

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ MAKROSİKLIK GRUPLAR İHTİVA EDEN LİGANDLARIN
SENTEZİ VE AĞIR METALLERİN EKSTRAKSİYONUNDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÜMMÜHAN OCAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

“Doktor”

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

DOKTORA TEZİ

96715

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18.07.2000

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 18.09.2000

Tez Danışmanı : Prof.Dr. H. Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Esmâ KILIÇ

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TRABZON – 2000

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Programında yapılmıştır. Sentez ve ekstraksiyon kısımlarıyla ilgili tüm deneysel çalışmalar KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Lisansüstü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Doktora çalışmalarım süresince her türlü yönlendirme ve desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Prof. Dr. H. Basri Şentürk'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Analitik amaçla kullanılabilecek makrosiklik ligandların sentezini tasarlamada ve gerçekleştirmede değerli bilgilerini ortaya koyan, sentez çalışmalarım süresince gereken yardım ve desteği esirgemeyen ve ekstraksiyon çalışmalarında da yönlendirmesine baş vurduğum değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Yaşar Gök'e en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca Analitik Kimya Anabilim Dalının değerli hocaları sayın Prof. Dr. Mustafa Özdemir'e ve Doç. Dr. Mehmet Tüfekçi'ye ve yine çok yakın yardımlarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Sevil Yılmaz'a ayrıca Fizikokimya Lisansüstü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bütün deneysel çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteği benden esirgemeyen çok değerli hocam sayın Doç. Dr. Halit Kantekin'e sonsuz teşekkür ederim.

IR ve UV-Vis spektrumlarının alınmasında emek veren sayın Uzman Muammer Erdöl'e, NMR spektrumlarının alımlarını gerçekleştiren ve çizimde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. M. Nedim Mısırs'a ve AAS Ölçümlerinde yardımcı olan Arş. Gör. Celal Duran'a ayrıca teşekkür ederim.

Hem deneysel çalışmalarım hem de tezin yazılma ve düzenlenmesinde en fazla emek veren Arş. Gör. Dr. Miraç Ocak'a ve yine uzun çalışmalarım süresince manevi desteklerini gördüğüm sevgili ailemin tüm fertlerine de teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Trabzon, Temmuz 2000

Ümmühan OCAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XVII
1 GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosikliklerin Analitik Uygulamaları.....	1
1.3. Crown Eterlerin Analitik Uygulamaları.....	2
1.3.1. Önderiştirme ve Ayırma	2
1.3.2. Spektrofotometrik Tayin.....	4
1.3.3. Florometrik Tayin	8
1.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Tayin	8
1.4. Azot, Kükürt ve Diğer Heteroatomları İçeren Makrosikliklerin Analitik Uygulamaları	9
1.4.1. Spektrofotometrik Tayin	9
1.4.2. Florometrik Tayin.....	12
1.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Tayin.	13
1.4.4. Diğer Metotlarla Tayin	14
1.5. Metallerin Makrosiklik Bileşiklerle Çözücü Ekstraksiyonu	15
1.5.1. Makrosiklik Bileşiklerin Fazlar Arasında Dağılımı.	15
1.5.2. Suyun Ekstraksiyonu	16
1.5.3. Ekstraksiyon Dengesi	17
1.5.4. Kompleksin Ekstraksiyonu	17
1.5.5. Organik Fazdaki Kompleksin İyonlarına Ayrılması	19
1.5.6. Sulu Fazda Kompleks Oluşumu	21
1.5.7. Fazlar Arasında Makrosikliğin Dağılımı	23
1.5.8. Sulu Fazda Makrosikliğin Protonasyonu	23

1.5.9.	Asitlerin Ekstraksiyonu	25
1.5.10.	Makrosikliğin Yokluğunda Asitlerin Ekstraksiyonu	26
1.5.11.	Organik Fazda Makrosikliklerin Assosiasyonu	27
1.5.12.	Sıradışı Bileşimde Komplekslerin Ekstraksiyonu	27
1.6.	Ekstraktant Olarak Crown Eterler	30
1.6.1.	Alkali ve Toprak Alkali Metallerinin Ekstraksiyonu	31
1.6.1.1.	Metalin Geri Kazanımı ve Komplekslerin Kararlılığı	31
1.6.1.2.	Crown Eter Yapısının Etkisi	34
1.6.1.3.	Karşıt İyon Tipi	38
1.6.1.4.	Çözücünün Etkisi	41
1.6.1.5.	Sinergistik Etki	43
1.6.2.	Geçiş Metalleri ve IIIA-VIA Grubu Elementlerinin Ekstraksiyonu	43
1.6.2.1.	Gümüş ve Talyum(I)'in Ekstraksiyonu	44
1.6.2.2.	Kurşunun Ekstraksiyonu	44
1.6.2.3.	Civannın Ekstraksiyonu	44
1.6.2.4.	Skandiyumun Ekstraksiyonu	45
1.6.2.5.	Bizmutun Ekstraksiyonu	45
1.6.2.6.	Kobaltın Ekstraksiyonu	45
1.7.	Ekstraktant Olarak Karışık Donorlu Makrosiklikler	45
1.7.1.	Azot-Oksijen İçeren Makrosiklikler	46
1.7.1.1.	Mono ve Diaza Crown Eterler	46
1.7.1.2.	Kriptandlar	48
1.7.1.3.	Azot İçeren Makrosiklikler	50
1.7.1.4.	Kükürt İçeren Makrosiklikler	54
1.7.1.5.	Azot, Kükürt, Oksijen İçeren Makrosiklikler	57
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	60
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	60
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	61
2.3.	Ekstraksiyonda Kullanılan Ligandların Sentezi	61
2.3.1.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	61
2.3.1.1.	1,2-Bis(2-hidroksietoksi)Benzen Sentezi [105]	61
2.3.1.2.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)Benzen Sentezi [106]	62
2.3.1.3.	4-Nitro-1,2-Bis(2-kloroetoksi)Benzen Sentezi [107]	62

2.3.1.4.	2-[(2-Amino)tiyo]Benzenmetanol Sentezi [108]	63
2.3.1.5.	6,7,15,16-Tetrahidrodibenzo [f,m][1,8,4,11]Ditiyadiazasiklotetradesin Sentezi [108]	63
2.3.1.6.	6,7,8,9,15,16,17,18-Oktahidrobzeno [f,m] [8,14,8,11] Ditiyadiazasiklotetra desin Sentezi [108]	63
2.3.1.7.	(E,E)-Diklorglioksim Sentezi [109, 110, 111]	64
2.3.2.	Orijinal Maddelerin Sentezi	64
2.3.2.1.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-Dinitro Benzen(1) Sentezi	64
2.3.2.2.	4,5-Dinitro-1,2-Bis(2-İyodoetoksi)- Benzen (2) Sentezi	65
2.3.2.3.	7,8-Dinitro-4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo [12.10 10.0 ^{5.10} . 10 ^{16.21} . 0 ^{26.31}]tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan (3) Sentezi	66
2.3.2.4.	4 –Nitro-1,2-bis(2-İyodoetoksi)-Benzen (4) Sentezi	67
2.3.2.5.	7-Nitro-4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo[12.10 10.0 ^{5.10} . 10 ^{16.21} . 0 ^{26.31}]tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan (5) Sentezi.....	68
2.3.2.6.	7-Amino- 4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo[12.10 10.0 ^{5.10} . 10 ^{16.21} . 0 ^{26.31}]tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan (6) Sentezi	69
2.3.2.7.	N,N'-Bis-[4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo[12.10. 10.0 ^{5.10} . 10 ^{16.21} . 0 ^{26.31}]tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan] diaminoglioksim [(7), H ₂ L Sentezi]	70
2.3.2.8.	H ₂ L'nin Nikel (II) Kompleksinin (8) Sentezi	71
2.4.	Standartlar	72
2.5.	Çözeltilerin Hazırlanması	72
2.5.1.	Tampon Çözeltiler	72
2.5.2.	Diğer Çözeltiler	72
2.6.	Ekstraksiyon	74
2.6.1.	% Ekstraksiyonun Hesaplanması	74
2.6.2.	Dağılma Oranlarının Hesaplanması	75
2.7.	Ligandların Geri Kazanılması	75
2.8.	D _m /D _c Değerleri İle Log D Arasındaki İlişki	76
3.	BULGULAR	77
3.1.	Çalışma Grafikleri.....	77
3.2.	Ekstraksiyon Sonuçları (UV-Vis. Spektrofotometrik Yöntem).....	79

3.2.1.	Kadmiyumun Ekstraksiyonu	80
3.2.2.	Kurşunun Ekstraksiyonu	81
3.2.3.	Civanın Ekstraksiyonu	82
3.2.4.	Nikelin Ekstraksiyonu	83
3.2.5.	Çinkonun Ekstraksiyonu	84
3.2.6.	Bakırın Ekstraksiyonu.	85
3.2.7.	Kadmiyumun Ekstraksiyonu	86
3.2.8.	Kurşunun Ekstraksiyonu	87
3.2.9.	Civanın Ekstraksiyonu	88
3.2.10.	Nikelin Ekstraksiyonu	89
3.2.11.	Çinkonun Ekstraksiyonu	90
3.2.12.	Bakırın Ekstraksiyonu	91
3.2.13.	Kadmiyumun Dağılma Oranı	92
3.2.14.	Kurşunun Dağılma Oranı	93
3.2.15.	Civanın Dağılma Oranı	94
3.2.16.	Nikelin Dağılma Oranı	95
3.2.17.	Çinkonun Dağılma Oranı.	96
3.2.18.	Bakırın Dağılma Oranı	97
3.2.19.	Kadmiyumun Dağılma Oranı.....	98
3.2.20.	Kurşunun Dağılma Oranı.....	99
3.2.21.	Civanın Dağılma Oranı	100
3.2.22.	Nikelin Dağılma Oranı.....	101
3.2.23.	Çinkonun Dağılma Oranı	102
3.2.24.	Bakırın Dağılma Oranı.....	103
3.3.	Ekstraksiyon Sonuçları (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Yöntem)	104
3.3.1.	Kadmiyumun Ekstraksiyonu	104
3.3.2.	Nikelin Ekstraksiyonu	105
3.3.3.	Çinkonun Ekstraksiyonu	106
3.3.4.	Bakırın Ekstraksiyonu	107
3.3.5.	Kadmiyumun Ekstraksiyonu	108
3.3.6.	Nikelin Ekstraksiyonu	109
3.3.7.	Çinkonun Ekstraksiyonu	110
3.3.8.	Bakırın Ekstraksiyonu	111

3.3.9.	Kadmiyumun Dağılma Oranı	112
3.3.10.	Nikelin Dağılma Oranı.....	113
3.3.11.	Çinkonun Dağılma Oranı.....	114
3.3.12.	Bakırın Dağılma Oranı	115
3.3.13.	Kadmiyumun Dağılma Oranı	116
3.3.14.	Nikelin Dağılma Oranı	117
3.3.15.	Çinkonun Dağılma Oranı	118
3.3.16.	Bakırın Dağılma Oranı	119
3.4.	Geri Kazanma Sonuçları	120
3.4.1.	Kadmiyum İçin Geri Kazanma Sonuçları	120
3.4.2.	Kurşun İçin Geri Kazanma Sonuçları	120
3.4.3.	Civa İçin Geri Kazanma Sonuçları	120
3.4.4.	Nikel İçin Geri Kazanma Sonuçları.....	121
3.4.5.	Çinko İçin Geri Kazanma Sonuçları	121
3.4.6.	Bakır İçin Geri Kazanma Sonuçları	121
4.	TARTIŞMA.	123
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	131

ÖZET

Kriptandlar adıyla bilinen makrosiklik polieterler, çeşitli kationlarla kuvvetli kompleksler oluşturma özelliklerinden dolayı son zamanlarda ekstraksiyon araçları olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada önce bu amaç doğrultusunda yeni makrosiklik ligandlar sentezlenmiş daha sonra bu ligandların ağır metal iyonlarını sulu ortamdan ekstraksiyonlarının kation büyüklüğü, pH ve çözücü gibi faktörlere bağlı olarak incelenmesi yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar Tablolar ve Grafiklerle verilmiştir. Makrosiklik bileşiklerin kadmiyum, kurşun, civa, nikel, çinko ve bakır pikratlarına karşı sulu ortamdan diklormetan ve kloroform içerisine ekstraksiyon kapasiteleri UV-Vis Spektrofotometresi ve AAS kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *vic*-Dioksim, Makrosiklik kompleks, Kriptand, Ekstraksiyon, Dağılım oranı, UV-Vis Spektrofotometresi, AAS.

SUMMARY

The Synthesis of New Macrobicyclic Compounds and Investigation of Their Ion Extraction Capability From Aqueous Media

Macrobicyclic polyethers, which are commonly called cryptand, have been utilized as extracting reagents recently since these compounds are capable of including cations of to make extremely strong complexes.

In this study new macrobicyclic ligands have been synthesized as extracting reagents and the influence of the cation size, pH and solvent properties on the extractions of heavy metal ions from aqueous media with these ligands.

The results obtained in this study are presented in Tables and Graphics. The ion extraction capability of the macrobicyclic compounds towards cadmium, lead, mercury, nickel, zinc, copper picrate from aqueous media to dichlormethane and chloroform has been measured by using UV-Vis spectrophotometer and AAS.

The structures of ligands are demonstrated according to elemental analysis, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR, IR and mass spectral data.

Key Words: *vic*-Dioksim, Macrocyclic Complexes, Cryptand, Extraction, Distrubtion Ratio, UV-Vis Spectrophotometer, AAS.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 4-Pikrilamino B15C5	7
Şekil 2. Gümüş ve bakır ekstraksiyonunda kullanılan bir makrosiklik	10
Şekil 3. Makrosiklik bir formazan	11
Şekil 4. Makrosiklik schiff bazları.....	11
Şekil 5. Gümüş ekstraksiyon-spektrofotometrik tayininde kullanılan bir makrosiklik	12
Şekil 6. Ekstraktant olarak incelenen N, S, O karışık donörler DB15C5 türevleri	12
Şekil 7. Ekstraksiyon-AAS tayininde kullanılan bazı makrosiklikler.....	13
Şekil 8. DB18C6'nın aza analogu bileşikler	14
Şekil 9. Radyometrik bir metotta kullanılan bir tetratiya makrosikliği	15
Şekil 10. Makrosiklik crown formazanlar	18
Şekil 11. Bakır ekstraksiyonunda kullanılan bazı tetraaza makrosiklikleri	22
Şekil 12. Bakırın pH'ın fonksiyonu olarak geri kazanımı	24
Şekil 13. Osmiyumun ekstraksiyonunda kullanılan bir azamakrosikliği.....	26
Şekil 14. Bakırın DB18C6'nın aza analogları ile ekstraksiyonunun pH'a bağımlılığı.....	28
Şekil 15. Tipik bir şelat ekstraksiyon eğrisi	29
Şekil 16. Ekstraksiyonda en çok kullanılan crown eterler.....	30
Şekil 17. Metal ekstraksiyonu sabitleri ve şelat kararlılık sabitlerinin alkalimetallere iyonlarının yarıçapına bağımlılığı.....	32
Şekil 18. Metal ekstraksiyonu sabitleri ve şelat kararlılık sabitlerinin toprak alkali metal iyonlarının yarı çapına bağımlılığı	33
Şekil 19. Alkil substituentli polietil eter bileşikleri	37
Şekil 20. Substitue olmuş DB18C6'nın bükülmüş konformasyonu.....	37
Şekil 21. 15C5'in bir lariat türevi	38
Şekil 22. DB18C6 ile DPA mevcudiyetinde sodyumun ekstraksiyonuna çözücünün etkisi.	42
Şekil 23. Fe(III)'ün ekstraksiyonunda kullanılan bir diaza crown eter.....	46

Şekil 24. Bazı schiff bazı benzeri makrosikliklerin 0.001 M kloroformdaki çözeltileriyle gümüşün geri kazanımının pH'a bağımlılığı	47
Şekil 25. N-alkil kriptandlar	50
Şekil 26. Tetraaza makrosikliği.....	51
Şekil 27. Doymamış tetraaza makrosiklikleri	52
Şekil 28. Şekil 4'deki ayıraç ile bakırın ekstraksiyonunun pH'a bağımlılığı.....	53
Şekil 29. Kükürt içeren makrosiklikler	54
Şekil 30. Au (III), Ag ve Pd'un kantitatif ekstraksiyonunda kullanılan tiya makrosikliği	55
Şekil 31. Asiklik tetratiya bileşiği	56
Şekil 32. Cu(I), Ag(I) ve Au(I) ekstraksiyonunda kullanılan tetratiya makrosikliği.....	56
Şekil 33. Gümüş ve civa için etkili bir ekstraktant	57
Şekil 34. Ekstraksiyon özellikleri incelenen karışık donör bir makrosiklik	58
Şekil 35. Bazı karışık donör DB18C6 analogları	59
Şekil 36. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	65
Şekil 37. (2) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	66
Şekil 38. (3) Bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	67
Şekil 39. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	67
Şekil 40. (5) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	68
Şekil 41. (6) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	69
Şekil 42. (7) Bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	70
Şekil 43. (8) Bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	71
Şekil 44. Cd, Pb, Hg, Ni, Zn ve Cu için çalışma grafikleri (UV-Vis. Spektrofotometrik Yöntem)	77
Şekil 45. Cd, Ni, Zn ve Cu için çalışma grafikleri (Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik Yöntem)	78
Şekil 46. (3), (5)ve (8) ligandları için çalışma grafikleri (UV-Vis. Spektrofotometrik Yöntem)	79
Şekil 47. Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)	80
Şekil 48. Kurşunun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)..	81
Şekil 49. Civanın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform).....	82
Şekil 50. Nikelin % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform).....	83

Şekil 51.	Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)..	84
Şekil 52.	Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)	85
Şekil 53.	Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)	86
Şekil 54.	Kurşunun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)	87
Şekil 55.	Civanın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan).	88
Şekil 56.	Nikelin % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)....	89
Şekil 57.	Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)	90
Şekil 58.	Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)	91
Şekil 59.	Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)	92
Şekil 60.	Kurşunun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)....	93
Şekil 61.	Civanın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform).....	94
Şekil 62.	Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform).....	95
Şekil 63.	Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)....	96
Şekil 64.	Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform).....	97
Şekil 65.	Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)	98
Şekil 66.	Kurşunun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan).	99
Şekil 67.	Civanın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan).....	100
Şekil 68.	Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)..	101
Şekil 69.	Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)	102
Şekil 70.	Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)..	103
Şekil 71.	Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)	104
Şekil 72.	Nikelin % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)	105
Şekil 73.	Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)....	106
Şekil 74.	Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform).....	107

Şekil 75. Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)	108
Şekil 76. Nikelin % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan).....	109
Şekil 77. Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)	110
Şekil 78. Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)	111
Şekil 79. Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)	112
Şekil 80. Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform).....	113
Şekil 81. Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform).....	114
Şekil 82. Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform).....	115
Şekil 83. Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)	116
Şekil 84. Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan).....	117
Şekil 85. Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)...	118
Şekil 86. Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan).....	119
Şekil 87. (8) Bileşiğinin D_m/D_c değerlerinin Log D ile değişimi (UV-Vis / diklormetan)	122
Şekil 88. Substitüentsiz kriptandın pervane konformasyonunun ball-stick modeline göre iki açıdan görünüşü (mavi:N, sarı: S, kırmızı: O, yeşil: C).....	124
Şekil 89. Substitüentsiz kriptandın sepet konformasyonunun ball-stick modeli ile iki açıdan görünüşü (mavi:N, sarı: S, kırmızı: O, yeşil:C)	125

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Crown eterlerle metal tayininde kullanılan ekstraksiyon- spektrofotometrik metodlar	6
Tablo 2. Kromofor içeren crownlarla metal tayininde kullanılan spektrofotometrik metodlar	7
Tablo 3. Bazı makrosiklik ekstraktantların su-organik çözücü içindeki dağılıma katsayıları (Log $K_{D,L}$)	16
Tablo 4. Bazı crown eterlerin ekstraksiyon bileşimleri	28
Tablo 5. Crown eterlerle alkali ve toprak alkali metallerinin kararlılık sabitleri (25°C'de sudaki bazı crown eterlerin Log β değerleri).....	31
Tablo 6. Bazı alkali ve toprak alkali metal katyonlarının yarıçapı ve crown eter kavitelesinin yarı çapları	34
Tablo 7. Diklormetandaki (3m+n)-crown-m eterleri ile alkali ve toprak alkali metal pikratlarının ekstraksiyon denge sabitleri (LogK).....	36
Tablo 8. Alkali ve toprak alkali metallerinin ekstraksiyonunda kullanılan crown eter-karşıt iyon-metal iyonu sistemleri	39
Tablo 9. Sulfoftalein ve azo boyaları mevcudiyetinde DB18C6 ve 18C6'nın kloroform çözeltileri ile alkali ve toprak alkali metallerinin ekstraksiyon denge sabitleri (Log K_{eks})	40
Tablo 10. Crown-alkali metal-inorganik karşıt iyon ekstraksiyon sistemleri ve anyonun ekstrakte edilebilme sıraları.....	40
Tablo 11. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre cihazının çalışma şartları.....	60
Tablo 12. Ekstraksiyonda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri	61
Tablo 13. 1 Litre hacimdeki metal çözeltilerinin içerdiği pikrik asit miktarları	73
Tablo 14. Ligand çözeltilerinin özellikleri.....	73
Tablo 15. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform).....	80
Tablo 16. Kurşun için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform).....	81
Tablo 17. Civa için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform).....	82
Tablo 18. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform).....	83
Tablo 19. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform).....	84

Tablo 20. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform).....	85
Tablo 21. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan).....	86
Tablo 22. Kurşun için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan).....	87
Tablo 23. Civa için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan).....	88
Tablo 24. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan).....	89
Tablo 25. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan).....	90
Tablo 26. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan).....	91
Tablo 27. Kadmiyum için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)	92
Tablo 28. Kurşun için log D değerleri (UV-Vis / kloroform).....	93
Tablo 29. Civa için log D değerleri (UV-Vis / kloroform).....	94
Tablo 30. Nikel için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)	95
Tablo 31. Çinko için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)	96
Tablo 32. Bakır için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)	97
Tablo 33. Kadmiyum için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)	98
Tablo 34. Kurşun için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)	99
Tablo 35. Civa için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)	100
Tablo 36. Nikel için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)	101
Tablo 37. Çinko için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)	102
Tablo 38. Bakır için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)	103
Tablo 39. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform).....	104
Tablo 40. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform).....	105
Tablo 41. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform)	106
Tablo 42. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform).....	107
Tablo 43. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan).....	108
Tablo 44. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan).....	109
Tablo 45. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan)	110
Tablo 46. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan)	111
Tablo 47. Kadmiyum için log D değerleri (AAS / kloroform)	112
Tablo 48. Nikel için log D değerleri (AAS / kloroform)	113
Tablo 49. Çinko için log D değerleri (AAS / kloroform)	114
Tablo 50. Bakır için Log D değerleri (AAS / kloroform)	115
Tablo 51. Kadmiyum için log D değerleri (AAS / diklormetan).....	116
Tablo 52. Nikel için log D değerleri (AAS / diklormetan)	117

Tablo 53. Çinko için log D değerleri (AAS / diklormetan)	118
Tablo 54. Bakır için log D değerleri (AAS / diklormetan)	119
Tablo 55. Kadmiyum için geri kazanım	120
Tablo 56. Kurşun için geri kazanım	120
Tablo 57. Civa için geri kazanım.....	120
Tablo 58. Nikel için geri kazanım.....	121
Tablo 59. Çinko için geri kazanım.....	121
Tablo 60. Bakır için geri kazanım.....	121
Tablo 61. (8) Bileşiminin Dm/Dc ye karşı Log D değerleri	122



SEMBOLLER DİZİNİ

ΔG	: Resolvasyon enerjisi
12C4	: 12-crown-4
$^{13}\text{C-NMR}$: Karbon 13-nükleer magnetik rezonans
15C5	: 15-crown-5
18C6	: 18-crown-6
$^1\text{H-NMR}$: Proton nükleer magnetik rezonans
A^-	: Anyon
A	: Absorbans
Å	: Angstrom
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
B15C5	: Benzo-15-crown-5
CDCl_3	: Dötoro kloroform
c_K	: K bileşenin toplam konsantrasyonu
c_L	: Ligandın konsantrasyonu
c_M	: Metalin konsantrasyonu
c_{org}	: Organik fazdaki konsantrasyon
c_{su}	: Sulu fazdaki konsantrasyon
D	: Dağılma oranı
DB18C6	: Dibenzo-18-crown-6
DB24C8	: Dibenzo-24-crown-8
Dc	: Kriptandın ortalama kavite çapı
DC18C6	: Disikloheksano-18-crown-6
D_L	: Ligandın dağılma oranı
Dm	: Metal iyonu çapı
DMF	: Dimetilformamid
DMSO-d6	: Dötoro dimetilsulfoksit
DPA	: Dipikril aminat
e.n.	: Erime noktası
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit

ESR	: Elektron spin rezonans
E_T	: Çözücünün solvasyon kabiliyetinin karakterize eden spektral parametre
FAB	: Hızlı atomik bombardıman
g	: Gram
IR	: Infrared
$K_{as,MLA}$: Sulu fazdaki iyon-assosiasyon oluşum sabiti
K_d	: Dissosiasyon sabiti
$K_{D,L}$: Ligandın dağılma katsayısı
$K_{D,MLA}$: Kompleksin dağılma katsayısı
K_{eks}	: Ekstraksiyon sabiti
L	: Ligand
M	: Molarite
M^+	: Metal iyonu
mA	: Miliamper
MIBK	: Metilizobutilketon
mL	: Mililitre
N	: Okuma sayısı
nm	: Nanometre
Pd/C	: Paladyum / aktif karbon
pH	: H^+ iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
pik	: Pikrat
ppm	: Milyonda kısım
S	: Çözünürlük
SS	: Standart sapma
TBP	: Tributilfosfat
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TOPO	: Tri-n-oktilfosfinoksit
Ts	: Tosil grubu
UV-Vis	: Ultra viyole- görünür bölge
\bar{X}	: Ortalama değer
X_i	: Okunan değer
X-Ray	: X-Işınları
α	: Dissosiasyon derecesi

β_{su}	: Sulu fazdaki kompleksin kararlılık sabiti
γ	: Metalin aktivite katsayısı
δ	: Çözünürlük parametresi
δ_{ppm}	: Kimyasal kayma değeri
ϵ	: Molar absorplama katsayısı
λ	: Dalga boyu
μg	: Mikrogram



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşiklerinin analitik amaçla kullanılması günümüze kadar pek çok bileşik için söz konusu olmuştur. Bunlardan nikelin kantitatif tayininde hala en geçerli reaktif olan dimetilglioksimin kullanılması koordinasyon bileşiklerinin analizdeki önemini ortaya koyan en çarpıcı örnektir.

Makrosiklik bileşikler olarak bilinen yapıların da koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir önemi vardır. Bir çok doğal makrosikliğin yapısı çok önceden beri bilinmesine rağmen bunlara benzer, sentetik yolla elde edilen makrosiklikler son yıllarda yoğun çalışmalara konu olmuştur. Kandaki demirin pirol sistemine bağlandığı hemoglobin yapısı koordinasyon bileşiklerinin önemini ortaya koyan bir başka örnektir.

Biyolojik önemleri yanında bu makrosiklik bileşiklerin kimyasal önemlerini de göz ardı etmemek gerekir. İçerdikleri donör atomların özelliklerine göre ve diğer bir çok faktöre bağlı olarak bu makrosiklik ligandların özellikle alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı seçicilik göstermeleri bu bileşikler üzerinde bir çok çalışma yapılmasına sebep olmuştur. Çevre kirliliğine neden olan Tl^+ , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi ağır metal katyonlarının uzaklaştırılması oldukça önemli bir konudur. Çünkü bu metal katyonları çok zehirlidir.

Metali etkin bir şekilde tutma özelliği gösterebilecek makrobisiklik yeni ligandların sentezlenmesi ve metal tutma özelliklerinin incelenmesi bu tez çalışmasının amacını ortaya koymaktadır. Bu amaç doğrultusunda yeni bir azot-oksijen-kükürt karışık donör makrobisiklik gruplar ihtiva eden ve aynı zamanda bir vic-dioksim grubu taşıyan ligandın sentezi tasarlanmış ve bu ligandın vic-dioksim grubu üzerinden nikel kompleksi oluşturularak molekül başına dört tane metal katyonu bağlayabilecek ekstraktörün metal tutma özellikleri pH ve çözücü faktörlerine bağlı olarak incelenmiştir. Ölçümlerde UV-Vis spektrofotometresi ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır.

1.2. Makrosikliklerin Analitik Uygulamaları

Makrosiklik bileşiklerle elementlerin seçimli ekstraksiyonunun analitik kimya, radyokimya ve metalurjide farklı uygulamaları vardır. Bu ayıraçlarla yapılan

ekstraksiyonlar; istenen elementlerin ayırma ve ön deriştirmesinde, bazı endüstriyel ürünlerden mikroelementlerin izolasyonunda ve yüksek saflıktaki maddelerden safsızlıkların bertaraf edilmesinde kullanılır. Spektrofotometri ve florometri, elementlerin seçimli ekstraksiyonla ayırımı ile birlikte kullanılan metodlardır. Makrosikliklerin spektrofotometride kullanımında beş değişik metod bildirilmiştir [1].

1) Bir makrosikliğin katyonik metal kompleksi ve renkli bir anyondan oluşan iyon bileşimlerinin hazırlanması

2) İki metalden birinin anyonik kısımda diğerinin katyonik kısımda bulunduğu iyon bileşimlerinin hazırlanması (tayini istenen element renkli anyonik kompleks kısmındadır)

3) Makrosiklik ekstraktantlar vasıtasıyla spektrofotometrik belirleme ile seçimli izolasyonları yapıldıktan sonra metallerin geri ekstraksiyonunun yapılması

4) İlk makrosiklik ayıraçla analizi yapılacak karışımı seçimli olarak ayırma ve ikinci ayıraçla karışımın yüksek derecede bir hassaslıkla tayinini içeren iki ayıraç tekniğinin kullanılması

5) Kromofor gruplar taşıyan makrosikliklerin komplekslerinin hazırlanması

Bu tekniklerin hepsi ekstraksiyon-florometrik metodlar dahilinde de kullanılabilir. Tek farklılık florometrik metotta ışık absorbansı yerine luminesans yoğunluğunun ölçülmesidir. Makrosikliklerle çeşitli analizlerinin bileşimini öngören yaklaşımlar ümit vericidir [2, 3]. Örneğin makrosikliklerle metal ekstraksiyonunun nötron-aktivasyon analizi ile bileşimi ihtimali de literatürde karışımıza çıkar [4]. Kararlı nitroksid radikalleri ile birleşmiş crown eterler elementlerin elektron spin rezonansı (ESR) tayinleri için hazırlanmıştır [5].

1.3. Crown Eterlerin Analitik Uygulamaları

Makrosiklik bileşikler kimyasında crown eterler çok önemli bir yer tutarlar. Çünkü crown eterler alkali, toprak alkali, nadir toprak elementleri ile bazı izotopların ayırma ve önderişmesi için en uygun araçlardır.

1.3.1. Önderiştirme ve Ayırma

Ayırma ve ön deriştirme işlemlerinde en çok kullanılan crown eterlerden 15C5 lityumu 1,2-dikloreten içine oldukça iyi ekstrakte ederken, sodyum 15C5, B15C5 ve

DB18C6 ile en iyi ekstrakte edilir. Oysa 18C6 ve DC18C6 potasyumun en iyi geri kazanımını sağlar [6, 7, 8]. Literatürde silika içindeki çok düşük konsantrasyonundaki sodyumun geliştirilmiş bir nötron-aktivasyon metodu ile tayinine rastlanır [4]. Bu metotta öncelikle analiz edilecek örneğin seçimli izolasyonu gerçekleştirilir. Bunun için sodyumun tetrafenilborat ile oluşturulan DC18C6 kompleksi kloroform içine ekstrakte edilir. Bir başka çalışmada süt, cam ve sabun içindeki sodyumun tayini için bu elementin 15C5 ile önderiştirme ekstraksiyonunun kullanıldığı görülür [8]. ^{22}Na izotopunun ve diğer bazı fizyon ürünlerinin 0.01M HNO_3 ve 0.045M pikrik asit içeren çözeltilerden ayırma ekstraksiyonu, DC18C6, DB18C6 ve 18C6' nın nitrobenzen çözeltileri ile yapılmıştır. DB18C6 nın bu amaca yönelik en iyi ekstraktant olduğu anlaşılmıştır [9].

18C6, DB18C6 ya da DC18C6 gibi çeşitli crown eterlerin diklormetan içindeki çözeltileri kullanılarak potasyumun, alkali ve toprak alkali metalleri ve aynı zamanda alüminyumdan kantitatif olarak ayrılması mümkündür. Aynı şekilde potasyumun bir çok inorganik anyondan ve bazı organik asitlerden ayrılması söz konusudur. Bazı araştırmacılar süt, serum, optik camlar ve yumuşak sabunlarda potasyum tayininde potasyumun pikrik asit mevcudiyetinde crown eterlerle ekstraksiyonunu kullanmışlardır. Ayrıca kaya örneklerinde rubidyumun belirlenmesi için bu metalin DC18C6'nın 1,2-dikloreten çözeltisiyle ayırma ekstraksiyonunun kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır [10]. DB21C7 ve büyük anyonlardan oluşan sinergistik karışımların sezyumun endüstriyel çözeltilerden izolasyonunu sağlamak için uygun olduğu belirtilmiştir [11].

Bazı elementlerin pH'a bağlı olarak crown eter çözeltileri ile kantitatif olarak izolasyonunun sağlandığı çalışmalara da rastlamak mümkündür. Böylece ilgili metalin bir çok diğer metalden ayrılması söz konusu olur [12].

Crown eterlerin yerinde kullanımı bazan tayin süresini de azaltır. Örneğin bilinen metodlarla birkaç gün süren stronsiyumun radyokimyasal tayin süresi crown eterler kullanılarak azaltılır. Stronsiyum DC18C6 ile kalsiyumdan ayrılması iki stronsiyum izotopunun konsantrasyonlarının belirlenmesine de imkan sağlar [13].

18C6'nın jeolojik numunelerde ve sütteki stronsiyumun ayrılmasında kullanıldığı bildirilmiştir [14]. DB24C8'in nitrobenzen çözeltisi ile belirli konsantrasyondaki baryumun stronsiyumdan ayrılması da mümkün olmuştur.

Süt ve serumda kalsiyumun izolasyonu ve tayini için Mohite ve Khopkar tarafından iki crown eterin ard arda kullanımını temel alan bir ekstraksiyon prosedürü ortaya konulmuştur [15]. Takeda ise DB18C6 ile stronsiyumun kurşundan ayrılmasını

bildirmiştir [16]. Crown eterler stronsiyumun atık sularından ayrılmasında da kullanılmıştır [17].

Bazı araştırmacılar da crown eterlerin diklormetandaki çözeltilerini kullanarak toryum, uranyum, zirkonyum ve hafniyumun adım adım ayrıldığı bir metod geliştirmişlerdir [18]. Bu metod 18C6'nın 0.068M diklormetandaki çözeltisi ile pikrik asidin 0.04M'lık çözeltisinden toryumun ekstraksiyonunu içerir. İkinci basamakta uranyum (VI) DC18C6'nın 0.02M'lık bir çözeltisi ile 6MHCl'den geri kazanılır. Sonuç olarak zirkonyum ve hafniyum DC18C6'nın 0.025 ve 0.07M'lık çözeltileri ile sırasıyla 8.5M HCl ve 9.0M HCl'den ekstrakte edilir.

La (III)'ün DB24C8 ile pikrat ortamında seçimli ekstraksiyonu mümkündür [19]. Yitriyum-90 ise stronsiyum-90'dan karboksilli asit crown eterleriyle ayrılabilir [20]. Ayrıca crown eterler lityum, kalsiyum ve magnezyum izotoplarının ayrılmasında da kullanılmıştır [21].

1.3.2. Spektrofotometrik Tayin

Bir metalin makrosiklik kompleksi ile beraber organik faza geçmiş renkli bir karşıt iyonun stokiometrik miktarının absorbandsından metalin tayin edilmesi en uygun olarak kullanılan tekniktir. Bu yöntemin bazı örnekleri potasyumun, 18C6 ve bromokresol yeşili ya da pikrat anyonlarını içeren bileşiklerinden tayinleridir. Bu metodla 500µg/L Na bulunduran kanda 5µg/L potasyumun belirlenmesi mümkün olmuştur [22].

Potasyumun sulfoftalein ve aza boyaları ile tayinleri için ekstraksiyon-spektrofotometrik metodlar geliştirilmiştir. Kurşunun spektrofotometrik tayini için iyi bilinen bir örnekte 18C6 ile kurşunun pH=2-5 de gerçekleşen ekstraksiyonu süresince organik faza geçen karşıt iyonun rengi kullanılır.

Makrosikliklerle ikinci çeşit spektrofotometrik tayinler daha önce de bahsedildiği gibi iki metal içeren iyon bileşimlerinin oluşumuna bağlıdır. Bunlardan birincisi bileşimin katyonik kısmında bulunur. İkinci metal ise bileşimin anyonik kısmındadır. Katyonik kısım genellikle alkali metali taşıyan makrosiklik bir komplekstir. Tayini istenen metal ise organik ya da inorganik ligandlarla renkli bir anyonik kompleks şekline dönüştürülür. Örneğin antimon (III)'ün spektrofotometrik tayini için geliştirilen bir metod potasyum tuzlarının mevcudiyetinde DC18C6 ile sarı renkli SbI_4^- kompleksinin ekstraksiyonunu içerir. Arsenik (III) ekstrakte edilemez ve böylece bozucu etki de yapmaz. Daha önceden

Bi (III) ve Zn (II)'nin daha düşük KI ve H₂SO₄ konsantrasyonlarında DC18C6 ile ekstrakte edilerek ayrılması sağlanmalıdır [23]. Bu yaklaşımın daha ileri bir örneği bakırın tayininde kullanılmıştır [24].

Spektrofotometride crown eterlerin üçüncü çeşit kullanımı bir makrosiklik ayıraç vasıtasıyla seçimli izolasyondan sonra metalin geri ekstraksiyonu ve daha sonra bu metalin sulu bir çözeltide spektrofotometrik tayinini içerir. Bu yaklaşımı detaylı olarak incelemek mümkündür.

Koshima ve Onishi molibdenit ve diğer doğal numunelerden renyumun kantitatif tayininde bu metodu kullanmışlardır [3]. Bu araştırmacılar renyumu önce B15C5 ile tartarat mevcudiyetinde 2M KOH den perrenat formunda kantitatif olarak ekstrakte edip, daha sonra Na₂HPO₄ ile geri ekstrakte etmişlerdir. Sonuçta oluşan sulu fazdaki renyum konsantrasyonunu brilliant yeşilini kullanarak ekstraksiyon-spektrofotometrik metotla tayin etmeleri mümkün olmuştur.

Kompleks bileşimleri karışımındaki zirkonyum ve hafniyumun tayini DC18C6'nın kullanımına dayanır. Birinci basamak 8.5 M HCl'den 0.025M DC18C6'nın diklormetan çözeltisi ile zirkonyum ekstraksiyonunu içerir. İkinci basamak zirkonyumun 0.5M HCl içine geri ekstraksiyonu ve arsenazo (III) ile tayinidir. Daha sonra hafniyum 0.07M crown eter ile 9M HCl'den ekstrakte edilir. Sonuç olarak bu metal sulu faza (0.1M HClO₄) geri ekstrakte edilir ve ksilenol oranj ile tayin edilir [18].

Makrosikliklerin bu yaklaşımla kullanımı aslında çok ideal değildir. Çünkü analitiksel olarak fazla işlem basamağı içerir. Buna bağlı olarak tayin süresini uzatır. Böylece sistematik ve rastgele hataların artmasına sebep olur.

Dördüncü çeşit kullanım olan iki ayıracın ard arda kullanımı, seçimliliği ve ekstraksiyon-spektrofotometrik analiz metodlarının bazı özelliklerini artırabilir. Birinci basamakta çok seçimli bir ayıraç mikro bileşeni ekstrakte eder. İkinci basamakta son tayin için uygun diğer bazı ayıraçlar ekstrakta ilave edilir ve bu ayıracın seçimli olması gerekmez.

İki ayıracılı metod 1960'ların ilk yıllarında ortaya çıkmıştır. Fakat bununla ilgili bildirilen çalışmaların sayısı fazla değildir. Bu metod makrosiklik bileşikli kombinasyonlarda geniş kullanıma sahip değildir. Fakat tayin sınırlarını önemli ölçüde artırılabilir. Örneğin kurşunun DC18C6 ile ekstraksiyonunda iki ayıraç tekniği kullanılarak seçimli tayine imkan sağlanır. Trioktilaminler asitliği ayarlamak için ekstrakta eklenir ve daha sonra renkli bileşik oluşturan ditizon işleme sokulur. Bu ekstraksiyon

spektrofotometrik tayin 10 kat K, Na, Li, NH₄, 20 kat Hg (II), ve 5 kat Tl (I) miktarları ile bile bozulmaz. Tayin sınırı 50µg/L dir.

Tablo 1’de çeşitli metallerin crown eterlerle seçimli ekstraksiyonundan sonra spektrofotometrik tayin yöntemlerini özetlenmiştir [22, 24, 25, 26].

Tablo 1. Crown eterlerle metal tayininde kullanılan ekstraksiyon-spektrofotometrik metodlar

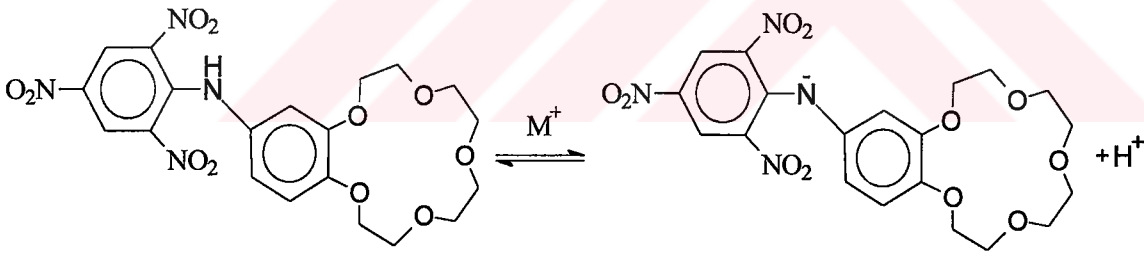
Metal	Crown eter	Karşıt iyon, çözücü, optimum şartlar	Gözlenebilme sınırı µg/mL	Spektral karakteristikler $\epsilon(\lambda_{max}, nm)$	Diğer türler (Tolerans sınırları)
K	DB18C6	Tropaeolin OO, CHCl ₃ , pH>3	1-20	2.6x10 ⁴ (405)	-
	18C6	Bromokresol yeşili; CHCl ₃ ; pH < 4	5	-(410)	Li, Fe(II), Fe(III), (100-200) Mg (50); Na, Ca, Al (10-20)
	18C6	Pikrik asit, heksakloroetan	-	-(415)	Na, bilirubin, hemoglobin, trigliserid
Co	18C6	Tiyosiyanat, NH ₄ ⁺	5.9	-	Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn (II)
Cu	DB18C6, K kompleksi	Zinkon, pH > 5	-	-(615)	Zn

Beşinci ve daha ilginç ekstraksiyon-spektrofotometrik metal tayini çeşitli kromofor gruplu makrosikliklerin kullanımını içine alır. Makrosiklik, kompleksleşmeye katılan böyle bir grupla 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 formazanları da içerir. Tablo 2’de kromofor içeren crownlarla ilgili ekstraksiyon-spektrofotometrik analiz metodları verilmiştir [27, 28].

Tablo 2. Kromofor içeren crownlarla metal tayininde kullanılan spektrofotometrik metodlar

Crown eter	Çözücü, pH	Analitik aralık	Spektral özellikler ϵ (λ_{maks} ,nm)	Diğer türler (Tolerans sınırları)
2'',4'',6''- Trinitrofenil-4'- aminobenzo-15C5	CHCl ₃ ; pH>11	% (1-80)x10 ⁻³	-(480)	Na (> %0.2)
4-Pikrilaminobenzo- 15C5	CHCl ₃ ; pH>11	10-400 μ g/mL	2x10 ⁴ (445)	Cs, Li, Na (2000 μ g/mL); alkali toprak metalleri

Metal iyonuyla koordinasyon kabiliyeti olmayan bağlı bir kromofor grup içeren makrosiklikler de olabilir. Şekil 1'de görülen 4-pikrilamino B15C5 muhtemelen bu tip ayıraçların ilki olabilir [28].



Şekil 1. 4-Pikrilamino B15C5

Bu ayıraçlarla bir metal kompleks oluşturduğu zaman NH grubunun protonu yerinden ayrılır. Bu durumda portakal rengindeki ayıraçın rengi kompleks oluşumu ile kan kırmızısına döner. Bu ayıraçla potasyumun ekstraksiyon-spektrofotometrik tayini için bir prosedür önerilmiştir [28]. 12C4 ve 18C6 halkalarıyla aynı fonksiyonel grubun birleşmesinden oluşan ayıraçlar lityum ve potasyumun tayini için kullanılmıştır [29].

N-(2-oksi-5-nitrobenzil) ve diğerkromofor grupları içeren makrosiklik bileşikler de lityum ve potasyumun tayini için önerilmiştir [27, 29].

Literatürde kromofor gruplar taşıyan diğercrownların alkali ve toprak alkali metallerinin ekstraksiyon-spektrofotometrik belirlenmesinde kullanıldığına dair bilgiler mevcuttur [30].

1.3.3. Florometrik Tayin

Crown eterlerin ekstraksiyon-florometride kullanımına spektrofotometrideki kadar yaygın olarak rastlanmaz. Yine de daha önce açıklanan beş metodun her biri böyle prosedürlerin geliştirilmesinde kullanılabilir. Buradaki tek fark absorbansdan çok luminesans yoğunluğu ölçümününun gerekmesidir.

Floresans özelliği olan kromojenlerin makrosiklik molekülün içine sokulması ve özellikle luminesans özelliği olan anyonların eklenmesi florometride makrosikliklerin uygulamasının en yaygın yoludur. Örneğin potasyum ve kurşunun ekstraksiyon-florometrik tayini için yüksek seçiciliği olan metodlar luminesans anyonların ilavesine dayanır [31,32]. Böyle metodlarda en çok kullanılan floresans anyonlar ise ksanten boyalarıdır. Prosedürlerin çoğunda 18C6 ya da DB18C6 kullanılır.

18C6 ile eosin mevcudiyetinde kurşunun ekstrakte edilebilirliği, Sanz-Medel ve arkadaşlarına bu metalin ekstraksiyon-florometrik tayini için bir prosedür geliştirme imkanı vermiştir [32].

Floresans kromofor gruplu makrosiklikler lityum ve potasyumun hassas belirlenmesi metodlarının geliştirilmesini sağlamıştır [33, 34].

1.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Tayin

Alkali ve toprak alkali metallerinin crown eterlerle ekstraksiyonu ile bu metallerin geri ekstraksiyonu sonucunda elde edilen sulu çözeltilerden atomik emisyon ya da atomik absorpsiyonla tayininin birleştirilmesine çoğunlukla başvurulur [8, 10, 14]. AAS ile tayin anorganik metal komplekslerinin ekstraksiyonunu içeren prosedürlerin tamamlanması için en iyi yoldur.

Altın (III)'ün metilizobutylketon (MIBK) ile hidroklorik asit çözeltilerinden ekstraksiyonu uzun yıllardan beri bilinmektedir. 10^{-4} M DC18C6'nın bu çözücüye

eklenmesi sadece bu metalin geri kazanımını artırmakla kalmaz aynı zamanda ekstraksiyondaki altının AAS ile tayininde atomizasyonu da artırır. DC18C6'nın kullanımı genellikle gözlenebilme sınırını da düşürür. Bu metod 0.8-60g/ton altın içeren içeren jeolojik numunelerin analizinde kullanılmıştır. Gözlenme sınırları alev AAS için $6 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ ve elektrotermal atomizasyon için $5 \times 10^{-5} \mu\text{g/mL}$ dir. Civanın bu tayini bozması söz konusu değildir. Denenen diğer 19 elementin 100 ile 1000 kat aşırısı da tayini bozmaz.

Benzer şekilde bir prosedür germanyumun ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Siyah kömürdeki germanyumun tayini için geliştirilen bu prosedür hidroklorik, perklorik, hidroflorik asit karışımı içinde numunenin bozulmasını ve elementin elektrotermal AAS ile 265.1 nm'de tayinini içerir. Ekstraksiyonda kullanılan crown eter $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$ DC18C6 ve çözücü metil izobutylketon olup gözlenebilme sınırı $0.017 \mu\text{g}$ dır. 2.4g/ton konsantrasyon için bağıl standart sapma %1.8 olarak bulunmuştur [35].

1.4. Azot, Kükürt ve Diğer Heteroatomları İçeren Makrosikliklerin Analitik Uygulamaları

1.4.1. Spektrofotometrik Tayin

Crown eterlerde olduğu gibi azot-kükürt ve diğer heteroatomları içeren karışık donörli makrosiklikler ile metal tayininde farklı metodların kullanımı söz konusu olmaktadır. Bu metodları aşağıdaki başlıklar altında toplamak mümkündür.

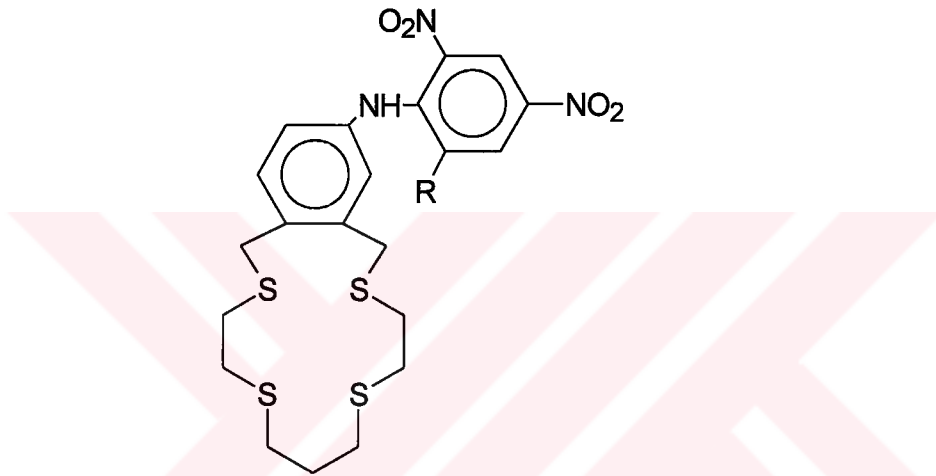
Metallerin Renkli Anyonlarının Absorbanslarından Tayini : Metallerin renkli anyonların absorbanslarının ölçülmesi ile tayinine crown eterler bahsinde anlatıldığı gibi sıklıkla rastlanır.

Kan serumundaki mikro miktarlardaki sodyumun ekstraksiyon-spektrofotometrik tayin metodu da karşımıza çıkan örneklerdendir. Bu metod dahilinde sodyum, kriptand-2,1,1'in toluendeki çözeltisiyle pikrat anyonları mevcudiyetinde seçimli ekstraksiyona tabi tutulur. Potasyumun 350 kat aşırısı ve herhangi bir miktardaki alkali metallerinin mevcudiyeti sodyumun tayinini bozmaz. Çok yüklü kationlar ise EDTA kullanılarak maskelenebilir. Kriptand-2B,2,2'nin (B bir benzil substituentini gösterir) daha etkili bir ekstraktant olduğu görülmüştür [36].

Metallerin renkli anyonların absorbanlarının ölçülmesi yoluyla tayin yöntemlerine ilişkin daha bir çok örnek vermek mümkündür. 12C4'ün tiyaanaloğu Cu (I) ve Ag'ün ekstraksiyon-spektrofotometrik tayininde kullanılmıştır. Bunun için önce bu metaller 1,2-dikloreten içerisinde $[AgL_2]^+A^-$ iyon bileşimleri şeklinde ekstrakte edilmiştir. Burada A; bromokresol yeşili, timol mavisi ya da pikrat anyonu şeklinde bir renkli anyondur [37].

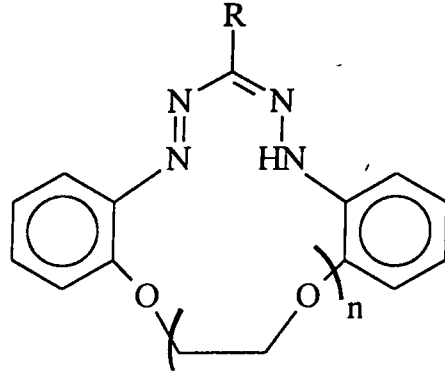
Azot ile Bağlanmış Kromofor Gruplu Mono ve Diaza Crownların Kullanımı:

Şekil 2'de görülen bileşik (R=CF₃) ile gümüşün ve bakır (I)'ın ekstraksiyonu söz konusudur. 200 kat Cu (II), Co, Ni, Zn, Cd ve Fe (III) bile tartarat mevcudiyetinde yapılan tayini bozmamaktadır.



Şekil 2. Gümüş ve bakır ekstraksiyonunda kullanılan bir makrosiklik

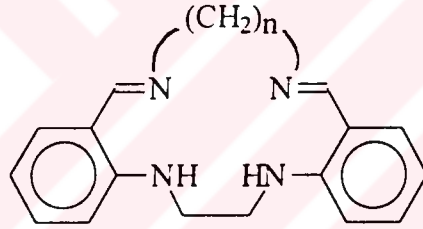
Kromofor Gruplu Kromojenik Makrosikliklerin Kullanımı: Şekil 3'de gösterilen R=CN, n=3 şeklindeki makrosiklik formazalar civanın tayini için bir ekstraksiyon-spektrofotometrik prosedür içinde kullanılmıştır. Prosedür civa ve ayıraç arasında renkli bir kompleks oluşması esasına dayanır. 528 nm'de $\epsilon_{max} = 2.7 \times 10^4$, gözlenebilirlik sınırı 0.1 µg/mL'dir.



Şekil 3. Makrosiklik bir formazan

Bu ayırıcın çeşitli formazanlara göre seçimliliği daha iyidir. Fakat daha düşük hassaslık sağlar.

Şekil 4'de gösterilen ($n=2, 4, 5, 6$) schiff bazı bileşiklerinden $n=4$ olan schiff bazı bileşiğinin bakırın ekstraksiyon-spektrofotometrik tayininde kullanımı bu metalin CuL_2 formunda kloroforma ekstraksiyonuna dayanır.

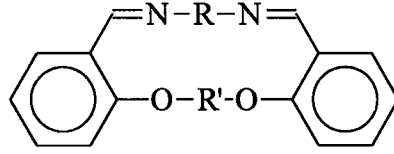


Şekil 4. Makrosiklik schiff bazları

Kompleksleşme bakırın önceden ayırımına gerek kalmadan tayinine imkan sağlayan 100 nm'de bir batokromik kaymaya sebep olur. Analitiksel aralık 0.06-6 μ g/mL'dir.

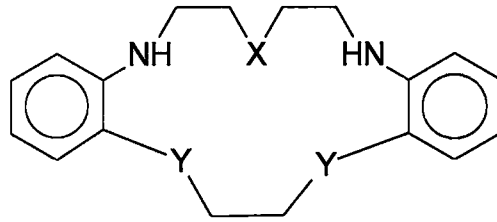
İki Ayıraç Tekniğinin Kullanılması: Zolotov ve arkadaşları gümüşün tayini için iki ayıraç tekniğinin kullanıldığı bir ekstraksiyon-spektrofotometrik metod geliştirmişlerdir. Şekil 5'de gösterilen $R=-(CH_2)_4-$; $R'=- (CH_2)_5-$ makrosikliği birinci ayıraç rolünü oynarken tirodin ya da 5-(p-dimetilaminobenziliden)rodanın ikinci ayıraç rolünü üstlenir. Prosedür gümüşün 1,2-dikloretandaki makrosiklik ile pH 5.4 de pikrik asit mevcudiyetinde ekstraksiyonunu içerir. Ekstraksiyon tamamlandıktan sonra iki ayırıcın belli bir çözeltisi (1,2 dikloretandaki rodanın ya da dimetil sulfoksit içindeki

tirodin) ve çözeltinin pH'sını ayarlayacak olan bir bileşen (sırasıyla % 0.005 tri-n-oktil amin ya da %5'lik asetik asit) eklenir ve karışımın sırasıyla 490 ya da 580 nm'deki absorbansı ölçülür. Bu metodun hem yüksek seçimliliğe ve hem de yüksek hassaslığa sahip olduğu görülür.



Şekil 5. Gümüş ekstraksiyon-spektrofotometrik tayininde kullanılan bir makrosiklik

Şekil 6'da görülen X=S, Y=O olan bileşiğinin civayı pikrik asit çözeltisinden pH=5'de kloroforma geri kazandırması sözkonusudur. Ancak bu şartlar altında Cu (II) ve Ag kısmen ekstrakte olur. Önerilen bir ekstraksiyon-spektrofotometrik metod civanın direkt olarak belirlenmesine imkan verir. Bu metotta ikinci bir ayıracın ekstrakta eklenmesi durumu söz konusudur. Bu ikinci ayıraç ise ditizonun kloroformdaki çözeltisidir. Analitik aralık 0.1-3µg/mL'dir. Bu metod seçimlilikte bilinen diğer ditizon metodlarını aşar ve gözlenebilme sınırını aşağı çeker. Prosedür hidroklorik asit ve teknik kükürt içindeki civanın tayininde denenmiştir.



Şekil 6. Ekstraktant olarak incelenen N, S, O karışık donör DB15C5 türevleri

1.4.2. Florometrik Tayin

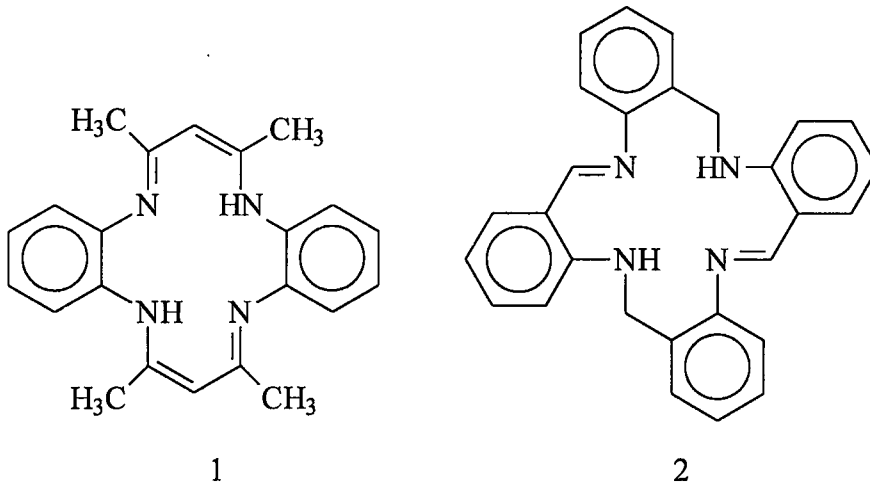
Makrosiklik metal kompleksi ile floresans bir anyonun oluşturduğu iyon çiftinin ekstraksiyonunu içeren analitik metodlar vardır. Organik faza geçmiş anyonun stokiometrik miktarının floresansı metalin tayini için kullanılır.

Kurşunun kriptand-2,2,2 ve eosin ile klorobenzen ve kloroform içine iyon bileşimleri şeklinde seçimli ekstraksiyonun bu elementin ekstraksiyon-florometrik tayin metodu için bir zemin oluşturur [38]. Bromür, nitrat ve perklorat tayini engeller. Metodun diğer bir dezavantajı yüksek pH değerlerinde ekstraksiyonun gerçekleşmesidir ($\text{pH} > 10.5$). Çünkü daha yüksek asitliklerde makrosiklik protonlanır. Yapılan bir çalışmada, Ca, Sr ve Pb'un geri kazanımları hidroksit iyonları konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Burada Ca ve Pb ekstraksiyondan farklı olarak Sr ekstraksiyonunun etkinliği pH'a bağlı olmadığı görülmüştür. Ca ve Pb pikratlarını içeren ekstraktların absorbanslarındaki azalma elementlerin ekstrakte edilemeyen hidroksit komplekslerinin oluşumuyla ilgilidir. Metod çok seçimlidir. Böylece yumuşak içme suyunda ve gümüş, kadmiyum, bakır (II), nikel ve çinkonun tuzlarında kurşunun direkt tayinini mümkün kılar [38].

Blanco ve Andres eser miktardaki kalsiyum ve stronsiyumun belirlenmesi için bir spektrofotometrik metod önermişlerdir. Metod iyon bileşimlerinin ardarda ekstraksiyonunu içerir. Bu iyon bileşimleri eosinat iyonları ile stronsiyum ve kalsiyum kriptatları tarafından oluşturulur.

1.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Tayin

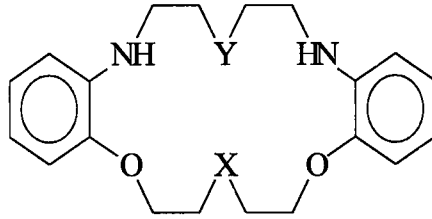
Bakır için Şekil 7'de gösterilen 1 ve 2 ayıraçlarının metilizobutylketondaki çözeltileri ekstraksiyon-AAS tayininde kullanılmıştır [39]. Gözlenebilir sınır $0.01 \mu\text{g/mL}$ dir. 1 ayırıcı fiber optikler için hazırlanan yüksek saflıktaki tuzlarda bakırın tayininde kullanılmıştır.



Şekil 7. Ekstraksiyon-AAS tayininde kullanılan bazı makrosiklikler

Zolotov ve arkadaşları 1 ve 2 makrosikliklerini metalik nikel içindeki %0.01'lik bakırın tayininde kullanmışlardır [40]. Bakır pH 4-5 de ayırıcın kloroformdaki çözeltisiyle pikrat ve askorbik asit mevcudiyetinde ekstrakte edilir. Daha sonra ekstrakt evapore edilerek metil izobutylketonla muamele edilip bu formda asetilen-hava alevine gönderilir.

Paladyum için Beklemishev ve arkadaşları tarafından geliştirilen ekstraksiyon-AAS metoduna rastlamak mümkündür [40]. Bu araştırmacılar, Şekil 8'de gösterilen X,Y=CH₂, CH₂; O, CH₂; CH₂, O; O,O; NTS, CH₂ vb. olan bileşiklerden X=NH ve Y=CH₂ olan bileşiği kullanmışlardır. Analitiksel aralığın 6-75 ng/mL olduğu bildirilmiştir.



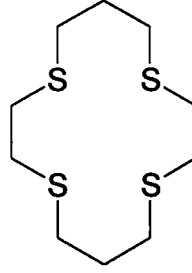
Şekil 8. DB18C6'nın aza analogu bileşikler

Şekil 3'de gösterilen ayıraçla bakırın seçimli ekstraksiyonu, metilizobutylketon içinde bu metalin ekstraksiyon-AAS tayin prosedürü için zemin oluşturur. Gözlenebilme sınırı ekstrakttaki konsantrasyon için 0.015 µg/mL olarak bildirilmiştir. Mn (II), Fe (III), Co, Ni, Zn gibi metallerin belli konsantrasyonları tayini bozmaz [40].

1.4.4. Diğer Metotlarla Tayin

Literatürde bazı özel metodlarla çeşitli metallerin tayinine rastlamak da mümkündür. Bu metaller arasında talyum, osmiyum, sodyum, potasyum, bakır gibi metaller sayılabilir [41].

Sevdiç ve arkadaşları gümüş ve civanın eser miktarlarını tayin etmek için radyometrik bir metod önermişlerdir [42]. İlk basamakta hem gümüş hem de civa, Şekil 9'da gösterilen tetratiya bileşiğinin 0.001M'lık nitrobenzendeki çözeltisi ile çeşitli metallerin bulunduğu 2 M HClO₄ çözeltisinden kantitatif olarak geri kazanılır. Daha sonra civa 1M HClO₄ içine ve gümüş 4M HNO₃ içine geri ekstrakte edilir.



Şekil 9. Radyometrik bir metotta kullanılan bir tetratiya makrosikliği

1.5. Metallerin Makrosiklik Bileşiklerle Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu makrosiklik bileşiklerin geniş uygulama alanlarından biridir. Bunun sebeplerinden biri ekstraksiyon tekniklerinin basit olmasıdır. Bir diğer sebep makrosikliklerin kompleks oluşturma kabiliyetinin değerlendirilmesi ve yüksek seçimli metal makrosiklik bileşimlerinin araştırılması için ekstraksiyonun uygun bir metod olarak kullanılabilmesidir. Aslında ekstraksiyon tekniği ile seçimliliğin incelenmesi homojen ortamlardaki seçimliliği aşan bir konudur.

En yaygın olarak rastlanan makrosikliklerden oksijen taşıyan ve crown eter olarak bilinen makrosiklikler ekstraksiyonda geniş kullanım alanı bulmuştur. Bu ayıraçların alkali ve toprak alkali elementlerinin ekstraksiyonunda kullanımı ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur [10, 11, 12, 15]. Oysa azot ve kükürt donör atomları taşıyan makrosiklik bileşikler geçiş metalleri ve III A- VI A grubu elementlerinin ekstraksiyonu için uygun görülmektedir [40].

Makrosiklik bileşiklerin ekstraksiyonu ve analitik uygulamaları üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bunlar arasında özellikle crown eterler ve azot-kükürt içeren makrosiklik ayıraçlarla metal ekstraksiyonunu açıklayan çalışmalar vardır. Örneğin ekstraksiyon-spektrofotometrik metal tayinleri amacıyla makrosiklik ayıraçlar Takagi ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [43]. Kimyasal analizde özellikle ekstraksiyonla ilgili yayınlar bildirilmiştir [6].

1.5.1. Makrosiklik Bileşiklerin Fazlar Arasında Dağılımı

Alkil grupları taşıyan azot ya da oksijen içeren makrosiklik bileşikler hem hidrofilik hem de lipofilik özellik gösterirler.

Substituent taşımayan crown eterlerin ve kriptandların dağılma oranları genellikle 0.1 ile 10 arasında değişir ($D_L = c_{org} / c_{su}$). Burada D_L ligandın dağılma oranını gösterir. Hidrokarbon substituentlerinin yapıya girmesi D_L değerlerini artırır. Benzen halkası sikloheksil halkasından çok daha büyük lipofilik karakter gösterir. Kükürt içeren makrosiklikler hidrofilik kısımları olmadığından dolayı azot, oksijen içeren makrosikliklerden daha çok lipofiliktirler. Tablo 3 bazı makrosiklik ekstraktantların su-organik çözücü sistemlerindeki dağılma katsayılarını ($\text{Log } K_{D,L}$) göstermektedir [40].

Tablo 3. Bazı makrosiklik ekstraktantların su-organik çözücü içindeki dağılma katsayıları ($\text{Log } K_{D,L}$)

Makrosiklik	Organik Çözücü	($\text{Log } K_{D,L}$)
Crown eterler		
B15C5	Benzen	1.3
	1,2-dikloretan	1.93
	Kloroform	2.4
DB18C6	Benzen	2.9
	Kloroform	3.9
DC18C6, izomer karışımı	1,2-dikloretan	2.29
	kloroform	2.66
Kriptandlar		
Kriptand-2,2,2	Klorobenzen	0.15
Aza makrosiklikleri		
Aza-15-crown-5	1,2-Dikloretan	3.26

Makrosikliklerin organik çözücü-su sistemlerinde dağılma oranlarını hesaplamak için çabalar sarfedilmiştir. Örneğin crown eterlerin beklenenden daha fazla hidrofilik karakter taşıdığı görülmüştür. Hatta bu özellik asiklik crown eter analogları için olduğu kadar lipofilik benzo ve dibenzo crown eterlerde bile gözlenmektedir. Fazlar arasındaki dağılmada makrosiklik etkinin görülmemesi oldukça ilginçtir. Bir crown eter ve onunla ilgili podand (açık zincirli bir crown eter analogu) dağılma hareketleri bakımından birbiriyle aynıdır.

1.5.2. Suyun Ekstraksiyonu

Su sadece crown eterler ve kriptandlarla değil onların alkali ve toprak alkali metalleriyle olan kompleksleri ile de ekstrakte edilebilir [44]. Burada bahsedilen suyun

normal çözünlülük sınırlarının ötesinde organik faza ekstra bir transferidir. Yukarıda bahsedilen metallerin dipikrilaminatları makrosiklik bileşikler olmadığı zaman metal iyonu başına 0.6-15 arasında su molekülünü organik faza transfer eder. Oysa crown eter mevcudiyetinde bu durum 0.2-2 kadar azalır. Kriptatlar crown eter komplekslerinden daha düşük hidrasyon derecesi gösterirler [44]. Bu durum makrosiklik komplekslere su moleküllerinin etkin bir şekilde bağlandığı metal iyonu hidrasyonu kavramı ile uyum içindedir [45].

1.5.3. Ekstraksiyon Dengesi

Bir ekstraksiyon sisteminde oluşan olayların anlaşılması hem teorik hem de pratik açıdan önemlidir. Özellikle uygulama açısından ekstraksiyona katılan türlerin uygun bir şekilde seçilmesine imkan sağlar. Bu amaçla metallerin makrosiklik bileşiklerle ekstraksiyonunun temelini oluşturan dengeler ve bu dengelerin denge sabitlerinin nasıl hesaplandığına göz atmak gerekir.

Bir ekstraksiyondan bahsedildiği zaman normal olarak iki faz sisteminde olması muhtemel işlemlerin tümünü düşünmek zorunludur. Burada bahsedilen gerçekleşen ekstraksiyon işlemini karakterize eden bir dengeler grubunun belirlenmesidir. Bu belirlemenin esası deneysel ekstraksiyon eğrilerinin şekline ve genel kimyasal kavramlara dayanır. Gerçek dengeyi açıklamak için bazı dengeler yazılabilir. Bunlar denge sabitleri ifadeleri, deneysel bir parametre (dağılma oranı yada absorban gibi) , madde dengesi eşitlikleri ve elektriksel nötralliktir. Sonuçta oluşan sistem eşitlik sayısı bilinmeyen sayısına eşit olduğu zaman kesin olarak çözülebilir. Aksi takdirde iki yada üç sabit optimize edilmelidir. Bu amaçla birkaç denge seti denenir ve deneysel verilerle en iyi uyum içinde olan doğru kabul edilir. Tabiki böyle bir kabul özel amaçlı işlemler için gerçek ekstraksiyonda oluşan olayları açıklayamaz. Bununla birlikte bu yaklaşım belli şartlar altında geçerlidir. Örneğin ekstrakte edilen türün konsantrasyonu düşük olduğu ve fiziksel metodların hemen hemen hiç uygulanmadığı zaman kullanılabilir.

1.5.4. Kompleksin Ekstraksiyonu

Sistemde dikkate alınan işlem sadece bir metalin ekstraksiyonu olduğu zaman kompleksin bileşimi grafiksel olarak belirlenebilir. Bu grafik bilogaritmik koordinatlarda

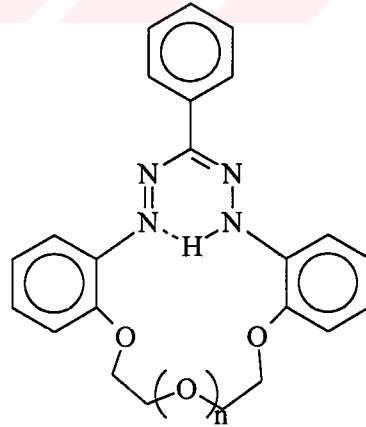
bileşen konsantrasyonlarına karşı dağılıma oranlarının işaretlenmesinden oluşur [46]. Bunu yapmak için $\text{Log}c_K$ 'ya karşılık $\text{Log}D$ yi çizmek gerekir. Burada c_K , K bileşeninin toplam konsantrasyonudur. Yukarıda bahsedilen grafiğin eğimi ekstrakte edilen kompleksin içindeki K türünün sayısını verir. Eğer dengeler seti daha karışıkça o zaman grafiğin eğimi ekstrakte olmuş kompleksteki K türünün sayısı ile sulu fazda bulunan kompleks içindeki K türünün sayısının farkına eşit olur. Bu durumda metod daha dikkatli kullanılmalıdır.

Bir çok ekstraksiyon sistemlerinde (1) reaksiyonu tek geçerli işlemidir.



Örneğin DB18C6 ile talyum (I), kloroform ve benzen içine $Tl(DB18C6)pic$ formunda ekstrakte edilir. Burada $pic=pikrat$ anyonudur ve başka bir denge söz konusu değildir. $\text{Log}c_L$ 'ye karşı $\text{Log}D_{Tl}$ ve $\text{Log}c_{pic}$ 'e karşı yine $\text{Log}D_{Tl}$ 'nin eğimleri birdir [47].

Eğer bir makrosiklik iyonize olabilen gruplar ihtiva ediyorsa böyle bir ekstraksiyon bir karşıt iyonun yokluğunda bile mümkündür. Örneğin Şekil 10'da görülen makrosiklik crown formazanlar(HL) kloroform ya da metil izobutiletonda (2) eşitliği ile gösterildiği şekilde bir şelat oluşumuyla bakırı geri kazandırır. Burada $n=1,2$ dir.



Şekil 10. Makrosiklik crown formazanlar

Daha yaygın olarak (1) ve (2) eşitlikleriyle gösterilen işlemler genellikle aşağıda açıklanan diğer dengelerle birlikte yürür.

1.5.5. Organik Fazdaki Kompleksin İyonlarına Ayrılması

$$MLA_{org} = ML^+_{org} + A^-_{org} \quad (3)$$

Bu bölümde (3) eşitliği ile gösterilen denge ele alınmalıdır. Böyle bir işlem iyon-çifti makrosiklik kompleksleri için mümkündür. Makrosiklik metal komplekslerinin çoğu bu sınıfa aittir. Eşitlik (3)'e göre çok nonpolar bir çözücü kullanıldığında ya da metal anyonla kuvvetli olarak etkileştiğinde dissosiasyon beklenmez. Dikkate değer dissosiasyonun hem nitrobenzen gibi kuvvetli polar çözücülerde hem de kloroform ya da 1,2-dikloreten gibi orta derecede polar çözücülerde görülmesi muhtemeldir. Toplam metal konsantrasyonu çok yüksek verilmediği zaman oldukça düşük K_d dissosiasyon sabitlerinde bile dissosiasyon derecesi α yüksek olacaktır. Örneğin, $K_d=3 \times 10^{-4}$ ve $c_M=1 \times 10^{-5}$ için $\alpha=0.97$ dir.

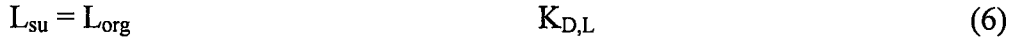
Eşitlik (3) ile gösterilen işlemler ekstraksiyon eğrilerinin şeklini etkiler. Eğer $\text{Log } c_A$ (ya da $\text{Log } c_L$) ya karşı $\text{Log } D$ grafiğinin eğimi MLA iyon çiftinin dissosiasyonunun olmadığı durumda bir ise, bu iyon çiftinin tamamen dissosiasyonu eğimi 0.5'e düşürecektir. Dissosiasyon kısmi olduğu zaman eğim orta bir değerde kalır. Sayısı az olmakla beraber kesirli eğimlerin bildirildiği çalışmalar da vardır. Bu tür sonuçların yorumlanmasında güçlükler vardır. Makrosikliğin ya da karşıt iyonun konsantrasyon sahası yeterince geniş olduğu zaman doğrusal olmama durumu gözlenebilir. Bilogarithmik koordinatlarda grafiğin doğrusal olmama durumu tipik bir dissosiasyon durumudur.

Ekstraktlar içinde iyon çiftlerinin varlığı çeşitli metaller ve ekstraktantlar için kanıtlanmıştır. Potasyum, sodyum ve kalsiyum DC18C6 ile nitrofenoller, pikratlar, ya da dipikrilamin (DPA) mevcudiyetinde diklormetan içerisine ekstrakte edilir. K_d $10^{-4} - 10^{-5}$ civarındadır [48]. Aynı crown eterlerin nitrat iyonlarıyla potasyum ve sodyum komplekslerinin 1,2-dikloreten içine ekstraksiyonu incelendiğinde K_d değerleri 0.005 ve 0.01 arasında değiştiği görülür.

Literatürde rastlanan bilgilere göre bazı politiya makrosikliklerinin nitro benzen çözeltileri ile civa ve gümüşün ekstraksiyonu klorür, perklorat ve pikrat mevcudiyetinde bildirilmiştir [49, 50]. Bu karşıt iyonları içeren kompleksler organik fazda dissosiyasyon olarak bulunurlar. Sadece civa-makrosiklik klorür bileşimleri dissosiasyona meyiletmeyen türdür.

Dissosiasyon sabiti (ya da onun tersi olan assosiasyon sabiti $1/K_d$) bu değer ve ekstraksiyon sabiti K_{eks} 'in optimizasyonu ile belirlenebilir. Bu değer belirlenmesi

ekstraktın incelenmesinden elde edilen veriler veya grafik metodları kullanılarak da yapılabilir. İlk bahsedilen metod önce crown eterlerle alkali ve toprak alkali metallerinin ekstraksiyon çalışmalarında kullanıldı [48, 51]. Aşağıdaki dengelerin önemli olduğu görüldü.



Madde denkliği ve elektriksel nötrallik eşitlikleri bu sistemler için aşağıdaki gibidir. c_M , c_L ve c_A sırasıyla metalin, crown eterin ve karşıt iyonun toplam konsantrasyonlarını gösterir.

$$c_L = [L]_{org} + [L]_{su} + [ML^+]_{su} + [ML^+]_{org} + [MLA]_{org} \quad (8)$$

$$c_A = [A^-]_{org} + [A^-]_{su} + [MLA]_{org} \quad (9)$$

$$c_M = [M^+]_{su} + [ML^+]_{su} + [ML^+]_{org} + [MLA]_{org} \quad (10)$$

$$[ML^+]_{org} = [A^-]_{org} \quad (11)$$

Metalin dağılımı anyon absorbanası ölçülerek kontrol edildikten sonra aşağıdaki (12) eşitliği yazılabilir.

$$A/(\epsilon l) = b = [MLA]_{org} + [A^-]_{org} \quad (12)$$

Burada A absorbanas ϵ karşıt iyonun molar absorplama katsayısı ve l absorplanan tabakanın kalınlığıdır. Böylece 10 bilinmeyenli 9 denklem elde edilir. Bu denklemler iki bilinmeyenli tek bir eşitliğe indirgenebilir. Bu da eşitlik (13) ile gösterilir.

$$K_{eks} = \frac{[2A + K_d - (K_d^2 + 4AK_d)^{\frac{1}{2}}][1 + 1/K_{D,L} + \beta\gamma(c_M - b)/K_{D,L}]}{2\gamma(c_M - b)(c_L - b)(c_A - b)} \quad (13)$$

Burada γ sulu çözeltideki metalin aktivite katsayısıdır. ML^+_{su} kompleksinin kararlılık sabiti ve crown eterin dağılıma sabiti K_D nin bağımsız olarak tayin edileceği kabul

edilerek K_{ex} ve K_d değerleri optimize edilmelidir. Bu yapılırken deneysel ve hesaplanan absorbanslar arasındaki fark mümkün olduğu kadar azaltılmış olmalıdır.

Burada A_{hes} değeri ya eşitlik (4- 12) setinden ya da eşitlik (13) den elde edilir [48, 51]. Absorbansın yerine metal dağılma oranı gibi ölçülebilen diğer bir alternatif değer kullanılabilir. Bu durumda eşitlik (12) yerine eşitlik (14) kullanılabilir.

$$D = ([MLA]_{org} + [ML^+]_{org}) / ([M^+]_{su} + [ML^+]_{su}) \quad (14)$$

Bazan, özellikle K_d gibi sabitler uygun şekilde düzeltilmiş grafikler kullanılarak belirlenebilir. Gümüşün tiyacrown eterler ile nitrobenzen içine ekstraksiyonu için önerilen eşitliklerden faydalanılarak çeşitli sabitler hesaplanmıştır [50].

K_d nin direkt belirlenmesi organik fazda dissosiasyonun olduğu sistemlerin açıklanmasına alternatif bir yaklaşım yoludur. Ekstraktların elektriksel iletkenliğinin ölçülmesi bu amaca uygun bir vasıtaadır. K_d değerleri kabul edilmiş prosedürler ile tayin edilebilir. Bu metod doğrusal olmayan ekstraksiyon eğrilerinin açıklanmasını sağlar.

Genellikle K_d nin sonsuz olacağını farzederek organik fazdaki iyonların assosiasyonu ihmal edilir. Bu durum K_d değerlerinin çok küçük olduğu durumlarda bile doğrudur. Örneğin $K_d = 3 \times 10^{-6}$ için K^+ (DC18C6) pik iyon çiftinin diklormetandaki dissosiasyonu tam olarak kabul edilebilir [51]. Dağılma oranının, ekstrakte edilmiş türün konsantrasyonuna bağlılığına dikkat edilmelidir. Eğer organik fazdaki kompleks iyonlar şeklinde oluşursa geri kazanım metal konsantrasyonunun artmasıyla azalır [40]. Bu ilişki deneysel olarak gözlenmiştir. İlave proseslerin varlığında durum daha karmaşık hale gelebilir [52].

1.5.6. Sulu Fazda Kompleks Oluşumu

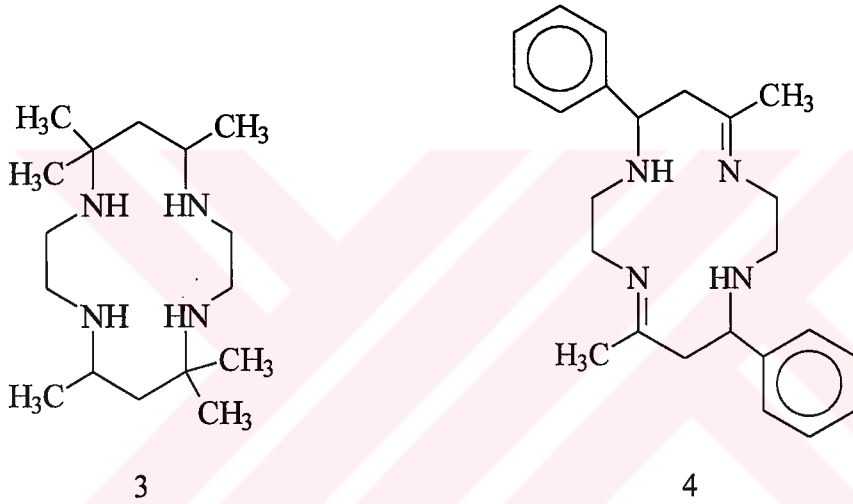
Metal iyonunun ekstraktantla ya da ekstrakte edilebilen kompleksin içinde bulunan anyonla veya ekstrakte edilemeyen bir kompleks oluşturan ayıraçla kompleksleşmesi söz konusu olabilir. Böyle kimyasal olaylar, $\log c_A$ ya karşı $\log D_M$ ve $\log c_L$ ye karşı $\log D_M$ grafiklerinin eğimindeki azalma ile kendisini açıkça gösterirler.

Makrosiklinin kompleksleşmesi makrosiklik partiyon sabitinin yüksek olmadığı durumlarda önemlidir. Bu durumda makrosiklik kompleks sulu fazda kararlıdır. Bu

nedenle pikrat iyonu mevcudiyetinde crown eterlerle alkali metal ekstraksiyonunun açıklanması için önerilen denge seti, β denge sabiti ile karakterize edilen (15) eşitliğindeki prosesi içerir.



Bazı tetraaza makrosiklikleri ile bakırın ekstraksiyonu bildirilmiştir [40]. Şekil 11'de gösterilen 3, 4 ayraçları ve onların analogları ile bu metalin ekstraksiyonu kompleksin dağılımı ile sınırlandırılmıştır. Çünkü sulu fazda oluşan kompleksin dengesi eşitlik (16)'da gösterildiği gibi yüksek β değerinden (10^{20} yi aşan) dolayı sağa kayar.



Şekil 11. Bakır ekstraksiyonunda kullanılan bazı tetraaza makrosiklikleri



Bu durumda karşıt iyonlar olarak tiyosiyanat ve perklorat anyonları ve çözücü olarak da kloroform kullanılmıştır. Log c_A 'ya karşı Log D_{Cu} 'nun ekstraksiyon eğrilerinin eğimlerinin 2'nin altında oluşu ve genellikle yüksek C_A değerlerinin olduğu bölgede doğrusallıktan uzaklaşılması ilave proseslerin olması düşüncesiyle açıklanabilir. Mesela eşitlik (17)'de gösterilen ekstrakte edilemeyen $CuLA^+$ komplekslerinin oluşumu böyle bir prosese örnek verilebilir.



Bu arada tabiki metal iyonu ve sulu fazın diğer bileşenleri arasında kompleks oluşumu reaksiyonları olabilir ve bu durum dağılımı etkileyebilir. Örneğin [18]aneS₄ ve [14]aneS₄ tiyamakrosiklikleri ile klorür iyonları mevcudiyetinde gümüş ve civanın ekstraksiyonu denenmiştir. Klorür iyonları çalışmayı kolaylaştırmak için ortama ilave edilmiştir. Çünkü bu bileşenin yokluğunda dağılım oranları 1000'i aşar. Log c_{Cl}'ye karşı Log D_M'nin ekstraksiyon grafikleri negatif eğimleri olan düz çizgiler şeklindedir [50]. ML⁺'nin oluşum dengesi kriptandlar durumunda da önemlidir. (Burada M bir alkali metalini temsil eder) [41].

1.5.7. Fazlar Arasında Makrosikliğin Dağılımı

$$L_{su} = L_{org} \quad K_{DL} \quad (18)$$

Ayırıcının sudaki çözünürlüğünün yüksek olduğu durumlarda makrosiklik dağılım sabiti dikkate alınmalıdır. 18C6, kriptand 2,2,2 ve benzeri durumlar buna örnek verilebilir. Bu konuya bölüm 1.5.1'de yer verilmiştir.

1.5.8. Sulu Fazda Makrosikliğin Protonasyonu



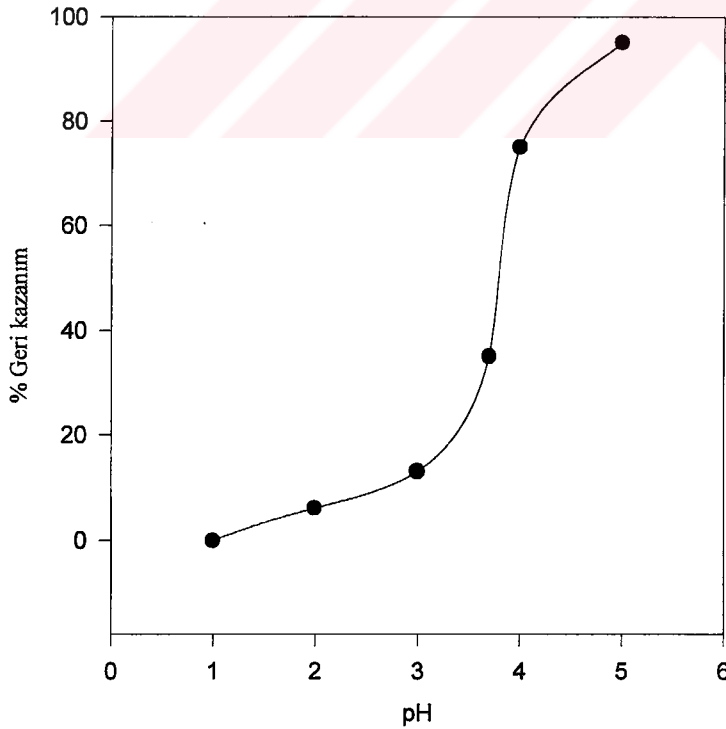
Makrosiklikler, makrosiklik etkiden dolayı açık zincirli analoglarından daha yüksek baziklik gösterirler [6]. Bunların, L'HA ve H₃O⁺L'A⁻ olmak üzere iki çeşit protonlanmış şekilleri söz konusudur. Her iki durumda da hidrojenler makrosikliğin donör atomlarına hidrojen bağlarıyla bağlanmıştır.

Düşük polariteye sahip çözücülerde crown eterler L'HA tipinde kompleksler oluştururlar. Burada A pikrat, p-tolilsulfonat, bromür ve diğer bazı anyonlar olabilir [53, 54]. Sulu çözeltide bir hidrojen iyonu ve bir crown eter arasında hiçbir etkileşme gözlenmemiştir. Hatta en bazik crown eter DC18C6 durumunda bile söz konusu değildir [55]. DC18C6'nın karbontetraklorür ya da heksandaki çözeltisi bir perklorik asit çözeltisine ilave edildiğinde çözünürlüğü az olan H₃O.DC18C6.ClO₄⁻ kompleksinin oluşumu gözlenir.

Alifatik substituentleri olan aza makrosiklikleri crown eterlerden çok daha fazla baziktirler. Bunların sulu çözeltideki ilk protonasyon basamakları 10^{10} gibi değerlere sahiptir. Bu değer asiklik aminlerinkine yakındır. Bir makrosiklikteki tüm azot atomlarının protonasyonu mümkündür. Örneğin [32]aneN8' in sekiz azot atomunun hepsi protonlanabilir [56]. Hidroksonyum iyonu ile aza makrosikliklerinin kompleksleri de bildirilmiştir. N,O ve N,S,O kombinasyonlarını içeren makrosiklikler ise daha az baziktirler. Bazı durumlarda bunların protonasyon sabitleri iki basamak daha düşüktür [56].

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.

Kriptandlar da oldukça kuvvetli bazlardır. Nitekim kriptand 2,2,2 için pK_1 ve pK_2 değerleri sırasıyla 10 ve 7.3 olarak bulunmuştur [57]. Kriptandlar su ve CO_2 mevcudiyetinde bile protonlanır. Bir alkali ile kriptand 2,2,2 nin deprotonasyonu kolayca gerçekleşir [41]. Oysa daha küçük kaviteli kriptandlar için çok daha yavaştır [58].

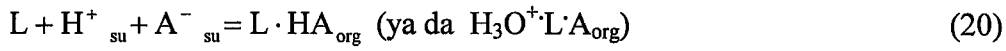


Şekil 12. Bakırın pH'ın fonksiyonu olarak geri kazanımı

Bazik makrosiklikler protonasyondan dolayı asidik ortamdan metallerin ekstraksiyonunda güçsüzdürler. Bu nedenle siklam analogları ile bakırın geri kazanımı Şekil 12’de görüldüğü gibi pH 4’de ancak %50 ye ulaşır [59]. Burada çözücü:CH₂Cl₂ , L:n-dodesil [16]aneN4 (1x10⁻³M), A=perklorat (2x10⁻³M), M=Cu (1x10⁻³M) dir.

Daha az bazik özellik gösteren crown ve tiyacrown eterleri hidrolize maruz olmayan iyonların geri kazanımında pH’a daha az bağımlılık gösterirler. Literatürde protonlanmış makrosikliklerin metal komplekslerinin bildirilmesine rağmen böyle bileşiklerle yapılan ekstraksiyon çalışmalarına dair bilgiye rastlanmamıştır [60].

1.5.9. Asitlerin Ekstraksiyonu



Asitlerin ekstraksiyonu konusunda (20) eşitliğinde gösterilen prosesin düşünülmesi gerekir. Bu prosesin oluşma ihtimali artan makrosiklik bazikliğı, A karşıt iyonunun lipofilliğı ve çözücü polaritesi ile artar.

Crown eterler: Hidroksonyum kompleksinin oluşumu ve ekstraksiyonu için karşıt iyonun yeterince büyük olması gerekir. Örneğin DC18C6 bileşiğı durumunda perklorat iyonu yeterli büyüklüğe sahiptir. A anyonu yani karşıt anyon Cl⁻, Br⁻ ya da NO₃⁻ olduğu zaman ekstraktlar hidroksonyum iyonundan çok hidrojen bağılı HA moleküllerini ihtiva ederler ve halojen geri kazanımı oldukça düşüktür. (1M HCl için D_{Cl}=0.01 dir). Klorür iyonu konsantrasyonunda bir artışla gözlenen D_{Cl} deki bir azalma LHCl_{org} iyon çiftinin dissosiasyonunu gösterir.

Crown eterler stokiyometrik oranlarından fazla miktardaki nitrik asidi kuvvetli şekilde ekstrakte ederler. Crown eter molekülü başına 40’a kadar asit molekülü ekstrakte edilebilir. Bu değer tetrabutylfosfat ya da trioktilfosfinoksit gibi oksijen içeren diğer ekstraktantların ekstraksiyon kabiliyetinden çok fazladır.

Ekstraktların su ile yıkanması crown eterlerin mineral asitleriyle oluşturdukları tüm kompleksleri bozar. Sulu çözeltilerde hidrojen iyonlarıyla crown eterler arasında hiçbir etkileşme gözlenmemiştir.

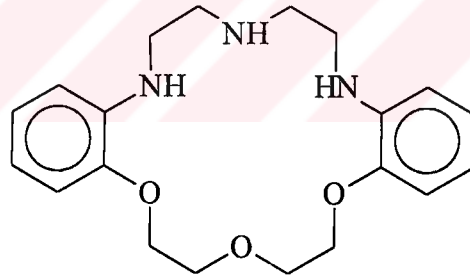
Crown eterler pikrik asidi 1,2-dikloretan ve diklormetan içerisine ekstrakte ederler. Diklormetan için makrosiklik bileşiklerin ekstraksiyon gücü şöyle değişir. 18C6 > 15C5 >

12C4 > DB18C6 > asiklik polieterler. Ekstrakt içinde, kompleksler HL^+ ve pik^- iyonlarına dissosiyeye olurlar. Kompleks su moleküllerini de içerir, bu durum kompleks içindeki pikratın absorpsiyon bandının kaymasına ve genişlemesine sebep olur.

Aza makrosiklikleri: Aza makrosiklikleri organik faz içinde genellikle protonlanmış ayıraç ve anyonlardan oluşan bileşimler şeklinde bulunurlar. Örneğin [14]ane N_4 ve [14]diene N_4 'un metil ve etil substitue olmuş analogları pH=2-9 arasında aza boyalarını L'2HA bileşimleri formunda ekstrakte eder . Hatta bazı aza makrosiklikleri için protonlanmış formun dağılma oranı moleküler olanınkinden daha yüksektir.

Bir asidin ekstraksiyonu anyonik formlar şeklinde geri kazanılan bileşenlerin dağılımını önemli ölçüde etkiler. Bu türlerin oluşumu serbest L ve A konsantrasyonlarını önemli ölçüde azaltmamasına rağmen organik fazda çok az miktarda LHA'nın bulunması bile önemli olabilir. Kompleks birleşmemiş formda ($LH^+_{org} + A^-_{org}$) şeklinde oluştuğu zaman LHA'nın etkisi en büyüktür. Eğer esas bileşen LH^+X^- formunda ekstrakte ediliyorsa A^- anyonları LH^+ katyonları için X^- anyonları ile yarışmak durumunda kalır.

Şekil 13'de gösterilen bileşik ile yapılan osmiyumun ekstraksiyonu çalışmasında klorür iyonlarının ekstraksiyonu bozucu etkisi tespit edilmiştir ve HCl in ekstraksiyonu işlemi dikkate alınarak bulunan deneysel sonuçlara açıklama getirilmiştir.



Şekil 13. Osmiyumun ekstraksiyonunda kullanılan bir azamakrosikliği

1.5.10. Makrosikliğin Yokluğunda Asitlerin Ekstraksiyonu



Burada (21) eşitliği ile gösterilen proses dikkate alınmalıdır. Bu eşitlikte A^- herhangi bir anyondur. Eğer HA (HPik, DPA, CH_3COOH) gibi zayıf bir asitse organik fazın içindeki makrosiklikle etkileşme ihmal edilebilir ve DB18C6 veya benzeri gibi bir

makrosikliğin bulunması HA'nın dağılımı üzerinde herhangi bir etki yapmaz. Bu şartlar altında LHA'nın ekstraksiyonundan daha fazla eşitlik (22) ile gösterilen makrosiklikten bağımsız bir proses düşülmelidir.

$$M_{su}^+ + Pik_{su} = MPik_{org} \quad (22)$$

1.5.11. Organik Fazda Makrosikliklerin Assosiasyonu

Seyreltik çözeltilerde ($10^{-4}M$ 'ın altındaki konsantrasyonlarda) organik ayıraç molekülleri normal olarak assosiye olmazlar, hatta düşük polariteli bir çözücü kullanıldığında bile durum böyledir. Aminlerin dikkate değer assosiasyonu $0.01M$ 'ın üstündeki konsantrasyonlarda mümkündür ve amin sadece tuz formunda bulunursa söz konusu olur.

Şekil 8'de gösterilen bazı tetraaza makrosikliklerinden (X= O, S, NH; Y= S) olan makrosiklik ile ilgili yapılan bir çalışmada makrosikliğin molar absorblama katsayısının konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Makrosikliğin kloroformdaki konsantrasyonundaki bir azalma 290-300nm de molar absorblama katsayısındaki bir azalma ile sonuçlanır. Bu durum sadece makrosikliğin assosiasyon dengesindeki bir kaymaya bağlanabilir. Deneysel sonuçlar eşitlik (23)'de gösterildiği gibi makrosiklik dimerizasyonu içeren bir matematiksel model temel alınarak açıklanabilmiştir.

$$2L_{org} = L_{2org} \quad (23)$$

Seyreltik çözeltilerde makrosiklik assosiasyonu çalışmaları üzerine literatürde başka bir bilgiye rastlanmamıştır.

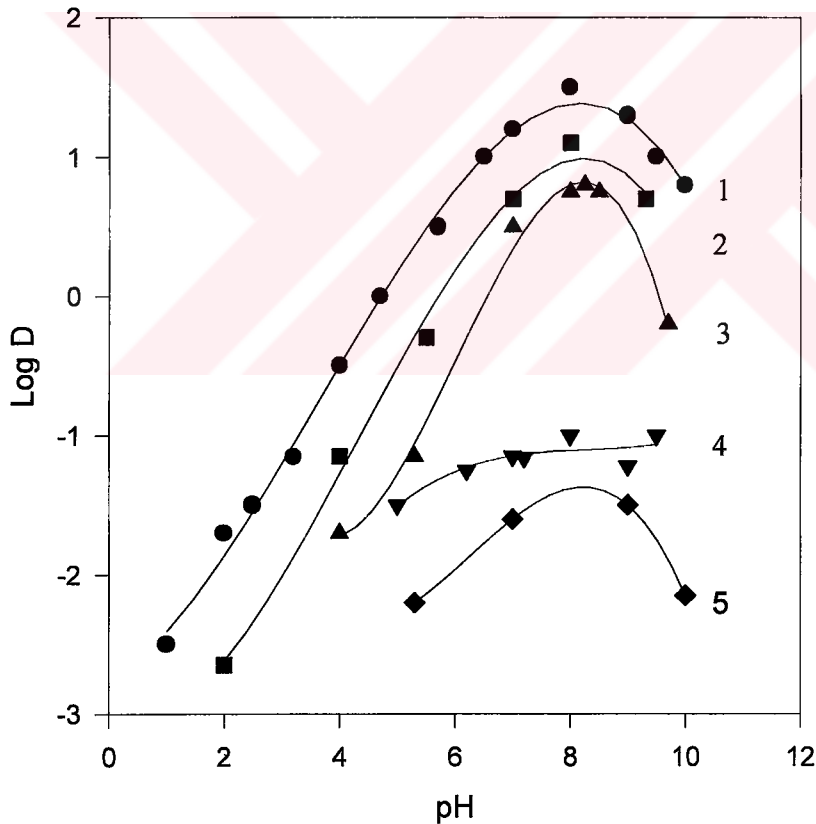
1.5.12. Sıradışı Bileşimde Komplekslerin Ekstraksiyonu

Crown eterler için ekstrakte edilen komplekslerin genel bileşimler ML^{n+} ve ML_2^{n+} şeklindedir [61]. Bununla birlikte katı fazda M_2L binükleer kompleksleri de izole edilmiştir. Inoue ve arkadaşları karşıt iyon olarak pikrat anyonu ve çözücü olarak diklormetan kullanarak Tablo 4'deki ekstraksiyon bileşimlerinin olduğunu göstermişlerdir [62]. Burada M= metal iyonu, L= ligand, Pik= pikrat anyonunu gösterir.

Tablo 4. Bazı crown eterlerin ekstraksiyon bileşimleri

L	MLPik	M ₂ LPik ₂
18C6	M=Na,K,Ag,Sr	M=Li
24C8	M=Ag,Sr	M=Li,Na,K
DB24C8	M=Li	M=Na,K,Ag,Sr

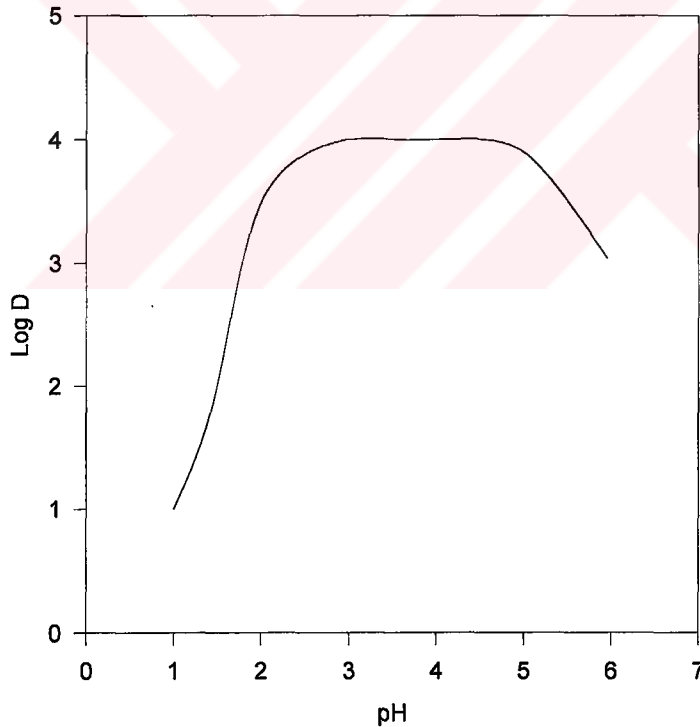
Inoue ve arkadaşları alışılmamış stokiyometrilerin ortaya çıkma sebeplerinden birinin metal ile halka büyüklüklerindeki uyumsuzluk olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ekstrakt içindeki ve katı fazdaki kompleksler, özellikle yapısal karakterleri bakımından birbirine benzerler. Bunun nedeni her iki halde de kuvvetli solvasyonun bulunmamasıdır [62].



Şekil 14. Bakırın DB18C6'nın aza analogları ile ekstraksiyonunun pH'ya bağımlılığı
 (● : Şekil 8'de X = CH₂, Y = NH olan bileşik, ■ : X = Y = NTs olan bileşik, ▲ : X=NTs, Y=O olan bileşik, ▼ : X=CH₂, Y=NTs olan bileşik, ◆ : Makrosiklik yok)

Özellikle geçiş metallerinin ve IIIA-VIA grubu elementlerinin metal ekstraksiyonlarının pH'a bağımlılığını açıklama çabası hidrojen atomlarını ihtiva eden bütün denge ihtimallerini hesaba katmayı gerektirir. Bu dengeler makrosikliğin protonasyonu, karşıt iyonların protonasyonu, protonlanmış türlerin partisyonu ve metalin hidrolizi gibi dengeler olabilir. Bu konuda ekstraksiyonun pH'a karşı grafiğini açıklayacak örnek çalışmalara literatürde rastlanmamıştır.

Ekstraksiyonla ortaya konan deneysel pH eğrileri normalde Şekil 14'de görüldüğü gibi kubbe şeklindedir. Şekil 14'deki eğriler bakırın Şekil 8'de gösterilen DB18C6'nın aza analogları ile kloroform içine ekstraksiyonunu gösterir. Bakır konsantrasyonu $1 \times 10^{-5} M$, Ligand konsantrasyonu $1 \times 10^{-3} M$, anyon konsantrasyonu $5 \times 10^{-4} M$ olup kullanılan anyon dipikrilaminat anyonudur. 1 eğrisi $X=CH_2$, $Y=NH$ olan makrosikliği, 2 eğrisi $X=Y=NTs$ olan makrosikliği, 3 eğrisi $X = NTs$, $Y = O$ olan makrosikliği, 4 eğrisi $X=CH_2$, $Y=NTs$ olan makrosikliği, 5 eğrisi makrosikliğin olmadığı durumu göstermektedir. Ts: tosil grubudur.



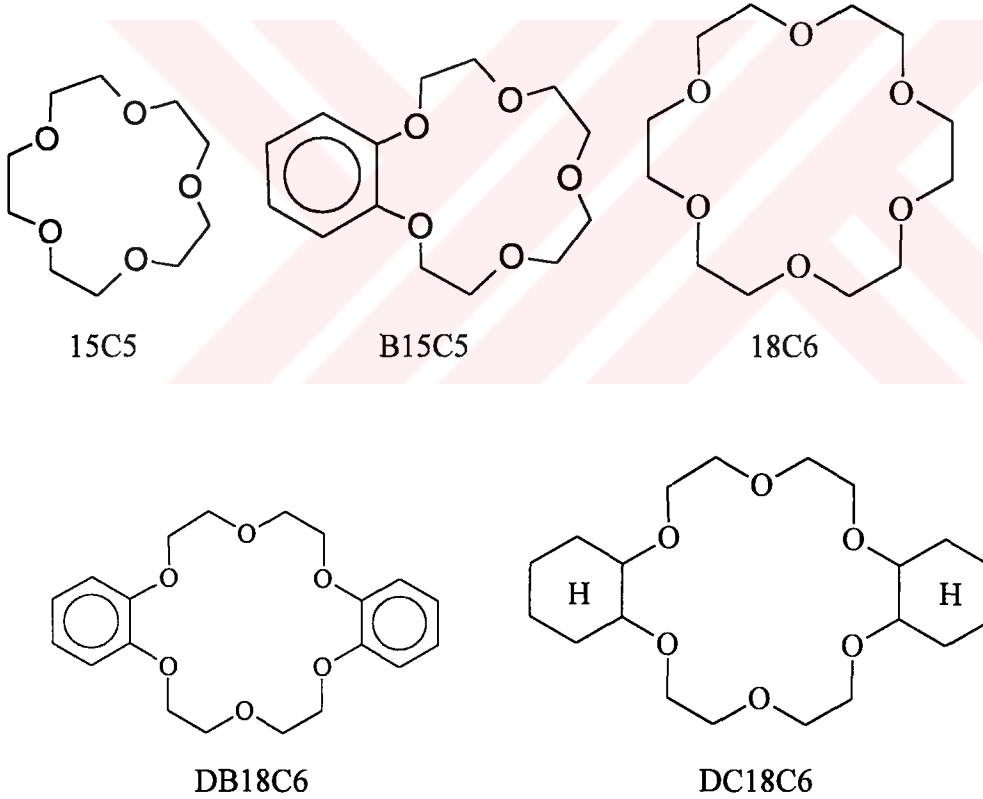
Şekil 15. Tipik bir şelat ekstraksiyon eğrisi

Bunların doğrusal kısımlarının eğimleri genellikle kesirlidir. Zolotov'a göre bu grafiklerin yükselen kısımları makrosikliğin protonasyon ya da deprotonasyonunu ortaya

koyabilirken alçalan kısımları metalin hidrolizini gösterebilir. Bununla birlikte deneysel pH eğrilerini hesaplarla yeniden elde etme çabaları yine bu yazara göre her defasında Şekil 15’de gösterilen oldukça farklı şekildeki eğrilerin elde edilmesiyle sonuçlanmıştır [40].

1.6. Ekstraktant Olarak Crown Eterler

Crown eterlerin ender rastlanan birbirine zıt yapısal özellikleri mevcuttur. Bunlardan biri donör atomların oluşturdukları hidrofilik kavitelelerinin bulunması diğeri ise lipofilik özellikteki dış kürelelerinin bulunmasıdır. Bu iki özellikleri sayesinde sadece etkili ve seçimli çok dişli ligandlar olarak değil ekstraktantlar olarak da hizmet ederler. Bir çok crown eter ve onların kompleksleri düşük polariteli organik çözücülerde suda gösterdiklerinden daha iyi çözünürlük gösterirler ve bu sayede çözücü ekstraksiyonu işlemlerinde kullanılırlar.



Şekil 16. Ekstraksiyonda en çok kullanılan crown eterler

Crown eterler iyon bileşimlerinin oluşumu ile metal iyonlarını geri kazandırır. Metal iyonu genellikle makrosiklikle kararlı bir katyonik kompleks oluşturur ve böylece

metal iyon bileşiminin katyonik kısmında bulunur. İyon bileşimlerinin ekstraksiyonu, sadece büyük ve kolay polarize olabilen anyonlar (örneğin pikrat anyonu gibi) mevcudiyetinde etkili olur.

Ekstraksiyonda kullanıma en çok rastlanan crown eterler Şekil 16'da gösterilen crown eterlerdir.

1.6.1. Alkali ve Toprak Alkali Metallerinin Ekstraksiyonu

Alkali ve toprak alkali metallerinin crown eterlerle ekstraksiyonu üzerine çok geniş literatür bilgisi vardır [6, 33, 36, 48]. Bu konuda crown eterlerle ekstraksiyonun genel kurallarına göz atmak gerekir.

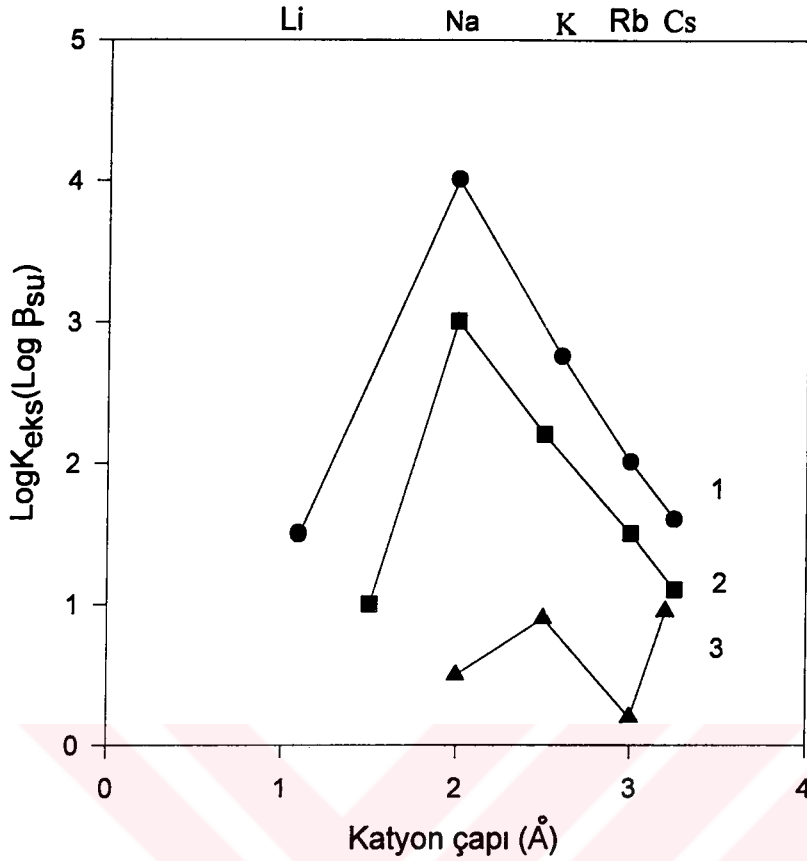
1.6.1.1. Metalin Geri Kazanımı ve Komplekslerin Kararlılığı

Alkali ve toprak alkali metallerinin crown eterlerle geri kazanımının etkinliği ekstraksiyon sabiti K_{eks} ile karakterize edilebilir. Bu etkinlik sulu fazdaki iyon-assosiasyon oluşum sabiti $K_{as,MLA}$ ile olduğu kadar makrosikliğin dağılma katsayısı $K_{D,L}$, kompleksin dağılma katsayısı $K_{D,MLA}$ ve sulu fazdaki MLA kompleksinin kararlılığı β_{su} ile kontrol edilir [7]. Bu durum (24) eşitliği ile gösterilebilir.

$$K_{eks} = K_{D,L}^{-1} \cdot \beta_{su} \cdot K_{as,MLA} \cdot K_{D,MLA} \quad (24)$$

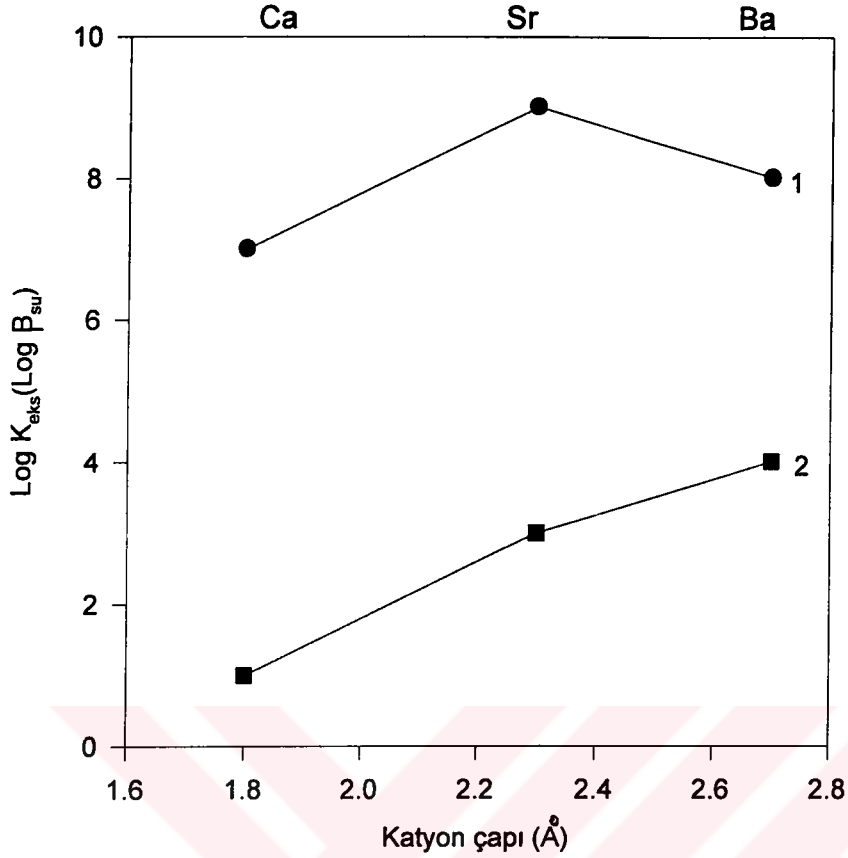
Tablo 5. Crown eterlerle alkali ve toprak alkali metallerinin kararlılık sabitleri (25°C'de sudaki bazı crown eterlerin Log β değerleri)

Crown Eter	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ⁺²	Sr ⁺²	Ba ⁺²
15C5	0.70	0.70	0.62	0.80	-	1.95	1.71
18C6	0.80	2.03	1.56	0.99	0.5	2.72	3.87
DB18C6	1.16	1.67	1.08	0.83	-	1.00	1.95
DC18C6							
İzomer A	1.50	2.18	-1.52	1.25	-	3.24	3.57
İzomer B	1.20	1.78	-0.87	0.90	-	2.64	3.27



Şekil 17. Metal ekstraksiyonu sabitleri ve şelat kararlılık sabitlerinin alkalimetal iyonları çapına bağımlılığı
 (●: 15C5 için ekstraksiyon sabitleri, ■ : B15C5 için ekstraksiyon sabitleri, ▲ : Şelat kararlılık sabitleri)

Sulu fazdaki komplekslerin kararlılığı ve onların ekstrakte edilebilirliği arasındaki ilişki dikkate alındığında genellikle komplekslerin kararlılığı ile geri kazanımının arttığı görülür. Şekil 17 ve 18 ile Tablo 5’de komplekslerin kararlılık sabitleri ve ekstraksiyon sabitlerinin relatif metal iyonu büyüklüklerine bağımlılığını görülmektedir [63, 64, 16]. Şekil 17’de 1 eğrisi 15C5, 2 eğrisi B15C5 için ekstraksiyon sabitlerini, 3 eğrisi şelat kararlılık sabitlerini göstermektedir. Şekil 18’de 1 eğrisi 18C6 için ekstraksiyon sabitlerini, 2 eğrisi şelat kararlılık sabitlerini göstermektedir.



Şekil 18. Metal ekstraksiyon sabitleri ve şelat kararlılık sabitlerinin toprak alkali metal iyonları çapına bağımlılığı (●: 18C6 için ekstraksiyon sabitleri, ■ : Şelat kararlılık sabitleri)

Eşitlik 24'den de beklenildiği gibi ekstraksiyon sabitleri kararlılık sabitleriyle paralel yürür. Metalin karakteri $K_{D,MLA}$ üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunda ve organik fazdaki komplekslerin dissosiasyon sabitleri birbirine yakın olduğu zaman aşağıdaki bağıntı belli bir crown eter için geçerli olur ($K_{D,L} = \text{sabit}$).

$$\text{Log}K_{\text{eks}} \cong \text{Log}\beta_{\text{su}} + \text{sabit} \quad (25)$$

Metalin karakterinin küçük bir etkiye sahip olduğu bir örnek DB18C6-metal-pik kombinasyonudur. Su-benzen sisteminde $\text{Log}K_{D,MLA}$ değerleri K, Rb, Cs ve Tl(I) komplekslerinin tümü için 5.2-5.9 aralığındadır [47].

Bazı durumlarda K_{eks} ve β_{su} arasında tam bir doğrusal ilişki mümkündür. Bazı sistemler içinse sulu fazdaki komplekslerin kararlılık sabitleri ve ekstraksiyon sabitleri

arasındaki ilişki, sulu faz kararlılık sabitleri ve $MA_{org} + L_{org} = MAL_{org}$ dengesinin sabitleri arasındaki ilişkiden daha zayıftır [65]. Aslında organik fazdaki komplekslerin kararlılık sabitlerinin bağıntısı $\beta_{org} = K_{eks} / K_{eks,ML}$ ile ifade edilir [7].

Diğer durumların çoğunda böyle bir doğrusal ilişki gözlenemez. Çünkü kompleksleşme boyunca diğer faktörler ekstraksiyonun gücünü etkiler. Bu faktörler katyon ve anyon arasındaki iyon çifti etkileşimi, serbest ve makrosikliğe bağlı metal iyonlarının yeniden solvasyonu, komplekslerin iki fazlı sistemlerde dağılım farklılıkları gibi faktörlerdir. Sonuç olarak crown eterlerle homojen sistemlerde ekstraksiyon seçiciliği bu bileşiklerle kompleksleşme seçiciliğinden genellikle daha yüksektir. Mesela $\log K_{eks}$ değerlerindeki fark $\log \beta$ değerlerindeki farkdan daha büyük olabilir. Bazan seçicilikte bir tersine dönüş gözlenebilir. Bu durum analitik açıdan özellikle ilginç olabilir. Na^+/Rb^+ ve Ag^+/Rb^+ iyon çiftleri için DB18C6'nın seçiciliğindeki tersine dönüş azo boyaları mevcudiyetinde bu elementlerin ekstraksiyonunda ortaya çıkartılmıştır [66].

1.6.1.2. Crown Eter Yapısının Etkisi

İyon-kavite büyüklüğü kavramı (yapısal uyum): Kavite büyüklüğü bir makrosiklik bileşik için en önemli özelliktir. Bu büyüklük halkayı oluşturan atomların sayısı ile belirlenir. Tablo 6'da bazı crown eterlerin ve bazı katyonların çapları verilmiştir.

Tablo 6. Bazı alkali ve toprak alkali metal katyonlarının çapı ve crown eter kavitealarının çapları

Crown Eter	Kavite Çapı(Å)	Katyon	Katyon Çapı (Å)
12C4	1.2	Li^+	1.20
15C5	1.72-1.84	Na^+ Ca^{+2} Sr^{+2}	1.90 1.98 2.20
18C6	2.67-2.86	K^+ Rb^+ Ba^{+2}	2.66 2.96 2.70
21C7	3.4-4.3	Cs^+	3.34

Makrosiklikler kimyasında bir 1:1 kompleksinin en kararlı şekilde oluşumunun katyonun iyonik çapı ile crown eter kavitesinin uymuna bağlı olduğu literatürde rastlanan

bir çok çalışmada bildirilmiştir [67, 68]. Bunun böyle olduğu X-ray analizleri, kararlılık sabitlerinin ölçülmesi ve ekstraksiyon denemeleri ile kanıtlanmıştır. Şekil 19 ve 20 alkali ve toprak alkali metal pikratlarının çeşitli crown eterlerle ekstraksiyonları hakkındaki bilgileri içermektedir. 15-üyelik crown eterler kendi kavite çapı ile en iyi uyumu gösteren sodyum ve stronsiyum iyonları için en dikkat çekici seçimliliği gösterirken, 18-üyelik bileşikler potasyum iyonu için seçimlilik gösterirler.

Ekstraksiyon sistemlerinde yapısal uyum prensibi en kesin olarak simetrik yapıları 3m-crown-m polietilenlerinde görülür. Burada $m=4-6$ dır. Daha fazla atom sayısına sahip makrosiklikler farklı kararlı yapılar oluşturmaları sebebiyle makrosiklik kavitesinin etkin büyüklüğünü değiştirmeye meylederler. Bu da halkada altıdan daha fazla oksijen taşıyan crown eterlere yapısal uyumluluk prensibinin uygulanmasında önemli zorlukların ortaya çıkmasına sebep olur. 18C6, DB18C6 ve DC18C6 ile aynı halka büyüklüğüne sahip crown eterlerle ilgili olarak ekstraksiyon gücündeki farklılığın bu prensibe ters düştüğü görülmüştür. Bu durum bir substitüentün makrosikliğe dahil olması ile makrosikliğin rijitliğindeki değişimle açıklanmıştır. Ayrıca yapısal uyum prensibi farklı yüklerdeki iyonların geri kazanımının izahlarında kullanılamaz.

Yapısal uyum prensibi genellikle geçiş metalleri ve IIIA-VIA grubu elementleri için de geçerli değildir. 15C5 ile pikrat anyonu mevcudiyetinde aşağıdaki etkinlik sırası gözlenmiştir. $Ag > Na > Tl(I) > K > Rb > Cs \gg Li$ ve $Pb > Sr$. IIIA ve VIA grubu elementlerinin daha büyük ekstraksiyonu daha fazla polarize olabilmelerindedir.

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.

Konformasyonel Etkiler: Aynı donör atom setine ve benzer büyüklükteki kaviteye fakat farklı halka konformasyonlarına sahip crown eterler metal iyonlarını ekstrakte etmede farklı kabiliyetler gösterirler. Bu durum DC18C6'nın farklı izomerleri ile metal katyonlarının ekstraksiyonunda ortaya çıkar. DC18C6'nın 5 farklı izomeri şekli bulunur. Bunlardan bazıları ekstraksiyon işlemlerinde daha aktiftir ve yine bunlardan bazıları daha kararlı kompleksler oluştururlar [51]. DC18C6'nın izomeri şekilleri ile ekstraksiyon dengeleri incelenmiştir.

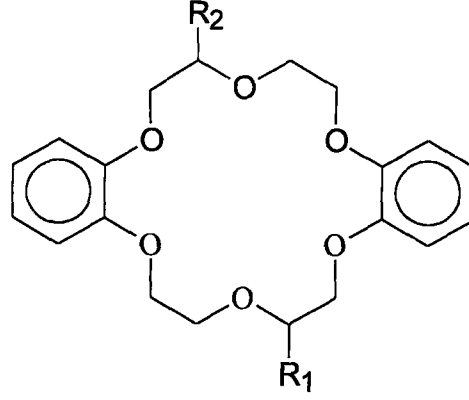
Moleküler Simetri: $(3m+n)$ -crown-m eterlerine ($m=4-6$, $n=1-3$) metilen gruplarının sokulmasıyla elde edilen ayıraçların kompleksleşme ve ekstraksiyon

kabiliyetleri incelenmiştir [69]. Halkada ilave metilen grupları taşıyan crown eterler 3m-crown-m analoglarına göre daha zayıf metal ekstraksiyonu kabiliyeti gösterirler. Bu durum Tablo 7'den açıkça görülmektedir. Burada $m=5$ yada 6, $n=0-2$ 'dir. Kavite büyüklüğündeki artışla ortaya çıkan konformasyonel değişiklikler ve molekülün simetrisindeki azalma bu sonuca ulaşılmada en büyük etkenler olarak düşünülebilir. Buna rağmen bazı istisnalar olabilmektedir. Mesela 14C4 ve 16C5 için bu olay geçerli değildir [69].

Tablo 7. Diklormetandaki (3m+n)-crown-m eterleri ile alkali ve toprak alkali metal pikratlarının ekstraksiyon denge sabitleri (LogK)

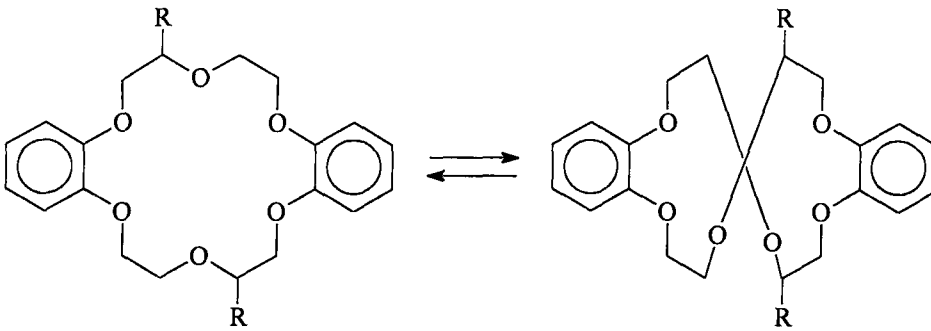
Crown Eter	Kavite Çapı (Å)	Na ⁺ (1.94)	K ⁺ (2.66)	Rb ⁺ (2.94)	Cs ⁺ (3.34)	Ca ⁺² (1.98)	Sr ⁺² (2.26)	Br ⁺² (2.69)
15C5	1.7	4.52	4.40	4.29	3.74	6.49	7.26	9.2
16C5	1.8	4.55	3.65	3.52	3.14	6.16	7.02	7.74
17C5	2.0	3.39	3.45	3.12	3.01	5.98	6.14	6.55
18C6	2.6	3.89	6.20	5.96	5.17	-	-	-
19C6	2.7	3.46	4.68	4.58	4.01	-	-	-
20C6	-	2.95	4.40	4.64	4.55	-	-	-

Substituent Etkisi: Polieter halkasına giren substituentler hem serbest makrosiklinin hem de kompleksinin konformasyonunu değiştirirken diğer yandan donör atomların elektron-donor kabiliyetini de değiştirir. Bu durum Log K_{eks} değerlerini önemli ölçüde etkiler. Metal ekstraksiyonu gücü bakımından genellikle sikloheksil substituentleri taşıyan crown eterler benzo fragmentleri taşıyan crown eterler den daha iyidir. Bu olay elektronegatif aromatik fragmentlerin girmesinden dolayı makrosikliklerin kompleks oluşturma kabileyitindeki bir azalmayla açıklanabilir. Mümkün olan en büyük ekstraksiyon sabitlerine bütün metaller için 18C6 ve DC18C6 ile ulaşılır. Böylece sadece metaller için seçimlilik söz konusu olmayıp makrosikliklerin de sıralanmasında maksimum seçimlilikten bahsedilebilir.



Şekil 19. Alkil substituentli polieter bileşikleri

Polieter halkasında bulunan alkil substituentleri genellikle alkil metal pikratlarının geri kazanımını azaltır. Bu durum Şekil 19'da görülen bileşikler için gösterilmiştir [70]. Burada R_1 ve R_2 grupları H, CH_3 , C_2H_5 gibi gruplardır. Elektron donor alkil gruplarının indüksiyon etkisinin bu olayda az etkili olduğu ve giren substituentler ile makrosikliklerin konformasyonlarındaki değişikliklerin büyük bir öneme sahip olduğu ortaya konan kanıtlarla desteklenmiştir. DB18C6'dan bu makrosikliğin dimetil, dietil ve dibutil türevlerine geçerken potasyumun ekstraksiyonu azalırken, lityum ve sodyumun ekstraksiyonu artar. Bazı yazarlara göre bu durum farklı moleküler konformasyonlardan kaynaklanmaktadır. Örneğin DB18C6 düzlemsel konformasyonda bulunurken, substitue olmuş analogları Şekil 20'de görüldüğü gibi bükülmüş konformasyonu tercih ederler.

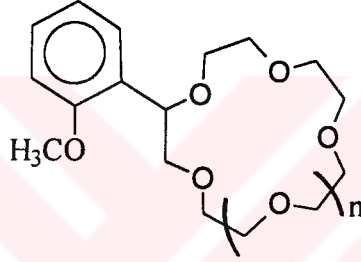


Şekil 20. Substitue olmuş DB18C6'nın bükülmüş konformasyonu

Lariat Crown Eterler: Son zamanlarda alkali ve toprak alkali metallerine karşı yüksek seçicilik gösteren crown eterlerin oluşturulmasına yeni bir yaklaşım ortaya

çıkıştır. Bu yaklaşımla makrosiklik kavitesinin metal bağlama özelliğini geliştirmeye yönelik çeşitli fonksiyonel grupların halkaya dahil edilmesi düşünülmüştür. Böylece oluşturulan yan zincirli crownlara “lariat crown eterler” denir. Literatürdeki araştırmalar farklı sayıda oksijen taşıyan crown eterler için kavitelere sokulan substituentlerin etkisinin aynı olmadığını göstermektedir [71]. Örneğin 15C5’in lariat türevleri olan Şekil 21’deki bileşik için (n=1) ekstraksiyon sabitleri sustutie olmamış B15C5’inkinden çok daha büyüktür.

Lariat crown eterlerle yapılan birçok çalışma bu bileşiklerin ekstraksiyon kabiliyetlerinin giren substituentlerin pozisyonu, sayısı, karakteri ve stereokimyasına bağlı olduğunu göstermiştir [70]. 16C5’in bir lariat türevinin sodyuma karşı yüksek seçicilik gösterdiği bulunmuştur [72].



Şekil 21. 15C5’in bir lariat türevi

Crown eter molekülüne kolayca iyonize olabilen grupların dahil edilmesi ekstraksiyon gücünü ve seçiciliğini önemli ölçüde değiştirir. Nötral crown eterlerden farklı olarak iyonize olabilen crownlar alkali ve toprak alkali metallerini özellikle karşıt iyonların ilavesine gerek kalmadan ekstrakte ederler ve ekstraksiyonun hem seçiciliği hem de etkinliği sulu fazın pH’sına bağlı olduğu görülür [73].

1.6.1.3. Karşıt İyon Tipi

Katyonik komplekslerin ekstraksiyonunda karşıt iyonun crown eter kadar önemi vardır. Karşıt iyon ile katyon, yüzeyler arasında geçişi sağlayabilen bir iyon çifti oluşturur. En basit şekilde ML^+A^- bileşiminde bir iyon çifti söz konusu olur. Belli bir M ve L için (metal ve ligand) daha negatif bir solvasyon enerjisi ΔG (Örneğin anyonun organik bir çözücü durumundaki solvasyon enerjisi ve hidrasyon enerjisi arasındaki fark) daha etkili

bir ekstraksiyon anlamına gelir. Bu nedenle karşıt iyon olarak kullanılan bir anyonun zayıf hidrasyon göstermesini sağlamak pratik olarak ilk önce düşünülecek olaydır. Bu şart, anyon 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 [31, 74]. Tablo 8 bu anyonların bazılarını içermektedir.

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

	Crown eter	Çözücü	Ekstrakte edilen metaller
Pikrat	15C5, 18C6	C ₆ H ₆	Alkali ve toprak alkali metalleri
	DB18C6	CHCl ₃	
	DC18C6	CH ₂ Cl ₂	
Azo boyaları	DB18C6	CHCl ₃	
Perklorat	DB18C6	m-kresol	
Eosin	18C6	CH ₂ Cl ₂	K
Nitrat	DC18C6	C ₂ H ₄ Cl ₂	Alkali ve toprak alkali metalleri

Anyonu kendi özelliğinden başka onun katyonik kompleksle etkileşimi de düşünülmelidir. Eşitlik (24)'ten de görüleceği gibi yüksek sulu faz asosiyasyon sabiti $K_{as,MLA}$ ve iyon çifti partiyon sabiti $K_{D,MLA}$ ekstraksiyon sabiti değerlerinin artmasına sebep olur. Bu sabitler üzerinde anyon parametresinin etkisi söz konusudur.

$K_{as,MLA}$ değerleri artan anyon yükü ve azalan anyon büyüklüğü ile artar. Çünkü iyon çiftindeki iyonların etkileşimi esasen elektrostatiktir. Buna ters olarak $K_{D,MLA}$ değeri bu şartlar altında azalır. Çünkü ΔH_{hid} artar. Diğer bir deyimle K_{eks} üzerinde $K_{as,MLA}$ ve $K_{D,MLA}$ 'nın etkileri karşılıklıdır. Sonuç bu sabitlerin katkılarının relatif değerleri ile belirlenir. Alkali ve toprak alkali metallerinin etkili ekstraksiyon çalışmaları, düşük elektron yoğunluğuna sahip tek yüklü olan büyük iyonlar mevcudiyetinde $K_{D,MLA}$ 'nın katkısının $K_{as,MLA}$ 'nın katkısından daha önemli olduğunu ortaya koyar.

Bazı bilim adamları çeşitli metallerin ekstraksiyonu üzerine bromofenol mavisi, bromokresol yeşili, bromotimol mavisi, Tropaeolin OO ve metanil sarısının etkisini incelemiştir. Tablo 9 bulunan sonuçları özetler.

Tablo 9. Sulfoftalein ve azo boya ları mevcudiyetinde DB18C6 ve 18C6'nın kloroform çözeltileri ile alkali ve toprak alkali metallerinin ekstraksiyon denge sabitleri (LogK_{eks})

Crown Eter	Karşıt iyon	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ⁺²	Sr ⁺²	Ba ⁺²
DB18C6	Bromofenol mavisi	2.82	55.3	4.81	4.10	-	-	5.11
	Bromokresol yeşili	3.90	6.59	5.30	4.69	7.25	8.48	8.10
	Bromotimol mavisi	4.90	7.92	6.80	5.97	8.60	10.60	10.20
	Tropaeolin OO	-	5.20	-	-	<5	6.2	-
18C6	Tropaeolin OO	3.08	6.13	5.91	4.84	<8	10.32	10.5
	Metanil sarısı	3.00	6.14	5.84	4.95	-	-	-
	Bromotimol mavisi	8.47	5.58	8.21	7.53	11.3	13.75	14.4

Ekstrakte edilen iyon bileşimlerinin yapısı hakkında da bilgiler mevcuttur. Alkali metalleri, talyum(I) ve gümüş ekstraktlarının elektronik absorpsiyon spektrumlarının hem birbirlerine hem de serbest boya anyonlarınıninkine benzer olduğu bulunmuştur [40]. Bu durum metalle kromofor arasında güçlü bir etkileşimin olmadığını fikrini ortaya koyar. Diğer taraftan metal ekstraksiyonun 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. Yukarıdaki 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 10. Crown-alkali metal-inorganik karşıt iyon ekstraksiyon sistemleri ve anyonun ekstrakte edilebilme sıraları

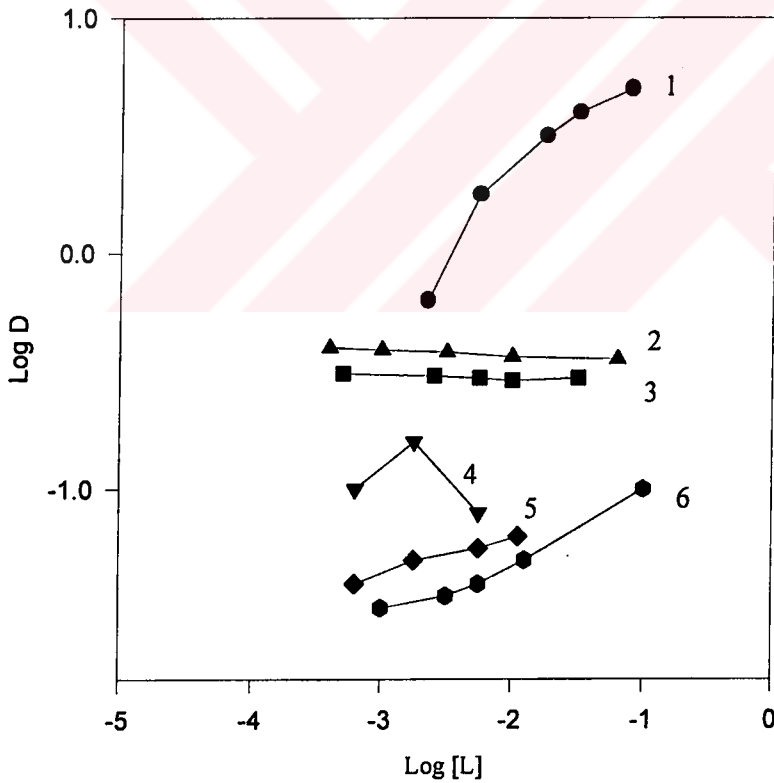
Crown Eter	Çözücü	Ortam	Anyon ekstrakte edilebilme sırası
DC18C6	Kloroform	PH>7 (1.0 M LiOH)	NO ₃ ⁻ > I ⁻ > Br ⁻ >> Cl ⁻ > SO ₄ ⁻²
DC18C6	1,2-Diklorethan	PH~7 (C _{MA} =0.5 M)	ClO ₄ ⁻ >> I ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > OH ⁻ > Cl ⁻ > F ⁻
18C6, 21C6, DB18C6	Kloroform	PH~7	Pik ⁻ > I ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻
DB18C6	m-kresol	PH~7	F ⁻ > CH ₃ COO ⁻ > NO ₃ ⁻ > I ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > SO ₄ ⁻²
DC18C6	1,2-Diklorethan	PH~1	ClO ₄ ⁻ > NO ₃ ⁻ > Cl ⁻

Tablo 10 çeşitli ekstraksiyon sistemleri için anyonların ekstrakte edilebilme sıralarını gösterir.

Inorganik anyonların çoğu için tipik olan yüksek hidrasyon enerjilerinden dolayı ekstraksiyon sabitleri organik karşıt iyonlarından çok daha düşüktür. Bazı durumlarda seçimlilik de daha zayıftır.

1.6.1.4. Çözücünün Etkisi

Metal iyonlarının crown eterle ekstraksiyonunun seçimliliği ve etkinliği üzerine çözücünün etkisi Şekil 22'de gösterilmiştir. Grafikler sodyumun DB18C6 ile DPA mevcudiyetinde ekstraksiyonuyla ilgilidir. Burada 1 eğrisi kloroform, 2 eğrisi nitrobenzen, 3 eğrisi diklormetan, 4 eğrisi klorobenzen, 5 eğrisi propilen karbonat, 6 eğrisi nitrometan çözücülerini temsil etmektedir [40].



Şekil 22. DB18C6 ile DPA mevcudiyetinde sodyumun ekstraksiyonuna çözücünün etkisi.

(●: Kloroform, ■: diklormetan, ▲: Nitrobenzen, ▼: Klorobenzen, ◆: Propilen karbonat, ●: Nitrometan)

Crown eter ve karşıt iyon konsantrasyonları aynı olmak suretiyle farklı çözücülerle dağılma oranları ve ayırma faktörleri farklıdır. Örneğin Cs^+/Na^+ çiftinin kloroform için ayırma faktörü (D_{Cs}/D_{Na}) 1000 iken propilen karbonat ile bu faktör bire yakındır.

Iwachido ve arkadaşları 57 farklı çözücü için 18C6 ile potasyum pikratın ekstraksiyonunu incelemişlerdir [75]. Buna göre hidrokarbonlar ve perhalojenlenmiş çözücülerde (CCl_4 ve $CBrCl_3$ gibi) hiçbir ekstraksiyon gözlenememiştir. Çözücü moleküllerindeki karbon atomlarının sayısının artmasıyla Log D değerleri doğrusal olarak azalır. Özellikle kısmen klorlanmış hidrokarbonlar için şu sıra elde edilmiştir. $C_3H_7Cl \approx C_4H_9Cl > C_5H_{11}Cl > C_6H_{13}Cl$. Moleküllerinde çift bağlar bulunduran çözücüler ilgili doymuş bileşiklerinkinden daha iyi ekstraksiyon kabiliyeti gösterirler. KLpik türünün geri kazanımı çözücü molekülündeki halojen atomlarının sayısının artmasıyla düşer. Bu sıra $CH_2Cl_2 > CHCl_3 > CCl_4$ şeklindedir. Kısmen klorlanmış hidrokarbonlardan oksijen donorları taşıyan çözücülere geçildiğinde 18C6 ile potasyumun geri kazanımı aşağıdaki sırada artar. Hidrokarbonlar < eterler < esterler < alkoller < ketonlar.

Eşitlik (24)'e göre çözücüler; $K_{D,MLA}$, $K_{D,L}$, bu değerlerin oranları, ve $K_{d,MLA}$ değerlerini değiştirmek suretiyle ekstraksiyonun gücünü etkilerler. Yüksek K_{eks} değerlerinin iyon çifti için yüksek partiyon sabitleri (yüksek $K_{D,MLA}$) ve crown eterler için düşük bir partiyon katsayısı (düşük $K_{D,L}$) sağlayan çözücülerle elde edileceği düşüncesi söz konusudur. 18C6, DB18C6 ve DC18C6 ile çeşitli çözücülerde potasyumun 4-nitrofenolatla ekstraksiyonunun sistematik incelenmesi bu görüşe katkıda bulunacak niteliktedir.

Prencip 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 [74, 76, 64, 16].

Bir çözücünün ekstraksiyon kabiliyetini belirlemek için genellikle çözücülerini karakterize eden parametreler ve ekstraksiyon sabitleri ya da dağılma oranlarının logaritmaları arasındaki doğrusal bir ilişkiyi temel alan bir teknik kullanılır. Marcus ve Asher potasyumun DB18C6'nın çeşitli çözücülerdeki çözeltileriyle klorür çözeltilisinden

ekstraksiyonunda çözünürlük parametresi ve geri kazanım arasında iyi bir uyum olduğuna dikkat etmişlerdir [77]. İnert çözücüler için $\text{Log}K_{\text{eks}}$ değerleri çözücünün dielektrik sabitinin artmasına karşılık doğrusal olarak azalır. Belli çözücü grupları (ketonla, alkoller, eterler, esterler ve hidrokarbonlar) içinde dağılma oranlarının logaritmaları ve çözünürlük parametreleri δ ya da S çözünürlükleri arasında doğrusal ilişkiler ortaya çıkarılmıştır [75]. İyon çiftleri için ekstraksiyon sabitleri ve partiyon sabitleri arasındaki ilişkiler de elde edilmiştir. Log D ile çözücünün solvasyon kabiliyetini karakterize eden spektral parametre E_T arasında doğrusal bir ilişki alkoller ve tributil fosfat hariç bütün çözücüler için geçerlidir [40].

1.6.1.5. Sinergistik Etki

Bir L crown eteri L ve bazı diğer elektron-donor ayıraçların (B) karışımı ile bir elementin ekstraksiyonundaki dağılma oranlarında artış görülür. Böyle bir ekstraksiyonda karışık MLBA bileşiminin oluşması söz konusu olur [78]. A burada bir karşıt iyonu temsil eder. Ekstraksiyon için gerekenden çok daha fazla miktarda crown eteri içeren sistemlerin kullanımı sinergistik etkinin özel bir durumudur. Yani L aynı zamanda B nin rolünü görür.

Takeda ve arkadaşları 12C4, 15C5 ve B15C5 in benzen çözeltileri ise rubidyum ve sezyum pikratların ekstraksiyonunda sinergistik ilaveler olarak tributil fosfat (TBP) ve tri-n-oktilfosfinoksid (TOPO) kullanımını araştırmışlardır [78]. 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 gözlenir.

İncelenen sistemlerin hepsinde sinergistik etki gözlenmiştir. Bu etkinin büyüklüğü ise crown eter kavitesinin büyüklüğüne ve ilave edilen donörün kapasitesine bağlıdır.

Sinergistik etki, sinergistik ilave olarak crown eterin kendisi kullanıldığı zaman çok dikkat çekici olur. Çünkü ML_2Pik kompleksleri MLBPik komplekslerinden daha kararlıdır.

1.6.2. Geçiş Metalleri ve IIIA-VIA Grubu Elementlerinin Ekstraksiyonu

Crown eterler lantanid ve aktinidler için olduğu gibi alkali ve toprak alkali metalleri için ekstraktantlar olarak düşünülmüşlerdir. Bununla birlikte yine crown eterler diğer bazı

elementleri de etkin bir şekilde ekstrakte edebilirler. Öncelikle gümüş, Civa (II), ve talyum (I) bunlar arasındadır. Diğer elementlerin ekstraksiyonunda etkili değildirler ya da sadece özel şartlar altında etkili olabilirler.

1.6.2.1. Gümüş ve Talyum(I)'in Ekstraksiyonu

Gümüş ve talyum (I)' in çeşitli crown eterlerle ekstrakte edilebildiğine dair literatürde bir çok örnek vardır [79, 80, 47]. Bu çalışmalarda kullanılan uygun karşıt iyonlar pikrat, dipikrilaminat, di-(2-etilhekzin)fosfat, alkilbenzensulfonatlar ve boyalardır [79, 80, 81].

1.6.2.2. Kurşunun Ekstraksiyonu

DC18C6 ve diğer crownlar kurşunu 1-2M HNO₃ çözeltilerinden kantitatif olarak ekstrakte ederler. 18C6, DC18C6 ve DB18C6 bu metali 0.1-5 M HClO₄ çözeltilerinden geri kazandırır. Hidrohalojen asit çözeltilerinden geri kazanım daha zayıftır. Çünkü karşıt iyonların daha büyük hidrofilitikleri söz konusudur. Bununla birlikte ekstraksiyon DC18C6 ve 18C6 ile iyodür ortamından yapılabilir [40]. Kurşun zayıf asidik çözeltilerden tropaeolin OO, pikrat, eosin ya da organik asitler kullanılarak ekstrakte edilebilir [32, 40]. Kurşunun ekstraksiyon şartları altında Mn(II), Fe(II), Co, Ni ve Bi için dağılım oranları 0.001 ile 0.05 arasında değişir.

Kurşunun kantitatif olarak ekstraksiyonu DC18C6'ın toluendeki çözeltisi ile pH=2.5-3.0 arasında di-(2-etilhekzil)fosfat mevcudiyetinde gerçekleşir [40]. 18C6 ile trikloroasetik asit , kaproik asit gibi anyonlar mevcudiyetinde kurşun yine kantitatif olarak geri kazanılır [32].

1.6.2.3. Civanın Ekstraksiyonu

Civanın crown eterlerle ekstraksiyonuna dair literatürde örnekler mevcuttur. Örneğin DC18C6 ile nitrik asit çözeltilerinden civa kantitatif olarak ekstrakte edilir. Bu ekstraksiyon civayı, kadmiyum ve çinkodan ayırmayı mümkün kılar. Civanın ekstraksiyonu için uygun ayıraçlar 15C5, 18C6, DB18C6 türevleri ve DC24C8 dir [82,83].

1.6.2.4. Skandiyumun Ekstraksiyonu

Skandiyum da pikrat mevcudiyetinde çeşitli crownlarla ekstrakte edilebilir. Örneğin 18C6 ile pH=3-5 de skandiyum kantitatif olarak diklormetan içine ekstrakte edilir. Bu yöntemle skandiyum, yitrium, lantanidler, zirkonyum, hafniyum, niobyum ve uranyumdan ayrılır. Bunu takiben skandiyum 0.1 M nitrik asit çözeltisine geri ekstrakte edilebilir [84].

1.6.2.5. Bizmutun Ekstraksiyonu

Literatürde Bi (III)'ün crown eterlerle ekstraksiyonuna pek rastlanmaz. Bi (III) için kantitatif geri kazanım 18C6'ile trikloroasetatla elde edilir [40].

1.6.2.6. Kobaltın Ekstraksiyonu

Crown eterlerin kloroform çözeltileri $\text{CoOH}^+ \cdot \text{ClO}_4^- \cdot \text{L}$ formunda ekstrakte ederler. 18C6 en iyi geri kazanımı sağlar ki pH 5.5'de 3 M NaClO_4 'den metal ekstrakte edilir. Crown eterlerin kobaltı ekstrakte edebilme sırası şöyledir. $18\text{C6} > \text{DC18C6} > \text{DC24C8} > \text{DB18C6} > 15\text{C5} > 12\text{C4}$ [85].

1.7. Ekstraktant Olarak Karışık Donorlu Makrosiklikler

Crown eterlerin geçiş metallерinin çoğunu ile IIIA ve VIA grubu elementlerini ekstrakte etmede yetersiz kalması bu elementler için seçimli ekstraktantların aranmasına sebep olmuştur. Bu çalışmalar sonucunda N ve S içeren makrosikliklerle yapılan ekstraksiyon denemelerine literatürde son yirmi yılda rastlanmaktadır. Bu makrosiklikler arasında da geçiş metalleri ile IIIA-VIA grubu elementlerini iyi ekstrakte eden makrosiklikler göze çarpar.

Çeşitli donör atomları taşıyan makrosikliklerin metal ekstraktantları olarak kullanılması iki yönde araştırılmıştır. Bunlardan birinde; ekstraksiyon, ayırma, önderiştirme ve tayin için yeni bileşiklerle etkili metodlar geliştirilmiştir. Diğer tür çalışmalarda ise komplekslerin kararlılıklarını kontrol eden çeşitli faktörler, çözücü etkileri ve iyon çifti oluşumunda anyonun kullanımını incelenmiştir.

N,O,S içeren makrosikliklerin metal ekstraksiyonları crown eterlerin metal ekstraksiyonlarından daha karmaşıktır. Çünkü crown eterlerin bir metali ekstraksiyonu en basit şekilde crown eterin çapı ile ilgilidir. Diğer donör atomları içeren makrosikliklerle metal ekstraksiyonunda bir çok faktör ekstraksiyon işlemi etkiler ve bu faktörlerden herhangi birisi çok önemli olabilir. Örneğin bazı durumlarda heteroatomların sayısı ve donör kabiliyeti etkili olabilir. Başka bir durumda makrosiklik yapının rijitliği öncelikle önem taşıyabilir. Bu örnekleri artırmak mümkündür.

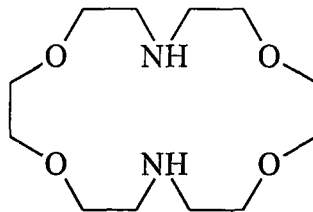
1.7.1. Azot-Oksijen İçeren Makrosiklikler

1.7.1.1. Mono ve Diaza Crown Eterler

Monoazacrownlarla ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bunun nedeni bu bileşiklerin ilgili crown eterlerin ekstraksiyon özelliğinde çok önemli bir fark ortaya koymamalarıdır. Bis-monoazacrownlar alkali metal pikratları için ekstraktantlar olarak düşünülmüştür. Bu ayıraçlar $ML_2^+Pik^-$ bileşiminde sandviç tipi kompleksler oluştururlar [86].

Diaza crown eterlerle daha fazla sayıda çalışma yapılmıştır. N,N'-Bis(aminoalkil) türevli diazacrown eterler amonyum kationunu olduğu gibi Li, Na, K pikratları da kolayca ekstrakte ederler.

Şekil 23'de görülen bileşiğin nitrobenzen çözeltisinin pikrat iyonları mevcudiyetinde çok çeşitli metalleri geri kazandığı görülmüştür. Ekstraksiyon etkinliği şu sırada azalır. Sr, Ba ($D \cong 15$) > FeIII ($D \cong 2$) > Cs, Eu($D \cong 0.02$). Burada Fe (III)'ün ekstraksiyonunun makrosikliklerin ekstraksiyon kimyasında ender rastlanan bir durum olduğu dikkati çeker [40].

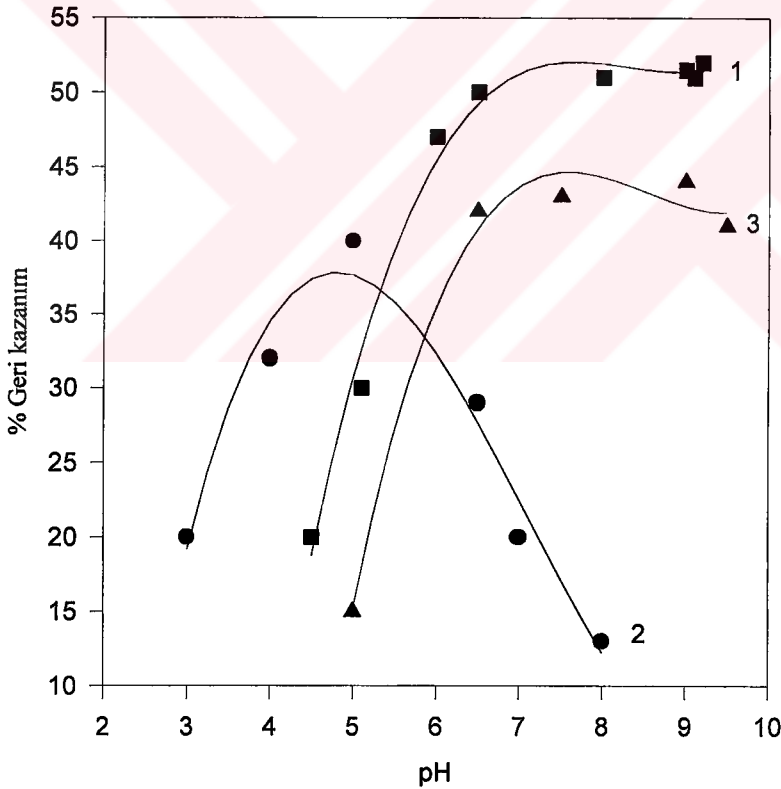


Şekil 23. Fe(III)'ün ekstraksiyonunda kullanılan bir diaza crown eter

Literatürde çok sayıda oksijen atomu içeren diazacrown eterlerin ekstraksiyon çalışmalarında da rastlanmaktadır. Ancak bunların lantanid ve aktinitleri normal crown eterlerinkine benzer şekilde ekstrakte ettiği görülmüştür [87, 88].

DB18C6'nın Şekil 10'da görülen çok sayıda azot içeren analogları da incelenmiştir. Araştırmacılar halka büyüklüğü, yapısal rijitlik gibi faktörleri sabit tutmak suretiyle donör atomların türünün ve pozisyonunu sistematik olarak değiştirilmesiyle ortaya çıkacak ekstraksiyon özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda 30'a yakın metalin ekstraksiyon kabiliyetleri açıklanmıştır.

Bu makrosiklik ile ekstraksiyon için en uygun çözücülerin kloroform, 1,2-dikloreten ve toluen olduğu görülmüştür. Ayrıca ekstraksiyonu artırmak için büyük lipofilik anyonlar gerekli değildir. Bu durumun özellikle Pd (II) ve Hg (II) nin yeterince yüksek konsantrasyonlarındaki ekstraksiyonu için geçerli olduğu görülmüştür [40].



Şekil 24. Bazı schiff bazı benzeri makrosikliklerin 0.001 M kloroformdaki çözeltileriyle gümüşün geri kazanımının pH'ya bağlılığı
 (●: Şekil 5'de R= -(CH₂)₄; R' = -(CH₂)₅ olan makrosiklik,
 ■ : R= -(CH₂)₃; R' = -(CH₂)₂ olan makrosiklik,
 ▲ : R= -(CH₂)₄; R' = -(CH₂)₂O(CH₂)₂ olan makrosiklik)

Şekil 5’de gösterilen bazı schiff bazı benzeri oksaza bileşikleri ve onların indirgenmiş analogları geniş ve önemli bir ekstraktantlar grubunu temsil ederler. Cu, Co (II), Mn, Ni, Zn gibi metallerin bu ayıraçlarla ekstraksiyonları incelenmiştir. Bu tarzda bileşiklerden $R=-(CH_2)_3-$; $R'=- (CH_2)_2-$ ve $R=-(CH_2)_4-$; $R'=- (CH_2)_2O(CH_2)_2-$ olan bileşiklerinin gümüşü seçimli olarak ekstrakte ettiği görülmüştür. Şekil 24’de 1 eğrisi bu schiff bazı makrosikliklerinden $R=-(CH_2)_3-$; $R'=- (CH_2)_2-$, 2 eğrisi $R=-(CH_2)_4-$; $R'=- (CH_2)_5-$, 3 eğrisi $R=-(CH_2)_4-$; $R'=- (CH_2)_2O(CH_2)_2-$ olan makrosiklikleri temsil etmektedir. Kullanılan karşıt iyonu cinsine göre ekstraksiyon özellikleri değişmektedir. Bu ayıraçların gümüş için en seçimli ekstraktantlar arasına dahil edilmesi söz konusudur.

Bu sınıf ayıraçların metallerle seçimli etkileşiminin iyon-kavite büyüklüğü kavramı ile hemen hemen hiç ilgisi yoktur. Burada farklı heteroatomlar içeren makrosikliklerin reaksiyonları dikkate alınabilir. Kompleks oluşumu ihtimali, ayıraçın metalle etkileşimi süresince makrosiklik konformasyondaki değişme ihtimalleri ile belirlenir. Prensip olarak makrosiklikler metallerle heteroatomların merkez metal iyonu etrafında en iyi düzende bulunabilmelerini sağlayacak şekilde koordine olabilirler. Bu nedenle aynı donör atom setine ve aynı kaviteye sahip makrosikliklerden daha rijit olanların daha yüksek seçimlilik göstermesi beklenir.

Bu kabulleri kontrol etmek amacıyla literatürde bir çok makrosiklik bileşiğin seçimliliği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [89]. Bulunan sonuçların genellikle yukarıdaki düşüncülerle uyum içinde olduğu görülür. Bu arada donör atomların sayısı, substituentlerin etkisi gibi konular da incelenmiştir. Ekstrakte edilen komplekslerin bileşimleri de ortaya konulmuştur. Bulunan sonuçların kuantum mekanik hesaplamaları ile yorumları yapılmıştır.

1.7.1.2. Kriptandlar

Kriptandların ekstraksiyon konusunda çok ümit verici bileşikler olduğu saptanmıştır. Yapılarında iki makrosiklik halka bulunduran bu bileşikler suda ve organik çözeltilerde metal iyonlarıyla crown eterlerinkinden daha yüksek seçimli kompleksleşme gösterirler. Bu bileşiklerle metal iyonları arasında üç boyutlu komplekslerin oluşumunda ortaya çıkan kriptat etkisi makrosiklik etkiden daha büyüktür. Bu nedenle metal tuzları ile kriptand arasında oluşan kompleksler crown eterlerin benzer komplekslerinden daha kararlıdır [90]. Buna dayanarak kriptandların sadece iyonik çapları farklı ancak kimyasal

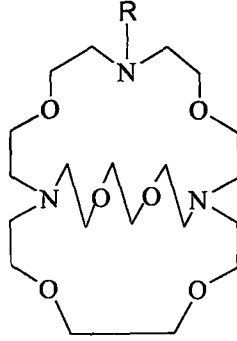
özellikleri benzer olan elementlerin ayrılmasında uygun seçimli ekstraktantlar olabileceği beklenir.

Tipik bir kriptand yapısında azot atomları köprü vazifesi görür. Bu özelliğinden dolayı kriptandlar metal çözeltilerini sadece nötral ve bazik atomlardan ekstrakte ederler. Asidik çözeltilerde azot atomu protonlanabilir ve amonyum tuzları oluşabilir ve kriptat etkisi çok önemli ölçüde azalır ve kriptandın organik fazdan sulu faza geçmesine de sebep olur.

Reyes ve arkadaşları organik anyonların mevcudiyetinde çeşitli yapıdaki kriptandların potasyum, sodyum ve sezyumun ekstraksiyonunu incelemiştir [41]. Kriptandlarla alkali metallerin ekstraksiyonunda ekstraksiyonun etkinliği ve ekstrakte edilen kompleksin kararlılığı arasındaki ilişki bozulur. Bazı araştırmacılar bu olayı dielektrik sabiti düşük olan çözücülerde kompleks iyonunun LM^+A^- iyon çifti formunda bulunmasına ve ekstraksiyon sabitinin bu iyon çiftinin dağılma sabitine bağlı olması gerçeğine bağlamışlardır.

Kriptand-2,2,2 ile alkali metallerinin inorganik tuzlarının ekstraksiyon etkinliği diğer araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Burada çözücü ve anyon özellikleri ile sulu fazdaki tuz konsantrasyonu faktör olarak ele alınmıştır. Çözücünün metal ekstraksiyonunda etkinlik ve seçimlilik açısından büyük öneme sahip olduğu görülmüştür. Kriptand-2,2,2'nin yapılan ekstraksiyonda Li-Na, Li-K, Na-Rb, K-Rb, Na-Cs ve K-Cs iyonlarının ayırımında yüksek seçimlilik sağladığı anlaşılmıştır. Çünkü bu iyonlardan Li, Rb ve Cs geri kazanılmaz. Metal tuzlarının crown eterlerle relatif ekstrakte edilebilirliği genellikle bu tuzların relatif hidrasyon enerjileri ile ilgili olmasına rağmen, kriptand-2,2,2 ile ekstraksiyonda böyle bir ilişki gözlenmemesi oldukça ilginçtir.

Literatürde en çok karşımıza çıkan kriptand 2,2,2 nin alkali ve toprak alkali metallerin dışında geçiş elementleri IIIA ve VIA grubu elementleri ile de ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır [91]. Bu elementlerden sadece kurşunun ekstraksiyonunun etkin olduğu görülür. Bu da onun kompleksinin kararlılık sabitinin yüksek oluşundan kaynaklanabilir. Kalsiyum ve stronsiyumun ekstraksiyonu kısmidir. Bununla birlikte kalsiyumun stronsiyuma göre daha yüksek ekstrakte edilebilirliği söz konusudur. Halbuki onun kompleksinin kararlılık sabiti daha düşüktür. Yine yapılan çalışmalar sonucunda Ba, Mn(II), Fe(III), Co, Ni, Cu(II), Zn, Cd, Hg, Ag, Tl(I), Al, Cr ve Bi için ekstraksiyonun söz konusu olmadığı görülmüştür.



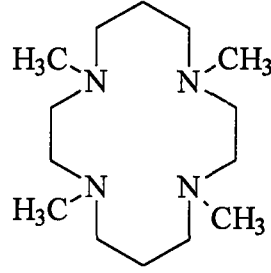
Şekil 25. N-alkil kriptandlar

Substitue olmuş kriptandların da ekstraksiyonuna ait bilgilere literatürde rastlanır. Örneğin Şekil 25’de gösterilen N-Alkil kriptandlar-3,2,2 (R=H, CH₃) metalleri dötörokloroform içine ekstrakte eder. Cs ve Rb için geri kazanım en yüksektir [92].

1.7.1.3. Azot İçeren Makrosiklikler

Azot içeren bileşikler arasında üzerinde en çok çalışılanlar tetraaza bileşikleridir. Bu ayıraçlar bazı özelliklerine göre farklılık gösterirler. Bu özellikler halkanın çifte bağ sayısına bağlı olarak doymuşluk derecesi, buna bağlı olarak da yapısal rijitliği ve taşıdığı substituentler olabilir. Bu faktörlerden birincisi ekstraksiyonun seçimliliği açısından çok önemlidir. Bu tarzdaki makrosikliklerin alkali ve toprak alkali metallerini ekstrakte etme özelliklerinin olmamasına karşılık geçiş elementlerini kolayca geri kazanmaları söz konusudur. Ag, Hg ve Pb’u özellikle ekstrakte etme kabiliyeti bulundurlar.

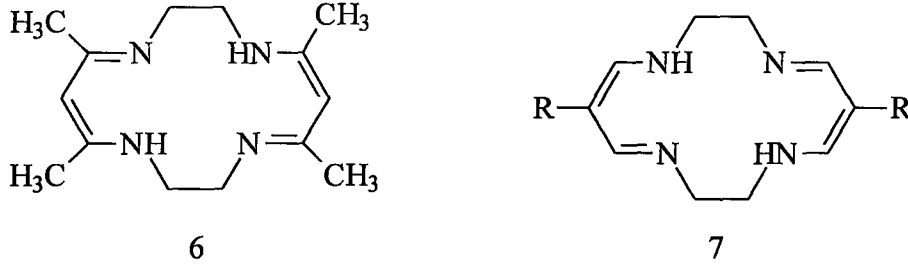
Bu tür bileşiklerin ekstraksiyon çalışmaları ile ilgili örneklere literatürde sık rastlanır. Örneğin Handel ve arkadaşları Co (II), Ni, Cu (II), Zn, Cd, Pb ve Ag’ün çeşitli büyüklüklerdeki lipofilik tetraaza makrosiklikleri ile ekstraksiyonunu incelemişlerdir [59]. Yapılan bu çalışmada makrosiklik kavitesi ve metal iyonu arasındaki büyüklük uyumunun çok önemli olmadığı görülmüştür. Ekstraksiyon ise alkali ortamda (pH>7) kantitatifdir. Daha asidik çözeltilerde ise ayıraçların protonlanması söz konusudur.



Şekil 26. Tetraaza makrosikliği

Tetraaza makrosiklikleri ile yapılan bazı çalışmalar böyle makrosikliklerin de seçimlilik gösterebileceğini ortaya koymuştur [93]. Şekil 26'da gösterilen tetraaza makrosikliği ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında bu bileşiğin eritrosin mevcudiyetinde kadmiyumu seçimli olarak ekstrakte ettiği görülmüştür. Cu(II) çinko ve kadmiyumun bu tetraaza makrosikliği ve heksametil siklamla ekstraksiyonu araştırılmıştır. Ortaya çıkan bazı beklenmedik sonuçlar oluşan komplekslerin yapısal farklılıklarına bağlanmıştır. Örneğin burada makrosiklik komplekslerle ekstrakte edilen anyonun rolünün önemli olabileceğine dair düşünceler hakimdir.

İçerdikleri çifte bağlardan dolayı doymamış tetraaza makrosiklikleri rijit yapılar sahtirler. Bu özelliklerinden dolayı bunların daha seçimli ayıraçlar olmaları beklenir. Bu amaçla dizayn edilen doymamış tetraaza makrosikliklerinin ekstraksiyonuna dair çalışmalara literatürde geniş yer verilir. Örneğin Şekil 27'de görülen yapılarla ilgili ($R=NO_2$, $CONHCH_3$) ekstraksiyon çalışmaları vardır [94]. Bu ayıraçların bakır (II) için seçimli olduğu görülür. Çünkü bakırı nikel ve çinkoya göre daha iyi ekstrakte ederler. Bakır için ekstraksiyon çok kısa bir sürede %100 lere ulaşırken nikel ve çinko için bir günde bile dengeye ulaşamaz. Bu bileşikler içinde en uygun olan (7) bileşiğinin nitro substituenti taşıyanıdır. Bu bileşikle hem iyi geri kazanım olurken hem de elektronegatif substituentler daha asidik ortamlardan metalin geri kazanımına imkan sağlar. Oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğünün büyük olmasının genellikle ekstraksiyon işlemlerini olumsuz yönde etkileyeceği bilinir. Buna iyi bir örnek de (7) bileşiğinin karbamoil içeren türevinin bakır (II)'yi daha zayıf geri kazanması olabilir. Çünkü bu kompleksin sudaki çözünürlüğü iyidir. Bakırın geri kazanımın düşük olması da bu duruma bağlanabilir.



Şekil 27. Doymamış tetraaza makrosiklikleri

Bazı makrosiklik Schiff bazlarının da bakır (II) için çok seçimli ekstraktantlar olduğu kanıtlanmıştır Şekil 4’de gösterilen bileşiğin Mn (II), Fe III, Co II, Ni, Cu II, Ag, Zn, Cd, Hg, Tl(I), Pb, Ev (III) ve Cd ile ekstraksiyon çalışmalarında bu elementlerden sadece bakırın pH=5-9 da n’ye bağlı olarak kantitatif olarak ekstrakte ettiği görülmüştür.

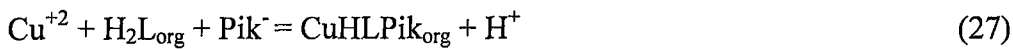
Yapısındaki iyonlaşabilen NH gruplarından dolayı bu bileşikler büyük bir lipofilik karşıt iyon eklenmeksizin bakırın ekstraksiyonuna imkan sağlar. Makrosiklik kavitesini ve konformasyonunu belirleyen hidrokarbon halkasının uzunluğunun bakırın seçimliliğini etkilemediği fakat ekstraksiyon gücü üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür.

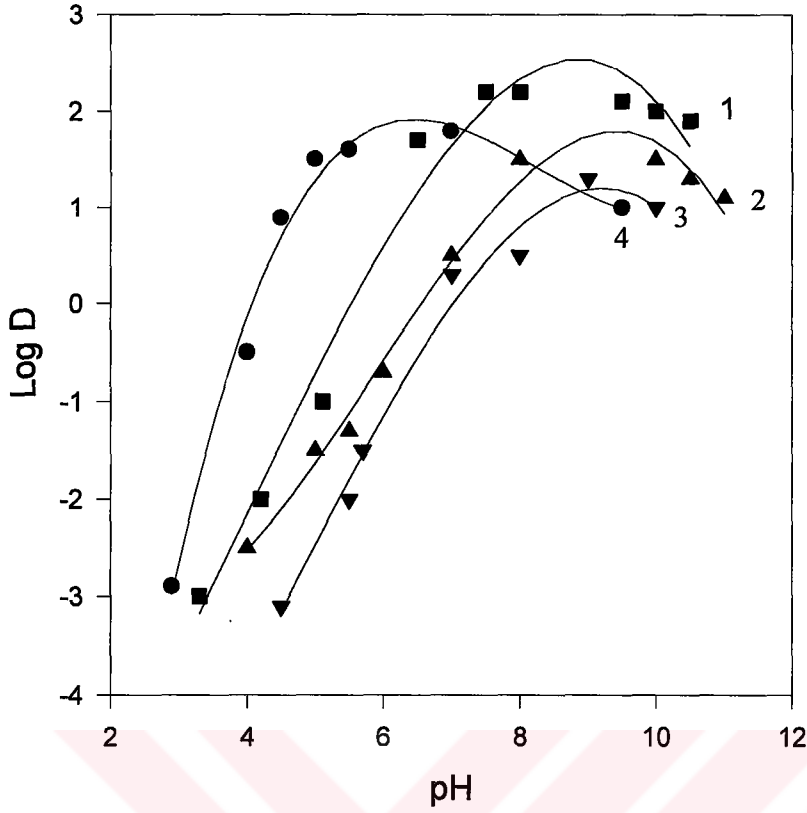
Şekil 4’deki ayraç ile bakırın ekstraksiyon etkinliğinin sulu fazın pH’sına bağımlılığı Şekil 28’de gösterilir. Burada $c_A=2 \times 10^{-5}$ M (pikrat) $c_{Cu}=1 \times 10^{-5}$ M, $c_L=0.001$ M olup 1 eğrisi n=2, 2 eğrisi n=4, 3 eğrisi n=5, 4 eğrisi n=6 olan bileşikler temsil etmektedir. pH’a karşı Log D nin grafiklerinin doğrusal kısımlarının eğimlerinin farklı olduğu görülür. Bu eğimler n=2 ve 4 olan bileşikler için 2.0-2.1 arasında ve n=5 ve n=6 olanlar için ise 1,1-1,2 arasındadır. Bu da ekstrakte edilen komplekslerin bileşimlerinin aynı olmadığını gösterir. Bunun nedeni ilk iki molekülün bakırla bağ yaparken iki hidrojen atomunu serbest bırakması, sonraki iki molekülün ise bir hidrojen atomunu serbest bırakmasıdır.

n=2 ve 4 olan bu ayraç bakırın CuL şelatı formunda eşitlik (26)’ya göre ekstrakte eder.



Tersine n=5 ya da 6 olan ayraç ise bu metali pikrat iyonları mevcudiyetinde CuHLPik kompleksi şeklinde eşitlik (27)’ye göre ekstrakte eder.





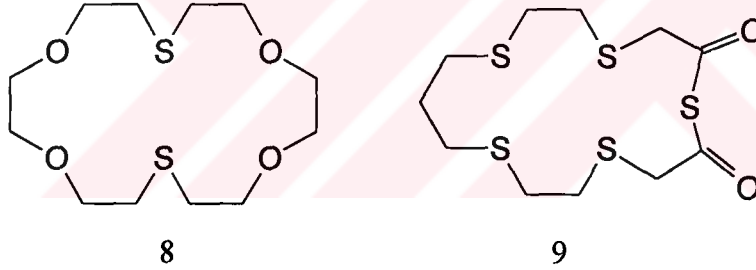
Şekil 28. Şekil 4'deki ayıraç ile bakırın ekstraksiyonunun pH'a bağımlılığı
 (●: Şekil 4'te n = 2 olan makrosiklik, ■ : n = 4 olan makrosiklik,
 ▲ : n = 6 olan makrosiklik, ▼ : n = 5 olan makrosiklik)

Şekil 4'de gösterilen bileşiğin yapısı ile ilgili yapılan çalışmalar CH_2 birimlerinin artmasının donör atomların düzlemsel konformasyonlarını bozduğunu göstermiştir. Böylece elde edilen komplekslerin bileşimi de muhtemelen değişmektedir.

Metallerle daha fazla seçimli ekstraksiyona, amin ve imin azot atomları taşıyan doymamış tetraaza makrosiklikleri de dahil edilebilir. Bu tarz bileşiklerin bazı avantajları olabilir. Örneğin protonasyona daha az eğilimlidirler ve bu nedenle daha asidik çözeltilerden metal ekstraksiyonuna imkan sağlayabilirler. Aynı zamanda asidik NH hidrojenlerinin kompleksleşme esnasında serbest bırakılmasından dolayı karşıt iyonlara gerek kalmadan kantitatif ekstraksiyona imkan verirler. İmin azotları geçiş metallerini amin azotuna göre daha sağlam bağlarlar. Sonuç olarak doymamış tetraaza makrosikliklerinin geçiş metalleri ile kompleksleri daha kararlıdır.

1.7.1.4. Kükürt İçeren Makrosiklikler

Sadece kükürt ya da kükürt-oksijen kombinasyonlarını içeren makrosikliklerin Cu (II), Ag, Hg (II), Pd (II) ve Au (II) gibi yumuşak katyonlar için seçimli ekstraktantlar olduğu gösterilmiştir. 1971'de Pedersen bir crown eter molekülündeki iki oksijen atomunun yerine iki kükürt atomunu koyduğunda alkali metali geri kazanımının %2-5'e kadar azalırken gümüş ekstraksiyonunun %92'lere kadar yüksekliğini görmüştür[95]. Daha sonra Zolotov ve arkadaşları Şekil 29'da görülen 8 ve 9 bileşiklerinin ekstraksiyon özelliklerini incelediler. 8 bileşiğinin incelenen 13 elementten (Na, K, Sr, Ba, Mn (II), Fe (III), Co (II) Cu (II), Ag, Pd, Au (III), Hg (II) ve Zn) gümüş, civa (II) ve paladyum (II) yi güçlü bir şekilde ekstrakte ettiği görülmüştür. Paladyum PdLCl₂ formunda klorür çözeltisinden pikrat yokluğunda bile ekstrakte edilebilir. Civa ve gümüş, pikrat mevcudiyetinde makrosikliğin metal komplekslerinden oluşan iyon bileşimleri formunda geri kazanılmıştır. 9 ayıracı sadece pH=4-6 arasında gümüşü kısmen ekstrakte edebilmiştir [40].

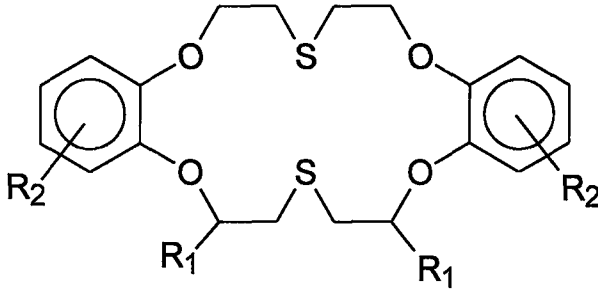


Şekil 29. Kükürt içeren makrosiklikler

DB18C6'nın iki oksijen atomu yerine iki kükürt atomunun girdiği bileşiğin substitue olmuş bazı türevlerinin paladyum ve gümüşü pikrat mevcudiyetinde kantitatif olarak ekstrakte ettiğine dair bilgilere literatürde rastlanmıştır. DB18C6 ile karşılaştırıldığında bu ayıracın gümüş ve paladyum için çok daha iyi ekstraksiyon kabiliyeti gösterdiği görülür. Potasyum, rubidyum ve stronsiyumun dağılma oranları crown etere göre 7-10 kez daha düşüktür. Bu metallerin ekstraksiyonu (28) eşitliğine göre gerçekleşir.



Şekil 30'da gösterilen bileşik ($R_1=CH_3, CH_2Cl$; $R_2=H, (CH_3)_3$) ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları sonucunda farklı metaller için K_{eks} değerleri bulunmuştur. Bu bileşik Au (III), Ag ve Pd'u kantitatif olarak geri kazanır. Ni, Zn, K ve Sr için ekstraksiyon söz konusu değildir. Metal ekstraksiyonu üzerine substituentlerin etkisi incelenmiştir. Karşıt iyonların ekstraksiyona etkisi hidrasyon enerjileri ile ilgili olarak şöyle değişir. Pikrat $> PF_6^- > ClO_4^- > NO_3^-$



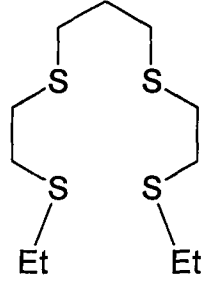
Şekil 30. Au (III), Ag ve Pd'un kantitatif ekstraksiyonunda kullanılan tiya makrosikliği

Ferrosen fragmentli kükürt içeren ayıraçların da pikrat mevcudiyetinde alkali metalleri ve geçiş metalleri ile ilgili olarak ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir [96].

Que ve arkadaşları gümüş için poli- ve bis-tiyacrownlarını ekstraktant olarak önermişlerdir [97]. 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.

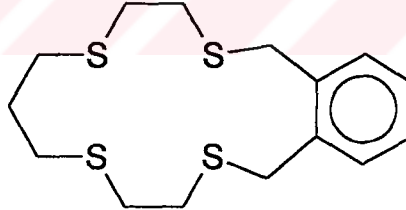
Literatüre bakıldığında Şekil 9'da gösterilen tetratiya makrosikliği ve Şekil 32'de gösterilen ayıraç ile ilgili olarak kapsamlı araştırmalar göze çarpar. Örneğin Sekido ve arkadaşları Şekil 9'de gösterilen bileşiğin bir çok metalle ilgili olarak ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir [98]. Bu araştırmacılara göre kükürt içeren makrosikliklerin ekstraksiyon seçimliliği iki faktöre bağlıdır. Bunlardan birincisi iyonların ve ayıraçların sertlik, yumuşaklıkları, ikincisi ise molekül kavitesinin büyüklüğüdür. Cu (II)'nin bu halkalı tetratiya makrosikliğinin ve Şekil 31'de gösterilen onun açık zincirli analogunun

1,2-dikloreten çözeltilerine ekstraksiyonu detaylı olarak incelenmiş ve ekstraksiyonun (29) eşitliğine göre yürüdüğü görülmüştür.



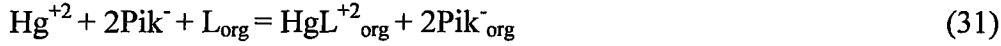
Şekil 31. Asiklik tetratiya bileşiği

Ohki ve arkadaşları ise Şekil 32’de gösterilen bileşiğin Cu (I), Ag (I) ve Au (I) gibi yumuşak katyonlara karşı çok kuvvetli bir ekstraktant olduğunu göstermişlerdir [99]. Kromofor gruplar taşıyan benzer ayıraçlarla Sekido ve arkadaşları tarafından denenmiştir [100].

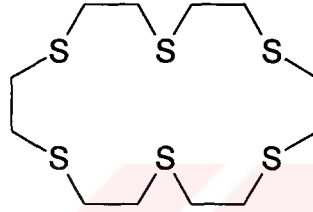


Şekil 32. Cu(I), Ag(I) ve Au(I) ekstraksiyonunda kullanılan tetratiya makrosikliği

Gümüş ve civanın farklı sayıda kükürt atomu ve farklı kavitelere sahip tiyaeter makrosiklikleri ile hidroklorik, perklorik, nitrik ve kaproik asit çözeltilerinden ekstraksiyonları da incelenmiştir [49, 50]. Ekstrakte edilen komplekslerin yapıları ve bileşimleri de belirlenmiştir. Bu ayıraçlar gümüş ve civayı pikrat çözeltilerinden eşitlik (30) ve (31)’e göre geri kazanırlar.



Şekil 33'de gösterilen bileşiğin Ag ve Hg için en etkili ekstraktant olduğu bulunmuştur. Bunun ekstraksiyon kabiliyeti özellikle Şekil 9'da gösterilen tetratiya makrosikliğinden daha iyidir [40]. Bunun sonucunda gümüş ve cıvanın geri kazanımının makrosiklik polieter kavitesinin büyüklüğüne bağlı olduğu söylenebilir. Bazı araştırmacılar tetratia 12C4'ün kavitesinin gümüş ya da cıva iyonunu barındıramayacak kadar küçük olduğunu bu nedenle metalin daha zayıf ekstrakte edildiğini ileri sürmüşlerdir [49, 101].



Şekil 33. Gümüş ve cıva için etkili bir ekstraktant

Şekil 33'de gösterilen ayıraç ile ilgili olarak Sekido ve arkadaşlarının çalışmalarına da rastlamak mümkündür [102-103]. Onlar Na, Mg, Mn (II), Ni, Cu (I,II), Zn, Tl (I), Ag ve Pb gibi çeşitli metallerin bu ayıraçla 1,2 dikloreten içine ekstraksiyonunu incelemiştir. Geri kazanımın Cu (I) ve gümüş için pH=4.0-5.3 de kantitatif olduğu görülmüştür. Gümüşün geri kazanımının etkinliği aşağıdaki çözücü sırasına göre azalır. 1,2 dikloreten > kloroform > benzen > karbontetraklorür.

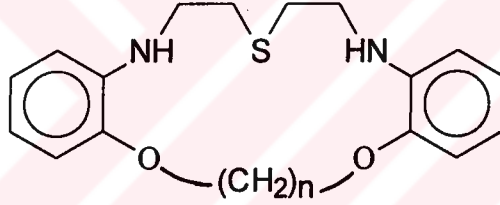
1.7.1.5. Azot, Kükürt, Oksijen İçeren Makrosiklikler

Zolotov ve arkadaşlarının bu konu kapsamında çeşitli araştırmalarına rastlamak mümkündür. Na, Ba, Ca, Fe (III), Zn, Cu (II), Co, Mn, Ni, Ti (IV), Sb (III), Zr, Tl (I), Ag, Hg (II), gibi bir çok metalin ekstraksiyon özelliklerinin denediği azot-kükürt-oksijen karışık donör makrosikliklerle ilgili çalışmalar bu araştırma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bu makrosikliklerin ana iskeleti DB15C5 bileşimidir. Oksijen donor atomları yerine kükürt ve azot atomlarının girdiği bir seri benzer yapılu bileşiğin ekstraksiyon özellikleri ve ekstraksiyon şartları belirlenmiştir. Şekil 6'da görülen bileşikler bu çalışmalarda kullanılan makrosiklik bileşik sınıfından biridir. Burada X ve Y ile gösterilen bileşenler O, NTs, CH₂, S gibi gruplardır [40].

Bu araştırmada kullanılan 21 metalle ilgili olarak sadece civa, gümüş ve bakırın dikkate değer ölçüde ekstrakte edildiği görülmüştür.

Pasekova ve arkadaşları Şekil 34'de görülen bileşiklerin (n=3, 4, 5) ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada n=3 olan bileşiğin civa (II) için seçimli bir ekstraktant olduğu görülür. 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 bir anyonu temsil eder. Ekstraksiyon çalışmalarında karşıt iyonlar olarak pikrat, bromotimol mavisi, bromokresol yeşili, eosin ve tropaeosin OO kullanılmıştır [40].

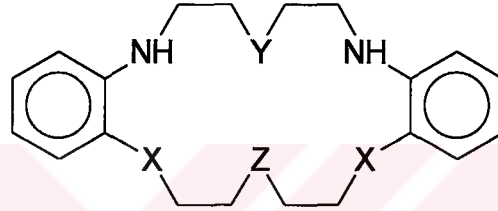


Şekil 34. Ekstraksiyon özellikleri incelenen karışık donörlü bir makrosiklik

Şekil 6 ve Şekil 34'de gösterilen ayıraçlara yapı olarak benzeyen sadece halkadaki donör atomların tipleri farklı olan benzer tarzdaki birkaç makrosiklik ile ilgili çalışmalar da literatürde karşımıza çıkar [104]. Bu çalışmalarda bakır (II), kadmiyum, çinko ve nikelin ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlara göre bakırın geri kazanımı donör türlerine bağlı olarak ortaya konmuştur. Bu sıra şu şekildedir. NH > S > O. Bu çalışma dahilinde incelenen bileşikler içinde bakırın ekstraksiyonunun nikelinden daima daha iyi olduğu da dikkati çeker. Bununla birlikte komplekslerin kararlılık sabitleri ile ekstraksiyon sabitleri arasında hiçbir ilişki bulunamamıştır [104]. Lindoy ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada çinko ve kadmiyum için dağılım oranlarının metanoldeki kararlılık sabitleriyle

paralel yürüdüğü bulunmuştur. Elde edilen sonuçların yorumlanmasında oluşan komplekslerin yapılarındaki farklılıklar kullanılmıştır.

Co (II), Cd, Cu(I), Cu (II), Pd, Ag, ve Hg (II)'nin N-S içeren DB18C6 analogları ile ilgili ekstraksiyon çalışmaları ekstraktant olarak ayırıcın etkinliğinin moleküldeki toplam donör atom sayısı ve kükürt atomlarının sayısı ile arttığını göstermiştir. X, Y ve Z'nin S, NTs, O grupları arasında değiştiği Şekil 35'de gösterilen bileşiklerden X, Y ve Z'nin S olduğu yapı ve 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 ayıraçların gümüş ve civa için ekstraksiyon etkinliğinin DB15C5'in benzer yapıları ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı olduğu görülür.



Şekil 35. Bazı karışık donörlü DB18C6 analogları

Makrosikliklerin ekstraksiyon kimyasında bugüne kadar yapılan çalışmalara göre; N, O ve S donör atomları taşıyan makrosiklikler sadece S ve O donörleri taşıyan bileşiklerinde olduğu gibi yumuşak metal iyonlarına karşı en iyi seçimlilik göstermektedirler. Literatürde karşımıza çıkan bazı N-O-S karışık donörlü makrosikliklerle yapılan çalışmalarda ayıraçların seçimlilik özelliği göstermediği yani bir çok metali geri kazandığı ve sadece bunların relatif seçimliliğinin şartlara bağlı olarak tartışılacağı durumu ortaya çıkar. Geniş bir pH aralığında böyle ayıraçların sadece Ag, Cu (I), Hg (II), Pd (II) gibi yumuşak Pearson asitlerinin kolayca ekstrakte edabildiği görülür. Ayrıca ekstraksiyon mekanizmasındaki değişikliklerin ekstraksiyon seçimliliğini etkilediği tespit edilmiştir [40]

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrofotometresi	: IR Perkin Elmer 1600 Series FTIR
NMR Spektrofotometresi	: Varian 200 NMR Spectrometer
Kütle Spektrofotometresi	: VG Auto Spect (FAB Pozitif) Fast Atomic Bombardment Spectrometer
Elementel Analizör	: Hewlet-Packard 185 CHN Analyser
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam UV-Vis Spectrometer UV2
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	: Unicam 929 Model AAS
pH Metre	: Orion Research Model 601 Digital Ionalyzer
Analitik Terazî	: Gec Avery VA304-IAA2M13AAE
Termostatlı Çalkalayıcı	: Grant SS 30

AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) ile elementlerin analizleri için cihazın çalışma şartları Tablo11'de verilmiştir.

Tablo 11. 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

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

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler; N₂ gazı, katehol, 2-kloroetanol, sodyum hidroksit, teknik etanol, kloroform, tiyoniklorür, magnezyum sulfat, benzen, piridin, derişik HCl, asetik asit, derişik nitrik asit, sodyum bikarbonat, %70'lik HNO₃, metanol, sodyum iyodür, aseton, petrol eteri, etilasetat, asetonitril, sezyum karbonat, dietileter, dioksan, palladyum aktif kömür, %100'lük hidrazinhidrat, 1,2-diklormetan, sodyum karbonat, slikajel (70-230)'dır.

Ekstraksiyon çalışmaları sırasında kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri Tablo 12' de özetlenmiştir.

Tablo 12. Ekstraksiyonda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Adı	%Derişim	Yoğunluk (g/mL)	Molekül ağırlığı	Firma
HNO ₃	65 ^a	1.4	63.01	Merck
CH ₃ COOH	99.9 ^a	1.05	60.05	Merck
NH ₃	25 ^a	0.91	17.03	Merck
NH ₄ CH ₃ COO	99.5 ^a	-	77.08	Merck
NH ₄ Cl	99.5	-	53.49	Merck
CHCl ₃	99.4	1.47	119.38	Merck
CH ₂ Cl ₂ ^b	99.9	1.32	84.93	Merck

(a:Ağırlıkça b:Spektroskopik saflıkta)

2.3. Ekstraksiyonda Kullanılan Ligandların Sentezi

2.3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1.1. 1,2-Bis(2-hidroksietoksi)Benzen Sentezi [105]

Üç boyunlu bir balona 500 mL teknik etanol koyuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek (55 g, 0.5 mol) katehol ve (50 g, 1.2 mol) sodyum hidroksit ilave edildi. Balon yağ banyosunda 50 °C' ye kadar ısıtıldı ve çözünmeyi kolaylaştırmak için 20 mL su ilave

edildi. Balon içeriğinin tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra (80 mL, 1.2 mol) 2-kloroetanol bir damlatma hunisi yardımıyla N₂ altındaki sisteme 15 dakikada damla damla ilave edildi. Damlatma sırasında beyaz renkli çökelek oluşumu gözlemlendi. Damlatma bittikten sonra yağ banyosunun sıcaklığı artırılarak reaksiyon karışımının 20 saat N₂ gazı altında reflaks edilmesi sağlandı. Reaksiyon sonunda oluşan tuz mavi banttandır süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde tamamen uzaklaştırıldı. Geri kalan kahverengi yağimsi kısım 1.5 L kloroformda çözüldü. % 10 'luk NaOH ve su ile ekstrakte edildi. Sarı renkli kloroform fazı MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Bu sırada beyaz renkli kristal maddenin çöktüğü görüldü. Bir gece buz dolabında bekletildi. Süzüldü, vakumda kurutuldu. Verim 40 g, (% 40.4), en: 78-80°C.

2.3.1.2. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)Benzen Sentezi [106]

(30.9 g, 0.156 mol) 1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen, (142 mL, 0.156 mol) benzen ve (28.01 mL, 0.34 mol) piridin üç boyunlu bir balona koyuldu. 86 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu esnada madde tamamen çözüldü. Reflaks başladıktan sonra (24.6 mL, 0.34 mol) tiyoniklorür karışmakta olan çözeltiye damla damla üç saatte ilave edildi. Bu sürenin sonunda iki faz oluştu. Reflaks işlemine 1 gece (16 saat) devam edildi. Soğutulan karışıma 3.55 mL derişik HCl'in 14.2 mL sudaki ç.özeltisi damla damla 15 dakikada ilave edildi. Alttaki sulu faz üstteki benzen fazından ayrıldı. Benzen fazı evaporatörde teksif edildi. Bu işlem sonunda pul kristalimsi beyaz madde elde edildi. Verim 30 g, (% 82), e.n: 63-64 °C.

2.3.1.3. 4-Nitro-1,2-Bis(2-kloroetoksi)Benzen Sentezi [107]

(47 g, 0.2 mol) 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen'in 750 mL CHCl₃ ve 650 mL CH₃COOH içindeki çözeltisine 200 mL derişik HNO₃ 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 MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Buz dolabında bir gece soğutuldu. Ayrılan açık sarı renkli kristaller süzüldü. Vakumda kurutuldu. Verim 33 g, (% 58.9), e.n: 89-90 °C.

2.3.1.4. 2-[(2-Amino)tiyo]Benzenmetanol Sentezi [108]

(18.4 g, 0.46 mol) NaOH'ın 250 mL etanoldeki çözeltisi, (25 g, 0.18 mol) tiyosalisilik asidin ve (32 g, 0.27 mol) 2-kloroetanamin hidroklorürün 300 mL metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında yavaşça ilave edildi. Karışım bir gece karıştırıldı ve süzüldü. Daha sonra süzüntü teksif edildi ve su ilave edildi. Ürün 250 mL'lik diklormetanla üç defa ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kurutulan diklormetan fazı evapore edildiğinde turuncu bir yağ oluştu. Etanol-diklormetan karışımından kristallendirilerek renksiz iğne kristaller halinde ürün elde edildi. Verim 23 g (% 70), e.n: 72-75 °C.

2.3.1.5. 6,7,15,16-Tetrahidrodibenzo [f,m][1,8,4,11]Ditiyadiazasiklotetradecin Sentezi [108]

(20 g, 0,11 mol) (2-[(2-amino)tiyo]benzenmetanolün 1,2 litre diklormetandaki çözeltisi yaklaşık 12 saat (140 g, aşırı) BaMnO₄ ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar teksif edildi. Camsı ürün yeniden 100 mL diklormetanda çözüldü ve çözelti (14 g, 0.06 mol) [Ni(H₂O)₆]Cl₂ 'nin 150 mL metanoldeki çözeltisi ile muamele edildi. Reaksiyon karışımı buhar banyosu üzerinde yaklaşık 30 dakika ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan parlak yeşil Ni(II) kompleksi süzüldü. Süzüntünün teksif edilmesiyle bir miktar daha kompleks elde edildi. Toplam verim 22.4 g (%90). Yeşil nikel kompleksi 100 mL metanolde süspansiyon edildi ve 500 mL derişik amonyak karışımına ilave edildi. Karışım bir gece karıştırıldığında beyaz kristalimsi çökelti ayrıldı ve önce 200 mL derişik NH₃ ile sonra 3 defa 200 mL su ile yıkandı ve daha sonra 40 C'de vakumda kurutuldu. Böylece saf ürün iğne kristaller halinde elde edildi. Verim 15.2 g (% 95), e.n: 206-209 °C. Bozunma.

2.3.1.6. 6,7,8,9,15,16,17,18-Oktahidrobzeno [f,m] [8,14,8,11] Ditiyadiazasiklotetra desin Sentezi [108]

(10g, 0.031mol) ditiyadiazamakrosikliği, 0°C'ye kadar soğutulmuş tetrahidrofurandaki (2.35 g, 0.062 mol) LiAlH₄'ün süspansiyonuna azar azar ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışım 2 saat reflaks edildi ve sonra 0°C'ye kadar soğutuldu. LiAlH₄'ün aşırısı sırasıyla 2.3 mL su, 2.3 mL %15'lik NaOH ve 7 mL su ilavesi ile bertaraf edildi. Çökelti süzüldü ve 100'er mL'lik tetrahidrofurana iki defa yıkandı.

Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildiğinde beyaz bir katı oluştu. Diklormetan-dietileter karışımından yeniden kristallendirildi. Renksiz iğne kristaller halinde saf diamin elde edildi. Verim 9.3 g (%92), e.n: 135-136 °C.

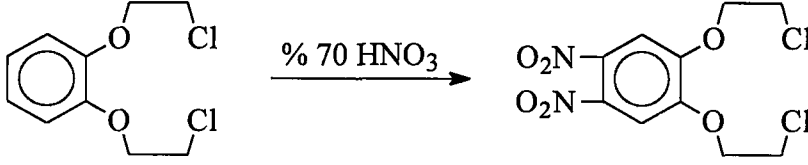
2.3.1.7. (E,E)-Diklorgliksim Sentezi [109, 110, 111]

Gliksimin (10 g, 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 14.0g, (% 78), en: 212-213° (bozunma).

2.3.2. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.3.2.1. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-Dinitro Benzen(1) Sentezi

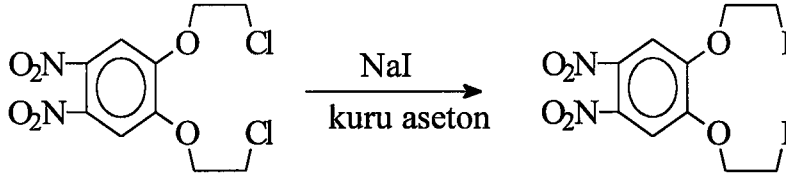
1,2-Bis(2-kloroetoksi) benzen'in (5.00 g, 0.021 mol)'ü 100 mL'lik üç boyunlu bir balona koyuldu. Balona yerleştirilmiş olan bir damlatma hunisi yardımıyla 13.5 mL %70'lik HNO₃ bir çeker ocakta, oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon ortamına 1 saatte damla damla ilave edildi. Asit ilavesinden sonra yeşilimsi renkte olan çözeltinin rengi kısa bir süre sonra kahve rengine dönüştü. Reaksiyon 60°C'de karıştırılarak 7 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaksiyon ortamında çöken sarı renkli katı süzüldü. Katı kısım önce birkaç kez saf su ile daha sonra da soğuk etanolle yıkandı. Metanolden kristallendirilen açık sarı renkli madde vakumda kurutuldu. Verim 6.00 g. (%86.83), e.n: 100-102°C. Elementel analiz: C₁₀H₁₀N₂O₆Cl₂ Hesaplanan: C, 36.92; H, 3.07; N, 8.61; O, 29.53; Cl, 21.84. Bulunan: C = 37.14, H = 3.29, N = 8.40. IR (KBr, cm⁻¹): 3131 (Ar-H), 2978 (C-H), 1337 (NO₂), 1288-1223(Ar-O-C), 678(C-Cl). ¹H NMR (DMSO) δ: 7.85 (s, 2H, Ar-H), 4.52 (t, 4H, CH₂O), 4.05 (t, 4H, CH₂Cl). MS (FAB) m/z = 324[M]⁺.



Şekil 36. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2.2. 4,5-Dinitro-1,2-Bis(2-İyodoetoksi)- Benzen (2) Sentezi

(1) Bileşiğinin (3.00 g, 9.20 mmol)'ü, (5.53 g, 36.86 mmol) kuru NaI ve 75 mL kuru aseton iki boyunlu bir balona koyuldu. Reaksiyon ortamı degaz edilip, ortamdaki N_2 gazı geçirildi. Kısa bir süre sonra katı kısımlar tamamen çözüldü ve açık sarı renkli bir çözelti oluştu. Reaksiyon içeriği 26 saat reflaks edildikten sonra TLC (kloroform) ile kontrol edilerek 3 saat daha reflaks edildi. Bu süre sonunda ortamda bol miktarda NaCl çöktü. Çöken NaCl mavi banttaki süzülerek ayrıldı. Kahve renkli süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntıya petrol eteri ilave edilerek oda sıcaklığında 2-3 saat karıştırıldı. Katı kısım süzüldü, kurutuldu, etanolden kristallendirildi. Sarı renkli iğne kristaller halinde elde edilen maddenin erime noktası 108-110 °C olarak belirlendi. TLC kontrolü ile safsızlık ihtiva ettiği görülen ürünün daha saf olarak izole edilebilmesi için çok az miktarda asetonla çözüldü ve çözelti silikajel dolu kolona tatbik edilerek, [(petroleteri:etilasetat): (6:1)] çözücü sistemiyle kolon edildi. Kolondan elde edilen fraksiyonlar TLC ile kontrol edildi. Ürünü içeren fraksiyonlar birleştirildi ve çözücüsü evaporatörde iyice teksif edildi, çözelti ortamında iğne kristaller halinde oluşan sarı madde süzüldü, vakumda kurutuldu. Verim 3.95 g (%84.40), e.n: 110-112 °C . Elementel analiz: $C_{10}H_{10}N_2O_6I_2$ hesaplanan: C,23.62; H, 1.96; N, 5.51; O, 18.89; I, 50.00. Bulunan: C = 23.38, H = 2.17, N = 5.35. IR (KBr, cm^{-1}): 3055 (Ar-H), 2883 (C-H), 1369 (NO_2), 1291-1224(Ar-O-C), 662(C-I). 1H NMR (DMSO) δ : 7.40 (s, 2H, Ar-H), 4.41 (t, 4H, CH_2O), 3.52 (t, 4H, CH_2I). MS (FAB) $m/z = 507[M+1]^+$.

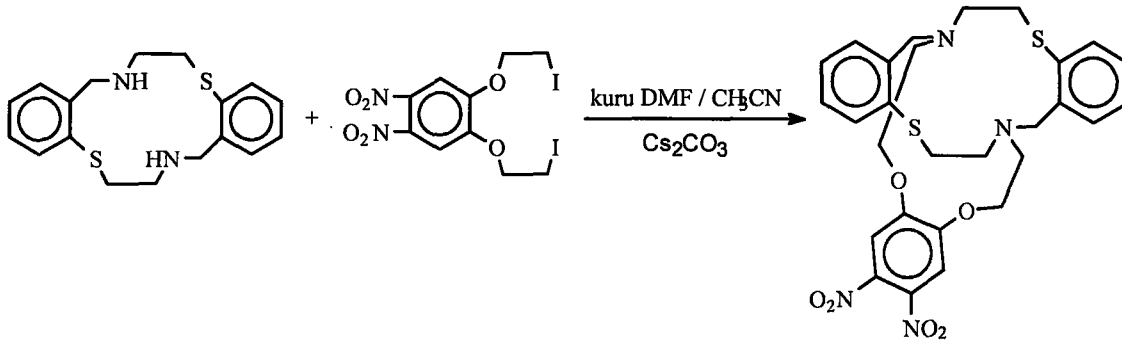


Şekil 37. (2) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2.3. 7,8-Dinitro-4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo

[12.10 10.0^{5,10} . 10^{16,21} . 0^{26,31}] tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan (3) Sentezi

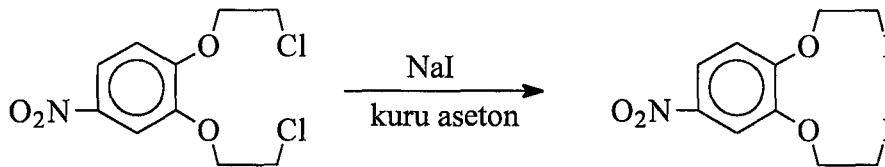
30 mL Kuru asetonitril ve 10 mL kuru DMF içeren 300 mL'lik reaksiyon balonunun havası boşaltılıp üç defa Ar gazı ile doyuruldu ve bir vakum sistemine bağlandı. Ar gazı altındaki balona (0.330 g, 1 mmol) 6,7,8,9,15,17,18-oktahidrobenzo[f,m][8,14,8,11] ditiyadiazasiklotetradecin ve (0.81 g, 2.48 mmol) ince tanecikli susuz Cs₂CO₃ koyuldu. Oda sıcaklığında karıştırıldı. (0.508 g, 1 mmol) (2) bileşiğinin 25 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında Ar atmosferinde 92 saat karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre içerisinde reaksiyon içeriğinin rengi açık sarıdan turuncuya doğru değişti. Reaksiyonun ilerleyişi [(kloroform:aseton:petrol eteri) (4:6:1)] çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi. 92 saatin sonunda reaksiyon içeriği süzüldü. Katı kısım kloroformla yıkandı. Kloroform fazı evaporatörde 10 mL'ye kadar evaporatörde teksif edildi. Soğutulan çözeltide sarı renkli katı maddenin oluştuğu görüldü. Katı kısım süzüldü. Eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. İlk süzüntünün teksif edilmesiyle bir miktar daha madde elde edildi. Verim 0.30 g, (% 51), e.n: 237-240 °C. Elementel analiz: C₂₈H₃₀N₄O₆S₂ hesaplanan: C, 57.73; H, 5.15; N, 9.62; O, 16.49; S, 10.99. Bulunan: C = 57.94, H = 4.94, N = 9.39. IR (KBr, Cm⁻¹): 3055 (Ar-H), 2923-2786 (C-H), 1375 (NO₂), 1288-1218(Ar-O-C). ¹H NMR (DMSO) δ: 7.15 (d, 1H, Ar-H), 7.11 (s, 2H, Ar-H), 7.09-7.03 m, 7H, Ar-H), 4.20 (t, 4H, CH₂O), 4.14 (s, 4H, Ar-CH₂), 3.47 (m, 8H, NCH₂), 2.69(t,4H, SCH₂). ¹³C NMR (DMSO) δ: 151.38, 139.27, 135.92, 132.71, 131.67, 127.87, 126.23, 107.44, 77.63, 76.99, 76.36, 66.94, 60.00, 52.74, 51.28, 32.85. MS (FAB) m/z = 583[M+1]⁺.



Şekil 38. (3) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2.4. 4-Nitro-1,2-bis(2-İyodoetoksi)-Benzen (4) Sentezi

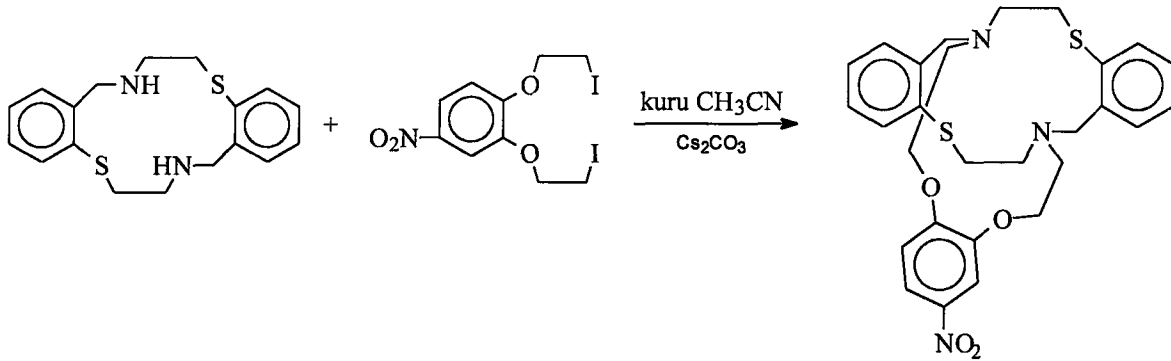
(39.5 g, 260 mmol) kuru NaI içeren 250 mL kuru aseton içerisinde azot atmosferi altında (12.3 g, 43 mmol) 4-Nitro-1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen çözüldü ve 27 saat reflaks edildi. Reaksiyon ilerlerken çözelti koyulaştı ve katı ürün çöktü. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı kuruluğa kadar evapore edildi ve 100 mL etilasetatla muamele edildi. Reaksiyon karışımı süzüldü ve etilasetatla yıkandı ve daha sonra Na₂SO₄ üzerinden bir gece kurutuldu. Kurutma vasıtası süzüldükten sonra süzüntü 15 mL'ye kadar evapore edildi. Kalıntı soğutuldu. Açık sarı kristaller süzüldü ve oda sıcaklığında vakumda kurutuldu. Verim 14.3 g, (% 70.2), e.n: 81-82 °C . Elementel analiz: C₁₀H₁₁NI₂O₄ Hesaplanan : C, 25.92; H, 2.37; N, 3.02; Bulunan : C,25.80; H, 2.21; N, 3.23. IR (KBr, cm⁻¹): 3085 (Ar-H), 2993 (C-H), 1346 (NO₂), 1261-1227(Ar-O-C), 660(C-I). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 7.84 (d, 1H, Ar-H), 7.71 (s, 1H, Ar-H), 6.83 (d, 1H, Ar-H), 4.32 (t, 4H, CH₂-O), 3.41 (t, 4H, CH₂-I). MS (FAB) m/z= 461 [M⁺].



Şekil 39. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2.5. 7-Nitro-4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo[12.10.10.0^{5.10}. 10^{16.21}. 0^{26.31}]tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan (5) Sentezi

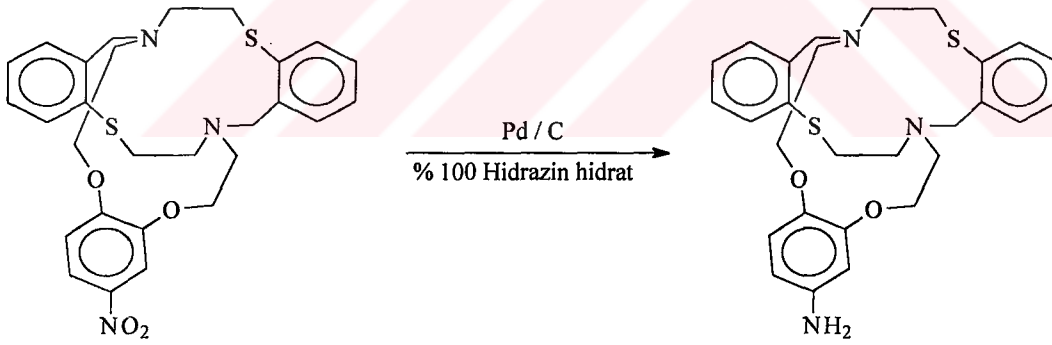
100 mL Kuru asetonitril içeren 300 mL'lik reaksiyon balonunun havası boşaltılıp üç defa argon gazı ile doyuruldu ve bir vakum sistemine bağlandı. Argon gazı altındaki balona (1.65 g, 5 mmol) 6,7,8,9,15,16,17,18-oktahidrobenzo [f,m] [8,14,8,11] ditiyadiazasiklotetra desin ve (3.26 g, 10 mmol) ince tanecikli susuz Cs₂CO₃ koyuldu ve karışım oda sıcaklığında karıştırıldı. (2.3 g, 5 mmol) 4-Nitro-1,2-bis(2-İyodoetoksi) benzenin 50 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi karışıma ilave edildi ve 60 °C'de 92 saat karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi.[kloroform : aseton : petroleteri (4:6:1)]. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Süzülerek su ile yıkandı. Vakumda kurutuldu. Katı ürün kloroform:aseton karışımından kristallendirildi. Verim 1.67 g. (% 62.3). Erime noktası 220 °C. Hesaplanan C₂₈H₃₁N₃O₄S₂: C, 62.56; H, 5.77; N, 7.82. Bulunan: C, 62.40; H, 5.96; N, 7.60. IR (KBr, cm⁻¹): 3087 (Ar-H), 3056 (Ar-H), 2948, 2787 (C-H), 1337 (NO₂), 1278-1218 (Ar-O-C). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 7.90 (d, 1H, Ar-H), 7.67 (s, 1H, Ar-H), 7.24-6.93 (m, 8H, Ar-H), 6.82 (d, 1H, Ar-H), 4.22 (t, 4H, CH₂O), 3.68 (s, 4H, Ar-CH₂), 3.37 (m, 8H, NCH₂), 2.74 (t, 4H, SCH₂). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 148.04, 140.385, 134.72, 134.26, 132.03, 131.85, 127.74, 126.97, 126.78, 117.53, 110.66, 107.31, 66.22, 59.77, 52.88, 46.45, 33.32. MS (FAB) m/z: 537 [M]⁺.



Şekil 40. (5) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2.6. 7-Amino- 4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo[12.10 10.0^{5.10} . 10^{16.21} . 0^{26.31}]tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan (6) Sentezi

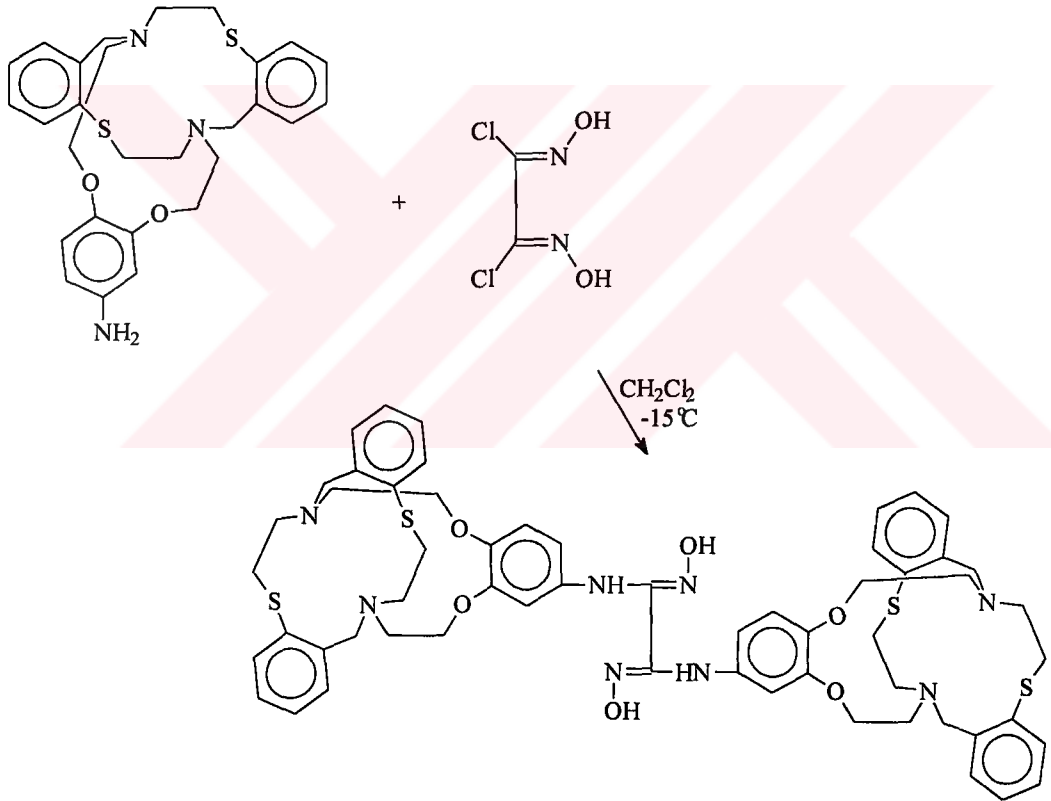
(1,5 g, 2.8 mmol) (5) Bileşiği 60°C'ye kadar ısıtılarak 120 ml kuru dioksanda çözüldü. (1.2 g) (% 10'luk) paladyum aktif karbon aynı sıcaklıkta çözeltiye ilave edildi ve 5 mL % 100'lük hidrazinhidrat reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonu TLC kullanılarak kontrol edildi [petroleteri:aseton (1:2)]. 8 saatin sonunda karışım süzüldü. 25 mL dioksan ile yıkandı. Açık sarı çözelti evaporatörde 20 mL'ye kadar teksif edildi. Oluşan beyaz kristal madde süzüldü. Dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim 1.18 g, (%83.6), e.n: 195-196 °C. C₂₈H₃₃N₃O₂S₂: C, 66.27; H, 6.50; N, 8.28. bulunan C, 66.40; H, 6.44; N, 8.42. IR(KBr, cm⁻¹): 3448-3365 (NH₂), 3050 (Ar-H), 3024 (Ar-H), 2920-2787 (C-H), 1617 (NH₂), 1289-1219 (Ar-O-C). ¹H NMR (DMSO-d₆) δ: 7.22-6.96 (m, 8H, Ar-H), 6.67 (d, 1H, Ar-H), 6.27 (s, 1H, Ar-H), 6.10 (d, 1H, Ar-H), 4.60 (s, 2H, NH₂), 4.18 (t, 4H, Ar-OCH₂), 3.62 (s, 4H, Ar-CH₂), 3.46 (m, 8H, NCH₂), 2.96 (t, 4H, SCH₂). ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ: 145.31, 142.42, 138.25, 134.04, 132.10, 128.13, 127.41, 126.15, 125.52, 114.90, 106.97, 100.10, 65.78, 58.20, 52.26, 45.21, 33.76, MS (FAB) m/z: 507 [M]⁺.



Şekil 41. (6) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2.7. N,N¹-Bis-[4,11-dioksa-22,32-ditiya-1,14-diazapentasiklo[12.10. 10.0^{5.10}. 10^{16.21}. 0^{26.31}]tetratriakonta-5,7,9,16,18,20,26,28,30-nonan]diaminogliksim [(7), H₂L Sentezi]

(0.157 g, 1 mmol) (E,E)-Diklorgliksim ve (10 mL, 0.5 M) Na₂CO₃'dan hazırlanan siyanojen-di-N-oksit'in 20 mL diklormetandaki çözeltisi (1.01 g, 2 mmol) (6) bileşiğinin – 15 °C'ye kadar soğutulmuş 50 mL diklormetandaki çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon 10 saat bu sıcaklıkta devam ettirildi. Oluşan sarı renkli ürün süzülerek ayrıldı. Soğuk diklormetan ve dietileterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Süzüntü vakumda buharlaştırıldı ve yağimsı ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. [Silikajel (70-230), dioksan].



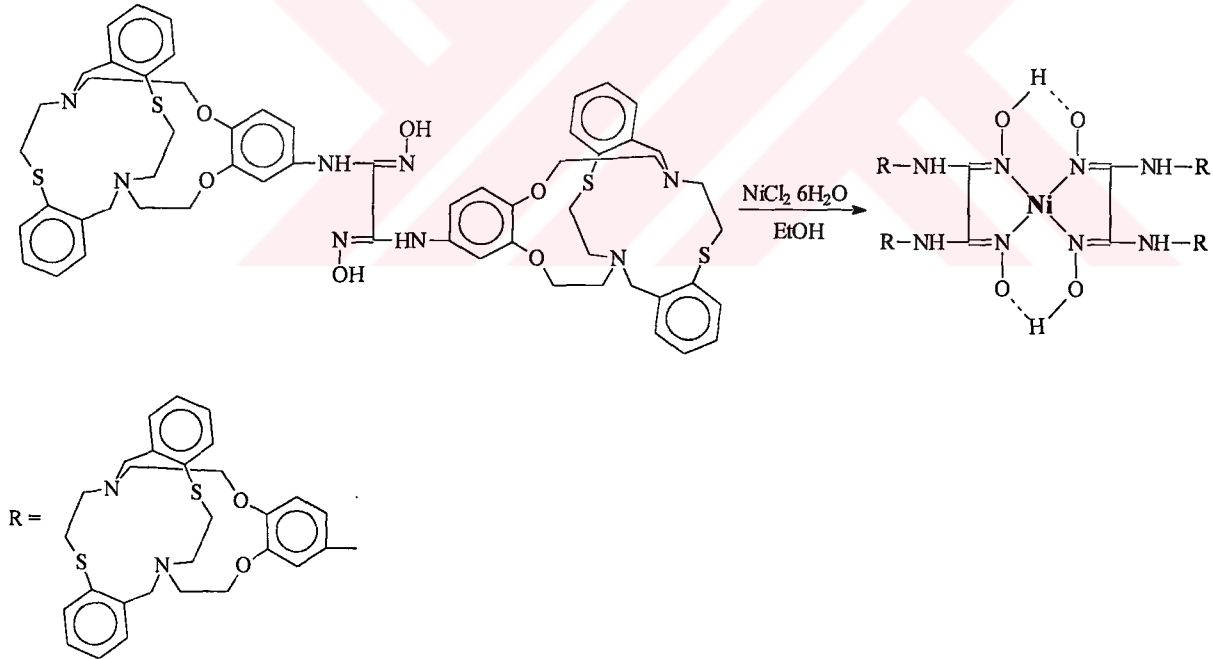
Şekil 42. (7) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

Verim 0.83 g. (%75.6), e.n: 212 °C. (Bozunma). Hesaplanan C₅₈H₆₆N₈O₆S₄: C, 63.38; H, 6.01; N, 10.20. Bulunan: C, 63.53; H, 5.88; N, 9.97. IR (KBr, cm⁻¹): 3378 (N-H), 3242 (O-H), 3053 (Ar-H), 2917, 2792 (C-H), 1637 (C=N), 1607 (N-H), 1277-1220 (Ar-O-

C), 1044 (N-O). ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 10.38 (s, 2H, OH), 7.93 (s, 2H, NH), 7.31-6.98 (m, 16H, Ar-H), 6.76 (d, 2H, Ar-H), 6.62 (s, 2H, Ar-H), 6.33 (d, 2H, Ar-H), 4.27 (m, 8H, Ar-OCH $_2$), 3.77 (m, 8H, Ar-CH $_2$), 3.52 (m, 16H, NCH $_2$), 3.09 (t, 8H, SCH $_2$). ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 146.41, 143.65, 142.53, 138.49, 135.16, 132.31, 128.34, 127.66, 126.27, 125.71, 115.20, 107.35, 100.32, 67.58, 58.38, 52.60, 56.16, 33.87. MS (FAB) m/z = 1098.4 $[\text{M}]^+$.

2.3.2.8. H $_2$ L'nin Nikel (II) Kompleksinin (8) Sentezi

(0.077 g, 0.32 mmol) Nikel(II)klorür hegzahidrat'ın 10 mL etanoldeki çözeltisi (0.71 g, 0.65 mmol) (7) bileşiğinin 100 mL sıcak alkoldeki çözeltisine ilave edildi. Kırmızıya doğru renkte göze çarpan bir değişme ve pH'da azalma gözlemlendi. Karışım 65°C'ye kadar ısıtılarak 0.1 M KOH'ın etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve turuncu renkli katı çöktü. 4 saat su banyosu üzerinde karışım ısıtıldıktan sonra çökelek süzüldü. Su ile, etanol ve dietileterle yıkandı ve daha sonra vakumda kurutuldu.



Şekil 43. (8) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

Verim 0.59 g (%81.9), e.n: 276°C. (Bozunma). Hesaplanan $\text{C}_{116}\text{H}_{130}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Ni}$: C, 61.79; H, 5.77; N, 9.94; Ni, 2.60. Bulunan: C, 6.96; H, 5.61; N, 10.13; Ni, 2.44. IR

(KBr, cm^{-1}): 3420 (N-H), 3048 (AR-H), 2925-2805 (C-H), 1723 (H-O..H), 1611 (C=N), 1601 (N-H), 1284-1229 (Ar-O-CH₂), 1022 (N-O). ¹H NMR (DMSO-d₆) δ : 16.92 (s, 2H, O-H..O), 8.11 (s, 4H, NH), 7.43-7.05 (m, 32H, Ar-H), 6.83 (d, 4H, Ar-H), 6.70 (s, 4H, Ar-H), 6.48 (d, 4H, Ar-H), 4.24 (m, 16H, Ar-O-CH₂), 3.86 (m, 16H, Ar-CH₂), 3.58 (m, 32H, NCH₂), 2.92 (m, 16H, SCH₂). MS (FAB) $m/z = 2252.2$ [M]⁺.

2.4. Standartlar

Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan metal standartları (Cd, Pb, Hg, Ni, Zn, Cu) 1000 mg/L (ppm) derişiminde 1 litre hacimde stok çöeltiller halinde (titrisol) Merck firmasından temin edilmiş olup konsantrasyonları ayarlı EDTA'ya karşı kontrol edilmiştir. Kullanılan metal pikrat çöeltilleri bu stoklardan hazırlanmıştır.

pH 2 tampon çöeltisi 1 litre hacimde çöelti halinde (amonyumsitrat-HCl), pH 4, pH 7 ve pH 10 tamponları tablet halinde Merck firmasından temin edilmiştir. Tabletler daha sonra 100 mL deiyonize saf suda çözülecek referans tampon çöeltiller elde edilmiştir. Çalışma sırasında hazırlanan tampon çöeltillerin pH'ları bu referans tamponlara karşı pH metre yardımıyla ayarlanmıştır.

2.5. Çöeltillerin Hazırlanması

2.5.1. Tampon Çöeltiller

pH 2 tampon çöeltisi: 43.5 g Na₂SO₄ ve 34.5 g NaHSO₄.H₂O 100mL saf suda çözülecek 500 mL'ye seyreltildi.

pH 4 tampon çöeltisi 77.0 g CH₃COONH₄ ve 228.0 mL CH₃COOH

pH 6 tampon çöeltisi 58.5 g CH₃COONH₄ ve 2.5 mL CH₃COOH

pH 8 tampon çöeltisi: 4 mL NH₃ ve 53.5 g NH₄Cl

pH 10 tampon çöeltisi: 285 mL NH₃ ve 35.0 g NH₄Cl

2.5.2. Diğer Çöeltiller

Metal pikrat çöeltillerinin hazırlanması: Her bir metal için standart metal çöeltillerinden 5 ppm'lik çöeltiller hazırlandı. Seyreltme sırasında deiyonize saf su

kullanıldı. Hazırlanan bu çözeltilerin 1 L hacimlerine ekivalent miktarda pikrik asit tartılarak ilave edildi ve çözünmesi sağlandı. Böylece metal pikrat çözeltileri hazırlandı. İlave edilen pikrik asit miktarları Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13. 1 Litre hacimdeki metal çözeltilerinin içerdiği pikrik asit miktarları

Metal	Konsantrasyon (M)	Pikrik asit (g)
Cd ²⁺	4.46x10 ⁻⁵	0.0204
Pb ²⁺	2.41x10 ⁻⁵	0.0110
Hg ²⁺	2.48x10 ⁻⁵	0.0113
Ni ²⁺	8.47x10 ⁻⁵	0.0388
Zn ²⁺	7.69x10 ⁻⁵	0.0352
Cu ²⁺	7.87x10 ⁻⁵	0.0360

Metal Pikratların 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 etmek suretiyle pH'ları yaklaşık 2 ile 10 arasında değişen metal pikrat çözeltileri hazırlandı. Yapılan deneme ekstraksiyonları sonucunda en iyi ekstraksiyonların gerçekleştiği pH bölgesinin tüm metaller için pH 2 ile 6 arasında olduğu görüldüğünden daha sonra aynı şekilde pH'ları 2 ile 6 arasında değişen 5 farklı metal pikrat çözeltisi hazırlandı.

Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması:Yaklaşık konsantrasyonları 10⁻⁵M olan metal çözeltileri için yaklaşık 10⁻⁵M'lık ligand çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin konsantrasyonları ve kullanılan çözücüler Tablo 14'de özetlenmiştir.

Tablo 14. Ligand çözeltilerinin özellikleri

Ligand	Çözücü	Konsantrasyon (M)
(3)	Kloroform, diklormetan	4.87x10 ⁻⁵
(5)	Kloroform, diklormetan	5.57x10 ⁻⁵
(8)	Kloroform, diklormetan	1.17x10 ⁻⁵

(3) : Mono nitrolu kriptand, (5) : Di nitrolu kriptand, (8) : H₂L'nin Ni(II) kompleksi

(3), (5), (8) ligandlarının aynı konsantrasyonlardaki kloroform ve diklormetan çözeltileri 1 litre hacminde hazırlanarak buz dolabında muhafaza edildi. Ekstraksiyon çalışmalarında bu ligand çözeltileri kullanıldı.

2.6. Ekstraksiyon

pH 2-6 arasında değişen 5 farklı pH'daki metal pikrat çözeltilerinin 10'ar mL'si erlenlere koyuldu ve her birine 10'ar mL ligand çözeltisi ilave edildi. Bunun yanında diğer bir erlene konan metal pikrat çözeltilerine tanık ekstraksiyon amacıyla sadece 10 mL saf organik çözücü koyuldu ve bütün erlenlerin ağzı kapatılarak 25°C'de bir çalkalayıcı üzerinde 8 saat süreyle çalkalandı.

Çalkalama süresi sonunda karışımlar yarım saat dinlendirildi. Daha sonra birer ayırma hunisi vasıtasıyla fazlar dikkatli şekilde ayrıldı. Sulu fazların konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü. Cd, Pb, Hg, Ni, Zn, Cu metalleri için ölçüm yapılan dalga boyları sırasıyla 355, 356, 355, 357, 356 ve 356 nm dir.

Bu işlemler Cd, Pb, Hg, Ni, Zn, Cu metalleri için (3) ve (5) ligandlarının kloroform ve diklormetandaki çözeltileri ile Cd, Pb, ve Hg metalleri için (8)ligandının aynı çözücülerdeki çözeltileri ile tekrarlandı.

AAS ile yapılan çalışmalar için yaklaşık yine aynı pH'larda olmak üzere Ni, Zn, Cu, Cd metalleri için hazırlanmış yaklaşık aynı pH'lardaki 5 farklı metal pikrat çözeltisi ile yukarıdaki şartlarda ekstraksiyon işlemleri tekrarlandı.

Çalkalama süresi sonunda fazlar ayrıldı ve sulu fazlardaki metal konsantrasyonu AAS ile ölçüldü.

2.6.1. % Ekstraksiyonun Hesaplanması

Bölüm 2.5.2'de hazırlanışı anlatılan her bir metal pikrat çözeltisinden seyreltmek suretiyle elde edilen metal çözeltileri kullanılarak UV-Vis spektrofotometresi ve AAS'de yapılacak ölçümler için çalışma grafikleri çizildi. Çalışma grafikleri UV-Vis spektrofotometresi için Şekil 44' de, AAS için Şekil 45' de verilmiştir.

Ekstraksiyondan sonraki numunelerin ve tanığın sulu fazlarının absorbanları UV-Vis spektrofotometresinde ve AAS'de ölçüldü. Her bir pH'daki tanık ekstraksiyon için

bulunan absorbans değerleri numuneler için bulunan absorbans değerlerinden çıkarılmak suretiyle numuneler için okunacak gerçek absorbans değerleri bulundu. Her bir ölçüm 5 defa tekrarlandı ve sonuçlar ortalama değere göre hesaplandı. Çalışma grafiklerinden faydalanmak suretiyle numunelerin konsantrasyonları (32) formülünden bulundu.

$$\% \text{Ekstraksiyon} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (32)$$

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.

2.6.2. Dağılma Oranlarının Hesaplanması

Sulu fazda azalan metal iyonu konsantrasyonunun organik faza geçen metal iyonu konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilerek dağılma oranı (D) değerleri eşitlik (33)'den hesaplanarak buna bağlı log D değerleri belirlenmiştir.

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{su}}} \quad (33)$$

D = Dağılma oranı

C_{org} = Ekstraksiyondan sonraki organik fazdaki metal konsantrasyonu

C_{su} = Ekstraksiyondan sonraki sulu fazda kalan metal konsantrasyonu

2.7. Ligandların Geri Kazanılması

Çalışmanın bu kısmında ağır metallerin ekstraksiyonunda kullanılan ligandların ne kadarının geri kazanılacağı hesaplanmıştır. Bu amaçla her bir metal için ekstraksiyonun maksimum olduğu pH'ların ekstraksiyondan sonraki kloroform fazları kuruluğa kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Sonra balonda kalan kalıntı 10 mL 0.75 M HNO₃ ile 40

°C'deki su banyosunda hafif ısıtılarak ligand kavitesinde tutulan metalin serbest hale geçmesi sağlandı. Daha sonra nitrik asit çözeltisi 10 mL kloroformla bir ayırma hunisinde çalkalanarak ekstrakte edildi. Böylece organik faza alınan ligand numunelerinin UV-Vis spektrofotometresinde hazırlanan ilgili kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak konsantrasyonları (C_2) belirlendi. Ölçüm yapılan dalga boyları (3) bileşiği için 325 nm, (5) bileşiği için 347 nm ve (8) bileşiği için 257 nm dir. Çalışma grafikleri Şekil 46'da verilmiştir. Daha sonra eşitlik (34)'dan ligandların geri kazanılma yüzdeleri hesaplandı.

$$\% \text{Geri Kazanım} = \frac{C_2}{C_1} \times 100 \quad (34)$$

C_1 = Ligandın ekstraksiyondan önceki konsantrasyonu

C_2 = Ligandın ekstraksiyondan sonraki konsantrasyonu

C_1 , (3) bileşiği için $4.87 \times 10^{-5} \text{M}$, (5) bileşiği için $5.77 \times 10^{-5} \text{M}$, (8) bileşiği için $1.17 \times 10^{-5} \text{M}$ 'dir.

2.8. D_m/D_c Değerleri İle Log D Arasındaki İlişki

(3), (5), (8) Ligandlarının metal iyonlarını bağlayan makrobisiklik kavitelevlerinin çapının hesaplanması amacı doğrultusunda kriptanın substituentsiz konformasyonları incelenmiştir. Substituentli halinde yapının kavite çapının değişimi ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu kabulden yola çıkılarak MM2, AMBER, PM3 moleküler mekanik yöntemlerine ve AM1 kuantum kimyası yöntemlerine göre substituentsiz kriptanın en kararlı iki konformasyonu (Şekil 88-89) üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda kavite çapının $1.85 \pm 0.4 \text{ \AA}$ olduğu tarafımızdan bulunmuştur. Buna göre (8) ligandının UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak belirlenen diklormetandaki maksimum Log D değerleri ile D_m/D_c arasındaki ilişki belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 61'de ve Şekil 87'de verilmiştir.

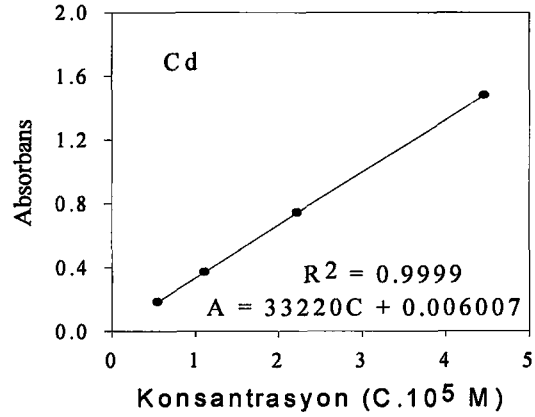
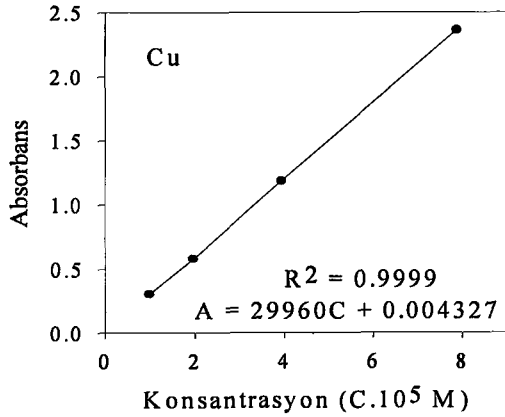
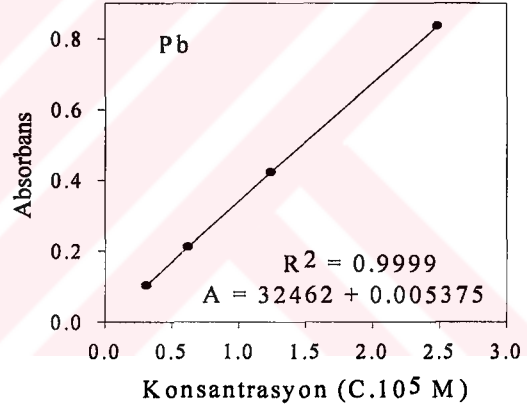
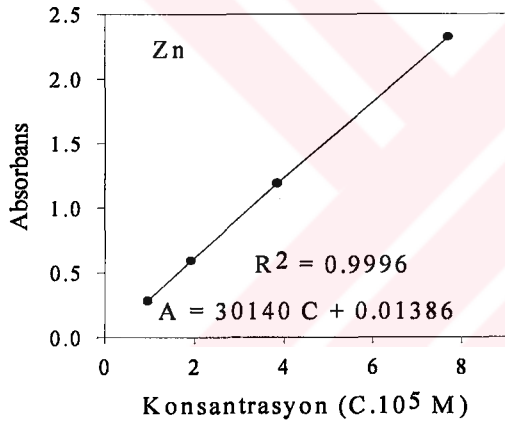
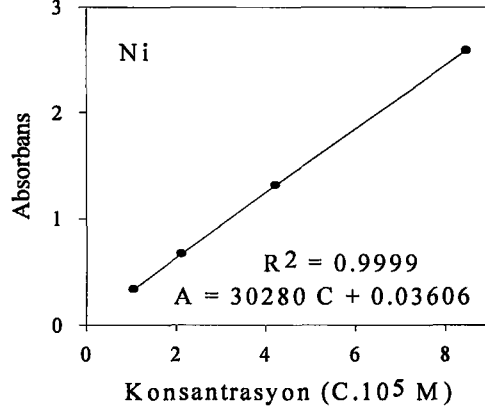
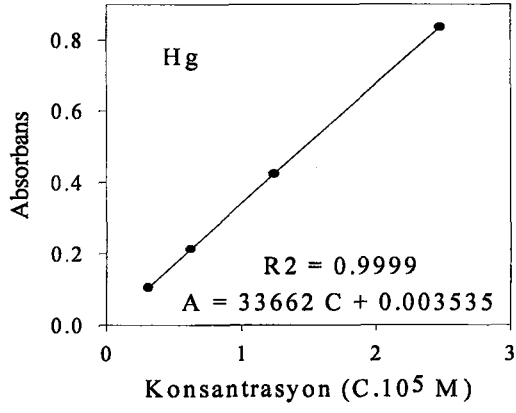
D = Dağılıma Oranı

D_m = Metal iyonunun çapı

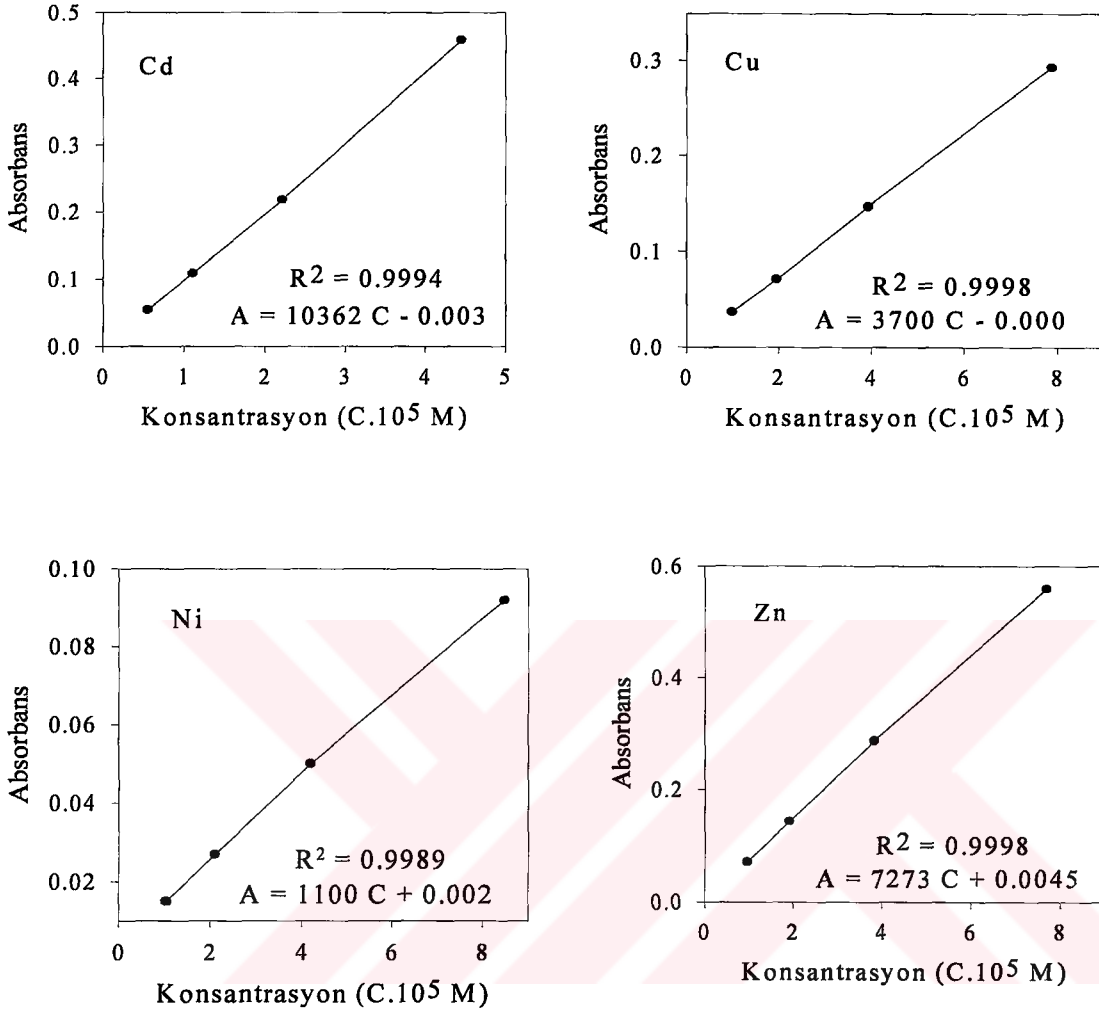
D_c = Kriptanın ortalama kavite çapı

3. BULGULAR

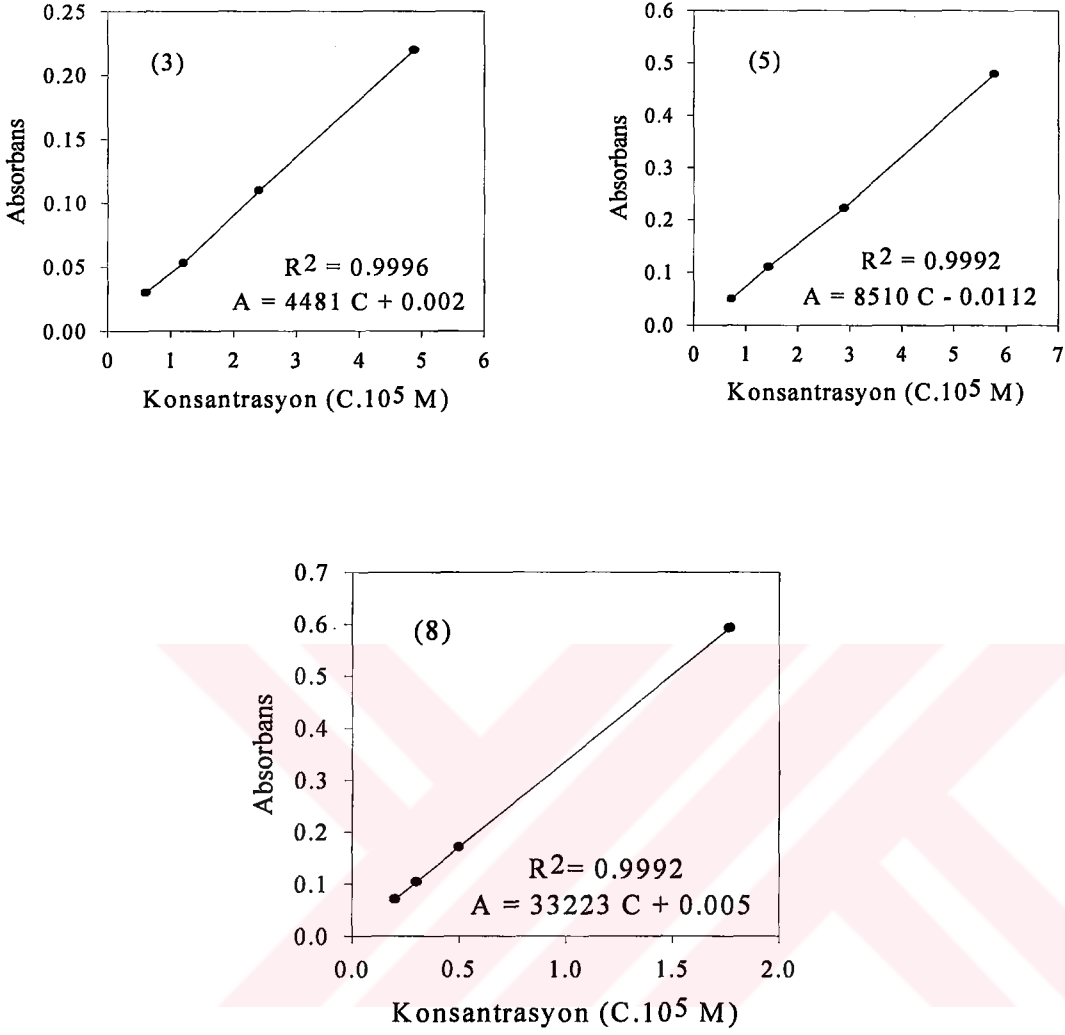
3.1. Çalışma Grafikleri



Şekil 44. Cd, Pb, Hg, Ni, Zn ve Cu için çalışma grafikleri (UV-Vis. Spektrofotometrik Yöntem)



Şekil 45. Cd, Ni, Zn ve Cu için çalışma grafikleri (Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik Yöntem)



Şekil 46. (3), (5)ve (8) ligandları için çalışma grafikleri (UV-Vis. Spektrofotometrik Yöntem)

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 (32)'ye göre hesaplanan % ekstraksiyon değerleri pH'a karşı belirlendi. Ligandın çözücüsünü kloroform ve diklormetan olduğu denemeler ayrı tablolar ve grafiklerle ifade edildi.

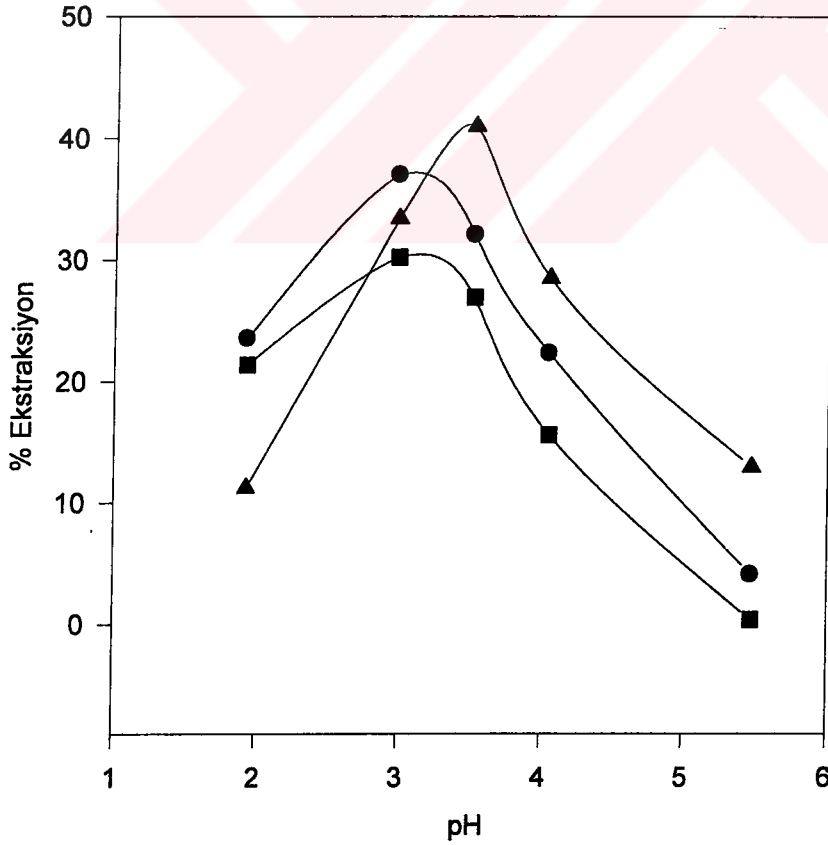
3.2.1. Kadmiyumun Ekstraksiyonu (UV-Vis. Spektrofotometrik Yöntem)

Tablo 15. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
1,9	23±1	21±2	11±0
2,9	36±3	30±3	33±1
3,5	32±1	26±1	40±2
4,0	22±2	15±0	28±1
5,4	4±0	1±0	13±0

$$SS \text{ (Standart sapma)} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (35)$$

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

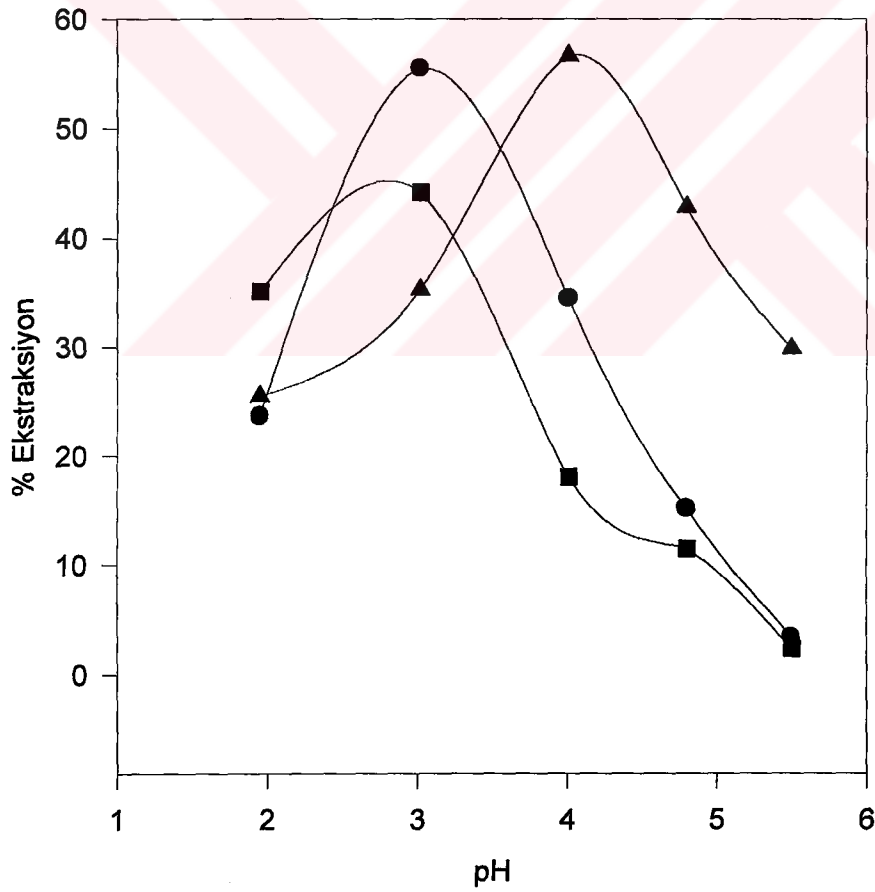


Şekil 47. Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
(● : (3) ligandı ■ : (5) ligandı ▲ : (8) ligandı)

3.2.2. Kurşunun Ekstraksiyonu

Tablo 16. Kurşun için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
1,9	23±1	35±2	25±1
3,0	55±3	44±4	35±1
4,0	34±1	18±1	56±2
4,8	15±0	11±1	42±2
5,5	3±0	2±0	29±1

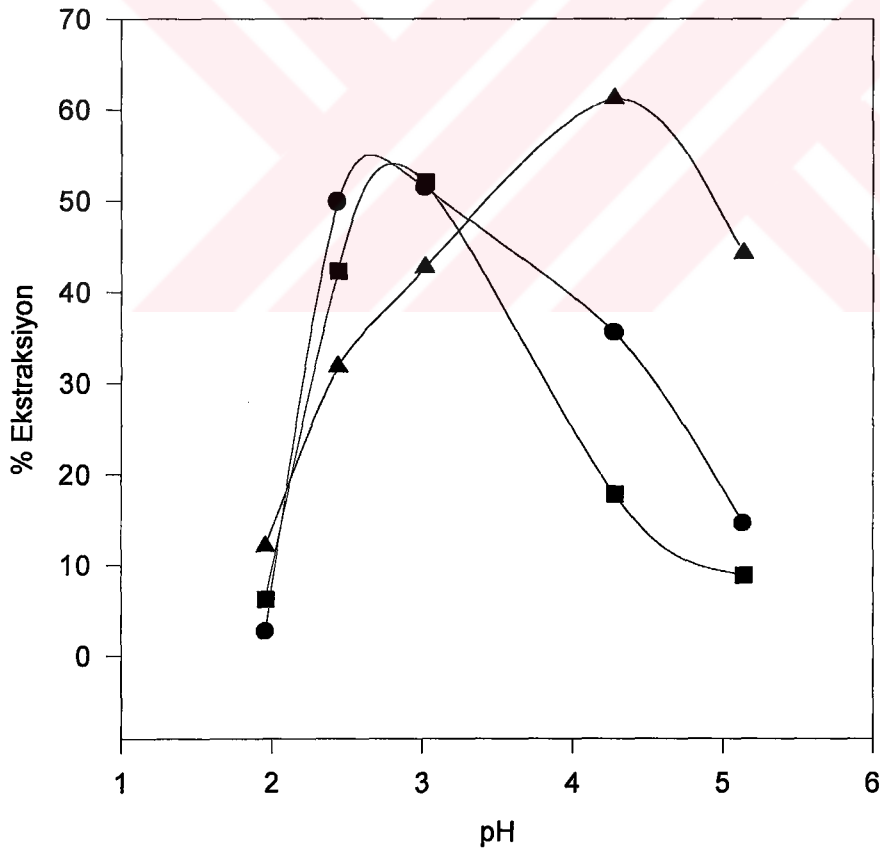


Şekil 48. Kurşunun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.3. Civanın Ekstraksiyonu

Tablo17. Civa için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
1,9	2±0	6±0	12±1
2,4	58±3	62±4	31±2
3,0	61±5	52±3	42±2
4,2	35±2	17±1	58±4
5,1	14±1	8±0	44±2

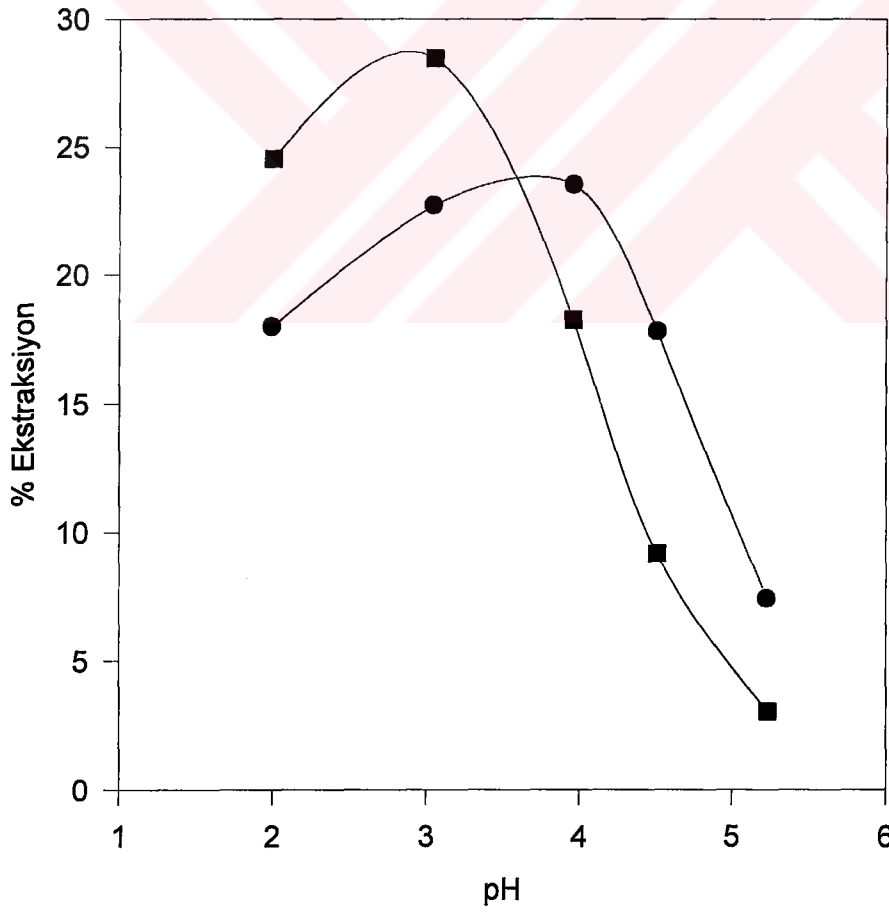


Şekil 49. Civanın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.4. Nikelin Ekstraksiyonu

Tablo 18. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
2,0	17 \pm 1	24 \pm 1
3,0	22 \pm 1	28 \pm 1
3,9	23 \pm 1	18 \pm 1
4,5	17 \pm 1	9 \pm 0
5,2	7 \pm 0	3 \pm 0

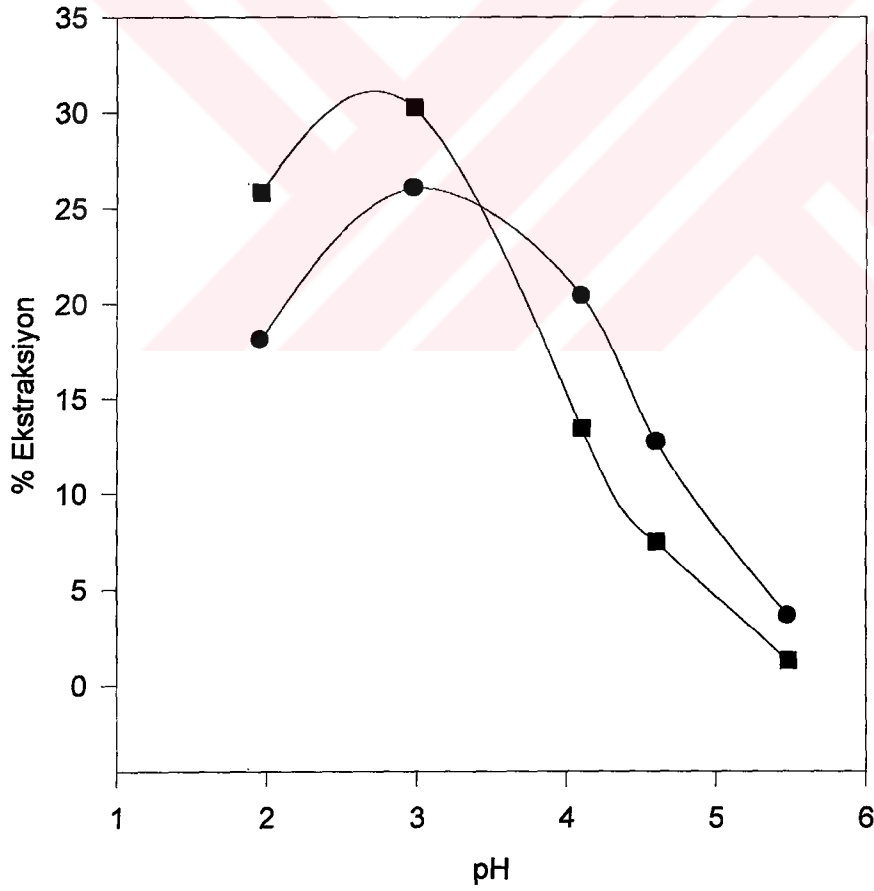


Şekil 50. Nikelin % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.5. Çinkonun Ekstraksiyonu

Tablo 19. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
1,9	18±1	25±1
2,9	26±1	30±1
4,1	20±1	13±0
4,6	12±0	7±0
5,4	3±0	1±0

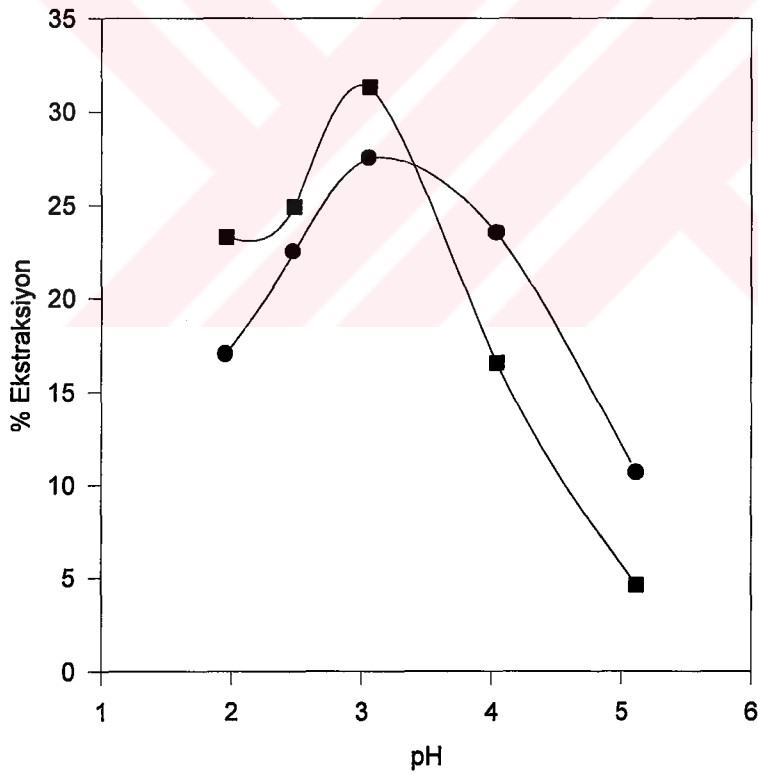


Şekil 51. Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.6. Bakırın Ekstraksiyonu

Tablo 20. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
1,9	17 \pm 1	23 \pm 1
2,4	22 \pm 1	24 \pm 2
3,0	27 \pm 1	31 \pm 2
4,0	23 \pm 1	16 \pm 1
5,1	10 \pm 0	4 \pm 0

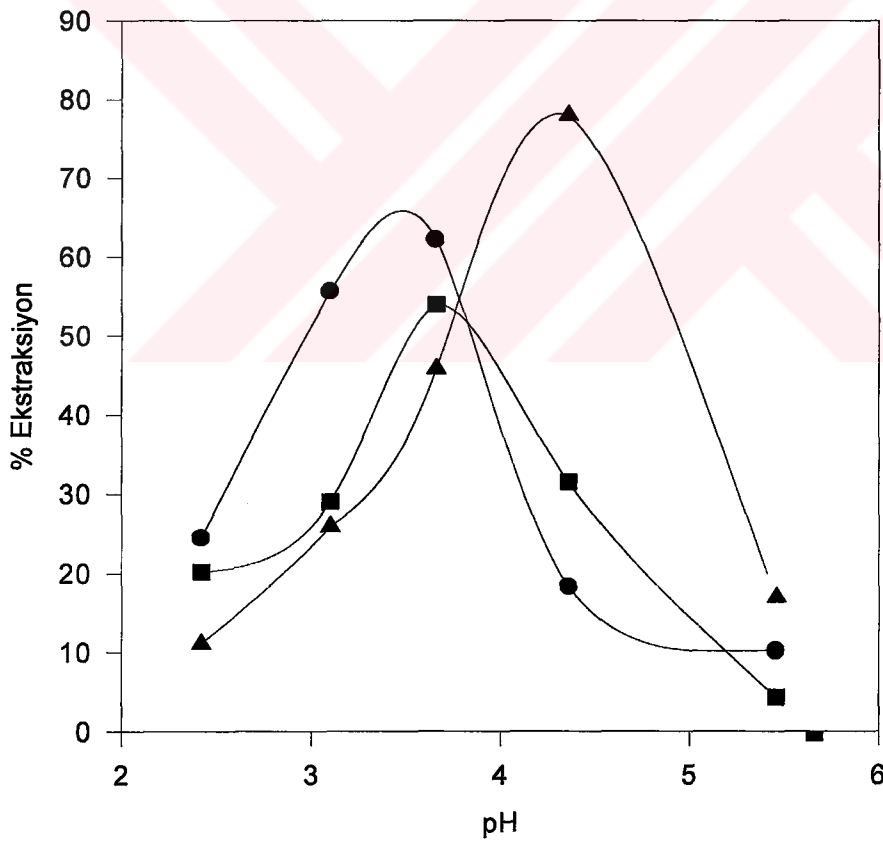


Şekil 52. Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.7. Kadmiyumun Ekstraksiyonu

Tablo 21. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
2,4	24 \pm 1	20 \pm 1	11 \pm 1
3,1	55 \pm 3	29 \pm 2	25 \pm 1
3,6	62 \pm 4	53 \pm 4	45 \pm 2
4,3	18 \pm 1	31 \pm 2	78 \pm 5
5,4	10 \pm 0	4 \pm 0	17 \pm 1

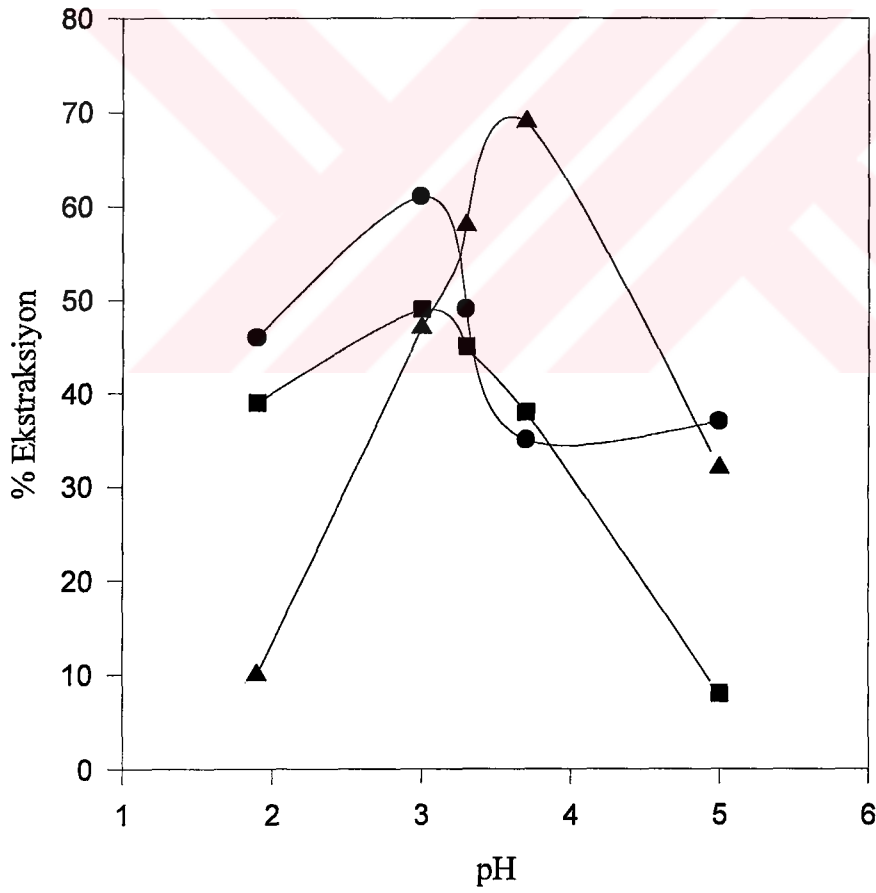


Şekil 53. Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.8. Kurşunun Ekstraksiyonu

Tablo 22. Kurşun için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
1,9	76 \pm 5	39 \pm 2	10 \pm 0
3,0	81 \pm 6	49 \pm 3	47 \pm 3
3,3	79 \pm 5	45 \pm 2	58 \pm 4
3,7	75 \pm 5	38 \pm 2	72 \pm 5
5,0	37 \pm 2	8 \pm 0	32 \pm 2

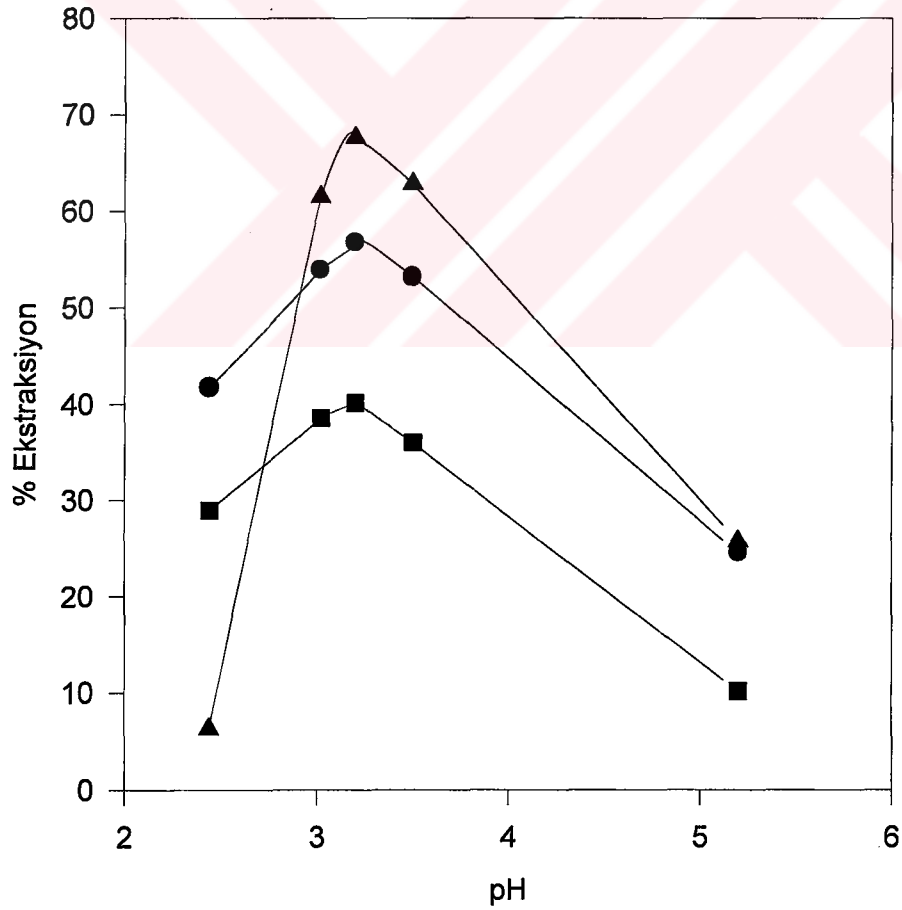


Şekil 54. Kurşunun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.9. Civanın Ekstraksiyonu

Tablo 23. Civa için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
2,4	41 \pm 3	28 \pm 1	6 \pm 0
3,0	53 \pm 4	38 \pm 2	61 \pm 4
3,2	56 \pm 4	40 \pm 2	62 \pm 4
3,5	53 \pm 3	35 \pm 2	67 \pm 5
5,2	24 \pm 1	10 \pm 0	25 \pm 1

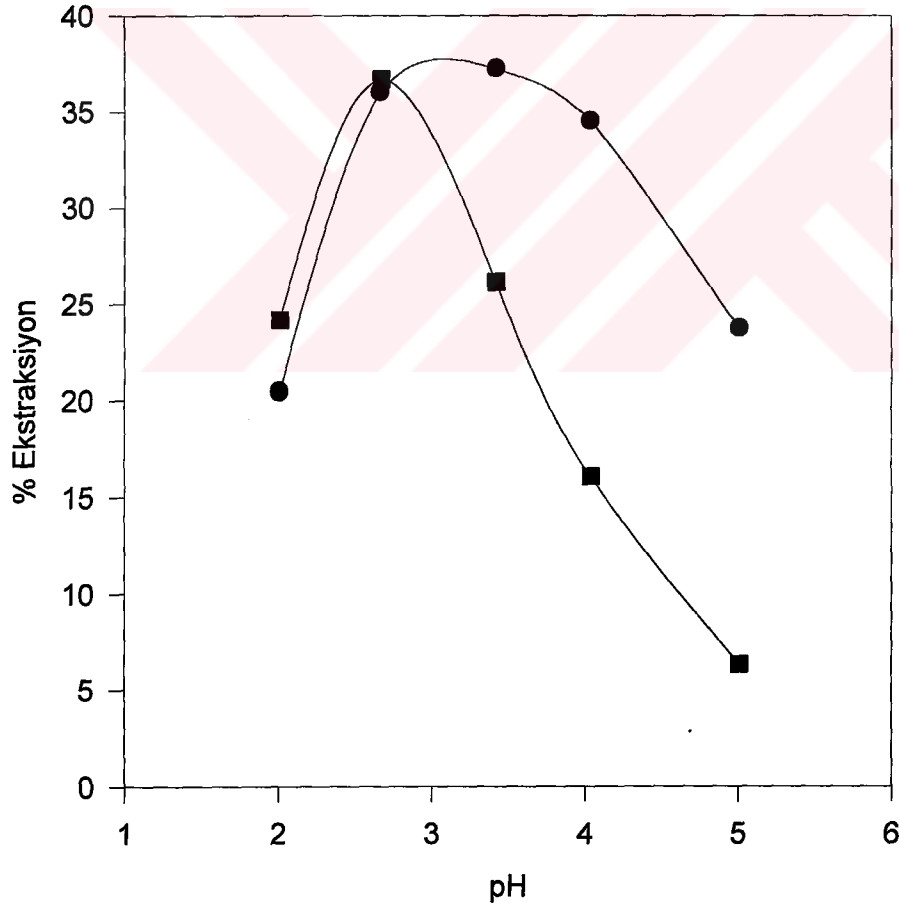


Şekil 55. Civanın % ekstraksiyonununun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.10. Nikelin Ekstraksiyonu

Tablo 24. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
2,0	20±1	24±1
2,6	36±2	36±2
3,4	37±2	26±2
4,0	34±2	16±1
5,0	23±1	6±0

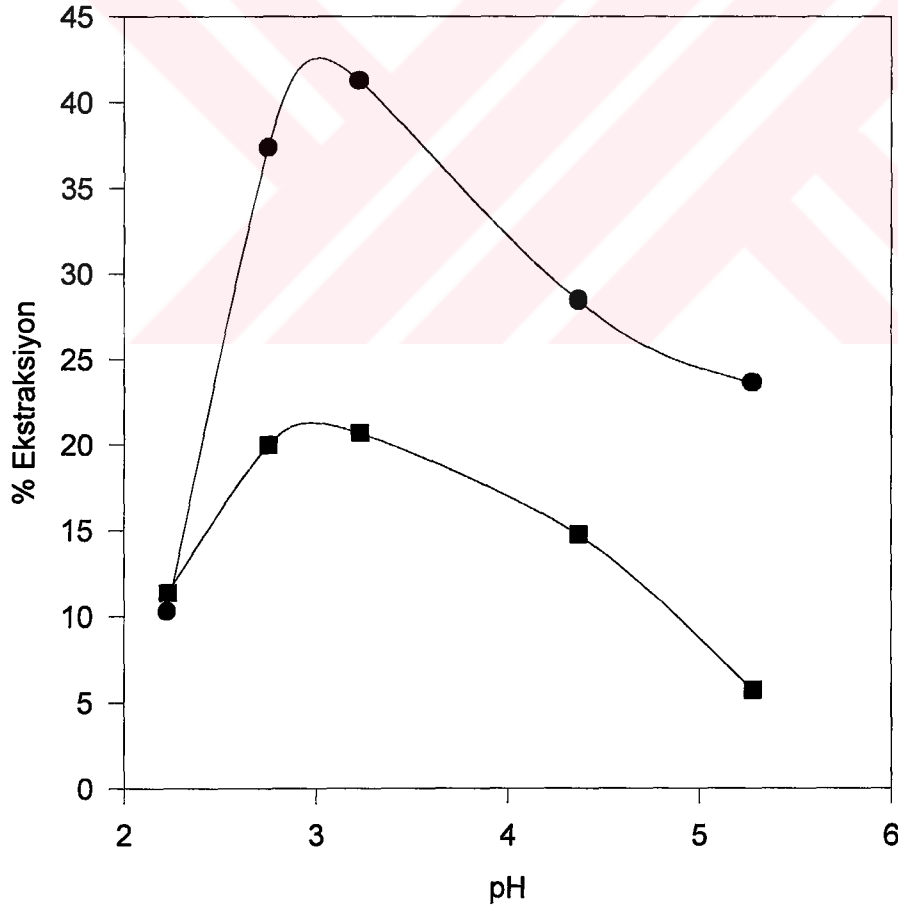


Şekil 56. Nikelin % ekstraksiyonununun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis /diklormetan)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.11. Çinkonun Ekstraksiyonu

Tablo 25. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
2,2	10 \pm 1	11 \pm 1
2,7	37 \pm 2	19 \pm 1
3,2	41 \pm 3	20 \pm 1
4,3	28 \pm 2	14 \pm 1
5,2	23 \pm 1	5 \pm 0

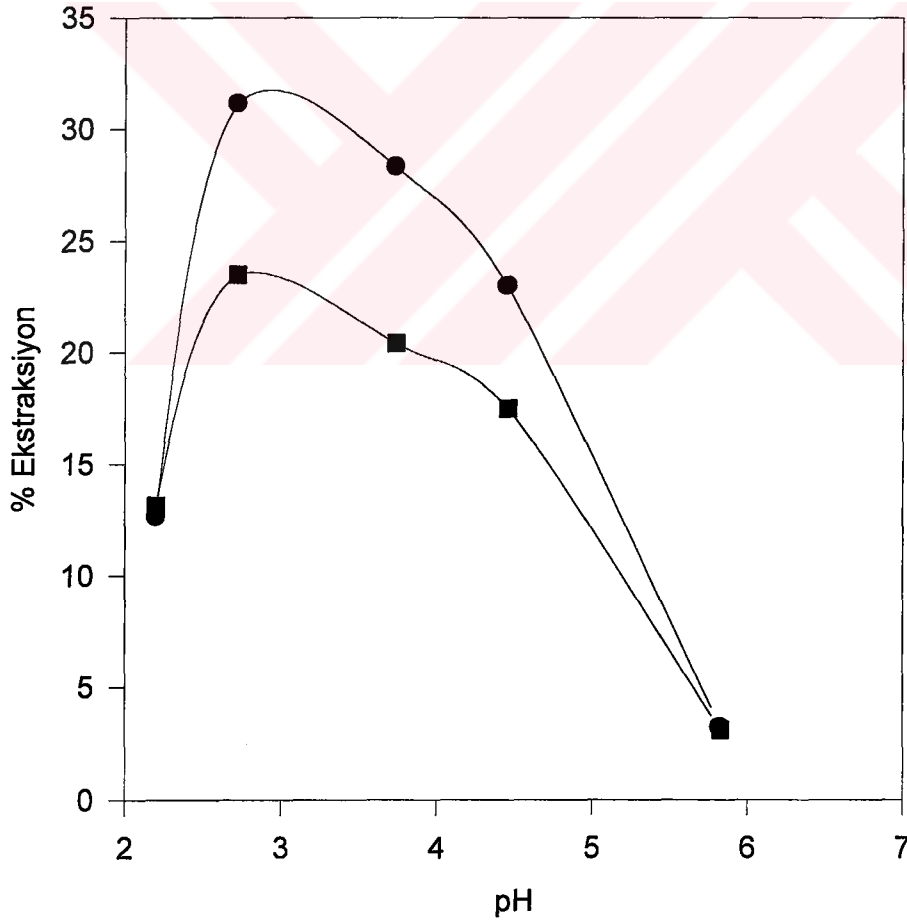


Şekil 57. Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis /diklormetan)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.12. Bakırın Ekstraksiyonu

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

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
2,2	12 \pm 1	13 \pm 1
2,7	31 \pm 2	23 \pm 1
3,7	28 \pm 1	20 \pm 1
4,4	23 \pm 1	17 \pm 1
5,8	3 \pm 0	3 \pm 0

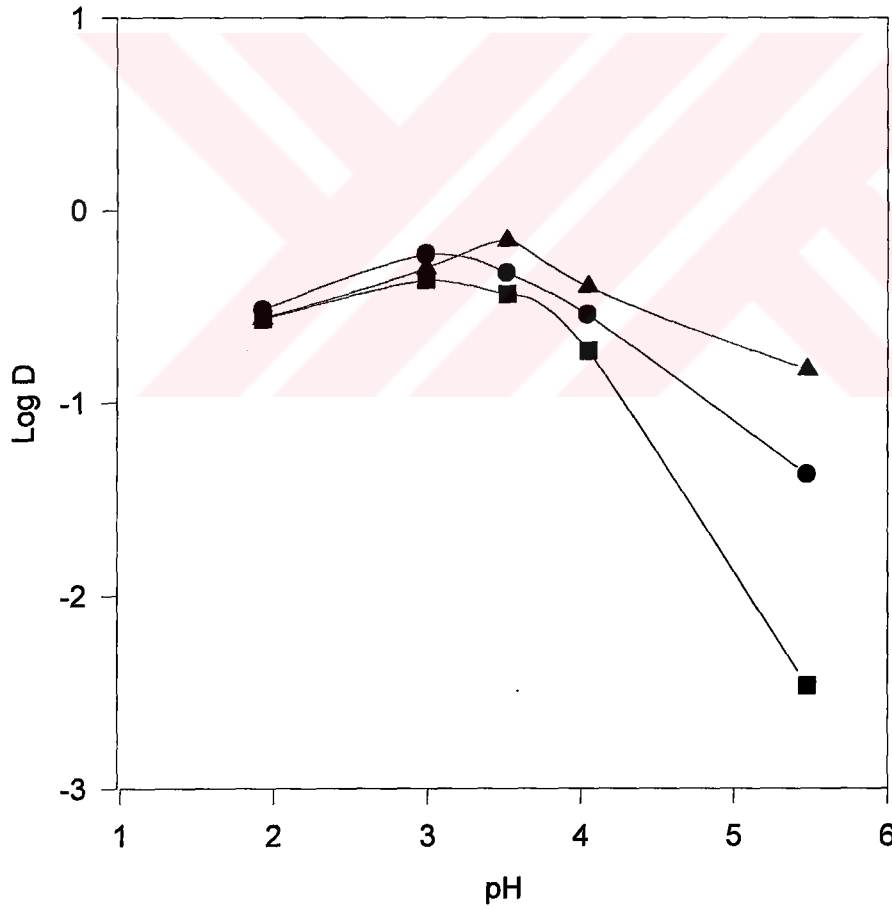


Şekil 58. Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.13. Kadmiyumun Dağılım Oranı

Tablo 27. Kadmiyum için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
1,9	-0,517	-0,567	-0,561
2,9	-0,232	-0,364	-0,301
3,5	-0,329	-0,437	-0,159
4,0	-0,546	-0,732	-0,399
5,4	-1,372	-2,468	-0,829

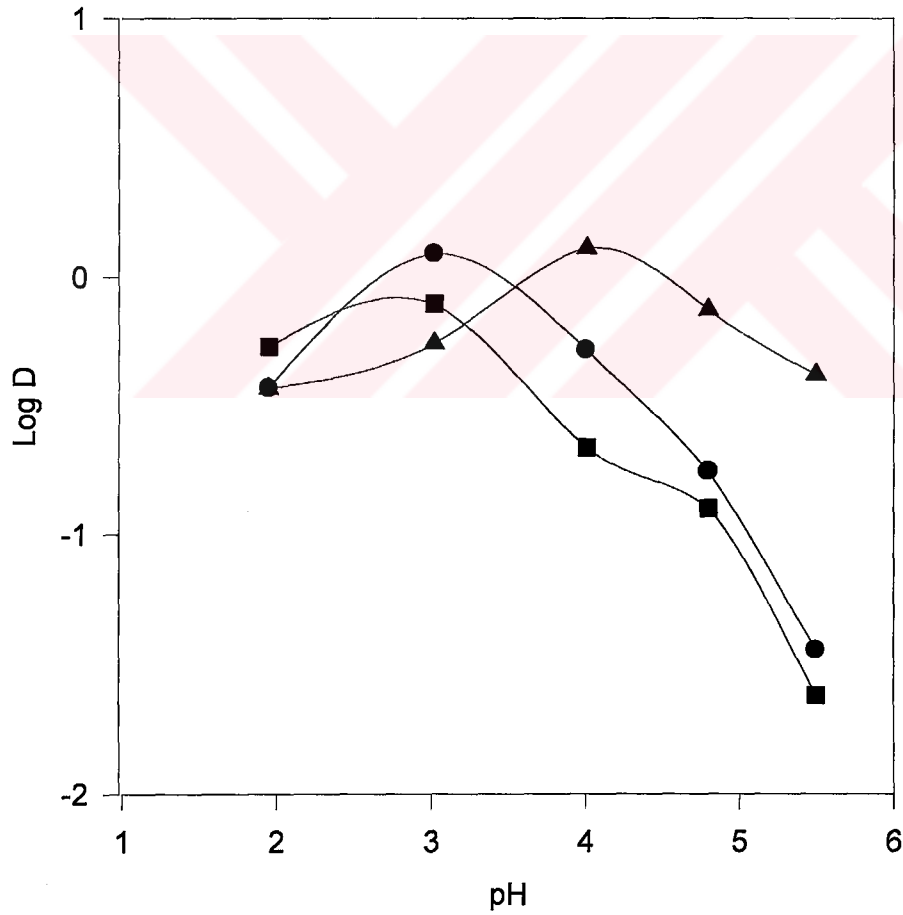


Şekil 59. Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.14. Kurşunun Dağılım Oranı

Tablo 28. Kurşun için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
1,9	-0,432	-0,271	-0,432
3,0	0,091	-0,105	-0,258
4,0	-0,284	-0,663	0,112
4,8	-0,755	-0,899	-0,127
5,5	-1,444	-1,621	-0,379

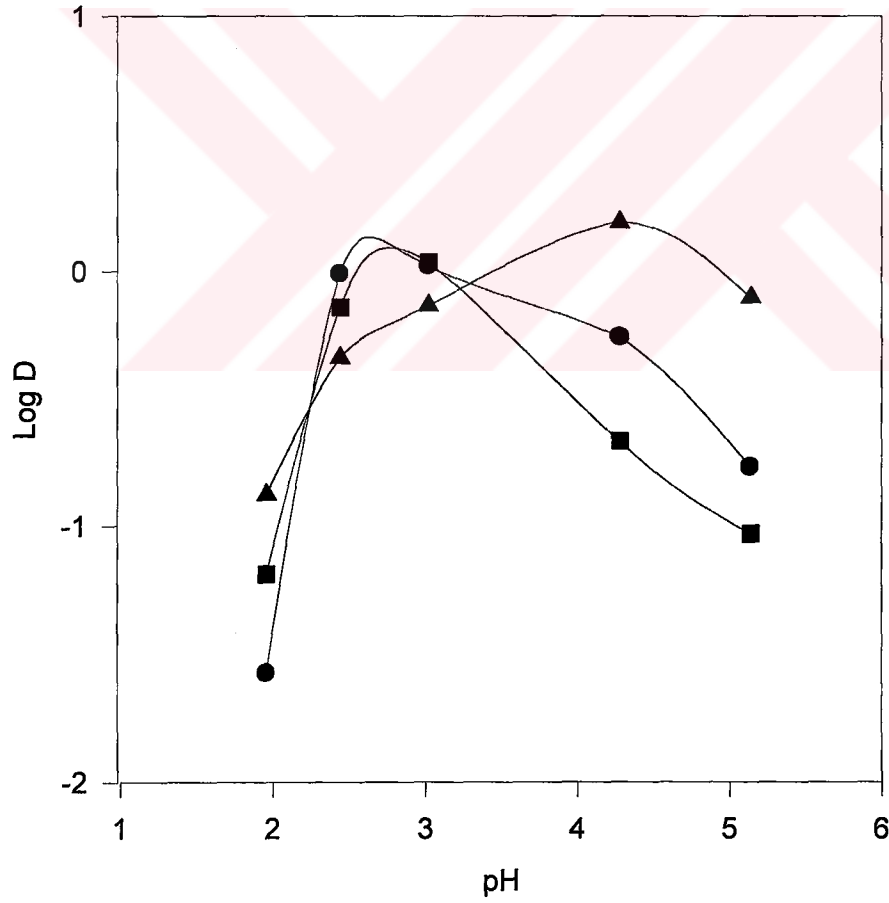


Şekil 60. Kurşunun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.15. Civanın Dağılıma Oranı

Tablo 29. Civa için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
1,9	-1,575	-1,189	-0,876
2,4	-0,007	-0,141	-0,338
3,0	0,021	0,035	-0,134
4,2	-0,259	-0,666	0,192
5,1	-0,767	-1,031	-0,102

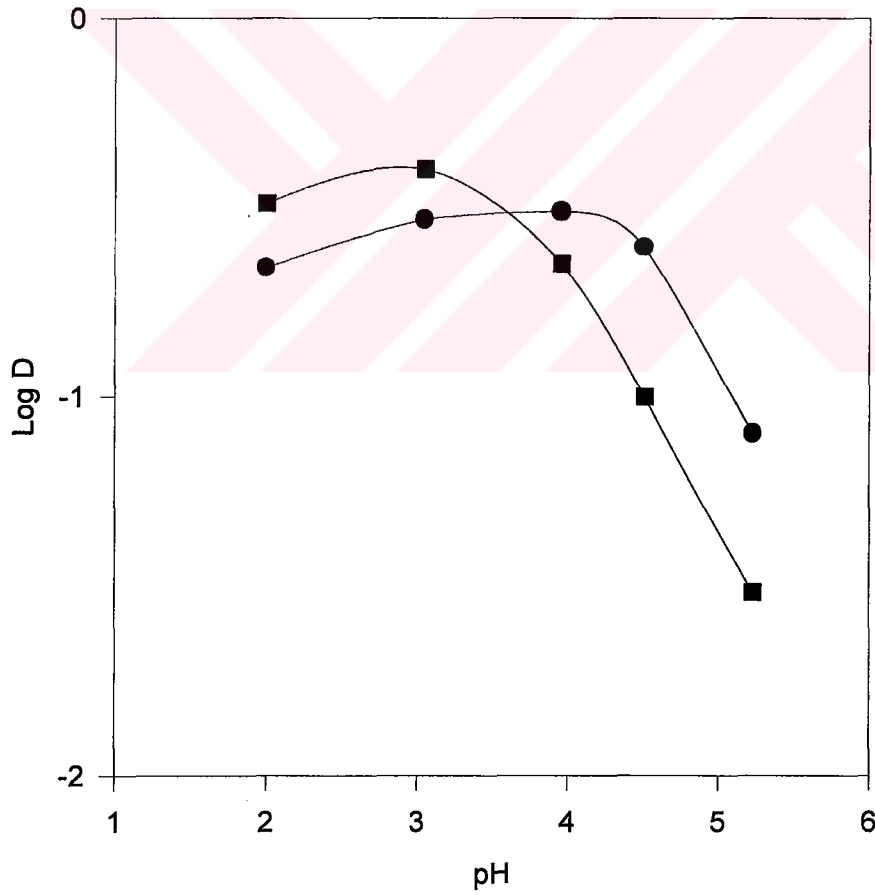


Şekil 61. Civanın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.16. Nikelin Dağılma Oranı

Tablo 30. Nikel için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	Log D	
	(3)	(5)
2,0	-0,660	-0,490
3,0	-0,533	-0,400
3,9	-0,512	-0,650
4,5	-0,607	-1,000
5,2	-1,097	-1,516

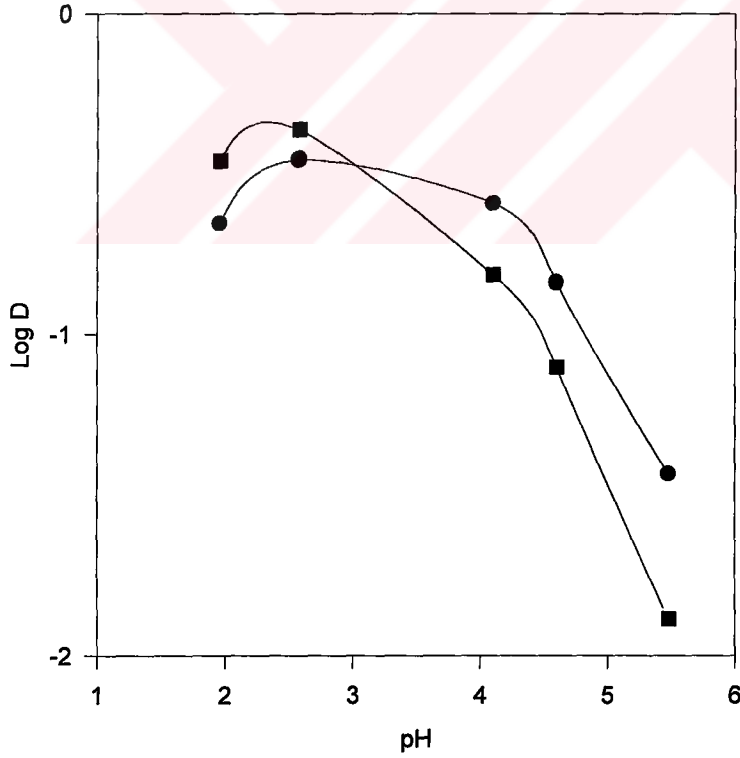


Şekil 62. Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.17. Çinkonun Dağılıma Oranı

Tablo 31. Çinko için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	Log D	
	(3)	(5)
1,9	-0,656	-0,459
2,5	-0,455	-0,362
4,1	-0,592	-0,815
4,6	-0,840	-1,104
5,4	-1,436	-1,886

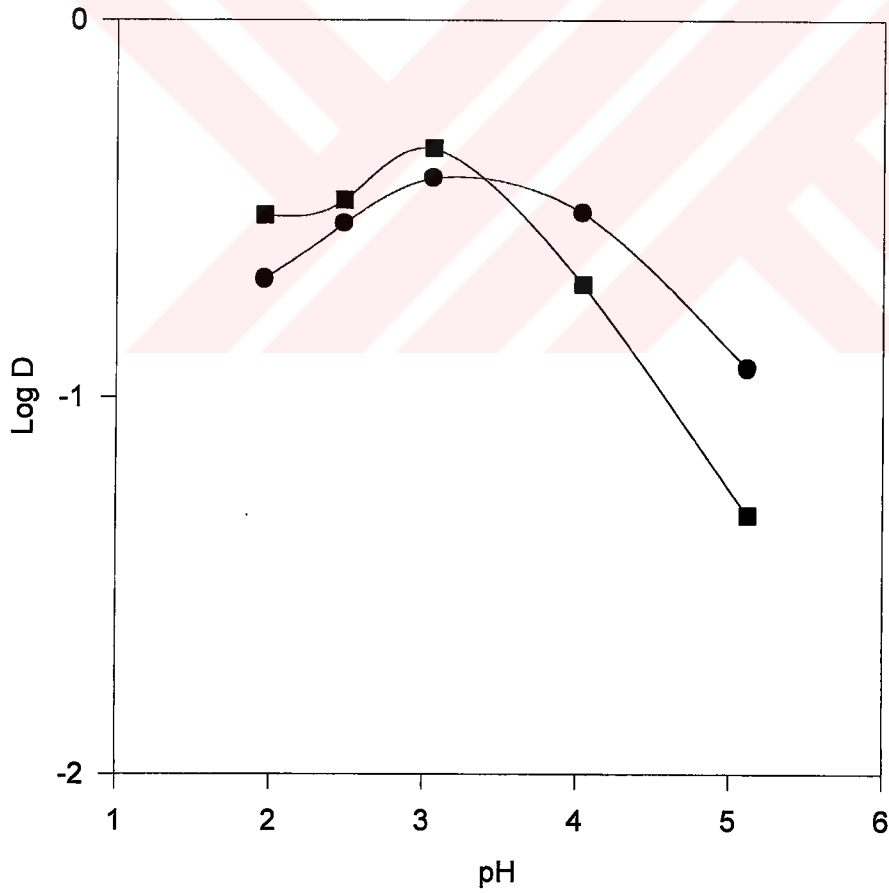


Şekil 63. Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.18. Bakırın Dağılım Oranı

Tablo 32. Bakır için log D değerleri (UV-Vis / kloroform)

pH	Log D	
	(3)	(5)
1,9	-0,687	-0,518
2,4	-0,540	-0,479
3,0	-0,421	-0,341
4,0	-0,512	-0,702
5,1	-0,924	-1,315

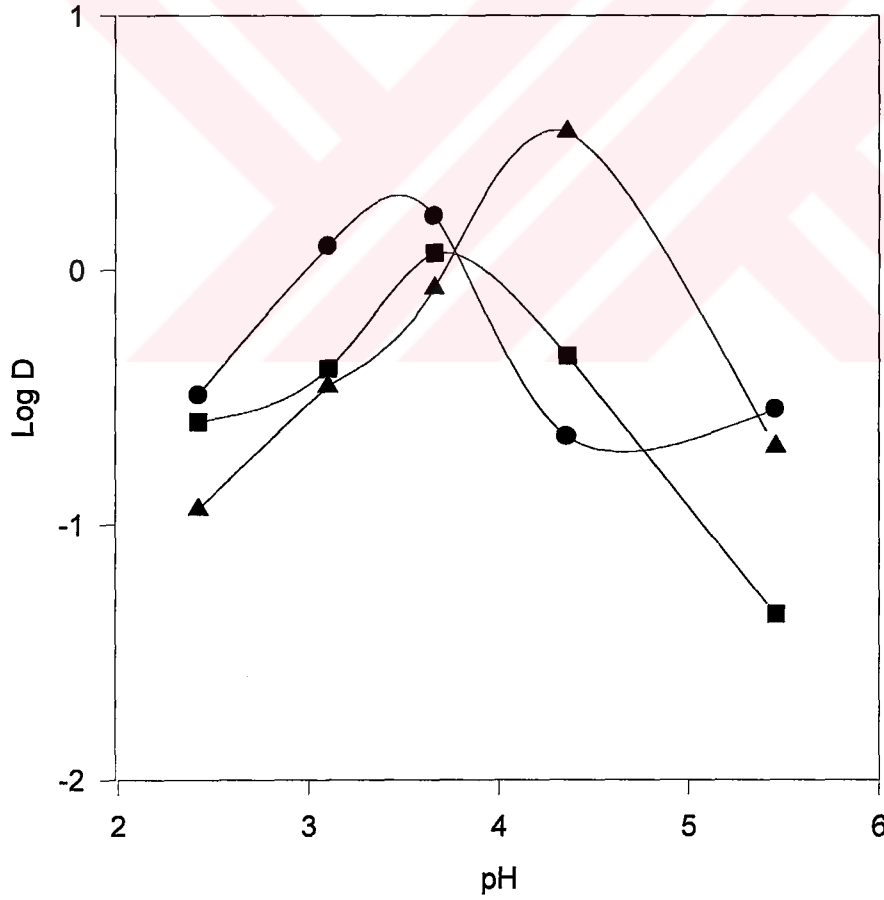


Şekil 64. Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.19. Kadmiyumun Dağılım Oranı

Tablo 33. Kadmiyum için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
2,4	-0,490	-0,597	-0,938
3,1	0,093	-0,390	-0,459
3,6	0,214	0,066	-0,072
4,3	-0,655	-0,339	0,544
5,4	-0,549	-1,351	-0,694

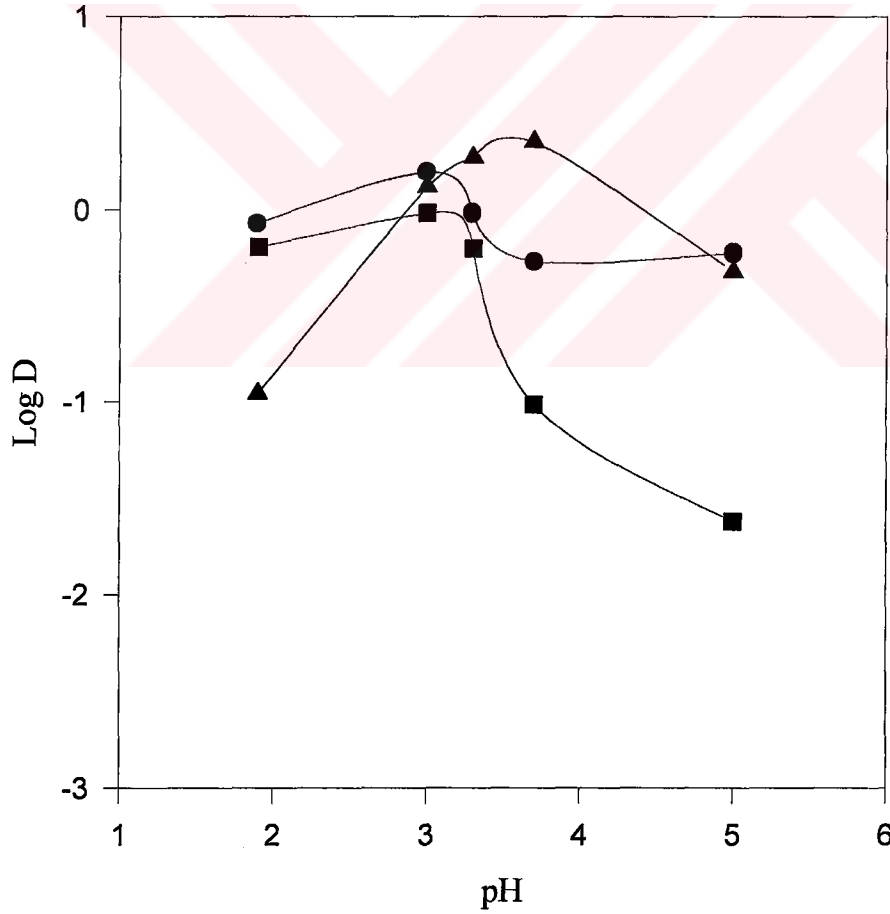


Şekil 65. Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.20. Kurşunun Dağılım Oranı

Tablo 34. Kurşun için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
1,9	0,112	-0,232	-0,956
3,0	0,209	-0,018	0,119
3,3	0,164	-0,201	0,271
3,7	0,469	-1,014	0,353
5,0	-0,226	-1,621	-0,320

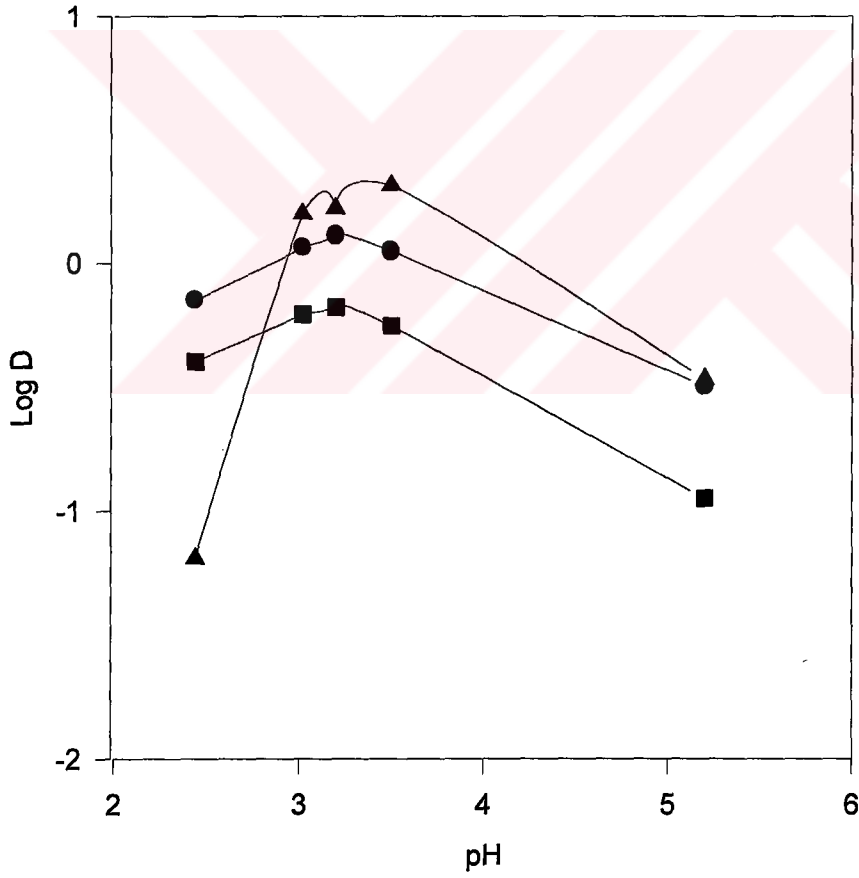


Şekil 66. Kurşunun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.21. Civanın Dağılıma Oranı

Tablo 35. Civa için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
2,4	-0,148	-0,396	-1,191
3,0	0,063	-0,206	0,199
3,2	0,112	-0,177	0,221
3,5	0,049	-0,252	0,314
5,2	-0,496	-0,950	-0,467

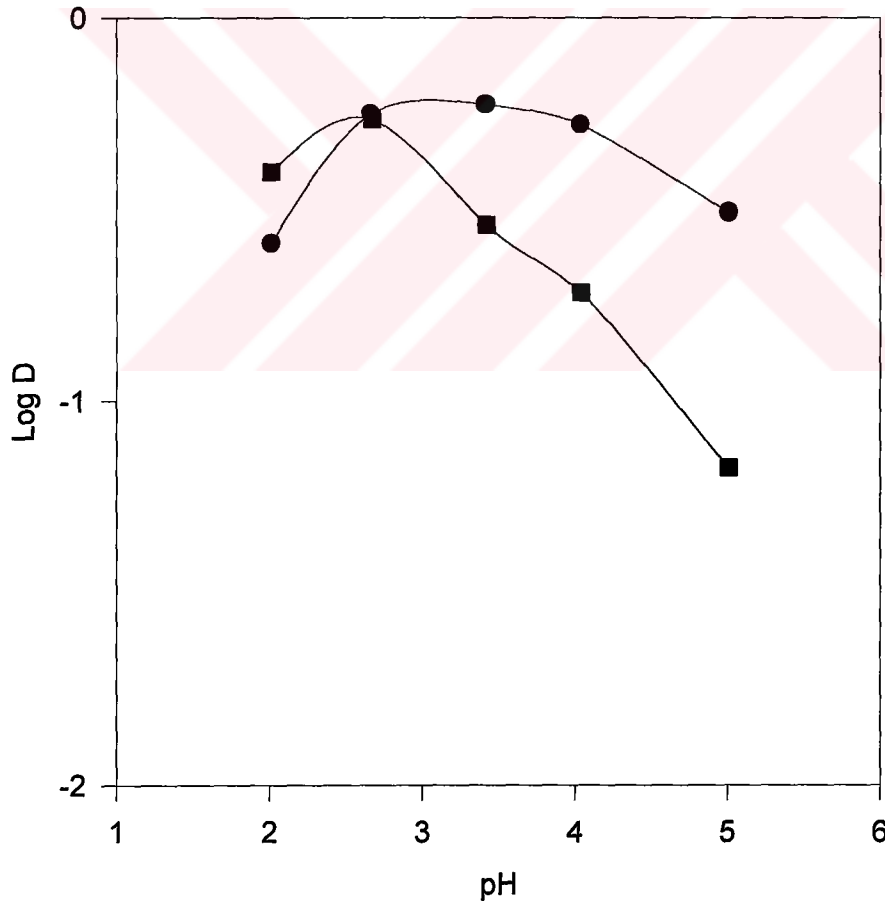


Şekil 67. Civanın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.2.22. Nikelin Dağılım Oranı

Tablo 36. Nikel için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	Log D	
	(3)	(5)
2,0	-0,590	-0,404
2,6	-0,249	-0,265
3,4	-0,227	-0,542
4,0	-0,279	-0,718
5,0	-0,509	-1,175

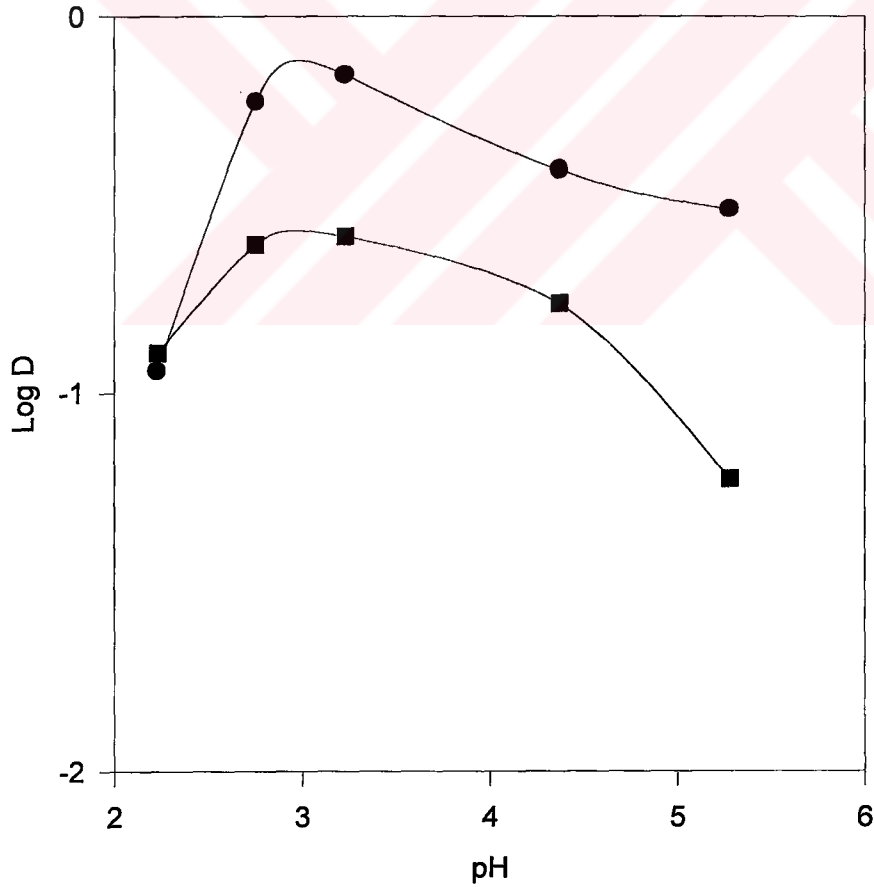


Şekil 68. Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.23. Çinkonun Dağılım Oranı

Tablo 37. Çinko için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	Log D	
	(3)	(5)
2,2	-0,941	-0,894
2,7	-0,225	-0,604
3,2	-0,154	-0,583
4,3	-0,405	-0,763
5,2	-0,511	-1,227

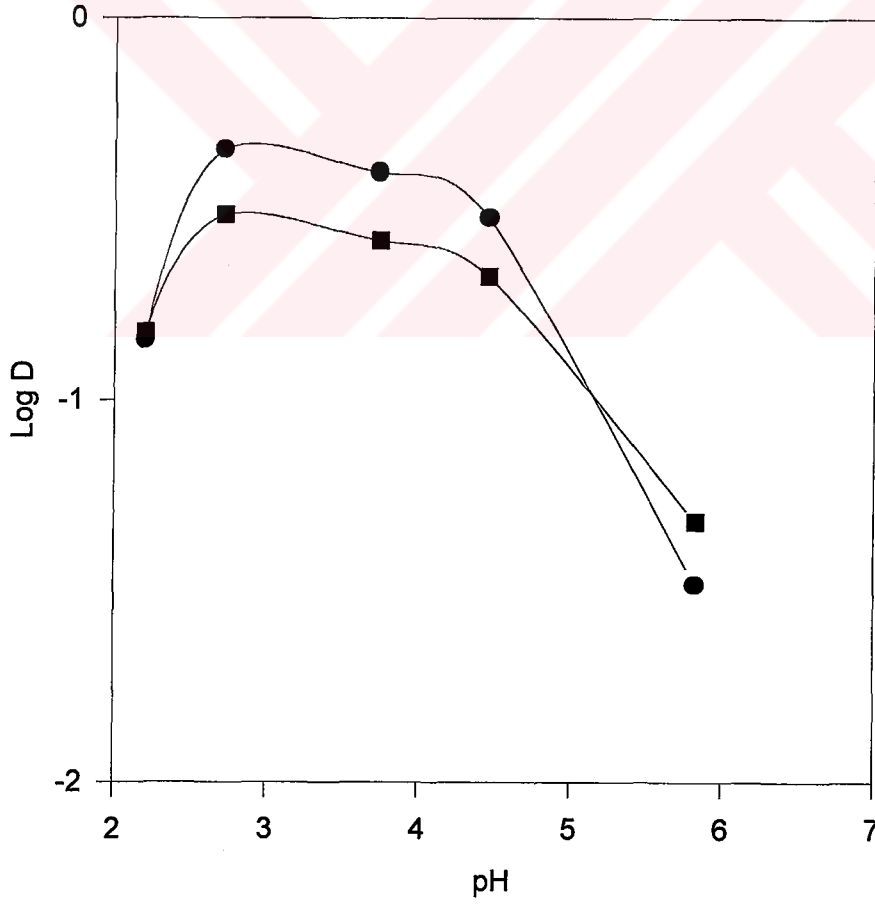


Şekil 69. Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.2.24. Bakırın Dağılım Oranı

Tablo 38. Bakır için log D değerleri (UV-Vis / diklormetan)

pH	Log D	
	(3)	(5)
2,2	-0,841	-0,822
2,7	-0,344	-0,515
3,7	-0,405	-0,583
4,4	-0,524	-0,676
5,8	-1,484	-1,319



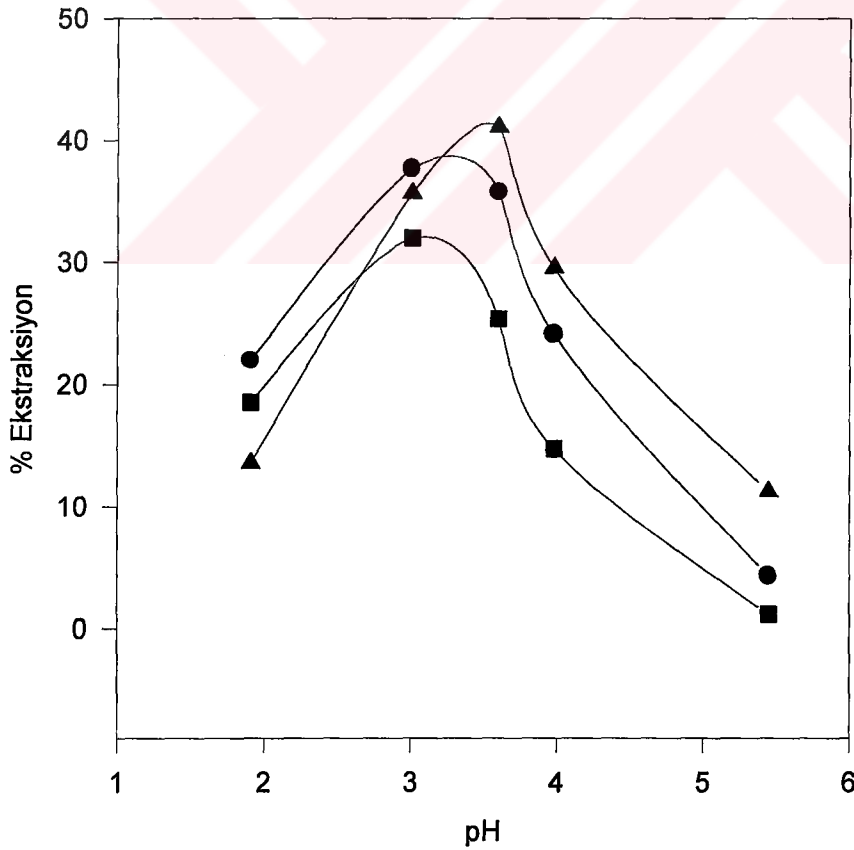
Şekil 70. Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (UV-Vis / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3. Ekstraksiyon Sonuçları (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Yöntem)

3.3.1. Kadmiyumun Ekstraksiyonu

Tablo 39. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
1,9	21±1	18±1	13±1
3,0	37±2	31±2	35±2
3,6	35±2	25±1	41±3
3,9	24±1	14±1	29±2
5,4	4±0	1±0	11±1

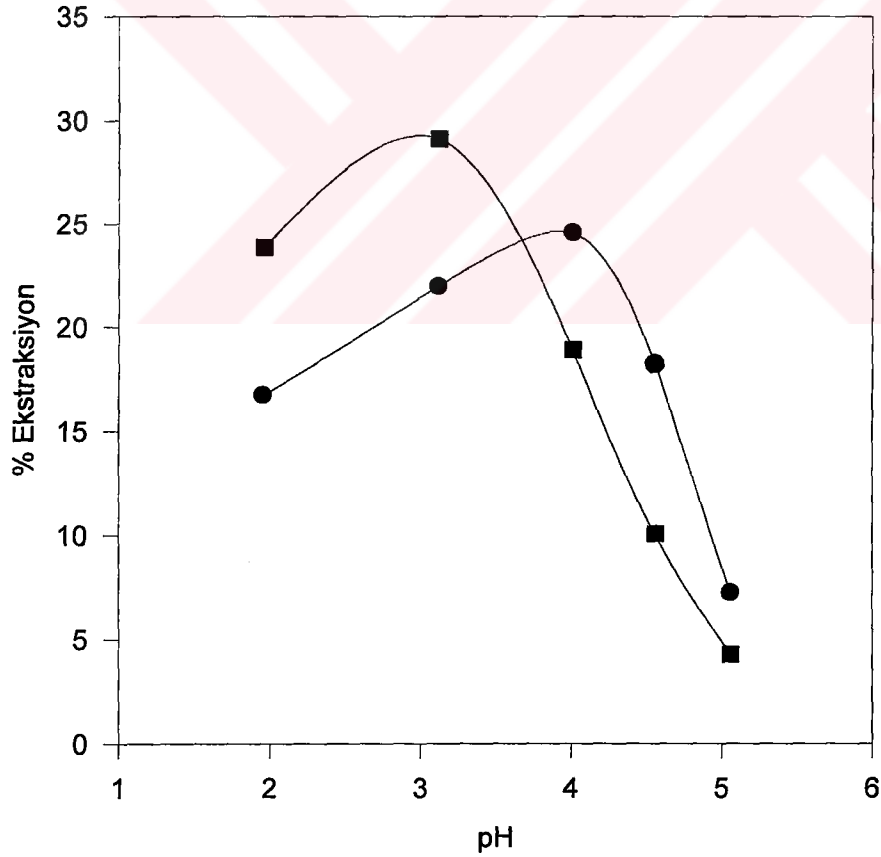


Şekil 71. Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.3.2. Nikelin Ekstraksiyonu

Tablo 40. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
1,9	16±1	23±1
3,1	21±1	29±2
4,0	24±1	18±1
4,5	18±1	10±0
5,0	7±0	4±0

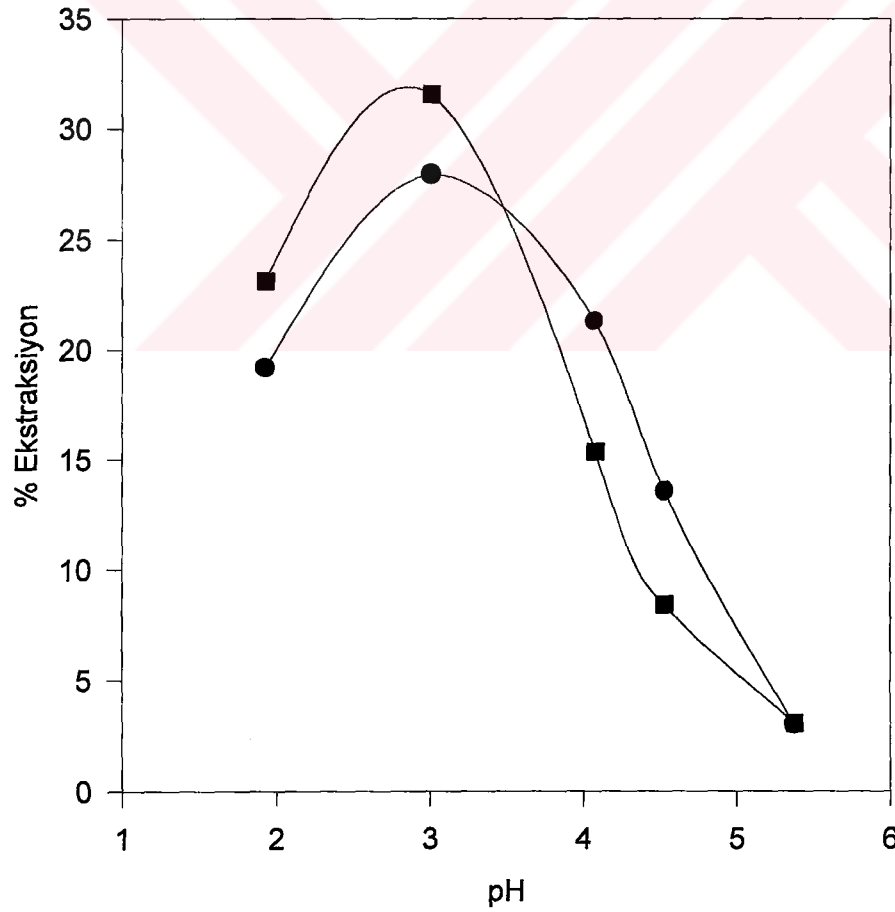


Şekil 72. Nikelin % ekstraksiyonununun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.3. Çinkonun Ekstraksiyonu

Tablo 41. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
1,9	19±1	23±1
3,0	27±1	31±2
4,0	21±1	15±1
4,5	13±1	8±0
5,3	3±0	3±0

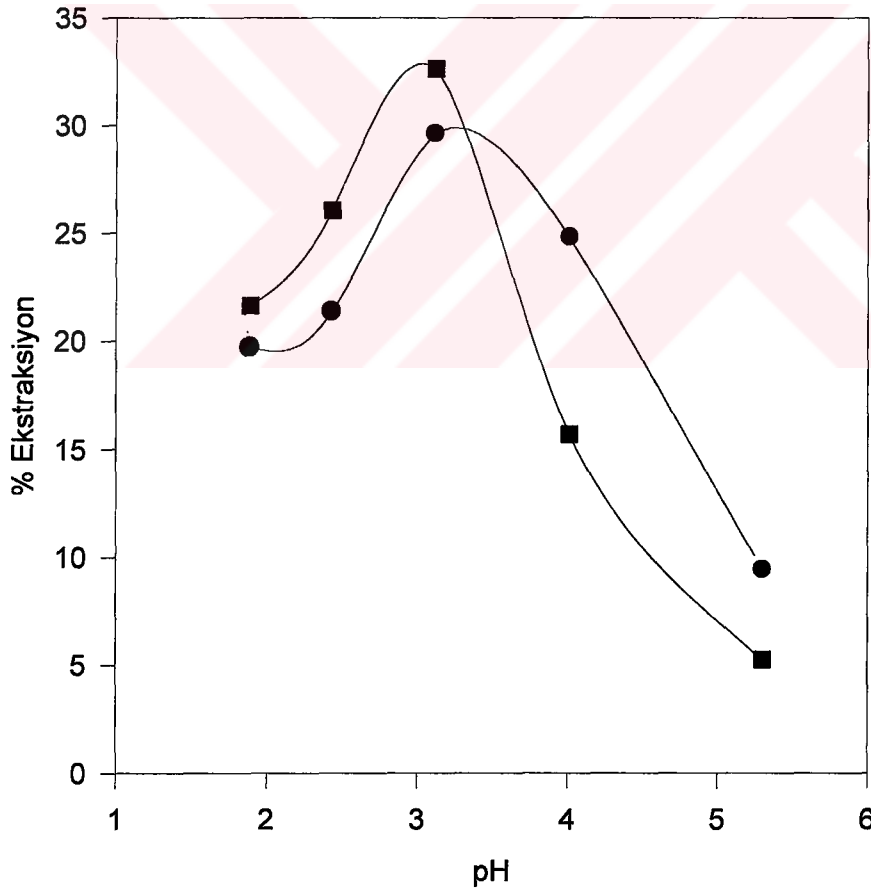


Şekil 73. Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.4. Bakırın Ekstraksiyonu

Tablo 42. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (AAS / kloroform)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
1,8	19±1	21±1
2,4	21±1	26±2
3,1	29±2	32±2
4,0	24±1	15±1
5,3	9±0	5±0

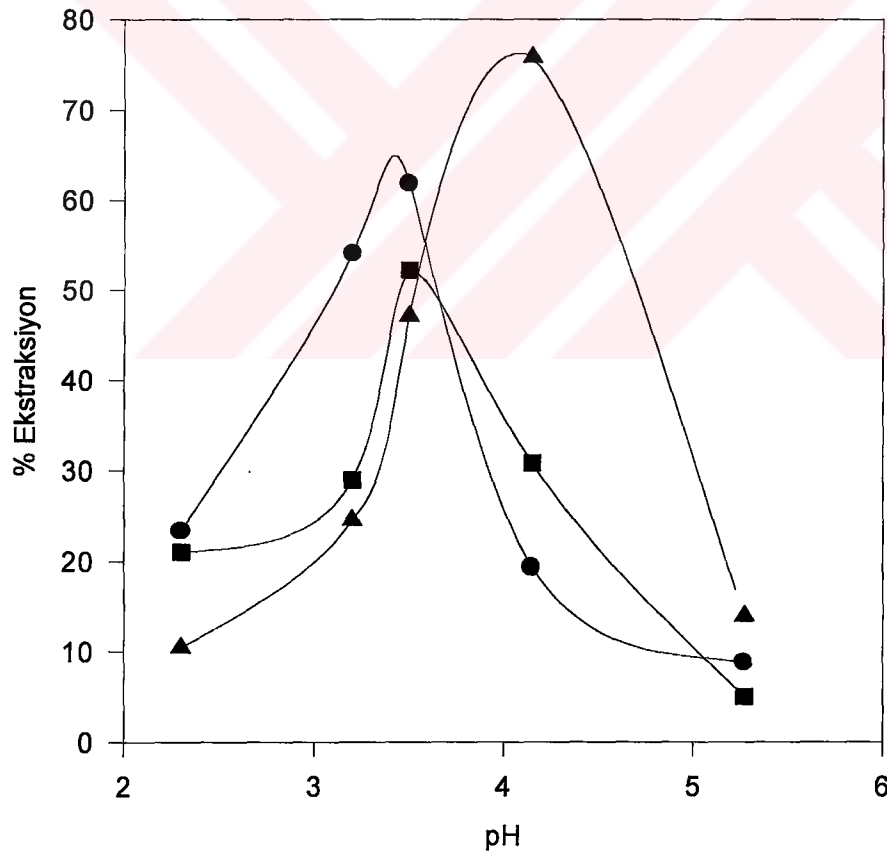


Şekil 74. Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.5. Kadmiyumun Ekstraksiyonu

Tablo 43. Kadmiyum için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)		
	(3)	(5)	(8)
2,3	23 \pm 1	21 \pm 1	10 \pm 0
3,2	54 \pm 3	28 \pm 1	24 \pm 1
3,5	61 \pm 5	52 \pm 4	47 \pm 3
4,1	19 \pm 1	30 \pm 1	75 \pm 6
5,2	8 \pm 0	5 \pm 0	13 \pm 1

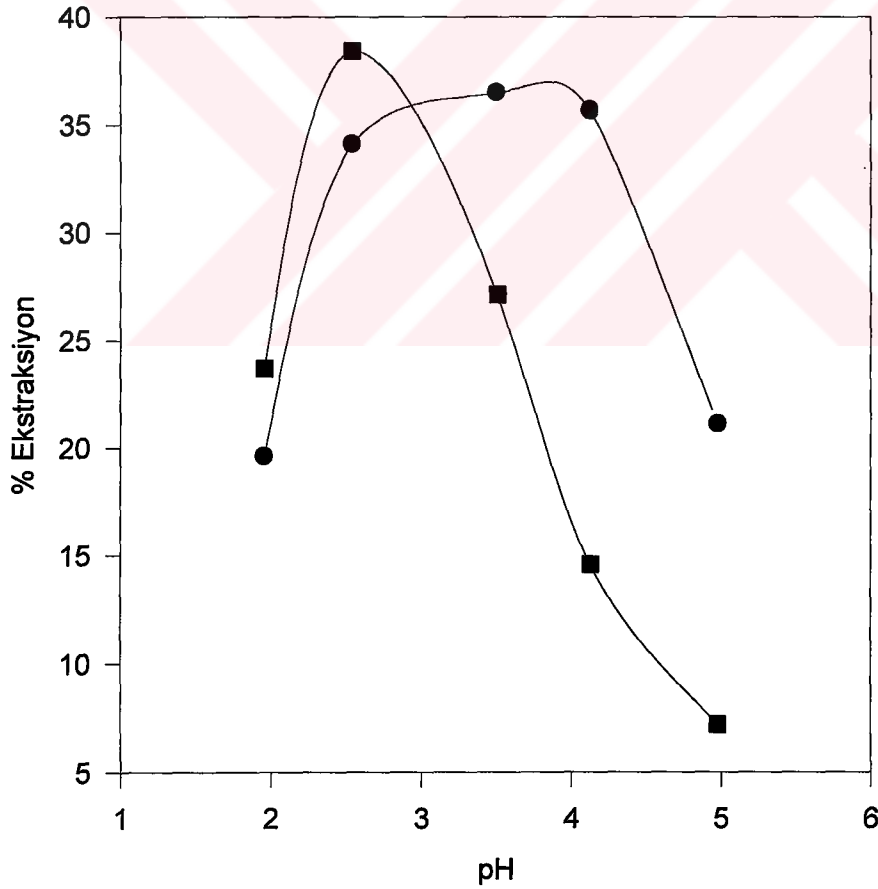


Şekil 75. Kadmiyumun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.3.6. Nikelin Ekstraksiyonu

Tablo 44. Nikel için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
1,9	19±1	23±1
2,5	34±2	38±3
3,5	36±2	27±2
4,1	35±2	14±1
4,9	21±1	7±0

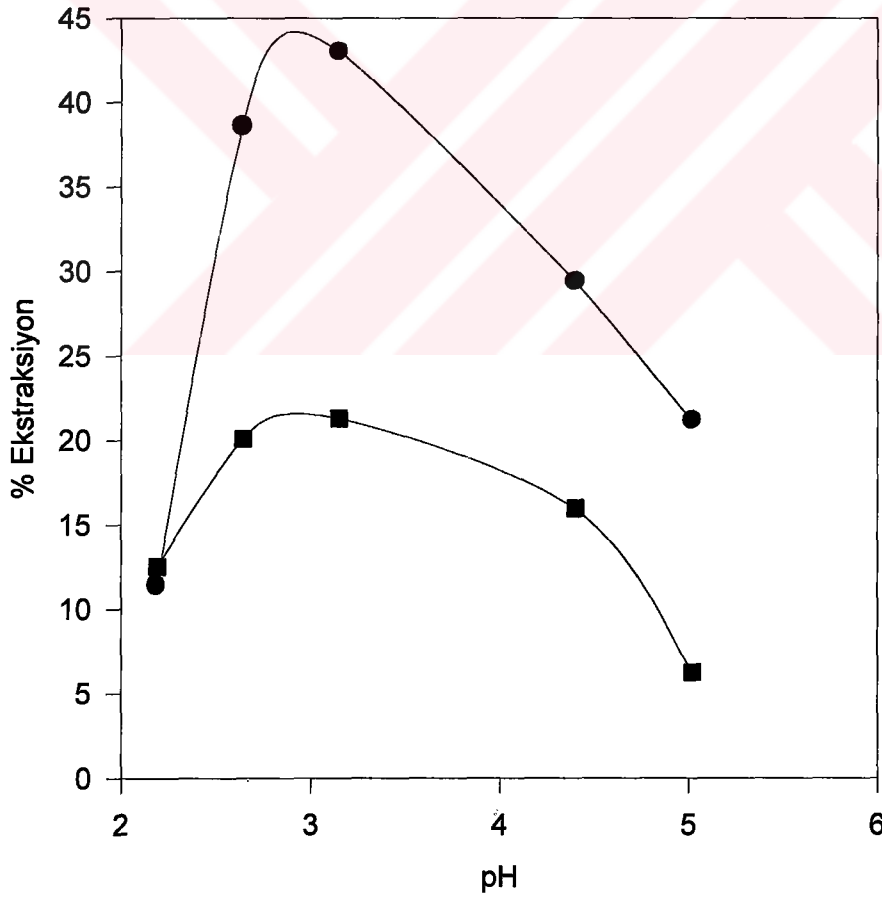


Şekil 76. Nikelin % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.7. Çinkonun Ekstraksiyonu

Tablo 45. Çinko için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
2,1	11 \pm 1	12 \pm 1
2,6	38 \pm 2	20 \pm 1
3,1	43 \pm 3	21 \pm 1
4,4	29 \pm 1	15 \pm 1
5,0	21 \pm 1	6 \pm 0

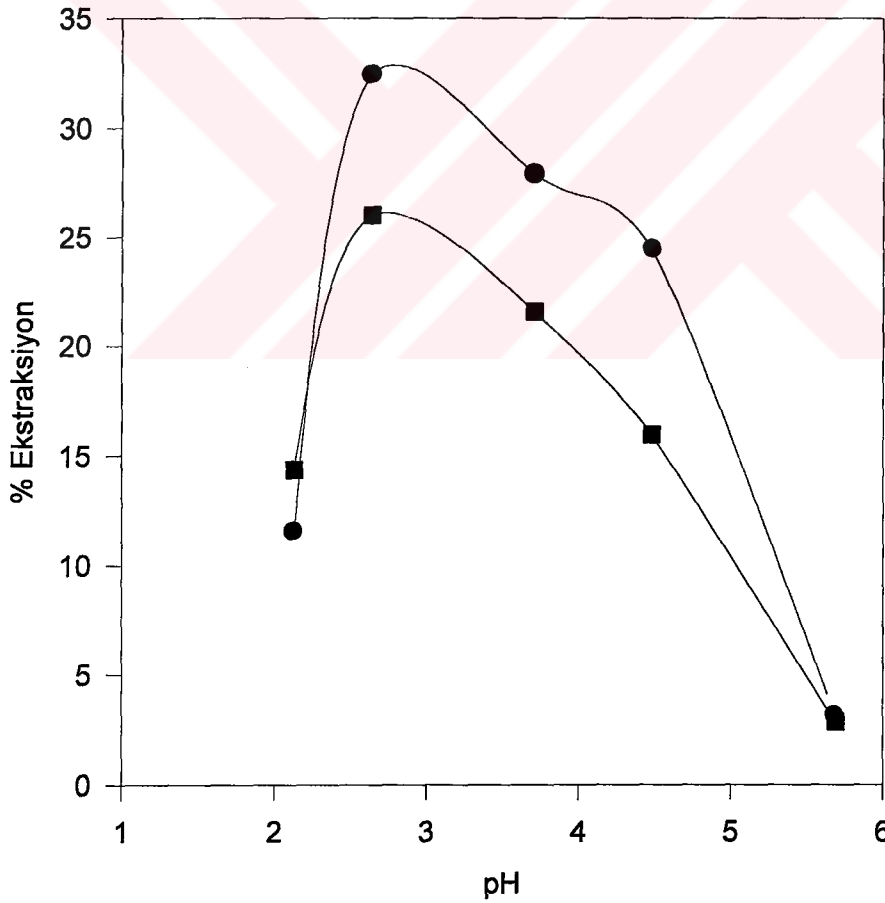


Şekil 77. Çinkonun % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.8. Bakırın Ekstraksiyonu

Tablo 46. Bakır için % ekstraksiyon değerleri (AAS / diklormetan)

pH	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)	
	(3)	(5)
2,1	11 \pm 1	14 \pm 1
2,6	32 \pm 2	26 \pm 2
3,7	27 \pm 1	21 \pm 1
4,4	24 \pm 1	15 \pm 1
5,6	3 \pm 0	3 \pm 0

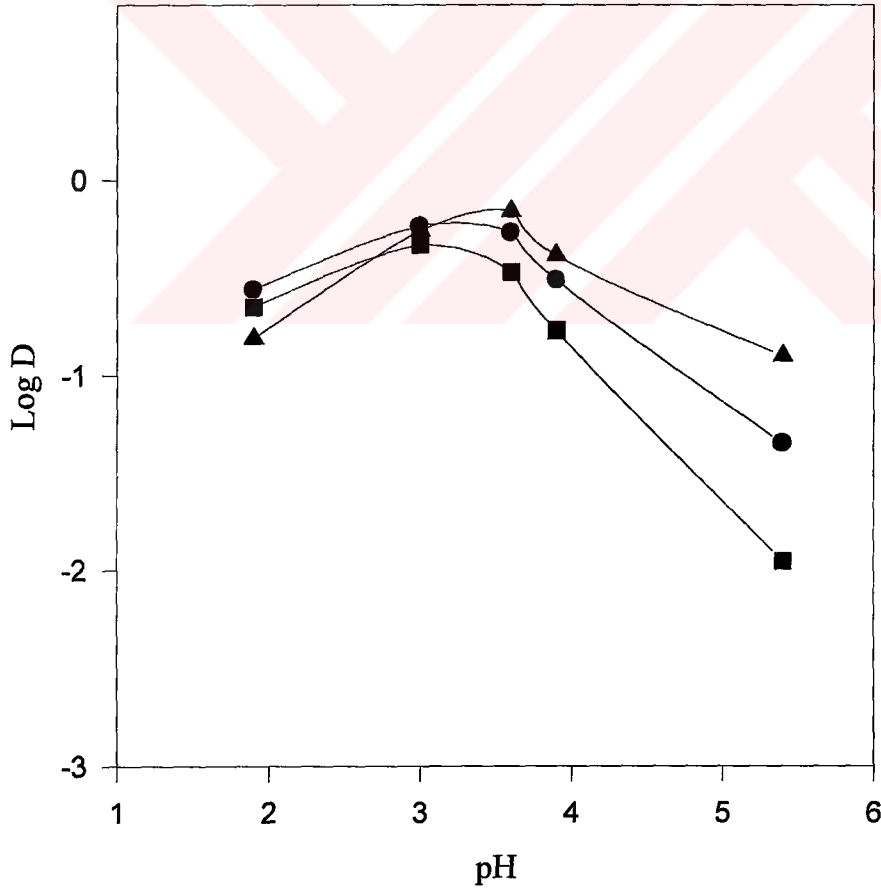


Şekil 78. Bakırın % ekstraksiyonunun pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
(● : (3) ligandı ■ : (5) ligandı)

3.3.9. Kadmiyumun Dağılıma Oranı

Tablo 47. Kadmiyum için log D değerleri (AAS / kloroform)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
1,9	-0,556	-0,647	-0,808
3,0	-0,218	-0,330	-0,256
3,6	0,256	-0,469	-0,157
3,9	-0,507	-0,768	-0,381
5,4	-1,351	-1,954	-0,898

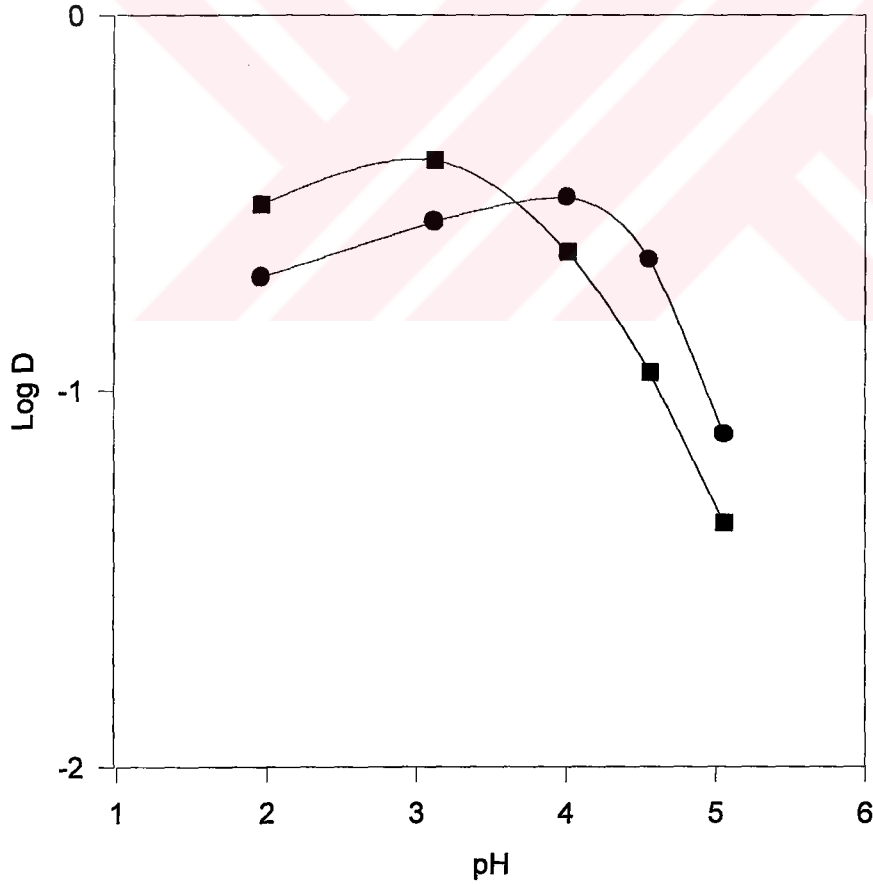


Şekil 79. Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.3.10. Nikelin Dağılıma Oranı

Tablo 48. Nikel için log D değerleri (AAS / kloroform)

pH	Log D	
	(3)	(5)
1,9	-0,699	-0,504
3,1	-0,550	-0,387
4,0	-0,487	-0,632
4,5	-0,653	-0,952
5,0	-1,117	-1,352

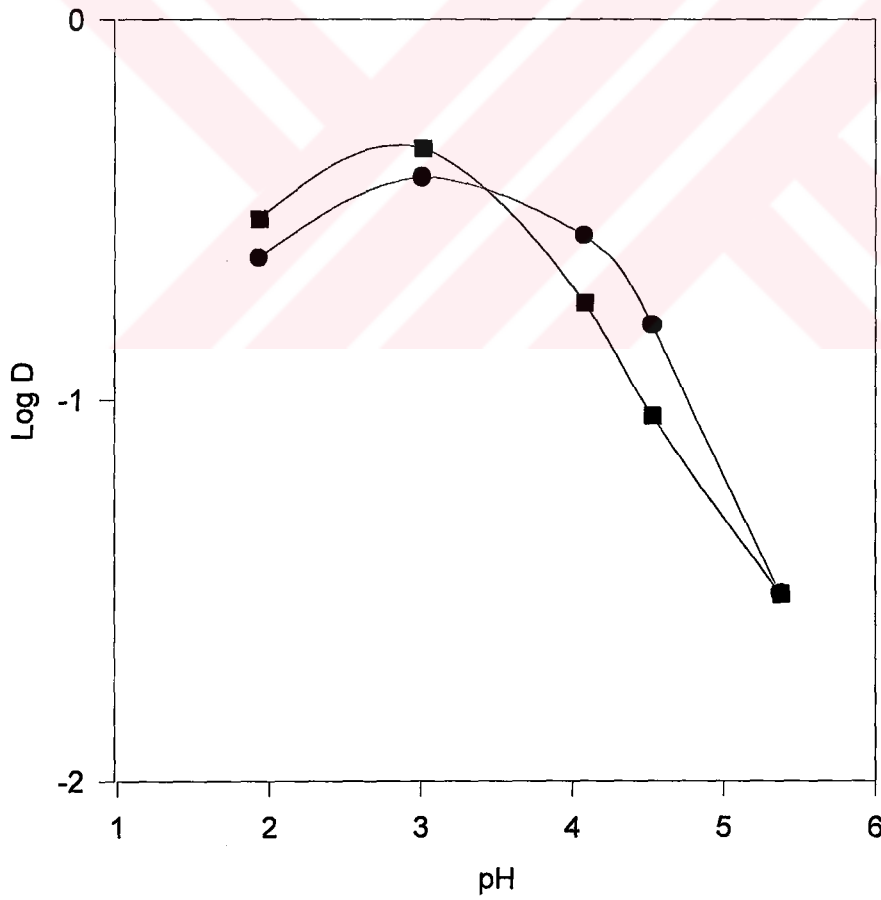


Şekil 80. Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.11. Çinkonun Dağılıma Oranı

Tablo 49. Çinko için log D değerleri (AAS / kloroform)

pH	Log D	
	(3)	(5)
1,9	-0,626	-0,524
3,0	-0,413	-0,337
4,0	-0,570	-0,746
4,5	-0,805	-1,042
5,3	-1,511	-1,511

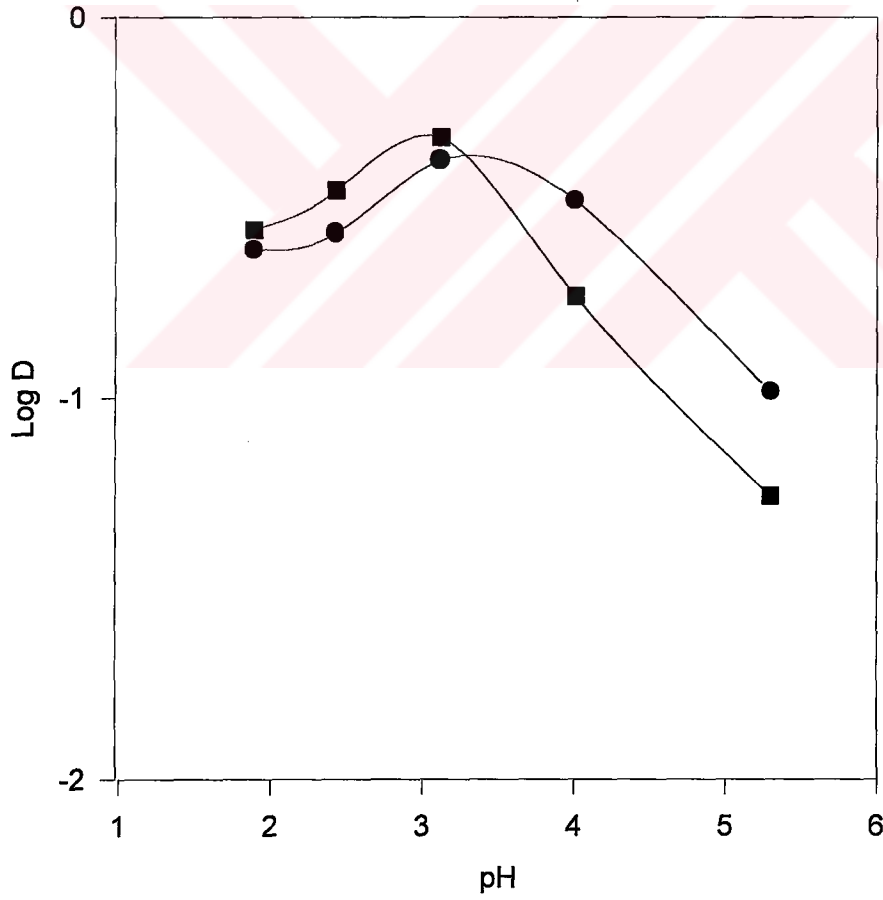


Şekil 81. Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.12. Bakırın Dağılım Oranı

Tablo 50. Bakır için Log D değerleri (AAS / kloroform)

pH	Log D	
	(3)	(5)
1,8	-0,610	-0,559
2,4	-0,566	-0,456
3,1	-0,376	-0,316
4,0	-0,482	-0,732
5,3	-0,983	-1,259

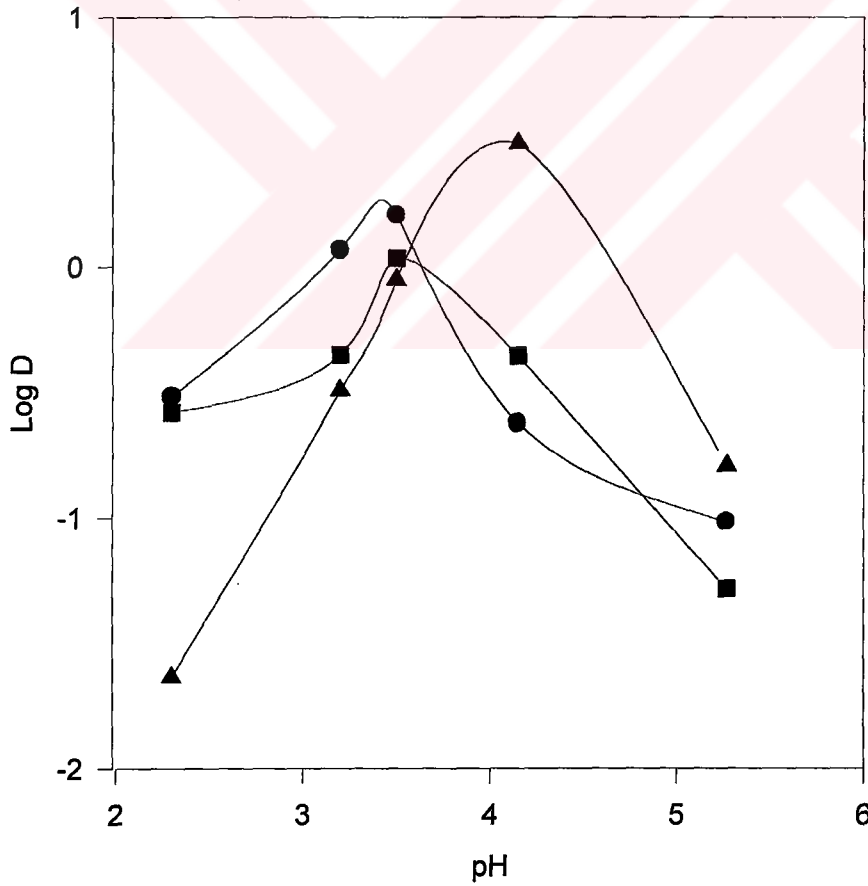


Şekil 82. Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / kloroform)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.13. Kadmiyumun Dağılıma Oranı

Tablo 51. Kadmiyum için log D değerleri (AAS / diklormetan)

pH	Log D		
	(3)	(5)	(8)
2,3	-0,516	-0,579	-1,635
3,2	0,070	-0,350	-0,490
3,5	0,210	0,035	-0,050
4,1	-0,621	-0,353	0,495
5,2	-1,018	-1,284	-0,791

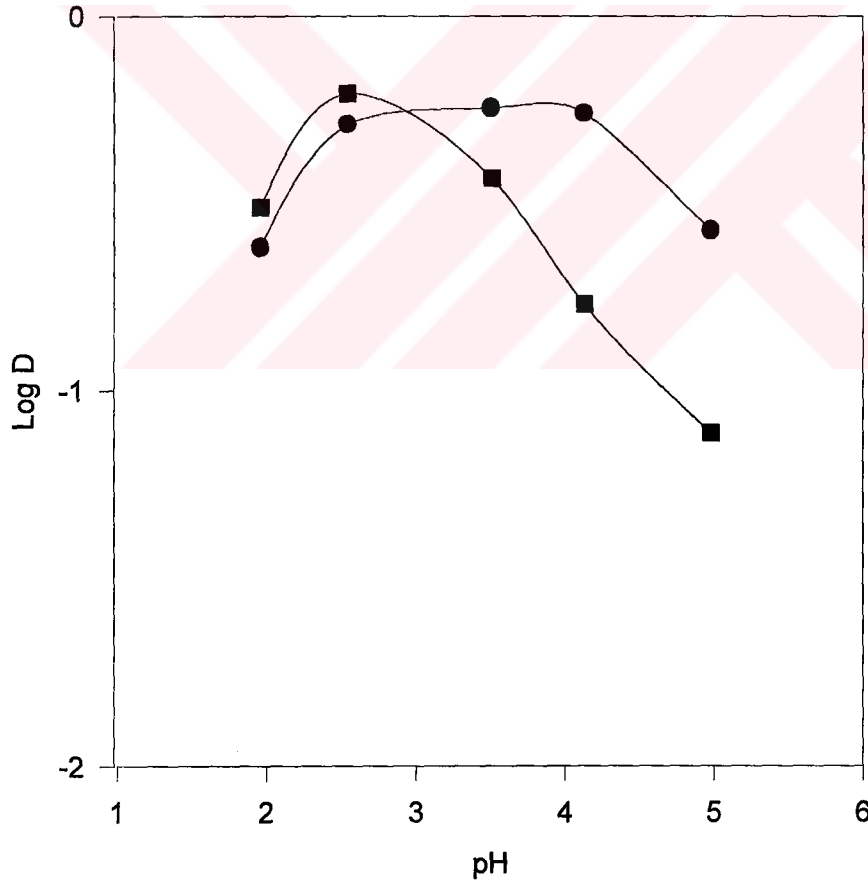


Şekil 83. Kadmiyumun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
 (●: (3) ligandı ■: (5) ligandı ▲: (8) ligandı)

3.3.14. Nikelin Dağılıma Oranı

Tablo 52. Nikel için log D değerleri (AAS / diklormetan)

pH	Log D	
	(3)	(5)
1,9	-0,616	-0,509
2,5	-0,288	-0,205
3,5	-0,243	-0,431
4,1	-0,256	-0,769
4,9	-0,571	-1,113

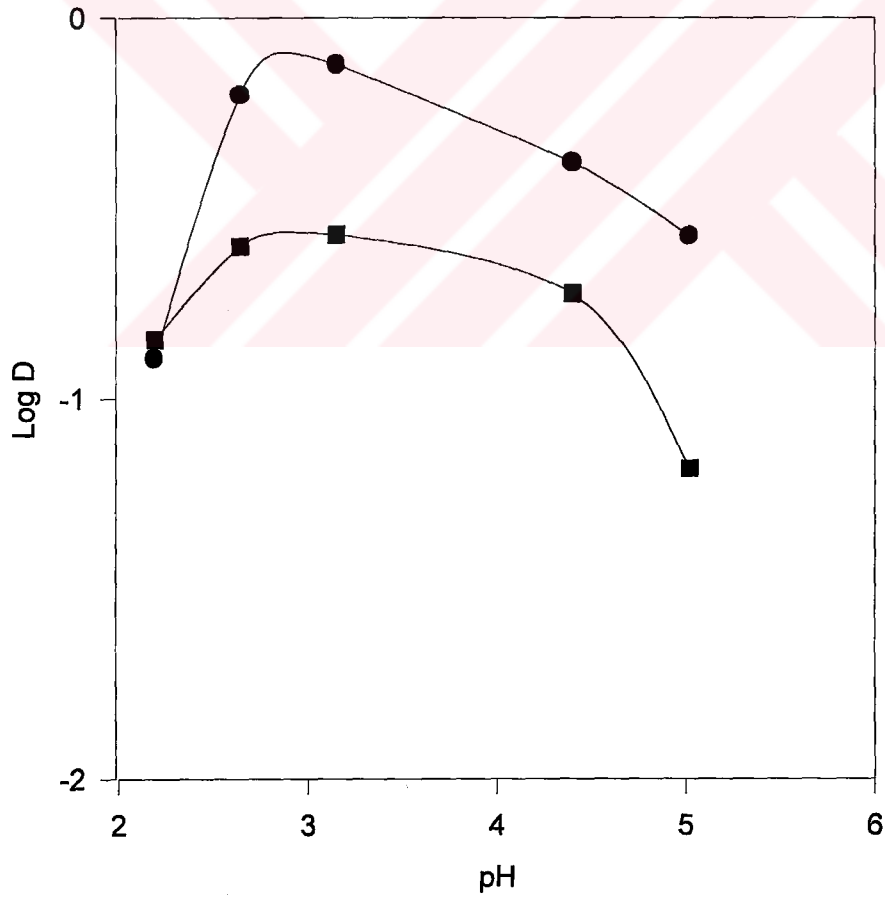


Şekil 84. Nikelin Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.15. Çinkonun Dağılım Oranı

Tablo 53. Çinko için log D değerleri (AAS / diklormetan)

pH	Log D	
	(3)	(5)
2,1	-0,894	-0,845
2,6	-0,203	-0,601
3,1	-0,123	-0,570
4,4	-0,380	-0,724
5,0	-0,573	-1,186

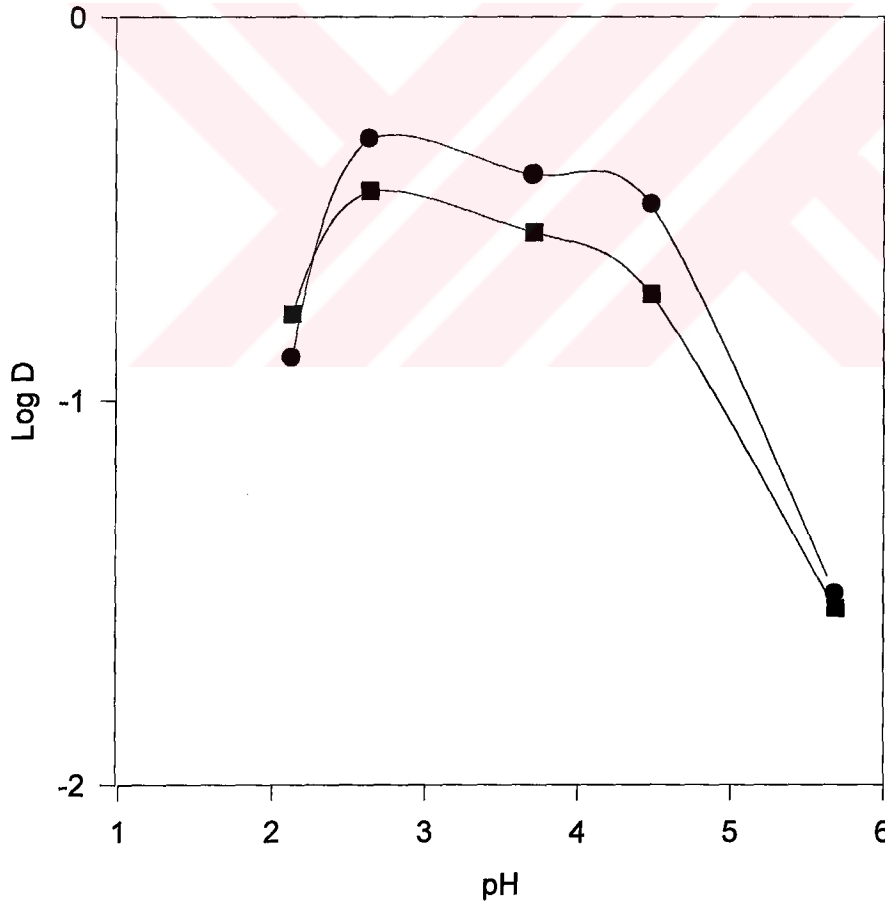


Şekil 85. Çinkonun Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.3.16. Bakırın Dağılım Oranı

Tablo 54. Bakır için log D değerleri (AAS / diklormetan)

pH	Log D	
	(3)	(5)
2,1	-0,888	-0,775
2,6	-0,319	-0,456
3,7	-0,413	-0,563
4,4	-0,491	-0,723
5,6	-1,502	-1,541



Şekil 86. Bakırın Log D değerlerinin pH'a bağlı değişimi (AAS / diklormetan)
(●: (3) ligandı ■: (5) ligandı)

3.4. Geri Kazanma Sonuçları

3.4.1. Kadmiyum İçin Geri Kazanma Sonuçları

Tablo 55. Kadmiyum için geri kazanım

(3)		(5)		(8)	
pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)
2.9	31±2	2.9	48±2	3.5	52±3

3.4.2. Kurşun İçin Geri Kazanma Sonuçları

Tablo 56. Kurşun için geri kazanım

(3)		(5)		(8)	
pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)
3.0	63±5	3.0	77±6	4.0	67±5

3.4.3. Civa İçin Geri Kazanma Sonuçları

Tablo 57. Civa için geri kazanım

(3)		(5)		(8)	
pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)
3.0	44±2	3.0	50±3	4.2	33±1

3.4.4. Nikel İçin Geri Kazanma Sonuçları

Tablo 58. Nikel için geri kazanım

(3)		(5)	
pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)
3.9	22±1	3.0	38±2

3.4.5. Çinko İçin Geri Kazanma Sonuçları

Tablo 59. Çinko için geri kazanım

(3)		(5)	
pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)
2.9	46±3	2.9	58±4

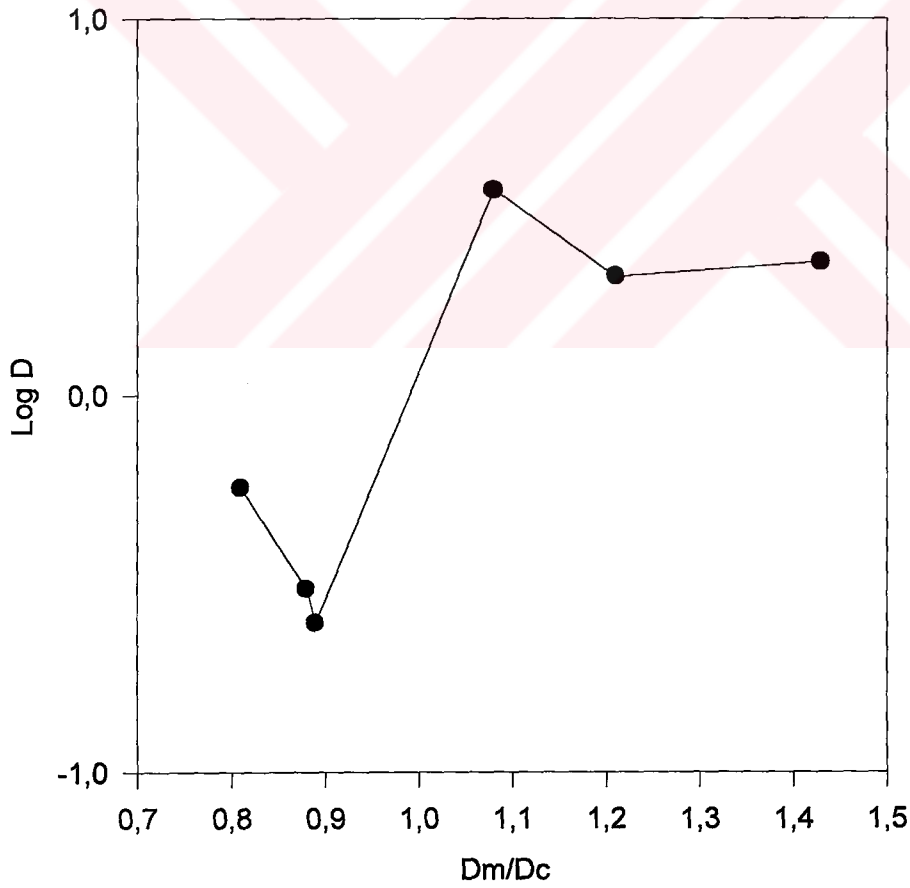
3.4.6. Bakır İçin Geri Kazanma Sonuçları

Tablo 60. Bakır için geri kazanım

(3)		(5)	
pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)	pH	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm SS$)
3.0	15±0	3.0	29±1

Tablo 61. (8) Bileşiminin D_m/D_c ye karşı Log D değerleri

Metal iyonu	D_m (Å)	(8) Ligandı	
		D_m/D_c	Log D
Pb^{2+}	2.66	1,43	0,353
Hg^{2+}	2.24	1,21	0,314
Cd^{2+}	2.06	1,08	0,544
Zn^{2+}	1.66	0,89	-0,583
Cu^{2+}	1.64	0,88	-0,515
Ni^{2+}	1.50	0,81	-0,265

Şekil 87. (8) Bileşiminin D_m/D_c değerlerinin Log D ile değişimi (UV-Vis / diklormetan)

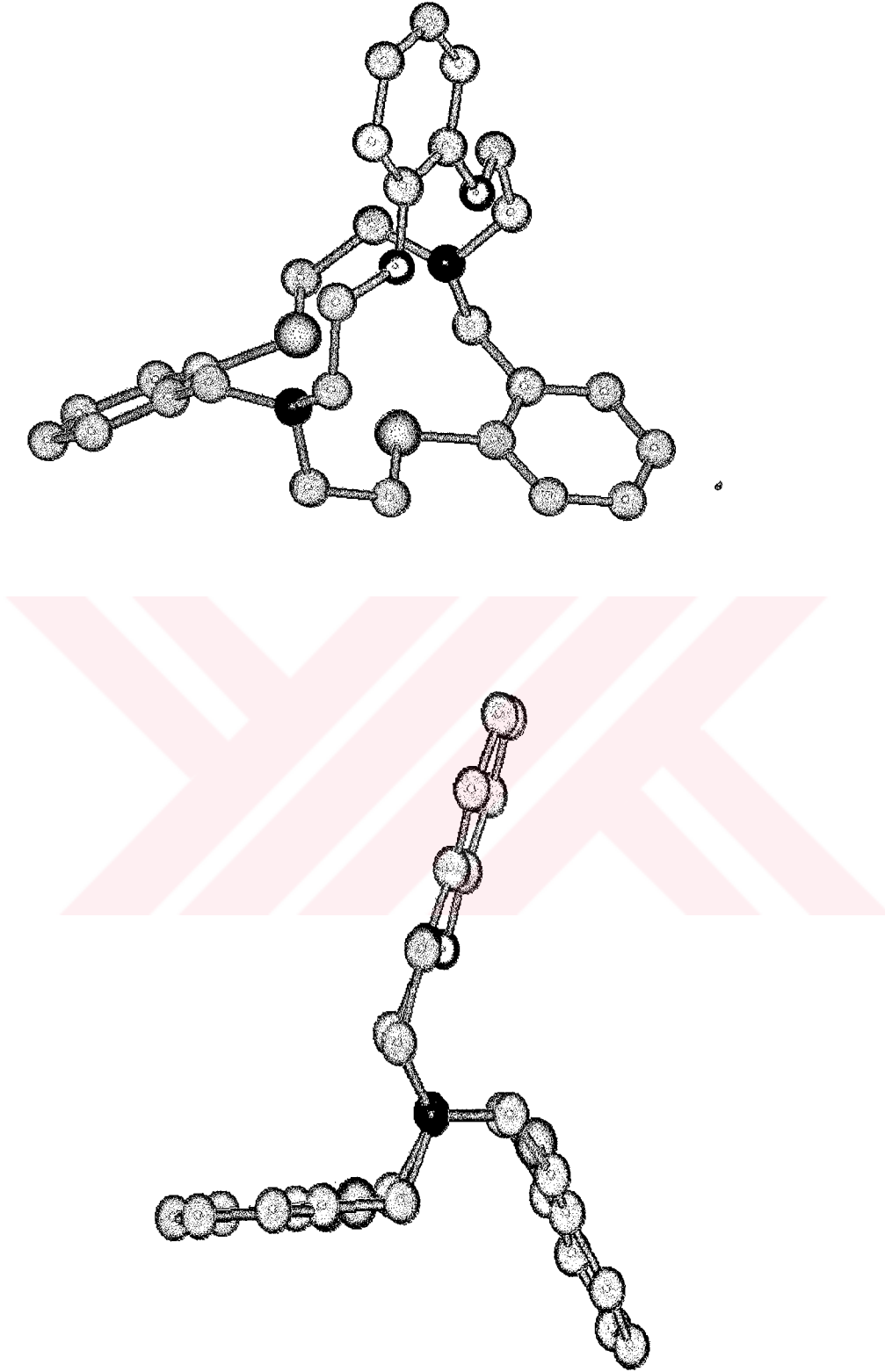
4. TARTIŞMA

Ekstraksiyonda kullanılan ligandların sentezi için başlangıç maddesi olarak sentezlenen (1) bileşiği 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen'in % 70'lik HNO₃ ile 60° C'de 7 saat karıştırılması ile elde edilmiştir. Literatürde mevcut olmayan bu maddenin IR spektrumunda 1395'da çıkan NO₂ sinyalinin başlangıç maddesi olan 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen'in IR spektrumunda görülmemesi ve benzer şekilde yine (1) bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda δ=7.85 δppm'de 2H integral değerinde aromatik bir singletin görülmesi (1) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. (1) Bileşiğinin kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin 324 [M]⁺ mevcudiyeti ve elementel analiz sonuçlarının hesaplanan ile uyum içinde olması yapıyı desteklemektedir.

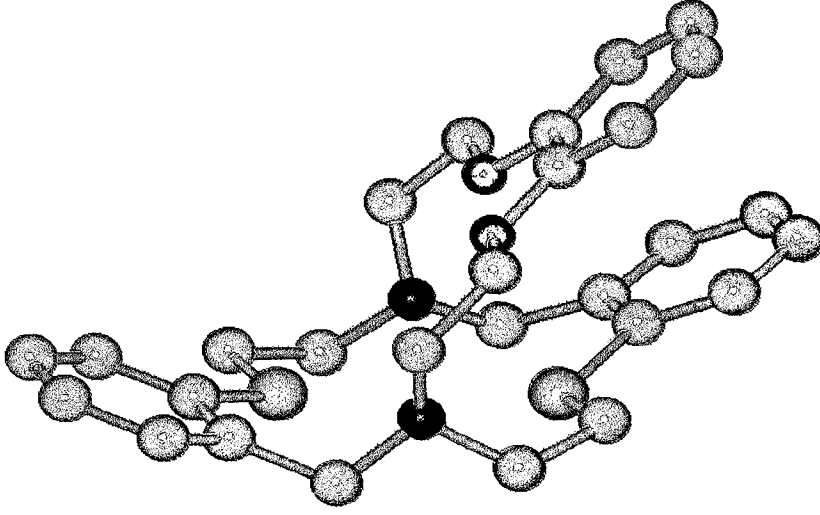
Reaksiyon için iyodür gruplarının daha kolay ayrılan gruplar olması sebebiyle 4,5-dinitro-1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen bileşiğinde klor atomlarının yerine iyot atomlarının bulunduğu 4,5-dinitro-1,2-bis(2-iyodoetoksi)benzen (2) bileşiğinin sentezlenmesi düşünülmüştür. (2) Bileşiğinin IR spektrumunda nitro grubuna ait sinyallerdeki kaymalar ve aynı şekilde ¹H NMR ve ¹³C NMR sinyallerinin yerlerindeki kaymalar ve kütle spektrumundaki 507 [M+1]⁺ da iyon pikinin mevcudiyeti ve elementel analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

(3) Bileşiğinin IR spektrumundan 1220-1287 cm⁻¹ arasında eterik sinyallerin görülmesi ve başlangıç maddelerinden amin bileşiğine ait NH sinyallerinin kaybolması ve nitro grubuna ait 1375 cm⁻¹ 'de NO₂ sinyallerinin görülmesi, benzer şekilde ¹H NMR spektrumundaki aromatik protonlar ve alifatik protonların integral değerlerinin beklenene uygun olması yapının doğru olduğunu göstermektedir. Yine (3) bileşiğinin kütle spektrumundaki 583 [M+1]⁺ da iyon pikinin mevcudiyeti ve elementel analiz sonuçlarının uygunluğu yapıyı desteklemektedir.

MM2, AMBER, PM3 moleküler mekanik ve AM1 kuantum kimyası yöntemlerine göre kriptanın substitüentsiz iskeletinin çok sayıda konformasyonlarının olduğu tarafımızdan belirlenmiştir. Bu yöntemlere göre bir çok bileşiğin yapısal konformasyonları belirlenebilmektedir [112]. Yukarıdaki yöntemlerden elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içerisinde olup en kararlı konformasyonun , benzen halkalarının birbirine göre anti- anti- anti- konumunda olduğu tespit edilmiştir [(Şekil 88), pervane konformasyonu].



Şekil 88. Substitüentsiz kriptandın pervane konformasyonunun ball-stick modeline göre iki açıdan görünüşü (mavi:N, sarı: S, kırmızı: O, yeşil: C)



Şekil 89. Substitüentsiz kriptandın sepet konformasyonunun ball-stick modeli ile iki açıdan Görünüşü (mavi:N, sarı: S, kırmızı: O, yeşil:C)

Diğer kararlı bir konformasyon benzen halkalarının anti-syn-syn şeklinde olduğu konformasyon [(Şekil 89), sepet konformasyonu] olup, bu konformasyon halinin Şekil 88'de görülen pervane konformasyonuna göre daha az kararlı olduğu AM1 kuantum kimyası yöntemiyle belirlenmiştir.

(3), (5) ve (8) bileşiğindeki metal iyonlarını içerisine alan makrosiklik halkaların konformasyonlarının da Şekil 88 ve Şekil 89'da gösterildiği hale çok yakın olduğu yapılan moleküler mekanik ve kuantum kimyası çalışmaları ile tespit edilmiştir.

(4) Bileşiğinin IR spektrumunda 660cm^{-1} 'de C-I sinyalinin görülmesi, ^1H NMR spektrumunda $\delta=3.41$ ppm'de $\text{CH}_2\text{-I}$ protonlarına ait tripletin görülmesi ve başlangıç maddesine ait $\text{CH}_2\text{-Cl}$ tripletinin kaybolması ve ayrıca kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin $461 [\text{M}]^+$ 'da görülmesi (4) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Ekstraksiyonda kullanılan ikinci ligand olan (5) bileşiğinin sentezi (3) bileşiğinin sentezine benzer şekilde literatüre uygun olarak yapılmıştır. (5) Bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç maddelerinden amin bileşiğine ait NH sinyalinin görülmemesi ve bunun yanında NO_2 grubuna ait 1337 cm^{-1} 'de NO_2 sinyalinin görülmesi ve $1278\text{-}1218$ arasında eterik yapıya ait sinyallerin görülmesi yapıyı desteklemektedir. (5) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda $\delta=4.22$ ppm'de O-CH_2 bağına ait 4H integral değerindeki triplet, $\delta=3.37$ ppm'de N-CH_2 bağına ait 8H integral değeri ve $\delta=2.74$ ppm'de S-CH_2 bağına ait 4H integral değerindeki triplet, kütle spektrumunda $537 [\text{M}]^+$ da moleküler iyon pikinin görülmesi ve elementel analiz sonuçlarının uygunluğu yapıyı doğrulamaktadır.

(6) Bileşiği (5) bileşiğinin $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de palladyum/aktif karbon ve %100'lük hidrazinhidratla kuru dioksandaki 8 saatlik reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda $3448\text{-}3365\text{ cm}^{-1}$ 'de NH_2 sinyallerinin görülmesi, nitro grubuna ait sinyallerin kaybolması, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=4.60$ ppm'de 2H integral değerinde NH_2 sinyalinin görülmesi, ^{13}C ve kütle spektrumunda $507 [\text{M}]^+$ da moleküler iyon pikinin görülmesi yapıyı desteklemektedir.

(6) Bileşiğine (E,E)- diklorantiglioksimin katılması ile elde edilen (7) bileşiği (oksim), yapısında aynı zamanda bir vic-dioksim grubu taşıyan ve iki makrobisiklik halka içeren simetrik bir kriptand bileşiği olup, literatürde daha önce benzerine rastlanmamıştır. (7) Bileşiğinin IR spektrumunda 3378 cm^{-1} 'de NH sinyalinin, 3242 cm^{-1} 'de OH sinyalinin mevcudiyeti, başlangıç maddesindeki amin sinyallerinin kaybolması, 1637 cm^{-1} 'de oksim grubuna ait C=N gerilim titreşimlerinin görülmesi ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=10.38$ ppm'de oksim protonlarına ait 2H integral değeri olan singletin mevcudiyeti yapıyı

doğrulamaktadır. ^{13}C -NMR spektrumundaki sinyallerin kimyasal kayma değerleri ve piklerin sayısının beklenene uygunluğu ve ayrıca kütle spektrumundaki $1098.4 [\text{M}]^+$ da moleküler iyon pikinin görülmesi ve elementel analiz sonuçlarının hesaplanan ile uyum içinde olması yapının doğruluğunu desteklemektedir.

(8) Bileşiği (7) bileşiğinin etanollü ortamda nikel kompleksi oluşturması ile elde edilmiştir. (8) Bileşiği ağır metallerin sulu ortamdan ekstraksiyonu amacıyla düşünülen hedef bileşiktir. Yapısında aynı zamanda bir vic-dioksim grubu ihtiva eden (7) bileşiğinin oksim grubu üzerinden nikel kompleksi oluşturularak serbest haldeki makrobisiklik kavitelere metal iyonlarının bağlanması suretiyle ağır metal ekstraksiyonunda kullanımı düşünülen bu bileşiğin, IR spektrumunda özellikle 1723 cm^{-1} 'de beklenen hidrojen bağlarına ait O..H - O eğilme titreşimlerinin görülmesi, ^1H -NMR spektrumunda $\delta=16.92$ ppm'de yine hidrojen köprüsüne ait 2H integral değerinde singletin görülmesi, özellikle oksim protonlarına ait $\delta=10.38$ ppm'deki singletin kaybolması ve kütle spektrumunda $2252.2 [\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin mevcudiyeti ile elementel analiz sonuçlarının beklenene uygunluğu yapıyı doğrulamaktadır.

Bu çalışma için sentezlenen (3), (5), (8) ligandları ile kadmiyum, kurşun, civa, nikel, çinko ve bakır gibi geçiş metalleri ile ağır metallerin sulu ortamdan ekstraksiyonu çalışmaları pH'ya ve çözücüye bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ve AAS ile ölçülmüş olup, sonuçlar pH ile çözücü faktörlerine bağlı olarak çeşitli tablo ve grafiklerle gösterilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde bu üç ligandın pH=2-5 arasında sulu ortamdan kloroform ortamına metal iyonlarını ekstrakte etme yüzdeleri UV-Vis spektrofotometresi ile hesaplanmıştır.

Gerek Tablo 15 ile Tablo 20 arasında verilen % ekstraksiyon değerleri ve gerekse Şekil 47 ile Şekil 52 arasında verilen grafikler UV-Vis spektrofotometresine göre ligand çözücüsü kloroform olduğu durumdaki % ekstraksiyon değerlerini gösterir. Buna göre Tablo 15'de (3) ve (5) ligandlarının kadmiyumu pH=2.9'da en iyi ekstrakte ettiği (sırasıyla %36, % 30) , (8) ligandının ise pH=3.5'de en iyi ekstrakte ettiği (% 40) görülmektedir. Tablo 16'da kurşun için en iyi ekstraksiyonun (3) ve (5) ligandları için pH= 3.0'da (sırasıyla % 55, % 44) ve (8) ligandı için pH=4.0' da (% 56) gerçekleşmiştir. Tablo 17'de civa için yapılan denemelerde (3) ve (5) ligandları için maksimum ekstraksiyon pH=3.0'da (sırasıyla % 51, % 52) ve (8) ligandı için pH=4.2'de % 61 ile gerçekleşmiştir. Tablo 18'de nikelin en iyi ekstrakte edildiği pH (3) bileşiği için 3.9 (% 23), (4) bileşiği için pH=3.0 (%

28) dir. Tablo 19'da çinkonun ekstraksiyon denemelerinde en iyi ekstrakte edilebilme yüzdesi (3) ve (5) bileşiği için $pH=2.9$ 'da ortaya çıkar (Sırasıyla % 26 ve % 30). Tablo 20'de bakırın en iyi ekstrakte edildiği pH yine (3) ve (5) bileşiği için $pH=3.0$ (Sırasıyla % 27 ve % 31) dır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ligand çözücüsünün diklormetan olduğu, $pH=2-5$ arasındaki numunelerin UV-Vis spektrofotometresi ile ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre Tablo 21'de kadmiyum için en iyi ekstrakte edilme pH 'sı (3) ve (5) ligandları için $pH=3.6$ (sırasıyla % 62, % 53) dir. (8) Ligandının kadmiyumu maksimum ekstrakte ettiği pH ise 4.3 (%78) dir.

Tablo 22'de kurşun için yapılan denemelerde en iyi ekstraksiyonun gerçekleştiği pH (3) ve (5) ligandları için 3.0 (sırasıyla % 61, % 49) dir. (8) Ligandı için ise bu pH 3.7 (%69) dir. Tablo 23'de civanın en iyi ekstrakte edildiği pH (3) ve (5) ligandı için $pH=3.2$ (sırasıyla % 56, %40) dir. (8) ligandı için ise $pH=3.5$ (%67) dir. Tablo 24'de nikel için yapılan ölçümlerde en iyi ekstrakte edildiği pH (3) ve (5) ligandları için 3.4 (sırasıyla %37, %26) dir. Tablo 25'de çinkonun en iyi ekstrakte edildiği pH (3) ve (5) ligandları için 3.2 (sırasıyla % 41, % 20) dir. Tablo 26'da bakırın maksimum ekstrakte olduğu pH yine (3) ve (5) ligandları için 2.72 (sırasıyla % 31, % 23) dir. Şekil 53-58 arasındaki grafikler bu tablolara ait grafiklerdir.

Tablo 15-26 ile Tablo 39-46 arasındaki tablolardaki değerler ve Şekil 47-58 ile Şekil 71-78 arasındaki grafikler incelendiğinde AAS ile yapılan ölçümlerde bulunan % ekstraksiyon sonuçlarının her bir metal için UV-Vis spektrofotometresi ile bulunan sonuçlarla pH 'lara bağlı olarak uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 27'de kadmiyum için (3) ve (5) ligandı için $pH=2.9$ 'a kadar Log D değerlerinde artma bu pH 'dan sonra azalmalar görülmektedir. Benzer şekilde (8) ligandı için $pH=3.5$ 'a kadar bir artış, sonra azalma göze çarpmaktadır. Bu pH 'lar önceden belirlendiği gibi maksimum ekstraksiyonun olduğu pH 'lardır. Tablo 28'de kurşunun Log D değerleri incelendiğinde (3) ve (5) ligandları için $pH=3.0$ 'a kadar bir artma bu pH 'dan sonra azalma görülmektedir. (8) Ligandı içinse $pH=4.0$ 'da en büyük Log D değerine rastlanmaktadır. Bu pH 'dan sonraki Log D değerlerindeki azalma ekstraksiyon yüzdelilerindeki azalmaya karşılık gelmektedir. Benzer şekilde Tablo 29'daki civanın (3) ve (5) ligandları için en büyük Log D değeri $pH=3.0$ 'da, (8) bileşiği içinse $pH=4.2$ 'de görülmektedir. pH 'lar maksimum ekstraksiyonun olduğu pH 'lara karşılık gelmektedir. Nikelin Log D değerleri Tablo 30'da incelendiğinde (3) ligandı için $pH=3.9$ 'da , (5) ligandı

için $\text{pH}=3.0$ 'da en yüksek değere ulaştıkları görülmektedir. Bu pH 'lar yine maksimum ekstraksiyonun olduğu pH 'lardır. Çinko için bulunan Log D değerleri Tablo 31'de görülmektedir. Buradan (3) ve (5) ligandlarının her ikisi içinde maksimum ekstraksiyon olduğu pH 'nın 2.9 olduğu göze çarpar. Bu pH ' a kadar Log D değerleri artarken bu pH 'dan sonra her iki ligand için azalmaktadır.

Bakır için Tablo 32'de görülen Log D değerlerinden (3) ve (5) ligandları için maksimum ekstraksiyonun olduğu pH 'nın en yüksek Log D değerine karşılık gelen $\text{pH}=3.0$ olduğu görülür.

Tablo 33 ile Tablo 38 ve Şekil 65 ile Şekil 70 arasındaki grafikler incelendiğinde UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerin sonuçlarına göre bulunan Log D değerlerinin pH 'ya bağlı olarak değişimi ortaya çıkar. Bu tablolarda ligand çözücüsü olarak diklormetan kullanılan denemelerin sonuçları verilmiştir.

Tablo 33'de kadmiyumun en yüksek Log D değeri (3) ve (5) ligandı için $\text{pH}=3.6$ 'da, (7) ligandı için $\text{pH}=4.3$ 'de görülmüştür. Bu pH 'lar kadmiyumun diklormetan ortamına en iyi ekstrakte olduğu pH 'lara karşılık gelmektedir. Tablo 34'de kurşun için en yüksek Log D değerleri (3) ve (5) ligandları $\text{pH}=3.0$ 'da (8) ligandı için 3.7'de ortaya çıkmaktadır. Bu pH 'lara kadar Log D değerleri artarken bundan sonraki yüksek pH 'larda azaldığı görülür. Tablo 35'de civanın Log D değerleri görülmektedir. Bu değerlerden en yüksek Log D değeri (3) ve (5) ligandı için $\text{pH}=3.2$ 'de , (8) ligandı içinse $\text{pH}=3.5$ 'de görülmektedir. Bu pH 'lar civanın diklormetan ortamına maksimum ekstrakte edildiği pH 'lardır. Tablo 36'da nikelin Log D değerleri verilmiştir. Burada (3) ve (5) ligandları için $\text{pH}=3.4$ 'e kadar artma bu pH 'lardan sonra azalma görülmektedir. Bu pH 'lar maksimum ekstraksiyon olduğu pH 'lardır. Tablo 37'de çinkonun Log D değerleri görülmektedir. Burada maksimum ekstraksiyonun olduğu pH 'nın (3) ve (5) ligandları için en yüksek Log D değerinin bulunduğu $\text{pH}=3.2$ olduğu göze çarpmaktadır. Tablo 38'de bakırın Log D değerleri incelendiğinde (3) ve (5) ligandları için $\text{pH}=2.7$ 'de en yüksek değerler görülür. Bu değerler maksimum ekstraksiyonun olduğu pH 'a ait olan Log D değerleridir.

Genel olarak ağır metallerin ekstraksiyonunda kullanılması amacıyla sentezlenmiş bu ligandlardan (3) ve (5) ligandlarının en iyi ekstrakte etme özelliğinin gerek UV-Vis spektrofotometresi ve gerekse AAS ile yapılan ölçüm sonuçlarıyla doğrulandığı üzere $\text{pH}=3$ civarında olduğu, buna karşılık (8) ligandının bu metalleri en iyi ekstrakte ettiği pH 'ın ise $\text{pH}=4$ civarında olduğu belirlenmiştir.

Yine bu ligandların sulu fazdan organik faza metalleri ekstraksiyonunda kloroform ile diklormetan çözücülerinin karşılaştırılması da söz konusu olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre diklormetanın bu metalleri bu ligandlarla pH=2-5 arasında kloroforma göre daha iyi ekstrakte etme özelliği gösterdiği gözle çarpılmaktadır. Bu farklılığın çözücülerin farklı solvatasyon özelliklerinden ileri gelebileceği düşünülmektedir.

Sentezlemiş olduğumuz kriptand türü makrosikliklerin özellikle ağır metallerle ekstraksiyonu literatürde çok sınırlı sayıda olduğundan elde edilen sonuçların ayrıca bir önemi söz konusudur.

Tablo 61 ve Şekil 87'de görüldüğü gibi diklormetanla ekstraksiyonda metal iyonları arasında en yüksek Log D değerlerine sahip olan Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , ağırmetal iyonlarının, kriptandın yapısındaki N ve S yumuşak donör atomlarıyla daha kolay (yumuşak asit-yumuşak baz) etkileşimlerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının maksimum Log D değerlerinin diğerlerine göre düşük olması, ilgili iyon çapları ile makrosiklik bileşiğin kavite çapının uyumunun diğerlerine göre az olmasından kaynaklanabilir. Bütün bu ihtimallerle beraber makrosiklik halkalarla metal katyonları arasındaki etkileşimin literatürde olduğu gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişebileceğini belirtmek gerekir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sentezlenen ve analitik özellikleri incelenen makrobisiklik ligandların literatürde olduğu gibi bir çok metal iyonlarıyla çeşitli faktörlere bağlı olan ekstraksiyon özellikleri ortaya konulmuştur. Literatürde kriptand türü makrobisikliklerin özellikle alkali ve toprak alkali iyonlarıyla kompleks oluşumu ve bunun yanında ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Bu makrobisikliklerin özellikle alkali ve toprak alkali iyonlarıyla ekstraksiyonunun oldukça iyi olduğu sonucuna varılan çalışmalar mevcuttur. Buna karşılık ağır metallerle ilgili yapılan çalışmaların bu konuda sınırlı oluşu ve bu metallerin toksik özelliğinden dolayı bir çok alanda problem oluşturması böyle ligandların sentezine ve bu metal iyonlarının bertaraf edilmesi amacıyla ligandların ekstraktör özelliklerinin incelenmesine yönelmemize sebep olmuştur. Bu ligandların % ekstraksiyon değerlerinin özellikle civa, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metaller için uygun pH'larda ve uygun çözücüde (pH=3, pH=4 ve diklormetan) oldukça yüksek oluşu (%60-70) amacımıza yönelik iyi bir sonuçtur. Buna ilaveten kullanılan ligandların ekstraksiyonundan sonra ortalama % 50 civarında geri kazanılabilmesi de ayrıca bu ligandların ekonomikliği açısından oldukça önemlidir.

6 Farklı metal iyonu ile kriptand makrosikliğinin ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre özellikle yapısında S ve N yumuşak donör atomları içeren makrosikliklerin toksik özellikte olan ağır metal iyonlarının oluşturduğu kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilecek birer ekstraktör olabileceği, metal iyonları içerisinde ayrıca çok önemli olanlarını yeniden geri kazanabilme özelliği gösteren ekonomik ligand olarak kullanılabilecekleri sonucu ortaya çıkmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] 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.
- [2] Tran, C. D., Zhang, W., Thermal Lensing Detection of Lanthanide Ions by Solvent Extraction Using Crown Ethers, Anal. Chem., 62 (1990) 830-834.
- [3] Koshima, H., Onishi, H., Separation of Rhenium by Extraction with Crown Ethers and Flow-Injection Extraction-Spectrophotometric Determination with Brilliant Green, Anal. Chim. Acta, 232 (1990) 287-292.
- [4] Mitchell, J. W., Shanks, D. L., Substoichiometric Neutron Activation Determination of Sodium: Extraction of Sodium Dicyclohexyl-18-Crown-6 Tetraphenylborate, Anal. Chem., 47 (1975) 642-646.
- [5] Keana, J. F. W., Cuomo, J., Lex, L., Seyedrezai, S.E., Azethoxyl Nitroxide Spin-Labeled Crown Ethers and Cryptands with the N-O. Group Positioned near the Cavity, J. Org. Chem., 48 (1983) 2647-2654.
- [6] Kolthoff, I. M., Application of Macrocyclic Compounds in Chemical Analysis, Anal. Chem., 51 (1979) 1R-22R.
- [7] Yoshio, M., Noguchi, H., Crown Ethers for Chemical Analysis: A Review, Anal. Lett., 15 (1982) 1197-1276.
- [8] Mohite, B. S., Khopkar, S. M., Solvent Extraction of Sodium with Crown Ethers, Anal. Lett., 19 (1986) 1603-1611.
- [9] Jalhoom, M. G., Mani, I. A., Hassan, J.A., Extraction of Sodium and some Fission Products with Crown Ethers, Radiochim. Acta, 38 (1985) 219-222.
- [10] Mohite, B. S., Khopkar, S. M., Solvent Extraction Separation of Rubidium with Dicyclohexano-18-Crown-6, Talanta, 32 (1985) 565-567.
- [11] Blasius, E., Nilles, K. H., Evaluation of Crown Ethers and Special Crown-Ether Adducts in the Solvent Extraction of Cesium, Radiochim. Acta, 35 (1984) 173-182.
- [12] Vibhute, R.G., Khopkar, S. M., Solvent Extraction Separation of Cesium with Dibenzo-24-Crown-8 from Picrate Solution, J. Radioanal. Nucl. Chem., 152 (1991) 487-496.
- [13] Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T., Hamada, T., Separation of Strontium-89 and -90 from Calcium in Milk with a Macrocyclic Ether, Anal. Chem., 51 (1979) 1113-1116.

- [14] Mohite, B. S., Khopkar, S. M., Solvent Extraction Separation of Strontium as 18-Crown-6 Complex with Picrate Ion, Anal. Chem., 59 (1987) 1200-1203.
- [15] Mohite, B. S., Khopkar, S. M., Solvent Extraction of Calcium with 18-Crown-6 and its Separation from Strontium and Barium in Picrate Solution, Analyst, 112 (1987) 191-194.
- [16] Takeda, Y., The Solvent Extraction of Uni- and Bivalent Metal Picrates by Dibenzo-24-Crown-8, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52 (1979) 2501-2504.
- [17] Blasius, E., Klein, W., Schön, U., Separation of Strontium from Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction with Crown Ethers, J. Radioanal. Nucl. Chem., 89 (1985) 389-398.
- [18] Deorkar, N. V., Khopkar, S. M., Liquid- Liquid Extraction of Zirconium from Hafnium and Other Elements with Dicyclohexyl-18-Crown-6, Anal. Chim. Acta, 245 (1991) 27-33.
- [19] Saleh, M.I., Salhin, A., Saad, B., Determination of Lanthanum in Monazite Sand After Selective Extraction Separation of the Picrate with Dibenzo-[24]-Crown-8, Analyst, 120 (1995) 2861-2865.
- [20] Wood, D. J., Elshani, S., Du, H. S., Natale, N. R., Wai, C. M., Separation of ^{90}Y from ^{90}Sr by Solvent Extraction with Ionizable Crown Ethers, Anal. Chem., 65 (1993) 1350-1354.
- [21] Jepson, B. E., Dewitt, R., Separation of Calcium Isotopes with Macrocyclic Polyether Calcium Complexes, J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 1175-1177.
- [22] Sumiyoshi, H., Nakahara, K., New Convenient Colorimetric Determination of Potassium in Blood Serum, Talanta, 24 (1977) 763-765.
- [23] Vibhute, R. G., Khopkar, S. M., Solvent Extraction of Antimony (III) with 18-Crown-6 from Iodide Media, Talanta, 36 (1989) 957-959.
- [24] Yoshio, M., Ugamura, M., Noguchi, H., Nagamatsu, M., Applications of Crown Ether in Chemical Analysis Extraction of Copper (II)- Zincon Chelate Anion with Crown Ether Complex, Anal. Lett., 13 (1980) 1431-1439.
- [25] Wong, S. T., Spoo, J., Kerst, K. C., Spring, T. G., Colorimetric Determination of Potassium in Whole Blood, Serum, and Plasma, Clin. Chem., 31 (1985) 1464-1467.
- [26] 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.
- [27] Bubnis, B. P., Steger, J. L., Wu, Y. P., Meyers, L. A., Pacey, G. E., Substituent Effects on Complexation and Extraction of Alkali Metals with Chromogenic Crown Ethers, Anal. Chim. Acta, 139 (1982) 307-313.

- [28] Takagi, M., Nakamura, H., Ueno, K., A Novel Colorimetric Reagent for Potassium Based on Crown Ether Complex Formation, Anal. Lett., 10 (1977) 1115-1122.
- [29] Sasaki, K., Pacey, G., The Synthesis and Analytical Capabilities of Chromogenic Aza-12-Crown-4 as a Selective Reagent for Lithium Ion, Anal. Chim. Acta, 174 (1985) 141-149.
- [30] Katayama, Y., Nita, K., Ueda, M., Nakamura, H., Takagi, M., Synthesis of Chromogenic Crown Ethers and Liquid-Liquid Extraction of Alkali Metal Ions, Anal. Chim. Acta, 173 (1985) 193-209.
- [31] 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.
- [32] Sanz-Medel, A., Blanco Gomis, D., Fuente, E., Arribas Jimeno, S., Extractive Fluorimetric Determination of Ultratraces of Lead with 18-Crown-6 and Eosin, Talanta, 31 (1984) 515-519.
- [33] Tanigawa, I., Kaneda, T., Misumi, S., A Sensitive Method for the Fluorometric Determination of Lithium with a "Crowned" Benzothiazolyphenol, Talanta, 31 (1984) 749-751.
- [34] Pacey, G. E., Wu, Y. P., Bubnis, B. P., Extraction of Potassium with Trifluoromethyl-substituted Chromogenic Crown Ethers, Analyst, 106 (1981) 636-640.
- [35] Papadoyannis, I. N., Matis, K. A., Zoumboulis, A. I., Extraction and Flameless AAS Determination of Germanium in Lignite Fly Ash, Anal. Lett., 18 (1985) 2467-2475.
- [36] Takagi, M., Nakamura, H., Sanui, Y., Ueno, K., Spectrophotometric Determination of Sodium by Ion-Pair Extraction with Crown Ether Complexes and Monoanionic Dyes, Anal. Chim. Acta, 126 (1981) 185-190.
- [37] Saito, K., Masuda, Y., Sekido, E., The Selective Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper and Silver by the Use of a Thiocrown Compound 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecane, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57 (1984) 189-193.
- [38] Blanco Gomis, D., Fuente Alonso, E., Sanz-Medel, A., Extractive Fluorimetric Determination of Ultratraces of Lead with Cryptand 2.2.2 and Eosin, Talanta, 32 (1985) 915-920.
- [39] Zolotov, Yu.A., Niz'eva, N.V., Ionov, V.P., Kumina, D. M., Ivanov, O. V., Selective Extraction and Atomic-Absorption Determination of Copper with the Use of 6,8,15,17-Tetramethyldibenzo-5,9,14,18-tetra-azacyclotetradecene, Mikrochim. Acta, 1 (1983) 381-388.
- [40] Zolotov, Y. A., *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*, J. D. Winefordner, 143, John Wiley and Sons, Weinheim, 1997.

- [41] Reyes, J. M., Maddock, A. G., Duplatre, G., Schleiffer, J. J., Radiochemical Separation of Alkali Ions by Solvent Extraction of Cryptate Complexes, J. Inorg. Nucl. Chem., 41 (1979) 1365-1373.
- [42] Sevdic, D., Jovanovac, L., Meider-Gorican, H., Die Extraktion und Trennung von Mikromengen Silber(I) und Quecksilber(II) mit Makrocyclischen Polythioathern, Mikrochim. Acta, 2 (1975) 235-242.
- [43] Takagi, M., Nakano, K., Nakashima, N., Crown Ethers as Sensory Materials in Chemical Measurements: Interfaces for Chemical Signal Transformation, Pure Appl. Chem., 61 (1989) 1605-1612.
- [44] 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 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamine in the Presence of Several Crown Ethers and Cryptands, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 703-708.
- [45] Villermaux, S., Delpuech, J.J., Use of Cryptates in the Determination of Single-ion Free Energies of Transfer Between Two Solvents, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1975) 478-479.
- [46] Zolotov, Y. A., Extraction of Chelate Compounds, J. Schmorak, Ann Arbor-Humphrey Sci. Publ. Ann Arbor, London, 1970.
- [47] Sekine, T., Wakabayashi, H., Hasegawa, Y., The Solvent Extraction of Thallium(I) as a Dibenzo-18-Crown-6 Complex with the Picrate Ion, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 645-646.
- [48] Jawaid, M., Ingman, F., Ion-Pair Extraction of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} with Some Organic Counter-Ions and Dicyclohexyl-18-Crown-6 as Adduct-Forming Reagent, Talanta, 25 (1978) 91-95.
- [49] Sevdic, D., Meider, H., Macrocyclic Polythiaethers as Solvent Extraction Reagents-I, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1403-1407.
- [50] Sevdic, D., Meider, H., Macrocyclic Polythiaethers as Solvent Extraction Reagents-IV, J. Inorg. Nucl. Chem. 43 (1981) 153-157.
- [51] Frensdorff, H. K., Salt Complexes of Cyclic Polyethers. Distribution Equilibria, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 4684-4688.
- [52] Danesi, P. R., Meider-Gorican, H., Chiarizia, R., Scibona, G., Extraction Selectivity of Organic Solutions of a Cyclic Polyether with Respect to the Alkali Cations, J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 1479-1483.
- [53] 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.

- [54] Shchori, E., Jagur-Grodzinski, J., Protonation of Macrocyclic Polyethers. Complexes with Hydrogen Bromide and Hydrogen Tribromide in Chloroform, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 7957-7962.
- [55] Izatt, R. M., Nelson, D. P., Rytting, J. H., Haymore, B. L., Christensen, J. J., A Calorimetric Study of Interaction in Aqueous Solution of Several Uni- and Bivalent Metal Ions with the Cyclic Polyethers Dicyclohexyl-18-Crown-6 at 10,25, and 40, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 1619-1623.
- [56] Dietrich, B., Hosseini, M. W., Lehn, J. M., Sessions, R. B., Synthesis and Protonation Features of 24-, 27- and 32- Membered Macrocyclic Polyamines, Helv. Chim. Acta, 66 (1983) 1262-1278.
- [57] Lehn, J. M., Sauvage, J. P., [2]-Cryptates: Stability and Selectivity of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Complexes, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6700-6707.
- [58] Simmons, H. E., Park, C. H., Macrobicyclic Amines. I. Out-In Isomerism of 1, (k+2)-Diazabicyclo[k.l.m] Alkanes, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 2428-2429.
- [59] 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.
- [60] Adam, K. R., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Rea, J. H., Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands. Interaction of Copper(II) with New O₂N₃-Donor Macrocycles and the X-Ray Analysis of Aqua(1,12,16-triaza-3,4:9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclo-octadecane)copper(II) Diperchlorate Hydrate, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1981) 74-79.
- [61] Frensdorff, H. K., Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 600-606.
- [62] Inoue, Y., Liu, Y., Amano, F., Ouchi, M., Tai, A., Hakushi, T., Uncommon Complex Stoichiometry in Solvent Extraction: Solution-Phase Dicationic Complex Formation of Crown Ethers, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1988) 2735-2738.
- [63] Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J., Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocycle Interaction, Chem. Rev., 85 (1985) 271-339.
- [64] Takeda, Y., The Solvent Extraction of Alkali Metal Picrates by 12-Crown-4, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 2393-2394.
- [65] Takeda, Y., Nemoto, M., Fujiwara, S., The Solvent Extraction of Silver and Thallium(I) Picrates by Crown Ethers, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 3438-3440.
- [66] Kina, K., Shiraishi, K., Ishibashi, N., Ultramicro Solvent Extraction and Fluorimetry Based on the Flow-Injection Method, Talanta, 25 (1978) 295-297.

- [67] Pedersen, C. J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2495-2496.
- [68] Chrystensen, J. J., Eatough, D. J., Izatt, R. M., The Synthesis of Ion Binding of Synthetic Multidendate Macrocyclic Compounds, Chem. Rev., 74 (1974) 351-384.
- [69] Liu, Y., Inoue, Y., Hakushi, T., Molecular Design and Crown Ethers. VII. Syntheses and Cation Selectivities of Unsubstituted 12- to 16-Crown-4, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 3044-3046.
- [70] 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 Ethers, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 586-593.
- [71] Otsuka, H., Nakamura, H., Takagi, M., Ueno, K., Extraction of Alkali Metal Picrates by Crown Ethers Having Uncharged Coordinating Flexible Side-Chains, Anal. Chim. Acta, 147 (1983) 227-233.
- [72] Inoue, Y., Ouchi, M., Hosoyama, K., Hakushi, T., Liu, Y., Takeda, Y., Molecular Design of Crown Ethers. Part 8. Substitution and Lariat Effect upon Cation Complexation with 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclohexadecane (16-Crown-5) Derivatives in Solvent Extraction and in Homogeneous Solution, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1991) 1291-1293.
- [73] Strzelbicki, J., Bartsch, R. A., Extraction of Alkali Metal Cations from Aqueous Solutions by a Crown Ether Carboxylic Acid, Anal. Chem., 53 (1981) 1894-1899.
- [74] Takeda, Y., Nishida, M., Solvent Extraction of Various Metal Picrates with Benzo-18-Crown-6 into CHCl_3 , Bull. Chem. Soc. Jpn., 62 (1989) 1468-1471.
- [75] Iwachido, T., Minami, M., Naito, H., Toei, K., The Extractability of Potassium as Picrates (K^{pic} and $\text{K}^{\text{(L)pic}}$, L: 18-Crown-6) and Its Relationship to the Properties of the Solvents, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 2378-2382.
- [76] Ateş, M., Erk, Ç., The Complex Extraction of Na^+ and K^+ Picrates by Some Macrocyclic Ethers, Chim. Acta, Turc., 14 (1986) 65-73.
- [77] Marcus, Y., Asher, L. E., Extraction of Alkali Halides from Their Aqueous Solutions by Crown Ethers, J. Phys. Chem., 82 (1978) 1246-1254.
- [78] 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.
- [79] Hasegawa, Y., Iizima, N., Sekine, T., Solvent Extraction of Ammonium and Silver Ions as Dibenzo-18-crown-6 Complexes with Picrate Ion, J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (1981) 633-634.
- [80] Takeda, Y., Solvent Extraction of Thallium(I) Picrate into Benzene with Mixtures of Crown Ethers and Tributyl Phosphate, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62 (1989) 2379-2381.

- [81] Hasegawa, Y., Nakano, T., Odori, Y., Ishikawa, Y., Lithium Salt Effects on Extractions of 15-Crown-5, 18-Crown-6, or Their Silver(I) Complexes as Picrates, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57 (1984) 8-11.
- [82] 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.
- [83] Kataoka, T., Nishika, T., Sasaki, T., Kato, D., Extraction Equilibria of Mercury(II) by Dicyclohexyl-24-Crown-8, J. Chem. Eng. Jpn., 16 (1983) 459-462.
- [84] 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.
- [85] Khalifa, S. M., Aly, H. F., Ion-Pair Extraction of Co(II) by Crown Ethers from Perchlorate Medium, Talanta, 36 (1989) 406-408.
- [86] He, G., Kikukawa, K., Ikeda, T., Wada, F., Matsuda, T., New Applications of Crown Ethers. Part 8. Complexation of Bis(monoaza-Crown ether)s with Alkali-metal Cations, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1988) 719-724.
- [87] Manchanda, V. K., Chang, C. A., Solvent Extraction Studies of Lanthanum(III) and Neodymium (III) with Ionizable Macrocyclic ligand and Thenoyltrifluoroacetone, Anal. Chem., 58 (1986) 2269-2275.
- [88] 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.
- [89] Morosanova, E. I., Zolotov, Y. A., Bodnya, V. A., Formanovsky, A. A., Solvent Extraction of Metals with Macrocyclic Compounds. I, Mikrochim. Acta, 3 (1984) 389-397.
- [90] Lehn, J. M., Cryptates: Macropolycyclic Inclusion Complexes, Pure Appl. Chem., 49 (1977) 857-870.
- [91] Szczepaniak, W., Juskowiak, B., Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Lead(II) by Ion-Pair Extraction with Cryptand (2.2.2) and Eosin, Anal. Chim. Acta, 140 (1982) 261-269.
- [92] Bartsch, R. A., Babb, D. A., Knudsen, B. E., Synthesis and Alkali Metal Cation Complexation of N-Aryl [3.2.2] Cryptands, J. Inclusion Phenom., 5 (1987) 515-519.
- [93] Szczepaniak, W., Juskowiak, B., Ciszewska, W., Extraction Studies of Metal Complexes with Some Macrocyclic Tetraaza Ligands and Xanthene Dyes, Anal. Chim. Acta, 156 (1984) 235-243.

- [94] Fujiwara, M., Nakajima, Y., Matsushita, T., Shono, T., Preparation and Characterization of Copper(II) and Nickel(II) Complexes with Novel Tetraazamacrocyclic Schiff Bases, Polyhedron, 4 (1985) 1589-1594.
- [95] Pedersen, C. J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36 (1971) 254-257.
- [96] Weber, E., Polytopic Cation Receptors. 2.¹ Synthesis and Selective Complex Formation of Spiro-Linked "Multiloop Crown Compounds", J. Org. Chem. 47 (1982) 3478-3486.
- [97] Oue, M., Liquid-Liquid Extraction of Silver Ion with Benzothiacrown Ether Derivatives, Anal. Chim. Acta, 194 (1987) 293-298.
- [98] Saito, K., Masuda, Y., Sekido, E., Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions by the Thiacycrown Compound 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecane, Anal. Chim. Acta, 151 (1983) 447-455.
- [99] Ohki, A., Takagi, M., Liquid-Liquid Extraction of Group IB Metal Ions by Thioethers, Anal. Chim. Acta, 159 (1984) 245-253.
- [100] Sekido, E., Chayama, K., Muroi, M., Liquid-Liquid Extraction of Univalent Class b Metal Ions by the Thiacycrown Compound 4'-Picrylaminobenzo-1,4,8,11-Tetrathiacyclopentadec-13-ene, Talanta, 32 (1985) 797-802.
- [101] Sevdic, D., Meider, H., Macrocyclic Polythiaethers as Solvent Extraction Reagents-II, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1409-1413.
- [102] Sekido, E., Kawahara, H., Tsuji, K., Liquid-Liquid Extraction of Some Class b Metal Ions with a Thiacycrown Compound, 1, 4, 7, 10, 13, 16-Hexathiacyclooctadecane, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988) 1587-1591.
- [103] Sekido, E., Nakabayashi, A., Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions with a Polythioether Derivative in Its Reduced Bis-Mercapto Form or Its Oxidized Disulphide Form, Anal. Chim. Acta, 221 (1989) 99-108.
- [104] Lindoy, L. F., Baldwin, D. S., Ligand Design For Selective Metal-Ion Transport Through Liquid Membranes, Pure Appl. Chem., 61 (1989) 909-914.
- [105] Landin, D., Montanari, F., Rolla, F., Phase -Transfer Catalysts: Synthesis and Catalytic Activity of Tricyclohexyl [2.2.2] Cryptand (perhydrodibenzohexaoxadiaza [8.8.8] eicosane), Synthesis, 3 (1978) 223-225
- [106] Gansow, D.A., Kavsar, A.R., Tiplett, B., Synthesis and Characterization of Some Bifunctional 2B:2:1 Cryptands, J. Heter. Chem., 18 (1981) 297-302.
- [107] Oue, M., Ishigahi, A., Kimura, K., Matsue, Y., Shono, T., Synthesis and Cation-Binding Properties of Poly- and Bis(Thiacycrown Ether)s, J. Poly. Sci., Poly. Chem., 23 (1985) 2033-2042.

- [108] Martin, J.W.L., Organ, J.G., Wainright, K.P., Weerasuria, K.D.V, Willis, A.C., Wild, S. B., Copper (I) Complexes of 14- and- Membered Chelating Macrocycles with Trans – Disposed Pairs of Imine-N and Thioether-S Donors : Crystal and Molecular Structures of $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ and $[\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$, Inorg. Chem., 26 (1987) 2963- 2968.
- [109] Grundman, C., Mini, V., Dean, S.M., Frammeld, H.D., Dicyan-Di-N-Oxyd, Liebigs. Ann. Chem., 687 (1965) 191-214.
- [110] 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 BF_2^+ , Inorg. Chem., 29 (1990) 4537-4544
- [111] Panzio, G.E., Baldrocco, F., Diossime, R. S., Gazzetto Chimica Italiana, 60 (1930) 415-429.
- [112] 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

1969 Yılında Trabzon'da doğdu. İlk okulu Trabzon Yavuz Selim İlkokulunda, Orta okulu Trabzon Kanuni Ortaokulunda ve lise tahsilini Trabzon Lisesinde tamamladı. 1986-87 eğitim öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1990 yılında bu bölümden 'kimyager' ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 14.02.1992 tarihinde KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı, aynı yıl KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma görevlisi olarak atandı. 1994 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora programını kazandı. Halen Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup; evli ve iki çocuk annesidir. İngilizce ve Almanca bilmektedir.

