



Araştırma Makalesi

## İyodo Piridin Sübstitüe Çift Kollu Benzo-15-crown-5 Bileşiği ve Komplekslerinin Eldesi, Spektroskopik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Serhat KOÇOĞLU\*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Başkent Üniversitesi, Kahramankazan Meslek Yüksek Okulu, Gıda İşleme Bölümü, 06980, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Ankara, Türkiye  
\*yazışılan yazar e-posta: serhatkocoglu@baskent.edu.tr

(Alınış / Received: 12.05.2022, Kabul / Accepted: 21.09.2022, Yayınlanma / Published: 25.11.2022)

**Öz:** Bu çalışmada 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 ile 2-iyodo-3-hidroksipiridin etkileştirilerek, yeni, çift kollu taç eter ligandı (**L**) sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand (**L**), Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> kompleksi elde etmek üzere sodyum pikrat ve potasyum pikrat ile tepkimeye sokulmuştur. Böylelikle, benzo-15-crown-5'in halka boşluğuna uygun olan Na<sup>+</sup> ile 1:1 (filling) kompleksi (**NaL**) ve halka boşluğundan daha büyük olan K<sup>+</sup> ile 1:2 (sandviç) kompleksi (**KL<sub>2</sub>**) elde edilmiştir. Ayrıca bileşik **L**'nin gümüş nitrat ile reaksiyonu sonucunda geçiş metal kompleksi (**AgL**) sentezlenmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapısı, spektroskopik yöntemler (FTIR, HRMS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) kullanılarak aydınlatılmıştır. Son olarak, sentezlenen ligand ve komplekslerin termal özellikleri TGA - DTA yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve bileşik yapıları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Taç eter bileşikleri, Spektroskopi, Termal analiz

### Preparation of Double Armed Iodo Pyridine Substituted Benzo-15-crown-5 Ligand and Complexes, Investigation of Spectroscopic and Thermal Properties

**Abstract:** In this study, a new double-armed crown ether ligand (**L**) was synthesized by interacting 4',5'-bis(bromomethyl)benzo-15-crown-5 and 2-iodo-3-hydroxypyridine. Synthesized ligand (**L**) was reacted with sodium picrate and potassium picrate to obtain a Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> complex. In this way, a 1:1 (filling) complex (**NaL**) with Na<sup>+</sup> conforming to the cavity size of benzo-15-crown-5 and a 1:2 (sandwich) complex (**KL<sub>2</sub>**) with K<sup>+</sup> larger than the cavity size were obtained. In addition, transition metal complex (**AgL**) was synthesized from the reaction of compound **L** with silver nitrate. The structure of the obtained ligands and complexes were characterized using spectroscopic methods (FTIR, HRMS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR). Finally, the thermal properties of the synthesized ligand and complexes were investigated using TGA - DTA methods and the results were observed compatible with the structures of the compounds.

**Key words:** Crown ether compounds, Spectroscopy, Thermal analysis

## 1. Giriş

Pedersen'in 1967'de taç eter bileşikleri olarak adlandırdığı bileşikleri sentezlemesinden itibaren bu konuda sayısız çalışma yapılmıştır [1-3]. Taç eterler makrohalkalı bileşikler sınıfı içinde önemli bir yere sahiptir. Taç eterler, halka büyüklüklerine, taç eter halkasını oluşturan heteroatomlara bağlı olarak veya süstitüe yan kolları ile, halka içinden ve/veya halka dışından alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri bağlayabilirler [4-6].

Bu özellikleri ile taç eter bileşiklerinin, sulu çözeltilerdeki ya da katı haldeki metal tuzlarından, metal iyonlarının ya da nötrleştirici anyonların organik çözücülere geçişini sağlayarak sıvı/sıvı ve katı/sıvı faz katalizörü olarak kullanıldığı uygulamaları mevcuttur [7, 8]. Bununla birlikte, taç eter bileşiklerinin, halka büyüklüğüne bağlı olarak hücre içi iyon dengesini bozarak ve/veya taç eter bileşiklerine bağlı yan grupları üzerinden antimikrobiyal aktivite gösterdiği çalışmalar da bilinmektedir [9-11].

Ayrıca taç eterlerin, hem halka içi heteroatomlar, hem de kendilerine bağlı yan gruplar üzerinden kromoyonofor, floroionofor ve fotokromik ionofor özellik gösterdiği çalışmalar da dikkat çekmektedir [12-17].

Bu çalışmada öncelikle, üç basamaklı bir tepkime ile çıkış bileşiği olan 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 sentezlenmiştir [1,18,19]. Bu çıkış bileşiğinin 2-iyodo-3-hidroksipiridin bileşiği ile reaksiyonundan yeni çift kollu taç eter ligandı (**L**) elde edilmiştir. Sentezlenen ligandın (**L**), taç eter halkası ile 1:1 (ligand:metal) kompleksi (**NaL**) elde etmek üzere sodyum pikrat ile, 2:1 (ligand:metal) kompleksi (**KL<sub>2</sub>**) elde etmek üzere potasyum pikrat ile ve yan kollarda bulunan piridin azotlarından kompleks (**AgL**) elde etmek üzere gümüş nitrat ile tepkimeye sokulmuştur. Elde edilen spektroskopik ve termogravimetrik verilerde gözlenen karakteristik değişimler, sentezlenen bileşiklerin yapılarının doğrulanması için önemli bulgular sunmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Materyal

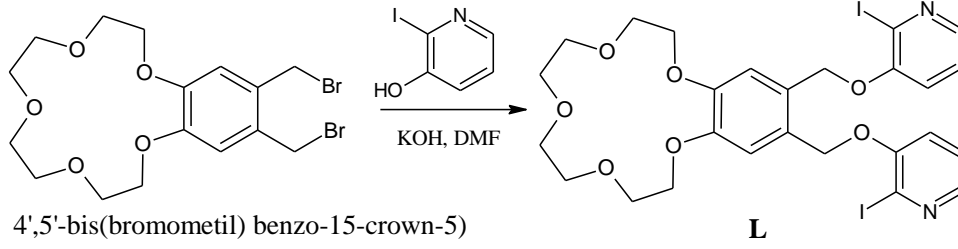
Bileşiklerin eldesinde kullanılan tüm kimyasallar (reaktifler, çözücüler, metal tuzları) Sigma-Aldrich Chemical Company tarafından temin edilmiştir. Tepkimeler silika jel kaplanmış alüminyum ince tabaka kromatografisi (Merck 60 PF-254) kullanılarak takip edilmiştir. Çıkış bileşiği olarak kullanılan tetraetilen glikol diklorür [18], benzo-15-crown-5 [1] ve 4',5'-bis(bromometil) benzo-15-crown-5 [19] literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Bileşiklerin erime noktaları Electrothermal IA9100 erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir. FTIR spektrumları ATR üniteli Shimadzu marka IRAffinity-1 model FTIR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Kütle spektrumu sonuçları, bileşikler asetonitril içerisinde çözülmüş halde, Agilent Technologies marka 6224 TOF LC/MS cihazı ile alınmıştır. Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Varian Mercury marka High Performance Digital FT-NMR (400 MHz) cihazı ile internal standart olarak SiMe<sub>4</sub> kullanılarak, kimyasal kayma değerleri ppm olarak kaydedilmiştir. Termogravimetrik ölçümler, Shimadzu marka DTG-60 cihazı ile, platin pan kullanılarak yapılmıştır (10°C/dakika).

### 2.2 Metot

#### 2.2.1 Ligand (**L**) sentezi

KOH'in (0,05 g; 1,0 mmol) EtOH'deki (5 mL) çözeltisi üzerine, DMF'de (5 mL) çözülmüş 2-iyodo-3-hidroksipiridin (0,23 g; 1,0 mmol) yavaş yavaş ilave edildi ve yaklaşık 1 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra üzerine DMF'de (5 mL) çözülmüş 4',5'-bis(bromometil) benzo-15-crown-5 (0,23 g; 0,5 mmol) damla

damla eklendi ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime ince tabaka kromatografisi ile (çözücü: THF) takip edildi. Elde edilen krem renkli çözeltiliye yaklaşık 50 mL saf su ilave edilerek ürün çöktürüldü. Krem renkli çökelek süzüldü ve asetonitril ile kristallendirildi (Verim: %47; en: 204°C)(Şekil 1).



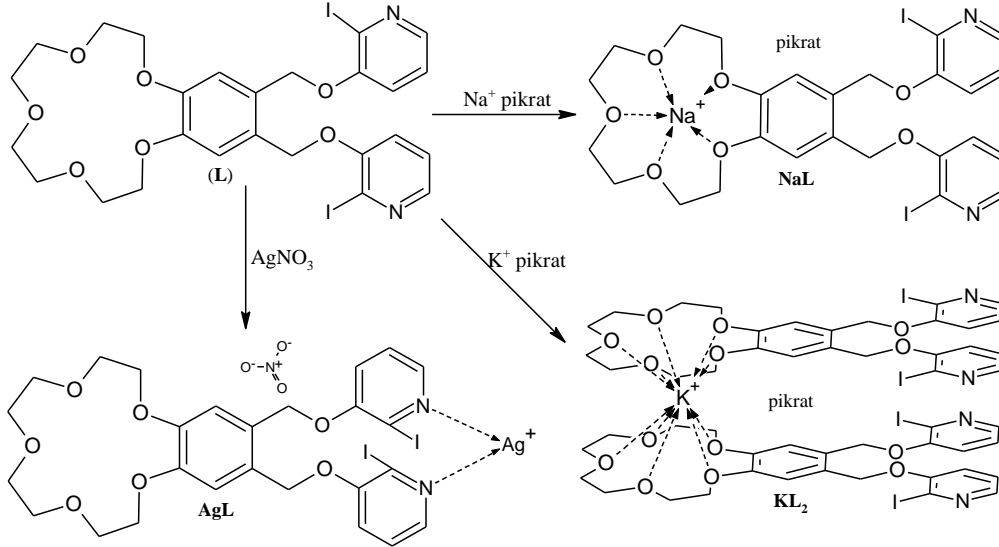
**Şekil 1.** İyodo piridin Sübstitüe Çift Kollu Benzo-15-crown-5 (**L**) ligandının sentezi

### 2.2.2 Sodyum ve potasyum komplekslerinin(**NaL**, **KL<sub>2</sub>**) sentezi

Aseton (5 mL) içinde çözülmüş, taç eter ligandı (**L**) (0,073 g; 0,1 mmol) üzerine MeOH (5 mL) içinde çözülmüş sodyum pikrat (0,025 g; 0,1 mmol) (sodyum kompleksi için) ya da potasyum pikrat (0,013 g; 0,05 mmol) (potasyum kompleksi için) yavaşça ilave edildi. Oluşan çözelti 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına düşmesi beklenen çözelti süzüldü ve sarı renkli çökelek vakum altında kurutuldu (**NaL**: Verim: %37, en: 172°C; **KL<sub>2</sub>**: Verim: %34, en: 184°C) (Şekil 2).

### 2.2.3 Gümüş (**I**) kompleksinin (**AgL**) sentezi

Taç eter ligandı (**L**) (0,073 g; 0,1 mmol) MeOH (5 mL) içinde çözüldü ve üzerine  $\text{AgNO}_3$  (0,017 g; 0,1 mmol) yavaş yavaş eklendi. Elde edilen çözelti gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve sonra üzerine dietil eter (20 mL) ilave edildi ve çökme gözlemlendi. Oluşan kahverengi çökelek asetonitril ile kristallendirildi (Verim: %54; en: 195°C) (Şekil 2).



**Şekil 2.** Sentezlenen alkali metal (**NaL**, **KL<sub>2</sub>**) ve gümüş(**AgL**) kompleksleri

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1 FT-IR verileri

Tüm bileşikler için karakteristik piklere ait FTIR verileri Tablo 1’de verilmiştir. Sentezlenen taç eter ligandı ve komplekslerinde taç eter halkasına ait C-O-C aromatik ve C-O-C alifatik gerilme titreşimleri sırasıyla 1290-1236  $\text{cm}^{-1}$  ve 1130-1042  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında şiddetli ve geniş birer bant olarak gözlenmiştir. Yapılardaki alifatik C-H gerilme titreşimleri 2936-2838  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ve aromatik C=N ve C=C pikleri 1558-1331  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Alkali ( $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$ ) ve geçiş metal ( $\text{Ag}^+$ ) komplekslerinin (**NaL**, **KL<sub>2</sub>**, **AgL**) IR spektrumlarında ligandan farklı olarak her bir kompleks için sırasıyla 1333, 1331 ve 1331  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli pikler kaydedilmiştir. Bu piklerin, **NaL** ve **KL<sub>2</sub>** komplekslerinde yapıdaki nötralleştirici pikrat anyonundaki ve **AgL** kompleksinde yine nötralleştirici anyon olarak bulunan nitrat grubundaki N-O bağına ait gerilme titreşimleri olduğu düşünülmüştür [20-22].

**Tablo 1.** Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR sonuçları ( $\text{cm}^{-1}$ )

	(L)	(NaL)	(KL <sub>2</sub> )	(AgL)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1519;1443(oş)	1516;1491(oş)	1518;1404(oş)	1518;1447(oş)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1556;1398(oş)	1558;1364(oş)	1555;1364(oş)	1558;1393(ş)
$\nu(\text{N}-\text{O})$	-	1333 (ş)	1331 (ş)	1331(ş)
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{arom.}}$	1271;1236(ş)	1265(ş)	1271(ş)	1290;1250(ş)
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif.}}$	2936;2868(z)	2924;2872(z)	2918;2868(z)	2920;2870(z)
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{alif.}}$	1128;1042(ş)	1126;1042(ş)	1126;1042(ş)	1130;1051(ş)
$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}), \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}),$ $\nu_{\text{sal}}(\text{CH}_2)$	972(ş), 874 (ş), 939(ş)	982(z), 870(z), 934(ş)	978(z), 868(z), 936(ş)	980(oş), 870(ş), 935(ş)

ş: şiddetli; oş: orta şiddetli; z: zayıf

Ligand (L) için 972  $\text{cm}^{-1}$ , 874  $\text{cm}^{-1}$  ve 939  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler taç eter halkasına ait iskeletsel konformasyon pikleri olarak belirlenmiştir [23]. **NaL** ve **KL<sub>2</sub>** komplekslerinde 972 ve 874  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik şiddetleri belirgin şekilde azalmıştır. Bu durumun, taç eter halkası bölgesinden kompleksleşen **NaL** ve **KL<sub>2</sub>** bileşiklerinin eldesine dair önemli bir veri olduğu düşünülmektedir. Belirtilen bölgede, **AgL** bileşiği için önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ligandın yan kollarında bulunan piridin grupları üzerinden elde edilen **AgL** bileşiğinde bu piklerde belirgin bir değişim gerçekleşmemesi, önerilen yapıya uygundur.

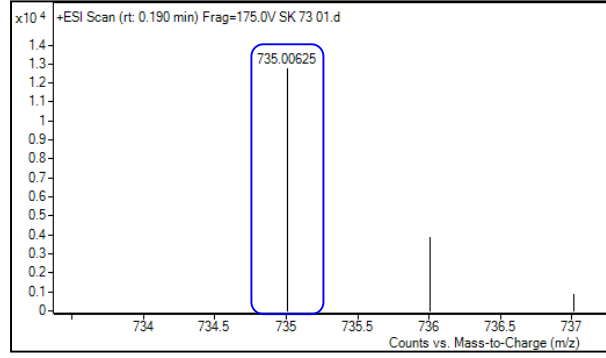
#### 3.2 MS sonuçları

Sentezlenen ligand ve komplekslere ait yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları (HRMS) incelendiğinde, kaydedilen moleküler iyon piklerinin, hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür (Tablo 2).

**Tablo 2.** HRMS sonuçları

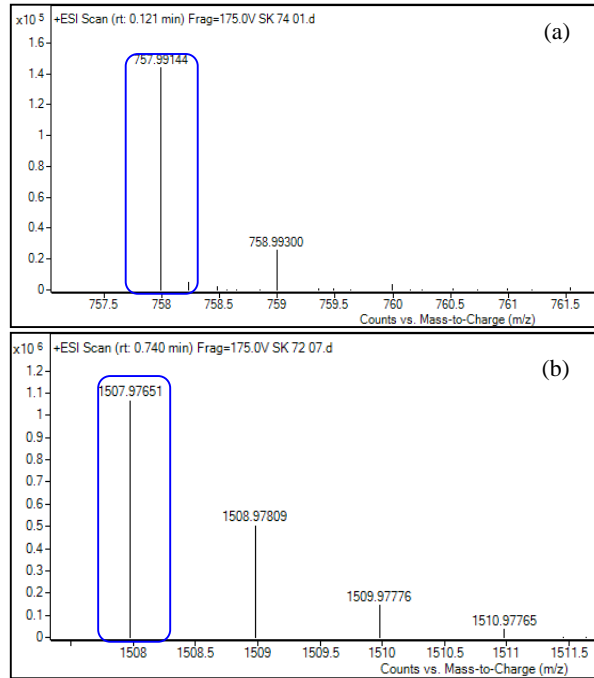
Bil. No	Parçalanma Ürünü	Ölçülen Kütle ( $\text{gmol}^{-1}$ )	Hesaplanan Kütle ( $\text{gmol}^{-1}$ )	Hata payı (ppm)
L	[M+H] <sup>+</sup>	735,00625	735,00201	5,77
NaL	[M] <sup>+</sup>	757,99144	757,99625	6,35
KL <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	1507,97651	1507,96884	5,09
AgL	[M] <sup>+</sup>	840,89846	840,90375	6,29
		842,89906	842,90340	5,15

Ligandın (**L**) bir proton tutmuş ( $[M+H]^+$ ) haline karşılık gelen 735,00625'teki pik, ligandın önerilen yapısını desteklemektedir (Şekil 3).



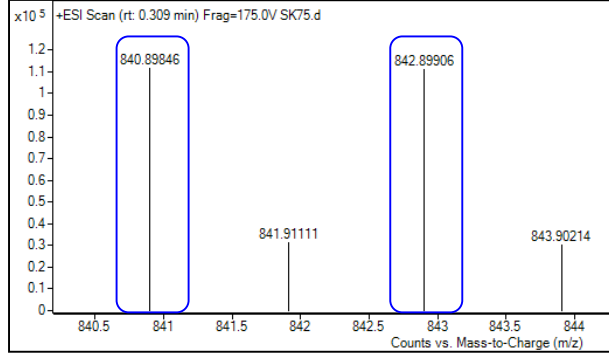
Şekil 3. Liganda (**L**) ait moleküler iyon piki

Benzer şekilde sodyum ve potasyum komplekslerine (**NaL** ve **KL<sub>2</sub>**) ait spektral veriler, sodyum kompleksi için 1:1 (metal:ligand; “filling”) ve potasyum kompleksi için 1:2 (metal:ligand; “sandviç”) kompleks yapılarını doğrulamaktadır (Şekil 4a,b). Elde edilen bu veriler, literatürde de belirtildiği gibi benzo-15-taç-5'in boşluk büyüklüğü ile sodyum ve potasyum iyonlarının yarıçaplarının uygunluğuna bağlı olarak değişen kompleks yapılarda olduğunu desteklemektedir [24].



Şekil 4. a) Sodyum kompleksi (**NaL**) ve b) potasyum kompleksi (**KL<sub>2</sub>**)'ne ait moleküler iyon piki

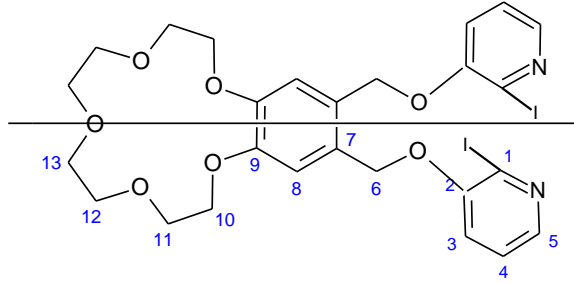
Kütle spektrumu ile, **AgL** kompleksinin yapısı için de önemli veriler elde edilmiştir. Gümüş kompleksinde  $^{107}\text{Ag}$  ve  $^{109}\text{Ag}$  izotoplarına karşılık gelen kütle pikleri, düşük hata payı (ppm) ve izotopların doğal bolluklarına uygun pik deseni ile, 840,89846 ve 842,89906'da görülmektedir (Şekil 5). Buna göre **L**'nin iki dişli bir ligand olarak  $\text{Ag}^+$  katyonu ile koordine olduğu,  $\text{NO}_3^-$  anyonunun ise nötralleştirici anyon olarak yapıda yer aldığı düşünülmüştür.



Şekil 5. Gümüş kompleksine (**AgL**) ait moleküler iyon piki

### 3.3 <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR sonuçları

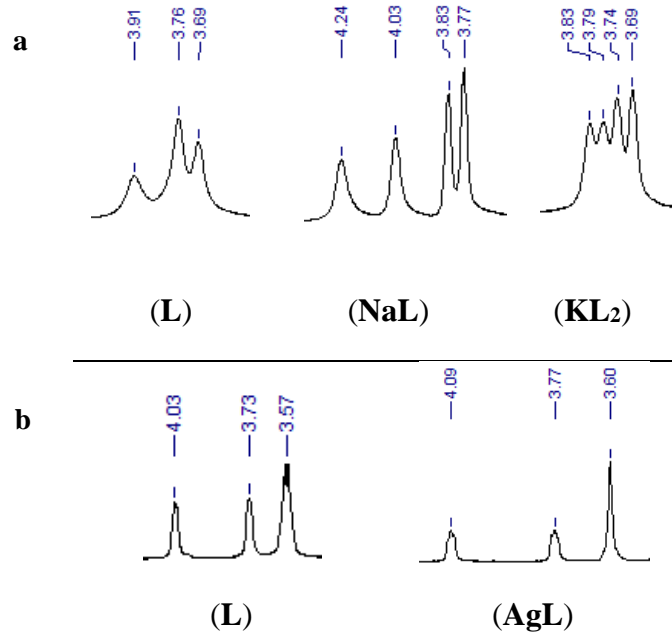
Tüm bileşiklere ait <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri Tablo 3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen taç eter ligand (**L**) ve kompleks (**NaL**, **KL<sub>2</sub>**, **AgL**) yapılarının, çözelti içinde simetrik olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sonuçlar değerlendirilirken molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Ligand (**L**) bileşiğine ait numaralandırma

Taç eter ligandındaki (**L**) alifatik protonlardan, taç eter halkasına ait etilen köprüsü protonları ( $H_{10-13}$ ) üç adet pik çokluğu şeklinde 3,69-3,91 ppm aralığında gözlenmiştir. Yapıdaki diğer bir alifatik proton olan  $-CH_2-$  ( $H_6$ ) protonu ise 5,31 ppm'de kaydedilmiştir.  $H_8$  protonu tekli pik olarak 7,12 ppm'de, piridin halkasında bulunan  $H_{3-5}$  protonları ise 7,17-7,95 aralığında uygun pik çoklukları şeklinde gözlenmiştir.

Kompleksler için de liganda benzer kimyasal kayma değerleri ve pik yarılmaları gözlene de sodyum (**NaL**) ve potasyum (**KL<sub>2</sub>**) kompleksi için taç eter halkasındaki protonlara ( $H_{10-13}$ ) ait kimyasal kayma değerleri ve pik yarılmalarında gözlenen değişiklik dikkat çekmektedir (Şekil 7a). Sodyum kompleksi için taç eter halkasına ait protonların ( $H_{10-13}$ ) kimyasal kayma değerleri 3,77-4,24 aralığında ve 4 adet pik çokluğu halinde gözlenirken, potasyum kompleksi için 3,69-3,83 aralığında daha karışık bir pik çokluğu şeklinde gözlenmektedir (Şekil 7). Komplekslerde bu bölgede gözlenen değişim, benzo-15-taç-5 halka boşluk büyüklüğünün, sodyum iyonu ile 1:1 (ligand:metal) potasyum iyonu 2:1 (ligand:metal) kompleks verecek şekilde olması sonucu taç eter protonlarının katyon ile farklı etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır [25, 26]. Elde edilen alkali metal komplekslerinde nötralleştirici anyon pikrattır. Sodyum (**NaL**) ve potasyum (**KL<sub>2</sub>**) komplekslerinde pikrat anyonu protonlarına ait kimyasal kayma değeri sırasıyla 8,66 ve 8,83 ppm'de kaydedilmiştir.



**Şekil 7.** a) **L**, **NaL**, **KL<sub>2</sub>** bileşiklerinin CDCl<sub>3</sub>'teki, b) **L** ve **AgL** bileşiklerinin DMSO-*d*<sub>6</sub>'daki taç eter bölgesi (H<sub>10-13</sub>) <sup>1</sup>H-NMR spektrumları

Gümüş kompleksinin (**AgL**) NMR sonuçları, CDCl<sub>3</sub>'te çözünmediği için, DMSO-*d*<sub>6</sub>'da alınmış ve liganda ait veriler ile kıyaslanmanın sağlıklı olabilmesi adına, ligandın (**L**) da NMR sonuçları aynı çözücü ile tekrar alınmıştır. Gümüş kompleksinin (**AgL**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda taç eter protonlarına ait (H<sub>10-13</sub>) pikler, liganda (**L**) göre küçük kimyasal kayma değişimleri ile 3,60-4,10 ppm de ligand spektrumundakine benzer olarak yine üç adet pik çokluğu şeklinde görülmüştür (Şekil 7b). Sodyum ve potasyum komplekslerinde kompleksleşme taç eter oksijenleri ile olduğundan taç eter protonlarında (H<sub>10-13</sub>) gözlenen değişim gümüş kompleksinde kompleksleşmenin halka dışından olmasından dolayı gözlenmemiştir. Bununla birlikte, piridin halkasına bağlı protonların (H<sub>3-5</sub>) kimyasal kayma değerlerindeki değişimler, piridin azotlarına bağlanan gümüş iyonunun halkadaki elektron yoğunluğunu değiştirdiğini ve kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermiştir (Tablo 3).

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerine ait <sup>13</sup>C-NMR verileri incelendiğinde, tüm karbonların beklenen bölgelerde pik verdiği ve önerilen yapıları doğrular nitelikte olduğu görülmüştür (Şekil 2) (Tablo 3). Taç eter karbonları (C<sub>10-13</sub>) liganda (**L**) 67,09-69,10 ppm aralığında gözlenirken, sodyum kompleksinde 67,62-69,08 ppm, potasyum kompleksinde 66,66-68,72 ppm ve gümüş kompleksinde 68,95-70,85 ppm aralığında gözlenmiştir. Ligand (**L**) ve komplekslerde (**NaL**, **KL<sub>2</sub>**, **AgL**) aromatik C<sub>9</sub> karbonu 146,87-148,36 ppm arasında, C<sub>7</sub> ve C<sub>8</sub> karbonları ise sırasıyla 111,70-113,00 ppm ve 126,95-127,11 ppm aralığında belirlenmiştir

**Tablo 3.** Sentezlenen bileşiklere (**L**, **NaL**, **KL<sub>2</sub>**, **AgL**) ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR verileri (δ, ppm)

Bileşik	H3	H4	H5	H6	H8	H10	H11	H12	H13	pikrat
<sup>a</sup> <b>L</b>	7,29 (i; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-3</sub> : 7,82 Hz	7,17 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>5-4</sub> : 4,69 Hz <sup>2</sup> J <sub>3-4</sub> : 7,81 Hz	7,95 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-5</sub> : 4,69 Hz <sup>3</sup> J <sub>3-5</sub> : 1,56 Hz	5,31 (t; 4H)	7,12 (t; 2H)	3,91 (ç; 4H)	3,76 (ç; 4H)	3,69 (ç; 8H)		-
<sup>a</sup> <b>NaL</b>	7,14 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-3</sub> : 8,20 Hz <sup>3</sup> J <sub>5-3</sub> : 1,56 Hz	7,20 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>5-4</sub> : 4,30 Hz <sup>2</sup> J <sub>3-4</sub> : 8,21 Hz	8,01 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-5</sub> : 4,30 Hz <sup>3</sup> J <sub>3-5</sub> : 1,56 Hz	5,22 (t; 4H)	7,21 (t; 2H)	4,24 (ç; 4H)	4,03 (ç; 4H)	3,83 (ç; 4H)	3,77 (ç; 4H)	8,83
<sup>a</sup> <b>KL<sub>2</sub></b>	7,06 (i; 4H) <sup>2</sup> J <sub>4-3</sub> : 8,21 Hz	7,12 (ii; 4H) <sup>2</sup> J <sub>5-4</sub> : 4,69 Hz <sup>2</sup> J <sub>3-4</sub> : 8,21 Hz	7,97 (ii; 4H) <sup>2</sup> J <sub>4-5</sub> : 4,50 Hz <sup>3</sup> J <sub>3-5</sub> : 1,56 Hz	5,17 (t; 8H)	7,01 (t; 4H)	3,83 (ç; 8H)	3,79 (ç; 4H)	3,74 (ç; 4H)	3,69 (ç; 4H)	8,66
<sup>b</sup> <b>AgL</b>	7,47 (i; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-3</sub> : 8,21 Hz	7,38 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>5-4</sub> : 4,69 Hz <sup>2</sup> J <sub>3-4</sub> : 8,21 Hz	7,97 (i; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-5</sub> : 4,30 Hz	5,32 (t; 4H)	7,29 (t; 2H)	4,09 (ç; 4H)	3,77 (ç; 4H)	3,60 (ç; 8H)		-
<sup>b</sup> <b>L</b>	7,41 (i; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-3</sub> : 7,82 Hz	7,33 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>5-4</sub> : 4,30 Hz <sup>2</sup> J <sub>3-4</sub> : 8,20 Hz	7,94 (ii; 2H) <sup>2</sup> J <sub>4-5</sub> : 4,69 Hz <sup>3</sup> J <sub>3-5</sub> : 1,18Hz	5,29 (t; 4H)	7,25 (t; 2H)	4,03 (ç; 4H)	3,73 (ç; 4H)	3,57 (ç; 8H)		-

Bileşik	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10-C13	pikrat
<sup>a</sup> <b>L</b>	113,84	153,85	124,05	119,33	142,85	68,85	126,95	111,75	147,08	67,09; 67,57; 68,27; 69,11	-
<sup>a</sup> <b>NaL</b>	113,90	153,83	123,71	118,63	143,22	67,57	127,11	111,89	146,92	67,62; 67,76; 68,69; 69,08	127,34; 141,41; 162,91
<sup>a</sup> <b>KL<sub>2</sub></b>	113,70	153,81	123,91	118,63	143,06	68,62	126,98	111,70	146,87	66,66; 67,03; 67,82; 68,72	126,56; 141,68
<sup>b</sup> <b>AgL</b>	114,84	154,27	124,59	120,01	143,50	68,53	127,08	113,00	148,36	68,95; 69,12; 70,11; 70,85	-
<sup>b</sup> <b>L</b>	114,66	154,15	124,51	119,85	143,38	68,46	127,10	112,85	148,06	68,55; 68,70 69,66; 70,41	-

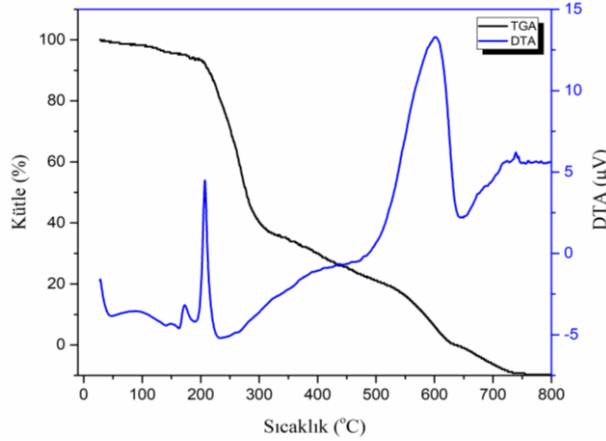
<sup>a</sup>: CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup>: DMSO-*d*<sub>6</sub>; t: tekli; i: ikili; ii: ikilinin ikilisi; ç: çoklu



### 3.4 TG-DTA Sonuçları

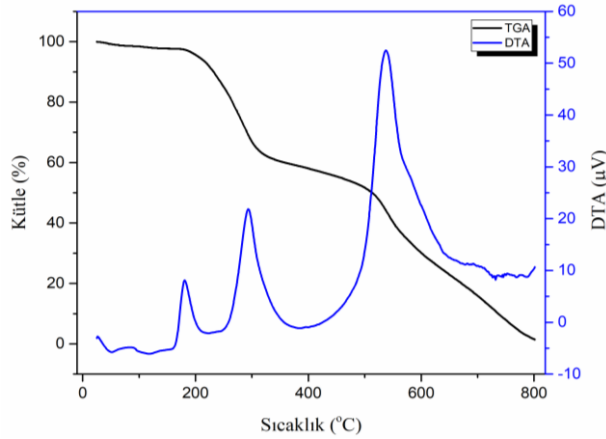
Sentezlenen taç eter ligandı (**L**) ve metal komplekslerine (**NaL**, **KL<sub>2</sub>** ve **AgL**) ait TG-DTA eğrileri sırasıyla Şekil 8-11’de verilmiştir. Termal analizler N<sub>2</sub> atmosferinde yapılmış ve 450°C’den sonra metal komplekslerindeki metal iyonlarını metal oksitlerine çevirmek üzere ortama O<sub>2</sub> verilmiştir.

Bileşik **L** için termal analiz sonuçlarında iki basamaklı ekzotermik bir parçalanma tepkimesi gözlenmiştir (Şekil 8). Burada birinci basamak için yaklaşık 205°C’de %55’lik bir kütle kaybı söz konusudur ve iyot içeren piridin halkalarının, yapıdan bir adet oksijen bağlayarak ayrıldığı düşünülmektedir. İkinci basamakta ise, geriye kalan C, N ve O atomlarından oluşan kısım 450°C’den sonra termal olarak parçalanıp neredeyse tükenmiştir.



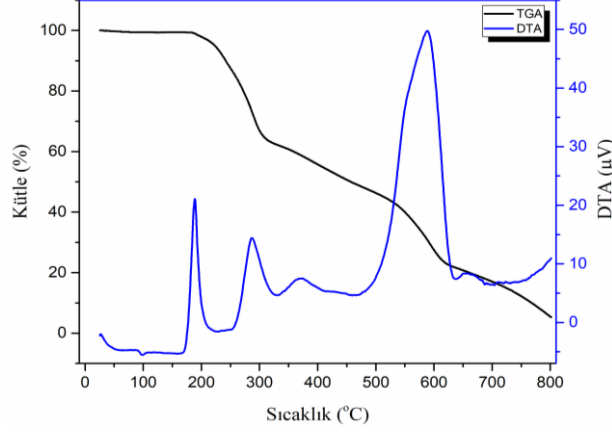
Şekil 8. Bileşik **L**’ye ait TG-DTA eğrileri

Bileşik **NaL** için nötralleştirici anyon pikrattır ve termal analizi sonucunda üç basamaklı bir parçalanma gözlenmiştir (Şekil 9). Birinci basamakta yine **L** bileşiğine benzer şekilde yapıdan iyot içeren piridin halkalarının, bir adet oksijen bağlayarak ayrıldığı düşünülmüştür. Ancak burada hem sodyum iyonu hem de pikrat anyonundan kaynaklı molekül kütlesi arttığı için, kütle kaybı %40’lar civarında gözlenmiştir. İkinci basamakta ise yaklaşık 300°C’de nötralleştirici anyon olan pikratın parçalanması söz konusudur [27, 28]. Üçüncü basamakta ise, yine **L** bileşiğine benzer şekilde, 450°C’den sonra ortama verilen oksijenin etkisi ile elde edilen geriye kalan kısım termal olarak parçalanmıştır. Bununla birlikte **L** bileşiğinden farklı olarak **NaL** yapısında bulunan sodyum iyonu varlığı nedeniyle Na<sub>2</sub>O oluşarak, geriye yaklaşık %5’lik bir kalıntı bırakmıştır.



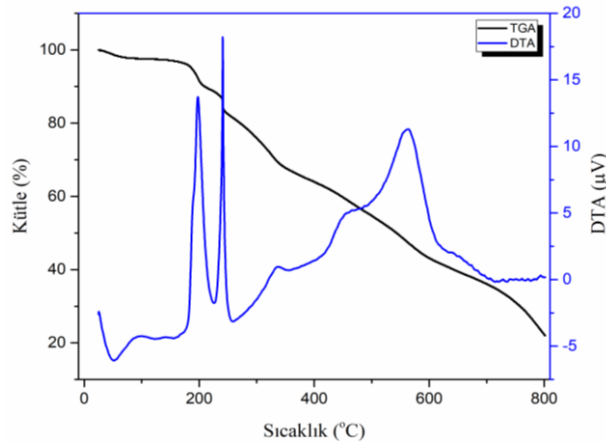
Şekil 9. Bileşik **NaL**’ye ait TG-DTA eğrileri

**KL<sub>2</sub>** için de **NaL** bileşiğine benzer bir parçalanma mekanizması söz konudur (Şekil 10). Burada 190°C civarında, yapıdan iyot sübstitüe piridin halkaları ayrılmış ve daha sonra yaklaşık 290°C nötralleştirici anyon olan pikrat parçalanmıştır. Son olarak ortama verilen O<sub>2</sub> etkisi ile parçalanmanın devam ettiği ve geriye %5’lik bir kütle ile K<sub>2</sub>O kaldığı belirlenmiştir.



**Şekil 10.** Bileşik **KL<sub>2</sub>**'ye ait TG-DTA eğrileri

Beklenildiği gibi **AgL** kompleksinin termal parçalanması diğer bileşiklerden farklı olarak gerçekleşmiştir (Şekil 11). **AgL** kompleksinde, Ag<sup>+</sup> iyonu yan kollarda bulunan piridin azotları üzerinden yapıya koordine olduğu için parçalanmanın, ilk olarak piridin halkaları üzerinden gerçekleşmediği düşünülmektedir. Nitrat anyonlarının yaklaşık 200°C’de organik bileşenleri oksitlediği bilinmektedir. Bu nedenle 200°C ve 240°C’lerde gözlenen toplam %16’lık kaybın, bileşiğin taç halkasının iki kademeli parçalanması sonucu olduğu düşünülmüştür. Daha sonra oksijenli ortamda parçalanma devam etmiş ve geriye Ag<sub>2</sub>O kalmıştır.



**Şekil 11.** Bileşik **AgL**'ye ait TG-DTA eğrileri

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, çift kollu yeni taç eter ligandı (**L**) ve bu ligandın halka içinden alkali metal kompleksleri (**NaL**, **KL<sub>2</sub>**) ve yan kollar üzerinden geçiş metali kompleksi (**AgL**) sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni ligand ve komplekslerin yapısı spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Bunun yanında sentezlenen tüm bileşiklerin termogravimetrik analizleri yapılmış ve yapıların termal özelliklerindeki farklılıklara dikkat çekilmiştir. Ayrıca termal analiz sonuçlarından elde edilen verilerin, spektroskopik veriler ile uyum içinde olduğu ve sentezlenen bileşikler için önerilen yapıları destekler nitelikte olduğu da görülmüştür. Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerin ve bu bileşiklerden elde edilen spektral ve termal veriler ile bu verilere ait değerlendirmelerin literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

#### Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Serhat KOÇOĞLU: Araştırma, Deneysel Çalışmalar, Orjinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme

#### Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışmaya verdiği desteklerden dolayı Prof. Dr. Zeliha HAYVALI'ya, FTIR ve termal analizlerdeki yardımlarından dolayı Erdal EMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

#### Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

#### Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

#### Kaynakça

- [1] C.J. Pedersen, "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts", *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017-7036, 1967.
- [2] C. J. Pedersen and H. K. Frensdorff, "Macrocyclic polyethers and their complexes", *Angew. Chem. Int. Edit.*, 11 (1), 16-26, 1972.
- [3] G. W. Gokel, "Crown Ethers" in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, 1st ed. vol. 1, J. L. Atwood, J. W. Steed ed.2004., Taylor&Francis Group, Northwest, USA 2004, pp. 326-333.
- [4] N. S. Poonia and A. V. Bajaj, "Coordination chemistry of alkali and alkaline earth cations", *Chem. Rev.*, 79 (5), 389-445, 1979.
- [5] A. Bencini, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga and M. E. Olmos, "On the use of mixed thia/aza macrocycles in the development of fluorescent chemosensors for toxic heavy metals and fluorescent materials", *Phosphorus Sulfur.*, 194 (7), 682-688, 2019.
- [6] A. M. Hodoroagea, A. Silvertru, V. Lippolis and A. Pop "Group 12 metal complexes of mixed thia/aza and thia/oxa/aza macrocyclic ligands", *Polyhedron*, 216, 115650, 2022.
- [7] C. L. Liotta and H. P. Harris, "Chemistry of naked anions. I. Reactions of the 18-crown-6 complex of potassium fluoride with organic substrates in aprotic organic solvents", *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (7), 2250-2252, 1974.
- [8] S. Kurella, J. K. Basu and S. Sengupta, "Study of solid-liquid phase transfer catalysed reaction to produce p-nitroanisole using 18-crown-6 as catalyst", *Indian Chem.Eng.*, 59 (1), 31-40, 2015.
- [9] F. Supek, T. Ramljak, M. Marjanović, M. Buljubašić, G. Kragol, N. Ilić, T. Šmuc, D. Zahradka, K. Mlinarić-Majerski and M. Kralj, "Could LogP be a principal determinant of biological activity in 18-crown-6 ethers? Synthesis of biologically active adamantane-substituted diaza-crowns", *Eur. J. Med. Chem.*, 46, 3444-3454, 2011.
- [10] Z. Hayvalı, H. Güler and H. Ögütçü, "Novel bis-crown ethers and their sodium complexes as antimicrobial agent: synthesis and spectroscopic characterizations", *Med. Chem. Res.*, 23, 3652-3661, 2014.

- [11] M. Barboiu, "Encapsulation versus self-aggregation toward highly selective artificial K<sup>+</sup> channels", *Accounts. Chem. Res.*, 51, 2711-2718, 2018.
- [12] S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano and O. Manabe, "Photoresponsive crown ethers. 5. Light-driven ion transport by crown ethers with a photoresponsive anionic cap", *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1967-1972, 1982.
- [13] A. I. Vedernikov, E. N. Ushakov, L. G. Kuzmina, A. V. Churakov, Y. A. Strelenko, M. Wörner, A. M. Braun, J. A. K. Howard, M. V. Alfimov S. P. and Gromov, S.P. "New dithiacrown-ether butadienyl dyes: synthesis, structure, and complex formation with heavy metal cations", *J. Phys. Org. Chem.*, 23, 195-206, 2010.
- [14] L. Zhao, X. Chen, F. Guo, B. Gou, C. Yang and W. Xia, "Luminescent properties and logic nature of a crown Schiff base responding to sodium ion and zinc ion", *J. Lumin.*, 145, 486-491, 2014.
- [15] K: Sako, T. Kakehi, S. Nakano, H. Oku, X. F. Shen, T. Iwanaga, M. Yoshikawa, K. Sugahara, S. Toyota, H. Takemura, T. Shinmyozu, M: Shiotsuka and H. Tatemitsu, "Synthesis and properties of novel crown ether-annelated 4', 5'-diaz-9'-(1, 3-dithiole-2-ylidene)-fluorenes and their ruthenium (II) complexes", *Tetrahedron Lett.*, 55, 749-752, 2014.
- [16] Q. Diao, P. Ma, L. Lv, T. Li, X. Wang and D. Song, "A novel fluorescent probe for Cr<sup>3+</sup> based on rhodamine-crown ether conjugate and its application to drinking water examination and bioimaging", *Spectrochim. Acta A*, 156, 15-21, 2016.
- [17] D. Şahin, H. Yılmaz and Z. Hayvalı, "Synthesis, spectroscopic and spectrophotometric study of BODIPY appended crown ether sensor for ion detection", *Res. Chem. Intermediat.*, 42, 6337-6350, 2016.
- [18] E. Luboch, A. Cygan and J. F. Biernat, "The synthesis of some aromatic crown ether derivatives and their ion-selective electrode properties" *Tetrahedron*, 46, 2461-2472, 1990.
- [19] M. J. Calverley and J. Dale, "1, 4, 7-Trioxa-10-azacyclododecane and some N-substituted derivatives; Synthesis and cation complexing", *Acta Chem. Scand. B.*, 36, 241-247, 1982.
- [20] M. C. Sanchez, P. C. Isolani, J. Zukerman-Schpector and G. Vicentini, "Characterization and structure of hydrated scandium (III) picrate: complexes with sulfoxide ligands", *J. Alloy. Compd.*, 344, 298-303, 2002.
- [21] D. C. Zhong, Z. F. Chen, Y. C. Liu, X. J. Luo, C. Barta and H. Liang, "Syntheses, crystal structures of Ni (II), Ag (I)-enoxacin complexes, and their antibacterial activity", *J. Coord. Chem.*, 63, 3146-3154, 2010.
- [22] V. V. Medviediev and M. Daszkiewicz, "Intermolecular interactions in 2-methyl-3-nitroanilinium nitrate, sulphate and dihydrogen phosphate in a view of topological approach and vibrational spectra", *J. Mol. Struct.*, 1229, 129577, 2021.
- [23] N. Ghildiyal, G. J. Nee Pant, M. S. M. Rawat and K. Singh, "Spectral investigation of the effect of anion on the stability of non covalent assemblies of 2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclpentadecine (benzo-15-crown-5) with sodium halides", *Spectrochim. Acta A*, 171, 507-514, 2017.
- [24] Z. Hayvalı and P. Köksal, "Syntheses and spectroscopic characterization of double-armed benzo-15-crown-5 derivatives and their sodium and potassium complexes", *J. Inc. Phenom. Macro.*, 76, 369-378, 2013.
- [25] Y.Liu, J. R. Han and H. Y. Zhang, "Assembly behavior and binding ability of double-armed benzo-15-crown-5 with the potassium ion", *Supramol. Chem.*, 16, 247-254, 2004.
- [26] S. Kocoglu, Z. Hayvalı and H. Ogutcu, "A polydentate ligand based on 2,2'-dipyridylamine unit linked benzo-15-crown-5; alkali and transition metal complexes; photoresponsive ligand; antimicrobial evaluation against pathogenic microorganisms", *Transit. Metal Chem.*, 46 (7), 509-522, 2021.
- [27] M. Matsukawa, M. Matsunaga, M. Yoshida and S. Fujiwara, "Synthesis of transition metal picrates", *Sci. Technol Energ. Ma: J. Japan Explos. Soc.*, 65 (1), 1-6, 2004.
- [28] R. Liu, T. Zhang, L. Yang and Z. Zhou, "Effect of particle size on thermal decomposition of alkali metal picrates", *Thermochim. Acta*, 583, 78-85, 2014.