

39165

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAKRO HALKALI ETER SENTEZLERİNDE VE METAL
EKSTRAKSİYONLARINDA YENİ YÖNTEMLER**

39165

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Gönül YAPAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22/06/1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 08/07/1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Çakıl ERK

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ali İhsan OKUR

Prof.Dr. Süleyman AKMAN

TEMMUZ, 1993

ÖNSÖZ

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Yüksek Lisans çalışmamız bunun yanında yine İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından koordine edilen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Destekleme Fonu tarafından parasal yönden de desteklenmiştir. Çalışmacılar kurumsal açıdan gösterilen her tür destek ve anlayışa ve tüm İstanbul Teknik Üniversitesi yönetimine şükranlarını arz eder. Çalışmamızın özellikle sonuçlarının değerlendirilmesinde ve uluslararası düzeye getirilmesinde TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarlarından çok yararlanılmıştır. Bu kurum yöneticilerine de katkılarından dolayı saygılarımı arz ederim.

Çalışma konumuz, tez danışmanı ve proje sorumlusu Prof.Dr. Çakıl ERK tarafından önerilmiş olup aynı konuda kendisi tarafından Üniversitemiz bünyesinde yürütülen çalışmalar arasında yer almaktadır. Bu çalışmanın tez aşamasında üstün desteklerini gördüğümüz Prof.Dr. Ahmet AKAR, Prof.Dr. Süleyman AKMAN ve Doç.Dr. Ayten GÖÇMEN'e saygılarımızı sunarız. Atomik Absorpsiyon ölçümlerini yapan Araş.Gör. Güleren DÖNER'e, beni manen destekleyen değerli büyüklerime ve eşime, ayrıca tezimin yazılımını yapan Nejat DİZDAR'a teşekkür ederim.

Haziran, 1993

Gönül YAPAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1. Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri	4
2.2. Crown Eterlerin Sentez Yöntemleri	6
2.2.1. Crown Eter Sentezlerinde Genel Yöntemler	6
2.3. Makro Halkalı Eterlerin Katyon-Template Katkıları	9
2.4. Katyonun Seçiciliğini ve Kompleksin Kararlılığını Etkileyen Parametreler	11
2.4.1. Katyonun Relatif Büyüklüğü ve Ligand Boşluğu	11
2.4.2. Katyonun Tipi ve Yüğü	14
2.4.2.1. Alkali ve Toprak Alkali Katyonlar	14
2.4.2.2. Diğer Metal Katyonlar	15
2.4.3. Donör Atomunun Tipi	15
2.4.4. Donör Atomlarının Sayısı	15
2.4.5. Makrosiklik Halkada Aromatik Türevler	16
2.4.6. Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi	16
BÖLÜM 3. ÇALIŞMAMIZDA YERALAN MAKRO ETER SENTEZİNDE YENİ YÖNTEMLER	18
BÖLÜM 4. ÇALIŞMAMIZDA YER ALAN YENİ EKSTRAKSİYON DENGİ SABİTLERİ	21
4.1. Ekstraksiyon Teorisi	21
4.2. Sonuçlar	23
BÖLÜM 5. DENEYSEL BÖLÜM	24
5.1. Analitik Cihazlar	24
5.2. Organik Sentezler	24
5.3. Ekstraksiyon Denge Sabitlerinin Bulunması	26
BÖLÜM 6. SPEKTRAL SONUÇLAR	33

KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	44



ÖZET

Son yıllarda organik kimyanın diğer bilim dalları ile ara kesit yapması sonucu, teknoloji ile tıp bilimlerinin ortaklaşa ilgilendikleri konular doğmuştur. Etkin sıvı membranların uygulamaya konulması metal kimyasına ve biyokimyaya önemli katkılar sağlamıştır.

Sentetik antibiyotikler ve deterjanlar bu konuda günümüzün en ilginç araçları durumuna gelmişlerdir. Etkinlik yönünden molekülün yapısı çok önemlidir ve bu yönden etilen oksit oligomerleri son derece uygun model bileşiklerdir. 1988 yılında üç yabancı bilim adamı birden yine bu konuda nobel ödülü almışlardır.

Bu sınıf bileşikler değişik yapılarda makro halkalardan oluşan ve genellikle oksi etilen oligomeri durumundadırlar. Makro halkada özellikle hetero atomlar veya aromatik yan guruplar bulunmakta ve bunun sonucu olarak makro halkada farklı fonksiyonlar ve katyon duyarlılıkları ortaya çıkmaktadır.

Organik sentezler açısından halka kondensasyonu ciddi bir problemdir bu nedenle bu bileşiklerin ortaya çıkması geç kalmıştır. Dolayısı ile bu bileşiklerin üzerinde çalışmak ayrı bir özveri ister.

Bu çalışmada ilginç ve kararlı bir grup olan DIBENZO CROWN ETERLERİN sentezi üzerinde çok uygun bir yöntem geliştirilerek sonuçları ortaya konmuştur.

Diğer taraftan çalışmanın ilginç bir yönüde ekstraksiyon deneylerinin yapıldığı su/metil isobutil keton sistemidir. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda genellikle kloroform veya diklormetan gibi klorlu organik çözücüler kullanılmıştır. Bu çözücüler her ne kadar etkin bulunmuşlar ise de yüksek miktarlarda teknolojik uygulamalar fazlaca çevre kirliliği yaratmaktadır.

Denel verilerimiz bu alanda gerek matematiksel yönden gerekse pratik açıdan yeni bir uygulama alanı açılabilceğini açıkça göstermiştir.

NOVEL METHODS IN SYNTHESIS OF MACROCYCLIC ETHERS AND METAL EXTRACTIONS

SUMMARY

The award of the 1987 Nobel Prize in chemistry to Charles Pedersen, Donald Cram, and Jean-Marie Lehn, marks an important turning point in the history of organic chemistry. For most of the 150 years between Wohler's synthesis of urea and the present time, the focus of organic chemists has been on molecules containing only covalently linked atoms. This Nobel Prize delineates that time in history when the focus changed from covalent to non-covalent interactions. Of course, this focus could only change as a result of the extensive, important, and often brilliant efforts of innumerable organic chemists to understand structures, shapes, and reaction mechanisms.

During the post-war period of this century, we may view organic chemistry as having gone through two major phases. The period from the end of the second World War to the early 1970s has been regarded by many as the golden age of physical organic chemistry. During this time the basic mechanistic principles that control all organic reactions came into sharp focus for the first time.

In the late 1960s, concurrent with the award of the Nobel Prizes to such giants of synthesis as Woodward and Barton, chemistry entered the golden age of natural product synthesis. At about the time that the fields of total synthesis and synthetic methods were in full force and vigor, a new era of chemistry was in its infancy. This new field was based on historical developments, as are all innovations, but it would find a new direction for science in terms of approach and thinking. There is, however, some important background that should be mentioned before we consider Pedersen's discovery of the crown ethers.

One of the early workers was the great German chemist Lüttringhaus who was interested in preparing large molecules which might concatenate. His hope was to prepare structures which would interlock and have at least interesting and perhaps unusual properties. One of the substrates he chose for his studies was the resorcinol molecule. He reacted this nucleophile with substituted diol derivatives. But unfortunately his compounds lacked sufficient donor groups to exhibit cation binding properties. Although the synthesis was interesting and the products were fascinating, the remarkable aspect of crown ethers and their relatives would eventually prove to be their ability to capture or include other species. It was Pedersen who recognized this ability.

Charles J. Pedersen was the first chemist who managed to prepare crown compounds. He attempted the reaction of catechol and 2,2'-dichlorodiethylether with sodium hydroxide and n-butanol. He suspected that an unusual mechanism was at work which permitted a large ring compound to form. The unusual mechanism as we know today is the "template" effect. Pedersen already knew that this unusual compound would complex alkali metal cations. It appeared to him that these compounds "crowned" the cation. He also recognized the virtual impossibility of using systematic names for these structures. One of the simplest possible compounds is the 18-membered ring containing six oxygens. This structure has the systematic name 3,6,9,12,15,18-hexaoxacyclooctadecane. The name was so cumbersome, that Pedersen decided to use the ring size and the number of the heteroatoms as the basis for a simplified nomenclature system. The first number in his abbreviated nomenclature is the ring size and the second the total number of donor atoms. The compound named above according to this system is "18-crown-6". A compound containing five heteroatoms and a fifteen membered ring would be "15-crown-5".

Pedersen also showed that sulfur and nitrogen could readily be substituted for oxygen through synthetic procedures and also demonstrated that not only alkali cations such as sodium and potassium could readily bound by crown ethers 15-crown-5 and 18-crown-6, he also showed that alkaline earth metal cations and several other species could also be complexed by these electron rich cyclic systems.

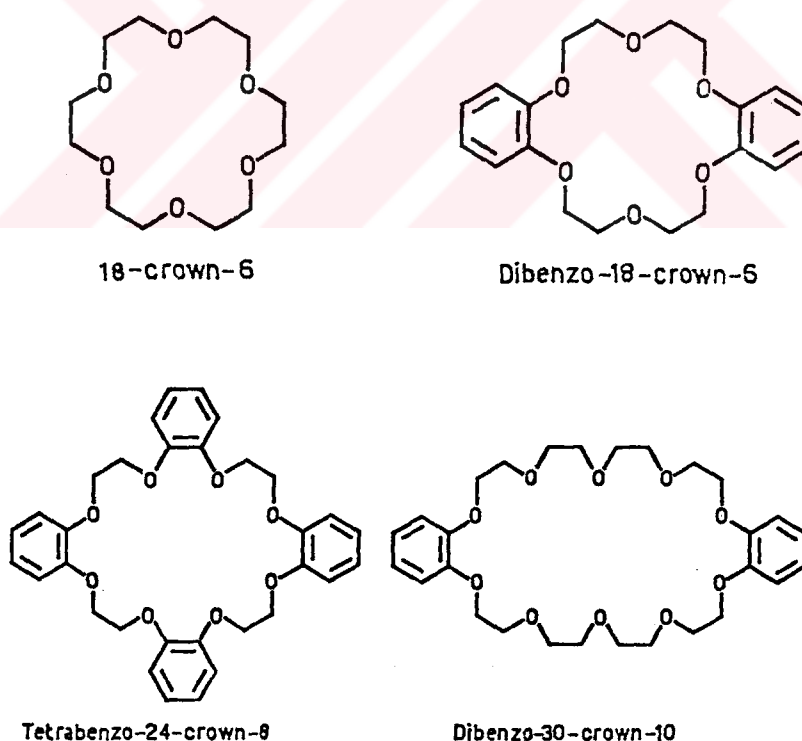


Figure 1. Some Crown Ethers

The effect of ring substituents. The cation selectivity of a given crown may be altered by variation of the ring substituents. For example, the benzo-18-crown-6 molecule is a generally poorer ligand than its unsubstituted derivative, 18-crown-6. The presence of the electron-withdrawing benzene substituents in the former reduces the donor capacity of nearby ether groups; however, reduction of the aromatic groups to cyclohexanyl rings once again results in enhanced binding power for this latter product.

In phase transfer catalysis of the solid/liquid type, the organic phase (containing dissolved organic reactant and a small amount of the crown) is mixed directly with the solid inorganic salt. Such a procedure enables the reaction to proceed under anhydrous conditions; this is a distinct advantage, for example, when hydrolysis is a possible competing reaction. Because of their "open" structure, crown ethers are readily able to abstract cations from a crystalline solid and are often the catalysts of choice for many solid/liquid phase transfer reactions.

Crown ethers attached to insoluble polymeric substrates have been used as phase transfer catalysts for liquid/liquid systems. In using such systems, the catalyst forms a third insoluble phase; the procedure being referred to as "triphasic catalysis". This arrangement has the advantage that, on completion of the reaction, the catalyst may be readily separated from the reaction solution and recycled. As such, the facile separation may considerably aid the purification of the required organic product.

Complex formation with crown compounds transforms a relatively small alkali metal/alkaline earth metal ion into a voluminous organic cation species which, in principle, is much more soluble in organic media. As a result, solubilization of inorganic salts in organic solvents of low polarity occurs.

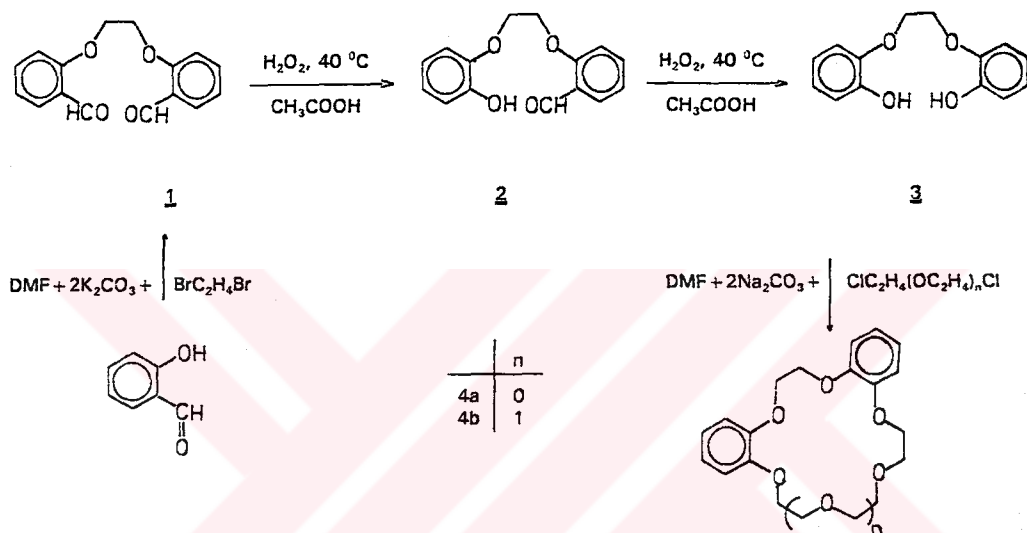
In the same way, using a water/organic solvent two-phase system, the distribution of a salt in the organic layer is enhanced. Reasonably, the solubility of a crown cation complex in an organic medium is facilitated by a high lipophilicity of the ligand skeleton, apart from the complex stability. Typical phase-transfer catalysts of the crown type therefore contain cyclohexane rings or alkyl side chains as promoting groups.

Main problem of this field is synthesis of this type of compounds. We therefore, developed the way of the synthesis of benzo-crowns. Starting from, hydroxybenzaldehydes we prepared o,o'-diformylphenoxyethanes with dibromoethane in DMF/metals carbonates.

Main goal of this work is the application of DAKIN type of reactions to prepare the hydroxy derivatives of bis-phenoxyglycols. Dakin reactions were carried out in acetic acid at 40 °C in good yields with 40% of H₂O₂. The reactions at higher temperatures gave poor results or oxidation products. However, no salt or base was used in the reactions. The excess of hydrogenperoxide was removed with potassium pyrosulfide.

The products of satisfactory yields were obtained from bis-phenoxyglycols to synthesis some of the dibenzo-crowns. By this way, the some of bis-o-phenyl glycols reacted with dichloropolyethylene glycols in DMF/Na₂CO₃/water afforded the dibenzo-crowns in good yields as described below.

Dibenzo 15-crown-5 and dibenzo-18-crown-6 were obtained by this Novel way of the synthesis. However several types of dibenzo-crown ethers and their derivatives could be prepared in high-yields. This processes would be in any case better then the earlier methods.



Scheme 1. Synthesis of dibenzocrown with novel method

However, in the presented work some of the water/solvent extraction equilibrium constant of some well known crowns with K⁺ ion were determined in methylisobutyl ketone/water system with a new analytical formalism as it is given below. This equation gives M₀ of initial metal and complexed M metal concentration which is taken identical to initial crown ether concentration.

$$M = K_{\text{ext}}(M_o^+ - M)^3$$

Dibenzo 15-crown-5 and dibenzo-18-crown-6 were used for this extraction equilibrium constant measurements. The values obtained in this way were also too good to compare with the well known crowns for K⁺ cation, see Table 1.

Table 1. Thermodynamics of K^+ /crown ethers in methyl isobutyl ketone/water extraction system for 1:1 complexation at 25 °C with atomic absorption spectrometry.

Macro ethers	Ext. Equi. Const., K_{ext}	Log K_{ext}	ΔG cal/Mol
18-crown-6	433.48	19.86	-11726.48
15-crown-5	347.19	19.66	-11609.23
Benzo-15-crown-5	579.03	20.18	-11911.18
Dibenzo-15-crown-5	373.19	19.74	-11651.86

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Doğal makro halkalı ligandların yaklaşık 50 yıldır bilinmelerine karşılık anyon ve katyonlar ile bağ yapabilen yapay makrosiklik bileşikler son 30 yıldır elde edilmiş ve incelenmiştir.

Bu tür bileşikler doğal ve yapay kaynaklı olmak üzere iki ana grupta toplayabiliriz. İlk kez 1950 yıllarında ortaya çıkan doğal "Nigericin" sınıfı bileşikler gösterdikleri antibiyotik etkileri ile tanımlanmışlardır.

Günümüzde bu tür bileşiklere bir çokları eklenmiştir. Örneğin "Valinomisin" olarak tanınan bileşik katyon taşıma ve seçicilik konusunda sodyum iyonuna oranla potasyum iyonunu 1000 kez daha sağlam olarak bağlamaktadır.

Makro halkalı polieter, poliamin, politioeter ve bu türdeki bileşikler çok ilginç ve iyonlar ile olağanüstü bağlanma özellikleri göstermektedirler. Bu tip bileşikler iç kısmında elektronegatif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik bir iç oyuk (boşluk), dış kısımda hidrofobik karakterdeki atomlardan meydana gelen esnek bir çerçeveden oluşmaktadırlar. Değişik katyonlar ve bazı nötral moleküllerle bağ yapabilme eğilimleri gözlenir. Bağ yaparken pek çok defa önemli konformasyonel değişimlere olanak verirler. Hidrofobik dış çerçeveleri pek çok iyonik bileşikler organik ortamlarda çözmeleri mümkün olur.

Bunların içinde özellikle ilgi çeken polieterlerin bazı alkali veya toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve seçiciliktir. Bu durumdaki bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki etkin iyon taşıma çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmaları sağlanmıştır.

Son yıllarda yeni organik bileşiklerin hazırlanmasında en çok önem kazanan

bileşiklerin başında iki büyük grup yer almaktadır. Bunlardan ilki yüzey aktif maddeler (deterjanlar) diğeri ise iyon bağlayıcı moleküllerdir (iyonoforlar). İyon bağlayıcılar özellikle alkali ve toprak alkali katyonlar ile kararlı ve suda kolayca çözünebilen (lipofilik) kompleksler oluşturabilmektedirler.

İyon bağlayıcı moleküllerin organik kimya teknolojisi açısından iki önemli uygulaması bulunmaktadır; a) sıvı-sıvı faz transfer katalizörleri, b) iyon-membran dengeleme araçları. Bu tür bileşikler her iki konuda da günümüzde hızla gelişen bir uygulama alanı bulmuşlardır. Özellikle faz transferi ağır metal endüstrisinde, membran dengeleri ise tıp alanında son derece önemli yer tutmaktadırlar.

Bu bileşikler, doğal olarak ele geçtiğinde yüksek maliyet gerektirdiğinden uygulama alanları olan tıp ve eczacılık gibi insan sağlığı açısından çok önemli olan konularda sınırlı kullanımlara neden olmaktadır. Bu tür bileşikler "antibiyotikler" olarak tanınan ve seçimli iyon transferi yapan moleküllerdir. Bu konuda sentetik olarak elde edilen bileşikler gerek kimyasal yönden gerekse farmakolojik olarak henüz iyi tanınmamışlardır.

Yapay iyon bağlayıcılar (reseptör ve iyonofor) temel iki organik yapıyı esas almaktadırlar. Bunlarda ilki uzun karbon-karbon-oksijen zincirinde oluşan bileşiklerdir. Bu sınıfa "podand" grubu denilmektedir. İkincisi ise çalışma konumuz olan ve taç eter (crown eter) olarak adlandırılan ve 1967 yıllarında ortaya çıkarılmış olan moleküllerdir. Bu moleküller genel olarak halka yapısındaki etilen veya propilen oksit oligomerleridir. Bazı değişik yapılarda halka üzerinde azot, kükürt v.b. gibi hetero atomlarda bulunabilmektedir. Bu durumlarda farklı türde katyonlar ile ilginç etkileşmeler ortaya koyarlar.

Tez konumuzda sadece karbon-oksijen zincirlerinden oluşan halkalı polieter ve esterlerinin kimyasal sentez ve davranışlarının incelenmesi yer almaktadır. Yeni crown eterlerin sentezleri ve bu maksat ile gerekli başlangıç maddelerinin hazırlanması için öngörülen organik reaksiyonlar, sentez çalışmalarına paralel olarak elde edilen makrohalkalı iyon bağlayıcıların katyonlara karşı davranışları üzerinde

durulacaktır. Ayrıca sentez maddelerinin alkali metaller ile kompleks ekstraksiyon sabitlerinin bulunması amaçlanmıştır.

Diğer yandan yapılan bu çalışmalar, organik bileşiklerin kimyasal yönden incelemek üzere IR spektrometresi, gaz kromatografisi, Nükleer Magnetik Rezonans spektroskopisi kullanılmıştır. Sonuçlar kütle spektrometresi ve gaz kromatografisi gibi en uygun ve sağlıklı yöntemlere dayanmaktadır.

Çalışmada esas olan uygulama yeni yöntemler ile taç eterlerin sentezlenmesi ve bu alanda yeni organik yöntemlerin kullanılmasıdır.

Diğer bir orjinal katkı ise bu moleküllerin temel özelliklerini ortaya koyan katyon taşıma özelliğinin incelenmesidir. Bu davranışın ortaya konmasında, yani ekstraksiyon denge sabitlerinin bulunmasında yeni bir matematik yol verilmiş ve bunun geçerliliği ortaya konmuştur.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri

Pedersen'den önce bazı kimyacılar, propilen oksitin siklik tetramerlerinin (bir kaç tane açık zincirli polieter gibi) çözeltilerde stabil olmayan kompleks vermek üzere Na^+ ve K^+ 'u çok az çözdüğünü buldular. Siklik tetramer etilen glikol dimetil etere göre çok daha az etkindir. Lityum, sodyum ve kalsiyumun mavi çözeltiler vererek bozunduğunu bildirdiler[1].

Pedersen'den önce yapılan çalışmaların hiç birisinde alkali ve toprak alkali metallerle ilgili bileşiklerin kararlı kompleksler yaptığı belirtilmemiştir.

2,3;11,12;-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dienin alkali ve toprak alkali metal tuzları ile kararlı kompleksler yaptığıının bulunması, bu tip bileşiklerin araştırılması için bir yol açmıştır[1].

Pedersen tarafından, aromatik visinal diollerden türeyen ve 9 ile 60 arasında atom içeren ve halkada 3 ile 20 oksijen atomu bulunduran otuzüç tane siklik polieter sentezlenmiştir. Bunların bazıları yüksek seyreltme tekniğine gerek kalmadan çok iyi bir verimle sentezlenmiştir. İlgili polieterlerin doymuş türevlerini elde etmek için bunlar katalitik olarak hidrojenlenmişlerdir.

Bu bileşiklerin IUPAC'a göre adlandırılması çok uzun olduğu için daha çok Pedersen tarafından yapılan adlandırma kullanılmaktadır. Sentezlenen ilk polieter Dibenzo-18-crown-6 diye adlandırılmış ve diğer halkalı polieterlerde "CROWN" bileşikleri denilmiştir. Kısaltılmış adlar bu görüş temel alınarak türetilmiştir.

Buna göre isimlendirme şu sırayı izler;

1) Hidrokarbon halkalarının sayısı ve çeşidi,

- 2) Polieter halkasındaki toplam atom sayısı,
- 3) Sınıf adı (crown),
- 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı.

Hidrokarbon halkasının ve oksijen atomlarının yerleşmesi genellikle mümkün olduğu kadar simetriktir, aksi halde ise "asym" kelimesi kullanılır.

Aromatik yan halkalı makro halkalı eterler renksiz kristal bileşiklerdir. Bir makrohalkalı eterde benzo grubunun sayısı arttıkça erime noktası da yükselir. Birden fazla benzo grubu içerenler oda sıcaklığında suda çok az çözünürken alkolde az çözünür. Metilen klorür ve kloroformda ise çok çözünür. Doymamış polihalkalı eterler renksiz, viskoz sıvı veya düşük erime noktalı katılardır. Bunlar suda aromatik olanlara göre çok çözünür. Petrol eterinde çözünürler[2].

Doymuş olanların 200 nm'nin üzerinde absorpsiyonu yoktur. Aromatik olanların ise metanolde 275 nm civarında maksimum absorpsiyonları vardır. Bu değer katekol ve eterlerinin karakteristik maksimum absorpsiyon değeridir.

Yaklaşık 1100 cm^{-1} 'deki eterler için karakteristik IR bandı doymuş makrohalkalı eterlerde de görülür. Aromatik olanlar için ise bu band 1230 cm^{-1} de görülür.

Makrohalkalı eterler termal kararlılık gösterir. Örneğin, dibenzo-18-crown-6 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de destillenebilir, fakat yüksek sıcaklıklarda hava oksijeninden korunması gerekir. Aromatik crown bileşikler anisol veya venatrol gibi halojenlenebilir, nitrolanabilir veya formaldehit ile kondenzasyon ürünü olan polieter halkaları içeren reçineler elde edilebilir[3].

Komplekslerinin kesin erime noktalarının oluşu, kristal yapıda oluşu, direkt metodla hazırlanmaları karakteristiktir. Florür, nitrat ve karbonatlar gibi yüksek örgü enerjisine sahip tuzlardan her ne kadar kararlı kristal yapıda kompleksler oluşturmakta ise de bu kompleks kristallerinin, komplekslerden ayrılıp saflaştırması güç olmaktadır.

Kompleksleşme, halka üzerindeki oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile merkezi metal iyonu arasındaki elektrostatik iyon-dipol çekimi sonucu oluşur. Oluşan kompleksin kararlılığı ve oluşma stokiyometrisi halka boşluğu ile metal iyonunun bağıl büyüklüğü ile orantılıdır. Eğer metalin iyonik çapı halkaya tam uyacak büyüklükteyse kararlı 1:1 stokiyometrisine sahip kompleks meydana gelir. Halka boşluğu metale göre çok büyükse bunun sonucunda tamamlanmamış bir kompleksleşme olur ve 2:1 ve (3:2) (M:L) kararlı kompleksi oluşur. Benzer şekilde metal iyonu halka boşluğundan büyükse bunun sonucunda 1:2 veya 2:3 (M:L) kompleksleri oluşur[3].

Tablo 2.1. Polieter Halka Genişliği ve Katyonik Çap

Polieter halkası	Boşluk çapı (Å)	İyon	İyonik çap (Å)
14.cr.4	1.2-1.5	Li ⁺	1.36
15.cr.5	1.7-2.2	Na ⁺	1.94
18.cr.6	2.6-3.2	K ⁺	2.66
21.cr.7	3.4-4.3	Rb ⁺	2.94
		Cs ⁺	3.34
		Ag ⁺	2.52
		Ba ⁺²	2.68

2.2. Crown Eterlerin Sentez Yöntemleri

2.2.1. Crown Eter Sentezlerinde Genel Yöntemler

Genellikle seyreltik ortamdaki kondensasyon reaksiyonları ile, yeni crown polieterleri elde etmek üzere çalışmalar yapılmaktadır[3,4]. Crown eterler meydana gelirken karbon atomları halkalar üzerinde ard arda gelen eter oksijenlerine bağlanır. Yapısal özellik, kısmen bu tür halkaların sentezleri için uygundur. Örneğin, dihidroksi benzen veya polietilenglikol ve türevlerinin hazır olarak sentezlerde

kullanılması mümkündür.

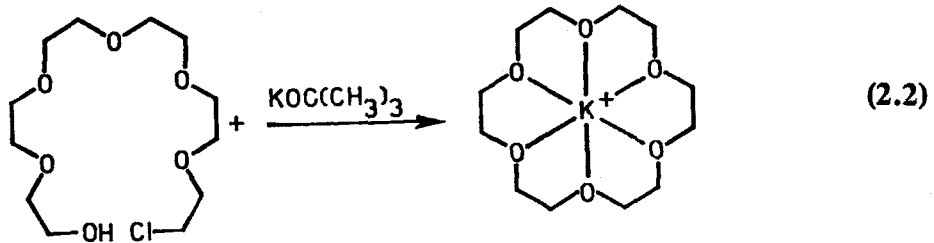
Sentez sonucu elde edilen halkalı ürünler, oksijenler arasında uzun veya kısa metilen köprüleri ile birleşen yapılara göre çok daha kararlı iyon-metal kompleksleri oluşturmaya yatkındırlar. Örneğin, bunlardan beş oksijenli 15-crown-5 daha az oksijen sayılı türevlere göre iyon bağlamaya çok daha yatkındır. 18-crown-6 ise genelde en etkin durumdadır.

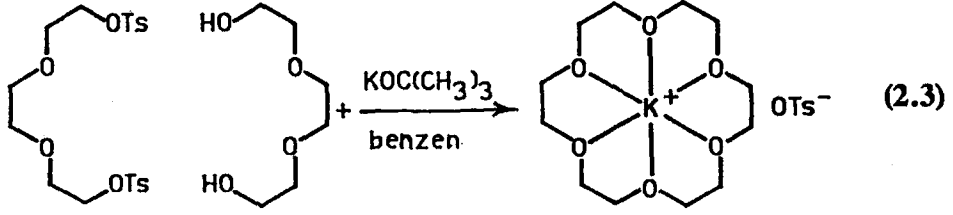
Özellikle polimerleşmeyi engellemek ve istenilen büyüklükte halka oluşumunu sağlamak için reaksiyon ortamında çapı halkanın büyüklüğüne eşit olan ve "template" etki yapabilen bir metal iyonu bulundurulmalıdır.

1) Genel olarak, incelenen halka oluşumu reaksiyonları oldukça yavaş olmasına rağmen bir halojenin veya tosilat ile alkoksit veya fenoksitin nükleofilik olarak yer değiştirmesini kapsar[4]. (Williamson eter sentezi, Denklem (2.1))



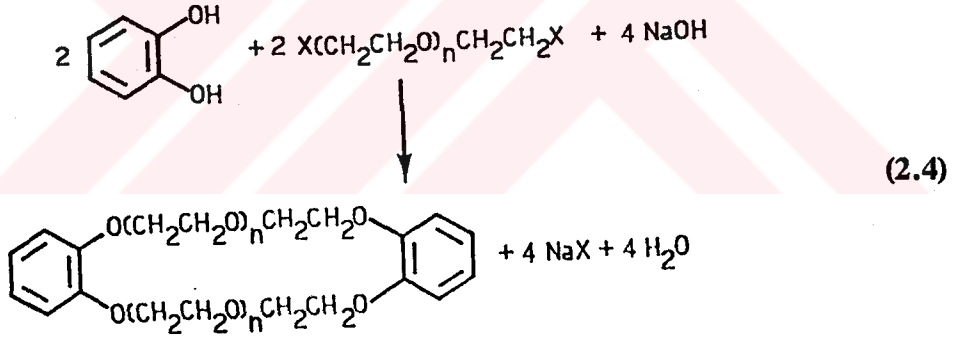
Birinci öncelikli grup OH veya halojenür olabilir. OH, bir fenolik grup olabileceği gibi alkol grubunda olabilir. Ayrılan grup (x) olarak halojenürler yanında tosilatlarda etkin bir şekilde kullanılabilir. Alkil bromürlerin toluen sülfatla yapılan tosilatları da etkin bir şekilde kullanılabilir.





Kullanılan bazın seçiminde halka büyüklüğü göz önüne alınır. Örneğin, bu reaksiyon için K^+ uygundur ve potasyum tersiyer butilat gibi bir baz kullanılabilir.

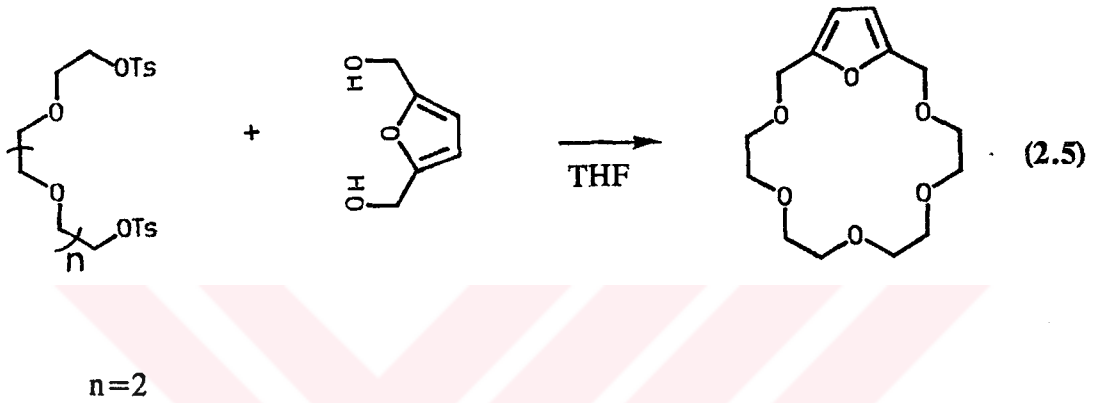
2) Aromatik crown polieterlerin genel sentez yöntemi; aromatik crown polieterler bis-fenolün bir diklorür ile kondensasyonu ile elde edilmiştir[1,5].



Ürün M^+ katyonun cinsine bağlıdır. Örneğin NaOH yerine KOH kullanılırsa dibenzo-18-crown-6 ürünü artar. Diğer taraftan büyük bir organik katyon ürünü azaltır. K^+ dibenzo-18-crown-6 halkasına rahatlıkla sığar. Na^+ iyonu çok küçük ve organik katyon çok büyüktür[5].

Aromatik crown polieterleri uygun bir katalizör üzerinden hidrojenasyonla uygun bir siklohekzan türevine dönüştürülebilir.

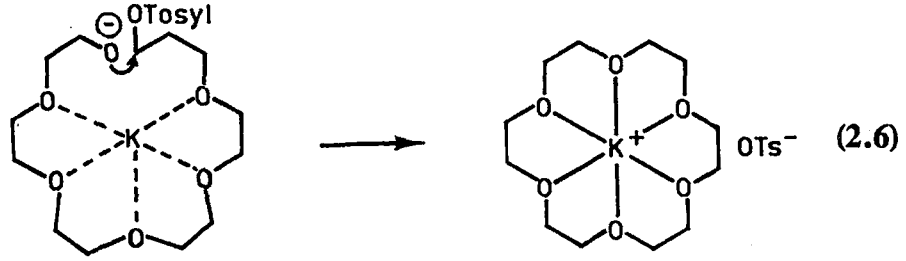
3) Furan veya tetrahidrofuran gibi heterosiklik halkalar içeren bir kısım "crown" eterler sentezlenmiştir. Genel olarak bu tip halkalar 2,5-bis(hidroksi-metil)furan ile bir polietar ditosilatın tetrahidrofuran (THF) içinde kondensasyonu ile yapılır. Aşağıda verilen yapı, kendi halka yapılarında hetero halkalı donör gruplar içeren diğer makrosiklik sistemlerin önemli bir kısmına tipik bir örnektir.



2.3. Makro Halkalı Eterlerin Katyon-Template Katkıları

Alkali metal iyonlarının bir dizi crown sentezinde template rolü oynadığı gösterilmiştir. Bu nedenle denklem (2.3) gösterilen sentezde K^+ iyonunun varlığının 18-crown-6'nın oluşumunu yönlendirdiği görülmüştür. Bu ürünün oluşumunda reaksiyon büyük bir olasılıkla aşağıda görülen kademedan geçer. Bu örnekte belirtildiği gibi ideal template-metal ilişkisi oluşması için halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduran iyon olarak uygun çapta katyonlar kullanılır[6].

Halka büyüklüğü belirlemede en önemli faktörlerden birisi kullanılan iyonun çapıdır ve uygun iyon ile halka çapının orantılı olduğu çalışmalarla ispat edilmiştir. 15 üyeli halka için (15-crown-5 veya benzo 15-crown-5) iyon çapı daha büyük olan Na^+ kullanırken, 12 üyeli halka için (12-crown-4) iyon çapı daha küçük olan Li^+ kullanılır. 12-14 üyeli halka için Li^+ daha uygundur.



Tosil grupları bağlı olduğu karbon atomunu kısmen pozitifleştirir ve diğer molekülün negatif oksijeni ile bağlanma olur. Ortamda K^+ olmasaydı tosilat grupları trietilen glikole bağlanarak polimerik yapılar oluşacaktı.

Template reaksiyonların üstünlükleri;

1) Makro halkalı ligandların metal komplekslerinin doğrudan doğruya reaksiyon ortamında elde edilmiş olmasıdır. Template etki olmaksızın gerçekleşmesi mümkün olmayan pek çok reaksiyon mümkün hale gelmektedir.

2) Başlangıç reaktiflerinden metalsiz olarak elde edilme güç veya imkansız olanlar doğrudan kullanılabilir.

3) Seyreltik çalışma zorunluluğu ortadan kalkmaktadır. Verimler genellikle çok yüksektir.

4) Elde edilecek makrosiklik halka üzerinde sterik ve konformasyonel açıdan istenilen kontrol yapılabilir.

Template reaksiyonların dezavantajları;

1) Bütün metal iyonlarının template etki göstermesi beklenilemez. Bu nedenle istenilen bir reaksiyon için uygun bir metal iyonunun bulunması her zaman mümkün olmayabilir.

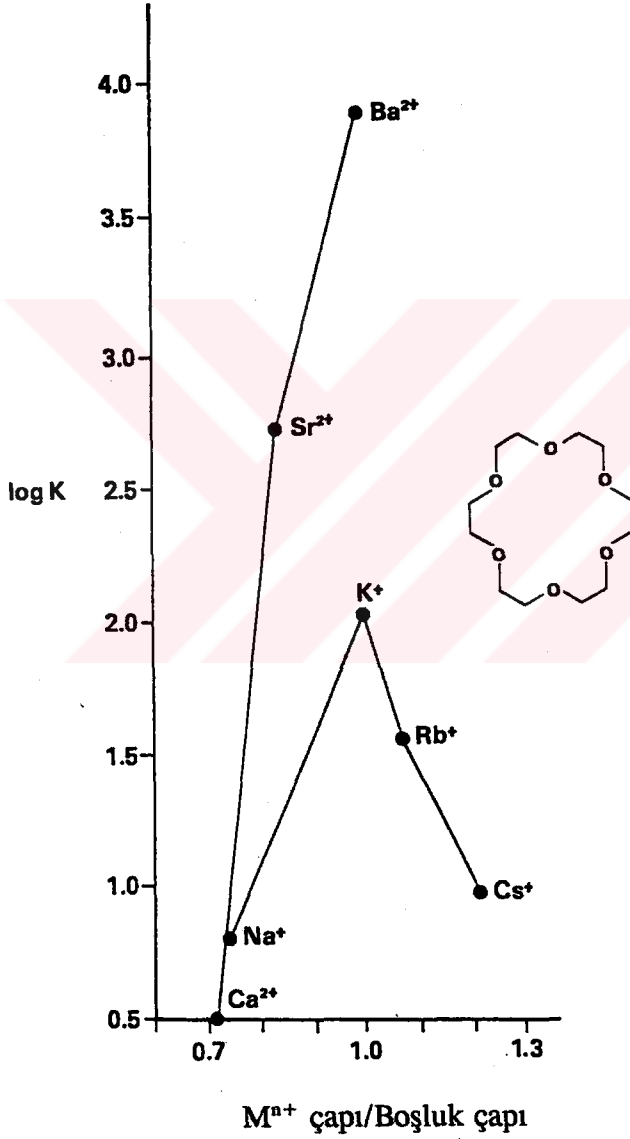
2) Bazı durumlarda metal kompleksi halinde elde edilen ürünü metalsiz makro halkalı halka haline dönüştürmek mümkün olamamaktadır.

3) Template reaksiyon sonucunda elde edilen ürün istenilen halka büyüklüğünün dışına çıkabilmekte veya oligomerleşmeler meydana gelebilmektedir.

2.4. Katyonun Seçiciliğini ve Kompleksin Kararlılığını Etkileyen Parametreler

2.4.1. Katyonun Relatif Büyüklüğü ve Ligand Boşluğu

Crown eterler, iyonik kristal yarı çapları halkanın kompleksleşmeye bağlı olarak oluşan boşluğuna en uygun olan metal iyonları ile kararlı kompleksler yapar.



Şekil 2.1. 18-crown-6'nın seçiciliği: 18-crown-6'nın suda metal katyonları ile reaksiyonuna ait log K değerleri, katyon çapının 18-crown-6'ya oranı.

Büyüklik ilişkileri dikkate alındığında ligand ile katyon arasındaki bağ enerjileri bütün donör grupların katılımı ile en büyük olacaktır. Makrosiklik zincir çok büyük olursa metal iyonu boşlukta duramayacak ve düşecektir. Eğer zincir çok küçükse metal iyonu boşluğa giremeyecektir. Şekil 2.1.'de 18-crown-6 için kararlılık sabitlerinin katyonun boşluk çapına oranı ile değişimi verilmiştir[3-6].

Büyüklik ilişkilerine yaklaşımda önemli bir soru ligand boşluğunun büyüklüğünün nasıl saptandığıdır. Boşluk çapının bir dizi değerini bulmak için değişik tipdeki molekül modelleri bulunmuştur. Son yıllarda X-Ray kristalografik çalışmaları, lidandın kompleksleşmiş ve kompleksleşmemiş formlarında halkadaki atomların pozisyonlarının tam olarak tesbitini mümkün kılmıştır. Bu interatomik uzaklıklar, donör atomlarının van der Waals yarı çapları çıkartılarak daha doğru hale getirilir. Böylece tam olarak halka boşluğunun büyüklüğü tahmin edilebilir. Boşluk boyutunun tesbit edilmesinde, değişik metodlarla tespit edilen katyon yarıçapları değerlerindeki ufak sapmalar önemsizdir. Şekil 2.1.'i oluşturan değerler, koordinasyon sayısı 6 olan oksitler için Shannon ve Prewitt tarafından alınan metal katyonun yarı çap değerleridir[3].

Tablo 2.2. Suda 25 °C'de 18-crown-6'nın metal iyonu ile kompleksleşmesi için Log K, ΔH ve T ΔS değerleri

İyon	Log K	ΔH (kcal mol ⁻¹)	T ΔS (kcal mol ⁻¹)
Na ⁺	0.8	-2.25	-1.16
K ⁺	2.02	-6.21	-3.4
Rb ⁺	1.56	-3.82	-1.7
Cs ⁺	0.99	-3.97	-2.6
Sr ²⁺	2.72	-3.61	0.1
Ba ²⁺	3.87	-7.58	-2.3

Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi 18-crown-6'nın alkali ve toprak alkali metalleri ile yaptığı komplekslerde maksimum kararlılık yaklaşık belli bir metal iyonu boşluk çapı oranında meydana gelmektedir. Görülmektedir ki, bu seriler içinde halka boşluğuna tam olarak uyan büyüklükteki katyonlar K^+ ve Ba^{2+} 'dır. Diğer katyonlar örneğin Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} ve Pb^{2+} bu kurala uygunluk gösterir gibi görünüyorlar. Tablo 2.2. göstermektedir ki 18-crown-6'da K^+ ve Ba^{2+} 'nın yaptığı komplekslerdeki kararlılığın diğer iyonlara göre artışı entalpi terimleri ile ifade edilmektedir. Bu hiç şüphesiz ligand boşluğuna daha iyi uyan iyonların daha büyük elektrostatik bağ enerjileri ile uyuşmaktadır.

18-crown-6'dan daha küçük halkalı polieterlerde yapılan çalışmalarda suda 15-crown-5 için katyon seçiciliği yeni incelenmiştir[8]. Bu olay, boşluğunun Na^+ iyonu için bile çok küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Benzo-15-crown-5 ve siklohekzo-15-crown-5 için 2:1 komplekslerin oluşumundan dolayı, yönelimleri ayırt etmek zordur. 18-crown-6'dan daha büyük crownlar için değişik stokiyostrideki komplekslerde veriler karışıktır. Bu büyük crown eterler, küçük crownlar gibi 18-crown-6 kadar seçici değildir.

Dibenzo-27-crown-9 hariç daha büyük crown eterler takdirinde Na^+ iyonu diğer iyonlara göre daha az kuvvetli kompleksler yapar. Daha büyük iyonların daha büyük ligandlara yönelerek bağlanması beklendiği gibi görülmez. Dibenzo-27-crown-9 ve dibenzo-30-crown-10 bileşiklerinin en kuvvetli kompleksleri K^+ ve Rb^+ ile oluşur. Bu sonuçlar, 21-crown-7'nin boşluğunun Cs^+ iyonunu içine alabilecek kadar geniş olduğu dikkate alındığında beklenmeyen sonuçlar değildir. Bundan dolayı 18-crown-6'dan büyük olan ve alkali ve toprak alkali serilerindeki katyonlar için, büyük olan crownlar için boşluk büyüklüğü seçiciliğin ve diğer faktörlerin belirlenmesinde artan öneme sahip olmaktadır. Diğer taraftan 15-crown-5 Na^+ iyonunu bile içine alamayacak kadar küçüktür. Sonuç olarak halkalı polieterlerin seçiciliğinin boşluk büyüklüğü ile bağıntısı 18-crown-6 ve 21-crown-7 ve bunların süstitüe analogları ile sınırlıdır. Genel olarak küçük makro halkalar küçük katyonları, büyük olanlara göre boşluklarına daha iyi alırlar. Bununla beraber bu genellemeye karşı kısıtlayıcı etkenler göz ardı edilmemelidir.

Makro halkaya katyonun bağlanmasını, sadece oluşan katı yapı boşluğa katyonun yerleşmesi şeklinde düşünemeyiz. Küçük olan 15-crown-5 halkası bile donör gruplarının uzaydaki oryantasyonuna bağlı olarak oldukça bükülebilirdir. Daha büyük ligandlar öylesine serbest hareket ederler ki hiç boşluk içermeyen yapıya dönerler. 15-crown-5 ise ikili kompleksler oluşturabilir.

2.4.2. Katyonun Tipi ve Yüğü

2.4.2.1. Alkali ve Toprak Alkali Katyonlar

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının doğada makrohalkalı ligandlara bağlanmasının elektrostatik olduğu düşünülebilir. Bazik ligand gruplar, küresel bir pozitif yükün çevresinde uygun şekilde dağılma eğilimi gösterirler. Koordinasyon sayısı ve geometrideki çeşitlilik bu yüzden mümkündür. Örneğin, K^+ , bis-benzo-15-crown-5 kompleksinde 10 koordinasyonlu, 18-crown-6 kompleksinden 6 koordinasyonlu, dibenzo-24-crown-8 kompleksinde 8 koordinasyonlu, dibenzo-27-crown-9 kompleksinde 9 koordinasyonlu, dibenzo-30-crown-10 kompleksinde 10 koordinasyonludur. Alkali ve toprak alkali metal katyonları streokimyasal koşullara ihtiyaç duymazlar. Önemli olan elektron açısından bazik bir çevredir[5].

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklüğü kompleksleşme karakterlerini etkileyecek kadar önemlidir. Li^+ gibi daha küçük olan iyonlar, Cs^+ gibi daha büyük iyonlara göre daha kuvvetle tutulurlar ve desolvasyon aşamasında dikkate değer ölçüde daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Diğer taraftan daha büyük katyonlar, küçük olanlar gibi ligandları çekemezler. Bu iki etki ΔH değerinin ve katyonların komplekslerinin kararlılığının spektrumun iki ucunda belli olmasının nedeni olur. Bu yüzden Na^+ ve Ba^{2+} gibi orta büyüklükteki katyonların pikleri daha büyük ve daha küçük olanlara göre daha şiddetlidir. Büyük iyonlar takdirinde, dipozitif iyonlar aynı büyüklükteki monopozitif iyonlara göre daha büyük kararlılık sabitlerine sahiptirler. Küçük iyonlarda ise bu durumun tersi olur. Örneğin, 18-crown-6 Na^+ 'yı yaklaşık aynı büyüklükteki Ca^{2+} 'ya tercih eder. Toprak alkali seçiciliğinden faydalananak ve

disiklohekza-18-crown-6 kullanılarak ^{40}Ca ve ^{44}Ca ayrılabilmiştir[3].

2.4.2.2. Diğer Metal Katyonları

Alkali ve toprak alkali katyonlar dışındaki metal katyonları üzerinde fazla çalışma yapılmamıştır. Lantanid ve aktanid metal katyonlarının makro halkalılarla olan reaksiyonları çok az ilgi görmüştür. Benzo-15-crown-5 ile bütün lantanid nitratların aseton çözeltisinde, dibenzo-18-crown-6'nın ise asetonitril çözeltisinde kompleksleri elde edilmiştir[3].

2.4.3. Donör Atomunun Tipi

Bir crown eter halkasındaki bir eter oksijeninin azot ile süstitüsüyonu, ligandin alkali ve toprak alkali metal iyonları için afinitesini azaltırken aynı büyüklükdeki geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığında çok az bir artışa neden olur. Oksijen yerine sülfür geçmesi ise daha büyük bir değişmeye neden olur. 18-crown-6'daki bir oksijenin piridinin bir azotu ile yer değiştirmesi ise ligandin bağlanma gücünü yaklaşık iki katına çıkarmaktadır. Diğer taraftan iki piridin olması durumunda ise kompleks kararlılığı dikkate alınacak ölçüde azalmaktadır. Aromatik furan oksijenleri düşük bazik özelliklerinden dolayı zayıf bağlanmaya neden olur.

2.4.4. Donör Atomlarının Sayısı

Halka büyüklüğünü değiştirmeden, halkada bulunan donör atomlarının sayıları değiştirilerek bazı yeni çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, 18-crown-5'in tert-butilamonyum iyonunu 18-crown-6'dan daha zayıf tuttuğu Cram tarafından ortaya konmuştur[2].

2.4.5. Makrosiklik Halkada Aromatik Türevler

18-crown-6 halkasına benzen halkasının eklenmesinin ligandın seçiciliğini değiştirdiği gözlenmiştir. 18-crown-6'nın metanolde Ba^{2+} ile kompleksleşmesinin oluşma sabiti K^+ kompleksinin oluşma sabitinden daha büyüktür. Diğer taraftan dibenzo-18-crown-6'ya K^+ 'nın bağlanması Ba^{2+} 'nın bağlanmasından daha kolaydır.

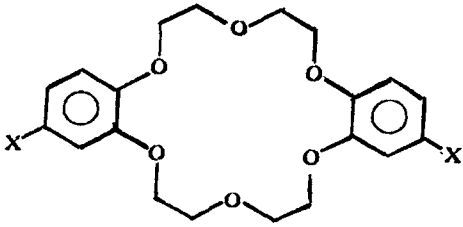
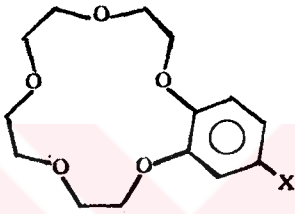
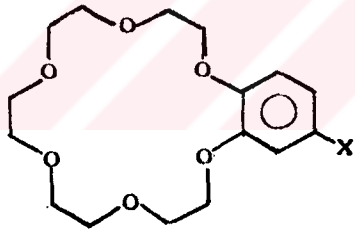
Crown eterlerde benzo gruplarının yerine siklohekzo gruplarının bağlanması kompleksin kararlılığı ve seçiciliği üzerine daha az etki eder. Bunun nedeni alifatik sübstitüent içeren ligandın daha bükülebilir olması ve özelliğinin sübstitüent içermeyen makrohalkaya daha yakın olmasıdır. Dibenzo-18-crown-6'nın dinitro türevinin Na^+ için afinitesinin DMF'deki sübstitüent içermiyen ligandla karşılaştırıldığında daha az olduğu gözlenmiştir. Bu $-NO_2$ nin elektron çekici karakterine bağlanabilir. Oksijen donörlerinin elektronları delokalize olur ve ilgi azalır. $-NH_2$ sübstitüenti ise kompleks kararlılığını daha az artırır[3-6].

2.4.6. Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi

Kompleksleşme olayında, makro halkalılar çözücüler ile yarışma halindedirler. Bunun sonucu çözücünün değişikliği ligandın bağlanma özelliğini değiştirebilir. Düşük dielektrik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olur. Metanoldeki reaksiyonların suya göre daha kararlı kompleksler verdiği bulunmuştur. Çözücünün donör sayısının kompleks kararlılığını etkileyen önemli bir faktör olduğu bulunmuştur.

Komplekslerin kararlılığı büyük katyonlar ile çalışıldığında çözücü tarafından daha az etkilenmektedir. En büyük seçicilik kuvvetli çözen çözücülerde görülür. Bunlar küçük katyonlar için daha büyük ilgiye sahiptirler. Bu yüzden kompleksin kararlılığını azaltırlar. Daha az polar ortamda katyon ve solventin etkileşmesi ligandın büyüklüğüne bağlı seçicilikle aynıdır.

Tablo 2.3. Sübstitüe Benzo-crownlarının Na⁺ ile Kompleksleşme Sabitleri

Crown	X	Log K
 30 °C de DMF içinde	H NH ₂ NO ₂	2.69 2.76 1.99
 25 °C de Aseton içinde	CH ₂ CH ₃ H Br COOH COOCH ₃ CHO NO ₂	3.91 3.60 3.54 3.3 3.21 3.09 3.05 2.65
	CH ₃ H CHO CONHC ₄ H ₉ NO ₂	5.09 4.72 4.59 4.51 4.67

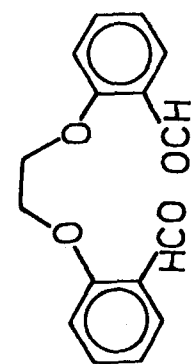
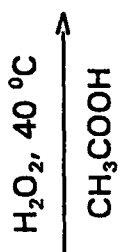
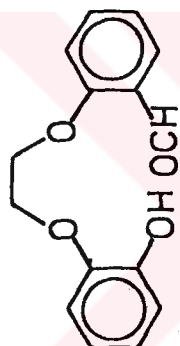
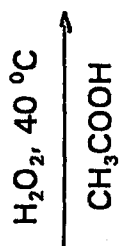
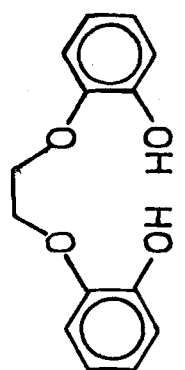
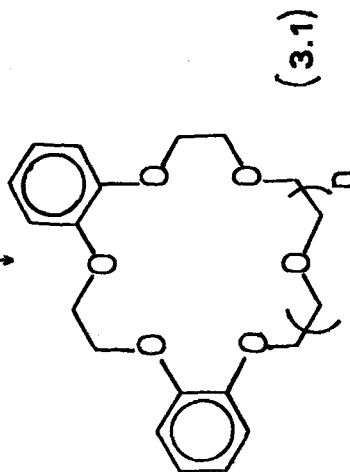
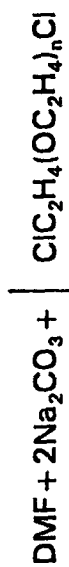
BÖLÜM 3. ÇALIŞMAMIZDA YER ALAN MAKRO ETER SENTEZİNDE YENİ YÖNTEMLER

Aromatik yan grup içeren makro halkalı eterler gerek kararlı yapıları, gerekse kation bağlama yatkınlıkları nedeni ile önemli yer tutmaktadırlar[1](Bölüm 2.1.). Bu tür moleküllerin hazırlanmasında, Bölüm 2.1.'de açıklandığı gibi fenoksi grubu üzerinden yapılan Williamson halka kondensasyonundan yararlanılmaktadır, (Bakınız, Denklem (2.1))[1-3].

Aromatik türevler kararlı nükleofil olan fenoksi anyonu üzerinden yüksek verim ile elde edilmektedir.(Bakınız, Denklem (2.4)) Ancak bazı bis-fenollerin hazırlanmasında yüksek maliyet veya düşük verimler nedeni ile olanakların sınırlı olduğu mevcut literatürde görülmektedir. Diğer taraftan glikollerin kullanılması halinde eliminasyon reaksiyonları veya düz zincir oligomerleri oluşmaktadır.

Çalışmamızda özellikle bu konu üzerinde durulmuş ve DAKIN reaksiyonlarından yararlanılmıştır[7]. Bu maksatla o-hidroksibenzaldehidlerden çıkılarak bazı literatürde yeni yer alacak olan podandlar elde edilmiştir. Yeni podand molekülleri daha sonra H_2O_2/CH_3COOH ile sübstitüsyona sokularak bazı tanınmamış o,o-dihidroksi podand türevleri elde edilmiştir, (Denklem (3.1))[8].

Yüksek verimle elde edilen o,o-dihidroksi podandlar ile DMF ve alkali karbonatların bulunduğu ortamlarda polietilenglikol diklorürleri halka kondensasyonları gerçekleştirilmiş ve ilgili makro halkalı eterler elde edilmiştir, (Denklem (3.1))[9], Tablo 3.1.

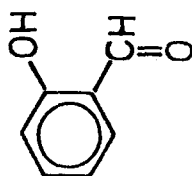
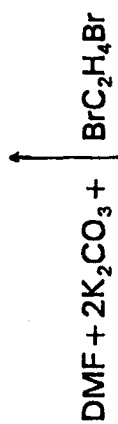
3

(3.1)

2

n	0	1
	4a	4b

1



Tablo 3.1. Dibenzo Crown Sentez Ürünleri ve Spektroskopik Veriler

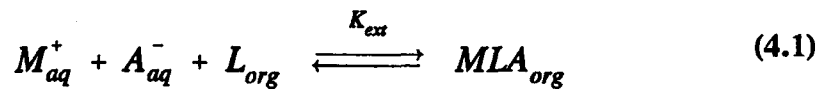
Bileşik No.	E.n. °C	Verim %	IR (cm ⁻¹)	¹ H NMR (ppm, CDCl ₃ /TMS)	Kütle (m/z)
1	131	54	3075, 2860, 1680, 1600, 1240, 750	4.53(4H,s), 7.08(4H,m), 7.57(2H,s), 7.85(2H,q), 10.44(2H,s)	270, 197, 149, 121
2	156	50	3420, 2925, 1720, 1600, 1500, 1105	4.39(2H,s), 4.53(2H,s), 6.83(2H,m), 7.05 (4H,m), 7.57(2H,s), 7.81(1H,s), 10.44(1H,s)	258, 149, 136, 121, 110, 93
3	114	50	3420, 2925, 1600, 1500, 820, 720	4.39(4H,s), 6.83(4H,m), 7.01(4H,m), 7.81(2H,s)	247, 137, 121, 109
4A	112	44	2925, 1600, 1500, 1265, 940, 740	3.77(4H,t), 3.94(4H,t), 4.41(4H,s), 6.94(2H,m), 7.07(2H,m)	
4B	113	27	2925, 1600, 1500, 1250, 940, 720	3.48(8H,s), 3.60(4H,t), 3.94(4H,m), 4.41(4H,s), 6.94(2H,m), 7.07(2H,m)	

BÖLÜM 4. ÇALIŞMAMIZDA YER ALAN YENİ EKSTRAKSİYON DENGE SABİTLERİ

4.1. Ekstraksiyon Teorisi

Bu çalışmada grafik yöntemi ile ekstraksiyon denge sabitlerinin saptanması için yeni bir yöntem uygulanmıştır. Bu maksatla katyon ve makroeter konsantrasyonları eşdeğer olarak alınmış ve aşağıda öngörülen matematiksel yol ile 1:1 oranında kompleksleşme sonucu ortaya çıkacak ekstraksiyon denge sabitleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar özellikle son derece ilginç olup son 10 yıllık literature son derece uymakta ve ayrıca lineer regrasyon ile K_{ext} sabitlerinin duyarlıklı hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Bu açıdan analitik kimyaya da yenilik getirecektir[10].

Bir iyon transfer reaksiyonunda sulu organik fazdaki ligand (crown eter), L_o ve sulu fazdaki katyona M^+ ve anyona A^- dersek ekstraksiyon denge sabiti denklem (4.1) ile ifade edilebilir.



$$K_{ext} = \frac{[MLA]_{org}}{[M^+]_{aq}[A^-]_{aq}[L]_{org}} \quad (4.2)$$

Bu denkem (4.2)'den kompleks iyon çiftinin denge konsantrasyonu sabit pH'da denel olarak bulunabilir. Başlangıç katyon konsantrasyonu, M^+ ile ifade edilirse, ekstraksiyon sonucu organik fazdaki kompleks katyon (MLA_{org}) yine dağılma kat-

sayısı, D cinsindende ifade edilebilir.(Denklem (4.3))

$$D = \frac{[MLA]_{org}}{[M^+]_{aq}} \quad (4.3)$$

Diğer taraftan organik fazda 1:1 oranında bulunan katyon konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonundan çıkılarak hesaplanır. Bu maksatla ekstraksiyon sonucu geriye kalan katyon miktarı atomik absorpsiyon ile denel olarak saptanır(Denklem (4.4)).

$$[M^+]_{aq} = [A^-]_{aq} = M_o^+ - M, \quad M = [MLA]_{org} \quad (4.4)$$

$$[L]_{aq} = L_o - M \quad (4.5)$$

$$\frac{M}{M_o^+ - M} = K_{ext}(M_o^+ - M)(L_o - M) \quad (4.6)$$

Denel koşullar çerçevesinde ekstraksiyon deneyleri eşdeğer ligand ve katyon konsantrasyonları ile yapılırsa ($L_o = M_o^+$) denklem (4.6) yerine denklem (4.8)

$$\frac{M}{M_o^+ - M} = K_{ext}(M_o^+ - M)^2 \quad (4.7)$$

$$M = K_{ext}(M_o^+ - M)^3 \quad (4.8)$$

kullanılarak K_{ext} değeri elde edilir. Yapılan deneyler bu koşullarda K^+ iyonunun farklı crown eterli ortamlarda ekstraksiyon denge sabitlerini yeniden ortaya koymuştur. Sonuçlar gerek uygulama, gerekse literatür açısından daha önceki sonuçlarla son derece uyumlu olup, bilimsel açıdan önemli yer tutacaktır.

Tablo 4.1. Bazı makro eterlerin Su/Metil İzobutil Keton sisteminde KBr ekstraksiyon denge sabitleri(+)

Makroeter	Ext. Denge Sabiti, $K_{ext} \cdot 10^{-6}$	Log $K_{ext}^{(*)}$	ΔG kal/Mol
18-crown-6	423.48	19.86	-11726.48
15-crown-5	347.19	19.66	-11609.23
Benzo-15-crown-5	579.03	20.18	-11911.18
Dibenzo-15-crown-5	373.19	19.74	-11651.86

(*) 25 °C'de K^+ iyonu atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür.

(*) 1:1 kompleksleşme denge sabiti verilmiştir.

(+) Benzer sonuçlar için Ref.11'e bakınız.

4.2. Sonuçlar

Bu konuda geniş kapsamlı literatür ve teorik esaslar ref.10'da verilmektedir. Diğer taraftan çalışmamızın ilginç bir yönünde ekstraksiyon deneylerinin yapıldığı su/metil izobutil keton sistemidir. Ancak crown eter/kasyon sistemleri metil isopropil ketonda düşük çözünürlük nedeni ile uygun ekstraksiyon transferi göstermemişlerdir.

Kasyon çapına göre crown eterin halka büyüklüğü ayrı bir davranış göstermiştir. Bu sonuç bu göne değin crown eter alanında az görülen bir olaydır. Ayrıca halkadaki aromatik yapı metil izobutil keton gibi çözücülerde etkinliğini göstermiştir. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda genellikle kloroform veya diklormetan gibi klorlu organik çözücüler kullanılmıştır. Bu çözücüler her ne kadar etkin bulunmuşlar isede yüksek miktarlarda teknolojik uygulamalar fazlaca çevre kirliliği yaratmaktadır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Analitik Cihazlar

IR spektrometresi, Jasco, model 5300 FT/IR. NMR spektrumları BRUKER Model-AM200 MHz, CHCl₃/TMS sisteminde Gebze TÜBİTAK labratuarlarında alınmıştır. Gaz kromatografik analizler, Hewlett Packard, Model 5890 Packard Serial II, Temperatür programlama, 10°C/dak, Kolon HP1, 5 m üzerinde yapılmıştır. Erime noktaları kalibre edilmemiştir. Kütle spektrumları, CARLO ERBA, Model Trio-1000 spektrometresi üzerinde, sıcaklık programlı kolon DB-50 ile alınmıştır. Potasyum analizleri Perkin Elmer, Model Z-3030, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ve HGA-600 Grafit fırın kullanılarak yapılmıştır.

5.2. Organik Sentezler

Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan (1); Dibi yuvarlak üç ağızlı bir balona (500 ml) K₂CO₃ (69 gr, 500 mmol), salisilaldehit (Fluka, Puriss) (61 gr. 500 mmol) ve DMF (100 ml) ile su (30 ml) konularak mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Sıcaklık yavaş yavaş 90 °C'ye yükseltilirken damlatma hunisi ile dibrometan (Fluka, Purim) (47 gr, 250 mmol) katılır. Geri soğutucu altında reaksiyon karışımı devamlı karıştırılarak 20-25 saat bu sıcaklıkta ısıtıldı. Karışım koyu renkli homojen yapıda olup zamanla tuz (KBr) ayrıldığı gözlemlendi. Karışım daha sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ham ürün iri kristaller halinde ayrıldı. Balon içeriği önce süzüldü ve su ile yıkandı. Ayrılan süzüntü asitlendirildi, CHCl₃ (50-100 ml) ile ekstrakte edildi, CaCl₂ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve süzüntü buharlaştırıldı. Ayrılan ham ürün başlangıçtaki ile birleştirildi. Asetondan yeniden kristallendirildi. 67.5 gr, % verim 54, En. 131 °C Gaz anal.(HP1, 5 m, 0.5 mμ, Temp.kont. 10 °C/dak., Ret. zamanı 18.03 dak.); IR ν = 3075, 2860, 1680, 1600, 1450, 1475, 1400, 1280, 1240, 1060, 950, 750 cm⁻¹; ¹H-NMR δ = 4.53(4H, s, CH₂O), 7.08(4H, m, Arom.), 7.57(2H, s, Arom.), 7.85(2H, q, Arom.), 10.44

(2H,s,Aldh.)ppm; ma (270); Kütle (m/z) M^+ (270),149,121.

1-(o-formil)-2-(o-hidroksi)etan (2); Yuvarlak dipli bir balona (250 ml) asetik asit (20 gr) ve (1) (2 gr, 7 mmol) konularak 70 °C'de çözülür. Karışım bir su banyosunda 40 °C'de tutulurken H_2O_2 (Fluka, 15 ml, %30) katılır ve 4-5 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Karışım soğutulur ve potasyum prosülfid (0.5 gr) katılır ve karıştırılır. Çökelek süzülür ve kurutulur. Nötr Al_2O_3 üzerinden eter veya aseton ile alınır. Verim %50, E.n. 156 °C; IR ν = 3420, 2925, 1720, 1600, 1500, 1105 cm^{-1} ; ^1H-NMR δ = 4.53(2H,s),4.39(2H,s),6.83(2H,m),7.05(4H,m),7.57(2H,s),7.81(1H,s),10.44(1H,s); ma (258); Kütle (m/z) M^+ (258),149,136,121,110,93.

Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan (3); Yuvarlak dipli bir balona (250 ml) asetik asit (20 gr) ve (1) (2 gr, 7 mmol) konularak 70 °C'de çözülür. Karışım bir su banyosunda 40 °C'de tutulurken H_2O_2 (Fluka, 15 ml, %30) katılır ve 8-9 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Karışım soğutulur ve potasyum prosülfid (0.5 gr) katılır ve karıştırılır. Çökelek süzülür ve kurutulur. Verim %50, E.n. 114 °C; IR ν =3420, 2925,1600,1500,820,720 cm^{-1} ; (Ret. zamanı 15.28) ; ^1H-NMR δ =4.39(4H,s),6.83 (4H,m),7.01(4H,m),7.81 (2H,s); ma (246); Kütle (m/z) ($M^+ + 1$) (247), M^+ (246), 137,121,109

2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10,13-pentaoksapentadeka-2,8-dien (4.a); Bis-1,2-(o-hidroksifenoksi)etan (2.11 g, 8.56 mmol), DMF (25 ml) ve Na_2CO_3 (2.0 g, 18 mmol) dibi yuvarlak bir balona (100 ml) alınarak bir yağ banyosuna yerleştirildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken THF (5 ml) ve su (2 ml) ilave edildi. Karışıma 1,5-dikloro-3-oksapentanin (1.5 g, 10 mmol) DMF (20 ml)'deki çözeltisi yavaş yavaş katıldı ve reaksiyon kabı 70-72 saat 75-78 °C'de tutuldu. Karışım suya döküldü, HCl ile asitlendirildi, $CHCl_3$ (50 ml) ilave edildi ve çalkalandı. Organik faz bazik Al_2O_3 (5 g) ile kurutuldu, buharlaştırıldı. Bazik Al_2O_3 (40-50 g) üzerinden CH_2Cl_2 (3x25 ml) ile alındı. Renksiz kristaller, Verim %44, E.n.112 °C; IR ν = 2925,1600,1500, 1265,940,740 cm^{-1} ; ^1H-NMR δ =3.77(4H,t),3.94(4H,t),4.41(4H,s),6.94(2H,m),7.07 (2H,m)

2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10,13,16-heksaoksaoktadeka-2,8-dien(4.b);Bis-1,2-(o-hidrosifenoksi)etan (1.36 g, 4.59 mmol), DMF (25 ml) ve Na₂CO₃ (1.25 g, 11 mmol) dibi yuvarlak bir balona (100 ml) alınarak bir yağ banyosuna yerleştirildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken THF (5 ml) ve su (5 ml) ilave edildi. Karışıma 1,11-dikloro-3,6-dioksaundekanın (1.1 g, 5.88 mmol) DMF (10 ml)'deki çözeltisi yavaş yavaş katıldı ve reaksiyon kabı 70-72 saat 75-78 °C'de tutuldu. Karışım suya döküldü, HCl ile asitlendirildi, CHCl₃ (50 ml) ilave edildi ve çalkalandı. Organik faz bazik Al₂O₃ (5 g) ile kurutuldu, buharlaştırıldı. Bazik Al₂O₃ (40-50 g) üzerinden CH₂Cl₂ (3x25 ml) ile alındı. Renksiz kristaller, Verim %27, E.n. 113 °C; IR ν =2925, 1600,1500,1250,940,740 Cm⁻¹; ¹H-NMR δ = 3.48(8H,s),3.60(4H,t),3.94 (4H,m),4.41(4H,s),6.94(2H,m),7.07(2H,m)

5.3. Ekstraksiyon Denge Sabitlerinin Bulunması

a. Çözeltilerin Hazırlanması; Gerekli Makro halkalı eter (1.0 mmol) ve KCl (0.02975 gr, 1.0 mmol) tartılarak 250 ml bidestile suda çözülür. Bu çözeltiden 10 ml alınır ve 100 ml'ye seyreltilir. Hazırlanan bu stok çözeltiden farklı konsantrasyonlarda da hazırlanan (8 adet) çözeltilerden 10 ml ekstraksiyon kabına 10 ml metil isobutil keton (taze destillenmiş) ile alınır. 25 °C'de tutulan ekstraksiyon kabı dakikada 600 sabit devirde 15 dakika karıştırılır. 20 dakika beklenir ve su fazından 5 ml çekilerek 25 ml'ye seyreltilir. Bu numune konsantrasyonu standart kalibrasyon çözeltilerine karşı potasyum iyonu atomik absorpsiyonla ölçülür. (Bak Tablo 5.1-4)

**Tablo 5.1. 18-crown-6/K⁺ ekstrasyon denge sabiti parametreleri,
Log K_{ext}=19.84**

Baslangiç Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M_0	Kompleks Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M	(Serbest Kasyon Konst.) ³ ($\times 10^{-15}$) (M_0-M) ³	Sapma
2.15	0.36	5.67	-0.02
2.71	0.58	9.57	0.03
3.11	0.72	13.48	0.01
3.42	0.86	16.66	0.01
3.68	0.97	19.83	-0.02
3.91	1.08	22.43	-0.01
4.12	1.21	24.69	0.01

Korelasyon sabiti 0.998

**Tablo 5.2. 15-crown-5/K⁺ ekstrasyon denge sabiti parametreleri,
Log K_{ext}=19.67**

Baslangiç Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M_0	Kompleks Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M	(Serbest Kasyon Konst.) ³ ($\times 10^{-15}$) (M_0-M) ³	Sapma
2.15	0.453	4.89	-0.04
2.71	0.618	9.16	-0.02
3.11	0.808	12.20	0.05
3.42	0.905	15.91	0.03
3.68	1.020	18.82	0.04
3.91	1.082	22.62	-0.03
4.12	1.175	25.53	-0.04

Korelasyon sabiti 0.987

Tablo 5.3. Benzo-15-crown-5/ K^+ ekstrasyon denge sabiti parametreleri, $\text{Log } K_{\text{ext}}=20.18$

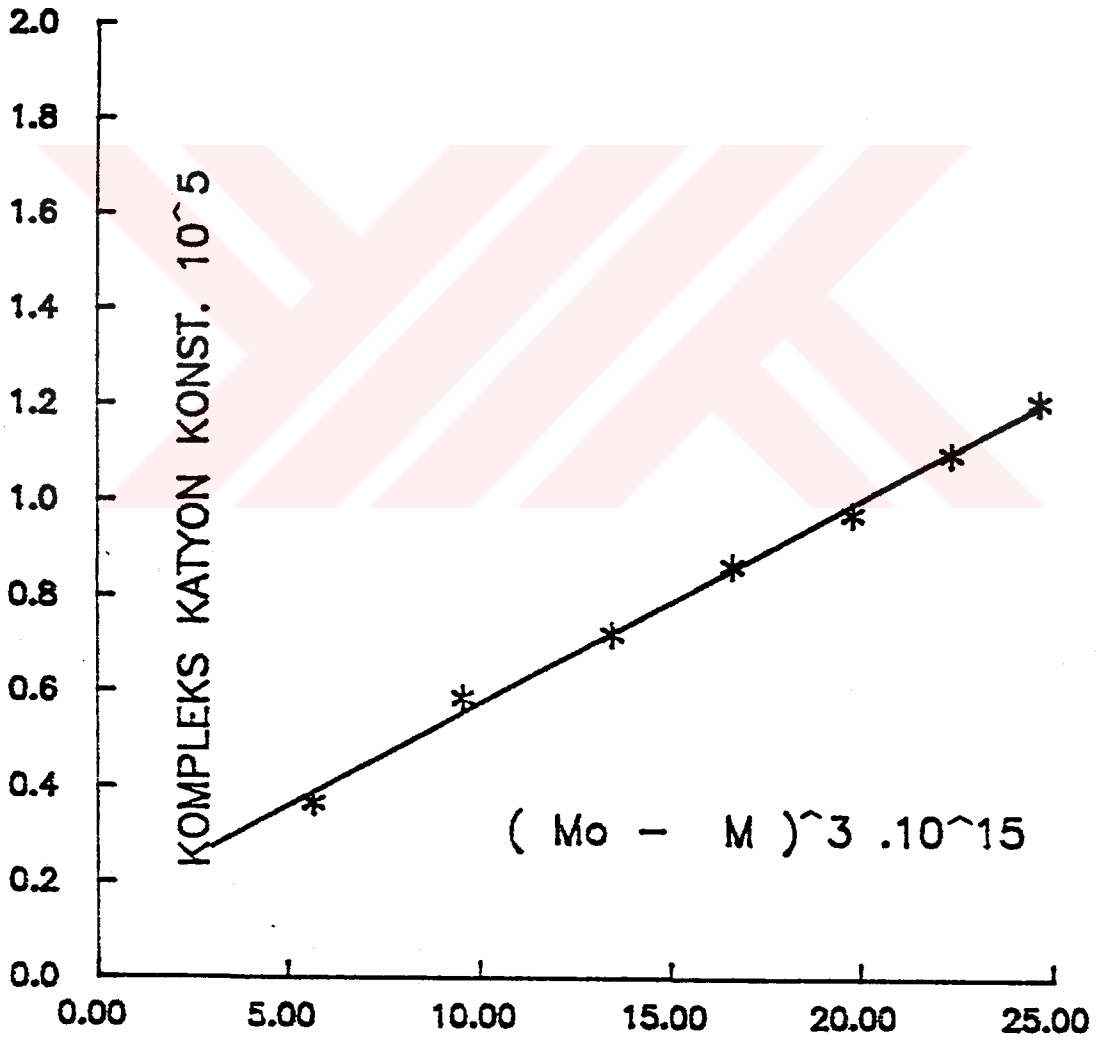
Baslangıç Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M_0	Kompleks Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M	(Serbest Kasyon Konst.) ³ ($\times 10^{-15}$) (M_0-M) ³	Sapma
2.15	0.615	3.62	-0.04
2.71	0.857	6.36	0.04
3.11	1.000	9.39	0.01
3.43	1.112	12.45	-0.06
3.68	1.306	13.38	0.08
3.91	1.370	16.30	-0.02
4.12	1.486	18.26	-0.02

Korelasyon sabiti 0.987

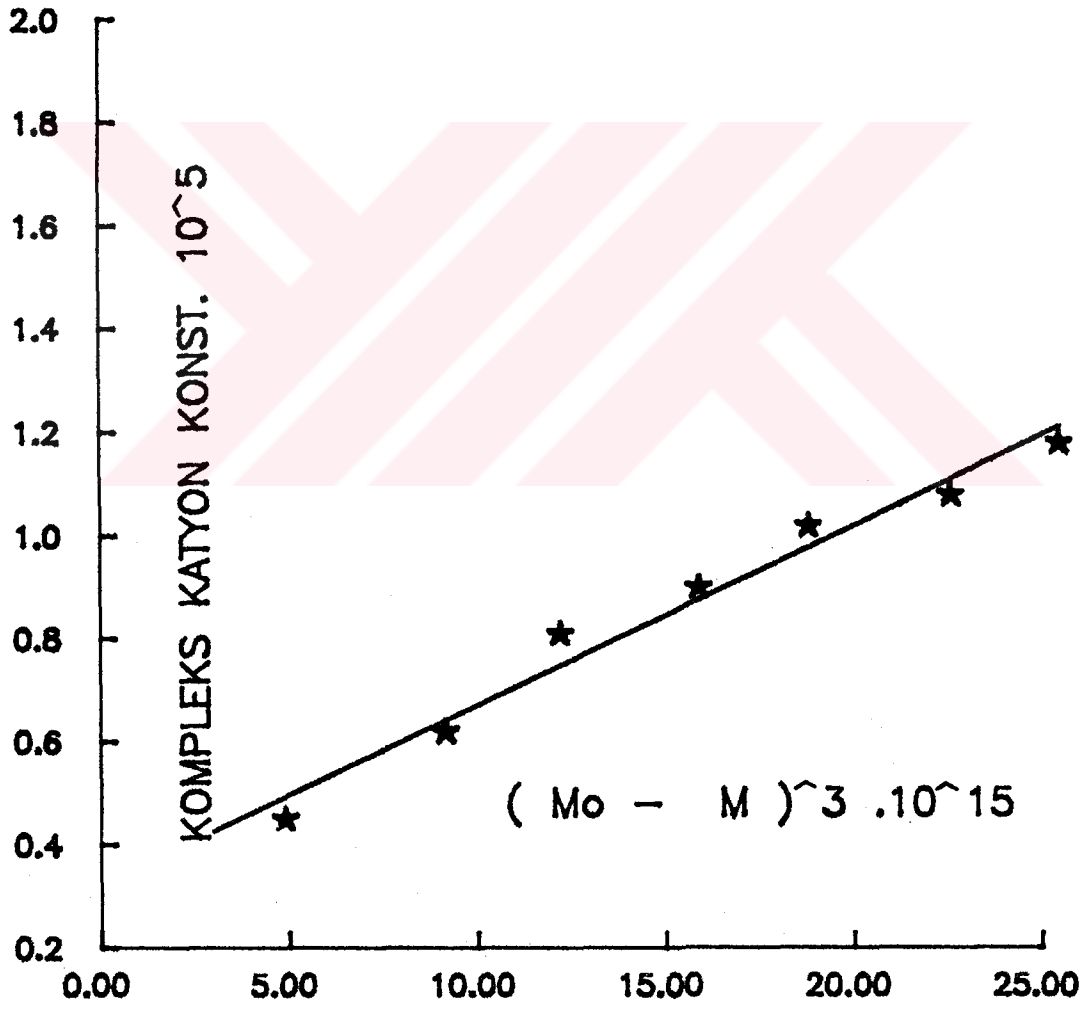
Tablo 5.4. Dibenzo-15-crown-5/ K^+ ekstrasyon denge sabiti parametreleri, $\text{Log } K_{\text{ext}}=19.74$

Baslangıç Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M_0	Kompleks Kasyon Konst. ($\times 10^{-5}$) M	(Serbest Kasyon Konst.) ³ ($\times 10^{-15}$) (M_0-M) ³	Sapma
2.15	0.442	4.98	-0.05
2.71	0.678	8.39	0.05
3.11	0.800	12.33	0.03
3.43	0.881	16.36	-0.04
3.68	1.052	18.14	0.06
3.91	1.082	22.62	-0.07
4.12	1.238	23.95	0.03

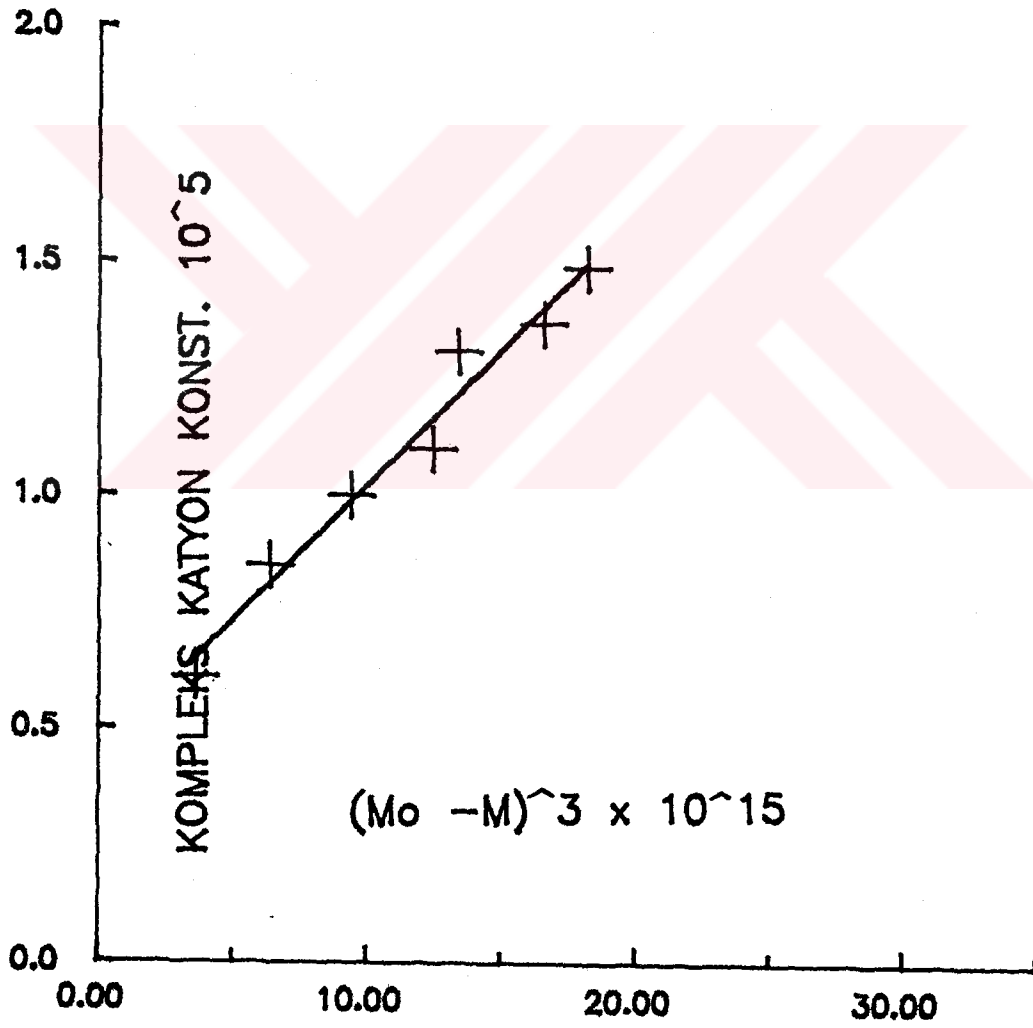
Korelasyon sabiti 0.987



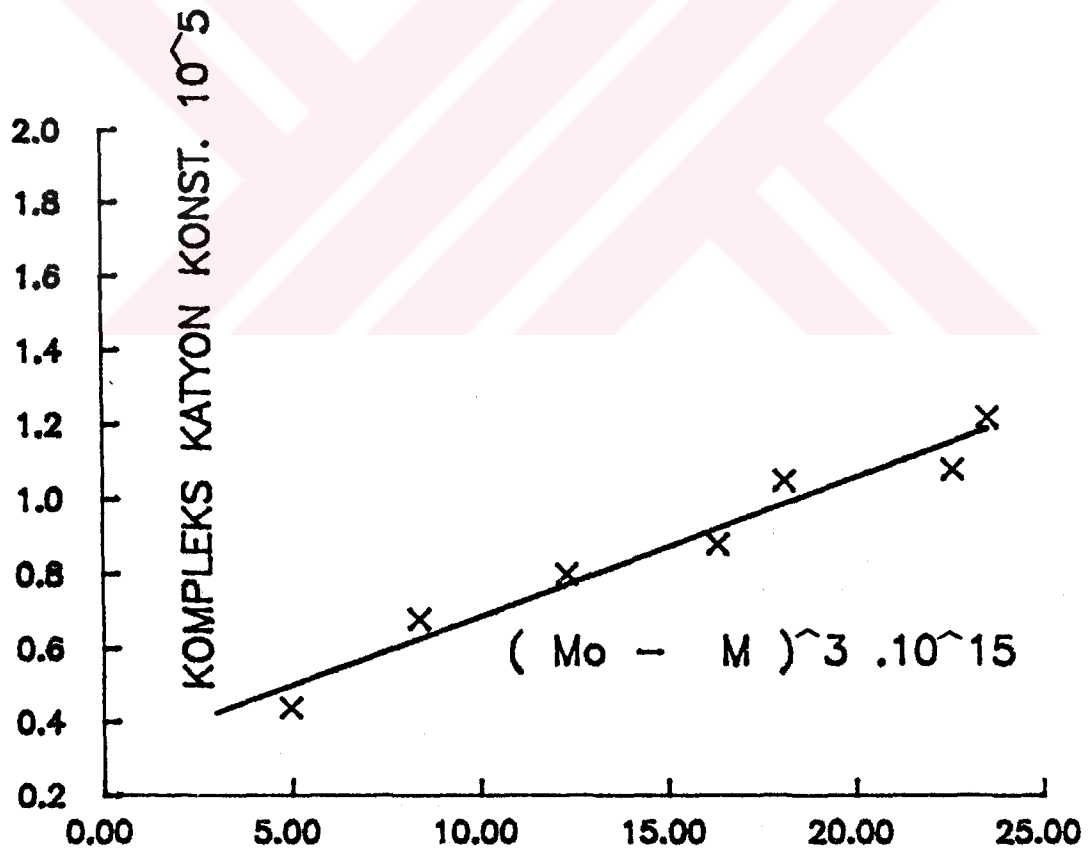
Şekil 5.1. 18-crown-6/ K^+ ekstrasyon denge sabiti, $\text{Log } K_{\text{ext}} = 19.84$



Şekil 5.2. 15-crown-5/ K^+ ekstrasyon denge sabiti, $\text{Log } K_{\text{ext}} = 19.67$



Şekil 5.3. Benzo-15-crown-5/K⁺ ekstrasyon denge sabiti, Log K_{ext}=20.17



Şekil 5.4. Dibenzo-15-crown-5/K⁺ ekstrasyon denge sabiti, Log K_{ext}=19.74

BÖLÜM 6. SPEKTRAL SONUÇLAR

IR Spektrumları;

- A. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan
- B. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan
- C. 2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10,13-pentaaoksapentadeka-2,8-dien
- D. 2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10,13,16-heksaoksaoktadeka-2,8-dien
- E. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan

Gaz Kromatogramlar;

Koşullar, Kolon, HP-1, 5m , Sıcaklık Kontrollü 10°C/dak, 50 °C -250 °C,

A. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan.	Ret. zamanı	18.03
B. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan	Ret. zamanı	16.70
C. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan	Ret. zamanı	15.28

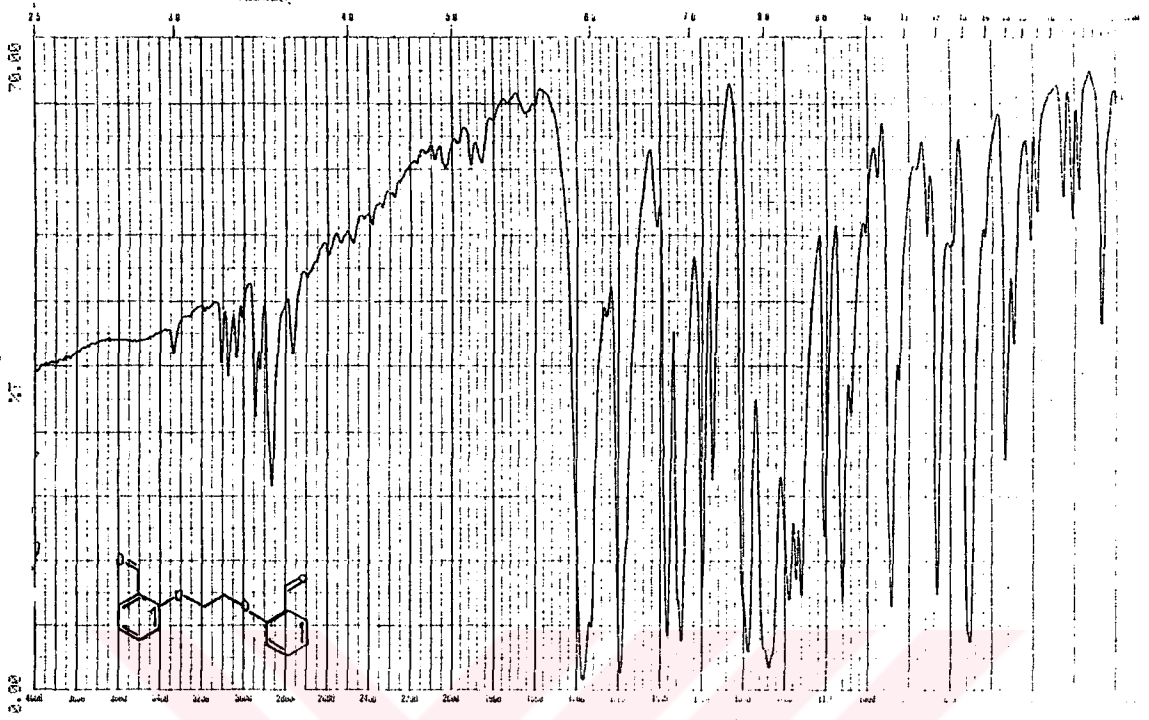
Kütle Spektrumları;

- A. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan.
- B. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan
- C. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan

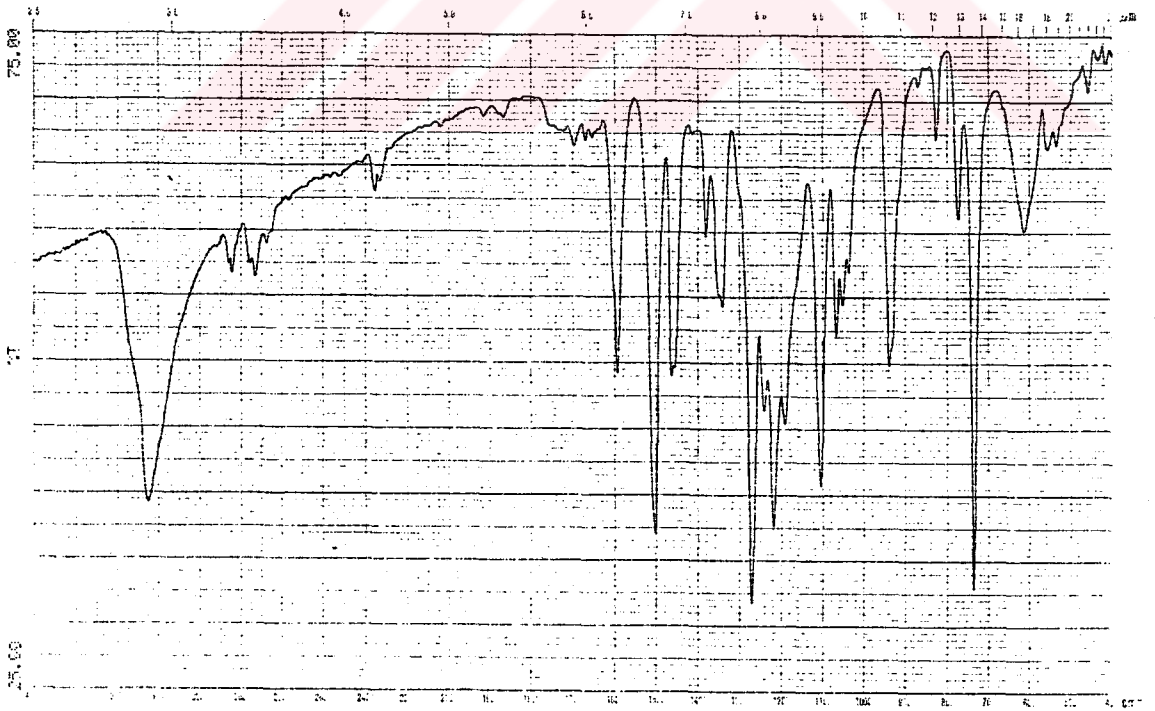
Proton Magnetik Rezonans Spektrumları;

Koşullar, 200 MHz, CDCl₃/TMS ve Aseton-d₆/TMS.

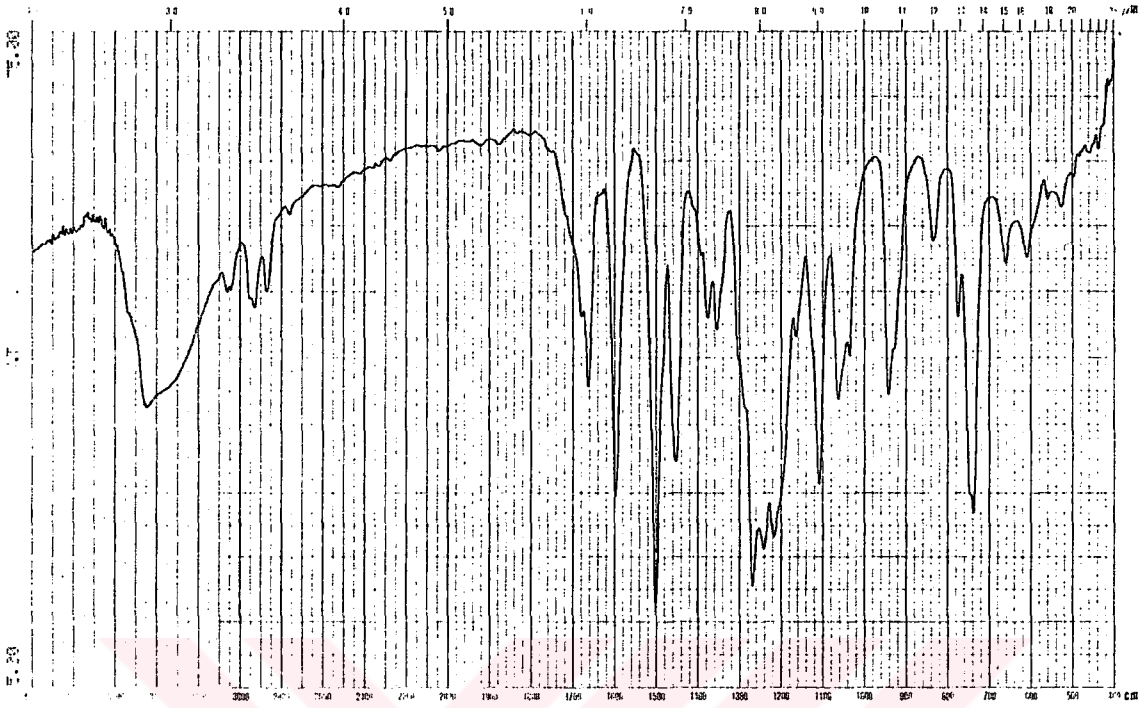
- A. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan.
- B. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan
- C. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan



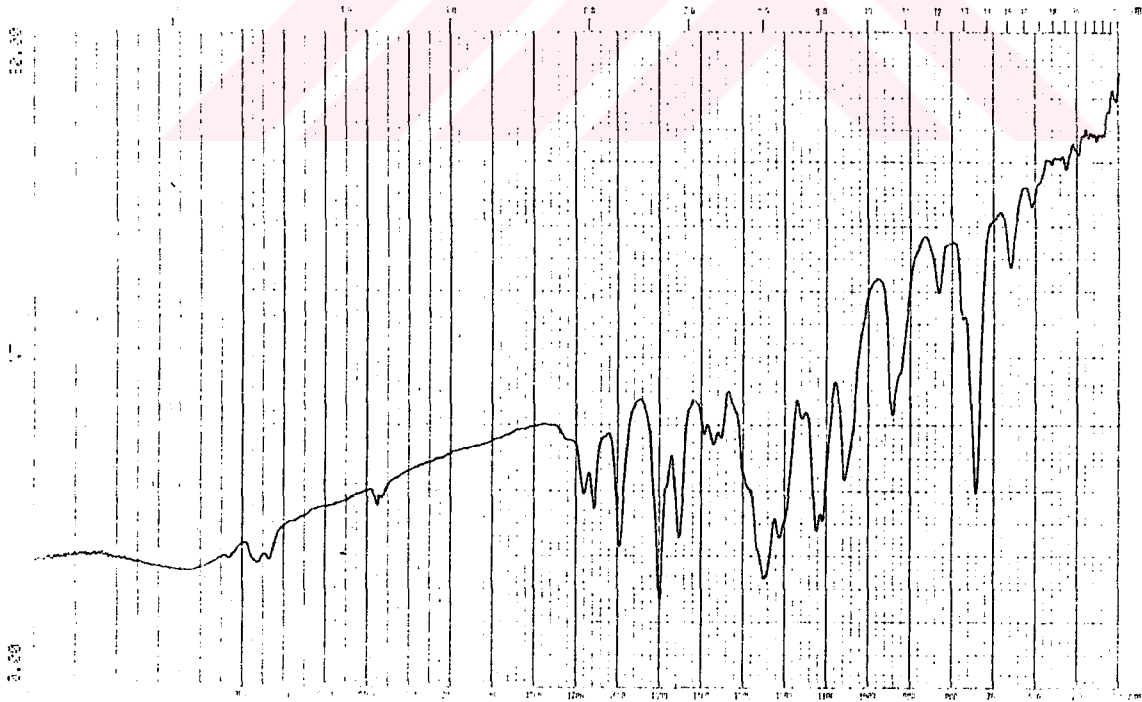
Şekil 6.1. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan'ın IR Spektrumu



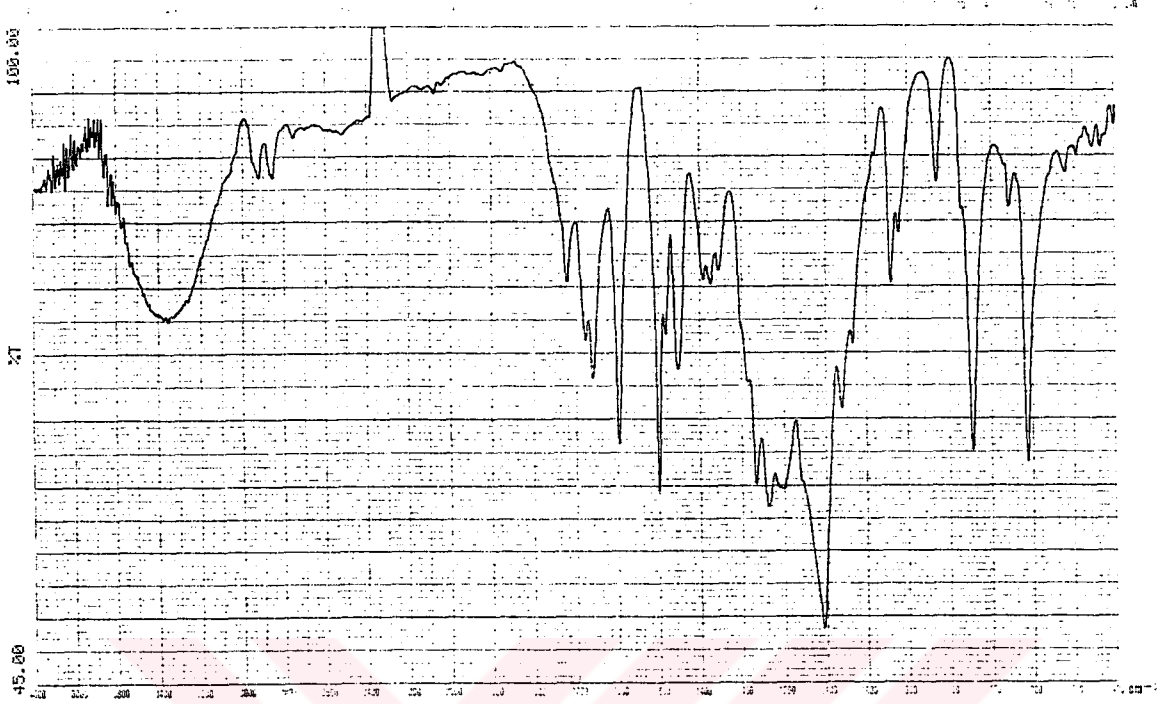
Şekil 6.2. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan'ın IR Spektrumu



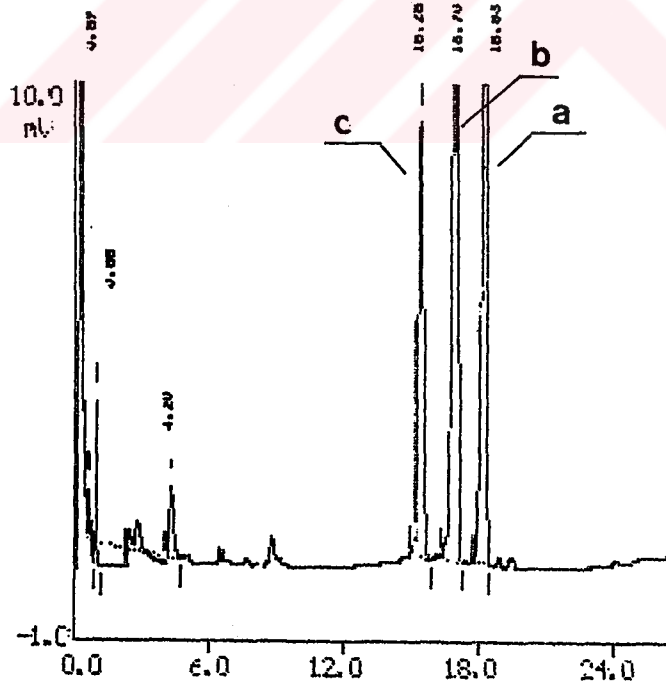
Şekil 6.3. 2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10,13-pentaoksapentadeka-2,8-dien'in IR Spektrumu



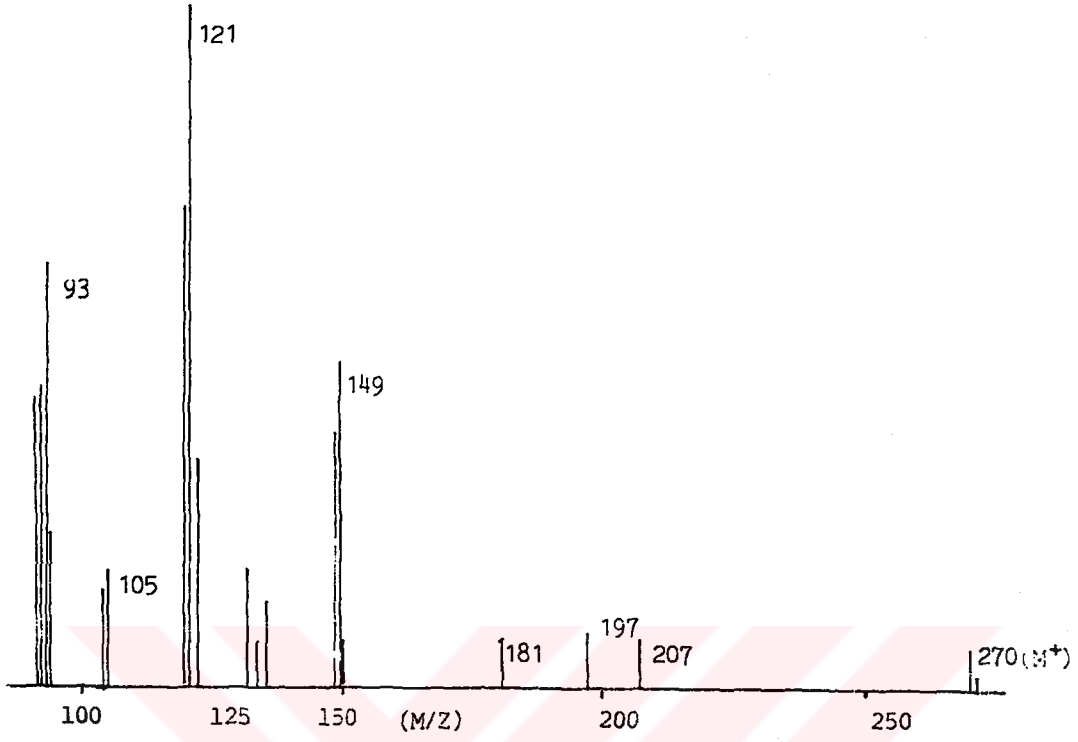
Şekil 6.4. 2,3;8,9-dibenzo-1,4,7,10,13,16-heksaoksaoktadeka-2,8-dien'in IR Spektrumu



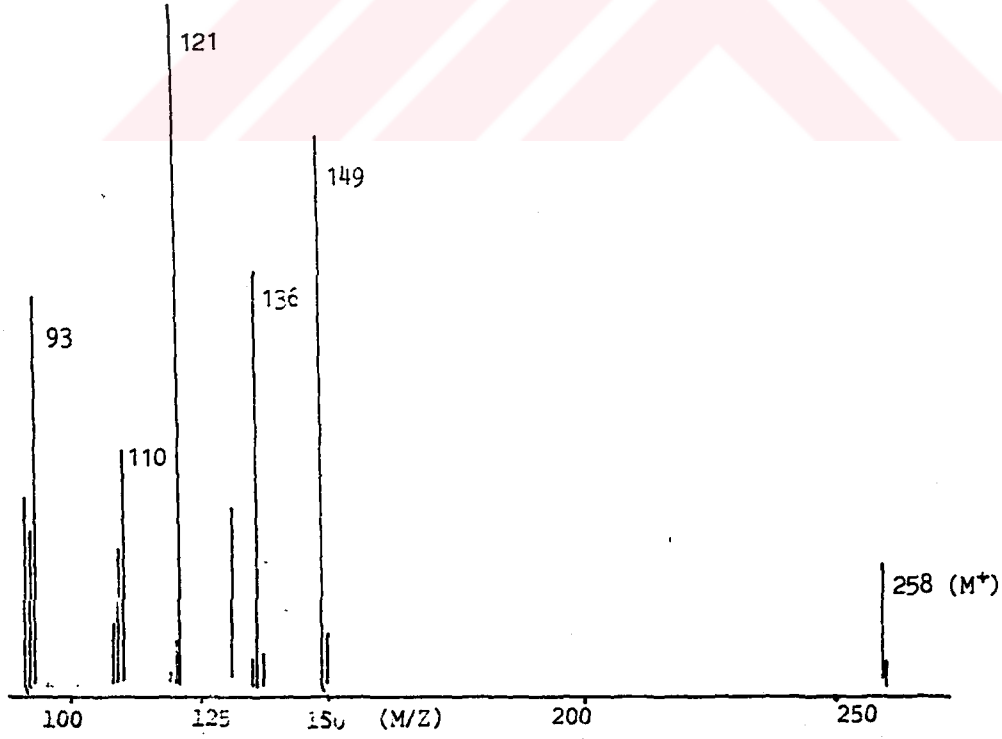
Şekil 6.5. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan'ın IR Spektrumu



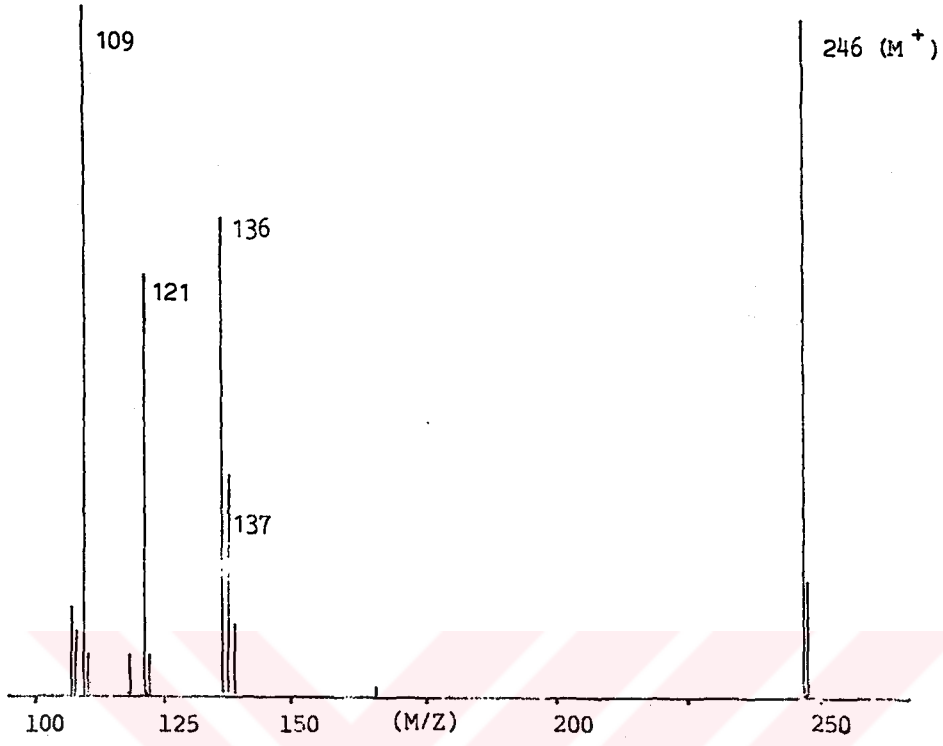
Şekil 6.6. a. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan,
b. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan,
c. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan'ın Gaz Spektrumu Kromatogramı



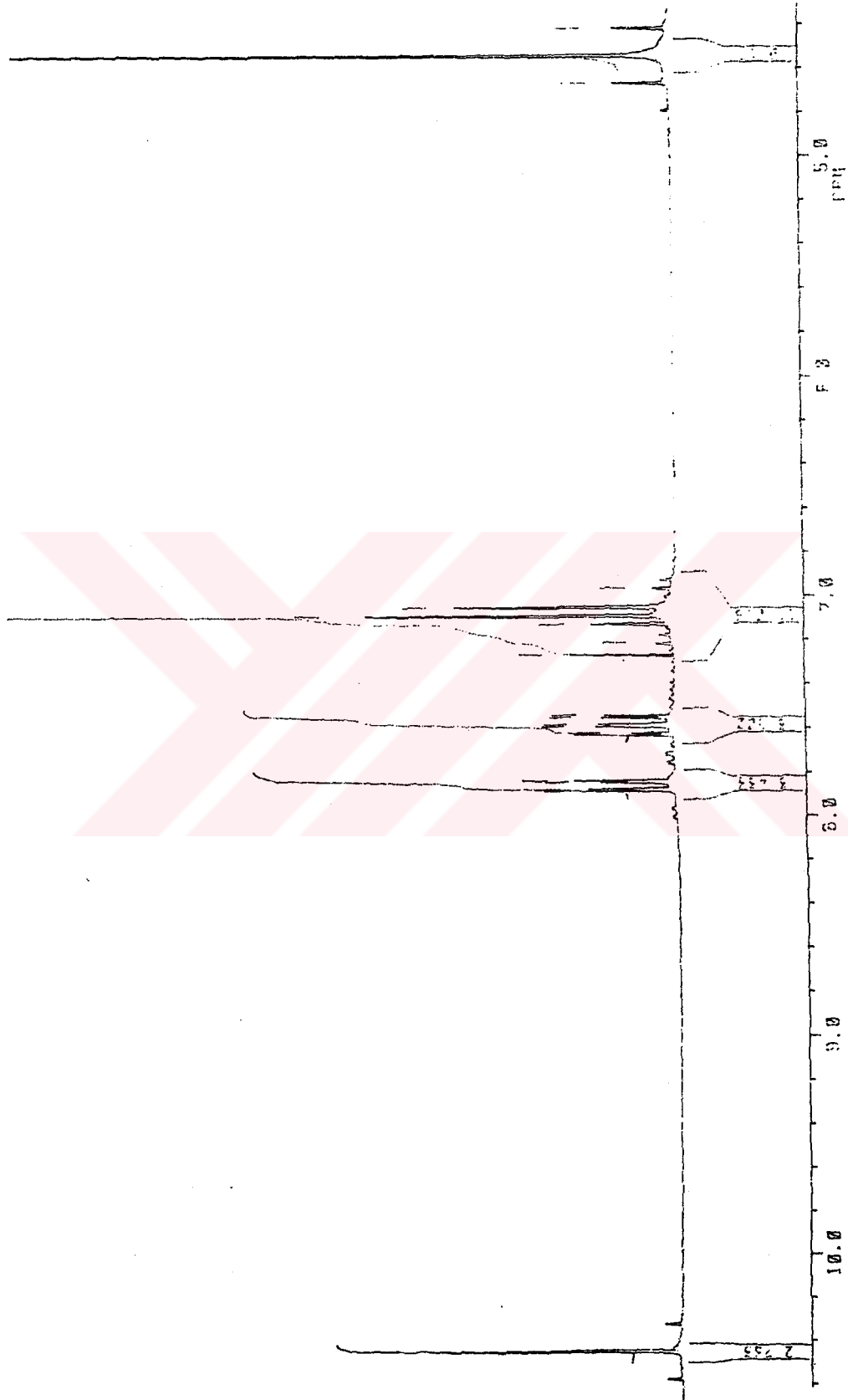
Şekil 6.7. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan'ın Kütle Spektrumu



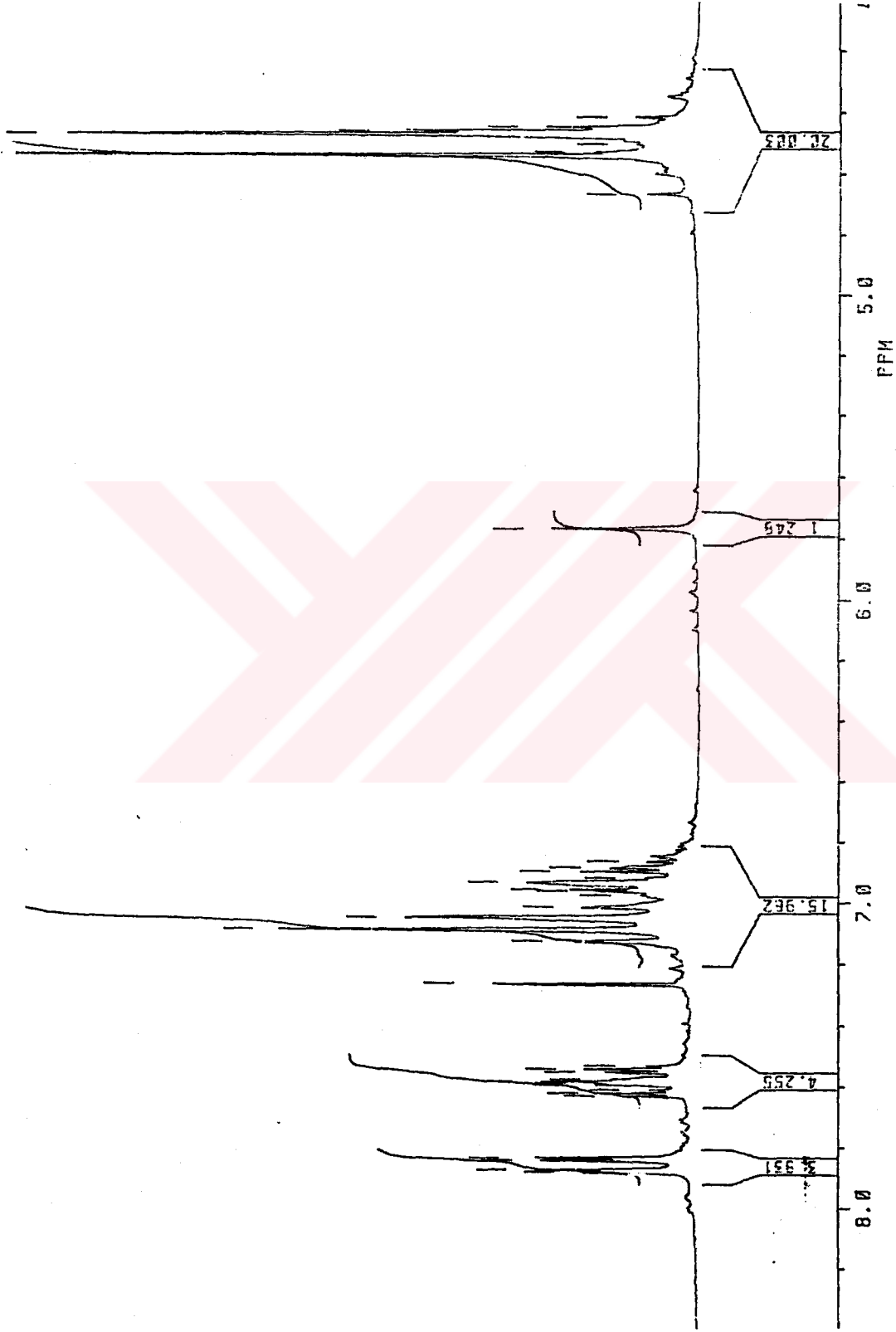
Şekil 6.8. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan'ın Kütle Spektrumu



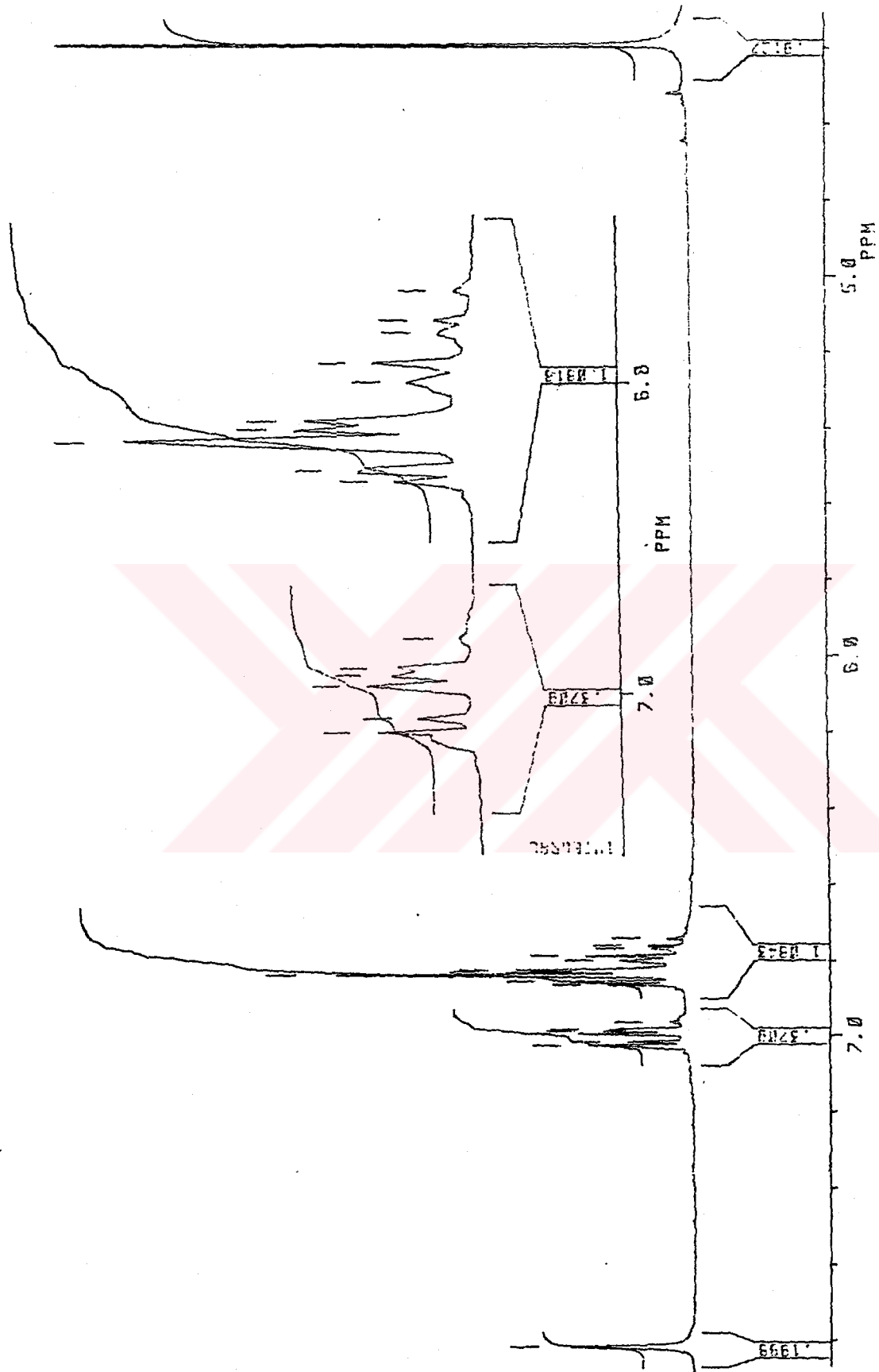
Şekil 6.9. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan'ın Kütle Spektrumu



Şekil 6.10. Bis-(1,2-(o-formil)fenoksi)etan'ın ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 6.11. 1-(o-formilfenoksi)-2-(o-hidroksifenoksi)etan'ın ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 6.12. Bis-(1,2-(o-hidroksi)fenoksi)etan'ın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] PEDERSEN, C. J., J.Amer.Chem.Soc., 89, 7017(1967).
- [2] CRAM, D. J., Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 25, 90(1988).
- [3] LAMB, J. D., IZATT, R. M., CHRISTENSEN, J.J., and EATOUGH, D. J., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Melson, [Ed.] p 145-217, Plenum Press N.Y. New York,(1979)
- [4] IZATT, R. M., BRADSHAW, J. S., NIELSEN, S. A., LAMB, J. D., CHRISTENSEN, J. J. and SEN, D., Chem. Rev., 85, 271(1985).
- [5] LINDOY, L. F. The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, p 137-191, Cambridge University Press,Cambridge,(1989).
- [6] BLASIUS, E., CRAM, D. J., JANZEN, K. -P., MULLER, W. M., SIEGER, H., TRUEBLOOD, K. N., VÖGTLE, F., and WEBER, E., Topics in Current Chemistry, Vol.98, Host-Guest Complex Chemistry.I. F. L. Boscheke [Ed.] Springer Verlag, Heidelberg,(1981).
- [7] EDWARDS, J. O., Peroxide Reaction Mechanisms, P 14, Interscience Publishers, New York,(1962).
- [8] YAPAR, G., AKYÜZ, S. and ERK, Ç., abstract, 4th International Summer School on Supramolecular Chemistry ,Sobleszewo, Polonya,(1993).
- [9] a. ERK, Ç., and HOŞGÖREN, H., Pol.Bull.,5, 47(1981).
b. ERK, Ç., Liebigs Ann. Chem., 1083(1991).
c. BULUT, M. and ERK, Ç., Synth. Communic., 22, 1259(1992).
d. GÖÇMEN, A., BULUT, M., and ERK, Ç., Pure and Applied Chemistry, 65(3), 447(1993).

- [10] a. SIME, R. J. Physical Chemistry, Methods, Techniques, and Experiments, Saunders College Publishing, Philadelphia, (1988)
b. ERK, Ç., and ATEŞ, M., Chimica Acta Turcica, 14, 65(1986).
c. ERK, Ç., Thermochemica Acta, 131, 125(1988).
d. ERK, Ç., Fresenius Z., Anal. Chem., 316, 477(1983).
e. GÖÇMEN A., and ERK Ç., ibid, in press (1993).
- [11] HEITZSCH O., GLOE K., SABELA A., KORYTA J., and WEBER E., J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem., 13, 311-319(1992).



ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında Çarşamba (Samsun)'da dünyaya geldi. İlk öğrenimini Eynesil (Giresun)'de, orta öğrenimini Adapazarı'nda, Lise öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır.

1985 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümüne öğrenci olarak girdi. 1990 yılında İTÜ'den Kimyager olarak diploma aldı.

1990 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Öğrencisi olarak kabul edildi. 1991 yılında İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya ana bilim dalına araştırma görevlisi olarak girdi. Halen makromoleküller üzerinde araştırmalarına devam etmektedir.