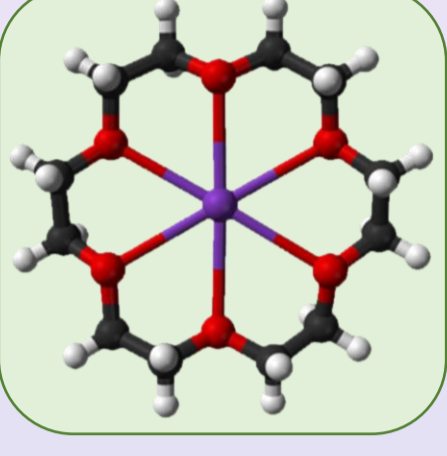


## Taç Eter Nedir?

Taç eterler 4-20 arası oksijene sahip, etilen veya propilen köprülerinden oluşan halkalı yapıda moleküllerdir. Basit bir taç eter, tekrar eden -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- birimlerinden oluşur. Görüntüleri taç yapısına benzediğinden dolayı İngilizce taç manasına gelen "crown" olarak isimlendirilirler.

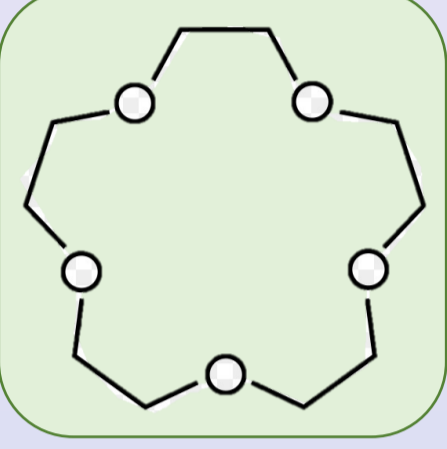


## Taç Eterlerin Tarihçesi

Taç eterler, ilk defa 1967 senesinde C. J. Pedersen tarafından sentezlenmiştir. Yeni bir çalışma dalının meydana gelmesine sebep olmuştur. Pedersen, 1967 senesinde altmışa yakın yeni halkalı eterlerin sentezlerini yapmıştır. Bunların kimyasal özelliklerini irdelemiş, alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı gösterdiği karakteristik seçiciliklerini belirlemiştir. Pedersen, yaptığı bu sentez çalışmaları ile 1987'de Nobel kimya ödülünü almaya hak kazanmıştır.

## Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Aromatik makro halkaya sahip eterler, kristal ve renksiz moleküllerdir. Bu eterler oda sıcaklığında suda çok az çözünür, kloroform ve metilen klorürde çok fazla çözünürler. Makro halkalı taç eterler termal kararlılık gösterebilirler. Ancak yüksek sıcaklıklarda havadaki oksijenden etkilendikleri için oksijenle temastan korunmalıdır. Aromatik taç eterler aromatik moleküllere özgü elektrofilik reaksiyonları verirler.

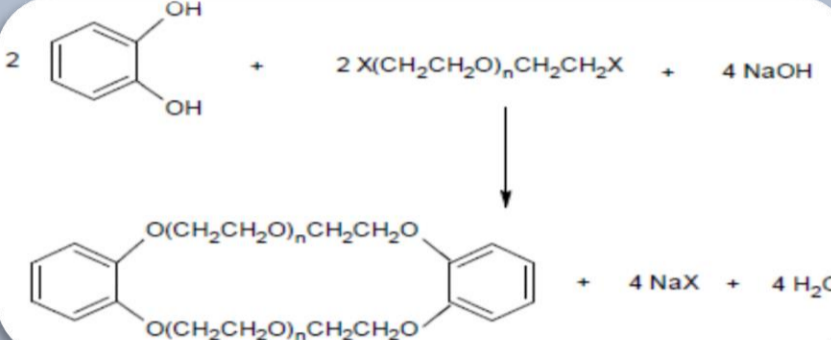


## Taç Eterlerin Sentezi

Yeni makro halkalı ligand elde etmek için genel olarak iki tür yöntem kullanılır.

### Direkt Yöntem

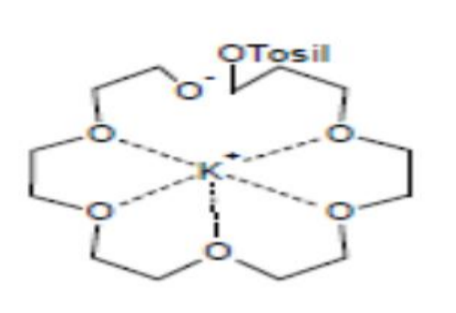
Bu yöntemde istenilen makro halkalı molekül için, gerekli aktif bölgeleri birleştiren eşit mol derişiminde iki reaktif alınarak 1:1 kondenzasyon oluşur. Böyle tepkimeler, tepkime çözeltisinde bir başka bileşik moleküller arası kondenzasyon oluşturmadan kendi içerisinde baş kuyruk tepkimesi vererek yarı kondanze olmuş molekül sayısını artırarak halka oluşumunu destekleyen yüksek seyreltme koşulları altında gerçekleştirilir. Böyle tepkimeler genellikle çok yavaş ilerler.



Şekil 1: Bütanolün içerisinde NaOH ve dihalojenürün tepkimesi ile dibenzo taç eter bileşiminin elde edilmesi.

### Template Etki Yöntemi

Makro halkalı ligand sentezi, metal katyonu varlığında çok sayıda makro halkalı moleküller oluşturmak için kullanılmıştır. Metal iyonu reaktantların pozisyonlarını yönlendirerek makro halka oluşumunu kolaylaştırır. Metalin bu yönlendirici etkisine template etki denir. Metal iyonu taç eterle ne kadar kuvvetli bağ yapabileceğine yeteneğine sahiptir; taç eter oluşumu içinde o kadar iyi bir katalizör olur. 18-crown-6 eldesinde K<sup>+</sup> iyonu reaksiyon oluşumunu kolaylaştırmıştır. Uygun metal iyonunun seçimi ile istenilen makro halkalı ligand elde edilebilir.



Şekil 2: K<sup>+</sup> iyonu ile 18-crown-6 oluşumu.

## Taç Eterlerin Kullanım Alanları

Önemli kullanım alanlarından biri, organik sentezlerde kompleksleştirici faktörler ve faz transfer katalizörleri olarak kullanılmalarıdır. Organik çözücülerde gerekli olan anorganik tuzları çözerler. Bu, anyonun (reaktif) aktive edilmesine denk gelir. Kuaterner amonyum tuzları gibi faz transfer katalizörleriyle karşılaştırıldığında, taç eterlerinin anyon üzerindeki daha büyük aktive edici etkisi ve nötr olan kral eterin varlığı gibi başlıca avantajları bulunmaktadır. Endüstriyel uygulama özellikle polimerlerin ve polikondensatların üretimindedir. Kral eterlerinin iyon seçiciliği, iyonların konsantrasyonuna ayırılmasına ve maskelenmesine, ayrıca iyon konsantrasyonlarının belirlenmesine olanak tanır. Uygun yöntemler arasında iyon ekstraksiyonu, iyon kromatografisi, kapiller elektroforez ve membran taşıma bulunmaktadır. Bu şekilde, Sr<sup>+2</sup> izlerini Ca<sup>+2</sup> fazlasından ayırmak, hatta 44 Ca<sup>+2</sup> 'ı 40 Ca<sup>+2</sup> veya diğer metal iyon izotoplarından ayırmak mümkündür. Heterosubstitüe kral eterleri, geçiş metal iyonlarının analizinde başlıca kullanılmaktadır. Çevresel ve fizyolojik olarak zararlı ağır metal iyonlarının maskelenmesi ve dekontaminasyonu için uygundur, bunlar arasında nükleer atıklardaki katyonik fisyon ürünlerinin ayrılması da bulunmaktadır. Kan ve idrardaki Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> mikrotesti de geliştirilmiştir. Birçok potansiyometrik kimyasal ve optik sensörler (ışıldayan ve kromojenik probalar), metal iyonlarına dayanan kral bileşiklerine dayanmaktadır.

## Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri

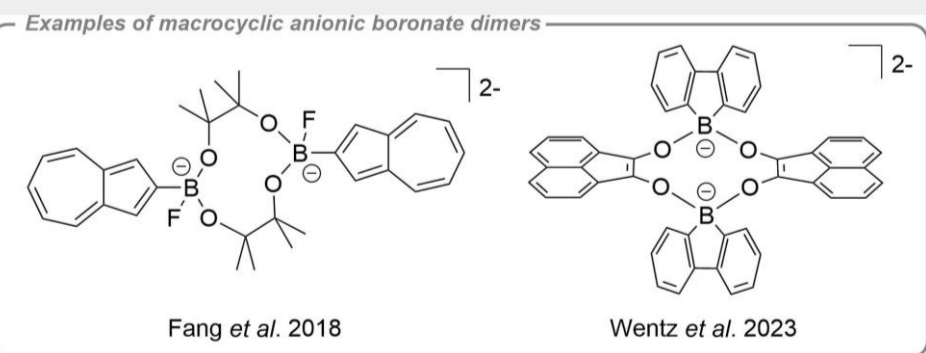
Tuzlarla ve belirli bazı moleküllerle kompleks oluşturması makro halkalı polimerlerin en önemli özellikleridir. Özellikle alkali ve toprak alkali metaller, amonyum iyonu ve diğer moleküllerle kararlı kristal kompleksler ya da kompleks çözeltiler oluşturulabilir. Komplekslerinin net erime noktalarının olması, direkt yöntemle elde edilmeleri karakteristikdir. Kompleksler genellikle aşağıdaki yöntemlerle hazırlanır:

1. Polimerler ve tuzlar farklı oranlarda karıştırılarak ısıtılır. Burada çözücü kullanılmaz.
2. Farklı oranlardaki polimer ve tuz uygun bir çözücüde çözünerek çözücü vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırılır.
3. Farklı oranda polimer ve tuz sıcaklığı minimum seviyede olan çözücüde çözülerek süzülür. Daha sonra oda sıcaklığına bırakılır. Kristallerin soğuyarak ya da çözücü kaybıyla çökmesi sağlanır. Çökelek süzülerek soğuk çözücüyle yıkanır ve kurutulur.
4. Farklı oranlardaki polimer ve tuz genel olarak tuzu iyi çözebilen bir çözücüde ısıtılır. Oluşan bulanık görünümülü çözelti 5-10 dakika karıştırılır. Oluşan kristaller soğuduktan sonra 3<sup>teki</sup> işlemler uygulanır.
5. Su ile karışmayan bir çözücüde çözülmüş olan polimer suda çözülmüş tuzla karıştırılır. İki çözeltide de başlangıçtaki moleküllerden daha az çözünen kompleks kristal halde ayrılır.

Halkada bulunan oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile merkez metal iyonları arasındaki elektrostatik iyon-dipol çekimi sonucu kompleksleşme meydana gelir. Meydana gelen kompleksin halka boşluğu ve metal iyonun bağlı büyüklüğü, kompleksin kararlılığı ve oluşma stokiometrisi ile orantılıdır. Metalin iyonik çapı halkaya uyumlu büyüklükteyse 1:1, polimer halka boşluğu metalin iyonik çapından küçükse 2:3 ya da 1:2 metal ligand kompleksleri oluşur. Polimer boşluğu metale göre çok büyük olduğunda ise tamamlanmamış kompleksleşme meydana gelerek 1:1 ve 2:1 metal-ligand kararlı kompleksleri oluşur.

## BORLU TAÇ ETER BİLEŞİKLERİ

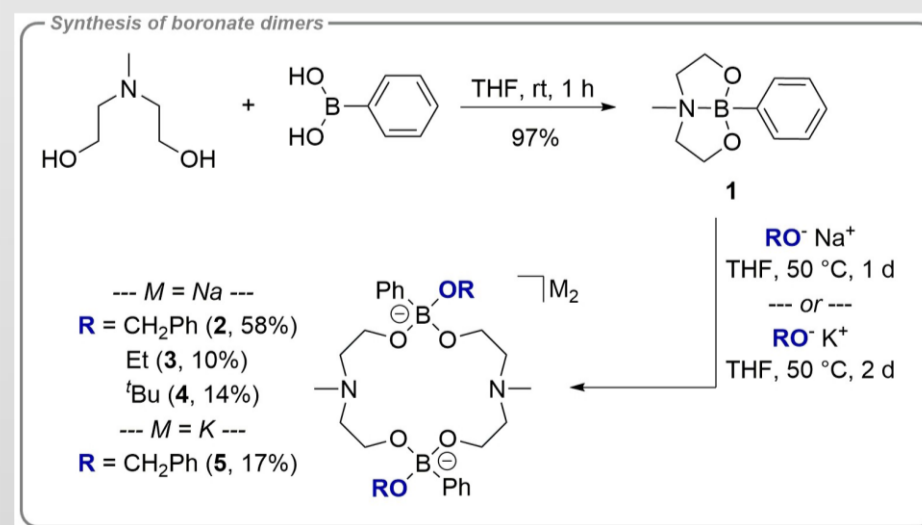
Dimerik boraza-taçlı eter köprülü metallacrown'lar ve aza-crown eterler çarpıcı derecede basit bir sentez metodu ile sentezlenebilirler. Dioksazaborokanlar alkoksitlerle reaksiyona girer karşılık gelen anyonik boronatları oluşturmak için halka açılma reaksiyonları üzerine dimerler oluşturmak üzere birleşirler.



Şekil 3: Florür tespiti için anyonik organobor dimerleri (solda) ve metal iyon bağlama problemleri (sağda).

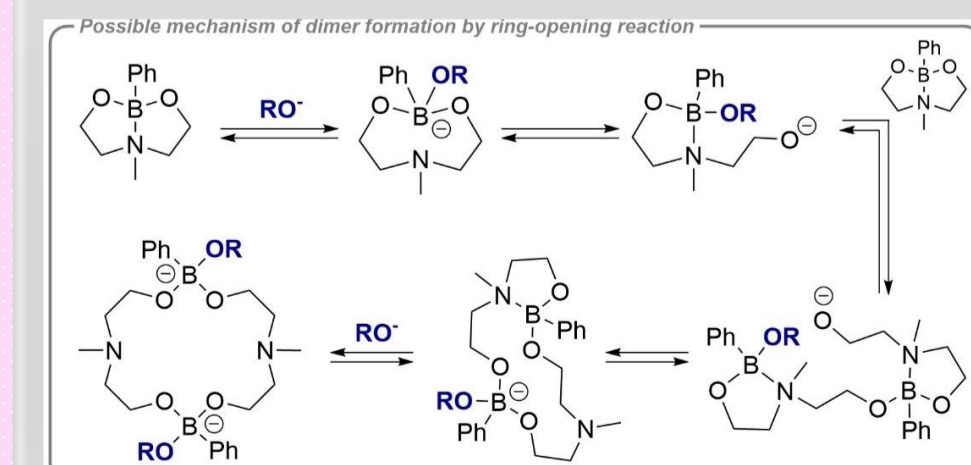
Boronik asitlere ve kimyasına uzun vadeli ilgibasit nedenlere dayanmaktadır: Kolayca erişilebilen işlevsellik, kararlılık ve çok yönlü tepkime. Olağanüstü olmaları nedeniyle sensörler polimerler, kataliz, tıbbi ürünler gibi birçok alan uygulamalar veya basitçe sentetik yapı taşları olarak kullanılırlar. Boronik asitlerin ve türevlerinin kimyasal kimliğinin büyük bir kısmı borun boş yörüngesi tarafından yönetilebilir bir atom olmasından kaynaklanır. Her ne kadar nükleofillerle etkileşim arzu edilse de diğer durumlardaki olaylar bazı durumlarda zararlı bozulmaya neden olabilir.

Koordinasyonun sağlandığı su veya alkoller boronik esterlerin hidrolizini başlatır, dolayısıyla uygulanabilirliği kısmen sınırlanmaktadır. Bir boronik ester Lewis'li ilk katılma ürünü olmasına rağmen bor-azot bağı içeren baz sentezlenip 1862'de tanımlanan ilk siklik organobor molekül içi B-N koordinasyonuna sahip bileşikler rapor edildi. O zamandan beri, siklik boronatların boyutu arttı ve hatta merkezi bir N-donörle stabilize edilmiş boronik ester ile rapor edilmiş makrosiklikler bile arttı.



Şekil 4: N-metildietanolamin ve fenilboronik asitten N-metil dioksazaborokan 1'in sentezi ve farklı sodyum alkoksitlerle reaksiyona girerek boronat dimerleri 2, 3 ve 4'ün yanı sıra potasyum benziloksitten potasyum tuzunun oluşumu.

Bugün Lewis'in faydalı özellikleri kimyasal stabilize açısından bazı stabilize edilmiş boronatlar kullanılan boronatların geniş bir yelpazesinde kendini göstermiştir. MIDA (N-metiliminodiasetik) gibi çapraz bağlanma reaksiyonları asit) boronatlar, Knapp ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir. Üç koordineli bor atomları nötr veya anyonik eklentiler oluşturur izole edilebilecek kadar kararlı olan Lewis bazları ile veya kendiliğinden yeniden düzenleme reaksiyonlarına maruz kalır, örneğin 1,2-boronat yeniden düzenleme reaksiyonları öne çıkan örneklerdendir. Stabil boronatlar için organotrifloroboratlar Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Küçük moleküllerdeki sentetik yararlarına ek olarak fonksiyonelleştirmede boronatlar makromoleküler yapıdaki değerli bağlantı birimleridir. Çok çeşitli makrosiklik bor-azot bağları ile stabilize edilen boronat yapılarının büyük bir kısmı nötr boronatlara dayanmaktadır.



Şekil 5: Dioksazaborokan 1'in alkoksitler RO ile reaksiyonundan sonra dimer oluşumu

