

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



**BİSMİTHİOL CROWN ETER TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZEKAI ONBAŞIOĞLU**

**BALIKESİR, OCAK - 2015**

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



**BİSMİTHİOL CROWN ETER TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZEKAI ONBAŞIOĞLU**

**BALIKESİR, OCAK - 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Zekai ONBAŞIOĞLU tarafından hazırlanan “BİSMİTHİOL CROWN ETER TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç. Dr. Baki ÇİÇEK

Üye  
Prof. Dr. Ümit ÇAKIR

Üye  
Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

İmza  
.....  
.....  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2013/58 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**BİSMİTHİOL CROWN ETER TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ZEKÂİ ONBAŞIOĞLU  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. BAKİ ÇİÇEK)**

**BALIKESİR, OCAK - 2015**

Yüksek lisans tez çalışması iki kısımdan oluşmaktadır. İlk olarak, bismithiol aromatik halkasını içeren makrohalkalı crown eterlerin sentezleri gerçekleştirildi. Sonrasında; bismithiol crown eterler ile  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  tuzlarının sıvı-sıvı (organik-su) iyon çiftleri ekstraksiyonu tarafından kompleksleşme sabitleri ve seçicilik faktörleri belirlendi.

Sentez aşaması, Bismithiol (1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol) dipotasyum tuzu ile etilen glikol dihalojenür (Br, Cl vb.) türevlerinin, nükleofilik yer değiştirme ( $S_N2$ ) reaksiyonu ile yüksek seyreltme şartlarında (High Dilution) ve azot atmosferinde ( $N_{2(g)}$ ), “halka kapanması” ile sonuçlanmıştır. Sentezlenen makrohalkalı bismithiol crown eterler kristallendirme ile saflaştırılarak, yapısal karakterizasyonları; erime noktası, FT-IR, LC-MS,  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bileşikler; **Z1**:(1,4,10,13)-tetratiya[4.4](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan, **Z2**:(4,16)-diokso-(1,7,13,19)-tetratiya[7.7](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan, **Z3**:(4,7,19,22)-tetraokso-(1,10,16,25)-tetratiya[10.10](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan ve **Z4**:(4,7,10,22,25,28)-hekzaokso-(1,13,19,31)-tetratiya[13.13](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan'dır. Elde edilen ligandlar tamamen orijinal olup iki farklı derişimde ( $10^{-3}M$  ve  $10^{-4}M$ ), sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu ile ligandların metallere olan seçicilikleri ICP-AES ve AES ile belirlenmiştir. Tüm ligandlar,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$  tuzları için en iyi seçicilik göstermekte iken,  $K^+$  ve  $Na^+$  için yüksek derişimdeki seçicilikleri, düşük derişime göre yüksek olduğu görülmektedir. Yarışmalı ekstraksiyonda ise bütün ligandlar;  $10^{-3}M$ 'da  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ;  $10^{-4}M$ 'da  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Ag^+$  iyonları için en iyi seçicilik göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Bismithiol crown eterler, tiyadiazol, halkalaşma reaksiyonları, sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu, karakterizasyon, seçicilik faktörü.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF BISMITHIOL CROWN ETHERS DERIVATIVES AND CHARACTERIZATION

MSC THESIS

ZEKAI ONBAŞIOĞLU

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, JANUARY 2015

Study of the master degree consists of two stages. Firstly, the synthesis of macrocyclic crown ethers containing bismithiol aromatic ring was performed. Then, complexation constants and selectivity factors of the bismithiol crown ethers were determined by extraction of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  metal salts which was carried out by the liquid-liquid (organic-water) ion pair extraction studies.

The nucleophilic substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) reaction of ethylene glycol dihalide (Br, Cl etc.) derivatives with Bismithiol (1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol) dipotassium salt was occurred in the high diluted conditions with the following “ring closure” in nitrogen atmosphere ( $\text{N}_{2(\text{g})}$ ). Macrocyclic bismithiol crown ethers were purified by recrystallization and characterized by melting point, FT-IR, LC-MS,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  methods.

The synthesized compounds are **Z1**:(1,4,10,13)-tetrathia[4.4](2,5)-1,3,4-thiadiazolophane, **Z2**:(4,16)-dioxo-(1,7,13,19)-tetrathia[7.7](2,5)-1,3,4-thiadiazolophane, **Z3**:(4,7,19,22)-tetraoxo-(1,10,16,25)-tetrathia[10.10](2,5)-1,3,4-thiadiazolophane and **Z4**:(4,7,10,22,25,28)-hexaoxo-(1,13,19,31)-tetrathia[13.13](2,5)-1,3,4-thiadiazolophane. Metal selectivity of the original obtained ligands was determined by liquid-liquid extraction of the ion pairs in two different concentrations ( $10^{-3}\text{M}$  and  $10^{-4}\text{M}$ ) via ICP-AES and AES.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  metal salt are the best selectivity for all ligands whereas, selectivity of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions is high in low concentrated solution while comparing the high one. For the competitive extraction, best selectivity results are following  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  in  $10^{-3}\text{M}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  in  $10^{-4}\text{M}$ .

**KEYWORDS:** Bismithiol crown ethers, thiadiazole, cyclization reactions, liquid-liquid ion pairs extraction, characterization, selectivity factor.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SEMBOL VE KISALTIMA LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Crown Eterlerin Tarihi Gelişimi .....	1
1.2 Tiyo Crown Eterler .....	2
1.2.1 Okso Tiyo Crown Eter Türevlerinin Sentezi .....	7
1.2.2 Tiyo Crown Eterlerin Sentezinde Genel Metotlar .....	12
1.2.2.1 Sezyum Karbonat / DMF Metodu.....	12
1.2.2.2 Sezyum Etkisi .....	13
1.2.2.3 Sodyum/n-Bütanol Metodu.....	14
1.2.2.4 Tiyo Crown Eter Sentezlerinde Templet Etki.....	15
1.2.2.5 Aşırı Seyreltme Yöntemi (High Dilution).....	18
1.2.3 Tiyadiazoller ve Türevleri .....	18
1.2.4 Tiyadiazol ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Halkalaşma Çalışmaları .....	20
1.2.5 Tiyadiazol ve Türevlerinin Biyolojik Aktivitelerinin Önemi ile Yaygın Kullanım Alanları .....	24
1.3 Crown Eterlerin Metal Kompleksleri.....	26
1.3.1 Crown Eterlerin Kompleks Kararlılığını ve Katyon Seçiciliğini Etkileyen Etmenler .....	27
1.3.1.1 Crown Eter Halkasının Yapısı ve Kavitesi .....	28
1.3.1.2 Donör Atomlarının Türü, Sayısı ve Özelliği.....	29
1.3.1.3 Katyonun Türü, Büyüklüğü ve Yükü.....	30
1.3.1.4 Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı.....	32
<b>2. SIVI SIVI İYON ÇİFTLERİ EKSTRAKSİYONU ÇALIŞMALARI</b> .....	<b>33</b>
2.1 Ligandların Metal Bağlama Özelliklerinin Belirlenmesi.....	33
2.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Tekniği.....	35
2.2.1 Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar .....	37
2.2.2 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak için Kullanılan Formülasyon .....	37
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>40</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	40
3.2 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması.....	43
3.3 Bismithiol Crown Eterlerin Sentezi .....	45
3.3.1 Genel Akış Diyagramı .....	45
3.3.1 (1,4,10,13)-tetratiya[4.4](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (Z1) .....	45
3.3.2 (4,16)-diokso-(1,7,13,19)-tetratiya[7.7](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (Z2) .....	46
3.3.3 (4,7,19,22)-tetraokso-(1,10,16,25)-tetratiya[10.10](2,5)-1,3,4- tiyadiazolofan (Z3) .....	47

3.3.4	(4,7,10,22,25,28)-hekzaokso-(1,13,19,31)-tetratiya[13.13](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (Z4) .....	49
3.3.5	<sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması. ....	50
3.1	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu.....	56
3.1.1	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu için Genel Gösterim .....	56
3.1.2	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu için Deney Metodu.....	56
<b>4.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>58</b>
4.1	Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, LC-MS, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	58
4.2	Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen [M <sup>+n</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+n</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L(Org), K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , %Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> Değerleri Çizelgeleri .....	92
4.3	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu (Yarışmalı) Sonunda Elde Edilen Seçimlilik Faktörü Çizelgeleri .....	109
4.4	Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen % Ekstraksiyon Grafikleri.....	118
4.5	Sentezlenen Bismithiol Crown Eterlerin 3-Boyutlu Geometrileri.....	125
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>128</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>139</b>



# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: Pedersen tarafından sentezlenen ilk crown eter .....	2
Şekil 1.2: Bazı tiyo crown eterlerin gösterimi. ....	3
Şekil 1.3: Buter ve Kellogg tarafından sentezlenen tiyo crown eter. ....	4
Şekil 1.4: S4-siklofanın sentezi. ....	4
Şekil 1.5: Tiyo crown eter sentezi. ....	5
Şekil 1.6: Tiyo crown eterlerin sentezi. ....	5
Şekil 1.7: Sentezlenen I-V tiyo crown eterlerin gösterimi. ....	5
Şekil 1.8: Tiyo crown eterler. ....	6
Şekil 1.9: Aromatik yapı içeren tiyo crown eterlerin sentezi. ....	6
Şekil 1.10: Dört tane kükürt atomu içeren tiyo crown eterlerin sentezi. ....	7
Şekil 1.11: Williamson eter sentezinin genel gösterimi. ....	7
Şekil 1.12: Bir kaç basamakta gerçekleşen eter halkalanması. ....	8
Şekil 1.13: Farklı zincir uzunluğundaki tiyo crown eterler. ....	9
Şekil 1.14: Tiyo crown eterlerin sentezinin hazırlanışı. ....	9
Şekil 1.15: Bazı okso tiyo crown eterler. ....	10
Şekil 1.16: Tiyo crown eterlerin metal kompleksi ile gösterimi. ....	10
Şekil 1.17: Aromatik yapı içeren tiyo crown eterlerin sentezi. ....	11
Şekil 1.18: 18C6'nın sentezinin templet etkisi ile sentezi. ....	13
Şekil 1.19: Templet etkisi ile sentezlenen tiyo crown eterler. ....	14
Şekil 1.20: Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18S6. ....	14
Şekil 1.21: Templet etki prensibi. ....	15
Şekil 1.22: 18-crown-6 sentezinde K <sup>+</sup> iyonunun templet etkisi. ....	16
Şekil 1.23: 1,2-dimerkaptobenzen'in reaksiyonundan elde edilen DB18C6S. ....	18
Şekil 1.24: Bismithiol (I) çizgi modeli ve üç boyutlu (3D) gösterimi. ....	19
Şekil 1.25: Bismithiol (I)'in tautomerizm gösterimleri. ....	20
Şekil 1.26: Tiyadiazol kullanılarak yapılan halkalaşma reaksiyonları. ....	21
Şekil 1.27: Reaksiyon sonucu oluşan makrohalkalı crown eterler. ....	22
Şekil 1.28: Tiyadiazol crown eterlerin sentezi. ....	22
Şekil 1.29: Tiyadiazol crown eterlerin sentezi. ....	23
Şekil 1.30: Tiyadiazol crown eterlerin sentezi. ....	23
Şekil 1.31: 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol'un askorbik aside spesifik seçiciliği. ....	25
Şekil 1.32: Ligandların metaller ile oluşturduğu olası kompleksleşmeler. ....	27
Şekil 1.33: Dibenzo-18-crown-6 tarafından alkali iyonların bağlanması. ....	29
Şekil 2.1: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiyo ve okso crown eterler. ....	34
Şekil 2.2: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiyo ve tiyo crown eterler. ....	34
Şekil 2.3: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiyo ve okso crown eterler. ....	34
Şekil 2.4: Su ve kloroform arasında ligand ve metal tuzunun dağılımı. ....	36
Şekil 3.1: Bismithiol crown eterlerin sentezinin akış diyagramı. ....	45
Şekil 3.2: Sentezlenen bismithiol crown eterlerin metaller ile oluşturması beklenen kompleksleşme yapısı. ....	56
Şekil 4.1: Bismithiol (I) dipotasyum tuzu bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....	59
Şekil 4.2: Sentezlenen Z1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. ....	60
Şekil 4.3: Sentezlenen Z1 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum tuzu bileşiği FT-IR spektrumu	

b) 1,2-dibrometan bileşiği FT-IR spektrumu c) Z1 kodlu ürünün FT-IR spektrumu. ....	61
<b>Şekil 4.4:</b> Sentezlenen Z1 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu. ....	62
<b>Şekil 4.5:</b> Z1'in DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	64
<b>Şekil 4.6:</b> Z1'in DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki pikler ve sayısal değerleri. ....	65
<b>Şekil 4.7:</b> Z1'in DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	66
<b>Şekil 4.8:</b> Z1'in DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri. ....	67
<b>Şekil 4.9:</b> Sentezlenen Z2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. ....	68
<b>Şekil 4.10:</b> Sentezlenen Z2 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum bileşiği FT-IR spektrumu b) dietilen glikol diklorür bileşiği FT-IR spektrumu c) Z2 kodlu ürünün FT-IR spektrumu. ....	69
<b>Şekil 4.11:</b> Sentezlenen Z2 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu. ....	70
<b>Şekil 4.12:</b> Z2'nin CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	72
<b>Şekil 4.13:</b> Z2'nin CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri. ....	73
<b>Şekil 4.14:</b> Z2'nin CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	74
<b>Şekil 4.15:</b> Z2'nin CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri. ....	75
<b>Şekil 4.16:</b> Sentezlenen Z3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. ....	76
<b>Şekil 4.17:</b> Sentezlenen Z3 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum tuzu bileşiği FT-IR spektrumu b) trietilen glikol diklorür bileşiği FT-IR spektrumu c) Z3 kodlu ürünün FT-IR spektrumu. ....	77
<b>Şekil 4.18:</b> Sentezlenen Z3 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu. ....	78
<b>Şekil 4.19:</b> Z3'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	80
<b>Şekil 4.20:</b> Z3'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri. ....	81
<b>Şekil 4.21:</b> Z3'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	82
<b>Şekil 4.22:</b> Z3'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri. ....	83
<b>Şekil 4.23:</b> Sentezlenen Z4 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. ....	84
<b>Şekil 4.24:</b> Sentezlenen Z4 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum bileşiği FT-IR spektrumu b) tetraetilen glikol diklorür bileşiği FT-IR spektrumu c) Z4 kodlu ürünün FT-IR spektrumu. ....	85
<b>Şekil 4.25:</b> Sentezlenen Z4 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu. ....	86
<b>Şekil 4.26:</b> Z4'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	88
<b>Şekil 4.27:</b> Z4'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri. ....	89
<b>Şekil 4.28:</b> Z4'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	90
<b>Şekil 4.29:</b> Z4'ün CDCl <sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri. ....	91
<b>Şekil 4.30:</b> Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandlarının 10 <sup>-3</sup> M'deki hacimce 1:1 orandaki ekstraksiyon yüzdeleri. ....	107
<b>Şekil 4.31:</b> Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandlarının 10 <sup>-4</sup> M'deki hacimce 1:1 orandaki ekstraksiyon yüzdeleri. ....	108

<b>Şekil 4.32:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-3</sup> M).....	119
<b>Şekil 4.33:</b> 25 °C’de CHCl <sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-3</sup> M).....	119
<b>Şekil 4.34:</b> 25 °C’de CHCl <sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-3</sup> M).....	120
<b>Şekil 4.35:</b> 25 °C’de CHCl <sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-3</sup> M).....	120
<b>Şekil 4.36:</b> 25 °C de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterlerinin Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> iyonlarına karşı yarışmalı % ekstraksiyon değişimlerinin iyon yarıçaplarına karşı grafiği (10 <sup>-3</sup> M).....	121
<b>Şekil 4.37:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-4</sup> M).....	122
<b>Şekil 4.38:</b> 25 °C’de CHCl <sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-4</sup> M).....	122
<b>Şekil 4.39:</b> 25 °C’de CHCl <sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-4</sup> M).....	123
<b>Şekil 4.40:</b> 25 °C’de CHCl <sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eterinin, Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10 <sup>-4</sup> M).....	123
<b>Şekil 4.41:</b> 25 °C de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterlerinin Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> iyonlarına karşı yarışmalı % ekstraksiyon değişimlerinin iyon yarıçaplarına karşı grafiği (10 <sup>-4</sup> M).....	124

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> 25 °C’de H <sub>2</sub> O içinde metal iyonu ile 18C6 kompleksinin oluşumu için log K, ΔH ve TΔS değerleri. ....	31
<b>Tablo 3.1:</b> Crown eterlerin sentezinde ve saflaştırılmasında kullanılan kimyasallar	40
<b>Tablo 3.2:</b> Bismithiol crown eterlerin sentezlenmesinde kullanılan cihazlar. ....	41
<b>Tablo 3.3:</b> Ligandların metal kompleksleşme çalışmasında kullanılan kimyasallar.	42
<b>Tablo 3.4:</b> Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g).	43
<b>Tablo 3.5:</b> Karışık ekstraksiyon çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g). ....	44
<b>Tablo 3.6:</b> Sentezlenen Z1’in <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları. ....	51
<b>Tablo 3.7:</b> Sentezlenen Z2’nin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları. ....	52
<b>Tablo 3.8:</b> Sentezlenen Z3’ün <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları. ....	53
<b>Tablo 3.9:</b> Sentezlenen Z4’ün <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları. ....	54
<b>Tablo 4.1:</b> Sentezlenen Z1, Z2, Z3 ve Z4 kodlu bileşiklerin gösterimi. ....	58
<b>Tablo 4.2:</b> Sentezlenen Z1 bismithiol crown eterin MS analizi. ....	63
<b>Tablo 4.3:</b> Sentezlenen Z2 bismithiol crown eterin MS analizi. ....	71
<b>Tablo 4.4:</b> Sentezlenen Z3 bismithiol crown eterin MS analizi. ....	79
<b>Tablo 4.5:</b> Sentezlenen Z4 bismithiol crown eterin MS analizi. ....	87
<b>Tablo 4.6:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Zn <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	93
<b>Tablo 4.7:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Ag <sup>+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri...	94
<b>Tablo 4.8:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Ca <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	95
<b>Tablo 4.9:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Pb <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	96
<b>Tablo 4.10:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Fe <sup>3+</sup> ün ekstraksiyonları için [M <sup>+3</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+3</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>3</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	97
<b>Tablo 4.11:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Cr <sup>3+</sup> ün ekstraksiyonları için [M <sup>+3</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+3</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>3</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	98
<b>Tablo 4.12:</b> 25 °C’de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Co <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>o</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	99

<b>Tablo 4.13:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Mg <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	100
<b>Tablo 4.14:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Cd <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	101
<b>Tablo 4.15:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Ni <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	102
<b>Tablo 4.16:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Mn <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	103
<b>Tablo 4.17:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Cu <sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	104
<b>Tablo 4.18:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile K <sup>+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	105
<b>Tablo 4.19:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl <sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Na <sup>+</sup> nin ekstraksiyonları için [M <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>Eks.</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks., -ΔG ve Log K <sub>Eks.</sub> değerleri.	106
<b>Tablo 4.20:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S <sub>f</sub> ).	110
<b>Tablo 4.21:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S <sub>f</sub> ).	111
<b>Tablo 4.22:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S <sub>f</sub> ).	112
<b>Tablo 4.23:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S <sub>f</sub> ).	113
<b>Tablo 4.24:</b> 25 °C'de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S <sub>f</sub> ).	114
<b>Tablo 4.25:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S <sub>f</sub> ).	115
<b>Tablo 4.26:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S <sub>f</sub> ).	116

<b>Tablo 4.27:</b> 25 °C’de CHCl <sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (S <sub>f</sub> ). .....	117
<b>Tablo 4.28:</b> Sentezlenen Bismithiol crown eter türevleri olan Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandlarının top çubuk modeli ve olası halka boşlukları gösterimi. ....	126

## SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

- C** : Crown (Taç) eter
- M<sup>+m</sup><sub>(w)</sub>** : Su fazında dengedeki serbest metal
- A<sup>-</sup><sub>(w)</sub>** : Su fazında dengedeki serbest anyon
- [M<sup>+m</sup><sub>0</sub>]** : Başlangıç metal derişimi
- L<sub>(w)</sub>** : Su fazında dengedeki serbest ligand
- [M<sup>+</sup><sub>m</sub>]<sub>w</sub>** : Su fazında dengedeki serbest metal derişimi
- [L<sub>0</sub>]** : Başlangıç ligand derişimi
- [L]<sub>w</sub>** : Su fazında dengedeki serbest ligand derişimi
- [L]<sub>Org</sub>** : Organik fazda dengedeki ligand derişimi
- [A<sup>-</sup><sub>0</sub>]** : Başlangıç anyon (counter iyon) derişimi
- [A<sup>-</sup>]<sub>w</sub>** : Su fazında dengedeki serbest anyon derişimi
- K<sub>D,L</sub>** : Organik fazdaki ligand derişiminin sulu fazdaki ligand derişimine oranı
- K<sub>D</sub>** : Organik fazdaki metal derişiminin sulu fazdaki metal derişimine oranı
- K<sub>Ekst</sub>** : Ekstraksiyon denge sabiti
- S<sub>f</sub>** : Seçicilik faktörü
- ΔG<sup>0</sup>** : Gibbs serbest enerji değışimi (cal.mol<sup>-1</sup>)
- %Eks.** : Ekstraksiyon yüzdesi
- L** : Ligand
- Bismithiol-(I) dipotasyum tuzu:** 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol dipotasyum tuzu
- DİEG** : Dietilen glikol diklorür
- TRİEG** : Trietilen glikol diklorür
- TETEG** : Tetraetilen glikol diklorür
- ACN** : Asetonitril
- FT-IR** : Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- LC-MS** : Liquid Chromatography Mass Spectroscopy
- <sup>1</sup>H-NMR** : Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
- <sup>13</sup>C-NMR** : Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
- δ** : Kimyasal kayma
- pm** : Pikometre
- MHz** : Megahertz (saniye başına bir milyon devir)

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Baki ÇİÇEK yönetiminde Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca başta tezin yönetilmesi ve hazırlanması aşamasında her zaman desteğini esirgemeyen manevi ve maddi destekleriyle bana katmış olduğu azim ile bu sürecin başından sonuna kadar engin düşünce ve bilgilerinden yararlandığım değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Baki ÇİÇEK'e -saygı ve şükranlarımı- sunarım...

Çalışmalarında teknik bilgi ve becerilerinden yararlandığım değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. İsmet BAŞARAN, Yrd. Doç. Dr. Arzu Gümüş PALABIYIK ve Uzman Feyzullah TOKAY'a aynı zamanda meslektaşım ve ev arkadaşım olan Uzman Ümit ÇALIŞIR'a, yardımlarından dolayı değerli arkadaşım Burak ÇAKIR'a, bana her türlü destek olan dostum Devran UYSAL'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Desteklerini daima hissettiğim bu günlere gelmemde ve bu başarıları elde etmemde her zaman yanımda olan değerli ailem Babam Hulusi ONBAŞIOĞLU ve Annem Tülay ONBAŞIOĞLU'na -sonsuz- teşekkür ederim.

Bu yaşa gelene kadar ve halen her türlü sevincimi, kederimi paylaştığım ablam Tülin ÖZDEMİR'e, bilgi ve deneyimleri ile her zaman örnek olduğunu hissettiğim, kıymetli eniştem Muhammet ÖZDEMİR'e çok ama çok teşekkür ederim.

Benim canlarım ve biricik yeğenlerim Yaren ÖZDEMİR ve Zeynep ÖZDEMİR kardeşlere -kucak dolusu- sevgiler.

Eğitim-öğretim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm kıymetli öğretmenlerime, lisans ve yüksek lisans dönemi boyunca bilgilerinden yararlandığım değerli Balıkesir Üniversitesi FEF-Öğretim üyelerine, saygıdeğer büyüklerime ve arkadaşlarıma çok müteşekkirim...

05.01.2015

Zekai ONBAŞIOĞLU



# 1. GİRİŞ

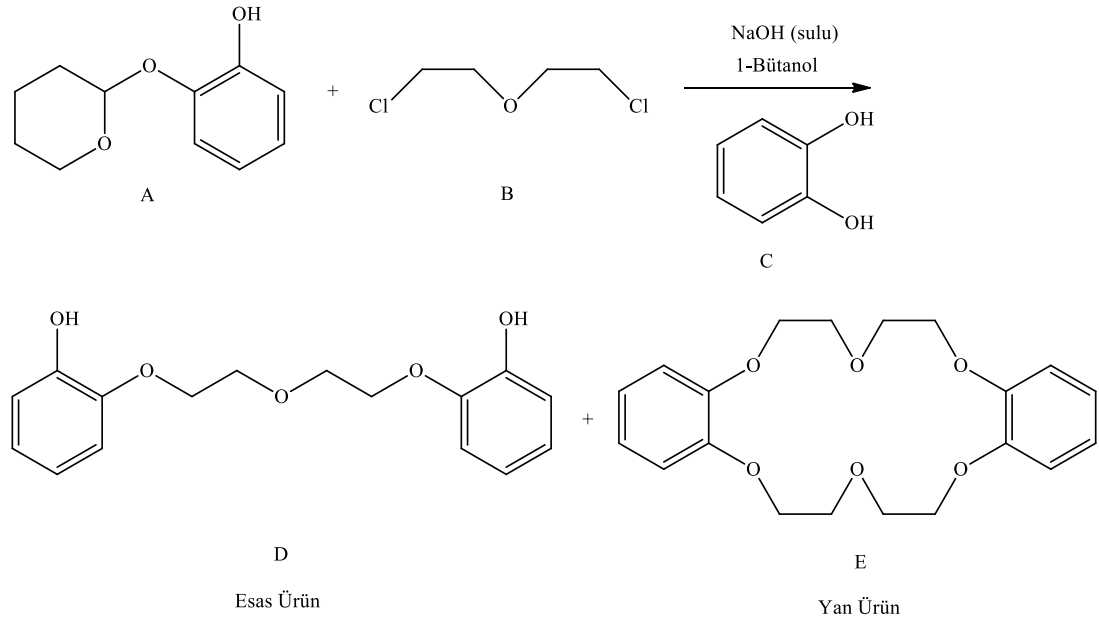
## 1.1 Crown Eterlerin Tarihi Gelişimi

Sentetik makrohalkalı crown eter bileşikler 75 yılı aşkın bir süredir bilinmesine rağmen, bu alandaki araştırmaların yoğunlaşması 1960 'lı yıllardan sonra gözlenmektedir [1]. Bu zamana kadar yapılan çalışmalar ise çok az ve bazı doğal makrohalkalı bileşiklerin incelenmesi şeklinde olmuştur [2]. Crown eterler, ilk kez 1967 yılında C. J. Pedersen tarafından sentezlenmiş ve yeni bir çalışma alanının doğmasını sağlamıştır. Pedersen, 1967 yılında altmışa yakın yeni halkalı eterlerin sentezlerini gerçekleştirmiş ve bunların kimyasal özelliklerini inceleyerek, alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı gösterdiği karakteristik seçiciliklerini ortaya koymuştur. Pedersen, yaptığı bu sentez çalışmaları ile 1987'de Nobel kimya ödülünü almış ve böylece crown eterlerin sentez çalışmaları artarak, göstermiş oldukları karakteristik özellikleriyle birçok makale yayımlanmıştır [3,4].

Crown eterler, etilen glikol bileşiklerinin halkalaşması ile oluşan sistemlerdir. Üçten yirmiyeye kadar heteroatomun, etilen veya propilen köprüleri ile bağlanarak oluşturdukları, bir veya birden fazla O, N, S, P gibi donör atomlarını barındıran halkalı sistemlere, "makrohalkalı bileşikler" denilmektedir [5]. Görünümleri taç yapısına benzediği için İngilizce taç anlamına gelen "crown" olarak adlandırılmış olan bu halkalı bileşikler, yapısal olarak incelendiğinde pozitif yüklü katyonları bağlayabilen hidrofilik bir boşluk ile dış kısmı hidrofobik özellik gösteren esnek bir yapıdan oluşmaktadırlar [6].

Pedersen, bazik ortamda 2-(*o*-hidroksi-fenoksi) tetrahidropiranın (A) sodyum tuzu ile bis-(2-kloroetil) eteri (B), Williamson eter sentezi benzeri bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirmesi sonucu esas ürünün katekol (D) oluşmasına neden olmuştur (Şekil 1.1). Bununla birlikte, esas ürün ile başlangıç maddesi arasında gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonları sonunda beklenilmedik beyaz ve lifli görünümde bir yan ürün (E) oluşmuştur. Pedersen, bu yan ürünün yapı analizi

verilerini yorumlayarak bileşimin halkalı bir polieter olduğunu belirlemiştir. Böylece, ilk crown eter Pedersen tarafından bir nevi şans eseri bulunmuştur [2,7].

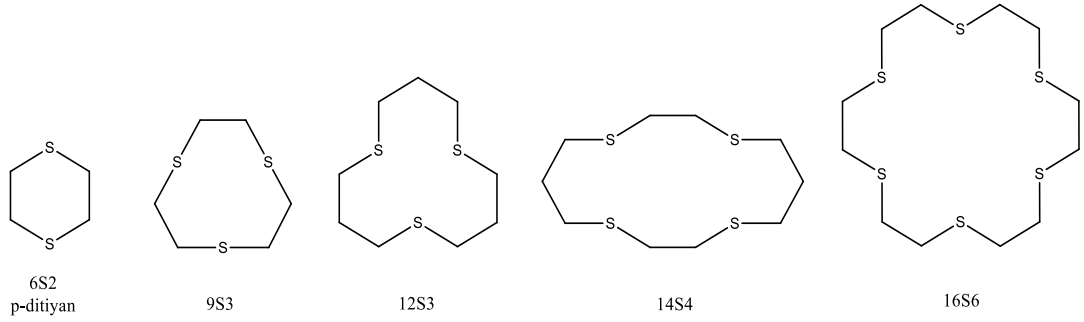


**Şekil 1.1:** Pedersen tarafından sentezlenen ilk crown eter [8].

## 1.2 Tiyo Crown Eterler

Crown eterler ve sülfür analoglarının, eşsiz ve benzersiz karakteristik özelliklerinin keşfi modern organik kimyanın en güçlü başarılarından biridir. Makrohalkalı bileşiklerin metal iyonlarına karşı seçicilikleri, halka sayısı ve büyüklüğü halkadaki heteroatomların konumu, halka içinde ve çevresindeki fonksiyonel grupların varlığı ile kontrol edilebilir. Crown eterler ve onların sülfür analoglarının sentezinde birçok metot mevcuttur. Glikol ve ditiyol ile dihalojen türevlerinin reaksiyonları oldukça başarılıdır. Crown eterler; farklı metalleri bağlamada, metallerin belirlenmesinde ve metal karışımlarının ayrılmasında oldukça ilgili bir reaktiftir. Bu bileşiklerin biyolojik sistemdeki organosülfür bileşikleri içeren modelleri önemlidir, ayrıca seçici iyon zarlarında aktif bileşenler olarak kullanılması, elektrotlar ve moleküler reseptörler için çok umut verici olduğunu kanıtlamıştır [9].

Tiyo crown eterlerin tarihi 1886'da Mansfeld'in, 1,4,7-tritiosiklononan'ın (9S3) sentezini rapor etmesine dayanmaktadır. Bu zamana kadar sikloheptilamin ve sikloheptanon hariç altı atomdan daha fazla halkalı moleküller bilinmiyordu. Altı üyeli halkadan daha büyük bileşiklerin sentezinde ilk girişim ise Mansfeld'in, 1,2-dibrometan ile sodyum sülfürün reaksiyonu sonucu 9S3 ürünü izole etmesidir. Benzer metot kullanılarak 12S3, 1,3-dibromopropan'dan sentezlemiştir.

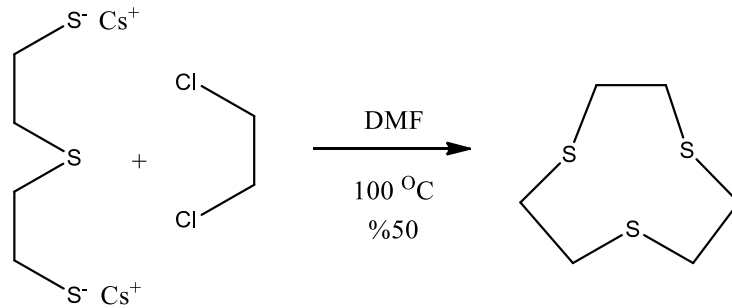


**Şekil 1.2:** Bazı tiyo crown eterlerin gösterimi.

1920 yılında Ray, 9S3'ün ilk serisini yayınladı. 1,2-dibrometan ve potasyum hidrojen sülfürün reaksiyonu ile etanditiyolü sentezleyerek, 9S3'ü elde etmiştir. Ancak, Mansfeld ve Ray tarafından bulunan ürünün 9S3 değil, p-ditiyan (6S2) olduğunu Bennett molekül ağırlığı tayini ile belirlemiştir. Bununla beraber, Meadow ve Reid ise sadece kükürt atomlarını içeren halkalı polimer bileşiklerini izole etmiştir. Bu çalışma, 1,2-dibrometan ile etanditiyolatın reaksiyonu sonucu, açık zincirli politiyo eterler ve farklı halka boyutlarındaki halkalı politiyo crown eter bileşiklerini içeren reaksiyon karışımıdır. Bu karışımları izole ederek 1,4,7,10,13,16-hekzatiyosiklooktadekanı (18S6), %1,7 verimle elde etmişlerdir.

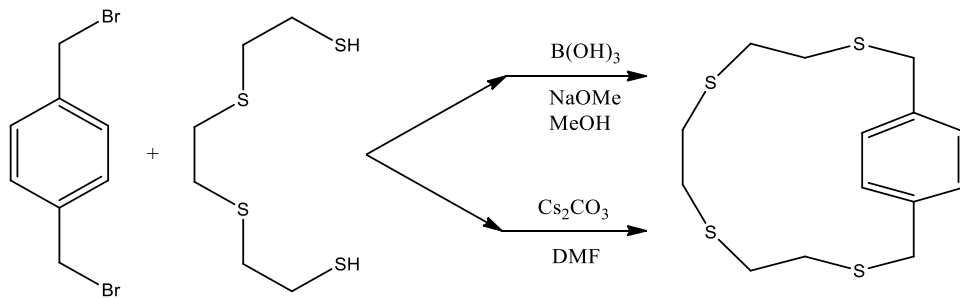
1969'da Rosen ve Busch, 14S4'ü, %7,5 gibi bir verim ile sentezlemiş ve tetradentat ligandın nikel (II) kompleksini oluşturmuşlardır. Ancak tiyo crown eterlerle ilgili araştırmalar az olduğu için bu ürünlerin elde edilmesinde verimlerin iyileştirilmesi için henüz sentetik bir yol tam olarak bilinmiyordu. 1969'da Black ve McLean ise, 18S6'nın sentez çalışmalarını geliştirdi. Aynı reaksiyonu Meadow ve Reid, EtOH içerisinde yüksek seyreltme koşulları altında 18S6'yı, %31 verim ile elde etmişlerdir. Ancak bu verim diğer araştırmacılar tarafından iyileştirilememiştir.

Cooper ve Ochrymowycz, Meadow ve Reid tarafından açıklanan 18S6'nın verimini %8'den daha fazla verim ile elde edememişlerdir [10,82]. Tiyo crown eterlerin sentezi için Buter ve Kellogg tarafından (Şekil 1.3) farklı bir metod geliştirilmiştir [11]. Bu metod; aşırı seyreltik ortamda ve DMF çözücüsü içerisinde Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tuzu kullanılarak, ditiyol ve dihalojenürün reaksiyon süresinin uzun tutulmasıyla gerçekleştirilen bir halkalaşma reaksiyonudur. Cs<sup>+</sup> iyonu, tiyolatla zayıf iyon çiftlerinden dolayı kükürt atomunu oldukça nükleofilik ve daha reaktif yapmaktadır. Böylece kükürt atomları, halojenür atomuna nükleofilik saldırı yaparak 9S3, %50 verim ile sentezlenmiştir [12].



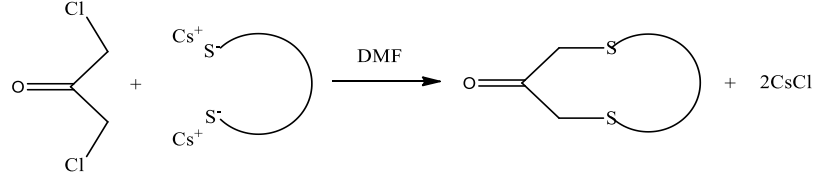
**Şekil 1.3:** Buter ve Kellogg tarafından sentezlenen tiyo crown eter.

S4-siklofan, p- $\alpha,\alpha'$ -ksilen dibromür ve 3,6-ditiyo-1,8-oksaditiyol'ün reaksiyonu ile %69 gibi bir verimle sentezlenmiş ve bu bileşik templet etkisi tarafından spektral verilerin karşılaştırılması ile aydınlatılmıştır [9,13].



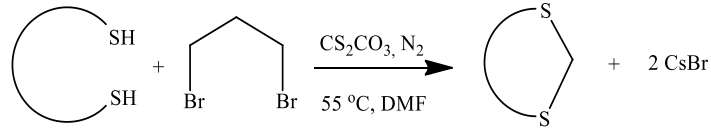
**Şekil 1.4:** S4-siklofanın sentezi.

Makrohalkalı tiyo crown eterlerin sentezi için farklı bir metot olarak da dikloroaseton ile farklı zincir uzunluğundaki tiyolat grupları kullanılmıştır.

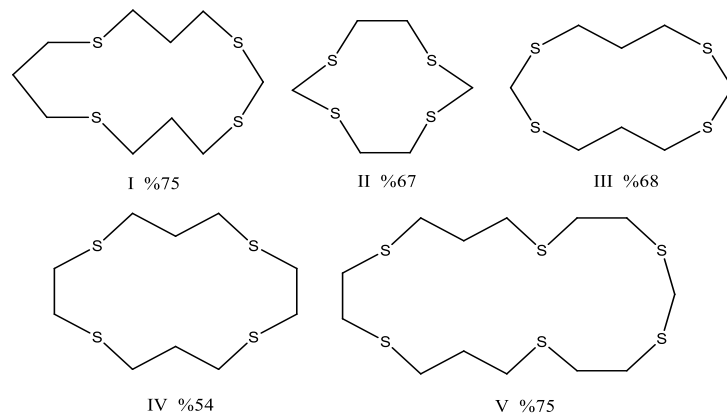


**Şekil 1.5:** Tiyocrown eter sentezi.

Tiyoasetal bağlarını içeren tiyocrown eterlerin sentezi için templet metodu kullanılmış ve önerilen bileşiklerin fonksiyonelleştirilmesi için geniş kapsamlı bir çalışma yapılmıştır. Önerilen metoda göre Şekil 1.7'deki I-V bileşikleri elde edilmiştir [9,14].

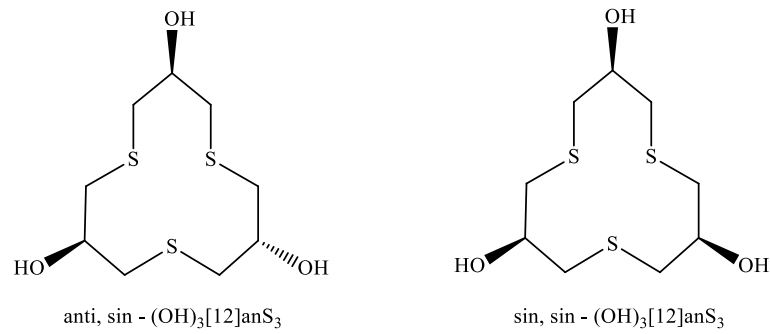


**Şekil 1.6:** Tiyocrown eterlerin sentezi.



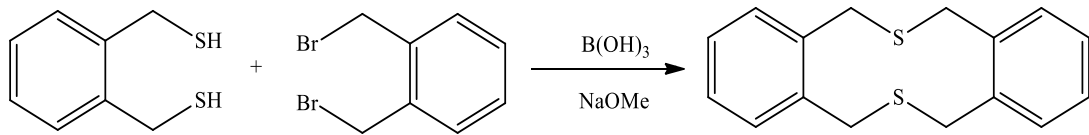
**Şekil 1.7:** Sentezlenen I-V tiyocrown eterlerin gösterimi.

Yapılan bir çalışmada, tiyo crown eter halkası ile alkol gruplarının birleştirilmesi sonucu *sin/anti*-(OH)[14]anS<sub>4</sub>, *sin/anti*-(HO)[16]anS<sub>4</sub>, (HO)[14]anS<sub>4</sub>, (HO)[10]anS<sub>3</sub>, (HO)[11]anS<sub>3</sub>, (HO)[12]anS<sub>3</sub>, (HOCH<sub>2</sub>)[9]anS<sub>3</sub>, (HO)[19]anS<sub>6</sub> ve (HO)[20]anS<sub>6</sub> sentezlenmiştir (Şekil 1.8). Daha sonra ester bağları ve alkol gruplarının türevlendirilmesi ile bir dizi ligandların oluşumuna yol açmış ve bunlar sıvı kristal davranışı göstererek sensör membranlarında kullanılmıştır. Bununla birlikte, Neil R. C. ve çalışma grubu, makrohalkalı tiyo crown eter olan 1,5,9-tritiosiklododekan-3,5,7,11-triol (HO)<sub>3</sub>[12]anS<sub>3</sub>'ün sentezini rapor etmiştir [15].



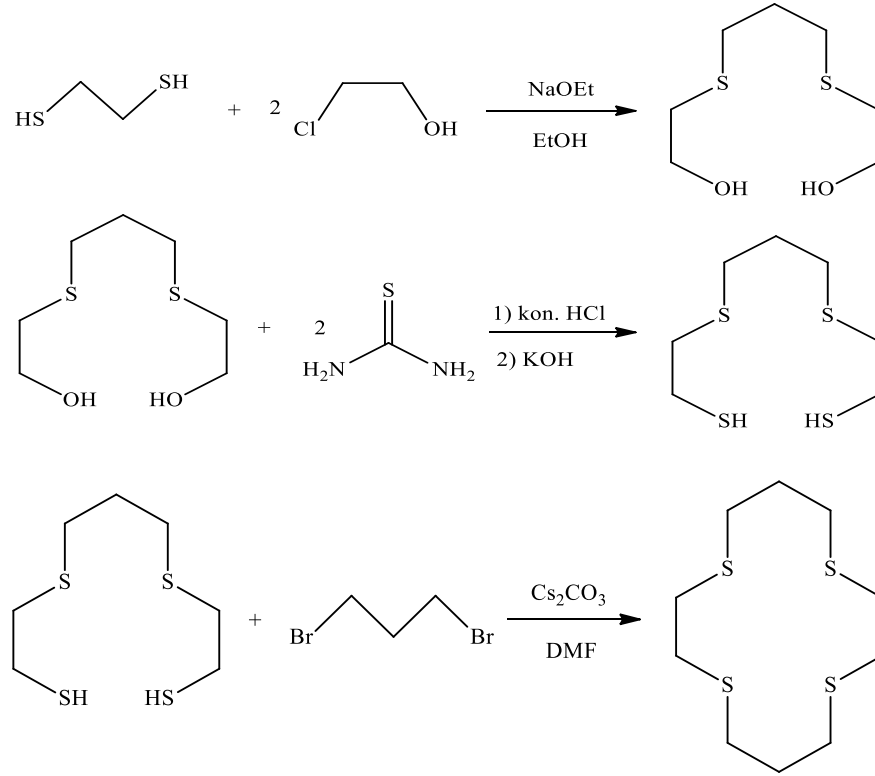
**Şekil 1.8:** Tiyo crown eterler.

Borik asit varlığında, ditiyol ve *o*- $\alpha,\alpha'$ -ksilen dibromitin reaksiyonu ile 3,8-dibenzo-1,6-ditiosiklododekanın sentezlenmesi yeni bir temel metot içermektedir [13].



**Şekil 1.9:** Aromatik yapı içeren tiyo crown eterlerin sentezi.

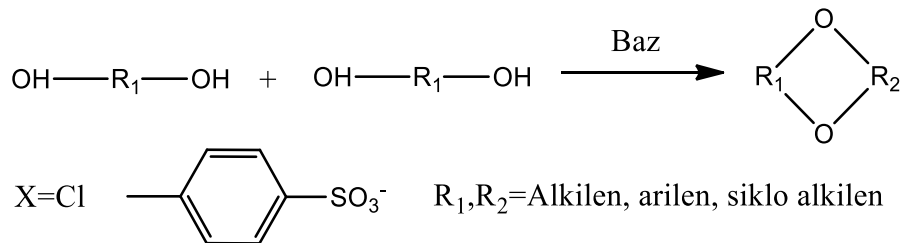
Makrohalkalı tiyo crown eterlerin sentezi için klasik yöntemlerden biri de 1967'de açıklanmıştır. 1,4,8,11-tetratiosiklotetradekan, bir templet reaktifi olan sezyum karbonat tuzu ile üç aşamada %60 gibi bir verimle sentezlenmiştir [16].



**Şekil 1.10:** Dört tane kükürt atomu içeren tiyo crown eterlerin sentezi.

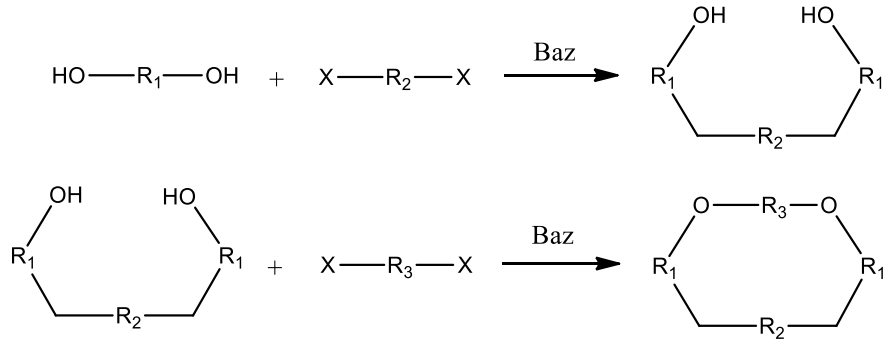
### 1.2.1 Okso Tiyo Crown Eter Türevlerinin Sentezi

Williamson eter sentezi, crown eter ve türevlerinin sentezlenmesinde önemli bir metottur. Bu metoda bakıldığında, uçlarında halojen (Cl, Br, I) veya tosilat (Tos.) gibi kolay ayrılabilen grupları içeren bileşikler ile uygun diollerin nükleofilik reaksiyonu sonucu makrohalkalı crown eter bileşiklerinin elde edilmesi şeklindedir.



**Şekil 1.11:** Williamson eter sentezinin genel gösterimi.

Bu tür reaksiyonlar bazik ortamda gerçekleştirilmekte ve genellikle baz olarak alkali hidroksit veya karbonat, sezyum florür, sezyum karbonat, potasyum ter-bütoksit veya sodyum hidrür kullanılmaktadır. Çözücü olarak ise genellikle: n-bütanol, ter-bütanol, tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO) veya dimetilformamit (DMF) kullanılır. Halka oluşumu ise bir veya birkaç basamakta gerçekleştirilir:



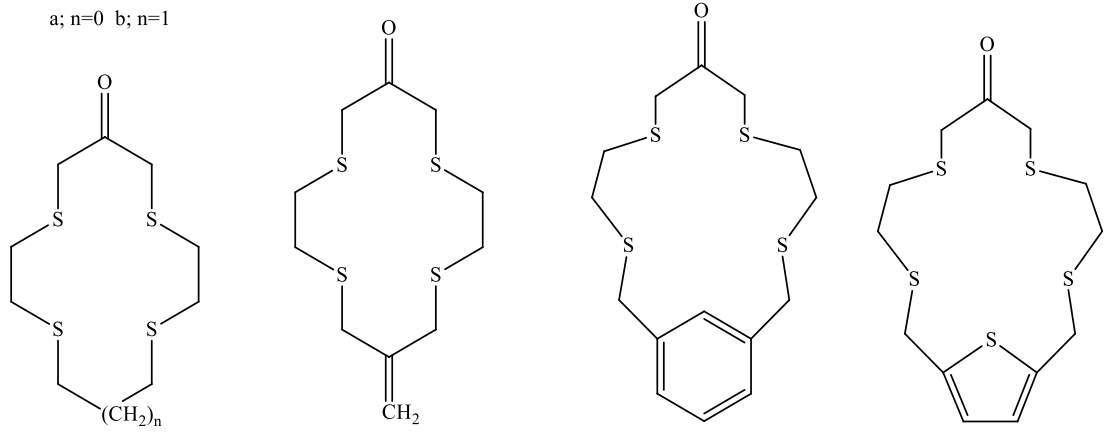
**Şekil 1.12:** Bir kaç basamakta gerçekleşen eter halkalanması.

Williamson eter sentezi, alifatik ve aromatik crown eterlerin sentezi içinde kullanılmaktadır. Benzer metot ile kükürt atomu içeren crown eterler, tiyol gruplarının nükleofilik süstitüsüyonu ile sentezlenebilmektedir [17]. Makrohalka yapısında donör atomu olarak oksijen içeren polieterler, kanyonlarla oluşturduğu seçici komplekslerden dolayı çözeltilerden alkali metal iyonlarını izole etmek için kullanılmıştır [18,19]. Kükürt ve azot gibi donör atomları içeren bileşikler ağır geçiş metallere yüksek afinite göstermektedir. Dolayısıyla bu bileşiklerin metallere olan ilgileri; halka boyutu, donör atomları sayısı ve türü ile kolayca değiştirilebilmektedir. O, N, S donör heteroatomları içeren crown eterler, yumuşak metal kanyonları için seçici ekstraktant ve bazı enzimlerin aktivitesi için bir model olarak kullanılmıştır [20-22]. Bu tip halka kapama reaksiyonları, polieter bileşikleri ve alkali metal iyonlarının güçlü templet etkisi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kükürt içeren makrohalkalıların sentezlerinde templet etkisi olmadığından dolayı bunların sentezinde daha az başarılı olunmuştur. Bunun sebebi, kükürt atomlarının oksijen atomlarına göre alkali metal iyonlarına karşı daha düşük bir afinite göstermelerinden



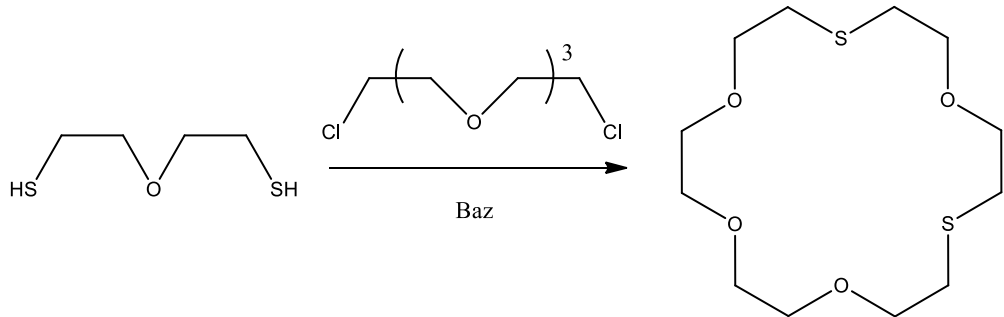
kaynaklanabilir. Bu nedenle EtOH içerisinde ve baz varlığında, 1,2-dikloroetan ile 3-tiyo-1,5-pentanditiyol'un halkalaşma ürünü %0,04 gibi verimle elde edilmiştir [23].

Şekil 1.13'de gösterilen saf tiyo ve okso tiyo crown eterler %70-80 gibi bir verimle elde edilmişlerdir. Bileşik 1b ise, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'dan daha ziyade DMF ile birlikte Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak daha iyi verimle elde edilmiştir [24].

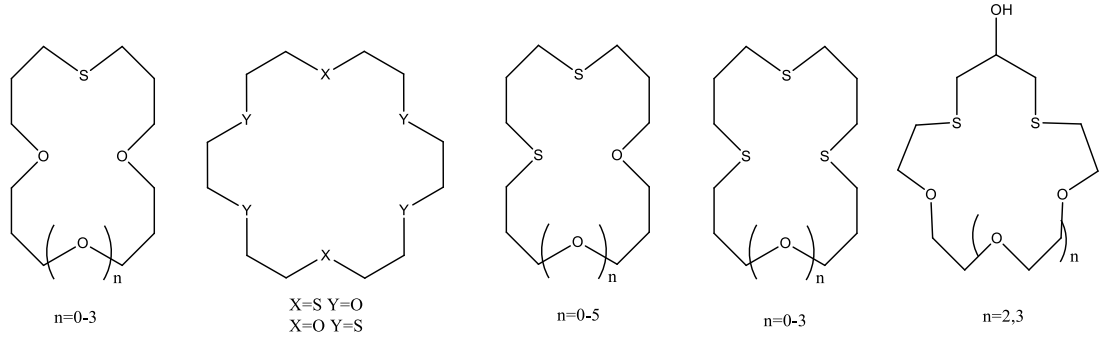


**Şekil 1.13:** Farklı zincir uzunluğundaki tiyo crown eterler.

Şekil 1.14'de, 1-oligoetilen glikol diklorür ve uygun ditiyollerin reaksiyonu ile tiyo crown eterler sentezlenmiştir. Şekil 1.15'de baz varlığında uygun diklorür ve 2-hidroksi-1,3-propanđitiyol ile süstitüe ditiyo crown eterlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [25-27].

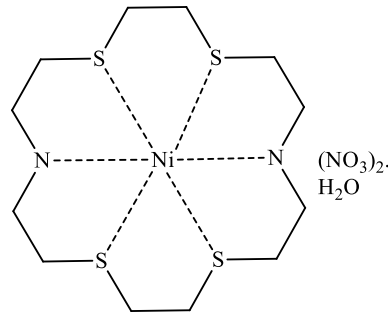


**Şekil 1.14:** Tiyo crown eterlerin sentezinin hazırlanışı.



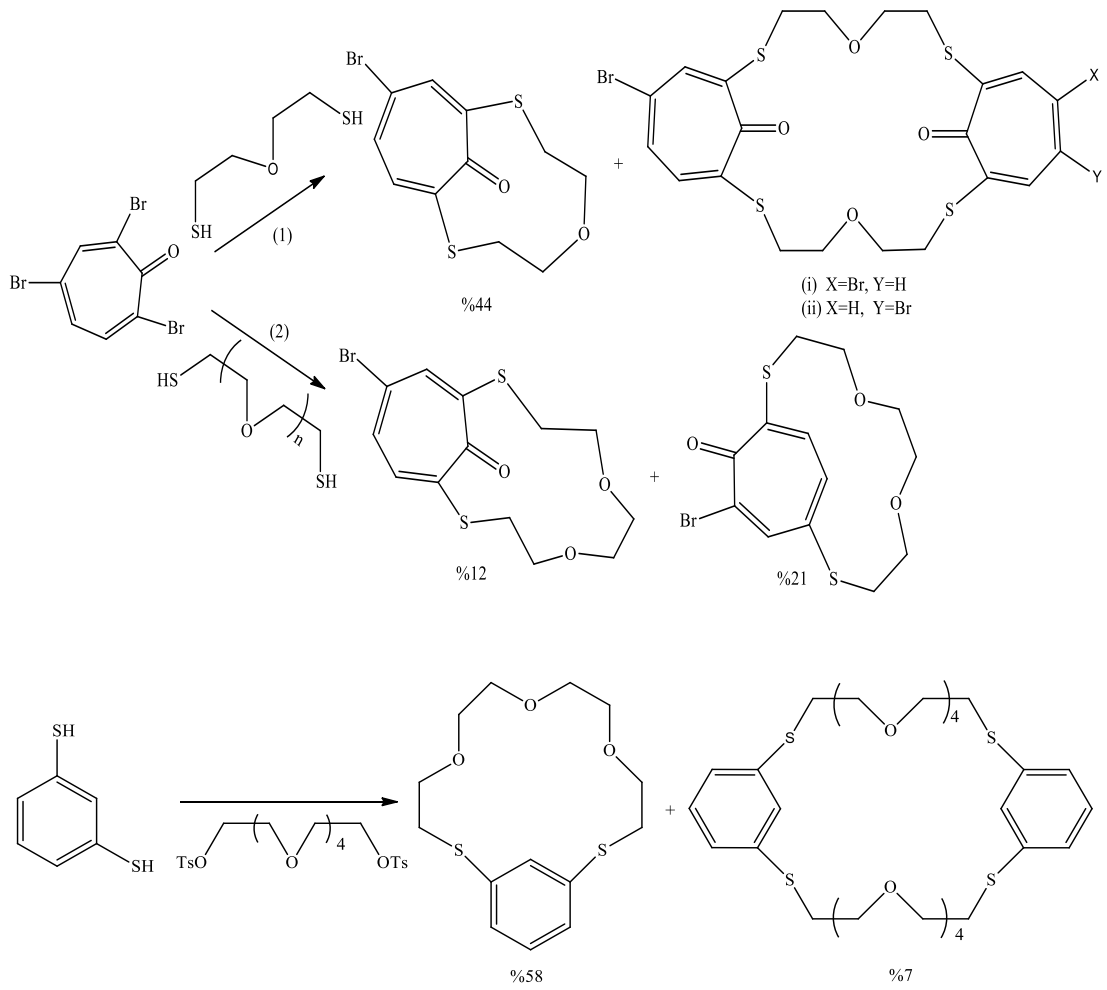
**Şekil 1.15:** Bazı okso tiyo crown eterler.

Hakan Alp ve grubu, azo tiyo crown eter bileşiklerinin sentezleri ve bu bileşiklere metal iyonlarının bağlanması üzerine bir çalışma yaparak, kükürt ve azot donör atomlarını içeren iki yeni makrohalkalı ligandları sentezlemiştir [1]. Azot ve kükürt atomlarını içeren makrohalkalı crown eterler için yaygın olarak kimya ve biyoloji alanlarında çeşitli metal katyonları ile seçici kompleksleşmeleri çalışılmıştır. Ligandların metal iyonları ile kompleksleşmeleri, onların çoğu zaman konformasyonları ve konformasyonel yapılarındaki değişiklik ile ilgilidir. Ligandın metal iyonu ile kompleksleşmeleri araştırılarak, Şekil 1.16'daki bileşik sentezlenmiş ve kristal yapısı belirlenmiştir. Makrohalkalı ligand olan 1,4,10,13-tetratiyo-7,16-diazasiklooktadekan, oktahedral konfigürasyonu üzerinden bir hegzadentat yapı ile koordine olmuştur. Bunların metal kompleksleri ile liganttaki her bir donör atomlarının eğilmesi ve iki S-N-S donör kısımlarının yaklaşık olarak aynı planar yapıda bulunması şeklindedir [28].



**Şekil 1.16:** Tiyo crown eterlerin metal kompleksi ile gösterimi.

Tiyo crown eterler için, iyonoforlar ve troponoid ünitelerini barındıran yeni bir çalışma hazırlanmıştır. Troponoid crown eterlerin, katyon bağlama özellikleri UV ve NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Metal atomları ile yüksek afinite gösterdiği, özellikle  $Hg^{2+}$  metal katyonuna ilgisi belirlenmiş olan troponoid ditiyo crown eterler, 5-hidroksitropolon, hinokitiyol ve troponlardan ayrı ayrı hazırlanmıştır. Bir reaksiyonda, 2,5,7-tribromosikloheptatiren ve 1,5-dimerkapto benzenden yola çıkarak farklı halka boyutlarındaki makrohalkalı tiyo crown eterler sentezlenmiştir [29].



Şekil 1.17: Aromatik yapı içeren tiyo crown eterlerin sentezi.

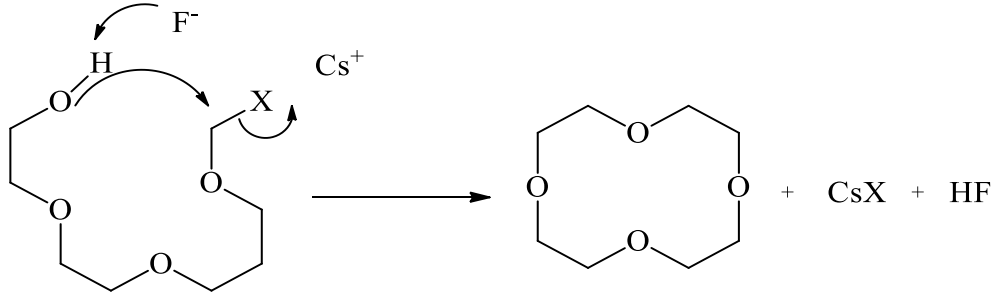
## 1.2.2 Tiyo Crown Eterlerin Sentezinde Genel Metotlar

### 1.2.2.1 Sezyum Karbonat / DMF Metodu

1980'de Ochrymowycz'in metodu, Buter ve Kellogg tarafından çözücü olarak dimetilformamit (DMF) ile sodyum tiyolat yerine sezyum karbonat kullanılarak geliştirilmiştir [16,30]. Bu metotla, DMF'de çözülmüş dihalojenür ve ditiyolün eşit derişimlerdeki karışımı yine DMF'de çözülmüş  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 'a yavaş yavaş katılmasıyla meydana gelir. Sezyum tuzları genel olarak dipolar aprotik dimetilformamit gibi çözücü içerisinde çözünmektedir. Sezyum karboksilatlar tiyo fenolatlar, tiyolatlar ve amitler,  $\text{S}_\text{N}2$  nükleofilik reaksiyonuna göre halojenürler, mesilatlar ve tosilatlar tarafından yer değiştirme reaksiyonu gösterirler. 20-30 üyeli makrohalkalı bileşikler, özellikle polietilen glikollerin halkalaşma reaksiyonları ile sezyum florür varlığında bile iyi verimle elde edilmektedir [31]. Metal iyonu kullanılmadığında çoğu reaksiyon beklenen yönde gerçekleşmez ve polimer ürün verir. Bunun nedeni aktif grupların metal iyonu zorlamasıyla karşılaşmadıklarından birbirlerine doğru yönelmeyi tercih etmemeleridir. Reaksiyonlarda hangi metal iyonunun kullanılacağı ise istenen ürüne, halka büyüklüğüne ve sertlik-yumuşaklık parametreleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Küçük bir metal iyonuyla küçük bir halka elde edilebilirken, daha büyük bir metal iyonuyla büyük bir makrohalkanın elde edilmesi mümkün olmaktadır [5]. DMF çözücüsü içerisinde  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , ditiyolün protonlarını koparır ve sezyum ditiyolat oluşur. Bu ditiyolat, tiyo crown eter oluşturmak için dibromür ile reaksiyona girer. Bu metotla, aşırı seyreltik koşullar altında makrohalkalaşma reaksiyonları başarılabılır ve nispeten yüksek ürün meydana gelmesi 'sezyum etkisi' ne dayandırılmaktadır.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /DMF metodu, tiyo crown eter sentezinde genel bir yol olarak uygulanabilir. Bu metotla, tiyo crown eterler ve karışık okso tiyo crown eterler yüksek verimle (genel olarak %70-90) sentezlendi. 18S6 ise, %76 verimle elde edilmiştir [32,33].

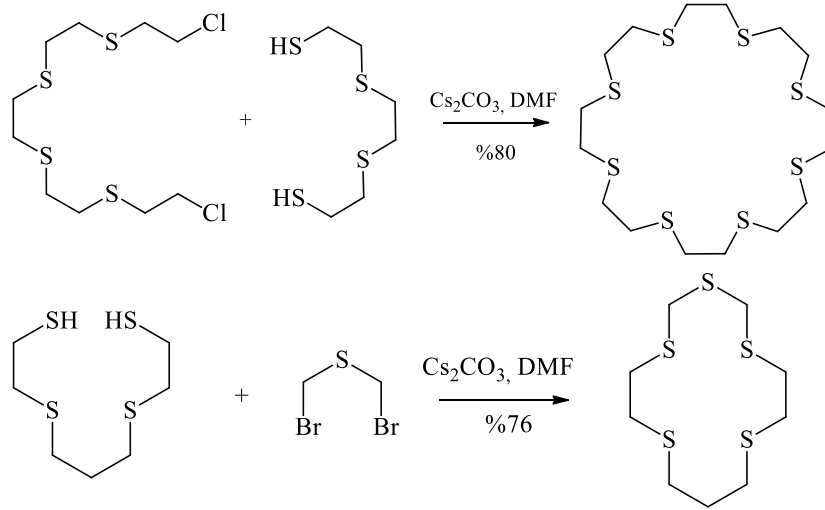
### 1.2.2.2 Sezyum Etkisi

Zayıf organik asitlerin sezyum tuzları, sübstitüsyon reaksiyonlarında etkili nükleofiller olarak bilinmektedir. Molekül içi sübstitüsyon reaksiyonlarında yüksek verimler sezyum karbonat ile elde edilebilir. Alkali metal iyonları, Williamson tipi makrohalkalı bileşik olan okso crown eterlerin oluşmasını kolaylaştırır. Bu olağan dışı etki “templet etkisi” diye bilinir ve bu etki crown eterin metal iyonu ile kompleksleşmesinden kaynaklanır. Makrohalkalı reaksiyonlarda, crown eterin tekli bağların etrafında internal rotasyondan dolayı konformasyonel entropi kaybı, Gibbs enerji aktivasyonuna büyük bir katkı sağlar [34]. Farklı alkali metal karbonat tuzları, halkalaşma reaksiyonlarında baz gibi kullanıldığı zaman ürünün verimi  $\text{LiCO}_3 \ll \text{NaCO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{Rb}_2\text{CO}_3 < \text{CsCO}_3$  şeklinde artmaktadır [30,32,33]. Aynı zamanda crown eter boşluğuna tam olarak uyan bir metal iyonu olduğu zaman halka kapanma hızı maksimum olmaktadır.



**Şekil 1.18:** 18C6'nın sentezinin templet etkisi ile sentezi [31].

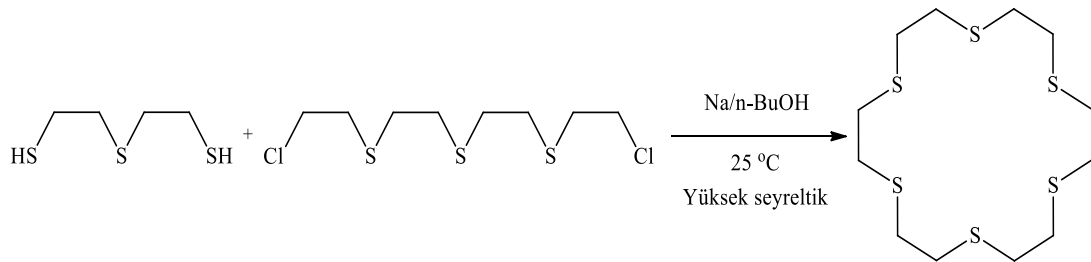
Bununla birlikte sezyum metodu kullanılarak çeşitli sayıda kükürt atomu içeren makrohalkalı bileşikler sentezlenmiştir [35].



**Şekil 1.19:** Templet etkisi ile sentezlenen tiyo crown eterler.

### 1.2.2.3 Sodyum/n-Bütanol Metodu

Crown eterlerin sentezinde karşılaşılan genel bir problem ise halka kapanması reaksiyonudur. Makrohalkalı crown eterlerin sentezlenmesinde istenmeyen entropi etkilerinden kaçınmak için yeni metotlar geliştirilmek zorundaydı. Okso tiyo crown eterler, Pedersen ve Bradshaw tarafından sentezlendikten sonra Ochrymowycz ve grubu, sadece sülfür heteroatomları içeren tiyo crown eterlerin sentezi üzerinde sistematik olarak çalışan ilk gruptur [16,36,37] ve oda sıcaklığında n-bütanol içerisindeki diklorürü, ditiyolün disodyum tuzunun aşırı seyreltik çözeltisine damla damla eklemesi ile %13 gibi bir verimle 18S6'yı sentezleyebilmişlerdir.



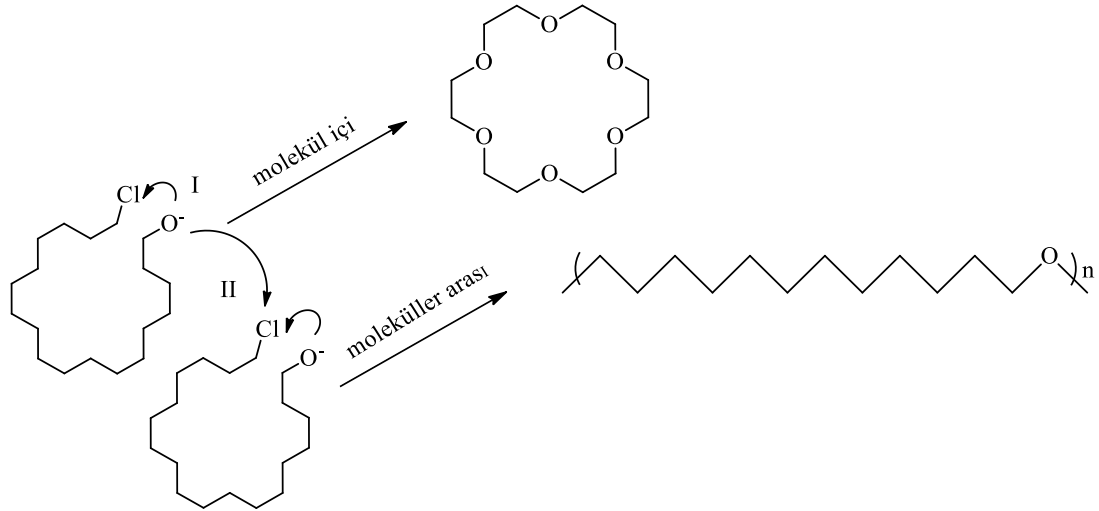
**Şekil 1.20:** Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18S6.

Bu reaksiyonun ilk basamağında  $S_N2$  reaksiyonu gerçekleşirken bir ara ürün oluşur. Bu ara ürün, halkalı yapı ile intramoleküler veya lineer yapı ile intermoleküler reaksiyon gerçekleştirebilir. Reaksiyon yüksek seyreltik koşullar altında gerçekleştirildiği zaman halkalı ürünlerin oluşması yüksek verimle olacaktır.

Hayvalı Z. tarafından yapılan bir çalışmada, n-BuOH etkisiyle bazik ortamda 1,2-dihidroksibenzen ve tetraetilen glikol diklorürün halkalaşma reaksiyonu ile benzo-18-crown-6 sentezlenmiştir [38].

#### 1.2.2.4 Tiyo Crown Eter Sentezlerinde Templet Etki

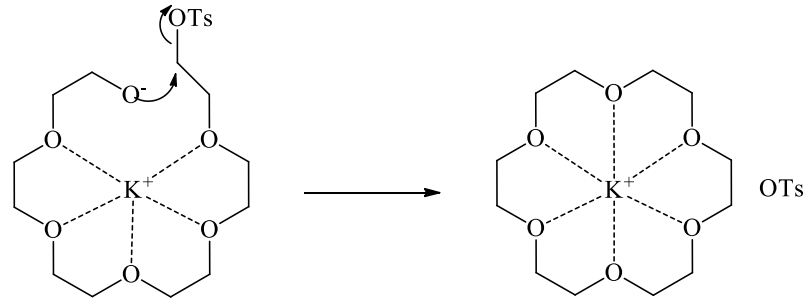
Makrohalka oluşumunda rol oynayacak gruplar nükleofilik ve elektrofilik bir bileşenden oluşabilir. Aynı molekül üzerinde nükleofilik olan kısmın, elektrofilik olan ucu bulması ile makrohalka oluşumu gerçekleşebilir veya ikinci bir ihtimal olarak da bir molekülün nükleofilik olan bir kısmı, diğer molekülün elektrofilik olan ucunu bulabilir. Bu durumda ise makrohalka oluşumu yerine oligomer ya da polimer oluşumu gerçekleşebilir.



Şekil 1.21: Templet etki prensibi.

Makrohalka oluşum reaksiyonlarında polimerleşmeyi engellemek için en çok kullanılan yöntemlerden biri aşırı seyreltik ortamda çalışmaktır (High Dilution). Bu

durumda bir molekülün diğer bir molekülü bulması zorlaştırılarak polimer oluşumu engellenir. Diğer yöntem ise metal iyonlarının kullanılması şeklindedir. Bu durumda makrohalkayı oluşturacak materyal üzerindeki elektronegatif atomlar ile pozitif iyonlar arasında polar bir etkileşim meydana gelecek ve elektronegatif atomlar kation etrafında organize olacaklardır. Bunun sonucunda makrohalka oluşumu için grupların birbirini bulması kolaylaşacaktır. Makrohalkalı eterlerin sentezinde alkali metal iyonların templet etkisinin rol oynadığı tespit edilmiştir. 18C6'nın sentezinde ortamda bulunan  $K^+$  iyonunun varlığı halkalaşma sentezini kolaylaştırmakta ve verimi arttırmaktadır. Bu ürünün oluşum reaksiyonu büyük bir olasılıkla aşağıda gösterilen kademeden geçer.



**Şekil 1.22:** 18-crown-6 sentezinde  $K^+$  iyonunun templet etkisi.

Tosil grupları, bağlı olduğu karbon atomunu kısmi bir şekilde pozitifleştirmekte ve diğer molekülün negatif yüklü oksijen atomu ile bağlanma gerçekleştirmektedir. Eğer ortamda  $K^+$  iyonu olmasaydı tosilat grupları ilgili etilen glikol zincirine bağlanarak polimerik yapılar oluşturacaktı. Şekil 1.22'deki örnekte ideal templet metal ilişkisi oluşması için halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduran iyon olarak uygun çapta kationlar kullanılması reaksiyonun oluşması bakımından önem arz etmektedir. Halka büyüklüğünü belirlemede en önemli faktörlerden birisi de kullanılan iyonun çapıdır. Uygun bir iyon ile halka çapının orantılı olduğu, çalışmalarla tespit edilmiştir. 15 üyeli halka için (15-crown-5 veya benzo-15-crown-5) iyon çapı daha büyük olan  $Na^+$  iyonu kullanılırken, 12 üyeli halka için (12-crown-4) iyon çapı daha küçük olan  $Li^+$  iyonu kullanılır. 12-14 üyeli halka için  $Na^+$  iyonu daha uygun olmaktadır. Templet reaksiyonlarının belli avantaj ve dezavantajları vardır.



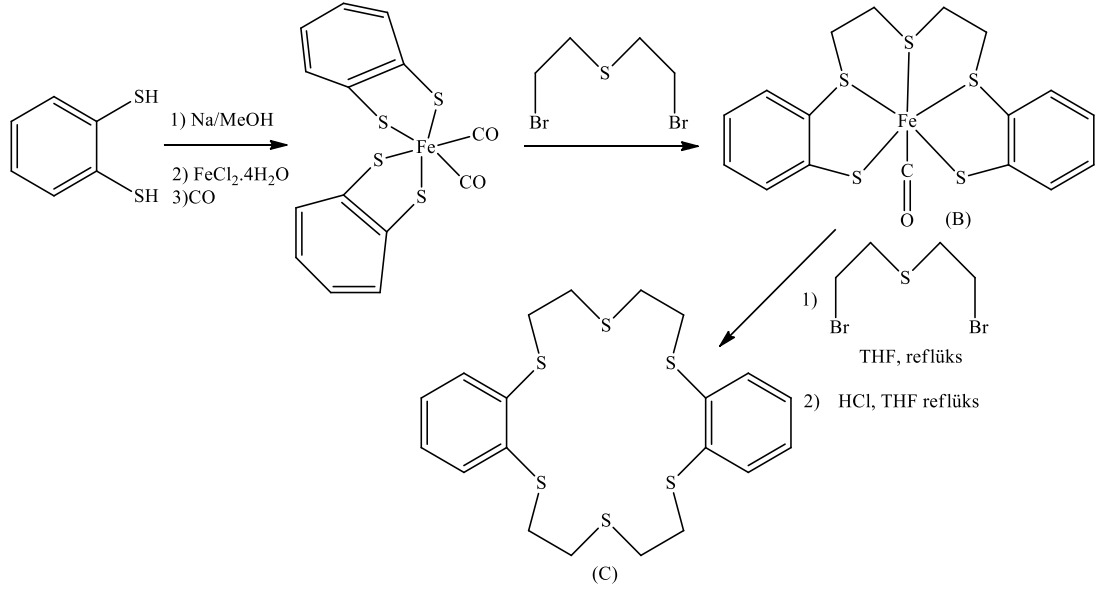
Avantajları şunlardır:

- 1) Makrohalkalı ligandların metal komplekslerinin doğrudan doğruya reaksiyon ortamında elde edilmiş olmasıdır. Templet etki olmaksızın gerçekleşmesi mümkün olmayan pek çok reaksiyon bu şekilde mümkün hale gelmektedir.
- 2) Seyreltik çalışma zorunluluğu ortadan kalkmaktadır. Verimler genellikle çok yüksek olabilmektedir.
- 3) Elde edilecek makrohalka üzerinde sterik ve konformasyonel açıdan istenilen kontrol yapılabilmektedir.

Dezavantajları ise şunlardır:

- 1) Bütün metal iyonlarının templet etki göstermesi beklenemez. Bununla birlikte, istenilen bir reaksiyon için uygun bir metal iyonunun bulunması her zaman mümkün olmayabilir.
- 2) Bazı durumlarda metal kompleksi halinde elde edilen ürünü, metalsiz makrohalkalı hale dönüştürmek mümkün olamamaktadır. Bunun için sıyırma katyona uygun anyonlar bulunabilirse sıyırma teknikleri kullanılabilir. Örneğin;  $K^+$  yüklü katyonu ortamdaki uzaklaştırmak için  $^-CN$  anyonu kullanılabilir.
- 3) Templet reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün istenilen halka büyüklüğünün dışına çıkabilmekte veya oligomerleşmeler gibi istenmeyen sonuçlar meydana gelebilmektedir [7,83].

Selmann ve Frank; Fe(II) metal katyonunun templet etkisi ile halkalaşma reaksiyonlarını yayınladılar. Bu reaksiyon, 1,2-dimerkaptobenzen ve bis( $\beta$ -bromoetil) sülfür arasında meydana gelen [2+2] halkalaşma ile sonuçlanmıştır [85]. Şekil 1.23'de görülen reaksiyonda ilk basamakta 1,2-dimerkaptobenzeni,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  ve CO ile kompleksleştirerek eş değer miktarda bis-(beta-bromoetil) sülfürle alkillenme sonucu, B molekülü izole edilmiş ve bu molekülün hidrolizinden sonra C molekülü %35 gibi bir verimle elde edilmiştir.



**Şekil 1.23:** 1,2-dimerkaptobenzen'in reaksiyonundan elde edilen DB18C6S.

### 1.2.2.5 Aşırı Seyreltme Yöntemi (High Dilution)

Makrohalkalı çalışmalarda polimerik ürünün oluşmaması için reaktiflerin seyreltik ortamda, yavaş yavaş ve mümkün olduğunca sabit bir hızla damlatılması gerekir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, çok fazla çözücü kullanılması ve destillenmesinde karşılaşılan problemdir. Seyreltik çalışma yönteminin yol açtığı dezavantajlar yeni tekniklerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bunun için polimer bir madde üzerinde birbirinden yeterince uzakta iki fonksiyonel grup oluşturulmasıyla yerel bir seyreltiklik sağlandığı için polimerleşmeye gitmeksizin reaksiyonun yürütülmesi şeklinde özetlenebilir. Elde edilen makrohalkalar polimer zincirinden çeşitli hidroliz reaksiyonlarıyla koparılabilir. Bu ligandların sentezinde oluşan polimerleşmeyi engellemek için istenen ürünü verecek olan bileşikler, seyreltik bir ortamda yavaş yavaş ve sabit bir hızla reaksiyona katılır.

### 1.2.3 Tiyadiazoller ve Türevleri

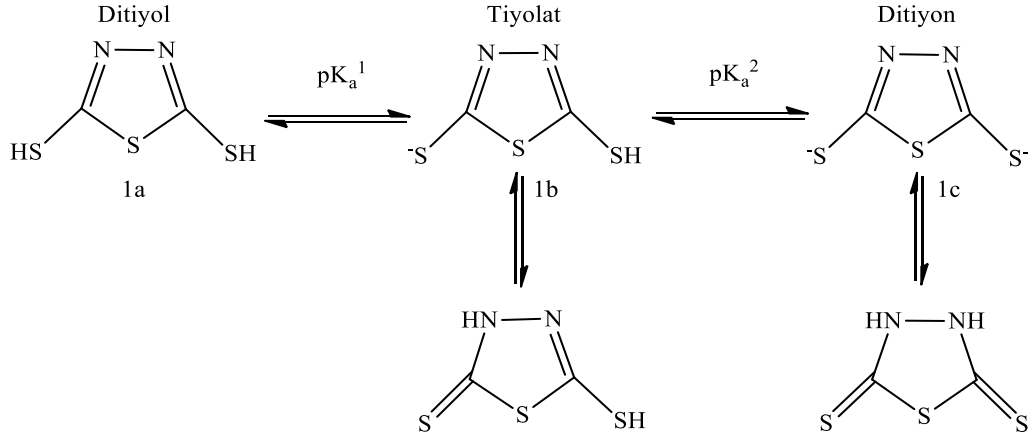
Crown eter bileşiklerine artan bir ilgi olması sebebiyle, heterohalkalı yapıları içeren makrohalkalı bileşiklerin sentezlenmelerine odaklanılmıştır. Bunun sebebi, bu

bileşiklerin mükemmel kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip olmasıdır. Pappalardo ve çalışma grubu, polietilen glikol dihalojenürler ile 2,5-dimerkaptotiyadiazol dipotasyum tuzunun reaksiyonu ile karbon-sülfür köprülü, 2,5-tiyadiazol makrohalkalıların sentezini bildirmiştir [43]. 2,5-tiyadiazol ve 2,6-piridin, 2,5-tiyadiazol ve 2,6-pirazin gibi iki farklı heterohalkalı alt birimlere sahip olan makrohalkalıların sentezi ile bir ucunda kükürt ve diğer ucunda oksijen yapılarının olduğu çalışmaları Sen ve grubu rapor etmiştir. Sentezlenen bileşiklerin çoğu bir polietilen glikolün, alkoksit parçası ile halkadaki halojenürün nükleofilik yer değiştirmesinin sonucudur [39]. Genel olarak; 1,3,4-tiyadiazol ditiyol bileşiği, geçiş metali katyonları için bir ligand olarak geçmişte kullanılmıştır. Çünkü Bi(III) tuzunun çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle, analitik kimyada Bi(III)'ün çözünürlüğü için ditiyol kısımları özel bir reaktif olarak görülmektedir [40]. Bu nedenle, 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol bileşiği, yüksek nükleofilik özellik göstermektedir. Çünkü tiyadiazol halkası, kükürt (S) ve iki azot (N) atomları ile üç donör merkeze ve sterik olarak uygun iki eşdeğer tiyollere (SH) sahiptir [41].



**Şekil 1.24:** Bismithiol (I) çizgi modeli ve üç boyutlu (3D) gösterimi [41].

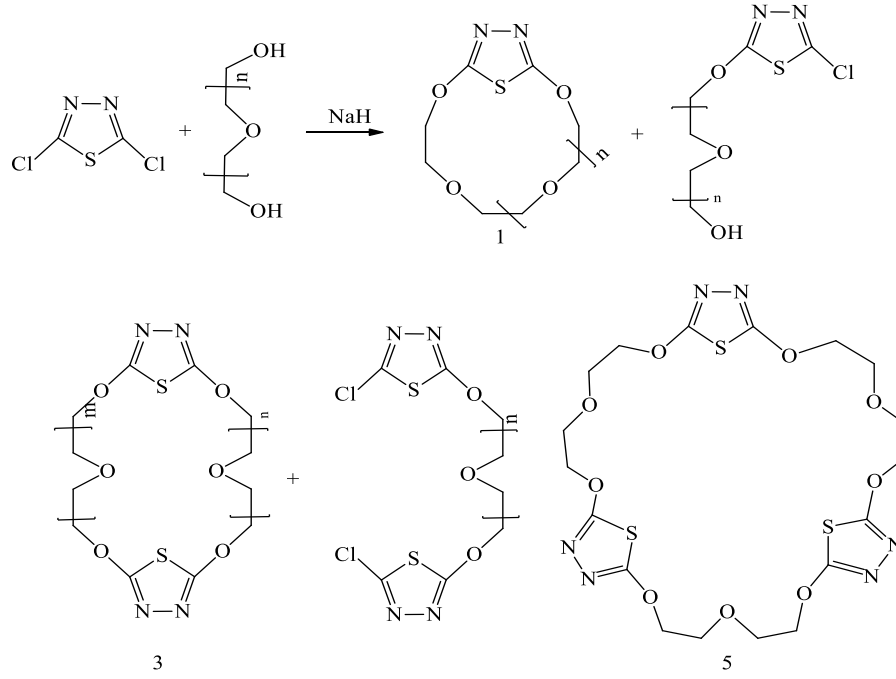
Birçok molekülde, hem bir endosiklik sert N donör atomu ve hem de bir eksosiklik yumuşak S donör atomları ile birlikte nitrojen-sülfür heterohalkalı tiyolat ligandlarına ilgi duyulmaktadır. 1,3,4-tiyadiazol ve türevleri, son zamanlarda çeşitli biyolojik aktiviteler için geniş bir araştırma konusu olan heterohalkalı bileşiklerin önemli bir grubudur. Tiyadiazol kısımları, biyo-izosterik yer değiştirme gibi “hidrojen bağlanma alanı” ve “iki elektron verici sistem” olarak düşünülebilir. Tiyadiazol bileşiği doğada dört izomerik formda meydana gelebilir ki; bunlar, 1,2,3-tiyadiazol, 1,2,5-tiyadiazol, 1,2,4-tiyadiazol ve 1,3,4-tiyadiazol’dür. Tiyadiazolün önemli özelliklerinden biri de tiyol-tiyon tautomerizminin varlığıdır [42]. Ditiyolün teorik olarak 3 tautomerik formları olan 1a, 1b ve 1c birçok halkalaşma reaksiyonlarında mevcut olarak öngörülebilir [43].



**Şekil 1.25:** Bismithiol (I)'in tautomerizm gösterimleri.

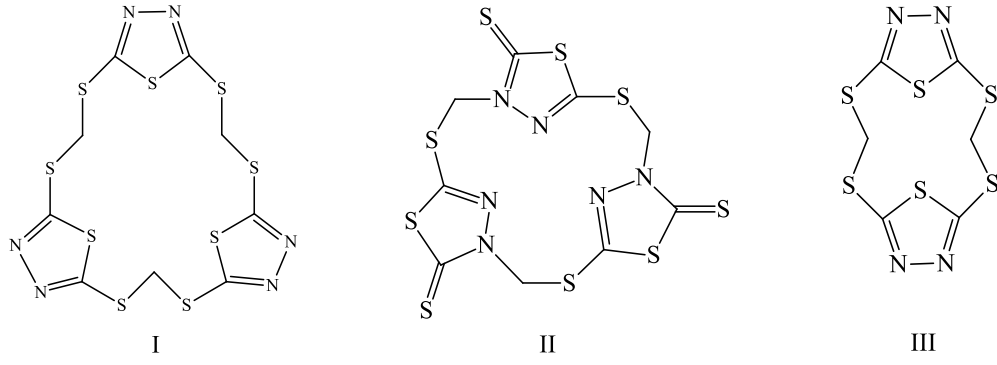
#### 1.2.4 Tiyadiazol ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Halkalaşma Çalışmaları

Heterohalkalı crown eterlerin kimyası son birkaç yıl içerisinde ilerleyici bir ilgiyle yürütülmüş ve bu bileşiklerin ilginç bir ev sahibi-konuk kompleks özelliği gösterdiği bulunmuştur [44]. Tiyadiazol halkasının göstermiş olduğu spesifik etkiler sonucunda, tiyadiazol ve türevlerinin halkalaşma çalışmaları yapılmıştır. Farmasötik ve analitik dallarında, 2 ve/veya 5 yan kollarına süstitüte edilmiş 1,3,4-tiyadiazoller birçok araştırmacılar tarafından sentezlenmiştir. Anita Pati ve çalışma grubu, 2,5-dikloro-1,3,4-tiyadiazol ve farklı polietilen glükol bileşiklerinin reaksiyonunu ile Şekil 1.26'da gösterilen 1, 3 ve 5 nolu bileşikler ve bazı açık zincirli polieter bileşiklerine rastlamıştır. Bu bileşiklerin karakterizasyonları <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri ile yapılmıştır [39].



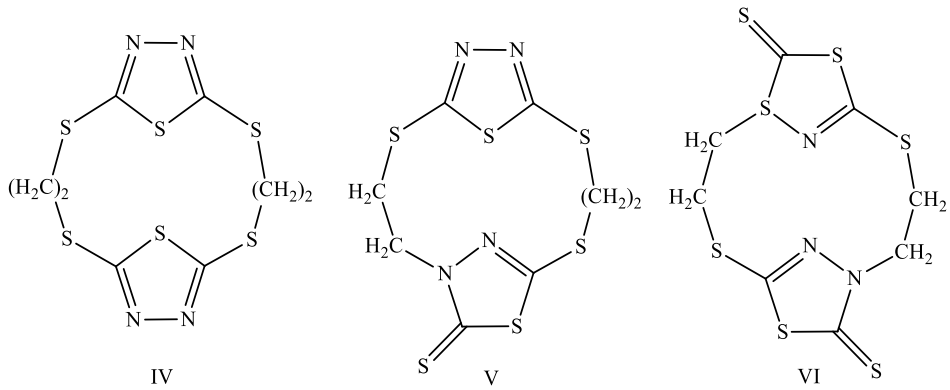
**Şekil 1.26:** Tiyadiazol kullanılarak yapılan halkalaşma reaksiyonları.

Sebastiano P. ve grubu, 2,5-dimerkпто-1,3,4-tiyadiazol ile 1, $\omega$ -dibromalkanların [Br(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br (n=1-4)], baz katalizli ortamdaki reaksiyonu ile oluşan makrohalkalı bileşikleri bildirmişlerdir. Reaksiyon yüksek seyreltme koşulları altında, EtOH içinde ve KOH varlığında, bileşenlerin 2:2 oranında halkalaşması sonucu, S-S köprü başı ürünü (m=1; n=1,2,4) olan tetratiya [(n+2).(n+2)](2,5)-1,3,4-tiyadiazoller ile birlikte aynı zamanda S-N köprü başı ürünü (m=1; n=2,3) ditiya[(n+1)(n+1)](3,5)-1,3,4-tiyadiazolinofanditiyon'lar oluşmaktadır. Bununla birlikte yüksek seyreltme koşulları altında, trietilamin (TEA) içinde CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> ile 2,5-dimerkпто-1,3,4-tiyadiazol'ün reaksiyonuyla, 1,3,9,11,17,19-hekzatiya[3.3.3.](2,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan (I) %6 verimle ve halka izomeri olan 1,8,15-tritiya[2.2.2](3,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan-4,11,18-tritiyon (II), %15 gibi bir verim ile elde edilmiştir. Trietilamin yerine KOH kullanıldığında, 1,3,9,11-tetratiya(3.3)(2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (III), %25 verimle elde edilmiştir. Yapıların karakterizasyonları <sup>13</sup>C-NMR ile belirtilmiştir [43].



**Şekil 1.27:** Reaksiyon sonucu oluşan makrohalkalı crown eterler.

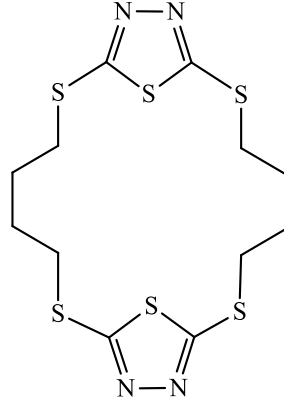
2,5-dimerkпто-1,3,4-tiyadiazol dipotasyum tuzu ile 1,2-dibrometan, EtOH içinde ve KOH varlığında geri soğutucu altında kaynatılarak, bir karışımın halkalı izomerleri olan 1,4,10,13-tetratiya(4.4)(2,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan (IV), 1,4,12-tritiya(4)(2,4)-1,3,4-tiyadiazolino(3)(2,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan-7-tiyon (V) ve 1,9-ditiya(3.3)(3,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan-5,13-ditiyon (VI) elde edilmiştir. Reaksiyon yüksek seyreltme koşulları altında gerçekleştirilmiş olup, IV nolu ürün ana ürün olarak izole edilmiştir. Bunun yanında simetrik olmayan V ve VI nolu ürünler düşük verimle izole edilmiştir [43].



**Şekil 1.28:** Tiyadiazol crown eterlerin sentezi.

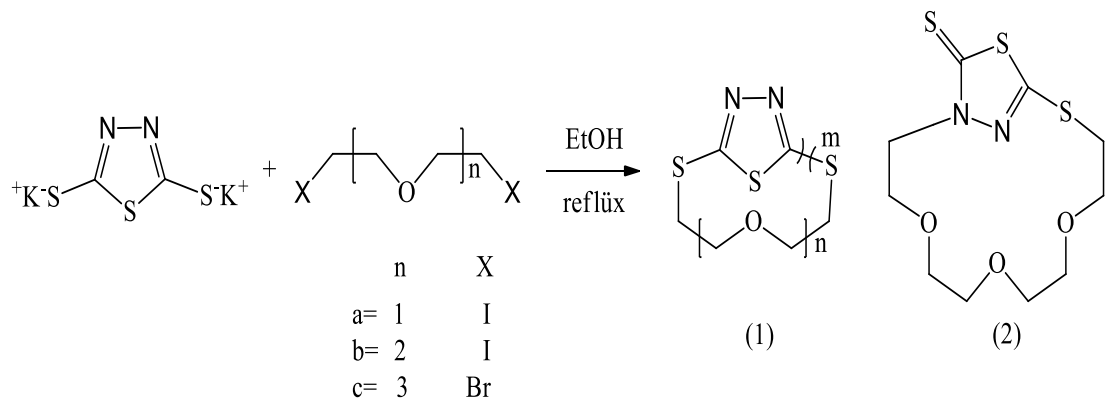
1,4-dibrombütan ile 2,5-dimerkпто-1,3,4-tiyadiazol dipotasyum tuzu, EtOH içerisinde reflüks edildiğinde, 1,6,12,17-tetratiya[6.6](2,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan %12

verimle izole edilmiş ve diğer halkalı ürünlere rastlanmamıştır. Bu yapı,  $^1\text{H-NMR}$  ve kütle spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir [43].



**Şekil 1.29:** Tiyadiazol crown eterlerin sentezi.

Sebastiona P. ve grubu, yüksek seyreltme koşulları altında 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol dipotasyum tuzu ile bis[2-(2-bromoetoksi)etil] eterin reaksiyonu sonucu Şekil 1.30'daki 1. bileşik ile birlikte az miktarda (2), 15-üyeli (3,5)-1,3,4-tiyadiazolin tiyon makrohalkalı bileşiği elde etmişlerdir. Makrohalkalı bileşiklerin yapıları,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  ile belirlenerek karakterize edilmiştir [45].



**Şekil 1.30:** Tiyadiazol crown eterlerin sentezi.

### 1.2.5 Tiyadiazol ve Türevlerinin Biyolojik Aktivitelerinin Önemi ile Yaygın Kullanım Alanları

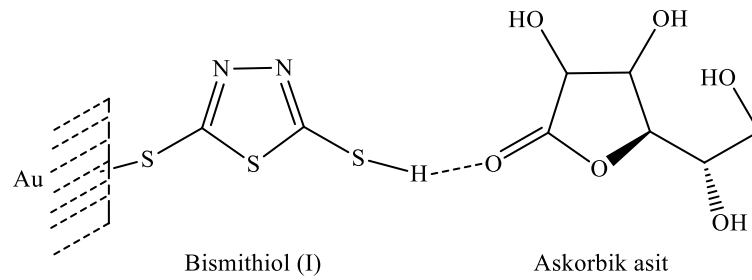
Heterohalkalı gruplar, biyolojik aktivite göstermek için farklı bileşiklerin büyük bir kısmında bulunabilir. Bileşiklerin biyolojik aktivitesi ise onların moleküler yapılarına bağlıdır. 1,3,4-tiyadiazoller; biyoloji, analitik ve ilaç kimyası gibi alanlarda, çok önemli uygulamaları nedeniyle ilginç bileşiklerdir. Ayrıca bu yeni bileşikler değerli ligandlar olarak hareket edebilir ve kompleksleşmelerinin artmasıyla biyolojik aktiviteleri olduğu belirtilmiştir. Tiyadiazoller ve türevleri, yaygın olarak analitik ve endüstriyel uygulamalarda, biyoaktif bileşenler olarak metal bağlama ajanlarında, korozyon önleyiciler ve aşınmaya karşı koruyucu maddeler gibi yağlayıcı katkı maddelerinde, polimerler için çapraz bağlayıcılar ve katot malzeme pil sistemlerinde kullanılmaktadırlar [46]. Tiyadiazol türevleri, tıbbi kimya alanında benzersiz ve eşsiz bir konumu işgal etmektedir. Doğal olarak meydana gelen B6 vitaminleri, piridoksin, piridoksal, piridoksamin ve tiyadiazol çekirdeği içeren ko-derkarboksilaz içermektedir. Buna ek olarak, tiyadiazol iskeleti içeren ve doğal olarak oluşan sentetik bileşikler ilginç farmakolojik özelliklere sahiptirler [47].

1,3,4-tiyadiazol ve türevlerinin ilginç biyolojik aktiviteleri, geniş bir yelpazeye sahip maddeler olan beş üyeli bir heterohalka için de geçerlidir. Bu aileden olan 1,3,4-oksadiazoller ve 1,3,4-tiyadiazol halka sistemleri; tıp ve tarımda, eser elementlerin belirlenmesinde, fotografik materyallerde, optikçe aktif sıvı kristallerin hazırlanmasında [48], farmakolojik alanda antimikrobiyal ve antihipertansif [49], antiparazit ilaçlar yapımında tiyadiazol halkası içeren akridin türevleri [50], 1,2,3-tiyadiazol halkası sistemi taşıyan bileşikler; antifungal, antitümör, antihistaminik, böcek öldürücü ve antitrombotik aktivite [51] gibi çok sayıda tedavi alanında ilgi duyulan maddeleri üretmek için başlangıç bileşikleri olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte; 1,2,4-tiyadiazol türevleri; antibakteriyal, antifungal, antimikrobiyal, antiviral, antidepresant, tüberküloz önleyici, tümör önleyici, analjezik, hipoglisemi, hipnotik, antiparazit, herbisit, insektisit ve enzim inhibitörü olarak kullanılmaktadır [52]. Toksik özellikler gösteren ağır metal iyonları, çevre ve insan sağlığı için ölümcül tehditlere sebep olabilir. Bunlar arasında cıva, yüksek toksisite ve biyobirikimli özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Cıva atıkları, okyanus ve



volkanik emisyonlar gibi antropojenik kaynaklardan, altın madenciliğinden, fosil yakıtlar ve atıkların yanmasından, bunun yanında çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilir. Biyolojik birikimli civa; beyin, kalp, mide ve bağırsakları etkileyebilir. Ayrıca; proteinler, enzimler ve membranların sülfidril gruplarının bloke edilmesini ve merkezi sinir sistemi, DNA, mitoz ve endokrin sistemine zarar verebilir. Hg (II), sülfür grubu içeren ligandlara karşı güçlü bir afinite göstermektedir. Bunun için Vasimalai ve çalışma grubu, yaş kimyasal metodu ile 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol, 2-merkaptto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol ve 2-merkaptto-5-amino-1,3,4-tiya diazol ile Ag nanopartiküllü yapılar sentezlenmiş ve ortama Hg(II) nin eklenmesiyle 677 nm'de maksimum emisyon yoğunluğu saptanmıştır. Emisyon yoğunluğunun artması üzerine, Hg(II)'nin derişimini belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, ICP-AES metodu ile karşılaştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [53].

Kanda ürik asidin aşırı olması, Lesch Nyan gibi çeşitli hastalıklara sebep olması üzerine Palraj Kalimuthu ve çalışma grubu, altın elektrot üzerine dimerkapto tiyadiazolü immobilize ederek askorbik asit varlığında bile ürik asidin miktarı belirleyebilmiştir. Bu yöntemle, immobilize edilmiş tiyadiazoldeki tiyol grubunun hidrojen atomu ile askorbik asidin oksijen atomu arasında hidrojen bağı etkileşimi gerçekleşerek, girişime sebep olan askorbik asit ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Böylece, herhangi bir tedavi olmadan insan kan örneklerindeki ürik asidin derişiminin ölçülebilirliği için pratik bir metot geliştirilmiştir [54].



**Şekil 1.31:** 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol'ün askorbik aside spesifik seçiciliği.

Bir florofor olarak 2,5-dimerkaptotiyadiazol kullanılmış ve Hg(II)'nin ultra duyarlılık ile selektif spektrofotometrik belirlenmesi çalışılmıştır. Bu florofor grup;  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Ag^+$ ,

$\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının varlığında, 100 nM'de Hg(II)'e karşı aşırı seçicilik göstermiştir. İlginç bir şekilde, 0.1 pM Hg(II) varlığında bile emisyon gerçekleşmiştir. Bu metotla, nehir ve endüstriyel atık su örneklerindeki Hg(II)'yi belirlemede başarılı bir şekilde kullanılmıştır [55].

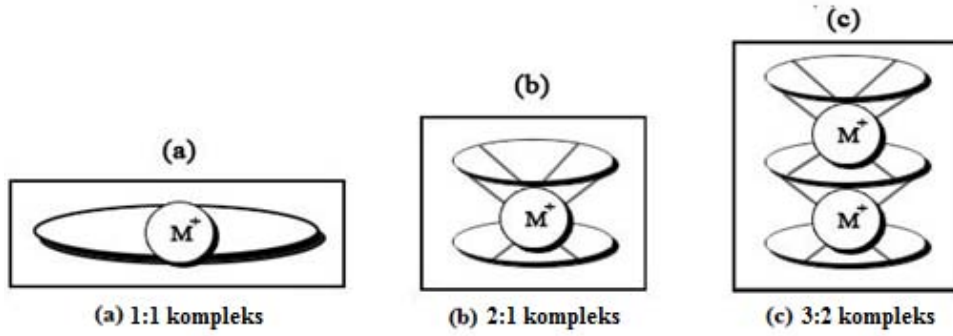
Polar fonksiyonel gruplar ve O, N, S ihtiva eden organik moleküller, metal yüzeyler üzerine aktif bölgeleri takarak metal yüzeyinde oluşturdukları güçlü adsorpsiyon sayesinde yaygın olarak kullanılan inhibitörlerdir. 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazolün bakır yüzeyinde immobilize edilmesiyle asidik çözelti içinde bakırın korozyonunu önlemektedir [56].

2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol ligandı, bir metal merkezi ya da bimetallik kompleks oluşturan bir köprü ligandı gibi iki dişli bir ligand olarak işlev görebilir. Ligandlara katılan ilave gruplar (piridin, karboksilik asit, asetilaseton, vb.) ligand sisteminde koordinasyon sayısını değiştirebilmektedir. Bu ligandın renyum kompleksleri; fotokimyasal maddeler, optikler, radyofarmasötik uygulamalar ve özellikle nükleer tıp görüntüleme gibi  $^{99}\text{mTc}$  komplekslerinin retrospektif analizinde uygulama alanına sahiptir [57].

### 1.3 Crown Eterlerin Metal Kompleksleri

Crown eterler, genellikle hidrofilik bir boşluk ile ya elektronegatif ya da elektropozitif atomların bağlı olduğu halkalı sistemlere sahiptirler. Bileşiğin çerçevesini belirleyen iskelet kısmı, hidrofobik karakterde olup bükülebilme özelliği göstermektedir. Bu bükülebilirlik, crown eterlerin farklı anyon ve katyonları bağlama durumunu ortaya çıkarır ve böylesi bir bağlanma esnasında bükülme neticesinde yapısal değişiklikler görülebilir. Crown eterlerin bu özelliği sayesinde susuz çözücülerde ve membran ortamında çözünebilen iyonik maddelerin taşınmalarını da mümkün kılmaktadır. Özellikle ilginç olanı, alkali ve toprak alkali katyonların crown eterlere kuvvetli bir afinite ile seçimli olarak bağlanmaları ile biyolojik sistemlerde aktif iyon taşınmasında taşıyıcı moleküller olarak bu bileşiklere benzer moleküllerin model olarak kullanılmalarıdır. Metal iyonlarının crown eterlerle kompleks oluşturmaları, donör atomların ortaklaşmamış elektronları ile pozitif yüklü katyon atomlarının iyon-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağları tarafından olmaktadır.

Katyonlar ile konak-konuk kompleksleri oluşturmak için, crown eterlerinin yeteneği büyük ölçüde belgelenmiştir [58]. Crown eterler ile metaller farklı yapılarda kompleks oluşturabilmektedirler. Katyonun çapı, makrohalkalı eter halkasının boşluk büyüklüğünden küçük ise veya makrohalkalı eter halkasının boşluk büyüklüğüne eşit ise 1:1 kompleks oluşur. Eğer katyon çapı, polieter halkasının boşluk büyüklüğünden daha büyük ise 2:1 yada 3:2 molekül içi kompleks oluştururlar [59].



Şekil 1.32: Ligandların metaller ile oluşturduğu olası kompleksleşmeler.

### 1.3.1 Crown Eterlerin Kompleks Kararlılığını ve Katyon Seçiciliğini Etkileyen Etmenler

Pedersen tarafından en başından beri crown eterlerin halka kavitesi ve iyon boyutu arasındaki ilişki önemle belirtilmektedir. Bunun yanı sıra, oksijen ihtiva eden crown eterler ile metal kompleksleri yanında aynı zamanda, azot, fosfor ve kükürt atomlarının metal kompleksleri de birçok makalede rapor edilmiştir. Yoichi ve grubu, yan kol ihtiva eden azo crown eterlerin metal seçiciliklerini incelemiş ve halka boyutu ile alkali metal iyonların spesifik bağlanma özelliklerini göstermiştir. Bununla birlikte, tiyo crown eter ve fosfo crown eterler içinde metal bağlama özellikleri rapor edilmiştir [58]. Crown eterler genel olarak; alkali, toprak alkali ve geçiş metal metal katyonları, ayrıca amonyum ve nötral organik moleküller ile kararlı kompleksler verirler. Bu kompleksler, halka yapısında var olan O, N, S, P heteroatom gibi donör atomları ile metal katyonu arasındaki iyon dipol etkileşimleri sonucu oluşurlar. Amonyum ile verdiği komplekslerin oluşumu ise hidrojen bağına

dayanır. Halkalı polieterlerin kompleks oluşumunda göz önünde bulundurulması gereken parametreler aşağıda sıralanmıştır. Crown eter ile ilgili iyon arasında iyon-dipol etkileşmesi sonucunda meydana gelen komplekslerin kararlılık ve oluşum etkinliği aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

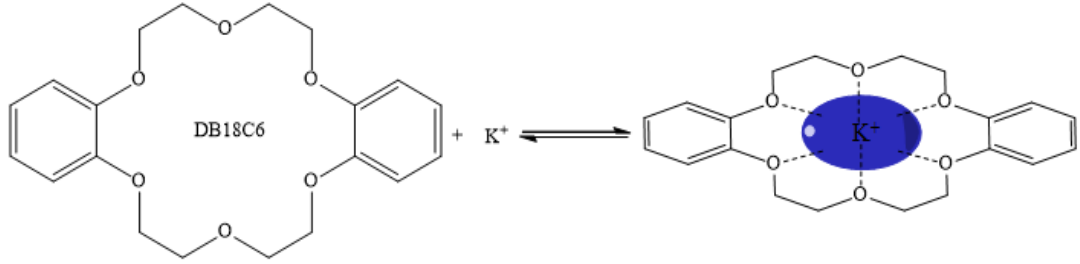
- | Makrohalkanın ligand parametreleri;                | Katyon Parametreleri;                         |
|--|---|
| • Polieter halkasının boşluk büyüklüğü             | • Katyonun yarıçapı                           |
| • Polieter halkasındaki donör atomu sayısı ve türü | • Katyonun türü                               |
| • Oksijen atomunun simetrik yerleşimi              | • Katyonun yükü                               |
| • Oksijen atomlarının bazlığı                      | • Katyonun çözücü ile sarılabileme kabiliyeti |
|  | • Yükü nötralleştiren anyonun etkisi          |

Bu parametrelerden en önemli olanı, crown eter halkasının boşluğunun büyüklüğüdür. Ayrıca, kation-ligand bağlanma gücünü ve seçiciliğini belirleyen en önemli parametrelerden diğeri de kationun çapı ve makrohalkanın boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıdır.

### 1.3.1.1 Crown Eter Halkasının Yapısı ve Kavitesi

Makrohalkalı ligand ile metalin kompleks oluşumunda aslında ligandı, içi boş yuvarlak bir bilezik modeli ve kationuda bilye şeklinde düşünürsek burada ligandın boşluğu kationa göre ne kadar büyük olursa, kation liganddan karşıya geçerek düşer. Ligandın boşluğu küçük olduğu zaman ise kation sanki ligandın üzerine oturmuş bir yapı olarak düşünebiliriz. Bununla birlikte crown eter halkasının boyutu, değişik metotlarla tespit edilebilmektedir. Son yıllarda, X-Ray kristalografik çalışmalar ile birlikte crown eter halkasının kompleksleşmemiş ve kompleksleşmiş yapıları, halkadaki mevcut atomların pozisyonlarının tespitini tam olarak mümkün kılmıştır. Bir halkanın büyüklüğü, makrohalkada yer alan atomların sayısı ile belirlenebilir. Halkadaki atomları arası uzaklıklar ile donör atomlarının Van der Waals yarıçapları çıkartılarak daha doğru hale getirilmekte ve böylece halka boşluğunun büyüklüğü tahmin edilebilmektedir.

Pedersen tarafından sentezlenen DB18C6, alkali iyon olan  $K^+$  iyonu ile seçici bir şekilde (Şekil 1.33) kompleks oluşturmaktadır [60]. Bu bulgunun bulunması ile birlikte alkali ve toprak alkali metaller, pek çok fizyolojik sürece dahil olmaktadır ve aynı zamanda crown eterler potansiyel olarak yararlı olan farmasötik uygulamalara kazandırılmaktadır.



Şekil 1.33: Dibenzo-18-crown-6 tarafından alkali iyonların bağlanması.

### 1.3.1.2 Donör Atomlarının Türü, Sayısı ve Özelliği

Crown eter halkasındaki bir oksijenin, azot donör atomları ile yer değiştirmesi, halkanın alkali ve toprak alkali metal iyonlarını etkisini azaltırken, geçiş metal iyonlarına olan ilgide çok az bir artışa neden olmaktadır. Oksijen veya azot atomları yerine, kükürt heteroatomun geçmesi durumunda geçiş metallerine olan ilgi daha da artmaktadır. Metal iyonları Lewis asitleri olduğundan, donör atomun bazik gücü metal-donör atom bağına uygun olmalıdır. Sert oksijen içeren makrohalkalı eterler, sert alkali ve toprak alkali metallerine bağlama isteği gösterirlerken, yumuşak kükürt içeren makrohalkalı eterler ise, yumuşak metal iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterirler. Böylece, makrohalkadaki donör atomların türü değiştirilerek seçiciliği de değiştirilebilir. Bununla birlikte halkadaki heteroatomların sayısı arttıkça metal ile yapacağı koordinasyon sayısı artacaktır ve crown eter ligandı, metal ile daha kararlı bir kompleks oluşturacaktır. Makrohalka içerisindeki atom sayısı halkanın sahip olduğu kavite hacmine etki edebilir. Belirli bir makrohalka içerisinde daha büyük bir donör atomunun, küçük bir donör atomunun yerine geçmesi sonucunda metal iyonuna uygun kavite hacminin etki

edeceği bilinmektedir. Örneğin; makrohalkada azottan daha büyük olan kükürt, azot atomu ile yer değiştirdiğinde karbon-kükürt bağı, karbon-azot bağından büyük olacaktır. Böylece büyük donör atomları makrohalkalı ligand kavitesini, küçük donör atomlarına göre arttırmaktadırlar. Bunun yanında halka kavitesini, halkadaki grupların yapmış oldukları hibridizasyonlar da etkili olabilmektedir. Örnek verilme gerekirse,  $sp^3$  hibritleşmesine sahip moleküldeki bağ uzunlukları ile  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış atomlar arasındaki bağ uzunlukları birbirinden farklıdır. Yapıdaki  $\pi$  bağları, bağlar arasındaki uzunlukları azaltmaktadır. Dolayısıyla makrohalkalı ligandın kavitesinde belirli derecede azalma olacaktır. Halka büyüklüğünü değiştirmeden halkada bulunan donör atomların sayıları değiştirilerek bazı yeni çalışmalar yapılmıştır. Örneğin; 16C5, ter-bütillamonyum iyonunu 18C6'dan daha zayıf tuttuğu ortaya konmuştur. 18C6'daki bir oksijen, piridinin azotu ile yer değiştirdiğinde bu durum halkanın katyon bağlama gücünü yaklaşık olarak 2 katına çıkarmaktadır [7].

### 1.3.1.3 Katyonun Türü, Büyüklüğü ve Yüğü

Halka büyüklüğünü belirlemede en önemli faktörlerden birisi, iyonların sahip oldukları çaplardır. Uygun bir iyon ile ligandın halka çapının orantılı olduğu yapılan çalışmalarla ispat edilmiştir. 15 üyeli halka için (15-crown-5 veya benzo-15crown5) iyon çapı daha küçük olan  $Li^+$  kullanılır.  $Li^+$  katyonunun iyon çapı  $1.36\text{\AA}$  olması nedeniyle halka boşluk çapı  $1.2-1.5\text{\AA}$  olan 12-crown-4 ve türevleri ile sağlam kompleksler verirler. Kristal yapıdaki  $Na^+$  katyonunun iyon çapının  $1.94\text{\AA}$  olması nedeniyle halkadaki boşluk ölçüleri  $1.7- 2.3\text{\AA}$  olan 15-crown-5 ve türevleriyle sağlam kompleks verirler.  $K^+$  kristal katyonunun sahip olduğu iyon çapı ise  $2.66\text{\AA}$  olduğundan halkanın sahip olduğu boşluk ölçüleri ile uyumlu olan 18-crown-6 ve türevleriyle sağlam kompleksler oluşturabilmektedirler [61]. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının makrohalkalı ligandlara bağlanmasının elektrostatik olduğu düşünülebilir. Bazik özelliğe sahip olan ligand grupları, küresel bir pozitif yükün çevresinde uygun bir şekilde dağılma eğilimi gösterirler. Koordinasyon sayısı ve geometrideki çeşitlilik bu yüzden mümkündür. Örneğin  $K^+$ , bis-benzo-15-crown-5 kompleksinde 5 koordinasyonlu, 18-crown-6 kompleksinde 6 koordinasyonlu, dibenzo-24-crown-8 kompleksinde 8 koordinasyonlu, dibenzo-27-crown-9 kompleksinde 9 koordinasyonlu, dibenzo-30-crown-10 kompleksinde 10

koordinasyonludur. Alkali ve toprak alkali metal katyonları stereokimyasal koşullara ihtiyaç duymazlar. Önemli olan elektron açısından bazik bir çevrenin olmasıdır [18,62].

Alkali ve toprak alkali metallerin iyon büyüklükleri kompleksleşme karakterlerini etkileyecek kadar önemlidir. Zira,  $\text{Li}^+$  gibi daha küçük çapta olan iyonlar,  $\text{Cs}^+$  gibi daha büyük çapa sahip olan iyonlara göre daha fazla solvatize olduklarından, bu tür katyonları desolvatize etmek dikkate değer ölçüde daha fazla enerjiye ihtiyaç gerekmektedir. Diğer taraftan daha büyük katyonlar küçük olanlar gibi ligandları çekemezler. Bu iki etki  $\Delta H$  değerinin ve katyon komplekslerinin kararlılığının spektrumun iki ucunda belli olmasını sağlar. Bu yüzden  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ba}^{2+}$  gibi orta büyüklükteki katyonların pikleri, daha büyük ve daha küçük büyüklükte olanlara oranla daha büyüktür. Büyük iyonların yanında +2 yüke sahip iyonlar aynı büyüklükteki +1 yüklü iyonlara göre daha büyük kararlılık gösterirler. Küçük iyonlarda ise bu durumun tersi olur. Örneğin, 18C6,  $\text{Na}^+$  iyonu ile yaklaşık aynı büyüklükteki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonunu ve aynı zamanda  $\text{Ba}^{2+}$  iyonunuda  $\text{K}^+$  iyonuna tercih ettiği açıkça görülmektedir. İzatt ve arkadaşları tarafından katyon yükünün büyük olmasıyla sonuçlanan bu etkinin kompleksleşme reaksiyonlarına ilişkin entropi ve entalpi değerlerine yansıdığı saptanmıştır. Toprak alkali metal seçiciliğinden faydalanılarak disiklohekza-18-crown-6 ile  $^{40}\text{Ca}$  ve  $^{44}\text{Ca}$  izotopları birbirinden ayrılabilmiştir [18,63].

**Tablo 1.1:** 25 °C’de  $\text{H}_2\text{O}$  içinde metal iyonu ile 18C6 kompleksinin oluşumu için log K,  $\Delta H$  ve  $T\Delta S$  değerleri.

İyon	log K	$\Delta H$ (kkal.mol <sup>-1</sup> )	$T\Delta S$ (kkal.mol <sup>-1</sup> )
Na	0.80	-2.25	-1.16
K	2.03	-6.21	-3.40
Rb	1.56	-3.82	-1.70
Cs	0.99	-3.97	-2.60
Rs	2.72	-3.61	0.10
Ba	3.87	-7.58	-2.30

#### 1.3.1.4 Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı

Metal ligand komplekslerinin oluşumu, Werner tarafından yapılan deneylerin verdiği sonuçlara dayandırılarak açıklanmaktadır. Koordinasyon bileşiğinde, merkezde metal ve çevrede ligand atomları farklı bir şekilde rol oynarlar.  $ML_x$  gibi bir kompleksin sağlamlığında en önemli faktör, merkez atomun atom numarası, valensi ve koordinasyon sayısı ile çevredeki ligandın yapısıdır. Deneyler kompleks oluşturma yatkınlığının 2 ve 3 değerliğe sahip olan metallerde en fazla olduğunu göstermiştir. Yükler arttıkça ve iyon çapları küçüldükçe, bu yatkınlık hızla artar. Ligandın tipi bağın sağlamlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, dış sayısı arttıkça sağlamlık artar. Genel olarak bütün metal-ligand şelatları, 5'li veya 6'lı halkalar meydana getirirler. Halka sayısı arttıkça da kompleksin kararlılığı artar. Ligandlardaki süstitüentler, ligandın bazikliğinin değiştirmesine, rezonans etkisine veya sterik engel teşkil edip etmemesine bağlı olarak kompleksin sağlamlılığına tesir eder [58,64]. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden vic-dioksimlerle yapılan kompleksler yukarıda geçen özelliklerinden dolayı önem taşımakta ve bunlara olan ilgi yeni uygulama alanlarının açılması sağlanmıştır [65].

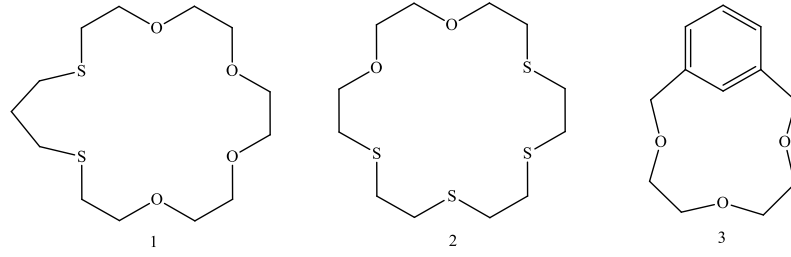


## 2. SIVI SIVI İYON ÇİFTLERİ EKSTRAKSİYONU ÇALIŞMALARI

### 2.1 Ligandların Metal Bağlama Özelliklerinin Belirlenmesi

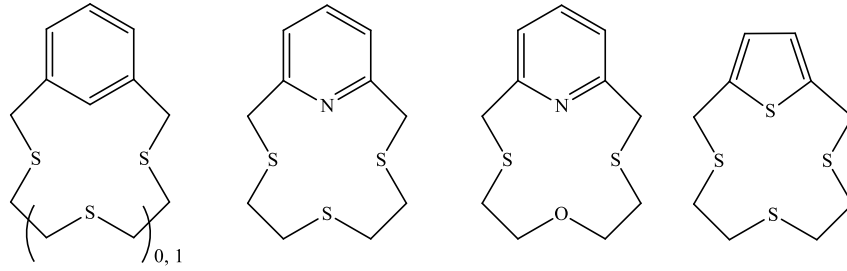
Ağır metaller olarak adlandırılan geçiş metalleri, hem enzimler ile olan etkileşimleri, hem de proteinlerdeki tiyol (-SH) grupları ile güçlü bağlanma istekleri veya diğer *in vivo* etkileri sebepleriyle toksiktirler. Biyohücreler ve dokular, bu ağır metaller ile seçici ve etkili bir şekilde bağlanma eğilimi gösterirler. Örneğin; kurşun; kemik dokularında, civa ve kadmiyum; böbreklerde büyük miktarlarda birikme gösterebilirler. Bu durum, genellikle amino ve karbonil grupları ile gerçekleşirken; çoğu ağır metal katyonu için tiyol (-SH) veya tiyolat grupları ile de güçlü bağlanma gerçekleşmektedir. Böylece, -SH gruplarının oksijen taşıyan ve enerji üretimi yapan enzimlerin aktif bölgelerinde yer alması oldukça önemlidir [66].

Makrohalkalı politiyo eterler üzerindeki değişiklikler metal katyonlarına olan ilgiyi değiştirmektedir. 16S4 ile yapılan çalışmada, ek olarak aril ve tiyofen grubu kullanılarak kloroform sıvı-membran sistemlerinde katyon taşıma özellikleri araştırılmıştır. Tiyofen halkasına sahip olan tiyo crown eter,  $Ag^+$  iyonunu  $K^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  ve diğer metal katyonlarına göre oldukça etkin bir şekilde seçici olarak bağlamış ve taşımıştır. Aril grubu bulunduran tiyo crown eter, tiyofen halkasına sahip tiyo crown eter ile paralel seçicilik ve bağlama özelliği göstermiş ancak  $Ag^+$  metal iyonunu taşıma hızı diğerinden daha yavaş olmuştur. Bu da tiyo crown eter üzerindeki yan kolların varlığı, taşıma hızını oldukça değiştirdiğini göstermiştir [67]. Sadece oksijen donör atomu içeren makrohalkalı bileşikler değerli metaller ve ağır metaller için oldukça zayıf ekstraktantlar olduğu için bu bileşikler kükürt donör atomu içerdiği takdirde  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ba^{2+}$  gibi metaller için seçici ekstraktantlar olabileceği düşünülmüştür [68]. Ağır metal iyonlarının belirlenebilmesi için tiyo crown eterler kullanılarak nötral bir makrohalkalı emülsiyon sıvı membran sisteminden ayrılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Şekil 2.1'de ki makrohalkalı crown eterler  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarını,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve diğer temel metal iyonlarına göre daha şiddetli kompleks oluşturma eğilimi göstermişlerdir [69].



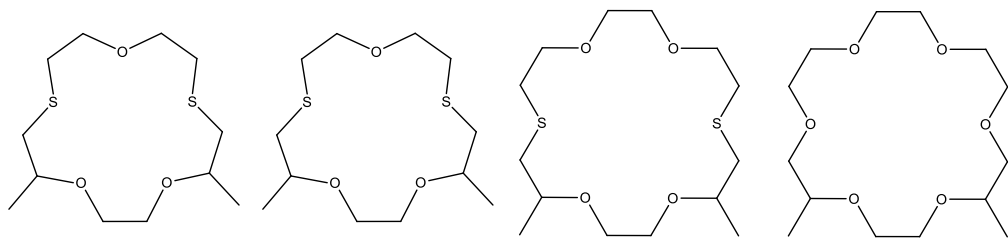
**Şekil 2.1:** Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiyo ve okso crown eterler.

1,3,5-triazol tiyoller gibi halkalı alt birimleri içeren okso tiyo crown eterler, (Şekil 2.2)  $Tl^+$ ,  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  metalleri için yüksek seçicilik göstermişlerdir [70].



**Şekil 2.2:** Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiyo ve tiyo crown eterler.

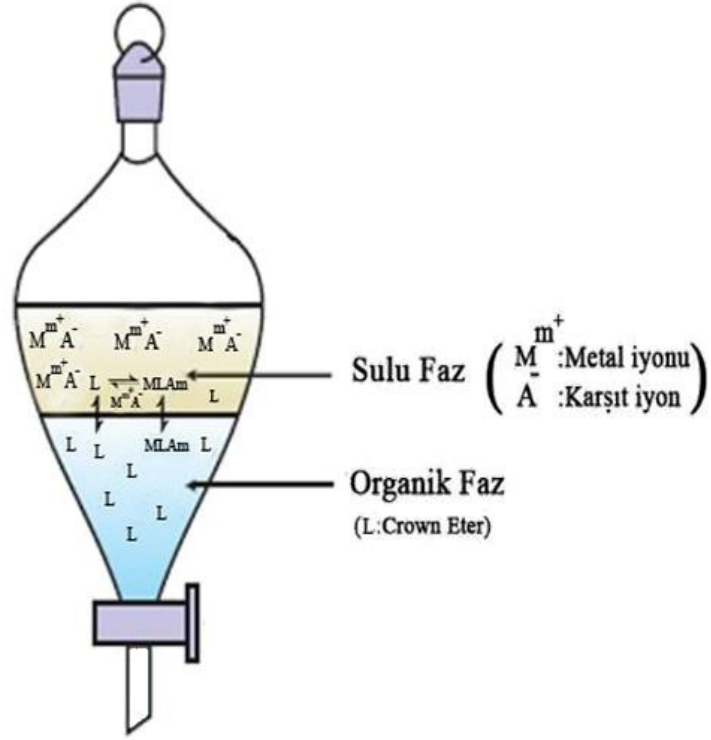
Mono-tiyo-15-crown-5, ditiyo-15-crown-5, ditiyo-18-crown-6 bileşikleri ve bunların oksijenli yapıları ( $R=C_{12}H_{24}$ ) (Şekil 2.3) ile yapılan bir çalışmada tiyo gruplarının  $Ag^+$  metal iyonunu diğer alkali metallere göre daha güçlü, ancak oksijen gruplarının  $Ag^+$  iyonunu daha zayıf olarak bağladığı belirlenmiştir [84].



**Şekil 2.3:** Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiyo ve okso crown eterler.

## 2.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Tekniği

Crown eter bileşiklerinin iyonofor özelliklerinin açığa çıkması, katyonu bağlama kuvvetinin ve dinamiğinin değerlendirilmesi için büyük önem arz etmektedir. Ekstraksiyon tekniği; katyon bağlama kuvvetini belirlemede yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik organik çözücülerde çözünmeyen çoğu metal tuzları ve suda çözünmeyen ya da az çözünen crown eterlere karşı yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Bu sayede crown eterler kloroform, diklorometan ve 1,2-dikloroetan'da kolayca çözünürken suda ise çözünmez. Bununla birlikte NaCl, KCl, AgNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> vs. gibi tuzlar yüksek oranda suda çözünürken çoğu organik çözücüde az çözünür veya hiç çözünmez [71,72]. Eşit molar hacimlerdeki kloroform ve su, ağzı kapalı bir kaba alınır ve bir süre çalkalanırsa iki faz yüzeyinde etkileşim veya bir şekilde karışım gerçekleşebilmektedir. Ancak sonunda emülsiyon şeklinde iki faz olarak ayrılmaktadır. Örneğın, karışıma crown eter olarak 18-crown-6 ilave edilince organik faz içindeki crown eter yüksek oranda çözünürken sulu fazda sodyum pikrat gibi renkli bir tuz çözünebilmektedir (Şekil 2.4). Aromatik halkalı sodyum pikrat, üç nitro grubuna sahip olması sebebiyle sarı renklidir. Bu renklenme gözle veya ultraviyole spektroskopisiyle kolayca belirlenebilir [73]. Ayırma hunisine kloroform, su ve sodyum pikrat karışımı konulduğunda, iki ayrı faz gözlenmektedir ve üstteki sulu faz sarı renklidir. Bu karışım ne kadar çalkalanırsa çalkalansın kloroform fazı renksiz kalır. Karışıma crown eter (ligand) ilave edildiğinde ise kloroform fazında çözünecektir. Ligandlar, sodyum katyonuyla elektrostatik bir etkileşimle kompleksleşecektir. Eğer sodyum pikratın tamamı crown/kloroform fazında ekstrakte edilirse sulu faz renksiz olacaktır. Ekstraksiyon yüzdesi ise, Lambert Beer yasası kullanılarak belirlenebilir. Ekstraksiyon sisteminde, eşit derişim ve hacimdeki crown eter ve sodyum pikrat, kloroform ve su fazları arasında dağılım gösterecektir (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4:** Su ve kloroform arasında ligand ve metal tuzunun dağılımı.

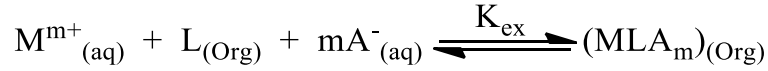
Mevcut tuzun %50'sininin, kloroform içinde ekstrakte edilmesi durumunda ekstraksiyon sabiti %50, %70'i ekstrakte edildiyse ekstraksiyon sabiti %70 olacaktır ve crown eter sodyum iyonunu seçimli olarak etkilemiş olabilecektir. Böylece farklı metal tuzları varlığında seçicilik faktörü ortaya çıkacaktır. Eğer tuzun yarısına eşdeğer olduğunda ve sulu fazda var olan tuzların hepsinin olduğu her iki durumdaki ekstraksiyonlarına bakılırsa ekstraksiyon sabiti her iki durumda %100 olacaktır ve bu yüzden:

$$\text{Seçicilik} = \frac{\text{Ekstraksiyon sabiti 1}}{\text{Ekstraksiyon sabiti 2}} = \frac{\%100}{\%100} = 1$$

Bu durumda crown eter seçicilik gösterdiği söylenemez. Seçicilik ise, sistematik olarak düşünülen deneylerde söz konusu olacaktır. [74].

### 2.2.1 Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar

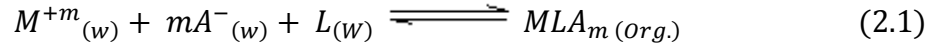
Önceki bölümlerde belirtildiği üzere crown eterler, sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyon sürecine tabi tutulabilir. Yöntemin prensibi ise; inorganik reaktifin (metal tuzu) bir fazdan (genel olarak sudan), suyla karışmayan bir organik faza seçimli ve etkili olarak aktarılması işlemidir. Yani ekstraksiyon, katyonik crown kompleksi ve karşıt iyon arasındaki iyon çifti oluşumunu içermektedir. Buna bağlı olarak bu sistem için ekstraksiyon denge sabiti ( $K_{ex}$ ) ile verilebilir [75].



$$\text{Denklemden } K_{ex} = \frac{[MLA_m]_{org.}}{[M^{+m}]_{(aq)} [L]_{(org.)} [A^{-}]^m_{(aq)}}$$

( $M^{m+}$ ) metal iyonu ve ( $A^{-}$ ) karşıt iyondur.  $MLA_m$ , bunları içeren crown eter (Ligand) kompleksi arasında gerçekleşen iyon çiftidir [74,76].

### 2.2.2 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak için Kullanılan Formülasyon



$$K_{ex,w} = \frac{[MLA_m]_{org.}}{[M^{+m}]_w [A^{-}]^m_w [L]_w} \quad (2.2)$$

$$K_D = [MLA_m]_{org.} / [M^{+m}]_w \quad (2.3)$$

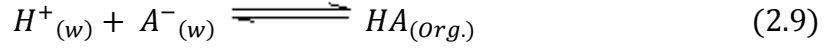


$$K_{D,L} = [L]_{org.} / [L]_w \quad (2.5)$$



$$K_{MA} = \frac{[MA_m]_{org.}}{[M^{+m}]_w [A^{-}]^m_w} \quad (2.7)$$

$$K'_D = [MA_m]_{org.} / [M^{+m}]_w \quad (2.8)$$



$$K_{HA} = \frac{[HA]_{org.}}{[H^+]_w [A^-]_w} \quad (2.10)$$

$$[L_0] = [L]_w + [MLA_m]_{org.} + [L]_{org.} \quad (2.11)$$

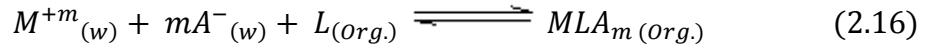
$$[M^{+m}_0] = [M^{+m}]_w + [MLA_m]_{org.} + [MA_m]_{org.} \quad (2.12)$$

$$[A^-_0] = m[M^{+m}_0] = m[MLA_m]_{org.} + m[MA_m]_{org.} + [HA]_{org.} + [A]_w \quad (2.13)$$

$$[MLA_m]_{org.} \gg [MA_m]_{org.} + [HA]_{org.} \quad (2.14)$$

$$[A^-_0] \cong m[MLA_m]_{org.} + [A]_w \quad (2.15)$$

1.1 ve 1.4 denklemleri toplanarak 1.6 elde edilir.



$$K_{ext. org.} = \frac{[MLA_m]_{org.}}{[M^{+m}]_w [A^-]_w^m [L]_{org.}} \quad (2.17)$$

$$[MLA_m]_{org.} + [M^{+m}]_w \gg [MA_m]_{org.} \quad (2.18)$$

1.13 denklemine göre;

$$[MLA_m]_{org.} = [M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w \quad (2.19)$$

1.15 denkleminde;

$$m[MLA_m]_{org.} \cong [A^-_0] - [A]_w \quad (2.20)$$

$$[A]_w \cong [A^-_0] - m[MLA_m]_{org.} \quad (2.21)$$

$$[A]_w \cong [A^-_0] - m([M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w) \quad (2.22)$$

1.13 denkleminde;

$$m[M^{+m}_0] = [A^-_0] \quad (2.23)$$

1.23 denklemini 1.22 denkleminde yerine yazarsak;

$$[A]_w \cong m[M^{+m}_0] - m[M^{+m}_0] + m[M^{+m}]_w$$

$$[A]_w \cong m[M^{+m}]_w \quad (2.24)$$

1.19 ve 1.24 denklemini 1.17 de yazarsak;

$$K_{ext. org.} = \frac{[M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w}{m^m [M^{+m}]^{m+1}_w [A^-]_w [L]_{org.}} \quad (2.25)$$

1.11 denkleminden;

$$[L_0] - [MLA_m]_{org.} = [L]_w + [L]_{org.}$$

$$K_{D,L} = [L]_{org.}/[L]_w \Rightarrow [L]_{org.} = K_{D,L}/[L]_w, \quad [L]_w = [L]_{org.}/K_{D,L}$$

$$[L_0] - [MLA_m]_{org.} = [L]_w + [L]_{org.}$$

$$= [L]_w + K_{D,L}/[L]_w$$

$$= ([L]_{org.}/K_{D,L}) + [L]_{org.}$$

$$[L_0] - [MLA_m]_{org.} = [L]_{org.}(1/K_{D,L} + 1)$$

$$[L]_{org.} = \frac{[L_0] - [MLA_m]_{org.}}{(1/K_{D,L} + 1)} K_{ext. org.} \quad (2.26)$$

$$= \frac{[M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w}{m^m [M^{+m}]^{m+1}_w \{([L_0] - [MLA_m]_{org.})/(1/K_{D,L} + 1)\}} K_{ext. org.} \quad (2.27)$$

$$= \frac{(1 + K_{D,L}) \{[M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w\}}{K_{D,L} m^m [M^{+m}]^{m+1}_w \{([L_0] - [M^{+m}_0] + [M^{+m}]_w)\}} \quad (2.28)$$

$$K_D = [MLA_m]_{org.}/[M^{+m}]_w$$

$$K_{ext.org.} = \frac{K_D}{m^m [M^{+m}]^m_w [L]_{org.}} \quad (2.29)$$

$$S_f (Metal1) = K_D (Metal 1)/K_D (Metal 2) \quad (2.30)$$

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

**Tablo 3.1:** Crown eterlerin sentezinde ve saflaştırılmasında kullanılan kimyasallar.

KOD	KİMYASAL ADI	MARKA
Bismithiol(I) dipot. tuzu	1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol dipotasyum tuzu	Sigma aldrich
Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br	1,2-dibromoetan	Sigma aldrich
DİEG	Dietilen glikol diklorür	Sigma aldrich
TRİEG	Trietilen glikol diklorür	Sigma aldrich
TETEG	Tetraetilen glikol diklorür	Fluka
ACN	Asetonitril	Sigma aldrich
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diklorometan	Sigma aldrich
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform	Sigma aldrich
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Potasyum sülfat (susuz, %99)	Alfa aesar



**Tablo 3.2:** Bismithiol crown eterlerin sentezlenmesinde kullanılan cihazlar.

<b>KULLANILAN TEÇHİZAT İSMİ</b>	<b>KULLANIM AMACI</b>
NMR, Agilent Technologies 400 MHz (Ankara Üniversitesi)	Karakterizasyon işlemi
LC-MS, 2011 AB SCIEX Mass Spectrometry (BAÜ-BÜTAM)	Kütle analizi
ICP-Perkin Elmer Optima 3100 XL	Kompleksleşme çalışmaları
AES, Perkin Elmer Analyst 200	Ekstraksiyon çalışmaları
FT-IR, Perkin Elmer Spectrum BX II	Ligandların yapısal analizleri
Uv Lamba, Uvgl-58 Handheld	TLC takibi
Çalkalayıcı, 1575'2B çalkalayıcı, (BÜTAM)	Ekstraksiyon işlemi
Otomatik pipetler, Eppendorf, Medisis	Ekstraksiyon işlemi
pH metre, (BÜTAM)	pH tayini
Dijital Erime Noktası, Cihazı-BUCHİ M-560	Erime noktası tayini
Hassas Terazî, RADWAG AS 220/C/2	Tartım işlemleri
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcılar (Nüve, Ika, Heidolph)	Ligandların sentezi
Evaporatör, Heidolph VAP Value	Çözücü uzaklaştırma
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

**Tablo 3.3:** Ligandların metal kompleksleşme çalışmasında kullanılan kimyasallar.

KOD	KİMYASAL ADI	MARKA <sup>1</sup>
1	Ag(NO <sub>3</sub> )	Merck
2	CaCl <sub>2</sub>	Emir kimya
3	ZnCl <sub>2</sub>	Tekkim
4	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Emir kimya
5	CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck
6	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Riedel-de haen
7	CdCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Merck
8	MgCl <sub>2</sub>	Carlo erba
9	MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Merck
10	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck
11	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Uparc
12	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck
13	KCl	Emir kimya
14	NaCl	Riedel-de haen

<sup>1</sup>Kimyasal malzemeler yukarıdaki firmalardan ticari olarak alınmış ve ileri bir saflaştırılma yapılmaksızın kullanılmıştır.

### 3.2 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

**Tablo 3.4:** Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g).

KOD	TUZLARIN FORMÜLLERİ <sup>1</sup>	MOLEKÜL AĞIRLIKLARI (g/mol)	10 <sup>-2</sup> M STOK ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI (g) (250 mL için)
1	Ag(NO <sub>3</sub> )	169,87	0,1698
2	CaCl <sub>2</sub>	110,987	0,1110
3	ZnCl <sub>2</sub>	136,3	0,1363
4	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	270,32	0,2703
5	CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	266,45	0,2665
6	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,9278	0,2379
7	CdCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	201,3208	0,2013
8	MgCl <sub>2</sub>	203,31	0,2033
9	MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	161,87	0,1619
10	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331,21	0,3312
11	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	170,48	0,1705
12	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,7	0,2377
13	KCl	77,56	0,0776
14	NaCl	58,44	0,0584

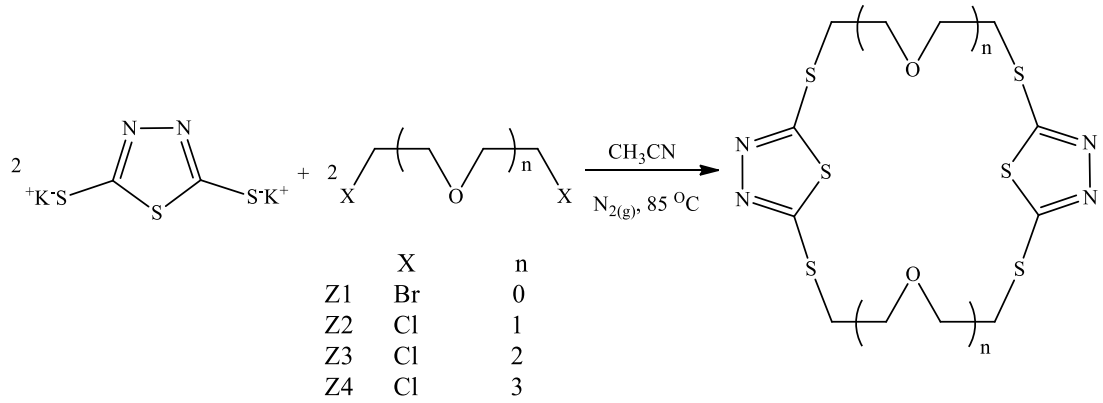
<sup>1</sup>Kimyasal malzemeler ticari olarak alınmış olup ileri bir saflaştırılma yapılmaksızın kullanılmıştır.

**Tablo 3.5:** Karışık ekstraksiyon çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g).

<b>KOD</b>	<b>TUZLARIN FORMÜLLERİ</b>	<b>MARKA</b>	<b>MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)</b>	<b>10<sup>-2</sup> M STOK ÇÖZ. HAZIRLANMASI (g) (100 mL için)</b>
1	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Merck	251,01	0,25101
2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Kimetsan	297,49	0,29749
3	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Carlo erba	400,15	0,40015
4	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Kimetsan	400,00	0,40400
5	KNO <sub>3</sub>	Tekkim	101,10	0,10110
6	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Tekkim	236,15	0,23615
7	NaNO <sub>3</sub>	Tekkim	84,99	0,08499
8	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Tekkim	241,60	0,24160
9	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	256,48	0,25648
10	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Merck	308,00	0,30800
11	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck	331,21	0,33121
12	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Fluka	290,81	0,29081
13	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Carlo erba	291,04	0,29104
14	Ag(NO <sub>3</sub> )	Merck	169,87	0,16987

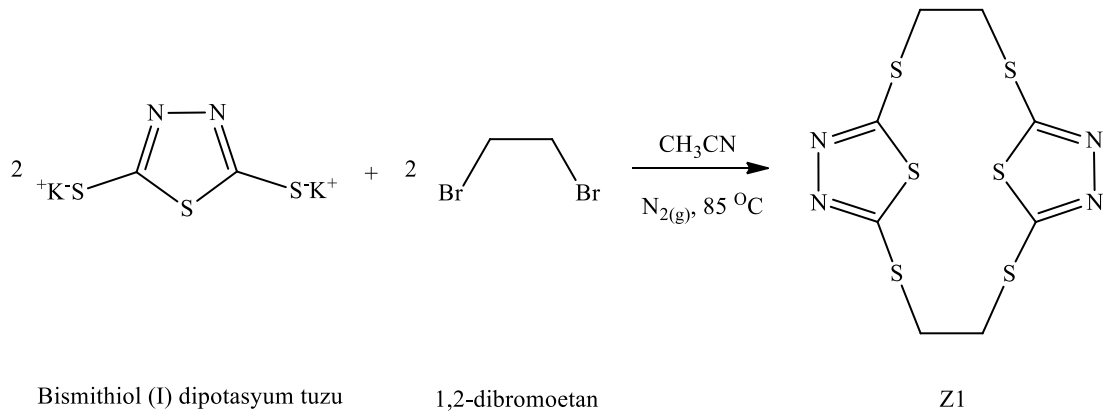
### 3.3 Bismithiol Crown Eterlerin Sentezi

#### 3.3.1 Genel Akış Diyagramı



Şekil 3.1: Bismithiol crown eterlerin sentezinin akış diyagramı.

#### 3.3.1 (1,4,10,13)-tetratiya[4.4](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (Z1)



2.2643 g (10 mmol) 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol dipotasyum tuzu, 400 ml asetonitril ile 500 ml'lik reaksiyon balonuna alınarak 2-3 saat boyunca geri soğutucu altında azot atmosferinde kaynatıldı (reflüs). 100 ml asetonitril içerisinde çözülmüş 0,086 ml (10 mmol) 1,2-dibromoetan, damlatma hunisi yardımı ile karışıma 5 saat boyunca damla damla sabit hızla ilave edildi. Reaksiyonun 5 günde tamamlandığı

TLC ile belirlendi. Karışım oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Karışım süzüldü ve katı ürün üç kez su:kloroform (3:1) ile yıkandı. Erime noktası: 261.2-264.0 °C olan beyaz ürün elde edildi. (0.84 g, %24 verim).

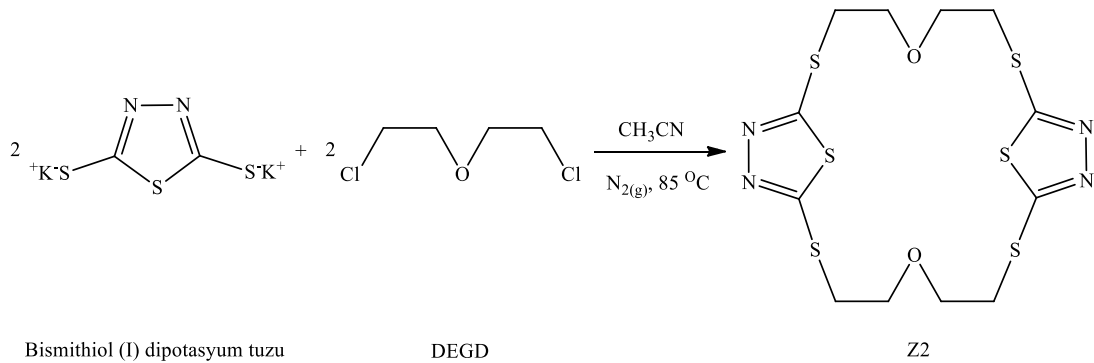
**FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ):** 2954,7-2929,4  $\text{CH}_2$ 'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 1490,36(z)-1408,98(z) tiyadiazol halkasının  $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$  asimetric ve simetric gerilmeleri, 1434,5(z)  $\text{CH}_2$ 'nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1357,99(ş)  $\text{CH}_2$ 'nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1222,32(z) halka içi gerilme, 1085,1(z)-1066,4(z) eksosiklik  $\text{N}=\text{C}-\text{S}$  gerilmeleri, 1040,09-942,99 tiyadiazol halkasındaki  $\text{N}-\text{N}$  gerilmeleri, 635,84(ş)-604,47(o) tiyadiazol halkasındaki  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  asimetric ve simetric gerilmeleri.

**LC-MS (m/z):** 351,9073 ( $\text{M}^+$ ).

**$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  3,402 ppm (s, -S- $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  36,581 ppm (-S- $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  166,947 ppm (-CSCNN).

### 3.3.2 (4,16)-diokso-(1,7,13,19)-tetratiya[7.7](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (Z2)



2.2643 g (10 mmol) 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol dipotasyum tuzu, 400 ml asetonitril ile 500 ml'lik reaksiyon balonuna alınarak 2-3 saat boyunca geri soğutucu altında azot atmosferinde kaynatıldı (reflüks). 100 ml asetonitril içerisinde çözünmüş 1.1722 ml (10 mmol) dietilen glikol diklorür damlatma hunisi yardımı ile karışıma 5 saat boyunca damla damla sabit hızla ilave edildi. Reaksiyonun 5 günde tamamlandığı TLC ile belirlendi. Karışım oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. 30-40

ml saf su ilave edilerek organik faz 3x10 ml kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz  $K_2SO_4$  üzerinden kurutuldu ve çözücü evapore edildi. Koyu kahverenkli yağimsı ürün elde edildi ve bir kaç gün sonra madde buzdolabında bekletilerek katı madde elde edildi. Etil alkolden kristallendirililerek saflaştırıldı. (1.44 g, %33 verim). Erime noktası: 98-99,2 °C.

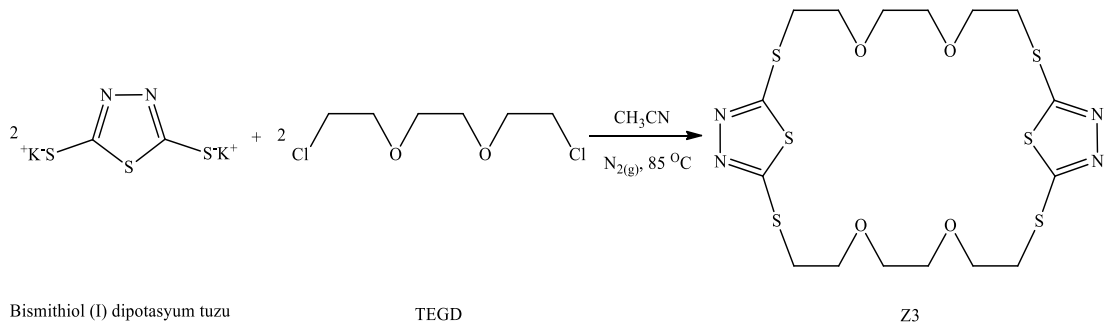
**FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ):** 2932,2-2861,0  $CH_2$ 'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2884,5 (z) O- $CH_2$  gerilmesi, 1476,59(z)-1422,34(z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1458,82(z)  $CH_2$ 'nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1354,08(o)  $CH_2$ 'nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1284,11(z) halka içi gerilme, 1119,58(ş)-1052,4(ş) C-O-C asimetric gerilmeleri, 1070 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 1052,4(o)-1020,0(o) C-O-C simetric gerilmeleri, 1038,70-1010,45 tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmeleri, 746,55(ş)-665,86(z) C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleri.

**LC-MS (m/z):** 439,9597 ( $M^+$ ).

**$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):**  $\delta$  3,419 ppm (2H, t, J değeri 5,6 Hz, -S- $CH_2$ -),  $\delta$  3,859 ppm (2H, t, J değeri 6,4 Hz, - $CH_2$ -O-).

**$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):**  $\delta$  34,522 ppm (- $CH_2$ -S-),  $\delta$  71,122 ppm (- $CH_2$ -O-),  $\delta$  164,614 ppm (-CSCNN).

### 3.3.3 (4,7,19,22)-tetraokso-(1,10,16,25)-tetratiya[10.10](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (Z3)



2.2643 g (10 mmol) 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol dipotasyum tuzu, 400 ml asetonitril ile 500 ml'lik reaksiyon balonuna alınarak 2-3 saat boyunca geri soğutucu altında azot atmosferinde kaynatıldı (reflüks). 100 ml asetonitril içerisinde çözülmüş 1.5628 ml (10 mmol) trietilen glikol diklorür damlatma hunisi yardımı ile karışıma 5 saat boyunca damla damla sabit hızla ilave edildi. Reaksiyonun 7 günde tamamlandığı TLC ile belirlendi. Karışım oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. 30-40 ml saf su ilave edilerek organik faz 3x10 ml kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü evapore edildi. Açık kahverenkli yağmsı ürün elde edildi ve bir kaç gün sonra madde buzdolabında bekletilerek katı madde elde edildi. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. (3.06 g, % 58 verim). Erime noktası: 95,3-97,4°C.

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 2923,8-2862,59 CH<sub>2</sub>'nin asimerik ve simetrik gerilmeleri, 2884,5(z) O-CH<sub>2</sub> gerilmesi, 1470,56(z)-1448,6(z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1448,0 CH<sub>2</sub>'nin düzlem içi asimetrik eğilmesi (makaslama hareketi), 1350,11(o) CH<sub>2</sub>'nin düzlem içi simetrik eğilmesi, 1281,68(z) halka içi gerilme, 1133,9(ş)-1069,58(ş) C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1070 eksosiklik N=C-S gerilmeleri, 1107,88(ş)-1020,0(o) C-O-C simetrik gerilmeleri, 1038,70(ş-g) tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmeleri, 748,30(z)-664,49(z) C-S-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri.

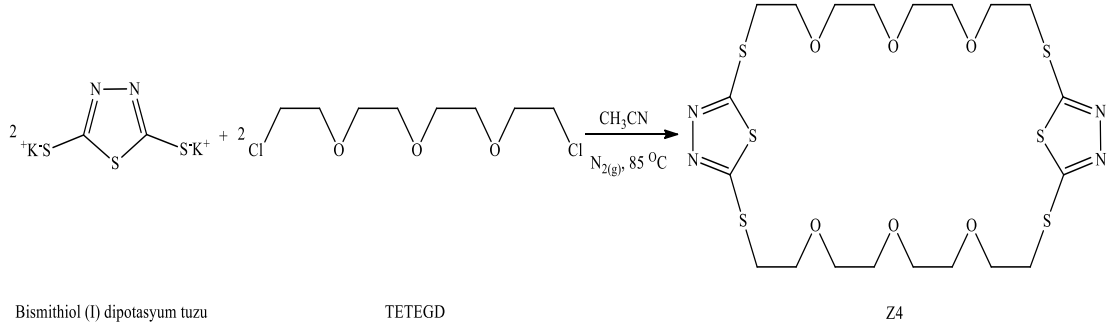
**LC-MS (m/z):** 528,0121 (M<sup>+</sup>).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,249 ppm (2H, t, J değeri 4,8 Hz, -S-CH<sub>2</sub>-),  $\delta$  3,664 ppm (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  3,803 ppm (2H, t, J değeri 4,4 Hz, -CH<sub>2</sub>-O-).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  37,590 ppm (-CH<sub>2</sub>-S-),  $\delta$  69,618 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  73,337 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  167,728 ppm (-CSCNN).



### 3.3.4 (4,7,10,22,25,28)-hekzaokso-(1,13,19,31)-tetratiya[13.13](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (Z4)



2.2643 g (10 mmol) 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol dipotasyum tuzu, 400 ml asetonitril ile 500 ml'lik reaksiyon balonuna alınarak 2-3 saat boyunca geri soğutucu altında azot atmosferinde kaynatıldı (reflüks). 100 ml asetonitril içerisinde çözülmüş 1.9587 ml (10 mmol) tetraetilen glikol diklorür damlatma hunisi yardımı ile 5 saat boyunca karışıma damla damla sabit hızla ilave edildi. Reaksiyonun 7 günde tamamlandığı TLC ile belirlendi. Karışım oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. 30-40 ml saf su ilave edilerek organik faz 3x10 ml kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü evapore edildi. Açık kahverenkli yağmsı ürün elde edildi ve bir kaç gün sonra madde buzdolabında bekletilerek katı hafif yağlı kristalimsi maddeler elde edildi. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. (2.45 g, % 40 verim). Erime noktası: 90-93,7°C.

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 2935-2864,53 CH<sub>2</sub>'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2887,3 (z) O-CH<sub>2</sub> gerilmesi, 1471,95(z)-1448,6(z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1448,0(z) CH<sub>2</sub>'nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1371,88(o) CH<sub>2</sub>'nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1286.50(z) halka içi gerilme, 1108,59(ş)-1040,83(ş) C-O-C asimetric gerilmeleri, 1089 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 1100,0(o)-1026,60(o) C-O-C simetric gerilmeleri, 1040,83 tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmesi, 746,09(ş)-664,66(o) C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleri.

**LC-MS (m/z):** 616,0646 (M<sup>+</sup>).

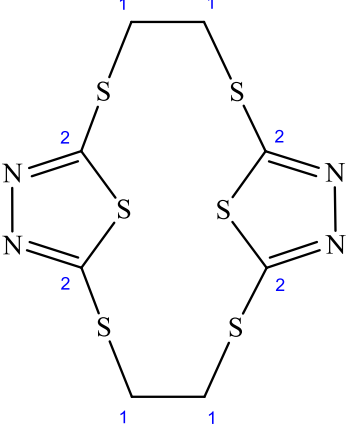
**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 3,302 ppm (2H, t, J değeri 5,6 Hz, -S-CH<sub>2</sub>-), δ 3,564 ppm (2H, t, J değeri 3,6 MHz, -CH<sub>2</sub>-O-), 3,617 ppm (2H, t, J değeri 4,0 Hz, -CH<sub>2</sub>-O-), 3,827 ppm (2H, t, J değeri 4,8 Hz, -CH<sub>2</sub>-O-).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 36,061 ppm (-CH<sub>2</sub>-S-), δ 70,390 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-), δ 70,886 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-), δ 71,061 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-), 167,578 ppm (-CSCNN).

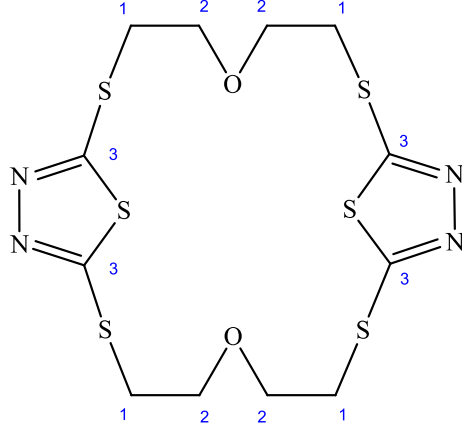
### **3.3.5 <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması**

Sentezlenen moleküllerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma (δ) değerleri, tablolarda belirtilen kimyasal kayma değerleri kullanılarak hesaplandı [77][78].

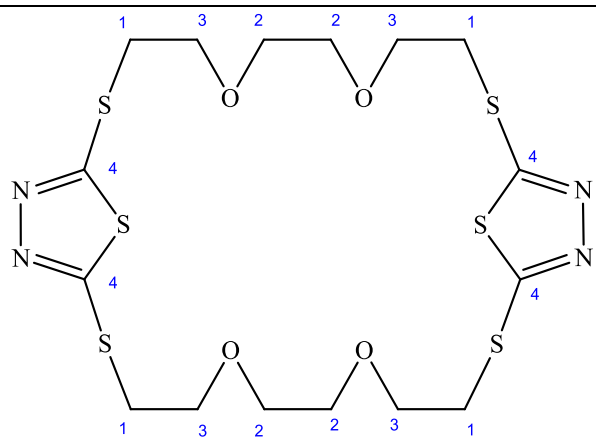
**Tablo 3.6:** Sentezlenen Z1'in <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları.

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
Z1	 <p><b>Teorik ChemBioDraw Hesaplama:</b></p> <p><sup>1</sup>H-NMR:                      <sup>13</sup>C-NMR:</p> <p>δ<sub>1</sub>= 3,33 ppm                      δ<sub>1</sub>= 36,5 ppm</p> <p>   δ<sub>2</sub>= 164,1 ppm</p>	$\delta_1 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta$ $\delta_1 = 1,20 + z_{SR}^\alpha + z_{SR}^\beta$ $\delta_1 = 1,20 + 1,64 + 0,30$ <p><b>δ<sub>1</sub> = 3,14 ppm</b></p>	$\delta_1 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)$ $\delta_1 = -2,3 + z_{SR}^\alpha + z_R^\alpha + z_{CR}^\beta + z_{SR}^\beta + z_{CR}^\gamma + S_{(sek.-sek, sek-SR)}$ $\delta_1 = -2,3 + 10,6 + 9,1 + 9,4 + 11,4 + (-2,5) + 0$ <p><b>δ<sub>1</sub> = 35,7 ppm</b></p> <p><b>δ<sub>2</sub> = 164,1 ppm</b></p>

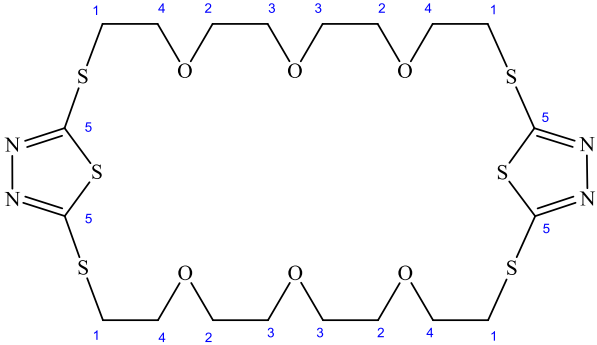
**Tablo 3.7:** Sentezlenen Z2'nin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları.

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
Z2	 <p><b>Teorik ChemBioDraw Hesaplama:</b></p> <p><b><sup>1</sup>H-NMR:</b></p> <p><math>\delta_1 = 3,10</math> ppm</p> <p><math>\delta_2 = 3,77</math> ppm</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR:</b></p> <p><math>\delta_1 = 34,7</math> ppm</p> <p><math>\delta_2 = 71,9</math> ppm</p> <p><math>\delta_3 = 164,1</math> ppm</p>	$\delta_1 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta$ $\delta_1 = 1,20 + z_{SR}^\alpha + z_{OR}^\beta$ $\delta_1 = 1,20 + 1,64 + 0,15$ <b><math>\delta_1 = 2,99</math> ppm</b> $\delta_2 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta$ $\delta_2 = 1,20 + z_{OR}^\alpha + z_{SR}^\beta$ $\delta_2 = 1,20 + 2,35 + 0,30$ <b><math>\delta_2 = 3,85</math> ppm</b>	$\delta_1 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)$ $\delta_1 = -2,3 + z_{SR}^\alpha + z_R^\alpha + z_{CR}^\beta + z_{OR}^\beta + z_R^\gamma + z_R^\delta + S_{(sek.-sek, sek-SR)}$ $\delta_1 = -2,3 + 10,6 + 9,1 + 9,4 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 + 0$ <b><math>\delta_1 = 34,7</math> ppm</b> $\delta_2 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)$ $\delta_2 = -2,3 + z_{OR}^\alpha + z_R^\alpha + z_R^\beta + z_{SR}^\beta + z_{CR}^\gamma + z_R^\gamma + z_{SR}^\delta + S_{(sek.-sek, sek-OR)}$ $\delta_2 = -2,3 + 49 + 9,1 + 9,4 + 11,4 + (-2,5) + (-2,5) + (-0,4) + 0$ <b><math>\delta_2 = 71,9</math> ppm</b> <b><math>\delta_3 = 164,1</math> ppm</b>

**Tablo 3.8:** Sentezlenen Z3'ün <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları.

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
Z3	 <p><b>Teorik ChemBioDraw Hesaplama:</b></p> <p><b><sup>1</sup>H-NMR:</b></p> <p><math>\delta_1 = 3,10</math> ppm  <math>\delta_2 = 3,54</math> ppm  <math>\delta_3 = 3,77</math> ppm</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR:</b></p> <p><math>\delta_1 = 35,6</math> ppm  <math>\delta_2 = 70,1</math> ppm  <math>\delta_3 = 71,8</math> ppm  <math>\delta_4 = 164,1</math> ppm</p>	$\delta_1 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta$ $\delta_1 = 1,20 + z_{SR}^\alpha + z_{OR}^\beta$ $\delta_1 = 1,20 + 1,64 + 0,15$ <b><math>\delta_1 = 2,99</math> ppm</b> $\delta_2 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta$ $\delta_2 = 1,20 + z_{OR}^\alpha + z_{OR}^\beta$ $\delta_2 = 1,20 + 2,35 + 0,15$ <b><math>\delta_2 = 3,7</math> ppm</b> $\delta_3 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta$ $\delta_3 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta$ $\delta_3 = 1,20 + z_{OR}^\alpha + z_{SR}^\beta$ $\delta_3 = 1,20 + 2,35 + 0,30$ <b><math>\delta_3 = 3,85</math> ppm</b>	$\delta_1 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)$ $\delta_1 = -2,3 + z_{SR}^\alpha + z_R^\alpha + z_{CR}^\beta + z_{OR}^\beta + z_R^\gamma + z_R^\delta + S_{(sek.-sek, sek-SR)}$ $\delta_1 = -2,3 + 10,6 + 9,1 + 9,4 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 + 0$ <b><math>\delta_1 = 34,7</math> ppm</b> $\delta_2 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)$ $\delta_2 = -2,3 + z_{OR}^\alpha + z_R^\alpha + z_R^\beta + z_{OR}^\beta + z_R^\gamma + z_R^\delta + z_{SR}^\delta + z_{OR}^\delta + S_{(sek.-sek, sek-OR)}$ $\delta_2 = -2,3 + 49 + 9,1 + 9,4 + 10,1 + (-2,5) + (-2,5) + (-0,4) + 0,3 + 0$ <b><math>\delta_2 = 70,2</math> ppm</b> $\delta_3 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)$ $\delta_3 = -2,3 + z_{OR}^\alpha + z_R^\alpha + z_{SR}^\beta + z_R^\beta + z_{CR}^\gamma + z_R^\gamma + z_{OR}^\delta + S_{(sek, sek-OR)}$ $\delta_3 = -2,3 + 49 + 9,1 + 11,4 + 9,4 + (-2,5) + (-2,5) + XX + 0$ <b><math>\delta_3 = 71,6</math> ppm</b> <b><math>\delta_4 = 164,1</math> ppm</b>

**Tablo 3.9:** Sentezlenen Z4'ün <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının teorik hesaplamaları.

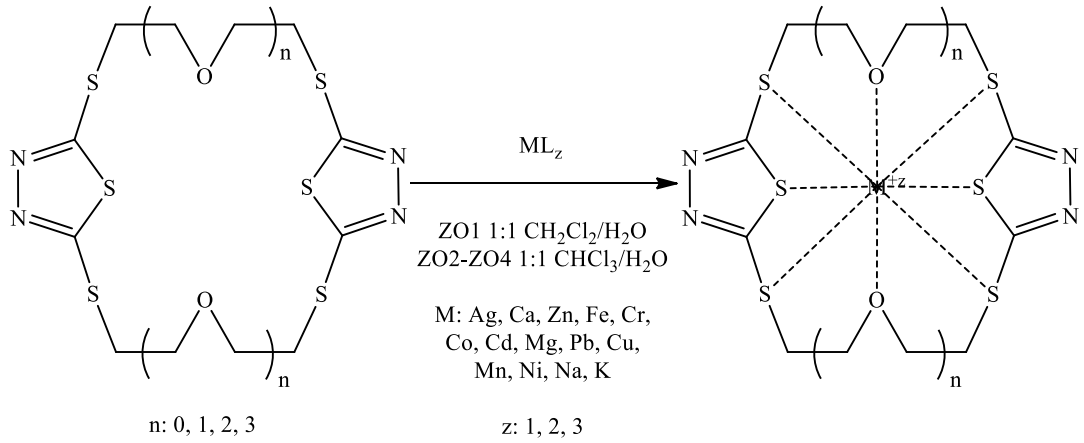
Kod	Molekül	<sup>1</sup> H NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
<p><b>Z4</b></p>	 <p><b>Teorik ChemBioDraw Hesaplama:</b></p> <p><b><sup>1</sup>H-NMR:</b></p> <p><math>\delta_1 = 3,10</math> ppm</p> <p><math>\delta_2 = 3,54</math> ppm</p> <p><math>\delta_3 = 3,54</math> ppm</p> <p><math>\delta_4 = 3,77</math> ppm</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR:</b></p> <p><math>\delta_1 = 35,6</math> ppm</p> <p><math>\delta_2 = 69,9</math> ppm</p> <p><math>\delta_3 = 70,6</math> ppm</p> <p><math>\delta_4 = 71,8</math> ppm</p> <p><math>\delta_5 = 164,1</math> ppm</p>	<p><math>\delta_1 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta</math></p> <p><math>\delta_1 = 1,20 + z_{SR}^\alpha + z_{OR}^\beta</math></p> <p><math>\delta_1 = 1,20 + 1,64 + 0,15</math></p> <p><b><math>\delta_1 = 2,99</math> ppm</b></p> <p><math>\delta_2 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta</math></p> <p><math>\delta_2 = 1,20 + z_{OR}^\alpha + z_{OR}^\beta</math></p> <p><math>\delta_2 = 1,20 + 2,35 + 0,15</math></p> <p><b><math>\delta_2 = 3,7</math> ppm</b></p> <p><math>\delta_3 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta</math></p> <p><math>\delta_3 = 1,20 + z_{OR}^\alpha + z_{OR}^\beta</math></p> <p><math>\delta_3 = 1,20 + 2,35 + 0,15</math></p> <p><b><math>\delta_3 = 3,7</math> ppm</b></p> <p><math>\delta_4 = 1,20 + \Sigma Z_i^\alpha + \Sigma Z_i^\beta</math></p> <p><math>\delta_4 = 1,20 + z_{OR}^\alpha + z_{SR}^\beta</math></p> <p><math>\delta_4 = 1,20 + 2,35 + 0,30</math></p>	<p><math>\delta_1 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)</math></p> <p><math>\delta_1 = -2,3 + z_{SR}^\alpha + z_R^\alpha + z_{CR}^\beta + z_{OR}^\beta + z_R^\gamma + z_R^\delta + S_{(sek.-sek, sek-SR)}</math></p> <p><math>\delta_1 = -2,3 + 10,6 + 9,1 + 9,4 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 + 0</math></p> <p><b><math>\delta_1 = 34,7</math> ppm</b></p> <p><math>\delta_2 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)</math></p> <p><math>\delta_2 = -2,3 + z_{OR}^\alpha + z_R^\alpha + z_R^\beta + z_{OR}^\beta + z_R^\gamma + z_R^\delta + z_{SR}^\delta + z_{R+}^\delta + S_{(sek.-sek, sek-OR)}</math></p> <p><math>\delta_2 = -2,3 + 49 + 9,1 + 9,4 + 10,1 + (-2,5) + (-2,5) + (0,4) + 0,3 + 0</math></p> <p><b><math>\delta_2 = 70,2</math> ppm</b></p> <p><math>\delta_3 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)</math></p> <p><math>\delta_3 = -2,3 + z_{OR}^\alpha + z_R^\alpha + z_{SR}^\beta + z_R^\beta + z_{CR}^\gamma + z_R^\gamma + z_{OR+}^\delta + S_{(sek.-sek, sek-OR)}</math></p> <p><math>\delta_3 = -2,3 + 49 + 9,1 + 11,4 + 9,4 + (-2,5) + (-2,5) + XX + 0</math></p> <p><b><math>\delta_3 = 71,6</math> ppm</b></p>

**Tablo 3.9:** (devam).

<b>Kod</b>	<b>Molekül</b>	<b><sup>1</sup>H NMR Kimyasal Kayması</b>	<b><sup>13</sup>C-NMR Kimyasal Kayması</b>
<b>Z4</b>		<b><math>\delta_4 = 3,75</math> ppm</b>	$\delta_4 = -2,3 + \Sigma Z^\alpha + \Sigma Z^\beta + \Sigma Z^\gamma + \Sigma Z^\delta + \Sigma S + \Sigma K(0)$ $\delta_4 = -2,3 + Z_{OR}^\alpha + Z_R^\alpha + Z_{SR}^\beta + Z_R^\beta + Z_{CR}^\gamma + Z_R^\gamma + Z_{OR}^\delta + S_{(sek.-sek, sek-OR)}$ $\delta_4 = -2,3 + 49 + 9,1 + 11,4 + 9,4 + (-2,5) + (-2,5) + XX + 0$ <b><math>\delta_4 = 71,6</math> ppm</b> <b><math>\delta_5 = 164,1</math> ppm</b>

### 3.1 Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu

#### 3.1.1 Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu için Genel Gösterim



**Şekil 3.2:** Sentezlenen bismithiol crown eterlerin metaller ile oluşturması beklenen kompleksleşme yapısı.

#### 3.1.2 Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu için Deney Metodu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemi için daha önceden [74] geliştirilen yöntem kullanıldı. Sıvı-sıvı metal ekstraksiyonları için öncelikle alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin  $10^{-3}$ M ve  $10^{-4}$ M derişimlerdeki tuz çözeltileri ile sentezlenen bismithiol crown eterlerin çözeltileri hazırlandı (metal:ligand oranları; hacimce 1:1). 10'ar ml'lik metal ve ligand çözeltilerinden alınarak 50 ml'lik falkon tüpte (kapaklı plastik tüp) birleştirildi. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında 1 saat boyunca 300 rpm'de çalkalayıcı ile çalkalandı. Bu işlem durdurulduktan sonra çözeltilerin dengeye gelmesi için 30 dakika bekletildi. Aynı bir deney tüpüne alınan sulu fazda kalan metal derişimleri İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) ve Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) cihazları kullanılarak analiz edildi.



Ölçülen metal derişimleri ligandların seçimliliğine göre % ekstraksiyon değeri olarak hesaplandı.

Seçicilik katsayısı çalışmasında ise 14 metal karışımını içeren  $10^{-3}$ M ve  $10^{-4}$  M'lık tuz çözeltileri ile ligand çözeltileri (hacimce 1:1/metal:ligand) karıştırılarak yapılan ekstraksiyon sonrası alınan sulu fazın ICP-AES ve AES ile analizi neticesinde sulu fazdaki metallerin azalan derişimleri belirlendi. Böylelikle sentezlenen ligandların, metal katyonlarına olan ilgisi ile metal bağlama yüzdeleri belirlenmiş oldu.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, LC-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Aşağıda ismi verilen bileşiklerin sentez ve saflaştırma işlemlerinden sonra FT-IR, LC-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınmış ve ayrıca sentezlenen moleküllerin 3-boyutlu olası yapıları gösterilmiştir.

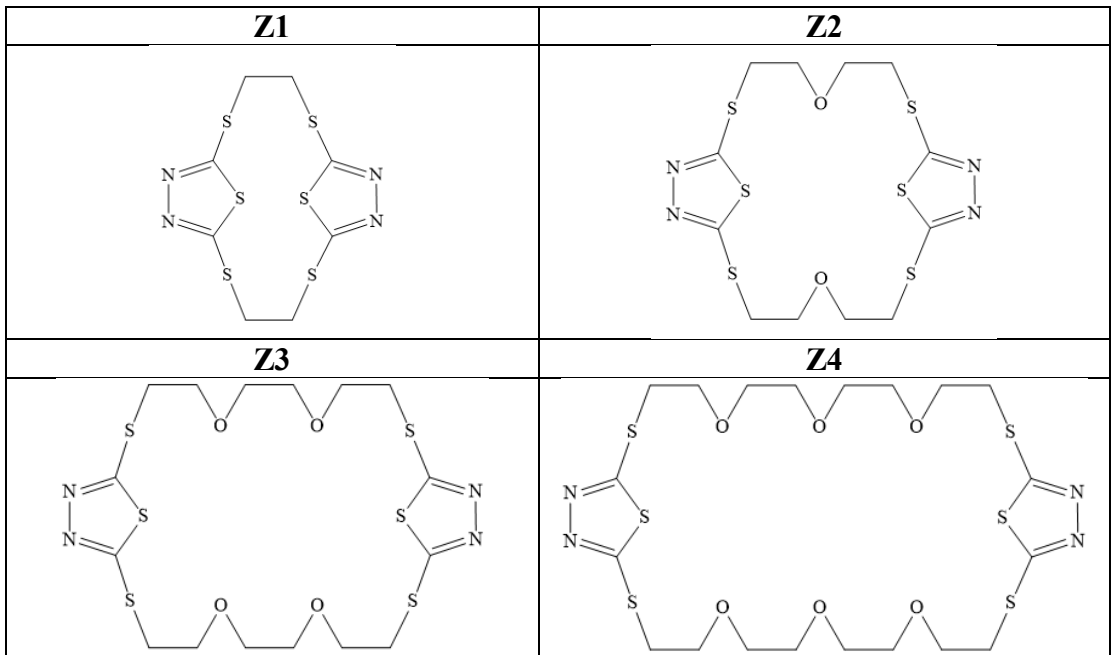
**Z1:**“(1,4,10,13)-tetratiya[4.4](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan”.

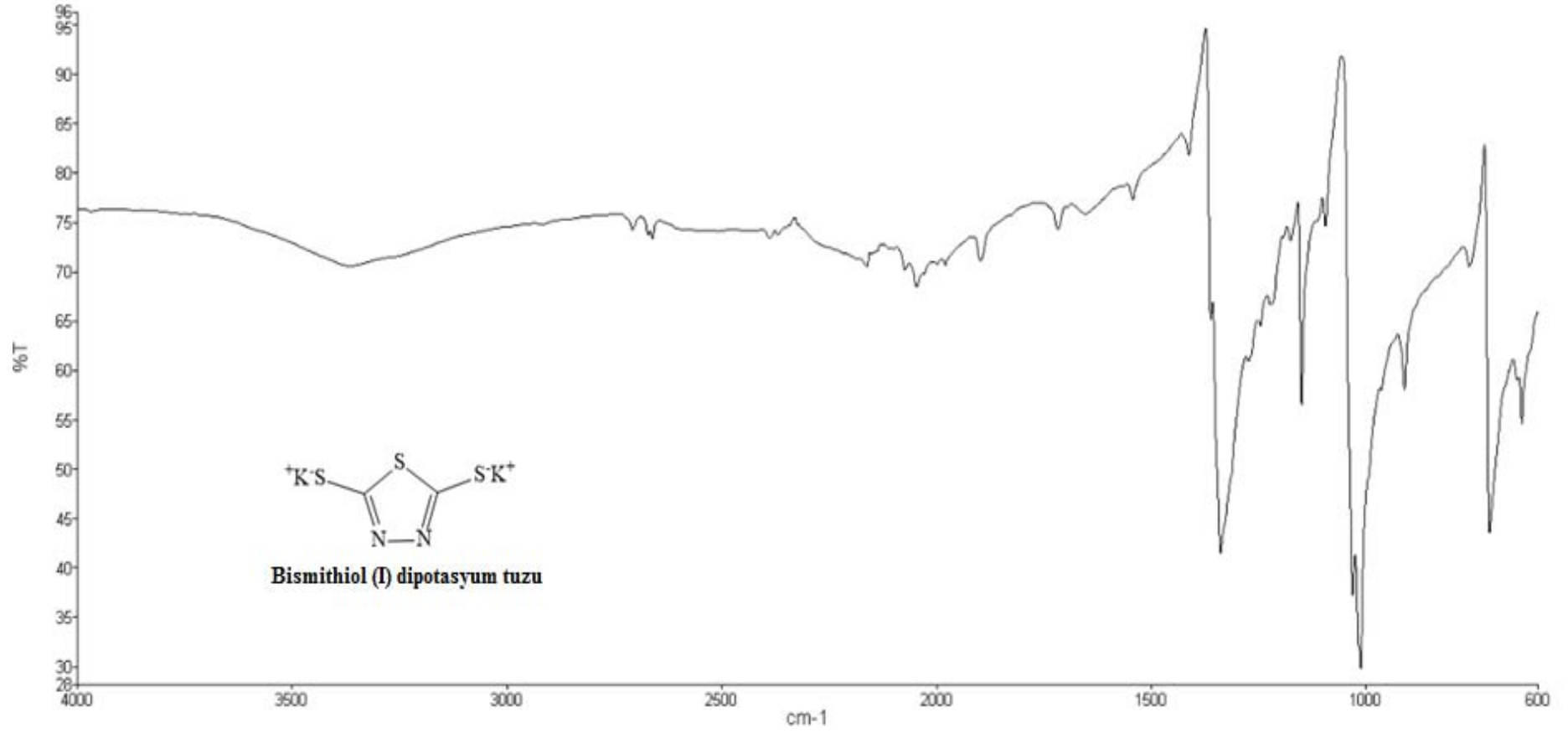
**Z2:**“(4,16)-diokso-(1,7,13,19)-tetratiya[7.7](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan”.

**Z3:**“(4,7,19,22)-tetraokso-(1,10,16,25)-tetratiya[10.10](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan”.

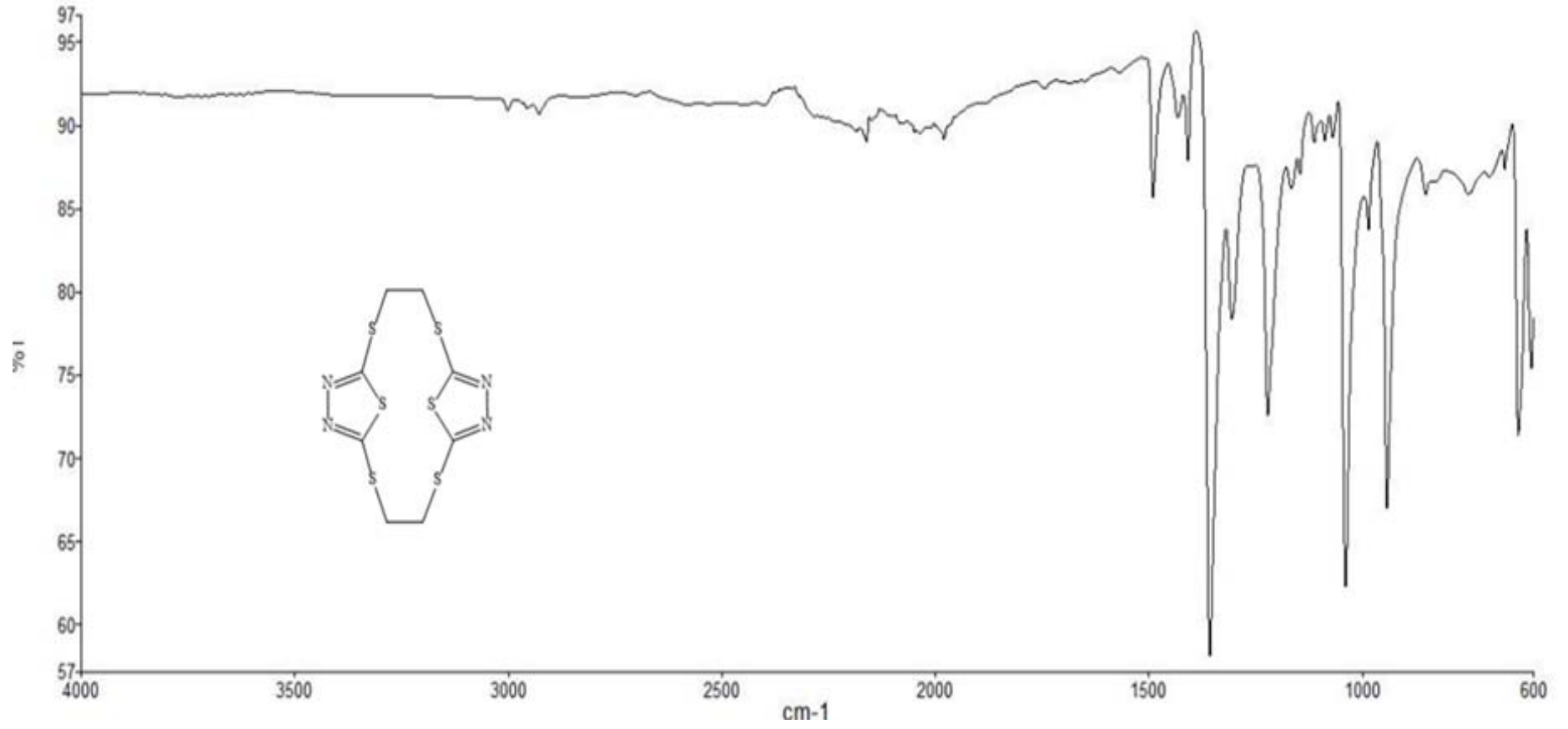
**Z4:**“(4,7,10,22,25,28)-hekzaokso-(1,13,19,31)-tetratiya[13.13](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan”.

**Tablo 4.1:** Sentezlenen Z1, Z2, Z3 ve Z4 kodlu bileşiklerin gösterimi.

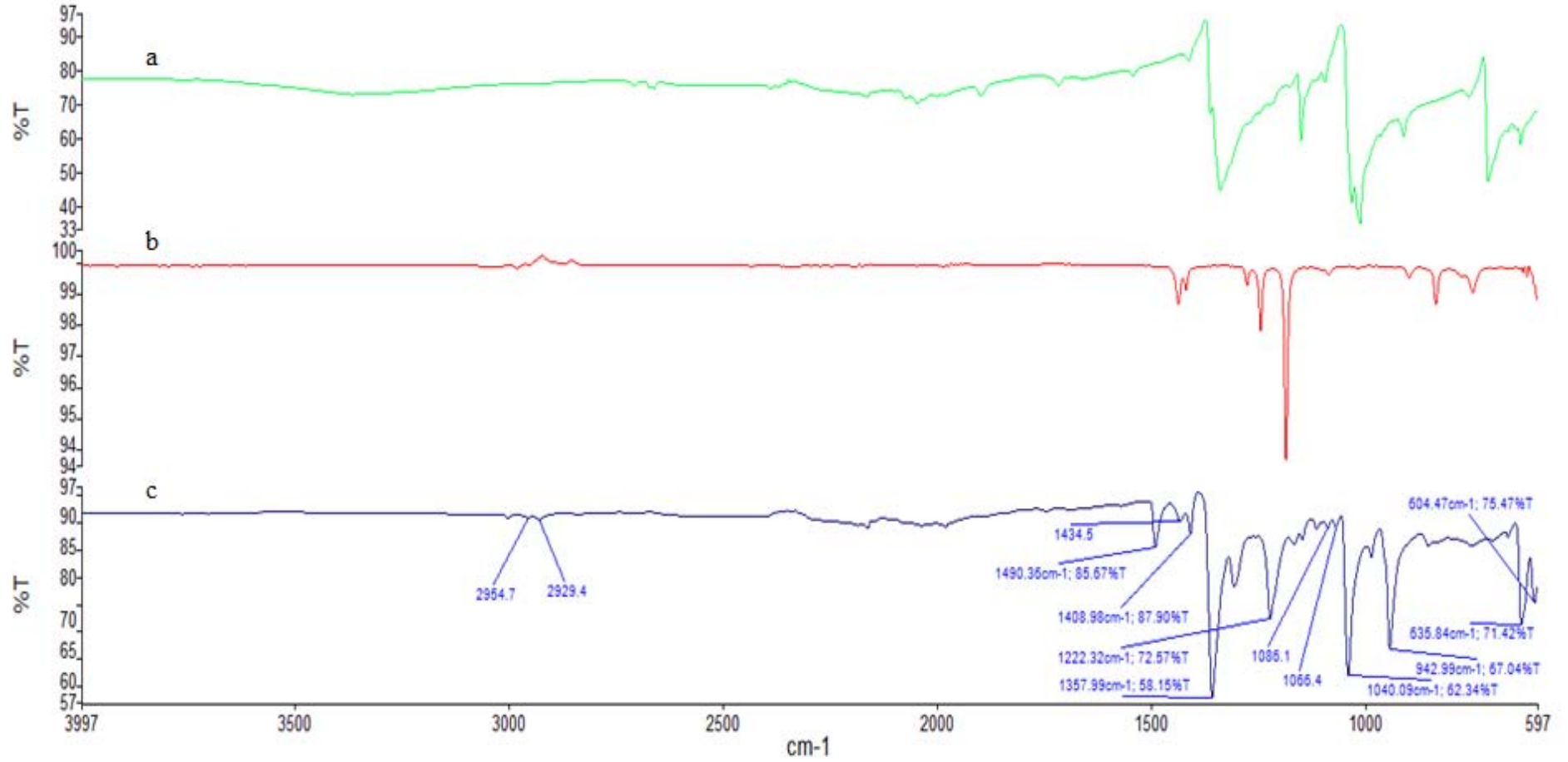




Şekil 4.1: Bismithiol (I) dipotasyum tuzu bileşğinin FT-IR spektrumu.



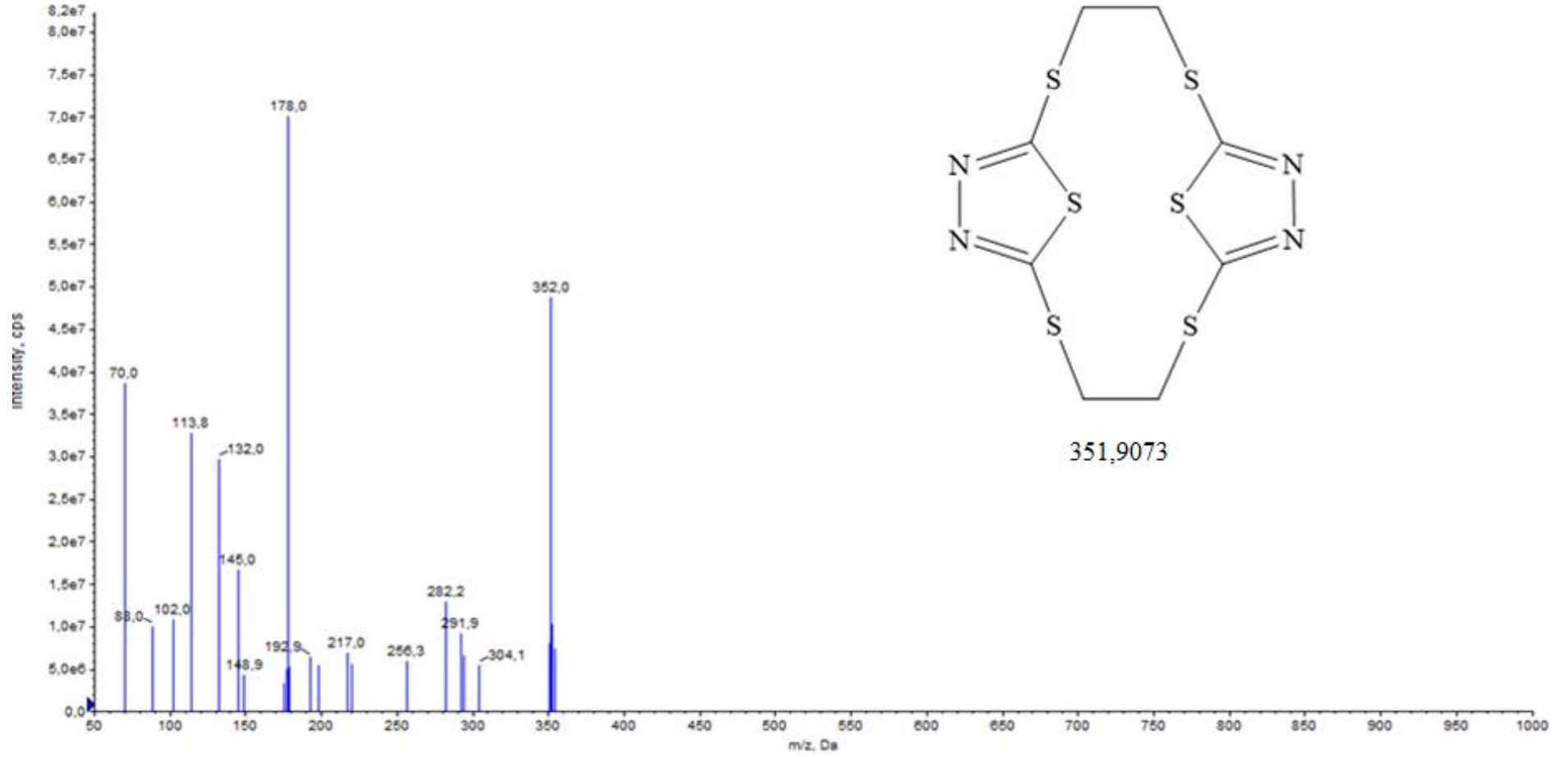
Şekil 4.2: Sentezlenen Z1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.3:** Sentezlenen Z1 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum tuzu bileşiği FT-IR spektrumu b) 1,2-dibrometan bileşiği FT-IR spektrumu c) Z1 kodlu ürünün FT-IR spektrumu.

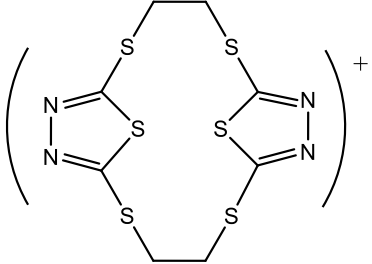
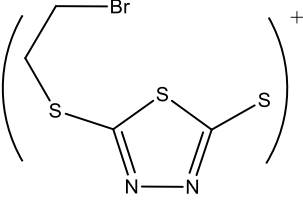
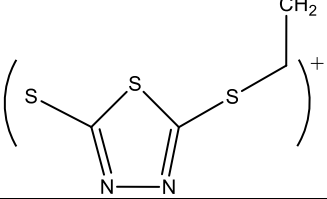
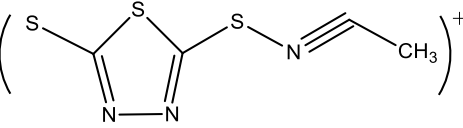
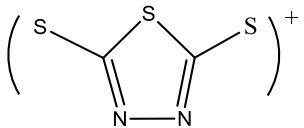
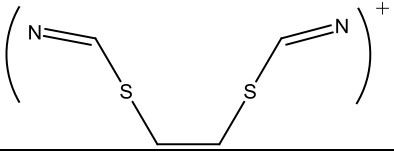
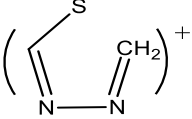
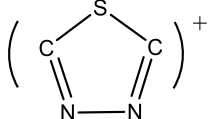
+Q1: 0.238 min from Sample: wiff (Turbo Spray), Centroided

Max. 8.2e7 cps



Şekil 4.4: Sentezlenen Z1 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu.

**Tablo 4.2:** Sentezlenen Z1 bismithiol crown eterin MS analizi.

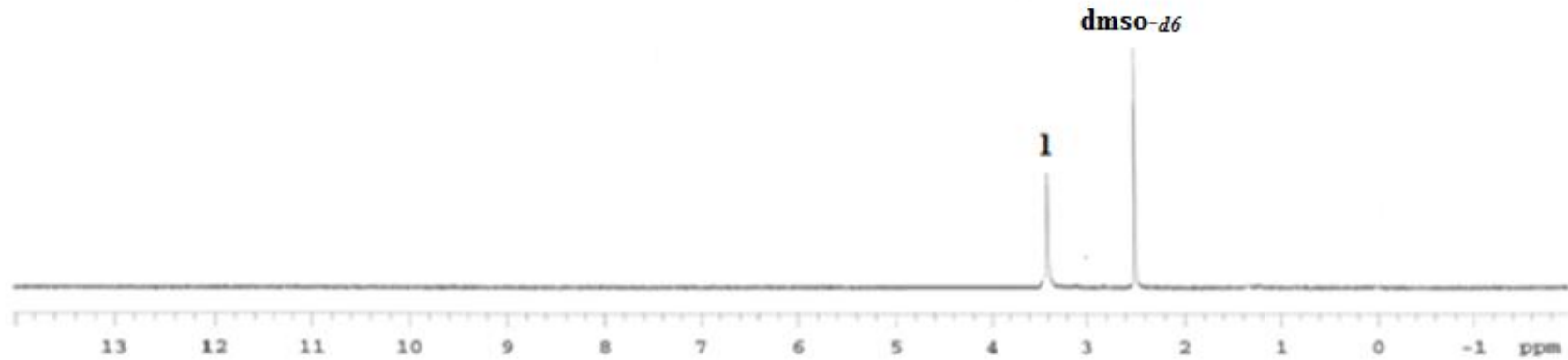
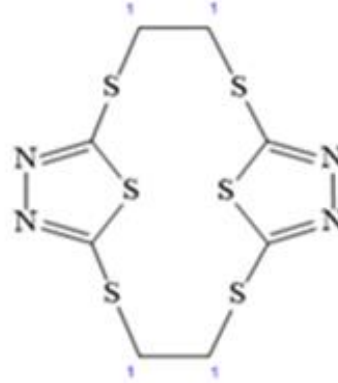
Molekül şekli	Molekül ağırlığı-MS (M <sup>+</sup> ) piki	Molekül Şekli	Molekül ağırlığı-MS (M <sup>+</sup> ) piki
	351,9073 352 (M <sup>+</sup> ) piki		254,8720 256,3 piki
	175,9536 178 piki		188,9489 192 piki
	147,9223 148,9 piki		145,9972 145 piki
	87,0016 88 piki var		83,9782 88 piki

Data Collected on:  
 mercury400-mercury400  
 Archive directory:  
 /home/vnmr1/vnmrkeys/Data  
 Sample directory:  
 20140425\_01  
 FidFile: PROTON\_01

Pulse Sequence: PROTON (zgpg3)  
 Solvent: dmsd  
 Data collected on: Apr 25 2014

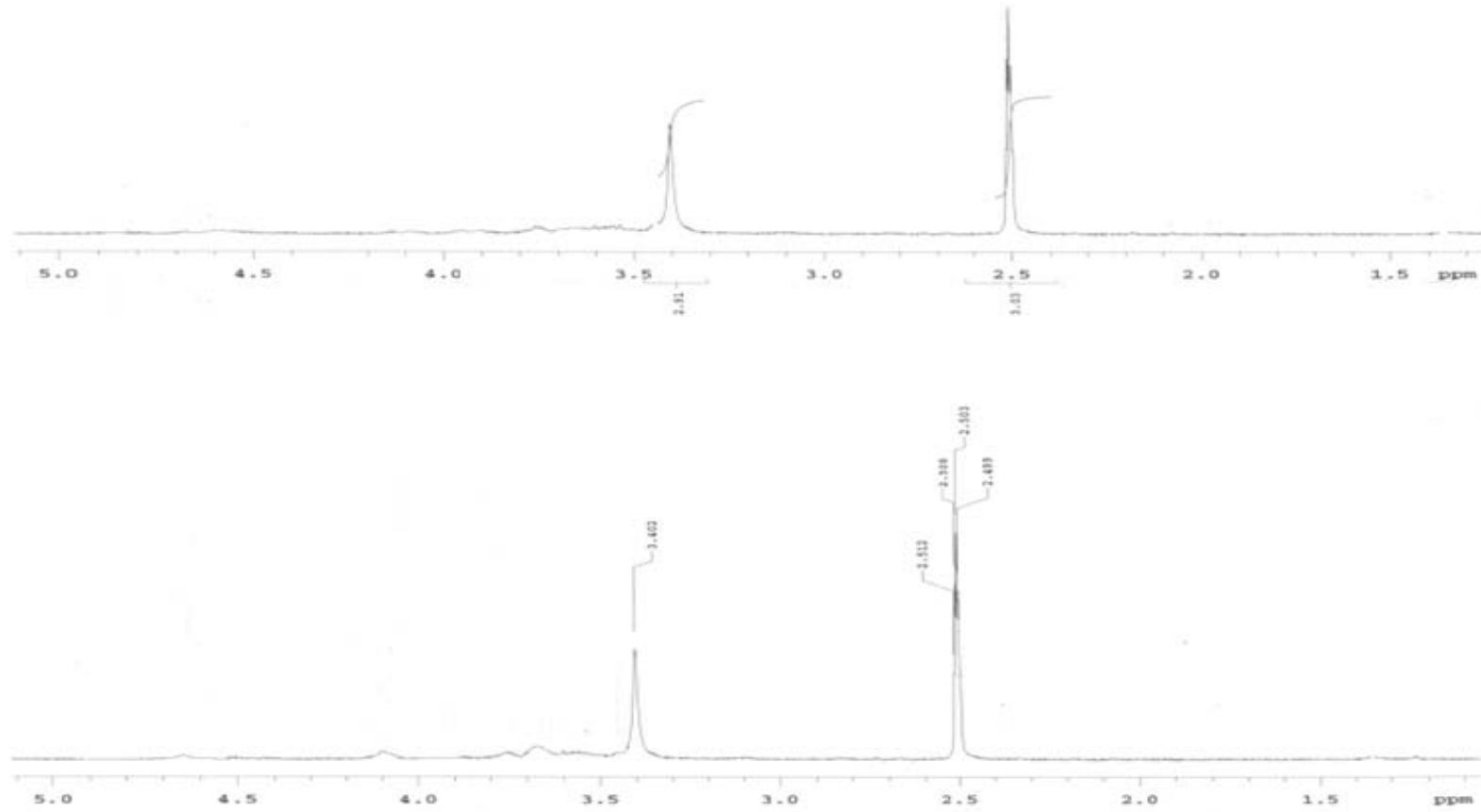
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
 Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 2.559 sec  
 Width 6402.0 Hz  
 8 repetitions  
 OBSERVE N1, 400.1759674 MHz  
 DATA PROCESSING  
 F2 size 32768  
 Total time 0 min 31 sec

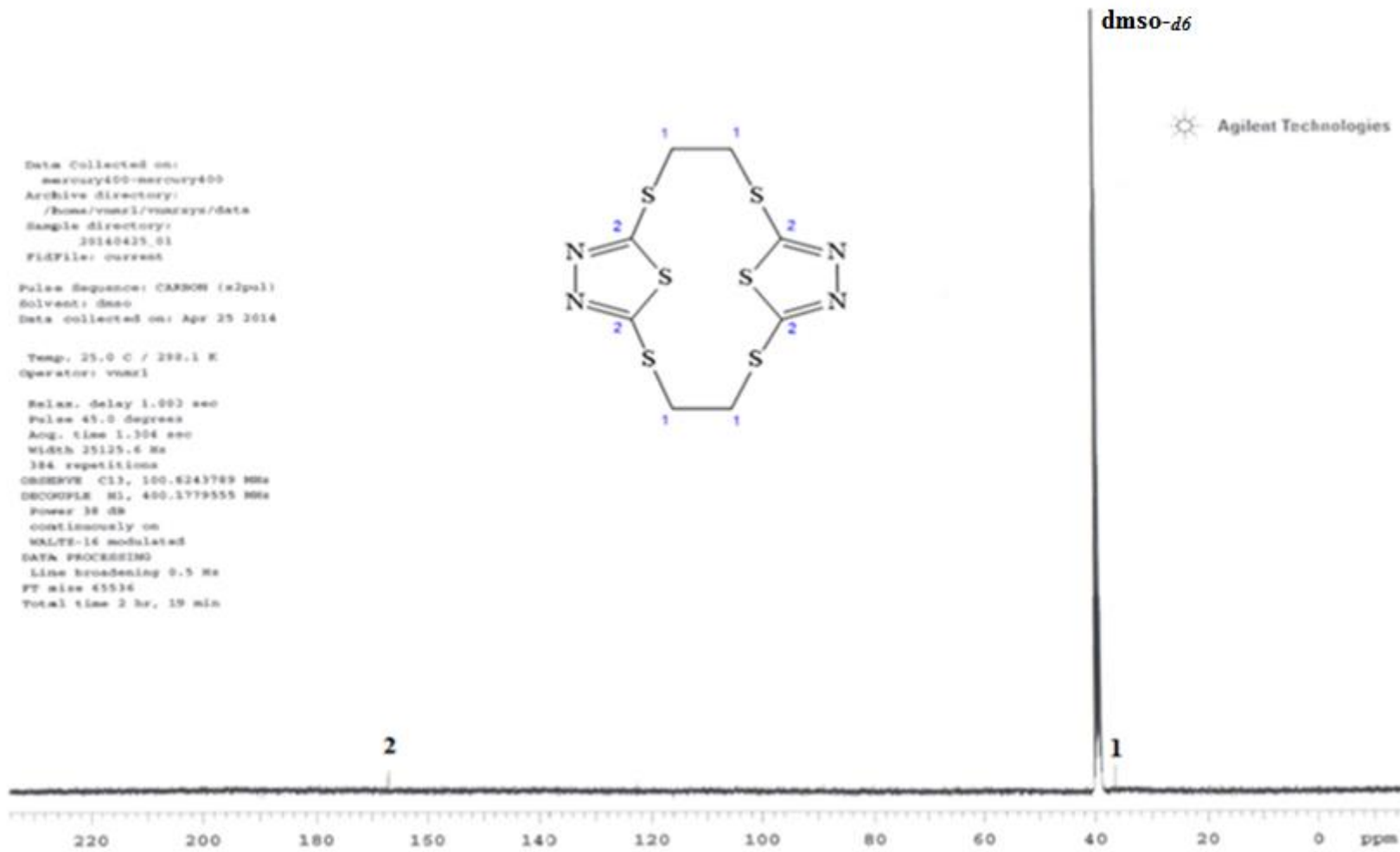


Şekil 4.5: Z1'in DMSO-*d*<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

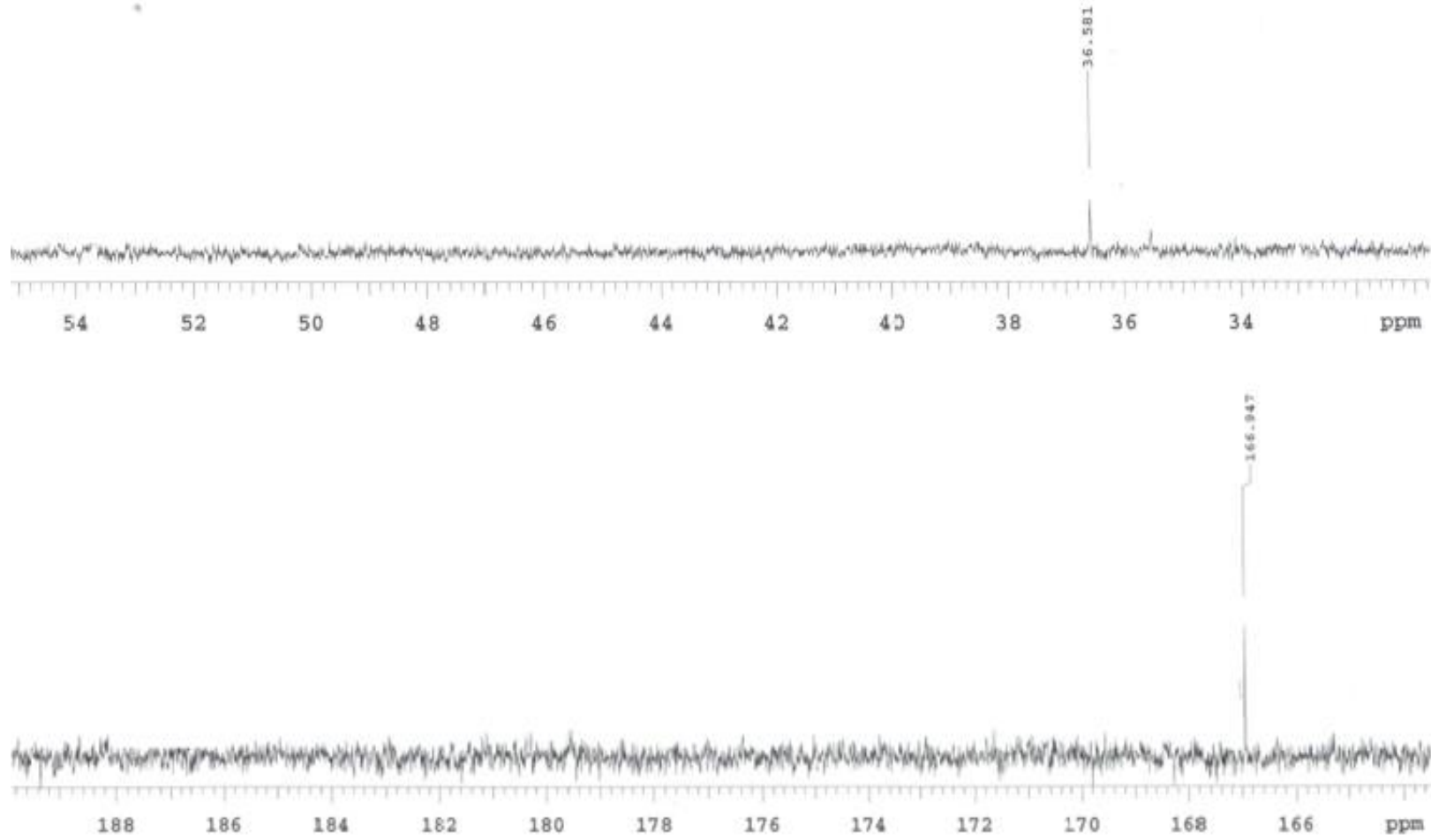




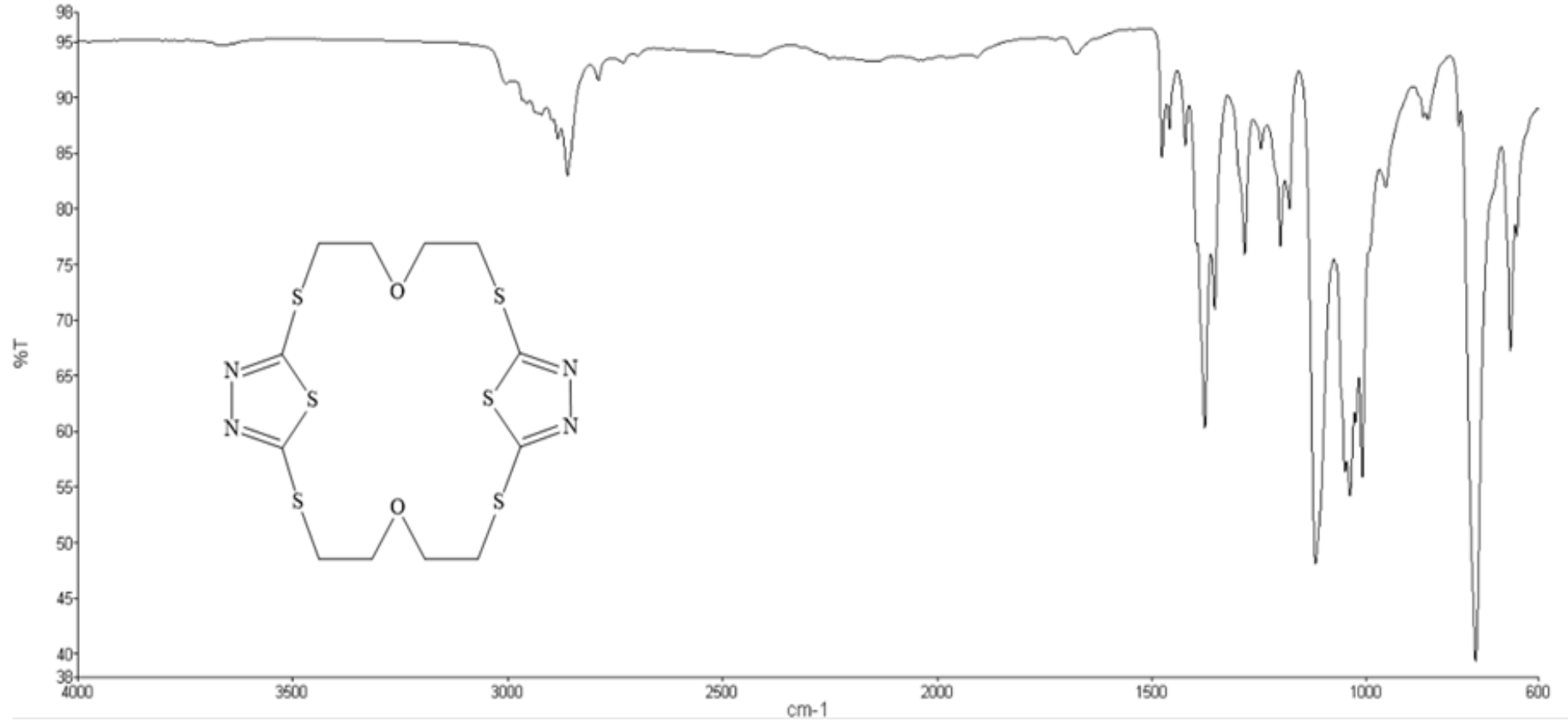
Şekil 4.6: Z1'in DMSO-*d*<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki pikler ve sayısal değerleri.



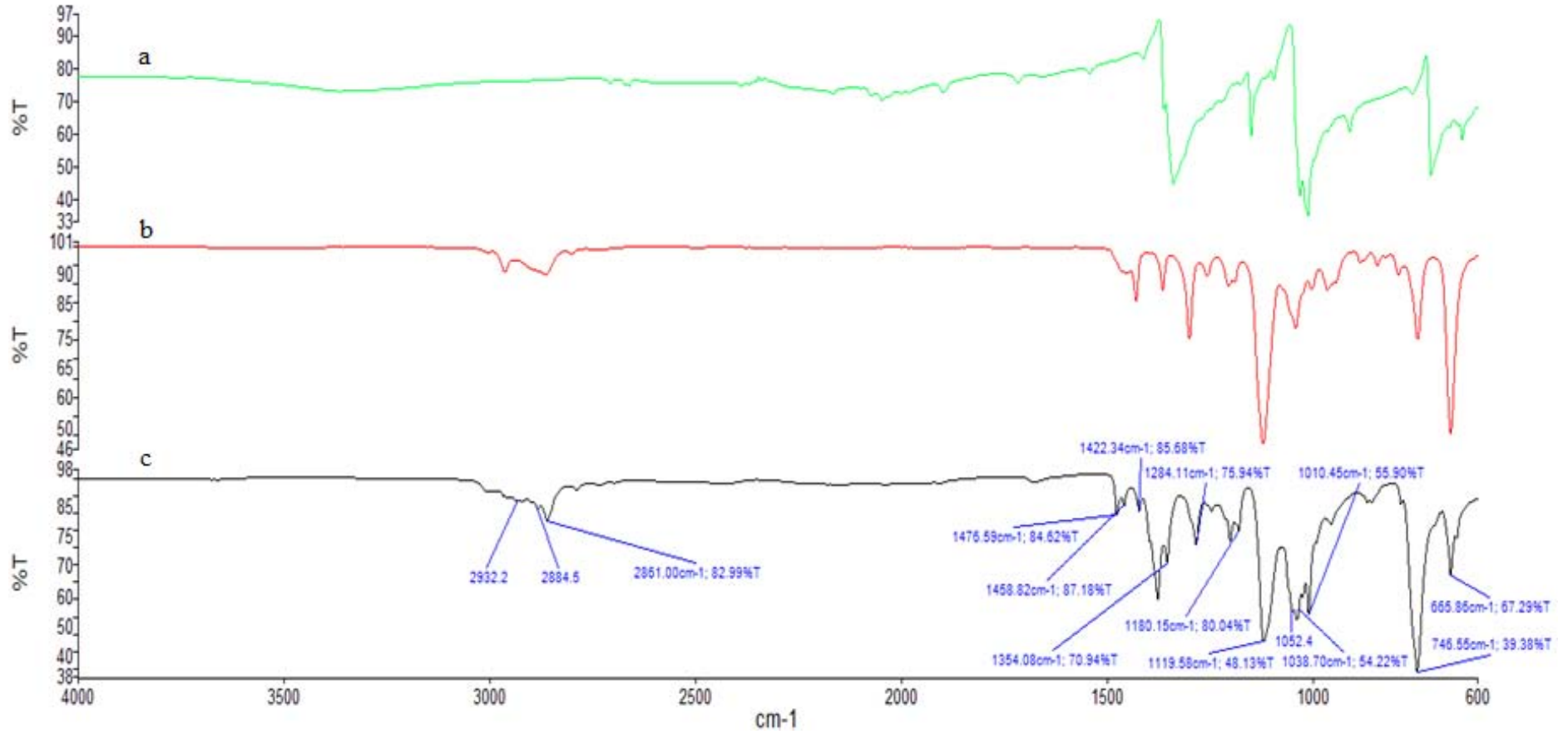
Şekil 4.7: Z1'in DMSO- $d_6$  çözücüsündeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 4.8: Z1'in DMSO-*d*<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri.



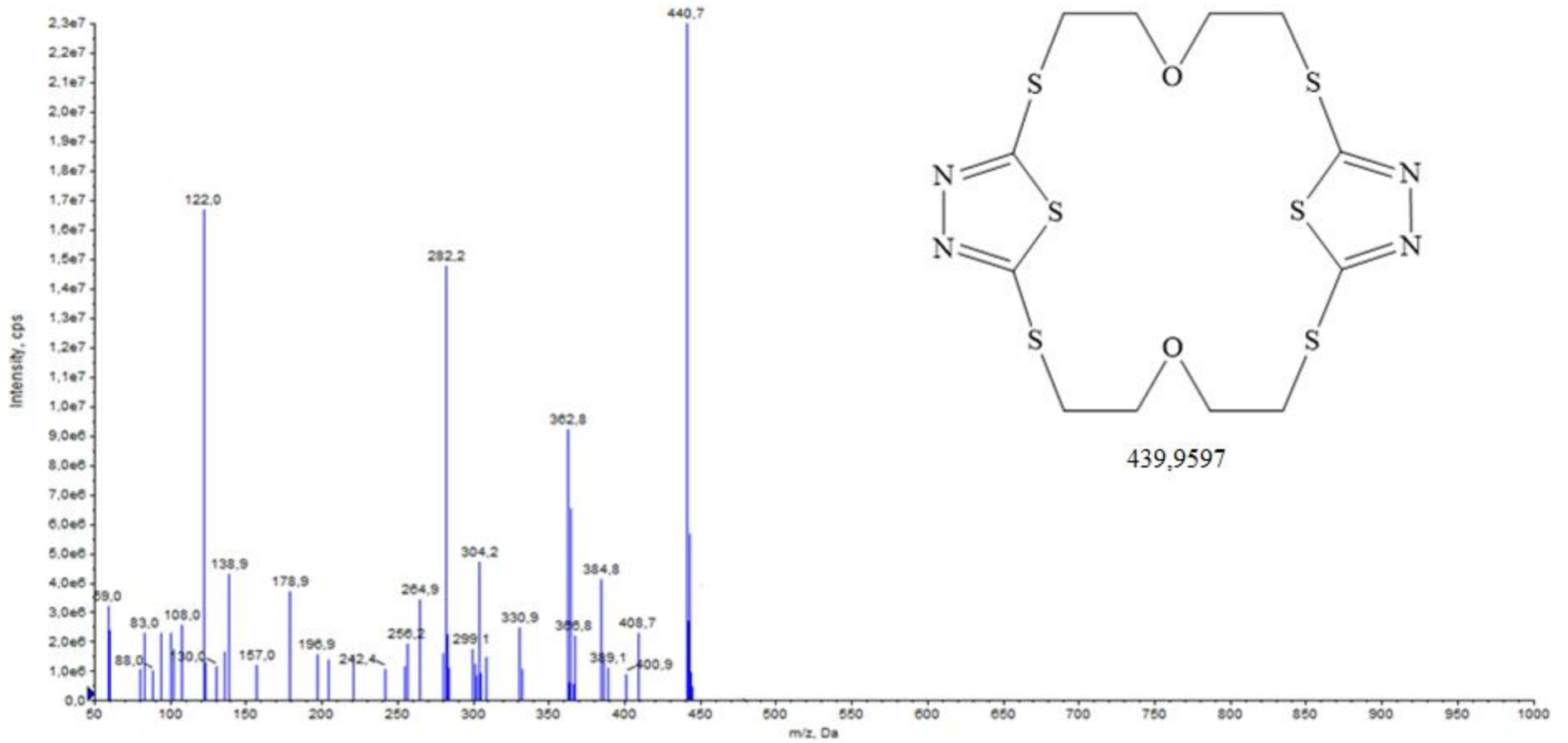
Şekil 4.9: Sentezlenen Z2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.10:** Sentezlenen Z2 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum bileşiği FT-IR spektrumu b) dietilen glikol diklorür bileşiği FT-IR spektrumu c) Z2 kodlu ürünün FT-IR spektrumu.

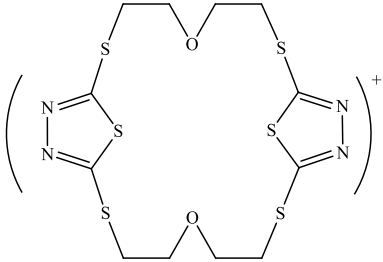
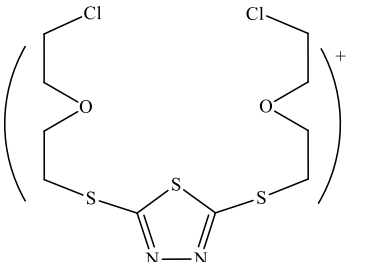
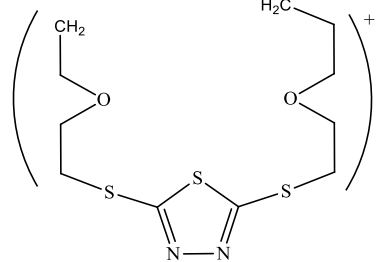
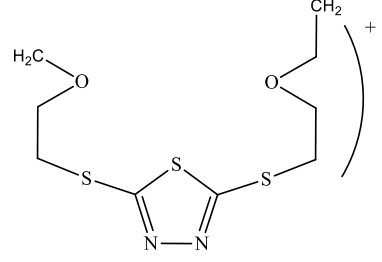
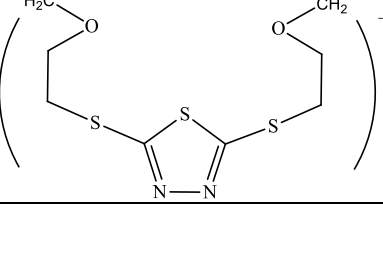
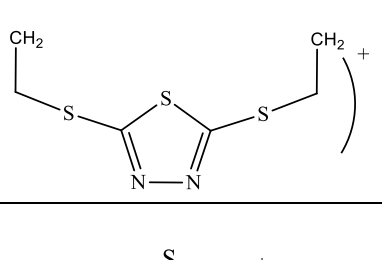
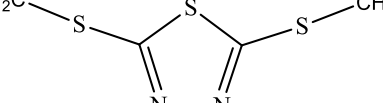
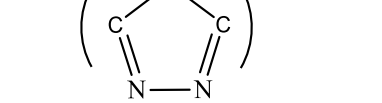
+Q1: 0,317 min from Samplewiff (Turbo Spray), Centroided

Max. 2,3e7 cps



Şekil 4.11: Sentezlenen Z2 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu.

**Tablo 4.3:** Sentezlenen Z2 bismithiol crown eterin MS analizi.

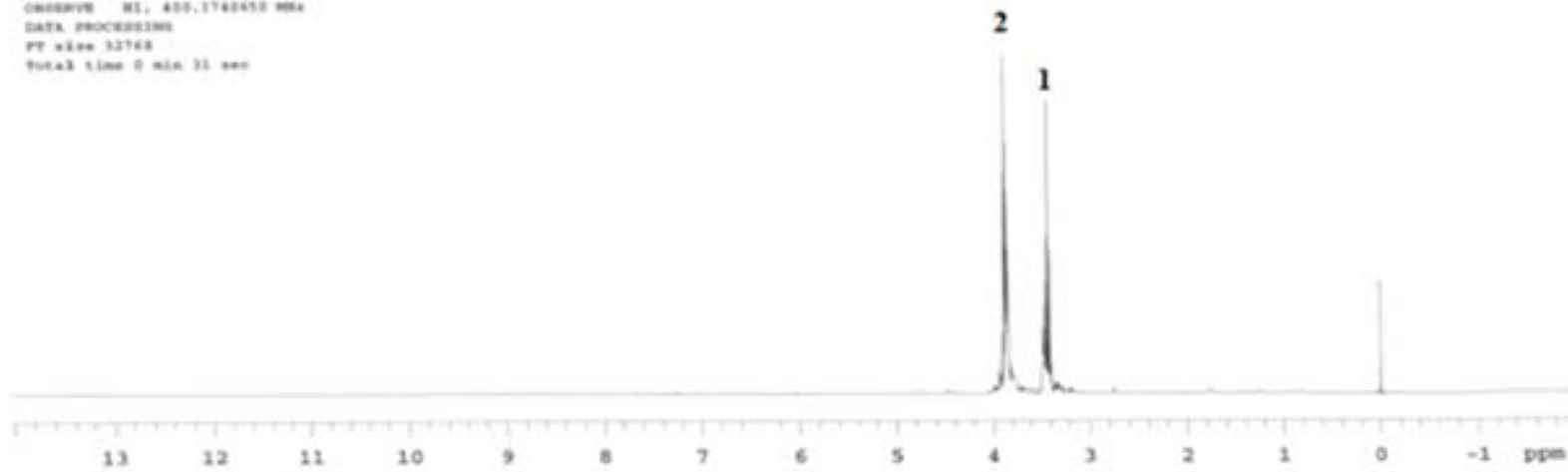
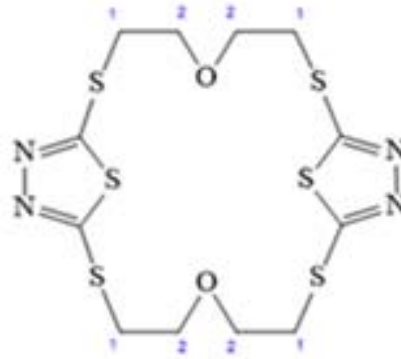
Molekül şekli	Molekül ağırlığı-MS ( $M^+$ ) piki	Molekül şekli	Molekül ağırlığı-MS ( $M^+$ ) piki
	439,9597 440,7 ( $M^+$ ) piki		366,3472 366,8 piki
	306,0530 306 piki		278,0217 279 piki
	264,0060 264,9 piki		203,9849 205 piki
	175,9536 178,9 piki		83,9782 83 piki

Data Collected on:  
 mercury400-mercury400  
 Archive directory:  
 /home/vmsci/vmscys/data  
 Sample directory:  
 20140425\_01  
 Fidfile: P9070M\_01

Pulse Sequence: P9070M (a2pul)  
 Solvent: cdcl3  
 Date collected on: Apr 25 2014

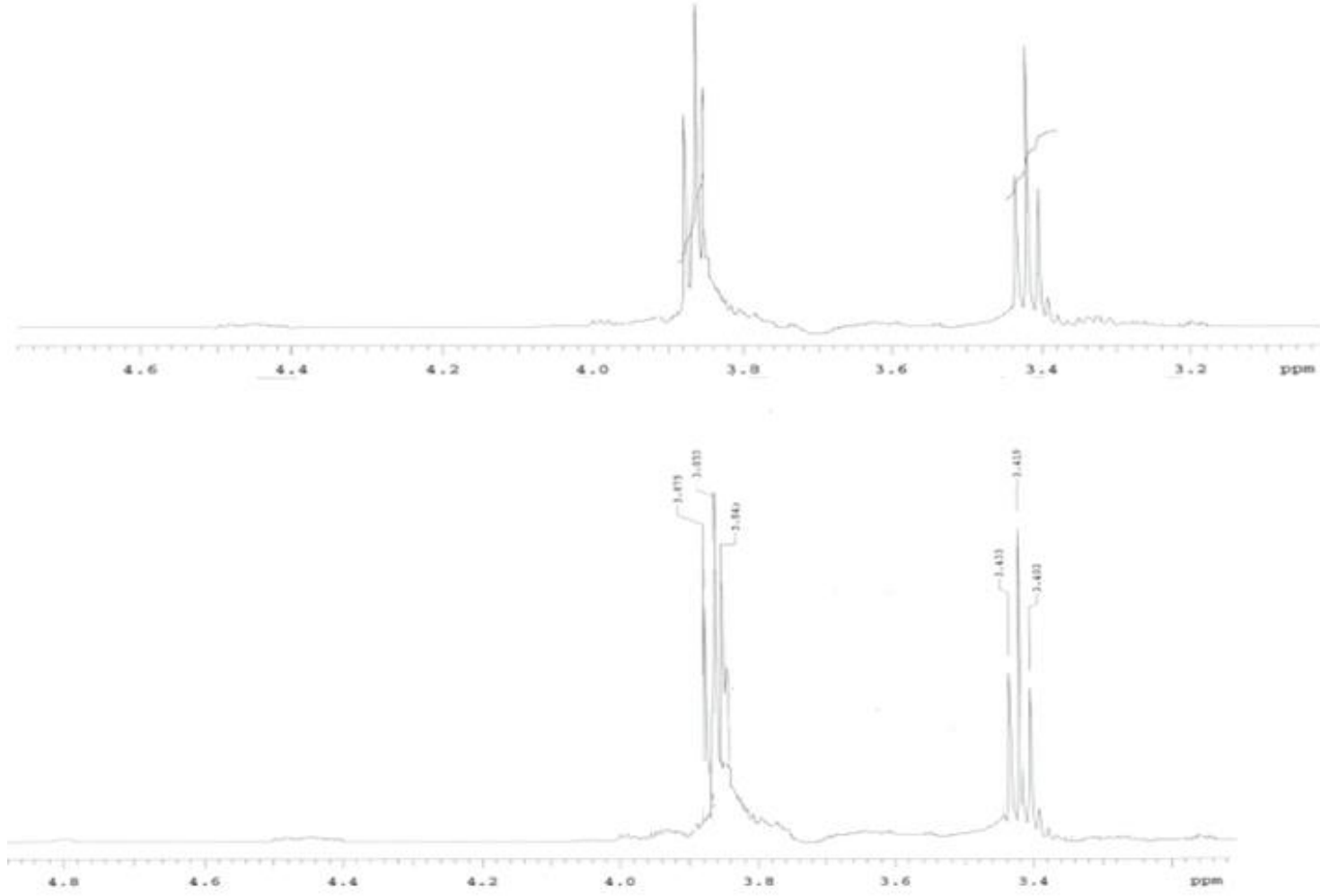
Temp: 25.0 C / 298.1 K  
 Operator: vmsci

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degree  
 Acq. time 2.559 sec  
 Width 4402.0 Hz  
 8 repetitions  
 QMORVVE NI, 400.1740450 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 32768  
 Total time 0 min 31 sec



Şekil 4.12: Z2'nin CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.





Şekil 4.13: Z2'nin CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri.

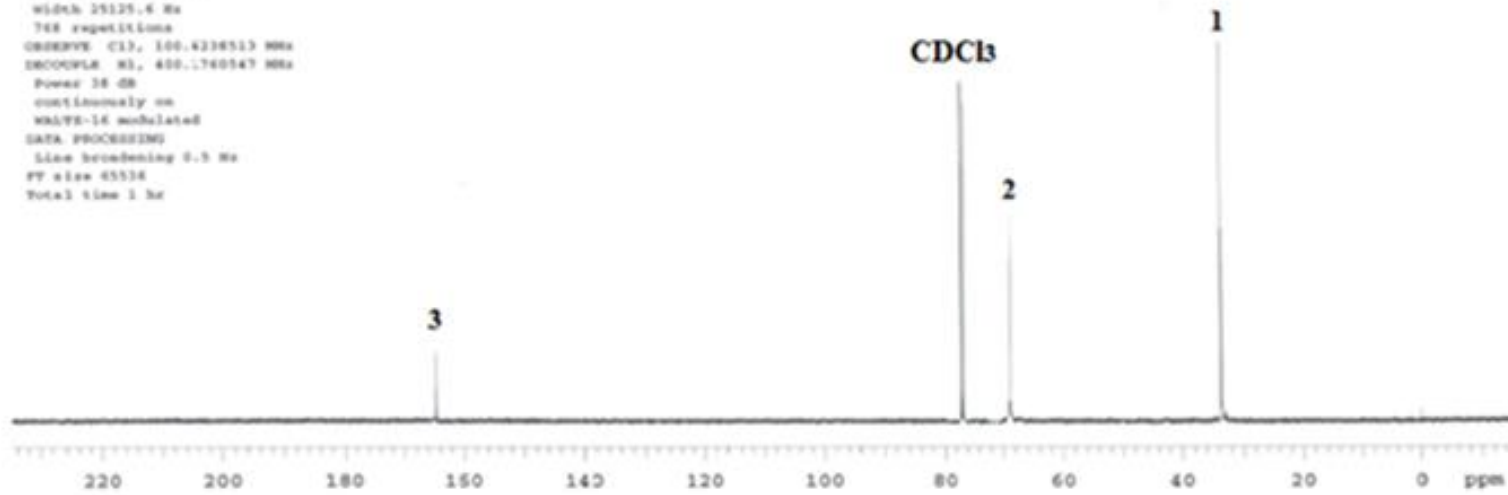
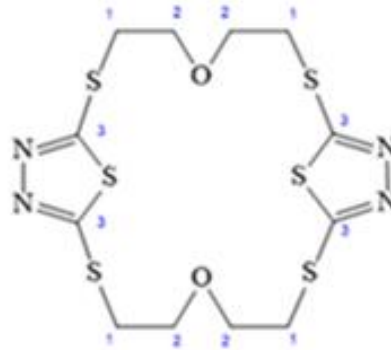
Data Collected on:  
 mercury400-mercury400  
 Archive directory:  
 /home/vnmr1/vnmrps/data  
 Sample directory:  
 20140425\_01  
 FIDFile: mercury400

Pulse Sequence: CAGBOM (a2pul)  
 Solvent: cdcl3  
 Data collected on: Apr 25 2014

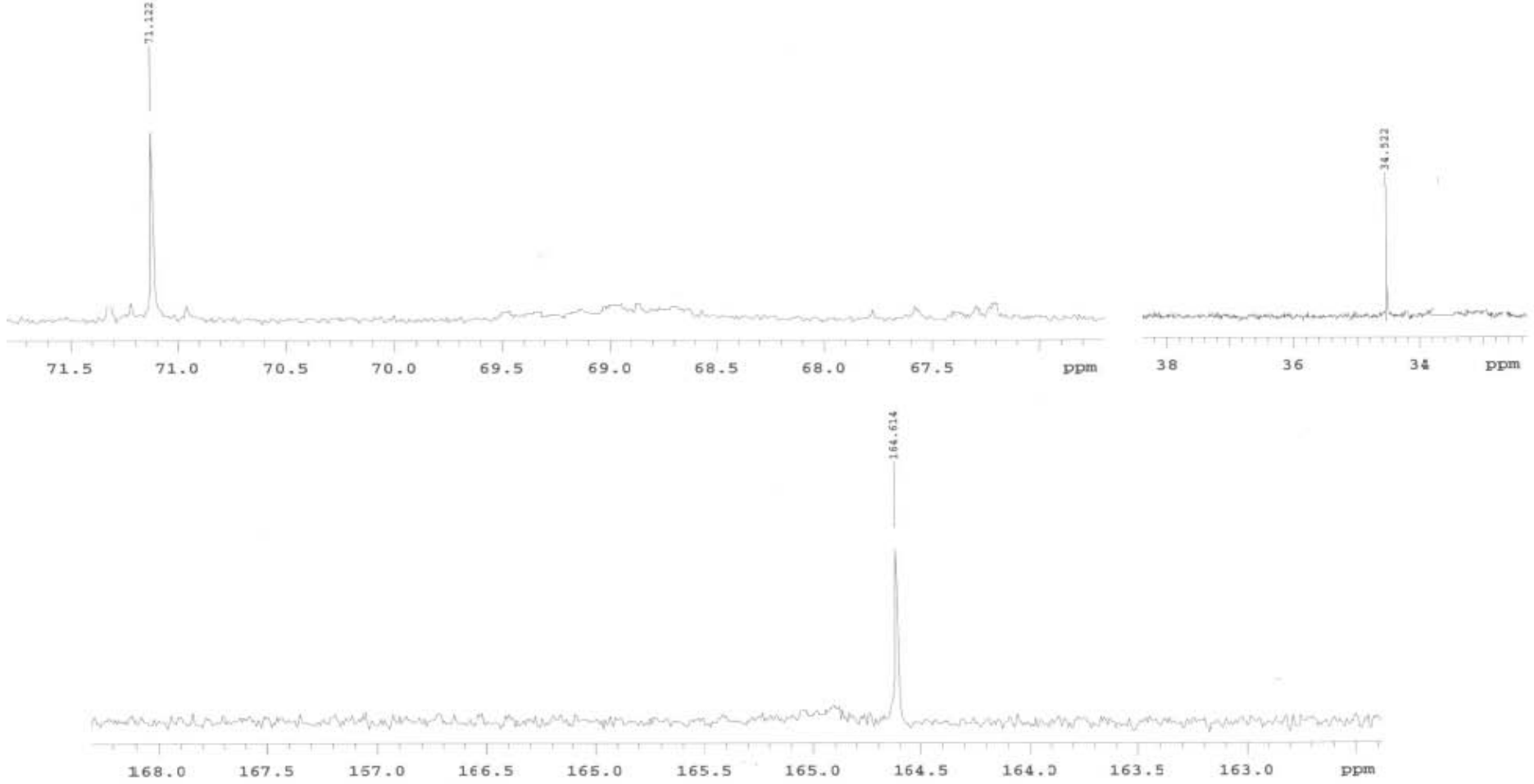
Temp: 25.0 C / 299.1 K  
 Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 1.394 sec  
 width 25125.6 Hz  
 748 repetitions

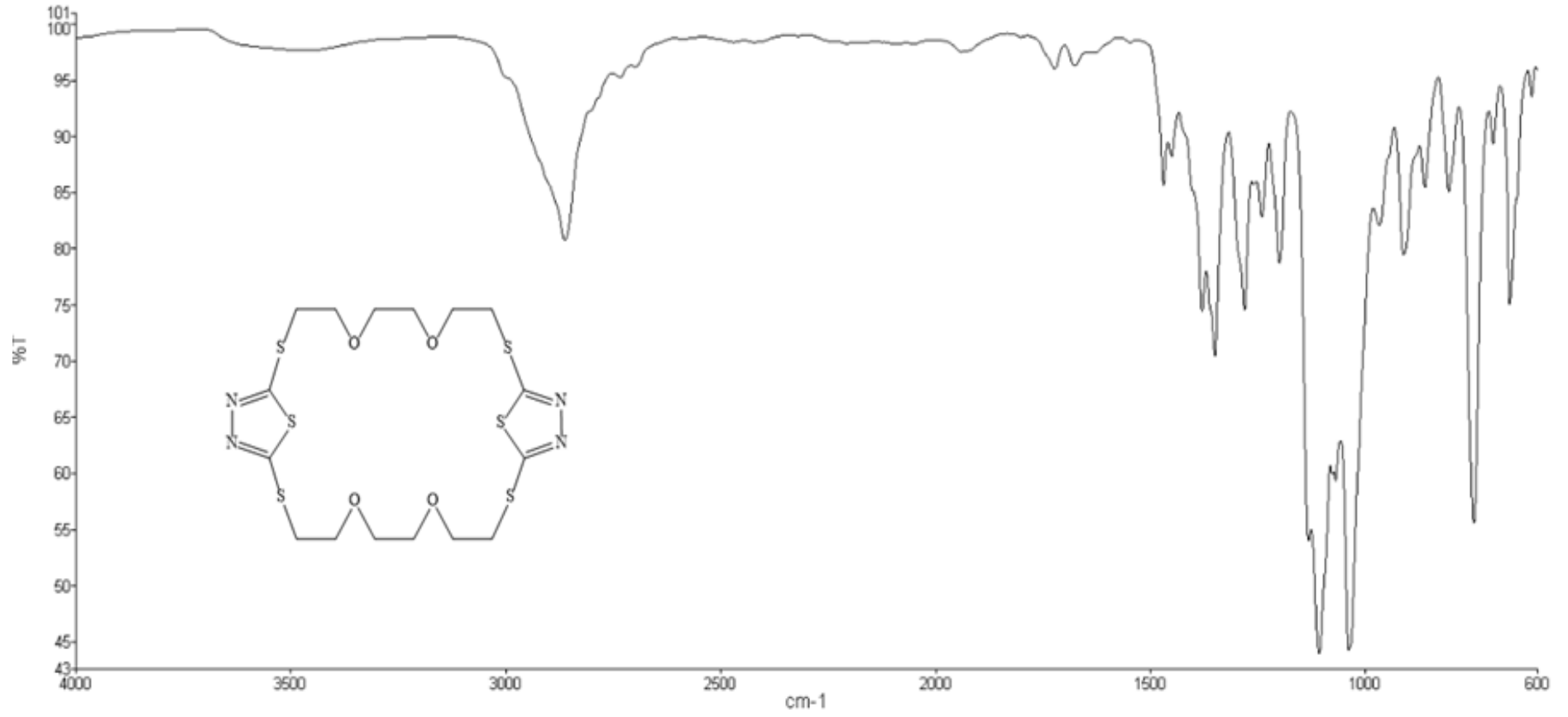
ORBITVE C13, 100.6238513 MHz  
 DRACOPLA M3, 400.1740547 MHz  
 Power 38 dB  
 continuously on  
 WALTZ-16 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 0.5 Hz  
 FT size 65536  
 Total time 1 hr



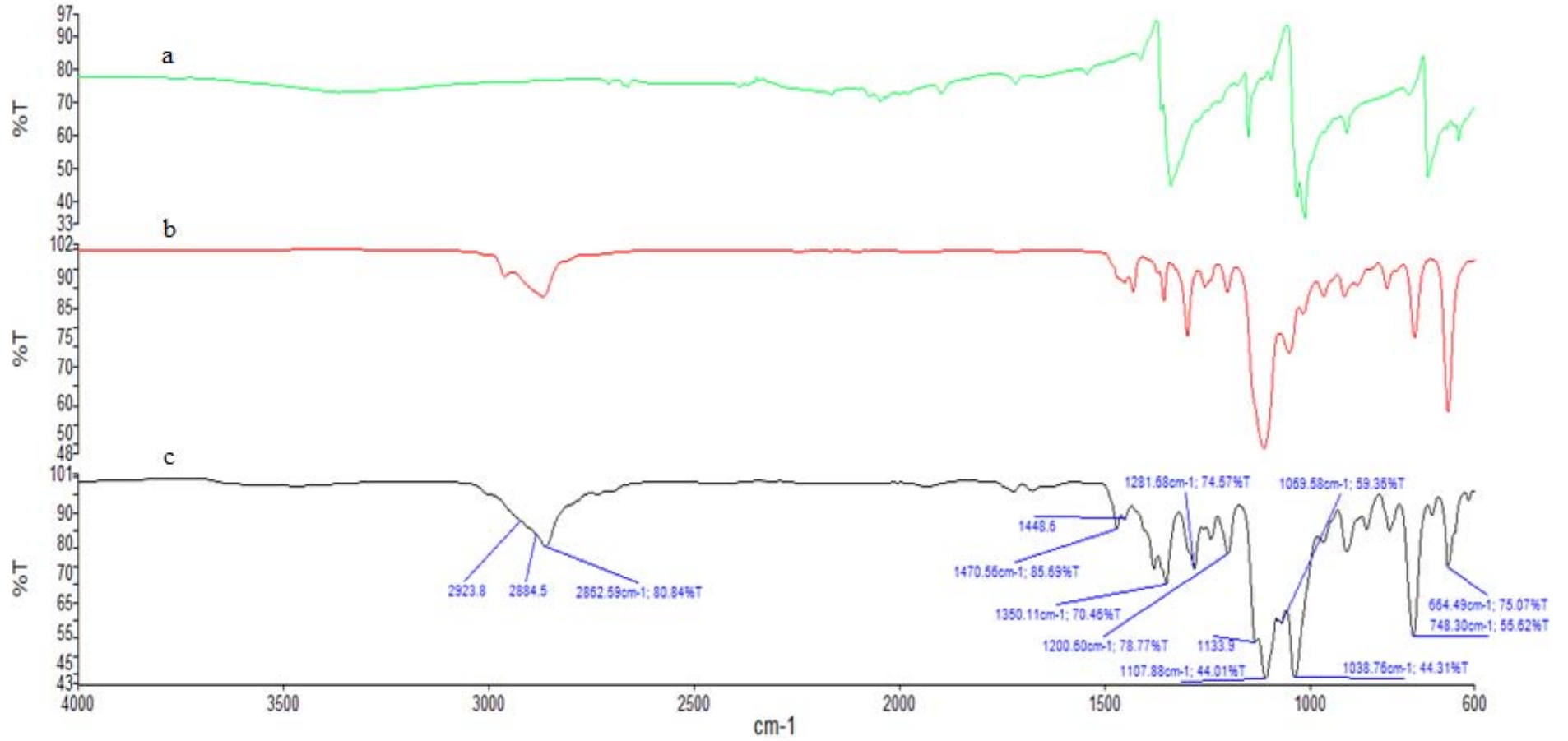
Şekil 4.14: Z2'nin CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



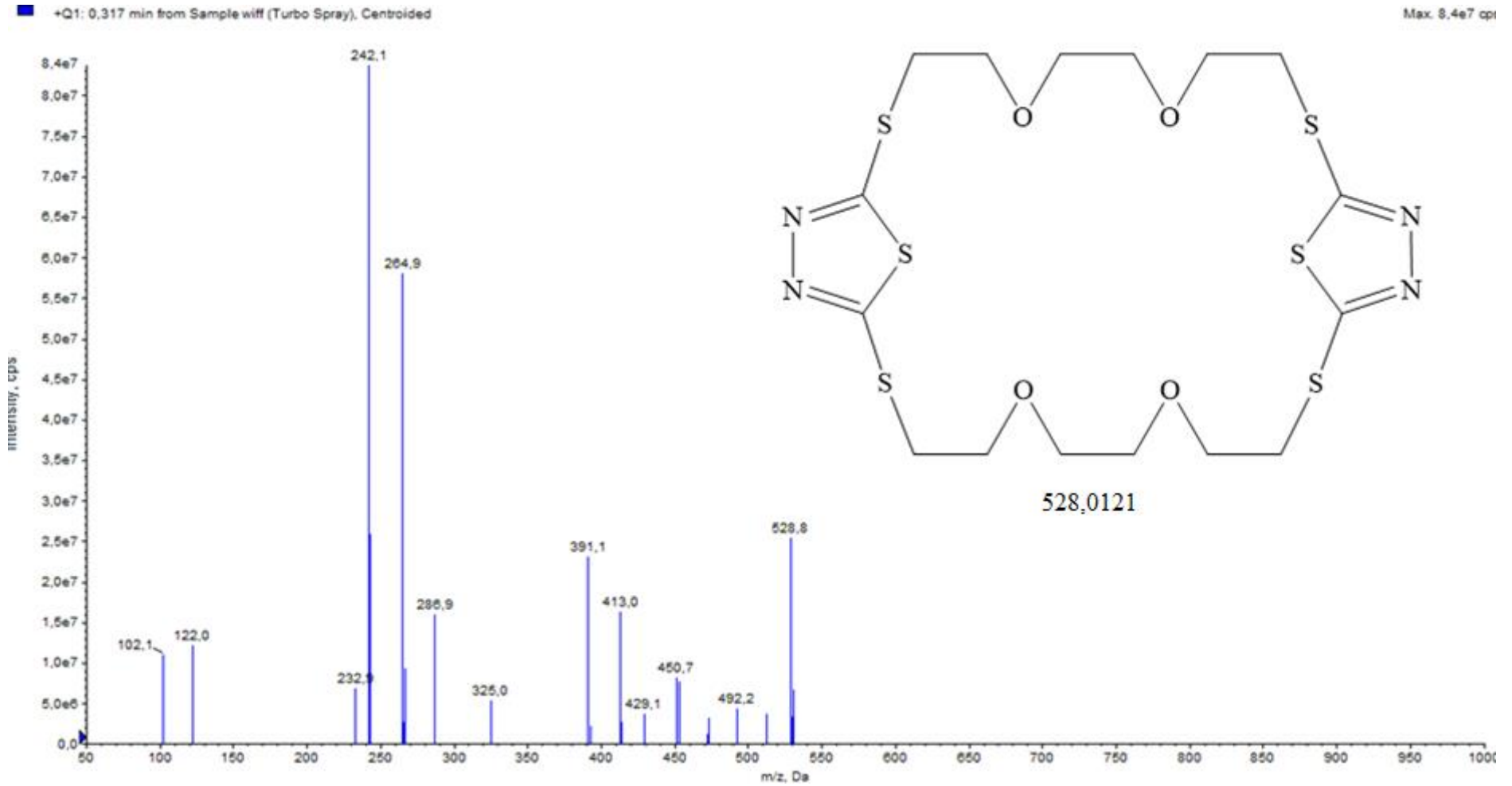
**Şekil 4.15:** Z2'nin  $\text{CDCl}_3$  çözücüsündeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri.



Şekil 4.16: Sentezlenen Z3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.

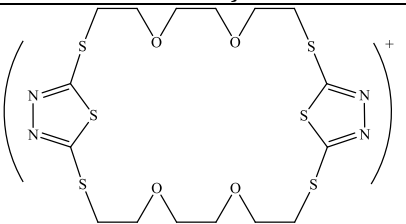
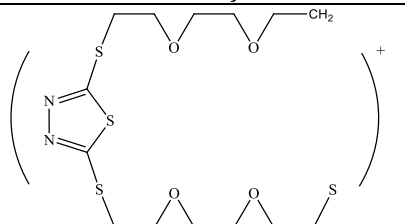
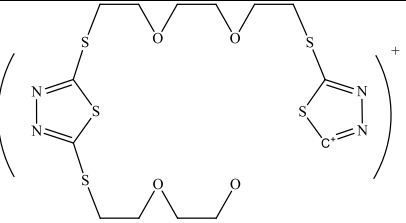
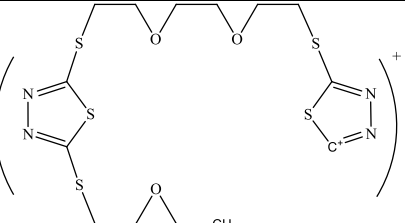
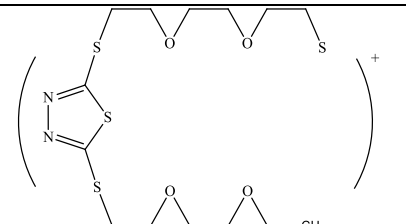
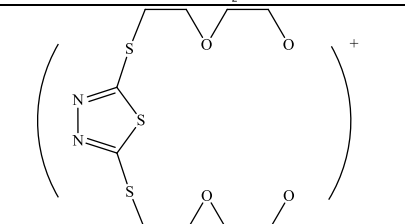
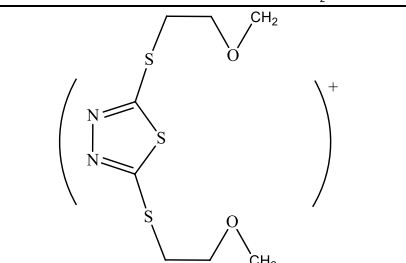


**Şekil 4.17:** Sentezlenen Z3 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum tuzu bileşiği FT-IR spektrumu b) trietilen glikol diklorür bileşiği FT-IR spektrumu c) Z3 kodlu ürünün FT-IR spektrumu.



Şekil 4.18: Sentezlenen Z3 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu.

**Tablo 4.4:** Sentezlenen Z3 bismithiol crown eterin MS analizi.

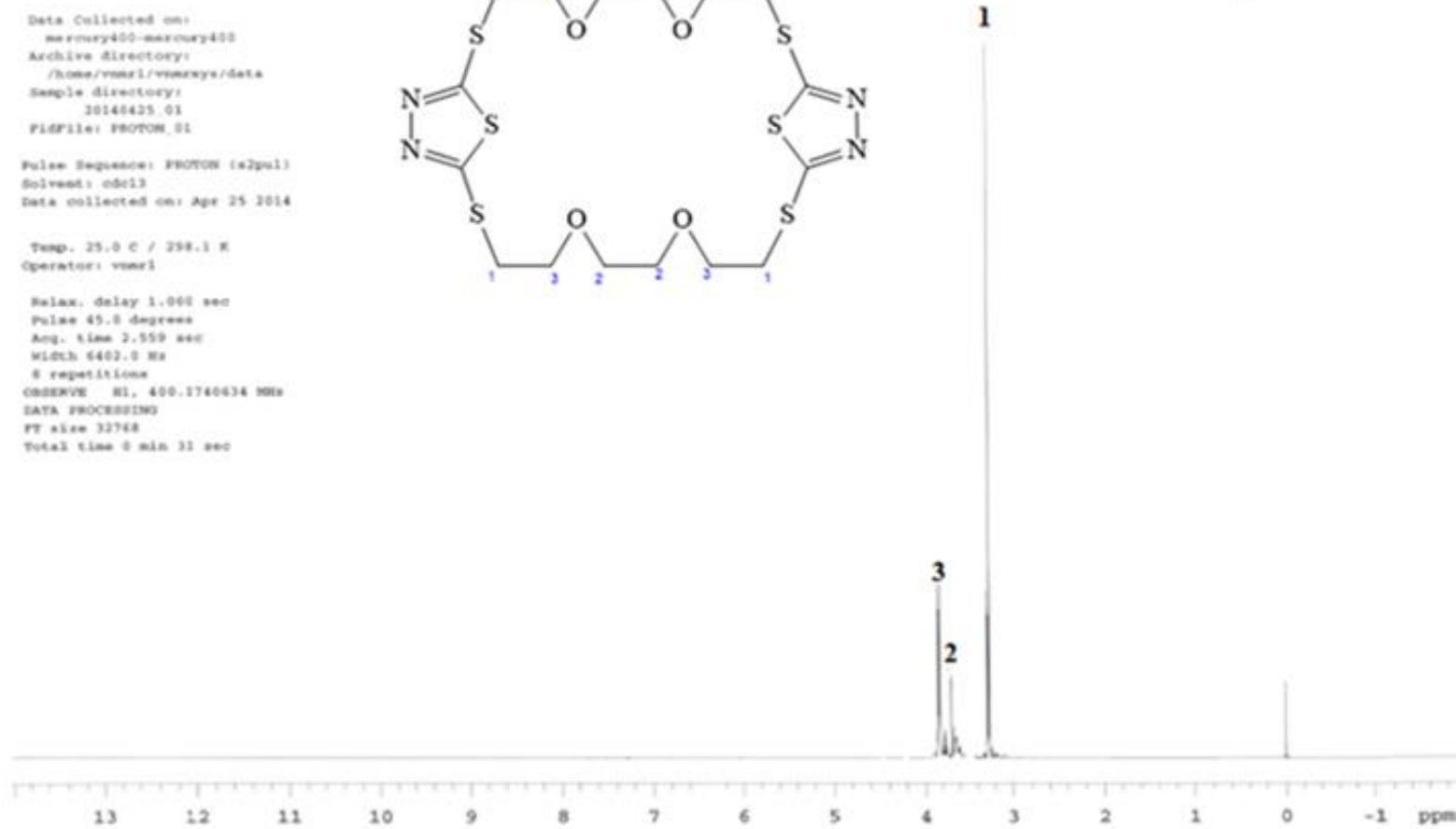
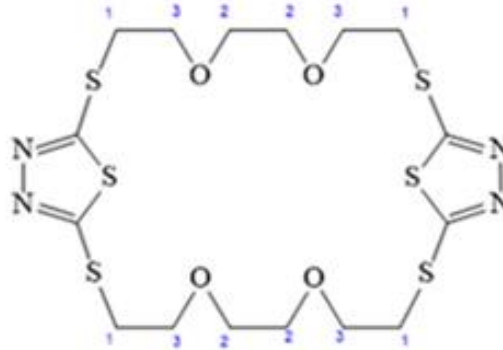
Molekül şekli	Molekül ağırlığı-MS ( $M^+$ ) piki	Molekül şekli	Molekül ağırlığı-MS ( $M^+$ ) piki
	528,0121 528,8 ( $M^+$ ) piki		412,0618 413 piki
	468,0082 470 piki		452,0133 452 piki
	412,0618 414 piki		324,0272 325 piki
	264,0060 264,9 piki		

Data Collected on:  
 mercury400-mercury400  
 Archive directory:  
 /home/vmr1/vmrkys/data  
 Sample directory:  
 20140425\_01  
 Fidfile: PROTON\_01

Pulse Sequence: PROTON (x2pul)  
 Solvent: cdcl3  
 Data collected on: Apr 25 2014

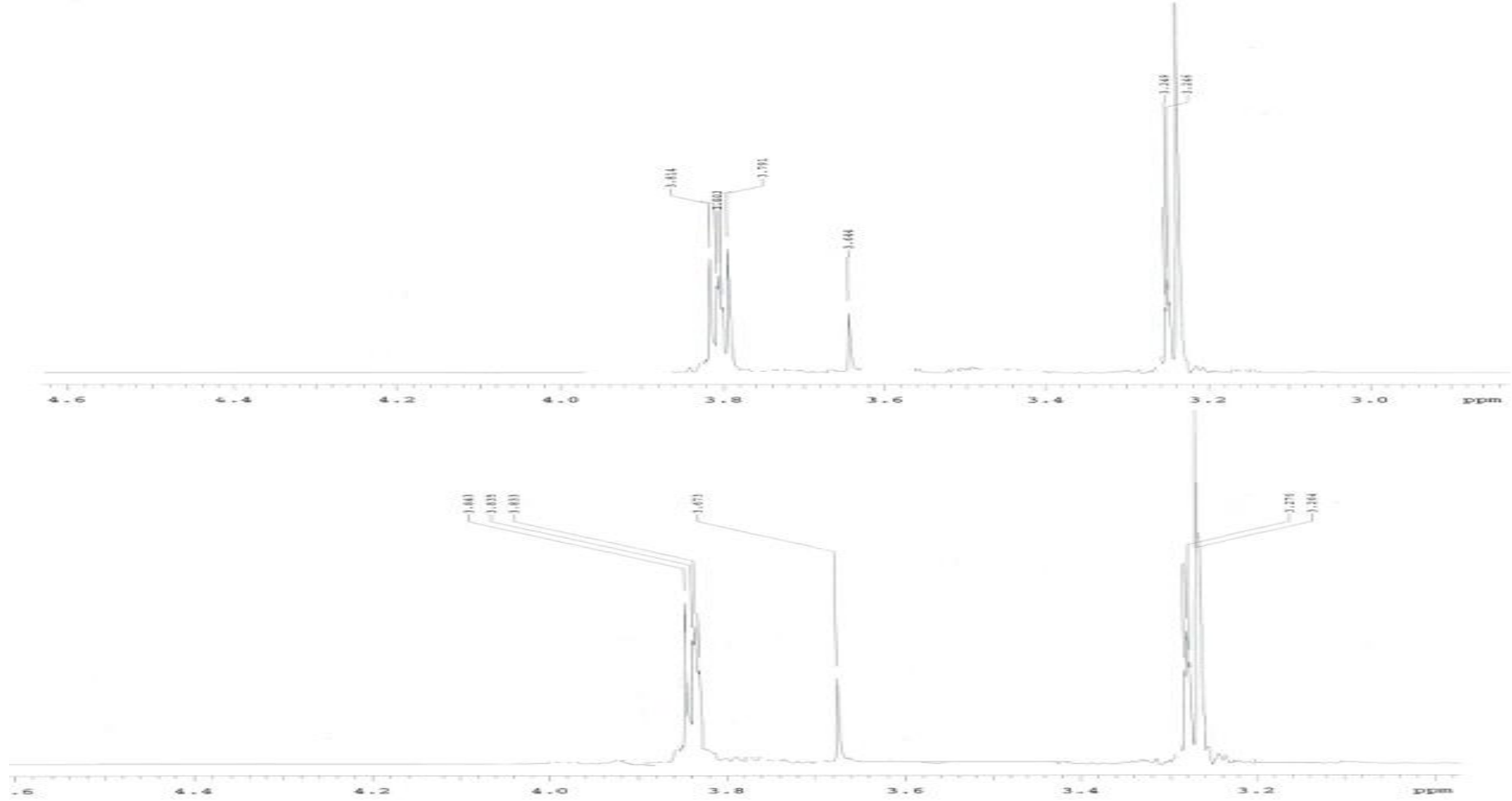
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
 Operator: vmr1

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degree  
 Acq. time 2.559 sec  
 Width 6400.0 Hz  
 S repetitions  
 OBSERVE R1, 400.1740634 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 32768  
 Total time 0 min 31 sec



Şekil 4.19: Z3'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.





Şekil 4.20: Z3'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri.

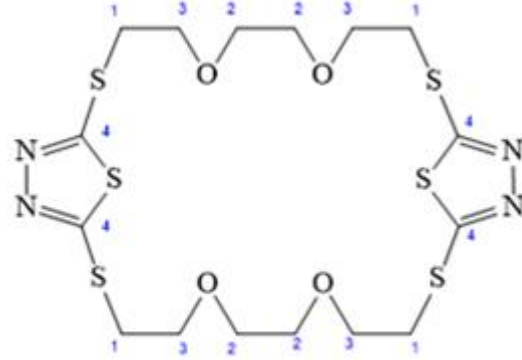
202

Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
20140425\_01  
FidFile: current

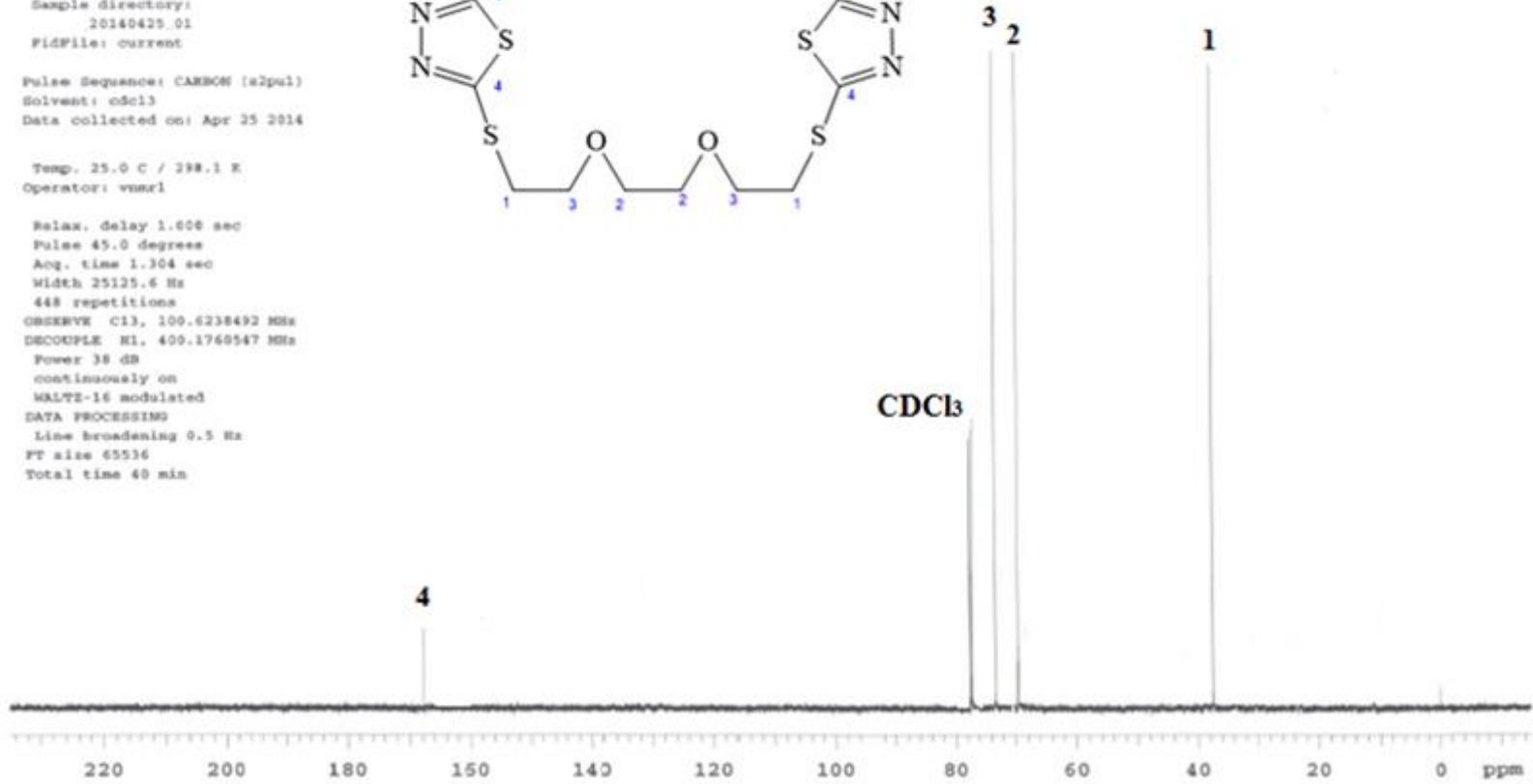
Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 25 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

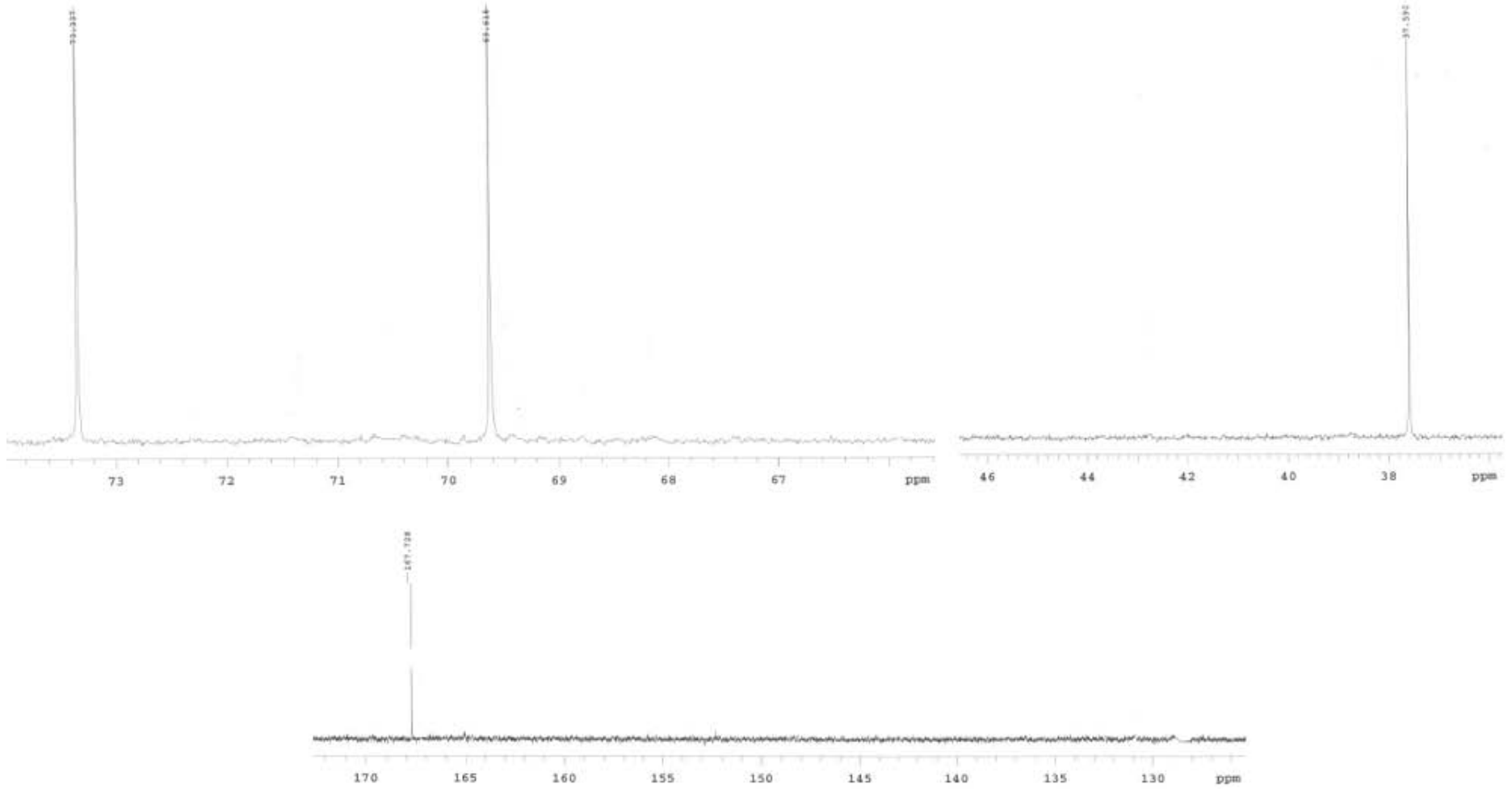
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degree  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25125.6 Hz  
448 repetitions  
OBSERVE c13, 100.6238492 MHz  
DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
Power 38 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 40 min



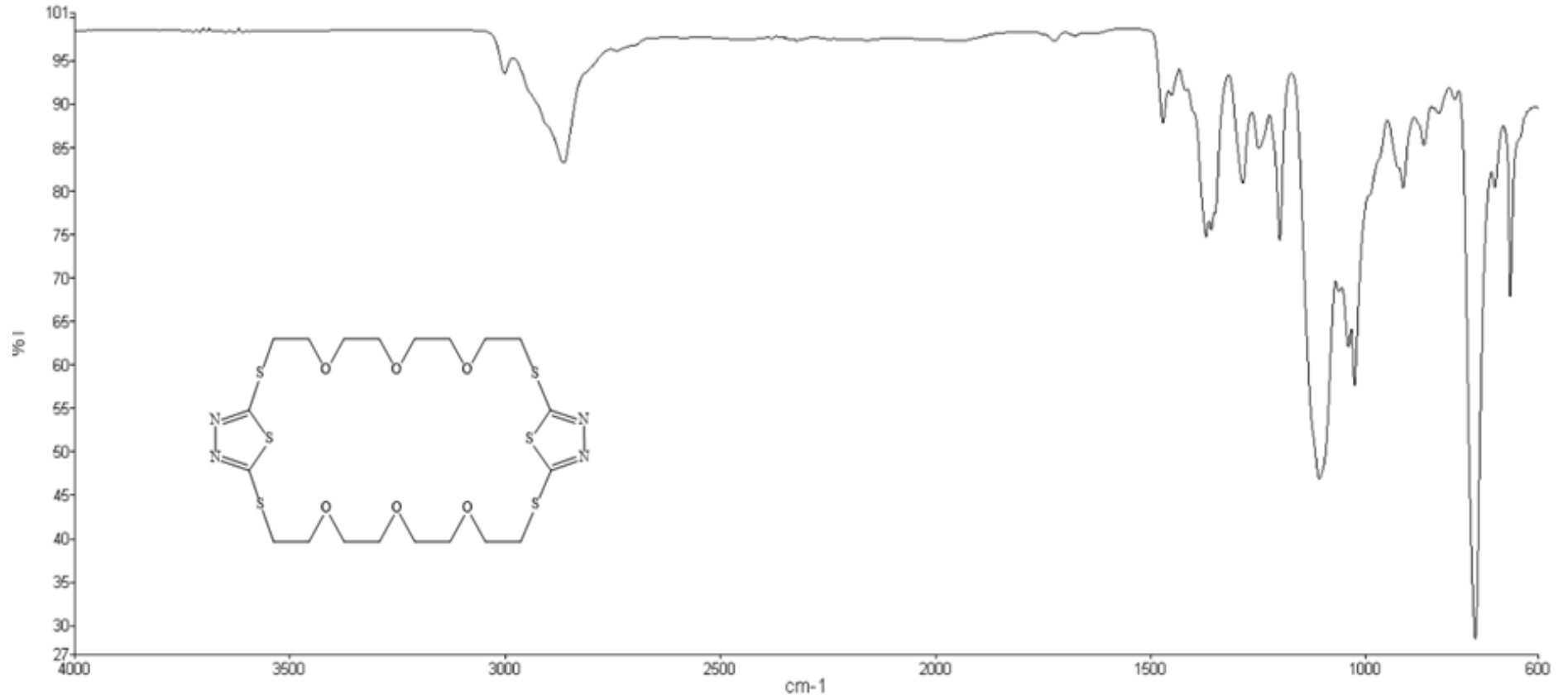
Agilent Technologies



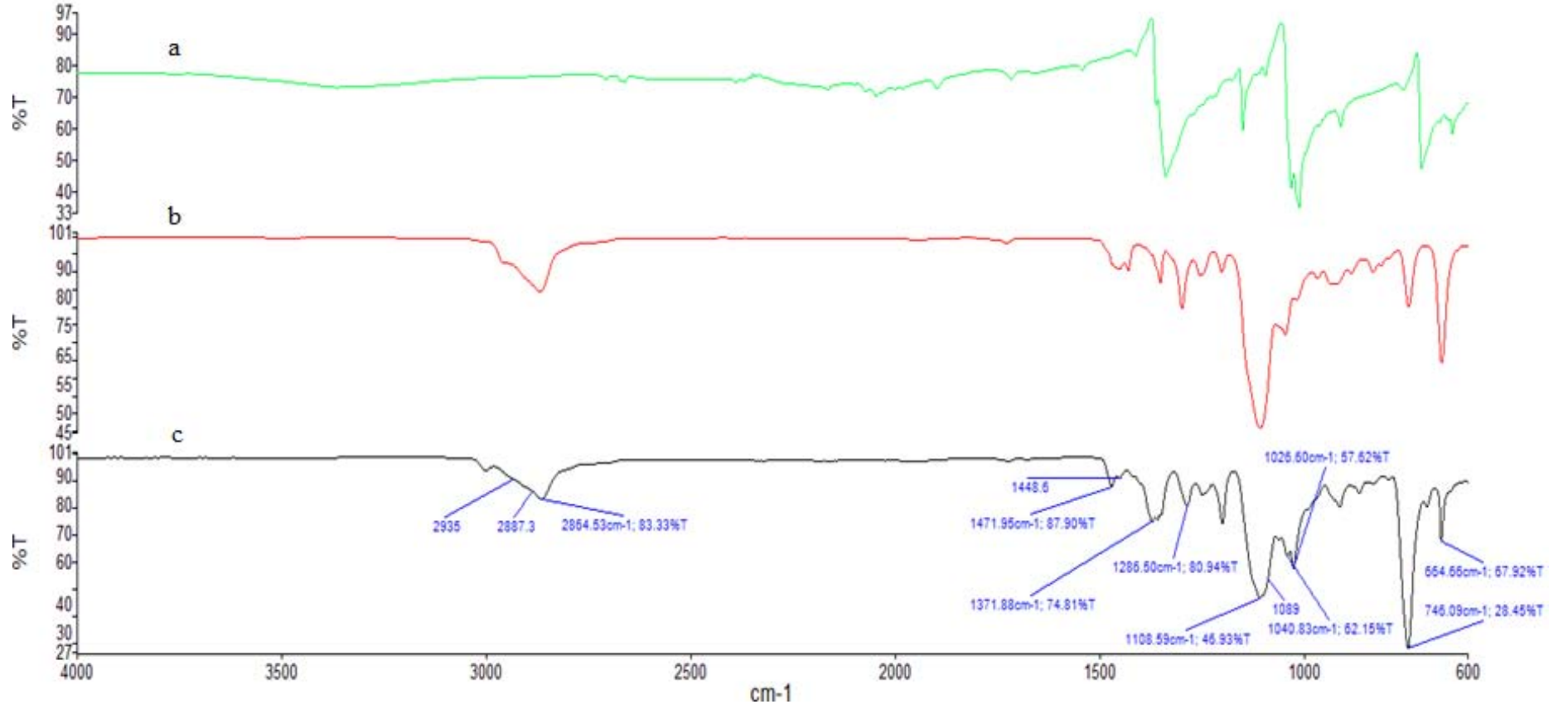
Şekil 4.21: Z3'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



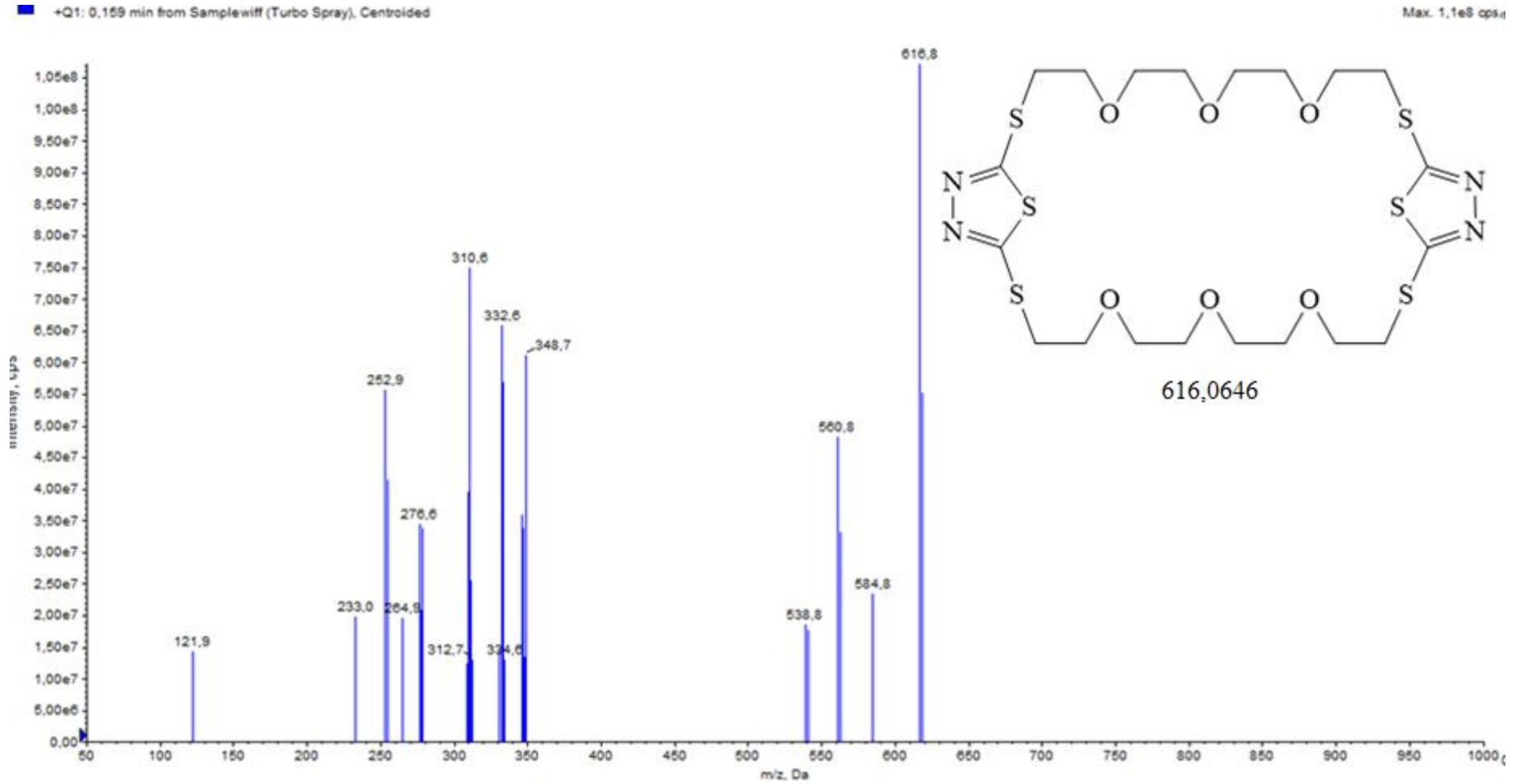
Şekil 4.22: Z3'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri.



**Şekil 4.23:** Sentezlenen Z4 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.24:** Sentezlenen Z4 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu a) Bismithiol (I) dipotasyum bileşiği FT-IR spektrumu b) tetraetilen glikol diklorür bileşiği FT-IR spektrumu c) Z4 kodlu ürünün FT-IR spektrumu.



Şekil 4.25: Sentezlenen Z4 kodlu bileşiğin LC-MS spektrumu.

**Tablo 4.5:** Sentezlenen Z4 bismithiol crown eterin MS analizi.

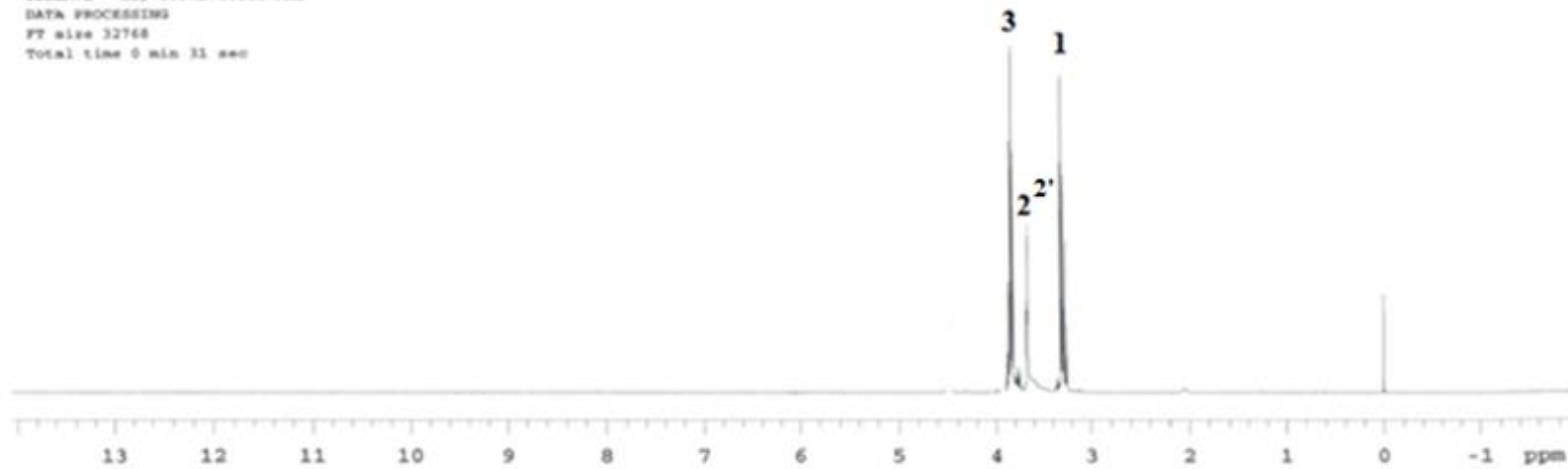
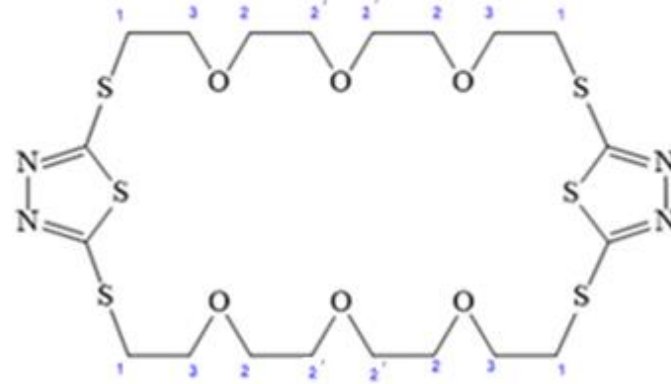
Molekül şekli	Molekül ağırlığı-MS ( $M^+$ ) piki	Molekül şekli	Molekül ağırlığı-MS ( $M^+$ ) piki
	616,0646 616,8 ( $M^+$ ) piki		308,0323 310,6 piki
	308,0323 310,6 piki		278,0217 278 piki
	276,0602 276,6 piki		249,9904 252,9 piki
	249,9904 252,9 piki		264,0060 264,9 piki

Data Collected on:  
 mercury400-mercury400  
 Archive directory:  
 /home/vmr1/vmrsys/data  
 Sample directory:  
 20140424\_01  
 FidFile: PROTON\_02

Pulse Sequence: PROTON (e2pul)  
 Solvent: cdcl3  
 Data collected on: Apr 24 2014

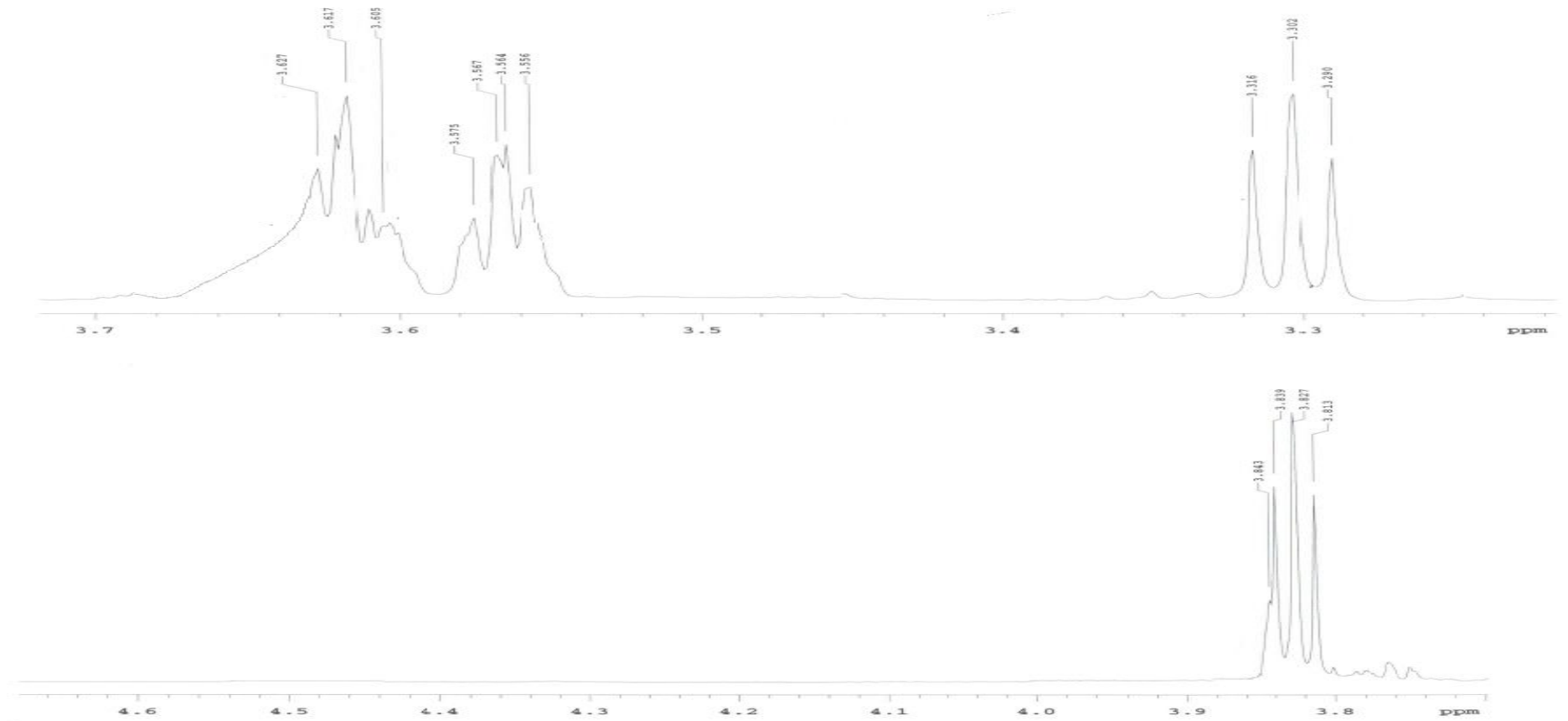
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
 Operator: vmr1

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degree  
 Acq. time 2.559 sec  
 Width 4402.0 Hz  
 8 repetitions  
 OBSERVE H1, 400.1740533 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 32768  
 Total time 0 min 31 sec



Şekil 4.26: Z4'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.





Şekil 4.27: Z4'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri.

203

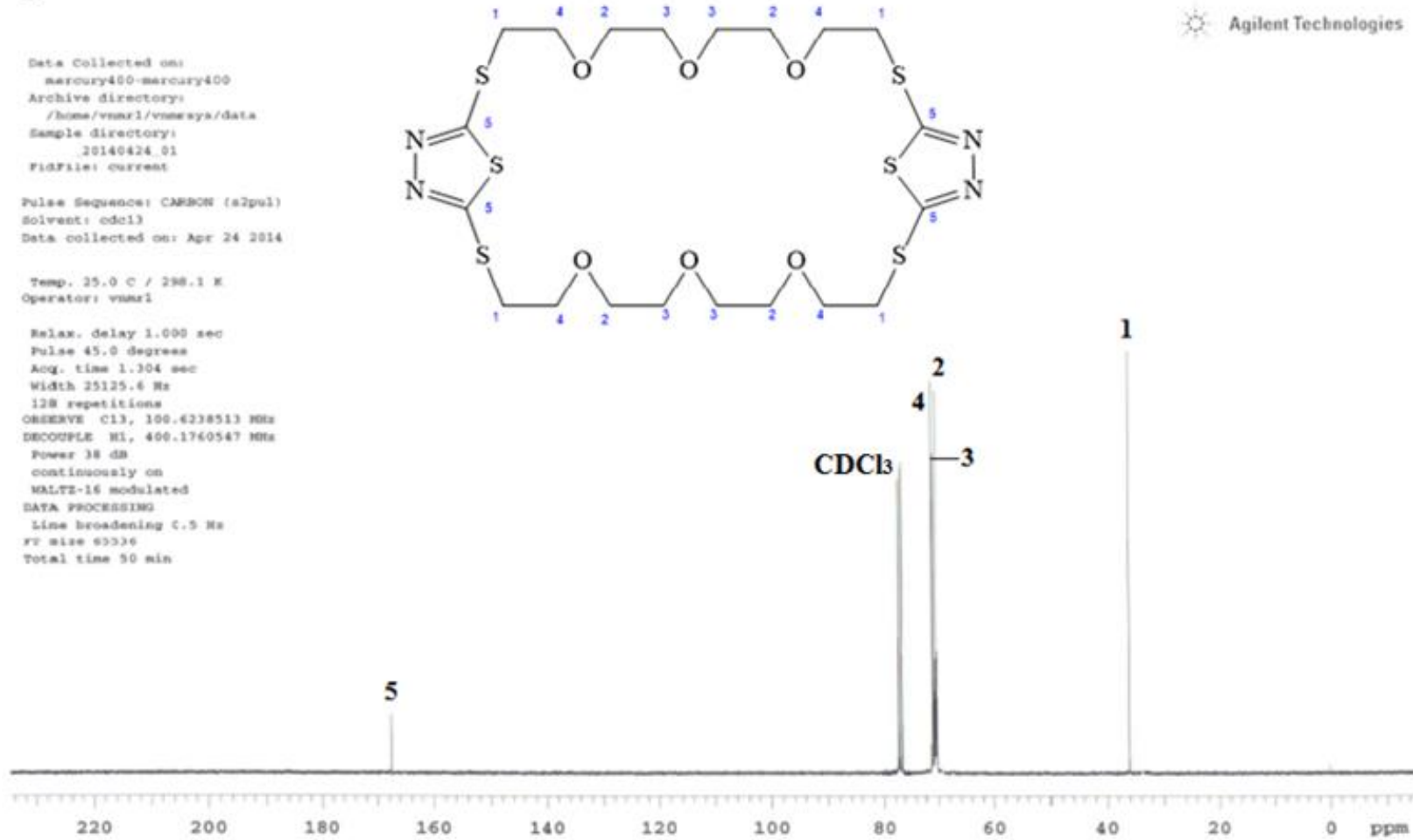
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmexya/data  
Sample directory:  
\_20140424\_01  
FidFile: current

Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 24 2014

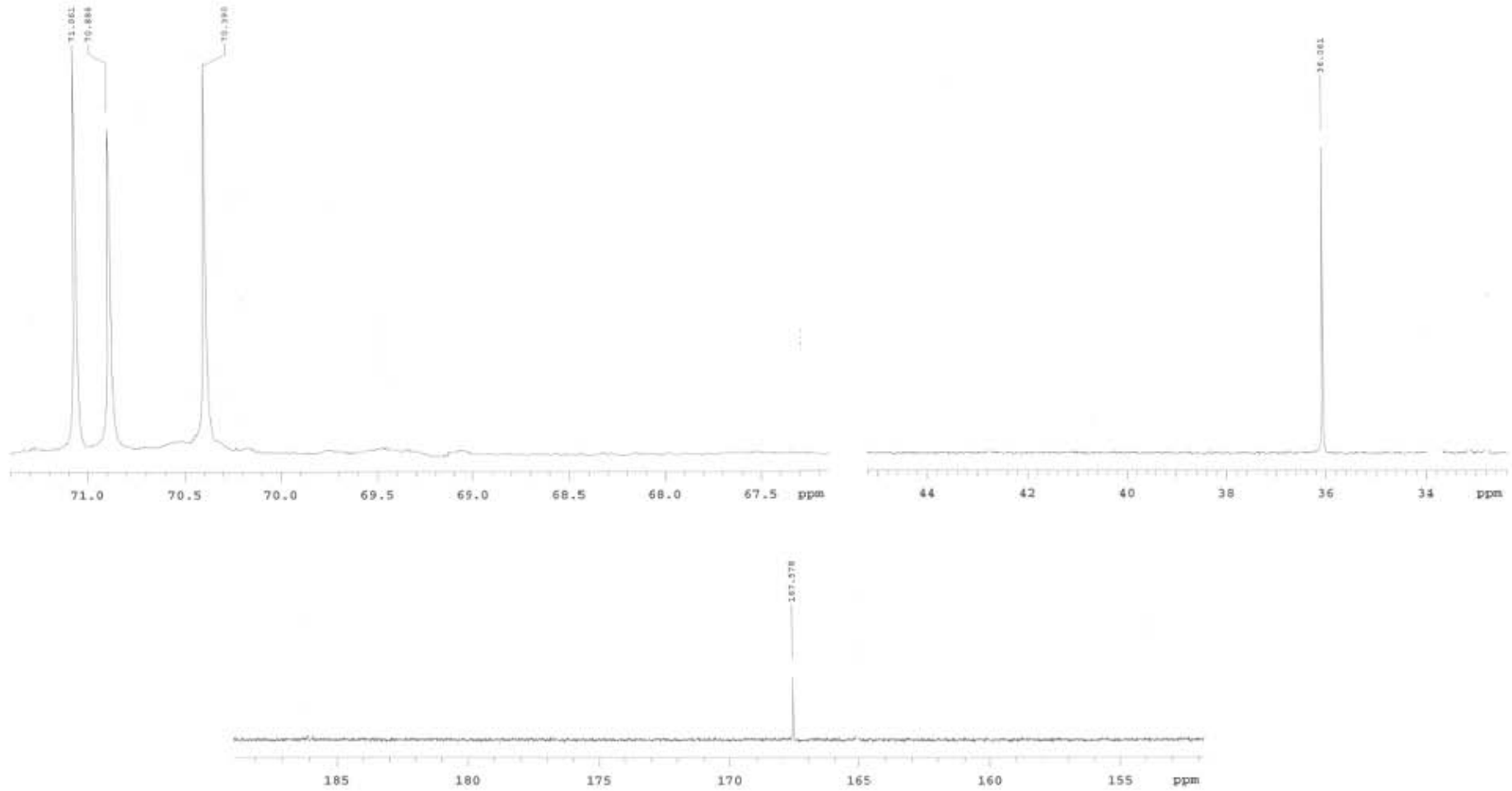
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25125.6 Hz  
128 repetitions  
OBSERVE C13, 100.6238513 MHz  
DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
Power 18 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 50 min

Agilent Technologies



Şekil 4.28: Z4'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



Şekil 4.29: Z4'ün CDCl<sub>3</sub> çözücüsündeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ve sayısal değerleri.

**4.2 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen  $[M^{+n}]_0$ ,  $[L_0]$ ,  $[M^{+n}]_w$ ,  $[MLA_2]_{Org}$ ,  $L_{(Org)}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ , %Eks.,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{Eks.}$  Değerleri Çizelgeleri**

**Tablo 4.6:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Zn<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1,3x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	9,20x10 <sup>-4</sup>	0,00038	3,12x10 <sup>-4</sup>	1	3,83x10 <sup>+8</sup>	0,40763	28,96	11702,9	8,5835
Z2	1,3x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,07x10 <sup>-3</sup>	0,00023	3,85x10 <sup>-4</sup>	1	1,21x10 <sup>+8</sup>	0,21404	17,63	11020,7	8,0831
Z3	1,3x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,22x10 <sup>-3</sup>	0,00007	4,62x10 <sup>-4</sup>	1	2,21x10 <sup>+7</sup>	0,06139	5,78	10014,2	7,3449
Z4	1,3x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,18x10 <sup>-3</sup>	0,00012	4,42x10 <sup>-4</sup>	1	3,97x10 <sup>+7</sup>	0,09828	8,95	10360,2	7,5987
Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1,3x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,33x10 <sup>-5</sup>	3,70x10 <sup>-5</sup>	3,73x10 <sup>-5</sup>	1	3,56x10 <sup>+11</sup>	0,39265	28,19	15748,9	11,5511
Z2	1,3x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,11x10 <sup>-4</sup>	1,90x10 <sup>-5</sup>	4,06x10 <sup>-5</sup>	1	8,48x10 <sup>+10</sup>	0,16993	14,52	14900,2	10,9285
Z3	1,3x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,20x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-5</sup>	4,48x10 <sup>-5</sup>	1	3,36x10 <sup>+10</sup>	0,08621	7,93	14351,1	10,5258
Z4	1,3x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,16x10 <sup>-4</sup>	1,40x10 <sup>-5</sup>	4,28x10 <sup>-5</sup>	1	5,46x10 <sup>+10</sup>	0,12488	11,10	14639,7	10,7375

<sup>1</sup> ICP-AES ile Zn<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9999. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M ZnCl<sub>2</sub> çözeltisinin pH değeri 4,30 dur. <sup>3</sup> ZnCl<sub>2</sub> çözeltisinin başlangıç derişimi ICP-AES cihazında ölçülüp tabloda belirtilen değerdir.

**Tablo 4.7:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Ag<sup>+</sup> nın ekstraksiyonları için [M<sup>+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	4,09x10 <sup>-4</sup>	0,00059	2,05x10 <sup>-4</sup>	1	1,05x10 <sup>+10</sup>	1,44382	59,08	13665,1	10,0227
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	5,84x10 <sup>-4</sup>	0,00042	2,92x10 <sup>-4</sup>	1	1,79x10 <sup>+9</sup>	0,71195	41,58	12641,2	9,25189
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	5,28x10 <sup>-4</sup>	0,00047	2,64x10 <sup>-4</sup>	1	3,01x10 <sup>+9</sup>	0,89080	47,11	12923,4	9,47869
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	5,56x10 <sup>-4</sup>	0,00044	2,78x10 <sup>-4</sup>	1	2,31x10 <sup>+9</sup>	0,79724	44,36	12767,6	9,36437
<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,53x10 <sup>-5</sup>	9,80x10 <sup>-5</sup>	7,65x10 <sup>-7</sup>	1	8,99x10 <sup>+18</sup>	64,3757	98,47	25842,2	18,9539
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,30x10 <sup>-5</sup>	7,00x10 <sup>-6</sup>	4,65x10 <sup>-5</sup>	1	4,69x10 <sup>+10</sup>	0,07547	7,01	14549,8	10,6716
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,28x10 <sup>-5</sup>	7,20x10 <sup>-6</sup>	4,64x10 <sup>-5</sup>	1	4,86x10 <sup>+10</sup>	0,07762	7,20	14570,0	10,6864
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	0	0	1	0	-	0	-	0

<sup>1</sup> ICP-AES ile Ag<sup>+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9997. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M Ag(NO<sub>3</sub>) çözeltisinin pH değeri 4,00 dür.

**Tablo 4.8:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Ca<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,75x10 <sup>-4</sup>	0,00022	3,88x10 <sup>-4</sup>	1	3,11x10 <sup>+8</sup>	0,28993	22,47	11579,5	8,49295
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,69x10 <sup>-4</sup>	0,00023	3,84x10 <sup>-4</sup>	1	3,32x10 <sup>+8</sup>	0,30123	23,15	11617,6	8,52094
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,35x10 <sup>-4</sup>	0,00027	3,67x10 <sup>-4</sup>	1	4,55x10 <sup>+8</sup>	0,36088	26,52	11804,2	8,65780
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,38x10 <sup>-4</sup>	0,00026	3,69x10 <sup>-4</sup>	1	4,40x10 <sup>+8</sup>	0,35444	26,16	11785,1	8,64380
<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,12x10 <sup>-5</sup>	8,8x10 <sup>-6</sup>	4,56x10 <sup>-5</sup>	1	6,39x10 <sup>+10</sup>	0,09683	%8,83	14782,3	10,8054
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	0	0	1	0	-	0	-	0
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	0	0	1	0	-	0	-	0
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	0	0	1	0	-	0	-	0

<sup>1</sup> ICP-AES ile Ca<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9965. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M CaCl<sub>2</sub> çözeltisinin pH değeri 4,40 dır.

**Tablo 4.9:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Pb<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	8,28x10 <sup>-5</sup>	0,000917	4,14x10 <sup>-5</sup>	1	9,75x10 <sup>+12</sup>	11,0738	91,72	17709,2	12,9888
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	8,18x10 <sup>-5</sup>	0,000918	4,09x10 <sup>-5</sup>	1	1,02x10 <sup>+13</sup>	11,2111	91,86	17736,6	13,0088
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,66x10 <sup>-5</sup>	0,000923	3,83x10 <sup>-5</sup>	1	1,34x10 <sup>+13</sup>	12,0487	92,33	17897,1	13,1266
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,90x10 <sup>-5</sup>	0,000921	3,95x10 <sup>-5</sup>	1	1,18x10 <sup>+13</sup>	11,6570	92,10	17823,4	13,0725
<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,87x10 <sup>-5</sup>	4,10x10 <sup>-5</sup>	2,93x10 <sup>-6</sup>	1	1,74x10 <sup>+12</sup>	0,70395	41,31	16689,5	12,4090
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	6,26x10 <sup>-5</sup>	3,70x10 <sup>-5</sup>	3,13x10 <sup>-5</sup>	1	1,21x10 <sup>+12</sup>	0,5963	37,36	16475,3	12,0838
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,59x10 <sup>-5</sup>	1,40x10 <sup>-5</sup>	4,29x10 <sup>-5</sup>	1	1,30x10 <sup>+11</sup>	0,1647	14,14	15153,5	11,1143
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,60x10 <sup>-5</sup>	9,21x10 <sup>-5</sup>	4,40x10 <sup>-5</sup>	1	2,23x10 <sup>+12</sup>	0,78467	43,97	16836,0	12,3483

<sup>1</sup> ICP-AES ile Pb<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9999. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisinin pH değeri 3,60 dir.



**Tablo 4.10:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Fe<sup>3+</sup> ün ekstraksiyonları için [M<sup>+3</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+3</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>3</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+3</sup> ] <sub>0</sub> w	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+3</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>3</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	9,44x10 <sup>-4</sup>	5,6x10 <sup>-5</sup>	4,72x10 <sup>-4</sup>	1	3,55x10 <sup>+7</sup>	0,05968	5,63	10294,2	7,55030
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	6,26x10 <sup>-4</sup>	0,00037	3,13x10 <sup>-4</sup>	1	1,22x10 <sup>+9</sup>	0,59786	37,41	12388,8	9,08618
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	5,12x10 <sup>-4</sup>	0,00049	2,56x10 <sup>-4</sup>	1	3,56x10 <sup>+9</sup>	0,95467	48,84	13023,5	9,55204
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	5,62x10 <sup>-4</sup>	0,00044	2,81x10 <sup>-4</sup>	1	2,20x10 <sup>+9</sup>	0,78077	43,84	12738,9	9,34332
Crown Eter	[M <sup>+3</sup> ] <sub>0</sub> w	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+3</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>3</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	3,84x10 <sup>-5</sup>	6,20x10 <sup>-5</sup>	1,92x10 <sup>-5</sup>	1	1,42x10 <sup>+13</sup>	1,60471	61,61	17931,2	13,1516
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	7,38x10 <sup>-5</sup>	2,60x10 <sup>-5</sup>	3,69x10 <sup>-5</sup>	1	4,43x10 <sup>+11</sup>	0,35579	26,24	15879,4	16,2055
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,36x10 <sup>-5</sup>	8,60x10 <sup>-5</sup>	6,78x10 <sup>-6</sup>	1	1,28x10 <sup>+15</sup>	6,37713	86,44	20597,5	15,1073
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,60x10 <sup>-5</sup>	8,40x10 <sup>-5</sup>	8,02x10 <sup>-6</sup>	1	6,33x10 <sup>+14</sup>	5,23270	83,95	20181,0	14,8017

<sup>1</sup> ICP-AES ile Fe<sup>3+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9991. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisinin pH değeri 3,60 dır.

**Tablo 4.11:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Cr<sup>3+</sup> ün ekstraksiyonları için [M<sup>+3</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+3</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>3</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+3</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+3</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>3</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,04x10 <sup>-4</sup>	0,00030	3,52x10 <sup>-4</sup>	1	6,05x10 <sup>+8</sup>	0,42143	29,65	11973,4	8,78188
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	7,59x10 <sup>-4</sup>	0,00024	3,79x10 <sup>-4</sup>	1	3,63x10 <sup>+8</sup>	0,31769	24,11	11671,4	8,56041
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	8,14x10 <sup>-4</sup>	0,00019	4,07x10 <sup>-4</sup>	1	2,11x10 <sup>+8</sup>	0,22806	18,57	11350,0	8,32468
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	8,60x10 <sup>-4</sup>	0,00019	4,03x10 <sup>-4</sup>	1	2,31x10 <sup>+8</sup>	0,24125	19,43	11442,3	8,36302
Crown Eter	[M <sup>+3</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+3</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>3</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,07x10 <sup>-5</sup>	9,3x10 <sup>-6</sup>	4,53x10 <sup>-5</sup>	1	6,92x10 <sup>+10</sup>	0,1031	9,34	14779,5	10,8400
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,21x10 <sup>-5</sup>	7,9x10 <sup>-6</sup>	4,61x10 <sup>-5</sup>	1	5,49x10 <sup>+10</sup>	0,08578	7,90	14642,5	10,7396
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,34x10 <sup>-5</sup>	6,6x10 <sup>-6</sup>	4,67x10 <sup>-5</sup>	1	4,34x10 <sup>+10</sup>	0,07077	6,60	14503,9	10,6379
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,41x10 <sup>-5</sup>	5,9x10 <sup>-6</sup>	4,71x10 <sup>-5</sup>	1	3,76x10 <sup>+10</sup>	0,06270	5,90	14418,8	10,5755

<sup>1</sup> ICP-AES ile Cr<sup>3+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9997. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisinin pH değeri 3,00 dür.

**Tablo 4.12:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Co<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> w	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1,19x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	9,74x10 <sup>-4</sup>	0,00021	3,93x10 <sup>-4</sup>	1	1,47x10 <sup>+8</sup>	0,21909	17,97	11134,3	8,16646
Z2	1,19x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,07x10 <sup>-3</sup>	0,00012	4,40x10 <sup>-4</sup>	1	5,57x10 <sup>+7</sup>	0,11215	10,08	10560,4	7,74552
Z3	1,19x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,06x10 <sup>-3</sup>	0,00013	4,37x10 <sup>-4</sup>	1	5,98x10 <sup>+7</sup>	0,11803	10,56	10602,8	7,77659
Z4	1,19x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,05x10 <sup>-3</sup>	0,00014	4,30x10 <sup>-4</sup>	1	7,05x10 <sup>+7</sup>	0,13324	11,76	10700,2	7,84808
Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> w	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1,19x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,10x10 <sup>-4</sup>	8,80x10 <sup>-6</sup>	4,56x10 <sup>-5</sup>	1	3,65x10 <sup>+10</sup>	0,08042	7,44	14400,8	10,5622
Z2	1,19x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,16x10 <sup>-6</sup>	2,80x10 <sup>-6</sup>	4,86x10 <sup>-5</sup>	1	9,16x10 <sup>+9</sup>	0,02396	2,34	13582,0	9,96172
Z3	1,19x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,14x10 <sup>-6</sup>	4,90x10 <sup>-6</sup>	4,76x10 <sup>-5</sup>	1	1,73x10 <sup>+10</sup>	0,04280	4,10	13960,1	10,2390
Z4	1,19x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,14x10 <sup>-4</sup>	4,80x10 <sup>-6</sup>	4,76x10 <sup>-5</sup>	1	1,71x10 <sup>+10</sup>	0,04235	4,06	13953,1	10,2339

<sup>1</sup> ICP-AES ile Co<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9999. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisinin pH değeri 3,95 dir. <sup>3</sup> CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisinin başlangıç derişimi ICP-AES cihazında ölçülüp tabloda belirtilen değerdir.

**Tablo 4.13:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Mg<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00084	0,000155	4,22x10 <sup>-4</sup>	1	1,53x10 <sup>+8</sup>	0,1841	15,55	11158,5	8,1842
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00074	0,000252	3,74x10 <sup>-4</sup>	1	4,03x10 <sup>+8</sup>	0,3371	25,21	11732,4	8,6052
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00075	0,000255	3,73x10 <sup>-4</sup>	1	4,14x10 <sup>+8</sup>	0,3422	25,50	11748,4	8,6168
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00077	0,000235	3,83x10 <sup>-4</sup>	1	3,42x10 <sup>+8</sup>	0,3067	23,47	11635,6	8,5341
Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,19x10 <sup>-5</sup>	1,81X10 <sup>-5</sup>	4,10x10 <sup>-5</sup>	1	2,01x10 <sup>+11</sup>	0,2207	18,08	15410,4	11,3027
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,02x10 <sup>-5</sup>	1,98X10 <sup>-5</sup>	4,01x10 <sup>-5</sup>	1	2,39x10 <sup>+11</sup>	0,2464	19,77	15512,5	11,3776
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	7,69x10 <sup>-5</sup>	2,31X10 <sup>-5</sup>	3,85x10 <sup>-5</sup>	1	3,29x10 <sup>+11</sup>	0,2997	23,06	15702,9	11,5173
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	7,78x10 <sup>-5</sup>	2,22X10 <sup>-5</sup>	3,89x10 <sup>-5</sup>	1	3,02x10 <sup>+11</sup>	0,2846	22,15	15651,5	11,4795

<sup>1</sup> ICP-AES ile Mg<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9987. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M MgCl<sub>2</sub> çözeltisinin pH değeri 4,75 dir.

**Tablo 4.14:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Cd<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	3,68x10 <sup>-4</sup>	0,00063	1,84x10 <sup>-4</sup>	1	1,73x10 <sup>+10</sup>	1,71852	63,22	13957,5	10,2371
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	3,98x10 <sup>-4</sup>	0,00060	1,99x10 <sup>-4</sup>	1	1,21x10 <sup>+10</sup>	1,51535	60,24	13745,00	10,0813
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	3,94x10 <sup>-4</sup>	0,00061	1,97x10 <sup>-4</sup>	1	1,25x10 <sup>+10</sup>	1,53578	60,56	13767,30	10,0976
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	3,70x10 <sup>-4</sup>	0,00063	1,85x10 <sup>-4</sup>	1	1,68x10 <sup>+10</sup>	1,7009	62,98	13939,8	10,2242
<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,26x10 <sup>-5</sup>	4,70x10 <sup>-5</sup>	2,63x10 <sup>-5</sup>	1	3,08x10 <sup>+12</sup>	0,89948	47,35	17027,6	12,4889
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,20x10 <sup>-5</sup>	4,80x10 <sup>-5</sup>	2,60x10 <sup>-5</sup>	1	3,29x10 <sup>+12</sup>	0,92452	48,03	17067,1	12,5178
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,28x10 <sup>-5</sup>	4,70x10 <sup>-5</sup>	2,64x10 <sup>-5</sup>	1	3,04x10 <sup>+12</sup>	0,8944	47,21	17019,5	12,4829
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	7,31x10 <sup>-5</sup>	2,70x10 <sup>-5</sup>	3,66x10 <sup>-5</sup>	1	4,71x10 <sup>+11</sup>	0,36799	26,90	15915,3	11,6731

<sup>1</sup> ICP-AES ile Cd<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9999. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O çözeltisinin pH değeri 4,40 dır.

**Tablo 4.15:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Ni<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00810	0,00029	3,57x10 <sup>-4</sup>	1	3,73x10 <sup>+8</sup>	0,3523	26,05	11687,1	8,57190
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00084	0,00026	3,72x10 <sup>-4</sup>	1	2,86x10 <sup>+8</sup>	0,30343	23,28	11530,3	8,45689
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00087	0,00023	3,86x10 <sup>-4</sup>	1	2,23x10 <sup>+8</sup>	0,26175	20,75	11382,5	8,34851
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00890	0,00021	3,95x10 <sup>-4</sup>	1	1,89x10 <sup>+8</sup>	0,23596	19,09	11282,8	8,27539
Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000079	3,10x10 <sup>-5</sup>	3,47x10 <sup>-5</sup>	1	4,44x10 <sup>+11</sup>	0,38714	27,91	15880,5	11,6476
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000099	1,20x10 <sup>-5</sup>	4,43x10 <sup>-5</sup>	1	6,80x10 <sup>+10</sup>	0,11675	10,45	14769,1	10,8324
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000087	2,20x10 <sup>-5</sup>	3,89x10 <sup>-5</sup>	1	2,10x10 <sup>+11</sup>	0,25236	20,15	15437,3	11,3225
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000085	8,30x10 <sup>-5</sup>	2,50x10 <sup>-5</sup>	1	2,72x10 <sup>+11</sup>	0,29457	22,75	15590,4	11,4347

<sup>1</sup> ICP-AES ile Ni<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9990. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisinin pH değeri 4,60 dır.

**Tablo 4.16:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Mn<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>2+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., - ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>w</b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>2+</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1,38x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	8,90x10 <sup>-4</sup>	0,00049	2,57x10 <sup>-4</sup>	1	6,59x10 <sup>+8</sup>	0,54283	35,18	12024,2	8,81915
Z2	1,38x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,28x10 <sup>-4</sup>	0,00010	4,49x10 <sup>-4</sup>	1	2,70x10 <sup>+7</sup>	0,07936	7,35	10132,4	7,43164
Z3	1,38x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,30x10 <sup>-3</sup>	0,00008	4,60x10 <sup>-4</sup>	1	1,98x10 <sup>+7</sup>	0,06154	5,79	9948,1	7,29644
Z4	1,38x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	1,29x10 <sup>-3</sup>	0,00008	4,58x10 <sup>-4</sup>	1	2,08x10 <sup>+7</sup>	0,06421	6,03	9978,4	7,31865
<b>Crown Eter</b>	<b>[M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>w</b>	<b>[L<sub>0</sub>]</b>	<b>[M<sup>2+</sup>]<sub>w</sub></b>	<b>[MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub></b>	<b>L<sub>(Org)</sub></b>	<b>K<sub>D,L</sub></b>	<b>K<sub>Eks</sub></b>	<b>K<sub>D</sub></b>	<b>% Eks.</b>	<b>-ΔG</b>	<b>Log K<sub>Eks</sub></b>
Z1	1,38x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,13x10 <sup>-5</sup>	1,90x10 <sup>-5</sup>	4,07x10 <sup>-5</sup>	1	2,14x10 <sup>+11</sup>	0,22998	18,70	15448,0	11,3303
Z2	1,38x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,38x10 <sup>-4</sup>	0	-	1	0	-	0	-	0
Z3	1,38x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,38x10 <sup>-4</sup>	0	-	1	0	-	0	-	0
Z4	1,38x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,38x10 <sup>-4</sup>	0	0	1	0	-	0	-	0

<sup>1</sup> ICP-AES ile Mn<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9998. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O çözeltisinin pH değeri 4,57 dir. <sup>3</sup> MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O çözeltisinin başlangıç derişimi ICP-AES cihazında ölçülüp tabloda belirtilen değerdir.

**Tablo 4.17:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Cu<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+2</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., - ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1X10 <sup>-3</sup>	0,000213	0,00079	1,60x10 <sup>-4</sup>	1	1,92x10 <sup>+11</sup>	3,6970	78,71	15382,5	11,2823
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1X10 <sup>-3</sup>	0,000107	0,00089	5,37x10 <sup>-5</sup>	1	3,37x10 <sup>+12</sup>	8,3196	89,27	17079,9	12,5273
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1X10 <sup>-3</sup>	0,000214	0,00079	1,07x10 <sup>-4</sup>	1	8,69x10 <sup>+11</sup>	3,6838	78,65	15375,4	11,2771
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1X10 <sup>-3</sup>	8,78x10 <sup>-5</sup>	0,00091	4,39x10 <sup>-5</sup>	1	7,66x10 <sup>+12</sup>	10,3895	91,21	17079,9	12,5273
Crown Eter	[M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+2</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,99x10 <sup>-5</sup>	4,7x10 <sup>-7</sup>	4,98x10 <sup>-5</sup>	1	2,39x10 <sup>+9</sup>	0,0047	0,47	12787,9	9,3793
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1X10 <sup>-4</sup>	9,23x10 <sup>-5</sup>	7,7x10 <sup>-6</sup>	4,62x10 <sup>-5</sup>	1	5,29x10 <sup>+10</sup>	0,0832	7,68	14620,1	10,7231
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,28x10 <sup>-5</sup>	7,2x10 <sup>-6</sup>	4,64x10 <sup>-5</sup>	1	4,87x10 <sup>+10</sup>	0,0778	7,22	14572,1	10,6879
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000106	0	0	1	0	-	0	-	0

<sup>1</sup> ICP-AES ile Cu<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9994. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O çözeltisinin pH değeri 4,10 dur.



**Tablo 4.18:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile K<sup>+</sup> nın ekstraksiyonları için [M<sup>+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

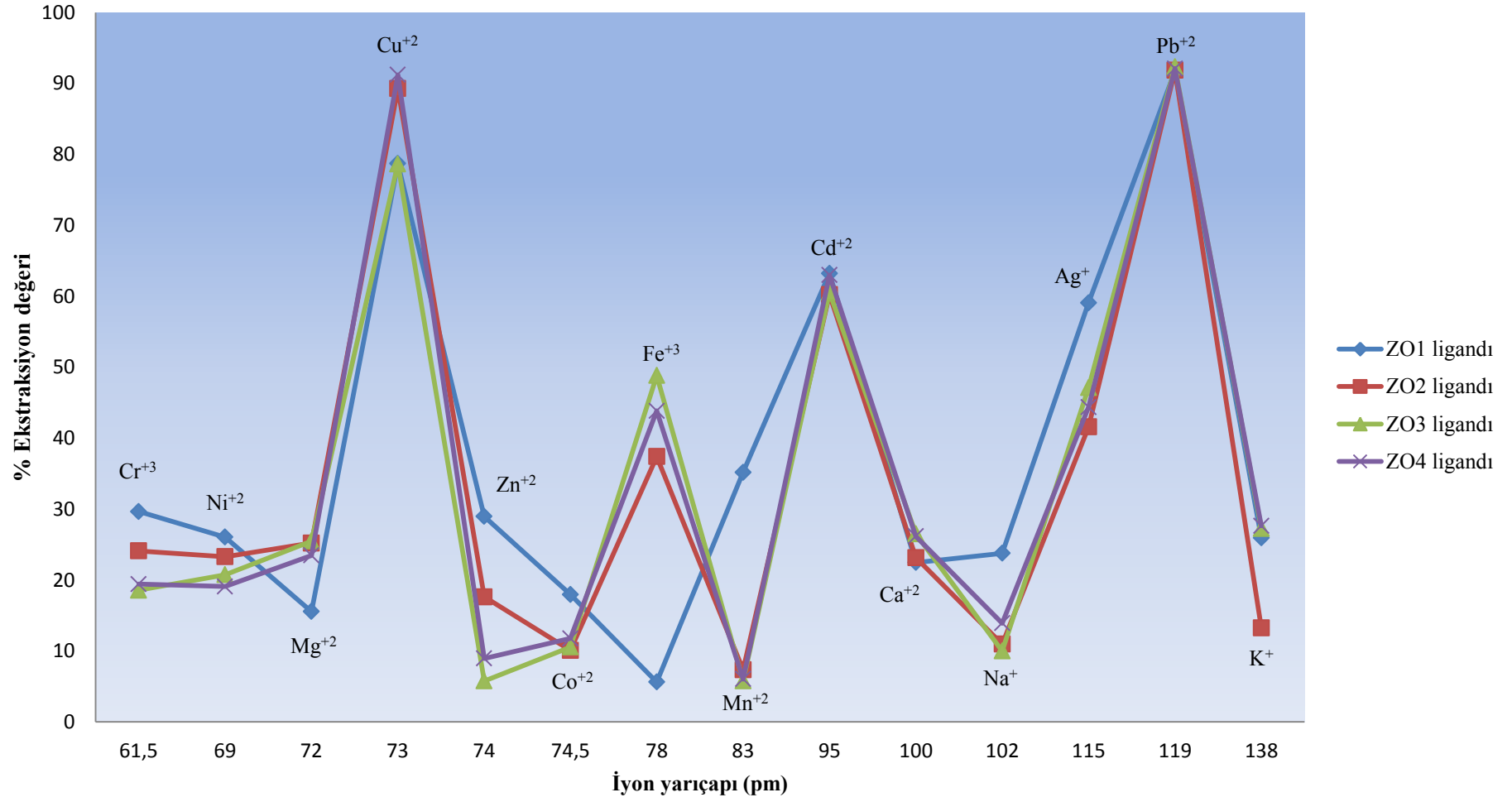
Crown Eter	[M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00074	0,00026	3,70x10 <sup>-4</sup>	1	4,32x10 <sup>+8</sup>	0,3506	25,96	11773,7	8,6354
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00087	0,00013	4,34x10 <sup>-4</sup>	1	1,17x10 <sup>+8</sup>	0,1530	13,27	11001,6	8,0692
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00073	0,00027	3,64x10 <sup>-4</sup>	1	4,87x10 <sup>+8</sup>	0,3749	27,27	11845,1	8,6878
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00072	0,00028	3,62x10 <sup>-4</sup>	1	5,04x10 <sup>+8</sup>	0,3820	27,64	11865,2	8,7025
Crown Eter	[M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks</sub>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,00013	0	0	1	0	-	0	-	0
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,29x10 <sup>-5</sup>	7,03x10 <sup>-6</sup>	4,65x10 <sup>-5</sup>	1	4,70x10 <sup>+10</sup>	0,0756	7,03	14551,7	10,6725
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,00014	0	0	1	0	-	0	-	0
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,00013	0	0	1	0	-	0	-	0

<sup>1</sup> AES ile K<sup>+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9917. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M KCl çözeltisinin pH değeri 3,95 dir.

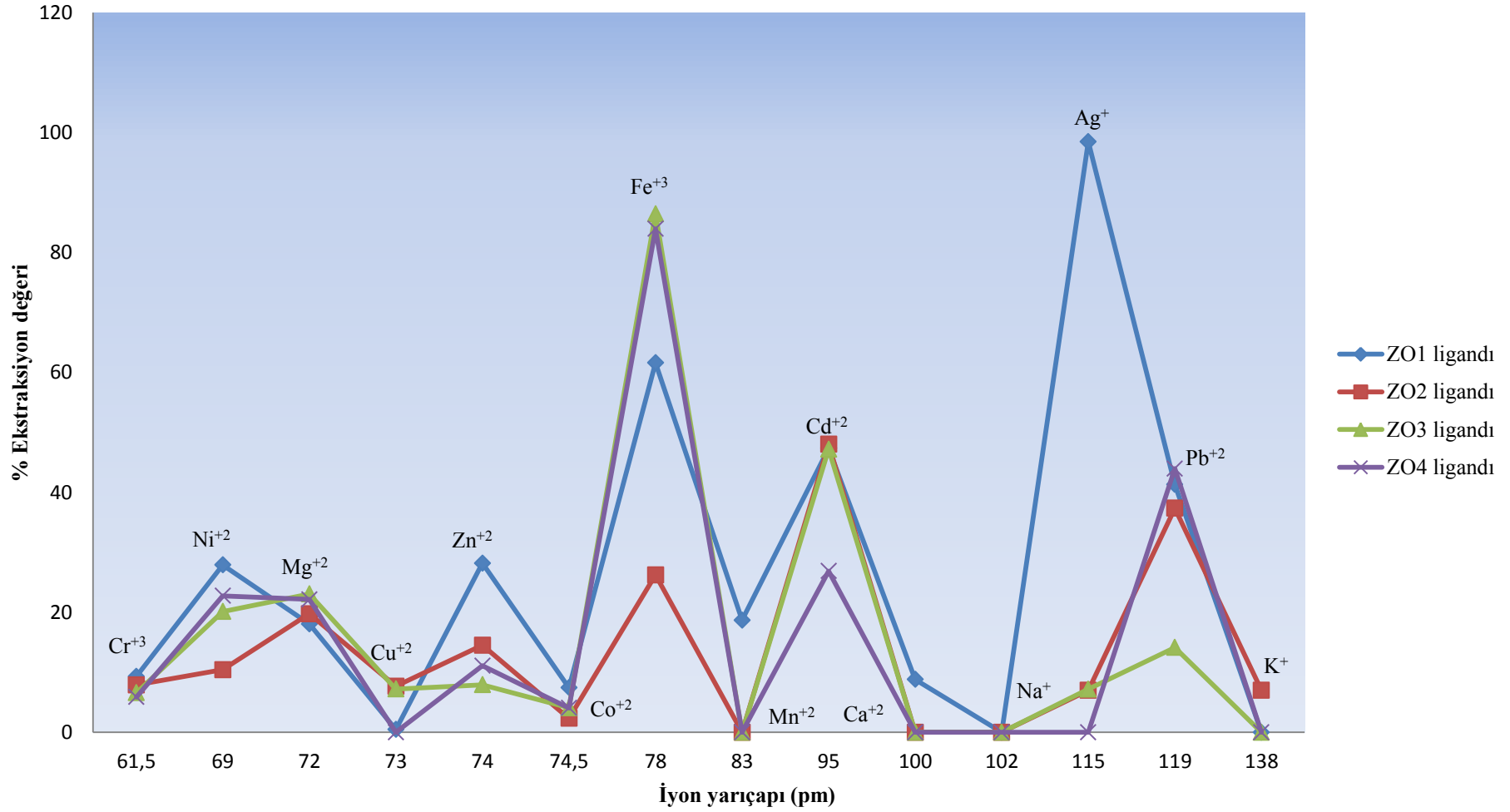
**Tablo 4.19:** 25 °C'de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterler ile Na<sup>+</sup> nın ekstraksiyonları için [M<sup>+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>Eks.</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks., -ΔG ve Log K<sub>Eks.</sub> değerleri.

Crown Eter	[M <sup>+</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks.</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks.</sub>
Z1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00076	0,000238	3,81x10 <sup>-4</sup>	1	3,52x10 <sup>+8</sup>	0,3119	23,78	11653,0	8,5469
Z2	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00089	0,000110	4,45x10 <sup>-4</sup>	1	8,72x10 <sup>+7</sup>	0,1231	10,96	10826,1	7,9404
Z3	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00090	0,000100	4,50x10 <sup>-4</sup>	1	7,62x10 <sup>+7</sup>	0,1111	10,00	10746,0	7,8820
Z4	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	0,00086	0,000139	4,30x10 <sup>-4</sup>	1	1,27x10 <sup>+8</sup>	0,1617	13,92	11047,8	8,1030
Crown Eter	[M <sup>+</sup> ] <sub>0</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub>	[MLA] <sub>Org</sub>	L <sub>(Org)</sub>	K <sub>D,L</sub>	K <sub>Eks.</sub>	K <sub>D</sub>	% Eks.	-ΔG	Log K <sub>Eks.</sub>
Z1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000142	0	0	1	0	-	0	-	0
Z2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000152	0	0	1	0	-	0	-	0
Z3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000149	0	0	1	0	-	0	-	0
Z4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0,000152	0	0	1	0	-	0	-	0

<sup>1</sup> AES ile Na<sup>+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9952. <sup>2</sup> 10<sup>-2</sup> M NaCl çözeltisinin pH değeri 4,90 dir.



Şekil 4.30: Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandlarının  $10^{-3}M$ 'daki hacimce 1:1 orandaki ekstraksiyon yüzdeleri.



Şekil 4.31: Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandlarının  $10^{-4}M$ 'daki hacimce 1:1 orandaki ekstraksiyon yüzdeleri.

### **4.3 Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu (Yarışmalı) Sonunda Elde Edilen Seçimlilik Faktörü Çizelgeleri**

**Tablo 4.20:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S<sub>f</sub>).

	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	8,1119	2,2493	2,5994	1,0211	5,9834	3,3046	0,0684	3,3787	0,4687	2,0870	4,9303	0,0767	12,4161
Zn <sup>2+</sup>	0,1233	-	0,2772	0,3204	0,1258	0,7376	0,4074	0,0084	0,4165	0,0577	0,2572	0,6078	0,0094	1,5306
Ca <sup>2+</sup>	0,4445	3,6064	-	1,1557	0,4539	2,6601	1,4691	0,0304	1,5021	0,2083	0,9279	2,1919	0,0341	5,5200
Mg <sup>2+</sup>	0,3847	3,1207	0,8653	-	0,3928	2,3018	1,2713	0,0263	1,2998	0,1803	0,6315	72,090	0,0295	4,7765
Fe <sup>3+</sup>	0,9793	7,9443	2,2028	2,5457	-	5,8598	3,2364	0,0670	3,3090	0,4590	2,0439	4,8285	0,0751	12,1590
Co <sup>2+</sup>	0,1671	1,3557	0,3759	0,4344	0,1707	-	0,5523	0,0114	0,5647	0,0783	0,3488	0,8240	0,0128	2,0750
Cr <sup>3+</sup>	0,3026	2,4547	0,6807	0,7866	0,3089	1,8106	-	0,0207	1,0224	0,1418	0,6315	1,4919	0,0232	3,7572
Pb <sup>2+</sup>	14,621	118,6101	32,8886	38,0078	14,9301	87,4887	48,3192	-	49,4024	6,8534	∞	∞	1,1219	181,544
Ni <sup>2+</sup>	0,2960	2,4009	0,6657	0,7694	0,3022	1,7709	0,9781	0,0202	-	0,1387	0,6177	1,4592	0,0227	3,6748
Cd <sup>2+</sup>	2,1334	17,3066	4,7988	5,5458	2,1785	12,7656	7,0503	0,1459	7,2084	-	4,4526	10,5188	0,1637	26,4890
K <sup>+</sup>	0,4792	3,8869	1,0778	1,2455	0,4892	2,8670	1,5834	0,0328	1,6190	0,2245	-	2,3624	0,0367	5,9492
Na <sup>+</sup>	0,2028	1,6453	0,4562	0,5272	0,2071	1,2136	0,6703	0,0138	0,6852	0,0950	0,4233	-	0,0155	2,5183
Cu <sup>2+</sup>	13,031	105,7132	29,3124	33,8751	13,3067	77,9758	43,0652	0,8912	44,0307	6,1082	27,197	64,2517	-	161,8050
Mn <sup>2+</sup>	0,0805	0,6533	0,1812	0,2094	0,0822	0,4819	0,2662	0,0055	0,2721	0,0377	0,1680	0,3971	0,0061	-

<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-3</sup> M dir.

**Tablo 4.21:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S<sub>f</sub>).

	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	3,5419	4,9799	7,8425	24,1927	6,5901	3,4262	0,1303	4,0982	0,8401	4,1181	4,6291	0,3905	2,6598
Zn <sup>2+</sup>	0,2823	-	1,4059	2,2142	6,8302	1,8606	0,9673	0,0368	1,1571	0,2372	1,1626	1,3069	0,1103	0,7509
Ca <sup>2+</sup>	0,2008	0,7113	-	1,5749	4,8581	1,3233	0,6880	0,0261	0,8229	0,1687	0,8270	0,9295	0,0784	0,5341
Mg <sup>2+</sup>	0,1275	0,4516	0,6349	-	3,0848	0,8403	0,4369	0,0166	0,5225	0,1071	1,2019	35,5043	0,0498	0,3391
Fe <sup>3+</sup>	0,0413	0,1464	0,2058	0,3241	-	0,2724	0,1416	0,0053	0,1694	0,0347	0,1702	0,1913	0,0161	0,1099
Co <sup>2+</sup>	0,1517	0,5374	0,7556	1,1901	3,6710	-	0,5199	0,0197	0,6218	0,1274	0,6249	0,7024	0,0592	0,4036
Cr <sup>3+</sup>	0,2918	1,0337	1,4535	2,2890	7,0610	1,9234	-	0,0380	1,1961	0,2452	1,2019	1,3511	0,1139	0,7763
Pb <sup>2+</sup>	7,6698	27,1663	38,1947	60,1510	185,553	50,5445	26,2786	-	31,4328	6,4438	∞	∞	2,9953	20,4000
Ni <sup>2+</sup>	0,2440	0,8642	1,2151	1,9136	5,9032	1,6080	0,8360	0,0318	-	0,2050	1,0048	1,1295	0,0953	0,6490
Cd <sup>2+</sup>	1,1902	4,2158	5,9273	9,3347	28,7956	7,8439	4,0781	0,1551	4,8780	-	4,9017	5,5098	0,4648	3,1658
K <sup>+</sup>	0,2428	0,8601	1,2093	1,9044	5,8746	1,6002	0,8319	0,0316	0,9951	0,2040	-	1,1241	0,0948	0,6458
Na <sup>+</sup>	0,2160	0,7651	1,0758	1,6941	5,2262	1,4236	0,7401	0,0281	0,8853	0,1815	0,8896	-	0,0843	0,5745
Cu <sup>2+</sup>	2,5605	9,0694	12,7514	20,0814	61,9471	16,8743	8,7731	0,3339	10,4938	2,1512	10,545	11,8531	-	6,8106
Mn <sup>2+</sup>	0,3759	1,3316	1,8723	2,9485	9,0957	2,4777	1,2881	0,0490	1,5408	0,3158	1,5482	1,7404	0,1468	-

<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-3</sup> M dir.

**Tablo 4.22:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S<sub>f</sub>).

	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	3,3271	2,3639	2,1121	1,1910	6,3458	2,2411	6,3514	2,3467	0,4699	4,6536	5,7840	0,0855	9,0127
Zn <sup>2+</sup>	0,3006	-	0,7105	0,6348	0,3580	1,9073	0,6736	1,9090	0,7053	0,1412	1,3987	1,7384	0,0257	2,7088
Ca <sup>2+</sup>	0,4230	1,4075	-	0,8935	0,5038	2,6845	0,9480	2,6868	0,9927	0,1988	1,9686	2,4468	0,0362	3,8127
Mg <sup>2+</sup>	0,4735	1,5752	1,1191	-	0,5639	3,0045	1,0610	3,0071	1,1111	0,2224	2,0765	0,9106	0,0405	4,2670
Fe <sup>3+</sup>	0,8396	2,7935	1,9847	1,7733	-	5,3279	1,8816	5,3327	1,9703	0,3945	3,9071	4,8562	0,0719	7,5670
Co <sup>2+</sup>	0,1576	0,5243	0,3725	0,3328	0,1876	-	0,3531	1,0009	0,3698	0,0740	0,7333	0,9115	0,0134	1,4203
Cr <sup>3+</sup>	0,4462	1,4846	1,0548	0,9425	0,5314	2,8316	-	2,8341	1,0471	0,2096	2,0765	2,5808	0,0381	4,0215
Pb <sup>2+</sup>	0,1574	0,5238	0,3722	0,3325	0,1875	0,9991	0,3528	-	0,3695	0,0740	∞	∞	0,0135	1,4189
Ni <sup>2+</sup>	0,4261	1,4178	1,0073	0,9000	0,5075	2,7041	0,9550	2,7065	-	0,2002	1,9830	2,4646	0,0364	3,8405
Cd <sup>2+</sup>	2,1282	7,0808	5,0309	4,4951	2,5348	13,5053	4,7696	13,5173	4,9944	-	9,9039	12,3110	0,1821	19,181
K <sup>+</sup>	0,2148	0,7150	0,5079	0,4539	0,2559	1,3636	0,4815	1,3648	0,5042	0,1009	-	1,2428	0,0183	1,9367
Na <sup>+</sup>	0,1729	0,5752	0,4087	0,3652	0,2059	1,0971	0,3874	1,0981	0,4057	0,0812	0,8046	-	0,0148	1,5582
Cu <sup>2+</sup>	11,6848	38,8766	27,6215	24,6800	13,9170	74,1497	26,187	74,2158	27,4212	5,4904	54,3765	67,5841	-	105,3113
Mn <sup>2+</sup>	0,11095	0,3692	0,2622	0,2343	0,1322	0,7041	0,2486	0,7047	0,26038	0,0521	0,5163	0,6417	0,0095	-

<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-3</sup> M dir.



**Tablo 4.23:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S<sub>f</sub>).

	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	14,5318	2,4690	2,6032	0,9331	7,5472	3,9060	0,0740	3,4032	0,5800	2,3761	8,0180	0,2419	14,475
Zn <sup>2+</sup>	0,0688	-	0,1699	0,1791	0,0642	0,5194	0,2688	0,0050	0,2342	0,0399	0,1635	0,5518	0,0166	0,9961
Ca <sup>2+</sup>	0,4050	5,8858	-	1,0544	0,3779	3,0568	1,5820	0,0300	1,3784	0,2349	0,9623	3,2475	0,0979	5,8629
Mg <sup>2+</sup>	0,3842	5,5823	0,9484	-	0,3584	2,8992	1,5004	0,0284	1,3074	0,2228	0,6083	108,4491	0,0929	5,5606
Fe <sup>3+</sup>	1,0717	15,5737	2,6459	2,7898	-	8,0883	4,1860	0,0792	3,6473	0,6216	2,5464	8,5929	0,2591	15,5130
Co <sup>2+</sup>	0,1325	1,9254	0,3271	0,3449	0,1236	-	0,5175	0,0098	0,4509	0,0769	0,3148	1,0623	0,0320	1,9179
Cr <sup>3+</sup>	0,2560	3,7204	0,6321	0,6664	0,2388	1,9322	-	0,0190	0,8712	0,1485	0,6083	2,0527	0,0619	3,7058
Pb <sup>2+</sup>	13,525	196,5530	33,3944	35,2095	12,6208	102,0816	52,8312	-	46,0312	7,8453	∞	∞	3,2707	195,7864
Ni <sup>2+</sup>	0,2938	4,2699	0,7255	0,7649	0,2742	2,2176	1,1477	0,0217	-	0,1704	0,6981	2,3559	0,0711	4,2533
Cd <sup>2+</sup>	1,7240	25,0535	4,2566	4,4880	1,6087	13,0118	6,7341	0,1275	5,8674	-	4,0965	13,8234	0,4169	24,9558
K <sup>+</sup>	0,4209	6,11583	1,0390	1,0956	0,3920	3,1763	1,6438	0,0311	1,4322	0,2441	-	3,3744	0,1017	6,0919
Na <sup>+</sup>	0,1247	1,8124	0,3079	0,3246	0,1163	0,9412	0,4871	0,0092	0,4244	0,0723	0,2963	-	0,0302	1,8053
Cu <sup>2+</sup>	4,1353	60,0946	10,2100	10,7650	3,8587	31,2107	16,1527	0,3057	14,0737	2,3987	9,8261	33,1575	-	59,8602
Mn <sup>2+</sup>	0,0690	1,0039	0,1705	0,1798	0,0644	0,5213	0,2698	0,0051	0,2351	0,0400	0,1641	0,5539	0,0167	-

<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-3</sup> M dir.

**Tablo 4.24:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S<sub>f</sub>).

	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	∞	∞	∞	∞
Zn <sup>2+</sup>	∞	-	∞	0,4388	0,0238	2,9487	1,9917	0,1591	0,4239	0,3393	∞	∞	∞	∞
Ca <sup>2+</sup>	∞	0	-	0	0	0	0	0	0	0	∞	∞	∞	∞
Mg <sup>2+</sup>	∞	2,2789	∞	-	0,0543	6,72018	4,5390	0,3627	0,9662	0,7733	∞	∞	∞	∞
Fe <sup>3+</sup>	∞	41,9018	∞	18,3861	-	123,558	83,4561	6,6686	17,764	14,2190	∞	∞	∞	∞
Co <sup>2+</sup>	∞	0,3391	∞	0,1488	0,0081	-	0,67543	0,0539	0,1437	0,1150	∞	∞	∞	∞
Cr <sup>3+</sup>	∞	0,5020	∞	0,2203	0,0119	1,4805	-	0,0799	0,2129	0,1703	∞	∞	∞	∞
Pb <sup>2+</sup>	∞	6,2834	∞	2,7571	0,1496	18,5282	12,5147	-	2,6637	2,1323	∞	∞	∞	∞
Ni <sup>2+</sup>	∞	2,3588	∞	1,0350	0,0563	6,9556	4,6980	0,3754	-	0,8004	∞	∞	∞	∞
Cd <sup>2+</sup>	∞	2,9468	∞	1,2930	0,0703	8,6895	5,8692	0,4689	1,2492	-	∞	∞	∞	∞
K <sup>+</sup>	∞	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	-	∞	∞	∞
Na <sup>+</sup>	∞	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	∞	-	∞	∞
Cu <sup>2+</sup>	∞	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	∞	∞	-	∞
Mn <sup>2+</sup>	∞	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	∞	∞	∞	-

<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-4</sup> M dir.

**Tablo 4.25:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (S<sub>F</sub>).

	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	163,951	664,832	291,688	40,1167	799,9963	624,400	91,4492	166,285	71,576	∞	∞	13696,9	279,918
Zn <sup>2+</sup>	0,0061	-	4,0550	1,7791	0,2446	4,8794	3,8084	0,5577	1,0142	0,4365	∞	∞	83,5425	1,7073
Ca <sup>2+</sup>	0,0015	0,2466	-	0,4387	0,0603	1,2033	0,9391	0,1376	0,2501	0,1076	∞	∞	20,6021	0,4210
Mg <sup>2+</sup>	0,0034	0,5621	2,2793	-	0,1375	2,7426	2,1406	0,3135	0,5701	0,2453	∞	∞	46,9574	0,9596
Fe <sup>3+</sup>	0,0249	4,0869	16,5724	7,2710	-	19,9417	15,5646	2,2796	4,1450	1,7842	∞	∞	341,428	6,9776
Co <sup>2+</sup>	0,0013	0,2049	0,8310	0,3646	0,0501	-	0,7805	0,1143	0,2079	0,0895	∞	∞	17,1213	0,3499
Cr <sup>3+</sup>	0,0016	0,2626	1,0648	0,4671	0,0642	1,2812	-	0,1465	0,2663	0,1146	∞	∞	21,9362	0,4483
Pb <sup>2+</sup>	0,0109	1,7928	7,7000	3,1896	0,4387	8,7479	6,8278	-	1,8183	0,7826	∞	∞	149,777	3,0609
Ni <sup>2+</sup>	0,0060	0,9859	3,9981	1,7541	0,2413	4,8110	3,7550	0,5500	-	0,4304	∞	∞	82,3702	1,6833
Cd <sup>2+</sup>	0,0140	2,2905	9,2884	4,0752	0,5605	11,1768	8,7235	1,2776	2,3232	-	∞	∞	191,362	3,9108
K <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	∞	0	0
Na <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	∞	-	0	0
Cu <sup>2+</sup>	7,3008	0,0119	0,0485	0,0213	0,0029	0,0584	0,0455	0,0067	0,0121	0,0052	∞	∞	-	0,0204
Mn <sup>2+</sup>	0,0035	0,5857	2,3751	1,0420	0,1433	2,8580	2,2306	0,3267	0,5940	0,2557	∞	∞	48,9319	-

<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-4</sup> M dir.

**Tablo 4.26:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (S<sub>f</sub>).

	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	0,4441	∞	0,3063	0,2121	3,1498	0,8798	0,1265	0,6464	0,0816	0,9982	0,2419	0,9071	∞
Zn <sup>2+</sup>	2,2516	-	∞	0,6896	0,4776	7,0922	1,9810	0,2850	1,4555	0,1838	2,2477	0,5448	2,0424	∞
Ca <sup>2+</sup>	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	∞
Mg <sup>2+</sup>	3,2649	1,4500	∞	-	0,6925	10,2838	2,8724	0,4132	2,1105	0,2665	1,1346	1,9118	2,9615	∞
Fe <sup>3+</sup>	4,7143	2,0940	∞	1,4440	-	14,8493	4,1477	0,5966	3,0475	0,3848	4,7062	1,1407	4,2763	∞
Co <sup>2+</sup>	0,3175	0,1410	∞	0,0972	0,0673	-	0,2793	0,0401	0,2052	0,0259	0,3169	0,0768	0,2879	∞
Cr <sup>3+</sup>	1,1366	0,5048	∞	0,3481	0,2411	3,5801	-	0,1438	0,7347	0,0927	1,1347	0,2750	1,0310	∞
Pb <sup>2+</sup>	7,9012	3,5091	∞	2,4200	1,6759	24,8873	6,9515	-	5,1075	0,6450	∞	∞	7,1671	∞
Ni <sup>2+</sup>	1,5470	0,6870	∞	0,4738	0,3281	4,8727	1,3610	0,1958	-	0,1262	1,5443	0,3743	1,4033	∞
Cd <sup>2+</sup>	12,2500	5,4404	∞	3,7520	2,5984	38,5851	10,778	1,5503	7,9186	-	12,228	2,9641	11,111	∞
K <sup>+</sup>	1,0017	0,4448	∞	0,3068	0,2124	3,1552	0,8813	0,1267	0,6475	0,0817	-	0,2423	0,9087	∞
Na <sup>+</sup>	4,1327	1,8354	∞	1,2658	0,8766	13,0175	3,6360	0,5230	2,6715	0,3373	4,1256	-	3,7488	∞
Cu <sup>2+</sup>	1,1024	0,4896	∞	0,3376	0,2338	3,4724	0,9699	0,1395	0,7126	0,9000	1,1005	0,2668	-	∞
Mn <sup>2+</sup>	0	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-

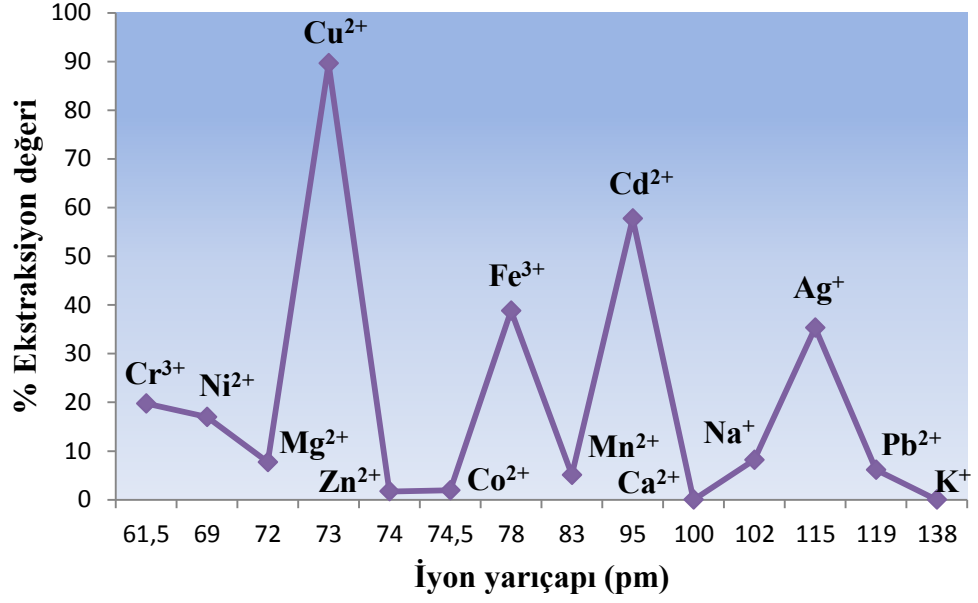
<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-4</sup> M dır.

**Tablo 4.27:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (S<sub>f</sub>).

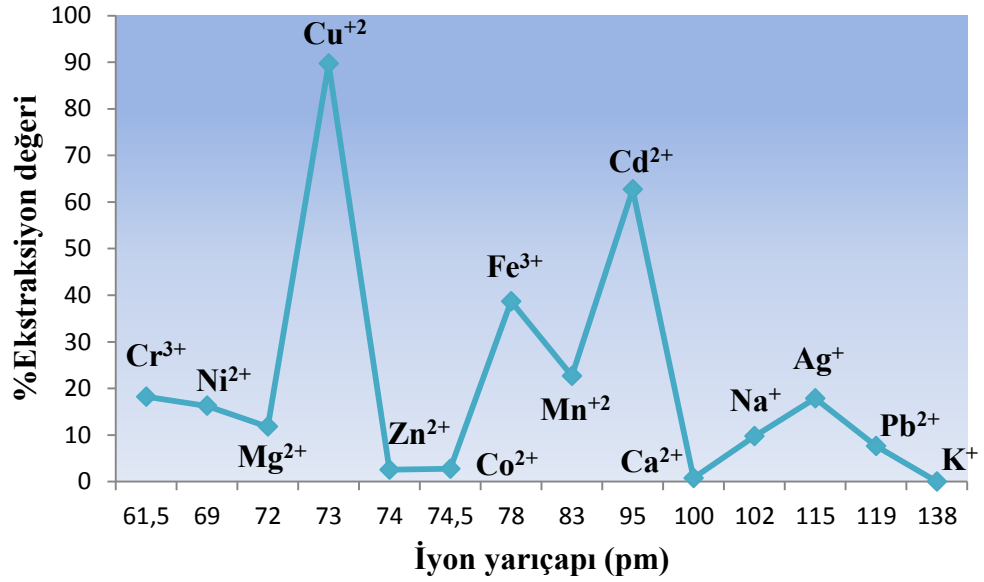
	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	0,9004	∞	0,2616	0,0121	1,8135	1,0967	0,4712	0,3076	0,0867	∞	∞	0,9976	∞
Zn <sup>2+</sup>	1,1106	-	∞	0,2905	0,0135	2,0142	1,2181	0,5234	0,3416	0,0963	∞	∞	1,1081	∞
Ca <sup>2+</sup>	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	∞	∞	0	∞
Mg <sup>2+</sup>	3,8224	3,4416	∞	-	0,0465	6,9322	4,1925	1,8015	1,1757	0,3317	∞	∞	3,8136	∞
Fe <sup>3+</sup>	82,158	73,9720	∞	21,4935	-	148,998	90,1106	38,720	25,2700	7,1300	∞	∞	81,9682	∞
Co <sup>2+</sup>	0,5514	0,4964	∞	0,1443	0,0067	-	0,6048	0,2598	0,1696	0,0479	∞	∞	0,5501	∞
Cr <sup>3+</sup>	0,9117	0,8209	∞	0,2385	0,0111	1,6535	-	0,4297	0,2804	0,0791	∞	∞	0,9096	∞
Pb <sup>2+</sup>	2,1219	1,9104	∞	0,5551	0,0258	3,8481	2,3272	-	0,6526	0,1841	∞	∞	2,1169	∞
Ni <sup>2+</sup>	3,2512	2,9272	∞	0,8506	0,0396	5,8962	3,5659	1,5322	-	0,2822	∞	∞	3,2437	∞
Cd <sup>2+</sup>	11,522	10,3746	∞	3,0145	0,1403	20,8972	12,6381	5,4305	3,5441	-	∞	∞	11,4961	∞
K <sup>+</sup>	0	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	-	∞	0	∞
Na <sup>+</sup>	0	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	∞	-	0	∞
Cu <sup>2+</sup>	1,0023	0,9024	∞	0,2622	0,0122	1,8178	1,0993	0,4724	0,3082	0,0869	∞	∞	-	∞
Mn <sup>2+</sup>	0	0	∞	0	0	0	0	0	0	0	∞	∞	0	-

<sup>1</sup> Çözeltilerin derişimleri 10<sup>-4</sup> M dir.

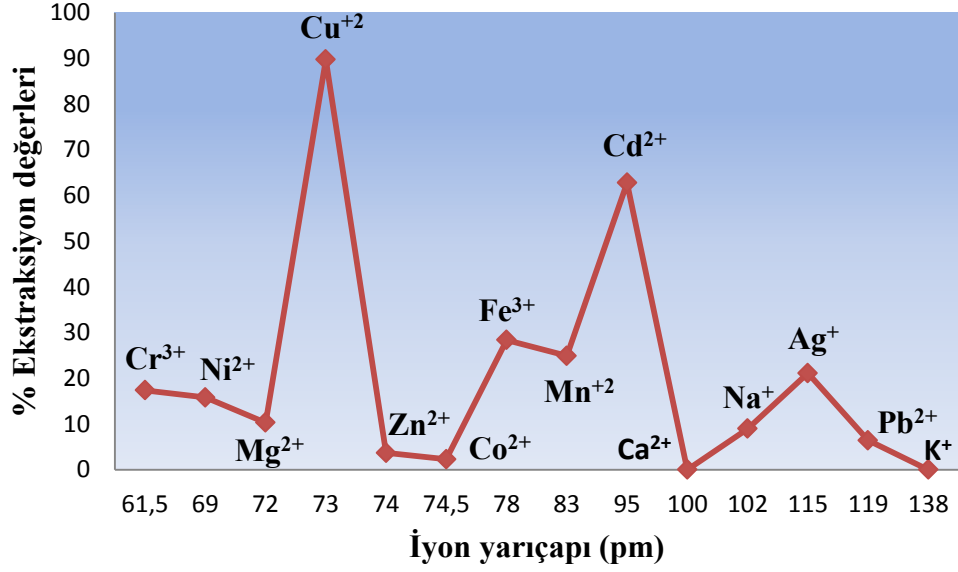
#### **4.4 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen % Ekstraksiyon Grafikleri**



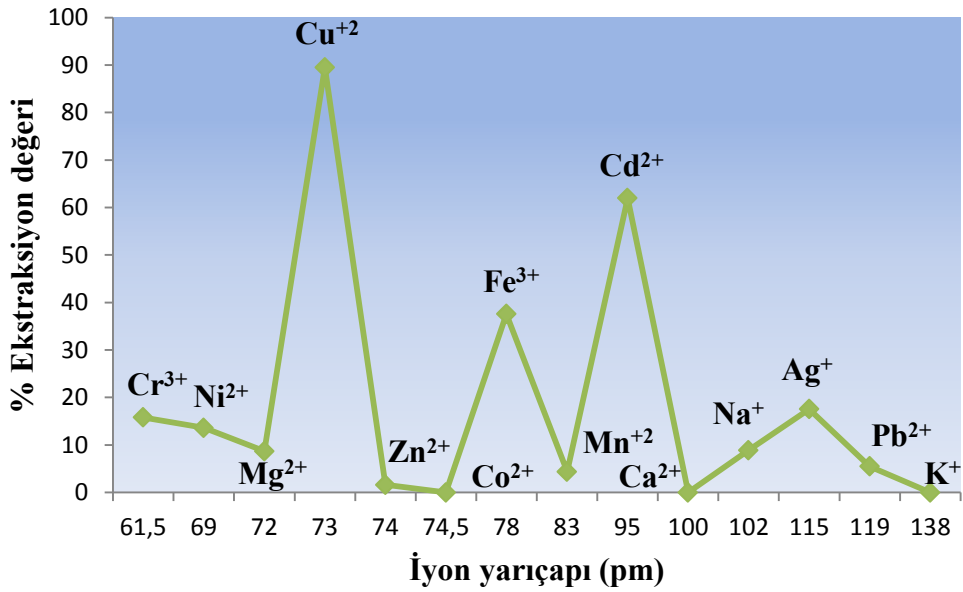
Şekil 4.32: 25 °C'de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-3</sup>M).



Şekil 4.33: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-3</sup>M).

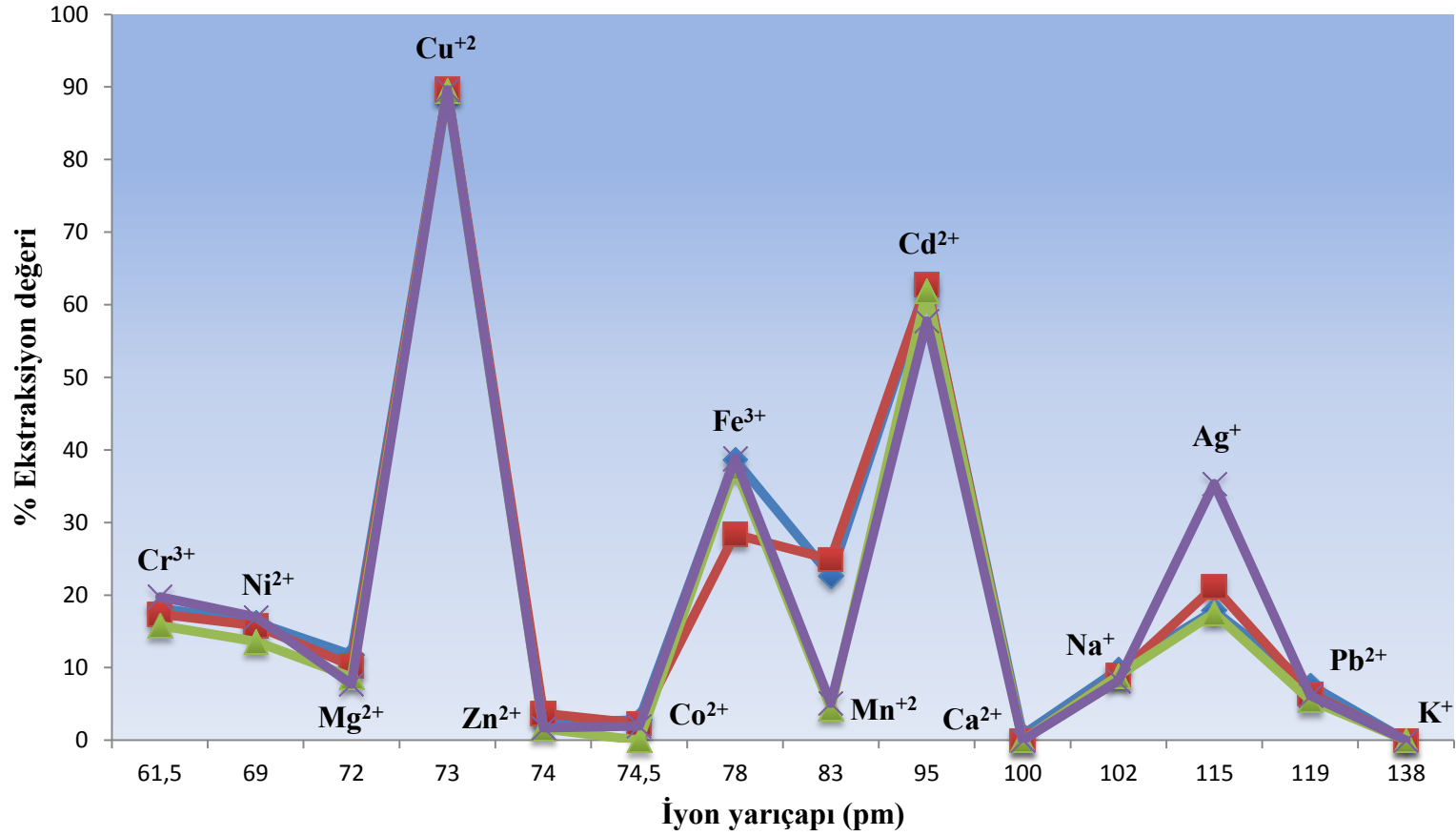


Şekil 4.34: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-3</sup>M).

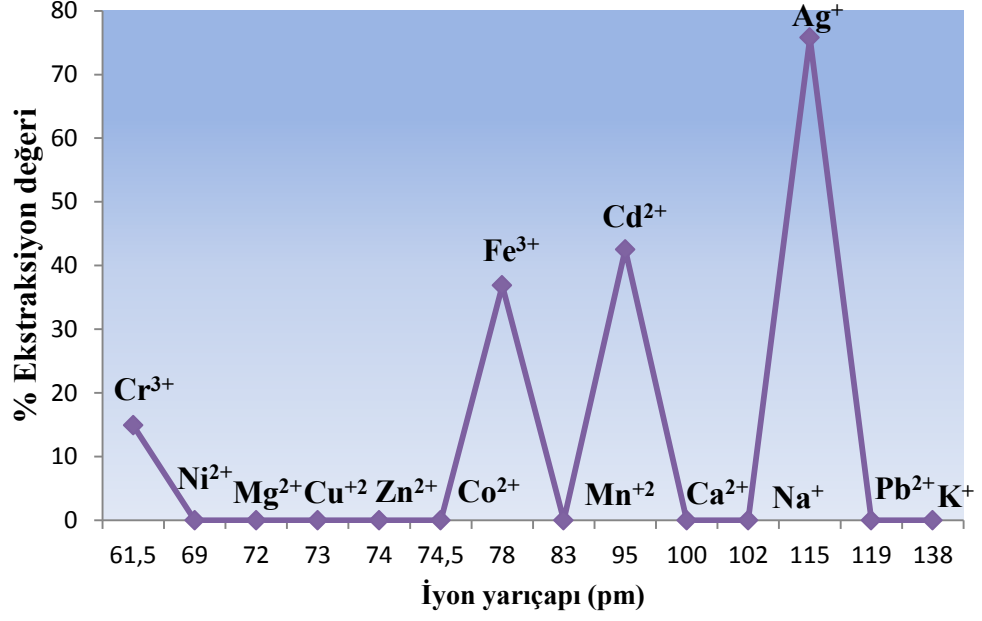


Şekil 4.35: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-3</sup>M).

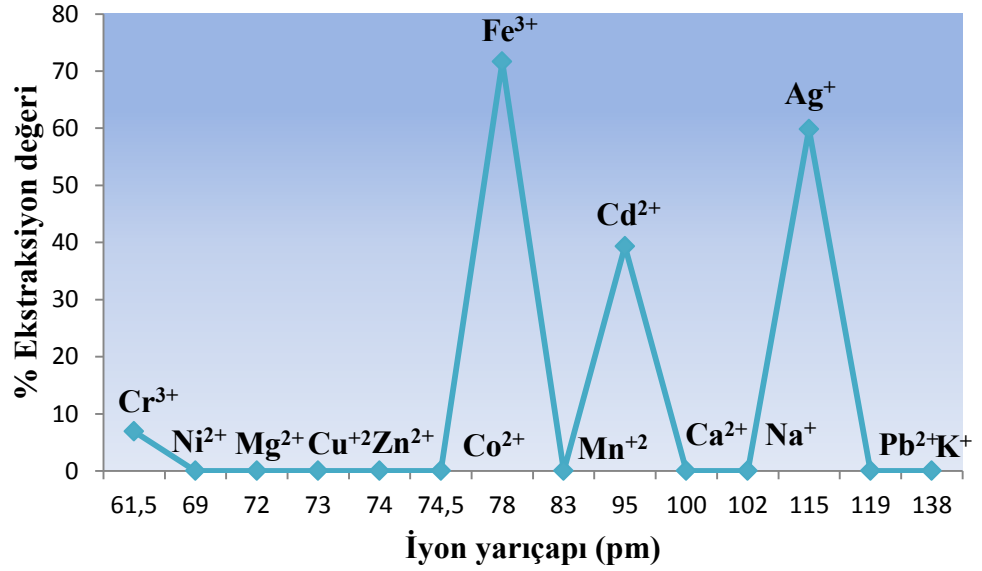




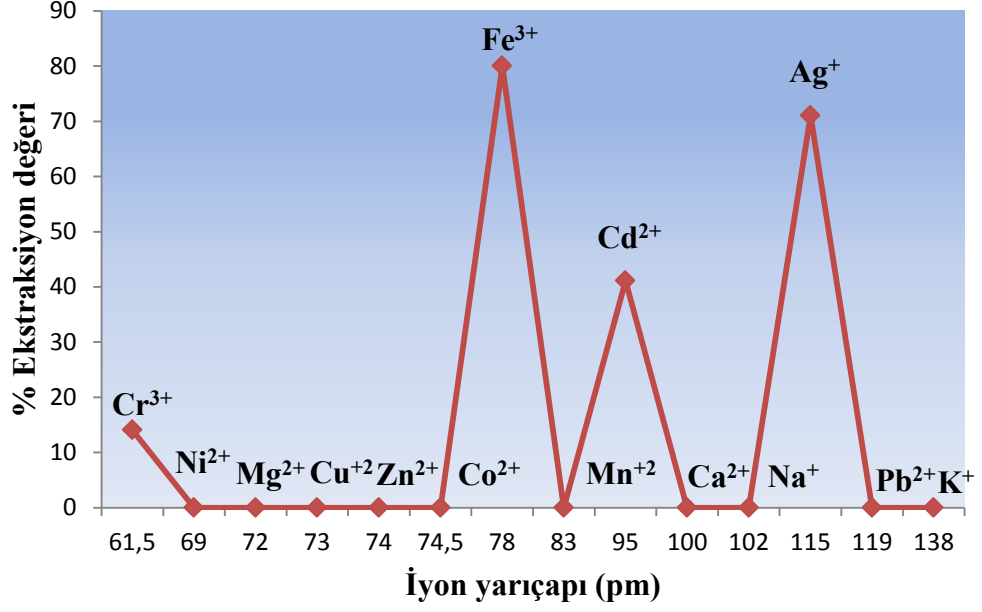
**Şekil 4.36:** 25 °C de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterlerinin Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonlarına karşı yarışmalı % ekstraksiyon değişimlerinin iyon yarıçaplarına karşı grafiği (10<sup>-3</sup>M).



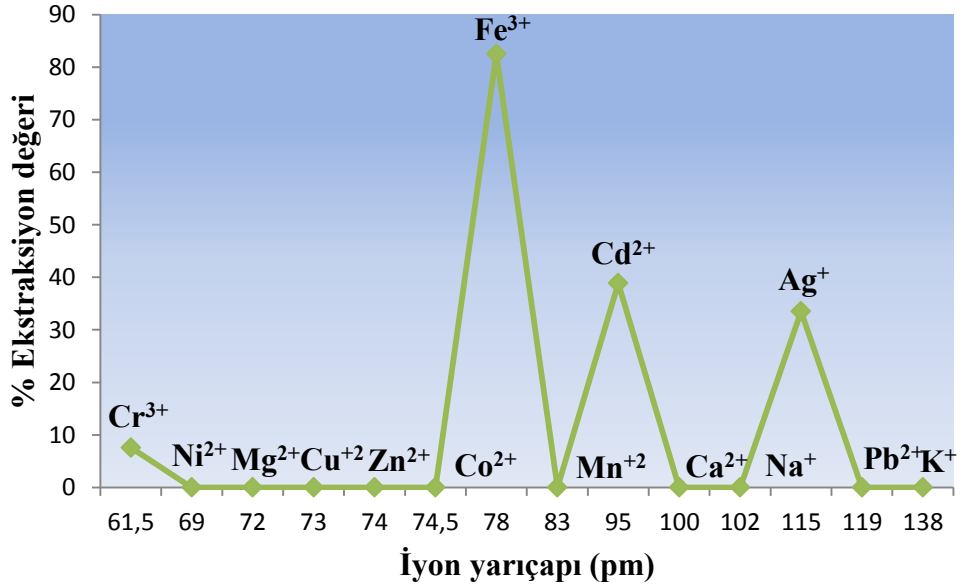
**Şekil 4.37:** 25 °C’de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-4</sup>M).



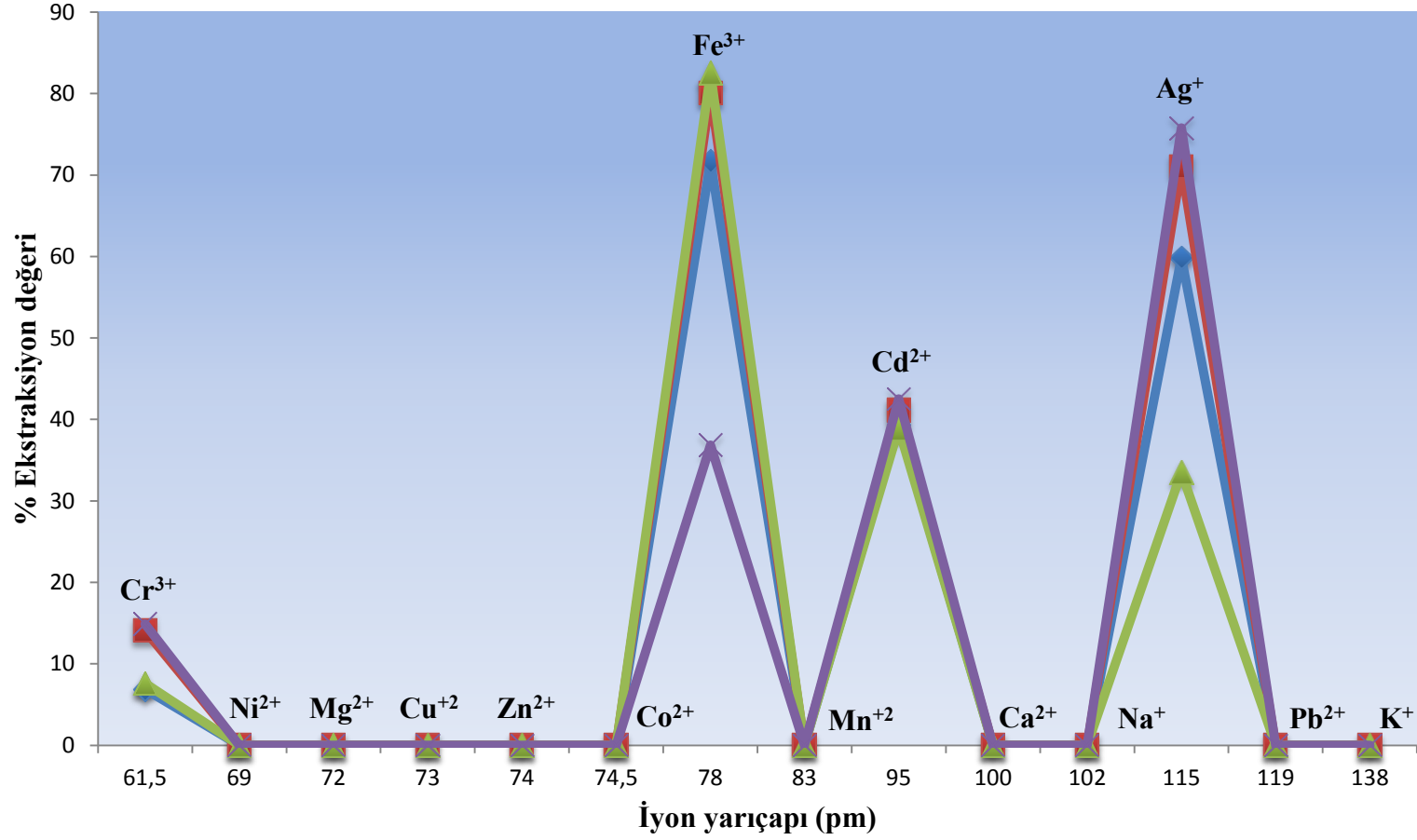
**Şekil 4.38:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z2 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-4</sup>M).



**Şekil 4.39:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z3 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-4</sup>M).



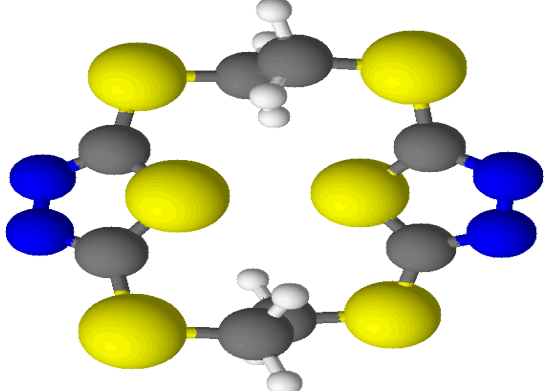
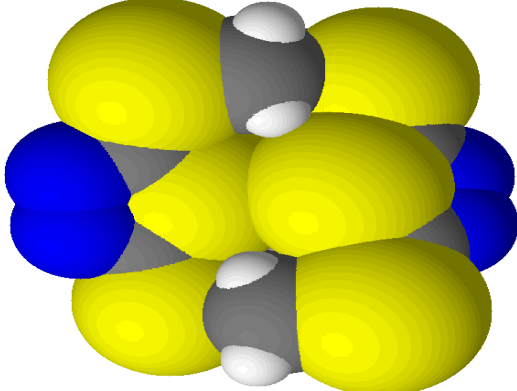
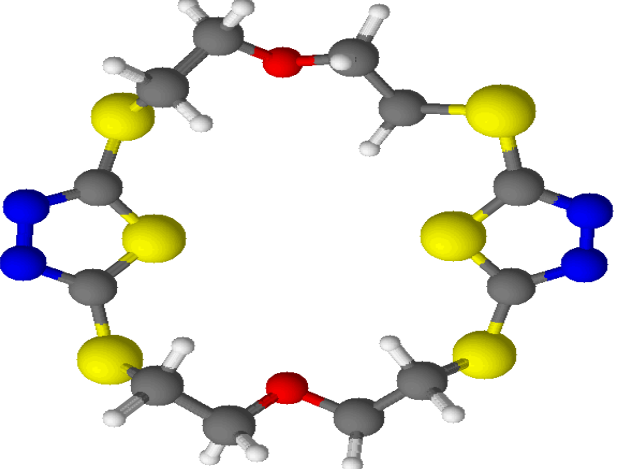
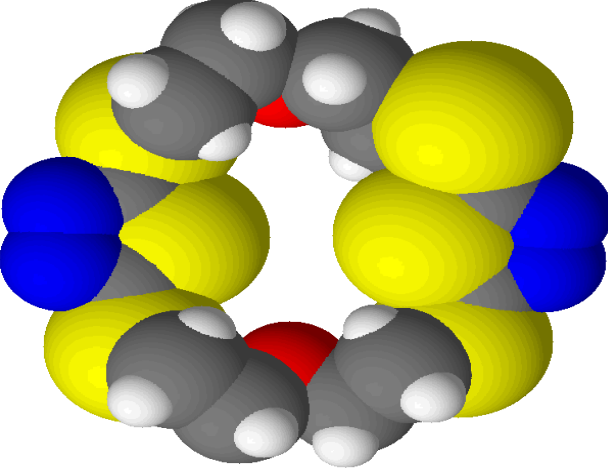
**Şekil 4.40:** 25 °C’de CHCl<sub>3</sub> içinde Z4 Bismithiol crown eterinin, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği, (10<sup>-4</sup>M).



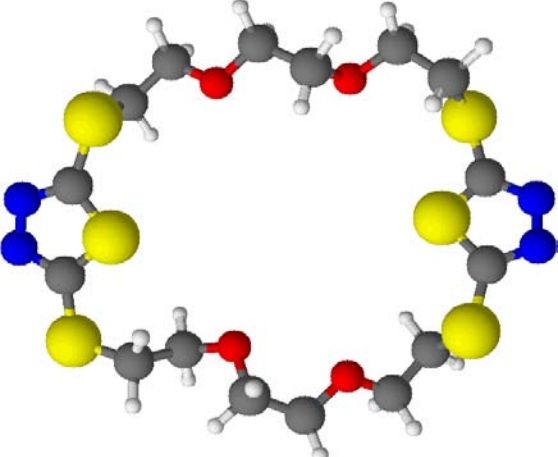
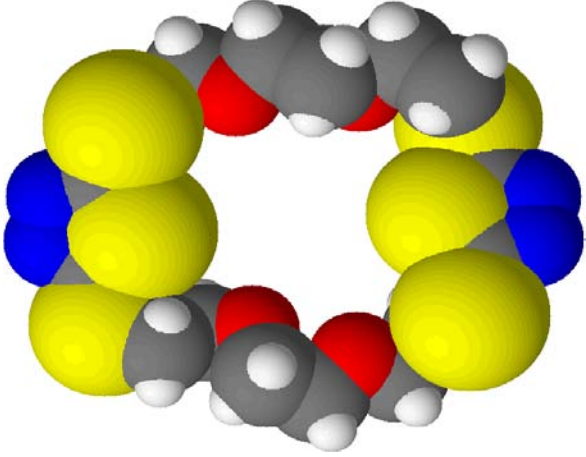
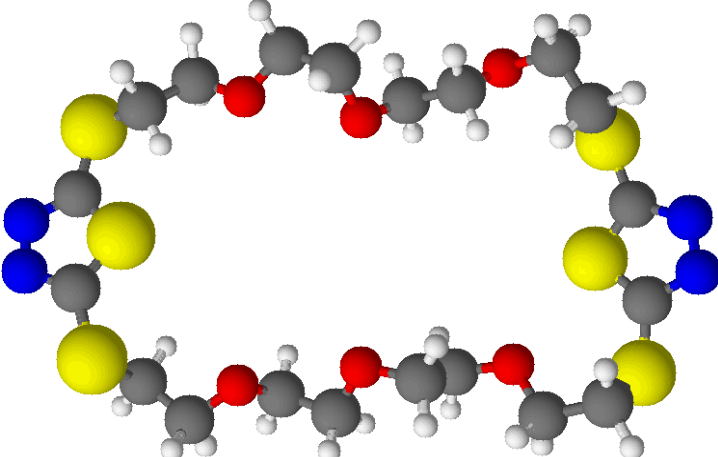
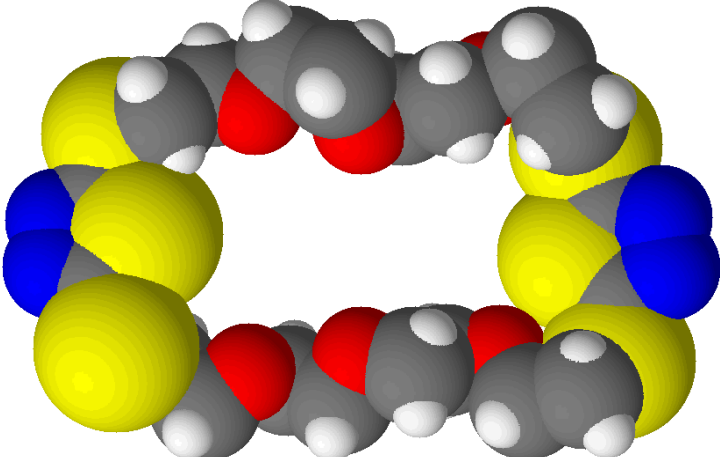
Şekil 4.41: 25 °C de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde Z1 ve CHCl<sub>3</sub> içinde Z2, Z3, Z4 Bismithiol crown eterlerinin Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonlarına karşı yarışmalı % ekstraksiyon değişimlerinin iyon yarıçaplarına karşı grafiği (10<sup>-4</sup>M).

#### **4.5 Sentezlenen Bismithiol Crown Eterlerin 3-Boyutlu Geometrileri**

**Tablo 4.28:** Sentezlenen Bismithiol crown eter türevleri olan Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandlarının top çubuk modeli ve olası halka boşlukları gösterimi.

Kod	Top çubuk modeli	Olası halka boşluğu
Z1		
Z2		

Tablo 4.28 (devam).

Kod	Top çubuk modeli	Olası halka boşluğu
Z3	 A stick model of a cyclic molecule. The ring consists of sulfur (yellow), nitrogen (blue), and oxygen (red) atoms. Hydrogen atoms are shown as small white spheres. The ring is approximately 12-membered.	 A space-filling model of the same cyclic molecule. The atoms are represented by large spheres: sulfur (yellow), nitrogen (blue), oxygen (red), carbon (grey), and hydrogen (white). The model shows the three-dimensional arrangement and the central cavity of the ring.
Z4	 A stick model of a cyclic molecule, similar to Z3 but with a different ring size and atom arrangement. It features sulfur (yellow), nitrogen (blue), and oxygen (red) atoms with hydrogen atoms (white) attached.	 A space-filling model of the same cyclic molecule as Z4, showing the 3D structure and the central cavity.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışma kapsamında yeni tür makrohalkalı bismithiol crown eterlerin sentezi ve karakterizasyonu ile bunların fiziksel organik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bismithiol (1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol) dipotasyum tuzu ile polietilen glikol dihalojenür (Br, Cl) türevleri kullanılarak azot atmosferi altında, asetonitril çözücüsü içerisinde, 2:2 oranında S<sub>N</sub>2 mekanizması üzerinden “*Halka kapanma*” reaksiyonu ile makrohalkalı bismithiol crown eterlerin sentezleri gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşikler sırasıyla, **Z1**:(1,4,10,13)tetratiya-[4.4](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan, **Z2**:(4,16)diokso-(1,7,13,19)tetratiya-[7.7](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan, **Z3**:(4,7,19,22)tetraokso-(1,10,16,25)tetratiya-[10.10](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan, **Z4**:(4,7,10,22,25,28)hekzaokso-(1,13,19,31)tetratiya-[13.13](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan’dır.

Okso tiyo crown eterlerin sentez reaksiyonları incelendiğinde, genel olarak halkalaşma reaksiyonlarının uzun süreli ve yüksek miktarlarda çözücünün kullanıldığı görülmektedir. Bunun temel sebebi, reaksiyon sırasında oluşabilecek polimerleşme ve diğer yan ürünlerin önlenmesi olduğu için yüksek seyreltik ortamda çalışma zorunluluğudur. Bu sebeple crown eterlerin reaksiyon süreleri uzun olmakla beraber oluşma ihtimali olan polimerik ürünlerden kaçınılmaktadır. Bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşikler için, “*High Dilution*” yöntemi kullanılarak tamamen orijinal bileşikler sentezlenmiştir.

Halkalaşma reaksiyonları sonunda elde edilen bileşiklerin karakterizasyonları;

Z1 bileşiği için; FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>) spektrumuna bakıldığında, 2954,7-2929,4 CH<sub>2</sub>’nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2500(o)’de SH bağı pikinin olmaması, 670(ş)’de gözlenmesi gereken C-Br şiddetli pikinin kaybolması, 1490,36(z)-1408,98(z) tiyadiazol halkasının C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1434,5(z) CH<sub>2</sub>’nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1357,99(ş) CH<sub>2</sub>’nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1222,32(z) halka içi gerilme, 1085,1(z) ve 1066,4(z) eksosiklik N=C-S gerilmeleri, 1040,09(ş)-942,99(ş) tiyadiazol



halkasındaki N-N gerilmeleri, 635,84(ş)-604,47(o) tiyadiazol halkasındaki C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleridir.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ) spektrumuna bakıldığında,  $\delta=3,402$  ppm (2H, s, -S- $\text{CH}_2$ ) piki gözlenmiştir.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ) spektrumuna bakıldığında,  $\delta=36,581$  ppm (-S- $\text{CH}_2$ ),  $\delta=166,947$  ppm (-C-(SC=N-N)-) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda ise, 351,9073 ( $\text{M}^+$ ) moleküler iyon piki görülmüştür.

Z2 bileşiği için; FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ) spektrumuna bakıldığında, 2932,2-2861,0  $\text{CH}_2$ 'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2884,5(z) O- $\text{CH}_2$  gerilmesi, 2500(o)'de SH bağı pikinin olmaması, 670(ş)'de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin şiddetinin azalması, 1476,59(z)-1422,34(z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1458,82(z)  $\text{CH}_2$ 'nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1354,08(o)  $\text{CH}_2$ 'nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1284,11(z) halka içi gerilme, 1119,58(ş)-1052,4(ş) C-O-C asimetric gerilmeleri, 1070 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 1052,4(o)-1020,0(o) C-O-C simetric gerilmeleri, 1038,70-1010,45 tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmeleri, 746,55(ş)-665,86(z) C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleridir.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumuna bakıldığında,  $\delta=3,419$  ppm (2H, t, J değeri 5,6 Hz, -S- $\text{CH}_2$ -),  $\delta=3,859$  ppm (2H, t, J değeri 6,4 Hz, - $\text{CH}_2$ -O-) pikleri gözlenmiştir.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumuna bakıldığında,  $\delta=34,522$  ppm (- $\text{CH}_2$ -S-),  $\delta=71,122$  ppm (- $\text{CH}_2$ -O-),  $\delta=164,614$  ppm (-C-(SC=N-N)-) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda ise, 439,9597 ( $\text{M}^+$ ) moleküler iyon piki görülmüştür.

Z3 bileşiği için; FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ) spektrumuna bakıldığında, 2923,8-2862,59  $\text{CH}_2$ 'nin asimerik ve simetric gerilmeleri, 2884,5(z) O- $\text{CH}_2$  gerilmesi, 2500(o)'de SH bağı pikinin olmaması, 670(ş)'de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin şiddetinin azalması, 1470,56(z)-1448,6(z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1448,0  $\text{CH}_2$ 'nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1350,11(o)  $\text{CH}_2$ 'nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1281,68(z) halka içi gerilme, 1133,9(ş)-1069,58(ş) C-O-C asimetric gerilmeleri, 1070 eksosiklik N=C-S gerilmeleri, 1107,88(ş)-1020,0(o) C-O-C simetric gerilmeleri, 1038,70(ş-g) tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmeleri, 748,30(z)-664,49(z) C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleridir.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında, δ=3,249 ppm (2H, t, J değeri 4,8 Hz, -S-CH<sub>2</sub>-), δ=3,664 ppm (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-), δ=3,803 ppm (2H, t, J değeri 4,4 Hz, -CH<sub>2</sub>-O-) pikleri gözlenmiştir. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında, δ=37,590 ppm (-CH<sub>2</sub>-S-), δ=69,618 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-), δ=73,337 ppm (-O-CH<sub>2</sub>), δ=167,728 ppm (-C-(SC=N-N)-) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda ise, 528,0121 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki görülmüştür.

Z4 bileşiği için; FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumuna bakıldığında, 2935-2864,53 CH<sub>2</sub>'nin asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 2887,3(z) O-CH<sub>2</sub> gerilmesi, 2500(o)'de SH bağı pikinin olmaması, 670(ş)'de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin şiddetinin azalması, 1471,95(z)-1448,6(z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1448,0(z) CH<sub>2</sub>'nin düzlem içi asimetrik eğilmesi (makaslama hareketi), 1371,88(o) CH<sub>2</sub>'nin düzlem içi simetrik eğilmesi, 1286,50(z) halka içi gerilme, 1108,59(ş)-1040,83(ş) C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1089 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 1100,0(o)-1026,60(o) C-O-C simetrik gerilmeleri, 1040,83(o) tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmesi, 746,09(ş)-664,66(o) C-S-C asimetrik ve simetrik gerilmeleridir.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında, δ=3,302 ppm (2H, t, J değeri 5,6 Hz, -S-CH<sub>2</sub>-), δ=3,564 ppm (2H, t, J değeri 3,6 Hz, -CH<sub>2</sub>-O-), δ=3,617 ppm (2H, t, J değeri 4 Hz, -CH<sub>2</sub>-O-), δ=3,827 ppm (2H, t, J değeri 4,8 Hz, -CH<sub>2</sub>-O-) pikleri gözlenmiştir. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında, δ=36,061 ppm (-CH<sub>2</sub>-S-), δ=70,390 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-), δ=70,886 ppm (-O-CH<sub>2</sub>), δ=71,061 ppm (-CH<sub>2</sub>-O-), δ=167,578 ppm (-C-(SC=N-N)-) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda ise, 616,0646 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki görülmüştür.

<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanan ligandların, ChemBioDraw Ultra 14 Trial çizim programı ile hesaplanan kimyasal kayma değerleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir (bkz. Tablo 3.6-3.9).

Sentezi gerçekleştirilen orjinal Bismithiol crown eter türevleri (Z1, Z2, Z3 ve Z4) ile Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> tuzlarının, 25 °C'de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (Z1) / CHCl<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O (Z2, Z3, Z4) (hacimce 1:1) sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyon sistemi içerisinde seçici metal ekstraksiyonu çalışmaları yapıldı. ICP-AES (Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>,

$Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) ve AES ( $Na^+$  ve  $K^+$ ) cihazları kullanılarak ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal iyonu derişimleri ölçülerek her bir ligandın  $[M^{+n}]_0$ ,  $[L_o]$ ,  $[M^{+n}]_w$ ,  $[MLA_2]_{Org}$ ,  $L_{(Org)}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ , % Eks.,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{Eks.}$  değerleri hesaplandı.

$Zn^{2+}$  için elde edilen  $\text{Log } K_{Eks.}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}M$  ve  $10^{-4}M$  derişimlerinin her ikisi için  $Z1 > Z2 > Z4 > Z3$  şeklindedir.  $Zn^{2+}$  ile her iki derişimde en iyi kompleksleşen Z1 ligandı iken, en zayıf kompleksleşen Z3'dür (bkz. Tablo 4.6).

$Ag^+$  için elde edilen  $\text{Log } K_{Eks.}$  değerleri  $10^{-3}M$  için  $Z1 > Z3 > Z4 > Z2$  iken,  $10^{-4}M$ 'da  $Z1 > Z3 > Z2 > Z4$  şeklindedir.  $Ag^+$  metal iyonu ile en iyi kompleksleşen ligandın her iki derişimde Z1'in olduğu, en zayıf kompleksleşenin ise  $10^{-3}M$ 'da Z2 iken,  $10^{-4}M$ 'da Z4'ün hiç kompleksleşme yapmadığı gözlenmiştir (bkz. Tablo 4.7).

$Ca^{2+}$ 'ye gelince elde edilen  $\text{Log } K_{Eks.}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}M$ 'da  $Z3 > Z4 > Z2 > Z1$ ,  $10^{-4}M$ 'da  $Z1 > Z2 = Z3 = Z4$ 'dür.  $Ca^{2+}$  için  $10^{-3}M$ 'da en iyi kompleksleşen ligand Z3 iken, daha az zayıf kompleksleşme özelliği gösteren ise Z1 olmuştur. Ancak,  $10^{-4}M$ 'da iyi kompleksleşme özelliği gösteren ligand Z1 olup, diğerleri ise neredeyse hiç kompleksleşme özelliği göstermemişlerdir (bkz. Tablo 4.8).

Ağır metallere olan  $Pb^{2+}$  için  $\text{Log } K_{Eks.}$  değerleri  $10^{-3}M$  için  $Z3 > Z4 > Z2 > Z1$  olurken  $10^{-4}M$ 'da bu sıralama  $Z1 > Z4 > Z2 > Z3$  şeklinde değiştiği görülmektedir.  $Pb^{2+}$  metal iyonu ile yüksek derişimde Z3 ligandı iyi bir kompleksleşme yaparken, düşük derişimde zayıf kompleks yapmaktadır. Bunun aksine, düşük derişimde iyi kompleksleşme özelliği gösteren Z1, yüksek derişimde zayıf bir kompleksleşme gösterdiği tespit edilmiştir (bkz. Tablo 4.9).

$Fe^{3+}$  içeren  $10^{-3}M$ 'lık çözeltilerden ekstraksiyon sonrası elde edilen  $\text{Log } K_{Eks.}$  değerleri sıralaması  $Z3 > Z4 > Z2 > Z1$  dir.  $10^{-4}M$ 'lık  $Fe^{3+}$  çözeltilerinde ise bu sıralama  $Z2 > Z3 > Z4 > Z1$  şeklindedir.  $10^{-3}M$  ve  $10^{-4}M$ 'lık  $Fe^{3+}$  karışımında, en iyi kompleksleşen ligand sırası ile Z3 ve Z2 dir. En zayıf kompleksleşen ise her iki derişim için Z1 ligandı olmuştur (bkz. Tablo 4.10).

Geçiş metallere olan  $Cr^{3+}$  için elde edilen  $\text{Log } K_{Eks.}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}M$ 'da  $Z1 > Z2 > Z4 > Z3$  iken,  $10^{-4}M$ 'da  $Z1 > Z2 > Z3 > Z4$  olmaktadır.  $Cr^{3+}$  metal iyonu ile her iki derişimde en iyi kompleksleşen ligandın Z1 olduğu en zayıf

kompleksleşenin ise her iki derişim için sırası ile Z3 ve Z4 olduğu belirlenmiştir (bkz. Tablo 4.11).

$\text{Co}^{2+}$  için elde edilen  $\text{Log } K_{\text{Eks.}}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$ 'da sırasıyla  $Z1>Z4>Z3>Z2$  ve  $Z1>Z3>Z4>Z2$  dir. Her iki derişimde Z1 ligandı iyi bir kompleksleşme gösterirken, Z2 zayıf kompleksleşme göstermiştir (bkz. Tablo 4.12).

Toprak alkali metal tuzlarından  $\text{Mg}^{2+}$  için elde edilen  $\text{Log } K_{\text{Eks.}}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$  için  $Z3>Z2>Z4>Z1$  ile  $Z3>Z4>Z2>Z1$  dir. Z3 ligandı,  $\text{Mg}^{2+}$  ile her iki derişimde diğerlerinden daha fazla kompleksleşme gösterirken, en zayıf kompleksleşme özelliği gösteren ligand ise Z1 dir (bkz. Tablo 4.13).

Geçiş metallereinden olan  $\text{Cd}^{2+}$  için  $\text{Log } K_{\text{Eks.}}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}\text{M}$  için  $Z1>Z4>Z3>Z2$  dir.  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise bu sıralama  $Z2>Z1>Z3>Z4$  şeklinde değişmektedir. Yüksek derişimde Z1, düşük derişimde Z2 ligandları  $\text{Cd}^{2+}$  ile iyi kompleksleşme özelliği göstermektedir (bkz. Tablo 4.14).

$\text{Ni}^{2+}$  için  $\text{Log } K_{\text{Eks.}}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}\text{M}$ 'da  $Z1>Z2>Z3>Z4$  iken,  $10^{-4}\text{M}$  için bu sıralama  $Z1>Z4>Z3>Z2$  şeklinde değişmektedir. Ayrıca karşılaştırıldığında  $\text{Ni}^{2+}$  ile Z1,  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$  derişimlerinde iyi kompleksleşme gösteriyorken, Z4 ve Z2 zayıf kompleksleşme özelliği gösterir (bkz. Tablo 4.15).

$\text{Mn}^{2+}$  için  $\text{Log } K_{\text{Eks.}}$  değerlerinin sıralaması  $10^{-3}\text{M}$ 'da  $Z1>Z2>Z4>Z3$ ,  $10^{-4}\text{M}$ 'da  $Z1>Z2=Z3=Z4$  şeklindedir. Her iki derişim için Z1, diğer ligandlara göre daha iyi kompleksleşirken, düşük derişimde Z2, Z3, Z4 ligandları neredeyse hiç kompleksleşme özelliği göstermemiştir (bkz. Tablo 4.16).

$\text{Cu}^{2+}$  için  $\text{Log } K_{\text{Eks.}}$  değerlerinin  $10^{-3}\text{M}$ 'daki sıralaması  $Z2=Z4>Z1>Z3$  iken,  $10^{-4}\text{M}$ 'da bu sıralama  $Z2>Z3>Z1>Z4$  şeklindedir.  $10^{-3}\text{M}$ 'da Z2 ve Z4 yakın değerlerde iyi kompleksleşme özelliği gösterirken, Z3 ligandı diğerlerine göre zayıf kompleksleşme özelliği göstermiştir.  $10^{-4}\text{M}$ 'da Z2 ligandı, metal iyonu ile iyi kompleksleşirken, Z4 zayıf kompleksleşme özelliği göstermiştir (bkz. Tablo 4.17).

$\text{K}^+$  ve  $\text{Na}^+$  metal iyonları için  $10^{-3}\text{M}$ 'da  $\text{Log } K_{\text{Eks.}}$  değerlerinin sıralaması  $Z4>Z3>Z1>Z2$  ve  $Z1>Z4>Z2>Z3$  şeklindedir. Ancak  $10^{-4}\text{M}$ 'da sadece  $\text{K}^+$  için Z2 kısmen zayıf kompleksleşme özelliği gösterirken, Z1, Z3 ve Z4 hiç seçicilik

görmemiştir. Aynı şekilde  $\text{Na}^+$  için düşük derişimde Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandları herhangi bir kompleksleşme ve seçicilik göstermemiştir (bkz. Tablo 4.18-4.19).

Ligandların metal iyonları ile  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :(Z1),  $\text{CHCl}_3$ :(Z2, Z3 ve Z4) /  $\text{H}_2\text{O}$  çözücü ortamındaki seçici ekstraksiyonunu değerlendirdiğimizde; metal iyonlarına karşı kompleks seçimliliğini etkileyen faktörler; ligandın sahip olduğu halka kavitesi, halkada bulunan donör atomları türü ve sayısı, donör atomlarının göstermiş oldukları sert ya da yumuşak Lewis baz özellikleri, bununla birlikte metal iyonunun sahip olduğu iyon yarıçapı ve bu iyonların göstermiş oldukları sert ya da yumuşak Lewis asit özellikleridir. Diğer faktörler ise; kullanılan çözücü ve solvatize etkisi, ortamın pH değeri ve ekstraksiyon süresi de ligandların metal iyonlarına olan seçiciliklerini etkilemektedir. Ligandlarımızda donör atomları olarak oksijen (sert Lewis bazı), azot (ara (sınır) Lewis bazı), kükürt (yumuşak Lewis bazı) içermektedir. Ligandlar 3-boyutlu yapılarına ve halkanın sahip olduğu polietilen glikol zincirinin büyüklüğüne göre halka büyüklüğünü sıralamaya koyduğumuzda düşük olandan en yükseğine göre Z1, Z2, Z3 ve Z4 şeklinde halka kavitesi ve sahip oldukları donör atomları sayısı artmaktadır. Ligandlar ile metallerin kompleksleşmeleri, halka kavitesi küçük olan ligandlar ile iyon yarıçapı küçük olan metallerin 1:1 oranında daha fazla kompleksleşme yapabileceği gibi bu kompleksleşme türü değişiklik gösterebilmektedir. Bu değişiklik, halka kavitesi düşük olan ligandların büyük çaplı metaller ile ligand:metal (2L:1M, 3L:2M) bağlanma oranına göre kompleks değeri artabilmektedir. Ayrıca bu değişikliğin nedeni, halkada bulunan donör atomları türü (Lewis bazı) ile sayısı ve metal iyonlarının sahip olduğu sertlik yumuşaklık (Lewis asidi) ilişkisidir.

Metal katyonlarının göstermiş oldukları Lewis asidi özelliği üç sınıfa ayrılır. Bunlar sert asitler, ara (sınır) asitler ve yumuşak asitlerdir. Sert Lewis asitler kategorisindeki metal iyonları;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ara (sınır) Lewis asitleri;  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve yumuşak Lewis asitleri ise;  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonlarıdır [79,86]. Aynı zamanda metal iyonlarının sahip oldukları iyon yarıçapı sıralaması:  $\text{Cr}^{3+}$  (61,5pm),  $\text{Ni}^{2+}$  (69pm),  $\text{Mg}^{2+}$  (72pm),  $\text{Cu}^{2+}$  (73pm),  $\text{Zn}^{2+}$  (74pm),  $\text{Co}^{2+}$  (74,5pm),  $\text{Fe}^{3+}$  (78pm),  $\text{Mn}^{2+}$  (83pm),  $\text{Cd}^{2+}$  (95pm),  $\text{Ca}^{2+}$  (100pm),  $\text{Na}^+$  (102pm),  $\text{Ag}^+$  (115pm),  $\text{Pb}^{2+}$  (119pm),  $\text{K}^+$  (138pm) dir [80][81].

$10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$  çözelti ortamında Z1 ligandının % ekstraksiyon değerlerine bakıldığında, metal iyonlarına olan ilgisi sırasıyla  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Na}^+$  dır (bkz. Şekil 4.30-4.31).  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözücüsü içerisindeki Z1 ligandı,  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$ 'daki hacimce 1:1 ekstraksiyon çözeltilerinden en fazla, ara (sınır) asidi olan  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=12,99$ ) ve yumuşak asit olan  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=18,95$ ) metal iyonlarını en fazla ilgi ile tutmuştur. Z1 ligandı, 4 tane ara (sınır) bazı olan azot (N) ile 6 tane yumuşak baz olan kükürt (S) donör atomlarına sahiptir. Z1 ligandının,  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonuna olan kompleksleşmenin azot atomları tarafından,  $\text{Ag}^+$  iyonunun ise kükürt atomları ile daha güçlü etkileşme yaptığı söylenebilir.

Z2'nin her iki derişim için % ekstraksiyon sıralamasına bakıldığında  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ = \text{K}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{Ca}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$  şeklinde ilgi gösterdiği gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 4.30-4.31).  $\text{CHCl}_3$  çözücüsü içerisindeki Z2 ligandı,  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$ 'daki 1:1 ekstraksiyon çözeltilerinden en fazla, ara (sınır) asidi olan  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=13,00$ ) ve yumuşak asit olan  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=12,52$ ) iyonlarını, diğer metal iyonlarına göre daha fazla tutmuştur. Z2 ligandı, 4 tane ara (sınır) baz olan azot (N), 6 tane yumuşak baz kükürt (S) ile 2 tane sert baz olan oksijen (O) donör atomlarına sahiptir. Ligandın,  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunu oksijen ve azot atomları ile daha güçlü kompleks yaptığı düşünülürken,  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonlarının ise kükürt atomları üzerinden daha iyi bir etkileşime girdiği söylenebilir.

Z3'ün,  $10^{-3}\text{M}$ 'da  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  ve  $10^{-4}\text{M}$  ortamında  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ = \text{Mn}^{2+}$  şeklinde metal iyonlarına ilgi gösterdiği tespit edilmiştir (bkz. Şekil 4.30-4.31). Z3 ligandı,  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$   $\text{CHCl}_3$  çözücü içerisinde, hacimce 1:1 oranındaki ekstraksiyon çözeltilerinden en fazla, ara (sınır) asit olan  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=13,13$ ) ile sert asit olan  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=15,11$ ) metal iyonlarını daha fazla seçicilik göstermiştir. Z3 ligandı, 4 tane ara (sınır) baz olan azot (N), 6 tane yumuşak baz kükürt (S) ile 4 tane sert baz olan oksijen (O) donör atomlarına sahiptir.  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarına, ligandın azot ve oksijen atomları ile daha güçlü, kükürt atomları tarafından daha zayıf bir etkileşme gösterdiği söylenebilir.

Z4'ün  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$  derişimindeki % metal ekstraksiyon değerleri sırasıyla  $\text{Pb}^{2+}>\text{Cu}^{2+}>\text{Cd}^{2+}>\text{Ag}^+>\text{Fe}^{3+}>\text{K}^+>\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}>\text{Cr}^{3+}>\text{Ni}^{2+}>\text{Na}^+>\text{Co}^{2+}>\text{Zn}^{2+}>\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}>\text{Pb}^{2+}>\text{Cd}^{2+}>\text{Ni}^{2+}>\text{Mg}^{2+}>\text{Zn}^{2+}>\text{Cr}^{3+}>\text{Co}^{2+}>\text{Cu}^{2+}=\text{Ag}^+=\text{Mn}^{2+}=\text{Na}^+=\text{K}^+=\text{Ca}^{2+}$  şeklinde ilgi gösterdiği tespit edilmiştir (bkz. Şekil 4.30-4.31).  $10^{-3}\text{M}$  ve  $10^{-4}\text{M}$   $\text{CHCl}_3$  çözücüsü içerisinde Z4 ligandı, 1:1 oranındaki ekstraksiyon çözeltilerinden, ara (sınır) asit olan  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=13,07$ ) iyonu ile sert asit olan  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Log}_{\text{Kex.}}=14,80$ ) iyonunu diğer metal iyonlarına göre daha fazla ilgi gösterdiği belirlenmiştir. Z4 ligandı, 4 tane ara (sınır) baz azot (N), 6 tane yumuşak baz kükürt (S) ile 6 tane sert baz olan oksijen (O) donör atomlarına sahiptir.  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  metal iyonları, makrohalkada bulunan azot ve oksijen atomları ile daha güçlü, kükürt atomları ile daha zayıf bir etkileşim yaptığı söylenebilir.

Yarışmalı ekstraksiyon çalışmasında;  $25^\circ\text{C}$  de 14 metal tuzu karışımı içeren çözelti ile Z1, Z2, Z3, Z4 ligandlarının  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :(Z1),  $\text{CHCl}_3$ :(Z2, Z3 ve Z4) /  $\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerinin hacimce 1:1 oranda ve eşit derişimde karıştırılmasıyla (yarışmalı ekstraksiyon) her bir ligandın metallere karşı göstermiş olduğu seçimlilik faktörleri ( $S_f$ ) belirlendi. Seçimlilik faktörü değerlerine bakıldığında  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{CHCl}_3$  çözücülerinde yapılan ekstraksiyonlarda  $10^{-3}\text{M}$ 'da Z2 ligandı için sırası ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^+$ 'nın diğer metal iyonları ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$ ) varlığında, bununla birlikte Z1, Z3 ve Z4 için sırası ile  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^+$  nin diğer metal iyonları ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$ ) varlığında en iyi ekstrakte edilebildikleri gözlenmiştir.  $10^{-4}\text{M}$  derişiminde, Z1 ligandı için sırası ile  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; Z2 için  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ; Z3 için  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ; Z4 için  $\text{Fe}^{3+}$ 'ü diğer metal iyonlarına göre daha yüksek seçicilik göstermiştir (bkz. Tablo 4.20-4.27).

Buna ek olarak Şekil 4.36 ve Şekil 4.41'de her iki derişim için; Z1, Z2, Z3 ve Z4 ligandları ile  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  metal iyonlarının sahip oldukları iyon yarıçaplarına karşı yarışmalı ekstraksiyon çalışmasında elde edilen % ekstraksiyon değerlerinin değişimi grafik olarak ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlar her bir metal iyonunun  $S_f$  değerleri (bkz. Tablo 4.20-4.27) ile benzerlik göstermektedir.

Yarışmalı ekstraksiyona göre ligandların metal seçiciliklerine bakıldığında yumuşak baz özelliği gösteren 6 tane kükürt (S) ile ara (sınır) baz özelliği gösteren 4

tane azot (N) donör atomlarına sahip olan ve halka kavitesi diğer ligandlara göre düşük olan Z1 ligandının  $10^{-3}\text{M}$ 'daki seçiciliği, ilk olarak  $\text{Cu}^{2+}$ , ardından  $\text{Cd}^{2+}$  ile birbirine yakın değerde seçicilik gösteren  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ag}^+$  metal iyonları gelmektedir (bkz. Şekil 4.32).  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise en fazla  $\text{Ag}^+$ , ardından  $\text{Cd}^{2+}$  ile  $\text{Fe}^{3+}$  metal iyonlarını daha iyi seçicilikle tutmaktadır. Buda, Z1 ligandının genel olarak yumuşak ve ara (sınır) asitlerine ilgisinin fazla olduğunu, bu sebeple bismithiol halkasının dışa bakan yönündeki ara (sınır) Lewis baz özelliği gösteren azot atomları ile yumuşak Lewis baz özelliği gösteren kükürt atomlarından kaynaklandığı öngörülebilir (bkz. Şekil 4.37).

Z2 ligandı, 6 tane kükürt (S), 4 tane azot (N) ile 2 tane sert baz olan oksijen (O) donör atomlarına sahiptir. Bu ligandın yarışmalı ekstraksiyonuna bakıldığında  $10^{-3}\text{M}$ 'daki metallere olan ilgisi en fazla  $\text{Cu}^{2+}$ , daha sonra  $\text{Cd}^{2+}$  ve hemen ardından  $\text{Fe}^{3+}$  metal katyonları gelmektedir. Bunun yanında  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , ve  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonlarında birbirine yakın değerde seçicilik göstermiştir. Z2, Z1 ligandına göre hem  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunu  $\text{Ag}^+$  iyonundan daha fazla tutmuş hem de  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonlarının seçimlilik yüzdesi artmıştır. Bunun sebebi olarak Z2 ligandının içermiş olduğu sert baz olan oksijen (O) atomunun varlığıdır (bkz. Şekil 4.33).  $10^{-4}\text{M}$ 'da  $\text{Fe}^{3+}$  metal iyonuna karşı en iyi seçicilik göstermekte iken,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarını sırasıyla daha iyi tutmaktadır. Z1 ligandı ile karşılaştırıldığında sert Lewis bazı olan oksijen atomunun olmasından dolayı sert bir Lewis asidi olan  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunun ekstraksiyon yüzdesi artmakta ve yumuşak Lewis asidi olan  $\text{Ag}^+$  iyonunun seçimlilik yüzdesi biraz daha düşmektedir (bkz. Şekil 4.38).

Z3 ligandı, 6 tane kükürt (S), 4 tane azot (N) ile 4 tane sert baz olan oksijen (O) donör atomlarına sahiptir. Yarışmalı ekstraksiyonuna bakıldığında  $10^{-3}\text{M}$ 'daki metallere olan ilgisi sırası ile en fazla  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  metal iyonları ile ekstraksiyon değerleri birbirine yakın olan  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları gelmektedir.  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise  $\text{Fe}^{3+}$ 'e en fazla seçicilik gösterirken, ardından  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarını sırasıyla iyi tutmaktadır. Z1 ligandı ile karşılaştırıldığında  $10^{-3}\text{M}$ 'da  $\text{Cd}^{2+}$ 'nin ekstraksiyon yüzde değeri artarken,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ag}^+$ 'nin azalmıştır (bkz. Şekil 4.34).  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunu  $\text{Ag}^+$  iyonuna göre daha iyi tutmaktadır. Z2 ligandı ile her iki derişimde değerler birbirine yakın olarak benzerlik göstermektedir (bkz. Şekil 4.39).



Z4 ligandı, 6 tane kükürt (S), 4 tane azot (N) ile 6 tane sert baz olan oksijen (O) donör atomlarına sahiptir. Z4 ligandının seçimli ekstraksiyonuna bakıldığında  $10^{-3}\text{M}$ 'daki metallere olan ilgisi en fazla sırası ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonları gelmektedir (bkz. Şekil 4.35).  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise en fazla ilgi  $\text{Fe}^{3+}$  metal iyonu olmakla beraber ardından  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^{+}$  iyonları gelmektedir. Z1 ligandı ile  $10^{-3}\text{M}$ 'da karşılaştırıldığında  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonunu daha fazla tutmaktadır.  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarını  $\text{Ag}^{+}$  iyonuna göre daha iyi tutmaktadır. Z2 ligandı ile  $10^{-3}\text{M}$ 'da değerler birbirine benzemektedir.  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise  $\text{Ag}^{+}$  iyonuna karşı seçimliliği  $\text{Cd}^{2+}$ 'ye göre artmaktadır. Z3 ile  $10^{-3}\text{M}$ 'da karşılaştırıldığında ekstraksiyon değerleri paralellik göstermekte iken  $\text{Fe}^{3+}$ 'ün yüzde seçimliliği artarken  $\text{Mn}^{2+}$ 'nin azalmıştır.  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise  $\text{Ag}^{+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$ 'nin ekstraksiyon yüzde değeri azalırken,  $\text{Fe}^{3+}$ 'ün artmıştır (bkz. Şekil 4.40).

Çalışmanın devamında ACD/ChemSketch Freeware Kimyasal Çizim Programı kullanılarak ligandların herbirinin 3-boyutlu gösterimleri belirlenmiştir (bkz. Tablo 4.23). Elde edilen 3-boyutlu gösterimler yaklaşık halka kavitelemi hakkında görsel bilgi sunmaktadır. Elektronegatifliği daha düşük olan altı kükürt donör atomunun varlığı ligandların, ağır geçiş metalleri ile diğer geçiş metal iyonlarına olan ilgisini arttırmaktadır. Bununla beraber iyonlar ile donör atomları arasındaki iyon-dipol etkileşimlerinin ligandların kavitesine göre farklılık göstermesi de crown eterlerin aynı veya farklı metal iyonlarına olan ilgisini ve seçiciliğini arttırmaktadır.

Sonuç olarak sentezlenen Bismithiol crown eterlerin (Z1, Z2, Z3 ve Z4) FT-IR, LC-MS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarından hedeflenen bileşikler olduğu anlaşılmıştır. Literatüre yeni kazandırılan bu bileşiklerin yapılarında bulunan bismithiol halkası, kükürt ve oksijen atomları yönünden zengin olması, metal iyonlarına karşı kompleksleştirme ajanı olarak kullanılabilceği yönünde tespit edilmiştir. Buna ek olarak metal karışımlarından seçimli olarak;  $10^{-3}\text{M}$ 'da  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  ve  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $10^{-4}\text{M}$ 'da ise  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  başta olmak üzere metal sensörü olarak kullanımı açısından büyük önem arz etmektedir. Aynı zamanda, halkada biyolojik öneme sahip bismithiol halkasının varlığı ile yapılabilecek biyolojik çalışmalar için farklı bir boyut kazandıracaktır. Bileşiklerin; metal

kompleksleşmelerinde, biyolojik aktivite, enzim inhibitörü, antimikrobiyal, antifungal, metal sensörü vb. gibi çalışmalarda kullanılabilereği öngörülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Pedersen, C. J., “Synthetic multidentate macrocyclic compounds”, *Academic Press*, 1-51, (1978).
- [2] Açikkalp, E., “Taç eterlerin özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, (1986).
- [3] Pedersen, C.J., “Cyclic polyethers and complexes with metal salts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017, (1967).
- [4] Yardımcı, D., “Formilbenzo 15-taç-5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007).
- [5] Kiraz, A., “Yeni tür Schiff bazı taç eter ligandlarının sentezi, kompleksleri ve yapılarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, (2008).
- [6] Bulut, N.V., “Taç eter türevi bir makrosiklik bileşik kullanılarak değişik matrikslerde altın’ın zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayini”, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, (2009).
- [7] Başaran, İ., “Yeni bazı alkenik crown eterlerin sentezlenmesi ve kompleksleşme özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).
- [8] Pedersen, C.J., “The discovery of crown ethers”, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, (1987).
- [9] Litvinova, V.V. and Anisimov, A. V., “Thiacrown compounds: synthesis and properties. (Review)”, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 35, 12, (1999).
- [10] Ergün, A., “Makrohalkalı tiyo-crown eterlerin sentezi ve karbonik anhidraz enzimi üzerinde inhibisyon etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi,

Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).

- [11] Gerber, D., Ochrymowycz, L.A., Chongsawangvirod, P. and Leung, A. K., “Synthesis of the torsionally strained monocyclic polythiaether 1,4,7-trithiacyclononane”, *J. Org. Chem.*, 42 (15), 2644-2645, (1977).
- [12] Butter, J. and Kellogg, R.M., “Synthesis of macrocyclic and medium-ring dithia compounds”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16, 466-467, (1980).
- [13] Edema, J.H.J., Stock, H.T., Buter, J., Kellogg, M.R., Smeets, J.J.W. and Spek, L.A., “Boric acid mediated preparation of mesocyclic thiocrown ethers containing xylylene units. molecular structures of 3,8-dibenzo-1,6-dithiacyclodecane and 2,5,8-trithia-(9)-p-benzenophane”, *Tetrahedron*, 49 (20), 4355–4364, (1993).
- [14] Buter, J., Meijer, R.H. and Kellogg, M.R., “Functionalization of thiocrown ethers containing the thiocrown ethers containing the thioacetal unit”, *Tetrahedron Letters*, 39, 6357-6360, (1998).
- [15] Champness, R.N., Bruce, W.D. and Schröder, M., “Functionalised thioether macrocycles: synthesis of 1,5,9-trithiacyclododecane-3,7,11-triol (HO)<sub>3</sub>[12]ane S<sub>3</sub>”, *New J. Chem.*, 23, 671-674, (1999).
- [16] Buter, J. and Kellogg, M.R., “Synthesis of macrocyclic sulfides using cesium thiolates: 1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecane”, *Organic Synthesis*, 8, 592, (1993).
- [17] Weber, E., “Crown ethers”, (eds: Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Kaudy, L., Pfefferkon, R. and Rounsavile, J.F.), Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 th., *Federal Republic of Germany*, A8, 91-96, (1987).
- [18] Izatt, M.R., Pawlak, K., Bradshaw, J.S. and Bruening, R.L., “Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions”, *Chemical Reviews*, 91, 1721, (1991).
- [19] Craig, A.S., Katakya, R., Matthews, R.C., Parker, D., Ferguson, G., Lough, A., et al., “Synthesis of 1,10-dithia-4,7,13,16-tetra-azacyclo-octadecane, 1-aza-4,7-dithiacyclononane and n,n'-1,2-bis(1-aza-4,7-dithiacyclononyl)ethane-structural

- and solution studies of their silver complexes”, *J. Chem. Soc.-Perkin Transactions 2*, 9, 1523-1531, (1990).
- [20] Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., “Crown ethers: The search for selective ion ligating agents”, *Acc. Chem. Res.*, 30, 338-345, (1997).
- [21] Krylova, K., Kulatilleke, C.P., Hegg, M.J., Salhi, C.A., Ochrymowycz, L.A. and Rorabacher, D.B., “A structural strategy for generating rapid electron-transfer kinetics in copper (II/I) systems”, *Inorg. Chem.*, 38 (19), 4322-4328, (1999).
- [22] Van de Water, L.G.A., Driessen, W.L., Glenney, M.W., Reedijk, J. and Schröder, M., “Selective and reversible extraction of heavy metal-ions by mixed-donor crown ether-modified oxirane and thiirane resins”, *React. Funct. Polym.*, 51, 33-47, (2002).
- [23] Butter, J., Kellog, R.M., “Synthesis of macrocyclic and medium-ring dithia compounds using caesium thiolates”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 11, 466-467, (1980).
- [24] Butter, J., Kellog, R.M., Van Bolhuis, M., “Synthesis, complexation behaviour and reactions of thia-crown ethers incorporating propan-2-one units”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 910-912, (1991).
- [25] Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Haymore, B.L., Christensen, J.J. and Izatt, R.M., “Macrocyclic polyether sulfide syntheses. The preparation of thia-crown-3,4 and 5 compounds”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 10 (1), 1-4, (1973).
- [26] Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Christensen, J.J. and Izatt, R.M., “Macrocyclic polyether sulfide syntheses. The preparation of thia-crown-5,6 and 7 compounds”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 11 (1), 45-49, (1974).
- [27] Bradshaw, J.S., Reeder, R.A., Thompson, M.D., Flanders, E.D., Carruth, R.L., Izatt, R. M and Christensen, J.J., “Macrocyclic polyether sulfide syntheses. Preparation of thia(crown-6, -7, and -8) compounds”, *Journal of Organic Chemistry*, 41 (1), 134-136, (1976).

- [28] Li W.Z., Wang J.L., Miao, S.X., Zhou, Y., and Miao, F.M., “1,4,10,13-tetrathia-7,16-diazacyclooctadecane nickel(II) nitrate hydrate”, *Acta Cryst.*, 52, 555-557, (1996).
- [29] Mori, A., Kubo, K. and Takeshita, H., “Synthesis and metallophilic properties of troponoid thiocrown ethers”, *Coordination Chemistry Reviews*, 148, 71-96, (1996).
- [30] Blower, P.J. and Cooper, R.S., “High-yield one-step synthesis of 1,4,7-trithiacyclononane (9S3)”, *Inorg. Chem.*, 26, 2009-2010, (1987).
- [31] Dijkstra, G., Kruizinga, H.W. and Kellogg, M.R., “An assessment of the causes of the “cesium effect”, *J. Org. Chem.*, 52, 4230-4234, (1987).
- [32] Gisin, B.F., “The preparation of merrifield-resins through total esterification with cesium salts”, *Helvetica Chimica Acta*, 56 (5), 1476–1482, (1973).
- [33] Wang, S.S., Gisin, B.F., Winter, D.P., Makofske, R., et al., “Synthesis of amino acid and peptide esters under mild conditions via cesium salts”, *J. Org. Chem.*, 42 (8), 1286–1290, (1977).
- [34] Richard, P.J. (ed.), *Advances in physical organic chemistry*, 45. cilt, *Academic Press*, (2011).
- [35] Kellogg, M.R., “Product subclass 3: Rubidium and cesium carbonates”, *Science of Synthesis*, (2006).
- [36] Nion, A., Jiang, P., Popoff, P. and Fichou, D., “Rectangular nanostructuring of Au (111) surfaces by self-assembly of size-selected thiacycrown ether macrocycles”, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8, (2007).
- [37] Ochrymowycz, A.L., Mak, P.C. and Michna, D.J., “Synthesis of macrocyclic polythiaethers”, *J. Org. Chem.*, 39 (14), 2079-2084, (1974).
- [38] Hayvalı, Z., “Yeni taç eter ligandlarının ve komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması”, Bilimsel araştırma projesi kesin raporu, *Ankara Üniversitesi*, Ankara, (2005).

- [39] Pati, A., Patra, M. and Behera, R.K., "Synthesis and spectral properties of macrocyclic compounds containing 1,3,4-thiadiazole moieties connected by a carbon–oxygen bridge", *Synthetic Communications*, 36, 1801-1808, (2006).
- [40] Wilton-Ely, D.E.T.J., Schier, A., Mitzel, W.N. and Schmidbaur, H., "Diversity in the structural chemistry of (phosphine)gold(I) 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiolates (Bismuthiolates I)", *Inorg. Chem.*, 40, 6266-6271, (2001).
- [41] Zhivotova, T.S., "Reaction of 1,3,4-thiadiazol-2,5-dithiol with N-acryloyl-substituted derivatives of several alkaloids", *Chemistry of Natural Compounds*, 45, 6, (2009).
- [42] Dani, R.K., Bharty, M.K., Kushawaha, S.K., Prakash, O., Singh, K.R. and Singh, N.K., "Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of (Z)-N'(1,3,4-thiadiazol-2-yl) acetimidate: Synthesis, spectral, solid state electrical conductivity, X-Ray diffraction and DFT study", *Polyhedron*, 65, 31–41, (2013).
- [43] Pappalardo, S., Bottino, F. and Tringali, C., "Chemistry of N-heterocyclic sulfur compounds. Reaction of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole with 1,w-dibromoalkanes. Synthesis of tetrathia[(n+2).(n+2)](2,5)-1,3,4-thiadiazolophanes and dithia[(n+1).(n+1)] (3,5)-1,3,4-thiadiazolinophanedithiones", *J. Org. Chem.*, 52, 405-412, (1987).
- [44] Abbas, A.A., "Synthesis of novel lariat azathia crown macrocycles containing two triazole rings and bis crown macrocycles containing four triazole rings", *Tetrahedron*, 60, 1541–1548, (2004).
- [45] Pappalardo, S., Bottino, F. and Tringali, C., "Synthesis and structural aspects of (2,5)-1,3,4-thiadiazolo and (3,5)-1,3,4-thiadiazolinothia crown ethers", *J. Org. Chem.*, 52, 3409-3413, (1987).
- [46] Hipler, F., Winter, M. and Fischer, A.R., "N–H•••S hydrogen bonding in 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole. Synthesis and crystal structures of mercapto functionalised 1,3,4-thiadiazoles", *Journal of Molecular Structure*, 658, 179–191, (2003).

- [47] Jalhan, S., Jindal, A., Gupta, A. and Hemraj, “Synthesis, biological activities and chemistry of thiadiazole derivatives and Schiff bases”, *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 5 (3), 199-208, (2012).
- [48] Tayamon, S., Tiekink, E.R.T., Nikpour, F., Ravooof, B.S.A.T., et al., “Isolation, characterization and X-Ray structure determination of 2,5-bis(4-methylbenzylthio)-1,3,4-thiadiazole”, *J. Chem. Crystallogr*, 44, 1, (2014).
- [49] Dürüst, Y., “Synthesis of some novel 1,3,4- and 1,2,4-thiadiazole derivatives”, *Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements*, 184 (11), 2923-2935, (2009).
- [50] Mrozeka, A., Wojciechowska, K.J., Amiel, P. and Barbe, J., “Five-membered heterocycles. Part II. Crystal structures and HOMA index calculations for selected 1,3,4-thiadiazole derivatives”, *Journal of Molecular Structure*, 524, 159–167, (2000).
- [51] Zghab, I., Trimeche, B., Touboul, D. and Jannet, H. B., “A regioselective 1,3-dipolar cycloaddition for the synthesis of novel spiro-chromene thiadiazole derivatives”, *Comptes Rendus Chimie*, 17, 171-178, (2013).
- [52] Khalil, N.S.A.M., “Efficient synthesis of novel 1,2,4-triazole fused acyclic and 21-28 membered macrocyclic and/or lariat macrocyclic oxaazathia crown compounds with potential antimicrobial activity”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 5265-5277, (2010).
- [53] Vasimalai, N., Sheeba, G. and John, S.A., “Ultrasensitive fluorescence-quenched chemosensor for Hg(II) in aqueous solution based on mercaptothiadiazole capped silver nanoparticles”, *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 193–199, (2012).
- [54] Kalimuthu, P., Suresh, D. and John, S.A., “Uric acid determination in the presence of ascorbic acid using self-assembled submonolayer of dimercaptothiadiazole-modified gold electrodes”, *Analytical Biochemistry*, 357, 188–193, (2006).



- [55] Vasimalai, N, John, S.A., “Ultrasensitive and selective spectrofluorimetric determination of Hg(II) using a dimercaptothiadiaazole fluorophore”, *Journal of Luminescence*, 131, 2636–2641, (2011).
- [56] Qin, T.T., Li, J., Luo, H.Q., Li, M. and Li, N.B., “Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution”, *Corrosion Science*, 53, 1072–1078, (2011).
- [57] Benny, P.D., Fugate, G.A., Morley, J.E., Twamley, B. and Trabue, S., “Synthesis and characterization of 2,5-bis(benzylthio)-1,3,4-thiadiazole complexes with *fac*-ReBr<sub>3</sub>(CO)<sup>-2</sup><sub>3</sub>”, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 1289–1294, (2009).
- [58] Diao, K.S., Wang, H.J. and Qiu, Z.M., “A DFT study on the metal binding selectivity of 12-crown-4 and its heterocyclic analogs”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 901, 157–162, (2009).
- [59] Mouveaux, C., Mitjaville, J.L. And Jaeger, D.R., “Complexation studies of phosphorus containing bis and tris(benzocrown ether) moieties”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 39, 253–259, (2001).
- [60] Pedersen, C.J., “Macrocyclic polyethers: dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether”, *Org. Synth.*, 52, 66, (1972).
- [61] Hill, S.E., Feller, D., “Theoretical study of cation/ether complexes: 15-crown-5 and its alkali metal complexes”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 201, 41-58, (2000).
- [62] Figueroa, M.R., Gomez, D., Iglesias, P.C., Blas, D.A. and Blas, T.R., “Effect of rings- size variation on the conformation and stability of lead(II) and cadmium(II) complexes with pendant-armed crowns”, *J. Inorg. Chem.*, 2198-2207, (2007).
- [63] Tiftikçi E.E., “Taç eterlerin katyon bağlama özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ve moleküler dinamik simülasyonu yöntemi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2008).

- [64] Can, Ş., “Taç eterli bir salisilaldimin Schiff bazı sentezi ve CoII, CuII, NiII ve  $\text{UO}_2^{\text{VI}}$  ile komplekslerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (1988).
- [65] Ahsen, V., Gökçeli, F., “Synthesis of SS'- bis(4'-benzo[15-crown-5]) dithioglyoxime and its complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), and Platinum(IV)”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1827-1831, (1987).
- [66] Yordanov, A.T. and Roundhill, D.M., “Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic ligands”, *Coord. Chem. Rev.*, 170 (1), 93–124, (1998).
- [67] Tsukube, H., Takagi, K., Higashiyama, T., Iwachido, T. and Hayama, N., “Armed thia-crown ether: a specific carrier for soft metal cation”, *Tetrahedron Lett.*, 26 (7), 881–882, (1985).
- [68] Lu, T., Wang, X., Tan, M., Liu, Y., Inoue, Y., Hakushi, T., “Studies on rare-earth complexes with crown ethers. Part XXV. Synthesis, characterization, and structure of the complexes of lanthanite nitrates with 13-crown-4”, *Helvetica Chimica Acta*, 76 (1), 241-247, (1993).
- [69] Bruening, R.L., Tarbet, B.J., Krakowiak, K.E., Bruening, M.L., Izatt, R.M. and Bradshaw, J.S., “Quantitation of cation binding by silica gel bound thiamacrocycles and the design of highly selective concentration and purification columns for palladium(II), gold(III), silver(I), and mercury(II)”, *Anal. Chem.*, 63 (10), 1014–1017, (1991).
- [70] Graubau, H., Tittelbach, F., Lutze, G., Gloe, K. and Mackrodt, M., “Heterophane mit 1,3,5-triazinbausteinen und thiol/disulfid-redoxschalter”, *Journal für Praktische Chemie/ Chemiker-Zeitung*, 339 (1), 55-58, (1997).
- [71] Cicek, B., Cakır, U. and Azizoglu, A., “The associations of macrocyclic ethers with cations in 1,4-dioxane/water mixtures; potentiometric  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  binding measurements and computational study”, *Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*, 72, 121-125, (2012).

- [72] Abdurrahmanoglu, S., Gündüz, C., Cakır, U., Cicek, B. and Bulut, M., "The synthesis and complexation study of some coumestan and coumestan analog derivatives of crown ethers using conductometry", *Dyes and Pigments*, 65, (2005).
- [73] Erk, C., Cakır, Ü. and Cicek, B., "Estimation of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{++}$  complexation with [12]-crown-4, [15]-crown-5 and [18]-crown-6 using a  $\text{Na}^+$  ISE in dioxane–water. Part IV", *Micro Chim. Acta*, 132, 79-82, (1999).
- [74] Çiçek, B., "Tetra-aza coronandların sentezleri ve kompleksleşme yeteneklerinin potansiyometrik, kondüktometrik ve sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri ile belirlenmesi", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2002).
- [75] Cakır, Ü. and Cicek, B., "Extraction-ability and -selectivity of tetra-aza-crown ethers for transition metal cations", *Transition Metal Chemistry*, 29 (3), 263-268, (2004).
- [76] Cakır, U., Cicek, B., Yıldız, Y. K. and Alkan, M., "The effect of solvent study upon ion-pair extraction of sodium dyes from aqueous solution by crown ethers", *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*, 34, 153-165, (1999).
- [77] Balcı, M., Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, Ankara: ODTÜ Yayıncılık, (2004).
- [78] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Ankara: Gazi Kitabevi, (2008).
- [79] Vignerese, J.L., "Evaluation of the chemical reactivity of the fluid phase through hard–soft acid–base concepts in magmatic intrusions with applications to ore generation", *Chemical Geology*, 263, 69–81, (2009).
- [80] Colton, R., Mitchell, S. And Traeger, C.J., "Interactions of some analogue with alkali, crown ethers, cyclam and its tetrathia alkali earth and other metal ions: an electrospray mass spectrometric study", *Inorganica Chimica Acta*, 231, 87-93, (1995).

- [81] Irving, H. and Williams, R.J.P. (1952). The stability of transition-metal complexes [online]. (07 December 2014), <http://www.ciens.ucv.ve/eqsol/Inorganica%20II/articulo2.pdf>.
- [82] Yıldız, A., “Okso-tiyo crown eterlerin sentezi ve karakterizasyonları”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [83] Cicek, B., Ergun, A. and Gencer, N., “Synthesis and evaluation in vitro effects of some macro cyclic thiocrown ethers”, *Asian Journal Of Chemistry*, 24 (7), 3729-3731, (2012).
- [84] Cicek, B. and Yıldız, A., “Synthesis, metal ion complexation and computational studies of thio oxocrown ethers”, *Molecules*, 16 (12), 8670–8683, (2011).
- [85] Sellmann, D. and Frank, P., “A Simple Route to 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-2,11-cyclooctadecadiene (hexathiobenzocrown-6)”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25 (12), 1107–1108, (1986).
- [86] Pearson, R.G. (1968). Pearson's Hard Lewis Acids, Borderline and Soft Lewis Acids (from the Chemical Thesaurus) and from the congeneric array database [online]. (10.12.2014), [http://www.meta-synthesis.com/webbook/43\\_hsab/HSAB.html](http://www.meta-synthesis.com/webbook/43_hsab/HSAB.html).