

58564

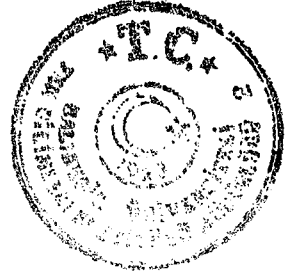
T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

MAKROHALKALI ETERLERİN KATYON BAĞLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ
İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Baki ÇİÇEK

Balıkesir, 1997



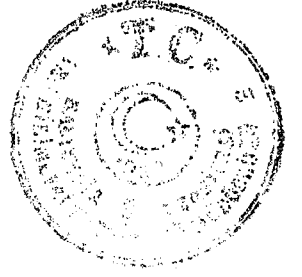
T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

MAKROHALKALI ETERLERİN KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Baki ÇİÇEK

Balıkesir, Haziran - 1997



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

MAKRO HALKALI ETERLERİN KATYON BAĞLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Baki ÇİÇEK

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Ümit ÇAKIR

Sınav Tarihi : 30/06 /1997

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN

Prof.Dr. Ayten GÖÇMEN

Yrd.Doç.Dr. Ümit ÇAKIR (Danışman)

Balıkesir, Haziran - 1997



ÖZ

**MAKROHALKALI ETERLERİN KATYON BAĞLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ İLE İNCELENMESİ**

Baki ÇİÇEK

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

(Yüksek Lisans Tezi/ Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Ümit ÇAKIR)

Balıkesir, 1997

Elektrolitik bir çözeltinin iletkenlik ölçümleri, bir crown bileşiğinin varlığında iki değerli bilgi verir. Birincisi; crown bileşiği ve elektroliti oluşturan katyonlar (özellikle alkali ve toprak alkali iyonlar) arasındaki kompleksleşmenin tayinidir. Bundan başka, crown bileşiği-katyon kompleksinin kararlılık sabiti kondüktometrik verilerden belirlenebilmektedir. İkinci faydalı bilgi ise çözeltideki crown bileşiği-elektrolit kompleksinin taşınma olayıyla ilgilidir.

Çalışmamızdaki yaklaşım metal iyonları ile crown bileşiklerinin spesifik moleküler etkileşmeleri hakkında detaylı bilgiler vermiş olup 1,4 dioksan-su ikili sistemi ve crown bileşikleri arasında metal iyonlarının yarışmasında içermektedir. Taşınma verilerinin analizi crown bileşiği-katyon kompleksinin hareketliliğini (birim alan şiddeti başına hız) ve crown bileşiği elektrolit kompleksinin iyon-çifti disosiyasyon sabitini verir.

İkili karışımli sulu çözeltiler kimyanın çok geniş bir alanında sıkça kullanılmaktadır. Uygulanırlıkları, organik kimyada sentetik ve mekanistik çalışmalardan, biyolojik olarak önemli moleküler yapı etkileşmelerinin vurgulanması ile biyofiziksel kimyaya kadar uzanır.

Crown bileşiği-katyon komplekslerinin kararlılık sabitleri şimdiye kadar değişik metotlarla belirlenmiştir. Bunlar potansiyometri (iyon selektif elektrotlar ile), NMR, spektrofotometri, polarografi, voltametri, kalorimetri ve çözünürlük yöntemleridir. Bu tekniklerin büyük bir çoğunluğunda halen belirli sorunlar vardır, şöyle ki; ideal olmayan çözeltilerdeki ölçümler ve katyonlar ile anyonlar arasındaki asosiyasyon bunlardan birkaçıdır. Bu koşullarda doğru bir şekilde kompleks oluşum sabitlerinin belirlenmesi oldukça zordur. Kondüktometrinin avantajı çözelti sistemlerinde oldukça düşük derişimlerde yüksek hassasiyetle ölçüm alınabilmesidir.

Dioksan/su karışımlarında crown bileşiği- katyon komplekslerinin yapısı, kompleks teşekkül sabiti (K_e) gibi iletkenlik parametrelerinden (κ , Λ ve α) hesaplanır. 18-Crown-6(18C6), 15-Crown-5 (15C5) ve 12-Crown-4 (12C4) ile Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{3+} klorürleri ve Na^+ -perkloratların iletkenlik davranışı



25°C de değişik yüzdeli dioksan/su karışımlarında (%50, %80 ve %85) çalışıldı. Bunun için çalışmalarımızda yalnızca monomerik ve elektronötral crown bileşikleri kullanıldı.

Kompleksleşme çalışması metal iyonu ve crown eter arasındaki 1:1,1:2 , 2:1, 2:2, 2:3 ve 3:2 kompleks oranlarını içerir. %50 Dioksan/su karışımlarında alkali metal iyonları için 18C6, 15C5 ve 12C4 için 1:1 oranında teşekkül sabiti büyüklük sırası $\text{Na}^+(\text{Cl}^-) > \text{K}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$; $\text{K}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$ ve $\text{K}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$ olarak bulunmuştur. Karşıt iyon Cl^- olduğu durumda Na^+ ve K^+ iyonlarının hareketliliği 18C6- Na^+ ve 18C6- K^+ , 15C5- Na^+ ve 15C5- K^+ ,12C4- Na^+ ve 12C4- K^+ 'inkinden daha büyük olarak bulunmuştur. Yalnızca burada $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$ 'ın hareketliliği 12C4- Na^+ 'unkinden daha büyük bulunmuştur.

%50 Dioksan/su karışımlarında çok değerlikli iyonlar durumunda 1:1 oranında 18C6,15C5 ve 12C4 için kompleks teşekkül sabiti sırası sırasıyla $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$; $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ ve $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ olarak bulunmuştur. Mn^{2+} 'nin hareketliliği 18C6- Mn^{2+} , 15C5- Mn^{2+} ve 12C4- Mn^{2+} ninkinden daha büyük olarak bulunmuştur.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: *Elektriksel iletkenlik / kompleks oluşum sabiti / metal katyonu/crown eter bileşiği / dioksan-su ikili karışımı*



ABSTRACT

INVESTIGATION OF CATION BINDING BEHAVIOUR OF MACROCYCLIC ETHERS BY CONDUCTOMETRIC STUDIES

Baki ÇİÇEK

Balıkesir University , Institute of Science, Department of Chemistry

(M.Sc. Thesis / Supervisor : Assis.Prof.Dr. Ümit ÇAKIR)

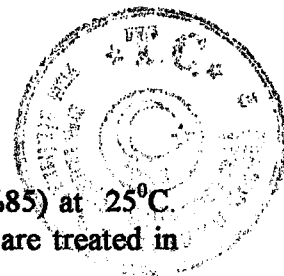
Balıkesir - Turkey, 1997

Conductance measurements of an electrolyte solution in the presence of a crown compound provide two valuable pieces of information. The first is detection of complexation between the crown compound and the cation (especially alkali and alkaline earth metal ions) constituting the electrolyte. Furthermore, the stability constant of the crown compound-cation complex can be determined from the conductance data. The second useful piece of information relates to the transport phenomena of the crown compound electrolyte complex in the solution.

In our study an attempt has been made to gain detailed information about the specific molecular interactions of crown compound with metal ions and involved in computations of metal ions between 1,4 dioxane- water binary system and crown compounds. Analyses of the transport data yield the mobility (velocity per unit field strength) of the crown compound cation complex and the ion-pair dissociation constant of the crown compound-electrolyte complex. Binary mixed aqueous solvents are frequently employed in broad areas of chemistry. Their applicability ranges from synthetic and mechanistic studies in organic chemistry to biophysical chemistry with emphasis on molecular interactions in biologically significant structures.

Stability constants of crown compound- cation complexes have been determined by various methods, such as potentiometry (with ion selective electrodes), polarography, voltametry, spectrophotometry, NMR, calorimetry and solubility. Most of these techniques still have problems, i.e., measurements in nonideal solutions and association between cations and anions. It is difficult to determine accurate complex formation constants under these conditions.

Advantageous of conductometry are that the measurements can be carried out with high precision at extremely low concentration in solution systems where interactions between cations and anions are known to be very small. Structures of crown compound-cation complexes in dioxane /water mixtures are estimated from the conductance parameters (κ , Λ and α) as well as complex formation constant (K_o). The conductance behaviour of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} chlorides and Na^+ - perchlorates with 18-Crown-6(18C6), 15-Crown-5 (15C5) and 12-Crown-4

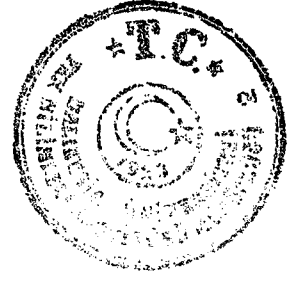


(12C4) have been studied in various dioxane/ water (%50, %80 ve %85) at 25°C. Therefore, only monomeric and electrically neutral crown compounds are treated in our studies.

The complexation study indicates 1:1,1:2 , 2:1, 2:2, 2:3 and 3:2 complex formation between the metal- ion and the crown ether. For the alkali metal ions in %50 Dioxane/water mixtures, the order of the formation constant to 1:1 ratio for 18C6, 15C5 and 12C4 is found $\text{Na}^+(\text{Cl}^-) > \text{K}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$; $\text{K}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$ and $\text{K}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{Cl}^-) > \text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$, respectively. The mobility of Na^+ and K^+ is found to be greater those of 18C6- Na^+ and 18C6- K^+ , 15C5- Na^+ and 15C5- K^+ ,12C4- Na^+ and 12C4- K^+ with the Cl^- anions, respectively, where as of $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$ is lower than of 12C4- Na^+ .

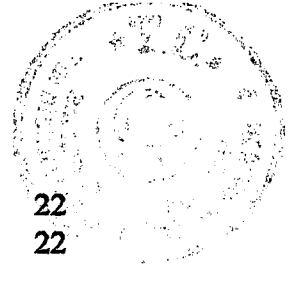
For the polivalent ions in %50 dioxane/water mixtures, the order of the formation constant to 1:1 ratio for 18C6,15C5 and 12C4 is found $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$; $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$, respectively. The mobility of Mn^{2+} is found to be greater than those of 18C6- Mn^{2+} , 15C5- Mn^{2+} and 12C4- Mn^{2+} .

KEY WORDS: *conductometry / complex formation constant / metal cations/crown ether compounds / dioxane-water binary mixtures*

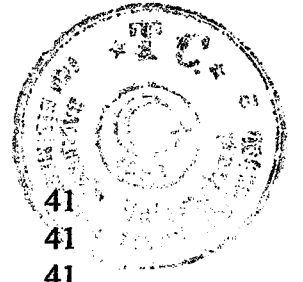


İÇİNDEKİLER

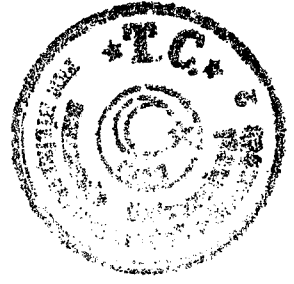
	Sayfa
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	iii
ABSTRACT, KEY WORDS	v
İÇİNDEKİLER	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖNSÖZ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Polieter ve İlgili Makro Halka Sistemlerinin Metal-İyon Kimyası	1
1.1.1 Crown Polieterler	1
1.1.2 Basit (Trivial) Adlandırma	1
1.2 Bazı Crown Eter - Metal Kompleksleri	3
1.2.1 X - Işınlı Yapısal Çalışma	3
1.2.2 Daha İleri Yaklaşımlar	6
1.3 Metal-İyon Seçimli Crown Eterler	7
1.3.1 Makrohalka Boşluk Büyüklüğüyle ilgili yaklaşımlar	7
1.4 Karışık Donör Crown Eterler	9
1.4.1 Bazı Crown Eter Örneklerinin Gösterimi	9
1.4.2 Kompleks Kararlılığı Üzerine Etkiler	11
1.5 Substitüe Crown Poli eterler	12
1.5.2 Halka Substitüentlerinin Etkisi	12
1.5.2 Bir Donör Atomuna Birleştirilmiş Halka Substitüentleri	13
1.6 Takılmış Donör Grupları İhtiva Eden Crown Polieterler	14
1.6.1 Lariat Crown Eterler	14
1.6.2 Diğer Kol Takılı Sistemler	15
1.7 Çözünürlük ve Crown Kompleksleşmesi	16
1.8 Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar	17
1.9 Sentetik Organik Kimyada Crown Eterler	18
1.9.1 Çıplak Anyonların Çözünürleştirilmesi ve Oluşturulması	18
1.9.2 Faz Transfer Katalizörleri	19
2. KATYON-MAKROSİKLIK KOMPLEKSLERİN ÇÖZELTİLERDE KONDÜKTOMETRİK DAVRANIŞI	21



2.1 İletkenlik Veri Analizi	22
2.1.1 Kompleks Teşekkül Sabitlerinin Belirlenmesi	22
2.1.2 Deneysel Teknikler Ve Kompleks Teşekkül Sabitlerinin Belirlenmesi	22
2.3 Deneysel Teknikler ve Kompleks teşekkül sabitleri hesaplaması	27
2.4 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
3.2 Kullanılan Aletler	34
3.3 Kullanılan Çözeltiler	35
3.3.1 %50 Dioksan-%50 Su Çözeltisi	35
3.3.2 NaCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	35
3.3.2.1 NaCl Standart Çözeltisinin Hazırlanması	35
3.3.2.2 Na ⁺ (18-crown-6)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması:	35
3.3.2.3 Na ⁺ (15-crown-5)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	36
3.3.2.4 Na ⁺ (12-crown-4)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	36
3.3.3 NaClO ₄ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	36
3.3.3.1 NaClO ₄ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	36
3.3.3.2 Na ⁺ (18-crown-6)ClO ₄ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	36
3.3.3.3 Na ⁺ (15-crown-5)ClO ₄ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	37
3.3.3.4 Na ⁺ (12-crown-4)ClO ₄ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	37
3.3.4 KCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	37
3.3.4.1 KCl Standart Çözeltisinin Hazırlanması	37
3.3.4.2 K ⁺ (18-crown-6)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	37
3.3.4.3 K ⁺ (15-crown-5)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	38
3.3.4.4 K ⁺ (12-crown-4)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	38
3.3.5 CaCl ₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	38
3.3.5.1 CaCl ₂ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	38
3.3.5.2 Ca ²⁺ (18-crown-6)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	38
3.3.5.3 Ca ²⁺ (15-crown-5)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.5.4 Ca ²⁺ (12-crown-4)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.6 CrCl ₃ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	39
3.3.6.1 CrCl ₃ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.6.2 Cr ³⁺ (18-crown-6)Cl ₃ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.6.3 Cr ³⁺ (15-crown-5)Cl ₃ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.6.4 Cr ³⁺ (12-crown-4)Cl ₃ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.7 MnCl ₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	40
3.3.7.1 MnCl ₂ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	40
3.3.7.2 Mn ²⁺ (18-crown-6)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	40
3.3.7.3 Mn ²⁺ (15-crown-5)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	40
3.3.7.4 Mn ²⁺ (12-crown-4)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	40
3.3.8 CoCl ₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	40
3.3.8.1 CoCl ₂ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.3.8.2 Co ²⁺ (18-crown-6)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.3.8.3 Co ²⁺ (15-crown-5)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.3.8.4 Co ²⁺ (12-crown-4)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	41



3.3.9 NiCl ₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50Dioksan/%50 Su)	41
3.3.9.1 NiCl ₂ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.3.9.2 Ni ²⁺ (18-crown-6)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.3.9.3 Ni ²⁺ (15-crown-5)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	42
3.3.9.4 Ni ²⁺ (12-crown-4)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	42
3.3.7 ZnCl ₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su)	42
3.3.10.1 ZnCl ₂ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	42
3.3.10.2 Zn ²⁺ (18-crown-6)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	42
3.3.10.3 Zn ²⁺ (15-crown-5)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	42
3.3.10.4 Zn ²⁺ (12-crown-4)Cl ₂ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	43
3.3.11 %80 Dioksan-%20 Su Çözeltisi	43
3.3.12 NaCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%80Dioksan/%20 Su)	43
3.3.12.1 NaCl Standart Çözeltisinin Hazırlanması	43
3.3.12.2 Na ⁺ (18-crown-6)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	43
3.3.12.3 Na ⁺ (15-crown-5)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	43
3.3.12.4 Na ⁺ (12-crown-4)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	43
3.3.11 %85 Dioksan-%15 Su Çözeltisi	44
3.3.13 NaClO ₄ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%85Dioksan/%15 Su)	44
3.3.13.1 NaClO ₄ Standart Çözeltisinin Hazırlanması	44
3.3.13.2 Na ⁺ (18-crown-6)ClO ₄ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	44
3.3.13.3 Na ⁺ (15-crown-5)ClO ₄ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	44
3.3.13.4 Na ⁺ (12-crown-4)ClO ₄ ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	44
3.3.14 KCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%80Dioksan/%20 Su)	44
3.3.14.1 KCl Standart Çözeltisinin Hazırlanması	45
3.3.14.2 K ⁺ (18-crown-6)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	45
3.3.14.3 K ⁺ (15-crown-5)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	45
3.3.14.4 K ⁺ (12-crown-4)Cl ⁻ Çözeltisinin Hazırlanması	45
3.4 Deneyin Yapılışı	45
3.4.1 Cam Malzemelerin Temizlenmesi	45
3.4.2 Deney Metodu	46
4. BULGULAR	47
4.1 25 ⁰ C 'de Su/Dioksan Karışımlarında Eşdeğer iletkenlik Değerleri ile Karşılık gelen 18-crown-6 , 15-crown-5 ve 12-crown-4 ile NaCl , NaClO ₄ , KCl, CaCl ₂ , CoCl ₂ , CrCl ₃ ,ZnCl ₂ , NiCl ₂ ve MnCl ₂ ' nin derişimlerinin çizelgeleri ve Kompleks Oluşumu Esnasında $\kappa(\mu\text{Scm}^{-1})$ ' e Karşı $[M^{m+}]$ Grafikleri	47
4.2 Değişik Metal Tuzlarıyla Crown Eterlerin Dioksan/Su Karışımlarında Farklı Oranalarda Kompleks Oluşum Sabitleri	72
4.3 Değişik Metal Tuzlarıyla Crown Eterlerin Farklı Oranlardaki Kompleksleri için Serbest Entalpi Değerleri	74
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	76
KAYNAKÇA	82



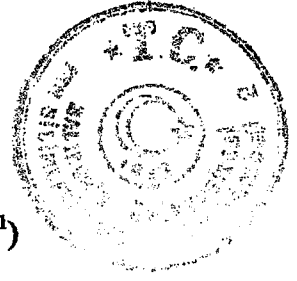
SEMBOL LİSTESİ

Simge	Tanımı	Birimi
C_M	Toplam Katyon derişimi	(mol L ⁻¹)
C_L	Toplam Ligand (crown eter) derişimi	(mol L ⁻¹)
C_A	Toplam Anyon derişimi	(mol L ⁻¹)
$[M^{m+}]$	Serbest katyon derişimi (kompleksleşmemiş)	(mol L ⁻¹)
$[M_aL_b^{m+}]$	Kompleşleşmiş katyon derişimi (kompleks derişimi)	(mol L ⁻¹)
$[L]$	Serbest ligand derişimi (crown eter)	(mol L ⁻¹)
$[A^n]$	Serbest Anyon derişimi	(mol L ⁻¹)
α	Serbest Katyonların kesri	-
η	Kompleşleşmiş Katyon kesri	-
K_c	Kompleks teşekkül sabiti	-
κ	Gözlenen iletkenlik	($\mu\text{S cm}^{-1}$)
κ_{MAm}	Elektrolit iletkenliği	($\mu\text{S cm}^{-1}$)
κ_{MaL_bAm}	Ligand - Elektrolit kompleksi iletkenliği	($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Λ_{MAm}	Elektrolitin Molar iletkenliği	($\mu\text{S cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
Λ_{MaL_bAm}	Ligand - Elektrolit kompleksi molar iletkenliği	($\mu\text{S cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
Λ	Molar iletkenlik	($\mu\text{S cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
ΔG	Gibbs serbest entalpi değişimi	(cal mol ⁻¹)
R	İdeal gaz sabiti	(cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	Sıcaklık	(K)

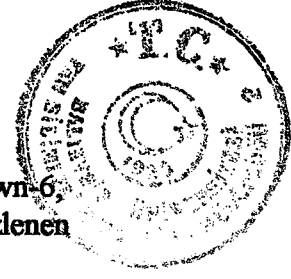


ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Bazı basit tek halkaya sahip makrohalkalı bileşiklerin açık yapısının gösterimi	2
Şekil 1.2	Dibenzo-18-crown-6 'nın RbNCS ile kompleksinin X-Işınları yapısı	5
Şekil 1.3	Dibenzo-30-crown-10 ile Potasyumun katyonik kompleksinin X-Işınları yapısı	5
Şekil 1.4	Crown sandviç kompleksleri için tipik sıralanış şekli.	6
Şekil 1.5	Bis-ligand potasyum benzo-15-crown-5 kompleksinin yapısı (gösterilen kompleks katyoniktir)	6
Şekil 1.6.	25 °C 'de Sulu ortamda K ⁺ iyonu için 18-crown-6'nın seçiciliği.	9
Şekil 1.7.	Eter gruplarıyla yer değiştirmiş Aza- türevleri	10
Şekil 1.8	Ditiyo-24-crown-8 'in açık yapısı	11
Şekil 1.9	Diokso-18-crown-6 'nın açık yapısının gösterimi	12
Şekil 1.10	Kollu makrohalkalı eterlerin genel yapısı	13
Şekil 1.11	Tipik lariat eterlerin genel yapısının gösterimi	13
Şekil 1.12	Diaza-18-crown-6 'nın türevleri	14
Şekil 1.13	Diğer kol takılı aza-crown eterlerin genel yapısının gösterimi	15
Şekil 2.1	25 ⁰ C 'de propilen karbonatta 15C5- alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı $\Lambda/(ohm^{-1}cm^2mol^{-1})$ eğrileri [50] $\textcircled{8}$:Li ⁺ , \square : Na ⁺ , \circ : K ⁺ , Δ :Rb ⁺ ve \bullet :Cs ⁺ : $[M]_t=5 \times 10^{-4}$	24
Şekil 2.2	25 ⁰ C ' de propilen karbonatta 18C6-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı $\Lambda/(ohm^{-1}cm^2mol^{-1})$ eğrileri [50] $\textcircled{8}$:Li ⁺ , \square : Na ⁺ , \circ : K ⁺ , Δ :Rb ⁺ ve \bullet :Cs ⁺ : $[M]_t=5 \times 10^{-4}$	25



- Şekil 2.3. 25°C 'de propilen karbonatta DB24C8-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) eğrileri [50] 8:Li⁺, □: Na⁺, ○: K⁺, △:Rb⁺ ve ●:Cs⁺
: $[M]_t = 4 \times 10^{-4}$ 26
- Şekil 2.4. 25°C 'de propilen karbonatta KClO₄ ve bunun DB18C6 ile kompleksi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri [50] 1: 25°C 'de propilen karbonatta alkali metal perklorat için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-1
2: 25°C 'de propilen karbonatta DB18C6, nınki olarak alkali metal perklorat'ın aynı derişimi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-2
3: 25°C 'de propilen karbonatta sabit DB18C6 derişimine karşı alkali metal perklorat derişimi adımsal bir artışı için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-3 29
- Şekil 4.1. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri. 49
- Şekil 4.2. 25°C de %80 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 51
- Şekil 4.3. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaClO₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 53
- Şekil 4.4. 25°C 'de %85 dioksan/su karışımlarında NaClO₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 55
- Şekil 4.5. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında KCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 57
- Şekil 4.6. 25°C 'de %80 dioksan/su karışımlarında KCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 59

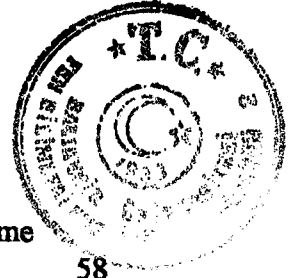


- Şekil 4.7. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CaCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı [Ca²⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 61
- Şekil 4.8. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CrCl₃ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı [Cr³⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 63
- Şekil 4.9. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında MnCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı [Mn²⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 65
- Şekil 4.10. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CoCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı [Co²⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 67
- Şekil 4.11. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NiCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı [Ni²⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 69
- Şekil 4.12. 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında ZnCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı [Zn²⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri 71



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Nomarası	Adı	Sayfa
Çizelge 1.1.	Na ⁺ ve K ⁺ 'un metanol içerisinde Şekil 1.15 de n=2 olduğu durumdaki ligandlarla kompleksleşmesi halinde LogK değerleri	16
Çizelge 2.1	Takeda ve arkadaşları tarafından (1988) 25°C 'de yaklaşık olarak eşit [M] _t değerlerinde 15C5,16C5 'in gerçek Λ_{MLAm} değerleri	28
Çizelge 3.1.	NaCl ve Na ⁺ (Crown)Cl ⁻ Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	35
Çizelge 3.2.	NaClO ₄ ve Na ⁺ (Crown)ClO ₄ ⁻ Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	36
Çizelge 3.3.	KCl ve K ⁺ (18-crown-6)Cl ⁻ Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	37
Çizelge 3.4.	Genel Olarak Standart tuz ve M ^{m+} (crown)A ⁿ⁻ Çözeltilerinin Hazırlanması	38
Çizelge 4.1.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	48
Çizelge 4.2.	25°C 'de %80 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	50
Çizelge 4.3.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaClO ₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	52
Çizelge 4.4.	25°C 'de %85 dioksan/su karışımlarında NaClO ₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	54
Çizelge 4.5.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında KCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	56



Çizelge 4.6.	25°C 'de %85 dioksan/su karışımlarında KCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	58
Çizelge 4.7.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CaCl ₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	60
Çizelge 4.8.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CrCl ₃ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	62
Çizelge 4.9.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında MnCl ₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	64
Çizelge 4.10.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CoCl ₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	66
Çizelge 4.11.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NiCl ₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	68
Çizelge 4.12.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında ZnCl ₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri	70
Çizelge 4.13.	25°C 'de dioksan/su karışımlarında NaCl, NaClO ₄ ve KCl'in 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleks oluşum sabitleri	72
Çizelge 4.14.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CaCl ₂ , CrCl ₃ ,MnCl ₂ , CoCl ₂ , NiCl ₂ ve ZnCl ₂ 'ün 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleks oluşum sabitleri	73
Çizelge 4.15.	25°C 'de dioksan/su karışımlarında NaCl, NaClO ₄ ve KCl'in 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleksleşme serbest entalpi değişimleri	74
Çizelge 4.16.	25°C 'de %50 dioksan/su karışımında CaCl ₂ , CrCl ₃ ,MnCl ₂ , CoCl ₂ , NiCl ₂ ve ZnCl ₂ 'ün 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleksleşme entalpileri	75
Çizelge 5.1	İyonik çaplar ve boşluk büyüklüğü (A°)	79



ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bizzat benimle birlikte çalışarak yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Ümit ÇAKIR bey e şükranlarımı arz ederim.

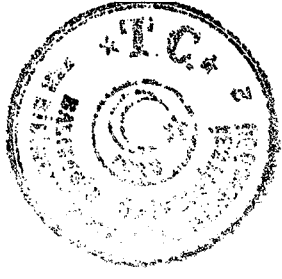
Tezimle ilgili teorik eşitliklerin geliştirilmesinde engin fizikselorganik kimya bilgilerinden faydalandığım sayın Prof.Dr. Çakıl ERK bey e içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimle ilgili kimyasallar ve teçhizat temininde desteklerini gördüğüm Ormedikal 'e teşekkürlerimi arz ederim.

Tezimle ilgili çalışmalarım esnasında sabırla ve anlayışla her türlü desteği veren kıymetli eşime minnet duygularımı sunarım.

Balıkesir - 1997

Baki ÇİÇEK



Kızım Eda' ya





1. GİRİŞ

1.1 Polieter ve İlgili Makro Halka Sistemlerinin Metal-İyon Kimyası

1.1.1 Crown Polieterler

Makrohalkalıların geçiş metal iyonlarının bazılarıyla çok kararlı kompleks oluşturduğu şimdiye kadar oldukça fazla tartışılmıştır ve bunlar doğal olarak meydana gelen porpirin ve korinlerinkine benzer özelliklere sahiptir.

1967 'de 33 halkalı polieterin sentezini açıklayan bir makale Pedersen tarafından yayınlanmıştır [1]. Şekil 1.1 'de açık yapıları gösterilen makrohalkalı bileşiklerin tümü basit mono halkalılar olup bazen koronandlar olarak genel bir makrohalkalı katagoride isimlendirilmişlerdir [2]. Pedersen 'in çalışmasında hazırlanmış olan ilk ligand Şekil 1.1 (b) 'de gösterilen ligandır. Moleküler modelinin görünüşünden ve crown-metal iyonu üzerine olan kaabiliyetinden dolayı serinin bu ve diğer üyeleri crown bileşikleri olarak isimlendirilmiştir.

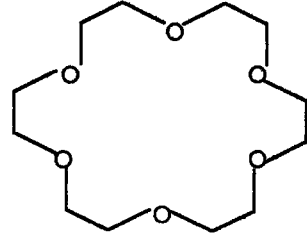
1.1.2. Basit (Trivial) Adlandırma

- 1- Bitişik hidrokarbon halkalarının türü ve sayısı,
- 2- Polieter halkasındaki atomların sayısı,
- 3- Crown sözcüğü,
- 4- Polieter halkasındaki oksijenlerin sayısı,

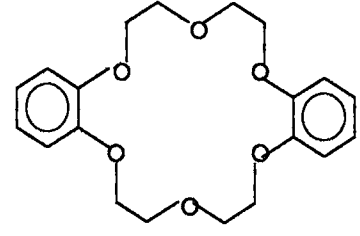
Böylece Şekil 1.1 (b) ligandı dibenzo-18-Crown-6 diye isimlendirilir.



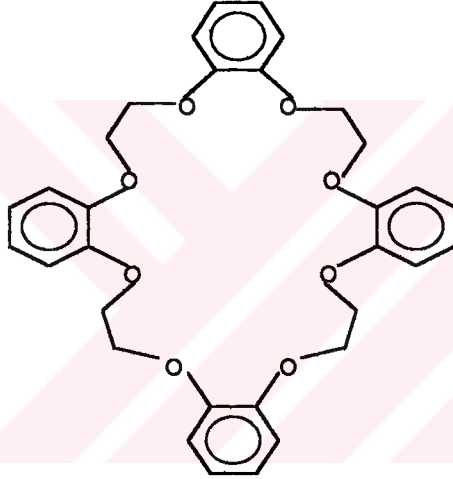
Bunu takip eden orijinal çalışmalar yeni crownların sentezini ve türetilen crown türü molekülleri aktarmıştır. Bu sistemlerin tipik özellikleri, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturma kabiliyetleridir.



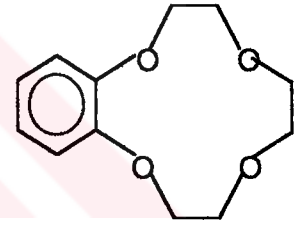
18-crown-6
(a)



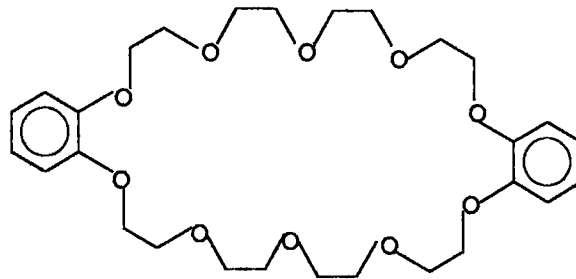
Dibenzo-18-crown-6
(b)



Tetrabenzo-24-crown-8
(c)

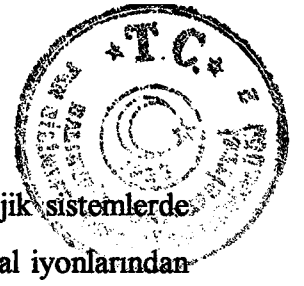


Benzo-12-crown-4
(d)



Dibenzo-30-crown-10
(e)

Şekil 1.1 Bazı basit tek halkaya sahip makrohalkalı bileşiklerin açık yapısının gösterimi



Bu tür komplekslerin çalışılmasındaki daha ileri aşama biyolojik sistemlerde Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının önemli olduğunu göstermiştir. Metal iyonlarından başka, bu polieter bileşiklerinin birçoğu ayrıca doğal bileşiklerin birçoğu için olduğu gibi diğer inorganik ve organik katyonların bir serisi için de kompleksleşme kabiliyeti sergilerler (ve sık sık spesifiklik gösterirler). Makrohalka boşluğunda (kavitesinde) uyumlu türleri içeren böyle kompleksler genel olarak saran (inclusion) kompleksler olarak bilinirler. Moleküler boşluktaki tüm substratların bağlanmasını da kapsayan genel alan evsahibi-konuk (host-guest) kimyası olarak bilinir.

1.2 Bazı Crown Eter - Metal Kompleksleri

Pedersen'in çalışmaları makrohalkalı ligandların metal-iyon kimyası çalışmasında yeni ve büyük gelişmeleri başlatmıştır. Crownlar sulu çözeltilerde büyük bir kesinlikle kararlı olan alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyeti gibi bir seri az rastlanan özellikleri sergilerler. Gerçekten bunlar geçiş metalleri haricindeki bir serinin kararlı komplekslerini verirler. Ancak geçiş metal iyonlarını zayıfça bağlarlar. Pedersen, 5 ve 10 oksijen atomlu halkaların oldukça kararlı kompleksler oluşturduğunu göstermiştir. Crownların aşağıda gösterilen metal iyonları ile yapmış oldukları kompleksler izole edilmiştir. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Ce^{3+} , Pb^{2+} metal katyonları ile eter-oksijen etkileşimleri, elektrostatik etkileşimdir.

Bu orijinal çalışmada bir çok yeni crown eter sentezlendiği için bunların kompleksleri de geniş olarak çalışılmıştır. Çok sayıda diğer iyonlarla olan (değişik geçiş iyonlarını da içeren). kompleksler karakterize edilmiştir. Metal: Ligand (1:1), (1:2), (2:3) oranlarındaki türler diğer stokiyometriye göre türler kadar iyi kristal halde izole edilmiştir.

1.2.1. X - Işınli Yapısal Çalışma

Bu tür komplekslerin önemli bir kısmı x-ışını yansımaları ile incelenmiştir. Yapılar kollektif bir biçimde basit koordinasyon geometrilerinden oldukça karmaşık olanlara doğru oldukça geniş bir aralıkta karakterize edilmiştir [3,4].



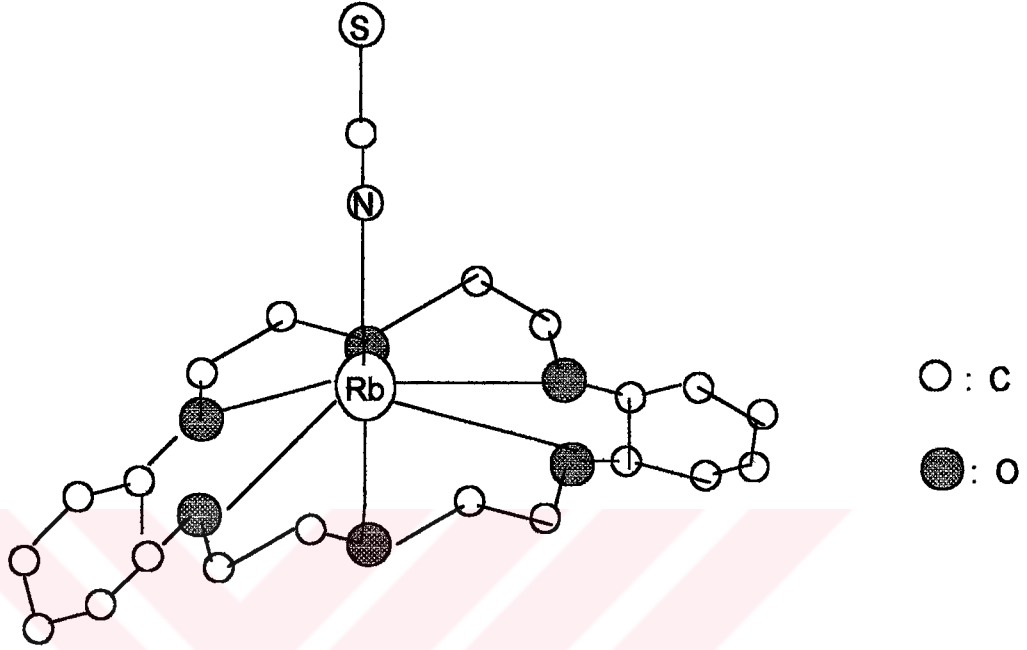
Yapılardan bir grubu crowndaki boşluk çapına uygun bir metalin varlığıyla karakterize edilmiştir. Bu tiplerin bir örneği dibenzo-14-crown-4 ve LiSCN arasındaki 1:1 kompleks yapısıyla verilmiştir [5]. Bu türlerde Li^+ yaklaşık olarak; bir karepiramidal geometrisinde NCS^- 'nin azotuna ve dört eter donörüne bağlı olarak beşli koordine eder. Elektrostatik yaklaşımlardan beklendiği gibi metal, aksiyal tiyosiyanat ligandına doğru oksijenlerin düzleminden 0.79 \AA dışarıya uzanır. Benzer bir yapı az daha küçük benzo-13-crown-4 halkasının LiNCS kompleksinde meydana gelir [6]. Yedi koordineli bir crown kompleksi daha büyük Rb^+ iyonuyla dibenzo-18-crown-6 kullanıldığında elde edilmiştir [7]. Bu durumda büyük crown, Rb^+ 'dan yaklaşık olarak eşit uzaklıkta uzanan 6 oksijen donörünün düzlemsel bir sırasını oluşturur (Şekil 1.2). Bir tiyosiyanat iyonunun aksiyal koordinasyonu koordinasyon geometrisini tamamlamak için meydana gelir.

Yapıların ikinci bir grubu bükülmenin (katlanmanın) olmadığı bir konfigürasyonunda metal iyonunun yarıçapına göre oldukça büyük olduğu zaman oluşur. Böyle bir durumda crown normal bir şekilde katyonun etrafını saracaktır (oksijenlerin hepsi koordine olmaktadır). Alternatif olarak özel durumlarda crown kendi boşluğunda iki metal iyonunu da koordine edebilir. Kuşatma düzenlenmelerinin bir örneği K^+ ve dibenzo-30-Crown-10 arasındaki 1:1 kompleksiyle verilmiştir (Şekil 1.1 (e)). Kompleksleşmede ligand tüm 10 oksijenin koordinasyonu durumunda K^+ iyonunun etrafında katlanmıştır. Fakat düzlemsel değildir (Şekil 1.3). İyodür iyonu koordine olmadan kalır [8]. Katlanmayla makroholkalı K^+ iyonunun sterik ve elektronik ihtiyaçlarına daha çok uymak için boşluğunu (üç boyutlu) küçültür.

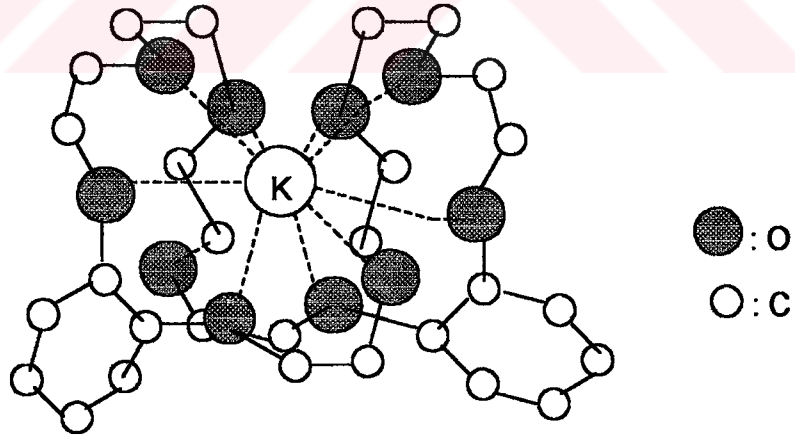
Komplekslerin son grubu, metal iyonunun crown boşluğuna uymada oldukça büyük olduğu durumlarda ortaya çıkar. Komplekslerin 1:1 'den daha büyük ligand - metal oranlarını sergilediği dönüşümlere bir meyili vardır. Böyle durumların bir kısmında bileşikler 1:2 ve 2:3 (M:L) stokiyo metrililerini gösterirler. Tipik bir örnek Şekil 1.5 'da gösterilmiştir. Bu konudaki ilk örnek benzo-15-Crown-5 ile KI 'ün 1:2 kompleksiyle verilmiştir [9]. Potasyum iyonu bir



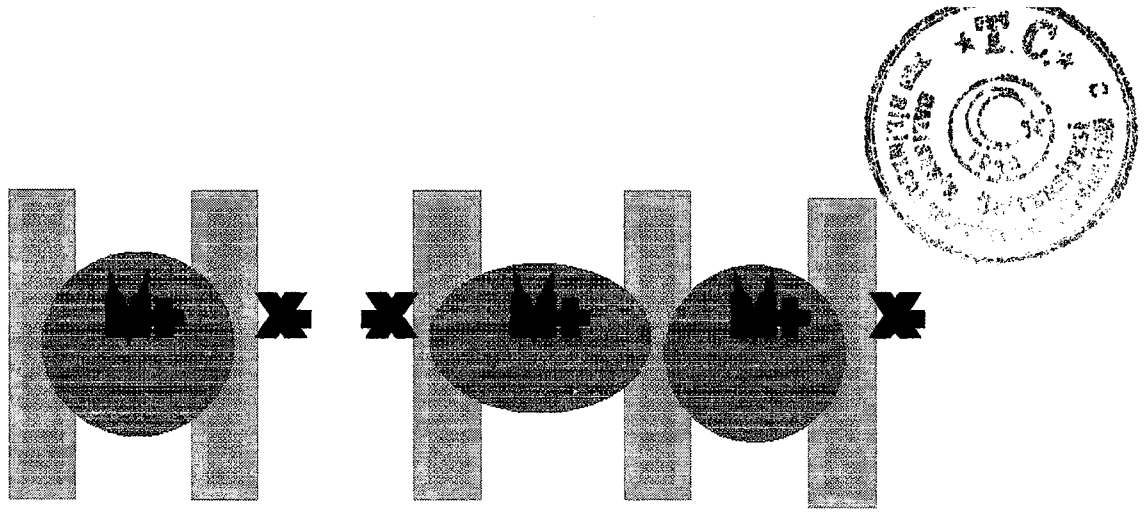
pentagonal anti-prizmatik koordinasyon geometrisini gösteren iki ligand molekülünden oksijen donörünün sandviç simetri merkezinde uzanır.



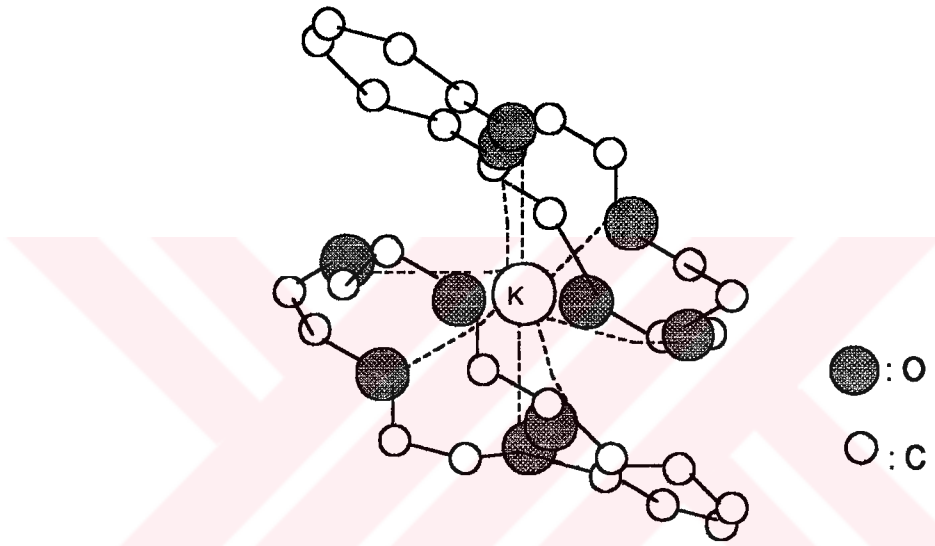
Şekil 1.2 Dibenzo-18-Crown-6'nın RbNCS ile kompleksinin x-ışınları yapısı



Şekil 1.3 Dibenzo-30-Crown-10 ile Potasyumun katyonik kompleksinin x-ışınları yapısı



Şekil 1.4 Crown sandviç kompleksleri için tipik sıralanış şekli.



Şekil 1.5 Bis-ligand potasyum benzo-15-Crown-5 kompleksinin yapısı
(gösterilen kompleks katyoniktir)

1.2.2. Daha İleri Yaklaşımlar

Verilen crown-metal kompleksi stokiyometrisinin sadece halka boyutuyla etkilenmediğini belirtmek gerekir. Aynı zamanda metal üzerindeki yük yoğunluğunun içerdiği diğer faktörlerin bir serisi ve anyonun doğası etkili olup farklı konformasyonlardaki crown bağıl gerilme enerjileri tüm durumlara katkıda bulunabilir.

Bunun gibi katı bir crown kompleksinin bilinen stokiyometrisi gerçek metal-ligand bağlanma durumlarının ister istemez güvenilir bir ölçümü değildir. Dibenz-18-crown-6 ile RbSCN nin kompleksi katıdaki 2:3 oranındaki bilinen bir metal : ligand oranına eşittir. Bununla beraber x-ışınları yapı aydınlatması göstermiştir ki gerçekte



kafesteki crown moleküllerinin üçünden bir kompleks kristali Rb^+ iyonu içermez, böylece $RbSCN$ ile bu crown kompleksinin gerçek stokiometri 1:1 'dir.

1.3. Metal-İyon Seçimli Crown Eterler

Toprak alkali metalların kompleksleri doğal olarak oluşmuş bir kısım antibiyotiklerin tavrını hatırlatır ve benzer sonraki crownlar kısmi iyonlar için sık sık dikkate değer seçimlilik sergilerler. Crownların birçoğu için seçimliliklerini gösteren termodinamik faktörler geniş çapta çalışılmış olup, bu tür parametreler boşluk boyutu, mevcut donör atomlarının sayısı, kompleks oluşumunda mevcut halka konformasyonları ve içerilen değişik türlerin solvasyon enerjileri ile ilgili sonuçları kapsar.

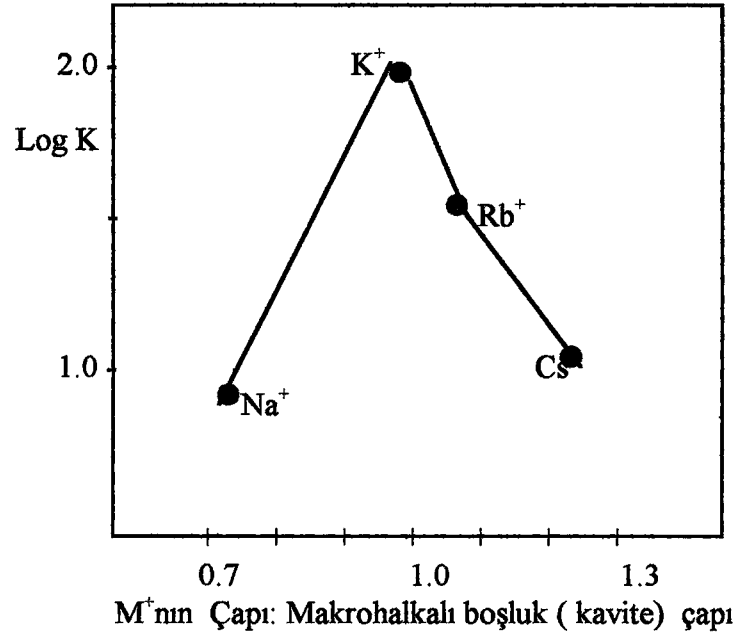
1.3.1. Makrohalka Boşluk Büyüklüğüyle İlgili Yaklaşımlar

Küçük halkalı crownlar için artan bağlanma eğilimi katyonun iyonik yarıçapı düzlem konformasyonundaki crown'un boşluk büyüklüğüne uygun olduğunda meydana gelir. Örneğin 18-crown-6'nın yaklaşık olarak hesaplanan boşluk yarıçapı 1.38 \AA olup alkali metallardan 1.38 \AA iyonik yarıçaplı K^+ ile kuvvetli kompleks formlarına sahiptir [10]. 18-crown-6 K^+SCN komplekslerinin x-ışınları çalışması potasyumun yaklaşık düzlemsel (planar) davranışta katyonun etrafında doğrusal bir şekilde sıralanmış eter oksijenleriyle gergin olmayan bir tarzda makrohalka boşluğunu doldurduğunu teyid eder [11]. Na^+ ile 18-crown-6'nın $NaNCS$ kompleksinin x-ışınları çalışması K^+ türlerine oranla kararlılıkta azalmanın yansımaları gösterir. Bu komplekste koordine 18-crown-6 eğiktir. Öyleki bir donör oksijeni diğer beşinin oluşturduğu yaklaşık düzlemin dışına uzanır [12]. Oksijen donör'ün bu düzlemsel olmayışı düzlemsel (planar) konformasyondaki 18-crown-6'nın makrohalka boşluğu için metalin ideal uyumdan saptığını gösterir. Bununla birlikte Şekil 1.6'da gösterilen kararlılık modelinin orjinleri basit boşluk büyüklüğü yaklaşımlarıyla net bir şekilde fikir vermeyebilir. Çünkü bu iyonların crown komplekslerinin nisbi kararlılıkları yapıcı bir şekilde solvasyon etkisiyle de etkilenir [13].



Gerçekten 18-crown-6 için Şekil 1.6 'da gösterilen gözlenen kararlılık sabiti sıralamasının farklı çözücülerde değişebildiği gösterilmiştir [14].

Yukarıda tartışılan tipin boşluk büyüklüğü etkileri, büyük crownların kompleksleşme kabiliyeti düşünüldüğünde artık önemli değildir. Bunlar için kompleksleşmede tüm uygun oksijen donörlerinin tam iştiraki için icabet, oldukça büyük öneme sahip olabilir. Tam iştirak, crown ve metal katyonu arasındaki maksimum elektrostatik etkileşmenin meydana gelmesiyle sonuçlanacaktır ve bu sebepten kompleks oluşumunun daha uygun bir entalpi terimiyle sonuçlanacağı beklenecektir. Bu yalnızca daha küçük crown halkaları için böyledir. Burada kompleksleşmenin en uygun entalpisi makro halka boşluk büyüklüğüne metal iyonu yarıçapının normal bir şekilde tam uyumuna karşılık gelecektir. Bununla beraber bazen daha küçük iyonlara, büyük iyonlar (sezyum gibi) için seçimlilik göstermeye meyilli tek büyük halkalı crownlar da bulunur. Bu özellik oldukça büyük kolaylıklar sağlayabilir. Öyle ki büyük iyon bu tür büyük halkalarda mevcut donör oksijenlerini artan sayıda birbirine uygun duruma getirebilir. Bir anlamda bu tür halkaların, serbest metal iyonunun etrafındaki doğal çözücü kabuğu için bir sentetik yer değişimi sağladığı düşünülebilir. Bununla beraber önemle üzerinde durulmalıdır ki daha önceki açıklamalar ışığında birçok crown ligandlar ile metal-iyon ilgisi (affinitesi) gösterimini yaklaşık olarak genellemek oldukça zordur. Metalin boşluğa tam uyumu fikri yalnızca sınırlı fayda sağlar. Bununla beraber seçimlilik yani bir çok crown için gözlenen seçimlilik analitik kimyada çok sayıdaki uygulamalara öncülük eder [15]. Bunlar çözücü ekstraksiyonunda belirteç olarak crownların kullanımını, yeni iyon seçimli elektrotların gelişimini ve metal iyon ayırımı için kromotografik materyaller veren polimerik taşıyıcılarla crownların ilgisini içerir.



Şekil 1.6. 25 °C 'de Sulu ortamda K⁺ iyonu için 18-Crown-6 'nın seçiciliği.

1.4. Karışık Donör Crown Eterler

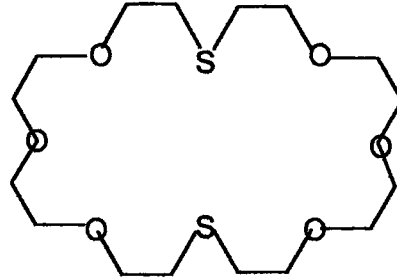
1.4.1. Bazı Crown Eter Örneklerinin Gösterimi

Eter oksijenlerinin bitişiğinde diğer heteroatom türlerini de içeren çok sayıda crown makrohalkalıları sentezlenmiştir. Bu türlerin ilk örnekleri Lehn ve arkadaşları tarafından O₄N₂-sistemi Şekil 1.7 (a), diaza-18-crown-6 (1.5) de gösterilen süreç'e göre sentezlenmiştir [16].

Aromatik azacrownlar da sentezlenmiştir. Örneğin; o-hidroksi anilinin uygun dikloro polieter ile kondenzasyonu benzo-12-azacrown-4 veya benzo-15-azacrown-5 Şekil 1.7 (b) 'yi verir [17]. 2,6 Dibromo piridinden çıkarak piridin içeren crownlar Şekil 1.7 (c) 'de elde edilmiştir [18,19].



ortamda etanol içinde bir dikloro polieter ile tiyoglikol veya uygun bir polieter ditiyolun halkalaşması ile hazırlanmıştır [20].



Şekil 1.8 Ditiyo-24-Crown-8 'in açık yapısı

1.4.2. Kompleks Kararlılığı Üzerine Etkiler

Yapısal olarak, karışık donör crownların şimdiye kadar anlatılan iki büyük makrohalkalı kategori arasında bulunduğu düşünülebilir ve bunların özellikleri her bir katagorininkilerin bağlanmaları ile bağlantılıdır. Ancak, bu tür halkaların alkali metaller ile daha az kararlı kompleksler formundayken (sadece eter donörleri içeren karşılık gelen halkalar ile orantılı) geçiş ve diğer ağır metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaya meyilleri vardır. Örneğin; Metanol de K^+ ile Şekil 1.7 (a) diaza türevleri için bağlanma sabitinin logaritması 2.0 'dir. Halbuki analogu olan 18-crown-6 için bu değer 6.1 'dir. Su için de $Ag(I)$ 'in kompleksleşmesi için karşılık gelen logaritma değeri sırasıyla 7.8 ve 1.6 'dır [21].

Çözelti ölçümleri diaza-18-crown-6 'nın geçiş metal iyonlarıyla az çok kararlı kompleksler oluşturduğunu teyid etmiştir [22, 23]. Halkaya azot donörlerinin sokulması üzerine farklı kompleksleşme etkileri polieter gruplarının elektrostatik (İyon-dipol) bağlama özelliklerinden çok daha baskın olarak kovalent etkileşen bu donörlerin kabiliyetini yansıttıkları gözlenir. diaza-18-crown-6 ligandının $Cu(II)$ kompleksi izole edilmiştir. X-ışını yapısı göstermiştir ki $Cu(II)$ iyonu makrohalkanın boşluğuna yerleşmiştir ve halkadan dört uygun oksijenin yalnızca ikisiyle her iki azot atomu tarafından bağlanmıştır [34].



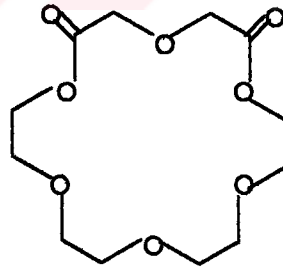
Crown bileşiklerinde eterlerin tiyo eterlerle yerdeğişimi de ayrıca alkali metallere olan ilgiyi azaltır ve yine Ag(I) gibi ağır metaller ile çok daha kuvvetli kompleksleşmeye olan eğilimi gösterir (Şekil 1.8 bakınız) [25, 21].

1.5. Substitüe Crown Polieterler

1.5.1. Halka Substitüentlerinin Etkisi

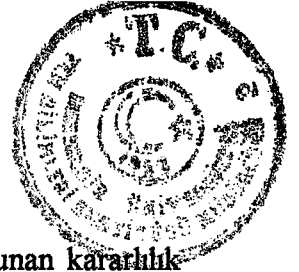
Verilen bir crown'un katyon seçiciliği halka substitüentlerin değişikliği ile değişebilir. Örneğin dibenzo-18-crown-6 molekülü genel olarak substitüe olmayan 18-crown-6 türevinden daha zayıf bir ligandır. İlk bahsedilenlerdeki elektron çekici benzen substitüentlerinin varlığı birbirine yakın gruplarının donör kapasitesini azaltır. Bununla beraber, aromatik grupların siklohegzanil halkalarına indirgenmesi sonraki ürün için artan bağlama gücü doğurur.

Crownlara karbonil grublarının bağlanması bu ürünleri valinomisin gibi doğal iyonofor antibiyotiklere yapısal olarak daha yakın yapar.



Şekil 1.9 Diokso-18-Crown-6'nın açık yapısının gösterimi

18-crown-6'nın diokso türevi (Şekil 1.9.) benzen içinde 50°C 'da 48 saat boyunca tetraetilen glikol ve diglikolik asit klorür ün kondenzasyonu ile %35 verimle hazırlandı [26, 27]. Bu ürün metanol içinde Na⁺, K⁺ ve Ba²⁺ için bağlanma sabitleri vermiş olup asıl crown için olandan 10², 10⁴ kez daha az kararlıdır. Bu düşük sabitler bu durumdaki kompleksleşme için daha küçük ΔH değerlerinin bir yansımasıdır.

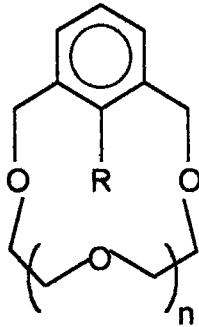


Bu çalışmada (Şekil 1.9.) ve 18-crown-6 'nın her ikisi için bulunan kararlılık sabiti $Ba^{2+} > K^+$ sırasında düşme göstermektedir, fakat valinomisın için bunun ters sıralaması bulunmuştur.

1.5.2. Bir Donör Atomuna Birleştirilmiş Halka Substitüentleri

Kompleks oluşumu üzerine bir donör atomu ihtiva eden ligand substitüentlerinin etkileri çalışmasında Şekil 1.10 da gösterilen makro halkalı eterlerin 1,3-kilen türevleri hazırlanmıştır. (-R) Fonksiyonel grupları içeri doğru yönelmişlerdir. Öyle ki uygun donörler varlığında bunlar ilave koordinasyon yerleri olarak hareket edebilirler [28, 29]. 15-, 18-, 21- ve 30 üyeli halkaların karboksilik asit türevlerinin anyonik formlarının sudan diklor metana Li^+ , Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} nın taşınma kabiliyetleri araştırıldı. Bu iki çözücü arasında bir katyonun dağılımı halka büyüklüğüne bağlı olarak bulundu; 18 üyeli türler Li^+ için, 21 üyeliler Na^+ için, 30 üyeliler K^+ için en iyi olarak bulunmuşken, Ca^{2+} için 18 üyeli halka yine en etkili taşıyıcı olarak bulundu.

Şekil 1.10 'da gösterilen tipteki crownlar makrohalkaya doğrudan bağlı olmayan ilave bir donör fonksiyonu uyarlaması ile crownların bir kategorisini teşkil eder. Çok sayıdaki diğer türevleri sentezlenmiş olup bunlarda ilave donör fonksiyonları kollar vasıtasıyla crown halkasına bağlanmıştır. Bir sonraki kesim de bu kollu crownlar anlatılmıştır.



R = H, Cl, Br, CN
COOH
CH₂OH
COOCH₃
CH₂OCH₃
OCH₃

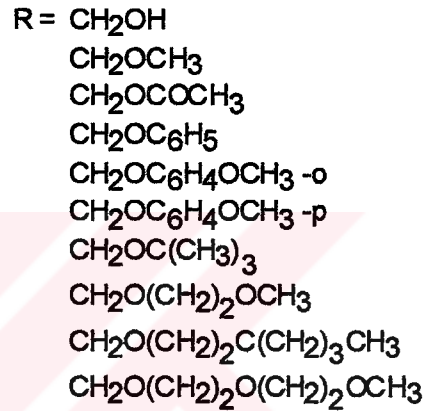
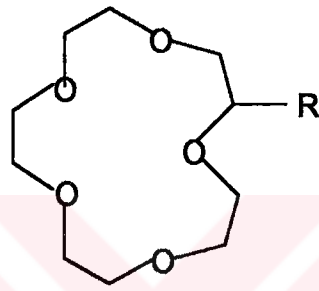
Şekil 1.10 Kollu makrohalkalı eterlerin genel yapısı



1.6. Takılmış Donör Grupları İhtiva Eden Crown Polieterler

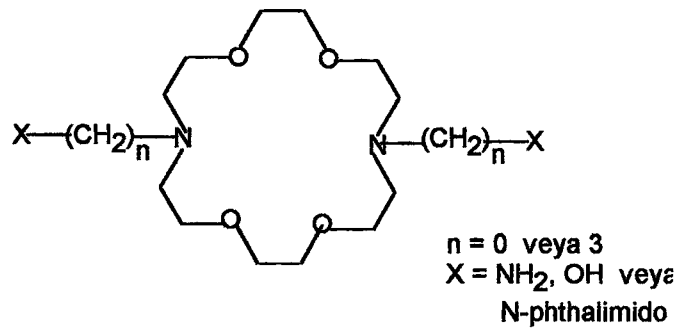
1.6.1. Lariat Crown Eterler

Crown halkasına bağlı bükülebilir zincirler üzerinde ilave bağlanma yerlerine sahip "Lariat" crown eterlerinin bir kısmı sentezlenmiştir [30]. Yapısal olarak bu türler halkalı "koronand" ve açık zincir katagorilerinin her ikisiyle de ilgilidir. Bunların kompleksleri genellikle nisbeten basit crownunkilere ilave kararlılık gösterirler.



Şekil 1.11 Tipik lariat eterlerin genel yapısının gösterimi

Tipik lariat eterleri Şekil 1.11 'de genel yapıda gösterilmiştir. Bu ligand serilerinin (CH₂Cl₂/Su içinde) Na⁺/K⁺ için ekstraksiyon kabiliyeti (ve seçimliliği) pikrat anyonlarının varlığında belirlenmiştir. Ekstraksiyonun artması molekülün makro halka kısmında bağlı bir metal ile aksiyal etkileşme için doğrudan yönelmiş donör atomlarına sahip bağlı gruplar durumunda ortaya çıktığı bulunmuştur. Örneğin Na⁺ 'un ekstraksiyonu Şekil 1.11 deki R 'nin para- durumundan çok -CH₂OC₆H₄OCH₃ 'ün orto-türevleri durumunda ikili bir faktörle artmıştır.



Şekil 1.12 Diaza-18-Crown-6 'nın türevleri

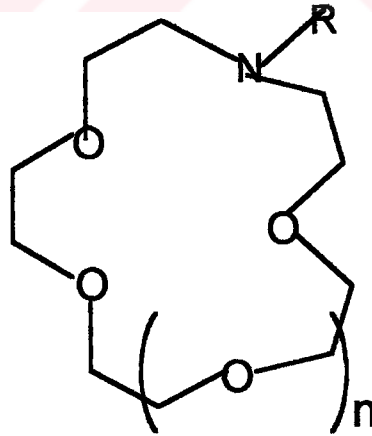


En sonuncular yapamasa da baştaki lariat türevleri Na^+ ile aksiyal etkileşimde metoksi gruplarını sıraya dizebilirler. Baştaki lariatlar durumunda ortamın ekstraksiyon kaabiliyeti şüphesiz hem alkali iyon üzerindeki yükün artan nötralizasyonun hem de yan grubun koordinasyonu ile iyonun muhafazasıyla ilave lipofiliklik artışının bir sonucudur.

Şekil 1.12 'de gösterilen diaza-18-crown-6 'nın bir seri türevi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Su}$ sisteminde Li^+ , Na^+ ve K^+ pikratları ihtiva eden ekstraksiyon çalışmaları için de kullanılmıştır [31]. Makro halkalı ailesine oranla N, N' türevleri bu sistemler için gözlenen seçimliliklerde biraz azalma olmasına rağmen bu iyonların artan ekstraksiyonuna öncülük eder.

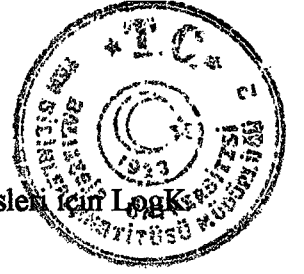
1.6.2. Diğer Kol Takılı Sistemler

Çok sayıda diğer kol takılı crownlar sentezlenmiştir. Şekil 1.13 'de gösterilen sistemde R 'ler artan oksijen donörlü alifatik türevlerin bir serisini göstermek üzere detaylı bir şekilde çalışılmıştır [32-34].



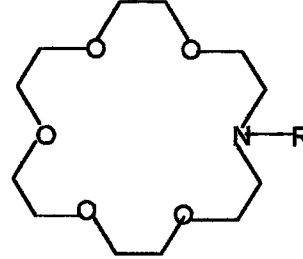
Şekil 1.13 Diğer kol takılı aza-crown eterlerin genel yapısının gösterimi

Bir kez daha, bu türler substitüe olmayan benzerlerinin komplekslerinden daha kararlı olan Na^+ ve K^+ komplekslerini verirler. Bu Çizelge 1.1 'de $n=2$ olduğu



durumlarda aza-18-crown-6 'nın iki ligand serisinin Na^+ ve K^+ kompleksleri için LogK değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.1 Na^+ ve K^+ 'un metanol içerisinde Şekil 1.15 'de $n=2$ olduğu durumdaki ligandlarla kompleksleşmesi halinde LogK değerleri



R= $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ile kompleksler

Metal	y=0	y=1	y=2	y=3
Na^+	2.8	4.8	4.3	4.3
K^+	4.2	5.5	5.9	5.7

R= $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{CH}_3$ ile kompleksler

Na^+		5.5	5.7	4.3
K^+		5.4	-	6.0

1.7. Çözünürlük ve Crown Kompleksleşmesi

Daha önce tartışılan kesimlerden de anlaşılacağı üzere çözünürlükteki çarpıcı değişiklikler genellikle crownları içeren kompleksleşmeye eşlik eder. Böylece tuzların varlığında bu ligandlar kompleks teşekkülü sebebiyle ligand ve tuzun her ikisinin çözünürlüğündeki müşterek artışı meydana getirebilir.

Bazen bu tür etkiler çok önemlidir, örneğin, dibenzo-18-crown-6'nın metanoldeki çözünürlüğü 1×10^{-3} mol/dm³ 'tür. Halbuki potasyum tiyosiyanat kompleksinin çözünürlüğü 1.07×10^{-1} mol/dm³ olup yüz kat daha büyüktür [1]. Birçok basit crown eter suda çok az çözünmesine rağmen, kompleksleştiğinde bu tür moleküllerin hidrofilik iç kısımları maskelenir. Ancak, bir crown ile Na^+ veya K^+ gibi lewis asitlerinin kuşatılması sistemin lipofilikliğinde bir artışı sağlar. Apolar çözücülerde

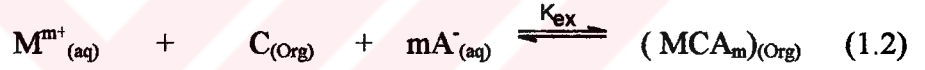


kompleksleşen katyona eşlik eden daha büyük çözünürlük (karşıt iyon çiftiyon çifti olarak) analitik ve sentetik organik kimyanın her ikisin de de çok sayıda uygulamalara öncülük eder.

1.8. Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar

Halihazırda tartışıldığı gibi crownlar çözücü ekstraksiyon sürecini içerebilir. Burada inorganik reaktif bir fazdan (genellikle sudan) bir karışmayan organik faza aktarılır (bazen seçimli olarak). Ekstraksiyon, katyonik crown kompleksi ve karşıt iyon arasındaki iyon çifti oluşumunu içerir [35].

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



Burada;

$$K_{ex} = \frac{[MCA_m]_{(Org)}}{[M^{m+}]_{(aq)} [C]_{(Org)} [A^{-}]^m_{(aq)}} \quad (1.3)$$

Metal iyonu (M^{m+}) ve A^{-} karşıt iyondur. MCA_m , bunları içeren crown (C) kompleksi arasında meydana gelen iyon-çiftidir. İlave edilmelidir ki ekstraksiyon derecesi anyon-bağımlıdır. Örneğin, bir organik faza alkali bir metalin ekstraksiyonu, pikrat gibi büyük bir anyon karşıt iyon olma durumunda artar. Alkali metal pikratların 18-Crown-6 'nın varlığında benzene olan ekstraksiyonu $K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+} > Na^{+}$ sırasında azalma gösterir [36]. Divalent iyonlar da ayrıca ekstrakte edilebilir. Benzende 15-crown-5 için sudan pikrat ekstraksiyon katsayısı $Pb^{2+} > Sn^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+}$ sırasında düşme gösterir [37]. İlginç bir analitik uygulama kloroformda disiklo hegzil-18-crown-6 'nın sütteki Sr^{2+} 'u Ca^{2+} 'dan ayırmasıdır. Bu süreç sütte $^{98,90}Sr^{2+}$ 'un hesaplanmasında uygulanabilir [38].



Analitik uygulamalardan ayrı olarak sentetik organik kimyada crownların kullanım raporları oldukça geneldir. Genellikle bir inorganik reaktifin çözünürlüğü (potasyum permanganat gibi) veya benzen gibi bir organik çözücüde serbest bir karşıt iyonun oluşturulması (florür iyonu gibi) bu raporların birçoğu için temel oluşturur.

1.9. Sentetik Organik Kimyada Crown Eterler

Geniş uygulama alanları bulunan crownların (ve bunların üç boyutlu benzerleri-kriptandlar) bir alanı sentetik organik kimyadır. Makrohalkalı polieterlerin kullanımını içeren reaksiyonlar: Sabunlaşma, esterifikasyon, redoks reaksiyonları, nükleofilik substitüsyon (florinasyon, alkoksilasyon, nitrasyon v.b.), eliminasyon (karben ve nitren oluşumu, dekarboksilasyon v.b.), kondenzasyon (alkilasyon, arilasyon v.b.), Witting reaksiyonları, Cannizaro reaksiyonları, Micheal katılmaları ve birçok sentetik diğer süreçler [39-41]. Bu tür reaksiyon süreçlerinin çeşitliliğinden dolayı, tüm bu büyük aktif alanın burada anlatılmaya çalışılması olanaksızdır.

1.9.1. Çıplak Anyonların Çözünürleştirilmesi ve Oluşturulması

Sentetik organik kimyada crownların kullanımı; substitüsyon, eliminasyon ve ayrılma reaksiyonları ile organik çözücülerde metal tuzlarının bir serisinin çözünürlüğünün arttırma kapasiteleri, bunların kendi halkalarının doğasında bulunan kimyasal kararlılığa dayanır. Çok kullanışlı bir reaktif olarak bunların başarıları aprotik çözücüdeki bir sıkı iyon çifti oluşumu sebebiyle (metal iyonu ile mevcut karşıt iyon arasında) bir alkali metal tuz katyonu kompleksi için crownların yeteneğini yansıtır. Sistemin polaritesinde azalma kısmen organik ortamdaki bu tür reaktiflerin çözünürleştirilmesinden kaynaklanır.

Örneğin; karşıt iyon florür olduğunda bu iyonun bir nükleofil olarak (ve bir baz olarak) etkinliği arttırılabilir. Bu şartlar altında florür çıplak anyon olarak isimlendirilir ve en iyisi yalnızca çok zayıfça solvatize edilmiş olarak düşünülebilir.

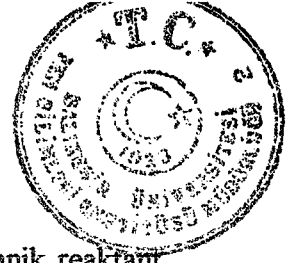


Sonuç olarak yüksek yük yoğunluğu (artan baz kuvvetinden ortaya çıkan) ile daha az etkili boyutunun (sterik engel etkilerinin ortadan kalkmasına karşılık gelen) her ikisi bir nükleofil olarak hareket kabiliyetini artıracaktır.

Üç boyutlu polieter kafesinin (kriptandlar) genellikle çıplak anyonların oluşturulmasında en büyük etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Tüm bunlarla beraber metal iyonu polieter kafesiyle tam olarak sarılmıştır ve böylece en iyi yük ayırımı başarılmıştır. Crownlar durumunda bu tür tam sarma normalde oluşmaz ve bu sebepten karşıt anyon kompleksleşmiş metal katyonu ile doğrudan asosiye olmaya daha isteklidir. Böyle durumlarda kullanılan çıplak iyon tabiri biraz yanlış bir terim olur.

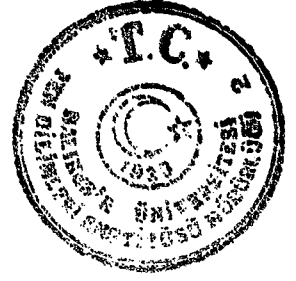
1.9.2. Faz Transfer Katalizörleri

Bu tip polieterler şu ana kadar açıklandığı üzere homojen reaksiyonlarda kullanıldığı gibi iki farklı fazda bulunan reaktiflerin arasında kataliz reaksiyonları için kullanılabilir (bu fazlar: ya sıvı/sıvı veya katı/sıvıdır). Bunun için de polieter yalnızca katalitik miktarlarda mevcut olup bu süreç faz transfer katalizörü olarak adlandırılır. Bu tür bir süreç'in etkisi birkaç faktöre bağlıdır. Bunlardan önemli iki tanesi: Taşıma yapan polieter kompleksinin kararlılık sabiti ve kullanılan polieter katalizörünün lipofilikliği, burada faz transfer katalizörlerinin enerji konumunda karışıklıklara sahip olduğu bilinmelidir. Örneğin, normalde ısı gereken reaksiyonlar çıplak anyonlar varlığında oda sıcaklığında oluşabilir. Tipik bir sıvı/sıvı tipindeki faz transfer katalitik reaksiyonu bir sulu fazda sodyum veya potasyum siyanür kullanılan organik bir fazdaki alkil halojenürün siyanasyonu. Bu fazlar hem karıştırılıp hem de ısıtma bir arada yapıldığında çok az bir reaksiyon meydana gelir. Ancak az bir miktar crown eter ilavesi ile (veya kriptand) gerekli nitrilin meydana gelmesi sağlar. Crown siyanür iyonunun kompleksleşmiş potasyum ile iyon çifti şeklinde organik faz içine taşınmasına müsaade eder. Diğer polieterler vasıtasıyla olan sıvı- ligand ikili faz reaksiyonları anyon takviyeli C-alkilasyonları, oksidasyonlar ve (borhidrit) indirgeme reaksiyonlarını içerir. Böyle durumlarda organik fazdaki organik substrat ve katalitik miktardaki polieter gerekli anyonik reaktifin doygun sulu çözeltisiyle çalkalanır.



Katı/sıvı tipi faz transfer katalizinde organik faz (çözünmüş organik reaktant ve az miktarda crown içeren) katı inorganik tuz ile doğrudan karıştırılır. Böyle bir süreç susuz koşullarda reaksiyonu ilerlettiği için bu bir avantajdır. Örneğin hidroliz bir yarışmalı reaksiyonda mümkün olduğunda avantaj ortaya çıkar.

Crown eterler açık yapılarından dolayı bir katı kristalden katyonları kolaylıkla çıkarabilir ve birçok katı/sıvı faz transfer reaksiyonları için sık sık seçimli katalizördür. Çözünmeyen polimerik substratlara bağlı crown eterler sıvı/sıvı sistemleri için faz transfer katalizörleri olarak kullanılır. Böyle sistemlerin kullanılmasında katalizör üçüncü bir çözünmeyen faz formundadır. Bu süreç "tri faz katalizi" olarak bilinir [42]. Bu düzenlenme reaksiyonu tamamlamada avantaj teşkil eder. Katalizör reaksiyon çözeltisinden kolaylıkla ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir [43]. Bu durumda kolay ayrışma, gerekli organik ürünün saflaştırılmasına çok yardımcı olabilir.



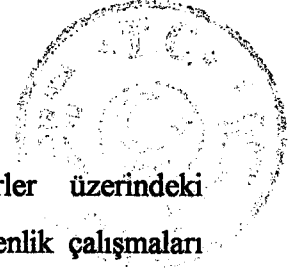
2. KATYON-MAKRO HALKALI KOMPLEKSLERİN ÇÖZELTİLERDE KONDÜKTOMETRİK DAVRANIŞI

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

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

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

Çözeltilerde crown bileşiği-kasyon komplekslerinin yapıları kompleks teşekkül sabitleri gibi yukarıda bahsi geçen üç iletkenlik parametrelerinden (hareketlilik, K_D , a°) hesaplanır. Buna ilaveten çözücüler ve anyonlar ile crown bileşiği-kasyon komplekslerinin etkileşme bilgisi ayrıca bu üç iletkenlik parametrelerinden elde edilir. Hem



iyon-çifleri hem de serbest iyonların her ikisi ile polimerler üzerindeki makroheterohalkalı ligandların bağlanma özellikleri hakkındaki iletkenlik çalışmaları başka yerlerde de açıklanmıştır [44]. Bu sebepten yalnızca monomerik ve elektriksel nötral crown bileşikleri buradaki açıklamalarımızda konu edilmiştir.

2.1 İletkenlik Veri Analizi

2.1.1 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

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

2.1.2. Deneysel Teknikler Ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

[45,46] Crown bileşiği-katyon komplekslerinin oluşum sabitleri bulunması için deneysel süreç aşağıdaki gibidir. Bir elektrolit çözeltisi iletkenlik hücreğine yerleştirilir (hacim 300-500 cm³) ve çözeltinin iletkenliği ölçülür. Crown bileşiği derişiminin çözeltinin direncindeki değişiklik çok az olana kadar arttırılması etkilidir, burada çoğu kez crown bileşiğinin toplam derişimi elektrolitinkinin 5-10 katı kadar büyüktür. Hücredeki çözeltinin direnci crown bileşiği derişimindeki her bir değişmeden sonra ölçülür.

Kompleks teşekkülünü belirlemek için Frensdorff (1971) KCl-metanol çözeltisinin ve disikloheksan-18-crown-6 (DCH18C6) (izomerlerinin karışımı) çözeltisi ile CHCl₃-CH₃OH karışımının (90:10 v/v) bir KCl çözeltisinin kondüktometrik titrasyonunu yaptı. Bir önceki sistem için, molar iletkenlik, Λ , $[L]_t/[M]_t$ 'deki bir artışla azalır. Burada $[L]_t$ ve $[M]_t$ sırasıyla toplam crown eter ve alkali metal derişimleridir. Sonraki sistem için tersi de doğrudur. Artan Λ 'nın KCl ile



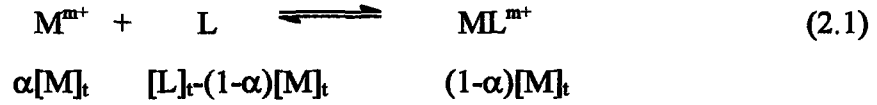
DCH18C6 kompleksleşmesinin neden olduğu iyon çiftlerinin disosiyasyonunu yansıttığı not edilmiştir. Bu örneğin gösterdiği şekilde 25°C de propilen karbonatta $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri Şekil 2.3 'de verilmiştir [46]. Şekil 2.1 , 2.2 ve 2.3 sırasıyla 15-crown-5 (15C5), 18-crown-6 (18C6) ve dibenzo-24-crown-8 (DB24C8) durumlarına karşılık gelir. Şekil 2.3 deki $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri 15C5-Li⁺ ve Na⁺ ve Li⁺-18C6 ve DB24C8 sistemleri için hariç crown eter derişimindeki bir artma ile Λ nın azalmasını gösterir. Bu kompleksleşmenin crown eterler ve alkali metal iyonları arasında oluştuğunu göstermektedir ve bu crown eter-alkali metal iyon kompleksleri serbest alkali metal iyonlarından daha az hareketlidirler. 15C5-Li⁺ ve Na⁺ sistemlerinin $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri 15C5 derişim artışına karşı Λ daki bir artmayı gösterir. Bu Li⁺ ve Na⁺ ile 15C5 'in kompleksler formunda olduğunu gösterir ve 15C5 komplekslerinin karşılık gelen alkali metal iyonlarından daha hareketli olduğunu gösterir.

Li⁺-18C6 ve DB24C8 sistemlerinde crown eter derişimindeki artmaya rağmen Λ daki değişme ihmal edilebilir. Sonuç olarak Li⁺-18C6 ve DB24C8 sistemlerinde kompleks teşekkül sabitinin kondüktometrik belirlenmesi imkansızdır. İki faktör crown eter derişimindeki artmaya rağmen Λ daki ihmal edilebilir bir değişme için yanıt vericidir: (1) Crown bileşikleri ve katyonlar arasında kompleksleşme güç bela meydana gelmektedir. (2) Crown bileşiği-katyon kompleksi ve karşılık gelen katyondan sonuçlanan hareketlilik ler aynı derişimde eşittir. Bu iki durum en fazla ilk faktöre yorumlanır. Şekil 2.3 den , 15C5-Li⁺, 18C6-Na⁺, K⁺ ve Cs⁺ ve DB24C8-Na⁺ sistemleri durumunda, her bir eğrinin eğimi $[L]_t/[M]_t=1$ olduğu noktada keskin bir şekilde değişir. Bu, crown eterlerin deney koşullarında propilen karbonat içinde alkali metal iyonu ile 1:1 kompleksi formunda olduğunu gösterir [50]. 15C5-Na⁺, 15C5- ve DB24C8-K⁺, Rb⁺, Cs⁺ sistemleri için kırılma noktası böyle açık gözlenmez. $[L]_t/[M]_t$ 'ye karşı Λ grafikleri monoton bir artışı veya crown eter derişimindeki bir artış ile Λ 'nın artışı gösterir. Açık kırılma noktasına sebep olmada üç faktör rol oynar. (1) Bir crown bileşiği katyonla kararlı bir kompleks formundadır ($\text{Log}K_{ML} \geq 4.2$, $K_{ML} = [ML^{m+}] / [M^{m+}][L]$). (2) Crown bileşiği-katyon kompleksi ve karşılık gelen

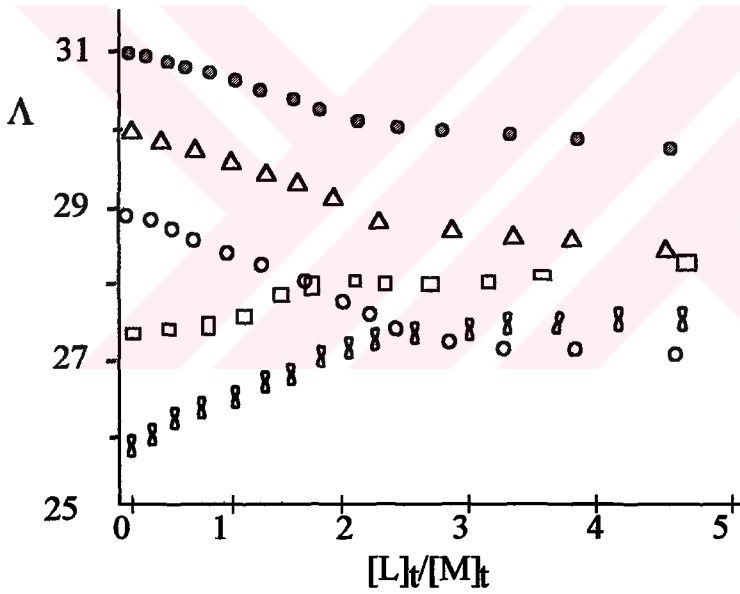


serbest katyon arasındaki hareketlilikteki fark büyüktür. (3) 1:1 crown bileşiği-katyon kompleksinden başka kompleks oluşmamıştır.

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



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



Şekil 2.1 25°C 'de propilen karbonatta 15C5- alkali metal perklorat sistemleri

için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) eğrileri [50] \bullet :Li⁺, \square :

Na⁺, \circ : K⁺, Δ :Rb⁺ ve \bullet :Cs⁺: $[M]_t = 5 \times 10^{-4}$

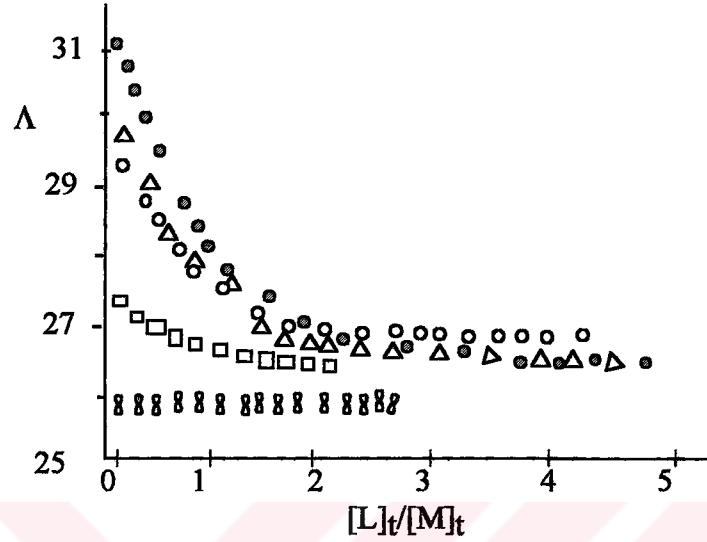
$$K_{ML} = \frac{[ML^{m+}]}{[M^{m+}][L]}$$

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

Gözlenen iletkenlik, κ aşağıdaki gibi verilir



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



Şekil 2.2 25°C 'de propilen karbonatta 18C6-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) eğrileri [50] \circ :Li⁺, \square : Na⁺, \circ : K⁺, Δ :Rb⁺ ve \bullet :Cs⁺: $[M]_t = 5 \times 10^{-4}$

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

Molar iletkenlikler;

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

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

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

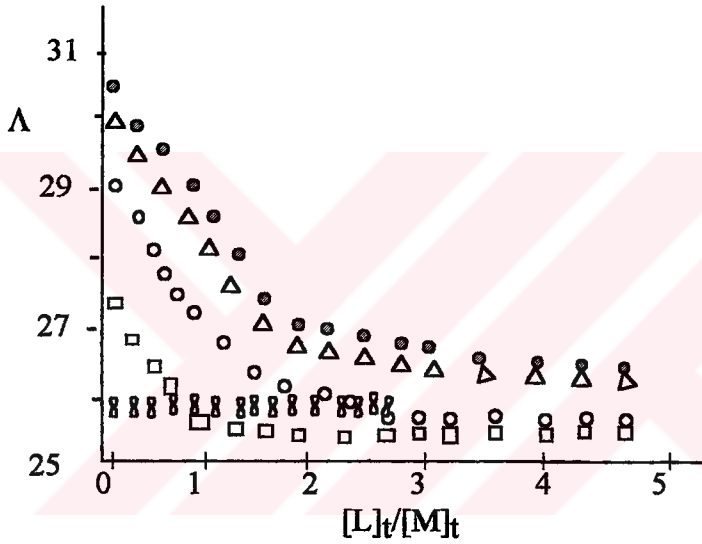


(2.4) ve (2.5) denklemlerinin bir sonucu olarak, (2.3) denklemi aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

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

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

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



Şekil 2.3 25°C 'de propilen karbonatta DB24C8-alkali metal perklorat sistemleri için $[L]_t/[M]_t$ ye karşı Λ (ohm⁻¹cm²mol⁻¹) eğrileri [50] ●:Li⁺, □: Na⁺, ○: K⁺, △:Rb⁺ ve ●:Cs⁺; $[M]_t=4 \times 10^{-4}$

Burada $[L] = [L]_t - [M]_t$ ($\Lambda_{MAm} - \Lambda$) / (($\Lambda_{MAm} - \Lambda_{MLAm}$))'dir. K_{ML} değeri aşağıdaki süreçle elde edilebilir. Λ_{MLAm} değeri büyük $[L]_t$ -ile - $[M]_t$ oranları durumunda Λ değeri hesaplanır. Bu Λ_{MLAm} değeri kullanılarak (2.7) denklemindeki K_{ML} değeri hesaplanır. Gerçek K_{ML} ve Λ_{MLAm} değerleri ardıl bir yaklaşımla hesaplanır. Yaklaşık eşit $[M]_t$ değerinde [51] 15C5 ve 16C5 in gerçek Λ_{MLAm} değeri çizelge 2.1 de listelenmiştir. Evan ve arkadaşları (1971) iletkenlik çalışmalarında sıklıkla karşılaştıklarından önemli ölçüde farklı bir analiz tipini not etmişlerdir. Genellikle



molar iletkenlik iyonik şiddet veya elektrolit derişiminin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerin birinden sınır molar iletkenlik değerleri elde edilebilir ve iyonik hareketlilik üzerindeki iyonlar arası etkilerin aşık yaklaşımı ile katyon ve anyon arasındaki assosiyasyon değerleri elde edilebilir. Buradaki iyonik hareketlilik Fuoss-Onsager denklemi ile verildiği gibidir [52]. Bununla beraber, burada açıklanan deneylerde elektrolit derişimi sabit kalır ve sonuçta iyonlar arası etkilerden ortaya çıkan bu büyük düzeltmeler yoktur. Bu sebepten crown bileşigi çözeltileri sabit iyonik şiddette genel bir anyon ile karışık bir elektrolit görünümünde olmalıdır.

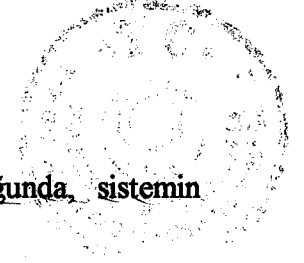
Genel anyon hareketliliği üzerinde farklı hareketlilikler ile farklı katyonların etkisinden ortaya çıkan ikincil düzeltmeler gereklidir, fakat Kell ve Gordon (1959) KCl- LiCl karışımları üzerindeki ölçümlerden belirlemişlerdir. Buradaki bu düzeltme deneysel hata ile karşılaştırıldığında en muhtemel ihmal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

2.3 Deneysel Teknikler ve Kompleks Teşekkül Sabitlerinin Hesaplanması [52]

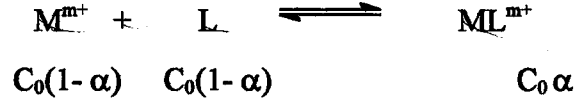
Crown bileşigi-katyon kompleksleri oluşum sabitlerini elde etmek için deneysel süreç aşağıdaki gibidir:

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

2) İkinci işlemde yaklaşık 7.5×10^{-3} M crown bileşigi hücredeki çözücüye eklenir. Çözelti direnci ölçülür. Sonra elektrolit derişimi adım adım artırılır. Ta ki elektrolit derişimi tartılan şişeden iletkenlik hücresine çok hızlı bir aktarım ile etkilenene kadar bu işlem yapılır. Derişim aralığı 1.0×10^{-4} 'ten 1.5×10^{-2} M 'a kadardır. 25°C 'de propilenkarbonatta KClO_4 ve bunun dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) ile kompleksi için $C^{1/2}$ 'ye karşı Λ eğrileri Şekil 2.4 de verilmiştir. Şekildeki 2 ve 3 foreogramları sırasıyla yukardaki (1) ve (2) süreçlerine karşılık gelir. Bir (L) crown



bileşiği derişimi bir çözücüdeki elektrolitinkine (MA_m) eşit olduğunda sistemin dengesi aşağıdaki eşitlik ile açıklanır.



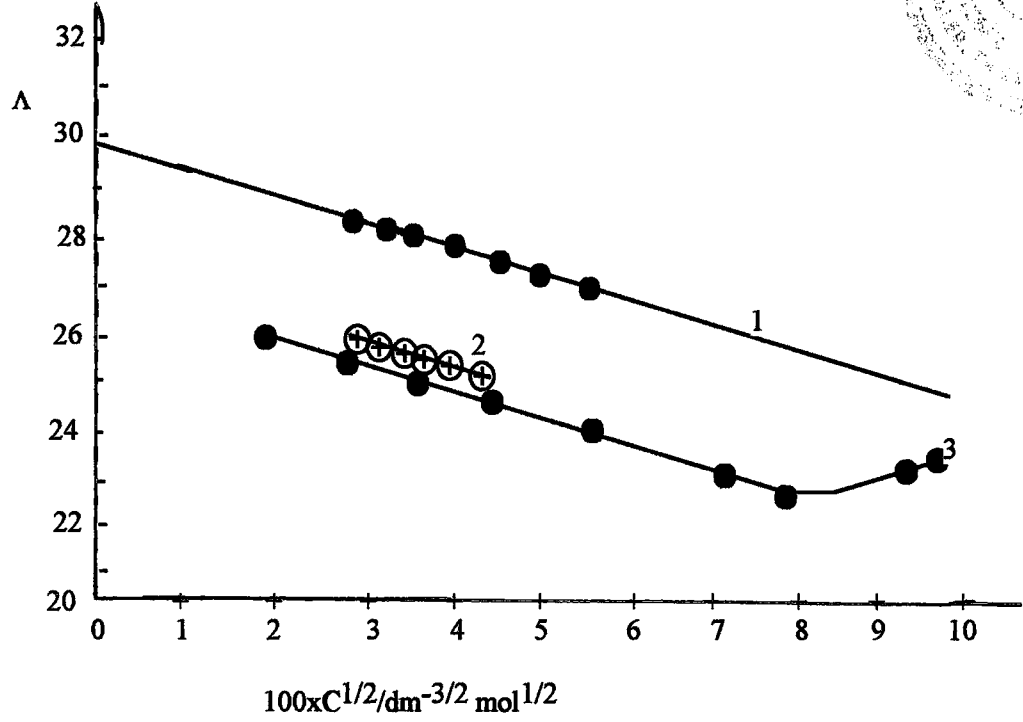
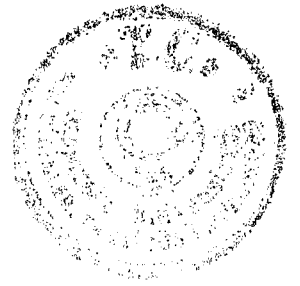
$$K_{ML} = \frac{[ML^{m+}]}{[M^{m+}][L]} = \alpha / (C_0(1-\alpha))^2 \quad (2.8)$$

Çizelge 2.1 Takeda ve arkadaşları tarafından verilen 25°C 'de yaklaşık olarak eşit $[M]_t$ değerlerinde 15C5 ve 16C5 ,in gerçek Λ_{MLAm} değerleri (1988).

L	Çözücü	MA	Λ_{MLAm} $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	$[M]_t \times 10^4$ Mol/dm^3
15C5	AN ^a	LiClO ₄	163.67	3.9866
		NaClO ₄	163.64	3.8645
		KClO ₄	159.38	4.0249
		CsClO ₄	161.13	4.0809
	CH ₃ OH	NaCl	89.18	8.5552
CsCl		89.39	8.0501	
16C5	AN ^a	LiClO ₄	160.52	5.8725
		NaClO ₄	160.11	3.8457
		KClO ₄	159.41	5.6345
	PC ^b	KClO ₄	159.24	4.8213
		RbClO ₄	164.04	4.0587
		CsClO ₄	162.52	4.8808
		NaClO ₄	26.55	4.7872
		KClO ₄	27.17	4.7476
		RbClO ₄	27.04	4.8989
		CsClO ₄	28.30	4.6545

^a: Asetonitril

^b: Propilen Karbonat



Şekil 2.4. 25⁰C 'de propilen karbonatta KClO₄ ve bunun DB18C6 ile kompleksi için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri [53]

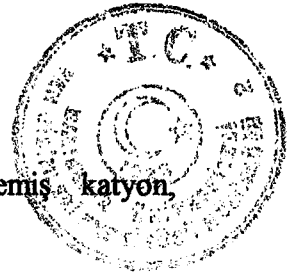
1: 25⁰C 'de propilen karbonatta alkali metal perklorat için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-1

2: 25⁰C 'de propilen karbonatta DB18C6 'nunki olarak alkali metal perklorat'ın aynı derişimi için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-2

3: 25⁰C 'de propilen karbonatta sabit DB18C6 derişimine karşı alkali metal perklorat derişiminin adımsal bir artışı için C^{1/2} 'ye karşı Λ eğrileri-foreogram-3

Burada α 1:1 komplekslerde katyon fraksiyonu iken, C₀ elektrolit ve crown bileşğinin başlangıç molar derişimidir. Bu sistemde crown bileşğinin katyonla yalnızca 1:1 kompleksi formunda olduğu farzedilir ve katyon ile anyon arasındaki asosiyasyon ihmal edilir. Gözlenen iletkenlik, κ , aşağıdaki gibi verilir,

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



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

İyonik molar iletkenlikler aşağıda verilmiştir;

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

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

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

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

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

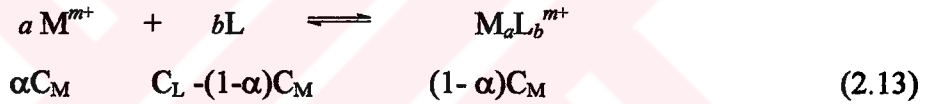
Burada Λ , Λ_{MAm} ve Λ_{MLAm} sırasıyla gözlenen molar iletkenlik , elektrolitin molar iletkenliği ve crown bileşiği-elektrolit kompleksinin molar iletkenliğini göstermektedir. α değeri elde edilmiş ise, her bir derişimdeki κ_{ML} değeri hesaplanır. Elde edilen α değeri için prosedür aşağıdaki gibidir.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



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

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

2.4 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon



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

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

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

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

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

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

$$K = K_{MAm} + K_{MaLbAm} \quad (2.20)$$



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

C_M : Toplam katyon derişimi

C_L : Toplam ligand (crown eter) derişimi

C_A : Toplam anyon derişimi

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

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

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

$[A^{n-}]$: Serbest anyon derişimi

α : Serbest katyonların kesri

η : Komplexleşmiş katyon kesri

K_e : Komplex teşekkül sabiti



κ : Gözlenen iletkenlik

κ_{MAm} : Elektrolit iletkenliği

κ_{MaLbAm} : Ligand - Elektrolit kompleksi iletkenliği

Λ_{MAm} : Elektrolitin Molar iletkenliği

Λ_{MaLbAm} : Ligand - Elektrolit kompleksi molar iletkenliği

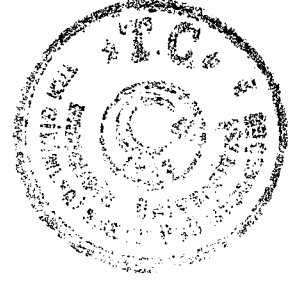
Λ : Molar iletkenlik

ΔG : Gibbs serbest entalpisi (cal mol⁻¹)

R: İdeal gaz sabiti(1.987 cal mol⁻¹K⁻¹)

T : Sıcaklık (298 K)





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

1.4 Dioksan (Merck) ticari ürünü metalik sodyum üzerinden saflaştırıldı. 18-crown-6 (Aldrich), 15-crown-5 (Aldrich), 12-crown-4 (Aldrich) ticari ürünlerinin safıkları yeterli bulunduğundan saflaştırılmadan kullanıldı. KCl (Merck) ticari ürünü 130⁰C 'de, NaCl, NaClO₄, CaCl₂, CrCl₃, ZnCl₂ (Merck) ticari ürünü 120⁰C 'de , MnCl₂ (Merck) ticari ürünü 150⁰C 'de NiCl₂ (Merck) ticari ürünü 110⁰C 'de ve CoCl₂ (Merck) ticari ürünü 87⁰C 'de etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu, bütün kimyasal maddeler CaCl₂ desikatöründe muhafaza edildi.

3.2. Kullanılan Aletler

Kondüktometre : SUNTEX SC-170 model ,

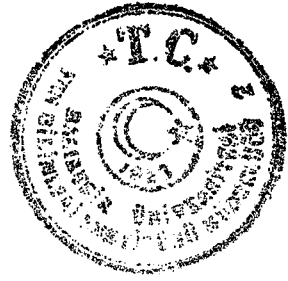
Kondüktometre Elektrodu : Cole Parmer 19050-66

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

Elektronik Hassas Terazisi : Shimadzu Libror AEG-220 , tartım kapasitesi
220 g, hassasiyeti 0.1 mg, Standard sapma ≤ 0.1 mg.

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

Mikropipet : BIOHIT PROLINE PIPETTE 200-1000mL 720041



3.3 Kullanılan Çözeltiler

Tüm çalışmalarımızda KMnO_4 üzerinden triple destillenmiş su kullanıldı.

3.3.1 %50 Dioksan-%50 Su Çözeltisi : Taze destillenmiş dioksan ve su $V_{\text{Dioksan}}/V_{\text{Su}} : 1/1$ oranında karıştırılıp hazırlandı.

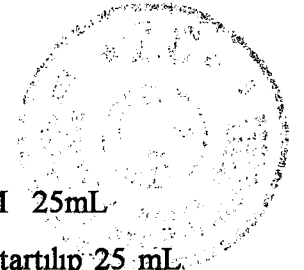
3.3.2 NaCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.3M 250 mL NaCl çözeltisi için 4.3832 g NaCl (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 250 mL 'ye tamamlandı.

3.3.2.1 NaCl Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok NaCl çözeltisinden Çizelge 3.1 'de belirtilen miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltiler hazırlamak için gerekli miktarlarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

Çizelge 3.1 NaCl ve $\text{Na}^+(\text{crown})\text{Cl}$ Standard Çözeltilerinin Hazırlanması

Çöz.No	Molarite	Stok NaCl veya $\text{Na}^+(\text{crown})\text{Cl}$ çözeltisinden gerekli miktar (mL)	%50 dioks./su ile seyreltilen son hacim(mL)
1	0.2000	6.666	10
2	0.1660	5.553	10
3	0.1250	4.166	10
4	0.1000	3.333	10
5	0.0666	2.222	10
6	0.0500	1.666	10
7	0.0250	0.833	10
8	0.0050	0.166	10

3.3.2.2 $\text{Na}^+(\text{18-crown-6})\text{Cl}$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.3M 25 mL $\text{Na}^+(\text{18-crown-6})\text{Cl}$ çözeltisi hazırlamak için ; 1.9824 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye NaCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.1. 'e göre hazırlandı.



3.3.2.3 Na⁺(15-crown-5)Cl⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.3M 25mL

Na⁺(15-crown-5)Cl⁻ çözeltisi hazırlamak için ; 1.6515 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL ye NaCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.1 'e göre hazırlandı.

3.3.2.4 Na⁺(12-crown-4)Cl⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.3M 25mL

Na⁺(12-crown-4)Cl⁻ çözeltisi hazırlamak için ; 1.3228 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL ye NaCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.1 'e göre hazırlandı.

3.3.3 NaClO₄ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.3M

1000 mL NaClO₄ çözeltisi için; 28.1070g NaClO₄.H₂O (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 1000 mL tamamlandı.

3.3.3.1 NaClO₄ Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok NaClO₄

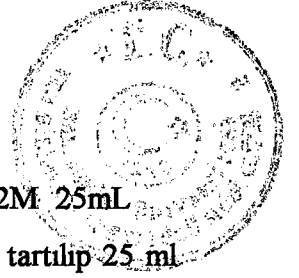
çözeltisinden Çizelge 3.2 'de belirtilen miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltiler hazırlamak için gerekli miktarlarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL ye tamamlandı.

Çizelge 3.2 NaClO₄ ve Na⁺(crown)ClO₄⁻ Standard Çözeltilerinin Hazırlanması

Çöz.No	Molarite	Stok NaClO ₄ veya Na ⁺ (crown)ClO ₄ ⁻ çözeltisinden gerekli miktar (mL)	%50 dioks./su ile Seyreltilen son Hacim(mL)
1	0.20000	10.000	10
2	0.10000	5.000	10
3	0.05000	2.500	10
4	0.02500	1.250	10
5	0.01250	0.625	10
6	0.00625	0.312	10

3.3.3.2 Na⁺(18-crown-6)ClO₄⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.2M 25mL

Na⁺(18-crown-6)ClO₄⁻ çözeltisi hazırlamak için ; 1.3230 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye NaClO₄ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.2. 'e göre hazırlandı.



3.3.3.3 Na⁺(15-crown-5)ClO₄⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.2M 25mL

Na⁺(15-crown-5)ClO₄⁻ çözeltisi hazırlamak için ; 1.101 g 15-crown-5 tartılıp 25 ml 'ye NaClO₄ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.2. 'e göre hazırlandı.

3.3.3.4 Na⁺(12-crown-4)ClO₄⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.2M 25mL

Na⁺(12-crown-4)ClO₄⁻ çözeltisi hazırlamak için ; 0.8811 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye NaClO₄ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.2. 'e göre hazırlandı.

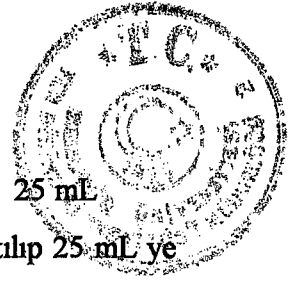
3.3.4 KCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.3M 250 mL KCl çözeltisi için; 5.5916 g KCl (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 250 mL tamamlandı.

3.3.4.1 KCl Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok KCl çözeltisinden Çizelge 3.3 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltiler hazırlamak için gerekli miktarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

Çizelge 3.3 KCl ve K⁺(18-crown-6)Cl⁻ Standard Çözeltilerinin Hazırlanması

Çöz.No	Molarite	Stok KCl veya K ⁺ (crown)Cl ⁻ çözeltisinden gerekli miktar (mL)	%50 Dioks./Su ile tamamlama Hacim(mL)
1	0.2000	6.666	10
2	0.1660	5.553	10
3	0.1250	4.166	10
4	0.1000	3.333	10
5	0.0666	2.222	10
6	0.0500	1.666	10
7	0.0125	0.417	10
8	0.0050	0.166	10

3.3.4.2 K⁺(18-crown-6)Cl⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.3M 25 mL K⁺(18-crown-6)Cl⁻ çözeltisi hazırlamak için ; 1.9824 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL ye KCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.3. 'e göre hazırlandı.



3.3.4.3 $K^+(15\text{-crown-5})Cl^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.3M 25 mL

$K^+(15\text{-crown-5})Cl^-$ çözeltisi hazırlamak için ; 1.6520 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL ye KCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.3 'e göre hazırlandı.

3.3.4.4 $K^+(12\text{-crown-4})Cl^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.3M 25 mL

$K^+(12\text{-crown-4})Cl^-$ çözeltisi hazırlamak için ; 1.3228 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL ye KCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.3 'e göre hazırlandı.

3.3.5 $CaCl_2$ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.1M

100 mL $CaCl_2$ çözeltisi için ; 1.1098 g $CaCl_2$ (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 100 mL tamamlandı.

3.3.5.1 $CaCl_2$ Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok $CaCl_2$

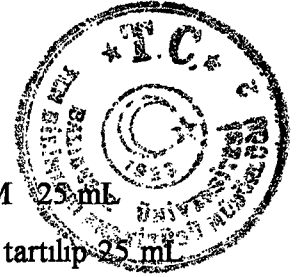
çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltiler hazırlamak için gerekli miktarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

Çizelge 3.4 Genel Olarak Standard Tuz ve $M^{m+}(crown)A^{n-}$ Çözeltilerinin Hazırlanması

Çöz.No	Molarite	Stok tuz veya $M^{m+}(crown)A^{n-}$ çözeltisinden gerekli miktar (mL)	Dioks./Su ile tamamlanan hacim(mL)
1	0.100000	10.0000	10
2	0.050000	5.0000	10
3	0.025000	2.5000	10
4	0.012500	1.2500	10
5	0.006250	0.6250	10
6	0.003125	0.3125	10

3.3.5.2 $Ca^{2+}(18\text{-crown-6})Cl_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL

$Ca^{2+}(18\text{-crown-6})Cl_2^-$ çözeltisi hazırlamak için ; 0.6608 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye $CaCl_2$ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.



3.3.5.3 Ca^{2+} (15-crown-5) Cl^- Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL
 Ca^{2+} (15-crown-5) Cl_2^- çözeltisi hazırlamak için ; 0.5505 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye CaCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.5.4 Ca^{2+} (12-crown-4) Cl_2^- Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL
 Ca^{2+} (12-crown-4) Cl_2^- çözeltisi hazırlamak için ; 0.450 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye CaCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.6 CrCl_3 Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.1M
100 mL CrCl_3 çözeltisi için; 2.6642 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 100 mL tamamlandı.

3.3.6.1 CrCl_3 Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok CrCl_3 çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde hazırlamak için gerekli miktarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

3.3.6.2 Cr^{3+} (18-crown-6) Cl_3^- Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL
 Cr^{3+} (18-crown-6) Cl_3^- çözeltisi hazırlamak için ; 0.6616 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye CrCl_3 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.6.3 Cr^{3+} (15-crown-5) Cl_3^- Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL
 Cr^{3+} (15-crown-5) Cl_3^- çözeltisi hazırlamak için; 0.5505 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye CrCl_3 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.6.4 Cr^{3+} (12-crown-4) Cl_3^- Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL
 Cr^{3+} (12-crown-4) Cl_2^- çözeltisi hazırlamak için; 0.4411 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL



'ye CrCl_3 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.7 MnCl_2 Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.1M 100 mL MnCl_2 çözeltisi için; 1.2588 g MnCl_2 (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 100 mL tamamlandı.

3.3.7.1 MnCl_2 Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok MnCl_2 çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltiler hazırlamak için gerekli miktarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

3.3.7.2 $\text{Mn}^{2+}(\text{18-crown-6})\text{Cl}_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL $\text{Mn}^{2+}(\text{18-crown-6})\text{Cl}_2^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.6610 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye MnCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.7.3 $\text{Mn}^{2+}(\text{15-crown-5})\text{Cl}_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL $\text{Mn}^{2+}(\text{15-crown-5})\text{Cl}_2^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.5505 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye MnCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.7.4 $\text{Mn}^{2+}(\text{12-crown-4})\text{Cl}_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL $\text{Mn}^{2+}(\text{12-crown-4})\text{Cl}_2^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.4406 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye MnCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.8 CoCl_2 Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.1M 100 mL CoCl_2 çözeltisi için; 1.3037 g CoCl_2 (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 100 mL tamamlandı.



3.3.8.1 CoCl₂ Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok CoCl₂ çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltiler hazırlamak için gerekli miktarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

3.3.8.2 Co²⁺(18-crown-6)Cl₂⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL Co²⁺(18-crown-6)Cl₂⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.6610 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye CoCl₂ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.8.3 Co²⁺(15-crown-5)Cl₂⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL Co²⁺(15-crown-5)Cl₂⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.5505 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye CoCl₂ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.8.4 Co²⁺(12-crown-4)Cl₂⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL Co²⁺(12-crown-4)Cl₂⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.4406 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye CoCl₂ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.9 NiCl₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50Dioksan/%50 Su): 0.1M 100 mL NiCl₂ Çözeltisi için; 1.2975 g NiCl₂ (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 100 mL tamamlandı.

3.3.9.1 NiCl₂ Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok NiCl₂ çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltileri hazırlamak için gerekli miktarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL ye tamamlandı.

3.3.9.2 Ni²⁺(18-crown-6)Cl₂⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL Ni²⁺(18-crown-6)Cl₂⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.6610 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL



'ye NiCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.9.3 $\text{Ni}^{2+}(\text{15-crown-5})\text{Cl}_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL

$\text{Ni}^{2+}(\text{15-crown-5})\text{Cl}_2^-$ çözeltisini hazırlamak için; 0.5505 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye NiCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.9.4 $\text{Ni}^{2+}(\text{12-crown-4})\text{Cl}_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25mL

$\text{Ni}^{2+}(\text{12-crown-4})\text{Cl}_2^-$ çözeltisi hazırlamak için 0.4406 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye NiCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.7 ZnCl_2 Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%50 Dioksan/Su): 0.1M

100mL ZnCl_2 çözeltisi için 1.3672 g ZnCl_2 (Merck) tartılıp %50 dioksan/su ile 100 mL tamamlandı.

3.3.10.1 ZnCl_2 Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok ZnCl_2

çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltileri hazırlamak için gerekli miktarda %50 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

3.3.10.2 $\text{Zn}^{2+}(\text{18-crown-6})\text{Cl}_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL

$\text{Zn}^{2+}(\text{18-crown-6})\text{Cl}_2^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.6610 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye ZnCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.10.3 $\text{Zn}^{2+}(\text{15-crown-5})\text{Cl}_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL

$\text{Zn}^{2+}(\text{15-crown-5})\text{Cl}_2^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.5505 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye ZnCl_2 stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.



3.3.10.4 $Zn^{2+}(12\text{-crown-4})Cl_2^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL $Zn^{2+}(12\text{-crown-4})Cl_2^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.4406 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye $ZnCl_2$ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.11 %80 Dioksan-%20 Su Çözeltisi : Yeni destillenmiş dioksan ve su $V_{Dioksan}/V_{Su} : 8/2$ oranında karıştırılıp hazırlandı.

3.3.12 NaCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%80Dioksan/%20 Su): 0.1M 100 mL NaCl çözeltisi için 3.3.2 'de hazırlanan %50 dioksan/su ihtiva eden stok NaCl çözeltisinden 33.333 mL alınıp, üzerine 3.334 mL Su + 63.334 mL dioksan ilave edilerek toplam hacim 100 mL olarak hazırlandı.

3.3.12.1 NaCl Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok NaCl çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltileri hazırlamak için gerekli miktarda %80 dioksan/%20 su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

3.3.12.2 $Na^+(18\text{-crown-6})Cl^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL $Na^+(18\text{-crown-6})Cl^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.6608 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye NaCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.12.3 $Na^+(15\text{-crown-5})Cl^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL $Na^+(15\text{-crown-5})Cl^-$ çözeltisi hazırlamak için; 0.5505g 15-crown-5 tartılıp 25 mL ye NaCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.12.4 $Na^+(12\text{-crown-4})Cl^-$ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL $Na^+(12\text{-crown-4})Cl^-$ çözeltisini hazırlamak için; 0.4415 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL ye NaCl stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.



3.3.11 %85 Dioksan-%15 Su Çözeltisi : Yeni destillenmiş dioksan ve su

$V_{\text{Dioksan}}/V_{\text{Su}} : 85/15$ oranında karıştırılıp hazırlandı.

3.3.13 NaClO₄ Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%85Dioksan/%15 Su):

0.1M 100 mL NaClO₄ Çözeltisi için; 1.4044g NaClO₄.H₂O (Merck) tartılıp %85 dioksan/%15 su ile 100 mL tamamlandı.

3.3.13.1 NaClO₄ Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok NaClO₄

çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltileri hazırlamak için gerekli miktarda %85 dioksan/%15 su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

3.3.13.2 Na⁺(18-crown-6)ClO₄⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL

Na⁺(18-crown-6)ClO₄⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.6608 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye NaClO₄ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.13.3 Na⁺(15-crown-5)ClO₄⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL

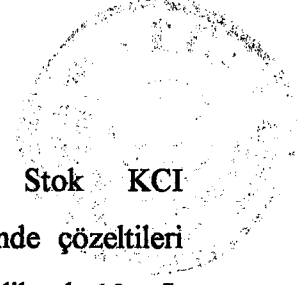
Na⁺(15-crown-5)ClO₄⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.5508 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye NaClO₄ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.13.4 Na⁺(12-crown-4)ClO₄⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL

Na⁺(12-crown-4)ClO₄⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.4420 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye NaClO₄ stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.14 KCl Stok Çözeltisinin Hazırlanması(%80Dioksan/%20 Su): 0.1M

100 mL KCl Çözeltisi için 3.3.4 'de hazırlanan %50 dioksan ihtiva eden stok KCl çözeltisinden 33.333 mL alınıp, üzerine 3.334 mL su + 63.334 mL dioksan ilave edilerek toplam hacim 100 mL olarak hazırlandı.



3.3.14.1 KCI Standard Çözeltisinin Hazırlanması : Stok KCI çözeltisinden Çizelge 3.4 'deki miktarlarda alınıp istenilen derişimde çözeltileri hazırlamak için gerekli miktarda %80 dioksan/su çözeltisinden ilave edilerek 10 mL 'ye tamamlandı.

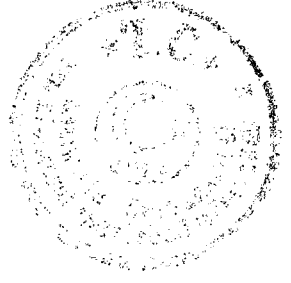
3.3.14.2 K⁺(18-crown-6)CI⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL K⁺(18-crown-6)CI⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.6608 g 18-crown-6 tartılıp 25 mL 'ye KCI stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.14.3 K⁺(15-crown-5)CI⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL K⁺(15-crown-5)CI⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.5508 g 15-crown-5 tartılıp 25 mL 'ye KCI stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.3.14.4 K⁺(12-crown-4)CI⁻ Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1M 25 mL K⁺(12-crown-4)CI⁻ çözeltisi hazırlamak için; 0.4420 g 12-crown-4 tartılıp 25 mL 'ye KCI stok çözeltisiyle tamamlandı. Değişik derişimlerdeki çözeltileri ise Çizelge 3.4. 'e göre hazırlandı.

3.4 Deneyin Yapılışı

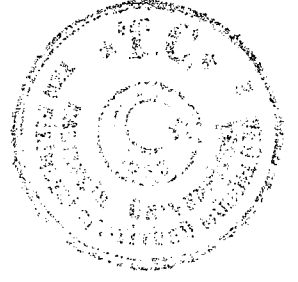
3.4.1 Cam Malzemelerin Temizlenmesi: Kondüktometrik deneylerde kullanılan tüm cam malzemeler kromik asitli yıkama çözeltisi ile yıkanıp saf sudan geçirildikten sonra %5 lik HNO₃ çözeltisinde 24 saat bekletilip, sonra üç defa bidestile sudan daha sonra bir kez de triple sudan geçirilerek temizlendi.



3.4.2 Deney Metodu

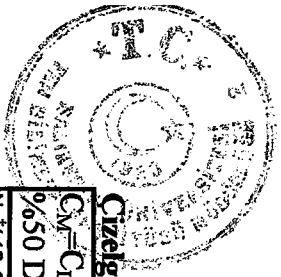
Bütün kondüktometrik deneyler 25°C 'deki bir ceketli sabit sıcaklık hücresinde gerçekleştirildi. Başlangıçta sabit sıcaklık sirkulatörü en az yarım saat 25°C de çalışır vaziyette tutuldu. Daha sonra iletkenliği ölçülecek çözelti iletkenlik hücresine konulup bu da mağnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Çözelti sabit bir hızla karıştırılır vaziyette tutulup, sabit sıcaklığa gelmesi için, her seferinde 3 (üç) dakika müddetince bekletildi. Bunu takiben çözeltiler bir kez de elektrodla birlikte sabit sıcaklığa gelinmesi için 2 dakika daha bekletildi. Çözeltiler için 5 'er saniye arayla standard 10 ölçüm alınıp, bu ölçümlerin aritmetik ortalaması hesaplamalarda kullanıldı.





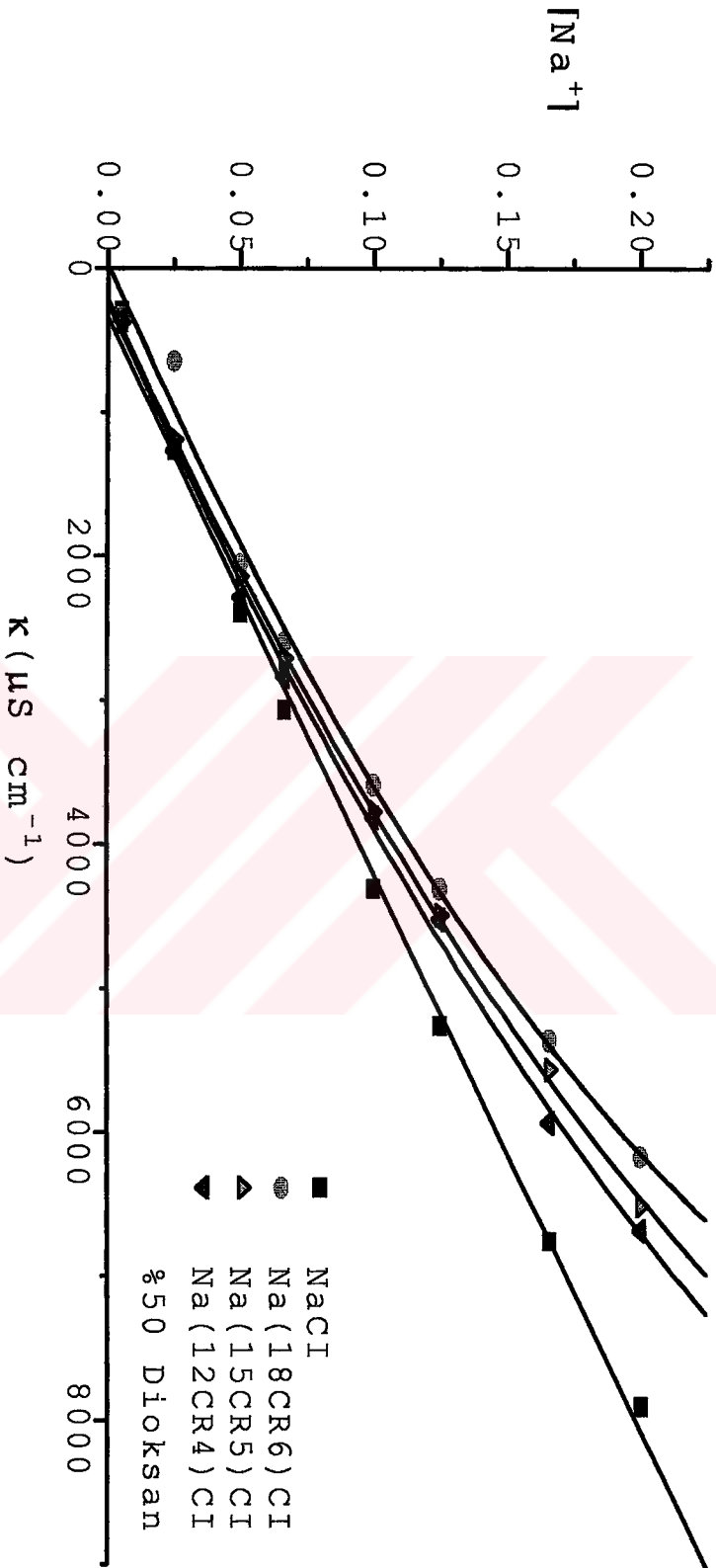
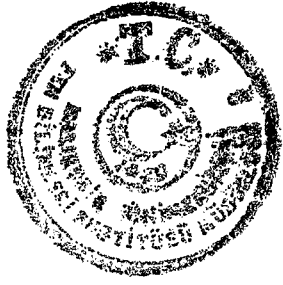
4.BULGULAR

4.1 25°C 'de Su/Dioksan Karışımlarında Eşdeğer iletkenlik Değerleri ile Karşılık gelen 18-crown-6 , 15- crown-5 ve 12-crown-4 ile NaCl , NaClO₄ , KCl, CaCl₂ , CoCl₂, CrCl₃, ZnCl₂, NiCl₂ ve MnCl₂' nin Derişimlerinin Çizelgeleri ve Kompleks Oluşumu Esnasında $\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$ 'ya Karşı $[M^{m+}]$ Grafikleri.



Çizelge 4.1 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün kompleksleme parametreleri

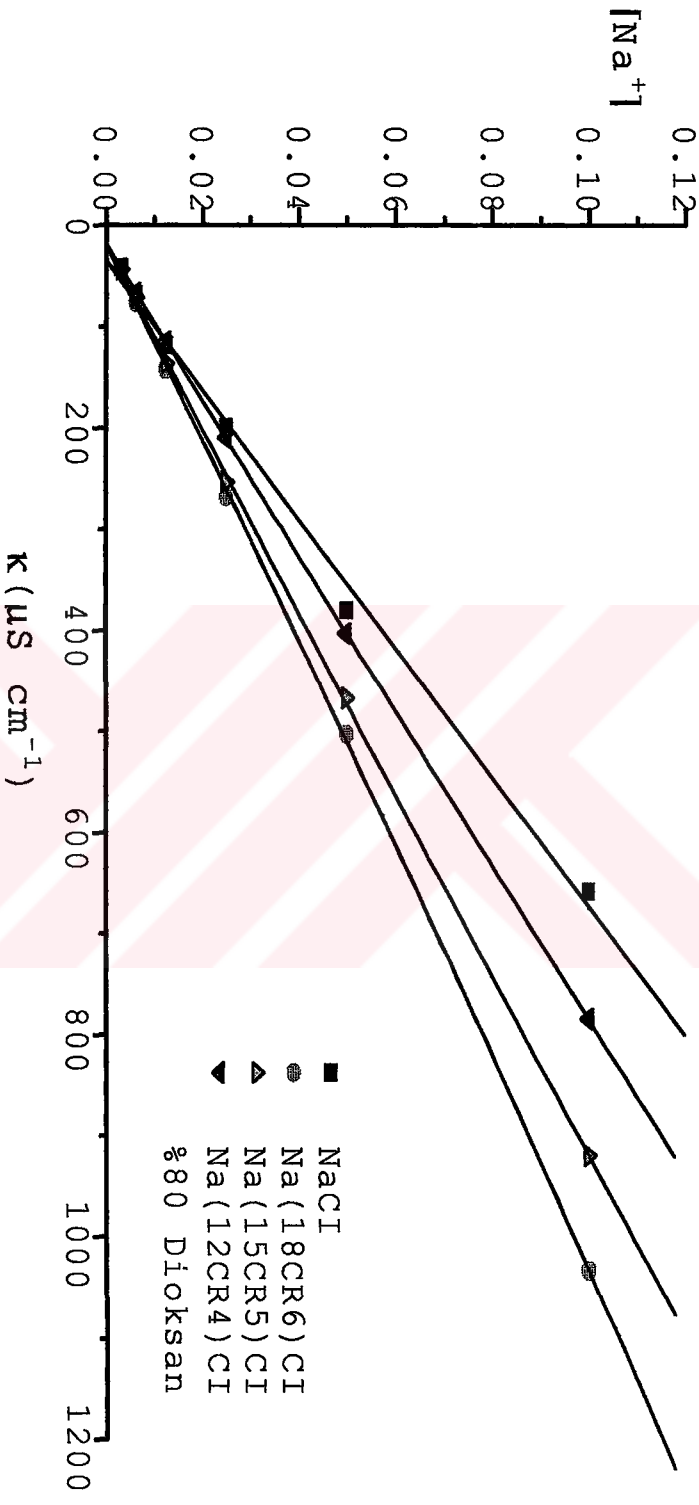
$C_M=C_L$ (mol/L) a/b:1 %50 Dioks.	K_{MLAm} $\mu S/cm$	K_{MLAm} $\mu S/cm$	K $\mu S/cm$	$[M^{Tr+}]=[L]$	$[M_{qL_b}^{Tr+}]$	$\Delta V_{MLAm}^{-1} M^{-1}$ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	$\Delta V_{MLAm}^{-1} M^{-1}$ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	Δ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	α	K_o
Na ⁺ (18-CR-6)Cl ⁻										
0.2000	7901.0	6172	14073	0.1510	0.0460	52335.976	125974.15	70365	0.755	2.151
0.1660	6794.0	5358	12152	0.1289	0.0371	52702.862	144464.897	73204	0.777	2.232
0.1250	5260.0	4306	9566	0.1004	0.0246	52386.653	175092.285	76528	0.803	2.439
0.1000	4306.0	3585	7891	0.0810	0.0191	53244.867	187417.809	78910	0.809	2.925
0.0666	3063.0	2590	5653	0.0539	0.0127	56814.925	204128.128	84879	0.809	4.365
0.0500	2393.0	2051	4444	0.3839	0.0107	60878.847	191818.087	88880	0.786	6.920
0.0250	1263.1	648.6	1911.7	0.0013	0.0237	964737.074	27377.796	76468	0.052	13920.41
0.0050	297.0	328.4	625.4	-0.0073	0.0124	-40317.027	26555.368	125080	-1.473	227.885
Na ⁺ (15-CR-5)Cl ⁻										
0.2000	7901.0	6513	14414	0.1602	0.0398	49317.642	163689.378	72070	0.801	1.550
0.1660	6794.0	5563	12357	0.1345	0.0315	50525.813	176412.321	74439	0.810	1.744
0.1250	5260.0	4491	9751	0.1054	0.0196	49895.719	229365.138	78008	0.843	1.762
0.1000	4306.0	3775	8081	0.0860	0.0139	50058.299	270022.878	80810	0.860	1.889
0.0666	3063.0	2707	5770	0.0571	0.0095	53659.620	284409.359	86636	0.857	2.921
0.0500	2393.0	2140	4533	0.0417	0.0083	57359.867	259424.472	90660	0.834	4.757
0.0250	1263.1	1189.9	2453	0.0159	0.0090	79062.835	131859.034	98120	0.639	35.356
0.0050	297.0	373.1	670.1	-0.0061	0.0112	-48249.854	33445.508	134020	-1.231	294.419
Na ⁺ (12-CR-4)Cl ⁻										
0.2000	7901.0	6691	14592	0.1650	0.0349	47876.345	191331.641	72960	0.825	1.284
0.1660	6794.0	5939	12733	0.1447	0.0213	46967.338	278221.737	76704	0.871	1.020
0.1250	5260.0	4521	9781	0.1062	0.0188	49513.934	240898.022	78248	0.850	1.663
0.1000	4306.0	3812	8118	0.0870	0.0130	49481.612	283732.952	81180	0.870	1.713
0.0666	3063.0	2833	5896	0.0605	0.0061	50631.426	464123.741	88528.529	0.908	1.668
0.0500	2393.0	2260	4673	0.0455	0.0045	52579.102	508064.245	93460	0.910	2.166
0.0250	1263.1	1266.5	2529.6	0.0181	0.0069	69972.439	182266.747	101184	0.722	21.324
0.0050	297.0	355.7	652.7	-0.0066	0.0116	-44817.23	30592.808	130540	-1.325	264.753



Şekil 4.1 25°C'de %50 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L⁻¹) iyonun derişimi değişimi grafikleri.

Çizelge 4.2 25°C 'de %80 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri

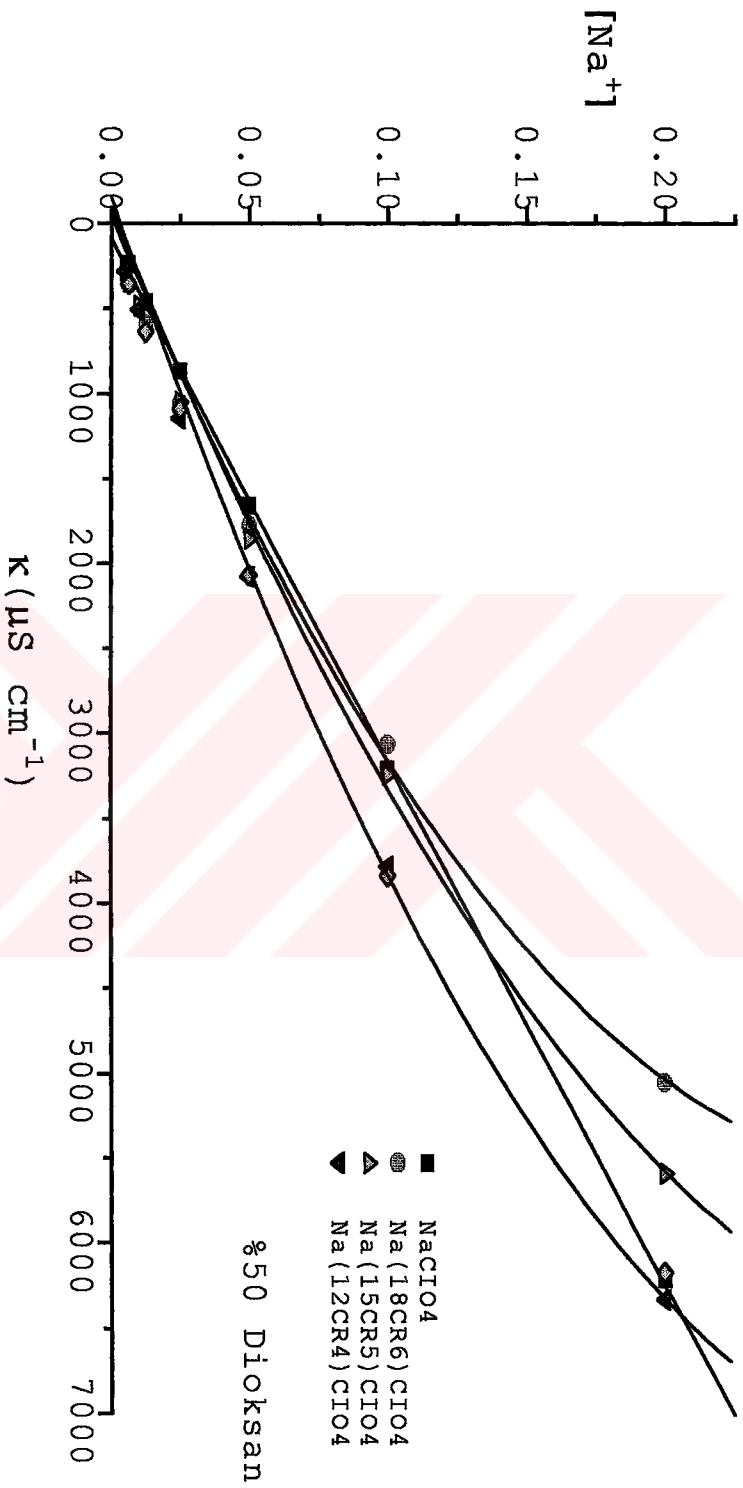
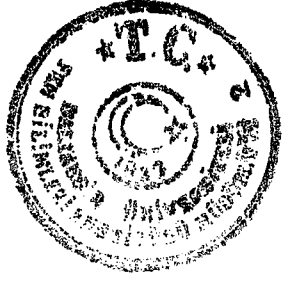
$C_M=C_L$ (mol/L) a/b:1 %80 Dioks.	K_{MAm} $\mu S/cm$	K_{MLAm} $\mu S/cm$	K $\mu S/cm$	$[M^{m+}]=[L]$	$[M_0L_0^{m+}]$	$\Delta_{Mam}^{-1,-1}$ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	$\Delta_{MLAm}^{-1,-1}$ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	Δ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	α	K_e
Na^+ (18-CR-6)Cl ⁻										
0.100000	657.7	1033	1690.7	0.1566						
0.050000	380	502.7	882.7	0.0735						
0.025000	198.5	266.8	465.3	0.0365						
0.012500	117.04	141.43	258.47	0.0168						
0.006250	67.18	75.3	142.48	0.0064						
0.003125	40.36	45.03	85.39	0.0017	0.0014	23815.467	31482.839	27324.8	0.542	498.017
Na^+ (15-CR-5)Cl ⁻										
0.100000	657.7	919.4	1577.1	0.1388						
0.050000	380	466.3	846.3	0.0678						
0.025000	198.5	252.7	451.2	0.0343						
0.012500	117.04	135.91	252.95	0.0159						
0.006250	67.18	70.51	137.69	0.0057	0.0006	11805.839	126001.793	22030.4	0.910	17.282
0.003125	40.36	42.7	83.06	0.0013	0.0018	30361.562	23779.192	26579.2	0.425	1016.194
Na^+ (12-CR-4)Cl ⁻										
0.100000	657.7	783.9	1441.6	0.1176						
0.050000	380	402.7	782.7	0.0578						
0.025000	198.5	209.2	407.7	0.0274						
0.012500	117.04	114.34	231.38	0.0126						
0.006250	67.18	66.25	133.43	0.0050	0.0012	13376.175	53965.446	21348.8	0.804	48.669
0.003125	40.36	41.63	81.99	0.0012	0.0020	34747.639	21202.127	26236.8	0.372	1455.376



Şekil 4.2 25°C'de %80 dioksan/su karışımlarında NaCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri

Çizelge 4.3 25°C'de %50 dioksan/su karışımlarında NaClO₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri

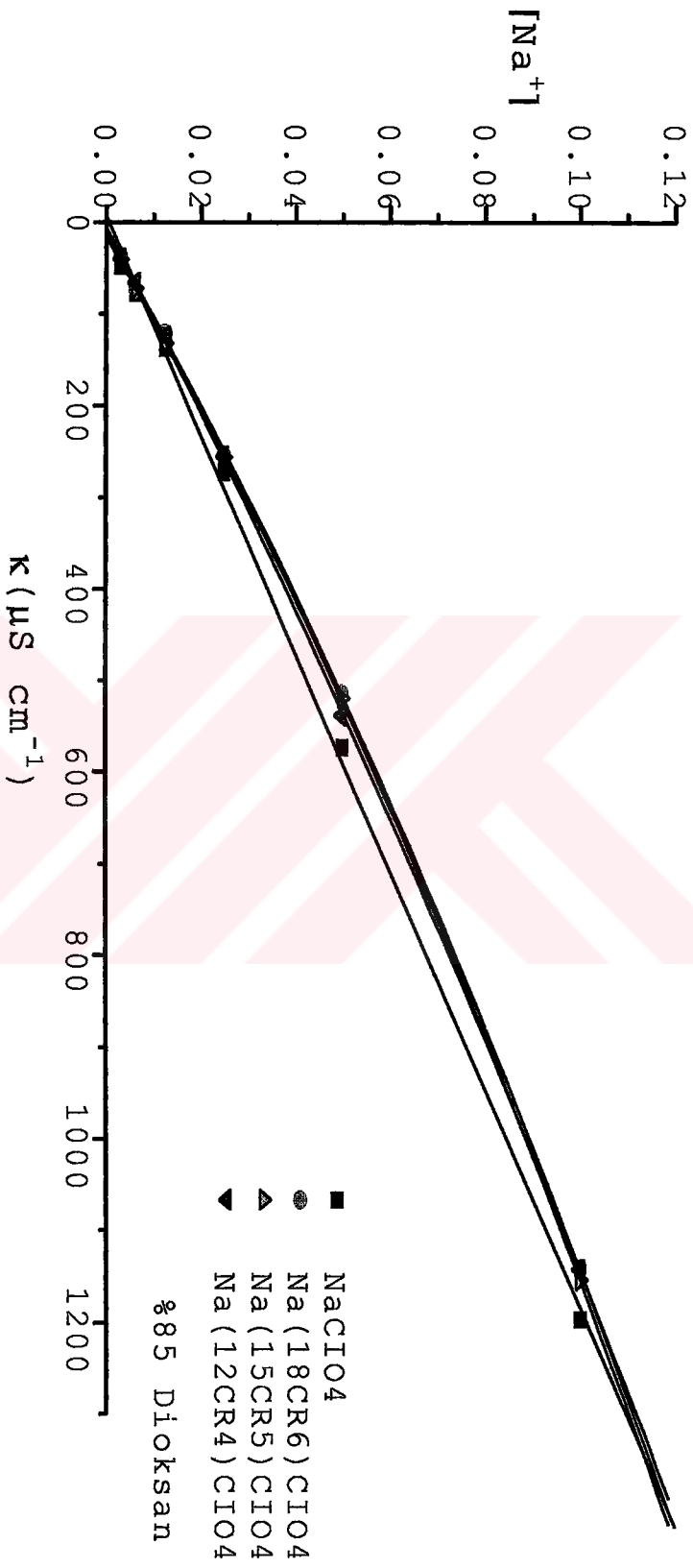
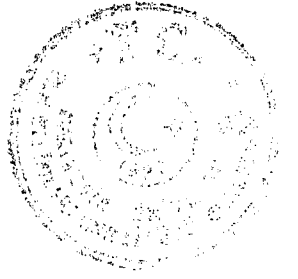
CN ⁻ :G ⁺ (mol/L) a/b:1 %50 Diox	K _{NL/Am}		K	[M ^{III}]=[L]	[M ₆ L ₆ ^{III}]	A _{NL/Am} ⁻¹ µS cm ⁻¹ M ⁻¹	A _{NL/Am} ⁻¹ µS cm ⁻¹ M ⁻¹	A ⁻¹ µS cm ⁻¹ M ⁻¹	α	K _e	
	µS/cm	µS/cm									
Na ⁺ (18-CR-6) ClO ₄ ⁻	0.20000	6212	5052	11264	0.1613	0.0387	38509.7	130576.4	56320.0	0.807	1.487
	0.10000	3214	3064	6278	0.0967	0.0033	33240.3	925679.8	62780.0	0.967	0.354
	0.05000	1657.6	1774.4		0.0547						-
	0.02500	866.2	1056		0.0314						-
	0.01250	459.6	592.2		0.0163						-
	0.00625	240.8	352.2		0.0085						-
Na ⁺ (15-CR-5)ClO ₄ ⁻	0.20000	6212	5586.4	117984	0.1787	0.0213	34766.1	262026.3	58992	0.893	0.668
	0.10000	3214	3242		0.1025						-
	0.05000	1657.6	1854.6		0.0574						-
	0.02500	866.2	1051.6		0.0313						-
	0.01250	459.6	480		0.0127						-
	0.00625	240.8	271		0.0059						-
Na ⁺ (12-CR-4)ClO ₄ ⁻	0.20000	6212	6332		0.2029						-
	0.10000	3214	3786		0.1202						-
	0.05000	1657.6	2078		0.0646						-
	0.02500	866.2	1148.8		0.0344						-
	0.01250	459.6	500.6		0.0134						-
	0.00625	240.8	281		0.0062						-



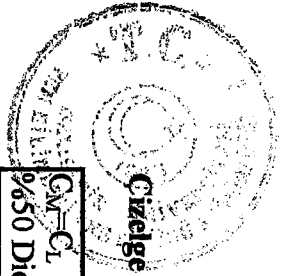
Şekil 4.3 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NaClO₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($\kappa(\mu\text{S cm}^{-1})$) ' e karşı [Na⁺] (mol L⁻¹) ionu derişimi değişimi grafikleri

Çizelge 4.4 25°C'de %85 dioksan/su karışımlarında NaClO₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri

$C_M=C_L$ (mol/L) $a/b:1$ %85 Dioks.	K_{MLAm} $\mu S/cm$	K_{MLAm} $\mu S/cm$	K $\mu S/cm$	$[M^{m+}]=[L]$	$[M]_b^{m+}$	$\Delta_{Mam}^{-1,-1}$ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	$\Delta_{MLAm}^{-1,-1}$ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	Λ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	α	K_e
$Na^+(18-CR-6)ClO_4^-$										
0.100000	1195.8	1142	2337.8	0.0965	0.0035	12394.28	324431.8	23378.0	0.965	0.378
0.050000	572.7	514.2	1086.9	0.0438	0.0062	13075.34	82935.48	21738.0	0.876	3.231
0.025000	271.3	252.9	524.2	0.0219	0.0031	12399.45	81057.69	20968.0	0.875	6.517
0.012500	135.91	120.31	256.22	0.0107	0.0018	12642.79	68748.57	20497.6	0.860	15.143
0.006250	76.73	72.91		0.0068						-
0.003125	46.87	37.85		0.0038						-
$Na^+(15-CR-5)ClO_4^-$										
0.100000	1195.8	1153.6	2349.4	0.0975	0.0026	12270.91	452392.2	23494.0	0.975	0.269
0.050000	572.7	518.7	1091.4	0.0442	0.0058	12962.88	89123.70	21828.0	0.884	2.982
0.025000	271.3	256.2	527.5	0.0221	0.0029	12248.31	89894.74	21100.0	0.886	5.809
0.012500	135.91	131.74	267.65	0.0117	0.0008	11606.32	166759.49	21412.0	0.937	5.761
0.006250	76.73	71.5		0.0067						-
0.003125	46.87	39.85		0.0040						-
$Na^+(12-CR-4)ClO_4^-$										
0.100000	1195.8	1142.6	2338.4	0.0965	0.0035	12387.86	329279.54	23384.0	0.965	0.372
0.050000	572.7	537.4	1109.6	0.0458	0.0004	12518.03	1264470.6	11096.0	0.915	2.031
0.025000	271.3	254.6	525.9	0.0220	0.0030	12320.62	85723.9	21036.0	0.881	6.125
0.012500	135.91	124.11	260.02	0.0111	0.0014	12277.33	86790.21	20801.6	0.886	11.669
0.006250	76.73	65.22	141.95	0.0061	0.0001	10639.48	543500.00	22712.0	0.981	3.193
0.003125	46.87	39.66		0.0040						-

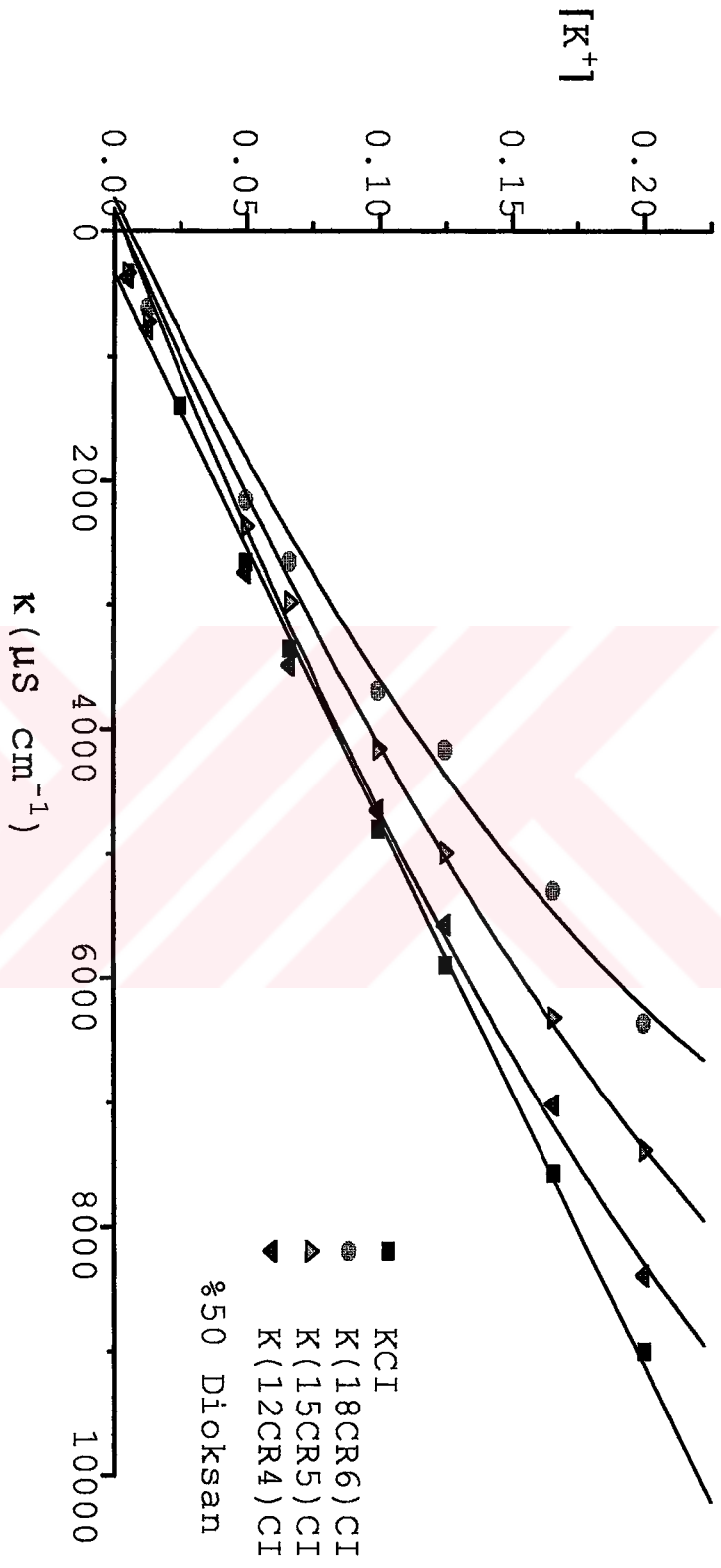
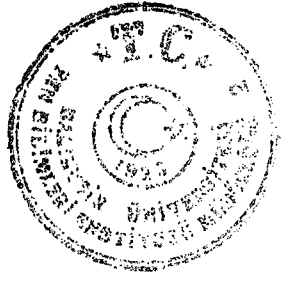


Şekil 4.4 25°C'de %85 dioksan/su karışımlarında NaClO₄ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik (κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$))'e karşı [Na⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri

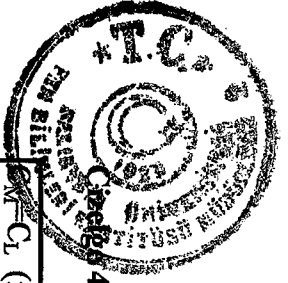


Çizelge 4.5 25°C'de %50 dioksan/su karışımlarında KCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün kompleksleme parametreleri

$G_M=C_L$ (mol/L) ab:1 %50 Dioks.	$K_{M,Am}$ $\mu S/cm$	$K_{ML,Am}$ $\mu S/cm$	K $\mu S/cm$	$[M^{m+}]=[L]$	$[M_gL_b^{m+}]$	$\Delta V_{mem}^{-1,-1}$ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	$\Delta V_{ML,Am}^{-1,-1}$ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	$\Delta V^{-1,-1}$ $\mu S\ cm\ M^{-1}$	α	K_e
K⁺(18-Crown-6)Cl⁻										
0.2000	8991	6356	15347	0.1374	0.0626	65444.158	101508.094	76735	0.687	3.317
0.1660	7567	5295	12862	0.1132	0.0528	66838.191	100310.15	77481	0.682	4.118
0.1250	5890	4162	10052	0.0874	0.0376	67389.067	110700.032	80416	0.699	4.922
0.1000	4803	3685	8488	0.0765	0.0235	62754.463	157051.701	84880	0.765	4.006
0.0666	3350	2652	6002	0.0530	0.0136	63203.172	195052.621	90120	0.796	4.840
0.0500	2656	2153	4809	0.0416	0.0084	63790.988	257411.968	96180	0.833	4.825
0.0125	1392.4	610.8	2003.2	0.0065	0.0060	214110.099	101854.259	160256	0.520	141.797
K⁺(15-Crown-5)Cl⁻										
0.2000	8991	7374	16365	0.1606	0.0394	55992.419	187040.148	81825	0.803	1.529
0.1660	7567	6311	13878	0.1364	0.0296	55493.155	212915.698	83602	0.821	1.594
0.1250	5890	4990	10880	0.1063	0.0187	55427.194	266353.907	87040	0.850	1.659
0.1000	4803	4152	8955	0.0872	0.0128	55096.013	323745.018	89550	0.872	1.688
0.0666	3350	2983	6333	0.0605	0.0061	55331.511	492582.615	95090	0.909	1.652
0.0500	2656	2365	5021	0.0465	0.0035	57160.644	669125.632	100420	0.929	1.637
0.0125	1392.4	720.1	2112.5	0.0090	0.0035	154828.885	205341.209	169000	0.719	43.360
0.0050	331.2	330.4	661.6	0.0001	0.0049	2869564.09	67641.410	132320	0.023	366672.7
K⁺(12-Crown-4)Cl⁻										
0.2000	8991	8384	17375	0.1836	0.0164	48974.838	510723.351	86875	0.918	0.487
0.1660	7567	7015	14582	0.1524	0.0136	49653.225	515693.121	87843	0.918	0.586
0.1250	5890	5568	11458	0.1194	0.0056	49316.388	1000164.49	91664	0.955	0.390
0.1000	4803	4652	9455	0.0986	0.0014	48728.985	3243092.41	94550	0.986	0.148
0.0666	3350	3480	6830	0.0719						
0.0500	2656	2742	5398	0.0551						
0.0125	1392.4	774.9	2167.3	0.0102	0.0023	135955.984	343111.422	173384	0.819	21.532
0.0050	331.2	360.7	691.9	0.0008	0.0042	411080.825	85997.273	138380	0.161	6461.528

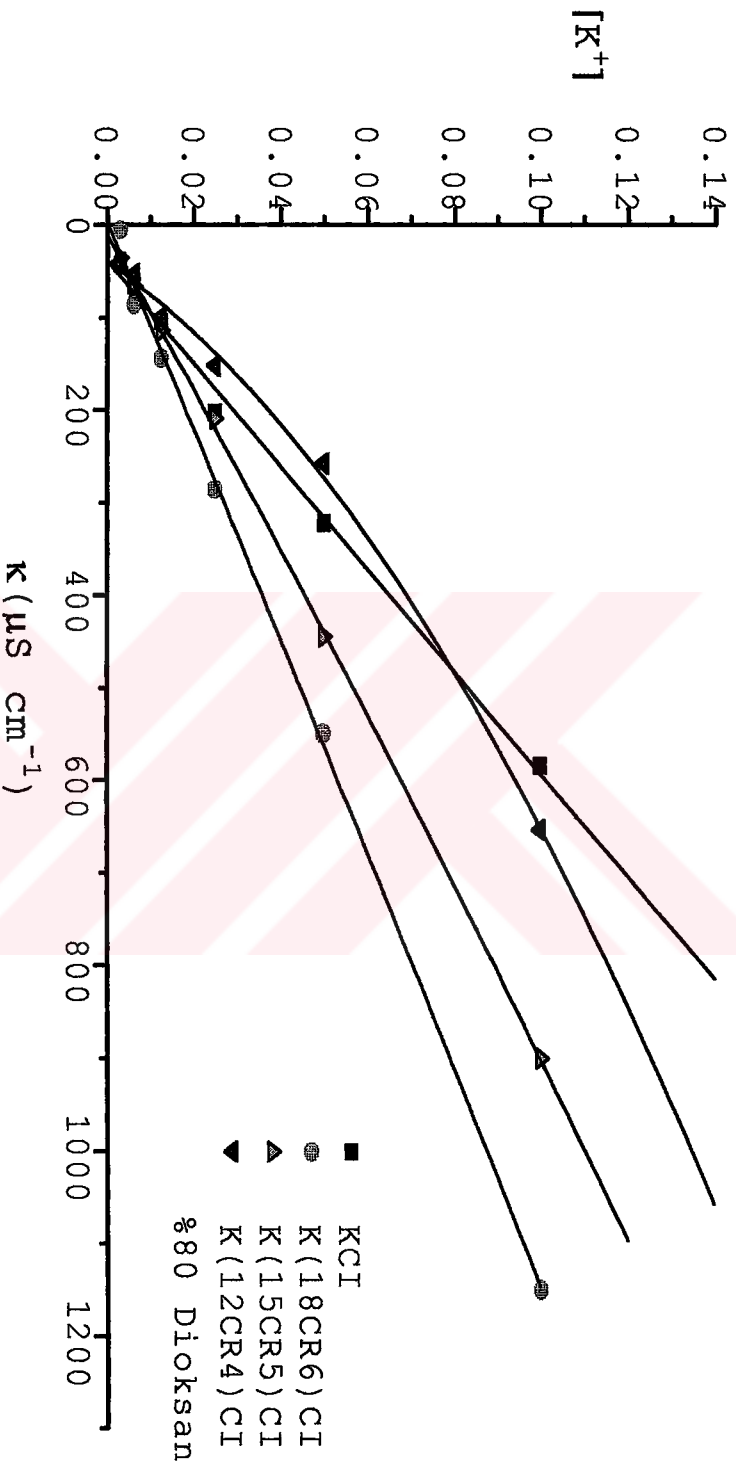


Şekil 4.5 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında KCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün komplekslemeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu S cm^{-1})$) 'e karşı $[K^+]$ ($mol L^{-1}$) iyonu derişimi değişimi grafikleri



Çizelge 4.6 25°C'de %85 dioksan/su karışımlarında KCl ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri

K^+Cl^- (mol/L) a/b:1	K_{MLAm} µS/cm	K_{MLAm} µS/cm	K µS/cm	$[M^{m+}] = [L]$	$[M_{aL}^{m+}]$	A_{Mam}^{-1} µS cm ⁻¹ M ⁻¹	A_{MLAm}^{-1} µS cm ⁻¹ M ⁻¹	A^{-1} µS cm ⁻¹ M ⁻¹	α	K_e
K^+ (18-Crown-6)Cl ⁻										
0.100000	583.5	1150	1733.5	0.2006						
0.050000	322	549	871	0.0922						
0.025000	202.2	284.5	486.7	0.0445						
0.012500	103.28	143	246.28	0.0190						
0.006250	64.13	84.1	148.23	0.0084						
0.003125	42.53	45.98	88.51	0.0015	0.0016	28351.658	28296.928	28323.2	0.480	722.098
K^+ (15-Crown-5)Cl ⁻										
0.100000	583.5	900.2	1483.7	0.1556						
0.050000	322	444.2	766.2	0.0733						
0.025000	202.2	209.1	411.3	0.0309						
0.012500	103.28	113.78	217.06	0.0137						
0.006250	64.13	65.87	130	0.0051	0.0012	12606.353	56643.728	20800	0.814	44.9358
0.003125	42.53	35.46	77.99	-0.00040	0.0035	-107095.23	10067.791	24956.8	-0.127	22333.36
K^+ (12-Crown-4)Cl ⁻										
0.100000	583.5	653	1236.5	0.1110						
0.050000	322	257.2	579.2	0.0396	0.0104	8132.914	24712.252	11584	0.792	6.639
0.025000	202.2	151.69	353.89	0.0206	0.0044	9832.630	34196.625	14155.6	0.823	10.489
0.012500	103.28	98.57	201.85	0.0110	0.0015	9402.473	65034.564	16148	0.879	12.562
0.006250	64.13	54.27	118.4	0.0030	0.0033	21411.389	16673.502	18944	0.479	362.827
0.003125	42.53	39.7	82.23	0.0004	0.0028	115717.648	14397.269	26313.6	0.118	20413.56

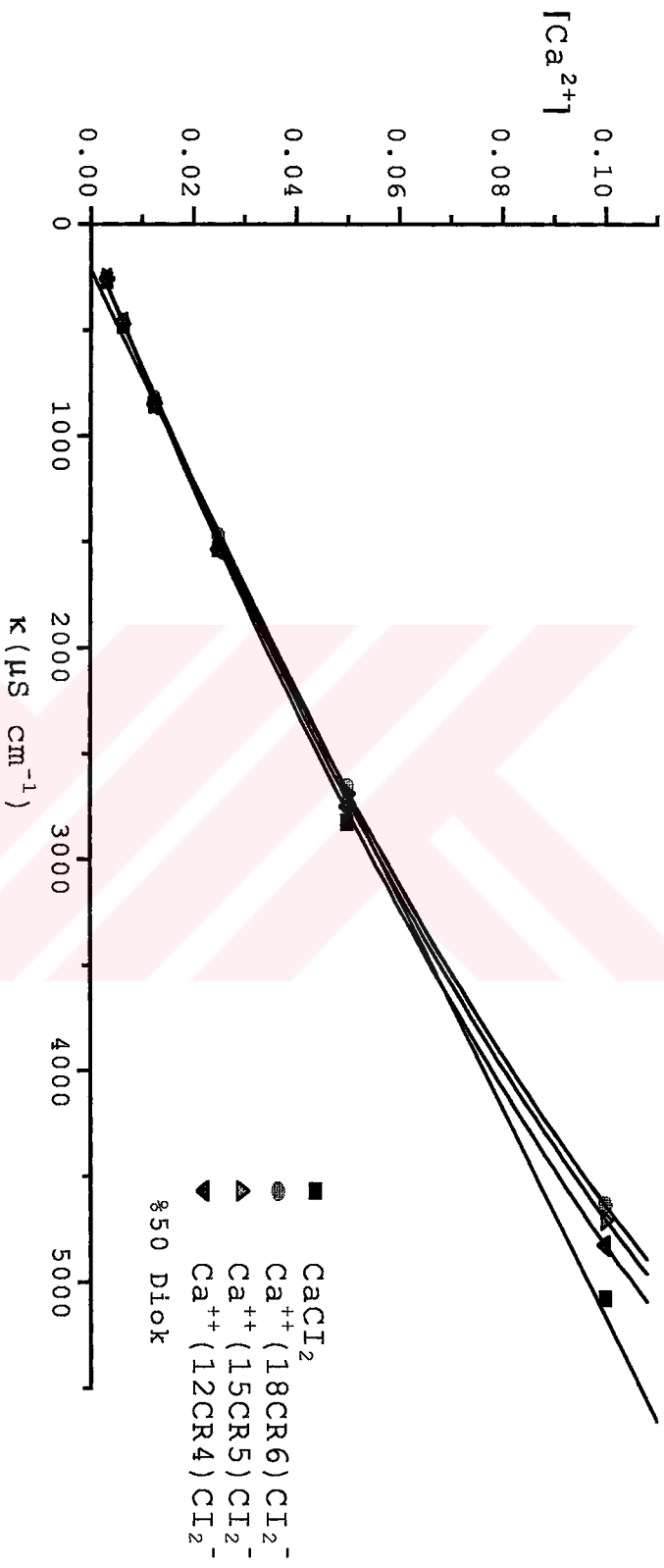


Şekil 4.6 25°C 'de %80 dioksan/su karışımlarında KCI ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün komplekslemeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri

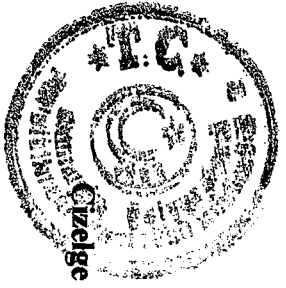


Çizelge 4.7 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CaCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri

$C_M=C_L$ (mol/L) a/b:1 %50 Dioks.	$K_{M,Am}$ $\mu S/cm$	$K_{ML,Am}$ $\mu S/cm$	K $\mu S/cm$	$[M^{m+}]=[L]$	$[M.L_b^{m+}]$	$\Delta_{M,Am}$ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	$\Delta_{ML,Am}$ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	Δ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	α	K_e
Ca ²⁺ (18-CR-6)Cl ⁻										
0.100000	5076	4632	9708	0.0893	0.0107	56832.799	433489.58	97080	0.893	1.340
0.050000	2824	2660	5484	0.0494	0.0006	57130.405	4672989.04	109680	0.989	0.233
0.025000	1533.4	1475.8	3009.2	0.0255						
0.012500	851.2	830.4	1681.6	0.0124	7.3E-05	68496.175	11370861.2	134528	0.994	0.473
0.006250	480.2	462	942.2	0.0050	0.0013	96502.187	362652.464	150752	0.797	51.449
0.003125	265.2	260	525.2	0.0009	0.0022	297780.927	116361.689	168064	0.285	2817.15
Ca ²⁺ (15-CR-5)Cl ⁻										
0.100000	5076	4700	9776	0.0907	0.0093	55970.935	504829.567	97760	0.907	1.132
0.050000	2824	2680	5504	0.0498	0.0002	56666.691	16269314.7	110080	0.997	0.066
0.025000	1533.4	1515.6	3049	0.0263						
0.012500	851.2	843.2	1694.4	0.0127						
0.006250	480.2	471.4	951.6	0.0052	0.0011	92950.893	434938.565	152256	0.827	40.609
0.003125	265.2	258.9	524.1	0.0009	0.0023	305410.319	114727.075	167712	0.278	2992.861
Ca ²⁺ (12-CR-4)Cl ⁻										
0.100000	5076	4822	9898	0.0932	0.0068	54488.433	704701.508	98980	0.932	0.788
0.050000	2824	2750	5574	0.0513						
0.025000	1533.4	1530.5	3063.9	0.0266						
0.012500	851.2	850	1701.2	0.0128						
0.006250	480.2	466.6	946.8	0.0051	0.0012	94731.037	395118.483	151488	0.811	45.958
0.003125	265.2	259	524.2	0.0009	0.0023	304700.62	114874.343	167744	0.278	2976.298

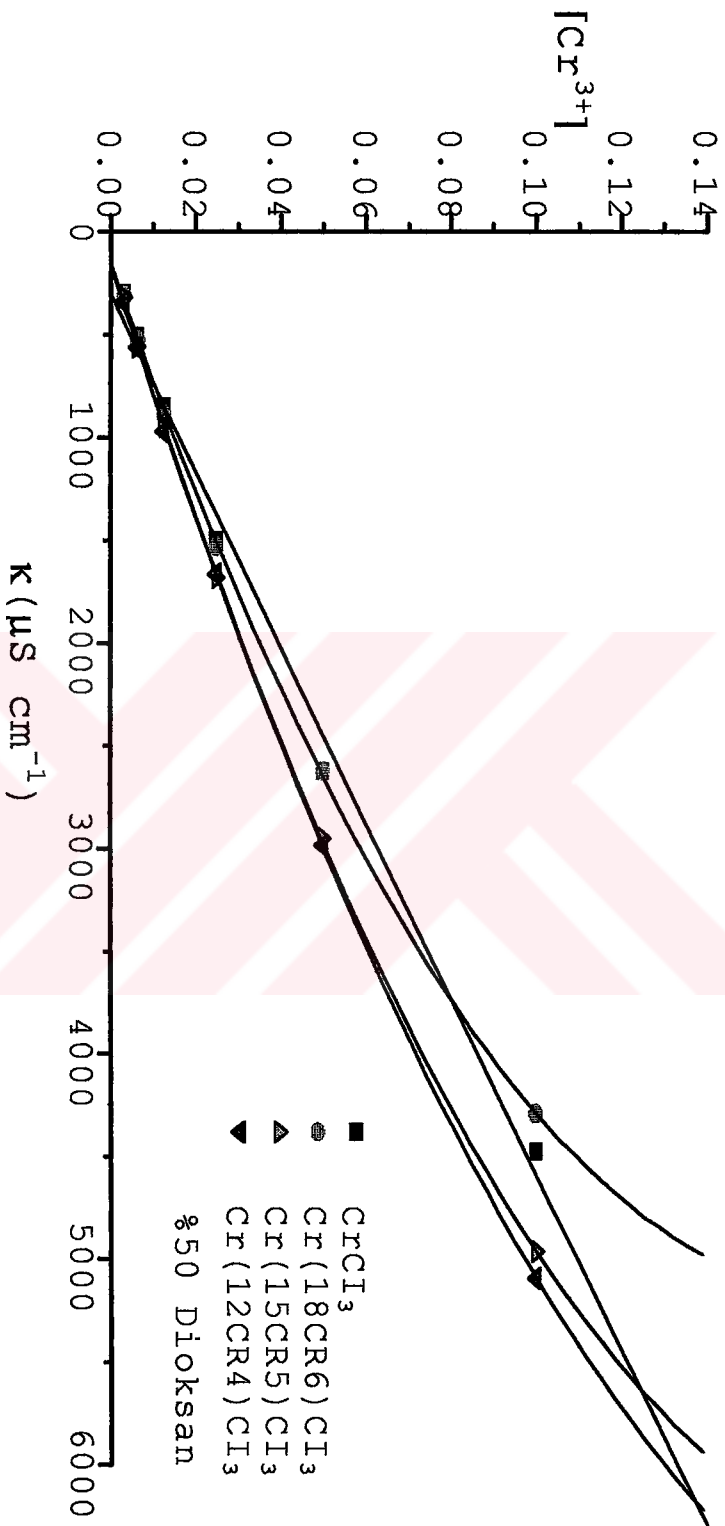
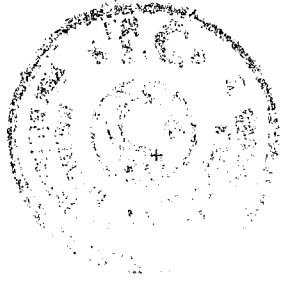


Şekil 4.7 25°C'de %50 dioksan/su karışımlarında CaCl_2 ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün komplekslemeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Ca}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri



Çizelge 4.8 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CrCl₃ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri

$C_N = C_L(\text{mol/L})$ a/b:1	$K_{M_{Am}}$ $\mu\text{S/cm}$	$K_{ML_{Am}}$ $\mu\text{S/cm}$	K $\mu\text{S/cm}$	$[M^{m+}] = [L]$	$[M_{gL_6}^{m+}]$	$\Delta M_{Am}^{-1} M^{-1}$ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	$\Delta M_{ML_{Am}}^{-1} M^{-1}$ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	$\Lambda^{-1} M^{-1}$ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	α	K_e
Cr^{3+} (18-CR-6)Cl ⁻										
0,100000	4772	4288	9060	0,088	0,0119	54159,650	360635,386	90600	0,881	1,532
0,050000	2620	2620	5240	0,0517						
0,025000	1495,6	1525,6	3021,2	0,0278						
0,012500	848,2	879,6	1727,8	0,0137						
0,006250	505,4	520	1025,4	0,0058	0,0004	86724,334	1231237,7	164064	0,932	12,436
0,003125	293,2	304,4	597,6	0,0011	0,0020	261883,734	151788,713	191232	0,358	1599,905
Cr^{3+} (15-CR-5)Cl ⁻										
0,100000	4772	4960	9732	0,1028						
0,050000	2620	2946	5566	0,0588						
0,025000	1495,6	1678,2	3173,8	0,0311						
0,012500	848,2	933,4	1781,6	0,0149						
0,006250	505,4	557,8	1063,2	0,0067						
0,003125	293,2	318	611,2	0,0014	0,0017	206979,496	186135,311	195584	0,453	851,383
Cr^{3+} (12-CR-4)Cl ⁻										
0,100000	4772	5090	9862	0,1056						
0,050000	2620	2980	5600	0,0595						
0,025000	1495,6	1665,4	3161	0,0308						
0,012500	848,2	965,2	1813,4	0,0156						
0,006250	505,4	558,4	1063,8	0,0067						
0,003125	293,2	337	630,2	0,0018	0,0013	160089,944	260527,482	201664	0,586	385,635

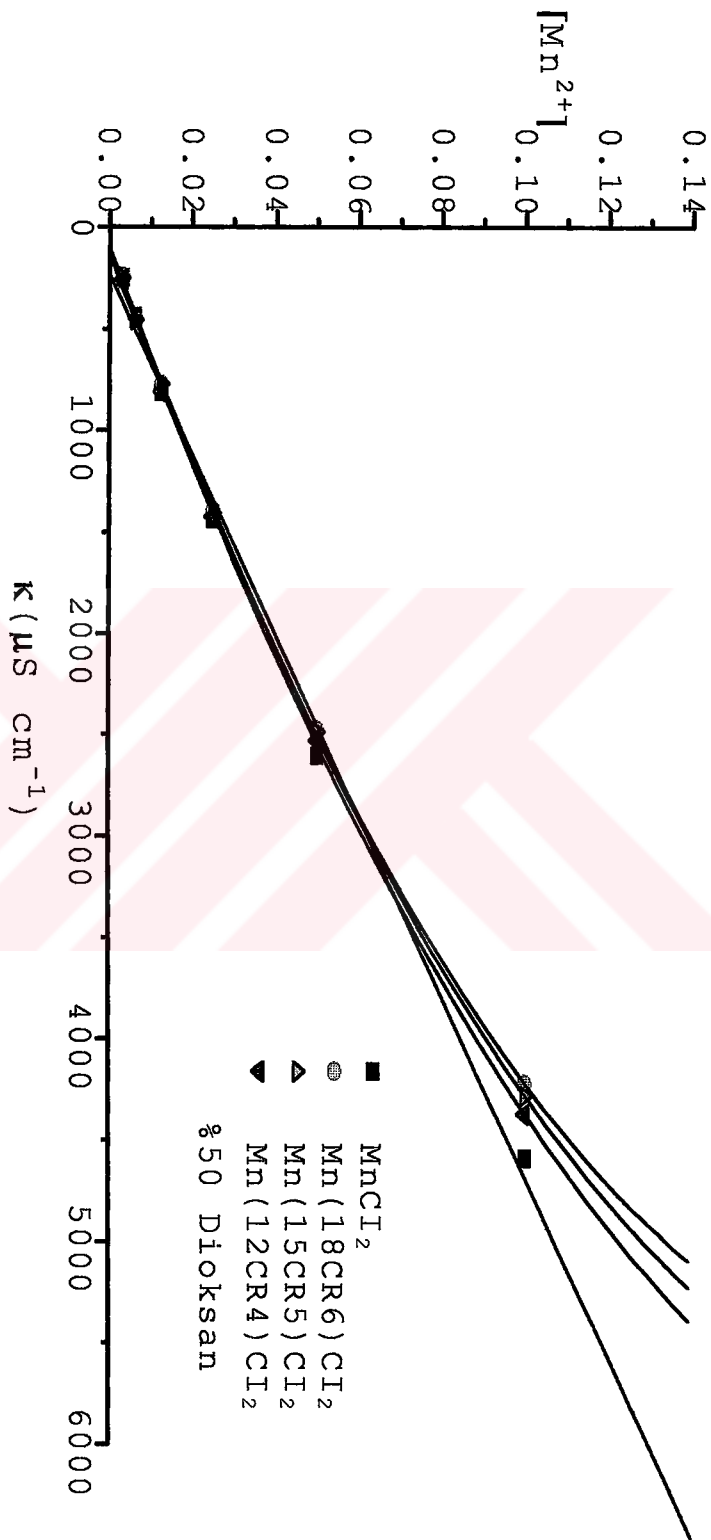
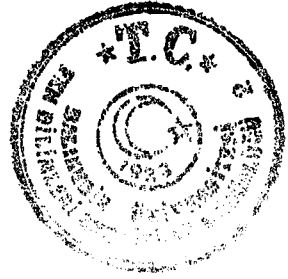


Şekil 4.8 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CrCl₃ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün komplekslemeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Cr}^{3+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri



Çizelge 4.9 25°C'de %50 dioksan/su karışımlarında MnCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün kompleksleşme parametreleri

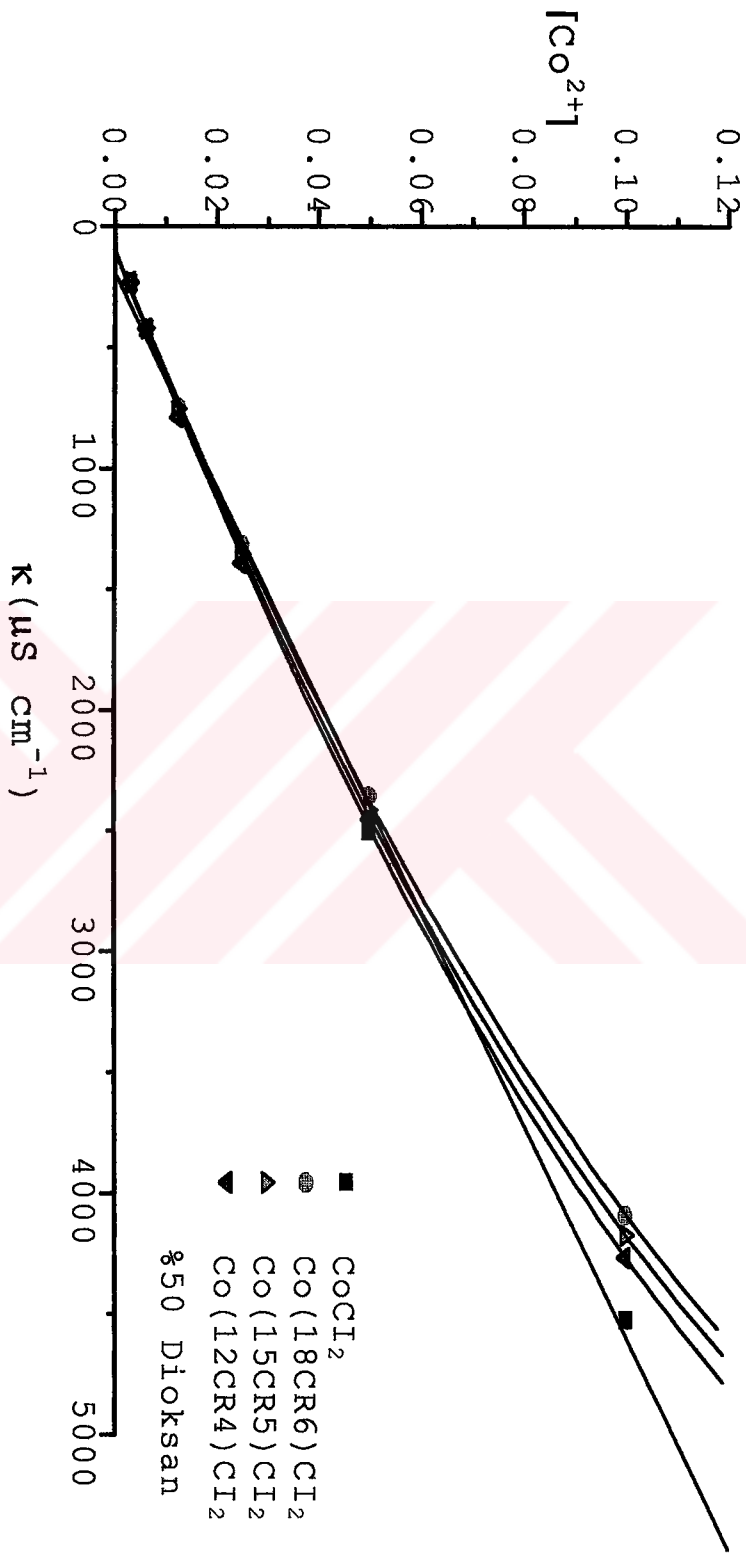
C _M =C _L (mol/L) %50 Dioks.	a/b:1	K _{M,Am}	K _{M,L,Am}	K	[M ^{m+}]=[L]	[M ₆ L ₆ ^{m+}]	A _{Mmm} ^{-1 M⁻¹}	A _{M,L,Am} ^{-1 M⁻¹}	A ^{-1 M⁻¹}	α	K _e
		μS/cm	μS/cm	μS/cm			μS cm ⁻¹ M ⁻¹	μS cm ⁻¹ M ⁻¹	μS cm ⁻¹ M ⁻¹		
0.100000		4588	4218	8806	0.0896	0.0104	51214.728	404938.625	88060	0.896	1.298
0.050000		2602	2474	5076	0.0504						
0.025000		1438.4	1392.8	2831.2	0.0262						
0.012500		809.4	770	1579.4	0.0122	0.0003	66393.748	2491158.76	126352	0.975	2.080
0.006250		447.6	436	883.6	0.0047	0.0016	95354.753	280214.704	141376	0.751	70.615
0.003125		247	240.6	487.6	0.0003	0.0028	801519.578	85415.003	156032	0.099	29661.69
Mn ²⁺ (15-CR-5)Cl ⁻											
0.100000		4588	4280	8868	0.0909	0.0090	50431.305	474250.772	88680	0.910	1.090
0.050000		2602	2484	5086	0.0507						
0.025000		1438.4	1403.8	2842.2	0.0264						
0.012500		809.4	767.4	1576.8	0.0121	0.0004	66713.109	2088436.77	126144	0.971	2.496
0.006250		447.6	451.2	898.8	0.0050	0.0012	88893.751	371426.673	143808	0.806	47.914
0.003125		247	243.6	490.6	0.0004	0.0027	657786.661	88597.981	156992	0.120	19499.78
Mn ²⁺ (12-CR-4)Cl ⁻											
0.100000		4588	4370	8958	0.0930	0.0070	49335.800	623871.268	89580	0.930	0.810
0.050000		2602	2528	5130	0.0516						
0.025000		1438.4	1421.6	2860	0.0268						
0.012500		809.4	807	1616.4	0.0130						
0.006250		447.6	442.2	889.8	0.0048	0.0014	92609.194	312114.765	142368	0.773	60.650
0.003125		247	254.4	501.4	0.0006	0.0025	399731.345	101472.428	160448	0.198	6566.161



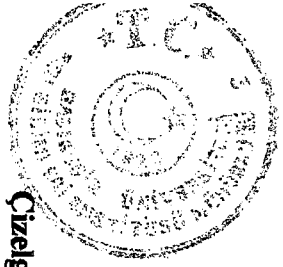
Şekil 4.9 25°C'de %50 dioksan/su karışımlarında $MnCl_2$ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün komplekslemeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu S cm^{-1})$) 'e karşı $[Mn^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri

Çizelge 4.10. 25°C de %50 dioksan/su karışımlarında CoCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 in kompleksleme parametreleri

$C_M = C_L$ a/b:1 %50 Dioks.	K_{MLAm} $\mu S/cm$	K_{MLAm} $\mu S/cm$	K $\mu S/cm$	$[M^{n+}] = [L]$	$[M]_b [M^{n+}]$	$\Delta \lambda_{MLAm}^{-1} M^{-1}$ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	$\Delta \lambda_{MLAm}^{-1} M^{-1}$ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	Δ $\mu S\ cm^{-1}\ M^{-1}$	α	K_e
Co^{2+} (18-CR-6)Cl ⁻										
0,100000	4522	4086	8608	0,0885	0,0115	51099,034	355144,512	86080	0,885	1,469
0,050000	2496	2352	4848	0,0491	0,0009	50800,848	2712920,94	96960	0,983	0,359
0,025000	1374,4	1314	2688,4	0,0255						
0,012500	756	745	1501	0,0126						
0,006250	419,6	413	832,6	0,0051	0,0011	81989,111	364761,329	133216	0,819	43,230
0,003125	230,2	225,2	455,4	0,0009	0,0023	269336,086	99193,687	145728	0,274	3107,87
Co^{2+} (15-CR-5)Cl ⁻										
0,100000	4522	4172	8694	0,0904	0,0096	49996,117	436722,531	86940	0,904	1,168
0,050000	2496	2414	4910	0,0505						
0,025000	1374,4	1354,8	2729,2	0,0265						
0,012500	756	752	1508	0,0128						
0,006250	419,6	419,4	839	0,0053	0,0010	79725,896	424938,104	134240	0,842	35,631
0,003125	230,2	229	459,2	0,0009	0,0022	244645,274	104851,281	146944	0,301	2466,748
Co^{2+} (12-CR-4)Cl ⁻										
0,100000	4522	4268	8790	0,0926	0,0074	48819,868	578807,843	87900	0,926	0,859
0,050000	2496	2450	4946	0,0514						
0,025000	1374,4	1388,2	2762,6	0,0272						
0,012500	756	786,6	1542,6	0,0136						
0,006250	419,6	420	839,6	0,0053	0,0010	79520,109	431500,67	134336	0,844	34,9583
0,003125	230,2	228,8	459	0,0009	0,0022	245831,383	104542,395	146880	0,299	2495,902

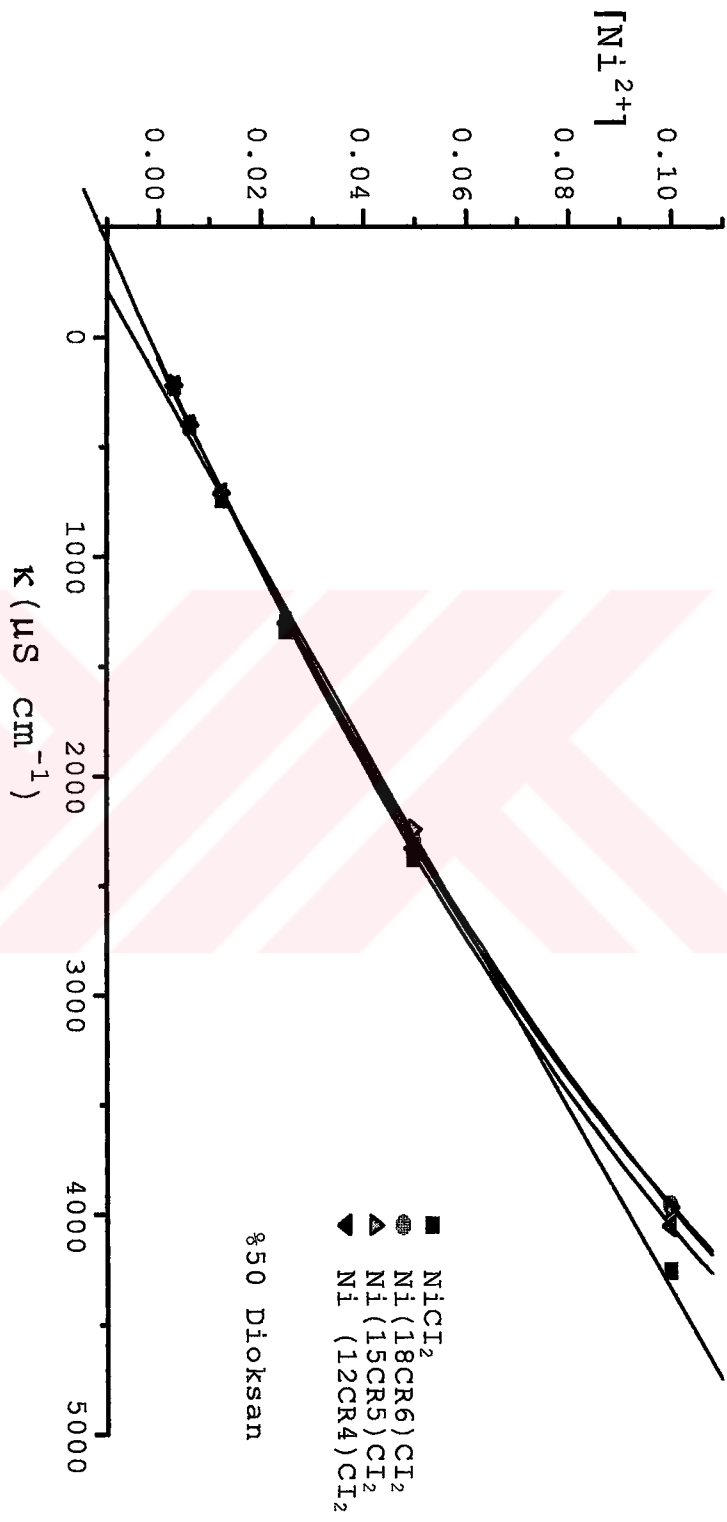


Şekil 4.10 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında $CoCl_2$ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün komplekslemeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu S cm^{-1})$) ' e karşı $[Co^{2+}]$ ($mol L^{-1}$) iyonu derişimi değişimi grafikleri

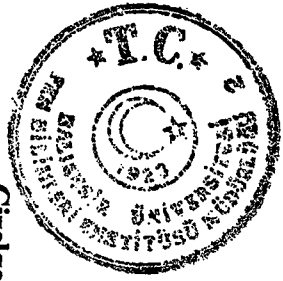


Çizelge 4.11 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında NiCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleme parametreleri

$C_M=C_L(\text{mol/L})$ %50 Dioks.	$a/b:1$	K_{MAm} $\mu\text{S/cm}$	K_{MLAm} $\mu\text{S/cm}$	K $\mu\text{S/cm}$	$[M^{n+}]=[L]$	$[M_0L_0^{n+}]$	$\Delta_{M_{\text{Mem}}}^{-1} M^{-1}$ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	$\Delta_{MLAm}^{-1} M^{-1}$ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	Δ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	α	K_e
$\text{Ni}^{2+}(18\text{-CR-6})\text{Cl}^-$											
0,100000		4250	3952	8202	0,0909	0,0091	46745,512	435137,767	82020	0,909	1,099
0,050000		2372	2292	4664	0,0507						
0,025000		1333,2	1286,8	2620	0,0264						
0,012500		738,6	713	1451,6	0,0125	1,87E-05	59176,389	38187985,5	116128	0,998	0,119
0,006250		401,6	393,8	795,4	0,0047	0,0015	84520,736	262795,549	127264	0,760	66,374
0,003125		220	221	441	0,0006	0,0026	388057,901	86393,112	141120	0,181	7959,043
$\text{Ni}^{2+}(15\text{-CR-5})\text{Cl}^-$											
0,100000		4250	3962	8212	0,0911	0,0088	46621,334	448189,111	82120	0,912	1,064
0,050000		2372	2242	4614	0,0495	0,0005	47911,446	4556927,86	92280	0,990	0,201
0,025000		1333,2	1300,2	2633,4	0,0267						
0,012500		738,6	708,2	1446,8	0,0124	0,0001	59732,677	5249469,25	115744	0,989	0,883
0,006250		401,6	399,2	800,8	0,0049	0,0014	82256,911	291869,306	128128	0,781	57,379
0,003125		220	219,2	439,2	0,0005	0,0026	420379,681	84253,783	140544	0,167	9499,248
$\text{Ni}^{2+}(12\text{-CR-4})\text{Cl}^-$											
0,100000		4250	4046	8296	0,0932	0,006806	45603,721	594488,393	82960	0,932	0,784
0,050000		2372	2330	4702	0,0516						
0,025000		1333,2	1298,2	2631,4	0,0266						
0,012500		738,6	711	1449,6	0,0124	6,71E-05	59406,912	10595599,6	115968	0,995	0,434
0,006250		401,6	398,8	800,4	0,0049	0,0014	82420,434	289526,382	128064	0,779	58,016
0,003125		220	222	442	0,0006	0,0025	372161,019	87613,432	141440	0,189	7251,013

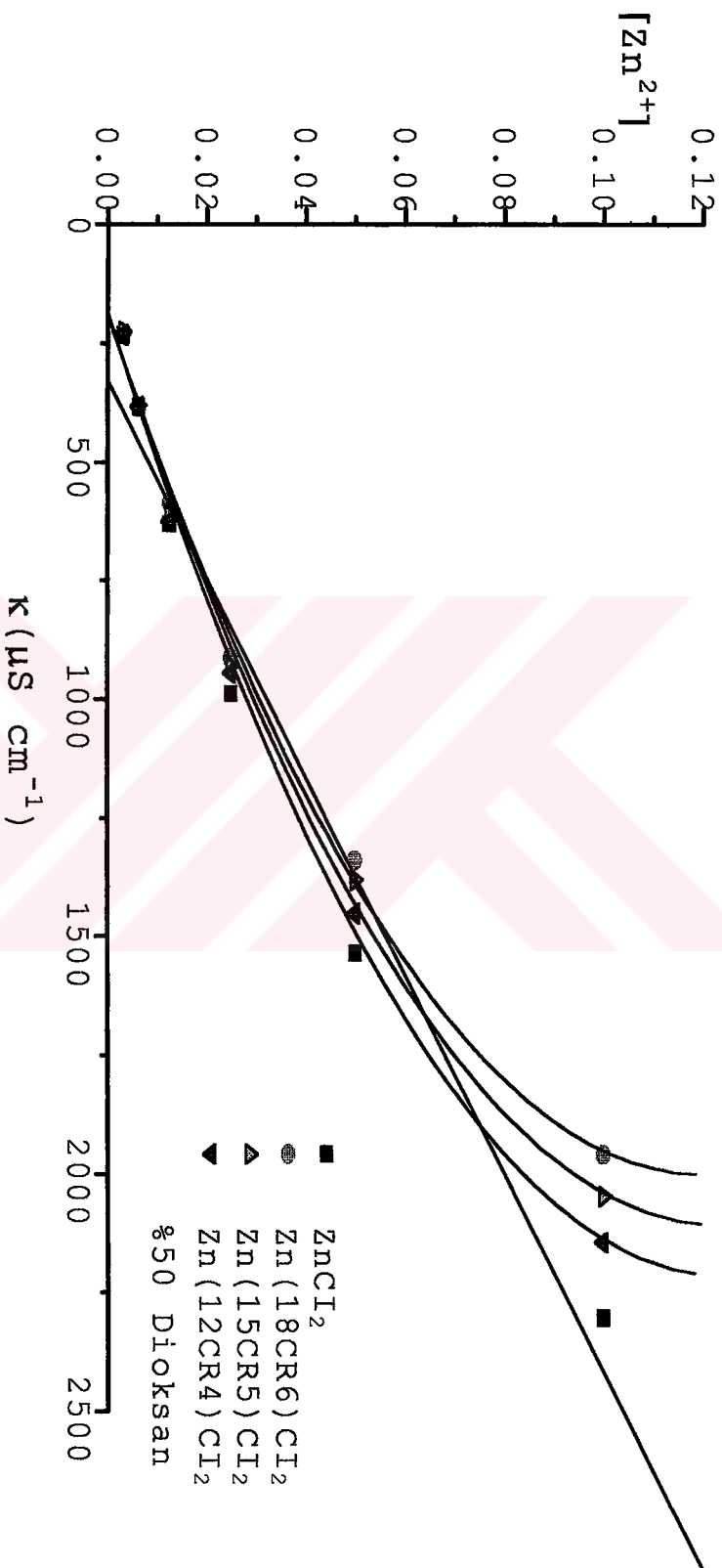
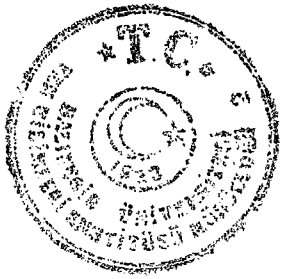


Şekil 4.11 25°C'de %50 dioksan/su karışımlarında NiCl_2 ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4'ün komplekslemeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Ni}^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri

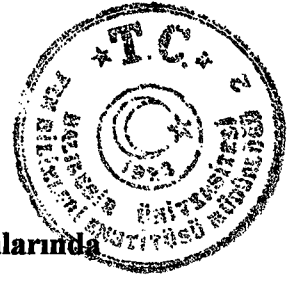


Çizelge 4.12 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında ZnCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşme parametreleri

$C_M=C_L(\text{mol/L})$ %50 Dioks.	$a/b:1$	K_{MAm} $\mu\text{S/cm}$	K_{MLAm} $\mu\text{S/cm}$	K $\mu\text{S/cm}$	$[M^{m+}]=[L]$	$[M_gL_b^{m+}]$	$\Delta M_{Am}^{-1, -1}$ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	$\Delta M_{LAm}^{-1, -1}$ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	Δ $\mu\text{S cm}^{-1} M^{-1}$	α	K_e
Zn²⁺(18-CR-6)Cl⁻											
0.100000		2302	1958	4260	0.0781	0.0219	29460.6109	89562.7407	42600	0.781	3.580
0.050000		1534.2	1339	2873.2	0.0485	0.0015	31622.1707	902652.089	57464	0.970	0.630
0.025000		987.8	911.6	1899.4	0.0281						
0.012500		629.2	583.2	1212.4	0.0123	0.0002	50953.4461	3850188.55	96992	0.988	0.993
0.006250		380.8	385.2	766	0.0028	0.0034	132524.48	114080.312	122560	0.459	408.954
0.003125		231	227.8	458.8	-0.0046						
Zn²⁺(15-CR-5)Cl⁻											
0.100000		2302	2046	4348	0.0823	0.0176	27954.0646	115916.634	43480	0.823	2.603
0.050000		1534.2	1380.4	2914.6	0.0504						
0.025000		987.8	929	1916.8	0.0288						
0.012500		629.2	610.4	1239.6	0.0136						
0.006250		380.8	379.2	760	0.0026	0.0037	147236.951	103502.13	121600	0.414	547.720
0.003125		231	224	455	-0.0048						
Zn²⁺(12-CR-4)Cl⁻											
0.100000		2302	2142	4444	0.0869	0.0131	26477.0046	164054.58	44440	0.869	1.727
0.050000		1534.2	1449.8	2984	0.0538						
0.025000		987.8	943	1930.8	0.0296						
0.012500		629.2	614.4	1243.6	0.0138						
0.006250		380.8	382	762.8	0.0027	0.0035	139984.636	108224.45	122048	0.435	476.985
0.003125		231	231	462	-0.0045						



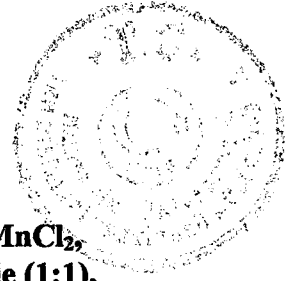
Şekil 4.12 25°C 'de %50 dioksan/su karışımlarında ZnCl₂ ile 18-crown-6, 15-crown-5 ve 12-crown-4 'ün kompleksleşmeleri için gözlenen iletkenlik ($k(\mu\text{S cm}^{-1})$) 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri



4.2 Değişik Metal Tuzlarıyla Crown Eterlerlerin Dioksan/Su Karışımlarında Farklı Oranalarda Kompleks Oluşum Sabitleri

Çizelge 4.13 25°C 'de dioksan/su karışımlarında NaCl, NaClO₄ ve KCl'un 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleks oluşum sabitleri

NaClO ₄ %50 Dioksan	K _e a:b;1:1	K _e a:b;1:2	K _e a:b;2:1	K _e a:b;2:2	K _e a:b;2:3	K _e a:b;3:2
Na(18-CR-6)ClO ₄	1.039	11.808	3.443	28.743	294.405	143.163
Na(15-CR-5)ClO ₄	0.759	5.739	2.018	12.204	85.191	41.272
Na(12-CR-4)ClO ₄	-	-	-	-	-	-
NaClO ₄ %85 Dioksan						
Na(18-CR-6)ClO ₄	6.312	628.679	206.416	18264.31	2063617	962202.9
Na(15-CR-5)ClO ₄	3.709	251.211	98.602	6924.652	583470.7	329260.9
Na(12-CR-4)ClO ₄	4.681	472.561	181.383	19398.01	255358	1477414
NaCl %50 Dioksan						
Na(18-CR-6)Cl	1977.349	5251.831	750605.74	5.76x10 ⁸	19298.99	5.93x10 ⁹
Na(15-CR-5)Cl	7.140	1719.302	17.234	350.073	9791.429	4260.177
Na(12-CR-4)Cl	4.406	469.695	79.184	4815.21	494703.1	137161.5
NaCl %80 Dioksan						
Na(18-CR-6)Cl	-	-	-	-	-	-
Na(15-CR-5)Cl	-	-	-	-	-	-
Na(12-CR-4)Cl	752.023	1322685	171920.9	2.7x10 ⁸	6.26x10 ¹³	6.34x10 ¹⁰
KCl %50 Dioksan						
K(18-CR-6)Cl	981.701	12872.59	70924.43	2.98x10 ⁸	35156.89	1.01x10 ¹⁰
K(15-CR-5)Cl	119.115	14077.04	5055.867	2761022	7737.935	1.56x10 ⁸
K(12-CR-4)Cl	55.432	60060.46	3119.438	1033363	8.27x10 ⁹	61437824
KCl %80 Dioksan						
K(18-CR-6)Cl	-	-	-	-	-	-
K(15-CR-5)Cl	-	-	-	-	-	-
K(12-CR-4)Cl	4161.216	3485064	1177000	1.51x10 ¹⁰	1.77x10 ¹⁰	2.24x10 ¹²



Çizelge 4.14 25⁰C 'de %50 dioksan/su karışımlarında CaCl₂, CrCl₃,MnCl₂, CoCl₂, NiCl₂ ve ZnCl₂ 'ün 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleks oluşum sabitleri

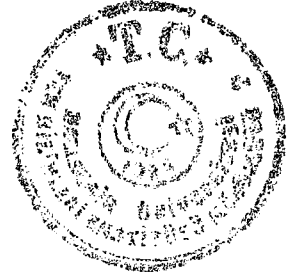
CaCl ₂ %50 Dioksan	K _e a:b;1:1	K _e a:b;1:2	K _e a:b;2:1	K _e a:b;2:2	K _e a:b;2:3	K _e a:b;3:2
Ca (18-CR-6)Cl	574.129	281611.9	141233	3.55x10 ⁸	78754036	7.89x10 ¹⁰
Ca (15-CR-5)Cl	758.667	340234.6	188256.7	4.96x10 ⁸	68446442	1.09x10 ¹¹
Ca (12-CR-4)Cl	1007.681	455760	249667.4	6.55x10 ⁸	1.28x10 ⁸	1.441x10 ¹¹
CrCl ₃ %50Dioksan						
Cr (18-CR-6)Cl	537.958	761720.3	125988.9	2.13x10 ⁸	1.67x10 ¹⁴	4.97x10 ¹⁰
Cr (15-CR-5)Cl	-	-	-	-	-	-
Cr (12-CR-4)Cl	-	-	-	-	-	-
MnCl ₂ %50 Dioksan						
Mn (18-CR-6)Cl	7433.92	371568.8	2161573	3.9x10 ¹⁰	1.96x10 ⁸	5.16x10 ¹²
Mn (15-CR-5)Cl	4887.82	328994.7	1393730	1.73x10 ¹⁰	92232382	2.59x10 ¹²
Mn (12-CR-4)Cl	2209.21	387320.6	586589.1	2.87x10 ⁹	2.16x10 ⁸	55.59x10 ¹¹
CoCl ₂ %50 Dioksan						
Co (18-CR-6)Cl	788.231	334868.7	196186.5	5.32x10 ⁸	76407536	1.17x10 ¹¹
Co (15-CR-5)Cl	834.515	504110.4	203261.5	4.45x10 ⁸	82099611	1.05x10 ¹¹
Co (12-CR-4)Cl	843.906	500198.4	205859.2	4.75x10 ⁸	79522791	1.07x10 ¹¹
NiCl ₂ %50 Dioksan						
Ni (18-CR-6)Cl	2006.659	291981.4	540460.2	3.1x10 ⁹	1.73x10 ⁸	5.8x10 ¹¹
Ni (15-CR-5)Cl	1911.755	234736.8	521783.5	3.47x10 ⁹	96980980	6.26x10 ¹¹
Ni (12-CR-4)Cl	1827.562	289726.8	489114.5	2.59x10 ⁹	1.32x10 ⁸	4.96x10 ¹¹
ZnCl ₂ %50 Dioksan						
Zn ²⁺ (18-CR-6)Cl	154.557	1160537	11222.75	6606117	3.07x10 ¹⁰	7.42x10 ⁸
Zn ²⁺ (15-CR-5)Cl	296.757	6102179	30999.74	16065399	3.19x10 ¹¹	2.43x10 ⁹
Zn ²⁺ (12-CR-4)Cl	239.356	990302.6	26591.53	16116367	1.37x10 ¹¹	1.92x10 ⁹



4.3 Değişik Metal Tuzlarıyla Crown Eterlerin Farklı Oranlardaki Kompleksleri için Serbest Entalpi Değerleri

Çizelge 4.15 25°C 'de dioksan/su karışımlarında NaCl, NaClO₄ ve KCl'ün 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleksleşme serbest entalpi değişimleri (cal mol⁻¹)

NaClO ₄ %50 Dioksan	-ΔG a:b;1:1	-ΔG a:b;1:2	-ΔG a:b;2:1	-ΔG a:b;2:2	-ΔG a:b;2:3	-ΔG a:b;3:2
Na(18-CR-6)ClO ₄	23	1462	732	1989	3366	2939
Na(15-CR-5)ClO ₄	-163,005	1034,7	415,598	1481,395	2631,938	2202,82
Na(12-CR-4)ClO ₄	-	-	-	-	-	-
NaClO ₄ %85 Dioksan						
Na(18-CR-6)ClO ₄	1091	3815	3156	5810	8609	8158
Na(15-CR-5)ClO ₄	776	3272	2719	5236	7862	7523
Na(12-CR-4)ClO ₄	914	3646	3079	5846	7372	8412
NaCl %50 Dioksan						
Na(18-CR-6)Cl	4494	5072	8011	11944	5843	13325
Na(15-CR-5)Cl	1164	4411	1686	3469	5441	9039
Na(12-CR-4)Cl	878	3643	2589	5021	7764	7004
NaCl %80 Dioksan						
Na(18-CR-6)Cl	-	-	-	-	-	-
Na(15-CR-5)Cl	-	-	-	-	-	-
Na(12-CR-4)Cl	3922	8346	7138	11495	18811	14728
KCl %50 Dioksan						
K(18-CR-6)Cl	4079	5603	6614	11554	6198	13640
K(15-CR-5)Cl	2830	5656	5050	8782	5302	11171
K(12-CR-4)Cl	2377	6515	4764	8200	13522	10619
KCl %80 Dioksan						
K(18-CR-6)Cl	-	-	-	-	-	-
K(15-CR-5)Cl	-	-	-	-	-	-
K(12-CR-4)Cl	4935	8920	8277	13878	13972	16839



Çizelge 4.16 25⁰C 'de %50 dioksan/su karışımında CaCl₂, CrCl₃,MnCl₂, CoCl₂, NiCl₂ ve ZnCl₂ 'nın 18CR6,15CR5 ve 12CR4 ile (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (2:3) ve (3:2) oranlarında kompleksleşme serbest entalpileri (cal mol⁻¹)

CaCl ₂ %50 Dioksan	-ΔG a:b;1:1	-ΔG a:b;1:2	-ΔG a:b;2:1	-ΔG a:b;2:2	-ΔG a:b;2:3	-ΔG a:b;3:2
Ca(18-CR-6)CI	3762	7430	7022	11658	10766	14857
Ca(15-CR-5)CI	3927	7542	7192	11856	10683	15049
Ca(12-CR-4)CI	4095	7715	7359	12020	11054	15214
CrCl₃ %50Dioksan						
Cr(18-CR-6)CI	3723	8019	6954	11355	19392	14584
Cr(15-CR-5)CI	-	-	-	-	-	-
Cr(12-CR-4)CI	-	-	-	-	-	-
MnCl₂ %50 Dioksan						
Mn(18-CR-6)CI	5278	7594	8637	14440	11306	17333
Mn(15-CR-5)CI	5030	7522	8377	13959	10859	16925
Mn(12-CR-4)CI	4560	7619	7865	12895	11363	17377
CoCl₂ %50 Dioksan						
Co(18-CR-6)CI	3949	7533	7216	11897	10748	15091
Co(15-CR-5)CI	3983	7775	7237	11791	10791	15027
Co(12-CR-4)CI	3990	7770	7245	11830	10772	15038
NiCl₂ %50 Dioksan						
Ni(18-CR-6)CI	4503	7452	7816	12941	11232	16038
Ni(15-CR-5)CI	4474	7322	7795	13007	10889	16084
Ni(12-CR-4)CI	4447	7447	7757	12834	11072	15946
ZnCl₂ %50 Dioksan						
Zn(18-CR-6)CI	2985	8269	5522	9298	14298	12094
Zn(15-CR-5)CI	3371	9251	6124	9825	15685	12797
Zn(12-CR-4)CI	3244	8175	6033	9827	15184	12657

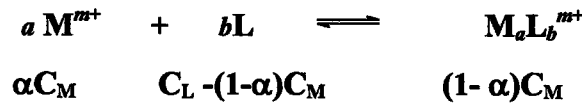


5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.1 - Çizelge 4.12 değerleri (2.13)-(2.27) eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14 teki farklı (metal: crown , a:b) oranlardaki K_e kompleks oluşum sabitleri (2.14) eşitliği kullanılarak hesaplandı. Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16 'daki termodinamik veriler (2.28) eşitliği yardımıyla hesaplandı. κ , Λ , α ve K_e türetilmiş parametrelerinin değerleri Çizelge 4.1 - Çizelge 4.12 'de gösterilmiştir.

Su/dioksan karışımlarında Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{3+} 'ün iyon-crown komplekslerinin eşdeğer iletkenlik değerleri ve söz konusu metal iyonlarından Na^+ 'un tuz içerisindeki farklı karşıt iyonları durumunda (Cl^- ve ClO_4^-) kompleksleşme değerlerindeki değişim kondüktometrik olarak incelendi.

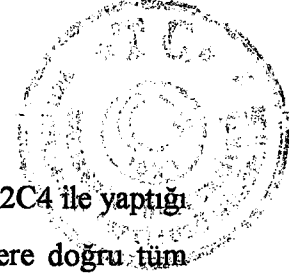
İletkenlik verilerinin değerlendirilmesinde crown eterler ile kompleksler oluşturan katyonlar için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır;



Elektrolitik crown bileşiği-kasyon kompleksinin de bulunduğu çözeltilerin kondüktometrik olarak iletkenlik ölçümleri hem kompleksleşmenin tayini hemde crown-kasyon kompleks kararlılık sabiti belirlenmesinde bize çok değerli bilgiler verdi.

Artan iletkenlik çoğu kez tuz ile crown kompleksleşmesinin neden olduğu iyon çiftlerinin disosiyasyonunu göstermesi açısından ayrıca bilgilendirmiştir [46].

25°C 'de su/dioksan karışımlarında yapılan iletkenlik çalışmalarımızda şu bilgiler elde edildi.



Şekil 4.1 'de %50 dioksanlı ortamda NaCl' ün 18C6, 15C5 ve 12C4 ile yaptığı kompleksleşmelerde düşük derişimlerden başlayarak yüksek derişimlere doğru tüm crownlarda iletkenliğin azalması kompleksleşmenin etkili bir şekilde oluştuğunu göstermektedir ve bu crown-alkali metal iyon kompleksleri serbest alkali metal iyonlarından daha az hareketlidirler. % 50 dioksanlı ortamda 1:1 ($M^{m+}:L$) kompleksleşmesinin 18C6 >15C5 >12C4 sırasına göre azalma gösterdiği K_e denge sabiti değerlerinden de (Çizelge 4.13 - 4.14) anlaşılıp termodinamik değerlerle (Çizelge 4.15-4.16) 'de bu desteklenmektedir[47-49]. Bu sıralama 1:2 ($M^{m+}:L$) kompleksleşmesinde de aynı olup 2:1, 2:2 ve diğer kompleksleşmelerde 12C4 ün ilginç bir şekilde K_e değerlerindeki artışı ile 18C6 >12C4 >15C5 sırasına göre değişme göstermektedir.

Şekil 4.2 'de yine NaCl ile 18C6, 15C5 ve 12C4 'ün %80 dioksanlı ortamda farklı davranışlar ile iletkenlik değerleri ortaya koyduğu gözlemlendi. Tüm crown eterlerin kompleksleşme ile iletkenlik değerleri farkedilir derecede artmıştır, yalnızca düşük derişimlerde 12C4 kompleks çözeltilerinden elde edilen iletkenlik verileri K_e değerleri açısından optimum kompleksleşme ile iletkenlik azalışını yansıtmaktadır. Kompleksleşmelerde crown-alkali metal komplekslerinin %80 dioksanlı ortamda karşılık gelen alkali metal iyonlarından daha hareketli olduğu iletkenlik değerlerinin artışından anlaşılmaktadır [50].

Şekil.4.3 'de NaClO₄ ile 18C6 15C5 ve 12C4' ün %50 dioksanlı ortamda karşıt iyonun ClO₄⁻ olması durumunda, kompleks çözeltilerinde iletkenlik değerlerindeki değişme, ancak yüksek derişimlerde 18C6 ve 15C5 için azalmalar ile belirgin kompleksleşmeler olduğunu ortaya koymaktadır. Tabii ki Cl⁻ karşıt iyonlu kompleks çözeltilerine göre iletkenlik değerlerindeki artış, komplekslerin, özellikle 12C4-alkali metal komplekslerinin karşılık gelen alkali metal iyonlarından daha hareketli olduğunu göstermektedir. K_e değerlerine bakıldığında kompleksleşmenin NaCl 'e göre daha az olduğu görülmektedir. Burada ClO₄⁻ 'dan kaynaklanan crown bileşikleri ve katyon arasında zoraki kompleksler oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4 'de NaClO_4 ' ın %85 'li ortamda üç crown eter için de kompleksleşme değerleri birbirlerine oldukça benzemektedir. Bu muhtemelen dioksan yüzdesindeki artma ile crown bileşiği-katyon kompleksi ve karşılık gelen katyondan sonuçlanan hareketliliklerin üç crown eter için de eşit derişimlerde aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Yine dioksan yüzdesindeki artma ile karşıt iyon (ClO_4^-) için crown ile çözücü (dioksan) arasında bir yarışı göstermektedir. Çünkü %50 dioksanlı ortamda yüksek derişimlerde görülen kompleksleşme artışı dioksan yüzdesinin %85' e çıkarılması ile belirgin bir azalmayda beraberinde ortaya çıkarmaktadır. Bu yüzdede çalışıldığında kompleks kararlılığı $18\text{C}6 > 12\text{C}4 > 15\text{C}5$ sırasında azalma göstermektedir.

Şekil 4.5 'te tuzun KCl olduğu ve crownların karşılık gelen katyonla kararlı kompleksler oluşturduğu açık bir şekilde görülmektedir. %50 dioksanlı ortamda Na^+ ile karşılaştırıldığında 1:1 kompleksi formunda Na^+ iyonunun K^+ iyonundan daha iyi crown boşluğuna uygunluk gösterdiği anlaşılmaktadır. ($18\text{C}6$ için Na^+ ve K^+ un K_e değerleri sırasıyla ; ~1977 ve 981 'dir.) Yine 1:2 kompleksleşme değerlerine bakıldığında K^+ 'un Na^+ iyonuna göre daha çok bu kompleks formunda olduğu görülmektedir. Bu da muhtemelen K^+ iyon çapının Na^+ 'a göre daha büyük olması şeklinde açıklanabilir ($\text{K}^+ : 2.66 \text{ \AA}^0$, $\text{Na}^+ : 1.94 \text{ \AA}^0$) . 2:1 kompleksleşme oranındaki K_e değerleri (Çizelge 4.13) bu düşüncüyü destekleyici niteliktedir. Na^+ iyon çapı küçük olduğundan sandviç tipi kompleksleşmede iki tane iyon bir crown 'u kuşatmış durumdadır ($18\text{C}6$ ile Na^+ ve K^+ için 2:1 kompleksleşmesinde K_e değerleri sırasıyla ; ~750605 ve 70924 dir). %50 dioksanlı ortamda K^+ ile üç crown eter için de kompleksleşmenin 2:1 oranında daha fazla kararlı kompleksler oluşturduğu tespit edildi.

Şekil 4.6 'daki %80 dioksanlı ortamda KCl 'ün crown eterlerle olan iletkenlik çalışmalarından komplekslerin hareketliliklerinin dioksan oranı arttığında karşılık gelen tuza göre daha fazla olduğu görülmektedir. Dioksan da kısmen ortamdaki K^+ iyonlarını koordine ederek iletkenliğin azalmasına yol açmaktadır. Oysa crown eter tarafından tutulan K^+ ve karşılık gelen karşıt iyonu çözücü denizinde hareketlilik serbesliği ile iletkenlik artışlarına yol açmaktadır. Burada $12\text{C}4$ tıpkı NaCl 'de olduğu



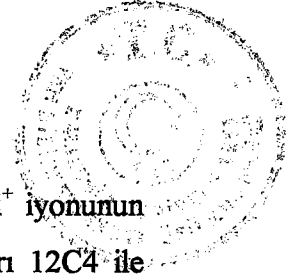
gibi iyonu tam olarak koordine edemediği için dioksan tarafından da kısmen tutulma ile düşük derişimlerde K_s değerlerinde belirgin artışlara yol açmaktadır.

25°C 'da %50 dioksanlı ortamda NaCl, NaClO₄ ve KCl sistemlerinde ortamda crown eter varken iletkenlik değerlerinde belirgin bir azalmayı da sergilemektedir. Yüksek derişim değerlerinde bu azalma daha belirgin bir hale gelmektedir. İletkenlik azalması NaCl ve KCl için NaClO₄ için olandan daha büyüktür. Genel olarak klorürlülerin crown eklenmesi ile iletkenliklerinin azalması, katyonların çözücü dipollerine negatif olarak yüklü crown eter oksijenlerinden daha az kuvvetle bağlı olabileceği fikrini ortaya çıkardı. NaClO₄ 18C6 ve 15C5 'li ortamda ancak yüksek derişimlerde bu fikri kanıtlamaktadır. Buna göre Cl⁻ karşıt iyonlu Na⁺ ve K⁺ un solvodinamik birimlerinin crown bileşikleri varlığında kompleks katyonlardan daha küçük ebatta olduğu sonucu çıkmaktadır.

Su/dioksan karışımında söz konusu alkali metal katyonlarının her ikisinde farklı yük yoğunluğuna sahip olduğundan birincil solvatasyon tabakasının oluşumunda farklı sayıda çözücü molekülü taşır. Tabii ki kompleksleşmede alkali metalin iyon çapı ile crown eter boşluk büyüklüğü de önemli bir faktör teşkil etmektedir. Çıplak iyonların kristalografik çapları ve crown eterlerin boşluk büyüklüklerinin karşılaştırılması Çizelge 5.1 [21] 'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 İyonik çaplar ve boşluk büyüklüğü (Å) [21]

Katyon	İyonik çap	Polieter halkası	Boşluk büyüklüğü
Li ⁺	1.36	12-Crown-4	1.2 - 1.5
Na ⁺	1.94	15-Crown-5	1.7 - 2.2
K ⁺	2.66	18-Crown-6	2.6 - 3.2
Rb ⁺	2.94		
Cs ⁺	3.34		

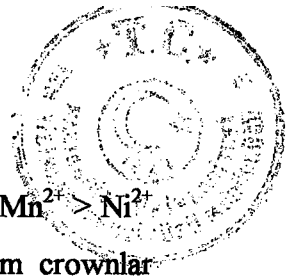


Çizelge 5.1 'den de görüldüğü gibi 12C4 'ün boşluk büyüklüğü ancak Li^+ iyonunun halka merkezine girebilmesi için elverişlidir. Diğer alkali metal iyonları 12C4 ile kompleks oluşturabildiklerinde crown bileşiğinin içerdiği oksijen atomları düzleminin dışında yer alırlar. Na^+ ve K^+ iyonları 12C4 tarafından tam olarak sarılmaz fakat çözücü molekülleri ile crown arasında kalarak hareket yetenekleri bir ölçüde sınırlanır, bu durum düşük derişimlerde biraz daha fazladır [54]. Bu hipoteze dayanarak NaCl (%80 dioksan) , NaClO_4 (%85 dioksan) ve KCl (%80 dioksan) - 12C4 sistemlerinde genel olarak nispeten yüksek kompleksleşme sabitleri görülüp crown bileşiği eklenmesinden önce ve sonraki iletkenlik değerlerinde minimum farklılıklar gözlenmiştir. Tabii 15C5 ve 18C6 'ya doğru gidildikçe bu çözücü ile crown yarış iyon hareketliliğinin lehine hareket etmektedir. Bu yüzden de komplekslerin karşılık gelen çıplak iyonla göre hareketlilikleri dolayısıyla iletkenlik değerindeki artış sebebiyle K_c kompleksleşme sabiti değerleri eksi değere doğru kaymakta ve çizelge verilerinde yer almamaktadır.

Genel olarak iyon çapı- boşluk büyüklüğü uygunluğuna göre Na^+ ve K^+ için $18C6 > 15C5 > 12C4$ sırasında azalma gösteren iyon çifti disosiyasyonu dioksan yüzdesi yüksek (%80 - %85) karışımlarda 18C6 dan 12C4 e doğru iletkenliğin artışı şeklinde iletkenlik- derişim grafiklerinde ortaya çıkmaktadır. %50 dioksan karışımlarında su ile fazlaca hidratize olan ve çözücü ayrılmış iyon çiftleri formu da yukarıda gösterilen crown sıralamasının tersine bir iletkenlik artışı gösterdi (en az 18C6). Çünkü karşıt iyonun iletkenlikteki rolü de azaltılmış oldu.

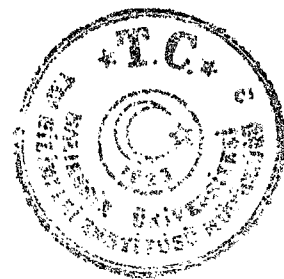
25°C 'da %50 dioksan/su karışımlarında bazı çokdeğerlikli katyonların (iyonik çap büyüklük sırasına göre Ca^{2+} , Zn^{+2} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+}) klorür tuzları ile yapılan çalışmalar Şekil 4.7 - Şekil 4.12 'de iletkenliğe karşı derişim grafikleri halinde gösterilmiştir.

Çalışılan tüm tuzlardaki metal katyonu çapları Na^+ iyonu kristal çapından ($\sim 1.94 \text{ \AA}$) daha küçüktür. 1:1 kompleksleşme çalışmaları göstermektedir ki komplekslerin oluşum sabiti sıralaması üç crown eterde de küçük değışmelerle hemen hemen aynı sıralamayı takip etmektedir. 18C6 için $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$



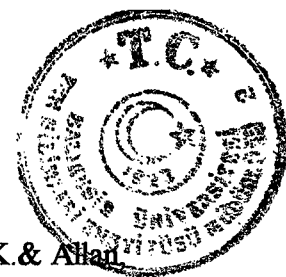
$> \text{Zn}^{+2}$, 15C5 için $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cr}^{3+}$ ve 12C4 için $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cr}^{3+}$ sıralamasını izlemektedir. Mn^{2+} için tüm crownlar durumunda en büyük kompleks oluşum sabiti değeri elde edilmiştir. Şekil 4.9 'daki grafikten de görüldüğü gibi Mn^{2+} nin hareketliliği 18C6- Mn^{2+} , 15C5- Mn^{2+} ve 12C4- Mn^{2+} ye göre büyük bulunmuştur [55]. Zayıf bağlama kabiliyetli ve nispeten küçük bir crown eter olan 12C4 ve küçük bir metal iyonu arasında dahi dioksan gibi bir çözücü karışımında kararlı bir kompleks meydana gelebilmektedir (Çizelge 4.14).

Burada kompleksleşme oluşum sabiti nisbeten küçük olan Zn^{2+} metalinin hareketliliği crown- Zn^{2+} ye göre düşük derişimlerde küçük, yüksek derişimlerde daha büyük bulunmuştur. Çünkü Zn^{2+} derişimi arttıkça crown un Zn^{2+} metali ile çözücüye göre tercihli kompleksleşmesi Zn^{2+} 'yi perdeleyip iletkenlik değerinde bir azalmayı da birlikte getirmiştir. Oysa çalışmalarımızda düşük derişimlerde crown halka düzlemi dışında kalan Zn^{2+} iyonu daha çok çözücü ile koordine olup Zn^{2+} iyonuna göre daha fazla bir hareketlilik sergiledi.



KAYNAKÇA

- [1] Pedersen, C.J. (1967). *Journal of the American Chemical Society*, 89,7017-36.
- [2] Weber,E. & Vogtl, F.(1980) *Inorganica Chimica Acta* ,45,165-7
- [3] Truter, M.R.(1973), *Chemistry in Britain*, 203-7
- [4] Hilgenfeld,R. & Saenger,W.(1982). *Topics in Current Chemisty*, 101,1-82
- [5] Shoham,G., Lipscomb,W.N. & Olsher ,U(1983a). *Journal of The Chemical Society, Chemical Communications* ,105,205-9
- [6] Shoham,G., Lipscomb,W.N. & Olsher ,U(1983b) *Journal of the American Chemical Society*, 105,1247-52
- [7] Bright D. & Truhter,M.R. (1970). *Nature* ,225,176-7
- [8] Bush.M.A & Truhter,M.R. (1972). *Journal of The Chemical Society, Perkin Transactions* , 11,341-4
- [9] Mallinson,P.R.& Truhter,M.R. (1972), *Journal of The Chemical Society, Perkin Transactions* , 11,1818-23
- [10] Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen,J.J.& Eatough, D.J. (1979). In *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds* ,ed.G.A Melson,pp. 145-217. Pelenum Press ,New York.
- [11] Seiler,P., Dobler,M.&Dunitz,J.D. (1974). *Acta Crystallographica*, B30,2744-5
- [12] Dobler,M., Dunitz,J.D.&Seiler,P. (1974). *Acta Crystallographica*, B30,2741-3
- [13] İzzat, R.M.,Bradshaw,J.S., Nielsen, S.A., Lamp,J.D., Christensen,J.D.& Sen, D. (1985). *Chemical Reviews* ,85,271-339
- [14] Wong, K.H., Konizer,G.& Smid, J. (1970). *Journal of The American Chemical Society*, 92,666-70
- [15] Koltoff, I.M., (1979).*Analytical Chemistry*,51,1R-22R
- [16] Dietrich, B., Lehn, J.M.,&Sauvage, J.P.(1969). *Tetrahedron Letters* ,34,2885-8



- [17] Lockhart, J.D., Robson, A.C., Thompson, M.E., Furtado, D., Kaura, C.K. & Allari A.R. (1973). Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I, 577-81
- [18] Timko, J.M., Helgeson, R.C., Newcomb, M., Gokel, G.W. & Cram, D.J. (1974). Journal of the American Chemical Society, 96, 7097-9
- [19] Voghtle, F. & Weber, E. (1974). Angewandte Chemie, International Edition in English, 13, 149-50
- [20] Bradshaw, J.S., Reeder, R.A., Thompson, M.D., Flanders, E.D., Carruth, R.L., Izzat, R. M. & Christensen, J.J. (1976). Journal of Organic Chemistry 41, 134-6 and references therein
- [21] Frensdorft, H.K. (1971) Journal of The American Chemical Society, 93, 600-6
- [22] Arnauld - Neu, F., Spiess, B. & Schwing - Weill, M.J. (1982) Journal of The American Chemical Society, 104, 5641-5
- [23] Luboch, E., Cygan, A. & Biernad, J.F. (1983) Inorganica Chimica Acta, 68, 201-4
- [24] Herceg, M. & Weiss, R. (1970) Inorganica Nuclear Chemical Letters, 6, 435-7
- [25] Pedersen, C.J. (1971). Journal of Organic Chemistry, 36, 254-7
- [26] Izzat, R.M., Lamp, J.D., Mass, G.E., Asay, R.E., Bradshaw, J.S., & Christensen, J.J. (1977a) Journal of The American Chemical Society, 99, 2365-6
- [27] Izzat, R.M., Lamp, J.D., Mass, G.E., Asay, R.E., Bradshaw, J.S., Christensen, J.J. & Moore, S.S. (1977b) Journal of The American Chemical Society, 99, 6134-6.
- [28] Newcomb, M. & Cram, D.J. (1975) Journal of The American Chemical Society, 97, 1257-9
- [29] Koenig, K.E., Helgeson, R.C. & Cram, D.J. (1976) Journal of The American Chemical Society, 98, 4018-20
- [30] Schultz, R.A., Dishong, D.M. & Gokel, G.M. (1982) Journal of The American Chemical Society, 104, 625-6
- [31] Cho, I. & Chang, S.K. (1980) Bulletin of the Korean Chemical Society, 1, 145-6
- [32] Masuyama, A., Nakatsuji, Y., Ikeda, I. & Okahanra, M. (1981) Tetrahedron Letters 22, 4665-8



- [33] Kaifer, A., Durst, H.D., Echegoyen, L., Dishong, D.M, Schults, R.A. & Gokel, G.W. (1982) *Journal of Organic Chemistry*, 47, 3195-7
- [34] Davidson, R.B., Izzat, R.M., Christensen J.J., Dishong, D.M, Schults, R.A. & Gokel, G.W. (1984) *Journal of Organic Chemistry*, 49, 5080-4
- [35] Blasius, E. & Janzen, K.P. (1981) *Topics in Current Chemistry* 98, 163-97
- [36] Iwachido, T., Sadakare, A. & Toei, K. (1978) *Bulletin of The Chemical Society of Japan* 51, 629-30
- [37] Takeda, Y. & Kato, H. (1979) *Bulletin of The Chemical Society of Japan* 52, 1027-30
- [38] Kimura, T., Iwachima, K. & Hamada, T. (1979) *Analytical Chemistry*, 51, 1113-16
- [39] Knipe, A.C. (1976) *Journal of Chemical Education*, 53, 618-22
- [40] Weber, W.B. & Gokel, G.W. (1977) *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*. Springer-Verlag, Berlin
- [41] Hiraoka, M. (1982). *Crown Compounds: their Characteristics and Application*. Elsevier, Amsterdam.
- [42] Regen, S.L. (1979) *Angewandte Chemie, International Edition in English* 18, 421-9
- [43] Montanari, F., Laundini, D. & Rolla, F. (1982) *Topics in Current Chemistry* 101, 147-200
- [44] Smid, J. and Sinta, R. (1984). *Macro heterocyclic ligands on polymers*, in *Host-Guest Complex Chemistry III*, Vögtle, F., and Weber, E., (eds.), *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, vol. 121.
- [45] Evans, D.F., Wellington, S.L., Nadis, J.A., and Cussler, E.L. (1972) *The Conductance of cyclic polyether-katyon complexes*, *J. Solution Chem.*, 1:499.
- [46] Shchori, E., Grodzinski, J.J., Luz, Z. and Shporer, M. (1971) *Kinetics of complexation of macrocyclic polyether with alkali metal ions. I. ²³Na nuclear magnetic resonance of Sodium dibenzo-18-crown-6 in N,N-dimethylformamide*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93:7133
- [47] a) Çakır, Ü. and Erk, Ç. (1991). *Thermochim Acta*, 178, 67, references cited.
b) Çakır, Ü., Çiçek, B. and Erk, Ç. (1996). *Abstracts*, 7th internat. Symp. on *Inclusion Comp.*, Lyon, France
c) Çakır, Ü., Çiçek, B. and Erk, Ç. (1997). *J. Inorg. Chem.* in press.



- [48] Erk, Ç.(1991). *Thermochim Acta* ,180: 317
- [49] Çakır, Ü.,Çiçek, B.,Yıldız,Y.K., Coşar,T. and Göçmen, A. (1997) XI. Kimya Kongresi , Van, TÜRKİYE
- [50] Takeda. Y., and Yano, H. (1980). A conductance study of the complexation reaction of dibenzo-24-crown-8 with alkali metal ions in propylene carbonat and metanol *Bull. Chem.Soc. Jap.*, 53:1720
- [51] Takeda , Y., and Kumazawa, T.(1988). Stabilities and transfer activity coefficients of benzo-15-crown-5 -alkali metal ion complexes in various solvents, *Bull. Chem.Soc. Jap.*, 61:655
- [52] Fuoss,R.M. and Accoscina,F. (1959). *Electrolytic Conductance* ,Interscience,New York.
- [53] Matsuura, N. Umemoto ,K. and Sasaki ,A.(1976). Formation constants of dibenzo-18-crown-6 complexes with alkali metal ions in DMSO, DMF, and PC. at 25⁰C , *Bull. Chem.Soc. Jap.*, 49:1246
- [54] Della Monica , M.,Ceglie, A. and Agostiano, A. (1984). *Electrochimica Acta* 29,2 : 161
- [55] Srivastava, A.K. and Tiwari, B. (1992). *J. Electroanal. Chem.*,325:301