

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ İLE BENZO-TİYO-AZO TAÇ
ETER TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

HÜSAMETTİN ALBAYRAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Baki ÇİÇEK** (Tez Danışmanı)
 Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
 Prof. Dr. Turgut KILIÇ

BALIKESİR, TEMMUZ - 2020

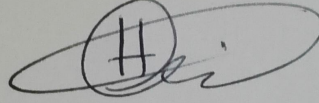
ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan "MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ İLE BENZO-TİYO-AZO TAÇ ETER TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Hüsamettin ALBAYRAK



Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2018-148 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**BAZI YENİ AZA-TİYA CROWN ETERLERİN SENTEZİ VE
KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HÜSAMETTİ ALBAYRAK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, TEMMUZ - 2020

Bu Yüksek Lisans tezi Fiziksel Organik Kimya orjinli olup iki bölümden oluşmaktadır. Öncelikli olarak tiyatriazol ve benzo-tiyaza içeren taç eterler mikrodalga destekli sentez metodu ile sentezlenip karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci kademesi ise sentezlenip karakterize edilen moleküllerin metal iyonları ile kompleksleşme çalışmaları Job's Plot yönteminin UV-VISIBLE spektroskopisine uygulanmasıyla kompleksleşme sabitleri belirlenmiştir.

Tiyatriazol içeren taç eterler, 3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazol ile dietilen glikol diklorür, trietilen glikol diklorür, tetraetilen glikol diklorür ve 1,2-dibromoetan bileşiklerinin sezyum karbonat bazı varlığında inert ortamda azot atmosferinde S_N2 mekanizması ile halka kapama reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Benzo-tiya-aza içeren taç eterlerin sentezleri, 2-aminotiyofenol çıkış bileşiği ile dietilen glikol diklorür, trietilen glikol diklorür, tetraetilen glikol diklorür, 1,2-dikloroetan bileşiklerinin sezyum karbonat bazı varlığında inert ortamda azot atmosferinde S_N2 mekanizması ile halka kapama reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen orjinal taç eterler saflaştırıldıktan sonra yapısal karakterizasyonu FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MS/MS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ve karakterize edilen aromatik tiya-triazol ve benzo-aza-tiya içeren taç eterler (HA1, HA2, HA3, HA4, HA5, HA6, HA7, HA8) ile metal tuzları ($NaNO_3$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$) arasındaki kompleksleşme çalışmaları UV-VISIBLE spektroskopisinin Job's Plot Metodu'na uyarlanması ile $25^\circ C$ 'de %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi ile kompleksleşmeye katılmayan serbest ligand konsantrasyonları belirlenerek kompleksleşme sabitleri ve parametreleri hesaplandı. HA1, HA2, HA5 bileşiği için K^+ , HA3 Na^+ , HA4 Zn^{2+} , HA6 Mg^{2+} , HA7 Pb^{2+} , HA8 Cu^{2+} metal iyonlarıyla en yüksek kompleksleşme yapmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Mikrodalga destekli sentez, kompleksleşme, tiyatriazol taç eter, benzo-tiyo-aza taç eter, UV-VISIBLE, Job's Plot yöntemi, kompleks oluşum sabiti

Bilim Kod / Kodları : 20107; 20114; 20117

Sayfa Sayısı: 140

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND COMPLEXIZATION PROPERTIES OF SOME NEW AZA-THIA CROWN ETHERS

MSC THESIS

HÜSAMETTİN ALBAYRAK

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK

BALIKESİR, JULY - 2020

This Master's thesis is focused of Physical Organic Chemistry and consists of two parts. Crown ethers containing thiaziazole and benzothiaziazole were synthesized by microwave assisted synthesis method and characterized. In the second stage of the study, complexization studies and complexation constants of molecules that are synthesized and characterized with metal ions are determined by applying Job's Plot method to UV-VISIBLE spectroscopy.

Thiaziazole containing crown ethers were synthesized using S_N2 mechanism from 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole and diethylene glycol dichloride, triethylene glycol dichloride, tetraethylene glycol dichloride, 1,2-dibromoethane compounds in the presence of a cesium carbonate base in the nitrogen atmosphere and cesium carbonate as a catalyzer as a result of the ring closure reaction. Benzo-thia-aza crown ethers were synthesized using S_N2 mechanism from 2-aminothiophenol exit compound and diethylene glycol dichloride, triethylene glycol dichloride, tetraethylene glycol dichloride, 1,2-dichloroethane compounds in the presence of cesium carbonate base in a nitrogen atmosphere in the presence of cesium carbonate base in a nitrogen atmosphere. After the synthesis of original crown ethers, their structural characterization was clarified using FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR and MS / MS methods.

Complexation studies of synthesized and characterized aromatic thia-triazole and benzo aza-thia crown ethers (HA1, HA2, HA3, HA4, HA5, HA6, HA7, HA8) and metal salts ($NaNO_3$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$) were performed by adapting UV-VISIBLE spectroscopy to Job's Plot Method. Free ligand concentrations that do not participate in complexation in 50% 1,4-dioxane / water binary system at 25 °C were determined and complexation constants and parameters were calculated. For HA1, HA2, HA5 compounds K^+ ion, for HA3 compound Na^+ ion, for HA4 compound Zn^{2+} ion, for HA6 compound Mg^{2+} ion, for HA7 compound Pb^{2+} ion, for HA8 compound Cu^{2+} ion showed the highest complexation.

KEYWORDS: Microwave assisted synthesis, complexation, thiaziazole crown ether, benzo-thio-aza crown ether, UV-VISIBLE, Job's Plot method, complex formation constant

Science Code / Codes : 20107; 20114; 20117

Page Number : 140

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | vi |
| TABLO LİSTESİ | ix |
| SEMBOL LİSTESİ | x |
| ÖNSÖZ | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Crown Eterler | 1 |
| 1.2 Aza Crown Eterler ve Bazı Sentez Metodları | 2 |
| 1.2.1 Aza-crown eter sentezinde Templet etkisi | 3 |
| 1.2.2 Benzo-aza crown eterlerin sentez metotları | 5 |
| 1.2.3 Sulfonamid Metodu..... | 6 |
| 1.2.4 Amit Oluşumu ile Azacrown Eter Sentezi | 7 |
| 1.2.5 Crab-Like Siklizasyonu ile Aza-Crown Eter Sentezi..... | 8 |
| 1.2.6 Üç Basamakta Halkalaşma..... | 8 |
| 1.2.7 Tetra-Aza Crown Eter Sentezi | 9 |
| 1.2.8 1,4,10,13-Tetraaza-7,7',16,16' tetraoksasiklooktadekan'ın sentezi | 9 |
| 1.2.9 2,11 Bis-disubstitue-1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoksasiklodekan'ın Sentezi | 10 |
| 1.2.10 2,11-Disubstituebenzo-1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioksasiklooktadekan'ın Sentezi... | 11 |
| 1.3 Tiyo Crown Eterler ve Bazı Sentez Metotları..... | 12 |
| 1.3.1 Sodyum-N Bütanol Metodu | 13 |
| 1.3.2 Tiyo Crown Eter Bileşiklerinin Sentezinde Sezyum Etkisi | 14 |
| 1.3.3 Aşırı Seyreltik Çalışma | 15 |
| 1.3.4 1,3-Dibenzo-tetratiyo-tetrakarbonil-30-Crown-8'in Sentezi | 16 |
| 1.3.5 1,3-Dibenzo-tetratiyo-tetrakarbonil-24-Crown-6'nın Sentezi | 16 |
| 1.3.6 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi | 16 |
| 1.3.7 7,13-dithio-1,4,10-trioxosiklopentadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi..... | 17 |
| 2. ORGANİK SENTEZDE MİKRODALGA YÖNTEMİ UYGULAMALARI | 18 |
| 2.1 Yeşil Kimya'nın 12 prensibi | 18 |
| 2.1.1 1. Prensip..... | 18 |
| 2.1.2 2.Prensip..... | 19 |
| 2.1.3 3.Prensip..... | 19 |
| 2.1.4 4.Prensip..... | 19 |
| 2.1.5 5.Prensip..... | 19 |
| 2.1.6 6.Prensip..... | 19 |
| 2.1.7 7.Prensip..... | 19 |
| 2.1.8 8.Prensip..... | 19 |
| 2.1.9 9. Prensip..... | 19 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.2 | 10.Prensip..... | 19 |
| 2.3 | 11.Prensip..... | 20 |
| 2.4 | Mikrodalga Dielektrik Isıtma..... | 20 |
| 2.5 | Mikrodalga Isıtmanın Mekanizması | 20 |
| 2.5.1 | Dipolar Polarizasyon..... | 21 |
| 2.5.2 | Kondüsyon Mekanizması..... | 21 |
| 2.5.3 | Arayüz Polarizasyonu | 21 |
| 2.5.4 | Mikrodalga Senteze Karşı Geleneksel Sentez..... | 22 |
| 2.5.5 | Mikrodalga Sentez Cihazları..... | 23 |
| 2.5.5.1 | Tek Modlu Mikrodalga Sentez Cihazları | 23 |
| 2.5.5.2 | Çok Modlu Mikrodalga Sentez Cihazları..... | 24 |
| 2.5.6 | Mikrodalga Yardımlı Sentezin Faydaları..... | 24 |
| 2.5.6.1 | Hızlı Reaksiyon | 24 |
| 2.5.6.2 | Verim ve Yüksek Saflık | 25 |
| 2.5.6.3 | Enerji Tasarrufu..... | 25 |
| 2.5.6.4 | Doğru ve Seçici Isıtma | 25 |
| 2.5.6.5 | Yeşil Sentez..... | 25 |
| 2.5.6.6 | Tekrarlanabilirlik:..... | 25 |
| 2.5.7 | Mikrodalga Destekli Sentezin Sınırlamaları | 26 |
| 2.5.8 | Geliştirilmiş Mikrodalga Sentez | 26 |
| 2.5.9 | Mikrodalga Yardımlı Sentez Uygulamaları..... | 27 |
| 2.5.9.1 | Organik Sentez | 27 |
| 2.5.9.2 | Atmosferik Basıncıta Mikrodalga Destekli Organik Sentez | 28 |
| 2.5.9.3 | Yüksek Basıncıta Mikrodalga Destekli Organik Sentez | 28 |
| 2.5.9.4 | Çözücü İçermeyen Mikrodalga Destekli Organik Sentez Koşulları | 28 |
| 3. | KOMPLEKŞLEŞME SABİTLERİNİN BELİRLENMESİ | 30 |
| 3.1 | Taç Eterlerin Metal-İyon Seçicilikleri | 30 |
| 3.2 | Job's Plot (Sürekli Varyasyon) Metodu ile Metal Komplekslerinin Belirlenmesi | 33 |
| 3.2.1 | Fotometrik Titrasyon Metodu ile Belirlenmesi:..... | 35 |
| 3.2.1.1 | Fe ³⁺ -SCN ⁻ Deney Sistemi..... | 36 |
| 4. | DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 39 |
| 4.1 | Kullanılan Kimyasal Malzemeler | 39 |
| 4.2 | Kompleksleşme Çalışmalarında Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması..... | 41 |
| 4.3 | Genel Akış Diyagramı | 42 |
| 4.3.1 | 6,7,9,10,11,17,18,20,21,22 decahydrodibenzo[e,n][1,10,4,13,7,16] dioxadithiadiazacyclooctadecine (HA1) | 43 |
| 4.3.2 | 6,7,9,10,12,13,19,20,21,23,24,26,27,28-tetradecahydro-5H dibenzo[h,t][1,4,13,16,10,22,7,19]tetraoxadithiadiazacyclopentacosine (HA2) | 44 |
| 4.3.3 | 6,7,9,10,12,13,15,16,17,23,24,26,27,29,30,32,33,34 octadecahydrodibenzo[k,z] [1,4,7,16,19,22,10,25,13,28]hexaoadithiadiazacyclopentacosine (HA3) | 45 |
| 4.3.4 | 6,7,8,14,15,16-hexahydrodibenzo[b,h][1,7,4,10]dithiadiazacyclododecine (HA4) .. | 46 |
| 4.3.5 | 5,16-dioxa-8,20-dithia-2,10,11,13,22,23,24,25-octaazatricyclo[19.2.1.19,12] pentacosa-1(23),9,12(25),21(24)-tetraene (HA5) | 47 |
| 4.3.6 | 5,8,19,22-tetraoxa-11,25-dithia-2,13,14,16,27,28,29,30-octaazatricyclo [24.2.1.112,15]triaconta-1(28),12,15(30),26(29)-tetraene (HA6) | 48 |
| 4.3.7 | 5,8,11,22,25,28-hexaoxa-19,31-dithia-2,14,16,17,33,34,35,36-octaazatricyclo [30.2.1.115,18]hexatriaconta-1(34),15,18(36),32(35)-tetraene (HA7)..... | 49 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.8 2,10-dithia-5,7,8,13,15,16,17,18-octaazatricyclo[12.2.1.16,9]octadeca- 1(17),6(18),8,14-tetraene (HA8) | 50 |
| 5. BULGULAR | 52 |
| 5.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, MS/MS, ¹ H, ¹³ C NMR Spektrumları | 52 |
| 5.2 Job's Plot Metodunun UV-VISIBLE Spektroskopisine Uygulanması ile Kompleksleşme Sabitlerinin ve Oranlarının Belirlemesi | 94 |
| 5.2.1 UV-VISIBLE spektroskopisiyle Job's Plot Metodunun Uygulanmasının Formülasyonu..... | 94 |
| 6. SONUÇ VE TARTIŞMA | 123 |
| 7. KAYNAKLAR | 134 |
| ÖZGEÇMİŞ | 140 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1: Lüttringhaus tarafından sentezlenen(2,4,15,17-dibenzo-1,6,14,18-tetraoksasikloheksakosan) | 1 |
| Şekil 1.2: Pedersen tarafından sentezlenen dibenzo-18-crown-6 bileşiği..... | 2 |
| Şekil 1.3: Sentezlenen ilk aza-crown eter. | 2 |
| Şekil 1.4: Jackels ve ark. template etki ispatı..... | 3 |
| Şekil 1.5: Aza-taç eterlerde template etki. | 5 |
| Şekil 1.6: Aza crown sentezinde tosillenme. | 6 |
| Şekil 1.7: Karışık nükleofillerin kullanılma durumunda oluşan ürünler(o-hidroksi anilin ile trietilenglikol diklorürün halkalaşma reaksiyonları). | 7 |
| Şekil 1.8: Amit oluşumu ile aza-crown eter sentezi..... | 7 |
| Şekil 1.9: Crab-Like siklizasyonu ile aza-crown eter sentezi. | 8 |
| Şekil 1.10: Diaza içeren taç eter bileşiklerinin eldesi. | 9 |
| Şekil 1.11: 9-S-3 ve 6-S-2..... | 12 |
| Şekil 1.12: 18-S-6 'nın sentezi. | 13 |
| Şekil 1.13: Sodyum n-butanol metodu ile 18-S-6 sentezi..... | 14 |
| Şekil 1.14: Sezyum karbonat etkisi ile tiyo taç eter sentezi..... | 15 |
| Şekil 2.1: Geleneksel ve mikrodalga sentez ısıtmaları [10]..... | 23 |
| Şekil 2.2: Geliştirilmiş mikrodalga sentezi ile α -keto aminlerin sentezi. | 27 |
| Şekil 2.3: Toluenin benzoik aside indirgenmesi. | 28 |
| Şekil 3.1: 12-taç-4 ve Na ⁺ iyonunun kompleksleşmesi..... | 30 |
| Şekil 3.2: 18-taç-6 D3d görüntüsü ve kompleksleşmemiş metilen grupları. | 31 |
| Şekil 3.3: Kompleks aza taç eterlerin benimsediği yapı. | 32 |
| Şekil 3.4: Gauche C-C bağları. | 32 |
| Şekil 3.5: Titrimerik UV-VIS Job's Plot yönteminin düzeneği..... | 36 |
| Şekil 3.6: a) Aynı karışımın 395 nm dalga boyundaki çizimi b) a'nın denkleminde göre düzenlenmiş eğri c) PQ'nun kısmen eğriden çıkarılmasıyla elde edilen Job's Plot çizimi. | 38 |
| Şekil 3.7: a) 30ml 0,01M Fe(NO ₃) ₃ / 0,01M HNO ₃ çözeltisinin 0,001M KSCN/0,015M HCl ile 455nm'de fotometrik titrasyonu b) Job's plot eğrisi dönüştürülerek elde edilen çizim c) Job's Plot yöntemi kullanılarak aynı stok çözeltileriyle elde edilen çizim..... | 38 |
| Şekil 4.1: 2-Aminotiyofenol taç eterleri sentez şeması..... | 42 |
| Şekil 4.2: 3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazole taç eterleri sentez şeması..... | 42 |
| Şekil 5.1: HA-2 molekülüne ait FT-IR spektrumu. | 54 |
| Şekil 5.2: 2-aminotiyofenol, dietilenglikoldiklorür ve HA1 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu. | 55 |
| Şekil 5.3: HA1 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu. | 56 |
| Şekil 5.4: HA1 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu. | 57 |
| Şekil 5.5: HA1 molekülünün MS/MS spektrumu..... | 58 |
| Şekil 5.6: HA2 molekülünün FT-IR spektrumu..... | 59 |
| Şekil 5.7: 2-aminotiyofenol, trietilenglikoldiklorür ve HA2 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu. | 60 |
| Şekil 5.8: HA2 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu. | 61 |
| Şekil 5.9: HA2 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu..... | 62 |
| Şekil 5.10: HA2 molekülüne ait MS-MS spektrumu..... | 63 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.11: HA3 molekülüne ait FT-IR spektrumu..... | 64 |
| Şekil 5.12: 2-aminotiyofenol, tetraetilenglikoldiklorür ve HA3 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu..... | 65 |
| Şekil 5.13: HA3 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu..... | 66 |
| Şekil 5.14: HA3 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu..... | 67 |
| Şekil 5.15: HA3 molekülüne ait MS/MS spektrumu..... | 68 |
| Şekil 5.16: HA4 molekülüne ait FT-IR spektrumu..... | 69 |
| Şekil 5.17: 2-aminotiyofenol, 1,2-dibromoetan ve HA4 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu..... | 70 |
| Şekil 5.18: HA4 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu..... | 71 |
| Şekil 5.19: HA4 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu..... | 72 |
| Şekil 5.20: HA4 molekülüne ait MS/MS spektrumu..... | 73 |
| Şekil 5.21: HA5 molekülüne ait FT-IR spektrumu..... | 74 |
| Şekil 5.22: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol ,dietilenglikoldiklorür ve HA5 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu..... | 75 |
| Şekil 5.23: HA5 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu..... | 76 |
| Şekil 5.24: HA5 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu..... | 77 |
| Şekil 5.25: HA5 molekülüne ait MS/MS spektrumu..... | 78 |
| Şekil 5.26: HA6 molekülüne ait FT-IR spektrumu..... | 79 |
| Şekil 5.27: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol ,trietilenglikoldiklorür ve HA6 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu..... | 80 |
| Şekil 5.28: HA6 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu..... | 81 |
| Şekil 5.29: HA6 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu..... | 82 |
| Şekil 5.30: HA6 molekülüne ait MS/MS spektrumu..... | 83 |
| Şekil 5.31: HA7 molekülüne ait FT-IR spektrumu..... | 84 |
| Şekil 5.32: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol ,tetraetilenglikoldiklorür ve HA7 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu..... | 85 |
| Şekil 5.33: HA7 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu..... | 86 |
| Şekil 5.34: HA7 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu..... | 87 |
| Şekil 5.35: HA7 molekülüne ait MS/MS spektrumu..... | 88 |
| Şekil 5.36: HA8 molekülüne ait FT-IR spektrumu..... | 89 |
| Şekil 5.37: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol ,1-2,dikloroetan ve HA8 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu..... | 90 |
| Şekil 5.38: HA8 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu..... | 91 |
| Şekil 5.39: HA8 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu..... | 92 |
| Şekil 5.40: HA8 molekülüne ait MS/MS spektrumu..... | 93 |
| Şekil 5.41: HA1 molekülüne ait dalga boyu taraması..... | 96 |
| Şekil 5.42: HA1 makromolekülünün K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği..... | 97 |
| Şekil 5.43: HA1 makromolekülünün Ca^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği..... | 98 |
| Şekil 5.44: HA2 molekülüne ait farklı konsanstrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması..... | 99 |
| Şekil 5.45: HA2 makromolekülünün Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği..... | 100 |
| Şekil 5.46: HA2 makromolekülünün Co^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği..... | 101 |
| Şekil 5.47: HA3 makromolekülüne ait farklı konsanstrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması..... | 102 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.48: HA3 makromolekülünün Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 103 |
| Şekil 5.49: HA3 makromolekülünün Co ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 104 |
| Şekil 5.50: HA4 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması. | 105 |
| Şekil 5.51: HA4 makromolekülünün Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 106 |
| Şekil 5.52: HA4 makromolekülünün Co ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 107 |
| Şekil 5.53: HA5 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması. | 108 |
| Şekil 5.54: HA5 makromolekülünün Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 109 |
| Şekil 5.55: HA5 makromolekülünün Co ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 110 |
| Şekil 5.56: HA6 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması. | 111 |
| Şekil 5.57: HA6 makromolekülünün Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 112 |
| Şekil 5.58: HA6 makromolekülünün Co ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 113 |
| Şekil 5.59: HA7 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması. | 114 |
| Şekil 5.60: HA7 makromolekülünün Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 115 |
| Şekil 5.61: HA7 makromolekülünün Co ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 116 |
| Şekil 5.62: HA8 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması. | 117 |
| Şekil 5.63: HA8 makromolekülünün Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 118 |
| Şekil 5.64: HA8 makromolekülünün Co ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği. | 119 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|-----|
| Tablo 2.1: Geleneksel yöntem ve mikrodalga destekli sentez süreleri karşılaştırılması [36]..... | 23 |
| Tablo 2.2: Geleneksel ve mikrodalga destekli heterojen reaksiyonlar ve verimleri..... | 28 |
| Tablo 4.1: Kullanılan kimyasal malzemelerin listesi | 39 |
| Tablo 4.2: Taç eterlerin kompleksleşme çalışmalarında kullanılan tuzlar | 39 |
| Tablo 4.3: 3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol ve 2-aminotiyofenol taç eterlerin sentez ve karakterizasyonunda kullanılan ekipman listesi | 40 |
| Tablo 4.4: Stok tuz çözeltilerinin hazırlanması | 41 |
| Tablo 4.5: Sentezlenen taç eterlerin kompleksleşme çalışmalarında kullanılması için gerekli çözeltilerinin hazırlanması..... | 41 |
| Tablo 5.1: HA1, HA2 moleküllerinin Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ ,Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ ,Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Ag ⁺ tuzları ile UV-VISIBLE metodu ile 25C %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi Job's Plot metoduyla kompleksleşme oranları (M:L), kompleksleşme sabiti (K _{Ext} ve LogK _{Ext}) ve serbest gibbs enerjileri (-ΔG°)... | 120 |
| Tablo 5.2: HA3, HA4 moleküllerinin Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ ,Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ ,Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Ag ⁺ tuzları ile UV-VISIBLE metodu ile 25C %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi Job's Plot metoduyla kompleksleşme oranları (M:L), kompleksleşme sabiti (K _{Ext} ve LogK _{Ext}) ve serbest gibbs enerjileri (-ΔG°)... | 121 |
| Tablo 5.3: HA5, HA6, HA7, HA8 moleküllerinin Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ ,Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ ,Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Ag ⁺ tuzları ile UV-VISIBLE metodu ile 25C %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi Job's Plot metoduyla kompleksleşme oranları (M:L), kompleksleşme sabiti (K _{Ext} ve LogK _{Ext}) ve serbest gibbs enerjileri (-ΔG°)..... | 122 |
| Tablo 6.1: Kompleksleşme çalışmalarında kullanılan metal iyonlarının yarıçap, sertlik değerleri [65][66]..... | 132 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|--|---|
| CM | : Toplam katyon deriřimi |
| CL | : Toplam ligand(taç eter) deriřimi |
| CA | : Toplam anyon deriřimi |
| [Mm+] | : Serbest katyon deriřimi (kompleksleşmemiş) |
| [MaLbm+] | : Kompleksleřmiř katyon deriřimi (kompleks deriřimi) |
| [L] | : Serbest ligand deriřimi (taç eter) |
| [An-] | : Serbest anyon deriřimi |
| α | : Serbest katyonların kesri |
| η | : kompleksleřmiř katyon kesri |
| Ke | : kompleks teřekköl sabiti |
| Abs. | : Absorbans |
| KMAm | : Elektrolit iletkenlięi |
| KMaLbAm | : Ligand – Elektrolit kompleksi iletkenlięi |
| ΛMAm | : Elektrolit iletkenlięi |
| ΛMaLbAm | : Ligand – Elektrolit kompleksi molar iletkenlięi |
| Λ | : Molar iletkenlik |
| ΔG | : Gibbs serbest entalpisi (cal mol ⁻¹) |
| R | : İdeal gaz sabiti (1.987 cal mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| T | : Sıcaklık (298 K) |
| L | : Ligand |
| C₃H₆O | : Aseton |
| CH₃COOCH₂CH₃ | : Etil Asetat |
| K₂SO₄ | : Potasyum Sülfat |
| DBE | : 1,2-dibromoetan |
| DCE | : 1,2-dicloroetan |
| AMT | : 3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol |
| 2-AMP | : 2-aminotiyofenol |
| DIETG | : Dietilen glikol diklorür |
| TRIEG | : Trietilen glikol diklorür |
| TETRAETG | : Tetraetilen glikol diklorür |
| ACN | : Asetonitril |
| Cs₂CO₃ | : Sezyum Karbonat |
| FT-IR | : Fourirer Dönüřümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| LC-MS | : Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi |
| ¹H-NMR | : Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| ¹³C-NMR | : C13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| δ | : Kimyasal kayma |
| pm | : Pikometre |
| MHz | : Megahertz (saniye başına bir milyon devir) |

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunmuş olduğum çalışma Prof. Dr. Baki ÇİÇEK yönetiminde Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi D-105 Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında hazırlanmıştır.

Yüksek lisans eğitimimin ders ve tez aşaması süreçlerinin tümünde bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, maddi ve manevi destekleriyle bu sürecin her aşamasında yanımda olan, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca mesleki gelişimime en büyük katkıyı sağlayan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Baki Çiçek' e şükran ve minnetlerimi sunarım...

Yüksek lisans eğitim sürecimde deney ve tez aşamasında bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen değerli Öğretim Görevlisi Dr. Ümit ÇALIŞIR'a teşekkür ederim.

Deney ve tez aşamalarımnda güzel ve samimi çalışma ortamından dolayı laboratuvar arkadaşım Uzman Kimyager Fatih ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde ve yetişmemde her zaman yanımda olan ve her şartta beni destekleyen maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli ailem; babam Seyfettin ALBAYRAK, annem Aynur ALBAYRAK ve değerli kardeşlerim Cansu ALBAYRAK BAYATA ve Sercan ALBAYRAK'a teşekkür ederim.

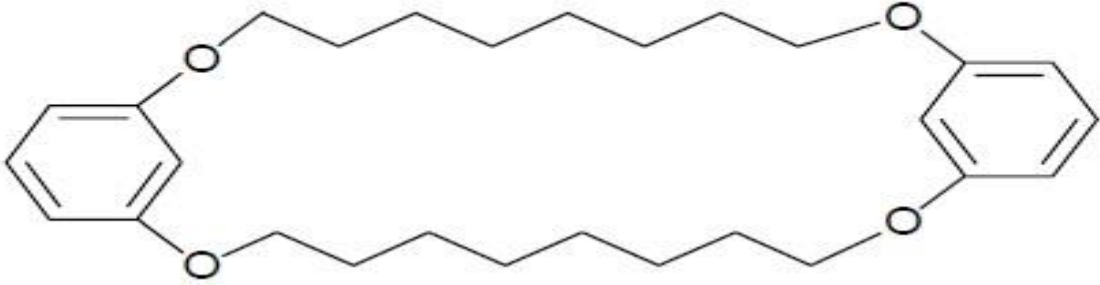
Balıkesir, 2020

Hüsamettin ALBAYRAK

1. GİRİŞ

1.1 Crown Eterler

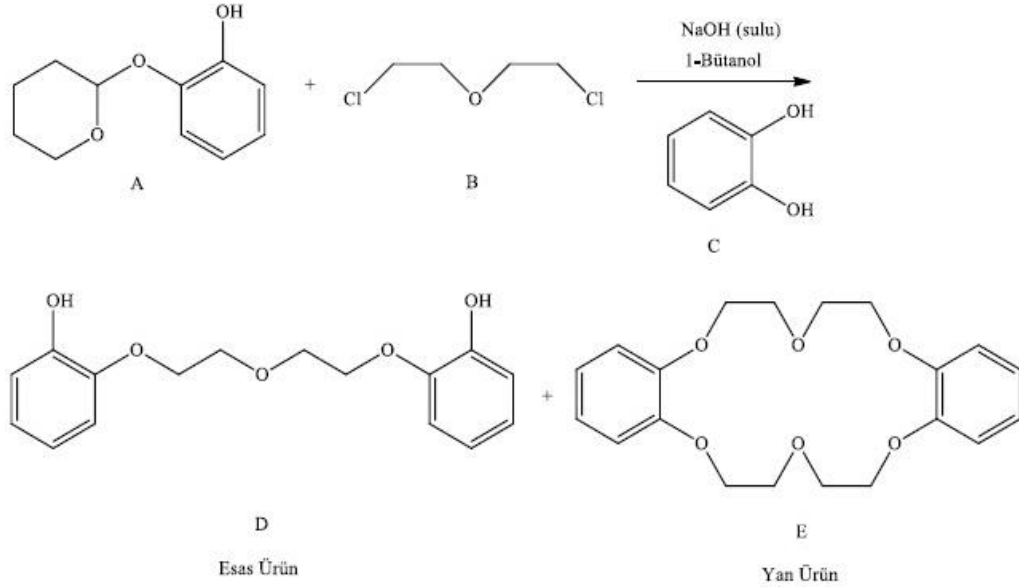
Makrosiklik Kimya çeşitli makrosiklik moleküller ile çeşitli metal iyonları arasındaki etkileşimler ile ilgilenen bir bilim dalıdır [1]. Makrosiklik kimyada yapılan ilk çalışmalardan bazıları, büyük halka molekülleri sentezlemekle ilgilenen Lüttringhaus'tür [2]. Onun fikri alışılmadık özelliklere sahip yapılar hazırlamaktı. Bir nükleofil olarak resorsinol (1,3-dihidroksibenzen) kullanarak, çeşitli ikame edilmiş diol türevleri ile reaksiyonlar gerçekleştirdi, bu da genel yapının çeşitli makrosiklik polieterlerinin izolasyonu ile sonuçlandı ve bu bileşikler katyon bağlama yetenekleri sergilemek için yeterli donör grubuna sahip değildi.



Şekil 1.1: Lüttringhaus tarafından sentezlenen(2,4,15,17-dibenzo-1,6,14,18-tetraoksasikloheksakosan)

Daha sonra 1967'de Pedersen, bifenolün hazırlanmasında bir yan ürün olarak dibenzo-18 taç-6'yı sentezledi [3]. Tek korumalı katekol, korumanın kaldırılmasından sonra fenolik türevi vermek üzere n-butanol içinde sodyum hidroksit kullanılarak 2,2' diklorodietil eter ile reaksiyona sokuldu. İlk reaksiyon karışımında az miktarda korumasız katekol de mevcuttu ve bu korumasız bileşik Dibenzo-18-taç-6 eterinin senteziyle sonuçlanmıştır. Pedersen bu tip bileşiğin kompleks yapma yeteneğini ilk tanıyan kişiydi. Dibenzo-18-taç-6'nın sodyum hidroksit mevcudiyetinde metanol içinde çözünürlüğünün arttığını buldu. Bu gerçekleşen reaksiyon taç eter ve sodyum iyonu arasındaki kompleksleşmeye bağlandı. Pedersen ayrıca elektronca zengin bileşiklere birkaç başka türün koordine edilebildiğini ve oksijen yerine sülfür ve azotun ikame edilebileceğini gösterdi. Cram ve çalışma arkadaşları, bu keşifleri daha da detaylandırdı ve taç eter (konak) ile metal iyonu (konuk) arasındaki ilişkiyi tanımlamak için konak-konuk kompleksi terimini tanıttı [4].

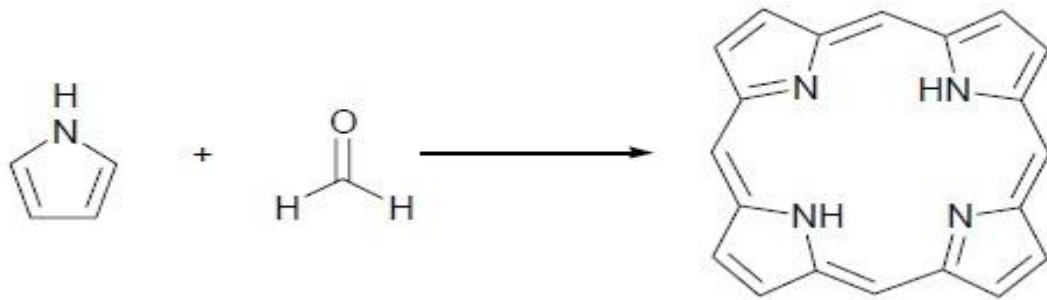
1987'de Charles Pedersen, Donald Cram ve Jean-Marie Lehn, ta eterler ve kriptandlarla (ta eterlerin bimakrosiklik azot türevleri) yaptıkları çalışmalar nedeniyle kimyada Nobel dl'ne layık görüldü.



şekil 1.2: Pedersen tarafından sentezlenen dibenzo-18-crown-6 bileşiği.

1.2 Aza Crown Eterler ve Bazı Sentez Metodları

Azot içeren makrosiklikler 100 yıldan uzun bir süredir bilinmektedir. Örneğin klorofilin yeşil pigmenti ve hemoglobinin hemi gibi biyolojik olarak önemli bir dizi bileşik bulunmaktadır. Bu gibi bileşikler tetrapirl porfirin makrosiklikleri olarak tanındılar. Daha sonra pirl ve formaldehit arasında bir dizi kondenzasyon reaksiyonu ile ilk aza ta eterlerden birisi sentezlenmiş oldu.



şekil 1.3: Sentezlenen ilk aza-crown eter.

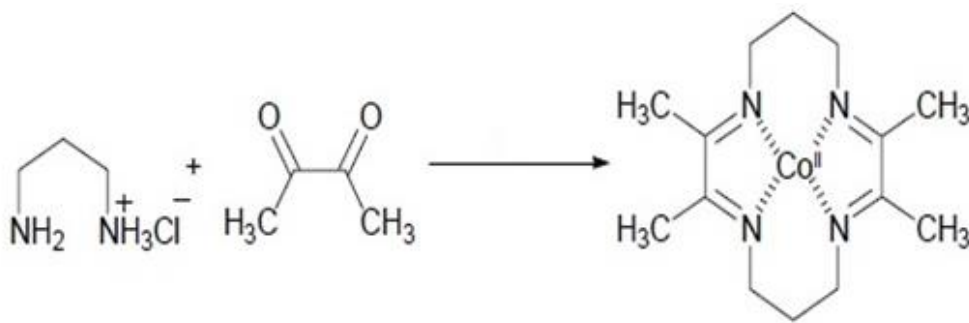
Aza crown eter kimyasındaki bu erken dönemde, Baeyer [5], pirol ile aseton arasındaki reaksiyona benzer bir şekilde, asit katalizli bir kondenzasyon yoluyla porfirinlere benzeyen bir bileşik olan tetraazaquatereni sentezledi.

Azot içeren makrosiklik bileşiklere ikinci bir ilgi dalgası 1930'larda ortaya çıktı. Azot içeren makrosikliklerin pigmentler ve boyama ajanlarındaki önemleri fark edildiğinde ciddi bir ilgi gördü ve bu keşiflerden sonra azot içeren makrosikliklerin sentezi için birçok yaklaşım olmuştur.

1.2.1 Aza-crown eter sentezinde Templet etkisi

Makrosiklik bileşiklerin sentezinde metal iyonu bulunması, halkalaşma reaksiyonlarının verimini arttırdığı bilinmektedir. Bir alkali ve toprak alkali metali seçildiğinde iki molekülün aktif uçlarının birbirine yönelmesi sonucu polimerleşme ve oligomerleşmeyi engelleyerek halkanın kapatılmasıyla sonuçlanır.

Örneğin Jackels ve arkadaşları 1,3-diaminopropan monohidroklorür ve biasetil reaksiyonunun kobalt asetat tetrahidrat varlığında mümkün olduğunu bildirmişlerdir [6]. Metal iyonları kullanımı reaksiyonda meydana gelen makrosiklik verimin artmasına sebep olmuştur.



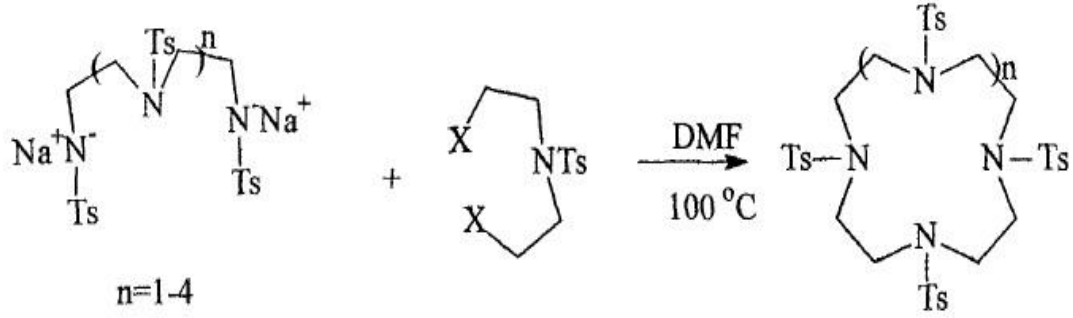
Şekil 1.4: Jackels ve ark. template etki ispatı.

Greene, tersiyer bütoksit tuzlarının varlığında bir diol ve tosilattan 18-crown-6'nın oluşturulmasında potasyum katyonu kullanıldığında verim artışı gözlemledi [7]. Bu templet etkisi alkali ve toprak alkali metaller kullanımı ile diğer poliyeter crown bileşiklerinin

sentezlerinde de etkilidir. Templet etkileri azot d6n6r atomu i7eren aza ta7 eterlerde az da olsa g6zlenmektedir. Az g6zlenmesinin sebebi yumu7ak N-d6n6r atomları alkali metal iyonları ile zayıf kompleks olu7tururlar [8]. Richman ve Atkins orta ve geni7 polyaza ta7 eterlerin olu7turulmasında s6lfolanmı7 dioller ile bir pertosillenmi7 oligoaminin disodyum tuzunun halkala7ma reaksiyonu i7in a7ırı seyreltik tekniklerin gerekli olmadığını bildirmişlerdir [9]. Bu reaksiyonda bir dihalojen kullanıldığı zaman, orta seviyede 6r6nler meydana geldiği g6zlemlenmi7tir [10]. Baz olarak ise Cs₂CO₃ kullanıldığı zaman 6r6nlerin arttığı g6zlenmi7tir. Ancak daha sonra bu etkinin her b6y6kl6kteki halkaların olu7umunda g6zlenmesinden sonra, Kellogg bunun templet etki değil sezyum etkisi olduğunu a7ıklamı7tır [11-12].

Template reaksiyonlarının bazı avantaj ve dezavantaj durumları mevcuttur.

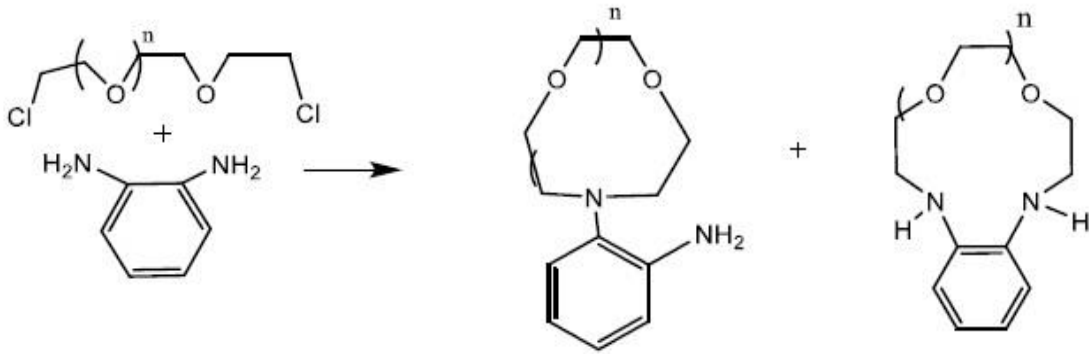
- 1) Makrohalkalı ligandların metal komplekslerinin direkt olarak reaksiyon ortamında elde edilmesidir. Template etki olmadan ger7ekle7emeyen pek 7ok reaksiyon bu 7ekilde ger7ekle7ebilmektedir.
- 2) Seyreltik 7alı7ma zorunluluğunu ortadan kaldırır ve verimler genellikle 7ok y6ksektir.
- 3) Elde edilecek makrohalkanın 6zerinde sterik ve konformasyonel a7ıdan istenilen kontroller yapılabilir.
- 4) B6t6n metal iyonlarının templat etkisi g6stermesi beklenemez. Bu sebeple, hedeflenen bir reaksiyon i7in uygun bir metal iyonunun bulunması bazen m6mk6n olmayabilir.
- 5) Bazı durumlarda metal-ta7 eter ile kuvvetli kompleks olu7turduđu i7in saf ligand elde edilemez.
- 6)Templat reaksiyonunun dezavantajı olarak reaksiyon sonucu sentezlenen 6r6n, istenilen halka b6y6kl6đ6n6n dı7ına 7ıkabilir veya oligomerle7meler(polimerle7me) ortaya 7ıkabilir.



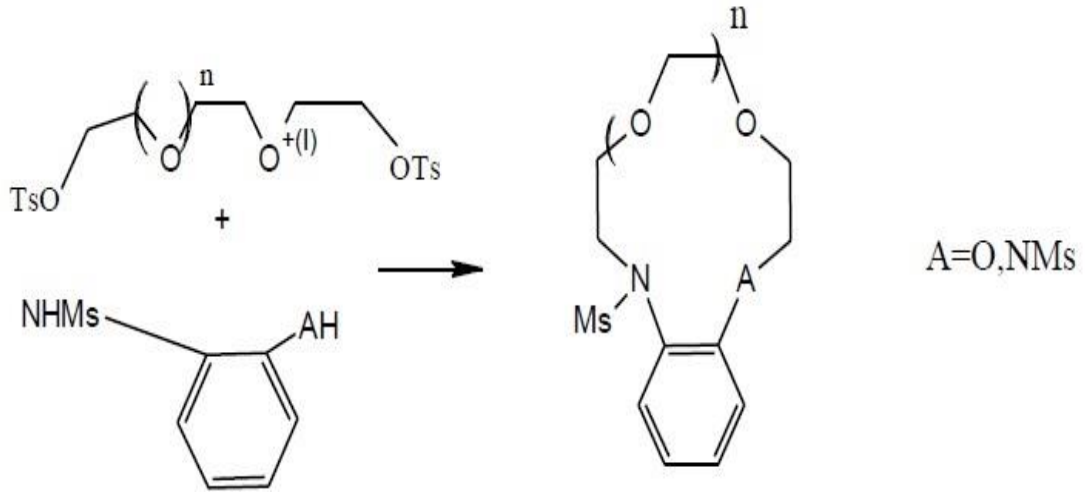
Şekil 1.5: Aza-taç eterlerde template etki.

1.2.2 Benzo-aza crown eterlerin sentez metotları:

Halkasında Azot atomu bulunduran taç eterler 1973'de Lockhard ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Aynı yıl Pedersen ve Bromels tarafından sentezleri yapılmıştır. Lockhard 2-hidroksi-aniline dihalojenlerin bir dizisi ile reaksiyona sokarak N-(2-hidroksifenil) aza-taçları ve benzoaza-taçların her ikisininide elde etmişlerdir. Pedersen ve Bromels benzer çıkış bileşiklerini kullanarak t-bütillalkol içinde benzoaza-15-taç-5 ve benzo aza 18-taç-6 yı sentezlemişlerdir. Lochard ve arkadaşları 1,2 diamino benzenden çıkarak mono ve di-azacrownları elde etmişlerdir [13].

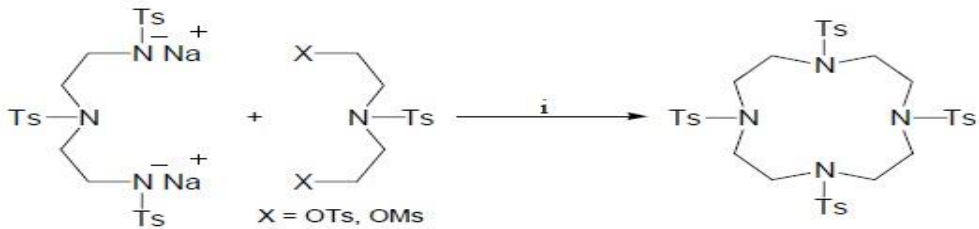


Högberg ve Cram 1,2-diamino benzen ya da 2-hidroksi anilinın metan sülfonamid türevlerinden benzomono-aza ve benzodi-aza taç eterlerin bir serisini sentezlediler. Mono-aza ürünü (A=O) %32 verimle elde edilirken di-aza taç sadece %5 oluşmaktadır.



1.2.3 Sulfonamid Metodu:

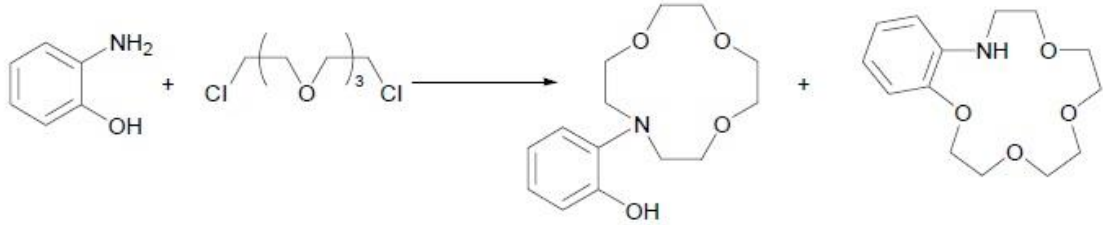
Richman-Atkins reaksiyonu reaksiyonda bir metal kullanmaz. Bunun yerine siklizasyonu teşvik etmek için reaktantların konformasyonel kısıtlamalarını inceler. 1974 yılında Richman ve Atkins polyaza crown eterleri sentezlemek için sülfonamid reaksiyonunun gerekliliğini bildirdiler. Asiditenin artması primer aminlerin sülfonamidlere dönüştürülmesini kolaylaştırıp S_N2 reaksiyonu vermesini kolaylaştırır. İlk reaksiyonda polysulfonamidin disodyum tuzu politosillenmiş siklen elde edebilmek için dimetilformamid içerisinde ditosilat veya dimesilat ile reaksiyona sokuldu. Sülfürik asit ile detosilasyon poliamin makrosiklini % 80 verimle elde edildi. Kullanılan tosilat veya mesilat ester kullanımı ayrılan grubun daha iyi sonuç verdiğini gösterdi [14].



Şekil 1.6: Aza crown sentezinde tosillenme.

Azotun tosilyasyonu sadece asitliği arttırmakla kalmaz, aynı zamanda azotu daha fazla reaksiyondan korur. Örneğin, 2-aminofenol ve tetraetilen glikol diklorür arasındaki reaksiyon iki monoaza bileşiği verebilir. Lockhart ve çalışma arkadaşları 12 üyeli bir halka

ve 15 üyeli bir halka oluşturdu [15]. Bu durumda yazarlar, çözücüyü değiştirerek istenen taç eterini elde edebileceklerini bulmuşlardır. Ancak bu her durumda geçerli olmadığını bildirmişlerdir.

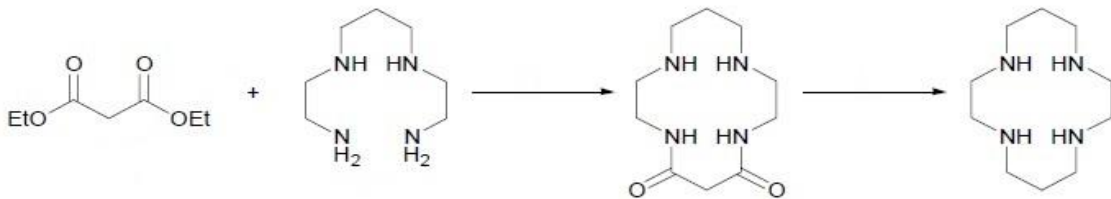


Şekil 1.7: Karışık nükleofillerin kullanılma durumunda oluşan ürünler(o-hidroksi anilin ile trietilenglikol diklorürün halkalaşma reaksiyonları).

Tosil grubunun çıkarılması için üç ana yöntem vardır: Bunlar; konsantre sülfürik asit ile asit hidrolizi, hidrobromik ve asetik asit karışımı kullanılarak indirgeyici yarıma ve lityum alüminyum hidrit kullanılarak indirgemedir. Koruma grubunun çıkarılması için yöntem seçimi, belirli koşullar için çıkış bileşiği ve sübtüentlerin özelliğine göre belirlenir. Daha yakın zamanlarda, Fukuyama ve ark, bir p- veya o-nitrobenzensülfonil grubunun çıkarılmasının, dimetilformamid içinde tiyofenol ve potasyum karbonat kullanılarak kolaylıkla gerçekleştirilebildiğini göstermiştir [16]. Bununla birlikte, nitro grubunda para pozisyonundayken bir miktar tiyolat ilavesinin, feniltiyo eter oluşturduğu bulunmuştur. Orto konumundaysa bu etkiler gözlenmemiştir.

1.2.4 Amit Oluşumu ile Azacrown Eter Sentezi

Amit fonksiyonel grubuna sahip makrosiklik bileşikler, çeşitli aza-crown eterlerin sentezinde yaygın olarak kullanılan ara maddelerdir. Halka kapatma reaksiyonu, bir diester



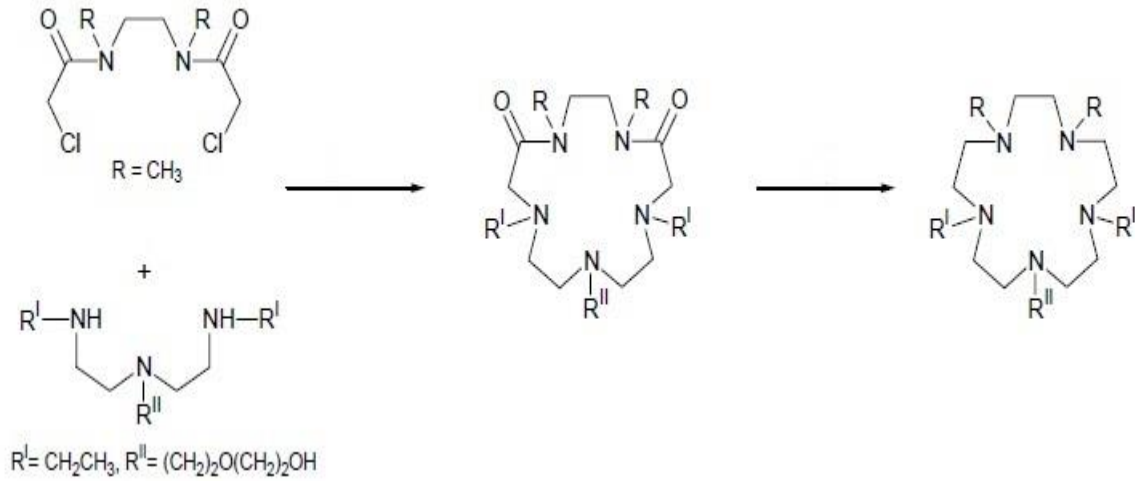
Şekil 1.8: Amit oluşumu ile aza-crown eter sentezi

veya diasit klorüre azot ilavesi veya "Michael Katılma Reaksiyonu" α,β doymamış estere katılması ile gerçekleştirilebilir. Bu siklizasyon prosesi genellikle Tabushi Yöntemi olarak adlandırılır ve birçok durumda yüksek seyreltme gerektirmez. Bunun bir örneği, bisamidi veren 1,3-bis (2 'aminoetilpropan) ile dietil malonat arasındaki reaksiyondur [17]. Amid gruplarının boran/tetrahidrofuran ile elde edilen siklam Lityum alüminyum hidrit kullanılarak indirgenmesi de amidleri azaltmak için kullanılmıştır [16].

1.2.5 Crab-Like Siklizasyonu ile Aza-Crown Eter Sentezi

Bis- α -kloramid ile bir diamin arasındaki reaksiyon, siklik bisamidleri oluşturmak için kullanılan başka bir yöntemdir[18]. Daha sonra boran/tetrahidrofuran kullanılarak amidin indirgenmesi ile substitüe aza-crown eterler elde edilebilir. Bu yöntemin avantajı reaksiyon süresi kısa ve verimin yüksek olmasıdır.

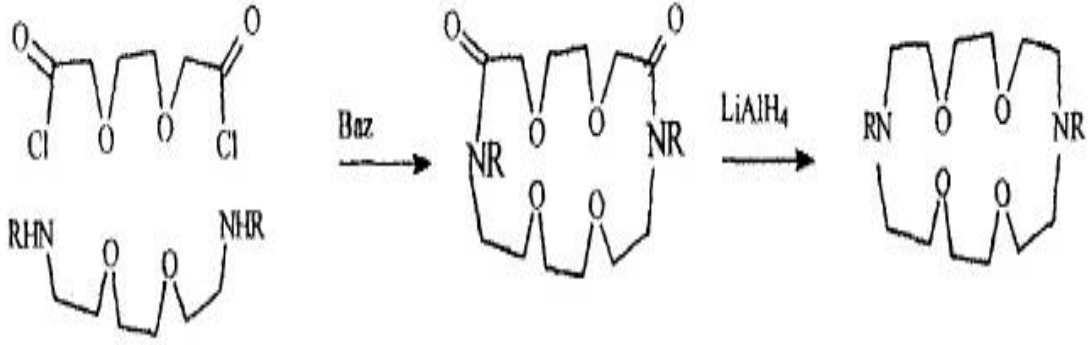
Bis- α -chloramide primer-sekonder diaminlerden ve oligooxadiaminlerden sentezlenebilir ancak poliaminler sekonder ve tersiyer amin gruplarından sentezlenemezler [15]. Bu metodun bir dezavantajı kloroasetamid grupları güçlü asit ve baz varlığında ayrılabilir.



Şekil 1.9: Crab-Like siklizasyonu ile aza-crown eter sentezi.

1.2.6 Üç Basamakta Halkalaşma

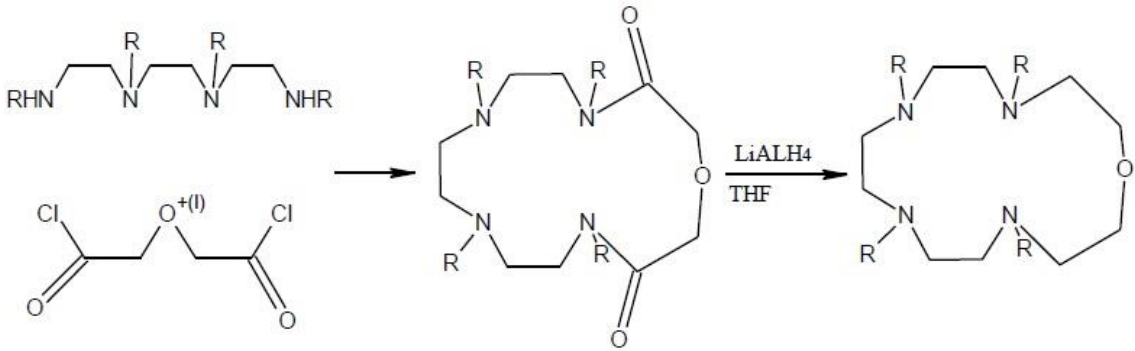
Lehn ve arkadaşları tarafından Sletter metoduyla diaza içeren taç eter bileşikleri hazırlandı [15]. Bu metotta diasitklorür ve diamin aynı anda ilave edilmesi gerekmektedir. Aşırı seyreltik ortamda çalışmak gerekir. Elde edilen ürün dilaktamdır, indirgeme basamağından sonra diaza bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 1.10: Diaza içeren taç eter bileşiklerinin eldesi.

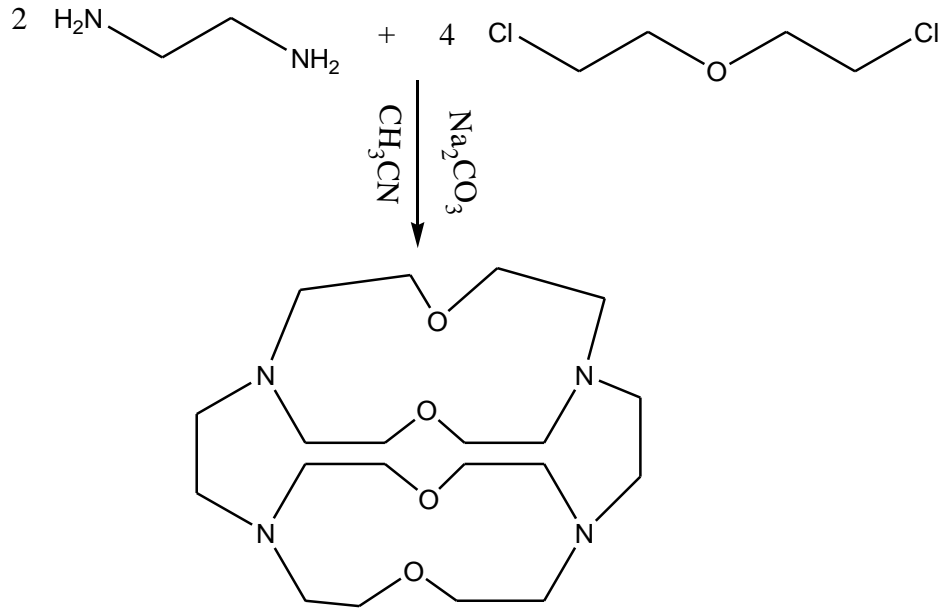
1.2.7 Tetra-Aza Crown Eter Sentezi

Pelissard ve Lous N,N',N'',N'''-tetra metil tetraaza-15-taç-5 diglikol diklorürle, tetrametil tetra amin reaksiyonuyla sentezledikleri laktamı, lityum alüminyum hidrürle indirgeyerek sentezlemeyi başarmışlardır [19].



1.2.8 1,4,10,13-Tetraaza-7,7',16,16' tetraoksasiklooktadekan'ın sentezi

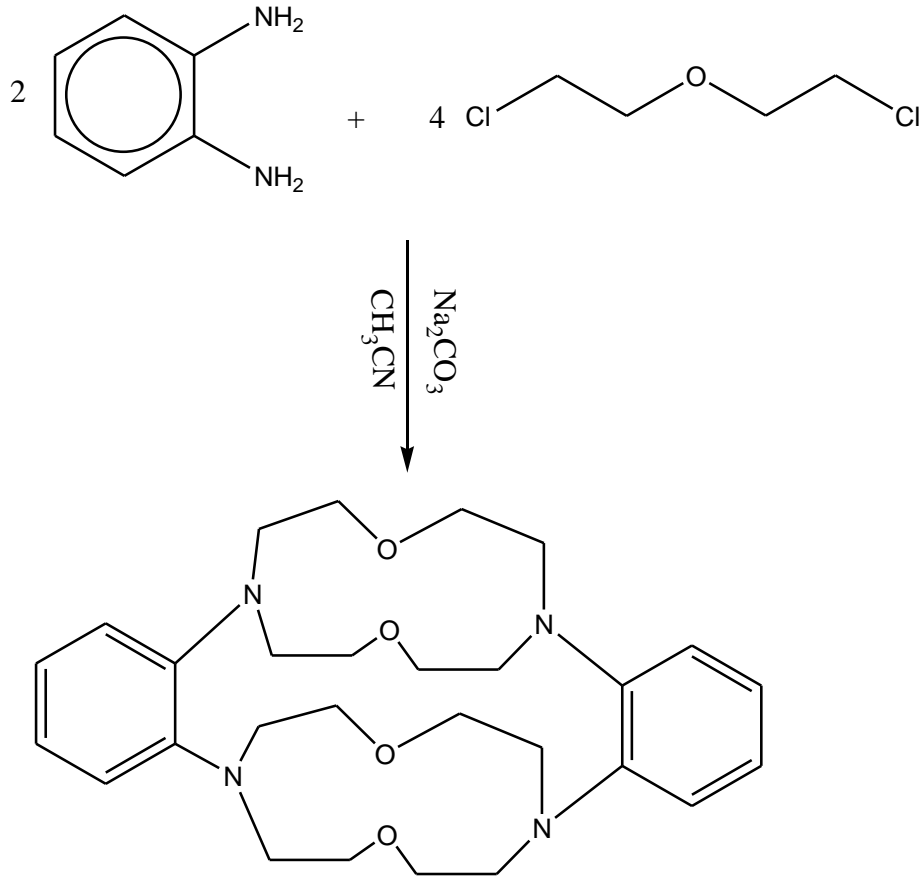
Klasik aza-taç eter sentezlerine ilave olarak mol oranları kontrolüyle High Dilution yöntemi kullanılarak S_N2 mekanizması üzerinden aza taç eterler sentezlenmiştir. Bunların ilk örneği, dietilenglikoldiklorür ile etilen diamin 4:2 mol oranında Na_2CO_3 bazlığında CH_3CN içerisinde azot atmosferi altında 15 gün reflux sıcaklığında reaksiyon devam etmiştir. Kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Evaporasyon sonrası elde edilen ham ürün n-hekzanda kristallendirilmiştir. Erime noktası 68-69 °C olan saf kirli beyaz renkli 1,4,10,13-Tetraaza-7,7',16,16'tetraoksasiklooktadekan %98 verimle elde edilmiştir [20].



1.2.9 2,11 Bis-disubstitue-1,4,10,13-tetraaza-7,7',16,16'-tetraoksasiklodekan'ın

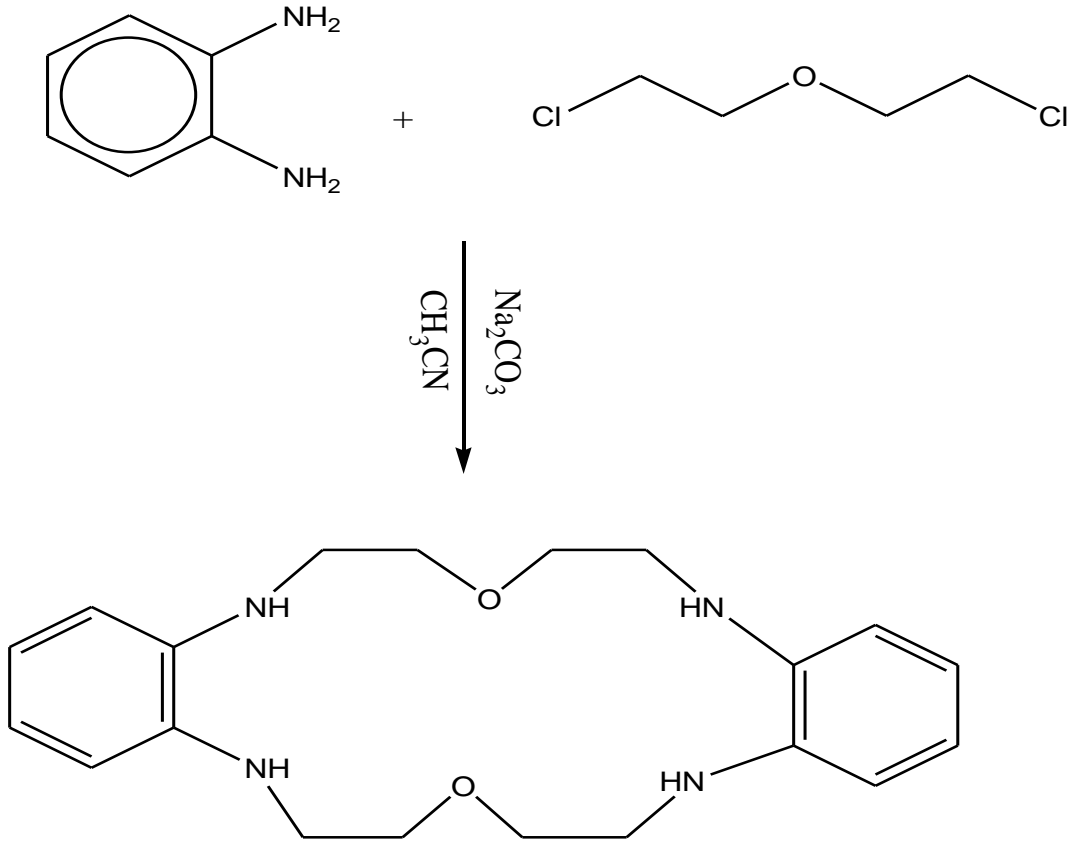
Sentezi

0,1 mol benzene-1,2-diamine, 0,05 mol 1-(2-chloroethoxy)-2-chloroethane ve 0,23 mol Na_2CO_3 250 mL'lik bir balonda bulunan 200 mL CH_3CN içerisine ilave edilerek azot atmosferi altında 15 gün reflüx sıcaklığında ısıtılmıştır. Daha sonra CH_3CN 'de çözünmeyen tuzlar süzölmüştür. Süzöntü evapore edildikten sonra ele geçen katı kısım kloroformla muamele edilmiştir. Kloroformda çözünmeyen kısımlar süzölmüş ve ele geçen süzöntü evapore edilmiştir. Evaporasyon sonrası elde edilen ham ürün n-hekzan'da kristallendirilmiştir. Erime noktası 64-65 °C olan 9 gram parlak siyah katı kristaller %77 verimle elde edilmiştir [20].



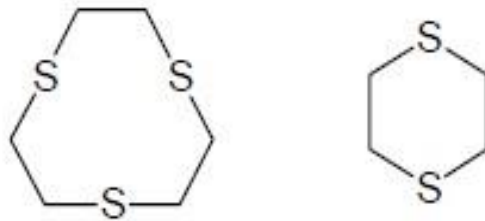
1.2.10 2,11-Disubstituebenzo-1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioksasikloktadekan'ın Sentezi

0,05 mol benzene-1,2-diamine, 0,05 mol 1-(2-chloroethoxy)-2-chloroethane ve 0,12 mol Na_2CO_3 250 mL'lik balonda bulunan 200 mL CH_3CN içerisine ilave edilerek azot atmosferi altında 15 gün reflü sıcaklığında ısıtılmıştır. Daha sonra CH_3CN 'de çözünmeyen tuzlar süzümüştür. Süzüntü evapore edildikten sonra ele geçen katı kısım kloroformla muamele edilmiştir. Kloroformda çözünmeyen kısımlar süzümüş ve ele geçen süzüntü evapore edilmiştir. Evaporasyon sonrası elde edilen ham ürün n-hekzan'da kristallendirilmiştir. Erime noktası 51-52 °C olan ve 6,3 gram saf nar rengi parlak katı kristaller %77 verimle elde edilmiştir [20].



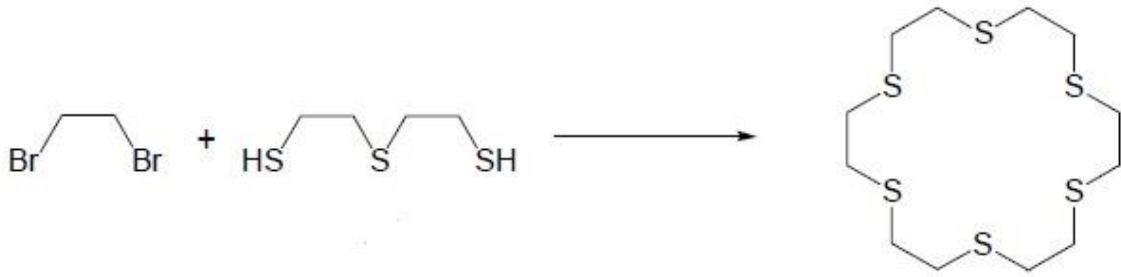
1.3 Tiyo Crown Eterler ve Bazı Sentez Metotları

Tiyo crown eterler; makrosiklik halka üzerinde kükürt donör atomları bulunduran yapılardır. Siklik sülfür bileşikleri üzerine yapılan erken araştırmaların çoğu, halka oluşumu ve halka gerilme teorilerini anlamakla ilgilidir. Ray ve arkadaşları 1920'de etanditiyolden bir tritiya makrosiklik bileşiğinin sentezini bildiren ilk çalışma grubudur. Sonraki yıllarda yapılan araştırmalar, izole edilmiş bileşiğin 1,4,7-tritiyacyclononane (9-S-3) değil, 6-S-2 olduğunu kanıtladı [21].



Şekil 1.11: 9-S-3 ve 6-S-2.

Meadow ve Reid 1934'te iki, dört ve altı kükürt atomu içeren birkaç siklik sülfür bileşiği sentezledi [22]. Çeşitli ditiyoller ve dibromidler arasındaki reaksiyon, polimerlerin ve az miktarda siklik bileşiklerin oluşumuna yol açtığını gözlemlemişlerdir. Oluşan makrosikllardan biri, tetra bileşenli bir siklizasyon yoluyla bir heksatiya bileşiğidir. (18-S-6) 2,2'-Tiyadientiyol bileşiğine saf etanol çözücüsü içerisinde eşit ekuilente etilen bromür eklenip oda koşullarında reaksiyona sokulduğunda %1,7 gibi düşük bir verimle de olsa 18S-6 bileşiği sentezlenmiştir.



Şekil 1.12: 18-S-6 'nın sentezi.

Otuz beş yıl sonra, Black ve McLean reaksiyonu aşırı seyreltik koşullarda gerçekleştirerek verimi % 31'e çıkarmayı başardılar. Aynı zamanda, aynı reaksiyon koşullarını kullanarak oksijen ve / veya azot gruplarını içeren siklik sülfür bileşiklerini sentezlemeyi başardılar. Aynı yıl Rosen ve Busch [105], bir dizi siklik tetrathia bileşiğini sırasıyla % 7.5, % 4 ve % 16 oranında sentezledi. Aynı zamanda, aynı reaksiyon koşullarını kullanarak oksijen veya azot gruplarını içeren siklik sülfür bileşiklerini sentezlemeyi başarmışlardır.

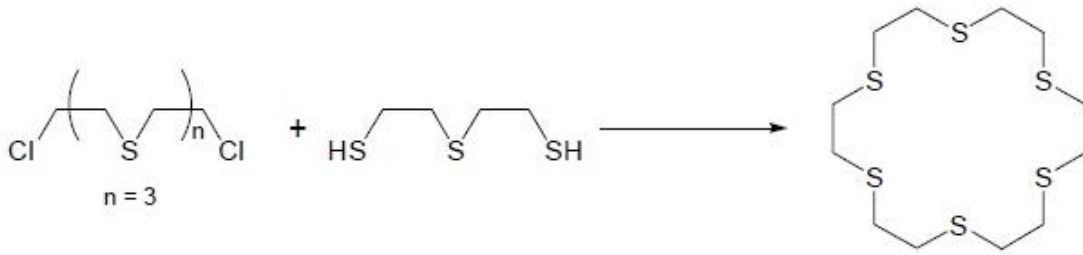
1.3.1 Sodyum-N Bütanol Metodu

Crown eterlere olan ilgi arttıkça, kükürt atomları içeren makrosiklik bileşiklere olan ilgi de artmıştır. Pedersen tarafından yapılan çalışmaların ardından, Bradshaw ve arkadaşları hem oksijen hem de sülfür atomları içeren taç eterlerin senteziyle ilgileniyorlardı. Bradshaw ve meslektaşları, bazik etanol içindeki bir etilen glikol diklorür ile bir ditiol veya sodyum sülfür arasındaki reaksiyonun, arzu edilen oksa-tiyo taç eterleri verdiğini buldular. Aynı zamanda Ochrymowycz ve meslektaşları, çok sayıda politiya taç eter bileşiğinin sentezini araştırıyordu [23]. Ancak bu çalışmalar kendilerinden daha önce bildirilen çalışmalardan başarı oranı düşük olduğu kanıtlandı. Black ve McLean tarafından yapılan prosedürden sonra sadece % 8 verimle istenen ürünü elde edebildiler, ancak iki bileşenli bir yaklaşım

benimseyerek verimi % 33'e kadar geliştirebildiler [24]. Bir β -klorotiyoeter ile n-butanol içerisinde sodyum kullanarak, oda sıcaklığında 48 saat reflux ederek gerçekleştirmişlerdir.

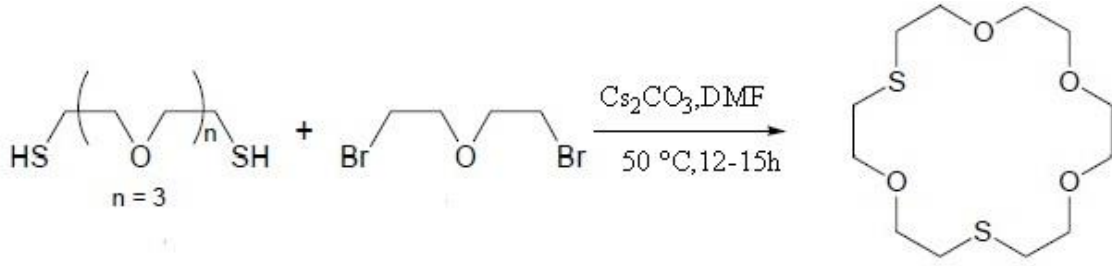
Bu koşulları kullanarak, Ochrymowycz ve çalışma arkadaşları bir takım tiya taç bileşiklerini sentezledi ve halka bağlanma ve verici atom sayısının bir fonksiyonu olarak metal bağlama özelliklerini araştırmışlardır [23]. İlişkiyi daha iyi anlamak için Ochrymowycz ve arkadaşları daha küçük dokuz üyeli halkanın sentezi ile ilgilenmeye başladılar [21]. Oksa, aza veya karışık oksa-aza-tiya dokuz üyeli ligandlar, iyi verimlerle sentezlenmiş olsa da, tiya analogunun sentezi zor olmuştur. Ürün sadece% 0.04 verimle elde edildi. Reaksiyon başlangıçta n-butanol içinde gerçekleştirilmiş, ancak istenen ürün gözlenmemiştir. Dokuz üyeli halka sadece etanol kullanıldığında oluşmuştur. Bu durum siklizasyon işleminde belirli bir aşamada etanolün çözücü etkisi ile açıklanmıştır.

1.3.2 Tiyo Crown Eter Bileşiklerinin Sentezinde Sezyum Etkisi



Şekil 1.13: Sodyum n-butanol metodu ile 18-S-6 sentezi.

Sülfür makrosiklikleri hakkındaki ilk araştırmaların çoğu, iyi bir genel prosedürün olmaması nedeniyle düşük verimlerde gerçekleşmiştir. 1980 yılında, Kellogg ve çalışma arkadaşları dimetilformamid içinde sezyum karbonat kullanarak tiya taç bileşiklerin sentezinde devrim yapmıştır [25]. Genel olarak prosedür, ditiyol ve dibromid içerisine belli bir süre periyodu boyunca dimetilformamid içinde bir sezyum karbonat süspansiyonuna 50-60 ° C'de eklenmesidir. Bu prosedürü kullanarak,% 65 ve daha yüksek verimlerde sülfür ve oksijen içeren bir dizi makrosiklik oluşturabilmişlerdir. Daha sonra bu yöntemi, bir ditiyol ve bir p-klorotiyoeter ile reaksiyona sokularak politiya bileşiklerinin sentezine uygulamışlardır.



Şekil 1.14: Sezyum karbonat etkisi ile tiyo taç eter sentezi.

Sezyum karbonatın yerine rubidyum, potasyum, sodyum ve lityum karbonatlarla yapılan sentezlerin verimi düştü veya hiç ürün vermemiştir [25]. Sezyum iyonunun bu avantajlı fonksiyonu makrosiklik bileşikler kimyasında ‘‘sezyum etkisi’’ olarak bilinmektedir.

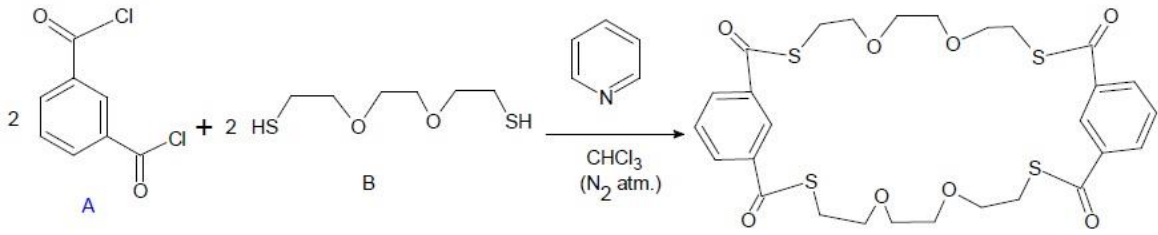
Kellogg ve arkadaşları başlangıçta karboksilat anyonu ve sezyum katyonu tarafından oluşturulan sıkı iyon çiftlerinin molekül içi siklizasyonu desteklediğini ileri sürmüşlerdir [26]. Sezyum iyonunun, ayrılma grubuna elektrofilik destek sağlarken karboksilat'a bağlanarak geçiş durumunda yardımcı olduğuna inanılıyordu. Esasen siklizasyon sezyum iyonunun 'yüzeyinde' meydana geliyordu. Bu teori, tiyoller, fenoller, sülfonamidler ve Cs₂CO₃ ile 1,3-dikarbonil bileşiklerini içeren diğer reaksiyonların temeliydi. Kellogg [11] ve Galli [27] ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan daha sonraki araştırmalar bunun böyle olmadığını göstermiştir. Sezyum kullanıldığında [28] yapılan NMR çalışmaları [11] ve kinetik çalışmalar [27] kullanılarak her iki grup, sezyum tuzlarının DMSO ve DMF gibi dipolar aprotik çözücüler içinde serbest iyonlar veya çözücü ile ayrılmış iyon çiftleri olarak var olduğunu belirlemiştir.

1.3.3 Aşırı Seyreltik Çalışma

Taç eter sentezinde polimerik ürün meydana gelmesi istenmeyen bir durumdur. Polimerleşmeye gitmemek için sık başvurulan bir yöntemde aşırı seyreltik çalışmadır. Bu yöntemde reaktifler damla damla ve sabit bir hızda eklenirler. Fazla çözücü tüketilmesi ve distillenmesi bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durumda güncel metot arayışı şart olmuştur. Polimer bir maddenin üzerinde birbirinden yeteri kadar uzak mesafedeki iki fonksiyonel grubun meydana getirilmesiyle yerel bir seyreltme oluştuğu için polimerleşmeye gitmeden reaksiyonun yürütülmesi olmuştur.

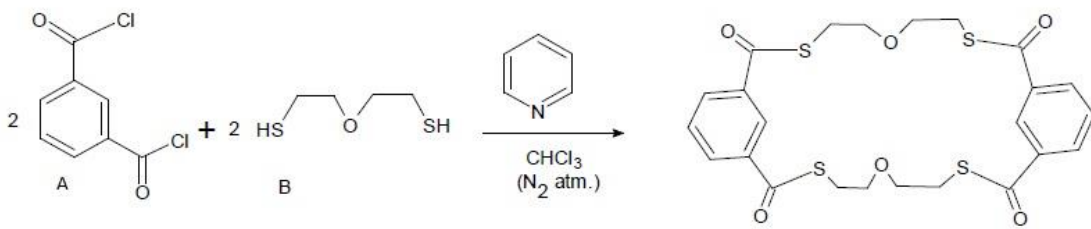
1.3.4 1,3-Dibenzo-tetratiyo-tetrakarbonil-30-Crown-8'in Sentezi

10 mmol *m*-ftaloildiklorür (A), 10 mmol trietilenglikolditiyol (B) ve 20 mmol piridin kloroform bulunan ortamda 250 ml' lik reaksiyon balonuna koyularak, azot atmosferi altında 24 saat boyunca refluks edilmiştir. Daha sonra karışım evapore edilmiş ve balonda kalan ürün kolon kromatografisi ile n-hegzan-kloroform (1:10); (v/v) çözücü sisteminde saflaştırılmış, 2.15 gr beyaz katı madde %68 verimle elde edilmiştir [29].



1.3.5 1,3-Dibenzo-tetratiyo-tetrakarbonil-24-Crown-6'nın Sentezi

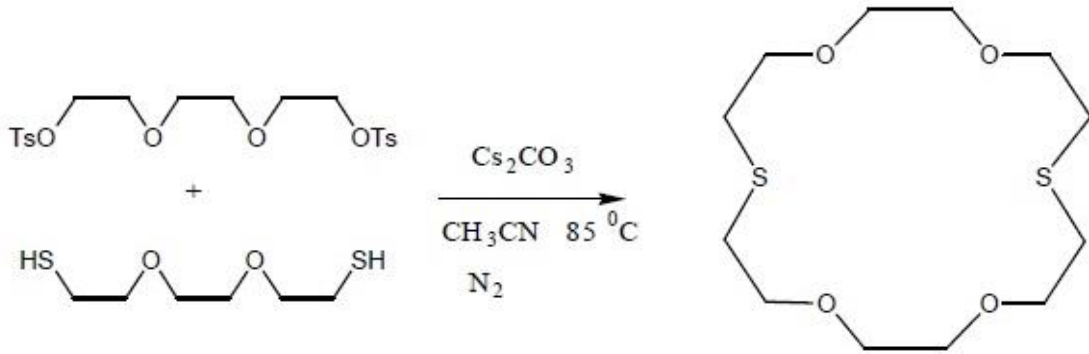
10 mmol *m*-ftaloildiklorür (A), 10 mmol dietilenglikolditiyol (B) ve 20 mmol piridin kloroform bulunan ortamda 250 ml' lik reaksiyon balonuna koyularak, azot atmosferi altında 24 saat refluks edilmiştir. Daha sonra karışım evapore edilmiş ve balonda kalan ürün kolon kromatografisi ile n-hegzan-kloroform (1:10); (v/v) çözücü sisteminde saflaştırılmış ve 1.15 gr katı madde %46 verim ile elde edilmiştir [29].



1.3.6 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosikloktadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi

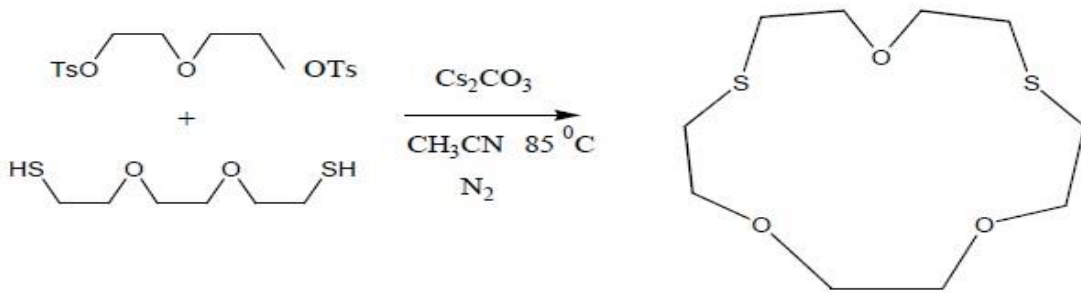
6.36 mmol trietilenglikolditosilat ve 6.99 mmol trietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 31.8 mmol Cs_2CO_3 'ın 500 ml asetonitril içerisinde iyice çözülmüş çözeltilisine ilave edilerek inert azot gazı atmosferi altında 72 saat boyunca 850 C de ısıtılmıştır. Ardından reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Çözelti süzülüp, süzüntü evapore edilmiştir. 100 ml saf su ilave edilip, 2 defa (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Organik

faz tekrar evapore edilmiştir. Benzen-etilasetat ile kolonda saflastırılmıştır. Kolondan sarımsı katı ürün meydana gelmiştir [30].



1.3.7 7,13-dithio-1,4,10-trioxosiklopentadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi

4.24 mmol dietilenglikolditosilat ve 6.99 mmol trietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 21.2 mmol Cs_2CO_3 'ın 500 ml asetonitril içerisinde iyice çözülmüş çözeltilisine ilave edilerek inert azot gazı atmosferi altında 72 saat boyunca 850°C de ısıtılmıştır. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Çözelti süzülüp, süzüntü evapore edilmiştir. 100 ml saf su ilave edilip 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz tekrar evapore edilmiştir. Benzen-etilasetat ile kolonda saflastırılmıştır. Kolondan sarı renkli ürün kristali %48 verim ile meydana gelmiştir [30].



2. ORGANİK SENTEZDE MİKRODALGA YÖNTEMİ UYGULAMALARI

Mikrodalga ısıtma yöntemi, ilk olarak asitlerin çözünmesi için standart bir yöntem haline gelmiştir ve dünya çapında binlerce laboratuvarında kullanılmaktadır. 1975 gibi erken bir tarihte, mikrodalga fırınlarla ısıtılan asit numunelerin açık bir beherde asit çözünmesine göre daha yüksek verim sağladığı gözlemlenmiştir [31]. Daha sonra, bu teknoloji kapalı kaplardaki kimyasal reaksiyonların mikrodalga ısınmasına dönüştü. Bu büyüyen araştırma alanındaki çalışmalar daha sonra kimyasal reaksiyonlar elde etmek için mikrodalga sistemlerinin kullanımına odaklanmaktadır. Yapılan ön çalışmalarda, mikrodalga destekli reaksiyonların, geleneksel ısıtma yöntemleri kullanırken gözlemlenen reaksiyon sürelerinden ciddi oranlarda düşüşler gözlemlendi [32]. Bu özellikleri sebebiyle hem akademi hem sanayide mikrodalga ile yapılan çalışmalar ilgi odağı oldu.

Geleneksel ısıtma yöntemlerinde, kimyasal bir reaksiyona ısı kaynağı olarak yağ banyosu veya kum havuzu kullanılır. Mikrodalga sentez yönteminde ise, mikrodalga ışınları bir ısıtma kaynağı olarak yaygın olarak kullanılır. Mikrodalga destekli sentezde gözlenen temel mekanizmalar dipolar polarizasyon ve iletimdir. Mikrodalga destekli sentez, gelişmiş reaksiyon oranları, daha yüksek verim, daha fazla seçicilik ve çok sayıda organik molekülün sentezi için ekonomik avantaj ile temiz sentez sağlar, birçok kimyacının geleneksel ısıtma yönteminden mikrodalga destekli hale geçmesi için momentum sağlamıştır.

Yeşil Kimya terimi, insan sağlığı için tehlikeli maddelerin kullanımını veya üretimini azaltan veya ortadan kaldıran kimyasal ürünlerin ve işlemlerin tasarımını tanımlamak için kullanılan dünya çapında bir terim haline gelmektedir. Yeşil Kimya terimi ABD Çevre Koruma Dairesi tarafından oluşturulmuş ve şu şekilde tanımlanmıştır: kimyasal ürünlerin tasarımında, üretiminde ve uygulanmasında tehlikeli maddelerin kullanımını veya üretimini azaltan veya ortadan kaldıran bir dizi ilkenin kullanılmasıdır. Bu amaca yeşil kimyanın 12 prensibi kullanılarak ulaşılabilir.

2.1 Yeşil Kimya'nın 12 prensibi:

2.1.1 1. Prensip

Atıkları önlemek, oluşturulduktan sonra atıkların arıtılması veya temizlenmesinden daha iyidir.

2.1.2 2.Prensip

Çıkış bileşiklerinin hepsini nihai ürüne dahil edilmesini en üst düzeye çıkarmak için sentetik yöntemler tasarlanmalıdır.

2.1.3 3.Prensip

Sentetik yöntemler daha az toksik ve tehlikeli madde kullanılacak ve üretilecek şekilde tasarlanmalıdır.

2.1.4 4.Prensip

Kimyasal ürünler, toksisitelerini en aza indirirken istenen işlevlerini etkileyecek şekilde tasarlanmalıdır.

2.1.5 5.Prensip

Solventlerin ve yardımcı kimyasal maddelerin kullanımı mümkün olduğunca gereksiz hale getirilmeli ve kullanıldığında zararsız hale getirilmelidir.

2.1.6 6.Prensip

Kimyasal proseslerin enerji gereksinimleri en aza indirilmeli ve mümkünse ortam sıcaklığında ve basınçta sentetik yöntemler uygulanmalıdır.

2.1.7 7.Prensip

Hammadde, mümkün olduğunda tükenmek yerine yenilenebilir olmalıdır.

2.1.8 8.Prensip

Gereksiz türevleme en aza indirilmeli veya önlenmelidir.

2.1.9 9. Prensip

Katalitik reaktifler stokiyometrik reaktiflerden üstündür.

2.2 10.Prensip

Kimyasal ürünler, işlevlerinin sonunda, çevrede kalıcı olmayan zararsız bozunma ürünlerine dönüşecek şekilde tasarlanmalıdır.

2.3 11.Prensip

Tehlikeli maddelerin oluşmasından önce gerçek zamanlı, süreç içi izleme ve kontrol sağlamak için analitik metodolojilerin daha da geliştirilmesi gerekmektedir.

Mikrodalga sentez metodu yeşil kimyaya en önemli yaklaşım olarak kabul edilir, Mevcut teknolojide en çevre dostu sentez metotlarının başını çekmektedir. Reaksiyonlardan sonra üründen uzaklaştırılan atık çözücülerin bertarafı problemi mikrodalga ışıması altında bir çözücü olmadan reaksiyonlar gerçekleştirilerek giderilmiştir. Mikrodalga ışınlaması, ısıtma veya sisteme enerji vermek için geleneksel yöntemlere bir alternatif sunar. Elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürmek için sıvı veya katı iyonlar halinde bulunan mobil elektrik yüklerinin yeteneğini kullanır. Mikrodalga ;elektromanyetik dalgalardır. Elektromanyetik spektrumda, mikrodalga radyasyon bölgesi kızılötesi radyasyon ve radyo dalgaları arasında bulunur. Mikrodalgalar 0,3 ila 300 GHz arasındaki frekanslara karşılık gelen 1 mm ila 1 m dalga boyuna sahiptir. Telekomünikasyon ve mikrodalga radar ekipmanları bu bölgedeki bant frekanslarının çoğunu kaplar.

2.4 Mikrodalga Dielektrik Isıtma:

Mikrodalga dielektrik ısıtma; Bazı sıvıların ve katıların, kimyasal reaksiyonları tetiklemek için elektromanyetik radyasyonu ısıya dönüştürme yeteneğini kullanır. Bu teknoloji, sentetik kimyayla uğraşan insanlar için geleneksel ısıtma kullanılarak mümkün olmayan yeni reaksiyonlar şeklinde yeni fırsatlar sunmaktadır.

2.5 Mikrodalga Isıtmanın Mekanizması

Çeşitli malzemelerin mikrodalga radyasyonuna tepkisi farklı olduğundan, tüm malzemeler mikrodalga ısıtmaya duyarlı değildir. Mikrodalgalara yanıtlarına dayanarak, malzemeler genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- 1)Mikrodalgalara şeffaf malzemeler, ör. Kükürt
- 2)Mikrodalgaları yansıtan malzemeler, ör. Bakır
- 3)Mikrodalgaları absorplayan malzemeler, ör. Su

Mikrodalga absorplayıcı malzemeler mikrodalga kimyası için son derece önemlidir ve ısıtma için üç ana farklı mekanizma söz konusudur: Dipolar polarizasyon, İletim mekanizması ve Arayüz polarizasyonu.

2.5.1 Dipolar Polarizasyon

Bir maddenin mikrodalgalarla ısılandırıldığında ısı üretmesi için bir dipol momentine sahip olması gerekir. Bir dipol, alternatif bir elektrik alanına göre yeniden yönlendirmeye çalıştığında, ısınmadan sorumlu manyetik alan bileşeninden ziyade mikrodalga radyasyonunun elektrik alan bileşenidir; moleküler sürtünme ile ısı şeklinde enerji kaybeder. Dipolar polarizasyon, su, metanol ve etanol gibi polar çözücü molekülleri arasındaki etkileşimle ısı üretebilir; veya amonyak ve formik asit gibi polar çözünen moleküller arasındaki etkileşim ile ısı üretebilir. Dipolar polarizasyon için temel gereklilik, yeterli parçacıklar arası etkileşimi sağlamak için salınım alanının frekans aralığının uygun olması gerektiğidir. Frekans aralığı çok yüksekse, moleküller arası kuvvetler, alanı takip etmeye çalışmadan önce kutupsal bir molekülün hareketini durduracak ve parçacıklar arası etkileşimin yetersiz olmasına neden olacaktır. Diğer yandan, frekans aralığı düşükse, polar molekül kendisini fazla alanla hizalamak için yeterli zaman alır. Mikrodalga radyasyonu, polar salınım için uygun frekansa (0.3-30 GHz) sahiptir ve yeterli parçacıklar arası etkileşimi sağlar. Bu, polar çözümleri ısıtmak için ideal bir seçimdir [33].

2.5.2 Kondüsyon Mekanizması

Kondüsyon (İletim) mekanizması bir elektrik akımına direnç yoluyla ısı üretir. Salınlı elektromanyetik alan, bir iletken içinde elektronların veya iyonların salınımını üretir ve bu da bir elektrik akımı ile sonuçlanır. Bu akım iletkeni ısıtan iç dirence bakar.

Çözeltinin içerdiği iyonlar, elektrik alanının etkisi altında çözelti boyunca hareket edecek ve daha kutupsal çözücü, mikrodalga ışıması ne kadar kolay emilir ve elde edilen sıcaklık da o kadar yüksek olur. Işınlanmış numunenin bir elektrik iletkeni olması durumunda, yük taşıyıcılar (elektronlar, iyonlar, vb.) elektrik alanının etkisi altında malzeme içinde hareket ederek bir polarizasyona neden olur. Bu uyarılmış akımlar, herhangi bir elektrik direnci nedeniyle numunede ısınmaya neden olacaktır. Yöntemin başlıca sınırlaması, yüksek iletkenliğe sahip malzemeler için geçerli olmamasıdır, çünkü bu malzemeler üzerlerine düşen enerjinin çoğunu yansıtır.

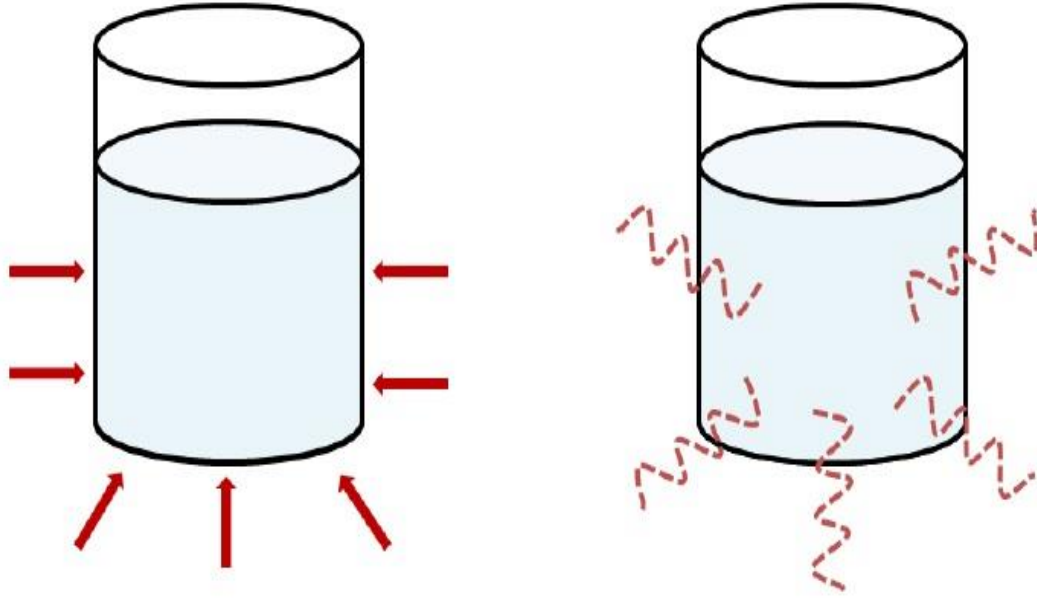
2.5.3 Arayüz Polarizasyonu

Arayüzey polarizasyon yöntemi, hem iletim hem de dipolar polarizasyon mekanizmalarının bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. İletken olmayan bir malzemeye dağılmış bir iletken malzeme içeren ısıtma sistemleri için önemlidir. Örneğin, metal parçacıklarının kükürt

içindeki dağılımını düşünün. Sülfür mikrodalgalara cevap vermez ve metaller maruz kaldıkları mikrodalga enerjisinin çoğunu yansıtır, ancak ikisini birleştirmek onları iyi bir mikrodalga emici malzeme haline getirir. Ancak bunun gerçekleşmesi için metallerin toz halinde kullanılması gerekir. Bunun nedeni, metal bir yüzeyin aksine, metal tozunun mikrodalga radyasyonunun iyi bir absorplayıcısıdır. Radyasyonu absorplar. Metal tozunun çevresi polar moleküller için bir çözücü görevi görür ve polar çözücülerdeki parçacıklar arası etkileşimlere denk kuvvetlerle iyonların hareketini kısıtlar ve dipolar polarizasyona benzer bir mekanizma ile ısıtılır. Salınlı bir alanın etkisi altındaki bu kısıtlayıcı kuvvetler, iyonların hareketinde bir faz gecikmesine neden olarak iyonların rastgele hareketine ve sonuçta sistemin ısıtılmasına neden olur [34-35].

2.5.4 Mikrodalga Senteze Karşı Geleneksel Sentez

Geleneksel sentez genellikle reaktörlerin duvarlarını konveksiyon veya iletim yoluyla ısıtan bir fırın veya yağ banyosunun kullanılmasını içerir. Numunenin çekirdeğinin hedef sıcaklığa ulaşması çok daha uzun sürer. Bu, reaksiyon sistemine enerji aktarmak için yavaş ve verimsiz bir yöntemdir. Öte yandan mikrodalga destekli sentezde mikrodalga madde içine nüfuz eder ve ısı doğrudan mikrodalga-malzeme etkileşimi yoluyla üretilir. Mikrodalga destekli sentez, geleneksel reaksiyonlara göre çeşitli avantajlara sahiptir. Çünkü mikrodalga, reaksiyon hızında, hızlı reaksiyon optimizasyonunda ve hızlı analog sentezde bir artışa izin verir. Ayrıca daha az enerji ve çözücü kullanır, zor bileşiklerin sentezini mümkün kılar. Özellikle mikrodalga sentezi, ilaç keşif sürecine çok büyük bir hız ve kalite katmasıyla hem endüstri hem sağlık adına insanlık adına keşfedilen uç noktalardan birisidir. Çok modlu mikrodalga cihazları kullanılarak tek bir mikrodalga deneyinde birkaç yüz reaksiyon gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.1: Geleneksel ve mikrodalga sentez ısıtmaları [10].

Tablo 2.1: Geleneksel yöntem ve mikrodalga destekli sentez süreleri karşılaştırılması [36].

| Sentezlenen Bileşik | Reaksiyon | |
|----------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| | Süresi:Mikrodalga Destekli | Süresi:Geleneksel Yöntem |
| Methyl benzoate | 5 dakika | 8 saat |
| 4-nitrobenzyl ester | 2 dakika | 1.5 saat |
| Zeolite synthesis | 30 saniye | 60 dakika |
| Cubanite | 3 dakika | 3 gün |
| NaAlH ₄ | 2 saat | 8 saat |
| CuBi ₂ O ₄ | 5 dakika | 18 saat |
| Ag ₃ In | 2 dakika | 48 saat |

2.5.5 Mikrodalga Sentez Cihazları

Mikrodalga destekli sentez cihazları; tek modlu mikrodalga ve çok modlu mikrodalga sentez cihazları olarak bilinirler.

2.5.5.1 Tek Modlu Mikrodalga Sentez Cihazları

Tek modlu bir aparatın ayırt edici özelliği, duran dalga paterni yaratma yeteneğidir. Bu arayüz, mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu bir dizi düğüm ve mikrodalga enerjisinin büyüklüğünün en yüksek olduğu bir dizi antinot üretir. Tek modlu aparatın

sınırlamalarından biri, aynı anda sadece bir kabın ışınlanabilmesidir. Ancak cihaz kullanıcı dostudur. Tek modlu cihazın bir avantajı da yüksek ısıtma hızlarıdır. Bunun nedeni, örneğin daima mikrodalga radyasyon yoğunluğunun en yüksek olduğu alanın antinodlarına yerleştirilmesidir. Bu cihazlar, kapalı kap koşulları altında 0.2 ile yaklaşık 50 ml arasındaki hacimleri ve açık kap koşulları altında yaklaşık 150 ml'lik hacimlerde çalışabilir. Tek modlu mikrodalga fırınlar şu anda küçük ölçekli ilaç keşfi, otomasyon ve kombinatoriyal kimyasal uygulamalar için kullanılmaktadır.

2.5.5.2 Çok Modlu Mikrodalga Sentez Cihazları

Çok modlu bir aparatın temel bir özelliği, içinde duran dalga paterninin kasıtlı olarak önlenmesidir. Kaos ne kadar büyük olursa, aygıtın içinde etkili ısınmaya neden olabilecek alanı arttıran radyasyon dağılımı o kadar yüksek olur. Sonuç olarak, çok modlu bir mikrodalga sentez cihazı, aynı anda yalnızca bir örneğin ışınlanabildiği tek modlu cihazın aksine, ısıtma için aynı anda birkaç numune alabilir. Bu özellik sayesinde, toplu ısıtma ve kül, ekstraksiyon vb. Kimyasal analiz işlemlerini gerçekleştirmek için çok modlu bir ısıtma cihazı kullanılır. Büyük çok modlu cihazda, birkaç litre reaksiyon karışımı hem açık hem de kapalı kap koşullarında işlenebilir. Çok modlu mikrodalga sentez cihazının önemli bir sınırlaması, sıcaklık homojenliğinin olmaması nedeniyle ısıtma örneklerinin verimli bir şekilde kontrol edilememesidir [37-38].

2.5.6 Mikrodalga Yardımlı Sentezin Faydaları

Mikrodalgalar reaksiyon hızını hızlandırabilir, daha iyi verim ve daha yüksek saflık, daha düşük enerji kullanımı ile düzgün ve seçici ısıtma sağlayabilir, reaksiyonların daha fazla tekrarlanabilirliğini sağlayabilir ve uygun ve daha temiz sentetik yollar geliştirmeye yardımcı olabilir. Mikrodalga destekli organik sentezin ana avantajları;

2.5.6.1 Hızlı Reaksiyon

Deneysel verilere dayanarak, mikrodalga ile arttırılmış kimyasal reaksiyon oranlarının, geleneksel ısıtma yöntemlerinden 1000 kat daha hızlı olabileceği bulunmuştur. Mikrodalga, geleneksel ısıtma sisteminden daha yüksek sıcaklıklar kullanabilir ve sonuç olarak reaksiyonlar, saatler yerine birkaç dakika içinde tamamlanır, örneğin, geleneksel ısıtma yöntemleriyle genellikle yaklaşık 10 saat süren floresan sentezi, mikrodalga ısıtma ve sentez metotları ile sadece 35 dakika içinde gerçekleştirilebilir.

2.5.6.2 Verim ve Yüksek Saflık

Mikrodalga ışınlaması kullanılarak daha az yan ürün oluşumu gözlenir ve ürün daha yüksek verimle geri kazanılır. Sonuç olarak, saflaştırma adımı da daha hızlı ve daha kolaydır. Örneğin, aspirinin mikrodalga sentez cihazı ile reaksiyon veriminde % 85'ten % 97'ye bir artışla sonuçlanır.

2.5.6.3 Enerji Tasarrufu

Mikrodalga sentez cihazı ile ısıtma oldukça verimli bir süreçtir ve önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlar. Bunun nedeni, mikrodalga cihazlarının sadece numuneyi ısıtması ve dolayısıyla enerji tüketiminin daha az olmasıdır.

2.5.6.4 Doğru ve Seçici Isıtma

Geleneksel ısıtmada, önce yağ banyosu veya kum banyosunun duvarları ısıtılır daha sonra reaksiyondaki çözücü ısıtılır. Bir yağ banyosundaki bu dağıtılmış ısınmanın bir sonucu olarak, duvarlar ve çözücü arasında her zaman bir sıcaklık farkı vardır. Mikrodalga ısıtma durumunda ise, sadece çözücü ve çözünen parçacıklar ısıtılır, bu da çözücünün eşit şekilde ısıtılmasıyla sonuçlanır. Seçici ısıtma, farklı malzemelerin mikrodalgalara farklı tepki vermesi ilkesine dayanmaktadır. Bazı malzemeler şeffafken, bazı malzemeler mikrodalgaları absorplayebilir.

2.5.6.5 Yeşil Sentez

Mikrodalga sentez cihazları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar, geleneksel ısıtma yöntemlerinden daha temiz ve çevre dostudur. Mikrodalga sentez cihazları bileşikleri doğrudan ısıtır; bu nedenle kimyasal reaksiyonda solvent kullanımı azaltılabilir veya ortadan kaldırılabilir. Reaktiflerin mineral desteği üzerine emildiği çözücü içermeyen sentez, sentezde çevre dostu bir yeşil protokol sunduğu için büyük bir potansiyele sahiptir. Mikrodalgaların kullanımı, toksik reaktifleri içeren kimyasal reaksiyonların son ürünleri için gerekli arıtma miktarını da azaltmıştır.

2.5.6.6 Tekrarlanabilirlik:

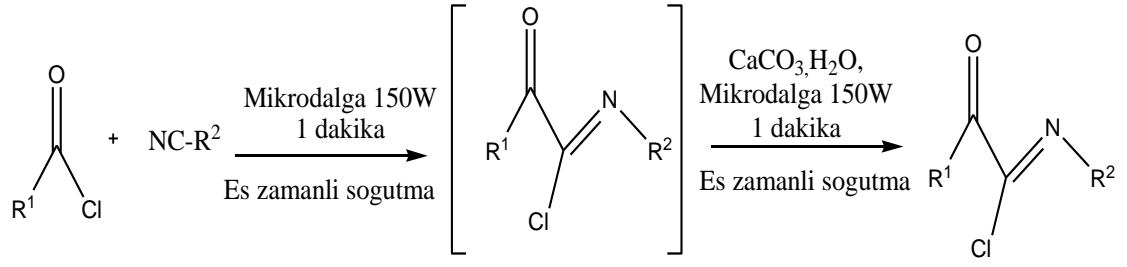
Mikrodalga ısıtmalı reaksiyonlar, homojen ısıtma ve proses parametrelerinin daha iyi kontrolü nedeniyle geleneksel ısıtmaya kıyasla daha fazla tekrarlanabilir. Kimyasal reaksiyonların sıcaklığı da kolayca izlenebilir [39-40].

2.5.7 Mikrodalga Destekli Sentezin Sınırlamaları

Piyasada bulunan mikrodalga sentez cihazı kullanılarak elde edilen verim birkaç gram ile sınırlıdır. Mikrodalgaların ısıtma kaynağı olarak kullanılması, bunları absorplayan malzemeler için sınırlı uygulanabilirliğe sahiptir. Mikrodalgalar, kükürt gibi radyasyonlarına karşı şeffaf olan malzemeleri ısıtamazlar. Radyoizotopları içeren kimyasal reaksiyonların hızını artırmak için mikrodalga ısıtmasının yanlış kullanımı kontrolsüz radyoaktif bozunmaya neden olabilir. Polar asit-bazlı reaksiyonlar yürütülürken tehlikeli sonuçlarla ilgili bazı problemler de gözlemlenmiştir. Örneğin, konsantre sülfürik asidi içeren eylemin mikrodalga ışınlanması, ısıtma için kullanılan polimer kabına zarar verebilir. Mikrodalga reaksiyonlarının yüksek basınç koşullarında yapılması da kontrolsüz reaksiyonlara neden olabilir ve patlamalara neden olabilir. Cihazlarla ilgili sağlık tehlikeleri ise mikrodalgaların nüfuz etmesinden kaynaklanır. Düşük bir frekans aralığında çalışan mikrodalgalar sadece insan cildine nüfuz edebilirken, daha yüksek frekans aralıklı mikrodalgalar vücut organlarına ulaşabilir. Araştırmalar, uzun süreli maruziyette mikrodalgaların vücut dokularının ve hücrelerinin tamamen dejenerasyonu ile sonuçlanabileceğini kanıtlamıştır. Biyokimyasal reaksiyon sırasında DNA'nın yüksek frekanslı mikrodalgalara sürekli maruz kalmasının, DNA zincirinin tamamen dejenerasyonuna neden olabileceği de tespit edilmiştir [41].

2.5.8 Geliştirilmiş Mikrodalga Sentez

Son zamanlarda, Geliştirilmiş Mikrodalga Sentezi (EMS) adı verilen mikro dalga destekli organik reaksiyonları gerçekleştirmek için alternatif bir yöntem incelenmiştir. Reaksiyon kabını basınçlı hava ile harici olarak soğutmakla, aynı anda mikrodalga ışımasını uygularken, reaksiyon karışımına doğrudan daha fazla enerji uygulanabilir. EMS, yüksek seviyede sabit bir mikrodalga enerjisi uygulanmasını sağlar. Eşzamanlı soğutma, reaksiyon sıcaklığını düşük tutarken reaksiyona daha fazla miktarda mikrodalga enerjisinin verilmesini sağlar. Bu, önemli ölçüde daha fazla verim ve daha temiz kimya ile sonuçlanır. EMS, bir proteaz inhibitörü keşif projesini desteklemek için çeşitli α -keto amidlerin sentezinde kullanılmıştır. Bu sonunda inme, Alzheimer hastalığı ve kas distrofisi için iyileştirilmiş tedavilere yol açabilir. Geleneksel ısıtma koşulları altında, bu işlemin tamamlanması 2 ila 6 saat arasında sürdü; oysa optimize edilmiş EMS koşulları altında, iki adım 2 dakika ve % 21-74 verimle tamamlandı [42-43].



Şekil 2.2: Geliştirilmiş mikrodalga sentezi ile α -keto aminlerin sentezi.

2.5.9 Mikrodalga Yardımlı Sentez Uygulamaları

Mikrodalga ışınlaşmasının kimyasal sentezde uygulanması, kimyasal sentezin hızlanmasında kullanımını içerir. Mikrodalga ile geliştirilmiş sentez, daha hızlı reaksiyonlar, daha yüksek verim ve daha fazla ürün saflığı sağlar. Ek olarak, yüksek kapasiteli mikrodalga aparatlarının mevcudiyeti nedeniyle, deneylerin verimleri artık reaksiyon parametrelerini değiştirmeye gerek kalmadan miligramdan kilograma kadar kolayca ölçeklendirilmiştir. Mikrodalga destekli sentez, ilaç keşif sürecine uygun şekilde uygulanabilir.

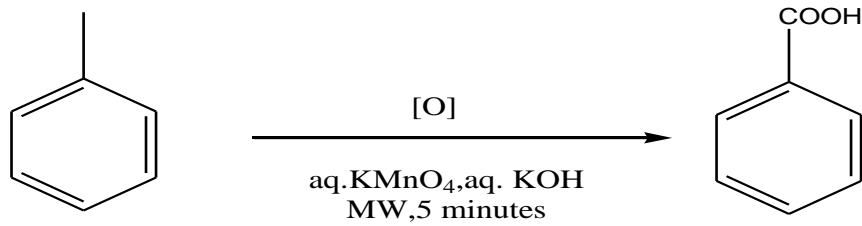
2.5.9.1 Organik Sentez

Mikrodalga destekli organik sentez, mikrodalgaların kimyasal reaksiyonlardaki en önde gelen ve en çok araştırılan uygulamalarından biri olmuştur. Literatür taraması, bilim adamlarının çok çeşitli organik reaksiyonları başarıyla gerçekleştirdiğini ortaya koymaktadır. Bunlar arasında Diels-Alder reaksiyonu, Ene reaksiyonu, Heck reaksiyonu, Suzuki reaksiyonu, Mannich reaksiyonu, P-laktamların hidrojenasyonu, Hidroliz, Dehidrasyon, Esterleşme, Siklokatılma reaksiyonu, Epoksidasyon, İndirgeme, Yoğuşmalar, Siklizasyon reaksiyonları, Koruma ve koruma kaldırma vb reaksiyonlardır [42].

Mikrodalga destekli organik sentez, ilaç endüstrisinde, özellikle ilaç keşfi ve geliştirmesinin öncü optimizasyon aşamasında bileşiklerin geliştirilmesi için yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu aşamada, kimyagerler kurşun bileşiklerinden aday ilaçlar geliştirmek için çeşitli sentetik teknikler kullanırlar. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak, organik sentez reaksiyonları aşağıdaki tekniklerle gerçekleştirilebilir.

2.5.9.2 Atmosferik Basıncıta Mikrodalga Destekli Organik Sentez

Mikrodalga destekli organik sentez en uygun şekilde geri akış koşullarında atmosfer basıncında gerçekleştirilebilir. Örneğin, toluenin normal geri akış koşulları altında KMnO_4 ile benzoik aside oksidasyonu geleneksel sentez metotlarıyla 10-12 saat sürerken, mikrodalga sentez yöntemiyle sadece 5 dakika sürer. Reaksiyon mikrodalga yığın reaktöründe gerçekleştirildiğinde heksanenitrilin oksidasyonu için % 200 ve sikloheksenin hidrolizi için % 150'lik bir verimi gösterir [44-45].



Şekil 2.3: Toluenin benzoik aside indirgenmesi.

Tablo 2.2: Geleneksel ve Mikrodalga Destekli Heterojen Reaksiyonlar ve Verimleri.

| Kimyasal Reaksiyon | Süre | MW (verim) | Geleneksel Yöntem (verim) |
|---------------------------|------|------------|---------------------------|
| Hexanenitrilin Hidrolizi | 60 | 40 | 26 |
| Sikloheksanın Oksidasyonu | 60 | 26 | 12 |

2.5.9.3 Yüksek Basıncıta Mikrodalga Destekli Organik Sentez

Mikrodalgalar, yalıtılmış şeffaf kaplarda solventleri doğrudan ısıtmak için kullanılabilir. Sızdırmaz kap, çok daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşecek reaksiyonu kolaylaştıran reaktördeki basıncı arttırmaya yardımcı olur. Bu, mikro dalga destekli organik sentezin reaksiyon hızında önemli bir artış ile sonuçlanır.

2.5.9.4 Çözücü İçermeyen Mikrodalga Destekli Organik Sentez Koşulları

Mikrodalga destekli çözücü içermeyen organik sentez, mikrodalgalar altında gerçekleştirilen reaksiyonların çoğuyla ilişkili seçiciliği çözücü ve organik çözücülerin tüm aşamalardan kaçınıldığı atıksız prosedürlerle birleştirdiği için çevre dostu bir süreç olarak geliştirilmiştir.

Çözücü içermeyen organik sentezler üç tiptir: (i) saf reaktanlar kullanılarak yapılan reaksiyonlar; (ii) katı-sıvı faz transfer katalizörü kullanarak yapılan reaksiyonlar, (iii) katı

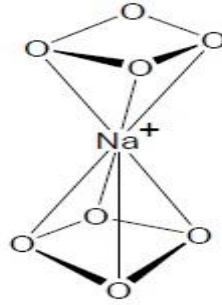
mineral destekleri kullanılarak yapılan reaksiyonlar. Bu sentezler geleneksel metotlarla yağ banyosu altında 75 °C'de 40 saat sürerken, mikrodalga destekli sentez ile 2-3 dakika içerisinde tamamlanmaktadır [46].

3. KOMPLEKSLEŞME SABİTLERİNİN BELİRLENMESİ

3.1 Taç Eterlerin Metal-İyon Seçicilikleri

Taç eterlerin en önemli özelliklerinden bir tanesi metal iyonlarına karşı kompleksleşme yetenekleridir. 2 farklı iyon için makrosiklik bileşiğin seçiciliğini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlardan bazıları; boşluk boyutu ve şekli, ikame edici etkiler, konformasyonel esneklik/sertlik ve heteroatom tipidir.

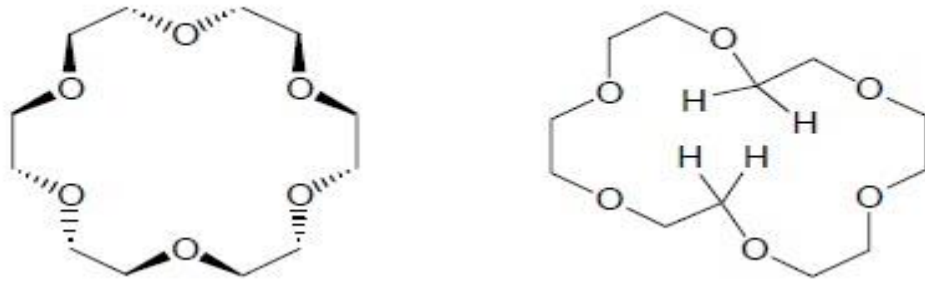
Bir metal ve makrosiklik bileşik arasında, boşluk büyüklüğüne göre en kararlı kompleksin oluşumu, boyut uyumuna göre seçicilik hipotezi açısından açıklanmaktadır [47]. Bu, metalin iyonik yarıçapı ve makrosiklinin boşluk boyutu en yakın olduğundaki durumdur. Bu kural 18-taç-6 kompleksine ve potasyum iyonuna çok iyi uygulanır. Modelleme çalışmaları, potasyum iyonunun boşluğa en iyi uyduğunu ve potasyumun diğer katyonlara kıyasla en kararlı kompleksi oluşturduğunu göstermektedir. Ancak bu kural her zaman geçerli değildir. Katı tip makrosikller (daha küçük makro halka), boşluğa tam olarak uyandan daha küçük veya daha büyük katyonlar arasında ayırım yapma eğilimindedir. Bu duruma pik seçiciliği denir. Bazı durumlarda makrosiklik bir sandviç etkisi yaratır. Yani iki makrosiklik bileşik ile bir katyon bir kompleks oluşturabilir. Bu tip etkileşim 12-taç-4 (boşluk boyutu 1.5 Å) ile sodyum iyonu (iyonik yarıçap 2 Å) arasında görülür [48].



Şekil 3.1: 12-taç-4 ve Na⁺ iyonunun kompleksleşmesi.

Benzen, sikloheksan, piridin halkaları veya diğer bileşenler gibi grupların taç eter halkasına katılması, taç eterin gücünü ve seçiciliğini değiştirebilen daha sert makrosikliklere yol açabilir. Esnek tip makrosiklikler (daha büyük makro halka) daha küçük katyonları tercih eder. Buna plateau seçiciliği denir. Esnek bir taç eter, sert taç eterlerinden daha geniş bir metal aralığına ilgi duyar, çünkü ligand konformasyonları ve katyon solvasyon entalpisi gibi faktörler önem kazanır [47].

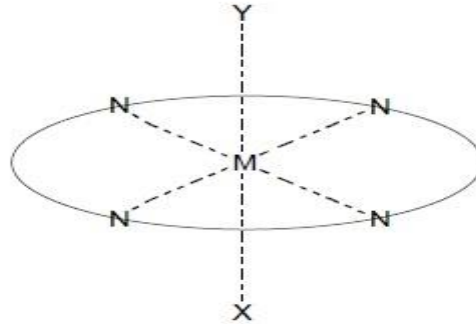
Taç eterler, metal bağlama afiniteleri açısından üç farklı kategoriye ayrılır. Birinci grup küçük makrosiklikleri içerir ve genellikle 12-taç-4 durumunda olduğu gibi boşluk dışındaki metal iyonlarına koordine eder. İkinci grup sadece 18-taç-6 içerir. 18-taç-6 belirli metal iyonları ile kompleks hale geldiğinde, idealize edilmiş D3d geometrisini sergilemektedir [49]. Kompleksleşmemiş bileşiklerde metilen grupları merkezi alanı işgal eder, ancak bir boşluk oluşturmak için dışarı doğru dönebilirler. Üçüncü grup daha büyük makrosiklik bileşiklerini içerir. Esneklikleri nedeniyle katyonun etrafına sarılabilirler. Bu fenomen, doğal olarak valinomycin ile birlikte görülür. Canlı metabolizmasına taşındığında potasyum iyonu tarafından sarılır. Bu şekilde potasyumu lipit ortamından korur.



Şekil 3.2: 18-taç-6 D3d görüntüsü ve kompleksleşmemiş metilen grupları.

Azot veya kükürt donör atomlarının ikamesi durumunda, farklı katyonları hedefleyebilen taç bileşiklerine yol açar. Oksijen verici grupların alkali, toprak alkali ve lantanid iyonlarına yakınlığı vardır. Azot ve kükürt donör grupları yumuşak bazlar olarak kabul edilir ve bu nedenle yumuşak asitler olarak sınıflandırılan geçiş metal iyonlarını (örneğin, nikel, bakır, demir) ve ağır metal iyonlarını (örneğin, gümüş, kurşun, cıva) tercih ederler. Kompleks azataç eterlerin Şekil 3.3' teki yapıyı adapte etme eğiliminde olduğu X-Ray kristal analizi aracılığı ile gösterilmiştir [51]. Bu şekil neredeyse aynı eksende kendini çevreleyen nitrojen

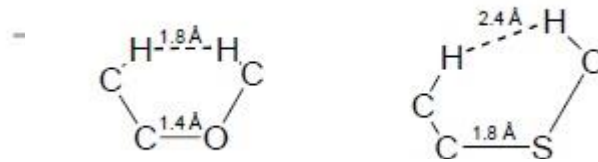
grupları tarafından koordine edilmiş merkezdeki metalin ve anyonların düzleme normal ekseninde bulunduğunu gösterir.



Şekil 3.3: Kompleks aza taç eterlerin benimsediği yapı.

Aza taç eter bileşikleri ve tiya taç eter bileşiklerinin oluşturduğu farklı kompleksler üzerinde birçok inceleme mevcuttur [51-52].

Makrosiklik etki, taç eterin bir metal iyonunu açık zincir analogundan daha güçlü bir şekilde kompleksleme yeteneğine dayanır. Makrosiklik etki, oksa ve aza makrosikliklerde oldukça güçlü bir şekilde gözlenir, ancak tiya taç eterlerde çok daha az belirgindir [53]. Bu, sülfür bileşiklerinin (-SCH₂CH₂S-) kendilerini boşluğun dışına (eksodentat) yönelme (itme) eğilimi ile ilgilidir [46]. Bunun nedeni daha uzun karbon-kükürt bağı ve gauche C-C-E-C ve E-C-C-E birimlerindeki 1,4 etkileşimleridir (E = O, S) Oksa analoglarında bu yönelim, anti C-O ve gauche C-C bağları verirken, tiya taç bileşiklerinde zıt etki gözlenir, bu nedenle kükürt yalnız çiftleri işaret eder [54].



Şekil 3.4: Gauche C-C bağları.

Sonuç olarak, metal bağlamanın gerçekleşmesi için, enerjisel olarak tercih edilmeyen, önemli miktarda yeniden sıralama gerekli olmaktadır. Bu fenomen nedeniyle, bazı tiya taç eterler metal iyonlarını şelatlamak yerine köprüleme eğilimindedir. Bazı tiya taç eter bileşiklerinin bağlanma yeteneğinin, açık zincir ligandından sadece biraz daha büyük olduğu gözlenmiştir [53].

3.2 Job's Plot (Sürekli Varyasyon) Metodu ile Metal Komplekslerinin Belirlenmesi

En basit ve yaygın kullanımıyla sürekli değişim yöntemi, bir çözeltilde bulunan tek bir kompleksin stokiometrisini tanımlar. Aşağıdaki eşitlikteki ikili kompleks üzerinden açıklandığında; kompleksleşme B konsantrasyonunu sabit tutup, A konsantrasyonunu sistematik olarak değiştirerek ve ikili kompleks AB konsantrasyonu için fiziksel bir özelliği incelenerek bulunabilir.

Sürekli varyasyon prensibi Ostromisslensky tarafından 1911'de nitrobenzen ve anilin arasında oluşan eklentinin 1: 1 stokiometrisini oluşturmak için kullanılmıştır [55]. Bu prensip Denison tarafından 1912'de çeşitli ilamin karışımları üzerinde bir çalışmada kullanılmıştır [56]. Bununla birlikte, sürekli varyasyonlar yöntemi genellikle 1928'de çok çeşitli koordinasyon bileşiklerinin araştırılması için yöntemin detaylı bir uygulamasını yayımlayan Job adı ile ilişkilidir.

Job's Plot Yöntemi, yaygın olarak uygulandığı gibi, metal ve ligandın iki eş molar stok çözeltilerinin karıştırılarak bir dizi modunda gerçekleştirilir (bazen sabit bir hacme kadar seyreltilir). Bu çözeltiler, metal + ligandın toplam analitik konsantrasyonunun sabit tutulurken, ligand: metal oranı şişeden şişeye geçecek şekilde hazırlanır, yani: $C_M + C_L = k$. Buradaki C_M ve C_L , sırasıyla metal ve ligandın analitik konsantrasyonlarıdır ve k , bir sabittir. Absorbans veya daha kesin olarak düzeltilmiş absorbans, şişelerdeki ligand veya metalin mol fraksiyonunun bir fonksiyonu olarak çizilir. Job's Plot grafikleri olarak adlandırılan sonuçtaki eğrilerin konumu, çözeltilerdeki metal: ligand oranını gösteren maksimum veya minimum noktaları verirler. Örneğin, ligand ölçüğünün mol oranı fraksiyonunda 0.5'e karşılık gelen bir maksimum, 1: 1 kompozisyonun bir kompleksini gösterirken, 0.67 ve 0.75'teki maksimumlar, sırasıyla 2: 1 ve 3: 1 ligand: metal oranlarının komplekslerini gösterir. (Absorbans, Job's plot ile kompleksleşme oranını ölçmek için çözümün açık ara en yaygın kullanılan özelliği olsa da, diğer çözüm özellikleri de kullanılabilir [56-60].

Önceki paragraftan iki nokta açıklama gerektirir. Birincisi, düzeltilmiş absorbansın tanımı biraz sıra dışıdır; kelimelerle, ölçülen absorbans (belirli bir dalga boyunda) eksi hiçbir kompleks oluşmadığında metal ve ligandın göstereceği absorbansların toplamı olarak tanımlanır. Matematiksel olarak, düzeltilmiş absorbans V , şu şekilde tanımlanır: $V = A - (\epsilon_M C_M + \epsilon_L C_L)$. Burada A ölçülen absorbans, ϵ_M ve ϵ_L sırasıyla metal ve ligandın

absorpsiyon katsayısı ve b optik yol uzunluğudur [61]. İkincisi, bu bağlamda kullanıldığı gibi mol fraksiyonu terimi, çözücünün hesaplamasından çıkarıldığı gerçek mol fraksiyonu değildir. Ligand XL 'nin mol fraksiyonu; $X_L=C_L/(C_M+C_L)$ ile açıkça 0 ile 1 arasında değişebilir. Metalin mol fraksiyonu da benzer şekilde tanımlanır.

Job yönteminin uygulanabilmesi için yerine getirilmesi gereken bir takım gereksinimler vardır. İlk iki gereklilik, incelenmekte olan sistemin kimyasal davranışı ile ilgilidir ve ikincisi deneyin gerçekte nasıl gerçekleştirildiği ile ilgilidir. Bu gereksinimler:

- 1) Sistem Beer yasasına uygun olmalıdır [61].
- 2) Bir kompleks deney koşulları altında baskın olmalıdır [62].
- 3) Metal artı ligandın toplam konsantrasyonu korunmalıdır.
- 4) pH ve iyonik mukavemet sabit tutulmalıdır.

Job'un yönteminin birinci kontrol gerekliliği olmadan sıklıkla kullanılması şaşırtıcıdır. Tam doğruluk için, Job's plot yönteminin veya koşullarının karşılanmadığı varyasyonları olduğunu belirtmek gerekir [63]. Vosburgh ve Cooper, Job's plot yönteminin kademeli bir şekilde oluşturulmuş bir dizi kompleksin bileşimlerinin oluşturulmasına izin veren bir uzantısını tarif etmişlerdir [61]. Bununla birlikte, Job'un yönteminin bu varyasyonu, uygulanabilirliğinin spektral farklılıkların ve tek tek kompleksler için aşamalı oluşum sabitlerinin tesadüfi bir kombinasyonuna bağlı olması nedeniyle çok sınırlıdır. Bununla birlikte, Job'un grafikleri kompozisyonları belirlemek için sıklıkla kullanılırken, kararlılık sabitlerini belirlemek için kullanımları ciddi şekilde eleştirilmiştir.

Job's plot metoduyla kompleks belirlemesi için absorpsiyon veya farklı bir değişken ölçerken, verilerin güvenilirliğini değerlendirmek için her zaman yapılmamasına rağmen genellikle iki deneysel çapraz kontrol önerilir:

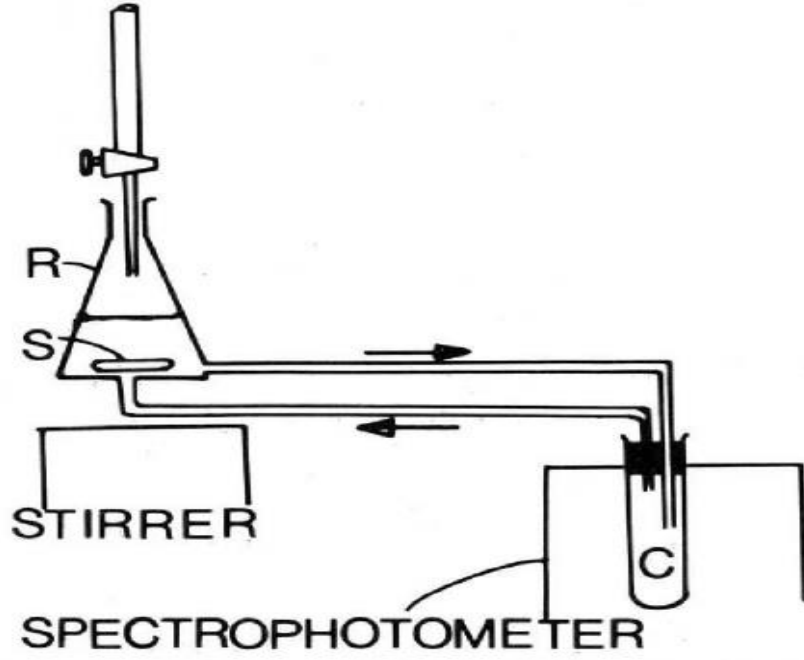
Bu önemli çapraz kontroller, Job yönteminin uygulanmasında sıklıkla göz ardı edilir.

Job'un yönteminde kullanılan bir dizi çözüm, sabit bir toplam metal artı ligand konsantrasyonuna sahiptir. Bir metal çözeltisinin bir eşmolar ligand çözeltisi ile titrasyonunu

düşünüldüğünde, reaksiyon tüpündeki metal ve ligandın analitik konsantrasyonlarının toplamı, titrasyon boyunca sabit kalır, böylece denklem 1'e uyar [63]. Elbette ki, iki çözeltinin karıştırılması üzerine hiçbir büzülme veya genişleme meydana gelmez. Bu, normal olarak analitik kimyada kullanılan seyreltik çözeltiler için makul bir varsayımdır [61]. Aynı zamanda titrasyon eğrilerinin hesaplanmasında her zaman yapılan örtük bir varsayımdır. Yöntemler yalnızca fiziksel olarak nasıl uygulandıkları ve verilerin gerçekte nasıl çizildiği konusunda farklılık gösterir. Titrasyon verileri, geleneksel hacim ölçeceğinden ziyade bir mol kesir ölçüğünde çizilirse, titrasyon verileri bir job's plot grafiğine dönüştürülür. Bu dönüşüm, denklem üzerinden kolayca gerçekleştirilebilir. $XL=VL/(VL+VM^{\circ})$. Burada $V_{M^{\circ}}$, metal titrandının başlangıç hacmidir ve V_L , titrasyonun her bir noktasına eklenen titrant hacmidir. Böylece, belirtildiği gibi titrimetrik verileri bir Job's plot çalışmasına dönüştürmek mümkündür. Job's plot çalışmasının titrimetrik bir prosedürle belirlenmesi biri zayıf bir kompleksi, diğeri de güçlü bir kompleksi içeren iki örnekle açıklanacaktır. Bu alternatif yaklaşımın kendine özgü avantajları ve pedagojik önemi daha sonra açıklanacaktır. Her iki deney için aynı deney düzeneği kullanılır [63].

3.2.1 Fotometrik Titrasyon Metodu ile Belirlenmesi:

Bu deneylerde, literatürden alınan ve aşağıda gösterilen basit bir fotometrik titrasyon cihazı kullanıldı. R, tabanına normal olarak (veya teğetsel olarak) tutturulmuş bir yan tüpe ve tabanından çıkan ikinci bir tüpe sahip olan Erlenmeyer şişesi değiştirilir; bu tüpler, bir Bausch ve Lomb Spectronic 20 spektrometresinin silindirik küvetine (C) sıkıca oturan bir kauçuk tıpadan sokulan diğeri iki cam tüpe Tygon tüpü vasıtasıyla bağlanır [64]. Optik yol uzunluğu 1 cm'dir. Yabancı ışığın detektöre ulaşmasını önlemek için Alüminyum folyo, optik ışığın üst kısmına ve bitişik boru üzerine yerleştirilir. Şişe R'deki bir karıştırma çubuğu, manyetik bir karıştırıcı vasıtasıyla döndürülür ve çözeltiyi, şişeden küvet içine akmaya ve oklarla gösterildiği gibi geri dönmeye zorlar. Titrant, erlenmeyer şişesine yerleştirilir ve tek delikli bir tıpa yoluyla bir büretten titrant eklenir.



Şekil 3.5: Titrimerik UV-VIS Job's Plot yönteminin düzeneği.

Dolaşımın etkinliği, kullanılan manyetik karıştırma çubuğu ve şişenin kombinasyonuna oldukça bağlıdır. Yanlış bir kombinasyon seçilirse, dolaşım çok zayıf olabilir. Yanlış bir kombinasyon seçilirse, dolaşım çok zayıf olabilir. Deneyler için genellikle taban çapı 6.5 cm olan bir 2.5 mL modifiye Erlenmeyer şişesi ve 2.5 cm uzunluğunda bir karıştırma çubuğu kullanılır. Sirkülasyonun etkinliği, metil orange içeren suyla titre edilmesi ve 464 nm'deki spektrofotometre okumalarının stabilize olmasının ne kadar süreceği gözlenerek kontrol edilir. Tüm durumlarda, okumalar titrant bir kısım eklendikten sonra 2 dakika içinde sabit bir değere ulaşmıştır.

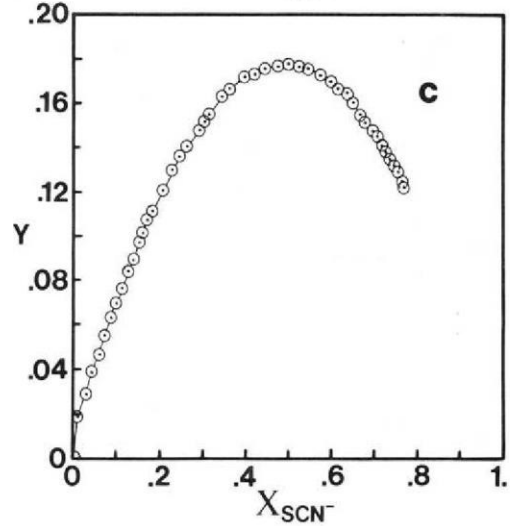
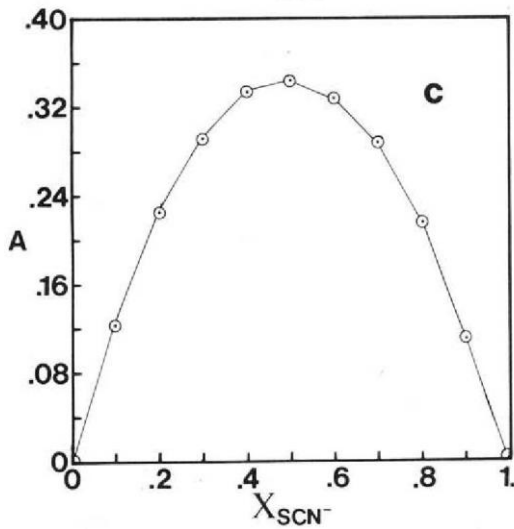
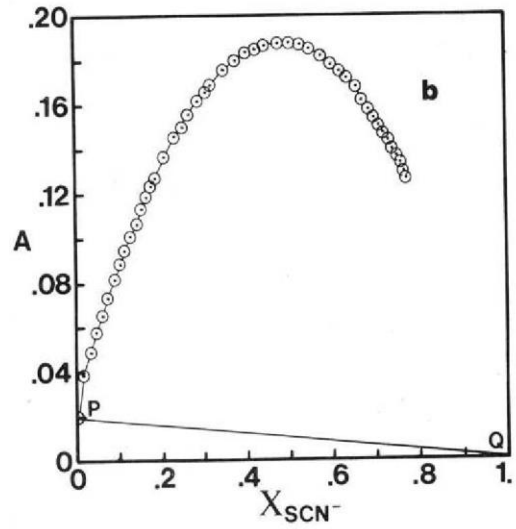
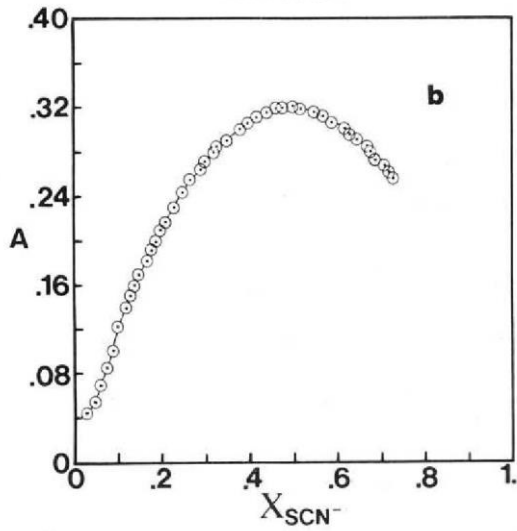
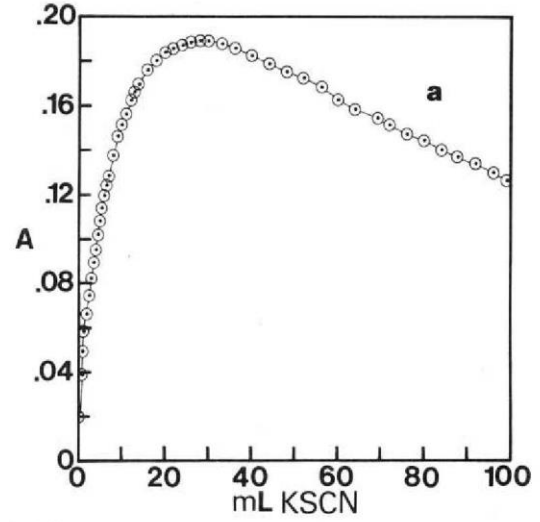
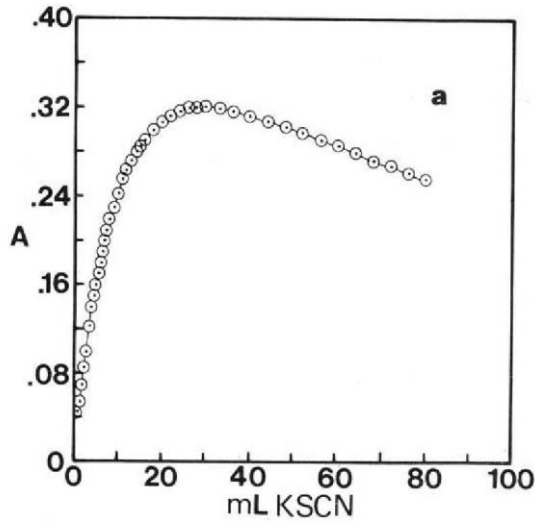
3.2.1.1 Fe³⁺-SCN⁻ Deney Sistemi

Zachary D. Hill and Patrick MacCarthy tarafından bu deneyler iki farklı dalga boyunda, 455 nm ve 395 nm'de gerçekleştirilmiştir. (maviye duyarlı foto tüp; optik filtre yok). Analitik dalga boyları bir Cary 219 spektrofotometresine FeSCN²⁺ kompleksinin spektrumlarının (5.0 X 10⁻⁵ M KSCN; 0.050 M Fe (NO₃)₃; 0.15 M HNO₃) kaydedilmesi; maksimum 455 nm'de ve minimum 395 nm'de meydana gelmiştir. Spektrofotometrenin dalga boyu ölçeği, bir NdCl₃ çözeltisinin spektrumu çalıştırılarak ve standart bir spektrumla karşılaştırılarak önceden kontrol edilmiştir.

Bu sistemin 455 nm'de Beer yasasına uyumu, hepsi 0.05 M Fe³⁺ konsantrasyonu ve sıfırdan 5x10⁻⁴ M' ye değişen SCN konsantrasyonları ile altı çözeltilinin absorpsansları ölçülerek doğrulandı; deneylerin geri kalanı için absorpsans aralığını kaplamıştır.

Çözelti A: 0.001 M Fe(NO₃)₃; 0.010M HNO₃. İyonik şiddet: 0.016.

Çözelti B: 0.001 M KSCN; 0.015 M HCl. İyonik şiddet: 0.016.



Şekil 3.7: a) 30ml 0,01M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / 0,01M HNO_3 çözeltisinin 0,001M KSCN/0,015M HCl ile 455nm'de fotometric titrasyonu b) Job's plot eğrisi dönüştürülerek elde edilen çizim c) Job's Plot yöntemi kullanılarak aynı stok çözeltileriyle elde edilen çizim.

Şekil 3.6: a) Aynı karışımın 395 nm dalga boyundaki çizimi b) a'nın denklemine göre düzenlenmiş eğri c) PQ'nun kısmen eğriden çıkarılmasıyla elde edilen Job's Plot çizimi.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tablo 4.1: Kullanılan kimyasal malzemelerin listesi.

| KOD | KİMYASAL ADI | MARKA |
|--|---------------------------------|---------------|
| 2-AMP | 2-aminotiyofenol | Sigma Aldrich |
| AMT | 3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol | Sigma Aldrich |
| DIETG | Dietilenglikol diklorür | Sigma Aldrich |
| TRIEG | Trietilenglikol diklorür | Sigma Aldrich |
| TETRAETG | tetraetilenglikoldiklorür | Sigma Aldrich |
| DBE | 1,2-dibromoetan | Sigma Aldrich |
| DCE | 1,2-dikloroetan | Sigma Aldrich |
| ACN | Asetonitril | Sigma Aldrich |
| C ₃ H ₆ O | Aseton | Sigma Aldrich |
| Cs ₂ CO ₃ | Sezyum Karbonat | Sigma Aldrich |
| K ₂ SO ₄ | Potasyum Sülfat (susuz, %99) | Sigma Aldrich |
| CHCl ₃ | Kloroform | Sigma Aldrich |
| CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ | Etil Asetat | Sigma Aldrich |

Tablo 4.2: Taç eterlerin kompleksleşme çalışmalarında kullanılan tuzlar.

| KOD | TUZUN ADI | MARKA |
|-------|-----------------------------------|---------------|
| HAT1 | NaNO ₃ | Sigma Aldrich |
| HAT2 | KNO ₃ | Sigma Aldrich |
| HAT3 | Mg(NO ₃) ₂ | Sigma Aldrich |
| HAT4 | Pb(NO ₃) ₂ | Sigma Aldrich |
| HAT5 | Cu(NO ₃) ₂ | Sigma Aldrich |
| HAT6 | Co(NO ₃) ₂ | Sigma Aldrich |
| HAT7 | Ca(NO ₃) ₂ | Sigma Aldrich |
| HAT8 | Fe(NO ₃) ₃ | Sigma Aldrich |
| HAT9 | AgNO ₃ | Sigma Aldrich |
| HAT10 | Zn(NO ₃) ₂ | Sigma Aldrich |

Tabloda bulunan kimyasal maddeler ticari satın alınıp, üzerine bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Tablo 4.3: 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazol ve 2-aminotiyofenol taç eterlerin sentez ve karakterizasyonunda kullanılan ekipman listesi.

| KULLANILAN EKİPMAN ADI | KULLANIM AMACI |
|---|--|
| NMR, Agilent Technologies 400 MHz (Atatürk Üniversitesi) | NMR karakterizasyonu |
| MS/MS, Thermo Scientific TSQ Quantum Acces Max (SİÜBTAM) | Kütle Karakterizasyonu |
| Kondüktometri ,Hach Lange HQ40D Multimetre (pH,iletkenlik,ORP) | pH ve iletkenlik tayini |
| FT-IR, Perkin Elmer Spectrum BX II | Ligandların Infrared Yapı Analizleri |
| Uv Lamba, Uvgl-58 Handheld | TLC takibi |
| Milestone Starsynth, Microdalga Destekli Sentez Cihazı | Sentez Reaksiyonlarının gerçekleşmesi |
| Otomatik pipetler, Eppendorf, Medisis | Ekstraksiyon İşlemi |
| Hassas Terazi, RADWAG AS 220/C/2 | Tartım işlemleri |
| Evaporatör, Heidolph VAP Value | Çözücü Uzaklaştırılmasında |
| Etüv, BINDER | Kurutma |
| Kimya Çizim Programları-1/2 | 1-ChemBioDraw Ultra 14 Trial Download Two WeeksMacSerial Number: 2319566 Registration Code: 7DNZ-YNXM-JDHP-F3XY-UJ 2-ACD/ChemSketch Freeware |

4.2 Kompleksleşme Çalışmalarında Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

Tablo 4.4: Stok tuz çözeltilerinin hazırlanması.

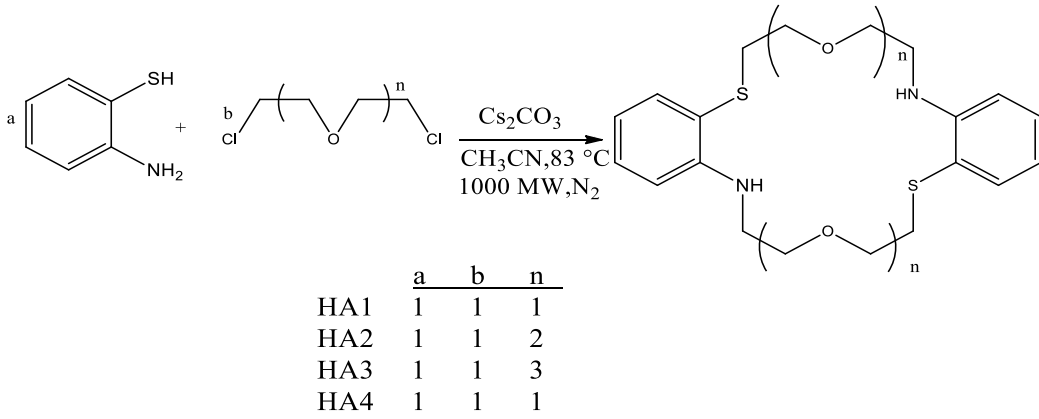
| KOD | TUZ | MOLEKÜ AĞIRLIĞI (g/mol) | 0,005M STOK ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI(g) (100 ml için) |
|-------|-----------------------------------|----------------------------|---|
| HAT1 | NaNO ₃ | 84,9947 | 0,0416 |
| HAT2 | KNO ₃ | 101,1032 | 0,0519 |
| HAT3 | Mg(NO ₃) ₂ | 148,3213 | 0,0740 |
| HAT4 | Pb(NO ₃) ₂ | 331,200 | 0,1625 |
| HAT5 | Cu(NO ₃) ₂ | 187,56 | 0,0922 |
| HAT6 | Co(NO ₃) ₂ | 182,943 | 0,0919 |
| HAT7 | Ca(NO ₃) ₂ | 164,088 | 0,0859 |
| HAT8 | Fe(NO ₃) ₃ | 241,86 | 0,1325 |
| HAT9 | AgNO ₃ | 169,87 | 0,0999 |
| HAT10 | Zn(NO ₃) ₂ | 189,36 | 0,0947 |

Tabloda bulunan kimyasal maddeler ticari satın alınıp, üzerine bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

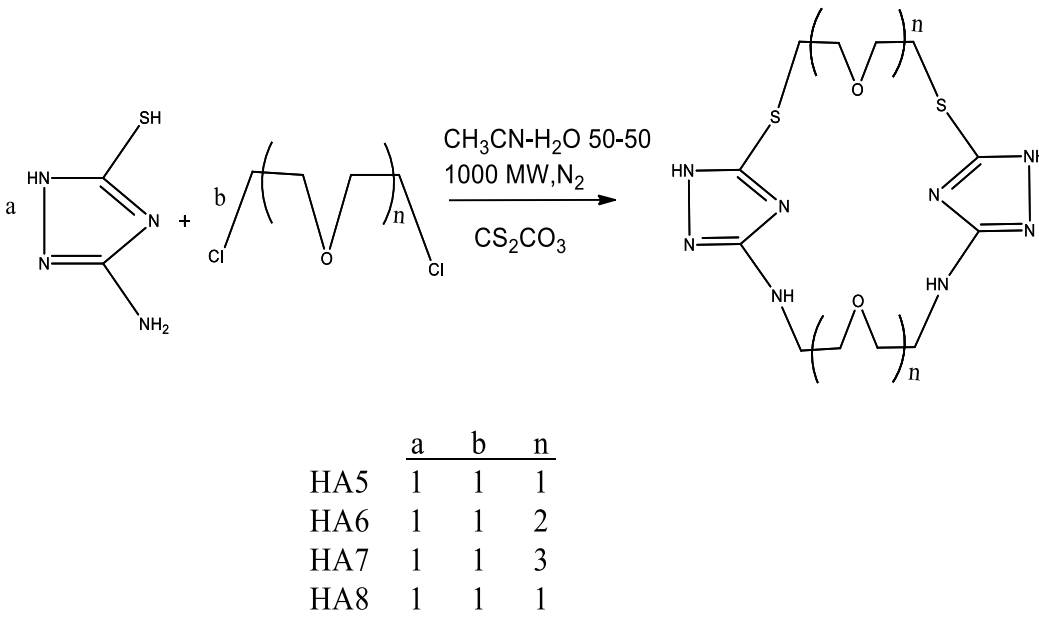
Tablo 4.5: Sentezlenen taç eterlerin kompleksleşme çalışmalarında kullanılması için gerekli çözeltilerinin hazırlanması.

| KOD | MOLEKÜL AĞIRLIKLARI (g/mol) | 0,005M 50 mL STOK ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI(±0,0005 g) |
|-----|--------------------------------|---|
| HA1 | 390,56 | 0,0976 |
| HA2 | 478,67 | 0,1199 |
| HA3 | 566,77 | 0,1416 |
| HA4 | 302,46 | 0,0756 |
| HA5 | 372,12 | 0,0930 |
| HA6 | 460,17 | 0,1151 |
| HA7 | 576,73 | 0,2239 |
| HA8 | 284,36 | 0,0710 |

4.3 Genel Akış Diyagramı

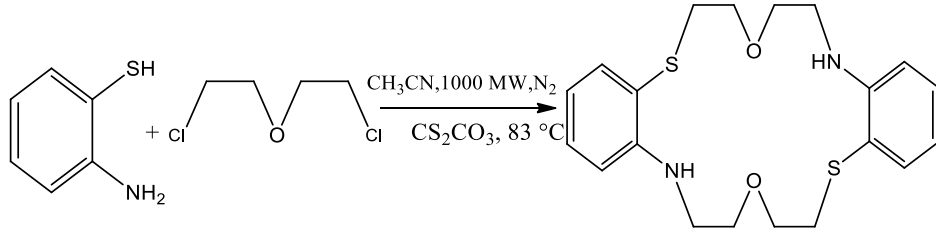


Şekil 4.1: 2-Aminotiyofenol taç eterleri sentez şeması.



Şekil 4.2: 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazole taç eterleri sentez şeması.

4.3.1 6,7,9,10,11,17,18,20,21,22 decahydrodibenzo[e,n][1,10,4,13,7,16] dioxadithiadiazacyclooctadecine (HA1)



2,14 ml (2mmol) 2-aminotiyofenol çift boyunlu 250 ml balon içerisine alındı.100 ml asetonitril çözücüsü ve (1.5 mmol) 0.5 g Cs_2CO_3 tuzu eklenip inert azot gazı atmosferi altında 10 dakika 83 °C’de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri soğutucu altında çözüldürülmesi sağlandı. Ardından eser miktarda KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, 2,34ml (0,02mmol) dietilen glikoldiklorür 50 ml asetonitril çözücüsü içerisinde çözülen polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. Ürün diklorometan:etilasetat (2:3)çözücü sistemi yardımıyla TLC kontrolü yapıp 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Soğutulan ürün süzgeç kağıdından süzülerek Cs_2CO_3 katalizörü üründen uzaklaştırıldı. Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentezlenen ürün su:diklorometan (10:30) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik fazdaki ürün K_2CO_3 ile kurutulup çözücü evapore edildi ve gri renkli katı-sıvı karışımı ürün elde edildi.

FT-IR (γ **cm⁻¹**) 3467 N-H gerilmesi, 3056 aromatik C-H gerilmesi, 2962-2864 CH_2 asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1610 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1445 CH_2 grubunun makaslama eğilmesi, 1184-1103-1016 eter eğilmeleri, 849 N-H eğilmesi (vag hareketi), 734 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi.

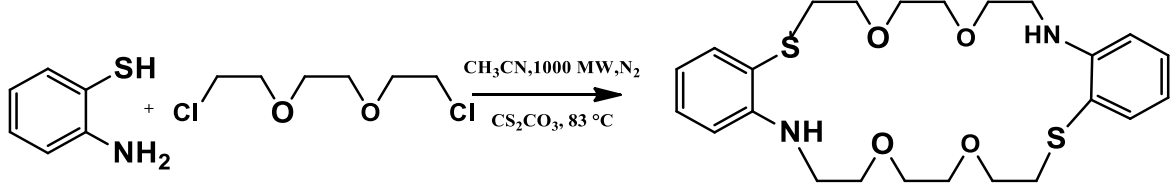
MS/MS (m/z): Hesaplanan:390,56 Belirlenen: 390,78

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 7.41 – 7.32 (m, (a), 2H), 7.32 – 6.91 (m, (b), 2H), 6.75 (d, J = 7.9 Hz, (c) 2H), 6.43 (t, J = 7.4 Hz, (d), 2H), 4.03 (s, (e) ,2H), 3.64 (dd, J = 16.7, 13.1 Hz, (f-g), 8H), 3.33 (dd, J = 131.8, 125.5 Hz, (h), 4H), 2.84 (d, J = 6.5 Hz, (i-i) 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 136.13 (a), 130.37 (b), 129.93 (c), 116.82 (d), 71.12 – 71.07, 70.86 (d, $J = 23.0$ Hz, (e-f-g), 55.03 (h), 34.03 (i).

4.3.2 6,7,9,10,12,13,19,20,21,23,24,26,27,28-tetradecahydro-5H

dibenzo[h,t][1,4,13,16,10,22,7,19]tetraoxadithiadiazacyclopentacosine (HA2)



2,14 ml (2mmol) 2-aminotiyofenol çift boyunlu 250 ml balon içerisine alındı. 100 ml asetonitril çözücüsü ve (1.5 mmol) 0.5 g Cs_2CO_3 tuzu eklenip inert azot gazı atmosferi altında 10 dakika $83\text{ }^\circ\text{C}$ 'de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri soğutucu altında çözüldürülmesi sağlandı. Ardından eser miktarda KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, 3,125 ml(0,02 mmol, 3,7412 g) trietilen glikoldiklorür 50 ml asetonitril çözücüsü içerisinde çözülen trietilen glikoldiklorür polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. Diklorometan:etilasetat (2:3) çözücü sistemi yardımıyla TLC kontrolü yapıp 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırılmış ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Soğutulan ürün süzgeç kağıdından süzülerek Cs_2CO_3 katalizörü üründen uzaklaştırıldı. Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentezlenen ürün su:diklorometan(10:30) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik faz K_2CO_3 ile kurutulup çözücü evapore edildi ve gri renkli katı-sıvı ürün karışımı elde edildi.

FT-IR ($\gamma\text{ cm}^{-1}$): 3463 N-H gerilmesi, 3063 aromatik C-H gerilmesi, 2960-2868 CH_2 asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1610 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1477 CH_2 grubunun makaslama eğilmesi, 1199-1111-1049 eter/ester eğilmeleri, 811 N-H eğilmesi (vag hareketi), 748 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

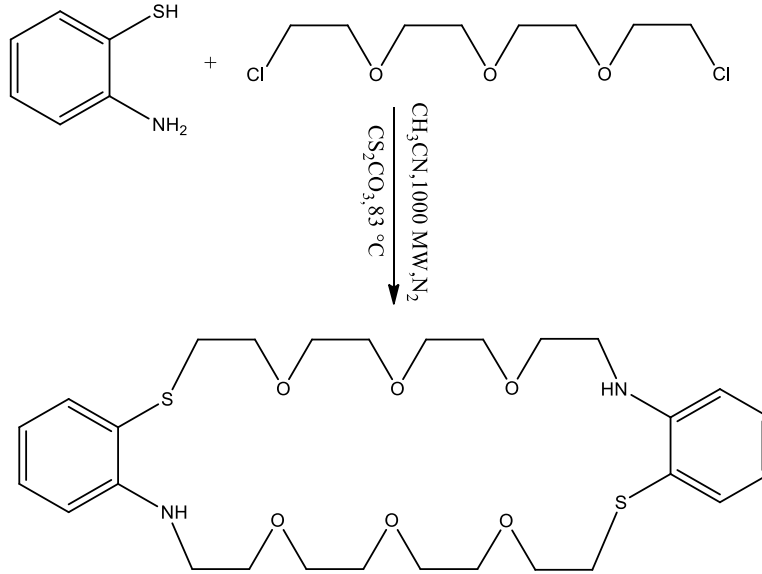
MS/MS (m/z): Hesaplanan: 478,67 , Belirlenen: 478

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.41 – 7.32 (m, (a) 2H), 7.32 – 6.91 (m, (b) 2H), 6.75 (d, J = 7.9 Hz, (c), 2H), 6.54 (d, J = 7.2 Hz, (d), 2H), 5.56 (s, (e)11H), 3.64 (dd, J = 16.7, 13.1 Hz, (f-g), 8H), 3.46 (dt, J = 25.3, 6.6 Hz, (h-i) 8H), 2.85 (t, J = 6.5 Hz, (t-j) 8H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 145.43 (a), 135.84 (b), 131.52 (c), 129.59 (d), 117.57 (e), 116.04 (f), 71.07 (g), 70.32 (h), 70.13 (d, J = 21.5 Hz, (i), 69.45 (i) 69.15(n), 55.23 (j), 34.27 (k), 29.50 (L).

4.3.3 6,7,9,10,12,13,15,16,17,23,24,26,27,29,30,32,33,34 octadecahydrodibenzo[k,z] [1,4,7,16,19,22,10,25,13,28]hexaoxadithiadiazacyclot iacontine (HA3)

2,14 ml (2mmol) 2-aminotiyoferol çift boyunlu 250 ml balon içerisine alındı.100 ml asetonitril çözücüsü ve (1.5 mmol) 0.5 g Cs_2CO_3 tuzu eklenip inert azot gazı atmosferi altında 10 dakika 83 °C’de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri soğutucu altında çözdürülmesi sağlandı. Ardından eser miktarda KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, 3,92 ml(2 mmol, 4,6224 g) tetraetilen glikoldiklorür 50 ml asetonitril çözücüsü içerisinde çözülen tetraetilen glikoldiklorür polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. Diklorometan:etilasetat (2:3) çözücü sistemi yardımıyla TLC kontrolü yapıp 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Soğutulan ürün süzgeç kağıdından süzülerek, Cs_2CO_3 katalizörü üründen uzaklaştırıldı.



Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentezlenen ürün su:diklorometan (10:30) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik faz K_2CO_3 ile kurutulup çözücü evapore edildi ve katı-sıvı ürün karışımı elde edildi.

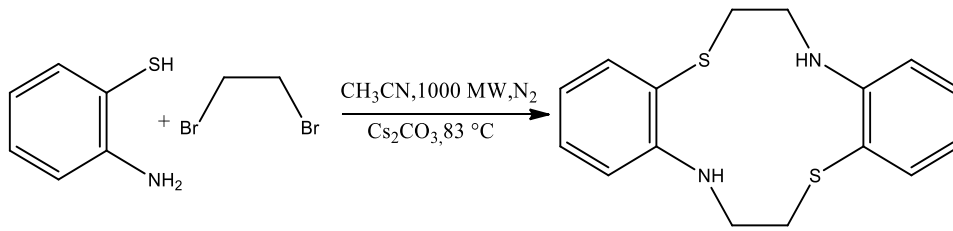
FT-IR (γ cm^{-1}): 3462 N-H gerilmesi, 3060 aromatik C-H gerilmesi, 2955-2869 CH_2 asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1610 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1477 CH_2 grubunun makaslama eğilimi, 1202-1107-1046 eter/ester eğilmeleri, 849 CH_2 gruplarının sallanma eğilimi, 832 N-H eğilimi (vag hareketi), 748 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilimi

MS/MS (m/z): Hesaplanan: 566,77; Belirlenen: 566,85

1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.26 (s, (a), 2H), 7.25 – 6.86 (m, (b), 2H), 6.73 (d, J = 8.0 Hz, (c), 2H), 6.43(m, (d), 2H), 5.13 (s, (i), 2H), 3.81 (d, J = 5.8 Hz, (e) 4H), 3.63 (s, (f), 4H), 3.39 (dd, J = 41.8, 33.5 Hz, (g), 16H), 3.26 – 3.17 (m, (h), 4H), 2.97 – 2.79 (m, (i), 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 136.01 (a), 135.68 (b), 131.55 (c), 129.78 (d), 117.32 (e), 116.77 (f), 71.13 (d, J = 6.5 Hz, (g-h)), 70.22 (i), 69.99 (j), 69.52 (i), 55.11 (k), 34.01 (L).

4.3.4 6,7,8,14,15,16-hexahydrodibenzo[b,h][1,7,4,10]dithiadiazacyclododecine (HA4)



2,14 ml (2mmol) 2-aminotiyofenol çift boyunlu 250 ml balon içerisine alındı. 100 ml asetonitril çözücüsü ve (1.5 mmol) 0.5 g Cs_2CO_3 tuzu eklenip inert azot gazı atmosferi altında 10 dakika 83 °C'de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri soğutucu altında çözüldürülmesi sağlandı. Ardından eser miktarda KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, 1,7234 ml (2 mmol, 3,7572 g) 1,2-dibromoetan 50 ml asetonitril çözücüsü içerisinde çözülen 1,2-dibromoetan polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. Diklorometan:etilasetat (2:3) çözücü sistemi yardımıyla TLC kontrolü yapıлып 2 saat

sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Soğutulan ürün süzgeç kağıdından süzülerek Cs₂CO₃ katalizörü üründen uzaklaştırıldı. Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentezlenen ürün su:diklorometan (10:30) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik fazdaki ürün K₂CO₃ ile kurutulup çözücü evapore edildi ve gri renkli katı-sıvı ürün karışımı elde edildi.

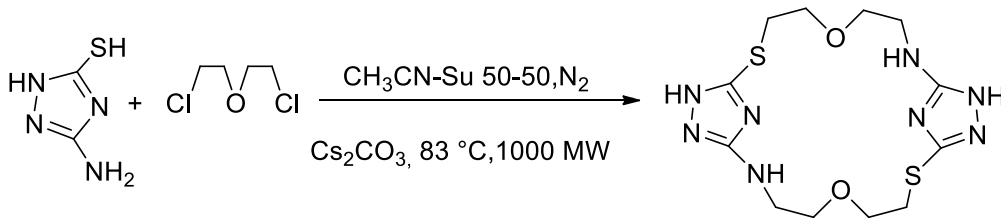
FT-IR (γ cm⁻¹): 3438 N-H gerilmesi, 3052 aromatik C-H gerilmesi, 2922-2853 CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1604 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1473 CH₂ grubunun makaslama eğilmesi, 1154-1104-1045 eter eğilmeleri, 815 N-H eğilmesi (vag hareketi), 749 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

MS/MS (m/z): Hesaplanan: 492,69; Belirlenen: 492,69

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.17 – 7.09 (m, (a), 2H), 7.17 – 6.75 (m, (b), 2H), 6.75 – 6.67 (m, (c-g), 2H), 5.42 (s, (e), 2H), 3.47 – 3.40 (m, (f), 4H), 2.95 – 2.89 (m, (g), 4H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 137.74 (a), 135.82 (b), 131.53 (c), 129.70 (d), 116.89 (e), 116.43 (f).

4.3.5 5,16-dioxa-8,20-dithia-2,10,11,13,22,23,24,25-octaazatricyclo[19.2.1.19,12]pentacosa-1(23),9,12(25),21(24)-tetraene (HA5)



0,236 ml (2mmol, 0,286g) dietilenglikol diklorür, 0,651 g Cs₂CO₃ (2 mmol) 100 ml asetonitril çözücüsü ile birlikte 250 ml çift boyunlu balon içerisine alındı. İnert azot gazı atmosferi altında 10 dakika 83 °C’de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri soğutucu altında çözüldürülmesi sağlandı. Aynı bir erlende 100 ml ultra saf su içerisinde 0,232 g (2 mmol) 3-amino-5-merkapt-1,2,4 triazole çözüldürüldü. Ardından eser miktarda

KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, çözüldürülen 3-amino-5-merkpto-1,2,4 triazole polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü ayrıştırılmıştır. Sentezlenen ürün su:etil asetat(50:50) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik fazdaki ürün K_2CO_3 ile kurutulup çözücü evapore edildi ve sarı-beyaz renkli katı ürün elde edildi.

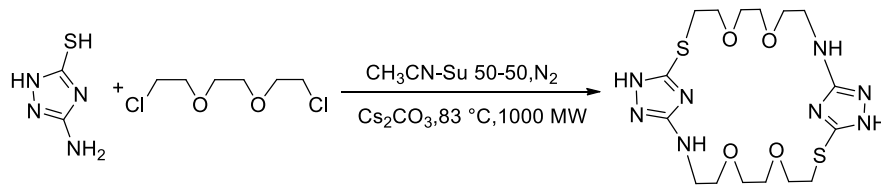
FT-IR (γ cm^{-1}): 3357 -NH- gerilmesi, 3170 triazol halkasının gerilmesi, 2956-2862 CH_2 'nin asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1537-1481 triazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1233-1138-1062 eter eğilmeleri, 1028 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 854 N-H wag hareketi.

MS/MS (m/z): Hesaplanan: 372,47 , Belirlenen: 372,72

1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 12.20 (s, (a), 2H), 4.41 – 3.60 (m, (b-c), 6H), 3.60 – 2.90 (m, (d), 4H), 3.10 (t, $J = 6.7$ Hz, (e-f), 8H)

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 158.27 (a), 154.68 (b), 69.66 (c), 69.29 (d), 52.81 (e), 30.22 (f).

4.3.6 5,8,19,22-tetraoxa-11,25-dithia-2,13,14,16,27,28,29,30-octaazatricyclo [24.2.1.112,15]triaconta-1(28),12,15(30),26(29)-tetraene (HA6)



0,312 ml (2mmol, 0,37412 g) trietilen glikoldiklorür, 0,651 g Cs_2CO_3 (2 mmol) 100 ml asetonitril çözücüsü ile birlikte 250 ml çift boyunlu balon içerisine alındı. İnert azot gazı atmosferi altında 10 dakika 83 °C'de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri soğutucu altında çözüldürülmesi sağlandı. Ayrı bir erlende 100 ml ultra saf su içerisinde 0,232 g (2 mmol) 3-amino-5-merkpto-1,2,4 triazole çözüldürüldü. Ardından eser miktarda

KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, çözüldürülen 3-amino-5-merkpto-1,2,4 triazol polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü ayrıştırıldı. Sentezlenen ürün su:etil asetat(50:50) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik fazdaki ürün K₂CO₃ ile kurutulup çözücü evapore edildi ve sarı-beyaz renkli katı ürün elde edildi.

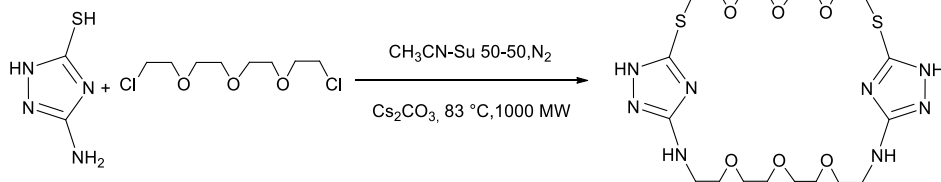
FT-IR (γ cm⁻¹): 3357 -NH- gerilmesi, 3172 triazol halkasının gerilmesi, 2952-2865 CH₂'nin asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1536-1438 triazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1258-1085-1053 eter eğilmeleri, 1014 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 855 N-H wag hareketi.

MS/MS (m/z): Hesaplanan: 460,57 , Belirlenen: 460,78

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 12.17 (s, (a), 2H), 5.36 (s, (g), 2H), 4.41 – 3.56 (m, (b-c), 8H), 3.55 – 2.83 (m, (d-e), 10H), 3.10 (t, *J* = 6.7 Hz, (f) 4H)

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 163.32 (a), 156.23 (b), 70.50 (c), 70.28 – 69.88 (d), 69.36 (t, *J* = 23.8 Hz, (e-f)), 47.30 (g), 30.08 (h).

4.3.7 5,8,11,22,25,28-hexaoxa-19,31-dithia-2,14,16,17,33,34,35,36-octaazatricyclo [30.2.1.115,18]hexatriaconta-1(34),15,18(36),32(35)-tetraene (HA7)



0,312 ml (2mmol, 0,37412 g) tetraetilen glikoldiklorür, 0,651 g Cs₂CO₃(2 mmol) 100 ml asetonitril çözücüsü ile birlikte 250 ml çift boyunlu balon içerisine alındı. İnert azot gazı atmosferi altında 10 dakika 83 °C'de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri

soğutucu altında çözündürülmesi sağlandı. Aynı bir erlende 100 ml ultra saf su içerisinde 0,232 g (2 mmol) 3-amino-5-merkapt-1,2,4 triazole çözündürüldü. Ardından eser miktarda KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, çözündürülen 3-amino-5-merkapt-1,2,4 triazol polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü ayrıştırılmıştır. Sentezlenen ürün su:etil asetat (50:50) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik fazda bulunan ürün K₂CO₃ ile kurutulup çözücü evapore edilip uzaklaştırıldı ve sarı-beyaz renkli katı ürün elde edildi.

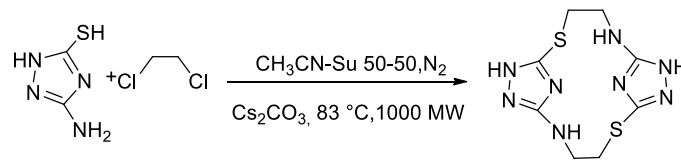
FT-IR (γ cm⁻¹): 3321 -NH- gerilmesi, 3188 triazol halkasının gerilmesi, 2916-2869 CH₂'nin asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1586-1497 triazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1274-1084-1055 eter eğilmeleri, 1029 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 886 N-H wag hareketi, 735 CH₂ gruplarının sallanma hareketi

MS/MS (m/z): Hesaplanan: 548,68; Belirlenen: 548,76

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 13.46 (s, (a), 2H), 6.30 (s, (g) 2H), 3.75 – 3.57 (m, (b) 4H), 3.57 – 3.46 (m, (c), 4H), 3.45 – 3.34 (m, (d), 16H), 3.10 (t, J = 6.8 Hz, (e-f), 8H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 166.66 (a), 158.80 – 158.03 (b), 69.88 – 69.29 (c), 60.11 (d), 40.47 – 40.16 (e), 39.98 (d, J = 21.1 Hz, (f)), 39.67 (g), 39.61 – 39.56 (h), 39.35 (d, J = 21.1 Hz, (i)), 39.04 (i), 38.83 (j), 30.08 (k).

4.3.8 2,10-dithia-5,7,8,13,15,16,17,18-octaazatricyclo[12.2.1.16,9]octadeca-1(17),6(18),8,14-tetraene (HA8)



0,1576 ml (2mmol, 0,197 g) 1,2-dikloroetan, 0,651 g Cs₂CO₃(2 mmol) 100 ml asetonitril çözücüsü ile birlikte 250 ml çift boyunlu balon içerisine alındı. İnert azot gazı atmosferi altında 10 dakika 83 °C'de mikrodalga sentez cihazı aracılığıyla (1000W) geri soğutucu

altında çözüldürülmesi sağlandı. Ayrı bir erlende 100 ml ultra saf su içerisinde 0,232 g (2 mmol) 3-amino-5-merkapt-1,2,4 triazole çözüldürüldü. Ardından eser miktarda KI tuzu reaksiyon balonuna ilave edildikten sonra, çözüldürülen 3-amino-5-merkapt-1,2,4 triazol polimerleşme reaksiyonu oluşmasına engel olmak amacıyla damla damla yarım saat süreyle basınçlı damlatma hunisi ile eklendi. 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına mikrodalga sentez cihazı yardımıyla soğutuldu. Daha sonra ürün evapore edilip asetonitril çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentezlenen ürün su:etil asetat(50:50) çözücü sistemiyle ekstrakte edilip ardından organik fazda bulunan ürün K_2CO_3 ile kurutulup çözücü evapore edildi ve sarı-beyaz renkli katı ürün elde edildi.

FT-IR (γ cm^{-1}): 3356 -NH- gerilmesi, 3169 triazol halkasının gerilmesi, 2959-2865 CH_2 'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 1535-1432 triazol halkasındaki $C=N-N=C$ asimetric ve simetric gerilmeleri, 1139-1085-1046 eter eğilmeleri, 1013 eksosiklik $N=C-S$ gerilmesi, 888 N-H wag hareketi.

MS/MS (m/z): Hesaplanan: 492,69; Belirlenen: 492,69

1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.62 (s, (a), 2H), 4.27 (s, (b), 2H), 3.88 – 3.79 (m, (c), 4H), 3.21 – 3.06 (m, (d), 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 162.46(a), 152.95 (b) , 52.09 (c), 32.02 (d)

5. BULGULAR

5.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, MS/MS, ¹H, ¹³C NMR Spektrumları

Aşağıda adlandırılan bileşiklerin sentez ve saflaştırma işlemlerinin ardından FT-IR, MS/MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları alınmıştır. Sentezlenen bileşikler Chemdraw 12.0 ultra programıyla IUPAC adlandırılma sistemine göre adlandırılmıştır:

HA1:6,7,9,10,11,17,18,20,21,22decahydrodibenzo[e,n][1,10,4,13,7,16]dioxadithiadiazacyclooctadecine,

HA2:6,7,9,10,12,13,19,20,21,23,24,26,27,28-tetradecahydro-5H dibenzo[h,t][1,4,13,16,10,22,7,19]tetraoxadithiadiazacyclopentacosine,

HA3:6,7,9,10,12,13,15,16,17,23,24,26,27,29,30,32,33,34 octadecahydrodibenzo[k,z][1,4,7,16,19,22,10,25,13,28]hexaoxadithiadiazacyclotriacontine

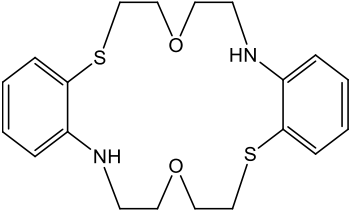
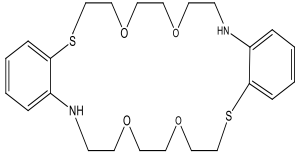
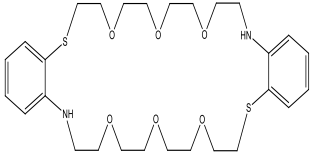
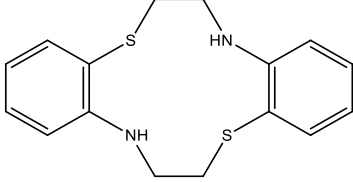
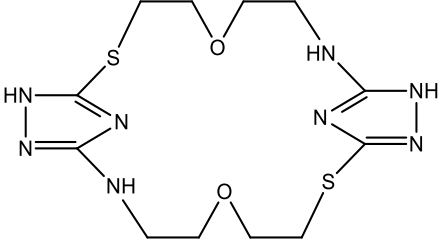
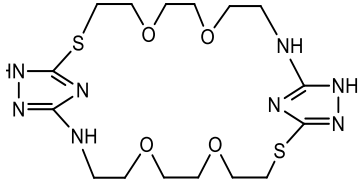
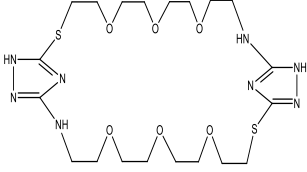
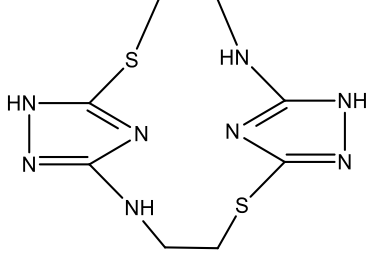
HA4: 6,7,8,14,15,16-hexahydrodibenzo[b,h][1,7,4,10]dithiadiazacyclododecine

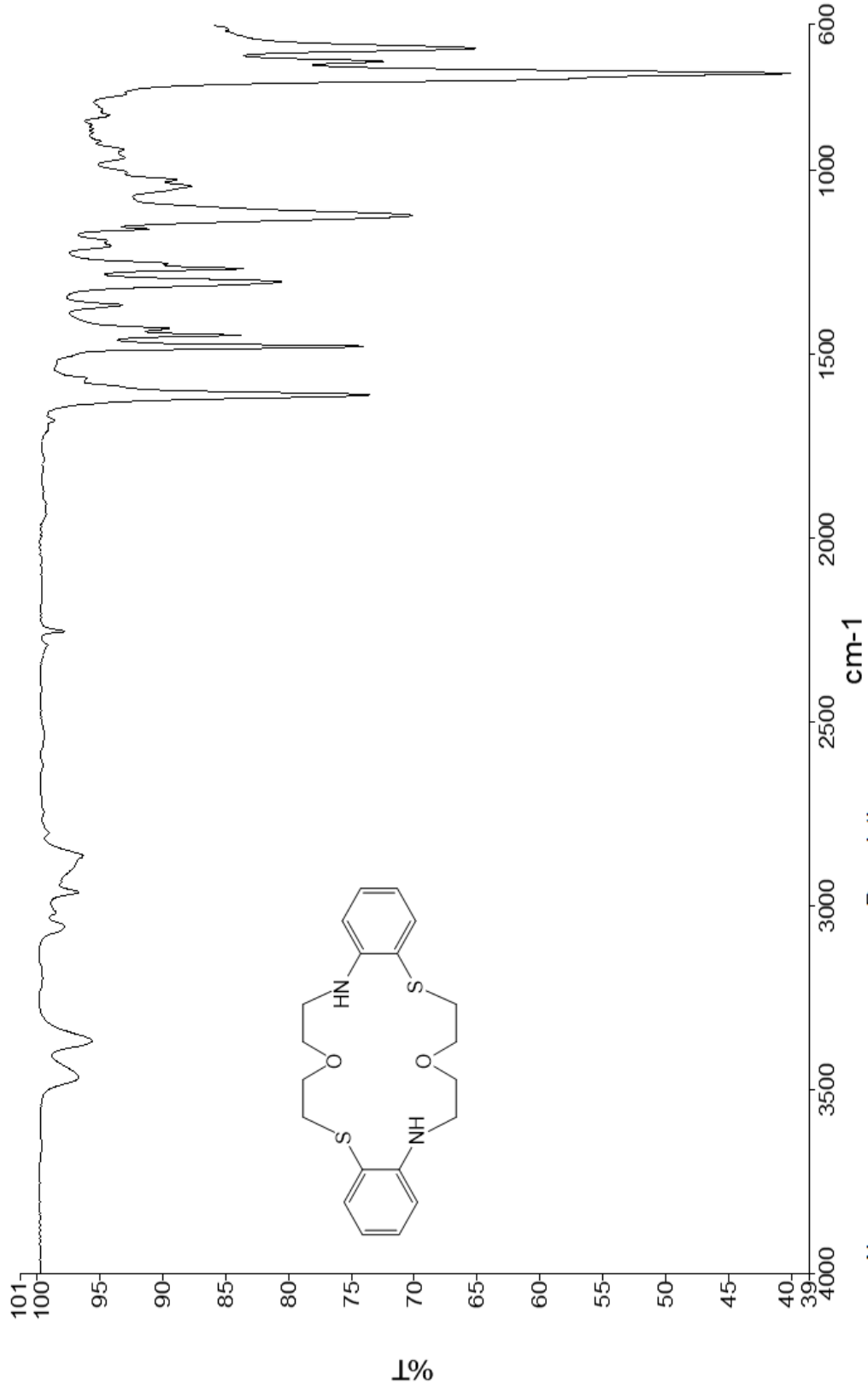
HA5:5,16-dioxa-8,20-dithia-2,10,11,13,22,23,24,25 octaazatricyclo[19.2.1.19,12]pentacos-1(23),9,12(25),21(24)-tetraene

HA6:5,8,19,22-tetraoxa-11,25-dithia-2,13,14,16,27,28,29,30 octaazatricyclo[24.2.1.112,15]triaconta-1(28),12,15(30),26(29)-tetraene

HA7:5,8,11,22,25,28-hexaoxa-19,31-dithia-2,14,16,17,33,34,35,36-octaazatricyclo[30.2.1.115,18]hexatriaconta-1(34),15,18(36),32(35)-tetraene

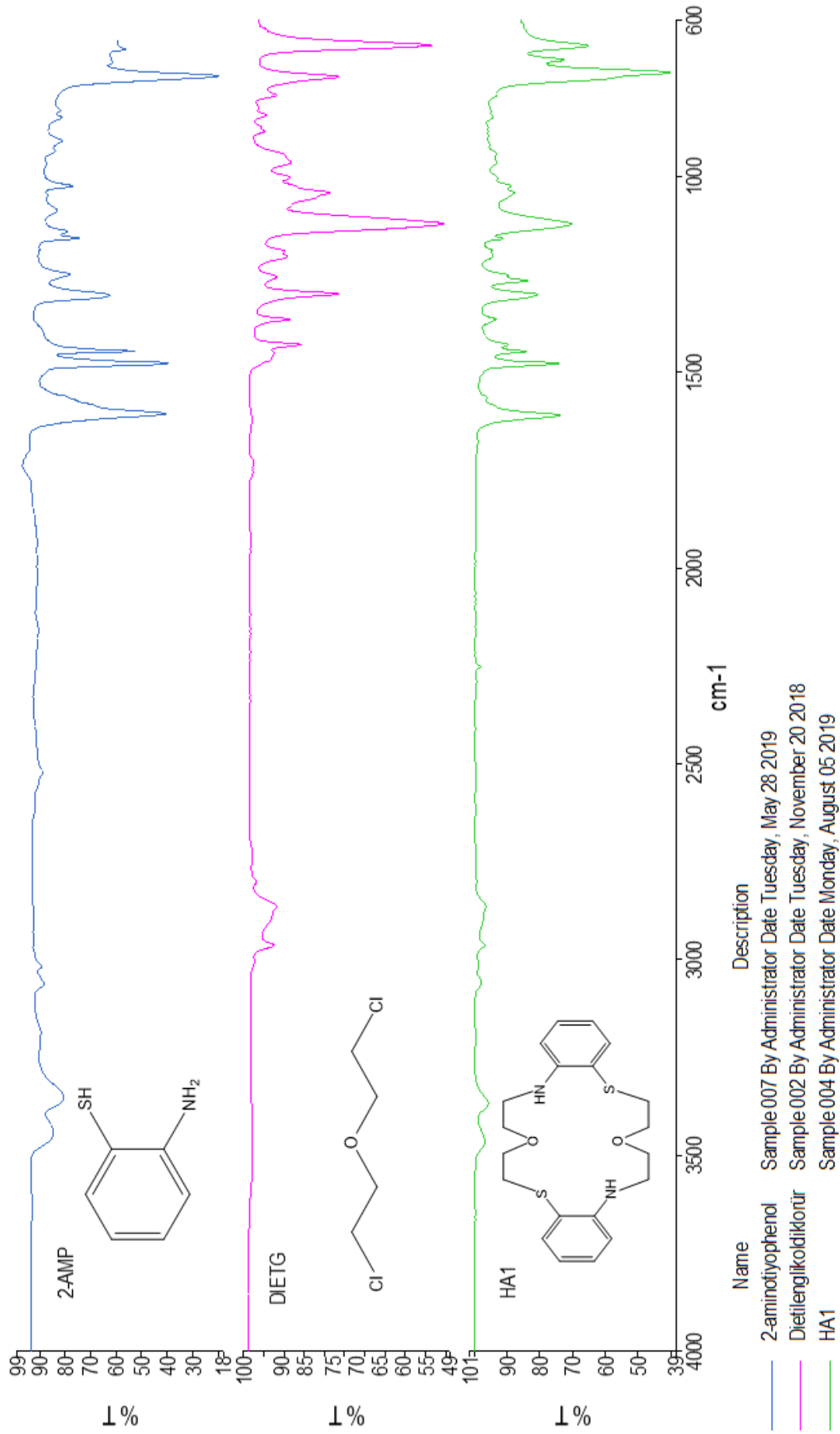
HA8:2,10-dithia-5,7,8,13,15,16,17,18-octaazatricyclo[12.2.1.16,9]octadeca-1(17),6(18),8,14-tetraene

| | |
|---|--|
| HA1 | HA2 |
|  |  |
| HA3 | HA4 |
|  |  |
| HA5 | HA6 |
|  |  |
| HA7 | HA8 |
|  |  |

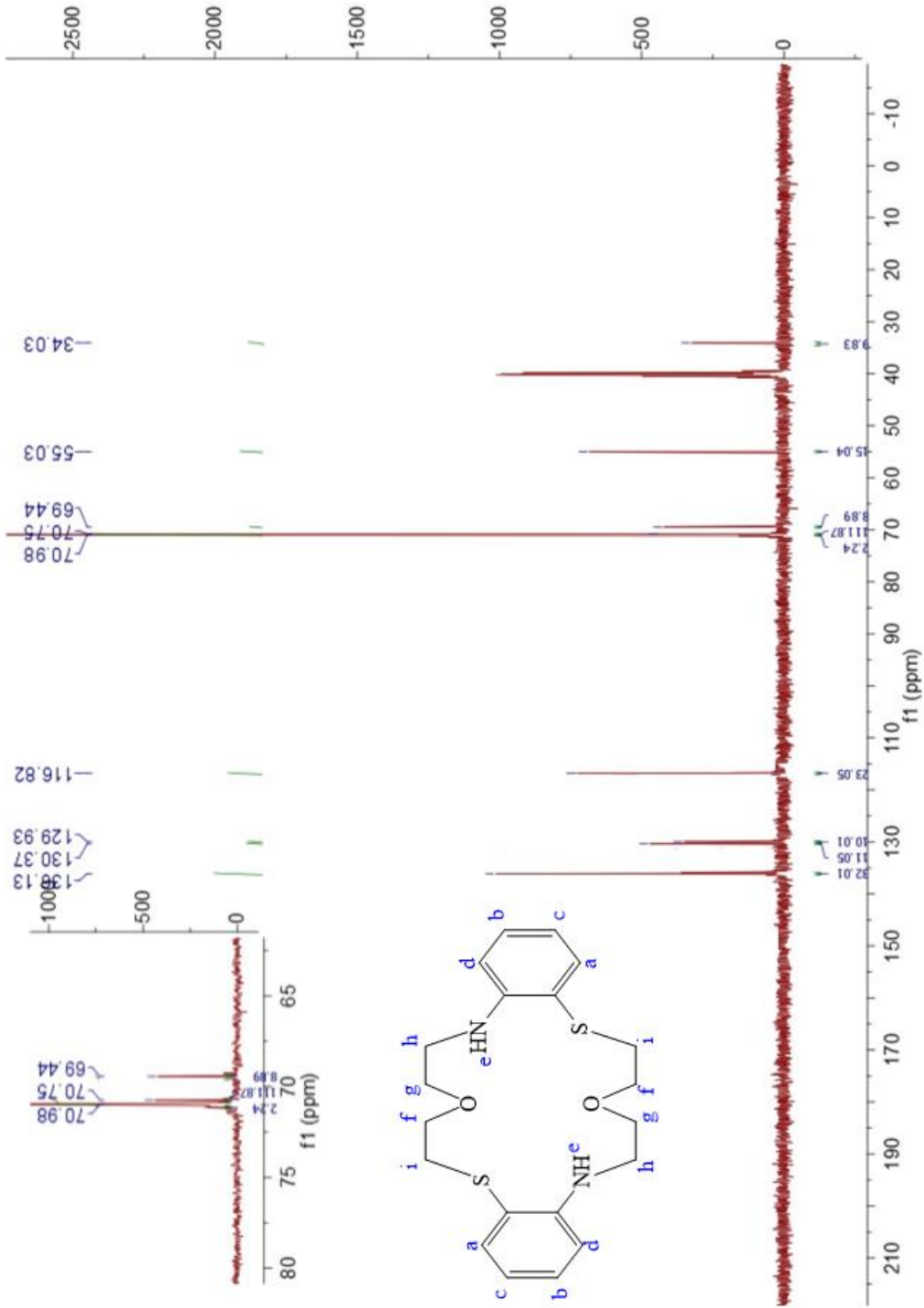


| Name | Description |
|------|---|
| HA1 | Sample 004 By Administrator Date Monday, August 05 2019 |

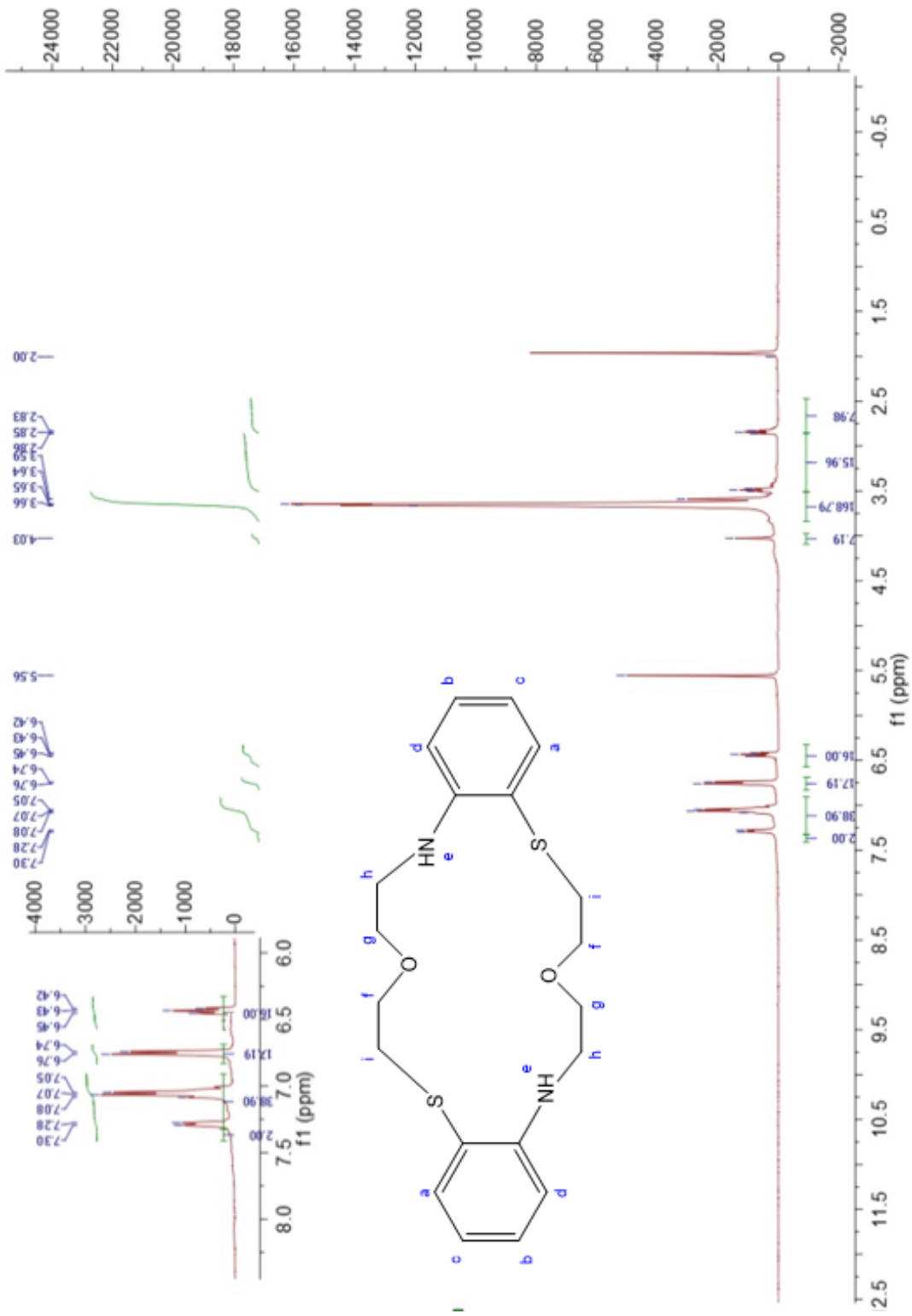
Şekil 5.1: HA-2 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 5.2: 2-aminioyofenol, diethylenglikoldiklorür ve HA1 moleküllerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

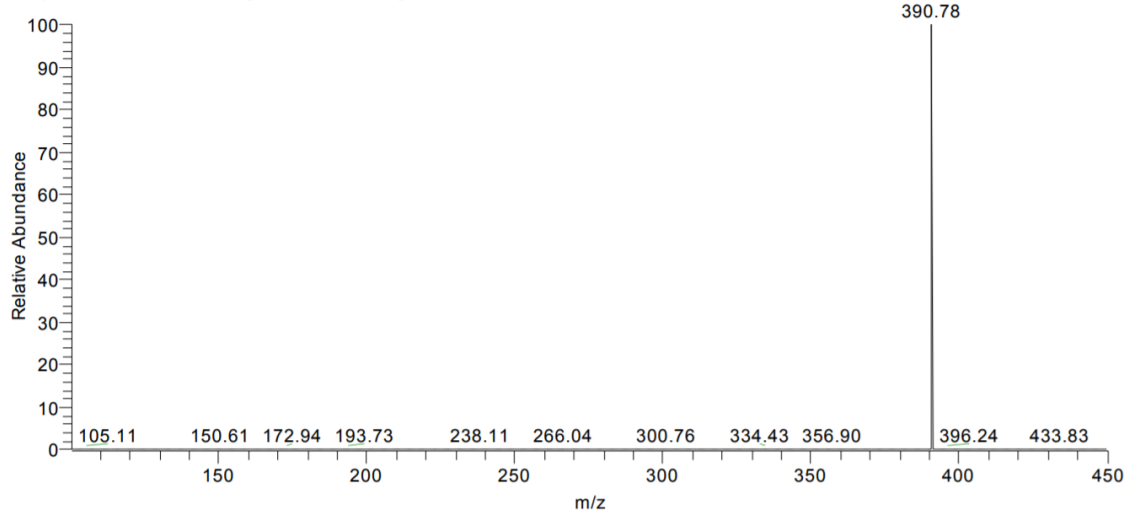


Şekil 5.3: HA1 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

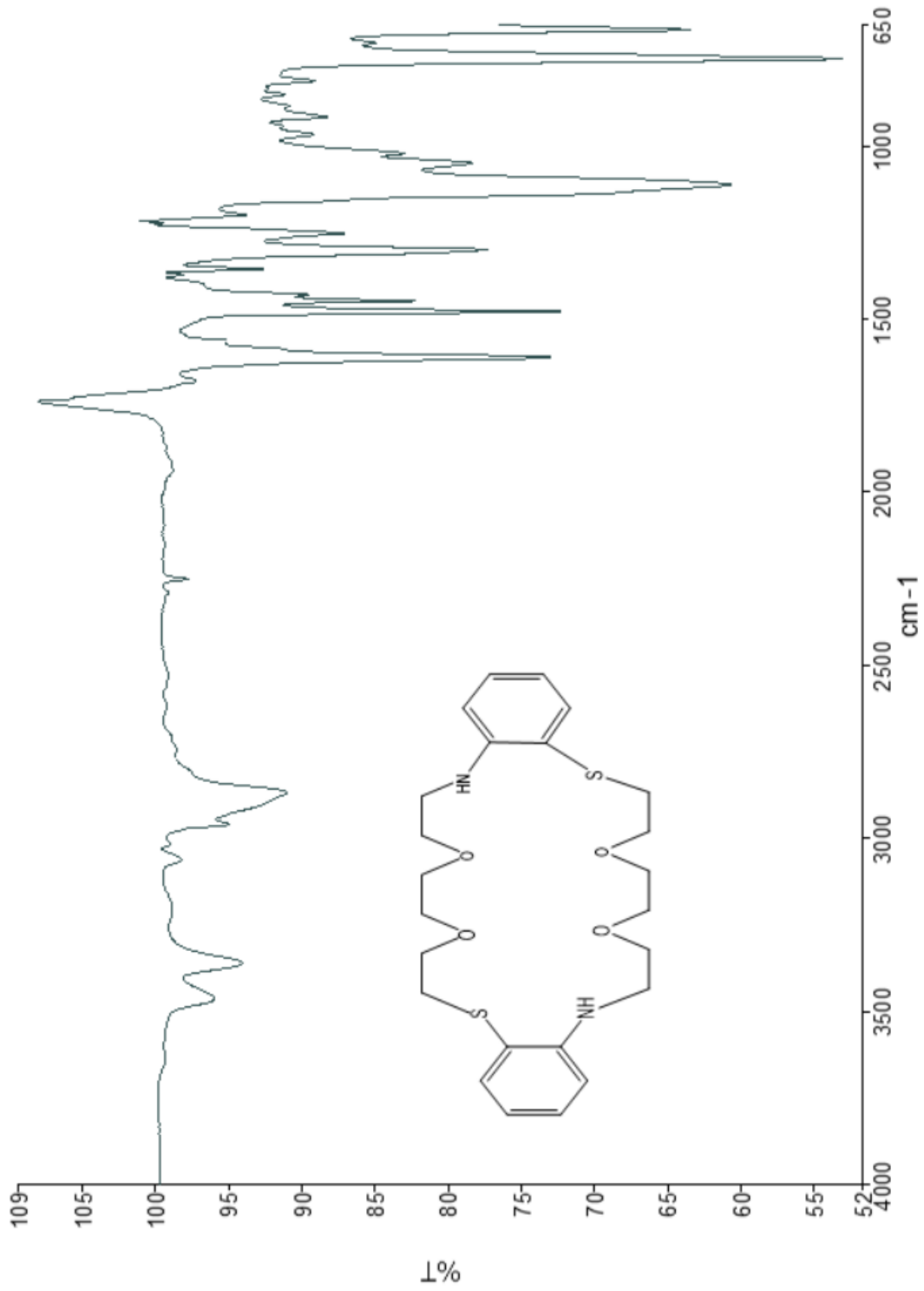


Şekil 5.4: HA1 molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

T: + p ESI Full ms² 390.560 [100.070-450.000]

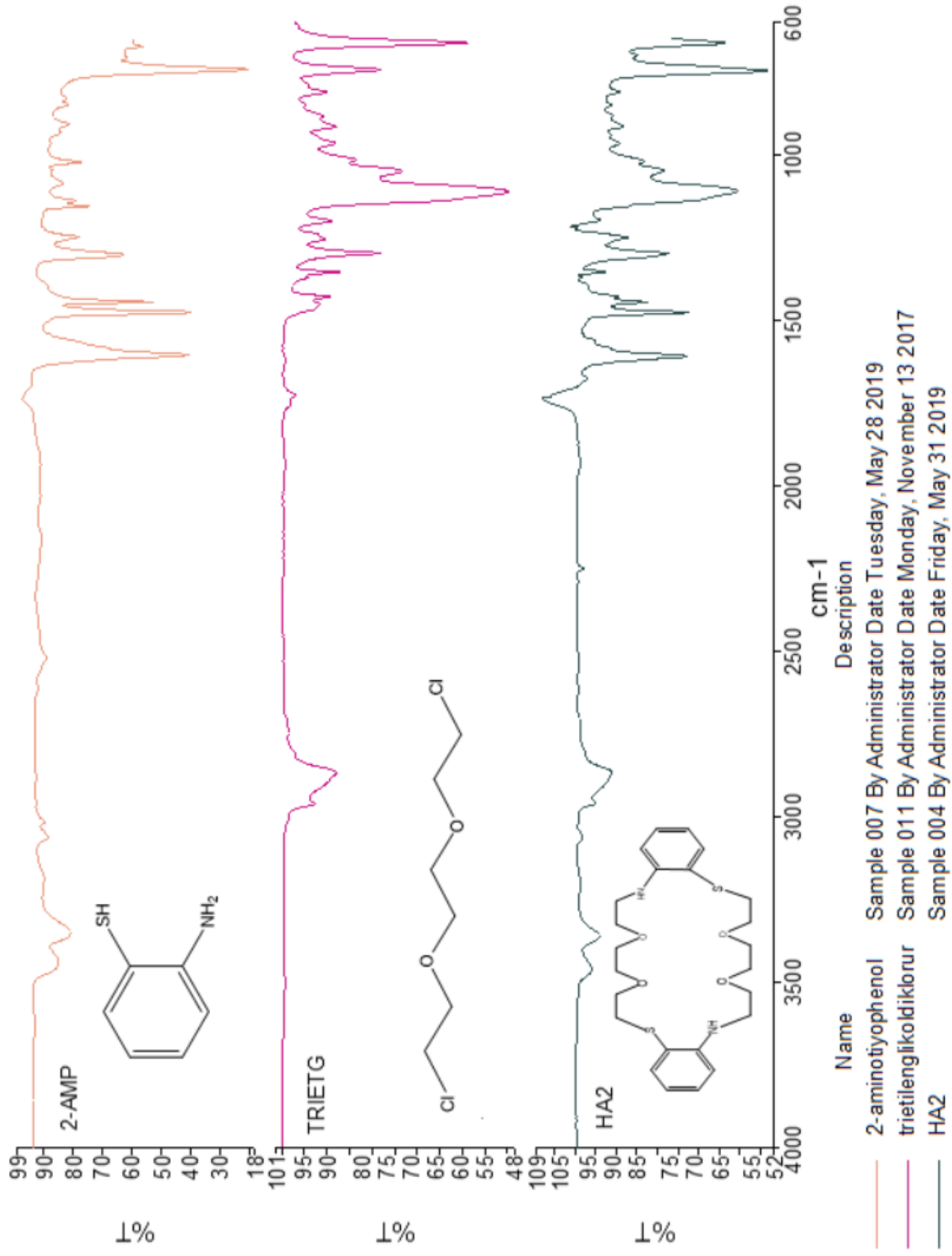


Şekil 5.5: HA1 molekülünün MS/MS spektrumu.

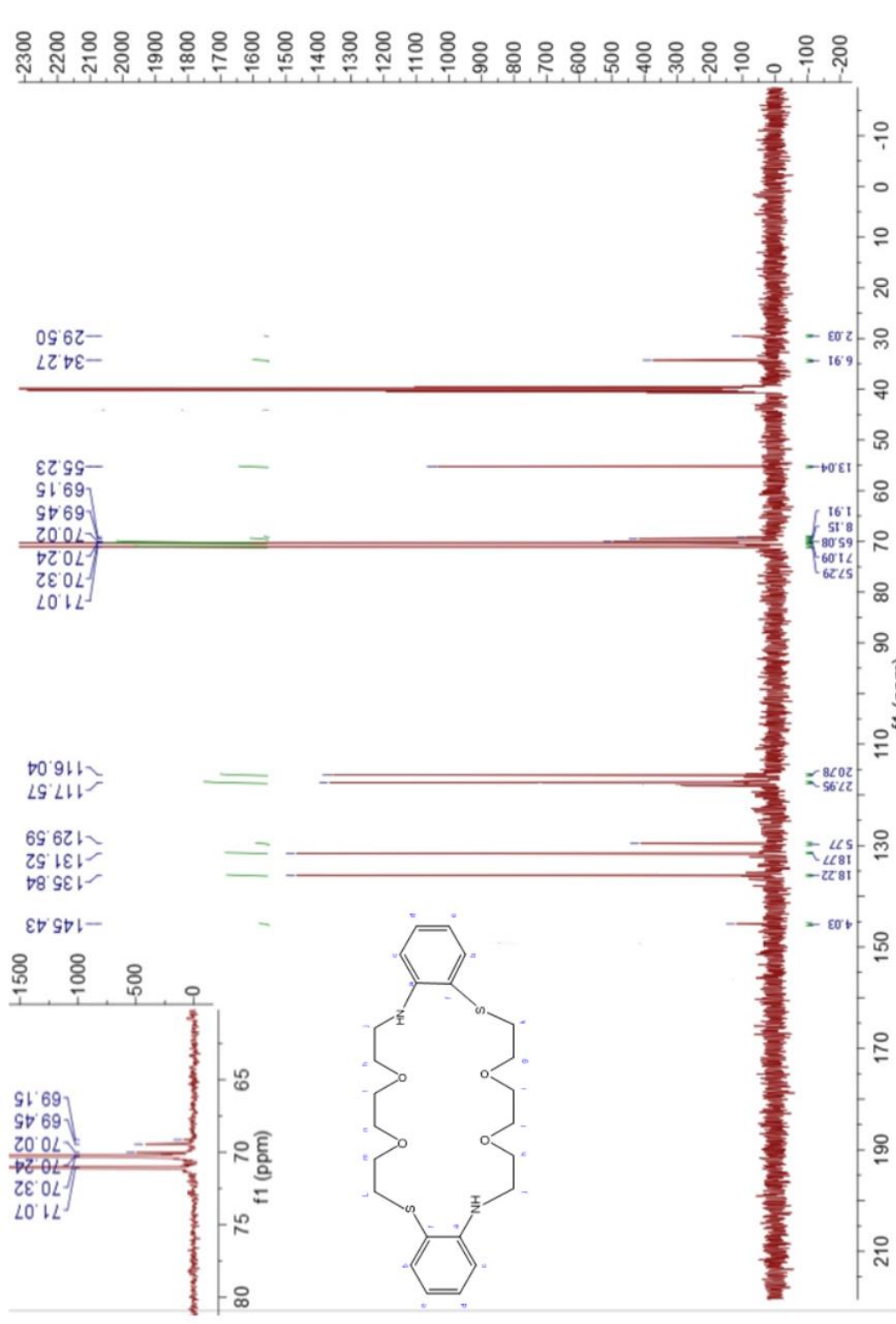


| Name | Description |
|------|--|
| HA2 | Sample 004 By Administrator Date Friday, May 31 2019 |

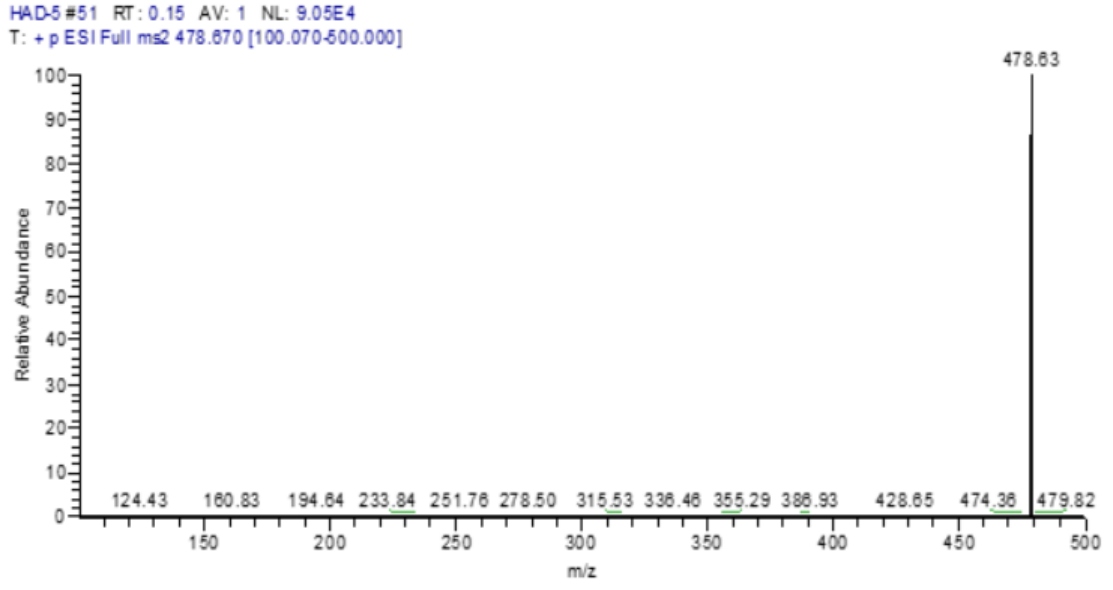
Şekil 5.6: HA2 molekülünün FT-IR spektrumu.



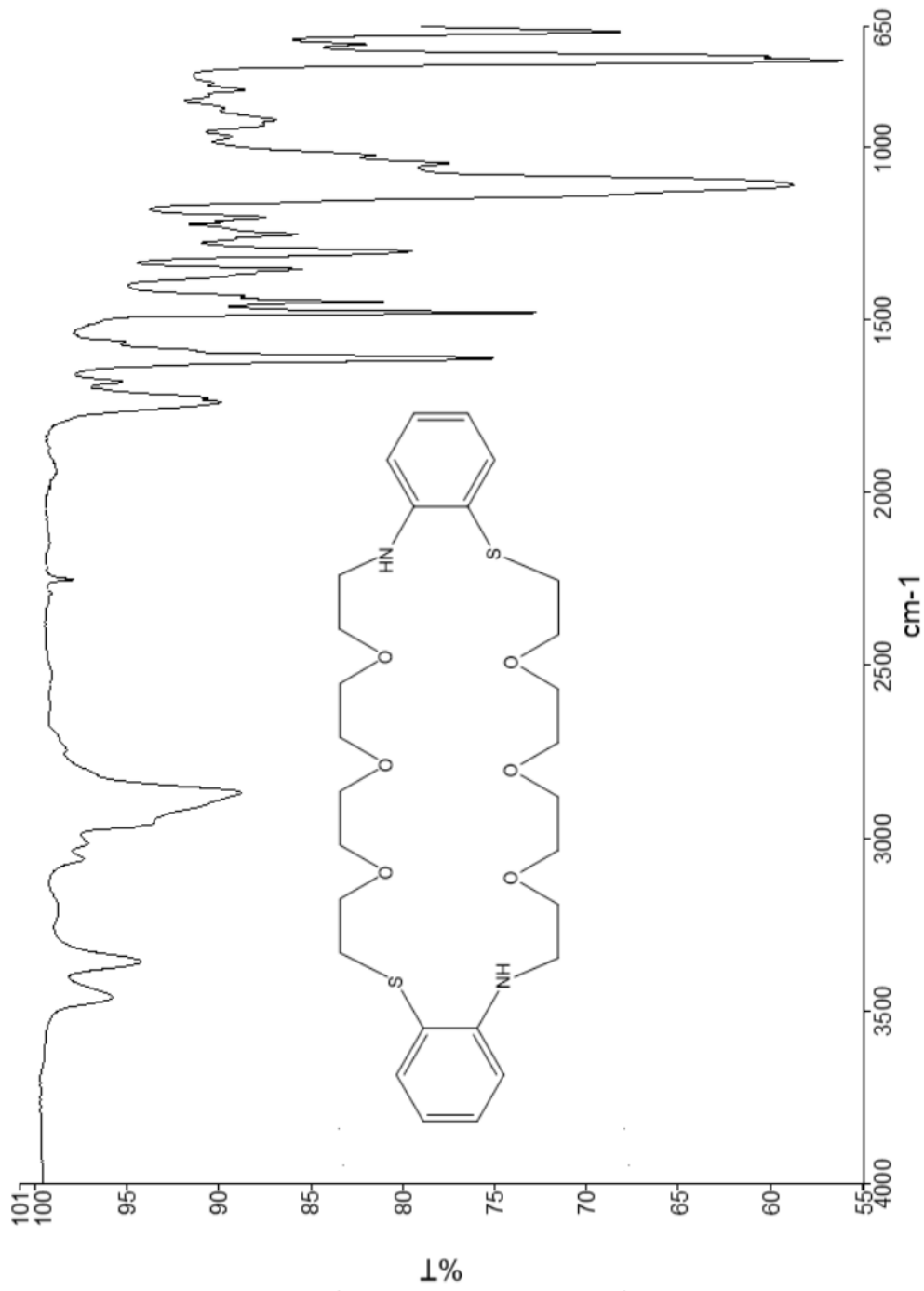
Şekil 5.7: 2-aminotyofenol, trietilglikoliklorür ve HA2 moleküllerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.



Şekil 5.9: HA2 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

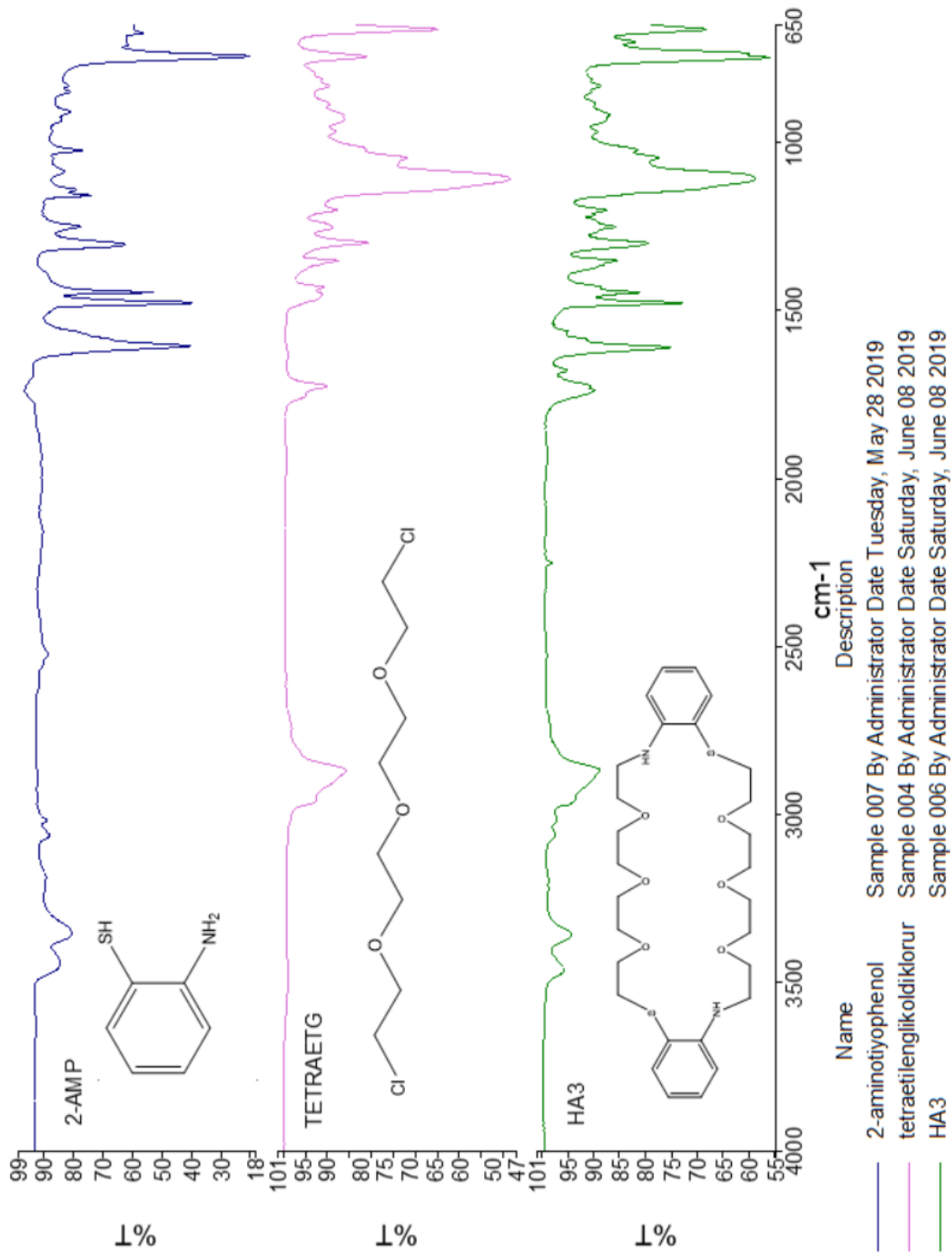


Şekil 5.10: HA2 molekülüne ait MS-MS spektrumu.

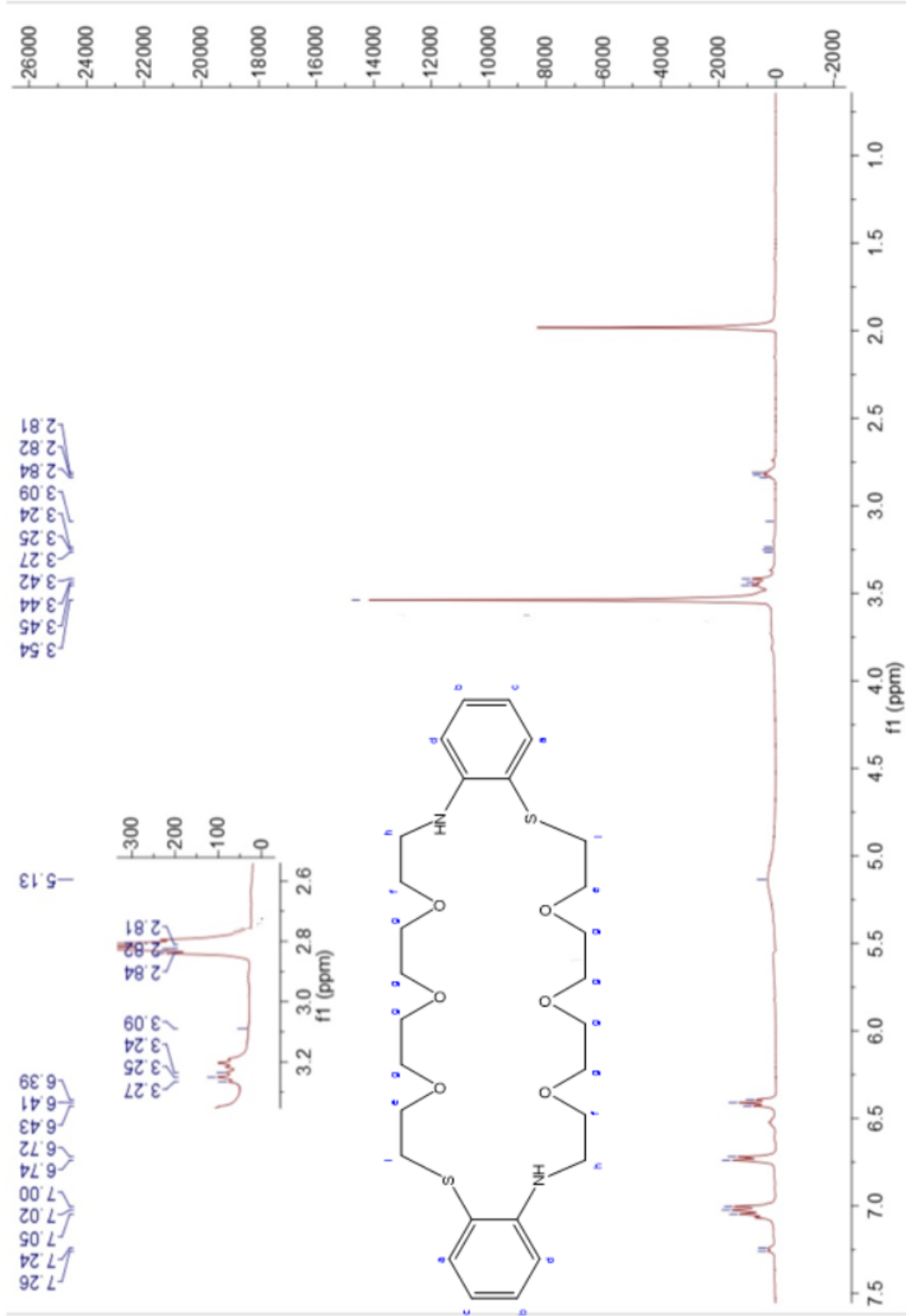


| Name | Description |
|------|---|
| HA3 | Sample 006 By Administrator Date Saturday, June 08 2019 |

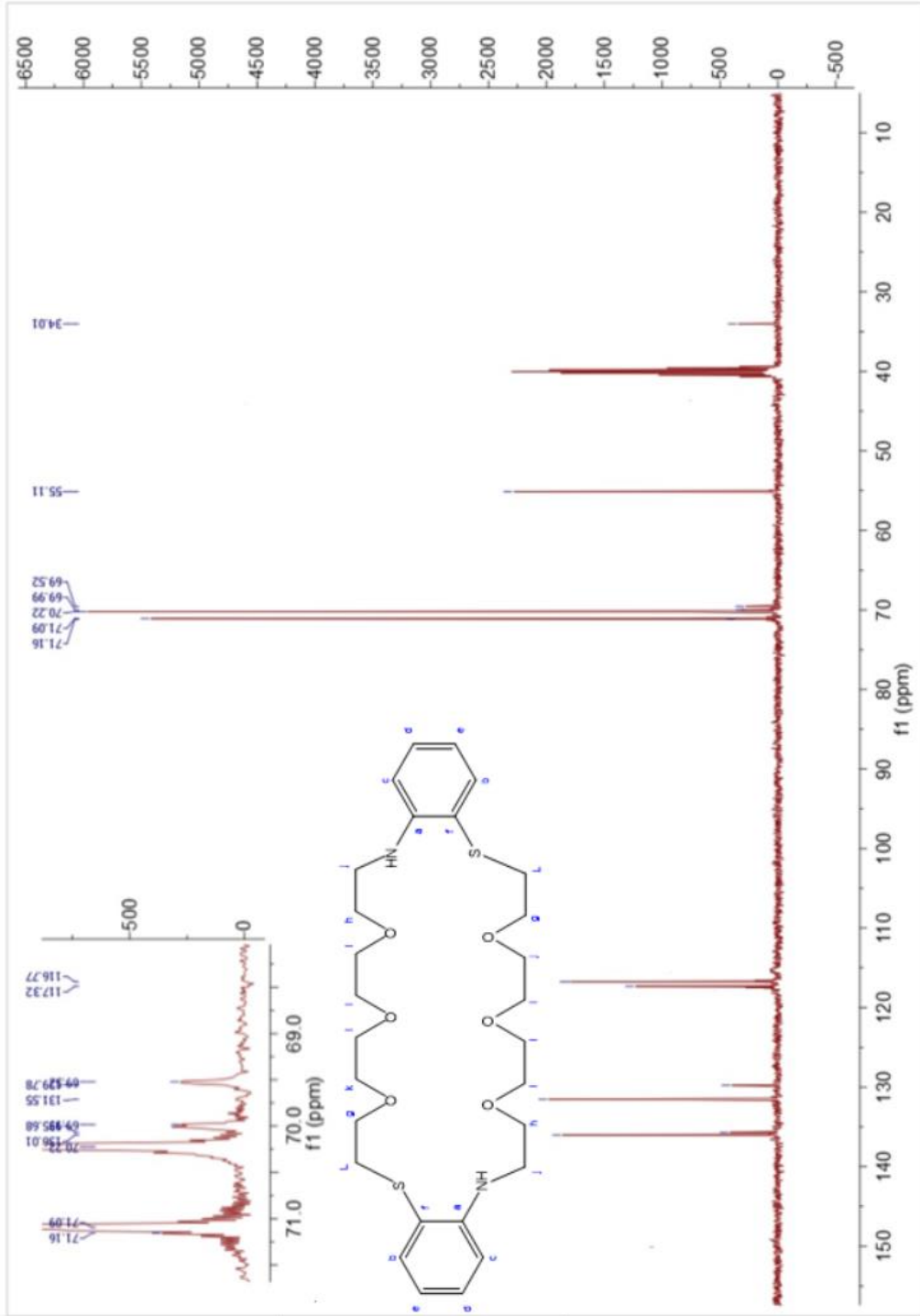
Şekil 5.11: HA3 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 5.12: 2-aminioyofenol, tetraetilenglikoliklorür ve HA3 moleküllerinin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumu.

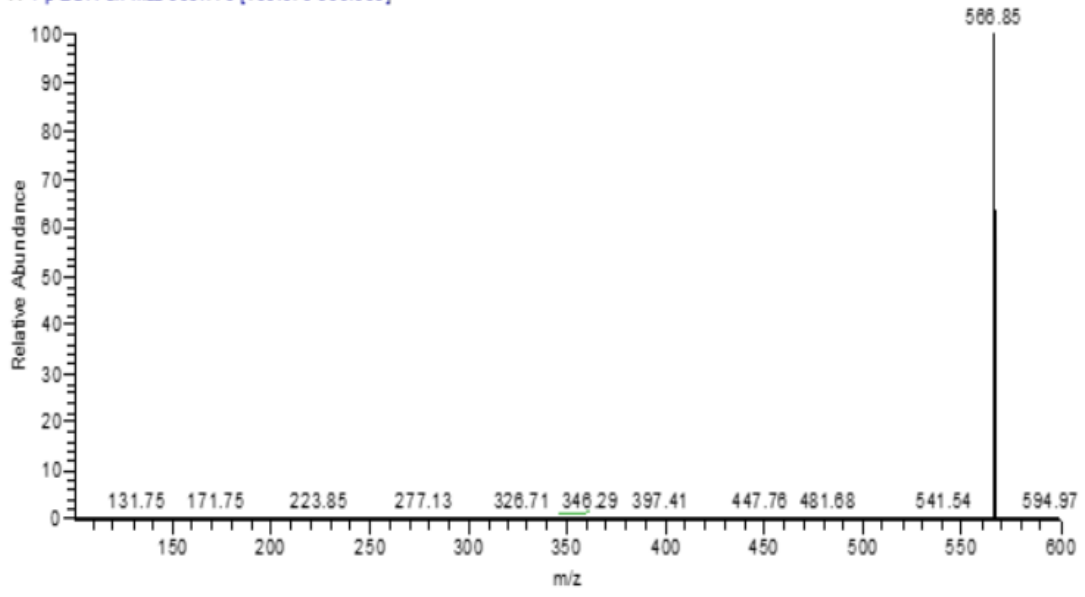


Şekil 5.13: HA3 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.

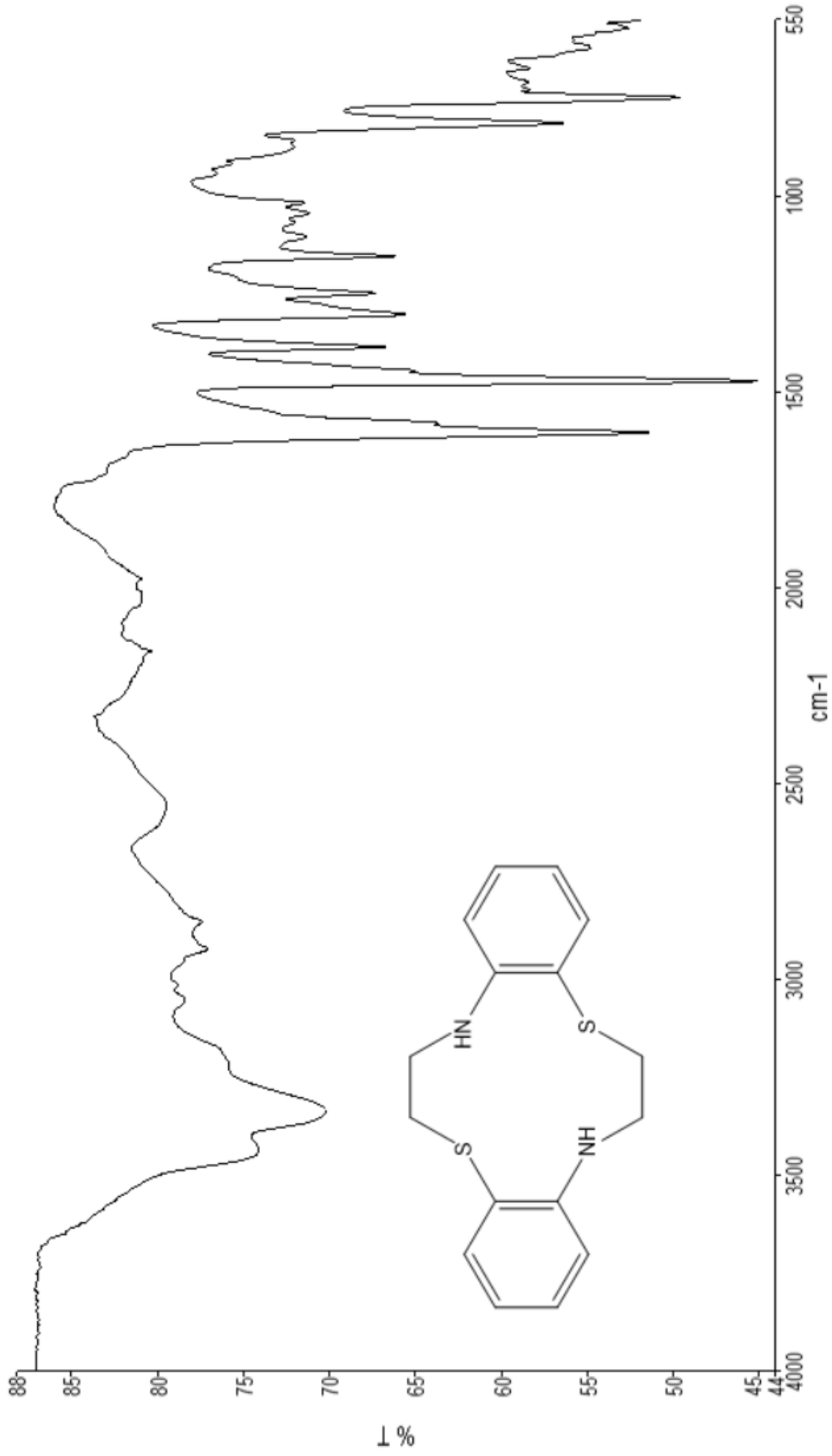


Şekil 5.14: HA3 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

HAD-5-1 #43 RT: 0.13 AV: 1 NL: 6.76E4
T: + p ESI Full ms2 566.770 [100.070-600.000]

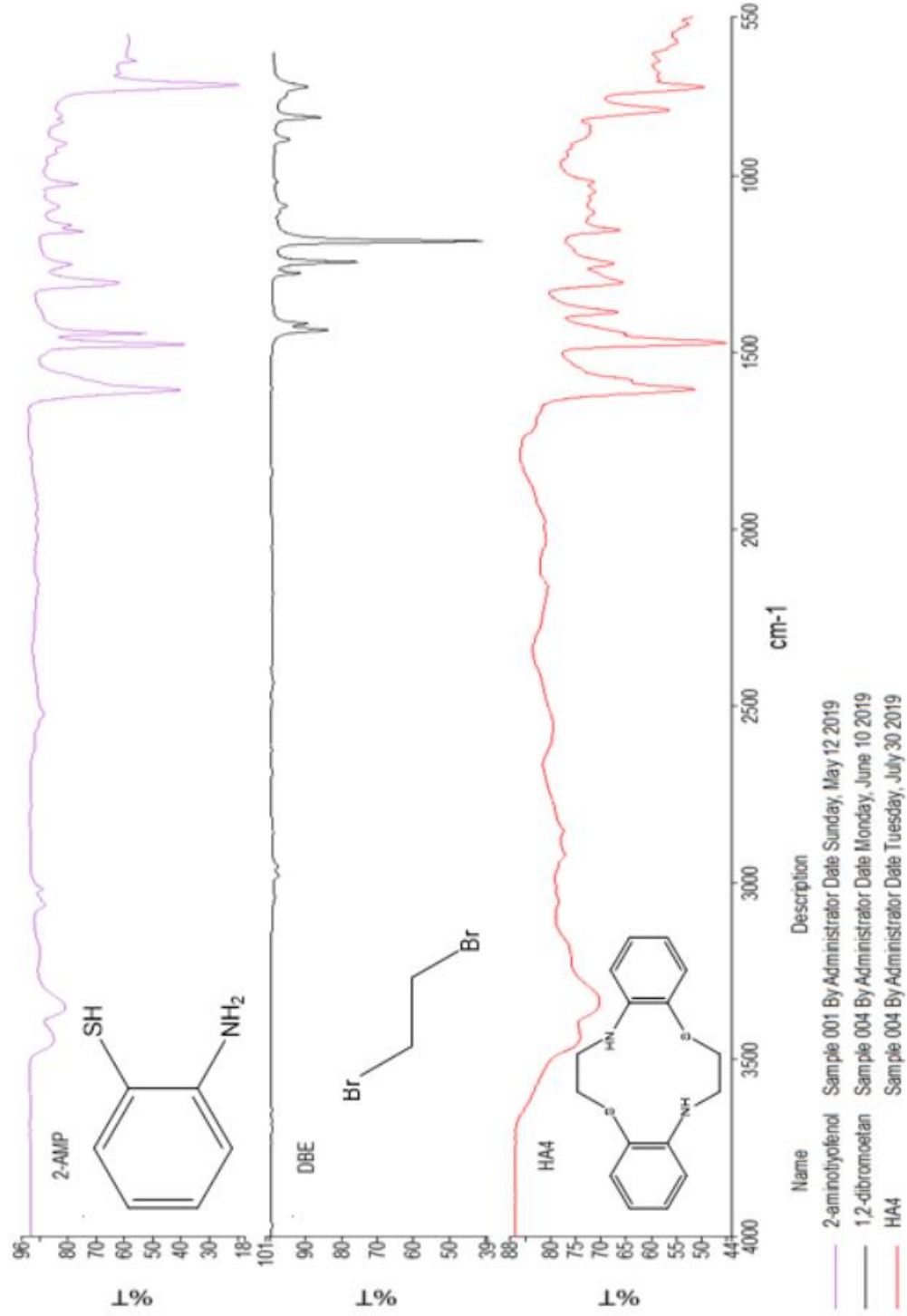


Şekil 5.15: HA3 molekülüne ait MS/MS spektrumu.

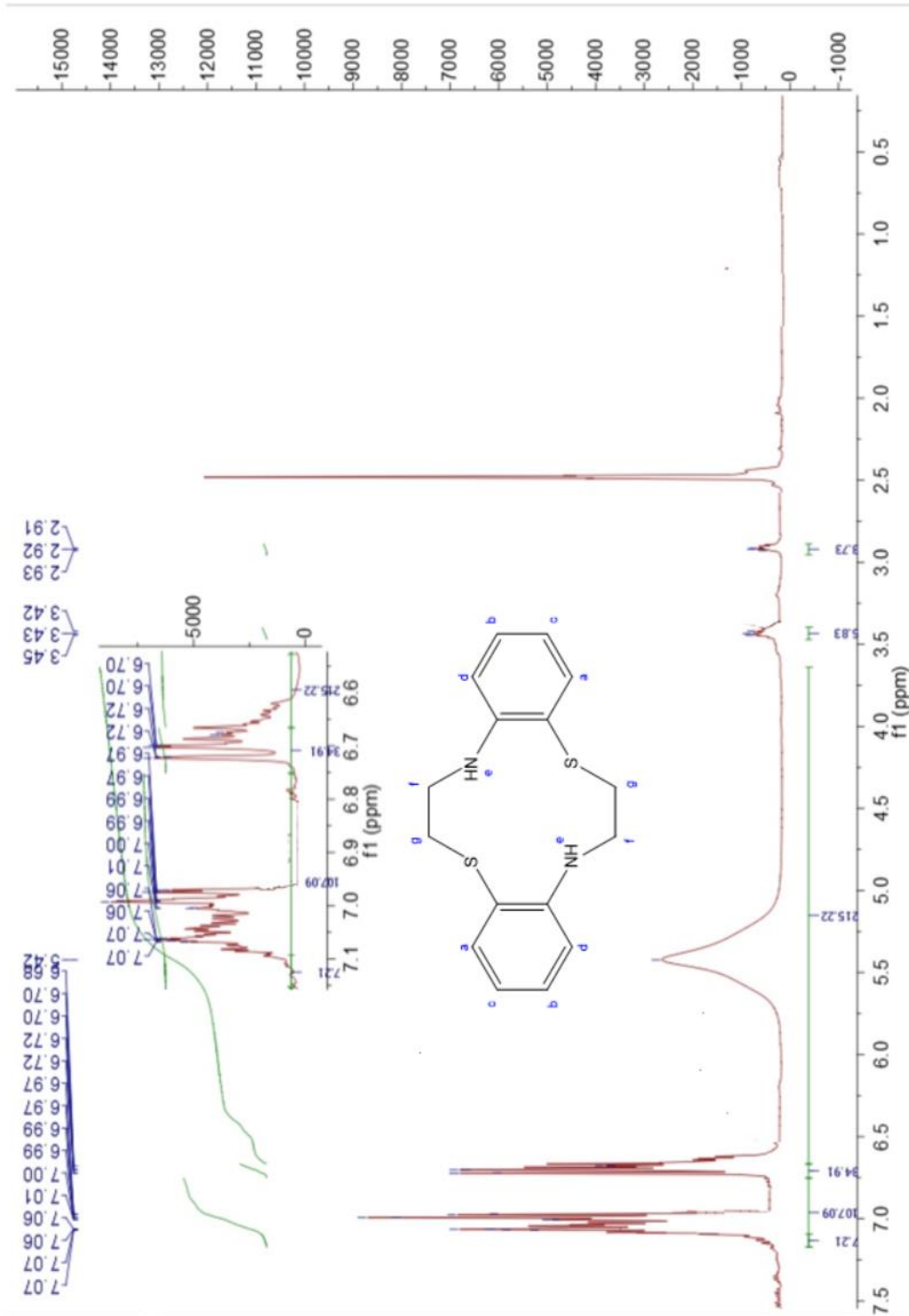


| Name | Description |
|------|--|
| HA4 | Sample 004 By Administrator Date Tuesday, July 30 2019 |

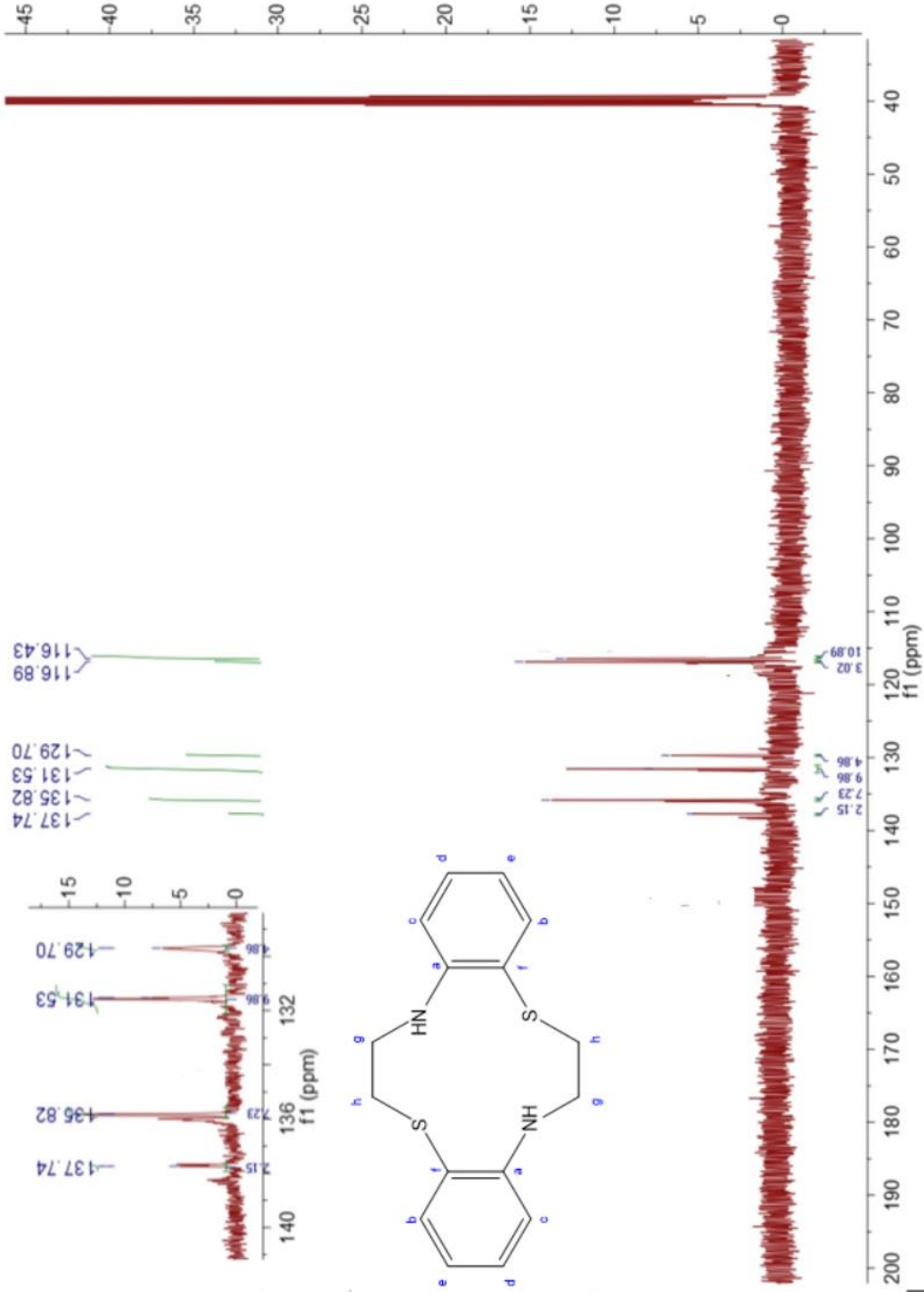
Şekil 5.16: HA4 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 5.17: : 2-aminotylenol, 1,2-dibromoetan ve HA4 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

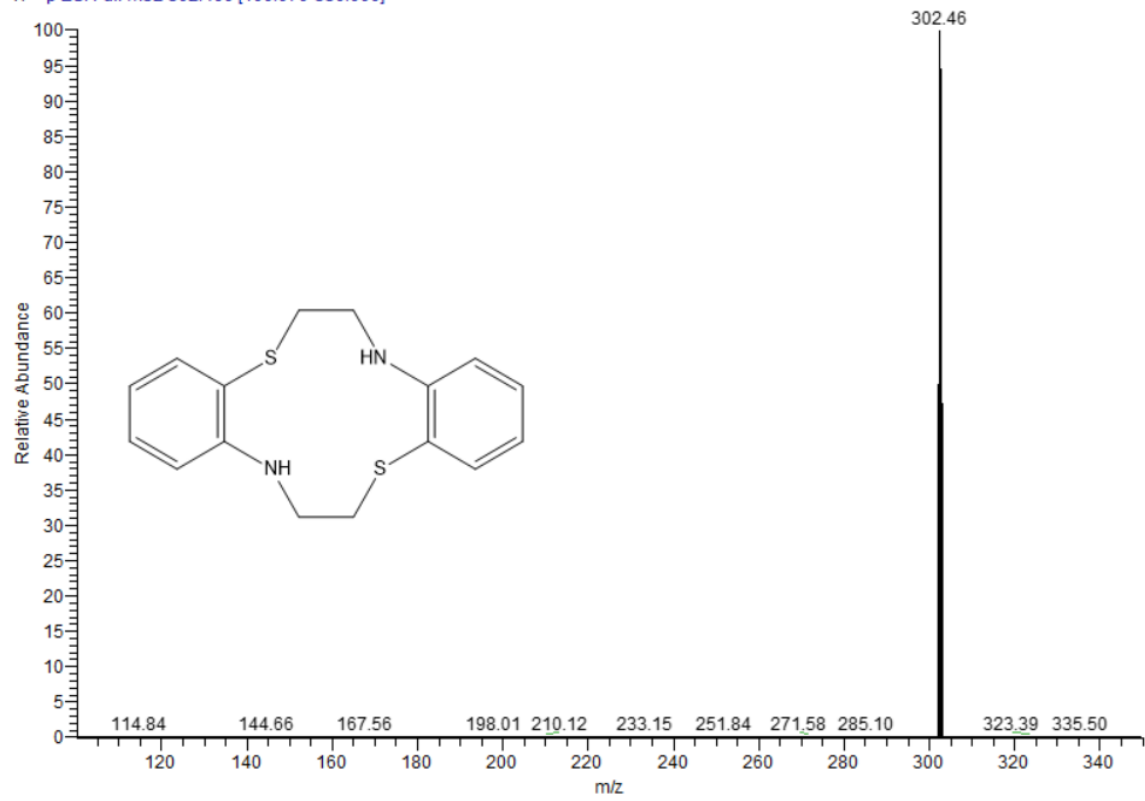


Şekil 5.18: HA4 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.

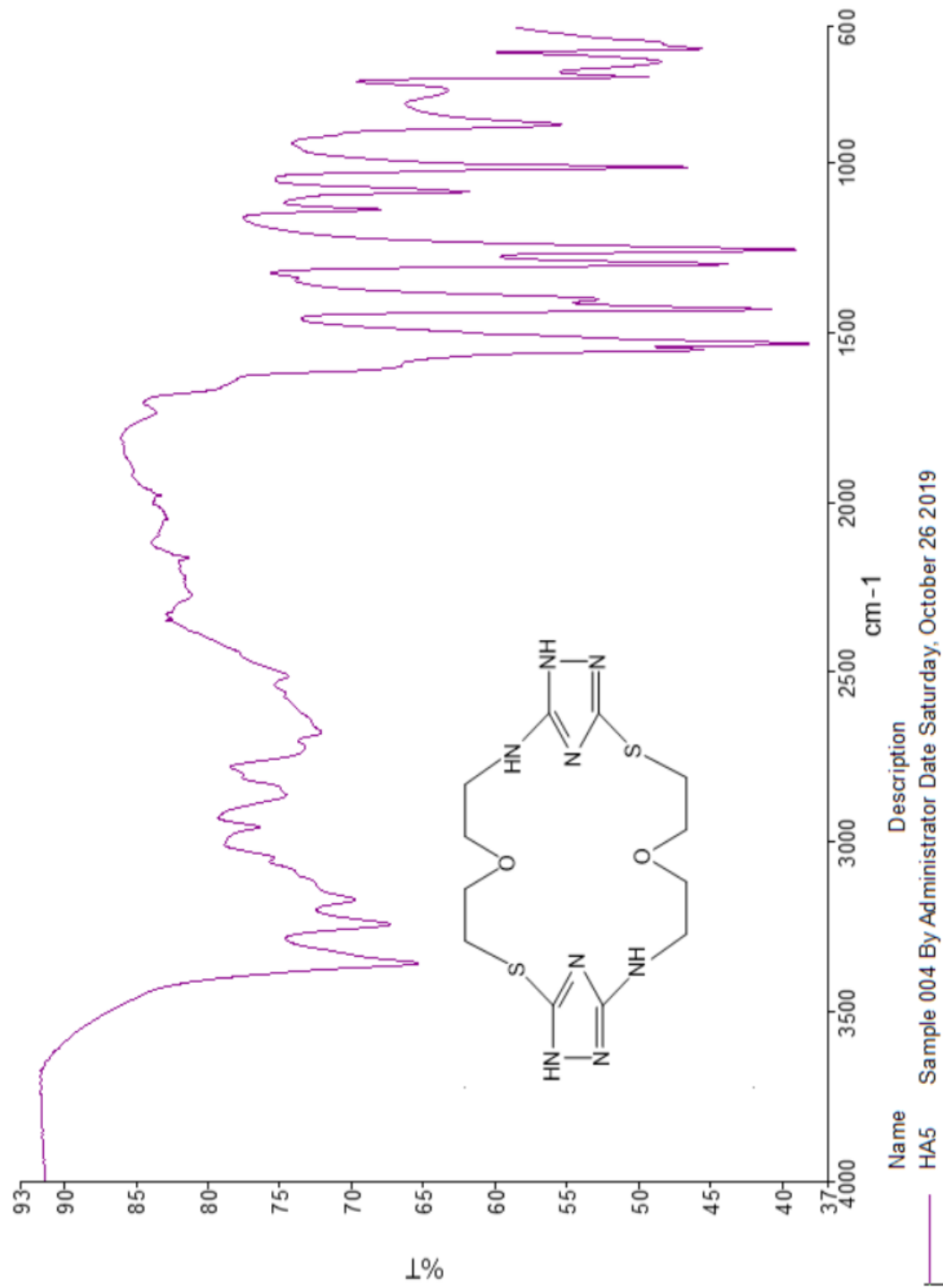


Şekil 5.19: HA4 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

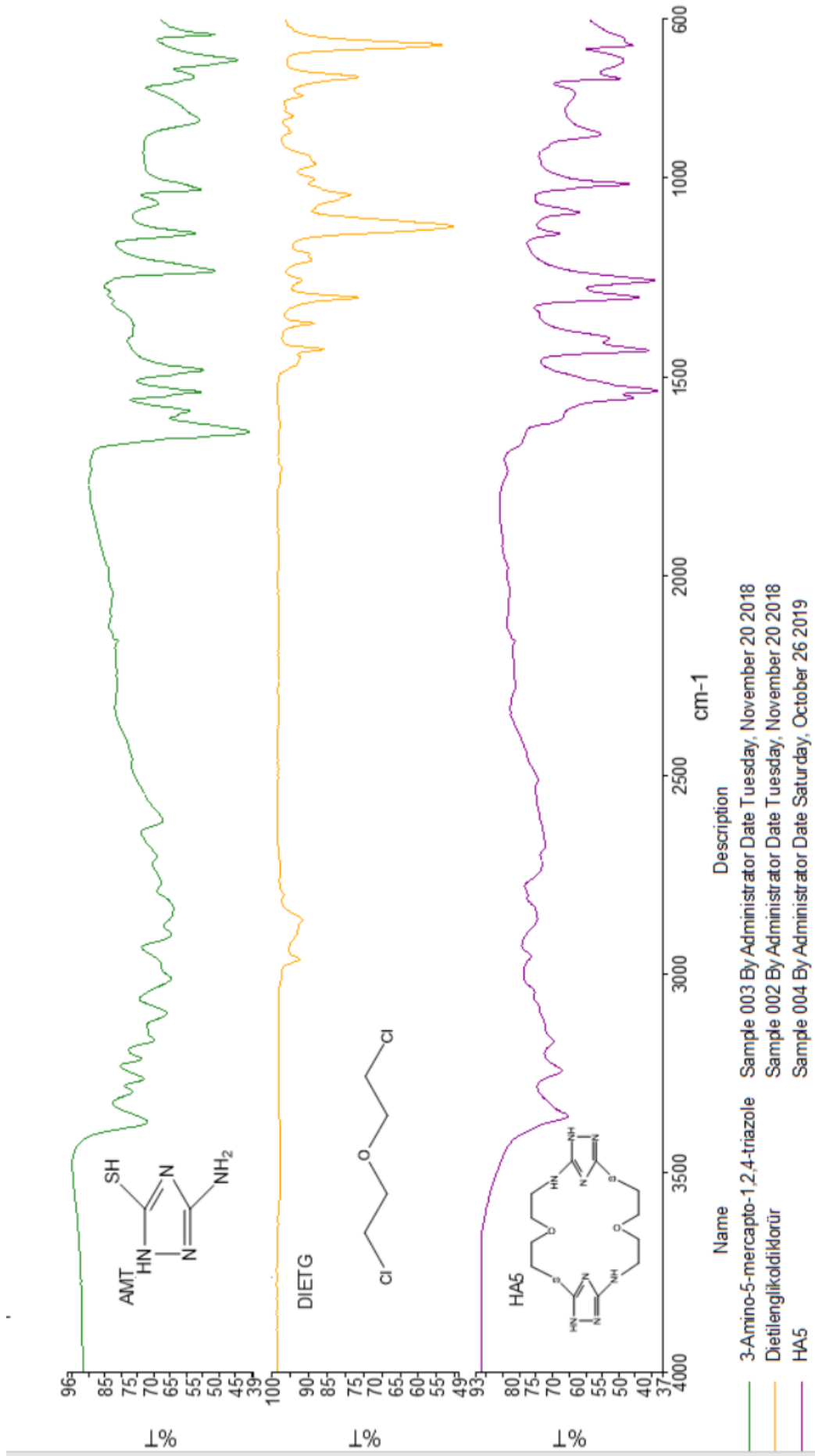
HA4_1 #33 RT: 0.13 AV: 1 NL: 1.79E5
T: + p ESI Full ms2 302.460 [100.070-350.000]



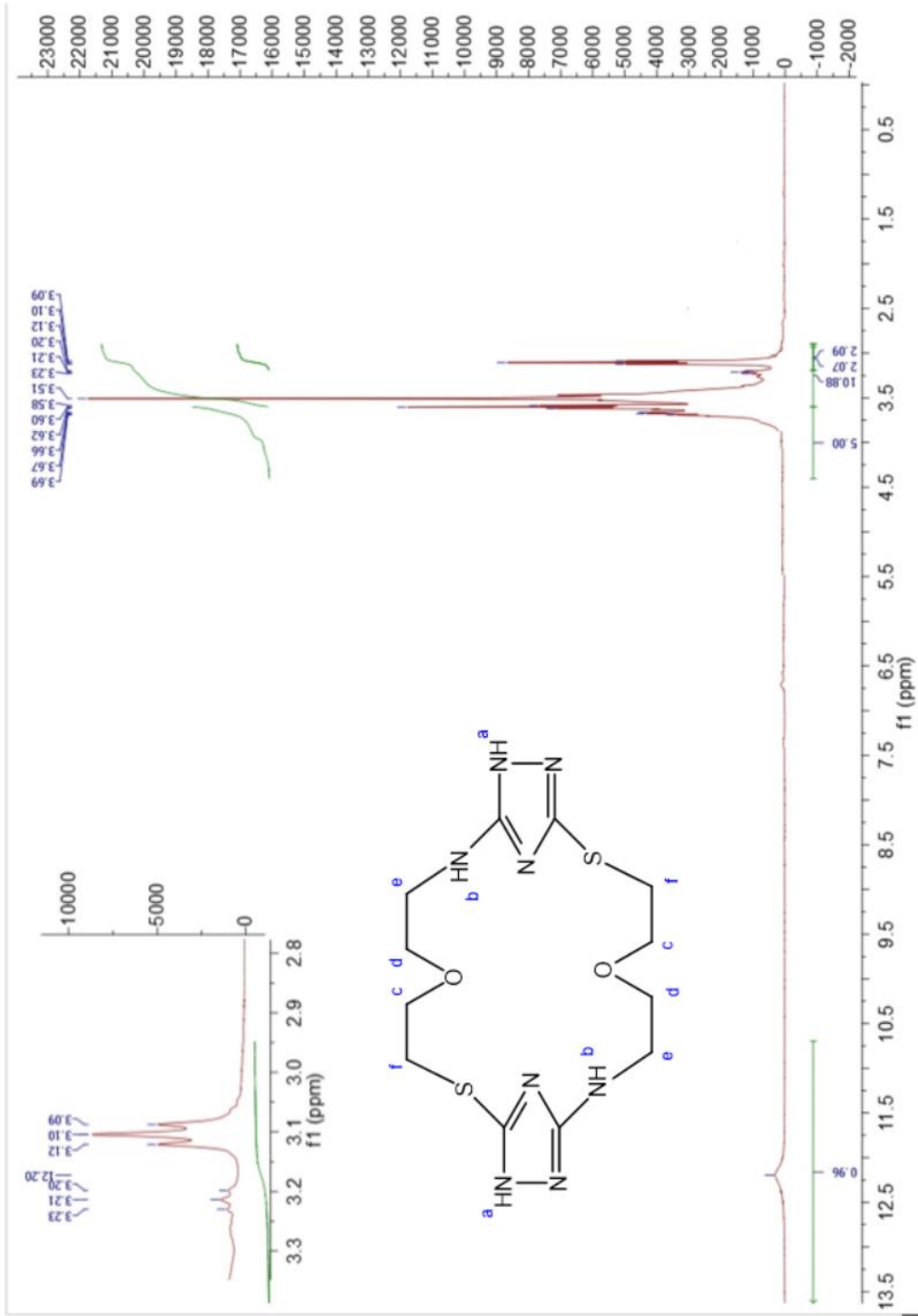
Şekil 5.20: HA4 molekülüne ait MS/MS spektrumu.



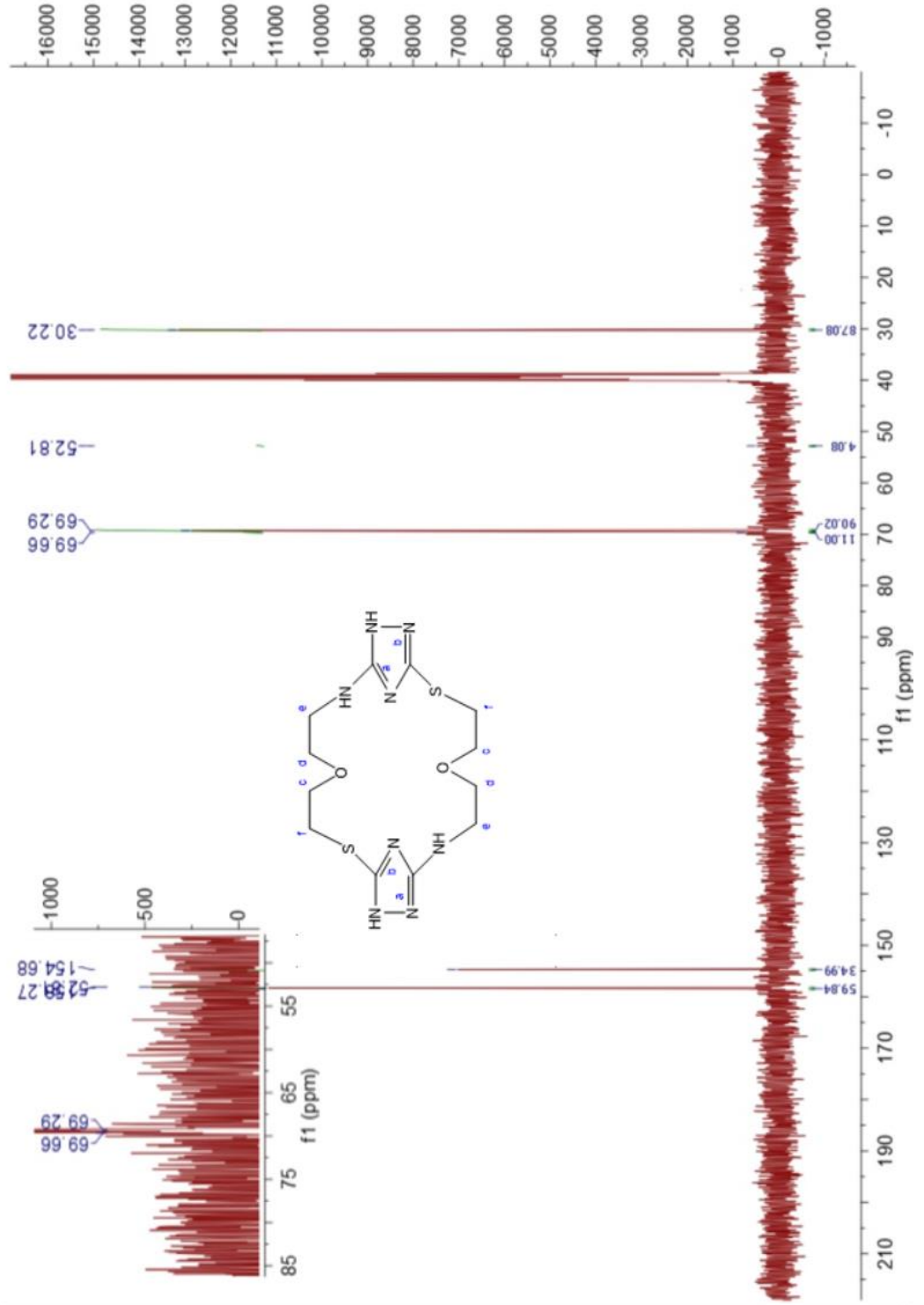
Şekil 5.21: HA5 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



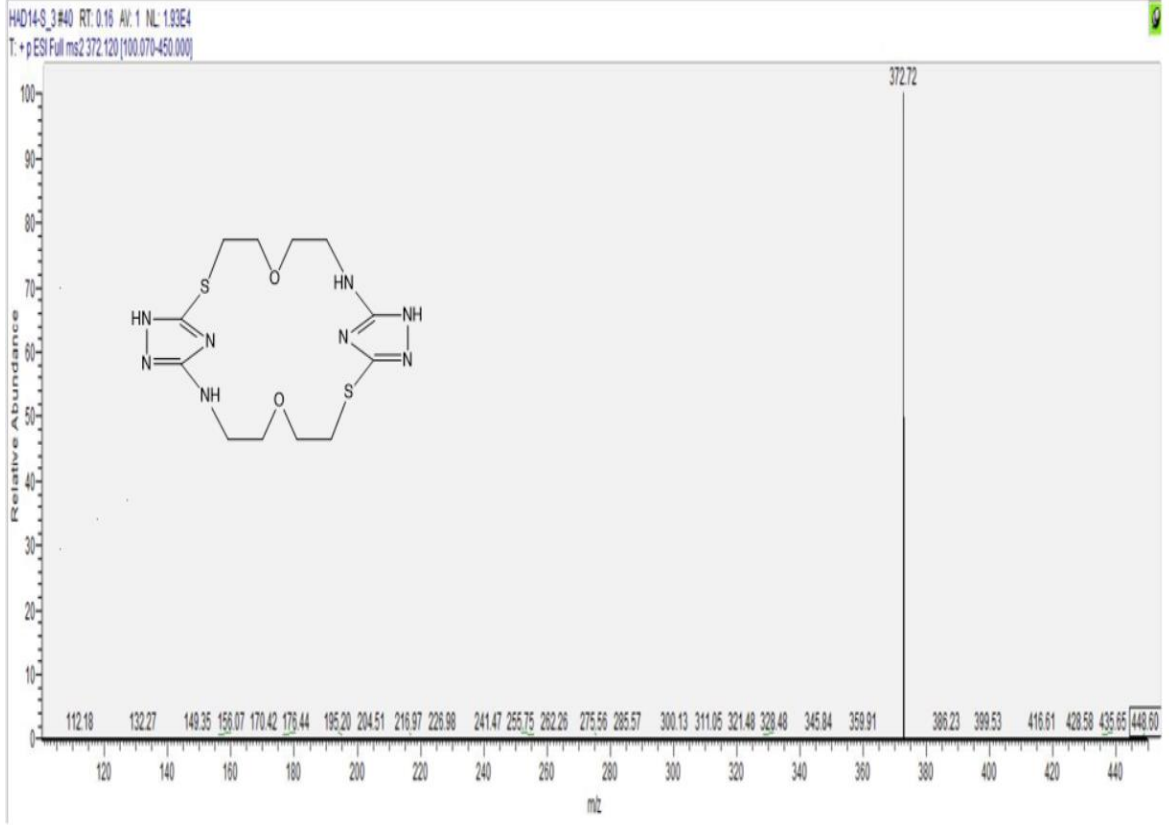
Şekil 5.22: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol ,dietilenglikoldiklorür ve HA5 molekülünün karşılaştırılmalı FT-IR spektrumu.



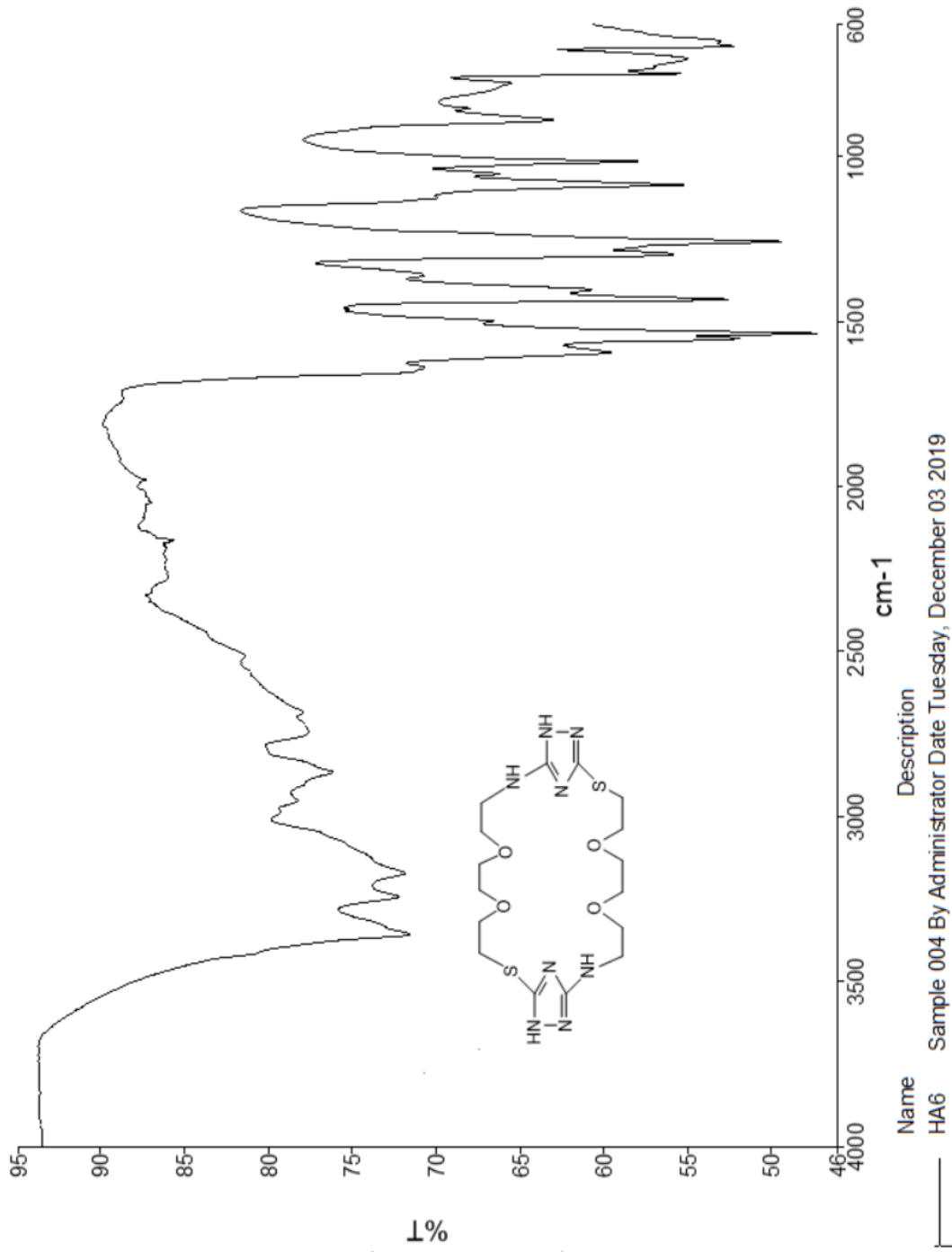
Şekil 5.23: HA5 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



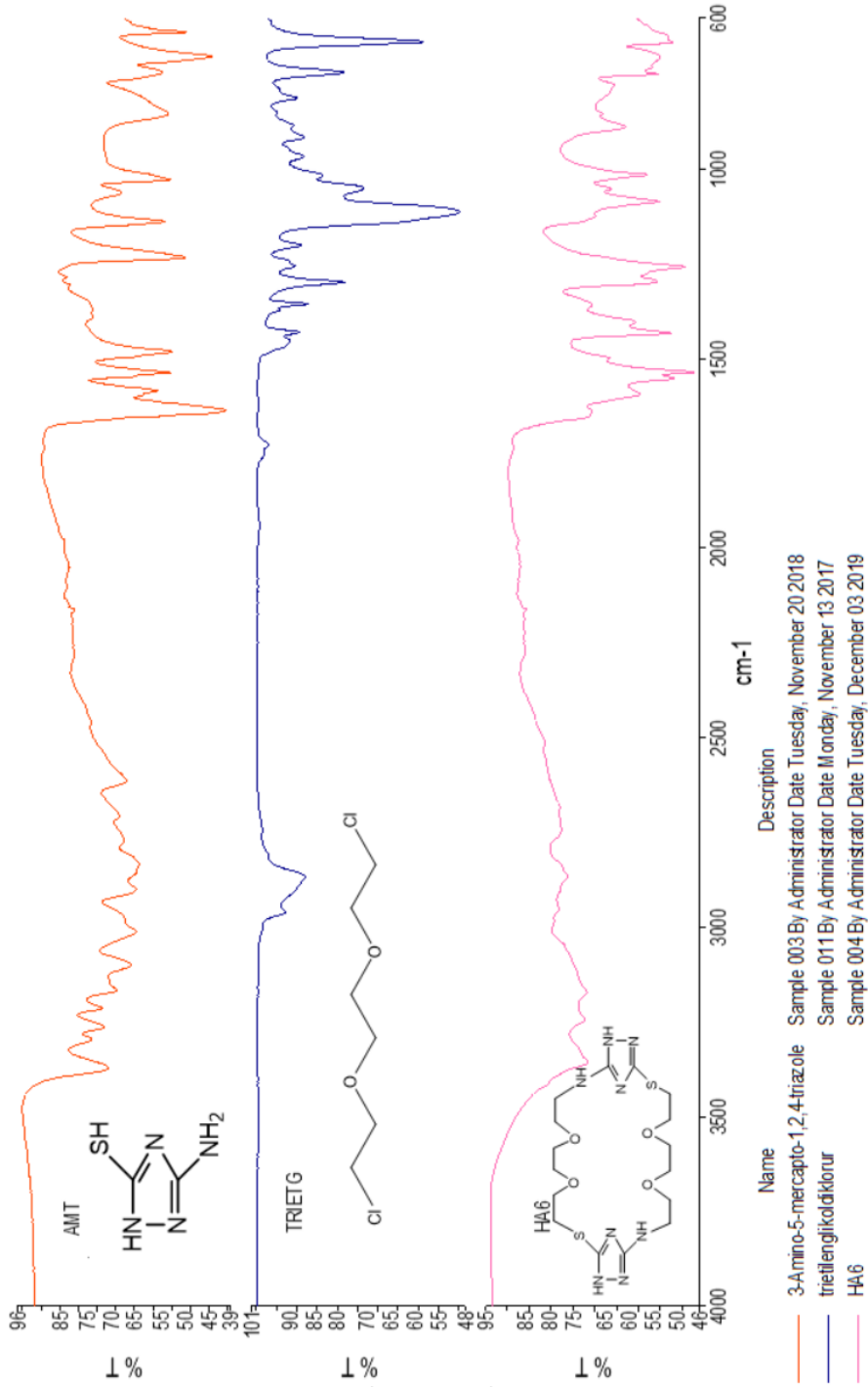
Şekil 5.24: HA5 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



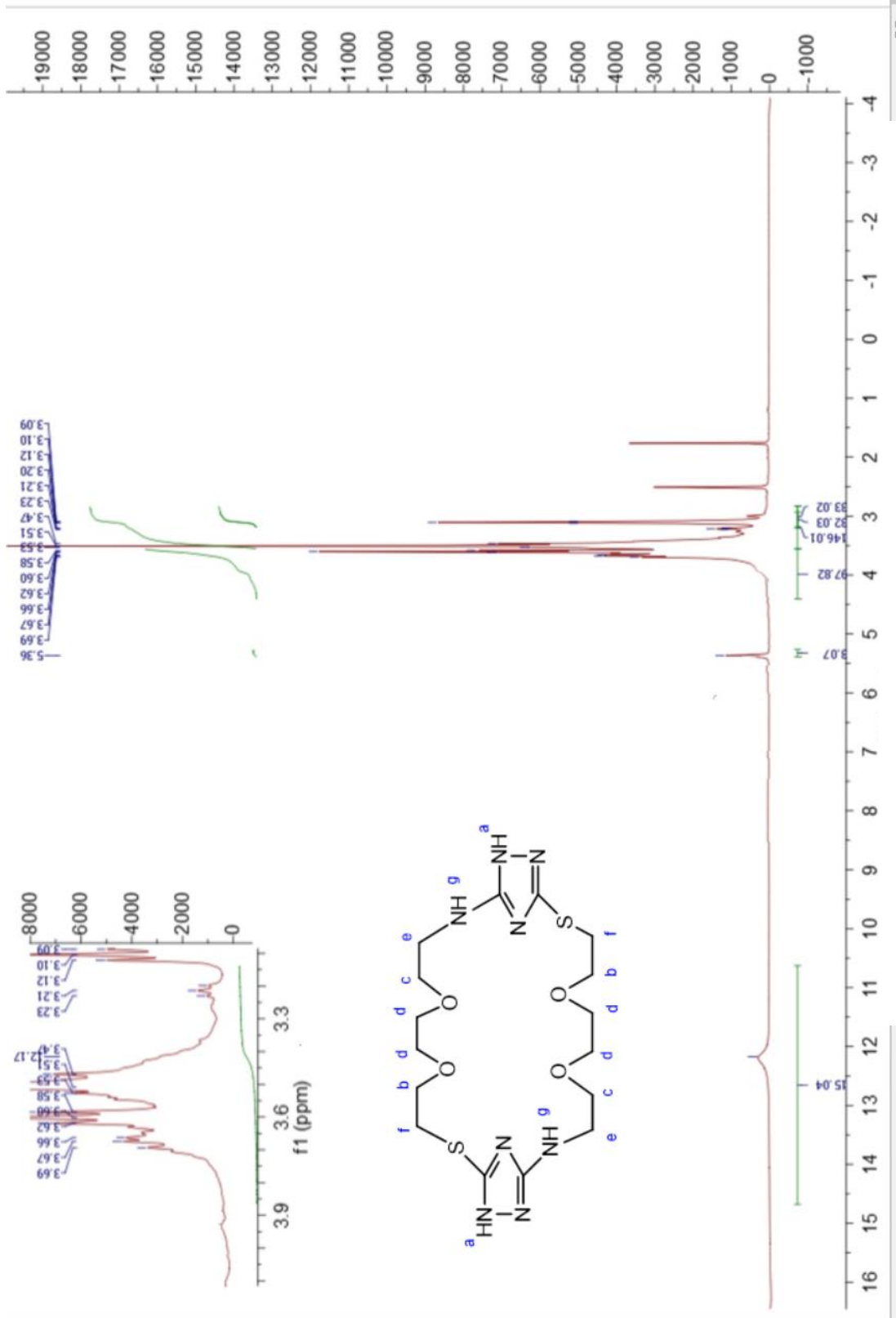
Şekil 5.25: HA5 molekülüne ait MS/MS spektrumu.



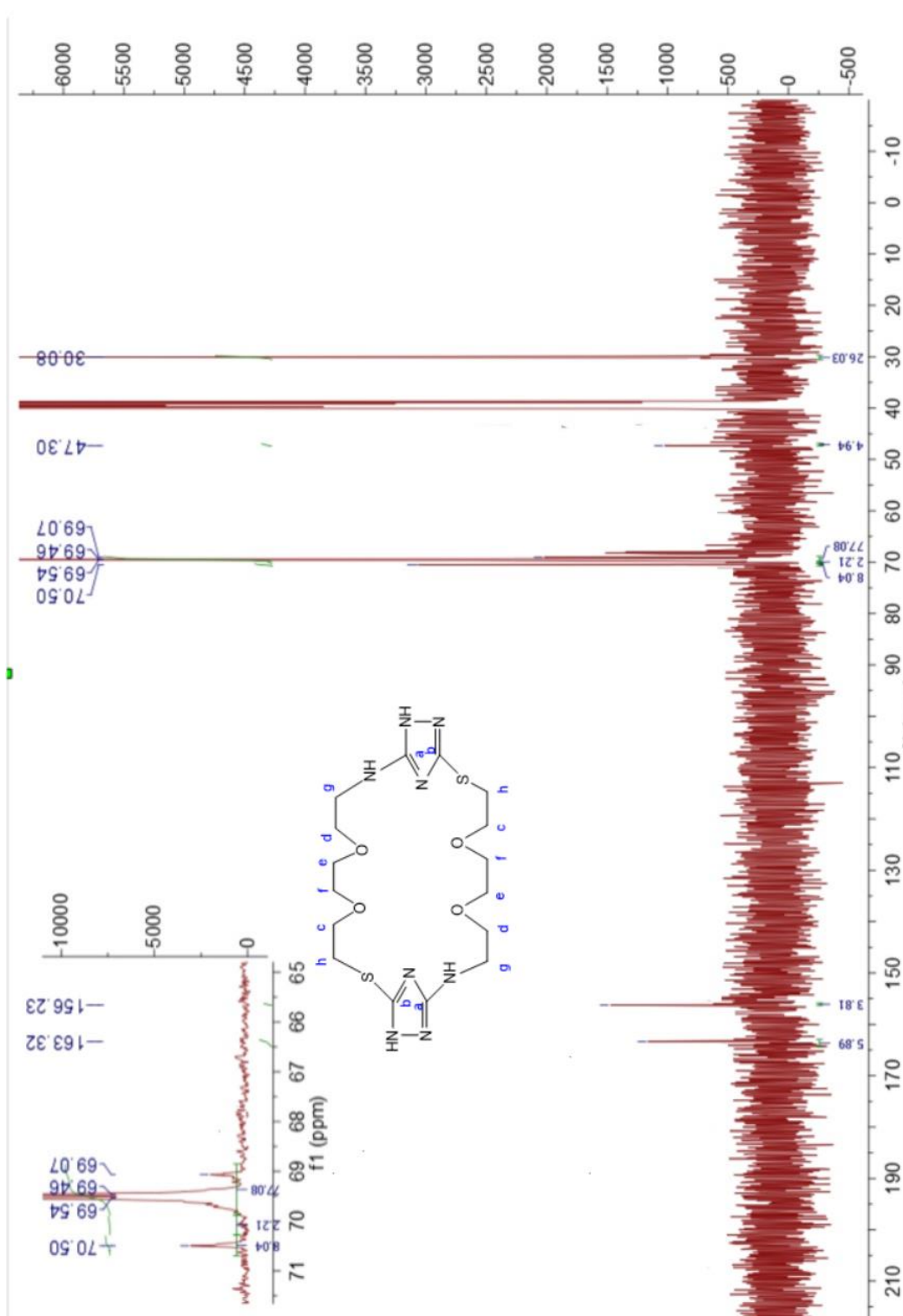
Şekil 5.26: HA6 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



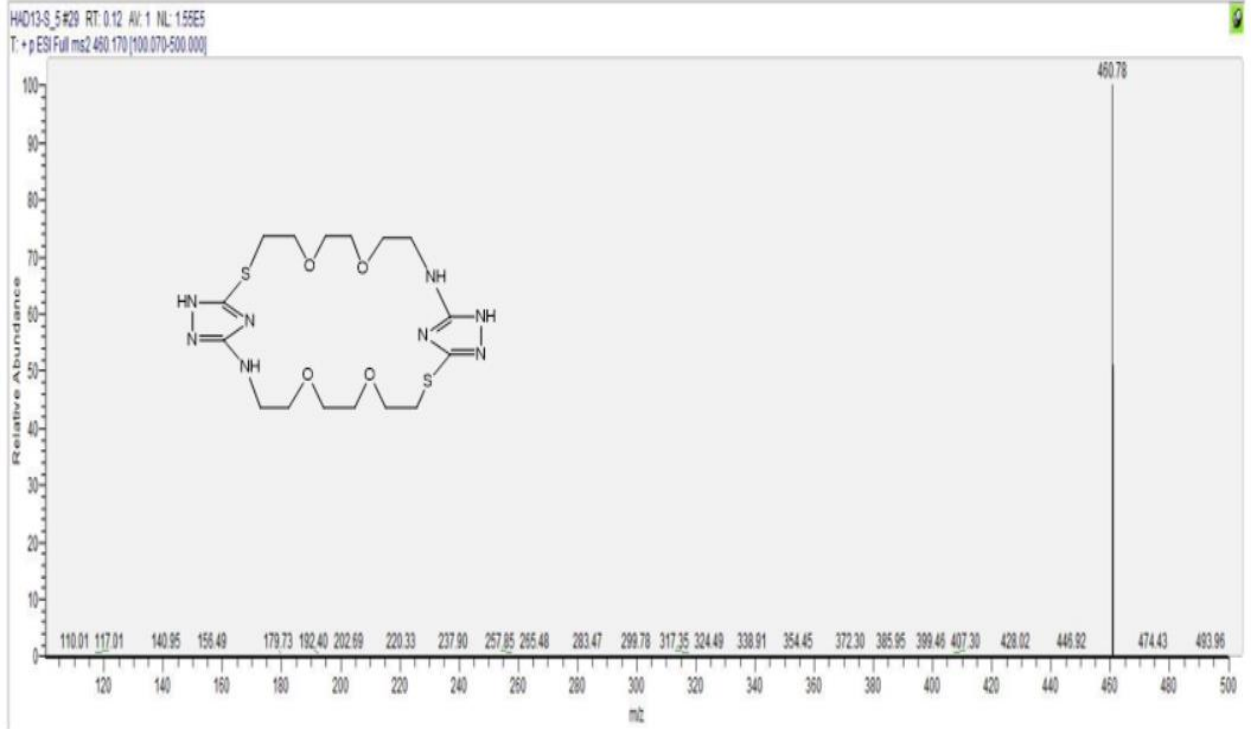
Şekil 5.27: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol, trietilenglikoldiklorür ve HA6 molekülünün karşılaştırılmalı FT-IR spektrumu.



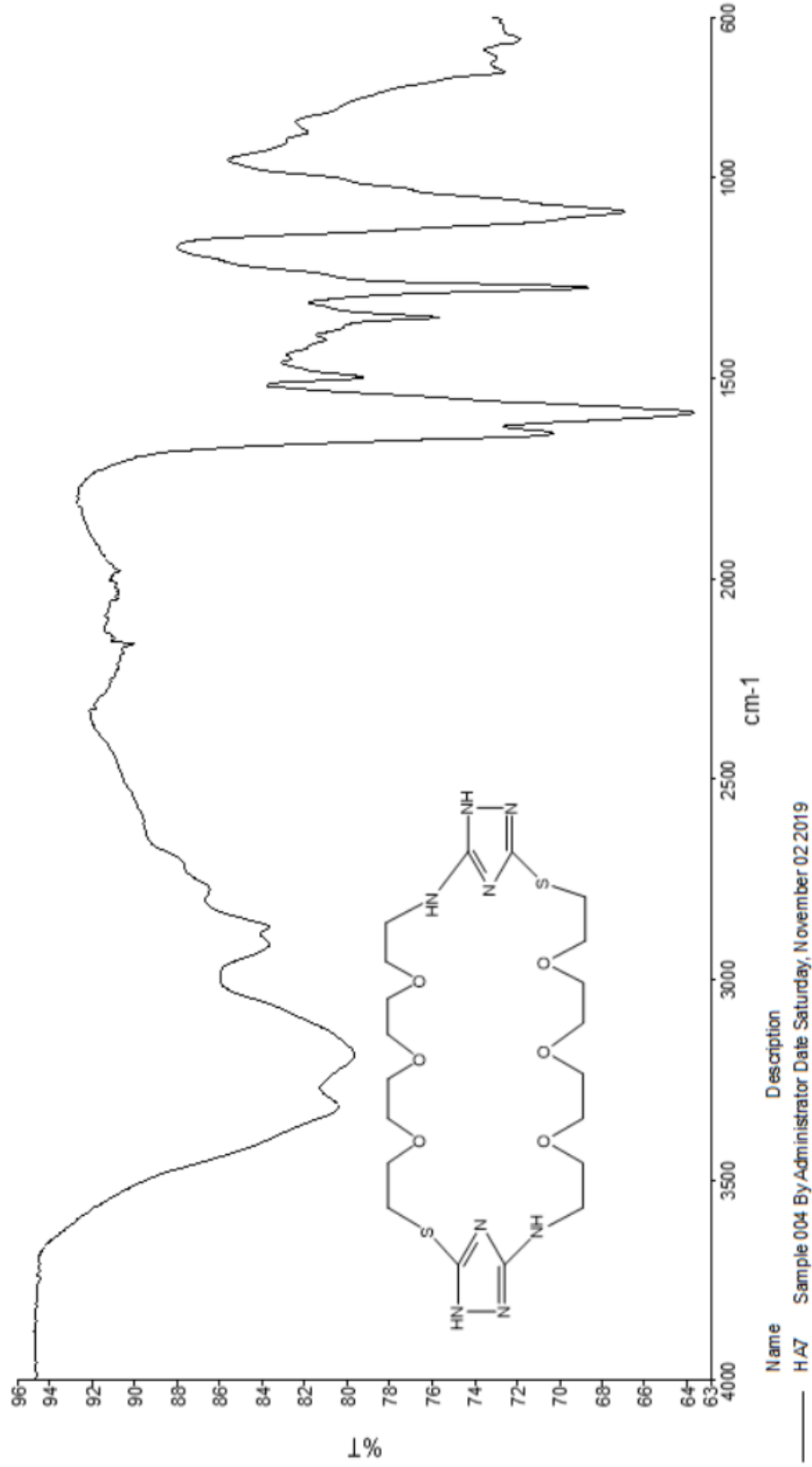
Şekil 5.28: HA6 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



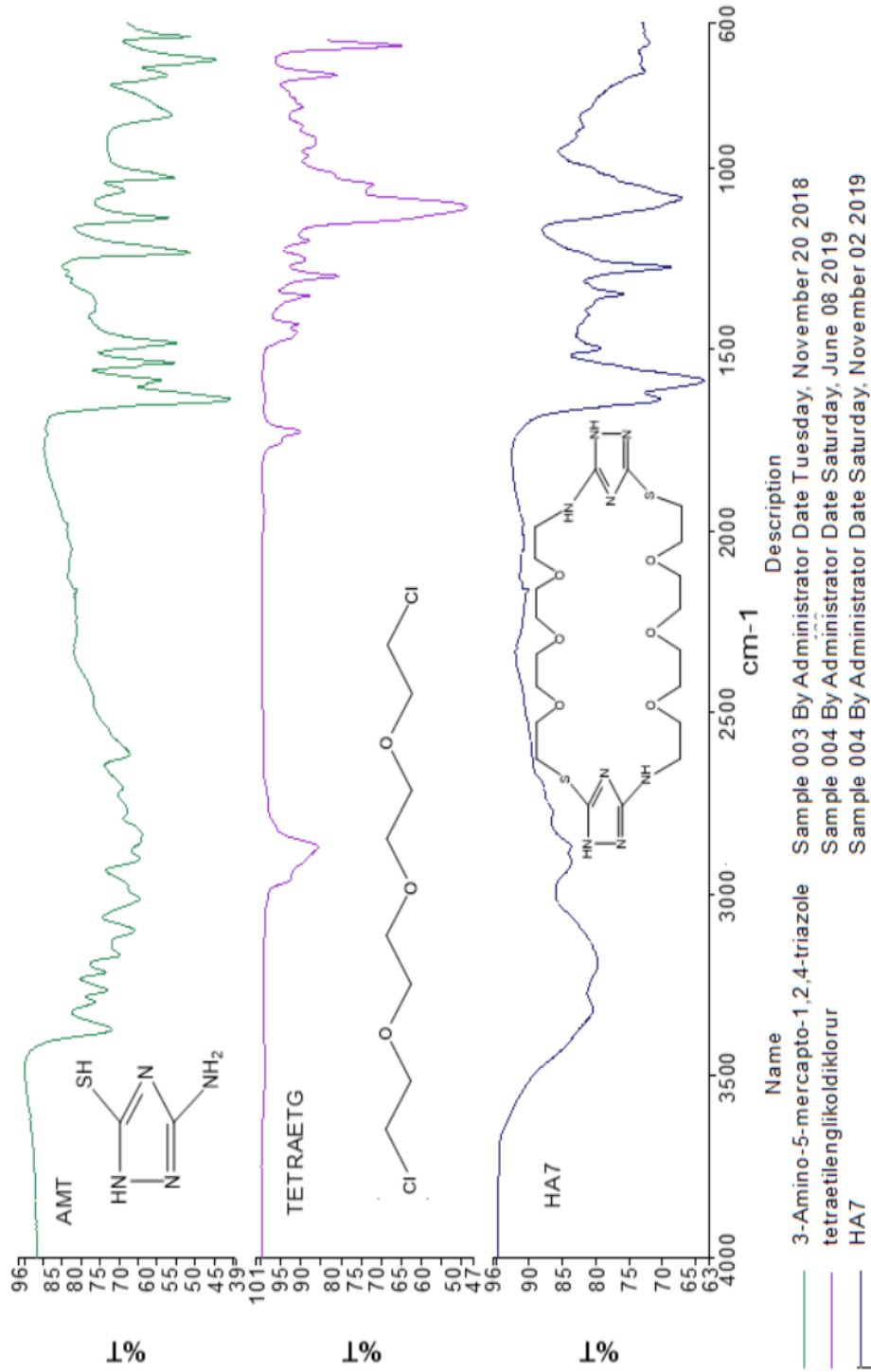
Şekil 5.29: HA6 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.



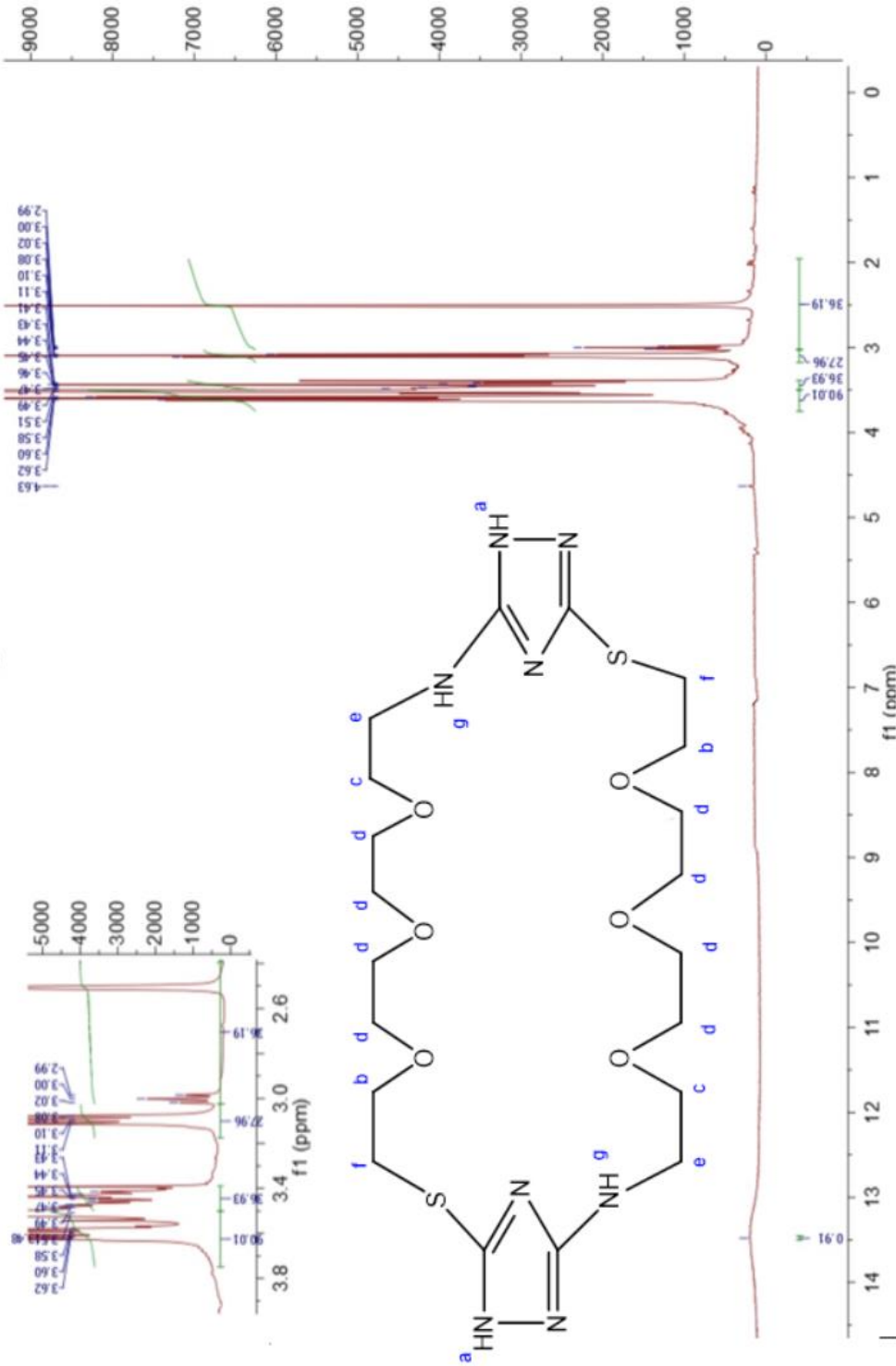
Şekil 5.30: HA6 molekülüne ait MS/MS spektrumu.



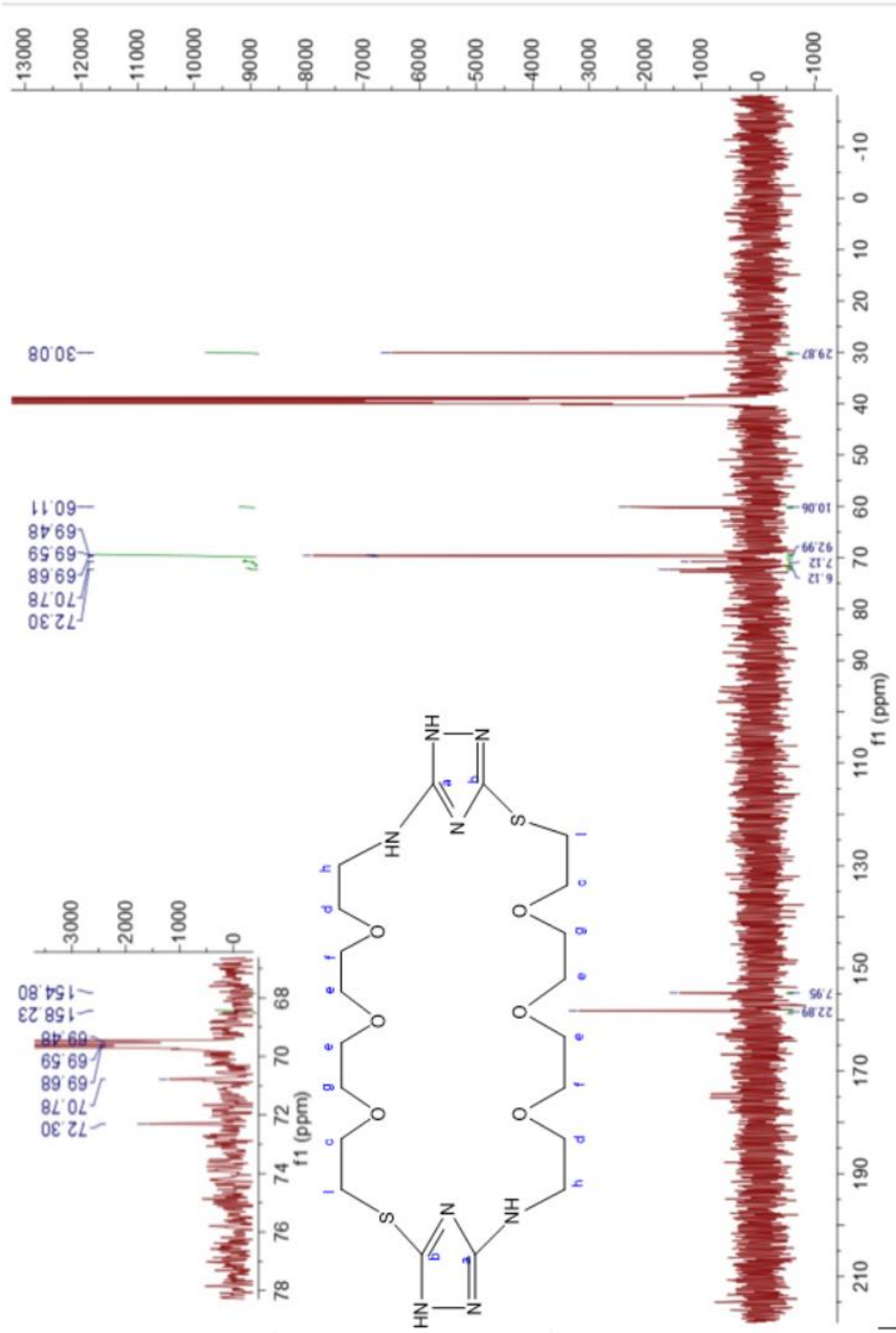
Şekil 5.31: HA7 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 5.32: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol ,tetraetilenglikoldiklorür ve HA7 moleküllerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

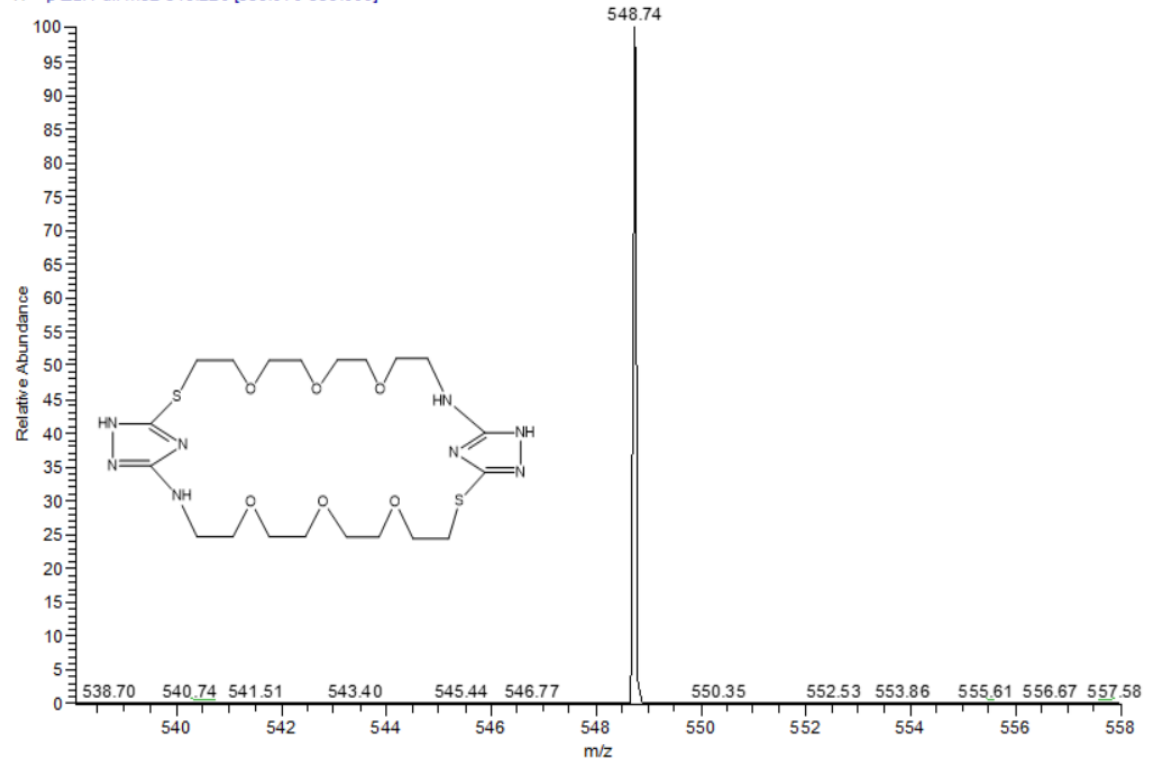


Şekil 5.33: HA7 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.

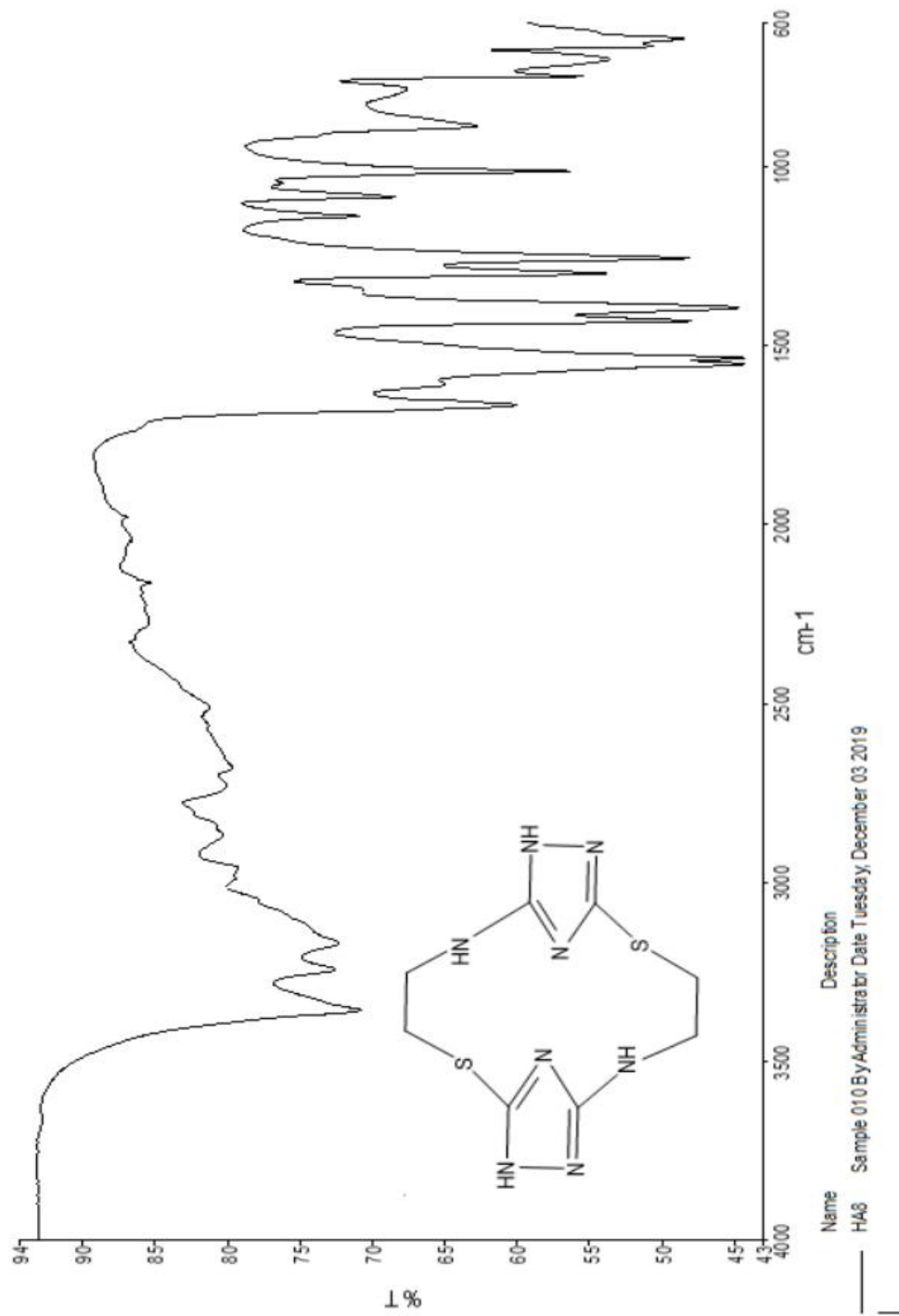


Şekil 5.34: HA7 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

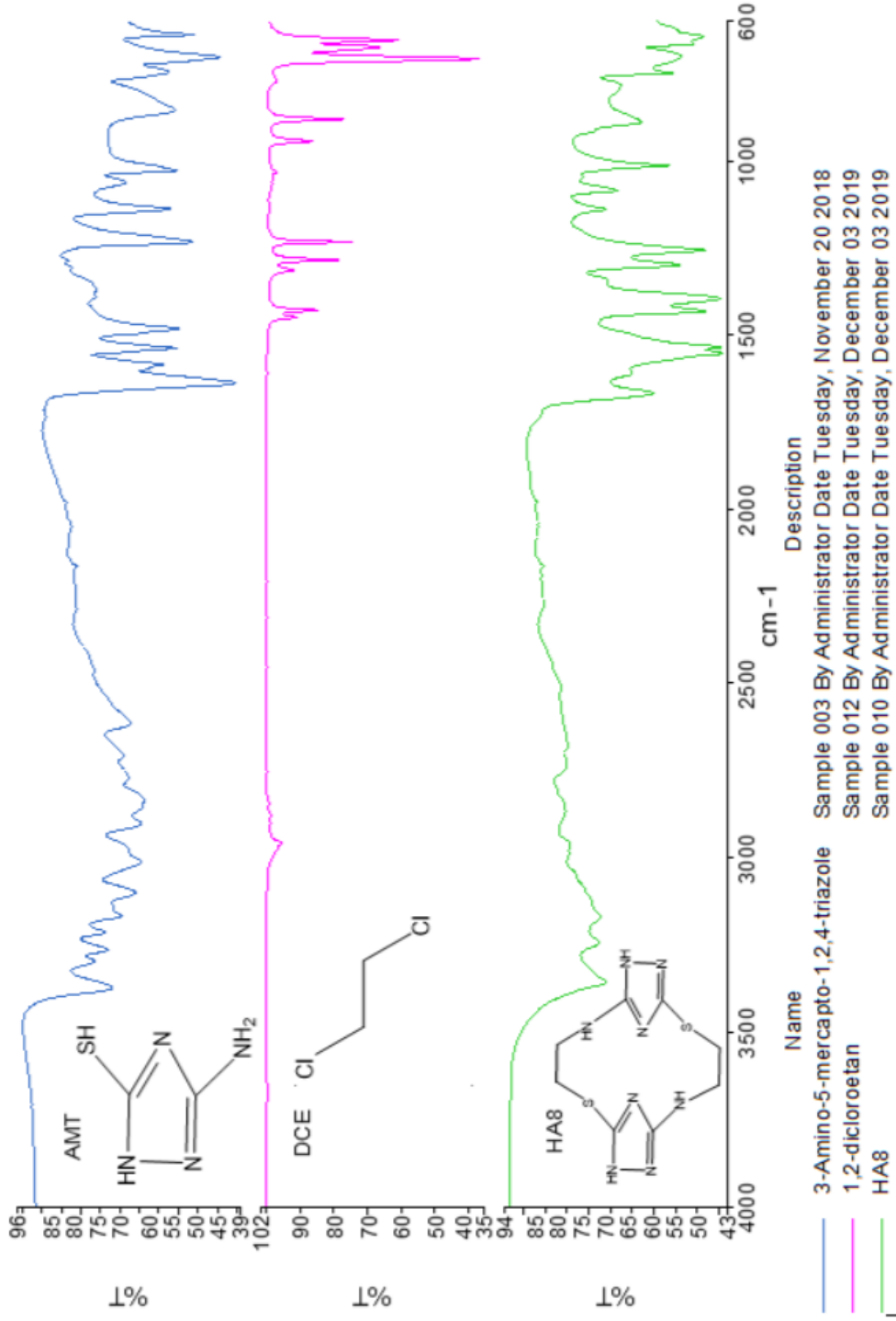
HAD18-S_191126133652 #19 RT: 0.07 AV: 1 NL: 5.71E3
T: + p ESI Full ms2 548.220 [538.070-558.000]



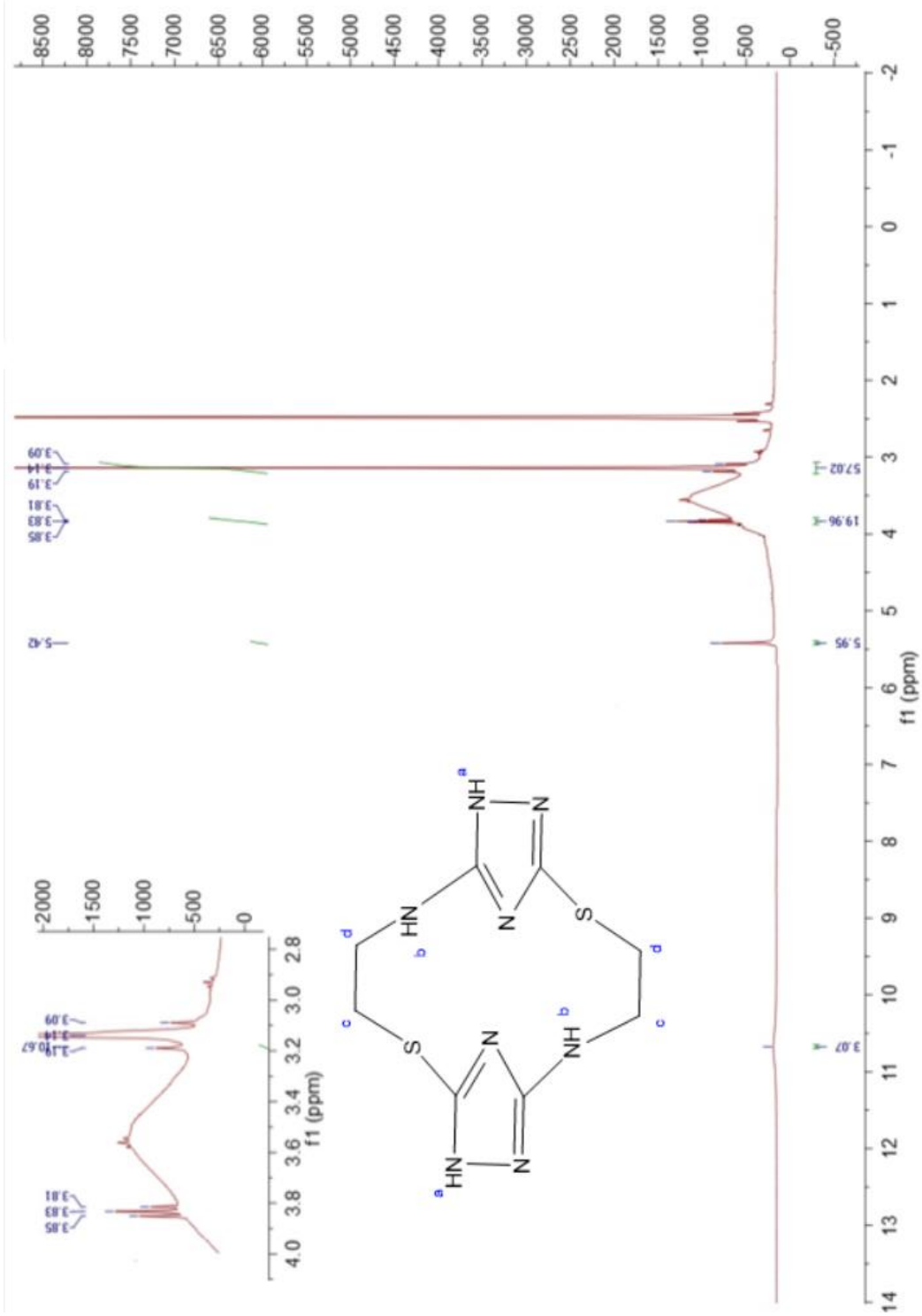
Şekil 5.35: HA7 molekülüne ait MS/MS spektrumu.



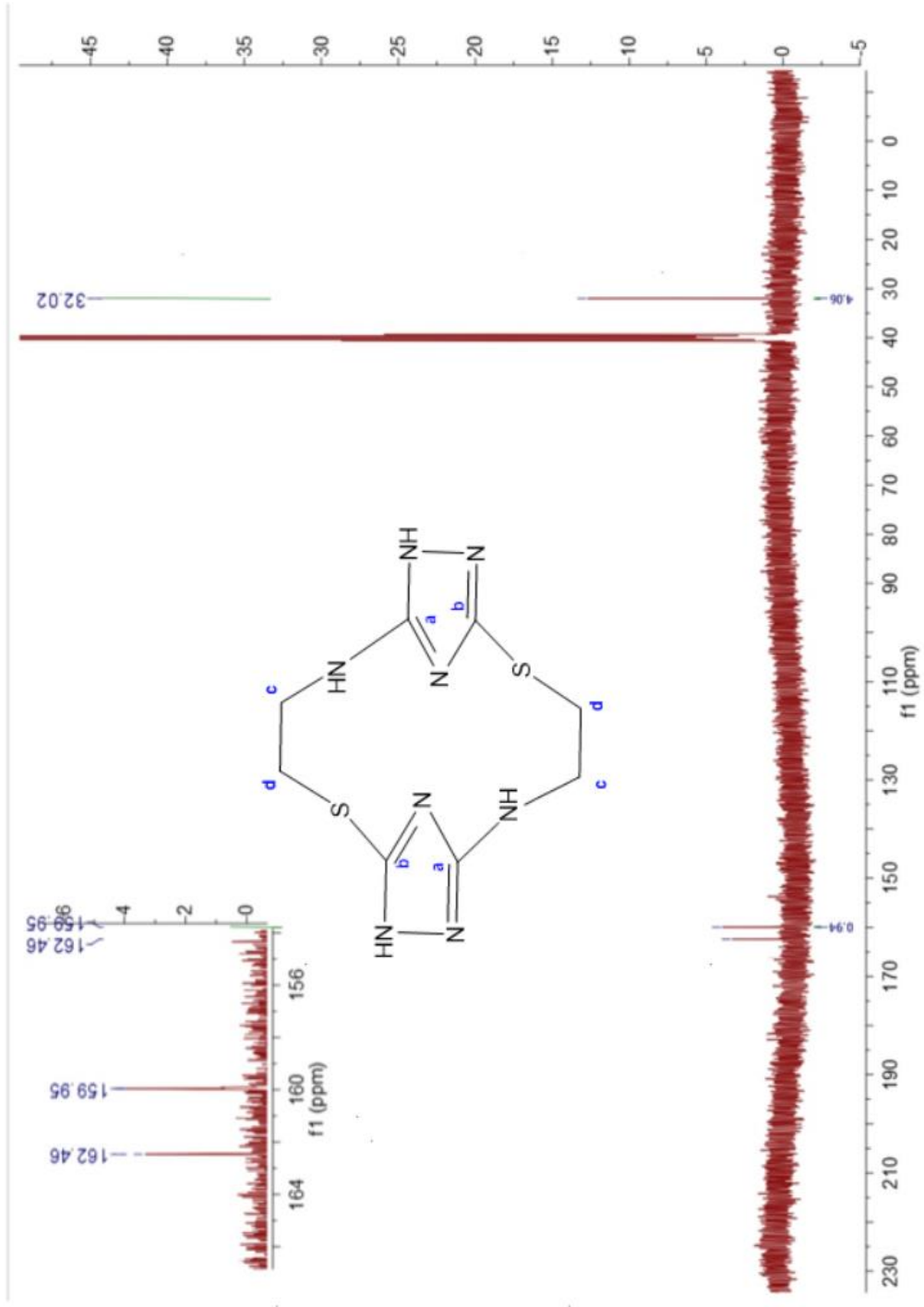
Şekil 5.36: HA8 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 5.37: 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol, 1-2, dikloroetan ve HA8 moleküllerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

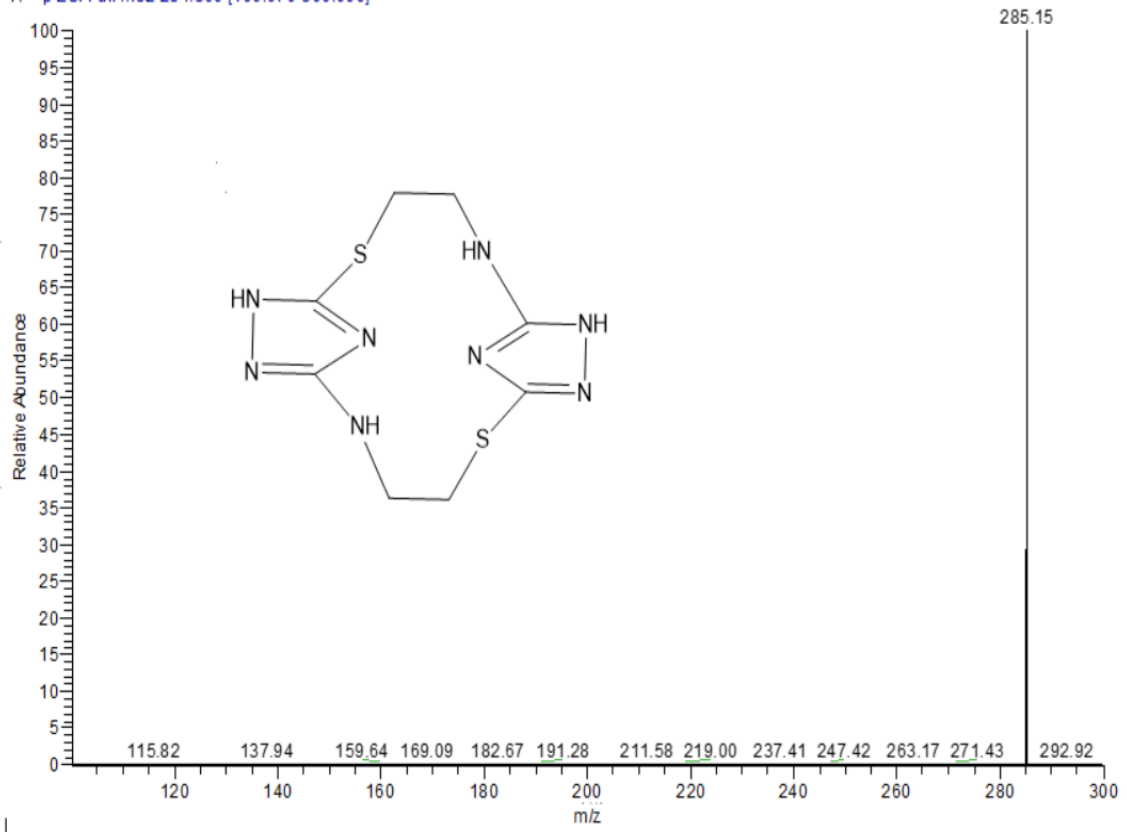


Şekil 5.38: HA8 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.39: HA8 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu.

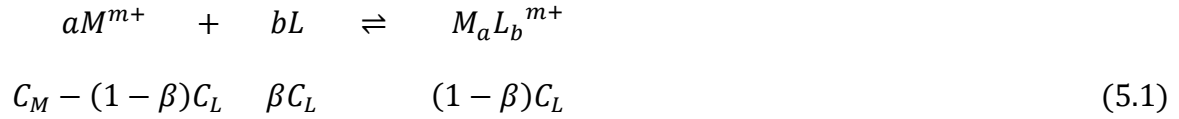
HA8_200515111218 #9 RT: 0.03 AV: 1 NL: 9.48E4
T: + p ESI Full ms2 284.360 [100.070-300.000]



Şekil 5.40: HA8 molekülüne ait MS/MS spektrumu.

5.2 Job's Plot Metodunun UV-VISIBLE Spektroskopisine Uygulanması ile Kompleksleşme Sabitlerinin ve Oranlarının Belirlenmesi

5.2.1 UV-VISIBLE spektroskopisiyle Job's Plot Metodunun Uygulanmasının Formülasyonu



Burada, M^{m+} , L ve β sırasıyla katyon, ligand ve serbest ligand oranını simgeler. a ve b stokiyometrik katsayıları Job's Plot yöntemiyle belirlendi. Bunun sonucu olarak farklı oranlarda kompleks oluşumu için K_e denge sabiti aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir;

$$K_e = \frac{[M_aL_b^{m+}]}{[M^{m+}]^a[L]^b} \quad (5.2)$$

$$C_M/C_L = \frac{a}{b} \quad (5.3)$$

$$C_M = [M_a^{m+}] + [M_aL_b^{m+}] \quad (5.4)$$

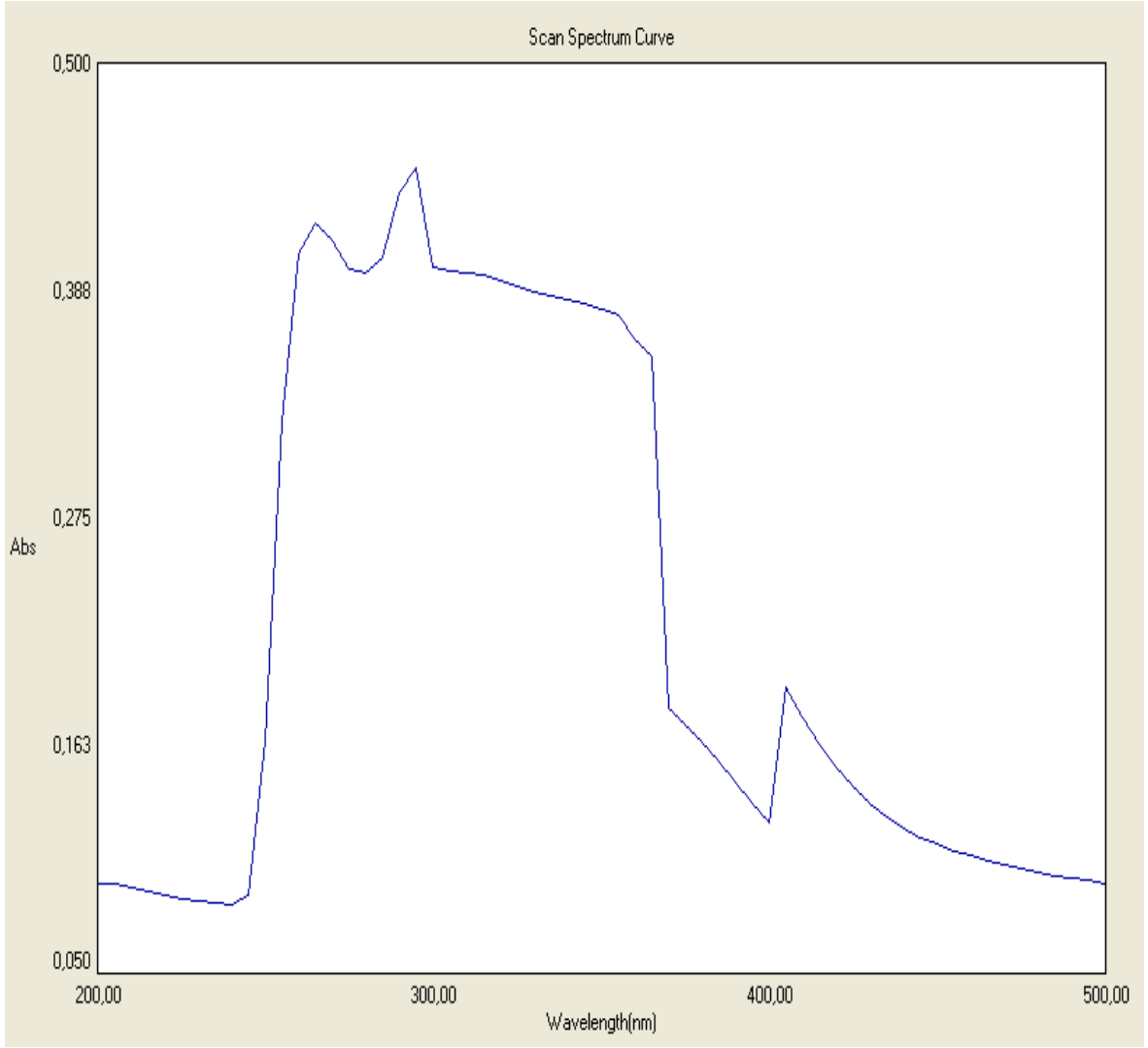
$$C_L = [L_b] + [M_aL_b^{m+}] \quad (5.5)$$

$$\beta = [L_b]/C_L \quad (5.6)$$

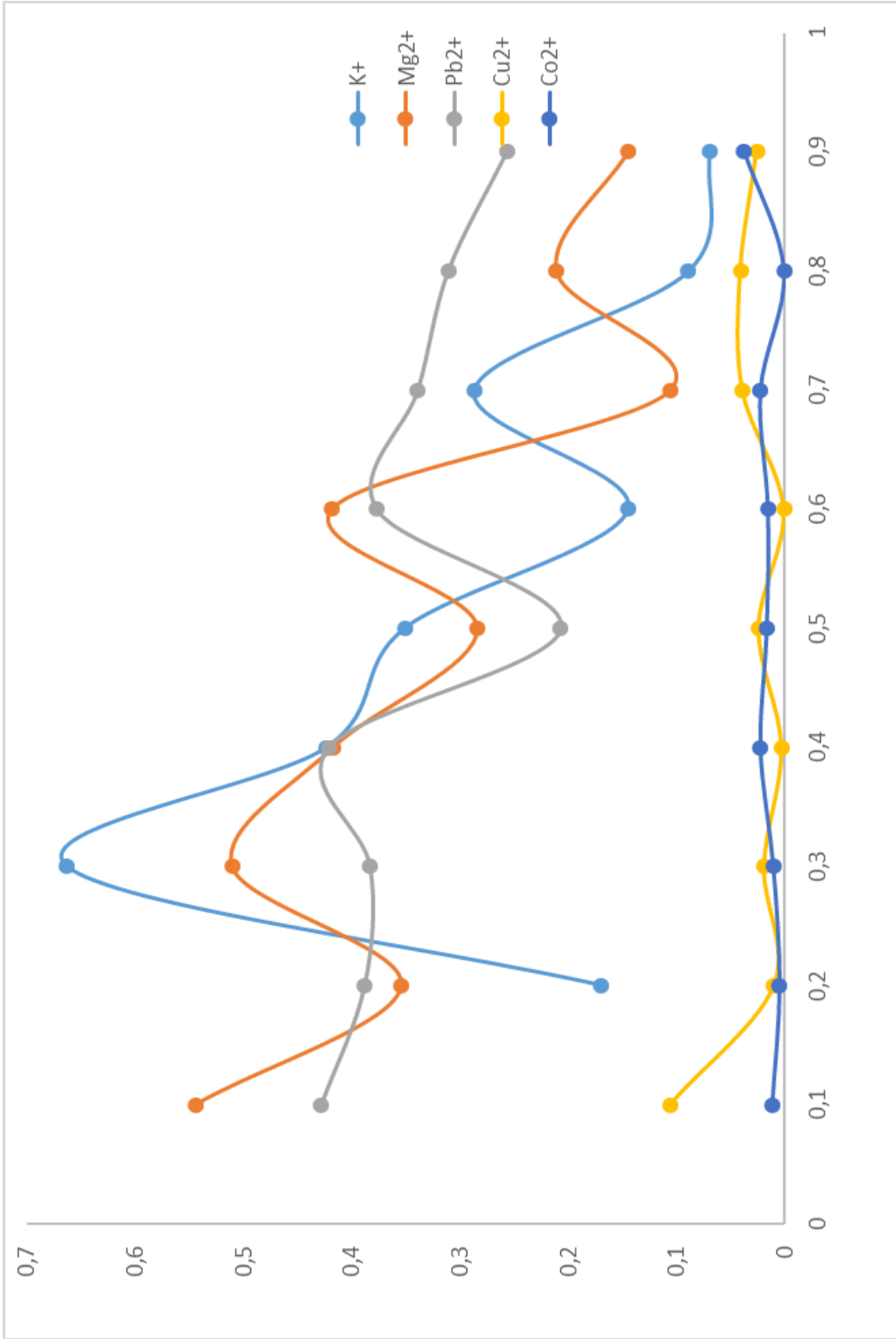
$$K_e = \frac{[(1 - \beta)C_L]}{[C_M - (1 - \beta)C_L]^a[\beta C_L]^b} \quad (5.7)$$

Bu kompleksleşme çalışmasında kromofor taç eterler kullanıldı. Taç eterin absorpladığı dalga boyunda ne ligand, ne kompleks, ne de metal iyonu herhangi bir absorplama yapmadı. Buna göre aşağıdaki hesaplamada serbest taç eter temel alındı. Bütün çalışmalar standart yöntemi yapılarak taç eter konsantrasyonu belirlendi ve buna bağlı olarak (7) nolu formül kullanılarak K_e değerleri hesaplandı.

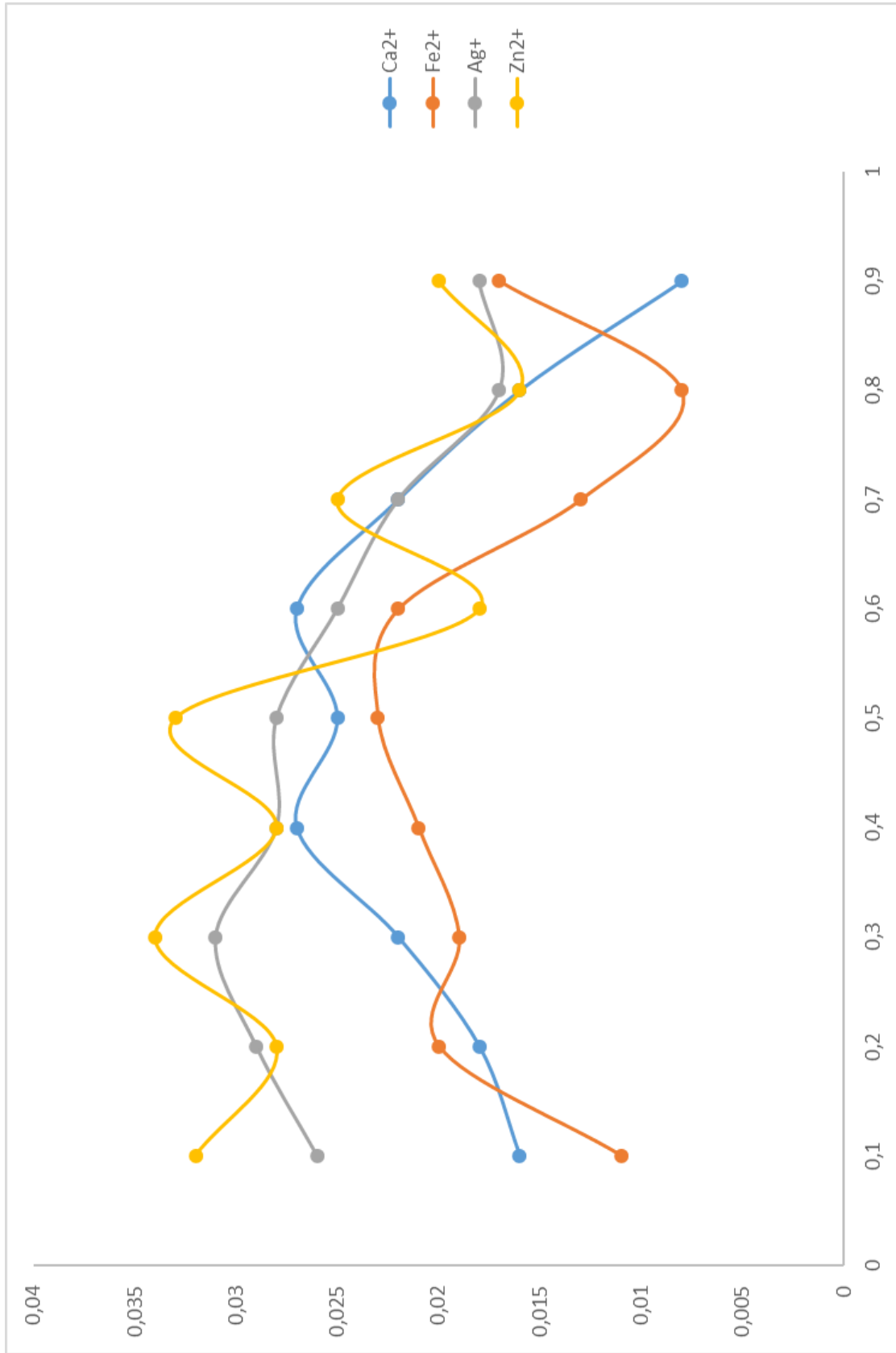
$$-\Delta G = 1,987 \times 208 \times LN(K_e) \quad (5.8)$$



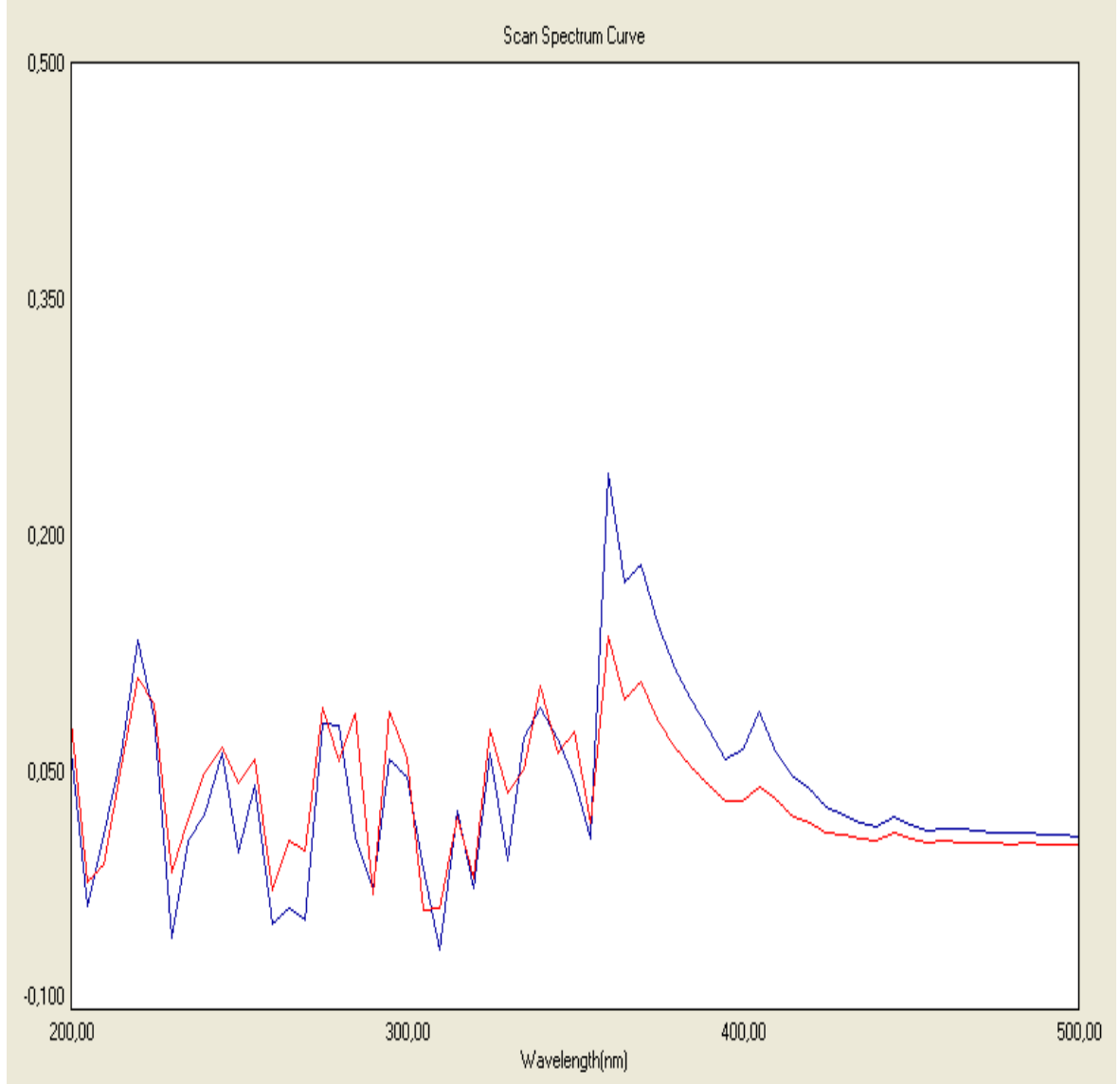
Şekil 5.41: HA1 molekülüne ait dalga boyu taraması.



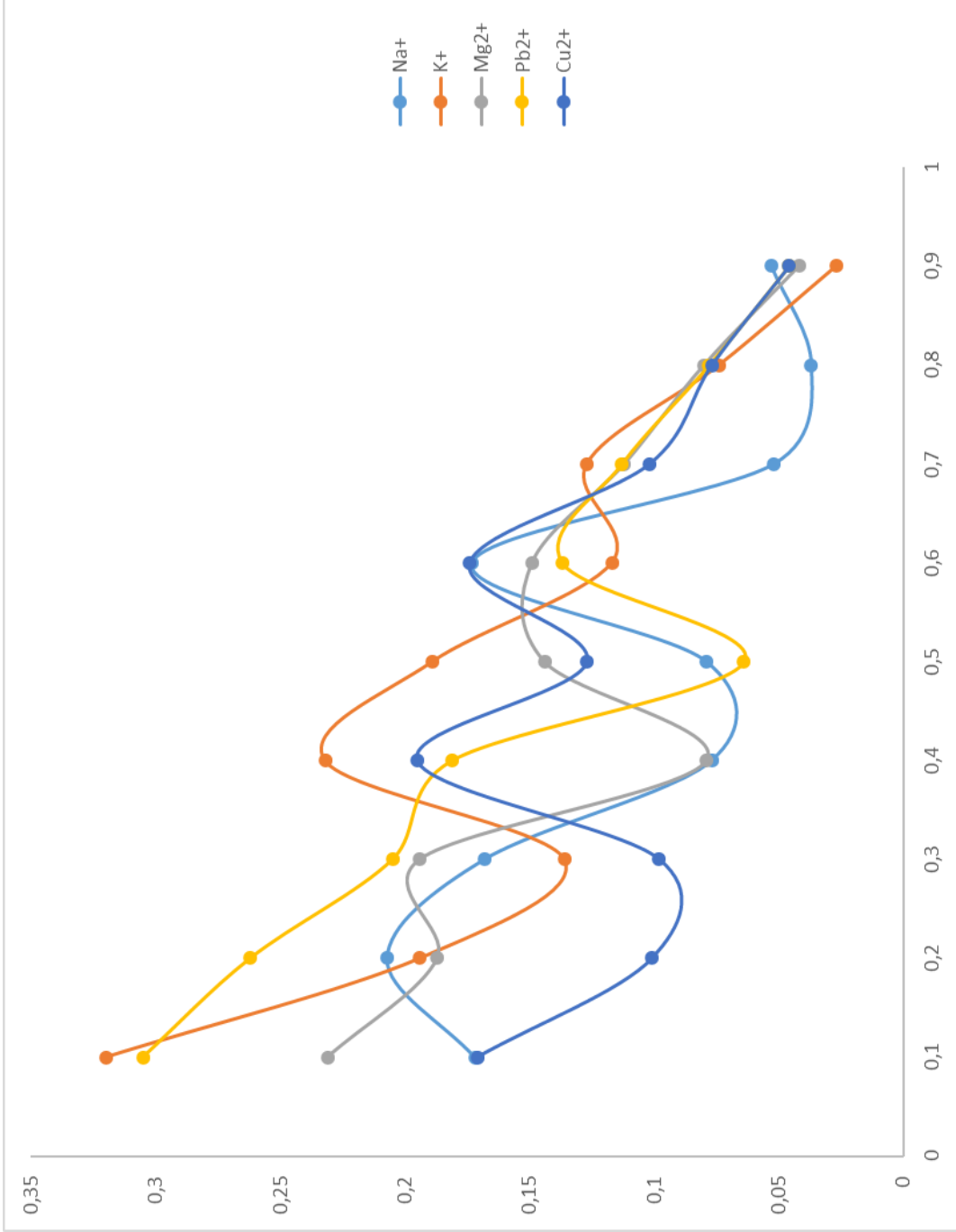
Şekil 5.42: HA1 makromolekülünün K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} kompleksleşmeleri için gözlenen $X_t/Absorbans$ grafiği.



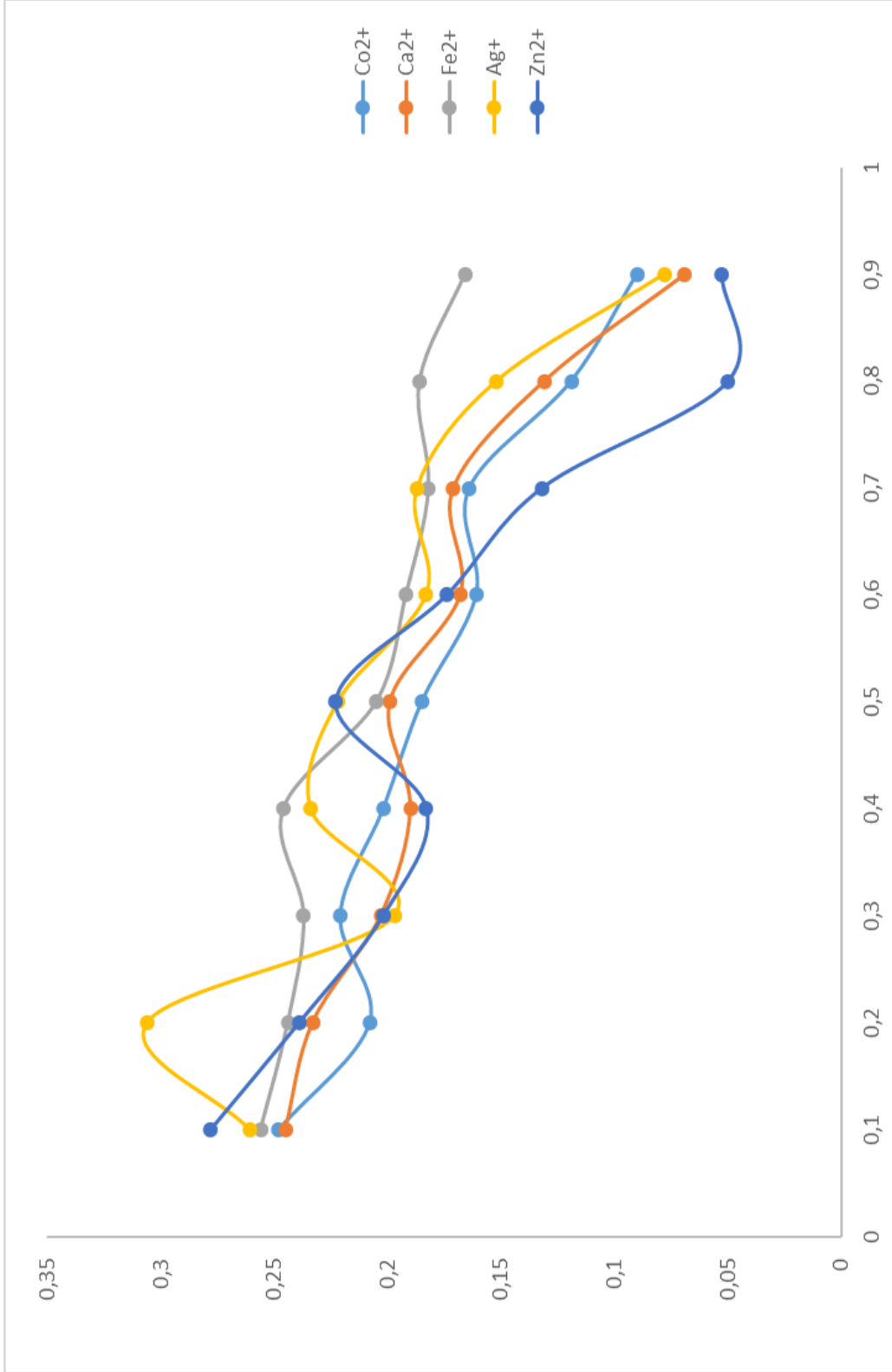
Şekil 5.43: HA1 makromoleküllerinin Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



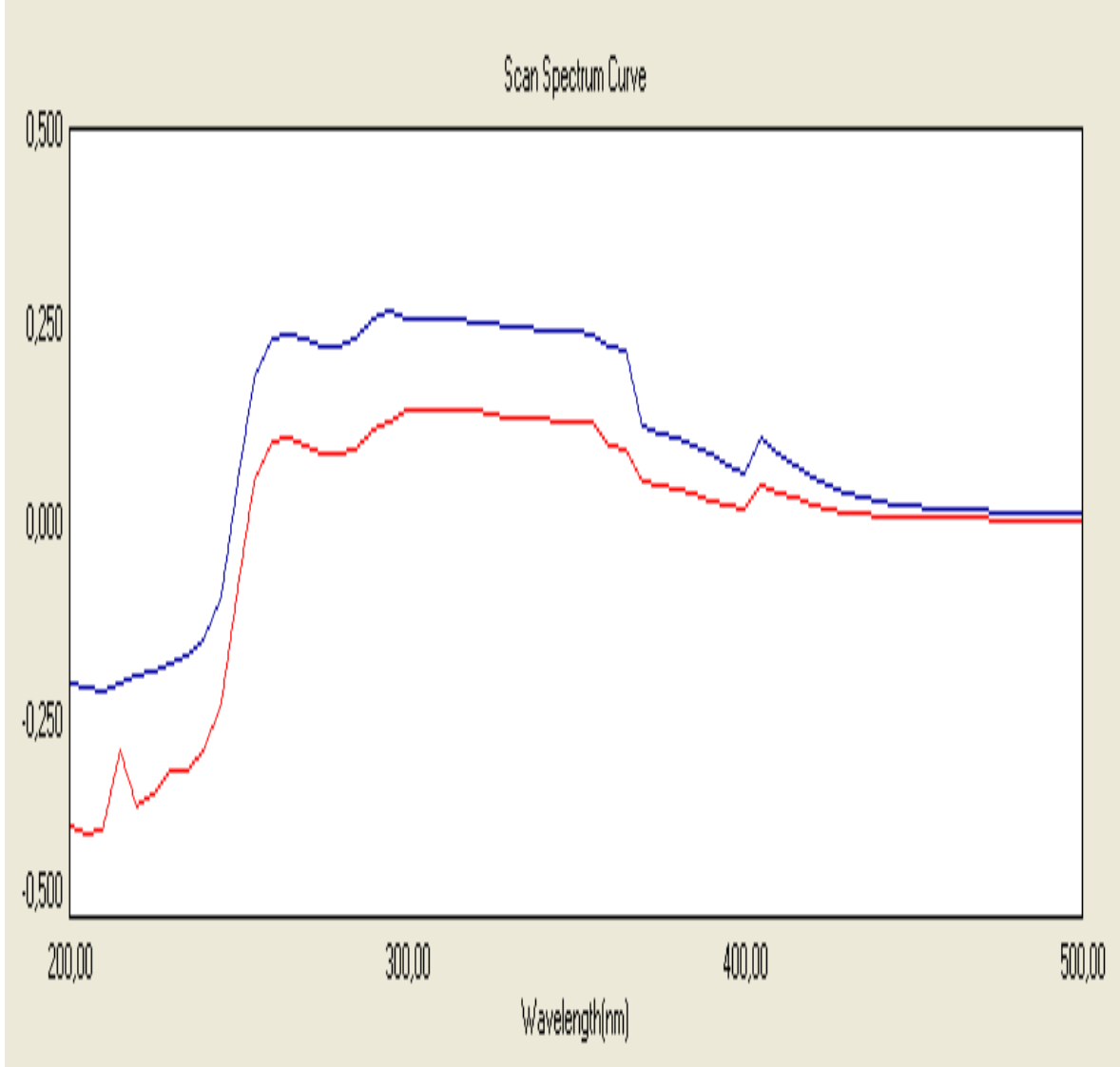
Şekil 5.44: HA2 molekülüne ait farklı konsanstrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması.



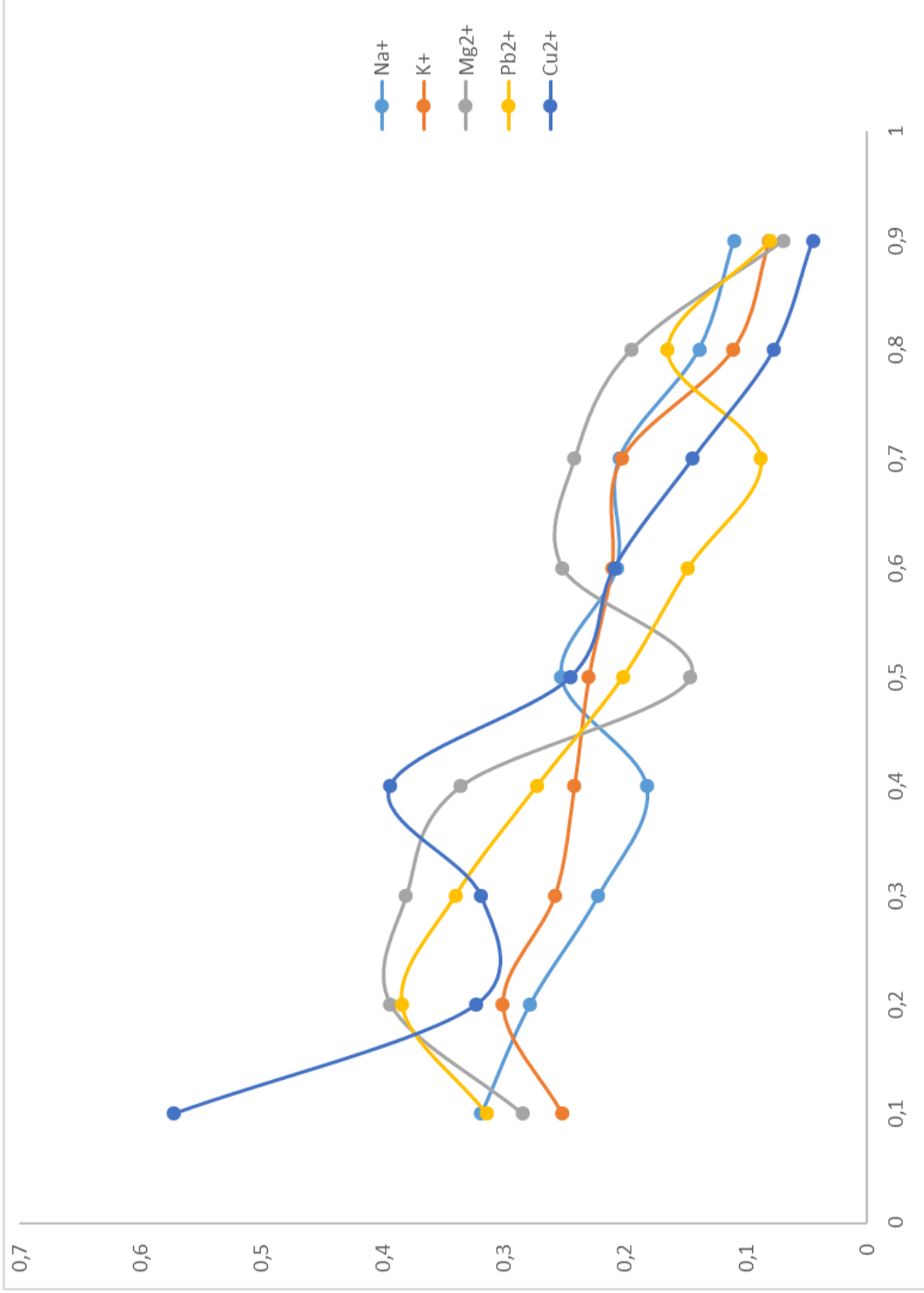
Şekil 5.45: HA2 makromolekülünün Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



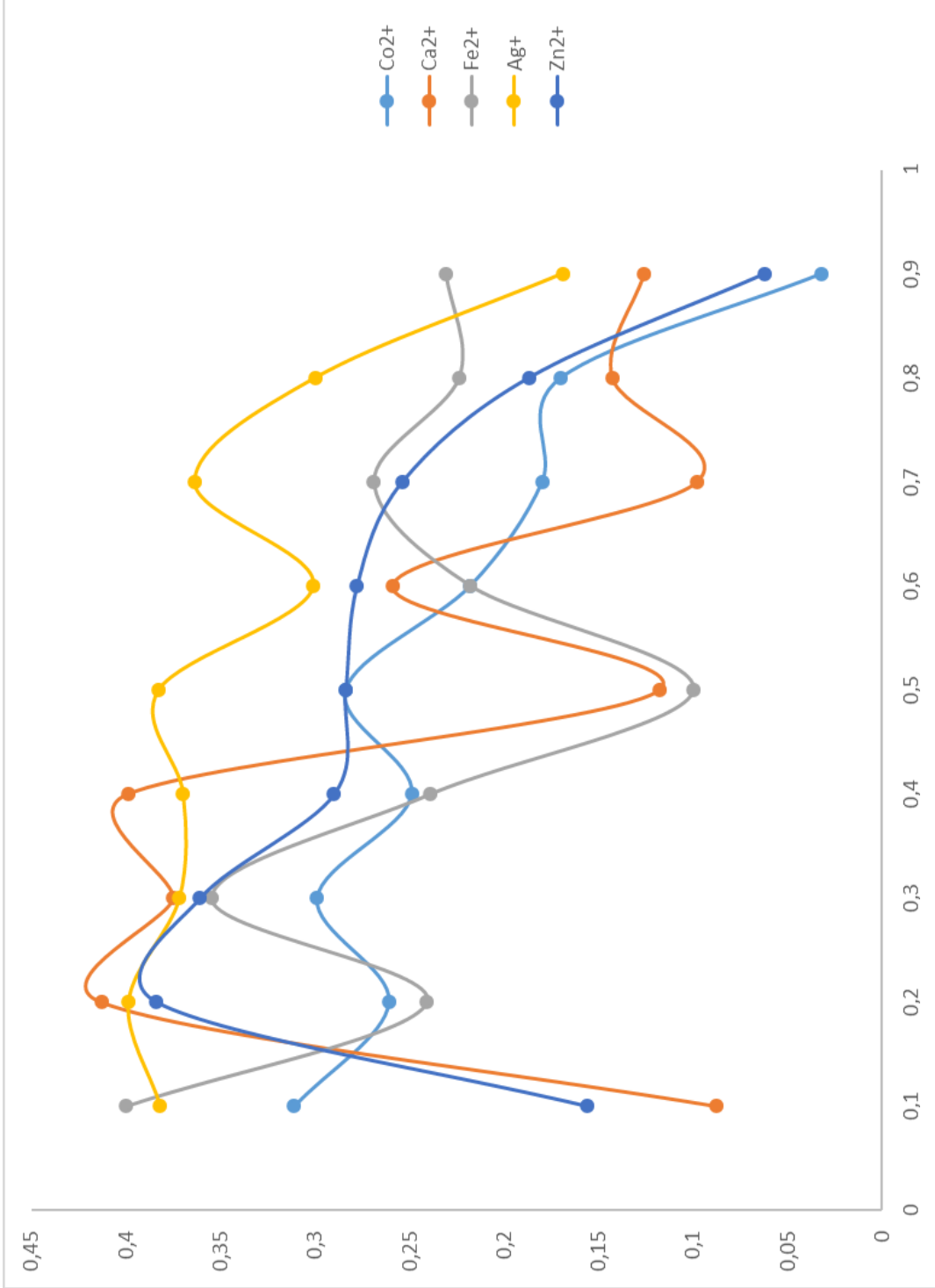
Şekil 5.46: HA2 makromolekülünün Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



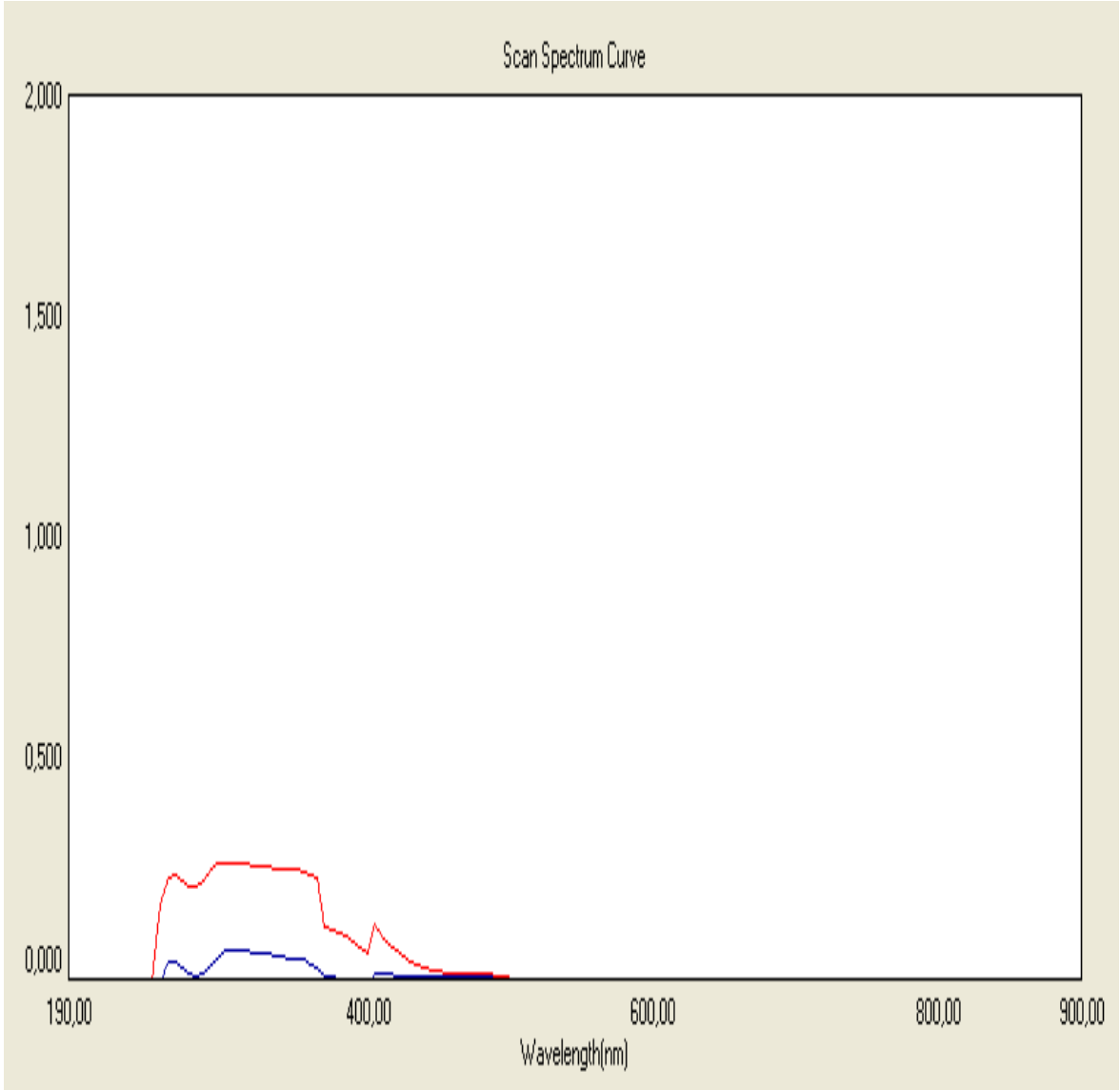
Şekil 5.47: HA3 makromolekülüne ait farklı konsantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması.



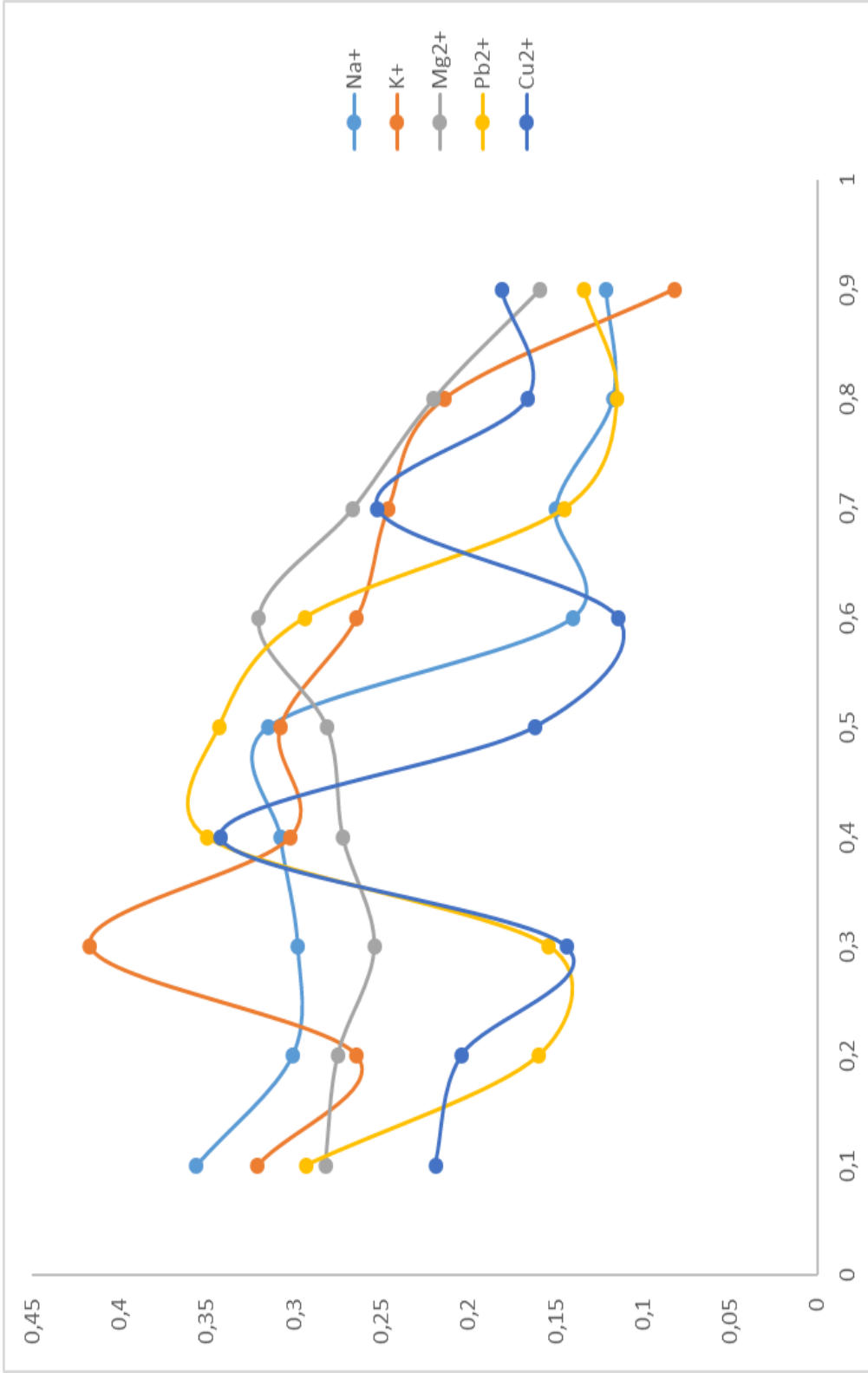
Şekil 5.48: HA3 makromolekülünün Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



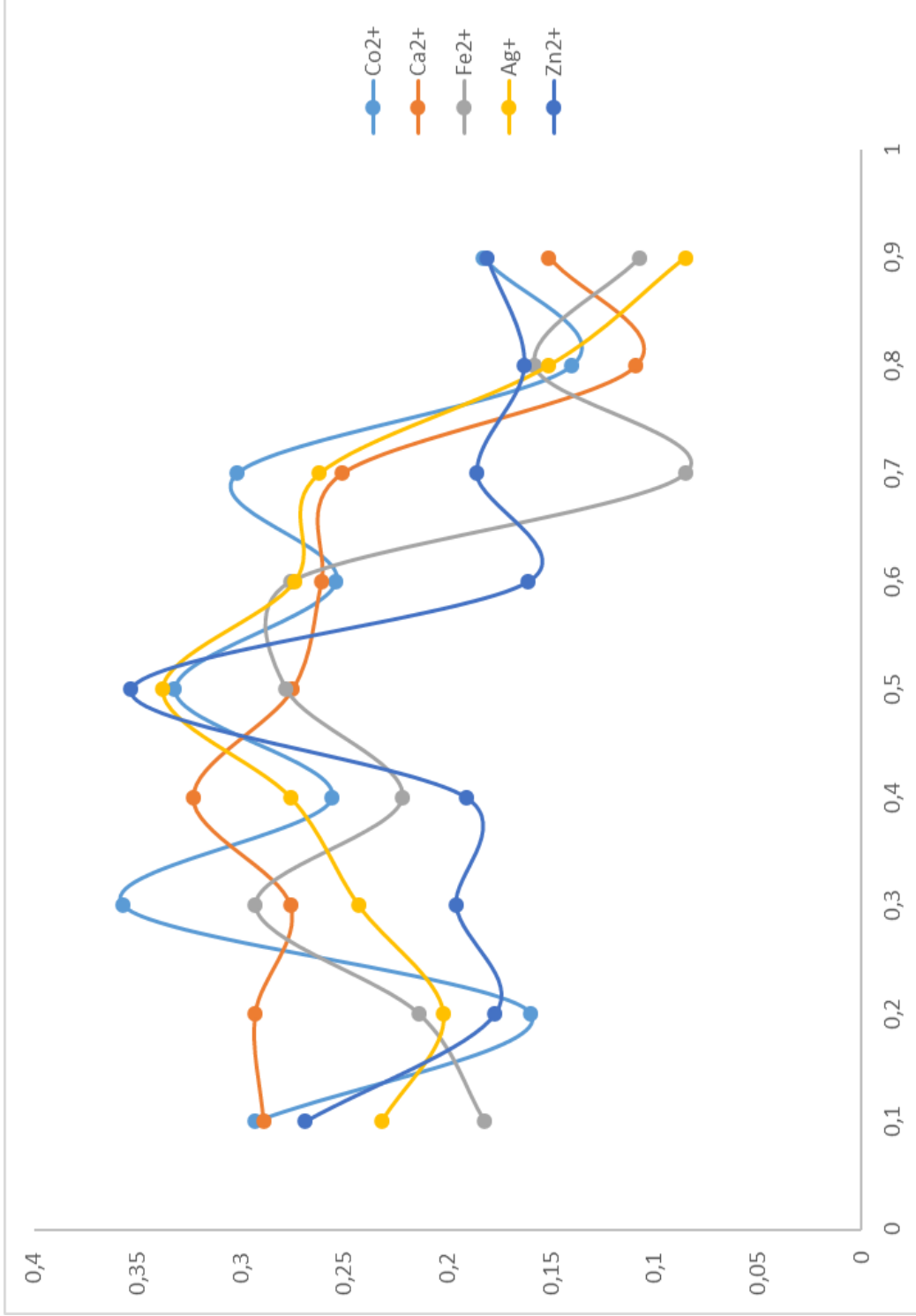
Şekil 5.49: HA3 makromolekülünün Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



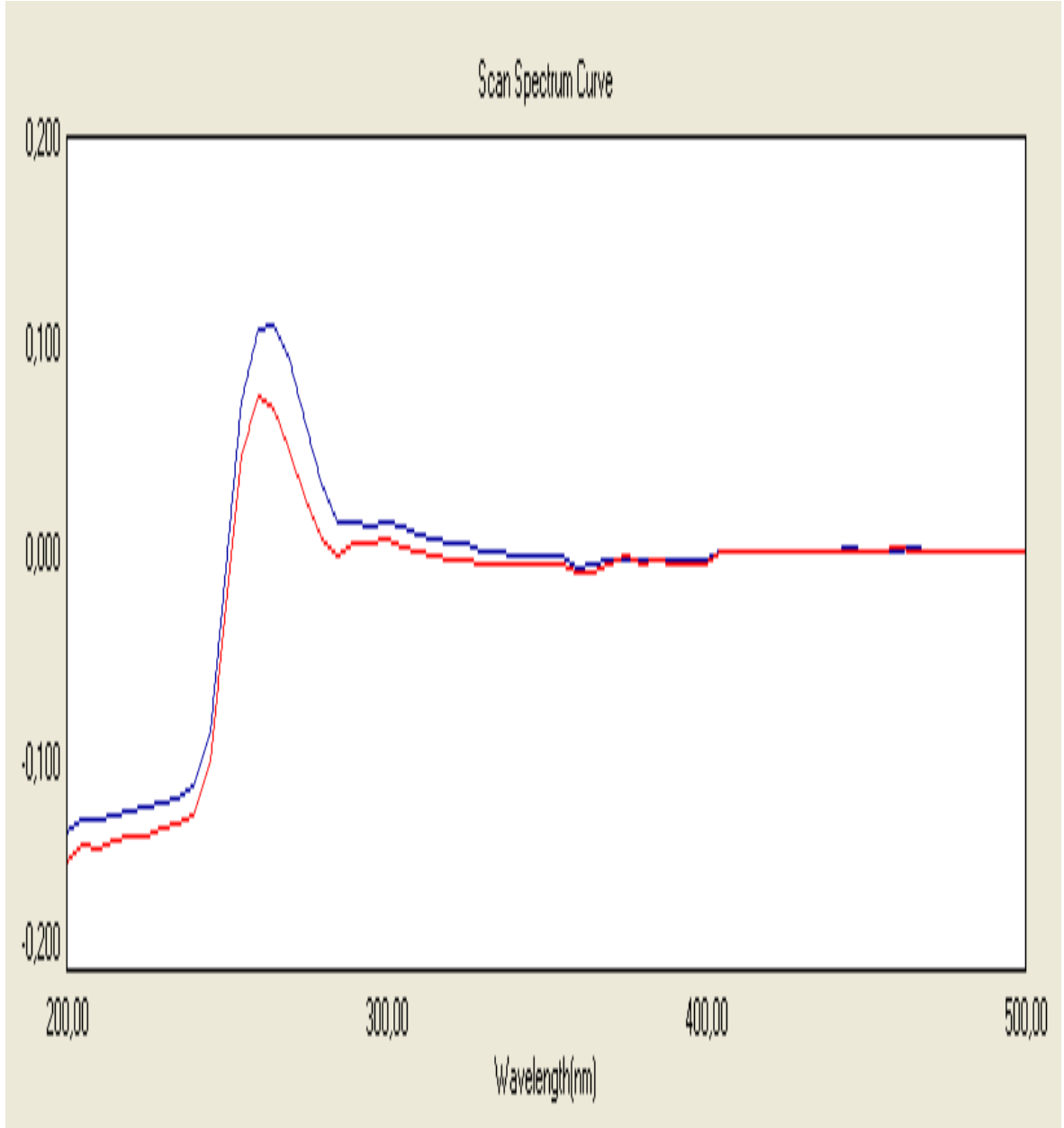
Şekil 5.50: HA4 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması.



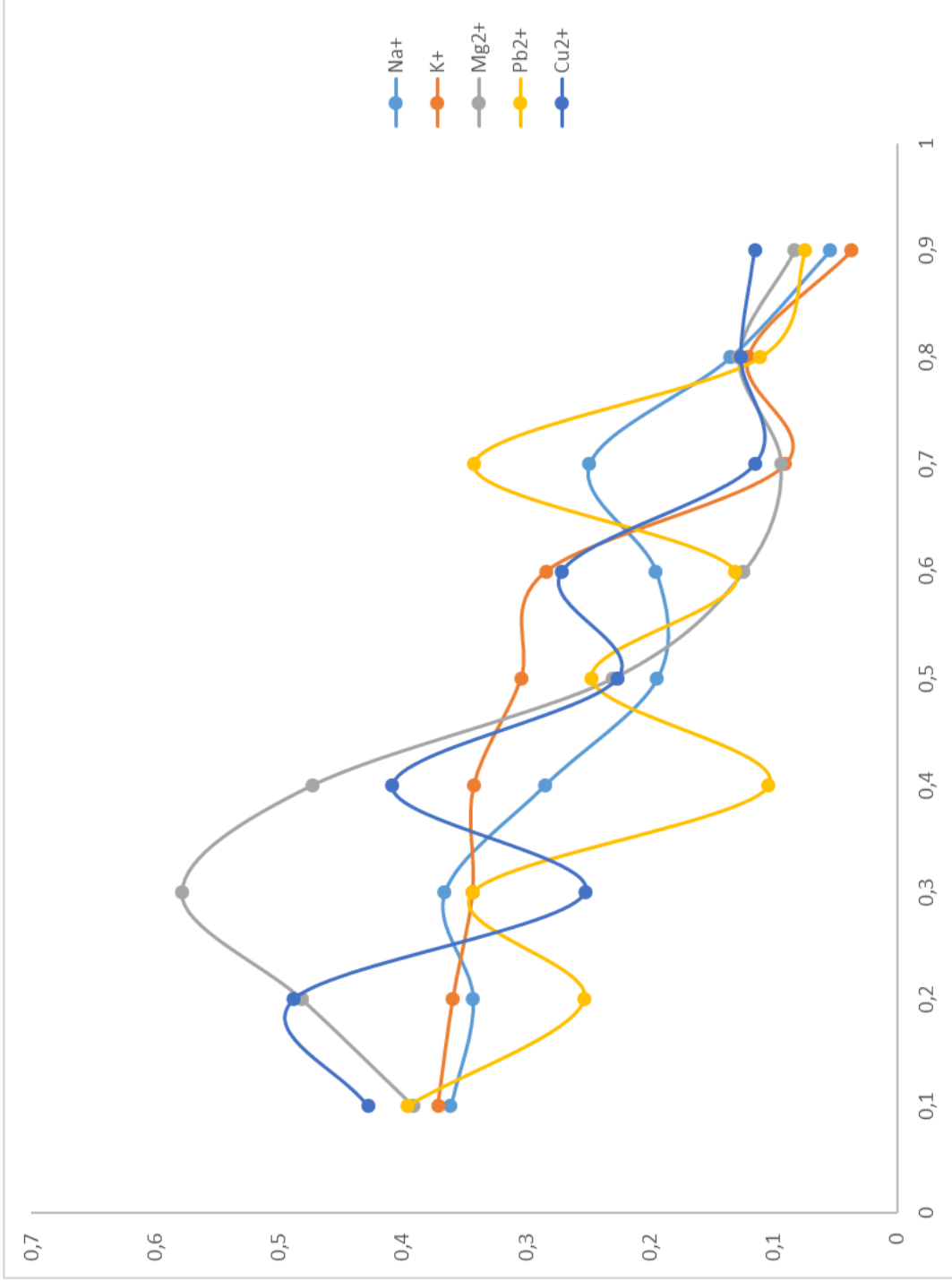
Şekil 5.51: HA4 makromolekülünün Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} kompleksleşmeleri için gözlenen $X_t/\text{Absorbans}$ grafiği.



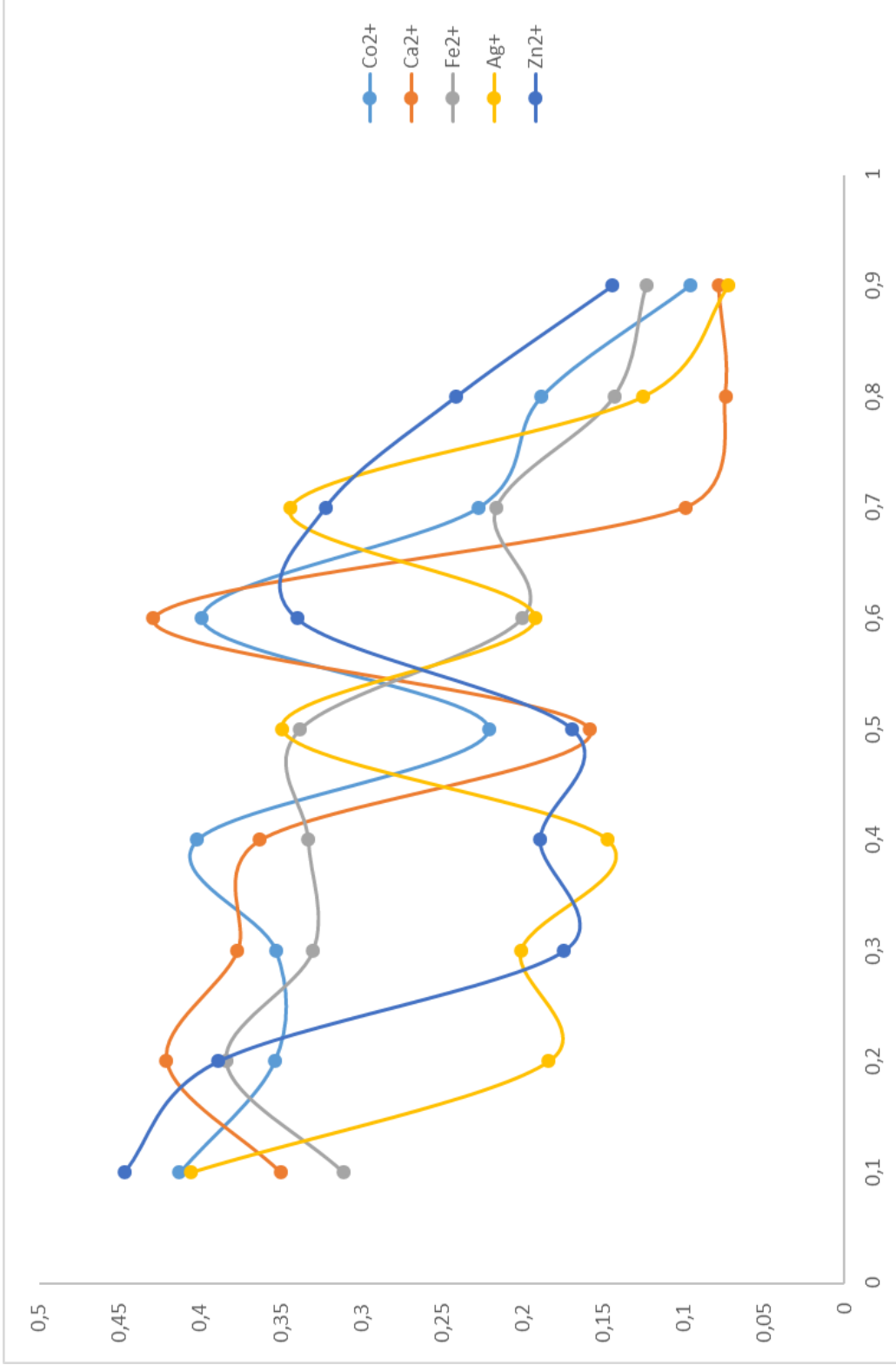
Şekil 5.52: HA4 makromolekülünün Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen X/Absorbans grafiği.



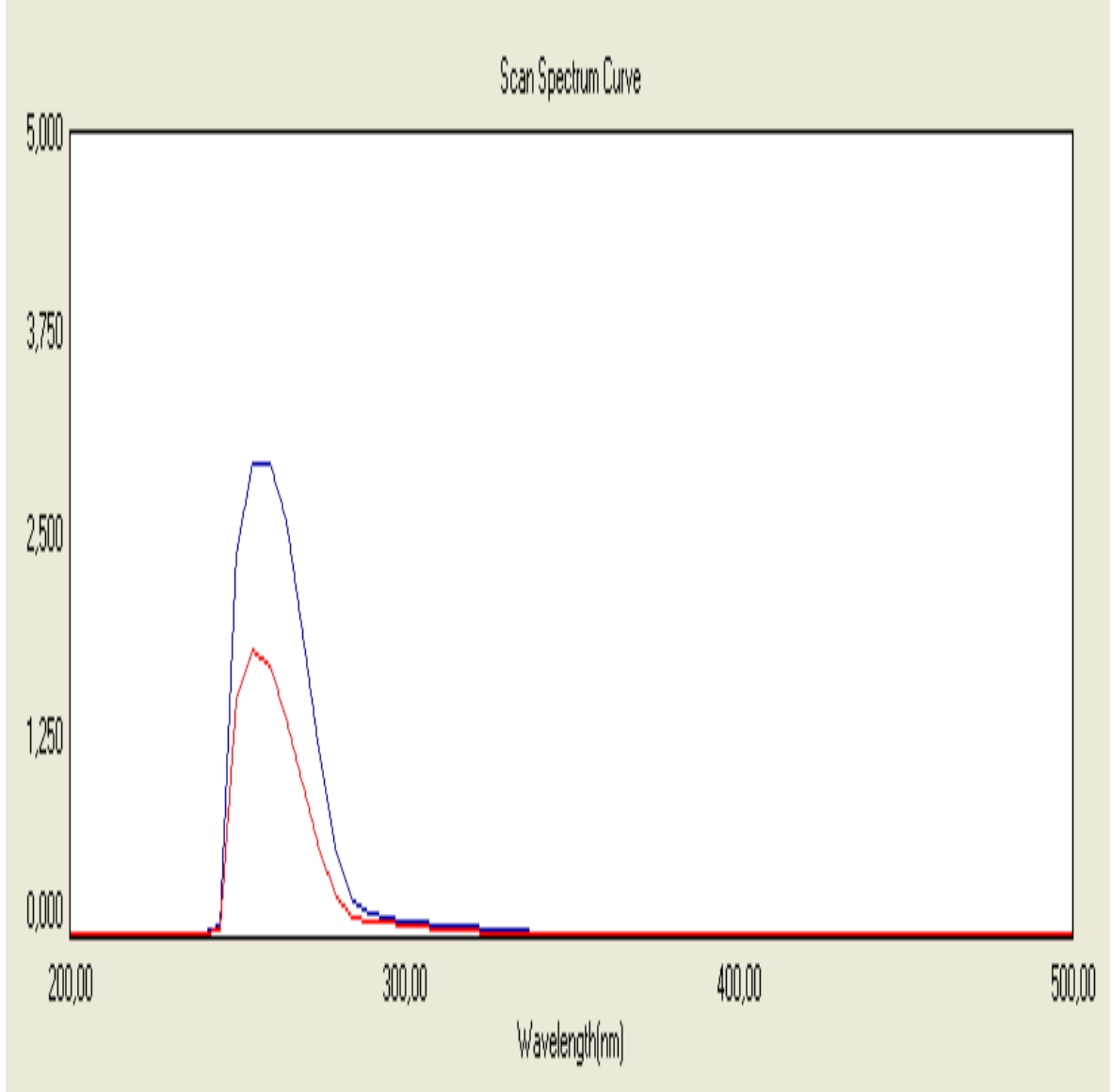
Şekil 5.53: HA5 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması.



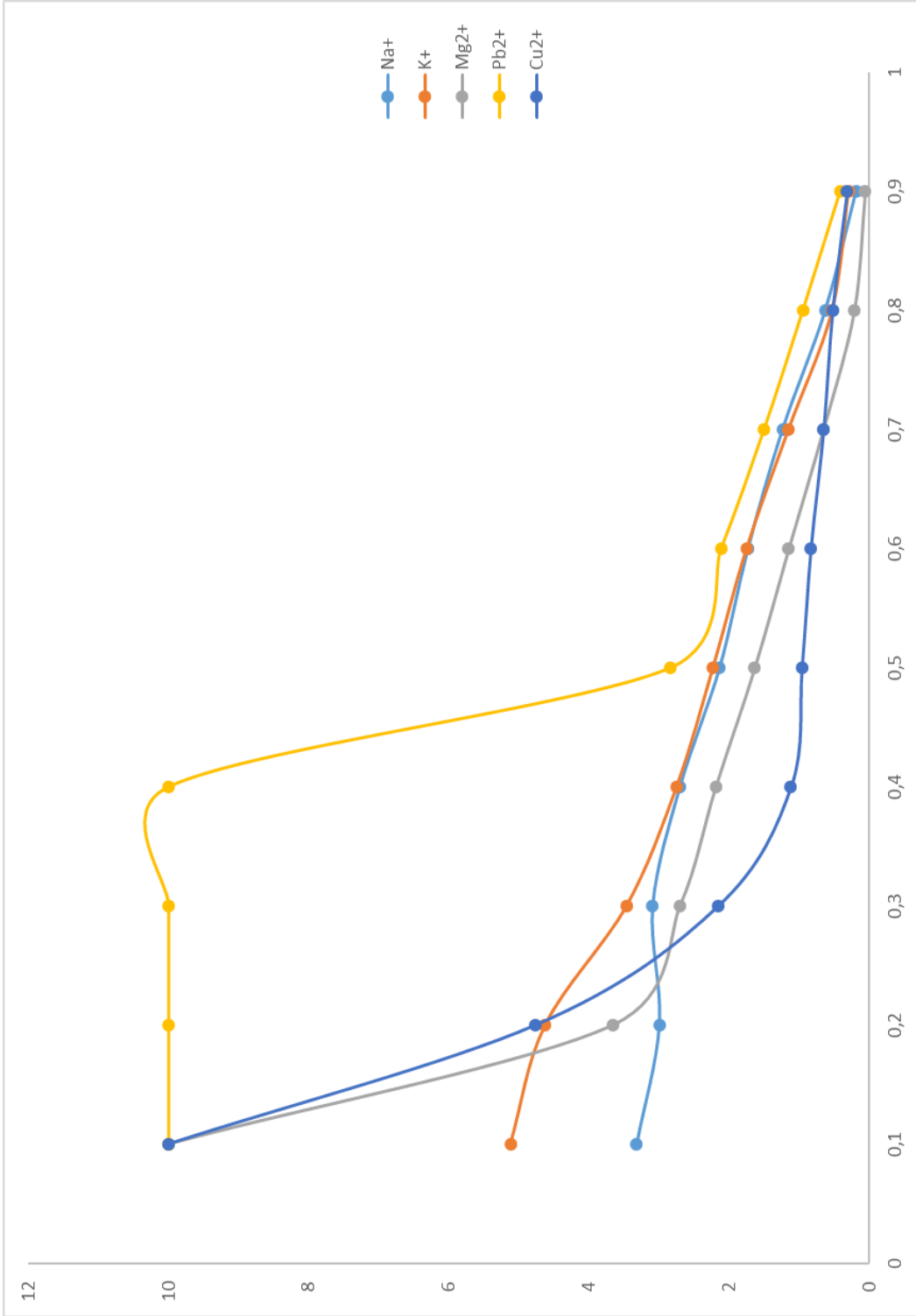
Şekil 5.54: HA5 makromolekülünün Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} kompleksleşmeleri için gözlenen X_t /Absorbans grafiği.



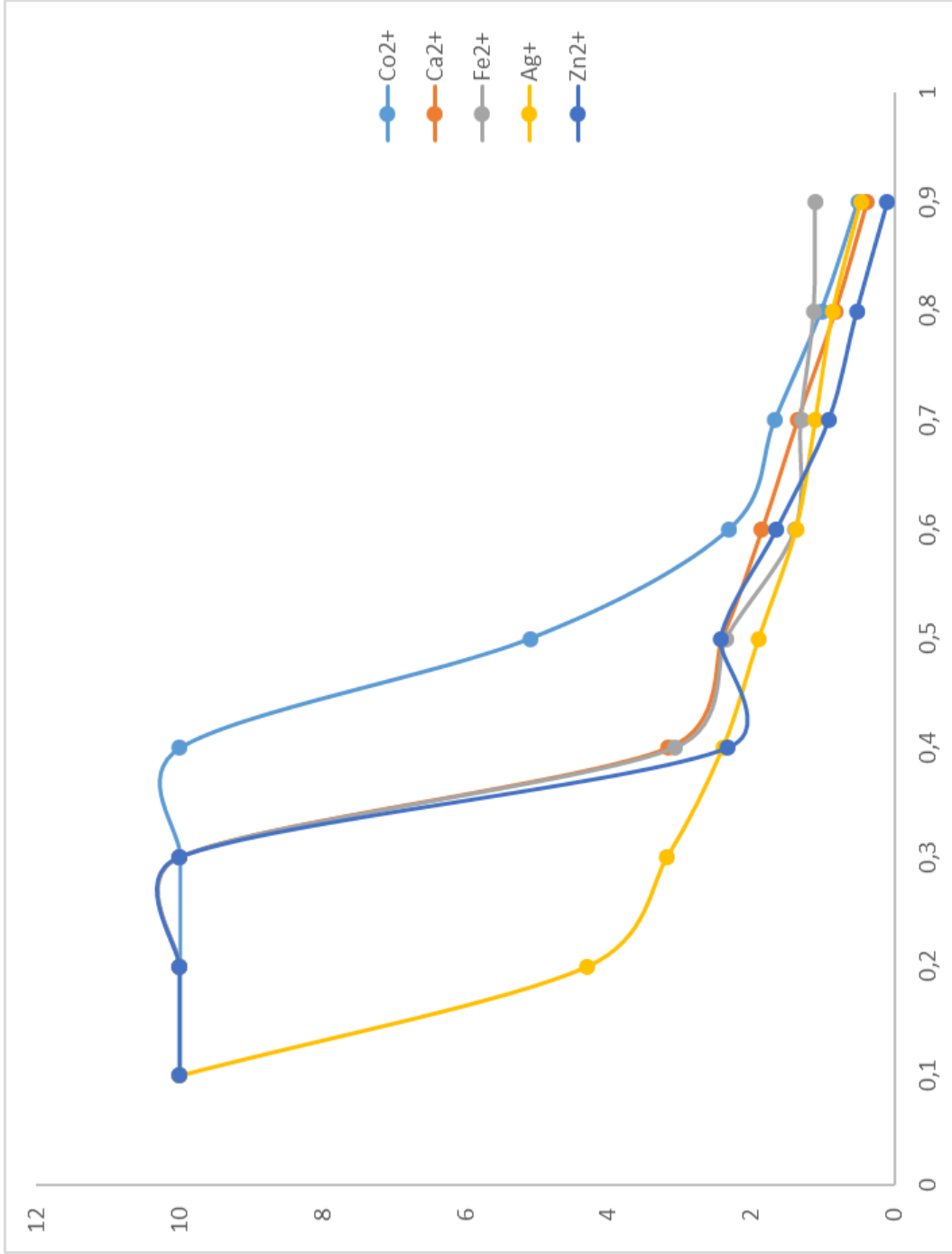
Şekil 5.55: HA5 makromolekülünün Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



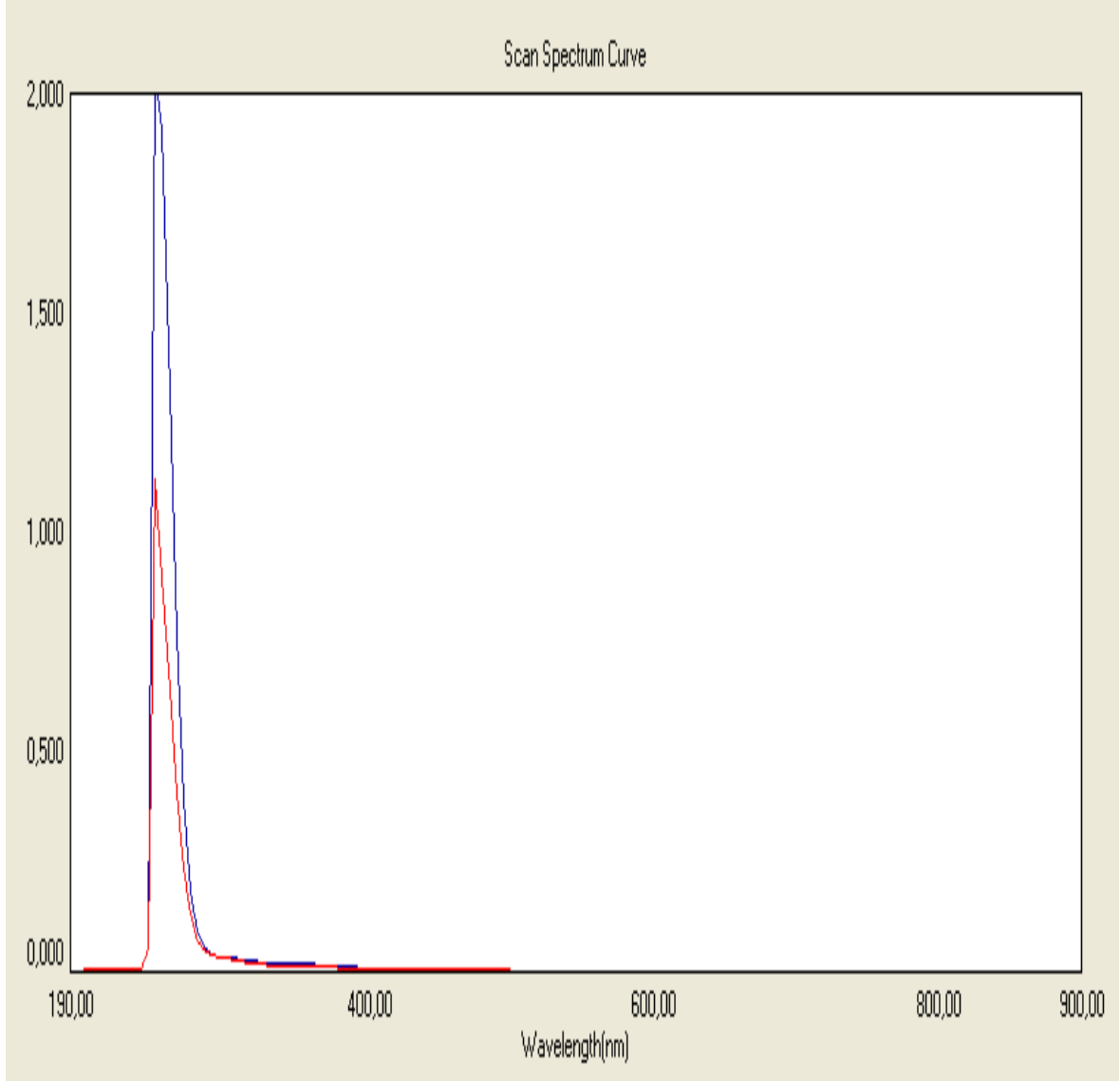
Şekil 5.56: HA6 makromolekülüne ait farklı konantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması.



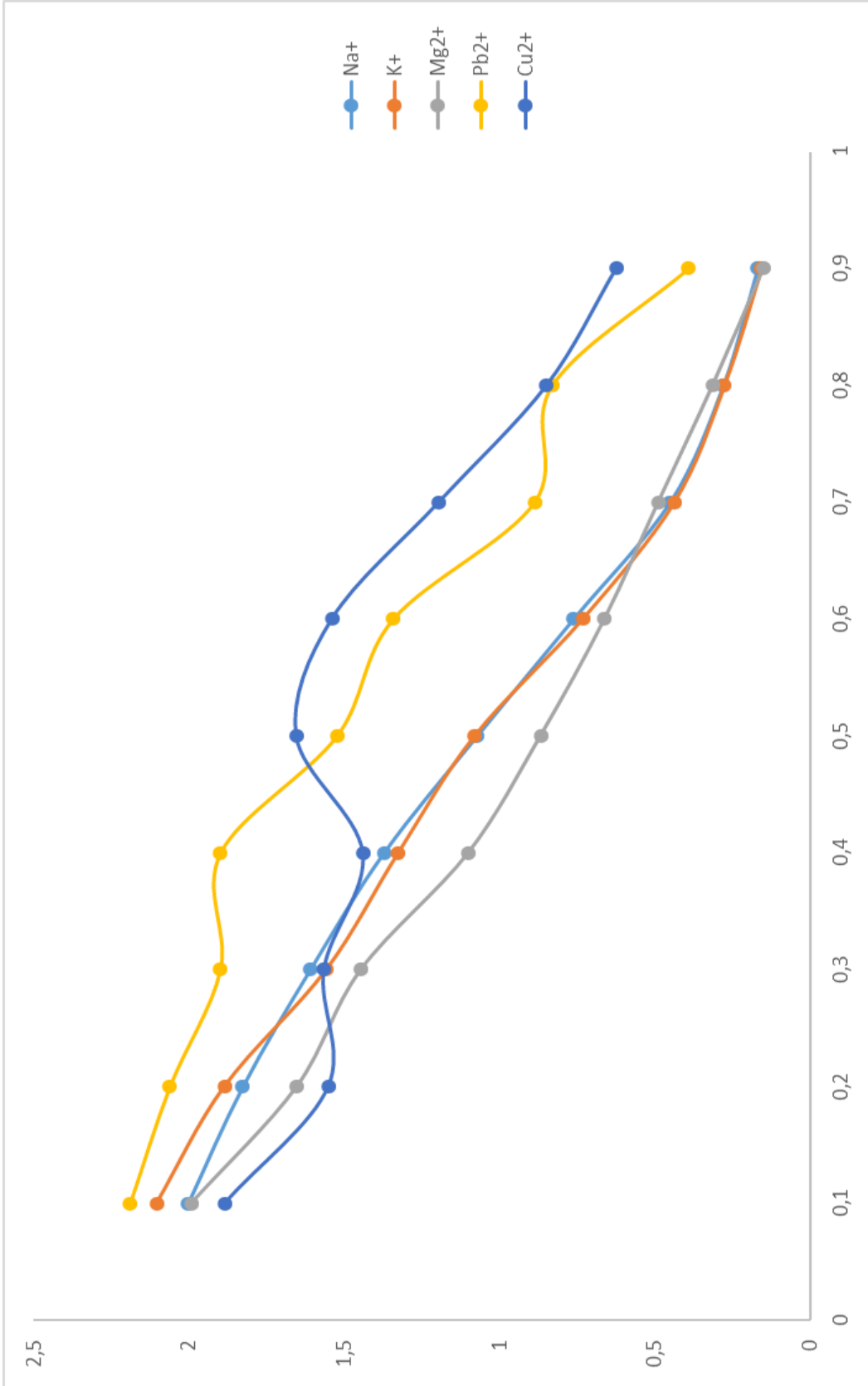
Şekil 5.57: HA6 makromolekülünün Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



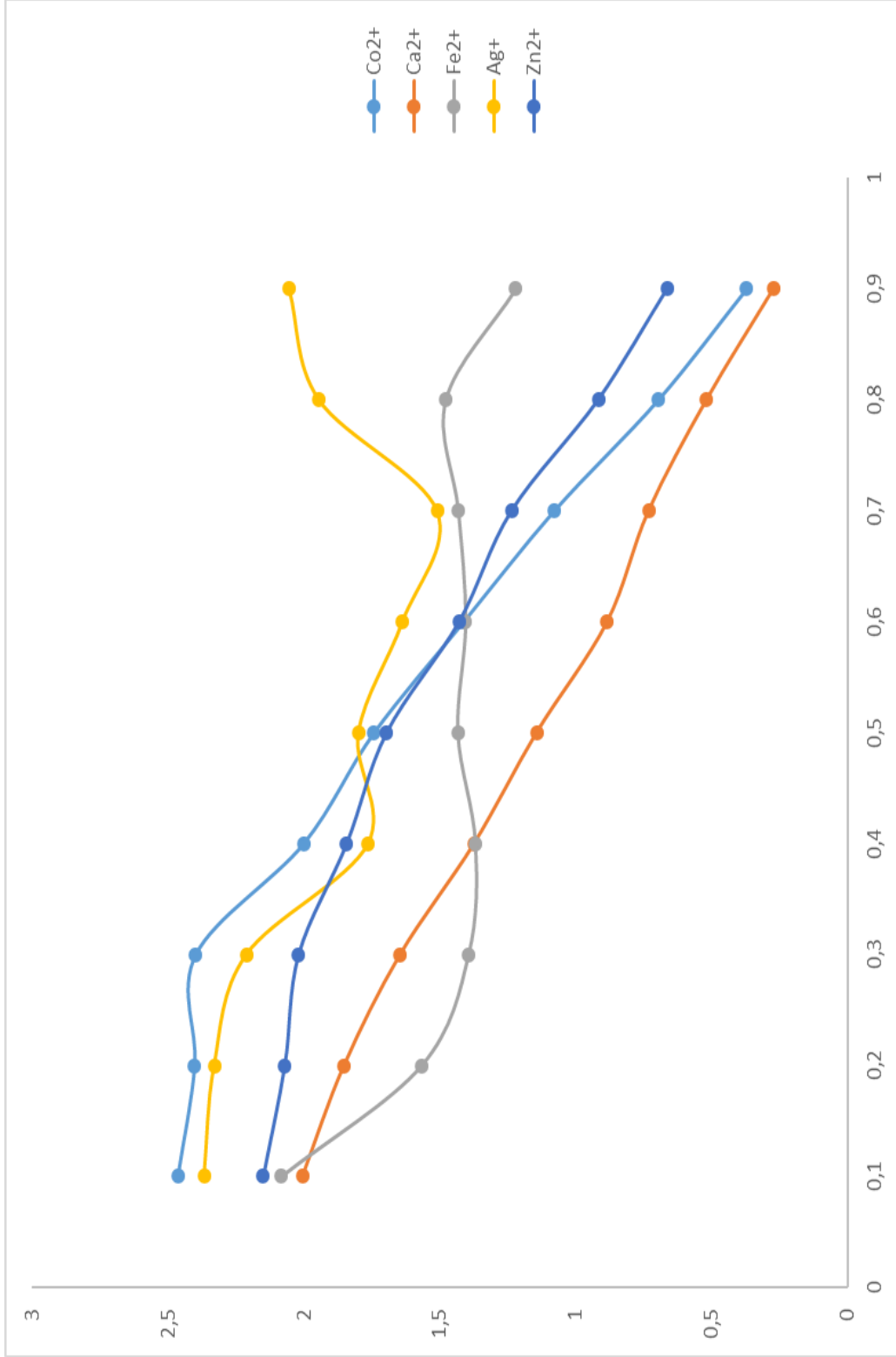
Şekil 5.58: HA6 makromolekültünün Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



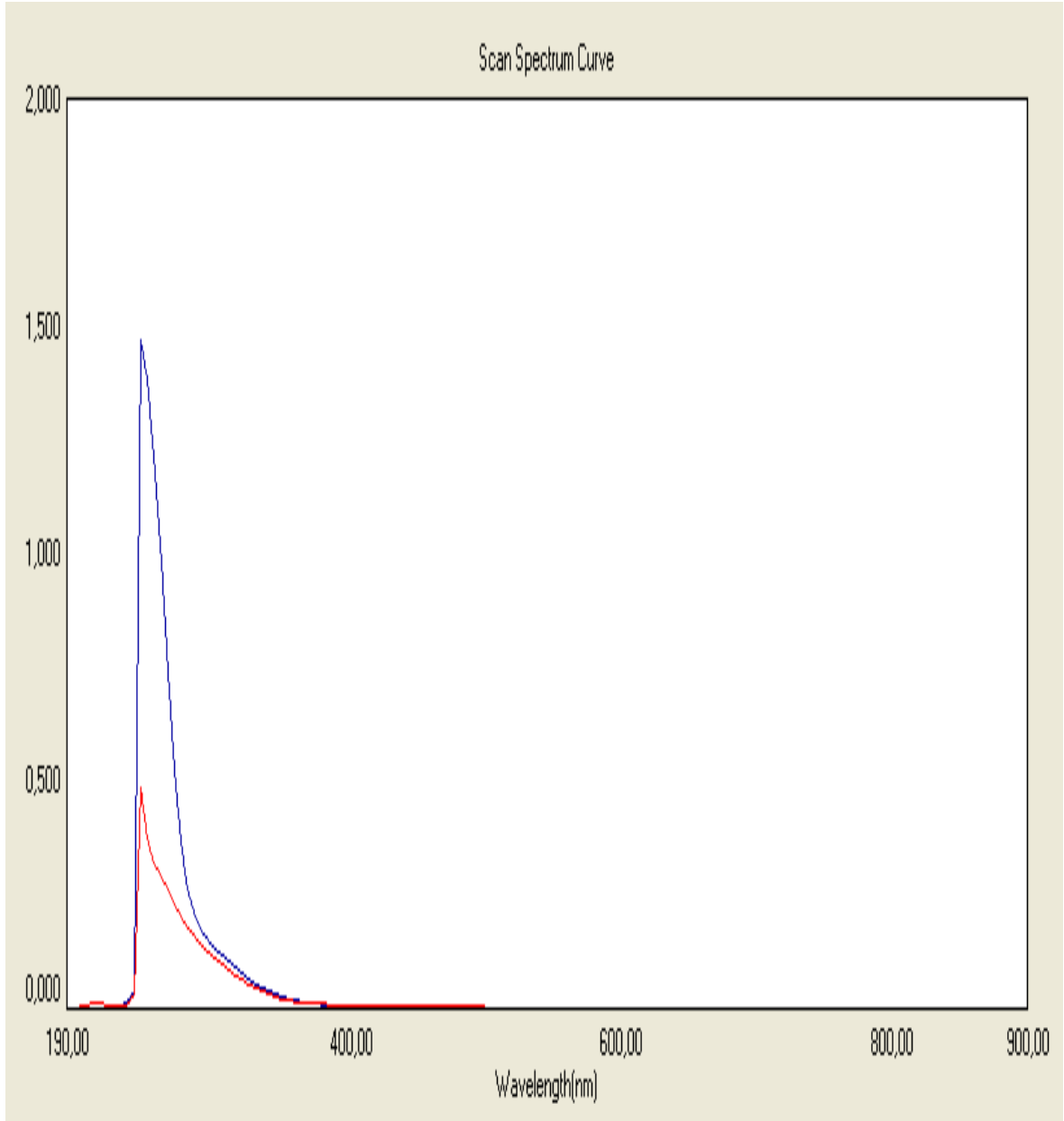
Şekil 5.59: HA7 makromolekülüne ait farklı konstantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması.



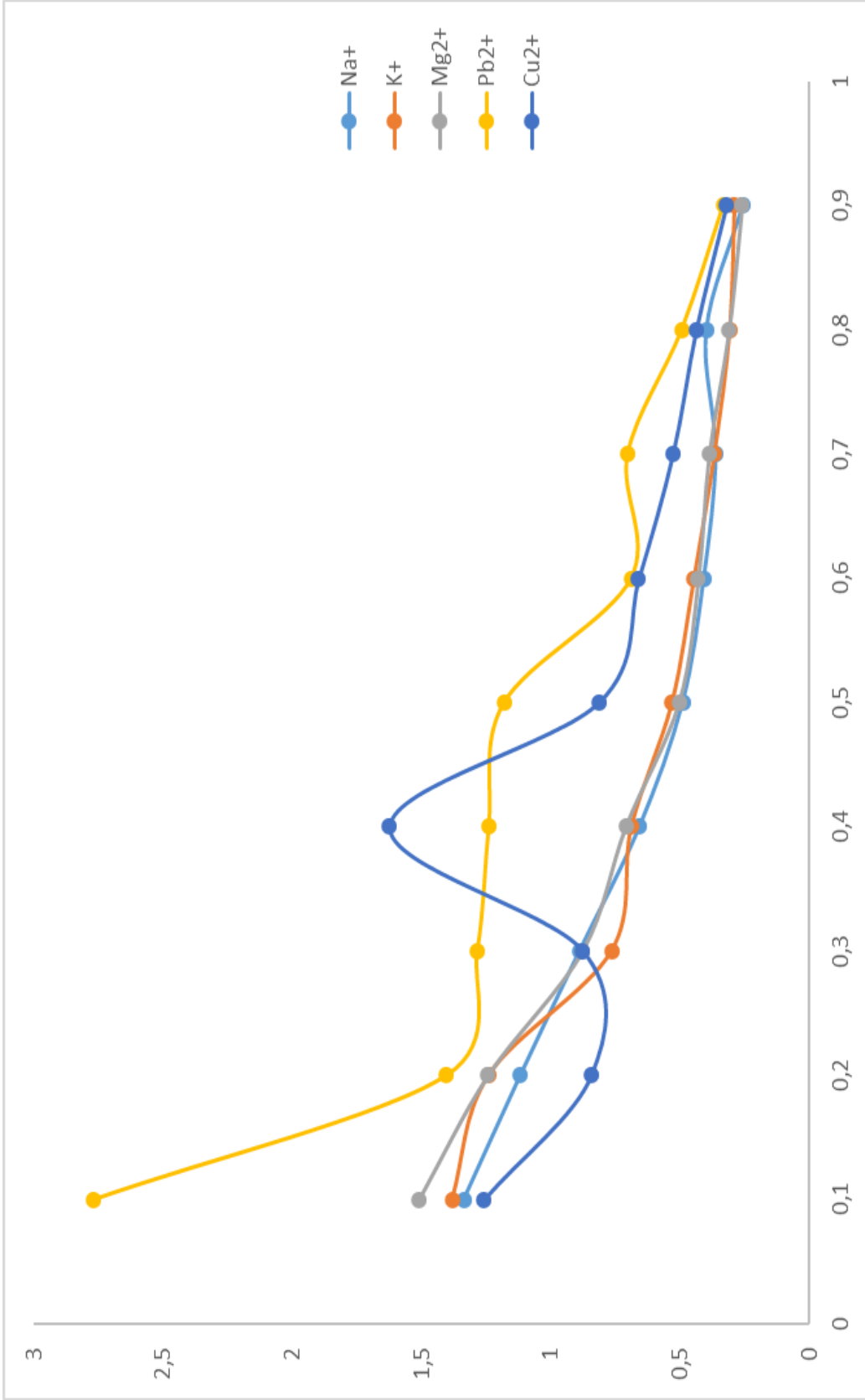
Şekil 5.60: HA7 makromolekülünün Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xi/Absorbans grafiği.



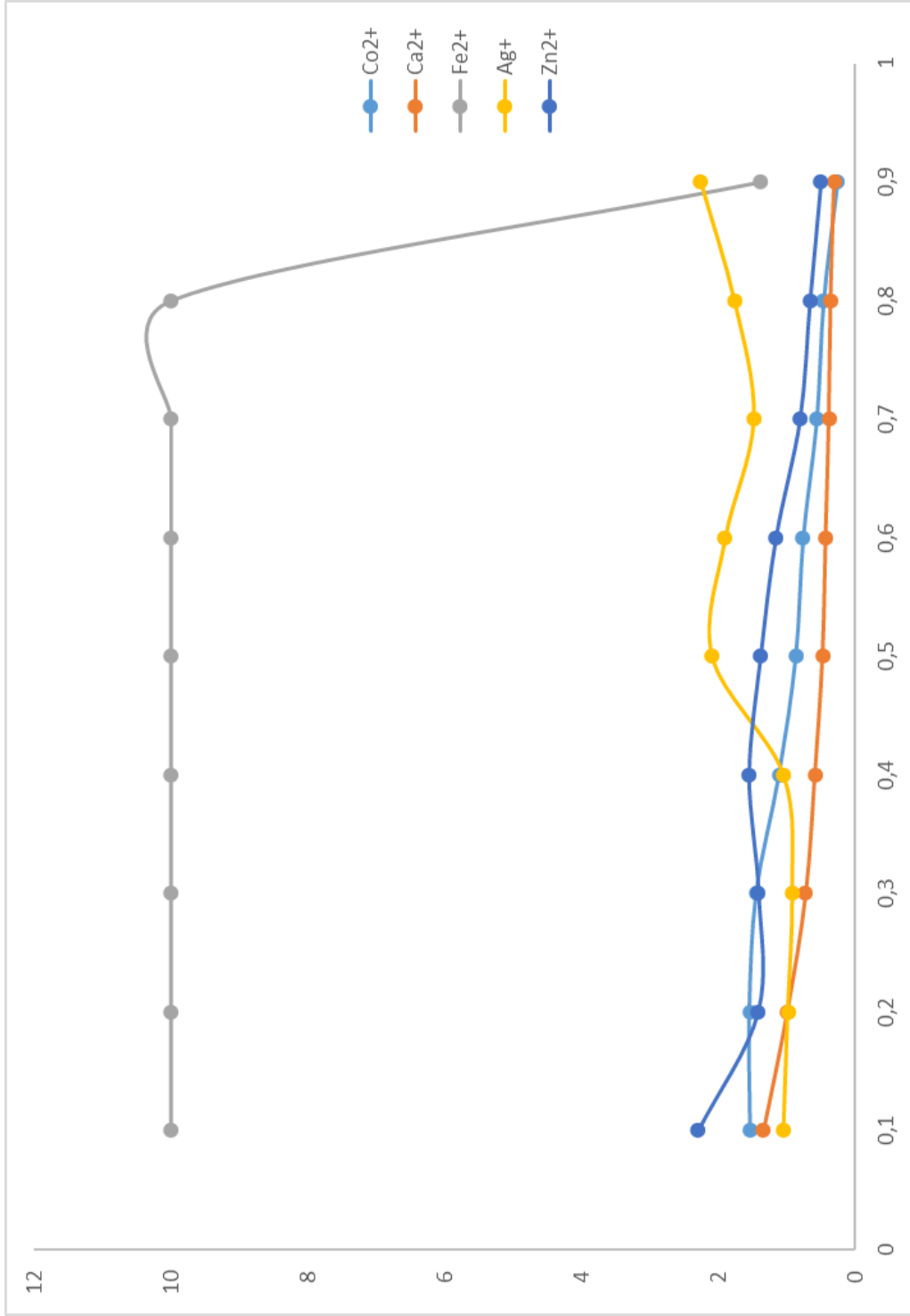
Şekil 5.61: HA7 makromolekülünün Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen X/Absorbans grafiği.



Şekil 5.62: HA8 makromolekülüne ait farklı konstantrasyonlarda karşılaştırmalı maximum dalga boyu taraması.



Şekil 5.63: HA8 makromoleküllerinin Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.



Şekil 5.64: HA8 makromolekülünün Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Zn²⁺ kompleksleşmeleri için gözlenen Xt/Absorbans grafiği.

Tablo 5.1: HA1, HA2 moleküllerinin Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ tuzları ile UV-VISIBLE metodu ile 25C %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi Job's Plot metoduyla kompleksleşme oranları (M:L), kompleksleşme sabiti (K_{Ext} ve LogK_{Ext}) ve serbest gibbs enerjileri (-ΔG°).

| Ligand | Metal İyonu | Kompleksleşme Oranı (M:L) | K _E | Log K _E | -ΔG° |
|--------|-----------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------|----------|
| HA1 | KNO3 | 3:2 | 2,37157E+19 | 19,37504 | 18438,24 |
| | Mg(NO ₃) ₂ | 2:1 | 18866887,73 | 7,2757 | 6923,914 |
| | Pb(NO ₃) ₂ | 1:1 | 21729,68335 | 4,337053 | 4127,353 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 3:2 | 5,67713E+15 | 15,75413 | 14992,4 |
| | Ca(NO ₃) ₂ | 1:1 | 25706,18785 | 4,061011 | 4196,809 |
| | AgNO ₃ | 3:2 | 1,95841E+16 | 16,2919 | 15504,18 |
| | Zn(NO ₃) ₂ | 3:2 | 4,14457E+16 | 16,61748 | 15814,01 |
| HA2 | NaNO ₃ | 2:1 | 130606587,6 | 8,115965 | 7723,552 |
| | KNO3 | 3:2 | 5,14082E+16 | 16,71103 | 15903,04 |
| | Mg(NO ₃) ₂ | 2:3 | 2,9276E+15 | 15,46651 | 14718,69 |
| | Pb(NO ₃) ₂ | 1:1 | 27635,66706 | 4,44147 | 4226,721 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 1:1 | 22950,64279 | 4,360795 | 4149,947 |
| | Co(NO ₃) ₂ | 2:1 | 206306503,3 | 8,314513 | 7912,5 |
| | Ca(NO ₃) ₂ | 2:3 | 6,1983E+12 | 12,79227 | 12173,76 |
| | Zn(NO ₃) ₂ | 2:1 | 2,26873E+13 | 6,889377 | 6556,27 |

Tablo 5.2: HA3, HA4 moleküllerinin Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ tuzları ile UV-VISIBLE metodu ile 25C %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi Job's Plot metoduyla kompleksleşme oranları (M:L), kompleksleşme sabiti (K_{Ext} ve LogK_{Ext}) ve serbest gibbs enerjileri (-ΔG°).

| Ligand | Metal İyonu | Kompleksleşme Oranı (M:L) | K _E | Log K _E | -ΔG° |
|--------|-----------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------|----------|
| HA3 | NaNO ₃ | 2:3 | 3,44584E+15 | 15,5373 | 14786,06 |
| | KNO ₃ | 2:1 | 62260466,98 | 7,794212 | 7417,356 |
| | Mg(NO ₃) ₂ | 1:1 | 32377,37918 | 4,510242 | 4292,168 |
| | Pb(NO ₃) ₂ | 2:1 | 168694467,8 | 8,227101 | 7829,314 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 1:1 | 419,1193329 | 2,622338 | 2495,546 |
| | Co(NO ₃) ₂ | 3:2 | 9,25399E+12 | 12,96633 | 12339,4 |
| | Ca(NO ₃) ₂ | 1:1 | 242608,8645 | 5,384907 | 5124,542 |
| | Fe(NO ₃) ₂ | 1:1 | 60009216,43 | 7,778218 | 7402,135 |
| | AgNO ₃ | 3:2 | 3,87511E+14 | 14,58828 | 13882,93 |
| | Zn(NO ₃) ₂ | 2:3 | 5,19743E+11 | 11,71579 | 11149,32 |
| HA4 | Pb(NO ₃) ₂ | 1:2 | 4535186,62 | 6,656595 | 6334,744 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 3:2 | 1,14147E+13 | 13,05746 | 12426,13 |
| | Fe(NO ₃) ₂ | 2:1 | 3217961,54 | 6,507581 | 6192,934 |
| | AgNO ₃ | 1:2 | 355603,5657 | 5,550966 | 5282,573 |
| | Zn(NO ₃) ₂ | 2:3 | 2,82463E+14 | 14,45096 | 13752,25 |

Tablo 5.3: HA5, HA6, HA7, HA8 moleküllerinin Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ tuzları ile UV-VISIBLE metodu ile 25C %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi Job's Plot metoduyla kompleksleşme oranları (M:L), kompleksleşme sabiti (K_{Ext} ve LogK_{Ext}) ve serbest gibbs enerjileri (-ΔG°).

| Ligand | Metal İyonu | Kompleksleşme Oranı (M:L) | K _E | Log K _E | -ΔG° |
|--------|-----------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------|----------|
| HA5 | NaNO ₃ | 1:1 | 1742,611971 | 3,241201 | 3084,486 |
| | KNO ₃ | 2:1 | 33263516,24 | 7,521968 | 7158,275 |
| | Mg(NO ₃) ₂ | 2:1 | 955989,9844 | 5,980453 | 5691,294 |
| | Pb(NO ₃) ₂ | 2:3 | 7,89872E+14 | 14,89756 | 14177,25 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 2:1 | 14348828,46 | 7,156816 | 6810,779 |
| | Ca(NO ₃) ₂ | 1:1 | 584,0188212 | 2,766427 | 2632,668 |
| | Fe(NO ₃) ₂ | 2:1 | 21322008,52 | 7,328828 | 6974,473 |
| | AgNO ₃ | 2:3 | 1,64421E+14 | 14,21596 | 13528,61 |
| | Zn(NO ₃) ₂ | 1:1 | 321,4366786 | 2,507095 | 2385,875 |
| HA6 | Mg(NO ₃) ₂ | 2:3 | 3,07463E+13 | 13,48779 | 12835,65 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 1:1 | 2292,37502 | 3,360286 | 3197,813 |
| HA7 | NaNO ₃ | 2:3 | 1,21E+12 | 12,08284 | 11498,63 |
| | KNO ₃ | 2:1 | 2587803 | 6,412931 | 6102,861 |
| | Mg(NO ₃) ₂ | 1:1 | 1161,718 | 3,065101 | 2916,901 |
| | Pb(NO ₃) ₂ | 2:3 | 2,73E+12 [36] | 12,43653 | 11835,21 |
| | Zn(NO ₃) ₂ | 2:3 | 1,38E+10 | 10,13964 | 9649,38 |
| HA8 | KNO ₃ | 2:3 | 6,33665E+12 | 6,47E+12 | 12182,88 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 3:2 | 3,49099E+15 | 15,54295 | 14791,43 |
| | Ca(NO ₃) ₂ | 2:3 | 3,94236E+12 | 12,59576 | 11986,74 |
| | AgNO ₃ | 2:1 | 91787696,41 | 7,962784 | 7577,778 |

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yüksek Lisans tezi Fiziksel Organik Kimya orjinli olup 2 bölümden oluşmaktadır. Bu çalışma “Yeşil Kimya” olarak adlandırılan çevre dostu mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak tiyatriazol ve benzotiyaza içeren taç eterler sentezlenip karakterize edilmiştir. İkinci kademedede ise sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan taç eterlerin metal iyonları ile kompleksleşme çalışmaları UV-VISIBLE spektroskopisinin Job’s Plot metoduna uygulanması ile gerçekleştirilmiştir.

Tiyatriazol içeren taç eterlerin sentezleri, 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazol ile dietilen glikol diklorür, trietilen glikol diklorür, tetraetilen glikol diklorür ve 1,2-dibromoetan bileşiklerinin sezyum karbonat bazı varlığında inert ortamda azot atmosferinde S_N2 mekanizması ile halka kapama reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Benzotiyaza içeren taç eterlerin sentezleri, 2-aminotiyofenol çıkış bileşiği ile dietilen glikol diklorür, trietilen glikol diklorür, tetraetilen glikol diklorür, 1,2-dikloroetan bileşiklerinin sezyum karbonat bazı varlığında iner ortamda azot atmosferinde S_N2 mekanizması ile halka kapama reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen taç eterler saflaştırıldıktan sonra yapısal karakterizasyonu FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MS-MS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ve karakterize edilen aromatik tiya-triazol ve benzo-azatiya içeren taç eterler (HA1, HA2, HA3, HA4,HA5,HA6,HA7,HA8) ile metal tuzları ($NaNO_3$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$ arasındaki moleküler etkileşmeler Job’s Plot Metodu’nun UV-VISIBLE spektroskopisine uyarlanması ile $25^\circ C$ ’de %50 1,4-dioksan/su ikili sistemi ile kompleksleşme özellikleri ve parametreleri belirlendi.

Bu çalışma kapsamında “Yeşil Kimya” olarak adlandırılan çevre dostu mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak triazol süstitüe tiyo-azo taç eterler ve benzo-tiyo-azo taç eterler S_N2 mekanizması ile sentezlendi. Sentezlenen taç eter türevlerinin yapıları; FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve LC-MS/MS yöntemleriyle aydınlatıldı.

Bu bileşiklerin sentezi için birçok metot modifiye edilmiş ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla farklı bazlar ve reaksiyon koşulları denenmiştir. İlk olarak benzo-tiyo-azo taç eterlerin sentezi amacıyla sodyum karbonat, potasyum karbonat, sezyum karbonat bazları kullanılmıştır. Ayrıca Asetonitril, etanol, su gibi çözücüler de optimum koşulların

belirlenmesinde kullanılmıştır. Sezyum karbonatın baz olarak, asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı geri soğutucu altında kaynatma sisteminde maksimum verim elde edilmiş olup optimum reaksiyon şartları olarak bu sistem kullanılmıştır. Bu yöntemle etilen glikol diklorür, dietilen glikol diklorür, trietilen glikol diklorür ve tetraetilen glikol diklorür dihalojenür bileşikleriyle 2-aminotiyofenol bileşiğinin yüksek seyreltik koşullarda mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak, asetonitril içerisinde ve sezyum karbonat bazı varlığında HA1-HA4 taç eterleri halka kapama reaksiyonuyla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bir diğer taç eter türevi olan triazol-tiyo-azo taç eterlerin sentezi amacıyla yine sodyum karbonat, potasyum karbonat, sezyum karbonat bazları kullanılmıştır. Ayrıca Asetonitril, etanol, su gibi çözücüler de optimum koşulların belirlenmesinde kullanılmıştır. Sezyum karbonatın baz olarak, su çözücüsü içerisinde geri soğutucu altında kaynatma sisteminde maksimum verim elde edilmiş olup optimum reaksiyon şartları olarak bu sistem kullanılmıştır. Bu yöntemle etilen glikol diklorür, dietilen glikol diklorür, trietilen glikol diklorür, tetraetilen glikol diklorür ve 1,2-dikloroetan bileşikleriyle) 3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazole bileşiğinin yüksek seyreltik koşullarda mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak, %50 su-asetonitril çözücü karışımı içerisinde ve sezyum karbonat bazı varlığında HA5-HA8 taç eterleri halka kapama reaksiyonuyla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Dihalojenür bileşiğinin reaksiyon ortamına damla damla verilmesi ve mikrodalga destekli hızlı reaksiyon ile birçok yan ürün oluşumu engellenmiştir. Dolayısıyla 2:2 halka kapanması ürünlerinin oluşma oranının artması sağlanmıştır.

Sentezlenen taç eter türevlerinin yapıları; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS/MS yöntemleriyle aydınlatıldı.

HA1 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde 4.03 (s, (e) ,2H), -NH- kimyasal kayması -NH₂- grubundan bir proton koparak yeni bir bağlanma olduğunu göstermektedir. 2.84 (d, J = 6.5 Hz, (1-i) 4H) ise -S-CH₂- kimyasal kaymasıyla hedeflenen molekülün bağlandığını göstermektedir. HA1 molekülüne ait diğer kimyasal kaymalar δ 7.41 – 7.32 (m, (a), 2H), 7.32 – 6.91 (m, (b), 2H), 6.75 (d, J = 7.9 Hz, (c) 2H), 6.43 (t, J = 7.4 Hz, (d), 2H), 4.03 (s, (e) ,2H), 3.64 (dd, J = 16.7, 13.1 Hz, (f-g), 8H), 3.33 (dd, J = 131.8, 125.5 Hz, (h), 4H), 2.84 (d, J = 6.5 Hz, (1-i) 4H) şeklindedir. (Şekil 5.5) C-NMR spektrumları incelendiğinde 71.12 – 71.07 ,70.86 (d, J = 23.0 Hz, (e-f-g) kimyasal kayması -O-CH₂- katılmasını göstermektedir. HA1 bileşiğinin yapısal karakterizasyonu; FT-IR (γ cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde 665 civarında gözlemlenen -CH₂-Cl pikinin kaybolması, 1120

civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH₂ grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması, 3467 N-H gerilmesinin oluşması, 3056 aromatik C-H gerilmesi ve 2962-2864 CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmelerinin gözlemlenmesi, 1610 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1445 CH₂ grubunun makaslama eğilmesi, 1184-1103-1016 eter eğilmeleri, 849 N-H eğilmesi (vag hareketi), 734 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. HA1 bileşiğine ait MS/MS spektrumu incelendiğinde 390,78 moleküler iyon pikinin gözlenmesi hedeflenen molekülün gerçekleştiğini doğrulamaktadır. (Teorik 390,56)

HA2 makromolekülüne ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 5.56 (s, (e)11H) kimyasal kayması çıkış bileşiği olan 2-AMP' deki NH₂ grubundan bir protonun koparak –NH- türüne dönüştüğünü göstermektedir. 7.41 – 7.32 (m, (a) 2H), 7.32 – 6.91 (m, (b) 2H), 6.75 (d, J = 7.9 Hz, (c), 2H), 6.54 (d, J = 7.2 Hz, (d), 2H) kimyasal kaymaları aromatik benzen halkasının protonlarını göstermektedir. 3.64 (dd, J = 16.7, 13.1 Hz, (f-g), 8H) CH₂-O-CH₂ kimyasal kaymaları alkil halojenürün bağlandığını göstermektedir. 2.85 (t, J = 6.5 Hz, (i-j) 8H) kimyasal kayması –S-CH₂- bağlanmasını göstermektedir. C-NMR spektrumları incelendiğinde δ 145.43 (a), 135.84 (b), 131.52 (c), 129.59 (d), 117.57 (e), 116.04 (f), 71.07 (g), 70.32 (h), 70.13 (d, J = 21.5 Hz, (i), 69.45 (i) 69.15(n), 55.23 (j), 34.27 (k), 29.50 (L) kimyasal kaymaları hedeflenen bileşiğe ulaşıldığını göstermektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde FT-IR (γ cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde 665 civarında gözlemlenen -CH₂-Cl pikinin kaybolması, 1120 civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH₂ grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması 3463 N-H gerilmesi, 3063 aromatik C-H gerilmesi, 2960-2868 CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1610 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1477 CH₂ grubunun makaslama eğilmesi, 1199-1111-1049 eter/ester eğilmeleri, 811 N-H eğilmesi (vag hareketi), 748 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. HA2 makromolekülüne ait MS/MS spektrumu incelendiğinde 478 moleküler iyon pikinin gözlenmesi de hedeflenen bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. (teorik 478.67)

HA3 makromolekülüne ait ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde δ 7.26 (s, (a), 2H), 7.25 – 6.86 (m, (b), 2H), 6.73 (d, J = 8.0 Hz, (c), 2H), 6.43(m, (d), 2H), 5.13 (s, (i), 2H), 3.81 (d, J = 5.8 Hz, (e) 4H), 3.63 (s, (f), 4H), 3.39 (dd, J = 41.8, 33.5 Hz, (g), 16H), 3.26 – 3.17 (m,

(h), 4H), 2.97 – 2.79 (m, (i), 4H) kimyasal kaymaları gözlenmiştir. C-NMR spektrumları incelendiğinde 136.01 (a), 135.68 (b), 131.55 (c), 129.78 (d), 117.32 (e), 116.77 (f), 71.13 (d, J = 6.5 Hz, (g-h)), 70.22 (i), 69.99 (j), 69.52 (i), 55.11 (k), 34.01 (L) kimyasal kaymaları gözlenmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde ise spektrumu incelendiğinde 665 civarında gözlemlenen -CH₂-Cl pikinin kaybolması, 1120 civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH₂ grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması, 3462 N-H gerilmesinin oluşması, 3060 aromatik C-H gerilmesi, 2955-2869 CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1610 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1477 CH₂ grubunun makaslama eğilmesi, 1202-1107-1046 eter/ester eğilmeleri, 849 CH₂ gruplarının sallanma eğilmesi, 832 N-H eğilmesi (vag hareketi), 748 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. HA3 makromolekülüne ait MS/MS spektrumları incelendiğinde ise 566,85 moleküler iyon pikinin gözlenmesi hedeflenen bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. (Teorik 566,77)

HA4 molekülüne ait ¹H-NMR kimyasal kaymaları incelendiğinde δ 7.17 – 7.09 (m, (a), 2H), 7.17 – 6.75 (m, (b), 2H), 6.75 – 6.67 (m, (c-g), 2H), 5.42 (s, (e), 2H), 3.47 – 3.40 (m, (f), 4H), 2.95 – 2.89 (m, (g), 4H) kimyasal kaymaları gözlenmiştir. 5.42 (s, (e), 2H), spektrumu NH₂ molekül grubunun bir proton kaybederek -NH- grubuna dönüşerek yeni bir bağlanma olduğunu göstermektedir. 2.95 – 2.89 (m, (g), 4H) kimyasal kayması ise -S-CH₂ grubuna ait olup çıkış bileşiği 2-AMP' de bulunan -SH grubundaki protonun koparak yeni bir bağlanma olduğunu göstermektedir. HA4 makromolekülüne ait C-NMR kimyasal kaymaları gözlendiğinde δ 137.74 (a), 135.82 (b), 131.53 (c), 129.70 (d), 116.89 (e), 116.43 (f) kaymaları görülmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde ise spektrumu incelendiğinde 665 civarında gözlemlenen -CH₂-Cl pikinin kaybolması, 1120 civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH₂ grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması, 3438 N-H gerilmesinin oluşması, 3052 aromatik C-H gerilmesinin oluşması, 2922-2853 CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1604 aromatik benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1473 CH₂ grubunun makaslama eğilmesi, 1154-1104-1045 eter eğilmeleri, 815 N-H eğilmesi (vag hareketi), 749 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi hedeflenen bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca HA4 molekülüne ait MS/MS spektrumları incelendiğinde 492,69 moleküler iyon pikinin gözlenmesi, hedeflenen bileşiğe ulaşıldığını göstermektedir. (Teorik 492,69)

HA5 molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymaları incelendiğinde 12.20 (s, (a), 2H), 4.41 – 3.60 (m, (b-c), 6H), 3.60 – 2.90 (m, (d), 4H), 3.10 (t, $J = 6.7$ Hz, (e-f), 8H) kimyasal kaymaları gözlenmektedir. 3.10 (t, $J = 6.7$ Hz, (e-f), 8H) kimyasal kaymaları –S-CH₂- hedeflenen grup katılmasını sağladığı gözlenmektedir. C-NMR kimyasal kaymaları incelendiğinde 158.27 (a), 154.68 (b), 69.66 (c), 69.29 (d), 52.81 (e), 30.22 (f) gözlenmektedir. (e), 30.22 kimyasal kayması –NH-CH₂ bağlanmasını, 30.22(f) ise –S-CH₂ bağlanmasını göstermektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde ise spektrumu incelendiğinde 665 civarında gözlemlenen -CH₂-Cl pikinin kaybolması, 1120 civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH₂ grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması, 3357 -NH- gerilmesinin oluşması, 3170 triazol halkasının gerilmesinin oluşması, , 2956-2862 CH₂'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 1537-1481 triazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1233-1138-1062 eter eğilmeleri, 1028 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 854 N-H wag hareketi hedeflenen bileşimin sentezlendiğini göstermektedir. MS/MS spektrumu incelendiğinde 372,72 moleküler iyon pikinin gözlenmesi hedeflenen bileşimin sentezlendiğini göstermektedir. (Teorik: 372,47)

HA6 molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymaları incelendiğinde 5.36 (s, (g), 2H) kimyasal kayması –NH- kimyasal kaymasını göstermektedir. NH₂ grubundan bir protonun kopartılarak yeni grup bağlandığı gözlenmektedir. 3.55 – 2.83 (m, (d-e), 10H) kimyasal kaymaları incelendiğinde –O-CH₂-, -NH-CH₂- bağlanmalarını göstermektedir. Diğer kimyasal kaymalar ise 12.17 (s, (a), 2H), 5.36, 4.41 – 3.56 (m, (b-c), 8H), 3.10 (t, $J = 6.7$ Hz, (f) 4H) şeklindedir. HA6 molekülüne ait C-NMR kimyasal kaymaları incelendiğinde 163.32 (a), 156.23 (b), 70.50 (c), 70.28 – 69.88 (d), 69.36 (t, $J = 23.8$ Hz, (e-f)), 47.30 (g), 30.08 (h) kimyasal kaymaları gözlenmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde ise 665 civarında gözlemlenen -CH₂-Cl pikinin kaybolması, 1120 civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH₂ grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması, 3357 -NH- gerilmesinin oluşması, 3172 triazol halkasının gerilmesinin oluşması, 2952-2865 CH₂'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 1536-1438 triazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1258-1085-1053 eter eğilmeleri, 1014 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 855 N-H wag hareketi hedeflenen molekülün sentezlediğini ilgili fonksiyonel gruplar yardımıyla belirtmektedir. MS/MS spektrumu incelendiğinde 460,78 moleküler iyon pikinin gözlenmesi HA6 bileşiminin sentezlediğini göstermektedir. (Teorik: 460,57)

HA7 molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymaları incelendiğinde 6.30 (s, (g) 2H) kimyasal kayması $-\text{NH}-$ kimyasal kaymasını gösterip $-\text{NH}_2-$ grubundan bir proton koparak yeni bir grubun bağlandığını göstermektedir. 13.46 (s, (a), 2H) kimyasal kayması triazol halkasına ait $-\text{NH}-$ protonunu göstermektedir. 3.75 – 3.57 (m, (b) 4H) kimyasal kayması $-\text{O-CH}_2-$ grubunu, 3.45 – 3.34 (m, (d), 16H) kimyasal kayması $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2-$ kimyasal kaymalarını göstermektedir. 3.10 (t, $J = 6.8$ Hz, (e-f), 8H) kimyasal kaymaları $-\text{NH-CH}_2-$ kimyasal kaymaları hedeflenen taç eter bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir. HA7 molekülüne ait C-NMR kimyasal kaymaları ise 166.66 (a), 158.80 – 158.03 (b), 69.88 – 69.29 (c), 60.11 (d), 40.47 – 40.16 (e), 39.98 (d, $J = 21.1$ Hz, (f)), 39.67 (g), 39.61 – 39.56 (h), 39.35 (d, $J = 21.1$ Hz, (i)), 39.04 (i), 38.83 (j), 30.08 (k) şeklindedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde ise 665 civarında gözlemlenen $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ pikinin kaybolması, 1120 civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH_2 grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması, 3321 $-\text{NH}-$ gerilmesi ve 3188 triazol halkasının gerilmesinin oluşması, 1586-1497 triazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1274-1084-1055 eter eğilmeleri, 1029 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 886 N-H vag hareketi, 735 CH_2 gruplarının sallanma hareketi hedeflenen HA7 makromolekülünün sentezlendiğini doğrulamaktadır. MS/MS spektrumları incelendiğinde ise 548,76 moleküler iyon pikinin gözlenmesi hedeflenen HA7 makromolekülünün sentezlendiğini ayrıca doğrulamaktadır. (Teorik: 548,68)

HA8 molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymaları incelendiğinde 4.27 (s, (b), 2H) kimyasal kayması $-\text{NH}-$ grubuna ait olup NH_2 molekülünden bir protonun koparak yeni bir grup bağlandığını göstermektedir. 10.62 (s, (a), 2H) kimyasal kayması ise triazol halkasının $-\text{NH}-$ grubuna aittir. 3.21 – 3.06 (m, (d), 4H) kimyasal kayması $-\text{S-CH}_2-$ grubundaki protona aittir, 3.88 – 3.79 (m, (c), 4H) kimyasal kayması ise $-\text{NH-CH}_2-$ grubundaki protona aittir. Açıkça hedeflenen taç eter bileşiğinin sentezlendiği görülmektedir. HA8 makromolekülüne ait C-NMR kimyasal kaymaları incelendiğinde ise 162.46(a), 152.95 (b) , 52.09 (c), 32.02 (d) şeklindedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde ise 665 civarında gözlemlenen $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ pikinin kaybolması, 1120 civarında gözlemlenen halojenüre bağlı CH_2 grubunun makaslama eğilmesinin kaybolması, 3375 ve 3296'da gözlemlenen aromatik amin gerilmesinin kaybolması, 3356 $-\text{NH}-$ gerilmesi, 3169 triazol halkasının gerilmesi, 2959-2865 CH_2 'nin asimetric ve simetric gerilmelerinin oluşması ve 1535-1432 triazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1139-1085-1046 eter eğilmeleri, 1013 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 888 N-H vag hareketi açıkça hedeflenen HA8 taç eter bileşiğinin sentezlendiğini

göstermektedir. Ayrıca HA8 molekülüne ait MS/MS spektrumu incelendiğinde ise 492,69 moleküler iyon piki gözlenmesi açıkça sentezin başarılı olduğunu göstermektedir. (Teorik: 492,69)

Fiziksel organik kimya çalışmaları çerçevesinde; sentezi gerçekleştirilip karakterize edilen aromatik benzo-tiyo-azo içeren ve aromatik tiyo-azo grupları içeren taç eterlerinin (HA1, HA2, HA3, HA4, HA5, HA6, HA7, HA8), metal tuzları (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) arasındaki moleküler etkileşimler UV-VISIBLE destekli Job's Plot yöntemiyle 1,4-dioksan/su ikili sistemi içerisinde belirlendi. Bu kompleksleşme çalışmasında kromofor taç eterler kullanıldı. Taç eterin absorpladığı dalga boyunda ne ligand, ne kompleks, ne de metal iyonu herhangi bir absorpsiyon yapmadığı tespit edildi. Buna göre hesaplamalarda serbest taç eter (kompleksleşmeye katılmayan) temel alındı. Bütün çalışmalar standart yöntemi kullanılarak taç eter konsantrasyonu belirlendi ve buna bağlı olarak K_e , $\text{Log}K_e$ ve $-\Delta G^\circ$ parametreleri hesaplandı.

İlk olarak Tablo 4.4' de yer alan hesaplamalar kullanılarak 0,00045; 0,0004; 0,00035; 0,0003; 0,00025; 0,0002; 0,00015; 0,0001; 0,00005 M tuz çözeltileri hazırlandı. Aynı zamanda HA1, HA2, HA3, HA4, HA5, HA6, HA7, HA8 taç eterlerinin tablo 4.5' de yer alan hesaplamaları kullanılarak stok çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan ligand çözeltilerinin öncelikle spesifik maksimum absorbans gösterdiği dalga boylarının tespit edilmesi amacıyla UV-VISIBLE spektrofotometresinde 200-500 nm dalga boyu aralığı tarandı. HA1 ligandı 295 nm (Şekil 5.42) , HA2 ligandı 360 nm (Şekil 5.45) , HA3 ligandı 295 nm (Şekil 5.48) , HA4 ligandı 310 nm (Şekil 5.51) , HA5 ligandı 265 nm (Şekil 5.54) , HA6 ligandı 255 nm (Şekil 5.57) , HA7 ligandı 250 nm (Şekil 5.60) , HA8 ligandı 245 nm (Şekil 5.63) dalga boylarında spesifik maksimum absorbans gösterdiği tespit edilmiştir. Teorik olarak metal ile ligand kompleksleşme yaptığında bu spesifik dalga boyunda gözlenen absorbansın azalması gerekmektedir. Şekil 5.43 - 5.44; Şekil 5.46 - 5.47; Şekil 5.49 – 5.50; Şekil 5.52 – 5.53; Şekil 5.55- 5.56; Şekil 5.58 – 5.59; Şekil 5.61 – 5.62; Şekil 5.64 – 5.65 incelendiğinde HA1 – HA 2 – HA3 – HA4 – HA5 – HA6 – HA7 – HA8 bileşiklerinin Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ag^+ iyonlarıyla 2:1 , 1:1 , 2:3 , 3:2 , 1:2 oranlarında (M:L) kompleksleşme yaptıkları gözlenmiştir. Tespit edilen kompleksleşme oranları Tablo 5.2, Tablo 5.3 ve Tablo 5.4' de verilmiştir. Kompleksleşme oranları tespit edilirken Job's Plot yöntemine göre ligand konsantrasyonu azaltılırken, metal iyonu konsantrasyonu artırılmıştır. Absorpsiyona karşı

çizilen metal iyonlarının mol kesri grafiği kullanılarak minimum absorbans gösterdiği mol kesri kompleksleşme oranını vermiştir.

Sentezlenen HA1 – HA2 – HA3 – HA4 bileşikleri benzo-tiyo-azo gruplarını içeren bileşikler olduğundan kompleksleşmelerin alkali, toprak alkali ve geçiş metalleriyle gerçekleşmesi olasıdır. Sentezlenen HA5 – HA6 – HA7 – HA8 bileşikleri ise aromatik tiyo-triazol gruplarını içermesi sebebiyle alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve ağır metallere ilgi duyması beklenmektedir. Sentezlenen bileşikte yer alan sert baz özelliği gösteren oksijen atomunun sayısının artması bileşiğin sertliğinin artmasına yol açmaktadır. Kükürt atomunun varlığı sertliğin azalmasına az da olsa yol açmaktadır. Buna göre; HA3 > HA2 > HA1 > HA4 şeklinde sertliğin artması beklenmektedir. Ayrıca HA7 > HA6 > HA5 > HA8 şeklinde aromatik triazol halkası içeren bileşiklerin sertliğinin artması muhtemeldir.

Kompleksleşmenin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi amacıyla deneysel olarak belirlenen kompleksleşme oranları, kompleksleşme sabiti (K_e) kullanılarak Serbest Gibbs Enerjisi ($-\Delta G^\circ$) hesaplanmıştır. Eğer kompleksleşme kendiliğinden gerçekleşiyorsa $-\Delta G^\circ$ değerleri pozitifdir. Tablo 5.1, Tablo 5.2 ve Tablo 5.3' de yer alan $-\Delta G^\circ$ değerleri incelendiğinde tüm kompleksleşmelerin istemli olduğu gözükmektedir. Ayrıca $-\Delta G^\circ$ değerlerinin artması kompleksleşmenin arttığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre HA1 ligandı için, $-\Delta G^\circ$ değerlerinin sıralaması $K^+ > Zn^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}$ şeklindedir. Diğer metal tuzlarının HA1 bileşiği ile kompleksleşmesi önemsizdir. Aynı zamanda kompleksleşme oranlarıyla kompleksleşme miktarı arasında doğru orantı bulunmaktadır. 3:2 kompleksleşme yapan K^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} (metal tuzu: ligand, M:L) iyonlarının kompleksleşmesinin yüksek olduğu gözlenmiştir. 2:1 oranında kompleksleşme yapan Mg^{2+} iyonunun ve 1:1 (M:L) oranında kompleksleşme yapan Pb^{2+} , Ca^{2+} iyonlarının kompleksleşme oranıyla bağımlı olarak ligandlara bağlandığı tespit edilmiştir. En yüksek kompleksleşme yapan tuz KNO_3 olduğu belirlenmiştir.

HA2 ligandı için Tablo 5.1 incelendiğinde $-\Delta G^\circ$ değerlerinin sıralaması $K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Na^+ > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$ şeklindedir. Fe^{3+} ve Ag^+ iyonlarının HA2 ligandı ile kompleksleşmesi anlamsızdır. Kompleksleşme oranının artması HA1 bileşiğine benzer şekilde kompleksleşme sabiti K_e ' yi arttırmıştır. HA2 benzo-tiyo-azo taç eteri Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} tuzları ile kompleksleşme oranları karşılaştırıldığında K^+ iyonu ile 3:2 (metal tuzu: ligand, M:L) oranında, Ca^{2+} , Mg^{2+} iyonları ile 2:3 (M:L)

oranında, Na^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} tuzlarının ise 2:1 (M:L) oranında, Pb^{2+} , Cu^{2+} tuzlarının ise 1:1 (M:L) kompleksleşme yaptığı belirlenmiştir. HA2 ligandı en yüksek kompleksleşmeyi K^+ iyonu ile gerçekleştirmiştir.

HA3 ligandı için Tablo 5.2 incelendiğinde $-\Delta G^0$ değerlerinin sıralaması $\text{Na}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ şeklindedir. Aynı zamanda Na^+ , Zn^{2+} , iyonları ile 2:3 (M:L), Co^{2+} , Ag^+ iyonları ile 3:2 (M:L), K^+ , Pb^{2+} iyonları ile 2:1 (M:L), Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} iyonları ile 1:1 (M:L) oranında kompleksleşme yaptığı belirlenmiştir. Belirlenen kompleksleşme oranının artmasıyla ligand ile bağlanan iyon miktarının istemli olarak arttığı gözlemlenmiştir. Diğerlerinden daha yüksek kompleksleşme yapan Na^+ , Ag^+ , Co^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının $-\Delta G^0$ değerleri daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

HA4 ligandı için Tablo 5.2 incelendiğinde $-\Delta G^0$ değerlerinin sıralaması $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ag}^+$ şeklindedir. Diğer metal iyonları ile gerçekleştirilen kompleksleşmeler anlamsız olduğu gözlemlenmiştir. Tüm tuzların kompleksleşme oranları karşılaştırıldığında Cu^{2+} iyonu ile 3:2 (M:L), Zn^{2+} iyonu ile 2:3 (M:L), Fe^{3+} iyonu ile 2:1 (M:L), Pb^{2+} ve Ag^+ iyonları ile 1:2 (M:L) oranlarında kompleksleşme yaptığı belirlenmiştir. En çok kompleksleşme yapan tuz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ' dir.

HA5 ligandı için Tablo 5.3 incelendiğinde $-\Delta G^0$ değerlerinin sıralaması $\text{K}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+$ şeklindedir. HA5 makromolekülünün Co^{2+} iyonu ile kompleksleşmenin anlamsız olduğu gözlemlenmiştir. Kompleksleşme oranları karşılaştırıldığında Pb^{2+} , Ag^+ iyonları ile 2:3 (M:L), K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} iyonları ile 2:1 (M:L), Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} iyonları ile 1:1 (M:L) oranlarında kompleksleşme yaptığı belirlenmiştir. Genel olarak $-\Delta G^0$ ile kompleksleşme oranı arasındaki ilişki doğrusaldır. En yüksek kompleksleşme yapan iyonun K^+ olduğu gözlemlenmiştir.

HA6 ligandı için Tablo 5.3 incelendiğinde $-\Delta G^0$ değerlerinin sıralaması $\text{Mg}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ şeklinde olup diğer metal iyonlarının kompleksleşmeleri önemsizdir. 2:3 (M:L), Mg^{2+} iyonu ile, 1:1 (M:L) Cu^{2+} iyonu ile kompleksleşme yaptığı belirlenmiştir.

HA7 ligandı için Tablo 5.3 incelendiğinde $-\Delta G^0$ değerlerinin sıralaması $\text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ şeklindedir. Aynı zamanda Na^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonları ile 2:3 (M:L), K^+ iyonu ile

2:1 (M:L), Mg²⁺ iyonu ile 1:1 (M:L) oranlarında kompleksleşme yaptığı belirlenmiştir. Diğer metal iyonları ile yaptığı kompleksleşmenin anlamsız olduğu gözlemlenmiştir. Kompleksleşme oranının artması -ΔG° değerini arttırarak istemli bağlanma yapmasını sağlamıştır.

HA8 ligandı için Tablo 5.3 incelendiğinde -ΔG° değerlerinin sıralaması Cu²⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > Ag⁺ şeklindedir. Diğer metal iyonlarının kompleksleşmeleri önemsizdir. Kompleksleşme oranı ve kompleksleşme sabitinin artması -ΔG° değerini arttırmıştır. Kompleksleşmenin K⁺ ve Ca²⁺ iyonları ile 2:3 (M:L), Cu²⁺ iyonu ile 3:2 (M:L), Ag⁺ iyonu ile 2:1 (M:L) oranlarında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Tablo 6.1: Kompleksleşme çalışmalarında kullanılan metal iyonlarının yarıçap, sertlik değerleri [65-66].

| Metal iyonu | Yarıçap (p.m.) | Metal Sertliği (η _M , eV) | Sertlik Değeri |
|------------------|----------------|---|----------------|
| Na ⁺ | 116 | 21,1 | Sert |
| K ⁺ | 280 | 1,92 | Yumuşak |
| Mg ²⁺ | 72 | 32,5 | Sert |
| Pb ²⁺ | 133 | 8,46 | Orta sert |
| Cu ²⁺ | 87 | 8,27 | Orta sert |
| Co ²⁺ | 79 | 8,22 | Orta sert |
| Ca ²⁺ | 100 | 19,7 | Sert |
| Fe ³⁺ | 79 | 12,08 | Orta sert |
| Ag ⁺ | 160 | 6,9 | Yumuşak |
| Zn ²⁺ | 74 | 10,88 | Orta sert |

Yarıçapı en yüksek olan K⁺ iyonunun birçok ligand ile maksimum kompleksleşme yapması ligandın halkasının kavitesi ile tam uyum göstermesine bağlanabilir. Bununla birlikte K⁺ iyonunun yumuşak karaktere sahip olması ve sertliğinin 1,92 eV olması ayrıca taç eterler ile yumuşak-yumuşak asit baz teoremine göre bağlanmasını sağlamaktadır [67]. Taç eterlerden HA4 ve HA8 oksijen atomu içermediğinden Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarını (orta sert) yüksek oranda bağlamaktadır. HA1 ve HA5 bileşiklerinin 2 adet oksijen atomuna sahip olması sertliği biraz arttırmıştır. Her iki bileşiminde K⁺ iyonuyla maksimum kompleksleşme yapması yumuşak-

sert kompleksleşmeyi sağlamış olup, yarıçapın yüksek olması etken olmuştur[68]. Ancak HA1 bileşiğinin kompleksleşmesinde benzen ve kükürt atomlarının varlığı yumuşak karakterdeki Ag^+ iyonunu ve orta-yumuşak karakterdeki Zn^{2+} , Cu^{2+} iyonlarını bağlamasını sağlamıştır. Bununla birlikte HA5 bileşiğinde triazol halkası bulunması sert karakterdeki Mg^{2+} iyonunu ve orta-sert karakterdeki Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarına ilgi göstermesini sağlamıştır.

HA2 ve HA6 bileşiği kıyaslandığında, HA1 bileşiğine benzer şekilde benzen ve tiyol gruplarının varlığı taç eterin sertliğini azaltmıştır. Dolayısıyla HA2 bileşiği yumuşak özellikteki K^+ iyonunu yüksek oranda bağlamıştır. HA6 bileşiği ise sert özellikteki Mg^{2+} iyonunu bağlayarak triazol halkasının sert özellik kazandırdığını ortaya çıkarmıştır.

HA3 ve HA7 bileşiklerinin Na^+ iyonlarını bağlaması, içermiş oldukları oksijen atomu sayısının maksimuma ulaşması sayesinde sert özellik kazanmasına bağlanabilir. Ayrıca molekül içerisinde yer alan kükürt ve benzen grupları molekülü çok az yumuşatarak orta-sert özellikteki Co^{2+} , Zn^{2+} iyonlarını bağlamasını sağlamıştır. Triazol halkası da benzer özellik göstermiştir.

7. KAYNAKLAR

- [1] L. Jean-Marie, "Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives", in *Angewandte Chemie*, Wiley-VCH., vol. 107, no. 21, Weinheim, 1995.
- [2] A. Lüttringhaus and K. Ziegler, "Über vielgliedrige Ringsysteme: VIII. Über eine neue Anwendung des Verdünnungsprinzips", *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1937, doi: 10.1002/jlac.19375280110.
- [3] C. J. Pedersen, "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 2495, p. 7017, 1967, doi: 10.1021/ja01002a035.
- [4] E. P. Kyba *et al.*, "Host-Guest Complexation. 1. Concept and Illustration", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 8, pp. 2564–2571, 1977, doi: 10.1021/ja00450a026.
- [5] B. Adolf, "Ueber ein Condensation Product von Pyrrol mit Aceton", in *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, vol. 19, no. 455, 1886, p. 2184.
- [6] S. C. Jackels *et al.*, "Some Tetragonal Cobalt(III) Complexes Containing Tetradentate Macrocyclic Amine Ligands with Different Degrees of Unsaturation", *Inorg. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 2893–2901, 1972, doi: 10.1021/ic50118a008.
- [7] R. N. Greene, "18-Crown-6: a Strong Complexing Agent for Alkali Metal Cations", *Tetrahedron Lett.*, vol. 13, no. 18, p. 1793, 1972, doi: 10.1016/S0040-4039(01)85270-9.
- [8] H. K. Frensdorff, "Salt Complexes of Cyclic Polyethers. Distribution Equilibria", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 19, pp. 4684–4688, 1971, doi: 10.1021/ja00748a006.
- [9] R. J. E. and A. T.J., "2:1 Adducts of Diphenylketene and Norbornene", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, no. 7, p. 2268, 1974, doi: 10.1021/ja00814a057.
- [10] H. Koyama and T. Yoshino, "Syntheses of Some Medium Sized Cyclic Triamines and Their Cobalt(III) Complexes", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 45, no. 2, pp. 481–484, 1972, doi: 10.1246/bcsj.45.481.
- [11] G. Dijkstra, W. H. Kruizinga, and R. M. Kellogg, "An Assessment of The Causes of The 'Cesium Effect,'" *J. Org. Chem.*, vol. 52, no. 19, p. 4230, 1987, doi: 10.1021/jo00228a015.
- [12] B. K. Vriesema, J. Buter, and R. M. Kellogg, "Synthesis of Aza Macrocycles by Nucleophilic Ring Closure with Cesium Tosylamides", *J. Org. Chem.*, vol. 49, no. 1, p. 110, 1984, doi: 10.1021/jo00175a022.
- [13] B. J. C. Lockhart and M. E. Thompson, "J.C.S. Perkin I", *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*

- I*, no. 202, pp. 1973-1975", 1977.
- [14] J. Dale and P. O. Kristiansen, "Cyclic Oligo-ethers Related", no. 13, pp. 670–671, 1971.
- [15] J. C. Lockhart, A. C. Robson, M. E. Thompson, D. Furtado, C. K. Kaura, and A. R. Allan, "Preparation of some nitrogen-containing polyether 'crown' compounds", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, p. 577, 1973, doi: 10.1039/P19730000577.
- [16] T. Fukuyama, C. K. Jow, and M. Cheung, "2- and 4-Nitrobenzenesulfonamides: Exceptionally versatile means for preparation of secondary amines and protection of amines", *Tetrahedron Lett.*, vol. 36, no. 36, pp. 6373–6374, 1995, doi: 10.1016/0040-4039(95)01316-A.
- [17] T. Iwao, H. Okino, and Y. Kuroda, "Convenient synthesis of macrocyclic compounds containing two of nitrogen, oxygen or sulfur atoms", *Tetrahedron Lett.*, vol. 17, no. 48, pp. 4339–4342, 1976, doi: 10.1016/0040-4039(76)80110-4.
- [18] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, W. Jiang, N. K. Dalley, G. Wu, and R. M. Izatt, "Preparation and Structural Properties of Large-Cavity Peraza Macrocycles Containing Pyridine, Phenanthroline, or Piperazine Subcyclic Units", *J. Org. Chem.*, vol. 56, no. 8, pp. 2675–2680, 1991, doi: 10.1021/jo00008a019.
- [19] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, and R. M. Izatt, "Novel And Convenient Syntheses Of N-Alkyl-Substituted Triaza- And Tetraaza-Crown Compounds", *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 29, no. 29, p. 3521, 1988, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [20] B. Çiçek, "Tetra-aza Koronandların Sentezleri ve Kompleksleşme Yeteneklerinin Potansiyometrik, Kondüktometrik ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemleri ile Belirlenmesi", Balıkesir Üniversitesi, 2002.
- [21] D. Gerber, P. Chongsawangvirod, A. K. Leung, and L. A. Ochrymowycz, "Synthesis of the Torsionally Strained Monocyclic Polythiaether 1,4,7-Trithiacyclononane", *J. Org. Chem.*, vol. 42, no. 15, p. 2644, 1977, doi: 10.1021/jo00435a030.
- [22] J. R. Meadow and E. E. Reid, "Ring Compounds and Polymers from Polymethylene Dihalides and Dimercaptans", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, no. 10, p. 2177, 1934, doi: 10.1021/ja01325a058.
- [23] L. A. Ochrymowycz, C. P. Mak, and J. D. Michna, "Synthesis of Macrocyclic Polythiaethers", *J. Org. Chem.*, vol. 39, no. 14, p. 2079, 1974, doi: 10.1021/jo00928a023.
- [24] D. S. C. Black and I. A. McLean, "New macrocyclic polythioethers", *Tetrahedron Lett.*, vol. 10, no. 45, p. 3961, 1969, doi: 10.1016/S0040-4039(01)88587-7.

- [25] J. Buter and R. M. Kellogg, "Synthesis of Sulfur-Containing Macrocycles Using Cesium Thiolates", *J. Org. Chem.*, vol. 46, no. 22, p. 4481, 1981, doi: 10.1021/jo00335a032.
- [26] W. H. Kruizinga and R. M. Kellogg, "Preparation of Macrocyclic Lactones by Ring Closure of Cesium Carboxylates", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 17, p. 5183, 1981, doi: 10.1021/ja00407a039.
- [27] C. Galli and L. Mandolini, "Lack of a 'Cesium Effect' on Macrolactonization", *J. Org. Chem.*, vol. 56, no. 9, p. 3045, 1991, doi: 10.1021/jo00009a022.
- [28] H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, and R. H. Grubbs, "ChemInform Abstract: New Approaches to Olefin Cross-Metathesis.", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 15, p. 58, 2000, doi: 10.1002/chin.200015061.
- [29] A. Ergün, "Makro Halkalı Tiyo-Crown Eterlerin Sentezi Ve Karbonik Anhidraz Enzimi Üzerinde İnhibisyon Etkilerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 2011.
- [30] A. Yıldız, "Okso-Tiyocrown Eterlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 2008.
- [31] A. Abu-Samra, J. S. Morris, and S. R. Koirtyohann, "Wet Ashing of Some Biological Samples in a Microwave Oven.", *J. Anal. Chem.*, vol. 47, no. 8, p. 1475, 1975.
- [32] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, and G. Majetich, "Application of commercial microwave ovens to organic synthesis.", *Tetrahedron Lett.*, vol. 27, no. 41, p. 4925, 1986, doi: 10.1016/S0040-4039(00)85103-5.
- [33] B. Wathey, J. Tierney, P. Lidström, and J. Westman, "The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery", *Drug Discov. Today*, vol. 7, no. 6, pp. 373–380, 2002, doi: 10.1016/S1359-6446(02)02178-5.
- [34] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, and D. Michael P Mingos, "Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 27, no. 3, pp. 213–224, 1998, doi: 10.1039/a827213z.
- [35] F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, and E. Díez-Barra, "Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions", *Contemp. Org. Synth.*, vol. 4, no. 5, pp. 373–386, 1997, doi: 10.1039/co9970400373.
- [36] J. Nayak, C. Devi, and L. Vidyapeeth, "Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach", *Int. Res. J. Pharm. Appl. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 278–285, 2016.
- [37] M. Larhed and A. Hallberg, "Microwave-assisted high-speed chemistry: A new

- technique in drug discovery”, *Drug Discov. Today*, vol. 6, no. 8, pp. 406–416, 2001, doi: 10.1016/S1359-6446(01)01735-4.
- [38] S. V. Ley and I. R. Baxendale, “New tools and concepts for modern organic synthesis”, *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 1, no. 8, pp. 573–586, 2002, doi: 10.1038/nrd871.
- [39] M. Gaba and N. Dhingra, “Microwave chemistry: General features and applications”, *Indian J. Pharm. Educ. Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 175–183, 2011.
- [40] D. R. Baghurst and D. M. P. Mingos, “A new reaction vessel for accelerated syntheses using microwave dielectric super-heating effects”, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, vol. 9, no. 7, pp. 674–677, 1992, doi: 10.1039/DT9920001151.
- [41] M. S. Charde, A. Shukla, V. Bukhariya, and R. D. Chakole, “A Review On: A Significance Of Microwave Assist Technique In Green Chemistry”, *Int. J. Phytopharm.*, 2012, doi: 10.7439/ijpp.v2i2.441.
- [42] B. Hayes and B. L. Hayes, “Recent Advances in Microwave- Assisted Synthesis”, *Aldrichimica Acta*, vol. 37 (2), no. January 2004, pp. 66–76, 2015.
- [43] J. J. Chen and S. V. Deshpande, “Rapid synthesis of α -ketoamides using microwave irradiation- simultaneous cooling method”, *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, no. 49, pp. 8873–8876, 2003, doi: 10.1016/j.tetlet.2003.09.180.
- [44] Z. Chemat-Djenni, B. Hamada, and F. Chemat, “Atmospheric pressure microwave assisted heterogeneous catalytic reactions”, *Molecules*, vol. 12, no. 7, pp. 1399–1409, 2007, doi: 10.3390/12071399.
- [45] Y. Liu, Y. Lu, P. Liu, R. Gao, and Y. Yin, “Effects of microwaves on selective oxidation of toluene to benzoic acid over a V₂O₅/TiO₂ system”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, no. 2, pp. 207–214, 1998, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00045-3.
- [46] M. Gupta, S. Paul, and R. Gupta, “General Characteristics and Applications”, *Acta Chem. Solvents*, vol. 56, no. January, pp. 749–764, 2009.
- [47] R. D. Hancock and A. E. Martell, “Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions in Aqueous Solution”, *Chem. Rev.*, vol. 89, no. 8, p. 1875, 1989, doi: 10.1021/cr00098a011.
- [48] F. P. van Remoortere and F. P. Boer, “Cyclomer Complexes. Crystal Structure of a 2:1 Pentahydrate Complex of 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane with Sodium Chloride [Na⁺(C₈H₁₆O₄)₂][Cl⁻·5H₂O]”, *Inorg. Chem.*, vol. 13, no. 9, p. 2071, 1974, doi: 10.1021/ic50139a006.
- [49] P. K. Weiner *et al.*, “A distance geometry study of ring systems. Application to

- cyclooctane, 18-crown-6, cyclododecane and androstanedione”, *Tetrahedron*, vol. 39, no. 7, p. 1113, 1983, doi: 10.1016/S0040-4020(01)91874-5.
- [50] J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler, and R. P. Phizackerley, “Crystal structure analyses of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane and its complexes with alkali thiocyanates”, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 30, no. 11, p. 2733, 1974, doi: 10.1107/s0567740874007916.
- [51] J. J. Christensen, D. J. Eatough, and R. M. Izatt, “The Synthesis and Ion Binding of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds”, *Chem. Rev.*, vol. 74, no. 3, p. 351, 1974, doi: 10.1021/cr60289a003.
- [52] A. J. Blake and M. Schröder, “Chemistry of Thioether Macrocyclic Complexes”, *Adv. Inorg. Chem.*, vol. 35, no. C, p. 1, 1990, doi: 10.1016/S0898-8838(08)60160-9.
- [53] G. F. Smith and D. W. Margerum, “Diminution of the macrocyclic effect for nickel(II) complexes of thioethers in nonaqueous solvents”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 19, p. 807, 1975, doi: 10.1039/C39750000807.
- [54] R. E. Wolf, J. R. Hartman, J. M. E. Storey, B. M. Foxman, and S. R. Cooper, “Crown Thioether Chemistry: Structural and Conformational Studies of Tetrathia-12-crown-4, Pentathia-15-crown-5, and Hexathia-18-Crown-6. Implications for Ligand Design”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 14, p. 4328, 1987, doi: 10.1021/ja00248a031.
- [55] I. Ostromisslensky, “Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binären Verbindungen”, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 44, no. 1, p. 268, 1911, doi: 10.1002/cber.19110440141.
- [56] R. Denison, “The knowledge of liquid mixtures-i.”, *B. Trans. Faraday Soc.*, vol. 8, p. 20, 1912.
- [57] J. E. Land, “The use of nephelometric measurements to determine the presence of chelates. A laboratory experiment for an instrumental course”, *J. Chem. Educ.*, vol. 34, p. 38, 1957, doi: 10.1021/ed034p38.
- [58] J. R. Masaguer, M. V. Coto, and J. S. Casas, “An experiment for introductory college chemistry: How to establish a chemistry equation”, *J. Chem. Educ.*, vol. 52, no. 6, p. 387, 1975, doi: 10.1021/ed052p387.2.
- [59] Airoidi Claudio, “Continuous Variations”, *J. Chem. Educ.*, vol. 53, p. 268, 1976.
- [60] J. F. Tate and M. M. Jones, “(Received 20 May 1959)”, vol. 12, p. 241, 1960.
- [61] W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, “Complex Ions. I. The Identification of Complex Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63,

- no. 2, p. 437, 1941, doi: 10.1021/ja01847a025.
- [62] Woldbye Flemming, "On the Method of Continuous Variations", *Acta Chem. Scand.*, vol. 9, p. 299, 1955.
- [63] Z. D. Hill and P. MacCarthy, "Novel approach to Job's method: An undergraduate experiment", *J. Chem. Educ.*, vol. 63, no. 2, pp. 162–167, 1986, doi: 10.1021/ed063p162.
- [64] K. A. Connors and T. Higuchi, "Photometric Indicator Titration of Weak Bases in Acetic Acid The Modified Type II Plot", *Anal. Chem.*, vol. 31, no. 1, p. 483, 1959, doi: 10.1021/ac60157a027.
- [65] R. G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry", *Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 4, pp. 734–740, 1988, doi: 10.1021/ic00277a030.
- [66] B. Srivastava, M. K. Barman, and B. Mandal, "Detection of Hg(II) amidst several heavy and toxic metal ions after their selective separation by chromatography: rationalization of separation factors in terms of Density Functional (hardness) Index", *Desalin. Water Treat.*, vol. 53, no. 2, pp. 398–412, 2015, doi: 10.1080/19443994.2013.841101.
- [67] B. Çiçek and Ü. Çalışır, "The Investigation of Complexation Properties and Hard-Soft Acid-Base Relationship Between Thiocrown Ethers and Metal Ions", *Lett. Org. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 572–577, 2016, doi: 10.2174/1570178613666160906105300.
- [68] R. G. Parr and R. G. Pearson, "Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 26, pp. 7512–7516, 1983, doi: 10.1021/ja00364a005.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Hüsamettin ALBAYRAK

Doğum tarihi ve yeri : 22.09.1993 BALIKESİR

e-posta : husamettin.albayrak10@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

| Derece | Okul/Program | Yıl |
|-----------|-------------------------------------|------|
| Y. Lisans | Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü | 2020 |
| Lisans | Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü | 2017 |
| Lise | Zühtü Özkardaşlar Anadolu Lisesi | 2011 |