleks oluştururlar.

Taç eter-metal tuzu komplekslerinin oluşma nedeni, taç eter halkasında simetrik yerleşen negatif yüklü oksijen atomları ile metal iyonları arasındaki iyon-dipol etkileşimidir.

Taç eter-metal tuzu arasındaki kompleksten beklenen kararlılığın oluşması için sağlanması gereken ve bu kararlılığı etkileyen bazı faktörler vardır. Bu faktörler üçüncü bölümde çok geniş ve detaylı olarak incelenecektir. Burada, bu faktörlere kısaca değineceğiz; i- Taç eter halkasının boşluk genişliği ve metal iyonu büyüklüğünün uygunluğu ii- Oksijen atomlarının eşdüzlemsel olması iii- Taç eter halkasında bulunan oksijen atomlarının sayıları, bazlıkları ve simetrik olması iv- Taç eter halkasındaki sterik engeller v- Çözücüyle iyonun etkileşme eğilimleri.

Metal iyonunun büyüklüğü, halka boşluğunun genişliğinden büyük veya küçük olması halinde taç eter-metal tuzu arasında kompleksleşme olmaz. Taç eter halkası üzerindeki oksijen atom sayısı arttıkça, kompleks kararlılığının doğal olarak artması beklenir, fakat bu, oksijen atomlarının eşdüzlemsel olduğu ve simetrik konumlarında geçerlidir. Kompleks kararlılığı, oksijen atomlarının bazıklığı ile doğru orantılı bir artış göstermektedir. Baziklik, oksijen atomunun, aromatik karbon atomuna bağlı olduğu zaman, alifatik karbon atomuna bağlı olduğu zamankinden azdır. Sterik etki ise, kompleks oluşumunu engelleyen diğer bir faktör olarak göze çarpar.

Çözelti içinde kompleks oluşumu aşağıdaki dengeye göre oluşur.



Buna göre, iyonla çözücü arasındaki kuvvetli bir etkileşimi yok edecek bir enerjiye gereksinim duyulacak ve kompleks oluşumu en aza inecek veya tamamen engellenecektir. Çözünme enerjisi bilindiği gibi, genellikle iyonik yarıçapın ters fonksiyonudur.

Yukarıda anlatılan şartlar olduğu zaman kompleks oluşumu mümkündür. Kompleks oluşumu, çözelti içerisinde ve kristaliktir.

Taç eter komplekslerinin çözelti içindeki genel sentez yöntemlerini üç ana grupta toplamak mümkündür. Birinci yol önceden sentezlenmiş bir ligandla metal iyonunun çözelti içindeki kompleksleşme reaksiyonudur. Taç eter kompleksinin sentez yollarından ikincisi, ligandın, metal iyonu varlığında sentezlenmesidir. Üçüncü yol, taç eter komplekslerinde ligand ve/veya metal iyonu üzerinde gerçekleştirilen değişimlerle komplekslerin oluşturulmalarıdır.

Uygun oksijen geometrisine sahip taç eterleri, kompleks yapabilecekleri çoğu metal tuzlarıyla katı kompleksleri, aşağıdaki şartlar oluştuğunda oluştururlar. i- taç eter bileşiğinin kristal kafes enerjisi çok fazla değilse ii-Taç eterin, kompleksleşme gücü yeterince kuvvetliyse iii- Tuzun kristal kafes enerjisi çok fazla değilse iv- Taç eterde veya ortak bir çözücüde kompleksleşebilir tuzun çözünürlüğü gözle görülebilir miktarda olması.

Taç eterlerin katı kompleksleri aşağıdaki yöntemlerden biri veya bir kaçını ile hazırlanabilir:

Yöntem 1. Bir mol tuz ve 1 mol eter karıştırılarak ısıtılır. Ürün uygun bir çözücüyle çözülerek kristal kompleks elde

edilir. Sonra, çözücü ortamdan uzaklaştırılarak saf kristal elde edilir. Verim %100.

Yöntem 2. Bir mol taç eterle bir mol tuz uygun bir çözücüde çözülür ve genellikle vakum altında, evaporasyonla solvent uzaklaştırılır. Verim %100.

Yöntem 3. Bir mol taç eter ve bir mol metal tuzu (veya aşırısı) çok az sıcak çözücüde çözülür, soğutulur ve kristaller filtre edilir. Verim % 44.

Yöntem 4. Bir mol taç eter ve bir mol (veya aşırısı) tuzla tuzun içinde kolayca çözünebileceği bir çözücüde ısıtılır. Sistem berrak bir çözelti haline gelmeksizin taç eter kristalik tuz kompleksine çevrilir. Kompleks filtre edilir.

Verim %96-97.

Yöntem 5. Suda çözünmeyen bir çözücüde bir mol taç eter, su içindeki bir mol (veya aşırısı) tuzla karıştırılır. Orijinal bileşiklere göre her iki çözücüde de daha az çözünen ürüne, kristaller halinde ayrılır. Verim % 47-97.

1 ve 2 yöntemleriyle elde edilen katı ürünleri, saf komplekslerden çok karışımlar halinde olması mümkündür. Bir organik bileşiğin erime noktası kendisiyle etkileşimde bulunmayan bir organik tuzdan etkilenmediğinden dolayı taç eter ve kompleksin erime noktalarının bir ortalaması alınarak ürün yapısına ilişkin herhangi bir şüpheyi genelde giderecektir. Tablo 4 de taç eterlerin kristalik tuz komplekslerine ait bilgiler verilmiştir.



TABLO 4. Taç eterlerin kristal kompleks tuzları

No.	Arasındaki kompleks			Knt. Çözücü	Formül	Mol ağı.	D.N. J	Hesapl. %				Bulunan %			
	Taç eterler	Tuz						C	H	N	S	C	H	N	S
1	Benzo-15-crown-5 (IV)	KaI	1	Kok	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> I1a	419	152.5-156	40.2	4.8	I, 30.4		39.4	5.0	I, 29.4	
2	Butilbenzo-15-crown-5 (V)	LiONS	3	Metanol	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub> SiI	389	169-174	58.6	7.2	3.6 8.2		58.8	7.3	3.6 8.1	
3	V	NaBr	2	Metanol	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> BrNa	427	77-84	50.6	6.6	Br, 19.0		49.3	6.7	Br, 18.7	
4	V	KaI	2	Metanol	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> I1Na	474	86-134	45.6	5.9	I, 26.8		46.1	6.3	I, 23.1	
5	V	KaONS	3	Metanol	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>5</sub> SiNa	405	165-167	56.3	6.9	3.5 7.9		56.4	6.7	3.5 7.7	
6	V	KONS	2	Metanol	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>5</sub> SK	421	...	54.2	6.6	3.3 7.6		58.6	7.2	3.1 7.1	
7	Sikloheksil-15-crown-5 (VII)	NaONS	2	Metanol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>5</sub> SiNa	355	94-110	50.2	7.5	3.4 8.9		50.7	7.3	3.9 9.0	
8	Butilsikloheksil-15-crown-5 (VIII)	KI	2	Metanol	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> IK	496	100-133	42.2	6.7	I, 25.0		43.6	6.9	I, 25.5	
9	Benzo-18-crown-6 (X)	KONS	3	Su	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> SK	409	134.5-136.5	49.9	5.9	3.4 7.8		49.4	6.0	3.5 7.9	
10	Butilbenzo-18-crown-6 (XI)	KONS	2	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> NO <sub>6</sub> SK	465	134-136	54.2	6.9	3.0 6.9		52.0	6.9	3.3 6.7	
11	Sikloheksil-18-crown-6 (XIII)	NH <sub>4</sub> ONS	2	Metanol	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	394	124-147	51.4	3.6	7.0 8.4		51.8	8.6	7.1 8.1	
12	XIII	Ba(OH) <sub>2</sub>	2	Metanol	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ba	571	232.5	37.6	5.3	4.3 11.2		37.8	5.3	4.9 10.3	
13	Butilsikloheksil-18-crown-6	KI	2	Metanol	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> IK	540	52-98	44.1	7.0	I, 22.4		44.4	7.0	I, 23.5	
14	Dibenzo-14-crown-4 (XV)	LiONS	2	Metanol	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> SLi	365	300	62.4	5.5	3.8 8.8		...	...	4.0 8.8	
15	Dibenzo-19-crown-6 (XVIII)	KONS	3	Metanol	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>6</sub> SK	471	160-162	56.0	5.5	3.0 6.8		53.1	5.2	4.0 7.6	
16	Dibenzo-18-crown-6 (XXVIII)	HI <sub>3</sub>	5	KOV	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub> I <sub>3</sub>	742	...	32.3	3.4	I, 51.4		23.0	2.7	I, 63.0	
17	XXVIII	LiI <sub>3</sub>	5	KOV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> I <sub>3</sub> Li	748	134-139	32.1	3.2	I, 50.9		32.4	3.4	I, 46.7	
18	XXVIII	NaONS	3	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> SiNa	441	230-232	57.2	5.4	3.2 7.3		57.1	5.7	4.0 7.1	
19	XXVIII	NaNO <sub>2</sub>	4	1-Butanol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>8</sub> Na	429	154-157	55.9	5.6	3.3 ...		54.4	5.7	3.1 ...	
20	XXVIII	KI	2	Metanol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> IK	526	232-234	45.6	4.6	I, 24.1		44.5	4.9	I, 23.1	
21	XXVIII	KI <sub>1-5</sub>	5	KOV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> I <sub>1-5</sub> K	589.5	152-153	40.7	4.1	I, 32.1		40.4	4.3	I, 32.2	
22	XXVIII	KI <sub>2</sub>	5	KOV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> I <sub>2</sub> K	653	156-238	36.7	3.7	I, 38.1		36.5	3.7	I, 39.1	
23	XXVIII	KI <sub>3</sub>	5	KOV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> I <sub>3</sub> K	780	258-267 dec	30.8	3.1	I, 48.8		30.6	3.0	I, 48.2	
24	XXVIII	KONS	3	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> SK	457	248-249	55.1	5.3	3.1 6.7		55.3	5.3	3.1 6.7	
25	XXVIII	K pivalat	2	Metanol	C <sub>33</sub> H <sub>49</sub> O <sub>8</sub> K	612	...	64.7	8.0			64.5	7.9	Mol ağı. 605	
26	XXVIII	NH <sub>4</sub> ONS	4	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	436	187-189	57.9	6.4	6.4 7.3		58.0	6.3	6.5 7.2	
27	XXVIII	CH <sub>3</sub> NE <sub>3</sub> ONS	2	Metanol	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	450	128-155	58.7	6.7	6.2 7.1		59.0	6.8	6.0 6.8	
28	XXVIII	RbONS	3	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> SRb	504	182-185	50.0	4.8	2.8 6.4		49.5	4.9	2.6 6.2	
29	XXVIII	CsONS	3	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> SCs	551	105	45.8	4.4	2.5 5.8		45.2	4.5	2.5 5.8	
30	XXVIII	MgI <sub>6</sub>	5	KOV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> I <sub>6</sub> Mg	1146	145-150 dec	20.9	2.1	I, 67.5		28.9	3.4	I, 50.9	
				1-Butanol						Mg, 2.1				Mg, 0.8	
31	XXVIII	CaCl <sub>2</sub>	4	1-Butanol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Ca	471	300 üzerinde	50.9	5.1	...		47.3	5.6	...	
32	XXVIII	Ba(OH) <sub>2</sub>	2	Metanol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Ba	531	180	45.1	4.9	Ba, 25.9		45.2	4.3	Ba, 23.1	
33	XXVIII	BaI <sub>6</sub>	5	KOV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> I <sub>6</sub> Ba	1259	153-159 dec	19.1	1.9	I, 60.5		20.4	2.1	I, 58.8	
34	XXVIII	Ba(OH) <sub>2</sub>	4	1-Butanol	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ba	613	360 üzerinde	43.0	3.9	4.6 10.4		45.4 <sup>a</sup>	4.1	4.8 8.3	
35	XXVIII	CdCl <sub>2</sub>	4	1-Butanol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Cd	543	300 üzerinde	44.2	4.4	...		42.6	4.3	...	
36	XXVIII	HgCl <sub>2</sub>	4	1-Butanol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Hg	632	238-249	38.0	3.8	Cl, 11.2		39.9	3.9	Cl, 8.9	
37	XXVIII	PbAc	4	1-Butanol	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>10</sub> Pb	685	167-198	42.0	4.4	Pb, 30.2		42.3	4.4	Pb, 28.9	
38	Bisbutilbenzo-18-crown-6 (XXIX)	KONS	3	Metanol	C <sub>29</sub> H <sub>40</sub> NO <sub>6</sub> SK	569	186-189	61.2	7.0	2.5 5.6		58.0	6.7	2.5 5.3	
39	Disikloheksil-18-crown-6 (XXXI)	KI	2	Metanol	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> IK	538	123-170	44.6	6.7	I, 23.6		45.5	6.7	I, 23.0	
40	XXXI	KI <sub>3</sub>	2	Metanol	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> I <sub>3</sub> K	792	113-157	30.3	4.6	I, 48.1		29.9	4.6	I, 47.9	
41	XXXI	KONS	2	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> NO <sub>6</sub> SK	469	72-122	53.7	7.7	3.0 6.8		52.5	7.8	3.0 6.4	
42	XXXI	NH <sub>4</sub> ONS	2	Metanol	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	448	107-110	56.3	8.9	6.3 7.1		55.1	8.9	6.1 7.1	
43	Dibenzo-24-crown-8 (XXXV)	KONS	2	Metanol	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> NO <sub>8</sub> SK	545	113-114	55.0	5.9	2.6 5.9		54.2	5.8	2.7 5.3	
44	Dibenzo-30-crown-10 (XXXVIII)	KONS	3	Metanol	C <sub>29</sub> H <sub>40</sub> NO <sub>10</sub> SK	633	176-177.5	54.9	6.3	2.2 5.1		54.6	6.5	2.2 4.8	

<sup>a</sup>XXXI-BaI<sub>6</sub> için hesaplanan <sup>b</sup>KOV= Metilen klorür-su

## 2.5. Taç Eter - Metal Tuzu Komplekslerinin Oluşumlarının Anlaşılması

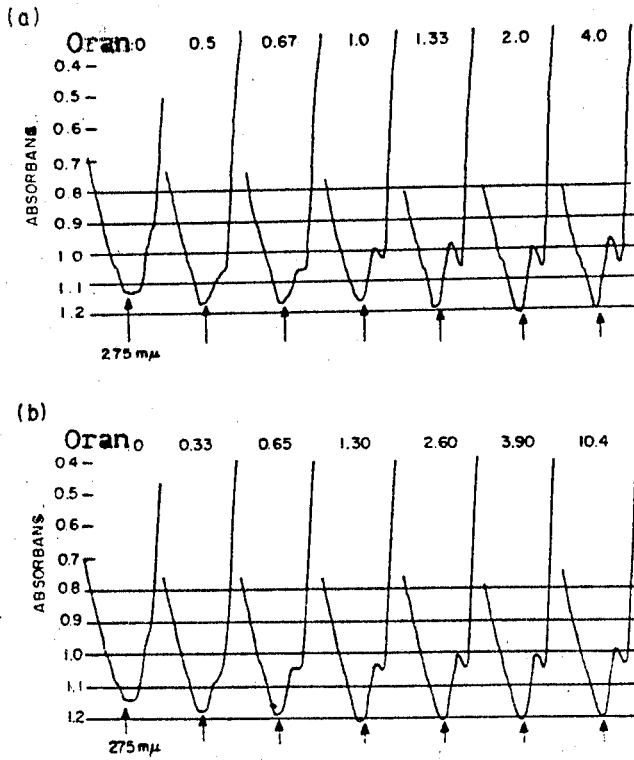
Metal tuzlarıyla taç eter ligandı arasındaki kompleksin ne dereceye kadar oluştuğunu belirlemek için üç ana teknikten faydalanılır. i- Çeşitli çözücülerde metal tuzu ve taç eter bileşiğinin çözünme yatkınlığındaki değişiklikler ii- Aromatik diollerden türeyen taç eter bileşiklerinin ultraviyole spektrometre verilerindeki değişiklikler. iii- Oluşan kompleksin saf bileşik halinde izolasyonu. Saydığımız tekniklerden en iyi sonuç vereni kuşkusuz saf ürünün izolasyonu yoluna gitmektir. Bazı taç eter kompleksleri her ne kadar çözücü içinde kararlı kompleksler verseler de izole edilemezler. Çeşitli çözücülerde metal tuzu ve taç eter bileşiğinin çözünme yatkınlığından yararlanılarak yapılan testler çok azına uygulanabilir. Aromatik diollerden türeyen taç eter bileşiklerinin ultraviyole spektrometre verilerden faydalanılarak kompleks oluşumunun anlaşılması daha yaygın bir yöntemdir. Nedeni daha kolay ve genel uygulanabilir bir teknik olmasıdır. Tek koşulu, kompleks yapıcı tuzun kendisinin 270-290 milimikron bölgesinde kuvvetli absorblama yapmaması gereğidir.

i- Çeşitli çözücülerde metal tuzu ve taç eterlerin çözünme kabiliyetindeki değişiklikler: Belli bir çözücü içindeki metal tuzunun ve taç eterin çözünürlükleri bellidir. Metal tuzunun ilavesinden sonra taç eterin çözünürlüğündeki neden, yeni bir ürün olan kompleksin oluşmasıdır. Böylece, bu çözünürlük değişmesiyle mümkündür. Örneğin, dibenzo-18-crown-6

taç eterinin oda sıcaklığında ve metanol içindeki çözünürlüğü (0.38 gr/l) çok azdır. Bu çözeltiye NaOH ilave edildiği zaman çözünürlükte büyük bir artış gözlenmiştir. Dibenzo-18-crown-6'nın fenolik ve asidik hidrojen içermediği halde çözünürlükteki bu artış çok şaşırtıcı bir sonuç olarak karşılanmıştır. Daha sonra alkali ve toprak alkali metallerin metanolde çözünebilen tuzlarının taç eterlerle kompleks oluşturmalarının anlaşılması üzerine, artan çözünürlüğe hidroksil iyonunun şekilde kompleksleşen katyonun yol açtığı anlaşılmıştır. Bunun anlaşılmasından sonra çözünürlükteki değişikliklerle, alkali metal ve toprak alkali metal iyonlarının hangi taç eterlerle ve ne derece kompleks yaptığını anlamak mümkün olmuştur.

ii- Kateşol ve onun oksijenli türevleri, metanol içinde 275 milimikron bölgesinde tek bir absorpsiyon pikine sahiptir. Serbest hidroksil grubu içeren bir türev çözeltisi bazikleştirildiğinde, bu pik, fenoksit gruplarının oluşumundan dolayı 291 milimikron civarına kayar. Her iki hidroksil grubu bloke edildiği zaman 275 milimikrondaki pik bazdan etkilenmez. Kateşolden türeyen bütün taç eterler bu nedenle karakteristik maksimuma sahiptirler. Fakat, hidroksitlerin ve kompleks yapan metallerin çözünür tuzlarının ilavesiyle, kompleks oluşturan taç eter için olan eğriler değişik bir biçim alır. Böylece, kompleks oluşumunun ne derecede gerçekleştiğini anlamak mümkün olur. Kompleksin spekturumunda, ana pike yaklaşık 6 milimikron dalga boyu uzaklığında ikinci bir pik gözlenir. Şekil 26-a daki eğriler, artan miktarlarda potasyum iyodür eklenmesiyle, ikinci pikin azar azar büyümesini gös-

termektedir. Potasyum iyodürle dibenzo-18-crown-6 taç eterinin (XXVIII), mol KI/mol XXVIII 1/1.33 oranında kompleks tam olarak oluşmaktadır. Bu gösterir ki, metanol içinde içinde 0.000214 mol/l derişiminde dahi, bu kompleks çok dissosiye olur. Bu da kompleksin kararlılık sabiti hakkında bir fikir verir. Şekil 6 b deki ikinci



ŞEKİL 6. Çeşitli oranlarda tuz ilavesi sonunda, dibenzo-18-crown-6 (XXVIII) nin UV spektrumları: a- (mol KI/mol XXVIII) artan oranların eğrileri b- (mol NaOCH<sub>3</sub>/mol XXVIII) artan oranlarının eğrileri Metanol içinde ve XXVIII nin derişimi 0.000214 mol/l (13).

pik mol CH<sub>3</sub>ONa/mol XXVIII oranı yaklaşık 2.3 olana dek tam olarak oluşmaması, sodyum metoksit-XXVIII kompleksinin, potasyum iyodür kompleksine göre daha fazla dissosiye olduğunu gösterir. Diğer bir durumda, potasyum katyonundan oluşan kompleksin piki sodyum katyonunda oluşan kompleks pikinden daha belirgindir. Bu da bize,

XXVIII taç eterinin sodyum iyonuyla oluşturduğu komplekse kıyasla, potasyum iyonuyla oluşturduğu kompleksin daha kararlı olduğunu gösterir.

iii- Taç eterlerin kristal komplekslerinin izolasyonu:

Uygun oksijen konfigürasyonuna sahip olan taç eterler, kompleks yapabilecekleri metal tuzlarıyla katı kompleksler oluşturabilirler. Taç eterlerin bazı kompleksleri (katı kompleksleri) Tablo 4 de verilmiştir. Çoğu zaman, karbonatlar, asetatlar, nitratlar, fosfatlar ve floritler gibi yüksek kafes enerjili olduklarından, kristal tuzlarının komplekslerine rastlanmamıştır.

Genellikle, aromatik taç eterlerinden oluşan komplekslerin kristallerinin erime noktaları daha keskindir. Bunların doymuş bileşiklerinin ise erime noktaları aromatik olanlar kadar keskin değildir. Çünkü, doymuş taç eterlerin sis-trans izomerleri reaksiyon ortamında mevcuttur. Örneğin, XXVIII - KSCN kompleksinin erime noktası 248-249 C dir. Bileşiklerinin ayrı ayrı erime noktalarından oldukça yüksektir; dibenzo-18-crown-6 (XXVIII) nin erime noktası 162 C ve potasyum tiyosiyanatın ise 172 C dir. Bu her zaman, bu şekilde olmayabilir ve kompleksin erime noktası kompleksi oluşturan bileşiklerin erime noktaları kompleksin erime noktasından daha yüksek olur. O zaman, kompleks yapan tuzların ayrılmasıyla kompleksler bozulur.

Çözünüden katı kompleksin tekrar kristallenmesi iki nedenden dolayı her zaman olası değildir; i- aromatik taç eterler varlığında (erime noktaları yüksek ve düşük çözünebilirlik) kompleksleşmeyen taç eterler geri kazanılır, ii- doymuş taç

eterler varlığında (düşük erime noktası ve düşük çözünübilirlik) kompleksler çözümüde de değişmeden kalırlar ve sonuçta ürün çok berrak olur.

### 3. TAÇ KOMPLEKSLERİNDE KATYON - LİGAND ETKİLEŞİMLERİNİN TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ

#### 3.1. Giriş

Makrosiklik ligandların ve bunlar arasında taç eterlerin oluşturdukları komplekslerde iki ilginç nokta gözlenmektedir. Bunlardan ilki, daha önceki bölümde de kısaca belirtiltiği gibi, bu komplekslerin beklenilenin daha üstünde kararlı olmalarıdır. Yani, açık zincir benzerlerine kıyasla makrosiklik ligandların katyonlarla oluşturdukları kompleksler makrosiklik etki nedeniyle çok daha kararlıdır. İkinci nokta ise, makrosiklik ligandların bazı katyonlara karşı özel bir seçicilik göstermeleridir.

Bu bölümde, taç eterlerle katyonlar arasındaki etkileşimler, termodinamik ve kinetikleri yönünden incelenerek yorumlanacaktır.

Kompleks kararlılığı ve makrosiklik ligandların bazı katyonlara karşı özel bir seçicilik göstermesini etkileyen bir çok faktör bulunmaktadır. Taç komplekslerinde katyon-ligand etkileşiminin termodinamik ve kinetiği incelenmeden önce, katyon-ligand etkileşimine etki eden faktörleri ve bunların kararlılığa ve katyon seçiciliklerine olan etkilerini incelemek yerinde olacaktır. Bu faktörleri şu şekilde sıralamak mümkündür:

i- Ligand boşluğu ile katyonun büyüklüğü arasındaki ilişki

ii- Ligandın bağlanma yeri

- iii- Katyonun yükü ve tipi
- iv - Makrosiklik liganddaki donör atomların tipleri
- v - Taç eter halkasına bağlı gruplar
- vi - Çözücüler

### 3. 2. Ligand Boşluğu ile Katyonun Büyüklüğü Arasındaki İlişkiler

Makrosiklik ligand ile metal iyonunun 1:1 kompleksi oluşturması için ligand boşluğu ile katyon büyüklüğü arasında belli bir uygunluğun var olması gerekmektedir. Burada, ligandı bir bilezik ve katyonuda bir bilya olarak düşünecek olursak; ligand boşluğu katyon büyüklüğünden çok fazla ise katyon ligand boşluğundan karşıya geçerek düşer. Ligand boşluğu küçük olduğu zaman ise metal iyonu yalnızca semere oturur bir durum alır.

Taç eterlerin ligand boşluğunun boyutlarını saptamak üzere çeşitli modeller kullanılmıştır. Fakat Tablo 5 de de görüldüğü gibi bu modeller göre saptanan ligand boşluklarına ilişkin yarıçap değerleri farklılıklar göstermektedir. Diğer taraftan X-ışınları kristallografik çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar ise, gerçeğe çok yakın değerler vermektedir. X-ışınları kristallografik incelemeleri sonunda yapılmış veya kompleks yapmamış makrosiklik ligandlardaki donör atomlarının ayrı ayrı durumlarını doğru olarak bulmak mümkün olmaktadır. Taç eterlerin boşluk yarıçaplarının saptanmasında kullanılan moleküler modeller FISCHER-HIRSCH FIELDER-TAYLOR modeli (FHT), COREY-PAULING-KALTON(CPK) modelleridir. Bunlardan CPK modeli ile elde edilen yarıçap



değerleri X-ışınları kristallografisiyle elde edilen değerleriyle oldukça uyum sağlamaktadır.

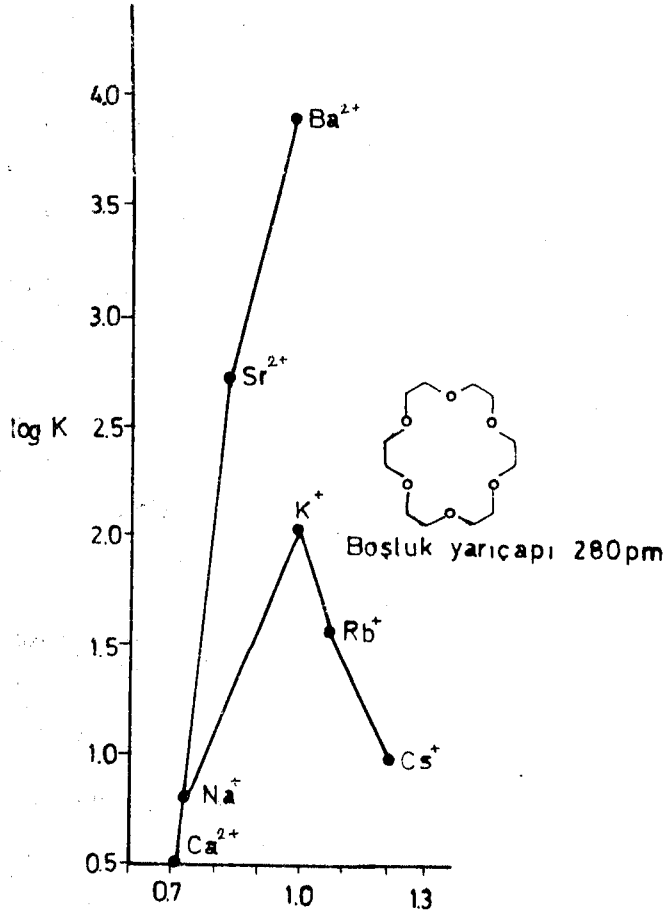
Halka boşluk genişliğinin çok iyi bir şekilde kontrolünün yapılabilmesi, donör atomların, Wan Der Waals çekim kuvvetinden faydalanılarak çıkarılan yarı çaplarına uygun olmasıyla mümkündür<sup>(69)</sup>. Bu yüzden, atomlar arası uzaklığın iyi tahmin edilmesi önemlidir. Şekil 7 de gösterilen grafik için SHANNON ve PREWITT<sup>(70)</sup> tarafından önerilen metal katyon yarıçapları kullanılmıştır.

TABLO 5. Çeşitli taç eterler için boşluk yarıçapları<sup>(70)</sup>.

Molekül	Boşluk yarıçapı (ppm)		
	C P K	F H T	X-ışınları
12-Crown-4	120	150	
Benzo-15-crown-5	170	220	172 Na ile kompleksi 184 K ile kompleksi
18-crown-6	220	320	274-286 K ile kompleksi 267-284 Rb ile kompleksi 270-285 Cs ile kompleksi

TABLO 6. 25°C de H<sub>2</sub>O içinde metal iyonu ile 18-crown-6 kompleksinin oluşumu için log K, ΔH ve TAS<sup>(71)</sup>.

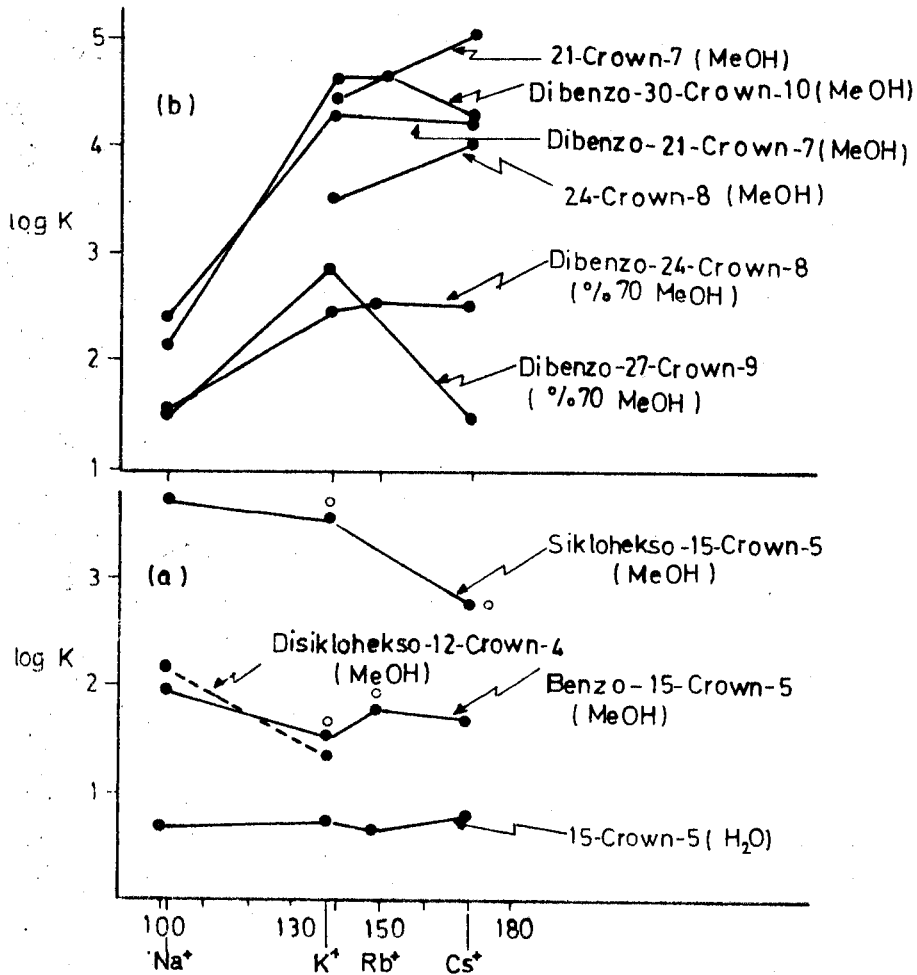
İyon	log K	ΔH (KKal mol <sup>-1</sup> )	TAS (KKal mol <sup>-1</sup> )
Na	0.8	-2.25	-1.16
K	2.03	-6.21	-3.40
Rb	1.56	-3.82	-1.7
Cs	0.99	-3.97	-2.6
Sr	2.72	-3.61	0.1
Ba	3.87	-7.58	-2.3



ŞEKİL 7 .. 18-crown-6 bileşiğinin toprak alkali ve alkali metal katyonlar ile komplekslerine ilişkin kararlılık sabitlerinin katyon yarıçaplarına olan bağımlılığı<sup>(70)</sup>.

Şekil 7 de görüldüğü gibi, kompleks yapmak için en uygun boşluğa sahip olan 18-crown-6'nın, toprak alkali ve alkali metal iyonları ile yaptığı komplekslerinin kararlılığı en yüksektir. Bütün alkali ve toprak alkali metaller ile en iyi şekilde kompleks yapmasına rağmen, tek değerli olanlar içinde ligand boşluğuna en uygun büyüklüğe sahip potasyum iyonu ile olan kompleksi çok daha karardır. Aynı şekilde iki değerli olanlar içinde ise ligand boşluğuna en uygun büyüklüğe sahip olan baryum iyonu ile yaptığı denge sabiti en yüksek olan ve en karardır. Ligand boşluğu ile

kasyon büyüklüğü arasındaki oran 1:1 oranından sapma gösterdiği zaman ise denge sabiti düşmekte ve buna bağlı olarak kararlılık azalmaktadır. Örneğin,  $K^+$  ve  $Ba^{+2}$  iyonlarının büyüklükleri ile ligandın boşluğu oranı 1:1 olduğundan  $K^+$  iyonu için  $\log K = 2$  ve  $Ba^{+2}$  iyonu için ise  $\log K = 4$  dür. Sonuç olarak, ligand boşluğu ile kationun büyüklüğü çok iyi eşleştiği zaman oluşturdukları 1:1 kompleksleri büyük kararlılık göstermektedir<sup>(71)</sup>. Bu kararlılıktaki artışın fazla olmasının ana nedeni entalpidir (Tablo 6).



ŞEKİL 8. Çeşitli ligand boşluğuna sahip taç eterlerin seçicilikleri: Katyon büyüklüğüyle kompleksleşme reaksiyonundaki ilişki a- 18-crown-6 dan küçük taç eterler b- 18-crown-6 dan geniş taç eterler. Üzerinde "0" işareti bulunan noktalar 2:1 komplekslerini belirtmektedir.

18-crown-6 dan küçük taç eterler için, 15-crown-5 haricindekiyle yapılan çalışmalar çok azdır. Şekil 8 a da açıkça görüldüğü gibi 15-crown-5 in hemen hemen hiç bir katyona karşı ilgisi olduğu gözlenmemiştir. Benzo-15-crown-5 ve sikloheksil-15-crown-5 taç eterleri, 2:1 kompleksleri (Bkz. Ya. 5 ) oluşturmaktadır. Şekil 8 b de görülen 18-crown-6 dan büyük taç eterlerin oluşturdukları kompleksler ise değişken ligand:katyon oranlara sahiptirler.

Büyük ligandlarla, büyük iyonların kuvvetli bağlar yapması beklenirken bu gözlenememiştir.  $K^+$  ve  $Rb^+$  ile kuvvetli kompleksler veren, dibenzo-27-crown-9, dibenzo-24-crown-8 ve dibenzo-30-crown-10 taç eterlerin düzlemsel yapıya sahip oldukları varsayılırsa, bu taç bileşiklerine ilişkin ligand boşluklarının oldukça büyük olmaları beklenir. Bu durumda ise  $K^+$  ve  $Rb^+$  katyonlarının bu boşluklara göre oldukça küçük olmalarına karşın, kararlı kompleksler oluşturmaları ancak ligand:katyon oranının 1:2 olmasıyla açıklanabilir (Bkz. Ya. 5 ).

Özetle, toprak alkali ve alkali metal serilerindeki bir katyon için, 18-crown-6 dan büyük olan, taç eterlerin ligand boşluklarının katyon büyüklüğüne uygunlukları seçiciliği saptamakta önemini yitirir ve diğer faktörler önem kazanır denilebilir. Diğer taraftan 15-crown-5 ve daha küçük eterler ise ancak Na iyonuyla uygunluk sağlarlar. Fakat 18-crown-6 ve benzer büyüklükte ligand boşluğuna sahip taç eterler ise  $K^+$  ve  $Ba^{++}$  iyonlarına karşı özel bir seçicilik sergilerler.

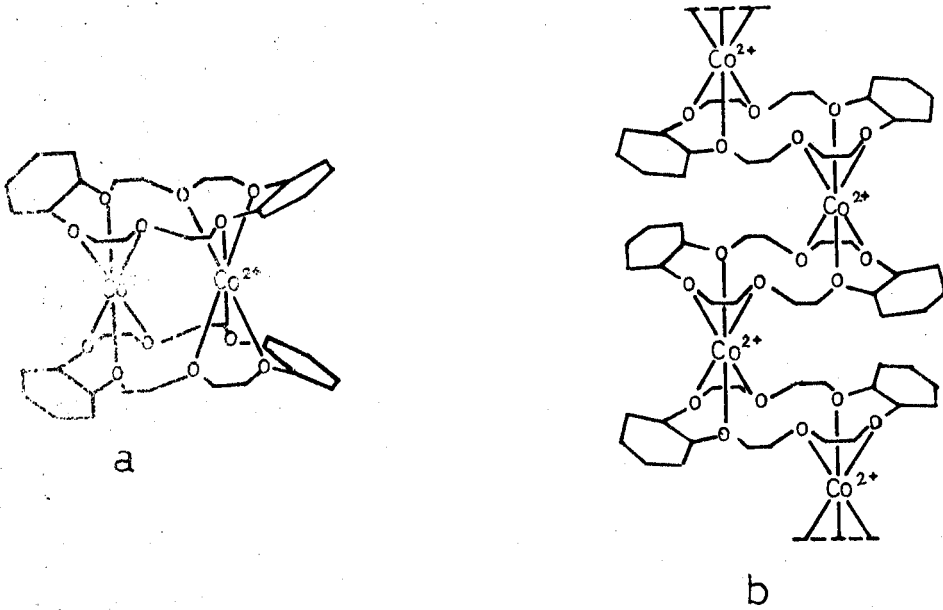
### 3.3. Ligandların Bağlanma Yerlerinin Saptanması

Ligand katyon ilişkisini, bir model üzerinde kavramak

üzere çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bu modellerin geçerliliği ve gerçeği yansıtmaları oranı X-ışınları kristallografik çalışmalarıyla araştırılmıştır.

Taç eterlerin, metal iyonlarının geniş bir kısmı ile 1:1 taç eter-metal kompleksleri oluşturdukları<sup>(13,72-75)</sup> bulunmuştur. Aynı zamanda, ligand boşluğunun büyüklüğüyle metal iyonu büyüklüğünün oranınının 2:1 ve 3:2 olduğu komplekslerin de oluştuğu bilinmektedir<sup>(76)</sup>.

1:1 oranını gerçekleştiren kompleksler, genellikle taç eter halkasının boşluğu içinde metal iyonu bağından oluştuğu kabul edilir. Bu boşluk içindeki metal çeşitli taç eterlerle metal komplekslerinin yapıları X-ışınları kristallografik çalışmalarla kanıtlanmıştır.



ŞEKİL 9. Taç bileşikleriyle katyonlar arasında a- sanda viç b-kulüp sandaviç kompleks şekilleri.

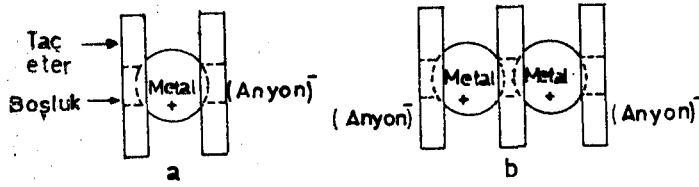
Taç eterle metal iyonu 1:1 kompleks şeklini her zaman göstermez, bilindiği gibi bu kompleks türünde taç eterlerin boşluğu içinde metal iyonu düzlemsel olarak yerleşmiştir. Fakat

kasyonların boşluk içinde düzlemsel olarak yerleşemeyeceği kadar küçük ve büyük boşluğa sahip ligandların varlığında, 1:1 komplekslerinden ziyade 1:2, 2:1, 2:3 komplekslerinin oluşumu gerçekleşir. Hemen belirtelim ki çoğu kez bu komplekslerde düzlemsellik yoktur. Disikloheksil-18-crown-6 taç eteri ve kobalt diklorürün katı kompleksi için, manyetik ve infrared verileri sonucu iki olası yapı önerilmiştir. Bunlardan ilki olan yapı, iki kobalt iyonu ile iki taç eter halkası arasında yerleşmiş sandviç tipidir (Şekil 9.a.). İkinci yapı zincirleme tipte ise kobalt iyonlarının karşılıklı sıralanması ve her bir kobalt iyonu iki taç eter halkası arasında yerleşmesiyle oluşmaktadır (Şekil 9.b.). Bu durum ise ancak, kobalt iyonu oktahedral yapıda ve her kobalt iyonunun üç oksijen atomuna karşılık geldiği zaman bu mümkündür. X-ışını kristallografik metoduyla tayin yapılmadığı zaman hangi yapının doğru olduğunu kanıtlanması olanaksızdır. Sonuçta oluşan kompleksin stokiometrisinin, metal iyonu ve taç eterin boşluk büyüklüğünün gerçek olarak tayin edilmeleri için çeşitli çalışmalar yapılmış ve gerçeğe en uygun olanları Tablo 7 de verilmiştir.

TABLO 7. Taç eterin ligand boşlukları <sup>(73,76)</sup> ve kasyon çapı

KATYON	İyonik çap A	TAÇ ETER	Boşluk çapı A
Lityum	1.20	14-crown-4 ve türev.	1.2 - 1.5
Sodyum	1.90	15-crown-5 ve türev.	1.7 - 2.2
Potasyum	2.66	18-crown-5 ve türev.	2.6 - 3.2
Ammonyum	2.84	21-crown-7 ve türev.	3.4 - 4.3
Rubidyum	2.96		
Sezyum	3.34		
Gümüş	2.52		
Baryum	2.70		

İki disikloheksil-18-crown-6 molekülü arasına bir kobalt (II) iyonu yerleşmesi sonucu sandaviç yapısı oluşmaktadır. Bu yapılar 1:2 kompleksleri için en uygun yapılardır. Kulüp sandaviç yapıları ise 2:3 kompleksleri için önerilmektedir. Bu yapı üç kat taç eter ve değişik oranlarda metal iyonlarından oluşmuştur. Bu yapıların kabaca yaklaşımı Şekil 10 da gösterilmiştir.

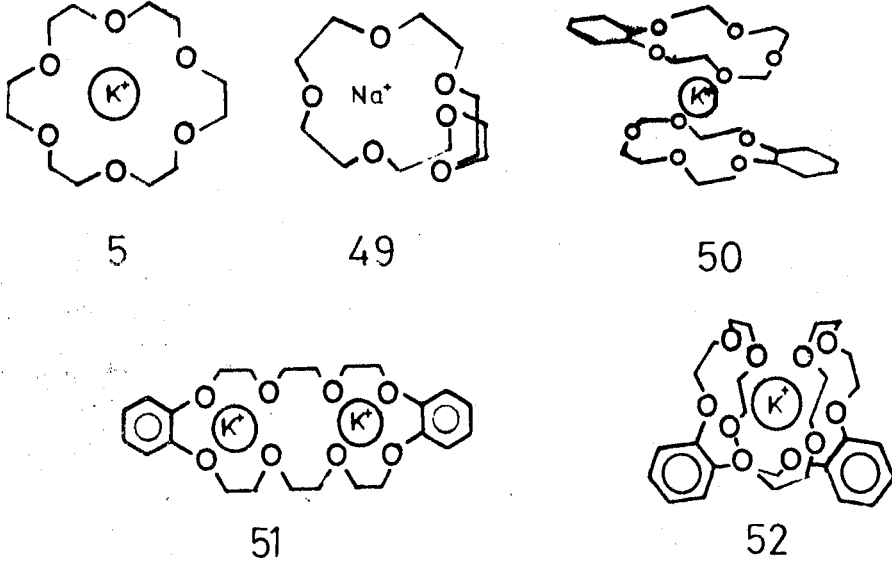


ŞEKİL 10. Metal-taç eter bileşiklerinin mühtemel yapıları

Ligand boşluğundan daha geniş metal iyonları varlığında taç eterlerin değişik metal iyonlarıyla 1:2 ve 2:3 komplekslerini verdikleri gözlenmiştir. Taç eterlerin büyük bir kısmında ligand boşluğunun genişliği ve metal iyonunun büyüklüklerinin kompleksin stokiometrisini belirlemektedir. Fakat, benzo-15-crown-5 ile gümüşün kompleks şeklinin 1:1 oranında olduğu bulunmuştur. Halbuki, gümüş iyonunun büyüklüğü taç eterin ligand boşluğundan geniştir. Dibenzo-30-crown-10 da ise ligand boşluğunun genişliği, metal iyonunun büyüklüğünden çok fazladır. Bu taç eter potasyum iyonuyla ligandın metal iyonunun sarmasıyla 1:1 kompleksini oluşturdukları anlaşılmıştır. Bu örnekler komplekslerin stokiometrisinde tek etkinin katyon büyüklüğünün ligand boşluğuna uyumunun olmadığını göstermektedir.

Buna göre 15-crown-5 gibi küçük ligand boşluğuna sahip taç eter donör atomlarının metalle etkileşim kurmak üzere yönel-

mesi sonunda sandaviç tipi kompleksler oluşturduklarını söyleyebiliriz (Şek.11 Ya. 50). 18-crown-6 dan büyük ligandlar ise, yine donör atomlarını yönlendirmek metal iyonuyla etkileşime uygun yapay boşluklar oluşturarak koordinasyonu yaparlar (Şek.11 Yap.52).



ŞEKİL 11.Çeşitli taç eterlerin katyonlarla oluşturdukları komplekslerin basitleştirilmiş yapıları.

Çeşitli taç eter ligandların bükülebilirlik etkisi,  $K^+$  iyonu ile oluşturdukları kompleks yapılarının incelenmesi sonunda kanıtlanmıştır. Yapı 5 de görüldüğü gibi,  $K^+$  iyonu ligand boşluğuna 1:1 kompleksi oluşturacak biçimde yerleşmektedir. Benzo-15-crown-5 ise 2:1 kompleksini Yapı 50 de görüldüğü biçimde, oksijen atomlarının yönelmesi sonunda ligand boşluğunun düzlemsellikten sapsmasıyla oluşturmaktadır. Dibenzo-24-crown-8 taç eteri Yapı 51 de görüldüğü gibi düzlemsel bir yapıya sahip olduğu için, iki  $K^+$  iyonunu ligand boşluğunda tutabilmektedir. Dibenzo-30-crown-10 taç eteri(Yapı 52) ise  $K^+$  iyonunu tamamen sararak 1:1 kompleksi oluşturmaktadır.



### 3.4. Katyonların Yükleri ve Tipleri

#### 3.4.1. Alkali ve Toprak Alkali Katyonlar

Toprak alkali ve alkali metallerin taç eter ligandlarıyla olan bağlarının temelinde elektrostatik etkileşim olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bazı ligand grupları, pozitif yüklü bir küre üzerinde olabildiğince düzenli dağılma eğilimi gösterirler. Bu durumda katyonların koordinasyon sayısında ve geometrilerinde geniş bir değişme aralığının varlığını belirtmeliyiz.  $K^+$  iyonu, bis-benzo-15-crown-5 kompleksinde 10 koordinasyonlu, 18-crown-6 kompleksinde 6 düzlemsel koordinasyonlu, çözücüyle koordinasyonu dahil dibenzo-24-crown-8 kompleksinde 8 koordinasyonlu, dibenzo-27-crown-9 kompleksinde büyük bir olasılıkla 9 koordinasyonlu, dibenzo-30-crown-10 ile olan kompleksinde ise 10 koordinasyonludur. Bu katyon için, hiç bir gerçek stereokimyasal gereklilik yoktur; gereken tek şey ise ligandır. Ligand ise, katyonun solvasyon kabuğunun bir kısmının yada tamamının değişimi için elektronca zengin (bazı) bir çevre temin etmektedir.

Kuşkusuz, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklükleri, bu iyonların kompleks oluşturma kabiliyetlerini çok etkileyen bir faktördür. Zira,  $Li^+$  benzeri çok küçük iyonlar,  $Cs^+$  benzeri büyük iyonlardan daha fazla solvatize olduklarından desolvatize etmek için, oldukça yüksek enerji harcamak gerekir. Çok kere desolvatizasyon için gereken, ligandla katyonun kompleks oluşmasıyla sağlanamaz. Diğer taraftan, büyük katyonlar da çok küçüklerinde olduğu gibi, ligandlarla uygun bir etkileşim (kompleksleşme) gerçekleştiremezler. Bu iki etki nedeniyle çok büyük ve çok

küçük iyonların  $H$  değerleri ve kararlılık sabitleri, orta büyüklükteki katyonlara kıyasla daha azdır.  $K^+$  ve  $Ba^{++}$  iyonlarının ligand boşluklarına olan uyumları genellikle bunlardan daha büyük ve küçük katyonlar için olandan daha yüksektir.

Aynı sebepten, iki değerli katyonlardan daha yüksek kararlılık sabitlerine sahiptirler. Halbuki, farklı yüklere sahip katyonlar karşılaştırıldığında gerçek tam tersinedir. Şekil 7 de, 18-crown-6'nın benzer büyüklükteki katyonlar arasında  $Na$  iyonunu,  $Ca^{++}$  iyonuna ve  $Ba^{++}$  iyonunu da  $K^+$  iyonuna tercih ettiği açıkça görülmektedir. Bunlar katyon yükünün büyük olmasından olan etkilerdir. Izatt ve arkadaşları<sup>(71,77)</sup> tarafından, katyon yükünün büyük olmasıyla sonuçlanan bu etkinin, kompleksleşme reaksiyonlarına ilişkin entropi ve entalpi değerlerine yansıdığı saptanmıştır.

### 3.4.2. Diğer Metal Katyonları

Taç eterlerle alkali ve toprak alkali metal iyonları üzerinde çalışmalar kadar geniş bir şekilde diğer metal iyonları üzerinde çalışma yapılmamıştır. Bu durumun nedenlerinden biri toprak alkali ve alkali metal iyonları dışındaki bir çok metal iyonlarının klasik bir ligand etkileşimine daha yatkın olmalarıdır. Ayrıca bu metal iyonlarının bir çoğunun oksijen dışındaki donörleri tercih ettikleri de bilinmektedir. Örneğin,  $Ag^+$  ve  $Hg^+$  iyonlarının kükürt donörlerini içeren ligandlarla kompleks oluşturmaları gözlenmiştir. Diğer taraftan,  $Tl^{++}$  ve  $Pb^{++}$  ise, toprak alkali ve alkali metal iyonlarına benzer karektedirler. Benzer şekilde, düzlemsel dörtlü koordinasyonu tercih eden  $Ni^{++}$  katyonları ise, tercihen azot donör atomlarına sahip ligandlarla kompleks oluştururlar.

Ozellikle, halkalı tetraaminler bu katyon için uygun ligandlardır.

Taç bileşikleriyle lantanit ve aktanitlerin etkileşimleri daha az dikkate değer bulunmuştur. Aseton çözeltisi içinde benzo-15-crown-5 ile lantanit nitratların hepsi için; asetonitril çözeltisi içinde dibenzo-18-crown-6 ile bazıları için katı kompleksleri hazırlanmıştır<sup>(78,79)</sup>. Buna rağmen, atom ağırlıkları yüksek lantanitlerle şekillenen ligand:metal komplekslerinin stokiometrisi hakkında kesin bir sonuç elde edilmediği için gelişmeler mevcuttur.

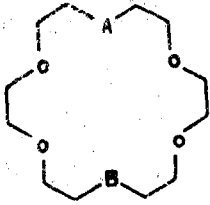
### 3.5. Taç Eter Ligadlarındaki Donör Atomlarının Tipleri

1- Azot ve oksijen donör atomlarını içeren metal:ligand komplekslerinin incelenmesi: Bu tür komplekslerde çeşitli metal iyonlarının ligand boşluğuna yerleşmesiyle oluşan komplekslerin hepsinin 1:1 oranına sahip oldukları anlaşılmıştır. Taç eter<sup>(80,83)</sup> halkasındaki eter oksijenlerinden bazılarının azot atomuyla yer değiştirmesi sonucu ligandın, alkali ve toprak alkali metal iyonlarına olan ilgilerini azaltmış ve aynı boyuta sahip olan gümüş (I) gibi geçiş metal iyonlarına olan ilgilerini çoğaltmıştır.

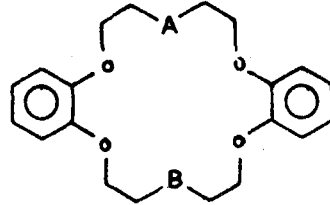
Gümüş (I) iyonu ve potasyum iyonuyla dibenzo-18-crown-6 ve 18-crown-6 taç eterlerinin kompleksleri, oksijen atomlarının bazılarıyla azot atomlarının yer değiştirmesiyle metal bağına etkileri üzerine çalışmışlar<sup>(80)</sup> ve sonuçlar Tablo 8 de verilmiştir.

$O \rangle NR \rangle NH$  donör gruplarının azalan baziklik sıralamasına uygun olarak potasyum iyonuyla yaptığı komplekslerin kararlılıklarının azalmasına karşın, gümüş (I) iyonuyla yaptığıları komp-

TABLO 8. 25 de karışık donör gruplu ligandlar ile potasyum ve gümüş (I) iyonlarının etkileşimleri için denge sabitleri(80).



59



60

Ligand tipi	A	B	K (metanol)	log K	Ag (I) (su)
59	O	O	6.10		1.60
60	O	O	5.00		
60	NR <sup>a</sup>	O	4.10		
59	NH	O	3.90		3.3
60	NH	O	3.20		
59	NH	NH	2.04		7.8
60	NH	NH	1.63		

<sup>a</sup>R - n-oktil

leklerinin ise. kararlılık sabitinde çoğalma görülmektedir. Bunun nedeni; potasyum iyonuyla ligand arasındaki bağın yalnız iyon-dipol etkileşiminden doğan bir elektrostatik çekme ile oluştuğu bilinmektedir ; fakat , gümüş (I) iyonu kompleksinde kovalent ve elektrostatik bağların varlığıyla açıklanabilir.

ii- İki veya dört oksijen atomları ve iki veya dört kü-kürt atomları içeren sülfürlü taç eterler ile alkali, toprak alkali ve gümüş (I) iyonlarının 1:1 komplekslerinin incelenmesi yapılmıştır(80,84,85).

Dört oksijen atomu ve iki kü-kürt atomu içeren simetrik bir taç eter sentezlenmiş ve sulu ortamda potasyum ve gümüş (I) iyonları ile olan kompleksleri için log K değerleri ölçülmüştür.

Gümüş (I) iyonu, kükürt donör atomu bulunan taç eterlerde kükürtle kovalent bağ, oksijen donör atomlarıyla iyonik bağ yapmakta, potasyum iyonuyla ise yalnızca iyonik bağ oluşturmaktadır. Kararlılık sabitleri ölçüldüğünde gümüş (I) iyonuyla olan komplekslerin, potasyum iyonuyla olan komplekslerinden dört kat daha kararlı oldukları görülmüştür.

### 3.6. Taç Eter Halkasına Bağlı Gruplar

#### 3.6.1. Benzo ve Siklohekso

Bağlı grup olarak benzo olması durumunda, % 95 metanol içinde, baryum ve potasyumun her ikisinde kompleks kararlılığında bir düşme, sodyum iyonuyla olan kompleksin kararlılığında da bir yükselme görülmektedir. Bazı etkiler, dibenzo-18-crown-6'yı 18-crown-6 ile karşılaştırıldığı zaman gözlenmiştir. Örneğin, metanol içinde, 18-crown-6'nın sodyum iyonuyla kompleks oluşumunun denge sabiti, potasyum iyonuyla kompleks oluşumunun denge sabitinden daha büyüktür. Dibenzo-18-crown-6, diğer taraftan değişik miktarlardaki metanol içinde, baryumun potasyumdan daha iyi bağlandığı durumlarda mevcuttur (Tablo 12.Y.67). Benzo grubunun bazik donör oksijenlerinden elektron çektiği ve liganda fazladan bir bükülmezlik verdiği ortaya çıkmıştır. Böylece metal-ligand etkileşiminin kuvvetini azalttığı görülmüştür.

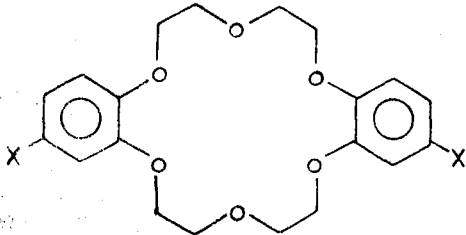
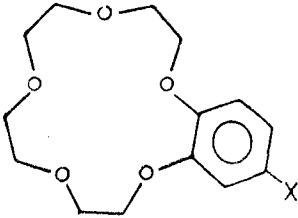
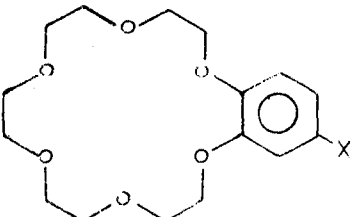
Kasyon seçiciliği ve kompleks kararlılığı üzerine siklohekso grubunun daha fazla etkili oldukları bulunmuştur. Bunun nedeni, alifatik grubun bağlı olduğu ligandlar, iki ve daha fazla kapalı doymamış bulunması durumunda, bağlanma özelliklerinden dolayı bükülme kabiliyetlerinde daha çok bir azalma olmasından-

dır. Bu şekildeki iri grupların liganda ayrı pozisyonlarda bulunması durumunda kompleks yapıları sonucu, çözelti içindeki çözünürlüklerinin farklı olması neticesinde kararlılıklarında değişmektedir. Disiklohekso-18-crown-6 (Tablo 12, Yapı 64) iki izomerinin su içindeki katyon bağlarının kararlılıkları arasında dikkate değer değişiklikler olmaktadır.

### 3.6.2. Substitüe Benzo Türevleri

SCHORI ve JAGUR-GRADZINSKY (86) D.M.F. içinde sodyumla benzo türevlerinin bağlı taç eterlerin komplekslerini incelemişlerdir (tablo 9). Benzo grubunun,  $-NH_2$  tarafından substitüent.

TABLO 9 . Sodyum iyonuyla benzo türevleri bağlı olan taç eterlerin kompleks oluşumlarının denge sabitleri (86).

TAÇ ETER	X	log K
	H NH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	2.69 2.76 1.99
	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> H Br COOH COOCH <sub>3</sub> CHO NO <sub>2</sub>	3.91 3.60 3.54 3.3 3.21 3.09 3.05 2.65
	CH <sub>3</sub> H CHO CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	5.09 4.72 4.59 4.51 4.67

sonucu kompleks kararlılığında önemli bir yükselme yapması, bu substitüentin elektron çekici özelliğiyle uygun olmaktadır.

Bu grupların diğer bir araştırılması da UNGARO ve arkadaşları<sup>(87)</sup> tarafından, değişik substitüe benzo grupları karşılaştırılarak incelenmiştir. Aseton içinde sodyum iyonuyla benzo-18-crown-6 ve benzo-18-crown-6'nın substitüe benzo gruplarının oluşturdukları komplekslerin kararlılıklarını karşılaştırmışlar ve nitro grubunun, benzo grubunda 4' konumunda bulunması durumunda oluşan kompleksin kararlılık sabitinin değiştiğini bulmuşlardır. Benzo-15-crown-5 in substitüent serisiyle sodyumun komplekslerinde bir Hammet ilişkisi bulunmuştur. Benzo-18-crown-6 serisi için sodyum ve potasyum iyonlarıyla olan komplekslerinde böyle bir ilişki gözlenmemiştir. Uygun  $-CH_3$  grubunun substitüe olması durumunda benzo-18-crown-6'nın sodyum ve potasyum iyonlarını seçmesi üzerine,  $-NO_2$  grubunun substitüe olması durumundaki seçicilik daha azdır. Benzer bir gözlem de PANNEL ve arkadaşları tarafından yapılmıştır<sup>(88)</sup>. Metilen klorür içinde dibenzo-18-crown-6'nın katyon seçiciliği üzerinde substitüe benzo gruplarının etkileri araştırılmış ve elektron çeken grupların varlığında bu taç eterlerin sodyum ve potasyum iyonlarına olan ilgilerinin azaldığını görmüşlerdir.

Bunlardan çıkan sonuçlardan, donör atomların bazikliğin-  
deki azalma ve artmalar neticesinde benzo grubu bağlı taç eter-  
lerin katyon seçicilikleri ve kompleks kararlılıklarının değiş-  
mesinde en büyük rolü aromatik halkadaki substitüentlerin oy-  
nadağı görülmüştür.

### 3.6.3. Çoklu Taç Eterler

BOURGOIN ve arkadaşları<sup>(89)</sup>, potasyum ve ammonyum iyonlarının pikratları ile bis-benzo-15-crown-5 taç eterlerin, T.H.F. içindeki bir seri etkileşimlerini incelemişlerdir. İki taç eter bileşikleri birbirlerine, değişik yapıda ve uzunlukta zincirler ile bağlanmışlardır. İkidenden sekize varan metil gruplarının bağlanmasıyla oluşan zincirlerde, potasyum iyonuyla yaptıkları komplekslerin kararlılıkları, potasyum iyonunun iki kompleks yapan taç eter halkaları arasında paralel durması ve bunların arasında sand viç gibi sıkışmasıyla maksimuma ulaşmaktadır. Belkide, oksijen atomları, bağlanan zincir içersinde bükülme özelliği olan oksijenlerin ilavesiyle kompleks kararlılığı fazlalaşmaktadır.

### 3.7. Çözücüler

Kompleks oluşması esnasında, makrosiklik ligand çözelti içinde bulunan katyonlara karşı, çözücü molekülleriyle rekabet halindedirler. Buradan, ligandın bağlanma kabiliyetlerindeki bazı değişikliklerinden çözücünün sorumlu olduğu ortaya çıkar. Özellikle, dielektrik sabiti düşük ve solvasyon gücü zayıf olan çözücüler, katyonları kuvvetli solvasyona uğratmaya eğilimi olan çözücülere göre daha büyük kompleks kararlılığına neden olurlar. Ayrıca, belirli katyonların diğerlerine göre seçicilikleri, reaksiyon ortamının doğasına bağlı olarak değişebilir.

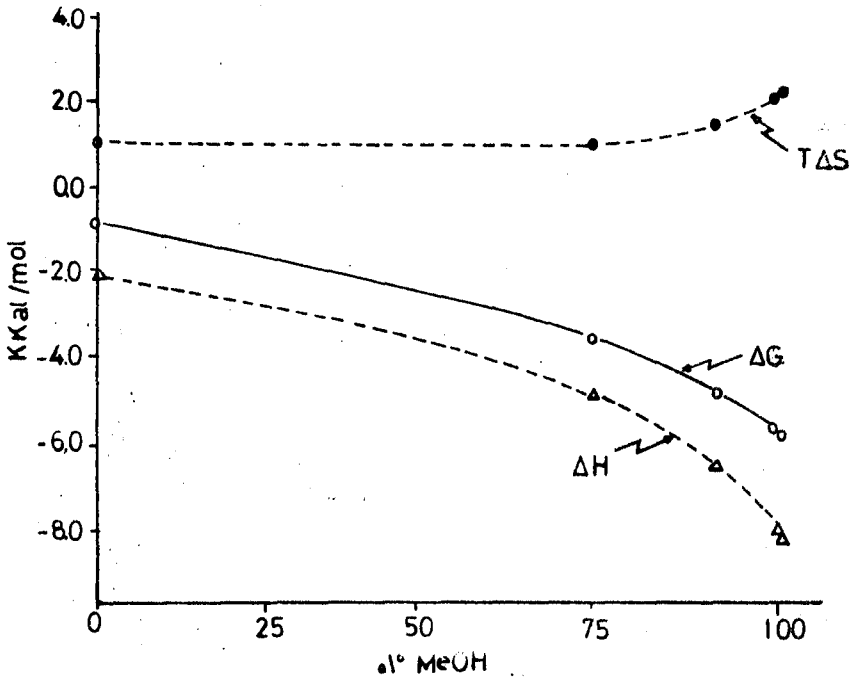
#### 3.7.1. Kararlılık Uzerine Çözücünün Etkisi

FRENSDORF<sup>(90)</sup>, metal katyonlarıyla taç eterlerin kompleks



reaksiyonları için kararlılık sabitinin metanol içindekinin, su içindekinden otuz veya kırk kat daha yüksek olduğunu not etmiştir. Diğer ortam değişmelerinde, benzer reaksiyonlarda benzer çözücü etkileri gözlenmiştir. (87,91-93 )

IZATT ve arkadaşları (94,95 ) , değişen kompozisyonlarda su : metanol çözücülerinde katyonlarla 18-crown-6 nın reaksiyonlarını incelemişlerdir.



ŞEKİL 12. Sodyum iyonuyla 18-crown-6 nın reaksiyonu için  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $-T\Delta S$  in çözücü kompozisyonu ile değişimi (96).

ŞEKİL 12. de KAUFFMAN ve arkadaşları (96) suya göre metanoldeki kararlılık artmasının entalpi kaynaklı olduğu yolundaki bulgularını desteklemektedir. Gerçekten, her iki çalışmanın raporları, su ve metanol içindeki reaksiyon entropilerinin arasındaki ayırımı kararlılıktaki artmayla karşılaştırmışlardır. Entalpik kararlılık, düşük dielektrik sabitli çözücülerdeki desolvalizasyon anındaki

düşük enerji sarf edilmesinden dolayı olduğu da anlatılmıştır.

Diğer taraftan özellikle belirtmeliyiz ki, çözücünün dielektrik sabiti taç eter kompleksinin kararlılığını etkileyen yegane etki değildir. Örneğin, MATSUURA ve arkadaşları<sup>(97)</sup> tarafından, alkali metal iyonuyla 18-crown-6'nın kompleks oluşumuna ilişkin log K'nın üç çözücü içinde azalan sırası; propilen karbonat çözücüsündeki log K > dimetil formamid çözücüsündeki log K > dimetil sülfoksit çözücüsündeki log K'dır. Bununla beraber, bu çözücülerin azalan dielektrik sabitlerinin sıralaması da; D.M.F. ( $\epsilon = 36.7$ ) D.M.S.O. ( $\epsilon = 46.7$ ) P.C. ( $\epsilon = 64.4$ )'dür. Kompleks kararlılığında etkili bir faktör de çözücünün donör sayısıdır. Onların sonuçları JAGURGRODZINSKY ve SCHORI<sup>(86)</sup>'nin görüşlerini desteklemeye neden olmuştur. Dimetoksietan ve dimetilformamid içinde dibenzo-18-crown-6'nın kompleks oluşturma kabiliyetindeki farkın, polarite farklarından beklenenden daha az olması dimetoksietanın iki dişli karakteri ile açıklanabilir.

### 3.7.2. Seçicilik Üzerine Çözücünün Etkisi

AGOSTINO ve arkadaşları<sup>(98)</sup>, çözücünün dielektrik sabiti ve artışın etkisini incelemek üzere metanol, etanol ve n-propanol içinde disiklohekso-18-crown-6 ile alkali metal iyonlarının reaksiyonları üzerine çalışmışlardır. Ligandda seçicilik düşünülürse, sezyum ve sodyuma kıyasla her üç çözücüde potasyumun tercih edilmesine karşın, metanolden propanole doğru  $\text{Na}^+$  ile Cs arasındaki rekabetin  $\text{Cs}^+$  lehine değiştiği bulunmuştur.

Dibenzo-18-crown-6 ile alkali metal iyonlarının kompleksleşmelerindeki seçicilik metanol, dimetilformamid ve dimetil-

sülfoksit çözücüleri arasında değişir. Bu ligand, su içinde  $K^+$  ye kıyasla  $Na^{++}$  tercih eder, fakat metanol içinde tam zıttı olan bir tercih gösterir.

ARNETT ve MARIARITY (91), çeşitli çözeltilerde alkali metal katyonlarla disiklohekso-18-crown-6 kompleksleri üzerine çalıştılar ve küçük katyonların makrosiklik komplekslerine kıyasla büyük katyonların makrosiklik komplekslerinin çözücünden daha az etkilendiğini saptadılar.

### 3.8. MAKROSİKLIK ETKİ

Benzer yapıdaki açık zincir ligandlarından: halkalı ligand komplekslerinde daha fazla gözlenen kararlılığı açıklamak için "MAKROSİKLIK ETKİ" terimi CABINNESS ve MARGERUM<sup>(99)</sup> tarafından ortaya atılmıştır. Bu araştırmacılar halkalı tetraamin ligandların düz zincir karşıtlarına göre kararlılık artmasının, bakır (II) nin tekdişli ve çokdişli amin komplekslerinde kelat etkisinden 10 defa daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Halkalı ligandların düz zincir karşılıkları üzerinde kompleks oluşturma gücündeki bu artmanın ortak olduğu görülmektedir. Örneğin, halkalı taç eterlere karşılık gelen açık zincir polieterlerin çok daha fazla kararlı kompleksler oluşturdıkları da gözlenmiştir. Makrosiklik etkinin varlığı üzerindeki tutarlılığa rağmen, uyumsuzluk, onun özel termodinamik kökeninde ortaya çıkar. Kelat etkisi oldukça iyi bir şekilde kurulmuş iken, makrosiklik etki en azından bilinen bir tahmine dayanan bir kavram olduğundan entropik kökenlidir<sup>(100)</sup>; makrosiklik etkinin, halkalı ligand reaksiyonlarında daha uygun entalpi ve entropi terimlerinin bir sonucu olup olmadığı konusunda henüz bir fikir birliğine ulaşılamamıştır. Bu etkiyi açıklamak üzere çeşitli termodinamik ve kinetik yaklaşımlar önerilmiştir.

### 3.8.1 Taç Eterler Üzerine Makrosiklik Etki

FRENSDORFF<sup>(90)</sup>, taç eterlerin kompleks oluşturma reaksiyonlarının termodinamiğinin tanımını yaptığı çalışmada, taç eter komplekslerinin açık zincir benzerlerine göre kararlılıklarının dikkate değer bir şekilde artış gösterdiğini ve özellikle sodyum ve potasyumlu pentaglim ve 18-crown-6'nın metanol içindeki komplekslerinin karşılaştırılmasında, halkalı ligand komplekslerinin denge sabitlerinin  $10^3$  ile  $10^4$  lük bir artış gösterdiğini açıklamıştır. Uçlardaki oksijenler arasındaki elektostatik itim gücü ve ligand çevresindeki katyonların sarılarak kapanmasında entropi değişiminin yetersiz olması nedeniyle, tam olarak kapanmasını tamamlayamayan açık zincirli ligandlarda kararlılığın daha düşük olduğu varsayımını ortaya koymuştur. Metanolde bu ve diğer reaksiyonlarında oluşan entalpi değişiklikleri makrosiklik etkinin doğasının tanınmasına yardımcı olmuş ve kesinlik kazandırmıştır<sup>(95-101)</sup>. Tablo 10'da gözlemler üzerindeki özetler sunulmuştur.

Tetraamin ligandlara karşılık olarak kullanılan taç eterlerin makrosiklik etkiler çalışmasında farklı üstünlükler vardır. Bu üstünlükler : (i) ligandların nötr pH değerinde yüksüz olması ve onların kompleks oluşturma yeteneklerinin pH yabağı olmaması (ii) ligandlarla, kompleks oluşturan metal iyonlarının stereokimyasal üstünlüğe sahip olması ve geçiş metal iyonlarına benzemeyen basit olarak yüklenebilmiş, küre şeklinde sayılabilecek toprak alkali vealkali metal iyonları olmaları (iii) ligandların kinetik reaksiyonlarının çok hızlı olması nedeniyle eş ölçümlerin her zaman gözlenebilir olmasıdır.

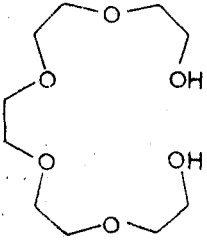
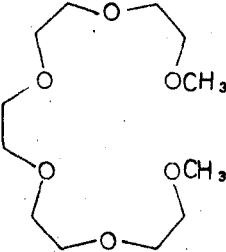
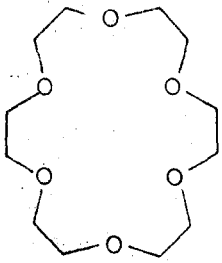
Karşılaştırma, dibenzo-18-crown-6, pentaglim komplekslerinin termodinamik özellikleri arasında yapılmıştır<sup>(101)</sup>. Birden fazla parametre çeşitlemesi olduğunda (halka oluşturma ve substitüsyon durumlarında) kararlılık durumları ele alınmalıdır. Gerçekten, küçük halka substitüentlerinin var olması halinde seçicilikte de dikkate değer değişikliklere neden olur.

Tablo 10 daki bilgilerin sınanmasıyla, makrosiklik etkiyi anlamak için çalışılan katyonlar arasında,  $\Delta S$  yada  $\Delta H$  değerlerinde çoğalma eğilimlerinin olmadığı gösterilmiştir.

Gerçekten, düz zincir ligand kadar halkalı ligand komplekslerinin her durumdaki dengelerinin daha baskın durumda olması, bu makrosiklik etkinin kökeni üzerine kabul edilen bir sonuçtur. Sodyum iyonu ile kompleksi, çok az bir entalpi yardımıyla oluşan entropi sayesinde çok fazla kararlılık gösterir. KODAMA ve KIMURA<sup>(102)</sup>, makrosiklik etkiyi açıklamada;  $Pb(18\text{-crown-6})^{2+}$  ile  $Pb(\text{tetraglim})^{2+}$  ve  $Pb(\text{tetraglim})_2^{2+}$  ninkararlı durumlarını karşılaştırmışlar ve entropiye yeterli katkıları ile bu etkinin nedenini izah etmişlerdir. Tetraglim bileşiğinin 18-crown-6 dan daha oksijen donör atomuna sahip olduğu bilinmelidir. Diğer yandan tablo 10 da görüldüğü gibi potasyum kompleksinin kararlı kalması tamamen entalpi yardımıyla oluşturulmasına bağlıdır. Sonuç olarak, baryum kompleksi entalpinin üstün olmasına rağmen hem entalpi hem de entropiyle kararlıdır. Kompleks yapıların açıklığa kavuşturulması, bu sonuçların anlaşılmasında önemli olabilir. Taç eter ligandı potasyum iyonu ve aynı büyüklüğe sahip baryum iyonu varlığında (Şekil 9.5) de gösterildiği gibi ligand boşluğuna yerleşir, sodyum iyonu varlığında ise (Şekil 9.49) ligand iyon etrafına katlanarak kompleks oluştururlar.

Makrosiklik etkinin kaynağı , halkalı ve benzeri halkalı olmayan polieterlerin sonuçlarıyla tanımlanacak kadar basit bir işlem değildir. Bu etkinin oluşmasında farklı sistemlere farklı denge faktörleri cevap verir.

TABLO 10. % 99 luk metanol içinde 25 de taç eter ve açık zincir benzerlerinin metal kompleks oluşumlarının termodinamiği (95-101).

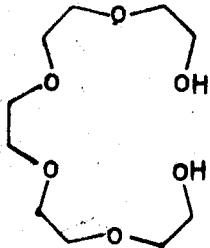
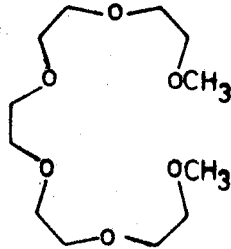
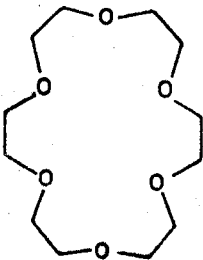
Ligand	Kasyon	log K	$\Delta H$ ( Kkal mol <sup>-1</sup> )	T $\Delta S$ ( Kkal mol <sup>-1</sup> )
	K <sup>+</sup>	2.05	6.37	3.57
	Ba <sup>2+</sup>	3.96	6.71	1.31
	Na <sup>+</sup>	1.0	9.14	7.7
	K <sup>+</sup>	2.27	8.16	5.06
	Ba <sup>2+</sup>	2.51	5.64	2.22
	Na <sup>+</sup>	4.33	8.11	2.20
	K <sup>+</sup>	6.05	13.21	4.96
	Ba <sup>2+</sup>	7.0	10.38	0.83

### 3.8.2 Makrosiklik Etkideki Çözücünün Rolü

Makrosiklik etkideki çözücünün rolünü ve hidrojen bağlarını daha iyi anlamak için IZATT ve arkadaşları<sup>(95)</sup> farklı hidrojen bağı kapasitesine sahip iki açık zincir polieter ve bar-

yum ve potasyum iyonlarıyla 18-crown-6 nın %99 ve %90 lık metanol çözücüsündeki reaksiyonları üzerine çalışmışlar ve sonuçları tablo 11de sunulmuştur.

TABLO 11.25 C. %90 ve %99 metanolde düz zincir polieter ve taç eterle  $Ba^{2+}$  ve  $K^+$  yumun reaksiyonlarında de denge sabitleri (95).

Ligand	Kasyon	logK	
		90%.MeOH	99%.MeOH
	$K^+$ $Ba^{2+}$	1.91 3.42	2.05 3.96
	$K^+$ $Ba^{2+}$	1.96 2.34	2.27 2.51
	$K^+$ $Ba^{2+}$	5.35 6.56	6.05 7.0

HİNZ ve MARGERUM<sup>(103)</sup>, açık zincir ligandlara karşı halkalı ligandların çözünürlükleri arasındaki farklılıkların, farklı sonuçlar veren kuvvetli ve değişik çözünürlüğe sahip çözücülerde yapılan iki tip ligand komplekslerinin kararlılıklarının karşılaştırılmasından sonra makrosiklik etkiden dolayı meydana geldiğini açıklamışlardır.

Daha düşük değerdeki bağlayıcı etkiye sahip ligandların çözücülerdeki reaksiyonları, daha yüksek polarite ya da hidrogen bağı kapasitesine sahip çözücülerden daha düşük bir makrosiklik etki gösterir.

Çözünürlük entalpisinin açıklamasında mantığa uygun olarak yapılan tahmin, bu etkinin çok az makrosiklik etkinin gözlenebildiği, çözünürlük etkisinin olmadığı gaz fazında olabileceği şeklinde yapılmıştır. Çözücü ve ligandlar arasındaki hidrogen bağları %99 luk metanol çözeltilisinde, %90 luk metanol çözeltilisinden (%99 luk, daha düşük dielektrik sabitli) daha düşük enerji içerir.

Böylece, açık zincirli ligandların çözülememesinden; açık zincir ligandla, %99 luk metanoldeki çözeltilisinde kararlılığı daha küçük olan 18-crown-6 nin kararlılıkları arasındaki farklılıklardan, onların oluşturdukları komplekslerin entalpi kararlılıkları sorumludur. Tablo 11 de tam karşıt olan durumlar gösterilmiştir. %99 luk metanoldeki,  $K^+$ -taç eter ve  $K^+$ -glim komplekslerinin log K değerleri 3.4 iken %99 luk metanoldeki komplekslerin log K değeri yaklaşık 3.8 dir. Makrosiklik etkinin düşük dielektrik sabitine sahip çözücülerde daha büyük olduğu, çalışılan tüm sistemlerde gösterilmiştir.

### 3.9. TERMODİNAMİK BİLGİ TABLOSU

Tablo 12 de çözeltili içinde makrosiklik ligandların katyonlarla olan reaksiyonlarının termodinamik bilgileri özet şeklinde verilmiştir. Bu bilgiler;





tipindeki genel bir kompleksleşme reaksiyonunda, ligandın ve metal tuzunun bilinen stokiometrik miktarları içeren bir çözeltilerde, ligandın ve serbest metaliyonunun derişimleri tayin edilerek kompleksin oluşum denge sabitini hesaplamak mümkündür. Fiziko kimyasal sabitleri saptanması için derişim hesaplamada kullanılan başlıca yöntemler şunlardır;

#### I. Elektrokimyasal teknikler

- a. Potansiyometrik ölçümler
- b. Elektrik iletkenlik ölçümleri

#### II. Spektroskopik teknikler

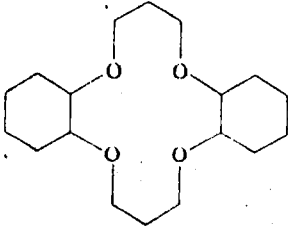
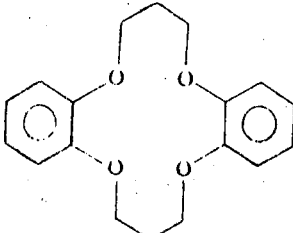
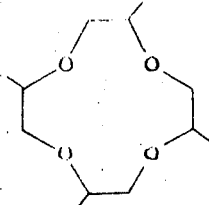
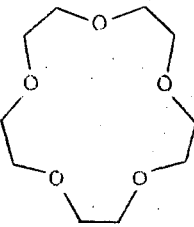
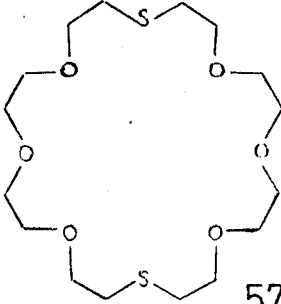
- a. Proton manyetik rezonans spektroskopisi
- b. Karbon-13 manyetik rezonans spektroskopisi
- c. Diğer nükleer manyetik rezonans spektroskopileri
- d. Elektronik spektroskopileri

#### III. Ekstraksiyon tekniği

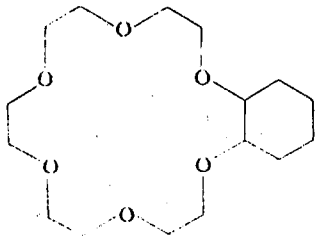
#### IV. Kalorimetrik tekniği

Tablodaki değerler 25°C ve sıcaklıklardaki reaksiyonlar için verilmiştir. Aslında sentezlenen ligand sayısı burada belirtilenlerden fazladır. Bazıları için belirgin katyonlarla yaklaşık kararlılık sabitleri yazılmıştır. Katı fazda değişik katyonlarla, makrosiklik ligandların pek çok sayıdaki komplekslerinin hiçbirinin termodinamik bilgileri mevcut değildir.

TABLO 12 Çözelti içinde katyonlar ile taç eterlerin etkileşimlerinin Log K  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri

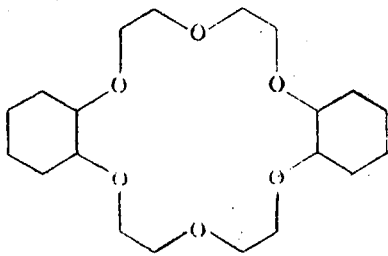
Ligand	İyon	Log K		$\Delta H$		$\Delta S$	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
 53	Na <sup>+</sup>	2.18	Pot				MeOH $\mu$
	K <sup>+</sup>	1.30	Pot				MeOH $\mu$
 54	Na <sup>+</sup>	2.18	Spec				THF
 55	Na <sup>+</sup>	1.41	Pot				MeOH $\mu$
 56	Na <sup>+</sup>	0.70	Cal	-1.80	Cal	-1.8	H <sub>2</sub> O
	K <sup>+</sup>	0.74	Cal	-4.1	Cal	-10.4	H <sub>2</sub> O
	Rb <sup>+</sup>	0.62	Cal	-1.90	Cal	-3.5	H <sub>2</sub> O
	Cs <sup>+</sup>	0.8	Cal	-1.3	Cal	-0.7	H <sub>2</sub> O
	Ag <sup>+</sup>	0.94	Cal	-3.23	Cal	-0.5	H <sub>2</sub> O
	Tl <sup>+</sup>	1.23	Cal	-4.01	Cal	-7.8	H <sub>2</sub> O
	Sr <sup>2+</sup>	1.95	Cal	-0.9	Cal	6	H <sub>2</sub> O
	Ba <sup>2+</sup>	1.71	Cal	-1.14	Cal	4	H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>	1.68	Cal	-3.60	Cal	-4.0	H <sub>2</sub> O
	Pb <sup>2+</sup>	1.85	Cal	-3.26	Cal	2.5	H <sub>2</sub> O
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.71	Cal	-0.24	Cal	7.0	H <sub>2</sub> O
 57	Ag <sup>+</sup>			-13.81	Cal		H <sub>2</sub> O
	H <sup>+</sup>			0	Cal		H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>			-13.53	Cal		H <sub>2</sub> O
	Pb <sup>2+</sup>			0	Cal		H <sub>2</sub> O

Ligand	İyon	Log K		ΔH		ΔS	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
	Ba <sup>2+</sup>	3.87	Cal	-7.58	Cal	-7.9	H <sub>2</sub> O
		6.0	Cal	-10.66	Cal	-8.5	70% MeOH
		6.56	Cal	10.33	Cal	0.8	90% MeOH
		7.0	Cal	-10.23	Cal	0.7	MeOH
	Hg <sup>2+</sup>	2.42	Cal	-4.69	Cal	-4.7	H <sub>2</sub> O
		Pb <sup>2+</sup>	4.27	Cal	-5.16	Cal	2.2
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		6.5	Cal	-9.19	Cal	1.1
		1.23	Cal	-2.34	Cal	-2.2	H <sub>2</sub> O
	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4.27	Cal	-9.27	Cal	-11.6	MeOH
		4.25	Cal	-10.71	Cal	-14.3	MeOH
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.99	Cal	-10.65	Cal	-17.51	MeOH
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.98	Cal	-9.99	Cal	-15.33
	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		3.90	Cal	-9.85	Cal	-15.2
		CH <sub>2</sub> CH					
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C} \end{array}$	4.02	Cal	-10.52	Cal	-17.0	MeOH
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{NH}_2\text{NH}_3^+ \end{array}$	4.13	Cal	-10.39	Cal	-16.0
4.21	Cal		-10.43	Cal	-15.7	MeOH	
	HONH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.99	Cal	-9.01	Cal	-12.0	MeOH
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.90	Cal	-7.76	Cal	-12.7
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.76	Cal	-6.73	Cal	-14.5	MeOH
		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.85	Cal	-5.40	Cal	-14.3
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.98	Cal	-7.36	Cal	-15.6	MeOH



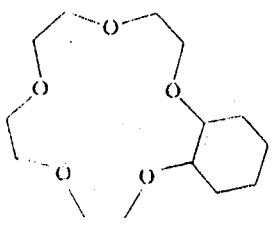
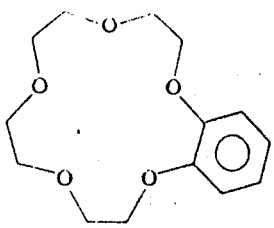
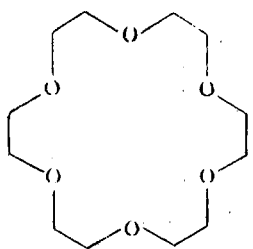
58

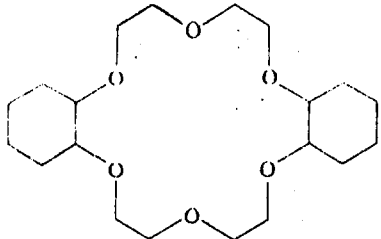
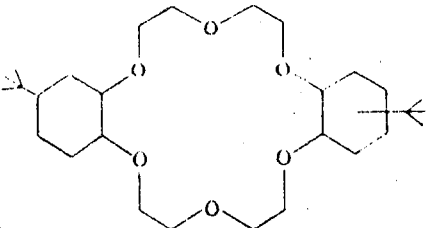
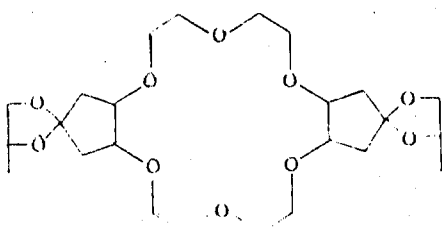
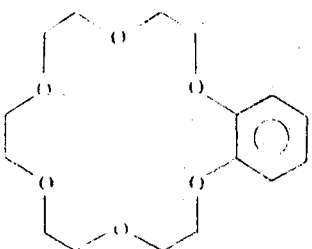
Li <sup>+</sup>	<0.7	Pot			H <sub>2</sub> O μ
Na <sup>+</sup>	0.8	Pot			H <sub>2</sub> O μ
	4.09	Pot			MeOH μ
K <sup>+</sup>	1.90	Pot			H <sub>2</sub> O μ
	5.89	Pot			MeOH μ
Cs <sup>+</sup>	0.8	Pot			H <sub>2</sub> O μ
	4.30	Pot			MeOH μ
Ag <sup>+</sup>	1.52	Pot			MeOH μ
	1.7-1.9	Pot			H <sub>2</sub> O μ
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.1	Pot			H <sub>2</sub> O μ

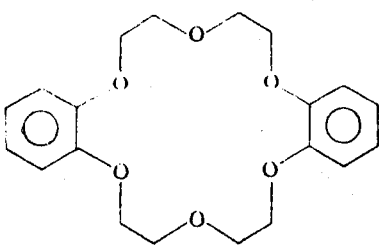
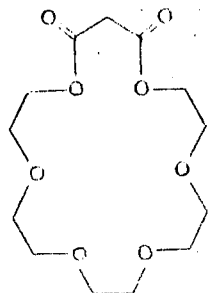


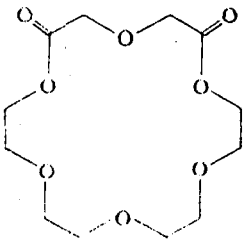
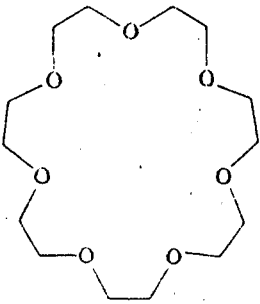
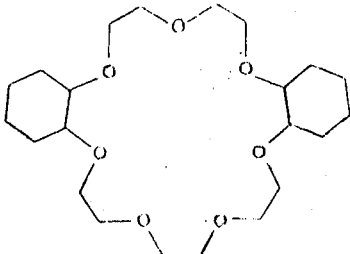
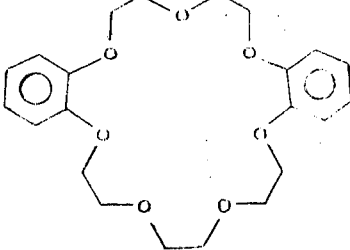
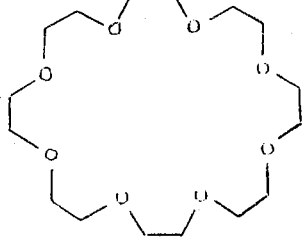
59

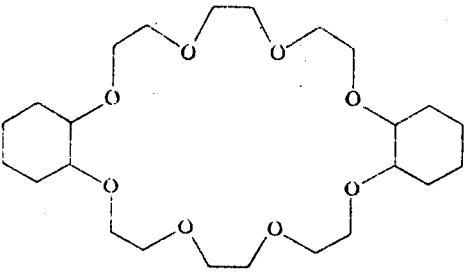
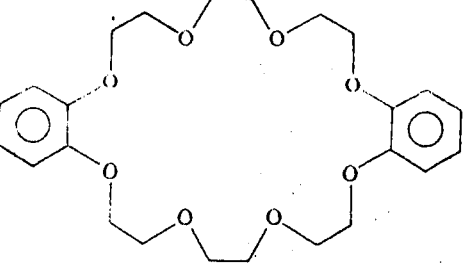
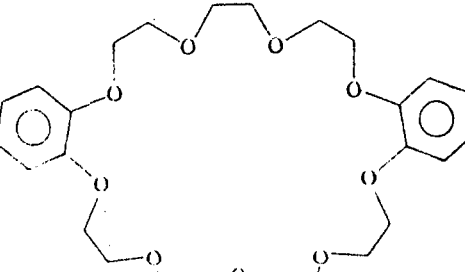
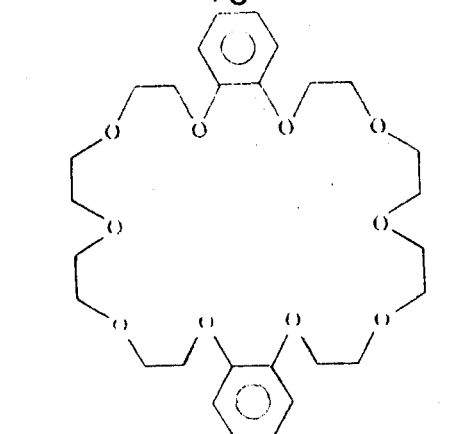
Li <sup>+</sup>	0.6	Pot			H <sub>2</sub> O μ
Na <sup>+</sup>	4.08	Pot			MeOH μ
	1.21	Cal	0.16	Cal	6.1
K <sup>+</sup>	2.02	Cal	-3.88	Cal	-3.8
	6.01	Pot			MeOH μ
Rb <sup>+</sup>	1.52	Cal	-3.33	Cal	-4.2
Cs <sup>+</sup>	0.96	Cal	-2.41	Cal	-3.7
	4.61	Pot			MeOH μ
	0.59	Pot			MeOH μ
Ag <sup>+</sup>	2.16	Cal	0.07	Cal	11.0
Tl <sup>+</sup>	2.44	Cal	-3.62	Cal	-4.0
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.93	Cal	-2.16	Cal	1.6
	0.6-1.8	Cal	6.1	Cal	2.6
Sr <sup>2+</sup>	3.24	Cal	-3.68	Cal	2.5
Ba <sup>2+</sup>	3.57	Cal	-4.92	Cal	-0.2
Hg <sup>2+</sup>	2.75	Cal	-0.71	Cal	10.2
Pb <sup>2+</sup>	4.95	Cal	-5.58	Cal	3.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.33	Cal	-2.16	Cal	-1.2
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.82	Cal	-0.77	Cal	1.2
	0.69	Cal	1.57	Cal	-2.1

Ligand	İyon	Log K		$\Delta H$		$\Delta S$	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
 60	Li <sup>+</sup>	<1.0	Pot				H <sub>2</sub> O $\mu$
	Na <sup>+</sup>	<0.3	Pot				H <sub>2</sub> O $\mu$
	K <sup>+</sup>	3.71	Pot				MeOH $\mu$
		0.6	Pot				H <sub>2</sub> O $\mu$
	Cs <sup>+</sup>	3.58	Pot				MeOH $\mu$
		1.88	Pot				MeOH $\mu$
	2.78	Pot				MeOH $\mu$	
	1.91	Pot				MeOH $\mu$	
 61	Na <sup>+</sup>	0.72	Cal	-1.77	Cal	-2.6	20% MeOH
		1.17	Cal	-2.63	Cal	-3.5	40% MeOH
		1.64	Cal	-3.78	Cal	-5.2	60% MeOH
		1.99	Cal	-3.82	Cal	-3.7	70% MeOH
	K <sup>+</sup>	2.26	Cal	-8.32	Cal	-17.6	80% MeOH
		3.54	Con				Acc $\mu$
		1.20	Cal	-1.8	Cal	-0.5	20% MeOH
		1.92	Cal	-2.51	Cal	0.4	40% MeOH
	Rb <sup>+</sup>	1.5	Cal				70% MeOH
		4.15	Cal	-13.9	Cal	-27.6	70% MeOH
		2.2	Cal				80% MeOH
		4.80	Cal	-15.50	Cal	-29.9	80% MeOH
	Cs <sup>+</sup>	0.97	Pot				50% THF
		0.38	Cal	-2.33	Cal	-6.1	H <sub>2</sub> O
		1.8	Cal				70% MeOH
		3.77	Cal	-12.0	Cal	-23.5	70% MeOH
	0.46	Pot				50% THF	
 62	Cs <sup>+</sup>	1.70	Cal	-2.43	Cal	-0.4	70% MeOH
		Ca <sup>2+</sup>	0	Cal			70% MeOH
		Sr <sup>2+</sup>	0	Cal			70% MeOH
		Ba <sup>2+</sup>	0	Cal			70% MeOH
	Co <sup>2+</sup>	0	Cal			70% MeOH	
	Cu <sup>2+</sup>	0	Cal			70% MeOH	
	Zn <sup>2+</sup>	0	Cal			70% MeOH	
	Cd <sup>2+</sup>	0	Cal			70% MeOH	
	Pb <sup>2+</sup>	2.04	Cal	-5.11	Cal	-7.8	70% MeOH
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	Cal			70% MeOH	
	Na <sup>+</sup>	0.8	Cal	-2.25	Cal	-3.9	H <sub>2</sub> O
2.76		Cal	-4.89	Cal	-3.8	70% MeOH	
3.66		Cal	-6.64	Cal	-5.5	90% MeOH	
4.36		Cal	-8.36	Cal	-8.1	MeOH	
K <sup>+</sup>		2.03	Cal	-6.21	Cal	-11.4	H <sub>2</sub> O
		4.33	Cal	-9.68	Cal	-12.7	70% MeOH
		5.35	Cal	-11.77	Cal	-15.0	90% MeOH
		6.05	Cal	-13.41	Cal	-17.3	MeOH
Rb <sup>+</sup>		1.56	Cal	-3.82	Cal	-5.7	H <sub>2</sub> O
		3.46	Cal	-9.27	Cal	-15.3	70% MeOH
Cs <sup>+</sup>	0.99	Cal	-3.97	Cal	-8.1	H <sub>2</sub> O	
	2.84	Cal	-8.09	Cal	-14.1	70% MeOH	
	4.62	Pot			-30.3	MeOH $\mu$	
	1.3	Pot				MeOH $\mu$	
Ag <sup>+</sup>	1.50	Cal	-2.17	Cal	-0.4	H <sub>2</sub> O	
THF	2.27	Cal	-4.44	Cal	-5.5	H <sub>2</sub> O	
Ca <sup>2+</sup>	<0.5	Cal				H <sub>2</sub> O	
Sr <sup>2+</sup>	2.51	Cal	-4.27	Cal	-2.8	70% MeOH	
	2.72	Cal	-3.61	Cal	0.3	H <sub>2</sub> O	
	5.0	Cal	-7.49	Cal	-2.5	70% MeOH	

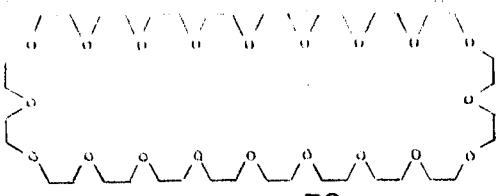
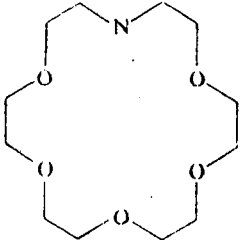
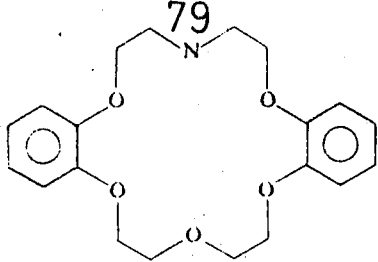
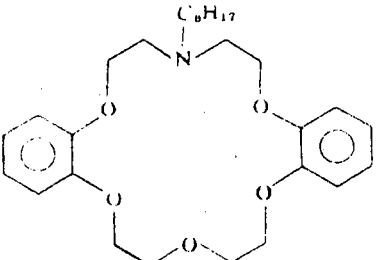
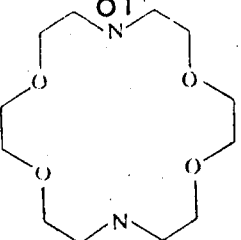
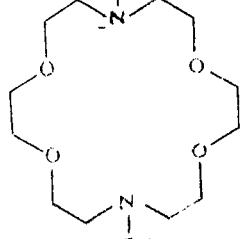
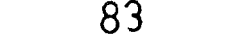
Ligand	İyon	Log K		$\Delta H$		$\Delta S$	Ortam	
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem			
 63	Na <sup>+</sup>	0.69	Cal	-1.57	Cal	-2.1	H <sub>2</sub> O	
		1.7	Cal	-2.5	Cal	-0.6	DMSO	
		~4.5	Cal	~-8.6	Cal	~-8.3	EtOH	
				-5.6	Cal	-1.9	MeOH	
		3.68	Pot				MeOH $\mu$	
	K <sup>+</sup>	1.63	Cal	-5.07	Cal	-12.2	H <sub>2</sub> O	
		2.7	Cal	-7.7	Cal	-13.5	DMSO	
				-10.5	Cal	-10.5	MeOH	
		5.38	Pot				MeOH $\mu$	
	Rb <sup>+</sup>	0.87	Cal	-3.97	Cal	-9.3	H <sub>2</sub> O	
	Cs <sup>+</sup>	3.49	Pot				MeOH $\mu$	
		0.9	Pot				H <sub>2</sub> O $\mu$	
	Ag <sup>+</sup>	1.59	Cal	-2.09	Cal	0.3	H <sub>2</sub> O	
	Tl <sup>+</sup>	1.83	Cal	-4.29	Cal	-6.0	H <sub>2</sub> O	
	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.57	Cal	-4.34	Cal	-7.4	H <sub>2</sub> O	
		1.1	Cal	-5.7	Cal	-14	H <sub>2</sub> O	
	Sr <sup>2+</sup>	2.64	Cal	-3.16	Cal	1.5	H <sub>2</sub> O	
	Ba <sup>2+</sup>	3.27	Cal	-6.20	Cal	-5.8	H <sub>2</sub> O	
	Hg <sup>2+</sup>	2.60	Cal	-2.55	Cal	3.3	H <sub>2</sub> O	
	Pb <sup>2+</sup>	4.43	Cal	-4.21	Cal	6.2	H <sub>2</sub> O	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.80	Cal	-3.41	Cal	-7.8	H <sub>2</sub> O		
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.66	Cal	-0.90	Cal	0	H <sub>2</sub> O		
 64	Li <sup>+</sup>	< 0.6	Con				H <sub>2</sub> O $\mu$	
	Na <sup>+</sup>	1.42	Con				H <sub>2</sub> O $\mu$	
	K <sup>+</sup>	2.08	Con				H <sub>2</sub> O $\mu$	
	Cs <sup>+</sup>	0.9	Con				H <sub>2</sub> O $\mu$	
	Rb <sup>+</sup>	1.53	Con				H <sub>2</sub> O $\mu$	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.28	Con				H <sub>2</sub> O $\mu$	
 65	Na <sup>+</sup>	3.59	Pot				MeOH	
	K <sup>+</sup>	4.48	Pot				MeOH	
	Rb <sup>+</sup>	4.66	Pot				MeOH	
	<i>t</i> -butNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	< 1.5	NMR					CDCl <sub>3</sub>
	PhCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6.18	NMR					CDCl <sub>3</sub>
 66	Na <sup>+</sup>	4.72	Con				Ace $\mu$	
	K <sup>+</sup>	5.10	Con				Ace $\mu$	

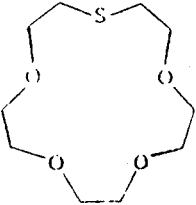
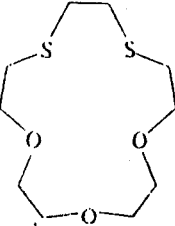
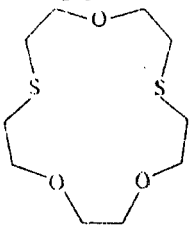
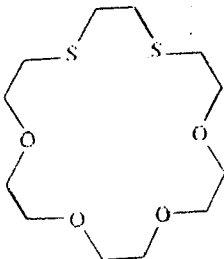
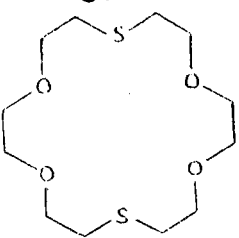
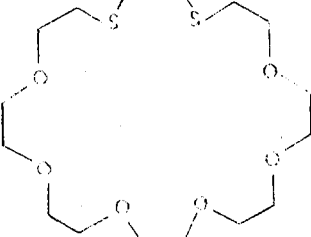
Ligand	Iyon	Log K		ΔH		ΔS	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
 67	Li <sup>+</sup>	<0	Spec				H <sub>2</sub> O
		3.0	Con				DMF
	Na <sup>+</sup>	3.26	Con				PC
		1.16	Spec				H <sub>2</sub> O
		4.5	Cal	-7.48	Cal	-4.49	MeOH
		2.69	Con	-6	T	-7	DMF, 30°C
		3.66	Con	-3.9	T	3.9	DMF, 30°C
		5.04	Con				Acnit μ
		3.30	Con				DMSO
		3.34	Con				DMF
	K <sup>+</sup>	3.88	Con				PC
		1.67	Spec				H <sub>2</sub> O
		5.00	Pot				MeOH μ
		5.1	Cal	-9.58	Cal	-8.77	MeOH
		4.83	Con				Acnit μ
		1.87	Pot				50% THF
		2.5	Cal	-5.5	Cal	-6.9	DMSO
		3.42	Con				DMSO
		3.56	Con				DMF
		5.08	Con				PC
	Rb <sup>+</sup>	1.08	Spec				H <sub>2</sub> O
		1.35	Pot				50% THF
		3.37	Con				DMSO
		3.54	Con				DMF
3.76		Con				PC	
Cs <sup>+</sup>		0.83	Spec				H <sub>2</sub> O
	3.55	Pot				MeOH μ	
	2.92	Pot				MeOH μ	
	3.30	Con				DMSO	
	3.48	Con				DMF	
	3.55	Con				PC	
	Ag <sup>+</sup>	1.41	Spec				H <sub>2</sub> O
		1.50	Spec				H <sub>2</sub> O
	Tl <sup>+</sup>	1.50	Spec				H <sub>2</sub> O
		1.0	Spec				H <sub>2</sub> O
Sr <sup>2+</sup>	~1.95	Spec				H <sub>2</sub> O	
	4.28	Cal	-5.06	Cal	2.65	MeOH	
BaCl <sup>+</sup>	~2.15	Spec				H <sub>2</sub> O	
	1.89	Spec				H <sub>2</sub> O	
Pb <sup>2+</sup>	~2.15	Spec				H <sub>2</sub> O	
	1.89	Spec				H <sub>2</sub> O	
La <sup>3+</sup>	<0	Spec				H <sub>2</sub> O	
	~0.30	Spec				H <sub>2</sub> O	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	~0.30	Spec				H <sub>2</sub> O	
	4.11	NMR				Chlor	
 68	Na <sup>+</sup>	1.8	Cal	-1.1	Cal	4.7	MeOH
	K <sup>+</sup>	2.55	Cal	-7.91	Cal	-14.9	MeOH
	Ba <sup>2+</sup>	1.41	Cal	-4.88	Cal	-10	MeOH

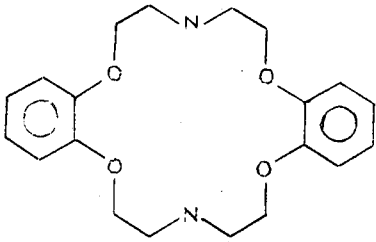
Ligand	Iyon	Log K		$\Delta H$		$\Delta S$	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
	Na <sup>+</sup>	2.5	Cal	-2.27	Cal	3.7	MeOH
	K <sup>+</sup>	2.79	Cal	-5.87	Cal	-6.9	MeOH
	Ba <sup>2+</sup>	3.1	Cal	-0.46	Cal	12.7	MeOH
69							
	K <sup>+</sup>	4.41	Pot				MeOH $\mu$
	Cs <sup>+</sup>	5.02	Pot				MeOH $\mu$
70							
	Cs <sup>+</sup>	1.9	Pot				H <sub>2</sub> O $\mu$
71							
	Na <sup>+</sup>	2.40	Pot				MeOH $\mu$
	K <sup>+</sup>	4.30	Pot				MeOH $\mu$
	Cs <sup>+</sup>	4.20	Pot				MeOH $\mu$
		1.9	Pot				MeOH $\mu$
72							
	K <sup>+</sup>	3.48	Pot				MeOH $\mu$
	Cs <sup>+</sup>	4.15	Pot				MeOH $\mu$
73							

Ligand	Iyon	Log K		$\Delta H$		$\Delta S$	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
	Cs <sup>+</sup>	1.9	Pot				MeOH $\mu$
74							
	Na <sup>+</sup>	1.54	Cal	-7.75	Cal	-18.9	70% MeOH
	K <sup>+</sup>	2.42	Cal	-8.54	Cal	-17.6	70% MeOH
		3.49	Pot				MeOH
	Rb <sup>+</sup>	2.55	Cal	-8.72	Cal	-17.6	70% MeOH
	Cs <sup>+</sup>	2.48	Cal	-8.93	Cal	-18.6	70% MeOH
		3.78	Pot				MeOH
75							
	Na <sup>+</sup>	1.50	Cal	-11.74	Cal	-32.5	70% MeOH
	K <sup>+</sup>	2.86	Cal	-9.50	Cal	-18.8	70% MeOH
	Cs <sup>+</sup>	1.42	Cal	-6.14	Cal	-14.1	70% MeOH
76							
	Na <sup>+</sup>	2.114	Spec	-4	T	-3.74	MeOH $\mu$
	K <sup>+</sup>	4.568	Spec	-11.5	T	-17.7	MeOH $\mu$
		1.35	Pot				50% 111F
	Rb <sup>+</sup>	4.643	Spec	-12.7	T	-21.4	MeOH $\mu$
		1.56	Pot				50% 111F
	Cs <sup>+</sup>	4.230	Spec	-11.2	T	-18.2	MeOH $\mu$
	H <sup>+</sup>	4.505	Spec	11	T	16.3	MeOH $\mu$
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.431	Spec	5.5	T	7.32	MeOH $\mu$
77							



Ligand	Iyon	Log K		ΔH		Ortam	
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
	K <sup>+</sup>	1.90	Pot			MeOH μ	
78 	K <sup>+</sup>	3.90	Pot			MeOH μ	
	Ag <sup>+</sup>	3.3	Pot			MeOH μ	
79 	K <sup>+</sup>	3.20	Pot			MeOH μ	
80 	K <sup>+</sup>	4.10	Pot			MeOH μ	
81 	K <sup>+</sup>	2.04	pH			MeOH μ	
	Ag <sup>+</sup>	7.8	pH	-9.15	Cal	5.0	H <sub>2</sub> O
	Sr <sup>2+</sup>	2.56	pH	-2.6	Cal	3.1	H <sub>2</sub> O
	Ba <sup>2+</sup>	2.97	pH	-3.0	Cal	3.6	H <sub>2</sub> O
	Cd <sup>2+</sup>	5.25	pH	-0.7	Cal	21.6	H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>	17.85	pH	-17.15	Cal	24.3	H <sub>2</sub> O
82 	Na <sup>+</sup>	3.26	Pot			95% MeOH μ	
	K <sup>+</sup>	4.38	Pot			95% MeOH μ	
	Rb <sup>+</sup>	4.3	Pot			MeOH μ	
	Ca <sup>2+</sup>	4.4	Pot			95% MeOH μ	
	Sr <sup>2+</sup>	6.1	Pot			95% MeOH μ	
	Ba <sup>2+</sup>	6.7	Pot			95% MeOH μ	
83 							

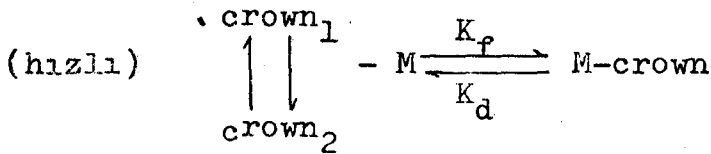
Ligand	Iyon	Log K		ΔH		ΔS	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
	Ag <sup>+</sup>	4.97	Cal	-9.37	Cal	-8.7	H <sub>2</sub> O
		2.45	Cal	-3.47	Cal	-0.4	H <sub>2</sub> O
	Tl <sup>+</sup>	0.80	Cal	-7.69	Cal	-22.1	H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>			-16.87	Cal		H <sub>2</sub> O
	Pb <sup>2+</sup>	1.65	Cal	-5.14	Cal	9.7	H <sub>2</sub> O
<b>84</b> 	Ag <sup>+</sup>	5.56	Cal	12.12	Cal	15.2	H <sub>2</sub> O
		3.31	Cal	-5.57	Cal	-3.5	H <sub>2</sub> O
	Tl <sup>+</sup>	<0.6	Cal				H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>			-11.32	Cal		H <sub>2</sub> O
	Pb <sup>2+</sup>	5.06	Cal	-7.79	Cal	-3.0	H <sub>2</sub> O
<b>85</b> 	Ag <sup>+</sup>			-16.57	Cal		H <sub>2</sub> O
		2.70	Cal	-1.00	Cal	9.0	H <sub>2</sub> O
	Tl <sup>+</sup>	<0.2	Cal				H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>			-16.10	Cal		H <sub>2</sub> O
	Pb <sup>2+</sup>	2.91	Cal	-5.00	Cal	-3.5	H <sub>2</sub> O
<b>86</b> 	Tl <sup>+</sup>	1.38	Cal	-7.33	Cal	-19.7	H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>			-11.32	Cal		H <sub>2</sub> O
		5.06	Cal	-7.79	Cal	-3.0	H <sub>2</sub> O
	Pb <sup>2+</sup>	2.63	Cal	-8.83	Cal	-17.6	H <sub>2</sub> O
	<b>87</b> 	K <sup>+</sup>	1.15	Pot			
Ag <sup>+</sup>		4.34	Pot				H <sub>2</sub> O
				-16.86	Cal		H <sub>2</sub> O
Tl <sup>+</sup>		0.93	Cal	-11.00	Cal	-32.6	H <sub>2</sub> O
Hg <sup>2+</sup>				-17.67	Cal		H <sub>2</sub> O
Pb <sup>2+</sup>		3.13	Cal	-21.17	Cal	-56.7	H <sub>2</sub> O
<b>88</b> 	Ag <sup>+</sup>	4.47	Cal	-14.31	Cal	-27.5	H <sub>2</sub> O
		4.98	Cal	-2.09	Cal	15.8	H <sub>2</sub> O
	Tl <sup>+</sup>			0	Cal		H <sub>2</sub> O
	Hg <sup>2+</sup>			-13.72	Cal		H <sub>2</sub> O
	Pb <sup>2+</sup>			0	Cal		H <sub>2</sub> O
<b>89</b>							

Ligand	İyon	Log K		$\Delta H$		$\Delta S$	Ortam
		Değer	Yöntem	Değer	Yöntem		
	$K^+$	1.63	Pot				MeOH, $\mu$
90							

### 3.10. KINETİĞİ

D.M.F. içinde dibenzo-18-crown-6 ile sodyumun reaksiyon kinetiği üzerine SECHORI ve arkadaşları<sup>(104)</sup> tarafından çalışılmıştır. Yazarlar dinamik dengenin çözünmüş sodyum iyonu ile bir diğer sodyum iyonunun diğerinin yerine yerleştiği durumundaki bir bimoleküler değişim dengesinden daha fazla koordine olmamış ligand etkileşimi içerdiği sonucuna varmışlardır.

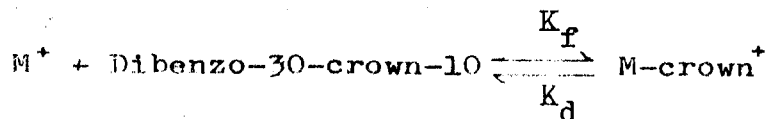
CHOCK<sup>(105)</sup> metanol içinde tek değerli katyonlarla dibenzo-30-crown-10 etkileşimini incelemiştir. Onların sonuçları tablo 13 da listelenmiştir. Değişik konformasyonlar arasında metal iyonuyla crown moleküller çabuk bir şekilde yer değiştiren reaksiyonu içeren en basit reaksiyon şemasının aşağıdaki şekilde olabileceği düşünülmüştür.



$NH_4$  ve metal katyonlar arasındaki fark organik katyonların daha sıkı konformasyonal ihtiyaçlarıyla açıklanır.

Substitüentlerin ve çözücülerin taç eterlere olan etkisini inceleyen kinetik çalışmaları SCHORI ve diğerleri<sup>(86)</sup> tarafından yapılmıştır. Sodyumla dibenzo-18-crown-6 da kompleksleşme aktivasyon enerjisi, çalışılan bütün çözücüler için aynıdır (52,7 kJ/mol). Fakat hızı metanoldeki disiklohekso-18-crown-6 için oldukça düşüktür. Enerjideki bu fark konformasyonal düzenleme etki için gerekli olan, aromatik substitüsyon olması kabul edilir. Böylece, dekompleksleşme basamağında ligandın bükülebilirliği önemli bir faktör olduğu görülür.

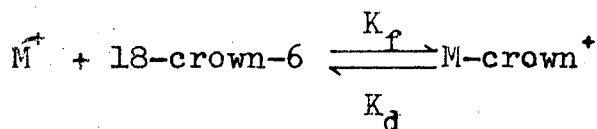
TABLO 13. 25°C de MeOH içinde reaksiyon için hız sabitleri (105)



Katyon	$k_f$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$k_d$ ( $s^{-1}$ )
Na <sup>+</sup>	> $1.6 \times 10^7$	> $1.3 \times 10^5$
K <sup>+</sup>	$6.0 \times 10^8$	$1.6 \times 10^4$
Rb <sup>+</sup>	$8.0 \times 10^8$	$1.8 \times 10^4$
Cs <sup>+</sup>	$8.0 \times 10^8$	$4.7 \times 10^4$
Tl <sup>+</sup>	$8.0 \times 10^8$	$2.5 \times 10^4$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	> $3.0 \times 10^8$	> $1.1 \times 10^5$

Metanolde 15-crown-5 ve 18-crown-6 ile katyon arasındaki kompleksleşmenin kinetiği EYRING ve arkadaşları (106,107) tarafından araştırılmıştır. Bu sonuçlar tablo 14'de görülmektedir.

18-crown-6'nin yüksek seçiciliğinin potasyum iyonu için ayrışma basamaklarının yavaş olusundan fazla olduğunu açıklamışlardır.

TABLO 14. 25°C de su içinde, reaksiyonu hız sabiti  $\mu = 0.3$  (106,107).

Katyon	$k_f$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$k_d$ ( $s^{-1}$ )
Na <sup>+</sup>	$2.2 \times 10^8$	$3.4 \times 10^7$
K <sup>+</sup>	$4.3 \times 10^8$	$3.7 \times 10^6$
Rb <sup>+</sup>	$4.4 \times 10^8$	$1.2 \times 10^7$
Cs <sup>+</sup>	$4.3 \times 10^8$	$4.4 \times 10^7$
Ag <sup>+</sup>	$11.3 \times 10^8$	$3.6 \times 10^7$
Tl <sup>+</sup>	$9.9 \times 10^8$	$5.3 \times 10^6$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$5.6 \times 10^8$	$4.4 \times 10^7$

#### 4. TAÇ BİLEŞİKLERİNİN UYGULAMA ALANLARI

##### 4.1. Giriş

Taç bileşiklerinin, çeşitli alanlarda uygulanabilir pratik yararları saptanarak, her geçen gün yeni uygulama alanları araştırılmaktadır.

Günümüzde, bu bileşikler ayırma tekniklerinde ve kimyasal analizlerde son derece ümit verici bir tablo sergilemektedir. Ayrıca, kimyasal reaksiyonların mekanizma ve hızlarına da etki edebilme yetenekleri, taç eterlerin son derece ilgi çekici bir üçüncü özelliği olarak karşımıza çıkmaktadır. Şu halde özetlenecek olursa; başta kimyada olmak üzere, kimyasal yöntemlerin gerekli olduğu tüm diğer bilim dallarında bu bileşiklerin uygulamaya dönük yararları, her geçen gün artmaktadır.

Taç bileşikleri özellikle analitik kimyada her geçen gün biraz daha önem kazanmaktadır. Bu bileşiklerin ilk sentezlendiği 1967 yılından günümüze kadar geçen süre zarfında, bu dalda büyük bir ilerleme kaydedilmiş ve bilhassa bu gelişmeler; i- iyon seçici sıvı-sıvı ekstraksiyonu<sup>(108-187)</sup>, ii- yarı geçirgen sıvı zar sistemleri oluşturma<sup>(188-217)</sup> iii- kromatografik<sup>(218-230)</sup> ve spektroskopik<sup>(231)</sup> yöntemler, iv- iyon seçici teknikler<sup>(232-275)</sup> ve izotop ayırma<sup>(154,221,226)</sup> ile optik ayırma<sup>(177,187,248,262,266,280)</sup> tekniklerini içeren elektroanalitik işlemler<sup>(276-279)</sup>.

Taç eterlerinin uygulama alanları hakkında araştırmalar

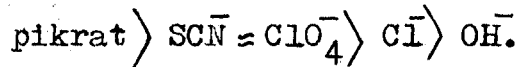
iki yaklaşımla sürdürülmektedir. bu yaklaşımlardan ilki, çeşitli araştırma gruplarınınca sentezlenen taç eterleri kullanarak bazı sorunları çözmeye; ikincisi ise, bilinen sorunlara en iyi çözümü getirebilecek özelliklerde yeni taç eterlerin tasarımı ve sentezi yaklaşımıdır. Bu amaçla, ayırım ve kimyasal tekniklerine yeni yöntemler ve hassas sonuçlar getirmek üzere, bir çok taç eterin sentez tasarımları sürdürülmektedir. Örneğin, taç eter yapısına asidik, bazik veya diğer fonksiyonel grupların substitüent olmaları<sup>(141-144,164,165,178-182,214,285)</sup> durumunda elde edilen bileşiklerin ana yapıya kıyasla çok farklı özellikler gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca, taç eterlerin yapısının kromojenik substitüentler<sup>(116,131,140,148,158,160,174,183,281-284)</sup> içermesi halinde de, yine uygulamaya dönük son derece ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Taç eterlerin uygulamaya dönük genel alanları aşağıda açıklanmaktadır.

#### 4.2. Sıvı-Sıvı Ekstaksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonlarının gerçekleştirilmesinde, taç bileşikleri olağan üstü bir başarıyla uygulanmaktadır. Taç eterlerin başarıyla uygulanmasında en büyük etken, bu bileşiklerin katyonlarla kararlı kompleks oluşturarak katyonları organik faza taşıyabilmesi ve katyonlara karşı özel bir seçicilik göstermesidir. Diğer taraftan; kullanılacak çözücüler de suyla karışmayan ve genellikle halojen içeren bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Şu halde ekstraksiyonda temel nokta, taç eterlerin organik faza çekilmek istenen katyonlara uygun olmaları ve bu katyonlara karşı yüksek seçicilik göstermeleridir.

Bir taç eterin belirli bir tuzu organik faza çekmesi kuş-

suz öncelikle çözücünün niteliğine, taç bileşiğinin yapısına ve katyona bağlıdır. Diğer taraftan elektriksel nöürlüğün sağlanabilmesi için, taç eter-kasyon kompleksleri organik faza geçerken beraberlerinde anyonları da sürükleyecektir. Bu nedenle sıvı-sıvı ekstraksiyonlarında çok önemli bir diğer nokta ise, organik faza çekilmek istenen tuza ilişkin anyonun yapısıdır. Yani, ekstraksiyonda kasyon kadar anyonunun yapısı da önemlidir. Ekstraksiyonu aslında sadece kasyon ekstraksiyonu olarak değerlendirmek yerine iyon çifti ekstraksiyonu olarak ele almak daha uygundur. Taç eterlerin yardımıyla iyon çifti ekstraksiyonundaki verimliliğin karşıt iyonun yapısına göre değiştiği de bir gerçektir. Ekstraksiyonda karşıt iyonla bağlı verimlilik aşağıda gösterilen sıraya göre azaldığı belirlenmiştir<sup>(124)</sup>



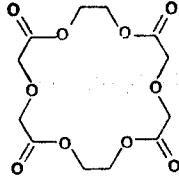
Bu sıralamaya göre, kasyonu organik faza çekmekteki verimliliğin karşıt iyonun hidrofobik yapısına paralel olarak arttığı da söylenebilir.

Konuya girerken de belirtildiği gibi, taç eterler yardımıyla gerçekleştirilen ekstraksiyonlar belirli koşulların optimize edilebilmesiyle başarıya ulaşılabilir. Yani, organik faza çekilecek organik veya inorganik kasyonun özelliklerine uygun taç eterlerin saptanması, bu işleme en uygun çözücünün saptanması ve anyonun saptanması gerekmektedir. Yukarıda verilen sıralamada pikrat anyonunun en uygun olduğu açıklanmıştır. İşte ancak bu koşullar sağlandıktan sonra ekstraksiyon gerçekleştirilebilir. Bu ana fikirden yola çıkarak organik faza çekilen tuzların miktar analizlerine dönük spektrofotometrik yöntemler geliştirilebilir. Ekstraksiyon salt kimyasal ayırım ve bir çok



değişik işlemlerde yararlı uygulamaları olan bir tekniktir.

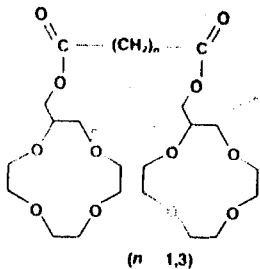
Aşağıda yapısı verilmiş taç eter (Yapı 91) özellikle  $Ca^{++}$  iyonları varlığında eser miktardaki  $Sr^{++}$  iyonlarıyla kompleks oluşturduğu saptanmıştır. Kuşkusuz bu bulgu bir çok yararlı amaç için



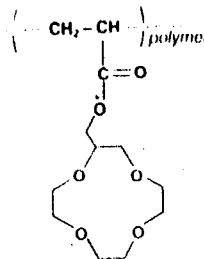
91

kullanılabilir. Örneğin, bu taç eteri kullanarak sütte radyoaktif  $Sr^{++}$  var olması halinde, sütün radyoaktif maddeden arındırılması gerçekleştirilebilir.

Taç eterlerin bazı katyonlara karşı seçiciliğini arttırmak için, yeni sistemlerin araştırılmalarına son derece önem verilmiştir. Bu amaçla mono taç eterlerin yanı sıra bis- ve poli taç eterler (119,127-130,155,157,171,176) sistemlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çok daha verimli sonuçlar verdiği saptanmıştır. Bis ve poli taç eterler kullanıldığında bazı katyonların organik faza geçme oranı yüksek verimle olmak ve iyon seçiciliğinde büyük bir artış gözlenmektedir. Bunun nedeni ise, bu durumlarda 1:1 kompleks oluşumu yerine 2:1 sandavamlı kompleks oluşumu gerçekleşmesi olarak açıklanabilir. Yapı 92 ve 93 bu tip kompleksleşme gösteren taç eterlerdir (155,157,170).

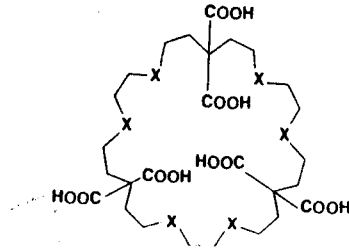


92



93

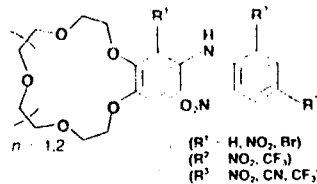
Verimi ve seçiciliği arttırmak için kullanılan diğer bir yolun, ana halkaya bağlı özel substitüentler yerleştirmek olduğunu belirtilmişti. Yapı 94 bu amaçla geliştirilmiş bir taç eter heksakarboksilik asit bileşiğidir<sup>(286)</sup>. Bu bileşiğin özel olarak, uranil ( $UO_2^{++}$ ) iyonlarına karşı büyük bir seçicilik göstermesi ve su fazından organik faza geçirilmesinde büyük bir başarıyla sağlamak üzere geliştirilmiştir.



(X = O)

94

Diğer taraftan yapı 94 deki taç eter heksakarboksilik asit bileşiğinin yapısı polimerik zincir halinde geliştirilmesi durumunda ise % 41.5 gibi çok yüksek bir verimle uranil iyonunun organik faza çekilmesi sağlanmıştır. Kuşkusuz, okyanusların su kapasitesi göz önüne alınırsa, okyanuslardan uranyum elde etme açısından bu durumun ne denli önemli olduğu açıktır<sup>(145)</sup>.



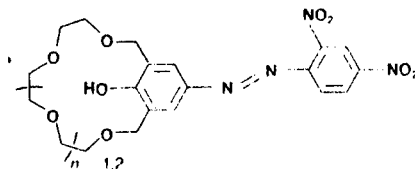
95

Taç eterlerinin özel sorunları çözmeye yönelik tasarımlarına deyinmiştik. Bu tasarımlardan biride kromoiyonofor tasarımıdır. Yani taç eter yapısına mono asit yapısındaki bir kromoiyonofor ilave edilerek özellikle alkali ve toprak alkali kationlarının kolorimetrik tayini gerçekleştirilebilir. Örneğin, yapı 95 alkali ortamda kan kırmızısı bir anyon, fakat normalde portakal rengindedir. Bu taç eter, özellikle potasyum katyonunu kloroform fazına <sup>(116)</sup> çok büyük bir seçicilikle taşıyabilen bir taşıyıcıdır. Şu halde yapı 95 deki taç eter kullanılarak hem potasyum tuzlarının organik faza geçirilmesi sağlanabilir hem de kolorimetrik olarak tuz miktarı tayin edilebilir. Nitekim yapılan araştırmalar 2000 ppm sodyum iyonu varlığında dahi son derece hassas olarak 10-400 ppm civarındaki potasyum iyonu varlığının saptandığı gösterilmiştir<sup>(116,131,140,148,160)</sup>. Ayrıca, bu yapının R grupları değiştirilerek ekstraksiyon veriminde artış sağlanabileceği saptanmıştır<sup>(140,160)</sup>.

Kromoiyonofor yapısındaki taç eterlerin kullanımına ilişkin bir ikinci örnek olarak yapı 96 verilebilir. Bu bileşik asidik forman bazik forma geçmesi sırasında mavi renkten sarı renge dönmektedir ve lityum iyonu için büyük bir seçicilik göstermesi yanı sıra, diğer alkali metal iyonlarıyla etkileşim vermemektedir. Şayet, taç bileşiklerinin lityum iyonuyla kararlı kompleksler oluşturmada pek başarılı olmadıklarını göz önüne alırsak, yapı 96 dön çok özel bir değeri olduğu gerçeğini daha kolay kavrarız. Bu yapı lityum iyonuna tam uygun boşluğu, fenolik hidrok-sil ve azakromofor gurubu içermesi nedeniyle hem lityum tuzlarını organik faza geçirmekte hem de miktar tayini gerçekleştirilmekte çok yararlı olduğu açıktır<sup>(183)</sup>. Diğer taraftan yapı 96

15 C 5 benzeri ise (n-2) sezyum tuzları için sonuçlar vermiştir. Özetle 96 yapısının benzeri sistemler geliştirilmesi halinde  $Li^+$ ,  $Cs^+$  ve muhtemelen bazı diğer alkali ve toprak alkali metal iyonlarının spektrofotometrik tayinin son derece hassas olarak gerçekleştirilebileceğini belirtebiliriz.

Kuşkusuz bu konuya ilişkin daha bir çok örnek verilebilir. Fakat biz sadece oynak hidrojen içeren kromiyonofor yapısındaki taç bileşiklerinin hem ekstraksiyon hem de spektrofotometrik miktar tayininde kullanılabileceğini vurgulamak amacıyla bu iki örneğe değindik. Yeni taç bileşiklerinin sentezlenmesi veya bilinen taç bileşiklerinin ana yapıları üzerinde bazı değişiklikler sağlanarak, bu uygulama diğer katyonlar içinde geliştirilebilir ve halen yapılan araştırmalar bu doğrultudadır<sup>(282,284)</sup> Aşağıdaki şekil 13 kromiyonofor yapısındaki taç eterlerin ekstraksiyonunu şematik olarak açıklamaktadır.



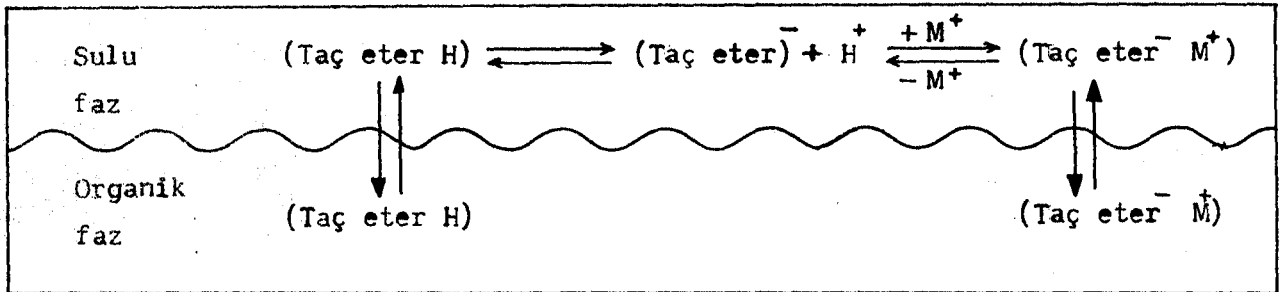
96

#### 4.3. Taç Eterlerinin Sıvı Zarlarda Taşıyıcılıkları

Alışılmış iki fazlı ekstraksiyon sistemlerinin yanı sıra günümüzde sıvı zar sistemleri oldukça ilgi toplayan bir tekniktir. Bu teknik gerçekte ekstraksiyon tekniğinin biraz değiştirilmesidir denilebilir. Ancak, uygulama alanlarının çok geniş

kapsamlı olduğunu özellikle vurgulayarak, sıvı zar taşıma sistemlerinin geleceğinin son derece parlak olduğunu belirtebiliriz. En öz bir ifadeyle bu sistemlerden yararlanarak bazı özel kimyasal bileşiklerin derişiminin arttırılabileceğini; kimyasal ayırımların yapılacağını; biyolojik sıvıların veya kimyasal atıklarının temizlenebileceğini; bir karışım içinde belirli bir maddenin direk analizinin gerçekleştirileceğini belirtebiliriz.

Tipik bir zar sistemi kloroform veya diklorometan benzeri hidrofobik bir sıvı fazı ayıran iki farklı su fazından oluşur<sup>(188,192,287)</sup>. Böyle bir sistemde amaç bazı kimyasal bileşiklerin birinci su fazından ikinci su fazına seçicilik göstererek taşınabilmesidir. Kuşkusuz, olay taşıma olayı olduğuna göre, taşımayı yapacak bir taşıyıcı bileşik söz konusudur. İşte taç eterler zar sistemlerinin taşıyıcıları olarak görev yaparlar. Şu halde, taç eterler birinci su fazından yüklendikleri kimyasal maddeleri (olay bu aşamada bir ekstraksiyon olarak düşünülebilir) organik faz içinden taşıyarak ikinci su fazına aktarmaktadırlar. Aşağıda şematik olarak basit zar sistemi tasarımları gösterilmektedir (Şekil 13).



ŞEKİL 13. Tek değerli kromojenik taç bileşiğinin ekstraksiyon dengesi (Örnek 365,367)

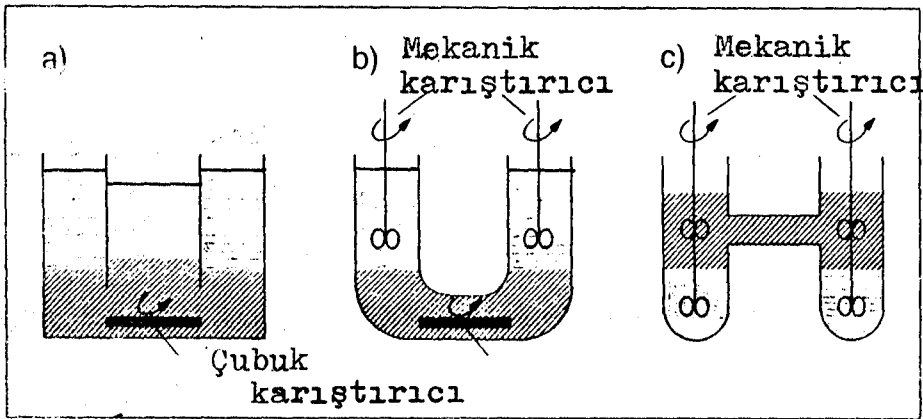
Sekilde görüldüğü gibi bu benzeri sistemler kullanılarak hem sudan hafif organik fazlar ile hem de sudan ağır organik fazlar sistemleri oluşturulabilir.

#### 4.3.1 Zar Sistemlerinin Yürüyüşünü Sağlayan Etkenler

En basit bir zar sisteminde, fazlar arası taşıma sağlayan itici kuvvet derişim farklılığından kaynaklanan değişim ölçüdür. Böyle bir sistemde birinci su fazından ikinci su fazına kimyasal bileşiklerin taşınması daima derişim değişim ölçüsü doğrultusunda gerçekleşir ve taşınmadaki temel işleyiş diffüzyon ile dir. Yani organik fazda yer alan taç bileşiği, derişik birinci su fazındaki bir tuzla kompleks oluşturarak, bu tuzu ikinci su fazına (Taşınan tuz açısından derişimi düşük faz) aktarılır. Bu tür zarlardaki taşıma "pasif taşıma" olarak adlandırılır. Pasif taşıma zar sistemlerine ilişkin verim bir çok faktöre bağlıdır<sup>(188,191,198)</sup>. Bu faktörlerin başlıcaları şunlardır. i- Organik fazda taşıyıcı görevi yapan taç eter derişimi ii- Birinci ve ikinci su fazları arasındaki derişim farkı iii- Taşınan katyona ilişkin anyonun lipofilik karakteri iv- Sıcaklık, bilindiği gibi sıcaklık diffüzyonu hem oluşankompleks kararlılığını hem de fazlar arası dağılım katsayısını etkileyen bir etkidir v- Karıştırma hızı ve zar sisteminin boyutlarıdır.

Yapılan kinetik çalışmalar, dağılım katsayısı değerleri ve faz yüzeyleri arası yüzey gerilimi verileri, taşıma hızına ilişkin hız belirleyen basamağın tam iki faz arasındaki sınır çizgisindeki geçiş olduğunu göstermiştir. Yani, taşıyıcı taç bileşiğinin, tuzu birinci su fazından organik faza geçirmesiyle, organik fazdan ikinci su fazına geçirmesinin en yavaş ilerleyen

basamaklar olduğunu belirtebiliriz. Bu durumda ideal bir zar sistemi için, kullanılacak olan taşıyıcı taç bileşiğinin taşıyarak katyonla çok kararlı bir kompleks oluşturmasının sakıncalarını vurgulamalıyız. Diğer taraftan, kararsız bir kompleks oluşumunda çözüm getirmeyeceği açıktır. İşte bu nedenle taşıyıcı taçbileşiğinin taşınacak katyonla orta kararlılıkta kompleks oluşturması gerekmektedir. Aşağıda şekil 14 pasif taşımaya dayanan basit bir sıvı zar sistemi gösterilmektedir.



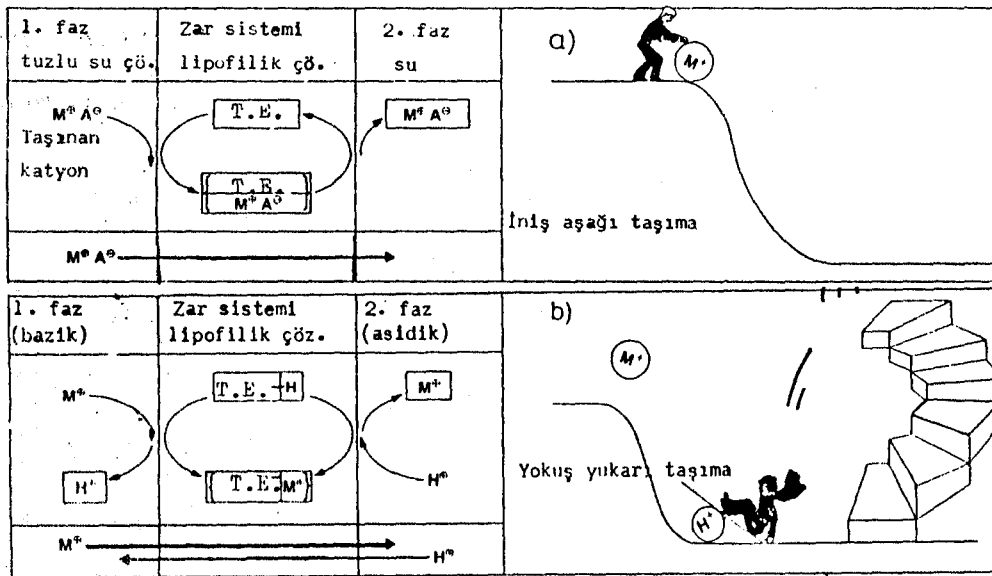
ŞEKİL 14. İyon taşınması için hücre çeşitleri:

- a) Paralel eksenli silindirik hücre b) U-şekilli hücre  
c) H-tipi hücre. Tuz çözeltisi , taşıyıcı içeren sıvı zar sistemi , su fazı

Şekil 15 de çok basit şemayla açıklamaya çalışıldığı gibi pasif taşıma sıvı zar sistemlerinde taşıma yönü derişik su fazından daha az derişik su fazına doğru olduğu için sistemin ilerleyişindeki temel etken derişim değişiminin ölçüsüdür. Bu durum, şemada olduğu gibi aynen bir tepeden yuvarlanan top örneğine benzetebiliriz.

Sıvı zar sistemlerinde taşıma daha farklı itici güçlerle de sağlanabilir. Bu tip sistemlerde taşınan tuzun derişim değişiminin ölçüsünün yürütücü kuvvetinden yararlanılmaz. Yani

sistemin ilerleyişi için gereken kimyasal potansiyeli ışık enerjisi, elektrik enerjisi gibi enerji girdisiyle taşınan veya taşınan maddeden farklı bir başka maddenin değişiminden faydalanılarak taşınabilir. Bu tür zar sistemlerindeki taşınma süreci sonunda bir bileşik daha az derişik su fazından daha derişik su fazına taşınabilir. Farklı bir ifadeyle, derişim değişiminin aksi yönünde bir taşıma söz konusudur. Bu tür zar sistemlerindeki taşıma "aktif taşıma" (192,197,202,204,208,209,212) olarak adlandırılır. Özetle; aktif taşımanın gerçekleştiği zar sistemlerindeki taşımayı şekil deki şematik ifade de gösterdiği gibi tahtaravalli yardımıyla bir tepeye fırlatılan bir topa benzetebiliriz.



ŞEKİL 15. Sıvı zar sistemlerinin şekilsel ifadeleri  
a- Pasif taşıma b- Aktif taşıma

Şekil 15 incelenirse bu tür zar sistemlerinde bir tuzun daha az derişik olduğu yönden daha derişik olduğu yöne doğru taşınabileceği anlaşılır. Şekilde aktif taşımayı sağlayan itici gücün birinci ve ikinci su fazları arasında pH farkı olduğu görülmektedir. Fakat pH farkı yerine başka bir kimyasal maddenin derişim değişimi veya daha önce belirtildiği gibi enerji



girdisi sağlanarak da bu işlem<sup>(192,197,202,204,208,213)</sup> gerçekleştirilebilir. Şekilde sistemi incelersek şu yorumu yapabiliriz; birinci su fazı bazik ikinci su fazı ise asidiktir. Taşıyıcı taç eter birinci su fazından uygun katyonla kompleks oluşturarak bu kompleksi fazlar arası yüzeyden organik faza geçecektir. Daha sonra organik fazla ikinci su fazı sınırında taşıyıcı, katyonu su fazına ileterek karşılığında bu fazdan bir proton yüklenecektir. Net sonuçları itibariyle ikinci fazdan birinci faza proton aktarırken; birinci fazdan ikinci faza katyon aktarılacaktır.

#### 4.3.2. Zar Sistemlerin Kullanım Alanlarına İlişkin Örnekler

##### 4.3.2.1. Pasif Taşıma Zar Sistemleri

Yapılan çalışmalar kloroform, tuzlu su çözeltisi ve sudan oluşan pasif taşıma zar sistemlerinde özellikle DCH 18 C6, DT 18 C6 (Yapı 97), DKP 18 C6 (Yapı 98) özellikle  $Pb^{++}$  için son derece yüksek seçicilik gösteren taşıyıcılar olduğunu kanıtlamıştır. Bu durum,  $Pb$  yanı sıra  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Cu^{++}$  ve  $Zn^{++}$  gibi katyonların fazla miktarda olması durumunda dahi gözlenmiştir. Hatta kimyasal açıdan  $Pb$  ye çok yakın olan  $Sr$  ve  $Ba$  varlığında dahi çok iyi sonuçlar alınmıştır. Diğer taraftan DCH 18 C6 ve DPK 18 C6 taşıyıcı sistemleriyle şu ilginç sonuçta elde edilmiştir. DCH 18 C6 ve DKP 18 C6 karışımı kullanılan zarlarda  $Pb^{++}$  ye olan seçicilik tek başlarına bu eterlerin kullanıldığı zarlara kıyasla daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu durumda verimin ve seçiciliğin daha önce belirtilen faktörlere ilaveten bazı diğer faktörlere de bağlı olduğu yorumu yapılabilir.

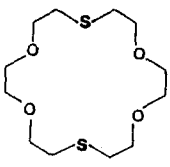
$Pb^{++}$  katyonunun yukarıda açıklanan zar sistemine çok benzer pasif taşıma zar sistemleriyle başta  $K^+$  olmak üzere diğer alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da taşınması gerçekleştirilebilir<sup>(211)</sup>. Ayrıca, yine bu tür sistemlerle amonyum tuzları, amin tuzları ve bazı amino asitlerin tuzları dahi taşınabilir.

Özellikle vurgulanması gereken bir diğer nokta ise bu tür zar sistemleri kullanarak enantiomer çiftlerinin ayrılabilceğidir. Örneğin aşağıdaki taç eterin (Yapı 99') kullanıldığı zar sistemleriyle, rasemik amonyum tuzlarının ayrılmaları gerçekleştirilmiştir. Buna göre taç eterlerin çok önemli bir özelliğinin de, katyon seçici niteliklerinin yanı sıra optikçe izomer seçiciliği de önemlidir<sup>(196)</sup>. Yapılan çalışmaların sonuçları yorumlanırsa, uygun bir tasarımla rasemik karışımların %100 ayrılmalarını sağlayan bir zar sistemi yani adeta bir ayırım makinası geliştirmenin pek yakında gerçekleşebileceği söylenebilir.

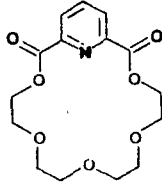
#### 4.3.2.2. Aktif Taşıma Zar Sistemleri

i- Su fazları arasında pH farkına dayanan aktif taşıma zar sistemleri: Şekil 15 b ile kısaca ana hatlarını açıkladığımız aktif zar sistemleri birinci ve ikinci su fazının pH farkı nedeniyle ilerleyen sistemlerdir. Kuşkusuz bu zar sistemlerinde kullanılacak taç bileşiğinin oynak hidrojen içeren bir fonksiyona sahip olması gerekir. Örneğin, sistem aşağıda yapısı verilen (Yapı 100) taç eterle potasyum tuzlarının derişim değişiminin aksi yönüne pompalanabilir. Diğer alkali ve toprak alkali katyonları, bazı geçiş metal katyonları ve amino asit

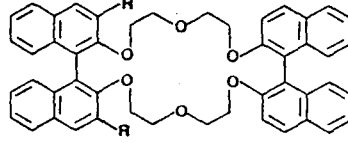
tuzları için de, benzer sistemler<sup>(192,204,213,216,217,288)</sup> kullanılabilir.



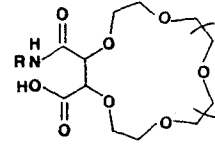
97



98



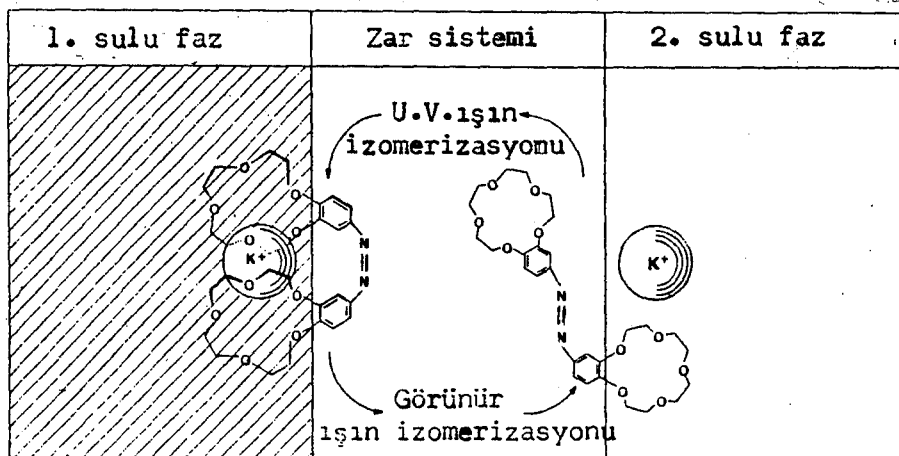
99



100

ii- Fotoduyarlı taç eterlerin kullanıldığı zar sistemleri:

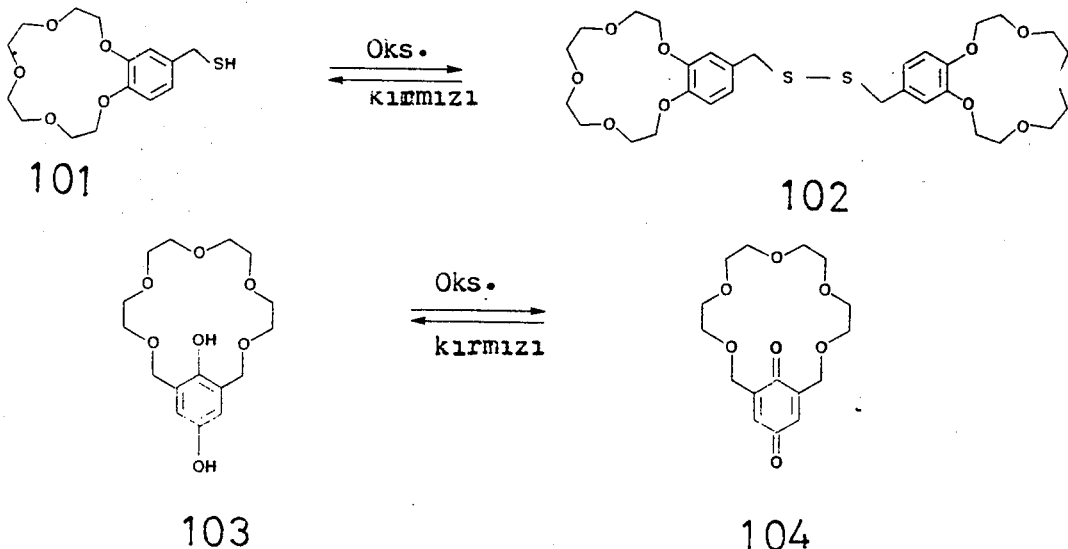
Aktif taşımanın gerçekleştiği zar sistemlerinde fotoizomerizasyon gösterebilen taç eterlerin kullanımı da son günlerde çok ilgi çekmektedir. Bu tür sistemlerde görünür veya ultraviyole ışınları, taç eterlerin molekül yapısında bir değişiklik sağlayarak (sis-trans izomeri) aktif taşıma gerçekleşmesine katkıda bulunurlar. Bu amaçla bir çok değişik taç eter kullanılabildiği gibi, yeni bir çok taç eter tasarımı da gerçekleştirilebilir. Özellikle azabenzen sistemlerinde sis-trans izomerleşmesi kolayca gerçekleştirildiğinden, aktif taşıma için terçihen taç eterler kullanılmaktadır<sup>(142,164,165,214,289)</sup>.



ŞEKİL 16. Fotoduyarlı taşıyıcı moleküllerle yapılan aktif taşıma sistemi.

Şekil 16 de görüldüğü gibi azabenzen yapısına sahip sis durumundaki taç eter potasyum iyonuyla sandaviç tipi 2:1 kompleksi oluşturmaktadır. Bu kompleks organik faza geçtiğinde görünür bölgede ışınlama yapıldığında trans izomerleşmesi gerçekleşmektedir. Hal böyle olunca, trans taç eter 2:1 sandaviç tipi kompleks oluşturamayacağından; potasyum iyonunu zorunlu olarak su fazına aktaracaktır. Benzer şekilde trans izomer ultra viyole ışınları etkisiyle yine sis izomere dönüştürerek, yeniden bir katyon taşıyabilecek hale dönecektir<sup>(164,165,214)</sup>.

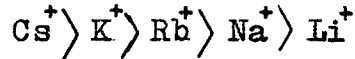
iii- Diğer etkenlere duyarlı taç eterlerin kullanımlarıyla aktif taşıma : Daha önceki bölümlerde, fotoduyarlı ve asidik içeren taç eterlerin kullanımıyla aktif taşımanın gerçekleşebileceğini açıklamıştır. Bu faktörlerin yanı sıra aktif taşımaya itici güç sağlayabilecek bir çok diğer etkenler araştırılmakta ve her geçen gün bazı yeni bulgular elde edilmektedir. Örneğin, sıcaklığa duyarlı taçeterler<sup>(290)</sup> veya uygun indirgeme yükseltgeme reaksiyonları verebilen taç eterler kullanımı oldukça günceldir<sup>(194,212,285,291-294)</sup>. Redoks yoluyla gerçekleştirilen aktif taşımacılıkta özellikle yapıları aşağıda belirtilen tiyol/disülfüt (Yapı 101-102) ve kinon/hidrokinon (Yapı 103-104) benzeri sistemlerin kullanımı yaygındır.



Taç eterlerin oksidasyonu, moleküler oksijen ve hidrojen peroksit ile diğer taraftan oksitlenmiş formlarının indirgenmesi ise sodyum ditiyanit gibi uygun indirgeyicilerle sağlanır.

#### 4.4. Kromatografik Yöntemler

Taç eterler başta kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, CPC sıvı kromatografisi olmak üzere kromatografinin tüm uygulama alanlarında başarıyla kullanılmaktadır<sup>(218-230)</sup>. Örneğin, DB 18 C6 kullanılarak radyoaktif alkali metal iyonlarının ayırımı gerçekleştirilmiştir<sup>(219)</sup>. Alkali metallerin ayırımı için ayırıcı ajan olarak sulu ammonyum tiyo siyanat kullanılır. Yapılan araştırmalar taç eter katkılı dolan kolan maddelerin kullanıldığı durumlarda ayırımın pH'a çok bağlı sonuçlar verdiğini göstermiştir. Optimum ayırım 40 C da ve pH = 12 veya 7 de gerçekleştirilebilmiştir. DB 18 C6 kullanıldığı zaman ayırım sıralamasının



olduğu gözlenmiştir. Fakat taç eter yapısına bağlı olarak bu sıralamanın farklı olacağı açıktır.

Yüksek basınç sıvı kromatografik sistemlerinde de taç eter kullanımının ayırım gücünü ve hassasiyetini arttırdığı gözlenmiştir. Örneğin, dolgu maddesi olarak katyon değiştirici reçine ve hareketli faz olarak taç eterler olarak % 80 metanol kullanılması halinde ayırım hassasiyetinin arttığı gözlenmiştir<sup>(221,222,226)</sup>. Bu yöntemle potasyum ve kalsiyum gibi elementlerin izotop zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Kuşkusuz, izotop zenginleştirilmesi alışılmış diğer yöntemlerle de yapılabilir. Fakat olayın sadece yüksek basınç sıvı kromatografi cihazıyla gerçekleştir-

lebilmesi son derece önemli bir gelişmedir. Zira bir çok yatırım ve emekle ancak yapılabilen izotop zenginleştirilmesi, taç eter kullanımıyla basit bir kimyasal işlemine indirgenmektedir.

Gaz kromatografi teknolojisinde de taç eterlerin çok ümit verici sonuçlar verdiğini belirtmeliyiz. Hareketsiz fazın çok az miktar taç eter içermesi durumunda; normal olarak ayırımı çok güç izomerlerin dahi ayrılabilirdiği gözlenmiştir<sup>(228)</sup>. Örneğin, 2,4- ve 2,3- nitroksilen normal olarak ayırımı çok güç izomerlerdir. Bu izomerler taç eter katkılı durgun faz kullanıldığında rahatlıkla ayrılabilir. Benzer şekilde ince tabaka kromatografisinde<sup>(227)</sup> ve diğer bazı kromatografik yöntemlerde taç eter veya benzeri bileşiklerin ayırım gücünü arttırdığı saptanmıştır<sup>(224,225,295-298)</sup>.

#### 4.5. Elektrokimyasal Yöntemlerle İyon Tayini

##### 4.5.1. Titrasyon yöntemleri ve Elektroforez

Günümüzde taç eterlerin kimyasal analiz amacıyla kullanımı oldukça yaygındır. Özellikle potansiyometrik, konduktometrik, polarografik ve voltametrik miktar tayinlerinde taç eterleri giderek artan bir ilgiyle kullanılmaktadır. Örneğin, alkali ve toprak alkali metal iyonları sulu kriptandlar ve taç bileşiklerini çözeltiinde potansiyometrik olarak titre edilebilirler<sup>(278)</sup>. Ayrıca, yaklaşık  $10^{-4}$  molar derişimlerine kadar CsCl ün konduktometrik titrasyon 18 C 6 ile hassas olarak gerçekleştirilebilmiştir<sup>(276,277)</sup>. Benzer şekilde Na iyonlarının miktarı DCH 18 C6 kullanılarak konduktometrik olarak tayin edilmektedir<sup>(299,300)</sup>. Polarografi tekniğiyle ise daha ziyade taç eterlerin katyonlar-

larla oluşturdıkları komplekslerin kararlılıkları ölçülmektedir. Diğer taraftan karışımların elektroforez yoluyla ayırımında da taç eterlerin yararlı olduğu gözlenmiştir. Örneğin, normalde ağır alkali metallerle ammonyum iyonlarının elektroforezle ayırılmalarının güç olduğu bir gerçektir. Bu problem taç eterlerin kullanımıyla rahatlıkla çözülmüştür<sup>(289)</sup>.

#### 4.5.2. İyon Seçici Elektrotlar

Kuşkusuz, iyon seçici sıvı zar sistemleri geliştirildikçe iyon seçici elektrotlar konusunda büyük ilerlemeler gözlenmiştir. Günümüzde, başarılı zar sistemleri için her iyona özel taşıyıcı molekül sistemi bulmaya yönelik araştırmalar çok yoğunur<sup>(232-275)</sup>. Önceki bölümlerde açıklandığı gibi taç eterler  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$  iyonları için çok uygun birer taşıyıcı görevini üslenebilmektedir. Hatta optikçe izomerlere seçicilik taç eterlerin dahi varlığı göz önüne alınırsa, yukarıdaki iyonların yanı sıra enantiometrik çiftler için zar elektrotları geliştirilmesi bir sürpriz olmaz<sup>(248,262,266,267)</sup>.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, taç bileşiklerinin bir çok özellikleri ele alınmış ve taç bileşiklerinin kimyası açıklanmaya çalışılmıştır. Önceki bölümlerde vurgulandığı gibi, bu konu araştırmaya çok açık ve uygulanma alanlarında geniş ufuklara sahip bir konudur. Hatta, uygulamadaki bu ufukların ileride. ümit edilenden de büyük bir derinlik arz ettiğini söylemek yalnız olmaz.

Uygulama alanlarının bu denli geniş kapsamlı olmasının tek nedeni, gelişmelerin yalnız kimya genelinde olmayışıdır. Taç bileşiklerin hizmete dönük yanı, diğer bir çok bilim dalında da önemli bir yer tutmasıdır. Bu kadar geniş bir uygulama alanı ve bu alanlarda getirdiği serilik ve basitlikte göz önüne alınırsa, taç bileşiklerinin önemi daha iyi kavranmış olacaktır.

Bölüm 4 de ana başlıklarda topladığımız taç bileşiklerine ilişkin uygulama alanları, yalnızca kimyasal analizlere, ayırım yöntemlerine ve reaksiyon mekanizmasına etkisi yönünden incelemek hatalı olur. Bilindiği gibi, bir çok bilim dallarındaki uygulama alanlarının temelinde kimyasal analizler yatmaktadır. Bu nedenle, taç bileşiklerinin uygulama alanları çok geniş bir kesimi kapsamaktadır. Yani, tıp, biyoloji, mühendislik ve benzeri hizmet veren dallarda taç bileşikleri bir çok uygulama alanlarına girmişlerdir. Bu gün insanlık için sorun haline gelmiş atıkların arıtılmasında kullanılması mümkündür. Şöyle ki, atıklardaki istenmeyen bazı maddeleri, taç bileşikleri



yardımıyla, ayırım yöntemi uygulanarak başarıyla yapılabilmektedir. Diğer taraftan, kimyasal reaksiyonların yönlendirilmeleri ve hızlarının kontrol altına alınarak, taç bileşiklerin katalizör etkileriyle kimyasal reaksiyonlar hızlandırılmaktadır. Yine günümüzde, iyon seçici elektrotların, taç bileşiklerinin katkılarıyla, ayırım güçleri ve seçilen iyon çeşitinin arttırılmış olması diğer olumlu bir gelişmeye neden olmuştur. İşte bu uygulaması, biyoloji ve tıp bilim dallarındaki bir çok çalışmaya kolaylık ve çabukluk getirmiştir. Biyolojik sıvıların lokal ölçümlerinde büyük hassasiyet ve kolaylık sağlamıştır. Tıpta ise, teşhis, tedavi ve yoğun bakım operasyonlarında da, taç bileşikler büyük rol oynamaktadır. Günümüzde, sodyum ve potasyum seçici elektrotlar geliştirilmiş ve akış sistemlerine uygulanmıştır. Böylece, insan vücudu dışına kan dolaşımı sağlandığı zaman, bu elektrotlar kullanılarak kandaki potasyum miktarı açık kalp ameliyatı esnasında devamlı ve hassas olarak kontrol edilmesi başarılmıştır.

Yukarıda belirtilen örneklerden de anlaşılacağı gibi, taç bileşiklerin, bazı teknik ve yöntemlere uygulanması çok olumlu sonuçlar vermiştir. Taç bileşiklerinin uygulama alanlarında günümüzde ulaştığı boyutlar istenilen düzeye erişemediği göz önüne alınırsa, gelecekte taç bileşiklerin ne denli bir önem kazanacağını tahmin etmek hiç de zor olmayacaktır.

1. Linstead, R. P. and Whalley, M., *J. Chem. Soc.* 1952, 4839 (1952).
2. Ficken, G. E. and Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.* 1952, 4846 (1952).
3. Elvidge, J. A. and Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.* 1952, 5008 (1952).
4. Elvidge, J. A. and Golden, J. H., *J. Chem. Soc.* 1957, 700 (1952).
5. Curtis, N. F., *J. Chem. Soc.* 1960, 4409 (1960).
6. Curtis, N. F. and House, D. A., *Chem. Ind.* 42, 1708 (1961).
7. Thompson, M. C. and Busch, D. H., *Eng. News (Sept. 17)*, 57 (1962).
8. Thompson, M. C. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3651 (1964).
9. Schrauzer, G. N., *Chem. Ber.* 95, 1438 (1962).
10. Umland, F. and Thierig, D., *Angew. Chem.* 74, 388 (196).
11. Melson, G. A. and Busch, D. H., *Proc. Chem. Soc.* 1963, 223 (1963).
12. Eichhorn, G. L. and Latif, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5180 (1954).
13. Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2495, 7017 (1967).
14. Dietrich, B., Lehn, J-M. and Sauvage, J-P., *Tetrahedron Lett.* 1969, 2885, (1969).
15. Busch, D. H., *Rec. Chem. Prog.* 25, 107 (1964).
16. Busch, D. H., *Helv. Chim. Acta* 50, 174 (1967).
17. Curtis, N. F., *Coord. Chem. Rev.* 3, 3 (1968).
18. Busch, D. H., *Science* 171, 241 (1971).
19. Busch, D. H., Farmey, K., Goedken, V., Katovic, V., Melnyk, A. C., Sperati, C. R. and Tokel, N., *Adv. Chem. Ser.* 100, 44 (1971).
20. Lindoy, L. F. and Busch, D. H., *Preparative Inorganic Reactions (Jolly, W., ed.)*, Vol. 6, p. I, Interscience, New York (1971).
21. Christensen, J. J., Hill, J. O. and Izatt, R. M., *Science* 174, 459 (1971).
22. Pedersen, C. J. and Frensdorf, H. K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 16 (1972).
23. Black, D. St. C. and Hartshorn, A. J., *Coord. Chem. Rev.* 9, 219 (1972-1973).
24. Lehn, J. M., *Struct. Bonding (Berlin)* 16, 1 (1973).
25. Christensen, J. J., Eatough, D. J. and Izatt, R. M., *Chem. Rev.* 74, 351 (1974).
26. Lindoy, L. F., *Chem. Soc. Rev.* 5, 421 (1975).
27. Newkome, G. R., Sauer, J. D., Roper, J. M. and Hager, D. C., *Chem. Rev.* 77, 513 (1977).
28. Holm, R. H. and Truex, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 285 (1971).

29. Truex, T. J. and Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4529 (1972).
30. Tang, S. C., Weinstein, G. N. and Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* 95, 613 (1973).
31. Tang, S. C., Weinstein, G. N., Lane, R. W. and Holm, R. H., *Inorg. Chem.* 12, 2589 (1973).
32. Koch, S., Holm, R. H. and Frankel, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6714 (1975).
33. Honeybourne, C. L., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11, 191 (1975).
34. Bosnich, B., Poon, C. K. and Tobe, M. L., *Inorg. Chem.* 4, 1102 (1965).
35. Van Alphen, J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 55, 835 (1936).
36. Richman, J. E. and Atkins, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2268 (1967).
37. Barefield, E. K., *Inorg. Chem.* 11, 2273 (1972).
38. Barefield, E. K., Wagner, F., Herlinger, A. W. and Dahl, A. R., *Inorg. Synth.* 16, 220 (1976).
39. Rosen, W. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4694 (1969).
40. Barefield, E. K., Wagner, F. and Hedges, K. D., *Inorg. Chem.* 15, 1370 (1976).
41. Martin, J. G., Cummings, R. M. C., *Inorg. Chem.* 11, 475 (1972).
42. Martin, J. G. and Cumming, S. C., *Inorg. Chem.* 12, 1477 (1972).
43. Wagner, F., Mocella, M. T., D'Aniello, M. J., Wang, A. H. J. and Barefield, E. K., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2625 (1974).
44. Barefield, E. K. and Wagner, F., *Inorg. Chem.* 12, 2435 (1973).
45. Hipp, C. J. and Busch, D. H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 737 (1972).
46. Hipp, C. J. and Busch, D. H., *Inorg. Chem.* 12, 894 (1972).
47. Olson, D. C. and Vasilevskis, J., *Inorg. Chem.* 8, 1611 (1969).
48. Olson, D. C. and Vasilevskis, J., *Inorg. Chem.* 10, 463 (1971).
49. Olson, D. C. and Vasilevskis, J., *Inorg. Chem.* 11, 980 (1972).
50. Rillema, D. P., Endicott, J. F. and Papaconstantinou, E., *Inorg. Chem.* 10, 1739 (1971).
51. Dabrowiak, J. C., Lovecchio, F. V., Goedken, V. L. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5502 (1972).
52. Goedken, V. L. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7355 (1972).
53. Lovecchio, F. V., Gore, E. S. and Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3109 (1974).
54. Steward, D. G., Waddan, D. Y. and Borrow, E. T., *British Patent* 785, 229 (Oct. 23 1957).
55. Down, J. L., Lewis, J., Moore, B. and Wilkinson, G. W., *Prog. Chem. Soc.* 209 (1957).

56. Gokel, G. W., Cram, D. J., Liotta, C. L., Harris, H. P. and Cook, F. L., *J. Org. Chem.* 39, 2445 (1974).
57. Anet, F. A. L., Krane, J., Dale, J., Daasvatn, K. and Kristiansen, P. O., *Acta. Chem. Scand.* 27, 3395 (1973).
58. Dale, J. and Kristiansen, P. O., *Acta. Chem. Scand.* 26, 1471 (1972).
59. Cook, F. L., Caruso, T. C., Byrne, M. P., Bowers, G. W., Speck, D. H. and Liotta, C. L., *Tetrahedron Lett.* 4029 (1974).
60. Gokel, G. W. and Durst, H. D., *Synthesis*, 168 (1976).
61. Pedersen, J. J., *J. Org. Chem.* 36, 254 (1971).
62. Bradshaw, J. S., Hui, J. Y., Haymore, B. L., Christensen and Izatt, *J. Heterocycl. Chem.* 36, 254 (1973).
63. Bradshaw, J. S., Hui, J. Y., Chan, Y. Haymore, B. L., Izatt, R. M. and Christensen, J. J., *J. Heterocycl. Chem.* 11, 45 (1974).
64. Bradshaw, J. S., Reeder, R. A., Thompson, M. D., Flanders, E. D., Carruth, R. L., Izatt, R. M. and Christensen, J. J., *J. Org. Chem.* 41, 134 (1976).
65. Bradshaw, J. S. and Hui, J. Y. K., *J. Heterocycl. Chem.* 11, 649 (1974).
66. Bradshaw, J. S., Hansen, L. D., Nielsen, S. F., Thompson, M. D., Reeder, R. A., Izatt, R. M. and Christensen, J. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 874 (1975).
67. Britz, D. and Knittel, D., *Electrochim. Acta.* 20, 891 (1975).
68. Izatt, R. M., Lamp, J. D., Asay, G. E., Bradshaw, J. S. and Christensen, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2365 (1977).
69. Dalley, N. K., in: *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds* (Izatt, R. M. and Christensen J. J. eds), Academic Press, New York (1978).
70. Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., *Acta. Cryst. B* 25, 925 (1969).
71. Izatt, R. M., Terry, R. E., Haymore, B. L., Hansen, L. D., Dalley, N. K., Avdndet, A. G., Christensen, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7620 (1976).
72. Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* 92, 391 (1968).
73. Pedersen, C. J., *Fed. Proc. Fed. Amer. Soc. Exp. Biol.* 27, 1305 (1968).
74. Izatt, R. M., Nelson, D. D., Raytting, J. H., Haymore, B. L. and Christensen, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1619 (1971).
75. Izatt, R. M., Raytting, J. H., Nelson, D. P., Haymore, B. L. and

- Christensen, J. J., 164, 443 (1969).
76. Pedersen, C. J., J. Amer. Soc. 92, 386 (1970).
  77. Izatt, R. M., Eatough, D. J. and Christensen, J. J., Struct. Bonding. 16, 161 (1973).
  78. Cassol, A., Seminario and Paoli, G. D., Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 1163 (1973).
  79. King, R. B. and Heckley, P. R., J. Am. Chem. Soc. 96, 3118 (1974).
  80. Frensdorff, H. K., J. Am. Chem. Soc. 93, 600 (1971).
  81. Johnston, D. L. and Horrocks, W. D., Inorg. Chem. 10, 689 (1971).
  82. Kluber, R. W. and Sasso, G., Inorg. Chim. Acta. 4, 226 (1970).
  83. Herceg, M. and Weiss, R., Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 435 (1970).
  84. Pedersen, C. J., J. Org. Chem. 36, 254 (1971).
  85. Izatt, R. M., Haymore, B. L., Eatough, L. D., Bell, M. A. and Christensen, J. J., Unpublished results.
  86. Shchori, E. and Jagur-Grodzinski, Isr. J. Chem. 11, 243 (1973).
  87. Ungazo, R., El Haj, B. and Smid, J., J. Am. Chem. Soc. 98, 5198 (1976).
  88. Pannell, K. H., Vee, W., Lewandos, G. S. and Hambrick, D. C., J. Am. Chem. Soc. 99, 1457 (1977).
  89. Bourgoin, M., Wong, K. H., Hui, J. X. and Smid, J., J. Am. Chem. Soc. 97, 3462 (1975).
  90. Frensdorff, H. K., J. Am. Chem. Soc. 93, 600 (1971).
  91. Arnett, E. M. and Moriarity, T. C., J. Am. Chem. Soc. 93, 4908 (1971).
  92. Ryan, T. H., Koryta, J., Hofmanova-Maejkova, A. and Brezina M., Anal. Lett. 7, 335 (1974).
  93. Dechter, J. J. and Zink, J. I., J. Am. Chem. Soc. 98, 845 (1976).
  94. Izatt, R. M., Terry, R. E., Nelson, D. P., Chan, Y., Eatough, D. J., Bradshaw, J. S., Hansen, L. D. and Christensen, J. J., J. Am. Chem. Soc. 98, 7626 (1976).
  95. Lamp, J. D., Synthetic Macrocyclic Ligand : Stability, Selectivity and Transport of Their Cation Complexes, Ph. D. Dissertation, Brigham Young University, Provo, Utah (1978).
  96. Kauffmann, E., Lehn, J. M. and Sauvage, J. P., Helv. Chem. Acta. 59, 1099 (1976).
  97. Matsuura, N., Umemoto, K., Takeda, Y. and Sasaki, A., Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1246 (1976).

98. Agostiano, A., Caselli, M. and Della Monica, M., *J. Electroanal. Chem.* 740 95 (1976).
99. Cabiness, D. K. and Margerum, D. W., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6540 (1969).
100. Munro, D., *Chem. Br.* 13, 100 (1977).
101. Früh, P. U. and Simon, W., *Protides of the Biological Fluids- 20 th Colloquium* (Peeters, H.), Pergamon Press-New York (1973).
102. Kodamo, M. and Kimura, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 2465 (1976).
103. Hinz, E. P. and Margerum, D. W., *Inorg. Chem.* 13, 2941 (1974).
104. Schori, E., Jagur-Grodzinski, Luz, Z. and Shporer, M., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7133 (1971).
105. Chock, P. B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69, 1939 (1972).
106. Liesegang, G. W., Farrow, M. M., Purdie, N. and Byring, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6905 (1976).
107. Liesegang, G. W., Farrow, M. M., Vazquez, F. A., Purdie, N. and Byring, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3240 (1977).
108. Review: Sekine, T., Hasegawa, Y., *Kagakuna Ryoiki* 33, 464 (1979).
109. Mitchell, J. W., Shanks, D. L., *Anal. Chem.* 47, 642 (1975).
110. Sadakane, A., Iwachido, T. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 60 (1975).
111. Iwachido, T., Kimura, M. et al., *Chem. Lett.* 1976, 1101
112. Iwachido, T., Minami, M. et al., *Chem. Lett.* 1977, 1511
113. Kimura, T., Iwashima, K. et al., *Chem. Lett.* 1977, 563
114. Savdic, D., Meider, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, 1403 (1977).
115. Sumiyoshi, H., Nakahara, K. et al., *Talanta* 24, 763 (1977).
116. Takagi, M., Nakamura, H. et al., *Anal. Lett.* 10, 1115 (1967).
117. Jawaid, M., Ingman, F., *Talanta* 25, 91 (1978).
118. Iwachido, T., Sadakane, A. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 629 (1978).
119. Kimura, K., Maeda, T. et al., *Anal. Lett. A* 11, 821 (1987).
120. Kina, K., Shiraishi, K. et al., *Bunseki Kagaku* 27, 291 (1978); *Chem. Abstr.* 89, 99136 w (1978).
121. Kirsch, N. N. L., Funck, R. J. J. et al., *Helv. Chim. Acta* 61, 2019 (1978).
122. Marcus, Y., Asher, L. E., *J. Phys. Chem.* 82, 1246 (1987).
123. Sekine, T., Wakabayashi, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 645 (1978).

124. Yoshio, M., Ugamura, M. et al., *Anal. Lett.* 11, 281 (1978).
125. Gloe, K., Cholkin, A. I. et al., *Z. Chem.* 19, 382 (1979).
126. Jimenez-Reyes, M., Maddock, A. G. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 1365 (1979).
127. Kimura, K., Iwashima, K. et al., *Anal. Chem.* 51, 1113 (1979).
128. Kimura, K., Maeda, T. et al., *Talanta* 26, 945 (1979).
129. Kimura, K., Tamura, H. et al., *Chem. Lett.* 1979, 611
130. Maeda, T., Kimura, K. et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 298, 363 (1979).
131. Nakamura, H., Takagi, M. et al., *Talanta* 26, 921 (1979).
132. Takeda, Y., Goto, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 1920 (1979).
133. Takeda, Y., Kato, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 2501 (1979).
134. Takeda, Y., Kato, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 1027 (1979).
135. Takeda, Y., Oshio, K. et al., *Chem. Lett.* 5, 601 (1979).
136. Yakshin, V. V., Abashkin, V. M. et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 247, 1398 (1979); *Chem. Abstr.* 91, 199668 f (1979).
137. Bogatskii, A. V., Luk'yanenko, N. G. et al., *Dokl. Chem.* 250 (engl), 82 (1980).
138. Bogatskii, A. V., Luk'yanenko, N. G. et al., *Zh. Org. Khim.* 16, 2057 (1980).
139. Haines, A. H., Karntiang, P., *Carbohydr. Res.* 205 (1980).
140. Pcey, G. E., Bubnis, B. P., *Anal. Lett.* 13, 1085 (1980).
141. Shiga, M., Takagi, M. et al., *Chem. Lett.* 1980, 1021
142. Shinkai, S., Nakaji, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5860 (1980).
143. Shinkai, S., Ogawa, T. et al., *Chem. Lett.* 1980, 283
144. Shinkai, S., Shigematsu, K. et al., *Tetrahedron Lett.* 21, 4463 (1980).
145. Tabushi, I., Kobuke, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5947 (1980).
146. Takeda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 2393 (1980).
147. Takeda, Y., Takahashi, F., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 1167 (1980).
148. Yamashita, T., Nakamura, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 1550 (1980).
149. Yoshio, M., Ugamura, M. et al., *Anal. Lett.* 13, 1431 (1980).
150. Bogatskii, A. V., Antonovich, V. P. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 258, 1118 (1980); *Chem. Abstr.* 95, 180022b (1981).
151. Cho, I., Chang, S.-K., *Chem. Lett.* 1981, 515
152. Hasegawa, Y., Suzuki, K. et al., *Chem. Lett.* 1981, 1075
153. Hasegawa, Y., Wakabayashi, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 2427, (1981).

154. Heumann, K. G., Schiefer, H. P., Z. Naturforsch. 36 b, 566 (1981).
155. Ikeda, I., Katayama, T. et al., Tetrahedron Lett. 22, 3615 (1981).
156. Ionov, V. P., Zolotov, Yu. A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 257, 367 (1981)
157. Maeda, T., Ouchi, M. et al., Chem. Lett. 1981, 1573.
158. Nakamura, H., Sakka, H. et al., Chem. Lett. 1981, 1305.
159. Olsher, U., Jagur Grodzinski, J., J. Chem. Soc., Dalton, 1981, 501.
160. a) Pacey, G. E., Wu, Y. P. et al., Analyst 106, 636 (1981).  
b) Pacey, G. E., Wu, Y. P. et al., Synth. Commun. 11, 323 (1981).
161. Sanz-medel, A., Gomis, D. B. et al., Talanta 28, 425 (1981).
162. Sato, H., Iwabuchi, S. et al., Makromol. Chem. 182, 755 (1981).
163. Sevdic, D., Meider, H., J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 153 (1981).
164. Shinkai, S., Nakaji, T. et al., J. Am. Chem. Soc. 103, 111 (1981).
165. Shinkai, S., Shigematsu, K. et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1981, 3279.
166. Takagi, M., Nakamura, H. et al., Anal. Chem. Acta. 126, 185 (1981).
167. Zolotov, Yu. A., Larikova, G. A. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR 258 889 (1981); Chem. Abstr. 95, 12548 d (1981).
168. Akabori, S., Fukuda, H. et al., Chem. Lett. 1982, 1393.
169. Iwachido, T., Minami, M. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 2378 (1982).
170. Lin, W. O., Altoe, A. P., Monatsh. Chem. 113, 101 (1982).
171. Maeda, T., Kimura, K. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 3506 (1982).
172. Minami, T., Shinkai, S., Tetrahedron Lett. 23, 5167 (1982).
173. Nakatsuji, Y., Kobayashi, H. et al., Chem. Lett. 1982, 1571.
174. Nishida, H., Katayama, Y. et al., Chem. Lett. 1982, 1853.
175. Noguchi, H., Nakamura, H. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 156 (1982).
176. Oue, M., Ishigeki, A. et al., Chem. Lett. 1982, 275.
177. Prelog, V., Stojanac, Z. et al., Helv. Chim. Acta 65, 377 (1982).
178. Shinkai, S., Minami, T. et al., Tetrahedron Lett. 23, 2581 (1982).
179. Shinkai, S., Minami, T. et al., Chem. Lett. 1982, 499.
180. Shinkai, S., Minami, T. et al., J. Am. Chem. Soc. 104, 1967 (1982).
181. Shinkai, S., Kouno, T. et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 2741.
182. Shinkai, S., Ogawa, T. et al., J. Am. Chem. Soc. 104, 1960 (1982).
183. a- Sugihara, K., Kaneda, T. et al., Heterocycles 18, 57 (1982).  
b- Nakashima, K., Nakatsuji, S. et al., Chem. Lett. 1982, 1781.



184. Takeda, Y., Nemoto, M. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 3438 (1982)
185. Vanura, P., Makrlik, E. et al., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47, 1444 (1982).
186. Yamashita, J., Minagawa, M. et al., *Chem. Lett.* 1982, 1409.
187. Prelog, V., *Chimia* 37, 12 (1983).
188. Painter, G. R., Pressman, B. C., *Top. Curr. Chem.* 101, 83 (1982).
189. Kobuke, Y., Hanji, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7414 (1976).
190. Shchori, E., Jagur-Grodzinski, J., *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 773 (1976); cf also Shchori, E., Jagur-Grodzinski, J., *Ibid.* 20, 1665 (1976).
191. Christensen, J. J., Lamp, J. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3219 (1978).
192. Yamazaki, N., Nakahama, S. et al., *Tetrahedron Lett.* 1978, 2429.
193. Erne, D., Morf, W. E., *Helv. Chim. Acta* 62, 994 (1979).
194. Grimaldi, J. J., Lehn, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1333 (1979).
195. Morf, W. E., Arvanitis, S. et al., *Chimia* 33, 452 (1979).
196. Newcomb, M., Toner, J. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4941 (1979).
197. Sugiura, M., Shinbo, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 684 (1979).
198. Bacon, E., Jung, L. et al., *J. Chem. Res. (M)*, 1980, 1967.
199. Bradshaw, J. S., Maas, G. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 102, 467 (1980).
200. Lamb, J. D., Izatt, R. M., *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2452 (1980).
201. Maruyama, K., Tsukube, H. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 1222.
202. Sugiura, M., Shiubo, T., *Kagaku-Gijintsu Kenkyusho Hokoku* 75, 75, 311, (1980).
203. Cho, I., Chang, S. K., *Makromol. Chem. (Rapid Commun)* 2, 155 (1981).
204. Fyles, T. M., Malik-Diemer, V. A. et al., *Can. J. Chem.* 59, 1734 (1981).
205. Igawa, W., Matsumura, K. et al., *Nippon Kagaku Kaishi* 1981, 625; *Chem. Abstr.* 95, 49869r (1981).
206. Tabushi, I., Kobuke, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6152 (1981)
207. Tsukube, H., *Tetrahedron Lett.* 22, 3981 (1981).
208. Fyles, T. M., McGavin, C. A. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 924.
209. Maruyama, K., Tsukube, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5197 (1982).
210. Meth-Cohn, O., Smith, D. I., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1982 261.

211. Nakazaki, M., Naemura, K. et al., *J. Org. Chem.*, 47, 2429, (1982).
212. Ohki, A., Takeda, T. et al. *Chem. Lett.*, 1982, 1529.
213. Shinkai, S., Kinda, H., et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 848.
214. Shinkai, S., Shigematsu, K., et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 1, 1982, 2735.
215. Tsukube, H., *Tetrahedron Lett.*, 23, 2109, (1982).
216. Tsukube, H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1982, 2359.
217. Hiratani, K., Nozawa, I., et al. , *J. Membrane Sci.*, 12, 207, (1982).
218. Grossmann, P., Simon, W., *Anal. Lett.* 10, 949 (1977).
219. Smulek, W., Lada, W., *Radiochem. Radioanal. Lett.* 30, 199 (1977).
220. Blasius, E., Janzen, K. P. et al., *J. Chromatogr.* 167, 307 (1978).
221. Delphin, W. H., Horwitz, E. P., *Anal. Chem.* 50, 843 (1978).
222. Russel, G. A., Walraf, G. et al., *J. Phys. Chem.* 82, 1161 (1978).
223. Blasius, E., Janzen, K. P. et al., *J. Chromatogr.* 201, 147 (1980).
224. Blasius, E., Janzen, K. P. et al., *J. Chromatogr.* 27, 107 (1980).
225. Blasius, E., Janzen, K. P. et al., *Talanta* 27, 127 (1980).
226. Heumann, K. G., Schiefer, H. P., *Angew. Chem.* 92, 406 (1980); *Angew. Chem. Int. Engl.* 19, 406 (1980).
227. Hinze, W.L., Armstrong, D. W., *Anal. Lett.* 13 (A 12), 1093 (1980).
228. Ono, A., *Talanta* 28, 268 (1981).
229. Tanaka, M., Mizobuchi, Y. et al., *Anal. Lett.* 14 (A4), 281 (1981).
230. Schmidhalter, B., Schumacher, E., *Helv. Chim. Acta* 65, 1687 (1982).
231. Lamma-Spectroscopy; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (3), (1981, special issue).
232. Meyerhorf, M. E., Fraticelli, Y. M., *Anal. Chem.* 54, 27R (1982).
233. Kirsch, N. N., Funck, R. J. J. et al., *Helv. Chim. Acta* 60, 2326 (1977).
234. Pretsch, E., Büchi, R. et al., *Anal. Chem.* 1977, 321.
235. Bissig, R., Pretsch, E. et al., *Helv. Chim. Acta* 61, 1520 (1978).
236. Bissig, R., Oesch, U. et al., *Helv. Chim. Acta* 61, 1531 (1978).
237. Simon, W., Ammann, D. et al., *Ann. New York Acad. Sci.* 307, 52 (1978).
238. Dohner, R. E., Simon, W., *Anal. Lett.* 12 (A 3), 205 (1979).
239. Erne, D., Ammann, D. et al., *Chimia* 33, 88 (1979).
240. Erne, D., Morf, W. E. et al., *Helv. Chim. Acta* 62, 994 (1979).

241. Kimura, K., Maeda, T. et al., *J. Electro-anal. Chem.* 95, 91 (1979).
242. Kimura, K., Tamura, H. et al., *J. Electroanal. Chem.* 105, 335 (1979).
243. Oesch, U., Ammann, D. et al., *Helv. Chim. Acta.* 62, 2073 (1979).
244. Oesch, U., Simon, W., *Helv. Chim. Acta* 62, 754 (1979).
245. Osswald, H. F., Asper, R. et al., *Clin. Chem.* 25, 39 (1979).
246. Senkyr, J., Ammann, D. et al., *Anal. Chem.* 51, 786 (1979).
247. Steiner, R. A., Oehme, M. et al., *Anal. Chem.* 51, 351 (1979).
248. Thoma, A. P., Viviani-Nauer, A. et al., *Helv. Chim. Acta* 62, 2303 (1979).
249. Ammann, D., Jenny, H. B. et al., *Anal. Chem. (Symp. Ser.)* 2,3 (1980).
250. Corongiu, G., Clementi, E. et al., *J. Chem. Phys.* 72, 3096 (1980).
251. Erne, D., Stojanac, N. et al., *Helv. Chim. Acta* 63, 2264 (1980).
252. Erne, D., Stojanac, N. et al., *Helv. Chim. Acta* 63, 2271 (1980).
253. Jenny, H. B., Ammann, D. et al., *Microchim. Acta (Wien)*, 1980 II, 125
254. Jenny, H. B., Riess, C. et al., *Microchim. Acta (Wien)*, 1980 II, 309
255. Lanter, F., Erne, D. et al., *Anal. Chem.* 52, 2400 (1980).
256. Meier, P. C., Erne, D. et al., *Microchim. Acta (Wien)*, 1980, 317.
257. Oesch, U., Simon, W., *Anal. Chem.* 52, 692 (1980).
258. Petranek, J., Ryba, O., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 45, 1567 (1980)
259. Pretsch, E., Ammann, D. et al., *Helv. Chim. Acta* 63, 191 (1980).
260. Schneider, J. K., Hofstetter, P. et al., *Helv. Chim. Acta* 63, 217 (1980).
261. Tamura, H., Kimura, K. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 547 (1980).
262. Yasaka, Y., Yamamoto, T. et al., *Chem. Lett.* 1980, 769.
263. Yuriuskaya, V. E., Stedanova, O. K. et al., *Soviet Electrochem.* 16, 734 (engl.) 1980.
264. Ammann, D., Lanter, F. et al., *Anal. Chem.* 53, 2267 (1981).
265. Anker, P., Wieland, E. et al., *Anal. Chem.* 53, 1970 (1981).
266. Bussmann, W., Lehn, J. M. et al., *Helv. Chim. Acta* 64, 657 (1981).
267. Bussmann, W., Simon, W., *Helv. Chim. Acta* 64, 2101 (1981).
268. Erne, D., Schenker, K. V. et al., *Chimia* 35, 178 (1981).
269. Gajowski, J., Rieckemann, B. et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 309 343 (1981).
270. Aalmo, K. M., Krane, J., *Acta Chem. Scand. A* 36, 227 (1982).
271. Erne, D., Ammann, D. et al., *Helv. Chim. Acta* 65, 538 (1982).
272. Grossmann, P., Simon, W., *J. Chromatogr.* 235, 351 (1982).
273. Kamata, S., Higo, M. et al., *Chem. Lett.* 1982, 287.

274. Maj-Zurawska, M., Erne, D. et al., *Helv. Chim. Acta* 65, 55 (1982).
275. Simon, W., *Chimia* 36, 10 (1982).
276. Hoegen-esch, T. E., Kopolow, S., Smid, J., *Macromolecules* 6, 133 (1973).
277. Kopolow, S., Machacek, Z. et al., *J. Macromol. Sci. Part A* 7, 1015 (1973).
278. Czerwenka, G., Scheubeck, E., *Z. Anal. Chem.* 276, 37 (1975).
279. Tazaki, M., Takagi, M. et al., *Chem. Lett.* 1982, 639.
280. Lingenfelter, D. S., Helgeson, R. C. et al., *J. Org. Chem.* 46, 393 (1981).
282. Dix, J. P., Vögtle, F., *Angew. Chem.* 90, 893 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 17, 875 (1978).
283. Dix, J., P., Vögtle, F., *Chem. Ber.* 113, 457 (1980).
284. Dix, J. P., Vögtle, F., *Chem. Ber.* 114, 638 (1981).
285. Review; Shinkai, S., Manabe, O., *Top. Curr. Chem.* 121, in the press.
286. Stetter, H., Frank, W. et al., *Tetrahedron* 37, 767 (1981).
287. Wong, K. H., Yagi, K. et al., *J. Membrane Biol.* 18, 379 (1979); Rebek, J., *Tetrahedron* 35, 723 (1979).
288. Frederick, L. A., Fyles, T. M. et al., *Can. J. Chem.* 59, 1724 (1981).
289. Asano, T., Okada, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 103, 5161 (1981).
290. Warshawsky, A., Kahana, N., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2663 (1982).
291. Shinkai, S. et al., *Tetrahedron Lett.* 1983, in press.
292. Thanabal, V., Krishnan, V., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 3643 (1982).
293. Minami, T., Shinkai, S. et al., *Tetrahedron Lett.* 23, 5167 (1982).
294. Matsuno, S., Ohki, A. et al., *Chem. Lett.* 1981, 1543.
295. Blasius, E., Lander, H., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 303, 177 (1980).
296. Aoki, S., Shiga, M. et al., *Chem. Lett.* 1981, 1583.
297. Stein, J., Meerbote, M. et al., *Z. Chem.* 22, 146 (1982).
298. Hörhold, H. H., Klee, J. et al., *Z. Chem.* 22, 166 (1982).
299. Pedersen, C. J., Frensdorff, H. J., *Angew. Chem.* 84, 16 (1972).
300. Takeda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 2040 (1982).