

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



**BAZI YENİ YAN KOLLU MONOAZA-CROWN ETERLERİN
SENTEZİ VE KOMPLEKSLEŞME KARAKTERLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELTEM TUĞÇE AYAZ

BALIKESİR, MAYIS - 2018

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



**BAZI YENİ YAN KOLLU MONOAZA-CROWN ETERLERİN
SENTEZİ VE KOMPLEKSLEŞME KARAKTERLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELTEM TUĞÇE AYAZ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR (Tez Danışmanı)

Prof.Dr. Mustafa TAVASLI

Doç. Dr. Baki ÇİÇEK

BALIKESİR, MAYIS - 2018

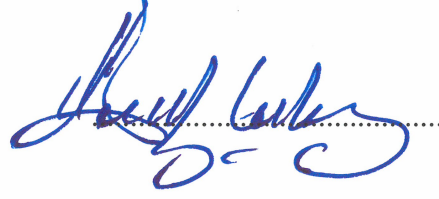
KABUL VE ONAY SAYFASI

MELTEM TUĞÇE AYAZ tarafından hazırlanan “BAZI YENİ YAN KOLLU MONOAZA-CROWN ETERLERİN SENTEZİ VE KOMPLEKSLEŞME KARAKTERLERİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.03.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

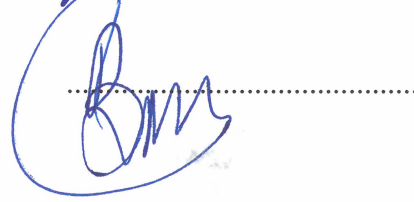
Danışman
Prof. Dr. Ümit ÇAKIR



Üye
Prof. Dr. Mustafa TAVASLI



Üye
Doç. Dr. Baki ÇİÇEK



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2013-34 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**BAZI YENİ YAN KOLLU MOZOAZA-CROWN ETERLERİN SENTEZİ
VE KOMPLEKSLEŞME KARAKTERLERİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MELTEM TUĞÇE AYAZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)

BALIKESİR, MAYIS - 2018

Tez çalışmamızda bazı yeni yan kollu monoaza- crown eterler sentezlenmiştir. Bunlar; 3-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]-4-(tert-butil)fenol (**MT-4**); 3-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan-13-il)metil]-4-(tert-butil)fenol (**MT-5**); 6-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]benzo[d][1,3]diokso-5-ol(**MT-7**); 3-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan-13-il)metil]-4- hid roksi-2H-kromen-2-on (**MT-9**); 6-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan -13-il)metil]benzo[d][1,3]diokso-5-ol (**MT-11**); 6-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklo pentadekan-13-il)metil]-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (**MT-14**); 6-[(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklooctadekan-16-il)metal]-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (**MT-15**); 3-[(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklooctadekan-16-il)metil]-4-hidroksi-2H-kromen-2-on (**HT-0**); 3-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]-4-hidroksi-2H-kromen-2-on (**HT-1**); 6-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (**HT-2**).

Ligandlar azot atmosferi altında Mannich reaksiyonu ile sentezlendi.

Sentezlenen ligandların FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS cihazları kullanılarak spektroskopik karakterizasyonları yapıldı.

Sentezlediğimiz ligandların kompleksleşme denge sabitleri (LogK_e) ve serbest entalpi (ΔG^{θ}) değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla Al⁺³, Fe⁺², Cu⁺², Co⁺², Mg⁺², Zn⁺², Ca⁺², Na⁺ ve K⁺ metal iyonları ve yan kollu monoaza-crown eterlerinin %50 1,4-dioksan /su ortamında (1:1) kompleksleşme çalışmaları konduktometri yöntemi kullanılarak 25°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Kompleks kararlılık sabitleri ölçümleri esnasında, çalışmada 1,4-dioksan /su karışımı kullanıldığı için ortam ile ligandlarımız arasındaki metal iyonlarının yarışması da incelenmiştir. Ayrıca Ligandlarımız ile bazı metallerin (Fe⁺², Cu⁺², Co⁺², Mg⁺²) katı kompleksleri çalışması da yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Crown eter, monoaza-crown eter, sentez, kompleksleşme sabiti, konduktometrik yöntem.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME NEW SIDE ARM MONOAZA-CROWN ETHERS AND CHARACTERS OF COMPLEXATIONS

MSC THESIS

MELTEM TUĞÇE AYAZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)

BALIKESİR, MAY 2018

In our thesis work some new side-arm mono-crown ethers were synthesized. These;

3-[(1,4,7-trioxa-10-azacyclododecan-10-yl)methyl]-4-(tert-butyl)phenol (**MT-4**); 3-[(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan-13-yl)methyl]-4-(tert-butyl) phenol (**MT-5**); 6-[(1,4,7-trioxa-10-azacyclododecan-10-yl)methyl]benzo[d][1,3]dioxo-5-ol (**MT-7**); 3-[(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan-13-yl)methyl]-4-hydroxy-2H-chromen-2-one (**MT-9**); 6-[(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan-13-yl)methyl]benzo[d][1,3]dioxo-5-ol (**MT-11**); 6-[(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan-13-yl)methyl]-7-hydroxy-2H-chromen-2-one (**MT-14**); 6-[(1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadecan-16-yl)methyl]-7-hydroxy-2H-chromen-2-one (**MT-15**); 3-[(1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadecan-16-yl)methyl]-4-hydroxy-2H-chromen-2-one (**HT-0**); 3-[(1,4,7-trioxa-10-azacyclododecan-10-yl)methyl]-4-hydroxy-2H-chromen-2-one (**HT-1**); 6-[(1,4,7-trioxa-10-azacyclododecan-10-yl)methyl]-7-hydroxy-2H-chromen-2-one (**HT-2**).

The ligands were synthesized by Mannich reaction under a nitrogen atmosphere. Spectroscopic characterization of the ligands synthesized using FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and LC-MS devices was performed. Complexation equilibrium constants (LogK_e) and free enthalpy (ΔG^{θ}) values of the ligands we synthesized were calculated. For this purpose, the complexation studies of Al⁺³, Fe⁺², Cu⁺², Co⁺², Mg⁺², Zn⁺², Ca⁺², Na⁺ ve K⁺ metal ions and side arm monoaza crown ethers in 50% 1,4-dioxane / water medium (1: 1) were carried out at constant temperature of 25 ° C using the method of conductometry. Since the complex stability constants measurements used a 1,4-dioxane-water mixture in the study, the competition of metal ions between the media and ligands was also investigated. We have also studied solid complexes of some metals (Fe⁺², Cu⁺², Co⁺², Mg⁺²) with our ligands.

KEYWORDS: Crown ether, aza crown ether, synthesis, complexation constant, conductometry.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. CROWN ETERLER	1
1.1 Crown Eterlerin Adlandırılması	2
1.2 Crown Eterlerin Fiziksel Özellikleri	3
1.3 Crown Eterlerin Türleri	4
1.4 Crown Eterlerin Sentezi	5
1.5 Crown Eterlerin Kullanım Alanları	7
2. AZA CROWN ETERLER.....	9
2.1 Aza Crown Eterlerin Sentezlenmesi.....	9
2.2 Yan Kollu Aza Crown Eterler	12
3. KOMPLEKSLEŞME.....	14
3.1 Makrosiklinin Boşluğunun Boyutu	14
3.2 Şekil, Uzayda Yönelimi, Esneklik	15
3.3 Donör Atomun Sayısı, Türü ve Düzenlenmesi	15
4. CROWN ETER KOMPLEKSLERİN ÇÖZELTİLERDEKİ KONDÜKTOMETRİK DAVRANIŞLARI	16
4.1 Makrohalkalı Komplekslerin Çözeltilerde Kondüktometrik Davranışı .	16
4.2 Deneysel Teknikler ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi....	17
4.3 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon.....	17
5. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	20
5.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	20
5.2 Kullanılan Aletler	20
5.3 Sentezler	21
5.4 Kondüktometrik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler.....	32
5.5 Deneyin Yapılışı.....	34
6. BULGULAR	35
6.1 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan Çözeltisinde (1:1) Ligand:Tuz çözeltileri için ölçülen Eşdeğer İletkenlik Değerleri {κ(μs cm ⁻¹)'ya Karşı [M ^{m+}]} Grafikleri..	35
6.2 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan Çözeltisinde (1:1) Ligand:Tuz çözeltileri için hesaplanan Kompleks Oluşum denge sabiti (K _e) ve Serbest Entalpi (ΔG ⁰) Değerleri.....	44
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
8. KAYNAKLAR.....	51
9. EKLER.....	54
9.1 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin FT-IR Spektrumları	54
9.2 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin ¹ H-NMR Spektrumları	60
9.3 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin ¹³ C-NMR Spektrumları	65
9.4 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin Kütle Spektrumları	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Dibenzo-18-crown-6.	1
Şekil 1.2: 18-crown-6'nın K^+ kompleksleşmesi.	2
Şekil 1.3: Pedersen tarafından sentezlenen ilk crown eter.	5
Şekil 1.4: Pedersen tarafından sentezlenen ilk crown eter.	5
Şekil 1.5: Tiyo crown eter sentezi.	6
Şekil 1.6: K_2-16-O_5 crown eter sentezi.	6
Şekil 1.7: Kumarin türevi crown eter sentezi.	6
Şekil 1.8: Kumestan crown eter sentezi.	7
Şekil 1.9: Crown eterlerin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu.	7
Şekil 2.1: Diaza crown eter sentezi.	9
Şekil 2.2: Stetter diaza crown eter sentezi.	10
Şekil 2.3: Poliaza (Ts_4-12-N_4) crown eter sentezi.	10
Şekil 2.4: Gokel N,N-disübstitüe diaza-18-crown-6 sentezi.	11
Şekil 2.5: Monoaza-crown eter sentezi.	11
Şekil 2.6: Lockhart ve arkadaşlarının crown eter sentezi.	11
Şekil 2.7: Högberg ve Cram'ın aza crown eter sentezi.	12
Şekil 2.8: Dibenzo aza crown eter sentezi.	12
Şekil 2.9: Etilen glikolden yan kollu crown eter sentezi.	13
Şekil 2.10: Hidroksialkil amin ve etilen glikol diklorürlerin'den yan kollu crown eter sentezi.	13
Şekil 5.1: Sentezde kullanılan Mannich reaksiyonu.	21
Şekil 5.2: Mannich mekanizması.	22
Şekil 5.3: MT-4 sentezi.	22
Şekil 5.4: MT-5 Sentezi.	23
Şekil 5.5: MT-7 Sentezi.	23
Şekil 5.6: MT-9 Sentezi.	23
Şekil 5.7: MT-11 Sentezi.	24
Şekil 5.8: MT-14 Sentezi.	24
Şekil 5.9: MT-15 Sentezi.	24
Şekil 5.10: HT-0 Sentezi.	25
Şekil 5.11: HT-1 Sentezi.	25
Şekil 5.12: HT-2 Sentezi.	25
Şekil 6.1: $25^{\circ}C$ 'de %50 Su/Dioksan karışımlarında KCl ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu s\ cm^{-1})$ 'e karşı $[K^+]$ ($mol\ L^{-1}$) iyonu derişimi değişim grafiği.	35
Şekil 6.2: $25^{\circ}C$ 'de %50 Su/Dioksan karışımlarında $CaCl_2$ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu s\ c\ m^{-1})$ 'e karşı $[Ca^+]$ ($mol\ L^{-1}$) iyonu derişimi değişim grafiği.	36
Şekil 6.3: $25^{\circ}C$ 'de %50 Su/Dioksan karışımlarında $FeCl_3$ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu s\ cm^{-1})$ 'e karşı $[Fe^{+3}]$ ($mol\ L^{-1}$) iyonu derişimi değişim grafiği.	37

Şekil 6.4: 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında CoCl ₂ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{s cm}^{-1})$ 'e karşı [Co ⁺²] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.	38
Şekil 6.5: 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında CuCl ₂ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{s cm}^{-1})$ 'e karşı [Cu ⁺²] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.	39
Şekil 6.6: 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında ZnCl ₂ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{s cm}^{-1})$ 'e karşı [Zn ⁺²] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.	40
Şekil 6.7: 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında NaCl ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{s cm}^{-1})$ 'e karşı [Na ⁺] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.	41
Şekil 6.8: 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında MgCl ₂ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{s cm}^{-1})$ 'e karşı [Mg ⁺²] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.	41
Şekil 6.9: 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında AlCl ₃ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{s cm}^{-1})$ 'e karşı [Al ⁺³] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.	43
Şekil A.1: HT-0 molekülüne ait FT-IR Spektrumu.	54
Şekil A.2: HT-1 molekülüne ait FT-IR Spektrumu.	55
Şekil A.3: HT-2 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	55
Şekil A.4: MT-4 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	56
Şekil A.5: MT-5 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	56
Şekil A.6: MT-7 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	57
Şekil A.7: MT-9 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	57
Şekil A.8: MT-11 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	58
Şekil A.9: MT-14 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	58
Şekil A.10: MT-15 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	59
Şekil B.1: HT-0 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	60
Şekil B.2: HT-1 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	60
Şekil B.3: HT-2 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	61
Şekil B.4: MT-4 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	61
Şekil B.5: MT-5 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	62
Şekil B.6: MT-7 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	62
Şekil B.7: MT-9 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	63
Şekil B.8: MT-11 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	63
Şekil B. 9: MT-14 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	64
Şekil B.10: MT-15 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.	64
Şekil C.1: HT-0 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.	65
Şekil C.2: HT-1 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.	65
Şekil C.3: HT-2 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.	66
Şekil C.4: MT-4 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.	66
Şekil C.5: MT-5 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.	66
Şekil C.6: MT-7 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.	67

Şekil C.7: MT-9 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.	68
Şekil C.8: MT-11 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.	68
Şekil C.9: MT-14 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.	68
Şekil C.10: MT-15 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.	69
Şekil D.1: MT-4 molekülüne ait kütle spektrumu.	70
Şekil D.2: MT-5 molekülüne ait kütle spektrumu.	71
Şekil D.3: MT-7 molekülüne ait kütle spektrumu.	71
Şekil D.4: MT-9 molekülüne ait kütle spektrumu.	72
Şekil D.5: MT-11 molekülüne ait kütle spektrumu.	72
Şekil D.6: MT-14 molekülüne ait kütle spektrumu.	73
Şekil D.7: MT-15 molekülüne ait kütle spektrumu.	73

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Crown eterlerin adlandırılmaları.....	3
Tablo 5.1: Tuzların çözelti tablosu.....	33
Tablo 5.2: Ligandların çözelti tablosu.....	33
Tablo 5.3: Tuz ve ligand karışım tablosu.....	34
Tablo 6.1: 25 ⁰ C'de %50 Su/Dioksan karışımında monoaza-12-c-4, MT-4, MT-7 ligandları ile KCl, CaCl ₂ , FeCl ₃ , CoCl ₂ , ZnCl ₂ , NaCl, MgCl ₂ , AlCl ₃ tuzlarının kompleks oluşum (K _e) ve serbest entalpi (ΔG^0) değerleri.	44
Tablo 6.2: %50 Su/Dioksan karışımında monoaza-15-c-5, MT-5, MT-9, MT-11, MT-14 ligandları ile KCl, CaCl ₂ , FeCl ₃ , CoCl ₂ , ZnCl ₂ , NaCl, MgCl ₂ , AlCl ₃ tuzlarının kompleks oluşum (K _e) ve serbest entalpi (ΔG^0) değerleri.	45
Tablo 6.3: %50 Su/Dioksan karışımında monoaza-18-c-6, MT-15 ligandları ile KCl, CaCl ₂ , FeCl ₃ , CoCl ₂ , ZnCl ₂ , NaCl, MgCl ₂ , AlCl ₃ tuzlarının kompleks oluşum (K _e) ve serbest entalpi (ΔG^0) değerleri.....	46

SEMBOL LİSTESİ

c	: Crown eter.
C_M	: Toplam katyon derişimi
C_L	: Toplam ligand (crown eter) derişimi
C_A	: Toplam anyon derişimi
[M^{m+}]	: Serbest katyon derişimi (kompleksleşmemiş)
[M_aL_b^{m+}]	: Kompleksleşmiş katyon derişimi
[L]	: Serbest ligand derişimi (crown eter)
[Aⁿ⁻]	: Serbest anyon derişimi
α	: Serbest katyonların kesri
η	: Kompleksleşmiş katyon kesri
κ	: Gözlenen iletkenlik
κ_{MAm}	: Elektrolit iletkenliği
κ_{MaLbAm}	: Ligand - elektrolit kompleksi iletkenliği
Λ	: Molar iletkenlik
Λ_{MAm}	: Elektrolitin molar iletkenliği
\square_{MaLbAm}	: Ligand - elektrolit kompleksi molar iletkenliği
K_e	: Kompleks oluşma sabiti
ΔG^{θ}	: Gibbs serbest entalpisi
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Sıcaklık (Kelvin cinsinden)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
LC-MS	: Liquid Chromatography Mass Spectroscopy
¹H-NMR	: Hydrojen Nuclear Magnetic Resonance
¹³C-NMR	: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
E.N.	: Erime noktası

ÖNSÖZ

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında Prof. Dr. Ümit ÇAKIR yönetiminde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteği, engin bilgi ve düşünceleriyle yoluma ışık tutan değerli hocam Prof. Dr. Ümit ÇAKIR' a saygılarımı sunarım.

Çalışmalarında teknik bilgi ve becerilerinden yararlandığım hocam Doç.Dr.Baki ÇİÇEK'e teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

Desteklerini esirgemeyip her türlü yardımda bulunan, hiç şikâyet etmeden hep yanımda olan meslektaşım Mehmet ARSLAN' a ve aynı özveriyi gösteren arkadaşım C. Ezgi ÖZER' e çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman desteğini hissettiğim maddi ve manevi olarak hep yanımda olan çok sevdiğim annem Türkan AYAZ' a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında kaybettiğim değerli varlığım, her koşulda arkamda olduğunu hissettiren çınarım, bu günlere gelmemde yardımcı olan babam Hasan AYAZ' a bir gün teşekkür etmeyi borç bilirim.

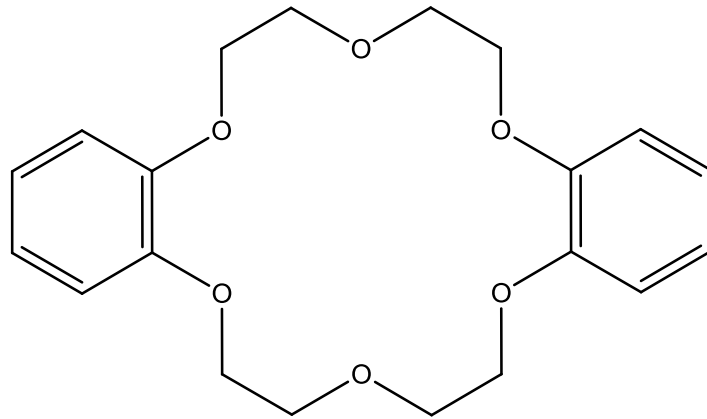
Babam
Hasan AYAZ' a

1. CROWN ETERLER

İngilizce olan literatürler de "*Crown Ether*", Türkçe literatürler de "*Taç Eter*" olarak geçen bileşik grubu makro halkalı polieterler olarak da bilinir [1]. Crown eterlerle ilgili ilk çalışmalar 1967 yılında C. J. Pedersen tarafından yapılmıştır. Pedersen'in makrosiklik polieter sentezi sonra ki çalışmalar için öncü olmuştur [2]. İki Karbon ünitesi tarafından ayrılmış olan, genel olarak oksijen, azot veya kükürt atomu içerirler. Heteroatom karbon üniteleri ile bağlanarak taç şekline benzer bir halka yapısında düzenlenmiş olmalarından dolayı taç (crown) eter ismini almışlardır.

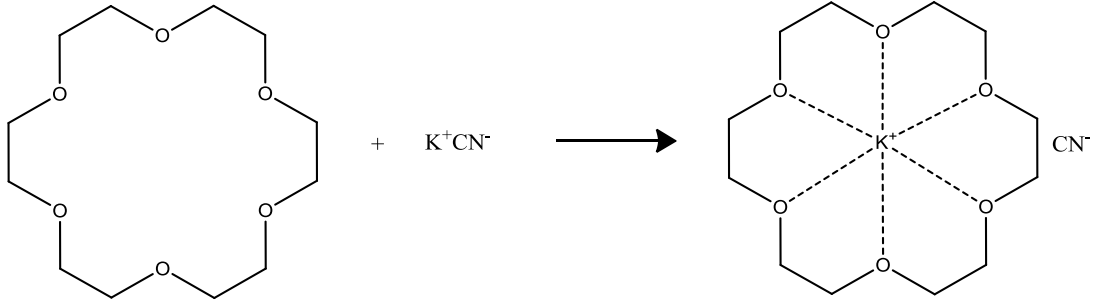
1987 yılında kimyada Nobel Ödülü crown eter ve makromoleküler üzerinde yaptıkları çalışmalardan dolayı, C. J. Pedersen, Donald Cram ve Jean Marie Lehn tarafından alınmıştır. Yapılan bu çalışmalar kimya tarihinde çok önemli bir dönüm noktası olmuştur. Bu çalışma sayesinde *kovalent-kovalent* etkileşimi üzerine yoğunlaşmalar gerçekleşmiş ve *Host-Guest* (ev sahibi-konak) kimyasını ortaya çıkarmıştır.

Pedersen çalışmasını gerçekleştirirken asıl amaçladığı crown eter sentezi değildi. Yaptığı sentezde tesadüfen yan ürün olarak crown eterin sentezini gerçekleştirdi. Sentez sonrasında oluşan ilk ürün *dibenzo-18-crown-6*'dır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Dibenzo-18-crown-6.

Crown eterler içerdikleri heteroatomlar sayesinde alkali ve toprak alkali metalleri ile kompleks oluşturabilme kabiliyetlerine sahiptirler [3]. Bu kompleksleşme kabiliyetleri sayesinde bilim dünyasında çok hızlı bir şekilde araştırma ve çalışma alanında yerini bulmuştur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: 18-crown-6'nın K^+ kompleksleşmesi.

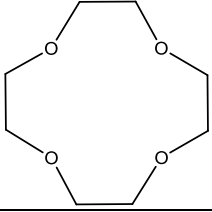
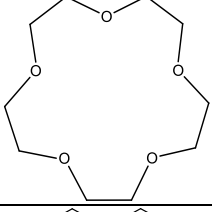
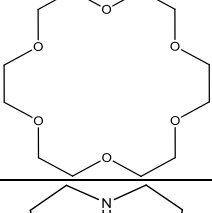
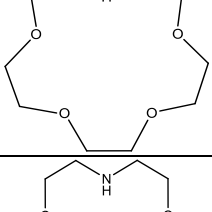
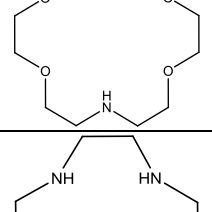
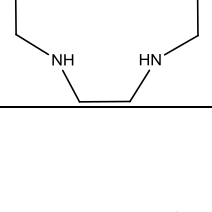
1.1 Crown Eterlerin Adlandırılması

Pedersen bulduğu kompleks bileşiğin fazla karmaşık olduğunu fark etti ve bunun için yeni bir yöntem ortaya koydu. Bulduğu yöntem hem basit hem de kullanışlıydı. Başka bir yöntem de Lehn tarafından önerildi. Fakat önerilen yöntem pratik değil ayrıca karmaşıktı. Sonuçta daha karmaşık olan IUPAC adlandırma sistemi yerine Pedersen'in önerdiği adlandırma sistemi kullanıldı. Crown eterlerin Pedersen tarafından adlandırılması şu şekilde oldu:

1. Hidrokarbon halkanın atom sayısı ve türü belirlenir.
2. Halkadaki toplam atom sayısı yazılır.
3. Taç ya da crown adı yazılır.
4. Donör atom sayısı verilir.

Örnekler Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: Crown eterlerin adlandırılmaları.

Bileşik	IUPAC Adlandırması	Pedersen Adlandırması
	1,4,7,10-tetraoksasiklododekan	12-crown-4
	1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan	15-crown-5
	1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadekan	18-crown-6
	1-monoaza-4,7,10,13,16-pentaokzosiklooktodekan	1-aza-15-crown-5
	1,4,10,13-tetraokzo-7,16-diazasiklooktadekan	1,10-diaza-18-crown-6
	1,4,7,10 tetraazasiklododekan	1,4,7,10-tetraaza-12-crown-4

1.2 Crown Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Genel olarak 1,2 Etilen ana grubu içeren crown eter türleri renksiz veya hafif sarımsı renkte olup kokusuzdur. Katı (kristal veya toz), viskoz veya sıvı halde bulunabilirler. Düşük erime noktalarına sahiptirler ve çok fazlasıyla nem çekici özelliktedirler. Bu yüzden saklama koşullarına dikkat edilmeli gerekirse desikatörde saklanmalı. Eterler organik çözücülerde ve suda iyi çözünürler fakat yapıya sikloheksilen bağlıysa bu çözünürlük düşecektir [4].

1.3 Crown Eterlerin Türleri

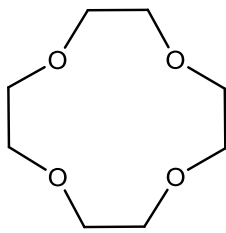
Crown eterler, içerdikleri gruplar ve oksijen atomu dışında heteroatomların kısmen ve ya tamamen değişmesine göre sınıflandırılabilirler [5]. Bu sınıflandırma şu şekilde yapılabilir;

1. Etilen grubu içerenler
2. 1,2 Etilen ve halkalı yapı içerenler
3. Kronandlar
4. Podandlar
5. Kripdantlar
6. Propilenoksi grupları içerenlerdir.

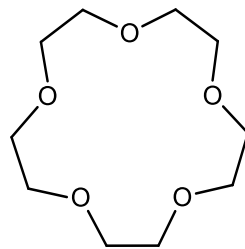
Sınıflandırmanın içinden tezimizde yararlanacağımız türleri ele alırsak bunlar etilen grubu içerenler ve kronandlar olacaktır.

1.3.1 Etilen Ana Grubu İçeren Crown Eterler

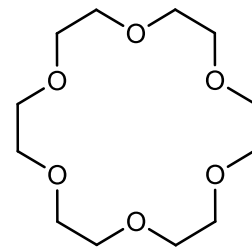
Oksijen atomları etilen köprüleri ile birlikte halka oluşturacak biçimde birleşmiştir. Bunlar basit crown eterlerdir ve genellikle yaygın olan heteroatomlar 4,5,6 arasında değişmektedir.



(a)



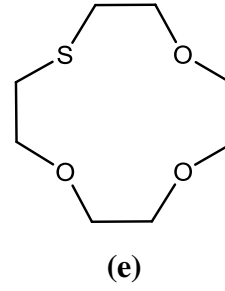
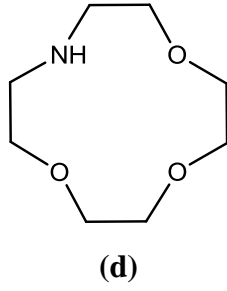
(b)



(c)

1.3.2 Kronandlar

Crown eter yapısında bulunan oksijen atomu yerine kısmen veya tamamen azot, kükürt, gibi heteroatomlar bulunduran yapılardır. Oksijen atomu yerine azot atomu bulunursa "aza", kükürt bulunursa "tiyo" crown eterler olarak adlandırılırlar.

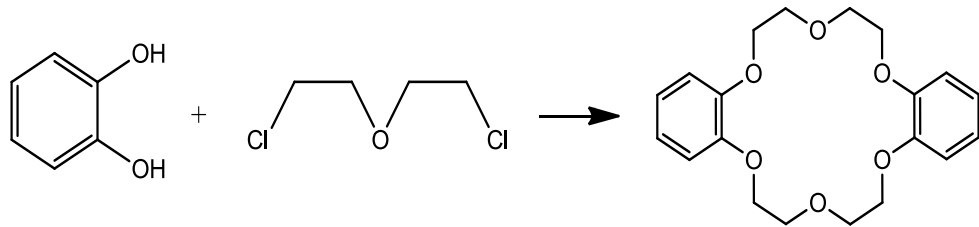


Şekil 1.3: Pedersen tarafından sentezlenen ilk crown eter.

1.4 Crown Eterlerin Sentezi

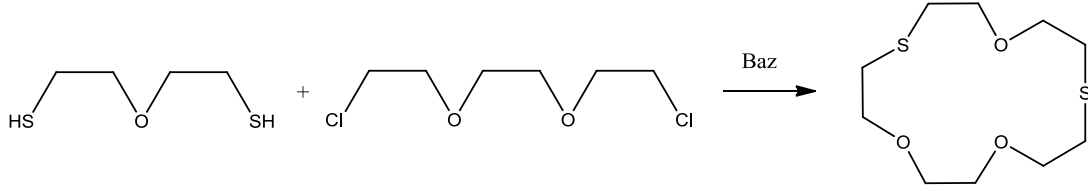
Crown eter sentezi için genelde iki temel yöntemden yararlanılır. Birincisi, makrohalka donör atomlarından birinin nükleofilik yerdeğiştirmeye katılmasıdır. Bu senteze örnek olarak Williamson eter sentezi gösterilebilir. İkinci olarak, amid bağı oluşumunu doymuş yapıya indirgeme şeklindedir. Bu yöntem özellikler aza crown eter sentezinde yaygın olarak kullanılır [6].

Pedersen tarafından sentezlenen ilk crown eterde NaOH varlığında bütanolde, katekol ve bis(2-kloroetil)eter'den elde edilmiştir. Sentezlenen ürünün verimi %45 olarak hesaplanmıştır [7].



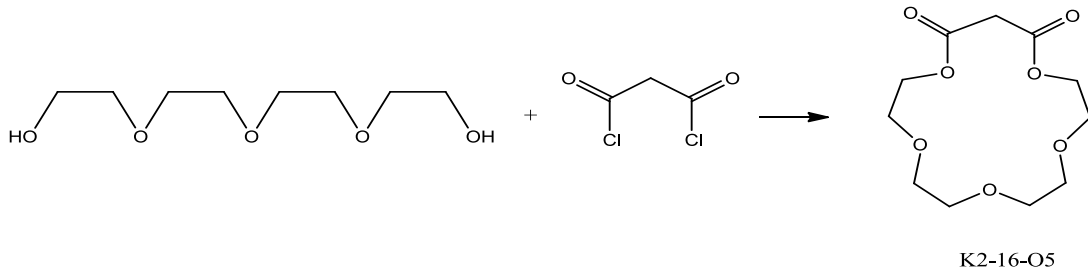
Şekil 1.4: Pedersen tarafından sentezlenen ilk crown eter.

Sentez yöntemlerinden diğeri sülfür crown bileşikleridir. Dimerkaptanlar ya da sodyum sülfid ile dihalojenlerin reaksiyonundan elde edilirler. Ürün verimleri genelde %25-30 arasında değişir [8].



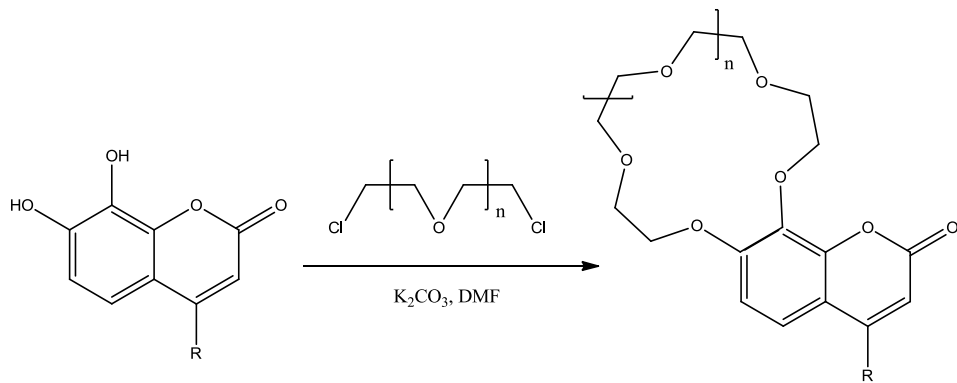
Şekil 1.5: Tiyo crown eter sentezi.

Başka bir sentez yöntemi Bradshaw ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Malonildiklorür ile tetraetilenglikol'den yola çıkıp K2-16-O5 bileşiği yüksek bir verimle elde edilir [8].



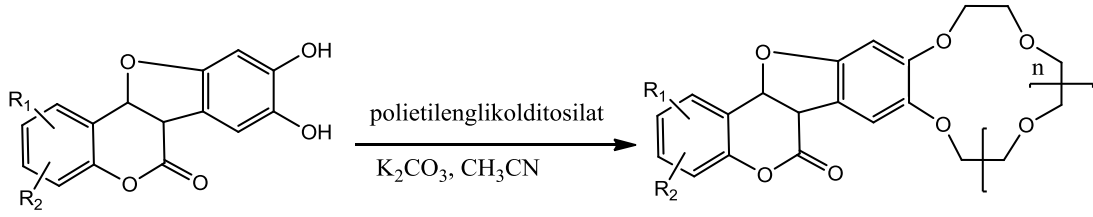
Şekil 1.6: K₂-16-O₅ crown eter sentezi.

Kumarin türevi crown eterlerin sentezi için o-dihidroksikumarin türevlerinin polietilenglikolditosilatlar ile reaksiyona girmesi sonucu oluşurlar [9].



Şekil 1.7: Kumarin türevi crown eter sentezi.

Benzer şekilde olan Kumestan, izoflavon ve kromonların crown eter türevleri de sentezlenir [10].

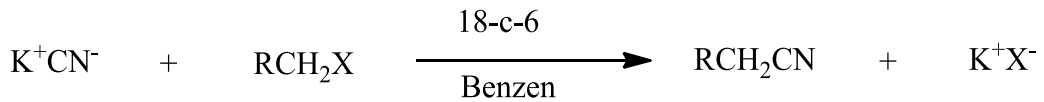


Şekil 1.8: Kumestan crown eter sentezi.

1.5 Crown Eterlerin Kullanım Alanları

Crown eterlerin kompleks oluşturma özellikleri çok yüksektir. Bu alan da yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalardan bazıları tıp alanında gerçekleştirilmekte. İlaç sistemlerini geliştirerek kan-beyin bariyerini geçmek için çalışmalar yapılmakta. Sentezlenen kompleks crown eterlerin bazıları da, tıp alanında DNA ve platinin etkileşmesine önemli katkı sağlar. Anti-tümör aktivitesini yükseltir.

İyonik bileşiklerin organik faza taşınmasını sağlayan faz-transfer katalizleridir [11]. Bu sayede tuzların apolar çözücüler içerisinde çözümlerini sağlar (Şekil 1.8).



Şekil 1.9: Crown eterlerin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu.

Makro halkalı polieterler kanda ve ürede bulunan Na⁺ ve K⁺ tespitinde de kullanılabilirler.

Azota bağlı fenil kumarinlerin kuvvetli antioksidanların ve östrojen aktivitesine sahip oldukları ve ağartıcı olarak kullanıldıkları bilinmektedir.

Azotlu lariat eterler ve halkada azot içeren makro halkaların sentezinde önemli ara bileşiklerdir.

Silika jel veya inert polimerik taşıyıcılara kovalent bağla bağlanabilirler.

Polimer üretiminde, yüzey aktif endüstrisinde ve galvanizleme gibi birçok alanda kullanılabilirler.

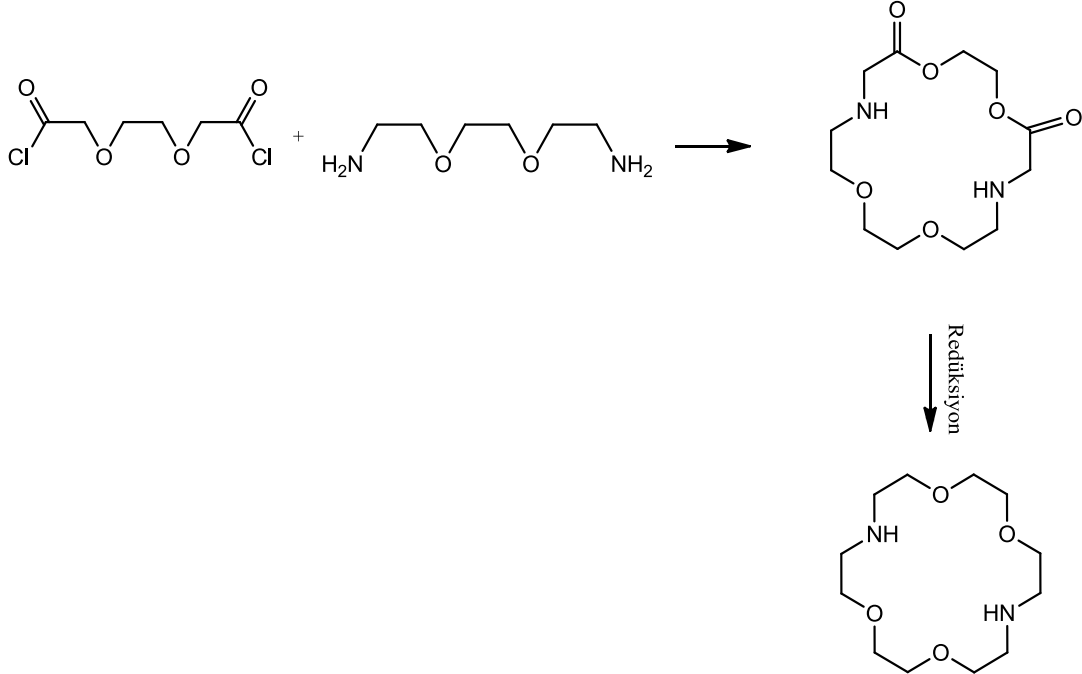
2. AZA CROWN ETERLER

Eter oksijenlerden biri veya birkaçının yerine azot atomu geçerek oluşturulmuş crown eter birimleri *aza-crown-eter* olarak adlandırılır. Azot, oksijene göre daha kuvvetli bir ilişkiye sahiptir. Azotun elektronegativitesi oksijene göre daha düşüktür ve bu yüzden elektronlarını (ortaklaşmamış) kompleks oluşturmak üzere daha fazla verirler. Bu yüzden kompleks oluşturmaya daha elverişlidirler.

2.1 Aza Crown Eterlerin Sentezlenmesi

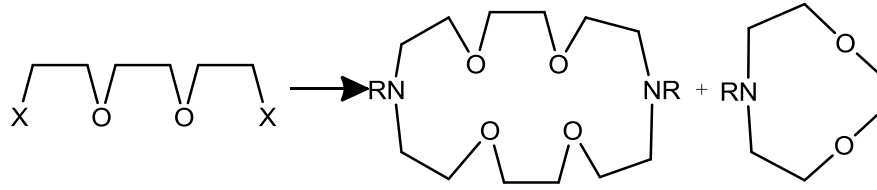
Aza crown eterlerin sentezleri farklı şekillerde gerçekleşebilir. Mono-aza, di-aza, poli-aza olarak sentezlerine rastlanmaktadır.

İlk olarak, diamidler ile diasit klorür ve diaminlerle hazırlanarak aza crown eterlere indirgenirler [12].



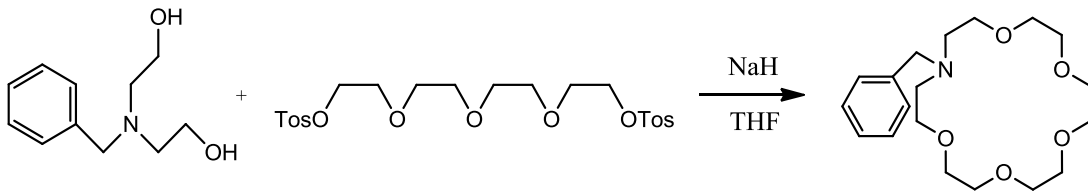
Şekil 2.1: Diaza crown eter sentezi.

Stetter metodunu kullanarak diaza crown eter bileşiği hazırlanır. Bu metot, fazla miktardaki çözücü içerisinde diasit klorür ve diaminin aynı anda katılmasını



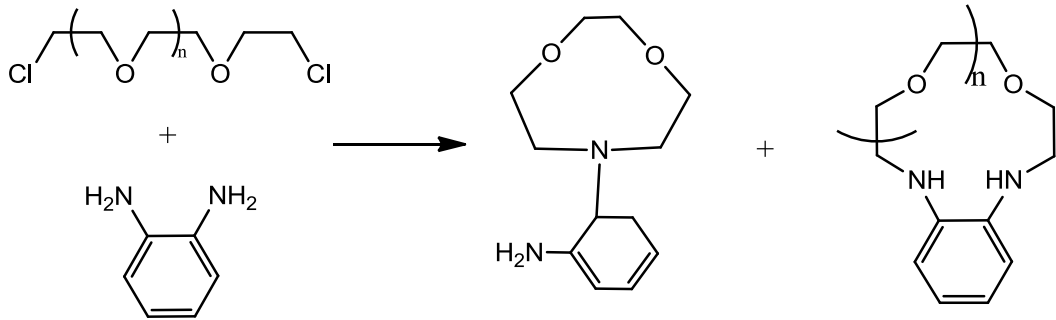
Şekil 2.4: Gokel N,N-disübstitüe diaza-18-crown-6 sentezi.

Diğer bir monoaza-crown eter sentezine örnek [14].



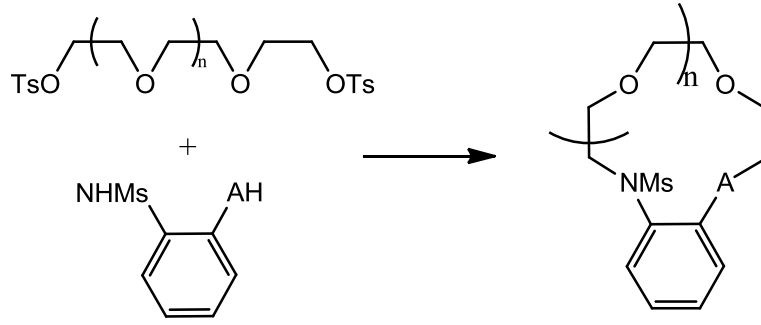
Şekil 2.5: Monoaza-crown eter sentezi.

Lockhart ve arkadaşlarının 1,2-diamino benzenden elde ettikleri crown eterler [15].



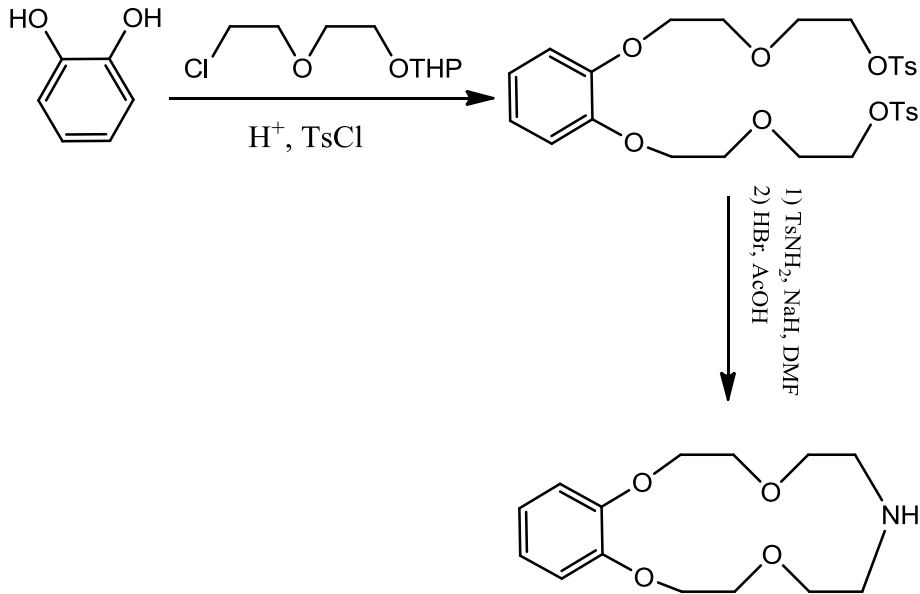
Şekil 2.6: Lockhart ve arkadaşlarının crown eter sentezi.

Högberg ve Cram, 1,2-diaminobenzenin veya 2-hidroksianilinin methansülfonilamit türevinden sentezlenen monoaza-crown eter sentezi [16]. (A= O, NMs)



Şekil 2.7: Högberg ve Cram'ın aza crown eter sentezi.

Sentezin diğeri dibenzo aza crown eterdir. Sentez için p-toluensülfonamit bir benzoglikol türevi bis(toluensülfonat) ile reaksiyon verir [16].



Şekil 2.8: Dibenzo aza crown eter sentezi.

2.2 Yan Kollu Aza Crown Eterler

Makro Halka da karbon atomuna ve ya azot atomuna bağlı fonksiyonel grupların tek halkalı yapılarına *lariat eter* denir [17]. Yan kollu aza crown eterler normal crown eterlere göre farklı özellikler gösterebilirler. Bu özellikler sentez aşamasını, kompleksleşme aşamasını, sterik etkiyi, molekülün duruşu gibi özellikleri etkileyebilir. Özellikler kompleks oluşturma konusunda crown eterlere göre daha verimlidirler. Bunun sebebi ise kompleks yaparken kollar uygun alan yaratmış, sterik

etkiyi azaltmış ve ya molekülün duruşunu bağlanmayı kolay hale getirecek biçimde yer almış olabilir.

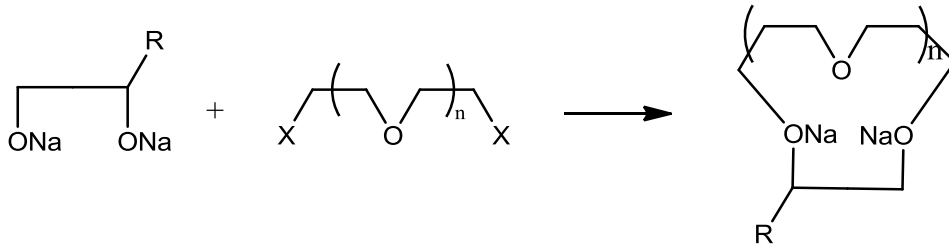
Diaza crownlar, N-süstitüe ve diğer ligandların sentezinde ara ürün oldukları için çok önemlidirler.

Azot üzerinde süstitüe olmuş fonksiyonel gruplara sahip diaza crownlar üçlü makro halkalı ligandların sentezi için önemli bir yere sahiptirler.

2.2.1 Yan Kollu Aza Crown Eterlerin Sentezlenmesi

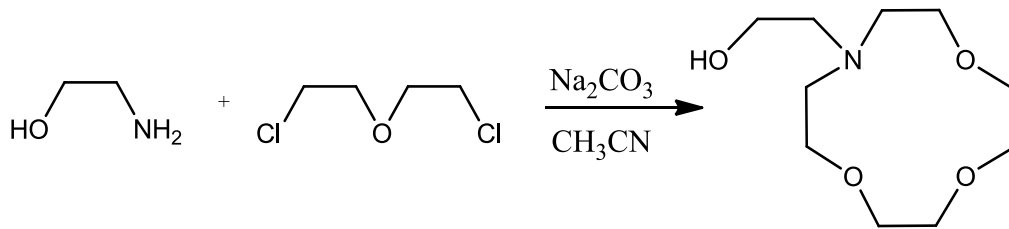
Yan kollu aza crown eterlerin sentezlenmesinde farklı yollar mevcuttur. Bu sentezlerin bazıları şu şekildedir:

Süstitüe etilen glikol yardımıyla yan kollu crown eter sentezi [18].



Şekil 2.9: Etilen glikolden yan kollu crown eter sentezi.

Hidroksialkil amin ve etilen glikol diklorürlerin, kuru CH₃CN ve Na₂CO₃ (baz) ortamında yan kollu crown eter sentezi [19].



Şekil 2.10: Hidroksialkil amin ve etilen glikol diklorürlerin'den yan kollu crown eter sentezi.

3. KOMPLEKSLEŞME

Polieter makrosikliklerin anyon, katyon, ve nötral organik moleküllerle kompleks oluşturma özellikleri onların önemli karakteristik özellikleridir. Özellikle Li^+ , Na^+ , K , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ tuzlarıyla kararlı kompleksler verirler. Katyon ile C-O dipolünün negatif yüklü oksijenleri arasındaki elektrostatik çekimle açıklanmaktadır.

Kompleks oluşumları gerçekleştirmek için dikkat edilmesi gereken noktalar vardır ki bunlar oluşumu kolaylaştırabilirken bazıları da kompleks oluşumunu engelleyebilir. Kompleksi etkileyen faktörleri şu şekilde sıralayabiliriz:

- Makrosikliğin boşluğunun boyutu
- Şekil ve uzayda yönelimi
- Substituent etkileri
- Konformasyonel esneklik/katılık
- Donör atomların türü
- Donör atomların sayısı
- Donör atomlarının düzenlenmesi

3.1 Makrosikliğin Boşluğunun Boyutu

Crown eterler halka boşluğuna en uygun olan metal iyonlarıyla kompleksler yaparlar. Şayet makrohalka çok büyük olursa metal iyon boşlukta duramayacak ve düşecek, halka çok küçük olursa metal iyonu boşluğa giremeyecektir.

Makrohalkanın boşluğu çeşitli yollarla bulunabilir fakat en yaygın kullanım X-ışını kristalografik yöntemidir. Halkanın kompleksleşmiş ve kompleksleşmemiş formlarını tespit eder. Halkadaki atomlar arasında ki uzaklık ile donör atomlarının yarıçapı çıkarılarak halka büyüklüğü tahmin edilir.

Yapılan kompleksleşmeler de bazı katyonların hangi crown eterlerle daha iyi kompleks oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır. Bunlar; Na⁺ için 15-crown-5 ve 18-crown-6, K⁺ için 18-crown-6 olurken Cs⁺ için 18-crown-6 ve 21-crown-7'dir [20].

3.2 Şekil, Uzayda Yönelimi, Esneklik

Makrosiklik halkalar yapısı gereği esnek olurlarsa küçük katyonların halkada ayrılması daha kolay gerçekleşir. Bunun yanı sıra makrohalka da benzen, piridin ya da siklohegzan içeriyorsa yapı daha katı hale gelir ve katyon seçiciliği artar. Sertlik ve esneklik kompleks oluşumunu güçleştirebilir.

3.3 Donör Atomun Sayısı, Türü ve Düzenlenmesi

Yapılan araştırmalar ışığında donör atom sayısı arttığı zaman kompleks oluşumunda arttığı incelenmiş. Kompleks oluşumunu arttırmak için yapılan diğer çalışma farklı donör atomu kullanmaktır. Oksijen atomu yerine gelen azot atomu kompleksleşmeyi ufak bir şekilde arttırırken sülfür atomu daha fazla arttırmaktadır. Eğer gelen piridin azotu ise artış 2 katına çıkmakta ve azot sayısı çoğaldıkça artış devam etmektedir.

4. CROWN ETER KOMPLEKSLERİN ÇÖZELTİLERDEKİ KONDÜKTOMETRİK DAVRANIŞLARI

Elektronik çözeltinin iletkenlik ölçümleri crown eter bileşiği ve elektroliti oluşturan katyonlar arasındaki kompleksleşme tayini için yapılmaktadır. Bunun yanı sıra crown eter - katyon kompleksinin kararlılık sabiti verilerden hesaplanabilir [21].

Crown eter katyon komplekslerinin kararlılık sabitleri için bir çok yol vardır fakat düşük konsantrasyon ve yüksek hassasiyetle ölçüm yapabildiği için kondüktometrik yöntemden yararlanılmaktadır [21].

4.1 Makrohalkalı Komplekslerin Çözeltilerde Kondüktometrik Davranışı

Elektrolitik çözeltilerin iletkenlik ölçümlerinde crown eter bileşikleri için iki önemli bilgi elde ederiz. Bunların ilki, crown eter bileşiği ile katyon arasındaki kompleksin tayini olup kararlılık sabitinin belirlenmesidir. İkinci önemli bilgi crown eter bileşiği elektrolit kompleksinin taşınma olayıyla ilgili olup analiz sonucu crown eter - katyon kompleksi hareketliliği, kompleksin iyon çifti dissosiyasyon sabiti ve iyon çiftin yaklaşma mesafesi hakkında bilgi verir [22].

Crown eter bileşiği - katyon kompleksinin kararlılık sabitleri birçok metotla belirlenebilir. Yaygın kullanılan yöntemlerden kondüktometrinin avantajı daha fazladır. Düşük derişim ve yüksek hassasiyetle ölçüm almak mümkündür ve hareketlilik, dissosiyasyon sabiti ve iyon çifti yaklaşma mesafesi parametreleri hesaplanabilir [23].

4.2 Deneysel Teknikler ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Crown eter komplekslerinin oluşum sabitlerinin belirlenmesi için şu yöntem izlenir: Elektrolit çözeltisinin iletkenliği iletkenlik hücresine yerleştirilir ve ölçüm alınır. Crown eter bileşiğinin derişimi iletkenlik çok az olana kadar arttırılır. Derişimlerin her değişiminde ölçüm tekrarlanır. Elde edilen değerlerle hesaplama yapılır [24,25].

4.3 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon



$$\alpha C_M = C_L - (1 - \alpha) C_M \quad 20$$

$$K_e = [M_aL_b^{m+}] / [M^{m+}]^a [L]^b \quad 21$$

$$C_M / C_L = 1 \quad 22$$

$$C_M = [M^{m+}] + [M_aL_b^{m+}] = C_A = [A^{n-}] \quad 23$$

$$C_L = [L] + [M_aL_b^{m+}] \quad 24$$

$$\alpha = [M^{m+}] / C_M \quad 25$$

$$\eta = [M_aL_b^{m+}] / C_M = K_e [L] / (1 + K_e [L]) \quad 26$$

$$K = K_{MAm} + K_{MaLbAm} \quad 27$$

$$\Lambda_{MAm} = \kappa_{MAm} / [M^{m+}] \quad 28$$

$$\square_{MaLbAm} = \kappa_{MaLbAm} / [M_aL_b^{m+}] \quad 29$$

Denklem (28) ve (29) den çıkılarak (27) yeniden düzenlediğimizde

$$\square = \kappa / C_M \quad 30$$

$$\square = \alpha \square_{MAm} + (1 - \alpha) \square_{MaLbAm} \quad 31$$

Denklem 31 in bir sonucu olarak 21 aşağıdaki gibi düzenlenmiştir.

$$K_e = (\Lambda_{MAm} - \square) / ((\square - \square_{MaLbAm}) [L]) \quad 32$$

$$[L] = C_L - C_M \cdot \eta \quad 33$$

$$[L] = C_L - C_M \cdot (\Lambda_{MAm} - \square) / (\Lambda_{MAm} - \square_{MaLbAm}) \quad 34$$

$$\Delta G = - RT \ln K_e \quad (T: 298 \text{ K}; R: 1,987 \text{ cal/mol.K}) \quad 35$$

C_M : Toplam katyon derişimi

C_L : Toplam ligand (crown eter) derişimi

C_A : Toplam anyon derişimi

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

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

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

$[A^{n-}]$: Serbest anyon derişimi

α : Serbest katyonların kesri

η : Kompleksleşmiş katyon kesri

κ : Gözlenen iletkenlik

κ_{MAm} : Elektrolit iletkenliği

κ_{MaLbAm} : Ligand - elektrolit kompleksi iletkenliği

Λ : Molar iletkenlik

Λ_{MAm} : Elektrolitin molar iletkenliği

\square_{MaLbAm} : Ligand - elektrolit kompleksi molar iletkenliği

K_e : Kompleks oluşma sabiti

ΔG^θ : Gibbs serbest entalpisi

R : İdeal gaz sabiti

T : Sıcaklık (Kelvin cinsinden)

5. MATERYAL VE YÖNTEMLER

5.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Tez çalışmamızda; 3-[(1,4,7-trioksa-10-azasikloldodekan-10-il)metil]-4-(tert-butil)fenol (**MT-4**); 3-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan-13-il)metil]-4-(tert-butil)fenol (**MT-5**); 6-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]benzo[d][1,3]diokso-5-ol(**MT-7**); 3-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan-13-il)metil]-4- hid roksi-2H-kromen-2-on (**MT-9**); 6-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan -13-il)metil]benzo[d][1,3]diokso-5-ol (**MT-11**); 6-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklo pentadekan-13-il)metil]-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (**MT-14**); 6-[(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklooctadekan-16-il)metal]-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (**MT-15**); 3-[(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklooctadekan-16-il)metil]-4-hidroksi-2H-kromen-2-on (**HT-0**); 3-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]-4-hidroksi-2H-kromen-2-on (**HT-1**); 6-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (**HT-2**), bileşikleri laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Sentezlenen MT kodlu bileşiklerde kullanılan toluen ticari ürün olarak temin edildi. HT kodlu bileşikler de THF ticari ürünü kullanıldı.

Kompleksleşme çalışmalarında KCl, CaCl, FeCl₂, CoCl₂, CuCl₂, ZnCl₂, NaCl₂, MgCl₂, AlCl₃ Merck ticari ürünü kullanıldı. Hazırlanan tuz çözeltileri için ise triple destile su ile 1,4-dioksan (Merk) kullanılmıştır.

5.2 Kullanılan Aletler

Magnetik Karıştırıcı: Ikamag RH 20/2000 devir/dakika hızı

Isıtıcı: Heidolph

Evaporatör: Heidolph

Elektronik Terazı: Ohaus 0,001-410 g arası tartım

Mikro Pipet: Nichiryo nichipet EX (H66035522)

Kondüktometre: Suntex SC-170

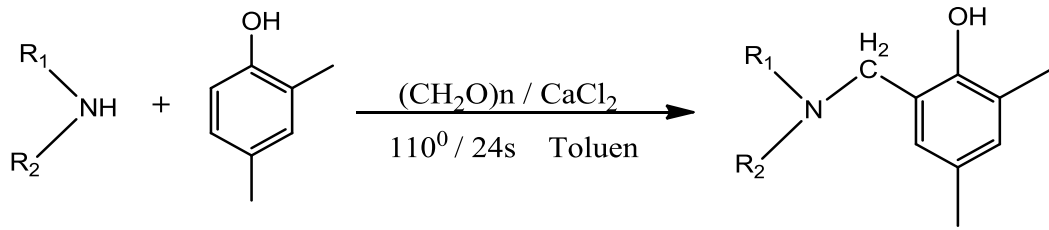
Kondüktometre Elektrodu: Cole Parmer 19050-66

Sıcaklık Sabitleyici: PolyScience

IR Spektrofotometresi: Perkin elmar spectrum 65 FT-IR spectrometer

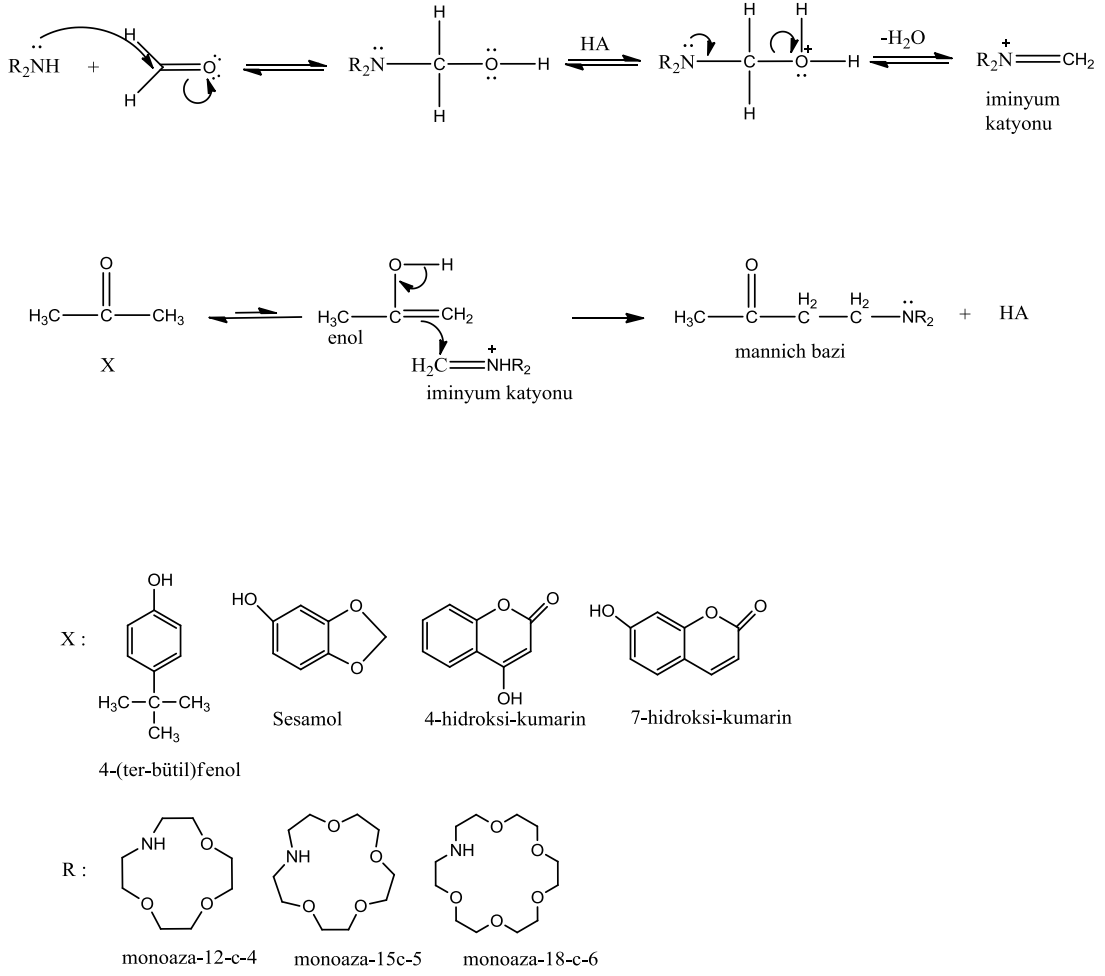
5.3 Sentezler

Sentezler Mannich reaksiyonu kullanılarak aşağıdaki koşullarda gerçekleştirilmiştir.



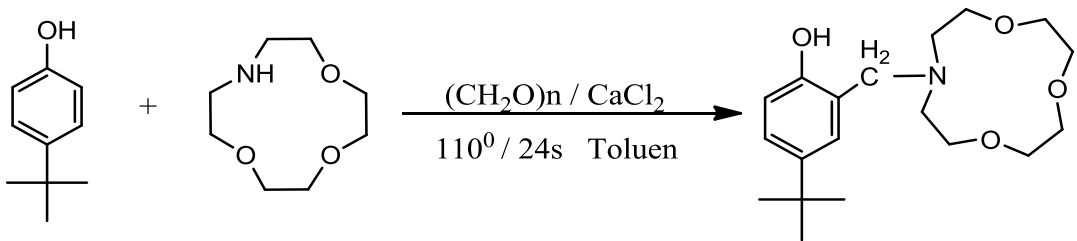
Şekil 5.1: Sentezde kullanılan Mannich reaksiyonu.

Mannich mekanizması ve sentezde kullandığımız ürünler şekil:5.2de verilmiştir.



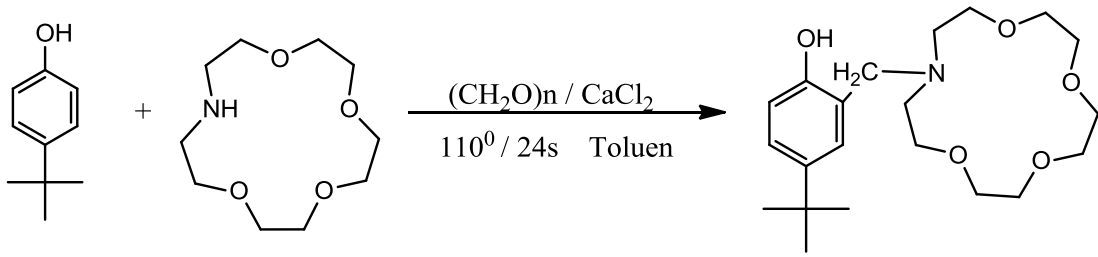
Şekil 5.2: Mannich mekanizması.

MT-4 Sentezi



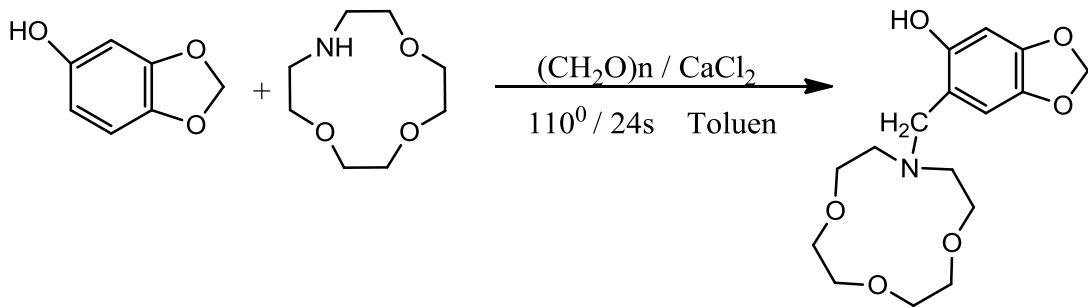
Şekil 5.3: MT-4 sentezi.

MT-5 Sentezi



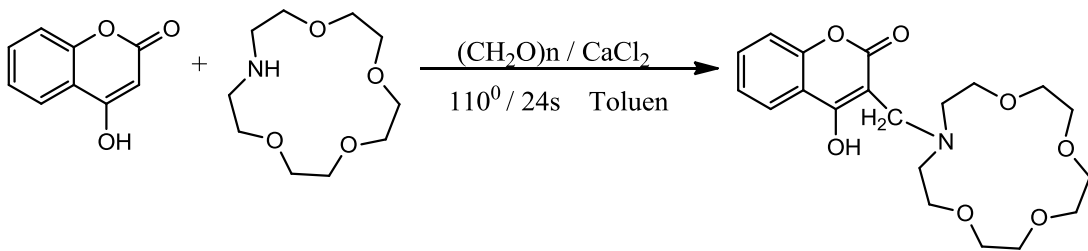
Şekil 5.4: MT-5 Sentezi.

MT-7 Sentezi



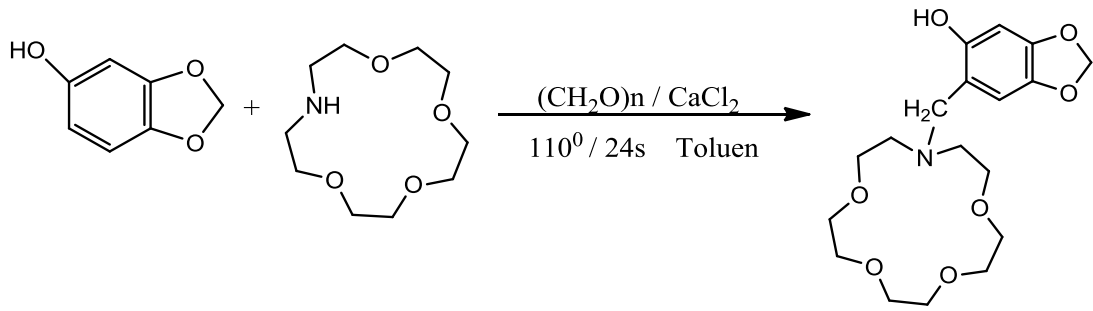
Şekil 5.5: MT-7 Sentezi.

MT-9 Sentezi



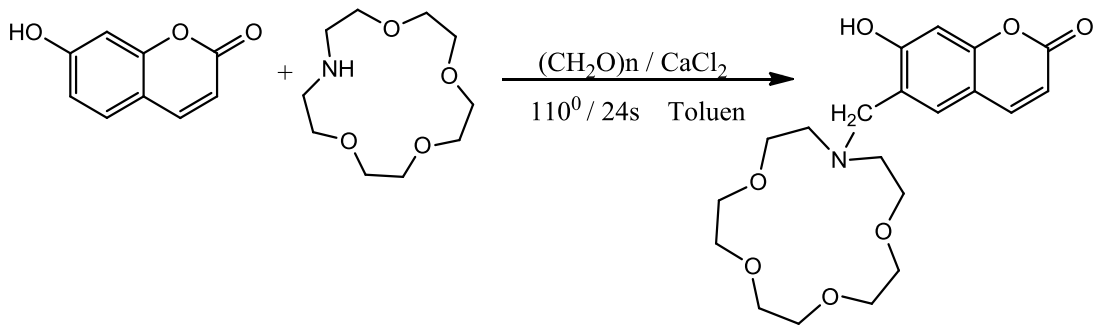
Şekil 5.6: MT-9 Sentezi.

MT-11 Sentezi



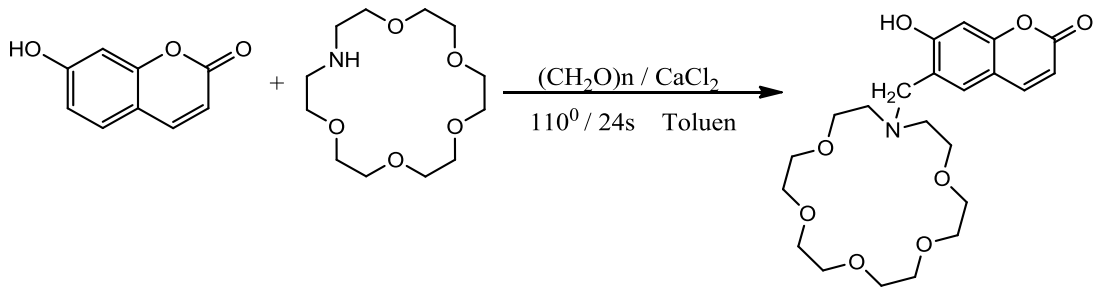
Şekil 5.7: MT-11 Sentezi.

MT-14 Sentezi



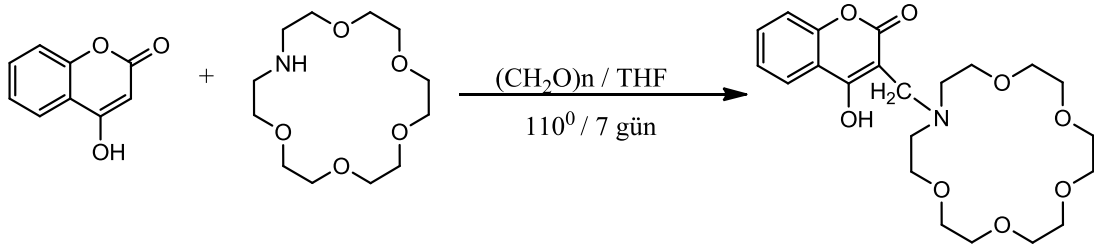
Şekil 5.8: MT-14 Sentezi.

MT-15 Sentezi



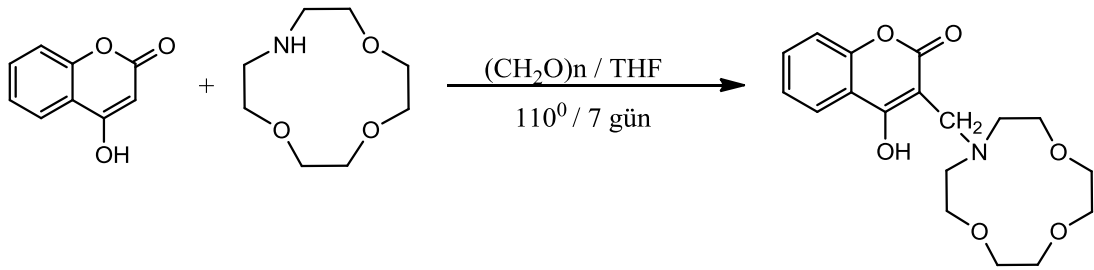
Şekil 5.9: MT-15 Sentezi.

HT-0 Sentezi



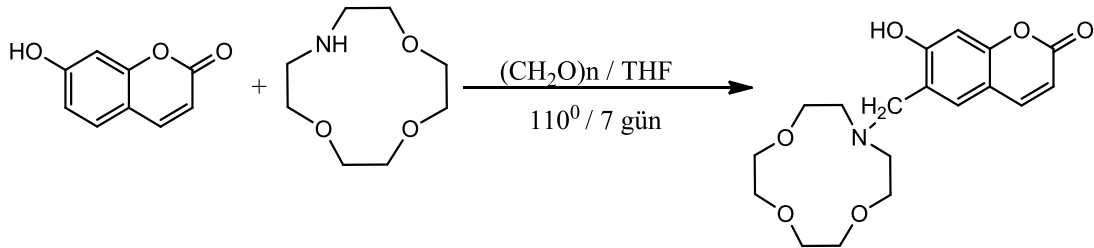
Şekil 5.10: HT-0 Sentezi.

HT-1 Sentezi



Şekil 5.11: HT-1 Sentezi.

HT-2 Sentezi



Şekil 5.12: HT-2 Sentezi.

5.3.1 3-((1,4,7-triokza-10-azasiklodekan-10-il)metil)-4-(ter-bütil)fenol (MT-4)

Monoaza-12-crown-4 (1 mmol), 4-ter-but-fenol (1.2 mmol), paraformaldehit (1.2 mmol) ve CaCl_2 (1g) iki boyunlu bir balona konularak üzerine 8ml toluen ilave edilir. Karışım bir yağ banyosunun içinde $110\text{-}120^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat boyunca N_2 (azot gazı) altında karıştırılır. Reaksiyon süresi sonucunda CaCl_2 ortamdan süzülerek

ayrılır. Daha sonra evaporatör yardımıyla çözücü (toluen) uzaklaştırılır. Elde edilen ürün yağmsı ve koyu sarı renktedir. Gram= 0,0624, verim %14.41 olarak hesaplanmıştır.

IR Spektroskopi: 3398 cm^{-1} (Ar -OH), 3073 cm^{-1} (halka piki), 948-2861 cm^{-1} (-CH₂, -CH₃ piki), 2318-1981 cm^{-1} (benzen overtonu), 1136 cm^{-1} (Ar C-O), 1096 cm^{-1} (eter piki), 923-828 cm^{-1} (benzen 1,3,5-tri- sübstitüsyon piki)

¹³C-NMR (MeOD): 31.85 (3C, Ar-CH₃), 39.82 (1C, -C- (ter)), 54.59 (2C, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 58.74 (1C,Ar -CH₂-N), 70.79-68.86 (6C, -O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 115.43 (2C, Ar-CH-), 122.86 (1C, Ar-CH-), 129.82 (1C, Ar-C-), 140.94 (1C, Ar-C-), 155.46 (1C, Ar-C-CH₂).

¹H-NMR (MeOD): 1.19(3H,Ar- C-CH₃), 2.50(2H,-N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.50(4H,-O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.64 (1H,Ar -CH₂-N), 6.58 (1H, Ar-H), 7.05 (1H, Ar-H), 8.05 (1H, Ar-H).

LC-MS (m/z) : 337,45 (M⁺)

5.3.2 3-((1,4,7,10-tetraokza-13-azasiklopentadekan-13-il)metil)-4-(terbütülfenol (MT-5)

Monoaza-15-crown-5 kullanılmıştır. Elde edilen ürün yağmsı ve koyu sarı renktedir. Gram=0,0658 Verim %12.73 olarak hesaplanmıştır.

IR Spektroskopi: 3398 cm^{-1} (Ar -OH), 3073 cm^{-1} (halka piki), 2948-2861 cm^{-1} (-CH₂, -CH₃ piki), 2318-1981 cm^{-1} (benzen overton), 1136 cm^{-1} (Ar C-O), 1096 cm^{-1} (eter piki), 923-828 cm^{-1} (benzen 1,3,5-tri süb. piki).

¹³C-NMR (MeOD): 31.85 (3C, Ar-CH₃), 39.82 (1C, -C- (ter)), 54.59 (2C, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 58.74 (1C,Ar -CH₂-N), 70.79-68.86 (6C, -O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 115.43 (2C, Ar-CH-), 122.86 (1C, Ar-CH-), 129.82 (1C, Ar-C-), 140.94 (1C, Ar-C-), 155.46 (1C, Ar-C-CH₂).

¹H-NMR (MeOD): 1.19(3H,Ar- C-CH₃), 2.50(2H,-N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.50(4H,-O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.64 (1H,Ar -CH₂-N), 6.58 (1H, Ar-H), 7.05 (1H, Ar-H), 8.05 (1H, Ar-H).

LC-MS (m/z): 381,51 (M⁺)

5.3.3 6-((1,4,7-triokza-10-azasiklododekan-10-il)metil)benzo[d][1,3]diokza-5-ol (MT-7)

Monoaza-12crown-4 kullanılmıştır. Elde edilen ürün yağımsı ve koyu sarı renktedir. Gram=0,1964, verim %48.51 olarak hesaplanmıştır.

IR Spektroskopisi: 2866 cm⁻¹ (-CH₂, piki), 2336-1856 cm⁻¹ (benzen overton), 1136 cm⁻¹ (Ar -C-O), 1096 cm⁻¹ (crown eter piki), 923-828 cm⁻¹ (benzen 1,2-di süb. piki).

¹³C-NMR (MeOD): 152.89 (1C, Ar-C-), 147.20 (1C, Ar-C-), 139.67 (1C, Ar-C-), 128.71 (1C, Ar-C-), 114.89 (1C, Ar-CH-), 108.92 (1C, -CH₂-), 100.83 (1C, Ar-CH-), 70.73 (4C, O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 68.86 (2C, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 58.23 (1C, -CH₂-), 54.48 (2C,Ar- O-CH₂-CH₂-O- crown eter).

¹H-NMR (MeOD): 2.65(2H, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.55 (6H, O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 5.84 (1H, CH₂), 6.61(1H, Ar-H), 7.33(1H, Ar-H).

LC-MS (m/z): 325,36 (M⁺)

5.3.4 3-((1,4,7,10-tetraokza-13-azasiklopentadekan-13-il)metil)-4-hidroksi-2H-kromen-2-on (MT-9)

Monoaza-15-crown-5 kullanılmıştır. Elde edilen ürün yağimsı ve kahverengidir. Gram=0,2132 Verim %43.83 olarak hesaplanmıştır.

IR Spektroskopi: 3446 cm^{-1} (Ar -OH), 2873 cm^{-1} (-CH₂ piki), 2600-1976 cm^{-1} (benzen overton), 1611 cm^{-1} (Ar -C=O), 1086 cm^{-1} (eter piki).

¹³C-NMR (MeOD): 152,63 (2C, -C=O, -C-OH), 147.45 (1C, Ar-C-), 139.88 (1C, Ar-CH-), 128.68 (1C, Ar-CH-), 109.38 (1C, Ar-CH-), 100.97 (1C, Ar-C-), 98.36 (1C, Ar-C-), 70.54 (6C,- O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 68.24 (2C,Ar- O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 53.90 (2C, -N-CH₂-CH₂-O-crown eter), 40.19 (1C, -CH₂-).

¹H-NMR (MeOD): 2.92 (2H, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.16 (8H, O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.6 (1H, -CH₂-), 7.31 (1H, Ar-H), 7.43(1H, Ar-H), 7.84(1H, Ar-H).

LC-MS (m/z): 393,43 (M⁺)

5.3.5 6-((1,4,7,10-tetraokza-13-azasiklopentadekan-13-il)metil)benzo[d][1,3] diokzo-5-ol (MT-11)

Monoaza-15-crown-5 kullanılmıştır. Elde edilen ürün yağimsı ve kahverengidir.Gram=0,3584, verim %78.00 olarak hesaplanmıştır.

IR Spektroskopi: 2868 cm^{-1} (-CH₂ piki), 2540-1960 cm^{-1} (benzen overton), 1123 cm^{-1} (ether piki).

¹³C-NMR (MeOD): 152.89 (1C, Ar-C-), 147.20 (1C, Ar-C-), 139.67 (1C, Ar-C-), 128.71 (1C, Ar-C-), 114.89 (1C, Ar-CH-), 108.92 (1C, -CH₂-), 100.83 (1C, Ar-CH-), 70.73 (6C, O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 68.86 (2C,Ar- O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 58.23 (1C, -CH₂-), 54.48 (2C, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter).

¹H-NMR (MeOD): 2.72 (2H, -N-CH₂-CH₂-O-crown eter), 3.48(8H, -O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 5.85 (1H, -CH₂-), 6.40(1H, Ar-H), 6.67(1H, Ar-H), 7.32(1H, Ar-H).

LC-MS (m/z): 369,41 (M⁺)

5.3.6 6-((1,4,7,10-tetraokza-13-azasiklopentadekan-13-il)metil)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (MT-14)

Monoaza-15-crown-5 kullanılmıştır. Elde edilen ürün yağimsı ve kahverengidir. Gram=0,2318, verim %47.73 olarak hesaplanmıştır.

IR Spektroskopi: 3388 cm⁻¹ (Ar -OH), 2900-2800 cm⁻¹ (-CH₂- piki), 2600-1960 cm⁻¹ (benzen overton), 1721 cm⁻¹ (Ar -C=O piki), 1100 cm⁻¹ (crown eter piki), 941-836 cm⁻¹ (benzen 1,2-di süb. piki).

¹³C-NMR (MeOD): 162.80 (2C, -C-O-), 160.63 (1C, Ar-C-), 153.42 (1C, Ar-CH-), 145.38 (1C, Ar-CH-), 113.73 (1C, Ar-CH-), 111.27 (1C, Ar-CH-), 109.42 (1C, Ar-C-), 70.61 (6C, -O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 68.36(2C, -O-CH₂-CH₂-O-crown eter), 54.26(1C, -CH₂-), 50.78 (2C, -N-CH₂-CH₂-O-crown eter).

¹H-NMR (MeOD): 2.75(2H, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.52 (8H, -O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.98 (1H,-CH₂-), 6.14 (1H Ar-H-), 6.71(1H Ar-H-), 7.41 (1H Ar-H-), 7.83(1H Ar-H-).

LC-MS (m/z): 393,43 (M⁺)

5.3.7 6-((1,4,7,10,13-pentaokza-16-azasiklooktadekan-16-il)metil)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (MT-15)

Monoaza-18-crown-6 kullanılmıştır Elde edilen ürün yağimsı ve kahverengidir. Gram=0,1511, verim %27.78 olarak hesaplanmıştır.

IR Spektroskopi: 3458 cm⁻¹ (Ar -OH), 2873 cm⁻¹ (-CH₂-), 2303-1993 cm⁻¹ (benzen overton), 1603 cm⁻¹ (Ar -C=O), 1111 cm⁻¹ (crown eter piki), 953-833 cm⁻¹ (benzen 1,2-di süb. piki).

¹³C-NMR (MeOD): 162.80 (2C, -C-O-), 160.63 (1C, Ar-C-), 153.42 (1C, Ar-CH-), 145.38 (1C, Ar-CH-), 113.73 (1C, Ar-CH-), 111.27 (1C, Ar-CH-), 109.42 (1C, Ar-C-), 70.61 (6C, -O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 68.36(2C, Ar-O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 54.26 (1C, -CH₂-), 50.78 (2C, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter).

¹H-NMR (MeOD): 2.78(2H, -N-CH₂-CH₂-O- crown eter), 3.53(10H, -O-CH₂-CH₂-O- crown eter), 4.01(1H, -CH₂-), 6.15(1H, Ar-H-), 6.69(1H, Ar-H-), 7.43 (1H, Ar-H-), 7.83(1H, Ar-H-).

LC-MS (m/z): 437,48 (M⁺)

5.3.8 3-((1,4,7,10,13-pentaokza-16-azasiklooktadekan-16-il)metil)-4-hidroksi-2H-kromen-2-on (HT-0)

Monoaza18-crown-6 (2,78mmol)'nın 50 ml THF de çözeltisi ile 4-hidroksi-kumarin'in (2,78mmol) 5 ml THF deki çözeltisi bir balona alındıktan sonra üzerine formaldehit (2,78mmol) eklenir. Karışım 7 gün boyunca oda sıcaklığında N₂ atmosferi altında karıştırılır. Daha sonra çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırılır. Elde edilen kalıntı etanolden kristallendirilir. Beyaz katı bir ürün elde edildi. Gram=0,3070, verim=%21,882, E.N.=195-200⁰C

IR Spektroskopisi: 3581-3401 cm⁻¹ (Ar -OH), 2994-2083 cm⁻¹ (alifatik -CH₂), 1995-1815 cm⁻¹ (benzen overtonları), 1560 cm⁻¹ (Ar -C=O gerilimi), 1106 cm⁻¹ (eter piki), 946-756 cm⁻¹ (benzenin süb.).

¹³C-NMR (MeOD): 163,83 (2C, -C=O, -C-OH), 152,77(1C, Ar-C-), 131,33 (1C, Ar-CH-), 124,10 (1C, Ar-CH-), 116,05 (1C, Ar-CH-), 102,34 (1C, Ar-C-), 70,31 (1C, Ar-C-), 65,78 (6C, crown eter), 46,55 (2C, crown eter), 40,38 (2C, crown eter), 40,24 (2C, crown eter), 39,55 (1C, -CH₂-)

¹H-NMR (MeOD): 2.47 (2H, crown eter), 3.14 (10H, crown eter), 3,68 (1H, -CH₂-), 7,22 (1H, Ar-H), 7.47(1H, Ar-H), 7.85(1H, Ar-H),

5.3.9 3-((1,4,7-triokza-10-azasiklododekan-10-il)methyl)-4-hidroksi-2H-kromen-2-on (HT-1)

Monoaza-12-crown-4 ve 4-hidroksi-kumarin kullanıldı. Hafif sarımsı katı bir ürün elde edildi. Gram=0,3612, verim=%31,192, E.N.=195-200⁰C

IR Spektroskopisi: 3454-3239 cm⁻¹ (Ar -OH), 2962-2848 cm⁻¹ (alifatik -CH₂), 210-1828 cm⁻¹ (benzen overtonları), 1541 cm⁻¹ (Ar -C=O gerilimi), 1087 cm⁻¹ (eter piki), 908-765 cm⁻¹ (benzenin süb.).

¹³C-NMR (MeOD): 184,39 (2C, -C=O, -C-OH), 172,89 (1C, Ar-C-), 144,38 (1C, Ar-CH-), 136,75 (1C, Ar-CH-), 123,09 (1C, Ar-CH-), 90,57 (1C, Ar-C-), 89,02

(1C, Ar-C-), 66,18 (2C, crown eter), 60,79 (2C, crown eter), 60,37 (2C, crown eter), 59,81 (2C, crown eter), 40,37 (1C, -CH₂-)

¹H-NMR (MeOD): 2.47 (2H, crown eter), 3.12 (6H, crown eter), 3.72 (1H, -CH₂-), 7.27 (1H, Ar-H), 7.53(1H, Ar-H), 7.90(1H, Ar-H).

5.3.10 6-((1,4,7-triokza-10-azasiklododekan-10-il)metil)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (HT-2)

Monoaza-12-crown-4 ve 7-hidroksi-kumarin kullanıldı. Açık sarı renkli yağimsı bir ürün elde edildi Gram=0,2986, verim=%25,786

IR Spektroskopi: 2978-2864 cm⁻¹ (alifatik -CH₂), 1980-1865 cm⁻¹ (benzen overtonları), 1601 cm⁻¹ (Ar -C=O gerilimi), 1063 cm⁻¹ (eter piki), 904-835 cm⁻¹ (benzen 1,2-di süb. piki).

¹³C-NMR (MeOD): 162.57 (2C, -C-O-), 160.56 (1C, Ar-C-), 153.70 (1C, Ar-CH-), 145.43 (1C, Ar-CH-), 11366 (1C, Ar-CH-), 111.23 (1C, Ar-CH-), 102,59(1C, Ar-C-), 69,73 (2C, crown eter), 40,38(2C, crown eter), 39,96(1C, -CH₂-), 39,55 (2C, crown eter)

¹H-NMR (MeOD): 2.47(2H, crown eter), 3,53 (6H, crown eter), 4,09 (1H, -CH₂-), 6.16 (1H Ar-H-), 6.76(1H Ar-H-), 7.46(1H Ar-H-), 7.90(1H Ar-H-).

5.4 Kondüktometrik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Kondüktometrik çalışmalarımızda seyreltmeler için triple destile su ve sodyum üzerinden kurutulup destile edilen kuru 1,4-dioksan (Merck) ticari ürünü kullanılmıştır.

5.4.1 %50 Dioksan/Saf su Çözeltisi

Çalışmalarımızda %50 dioksan/saf su($V_{\text{Dioksan}}/V_{\text{Su}}$) karışımı kullanıldı.

5.4.2 Tuz Çözeltileri

Çalışmada kullanılan tuzlar ve gram miktarları aşağıdaki Tablo 5.1'de verilmiştir. Çözeltilerde %50 dioksan/su karışımı kullanılmıştır. Tuzlar ticari Merck ürünüdür.

Tablo 5.1: Tuzların çözelti tablosu.

0,005 M 25 mL Tuz Çözeltisi Hazırlamak İçin (Stok)		
Tuzlar	Gerekli Olan Gram	Dioksan-Su Karışımı
CuCl ₂	0,4262	25 ml' ye kadar %50 dioksan/su karışımı ile tamamlanır.
CoCl ₂	0,5940	
FeCl ₃	0,6758	
MgCl ₂	0,5082	
CaCl ₂	0,2774	
NaCl	0,1461	
AlCl ₃	0,3333	
ZnCl ₂	0,3477	
KCl	0,1864	

5.4.3 Ligand Çözeltileri

Çözeltilerde kullanılan sentezlenen ligand miktarları aşağıda Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: Ligandların çözelti tablosu.

0,005 M 10 ml Ligand Çözeltisi Hazırlamak İçin		
Ligandlar	Gerekli Olan Gram	Dioksan-Su Karışımı
MT-4	0,0162	10 ml' ye %50 dioksan/su karışımı ile tamamlanır.
MT-5	0,0189	
MT-7	0,0162	
MT-9	0,0196	
MT-11	0,0184	
MT-14	0,0196	
MT-15	0,0218	
HT-0	0,0218	
HT-1	0,0174	
HT-2	0,0174	

5.4.4 Tuz ve Ligand Karışım Çözeltileri

Aşağıdaki Tablo 5.3'te verilen değerler tuz ve ligand karışım değerlerini vermektedir. Elde edilen çözeltiler ile kondüktometrik ölçümler yapılmıştır.

Tablo 5.3: Tuz ve ligand karışım tablosu.

(1:1) Tuz :Ligand Derişimi (M)	Stoktan Alınması Gereken mL (Tuz ve Ligand için)	
$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,400	Çözelti 10ml'ye %50 dioksan/su ile tamamlanır.
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,200	
$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,100	
$2,50 \cdot 10^{-5}$	0,050	
$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,025	

5.5 Deneyin Yapılışı

Deney aşamasında yapılan ön hazırlık ve deney metodu aşağıda verilmiştir.

5.5.1 Cam Malzemelerin Temizlenmesi

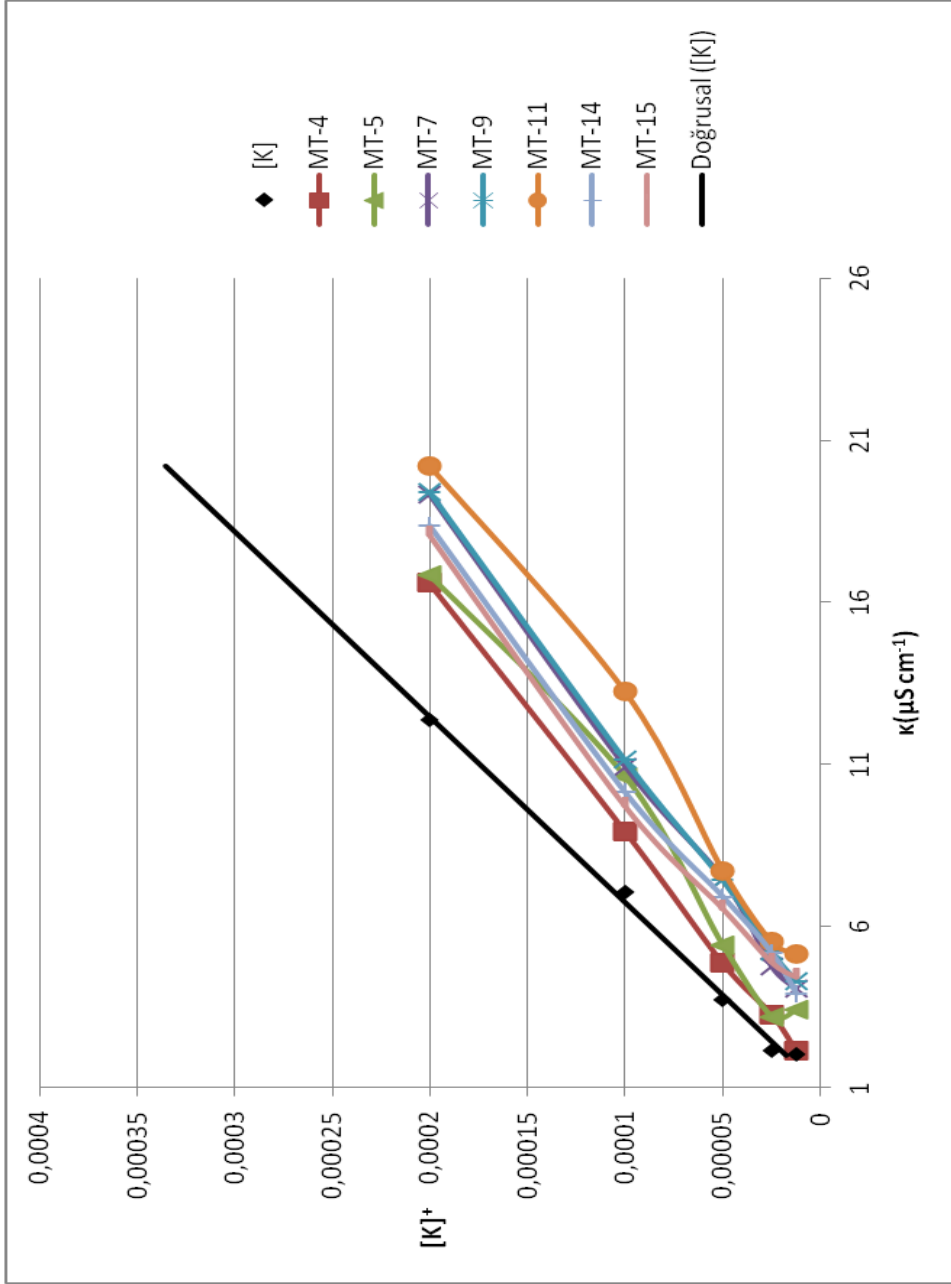
Kondüktometrik çalışmada hassasiyet önemli olduğu için bütün cam malzemeler çok iyi bir şekilde temizlendi. İlk olarak tüm cam malzemeler kromik asit çözeltisinde yıkanıp saf sudan geçirildi. İkinci işlem de 12 saat nitrik asit (%10'luk) çözeltisinde bekletildi. Son olarak da tüm cam malzemeler 3 kez distile sudan 1 kez de triple sudan geçirilerek temizleme işlemi tamamlandı.

5.5.2 Deney Metodu

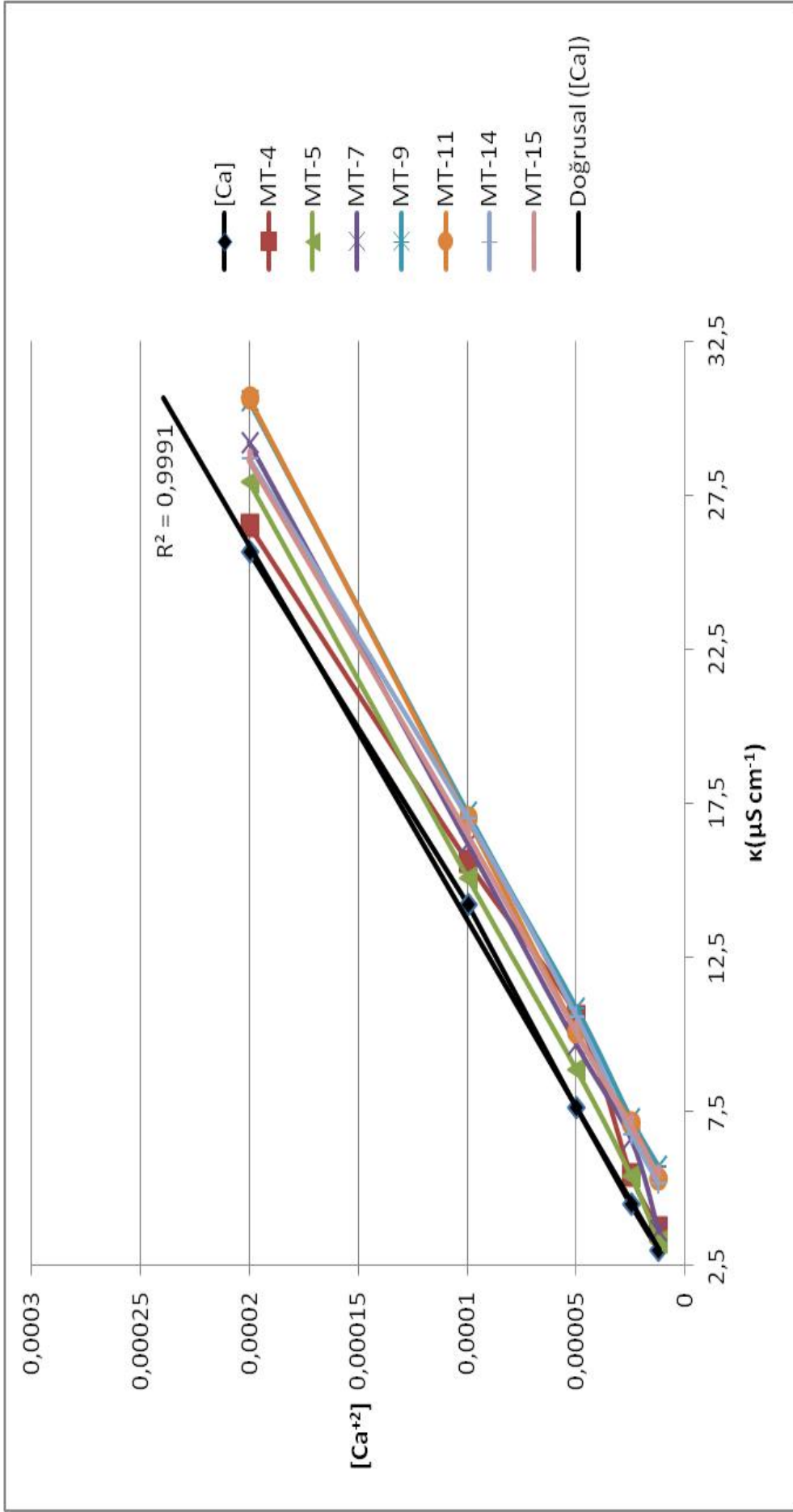
Kondüktometrik deneyler 25°C 'da ceketli sabit sıcaklık hücresinde gerçekleşti. Öncelikle 25°C 'ye ulaşan sirkulatör hücresine iletkenliği ölçülecek çözelti konuldu ve magnetik karıştırıcıyla sabit hızla karıştırılan çözelti 2 dk bekletildi. 2dk sonunda ölçüm elektrodu çözeltiye daldırılır ve dengeye gelmesi için 2 dk daha beklendi. Sonrasında 5'er sn arayla 10 ölçüm alınıp bu 10 ölçümün ortalaması hesaplanıp kullanıldı.

6. BULGULAR

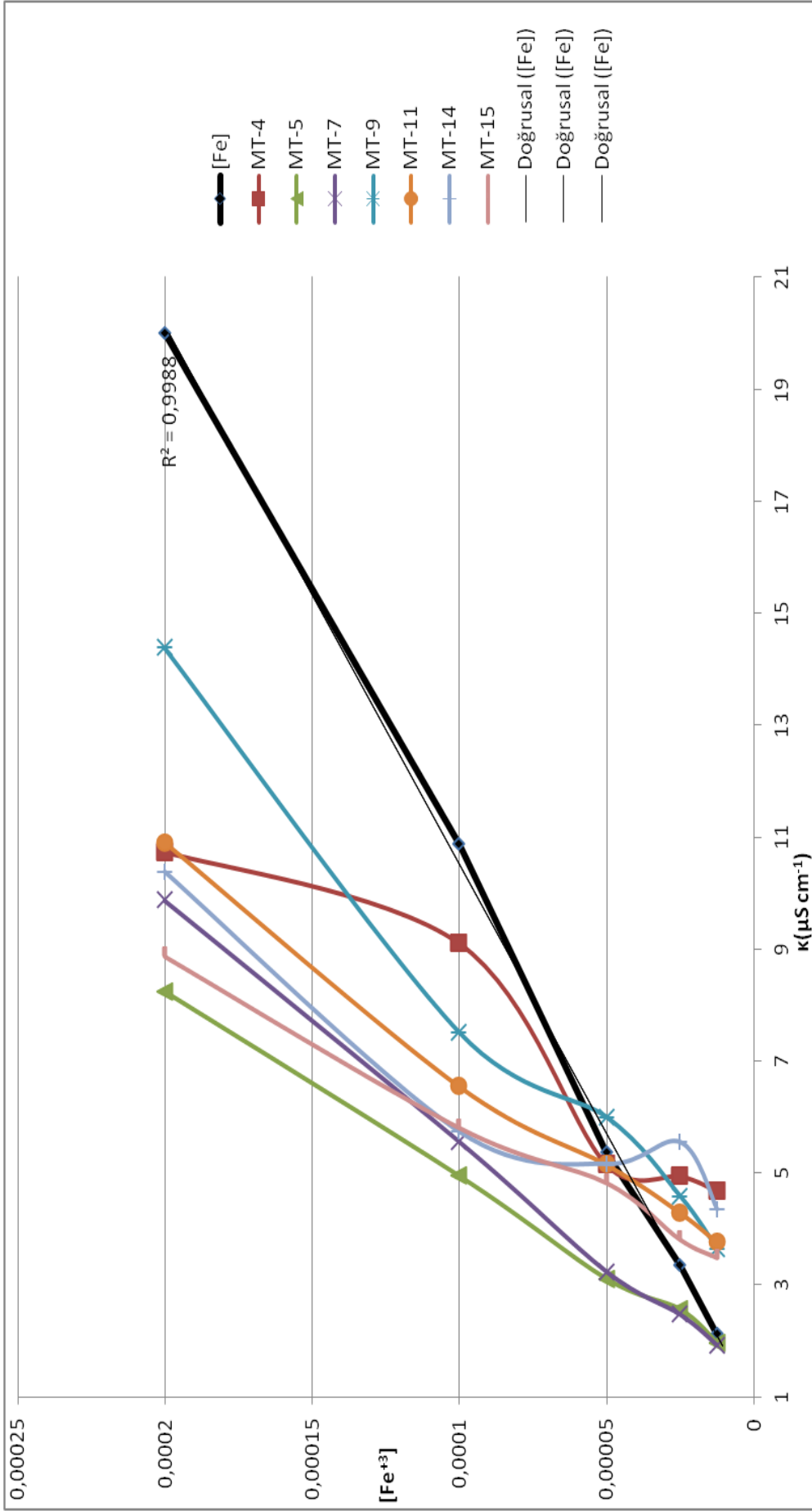
6.1 25⁰C'de %50 Su/Dioksan Çözeltisinde (1:1) Ligand:Tuz çözeltileri için ölçülen Eşdeğer İletkenlik Değerleri { $\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'ya Karşı [M^{m+}]} Grafikleri



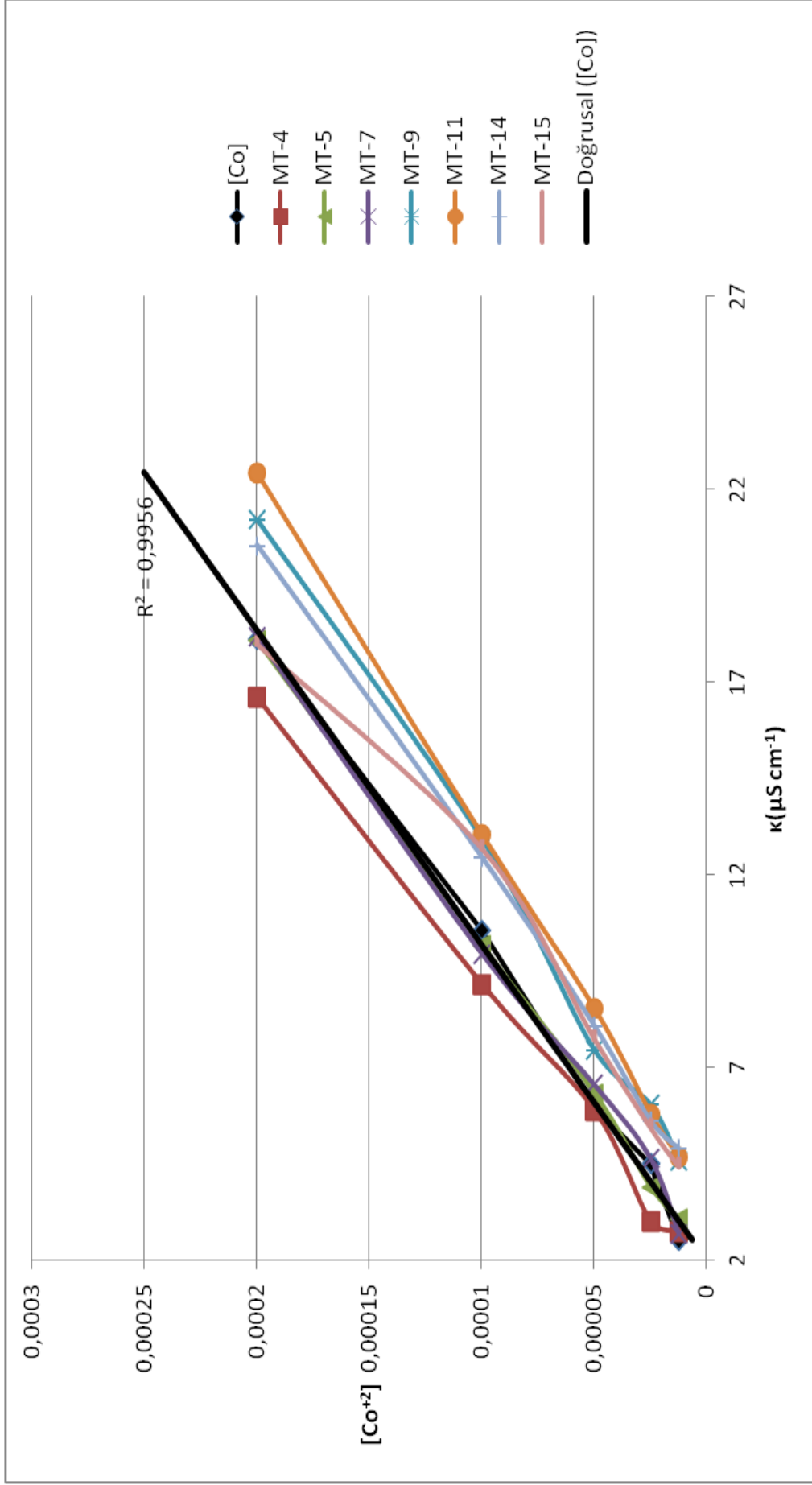
Şekil 6.1: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında KCl ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[K^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişim grafiği.



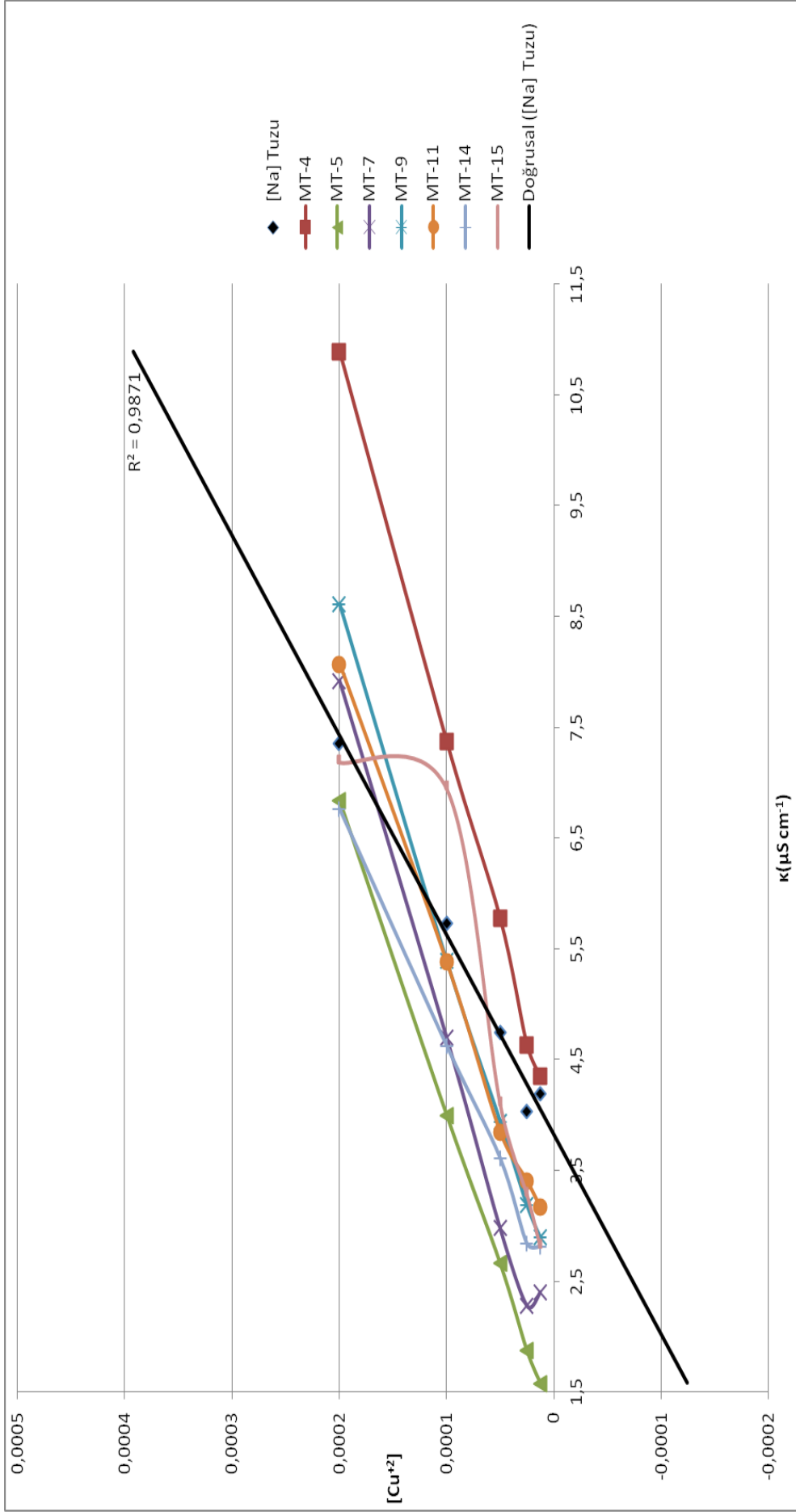
Şekil 6.2: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında CaCl₂ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu S cm^{-1}$)'e karşı $[Ca^{+2}]$ ($mol L^{-1}$) iyonu derişimi değişim grafiği.



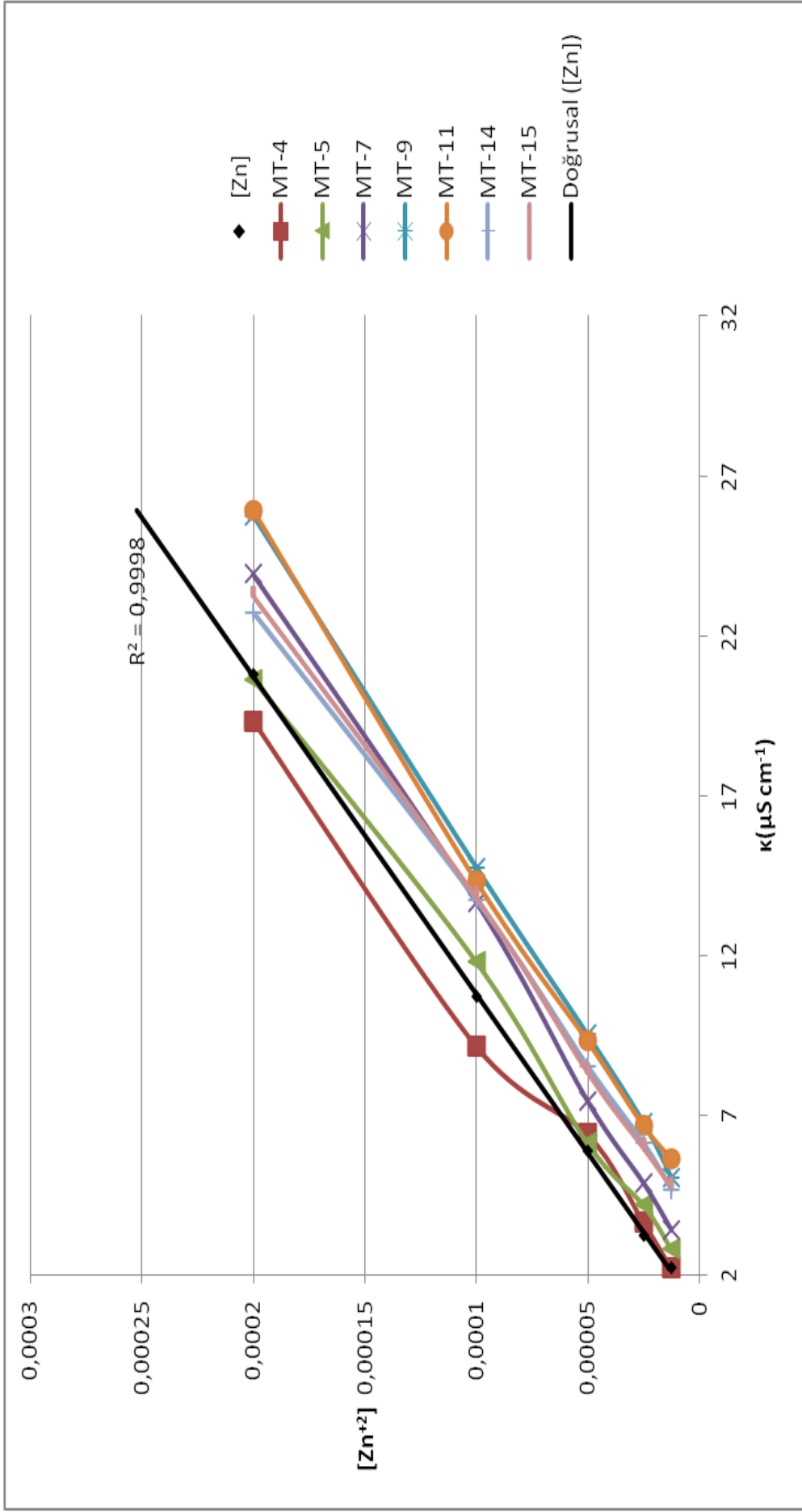
Şekil 6.3: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında FeCl₃ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik $\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'e karşı $[\text{Fe}^{+3}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.



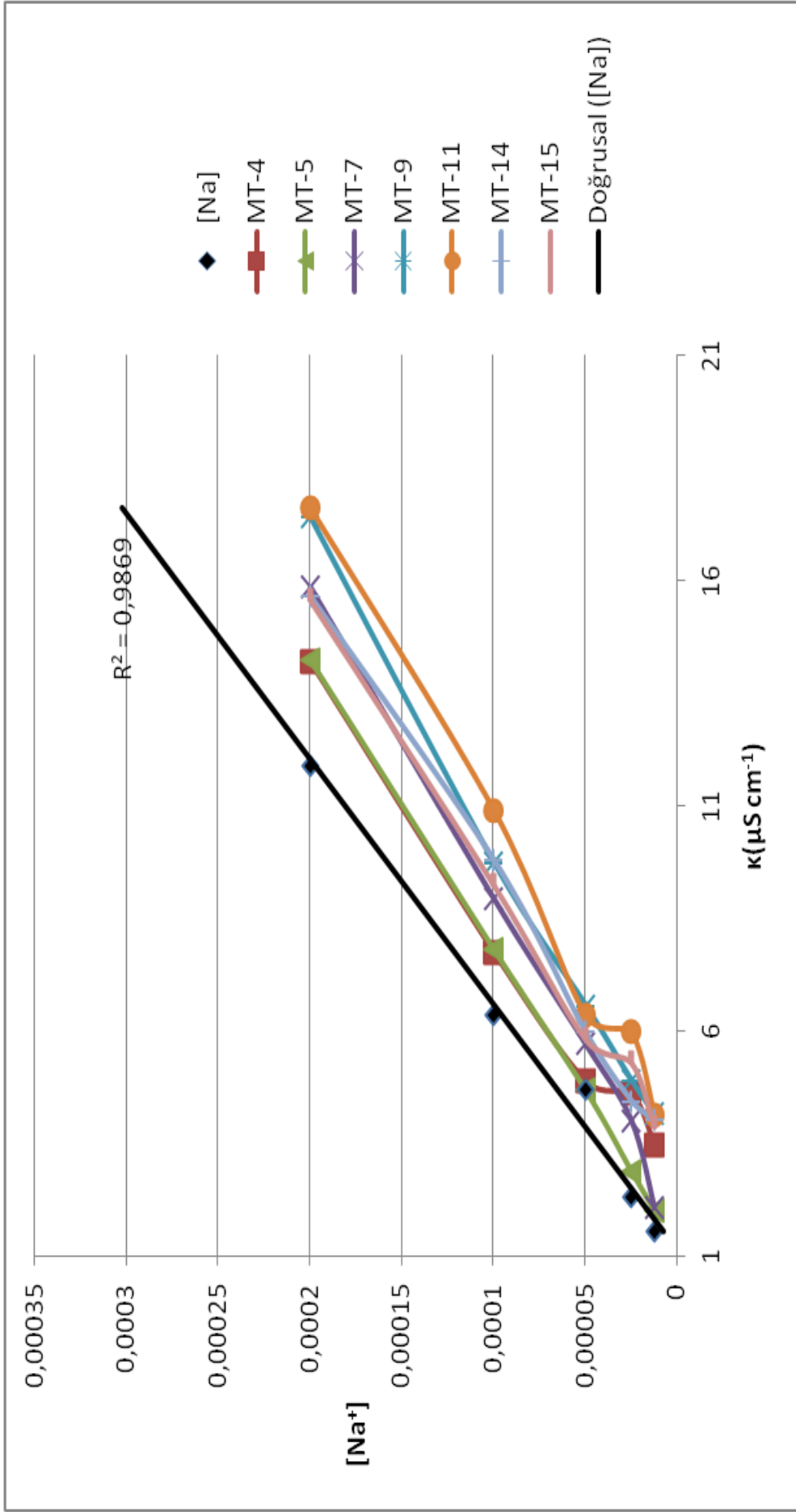
Şekil 6.4: 25°C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında CoCl_2 ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kopleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)'e karşı $[\text{Co}^{+2}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişim grafiği.



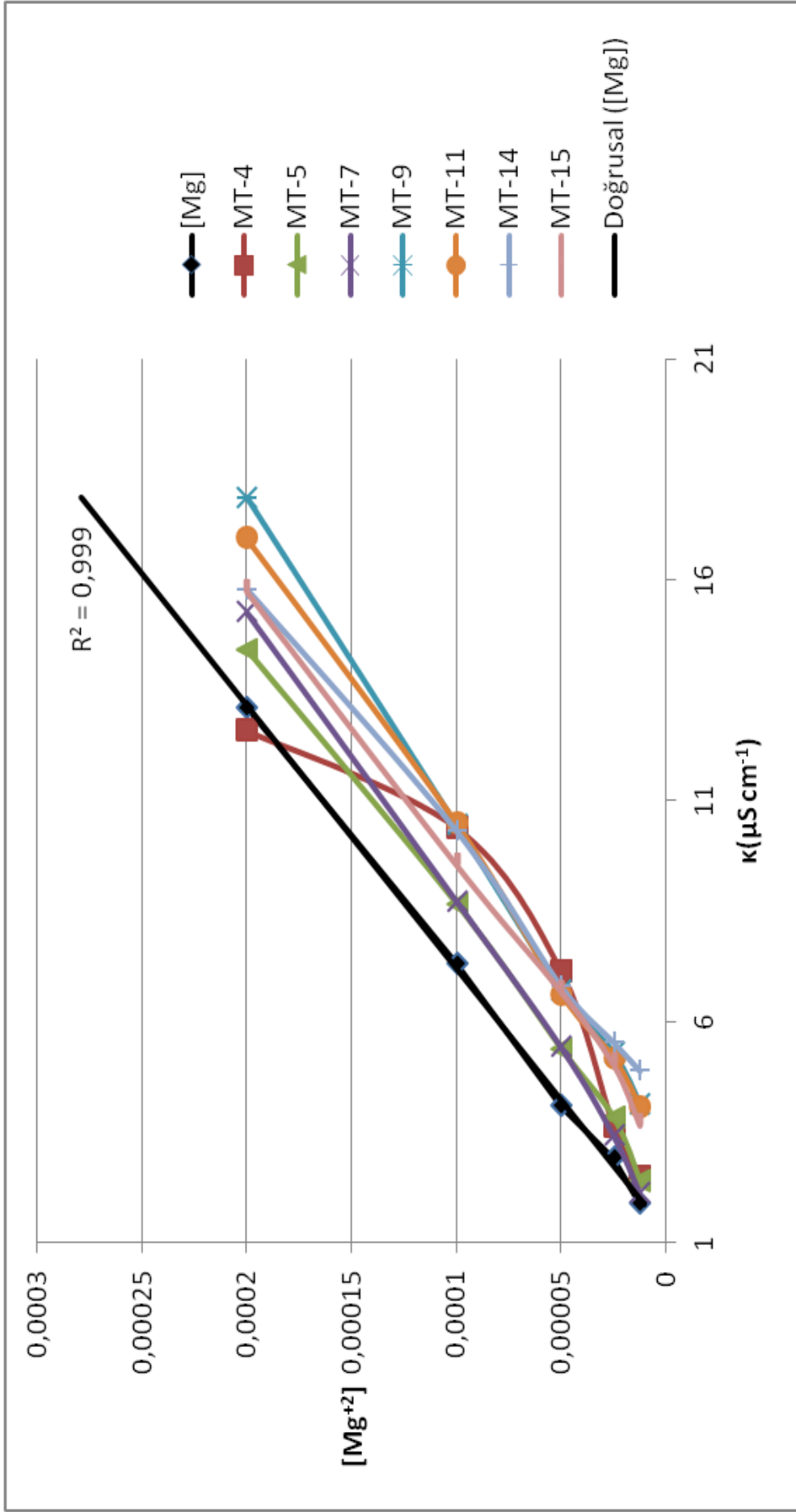
Şekil 6.5: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında CuCl₂ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu S cm^{-1}$)'e karşı $[Cu^{+2}]$ ($mol L^{-1}$) iyonu derişimi değişim grafiği.



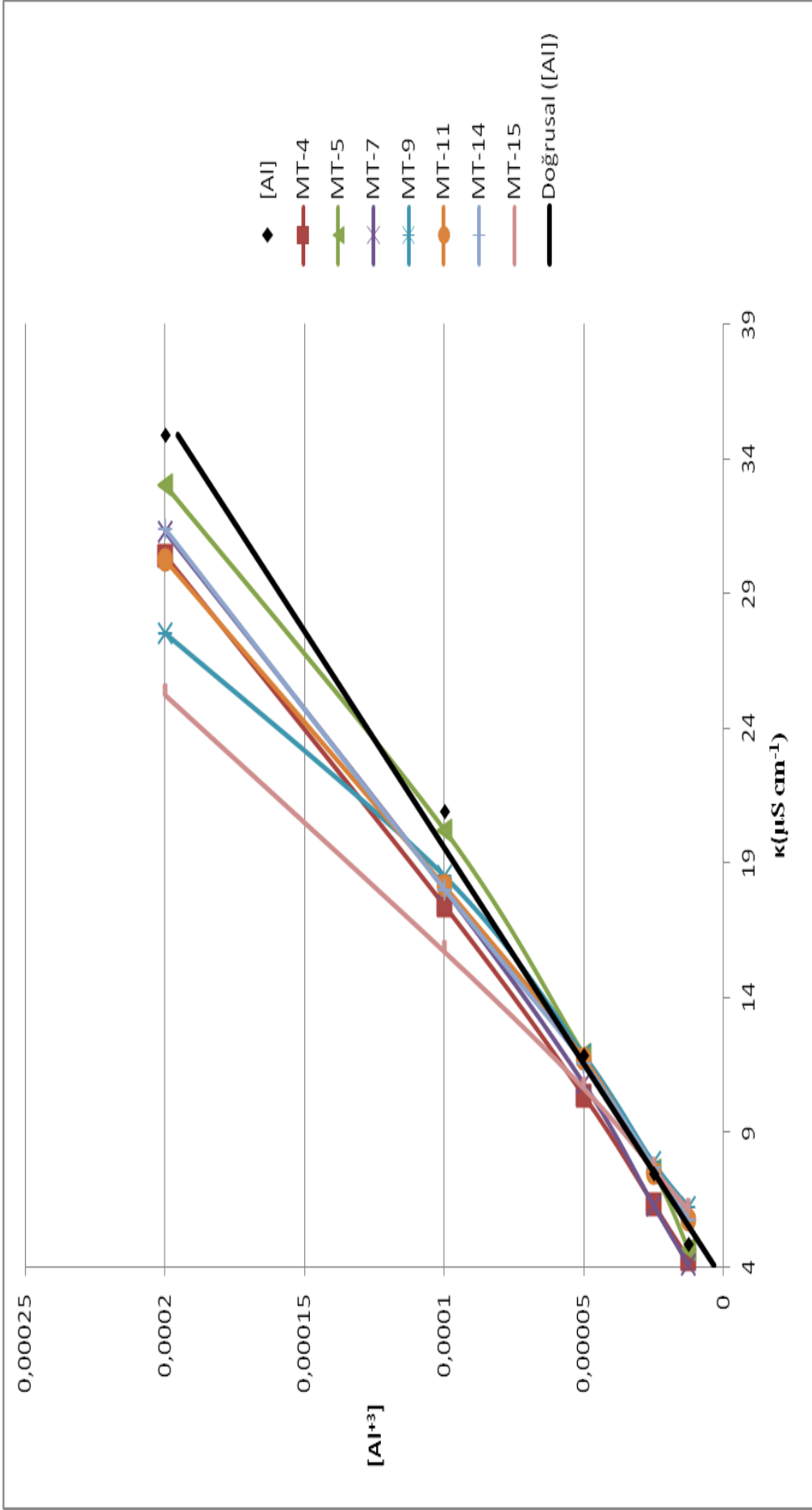
Şekil 6.6: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında ZnCl² ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ(μS cm⁻¹)'e karşı [Zn⁺²] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.



Şekil 6.7: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında NaCl ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu S cm^{-1}$)'e karşı $[Na^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.



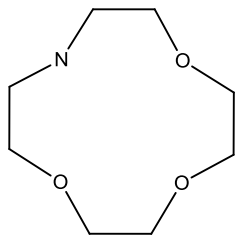
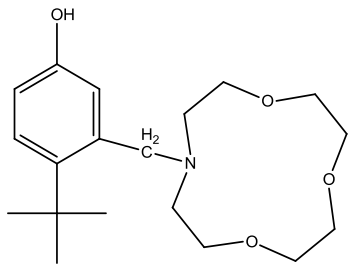
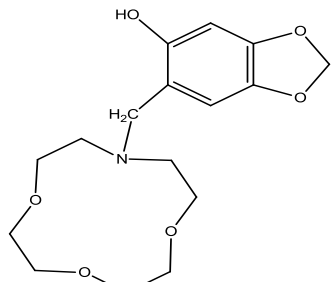
Şekil 6.8: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımlarında MgCl₂ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ(μS cm⁻¹)'e karşı [Mg⁺²] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişim grafiği.



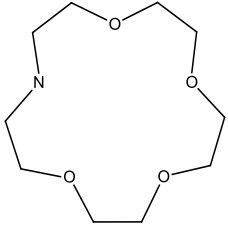
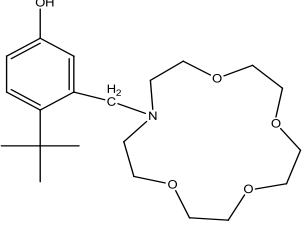
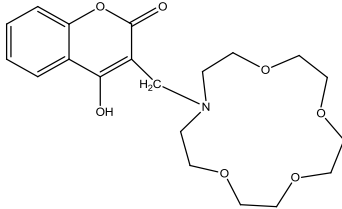
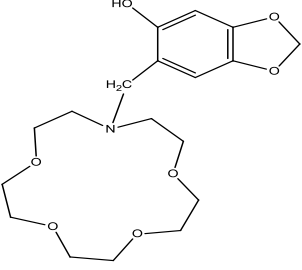
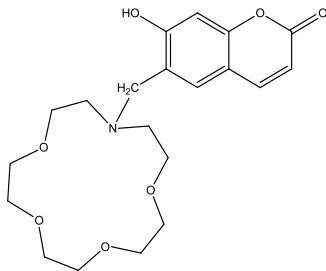
Şekil 6.9: 25^oC'de %50 Su/Dioksan karışımlarında $AlCl_3$ ile MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15'in kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik κ ($\mu S cm^{-1}$)'e karşı $[Al^{3+}]$ ($mol L^{-1}$) iyonu derişimi değişim grafiği.

6.2 25⁰C'de %50 Su/Dioksan Çözeltisinde (1:1) Ligand:Tuz çözeltileri için hesaplanan Kompleks Oluşum denge sabiti (K_e) ve Serbest Entalpi (ΔG⁰) Değerleri

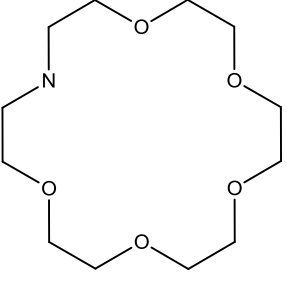
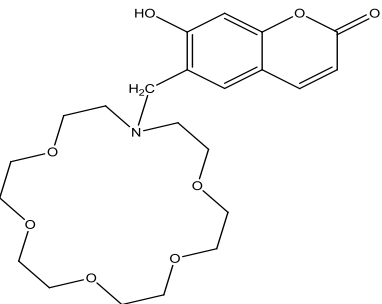
Tablo 6.1: 25⁰C'de %50 Su/Dioksan karışımında monoaza-12-c-4, MT-4, MT-7 ligandları ile KCl, CaCl₂, FeCl₃, CoCl₂, ZnCl₂, NaCl, MgCl₂, AlCl₃ tuzlarının kompleks oluşum (K_e) ve serbest entalpi (ΔG⁰) değerleri.

Ligand	Tuz	-ΔG	Ke	LogKe
Mono-aza-12c4 	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	5337,187	9885,06	3,994979
	CoCl ₂	-	-	-
	CuCl ₂	6084,138	35816,7	4,554086
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	5058,495	6114,67	3,786373
MT-4 	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	4882,048	4511,28	3,6543
	CoCl ₂	6343,961	56048,90	4,748567
	CuCl ₂	-	-	-
	ZnCl ₂	4200,078	1392,62	3,143833
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	3230,468	261,856	2,418063
	AlCl ₃	7253,626	268824	5,429468
MT-7 	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	5767,702	20760	4,317227
	CoCl ₂	3007,316	178,25	2,25103
	CuCl ₂	5668,925	17510,20	4,243291
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	6991,176	171009	5,233019

Tablo 6.2: %50 Su/Dioksan karışımında monoaza-15-c-5, MT-5, MT-9, MT-11, MT-14 ligandları ile KCl, CaCl₂, FeCl₃, CoCl₂, ZnCl₂, NaCl, MgCl₂, AlCl₃ tuzlarının kompleks oluşum (K_e) ve serbest entalpi (ΔG^θ) değerleri.

Ligand	Tuz	- ΔG	K_e	Log K_e
	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	5112,401	6710	3,826723
	CoCl ₂	5358,012	10246,30	4,010567
	CuCl ₂	6610,789	88775,50	4,948293
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	5653,506	17051	4,23175
	KCl	-	-	-
	CaCl	5260,967	*8668,16	3,937927
	FeCl ₃	5847,662	23827,5	4,377078
	CoCl ₂	5012,561	5649,25	3,751991
	CuCl ₂	5363,469	10343,13	4,014652
	ZnCl ₂	2020,015	32,51	1,512017
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	8353,877	1790710	6,253025
	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	4903,068	4677,71	3,670033
	CoCl ₂	-	-	-
	CuCl ₂	5833,467	23251,65	4,366454
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	5422,244	11445,8	4,058646
	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	5179,778	7536,26	3,877156
	CoCl ₂	-	-	-
	CuCl ₂	-	-	-
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	6175,559	41929,1	4,622516
	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	5369,883	10458,1	4,019453
	CoCl ₂	-	-	-
	CuCl ₂	6307,408	52626,8	4,721207
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	6206,369	44215,8	4,645577

Tablo 6.3: %50 Su/Dioksan karışımında monoaza-18-c-6, MT-15 ligandları ile KCl, CaCl₂, FeCl₃, CoCl₂, ZnCl₂, NaCl, MgCl₂, AlCl₃ tuzlarının kompleks oluşum (Ke) ve serbest entalpi (ΔG^θ) değerleri.

Ligand	Tuz	$-\Delta G$	Ke	LogKe
Mono-aza-18-c-6 	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	5739,959	19790,7	4,296461
	CoCl ₂	-	-	-
	CuCl ₂	5754,81	20303,8	4,307577
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	5619,657	16084,7	4,206413
MT-15 	KCl	-	-	-
	CaCl	-	-	-
	FeCl ₃	5233,93	8273,51	3,91769
	CoCl ₂	2547,677	80,72	1,906981
	CuCl ₂	6912,566	149340,69	5,174178
	ZnCl ₂	-	-	-
	NaCl	-	-	-
	MgCl ₂	-	-	-
	AlCl ₃	5712,635	18880,3	4,276009

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmamızda farklı özellikler gösteren bazı yan kollu monoaza-crown eterler sentezlendi. Sentezlenen ligandlar; 3-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]-4-(tert-butil)fenol (**MT-4**); 3-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan-13-il)metil]-4-(tert-butil)fenol (**MT-5**); 6-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]benzo[d][1,3]diokso-5-ol(**MT-7**); 3-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan-13-il)metil]-4- hidroksi-2H-kromen-2-one (**MT-9**); 6-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadekan -13-il)metil]benzo[d][1,3]diokso-5-ol (**MT-11**); 6-[(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklo pentadekan-13-il)metil]-7-hidroksi-2H-kromen-2-one (**MT-14**); 6-[(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklooctadekan-16-il)metal]-7-hidroki-2H-kromen-2-one (**MT-15**); 3-[(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklooctadekan-16-il)metil]-4-hidroksi-2H-kromen-2-one (**HT-0**); 3-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklododekan-10-il)metil]-4-hidroksi-2H-kromen-2-one (**HT-1**); 6-[(1,4,7-trioksa-10-azasiklo dodekan-10-il)metil]-7-hidroksi-2H-kromen-2-one (**HT-2**) bileşiklerdir.

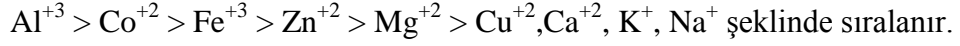
Tüm ligandların sentezleri N₂ atmosferi altında ve Mannich reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan mekanizma, giriş maddeleri ve oluşan ürünler şekil: 5.2 de verilmiştir.

Elde edilen ürünlerden bazısı katı çoğunluklarda yağimsı ve genelde sarı tonlu renktedir. Sentez aşamasında sıcaklık kontrolü hassas bir şekilde yapılmadığı takdirde ürün karışımları oluşma ihtimali yüksektir. Sentezlenen bileşikler bir vakum desikatör de karanlıkta saklanmıştır. Sentezlenen moleküller literatürde orjinal bileşiklerdir. Ligandların yapıları FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve LC-MS ile karakterize edilmiştir. (EKLER 9.1, 9.2, 9.3 ve 9.4). Gözlenen karakteristik piklerden bazıları; 3500-3300cm⁻¹ -OH gerilimi, 1700-1600cm⁻¹ -C=O gerilimi ve 1100-1050cm⁻¹ -C-O-C- eter gerilimidir. Bu pik değerleri sentezi gerçekleştirilen tüm ürünler de ortak olarak gözlenmiştir.

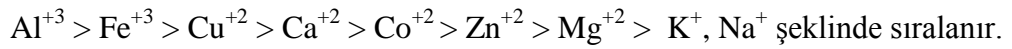
Tezimizde, sentezini gerçekleştirdiğimiz ligandlar (MT-4, MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15, HT-0, HT-1, HT-2) ile bazı metallerin (Fe⁺³, Cu⁺², Co⁺², Mg⁺², Zn⁺², Ca⁺², Na, K, Al⁺³) kompleksleşme kabiliyetleri çalışıldı. Çalışmada bazı katı komplekslerin yanında çözelti ortamındaki kompleksler için kondüktometrik yöntemden yararlanıldı. Çalışmalarda metal/ ligand oranları 1:1 kullanılıp tüm ölçümler sabit sıcaklıkta (25⁰C) alındı. Ölçümler sonunda metal iyonları ile ligandların kompleksleşme denge sabitleri (K_e) ve serbest Gibbs entalpi değişimleri

(ΔG°) değerleri hesaplandı. Kondüktometrik çalışmalarda %50 1-4 dioksan/su karışımı kullanıldığı için ortam ile ligandlarımız arasındaki tutulma yarışması da incelendi.

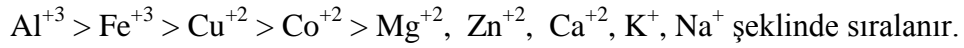
Metal iyonlarının sentezlenen ligandlarla olan kompleksleşme yeteneklerinin göstergesi $\log K_e$ (kompleksleşme denge sabiti) ve ΔG° değerleri, aşağıda ilgili ligandlara göre kompleksleşme büyüklük sırasıyla verilmiştir MT-4 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



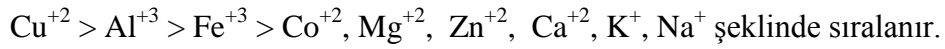
MT-5 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



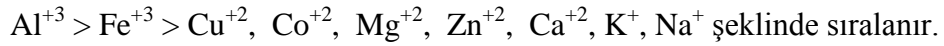
MT-7 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



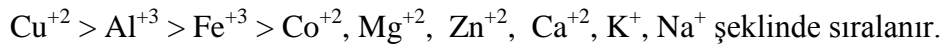
MT-9 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



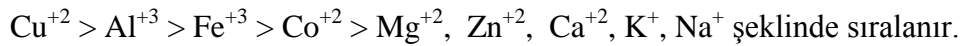
MT-11 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



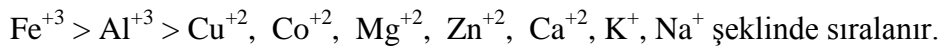
MT-14 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



MT-15 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



HT-0 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;



HT-1 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;

$Fe^{+3} > Al^{+3}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Ca^{+2}, K^+, Na^+$ şeklinde sıralanır.

HT-2 ligandı ile metal iyonlarının $\log K_e$ ve ΔG° değerlerinin sıralaması;

$Cu^{+2} > Al^{+3} > Fe^{+3} > Co^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Ca^{+2}, K^+, Na^+$ şeklinde sıralanır.

Genel olarak ligandlarımızın Al^{+3}, Fe^{+3} ve Cu^{+2} metal iyonlarına ilgisi çok fazla iken bu ilgi K^+ ve Na^+ metal iyonları için çok düşük olduğu görülmüştür.

Her bir tuzun sentezlenen ligandlarla kompleksleşme kabiliyetini gösteren $\log K_e$ ve ΔG° değerleri sıralaması şu şekildedir:

Ligandların Fe^{+3} iyonu için bulunan $\log K_e$ ve ΔG° değerleri sıralaması;

$MT-5 > MT-7 > HT-2 > MT-14 > MT-15 > MT-11 > MT-9 > MT-4 > HT-0 > HT-1$ şeklinde sıralanır.

Ligandların Al^{+3} iyonu için bulunan $\log K_e$ ve ΔG° değerleri sıralaması;

$MT-5 > MT-4 > MT-7 > MT-14 > MT-11 > MT-15 > MT-9 > HT-2 > HT-0 > HT-1$ şeklinde sıralanır.

Ligandların Cu^{+2} iyonu için bulunan $\log K_e$ ve ΔG° değerleri sıralaması;

$MT-15 > MT-14 > MT-9 > MT-7 > MT-5 > HT-2 > MT-4, MT-11, HT-0, HT-1$ şeklinde sıralanır.

Ligandların Co^{+2} iyonu için bulunan $\log K_e$ ve ΔG° değerleri sıralaması;

$MT-4 > MT-5 > MT-7 > MT-15 > MT-9, MT-11, MT-14, MT-15, HT-0, HT-1, HT-2$ şeklinde sıralanır.

Ligandların Mg^{+2} iyonu için bulunan $\log K_e$ ve ΔG° değerleri sıralaması;

$MT-4 > MT-5, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15, HT-0, HT-1, HT-2$ şeklinde sıralanır.

Ligandların Zn^{+2} iyonu için bulunan $\log K_e$ ve ΔG° değerleri sıralaması;

MT-4 > MT-5 > MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15, HT-0, HT-1, HT-2
şeklinde sıralanır.

Ligandların Ca^{+2} iyonu için bulunan $\log K_e$ ve ΔG^\square değerleri sıralaması;

MT-5 > MT-4, MT-7, MT-9, MT-11, MT-14, MT-15, HT-0, HT-1, HT-2
şeklinde sıralanır.

Sentezlenen ligandların tümü Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları ile yüksek kompleksleşme kabiliyeti gösterdiği görüldü. Al^{+3} ve Fe^{+3} metal iyonlarına en yüksek ilgiyi MT-5 ligandı gösterirken en düşük HT-1'in gösterdiği tespit edildi. Ligandların tümünün Na^+ ve K^+ iyonlarına karşı düşük kompleksleşme kabiliyeti sergilediği bulundu. Al^{+3} ve Fe^{+3} e olan yüksek ilginin sebebi olarak metal çaplarının uyumu ve ligandların şekil,yönelim ve bağlı olan grupların bazlılığının önemli sebep olduğunu düşündürmektedir. Ligand ve metal iyonlarının kararlılığını ifade eden kompleks oluşum denge sabiti (K_e) ve serbest gibbs entalpisi (ΔG^\square) değerleri bulgular kısmında (Tablo 6.1, Tablo 6.2, Tablo 6.3) verilmiştir.

Bu tez çalışmamızda; bazı yan kollu monoaza -crown eterler sentezlenip, sentezlediğimiz bu ligandların bazı metal iyonları ile kompleksleşme özellikleri incelemek üzere tasarlanmıştır.

8. KAYNAKLAR

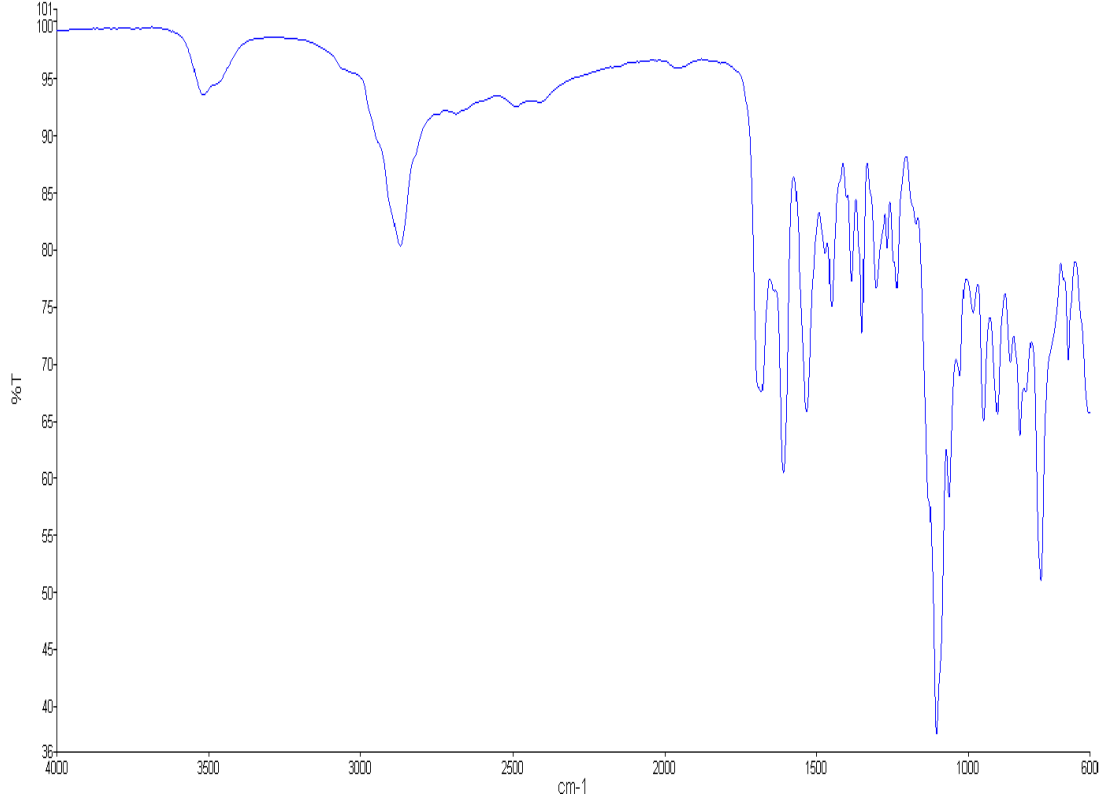
- [1] Bulut, M. and Erk, C. L., The Synthesis of Novel Crown Ethers, *Synthetic communication*, 22(9), 1259-1263, (1992).
- [2] Gokel, G., Crown ethers and cryptands, *Monographs in Supramolecular Chemistry Series*, 99-118, (1991).
- [3] Pedersen, C. J., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 89(26), 7017-7036, (1967).
- [4] Hiraoka, M., Crown compounds: their characteristics and applications , *Elsevier Science Ltd*, (1982).
- [5] Turan, M., "Bazı 7,8-dihidroksi-3-fenil-kumarin makro halkalı eter türevlerinin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2000).
- [6] Weber, E. and Vögtle, F., Crown-type compounds An introductory overview. *In host-guest complex chemistry*, Berlin, Heidelberg, (1981).
- [7] Pedersen, C. J. and Frensdorff, H. K. Macrocyclic polyethers and their complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, 11(1), 16-25, (1972).
- [8] Christensen, J. J., Eatough, D. J. and Izatt, R. M. The synthesis and ion bindings of synthetic multidentate macrocyclic compounds. *Chemical reviews*, 74(3), 351-384, (1974).
- [9] Erk, Ç., Göçmen, A. and Bulut, M. The Synthesis of Novel Macrocycles, Part V. The Coumarin Crown Ethers and Cation Binding with Fluorescence Spectra. *Supramolecular Chemistry*, 11(1), 49-56, (1999).
- [10] Bulut, M. and Erk, Ç. The Synthesis of Some Coumestan and Related Chromogenic Derivatives of Crown Ethers, Part II. In *Molecular Recognition and Inclusion*, Springer, Dordrecht, (1998).
- [11] Lehn, J. M., Supramolekulare Chemie–Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten, *Angewandte Chemie*, 100(1), 91-116, (1988).
- [12] Yılmaz Karaca, B., "Bazı Flavonoidlerin Taç Eter Türevlerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin Karşılaştırılması". Doktora Tezi, *Marmara Üniversitesi*, İstanbul, (1998).
- [13] Bradshaw, J. S., Synthesis of Multidentate Compounds. In *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, (1978).

- [14] Song, Y., Cheng, C. and Jing, H., Aza-Crown Ether Complex Cation Ionic Liquids: Preparation and Applications in Organic Reactions. *Chemistry-A European Journal*, 20(40), 12894-12900, (2014).
- [15] Lockhart, J. C., Robson, A. C., Thompson, M. E., Tyson, P. D. and Wallace, I. H., Ligands for the alkali metals. Part 4. Nuclear magnetic resonance of crown ethers with alkali-metal ions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (6), 611-617, (1978).
- [16] Hogberg, S. A. and Cram, D. J., Benzocrown amino ethers. *The Journal of Organic Chemistry*, 40(1), 40-152, (1975).
- [17] Kazaylek, M., Kiral lariat taç eterlerin sentezi ve moleküler tanıma özelliklerinin incelenmesi , yüksek lisans tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, (2015).
- [18] Calverley, M. J. and Dale, J., 1, 4, 7-Trioxa-10-azacyclododecane and Some JV-Substituted Derivatives; Synthesis and Cation Complexing, (1982).
- [19] Maeda, H., Kikui, T., Nakatsuji, Y. and Okahara, M., Synthesis of aminomethyl crown ethers, *The Journal of Organic Chemistry*, 47(26), 5167-5171. (1982).
- [20] Pedersen, C. J., and Frensdorff, H. K., Macrocyclic polyethers and their complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, 11(1), 16-25, (1972).
- [21] Percec, V. and Rodenhouse, R., Liquid-crystal polyethers containing macroheterocyclic ligands. 1. Polyethers and copolyethers based on 4, 4'-dihydroxy-. alpha.-methylstilbene, bis (8-bromooctyl) dibenzo-18-crown-6 and/or 1, 11-dibromoundecane, *Macromolecules*, 22(5), 2043-2047, (1989).
- [22] Gümüş, A., "N, N'-Dialkil disubstitüe diaza crown eter bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans tezi, *Balıkesir üniversitesi*, Balıkesir, (2004).
- [23] Yue, N. L., Eisler, D. J., Jennings, M. C. and Puddephatt, R. J., Macrocyclic and Lantern Complexes of Palladium (II) with Bis (amidopyridine) Ligands: Synthesis, Structure, and Host– Guest Chemistry. *Inorganic chemistry*, 43(24), 7671-7681, (2004).
- [24] Evans, D. F., Wellington, S. L., Nadis, J. A. and Cussler, E. L., The conductance of cyclic polyether-cation complexes. *Journal of Solution Chemistry*, 1(6), 499-506, (1972).
- [25] Shchori, E., Jagur-Grodzinski, J., Luz, Z. and Shporer, M., Kinetics of complexation of macrocyclic polyethers with alkali metal ions. I. Sodium-23 nuclear magnetic resonance of sodium dibenzo-18-crown-6 in N, N-dimethylformamide. *Journal of the American Chemical Society*, 93(26), 7133-7138, (1971).

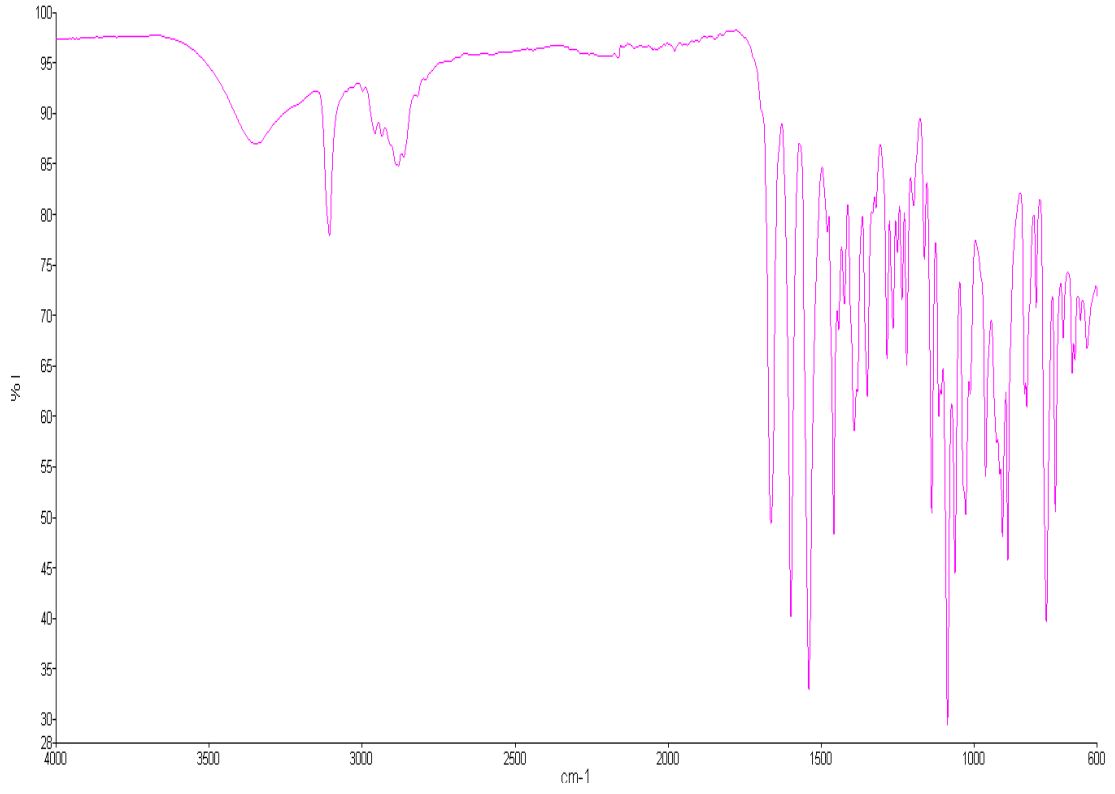
EKLER

9. EKLER

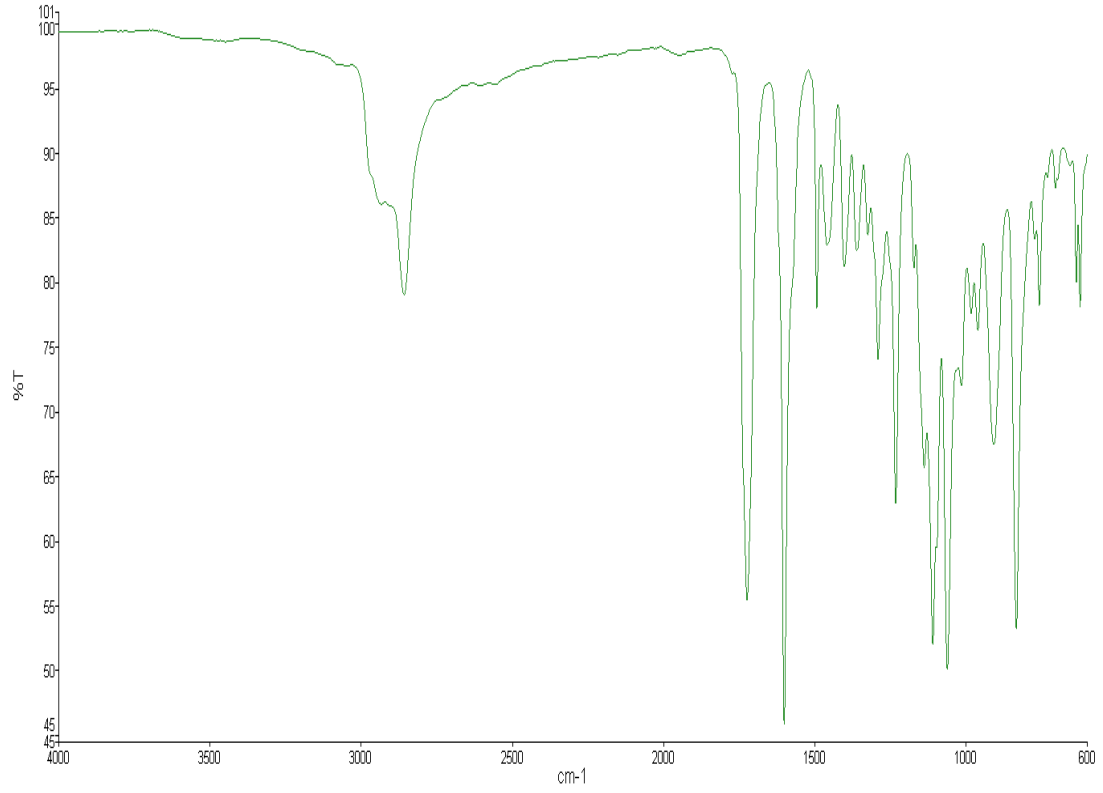
9.1 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin FT-IR Spektrumları



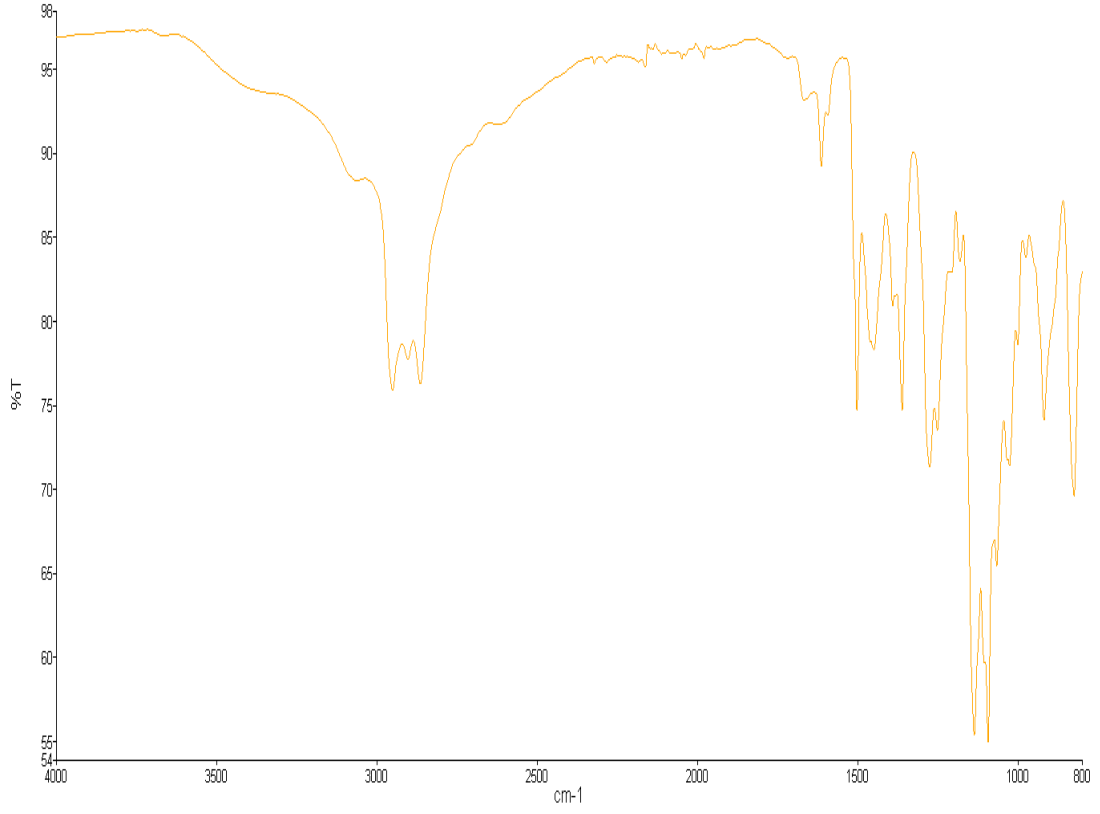
Şekil A.1: HT-0 molekülüne ait FT-IR Spektrumu.



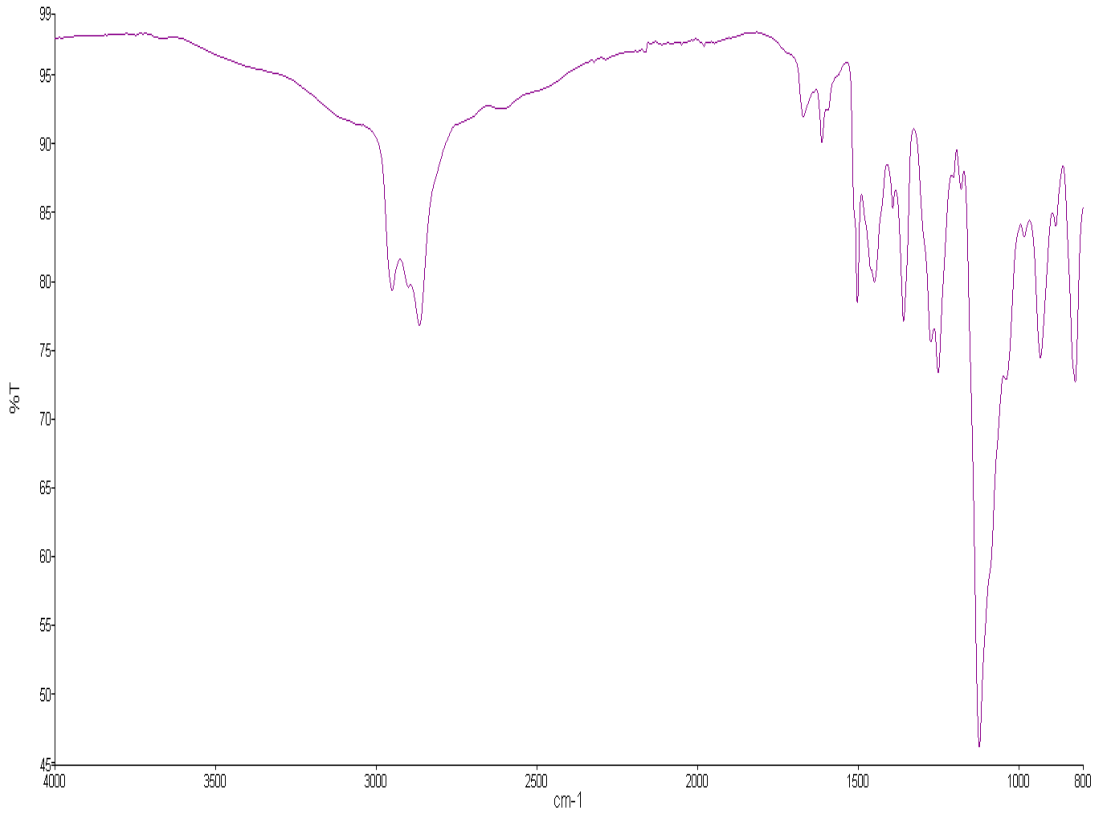
Şekil A.2: HT-1 molekülüne ait FT-IR Spektrumu.



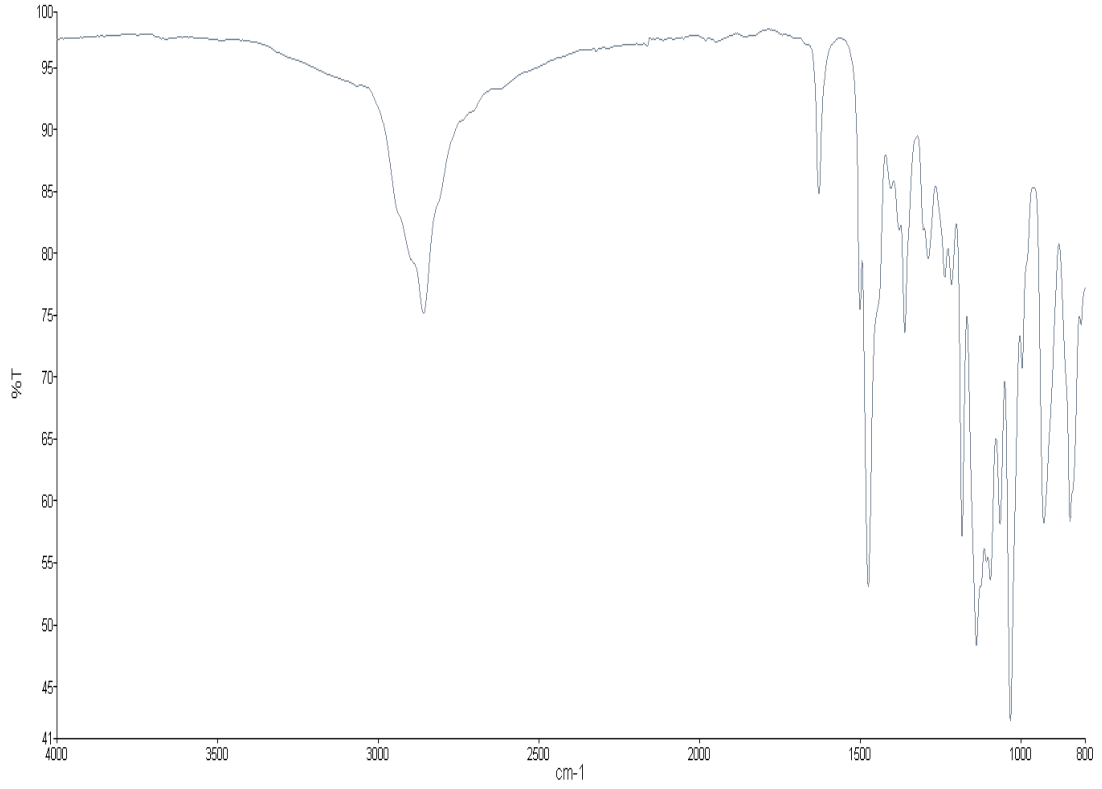
Şekil A.3: HT-2 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



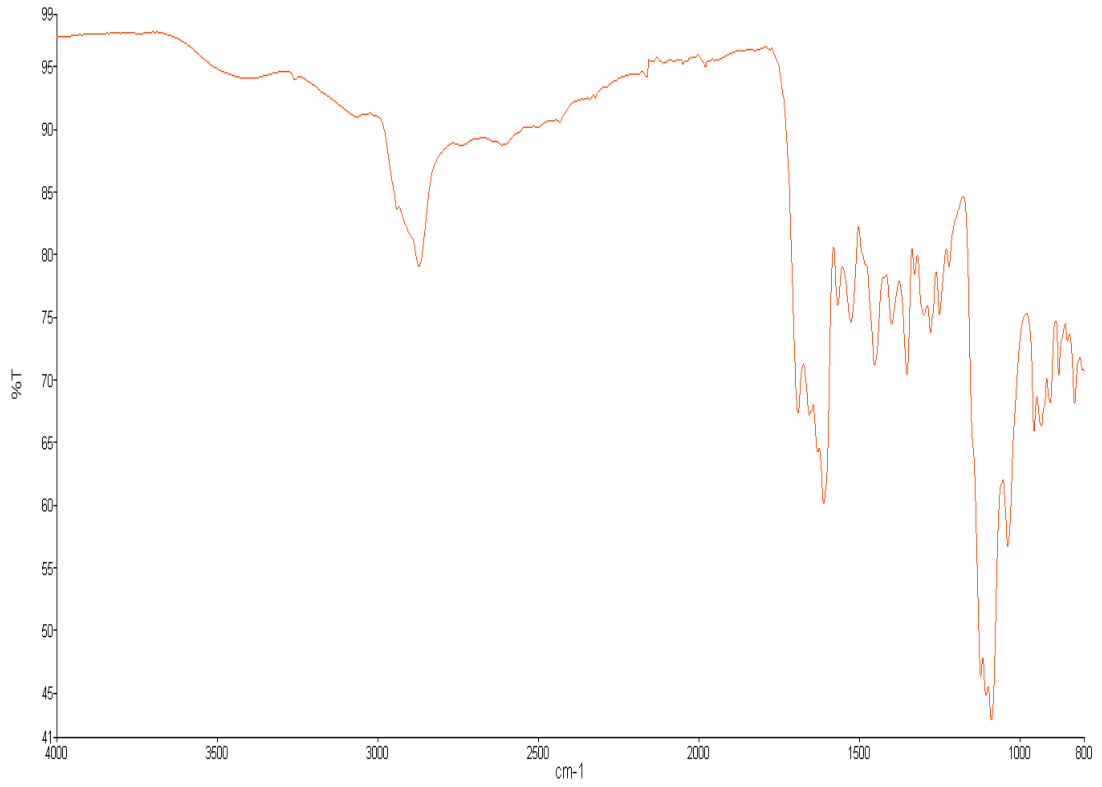
Şekil A.4: MT-4 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



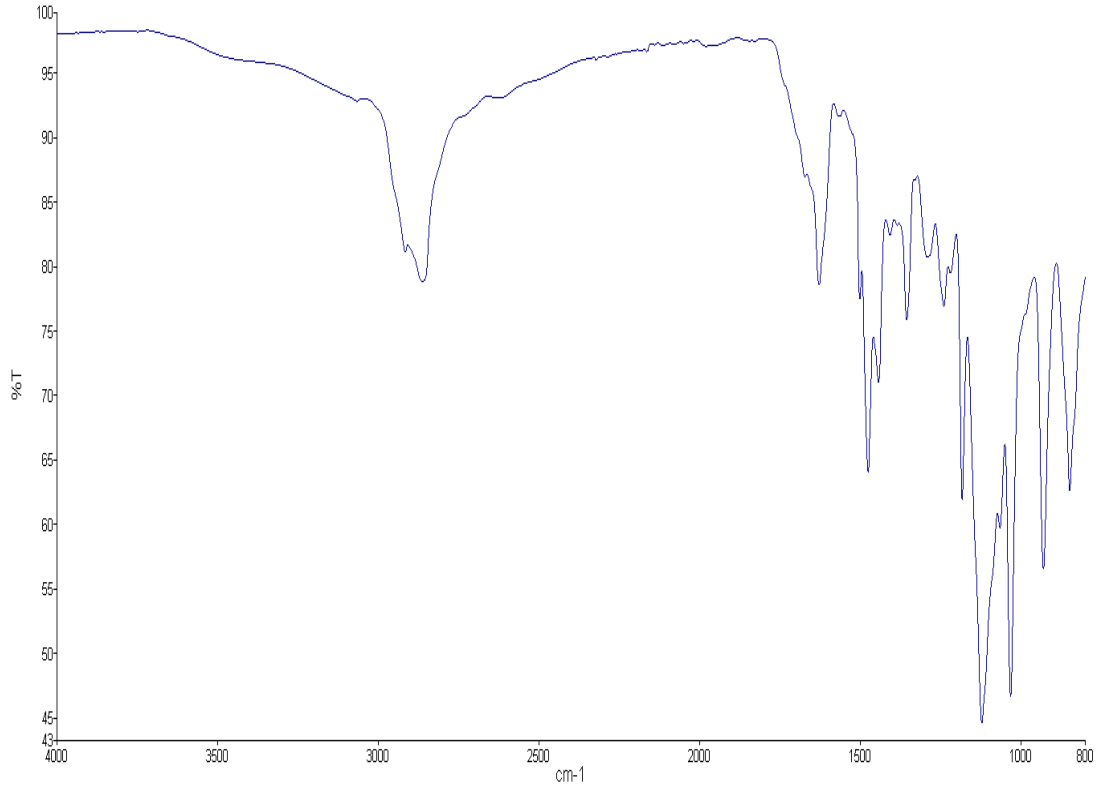
Şekil A.5: MT-5 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



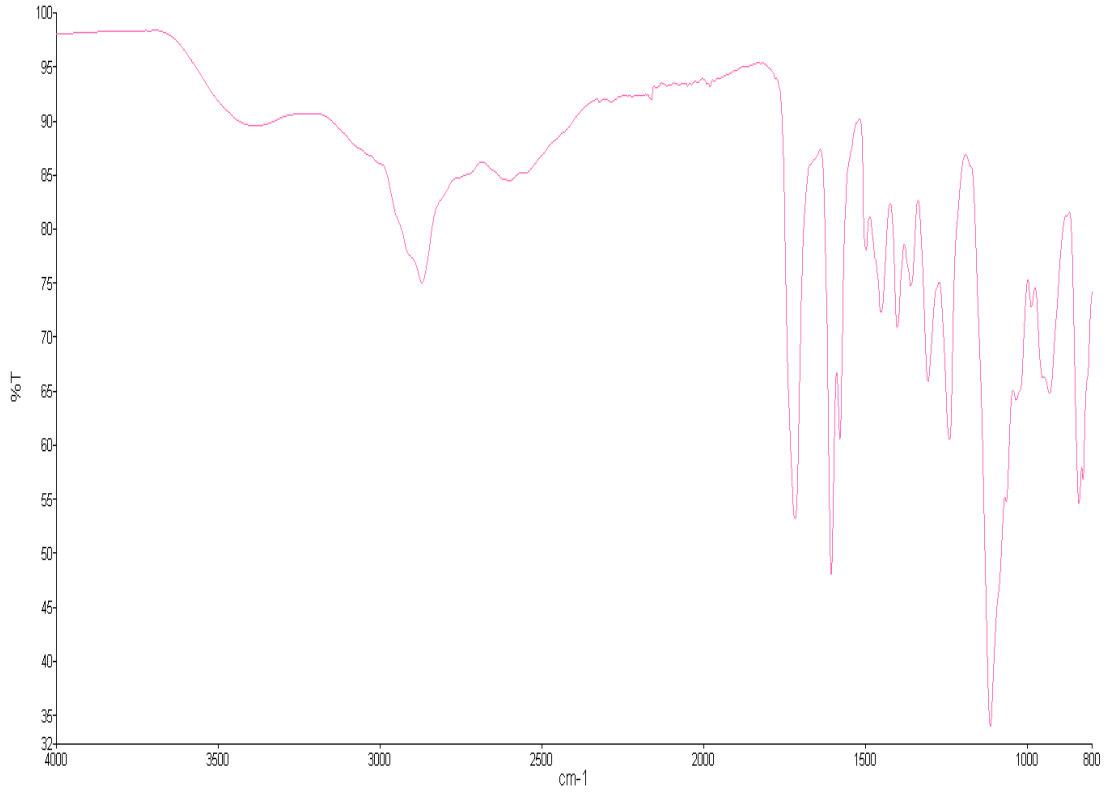
Şekil A.6: MT-7 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



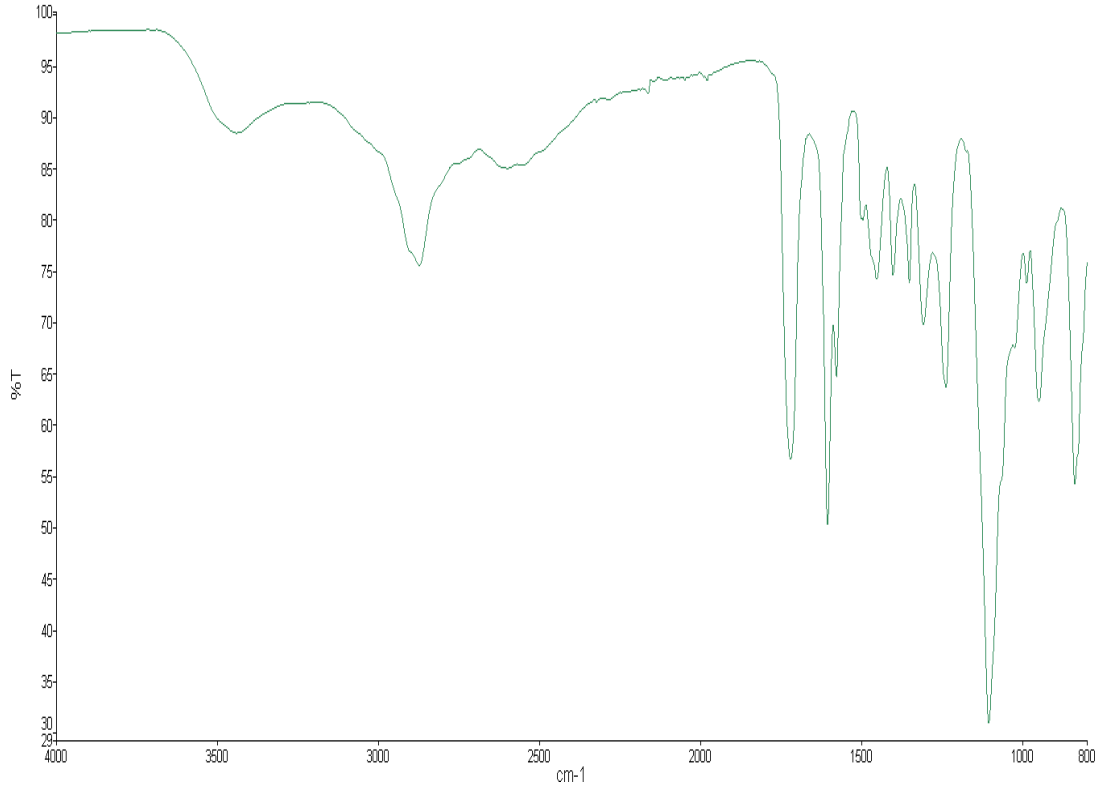
Şekil A.7: MT-9 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil A.8: MT-11 molekülüne ait FT-IR spektrumu.

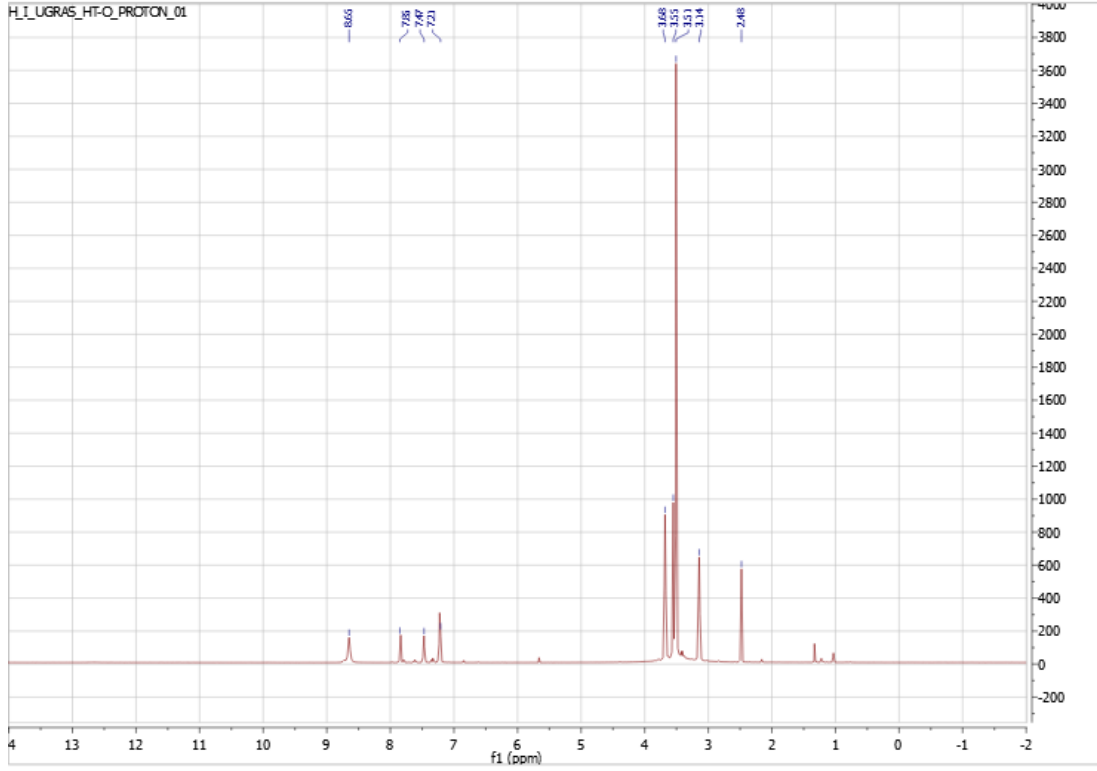


Şekil A.9: MT-14 molekülüne ait FT-IR spektrumu.

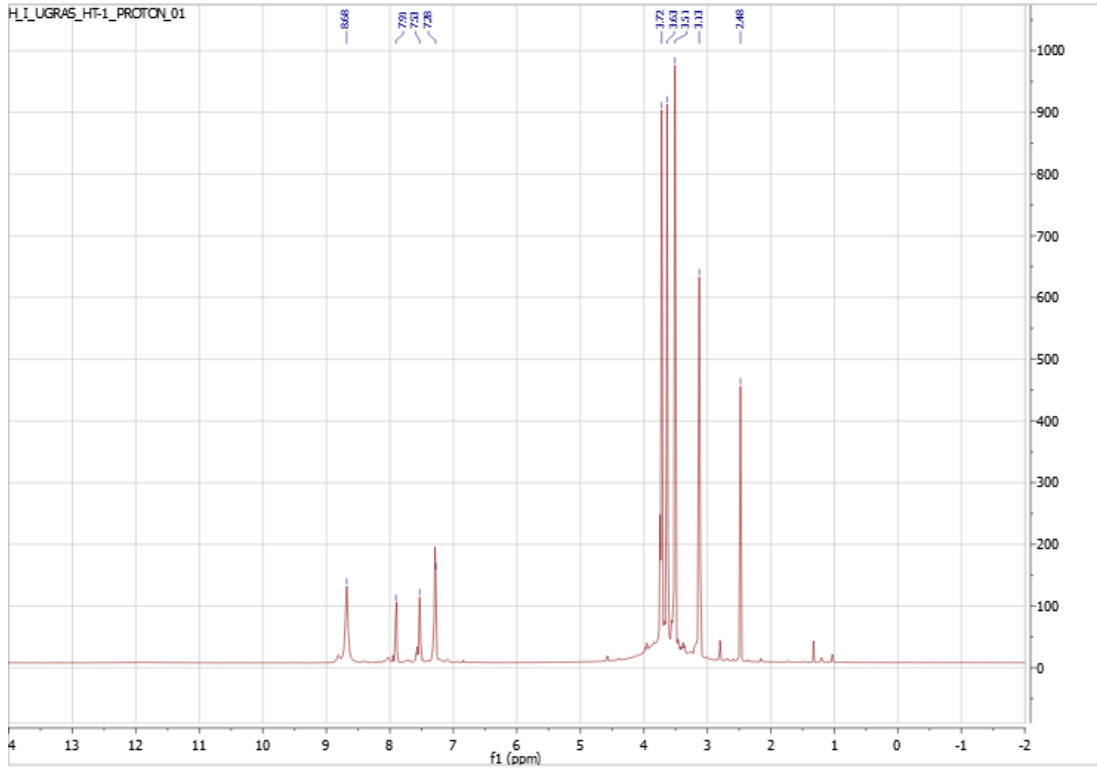


Şekil A.10: MT-15 molekülüne ait FT-IR spektrumu.

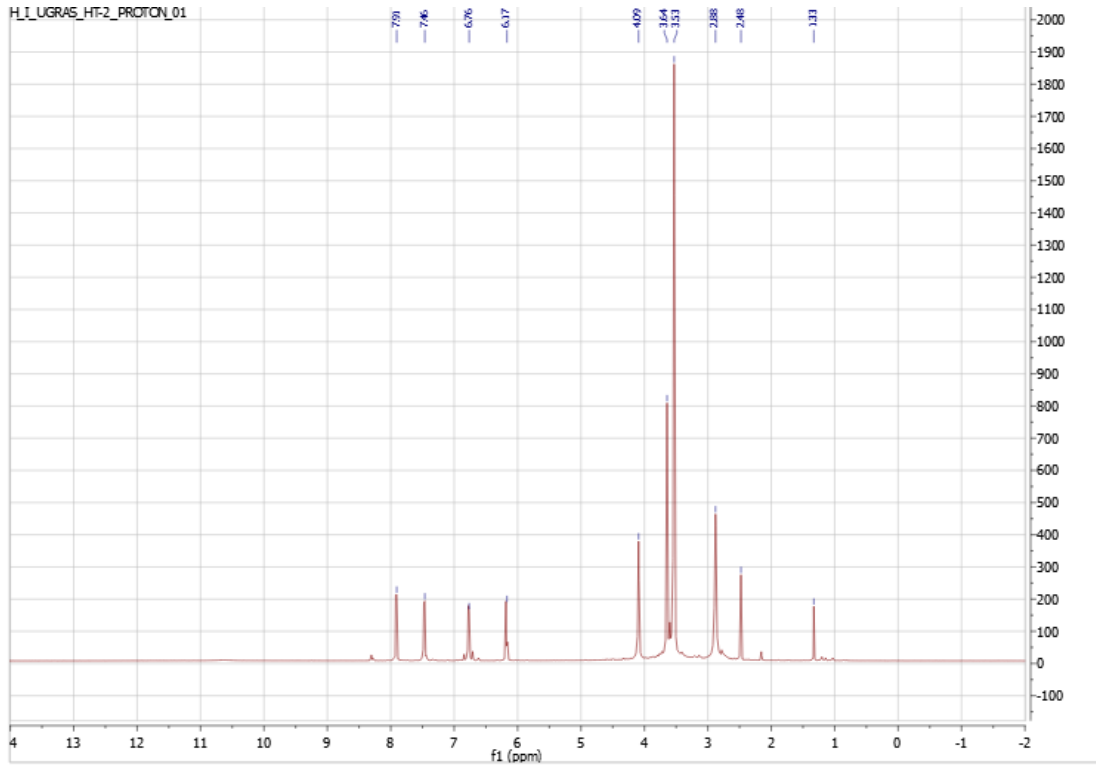
9.2 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin ^1H -NMR Spektrumları



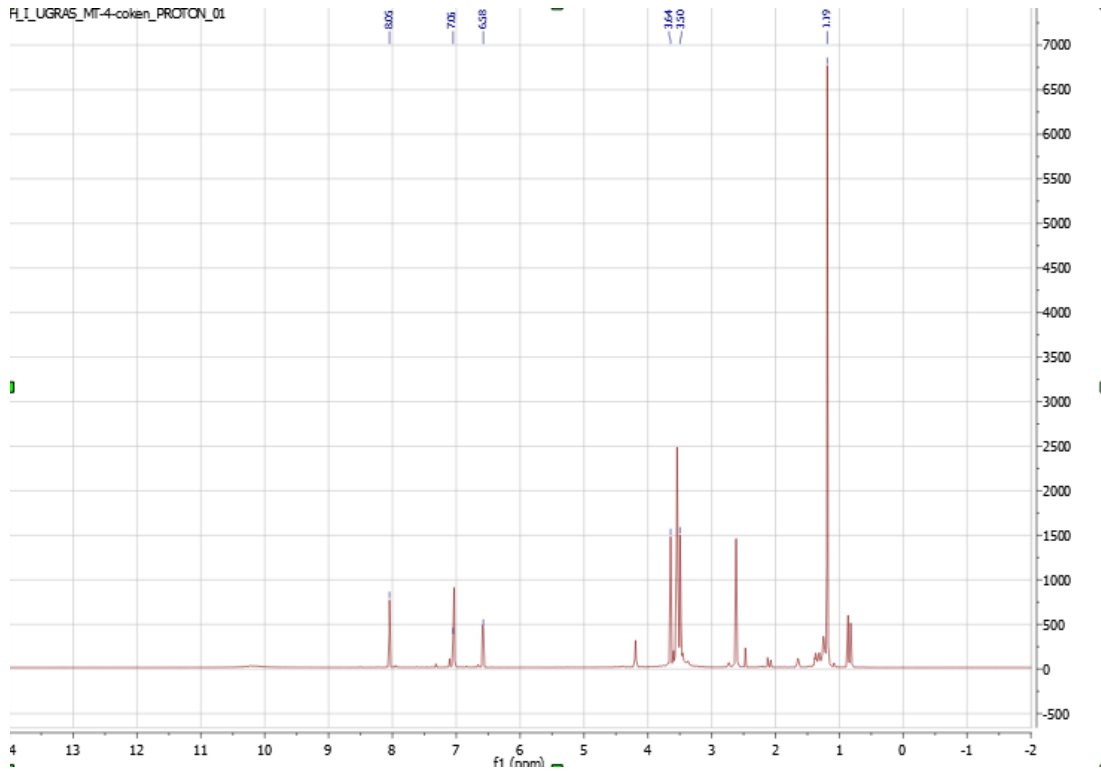
Şekil B.1: HT-0 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu.



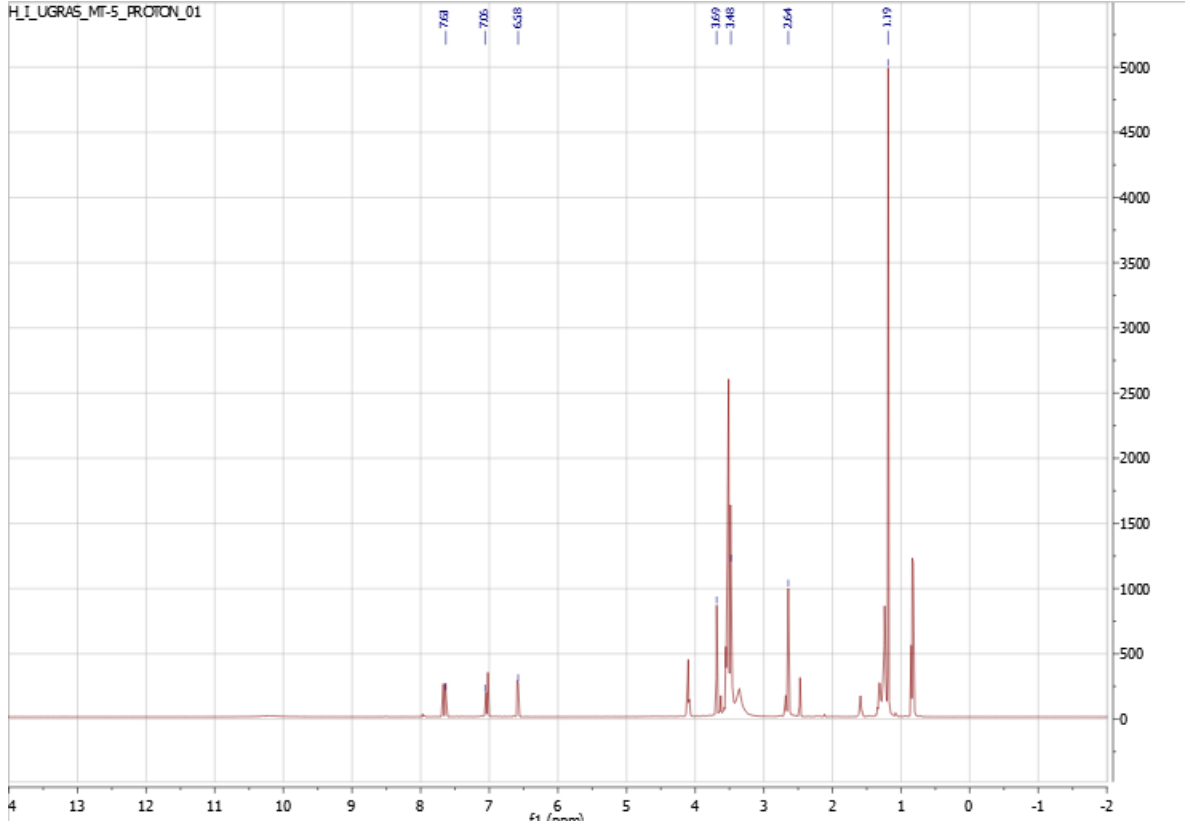
Şekil B.2: HT-1 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu.



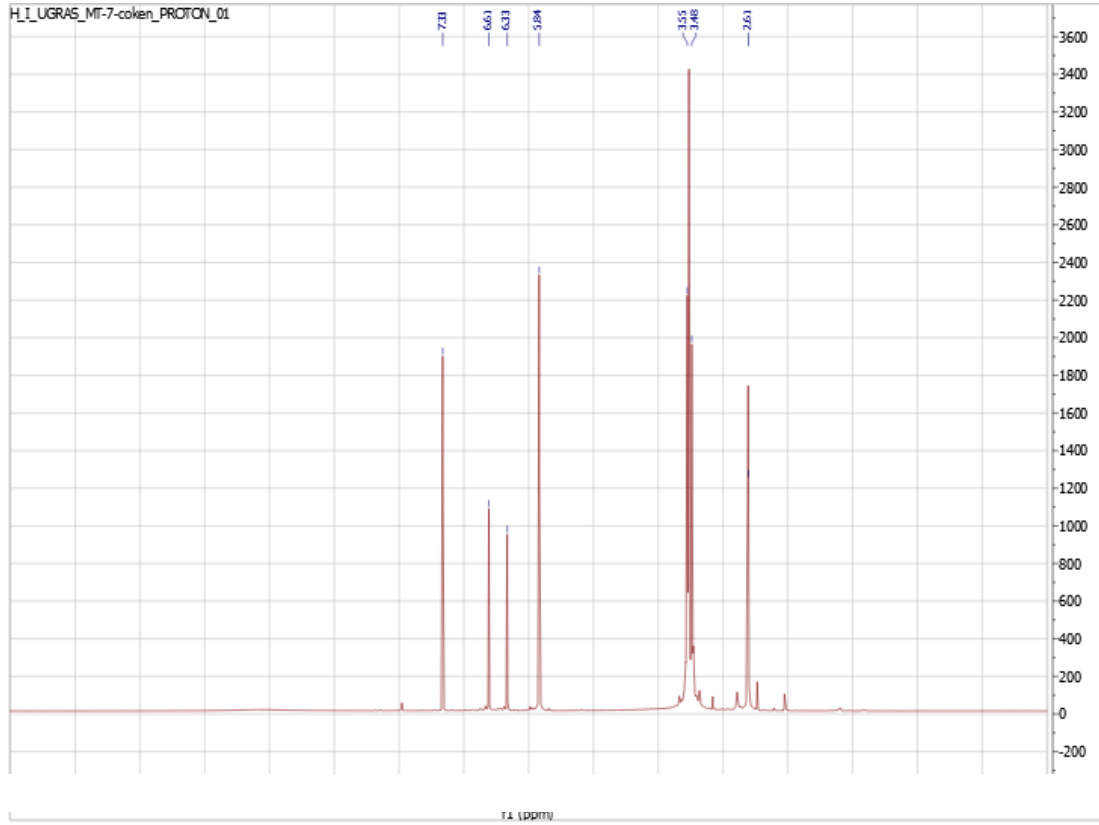
Şekil B.3: HT-2 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



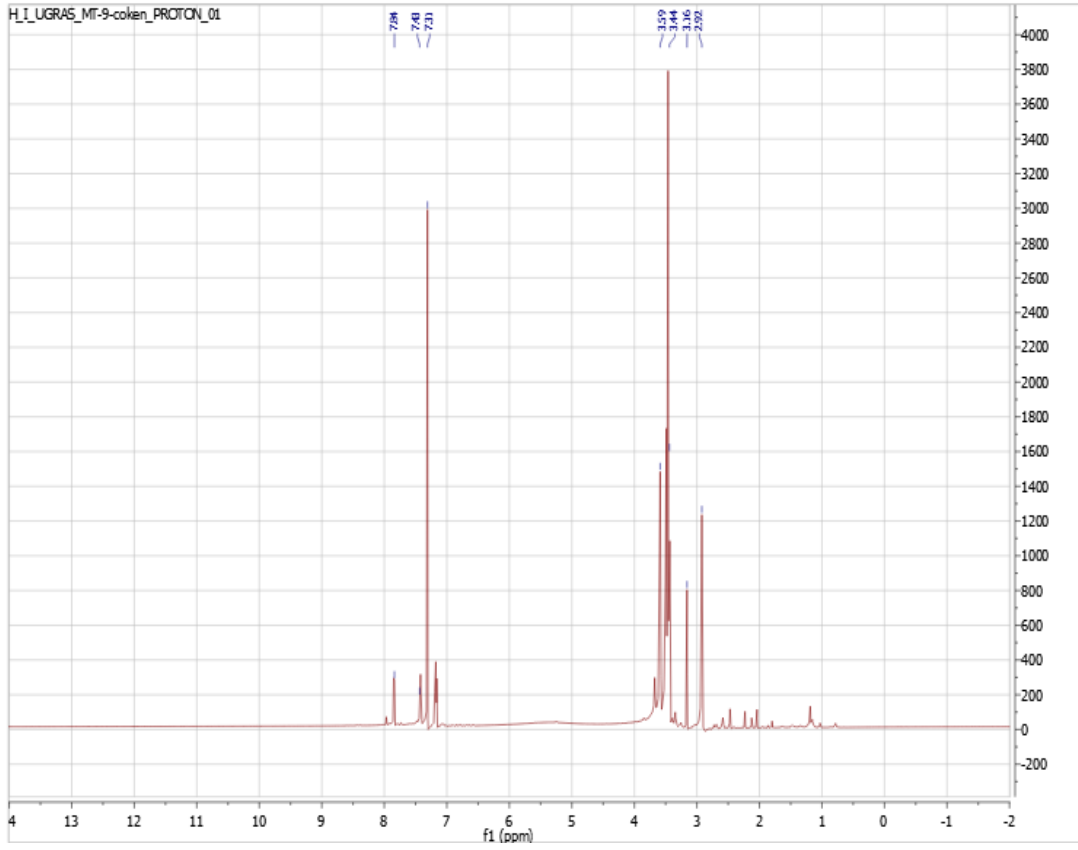
Şekil B.4: MT-4 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



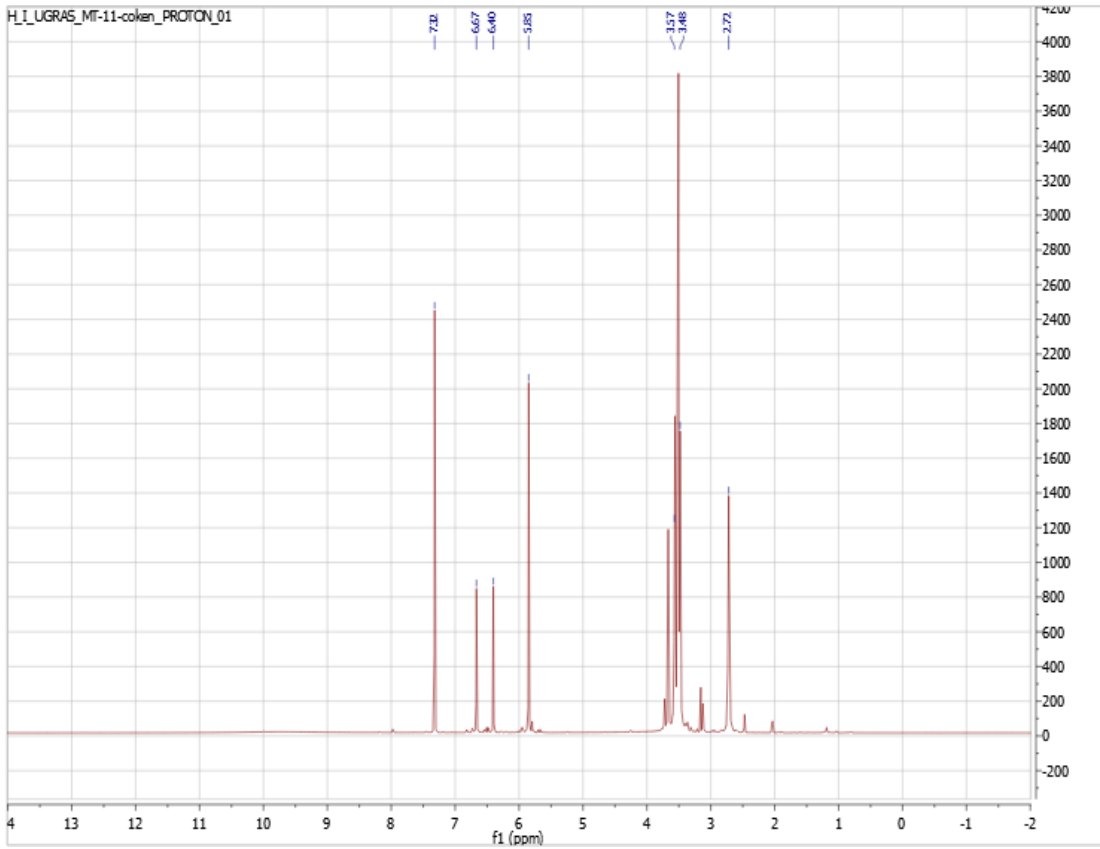
Şekil B.5: MT-5 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



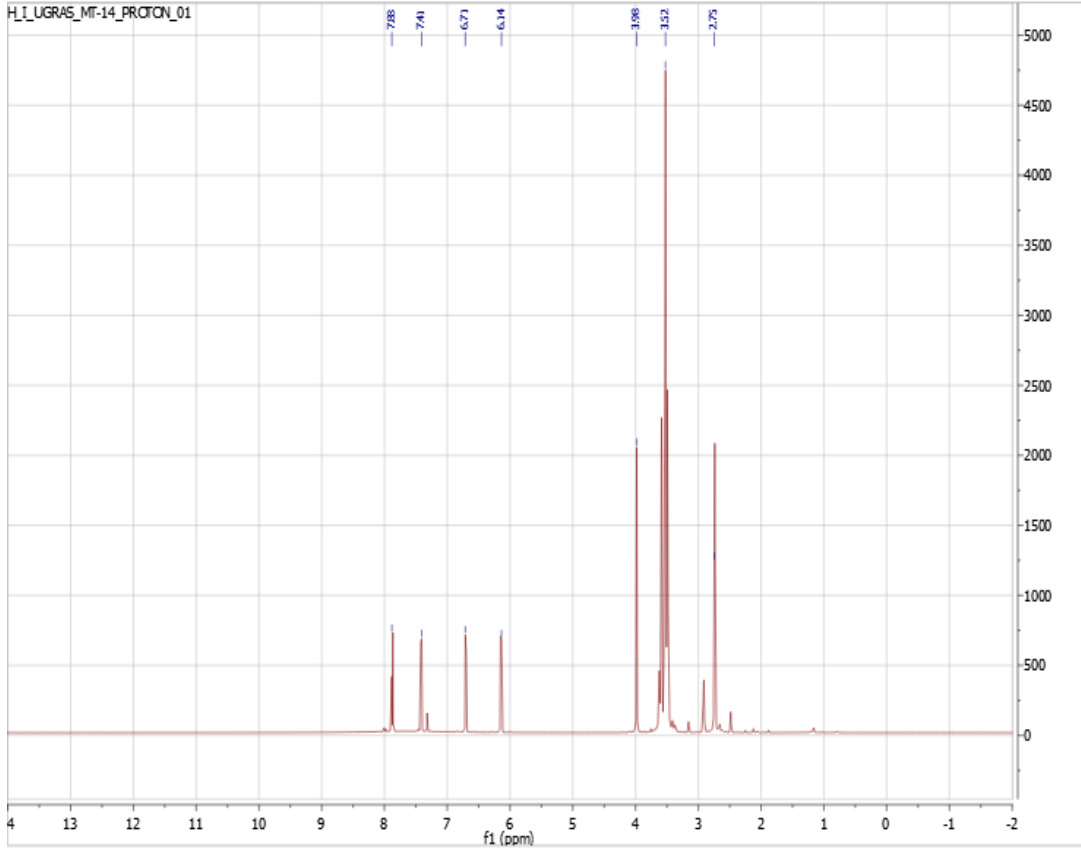
Şekil B.6: MT-7 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



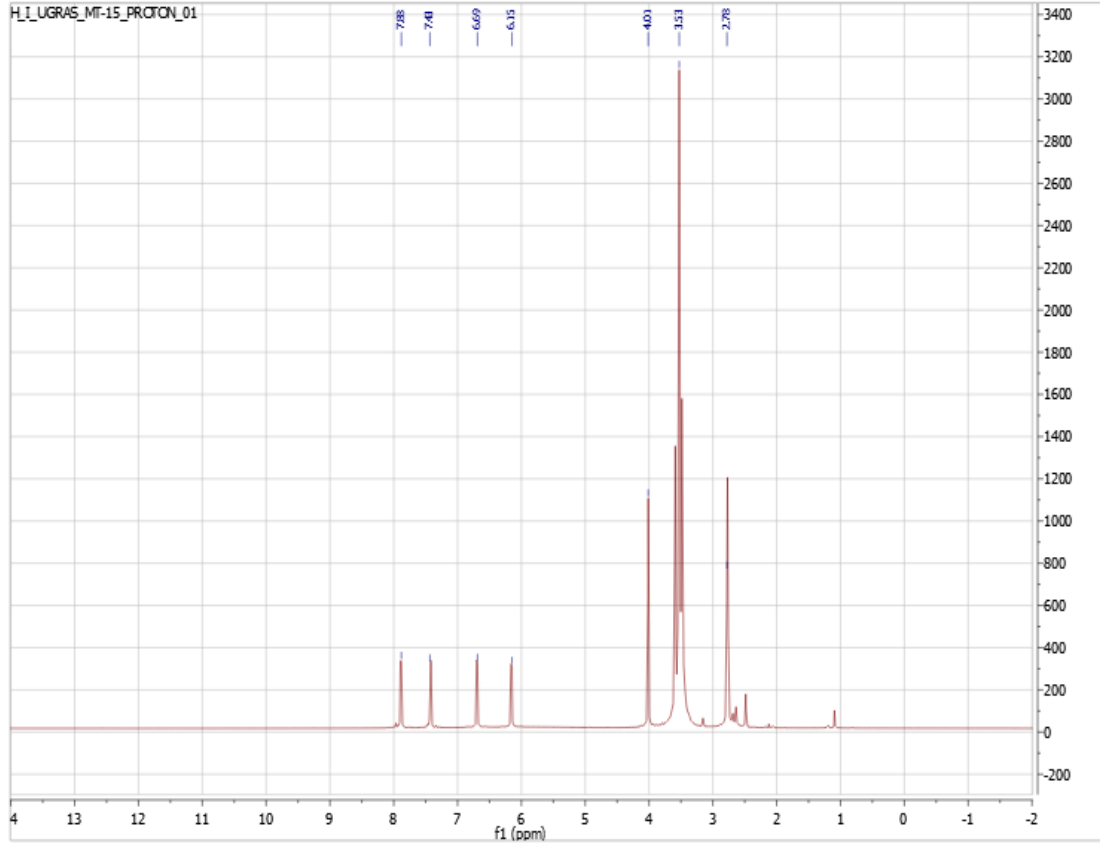
Şekil B.8: MT-9 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



Şekil B.7: MT-11 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.

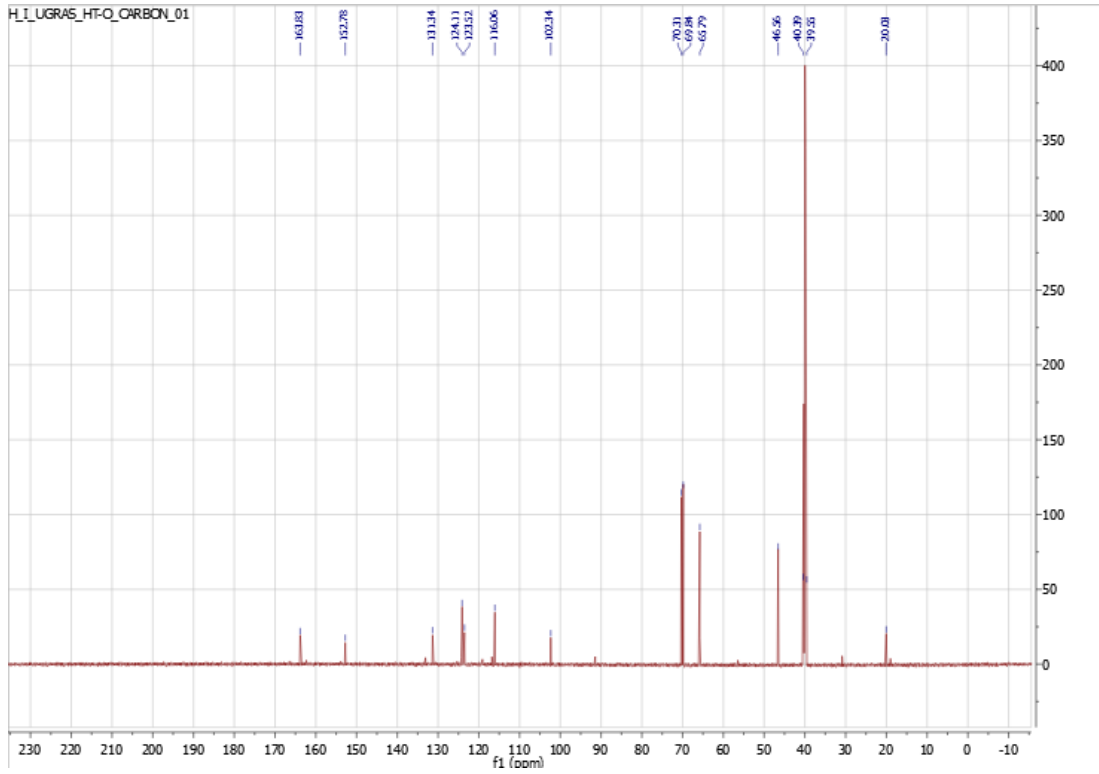


Şekil B. 9: MT-14 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu.

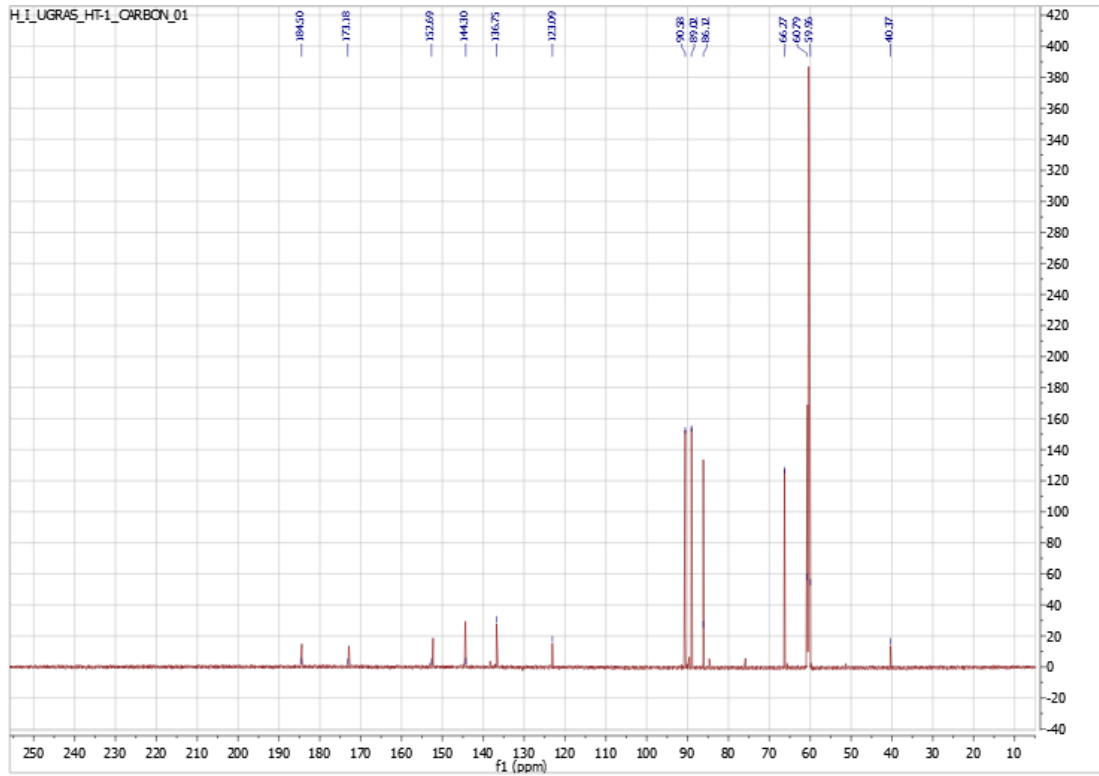


Şekil B.10: MT-15 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu.

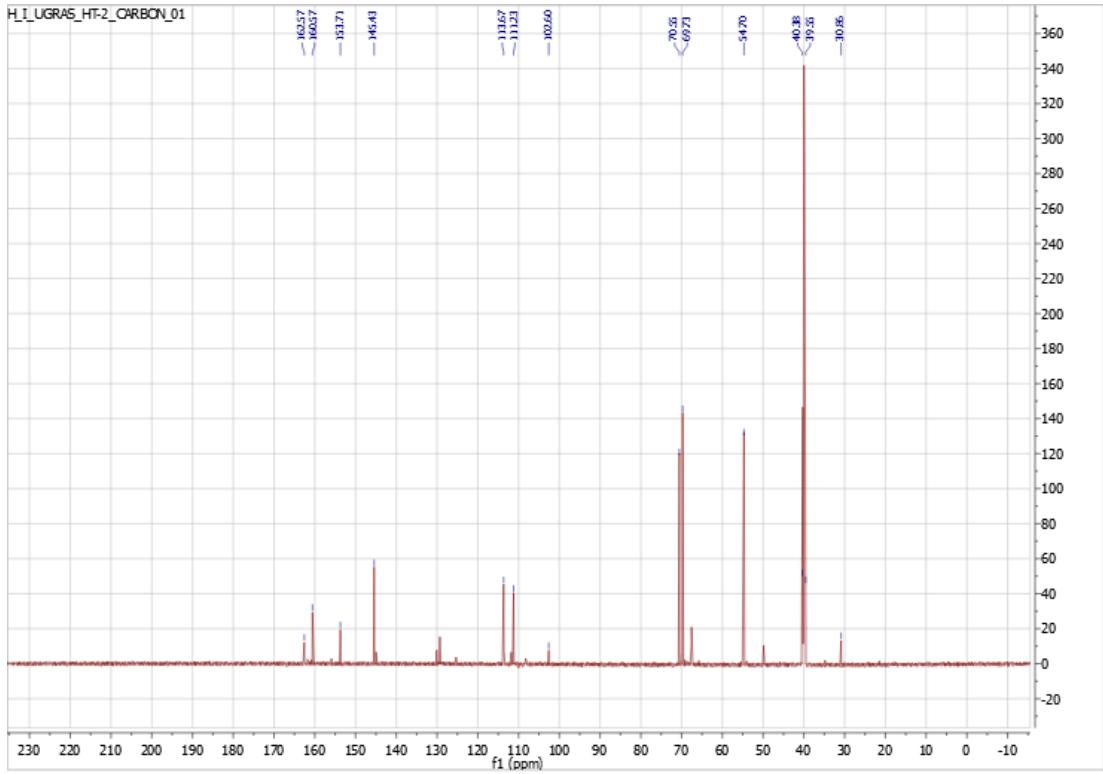
9.3 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumları



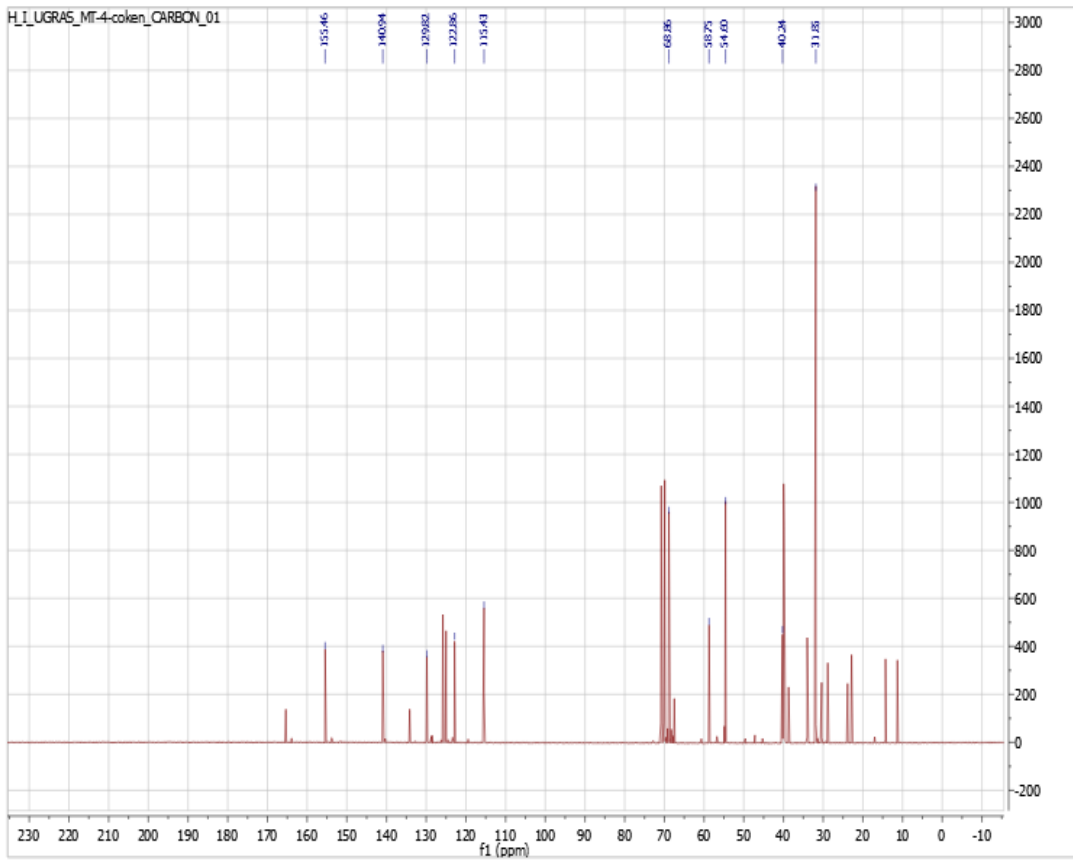
Şekil C.1: HT-0 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



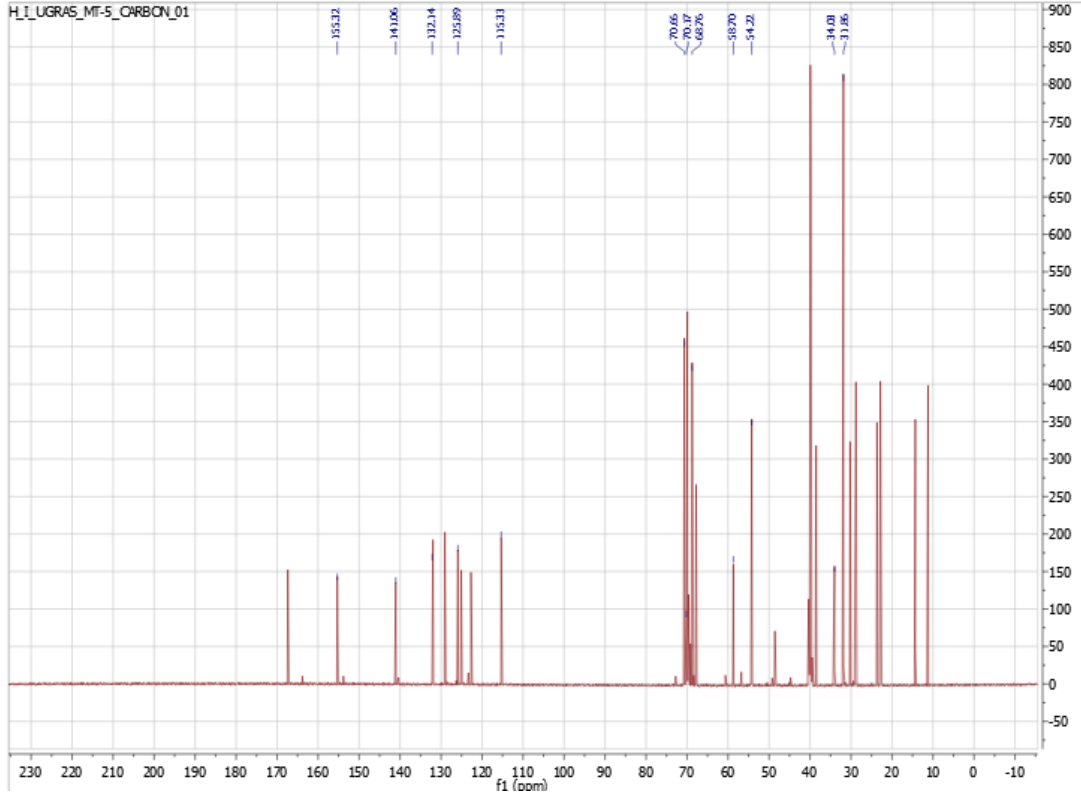
Şekil C.2: HT-1 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



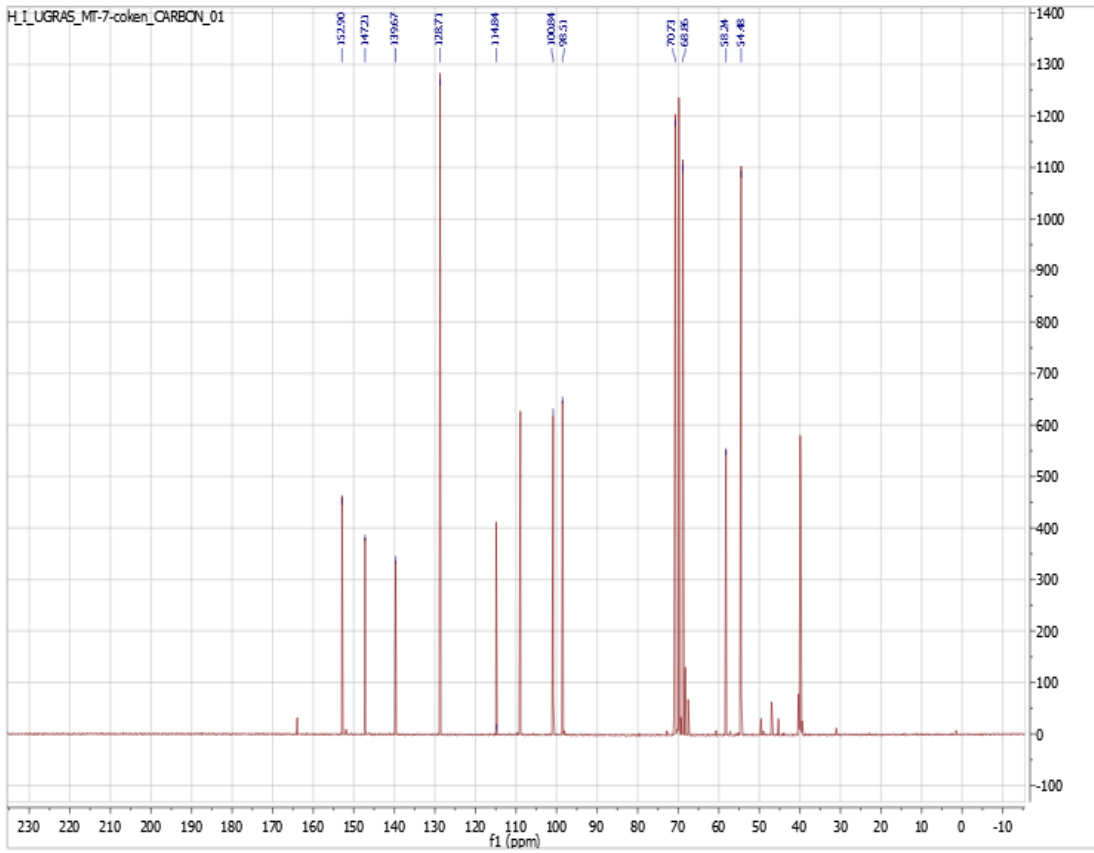
Şekil C.3: HT-2 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



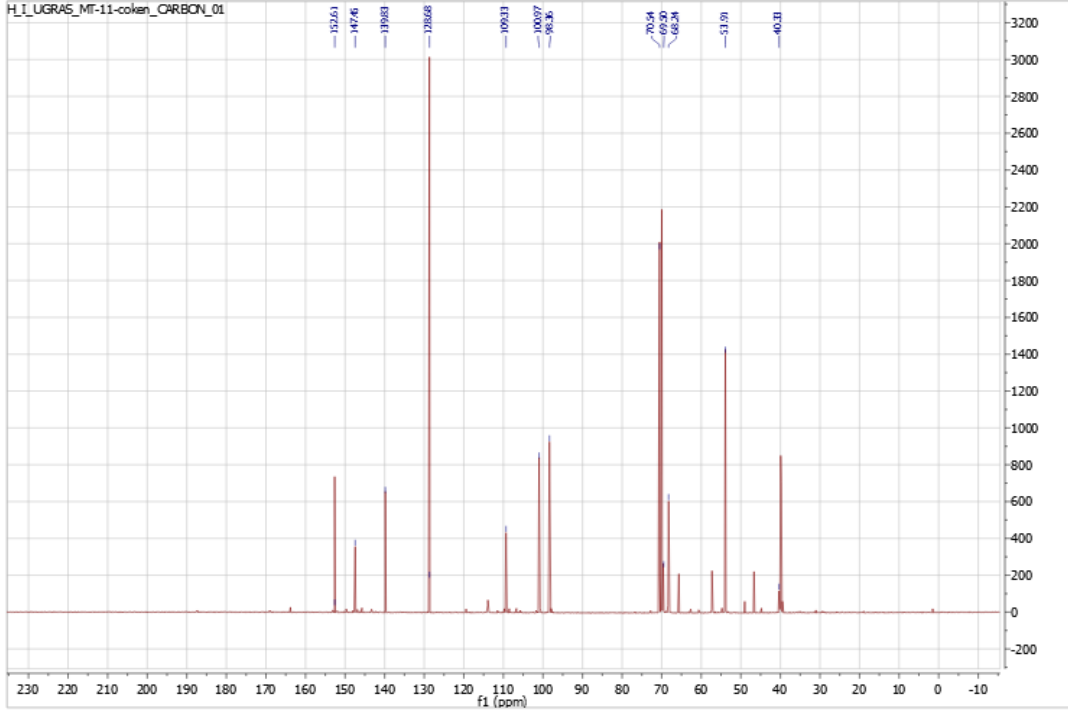
Şekil C.4: MT-4 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



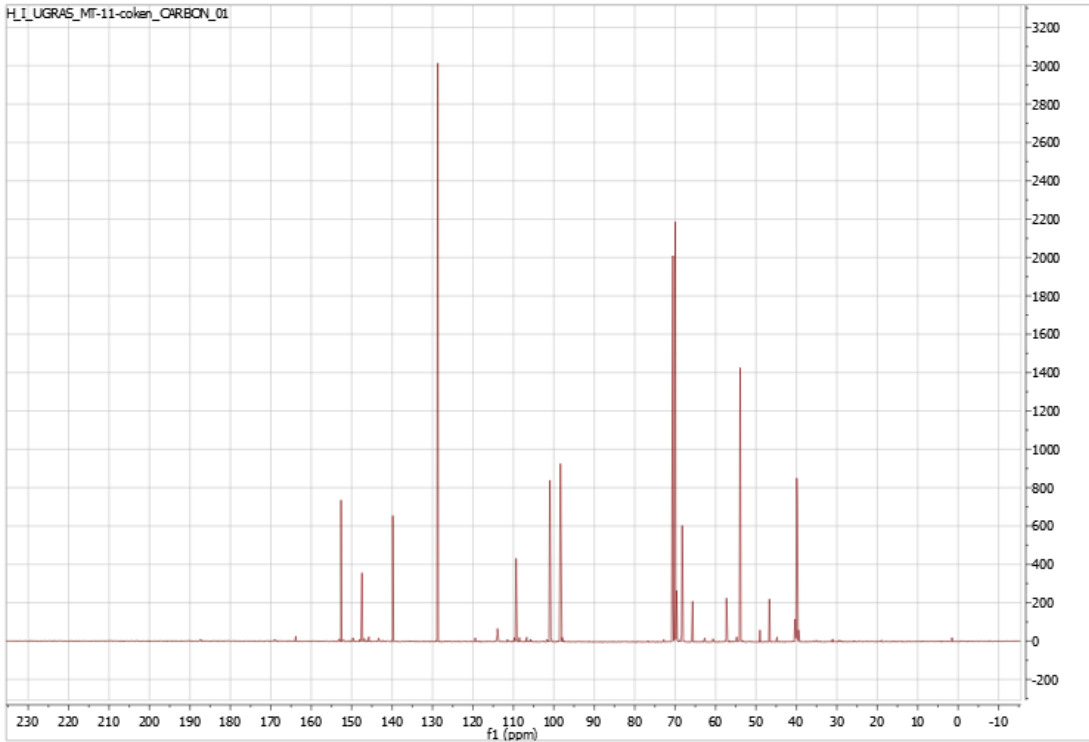
Şekil C.5: MT-5 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



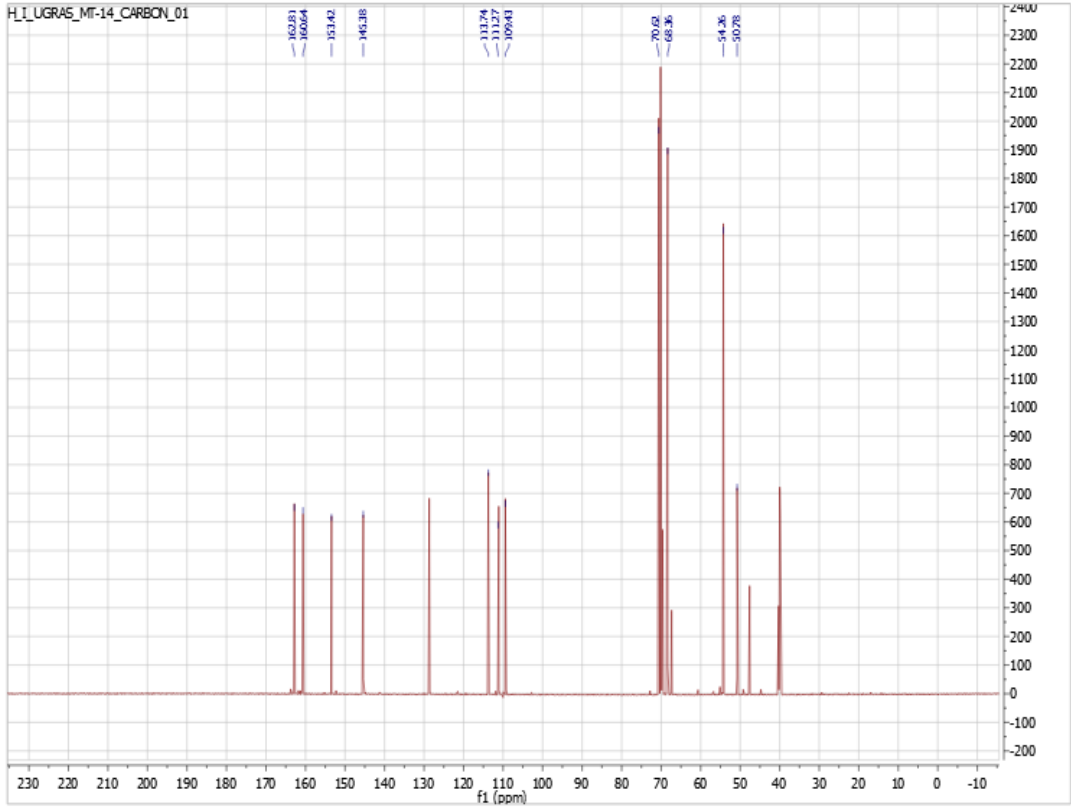
Şekil C.6: MT-7 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



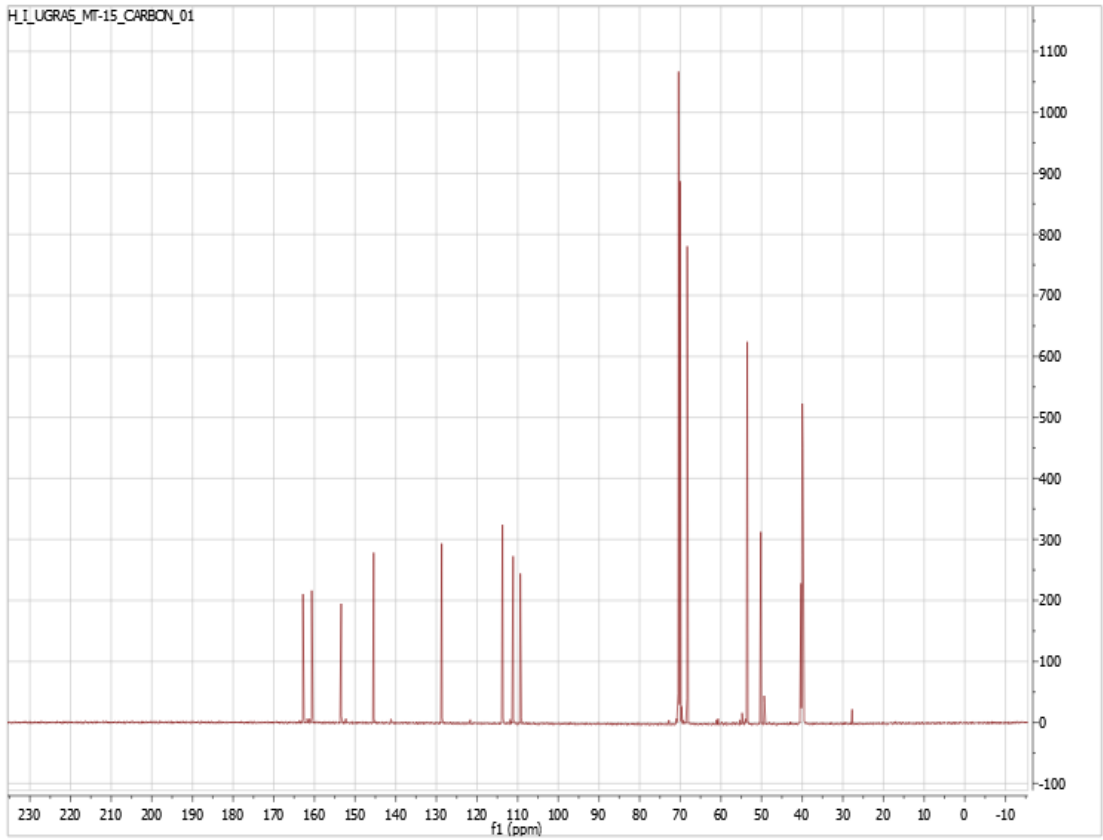
Şekil C.7: MT-9 molekülüne ait C-NMR spektrumu.



Şekil C.8: MT-11 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

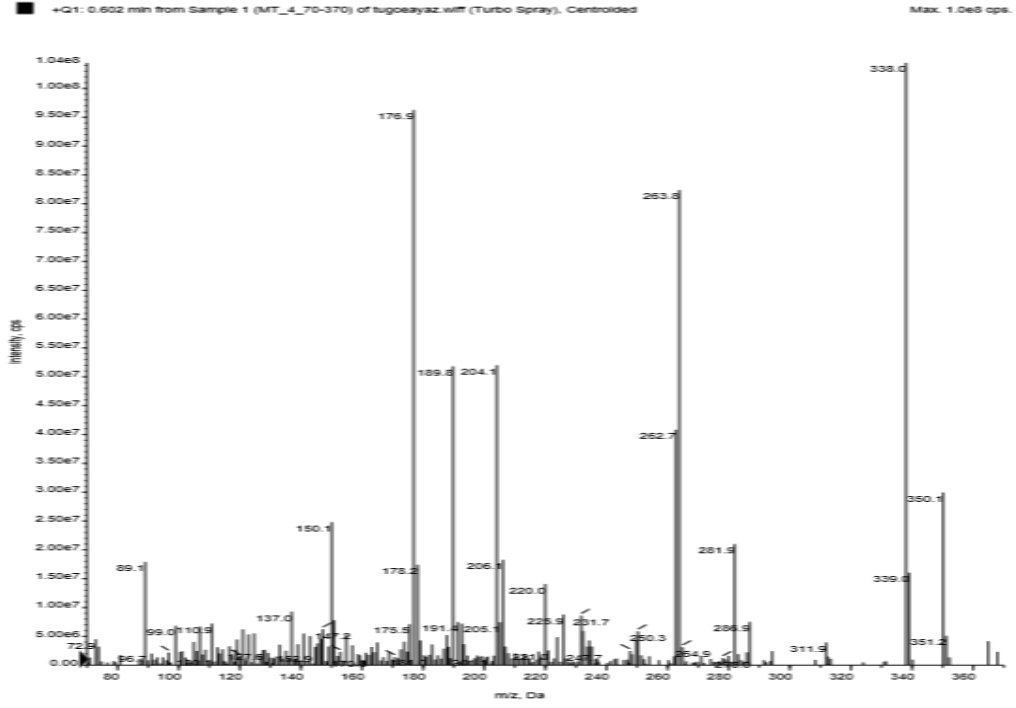


Şekil C.9: MT-14 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

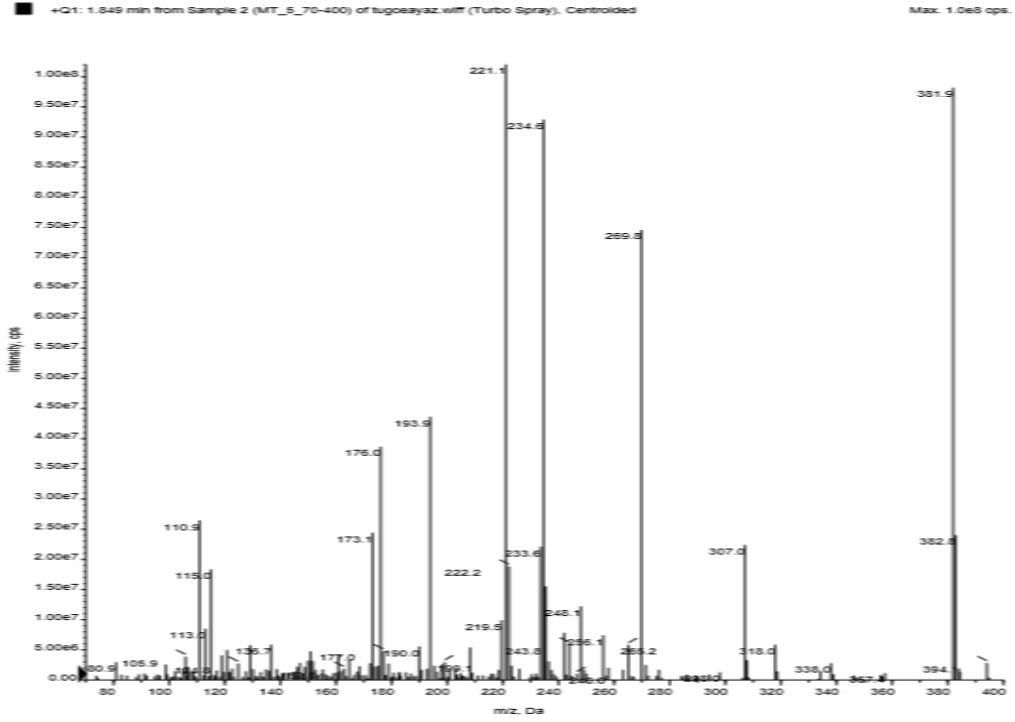


Şekil C.10: MT-15 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

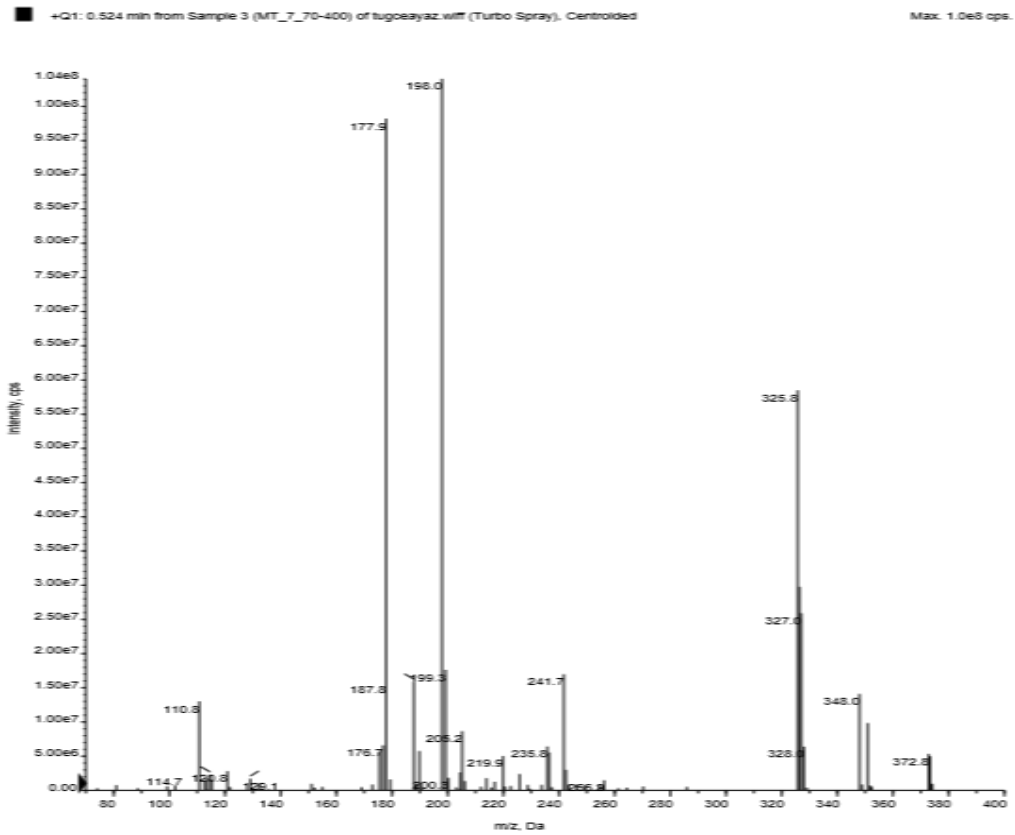
9.4 Sentezi Gerçekleştirilen Moleküllerin Kütle Spektrumları



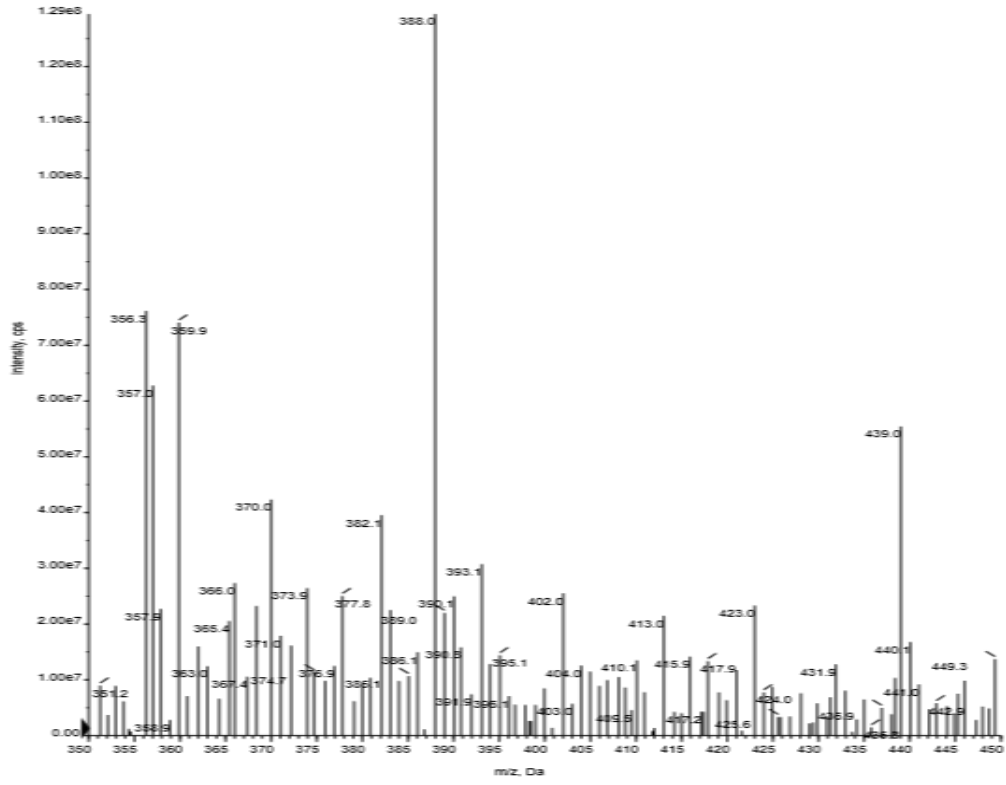
Şekil D.1: MT-4 molekülüne ait kütle spektrumu.



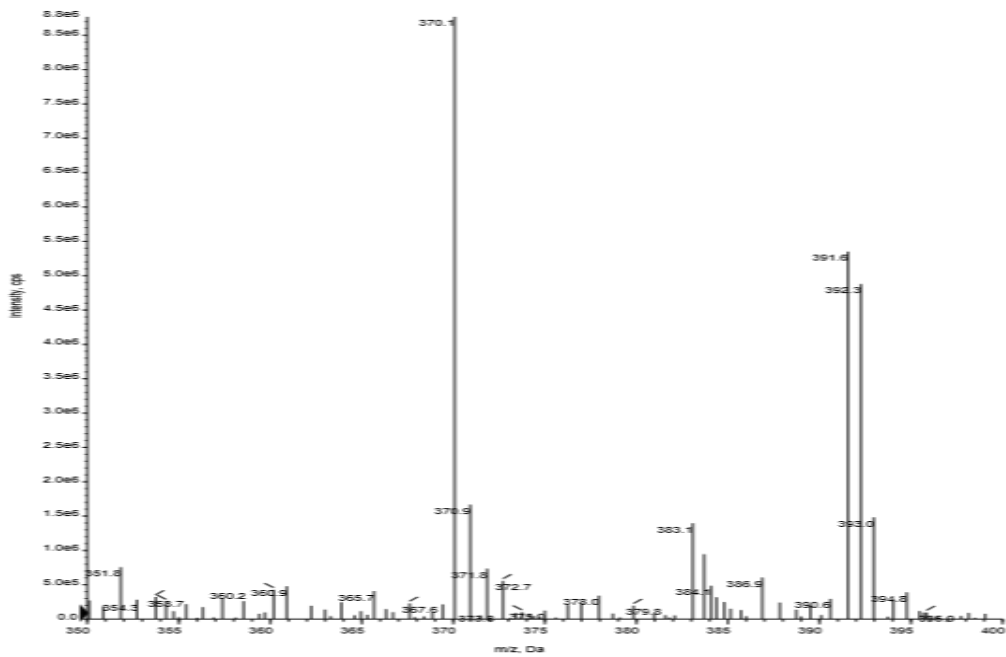
Şekil D.2: MT-5 molekülüne ait kütle spektrumu.



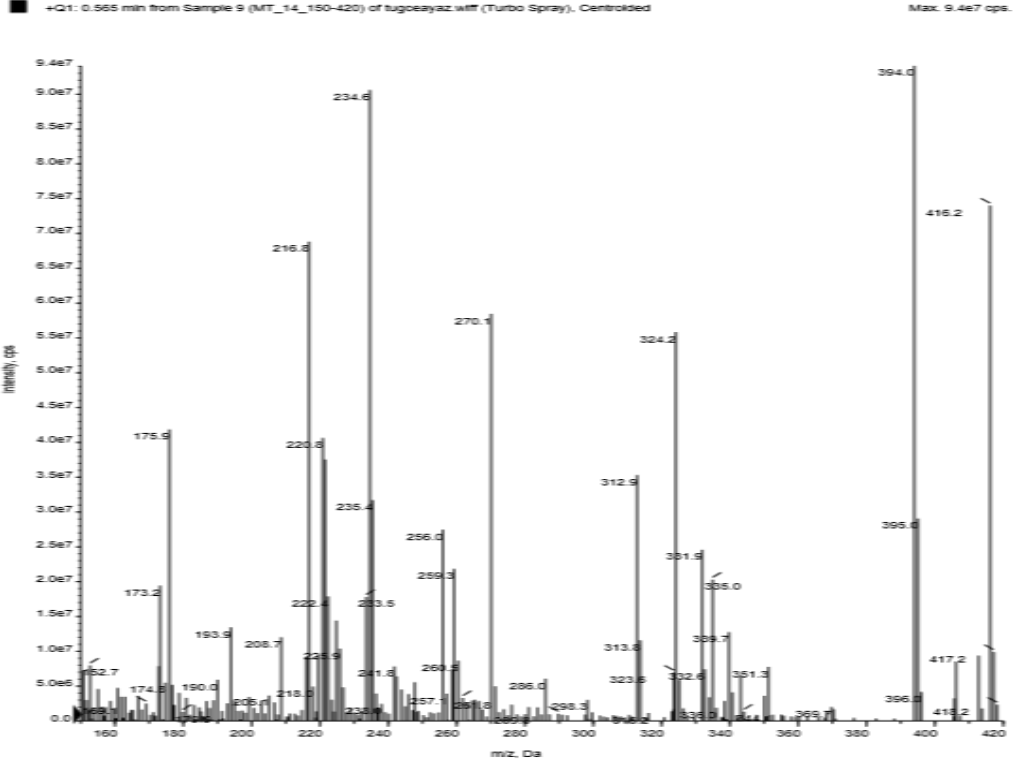
Şekil D. 3: MT-7 molekülüne ait kütle spektrumu.



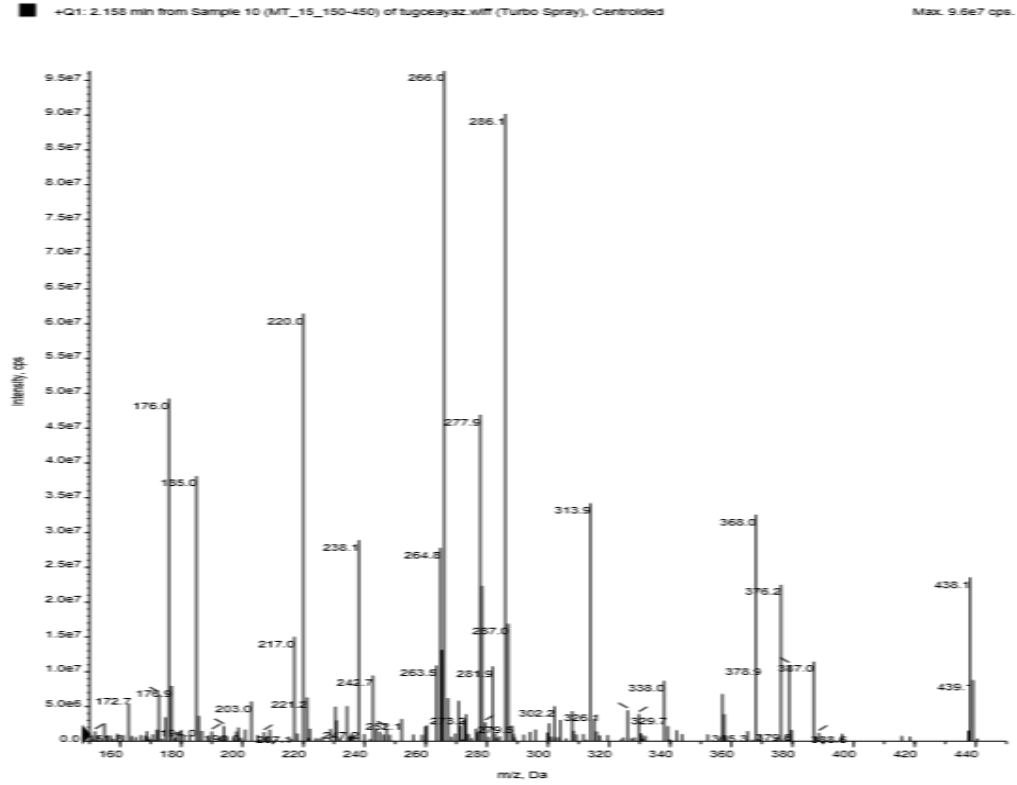
Şekil D.4: MT-9 molekülüne ait kütle spektrumu.



Şekil D.5: MT-11 molekülüne ait kütle spektrumu.



Şekil D.6: MT-14 molekülüne ait kütle spektrumu.



Şekil D.7: MT-15 molekülüne ait kütle spektrumu.