



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra Eker

YENİ BİR MAKROBİSİKLİK
BİLEŞİĞİN SENTEZİ VE
METAL İYON BAĞLAMA
ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Kimya ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2015



T.C.

OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ BİR MAKROBİSİKLİK BİLEŞİĞİN SENTEZİ VE
METAL İYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Esra EKER

KİMYA
ANABİLİM DALI

OSMANIYE
NİSAN-2015

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü “Kimya” Anabilim Dalı “12KM002” no’lu öğrencisi “Esra EKER” tarafından “Doç. Dr. Halil Zeki GÖK” danışmanlığında hazırlanan “Yeni bir makrobisiklik bileşiğin sentezi ve metal iyon bağlama özelliklerinin incelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Halil Zeki GÖK (Danışman)

Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU (Üye)

Yrd. Doç. Dr. Murat RAKAP (Üye)

Yukarıdaki Jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../..... tarih ve /.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN

Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

(İmza)

Esra EKER

Üniversitesi : **Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi**
Enstitüsü : **Fen Bilimleri Enstitüsü**
Anabilim Dalı : **Kimya**
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Halil Zeki GÖK**
Tez Türü : **Yüksek Lisans**
Tarihi : **Nisan - 2015**

Esra EKER

**YENİ BİR MAKROBİSİKLİK BİLEŞİĞİN SENTEZİ VE METAL İYON
BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu tez çalışmasında, yeni bir makrobisiklik ligandın sentezi, karakterizasyonu ve metal iyon bağlama özellikleri çalışılmıştır. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR ve kütle spektral verileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yeni makrobisiklik ligandın seçilen metal katyonlarına karşı ekstraksiyon etkinliğini incelemek için çözücü ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon etkinliklerini belirleyebilmek için diklorometan ve kloroform organik çözücülerini kullanılmıştır. Ağır ve değerli metallerin seçimli ekstraksiyonu, bunların ticari değerleri ve zehirli etkilerinden dolayı oldukça önemlidir. Yapılan deneysel çalışmalarda, makrosiklik ligand **(8)**, Ag^+ ve Hg^{2+} katyonlarını oldukça etkili ve seçimli bir şekilde ekstrakte ederken, **(9)** ve **(10)** bileşikleri Ag^+ ve Hg^{2+} katyonlarını daha düşük seçimlilikle iyi ekstrakte edebildiği gözlenmiştir. Çalışılan ligandlar arasında her iki organik çözücü içerisinde en yüksek Ag^+ ekstraksiyonu makrobisiklik ligand **(10)** için gözlenmiştir. Makrobisiklik ligand **(10)**, Ag^+ iyonunu diklorometan fazına %96,7 ve kloroform fazına %96,9 gibi oldukça dikkat çeken değerler ile ekstrakte etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik, Makrobisiklik, Geçiş Metali, Çözücü Ekstraksiyonu

University : **Osmaniye Korkut Ata University**
Institute : **Institute of Natural and Applied Sciences**
Science Programme : **Chemistry**
Supervisor : **Assoc. Prof. Dr. Halil Zeki GÖK**
Degree Awarded : **M.Sc**
Date : **April – 2015**

Esra EKER

**SYNTHESIS OF A NEW MACROBICYCLIC LIGAND AND
INVESTIGATION OF ITS METAL-ION BINDING PROPERTIES**

ABSTRACT

This study describes the synthesis, structural characterization of a new macrobicyclic ligand and its use in metal cation extraction. The structures of new compounds were characterized by a combination of elemental analysis and ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and MS spectral data. Solvent extraction experiments were performed in order to determine the extraction behavior of new macrobicyclic ligand towards selected metal cations. Two different organic solvents, dichloromethane and chloroform, were tested to reveal extraction efficiency. Selective extraction of heavy metals and precious metal is highly demanded due to their toxicity and commercial importance. From the experimental results, macrocyclic ligand (**8**) is very effective and selective for Ag^+ and Hg^{2+} cations, whereas compounds (**9**) and (**10**) show good extraction behavior without selectivity towards Ag^+ cation. The highest Ag^+ extraction behavior among the tested ligands in both organic solvents was observed for macrobicyclic ligand (**10**). Macrobicycle (**10**) demonstrated remarkable affinity towards the Ag^+ ion by 96.7% and 96.9% to the dichloromethane and chloroform phase, respectively.

Key Words: Macrocyclic, Macrobicyclic, Transition metal, Solvent extraction

Çok kıymetli eşime...

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması 2014-PT3-001 nolu OKÜBAP projesi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Rektörlüğü'ne

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Kimya Bölümüne,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca deneyimlerinden faydalandığım ve çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve hocam **Doç. Dr. Halil Zeki GÖK**'e en içten dileklerle,

Ayrıca bölüm hocalarım **Prof. Dr. Sabri ULUKANLI**, **Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEEN**, **Doç. Dr. Yaşar GÖK**'e ilgilerinden dolayı,

Tez çalışmam boyunca sabır ve metanetle her zaman yanımda olan eşim **Caner EKER**'e, varlıkları bana güç veren çocuklarım **Elif Sultan**, **Ayşe Melek**, **Mahmut Yavuz**'a ve çok kıymetli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| TEZ ONAYI | |
| TEZ BİLDİRİMİ | |
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iv |
| İÇİNDEKİLER | v |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | x |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Makrosiklik Bileşikler | 2 |
| 1.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi | 4 |
| 1.1.2. Taç Eterler ve Sentezi..... | 4 |
| 1.1.3. Karışık Donörlü Makrosiklikler | 6 |
| 1.1.3.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler | 6 |
| 1.1.3.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler | 7 |
| 1.1.3.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler..... | 7 |
| 1.1.3.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Makrosiklikler | 8 |
| 1.2. Makrobisiklik (Kriptand) Bileşikler | 9 |
| 1.2.1. Kriptandların Adlandırılmaları | 9 |
| 1.2.2. Kriptandların Sentezileri | 11 |
| 1.2.2.1. Taç Eterlerden Eldesi..... | 11 |
| 1.2.2.2. Tetralaktam ile Ditosilat Türevlerinin Reaksiyonundan Eldesi | 12 |
| 1.2.2.3. Diazapolioksamakrosiklikler Üzerinden | 12 |
| 1.2.2.4. Tek Basamakta Diamino Türevleri ile Diiyodo Türevlerinin Reaksiyonundan Kriptand Sentezi..... | 13 |
| 1.2.2.5. Diazasikloalkan Türevleri Üzerinden | 14 |
| 1.2.3. Kriptand Kompleksleri | 14 |
| 1.2.4. Kriptat Etki | 16 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... | 17 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM | 25 |
| 3.1. Kullanılan Cihazlar..... | 25 |
| 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 25 |
| 3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi | 26 |
| 3.3.1. 1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen Sentezi (1) | 26 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.3.2. | 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi (2)..... | 26 |
| 3.3.3. | 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi (3)..... | 27 |
| 3.3.4. | 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi (4)..... | 27 |
| 3.3.5. | 1,2-Bis (2'-aminofenilsulfoniletoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi (5)..... | 28 |
| 3.3.6. | 2-Kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}- fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid (6) Bileşğinin Sentezi..... | 28 |
| 3.3.7. | 27,28-Dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptakosin-6,16(7H, 17H)-dion (7) Bileşğinin Sentezi..... | 29 |
| 3.3.8. | 27,28-Dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tri -benzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptakosin (8) Bileşğinin Sentezi..... | 30 |
| 3.4. | Orijinal Maddelerin Sentezi..... | 31 |
| 3.4.1. | 1,1'-(27,28-Dibromo-6,7,9,10,12,13,15,16,23,24,31,32- dodekahidrotribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptak osin-5,17-diyl)bis(2-kloroetanon) (9)..... | 31 |
| 3.4.2. | Dioksadiazaoktatiya Makrobisiklik Bileşğinin Sentezi (10)..... | 32 |
| 3.5. | Sentezlenen Ligandlarla Ekstraksiyon Çalışmaları..... | 34 |
| 3.5.1. | Ekstraksiyon Yöntemi..... | 34 |
| 3.5.2. | % Ekstraksiyon Değerlerinin Hesaplanması..... | 34 |
| 3.5.3. | Dağılma Oranın Hesaplanması..... | 35 |
| 3.5.4. | Ekstraksiyon Denge Sabitinin ve Kompleks Bileşiminin Hesaplanması..... | 36 |
| 3.5.5. | Çalışma Grafikleri..... | 38 |
| 4. | BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 40 |
| 5. | SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 47 |
| | KAYNAKLAR..... | 48 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 55 |
| | EKLER..... | 56 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 3.1. (9) bileşiminin analiz verileri..... | 32 |
| Çizelge 3.2. (10) bileşiminin analiz verileri..... | 33 |
| Çizelge 4.1. Makrosiklik bileşikler (8-10) ile metal pikratların ekstraksiyon sonuçları..... | 43 |
| Çizelge 4.2. Ligand - Ag pikrat komplekslerinin ekstraksiyon sabitleri ve kompleks bileşimi..... | 45 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. İlk defa Pedersen tarafından sentezlenen taç eter tepkimesi..... | 5 |
| Şekil 1.2. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez tepkimesi..... | 6 |
| Şekil 1.3. 4,7,13,16-Tetratiya-1,10-diaza makrosikliği | 7 |
| Şekil 1.4. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi..... | 8 |
| Şekil 1.5. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri..... | 8 |
| Şekil 1.6. 1,7-Ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan..... | 8 |
| Şekil 1.7. Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri..... | 9 |
| Şekil 1.8. Bazı kriptandların adlandırılmaları | 10 |
| Şekil 1.9. Kriptandların ana serilerine örnek | 10 |
| Şekil 1.10. Diprotonlu kriptandların izomer yapıları..... | 11 |
| Şekil 1.11. Taç eterlerden kriptand sentezi | 11 |
| Şekil 1.12. Tetralaktam ile ditosilat türevlerinden kriptand sentezi..... | 12 |
| Şekil 1.13. Diazapoliokza makrosiklikler üzerinden kriptand-[2.2.2] eldesi..... | 13 |
| Şekil 1.14. Tek basamakta kriptand sentezi (Krakowiak, vd., 1992) | 13 |
| Şekil 1.15. Diazasikloalkanlar üzerinden kriptand sentezi (Simmons ve Park, 1968)..... | 14 |
| Şekil 2.1. İlk defa Pedersen tarafından sentezlenen taç eter tepkimesi..... | 17 |
| Şekil 2.2. Bazı kriptand örnekleri | 17 |
| Şekil 2.3. Makrobisiklik bir bileşiğin sentezi..... | 18 |
| Şekil 2.4. 21-üyelik karışık donörlü makrosiklik bileşiği | 18 |
| Şekil 2.5. Bir seri karışık donörlü makrosiklik bileşiğin sentezi | 19 |
| Şekil 2.6. Azobenzen köprülü bir taç eter | 19 |
| Şekil 2.7. Tetraaza makrosiklik bileşikler (Yordanov ve Roundhill, 1998). | 20 |
| Şekil 2.8. Kromojenik ve florojenik taç eter bileşiği (Yordanov ve Roundhill, 1998)..... | 20 |
| Şekil 2.9. Pivot taç eterler (Yordanov ve Roundhill, 1998)..... | 21 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.10. Yapısında aromatik ve heteroaromatik birimler ve üç ile altı adet kükürt atomu içeren bir seri makrosiklik bileşikler (Yordanov ve Roundhill, 1998)..... | 21 |
| Şekil 2.11. Makrosiklik halkada күкүрт, azot ya da күкүрт, azot ve oksijen donör atomlarını içeren bir seri makrosiklik | 22 |
| Şekil 2.12. Porfirazin bileşiği..... | 23 |
| Şekil 2.13. Ftalosiyanın bileşiği | 23 |
| Şekil 3.1. (9) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi | 31 |
| Şekil 3.2. (10) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi | 33 |
| Şekil 3.3. Ni, Cu, Hg, Zn, Ag ve Cd için çalışma grafikleri (UV-Vis)..... | 38 |
| Şekil 3.4. Pb ve Co için çalışma grafikleri (UV-Vis) | 39 |
| Şekil 4.1. Diazadioksaoktatiya makrobisiklik bileşiğin sentezi..... | 40 |
| Şekil 4.2. Ag-pikratının (8-10) bileşikleri ile ekstraksiyonu için log (D/[Pic ⁻] ⁿ)'nın log[L]'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform..... | 45 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-----------------------------|--|
| A | : Absorbans |
| CDCl ₃ | : Dötero kloroform |
| cm ⁻¹ | : Dalga sayısı |
| D | : Dağılma oranı |
| DMF | : N,N-dimetil formamid |
| e.n. | : Erime noktası |
| EtOH | : Etanol |
| g | : Gram |
| IR | : IR spektroskopisi |
| KBr | : Potasyum bromür |
| [L] | : Ligand deriřimi |
| log <i>K</i> _{eks} | : Ekstraksiyon denge sabiti |
| [M] ⁺ | : Moleküler iyon sinyali |
| M | : Molarite |
| ml | : Mililitre |
| mmol | : Milimol |
| MS | : Kütle spektrometresi |
| nm | : Nanometre |
| [Pic ⁻] | : Pikrat anyon deriřimi |
| ppm | : Kimyasal kayma değeri |
| R | : Alkil |
| THF | : Tetrahidrofuran |
| TLC | : İnce tabaka kromatografisi |
| UV-Vis | : Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi |
| ¹³ C-NMR | : Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |
| ¹ H-NMR | : Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |
| %E | : Yüzde ekstraksiyon |
| Å | : Angström |
| λ | : Dalga boyu |
| ⁰ C | : Santigrat derece |

Alt İndisler

eks : Ekstraksiyon denge sabiti

Üst İndisler

⁰ : Santigrat derece

1. GİRİŞ

Günümüzde, karşılaşılan en önemli problemlerden biri ekolojiye bırakılan değerli ve ağır metallerdir. Kadmiyum, civa, arsenik, kurşun ve krom gibi ağır metaller, yüksek yoğunluklara sahiptirler ve çok düşük derişimlerde bile zehirleyici özellik gösterirler. Birçok enzim ve protein, birçok metal iyonunu bağlayabilecek amino, karboksi, tiyol, tiyolat gibi donör yerlerine sahiptir. Özellikle, tiyol ve tiyolat grupları gümüş (I) ve civa (II) gibi yumuşak metalleri oldukça kuvvetli şekilde bağlarlar (Manahan, 1992; Izatt, vd., 1995). Toprak ve su içerisinde ağır metal kirlilik seviyesi, endüstriyel üretimdeki metal kullanımına bağlı olarak hızlı bir şekilde artmaktadır (Liu, vd., 2011). Bu durum, insanların ağır metal ve bunların zehirleyici özelliklerine maruz kalma riskini de artırmaktadır. Gümüş, palladyum, platin ve altın gibi değerli metaller, katalizör, enerji ve elektronik endüstrisi gibi ticari sektörlerde oldukça geniş şekilde kullanılmaktadır (Zheng, vd., 2014). Ağır metallerin zehirli etkileri ve değerli metallerin ticari önemlerinden dolayı, bu elementlerin su ortamından ayrılması ve çekilmesi gereklidir (Chand, vd., 2009; Yordanov ve Roundhill, 1998). Metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılması için birçok yöntem vardır (Yordanov ve Roundhill, 1998). Çözücü ekstraksiyonu, gümüş, civa, kadmiyum ve kurşun gibi metal iyonlarını içeren atık suların iyileştirilmesi için çok geniş bir şekilde kullanılan elverişli bir yöntemdir (Hassan ve El-Wakil, 2003; Shin, vd., 2011; Bose, vd., 2002; Çeçen, vd., 2010; Kabay, vd., 2013). Makrosiklik bileşikler, metal iyonları ile yaptıkları kuvvetli kompleksleşme özelliklerinden dolayı, ağır ve değerli metallerin su ortamından çözücü ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmasında oldukça geniş şekilde kullanılmaktadır (Pedersen, 1967; Izatt, vd., 1985; An, vd., 1992; Lindoy, 1989) .

Taç eterler, lariat eterler, kaliksaren ve kriptandlar gibi makrosiklik bileşikler ile ağır ve değerli metal ekstraksiyonu çalışmaları artış göstermiştir. (Shinkai, vd., 1982; Kumagai ve Akabori, 1989; Nabeshima, vd., 1996; Cooper, 1992). Makrosikliklerin geçiş metal iyonları ile tek bir çözücü içerisindeki etkileşimi çalışmaları oldukça yaygındır. Ancak, geçiş metal iyonlarının makrobisiklik ligandlar yardımı ile ekstraksiyonu hakkında çalışmaların sayısı oldukça azdır (Cooper, 1992; Cox ve Schneider, 1992). Genel olarak, sert eter oksijeni içeren makrosiklik bileşikler alkali

ve toprak alkali metal katyonlarına karşı seçimlilik gösterirken, yumuşak kükürt atomu içeren makrosiklik bileşikler genellikle yumuşak geçiş metallere karşı seçimlilik gösterirler (Hancock ve Martell, 1989).

Bu tez kapsamında, azot, oksijen ve kükürt donör atomlarını içeren bir makrobisiklik bileşiğin sentezi hedeflenmiştir. Sentezlenen makrosiklik ve makrobisiklik bileşiklerin metal iyon bağlama özellikleri çözücü ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

1.1. Makrosiklik Bileşikler

En az 9 atomdan oluşan ve bunlardan en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine "makrosiklik bileşikler" adı verilir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır (Pedersen, 1967). Yapısal olarak incelendiklerinde, merkezde elektropozitif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (boşluk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür (Busch, 1978).

Pedersen, 1967 yılında taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezini ve kompleksleşme özelliklerini rapor ettikten sonra (Pedersen, 1967), bu tür bileşiklerin farklı inorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek artmıştır (Izatt, vd., 1995). Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve bağlı grupların türü gibi özellikler değiştirilerek pek çok taç eter türeviden sentezlenmektedir. 1960'lı yıllardan beri, diğer sentetik makrosikliklerin büyük bir çoğunluğu elde edilmiştir ve bu makrosiklik sistemler kimyasına karşı artan bir ilginin ortaya çıkmasına yol açmıştır. O zamandan bu yana biyolojik sistemlerdeki metal iyonlarının rolü üzerindeki ilgi artmaya başlamıştır. Biyoinorganik çalışmaların birçoğu hem doğal hem de sentetik makrosiklik komplekslerini kapsamaktadır. Sentetik makrosiklikleri içeren araştırmaların büyük bir çoğunluğu doğal makrosikliklere benzeyen model bileşiklerin hazırlanmasına yönelmiştir. Bu çalışmalar her zaman şaşırtıcı başarılar göstermemesine rağmen, yeni

makrosiklik ligand kimyasında meydana gelen gelişmeler iyi bir alt yapı sağlamaktadır.

Önemli makrosiklik yapılar olan polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve diğer ilgili bileşikler çok ilginç ve farklı iyonik bağlanma özellikleri göstermektedirler. Özellikle polieterlerin alkali ve toprak alkali metallerine karşı kuvvetli affinite göstermesi ve biyolojik sistemlerde iyon taşıma çalışmalarında taşıyıcı molekül modelleri olarak kullanımı ile sonuçlanan belli katyonlara seçimli olarak bağlanma özellikleri ilginçtir (Liotta, 1978). Tıpkı basit yapılı çok dişli ligandlarda olduğu gibi makrosiklik ligandlarda da metal katyonunun iyon-dipol etkileşimiyle makrosiklik halkadaki donör atomlara bağlanabileceği moleküler bir kavite (boşluk) mevcuttur. Bu kavitenin büyüklüğü (çapı) makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman oniki-onyediy üyeli makrosiklik halkalar, beş donör atom bulundurduğu zaman onbeş-yirmibir üyeli ve altı donör atom bulundurduğu zaman onsekiz-yirmibeş üyeli makrosiklikler meydana gelir.

Makrosiklik halkada bulunan donör atomların sert veya yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal iyonları ile tercihli etkileşmesi söz konusu olmaktadır. Genel olarak sert asitler sert bazlarla ve yumuşak asitlerinde yumuşak bazlarla etkileşmesi söz konusu olduğundan, makrosiklik halkanın da katyonlarla etkileşmesinde bu kuralın geçerli olduğu görülür (Izatt, vd., 1995).

Gerçekte makrosiklik ligand komplekslerini, uzun zamandan beri bilinen esas biyolojik sistemlerin birkaçı içermektedir. Böyle komplekslerin önemi, örneğin fotosentezin mekanizması veya memelilerdeki ve diğer solunum sistemlerine oksijen taşınması, siklik ligand sistemlerinin olduğu kadar bu sistemlerin metal iyon kimyasının da araştırılmasına bir motivasyon sağlamıştır. Sentetik makrosikliklerin biyolojik sistemler için model olarak kullanılabilmesi bu çalışmaların birçoğunda itici güç sağlamaktadır.

Kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası ve klorofildeki magnezyumun benzer klorin halkası, vitamin B₁₂'nin korrin halkası ile birlikte uzun yıllar boyunca çalışılmıştır. Ancak, bu bağlı sistemlerde olduğu kadar, doğada bulunan oldukça farklı siklik ligandlar vardır. Bu ikinci grubun bir örneği potasyuma karşı seçici olan nonactin antibiyotığıdır. Bu antibiyotik, hücre membranları ve suni yağ tabakaları gibi yağ bariyerlerinden potasyum iyonunun geçmesini sağlar.

Biyolojiyle alakalı ilişkinin dışında, makrosiklik ligand kimyası diğer branşların birkaçıyla ilgilidir. Gerçekten, son zamanlarda diğer alanların yaptığı araştırmanın büyüklüğü dikkat çekmektedir. Gelişmelerin birçoğu şu konuları etkilemektedir; Metal-iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metotlar. Ayrıca, endüstriyel, medikal ve diğer uygulama alanlarının birçoğunu etkilemektedir.

1.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Donör atoma göre makrosiklik bileşikler iki kısma ayrılabilir. Birinci gruptaki makrosiklik bileşikler donör olarak eter fonksiyonu içeren siklik grup bileşikleri içerir. Bunlar taç eterler olarak adlandırılır. Bu tür bileşikler alkali ve toprak alkalilere karşı güçlü bir kompleks verme yeteneğine sahiptir. Buna karşın geçiş metali iyonlarına karşın birleşme eğilimi daha azdır.

İkinci gruptaki makrosiklik bileşikler ise başlıca azot, kükürt, fosfor ya da arsenik atomlarını donör atom olarak bulundurlar. Bu makrosiklikler geçiş ve diğer ağır metal iyonlarına karşı önemli bir affinite gösterirler. Alkali ve toprak alkali metallere karşı ise daha az affinite gösterirler.

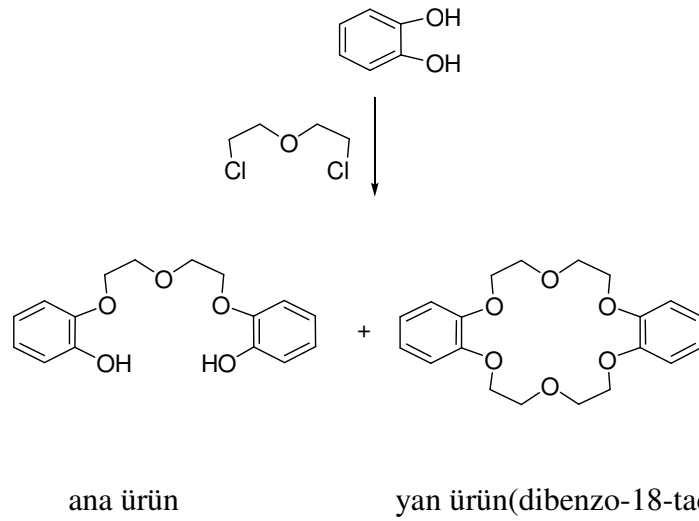
1.1.2. Taç Eterler ve Sentezi

Taç eterlerin keşfi ilginç bir tesadüf olarak gerçekleşmiştir. Charles Pedersen, Wilmington USA'da bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde laborant kimyacı olarak çalışmaktaydı. Pedersen, vanadyum ile kompleks yapan bir reaktif hazırlamıştı. Bu çalışmanın ardından kalsiyum iyonunun etrafını sarabilecek bir bis

(fenol) bileşiminin sentezlenebileceği fikrinden hareketle her iki hidroksil grubunun protonunun koparılması durumunda nötral bir kompleksin oluşabileceğini düşünmüştü.

Pedersen, kateholün monotetrahidropranil kompleksini hazırlamış, iki ekivalent fonksiyonel grubun mono değişiminin zor olduğunu ve ürün içinde değişmeyen kateholün az miktarının aynen kaldığını ortaya koymuştu. O zamanlar bu alanda kullanılabilecek bazı materyaller mevcuttu. *n*-Butanol içerisinde NaOH ile muamelesi sonucu fenolün protonlarının koparılabilceğini ve 2,2'-dikloroetil eter ile tepkimesini takiben köprülü bis(fenol) bileşiminin elde edilebileceğini belirlemiştir.

Bu bileşik vanadyum ile kompleks oluşturmada kullanılmış, yapısı açık olmayan az sayıda beyaz kristaller izole edilmiş, bu proje ile beklenmedik bir şeyler ortaya çıkmıştı. Pedersen, vanadyum reaktifi ile oluşturulan bu bileşimin IR spektrumunun hidroksil gerilme bantları göstermemesine rağmen, UV-Vis spektrumunda bir baz kayması olduğuna işaret etmişti. Bu etkinin, bir hidroksil grubunun bir fenoksit iyonu oluşturmak üzere protonların koparıldığı zaman olacağını ümit etmişti. Ancak bu şekilde bir oluşum beklenmiyordu. Pedersen tamamen de olmasa, değişen başlangıç maddelerinin yeni bir halka içeren bileşiklere dönüşme eğilimi olduğunu ve sonuçta dibenzo-18-taç-6 yapısının oluştuğunu keşfetti (Pedersen ve Frensdorff, 1972).



Şekil 1.1. İlk defa Pedersen tarafından sentezlenen taç eter tepkimesi

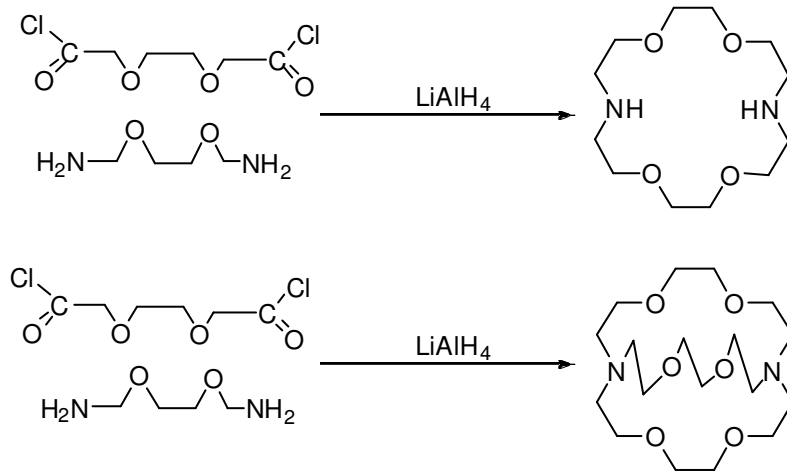
Pedersen, Şekil 1.1’de görülen iki benzen halkalı taç eter molekülünü dibenzo-18-taç-6 olarak isimlendirmeyi önermiştir. Burada 18, toplam üye sayısını, taç, halkalı bir yapıyı, 6 molekül içinde hidrojen ve karbondan başka heteroatom sayısını ve dibenzo da yapıda iki adet benzen halkasının bulunduğunu anlatmak için kullanılan ifadelerdir.

1.1.3. Karışık Donörlü Makrosiklikler

Bu makrosiklikler, içerdikleri donör atomlarının türlerine göre: azot-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-azot donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler ve azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler gibi alt başlıklarda ele alınabilir.

1.1.3.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler

Hem azot hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Gerekli dioksadiazin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Tepkimede oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir (Dietrich, vd., 1969).

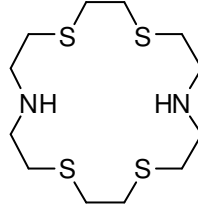


Şekil 1.2. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez tepkimesi

Uygun başlangıç materyaliyle asit klorürlerin kondenzasyonu (çok seyreltik) sonrasında diamid ara ürünün indirgenmesi (diboran) ile %25 verimle makrosiklik diamin elde edilir.

1.1.3.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler

Dietrich, Lehn ve Sauvage, Şekil 1.2’de gösterilen yöntemi kullanmış fakat oksijenle kükürdü değiştirerek mono ve bisiklik tiya makrosiklik diamini sentezlemişlerdir.

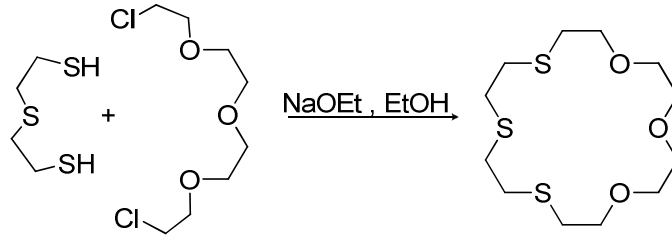


Şekil 1.3. 4,7,13,16-tetratiya-1,10-diaza makrosikliği

Ayrıca, etan-1,2-diol’ün disodyum tuzu ve di(2-bromometil)aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki tepkimesi sonucunda %8 verimle elde edilmiştir. Busch ve arkadaşları metal atomunun doğrudan metal kompleks oluşturduğu “insitu” yöntemiyle değişik kükürt-azot içeren makrosiklikler sentezlemişlerdir (Busch, 1978; Parker, vd., 1985).

1.1.3.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

Tiyataç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir α,ω -oligoetilenglikol diklorür ile bir α,ω -dimerkaptan veya sodyum sülfürün tepkimesini içermektedir. Bradshaw ve arkadaşları, 11 farklı tiyoeter sentezlenmiştir. Bu yöntemde uygun oligoetilen glikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile tepkimeye sokulur (Bradshaw, vd., 1974). Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (%5-30).

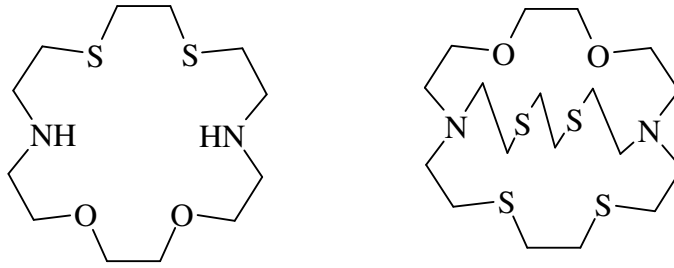


1,4,7-tritiya-15-ta-5

Şekil 1.4. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

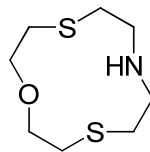
1.1.3.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Makrosiklikler

Şekil 1.5'te gösterilen monosiklik ve bisiklik makrosiklikler, Şekil 1.2'deki yöntemle sentezlenmiştir.



Şekil 1.5. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri

Gerekli ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiginden başlayarak monosiklik bileşikler %55 verimle elde edilir. Gerekli diasit diklorür ile sonraki kondenzasyonu takiben intermediate (ara ürün) diamidin indirgenmesi ile yaklaşık %20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Şekil 1.6'daki makrosiklik bileşigi, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzu ile bis(2-bromoetil)aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki tepkimesi sonucunda hazırlanmıştır (Pelissard ve Louis, 1972).

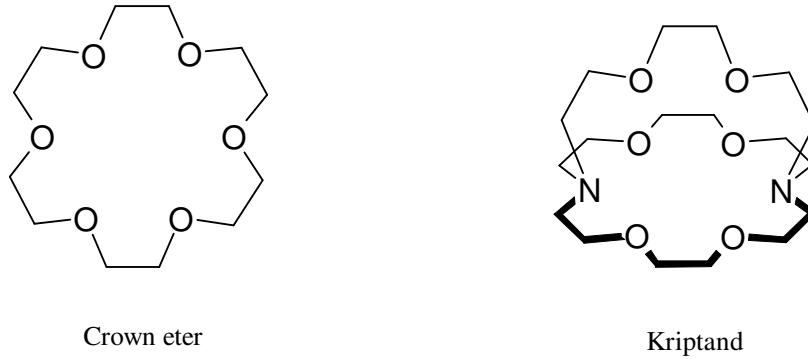


Şekil 1.6. 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan

1.2. Makrobisiklik (Kriptand) Bileşikler

Pedersen'in crown eterleri keşfettiği yıllarda Fransa'da Jean Marie Lehn, nötral katyon taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak katyon kompleksleştirme reaktiflerini geliştirmek için çalışıyordu. Lehn, makrosiklikğin zıt köşelerine bağlanmış üç zincir içeren crown eterleri sentezledi. Bu bileşiklerin katyonları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığını ve böylece son derece kuvvetli kompleksler oluşturduğunu belirledi (Dietrich, vd., 1969). Lehn ve arkadaşları, iki halka içeren bu yeni makrosiklik ligandlar için Yunanca'da "gizli, saklı" anlamına gelen "kriptand" ismini önerdiler. Katyonlar kriptandların kavitesi içine tamamen yerleştiği zaman kompleks "kriptat" olarak isimlendirilir.

Bu çalışmalarından dolayı Pedersen ve Lehn, Cram ile birlikte 1987 Nobel Kimya ödülüne layık görüldüler. Onların bu keşifleri sınırları hala belirlenememiş geniş bir araştırma alanının doğmasına sebep olmuştur.

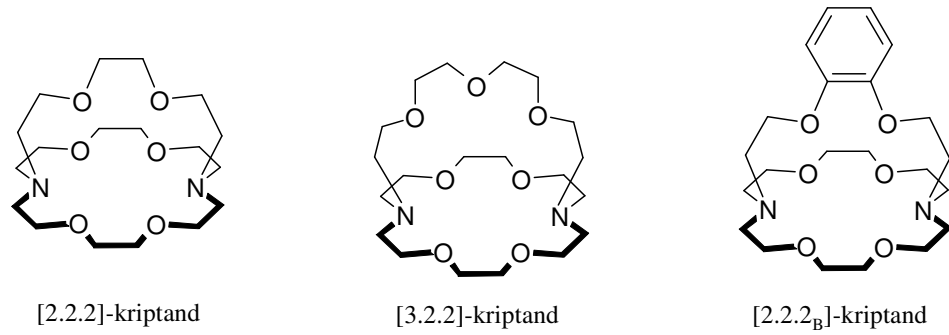


Şekil 1.7. Makrosiklik ve makrobisiklik yapı örnekleri

1.2.1. Kriptandların Adlandırılmaları

Lehn, bisiklik hidrokarbonların adlandırılmasında standart IUPAC yaklaşımının bir değişimini önerdi. Bu amaçla, kriptandların etilenoksi (-CH₂-CH₂-O-) blokları ve düzenli olarak sıralanmış donör atomlardan oluştuğunu kabul etti. Bunun sonucu olarak, her biri üç etilenoksi birimine ve iki oksijen atomuna sahip olan üç ayrı zincirden oluşmuş bir kriptand "[2.2.2]-kriptand" olarak adlandırıldı. Eğer iki

triethilenoksi ve bir tetraethilenoksi zinciri mevcut ise her bir zincirdeki oksijen donörlerinin sayısı 2,2 ve 3 olacaktır. Bu bileşik de “[3.2.2]-kriptand” yada sadece “[3.2.2]” olarak adlandırılacaktır. Fakat [2.2.2]-kriptand’ın köprülerinden biri bir benzen halkası içerirse, yapının nasıl tasarlanacağı sorunu ortaya çıkmaktadır. Lehn, halkanın mevcudiyetini göstermek için B sembolünü kullandı. Fakat, bu sadece kriptandın bir aromatik halkaya sahip olduğunu ifade etmekte ve orto-, para- yada meta- konumunda olup olmadığı hakkında bilgi vermemektedir. Şekil 1.8 bazı kriptandların adlandırılmalarını göstermektedir.



Şekil 1.8. Bazı kriptandların adlandırılmaları

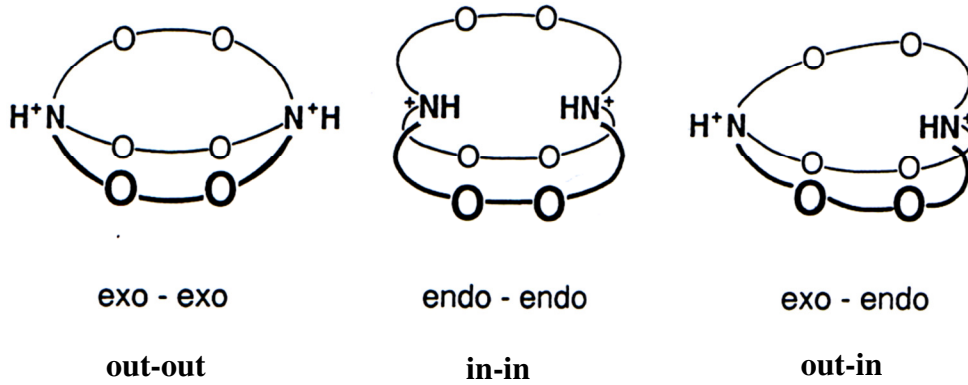
Kriptandların ana serilerine örnek teşkil etmesi bakımından Şekil 1.9’deki yapı verilebilir. High-dilution yöntemleri, bu kafes yapıların sentezlenmesine önemli katkılarda bulunmuştur (Dietrich, vd., 1973).

| <u>m</u> | <u>n</u> | <u>Kısaltma</u> | <u>Tahmini kavite çapı (Å)</u> |
|----------|----------|-----------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 1.1.1 | 1.0 |
| 0 | 1 | 2.1.1 | 1.6 |
| 1 | 0 | 2.2.1 | 2.2 |
| 1 | 1 | 2.2.2 | 2.8 |
| 1 | 2 | 3.2.2 | 3.6 |
| 2 | 1 | 3.3.2 | 4.2 |
| 2 | 2 | 3.3.3 | 4.8 |

The image shows a chemical structure of a cryptand with two nitrogen atoms and six oxygen atoms. The structure is labeled with 'm' and 'n' to indicate the number of oxygen atoms in the two different chains of the cage.

Şekil 1.9. Kriptandların ana serilerine örnek

Köprü azotlarından her birinin moleküler kavitenin içine veya dışına yönelmesi sonucu kriptandlar üç izomerik yapıda bulunurlar. Bu izomerler “in-in”, “in-out” ve “out-out” olarak isimlendirilebilir. Şekil 1.10’da diprotonlu kriptandların bu muhtemel üç konformasyonu görülmektedir (Dantz, vd., 1998). Katı fazda, [2.2.2]’nin “in-in” düzenlemesinde olacağı gösterilmiştir.

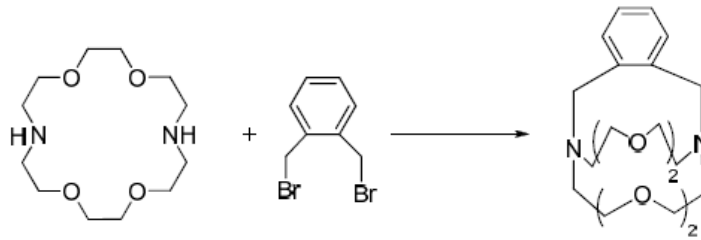


Şekil 1.10. Diprotonlu kriptandların izomer yapıları

1.2.2. Kriptandların Sentezleri

1.2.2.1. Taç Eterlerden Eldesi

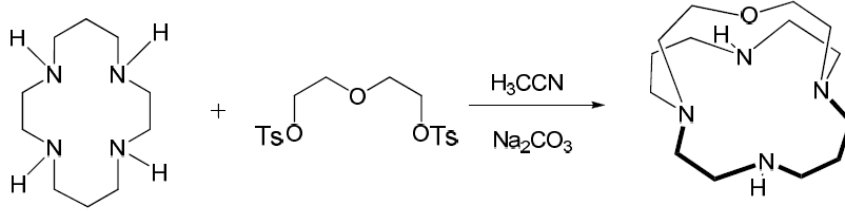
1,10-Diaza-[18-taç-6] ile α,α' -dibromo-m-ksilen ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürün alümina üzerinden saflaştırılarak %68 verimle kriptand sentezi gerçekleştirilmiştir (Krakowiak, vd., 1992).



Şekil 1.11. Taç eterlerden kriptand sentezi

1.2.2.2. Tetralaktam ile Ditosilat Türevlerinin Reaksiyonundan Eldesi

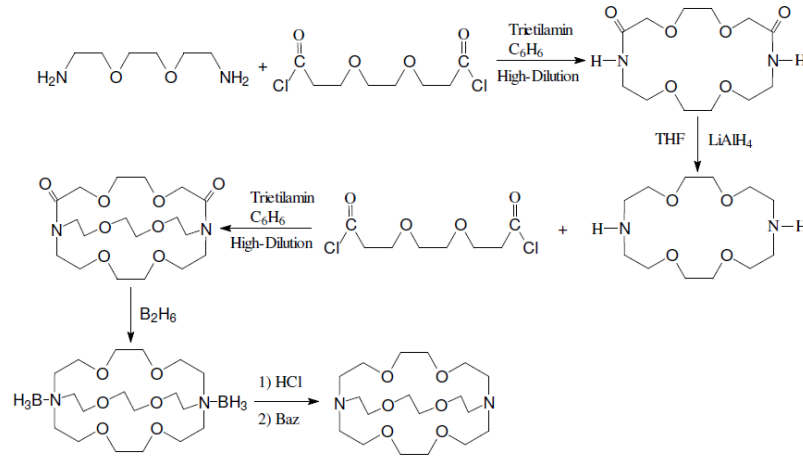
Dietilenglikolditosilat ile siklam bileşiğinin susuz Na_2CO_3 ve kuru asetonitrilli ortamda, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 12 saatlik reaksiyonu sonucunda kriptand sentezi gerçekleşir (Şekil 1.12), (Brandes, vd., 1998).



Şekil 1.12. Tetralaktam ile ditosilat türevlerinden kriptand sentezi

1.2.2.3. Diazapolioksa Makrosiklikler Üzerinden

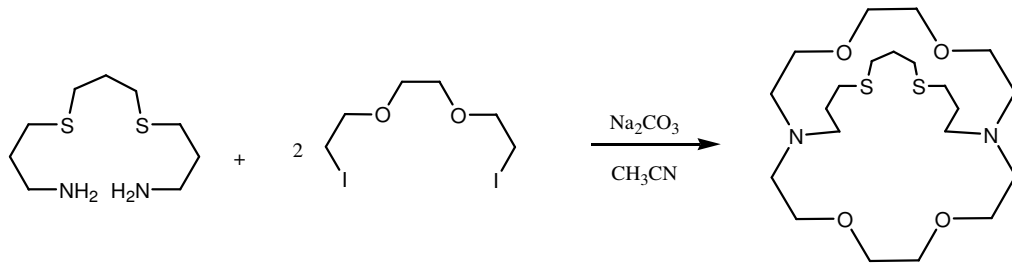
Diazapolimakrosikliklerin sentezi, taç eterlerin sentezine göre daha zordur. Önce 1,8-diamino-3,6-diokzaoktan ile triglikolildiklorür benzenin çözücü olarak kullanıldığı trietilaminli ortamda seyreltik çalışma şartlarında reaksiyona sokularak monosiklik diazapolieter elde edilir. Elde edilen dilaktam THF'li ortamda LiAlH_4 'le indirgenir. Daha sonra sentezlenen diamino makrosiklik, 1 mol triglikolildiklorürle reaksiyona sokulur. Oluşan diamit türevi, diboran ile muamele edilerek indirgenir. 6 M HCl ile karıştırılarak dihidroklorür tuzu oluşturulur. Bu tuz suda çözünür ve bazik bir iyon değiştirici kolondan geçirilir. Böylece saf halde [2.2.2] sentezlenmiş olur. Bu yöntem kullanılarak farklı sayıda eterik oksijen ihtiva eden kriptand-[1.1.1]'den kriptand-[3.3.3]'e kadar pek çok kriptand sentezlenmiştir (Şekil 1.13), (Dietrich, vd., 1973).



Şekil 1.13. Diazapoliokzamakrosiklikler üzerinden kriptand-[2.2.2] eldesi

1.2.2.4. Tek Basamakta Diamino Türevleri ile Diyodo Türevlerinin Reaksiyonundan Kriptand Sentezi

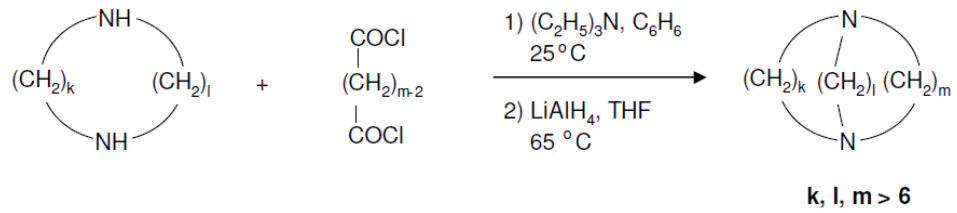
Diamin türevi ve susuz Na_2CO_3 'ün kuru asetonitrildeki çözeltisine diyodo türevi ilave edilir ve 36 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra soğutulur, süzülür ve çözücüsü kuruluğa kadar evapore edilir. Kalıntıya diklorometan ilave edilir ve birkaç dakika karıştırılarak süzülür. Diklorometan evapore edilir. Geriye kalan kısım önce nötral alümina (THF/etanol) ve daha sonra silikajel kolondan (metanol% 30'lukamonyak : 20/1, 10/1, 5/1) elüe edilir (Şekil 1.14), (Krakowiak, vd., 1992).



Şekil 1.14. Tek basamakta kriptand sentezi (Krakowiak, vd., 1992)

1.2.2.5. Diazasikloalkan Türevleri Üzerinden

Diasit diklorür ile diazasikloalkan, trietilamin varlığında benzen içerisinde oda sıcaklığında reaksiyona sokulur. Daha sonra amit grupları kuru tetrahidrofuran içinde lityum alüminyum hidrür ile 65 °C’de indirgenir (Şekil 1.15) (Simmons ve Park, 1968). Bu bileşiklerin çözünürlüğü, su ve alkolde düşük olmasına karşın apolar çözücülerde yüksektir.



Şekil 1.15. Diazasikloalkanlar üzerinden kriptand sentezi (Simmons ve Park, 1968)

1.2.3. Kriptand Kompleksleri

Kriptand [2.2.2] gibi makrobisiklik ligandlar, üç köprü ile bağlanmış iki köprübaşı atomuna (azot, karbon, fosfor, vb.) sahiptirler. Bunlar genellikle küreseldirler ve kararlı kompleksler oluşturmak için kafes yapılı kavitelerinde metal iyonlarını sarıp kuşatabilme yeteneğine sahiptirler. İlk kriptand olan [2.2.2]’nin 1968 yılında Lehn ve arkadaşları tarafından sentezinden beri, çok fazla sayıda makrobisiklik ve makropolisiklik bileşik sentezlenmiş ve bunların kompleksleşme özellikleri incelenmiştir (Zhang, vd., 1998).

Kriptandların kararlı kompleksler oluşturmasında boyut-uyum ilişkisi, kriptandların simetrisi, etilen grubunun propilen ile yerdeğiştirmesi, benzo substitüsyonu ve çözücü gibi faktörler rol oynamaktadır.

Kriptandların üç boyutlu kavitelemi nispeten rijit bir yapıya neden olur. Kriptant komplekslerinin termodinamik kararlılıkları, katyon büyüklüğünün ve kriptand kavite çapının uyumuna kuvvetlice bağlıdır. Kriptand [2.1.1] Li⁺’yı, [2.2.1] Na⁺’yı,

[2.2.2] K^+ 'yı boyut-uyum ilişkisi nedeniyle kuvvetlice bağlamaktadır (Izatt, vd., 1991; Izatt, vd., 1995).

Simetri, kriptandın kompleksleşme özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Lukyanenko ve arkadaşları, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının kompleks kararlılığının kriptand simetrisine oldukça bağlı olduğunu bildirdiler (Lukyanenko, vd., 1990). Bir seri propilen- ve 2-hidroksipropilen-substitue kriptandın kompleksleşme özelliklerini incelediler. Kriptand [2.2.1] ve [2.2.2] ile karşılaştırıldığında, iki propilen ya da 2-hidroksipropilen biriminin katılması, moleküler simetride bir azalmaya neden olur. Birçok durumda, bu daha düşük simetrik kriptandlar, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile [2.2.1] ve [2.2.2] kriptandlardan daha az kararlı kompleksler oluştururlar. Aynı etki Bradshaw ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir (Krakowiak, vd., 1992).

Kriptand köprülerindeki etilen birimleri propilenler ile yerdeğiştirdiğinde, metal-iyon kompleksleşmesinde büyük bir değişim gözlenmektedir. Propilen grubu etilen grubundan daha uzun olduğu için, moleküle propilen birimlerinin katılmasıyla kavitenin genişleyeceği ve oluşan ligandın da seçici olarak daha büyük bir katyonu bağlayacağı düşünülebilir. Fakat gerçek kompleksleşme davranışı düşünüldüğü kadar basit değildir. Altı üyeli şelat halkalarının oluşumu nedeniyle, propilen içeren kriptand genellikle küçük metal iyonlarını bağlama eğilimindedir (Hancock ve Martell, 1989).

Benzo ve diğer substituentlerin kriptandların kompleksleşme özelliklerine etkileri bazı araştırma grupları tarafından incelenmiştir (Cox, vd., 1981; Tümmler, vd., 1977; Buschmann, 1986). Benzen halkalarının kriptandlara katılması, genellikle metal iyonunun bağlanma ve seçimliliğini azaltmaktadır.

Alkali ve toprak alkali metal katyonları ile kompleks oluşumu durumunda, kriptandın benzo-substitüsyonu aşağıdaki etkilere yol açabilir (Dantz, vd., 1998);

a) Benzen halkası bir karbon-karbon tekli bağı ile karşılaştırıldığında daha kısa bağı olduğundan kavite büyüklüğü azalır.

b) Kriptandın rijitliđi artar.

c) Benzen halkası, komşu oksijen donör atomlarının bazlığını azaltır.

d) Kriptand kalınlığı benzo substituentlerinin sayısıyla artar. Benzo-substitue kriptandlar gibi daha kalın ligandlar, katyonları çözücüden koruyarak kompleks kararlılığını azaltırlar. Bu etki, çözücünün artan dielektrik sabitiyle artmaktadır.

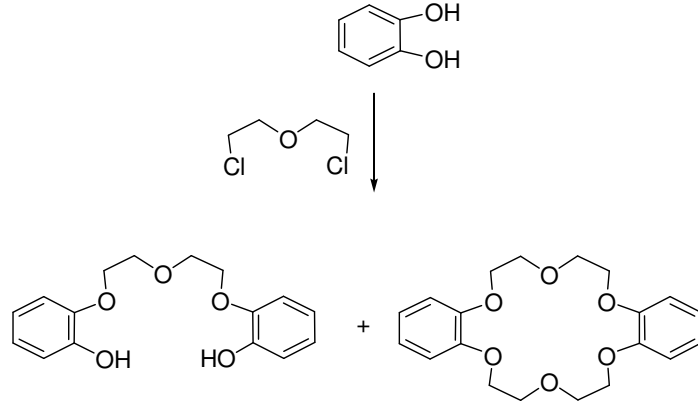
Çözücü de kriptat komplekslerinin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Metanol ortamında kriptandların katyonlarla 1:1 reaksiyonu için kararlılık sabitleri, onların sudaki aynı reaksiyonunun kararlılık sabitlerinden daha büyüktür (Izatt, vd., 1985).

1.2.4. Kriptat Etki

Makrobisiklik ligandlar tarafından oluşturulan komplekslerin, makrosiklik ligandlarınkinden daha kararlı oldukları Lehn ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Lehn ve Sauvage, 1975). Kararlılıktaki bu artış, makrosiklik etki olarak adlandırılan etkiden daha belirgindir ve “kriptat etki” ya da “makrobisiklik kriptat etki” olarak adlandırılır. Kauffmann ve arkadaşları, K^+ -[2.2.2] kompleksinin oluşumu ile ortaya çıkan termodinamik değerleri K^+ - Cy_2-18C_6 kompleksininki ile karşılaştırdıklarında kriptat etkinin entalpi kaynaklı olduğuna karar verdiler (Kauffmann, vd., 1976). Ca^{2+} ve Ba^{2+} , nın monosiklik ve bisiklik ligandlarla oluşturduğu komplekslerin kararlılık değerleri arasındaki benzer karşılaştırmalar da kriptat etkinin entalpi kararlılığın bir sonucu olduğunu göstermektedir (Anderegg, 1975).

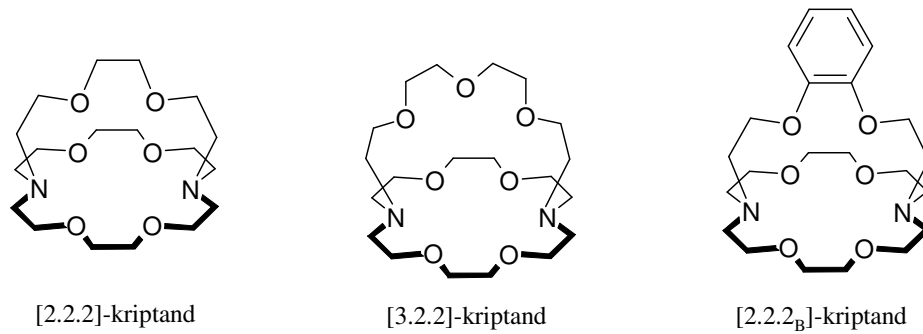
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Pedersen, vanadyum reaktifi ile oluşturulan bu bileşiğin IR spektrumunun hidroksil gerilme bantları göstermemesine rağmen, UV-Vis spektrumunda bir baz kayması olduğuna işaret etmişti. Bu etkinin, bir hidroksil grubunun bir fenoksit iyonu oluşturmak üzere protonların koparıldığı zaman olacağını ümit etmişti. Ancak bu şekilde bir oluşum beklenmiyordu. Pedersen tamamen de olmasa, değişen başlangıç maddelerinin yeni bir halka içeren bileşiklere dönüşme eğilimi olduğunu ve sonuçta dibenzo-18-taç-6 yapısının oluştuğunu keşfetti (Pedersen ve Frensdorff, 1972).



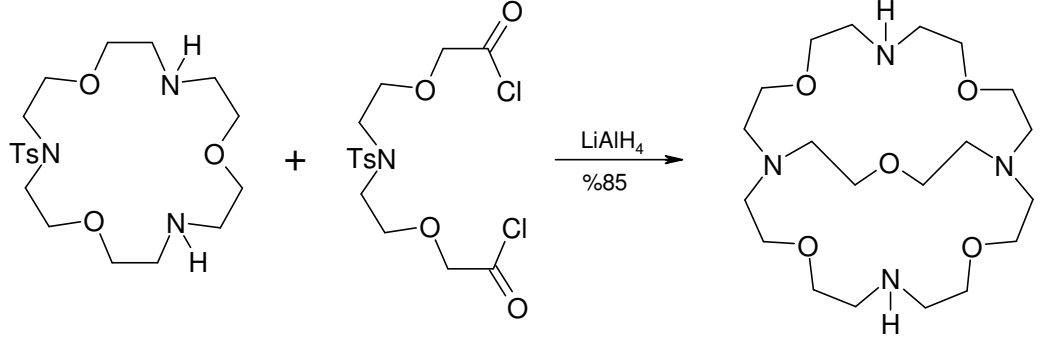
Şekil 2.1. İlk defa Pedersen tarafından sentezlenen taç eter tepkimesi

Lehn, makrosikliğin zıt köşelerine bağlanmış üç zincir içeren crown eterleri sentezledi. Bu bileşiklerin kationları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığını ve böylece son derece kuvvetli kompleksler oluşturduğunu belirledi (Dietrich, vd., 1969).



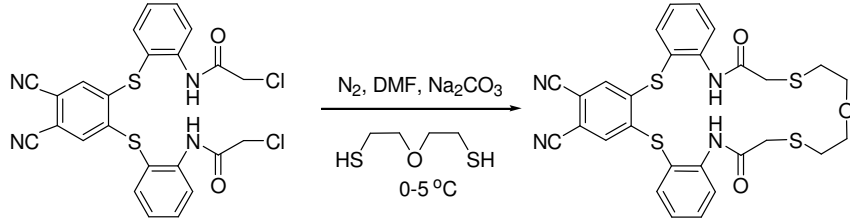
Şekil 2.2. Bazı kriptand örnekleri

Graf ve Lehn, makrobisiklik bir bileşimin sentezini başlangıç crown eteri ile N-tosilamino dikarbonil diklorürün siklizasyonu sonucu elde edildi. Tosil grupları LiAlH_4 ile indirgenerek uzaklaştırıldı (An, vd., 1992).



Şekil 2.3. Makrobisiklik bir bileşimin sentezi

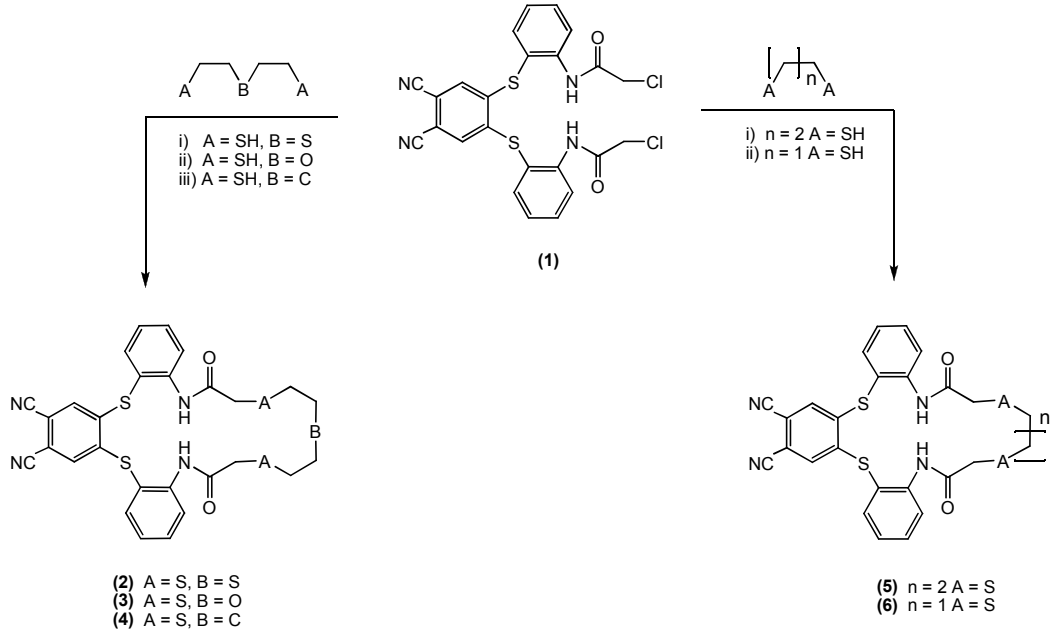
Gök ve Farsak yaptıkları çalışmada, bir bis(asetamid) bileşiği ile 2,2-dietoksiditiyol bileşimini sodyum karbonat varlığında DMF içerisindeki reaksiyonundan 21-üyelik karışık donörlü makrosiklik bileşimin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Gök ve Farsak, 2013).



Şekil 2.4. 21-üyelik karışık donörlü makrosiklik bileşimi

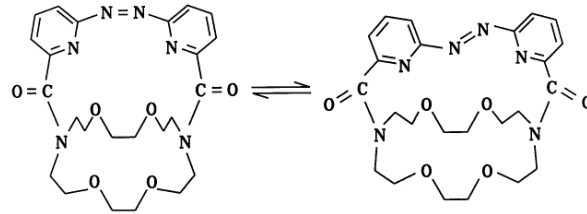
Gök ve Demir, aynı bis(asetamid) bileşiminin farklı ditiyol bileşikleriyle makrosiklizasyon reaksiyonu sonucu farklı büyüklükte ve donör atomlarına sahip bir seri makrosiklik bileşimin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlerini gerçekleştirmiş oldukları makrosiklik bileşiklerin metal iyon bağlama özelliklerini çözücü ekstraksiyon yöntemi ile incelemişler ve 21-üyelik pentatiyadiaz donör atomlarına sahip olan makrosiklik bileşimin sulu fazdan organik faza Ag^+ iyonunu %88 gibi bir değer ile taşıdıklarını belirlemişlerdir. Yine aynı çalışmada Ag^+ iyonu taşınımını farklı sıcaklıklar altında inceleyerek makrosiklik-metal etkileşimine ait

termodinamik parametreleri hesaplamışlardır (Gök ve Demir, 2014; Gök ve Demir, ve 2015).



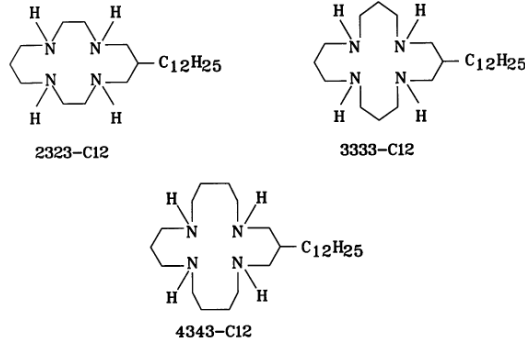
Şekil 2.5. Bir seri karışık donörlü makrosiklik bileşiğin sentezi

Ağır ve değerli metallerin makrosiklik bir yapıyla ekstraksiyonun bildirildiği ilk çalışmalardan biri Shinkai ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çalışmalarında azobenzen köprülü bir taç eter kullanarak Cu(II) ve Hg(II) ekstraksiyonu yapmışlardır (Shinkai, vd., 1982).



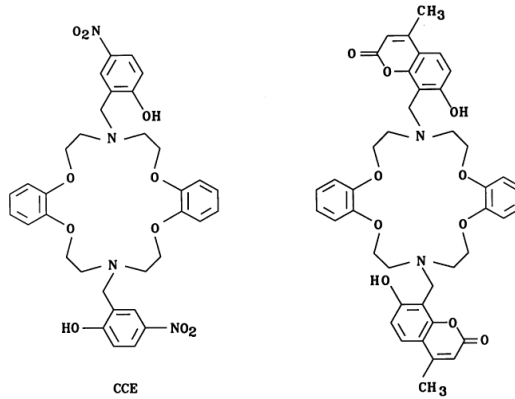
Şekil 2.6. Azobenzen köprülü bir taç eter

Diğer bir çalışmada, bir seri tetraaza makrosiklik bileşikleri ile Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Ag(I) iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyonu çalışılmıştır. Sonuçlar, ekstraksiyon etkinliğinin, metal iyon büyüklüğü ile kavite büyüklüğü uyumuna bağlı olduğunu ortaya koymuştur (Yordanov ve Roundhill, 1998).



Şekil 2.7. Tetraaza makrosiklik bileşikleri (Yordanov ve Roundhill, 1998).

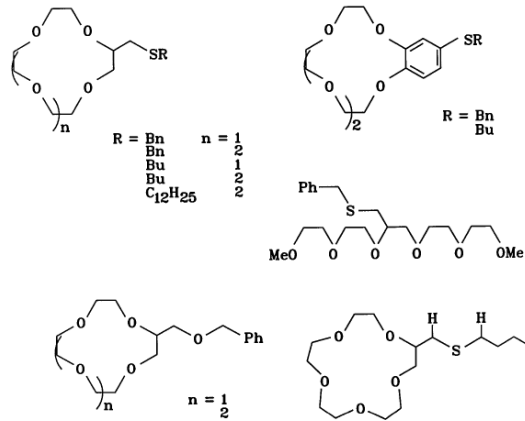
Sonraki yıllarda sentezlenen iki kromojenik ve florojenik taç eter bileşiği, ağır metal iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Her iki ekstraktanta Hg(II) iyonu için, ekstrakte edilebilen en iyi diğer metal iyonuna göre 10^6 kat daha fazla seçimlilik göstermiştir (Vaidya, vd., 1995).



Şekil 2.8. Kromojenik ve florojenik taç eter bileşiği (Yordanov ve Roundhill, 1998).

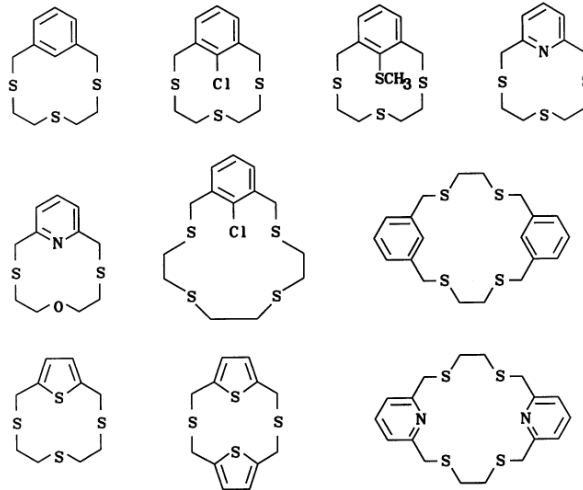
Makrosiklik halkada yalnızca oksijen donör atomu var ise ağır ve değerli metaller için genellikle iyi sonuçlar vermeyen bir ekstraktanttır. Literatürde oksijen dışında donör atomları içeren makrosiklikler ile ilgili çalışmalarda mevcuttur. Örneğin, donör atomu olarak selenyum içeren taç eterler ağır metallerin ekstraksiyonu çalışmalarında incelenmiştir ve bu selenataçeter Cu(I), Pd(II), Hg(I) için ekstraksiyonlarında iyi sonuçlar vermiştir (Kumagai ve Akabori, 1989).

Taç eterler yapısında ilave bir tiyol grubu içerdiklerinde, Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) varlığında, Ag(I) ve Hg(II) iyonlarını seçimli bir şekilde ekstrakte ettikleri bildirilmiştir (Nabeshima, vd., 1992).



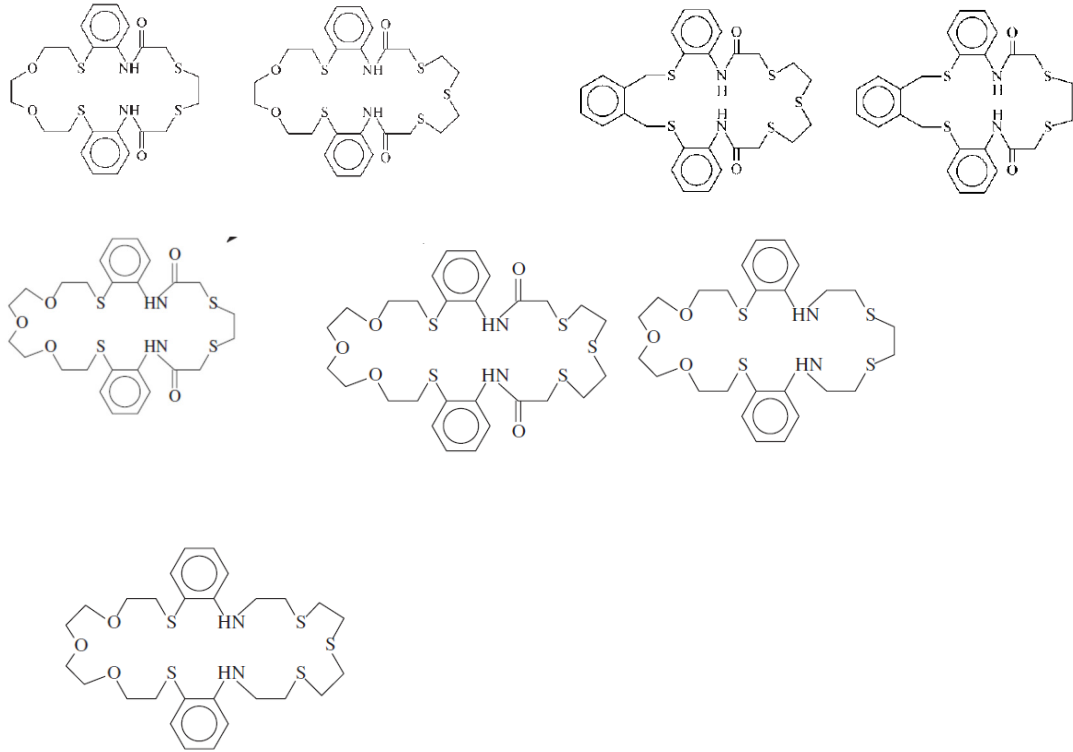
Şekil 2.9. Pivot taç eterler (Yordanov ve Roundhill, 1998).

Yapısında aromatik ve heteroaromatik birimler ve üç ile altı adet kükürt atomu içeren bir seri makrosiklik bileşik Ag(I), Hg(II), Au(III) ve Pd(II) metallerin ekstraksiyonunda denenmiştir. Üç kükürt donör atomlu ve yapısında benzo birimi içeren makrosiklik bileşiğin tercihen Ag(I), Hg(II)'ye göre daha seçimli ekstrakte ettiği bulunmuştur. Yine üç kükürt donör atomlu fakat piridin bağlı makrosiklik bileşiğin Au(III) ve Hg(II) iyonlarını Pd(II)'ye göre seçimli ekstrakte ettiği bulunmuştur (Heitzsch, vd., 1994).



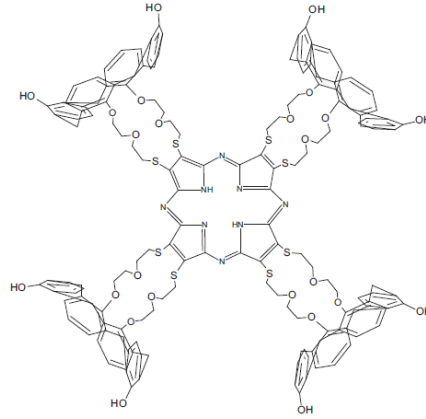
Şekil 2.10. Yapısında aromatik ve heteroaromatik birimler ve üç ile altı adet kükürt atomu içeren bir seri makrosiklik bileşikler (Yordanov ve Roundhill, 1998).

Makrosiklik halkada kükürt, azot ya da kükürt, azot ve oksijen donör atomlarını içeren bir seri makrosiklik ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları, bu tür karışık donörlü yapıların daha çok Ag(I) ve Hg(II) iyonlarını etkilibir şekilde ekstrakte ettiklerini göstermiştir. Çeşitli halka büyüklüklerinde karışık donörlü bu makrosiklik bileşikler alttaki şekilde gösterilmektedir (Alp, vd., 2007; Kantekin, vd., 2007; Kantekin, vd., 2010).



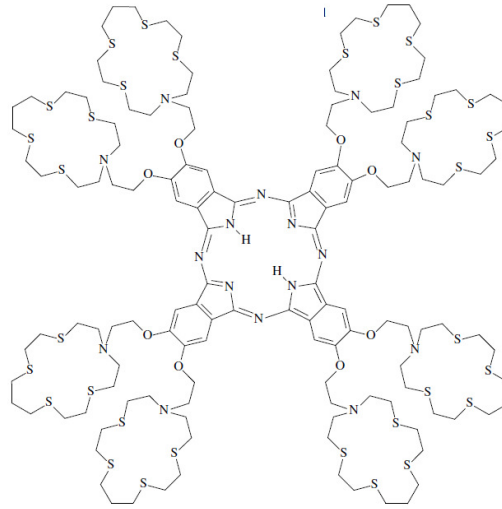
Şekil 2.11. Makrosiklik halkada kükürt, azot ya da kükürt, azot ve oksijen donör atomlarını içeren bir seri makrosiklik

Makrosiklik bileşiklerin diğer sınıfları olan kaliksarenler ve porfirazin sistemlerini bir arada içeren, kaliksaren bağlı bir porfirazin bileşiği sentezlenmiş ve metal iyon bağlama özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonunda, bu büyük makrosiklik sistemin sulardan Ag(I) ve Hg(II) iyonları uzaklaştırmada iyi bir ekstraktant olduğu bildirilmiştir (Kabay, vd., 2013).



Şekil 2.12. Porphirazin bileşiği

Ftalosiyanın iskeletine farklı türde ve sayıda çeşitli makrosiklik yapılar bağlandığı çok sayıda çalışma vardır. Bunlardan birinde, ftalosiyanın ana iskeletine sekiz adet kükürt, azot karışık donörlerini içeren bir makrosiklik halka bağlanmıştır. Elde edilen son bileşiğin metal iyon ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu yapının en çok Ag(I) iyonunu sulu fazdan organik faza ekstrakte ettiği bildirilmiştir (Ertem, vd., 2008).



Şekil 2.13. Ftalosiyanın bileşiği

Yapılan çalışmalar, az sayıda çok pahalı olmayan şelatlaştırıcı yapıların mevcut olduğunu ve bunlardan bazılarının endüstriyel alanda uygulama şansı bulunduğunu göstermektedir. Ancak, şelat yapıcı bileşiklerin seçimliliği birçok durumda genel kullanım için yetersizdir. Özellikle, bu yapıların ağır ve değerli metaller ile koordinasyon yapmasının yanı sıra önemli miktarlarda da alkali ve toprak alkali

metal iyonlarını bağlamaktadır. Seçimlilik konusundaki bu sorun, bu bileşiklerin kullanım etkinliğini azaltmaktadır. Birçok şelat yapıcı bileşiğin aksine, taç eterler ve kriptandlar gibi makrosiklik sistemler metal iyon bağlama çalışmalarında kayda değer bir seçimlilik göstermektedir (Yordanov ve Roundhill, 1998).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

| | |
|---------------------------|--|
| IR Spektrofotometresi | : Perkin-Elmer Spectrum 65FT-IR Spektrofotometresi |
| NMR Spektrofotometresi | : Varian Mercury 400 MHz Spektrofotometresi |
| UV-Vis Spektrofotometresi | : PG-T80+ UV-Vis Spektrofotometresi |
| Kütle Spektrometresi | : Agilent LC/MSD |
| Elementel Analiz | : LECO 932 Elementel Analiz Cihazı |
| Analitik Terazi | : Denver Analitik Terazi |
| Erime Noktası cihazı | : Thermo Scientific 9200 Erime noktası |
| Termostatlı Çalkalayıcı | : Selecta |
| Döner Buharlaştırıcı | : IKA-RV10 Dijital Döner Buharlaştırıcı |

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

27,28-Dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tri-benzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiazasikloheptakosin (1) bileşiği literatürde verilen yöntemle göre sentezlenmiştir (Gök, vd., 2007). Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler: Argon gazı, azot gazı, diklorometan, kloroform, kloroasetik anhidrit, etil asetat, hekzan, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat, potasyum bromür, 2,2'-ditiyoetantiyol, asetonitril, sodyum karbonat, etanol, metanol, silikajel, preparatif TLC. Ekstraksiyon çalışmalarında, $Pb(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $AgNO_3$ ve $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, pikrik asit kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler standart yöntemle göre saflaştırılmıştır (Armarego ve Chai, 2003).

3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1. 1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen Sentezi (1)

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 500 mL etil alkol konuldu ve Schlenk sisteminde azot gazı ile doyuruldu. Azot atmosferi altında, balona katehol (55 g, 0,5 mol) ilave edildi. Yağ banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye ayarlandı ve balon içerisindeki katehol'ün geri soğutucu altında karıştırılarak çözülmesi sağlandı. Bu çözeltiye (50,5 g, 1,26 mol) sodyum hidroksit ilave edildi. Sodyum hidroksitin çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 20 mL saf su ilave edildi ve çözünme tamamlanincaya kadar karıştırıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra tekrar azot gazı ile doyurulan reaksiyon çözeltisine 80 mL 2-kloroetanol (96 g, 1,2 mol) bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz renkli bir çökelek oluştu. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ayarlandı ve kaynama başladı. Bu çözelti 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğutuldu ve oluşan tuzlar mavi banttın süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı kalıntı 1,5 litre kloroformda çözüldü, 100 mL %10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 400 mL'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO₄ ile kurutuldu. Kloroformun evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırılması ile beyaz kristalimsi madde elde edildi. Ele geçen ürün P₂O₅ yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 64 g (%75); e.n.: 78-80 °C. Gerekirse ürün benzen/petrol eteri karışımı ile kristallendirilir (Landini, vd., 1978).

3.3.2. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi (2)

Bir litrelik üç boyunlu bir balona, 1,2-bis(2-hidroksietoksi)benzen (60 g, 0,30 mol), 54 mL piridin ve 270 mL benzen konuldu. Yağ banyosunda 86 °C'ye ısıtılan karışım, karıştırılarak tamamen çözüldü. Bu esnada kaynama başladı. Geri soğutucu altında kaynamakta olan reaksiyon çözeltisine SOCl₂ (90,12 g, 0,757 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla üç saatte damla damla ilave edildi. Damlatmanın devam

ettiği sırada bir bulanıklık ve bunu takiben tuz şeklinde bir çökeltinin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı, ilave işleminden sonra 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 3,6 mL %37' lik HCl' in 9 mL saf sudaki çözeltisi 15 dakikada damla damla ilave edildi. Bu işlem sonunda oluşan çökelek kayboldu ve altta koyu kırmızı, üstte açık sarı olmak üzere iki faz meydana geldi. Üstteki açık sarı benzen fazı bir balona alındı. Evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yarı katı madde metanolde yeniden kristallendirildi. Ele geçen ürün P_2O_5 yanında vakumda kurutuldu. Verim: 52 g (%73); e.n.: 63-64 °C (Topal, vd., 2001).

3.3.3. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi (3)

İki litrelik bir balona 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen (41,5 g, 0,176 mol) ve 415 mL glasiyal asetik asit konuldu ve karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti 0-5 °C'ye soğutularak 20,75 mL $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ kompleksi ilave edildi. Bu sıcaklıkta Br_2 'un (56,48 g, 0,353 mol) 200 mL glasiyal asetik asitteki çözeltisi 4 saatte ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı. Bu süre içerisinde HBr gazı çıkışı oldu. 36 saat sonunda reaksiyon içeriği 2000 g kırılmış buza döküldü ve 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz katı süzüldü ve yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı madde, vakumda desikatörde P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: 67 g (%96); e.n.: 98-100 °C (Yıldız ve Gök, 1998).

3.3.4. 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi (4)

Tek boyunlu bir litrelik bir balonal,2-bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen (35 g, 0,089 mol) ve 785 mL kuru aseton konularak argon gazı altında çözüldü. Bu çözelti üzerine kuru NaI (53,43 g, 0,356 mol) ilave edilerek 48 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Kısa süre sonra çözelti bulanmaya başladı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan tuz mavi banttı süzüldü ve kuru asetonla yıkandı. Ana çözelti ve yıkama çözeltileri birleştirilerek evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağimsı kalıntı

yeniden 500 mL kloroformda çözüldü ve organik faz saf su (2 × 200 mL) ile yıkandı. Kloroform fazı bir ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzöldükten sonra, kloroform evaporatörde düşük basınç altında 15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gece bekletildi ve yıldız şeklinde kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzöldü ve oda sıcaklığında vakumda desikatörde P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 37,5 g (%73); e.n.: 93-94 °C (Yıldız ve Gök, 1998).

3.3.5. 1,2-Bis (2'-aminofenilsulfoniletoksi)-4,5-dibromobenzen Sentezi (5)

İki boyunlu bir litrelik bir balonda, 2-aminotiyofenol (14,97 g, 0,12 mol) argon atmosferi altında 260 mL etanol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 12 mL %40'lık NaOH çözeltisi ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma, 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iodoetoksi) benzen'in (34,5 g, 0,06 mol) 760 mL etanol içerisindeki çözeltisi 1 saati aşkın bir sürede ilave edildi. Reaksiyon içeriği 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon çözücüsü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağimsı kalıntı 300 mL CH₂Cl₂'da çözüldü ve organik faz iki kez %5'lik Na₂CO₃ ile, daha sonra saf su (3 × 100 mL) ile yıkandı. Bir ayırma hunisi yardımıyla ayrılan CH₂Cl₂ fazı susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzöldü. CH₂Cl₂ süzöntüsü düşük basınç altında 15 mL hacme kadar buharlaştırıldı ve buzdolabına konuldu. 2 saat buzdolabında bekletildikten sonra, çöken kısım krozedden süzülerek ayrıldı ve krozede kalan katı kısım etanolle yıkandı. Ele geçen katı madde, oda sıcaklığında vakumda desikatörde P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 26 g (%76); e.n: 96-97 °C (Kandaz, vd., 2002).

3.3.6. 2-Kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksi}-fenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid (6) Bileşiğinin Sentezi

İki boyunlu iki litrelik bir balona, 1,2-bis(2'-aminofenilsulfonilethoksi)-4,5-dibromobenzen (23,38 g, 0,041 mol) ve 750 mL CH₂Cl₂ konularak argon atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. Bu reaksiyon içeriği 0-5 °C'ye soğutuldu ve

kloroasetil klorür'ün (11,58 g, 0,102 mol) 250 mL CH₂Cl₂ çözeltisi, bir damlatma hunisi yardımıyla argon atmosferi altında karışmakta olan bu çözeltisiye 1,5 saati aşkın bir sürede ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon içeriği oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda, karışım süzüldü ve elde edilen beyaz renkli katı ürün sırası ile doymuş NaHCO₃, su, aseton, alkol ve dietileter ile yıkandı. Ele geçen ürün P₂O₅ yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Madde ayrı bir saflaştırma işlemi uygulamaksızın bu hali ile makrosiklik sentezi için kullanıldı. Verim: 22,82 g (%77); e.n.: 185-186°C (Gök, vd., 2007).

3.3.7. 27,28-Dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w] [1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentadiyazasikloheptakosin-6,16(7H, 17H)-dion (7) Bileşiğinin Sentezi

Üç boyunlu iki litrelik bir balona, kuru Na₂CO₃ (14,79 g, 139,58 mmol) ve 630 mL kuru DMF konularak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma, 2,2'-ditiyoetantiyol bileşiğinin (5,37 g, 34,9 mmol) 630 mL kuru DMF'deki çözeltisi ve 2-kloro-N-{2-[2-(4,5-dibromo-2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-etoksifenoksi)-etilsulfanil]-fenil}-asetamid bileşiğinin (6) (25,23 g, 34,9 mmol) 630 mL kuru DMF'deki çözeltisi ayrı iki damlatma hunisinden eş zamanlı olarak oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında 2,5 saatte damlatıldı. Damlatma tamamlandıktan sonra, reaksiyon içeriği pentan-etil asetat (6:4) çözücü sistemi ile takip edildi ve oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan kalıntıya 500 mL su ilave edildi, oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı ve süzüldü. Beyaz ürün, alkol ve dietileter ile yıkandı, P₂O₅ yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 22,7 g (%81); e.n.: 183-184 °C (Gök, vd., 2007).

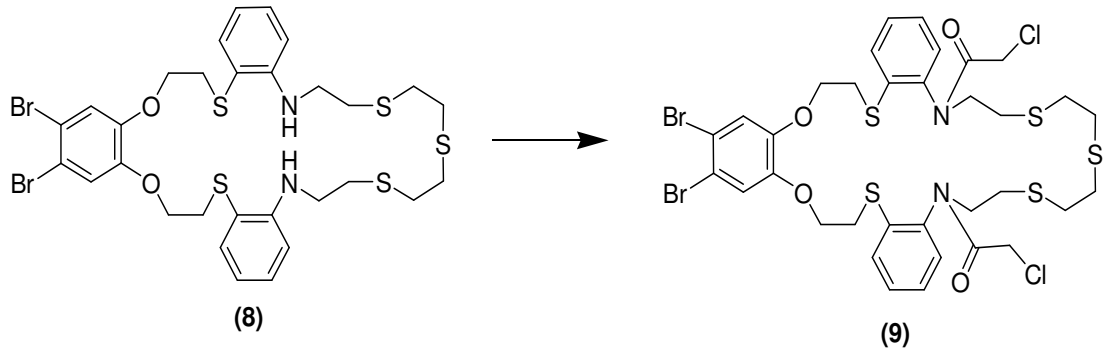
3.3.8. 27,28-Dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tri - benzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptakosin (8) Bileşiminin Sentezi

İki boyunlu bir litrelik bir balona, 27,28-dibromo-9,10,12,13,23,24,31,32-oktahidro-5H,15H-tribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiazasikloheptakosin-6,16-(7H,17H)-dion (7) (12,25 g, 15,23 mmol) ve 600 mL kuru THF konularak argon atmosferi altında (7) bileşiği tamamen çözününceye kadar geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra reaksiyon balonu önce oda sıcaklığına ve daha sonra bir buz banyosu yardımıyla 0-5 °C'ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta reaksiyon karışımına NaBH₄ (5,23 g, 137,12 mmol) katı olarak eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Bor triflorür etil eterat (23,78 g, 167,59 mmol), 0-5 °C'de ve argon atmosferi altında karışmakta olan reaksiyon içeriğine 0-5 °C'de ilave edildi. İlave bittikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon içeriği bu süre içinde pentan-etil asetat (6:4) çözücü sistemi ve ince tabaka kromatografisi kullanılarak izlendi. Bu süre sonunda, karışım süzüldü ve süzüntü, pH'sı 8-9 oluncaya kadar %20'lik NaOH çözeltisi ile 0-5 °C'de nötrleştirildi. Nötrleştirilen karışımdan THF'in tamamı uzaklaştırılıncaya kadar içerik düşük basınçta buharlaştırıldı. Kalıntı süzüldü ve su, alkol ve dietileter ile yıkandı. Ham ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Kolon kromatografisi diklorometan-pentan (9:1) çözücü sistemi ile başarılı bir şekilde yapıldı. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen beyaz renkli katı ürün P₂O₅ yanında vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 6,1 g (%51); e.n.: 102-103°C (Gök, vd., 2007).

3.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

3.4.1. 1,1'-(27,28-Dibromo-6,7,9,10,12,13,15,16,23,24,31,32-dodekahidrotribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiaza sikloheptakosin-5,17-diyl)bis(2-kloroetanon) (9)

İki boyunlu iki litrelik bir balona, 27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tri-benzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatiyadiasikloheptakosin (8) (10 g, 12,88 mmol) ve 300 mL CH₂Cl₂ konularak argon atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. Bu reaksiyon içeriği 0-5 °C'ye soğutuldu ve kloroasetil klorür'ün (4,36 g, 38,65 mmol) 100 mL CH₂Cl₂ çözeltisi, bir damlatma hunisi yardımıyla argon atmosferi altında karışmakta olan bu çözeltiliye 3 saati aşkın bir sürede ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi kullanılarak etil asetat-hekzan (6:4) çözücü sistemi ile takip edildi. Oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırılan reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği doygun sulu NaHCO₃ ile nötrleştirildi. Organik faz ayrıldı ve iki kez 100'er mL doygun sulu NaHCO₃, iki kez su ile yıkandıktan sonra susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik faz süzülüp, düşük basınç altında kuruluğa kadar evapore edildi. Kalan ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile etil asetat-hekzan (6:4) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Ürün viskoz yağ olarak elde edildi. Verim: 11,75 g (%90).



Şekil 3.1. (9) bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

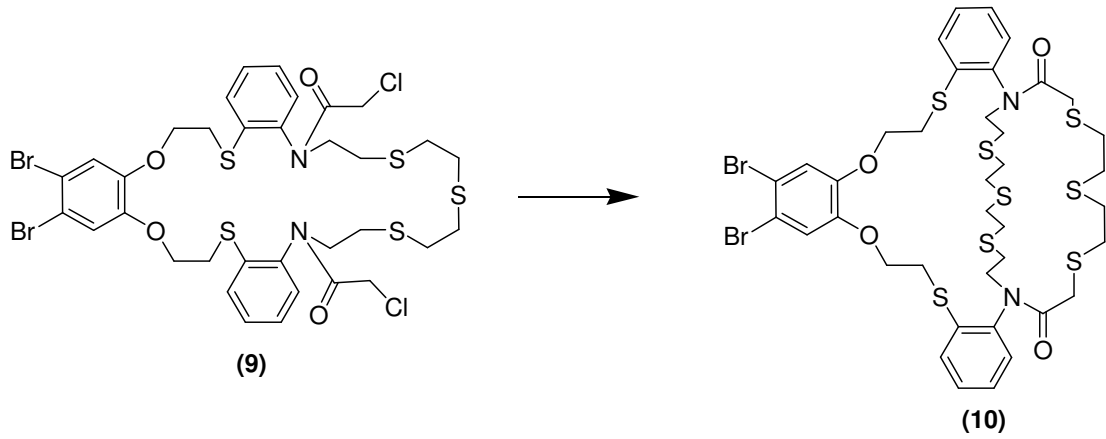
Çizelge 3.1. (9) bileşiğinin analiz verileri

| | |
|---|---|
| Elementel Analiz | C ₃₄ H ₃₈ Br ₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₅ |
| Hesaplanan (%) | C, 43,92; H, 4,12; N, 3,01; S, 17,24. |
| Bulunan (%) | C, 42,37; H, 4,01; N, 2,77; S, 16,30 |
| IR (KBr disk), (cm ⁻¹) (Şekil C.1) | 3062 (CHAr), 2924 (CHAl), 1673 (C=O), 1583, 1477, 1446, 1376, 1313, 1277, 1260, 1185, 1147, 1089, 1047, 898, 752, 660, 546, 530. |
| ¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) (Şekil C.2) | 7,44 (m, 4H, ArH), 7,26 (m, 4H, ArH), 7,10 (s, 2H, ArH), 4,26 (m, 4H, OCH ₂), 3,79 (s, 4H, O=CCH ₂), 3,48-3,37 (m, 8H, NCH ₂ + SCH ₂), 2,81-2,66 (m, 12H, SCH ₂). |
| ¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) (Şekil C.3) | 166,37 (C=O), 148,23, 138,17, 137,79, 136,62, 130,09, 126,48, 119,68, 119,42, 116,30 (ArC), 67,73 (OCH ₂), 48,87 (NCH ₂), 42,34 (O=CCH ₂ Cl), 32,15, 31,94, 31,69, 30,92, (SCH ₂). |
| MS (m/z) (Şekil C.4) | 930,8 [M+H] ⁺ , 952,8 [M+Na] ⁺ . |

3.4.2. Dioksadiazaoktatiya Makrobisiklik Bileşiğinin Sentezi (10)

Üç boyunlu bir litrelik bir balona, kuru Na₂CO₃ (2,48 g, 23,48 mmol) ve 250 mL kuru asetonitril konularak kaynama sıcaklığında ve argon atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma, 2,2'-ditiyoetantiyol bileşiğinin (0,90 g, 5,87 mmol) 200 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi ve (9) bileşiğinin (5,45 g, 5,87 mmol) 200 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi ayrı iki damlatma hunisinden eş zamanlı olarak kaynama sıcaklığında ve argon atmosferi altında 2,5 saatte damlatıldı. Damlatma tamamlandıktan sonra, reaksiyon içeriği etil asetat -hekzan (6:4) çözücü sistemi ile takip edildi ve kaynama sıcaklığında 16 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan kalıntıya su ilave edilerek kalan inorganik kalıntıların çözünmesi sağlandı ve su fazı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. CH₂Cl₂ fazı sırasıyla % 5'lik 2 × 100 mL Na₂CO₃ ve 2 × 100 mL saf su ile yıkandı. CH₂Cl₂ fazı ayırma hunisi

yardımıyla ayrıldı ve susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucuyu uzaklaştırmak için organik faz mavi banttın süzülmesi ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan sarı yağimsı ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Flash kolon kromatografisi etil asetat-hekzan (6:4) yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen sarı renkli viskoz yağ desikatörde vakum altında P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 4,25 g (% 71); e.n.: 213-215°C.



Şekil 3.2. (10) bileşiğinin elde edilme tepkimesi

Çizelge 3.2. (10) bileşiğinin analiz verileri

| | |
|--|--|
| Elementel Analiz | C ₃₈ H ₄₆ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₈ |
| Hesaplanan (%) | C, 45,14; H, 4,59; N, 2,77; S, 25,37 |
| Bulunan (%) | C, 44,82; H, 4,68; N, 2,96; S, 24,30 |
| IR (KBr disk), (cm ⁻¹) (Şekil C.5) | 3054 (CH _{Ar}), 2923, 2853 (CH _{Al}), 1660 (C=O), 1582, 1470, 1380, 1306, 1253, 1196, 1013, 850, 754, 562. |
| ¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) (Şekil C.6) | 7,50-7,23 (m, 10H, ArH), 4,38 (m, 4H, OCH ₂), 3,51 (m, 4H, NCH ₂), 3,40-2,76 (m, 28H, O=CCH ₂ + SCH ₂). |
| ¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) (Şekil C.7) | 169,81 (C=O), 148,55, 139,29, 136,37, 130,38, 129,45, 126,30, 119,68, 116,59 (ArC), 68,18 (OCH ₂), 48,56 (NCH ₂), 35,60 (O=CCH ₂ S), 33,03, 31,84, 31,41, 30,90, (SCH ₂). |
| MS (m/z) (Şekil C.8) | 1010,9 [M+H] ⁺ |

3.5. Sentezlenen Ligandlarla Ekstraksiyon Çalışmaları

3.5.1. Ekstraksiyon Yöntemi

Sentezlenen N-pivot lariat eter (**9**) ve makrobisiklik bileşik (**10**)'un metal iyon bağlama özellikleri çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile incelenmiştir. Pikrat ekstraksiyon deneyleri daha önce bu yöntem ile yapılan çalışmalar takip edilerek yapılmıştır (Kantekin, vd., 2010; Alp, vd., 2008; Gök, vd., 2007; Alp, vd., 2007). Ekstraksiyon çalışmalarında test edilecek metaller için, $Pb(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ nitrat tuzları kullanıldı. Geçiş metal pikratları, $1,25 \times 10^{-2}$ M metal nitrat sulu çözeltisinin $1,25 \times 10^{-5}$ M'lık sulu pikrik asit çözeltisine ilave edilmesi ve $25^\circ C$ 'de 1 saat karıştırılması ile hazırlandı. Sentezlenen bileşikler (**9**) ve (**10**)'un diklorometan ve kloroform içerisindeki $1,25 \times 10^{-4}$ M'lık çözeltileri hazırlandı.

Ekstraksiyon çalışmaları süresince $1,25 \times 10^{-5}$ M metal pikratı içeren 10 mL'lik sulu çözeltiler şişelere konuldu ve her birine ligandların $1,25 \times 10^{-4}$ M 10 mL'lik kloroform ve diklorometan çözeltileri ilave edildi. Bunun yanında diğer şişelere konulan metal pikrat çözeltilerine tanık ekstraksiyon amacı ile 10 mL saf kloroform ve diklorometan konuldu ve bütün şişelerin ağzı kapatılarak $25^\circ C$ 'de bir çalkalayıcı içerisinde 2 saat süreyle çalkalandı. Çalkalanma süresi sonunda karışımlar yarım saat dinlendirildi. Daha sonra ayırma hunisi yardımıyla fazlar dikkatli bir şekilde ayrıldı. Sulu fazların konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} metalleri için ölçüm yapılan dalga boyu 355 nm'dir.

3.5.2. % Ekstraksiyon Değerlerinin Hesaplanması

Ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilirken $1,25 \times 10^{-5}$ M metal pikratı içeren 10 mL'lik sulu çözeltiler şişelere konularak her birine ligandların $1,25 \times 10^{-4}$ M 10 mL'lik kloroform ve diklorometan çözeltileri ilave edildi. Bunun yanında diğer şişelere konulan metal pikrat çözeltilerine tanık ekstraksiyon amacı ile 10 mL saf

kloroform ve diklorometan konuldu ve bütün şişelerin ağzı kapatılarak 25 °C'de bir çalkalayıcı içerisinde 2 saat süreyle çalkalandı. Çalkalanma süresi sonunda karışımlar iki saat dinlendirilerek fazların ayrılması sağlandı. Daha sonra ayırma hunisi yardımıyla fazlar dikkatli bir şekilde ayrılıp, sulu fazların konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü. Böylece sulu fazda geriye kalan pikrat iyonu miktarı belirlendi. Bunun için; ekstraksiyondan sonraki numunelerin ve tanığın sulu fazlarının absorbansları UV-Vis spektrofotometresinde ölçüldükten sonra, tanık ekstraksiyon için bulunan absorbans değerlerinden numuneler için ölçülen absorbans değerlerinin çıkartılması sureti ile numuneler için okunacak gerçek absorbans değerleri hesaplandı. Ekstraksiyon yüzdesi, sulu faz içerisindeki pikrat iyonun absorbansı dikkate alınarak Eşitlik (3.1)'den hesaplandı.

$$E(\%) = [(A_0 - A)/A_0] \times 100 \quad (3.1)$$

A_0 ; Ligandın yokluğunda sulu fazdaki metal pikratın absorbansı

A ; Ekstraksiyondan sonra sulu fazdaki metal pikratın absorbansı

$E(\%)$; Ekstraksiyondan önceki konsantrasyona göre ligandın metali ekstrakte etme yüzdesidir.

Yukarıdaki eşitlik yardımı ile herbir ligandın, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} metallerini sulu fazdan organik faza % kaç ekstrakte ettiği hesaplandı.

3.5.3. Dağılma Oranın Hesaplanması

Yapılacak % ekstraksiyon hesaplamaları sonucunda ligandların hangi metal iyon veya iyonlarını bağlamaya yatkın olduğu belirlendi. Yapılan hesaplamalarda % ekstraksiyon değeri en yüksek olan metal iyonu belirlenerek, bu metal iyonu ile ilgili ligandın iki organik çözücü içerisinde (kloroform ve diklorometan) meydana getirdiği kompleks bileşimi ve ekstraksiyon denge sabiti katyonunun iki faz arasındaki dağılma oranlarına dayanarak hesaplanmaya çalışıldı. Bunun için, ligand/metal oranı (0,2-6) arasında değişen çözeltiler ile çalışıldı.

Ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilirken $1,25 \times 10^{-5}$ M metal pikratı içeren 10 mL'lik sulu çözeltiler şişelere konularak, şişelere ilgili ligandın $2,5 \times 10^{-6}$ ile $7,5 \times 10^{-5}$ M aralığındaki derişimlerini içeren 10 mL'lik kloroform ve diklorometan çözeltileri ilave edildi. Bunun yanında diğer şişelere konulan metal pikrat çözeltilerine tanık ekstraksiyon amacı ile 10 mL saf kloroform ve diklorometan konuldu ve bütün şişelerin ağzı kapatılarak 25°C 'de bir çalkalıyıcı içerisinde 2 saat süreyle çalkalandı. Çalkalanma süresi sonunda karışımlar iki saat dinlendirilerek fazların ayrılması sağlandı.

Ekstraksiyon sonunda organik faz ve sulu faz birbirinden dikkatlice ayrılarak ve sulu fazda azalan metal konsantrasyonunun organik faza geçen metal konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilerek dağılma oranı (D) değerleri Eşitlik (3.2)'den hesaplandı bağlı olarak log D değerleri belirlendi.

$$D = \frac{C_{ORG}}{C_{SU}} \quad (3.2)$$

D = Dağılma oranı

C_{org} = Ekstraksiyondan sonra organik fazda kalan metal konsantrasyonu

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

3.5.4. Ekstraksiyon Denge Sabitinin ve Kompleks Bileşiminin Hesaplanması

Gerçekleştirilecek ekstraksiyon işlemleri sırasında, sulu fazdaki metal pikrat ile organik fazdaki ligand arasında gerçekleşen ekstraksiyon işlemini Eşitlik (3.3)'deki gibi ifade edersek;



M; Metal iyonu, aq; Sulu faz, Pic; Pikrat, L; Ligand, org; Organik fazı ifade etmektedir. Bu tür bir ekstraksiyon sistemi için ekstraksiyon denge sabiti aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$K_{eks} = \frac{[M(Pic)_n(L)_m]}{[M^{n+}][Pic^-]^n[L]^m} \quad (3.4)$$

ve dağılım oranının aşağıdaki şekilde düzenlenip,

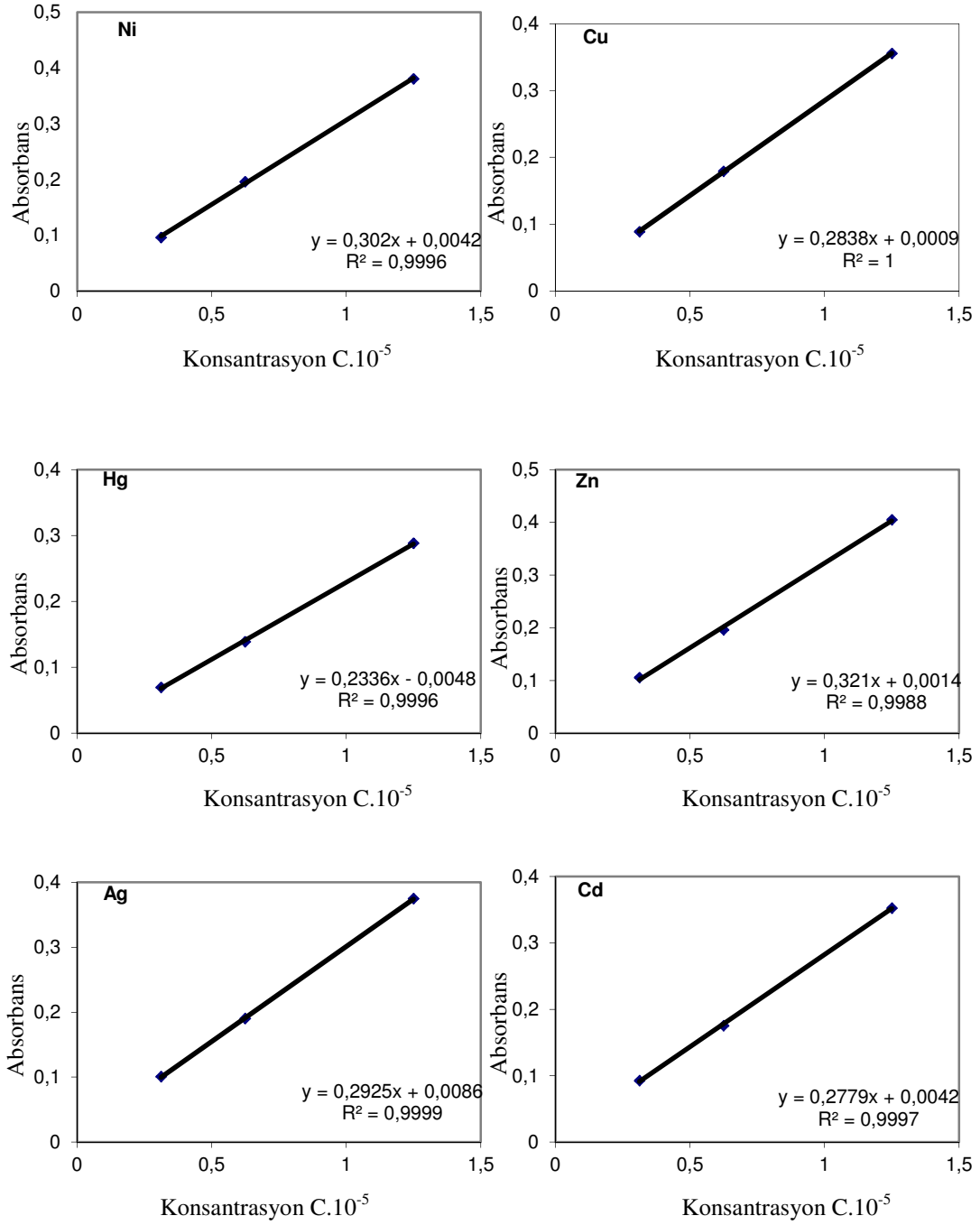
$$D = \frac{[M(Pic)_n(L)_m]}{[M^{n+}]} \quad (3.5)$$

Eşitlik (3.5)'in, eşitlik (3.4) içerisine yerleştirilmesi ve her iki yanında logaritmasını alarak tekrar düzenlenmesi ile yukarıda tanımlanan ekstraksiyon sistemi için aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur (Kantekin, vd., 2010; Alp, vd., 2008; Gök, vd., 2007; Alp, vd., 2007).

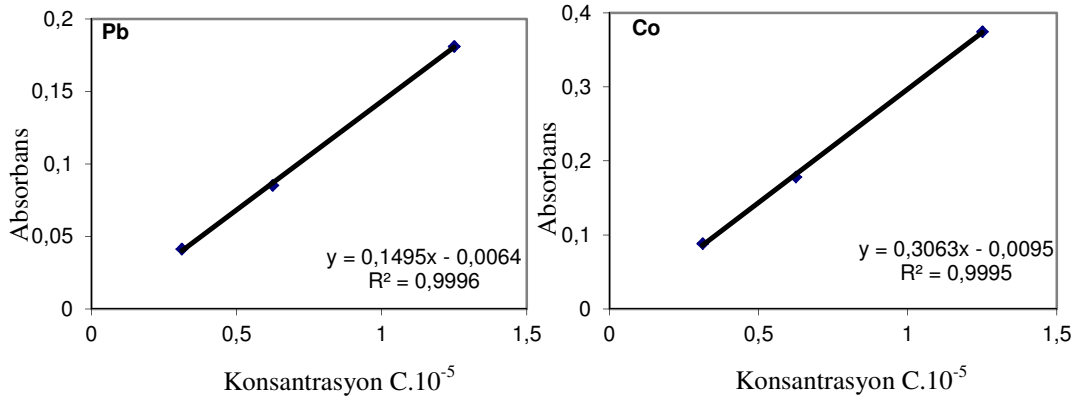
$$\log\left(\frac{D}{[Pic^-]^n}\right) = \log K_{eks} + m \log[L] \quad (3.6)$$

Bu düzenleme sonucu $\log [(D/[Pic^-]^n)]$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği çizilirse, ele geçen doğrunun eğimi m değerini ve gene düzenlenen eşitliğe göre doğrunun y eksenini kestiği nokta bize $\log K_{eks}$ 'i verir. Elde edilen m değerleri ve bulunan kompleks bileşimleri Tablo 4.2'de gösterilmektedir.

3.5.5. Çalışma Grafikleri



Şekil 3.3. Ni, Cu, Hg, Zn, Ag ve Cd için çalışma grafikleri (UV-Vis)

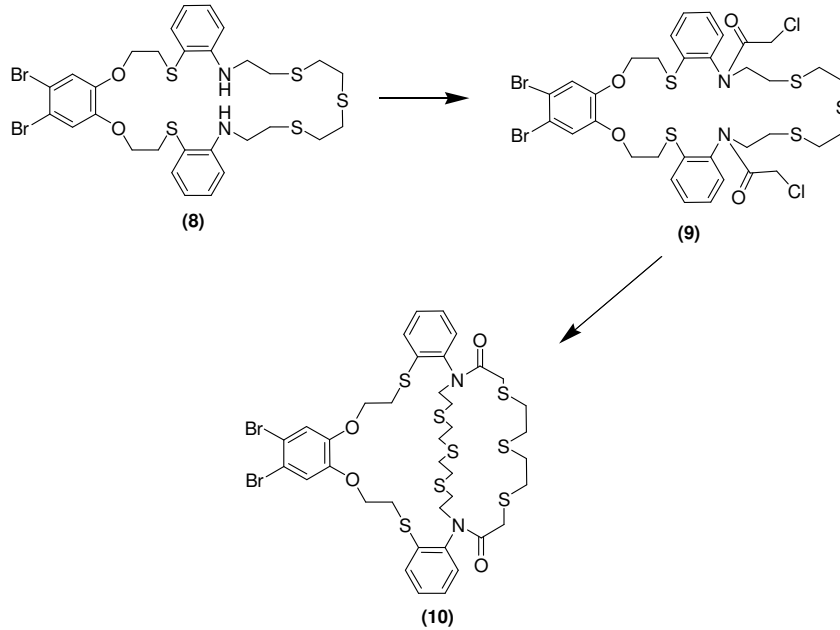


Şekil 3.4. Pb ve Co için çalışma grafikleri (UV-Vis)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatüre kayıtlı olmayan 2 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr disklerine yayılarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, ESI-MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Azot, oksijen ve kükürt donör atomlarını içeren N-pivot lariat eter (**9**) ve makrobisiklik ligand (**10**)'ın eldesi Şekil 4.1'de verilmektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Diazadioksaotatiya makrobisiklik bileşiğinin sentezi

27,28-Dibromo-6,7,9,10,12,13,16,17,23,24,31,32-dodekahidro-5H,15H-tri-benzo [b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentadiyadiazasikloheptakosin (**8**) bileşiğinin 3 ekivalent kloroasetil klorür ile 0-5 °C diklorometan içinde ve azot atmosferi

altındaki tepkimesi, 1,1'-(27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,15,16,23,24,31,32-dodekahidrotribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyadiazasiklohepta kosin-5,17-diyl)bis(2-kloroetanon) (9) bileşiğinin %90 verimle elde edilmesini sağladı. Makrosiklik bileşik (8)'in IR spektrumunda 3346 cm⁻¹'de gözlenen –NH grubuna ait gerilim titreşim bandı, klorasetil klorürün yapıya katılması ile elde edilen lariat eter bileşiği (9)'un IR spektrumunda kaybolması reaksiyonun meydana gelmiş olduğunun bir kanıtı olarak kabul edilebilir. Kaybolan bu grup yerine, yapıya katılan amid grubunun C=O grubuna ait gerilim titreşimlerinin sırasıyla 1673 cm⁻¹'de ortaya çıkması tepkimenin gerçekleştiğini göstermektedir. (9) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda δ = 3,79 ppm'de ortaya çıkan tekli sinyal, başlangıç bileşiğindeki –NH fonksiyonel grubuna klorasetil klorürün katılmasıyla meydana gelen yeni yapıda C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonlarına karşılık gelmektedir. Katılma öncesi sekonder amin bileşiğinin protonlarının tekli yarılma olarak δ = 9,66 ppm'de gözlenirken, reaksiyon sonrası bu sinyalin kaybolması önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. (9) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda C=O grubundaki karbona ait rezonans δ = 166,37 ppm'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiği ile kloroasetil klorürün reaksiyonu sonrası (9) bileşiğinin yapısında bulunan amid grubunun O=CCH₂Cl karbonuna ait rezonansın δ = 42,34'de ortaya çıkması reaksiyonun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak alınabilir. N-pivot lariat eter bileşiği (9)'a ait moleküler iyon sinyalinin bileşiğin alınan ES-MS spektrumunda m/z = 930,8 [M + H]⁺ ve 952,8 [M + Na]⁺'de gözlenmesi (9) bileşiği için önerilen yapıyı desteklemektedir. Literatürde de Crab tipi, α-kloro-bisamidlerin sentezinde benzer sonuçlar elde edilmiştir (Gök, vd., 2007; Gök, vd., 2007).

Makrobisiklik bileşik (10)'nun sentezi, 1,1'-(27,28-dibromo-6,7,9,10,12,13,15,16,23,24,31,32-dodekahidrotribenzo[b,h,w][1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioksapentatidyadiazasiklohepta kosin-5,17-diyl)bis(2-kloroetanon) (9) ve 2,2'-dithioethanthiol'ün kuru asetonitrildeki çözeltilerinin iki ayrı damlatma hunisinden eş zamanlı olarak kuru Na₂CO₃, kuru CH₃CN içeren bir balon içerisine azot atmosferi altında ve asetonitrilin kaynama sıcaklığında damlatılması ile %71'lik bir verimle gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin IR spektrumu dalga sayılarındaki küçük değişmeler hariç, (9) bileşiğinin IR

spektrumu ile benzerlik göstermektedir. Makrobisiklik (**10**) bileşiğin yapısında bulunan C=O grubuna ait gerilme titreşim bandı 1660 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (**10**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, (**9**) bileşiğinin spektrumundan farklı olarak, yapıya yeni katılan SCH₂ protonlarına karşılık gelen sinyaller $\delta = 2,80$ 'de multiplet olarak gözlenmiştir. Ayrıca (**9**) bileşiğinde $\delta = 3,79$ ppm'de gözlenen C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonları, halka kapanmasından sonra net olarak singlet olarak gözlenememiştir. Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, C=O grubundaki karbona ait rezonans $\delta = 169,81$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki O-CH₂, N-CH₂ ve O=CCH₂S karbon rezonansları, sırasıyla $\delta = 68,18, 48,56$ ve $35,60$ ppm'de gözlenmiştir. SCH₂ karbonları için sinyaller $33,03, 31,84, 31,41, 30,90$ ppm'de gözlenmiştir. (**10**) bileşiğinin oluşumu, ES-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda karakteristik moleküler iyon sinyalinin $m/z = 1010,9$ [M + H]⁺ varlığı ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum (**10**) bileşiği için önerilen yapıyı desteklemektedir. Sonuçların halka kapanması reaksiyonlarının literatürde elde edilen sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmektedir (Gök, vd., 2007; Gök, vd., 2007; Gök, vd., 2007; Kantekin, vd., 2010).

N-pivot lariat eter (**9**) ve makrobisiklik ligand (**10**)'nun metal iyon bağlama özellikleri, sulu fazdan Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarının organik faza ekstrakte edilebilirlikleri çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile incelenmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinde iki farklı organik çözücü (diklorometan ve kloroform) kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminde, hangi ligandın hangi metali sulu fazdan organik faza daha fazla ekstrakte ettiğini ve % ekstraksiyonu belirlemek için, L/M oranı 10 olacak şekilde $1,25 \times 10^{-5}$ M metal pikratı içeren 10 mL'lik sulu çözeltiler şişelere konulmuş ve her birine ligandların $1,25 \times 10^{-4}$ M 10 mL'lik çözeltileri ilave edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra ayrılan sulu fazların absorbansı her bir metal için 355 nm'de okunmuştur. Tanık denemelerin absorbansları da dikkate alınarak Eşitlik 1'den % ekstraksiyon değerleri belirlenmiştir. Sulu fazdan organik faza metal pikratların ekstraksiyonuna ait sonuçlar Tablo 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Makrosiklik bileşikler (8-10) ile metal pikratların ekstraksiyon sonuçları

| Metal | %E ^{a,b} (%) | | | %E ^{a,c} (%) | | |
|------------------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|
| | (8) | (9) | (10) | (8) | (9) | (10) |
| Ni ²⁺ | <1 | <1 | 1,6±0,5 | <1 | 0 | <1 |
| Cu ²⁺ | 15,4±1,1 | 1,3±0,7 | 3,4±0,9 | 4,5±0,3 | 1,1±0,8 | 6,4±1,9 |
| Hg ²⁺ | 81,6±1,3 | 61±2,4 | 22,5±0,4 | 81,1±1,2 | 53±1,9 | 41,8±2,5 |
| Zn ²⁺ | 0 | 0 | 2,4±0,9 | 0 | 0 | 15,7±0,5 |
| Ag ⁺ | 95,2±1,3 | 90,1±1,4 | 96,7±0,6 | 92,7±0,3 | 92,7±0,7 | 96,9±0,8 |
| Cd ²⁺ | <1 | <1 | 2,8±1,3 | <1 | 0 | 1,7±0,5 |
| Pb ²⁺ | 0 | 0 | 2,9±0,5 | 0 | <1 | 1,7±0,5 |
| Co ²⁺ | 0 | 0 | 2,3±0,1 | 2,2±0,7 | <1 | 2,3±0,5 |

^aSıcaklık: 20,0±0,1 °C; sulu faz (10 mL); [pic] = 1,25 × 10⁻⁵ M, organik faz (10 mL); [L] = 1,25 × 10⁻⁴ M; Değerler üç bağımsız deney sonuçlarından elde edilmiştir.

^bDiklorometan

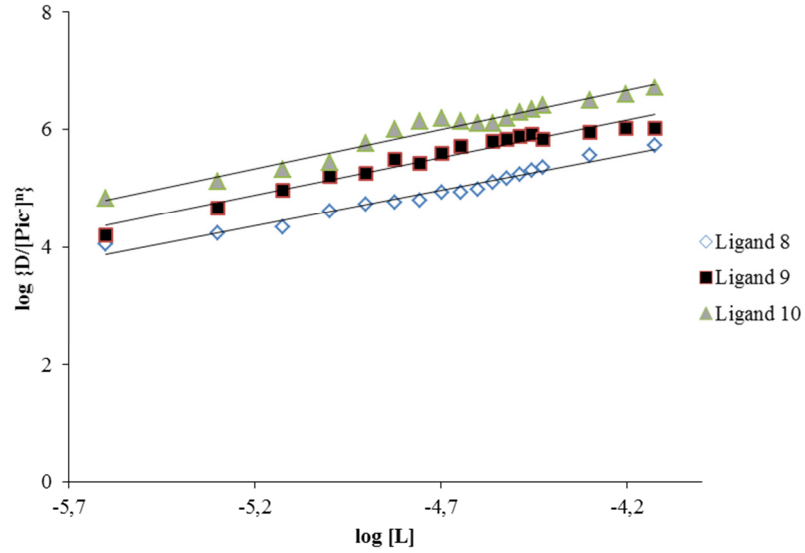
^cKloroform

Makrosiklik ligand (8)'in diklorometan ve kloroform kullanılarak yapılan metal iyon bağlama özelliklerine ait sonuçlar Gök ve Demir'in çalışmasında rapor edilmiştir. (Gök ve Demir, 2014). Bu çalışmaya göre, makrosiklik ligand (8) bileşiği en yüksek katyon taşınımını her iki organik çözücü için çalışılan katyonlar arasından Ag⁺ iyonuna karşı gösterdiği bulunmuştur. N-pivot lariat eter (9) bileşiği, makrosiklik (8) bileşiğine benzer katyon bağlama davranışı göstererek Ag⁺ iyonunu en yüksek % ekstraksiyon değeri ile her iki çözücü içerisine taşıdığı gözlenmiştir. (9) bileşiği Ag⁺ iyonunu sulu fazdan diklorometan içerisine %90,1 ve kloroform içerisine %92,7'lik ekstraksiyon değerleri ile taşıdığı yapılan ekstraksiyon deneylerinden hesaplanmıştır. Aynı deney serisinde, Hg²⁺ iyonu diklorometan fazına %61 ve kloroform fazına %53'lük ekstraksiyon değerleri ile taşınmıştır. Çalışılan diğer metal katyonları lariat eter (9) bileşiği ile sulu fazdan ekstrakte edilmemiştir. Bu sonuç, lariat eter (9) bileşiğinin Ag⁺ ve Hg²⁺ iyonlarının taşınımında diğer katyonlara karşı önemli bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir. Makrosiklik ligand (8) ve lariat eter (9) bileşikleri aynı donör atomları ve kavite büyüklüklerine sahip bileşiklerdir. Bu bileşikler arasındaki tek fark, lariat eter (9) bileşiğinin amid azot atomları üzerine iki yan grubun bağlı olmasıdır. Makrosiklikler ve katyonlar arasındaki etkileşimler üzerine yapılan çalışmalar seçimliliğin katyon büyüklüğü, makrosiklik kavite ve çözücü gibi bir çok faktöre bağlı olduğunu göstermiştir (Izatt, vd., 1995). Ag⁺ ve Hg²⁺ katyonlarının iyonik çapları sırasıyla 2,20 Å ve 2,52 Å'dur. Ekstraksiyon değerleri dikkate alındığında, Makrosiklik ligand (8) ve lariat eter (9) bileşiklerinin kavite büyüklüğü ile bu katyonların büyüklüğü arasında iyi bir uyum olduğu

sonucuna varılabilir. Çalışılan diğer metal katyonlarının çapları 2,00 Å'den düşük değerlere sahiptir. Ayrıca, kükürt donör atomları içeren makrosiklik bileşiklerin Ag^+ ve Hg^{2+} katyonları gibi yumuşak metal katyonlarına karşı seçimli oldukları iyi bilinmektedir (Hancock ve Martell, 1989; Chartres, vd., 2006). Bu sonuçlar, makrosiklik liganttaki donör atomunun türü ve sayısının seçimli ekstraksiyonda oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Elde ettiğimiz sonuçlara benzer sonuçlar literatürde mevcuttur (Alp, vd., 2007; Alp, vd., 2008).

Oksijen, azot ve kükürt karışık donör atomlarına sahip makrobisiklik ligand (**10**) tüm katyonlarını sulu fazdan organik faza değişik ekstraksiyon değerleri ile ekstrakte ettiği gözlenmiştir. Makrobisiklik ligand (**10**) ile sert, orta sert ve yumuşak metal iyonlarını ekstraksiyon deneyleri sert ve orta sert metallerin hemen hemen hiç ekstrakte edilmediğini ya da çok düşük değerler ile ekstrakte edildiğini ortaya koymuştur. Makrobisiklik ligand (**10**) Ag^+ ve Hg^{2+} katyonlarını sulu fazdan organik faza iyi ekstraksiyon değerleri ile fakat düşük seçimlilik ile ekstrakte etmiştir. Kadmiyum(II), makrobisiklik ligand (**10**) ile sulu fazdan organik faza hemen hemen hiç ekstrakte edilmez iken, gümüş(I) diklorometan fazına %96,7 ve kloroform fazına %96,9 değerleri ile ekstrakte edilmiştir. Yapılan aynı çalışmada, civa(II) katyonu kloroform fazına %15,7 ve diklorometan fazına %22,5 ile ekstrakte edilebilmiştir. Bu sonuç, Pearson sert-yumuşak asit-baz tanımına göre açıklanabilir. Pearson, F^- 'u çok sert, O^{2-} ve N^{3-} 'u orta sert ve S^{2-} yumuşak baz olarak, Ag^+ , Hg^{2+} ve Cd^{2+} katyonlarını da yumuşak asit olarak sınıflandırmıştır (Pearson, 1963). Yumuşak asit ve bazlar da elektronlar diğer moleküller veya iyonlar tarafından etkilenebilmektedir. Etkileşen türler arasındaki yumuşak-yumuşak ve sert-sert etkileşimi, yumuşak-sert veya sert-yumuşak etkileşiminden daha çok olasıdır (Pearson, 1963). Bölünmüş fazların meydana geldiği sıvı-sıvı ekstraksiyonu boyunca, makrobisiklik ligand (**10**) bileşiğindeki kükürt donör atomları Ag^+ , Hg^{2+} ve Cd^{2+} katyonlarının yüklerinden etkilenebilmektedir. Gümüş(I) katyonu, kadmiyum(II) ve civa(II) katyonlarına göre daha fazla polarizlenebilir. Bundan dolayı, makrobisiklik ligand (**10**) ile Ag^+ katyonun yüksek ekstrakte edilebilirliği yumuşak-yumuşak etkileşimine dayandırılarak açıklanabilir.

(8), (9) ve (10) ligandlarının sulu faz-kloroform ve sulu faz-diklorometan ekstraksiyon sisteminde meydana getirdiği komplekslerin bileşimlerini hesaplamak için, $\log [(D/[Pic^-]^n)]$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafikler ve grafiklerin doğru denklemleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.2. Ag-pikratının (8-10) bileşikleriyle ekstraksiyonu için $\log (D/[Pic^-]^n)$ 'nin $\log[L]$ 'ye karşı grafiği; organik çözücü: kloroform

Grafiklerde ele geçen doğruların eğiminden ekstrete edilen komplekslerin bileşimleri ve her bir kompleks için doğrunun denkleminde hesaplanan ekstraksiyon sabitleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Ligand - Ag pikrat komplekslerinin ekstraksiyon sabitleri ve kompleks bileşimi

| Ligand | Ekstraksiyon sabiti ($\log K_{eks}$) ^a | m | Kompleks Bileşimi (L:M) ^a |
|--------|--|-------------|---|
| (8) | 10,75 ± 0,17 | 1,24 ± 0,05 | 1:1 |
| (9) | 11,08 ± 0,60 | 1,19 ± 0,14 | 1:1 |
| (10) | 11,74 ± 0,20 | 1,24 ± 0,05 | 1:1 |

^aKloroform

Makrosiklik ligand (9) ve makrobisiklik ligand (10) kloroform fazında Ag^+ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturmuştur. Makrosiklik ligand (8), lariat eter (9) ve makrobisiklik ligand (10)'nun kloroform fazı için elde edilen $\log K_{eks}$ değerleri sırasıyla 10,75, 11,08 ve 11,74'dir. Lariat eter (9) bileşiği ile Ag^+ katyonunun ekstraksiyon sırasında oluşturduğu kompleks bileşiminin ekstraksiyon sabiti makrosiklik bileşik (8)'in Ag^+ katyonu ile oluşturduğu kompleksin ekstraksiyon sabitinden daha büyüktür. Bu sonuç, lariat eter (9) bileşiğinin azot atomları üzerinde bulunan iki yan koldan kaynaklanıyor olabilir diye düşünülmüştür. Makrosiklik halkaya bağlı katyonlar ile lariat eterlerin yan kollarının etkileşimlerinin olduğu literatürde bildirilmiştir (Gokel, vd., 1988).

Kriptand olarak da bilinen makrobisiklik ligandlar metal iyonlarını sarıp kuşatacak şekilde bir kafes tipi yapıya sahiptirler. Kriptandlar, kriptat etkiden dolayı metal katyonları ile makrosikliklerden daha kararlı kompleksler meydana getirirler (Zhang, vd., 1998). Makrobisiklik ligand (10) ile kloroform fazında ekstrakte edilen gümüş-ligand kompleksinin ekstraksiyon sabiti diğer ligandlar arasında en büyük değer olarak hesaplanmıştır. Bu durum, makrobisiklik ligand (10) ile Ag^+ katyonu en kararlı kompleks oluşturduğunu göstermektedir. En kararlı gümüş kompleksinin makrobisiklik ligand (10) ile meydana gelmesi, bu ligandın yapısında daha fazla sayıda kükürt donör atomu bulunmasından ve kriptat etki göstermesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında iki adet yeni bileşiğin sentezi ve saflaştırılması yapılmış, sentezlenen bileşikler bulgular ve tartışma bölümünde bahsedilen spektral ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Makrobisiklik ligand (**10**), lariat eter (**9**) ile 2,2'-ditiyoetantiyol ile reaksiyonundan %71 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir. Makrobisiklik ligand (**10**) ve lariat eter (**9**), sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile sulu fazdan organik faza metal katyon transferi çalışmalarında kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarının sonuçlarına göre, makrosiklik ligand (**8**) Ag^+ ve Hg^{2+} katyonlarının sulu fazdan organik faza taşınımında etkili ve seçimliken, lariat eter (**9**) ve makrobisiklik bileşik (**10**) Ag^+ katyonuna karşı etkili iken seçimli olmadıkları sonucuna varılmıştır. En yüksek oranda taşınımı olan metal katyonu her üç ligand içinde Ag^+ katyonu olarak gözlenmiştir. Hem kloroform hem de diklorometan içine en yüksek Ag^+ katyonu taşınımı makrobisiklik ligand (**10**) ile gerçekleştirilmiştir.

Bu etkinliklerinin sebebi olarak sahip oldukları donör atom sayılarının türünün ağırlıklı olarak yumuşak kükürt atomu olması ve sayılarının fazla olması olarak yorumlanmıştır. Çalışılan tüm ligandlar (**8-10**), Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarının sulu fazdan ayrılabilmeleri için etkili birer ekstraktant olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- Alp, H., Bıyıklıoğlu, Z., Ocak, M., Ocak, Ü., Kantekin, H., Dilber, G., New Heavy Metal Ion-Selective Macrocyclic Ligands with Nitrogen and Sulfur Donor Atoms and their Extractant Properties, *Separation Science and Technology*, 42, 835-845, 2007.
- Alp, H., Gök, H.Z., Kantekin, H., Ocak, Ü., Synthesis and metal ion binding properties of thiaaza crown macrocycles, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 519-522, 2008.
- An, H., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., Macropolycyclic polyethers (cages) and related compounds, *Chemical Reviews*, 92, 543-572, 1992.
- Anderegg, G., Thermodynamic der metallkomplexbildung mit polyoxadiazamacrocyclen, *Helv. Chim. Acta*, 58, 1218-1225, 1975.
- Armarego, W.L.F., Chai, L. L. C., Purification of laboratory chemicals, Elsevier Science, USA, 2003.
- Bose, P., Bose, M.A., Kumar, S., Critical evolution of treatment strategies involving adsorption and chelation for waste-water containing copper, zinc and cyanide, *Advances in Environmental Research*, 7, 179-195, 2002.
- Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M., Christensen, J.J., Macrocyclic polyether sulfide syntheses the preparation of thia-crown-5,6 and 7 compounds (1,2), *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 11(1), 45, 1974.
- Brandes, S., Lacour, S., Deneat, F., Pullimbi P., Guilard, R., Convenient synthesis of new tetraazamacrocyclic-based macrobicycles, *Journal of Chemical Society, Perkin Trans.*, 1, 639-641, 1998.
- Busch, D.H., Distinctive coordination chemistry and biological significance of complexes with macrocyclic ligands, *Account of Chemical Research*, 11(10), 392-400, 1978.
- Buschmann, H.J., The macrocyclic and cryptate effect. 7. Influence of structural changes on the complexation behaviour of azacrownethers and cryptands in different solvents, *Inorganic Chimica Acta*, 120, 125-129, 1986.
- Chand, R., Watari, T., Inoue, K., Kawakita, H., Luitel, H.N., Parajuli, D., Torikai, T., Yada, M., Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid

- solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk, *Minerals Engineering*, 22, 1277-1282, 2009.
- Chartres, J.D., Davies, M.S., Lindoy, L.F., Meehan, G.V., Wei, G. Macrocyclic ligand design: The interaction of selected transition and post-transition metal ions with a 14-membered N₂S₂-donor macrocycle, *Inorganic Chemistry Communication*, 9, 751-754, 2006.
- Cooper, S.R., *Crown Compounds: Toward Future Applications*, VCH Publishers, New York, 1992.
- Cox, B.G., Firman, B., Schneider, I., Schneider, H., Effects of substituents on the stability and kinetics of alkali metal cryptates in methanol, *Inorganic Chimica Acta*, 49, 153-158, 1981.
- Cox, B.G., Schneider, H., *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- Çeçen, F., Semerci, N., Geyik, A.G., Inhibition of respiration and distribution of Cd, Pb, Hg, Ag and Cr species in nitrifying sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 619-627, 2010.
- Dantz, D.A., Buschmann, H.J., Schollmeyer, E., Effects of the benzosubstitution of cryptands for the complex formation between protons, alkali and alkaline earth cations in water, *Polyhedron*, 17, 1891-1895, 1998.
- Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Les Cryptates, *Tetrahedron Letters*, 10, 2889-2892, 1969.
- Dietrich, B., Lehn, M., Sauvage, J.P., Blanzat, J., Cryptates-X; Syntheses et propriétés physiques de systèmes diaza-polyoxa-macrobicycliques, *Tetrahedron*, 29, 1629-1645, 1973.
- Ertem, B., Bilgin, A., Kantekin, H., Gök, Y., Synthesis and characterization of new soluble phthalocyanines containing macrocycle units, *Polyhedron*, 27, 2186-2192, 2008.
- Farsak, B., Karışık donörlü makrosiklik grup ihtiva eden yeni bir ftalosiyanın sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eylül 2012.
- Gokel, G.W., Arnold, K. A., Delgado, M., Echeverria, L., Gatto, V. J., Gustowski, D. A., Hernandez, J., Kaifer, A., Miller, S.R., Echegoyen, L., Lariat ethers: from

- cation complexation to supramolecular assemblies, *Pure Applied Chemistry*, 60, 461-465, 1988.
- Gök, H. Z., Farsak, B., Synthesis, characterisation and aggregation properties of novel metal-free and metallophthalocyanines containing four 21-membered oxatetrathiadiaza macrocycles, *Journal of Organometallic Chemistry*, 735, 65-71, 2013.
- Gök, H.Z., Demir H., A study of interfacial adsorption isotherm at divided interface for novel macrocycles in solvent extraction, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 81, 95-104, 2015.
- Gök, H.Z., Demir H., Complexation and adsorption studies of 27-membered dioxadiazapentathia macrocycles with some transition metals, *Separation Science and Technology*, Doi: 10.1080/01496395.2014.983247.
- Gök, H.Z., Kantekin, H., Gök, Y., Herman, G., The synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines bearing four 27-membered dioxadiazapentathiamacrocycles, *Dyes and Pigments*, 74(3), 699-705, 2007.
- Gök, H.Z., Kantekin, H., Gök, Y., Herman, G., The synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing four 27-membered diazaheptathia macrocycles, *Dyes and Pigments*, 75 (3), 606-611, 2007.
- Gök, H.Z., Ocak, Ü., Kantekin, H., Alp, H., The synthesis and characterization of 22-membered diazapentathia macrocycles and investigation of their ion extraction capability from aqueous media, *Transition Metal Chemistry*, 323, 1073-1078, 2007.
- Hancock, R.D., Martell, A.E., Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution, *Chemical Reviews*, 89, 1875-1914, 1989.
- Hassan, M.L., El-Wakil, N.A., Heavy metal ion removal by amidoximated bagasse, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 666-670, 2003.
- Heitzsch, O., Gloe, K., Stephan, H., Weber, E., Liquid-liquid extraction of Ag(I), Hg(II), Au(III) and Pd(II) by some oligothia macrocyclic ligands incorporating aromatic and heteroaromatic subunits, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 12, 475-496, 1994.

- Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction, *Chemical Reviews*, 85, 271-339, 1985.
- Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and kinetic data for macrocyclic interactions with cations and anions, *Chemical Reviews*, 91, 1721-2085, 1991.
- Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and kinetic data for macrocyclic interaction with cations, anions, and neutral molecules, *Chemical Reviews*, 95, 2529-2586, 1995.
- Kabay, N., Baygu, Y., Alpoguz, H.K., Kaya, A., Gök, Y., Synthesis and characterization of porphyrazines as novel extractants for the removal of Ag(I) and Hg(II) from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 96, 372-276, 2013.
- Kandaz, M., Yilmaz, İ., Keskin, S., Koca, A., Synthesis, spectroscopy and redox properties of a novel (e,e)-vic-dioxime and its mono-, di- and trinuclear complexes bearing an 18-membered N₂O₂S₅ macrocycle, *Polyhedron*, 21, 825-834, 2002.
- Kantekin, H., Bakaray, A., Ocak, M., Alp, H., Ocak, Ü., Synthesis and metal-ion binding properties of new N₂S₄O₂⁻ and N₂S₅O₂-donor macrocycles, *Separation Science and Technology*, 42, 3243-3257, 2007.
- Kantekin, H., Kılıçaslan, M.B., Ağın, F., Alp, H., Ocak, Ü., New heavy metal ion-selective macrocyclic ligands with mixed-donor atoms and their extractant properties, *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 1921-1932, 2010.
- Kauffmann, E., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Enthalpy and Entropy of Formation of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Cryptate Complexes, *Helvetica Chimica Acta*, 59, 1099-1111, 1976.
- Krakowiak, K.E., Bradshaw, J.S., Dalley, N.K., Zhu, C., Yi, G., Curtis, J.C., Li, D., Izatt, R.M., Preparation and cation complexing properties of some macropolycyclic Ligands, *Journal of Organic Chemistry*, 57, 3166-3173, 1992.

- Kumagai, T., Akabori, S., Preparation of novel selenacrown ethers and their complexing abilities with transition metal and heavy metal cations, *Chemistry Letters*, 9, 1667-1670, 1989.
- Landini, D., Montanari, F., Rolla, F., Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Catalytic Activity of a Tricyclohexyl[2.2.2]cryptand (Perhydrotribenzohexaoxa-diaza[8.8.8]eicosane), *Synthesis*, 223-225, 1978.
- Lehn, J.M., Sauvage, J.P., [2]-Cryptates: Stability and selectivity of alkali and alkaline-earth macrobicyclic complex, *Journal of American Chemical Society*, 97, 6700-6707, 1975.
- Lindoy, L.F., The chemistry of macrocyclic ligand complexes, Cambridge, Cambridge University Press, 1989.
- Liotta, C.L., Synthetic multidentate macrocyclic compounds, Academic Press, New York, 1978.
- Liu, J., Zhang, X.H., Tran, H., Wang, D.Q., Zhu Y.N., Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddysoil, and rice around an electroplating plant, *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 1623-1632, 2011.
- Lukyanenko, N.G., Nazarova, N.Y., Vetrogon, V.I., Vetrogon, N.I., Reder, A.S., Macroheterocycles-LVI. Complex formation of the cryptands containing two propylene fragments in one of the bridges with alkali and alkaline-earth cations, *Polyhedron*, 9, 1369-1374, 1990.
- Manahan, E.S., Toxicological Chemistry, Lewis Publishers: Chelsea, U.K., 1992.
- Nabeshima, T., Nishijima, K., Tsukada, N., Furusawa, H., Hosoya, T., Yano, Y., Remarkably selective binding of silver ion by thiolariat ether with a 15-crown-5 ring, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 15, 1092-1094, 1992.
- Nabeshima, T., Tsukada, N., Nishijima, K., Ohshiro, H., Yano, Y., Remarkably Selective Ag⁺ Extraction and Transport by Thiolariat Ethers, *Journal of Organic Chemistry*, 61, 4342-4350, 1996.
- Parker, D., Lehn, J.M., Rimmer, J., Mono-and-di-nuclear rhodium and palladium complexes of macrocyclic ligands containing the 2,6-di(thiomethyl)pyridinesub-unit, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 7, 1517-1521, 1985.

- Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases, *Journal of American Chemical Society*, 85, 3533-3539, 1963.
- Pedersen, C.J., Frensdorff, H.K., *Macrocyclic polyethers and their complexes*, *Angewandte Chemie International Edition* 11(1), 16-25, 1972.
- Pedersen, C.S., *Cyclic Polyethers and their complexes with metal salts*, *Journal of American Chemical Society*, 89, 7017-7036, 1967.
- Pelissard, D., Louis, R., *Ligands macrocyclic quaternary ammonium salts*, *Tetrahedron Letters*, 45(13), 4589-4592, 1972.
- Rakap M., 20-Üyeli crown eter grubu içeren simetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- Shin, K.Y., Hong, J.Y., Yang, J., *Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen doped magnetic carbon nanoparticles: isotherm and kinetic study*, *Journal of Hazardous Materials*, 190, 36-44, 2011.
- Shinkai, S., Kouno, T., Kusano, Y., Manabe, O., *Photo responsive crown ethers. Part 7. Proton and metal ion catalyses in the cis—trans isomerisation of azopyridines and an azopyridine-bridged cryptand*, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 2741-2747, 1982.
- Simmons, H. E., Park, C. H., *Macrobicyclic Amines I. Out-in isomerism of 1,(k+2)-Diazabicyclo[k.l.m]alkanes*. *Journal of American Chemical Society*, 90, 2428-2429, 1968.
- Topal, G., Demirel, N., Toğrul, M., Turgut, Y., Hoşgören, H., *Facile Synthesis of Mono and Dibenzo N,N' Disubstituted Diaza 18-Crown-6 Derivatives*, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 38, 281-284, 2001.
- Tümmeler, B., Maass, G., Weber, E., Wehner, W., Vögtle, F., *Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands, and their alkali metal ion complexes: synthesis, complex stability, and kinetics*, *Journal of American Chemical Society*, 99, 4683-4689, 1977.
- Vaidya, B., Zak, J., Bastiaans, G., Porter, M., Hallman, J.L., Nabulsi, N.A.R., Utterback, M.D., Strzelbicka, B., Bartsch, R.A., *Chromogenic and fluorogenic crown ether compounds for the selective extraction and determination of Hg(II)*, *Analytical Chemistry*, 67, 4101-4111, 1995.

- Yıldız, S.Z., Gök, Y., Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines containing four 17-membered dioxo-triaza macrocycles, *New Journal of Chemistry*, 22 , 1365-1369, 1998.
- Yordanov, A.T., Roundhill, D.M., Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, 170, 93–124, 1998.
- Zhang, X.X., Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., Approaches to improvement of metal ion selectivity by cryptands, *Coordination Chemistry Reviews*, 174 , 179-189, 1998.
- Zheng, T., He, J., Zhao, Y., Xia, W., He, J., Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts, *Journal of Rare Earths*, 32, 97-107, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Esra EKER
Doğum Tarihi : 15.12.1979
E-Posta Adresi : esra_eker_01@hotmail.com

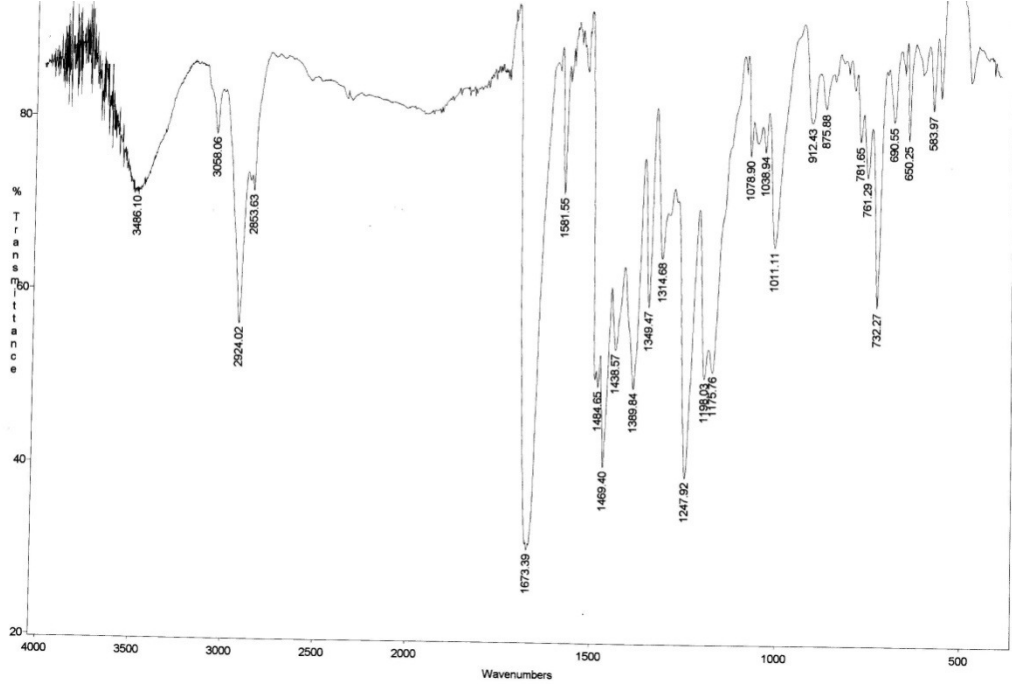
Öğrenim Durumu:

| Derece | Bölüm/Program | Üniversite | Bitirme Yılı |
|--------|----------------|---------------------|--------------|
| Lise | Kadirli Lisesi | | 1996 |
| Lisans | Kimya | Selçuk Üniversitesi | 2001 |

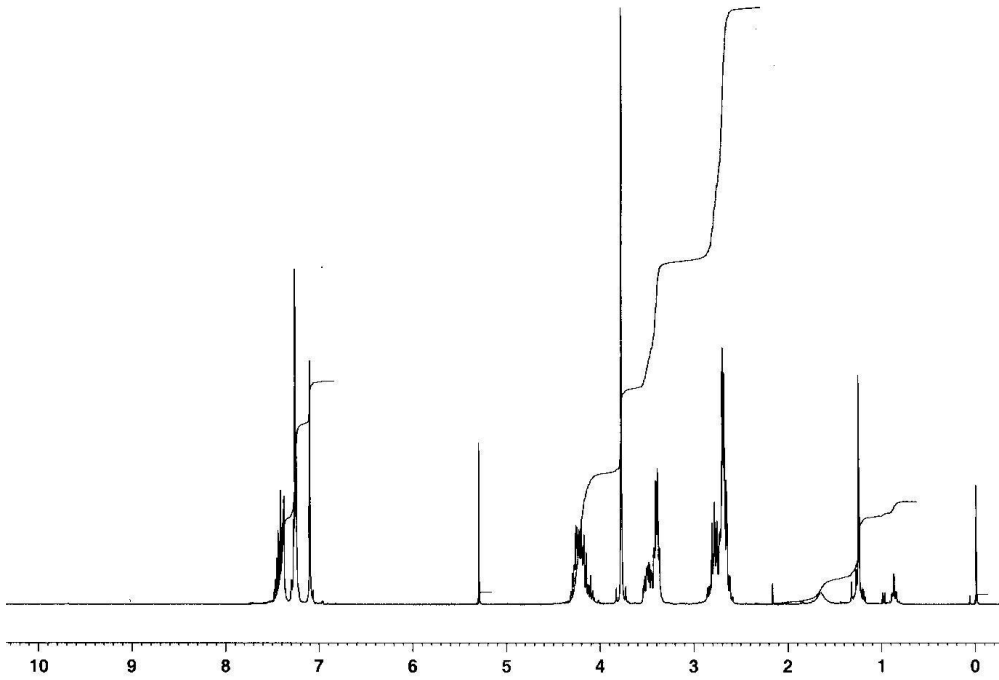
ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Gök, H.Z., Gök, Y., Eker, E., Synthesis, characterization and metal extraction studies of a new macrobicyclic ligand, Turkish Journal of Chemistry, 39 (2015) 426-437.

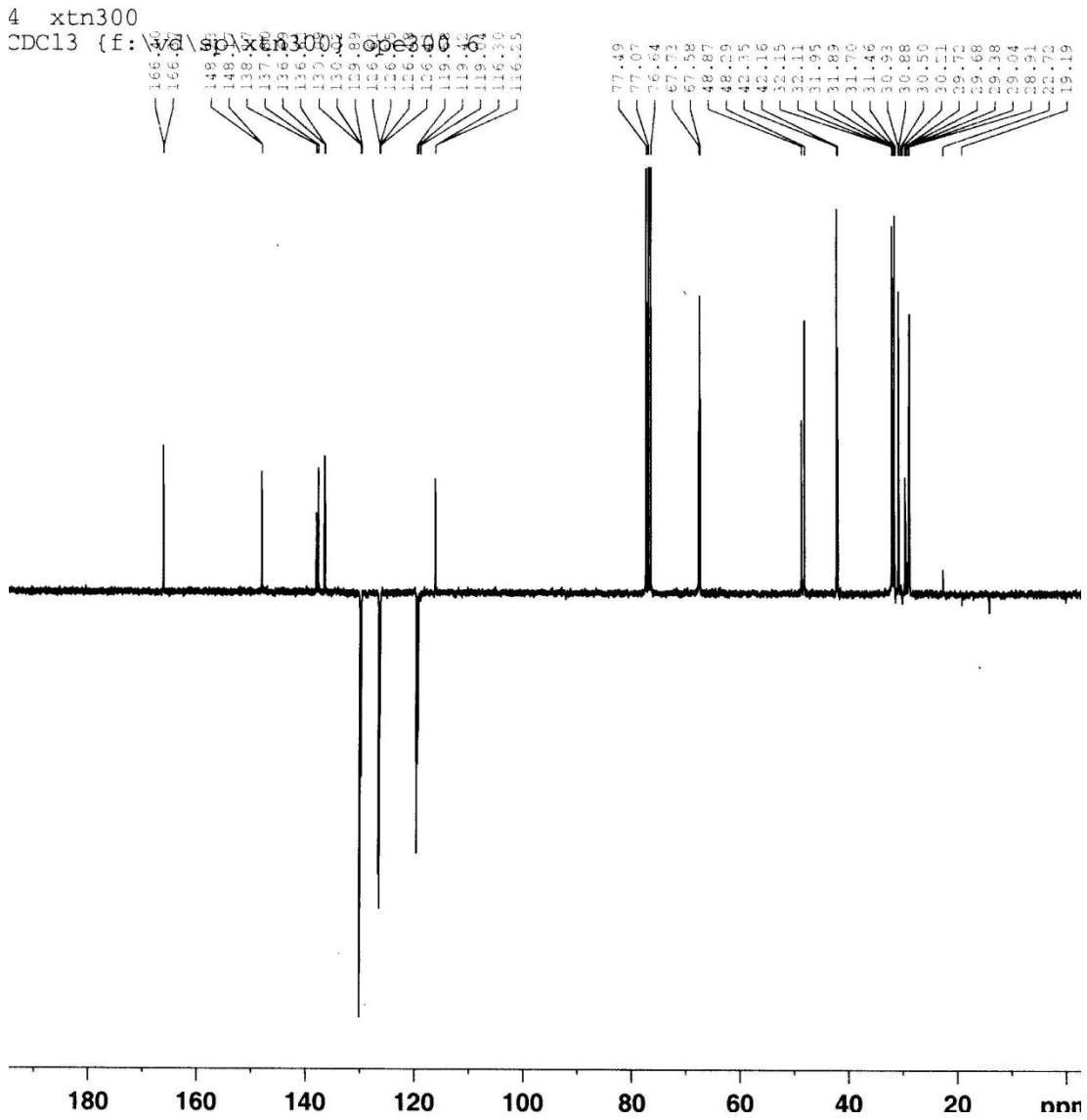
EKLER



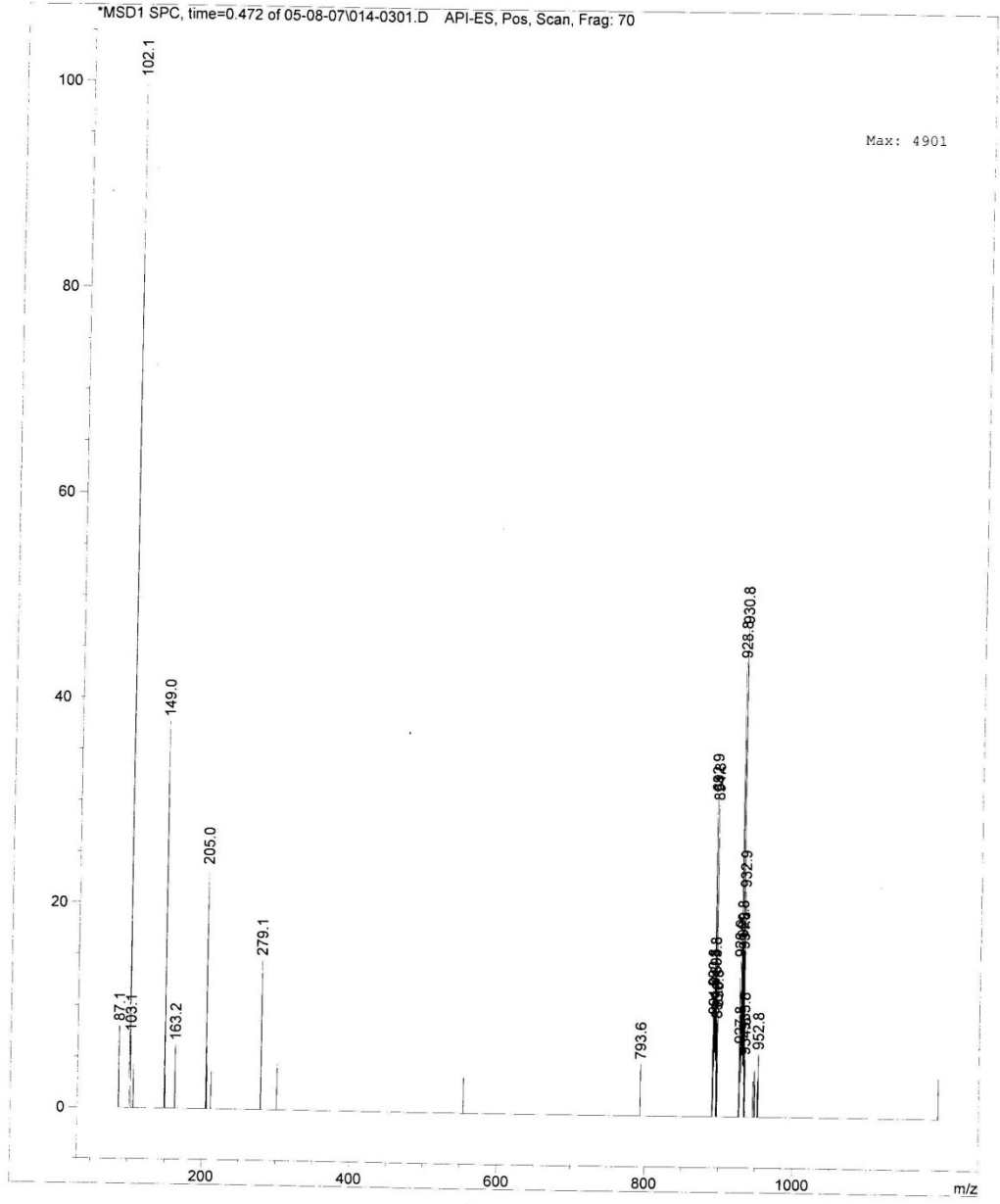
Şekil C.1 (9) Bileşğinin FT-IR spektrumu



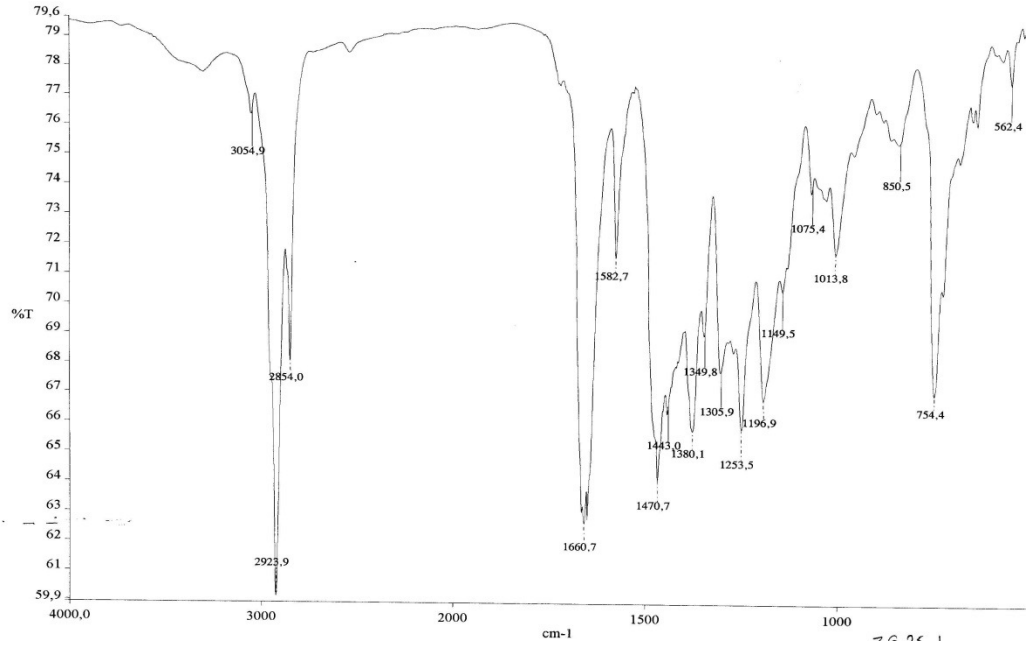
Şekil C.2 (9) Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



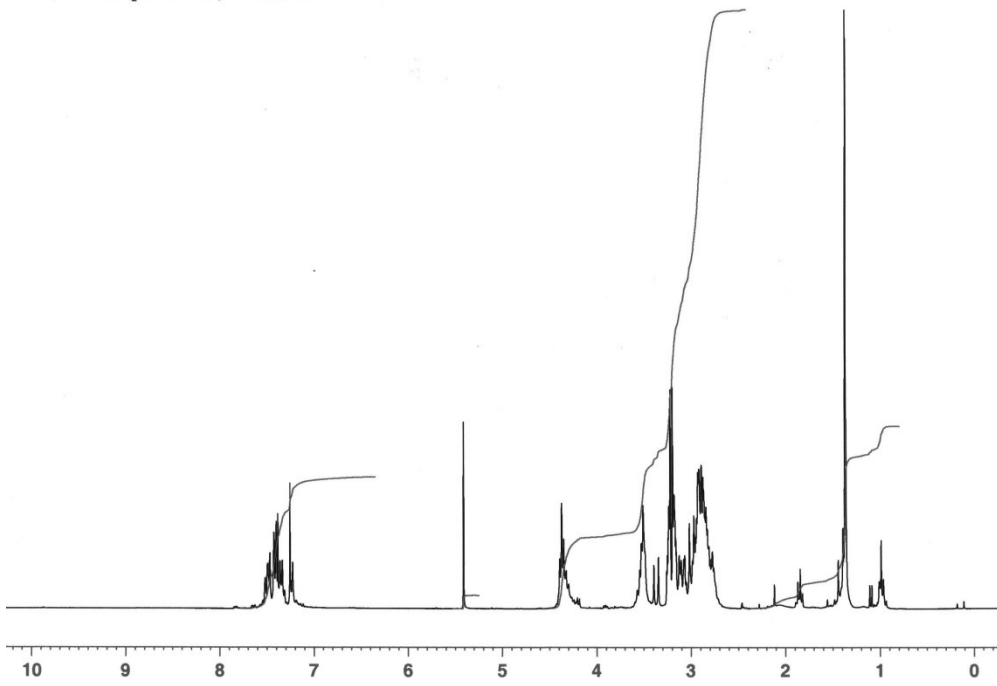
Şekil C.3 (9) Bileşiğinin ¹³C-NMR (APT) spektrumu



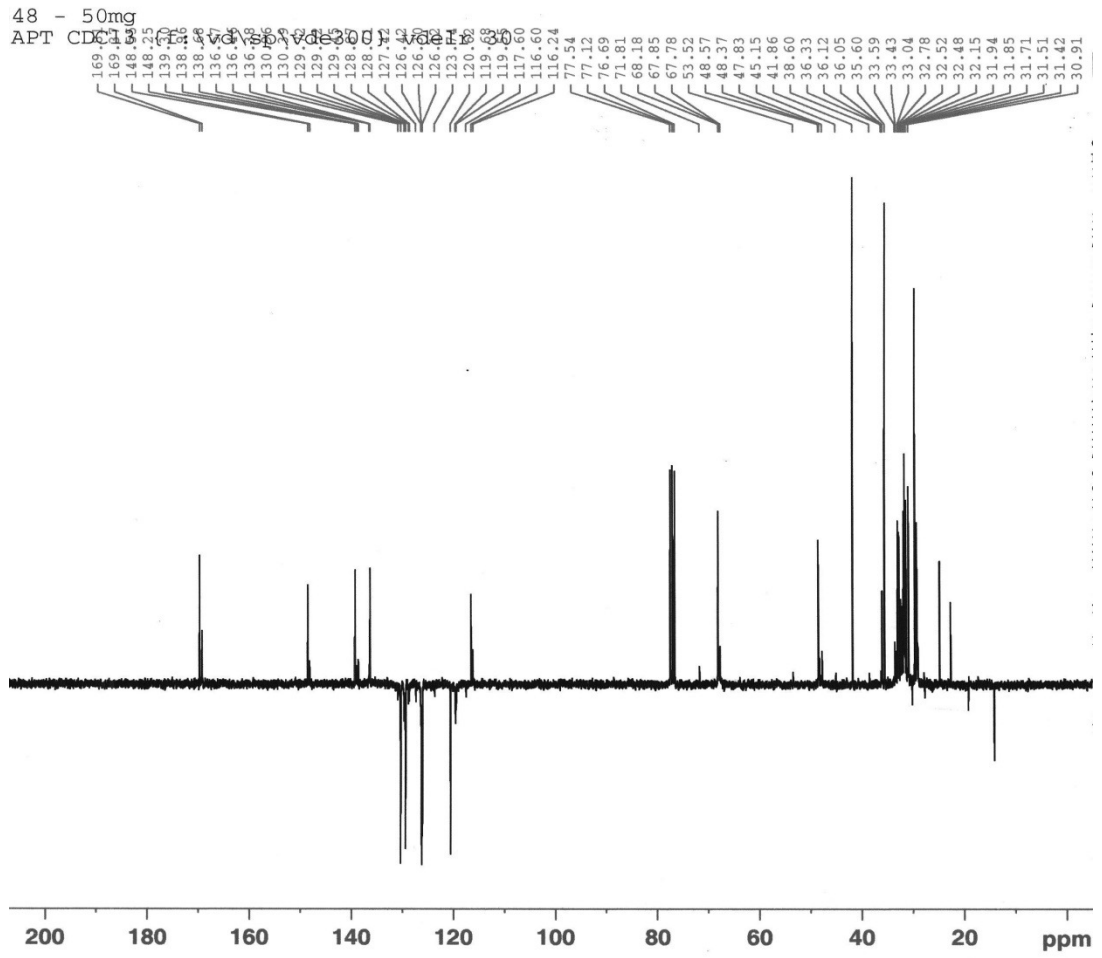
Şekil C.4 (9) Bileşiğinin kütle spektrumu



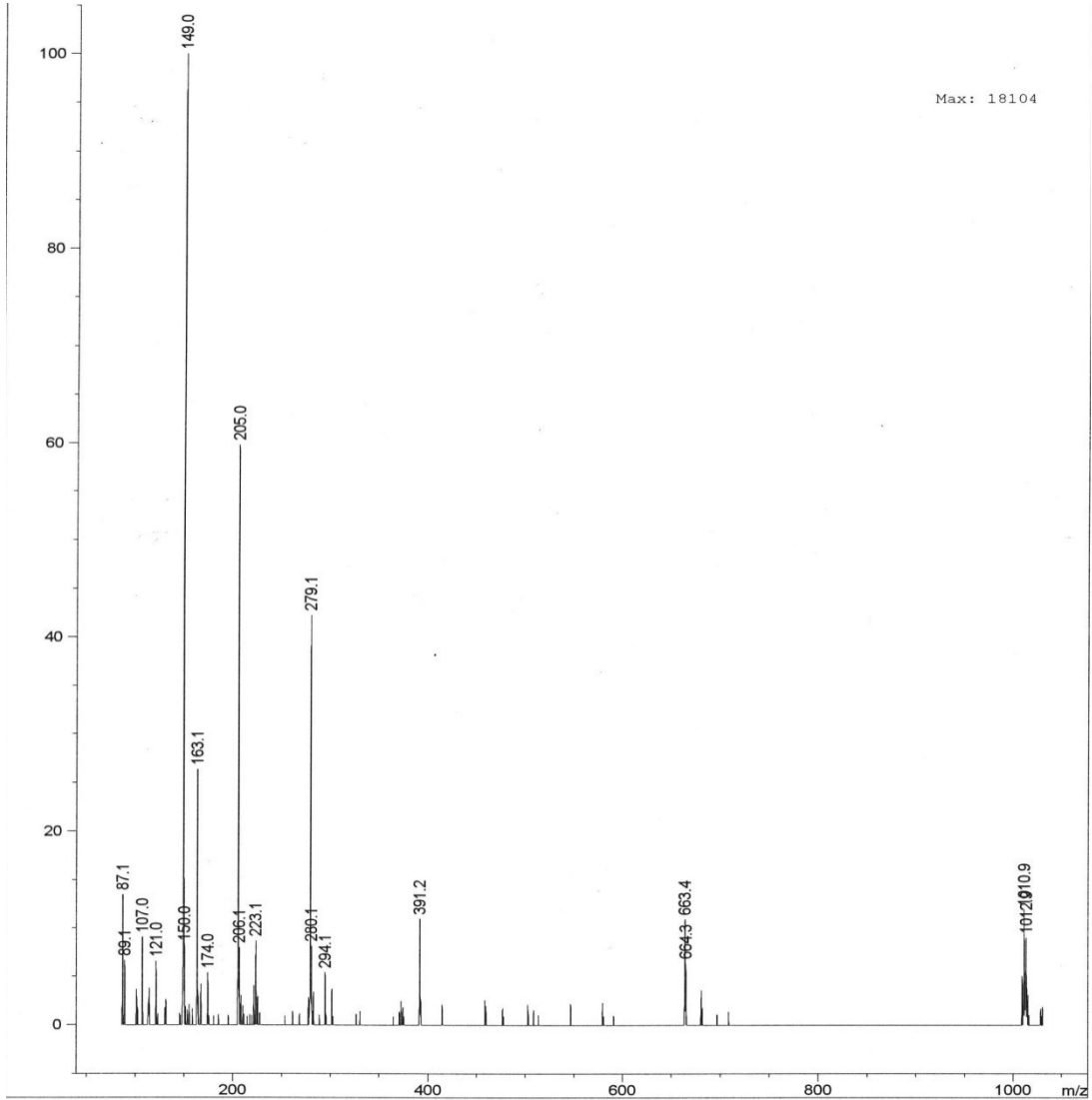
Şekil C.5 (10) Bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil C.6 (10) Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil C.7 (10) Bileşiğinin ¹³C-NMR (APT) spektrumu



Şekil C.8 (10) Bileşiğinin kütle spektrumu