

106484

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

MAKROSİKLİK GRUP İÇEREN YENİ vic-DİOKSİM VE MONONÜKLEER Ni (II)  
KOMPLEKSİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE EKSTRAKTÖR  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HAKAN ALP

106484

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

“Doktor”

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26.07.2001

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 22.10.2001

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Juri Üyesi : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK

Juri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

TRABZON – 2001

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı doktora programında yapılmıştır. Sentez ve ekstraksiyon kısımlarıyla ilgili tüm deneysel çalışmalar K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Lisansüstü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir

Doktora tez çalışmalarım süresince her türlü yönlendirme bilgi ve desteklerini ve tezin yazımında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e en içten şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Analitik amaçla kullanılabilecek makrosiklik ligantların sentezlerini tasarlamada ve gerçekleştirmede değerli bilgilerini ortaya koyan, sentez çalışmalarım süresince gereken yardım ve desteği esirgemeyen ve ekstraksiyon çalışmalarında yönlendirmesine başvurduğum değerli hocam F.E.F. Dekanı ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Doktora tez çalışmalarım süresince her türlü çok yakın ilgi, desteklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve deneysel sonuçların yorumlanmasında yoğun bir çaba sarf eden değerli hocam Kimya Bölüm Başkan Yardımcısı Doç. Dr. Halit KANTEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince değerli yardımlarını ve desteklerini hiç esirgemeyen Dr. Ümmühan OCAK'a, yakın ilgi ve desteklerinden dolayı Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Nurettin YAYLI'ya, Doç.Dr. Sevil YILMAZ'a, Doç.Dr. Rıza ABBASOĞLU'na ve Y. Doç. Dr. Hasan GENÇ'e teşekkür ederim. IR ve UV-Vis spektrumlarının alınmasında Uzman Muammer ERDÖL'e, NMR spektrumlarının alınmasındaki Uzman Miraç Nedim MISIR'a AAS ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Celal DURAN'a, tezin yazılmasında, grafiklerin çizilmesinde ve düzenlenmesinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Miraç OCAK'a, meslektaşım Zafer OCAK'a ve Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim-öğretim ve çalışmalarım süresince her türlü desteklerini gördüğüm sevgili ailemin tüm fertlerine teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Trabzon Temmuz – 2001

Hakan ALP

## İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XV
1 GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2. Ekstraksiyon.....	2
1.2.1. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu .....	2
1.2.1.1. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitik Uygulamaları.....	4
1.2.1.2. Çözücü Ekstraksiyonu ile Kararlılık Sabitlerin Tayini.....	5
1.3. Nötral- Şelat Ekstraksiyon Sistemleri.....	6
1.3.1. Metal- Şelat Ekstraksiyon Seçimliliğine pH'ın Etkisi.....	8
1.3.2. Nötral Şelatlarda En İyi Ekstrakte Edilen Metal İyonları.....	11
1.4. Ekstraksiyon Dengesi.....	11
1.4.1. Dağılma Katsayısı ve Dağılma Oranı.....	16
1.4.2. Ekstraksiyona Çözücü Etkisi.....	17
1.4.3. Karşıt İyon Etkisi.....	20
1.4.4. İyon Büyüklüğünün Etkisi.....	22
1.4.5. Crown Eter Konsantrasyonunun Etkisi.....	24
1.4.6. Ekstraksiyona Sıcaklığın Etkisi.....	25
1.4.7. Sinerjik Etki.....	27
1.5 Makrosiklik Bileşiklerde Seçimliliği Etkileyen Faktörler.....	28
1.5.1 İyon- Kavite Büyüklüğü Kavramı.....	29
1.5.2. Konformasyonel Etkiler.....	30
1.5.3. Donör Atomların Sayısı, Türü ve Substituent Etkisi.....	30
1.5.4. Kullanılan Çözücünün Özellikleri.....	33

1.6.	Makrosiklik Polieterlerin Protonasyonu.....	34
1.6.1.	Makrosikliğin Sulu Fazda Protonasyonu.....	35
1.7.	Oksimlerin Genel Özellikleri.....	35
1.7.1.	Organik Ayıraç Olarak Kullanılan Oksimler.....	36
1.8.	Kimyasal Analizde Crown Eterler.....	38
1.8.1.	Crown Eterlerle Çözücü Ekstraksiyonu.....	39
1.8.2.	Crown Eter ile Organik Katyonların Ekstraksiyonu.....	41
1.8.3.	Crown Eter ile Anyonların Ekstraksiyonu.....	42
1.8.3.1.	Basit İnorganik Anyonlar.....	42
1.8.3.2.	Organik Anyonlar .....	44
1.8.3.3.	Metal Kompleksi Anyonu.....	44
1.8.4.	Tiya ve Aza Crown Eterlerin Ekstraksiyonu.....	45
1.8.5.	S Bloku Elementlerinin Crown Eterlerle Ekstraksiyonu.....	46
1.8.6.	P Bloku Elementlerin Crown Eterlerle Ekstraksiyonu.....	48
1.8.6.1.	Gümüşün Ekstraksiyonu.....	49
1.8.7.	D Bloku Elementlerinin Crown Eterlerle Ekstraksiyonu.....	52
1.8.8.	Lantanitlerin ve Aktinidlerin Ekstraksiyonu.....	52
1.8.9.	Kükürt İçeren Makrosikliklerin Ekstraksiyonu.....	54
1.8.10.	Azot, Kükürt, Oksijen İçeren Makrosikliklerin Ekstraksiyonu.....	56
1.9.	Spektrofotometri ve Florometride Crown Eterler.....	57
<b>2.</b>	<b>YAPILAN ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>59</b>
2.1	Kullanılan Cihazlar.....	59
2.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	60
2.3	Ekstraksiyonda Kullanılan Ligandların Sentezi.....	60
2.3.1.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	60
2.3.1.1.	4'- Nitro- 1,2- Bis(2-kloroetoksi) Benzen Sentezi [ 53 ] .....	60
2.3.1.2.	2,3-(4'- Nitrobenzo)- 7,10,13- Tritiya-1,4- Dioksa siklopentadekan sentezi (1) [53] .....	61
2.3.1.3.	2,3- (4'- Aminobenzo)- 7,10,13- Tritiya- 1,4- Dioksa siklopentadekan sentezi (2) [ 62] .....	62

2.3.1.4.	(E,E)- Diklorglioksim Sentezi [63, 64, 65 ] .....	62
2.3.2.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	62
2.3.2.1.	N,N'- Bis(benzo-7,10, 13-tritiya- 1,4- dioksa siklopentadekan) (BTU) (4) .....	62
2.3.2.2.	1,3- Bis(benzo- 7,10,13- tritiya- 1,4- dioksa siklopentadekan)- 2- tiya oksa- 4,5- Bis(hidroksimino) imidazol Sentezi (5) (LH <sub>2</sub> ) .....	64
2.3.2.3.	[Ni(LH) <sub>2</sub> ] Mononükleer Kompleksinin Sentezi (6) .....	65
2.4.	Standartlar.....	66
2.5.	Çözeltilerin Hazırlanması.....	67
2.5.1.	Tampon Çözeltiler.....	67
2.5.2.	Diğer Çözeltiler.....	67
2.6.	Ekstraksiyon.....	69
2.6.1.	İkinci Ekstraksiyon.....	70
2.6.2.	% Ekstraksiyonun Hesaplanması.....	70
2.6.3.	Dağılma Oranlarının Hesaplanması.....	71
2.7.	Ligandların Geri Kazanılması.....	71
<b>3.</b>	<b>BULGULAR</b> .....	<b>73</b>
3.1.	Çalışma Grafikleri.....	73
3.2.	Ekstraksiyon Sonuçları (UV-Vis Spektrofotometrik Yöntem).....	77
3.2.1.	Lidyum, Sodyum, Potasyum, Kalsiyum ve Baryumun Ekstraksiyonları (Oksim / Kloroform - Diklormetan) .....	78
3.2.2.	Bakırın Ekstraksiyonu.....	79
3.2.3.	Civanın Ekstraksiyonu.....	79
3.2.4.	Kadmiyumun Ekstraksiyonu.....	80
3.2.5.	Kurşunun Ekstraksiyonu.....	80
3.2.6.	Nikelin Ekstraksiyonu.....	81
3.2.7.	Çinkonun Ekstraksiyonu.....	81
3.2.8.	Gümüş İçin İkinci Defa Ekstraksiyon.....	82
3.2.9.	Gümüşün Ekstraksiyonu (Oksim-Kloroform).....	83
3.2.10.	Gümüş için % ekstraksiyon ( Kompleks-Kloroform) .....	84
3.2.11.	Gümüşün Ekstraksiyonu (Kompleks-Diklormetan).....	85

3.2.12.	Gümüşün Ekstraksiyonu (Kompleks-Diklormetan).....	86
3.2.13.	Gümüşün Dağılma Oranı (Oksim – Kloroform) .....	87
3.2.14.	Gümüşün Dağılma Oranı (Kompleks – Kloroform) .....	88
3.2.15.	Gümüşün Dağılma Oranı (Oksim – Diklormetan) .....	89
3.2.16.	Gümüşün Dağılma Oranı (Kompleks – Diklormetan) .....	90
3.3.	Ekstraksiyon Sonuçları (Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik Yöntem) ....	91
3.3.1.	Gümüşün Ekstraksiyonu (Oksim – Kloroform) .....	91
3.3.2.	Gümüşün Ekstraksiyonu (Kompleks – Kloroform) .....	92
3.3.3.	Gümüşün Ekstraksiyonu (Oksim – Diklormetan) .....	93
3.3.4.	Gümüşün Ekstraksiyonu (Kompleks – Diklormetan) .....	94
3.3.5.	Gümüşün Dağılma Oranı (Oksim – Kloroform) .....	95
3.3.6.	Gümüşün Dağılma Oranı (Kompleks – Kloroform) .....	96
3.3.7.	Gümüşün Dağılma Oranı (Oksim – Diklormetan) .....	97
3.3.8.	Gümüşün Dağılma Oranı (Kompleks – Diklormetan) .....	98
3.3.9.	Gümüşün İkili Katyon Sisteminden Seçimli Ekstraksiyonu (Oksim- Kompleks/ Kloroform – Diklormetan) .....	99
3.4.	Gümüş İçin Geri kazanma Değerleri (Oksim – Kompleks / Kloroform – Diklormetan) .....	99
4	<b>TARTIŞMA VE SONUÇLAR</b> .....	101
5	<b>ÖNERİLER</b> .....	107
6	<b>KAYNAKLAR</b> .....	109
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	115

## ÖZET

Bu çalışmada 1,3-Bis(benzo-7,10,13-tritiya-1,4-dioksa siklopentadekan)-2-tiya oksa-4,5-Bis(hidroksimino)imidazol (5) ile gösterilen yeni bir vic-dioksim (LH<sub>2</sub>) bileşiği ve bu bileşiğin [Ni(LH)<sub>2</sub>] formundaki mononükleer nikel kompleksi sentezlenmiştir(6). Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve kütle spektral verileri ile belirlenmiştir. (5) ve (6) bileşiklerinin alkali, toprak alkali, geçiş metal ve ağır metal iyonlarını sulu ortamdan ekstraksiyonları donör atom türü, katyon büyüklüğü, pH ve çözücü etkileri gibi faktörlere bağlı olarak incelenmesi yapılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verilmiştir. vic-Dioksim (5) bileşiğinin Li, Na, K, Ca, Ba pikratların ekstrakte edilebilme % değerleri ve (6) bileşiğinin Cu, Cd, Pb, Hg, Ni, Zn pikratların farklı pH değerlerindeki ekstrakte edilebilme % değerleri UV-Vis spektrofotometresi ile ve gümüşün en iyi ekstrakte edilebildiği pH değerinde, farklı çözücü ortamında ikili katyon sisteminden seçimli olarak ekstraksiyon % değerleri AAS ile ölçülmüştür. Ayrıca (5) ve (6) bileşiklerinin farklı pH değerlerindeki gümüş pikratların kloroform ve diklormetandaki % ekstraksiyon değerleri UV-Vis ve AAS ile belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** vic-Dioksim, Mononükleer Kompleks, Ekstraksiyon, Dağılım Oranı, UV-Vis spektrofotometresi, AAS

## SUMMARY

### **The Synthesis, Characterization and Investigation of Extraction Properties of A New vic-Dioxime, Containing Macrocyclic Group, and It's Mononuclear Ni(II) Complex.**

In this study a new vic-dioxime 1,3-Bis(benzo-7,10,13-trithia-1,4-dioxacyclopentadecane)-2-thia oxa-4,5-Bis(hydroximino)imidazole shown as (5) and it's (LH<sub>2</sub>) compound and mononuclear nickel from of this compound, [Ni(LH)<sub>2</sub>], are synthesized(6). The structures of these compounds are characterized by elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and Mass spectral data. Alkaline, alkaline earth, transition and heavy metals' extractions from aqueous media with the compounds (5) and (6) are investigated depend on their donor atom type, cation size, pH and solvent effects. The results obtained in the extraction studies are given as tables and graphics Li, Na, K, Ca, Ba picrates of vic-dioxime (5) compound, the extractability values % , and Cu, Cd, Pb, Hg, Ni, Zn picrates of the compound (6), the extractability values % are measured by UV-Vis spectrometer and at the best extractability pH value of Ag existing different solvent, extraction from dual cation systems, selectively, % values are measured by AAS.

Furthermore, % extraction values of Ag picrates of the compounds (5) and (6) in chloroform and dichlorometan at different pH values are determined by UV-Vis and AAS.

**Key Words :** vic-Dioxim, Mononuclear Complexes, Extraction, Distrubtion Ratio, UV-Vis Spectrophotometer, AAS.



## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen çeşitli protonlu aminlerin kararlılık sabitleri.....	6
Tablo 2. Karbontetraklorür içerisindeki metal ditizonların ekstraksiyonları için çeşitli pH değerleri.....	9
Tablo 3. Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan birkaç crown eter için dağılım sabitleri (25°C de).....	15
Tablo 4. Çözücü ekstraksiyon çalışmalarında sıkça kullanılan crown eterler ve metal iyonlar arasında suda kararlılık sabitleri (25°C de) ( $K_{ML}$ ).....	15
Tablo 5. Crown eterlerin organik fazda 25°C deki kararlılık sabitleri( $K^o_{ML}$ ).....	16
Tablo 6. Toluen- nitrobenzen karışımında $K_{ex}$ üzerine dielektrik sabitinin etkisi.....	18
Tablo 7. Ekstraksiyon üzerine organik çözücülerin etkisi.....	20
Tablo 8. Alkali ve toprak alkali metallerin ekstraksiyonunda kullanılan crown eter karşıt iyon metal iyonu sistemleri.....	20
Tablo 9. Crown- alkali metal- inorganik karşıt iyon ekstraksiyon sistemleri ve anyonun ekstrakte edilebilme sınırı .....	21
Tablo 10. Metalin ekstraksiyon sabitleri ( $K_{ex}$ ).....	23
Tablo 11. DC18C6 konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ekstraksiyon.....	24
Tablo 12. DC18C6 (L)'nin bir organik çözeltiye alkali metal tuzu çözeltisinden ekstraksiyon sisteminin termodinamik özelliği.....	26
Tablo 13. Crown eter ile alkali metal komplekslerinin termodinamik özelliği....	26
Tablo 14. Bazı crown eterlerin ve katyonların çapları.....	29
Tablo 15. 25°C deki su içerisinde nitrat bağlı fenolat iyonlarının 18C6- $Na^+$ (KMLA) ve $Na^+$ (KMA) ile iyon çifti oluşum sabiti ve protonasyon sabitleri( $K_{HA}$ ).....	34
Tablo 16. Bazı dioksimlerin $pK_a$ değerleri.....	36

Tablo 17. Alkali metal pikratların crown eterler ile diklorometandaki ekstraksiyonları.....	40
Tablo 18. n-hekzilamin tayininde yabancı iyon etkisi.....	42
Tablo 19. Tiya Crown eterlerin metallerle selektif ekstraksiyonları.....	51
Tablo 20. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazının Çalışma Şartları....	59
Tablo 21. Ekstraksiyonda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	60
Tablo 22. 1L hacmindeki metal çözeltilerinin içerdiği pikrik asit miktarları.....	67
Tablo 23. Ligand Çözeltilerinin Özellikleri.....	68
Tablo 24. Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve Ba <sup>2+</sup> ,un % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / oksim – kloroform) .....	78
Tablo 25. Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve Ba <sup>2+</sup> ,un % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / oksim – diklormetan).....	78
Tablo 26. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kompleks / kloroform-diklormetan).....	79
Tablo 27. Civa için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform-diklormetan).....	79
Tablo 28. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform- diklormetan).....	80
Tablo 29. Kurşun için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform- diklormetan) .....	80
Tablo 30. Nikel için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform-diklormetan).....	81
Tablo 31. Çinko için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform-diklormetan).....	81
Tablo 32. Gümüş için ikinci ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / oksim / kloroform - diklormetan).....	82
Tablo 33. Gümüş için ikinci ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kompleks / kloroform - diklormetan).....	82
Tablo 34. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / oksim - kloroform).	83

Tablo 35. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / kompleks - kloroform).....	84
Tablo 36. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / oksim - diklormetan).....	85
Tablo 37. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / kompleks - diklormetan).....	86
Tablo 38. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / oksim – kloroform).....	87
Tablo 39. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / kompleks – kloroform).....	88
Tablo 40. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / oksim – diklormetan).....	89
Tablo 41. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / kompleks – diklormetan).....	90
Tablo 42. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( AAS / oksim - kloroform).....	91
Tablo 43. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( AAS / kompleks - kloroform)	92
Tablo 44. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( AAS / oksim - diklormetan)...	93
Tablo 45. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kompleks - diklormetan).....	94
Tablo 46. Gümüş için Log D değerleri (AAS / oksim – kloroform).....	95
Tablo 47. Gümüş için Log D değerleri (AAS / kompleks – kloroform).....	96
Tablo 48. Gümüş için Log D değerleri (AAS / oksim – diklormetan).....	97
Tablo 49. Gümüş için Log D değerleri (AAS / kompleks – diklormetan).....	98
Tablo 50. Gümüşün ikili katyon sisteminde seçimli ekstraksiyon değerleri (oksim /kloroform - diklormetan).....	99
Tablo 51. Gümüşün ikili katyon sisteminde seçimli ekstraksiyon değerleri (kompleks /kloroform - diklormetan).....	99
Tablo 52. Gümüş için geri kazanma değerleri (oksim / kloroform - diklormetan).....	99
Tablo 53. Gümüş için geri kazanma değerleri (kompleks / kloroform - diklormetan).....	100
Tablo 54. (5) ve (6) bileşiğinin kloroform ve diklormetandaki absorpsiyon ve dalga boyu değerleri.....	105

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 8-Hidroksikinolinin $Al^{+3}$ ile verdiği kompleks bileşik.....	7
Şekil 2. $FeCl_3$ 'ün HCl'li ortamda eterle ekstraksiyonu .....	8
Şekil 3. Ligand protonasyonu ve metal iyonu hidrolizinin birleşmiş etkilerini gösteren bir metal iyonu için hipotetiksel pH ekstraksiyon eğrisi.....	10
Şekil 4. Çeşitli katyonların ditizon ile ekstraksiyonu.....	11
Şekil 5. 25°C'de KCl'ün DC18C6 ile ekstraksiyonunun çözünürlük parametresine karşı $\log K_{ex}$ korelasyon grafiği.....	19
Şekil 6. Alkali metal pikrat ekstraksiyonunda $\log K_{ex}$ ve $\log K_{ML}$ arasındaki ilişki.....	23
Şekil 7. DB18C6 ile alkali metal pikratların ekstraksiyonunda $\log K_{ex} / K_{ex}(MA)$ ile $\log K_{ML}^0$ arasındaki ilişki.....	23
Şekil 8. DB18C6'nın azo analogu bileşik.....	25
Şekil 9. 25°C de alkali metal dipikrilaminat arasında nitrobenzendeki hidrasyon sayısının ( $\Delta H_y$ ) farkına karşı benzen içinde alkali metal pikratın ekstraksiyonundaki $K_{ex} / K_{d,L}$ için $\Delta S^\circ$ değerleri.....	27
Şekil10. Lewis asid ve bazlarının sert ve yumuşak karakterinin gösterimi.....	31
Şekil 11. Alkil substituentli polieter bileşiği.....	32
Şekil 12. Çözücüye göre farklı kompleks kararlılıkları gösteren bir crown eter...	33
Şekil 13. 8-hidroksikinolin (Oksin).....	37
Şekil 14. 1-nitroso-2-naftol ve metal kompleksleri.....	38
Şekil 15. Ditizon (Difeniltiyokarbazon).....	38
Şekil 16. Ekstraksiyonda en çok kullanılan crown eterler.....	39
Şekil 17. 25°C'de protonlu aminlerin yarıçapı(r) ile $\log K_{ex}$ arasındaki ilişkiler....	41
Şekil 18. Organik ve sulu fazda kimyasal türler ve denge.....	43
Şekil 19. Fe(III)'ün ekstraksiyonunda kullanılan bir diaza crown eter.....	46
Şekil 20. $Ag^+$ ve $Hg^{2+}$ ekstraksiyonunda kullanılan benzo tiya crown eter türevleri.....	50

Şekil 21. Çözücü ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan tiya crown eter türevleri.....	52
Şekil 22. İonize olabilen makrosiklik ligandlar ile ilgili önerilen şelat ekstraksiyonu dağılım mekanizması.....	53
Şekil 23. Kükürt içeren makrosiklikler.....	55
Şekil 24. Gümüş ve civa için etkili bir ekstraktant .....	55
Şekil 25. Ekstraksiyon özellikleri incelenen karışık donörlü bir makrosiklik.....	56
Şekil 26. Bazı karışık donörlü DB18C6 analogları.....	56
Şekil 27. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	61
Şekil 28. (2) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	62
Şekil 29. Benzo tiya üre potasyum klorür(3 bileşiği-BTU.KCl tuz formu) sentez reaksiyonu.....	63
Şekil 30. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	64
Şekil 31. (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu (oksim).....	65
Şekil 32. (6) bileşiğinin sentez reaksiyonu (mononükleer kompleks).....	66
Şekil 33. Ag, Li, Na, K, Ca ve Ba için çalışma grafikleri ( UV-Vis. Spektrofotometrik yöntem).....	73
Şekil 34. Pb, Ni, Zn, Cu, Cd ve Hg için çalışma grafikleri ( UV-Vis. Spektrofotometrik yöntem).....	74
Şekil 35. Ag, Pb, Ni, Zn, Cu ve Cd için çalışma grafikleri (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik yöntem).....	75
Şekil 36. Oksimin ve mononükleer nikel kompleksin kloroform ve diklormetandaki UV-Vis. Spektrumları.....	76
Şekil 37. Geri kazanım için oksim ve kompleksin kloroform ve diklormetandaki UV-Vis. Çalışma grafikleri.....	77
Şekil 38. Gümüş'ün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / Oksim – kloroform).....	83
Şekil 39. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi ( UV-Vis / kompleks - kloroform).....	84

Şekil 40. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi ( UV-Vis / oksim - diklormetan).....	85
Şekil 41. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi ( UV-Vis / kompleks - diklormetan).....	86
Şekil 42. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / oksim – kloroform).....	87
Şekil 43. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kompleks – kloroform) .....	88
Şekil 44. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / oksim – diklormetan) .....	89
Şekil 45. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kompleks – diklormetan).....	90
Şekil 46. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim - kloroform).....	91
Şekil 47. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks - kloroform).....	92
Şekil 48. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim - diklormetan).....	93
Şekil 49. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks - diklormetan).....	94
Şekil 50. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim – kloroform).....	95
Şekil 51. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks – kloroform).....	96
Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim – diklormetan) .....	97
Şekil 52. diklormetan) .....	97
Şekil 53. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks – diklormetan) .....	98
Şekil 54. Oksim (5) bileşiğinin MM2 moleküler mekanik yöntemine göre en kararlı konformasyonu.....	106

## SEMBOLLER DİZİNİ

12C4	: 12-Crown-4
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon 13- nükleer magnetik rezonans
15C5	: 15-Crown-5
18C6	: 18-Crown-6
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans
A <sup>-</sup>	: Anyon
A	: Absorbans
Å	: Angstrom
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
B15C5	: Benzo-15-Crown-5
CDCL <sub>3</sub>	: Dötoro kloroform
C <sub>K</sub>	: K bileşenin toplam konsantrasyonu
C <sub>L</sub>	: Ligandın konsantrasyonu
C <sub>M</sub>	: Metalin konsantrasyonu
C <sub>org</sub>	: Organik fazdaki konsantrasyonu
C <sub>su</sub>	: Sulu fazdaki konsantrasyonu
D	: Dağılma oranı
DB18C6	: Dibenzo-18-Crown-6
DB24C8	: Dibenzo-24-Crown-8
D <sub>c</sub>	: Kriptandın ortalama kavite çapı
DC18C6	: Disiklohegzano-18-Crown-6
D <sub>L</sub>	: Ligandın dağılma oranı
D <sub>M</sub>	: Metal iyonu çapı
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötoro dimetilsulfoksid
DPA	: Dipikrilaminat
e.n.	: Erime noktası
g	: Gram

IR	: İnfared spektroskopisi
$K_{as,MLA}$	: Sulu fazdaki iyon-birleşim oluşum sabiti
$K_d$	: Ayrışma sabiti
$K_{D,L}$	: Ligandın dağılma katsayısı
$K_{HA}$	: Protonasyon sabiti
$K_{D,MLA}$	: Kompleksin dağılma katsayısı
$K_{eks}$	: Ekstraksiyon sabiti
L	: Ligand
M	: Molarite
$M^+$	: Metal iyonu
mL	: Mililitre
N	: Okuma sayısı
Pd/C	: Palladyum aktif karbon
pH	: $H^+$ iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
Pik	: Pikrat
ppm	: Milyonda kısım
S	: Çözünürlük
SS	: Standart sapma
TBP	: Tributülfosfat
TOPO	: Tri- n- Oktülfosfinoksit
TBPO	: Tri-butülfosfat
Ts	: Tosil grubu
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge
$\bar{x}$	: Ortalama değer
$x_i$	: Okunan değer



# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Dimetilglioksimin nikelin kantitatif tayininde günümüzde hala en fazla kullanılan analitik reaktif olması, koordinasyon bileşiklerinin analitik amaçla pek çok bileşik için kullanımı eskiden olduğu gibi günümüzde de hala geçerlidir. Buda koordinasyon bileşiklerinin analizlerdeki önemlerini ortaya koymaktadır. En az dokuz üyeli ve bu üyeler içinde en az üçü donör atom karakterinde olan ve makrosiklik bileşik olarak tanımlanan bileşiklerin koordinasyon bileşikleri içerisinde ayrı önemleri vardır. Korrin, porfirin v.b. doğal makrosiklikler çok eskiden beri bilinmesine rağmen sentetik makrosiklikler özellikle Pedersen'in 1967'de tesadüfen sentezlediği crown eterlerden sonra bu konudaki çalışmalar önemli bir yoğunluk kazanmıştır. Bitkilerin yapraklarına yeşil rengi veren klorofil  $Mg^{2+}$  iyonu içerir; çok önemli fonksiyonu üstlenmiş olan hemoglobin yapısındaki demirin pirrol sistemine bağlandığı kompleks yapı koordinasyon bileşiklerinin önemini ortaya koyan başka bir örnektir.

Makrosiklik bileşiklerin biyolojik önemleri yanında kimyasal fonksiyonları da mevcuttur. Bu bileşikler makrosiklik halkada ki donör atomların türlerine ve başka birçok faktörlere bağlı olarak alkali, toprak alkali, geçiş metal, ağır metal iyonlarını ve hatta anyonlara karşı seçicilik göstermeleri bu bileşikler üzerine yapılan çalışmalara önem kazandırmaktadır. Çok düşük konsantrasyonlarda bile son derece zararlı olan ve çevre kirliliğine yol açan  $Tl^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarının tayininde sınırlı sayıda tayin yöntemleri yanında bu ağır metal iyonlarını makrosiklik kaviteye çeşitli faktörlere bağlı olarak konak-konuk etkileşimi tarzında bağlanması bu metal iyonlarının miktarlarının tayininde son derece önemlidir.

Bu tez çalışmasında ekstraksiyonları düşünülen metal iyonlarına karşı, donör atomların cinsine ve diğer birçok faktöre bağlı olarak etkili ekstrakte edebilme özelliğine sahip (5) ve (6) ile gösterilen iki yeni bileşik sentezi ve ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu düşünceden yola çıkılarak yeni bir oksijen, kükürt donör atomlarını içeren karışık donörlü, 15 üyeli makrosiklik halkaya bağlı vic-dioksim ligandının, dioksim grupları üzerinde

nikel(II) kare düzlem kompleksi oluşturulması düşünülmüştür ki bu kompleks molekül başına dört metal iyonu bağlayabilme özelliğine sahiptir. Ekstraktörlerin metal tutma % ekstrakte edilebilirlikleri UV-Vis spektrofotometresi ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazları ile ölçülmüştür. Bu ekstraktörlerin metal tutma özellikleri pH ve çözücü faktörlerine bağlı olarak incelenmiştir.

## 1.2. Ekstraksiyon

Birbirine karışmayan iki fazdan birinde bulunan bir maddenin diğer faza çekilmesine ekstraksiyon denir. Ekstraksiyon teorisinin esas amacı, basitçe bir bileşenin tam ve seçimli ekstraksiyonunu sağlayacak şartların ve sistemlerin nasıl seçileceğini belirlemektir. Analizde ekstraksiyon işlemine pek çok bileşiğin özellikle polar olanların apolar olanlardan, kompleks halinde olanların serbest iyonlardan ayrılmasında başvurulur.

Ekstraksiyonda söz konusu olan fazların durumlarına göre çeşitli ekstraksiyonlar vardır:

- a. Katı- Katı ekstraksiyonu
- b. Katı- Sıvı ekstraksiyonu
- c. Sıvı- Sıvı ekstraksiyonu
- d. Sıvı- Gaz ekstraksiyonu
- e. Katı- Gaz ekstraksiyonu

Bunlardan katı-katı ekstraksiyonu analitik kimyanın konusu dışındadır. Katı-Sıvı ekstraksiyonunda sıvı genellikle sudur. Çünkü çöktürülen maddenin dışında diğer bütün safsızlıklar su ile bertaraf edilir. Bu durumda katı- sıvı ekstraksiyonu tuzların çözünürlüklerinin farklı olması esasına dayanır [1].

### 1.2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Analitik kimyada çözücü ekstraksiyonu makrosiklik bileşiklerin geniş uygulama alanlarından biridir. Bunun sebeplerinden biri ekstraksiyon tekniklerinin basit olmasıdır. Bir diğer sebep makrosikliklerin kompleks oluşturma kabiliyetlerinin değerlendirilmesi ve yüksek

seçimli metal makrosiklik komplekslerinin meydana gelmesi için ekstraksiyonda uygun bir metalin kullanılabilmesidir. Uygulamada bir çözücü ekstraksiyonu şöyle olur:

1. Özel bir çözücüde çözülerek hazırlanan bir analit çözeltisi veya çözelti halinde bulunan bir ortam mevcuttur.
2. Eğer gerekirse çözünenler arasındaki çözünebilirlik farkını maksimuma çıkarmak için, çözünenlerin türevlerini hazırlamak veya çözeltide diğer kimyasal ayırmalar yapmak (Örnek olarak kompleks oluşması veya pH ayarlaması)
3. İkinci fazı oluşturmak üzere ortama birincisi ile karışmayan bir çözücü sisteme eklemek.
4. Kapalı kaptaki karışım çözünen iki faz arasındaki dengeye ulaşmış, ayrılıncaya kadar çalkalamak
5. Fazların ayrılması için bekletmek.
6. Sonuç olarak herbir fazı dikkatlice ayırmak.

Metal iyonları ile çözücü ekstraksiyonunun bazı uygulamaları aşağıda özetlenmiştir:

- a. Genel olarak seçimli olmayan az konsantre adımı, örneğin, atomik absorpsiyon analizlerinde
  - b. Spektrofotometrik ve diğer analiz yöntemlerinde seçimli ekstraksiyonu kullanarak seçimliliği artırmada
  - c. Alt stokiyometrik ayırma adımı olarak, radyokimyasal izotop seyreltme analizlerinde
- Mükemmel sayılacak bir çözücü ekstraksiyonunda, bir veya birden fazla analit, birinci çözücüde çok iyi çözünmelidir. Böylece kantitatif sayılacak oranda analit ikinci çözeltiden birinci çözeltiye aktarılabilir. Eğer çözünenler her iki fazda da kısmen çözünse kantitatif olarak ayırma işlemi imkansız hale gelir. Genel olarak çözücü ekstraksiyonunda çözücülerden biri sudur. Ancak suyun içerik bakımından her zaman aynı olmayacağı unutulmamalıdır. Su; saf su, belli pH'a ayarlı bir tampon sulu çözelti, asidik veya bazik bir sulu çözelti veya bu sayılan ortamlardan bir veya daha çoğunun karışımından oluşan bir bileşim şeklinde olabilir. Bunların hepsine ayrı ayrı sulu faz adı verilir. Diğer çözücü genel olarak bilinen organik çözücülerden biridir. Mümkün mertebe bir çözücünün su ile karışmaması istenir. Genel olarak organik faz benzen, toluen ve izomerik ksilenler, diklormetan, kloroform, eterler, belirli ketonlar, yüksek molekül ağırlıklı su ile karışmayan alkoller, alifatik hidrokarbonlar (hegzan, petrol eteri) gibi maddelerden meydana gelebilir [2].

Crown eterlerle yapılan çözücü ekstraksiyonu çalışmalarında kullanılan ayıraçlar beş gruba ayrılır:

- a. Çözücü ekstraksiyonu ile ayırmadan sonra katyonik türlerin tayini için crown etere kromofor grupların sokulması
- b. Katyonlarla kararlı kompleksler yapmak için anyonik bir yapının sokulması
- c. Benzen halkasına bir substituentin sokulması ya da bir "bis-" türü crown eterin sentezi
- d. Enantiyomerleri ayırmak için optikçe aktif bağın sokulması
- e. Polimerlerin crown eterlerle birleşmesi[3]

### 1.2.1.1. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitik Uygulamaları

Çözücü ekstraksiyonları analitik kimyada dört temel amaçla kullanılmaktadır:

1. Bir kimyasal maddenin bir diğerinden veya analizi engelleyen diğer kimyasal madde türlerinden ayırma işlemi en önemli ekstraksiyon amacını teşkil eder. Bu tür bir ayırma işlemi seçimli ekstraksiyon olarak bilinir. Diğer bir deyimle yalnız başına analit veya engelleyiciler ekstrakte edilir. Bu yolla bir kısım metallerin seçimli olarak ayrılması mümkün olmakla birlikte organik kimyasal madde türlerinin birbirinden ayrılması için yeterli seçimlilik genellikle mevcut değildir. Ancak organik maddelerin çözünürlükleri çok farklı ise veya asit-baz karakteristikleri çok belirgin ise bu hallerde de seçimli ekstraksiyonlar mümkün olabilir.

2. Eser elementlerinin tayin sınırı konsantrasyonları üzerine çıkarılması için ön konsantre etme işlemi de ikinci önemli uygulama durumunu içerir. Bu işlemi yapmak için şu süreci izlemek gerekir. Çok düşük konsantrasyonda bir maddeyi büyük bir hacimden çok daha küçük bir çözücü hacmine taşımak sürecin esasını oluşturur. Ekstrakte edenin hacmi ekstrakte edilene oranla 20 ile 50 kat olabilir. Ancak bu yöntemin uygulamalarında iki önemli sınırlamayı unutmamak gerekir.

Bunların birincisi şudur: Her ne kadar karışmayan yani birbiri içinde çözünmeyen iki ekstraksiyon fazı bulunduğu söylenirse de mutlaka bir dereceye kadar iki karışmayan çözücü birbiri içinde az miktarda çözülür. Bu yüzden fazlardan biri çok az olunca hata oranı yükselir. İkincisi ise, küçük miktarla büyük miktarların dengeye ulaşması zor olmaktadır.

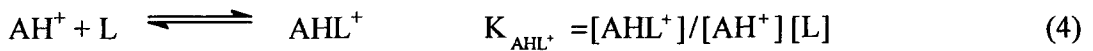
3. Örnekleri ön temizlemeye tabii tutma işlemi de üçüncü önemli ekstraksiyon işlemi olarak düşünülebilir. Kompleks organik ve biyolojik madde ortamlarının ekstraksiyon yardımı ile daha basit matrislere dönüştürülmesi ekstraksiyonun amaçlarından biridir. Çoğu kez bir analitin organik ekstraktı, sulu faza göre daha az karmaşık bir yapıya sahiptir. İşte bu görüşler ışığında bir örnek esas ayırmaya veya tayine tabii tutulmadan önce ekstraksiyonla bir ön temizlenmeye tabii tutulur.

4. Bir metal iyonun suda çözünmeyen bir kompleksinin spektrofotometrik ölçmelerle kullanılması için elde edilişi ekstraksiyonun diğer bir amacını oluşturur. Metal iyonlarının organik moleküllerle verdikleri komplekslerin pek çoğu renkli olup, kolorimetri ve spektrofotometride ilgili maddenin tayini için kolaylık sağlar. Bunlardan bazıları suda çözünmez ancak organik çözücülere aktarılabilir[2].

### 1.2.1.2. Çözücü Ekstraksiyonu ile Kararlılık Sabitlerin Tayini

Düşük değerli kararlılık sabitlerini tayin etmek nispeten zordur. Protonlanmış aminli crown eterin sadece birkaç kararlılık sabiti elde edildi. Suda çözünen bir Crown eter kullanılarak ve klorür kompleksinin organik fazdan geri ekstraksiyonu ile eterlerin kararlılık sabitleri aşağıdaki gibi elde edilir.

Protonlanmış aminin klorür tuzları sulu fazda mevcut olduğu zaman, (18- Crown-6) 1,2-diklorestandan suya ekstrakte edilir. Çünkü sulu fazda 18- Crown-6'nın (L) protonlanmış amin ( $AH^+$ ) ile kompleksi oluşur. Kararlılık sabiti ( $K_{AHL^+}$ ) ve L'nin ekstraksiyon katsayıları ( $K_{d,L}$ ) eşitlik (4) ve (5) ile ifade edilir.



Burada "o" alt indisi organik fazı gösterir.

Crown eterin dağılım oranı,  $D_L$ , eşitlik (6) ile ifade edilir. Çünkü bir organik fazdaki  $AHL^+$ 'nin konsantrasyonu ihmal edilebilir.

$$D_L = [L]_o / [AHL^+] + [L] \quad (6)$$

Eşitlik (7) eşitlik (4), (5) ve (6)'den elde edilir.

$$K_{AHL^+} = [D_L / K_{d,L^{-1}}] / [AH^+] \quad (7)$$

$D_L$ ,  $[L]_0$  ve  $[AH^+]$  tayin edilerek hesaplanabilir ve aminin konsantrasyonu crown eterin toplam konsantrasyonundan çok daha fazla olduğu zaman aminin toplam konsantrasyonuna eşit olabilir. Daha sonra Crown eterin kararlılık sabiti  $D_L / K_{d,L}^{-1}$ 'in  $[AH^+]$ ' ya karşı çizilmesiyle hesaplanabilir.

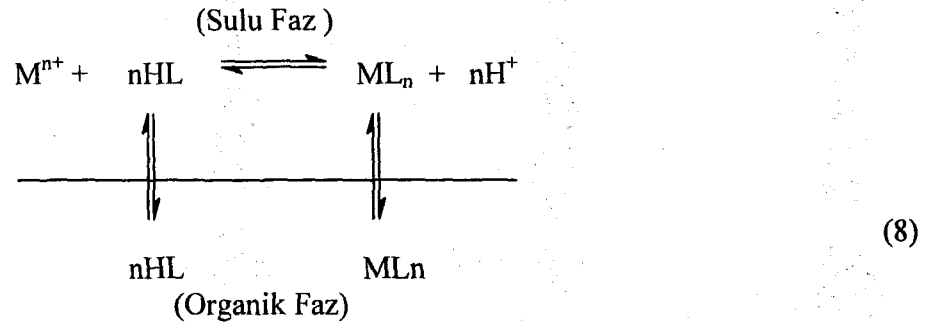
Potasyum  $NH_4^+$  ve  $C_2H_5NH_3^+$ , iso-  $C_3H_7NH_3^+$ , iso-  $C_4H_9NH_3^+$ , tert- $C_4H_9NH_3^+$  gibi protonlanmış aminlerin 18-Crown-6 ile belirtilen metoda göre yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kararlılık sabitleri Tablo 1'de gösterilmiştir[4].

Tablo1. Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen çeşitli protonlu aminlerin kararlılık sabitleri

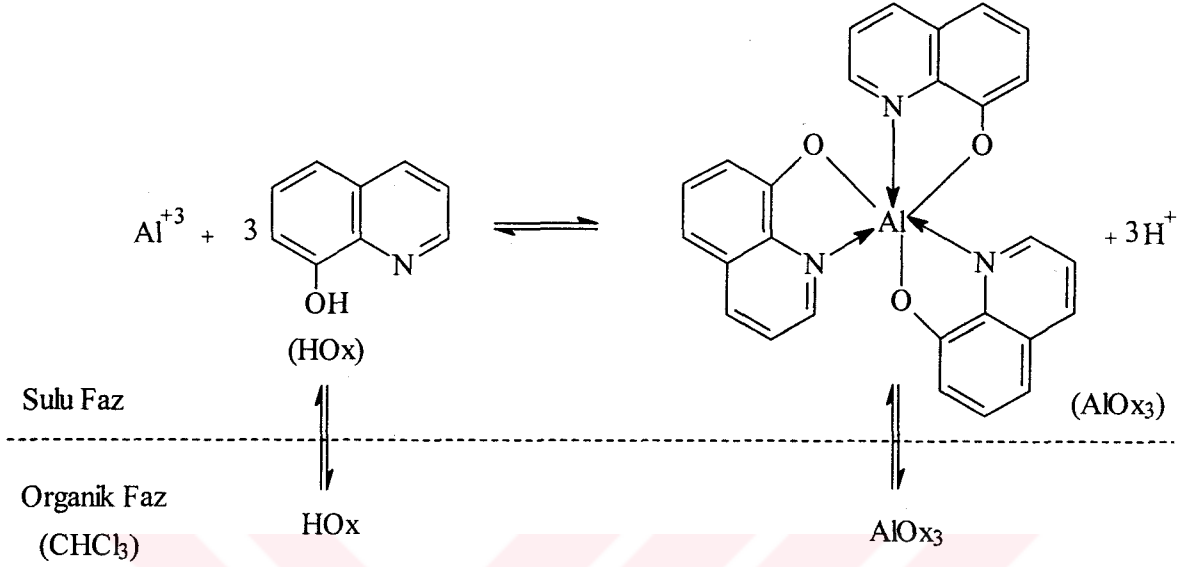
$K^+$	$NH_4^+$	$C_2H_5NH_3^+$	izo- $C_3H_7NH_3^+$	izo- $C_4H_9NH_3^+$	tert- $C_4H_9NH_3^+$	Ref
2.04	1.10	0.65	0.08	0.06	0.07	70
2.03	1.23					63
2.06	1.10					13

### 1.3. Nötral-Şelat Ekstraksiyon Sistemleri

Bu tür kompleksler eğer nötral kompleks türünde ise organik çözücüde çözünür. Eğer polarlıkları yüksek ve yüklü kompleksler şeklinde oluşan kompleksler söz konusu ise bunlar suda veya polar çözücülerde çözünür. Ligandlar için de durum aynıdır. Nötral ligandlar organik çözücü içinde kolaylıkla ekstrakte edilebilirler. Pek çok metal iyon kompleksleşmesi  $M^{n+}$  merkez atomu ile  $L^-$  ligandının nötral formu olan  $HL$ 'nin reaksiyonu biçiminde gösterilir. Ve eşitlik 8'deki gibi ifade edilir.



Yüklü iyon türlerinin organik faza geçemediğine dikkat edilmelidir.  $Al^{+3}$  ile 8-Hidroksi kinolinin sulu ve organik fazlardaki durumu yukarıda verilen genel yaklaşıma örnek teşkil eder. (Şekil 1)



Şekil 1. 8- Hidroksikinolinin  $Al^{+3}$  ile verdiği kompleks bileşik.

Burada üç önemli hususu ortaya koymak gerekir.

1. Kompleksin yükü sıfırdır.
2. Alüminyum iyonu üzerindeki altı koordinasyon yerinin hepsi ligand atomları ile doldurulmuştur.

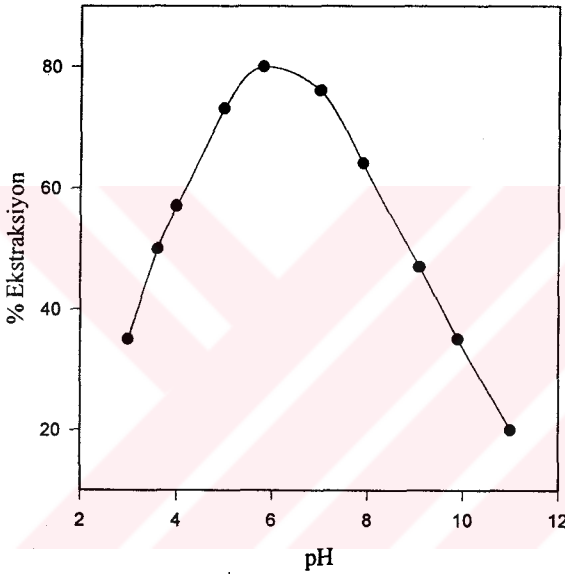
3. Ligandlar üzerindeki bütün polar gruplar merkez atomun yüklü yerlerine yönelerek bir genel nötralizasyona sebep olurlar. Böylece polarlık çok az olduğu için sudan ziyade organik çözücü ortamında daha iyi bir çözünme sağlanır.

Denklemden görüleceği gibi  $H^+$  ortamdan ayrılmaktadır bu nedenle bu tür bir ortam pH'a şiddetle bağlıdır. Bu nedenle kompleks oluşumu esnasında düşük pH'larda  $H^+$  bol olacağından kompleks oluşumu azalır, hatta engellenir. Yüksek pH'larda  $OH^-$  iyonu konsantrasyonu artacağı için metallerle ekstrakte edilemeyecek hidroksit kompleksleri oluşur. Böylece yüksek konsantrasyonda ekstraksiyon engellenmiş olur[5].

Analitik kimyada özellikle organik ayıraçlar kullanılarak bir kompleks oluşumu üzerinden ekstraksiyonla çeşitli metal katyonlarının ayrılmasına sıklıkla başvurulur. Organik



ayıracılar genellikle organik çözücülerde çözündüklerinden bu ayıracıların kationlarla verdikleri kompleksler de organik çözücülerde çözünürler. Bundan yararlanarak metal iyonlarını organik kompleksleri haline dönüştürüp ekstrakte etmek mümkündür. Bu ekstraksiyon işlemine çözücünün cinsi, ayıracın konsantrasyonu, kompleksin dayanıklılığı, ortamın pH'sı ve dağılma katsayısı önemli faktördür. Bu faktörlerden özellikle pH'ın rolü çok büyüktür. Bundan yararlanılarak çeşitli pH'larda bazı metal kationlarının organik çözücülerde ekstrakte edilmesi mümkündür. Şekil 2'de görüldüğü gibi sulu ortamdan demir (III) klorür HCl yanında pH'ya bağlı olarak nasıl ve ne ölçüde ekstrakte edileceğini göstermektedir[6].



Şekil 2. FeCl<sub>3</sub>'ün HCl'li ortamda eterle ekstraksiyonu

### 1.3.1. Metal- Şelat Ekstraksiyon Seçimliliğine pH'ın Etkisi

Pratik bir örnek olması açısından metal ditizonların ekstraksiyonları örnek verilebilir. Ditizon, metal iyonlarının çok büyük bir sınıfı ile ekstrakte edilebilen kompleksler oluşturan bir liganttır fakat pH değerleri metalden metale değişir (Tablo 2).

Tablo 2'de verilen değerler ligand konsantrasyonuna göre çeşitli deneysel durumlardan etkilenmektedir, fakat bu değerler ekstraksiyon üzerine pH'ın gerçek etkisini göstermesi açısından da önemlidir. Buradan görüleceği gibi 2.4-9.5 arasındaki pH değerinde organik faz içerisine Hg<sup>2+</sup>'nin kantitatif olarak alınımı gerçekleşirken diğer grup iyonlar sulu faza

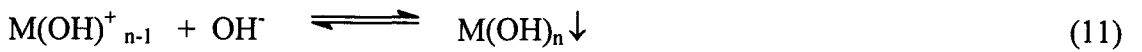
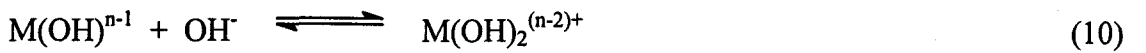
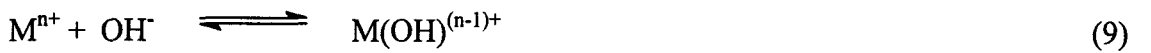


alınmaktadır. pH 9.5 de ise  $Cd^{2+}$  sulu faza geçerken  $Pb^{2+}$  organik fazda bulunmaktadır. Bu değerlerden de görüleceği gibi bu ikili karışımlar çeşitli pH değerlerinden kolaylıkla ayrılabilir.

Tablo 2. Karbontetraklorür içerisindeki metal ditizonların ekstraksiyonları için yaklaşık pH değerleri

Metal İyon	Ekstrakte edilen kompleksin stokiometrisi	pH Değeri
$Hg^{2+}$	$ML_2$	0.4
$Ag^+$	$ML$	1.1
$Cu^{2+}$	$ML_2$	2.0
$Bi^{3+}$	$ML_3$	2.6
$Sn^{2+}$	$ML_2$	4.7
$Pb^{2+}$	$ML_2$	7.5
$Zn^{2+}$	$ML_2$	8.5
$Tl^+$	$ML$	9.8
$Cd^{2+}$	$ML_2$	11.5

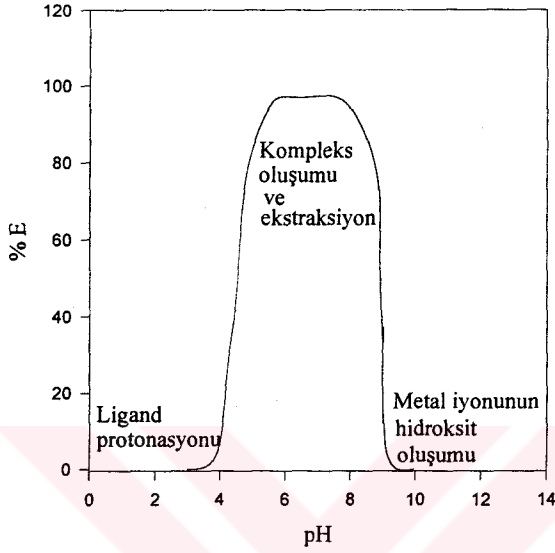
Hidroksil iyonu kompleks oluşumunda doğal olarak önemli rol oynar. Yüksek pH değerinde hidroksit iyonunun konsantrasyonu artar ve böylece metal iyonu  $L^-$  ile reaksiyon vererek hidroksil iyonu ile birleşebilir. Bu reaksiyonlar şöyle gösterilebilir.



Hidroksit çökmesi nedeni ile yüksek pH değerlerinde kompleksleşmede azalma görülür bu azalmayı gösteren pH ekstraksiyon grafiği Şekil 3'de gösterilmiştir.

Buradan görülmektedir ki 5.5-7.0 arasındaki pH değerinde ekstraksiyon etkilidir. Hidroksit oluşumu etkisi her zaman çok şiddetli değildir. Fakat yüksek konsantrasyona sahip geçiş metal iyonları ligandın proton attığı pH bölgesinde hidrolizin vuku bulması ile beraber

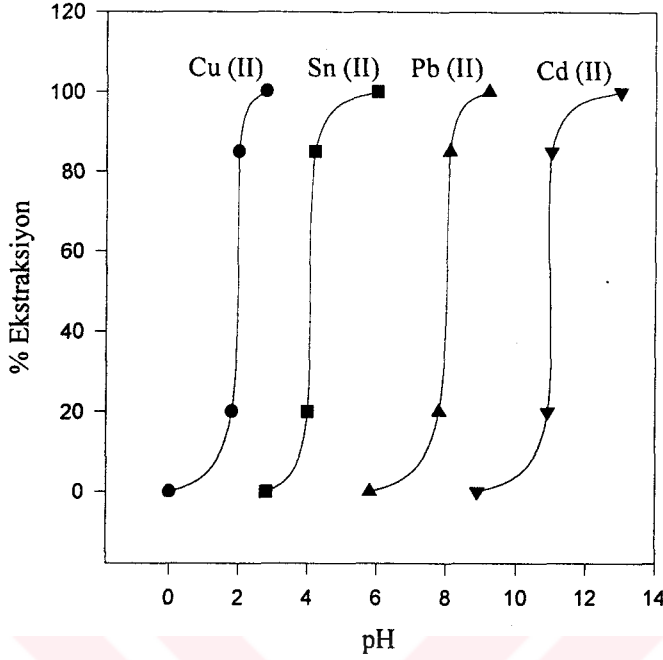
overloplar şeklinde oluşumlar meydana getirir. Bu iyonlar için nötral şelat ekstraksiyon sistemleri uygun değildir ve iyon bileşim ekstraksiyon sisteminin kullanılması gerekir. Daha düşük pH değerlerinin kullanılması durumunda daha kararlı kompleks oluşumu sağlanmaktadır ve böylece ligandın konsantrasyonu artar, ekstraksiyon verimi de aynı oranda artar [2].



Şekil 3. Ligand protonasyonu ve metal iyonu hidroksitleşmesinin birleşmiş etkilerini gösteren bir metal iyonu için kuramsal pH ekstraksiyon eğrisi

Metal iyonların ekstraksiyonunda pH'ın etkisini gösteren literatür çalışmalarına rastlanmaktadır. Organofosfor bileşikleri ekstraksiyon işlemlerinde ve endüstride dahil olmak üzere yaygınca kullanılmaktadır. Bu bileşikteki oksijen yerine kükürt geçmesi ile oluşan tiya türevleri özellikle ekstraksiyon kimyası bakımından çok önemli değişikliklere sebebiyet vermektedir. Kükürt, moleküle yumuşaklık kazandırmakta ve oluşan molekül yumuşak Ag(I), Pd(II), Pt(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) katyonlar ile sağlam kompleks oluşturmaktadırlar ve bakır-nikel iyonlarını içeren asidik çözeltilerden değişik koşullarda yapılan ekstraksiyonlarda pH'ın etkisiyle kantitatif sonuçlara varıldığına literatürlerde rastlanmaktadır[7].

Şekil 4'te çeşitli katyonların sulu ortamın değişen pH'sına bağlı olarak ditizonun karbontetraklorürdeki çözeltisinde ekstraksiyonun nasıl değiştiği görülmektedir. pH kontrolü ile bakır, kurşun ve kadmiyum ayrılabilmesi mümkün olmaktadır[8].



Şekil 4. Çeşitli katyonların ditizon ile ekstraksiyonu

### 1.3.2. Nötral Şelatlarda En İyi Ekstrakte Edilen Metal İyonları

Bunlar düşük yükseltgenme basamaklı geçiş element iyonları, IIB ve IIIB grubu iyonları ile bazı diğer iyonlardır.

Geçiş metallerine örnek olarak:  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ag^{+}$

IIB ve IIIB metallerine örnek olarak:  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{2+}$  ve diğer iyonlar;  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ . Bunların dışında da kompleks yapan pek çok örnek mevcuttur.

Alkali ve toprak alkali metallerin iyonları ve diğer bazı metal iyonları şelat teşkil edicide kararlı kompleks oluşturamadıkları için başarı ile ekstrakte edilemezler.  $Ti^{4+}$  ve  $V^{5+}$  gibi yüksek oksidasyon basamaklı geçiş elementleri kolaylıkla hidroksit kompleksi verirler, hatta bu tür hidroksit kompleksleşmesi düşük pH da gerçekleşir [2].

### 1.4. Ekstraksiyon Dengesi

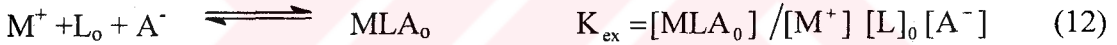
Bir ekstraksiyondan bahsedildiği zaman normal olarak iki faz sisteminde olması muhtemel işlemlerin tümü düşünülmelidir. Bu amaçla metallerin makrosiklik bileşiklerle

ekstraksiyonun temelini oluşturan dengeler ve bu dengelerin denge sabitlerinin nasıl hesaplandığı bilinmelidir. Bu dengelerin bilinmesi deneysel ekstraksiyon eğrilerinin şekline ve genel kimyasal kavramlara dayanır. Dengeyi açıklamak için denge sabitleri, dağılma oranı, madde dengesi eşitlikleri ve elektriksel nötrallik gibi dengeler yazılabilir. Böyle eşitliklerde oluşan sistem eşitlik sayısı bilinmeyene eşit olduğu zaman denklemler çözülebilir.

Ekstraksiyon işlemlerinin bir tek çözünenin ve birbirleriyle etkileşmeyen birden fazla çözünenin bulunduğu ayırmalar da dağılma oranı (D) değerinin verilen pH şartlarında madde konsantrasyonundan ve maskeleyen reaktifleri dahil reaksiyona giren maddelerinde konsantrasyonlardan bağımsız olduğu varsayılır. İki fazdan birinde polimerizasyon olduğunda dağılma oranı konsantrasyonla değişir [9].

Metallerin makrosiklik bileşiklerle ekstraksiyonunun temelini oluşturan dengeler ve bu dengelerin denge sabitlerinin nasıl hesaplandığına göz atmak gerekir.

Çözücü ekstraksiyonundaki kimyasal türler, Katyon ( $M^+$ ), Crown Eter (L) ve anyon ( $A^-$ ) dan oluşur. Bunlar eşitlik 34'de gösterilmiştir. Daha önce kısım kısım verilen kompleks dengelerini burada bir bütün olarak yeniden ifade etmek yararlı olur. Tüm reaksiyon dengesi ifadesi eşitlik (12) ile açıklanabilir.



Burada "o" alt indisi organik fazı gösterir. Tüm reaksiyon sabiti,  $K_{ex}$ , aşağıdaki bağıntılar kullanılarak yeniden yazılabilir.

1. L'nin sulu ve organik faz arasındaki dağılma katsayısı



2.  $M^+$  nın L ile sulu fazdaki kompleksleşmesi



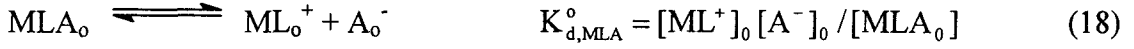
4.  $ML^+$  ve  $A^-$  arasındaki sulu fazdaki asosiasyon,



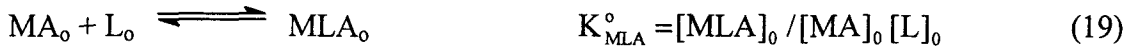
5. MLA'nın sulu ve organik faz arasındaki dağılım katsayısı



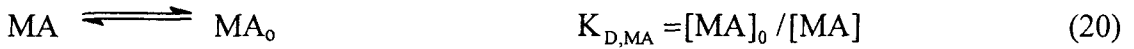
6. MLA'nın organik fazda  $ML^+$  ve  $A^-$ 'ye disosiasyonu



7. L'nin MA ile organik fazda kompleksleşmesi



8. MA'nın sulu ve organik faz arasında dağılım katsayısı



9.  $M^+$ 'nin  $A^-$  ile sulu fazda asosiasyonu



Organik fazdaki kimyasal türler  $MLA$ ,  $ML^+$  dir. Sulu fazdakiler ise  $M^+$ ,  $ML^+$  ve  $MA$  dır.  $M$ 'nin dağılım oranı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$D = ([ML^+]_o + [MLA]_o) + [MA]_o / [M^+] + [ML^+] + [MLA] + [MA] \quad (23)$$

Eğer organik fazdaki  $ML_o^+$  ve  $MA_o$  ve sulu fazdaki  $MLA$  ve  $MA$  ihmal edilebilirse, deneysel şartlar altında (23) eşitliği (24) şeklinde yazılır.

$$D = [MLA]_o / [M^+] + [ML^+] \quad (24)$$

Böylece (25), (24) ve (12) den elde edilir.

$$D = K_{ex} [L]_o [A^-] / (1 + K_{ML} [L]_o / K_{D,L}) \quad (25)$$

$$\text{Buradan } K_{ex} = K_{d,L}^{-1} K_{ML} K_{a,MLA} K_{D,MLA} \quad (26)$$

$$\text{Ya da } K_{ex} = K_{D,MA} \cdot K_{a,MA} \cdot K_{MLA}^o \quad (27)$$

$K_{ex}$  de,  $K_{ex(MA)} = [MA]_o / [M^+] [A^-]$  bağıntısı kullanılarak şöyle yazılabilir.

$$K_{ex} = K_{ex(MA)} \cdot K_{MLA}^0 \quad (28)$$

$$\text{Ya da } \log K_{ex} / K_{ex(MA)} = \log K_{d,MA}^0 / K_{d,MLA}^0 + \log K_{ML}^0 \quad (29)$$

Bazı durumlarda  $K'_{ex}$  'de tüm ekstraksiyon sabiti için kullanılır.



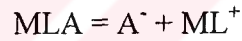
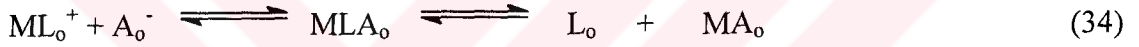
$$K'_{ex} = [MLA]_o [H^+] / [M^+] [HA]_o [L]_o \quad (31)$$

$K_{ex}$  ve  $K'_{ex}$  arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$K_{ex} = K'_{ex} \cdot K_{ex(HA)} \quad (32)$$

$$\text{Burada } K_{ex(HA)} = [HA]_o / [H^+] [A^-] \quad (33)$$

(12) ve (28) ekstraksiyon çalışmalarında sık sık kullanılır. (12)-(28) arasında gösterilen sabitler arasında  $K_{d,L}$ ,  $K_{ML}$  ve  $K_{ML}^0$ 'nin değerleri birkaç çözücü için sırasıyla Tablo 3, 4 ve 5'de gösterilmiştir.



(Organik ve sulu fazda kimyasal türler ve denge)

Tablo 3. Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan birkaç crown eter için dağılım sabitleri (25°C de)

L	Log $K_{d,L}$	Çözücü	Ref.
12C4	-0.82	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	114
15C5	-0.81	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	41
B15C5	1.3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	129
18C6	-1.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	41
18C6	0.05	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	17
DB18C6	2.9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	41
DB18C6	4.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	74
DB18C6	3.9	CHCl <sub>3</sub>	43
DB18C6	3.5	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	17
DB18C6 <sup>a)</sup>	2.8	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	17
DB18C6 <sup>b)</sup>	0.8	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	62
DB18C6 <sup>b)</sup>	1.2	CF <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> Cl	62
DB18C6 <sup>b)</sup>	3.6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	62
DB24C8	3.0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	45

a) İzomer karışım b) İki izomerin ortalama değeri.

Tablo 4. Çözücü ekstraksiyon çalışmalarında sıkça kullanılan crown eterler ve metal iyonlar arasında suda kararlılık sabitleri (25°C de) ( $K_{ML}$ )

Crown Eter <sup>a)</sup>	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag	Tl	NH <sub>4</sub>	Ca	Sr	Ba	Hg	Pb	Ref.
15C5		0.7	0.74	0.62	0.8	0.94	1.23	1.71		1.95	1.71	1.68	1.85	6.3
18C6		0.8	2.03	1.56	0.99	1.50	2.27	1.23	<0.5	2.72	3.87	2.42	4.27	6.3
DB18C6	<0	1.16	1.67	1.08	0.83	1.41	1.50	0.3		1.0	1.95		1.89	6.4

a) Sikloheksil 15C5, sikloheksil 18C6 ve di(tert-butil sikloheksil)-18C6 ve alkali metal iyonları arasındaki kararlılık sabitleri belirlenmiş ve bu crown eterler çözücü ekstraksiyonunda kullanılmamıştır. Aynı şekilde DC18C6'nın iki izomerinin kararlılık sabitleri

hariç tutulmuştur çünkü iki izomerin karışımı çözücü ekstraksiyon çalışmalarında genellikle kullanılmıştır[3].

Tablo 5. Crown eterlerin organik fazda 25°C deki kararlılık sabitleri ( $K_{ML}^{\circ}$ )

Crown Eter	Çözücü	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ref.
18C6	MeOH		4.36	6.05			6
	MeOH					4.62	130
DB18C6	MeOH		4.5	5.1			6
	MeOH			5.00		3.55	130
	DMF	3.0	3.34	3.56	3.54	3.48	66
	DMF(29°C)		3.25	3.64	2.9	2.4	142
	PC	3.26	3.88	5.08	3.76	3.55	66
	DMSO		3.30	3.42	3.37	3.30	66
	DMSO				2.5		130
DB24C8	MeOH		3.49	3.78			130

#### 1.4.1. Dağılıma Katsayısı ve Dağılıma Oranı

Katının birbiriyle karışmayan iki çözücü arasında dağılmasını açıklamak için dağılıma katsayısı ve dağılıma oranı ile bilinen iki terim kullanılır. Dağılıma katsayısı ve dağılıma oranı, esasen birbirinden farklı iki terimdir.

Dağılıma katsayısı, bir denge sabitidir ki bu katının karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını açıklar. Örneğin bir organik katı A'nın sulu çözeltisi bir organik çözücü ile çalkalandığında(mesela hegzan gibi) aşağıdaki denklemlerle izah edilen bir denge yazılabilir.



Burada (aq) ve (org) sırasıyla sulu ve organik fazı temsil eder. İdeal bir durumda iki fazdaki A'nın aktiflikleri oranı sabittir ve A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Herhangi bir sıcaklıkta dağılıma katsayısı eşitlik 36'deki gibi gösterilebilir.

$$K_d = [A_{(org)}] / [A_{(aq)}] \quad (36)$$

Buradaki  $K_d$  denge sabiti dağılıma katsayısıdır. Köşeli parantez içindeki terimler iki



çözücüdeki A'nın tam olarak aktifliğini gösterir. Fakat bunların yerine molar konsantrasyonların kullanılması önemli hatalara sebep olmaz. Genellikle  $K_D$ , A'nın iki çözücü içindeki çözünürlük oranlarına yaklaşık olarak eşittir. Ekstraksiyon işlemi sırasında söz konusu madde su ve organik çözücü arasında öyle dağılır ki denge halindeki maddenin organik çözücüde ve sudaki konsantrasyonları oranı değişmez.

Bir maddenin dağılma oranı D ise o maddenin karışmayan çözücü içindeki analitiksel konsantrasyonlarının oranı olarak belirlenir. Eşitlik 37'deki gibi basit bir sistem için dağılma oranı dağılma katsayısı ile aynıdır. Bununla birlikte daha karmaşık sistemler için ikisi genellikle oldukça farklıdır. Dağılma oranı D,  $C_{org}$  maddenin organik fazdaki analitiksel konsantrasyonu ve  $C_{aq}$  maddenin sulu fazdaki molar analitiksel konsantrasyonunu göstermek üzere eşitlik 37'deki gibi ifade edilir [2].

$$D = [C_{org}] / [C_{aq}] \text{ veya } D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}} \quad (37)$$

#### 1.4.2. Ekstraksiyona Çözücü Etkisi

Çözücünün dielektrik sabiti ve crown eterin organik çözücüdeki çözünürlüğü veya çözücünün cinsi ekstraksiyonun etkinliğini belirler. Dielektrik sabiti düşük benzen, kloroform gibi çözücüler, iyonların birleşmelerini daha iyi sağladıkları için idealdirler. Fakat crown eterlerle metallerin ekstraksiyonunda nitrobenzen gibi yüksek dielektrik sabitli çözücüler, çözücünün hidrojen atomlarıyla crown eterdeki oksijen atomları arasındaki kuvvetli etkileşimden dolayı ekstraksiyonu kolaylaştırır[10].

Bir çözücünün ekstraksiyon kabiliyetini belirlemek için genellikle çözücüleri karakterize eden parametreler ve ekstraksiyon sabitleri ya da dağılma oranlarının logaritmaları arasındaki doğrusal ilişkiyi temel alan teknik kullanılır. Marcus ve Asher potasyumun DB18C6'nın çeşitli çözücülerdeki çözeltileriyle klorür çözeltilisinden ekstraksiyonunda çözünürlük parametresi ve geri kazanım arasında iyi bir durum olduğuna dikkat etmişlerdir [11].

Prensip olarak yüksek  $K_{D,KLA}$  değerleri kuvvetli solvasyon kabiliyeti gösteren çözücülerle (alkoller, eterler, esterler ve ketonlar) elde edilir, fakat tanık ekstraksiyonu değerinin büyük olması (çok yüksek  $K_{D,KA}$  değerleri) ayırmaların seçimliliğini önemli ölçüde azalttığı için böyle çözücüler analitik uygulamalarda çok az kullanılmıştır. İnert çözücüler arasında, ekstrakte edilen iyon çiftinin kısmen dissosiasyonuna sebep olan yüksek dielektrik sabiti bileşikler tercih edilebilir. Kloroform, diklormetan, 1,2- dikloretan, benzen ve nitrobenzen gibi çözücüler crown eterlerle metallerin ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan çözücülerdir [12,13].

Crown eterlerle ekstraksiyonda dissosiyeye olabilecek elektrolit çözücü kullanmak ekstraksiyon kabiliyetinin artışı için iyi bir yöntemdir.  $K_{d,MLA}^0$  yı artırmak için aşağıdaki faktörler önemlidir:

1. Yüksek dielektrik sabiti

2. Daha yüksek asitlik ya da bazlık, merkez katyon ya da anyon için çözücüyü üstün kılar(yüksek donör sayısı ya da akseptör sayısı) Aynı zamanda aşağıdaki faktör de önemlidir.

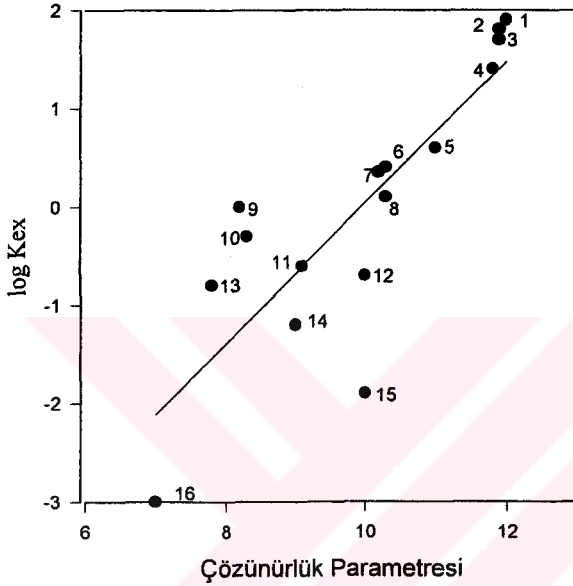
3. Organik faz içinde crown eterin çözünürlüğü

Danesi ve arkadaşları karışık çözücüler içinde (1) faktörünün etkilerini inceledi ve Tablo 6'da gösterildiği gibi  $K_{ex}$  ile dielektrik sabiti arasında pozitif bir ilişki olduğunu buldular. Mc Dowell ve arkadaşları DB18C6 ile KCl'ün ekstraksiyonunda benzer sonuçlar elde ettiler ki  $\log D_K$ , potasyumun dağılıma oranı, alkolik çözücü/ benzen oranındaki artışla arttığını tespit ettiler. Bu sonuçlar (özellikle iki durumdaki) daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerin daha yüksek ekstrakte edilebilirlik verdiğini göstermektedir.

Tablo 6. Toluen- nitrobenzen karışımında  $K_{ex}$  üzerine dielektrik sabitinin etkisi

Nitrobenzenin % hacmi	Dielektrik Sabiti	Alkali Metal İyonlar İçin $\log K_{ex}$				
		K	Rb	Cs	Na	Li
100	35	6.4	5.7	5.5	4.4	1.5
50	15.6			4.4	2.7	
30	10.6			3.7	2.8	
5	3.4	4.6	4.2	3.3	2.2	0.6

Marcus ve arkadaşları DB18CC6 ve DC18C6 ile KCl'ün ekstraksiyonu ve DB18C6'ın çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü arasındaki ilişki üzerine yapmış oldukları çalışmada, crown eterin çözünürlüğü ve  $\log D_K$  değerleri arasında ilişki olduğunu göstermiştir (Şekil 5) [3].



Şekil 5. 25°C'de KCl'ün DC18C6 ile ekstraksiyonunun çözünürlük parametresine karşı  $\log K_{ex}$  korelasyon grafiği

( 1 Benzil alkol, 2 Anilin, 3 Pentanoik asit, 4 Hekzanoik asit, 5 Hekzanol, 6 Oktanol, 7 Dekano, 8 Asetofenon, 9 Benzonitril, 10 Nitrobenzen, 11 Kloroform, 12 Diklormetan, 13 Tributitil fosfat, 14 Etil asetat, 15 Anisol, 16 Di- izopropil eter )

Ekstraksiyonda çözücü etkisini belirtmek üzere yapılan diğer bir çalışmada; benzen, toluen, ksilen, karbontetraklorür, kloroform, diklormetan, dikloreten ve nitrobenzen çözücülerıyla zirkonyum ve hafniyumla yapılan ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon değerleri diklormetan, dikloreten, nitrobenzen için kantitatif iken kloroform ile vasatidir. Diğer çözücüler ile ise ekstraksiyon değerleri etkisiz olarak karşımıza çıkmaktadır [14] ve bu çalışma ile ilgili bilgiler Tablo 7'de gösterilmiştir

Tablo 7. Ekstraksiyon üzerine organik çözücülerin etkisi

Çözücü	Dielektrik sabiti	Ekstraksiyon (%)		D	
		Zr	Hf	Zr	Hf
Benzen	2.28	22.8	27.9	0.28	0.38
Toluen	2.30	20.1	21.0	0.25	0.26
Ksilen	2.38	19.1	15.4	0.23	0.18
Karbondioksit	2.24	20.9	10.0	0.234	0.11
Kloroform	4.80	97.6	99.9	40.66	999
Diklorometan	9.08	99.9	99.9	999	999
Dikloreten	10.5	99.9	99.9	999	999
Nitrobenzen	34.8	99.9	99.9	999	999

Zr = 25 µg Hf = 25 µg; [Hf] = 8.5 M (Zr için) ve 9.0 M (Hf için);  
[DC18C6] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M (Zr için) ve 7.5 x 10<sup>-2</sup> M (Hf için)

### 1.4.3. Karşıt İyon Etkisi

Katyonik komplekslerin ekstraksiyonunda karşıt iyonun crown eter kadar önemi vardır ve karşıt iyon ile katyon yüzeyler arasında iyon çifti oluşturarak geçişi sağlar ve  $ML^+A^-$  şeklinde iyon çifti söz konusudur. Bu nedenle karşıt iyon olarak kullanılan anyonun zayıf hidrasyon göstermesi gerekir. Bu şart anyonun hidrofobik substituentler taşıdığı zaman ya da yükü geniş ölçüde delokalize edilmiş olduğu zaman sağlanır. Çok sayıda karşıt iyonun ekstraksiyondaki etkisi incelenmiştir. Bunlar arasında organik ve inorganik anyonlar vardır [15]. Tablo 8 bu anyonların bazılarını içermektedir.

Tablo 8. Alkali ve toprak alkali metallerin ekstraksiyonunda kullanılan crown eter karşıt iyon metal iyonu sistemleri

	Crown Eter	Çözücü	Ekstrakte Edilen Metaller
Pikrat	15C5-18C6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Alkali ve toprak alkali metalleri
	DB18C6	CHCl <sub>3</sub>	
	DC18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Azo Boyaları	DB18C6	CHCl <sub>3</sub>	
Perklorat	DB18C6	m-kresol	
Eosin	18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K
Nitrat	DC18C6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Alkali ve toprak alkali metalleri

Karşıt iyon etkisini belirtmek üzere literatürlerde çalışmalara rastlanır bunlardan biri de zirkonyum ve hafniyum uygun bir anyon ile iyon çifti oluşturarak ekstrakte edildi. Bu amaçla kullanılan karşıt iyonlardan pikrik asit, dipikrilamin, eosin ve metanil sarısı ekstraksiyon süresince incelendi ve sonuçta bu karşıt iyonların hiçbiri ekstraksiyonda olumlu sonuç vermemiştir. Bunun yanında çeşitli mineral asitleri ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları zirkonyumun ve hafniyumun her ikisinde de 8.5-10.5 M konsantrasyonlu ortamlarda kantitatif değerler verdiği görüldü. Bunun yanında nitrik, perklorik ve sülfirik asitli ortamlarda yapılan ekstraksiyon çalışmaları başarısızlıkla sonuçlanmıştır [14].

Alkali metalleri, talyum (I) ve gümüş ekstraktlarının elektronik absorpsiyon spektrumlarının hem birbirlerine hem de serbest boya anyonlarınınkine benzer olduğu bulunmuştur. Buradan metalle kromofor arasında güçlü bir etkileşimin olmadığı fikri ortaya çıkar. Diğer taraftan metal ekstraksiyonunun hesaplanan sabitlerinin dissosiyasyon olmamış MLA komplekslerinin geri kazanımı düşüncesi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu nedenle çözücü moleküllerini içine alan kararlı iyon çiftleri ekstraktın içinde bulunabilir.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  gibi metallerle pikrat-15C5 ve pikrat-DC18C6 sistemleri durumunda değişen farklı absorpsiyon spektrumları söz konusu olmuştur. Bu spektrumların farklı olması metal ile yapısı değişen iyon çiftlerinin oluşumunu belirtir.

Tablo 9. Crown- alkali metal- inorganik karşıt iyon ekstraksiyon sistemleri ve anyonun ekstrakte edilebilme sınırı

Crown Eter	Çözücü	Ortam	Anyon ekstrakte edilebilme sırası
DC18C6	Kloroform	pH>7 (1.0 M LiOH)	$\text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$
DC18C6	1,2- Dikloretan	pH~7 ( $C_{MA} = 0.5 \text{ M}$ )	$\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
18C6, 21C6, DB18C6	Kloroform	pH~ 7	$\text{Pik}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^-$
DB18C6	m-Kresol	pH~ 7	$\text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$
DC18C6	1,2-Dikloroetan	pH~ 1	$\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

#### 1.4.4. İyon Büyüklüğünün Etkisi

Crown eterin kavite büyüklüğü ve metal iyonunun kristal çapı arasındaki ilişki metal iyonlarının ekstraksiyon yüzdesi ya da dağılıma oranı üzerine yapılan çalışmalardan tespit edilmiştir [16]. Tablo 10'da görüldüğü gibi bu ilişkiler  $K_{ex}$  değerleri kullanılarak kantitatif olarak da incelenmiş,  $K_{ex}$  değerlerinin tümü karşıt iyon olarak pikrat anyonu kullanılarak elde edilmiştir. Çok iyi bilinir ki ekstrakte edebilme kabiliyetinin katyonların kristal çapları crown eterin boyutuna çok iyi uyduğu zaman maksimuma ulaşır.

Crown eter ve katyonlar arasındaki kararlılık sabitleri ile katyonların ekstrakte edilebilirliği arasındaki ilişki büyük ölçüde crown eterin kavitesine büyük ölçüde bağlıdır.

Eşitlik (26) den elde edilen eşitlik (38)  $\log K_{ML}$  ye karşı  $\log K_{ex}$  in grafiği eğimi  $K_{a/MLA}$   $K_{D,MLA}$  sabit olduğu zaman, eğimi 1 olan düz bir doğruyu verir.

$$\log K_{ex} = \log(K_{d,L} \cdot K_{a,MLA}^{-1} \cdot K_{D,MLA}) + \log K_{ML} \quad (38)$$

Burada  $\log K_{d,L}$  sabittir. Çünkü çözücü ve crown etere bağlıdır.

15C5 kullanılarak elde edilen eğim birden uzaktır ve 18C6 ve DB18C6 kullanılarak elde edilen eğim 2'ye yakındır (Şekil 7'de gösterildiği gibi). Bütün bu sonuçlar  $K_{a,MLA}$  ve  $K_{ML}^0$  değerleri ekstraksiyon etkisini ve  $K_{ex}$  ve  $K_{ML}$  arasında kantitatif bir ilişkinin zor olduğunu göstermektedir.

$\log K_{ML}^0$  ye karşı çizilen  $\log K_{ex} / K_{ex}(MA)$  için çok daha iyi bir eğim elde edilmiş.  $K_{D,MLA} / K_{D,MA}$  sabit olduğu zaman eşitlik (27) ye göre eğim 1 olmalıdır. Şekil 1 de  $\log K_{ex} / K_{ex}(MA)$  değerleri nitrobenzen çözücüsü kullanılarak elde edilmiş ve organik fazdaki kararlılık sabitleri propilen karbonat (PC) [3] ve metanolde incelenmiş ve propilen karbonat (PC) çözücüsü kullanılarak elde edilen ve şekil 6'da görüleceği gibi  $Li^+$  eğimden uzaktır. Sonuç olarak burada nispeten büyük katyonlar kullanıldığı zaman ekstrakte edilebilirlik ve organik çözücü içindeki kararlılık sabitleri arasında iyi bir ilişki olduğu görülmüştür [18].

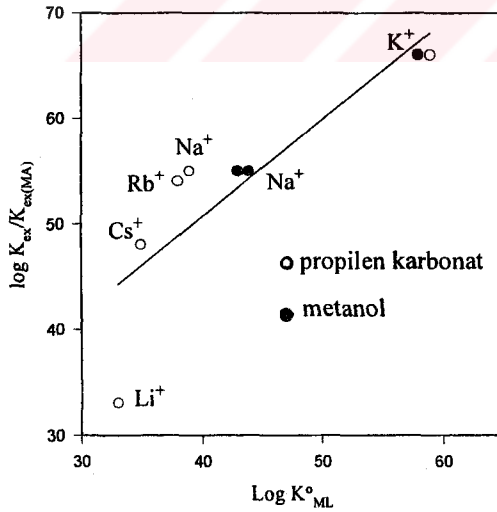
Bununla birlikte  $Li^+$  için PC'de noktalar eğimden uzaktır ki bunun kristal çapı crown eterin kavitesinden çok daha küçüktür.

Katyonik yük daha büyük olduğu zaman, metal iyonu ve crown eter arasındaki elektrostatik etkileşme de artar. Böylece eğer yük daha fazla ve metal iyonu küçük olursa kompleks oluşumu ekstraksiyonu yürüten büyük bir elektrostatik kararlılık enerjisini gösterir.

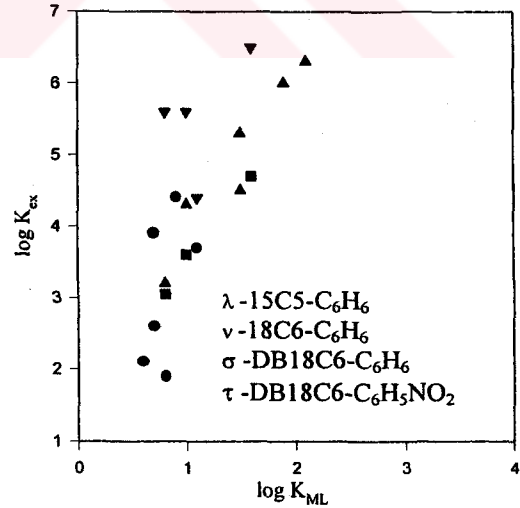
Tablo 10. Metallerin ekstraksiyon sabitleri ( $K_{ex}$ )

Tablo 10. Metallerin ekstraksiyon sabitleri ( $K_{ex}$ )

İyonik Çap (Å)				Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
				1.36	1.94	2.66	2.94	3.34
Crown Eter	Kavite Çapı(Å)	Çözücü	Sıcaklık (°C)					
12C4	1.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	0.77	0.95	0.57	0.29	0.21
15C5	2.0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	1.29	3.90	2.58	2.14	1.90
B15C5	2.0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	1.26	3.29	1.93	1.44	1.08
18C6	2.9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	1.02	3.39	5.97	5.43	4.38
18C6	2.9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25		3.31	6.00	5.43	4.22
DB18C6	2.9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25		2.21	4.65	3.75	3.07
DB18C6	2.9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25			4.5	3.8	
DB18C6	2.9	CHCl <sub>3</sub>	25			4.7	4.2	
DB18C6	2.9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	25	1.5	4.4	6.4	5.7	5.7
t-Butil DB18C6	2.9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25				4.3	
DC18C6	2.9	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25		4.20	6.36		
DB24C8	4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	0.67	2.05	2.79	3.00	3.15



Şekil 6. Alkali metal pikrat ekstraksiyonunda  $\log K_{ex}$  ve  $\log K_{ML}$  arasındaki ilişki



Şekil 7. DB18C6 ile alkali metal pikratların ekstraksiyonunda  $\log K_{ex}/K_{ex(MA)}$  ile  $\log K_{ML}$  arasındaki ilişki



### 1.4.5. Crown Eter Konsantrasyonunun Etkisi

DC18C6'nın değişik konsantrasyonlardaki çözültisi kullanılmış, hafniyum ve zirkonyum ikili tayininde maksimum ekstraksiyonla beraber DC18C6'nın ideal konsantrasyonu Tablo 11'de gösterilmiştir.

Zirkonyum için ekstraksiyon değeri, 8.5 M HCl'li ortamdan DC18C6'nın konsantrasyonunun  $2.5 \times 10^{-2}$  M'dan daha büyük olması durumunda kantitatif bir değer kazanmıştır, halbuki hafniyum için bu değer 9M HCl'li ortamda  $7 \times 10^{-2}$  M DC18C6 olarak karşımıza çıkmaktadır. Böylece zirkonyum, hafniyuma göre crown eterin daha az bir konsantrasyonu ile ekstrakte edilebilmektedir [14].

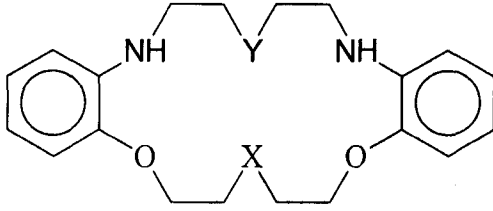
Tablo 11. DC18C6 konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ekstraksiyon

DC18C6 Konsantrasyonu ( $10^{-2}$ M)	Ekstraksiyon (%)		Dağılım Oranı (D)	
	Zr	Hf	Zr	Hf
0.5	10.1	0.0	0.11	-
1.0	32.8	0.0	0.49	-
1.5	58.3	0.0	1.40	-
2.0	66.6	7.0	1.99	0.07
2.5	99.9	18.5	999	0.226
3.0	99.9	44.4	999	0.80
4.0	99.9	64.3	999	1.80
5.0	99.9	68.8	999	2.20
5.5	99.9	75.0	999	3.0
6.0	99.9	80.4	999	4.10
6.5	99.9	90.1	999	9.10
7.0-10	99.9	99.9	999	999

Şekil 8'de gösterilen bazı tetraaza makrosikliklerden (X= O, S, NH; Y= S) olan makrosiklik ile ilgili yapılan çalışmada, makrosikliğin molar absorblama katsayısının



konsantrasyona bağılı olduğu bulunmuştur. Makrosikliğin kloroformda, konsantrasyonundaki azalma 290-300nm de molar absorblama katsayısındaki bir azalma ile sonuçlanır [19].



Şekil 8. DB18C6'nın azo analogu bileşik

#### 1.4.6. Ekstraksiyona Sıcaklığın Etkisi

Tüm ekstraksiyon sabitleri için termodinamik değerler olan  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  Marcus ve Toei tarafından elde edildi ve Tablo 12'de gösterilmiştir.  $K^+$ ,  $Rb^+$  ve  $Cs^+$  iyonları için ekstrakte edilebilirlik başlıca bir entropi terimi tarafından kontrol edildiği sonucuna varılmıştır. Çünkü bu katyonlar için entalpi değişiklikleri neredeyse sabittir.

$K_{ex}$  aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$K_{ex} = K_{d,L}^{-1} \cdot K_{ML} \cdot K_{a,MLA} \cdot K_{D,MLA} \quad (39)$$

$K_{d,L}$  ve  $K_{ML}$  için termodinamik değerler sırasıyla Tablo 12 ve 13 de verilmiştir. Metal ve DC18C6 arasındaki kompleksleşme işleminde entropi terimi büyük bir rol oynamaz. Eğer Toei tarafından elde edilen ekstraksiyon sistemine sonuçlar uygulanabilirse eşitlikteki  $K_{a,MLA}$  ya da  $K_{D,MLA}$  terimlerinden büyük bir entropi değişikliği gözlenecektir. Bu türler, MLA, organik bir çözücüye ekstrakte edildiği zaman MLA'nın dehidrasyonu önemli olur. Nitrobenzende MLA ve MA (A= dipikrilaminat) arasındaki hidrasyon sayısının farklılığının  $\Delta S^\circ$ 'ye karşı grafiği Şekil 9'da görüldüğü gibi doğrusal bir ilişki gösterir. Bundan, dehidrasyon işlemi entropi teriminin farklılığına katkıda bulunur sonucu çıkar.  $K_{D,MLA}$  teriminin katkısı  $K_{a,MLA}$  teriminden daha büyük olur.

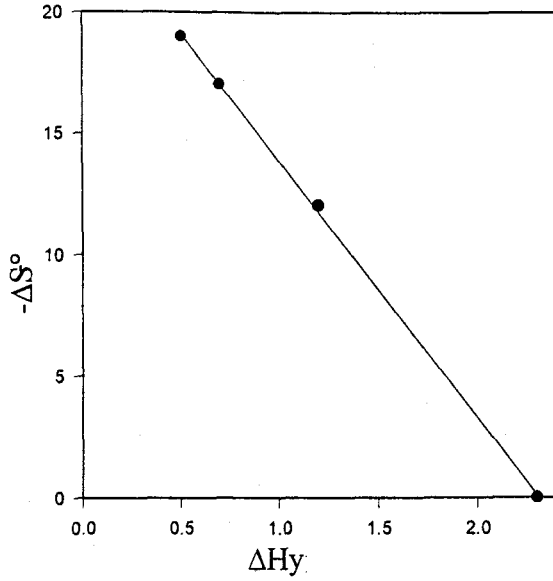
Tablo 12. DC18C6 (L)'nin bir organik çözeltiliye alkali metal tuzu çözeltisinden ekstraksiyon sisteminin termodinamik özelliği

	Marcus		Toei				
	NaLA	KLA	L	NaLA	KLA	RbLA	CsLA
$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)	-0.76	-3.06	-4.0	-2.9 (-6.9)	-6.4 (-10.4)	-5.1 (-9.1)	-4.2 (-8.2)
$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	-2.52	-9.69	2.0	-8.9 (-6.9)	-16.3 (-14.3)	-16.4 (-14.4)	-16 (-14)
$\Delta S^\circ$ (eu)	-7.15	22.2	20	-20 (0)	-33.4 (-13.4)	-37.8 (-17.8)	-39.6 (-19.6)

Tablo 13. Crown eter ile alkali metal komplekslerinin termodinamik özelliği

Crown	DC18C6- izomer A		DC18C6- izomer B		18C6	
İyon	$\Delta H$ (Kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/mol deg)	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$
K	-3.9	-3.8	-5.1	-9.6	-5.5	-9.6
Rb	-3.3	-4.2	-4.0	-9.3		
Cs	-2.4	-3.7				

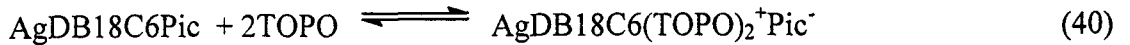
Son zamanlarda Shono ve arkadaşları geometrik olarak farklı türdeki bis tipi crown eterlerle yapılan çalışmalarda tüm ekstraksiyon sabitleri için termodinamik değerler elde ettiler. Shono ve arkadaşları 1:1 kompleksinin (Crown halkası: Alkali iyonu) ekstraktı için  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  da herhangi bir fark bulamamışlardır fakat sandaviç tipi kompleks ekstrakte edildiği zaman cis-bis crown eterin  $\Delta S^\circ$ 'ı, crown eterinkinden negatif olarak daha küçüktür. Böylece  $\Delta G^\circ$  da küçük bir farklılığa rağmen bir tek bağ etrafındaki serbest dönme ile geometrik formu değişebileceğini göstermişlerdir [3].



Şekil 9. 25°C de alkali metal dipikrilaminat arasında nitrobenzendeki hidrasyon sayısının ( $\Delta H_y$ ) farkına karşı benzen içinde alkali metal pikratın ekstraksiyonundaki  $K_{ex} / K_{d,L}$  için  $\Delta S^\circ$  değerleri

#### 1.4.7. Sinerjik Etki

Hasegawa ve arkadaşları crown eterlerle ekstraksiyonda sinerjik etkiyi belirtmek üzere yapmış oldukları çalışmada, trioktilfosfin oksitin(TOPO), Ag(I) DB18C6- pikrat iyon çiftinin kloroform içine ekstrakte edilebilirliğini ve organik fazda  $AgDB18C6^+$ 'nın TOPO ve  $AgDB18C6(TOPO)_2^+$  ile ilave ürün oluştuğunu belirttiler. Eşitlik(40)da ifade edilen kararlılık sabiti 25°C'de  $10^{2.1}$  dir[20].



Burada Pic, pikratı gösterir.

Sezyum ve rubidyum pikratın 15C5 ile benzen içinde 25°C'de ekstraksiyonunda sinerjik etki olduğu çalışmalarla belirlenmiştir. TBPO, 15C5, alkali iyonu ve pikrat ile ekstraksiyonunda alkali iyonlarının ekstrakte edilebilirliğinin arttığı belirlenmiştir. Bu ekstraktlar için  $\log K_{ex}$  değerleri Rubidyum ve sezyum içim sırasıyla 0.56 ve 0.19 bulunmuştur.

Ekstraktların bileşimi alkali metal iyonları, 15C5, TBPO ve pikrat için sırasıyla 1:1:1:1 kompleksleridir. 15C5 yerine B15C5 kullanıldığı zaman  $\log K_{ex}$  değerleri Rubidyum ve Sezyum için 0.37 ve -0.15dir.

Başka bir çalışmada Takeda ve arkadaşları, 12C4, 15C5 ve B15C5'in benzen çözeltileri ile rubidyum ve sezyum pikratların ekstraksiyonunda sinerjik ilaveler olarak tributil fosfat (TBP) ve trioktilfosfiroksid(TOPO) kullanımını araştırmışlardır [21]. Ekstrakte edilen türlerin bileşiminin M:L:TBP (TOPO)=pik=1:1:1:1 şeklinde olduğu görülmüştür. Crown eterin aşırısının mevcudiyetinde ise  $ML_2Pik$  komplekslerinin oluşumu literatürlerde belirlenmektedir.

Sinerjik etkinin büyüklüğü crown eter kavitesinin büyüklüğüne ve ilave edilen donörün kapasitesine bağlıdır. Sinerjik etki, sinerjik ilave olarak crown eterin kendisi kullanıldığı zaman çok dikkat çekici olur. Çünkü  $ML_2Pik$  kompleksleri  $MLBPik$  komplekslerinden daha kararlıdır.

### 1.5. Makrosiklik Bileşiklerde Seçimliliği Etkileyen Faktörler

Crown eterlerin özellikle alkali ve toprak alkali metallerine karşı olağanüstü bağ yapma kabiliyetinin bulunduğu daha önce yapılan araştırmalarda ortaya konulmuştur. Bunu takip eden çalışmalarda Crown eter adı ile bilinen makrosiklik polieterlerin nötral ekstraksiyon aracı olarak kullanıldığı görülmüştür [18].

Metal komplekslerindeki seçimliliğin önceden tahmin edilmesi pek çok alanda ilgi çeken bir konudur. Analitik kimyada metallerin seçimli ayırımı ve belirlenmesinde olduğu gibi tıpta da toksik özellik gösteren metallerin bu etkilerinin ortadan kaldırılması metal komplekslerinin seçimliliklerinden faydalanılarak gerçekleştirilir. Seçimlilik üzerine ilk çalışmalar, makrosiklik kavite ve kation büyüklüğü arasında yakın benzerlik olduğunda kuvvetli komplekslerin oluşacağı doğrultusunda idi. Bu durum "boyut uyumu" seçimliliği olarak anlatılır. Seçimlilik kavramına daha sonra, konformasyonel esneklik ya da rijitlik, halkadaki donör atomların sayısı, türü ve düzenlenmesi, halkaya sokulmuş substituentlerin etkisi, yan kolların türü ve düzenlenmesi, şelat halka büyüklüğü gibi sebeplerde eklenmiştir.

Bir ligand için seçimliliğin dizaynında kation da hesaba katılmalıdır. Farklı iyonik yarıçapların yanında kationlar, farklı donör atomlar için farklı affinite gösterirler[22].

### 1.5.1. İyon-Kavite Büyüklüğü Kavramı

Makrosiklik bileşikler, bir çok katyon ya da anyonları bağlama sırasında çoğunlukla belli konformasyonel değişikliklere uğrarlar. Hidrofobik dış çevreleri onların susuz çözücülerde ve membran ortamlarında iyonik maddeleri solubilize etmelerine imkan sağlar. Özellikle polieterlerin alkali ve toprak alkali metallerine karşı affinite göstermeleri kavite büyüklüğü ve bazı alkali metal iyonlarının iyonik çapları arasındaki uyuma bağlıdır.

Bundan dolayı kavite büyüklüğü bir makrosiklik bileşik için en önemli özelliktir. Bu büyüklük halkayı oluşturan atomların sayısı ile belirlenir. Tablo 14’de bazı crown eterlerin ve bazı katyonların çapları verilmiştir.

Tablo 14. Bazı crown eterlerin ve katyonların çapları

Crown Eter	Kavite Çapı (Å)	Katyon	Katyon Çapı (Å)
12C4	1.2	Li <sup>+</sup>	1.36
15C5	1.72-1.84	Na <sup>+</sup>	1.94
		Ca <sup>2+</sup>	1.98
		Sr <sup>2+</sup>	2.20
18C6	2.67-2.86	K <sup>+</sup>	2.66
		Rb <sup>+</sup>	2.94
		Ba <sup>2+</sup>	2.70
21C7	3.4-4.3	Cs <sup>+</sup>	3.34

15 üyeli crown eterler kendi kavite çapı ile en iyi uyumu gösteren sodyum ve stransiyum iyonları için en dikkat çekici seçimliliği gösterirken, 18 üyeli bileşikler potasyum için seçimlilik gösterirler.

İyonun çapı ve crown eterin kavite büyüklüğü çok önemlidir. Eğer katyonun büyüklüğü crown eterin kavite büyüklüğü ile uyum içindeyse metal iyonu ekstrakte edilebilir. Bununla birlikte crown eter için metal iyonunun seçimliliği daima katyon büyüklüğü ve crown eter kavite büyüklüğüne bağlı değildir. Potasyumun iyonik çapı 2.66Å iken 18C6’nın 2.6-3.2Å arasında olduğu görülecektir. Bu yüzden potasyumun 18C6’nın kavitesine yerleşmesi

uygun benzeşmeden dolayı iyi bir ekstraksiyonu mümkün kılacaktır. Benzer şekilde katyonik büyüklüğü  $1.99\text{\AA}$  olan  $15\text{C}5$ 'in  $2.2\text{\AA}$ 'lık kavitesine çok iyi uyar.

Crown eterler  $1.2-6\text{\AA}$  çapları arasında değişen merkezi bir hidrofilik kaviteye sahiptirler. Merkezi kavitede elektronegatif poliyeter oksijen atomlarının halkalanması söz konusudur. Böyle oksijen atomları halka iskeletini oluşturan  $\text{CH}_2$  gruplarının halkası tarafından sarılmıştır ki bu halka esnek yapıdadır ve hidrofobik özellik taşır [22].

Sodyum iyonunun  $15\text{-Crown-}5$  ve Lityum iyonunda  $12\text{-Crown-}4$  için uygun iyonik boyuta sahip olduğu görülmektedir. Burada makrosiklik halkada bulunan donör atomların sert veya yumuşak asitler olan metal iyonlarıyla tercihli etkileşmesi söz konusu olmaktadır [2].

### 1.5.2. Konformasyonel Etkiler

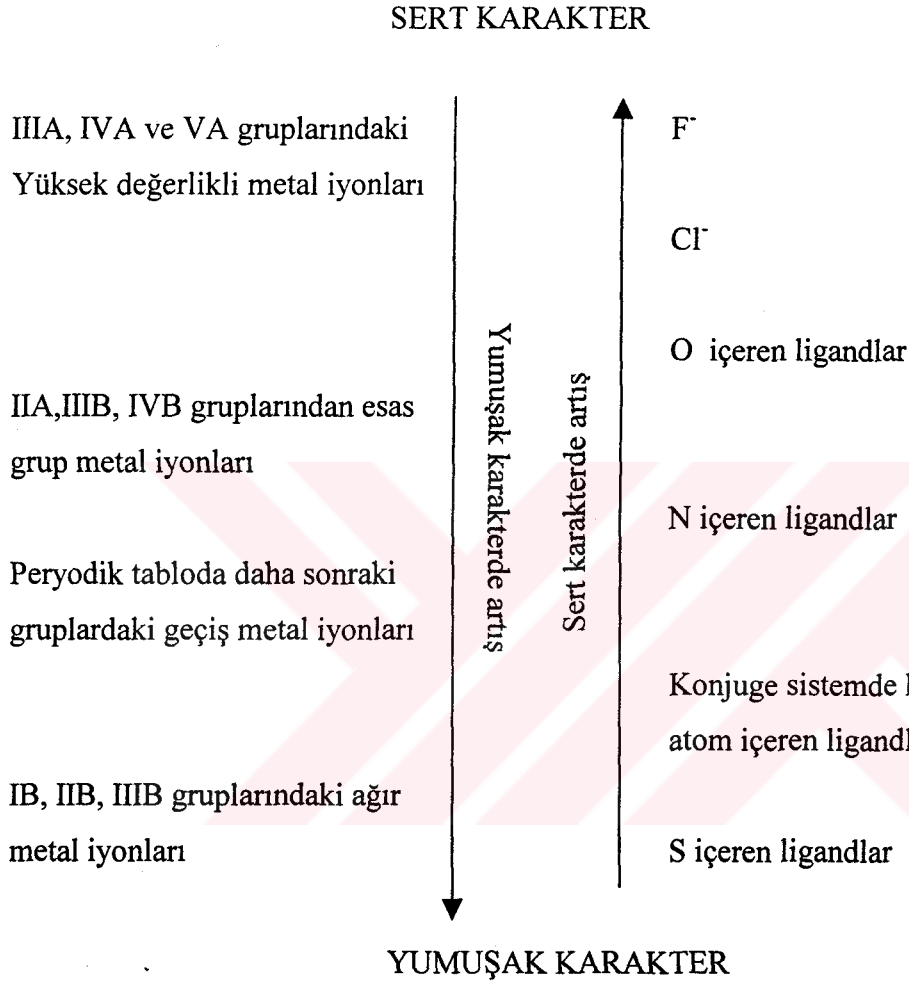
Genel olarak crown eterlerin metallerle etkileşmesi sadece iyon çapı ve kavite büyüklüğünün relatif değerleri ile değil, ligand molekülündeki donör atomların pozisyonları ve sayıları, molekülün bir bütün olarak yapısal özellikleri, metal ile etkileşim esnasında oluşan konformasyonel değişiklikler ve diğer faktörlerle de kontrol edilir. Kısa ve esnek olmayan zincirlere tarif edilen küçük bir kaviteye sahip ligandlar genellikle oldukça rijittir. Belli bir büyüklüğün üstünde, bir kaviteye sahip daha geniş ligandlar genellikle daha esnektir ve daha belirgin konformasyonel değişikliklere uğrayabilirler.

Konformasyonel rijitlik ya da esneklik makrosikliğin selektif davranışını önemli ölçüde etkiler. Rijit bir makrosiklik optimum ölçüye sahip olan katyondan daha küçük ya da daha büyük olan katyonlar arasında ayırım sağlarken, esnek makrosiklik esasen daha küçük katyonlar arasında ayırım yapar [23].

### 1.5.3. Donör Atomların Sayısı, Türü ve Substituent Etkisi

Crown bileşikleri çeşitli katyonlarla kompleks bileşikler verme özelliklerine sahiptirler. crown halkası içindeki hetero atomların türü (N, O, S) yalnızca katyon affinitesine etki etmez, aynı zamanda kavite çapında etki eder. Farklı tipteki birçok anyon, katyonlar ile ve hatta nötral moleküllerle bağ oluşturmak için belirli bir eğilimleri mevcuttur. Makro halkada bulunan donör atomların sert veya yumuşak asitler olan metal iyonlarıyla kompleks

oluşturmalarında tercih söz konusudur. Genel olarak sert asitlerin sert bazlarla ve yumuşak asitlerinde yumuşak bazlarla etkileşmesi söz konusu olduğundan makrosiklik halkanın da katyonlarla etkileşmesinde bu kuralın geçerli olduğu görülür [2]. Ve bu konuya ait asitlerin “sert” ve “yumuşak” özelliklerine ait karakter gösterimi aşağıdaki gibidir.



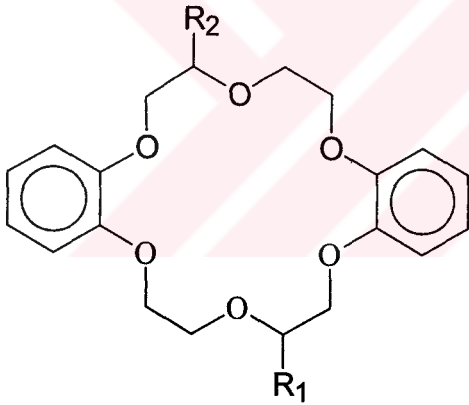
Şekil10. Lewis asid ve bazlarının sert ve yumuşak karakterinin gösterimi

Crown eterdeki donör atomunun özelliği ekstraksiyonda önemli rol oynar. Bu nedenle kükürt donör atomu içeren (örneğin tiya crown eterler) ligandlar, dipol mesafesinde büyük olan kükürt katyonunun atom yarıçapının büyük olması nedeniyle daha iyi kompleks verir. Donör atom olarak azot ihtiva eden kompleksin kararlılığı, oksijen ihtiva eden kompleksin kararlılığı ile karşılaştırıldığında azalma görülür, bunun nedeni azot atomunun van der Waals yarıçapının ( $1.5\text{\AA}$ ) oksijeninkinden ( $1.4\text{\AA}$ ) daha büyük olmasıdır. Ayrıca azot donör atomunun dipol

momenti, oksijeninkinden daha küçüktür, Bu nedenle crown eterler diğer makrosiklik bileşiklerden daha iyi ekstraktantlardır[2].

Crown eterlerdeki oksijen atomları alkali, toprak alkali ve lantanit iyonlarına karşı en fazla affiniteye sahiptir. Kükürt atomları ise tercihen  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  ile etkileşir. Makrosiklik halkada bir oksijen atomu ile azot atomunun yer değiştirmesi, hem kompleksleşme reaksiyonlarının kinetiklerini ve hemde geçiş metali komplekslerinin sabitlerini (azalan kararlılık) çok belirgin şekilde etkiler [24].

Polieter halkasında bulunan alkil substituentleri, genellikle alkali metal pikratlarının geri kazanımını azaltır. Bu durum aşağıda Şekil 11'de gösterilen bileşik için gösterilmiştir. Burada  $R_1$  ve  $R_2$  grupları H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  gibi gruplardır. Elektron donör alkil gruplarının indüksiyon etkisinin bu olayda az etkili olduğu ve giren substituentler ile makrosikliklerin konformasyonlarındaki değişikliklerin büyük bir öneme sahip olduğu ortaya konan ıspatlarla desteklenmiştir. DB18C6'dan bu makrosikliğin dimetil, dietil ve dibutil türevlerine geçerken potasyumun ekstraksiyonu azalırken, lityum ve sodyumun ekstraksiyonunun arttığı literatür çalışmalarında görülmektedir [25].



Şekil 11. Alkil substituentli polieter bileşiği

Donör atomların hibridizasyonu makrosiklik kavite büyüklüğünü etkileyebilir. Siklik bir ligand içerisinde ligandın  $sp^3$  donör atomlarının yerine,  $sp^2$  hibridize haldeki imin donörleri girerse imin gruplarını içeren şelat halkasında birbirine komşu donörler arasındaki mesafe azaldığı için normal olarak makrosiklik kavite hacmi oldukça büyük bir indirgenmeye

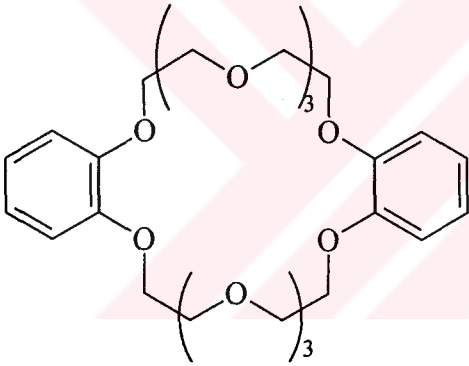


sebebiyet verir. Bu yüzden  $sp^2$  hibrid orbitalleri,  $sp^3$  hibrid orbitallerine oranla daha fazla s karakteri içerdiklerinden yayılma özellikleri azalacaktır.

Bir metalin sahip olduğu yüksek oksidasyon basamağını kararlı hale getirmek için küçük makrosiklik halkalara karşı belli bir yönelim vardır yani metalin yüksek oksidasyon basamağında kararlı olabilmesi için daha küçük makrosiklik halkalar ile reaksiyon verme yatkınlığı gösterir [26].

#### 1.5.4. Kullanılan Çözücünün Özellikleri

Makrosiklik ligandlarla yapılan ekstraksiyon çalışmalarında çözücü cinsi makrosiklik selektivite ve kompleks kararlılığını önemli ölçüde etkiler. Şekil 12'deki bileşik ile alkali metal iyonları ile oluşturdukları 1:1 komplekslerinin tümünün kararlılıkları 1,2-diklorethan> nitrometan> asetonitril>aseton> dimetilformamid sırasına göre azalır [27].



Şekil 12. Çözücüye göre farklı kompleks kararlılıkları gösteren bir crown eter

### 1.6. Makrosiklik Polieterlerin Protonasyonu

Son yıllarda makrosiklik polieterlerin metaller ve çeşitli amino bileşikleriyle bağ yapma kabiliyeti üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmış, bu çalışmalar sonucunda makrosiklik polieterlerin kuvvetli proton koparıcı maddeler olduğu görülmüştür.

Asitlerin, polar olmayan düşük dielektrik sabitli çözücülerdeki çözünürlüğü ve iyonlaşması, asit-baz katalizleri, elektrokimyasal yöntemler ve çözücü ekstraksiyonu veya seçimli zar etkisi gibi çeşitli ayırma teknikleri üzerine ilgi çeken konulardır.

Bunun yanında makrosiklik polieterlerin proton bağlama kabiliyetleri ile ilgili çok az çalışmalar mevcuttur. İzatt ve çalışma arkadaşları, disikloheksil 18C6 izomeri ile monohidrat perklorik asidin kristal formunda oksonyum iyonu kompleksini araştırmışlar, organik asitler ve alkali metal tuzları ile karışım halindeki makrosiklik komplekslerini izole etmişler ve ilerleyen zaman süreci içerisinde bu bileşiklerin organik asitlerle yaptığı komplekslerin spektrofotometrik araştırmalar üzerine bir dizi çalışmalar yapmışlardır[4].

Analitik kimyada çeşitli ligandların ve bunların koordinasyon bileşiklerinin değişik amaçlarla kullanımı son zamanlarda hızla artmaktadır ve bu yüzden ligandların protonasyon sabitlerinin ve komplekslerinin kararlılık sabitlerinin bilinmesine ihtiyaç duyulduğunda literatürde bu konu üzerinde çalışmalara rastlanmaktadır. Protonasyon ve kararlılık sabitlerinin değerleri üzerine substituentlerin ve çözücü bileşiminin etkisi tartışılmıştır[28].

Tablo 15. 25 °C'deki su içerisinde nitrat bağlı fenolat iyonlarının 18C6-Na<sup>+</sup> (KMLA) ve Na<sup>+</sup> (KMA) ile iyon çifti oluşum sabiti ve protonasyon sabitleri (K<sub>HA</sub>)

Fenolat	logK <sub>HA</sub>	logK <sub>MA</sub>	logK <sub>MLA</sub>
2- Nitrofenolat	7.234	1.08 ± 0.05	
4- Nitrofenolat	7.149	1.19 ± 0.05	
2,4- Dinitrofenolat	4.11	1.18 ± 0.06	1.32 ± 0.09
2,6- Dinitrofenolat	3.706	0.94 ± 0.03	1.27 ± 0.04
Pikrat	0.29	1.02	3.17 / 3.29

### 1.6.1. Makrosikliğin Sulu Fazda Protonasyonu

Makrosiklikler, makrosiklik etkiden dolayı açık zincirli analoglarından daha yüksek bazik özellik gösterirler.  $LHA$  ve  $H_3O^+ \cdot LA^-$  olmak üzere iki çeşit protonlanmış türleri vardır. Bu iki türde de hidrojenler makrosikliğin donör atomlarına hidrojen bağıyla bağlanmıştır.

Crown eterler düşük polaritedeki çözücülerle  $LHA$  tipinde kompleksler oluştururlar. Burada A pikrat, p- tolil süfonat, bromür ve diğer bazı anyonlar olabilir. Sulu çözeltide crown eter ve hidrojen iyonu arasında hiçbir etkileşme söz konusu değildir. Hatta DC18C6 gibi bazik yapıdaki bir crown eterle yapılan çalışmada ise bu etkileşmemeye rastlanmamıştır. Crown eterlerden çok daha fazla bazik karaktere sahip olan alifatik substituentleri olan aza makrosikliklerinde bile sulu çözeltideki ilk protonasyon basamakları  $10^{10}$  gibi değerlere sahiptir. Bu değer asiklik aminlerinkine yakındır. Bir makrosiklikte kitüm azot atomlarının protonasyonu mümkündür.

Aromatik aminler sınıfına dahil olan makrosiklik bileşikler bu türden maddelerin tipik bazikliğini gösterirler. Sadece alifatik karbon atomlarına bağlanmış ilave bir azot atomu içeren makrosiklikler bu atomdan dolayı zayıf asidik çözeltilerde protonasyona uğrarlar[29].

### 1.7. Oksimlerin Genel Özellikleri

Analitik kimyada da üzerinde çok çalışmalar yapılan organik bileşikler olan oksimler, aldehit ya da keton gruplarının oksijeni yerine  $=N-OH$  grubunun girmiş olduğu yapılardır. Buradaki azot atomunun zayıf bazik ve hidroksil grubunsa orta derecede asidik karakter taşıması söz konusudur. Oksimlerin isimleri oksi-imin(  $-C=NOH$ ) den türetilmiştir. Oksim grubu zayıf bazik atomu ve orta derecede asidik hidroksil grubu içeren amfiprotik özelliğe sahip bir gruptur. Oksimlerin yapıları, kararlılıkları ve reaktiviteleri üzerine olan ilgi oksimlerin analitik kimya alanında da geniş uygulama alanı bulmasına neden olmuştur [30].

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecelerde eriyen katı maddeler olup, suda bir dereceye kadar çözünürler. Sadece molekül ağırlığı düşük olanlar uçucu özelliğe sahiptir. Oksimler zayıf asidik özelliğe sahiptir. Bu nedenle seyreltik  $NaOH$ 'de çözünürler ve  $CO_2$  ile

çökerler. Basit oksimlerin  $pK_a$ 'sı 10-12 arasındadır. Bazı dioksimlerin  $pK_a$  değerleri aşağıda Tablo 16'da verilmiştir [31].

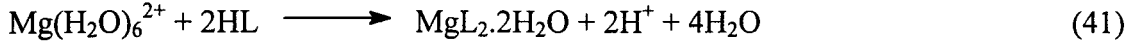
Tablo16. Bazı dioksimlerin  $pK_a$  değerleri

Bileşik	$pK_a$
Dihidroksiglioksim	$6.81 \pm 0.02$
	$8.66 \pm 0.05$
Difenil glioksim	$8.56 \pm 0.05$
Glioksim	$8.88 \pm 0.05$
Difurilglioksim	$9.51 \pm 0.02$
Dimetilglioksim	$10.14 \pm 0.03$

### 1.7.1. Organik Ayıraç Olarak Kullanılan Ligandlar

Analitik kimyada özellikle organik ayıraçlar kullanılarak bir kompleks oluşumu üzerinde ekstraksiyonla çeşitli metal katyonlarının ayrılmasına sıklıkla başvurulur. Organik ayıraçlar genellikle organik çözücülerde çözündüklerinden bu ayıraçların katyonlarla verdikleri komplekslerde organik çözücülerde çözünürler. Bundan yararlanılarak metal iyonlarını organik kompleksleri haline dönüştürüp ekstrakte etmek mümkündür. Bu ekstraksiyon işleminde en önemli faktörlerden biride pH'dır. Bundan yararlanarak çeşitli pH'larda bazı metal katyonlarının organik çözücülerle ekstrakte edilmesi mümkündür. Örnek olarak Mn(II), Fe(III) ve Mo(VI) katyonlarının 8-hidroksikinolinat komplekslerinin karbondioklorür veya kloroform gibi bir organik çözücü ile ekstrakte edilmesi söz konusudur. Dioksimler ligand olarak koordinasyon kimyasında, bazı geçiş metallerinin tayininde de analitik kimyada oldukça önemli yer tutarlar. Kompleks oluşturan organik ayıraçların metal iyonlarıyla duyarlı ve seçimli reaksiyonlar vermesi onları analitik açıdan önemli hale getirir. Organik ayıraçlar analitik kimyada önemli konulardan olan çöktürme ve ekstraksiyonda kullanılır, bu amaçlarla kullanılan bazı organik ayıraçlara örnek olarak; 8-hidroksikinolin(oksin) verebilir. Magnezyum iyonu 8-hidroksikinolin (oksin) ile

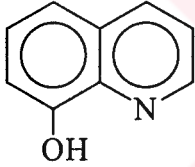
reaksiyona girdiğinde bir dihidrat oluşur. Oksini HL ile gösterirsek reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Oksin kantitatif analizde kullanılan organik çöktürücüler içinde en önemlisidir. 8-hidroksikinolin veya oksin, amfoter karakterde bir çöktürücüdür. Çözünürlüğü pH= 7.2'de minimum olup litrede 520 miligramdır. 8-hidroksikinolinin asit özellikleri benzen halkasına bağlı hidroksil grubu ve bazik özellikleri tersiyer azottan ileri gelmektedir.

Reaktif ve reaktif karışımları ile olduğu gibi metal gruplarının sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ditizon, dithiokarbonatlar ve 8-hidroksikrolatlarda kullanılmaktadır. Bir çok eser elementin ekstraksiyonunda pH kontrolü yapılarak elementler birbirinden ve diğer girişim yapanlardan kolaylıkla ayrılabilir.

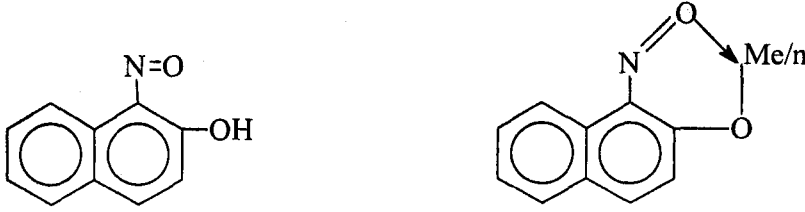
8-hidroksikinolin (oksin) (Şekil 13) ve bunun türevlerinin kloroformdaki çözünürlüklerinin sağladığı avantajdan dolayı bu maddeler geniş çapta şelatlaştırıcı ve ekstraksiyon reaktifi olarak kullanılır. Bu reaktif amfoterik olduğundan katyonik asit gibi görülebilir. Yalnızca nötr molekül büyük çapta kloroform içine ekstrakte edilir.



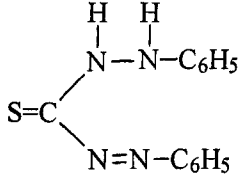
Şekil 13. 8-hidroksikinolin (Oksin)

Organik ayıraç olarak kullanılan komplekslere örnek olarak, Co(II) için 1-nitroso-2-naftol, Ni(II) için 1,2- sikloheksandiondioksim (dioksim) ve çeşitli ağır metaller için oksin ve difeniltiyokarbazon (ditizon), 1-nitroso -2-naftol suda çözünmeyen alkol, benzen ve asetik asitte çözünen organik bir bileşiktir. Nikel mevcudiyetinde kobalt tayininde işe yarar. Şekil 14'de 1-nitroso-2-naftol ve metal komplekslerinin oluşumu gösterilmiştir.

vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler geçen yüzyılın başından beri büyük ilgi çekmiştir. Bunun en önemli nedeni nikelin DMG ile kantitatif tayinidir. vic-Dioksimler, Ni(II) ile farklı konfigürasyonda farklı renk ve özellikte kompleksler verirler.



Şekil 14. 1-nitroso-2-naftol ve metal kompleksleri



Şekil 15. Dition (Difeniltiyokarbazon)

Dition veya difeniltiyokarbazon (Şekil 15) organik çözücülerde çözünen asidik veya nötr ortamda suda çok az çözünen bir bileşiktir. Kalevi ortamda suda çözünen anyonlar oluşturur [32].

### 1.8. Kimyasal Analizde Crown Eterler

Valinomisin gibi nötral makrosiklik bileşikler, sodyum iyonuna karşı potasyumun yüksek seçiciliği analizciler için çok ilgi çekicidir. Bu selektivite yapay ve doğal lipid membranları için son derece önemlilik arz etmektedir. Bu yapının kavite hacmi potasyum iyonunun yarıçapına yakındır. İyonoforlar veya  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  gibi hidrofilik iyonlar ile lipofilik kompleksler oluşturan nötral iyon reseptörler elektriksel olarak yüklüdürler. Böylece bu yapılar iyonları lipofilik faz içerisine transfer ederler. İyonoforların ve komplekslerinin bu yapıları onların biyolojik mekanizmalarının açıklanmasında önemlilik arz etmektedir. Bu önemli konformasyonel değişimler büyük oranda iyon bağı selektiviteleri ile alakalıdır [33].

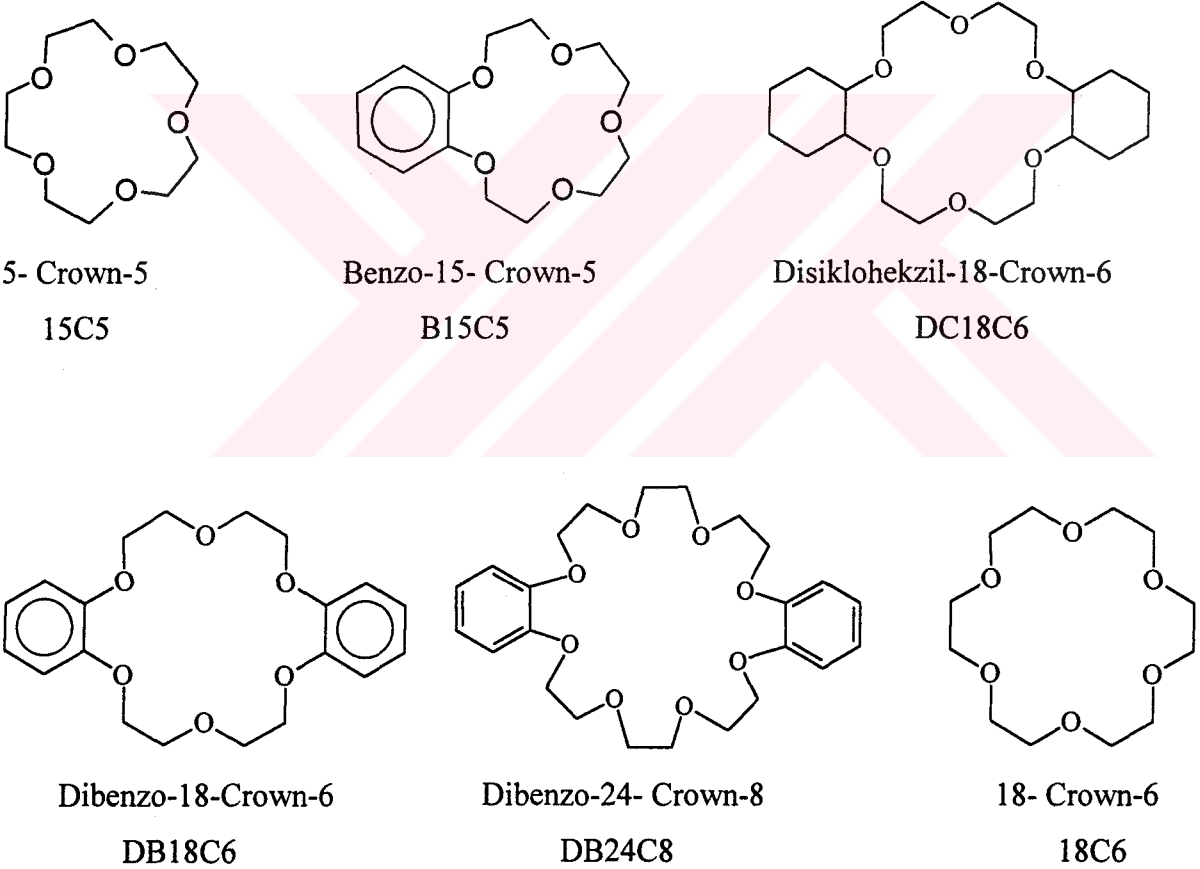
Analitik kimya alanında crown eterlerle yapılan çalışmalar sınırlıdır, çünkü, metal iyonları ve crown eterler arasındaki kararlılık sabitleri, crown eterlerin analitiksel ayıraç olarak kullanılmaları için çok küçüktür. Crown eter kompleksleri, belli geometriye sahip bir iyon çifti kompleksi olarak ele alınan iki iyonik türden oluşur. Metal-Crown eter reaksiyonu iyon dipol etkileşimi olarak isimlendirilir. Bunun sebebi, yüklü metal iyonları ile dipoller arasındaki elektrostatik çekimdir. Bununla birlikte crown eterlerle çözücü ekstraksiyonu alanında ki gelişmeler önemli bir faktördür. Bunun başlıca sebepleri:

1. Kararlılık sabitleri organik çözücüler kullanılarak artırılabilir ve crown eterlerin çeşitli iyonlara karşı seçiciliğide ekstraksiyon metoduyla artırılabilir.

2. Çözücü ekstraksiyonu çeşitli maddelerin bir fazdan diğer faza transferidir. Metod İyon-selektif elektrolarda, iyonoforlarda, organik kimyada faz transfer katalizinde, ekstraksiyonla ayırmadan sonra spektrofotometrik analizde, katılaştırılmış crown eterlerde veya ekstraksiyonla ayırmada geniş bir uygulama sahasına sahiptir.

### 1.8.1. Crown Eterlerle Çözücü Ekstraksiyonu

Makrosiklik bileşikler başlıca azot, oksijen ve kükürt içerirler. Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan makrosiklik bileşiklerin tipik yapıları Şekil 16'da gösterilmiştir.



Şekil 16. Ekstraksiyonda en çok kullanılan crown eterler

Crown eterlerin[34] sentezinden sonra, Pedersen organik kimyada özellikle anyonik reaksiyonlarda çokca kullanılan potasyum tuzlarının çözünebilme kabiliyetini göstermiş ve aynı zamanda alkali metal pikratların diklorometan fazına crown eterler ile ekstraksiyonunu denemiş ve sonuçlar Tablo 17’de gösterilmiştir [35].

Tablo 17. Alkali metal pikratların crown eterler ile diklorometandaki ekstraksiyonları

		Pikratın Ekstraksiyon Yüzdesi				
		LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Kasyon Çapı (Å)		1.36	1.94	2.66	2.94	3.34
Crown Eter	Kavite Çapı (Å)					
14C4	1.3	1.1	a	a	a	a
15C5	2.0 ± 0.2	1.6	19.7	8.7	-	4.0
18C6	2.9 ± 0.3	3.3	25.9	77.8	61.4	14.2
DB18C6	2.9 ± 0.3	A	1.6	25.2	14.3	5.8
21C7	3.85 ± 0.45	3.1	22.5	51.3	-	49.7
24C4	>4.0	2.9	8.9	20.1	-	18.1

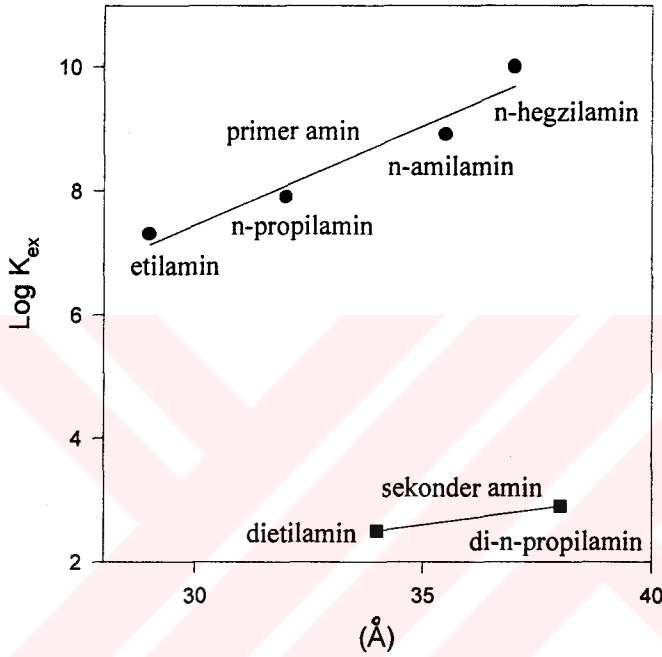
a.Çok küçük [Pikrat] =  $7 \times 10^{-5}$  M [MOH]= 0.1 M

Frensdroff suda ve metanol çözeltilerinde alkali metal iyonlarıyla crown eterlerin kararlılık sabitlerini tayin etmiş, potasyum iyonu ve crown eter arasındaki kararlılık sabitlerinin büyük olması nedeniyle potasyumun DC18C6 ile seçimli ekstraksiyonunu incelemiş ve bu çalışmadan sonra diğer alanlarda da birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin; ekstraksiyon dengesinin detaylı olarak incelenmesi, crown etere fonksiyonel grup eklenmesi, ağır metal iyonlarının “tiya” ya da “aza” crown eterler ile ekstraksiyonu, kinetik yada termodinamik çalışmalar v.s.[18].



### 1.8.2. Crown Eter ile Organik Katyonların Ekstraksiyonu

Organik türlerin ekstraksiyonu üzerine yapılan kantitatif çalışmalarda  $K_{ex}$  değerleri ve aminlerin iyonik çapları arasındaki ilişki 18C6, protonlanmış amin ve pikrat arasındaki ekstraksiyon dengesinin incelenmesiyle tayin edilmiş ve Şekil 18'de gösterilmiştir.



Şekil 17. 25°C'de protonlu aminlerin yarıçapı(r) ile  $\log K_{ex}$  arasındaki ilişkiler

Primer aminlerin tüm ekstraksiyon sabitleri sekonder aminlerinkinden çok daha yüksektir. Bunda da crown eterin oksijen atomları ile hidrojen bağı oluşturan protonların sayısı önem kazanmaktadır [36].

Primer aminlerin  $K_{ex}$  değerleri arasında küçük farklılıklar olmasına rağmen, moleküler hacimle artar. Tert ve sec-butilaminde sterik etkiden dolayı  $\alpha$ -pozisyonunda karbon atomuna büyük atomların girişi daha küçük ekstraksiyon sabitlerini verir. Primer ve sekonder aminlerin suda yada metanoldeki kararlılık sabitleri arasındaki fark ekstraksiyon sabitlerinin farklılıklarına göre küçüktür [4].

Sekonder ve tersiyer aminlerin, n-hekzilamin ile yapılan ekstraksiyon çalışması sonuçları Tablo18'de gösterilmiştir. Trietilamin ilavesi nispeten büyük bir hataya sebep olur çünkü protonlanmış anyon ( $AH^+P^-$ ) içeren bir kompleks türü ekstrakte edilmektedir.

Çalışma sonunda pikrat anyonunun  $pH < 3$ 'de protonlanmış crown kompleksi ( $H_3O^+LP^-$ ) olarak ekstrakte edildiği anlaşıldı.

Tablo 18. n-hekzilamin tayininde yabancı iyon etkisi

İlave Edilen Amin	Amin/n-hekzilamin Molar Oranı	Relatif Hata (%)
Amonyum	1	+3.5
	3	+6.5
Dimetilamin	4	-0.6
	10	+0.1
	100	+3.6
Dietilamin	1	-1.2
	10	+0.3
	20	+3.7
Dipropilamin	10	+5.0
Trimetilamin	34	+0.9
Trietilamin	2	+3.2
	4	+6.3

### 1.8.3. Crown Eter ile Anyonların Ekstraksiyonu

#### 1.8.3.1. Basit İnorganik Anyonlar

Eşitlik 42'de gösterildiği gibi bir çözücü ekstraksiyon sisteminde sulu ve susuz fazda MA türlerinin konsantrasyonu ihmal edildiği zaman, metalin dağılımı, D, aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$D = K_{D,MLA} \frac{(1 + K_{d,MLA}^0 [A^-]_o)}{\left(1 + \frac{1}{K_{a,MLA}} [A^-]^+ + \frac{1}{K_{ML} K_{a,MLA}} [b][A^-]\right)} \quad (42)$$

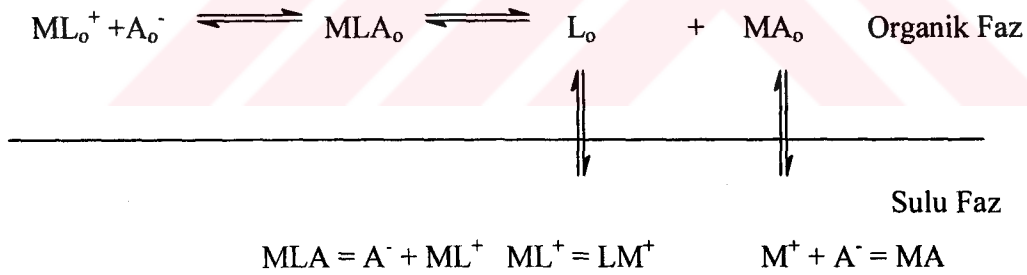
D değerini artırmak için 3 faktör önemlidir,

1. Yüksek  $K_{D,MLA}$  : Hidratlanmış  $ML^+(H_2O)_n A^-(H_2O)_n$  türleri sulu fazdan organik faza taşındığında, hidratlanmış su molekülü de taşınmış olur. Böylece MLA'nın hidrasyon enerjisi küçük olmalıdır. Daha küçük hidrasyon enerjisi daha küçük yük demektir çünkü hidrasyon elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır.

2.  $K_{a,MLA}$  büyük olmalıdır: Pozitif ve negatif iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeye dayanılarak, daha küçük iyonik çap ve daha büyük yük daha uygun değer demektir.

3. Yüksek  $K_{d,MLA}^0$  değeri: Organik çözücüler yüksek bir dielektrik sabitine sahipse  $K_{d,MLA}^0$  artmış olacaktır.

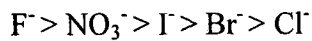
(1) ve (2) faktörleri tamamen zıttır. Bununla birlikte iyon çifti oluşumunun ekstraksiyon sonuçları benzerdir. Büyük ve düşük elektron yoğunluğuna sahip iyonlar kolayca ekstrakte edilir bu da 1. faktörün 2. faktörden çok daha önemli olduğunu gösterir.



Şekil 18. Organik ve sulu fazda kimyasal türler ve denge

Sonuç olarak yüksek yük delokalizasyonuna sahip olan kuarterner amonyum iyonları, tetrafenilborat iyonu gibi ekstraktantlar olarak önerildi.

Marcus, inorganik anyonların crown eterler ile m- kresol gibi güçlü çözünlük yeteneğine sahip bir çözücüde yapmış olduğu ekstraksiyon çalışmasında ekstraksiyon yeteneğinin) aşağıdaki gibi olduğunu gösterdi.



$F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$  ve  $Cl^-$  için hidrasyon enerjileri(kcal/mol) 120.8- 89.3- 70.5- 80.3- 86.8 dir. Bu sıra hidrasyon enerjilerinden beklenildiğinden farklıdır.  $F^-$  ve  $NO_3^-$  için 2. faktör 1. faktörden daha önemli olmaktadır. Sıralama özellikle  $F^-$  ve  $NO_3^-$  için beklenenden farklıdır. Fakat bu özellik sadece bu duruma mahsus olmayıp alkali metalleri di-2-etil helzil fosforik asit(DEHP) ile benzen içine ekstraksiyonunda hidrasyon enerjisine tam ters yönde ekstrakte edilebilirlik sırası gözlenmiştir. Ekstrakte edilebilirlik sırası  $Li^+>Na^+>K^+>Rb^+>Cs^+$  dır ki bu sıra hidrasyon enerjisinin sırasına zıttır. Genel eğilim aşağıdaki gibidir [3].

$Cs^+>Rb^+>K^+>Na^+>Li^+$

### 1.8.3.2. Organik Anyonlar

Organik anyonların ekstraksiyonu sürecinde ekstraktantın yapısının önemi çoktur. Literatürde düzlemsel anyonlar ile yapılan crown eter ekstraksiyonu çalışmalarına rastlanılmaktadır.

Alkali metal iyonları ile DC18C6 ve pikrat yada dipikrilaminat (DPA)'dan oluşan ekstraksiyon sistemlerinde tüm ekstraksiyon sabitleri yapılan çalışmalar sonucunda literatürlerde mevcuttur. Potasyumun, sodyuma seçimliliği karşıt iyonun pikrattan dipikrilaminata dönüştürülmesiyle önemli ölçüde azalır. Örneğin pikrat için  $K_{ex}(K^+)/K_{ex}(Na^+) = 100$  iken DPA için 1 değerindedir. Bu fark komplekslerin yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Potasyum iyonu  $K18C6^+$  için crown eterin merkezinde yerleşmişken diğer taraftan sodyum iyonu  $NH_4^+18C6$  crown halkasının düzlemi dışında yerleşir ve  $18C6$  kompleks katyonları  $Na^+$  substitue haline gelir [2].

### 1.8.3.3. Metal Kompleksi Anyonu

Metal kompleksi anyonunun ekstraksiyonu ilk defa  $KMnO_4$ 'ın DC18C6 ile ekstraksiyonu çalışmaları sırasında ortaya çıktı ve bununla ilgili yapılan ekstraksiyon çalışmaları  $KMnO_4$  ile DC18C6 ve DB18C6 arasındaki kompleksin kararlılığı aromatik çözücülerde denendi ve  $18C6$  katyonik kompleksi ile kobalt tiyosiyanat ve demir tiyosiyanat kompleksinin kloroform ya da 1,2-dikloroetan içerisindeki ekstraksiyon çalışmaları da denenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, büyük ve düşük değerli iyonlar ekstraktantlar olarak uygun olabilir fakat seçimli ayıraçlar olarak uygun değildirler kabulüne varmışlardır[3].

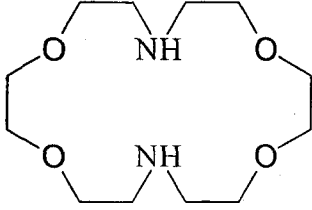
#### 1.8.4. Tiya ve Aza Crown Eterlerin Ekstraksiyonu

Tiya crown eterler, kükürt ve oksijen donör atomlarını içerirler, aza crown eterleri azot ve oksijen atomlarını içerirler. Bu yapılar, genellikle anyonik bir türün girmesi ya da benzen halkasının yer değiştirmesi yada optikçe aktif bir kiral grubunun girmesi yada crown eter polimerik bir grubun girmesiyle elde edilir. Alkali metalleri, DB18C6 halkasında elektron çekici bir grup taşıdığı zamanki haliyle yapılan ekstraksiyon çalışmasında seçimlilik elektron çekici grubun gücünün artmasıyla azaldı. Polimer tipindeki crown eterlerle yapılan ekstraksiyon çalışmaları, bis tipindeki crown eterlerle yapılan ekstraksiyon çalışmalarına göre daha iyi sonuçlar verdiler [37].

Lipofilik tetraaza makrosikliklerle  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^+$ 'nin sıvı-sıvı ekstraksiyonu çalışmaları farklı çözücüler içerisinde yapılmış ve ekstraksiyon kabiliyetinin sulu fazın pH'sına, makrosikliğin kavite çapına ve metal iyonunun yapısına karşı duyarlı olduğu anlaşıldı.

Mükemmel kompleksleştirme özelliklerinden dolayı siklik tetraminler birkaç yıldan beri büyük ilgi odağı haline gelmişlerdir. Bu maddeler geçiş metalleri ile çok sayıda ve kararlı kompleks oluştururken, alkali ve toprak alkali metaller ile ise az sayıda kompleks oluştururlar. pH'ın azalmasıyla sulu çözeltilerin ekstraksiyon kabiliyetinde hızlı bir düşüş görüldü ve bu düşüşün kinetik olduğu anlaşıldı.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  gibi iyonların kompleksleşme hızları makrosiklik azotların ardarda protonasyonu ile çok hızlı bir şekilde düşer. Bu düşüş elektrostatik itmeden kaynaklandığı, tam tersine kompleks olduğu zaman iyonun makrosiklikten serbest hale geçirilmesi için çok asidik ortam gerektiği anlaşılmıştır. (pH<0) [38].

Şekil 19'da görülen bileşiğin nitrobenzen çözeltilisinin pikrat iyonları mevcudiyetinde çok çeşitli metalleri geri kazandığı görülmüştür. Ekstraksiyon etkinliği şu sırada azalır.  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}(D \cong 15) > \text{Fe III} (D \cong 2) > \text{Cs}$ ,  $\text{Eu} (D \cong 0.02)$ . Burada Fe(III)'ün ekstraksiyonun makrosikliklerin ekstraksiyon kimyasında ender rastlanan bir durum olduğu dikkat çeker.



Şekil 19. Fe(III)'ün ekstraksiyonunda kullanılan bir diaza crown eter

### 1.8.5. S Bloku Elementlerinin Crown Eterlerle Ekstraksiyonu

Crown eterlerin alkali ve toprak alkali metallere çözücü ekstraksiyonunda sodyum ve potasyuma karşı daha çok ilgi varken, lityum, sezyum ve rubidyuma karşı daha az ilgi gösterdikleri yapılan ekstraksiyon çalışmalarıyla incelendi ve bu amaçla poli ve bis (crown eterler) birkaç alkali metalin ekstraksiyonunda kullanıldı.

Tribütilfosfat sinergistik ekstraktant olarak kullanılırken, bis(2-etil hekzil) fosforik asit karşıt iyon olarak crown eterlerle iyon çifti komplekslerinin oluşumunda sezyum ve stronsiyum ile pH= 3-4'de ekstrakte edilirken, Rubidyum ve sezyum sırasıyla pH= 6'da ve pH= 11'de ekstrakte edilmiş ve S bloku elementlerinin çözücü ekstraksiyonu için crown eterlerden 18C6, DB18C6 ve DC18C6 kullanılırken çözücü olarak kloroform ve benzen gibi çözücüler kullanıldı [39].

Lityum tuzlarının çözünürlüğü, B13C4 mevcudiyetinde çözücü olarak benzen ya da metilen klorür kullanıldığında en iyi sonuçları vermiştir. Gümüş pikratın, B15C5 ve 18C6 mevcudiyetinde lityum tuzları ile ekstraksiyonu gerçekleştiği zaman, lityum perklorat yada nitrat konsantrasyonunun artması ile ekstraksiyonun azaldığı görüldü.

Crown eterlerin karboksilik asit türevleri ile lityumun seçimli ekstraksiyonunda, 14C4'ün karboksilik asitler için uygun olduğu görüldü [40,41].

Alkali metal pikratlarının, DB18C6 ve 18C6 ile yapılan ekstraksiyonlarında, poli(B15C5) potasyum için seçimli olurken, bis(B13C5) ve bis(B18C6), sırasıyla Rb ve Cs için etkili olduğu yapılan çalışmalarla bulundu. Crown eterlerin alkali halogenürlerin çeşitli protik çözücülerle yapılan ekstraksiyonlarında bu çözücülerin anyonları solvate etme kabiliyetine sahip olduğu ve esnek, nötral yan zincirlere sahip crown eterlerin metal pikratlar için uygun olduğu anlaşılmıştır. Çünkü nötral yan zincirler ekstraksiyona yardımcı olur. Alkali

ve toprak alkalilerin crown eterlerle, bis(2 etilhekzil) fosforik asit mevcudiyetinde (karşıt iyon olarak) ekstraksiyonlarında önemli bir artış gözlenmedi [42].

Pannel ve arkadaşları alkali metal iyonlarının DB18C6 ve benzeri maddelerle ekstraksiyon çalışmalarını incelediler potasyumun sodyuma seçimliliği artan elektron çekme özelliği azalır. 18C6, DB18C6 yada DC18C6 gibi çeşitli crown eter gruplarını ihtiva eden bileşikler, diklormetan içindeki çözeltileri kullanılarak potasyumun, alkali ve toprak alkali metalleri ve aynı zamanda alüminyumdan kantitatif olarak ayrılması mümkündür. Bazı araştırmalar süt, serum, optik camlar ve yumuşak sabunlarda potasyum tayininde potasyumun pikrik asit mevcudiyetinde crown eterlerle ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca kaya örneklerinde rubidyumun belirlenmesi için bu metalin DC18C6'nın 1,2-dikloroetan çözeltisiyle ayırma ekstraksiyonunda kullanıldığı çalışmalarda yapılmıştır [43].

Cram ve arkadaşları alkali metal ve alkali pikratın ekstrakte edilebilirliği etkisini incelemek üzere yaptıkları çalışmada bunun için substitue olmuş 1,3-ksilil-18C5'i kullandılar ve bu substituent etkisini  $\text{NH}_4^+ \sim \text{K}^+ > \text{Rb}^+ \sim \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  olduğunu ve elektron çekici gruplar ile ekstrakte edilebilirlikteki azalmanında benzer şekilde olduğunu belirttiler.

Shono ve arkadaşları, bis tipi crown eterle, kloroform çözücüsü içerisinde alkali metal pikratlarının ekstraksiyonunda, crown eterler 1:1 yada 2:1 (Crown eter: Katyon) komplekslerini oluşturdular, fakat yapılan çalışmada bis tipi crown eter sadece 2:1 kompleksi (sandaviç kompleks) oluşturduğu ve  $\text{K}^+$ 'un  $\text{Na}^+$  karşı seçimliliğinde büyük artış gözlemlendi fakat  $\text{K}^+$ 'un  $\text{Rb}^+$  ve  $\text{Cs}^+$ 'a karşı seçimliliği, katyon daha geniş yarıçapa sahip olanla değiştiğinden ve dolayısıyla  $K_{ex}$  değerindeki artıştan dolayı azaldı [3].

Smid ve arkadaşları, alkali metal pikratlarının polietilen gruplar ihtiva eden B15C5, B18C6 ve DB18C6 ile kloroformla ekstraksiyonunda elde edilen sonuçlar 4-metil B15C5 ve B18C6'nın ekstraksiyonu ile karşılaştırdılar ve çalışma sonucunda polimer tipi crown eter kullanıldığında,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  gibi büyük iyonların ekstraksiyonunda bir artış olduğunu gözlemlədiler [44].

Radyokimyasal ayırmalar, özellikle crown eterin kavite hacmi ve iyonik yarıçap arasında uygunluk sağlandığından ve bu bileşiklerin kuvvetli kompleksleşme yatkınlıklarından faydalanılarak yapılmaktadır. DB18C6 ile alkali metal ekstraksiyonu stokiometrisinin 1:1:1 metal- crown- pikrat şeklinde olduğu, yüksek konsantrasyonlarda ise 1:2:1 metal- crown-



pikrat şeklinde olduğu gözlenmiştir. Toprak alkali metallerin 15C5, 18C6 ile 1:1:2 stokiometrisinde birleştiği yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir [45].

Metal kirliliklerini kompleksleştirmek üzere çok düşük crown eter konsantrasyonu kullanılarak çevresel analizlerde geniş ölçüde kullanılmışlardır. Ve bunun üzerine Cs, Sr, Hg, Ti, Pb gibi metal kirliliklerinin ayırımı için literatürlerde çalışmalar vardır [46]. Bazı denizler radyoaktif maddeleri ihtiva etmektedirler. Ancak radyoaktif madde konsantrasyonu düşüktür. Düşük konsantrasyondaki bu kıymetli maddeleri kazanmak için oksim crown eter komplekslerinin kompleksleştirici etkisinden yararlanır.

$^{137}\text{Cs}$  ve  $^{90}\text{Sr}$ 'in ayrılması son yıllarda araştırılmış ve başarılmıştır. Bu çalışmada Cs ile ilgili metodlar kullanılmış, stronsiyumun ayrılmasının güçlüğü crown eter kullanılarak çözücü ekstraksiyonu ile başarılmıştır. DC18C6 ve kloroform, diklormetan içerisindeki çözeltileri ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında nitrik asitli ortamlarda çok daha iyi sonuçlar elde edilmiş ve 1:1 oranındaki komplekslerin organik faz içerisinde olduğu görüldü. Nitrik asitli ortamda stronsiyumun dağılma oranı 2/1 (mol) oranında olacak şekilde max. ulaşmıştır. Fenoller ya da fosforik asit türevlerinin ilavesi alkali metal tuzlarının ekstraksiyonunu artırır, fakat bu sonuçlar bazı geçiş metal tuzları için ters yönde etki yapar [47]. Ayrıca  $^{90}\text{Sr}$ , kalsiyum ile benzerliğinden dolayı fiziksel ve biyolojik hayatı önemli oranda etkilemektedir.  $^{90}\text{Sr}$ , bulunduğu ortamda belirlemek zordur. Bunun için en çok kullanılan yöntem çöktürme yöntemidir [48].

### 1.8.6. P Bloku Elementlerin Crown Eterlerle Ekstraksiyonu

P bloku elementlerin Ga, In, Th, Ge, Sn, Pb, Sb ve Bi 18C6, DB18C6, DC18C6 gibi crown eterlerle sinerjistik ekstraksiyonları tributil fosfat mevcudiyetinde bis(2-etil hekzil) fosforik asit karşıt anyonu ile ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Sulu faz alkali halogenürleri ve uygun karşıt anyonları (pikrat) içerir. P bloku elementlerinin crown eterlerle ekstraksiyon çalışmalarında diklormetan ve kloroform tercih edilen çözücülerdir. Kullanılan karşıt anyonlar potasyum iyodür varlığında mükemmel ayrımlar veren halo asitlerdir. Çünkü potasyum 18C6'nın kavitesine  $[\text{K}^+(18\text{C}6)]$  türünü oluşturmak üzere iyice yerleşir [3].



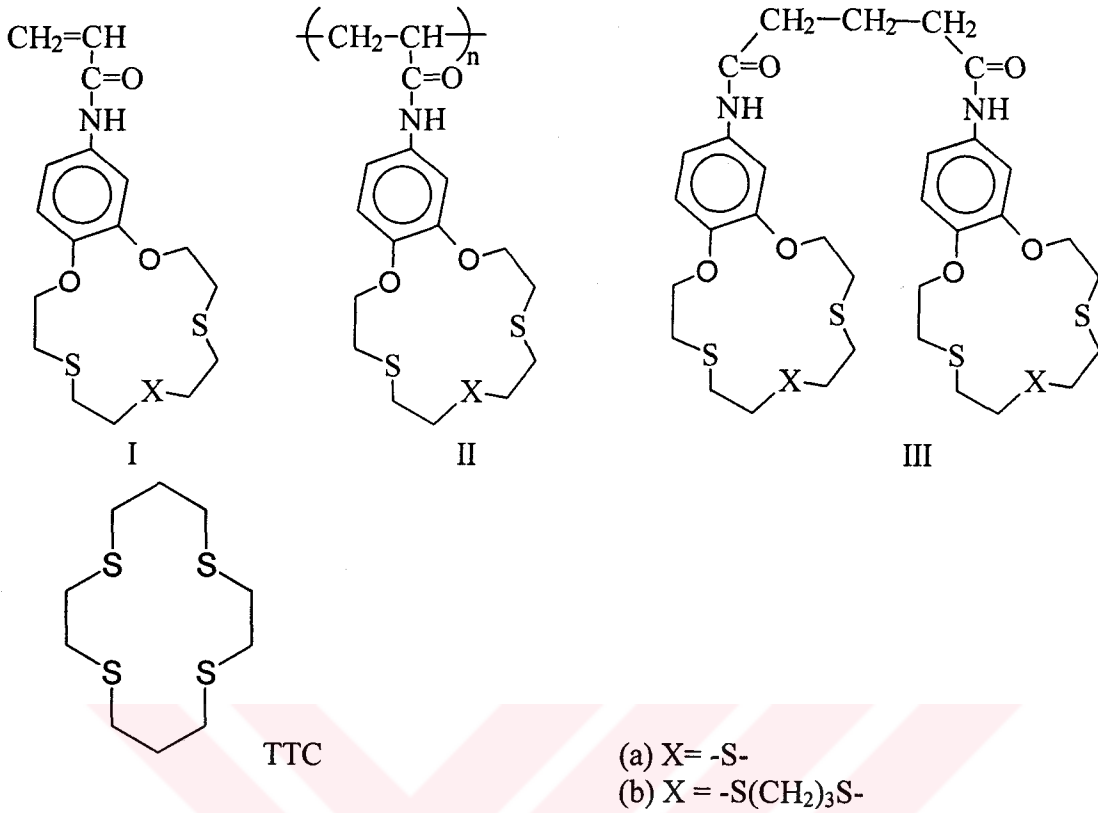
DC18C6 ve diğer crown eter bileşiklerinin kurşun ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında, literatürlerde kurşunu 1-2 M HNO<sub>3</sub> çözeltilerinden kantitatif olarak ekstrakte ederken, 18C6, DC18C6 ve DB18C6 bu metali 0.1-5 M HClO<sub>4</sub> çözeltilerinden geri kazandırılacağı belirtilmektedir. Hatta hidrohalejen asit çözeltilerinden geri kazanımın zayıf olduğu ve buna da karşıt iyonların hidrofilitiklerinin etkili olduğu belirtilmiştir [19].

Civanın, crown eterlerle ekstraksiyon çalışmalarında DC18C6 ile nitrik asit çözeltilerinden civanın kantitatif olarak tayin edilebileceği ve ekstraksiyon yöntemi ile civa, kadmiyum ve çinkodan ayrılabilceği ve bu ekstraksiyon yöntemi için uygun ayıraç olarak 15C5, 18C6, DB18C6 türevleri ve DC24C8 kullanılacağı belirtilmiştir [49]. Kobaltın, crown eterlerle CoOH+ClO<sub>4</sub>-L formunda organik çözücü olarak kloroform kullanıldığında ekstrakte edebilme sırası 18C6 >DC18C6 >DC24C8 >DB18C6 >15C5 > 12C4 şeklinde olduğu en iyi geri kazanımı 18C6, pH=5.5'de ve 3M NaClO<sub>4</sub>'den metali ekstrakte edilebileceği literatürlerde belirtilmiştir [50].

Bir başka çalışmada Antimon(III)'un 18C6 ile iyot ortamında çözücü ekstraksiyonu ile yapılan çalışmada eterler, esterler ve TBP gibi ekstraksiyon ürünleri antimonun ayrılmasında kullanılmaktadır. Dietil eterin halojen asitlerle ya da KI çözeltisi kullanıldığı zaman ekstraksiyon çalışmalarının sonucu kantitatif değildir. DC18C6, DB28C6 ve 18C6 lityum klorür çözeltisinin bulunduğu ortamda antimonun ekstraksiyonunda kullanılmışlardır [51].

### 1.8.6.1. Gümüşün Ekstraksiyonu

Poli ve bis tiya crown eter türevleri ağır ve geçiş metallerine ve özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile gümüş iyonları için son derece yüksek selektiviteye sahiptir. Bu ilişki Ag<sup>+</sup> iyonunun bulunduğu ortamdan başka bir çözücü ortamına geçişi ile ilgili ve tiya crown eterlerle yapılan ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon kabiliyetinin karşı iyonla ilgili olduğu ve karşı iyon olarak pikratın nitrata göre daha olumlu sonuçlar verdiği yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır (Şekil 20).



Şekil 20. Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> ekstraksiyonunda kullanılan benzo tiya crown eter türevleri

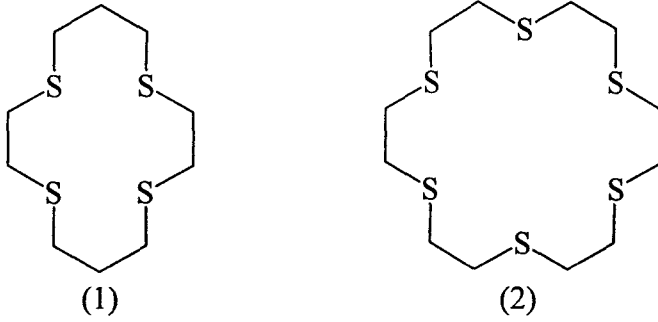
Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> TTC ile (Şekil 20) ekstrakte edilmiş ve %52.7-33.3 ve 27.3 oranlarında ekstrakte edildikleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar tiya crown eterlerin bu elementlere karşı olan affinitelerini desteklemektedirler, fakat TTC yumuşak karakterli metal iyonları için yüksek iyon selektiviteleri göstermemektedir. Diğer taraftan benzo tiya crown eter türevleri Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> için son derece yüksek selektivite göstermektedirler. Monosiklik tiya crown eterlerin ekstraksiyon kabiliyetleri poli ve bis türevlerine (Şekil 20) oranla çok daha düşük olmasına rağmen, mono türevleri poli ya da bis türevlerine oranla Ag<sup>+</sup> ile son derece kararlı ve daha fazla selektif gösteren kompleksler vermektedirler. Poli ve bis tiya crown eterlerin Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup>'ya karşı çok yüksek oranda affinite göstermelerinin sebebi (Tablo 19) bu yapıların sandaviç tipi kompleksler şeklinde (2:1 oranında) birleşmesi ve diğerlerine göre bu yapıların daha kararlı bulunması bu oluşumu desteklemektedir [52].

Tablo 19. Tiya crown eterlerin metallerle selektif ekstraksiyonları

Metal	Ekstraksiyon (%)						
	Ia	IIa	IIIa	Ib	IIb	IIIb	TTC
Na <sup>+</sup>	0.4	0.6	0.3	0.6	1.0	0.4	0.0
K <sup>+</sup>	0.2	0.4	0.1	0.3	0.3	0.2	0.5
Ca <sup>2+</sup>	0.0	0.6	0.0	0.0	0.8	0.0	0.8
Fe <sup>3+</sup>	0.1	0.4	0.3	0.1	0.3	0.3	2.8
Co <sup>2+</sup>	0.1	0.1	0.3	0.0	0.2	0.3	8.3
Cu <sup>2+</sup>	0.0	0.8	0.6	0.2	1.5	0.7	7.1
Ag <sup>+</sup>	70.3	90.6	86.7	71.6	90	88.4	52.7
Zn <sup>2+</sup>	0.4	1.4	1.3	0.4	6	1.5	10.0
Cd <sup>2+</sup>	0.0	0.2	0.2	0.1	2.1	0.5	2.6
Hg <sup>2+</sup>	0.0	90.4	25.1	0.0	0.4	25.3	33.3
Pb <sup>2+</sup>	0.9	1.5	1.5	1.3	90.4	1.5	5.0
Pd <sup>2+</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	27.3

Katyonun, crown eterin hacminden ve kavitesinden daha büyük olması onun kavite içerisine girmesini engellemekte dolayısıyla sandaviç türü kompleksler oluşmasını sağlamaktadır. Böylece poli crown eterler monomerik analogları ile karşılaştırıldığında son derece yüksek katyon bağı selektivite gösterirler. Mesela poli-15C5 türleri K<sup>+</sup> için, poli-18C6 türleri Cs<sup>+</sup> için, poli-12C4 türleri Na<sup>+</sup> için son derece yüksek selektivite gösterirler. Crown eterlerde oksijen atomunun tümünün veya bir kısmının yerine sülfür atomlarının girmesi durumunda, bu tiya crown eter bileşikler alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı daha az, yumuşak metal iyonlarına karşı daha büyük affinite gösterirler. Ayrıca kükürt ile oksijenin yer değiştirmesi crown eterin hacminde bir azalmaya sebebiyet verir. Tablo 19'dan görüleceği gibi poli, bis tiya crown eterler ve monosiklik analogların, ağır metal ve geçiş metalleri ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında seçici olmadıkları gözlenmiştir. Mesela Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup>'nin % ekstraksiyon değerlerinin %1'den daha az olduğu gözlenmiştir. Böylece poli ve bis tiya crown eterler, Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> için son derece yüksek selektivite gösterirken monosiklik analoglar sadece Ag<sup>+</sup> için selektivite gösterirler [53]

Sevdiç ve arkadaşlarının tiya crown eterlerle çözücü ekstraksiyonu üzerine yapmış oldukları çalışmada  $Ag^+$ 'ni tiya crown(1) ile 1M HCl ve 0.1 M  $HClO_4$  içinde kantitatif olarak ekstrakte edildiğini fakat  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Co^{2+}$ 'nin aynı şartlar altında çok az ekstrakte edildiğini açıkladılar. Ayrıca asidik şartlarda ( $[H^+] = 0.2$  M) hem tiya crown(1) için  $AgClO_4$  ve  $AgL_2ClO_4$ , hemde tiya crown (2) için  $AgClO_4$  iyon çiftlerinin ekstrakte edildiğini literatürlerde belirtmişlerdir [54].



Şekil 21. Çözücü ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan tiya crown eter türevleri

### 1.8.7. D Bloku Elementlerinin Crown Eterlerle Ekstraksiyonu

Geçiş elementleri arasında vanadyum, rubidyum, demir, kobalt, bakır, çinko, kadmiyum crown eterlerle ekstrakte edilirken; seryum, toryum, uranyum gibi iç geçiş elementleride genellikle onlarla birleşen farklı elementlerden DB18C6, DC18C6 ile asidik ortamda (ya da nötrale yakın) ayrılabilir. Bu amaçla kullanılan etkin karşıt iyonlar pikrat ve tiyosiyandır. Ve organik çözücü olarak aromatik hidrokarbonlardan başka nitrobenzen ve kloroform gibi çözücüler denenmiş ve bu çözücülerin eşit derecede etkili olduğu anlaşılmıştır [55].

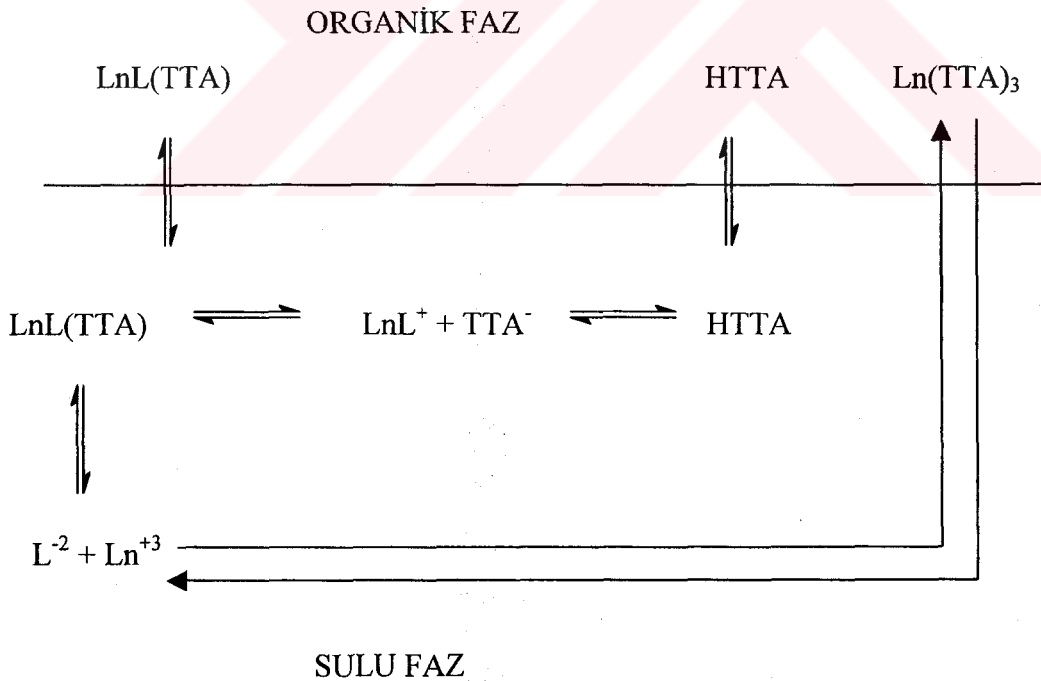
### 1.8.8. Lantanitlerin ve Aktinidlerin Ekstraksiyonu

Metal kompleks oluşumunda yeni selektiveler için yapılan araştırmalar son zamanlarda iyonize olabilen makrosiklik ligandların lantanit kompleksleri ile yapılan çalışmalarda, çeşitli hacimlerde makrosiklikler kullanılarak yeni kompleks oluşum selektivitesi gösteren yapılar

gözlemlenmiş ve bu yapıların yüksek ve düşük pH değerlerinde metali kuvvetle tuttuğu belirlenmiş, ekstraksiyon selektivitesinin kinetik kontrolü için yüksek pH'da çalışılabileceği belirtilmiştir.

Daha önceleri pH =4 gibi düşük pH değerinde çeşitli lantanit iyonlarına ekstraktant olarak kullanılan tioniltrifloroaseton (HTTA) kullanılmış yapılan çalışmada oluşan kompleksin  $\text{Ln}(\text{TTA})_3$  şeklinde olduğu gözlemlenmiş. İyonize olabilen makrosiklik reaktantların pH=7.5'de lantanyum iyonu ile kompleks oluşumunda kullanılması takdirinde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Ytterbium ve lutetium gibi daha ağır lantanitler tris yapıda kompleks oluşumunda daha baskın özellikler gösterirler. Buraya kadar anlatılan tüm ekstraksiyon çalışmaları daha ağır lantanitler için önemlilik arz etmektedir. Şekil 22 şelat ekstraksiyonu için basitleştirilmiş dağılım mekanizması önerilmiştir.

Ağır lantanitlerin ekstraksiyon çalışmalarının birkaç saat içerisinde gerçekleştiği gözlenmesine rağmen daha hafif lantanitlerin ekstraksiyon çalışmalarının çok daha hızlı olduğu gözlemlenmiş ( $10^{-7}, 10^{-8} \text{sn}^{-1}$ ). Bu uygun koşullar altında kinetik kontrol yardımı ile şelat ekstraksiyon selektivitesini değiştirmenin mümkün hale gelebileceği literatürlerde belirtilmiştir [56].



Şekil 22. İyonize olabilen makrosiklik ligandlar ile ilgili önerilen şelat ekstraksiyonu dağılım mekanizması

Nükleer teknolojide ve nükleer araştırmalarda çok önemli yer tutan uranyum (VI), kromogenik crown eterlerle sıvı-sıvı ekstraksiyonunda zenginleştirmede ve uranyumun hassas bir şekilde tayin edilmesine çalışılmış, seryum, toryum ve lantanitlerin mevcut olduğu ortamda polieterin kloroformdaki çözeltisi ile uranyum ekstrakte edilmiştir [57].

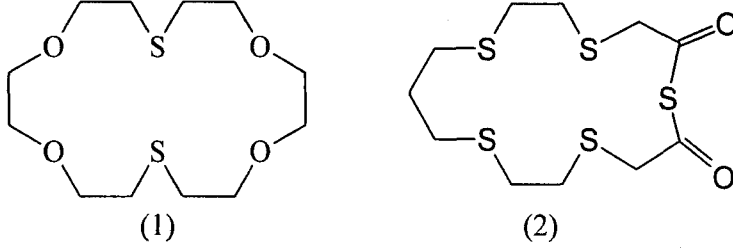
### 1.8.9. Kükürt İçeren Makrosikliklerin Ekstraksiyonu

Sadece kükürt ya da kükürt-oksijen karışık donörleri içeren makrosikliklerin Cu(II), Ag(I), Hg(II), Pd(II) ve Au(II) gibi yumuşak katyonlar için seçimli ekstraktantlar olduğu gösterilmiştir. 1971'de Pedersen crown eter molekülündeki iki oksijen atomunun yerine iki kükürt atomunun girmesiyle alkali metallerin geri kazanımının %2 -5'e kadar azalırken gümüş ekstraksiyonunun %92'lere kadar yükseldiğini görmüştür.

DB18C6'nın iki oksijen atomu yerine iki kükürt atomunun girdiği bileşiğin substitue olmuş bazı türevlerinin palladyumu ve gümüşü pikrat mevcudiyetinde kantitatif olarak ekstrakte ettiğine dair bilgilere literatürde rastlanmıştır. DB18C6 ile karşılaştırıldığında bu ayıracın gümüş ve palladyum için çok daha iyi ekstraksiyon kabiliyeti gösterdiği görülür. Potasyum, rubidyum ve stronsiyumun dağılma oranları crown etere göre 7-10 kez daha düşük ve bu metallerin ekstraksiyonu (42) eşitliğine göre gerçekleşir.



şekil(23)de görülen bileşiklerin ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi sonucunda (1) bileşiğinin incelenen 13 elementten [Na, K, Sr, Ba, Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ag, Pd, Au(III), Hg(II) ve Zn], gümüş, civa (II)ve palladyum(II)'yi güçlü bir şekilde ekstrakte ettiği görülmüştür. Palladyum PdLCl<sub>2</sub> formunda klorür çözeltisinde pikrat yokluğunda bile ekstrakte edilebilir. Civa ve gümüş, pikrat mevcudiyetinde makrosikliğin metal komplekslerinden oluşan iyon bileşimleri formunda geri kazanılmıştır [58]. (2) nolu bileşik sadece pH= 4-6 arasında gümüşü kısmen ekstrakte edebilmiştir.

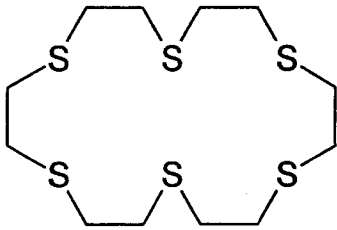


Şekil 23. Kükürt içeren makrosiklikler

Que ve arkadaşları, gümüş için poli ve bis-tiya crownlarını ekstraktant olarak önermişlerdir. Bu bileşikler gümüşü pikrat mevcudiyetinde yüksek bir seçimlilikle ekstrakte eder. Yine bu ayıraçla Cu, Hg, Pd, Na, K, Fe, Zn, Pb ve Bi gibi bazı metallerin geri kazanımı çok düşüktür. Bu tip bileşiklerin gümüş için monosiklik analoglarına göre daha etkili ekstraktantlar olduğu görülür. Bunun nedeni ise iki komşu politiya halkasının birlikte hareket etmesidir.

Şekil 24'te gösterilen ayıraç ile ilgili olarak Sekido ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada 1,2- dikloroetan içine Na, Mg, Mn(II), Ni, Cu(I,II), Zn, Tl(I), Ag ve Pb gibi çeşitli metallerin ekstraksiyon çalışmaları sonucunda, geri kazanım Cu(I) ve gümüş için pH 4.0-5.3'de kantitatif olduğunu gördüler. Geri kazanımın etkinliği aşağıda çözücü sırasına göre azaldığını belirtmişlerdir [53].

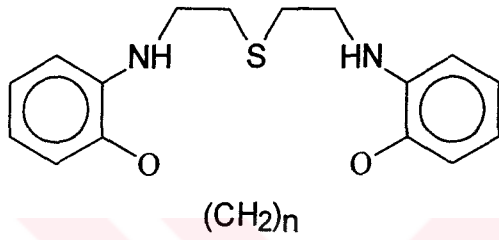
1,2- dikloroetan > Kloroform > Benzen > Karbontetraklorür



Şekil 24. Gümüş ve civa için etkili bir ekstraktant

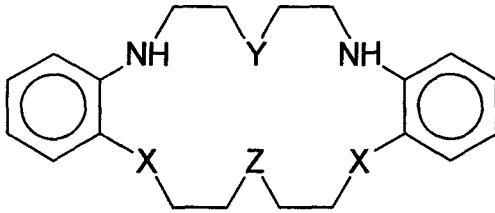
### 1.8.10. Azot, Kükürt, Oksijen İçeren Makrosikliklerin Ekstraksiyonu

Pasekova ve arkadaşları, Şekil 25'de görülen bileşiklerin ( $n= 3,4,5$ ) ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada  $n=3$  olan bileşiğin Hg(II) için seçimli bir ekstraktant olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon kabiliyetinin artan makrosiklik büyüklüğü ile azaldığı dikkati çeker. Ekstrakte edilen civa bileşiğinin muhtemel yapısı  $[HgLX]An$  şeklindedir. Burada An büyük bir karşıt iyonu, X ise sulu fazdaki anyonu temsil eder. Karşıt iyon olarak pikrat, bromotimol mavisi, eosin ve tropaeosin kullanılmıştır.



Şekil 25. Ekstraksiyon özellikleri incelenen karışık donörlü bir makrosiklik

Co(II), Cd(II), Cu(I), Cu(II), Pd(II), Ag(I) ve Hg(II)'in N-S içeren DB18C6 analogları ile ilgili ekstraksiyon çalışmaları ekstraktant olarak ayırıcın etkinliğinin toplam donör atom sayısı ve kükürt atomlarının sayısı ile arttığını göstermiştir. X,Y ve Z'nin S, NTS, O grupları arasında değiştiği Şekil 26'da gösterilen bileşiklerden X,Y ve Z'nin S olduğu yapı  $x=S$ ,  $y=NTS$  ve  $z=S$  olan yapı en fazla sayıda S atomu taşımakta olup, ekstraktant olarak daha etkindir. Ancak daha az seçimlilik gösterir. Söz konusu ayıraçlar, DB15C5'in gümüş ve civa için ekstraksiyon değerleri ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı olduğu görülür [3].



Şekil 26. Bazı karışık donörlü DB18C6 analogları



Makrosikliklerin ekstraksiyon kimyasında N, O ve S karışık donör atomları taşıyan makrosikliklerin sadece S ve O donörleri taşıyan bileşiklerinde olduğu gibi yumuşak metal iyonlarına karşı en iyi seçimlilik göstermektedir.

### 1.9. Spektrofotometri ve Florometride Crown Eterler

Makrosiklikler, spektrofotometri ve florometride önemli araştırmaların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bunlar aşağıda ki şekilde açıklamak mümkündür.

1. Makrosikliğin katyonik metal kompleksi ve renkli bir anyondan oluşan iyon bileşimlerinin hazırlanması ve bir metalin makrosiklik kompleksi ile beraber organik faza geçmiş renkli bir karşıt iyonun stokiometrik absorbansından metalin tayin edilmesi,

2. İki metalden birinin anyonik kısımda diğerinin katyonik kısımda bulunduğu iyon bileşimlerinin hazırlanması. Bunlardan birincisi bileşimin katyonik kısmında bulunur, ikinci metal ise bileşimin anyonik kısmındadır. Katyonik kısım genellikle alkali metal taşıyan makrosiklik bir komplekstir.

3. Makrosiklik ekstraktantlar vasıtasıyla spektrofotometrik belirleme ile seçimli izolasyonların yapıldıktan sonra metallerin geri kazanımının yapılması

4. İlk makrosiklik ayıraçla analizi yapılacak karışımı seçimli olarak ayırma ve ikinci ayıraçla karışımın yüksek derecede bir hassaslıkla tayinini içeren ikinci ayıraç tekniğinin kullanılması, bu iki ayıracın ard arda kullanımı seçimliliği ve ekstraksiyon spektrofotometrik analiz metodlarının bazı özelliklerini artırabilir.

5. Kromofor grupları taşıyan makrosikliklerin hazırlanması. Makrosiklik, kompleksleşmeye katılan böyle bir grupta işbirliği yapabilir. Al, Ca, Cu, Fe, Mg ve Ti tayininde kullanılan kalsikrom bu türde kullanılan en eski örnek olarak bilinir. Bu grup ayıraçlar porfirin ve formazonları da içerir.

Bu yöntemle hepsi ekstraksiyon-florometrik dahilinde de kullanılabilir. Tek farklılık florometrik metotta ışık absorbansı yerine luminesans yoğunluğunun ölçülmesidir [59].

Nadir toprak elementlerinin benzer elektronik yapıları dolayısıyla kimyasal özelliklerinin birbirine çok benzemesi bunların kimyasal yöntemlerle tanınmaları ve tayinlerinde büyük güçlükler çıkarmaktadır. Dolayısıyla nadir toprak elementlerinin tayini üzerine uygulanan spektroskopik yöntemler çok sınırlıdır ve bu amaçla sodyum hegza

metafosfat çözeltilerinde lazerle uyarılmış floresans yöntemi kullanılarak Ce kantitatif ve kalitatif olarak tayin edilmiştir [28].

Bir başka literatürde çözücü ekstraksiyon yöntemi ile nükleer yakıt olarak kullanılan uranyum bileşiklerinde uranyum miktarını tayin etmek için sarı renkli uranyum TBP kompleksinin 416 nm'deki absorpsiyonundan faydalanılan bir spektrofotometrik matriks üzerinde durulmuş interferanslar incelenmiş ve interferansları doymamış hidrokarbonların nitrolama bileşiklerinin oluşturduğu tespit edilmiş ve UV-Vis. spektrofotometre ile bu yöntem uygulanmıştır [60].

Koshima ve Onishi, molibdenit ve diğer doğal numunelerden renyumun kantitatif tayininde, bir makrosiklik ayıraç vasıtasıyla seçimli izolasyonundan sonra metalin geri ekstraksiyonu ve daha sonra bu metalin sulu bir çözeltide spektrofotometrik tayini çalışmalarından yararlanarak renyum önce B15C5 ile tartarat mevcudiyetinde 2M KOH ile kantitatif olarak ekstrakte edip daha sonra  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ile geri ekstrakte etmişlerdir. Sonuçta oluşan sulu fazdaki renyum konsantrasyonu brilliant yeşilini kullanarak ekstraksiyon-spektrofotometrik metolla tayin etmeleri mümkün olmuştur [61].

Floresans özelliği olan kromojenlerin makrosiklik molekülün içine sokulması ve özellikle luminesans özelliği olan anyonların eklenmesi florometride makrosikliklerin uygulanmasının en yaygın yoludur. Potasyum ve kurşunun ekstraksiyon-florometrik tayini için yüksek seçimliliği olan metodlar lüminesans anyonların ilavesine dayanır. Bu çalışmaların çoğunda literatürlerde de rastlanacağı gibi genelde 18C6 ya da DB18C6 kullanılır [15].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1.Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrofotometresi: IR Perkin Elmer 1600 Series FTIR

NMR Spektrofotometresi: Varian 200 NMR Spectrometer

Kütle Spektrofotometresi: VG Auto Spect (FAB Pozitif)

Fast Atomic Bombardment Spectrometer

Elementer Analiz: Hewlet- Packard 185 CHN Analyser

UV- VIS Spektrofotometresi: Unicam UV-Vis Spectrometer uv2

Atomik Absorpsiyon: Unicam 929 model AAS

pH Metre: Orion Reearch Model 601 Digital Ionalyzer

Analitik Terazı: Gec Avery VA 304- IAA2M13AAE

Termostatlı Çalkalayıcı: Grant SS 30

AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) ile elementlerin analizleri için cihazın çalışma şartları Tablo 20'de verilmiştir.

Tablo 20. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazının Çalışma Şartları

Element	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (MA)	Alev Türü ve Akış Hızı	
				H	A
Cd	228.8	0.5	3.0	2.1	1.2
Ni	232.0	0.2	12.0	2.1	1.0
Zn	213.9	0.5	7.5	2.1	1.2
Cu	324.8	0.5	4.0	2.1	1.0
Pb	217	0.5	10	2.1	1.2
Ag	328.1	0.5	4	2.1	1.1

H: Hava akış basıncı (bar) A: Asetilen akış hızı (L/dk.)

## 2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler; 1,2- Bis (2- kloroetoksi) benzen, kloroform, asetik asit, derişik nitrik asit, magnezyum sülfat, sodyum bikarbonat, sodyum hidroksit, mutlak etanol, n- bütanol, 2- merkaptto etilsülfid, palladyum aktif kömür, hidrazin hidrat, dietileter, diklormetan, potasyum karbonat, tiyokarbonildiklorür, aseton, sodyum karbonat, potasyum hidroksit, nikel (II) klorür hegzahidrat, derişik HCl, glioksim.

Ekstraksiyon çalışmaları sırasında kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri Tablo 21'de özetlenmiştir.

Tablo 21. Ekstraksiyonda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Adı	% Derişim	Yoğunluk (g/mL)	Molekül Ağırlığı	Firma
HNO <sub>3</sub>	65 <sup>a</sup>	1.4	63.01	Merck
CH <sub>3</sub> COOH	99.9 <sup>a</sup>	1.05	60.05	Merck
NH <sub>3</sub>	25 <sup>a</sup>	0.91	17.05	Merck
NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	99.5 <sup>a</sup>	-	77.08	Merck
NH <sub>4</sub> Cl	99.5	-	53.49	Merck
CHCl <sub>3</sub>	99.4	1.47	119.38	Merck
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99.9 <sup>b</sup>	1.32	84.93	Merck
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99.5	-	141.92	Merck
NaHSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	99.5	-	137.93	Merck

(a: Ağırlıkça b: Spektroskopik Saflıkta)

## 2.3 Ekstraksiyonda Kullanılan Ligandların Sentezi

### 2.3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

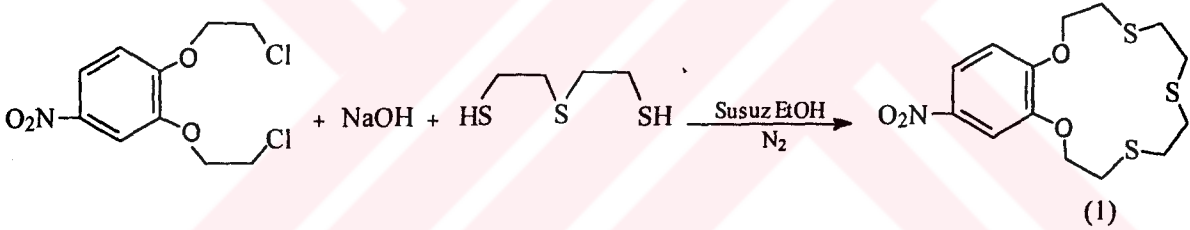
#### 2.3.1.1. 4'- Nitro- 1,2- Bis(2- kloro etoksi) Benzen Sentezi [ 53]

(47g, 0.2 mol) 1,2- bis (2- kloroetoksi) benzen'n 750 mL CHCl<sub>3</sub> ve 650 mL CH<sub>3</sub>COOH içindeki çözeltisine 200 mL derişik HNO<sub>3</sub> yaklaşık 1.5 saat içerisinde karıştırılarak oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı.

Sonra çözelti sodyumbikarbonat ile nötrleştirildi. Kloroform fazı ayrıldı ve  $MgSO_4$  ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Buzdolabında bir gece soğutuldu. Ayrılan açık sarı renkli kristaller süzüldü. Vakumda kurutuldu. Verim 33g, (%58.9), e.n: 89.90°C.

### 2.3.1.2. 2,3-(4'- Nitrobenzo)- 7,10,13- Tritiya-1,4- Dioksa siklopentadekan (1) sentezi [ 53 ]

NaOH'ın (29g, 0.05 mol)'ü 100 mL mutlak etanolde  $N_2$  atmosferinde çözüldü. Bu çözeltiye, (2.31g, 0.015 mol) 2-merkптоetil sülfite yavaş yavaş ilave edildi ve karışım yavaşça geri soğutucu altında ısıtıldı. 1,2 bis(2- kloro etoksi)-4' – nitrobenzenin (4.2g, 0.015 mol) 200 mL kuru etanoldeki sıcak çözeltisi, bu karışıma, karıştırılırken bir saatte dikkatlice ilave edildi. İlaveden sonra karışım bir saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Sıcak çözelti süzüldü ve soğutuldu. Süzüntüde sarı kristaller çöktü (oluştı). Kristaller süzüldü toplandı ve heptanda yeniden kristallendirildi. Katı halde 2,3-(4'-nitrobenzo)- 7,10,13- tritiya- 1,4-Dioksa siklopentadekan elde edildi. Verim 2.58 g (%40) e.n: 122-125°C.

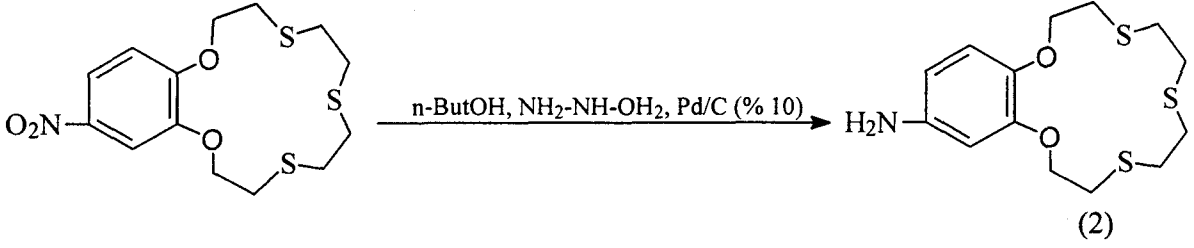


Şekil 27. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

### 2.3.1.3. 2,3- (4'- Aminobenzo)- 7,10,13- Tritiya- 1,4- Dioksa siklopentadekan (2) sentezi [ 62]

(1)Bileşiğinin (4.0g, 11.08 mmol)'ü 150 mL n- butanolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye, 50 °C'de (1.49g, %10 Pd/C) ilave edildi. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 120°C'ye ayarlandı. 5.43 mL hidrazin hidrat (%98)'lük çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım karıştırılarak 25 saat 120 °C geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra selit üzerinden süzüldü, evaporatörde düşük basınç altında 20 mL'ye kadar çözücüsü uçuruldu.Çözelti buzdolabında -18°C' de 8 saat bekletildi. Renksiz kristaller süzüldü,

dietileterle yıkandı ve daha sonra vakumda kurutuldu. Verim 3.08g, (%84.15) Eter içinde saklandı e.n: 91°C.



Şekil 28. (2) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

### 2.3.1.4. (E,E)- Diklorgliksim Sentezi [63, 64, 65 ]

Gliksimin (10g, 0.11 mmol) 200 mL suda süspansiyon oluşturuldu. Bu süspansiyona karıştırılarak bir dakika içinde 50 mL konsantre HCl ilave edildi. Bu karışım, gliksim çözününceye kadar bir ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak ısıtıldı. Çözelti buz banyosunda soğutulurken içerisinde 15 dakika boyunca yavaş yavaş klor gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0°C'ye soğutulan karışımdan hızlı bir şekilde klor gazı geçirilerek işlem iki saat boyunca devam ettirildi. Bu sırada ortamda diklorgliksim oluşmaya başladı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü, 5 defa 100'er mL saf su ile yıkandı ve 120°C'de kurutuldu. Verim 14g, (%78) en:212-130°C (bozunma)

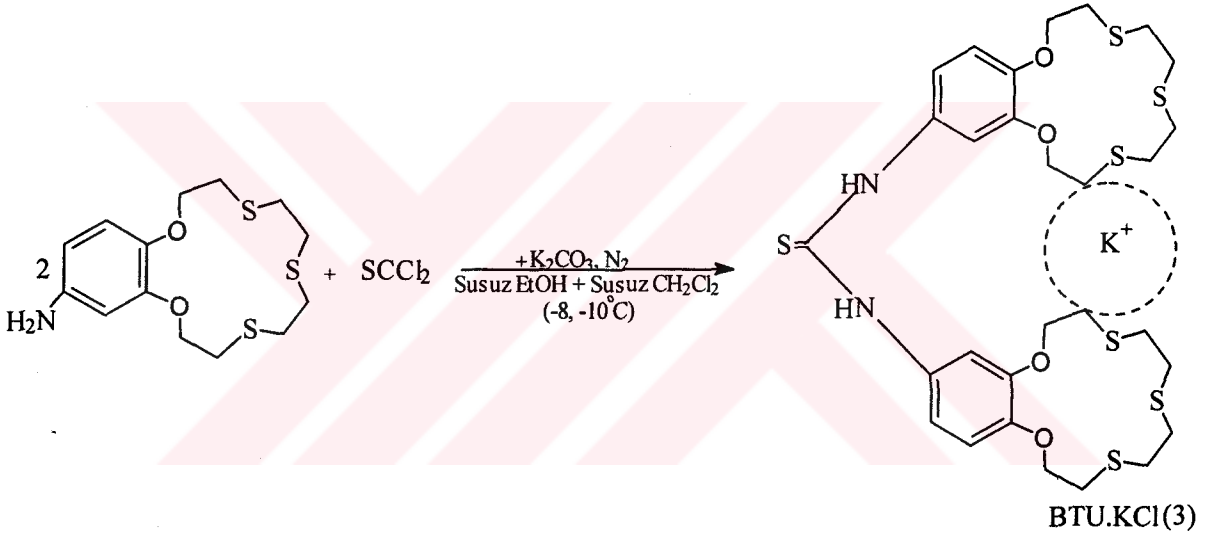
### 2.3.2. Orjinal Maddelerin Sentezi

#### 2.3.2.1. N,N'- Bis(benzo-7,10, 13-tritiya- 1,4- dioksa siklopentadekan) (BTU) (4)

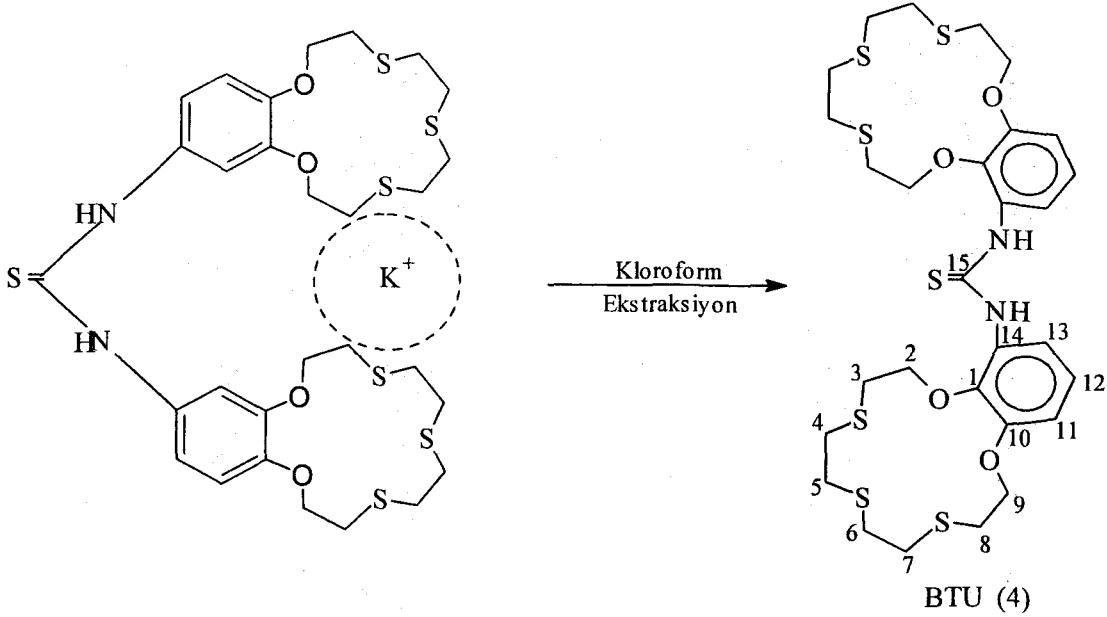
Amin bileşiği (2)'nin (3.0g, 9.06 mmol)'ü azot atmosferi altında kriyostat hücrelerinde 35 mL kuru diklormetanda çözüldü. Bu çözeltiliye 50 mL mutlak etanol ilave edildi. Çözeltiye (0.62g, 4.53 mmol) kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. N<sub>2</sub> atmosferi altında -8,-10°C'ye kadar soğutulan reaksiyon karışımına bir damlatma hunisine konulmuş (4.53 mmol, 0.33 mL) tiyakarbondiklorürün 10 mL kuru etanoldeki çözeltisi yarım saatte damla damla ilave edildi. İlave sırasında reaksiyon ortamında bulanma ve renk değişimi meydana geldi. N<sub>2</sub> atmosferi altında, -8, -10°C'de 12 saat devam ettirilen reaksiyon bu süre sonunda durduruldu.

Evaporatörde kuruluğa kadar çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı kısma 100 mL saf su ilave edildi ve (3x30 mL) kloroformla ekstrakte edildi. Kloroform fazları birleştirildi, kuru MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu, süzüldü. Süzüntü evaporatörde 5-10 mL'ye kadar teksif edildi. Çöken katı kısım süzüldü, kurutuldu ve alkol + aseton (1:1) karışımında kristallendirildi. Verim 1.25g, (%39.18) en: 175- 176°C. Elementel Analiz: C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>7</sub>

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3350 (N-H), 3095(Ar-H), 2918 (C-H), 1290- 1228 (Ar-O-CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 9.50 (S,2H, N-H), 7.17 (S,2H, Ar-H) 6.90 (d,4H, Ar-H), 4.18 (t, 8H, Ar-O-CH<sub>2</sub>), 3.20 (t, 8H, S-CH<sub>2</sub>) 3.10- 2.75 (M, 16H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S). <sup>13</sup>C- NMR (DMSO- d<sub>6</sub>) δ:C<sub>4-7</sub>=30.28, C<sub>3-8</sub>= 32.55, C<sub>2-9</sub>= 69.20-71.62, C<sub>13</sub>= 112.10, C<sub>12</sub>= 116.32, C<sub>11</sub>=118.20, C<sub>14</sub>= 132.10, C<sub>10</sub>= 144.50, C<sub>1</sub>=146.78, C<sub>15</sub>= 179.55 MS(FAB) m/z= 704.2 [M]<sup>+</sup> C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>7</sub>



Şekil 29. Benzo tiya üre potasyum klorür(3 bileşiği-BTU.KCl tuz formu) sentez reaksiyonu



Şekil 30. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu (BTU)

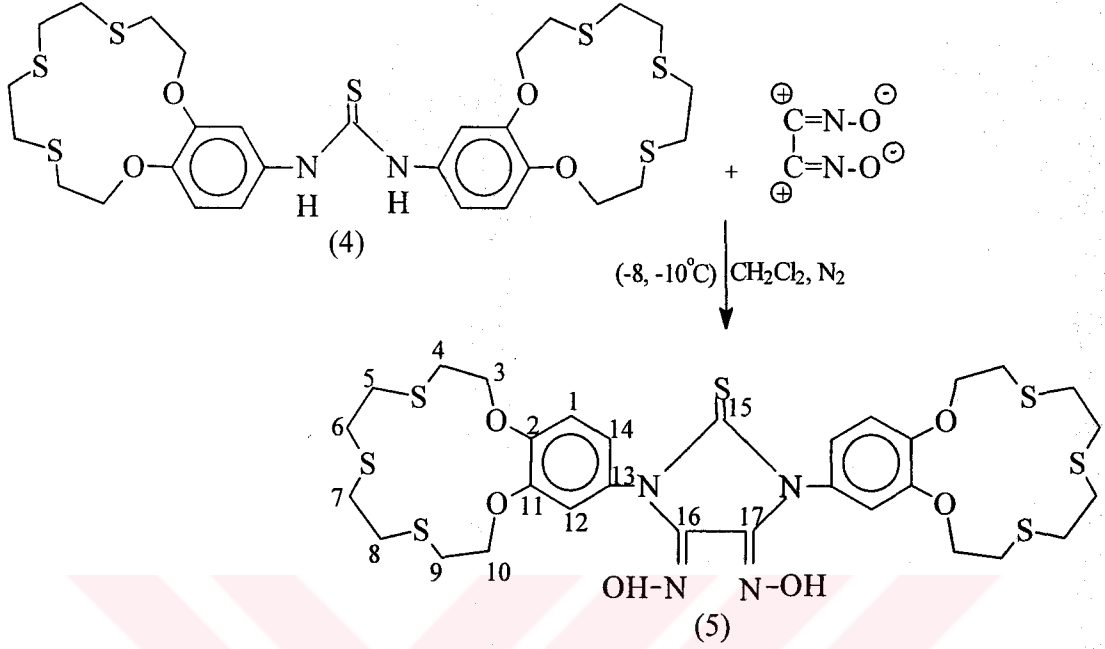
### 2.3.2.2. 1,3- Bis(benzo- 7,10,13- tritiya- 1,4- dioksa siklopentadekan)- 2- Tiya Oksa-4,5- Bis(hidroksimino) İmidazol Sentezi (5) (LH<sub>2</sub>)

Tiyo üre türevi(4) Bileşiğinin (1.2g, 1.70 mmol)'ü 50 mL diklormetanda çözüldü. Bu çözeltiye N<sub>2</sub> atmosferinde -8, -10°C'de karıştırılırken, 0.27g DAG'min 10mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'daki süspansiyonu ve 10 mL 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinin -8, -10°C'de birbirine ilavesiyle hazırlanan siyanojen-di-N-oksit ilave edildi. İlaveden sonra çözeltinin başlangıçta açık sarı olan rengi turuncuya yakın bir hale dönüştü ve bulanma meydana geldi. Bu sıcaklıkta (-8, -10 °C) 12 saat devam ettirilen reaksiyon içeriği bu süre sonunda evaporatörde 5-10 mL kalana kadar çözücü uzaklaştırıldı ve oksim çözeltisi buzdolabında soğutuldu. Çöken açık sarı renkli katı süzüldü. Etanolden yeniden kristallendirildi, vakumda kurutuldu. Verim 0.6g, (% 44.78), en:195-197°C  
Elementel Analiz: C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>7</sub>

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3247(O-H), 3065(Ar-H), 2918-2790(C-H), 1603 (C=N), 1262-1207 (Ar-O-CH<sub>2</sub>), 1010 (N-O). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 10.70 (s,2H,O-H) 7.18 (d, 4H, Ar-H), 6.48 (s,2H, Ar-H), 4.20 (t,8H, Ar-O-CH<sub>2</sub>), 3.45 (t,8H, S-CH<sub>2</sub>), 3.08-2.90(m,16H,S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S).  
<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) δ: :C<sub>5-8</sub> =30.62-30.98, C<sub>4-9</sub> = 32.37, C<sub>3-10</sub> = 69.80-71.44, C<sub>12</sub> = 112.85,



$C_1= 113.37, C_{14}=132.10, C_{13}= 133.59, C_{16-17}= 142.85, C_2=147.81, C_{11}= 148.16, C_{15}= 152.64$   
 MS(FAB)  $m/z= 788.1 [M]^+$   $C_{31}H_{40}N_4O_6S_7$



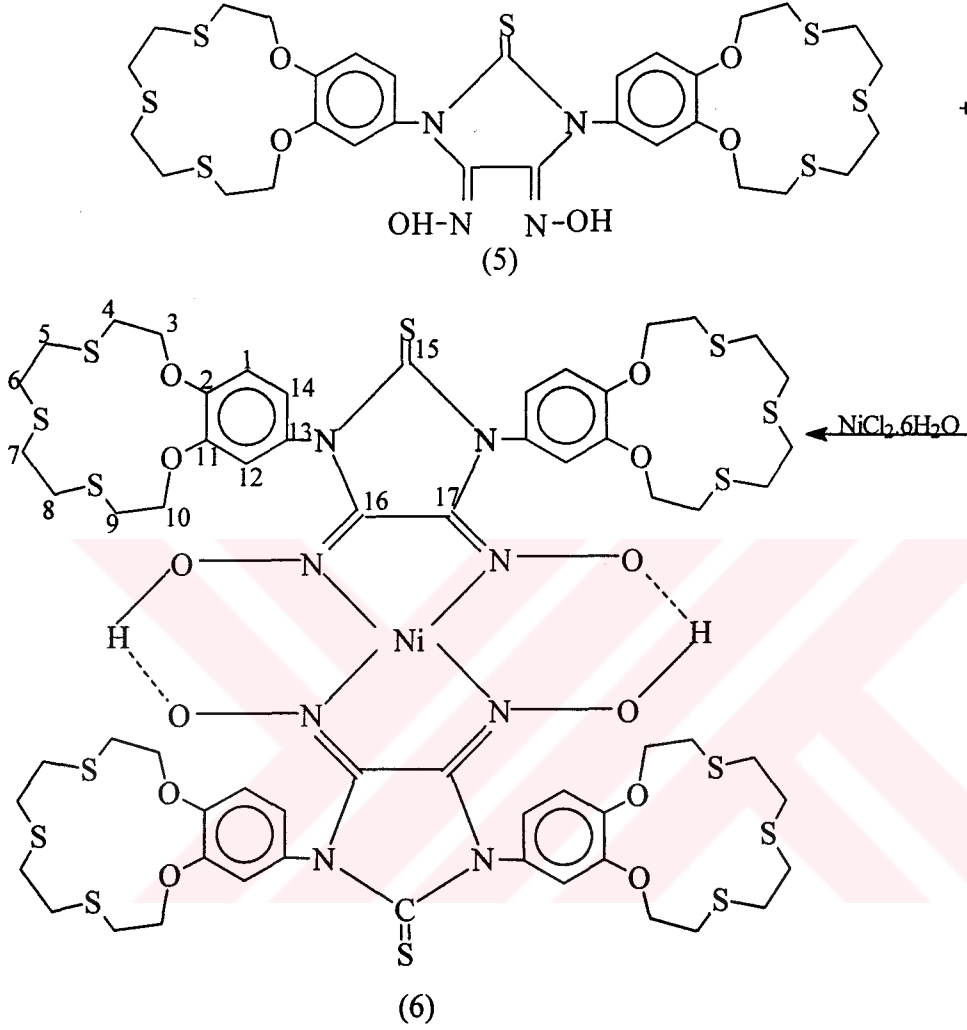
Şekil 31. (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu (oksim)

### 2.3.2.3. [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer Kompleksinin Sentezi (6)

(0.2011g, 0.2548 mmol) (5) LH<sub>2</sub> bileşiği 40 mL etanolde sıcakta çözüldü. Bu çözeltiliye (0.03g, 0.127 mmol) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'nun 15 mL etanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildi. İlaveden sonra çözeltilinin başlangıçta açık sarı rengi portakal kırmızısına dönüştü. Vic-dioksim grubundaki iki hidroksil grubuna ait iki tane protonun çözeltiliye geçmesi ve böylelikle iki dioksim grubu arasında hidrojen bağının oluşumuyla sonuçlanan kompleks çözeltilinin pH'sı 0.88 olarak ölçüldü. Hazırlanan (1 mmol KOH/10 mL EtOH) çözeltilisiyle pH 5.43'e ayarlandı. 60°C'de 2 saat karıştırılan reaksiyon içeriğinde çöken kısım olgunlaştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Süzüldü, su, soğuk alkol ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim 0.13g, (%65), en: 232-235°C

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) 3090 (Ar-H), 2920-2813 (C-H), 1690 (O-H...O), 1638 (C=N), 1280-1221 (Ar-O-CH<sub>2</sub>), 1012 (N-O) <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ :16.25 (s, 2H, O-H...O), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 4H, AR-H), 4.13(t, 8H, CH<sub>2</sub>O), 3.40 (t, 8H, S-CH<sub>2</sub>) <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ :C<sub>5-8</sub> =30.25-30.60, C<sub>4-9</sub> = 32.10, C<sub>3-10</sub> = 69.97-70.25, C<sub>12</sub> = 114.52, C<sub>1</sub> = 119.70, C<sub>14</sub> = 131.28.

$C_{13}= 134.35$ ,  $C_2=135.25$ ,  $C_{17}= 142.10$ ,  $C_{11}= 148.16$ ,  $C_{15}= 153.18$  MS(FAB)  $m/z= 1632 [M]^+$   
 $C_{62}H_{78}N_8O_{12}S_{14}Ni$



Şekil 32. (6) bileşiğinin sentez reaksiyonu (mononükleer kompleks)

#### 2.4. Standartlar

Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan metal standartları (Cd, Pb, Hg, Ni, Zn, Cu, Li, Na, K, Ca, Ba, Ag) 1000 mg/L (ppm) derişiminde 1 litre hacminde stok çözeltiler halinde Merck firmasından temin edilmiştir.

### 2.5.1. Tampon Çözeltiler

Aşağıdaki beş ayrı tampon çözeltinin (pH=2,4,6,8, 10) hazırlanmasında yazılı miktarlar tartılıp son hacim 500 mL olacak şekilde deiyonize saf su ile seyreltildi.

pH 2 tampon çözeltisi: 43.5g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 34.5g NaHSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

pH 4 tampon çözeltisi: 77.0g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ve 228.0 mL CH<sub>3</sub>COOH

pH 6 tampon çözeltisi: 58.5g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ve 2.5 mL CH<sub>3</sub>COOH

pH 8 tampon çözeltisi: 4 mL NH<sub>3</sub> ve 53.5g NH<sub>4</sub>Cl

pH 10 tampon çözeltisi: 285 mL NH<sub>3</sub> ve 35.0g NH<sub>4</sub>Cl

### 2.5.2. Diğer Çözeltiler

**Metal pikrat çözeltilerinin hazırlanması:** Her bir metal için standart metal çözeltilerinden 5 ppm'lik çözeltiler hazırlandı. Seyrelme sırasında deiyonize saf su kullanıldı. Hazırlanan bu çözeltilerin 1L hacimlerine ekivalent miktarda pikrik asit tartılarak ilave edildi ve çözünmesi sağlandı. Böylece metal pikrat çözeltileri hazırlandı. İlave edilen pikrik asit miktarları tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22. 1L hacmindeki metal çözeltilerinin içerdiği pikrik asit miktarları

Metal	Konsantrasyon (M)	Pikrik Asit (g)
Ag <sup>+</sup>	4.63x10 <sup>-5</sup>	0.0106
Ca <sup>2+</sup>	1.25x10 <sup>-5</sup>	0.0571
Ba <sup>2+</sup>	3.64x10 <sup>-5</sup>	0.0166
K <sup>+</sup>	1.28x10 <sup>-5</sup>	0.0292
Na <sup>+</sup>	2.18x10 <sup>-4</sup>	0.0498
Li <sup>+</sup>	7.2x10 <sup>-4</sup>	0.1649
Pb <sup>2+</sup>	2.4x10 <sup>-5</sup>	0.0110
Ni <sup>2+</sup>	8.52x10 <sup>-5</sup>	0.0390
Cu <sup>2+</sup>	7.87x10 <sup>-5</sup>	0.0360
Cd <sup>2+</sup>	4.45x10 <sup>-5</sup>	0.0203
Hg <sup>2+</sup>	2.5x10 <sup>-5</sup>	0.0114
Zn <sup>2+</sup>	7.65x10 <sup>-5</sup>	0.0350

**Metal Pikratların Çözeltilerinin pH'larının Ayarlanması:** Yukarıda hazırlanışı anlatılan metal pikrat çözeltilerinden 100'er mL alınarak pH'ları pH metre yardımıyla tespit edildi. Bu çözeltilere daha önceden hazırlanmış olan tampon çözeltilerden ilave edilmek suretiyle en iyi ekstraksiyon yapılan pH aralığını bulabilmek için metal pikrat çözeltilerinin pH'ları 2 ile 10 arasında değişen çözeltileri hazırlandı. Fakat Ca, Ba, Hg, Cu, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe, Ag metallerinin çökmeye başladığı pH değerlerini belirleyip bu pH değerinin altında ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Bu değerler sırasıyla 13, 13, 5.32, 6.5, 9, 8.32, 4.32, 8, 9, 8, 2.95 ve 10.5 dir.

Hazırlanan bu çözeltilerle yapılan deneme ekstraksiyon çalışmaları sonucunda oksimin (5 bileşiği)  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  gibi metallerle ve kompleksle (6 bileşiği) yapılan ekstraksiyon çalışmalarında ise  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  gibi metallerle ise bulunan değerlerin çok düşük olması sebebi ile tutmadığına karar verildi.

Fakat oksim ve mononükleer nikel kompleksin  $Ag^+$  ile ayrı ayrı yapılan ekstraksiyon çalışmalarında pH'ya bağlı olarak % ekstraksiyon grafiklerinin pH 2 ile 5.5 arasında maksimum yaptığı görüldü. Sonra aynı şekilde pH'ları 2 ile 5.5 arasında değişen 5 farklı metal pikrat çözeltisi hazırlandı.

**Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması:** Yaklaşık konsantrasyonları  $10^{-5}$  M olan metal çözeltileri için yaklaşık  $10^{-5}$  M'lık ligand çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin konsantrasyonları ve kullanılan çözücüler tablo 23'de özetlenmiştir.

Tablo 23.Ligand Çözeltilerinin Özellikleri

Ligand	Çözücü	Konsantrasyon (M)
5 bileşiği	Kloroform	$4.53 \times 10^{-5}$
5 bileşiği	Diklormetan	$4.53 \times 10^{-5}$
6 bileşiği	Diklormetan	$2.37 \times 10^{-5}$
6 bileşiği	Kloroform	$2.7 \times 10^{-5}$

(5):  $(LH_2)$ Oksim      (6):  $[Ni(LH)_2]$  Mononükleer Kompleksi

Oksim ve mononükleer nikel kompleksin belirtilen konsantrasyonlardaki kloroform ve diklormetan çözeltileri 1 litre hacminde hazırlanarak buzdolabında muhafaza edildi.

Ekstraksiyon çalışmalarında bu ligand çözeltileri kullanıldı. Ayrıca oksimin ve mononükleer kompleksin  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'deki UV-Vis. spektrumu alındı (Şekil 36).

## 2.6. Ekstraksiyon

Alkali, toprak alkali metalleri ve ağır metallerle yapılan deneme ekstraksiyonu çalışmaları sonucunda oksim ve kompleksin bu metalleri tutmadığına karar verildi ve bu kararımızı bir kez daha doğrulamak için bir başka literatürde belirtilen şartlarda (Tiya Cr/Metal  $5 \times 10^{-5}/1 \times 10^{-5}\text{M}$ ) ve yine pH= 2-10 arasında deneme ekstraksiyonları yapıldı fakat yinede bir sonuç gözlenmedi. Ekstraksiyon çalışmaları süresince pH= 2-6 arasında değişen 5 farklı pH'daki metal pikrat çözeltilerinin 10'ar mL'si şişelere konuldu ve herbirine 10'ar mL ligand çözeltisi ilave edildi. Bunun yanında diğer şişeye konan metal pikrat çözeltilerine tanık ekstraksiyon amacıyla sadece 10 mL saf organik çözücü konuldu ve bütün şişelerin ağzı kapatılarak  $25^\circ\text{C}$ 'de bir çalkalayıcı içerisinde 8 saat süreyle çalkalandı. Çalkalanma süresi sonunda karışımlar yarım saat dinlendirildi. Daha sonra ayırma hunisi vasıtasıyla fazlar dikkatli şekilde ayrıldı. Sulu fazların konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  metalleri için ölçüm yapılan dalga boyları sırasıyla 355, 355, 356, 356, 355, 355, 357, 357, 355, 355, 357, 357 nm dir.

Bu işlemler, oksimin kloroform ve diklormetandaki çözeltileri ile  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  metalleri ile ve kompleksin kloroform ve diklormetandaki çözeltileri ile  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  metalleri ile ekstraksiyon çalışmaları tekrarlandı.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  için ekstraksiyon sonuçları % 0 olduğu için tabloda verilmedi.

AAS ile yapılan çalışmalar için yaklaşık yine aynı pH'larda olmak üzere 5 farklı pH'daki metal pikrat çözeltileri hazırlandı ve oksimin kloroform ve diklormetandaki, kompleksin kloroform ve diklormetandaki çözeltileri ile ekstraksiyon işlemleri yapıldı ve çalkama süresi sonunda fazlar ayrıldı ve sulu fazlardaki metal konsantrasyonları ölçüldü.

**İkili metal ekstraksiyonu:** Oksim ve kompleksin  $\text{Ag}^+$  iyonuna karşı daha selektif olduğu yapılan ekstraksiyon çalışmaları sonucunda anlaşıldı, ayrıca  $\text{Ag}^+$  iyonunun bir başka metal iyonunun bulunduğu ortamdan selektif olarak çekilebileceğini araştırmak üzere ayrı bir ekstraksiyon çalışması daha yapıldı. Bunun için tiya crown eter konsantrasyonu  $5 \times 10^{-5}\text{M}$ ,

gümüş konsantrasyonu  $1 \times 10^{-5}$  M ve diğer metallerin (Cu, Cd, Ni, Zn, Pb) konsantrasyonu  $10^{-4}$  M olacak şekilde çözeltileri hazırlandı 25 °C de 8 saat süreyle çalkalayıcı içinde çalkalandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 50 ve 51'de verilmiştir.

### 2.6.1. İkinci Ekstraksiyon

Oksim ve kompleksin  $Ag^+$  iyonu ile pH=3.30 ve 4.04 deki ekstraksiyon yüzdesi değerleri, diğer pH değerlerindeki % ekstraksiyon verilerine göre yüksek olduğu için pH=3.3 ve 4.04 de ikinci defa ekstraksiyon işlemi tekrarlandı. Bunun için birinci ekstraksiyon işlemi tamamlanıp, fazlar dikkatle ayrıldıktan sonra geri kalan organik fazın miktarına (mL) eşit miktarda (mL) tekrar metal pikrat çözeltisi konarak aynı şartlarda (25°C ve 8 saat) çalkalayıcı içinde çalkalandı, çalkalanma süresi sonunda fazlar ayrıldıktan sonra sulu fazların konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü.

### 2.6.2. % Ekstraksiyonun Hesaplanması

Hazırlanan metal pikrat çözeltilerinden seyreltmek suretiyle UV-Vis spektrofotometresi ve AAS'de çalışma grafikleri hazırlandı. Çalışma grafikleri UV-Vis spektrofotometresi için Şekil 33 ve 34'de , AAS için Şekil 35'de verilmiştir.

Ekstraksiyondan sonraki numunelerin ve tanığın sulu fazlarının absorbansları UV-Vis spektrofotometresinde ve AAS'de ölçüldü. Çeşitli pH'daki tanık ekstraksiyon için bulunan absorbans değerleri numuneler için ölçülen absorbans değerlerinden çıkartılmak suretiyle numuneler için okunacak gerçek absorbans değeri bulundu . Her bir ölçüm beş kez tekrarlandı ve bu ölçümlerin ortalama değeri hesaplandı . Çalışma grafiklerinden yararlanarak numunelerin konsantrasyonları (44) formülü ile hesaplandı. Bu iki değer arasındaki farktan oksim ve kompleksin % ekstraksiyonu bulundu.

$$\% \text{ Ekstraksiyon} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (44)$$

$C_1$  = Ekstraksiyondan önceki sulu fazdaki metal konsantrasyonu

$C_2$  = Ekstraksiyondan sonraki sulu fazdaki metal konsantrasyonu

% Ekstraksiyon = Ekstraksiyondan önceki konsantrasyona göre ligandın metali ekstrakte etme yüzdesidir.

### 2.6.3. Dağılma Oranlarının Hesaplanması

Ekstraksiyon sonunda organik faz ve sulu faz birbirinden dikkatlice ayrıldı ve sulu fazda azalan metal konsantrasyonunun organik faza geçen metal konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilerek dağılma oranı (D) değerleri eşitlik (45)'den hesaplanarak buna bağlı olarak logD değerleri belirlendi.

$$D = \frac{C_{ORG}}{C_{SU}} \quad (45)$$

D = Dağılma oranı

$C_{ORG}$  = Ekstraksiyondan sonraki organik fazda kalan metal konsantrasyonu

$C_{SU}$  = Ekstraksiyondan sonraki sulu fazda kalan metal konsantrasyonu

### 2.7. Ligandların Geri Kazanılması

Çalışmanın bu kısmında  $Ag^+$  iyonu ekstraksiyonunda kullanılan oksim (5 bileşiği) ve mononükleer nikel kompleksinin (6 bileşiği) ekstraksiyondan sonra ne kadarının geri kazanılacağı hesaplandı. Bu amaçla oksim ve kompleksin kloroform ve diklormetan çözücülerinde ekstraksiyonun maksimum olduğu pH= 3.30 ve 4.04 değerleri dikkate alındı. Bu amaçla metal pikrat çözeltilerinin 10'ar mL'si şişelere konuldu ve herbirine 10'ar mL ligant çözeltisi ilave edildi. Bunun yanında diğer şişeye konan metal pikrat çözeltisine tanik ekstraksiyon amacıyla sadece 10 mL saf organik çözücü konuldu ve bütün şişelerin ağzı kapatılarak 25°C'de çalkalayıcı içinde 8 saat süreyle çalkalandı. Çalkalanma süresi sonunda fazlar yarım saat dinlendirildi. Sonra ayırma hunisi vasıtasıyla fazlar dikkatli şekilde ayrıldı. Bu ekstraksiyon işlemi her iki çözücü ve pH değerleri için yapıldı. Ele geçen organik fazlar evaporatörde kuruluğa kadar uzaklaştırıldı ve balondaki kalıntı 10 mL 0.75 M  $HNO_3$  ile 40°C'deki su banyosunda hafif ısıtılarak ligand kavitesinde tutulan metalin serbest hale geçmesi sağlandı. Sonra nitrik asit çözeltisi kloroform ve diklormetanla ayrı ayrı ayırma hunisinde çalkalanarak ekstrakte edildi. Ve ekstraksiyon sonucunda organik faza alınan ligand numunelerinin UV-Vis spektrofotometresinde hazırlanan ilgili kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak konsantrasyonları ( $C_2$ ) belirlendi. Ölçüm yapılan dalga boyları kompleks ( $CHCl_3$ ) için 241 nm, kompleks ( $CH_2Cl_2$ ) için 229 nm, oksim ( $CHCl_3$ ) için 242 nm ve oksim ( $CH_2Cl_2$ ) için 229 nm olarak belirlendi.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{C_2}{C_1} \times 100 \quad (46)$$

$C_1$  = Ligandın ekstraksiyondan önceki konsantrasyonu

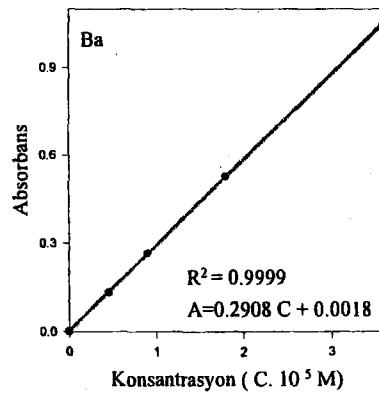
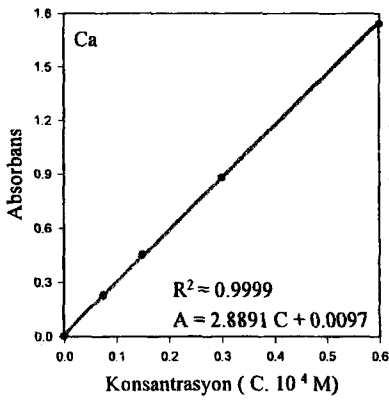
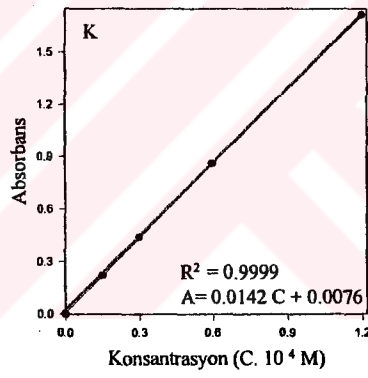
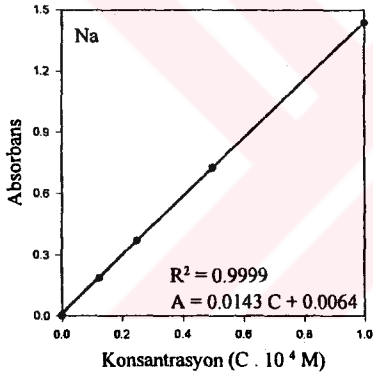
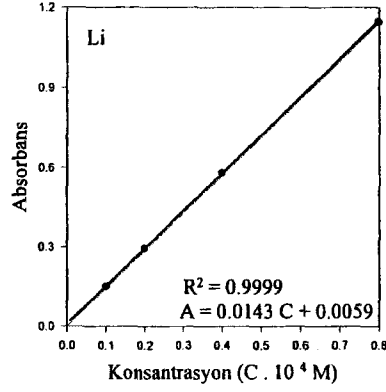
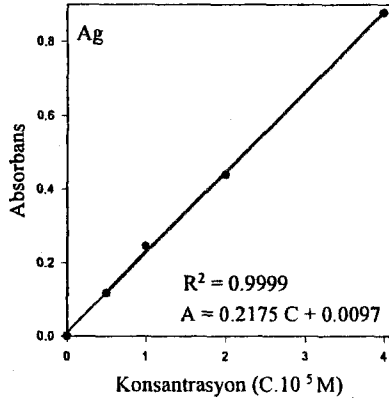
$C_2$  = Ligandın ekstraksiyondan sonraki konsantrasyonu

$C_1$  Kompleks ( $\text{CHCl}_3$ ) için  $2.7 \times 10^{-5}$  M, kompleks ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) için  $2.37 \times 10^{-5}$  M ve oksim ( $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) için  $4.53 \times 10^{-5}$  dir.

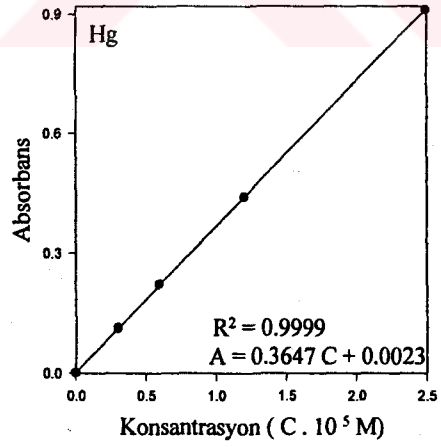
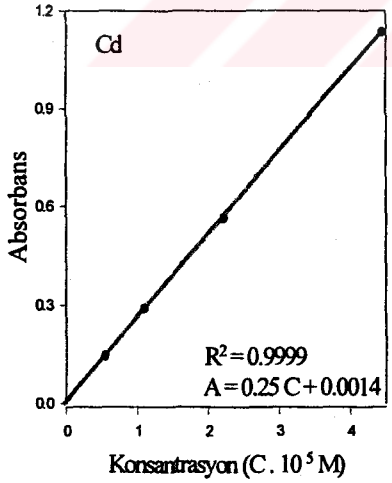
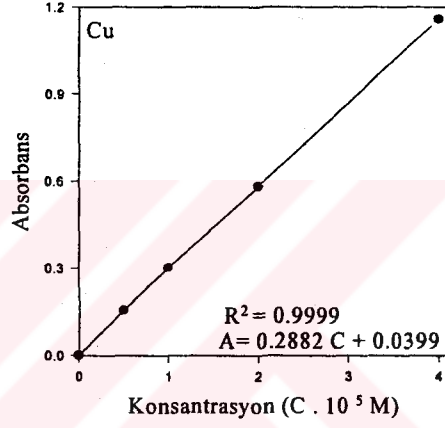
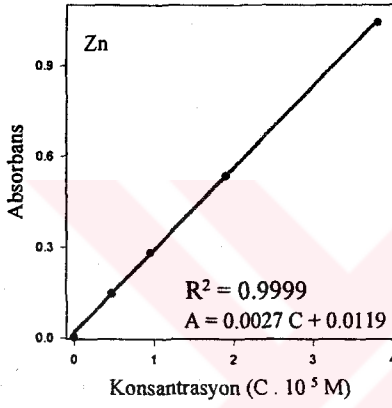
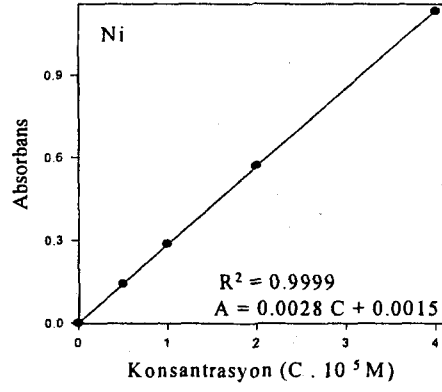
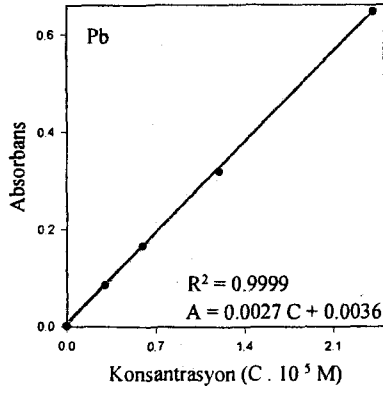


### 3. BULGULAR

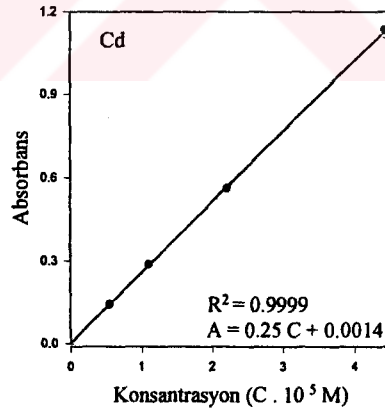
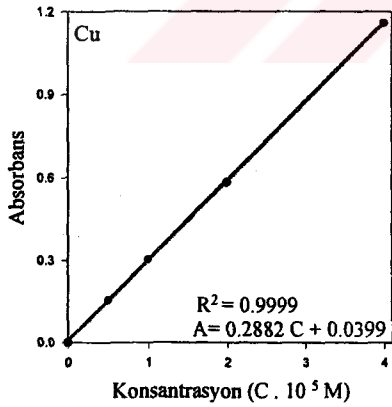
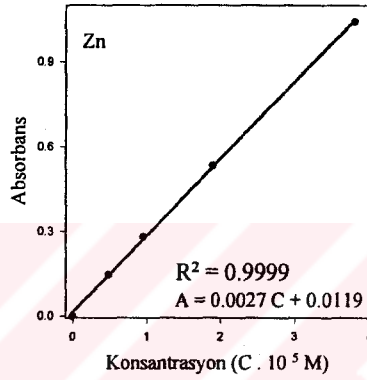
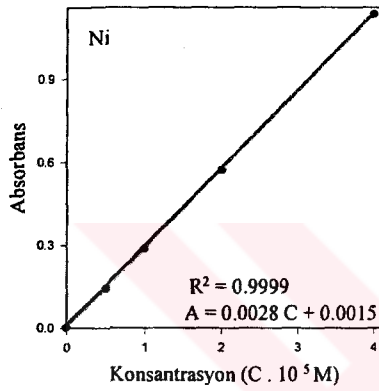
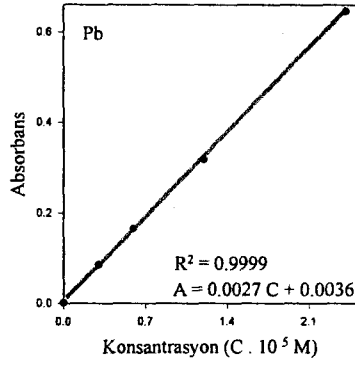
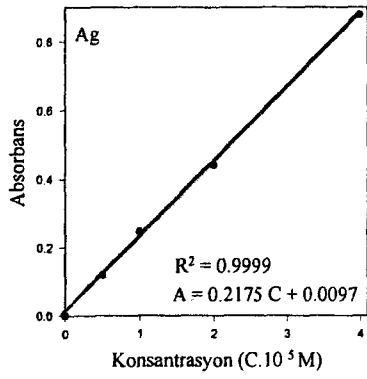
#### 3.1. Çalışma Grafikleri



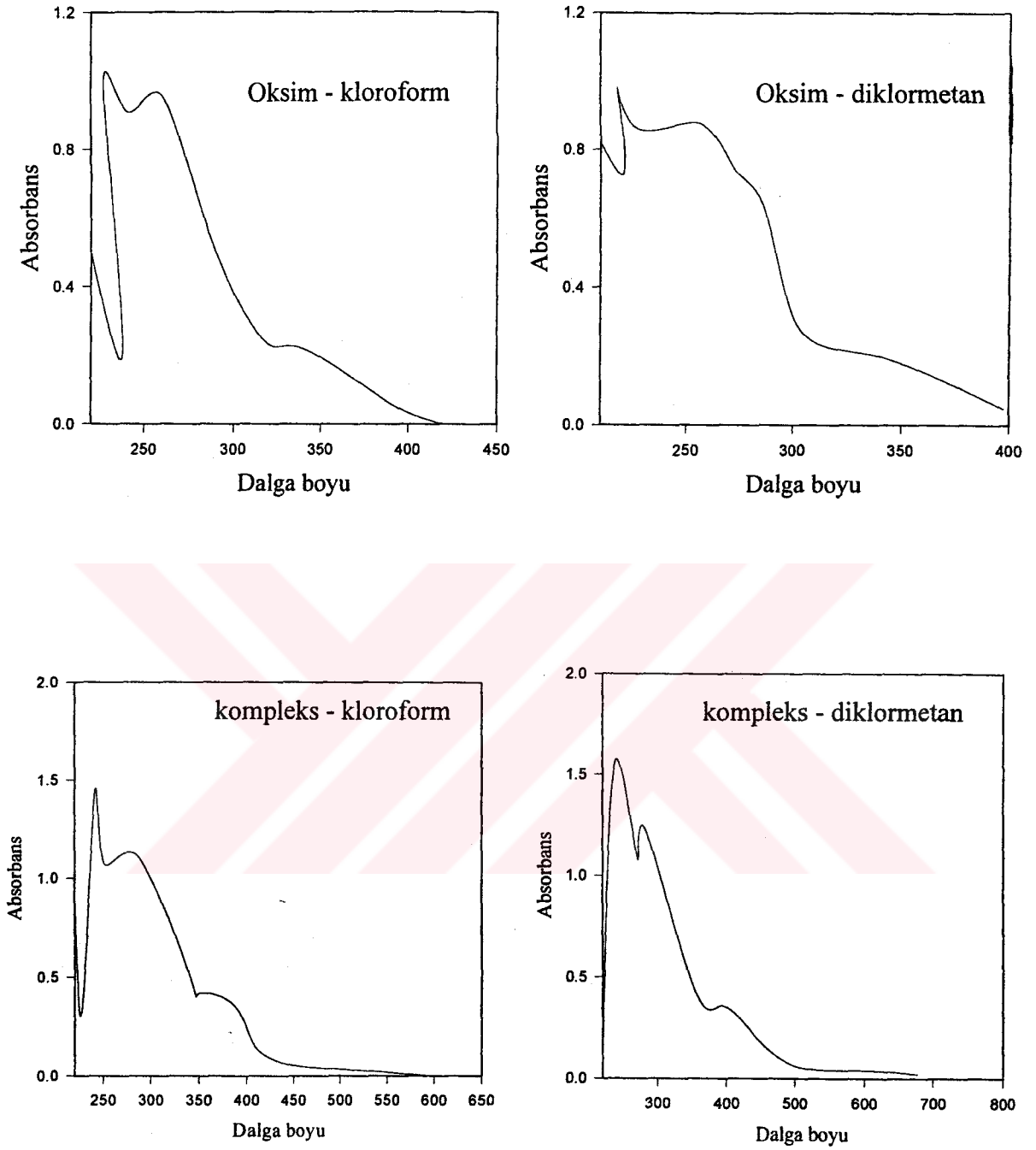
Şekil 33. Ag, Li, Na, K, Ca ve Ba için çalışma grafikleri ( UV-Vis. Spektrofotometrik yöntem)



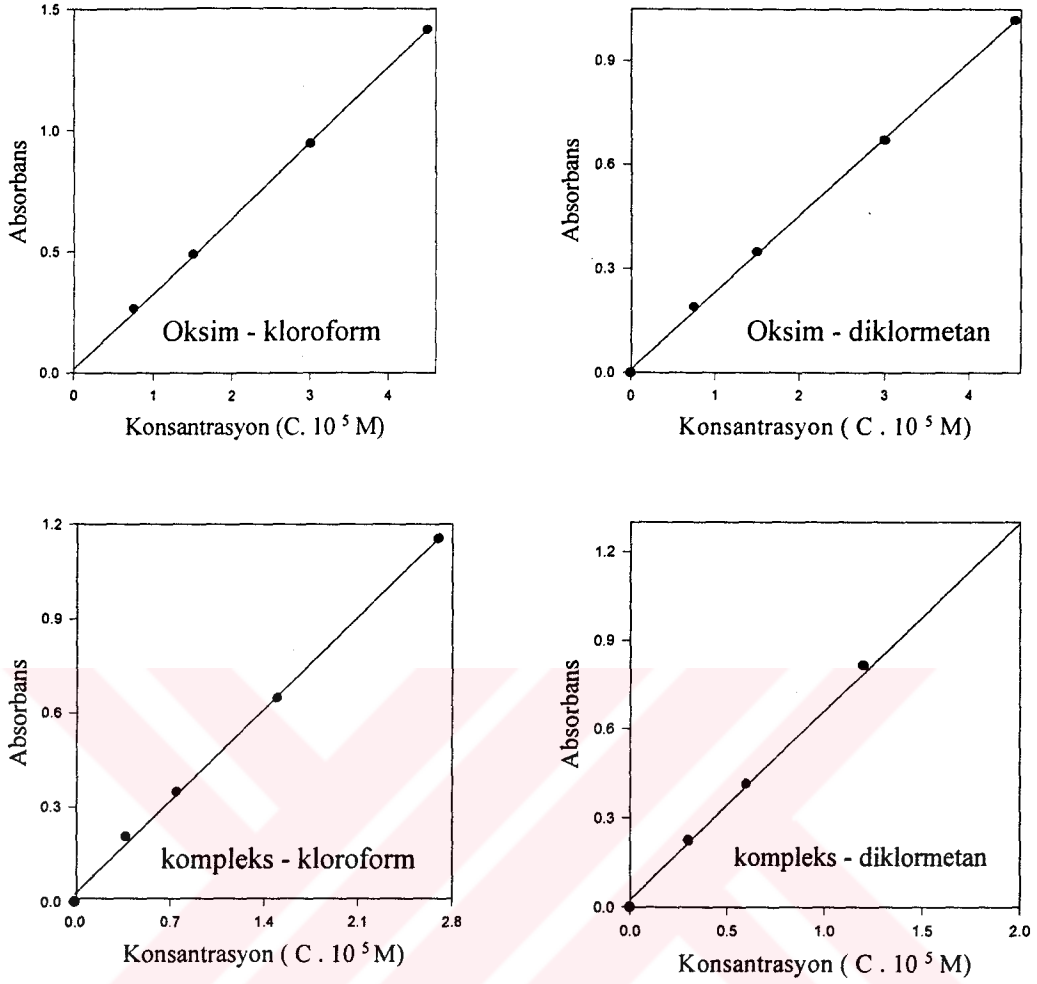
Şekil 34. Pb, Ni, Zn, Cu, Cd ve Hg için çalışma grafikleri (UV-Vis. Spektrofotometrik yöntem)



Şekil 35. Ag, Pb, Ni, Zn, Cu ve Cd için çalışma grafikleri (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik yöntem)



Şekil 36. Oksimin ve mononükleer nikel kompleksin kloroform ve diklormetandaki UV-Vis. spektrumları



Şekil 37. Geri kazanım için oksim ve kompleksin kloroform ve diklormetandaki UV-Vis. çalışma grafikleri

### 3.2. Ekstraksiyon Sonuçları (UV-Vis. Spektrofotometrik Yöntem)

Ekstraksiyondan sonra ayrılan sulu fazların absorbansı her bir metal için maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresinde okundu. Tanık denemelerin absorbansları da dikkate alınarak eşitlik (44)'e göre hesaplanan % ekstraksiyon değerleri pH'a karşı belirlendi. Ligandın çözücüsünü kloroform ve diklormetan olduğu denemeler ayrı tablolar ve grafiklerle ifade edildi.

### 3.2.1. Lidyum, Sodyum, Potasyum, Kalsiyum ve Baryumun Ekstraksiyonları ( Oksim / Kloroform - Diklorometan)

Tablo 24.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Ba}^{2+}$ ,un % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / oksim – kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )				
	(5) Kloroform				
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
2.2	$0.21 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$	$0.43 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.01$
3.4	$0.31 \pm 0.01$	$0.43 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.02$	$0.64 \pm 0.03$	$0.43 \pm 0.02$
4.1	$0.62 \pm 0.04$	$0.52 \pm 0.02$	$0.53 \pm 0.02$	$0.75 \pm 0.03$	$0.85 \pm 0.04$
5.3	$0.95 \pm 0.04$	$0.73 \pm 0.03$	$0.64 \pm 0.03$	$0.84 \pm 0.04$	$0.55 \pm 0.02$
6.1	$0.41 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.01$	$0.43 \pm 0.02$
7.2	$0.41 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.01$	$0.43 \pm 0.02$

(5)  $\text{LH}_2$  Oksim N(okuma sayısı) = 5

Tablo 25.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Ba}^{2+}$ ,un % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / oksim – diklorometan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )				
	(5) Diklorometan				
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
2.2	$0.12 \pm 0.05$	$0.22 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$
3.4	$0.23 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$	$0.35 \pm 0.01$	$0.52 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.01$
4.1	$0.45 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.02$	$0.45 \pm 0.02$	$0.65 \pm 0.03$	$0.63 \pm 0.03$
5.3	$0.75 \pm 0.03$	$0.65 \pm 0.03$	$0.54 \pm 0.02$	$0.74 \pm 0.03$	$0.52 \pm 0.02$
6.1	$0.34 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$
7.2	$0.34 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$

(5)  $\text{LH}_2$  Oksim N(okuma sayısı) = 5

### 3.2.2. Bakırın Ekstraksiyonu

Tablo 26. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kompleks / kloroform-diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )	
	(6) Kloroform	(6) Diklormetan
2	1.44 $\pm$ 0.06	1.22 $\pm$ 0.08
2.7	1.85 $\pm$ 0.08	1.31 $\pm$ 0.07
3.9	2.94 $\pm$ 0.15	2.13 $\pm$ 0.22
5.3	4.22 $\pm$ 0.32	3.12 $\pm$ 0.18
6.2	5.33 $\pm$ 0.44	4.22 $\pm$ 0.33

(6). [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer kompleks N(okuma sayısı) = 5

### 3.2.3. Cıvanın Ekstraksiyonu

Tablo 27. Cıva için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis/ kompleks / kloroform-diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )	
	(6)Kloroform	(6) Diklormetan
2	0.85 $\pm$ 0.05	0.64 $\pm$ 0.02
3.0	1.23 $\pm$ 0.07	1.15 $\pm$ 0.05
3.5	2.94 $\pm$ 0.13	2.15 $\pm$ 0.15
4.2	3.10 $\pm$ 0.14	2.55 $\pm$ 0.22
4.9	4.22 $\pm$ 0.32	3.85 $\pm$ 0.35

(6). [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer kompleks N(okuma sayısı) = 5

### 3.2.4. Kadmiyumun Ekstraksiyonu

Tablo 28. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis/ kompleks / kloroform - diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )	
	(6) Kloroform	(6) Diklormetan
2	1.12 $\pm$ 0.06	0.95 $\pm$ 0.08
2.8	1.44 $\pm$ 0.05	1.24 $\pm$ 0.07
3.8	1.85 $\pm$ 0.08	1.46 $\pm$ 0.08
4.1	2.14 $\pm$ 0.24	1.82 $\pm$ 0.08
6.2	3.44 $\pm$ 0.11	2.84 $\pm$ 0.13

(6) [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer kompleks N(okuma sayısı) = 5

### 3.2.5. Kurşunun Ekstraksiyonu

Tablo 29. Kurşun için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform - diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )	
	(6) Kloroform	(6) Diklormetan
1.9	1.55 $\pm$ 0.06	1.25 $\pm$ 0.04
2.6	1.85 $\pm$ 0.08	1.85 $\pm$ 0.08
3.5	2.44 $\pm$ 0.14	2.15 $\pm$ 0.11
4.8	3.85 $\pm$ 0.15	3.34 $\pm$ 0.15
5.6	4.74 $\pm$ 0.25	4.15 $\pm$ 0.20

(6) [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer kompleks N(okuma sayısı) = 5



### 3.2.6. Nikelin Ekstraksiyonu

Tablo 30. Nikel için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform - diklorometan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )	
	(6)Kloroform	(6) Diklorometan
1.9	1.24 $\pm$ 0.05	1.15 $\pm$ 0.04
2.7	1.55 $\pm$ 0.06	1.35 $\pm$ 0.03
3.8	2.05 $\pm$ 0.12	1.85 $\pm$ 0.08
4.8	2.94 $\pm$ 0.12	2.45 $\pm$ 0.11
5.8	3.23 $\pm$ 0.14	2.94 $\pm$ 0.12

(6) [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer kompleks N(okuma sayısı) = 5

### 3.2.7. Çinkonun Ekstraksiyonu

Tablo 31. Çinko için % ekstraksiyon değerleri(UV-Vis / kompleks / kloroform - diklorometan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )	
	(6)Kloroform	(6) Diklorometan
1.8	0.95 $\pm$ 0.04	0.84 $\pm$ 0.03
2.6	1.24 $\pm$ 0.05	1.15 $\pm$ 0.04
4.1	1.65 $\pm$ 0.07	1.45 $\pm$ 0.08
4.9	1.95 $\pm$ 0.08	1.85 $\pm$ 0.08
5.9	2.84 $\pm$ 0.07	2.65 $\pm$ 0.12

(6) [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer kompleks N(okuma sayısı) = 5

### 3.2.8. Gümüş İçin İkinci Defa Ekstraksiyon

Tablo 32. Gümüş için ikinci ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / oksim / kloroform - diklormetan)

Oksim - kloroform		Oksim –diklormetan	
pH	% Ekstraksiyon ( $x \pm SS$ )	pH	% Ekstraksiyon ( $x \pm SS$ )
3.30	52±3	3.30	44±3
4.04	38±2	4.04	34±2

N(okuma sayısı) = 5

Tablo 33. Gümüş için ikinci ekstraksiyon değerleri (UV-Vis /kompleks / kloroform - diklormetan)

Kompleks-kloroform		Kompleks-diklormetan	
pH	% Ekstraksiyon ( $x \pm SS$ )	pH	% Ekstraksiyon ( $x \pm SS$ )
3.30	44±3	3.30	39±2
4.04	37±2	4.04	27±1

N(okuma sayısı) = 5

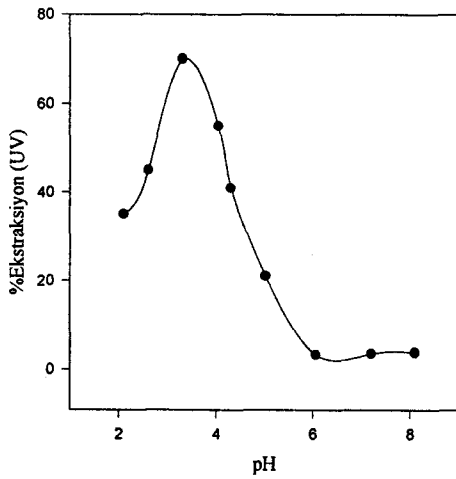
### 3.2.9. Gümüşün Ekstraksiyonu (Oksim- Kloroform)

Tablo 34. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / oksim - kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \mp SS$ )
2.10	35 $\mp$ 1
2.60	45 $\mp$ 2
3.30	70 $\mp$ 3
4.04	55 $\mp$ 2
4.30	41 $\mp$ 2
5.02	21 $\mp$ 1
6.06	3.3 $\mp$ 0.1
7.20	3.5 $\mp$ 0.1
8.10	3.8 $\mp$ 0.1

$$SS \text{ (Standart sapma)} = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

$x_i$  = Okunan değer,  $\bar{x}$  = Ortalama değer,  $N = 5$  (Okuma sayısı)



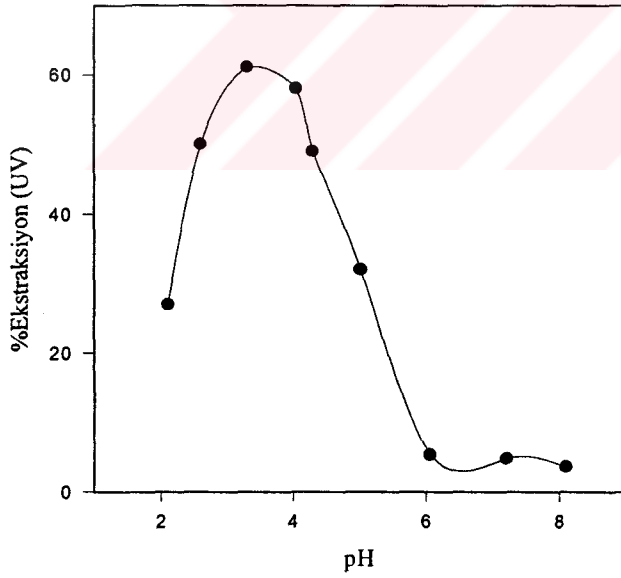
Şekil 38. Gümüş'ün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / Oksim - kloroform)

### 3.2.10. Gümüşün Ekstraksiyonu ( Kompleks – Kloroform)

Tablo 35. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / kompleks - kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \mp SS$ )
2.10	27 $\mp$ 1
2.60	50 $\mp$ 2
3.30	61 $\mp$ 3
4.04	58 $\mp$ 3
4.30	49 $\mp$ 2
5.02	32 $\mp$ 1
6.06	5.3 $\mp$ 0.2
7.20	4.8 $\mp$ 0.2
8.10	3.6 $\mp$ 0.1

N(okuma sayısı) = 5



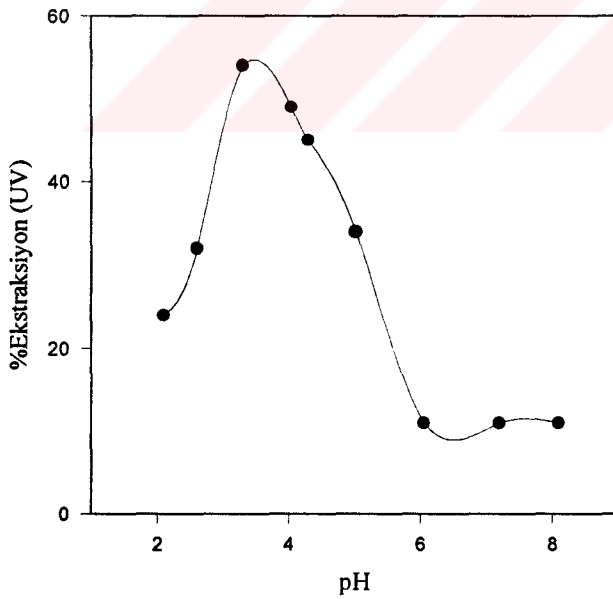
Şekil 39. Gümüşün % ekstraksiyonununun pH'a bağlı değişimi ( UV-Vis / kompleks - kloroform)

### 3.2.11. Gümüşün Ekstraksiyonu( Oksim – Diklormetan)

Tablo 36. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / oksim - diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \mp SS$ )
2.10	24 $\mp$ 1
2.60	32 $\mp$ 1
3.30	54 $\mp$ 2
4.04	47 $\mp$ 2
4.30	45 $\mp$ 2
5.02	34 $\mp$ 1
6.06	11 $\mp$ 0.5
7.20	11 $\mp$ 0.5
8.10	11 $\mp$ 0.5

N(okuma sayısı) = 5



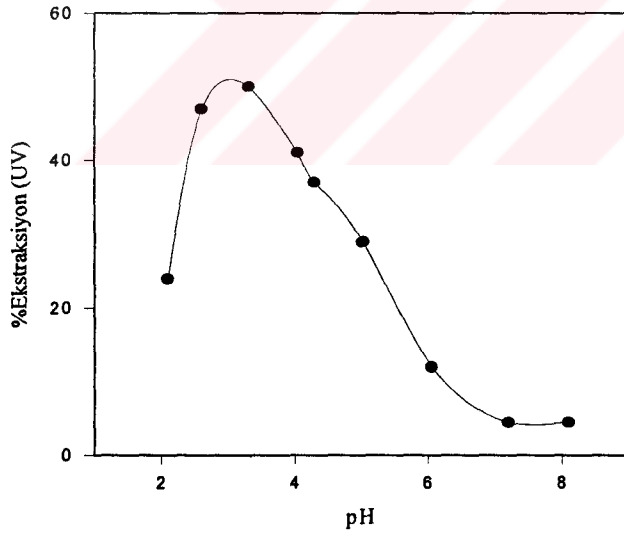
Şekil 40. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi ( UV-Vis / oksim - diklormetan)

### 3.2.12. Gümüşün Ekstraksiyonu ( Kompleks – Diklormetan)

Tablo 37. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( UV-Vis / kompleks - diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )
2.10	24 $\pm$ 1
2.60	47 $\pm$ 2
3.30	50 $\pm$ 2
4.04	41 $\pm$ 2
4.30	37 $\pm$ 2
5.02	29 $\pm$ 2
6.06	12 $\pm$ 0.6
7.20	4.5 $\pm$ 0.2
8.10	4.5 $\pm$ 0.2

N(okuma sayısı) = 5

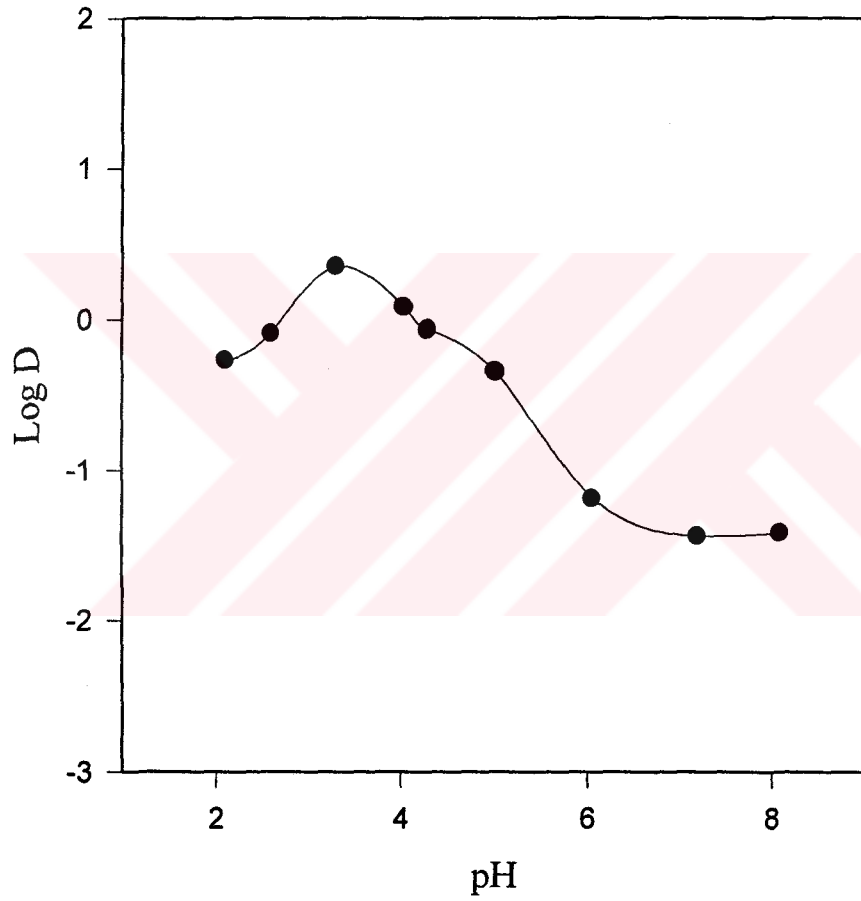


Şekil 41. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi ( UV-Vis / kompleks - diklormetan)

### 3.2.13. Gümüşün Dağılma Oranı (Oksim – Kloroform)

Tablo 38. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / oksim – kloroform)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.268	-0.086	0.356	0.089	-0.063	-0.343	-1.184	-1.436	-1.417

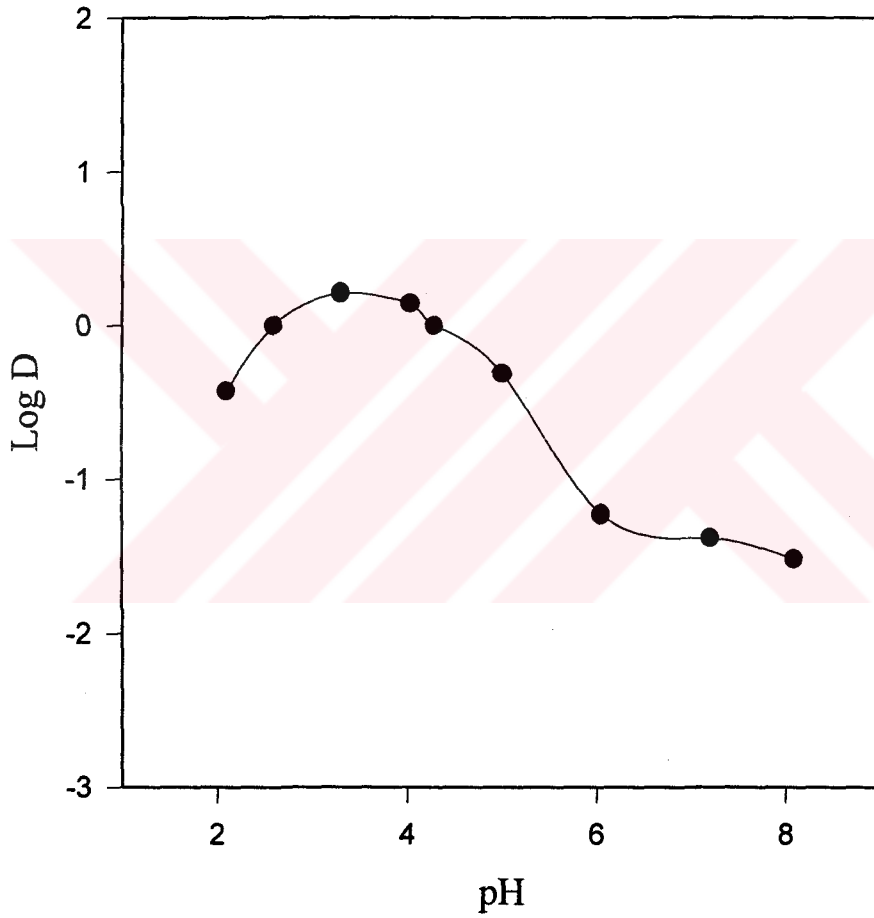


Şekil 42. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / oksim – kloroform)

### 3.2.14. Gümüşün Dağılma Oranı (Kompleks – Kloroform)

Tablo 39. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / kompleks – kloroform)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.428	0.000	0.212	0.142	-0.003	-0.314	-1.230	-1.380	-1.514



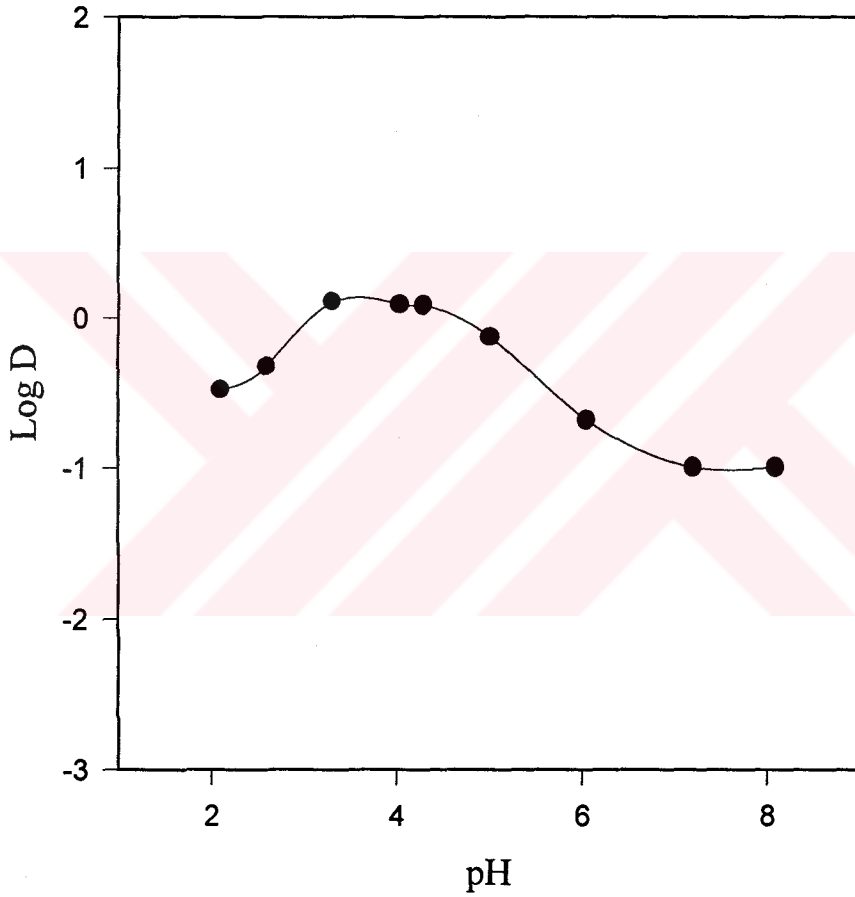
Şekil 43. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kompleks – kloroform)



### 3.2.15. Gümüşün Dağılıma Oranı (Oksim – Diklormetan)

Tablo 40. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / oksim – diklormetan)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.511	-0.309	0.143	0.123	0.112	-0.115	-0.905	-0.905	-0.905

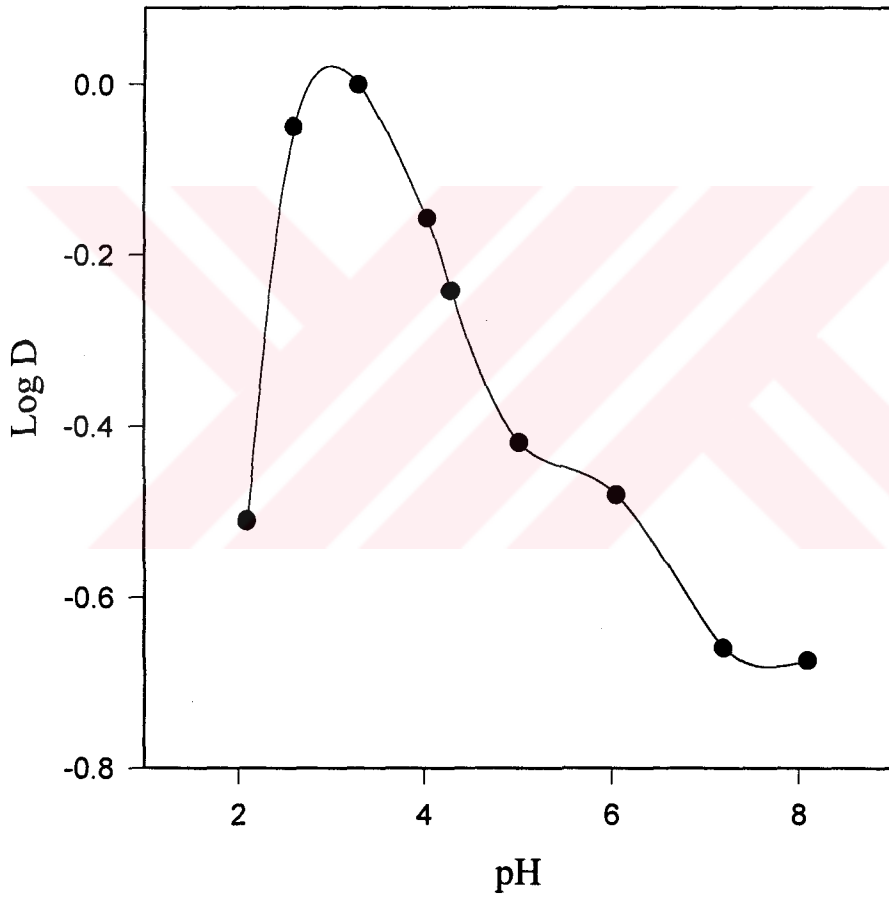


Şekil 44. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / oksim – diklormetan)

### 3.2.16. Gümüşün Dağılıma Oranı (Kompleks – Diklormetan)

Tablo 41. Gümüş için Log D değerleri (UV-Vis / kompleks – diklormetan)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.511	-0.050	0.000	-0.158	-0.242	-0.420	-0.480	-0.659	-0.675



Şekil 45. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kompleks – diklormetan)

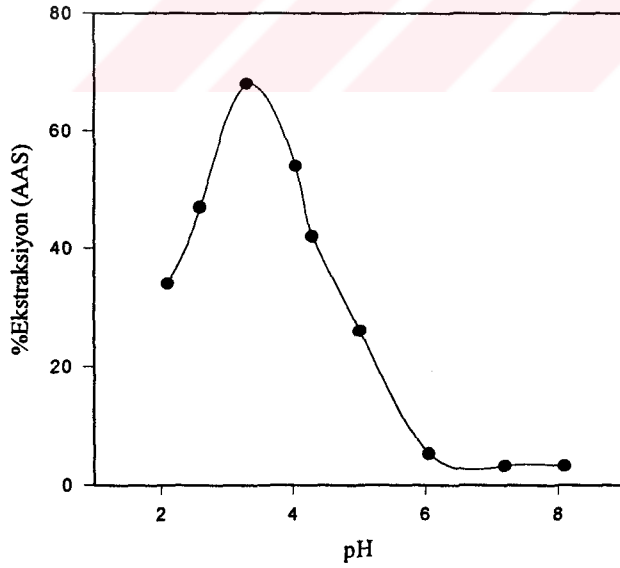
### 3.3. Ekstraksiyon Sonuçları (Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik Yöntem)

#### 3.3.1. Gümüşün Ekstraksiyonu (Oksim – Kloroform)

Tablo 42. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( AAS / oksim - kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \mp SS$ )
2.10	34 $\mp$ 1
2.60	47 $\mp$ 2
3.30	68 $\mp$ 3
4.04	54 $\mp$ 2
4.30	42 $\mp$ 2
5.02	23 $\mp$ 1
6.06	3.5 $\mp$ 0.1
7.20	3.7 $\mp$ 0.1
8.10	3.7 $\mp$ 0.1

N(okuma sayısı) = 5

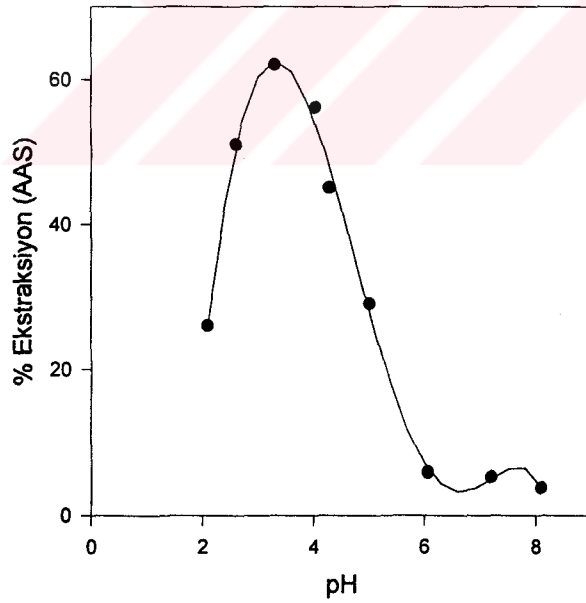


Şekil 46. Gümüşün % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim - kloroform)

### 3.3.2. Gümüşün Ekstraksiyonu (Kompleks – Kloroform)

Tablo 43. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( AAS / kompleks - kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )
2.10	26 $\pm$ 1
2.60	51 $\pm$ 2
3.30	62 $\pm$ 3
4.04	56 $\pm$ 3
4.30	45 $\pm$ 2
5.02	29 $\pm$ 1
6.06	5.9 $\pm$ 0.2
7.20	5.2 $\pm$ 0.2
8.10	3.8 $\pm$ 0.1

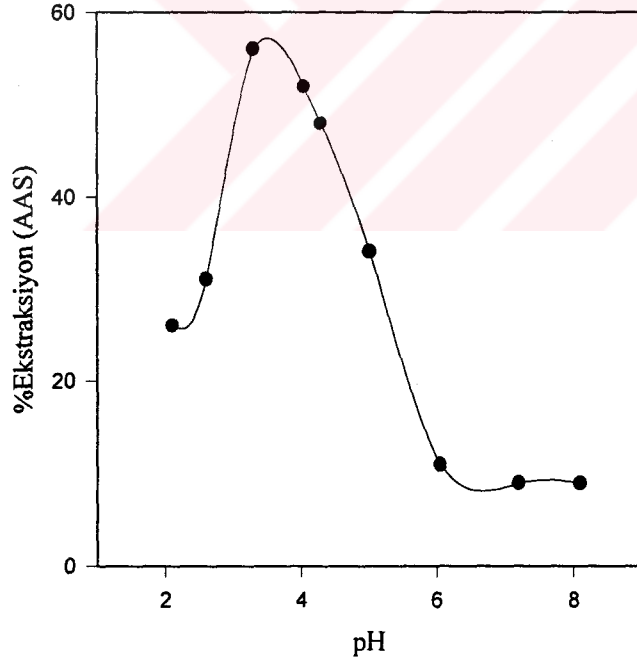


Şekil 47. Gümüşün % ekstraksiyonununun pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks - kloroform)

### 3.3.3. Gümüşün Ekstraksiyonu (Oksim – Diklormetan)

Tablo 44. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( AAS / oksim - diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \pm SS$ )
2.10	26 $\pm$ 1
2.60	31 $\pm$ 1
3.30	56 $\pm$ 2
4.04	52 $\pm$ 2
4.30	48 $\pm$ 2
5.02	34 $\pm$ 2
6.06	11 $\pm$ 0.6
7.20	9 $\pm$ 0.5
8.10	9.5 $\pm$ 0.5

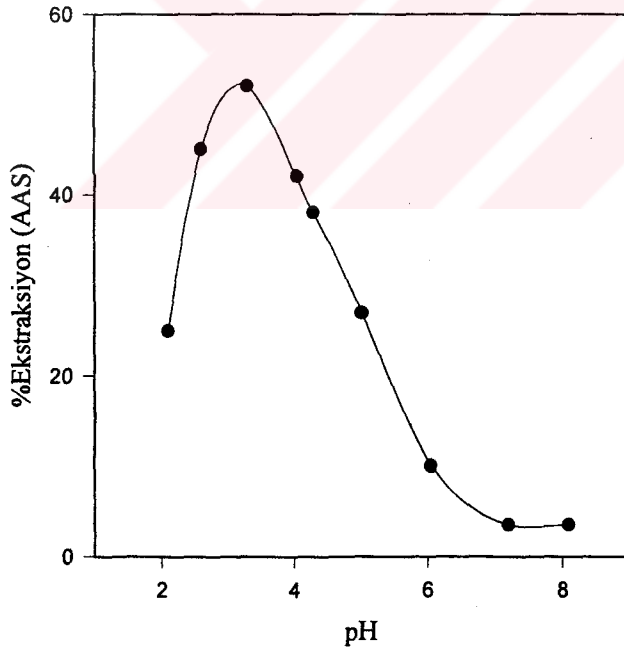


Şekil 48. Gümüşün % ekstraksiyonununun pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim - diklormetan)

### 3.3.4. Gümüşün Ekstraksiyonu (Kompleks – Diklormetan)

Tablo 45. Gümüş için % ekstraksiyon değerleri ( AAS / kompleks - diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{x} \mp SS$ )
2.10	25 $\mp$ 1
2.60	45 $\mp$ 2
3.30	52 $\mp$ 2
4.04	42 $\mp$ 2
4.30	38 $\mp$ 2
5.02	32 $\mp$ 1
6.06	10 $\mp$ 0.5
7.20	3.5 $\mp$ 0.1
8.10	3.5 $\mp$ 0.1

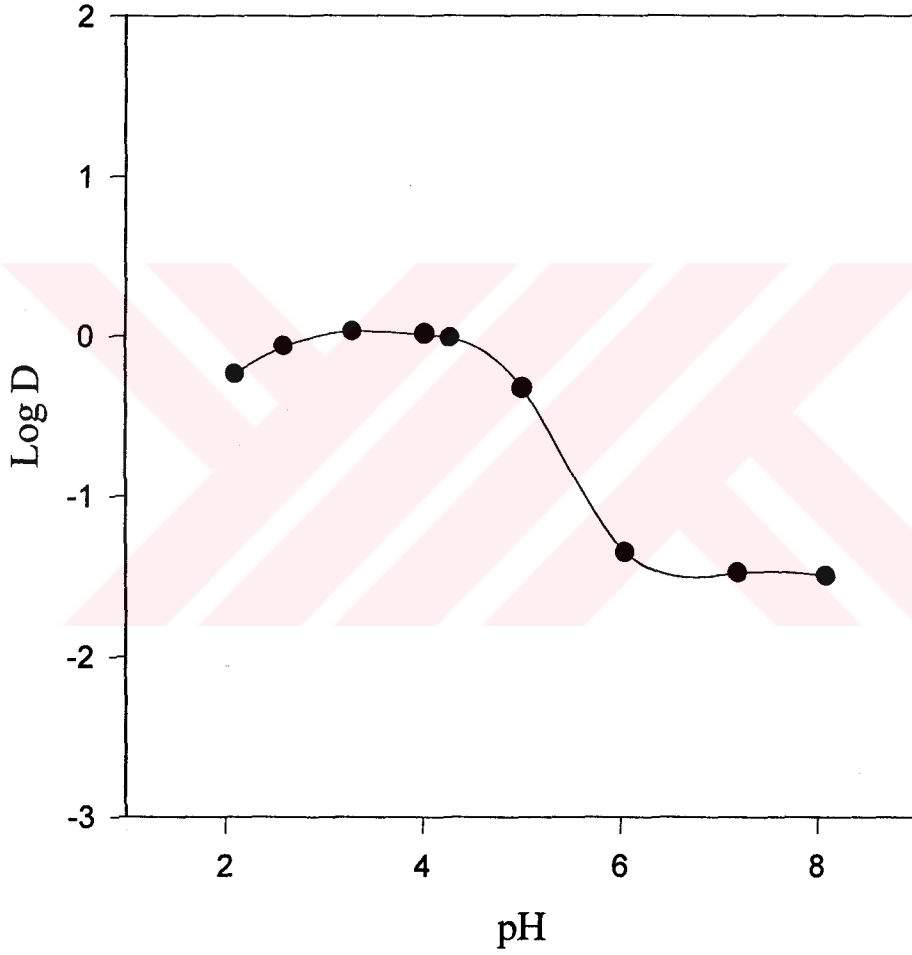


Şekil 49. Gümüşün % ekstraksiyonununun pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks - diklormetan)

### 3.3.5. Gümüşün Dağılıma Oranı (Oksim – Kloroform)

Tablo 46. Gümüş için Log D değerleri (AAS / oksim – kloroform)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.238	-0.067	0.032	0.012	-0.016	-0.329	-1.350	-1.476	-1.492

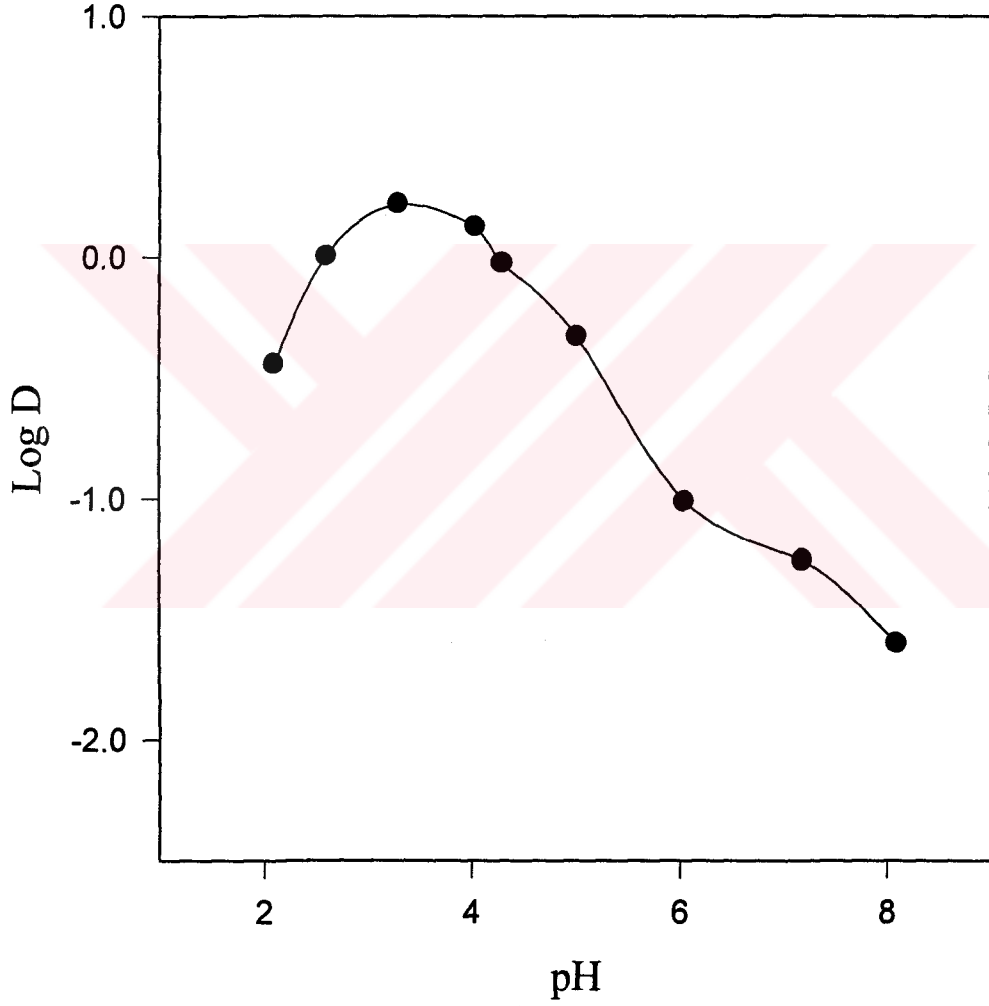


Şekil 50. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim – kloroform)

### 3.3.6. Gümüşün Dağılıma Oranı (Kompleks – Kloroform)

Tablo 47. Gümüş için Log D değerleri (AAS / kompleks – kloroform)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.444	0.008	0.223	0.127	-0.026	-0.328	-1.012	-1.254	-1.600



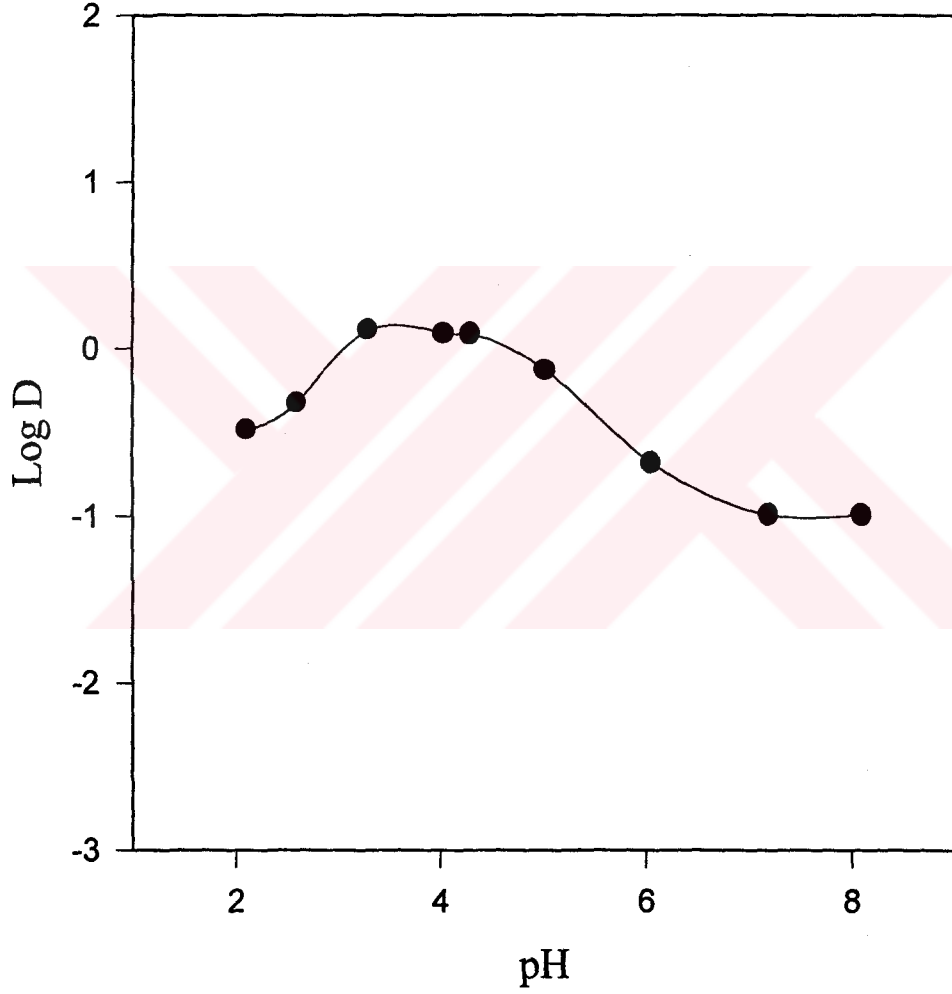
Şekil 51. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks – kloroform)



### 3.3.7. Gümüşün Dağılıma Oranı (Oksim – Diklormetan)

Tablo 48. Gümüş için Log D değerleri (AAS / oksim – diklormetan)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.478	-0.322	0.110	0.092	0.087	-0.125	-0.682	-0.993	-0.993

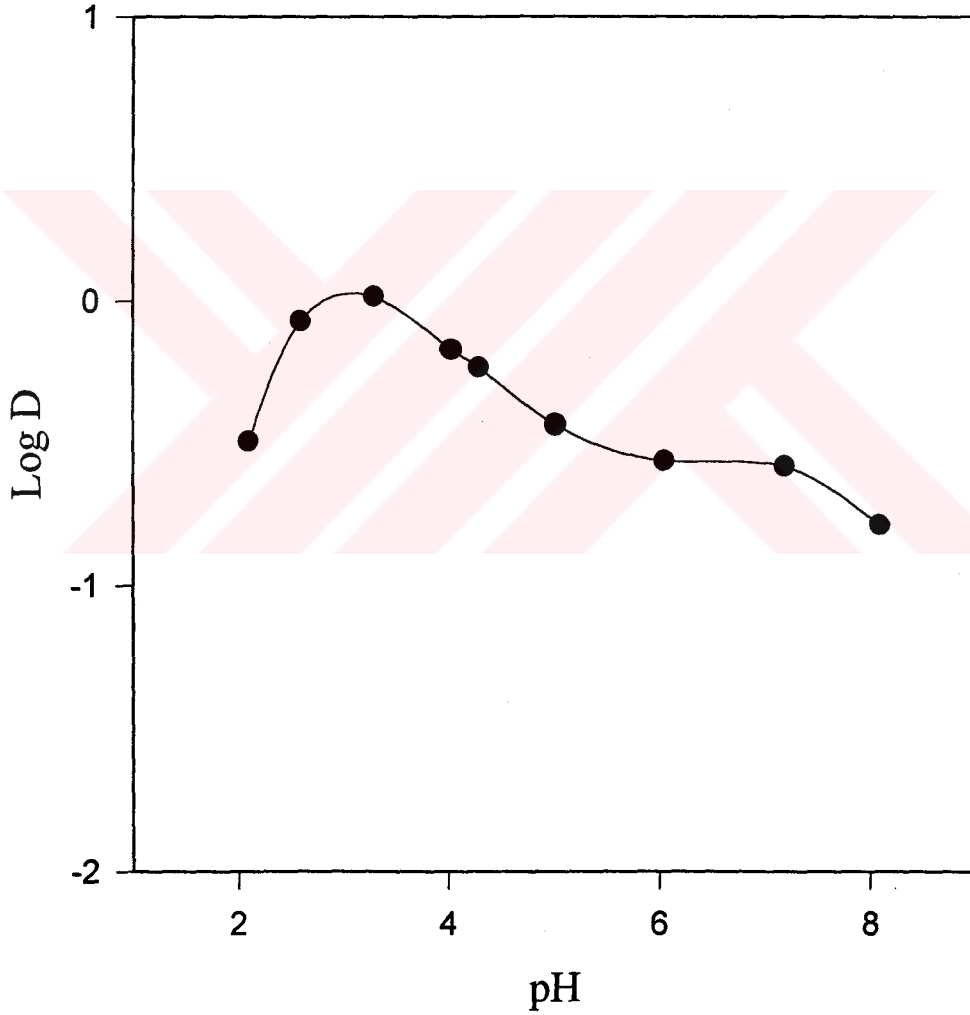


Şekil 52. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / oksim – diklormetan)

### 3.3.8. Gümüşün Dağılım Oranı (Kompleks – Diklormetan)

Tablo 49. Gümüş için Log D değerleri (AAS / kompleks – diklormetan)

pH	2.10	2.60	3.30	4.04	4.30	5.02	6.06	7.20	8.10
Log D	-0.495	-0.069	0.017	-0.169	-0.231	-0.434	-0.560	-0.580	-0.784



Şekil 53. Gümüşün Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kompleks – diklormetan)

### 3.3.9. Gümüşün İkili Katyon Sisteminde Seçimli Ekstraksiyon Değerleri (Oksim / Kloroform- Diklorometan)

Tablo 50. Gümüşün ikili katyon sisteminde seçimli ekstraksiyon değerleri (oksim /kloroform - diklorometan)

Tiya crown eter	% Ekstraksiyon									
	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Oksim-kloroform	65	1.8	73	1.4	68	2	67	1.5	66	1.8
Oksim-diklorometan	50	1.4	58	1.2	52	1.5	51	1.2	49	1.3

N(okuma sayısı) = 5

Tablo 51. Gümüşün ikili katyon sisteminde seçimli ekstraksiyon değerleri (Kompleks / kloroform- diklorometan)

Tiya crown eter	% Ekstraksiyon									
	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Kompleks-kloroform	59	1.8	64	1.4	67	1.8	58	1.5	65	1.8
Kompleks-diklorometan	48	1.4	53	1.2	56	1.5	47	1.2	55	1.5

N(okuma sayısı) = 5

### 3.4. Gümüş İçin Geri Kazanma Değerleri (Oksim – Kompleks / Kloroform – Diklorometan)

Tablo 52. Gümüş için geri kazanma değerleri (oksim /kloroform - diklorometan)

Oksim-kloroform		Oksim-diklorometan	
pH	% Geri kazanım ( $\bar{x} \pm SS$ )	pH	% Geri kazanım ( $\bar{x} \pm SS$ )
3.30	55±3	3.30	49±2
4.04	48±2	4.04	44±2

N(okuma sayısı) = 5

Tablo 53. Gümüş için geri kazanma değerleri (kompleks / kloroform – diklormetan)

Kompleks-kloroform		kompleks-diklormetan	
pH	% Geri kazanım ( $\bar{x} \pm SS$ )	pH	% Geri kazanım ( $\bar{x} \pm SS$ )
3.30	50 $\pm$ 3	3.30	46 $\pm$ 2
4.04	44 $\pm$ 2	4.04	40 $\pm$ 2

N(okuma sayısı) = 5

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında literatürde bulunamayan, benzo tiya üre potasyum klorür(3), N,N'-bis(benzo-7,10,13-tri tiya-1,4-dioksa siklopentadekan)(4) 1,3 bis(benzo-7,10,13-tritiya-1,4-dioksa siklopentadekan) -2- tiya oksa-4,5-bis (hidroksimino) imidazol(5) ve [Ni(LH)<sub>2</sub>] mononükleer nikel kompleksi (6) ile gösterilen dört yeni bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden (5) ve (6) ile gösterilen bileşikler ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmıştır. (3) ile gösterilen bileşik (2) ile gösterilen 2,3-(4'- amino benzo)-7,10,13- tritiya-1,4 dioksa siklopentadekan'ın kuru diklormetandaki çözeltisine -8,-10 °C'de N<sub>2</sub> atmosferi altında, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lu ortamda tiyokarbonildiklorür ile reaksiyonundan elde edilmiştir. (3) bileşiği N,N'-Bis(benzo- 7,10,13- tritiya- 1,4- dioksasiklopentadekan)BTU KCl tuz formudur. (3) bileşiğinin saf suda çözülüp kloroformla ekstrakte edilmesiyle (4) bileşiği elde edilmiştir.

Substitue tiyo üre bileşiğinin (2) IR spektrumunda -NH<sub>2</sub> grubuna ait 3446-3361 cm<sup>-1</sup> deki primer amin gerilme titreşimlerinin görülmesini, (4) bileşiğinin IR spektrumunda 3350 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan N-H gerilim titreşimleri (4) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. (2) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ= 4.67 ppm'de görülen 2H integral değerlerindeki NH<sub>2</sub> protonlarına ait singlet, D<sub>2</sub>O ile kaybolması (4) bileşiğinin sentezini doğrulamaktadır. Bu bileşiğin (4) <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda δ= 179.55 ppm'deki sinyal tiya oksa (C=S) grubu karbonuna aittir (4) bileşiğinin kütle spektrumunda m/z= 704.2[M]<sup>+</sup> moleküler iyon pikinin varlığı ve elementel analiz sonuçları yapıyı desteklemektedir. Oksim bileşiği (5),(4) bileşiğinin -8,-10 °C'de N<sub>2</sub> atmosferinde siyanojen-di-N oksitle reaksiyonundan elde edilmiştir. (4) bileşiğinin IR spektrumunda 3350 cm<sup>-1</sup> görülen N-H grubuna ait gerilim titreşimi (5) bileşiğinin IR spektrumunda kaybolmakta, (5) bileşiğinin IR spektrumunda sırasıyla 3247 cm<sup>-1</sup>'de (O-H), 1603 cm<sup>-1</sup>'de (C=N) ve 1010 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan gerilim titreşimleri yeni vic-dioksim yapısını IR yönünden desteklemektedir. (4) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ = 9.50 ppm'de görülen 2H integral değerlerindeki singlet (5) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görülmemesi,(5) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ = 10.70 ppm'de görülen ve D<sub>2</sub>O ile kaybolan 2H integral değerindeki singlet sentezin doğruluğunu belirtmektedir. Oksim bileşiğinin (5) <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda δ=152.64-142.85- 71.44- 32.37 ve 30.62 ppm'de ortaya çıkan sinyaller sırası ile (C=S), (C=NOH), (O-CH<sub>2</sub>),(-CH<sub>2</sub>-S-) ve (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S) gruplarına ait karbon rezonansları olarak ortaya çıkmaktadır. (4) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR

spektrumundaki mevcut sinyallerin yerlerindeki kaymalar ve yeni bileşiğe ait 142.85 ppm'de ortaya çıkan oksim grubu karbon rezonansı (5) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu yönünden desteklenmektedir. Ayrıca kütle spektrumunda  $m/z= 788.1[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki ve elementel analiz sonuçları vic-dioksim yapısının doğruluğunu desteklemektedir. Oksimin metal iyonlarını bağlayan crown eter kavitelesinin çapının hesaplanması amacı doğrultusunda sentezlenen ligandın konformasyonel analizi MM2 moleküler mekanik yöntemine göre ligandın en kararlı konformasyonu (Şekil 54) üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda kavite çapının  $2.4 \pm 0.1 \text{Å}$  olduğu bulundu ve bu yöntemlere göre bir çok bileşiğin yapısal konformasyonları belirlenebilmektedir[66 ].

Oksimin (5) etanollü çözeltisinin sıcakta,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun alkollü çözeltisinin reaksiyonundan elde edilen mononükleer  $[\text{Ni}(\text{LH}_2)]$  kompleksinin (6) IR spektrumunda  $1690 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan (O-H...O) grubuna ait eğilme titreşimleri molekül içi hidrojen bağlarını temsil etmektedirler. (6) bileşiğinin IR spektrumunda (5) bileşiğinin IR spektrumunda  $3247 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan (O-H) grubuna ait gerilim titreşimi kaybolmaktadır. (6) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda  $\delta= 16.25 \text{ ppm}$ 'de görülen ve  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesiyle kaybolan 2H integral değerindeki singlet molekül içi hidrojen bağlarını göstermekte. Oksime ait (5)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda görülen (O-H) grubuna ait singletin (6) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda görülmemesi bileşiğin sentezinin doğruluğunu belirtmektedir. (6) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $\delta= 142.10 \text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan (C=N) karbonu ve (5) bileşiğinin karbon rezonanslarındaki kaymalar ve  $m/z= 1632 [\text{M}]^+$  moleküler iyon pikinin görülmesi ve hesaplanan elementel analiz sonuçlarının bulunanlarla uyum halinde olması (6) bileşiğinin düşünülen yapısını desteklemektedir.

Bu çalışma için sentezlenen (5) ile gösterilen vic-dioksim ve (6) ile gösterilen mononükleer  $[\text{Ni}(\text{LH}_2)]$  kompleksi gümüş, kalsiyum, baryum, potasyum, sodyum, lityum, kurşun, nikel, bakır, kadmiyum ve civa metallerinin sulu ortamdan ekstraksiyon çalışmaları pH'ya ve çözücüye bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışılan numunelerin konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile AAS spektrofotometresi ile ölçülmüş sonuçlar pH ve çözücü parametrelerine bağlı olarak ilgili tablolar ve grafiklerle gösterilmiştir.

Tez çalışmasının ilk bölümünde bu iki ekstraktörlerden (5) ile gösterilen vic-dioksim 2.2 ile 7.2 arasında değişen altı farklı pH değerleri ve kloroform, diklorometandaki ekstraksiyon çalışmaları ile ilgili sonuçlar Tablo 24 ve 25'de gösterilmiştir.

Tablo 24'de gösterilen metallere ve organik çözücü olarak kloroform kullanılarak yapılan ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen % ekstraksiyon değerleri, Tablo 25'de gösterilen ayrı metallere ve diklormetan kullanıldığında elde edilen % ekstraksiyon değerlerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 24 ve 25 incelendiğinde (5) bileşiğinin pH 5.3'de, kloroform ortamında, lityumun ekstraksiyon yüzdesi 0.9, pH = 2.2'de %0.21 olduğu ve aynı bileşiğin pH=5.3'de diklormetan ortamında lityumun ekstraksiyon yüzdesi 0.75 iken pH=2.2'de %0.12 olarak görülmektedir. Yine lityumun ekstraksiyon yüzdesine yakın değer olarak (5) bileşiğinin pH=5.3'de kloroform ortamında kalsiyumu ekstraksiyon yüzdesi 0.84, diklormetan ortamında ise %0.74 olduğu UV-Vis spektrofotometrik ölçümlerden belirlenmiştir.

Mononükleer nikel kompleksinin kloroform ortamında bakırla ekstraksiyonunda pH=2'de ekstraksiyon yüzdesi 1.44, diklormetan ortamında %1.22 olduğu, aynı bileşiğin aynı metalle, pH=6.2'de kloroformla ekstraksiyon yüzdesi 5.33 ve diklormetan ortamında aynı pH değerlerinde % 4.24 dir. (6) bileşiğinin kloroform ortamında civa ile ekstraksiyonunda pH=2'de ekstraksiyon yüzdesi 0.85, diklormetan ortamında %0.64 olduğu aynı bileşiğin aynı metalle pH=4.9'da kloroformla ekstraksiyon yüzdesi 4.22 ve diklormetan ortamında aynı pH değerinde %3.85 olduğu görülmektedir.

Kadmiyumun (6) bileşiği ile kloroform ortamında pH=2'deki ekstraksiyon yüzdesi 1.12 diklormetan ortamında %0.95 olduğu ve aynı metalin (6) bileşiği ile pH=6.2'de kloroformla ekstraksiyon yüzdesi 3.44 ve diklormetanla %2.84 dir.

Kurşunla (6) bileşiğinin kloroform ortamında ekstraksiyon çalışmalarında pH=1.9'da ekstraksiyon yüzdesi 1.55 ve diklormetan ortamında %1.25 olduğu, en iyi ekstraksiyon edilebilme kloroformla pH=5.6'da % 4.74, diklormetanla pH=5.6'da % 4.15 olduğu ve nikelin yapılan ekstraksiyon çalışmalarında kloroformla pH=1.9'da %1.24 ve diklormetanla pH=1.9'da %1.15 ve pH=5.8'de kloroformla %3.23 iken yine aynı pH değerinde diklormetanla %2.94 olduğu tabloda görülmektedir. Çinkonun ekstraksiyon çalışmalarında pH=1.8'de kloroformla (6) bileşiğinin ekstraksiyon çalışmalarında ekstrakte edilebilme %0.95 diklormetanla %0.84 ve pH=5.9'da kloroformla %2.84, diklormetanla %2.65 olduğu görülmekte, sonuç olarak (6) bileşiğinin bakır, civa, kadmiyum, kurşun, nikel ve çinko ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında en iyi ekstrakte edilebilme çözücüsü olarak kloroform olduğu bulunan ekstraksiyon yüzdesi değerlerinden anlaşılmaktadır. (6) bileşiğinin bakır, civa,

kadmiyum, kurşun, nikel ve çinko ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri UV-Vis spektrofotometresi ile elde edilmiştir.

Şu ana kadar anlatılan metallerle kloroform ve diklormetan kullanılarak, (5) ve (6) bileşikleri ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen % ekstraksiyon değerleri çok küçük olmasına rağmen gümüş ile (5) ve (6) bileşiğinin kloroform ve diklormetan ortamındaki % ekstraksiyon değerlerinin yüksekliği dikkat çekmektedir.

Gümüşün (5) bileşiği ile kloroform ortamındaki ekstraksiyon çalışmalarında pH=2.10'da ekstraksiyon yüzdesi %35 iken en iyi ekstrakte edilebilme yüzdesi pH=3.30 olduğu ve bu pH değerindeki ekstraksiyon yüzdesinin %70 olduğu görülmektedir. (5) bileşiğinin diklormetan ortamındaki gümüş ile pH=2.10'da ekstraksiyon yüzdesi % 24 iken, pH=3.30'da %54 olduğu ve artan pH değeri ile % ekstraksiyon değerinde azalma tablo 34 ve 36'da görülmektedir. (6) bileşiğinin gümüş ile kloroform ortamındaki ekstraksiyon çalışmalarında pH=2.10'da ekstraksiyon yüzdesi %27, en iyi ekstrakte edilebilme yüzdesi pH=3.30 olduğu ve bu pH değerindeki ekstraksiyon yüzdesinin % 61 olduğu, tablo 35'de ayrıca aynı bileşiğin gümüş ile diklormetan ortamındaki ekstraksiyon çalışmasında pH=2.10'da ekstraksiyon yüzdesi %24 ve pH= 3.30'da %50 olarak tablo 37'de görülmektedir.

Tablo 34-35-36 ve 37'de görülen (5) ve (6) bileşiklerinin kloroform ve diklormetan ortamındaki ekstraksiyon yüzdeleri UV-Vis spektrofotometresi ölçümleri ile elde edilmiştir ve yine (5) ve (6) bileşiklerinin kloroform ve diklormetan ortamındaki ekstraksiyon yüzdeleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ölçümleri Tablo 42-43-44 ve 45'de özetlenmiştir ve UV-Vis spektrofotometresi ile atomik absorpsiyon spektrofotometresi sonuçlarının pH değerlerine bağlı olarak uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 38'de gümüş için (5) bileşiğinin kloroform ortamında pH=3.30'a kadar log D değerlerinde artma bu pH'dan sonra azalma görülmektedir. Tablo 40'da (5) bileşiğinin diklormetan ortamında pH=3.30'a kadar logD değerlerinde artma sonra azalma olduğu göze çarpmaktadır. Bu pH değerleri önceden belirlendiği gibi maksimum ekstraksiyonun olduğu pH değerleridir. Tablo 39'da gümüş için (6) bileşiğinin kloroform ortamında pH=3.30'a kadar logD değerlerinde artma bu pH'dan sonra azalmalar görülmektedir. Tablo 41'de ise (6) bileşiğinin diklormetan ortamında pH=3.30'a kadar logD değerlerinde artma sonra azalma olduğu görülmektedir. Tablo 38, 39 ,40 ve 41'de elde edilen sonuçlar UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Tablo 46, 47, 48 ve 49'da (5) ve (6) bileşiklerinin



kloroform ve diklormetandaki AAS ölçümlerinde de pH=3.30'a kadar logD değerlerinde artış ve sonra azalma olduğu dikkat çekmektedir.

Genel olarak sentezlenen (5) ve (6) bileşiklerinin en iyi ekstrakte etme özelliğinin gümüş iyonu ile gerek UV-Vis spektrofotometresi ve gerekse AAS ile yapılan ölçüm sonuçlarıyla doğrulandığı üzere pH=3.30 civarında olduğu bulunmuştur.

Gümüşün ikili katyon sisteminden seçimli ekstraksiyonu üzerine yapılan ekstraksiyon çalışmalarına (5) bileşiğinin kloroform ve diklormetan ortamında elde edilen sonuçlar Tablo 50'de, (6) bileşiğinin kloroform ve diklormetan ortamında elde edilen sonuçlar Tablo 52'de özetlenmiştir. Tablo 50 ve 51'de görüleceği gibi gümüşün bakır, çinko, kurşun, kadmiyum ve nikel ile bulunduğu ikili katyon sisteminden gümüşün seçimli olarak ekstrakte edilebilme yüzdesinin yüksekliği dikkat çekmektedir ve bu ekstraksiyon değerleriyle ilgili sonuçlar AAS ile ölçülmüştür. (5) ve (6) bileşiklerinin kloroform ve diklormetan çözücülerindeki UV-Vis spektrofotometresi ile bulunan değerler Tablo 54'de belirtilmiştir.

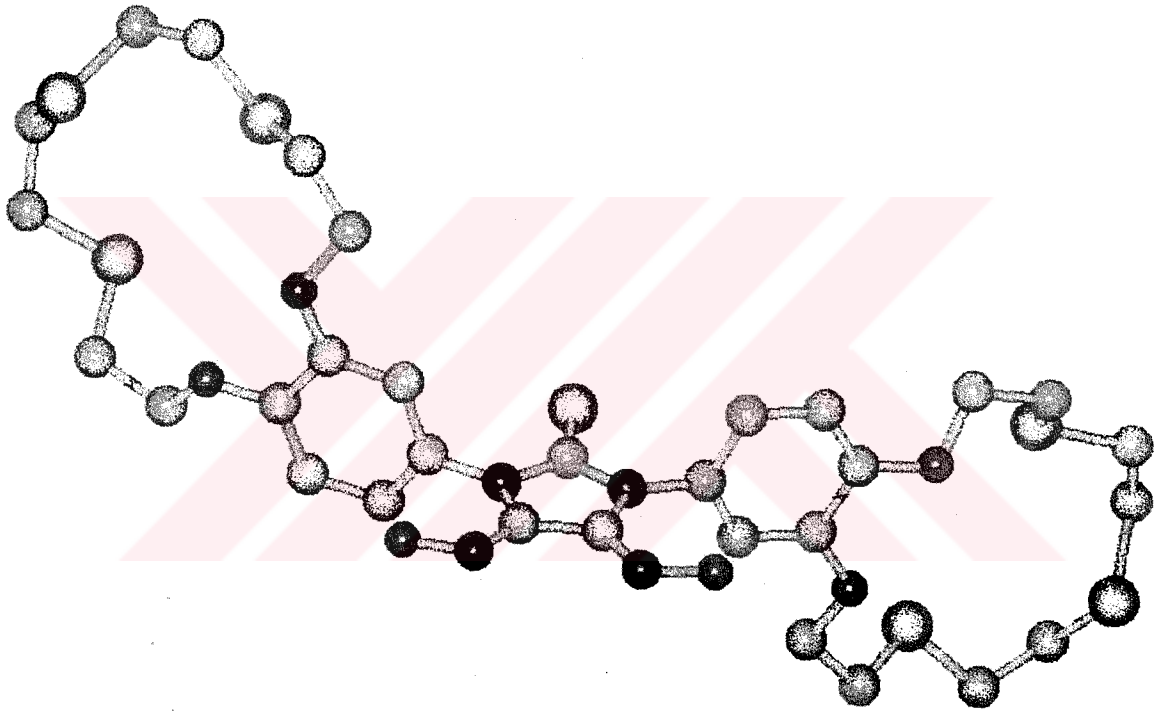
Tablo 54. (5) ve (6) bileşiğinin kloroform ve diklormetandaki absorptans ve dalga boyu değerleri

Bileşik	Çözücü	Absorptans Değerleri	Dalga Boyu (nm)
(5) LH <sub>2</sub> -Oksim	Kloroform	1) 0.965 2) 0.924	1) 242 2) 259
(6)[Ni(LH) <sub>2</sub> ] Mononükleer Kompleks	Kloroform	1) 1.423 2) 1.104	1) 241 2) 284
(5) LH <sub>2</sub> -Oksim	Diklormetan	1) 0.954 2) 0.845	1) 229 2) 257
(6)[Ni(LH) <sub>2</sub> ] Mononükleer Kompleks	Diklormetan	1) 1.514 2) 1.078	1) 229 2) 286

Bu sonuçlarla ilgili olarak şu tespitleri söylenebilir. Absorpsiyonlar, maddenin yapısında bulunan  $\delta \rightarrow \delta^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin örtüşmesi ile UV-Vis bölgede meydana gelmiştir. (5) bileşiği durumunda absorpsiyon şiddeti düşük (6) bileşiği durumunda ise absorpsiyon şiddeti yüksek bulunmuştur. Diğer taraftan [Ni(LH)<sub>2</sub>] mononükleer kompleksindeki kırmızıya kayma miktarları nm olarak oksim durumundakine göre çok daha büyüktür. Ayrıca çözücü faktörünün de etkisi görülmektedir. Kloroformdaki 1 pikinin yeri oksim (5) bileşiğinde 242 nm, mononükleer nikel kompleksinde (6) ise 241 nm dir. Oksim ve mononükleer nikel kompleksi için diklormetandaki 1 pikinin yeri 229 nm olarak meydana gelmiştir. Nikel kompleksi için

belirtilen durumlar diğer metal kompleksi içinde geçerlidir. Sentezlenen (5) ve (6) bileşiklerinin sulu fazdan organik faza metalleri ekstraksiyonunda kloroform ile diklorometan çözücülerinin karşılaştırılması da söz konusu olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre kloroformun gümüşü (5) ve (6) bileşikleri ile pH=2.10-8.10 arasında diklorometana göre daha iyi ekstrakte etme özelliği gösterdiği göze çarpmaktadır. Bu farklılığın çözücülerin farklı solvasyon özelliklerinde ileri gelebileceği düşünülmektedir.

Sentezlemiş olduğumuz (5) ve (6) bileşiklerinin gümüş ekstraksiyonu ile ilgili literatürler çok sınırlı sayıda olduğundan elde edilen sonuçlar önemlidir. Molekülün tam



Şekil 54. (5) Bileşiğinin MM2 moleküler mekanik yöntemine göre en kararlı konformasyonu.  
(Mavi : N, Sarı : S, Kırmızı : O, Yeşil : C)

geometrik optimizasyonu MM2 moleküler mekanik yöntemine göre yapılarak en kararlı konformasyonu şekil 54'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Bu konformasyonda kimyasal bağlı olmayan atom ve gruplar arasında Van der Waals etkileşiminin en düşük olduğu saptanmıştır

## 5. ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezleri gerçekleştirilen, yapıları aydınlatılan ve analitik özellikleri incelenen, oksijen ve kükürt donör atomları içeren 1,3 bis(benzo-7,10,13-tritiya-1,4-dioksa siklopentadekan) -2- tiya oksa-4,5-bis (hidroksimino) imidazol(5) ve  $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$  mononükleer nikel kompleksi (6) bileşiklerinin literatürde verildiği gibi bir çok metal iyonları ile çeşitli faktörlere bağlı olarak ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde oksijen, kükürt karışık donörleri içeren makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonları için çok küçük % ekstraksiyon değerlerine sahip olduğu literatür araştırmalarında rastlanılmıştır. Sentezlediğimiz oksijen, kükürt karışık donör makrosiklik bileşiğine benzer yapıların özellikle  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^+$ 'yı yüksek oranda ekstrakte ettiği yine literatür bilgilerinde rastlanılmıştır. Bizim sentezini yaptığımız (5) bileşiğinin alkali ve toprak alkali metal iyonlarını çok küçük % ekstraksiyon değerlerine sahip olduğu ayrıca (5) ve (6) bileşiğinin ise kloroform ve diklorometan gibi farklı çözücü ve farklı pH değerlerinde elde edilen yüksek ekstrakte edilebilirlik özelliği çalışmanın gümüş ekstraksiyonu açısından önemini ortaya koymaktadır. Çok düşük konsantrasyonlarda bile çevre kirliliği oluşturan ağır metallere ilgili yapılan çalışmaların sınırlı oluşu ve bu metallere toksik özelliğinden dolayı birçok alanda problem oluşturması farklı ekstraktörlerin sentezine ve bu metal iyonlarının giderilmesi amacı ile yeni bileşiklerin ekstraktör özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalarımıza neden olmuştur. Bu bileşiklerin % ekstraksiyon değerlerinin özellikle gümüş için uygun pH'larda (3.30-4.40) ve uygun çözücüde (kloroform- diklorometan) oldukça (%60-%70) yüksek ekstrakte edilebilirliği amacımızı destekleyen iyi bir sonuç olarak ortaya çıkmıştır. Bu ekstraksiyon çalışmalarına ilaveten kullanılan ekstraktörlerin ekstraksiyondan sonra ortalama %40-%55 civarında geri kazanılabilmesi de uzun süre ve fazla miktarda kimyasal kullanımı gerektiren yeni bileşiklerin ekonomik kullanımları yönünden son derece önemlidir.

Sentezlenen (5) ve (6) bileşiklerinin oniki farklı metal iyonuyla (Ca, Ba, Hg, Cu, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe, Ag) ekstraksiyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde söz konusu bileşiklerin % ekstraksiyon değeri yüksek olan  $\text{Ag}(\text{I})$  iyonunun, tayininin gerekli olduğu çalışmalarda amaca uygun olacağı düşünülmüştür.

Bu ve benzeri bileşiklerin literatürde yer almaları, sentezi düşünülen benzer bileşiklerle ilgili çalışmalarda önemli olacağı düşünülmektedir. % 40-55 arasında geri kazanılabilme oranına sahip olan bu bileşiklerin ekonomik ekstraktörler olarak kullanılabilceği sonucuna varılabilir.



## 6. KAYNAKLAR

- [1] Baykut, F., Apak, R., Tor, T., Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler, Acar Matbacılık, İstanbul, 1987
- [2] Anderson, R., Sample Pretreatment and Separation, John Wiley and Sons, Great Britain, 1987.
- [3] Yoshio, M., and Naguchi, H., Crown Ethers for Chemical Analysis; A Review, Analytical Letters, 15(1982) 119-1276
- [4] Kolthoff, I. M., Application of Macrocyclic Compounds in Chemical Analysis, Anal. Chem., 51 (1979) 1R-22R.
- [5] Izatt, R. M., Izatt, N. E., Rossiter, B. E., Christensen, J.J., Supersaturated, Island Faunas: A species- Age Relationship for Lizardson Post- Pleistocene Land- Bridge Islands, Science, 199(1978) 1994.
- [6] Gündüz, T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, İkinci Baskı, İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya, 1983
- [7] Miyake, Y., Harada, H., Extraction Rate of Metal Ions with Acidic Organophosphorus Extractand, Reviews in Inorganic Chem, 10(1989) 65-92
- [8] Skoog, D.A., West, D. M., Holler, F. J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Fifty Edition, Sounders College Publishing, New York, 1988
- [9] Aydın, H., Ayırma Metodları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Yayını, Ankara, 1999.
- [10] Saito, K., Taninako, I., Murakami, S., Muromatsu, A., Synthesis of Thiacrown Ether Carboxylic Acids and Their Characteristics are Extractants for Metal Ions., Analytica Chimica Acta, 299 (1994) 137-144.
- [11] Marcus, Y., Asher, L. E., Extraction of Alkali Halides from Their Aqueous Solutions by Crown Ethers, J. Phys. Chem., 82(1978) 1246-1254
- [12] Takeda, Y., Nishida, M., Solvent Extraction of Various Metal Picrates with Benzo-18-Crown-6 into CHCl<sub>3</sub>, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62 (1989) 1468-1471.
- [13] Ateş, M., Erk, Ç., The Complex Extraction of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> Picrates by Some Macrocyclic Ethers, Chim. Acta, Turc., 14 (1986) 65-73.

- [14] Deorkar, N. V., Khopkar, S. M., Separation of Scandium Using Liquid Extraction with Macrocyclic Polyether(s) from Picrate Media, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 1962-1965.
- [15] Sanz-Medel, A., Blanco Gomis, D., Garcia Alvarez, J. R., Ion-Pair Extraction and Fluorimetric Determination of Potassium with 18-Crown-6 and Eosin, Talanta, 28 (1981) 425-430.
- [16] Chrystensen, J. J., Eatough, D. J., Izatt, R. M., The Synthesis and Ion Binding of Synthetic Multidendate Macrocyclic Compounds, Chem. Rev., 74 (1974) 351-384.
- [17] Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W., Solvent Extraction, Elsevier, The Netherlands, 1984.
- [18] Frensdorff, H. K., Salt Complexes of Cyclic Polyethers. Distribution Equilibria, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 4684-4688.
- [19] Zolotov, Y. A., Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry, J. D. Winefordner, 143, John Wiley and Sons, London, 1997
- [20] Gokel, G. W., Goli, D. M., Minganti, C., Echegoyen, L., Clarification of the Hole-Size Cation-Diameter Relationship in Crown Ethers and a New Method for Determining Calcium Cation Homogeneous Equilibrium Binding Constants, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6786-6788.
- [21] Takeda, Y., Synergistic Solvent Extraction of Crown Ether Complexes with Alkali Metal Picrates by Neutral Donor Solvents, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 2589-2590.
- [22] Cobral, M. F., Delgada, R., Metal Complexes of Pentadentate Macrocyclic Ligands Containing Oxygen and Nitrogen as Donor Atoms, Helv. Chim. Acta., 77(1994) 515-524
- [23] Weber, E., Toner, J. L., Crown Ethers and Analogs, Saul Patai and Zvi Rappoport, Wiley, New York, 1989.
- [24] Craig, A. S., Katakya, R., Robert, C. M., Parker, D., Synthesis of 1,10- Dithia-4,7,13,16- Tetra- Azacyclo- Octadecane, 1-aza- 4,7- ditia cyclononane and N,N'- 1,2- Bis (1-aza- 4,7- ditia cychononyl) ethane, Structural and Solution Studies of Their Silver Complexes, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2(1990) 1523-1531.
- [25] Dishong, D. M., Diamond, C.J., Cinoman, M. I., Gokel, G. W., Crown Cation Complex Effects. 20. Syntheses and Cation Binding Properties of Carbon- Pivot Lariat Rthers, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 586-593.
- [26] Marcus, Y., and Kertes, A. S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley- Interscience, New York, 1969.

- [27] Amini, M. K., Shamsipur, M., Complex Formation of Silver, Thallium and Alkali Cations with Dibenzo-30- Crown- 10 in Some Non-Aqueous Solutions, Inorg. Chim. Acta., 183(1991) 65-69.
- [28] Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu, F., Canel, E., Substitue Salisildenanilinlerin Protonasyon Sabitleri ve Bunların Cu(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin İncelenmesi, IX. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Eylül 1983, Trabzon, Bildiri Özetleri Kitabı, Cilt I, 192
- [29] Nae, N., Jagur-Grodzinski, J., Protonation of Macrocyclic Polyethers. 2. Complexes with Organic Acids in 1,2-Dichloroethane, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 489-494.
- [30] Gök, Y., Yeni  $\alpha$ - Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1980.
- [31] Singh, R. B., Garg, B. S., Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review, Talanta, 26(1978)425-444.
- [32] Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A.Benjamin, Vol II, Second Ed., New York, 1966.
- [33] Gök, Y., The Synthesis and Characterization of a New Polyamidoxime and Its Transition Metal Complexes Containing 17- member red Two- Fold Macrocyclic Moieties, New Journal of Chemistry, 20(1996) 971-977.
- [34] Pedersen, C. J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2495-2496.
- [35] Pedersen, C. J., New Macrocyclic Polyethers, J. Amer. Chem. Soc., 92(1970) 391-394.
- [36] Izatt, R. M., Terry, R. R., Cyclic Polyether- Protonated Amine Binding Significance in Enzymatic and Ion Transport Processes, Science, 199(1978) 4354-4360).
- [37] Sasaki, K., Pacey, G., The Synthesis and Analytical Capabilities of Chromogenic Aza-12-Crown-4 as a Selective Reagent for Lithium Ion, Analytica Chimica Acta, 74(1985) 141-149
- [38] Handel, H., Muller, F. R., Guglielmetti, R., Tetraazamacrocycles Lipophiles: Application a l' Extraction (Liquide-Liquide des Ions Metalliques), Helv. Chim. Acta, 66 (1983) 514-521.
- [39] Blasius, E., Nilles, K.H., Evaluation of Crown Ethers and Special Crown-Ether Adducts in The Solvent Extraction of Cesium and Rubidium, J. Inorg. Nuclear. Chem., 38 (1976) 1175-1177.



- [40] Hasegawa, Y., Nakano, T., Odoni, Y., Ishikawa, Y., Lithium salt Effects on Extractions of 15C5, 18C6 or Their Silver (I) Complexes as picrates, Bull. Chem. Soc., Japan, 57(1984)8
- [41] Katsuta, S., Kanazawa, M., Takeda, Y., Ouchi, N., Extraction Equilibria of Various Metal Picrates with 18- Crown-6 Between Benzene and Water. Effect of the Extra Methylene Group on Extraction Ability and Selectivity, Talanta, 49(1999) 785-791.
- [42] Iwachido T., Minami, M., Kimura, M., Sadakane, A., Kawasaki, M., Toei, K., The Coextraction of Water into Nitrobenzene with Alkali and Alkaline Earth Metal Salts of Water into Nitrobenzene with Alkali and Alkaline Earth Metal Salts of 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamine in the Presence of Several Crown Ethers and Cryptands, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 703-708.
- [43] Vibhute, R. G., Khopkar, S. M., Solvent Extraction of Crown Ethers and Special Crown-Ether Adducts in the Solvent Extraction of Cesium, Radiochim. Acta., 35(1984) 173-182.
- [44] Kopolow, S., Hogen Esch, T. E., Smid, J., Poly (Vinyl Macrocyclic Polyethers). Synthesis and Cation Binding Properties Macromolecules, 4(1971) 239.
- [45] Jalhoom, M., Man, I., Hassan, J., Extraction of Sadium and Some Fission Product with Crown Ethers, Radiochimica Acta, 38(1995) 219-222.
- [46] Karadeniz, K. And Bekaroğlu, Ö, The Synthesis and Complex Formation of Four New Macrocyclic Vic-Dioximes, Synth. React., Inorg. Met. Org. Chem., 13(1983) 1029-1045.
- [47] Blasius, E., Klein, W., Schön., Separation of Strontium from Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction with Crown Ethers, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 89/2 (1985) 389-398.
- [48] Torres, J. M., Llaurodo, M., Bickel, M., Altzitoglou, T., Pilvio, R., Determination of <sup>90</sup>Sr in Aquatic Organisms by Extraction Chromatography Method Validation, Analytica Chimica Acta, 414(2000) 101-111.
- [49] Takeda, Y., Kato, H., The Solvent Extraction of Bivalent Metal Picrates by 15-Crown-5, 18-Crown-6, and Dibenzo-18-Crown-6, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52 (1979) 1027-1030.
- [50] Khalifa, S. M., Aly, H. F., Ion-Pair Extraction of Co(II) by Crown Ethers from Perchlorate Medium, Talanta, 36 (1989) 406-408.
- [51] Vibhute, R. G., Khopkar, S. M., Solvent Extraction of Antimony (III) with 18-Crown-6 from Iodide Media, Talanta, 36 (1989) 957-959.



- [52] Oue, M., Kimura, Shono, T., Liquid Extraction of Silver Ion with Benzothiacrown Ether Derivatives, Analytica Chimica Acta, 194(1987) 293-298 .
- [53] Oue, M., Ishigahi, A., Kimura, K., Matsue, Y., Shono, T., Synthesis and Cation Binding Properties of Poly-and Bis (Thiacrown Ether), J. Poly. Sci., Poly. Chem., 23 (1985) 2033-2042.
- [54] Sevdic, D., Meider, H., Macrocyclic Polythiaethers as Solvent Extraction Reagents-I, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1403-1407.
- [55] Yoshio, M., Ugamura, M., Noguchi, H., Nagamatsu, M., Analytical Applications of Crown Ether Extraction of Cobalt Thiocyanate Complex with Ammonium-Crown Ether Complex, Anal. Lett., 4 (1978) 281-286
- [56] Chang, C. A., Manchanda, V. K., Peng, J., Macrocyclic Reagents for the Kinetic Control of Chelate Extraction Selectivities of Lanthanides, Inorg. Chim. Acta, 130 (1987) 117-118.
- [57] Agrawal, K. Y., Shrivastav, P., Menon, K. S., Solvent Extraction, Separation of (VI) with Crown Ether, Separation and Purification Technology, 200 (2000) 177-183.
- [58] Pedersen, C. J., Macrocyclic Polyether Sulfoxides, J. Org. Chem., 36(1971) 254-257.
- [59] Zolotov, Y. A., Kuz'min, N.M., Petrukhin, O. M., Spivakov, B. A., Liquid-Liquid Extraction in Inorganic Analysis: Current Status and Prospects, Anal. Chim. Acta, 180 (1986) 137-161.
- [60] Federgrin, L., Abras, A., Determinacao Espectrofotometrica Direta de Uraianiona Fase Organica Fosfato de n-Tributilonitrato de Uranilo, Brasil, IEA, 242(1971)
- [61] Koshima, H., Onishi, H., Separation of Rehenium by Extraction with Crown Ethers and Flow-Injection Extraction Spectrophotometric Determination with Brilliant Green, Anal. Chim. Acta, 232 (1990) 287-292.
- [62] Gök, Y., The Synthesis and Characterization Substitued Diaminoglyoxime and Its Cobalt (III) Complexs Containing 15- membered Dioxo Trithia Macrocyclic Moites, Polyhedron, 15(1996) 3933-3940.
- [63] Grundman, C., Mini, V., Dean, S.M., Frammeld, H.D., Dicyan-Di-N-Oksid, Liebigs. Ann. Chem., 687 (1965) 191-214.
- [64] Lance, K.A., Goldsby, K.A., Busch, D.H., Effective New Cobalt (II) Dioxygen Carries Derived from Dimethylglyoxime by The Replacement of The Linking Protons with  $\text{BF}_2^+$ , Inorg. Chem., 29 (1990) 4537-4544

- [65] Panzio, G.E., Baldrocco, F., Ricerche Sulle Diossime, Gazzetto Chimica Italiana, 60 (1930) 415-429.
- [66] Dewar, M.J.S., Zoebish, G.E., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, J. Amer. Chem. Soc., 107 (1985) 3902-3909.



## ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Trabzon ili Vakfikebir ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Vakfikebir'de, lise öğrenimini Beşikdüzü Atatürk Lisesinde tamamladı. 1987 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 1991'de kimyager ünvanı ile mezun oldu. 1993 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Eğitim Fakültesi'nde "Araştırma Görevlisi" olarak göreve başladı. 1994 yılında "Yüksek Kimyager" ünvanı aldı. 1995 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora programını kazandı. Halen K.T.Ü. Giresun Eğitim Fakültesi'nde "Araştırma Görevlisi" olarak görev yapmaktadır.