

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



**BENZO-TİYO CROWN ETERLERİN SENTEZİ VE  
EKSTRAKTİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜMİT ÇALIŞIR**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2014**

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



**BENZO-TİYO CROWN ETERLERİN SENTEZİ VE  
EKSTRAKTİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜMİT ÇALIŞIR**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2014**



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Ümit Çalışır tarafından hazırlanan "BENZO-TİYO CROWN ETERLERİN SENTEZİ VE EKSTRAKTİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.05.2014 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

1  
Baki Çiçek  
Ümit Çakır  
M. Tavaslı

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 BAP tarafından 2011/69 nolu proje ile desteklenmiştir.**



## ÖZET

**BENZO-TİYO CROWN ETERLERİN SENTEZİ VE EKSTRAKTİF  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÜMİT ÇALIŞIR  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**BALIKESİR, MAYIS - 2014**

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak, bazı makro halkalı benzo tiyo okso crown eterlerin ve benzo okso crown eterlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise bu crownların, iyon çiftleri ekstraksiyonu ile  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $K^+$  metal tuzlarıyla sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Makrohalkalı benzo tiyocrown eterler, 2,2'-ditiyodibenzoik asidin klorlanması ile elde edilen açıl klorür ile etan-1,2-ditiyol, dietilen glikol ditiyol, trietilen glikol ditiyol, etilen glikol, dietilen glikol, trietilen glikol ve tetraetilen glikol bileşiklerinin uygun baz (piridin) eşliğinde azot atmosferinde esterleşme – halka kapama reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Elde edilen makrohalkalı benzo tiyo crown eterler kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu erime noktası, FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve LC-MS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bileşikler sırasıyla; **UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6, UB7** bileşikleridir. Elde edilen bu bileşikler tamamen orijinal olup, sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu ile metal seçicilikleri tesbit edilmiştir. Sırasıyla  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  metal tuzları için en iyi seçicilik gösteren ligandlar **UB2, UB7, UB6, UB1, UB6, UB2, UB1, UB2, UB1** ve **UB4** şeklindedir.  $K^+$  ve  $Na^+$  için herhangi bir seçicilik göstermemiştir. Yarışmalı ekstraksiyonda ise bütün ligandlarda  $Ag^+$  en yüksek seçiciliği göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Benzo tiyo okso crown eter, Benzo okso crown eter, Esterleşme/halkalaşma reaksiyonları, Sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu, Seçicilik faktörü

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF BENZO-THIO CROWN ETHERS AND INVESTIGATION OF METAL EXTRACTIONS

MSC THESIS

ÜMİT ÇALIŞIR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY

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

BALIKESİR, MAY 2014

This study consists of two stages. Firstly, synthesis of some macrocyclic benzo thio oxacrown ethers and benzo oxacrown ethers have been performed. After synthesis of this crowns', liquid-liquid extraction studies were performed with  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  metal salts. Macrocyclic benzo thiocrown ethers were synthesized from dibenzoic acid chloride, which was synthesized from chlorination of 2,2'-dithiodibenzoic acid, and compounds of ethane-1,2-dithiol, diethylene glycol dithiol, triethylene glycol dithiol, glycol, diethylene glycol, diethylene glycol, diethylene glycol in the presence of a suitable base (pyridine) under nitrogen atmosphere with esterification-cyclization reaction. These compounds were purified with using column chromatography. Structural characterizations of these compounds were illuminated with melting point, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and LC-MS methods.

The compounds synthesized are, **UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6, UB7**, respectively. The compounds which are completely original, have been synthesized and identified of their metal selectivity factors with liquid-liquid ion pairs extraction. The most selective ligands for  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  (metal salts) are UB2, UB7, UB6, UB1, UB6, UB2, UB1, UB2, UB1 and UB4, respectively. But  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  haven't show any selectivity.  $\text{Ag}^+$  was the most selective cation to all ligands for competitive extraction.

**KEYWORDS:** Benzo thio oxa-crown ether, Benzo oxa crown ether, Esterification/cyclization reactions, Liquid-liquid ion pairs extraction, Selectivity factor



# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	viii
SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Crown Eterlerin Tarihçesi .....	1
1.2 Crown Eterler ve Çeşitleri.....	1
1.2.1 Okso Crown Eterler .....	1
1.2.2 Azo Crown Eterler .....	2
1.2.3 Aza Okso Crown Eterler .....	3
1.2.4 Tiyo Crown Eterler .....	3
1.2.5 Tiyo Okso Crown Eterler .....	5
1.2.6 Benzo Crown Eterler .....	6
1.2.7 Benzo Okso Tiyo Crown Eterler .....	7
1.3 Crown Eterlerin Adlandırılması .....	7
1.4 Crown Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	10
<b>2. BAZI TIYOCROWN ETERLERİN SENTEZİ İÇİN SENTETİK METOTLAR.....</b>	<b>11</b>
2.1 Tiyocrown Eterlerin Sentezleri İçin Genel Metotlar .....	16
2.1.1 Sodyum / n-bütanol Metodu.....	16
2.1.2 Sezyum karbonat / DMF metodu .....	17
2.1.2.1 Sezyum Etkisi.....	19
2.1.3 Diaçilklorür Bileşiklerinin Dioller ve Tiyo Bileşikleriyle Pridin Varlığındaki Reaksiyonu (Esterleşme) .....	20
2.1.3.1 3,4 Dihidro-2,5-benzoditiosine-1,6-diyon'un Sentezi .....	20
2.1.3.2 1,2-Dibenzotetratiyotetrakarbonil-22-Crown-6' nın Sentezi .....	21
2.1.3.3 7,8,10,11,13,14-Heksahidrobenzo[c,g]-[1,4,7,10,14,15] tetraoksoditio-siklooktadekan-5,16-dion'un Sentezi .....	21
2.1.3.4 7,8,10,11,13,14-Heksahidro-5H,16H-dibenzo[p,l]-[1,4,7,10,14,15] tetraoksoditio-siklooktadekan-5,16-dion'un Sentezi.....	22
2.2 Tiyocrown Eter Sentezlerinde Templet Etkisi .....	23
<b>3. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI.....</b>	<b>25</b>
3.1 Metal Bağlama Özelliğinin Önemi .....	25
3.2 Ekstraksiyon Tekniği .....	28
3.2.1 Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar.....	30
3.2.2 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak için Kullanılan Formülasyon.....	30
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>34</b>
4.1 Materyal .....	34
4.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	34
4.1.2 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması.....	35
4.1.3 Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	36

4.2	Crown Eter Sentezleri .....	38
4.2.1	Genel Akış Diyagramı .....	38
4.2.1.1	2,2'-Ditiyodibenzoil klorür Sentezi (AS).....	38
4.2.1.1	Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-24-crown-4 (UB1).....	39
4.2.1.2	Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-29-crown-6 (UB-2).....	40
4.2.1.3	Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-36-crown-8 (UB-3).....	41
4.2.1.4	Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-24-crown-4 (UB-4).....	42
4.2.1.5	Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-29-crown-6 (UB-5).....	44
4.2.1.6	Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-36-crown-8 (UB-6).....	45
4.2.1.7	Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-42-crown-10 (UB-7).....	46
4.3	<sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması.....	47
4.4	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu .....	60
4.4.1	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu için Genel Gösterim .....	60
4.4.2	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu için Deney Metodu.....	60
5.	<b>BULGULAR</b> .....	<b>62</b>
5.1	Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR ve LC-MS Spektrumları.....	62
5.2	Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> değerleri çizelgeleri	102
5.3	Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu (Yarışmalı) Sonunda Elde Edilen Seçimlilik Faktörü Çizelgeleri .....	115
5.4	Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen % Ekstraksiyon Grafikleri.....	123
5.5	Sentezlenen Crown Eterlerin 3-Boyutlu Geometrileri.....	128
6.	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>133</b>
7.	<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>142</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Bazı oksocrown eterler .....	2
Şekil 1.2: Bazı siklik aminler .....	2
Şekil 1.3: Bazı azaoksocrown eterler[4] .....	3
Şekil 1.4: Bazı siklik tiyocrown eterler .....	4
Şekil 1.5: Buter ve Kellogg tarafından sentezlenen tiyocrown eter .....	4
Şekil 1.6: Bazı tiyo crown eterler .....	5
Şekil 1.7: 1-4 etkileşimleri (a) Zayıf kararlılık, (b) Kararsız .....	5
Şekil 1.8: [14]S <sub>4</sub> makrosikliği için gem. dimetil etkisi (a- b) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri dış tarafta, (c) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri iç tarafta .....	6
Şekil 1.9: Sentezlenen bazı benzooksocrown eterler .....	6
Şekil 1.10: Sentezlenmiş bazı benzooksotiyocrown eterler .....	7
Şekil 1.11: Karışık hetero atomlu crown eterin IUPAC ve Pederson adlandırması .....	8
Şekil 2.1: Tiyo okso crown eterlerin sentezi için bir yol .....	11
Şekil 2.2: Fletcher ve Pan tarafından sentezlenen tiyocrownlar .....	12
Şekil 2.3: Tetratiyofulvalen crown eter türevleri .....	12
Şekil 2.4: Antrasen-tiyobenzo crown eterlerin sentezi .....	13
Şekil 2.5: Dibenzo[b,g][1,5]tiyazosinlerin sentezi .....	14
Şekil 2.6: Ftalik asit türevlerinin 1,4-dibromobütan ve 1,6-dibromhekzan ile reaksiyonları (m ve n tamsayı, X ise koruyucu grup) .....	15
Şekil 2.7: Sentezlenen ilk 2,2'-ditiyodibenzoat crown eterler .....	16
Şekil 2.8: Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18-S <sub>6</sub> .....	17
Şekil 2.9: Makrosiklik tiyol bileşiklerinin metal karbonat katalizli reaksiyonu .....	18
Şekil 2.10: Ditiyollerden sezyum karbonat katalizli halkalı tiyoeter bileşiklerinin sentezi .....	19
Şekil 2.11: Templete etkisi .....	20
Şekil 2.12: Bazik ortamda halka kapama reaksiyonu .....	21
Şekil 2.13: Ergun ve arkadaşları tarafından sentezlenen crown bileşiği .....	21
Şekil 2.14: Benzooksocrown eterlerin sentezi .....	22
Şekil 2.15: Seyedi ve arkadaşları tarafından sentezlenen benzooksocrown ester-eterler .....	22
Şekil 2.16: 18-crown-6 sentezine kalıp etkisi .....	24
Şekil 3.1: Bazı tiyocrown eterler .....	26
Şekil 3.2: Yan kolda tiyol grubu içeren bazı tiyolariat eterler .....	26
Şekil 3.3: Bazı tiyocrown eterler .....	27
Şekil 3.4: Bazı tiyookso crown ve okso crown eterler .....	27
Şekil 3.5: Su ve kloroform arasında crown ve metal tuzunun dağılımı M <sup>tm</sup> .....	29
Şekil 4.1: Bazı benzo-tiyocrown eterlerin sentezi .....	38
Şekil 4.2. Metal kompleksleşmeleri .....	60
Şekil 5.1: AS (2,2'-ditiyodibenzoil klorür)'ün FT-IR Spektrumu .....	64
Şekil 5.2: Reaksiyonlarda kullanılan mono, di, tri, tetraetilen glikollerin FT-IR spektrumu .....	65
Şekil 5.3: Reaksiyonlarda kullanılan mono, di, tri etilen glikol ditiyollerin FT-IR Spektrumu .....	66



Şekil 5.4:	2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile etilen ditiyol bileşikleri ve UB1'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .....	67
Şekil 5.5:	2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile dietilen glikol ditiyol bileşikleri ve UB2'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .....	68
Şekil 5.6:	2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile trietilen glikol ditiyol bileşikleri ve UB3'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .....	69
Şekil 5.7:	2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile etilen glikol bileşikleri ve UB4'ün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .....	70
Şekil 5.8:	2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile dietilen glikol bileşikleri ve UB5'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .....	71
Şekil 5.9:	2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile trietilen glikol bileşikleri ve UB6'nın karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .....	72
Şekil 5.10:	2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile tetraetilen glikol bileşikleri ve UB7'ün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu .....	73
Şekil 5.11:	UB-1'in FT-IR Spektrumu .....	74
Şekil 5.12:	UB-1'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	75
Şekil 5.13:	UB-1'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	76
Şekil 5.14:	UB-1 in LC-MS spektrumu .....	77
Şekil 5.15:	UB-2'in FT-IR Spektrumu .....	78
Şekil 5.16:	UB-2'in <sup>1</sup> H-Spektrumu .....	79
Şekil 5.17:	UB-2'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	80
Şekil 5.18:	UB-2'in LC-MS Spektrumu .....	81
Şekil 5.19:	UB-3'ün FT-IR Spektrumu .....	82
Şekil 5.20:	UB-3'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	83
Şekil 5.21:	UB-3'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	84
Şekil 5.22:	UB-3'ün LC-MS Spektrumu .....	85
Şekil 5.23:	UB-4'ün FT-IR Spektrumu .....	86
Şekil 5.24:	UB-4'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	87
Şekil 5.25:	UB-4'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	88
Şekil 5.26:	UB-4'ün LC-MS Spektrumu .....	89
Şekil 5.27:	UB-5'in FT-IR Spektrumu .....	90
Şekil 5.28:	UB-5'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	91
Şekil 5.29:	UB-5'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	92
Şekil 5.30:	UB-5'in LC-MS Spektrumu .....	93
Şekil 5.31:	UB-6'in FT-IR Spektrumu .....	94
Şekil 5.32:	UB-6'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	95
Şekil 5.33:	UB-6'nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	96
Şekil 5.34:	UB-6'nin LC-MS Spektrumu .....	97
Şekil 5.35:	UB-7'in FT-IR Spektrumu .....	98
Şekil 5.36:	UB-7'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	99
Şekil 5.37:	UB-7'nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	100
Şekil 5.38:	UB-7'nin LC-MS Spektrumu .....	101
Şekil 5.39:	25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB1 benzo tiyo okso-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> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği .....	123
Şekil 5.40:	25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB2 benzo tiyo okso-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> , Ca <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği .....	123



- Şekil 5.41:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB3 benzo tiyo okso-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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği ..... 124
- Şekil 5.42:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB4 benzo tiyo okso-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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği ..... 124
- Şekil 5.43:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB5 benzo tiyo okso-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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği ..... 125
- Şekil 5.44:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB6 benzo tiyo okso-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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği ..... 125
- Şekil 5.45:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB7 benzo tiyo okso-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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği ..... 126
- Şekil 5.46:** 25 °C de CHCl<sub>3</sub> içinde UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 benzo tiyo-okso 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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonlarına karşı yarışmalı % ekstraksiyon değişimlerinin iyon yarıçaplarına karşı grafiği ..... 127

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Bazı crown eterlerin IUPAC ve Pederson isimleri .....	9
<b>Tablo 2.1:</b> Makrosiklik tiyol bileşiklerinin metal karbonat katalizli reaksiyonlarının verimleri .....	18
<b>Tablo 4.1:</b> Crown eter sentez ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasallar .....	34
<b>Tablo 4.2:</b> Metal kompleksleşme çalışmalarında kullanılan kimyasallar .....	35
<b>Tablo 4.3:</b> Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g) ..	36
<b>Tablo 4.4:</b> Sentezlenen UB-1'in teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kaymalarının hesaplanması .....	48
<b>Tablo 4.5:</b> Sentezlenen UB-2'nin teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kaymalarının hesaplanması .....	49
<b>Tablo 4.6:</b> Sentezlenen UB-3'in teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kaymalarının hesaplanması .....	51
<b>Tablo 4.7:</b> Sentezlenen UB-4'in teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kaymalarının hesaplanması .....	53
<b>Tablo 4.8:</b> Sentezlenen UB-5'in teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kaymalarının hesaplanması .....	54
<b>Tablo 4.9:</b> Sentezlenen UB-6'in teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kaymalarının hesaplanması .....	56
<b>Tablo 4.10:</b> Sentezlenen UB-7'in teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kaymalarının hesaplanması .....	58
<b>Tablo 5.1:</b> 25 °C'de $\text{CHCl}_3$ içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile $\text{Zn}^{2+}$ nın ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}_0]$ , $[\text{L}_0]$ , $[\text{M}^+]_w$ , $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ , $L_{(\text{Org})}$ , $K_{D,L}$ , $K_D$ , % Eks-, $\Delta G$ ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri .....	103
<b>Tablo 5.2:</b> 25 °C'de $\text{CHCl}_3$ içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile $\text{Ag}^+$ nın ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}_0]$ , $[\text{L}_0]$ , $[\text{M}^+]_w$ , $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ , $L_{(\text{Org})}$ , $K_{D,L}$ , $K_D$ , % Eks-, $\Delta G$ ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri .....	104
<b>Tablo 5.3:</b> 25 °C'de $\text{CHCl}_3$ içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile $\text{Ca}^{2+}$ nın ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}_0]$ , $[\text{L}_0]$ , $[\text{M}^+]_w$ , $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ , $L_{(\text{Org})}$ , $K_{D,L}$ , $K_D$ , % Eks-, $\Delta G$ ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri .....	105
<b>Tablo 5.4:</b> 25 °C'de $\text{CHCl}_3$ içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile $\text{Pb}^{2+}$ nın ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}_0]$ , $[\text{L}_0]$ , $[\text{M}^+]_w$ , $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ , $L_{(\text{Org})}$ , $K_{D,L}$ , $K_D$ , % Eks-, $\Delta G$ ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri .....	106
<b>Tablo 5.5:</b> 25 °C'de $\text{CHCl}_3$ içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile $\text{Fe}^{3+}$ nın ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}_0]$ , $[\text{L}_0]$ , $[\text{M}^+]_w$ , $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ , $L_{(\text{Org})}$ , $K_{D,L}$ , $K_D$ , % Eks-, $\Delta G$ ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri .....	107
<b>Tablo 5.6:</b> 25 °C'de $\text{CHCl}_3$ içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile $\text{Cr}^{3+}$ nın ekstraksiyonları için $[\text{M}^{+2}_0]$ , $[\text{L}_0]$ , $[\text{M}^+]_w$ , $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ , $L_{(\text{Org})}$ , $K_{D,L}$ , $K_D$ , % Eks-, $\Delta G$ ve $\text{Log } K_{\text{Eks}}$ değerleri .....	108



<b>Tablo 5.7:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Co <sup>2+</sup> nın ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> değerleri .....	109
<b>Tablo 5.8:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Mg <sup>2+</sup> nın ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> değerleri .....	110
<b>Tablo 5.9:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Cd <sup>2+</sup> nın ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> değerleri .....	111
<b>Tablo 5.10:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Ni <sup>2+</sup> nın ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> değerleri .....	112
<b>Tablo 5.11:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile K <sup>+</sup> nın ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> değerleri .....	113
<b>Tablo 5.12:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Na <sup>+</sup> nın ekstraksiyonları için [M <sup>+2</sup> ] <sub>0</sub> , [L <sub>0</sub> ], [M <sup>+</sup> ] <sub>w</sub> , [MLA <sub>2</sub> ] <sub>Org</sub> , L <sub>(Org)</sub> , K <sub>D,L</sub> , K <sub>D</sub> , % Eks-, ΔG ve Log K <sub>Eks</sub> değerleri .....	114
<b>Tablo 5.13:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB1 benzo tiyo crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <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> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf) .....	116
<b>Tablo 5.14:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB2 benzo tiyo crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <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> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf) .....	117
<b>Tablo 5.15:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB3 benzo tiyo crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <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> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf) .....	118
<b>Tablo 5.16:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB4 benzo okso-crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <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> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf) .....	119
<b>Tablo 5.17:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB5 benzo okso-crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <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> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf) .....	120
<b>Tablo 5.18:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB6 benzo okso-crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <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> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf) .....	121
<b>Tablo 5.19:</b> 25 °C'de CHCl <sub>3</sub> içinde UB7 benzo okso-crown eteriyle Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <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> , Ni <sup>2+</sup> ve K <sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf) .....	122
<b>Tablo 5.20:</b> Sentezlenen UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 ligantlarının top-çubuk modeli ve halka boşlukları.....	129

## SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

$M^{+m}_{(w)}$ : Su fazında dengedeki serbest metal

$A^{-}_{(w)}$ : Su fazında dengedeki serbest anyon

$[M^{+m}_0]$ : Başlangıç metal derişimi

$L_{(w)}$ : Su fazında dengedeki serbest ligand

$[M^{+m}]_w$ : Su fazında dengedeki serbest metal derişimi

$[L_0]$ : Başlangıç ligand derişimi

$[L]_w$ : Su fazında dengedeki serbest ligand derişimi

$[L]_{org}$ : Organik fazda dengedeki ligand derişimi

$[A^{-}_0]$ : Başlangıç anyon (contur iyon) derişimi

$[A^{-}]_w$ : Su fazında dengedeki serbest anyon derişimi

$K_{D,L}$ : Organik fazdaki ligand derişiminin sulu fazdaki ligand derişimine oranı

$K_D$ : Organik fazdaki metal derişiminin sulu fazdaki metal derişimine oranı

$K_{Ekst}$ : Ekstraksiyon denge sabiti

$S_f$ : Seçicilik faktörü

$-\Delta G^{\circ}$ : Gibbs serbest entalpi değişimi ( $\text{cal mol}^{-1}$ )

% Eks.: Ekstraksiyon yüzdesi

AS: 2,2'-ditiyodibenzoik asit

EDT: 1,2-etanditiyol

DEGDT : Dietilen glikol ditiyol

TEGDT: Trietilen glikol ditiyol

EG: Etilen glikol

DEG: Dietilen glikol

TRİEG: Trietilen glikol

TETEG: Tetraetilen glikol

DMF: Dimetil formamit

$\delta$  : Kimyasal kayma

pm: Pikometre



## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Baki ÇİÇEK yönetiminde, Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi esnasında her zaman desteğini esirgemeyen, değerli bilgileri ve önerilerinden yararlandığım ve her konuda yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Baki Çiçek'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca engin bilgi ve desteklerini esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanımız sayın hocam Prof. Dr. Ümit ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında teknik bilgi ve becerilerinden faydalandığım Uzman Feyzullah TOKAY'a, Zekai ONBAŞIOĞLU ve Murat KOLUMAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Eğitim-Öğrenim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm kıymetli öğretmenlerime ve saygıdeğer büyüklerime, hayatımda yer edinmiş ve edinmekte olan tüm arkadaşlarıma yaşattıkları ve yaşatacakları herşey için müteşekkirim.

Bu yaşa gelene kadar maddi manevi her türlü kahrımı çeken özellikle babam Yaşar ÇALIŞIR ve annem Şahide ÇALIŞIR başta olmak üzere ablam Belkıs ÇALIŞIR'a, kardeşlerim Harun ÇALIŞIR, Ferat ÇALIŞIR, Simay ÇALIŞIR'a -hayatımın sonuna kadar- teşekkürü bir borç bilirim.

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Crown Eterlerin Tarihçesi

Crown eterlerin sentezi C. J. Pederson'un okso crown eterleri sentezlemesinden öncesine dayanmaktadır. Azo crown eterler; 1954'de Stetter ve Roos tarafından, tiyo crown eterler; 1920'de Ray Pederson, 1934'de Meadow ve Reid, 1961'de Kodak çalışanları tarafından sentezlenmiş olsa da tanınmaları 1967 yılında C. J. Pederson ile gerçekleşmiştir. Pederson, glikol ve glikol türevlerini kullanarak 9 ila 60 atom içeren halkalı yapıları oldukça iyi yüksek verimlerle sentezlemeyi başarmıştır. Bu bileşiklerin bazı katyonlarla oluşturdukları kompleksler oldukça kararlı olup kristaller halinde izole edilebilmektedir. Bu halkalı kompleksler, katyonlara gösterdikleri ilgi sebebiyle oldukça popüler bir şekilde kullanılmaktadır [1].

Pederson 1987'de bu alandaki çalışmaları sebebiyle D. Cram ve Jean-Marie Lehn ile Nobel ödülünü paylaşmıştır.

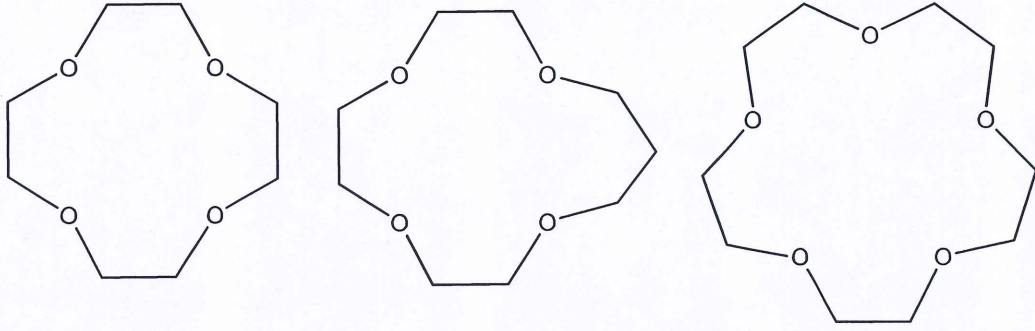
## 1.2 Crown Eterler ve Çeşitleri

Crown eterler içermekte oldukları oksijen, kükürt, azot atomları ve benzen halkaları sebebiyle; okso, azo, okso-azo, tiyo-okso, benzo, tiyooksobenzo crown eterler şeklinde sınıflandırılabilir.

### 1.2.1 Okso Crown Eterler

Etilen glikol türevleri ve dihalojenür bileşiklerini, bazik koşullarda çeşitli yöntemler kullanarak yüksek verimlerle sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin (Şekil 1.1) toprak alkali metal katyonları ile yapmış oldukları kararlı kompleksler oldukça ilgi odağı olmuştur [2].



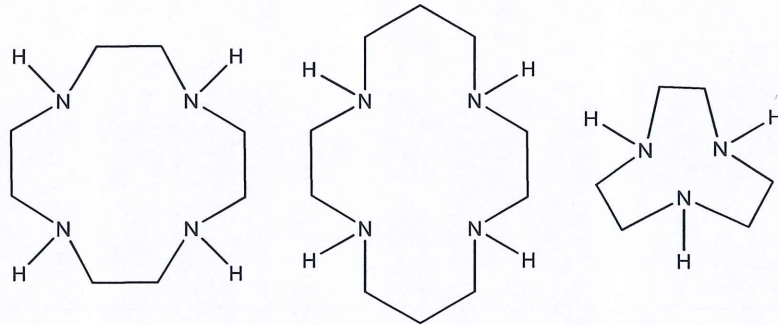


Şekil 1.1: Bazı oksocrown eterler

Günümüzde hala metal tepkime ortamından bazı metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [2].

### 1.2.2 Azo Crown Eterler

Siklik aminler, ilk defa 1937 Alphen tarafından rapor edilmiştir ve dibenzoaza-crown eter ilk olarak Krassing ve Greber tarafından 1953-1956'da hazırlanmıştır (Şekil 1.2) [3].

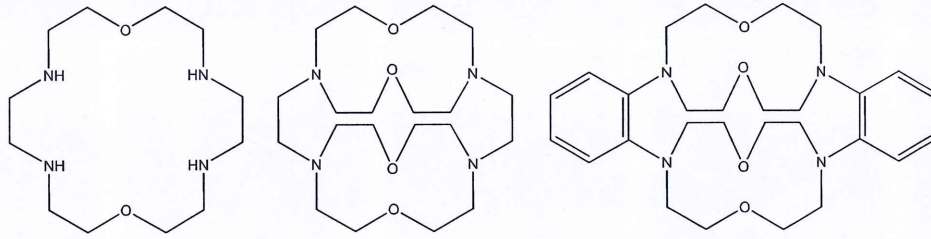


Şekil 1.2: Bazı siklik aminler

### 1.2.3 Aza Okso Crown Eterler

Crown eter halkasındaki oksijen atomlarının birinin ya da birkaçının azot atomuyla yer değiştirdiği crown eter bileşikleri aza okso crown eterler adını alır. Aza crown eterlerden perazocrown eterler Pederson'un okso crown eterlerinden önce sentezlenmişlerdir [1].

Crown eter üzerindeki azot sayısının artması ile crown eterin geçiş metallere olan ilgisi artmaktadır (şekil 1.3) [4].

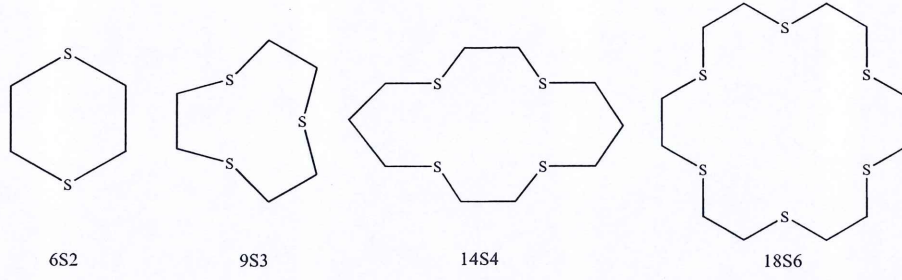


şekil 1.3: Bazı azaoksocrown eterler[4]

### 1.2.4 Tiyo Crown Eterler

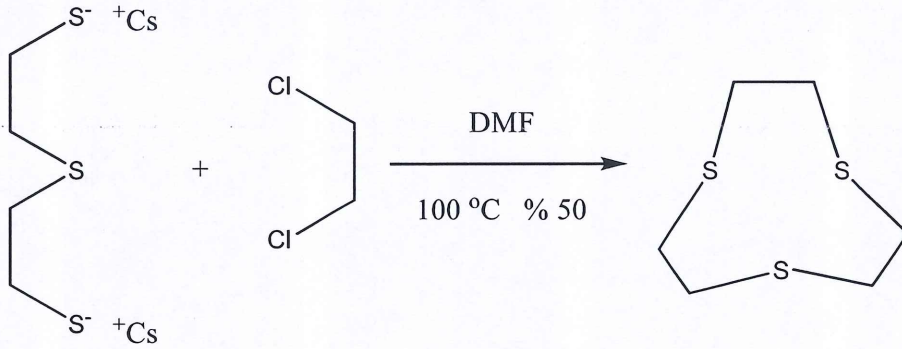
Tiyo crown eterler ilk defa 1886'da Mansfeld tarafından 1,4,7-tritiyosiklononanın, (9S3 şeklinde kısaltılabilmektedir) sentezine dayanmaktadır. 1934 yılında Meadow ve Reid 1,4,7,10,13,16-heksatiyosiklooktadecan (18S6) ve 1,4,8,11-tetratiyosiklotetradecan (14S4) sentezlemişlerdir (şekil 1.4).





**Şekil 1.4:** Bazı siklik tiyocrown eterler

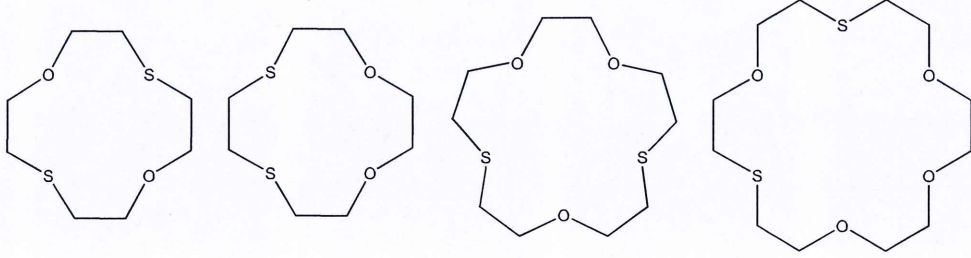
Tiyo crown eterlerin sentezinde, istenmeyen oligomerleşmelerden kaçınmak için ditiyol ve alkil dihalojenürlerin reaksiyonlarının *high dilution* (yüksek seyreltme) koşullarında gerçekleştirilmesi önerilmiştir (Şekil 1.5). Bu yöntem kullanılarak [18]-S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiği % 59 verimle sentezlenmiştir [5].



**Şekil 1.5:** Buter ve Kellogg tarafından sentezlenen tiyocrown eter

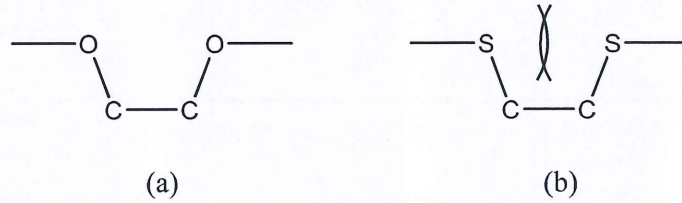
### 1.2.5 Tiyo Okso Crown Eterler

Tiyo crown eterler, okso crown halkası üzerindeki oksijenlerden biri ya da bir kaçının kükürt atomu ile yer değiştirmesi ile elde edilmektedir (Şekil 1.6) [6].



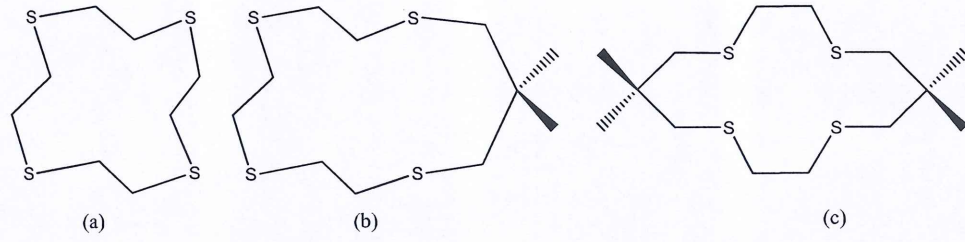
Şekil 1.6: Bazı tiyo crown eterler

Tiycrown eterlerde makrosiklik etkisi, karşılık gelen okso ve azo crownlardan daha az belirgindir. Bu durum  $-SCH_2CH_2S-$  birimlerinin konformasyonlarından kaynaklanmaktadır.  $-SCH_2CH_2S-$  birimleri, karbon-kükürt bağının daha uzun olması ve kükürt atomları arasındaki birbirini iten ortaklaşmamış elektron çiftlerinin uygunsuz yerleşmesi nedenleriyle serbest ligant durumunda iken anti-konformasyonu benimsemektedirler (Şekil 1.7). Kükürt ortaklaşmamış elektron çiftleri halkanın dışında olmaya eğilimlidirler. Bu, metal bağlama sırasında önemli ölçüde enerji açısından olumsuz olan konformasyonun yeniden düzenlenmesini gerektirir [7]. Halkada bir trimetilen birimi gibi hacimli bir grup ile Thorpe-Ingold etkisi (gem. dimetil etkisi) oluşturulup kükürt ortaklaşmamış elektron çiftleri uyumlu hale getirilebilir (Şekil 1.8) [8].



Şekil 1.7: 1-4 etkileşimleri (a) Zayıf kararlılık, (b) Kararsız

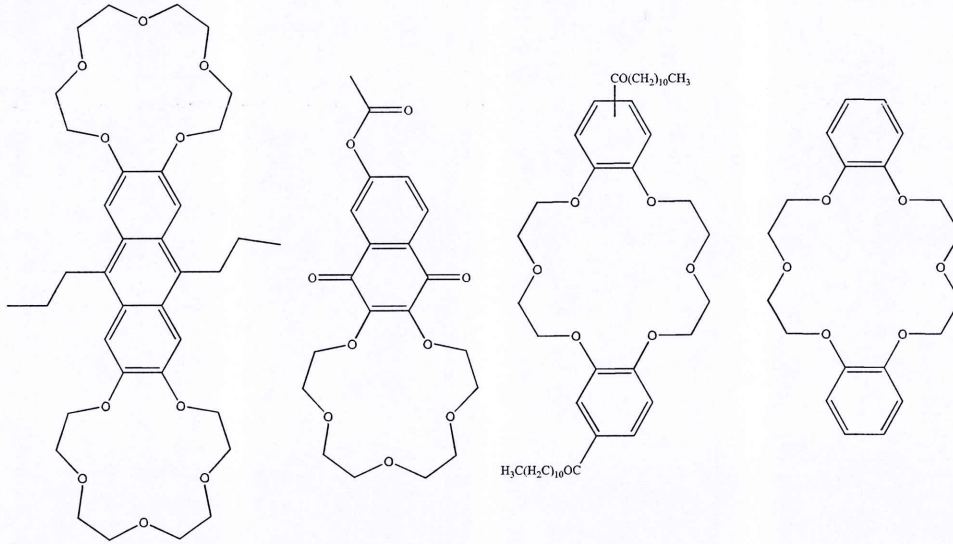




**Şekil 1.8:** [14]S<sub>4</sub> makrosikliği için gem. dimetil etkisi (a– b) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri dış tarafta, (c) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri iç tarafta

### 1.2.6 Benzo Crown Eterler

Benzen halkası içeren crown eterlerin sentezleri 1970'li yıllara, Pedersen'in çalışmalarına dayanmaktadır. Pedersen dibenzo crown eterlerle yaptığı çalışmalar ile popülerleşmiştir. Şekil 1.9'da geçmişten günümüze sentezlenen benzoookso crown eterlerden birkaçı görülmektedir [9-12].



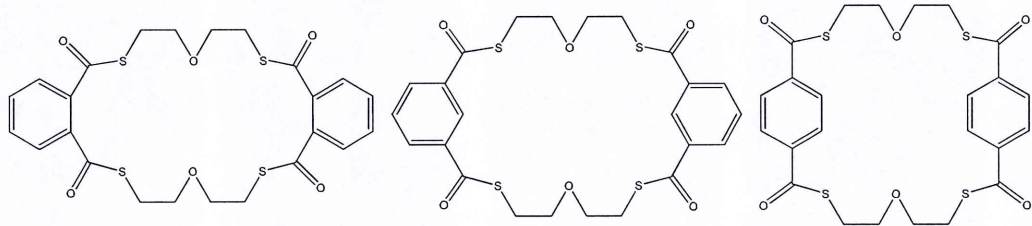
**Şekil 1.9:** Sentezlenen bazı benzoooksocrown eterler

C. J. Pedersen, 1960'lı yıllarda benzo crown eterlerin sentezini bazı alkali tuzları varlığında yüksek verimlerle sentezlemeyi başarmıştır [13]. Bu çalışma oldukça büyük yankı bulmuş ve hızla bazı adamları bu alana yönelmişlerdir.

1978'de Bradshaw ve Thompson [14], 1996'da Tsukube ve arkadaşları [15], 1998'de Corsaro ve Pistara [16], 2001'de Zhao ve Hong [17], 2001'de Mcphee ve Kervin [18] gibi birçok bilimadami benzocrown eter kimyasına giriş yapmıştır. Daha sonraları benzo crown eterlerin alkali ve toprak alkali metallere olan ilgisi crownların faz katalizörü olarak kullanımının önemini ortaya çıkarmıştır.

### 1.2.7 Benzo Okso Tiyo Crown Eterler

Pedersen tarafından popüler olan benzo crownların kükürt içeren üyelerinin sentezleri yine 1970-1980'li yıllarda gerçekleşmeye başlamıştır. 1972-1973 yıllarında Tanaka ve arkadaşları [19-20], 1981'de Buter ve Kellog [21] ile başlayan benzo tiyo crown eterlerin sentezi 1990'lı yıllarda oldukça artmıştır. Bu artışın benzen halkasının ve kükürt donör atomlarının tamamen farklı özelliklere sahip olması ve bu özelliklerin tamamen farklı metal katyonlarına olan ilgisiyle uyuşmakta olup bu grupların birlikte bulunduğu bileşiklerin önemi son derece ilgi çekicidir (Şekil 1.10) [22].



Şekil 1.10: Sentezlenmiş bazı benzooksotiyocrown eterler

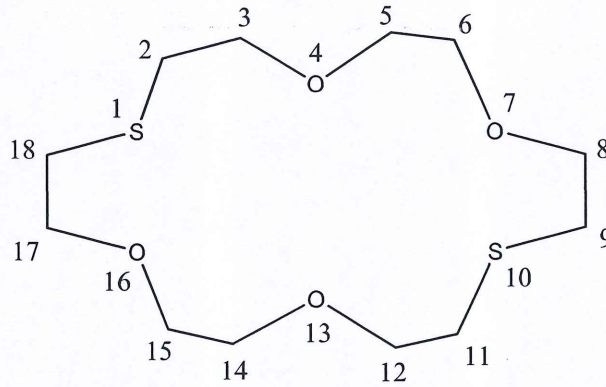
### 1.3 Crown Eterlerin Adlandırılması

Crown eterler için genellikle Pederson tarafından önerilen adlandırma sistemi kullanılmaktadır. IUPAC adlandırma sistemi ise oldukça uzun ve karışık olduğu için fazla kullanılmamaktadır [23].



Pederson sentezlenen ilk moleküle, moleküler model yapısı ve katyonlara bağlandığında oluşan yapı taça benzediğinden crown (taç) eter adı vermiştir [13]. Pederson tarafından önerilen yöntemle göre adlandırma yapılırken şu sıra izlenmelidir:

- 1) Eğer varsa öncelikli olarak crown eter halkasına bağlı süstitüentler belirtilir.
- 2) Crown eter halkasına bağlı hidrokarbon halkasının sayısı ve türü (benzo, nafto, siklohekzo, vb) belirtilir.
- 3) Crown eter halkası üzerindeki toplam atom sayısı yazılır.
- 4) "Crown" sözcüğü girilir.
- 5) Crown halkası üzerindeki hetero atomların sayısı yazılır.



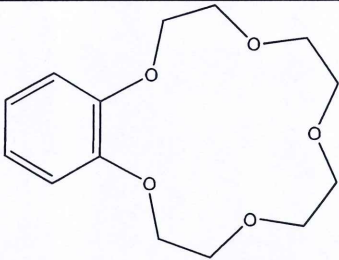
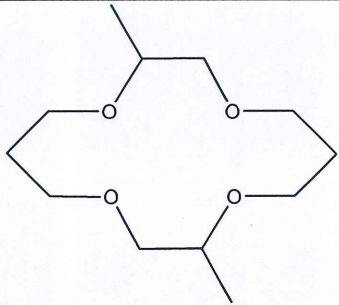
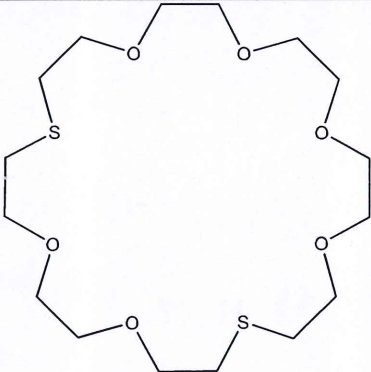
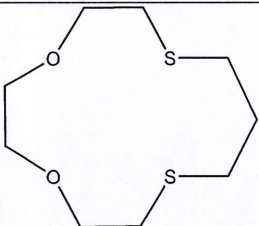
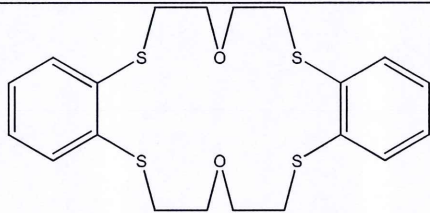
**Şekil 1.11:** Karışık hetero atomlu crown eterin IUPAC ve Pederson adlandırması

IUPAC: 1,10-Ditiyo-4,7,13,16-tetraoksasiklooktadekan

Genel adlandırma: 1,10-Ditiyo-18-Crown-6

Pedersen'in genel adlandırmasına göre bazı bileşiklerin IUPAC ve genel adları Tablo 1.2'de verilmiştir.

**Tablo 1.1:** Bazı crown eterlerin IUPAC ve Pederson isimleri

Crown eter	IUPAC adı	Genel Adlandırma
	2,3-benzo pentaokso siklopentadekan	Benzo-15- crown-5
	2,9-dimetil tetraokso siklotetradekan	Dimetil-14- crown-4
	1,10-ditiyo- 4,7,13,16,19,22,- heksaokso siklotetrakosan	1,10-ditiyo-24- crown-8
	1,5-ditiyo-8,11-diokso siklotridekan	Asym-1,5-ditiyo- 13-crown-4
	2,3-11,12-dibenzo- 1,4,10,13-tetratiyo-7,16- diokso siklooktadekan	Dibenzo- tetratiyo-18- crown-6



#### 1.4 Crown Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Pederson tarafından 60 dan fazla crown eter (okso, oksobenzo) sentezlenmiştir. Bu crown eterler genel olarak oda koşullarında katı olup erime noktaları 25 ile 250 °C arasında değişmektedir [24]. Bu durum oksocrown eterler ve azocrown eterler için genellikle benzer iken tiyocrown eterler genellikle yağimsı bir yapıya sahiptirler. Kükürt ve oksijen içeren crown eterler, diğer türlerinden daha aktiftirler.

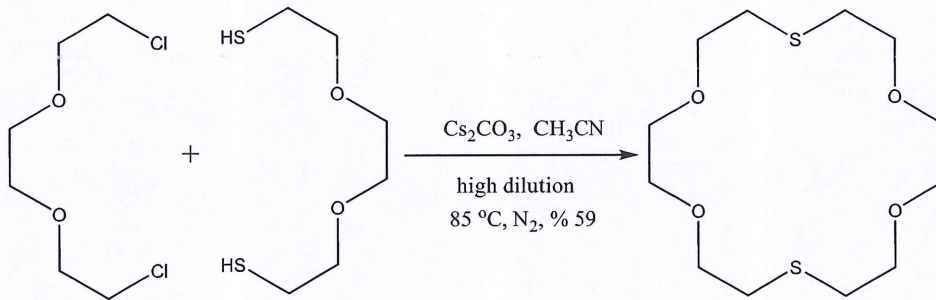
Crown eterler içerdiği boşluk ve hetero atomlarla bağlantılı olarak alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve ağır metallerle kuvvetli kompleksler oluşturmaktadırlar [25].

Benzo crown eterler genellikle metallerin templet etkisi ile sentezlenmektedirler. Bu yüzden Pedersen'in de belirttiği gibi bu makrosikliklerin metal kompleksleri katı kristaller halinde elde edilmektedir. Metal komplekslerinin uzaklaştırılmasıyla yağimsı-katımsı crown eter makrosiklikleri elde edilmiştir [13] .

## 2. BAZI TIYOCROWN ETERLERİN SENTEZİ İÇİN SENTETİK METOTLAR

Makro halkalı bileşiklerin sentezlenmesinde karşılaşılan en büyük problem halka kapanmasıdır. Bu durum bilim insanlarını farklı metotlar kullanmaya yöneltmiştir [4].

Tiyo-crown eterlerin sentezinde tiyol grubu nispeten asidik olduğundan dolayı deprotonasyon için güçlü bir baz gerektirmemektedir. Metanol, etanol gibi çözücülerde, sodyum karbonat kullanılarak tiyolat anyonu oluşturulabilir. *High Dilution* yöntemi kullanılarak birçok tiyo crown eter bu yöntemle sentezlenmiştir (Şekil 2.1) [26].

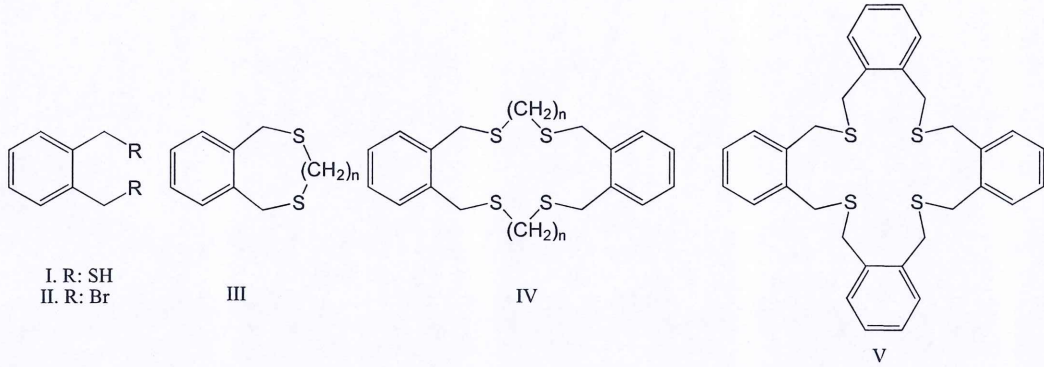


Şekil 2.1: Tiyo okso crown eterlerin sentezi için bir yol

Fletcher ve Pan, tarafından geliştirilen metotla sentezlenen etanoldeki o-ksilen- $\alpha\alpha'$ -disodyumditiyolat tuzunun diiyodometanla tepkimesi 7 üyeli ditiyo heterosikliğini (III; n:1, % 15 verimle) ve 14 üyeli tetratiyo makrosikliğini (IV; n:1, % 3 verimle) vermiştir (Şekil 2.2). Benzer şartlar altında  $\alpha\alpha'$ -dibromo-p-ksilen ile % 10 verimle sadece kristalli ürün olarak 24 üyeli tetratiyo bileşimini (V) vermiştir.  $\alpha\alpha'$ -dibromo-o-ksilen ile etanditiyol ve propanditiyolün sodyum tuzları ile tepkimeye sokulup yüksek verimlerle (% 40) 7 ve 8 üyeli ditiyo heterosiklikleri (III; n: 2 ve 3),

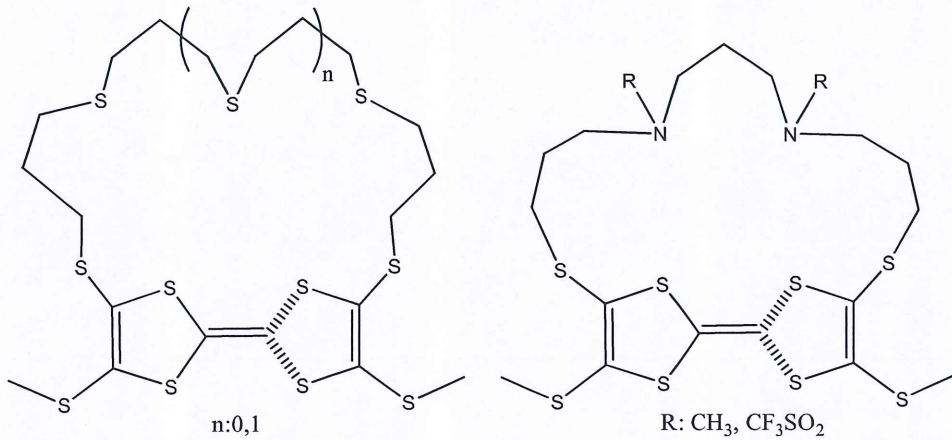


düşük verimlerle de (% 5) 16 ve 18 üyeli tetratiyo makrosiklikleri (IV; n: 2 ve 3) elde edilmiştir [27].



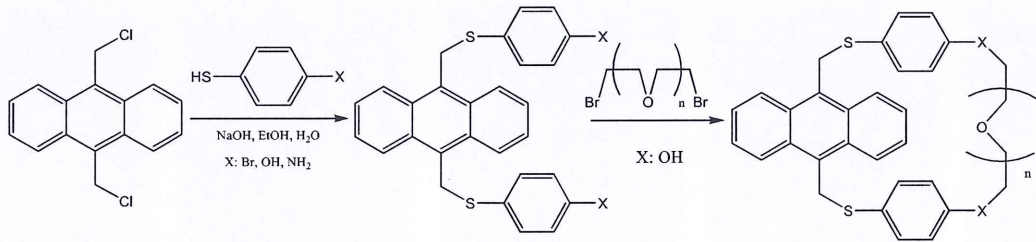
Şekil 2.2: Fletcher ve Pan tarafından sentezlenen tiyocrownlar

Crown eterlerin  $\pi$ -elektronu veren redoks-aktif gruplar içermesi kompleksleşme özelliklerini değiştirmektedir. Bu özelliklere sahip tetratiyofulvalen crown eter türevleri [1+1] siklokondenzasyonla *High Dilution* koşulları altında oldukça iyi verimlerle sentezlenmiştir (Şekil 2.3). Sentezlenen azo-, tiyo- ve okso makrosiklik bileşiklerin redoks özellikleri asetonitril içerisinde siklik voltametri kullanılarak çalışılmış olup her biri 2 adımlı oksidasyon göstermiştir [28].



Şekil 2.3: Tetratiyofulvalen crown eter türevleri

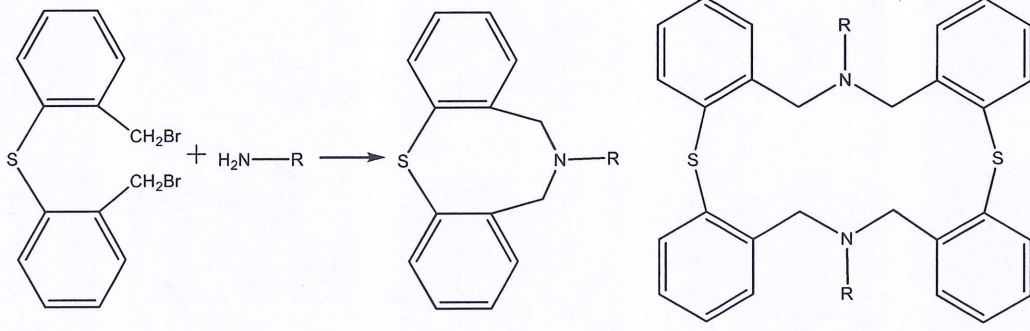
Doksanlı yılların sonlarına doğru konjuge aromatik makrosiklik bileşiklerin sentezi ve kullanım alanları oldukça ilgi çekmiştir. Antrasen sistemleri içeren makrosiklikler floresans özellik gösterdiklerinden fotokimyasal elektron transferine dayanan lüminesan sensörler ve elektrik düğmelerinin dizaynında kullanılmaktadır. Ayrıca antrasen sistemlerinin biyolojik polianyonlarla (DNA, heparin) etkileşimleri sebebiyle reseptör olarak kullanılmaktadır. Tiyuantrasen birimleri kükürt içerdiğinden güçlü sensör özelliklerini birlikte getirmektedir. Ostaszewski ve arkadaşları tiyo-benzo crown eterleri; antrasen halojenürleri, p-(bromo, hidroksi ve amino) benzen tiyollerini, DMF/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yöntemini kullanarak ılıman koşullarda *High Dilution* yöntemini kullanmaksızın sentezlemişlerdir (Şekil 2.4) [29].



**Şekil 2.4:** Antrasen-tiyobenzo crown eterlerin sentezi

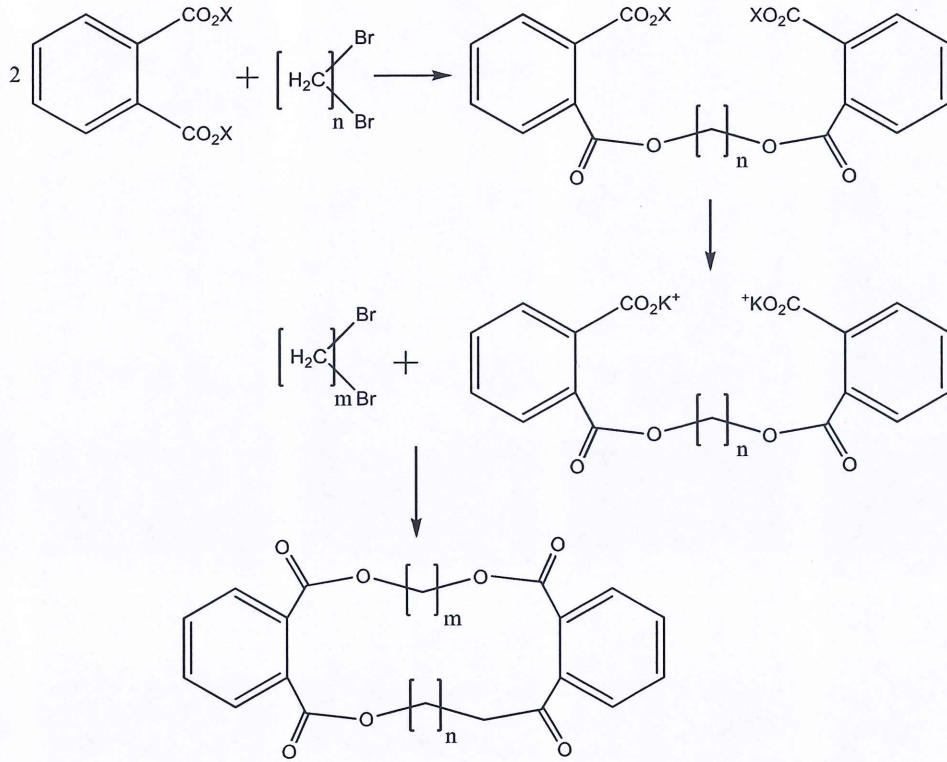
Bir yada birkaç kükürt atomu içeren difenil eter türevleri üzerine yapılan çalışmalar ile dibenzo[b,g][1,5]tiyoazosin makrosiklerinin sentezi disülfid içeren crown eterler ile yapılan çalışmalara olan ilgiyi artırmıştır [19]. Tanaka ve çalışma arkadaşları bis(2-bromometilfenil)sülfid bileşiklerini sentezlemiş ve aminlerle reaksiyonlarından 8-üyelik dimerleri % 15-46 verimlerle sentezlerken, 16-üyelik dimerleri % 3-27 verimlerle sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 2.5) [20].





Şekil 2.5: Dibenzo[b,g][1,5]tiyazosinlerin sentezi

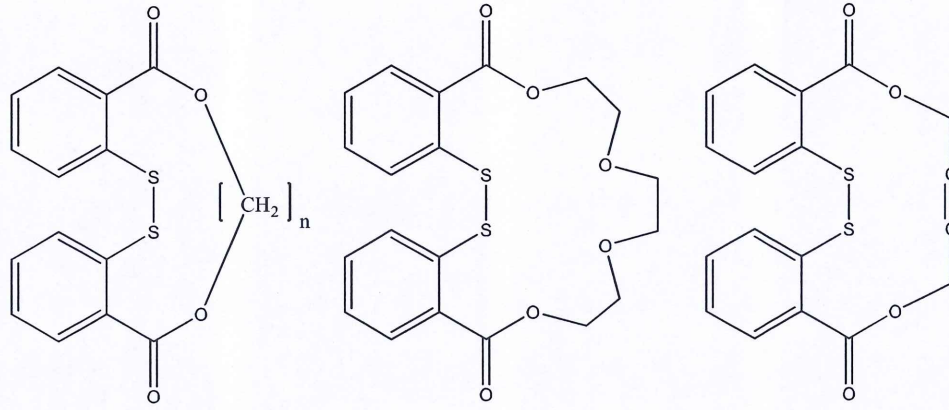
2,2'-ditiyodibenzoik asit türevleriyle halkalaşma reaksiyonları 1970'lere uzanmaktadır. Ftalik asitin dipotasyum tuzlarının dibromo alkanlarla halkalaşma reaksiyonları ile başlayan çalışmalarla 1,4-dibromobütan ve 1,6-dibromoheksan crown eterleri sentezlenmiştir (Şekil 2.6) [30-31]. Daha sonraları dikarboksillik asit bileşiklerinin açıl klorür bileşikleri başarıyla sentezlenmiş ve oda koşullarında kararlı oldukları gözlemlenmiştir [32]. 4-8 karbonlu diollerin açıl klorür bileşikleri ile benzen içerisinde, trietil amin bazı varlığında, düşük sıcaklıklarda ve uzun reaksiyon süresi koşulları altında, yüksek verimlerle makrosiklik ester bileşikleri sentezlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin bazıları rijid olması sebebiyle diğer dönme serbestliği olan bileşiklerden oldukça düşük verimlerle sentezlenmiştir.



**Şekil 2.6:** Ftalik asit türevlerinin 1,4-dibromobütan ve 1,6-dibromhekzan ile reaksiyonları (m ve n tamsayı, X ise koruyucu grup)

1973 yılında Arndt ve Kirsch'in [32] çalışmalarından yola çıkarak Drewes ve Riphagen, 2,2'-ditiyodibenzoik asitten oda koşullarında kararlı olan diklorür bileşiğini sentezlemiştir. Düşük sıcaklıkta benzen içerisinde sentezledikleri 2,2'-ditiyodibenzoil klorür bileşiğinin 4 ila 8 üyeli diollerle bir baz varlığında tepkimeleriyle bazı benzo tiyo crown eterleri sentezlemiştir. Halka boyutuna bağlı olarak (14 ila 21 üyeli) crownları % 5 – 95 verimlerle elde etmişlerdir. Ayrıca düz zincirli crown esterini, rijid bir yapıda olan crown esterlerinden daha yüksek verimle sentezlemiştir. Buradan anlaşılacağı gibi, bağlanma sırasında dönme serbestliğinin olması verimi artırmaktadır. Sentezlenen tüm bileşikler için templet sentezi denenmiş, fakat başarısız olmuştur. Potasyum, sodyum, lityum katyonları gibi toprak alkali ve alkali metal katyonları –S- ve –O- guruplarını zarar vermiştir. Ayrıca genellikle kükürt içeren makrosiklik bileşiklerle güçlü kompleksler oluşturan gümüş nitrat ile de olumsuz sonuçlar alınmıştır [31].





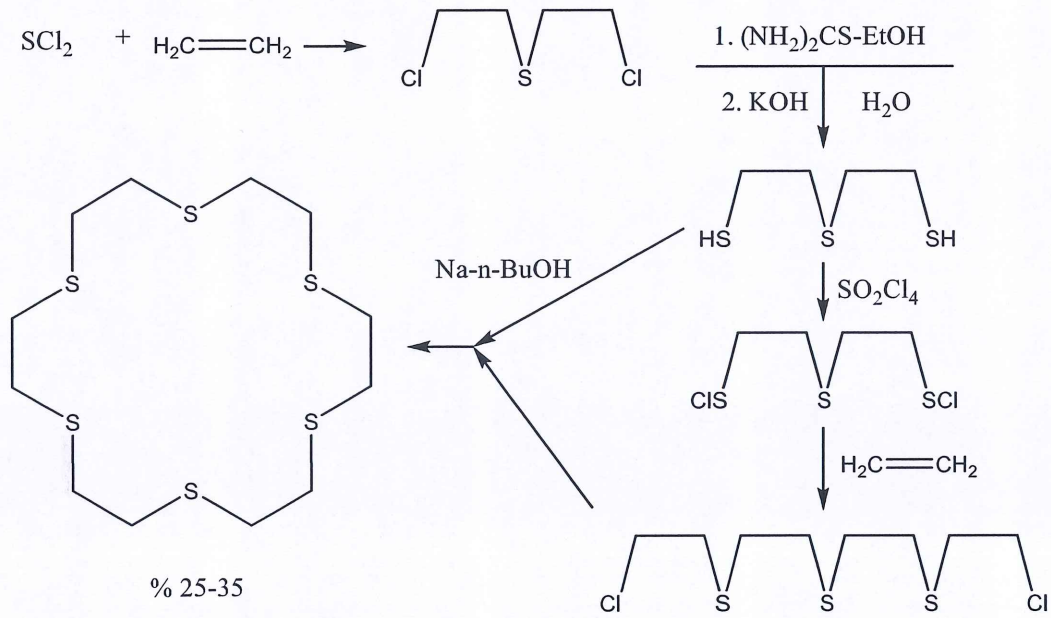
Şekil 2.7: Sentezlenen ilk 2,2'-ditiyodibenzoat crown eterler

2005 yılında S. M. Seyedi ve çalışma arkadaşları *High Dilution* yöntemini kullanmaksızın pridin bazı varlığında, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ve 1,2-benzenkarbonil diklorürün glikoller ve ditiyol ile tepkimesi ile makrosiklik eter-esterlerini ve tiyo eter-esterlerini yüksek verimlerle (% 71-85) sentezlemişlerdir (Şekil 2.7) [33].

## 2.1 Tiyocrown Eterlerin Sentezleri İçin Genel Metotlar

### 2.1.1 Sodyum / n-bütanol Metodu

Tiyocrown eterlerin sentezine yönelik çalışmalar, Pederson ve Bradshawın oksocrown eterleri sentezinden sonra hızla artmıştır. Ochrymowycz ve arkadaşları oksijen içermeyen heteroatomlu (sadece kükürt) tiyocrown eter halkalarını % 13 verimle oda sıcaklığında n-bütanol içinde diklor sözeltisinin, ditiyolün sodyum tuzu çözeltisine yavaş yavaş ilave ederek sentezleyebilmişlerdir.



**Şekil 2.8:** Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18-S<sub>6</sub>

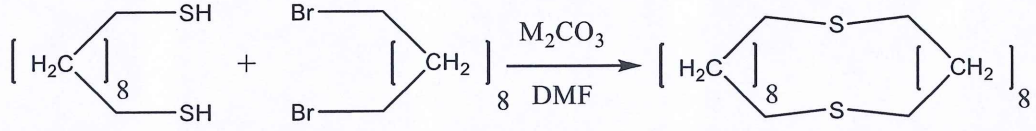
Reaksiyonun ilk basamağında “komşu grup desteği” adı verilen S<sub>N</sub>2 tarzı reaksiyon üzerinden gerçekleştiğinden yüksek verimler gözlenmektedir. Aynı şekilde reaksiyon türüne bağlı olarak halka büyüklükleri de değişmektedir.

Moleküler arası reaksiyon (intramoleküler), moleküler içi reaksiyon (intermoleküler) oranı ayrılan gruba göre değişmektedir. Klorürler yerine bromürler kullanıldığında küçük halkalı crown eter oluşmaktadır. Bununla birlikte bromür yerine klorür kullanıldığında ise daha büyük halkalar veya polimerik ürünler oluşmaktadır.

### 2.1.2 Sezyum karbonat / DMF metodu

Homolitik tiyo crown eterler metal-templete sentezler için uygun değildirler. 1981 yılında Buter ve Kellogg, *High Dilution* yöntemini geliştirerek, makrosiklik crown eterlerin yüksek verimlerle sentezi için, kullanılan metal karbonat bazının doğasına oldukça bağlı genel bir yol önermişlerdir [21]. Tablo 2.1, Şekil 2.9’deki bir ditiyol ve bir alkil dihalojenürün DMF içerisinde halkalaşma reaksiyonu için metal karbonatların önemini açık bir şekilde göstermektedir. Bu sebeple nispeten yüksek ürün meydana gelmesi “sezyumun etkisi”ne dayandırılmaktadır.



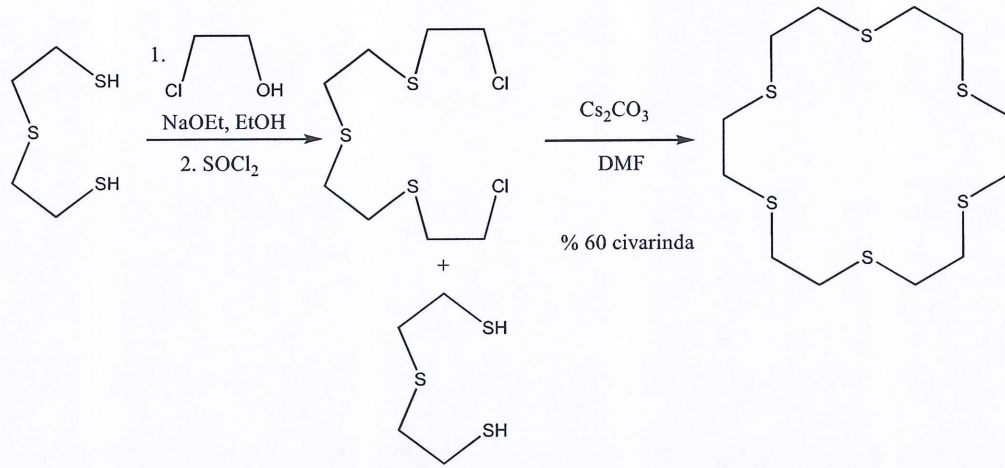


Şekil 2.9: Makrosiklik tiyol bileşiklerinin metal karbonat katalizli reaksiyonu

Tablo 2.1: Makrosiklik tiyol bileşiklerinin metal karbonat katalizli reaksiyonlarının verimleri

$M_2CO_3$	% Verim
$Li_2CO_3$	0
$Na_2CO_3$	33
$K_2CO_3$	48
$Rb_2CO_3$	84
$Cs_2CO_3$	90

Makrosiklizasyon adımımda herhangi bir sezyum iyonu gözlenmemiş olmasına karşın, DMF çözeltisi içerisinde  $Cs^+$  iyonunun, zayıf iyon çiftli tiyolat komplekslerini oluşturduğu (karbonat bazının tiyoldeki protonu koparması) ve sülfür atomunu oldukça güçlü nükleofille dönüştürüp daha reaktif yaptığı gözlenmiştir. Hekzatiyo-18-crown-6 makrosiklik bileşiğinin sentezi sezyum karbonat kataliziyle, DMF içerisinde co-condenzasyon reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.10)[21].



**Şekil 2.10:** Ditiyollerden sezyum karbonat katalizli halkalı tyoeter bileşiklerinin sentezi

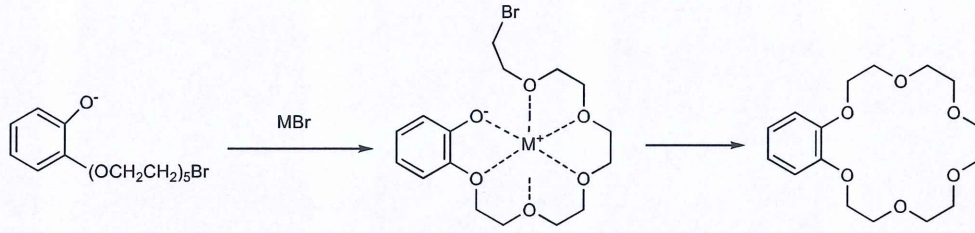
### 2.1.2.1 Sezyum Etkisi

Sezyum etkisi henüz tam olarak anlaşılammış olmakla birlikte sezyum etkisine sebep olan birkaç etken tartışılmaktadır.  $S_N$  tipi reaksiyonlarda zayıf organik asitlerin sezyum tuzları, çok güçlü nükleofiller olarak davranmaktadırlar. Aynı zamanda intramoleküler süstitüsyon reaksiyonlarında sezyum karbonat gibi bir baz kullanılması yüksek verimler sağlamakta, oluşan ürünün verimi ise kullanılan metal karbonata bağlı olarak  $CsCO_3 > Rb_2CO_3 > K_2CO_3 > NaCO_3 \gg LiCO_3$  şeklinde azalmaktadır [21].

Williamson eter oluşumu şeklinde oluşan halkalı eterlerin oluşumu esnasında alkali metal iyonlarının bulunması oksocrown eterlerin sentezini kolaylaştırmaktadır. Bu etki crown metal iyonunun kompleksleşmesinden kaynaklanmakta ve 'templet etkisi' diye bilinmektedir (Şekil 2.11). Bu durum halka oluşumu sırasında tekli bağların dönme serbestliğinin azaltılması ile konformasyonel entropi kaybına ve Gibbs enerji aktivasyonuna yol açarak reaksiyon hızını artırmaktadır.

Örneğin; alkali bromürler  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{Br}$ 'nin Benzo-18-crown-6'yı oluşturmak için halka kapanması reaksiyonunun hızını artırmaktadırlar [22].





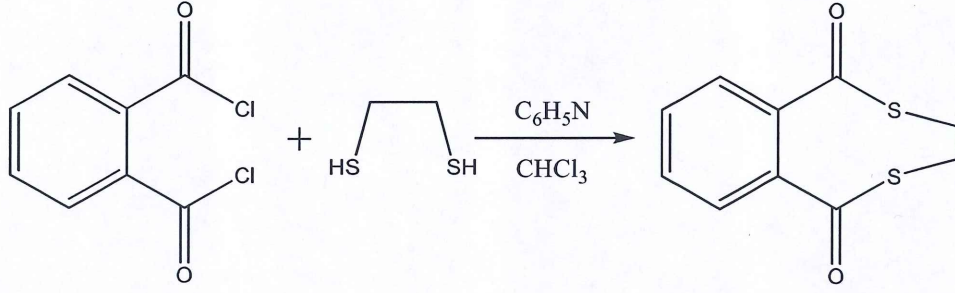
Şekil 2.11: Templete etkisi

Halka kapanma hızı, crown eter boşluğuna tam olarak uyan bir metal iyonu kullanılması durumunda maksimum olmaktadır. Benzo-18-crown-6 için halka kapanma hızı  $\text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$  şeklinde artarken daha geniş olan Benzo-21-crown-7'nin halka kapanma hızı  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  şeklinde artar[34].

### 2.1.3 Diaçilklorür Bileşiklerinin Dioller ve Tiyol Bileşikleriyle Pridin Varlığındaki Reaksiyonu (Esterleşme)

#### 2.1.3.1 3,4 Dihidro-2,5-benzoditiosine-1,6-diyon'un Sentezi

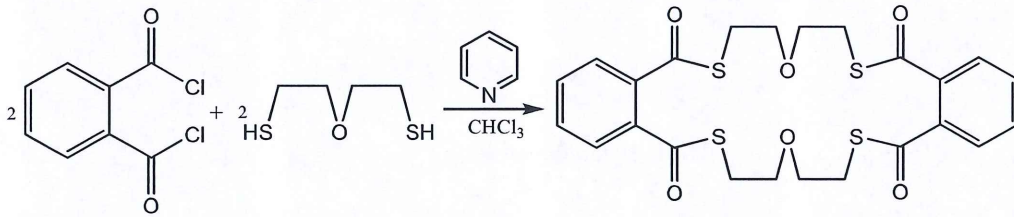
1,2 benzendikarbonil klorid, pridin ve 1,2 etanditiyol karışımı geri soğutucu altında 2 saat ısıtılmış, bu esnada oluşan herhangi bir ürün gözlenmemiştir (TLC, çözücü A). Karışıma kloroform eklenerek geri soğutucu altında ısıtılmaya devam edilmiştir. TLC'den (çözücü A) başlangıç maddesinin tamamen gözden kaybolduğu ve ürünün oluştuğu gözlemlenmiştir. Bir miktar su eklenerek ve organik kısım ayırma hunisi ile ayrılmıştır.  $\text{CaCl}_2$  ile kurutulup, çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Kristalin katı beyaz kristal (%85) vermek üzere  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile kristalizasyonla saf olarak elde edilmiştir (Şekil 2.12) [22,33].



Şekil 2.12: Bazik ortamda halka kapama reaksiyonu

### 2.1.3.2 1,2-Dibenzotetratiyotetrakarbonil-22-Crown-6' nın Sentezi

o-ftaloildiklorür, dietilenglikolditiyol ve piridin kloroform içerisinde 250 ml'lik reaksiyon balonuna alınıp azot atmosferinde 24 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Saflaştırma amacıyla silika jelden geçirilip evapore edilmiştir. Beyaz katı madde (E.N: 75-76 °C, Verim: %44) elde edilmiştir (Şekil 2.13) [22]

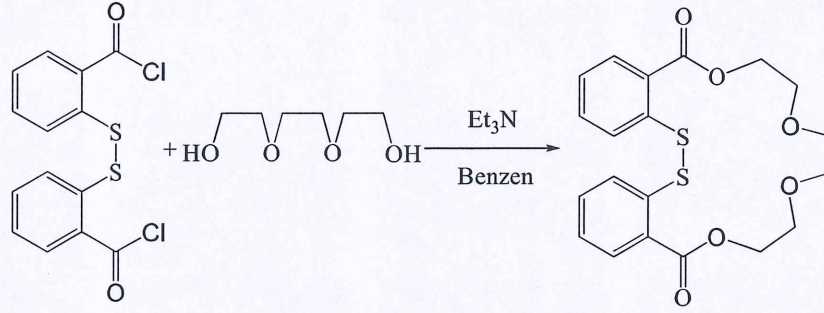


Şekil 2.13: Ergun ve arkadaşları tarafından sentezlenen crown bileşiği

### 2.1.3.3 7,8,10,11,13,14-Heksahidrodibenzo[c,g]-[1,4,7,10,14,15] tetraoksoditiyo-siklooktadekan-5,16-dion'un Sentezi

2,2'-ditiyodibenzoil klorür , trietilen glikol ve trietilamin benzen içerisinde oda sıcaklığında 72 saat ineert ortamda karıştırılmıştır. Reaksiyon süresince trietilamin hidroklorür katısı oluşacağından katı oluşumu sona erdiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Su ilavesi ile benzen tabakası ayırma hunisi ile ayrılmış, kurutulmuş ve eveporatörde çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı ürün yeterli saflığa ulaşmaya kadar dioksan dan kristallendirilmiştir (% 95 verim).

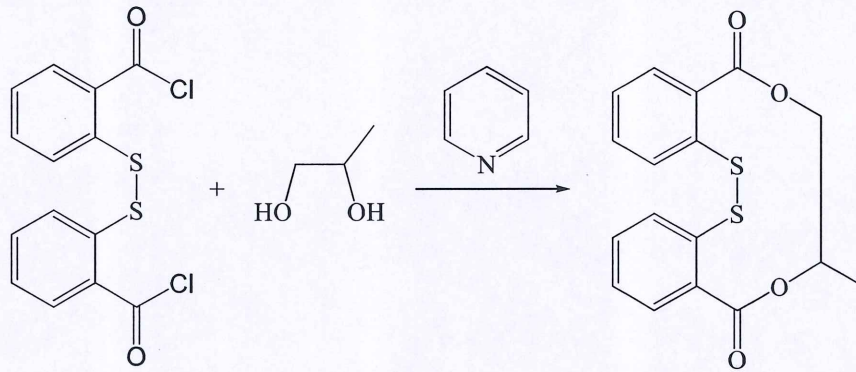




Şekil 2.14: Benzoocrown eterlerin sentezi

#### 2.1.3.4 7,8,10,11,13,14-Heksahidro-5H,16H-dibenzo[p,l]-[1,4,7,10,14,15] tetraoksoditiyo-siklooktadekan-5,16-dion'un Sentezi

2,2'-ditiyodibenzoil klorür, piridin ve trietilenglikol 1,5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Etil asetat:kloroform (1:4) çözücü sistemi ile başlangıç materyelinin kaybolması ve olan ürünün oluşumu ile reaksiyon sonlandırıldı. Su ilave edilerek kloroformla ekstrakte edilmiştir. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile kurutulmuştur. Organik fazın evaporasyonu yağmsı, koyu kahverengi ürünü (% 80) vermiştir [33].



Şekil 2.15: Seyedi ve arkadaşları tarafından sentezlenen benzoocrown ester-eterler

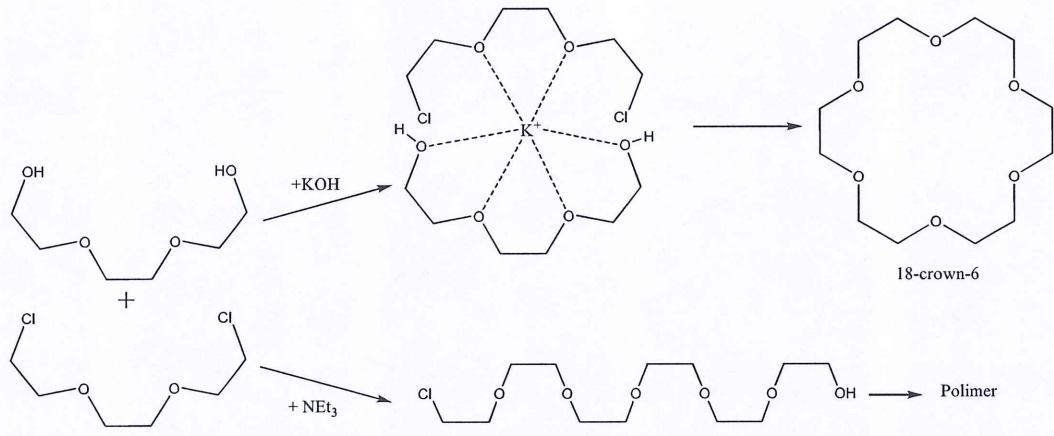
## 2.2 Tiyocrown Eter Sentezlerinde Templet Etkisi

Makrosiklik ligantların sentezi esnasında metal iyonu varlığı, bazı halkalaşma reaksiyonlarının verimini artırmaktadır. Seyreltik çalışma yönteminin uzun reaksiyon süresi, çözücü kaybının yüksek olması gibi dezavantajlarının olması, alternatif yöntem olarak metal iyonları varlığında halkalaşma reaksiyonu yapıldığı yeni bir yöntemin bulunmasına yol açmıştır. Bu yöntemde, metal katyonu olarak alkali ve toprak alkali katyonlarının seçilerek iki reaktifin aktif uçlarının birbirine doğru yönlendirilmesiyle istenilen ürünler oluşmaktadır (Şekil 2.16) [35].

Crown eterlerin metal iyonları varlığında sentezlenmesinin en önemli avantajı, veriminin yüksek olmasıdır. Aslında verimdeki bu artış yan ürünleri oluşturduğu reaksiyonların ortadan kaldırılması veya azalması ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemle bazen sadece tek bir bileşik kompleksinin sentezi mümkündür. Ancak elde edilen makrosiklikler metal iyonu yokluğunda kararsız olabilmektedir. Ama metal iyonunun olumlu seçiciliği ile istenmeyen makro sikliklerin sentezi engellenebilmektedir.

Metal iyonları varlığında crown eter sentezinin en önemli dezavantajı ise, sentezlenen crown eter ile metal iyonunun kuvvetli kompleks oluşturması sebebiyle bazen metal iyonunun komplekslerden uzaklaştırılmasının mümkün olmamasıdır. Bu yüzden bu yöntemle elde edilen makrosiklik crown kompleksinden metal iyonunun uzaklaştırılabildiği ve serbest crown eterlerin elde edilebildiği durumlarda oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Ancak bu yöntemle elde edilen serbest crown eterler diğer yöntemlerle elde edilenlere göre daha fazla safsızlık içermektedir [4,22,25,36].





Şekil 2.16: 18-crown-6 sentezine kalıp etkisi

### 3. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI

#### 3.1 Metal Bağlama Özelliğinin Önemi

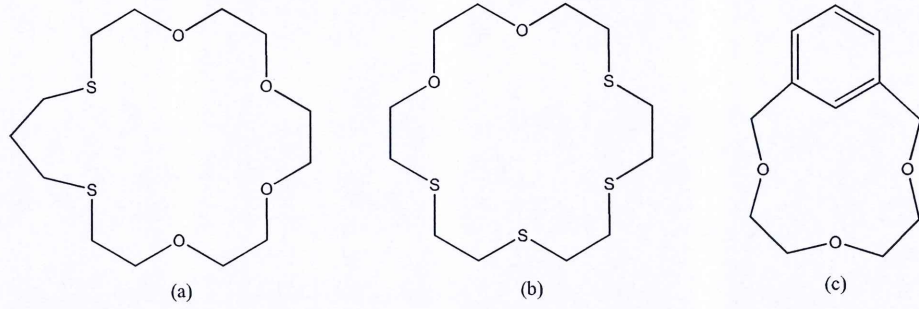
Ağır metaller olarak sınıflandırılan bir grup element, hem enzimlerle etkileşimleri hem de proteinlerdeki tiyol (-SH) grupları ile güçlü bağlanma eğilimleri ya da diğer *in vivo* etkileri sebepleriyle toksiktirler. Biyohücreler ve dokular bu metallerin inorganik formlarıyla seçici bir bağlanma gösterirler. Örneğin, kurşun kemik dokularında, kadmiyum ve cıva böbreklerde büyük miktarlarda birikir. Bu iyon bağlama genellikle amino ve karbonil grupları ile gerçekleşirken; çoğu ağır metal için tiyol (-SH) veya tiyolat grupları ile güçlü bağlanma gerçekleşmektedir. Bu özellik -SH grupları oksijen taşınması, enerji üretimi gibi sistemlerdeki birçok önemli enzimin aktif bölgelerinde yer alması açısından oldukça önemlidir [37].

Makrosiklik politiyoeterler üzerindeki modifikasyonlar, metal katyonlarına olan ilginin boyutunu değiştirmektedir. [16]-S4 ile yapılan çalışmalarda yan kol olarak aril grubu ve tiyofen grubu kullanılarak kloroform sıvı-membran sistemlerinde katyon taşıma özellikleri incelenmiştir. Tiyofen halkası içeren tiyocrown eter;  $Ag^+$  iyonunu  $K^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  ve diğer katyonlardan oldukça hızlı bir şekilde seçici olarak bağlamış ve taşımıştır. Aril grubu taşıyan tiyocrown eter ise; tiyofen halkası içeren tiyocrown eterle paralel seçicilik ve bağlama özellikleri göstermiş, fakat  $Ag^+$  iyonunu taşıma hızı diğerinden yavaştır. Bu da esas tiyocrown eter üzerindeki yan kolların taşıma hızını oldukça artırdığını göstermiştir [38].

Sadece oksijen içeren makrosiklik bileşikler değerli metaller ve ağır metaller için oldukça zayıf ekstraktantlar olduğu için, bu bileşiklerin kükürt içerdiği takdirde  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ba^{2+}$  gibi metaller için seçici ekstraktantlar olabileceği düşünülmüştür [39].

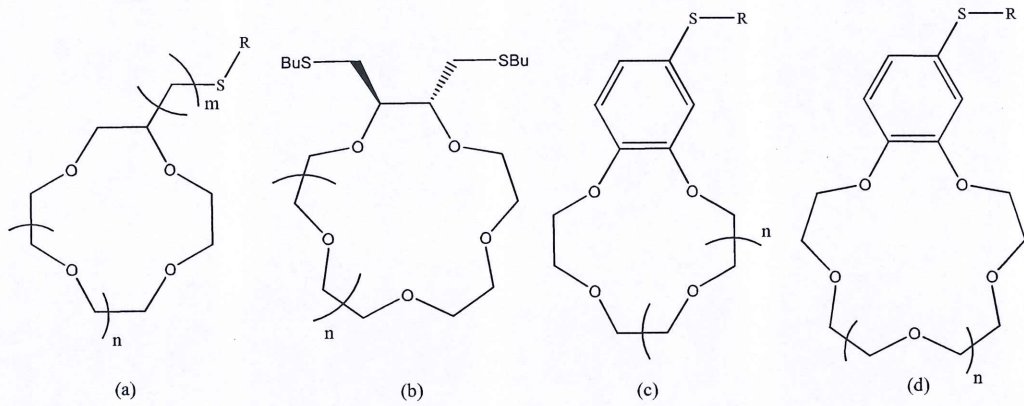
Ağır metal iyonlarının tiyocrown eter kullanılarak nötral bir makrosiklik emülsiyon sıvı membran sisteminden ayrılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Şekil 3.1' deki makrosiklik crown eterler ise  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarına  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve diğer temel metallerden daha şiddetli bağlanma göstermişlerdir [40].





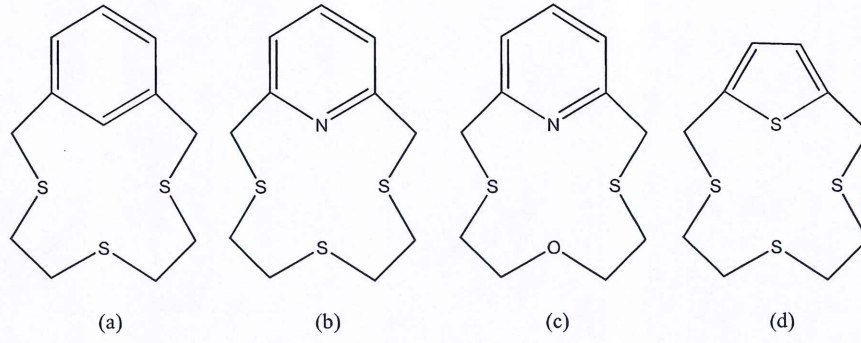
**Şekil 3.1:** Bazı tiyocrown eterler

Yan kolda tiyol grubu içeren crown eterler (Şekil 3.2; (a) ve (c) ile yapılan çalışmalar  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarına,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarını da içeren bir karışık çözelti sistemlerinde daha büyük bir seçicilik sergilemişlerdir [41]. Şekil 3.2' deki (b) ve (d) numaralı tiyo lariatcrown eterler ise  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarına diğer alkali ve temel metallere göre daha iyi seçicilik göstermişlerdir [42].



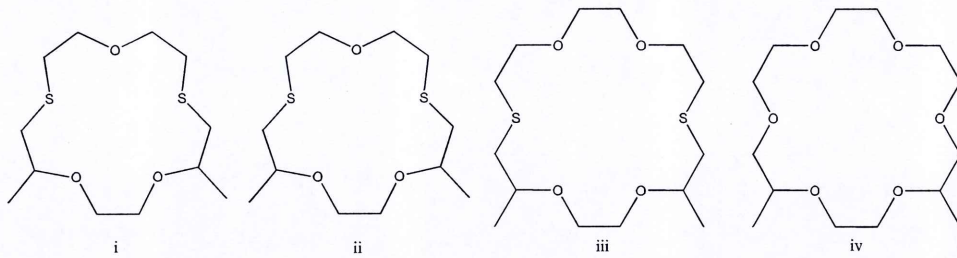
**Şekil 3.2:** Yan kolda tiyol grubu içeren bazı tiyolariat eterler

1,3,5-triazol tiyoller gibi redoks ile değiştirilebilen alt birimleri içeren bir grup crown eterler (Şekil 3.3 (d))  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  metalleri için oldukça seçicidir [43].



**Şekil 3.3:** Bazı tiyocrown eterler

Benzocrown eterler  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  gibi iyonlara karşı yüksek ilgi göstermektedirler. Benzen halkası ve pridin halkası içeren bazı tiyocrown eterler (Şekil 3.3) sentezlenmiştir. Benzen halkası içeren tritiyocrown eterler ve pridin halkası içeren crown eterler,  $\text{Ag}^+$  iyonunu  $\text{Hg}^{2+}$  iyonundan,  $\text{Au}^{3+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarını da  $\text{Pd}^{2+}$  iyonundan daha çok bağlamıştır [44-45]. Monotiyo-15-crown-5, ditiyo-15-crown-5 ve ditiyo-18-crown-6 bileşikleri ve bunların oksijen analogları ( $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ) (Şekil 3.4) ile yapılan bir çalışma tiyo türevlerinin  $\text{Ag}^+$  iyonunu diğer alkali metallere göre daha güçlü olarak, ancak oksijen analoglarının  $\text{Ag}^+$  iyonunu zayıf olarak bağladığı tespit edilmiştir [46].



**Şekil 3.4:** Bazı tiyookso crown ve okso crown eterler

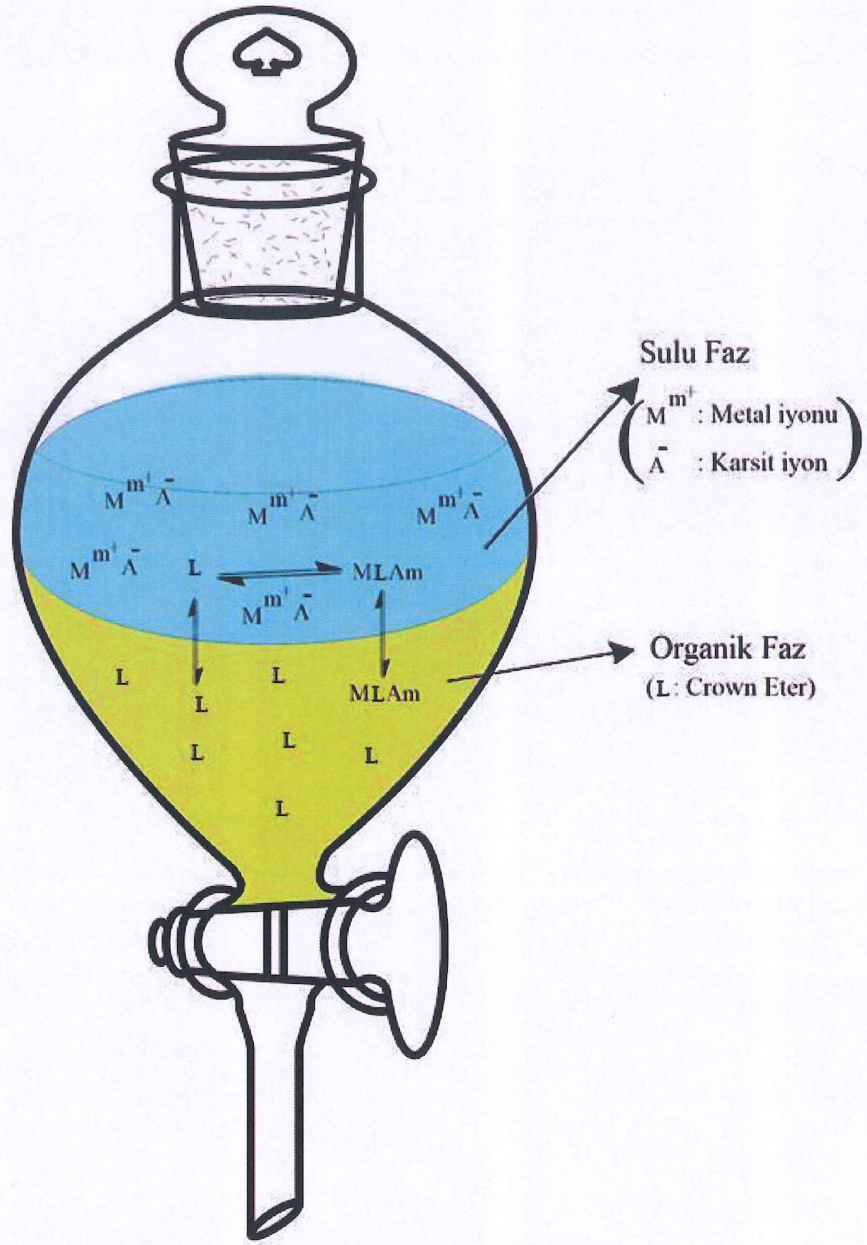


### 3.2 Ekstraksiyon Tekniği

Sentezlemiş olduğumuz ligandların içerdiği heteroatomlar (S ve O) ve ligandın sahip olduğu bir halka kavitesi mevcuttur. Aynı zamanda alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonları ile oluşturacağı kompleks oluşturma seçiciliğinin açığa çıkması; katyonla oluşturduğu iyon-dipol etkileşim kuvvetliliği ve dinamiğinin değerlendirilmesi açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Ekstraksiyon tekniği; katyon bağlama kuvvetini belirlemede yaygın olarak kullanılan, organik zclerde znmeyen çoğu metal tuzlarına ve suda znmeyen ya da az znen crown eterlerle kompleksleşmelerine dayanan tekniktir. Buna ek olarak crown eterler, organik zclerde (kloroform, diklorometan, 1,2-dikloroetan, 1,6-dioksan, vb) kolayca znrken suda znmez. Metal tuzları ise organik zclerde sadece iyon-indüklenmiş dipol etkileşimleri oluşturacağından çok az znr ya da hiç znmez [48,49].

Eşdeğer miktarlarda kloroform ve su, ayırma hunisine alınıp çalkalanırsa bir miktar geçici olarak karışabilmektedir. Ama kısa süre içinde sıvı-sıvı iki faz olarak emülsiyon şeklinde ayrılacaktır. Eğer karışıma bir dibenzo-18-crown-6 gibi crown eter ligandı ve bir metal tuzu ilave edilirse, crown eter organik faz içerisinde znrken, sulu fazda metal tuzu iyonlaşacaktır (şekil 3.5). Başlangıçtaki metal iyonu derişimi biliniirse derişimdeki değişim ICP-AES, AAS veya AES teknikleriyle ölçülebilir [52].

Ekstraksiyon sisteminde; eşit derişim ve hacimdeki crown eter ve eşit derişim ve hacimdeki metal tuzları, kloroform ve su fazları arasında emülsiyon oluşturacaktır (şekil 3.5).



Şekil 3.5: Su ve kloroform arasında crown ve metal tuzunun dağılımı  $M^{+m}$

Sistemin başlangıçta içerdiği metal tuzunun konsantrasyonundaki azalma yüzde olarak verildiğinde, % ekstraksiyon değerleri belirlenebilir. Bu % ekstraksiyon değerlerinden ekstraksiyon denge sabitlerinin belirlenmesi ile sistemin farklı metal tuzlarını içermesi durumunda bir seçicilik faktörü ortaya çıkacaktır.



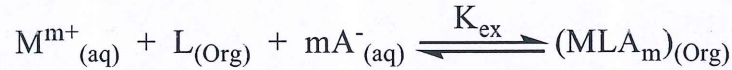
Eğer tuzların kompleksleşme oranları aynı ise ekstraksiyon sabiti her iki tuz iyonu için % 100 olacaktır.

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

Bu durumda crown eter seçicilik göstermez. Seçicilik, ardışık olarak gerçekleştirilen deneylerde ön plana çıkmaktadır [4].

### 3.2.1 Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Crownlar

Bahsedildiği üzere sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyon işlemi bir süreçten meydana gelmektedir. Yöntemin prensibi; inorganik reaktifin bir fazdan (genellikle sudan), suyla karışmayan bir organik faza (kloroform, diklorometan, vb) seçimli olarak transfer olmasıdır. Yani ekstraksiyon, katyonik crown kompleksi ve karşıt iyon arasındaki iyon çifti oluşumunu içermektedir. Buna bağlı olarak ekstraksiyon; sistem için ekstraksiyon denge sabiti ile ( $K_{ex}$ ) verilebilir [50].

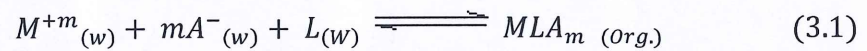


Burada;

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

( $M^{m+}$ ) metal iyonu ve ( $A^{-}$ ) karşıt iyondur.  $MLA_m$ , bunları içeren crown (L) kompleksi arasında meydana gelen iyon-çiftidir [4,51].

### 3.2.2 Ekstraksiyon Sabitlerini Bulmak için Kullanılan Formülasyon

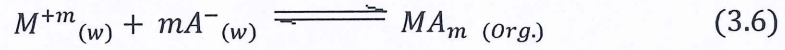


$$K_{ex,w} = \frac{[MLA_m]_{Org.}}{[M^{m+}]_w [A^{-}]^m_w [L]_w} \quad (3.2)$$

$$K_D = [MLA_m]_{org.} / [M^{+m}]_w \quad (3.3)$$



$$K_{D,L} = [L]_{org.} / [L]_w \quad (3.5)$$



$$K_{MA} = \frac{[MA_m]_{org.}}{[M^{+m}]_w [A^-]_w} \quad (3.7)$$

$$K'_D = [MA_m]_{org.} / [M^{+m}]_w \quad (3.8)$$



$$K_{HA} = \frac{[HA]_{org.}}{[H^+]_w [A^-]_w} \quad (3.10)$$

$$[L_0] = [L]_w + [MLA_m]_{org.} + [L]_{org} \quad (3.11)$$

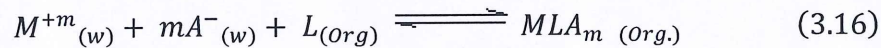
$$[M^{+m}_0] = [M^{+m}]_w + [MLA_m]_{org.} + [MA_m]_{org} \quad (3.12)$$

$$[A^-_0] = m[M^{+m}_0] = m[MLA_m]_{org.} + m[MA]_{org} + [HA]_{org} + [A]_w \quad (3.13)$$

$$[MLA_m]_{org} \gg [MA_m]_{org} + [HA]_{org} \quad (3.14)$$

$$[A^-_0] \cong m[MLA_m]_{org} + [A]_w \quad (3.15)$$

(3.1) ve (3.4) denklemleri toplanarak 3.16 elde edilir:



$$K_{ext. org} = \frac{[MLA_m]_{org.}}{[M^{+m}]_w [A^-]_w^m [L]_{org}} \quad (3.17)$$

$$[MLA_m]_{org} + [M^{+m}]_w \gg [MA_m]_{org} \quad (3.18)$$



(3.13) denklemine göre

$$[MLA_m]_{org} = [M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w \quad (3.19)$$

(3.15) denkleminde

$$m[MLA_m]_{org} \cong [A^-_0] - [A]_w \quad (3.20)$$

$$[A]_w \cong [A^-_0] - m[MLA_m]_{org} \quad (3.21)$$

$$[A]_w \cong [A^-_0] - m([M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w) \quad (3.22)$$

(3.13) denkleminde

$$m[M^{+m}_0] = [A^-_0] \quad (3.23)$$

(3.23) denklemini (3.22) denkleminde yerine yazarsak,

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

$$[A]_w \cong m[M^{+m}]_w \quad (3.24)$$

(3.19 ve 3.24) denklemleri 3.17 de yazarsak,

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

(3.11) denkleminde

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

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

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

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

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

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

$$[L]_{org} = \frac{[L_0] - [MLA_m]_{org}}{(1/K_{D,L} + 1)} K_{ext. org} \quad (3.26)$$

$$= \frac{[M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w}{m^m [M^{+m}]^{m+1}_w \{([L_0] - [MLA_m]_{org})/(1/K_{D,L} + 1)\}} K_{ext. org} \quad (3.27)$$

$$= \frac{(1 + K_{D,L}) \{[M^{+m}_0] - [M^{+m}]_w\}}{K_{D,L} m^m [M^{+m}]^{m+1}_w \{([L_0] - [M^{+m}_0] + [M^{+m}]_w)\}} \quad (3.28)$$

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

$$K_{ext.org} = \frac{K_D}{m^m [M^{+m}]^m_w [L]_{org}} \quad (3.29)$$

$$S_f (Metal1) = K_D (Metal 1)/K_D (Metal 2) \quad (3.30)$$



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Materyal

#### 4.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 4.1: Crown eter sentez ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasallar

KOD	KİMYASAL ADI	MARKA
AS	2,2'-ditiyodibenzoik asit	SİGMA ALDRİCH
EDT	1,2-etanditiyol	SİGMA ALDRİCH
DEGDT	Dietilen glikol ditiyol	MERCK
TEGDT	Trietilen glikol ditiyol	MERCK
EG	Glikol	MERCK
DEG	Dietilen glikol	SİGMA ALDRİCH
TRİEG	Trietilen glikol	SİGMA ALDRİCH
TETEG	Tetraetilen glikol	SİGMA ALDRİCH
-	Tiyonil klorür	SİGMA ALDRİCH
-	Pridin	MERCK
-	Kloroform	MERCK
-	Etil asetat	MERCK
-	Kalsiyum klorür	EMİR KİMYA- KİMETSAN
-	Silika jel	MERCK
-	Hekzan	MERCK

**Tablo 4.2** Metal kompleksleşme çalışmalarında kullanılan kimyasallar

KOD	KİMYASAL ADI	MARKA
1	AgNO <sub>3</sub>	MERCK
2	ZnCl <sub>2</sub>	FLUKA
3	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MERCK
4	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MERCK
5	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	REİDEL-DE HAEN
6	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MERCK
7	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	MERCK
8	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CARLO ERBA
9	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MERCK
10	NaCl	EMİR KİMYA
11	KCl	MERCK
12	CaCl <sub>2</sub>	EMİR KİMYA

Kimyasal malzemeler yukarıdaki firmalardan ticari olarak alınmış ve ileri bir saflaştırılma yapılmaksızın kullanılmıştır.

#### 4.1.2 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

Çalışmanın ekstraksiyon kısımlarında kullanılmak üzere aşağıda verilen çözeltiler hazırlanmıştır.



**Tablo 4.3:** Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g)

KOD	TUZLARIN FORMÜLLERİ	MOLEKÜL AĞIRLIKLARI (g/mol)	10 <sup>-2</sup> M STOK ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI (g)
1	AgNO <sub>3</sub>	169,87	0,1698
2	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	110,987	0,1109
3	ZnCl <sub>2</sub>	136,3	0,1360
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	0,2664
6	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,9278	0,2379
7	CdCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	201,3208	0,2013
8	MgCl <sub>2</sub>	203,31	0,2033
9	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331,21	0,3312
10	NaCl	58,44	0,0584
11	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,7	0,2370
12	KCl	77,56	0,0775

#### 4.1.3 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Maddelerin sentezinde, saflaştırılması, karakterizasyonu ve ekstraksiyon çalışmalarında aşağıda isimlendirilen alet ve cihazlardan yararlanılmıştır.

**Elektronik Terazi** : Shimadzu Libror AEG-220, tartım kapasitesi 220g,

**Manyetik Karıştırıcı** : IKAMAG RH 20.. 2000 devir/dakika hızlı

**FT Infrared Spektrofotometresi** : Perkin Elmer BX 2 FTIR

**Dijital Erime Noktası Tayin Cihazı:** BUCHİ M-560

**Evaporatör** : Büchi Rata vapor R-114

**Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı** : Nüve, Ika, Heidolph

**NMR** : Alligent Teknolojies 400 MHz (Ankara Üni.)

VARIAN 400 MHz ( BOÜ)

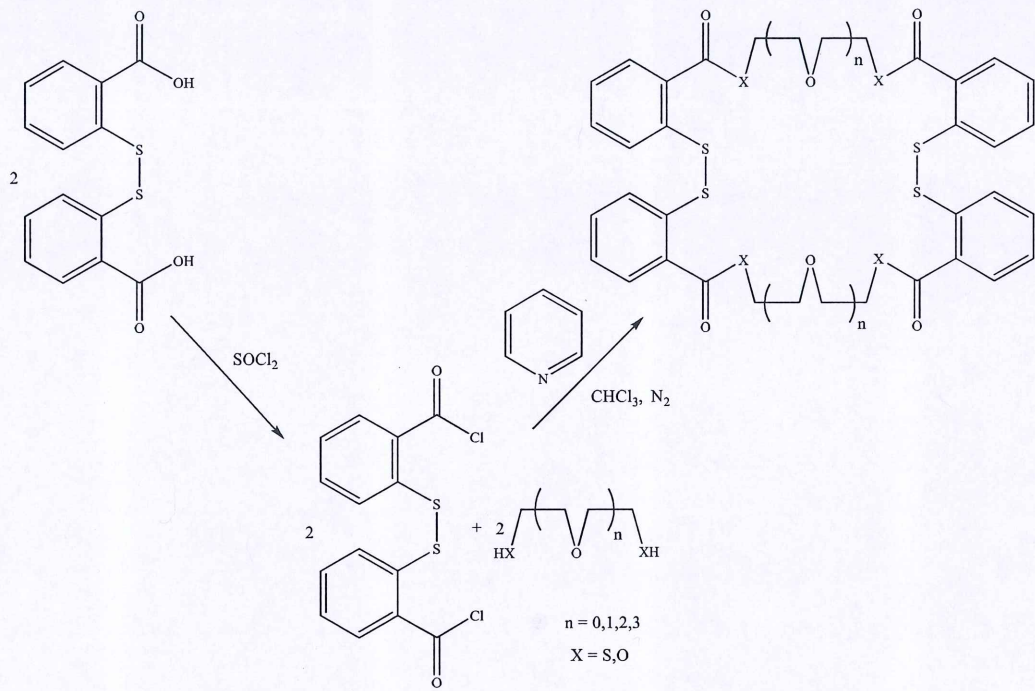
**Çalkalayıcı** : BÜTAM1575'2B çalkalayıcı

<b>OtomatikPipetler</b>	: Eppendorf, Medisis
<b>ICP-AES</b>	: ICP-Perkin Elmer Optima 3100 XL
<b>AES</b>	: Perkin Elmer Aanalyst 200
<b>Uv Lamba</b>	: Uvgl-58 Handheld
<b>LC-MS</b>	: 2001 AB SCIEX Mass Spectrometry
<b>Kimya Çizim Programları</b>	: 1.) ChemBioDraw Ultra 14 Trial Download Two WeeksMacSerial Number: 2319566 Registration Code: 7DNZ-YNXM-JDHP- F3XY-UJ 2.) ACD/ChemSketch Freeware



## 4.2 Crown Eter Sentezleri

### 4.2.1 Genel Akış Diyagramı

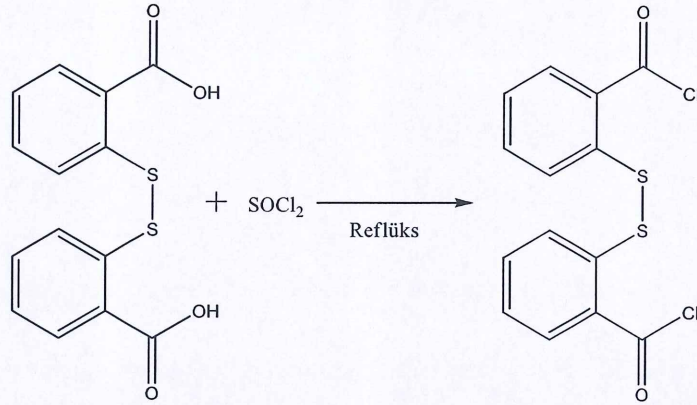


Şekil 4.1: Bazı benzo-tiyocrown eterlerin sentezi

#### 4.2.1.1 2,2'-Ditiyodibenzoil klorür Sentezi (AS)

1 g (3,2641 mmol) 2,2'-ditiyodibenzoik asit 100 ml'lik balona alındı. 1,55 g (13,05 mmol) tiyonil klorür'ün hafif aşırısı ilave edilerek 16 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Kahverengi katı ürün elde edildi (E.N:75-76 °C, Verim: % 68) [33].

FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ): 3071 C-H ( $\text{sp}^2$ ) gerilmesi, 1717 O=C-Cl gerilmesi, 1580 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1554 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1435-1320-1294-1263-1208-1194-1134-1039-872 C-Cl eğilmeleri, 689 C-Cl eğilmesi



#### 4.2.1.1 Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-24-crown-4 (UB1)

4,0 g (11,45 mmol) diasit klorür (AS) ; 1,85 ml (1,813 g; 22,90 mmol) pridin ve 0,96 ml (1,08 g; 11,45 mmol) 1,2-etanditiyol (EDT) 250 ml reaksiyon balonuna alındı. 150 ml kloroform ilave edilerek azot gazı altında 7 gün geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. 30-40 ml saf su ilave edilerek organik faz 3x10 ml kloroform ile ekstrakte edildi. CaCl<sub>2</sub> ile kurutulup evaporasyonla yoğunlaştırıldı. Kloroform:hekzan (4:1) çözücü sistemiyle kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Koyu sarı-kahverengimsi renkli, yağimsı- katımsı ürün elde edildi (3,45 g, % 36 verim).

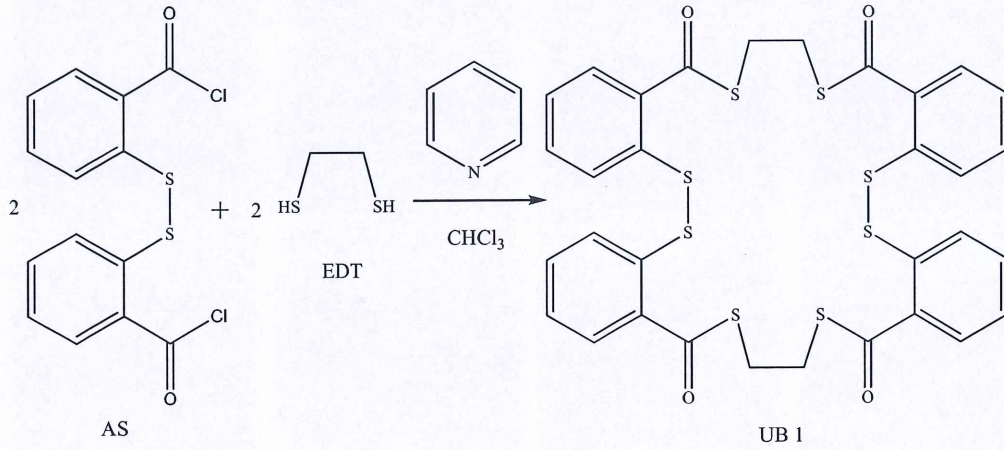
**FT-IR** ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ): 3062 C-H ( $\text{sp}^2$ ) gerilmesi, 2979-2926-2853 CH<sub>2</sub> gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1959 benzen 1,3 disübstitüe, 1700 O=C-S gerilmesi, 1586 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1458-1435 estere bağılı metilenin (O=C-S-CH<sub>2</sub>) simetric ve asimetric eğilmeleri, 1251 C-S-C=O gerilmesi ( $\text{sp}$ ), 1143-1102-1037 eter eğilmeleri, 1053 ester gerilmesi, 742 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4,41 ppm (2H, s, O=C-S-CH<sub>2</sub>-),  $\delta$  7,22 ppm (H, t, C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  7,42 ppm (H, t, C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  7,78 ppm (H, d, C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  8,10 ppm (H, d, C( $\text{sp}^2$ )-H)



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  29,80 ppm (C-S-C=O),  $\delta$  131,5 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  131,8 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  132,2 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  132,3 ppm (-C(O)S-),  $\delta$  132,6 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  137,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  166,2 ppm (-C(O)-)

MS (m/z): 730 (M<sup>+</sup>)



#### 4.2.1.2 Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-29-crown-6 (UB-2)

5,0 g (14,30 mmol) 2,2'-ditiyodibenzoil klorür (AS); 1,2 ml (1,13 g; 28,60 mmol) pridin ve 1,8 ml (2,18 g; 14,30 mmol) dietilen glikol ditiyol (DEGDT) 250 ml reaksiyon balonuna alındı. 150 ml kloroform ilave edilerek azot gazı altında 7 gün geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. 30-40 ml saf su ilave edilerek organik faz 3x10 ml kloroform ile ekstrakte edildi. CaCl<sub>2</sub> ile kurutulup evaporasyonla yoğunlaştırıldı. Kloroform:hekzan (10:1) çözücü sistemiyle kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Koyu kahverengimsi renkli, yağimsı- katımsı ürün elde edildi (2,11 g, % 18 verim).

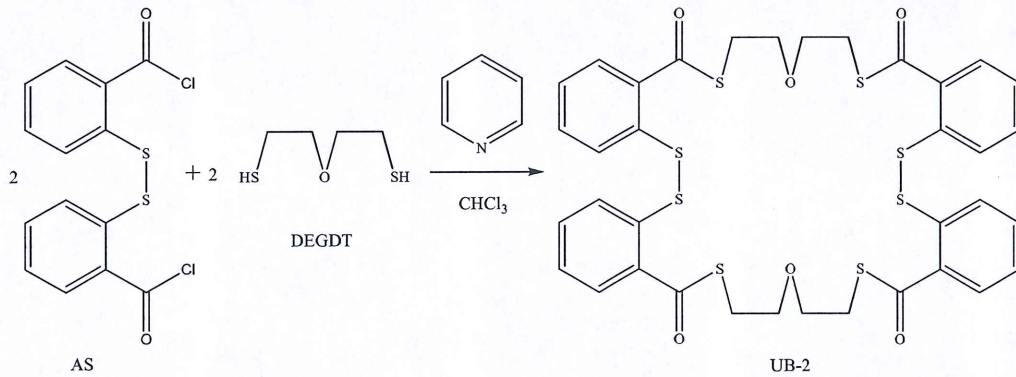
FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>): 3062 C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2925-2862 CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1955 benzen 1,3 disübstitüe, 1700 O=C-S gerilmesi, 1586 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1458-1434 estere bağlı metilenin (O=C-S-CH<sub>2</sub>) simetrik ve

asimetrik eğilmeleri, 1251 C-S-C=O gerilmesi (şp), 1143-1100 eter eğilmeleri, 1053 ester gerilmesi, 742 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2,86 ppm (2H, s, O=C-S-CH<sub>2</sub>-), δ 4,28 ppm (2H, s, O=C-S-C-CH<sub>2</sub>-O-), δ 7,24 ppm (H, t, C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,40 ppm (H, t, C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,70 ppm (H, d, C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 8,08 (H, d, C(sp<sup>2</sup>)-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 28,6 ppm (C-S-C=O), δ 68,0 ppm (-C-C-S-C=O), δ 128,4 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 131,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 131,4 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 133,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 134,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 134,4 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 167,8 ppm (-C(O)-)

MS (m/z): 816 (M<sup>+</sup>)



#### 4.2.1.3 Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-36-crown-8 (UB-3)

0,6864 g (2 mmol) 2,2'-ditiyodibenzoil klorür (AS); 0,32 ml (4 mmol) pridin 250 ml reaksiyon balonuna alındı. 0,3646 g (2 mmol) trietilenglikol ditiyol (TEGDT) ilave edilerek 15 dk şiddetli olarak karıştırılıp kloroform içerisinde geri soğutucu altında ısıtıldı. Geri soğutucu altında ısıtma işlemi bittiğinde 30-40 ml saf su ilave edilip 10 ml kloroform ile organik faz 3 kez çekildi. CaCl<sub>2</sub> ile kurutulup susuz halde evapore edildi. 1:4 etilasetat:kloroform ile kolondan saflaştırıldı. Koyu sarı-kahverengimsi renkli, yağimsı-katımsı ürün elde edildi (0,505 g, %28 verim).

FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>): 3062 C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2915-2860 CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1955 benzen 1,3 disübstitüe, 1700 O=C-S

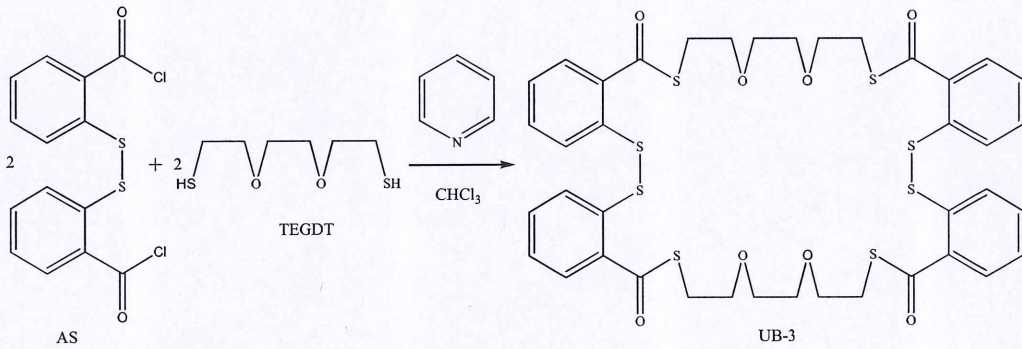


gerilmesi, 1585 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1457-1434 estere bağlı metilenin (O=C-S-CH<sub>2</sub>) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1253 C-S-C=O gerilmesi (şp), 1101 eter eğilmesi, 1053 ester gerilmesi, 745 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2,86 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-S-C=O), δ 3,72 ppm (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-C-C), δ 4,42 ppm (H, t, -O-CH<sub>2</sub>-C-S-C=O), δ 7,2 ppm (H, t, -C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,36 ppm (H, t, -C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,76 ppm (H, d, -C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 8,04 ppm (H, d, -C(sp<sup>2</sup>)-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 29,22 ppm (C-S-C=O), δ 69,6 ppm (-C-C-S-C=O), δ 69,8 ppm (C-O-C-C-), δ 125,6 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 126,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 128,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 130,4 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), 131,8 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), 132,6 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), δ 166 ppm (O=C-S)

MS (m/z): 904 (M<sup>+</sup>)



#### 4.2.1.4 Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-24-crown-4 (UB-4)

1,118 g (3,26 mmol) 2,2'-ditiyodibenzoil klorür (AS) ve 0,52 ml (6,52 mmol) pridin 100 ml balona alınıp kum banyosuna yerleştirildi. 0,1852 ml (3,26 mmol) etilen glikol (EG) ilave edilip şiddetli karıştırılarak 72 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırılıp 50 ml saf su ilave edildi. 3x10 ml kloroform ile çekildi. CaCl<sub>2</sub> ile kurutulup evapore edildi. 1:4 etilasetat:kloroform sistemiyle

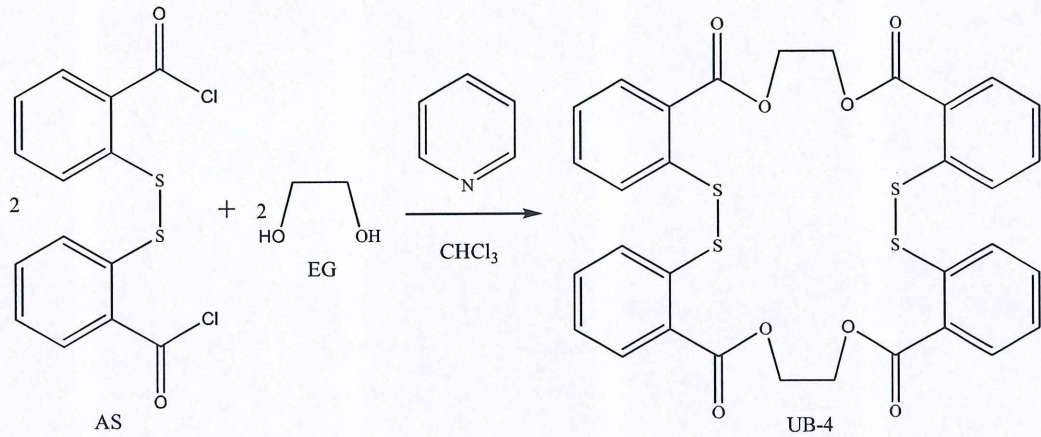
kolondan saflaştırıldı. Koyu sarımtırak renkli, yağimsı- katımsı ürün elde edildi (1,10 g, % 52 verim).

**FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ):** 3064 C-H ( $\text{sp}^2$ ) gerilmesi, 2944-2870  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1948 benzen 1,3 disübstitüe, 1700 O=C-O gerilmesi, 1585 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1458-1435 estere bağlı metilenin (O=C-O- $\text{CH}_2$ ) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1247 C-O-C=O gerilmesi ( $\text{sp}$ ), 1150-1054 eter eğilmeleri, 1054 ester eğilmesi, 737 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  4,15 ppm (2H, s, - $\text{CH}_2$ -O-C=O),  $\delta$  8,49 ppm (H, d, -C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  8,80 ppm (H, t, -C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  9,00 ppm (H, d, -C( $\text{sp}^2$ )-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  52,4 ppm (-C-O-C=O),  $\delta$  122 ppm (-C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  125 ppm (-C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  128,20 ppm (-C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  132,0 ppm (-C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  133,0 ppm (-C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  139,0 ppm (-C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  145,0 ppm (-C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  167 ppm (C-C(O)-C) ppm

**MS (m/z):** 664 ( $\text{M}^+$ )





#### 4.2.1.5 Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-29-crown-6 (UB-5)

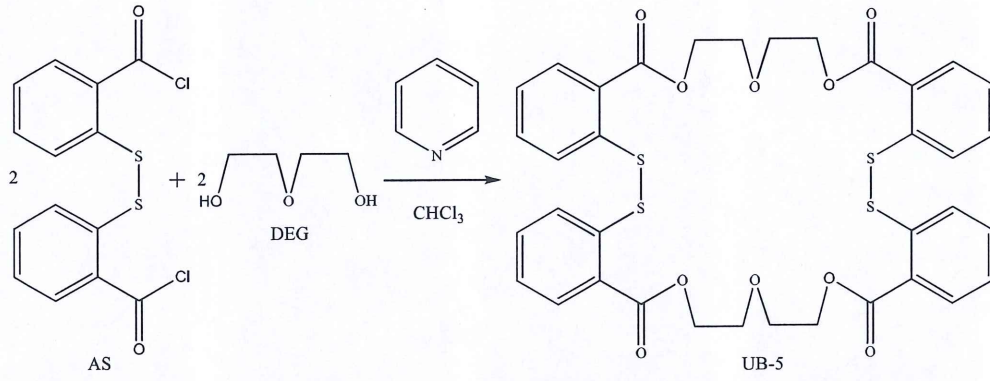
1,118 g (3,26 mmol) 2,2'-ditiyodibenzoil klorür (AS) ve 0,52 ml (6,52 mmol) pridin 100 ml balona alınıp kum banyosuna yerleştirildi. 0,4 ml (3,26 mmol) dietilen glikol (DEG) ilave edilip şiddetli karıştırılarak 72 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırılıp 50 ml saf su ilave edildi. 3x10 ml kloroform ile çekildi. CaCl<sub>2</sub> ile kurutulup evapore edildi. Koyu sarı-kahverengimsi renkli, yağimsı- katımsı ürün, 1:4 etilasetat:kloroform sistemiyle kolondan saflaştırıldı (0,95 g, % 46).

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 3064 C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2950-2851 CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1948 benzen 1,3 disübstitüe, 1700 O=C-O gerilmesi, 1585 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1458-1435 estere bağlı metilenin (O=C-O-CH<sub>2</sub>) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1252 C-O-C=O gerilmesi (şp), 1150-1054 eter eğilmeleri, 1055 ester gerilmesi, 740 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,75 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-C-O-C=O),  $\delta$  4,55 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-O-C=O),  $\delta$  7,22 ppm (H, t, -C(sp<sup>2</sup>)-H),  $\delta$  7,40 ppm (H, t, -C(sp<sup>2</sup>)-H),  $\delta$  7,72 ppm (H, d, -C(sp<sup>2</sup>)-H),  $\delta$  8,08 ppm (H, d, -C(sp<sup>2</sup>)-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  70,14 ppm (-C-C-O-C=O),  $\delta$  73,0 ppm (-C-O-C=O),  $\delta$  125,8 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  126,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  127,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  132 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  133,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  140 ppm(-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  166 ppm (-O-C(O)-C-)

**MS (m/z):** 752 (M<sup>+</sup>)



#### 4.2.1.6 Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-36-crown-8 (UB-6)

1,118 g (3,26 mmol) 2,2'-ditiyodibenzoil klorür (AS) ve 0,52 ml (6,52 mmol) pridin 100 ml balona alınıp kum banyosuna yerleştirildi. 0,49 g (3,26 mmol) trietilen glikol (TRIEG) ilave edilip şiddetli karıştırılarak 72 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırılıp 50 ml saf su ilave edildi. 3x10 ml kloroform ile çekildi. CaCl<sub>2</sub> ile kurutulup evapore edildi. Koyu kahverengimsi renkli, yağimsı-katımsı ürün, 1:4 etilasetat:kloroform sistemiyle kolondan saflaştırıldı (0,66 g, % 24 verim).

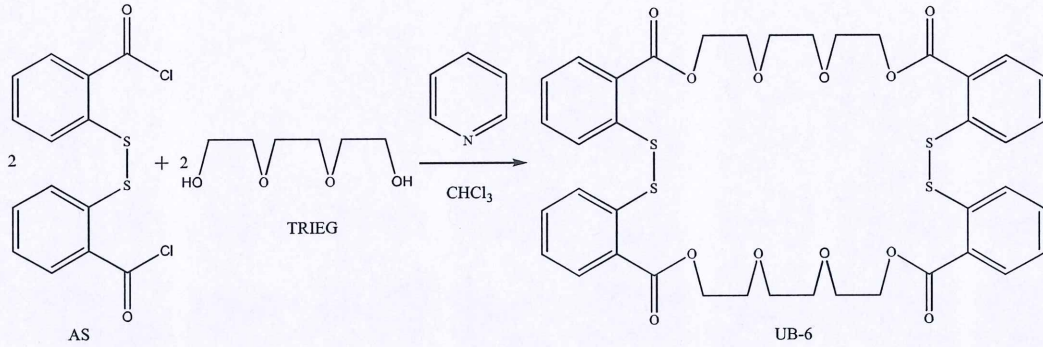
**FT-IR** ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>): 3064 C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2950-2869 CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1952 benzen 1,3 disübstitüe, 1701 O=C-O gerilmesi, 1585 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1458-1435 estere bağlı metilenin (O=C-O-CH<sub>2</sub>) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1252 C-O-C=O gerilmesi (şp), 1150-1054 eter eğilmeleri, 1054 ester gerilmesi, 742 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3,66 ppm (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-C-C-O),  $\delta$  4,21 ppm (2H, t, -O-CH<sub>2</sub>-C-O-C=O),  $\delta$  4,44 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-O-C=O),  $\delta$  7,26 ppm (2H, t, -C(sp<sup>2</sup>)-H),  $\delta$  7,43 ppm (2H, t, -C(sp<sup>2</sup>)-H),  $\delta$  7,76 ppm (H, d, -C(sp<sup>2</sup>)-H),  $\delta$  8,08 ppm (H, d, -C(sp<sup>2</sup>)-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  53,8 ppm (C-O-C-C-O-),  $\delta$  61,8 ppm (-C-C-O-C=O),  $\delta$  68,8 ppm (-C-O-C=O),  $\delta$  126,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  128,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  129,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  131,6 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  131,8 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  133,8 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  166 ppm (-C=O)



MS (m/z): 840 (M<sup>+</sup>)



#### 4.2.1.7 Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-42-crown-10 (UB-7)

1,022 g (3 mmol) 2,2'-ditiyodibenzoil klorür (AS) ve 0,48 ml (6 mmol) pridin 100 ml reaksiyon balonuna alınıp kum banyosuna yerleştirildi. 0,58 g (3 mmol) , hafif aşırısı, tetraetilen glikol (TETEG) ilave edildi. Hızlı ve şiddetli bir şekilde karıştırarak 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Geri soğutucu altında ısıtma sonunda 50 ml saf su ilave edilip üç kez 10 ml kloroformla çekildi. CaCl<sub>2</sub> ile kloroform fazı kurutulup evaporatörde kurutuldu. Yağimsı-kahverengimsi ürün elde edildi. 1:4 etilasetat:kloroform çözücü sistemi ile kolonda saflaştırıldı (1,02 g, % 37 verim).

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 3064 C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2919-2851 CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1948 benzen 1,3 disübstitüe, 1704 O=C-O gerilmesi, 1585 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1372 estere bağlı metilenin (O=C-O-CH<sub>2</sub>) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1459-1436 CH<sub>2</sub> eğilmesi, 1252 ve 1036 C-O-C=O gerilmesi (sp), 1150-1100-1074 eter eğilmeleri, 745 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,60 ppm (4H, s, -CH<sub>2</sub>-O-C-C-O),  $\delta$  3,76 ppm (2H, t, -O-CH<sub>2</sub>-C-O-C=O),  $\delta$  4,42 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-O-C=O),  $\delta$  7,24 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  7,38 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  7,66 (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  8,02 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 62 ppm (C-O-C-C-O-),  $\delta$  69,8 ppm (-C-C-O-C=O),  $\delta$  70 ppm (-C-O-C=O),  $\delta$  126,0 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-),  $\delta$  128,8 ppm (-C(sp<sup>2</sup>)-), 129,8 ppm (-

### 4.3 $^1\text{H}$ -NMR ve $^{13}\text{C}$ -NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Hesaplanması

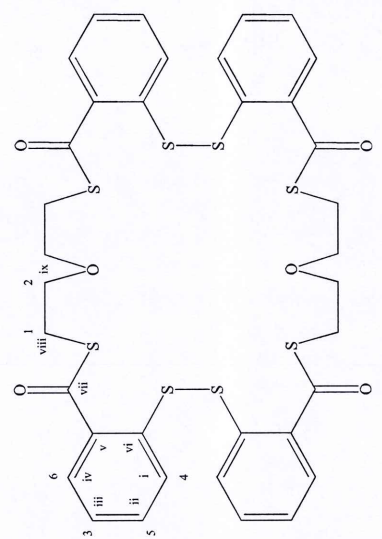
Sentezlenen moleküllerin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri kimyasal kayma tabloları kullanılarak hesaplandı [47].



Tablo 4.4: Sentezlenen UB-1'in teorik <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının hesaplanması

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-1		$\delta_1 = 1,20 + Z^{\alpha}_{SCOR} + Z^{\beta}_{SCOR}$ $\delta_1 = 1,20 + 1,54 + 0,63 = 3,37$ ppm $\delta_2 = 7,27 + Z^{para}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COSR)}$ $\delta_2 = 7,27 + 0,10 + 1,18 = 8,55$ ppm $\delta_3 = 7,27 + Z^{orto}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COSR)}$ $\delta_3 = 7,27 + 0,37 + 1,18 = 8,82$ ppm $\delta_4 = 7,27 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{para}_{(-COSR)}$ $\delta_4 = 7,27 + 0,20 + 0,21 = 7,68$ ppm $\delta_5 = 7,27 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{orto}_{(-COSR)}$ $\delta_5 = 7,27 + 0,71 + 0,20 = 8,18$ ppm	$\delta_{viii} = -2,3 + Z^{\alpha}_{SCOR} + Z^{\alpha}_{CH_2} + Z^{\beta}_{SCOR}$ $\delta_{viii} = -2,3 + 10,6 + 9,1 + 11,3 = 28,8$ ppm $\delta_{vii} = 166 + Z$ (fenil) + E $\delta_{vii} = 166 + 6 - 5 = 167$ ppm $\delta_{vi} = 128,5 + Z^{ipso}_{(-S-S)} + Z^{orto}_{(-COSR)}$ $\delta_{vi} = 128,5 + 2,2 + 1,2 = 131,9$ ppm $\delta_v = 128,5 + Z^{orto}_{(-S-S)} + Z^{ipso}_{(-COSR)}$ $\delta_v = 128,5 + 0,7 + 2,1 = 131,3$ ppm $\delta_{iv} = 128,5 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{orto}_{(-COSR)}$ $\delta_{iv} = 128,5 + 0,4 + 1,2 = 130,1$ ppm $\delta_{iii} = 128,5 + Z^{para}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COSR)}$ $\delta_{iii} = 128,5 + 3,1 + 0 = 131,6$ ppm $\delta_{ii} = 128,5 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{para}_{(-COSR)}$ $\delta_{ii} = 128,5 + 0,4 + 4,4 = 133,3$ ppm $\delta_i = 128,5 + Z^{orto}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COSR)}$ $\delta_i = 128,5 + 0,7 + 0 = 129,2$ ppm

Tablo 4.5: Sentezlenen UB-2'nin teorik <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının hesaplanması

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-2		$\delta_1 = 1,20 + Z_{\text{SCOR}}^{\alpha} + Z_{\text{OR}}^{\beta}$	$\delta_{\text{ix}} = -2,3 + Z_{\text{OR}}^{\alpha} + Z_{\text{R}}^{\alpha} + Z_{\text{SCOR}}^{\beta} + Z_{\text{R}}^{\beta} + Z_{\text{R}}^{\gamma} + Z_{\text{SCOR}}^{\gamma}$
		$\delta_1 = 1,20 + 1,54 + 0,15 = 2,89 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{ix}} = -2,3 + 49 + 9,1 + 11,4 + 9,4 + (-2,5) + (-3,6) = 70,5 \text{ ppm}$
		$\delta_2 = 1,20 + Z_{\text{OR}}^{\alpha} + Z_{\text{SCOR}}^{\beta}$	$\delta_{\text{viii}} = -2,3 + Z_{\text{SCOR}}^{\alpha} + Z_{\text{R}}^{\alpha} + Z_{\text{OR}}^{\beta} + Z_{\text{R}}^{\beta} + Z_{\text{R}}^{\delta}$
		$\delta_2 = 1,20 + 2,35 + 0,63 = 4,18 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{viii}} = -2,3 + 10,6 + 9,1 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 = 25,3 \text{ ppm}$
		$\delta_3 = 7,27 + Z_{\text{para}}^{\text{meta}} + Z_{\text{meta}}^{\text{ortho}} (-\text{COSR})$	$\delta_{\text{vii}} = 166 + Z (\text{fenil}) + E$
		$\delta_3 = 7,27 + 0,10 + 1,18 = 8,55 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{vii}} = 166 + 6 - 5 = 167 \text{ ppm}$
		$\delta_4 = 7,27 + Z_{\text{ortho}}^{\text{meta}} + Z_{\text{meta}}^{\text{ortho}} (-\text{COSR})$	$\delta_{\text{vi}} = 128,5 + Z_{\text{ortho}}^{\text{ipso}} + Z_{\text{ortho}}^{\text{ortho}} (-\text{COSR})$
		$\delta_4 = 7,27 + 0,37 + 1,18 = 8,82 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{vi}} = 128,5 + 2,2 + 1,2 = 131,9 \text{ ppm}$
		$\delta_5 = 7,27 + Z_{\text{meta}}^{\text{para}} + Z_{\text{para}}^{\text{meta}} (-\text{COSR})$	$\delta_{\text{v}} = 128,5 + Z_{\text{ortho}}^{\text{ortho}} + Z_{\text{ipso}}^{\text{ortho}} (-\text{COSR})$
		$\delta_5 = 7,27 + 0,20 + 0,21 = 7,68 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{v}} = 128,5 + 0,7 + 2,1 = 131,3 \text{ ppm}$
		$\delta_6 = 7,27 + Z_{\text{meta}}^{\text{ortho}} + Z_{\text{ortho}}^{\text{meta}} (-\text{COSR})$	$\delta_{\text{iv}} = 128,5 + Z_{\text{meta}}^{\text{ortho}} + Z_{\text{ortho}}^{\text{ortho}} (-\text{COSR})$
		$\delta_6 = 7,27 + 0,71 + 0,20 = 8,18 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{iv}} = 128,5 + 0,4 + 1,2 = 130,1 \text{ ppm}$
		$\delta_{\text{iii}} = 128,5 + Z_{\text{para}}^{\text{meta}} + Z_{\text{meta}}^{\text{ortho}} (-\text{COSR})$	$\delta_{\text{iii}} = 128,5 + 3,1 + 0 = 131,6 \text{ ppm}$



Tablo 4.5 (devam)

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-2			$\delta_{ii} = 128,5 + z^{\text{meta}}(-s-s) + z^{\text{para}}(-\text{COSR})$ $\delta_{ii} = 128,5+0,4+4,4= 133,3 \text{ ppm}$ $\delta_i = 128,5 + z^{\text{orto}}(-s-s) + z^{\text{meta}}(-\text{COSR})$ $\delta_i = 128,5+0,7+0= 129,2 \text{ ppm}$

**Tablo 4.6:** Sentezlenen UB-3'in teorik <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının hesaplanması

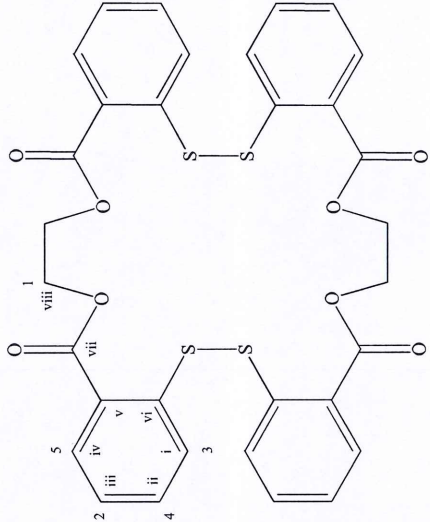
Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-3		$\delta_1 = 1,20 + Z_{SR}^{\alpha} + Z_{OR}^{\beta}$ $\delta_1 = 1,20 + 1,54 + 0,15 = 2,89$ ppm $\delta_2 = 1,20 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{SCOR}^{\beta}$ $\delta_2 = 1,20 + 2,35 + 0,63 = 4,18$ ppm $\delta_3 = 1,20 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{OR}^{\beta}$ $\delta_3 = 1,20 + 2,35 + 0,15 = 3,7$ ppm $\delta_4 = 7,27 + Z_{para}^{para} + Z_{meta}^{meta}$ (-COSR) $\delta_4 = 7,27 + 0,10 + 1,18 = 8,55$ ppm $\delta_5 = 7,27 + Z_{ortho}^{ortho} + Z_{meta}^{meta}$ (-COSR) $\delta_5 = 7,27 + 0,37 + 1,18 = 8,82$ ppm $\delta_6 = 7,27 + Z_{meta}^{meta} + Z_{para}^{para}$ (-COSR) $\delta_6 = 7,27 + 0,20 + 0,21 = 7,68$ ppm $\delta_7 = 7,27 + Z_{meta}^{meta} + Z_{ortho}^{ortho}$ (-COSR) $\delta_7 = 7,27 + 0,71 + 0,20 = 8,18$ ppm	$\delta_{viii} = -2,3 + Z_{SCOR}^{\alpha} + Z_{R}^{\alpha} + Z_{OR}^{\beta} + Z_{R}^{\delta}$ $\delta_{viii} = -2,3 + 10,6 + 9,1 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 = 25,3$ ppm $\delta_{ix} = -2,3 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{R}^{\alpha} + Z_{SCOR}^{\beta} + Z_{R}^{\gamma} + Z_{R}^{\delta} + Z_{OR}^{\delta}$ $\delta_{ix} = -2,3 + 49 + 9,1 + 11,4 + 9,4 + (-2,5) + (-6,2) = 67,9$ ppm $\delta_x = -2,3 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{R}^{\alpha} + Z_{R}^{\beta} + Z_{OR}^{\gamma} + Z_{R}^{\gamma} + Z_{R}^{\delta}$ $Z_{SCOR}^{\delta} + Z_{R}^{\delta} = -2,3 + 49 + 9,1 + 9,4 + 10,1 + (-2,5) + (-2,5) + (-0,4) + 0,3 = 70,2$ ppm $\delta_{vii} = 166 + Z$ (fenil) + E $\delta_{vii} = 166 + 6 - 5 = 167$ ppm $\delta_{vi} = 128,5 + Z_{ipso}^{ipso} + Z_{ortho}^{ortho}$ (-COSR) $\delta_{vi} = 128,5 + 2,2 + 1,2 = 131,9$ ppm $\delta_v = 128,5 + Z_{ortho}^{ortho} + Z_{ipso}^{ipso}$ (-COSR) $\delta_v = 128,5 + 0,7 + 2,1 = 131,3$ ppm



Tablo 4.6 (devam)

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-3			$\delta_{iv} = 128,5 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{orto}_{(-COSR)}$ $\delta_{iv} = 128,5+0,4+1,2= 130,1 \text{ ppm}$ $\delta_{iii} = 128,5 + Z^{para}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COSR)}$ $\delta_{iii} = 128,5+3,1+0= 131,6 \text{ ppm}$ $\delta_{ii} = 128,5 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{para}_{(-COSR)}$ $\delta_{ii} = 128,5+0,4+4,4= 133,3 \text{ ppm}$ $\delta_i = 128,5 + Z^{orto}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COSR)}$ $\delta_i = 128,5+0,7+0= 129,2 \text{ ppm}$

**Tablo 4.7:** Sentezlenen UB-4'in teorik <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının hesaplanması

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-4		$\delta_2 = 1,20 + Z^{\alpha} \text{OCOR} + Z^{\beta} \text{OCOR}$ $\delta_2 = 1,20 + 2,88 + 0,38 = 4,46 \text{ ppm}$ $\delta_3 = 7,27 + Z^{\text{para}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{meta}}(-\text{COOR})$ $\delta_3 = 7,27 + 0,10 + 1,18 = 8,55 \text{ ppm}$ $\delta_4 = 7,27 + Z^{\text{orto}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{meta}}(-\text{COOR})$ $\delta_4 = 7,27 + 0,37 + 1,18 = 8,82 \text{ ppm}$ $\delta_5 = 7,27 + Z^{\text{meta}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{para}}(-\text{COOR})$ $\delta_5 = 7,27 + 0,20 + 0,21 = 7,68 \text{ ppm}$ $\delta_6 = 7,27 + Z^{\text{meta}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{orto}}(-\text{COOR})$ $\delta_6 = 7,27 + 0,71 + 0,20 = 8,18 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{viii}} = -2,3 + Z^{\alpha} \text{OCOR} + Z^{\beta} \text{OCOR}$ $\delta_{\text{viii}} = -2,3 + 56,5 + 9,1 + 6,5 = 69,8 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{vii}} = 166 + Z(\text{fenil}) + E$ $\delta_{\text{vii}} = 166 + 6 - 5 = 167 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{vi}} = 128,5 + Z^{\text{ipso}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{orto}}(-\text{COOR})$ $\delta_{\text{vi}} = 128,5 + 2,2 + 1,2 = 131,9 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{v}} = 128,5 + Z^{\text{orto}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{ipso}}(-\text{COOR})$ $\delta_{\text{v}} = 128,5 + 0,7 + 2,1 = 131,3 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{iv}} = 128,5 + Z^{\text{meta}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{orto}}(-\text{COOR})$ $\delta_{\text{iv}} = 128,5 + 0,4 + 1,2 = 130,1 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{iii}} = 128,5 + Z^{\text{para}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{meta}}(-\text{COOR})$ $\delta_{\text{iii}} = 128,5 + 3,1 + 0 = 131,6 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{ii}} = 128,5 + Z^{\text{meta}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{para}}(-\text{COOR})$ $\delta_{\text{ii}} = 128,5 + 0,4 + 4,4 = 133,3 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{i}} = 128,5 + Z^{\text{orto}}(-\text{S-S}) + Z^{\text{meta}}(-\text{COOR})$ $\delta_{\text{i}} = 128,5 + 0,7 + 0 = 129,2 \text{ ppm}$



**Tablo 4.8:** Sentezlenen UB-5'in teorik  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kaymalarının hesaplanması

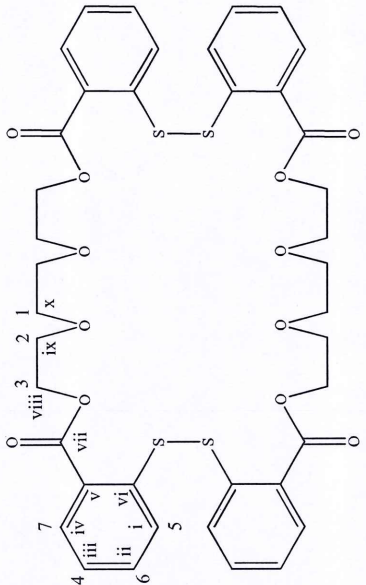
Kod	Molekül	$^1\text{H-NMR}$ Kimyasal Kayması	$^{13}\text{C-NMR}$ Kimyasal Kayması
UB-5		$\delta_1 = 1,20 + z^{\alpha}_{\text{OR}} + z^{\beta}_{\text{OCOR}}$ $\delta_1 = 1,20 + 2,35 + 0,38 = 3,93 \text{ ppm}$ $\delta_2 = 1,20 + z^{\alpha}_{\text{OCOR}} + z^{\beta}_{\text{OR}}$ $\delta_2 = 1,20 + 2,88 + 0,15 = 4,23 \text{ ppm}$ $\delta_3 = 7,27 + z^{\text{para}}_{(-\text{S-S})} + z^{\text{meta}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_3 = 7,27 + 0,10 + 1,18 = 8,55 \text{ ppm}$ $\delta_4 = 7,27 + z^{\text{orto}}_{(-\text{S-S})} + z^{\text{meta}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_4 = 7,27 + 0,37 + 1,18 = 8,82 \text{ ppm}$ $\delta_5 = 7,27 + z^{\text{meta}}_{(-\text{S-S})} + z^{\text{para}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_5 = 7,27 + 0,20 + 0,21 = 7,68 \text{ ppm}$ $\delta_6 = 7,27 + z^{\text{meta}}_{(-\text{S-S})} + z^{\text{orto}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_6 = 7,27 + 0,71 + 0,20 = 8,18 \text{ ppm}$	$\delta_{ix} = -2,3 + z^{\alpha}_{\text{OR}} + z^{\alpha}_{\text{R}} + z^{\beta}_{\text{OCOR}} + z^{\beta}_{\text{R}} + z^{\gamma}_{\text{R}} + z^{\gamma}_{\text{OCOR}}$ $\delta_{ix} = -2,3 + 49 + 9,1 + 6,5 + 9,4 + (-2,5) + (-6,0) = 63,2 \text{ ppm}$ $\delta_{viii} = -2,3 + z^{\alpha}_{\text{OCOR}} + z^{\alpha}_{\text{R}} + z^{\beta}_{\text{OR}} + z^{\beta}_{\text{R}} + z^{\delta}_{\text{R}}$ $\delta_{viii} = -2,3 + 56,5 + 9,1 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 = 71,2 \text{ ppm}$ $\delta_{vii} = 166 + z \text{ (fenil)} + E$ $\delta_{vii} = 166 + 6 - 5 = 167 \text{ ppm}$ $\delta_{vi} = 128,5 + z^{\text{ipso}}_{(-\text{S-S})} + z^{\text{orto}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{vi} = 128,5 + 2,2 + 1,2 = 131,9 \text{ ppm}$ $\delta_v = 128,5 + z^{\text{orto}}_{(-\text{S-S})} + z^{\text{ipso}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_v = 128,5 + 0,7 + 2,1 = 131,3 \text{ ppm}$ $\delta_{iv} = 128,5 + z^{\text{meta}}_{(-\text{S-S})} + z^{\text{orto}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{iv} = 128,5 + 0,4 + 1,2 = 130,1 \text{ ppm}$

Tablo 4.8 (devam)

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-5			$\delta_{\text{iii}} = 128,5 + Z^{\text{para}}_{(-\text{S-S})} + Z^{\text{meta}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{\text{iii}} = 128,5 + 3,1 + 0 = 131,6 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{ii}} = 128,5 + Z^{\text{meta}}_{(-\text{S-S})} + Z^{\text{para}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{\text{ii}} = 128,5 + 0,4 + 4,4 = 133,3 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{i}} = 128,5 + Z^{\text{orto}}_{(-\text{S-S})} + Z^{\text{meta}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{\text{i}} = 128,5 + 0,7 + 0 = 129,2 \text{ ppm}$



**Tablo 4.9:** Sentezlenen UB-6'in teorik <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının hesaplanması

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-6		$\delta_1 = 1,20 + Z^{\alpha}_{OR} + Z^{\beta}_{OR}$ $\delta_1 = 1,20 + 2,35 + 0,15 = 3,70$ ppm $\delta_2 = 1,20 + Z^{\alpha}_{OR} + Z^{\beta}_{OCOR}$ $\delta_2 = 1,20 + 2,35 + 0,38 = 3,93$ ppm $\delta_3 = 1,20 + Z^{\alpha}_{OCOR} + Z^{\beta}_{OR}$ $\delta_3 = 1,20 + 2,88 + 0,15 = 4,23$ ppm $\delta_4 = 7,27 + Z^{para}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COOR)}$ $\delta_4 = 7,27 + 0,10 + 1,18 = 8,55$ ppm $\delta_5 = 7,27 + Z^{orto}_{(-S-S)} + Z^{meta}_{(-COOR)}$ $\delta_5 = 7,27 + 0,37 + 1,18 = 8,82$ ppm $\delta_6 = 7,27 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{para}_{(-COOR)}$ $\delta_6 = 7,27 + 0,20 + 0,21 = 7,68$ ppm $\delta_7 = 7,27 + Z^{meta}_{(-S-S)} + Z^{orto}_{(-COOR)}$ $\delta_7 = 7,27 + 0,71 + 0,20 = 8,18$ ppm	$\delta_{ix} = -2,3 + Z^{\alpha}_{OR} + Z^{\beta}_{OR} + Z^{\gamma}_{OR} + Z^{\delta}_{OR} + Z^{\delta}_{OCOR}$ $\delta_{ix} = -2,3 + 49 + 9,1 + 10,1 + 9,4 + (-2,5) + (2,5) + 0 + 0,3 = 70,6$ ppm $\delta_x = -2,3 + Z^{\alpha}_{OR} + Z^{\alpha}_{OCOR} + Z^{\beta}_{OCOR} + Z^{\beta}_{OR} + Z^{\gamma}_{OR} + Z^{\delta}_{OR}$ $\delta_x = -2,3 + 49 + 9,1 + 6,5 + 9,4 + (-2,5) + 0 = 69,2$ ppm $\delta_{viii} = -2,3 + Z^{\alpha}_{OCOR} + Z^{\alpha}_{OR} + Z^{\beta}_{OR} + Z^{\gamma}_{OR} + Z^{\delta}_{OR}$ $\delta_{viii} = -2,3 + 56,5 + 9,1 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 = 71,2$ ppm $\delta_{vii} = 166 + Z$ (fenil) + E $\delta_{vii} = 166 + 6 - 5 = 167$ ppm $\delta_{vi} = 128,5 + Z^{ipso}_{(-S-S)} + Z^{orto}_{(-COOR)}$ $\delta_{vi} = 128,5 + 2,2 + 1,2 = 131,9$ ppm

Tablo 4.9 (devam)

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-6			$\delta_{\text{iii}} = 128,5 + Z^{\text{para}}_{(-\text{S-S})} + Z^{\text{meta}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{\text{iii}} = 128,5 + 3,1 + 0 = 131,6 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{ii}} = 128,5 + Z^{\text{meta}}_{(-\text{S-S})} + Z^{\text{para}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{\text{ii}} = 128,5 + 0,4 + 4,4 = 133,3 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{i}} = 128,5 + Z^{\text{orto}}_{(-\text{S-S})} + Z^{\text{meta}}_{(-\text{COOR})}$ $\delta_{\text{i}} = 128,5 + 0,7 + 0 = 129,2 \text{ ppm}$



Tablo 4.10: Sentezlenen UB-7'in teorik <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarının hesaplanması

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-7		$\delta_1 = 1,20 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{OR}^{\beta}$ $\delta_1 = 1,20 + 2,35 + 0,15 = 3,70$ ppm $\delta_2 = 1,20 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{OCOR}^{\beta}$ $\delta_2 = 1,20 + 2,35 + 0,38 = 3,93$ ppm $\delta_3 = 1,20 + Z_{OCOR}^{\alpha} + Z_{OR}^{\beta}$ $\delta_3 = 1,20 + 2,88 + 0,15 = 4,23$ ppm $\delta_4 = 7,27 + Z_{(S-S)}^{para} + Z_{(COOR)}^{meta}$ $\delta_4 = 7,27 + 0,10 + 1,18 = 8,55$ ppm $\delta_5 = 7,27 + Z_{(S-S)}^{orto} + Z_{(COOR)}^{meta}$ $\delta_5 = 7,27 + 0,37 + 1,18 = 8,82$ ppm $\delta_6 = 7,27 + Z_{(S-S)}^{meta} + Z_{(COOR)}^{para}$ $\delta_6 = 7,27 + 0,20 + 0,21 = 7,68$ ppm $\delta_7 = 7,27 + Z_{(S-S)}^{meta} + Z_{(COOR)}^{orto}$ $\delta_7 = 7,27 + 0,71 + 0,20 = 8,18$ ppm	$\delta_x = -2,3 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{OR}^{\beta} + Z_{R}^{\gamma} + Z_{R}^{\delta} + Z_{OR}^{\delta}$ $\delta_x = -2,3 + 49 + 9,1 + 10,1 + 9,4 + (-2,5) + (-2,5) + 0,3 = 70,6$ ppm $\delta_x = -2,3 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{R}^{\beta} + Z_{OR}^{\beta} + Z_{R}^{\gamma} + Z_{R}^{\delta} + Z_{OCOR}^{\delta} + Z_{R}^{\delta}$ $\delta_x = -2,3 + 49 + 9,1 + 9,4 + 10,1 + (-2,5) + (-2,5) + 0 + 0,3 = 70,6$ ppm $\delta_{ix} = -2,3 + Z_{OR}^{\alpha} + Z_{R}^{\alpha} + Z_{OCOR}^{\beta} + Z_{R}^{\beta} + Z_{R}^{\gamma} + Z_{OR}^{\delta}$ $\delta_{ix} = -2,3 + 49 + 9,1 + 6,5 + 9,4 + (-2,5) + 0 = 69,2$ ppm $\delta_{viii} = -2,3 + Z_{OCOR}^{\alpha} + Z_{R}^{\alpha} + Z_{OR}^{\beta} + Z_{R}^{\gamma} + Z_{R}^{\delta}$ $\delta_{viii} = -2,3 + 56,5 + 9,1 + 10,1 + (-2,5) + 0,3 = 71,2$ ppm $\delta_{vii} = 166 + Z$ (fenil) + E $\delta_{vii} = 166 + 6 - 5 = 167$ ppm $\delta_{vi} = 128,5 + Z_{(S-S)}^{ipso} + Z_{(COOR)}^{orto}$ $\delta_{vi} = 128,5 + 2,2 + 1,2 = 131,9$ ppm

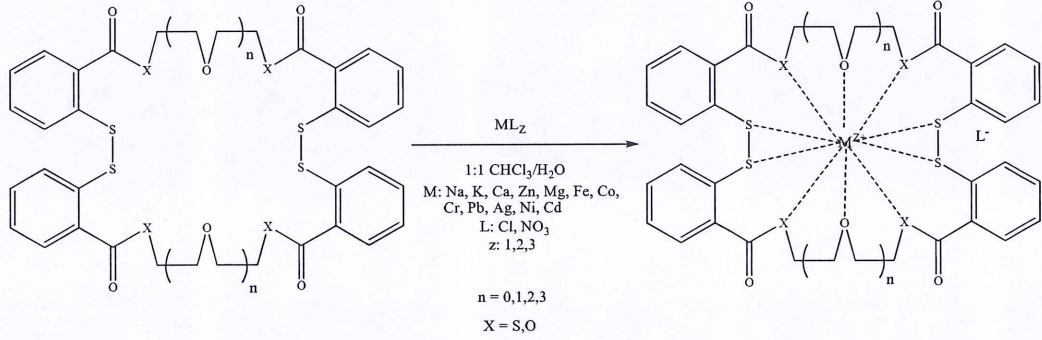
Tablo 4.10 (devam)

Kod	Molekül	<sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayması	<sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayması
UB-7			$\delta_{iii} = 128,5 + Z^{\text{para}}_{(-S-S)} + Z^{\text{meta}}_{(-COOR)}$ $\delta_{iii} = 128,5 + 3,1 + 0 = 131,6 \text{ ppm}$ $\delta_{ii} = 128,5 + Z^{\text{meta}}_{(-S-S)} + Z^{\text{para}}_{(-COOR)}$ $\delta_{ii} = 128,5 + 0,4 + 4,4 = 133,3 \text{ ppm}$ $\delta_i = 128,5 + Z^{\text{orto}}_{(-S-S)} + Z^{\text{meta}}_{(-COOR)}$ $\delta_i = 128,5 + 0,7 + 0 = 129,2 \text{ ppm}$



#### 4.4 Sıvı-Sıvı İyon Çiftleri Ekstraksiyonu

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



Şekil 4.2. Metal kompleksleşmeleri

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

Sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu için daha önceden geliştirilen yöntem kullanıldı [4].

Sıvı-sıvı metal ekstraksiyonları için öncelikle belirli metal ve benzotiyooksocrown eter ve benzoookso crown eter çözeltileri hazırlandı (metal:ligand oranları; 1:1). 10'ar mL metal ve ligand çözeltileri 50 mL'lik falkon tüpte (kapaklı plastik tüp) birleştirildi. 25 °C sabit sıcaklıkta çalkalayıcı ile 1 saat çalkalandı. Çalkalama işlemi durdurulduktan sonra çözeltilerin dengeye gelmesi için 30 dakika beklendi. Sulu fazdan alınan numuneler ayrı ayrı Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ve Inductive Coupled Plasma – Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) metodları ile analiz edildi. ICP-AES ve AES ile ölçülen metal derişimleri kullanılarak denge sabiti, yüzde ekstraksiyon oranları hesaplandı.

Seçicilik katsayısı çalışmasında ise 12 metal karışımını içeren 0.0001 M'lık çözelti ile ligand çözeltileri 1:1 metal:ligand oranlarında karıştırılarak yapılan ekstraksiyon sonrası alınan sulu çözeltinin AES ve ICP-AES ile analizi neticesinde çözeltide derişimi azalan metallerin derişimleri belirlendi.



## 5. BULGULAR

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

Aşağıda ismi verilen bileşiklerin sentez ve saflaştırma işlemlerinden sonra FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS spektrumları alınmıştır.

**UB1;** 13,14,29,30-tetrahidrotetrabenzo[c,k,o,w] [1,2,6,9,13,14,18,21] oktatiyosiklotetrakosin-11,16,27,32-tetron; Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-24-crown-4 ya da 6,7,10,11,18,19,22,23-tetrabenzo-5,12,17,24-tetraon-1,4,8,9,13,16,20,21-oktatiyosiklotetrakosan

**UB2;** 13,14,16,17,32,33,35,36 – oktahidrotetrabenzo [f,j,u,y] [1,16,4,8,9,13,19,23,24,28] dioksooktatiyosiklotriakontin - 11,19,30,38 – tetron; Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-30-crown-6 ya da 3,4,14,15,18,19,29,30-tetrabenzo-1,2,6,13,16,17,21,27-oktatiyo-5,13,20,28-tetrakarbonil-9,24-diokso siklotriakontan

**UB3;** 13,14,16,17,19,20,35,36,38,39,41,42-dodekahidro-11H,22H,33H, 44H-tetrabenzo [i,m,a<sub>1</sub>,e<sub>1</sub>] [1,4,19,22,7,11,12,16,25,29,30,34] tetraoksooktatiyo sikloheksatriakontin - 11,22,33,44 – tetron; Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-36-crown-8 ya da 3,4,17,18,21,22,35,36-tetrabenzo-1,2,6,15,19,20,24,33-oktatiyo-5,16,23,34-tetrakarbonil-9,12,27,30-tetraokso sikloheksatriakontan

**UB4;** 13,14,29,30-tetrahidro - 11H,16H,27H,32H - tetrabenzo [f,j,r,v] [1,4,13,16,8,9,20,21] tetraokso tetratiyo siklotetrakosin - 11,16,27,32 – tetron; Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-24-crown-4 ya da 3,4,11,12,15,16,23,24-oktabenzo-1,2,13,14-tetratiyo-5,10,17,22-tetrakarbonil-6,9,18,21-tetraokso siklotetrakosan

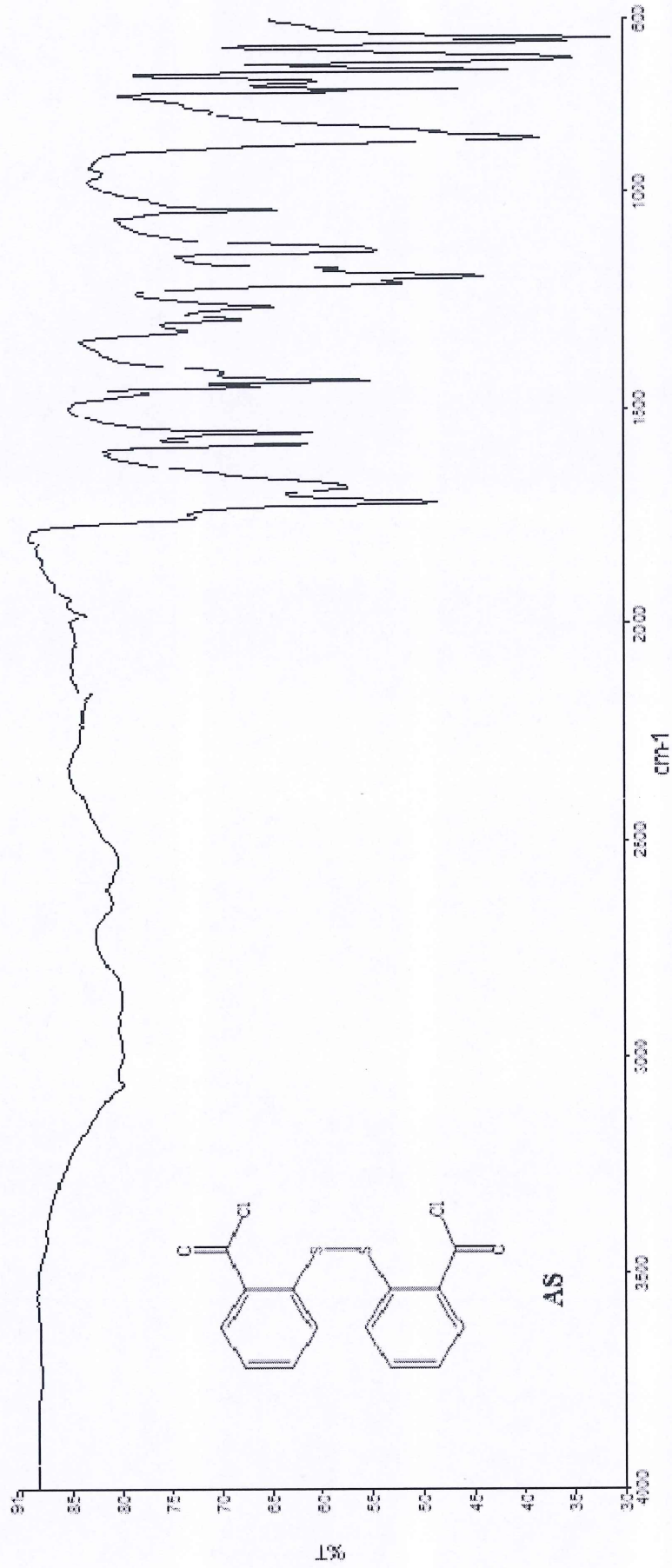
**UB5;** 13,14,16,17,32,33,35,36-oktahidro-11H,19H,30H,38H - tetrabenzo [i,m,x,b<sub>1</sub>] [1,4,7,16,19,22,11,12,26,27] hekzaokso tetratiyosiklotriakontin - 11,19,30,38 – tetron; Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-29-crown-6 ya da

3,4,14,15,18,19,29,30-tetrabenzo-1,2,16,17-tetratiyo-5,13,20,28-tetrakarbonil-6,9,12,21,24,27-hekzaokso siklotriakontan

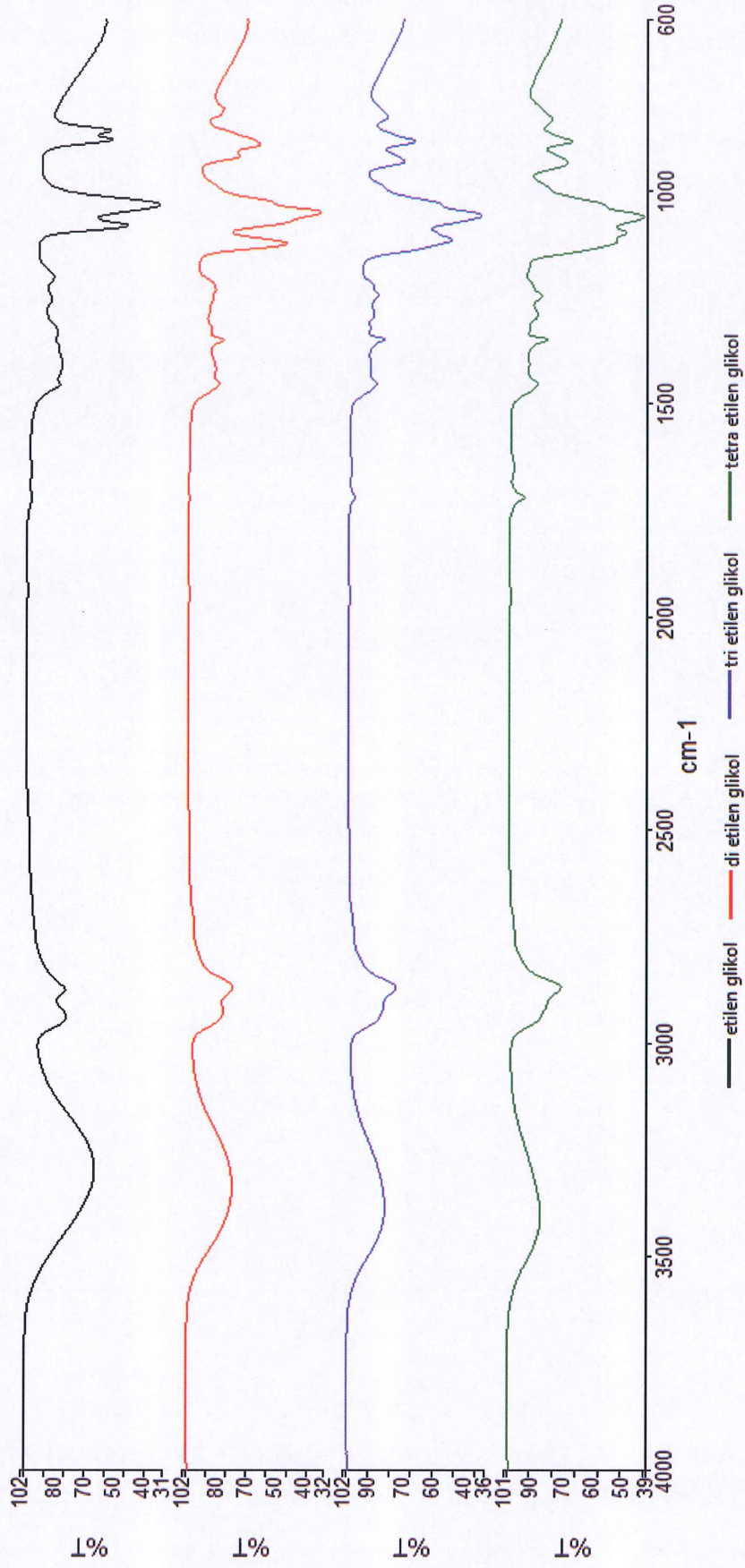
**UB6;** 13,14,16,17,19,20,35,36,38,39,41,42-dodekahidro-11H,22H,33H,44H-tetrabenzo [l,p,d<sub>1</sub>,h<sub>1</sub>] [1,4,7,10,19,22,25,28,14,15,32,33] oktaoksotetratiyo sikloheksatriakontan-11,22,33,44-tetron; Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-36-crown-8 ya da 3,4,17,18,21,22,35,36-oktabenzo-1,2,19,20-tetratiyo-5,16,23,34-tetrakarbonil-oktaokso siklo heksotriakontan 6,9,12,15,27,27,30,33

**UB7;** 13,14,16,17,19,20,22,23,38,39, 41,42,44,45,47,48 - hegzadekahidro - 11H,25H,36H,50H - tetrabenzo [o,s,j<sub>1</sub>,n<sub>1</sub>] [1,4,7,10,13,22,25,28,31,34,17,18,38,39] dekaoksotetratiyo siklotetra kontin-11,25,36,50-tetron; Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-42-crown-10 ya da 3,4,20,21,24,25,41,42-tetrabenzo-1,2,22,23-tetratiyo-5,19,26,40-tetrakarbonil-6,9,12,15,18,27,30,33,33,36,39-dekaokso siklodo-tetrakontan



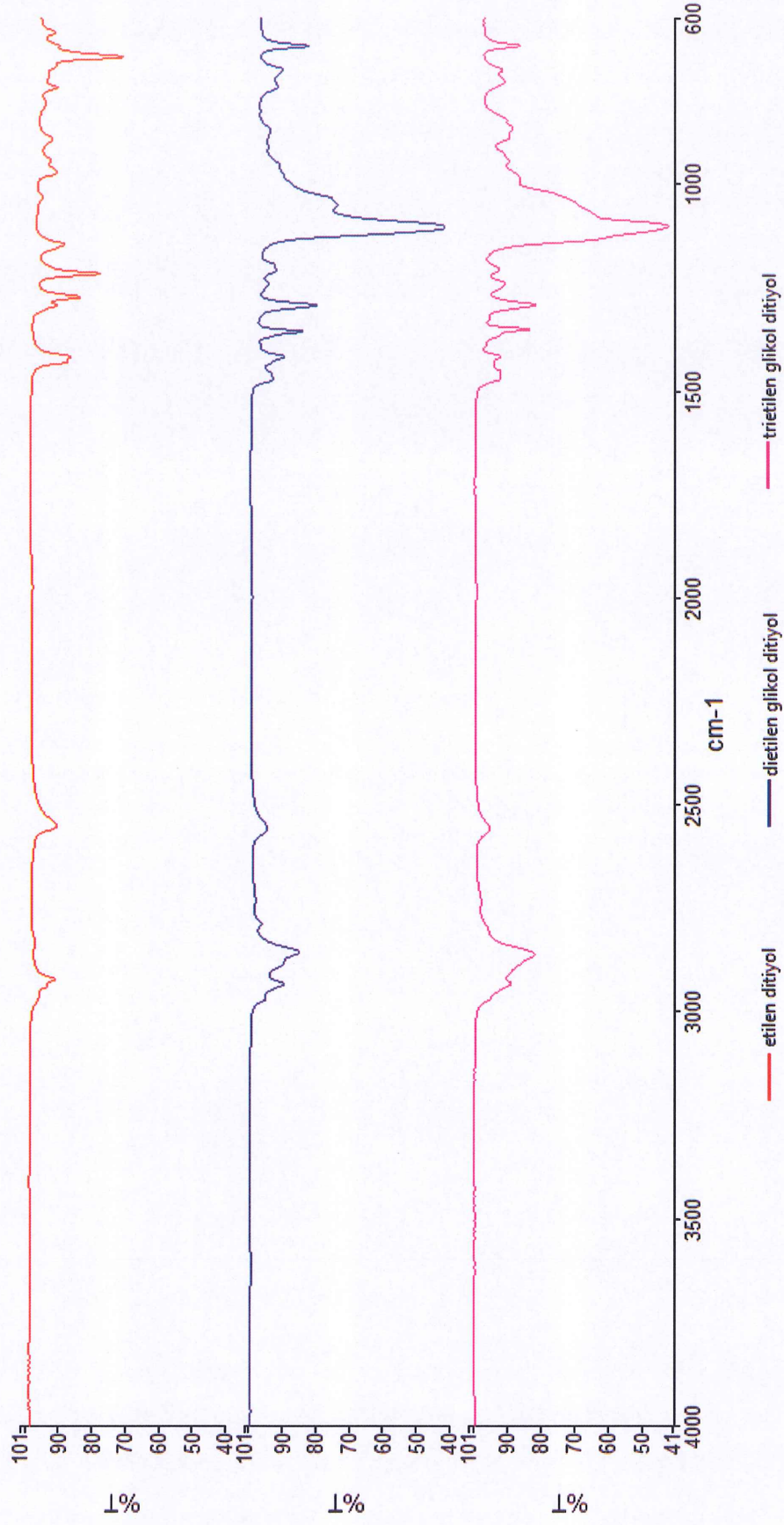


Şekil 5.1: AS (2,2'-ditiyodibenzoil klorür)'ün FT-IR Spektrumu

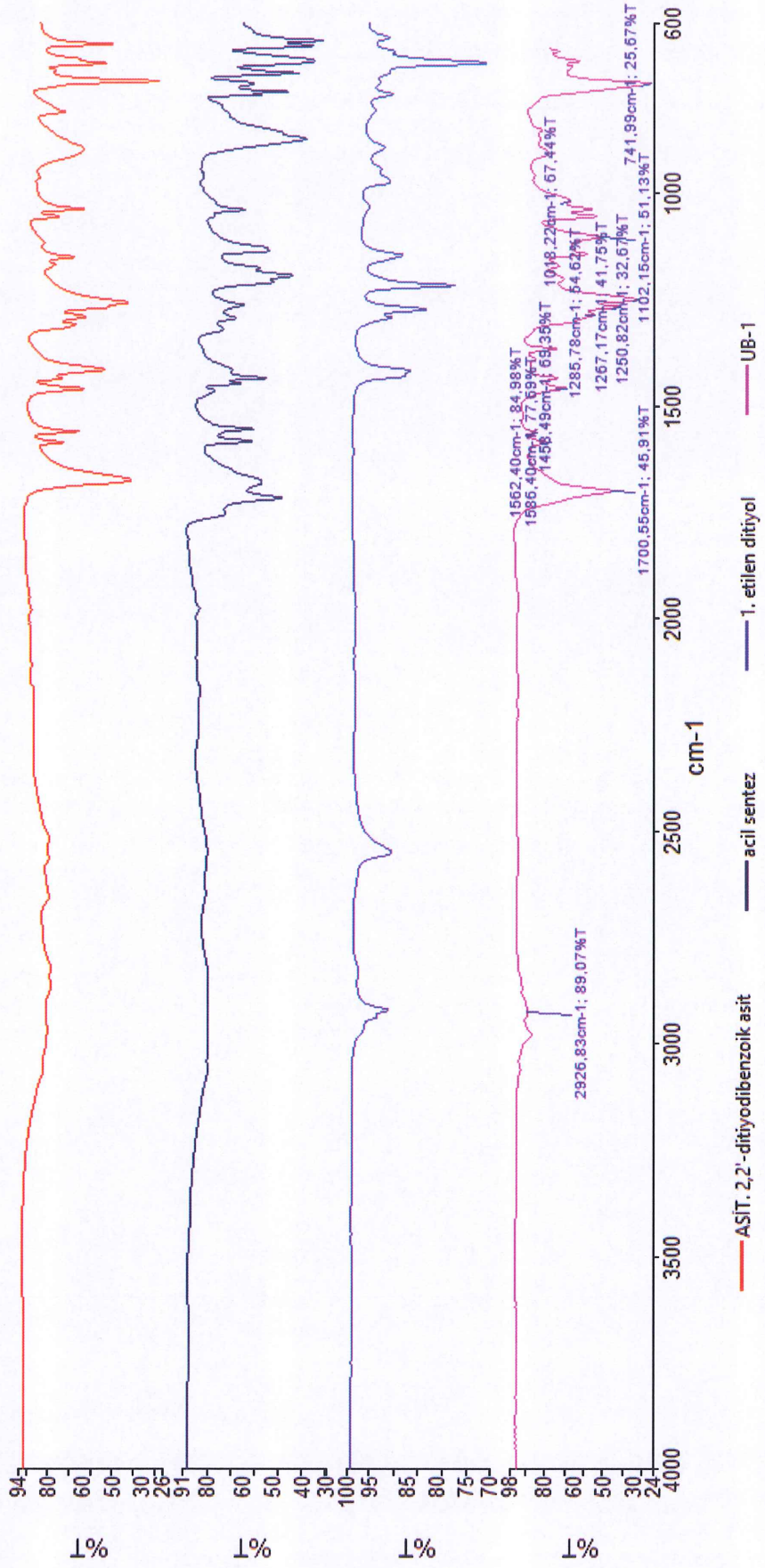


Şekil 5.2: Reaksiyonlarda kullanılan mono, di, tri, tetraetilen glikollerin FT-IR spektrumu



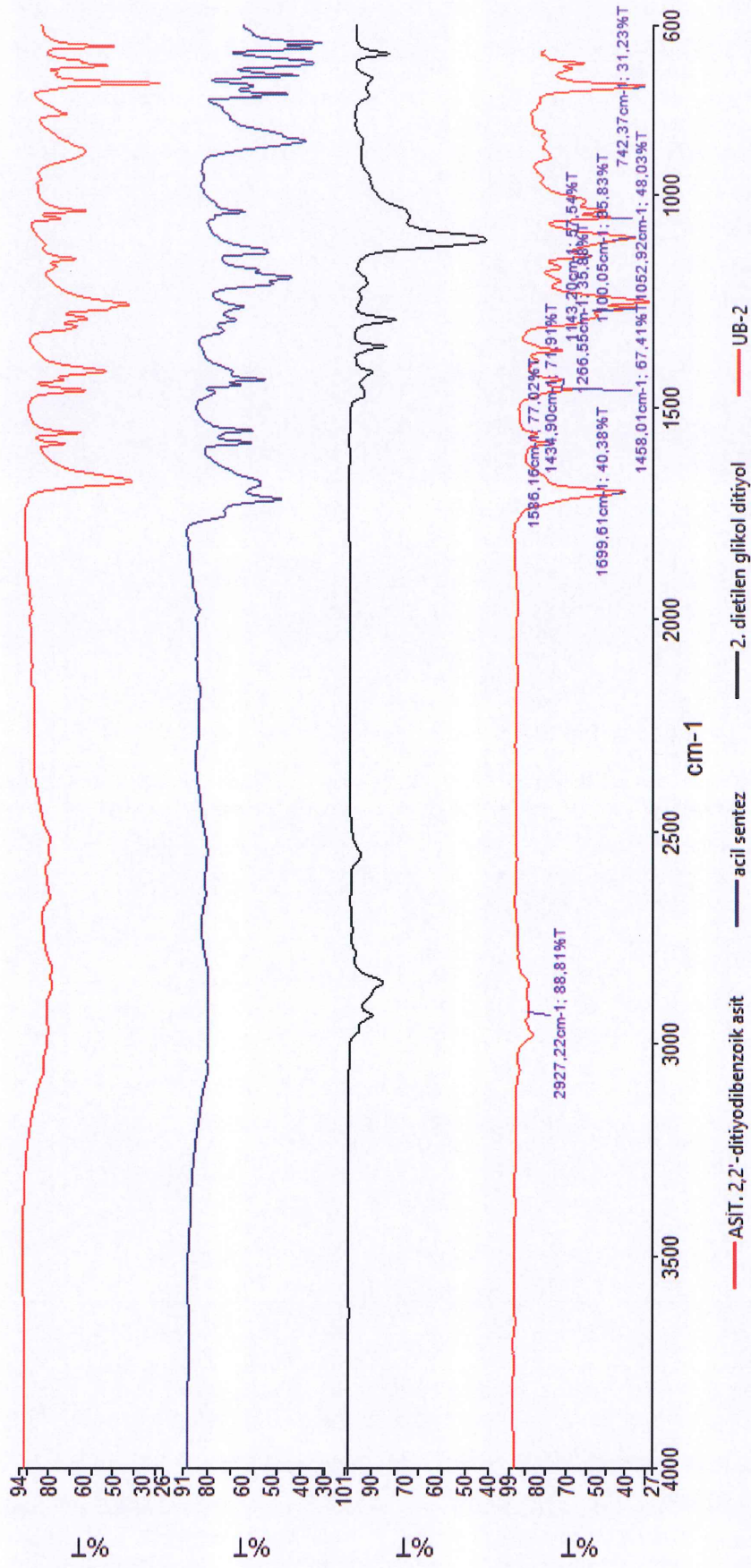


Şekil 5.3: Reaksiyonlarda kullanılan mono, di, tri etilen glikol ditiyo illerin FT-IR Spektrumu

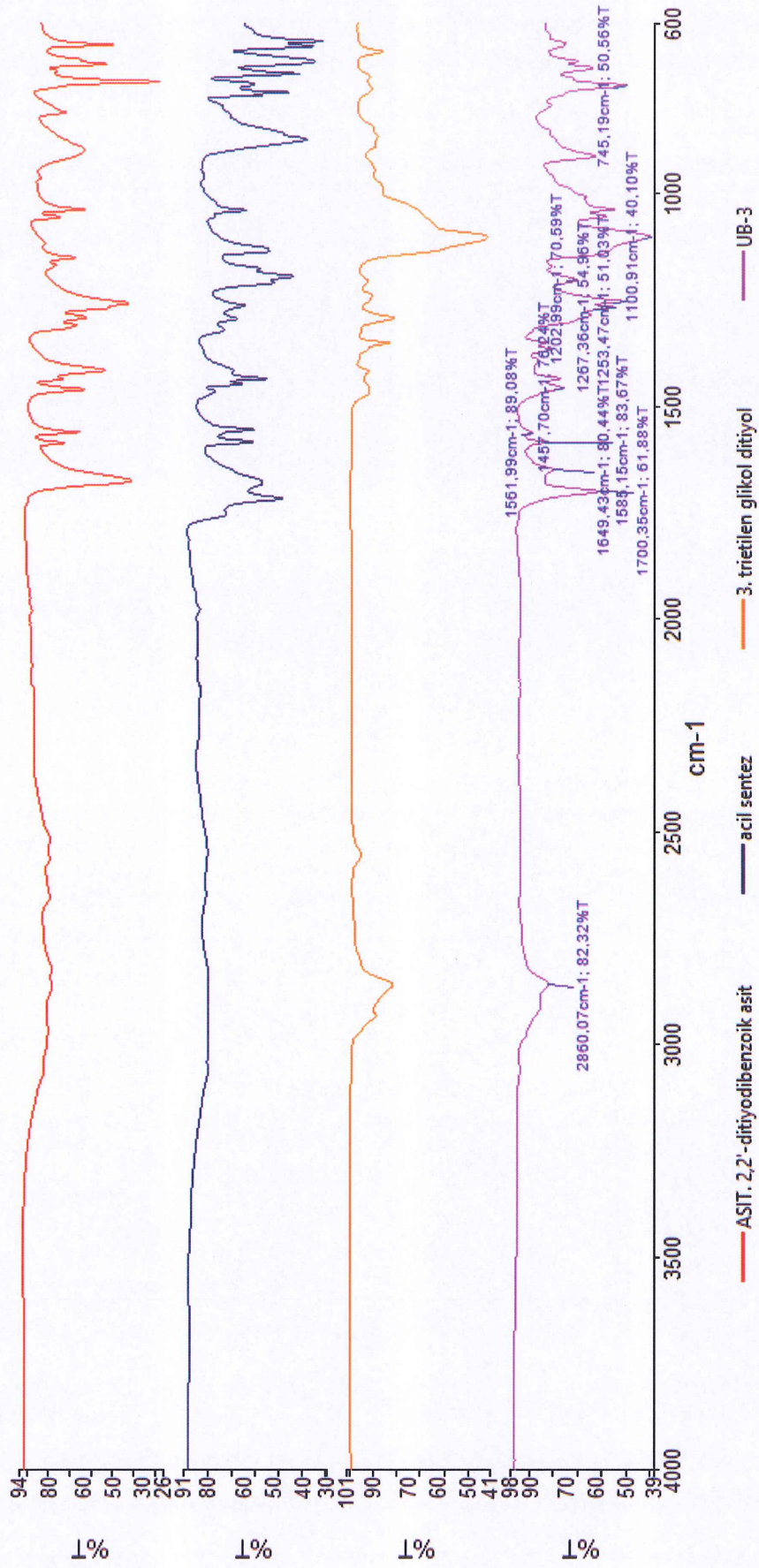


Şekil 5.4: 2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile etilen ditiyol bileşikleri ve UB1'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu



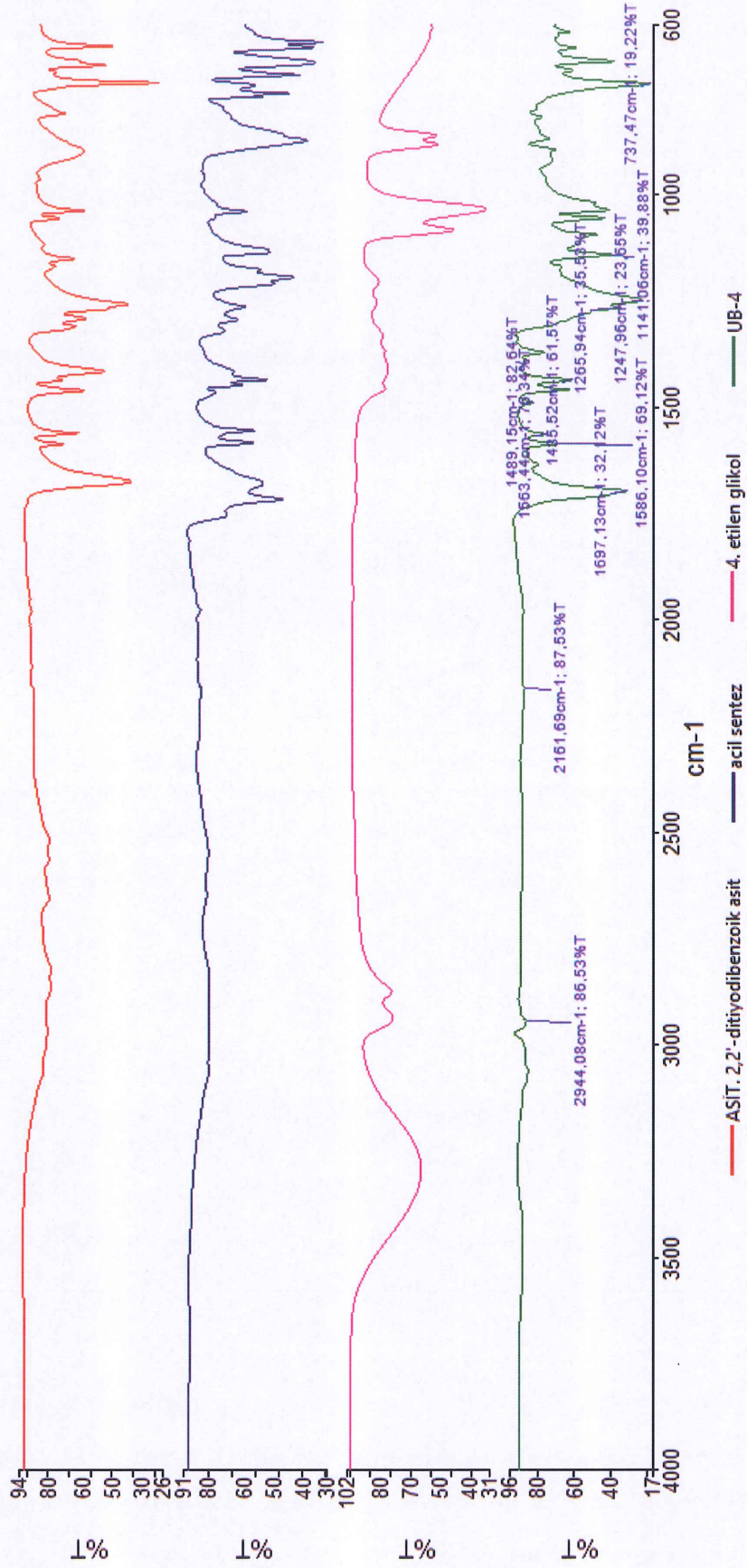


Şekil 5.5: 2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile dietilen glikol ditiyol bileşikleri ve UB2 in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

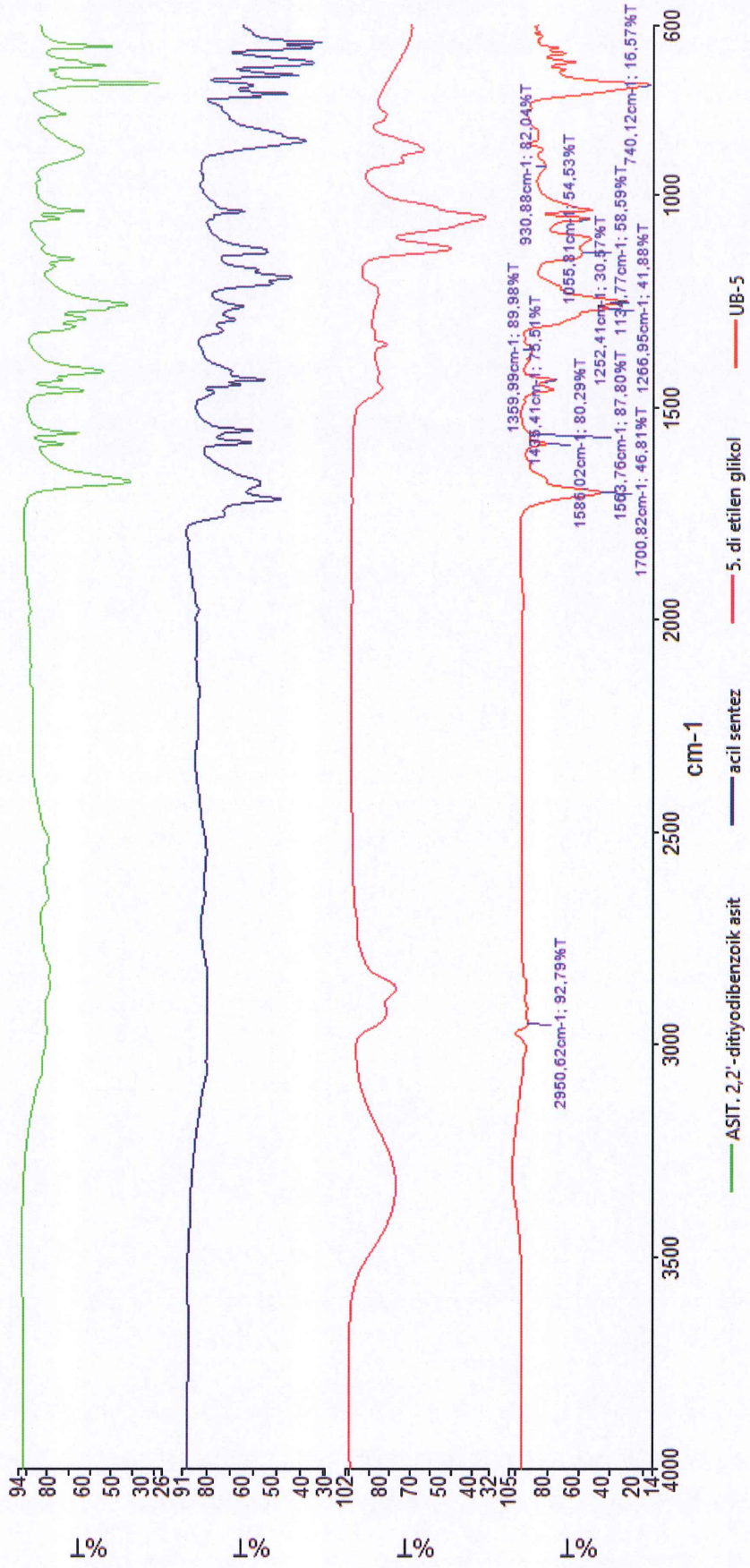


Şekil 5.6: 2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile trietilen glikol ditiyol bileşikleri ve UB3'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu



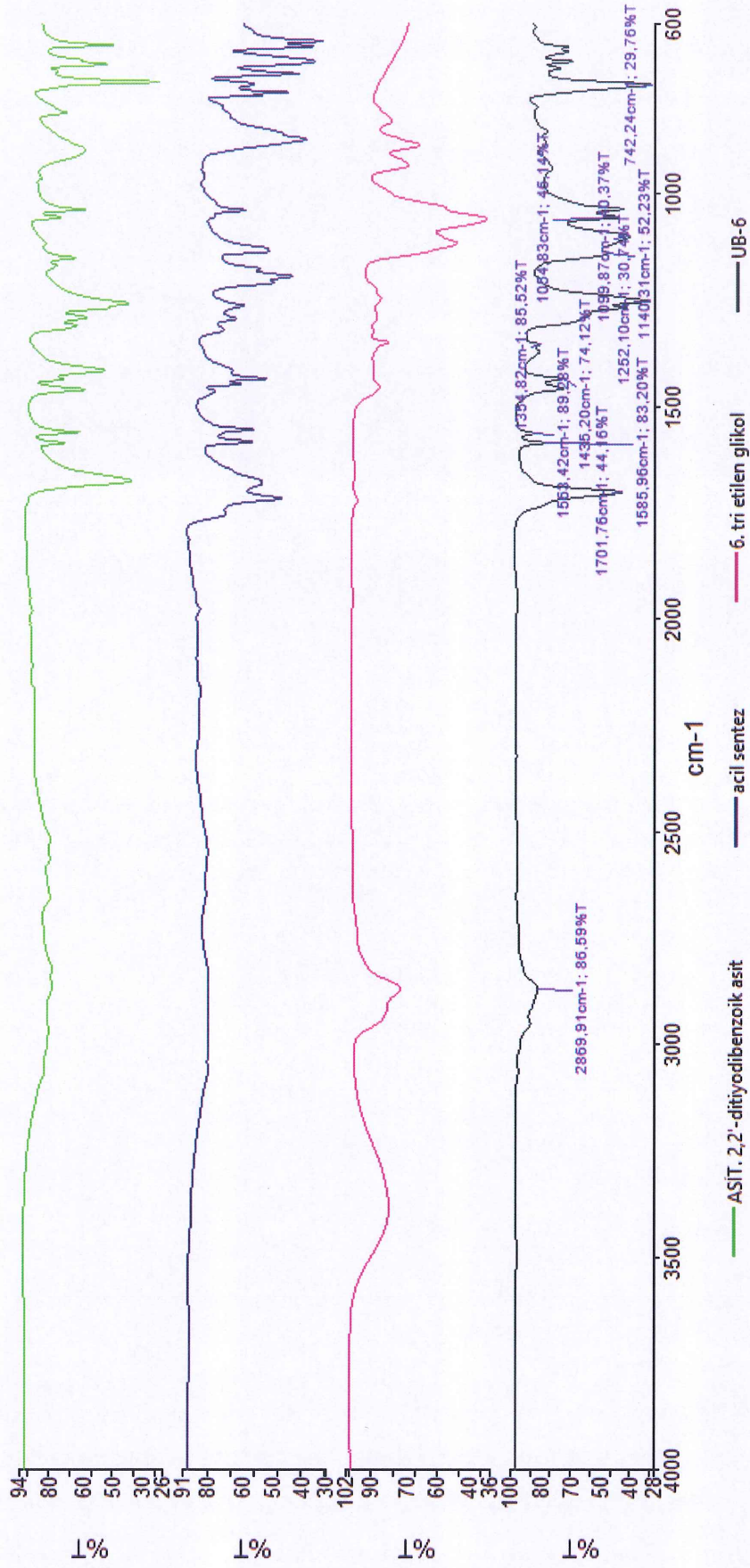


Şekil 5.7: 2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile etilen glikol bileşikleri ve UB4'ün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

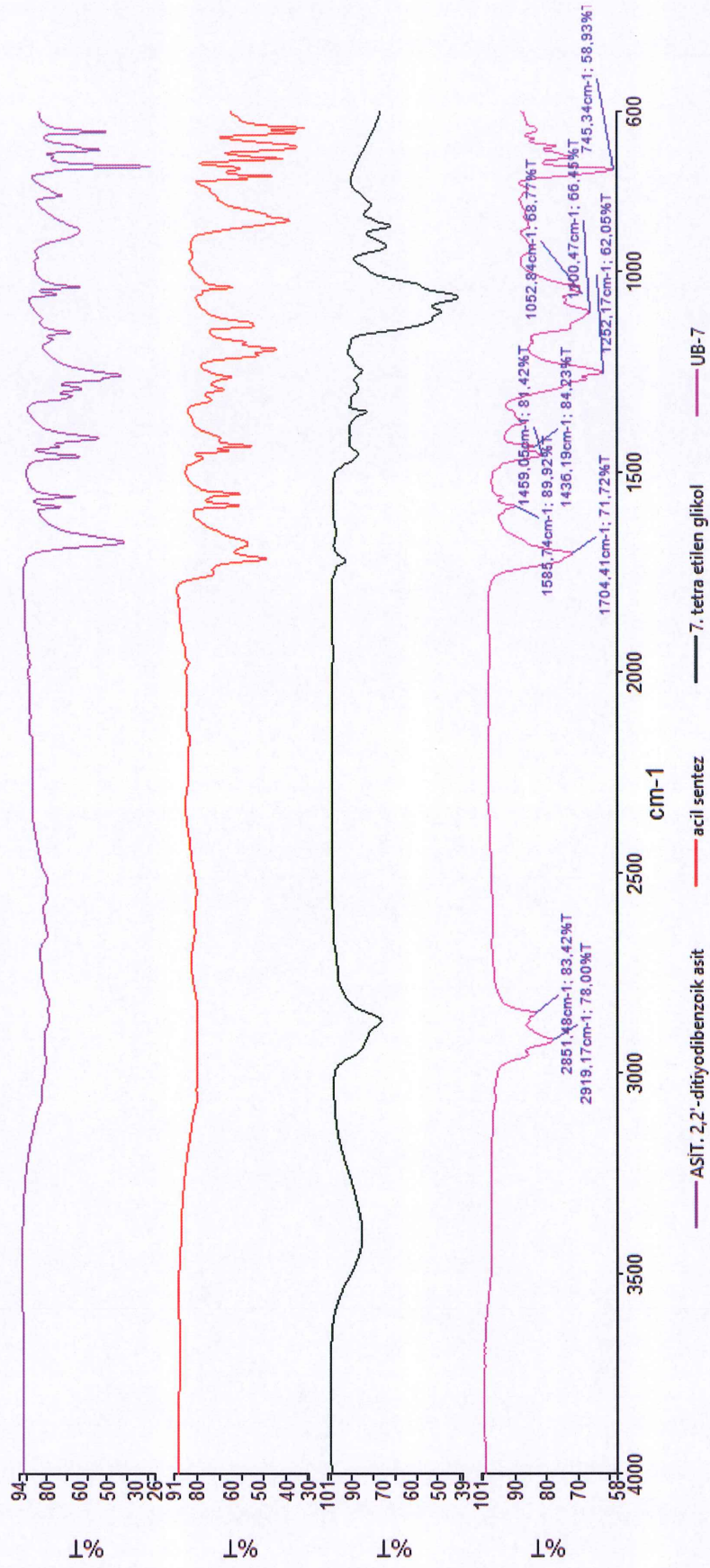


Şekil 5.8: 2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile dietilen glikol bileşikleri ve UB5'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumu



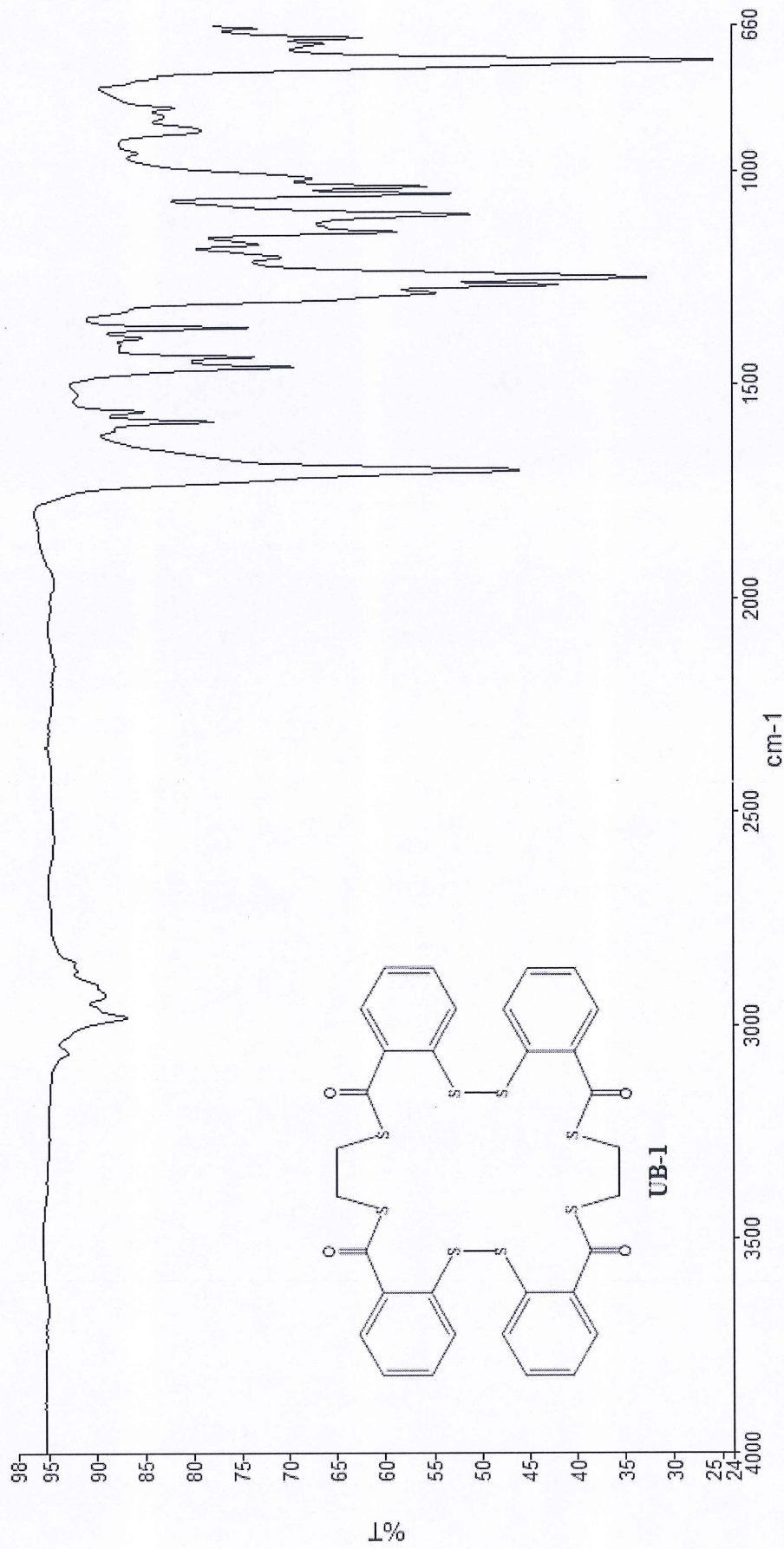


Şekil 5.9: 2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile trietilen glikol bileşikleri ve UB6'nın karşılaştırmalı FT-IR spektrumu



Şekil 5.10: 2,2'-ditiyodibenzoik asit, 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile tetraetilen glikol bileşikleri ve UB7'ün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu





Şekil 5.11: UB-1'in FT-IR Spektrumu

UB-1

Sample Name:

UB-1

Data Collected on:

mercury400-mercury400

Archive directory:

/home/vnurri/vnurysa/data

Sample directory:

UB-1\_20140424\_01

Fidfile: PROTON\_01

Pulse Sequence: PROTON (s2pul)

Solvent: cdcl3

Data collected on: Apr 24 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K

Operator: vnurri

Relax. delay 1.000 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 2.559 sec

Width 6402.0 Hz

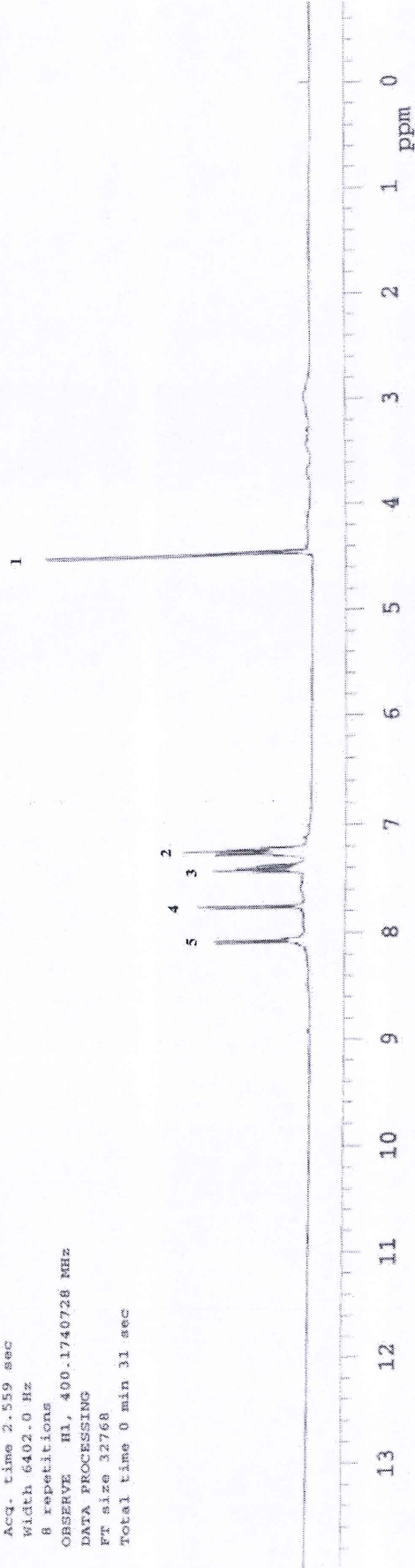
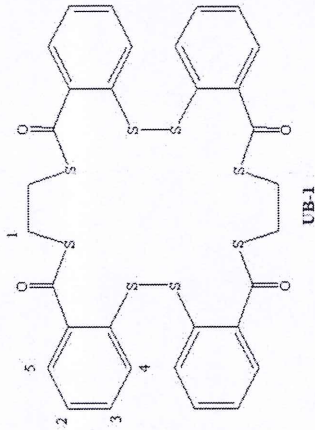
8 repetitions

OBSERVE H1, 400.1740728 MHz

DATA PROCESSING

FT size 32768

Total time 0 min 31 sec



Şekil 5.12: UB-1'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



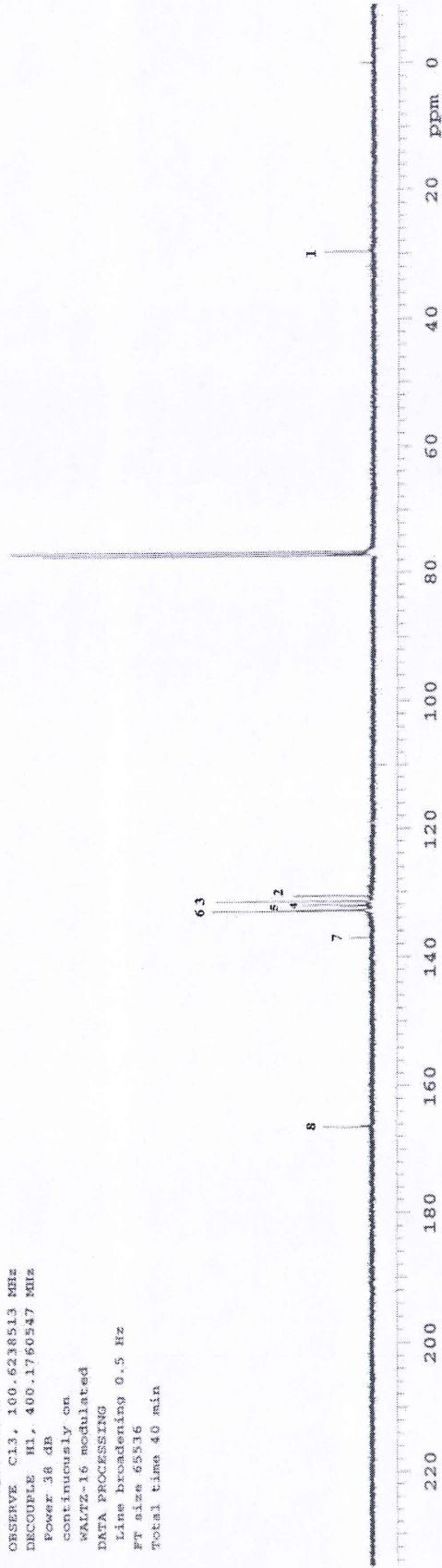
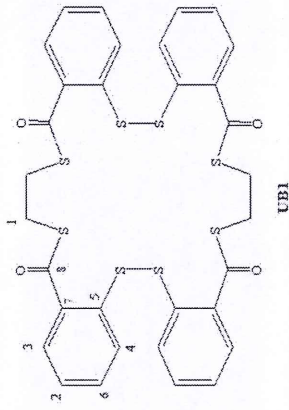
UB-1

Sample Name: UB-1  
 Data Collected on: mercury400-mercury400  
 Archive directory: /home/vmarl/vmarsys/data  
 Sample directory: UB-1\_20140424\_01  
 Fidfile: current

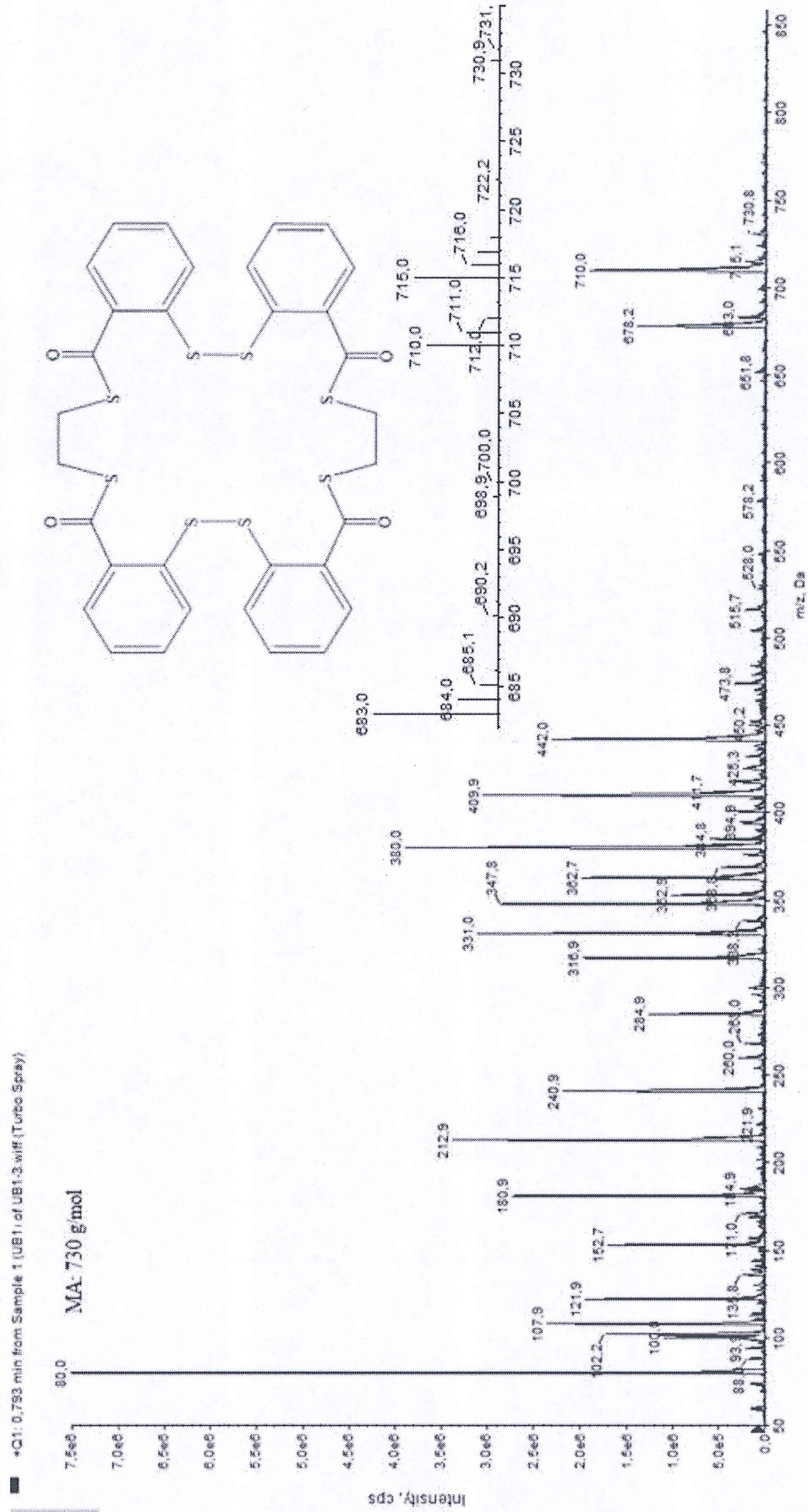
Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
 Solvent: cdcl3  
 Data collected on: Apr 24 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
 Operator: vmarl

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 1.304 sec  
 Width 25125.6 Hz  
 256 repetitions  
 OBSERVE C13, 100.6238513 MHz  
 DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
 Power 36 dB  
 continuously on  
 WALTZ-16 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 0.5 Hz  
 FT size 65536  
 Total time 40 min

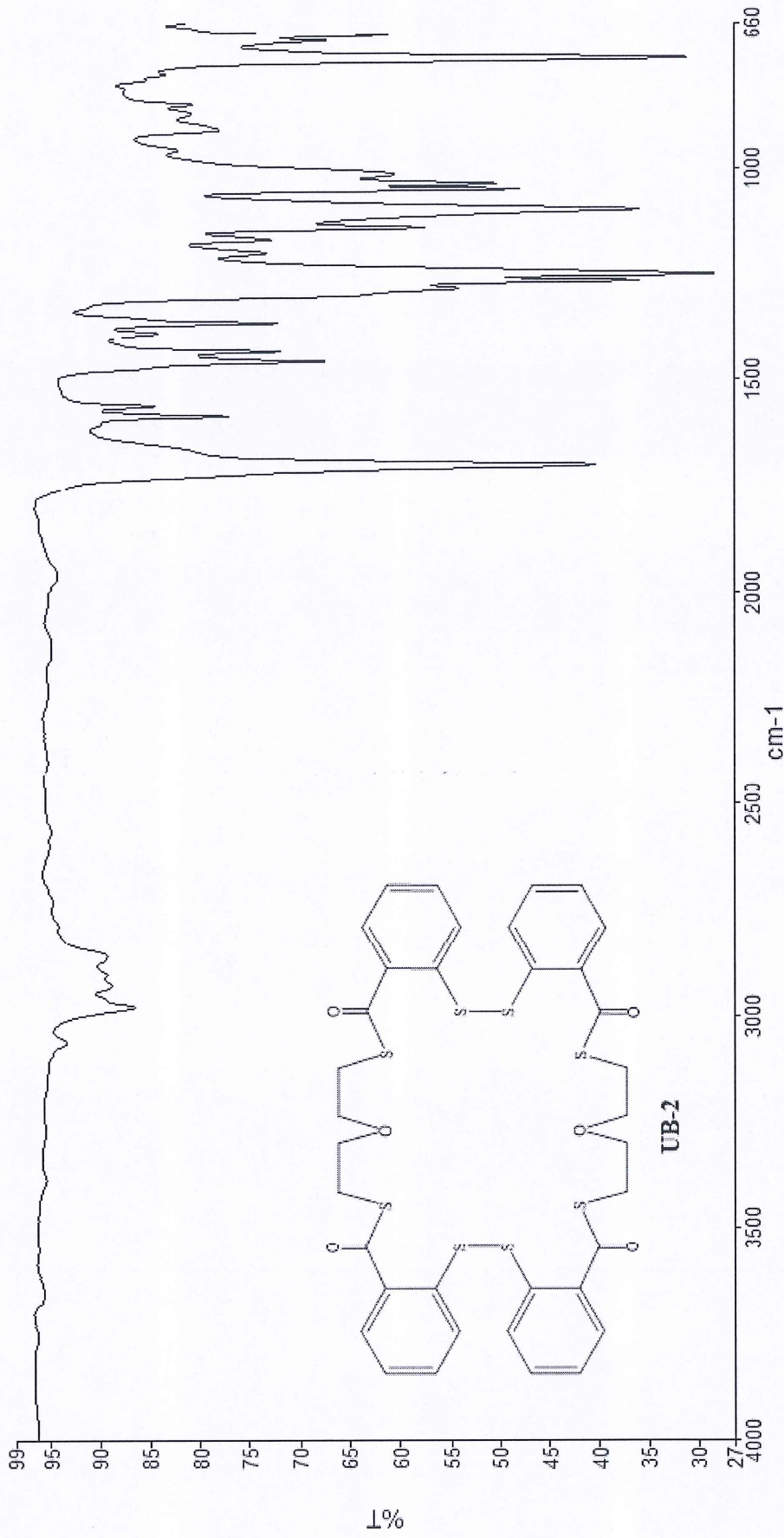


Şekil 5.13: UB-1'in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

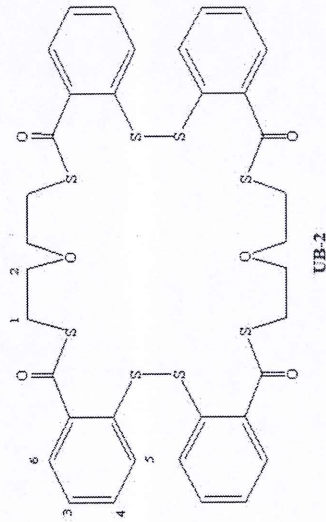


Şekil 5.14: UB-1 in LC-MS spektrumu



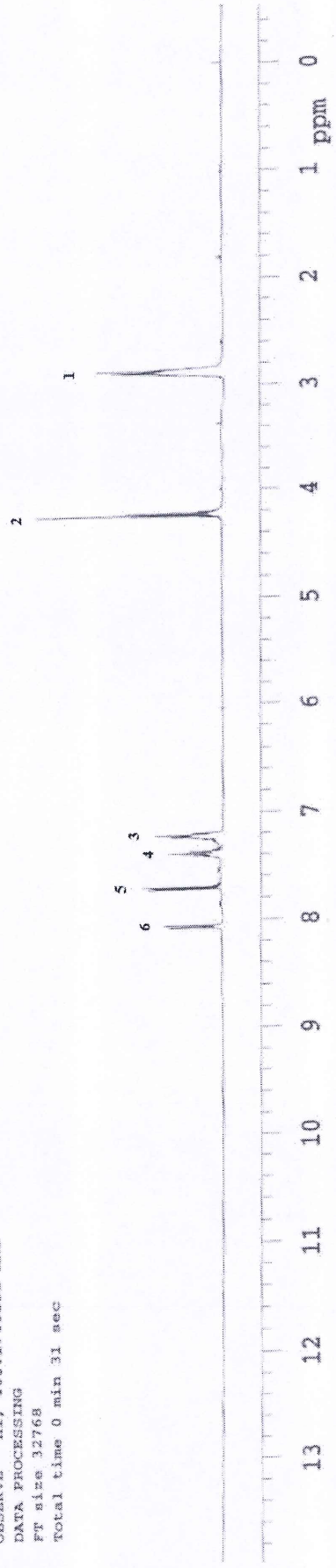


Şekil 5.15: UB-2'ın FT-IR Spektrumu



UB-2  
 Sample Name: UB-2  
 Data Collected on: mercury400-mercury400  
 Archive directory: /home/vnmr1/vnmrns/data  
 Sample directory: UB-2\_20140424\_01  
 FIDfile: PROTON\_02  
 Pulse Sequence: PROTON (szpul)  
 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 2.559 sec  
 Width 6402.0 Hz  
 8 repetitions  
 OBSERVE H1, 400.1740591 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 32768  
 Total time 0 min 31 sec



Şekil 5.16: UB-2'in <sup>1</sup>H-Spektrumu



UB-2

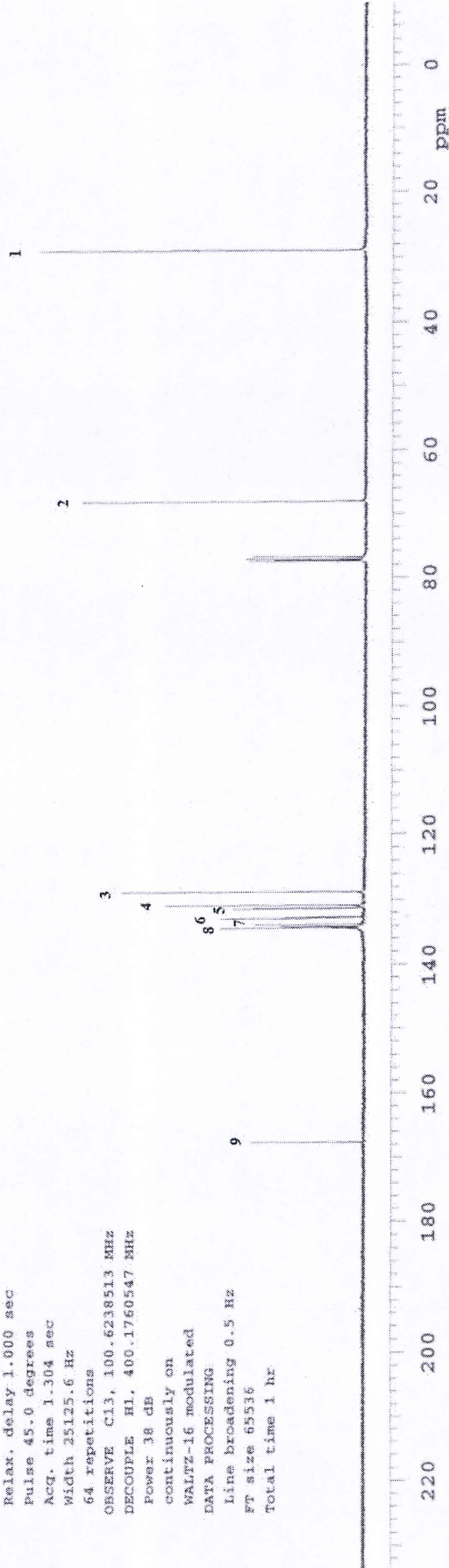
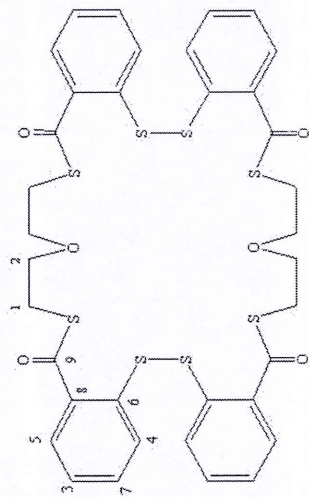
Sample Name:

UB-2  
 Data Collected on:  
 mercury400-mercury400  
 Archive directory:  
 /home/vnmr1/vnmrns/data  
 Sample directory:  
 UB-2\_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

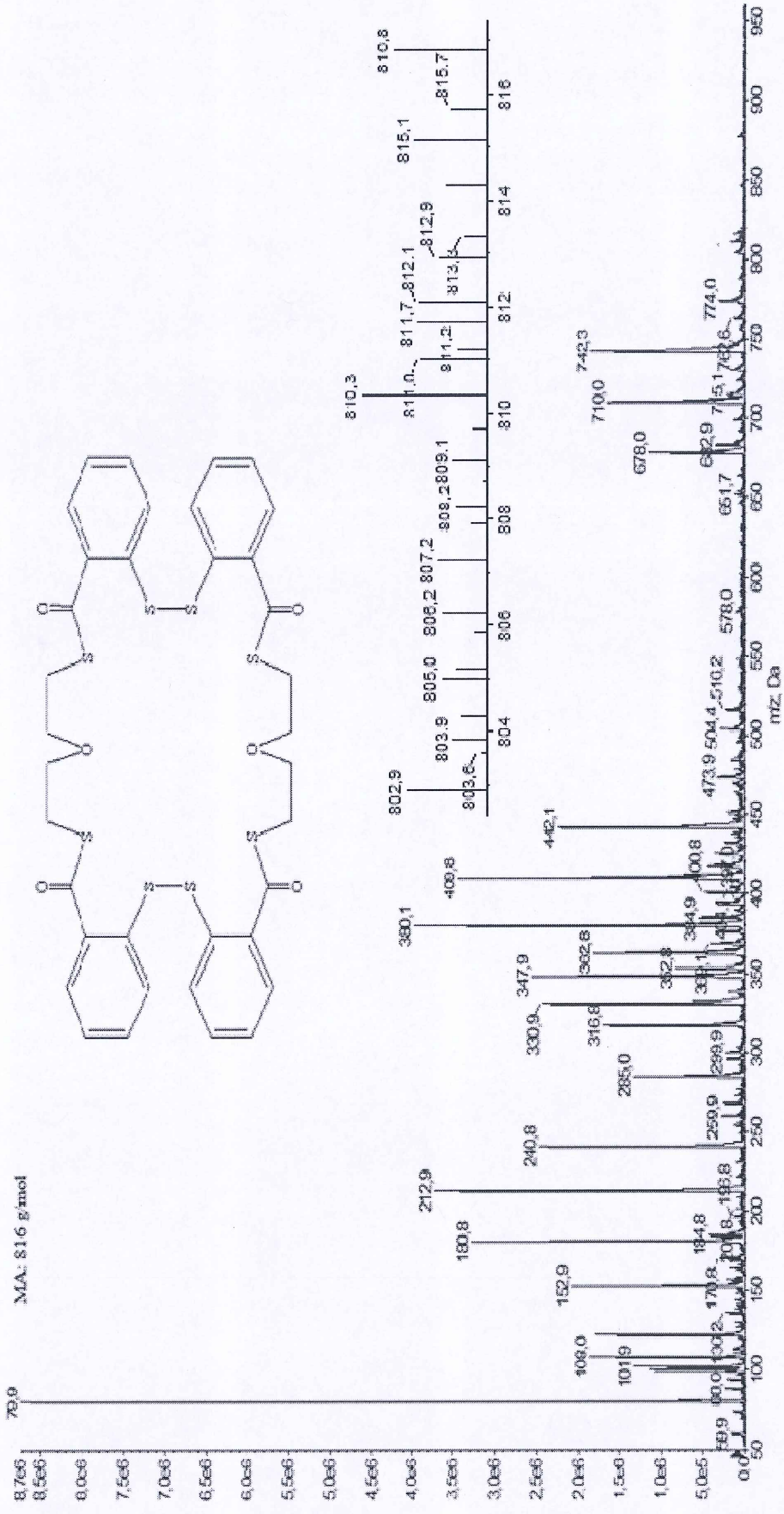
Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 1.304 sec  
 Width 25125.6 Hz  
 64 repetitions  
 OBSERVE C13, 100.6238513 MHz  
 DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
 Power 38 dB  
 continuously on  
 WALTZ-16 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 0.5 Hz  
 FT size 65536  
 Total time 1 hr



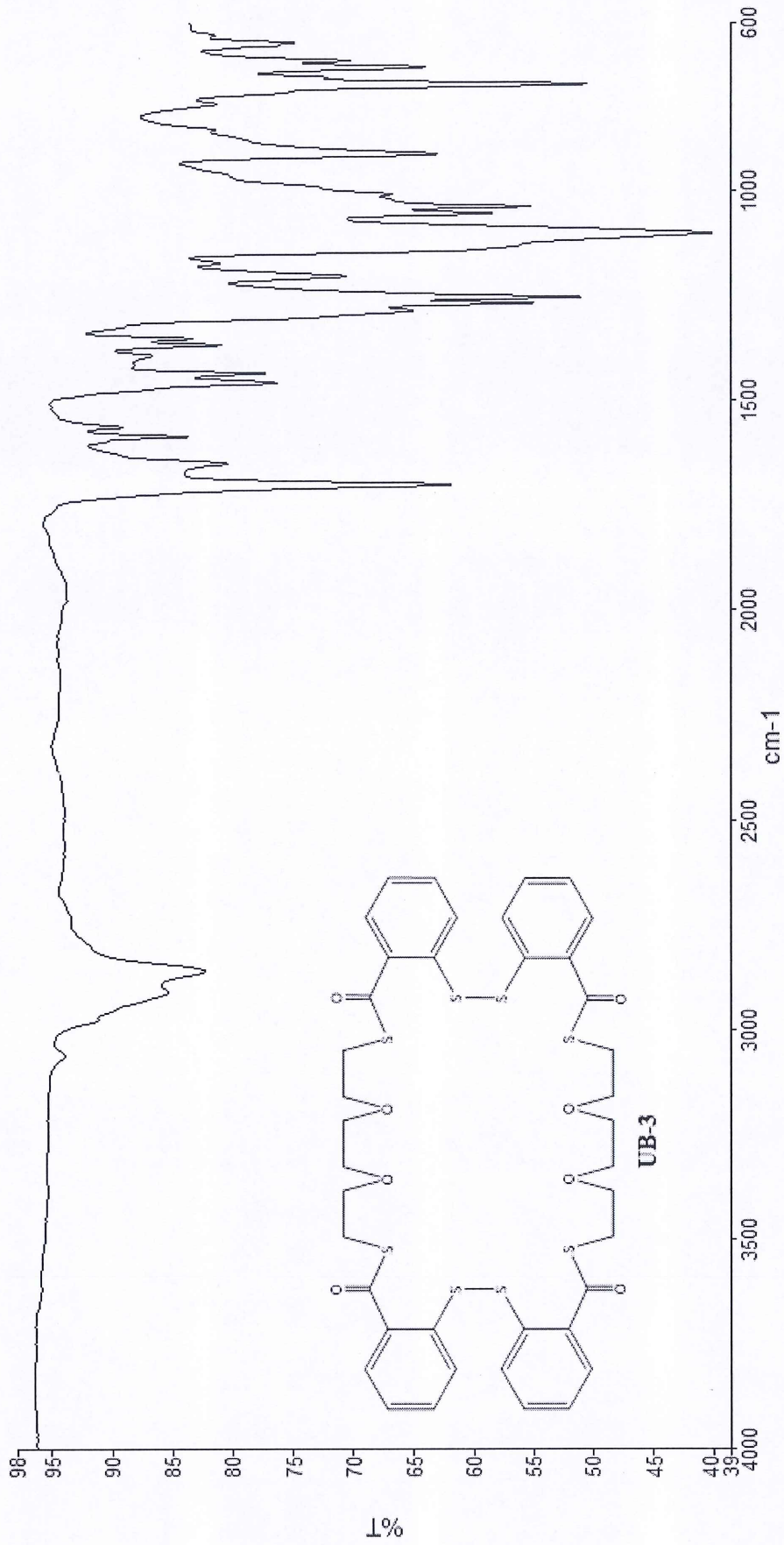
Şekil 5.17: UB-2'in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

■ -Cl: 0.476 min from Sample 1 (UE2) of UE2-3.wiff (Turbo Spray)

Max 8.7e6 cps



Şekil 5.18: UB-2 in LC-MS Spektrumu



Şekil 5.19: UB-3'ün FT-IR Spektrumu





ul-proton

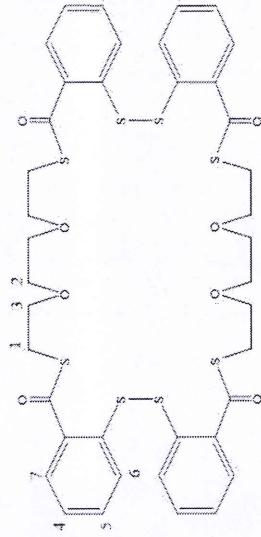
Sample Name:  
ul-proton  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/walkup/vnmrsws/data  
Sample directory:  
ul-proton\_20130515\_01  
FIDFile: ul-proton\_PROTON\_01

Pulse Sequence: PROTON (s2pol)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: May 15 2013

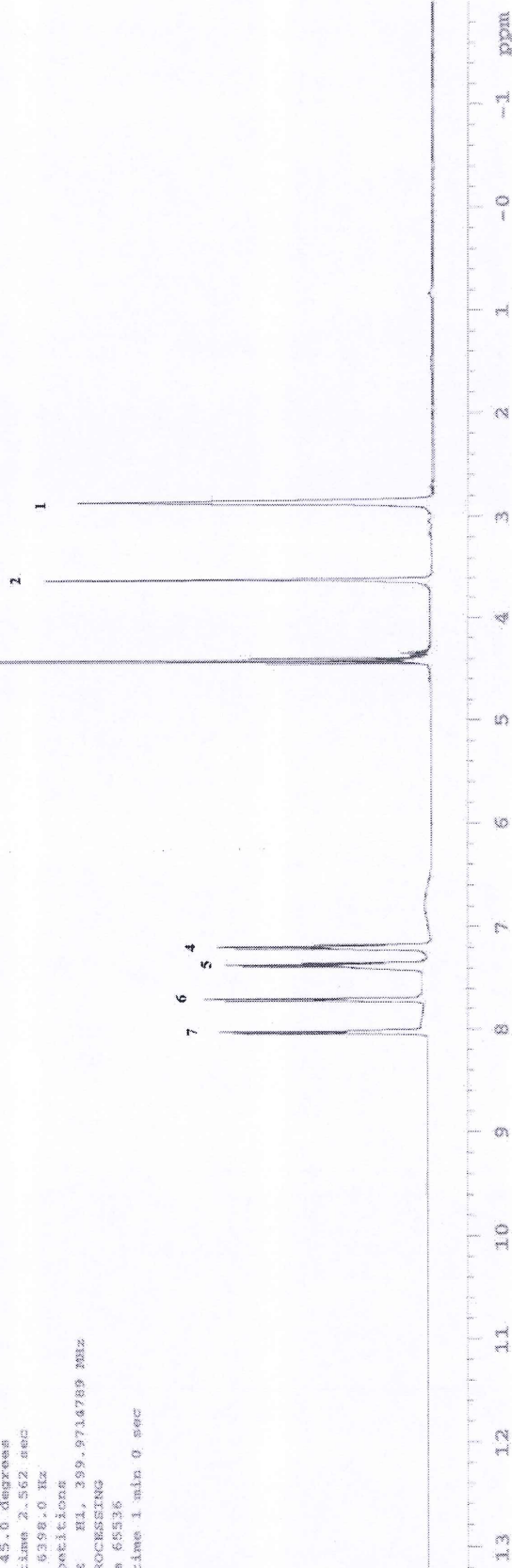
Temp. 24.0 C / 297.1 K  
Operator: walkup

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.562 sec  
width 5398.0 Hz  
16 repetitions

OBSERVE H1, 399.9714789 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 65536  
Total time 1 min 0 sec



UB-3



Şekil 5.20: UB-3'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



ul-carbon

Sample Name:

ul-carbon

Data Collected on:

mercury400-mercury400

Archive directory:

/home/walkup/vmrays/data

Sample directory:

ul-carbon\_20130515\_01

Fidfile: ul-carbon\_CARBON\_01

Pulse Sequence: CARBON (zgpg2)

Solvent: cdcl3

Data collected on: May 15 2013

Temp. 24.0 C / 297.1 K

Operator: walkup

Relax. delay 2.000 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 1.304 sec

NUC1 25123.6 Hz

750 repetitions

OBSERVE C13, 100.628084 MHz

DECOUPLE H1, 599.978233 MHz

Power 42 dB

continuously on

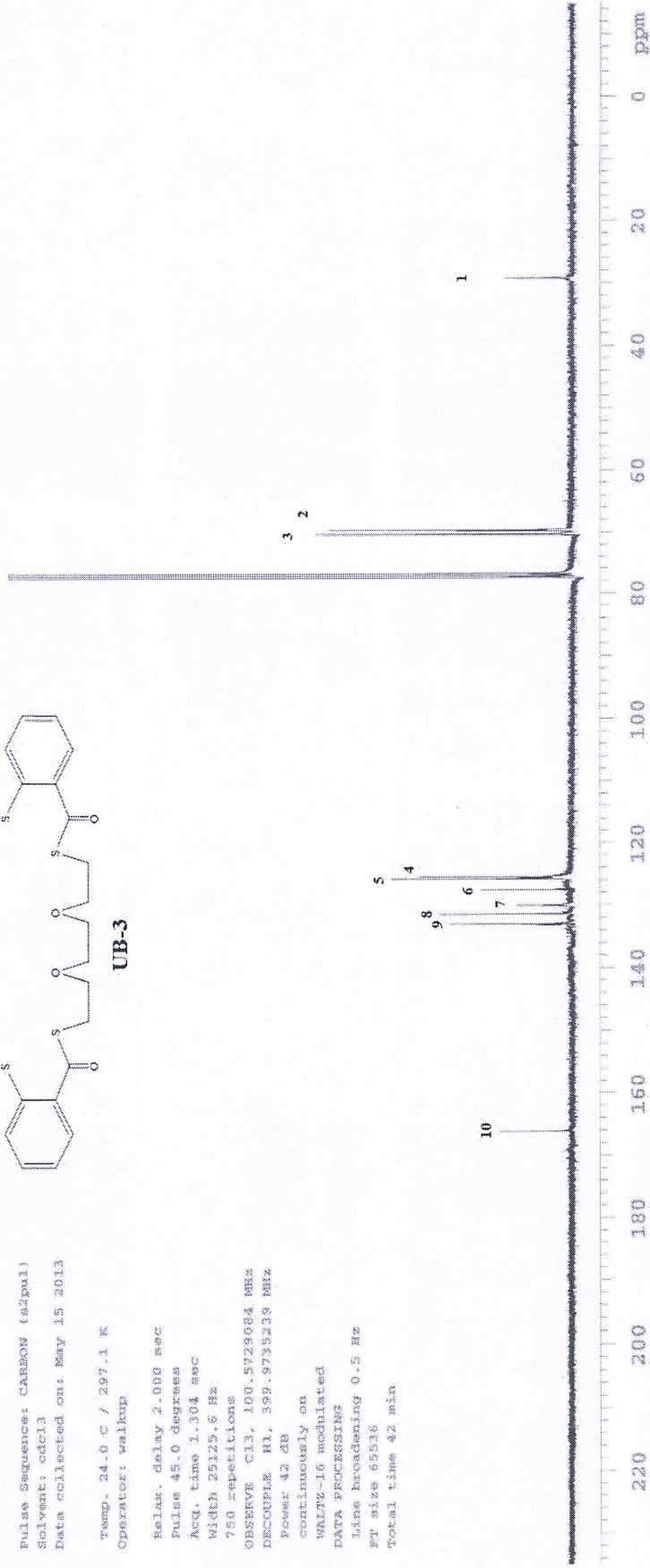
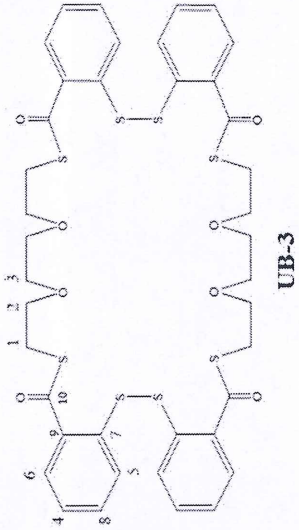
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

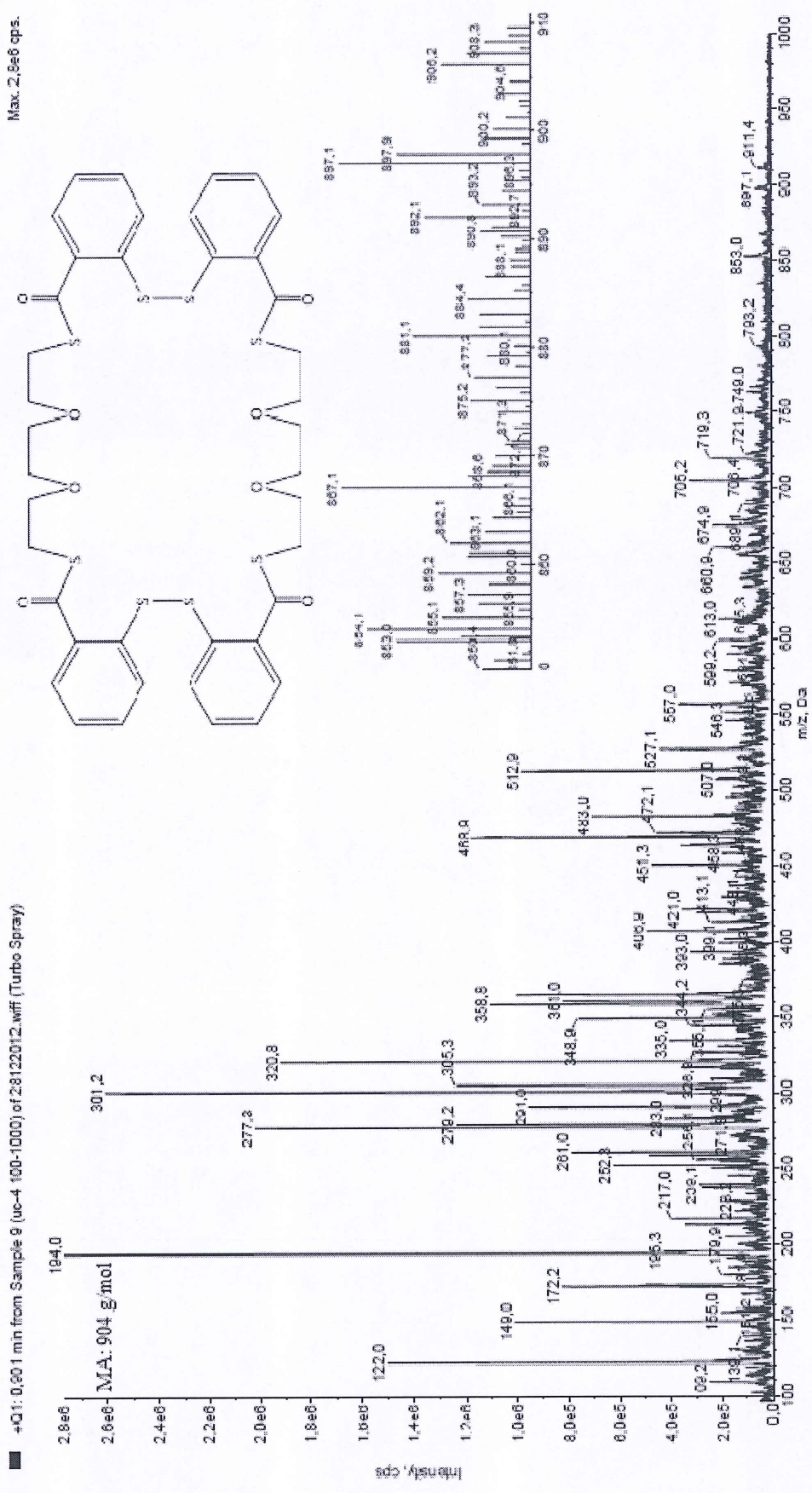
Line broadening 0.5 Hz

FT size 65516

Total time 42 min

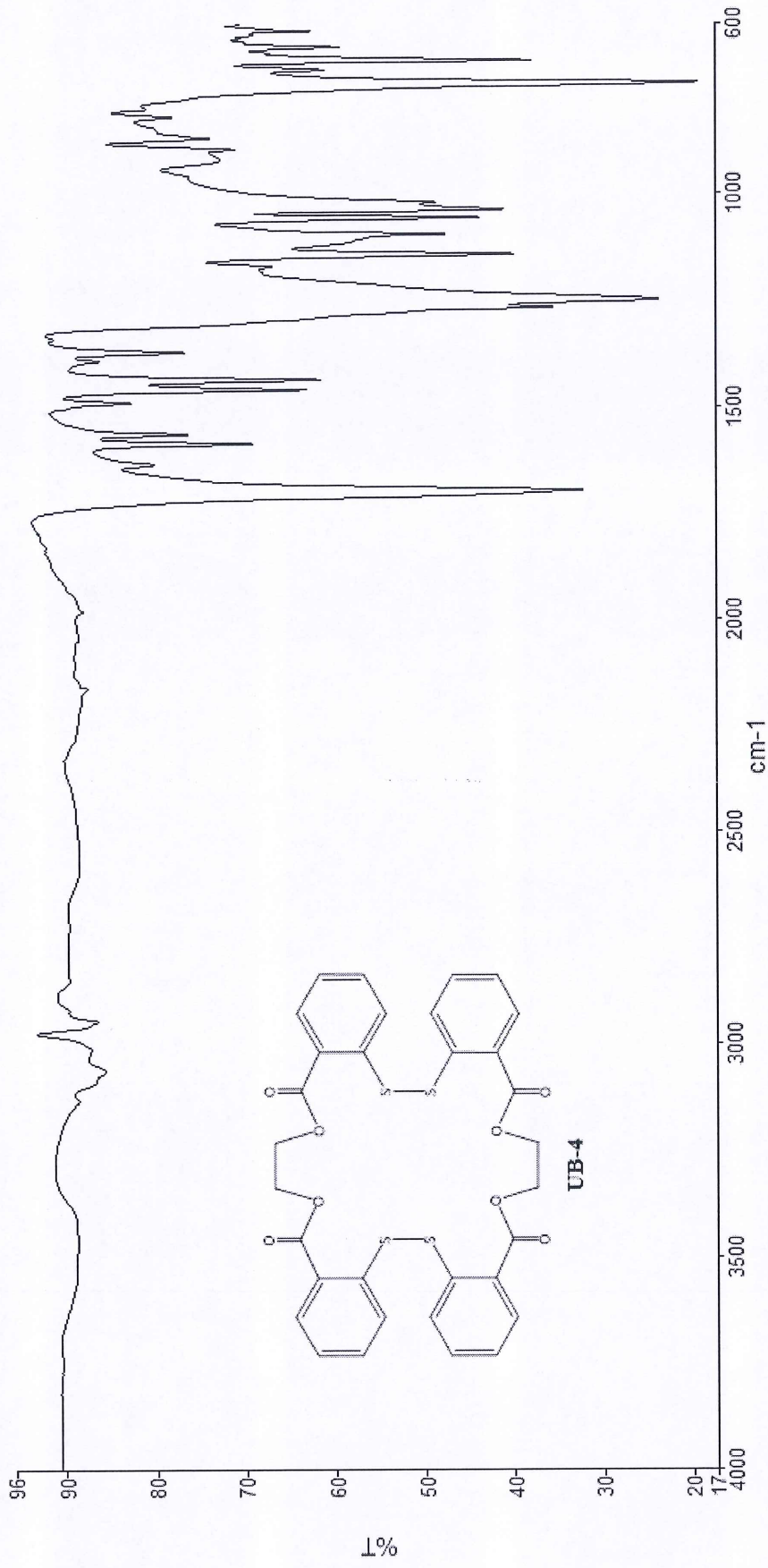


Şekil 5.21: UB-3'ün <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

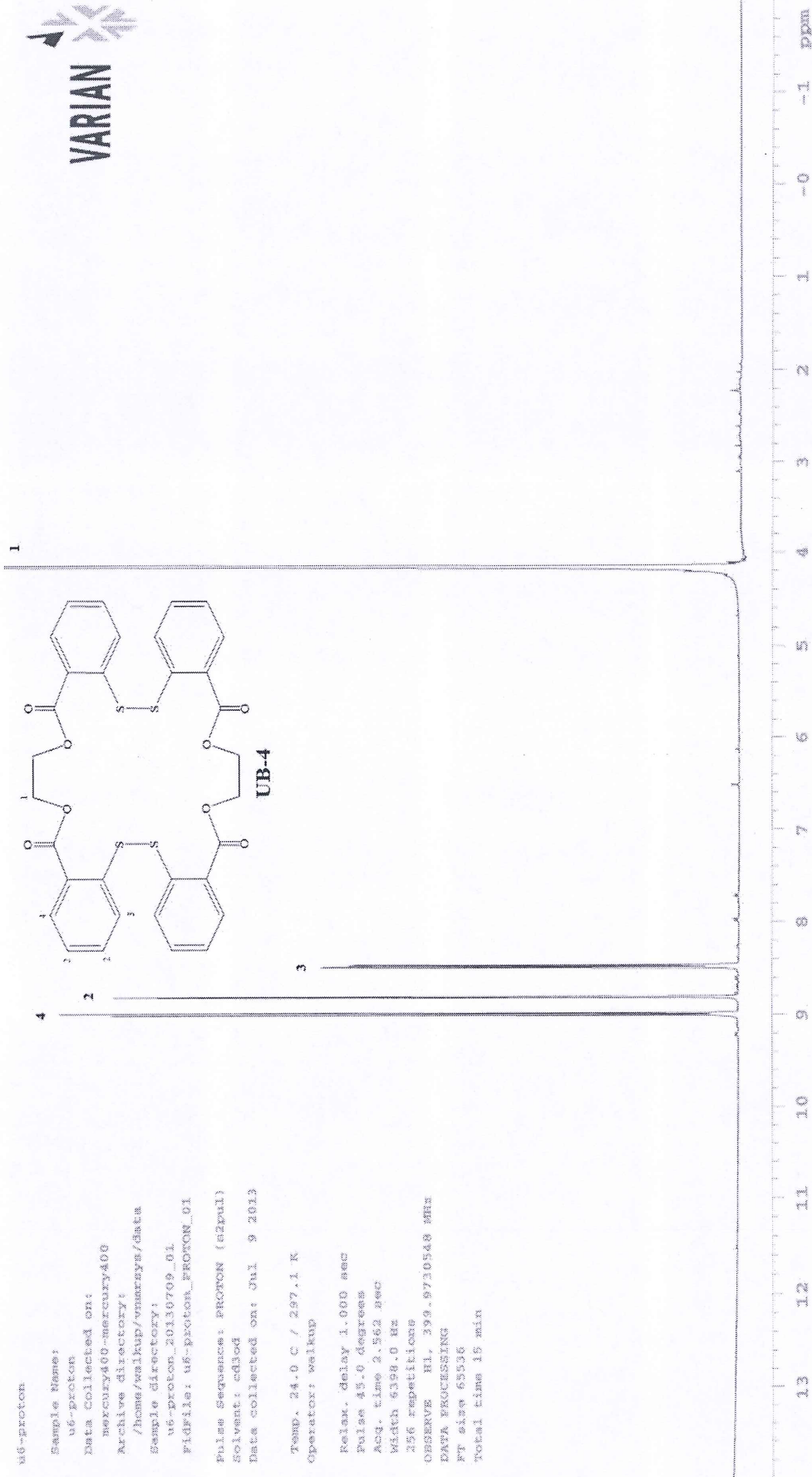


Şekil 5.22: UB-3'ün LC-MS Spektrumu





Şekil 5.23: UB-4'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 5.24: UB-4'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

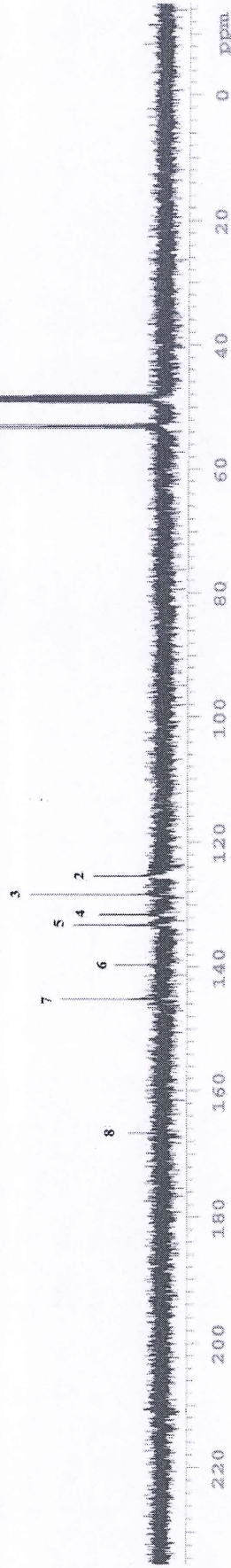
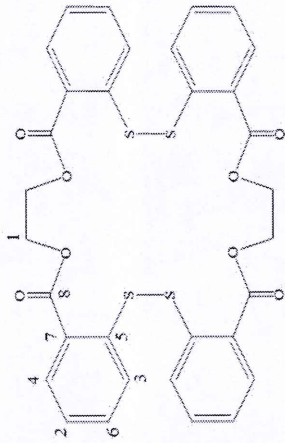
u6-carbon

Sample Name:  
u6-carbon  
Data collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/walkup/vmarsys/data  
Sample directory:  
u6-carbon\_20130708\_01  
FIDfile: current

Pulse Sequence: CARBON (zgpg31)  
Solvent: cd3cd  
Data collected on: Jul 8 2013

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: walkup

Relax. Delay 3.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25335.6 Hz  
640 repetitions  
OBSERVE CH, 100.623046 MHz  
DECOUPLE H1, 399.9750998 MHz  
Power 42 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 85336  
Total time 2 hr, 26 min

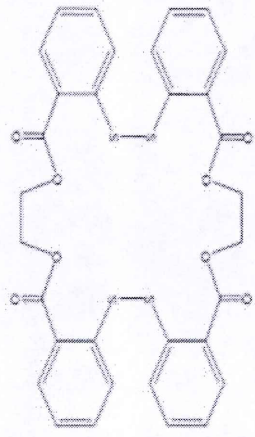
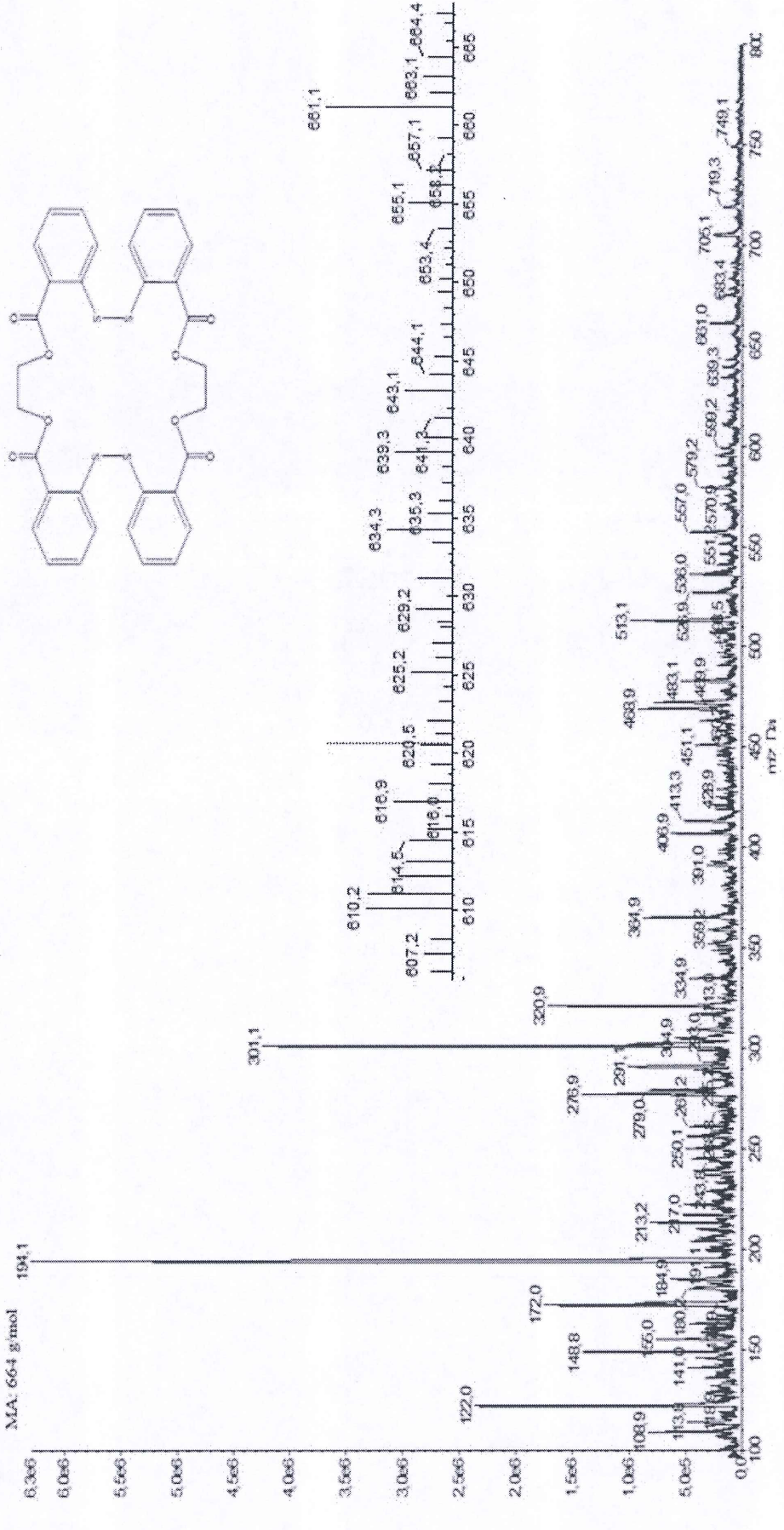


Şekil 5.25: UB-4'ün <sup>13</sup>C-NMRSpektrumu

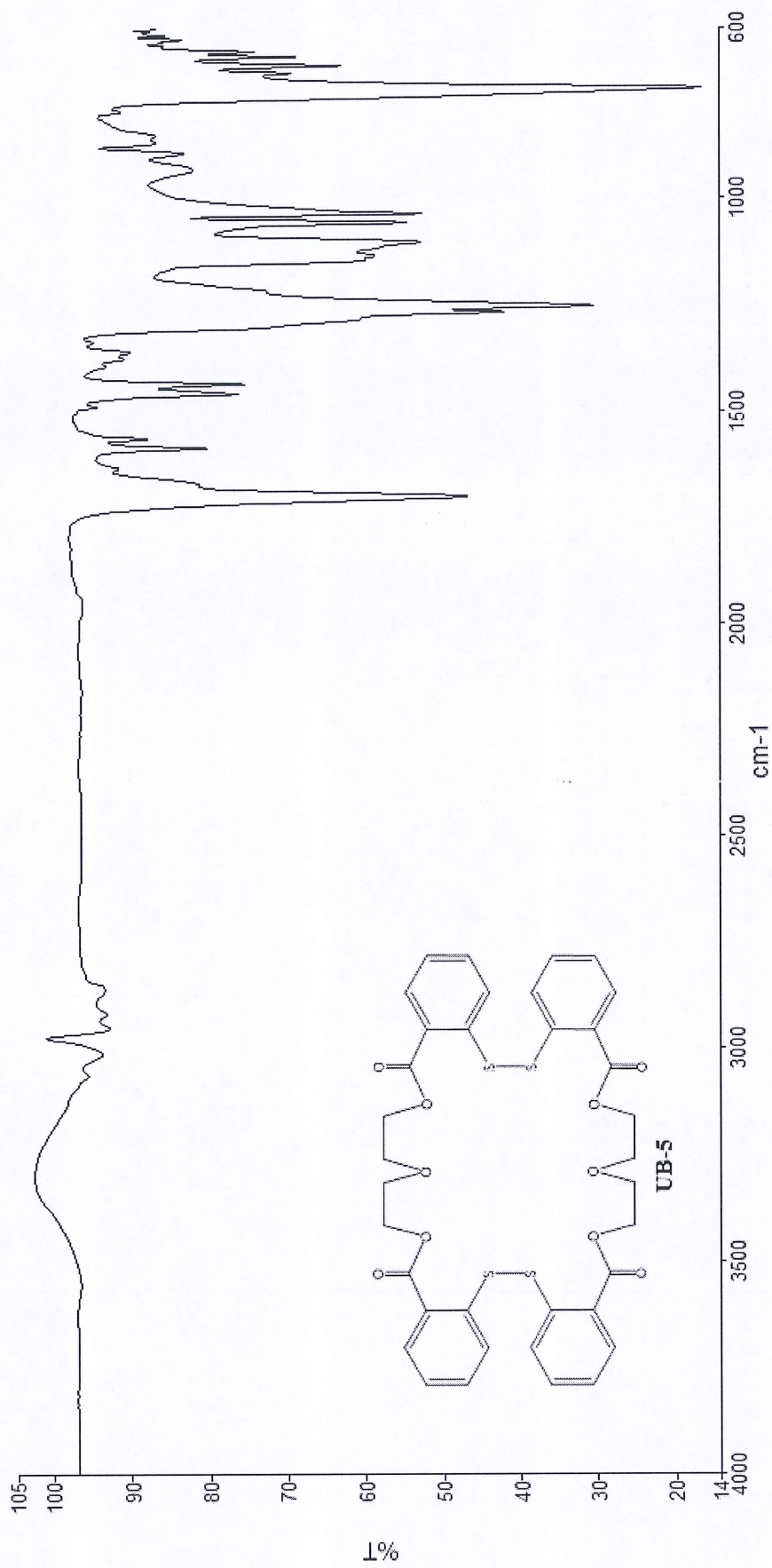


■ +Cl. 0.993 min from Sample 22 (u.-11-k-100-800) of 28122012.vdf (Turbo Spray)

Max 6.3e6 cps



Şekil 5.26: UB-4'ün LC-MS Spektrumu

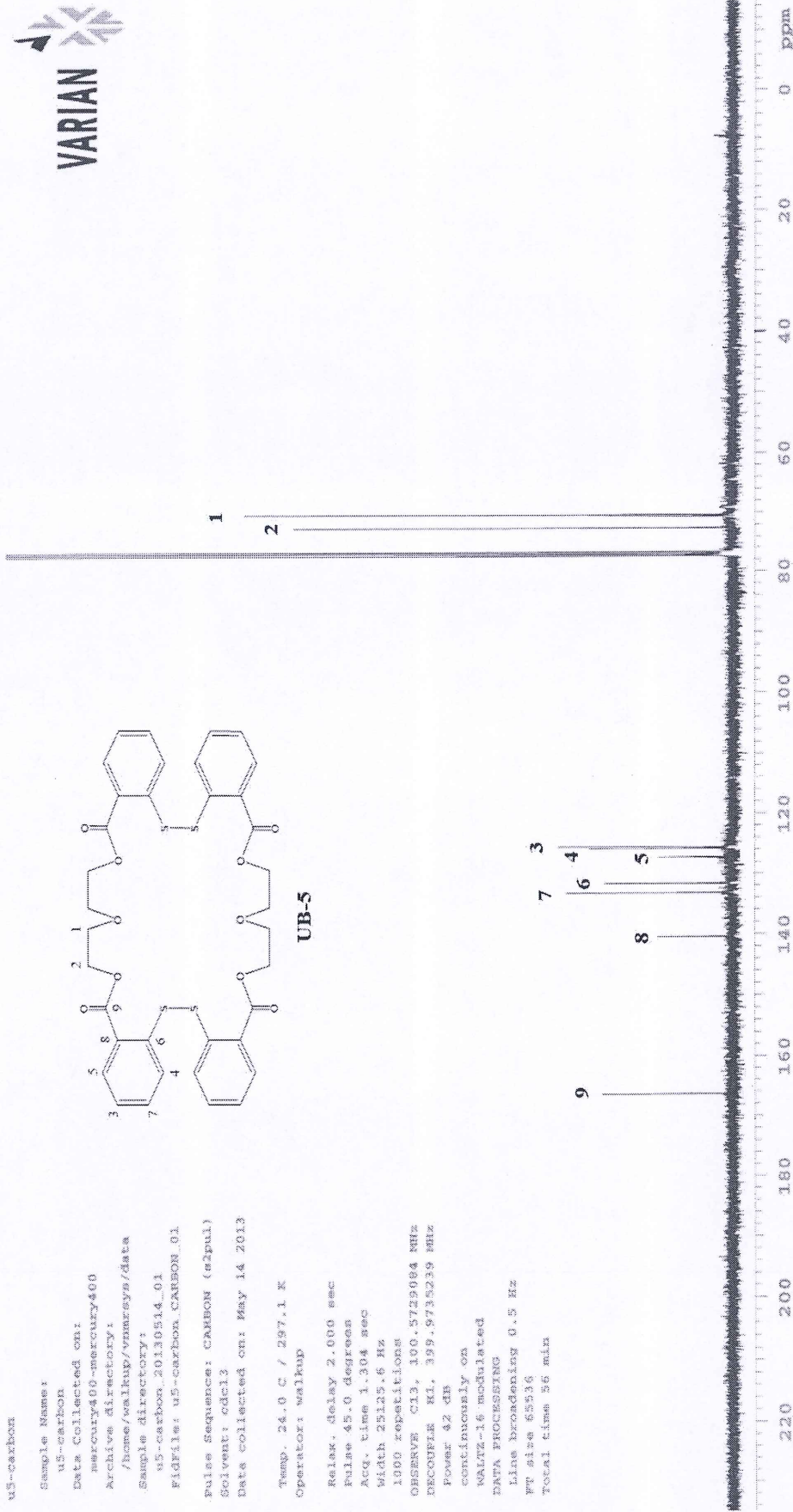
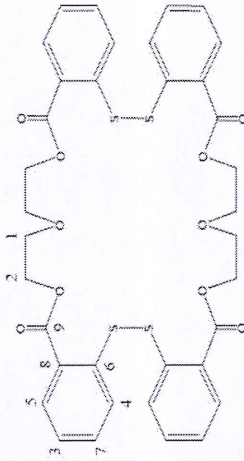


Şekil 5.27: UB-5'in FT-IR Spektrumu



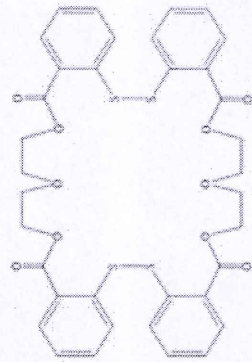
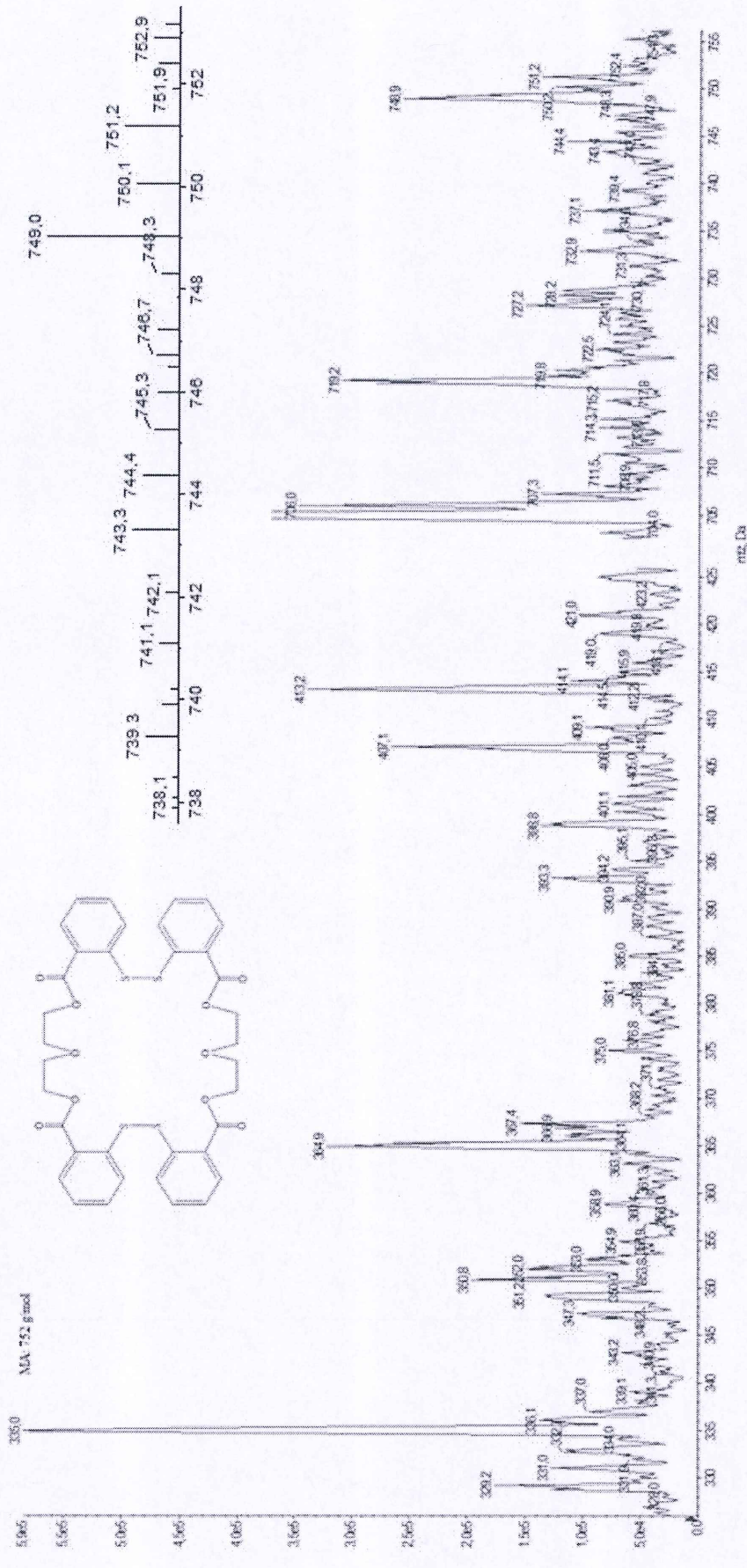


u5-carbon  
 Sample Name:  
 u5-carbon  
 Data Collected on:  
 mercury400-mercury400  
 Archive directory:  
 /home/waltrip/vnmrswys/data  
 Sample directory:  
 u5-carbon\_20130514\_01  
 F1F1file: u5-carbon.CARBON\_01  
 Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
 Solvent: cdcl3  
 Data collected on: May 14 2013  
 Temp. 24.0 C / 297.1 K  
 Operator: waltrip  
 Relax. Delay 2.000 sec  
 Pulse 45.0 degrees  
 Acq. time 1.304 sec  
 Width 25125.6 Hz  
 1000 repetitions  
 OBSERVE C13, 100.572994 MHz  
 PULSEPRG K1, 399.9735239 MHz  
 Power 42 dB  
 continuously on  
 WALTZ-16 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 0.5 Hz  
 FT size 65536  
 Total time 56 min



Şekil 5.29: UB-5'in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

■ \*Cl- 0.157 min from Sample 12 (Ac10376.w000) of 16012013.wmf (Turbo Spray)



Şekil 5.30: UB-5'in LC-MS Spektrumu

















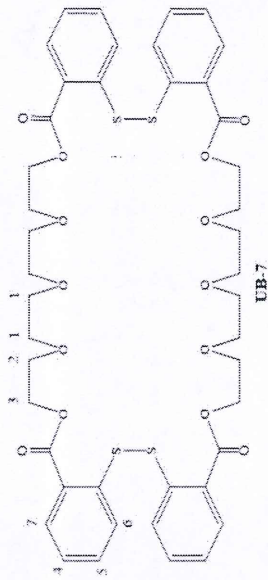


u3-proton

Sample Name:  
u3-proton  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/walkup/vnmrdata/data  
Sample directory:  
u3-proton\_20130514\_01  
Fidfile: u3-proton.FROTON\_01  
Pulse Sequence: FROTON (a2Dnl)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: May 14 2013

Temp. 34.0 C / 297.1 K  
Operator: walkup

Relax. delay 1.900 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.562 sec  
Width 6398.0 Hz  
16 repetitions  
OBSERVE H1, 399.9715031 MHz  
DATA PROCESSING  
F1 size 65536  
Total time 1 min 0 sec



1

7 6 5 4 3 2



Şekil 5.36: UB-7'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



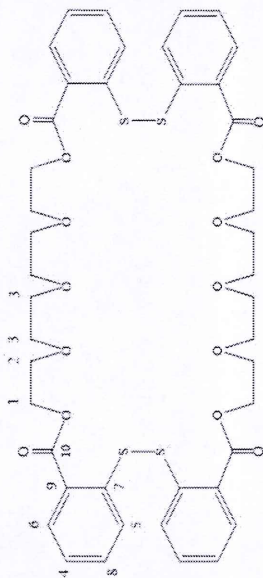
u3-carbon

Sample Name:  
u3-carbon  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/walkup/vmrays/data  
Sample directory:  
u3-carbon\_20130514\_01  
FidFile: u3-carbon

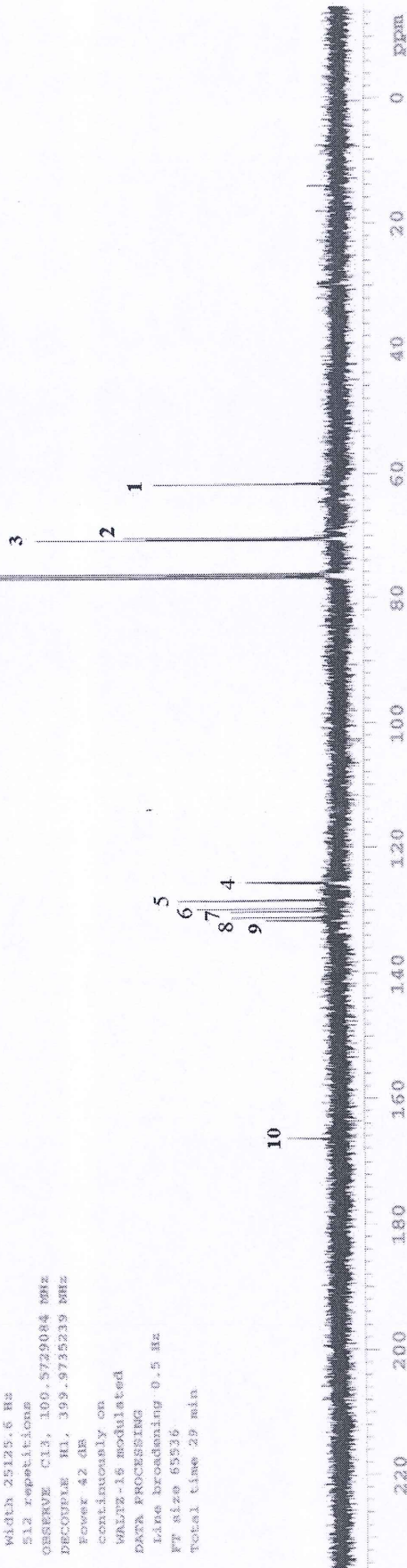
Pulse Sequence: CARBON (a2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: May 14 2013

Temp. 24.0 C / 297.1 K  
Operator: walkup

Relax. delay 2.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25129.6 Hz  
Siz 327 repetitions  
OBSERVE CH 100.625084 MHz  
DECOUPLE H1 399.9735239 MHz  
Power 42 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 29 min



UB-7

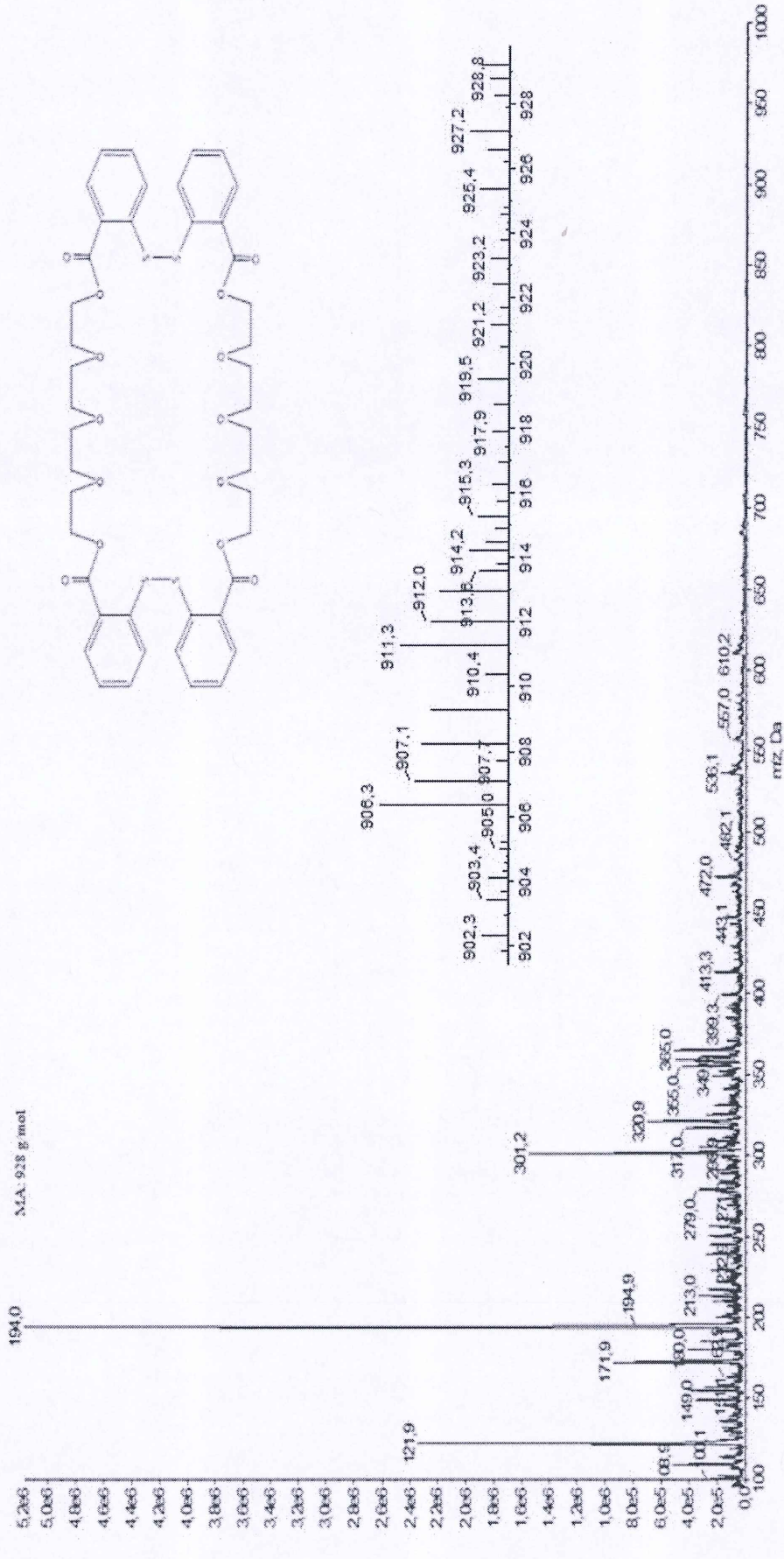


Şekil 5.37: UB-7'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



■ +Cl: 3.000 min from Sample 3 (u-5-2 100-1000--10) of 28122012.wif (Turbo Spray)

Max 5,2e6 cps



Şekil 5.38: UB-7'nin LC-MS Spektrumu

**5.2 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyoları Sonunda Elde Edilen  $[M^{+2}]_o$ ,  $[L_o]$ ,  $[M^+]_w$ ,  $[MLA_2]_{Org}$ ,  $L_{(Org)}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ , % Eks-,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{Eks}$  değerleri çizelgeleri**

**Tablo 5.1:** 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile  $\text{Zn}^{2+}$  nin ekstraksiyonları için  $[\text{M}^{2+}]_0$ ,  $[\text{L}_0]$ ,  $[\text{M}^+]_w$ ,  $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ ,  $L_{(\text{Org})}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ ,  $\% \text{Eks-}$ ,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{\text{Eks}}$  değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]_w$	$[\text{L}_0]$	$[\text{M}^+]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{D,L}$	$K_{\text{Eks}}$	$K_D$	$\% \text{Eks.}$	$-\Delta G$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
UB-1	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$7,48 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-5}$	$3,74 \times 10^{-5}$	1	$4,02 \times 10^{+11}$	0,336898	25,2	15822,17	11,60476
UB-2	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$7,21 \times 10^{-5}$	$2,79 \times 10^{-5}$	$3,61 \times 10^{-5}$	1	$5,16 \times 10^{+11}$	0,386963	27,9	15969,52	11,71283
UB-3	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$9,64 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-6}$	$4,82 \times 10^{-5}$	1	$2,80 \times 10^{+10}$	0,037344	3,6	14069,09	10,31896
UB-4	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$8,41 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-5}$	$4,21 \times 10^{-5}$	1	$1,59 \times 10^{+11}$	0,189061	15,9	15271,92	11,20118
UB-5	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$8,73 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-5}$	$4,37 \times 10^{-5}$	1	$1,09 \times 10^{+11}$	0,145475	12,7	15050,41	11,03872
UB-6	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$7,78 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$3,89 \times 10^{-5}$	1	$3,03 \times 10^{+11}$	0,285347	22,2	15653,98	11,48140
UB-7	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$9,89 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-6}$	$4,95 \times 10^{-5}$	1	$5,75 \times 10^{+9}$	0,011122	1,1	13306,41	9,759578

Not: ICP-AES ile  $\text{Zn}^{2+}$  ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999



**Tablo 5.2:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Ag<sup>+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</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>+</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>
UB-1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,30x10 <sup>-5</sup>	5,70x10 <sup>-5</sup>	2,15x10 <sup>-5</sup>	1	8,34x10 <sup>+12</sup>	1,325581	57	17616,72	12,92097
UB-2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,69x10 <sup>-5</sup>	3,10x10 <sup>-6</sup>	4,85x10 <sup>-5</sup>	1	1,76x10 <sup>+10</sup>	0,031992	3,1	13968,29	10,24504
UB-3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	6,75x10 <sup>-5</sup>	3,25x10 <sup>-5</sup>	3,38x10 <sup>-5</sup>	1	7,83x10 <sup>+11</sup>	0,781481	32,5	16216,03	11,89364
UB-4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	6,27x10 <sup>-5</sup>	3,73x10 <sup>-5</sup>	3,14x10 <sup>-5</sup>	1	1,21x10 <sup>+12</sup>	0,594996	37,3	16422,31	12,08161
UB-5	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,78x10 <sup>-5</sup>	2,20x10 <sup>-6</sup>	4,89x10 <sup>-5</sup>	1	1,20x10 <sup>+10</sup>	0,022495	2,2	13743,33	10,08004
UB-6	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,44x10 <sup>-5</sup>	5,56x10 <sup>-5</sup>	2,22x10 <sup>-5</sup>	1	7,15x10 <sup>+12</sup>	1,252252	55,6	17526,11	12,85451
UB-7	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	3,33x10 <sup>-5</sup>	6,67x10 <sup>-5</sup>	1,67x10 <sup>-5</sup>	1	2,71x10 <sup>+13</sup>	2,003003	66,7	18315,26	13,43332

Not: ICP-AES ile Ag<sup>+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9995

**Tablo 5.3:** 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile  $\text{Ca}^{2+}$  nin ekstraksiyonları için  $[\text{M}^{+2}]_0$ ,  $[\text{L}_0]$ ,  $[\text{M}^+]_w$ ,  $[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$ ,  $L_{(\text{Org})}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ ,  $\% \text{Eks}$ ,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{\text{Eks}}$  değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{+2}]_w$	$[\text{L}_0]$	$[\text{M}^+]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{D,L}$	$K_{\text{Eks}}$	$K_D$	$\% \text{Eks}$ .	$-\Delta G$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
UB-1	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$5,69 \times 10^{-5}$	$4,31 \times 10^{-5}$	$2,85 \times 10^{-5}$	1	$2,06 \times 10^{+12}$	0,757469	43,1	16787,79	12,31300
UB-2	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$5,61 \times 10^{-5}$	$4,39 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-5}$	1	$2,22 \times 10^{+12}$	0,782531	43,9	16832,22	12,34558
UB-3	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$6,07 \times 10^{-5}$	$3,93 \times 10^{-5}$	$3,04 \times 10^{-5}$	1	$1,45 \times 10^{+12}$	0,647446	39,3	16580,02	12,16061
UB-4	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$5,47 \times 10^{-5}$	$4,53 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-5}$	1	$2,53 \times 10^{+12}$	0,828154	45,3	16910,67	12,40312
UB-5	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$5,71 \times 10^{-5}$	$4,29 \times 10^{-5}$	$2,86 \times 10^{-5}$	1	$2,02 \times 10^{+12}$	0,751313	42,9	16776,73	12,30488
UB-6	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$4,92 \times 10^{-5}$	$5,08 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-5}$	1	$4,33 \times 10^{+12}$	1,032520	51,8	17229,51	12,64697
UB-7	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$3,25 \times 10^{-5}$	1	$9,80 \times 10^{+11}$	0,538462	35,0	16349,30	11,99138

Not: ICP-AES ile  $\text{Ca}^{2+}$  ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9952



**Tablo 5.4:** 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile  $\text{Pb}^{2+}$  nin ekstraksiyonları için  $[\text{M}^{2+}]_0$ ,  $[\text{L}_0]$ ,  $[\text{M}^+]_w$ ,  $[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$ ,  $L_{(\text{Org})}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ ,  $\% \text{Eks.}$ ,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{\text{Eks}}$  değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]_w$	$[\text{L}_0]$	$[\text{M}^+]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{D,L}$	$K_{\text{Eks}}$	$K_D$	$\% \text{Eks.}$	$-\Delta G$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
UB-1	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3,51 \times 10^{-5}$	$6,49 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-5}$	1	$2,14 \times 10^{+13}$	1,849003	64,9	18174,38	13,32999
UB-2	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-5}$	$5,44 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-5}$	1	$6,29 \times 10^{+12}$	1,192982	54,4	17450,02	12,79871
UB-3	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$6,22 \times 10^{-5}$	$3,78 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	1	$1,26 \times 10^{+12}$	0,607717	37,8	16499,16	12,10130
UB-4	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$5,30 \times 10^{-5}$	$4,97 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-5}$	1	$3,88 \times 10^{+12}$	0,988072	49,7	17164,17	12,58905
UB-5	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$7,92 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-5}$	1	$2,64 \times 10^{+11}$	0,262626	20,8	15573,17	11,42213
UB-6	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$6,21 \times 10^{-5}$	$3,79 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	1	$1,27 \times 10^{+12}$	0,610306	37,9	16504,54	12,10524
UB-7	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$9,50 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$4,75 \times 10^{-5}$	1	$3,07 \times 10^{+10}$	0,052632	5	14298,25	10,48705

Not: ICP-AES ile  $\text{Pb}^{2+}$  ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999



**Tablo 5.5:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Fe<sup>3+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks-, ΔG ve Log K<sub>Eks</sub> değerleri

Crown Eter	[M <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> <sub>w</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+</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>
UB-1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	2,79x10 <sup>-5</sup>	7,21x10 <sup>-5</sup>	1,40x10 <sup>-5</sup>	1	5,95x10 <sup>+13</sup>	2,584229	72,1	18780,42	13,77449
UB-2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,38x10 <sup>-5</sup>	4,62x10 <sup>-5</sup>	2,69x10 <sup>-5</sup>	1	2,76x10 <sup>+12</sup>	0,858736	46,2	16961,61	12,44048
UB-3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,85x10 <sup>-5</sup>	8,15x10 <sup>-5</sup>	9,25x10 <sup>-6</sup>	1	3,48x10 <sup>+14</sup>	4,405405	81,5	19826,10	14,54144
UB-4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	6,55x10 <sup>-5</sup>	3,45x10 <sup>-5</sup>	3,28x10 <sup>-5</sup>	1	9,37x10 <sup>+11</sup>	0,526718	34,5	16322,63	11,97182
UB-5	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,59x10 <sup>-5</sup>	4,41x10 <sup>-5</sup>	2,80x10 <sup>-5</sup>	1	2,26x10 <sup>+12</sup>	0,788909	44,1	16843,37	12,35376
UB-6	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,68x10 <sup>-5</sup>	8,32x10 <sup>-5</sup>	8,40x10 <sup>-6</sup>	1	5,22x10 <sup>+14</sup>	4,952381	93,2	20066,63	14,71786
UB-7	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	2,89x10 <sup>-5</sup>	7,11x10 <sup>-5</sup>	1,45x10 <sup>-5</sup>	1	5,10x10 <sup>+13</sup>	2,960208	71,1	18688,74	13,70725

Not: ICP-AES ile Fe<sup>3+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9993

**Tablo 5.6:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Cr<sup>3+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>+2</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</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>+</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>
UB-1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,77x10 <sup>-5</sup>	5,23x10 <sup>-5</sup>	2,39x10 <sup>-5</sup>	1	5,05x10 <sup>+12</sup>	1,096436	52,3	17320,07	12,70340
UB-2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	3,19x10 <sup>-5</sup>	6,81x10 <sup>-5</sup>	1,60x10 <sup>-5</sup>	1	3,29x10 <sup>+13</sup>	2,134796	68,1	18429,29	13,51695
UB-3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,71x10 <sup>-5</sup>	4,29x10 <sup>-5</sup>	2,86x10 <sup>-5</sup>	1	2,02x10 <sup>+12</sup>	0,751313	42,9	16776,73	12,30488
UB-4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,11x10 <sup>-5</sup>	5,89x10 <sup>-5</sup>	2,06x10 <sup>-5</sup>	1	1,03x10 <sup>+13</sup>	1,433090	58,9	17743,17	13,01372
UB-5	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,11x10 <sup>-5</sup>	5,89x10 <sup>-5</sup>	2,06x10 <sup>-5</sup>	1	1,03x10 <sup>+13</sup>	1,433090	58,9	17743,17	13,01372
UB-6	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,11x10 <sup>-5</sup>	5,89x10 <sup>-5</sup>	2,06x10 <sup>-5</sup>	1	1,03x10 <sup>+13</sup>	1,433090	58,9	17743,17	13,01372
UB-7	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,70x10 <sup>-5</sup>	4,30x10 <sup>-5</sup>	2,85x10 <sup>-5</sup>	1	2,04x10 <sup>+12</sup>	0,754386	43,0	16782,26	12,30894

Not: ICP-AES ile Cr<sup>3+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999



**Tablo 5.7:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Co<sup>2+</sup> nın ekstraksiyonları için [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, [L]<sub>0</sub>, [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks-, ΔG ve Log K<sub>Eks</sub> değerleri

Crown Eter	[M <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> <sub>w</sub>	[L] <sub>0</sub>	[M <sup>+</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>
UB-1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,41x10 <sup>-5</sup>	1,60x10 <sup>-5</sup>	4,21x10 <sup>-5</sup>	1	1,59x10 <sup>+11</sup>	0,18906	15,9	15271,90	11,2012
UB-2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,4710 <sup>-5</sup>	5,30x10 <sup>-6</sup>	4,74x10 <sup>-5</sup>	1	3,29x10 <sup>+10</sup>	0,05597	5,3	14340,20	10,5178
UB-3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,77x10 <sup>-5</sup>	2,30x10 <sup>-6</sup>	4,89x10 <sup>-5</sup>	1	1,26x10 <sup>+10</sup>	0,02354	2,3	13772,1	10,1011
UB-4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	0	5,00x10 <sup>-5</sup>	1	0	0	0	-	-
UB-5	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,64 x10 <sup>-5</sup>	1,40x10 <sup>-5</sup>	4,32x10 <sup>-5</sup>	1	1,22x10 <sup>+11</sup>	0,15741	13,6	15115,5	11,0865
UB-6	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	9,41x10 <sup>-5</sup>	5,90x10 <sup>-6</sup>	4,71x10 <sup>-5</sup>	1	3,76x10 <sup>+10</sup>	0,06270	5,9	14418,8	10,5755
UB-7	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	0	5,00x10 <sup>-5</sup>	1	0	0	0	-	-

Not: ICP-AES ile Co<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999



**Tablo 5.8:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Mg<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</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>+</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>
UB-1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	7,21x10 <sup>-5</sup>	2,79x10 <sup>-5</sup>	3,61x10 <sup>-5</sup>	1	5,16x10 <sup>+11</sup>	0,386963	27,9	15969,52	11,71283
UB-2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	7,78x10 <sup>-5</sup>	2,22x10 <sup>-5</sup>	3,89x10 <sup>-5</sup>	1	3,03x10 <sup>+11</sup>	0,285347	22,2	15653,98	11,48140
UB-3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,36x10 <sup>-5</sup>	1,64x10 <sup>-5</sup>	4,18x10 <sup>-5</sup>	1	1,68x10 <sup>+11</sup>	0,196172	16,4	15304,38	11,22499
UB-4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,70x10 <sup>-5</sup>	1,30x10 <sup>-5</sup>	4,35x10 <sup>-5</sup>	1	1,13x10 <sup>+11</sup>	0,149425	13,0	15072,39	11,05484
UB-5	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,21x10 <sup>-5</sup>	1,79x10 <sup>-5</sup>	4,11x10 <sup>-5</sup>	1	1,97x10 <sup>+11</sup>	0,218027	17,9	15399,09	11,29445
UB-6	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	0	5,00x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-
UB-7	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	8,92x10 <sup>-5</sup>	1,08x10 <sup>-5</sup>	4,46x10 <sup>-5</sup>	1	8,53x10 <sup>+10</sup>	0,121076	10,8	14903,46	10,93093

Not: ICP-AES ile Mg<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9983

**Tablo 5.9:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile Cd<sup>2+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, [L]<sub>0</sub>, [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>Org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks-, ΔG ve Log K<sub>Eks</sub> değerleri

Crown Eter	[M <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> <sub>w</sub>	[L] <sub>0</sub>	[M <sup>+</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>
UB-1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	6,28x10 <sup>-5</sup>	3,72x10 <sup>-5</sup>	3,14x10 <sup>-5</sup>	1	1,20x10 <sup>+12</sup>	0,592357	37,2	16466,95	12,07767
UB-2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,79x10 <sup>-5</sup>	5,21x10 <sup>-5</sup>	2,40x10 <sup>-5</sup>	1	4,95x10 <sup>+12</sup>	1,087683	52,1	17307,89	12,69447
UB-3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,56x10 <sup>-5</sup>	4,44x10 <sup>-5</sup>	2,78x10 <sup>-5</sup>	1	2,32x10 <sup>+12</sup>	0,798561	44,4	16860,13	12,36605
UB-4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,60x10 <sup>-5</sup>	4,40x10 <sup>-5</sup>	2,80x10 <sup>-5</sup>	1	2,24x10 <sup>+12</sup>	0,785714	44,0	16837,79	12,34967
UB-5	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	4,87x10 <sup>-5</sup>	5,13x10 <sup>-5</sup>	2,44x10 <sup>-5</sup>	1	4,56x10 <sup>+12</sup>	1,053388	51,3	17259,50	12,65897
UB-6	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	5,41x10 <sup>-5</sup>	4,59x10 <sup>-5</sup>	2,71x10 <sup>-5</sup>	1	2,68x10 <sup>+12</sup>	0,848429	45,9	16944,58	12,42799
UB-7	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	7,22x10 <sup>-5</sup>	2,78 x10 <sup>-5</sup>	3,61x10 <sup>-5</sup>	1	5,12x10 <sup>+11</sup>	0,385042	27,8	15964,11	11,70887

Not: ICP-AES ile Cd<sup>2+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9999



**Tablo 5.10:** 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile  $\text{Ni}^{2+}$  nin ekstraksiyonları için  $[\text{M}^{2+}]_0$ ,  $[\text{L}_0]$ ,  $[\text{M}^+]_w$ ,  $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ ,  $L_{(\text{Org})}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ , % Eks-,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{\text{Eks}}$  değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{2+}]_w$	$[\text{L}_0]$	$[\text{M}^+]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{D,L}$	$K_{\text{Eks}}$	$K_D$	% Eks.	$-\Delta G$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
UB-1	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$7,91 \times 10^{-5}$	$2,09 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-5}$	1	$2,67 \times 10^{+11}$	0,264223	20,9	15579,00	11,42641
UB-2	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$8,73 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-5}$	$4,37 \times 10^{-5}$	1	$1,09 \times 10^{+11}$	0,145475	12,7	15050,41	11,03872
UB-3	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$9,14 \times 10^{-5}$	$8,60 \times 10^{-6}$	$4,57 \times 10^{-5}$	1	$6,16 \times 10^{+10}$	0,094092	8,6	14710,88	11,78968
UB-4	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$7,91 \times 10^{-5}$	$2,09 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-5}$	1	$2,67 \times 10^{+11}$	0,264223	20,9	15579,00	11,42641
UB-5	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$8,34 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-5}$	$4,17 \times 10^{-5}$	1	$1,72 \times 10^{+11}$	0,199041	16,6	15317,23	11,23441
UB-6	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-5}$	1	$2,23 \times 10^{+11}$	0,236094	19,1	15472,38	11,34821
UB-7	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$9,92 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-7}$	$4,96 \times 10^{-5}$	1	$4,13 \times 10^{+9}$	0,008065	0,8	13110,67	9,61601

Not: ICP-AES ile  $\text{Ni}^{2+}$  ölçümleri için Korelasyon Katsayısı: 0,9998



**Tablo 5.11:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile K<sup>+</sup> nin ekstraksiyonları için [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>, [L<sub>0</sub>], [M<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [MLA<sub>2</sub>]<sub>org</sub>, L<sub>(Org)</sub>, K<sub>D,L</sub>, K<sub>D</sub>, % Eks-, ΔG ve Log K<sub>Eks</sub> değerleri

Crown Eter	[M <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> <sub>w</sub>	[L <sub>0</sub> ]	[M <sup>+</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>
UB-1	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0	5x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-
UB-2	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0	5x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-
UB-3	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0	5x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-
UB-4	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0	5x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-
UB-5	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0	5x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-
UB-6	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0	5x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-
UB-7	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0	5x10 <sup>-5</sup>	1	0	-	0	-	-

Not: AES ile K<sup>+</sup> ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9881

**Tablo 5.12:** 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB-1, UB-2, UB-3, UB-4, UB-5, UB-6 ve UB-7 benzo okso tiyo crown eterler ile  $\text{Na}^+$  nın ekstraksiyonları için  $[\text{M}^{+2}]_w$ ,  $[\text{L}_0]$ ,  $[\text{M}^+]_w$ ,  $[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$ ,  $L_{(\text{Org})}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ , % Eks-,  $\Delta G$  ve  $\text{Log } K_{\text{Eks}}$  değerleri

Crown Eter	$[\text{M}^{+2}]_w$	$[\text{L}_0]$	$[\text{M}^+]_w$	$[\text{MLA}_2]_{\text{Org}}$	$L_{(\text{Org})}$	$K_{D,L}$	$K_{\text{Eks}}$	$K_D$	% Eks.	$-\Delta G$	$\text{Log } K_{\text{Eks}}$
UB-1	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-5}$	1	0	-	0	-	-
UB-2	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-5}$	1	0	-	0	-	-
UB-3	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-5}$	1	0	-	0	-	-
UB-4	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-5}$	1	0	-	0	-	-
UB-5	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-5}$	1	0	-	0	-	-
UB-6	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-5}$	1	0	-	0	-	-
UB-7	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-5}$	1	0	-	0	-	-

Not: AES ile  $\text{Na}^+$  ölçümleri için Korelasyon Katsayısı:0,9997

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



**Tablo 5.13:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB1 benzo tiyo okso-crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<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>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (Sf)

	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>
Ag <sup>+</sup>	-	∞	745,076	1490,15	40,27439	∞	662,29	∞	745,076	145,381	∞	∞
Zn <sup>2+</sup>	0	-	0	0	0	∞	0	∞	0	0	∞	∞
Ca <sup>2+</sup>	0,00134	∞	-	2	0,054054	∞	0,88889	∞	1	0,19512	∞	∞
Mg <sup>2+</sup>	0,00067	∞	0,5	-	0,027027	∞	0,44444	∞	0,5	0,09756	∞	∞
Fe <sup>3+</sup>	0,02483	∞	18,5	37	-	∞	16,4444	∞	18,5	3,60976	∞	∞
Co <sup>2+</sup>	0	∞	0	0	0	-	0	∞	0	0	∞	∞
Cr <sup>3+</sup>	0,00151	∞	1,125	2,25	0,060811	∞	-	∞	1,125	0,21951	∞	∞
Pb <sup>2+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	-	0	0	∞	∞
Ni <sup>2+</sup>	0,00134	∞	1	2	0,054054	∞	0,88889	∞	-	0,19512	∞	∞
Cd <sup>2+</sup>	0,00688	∞	5,125	10,25	0,277027	∞	4,55556	∞	5,125	-	∞	∞
K <sup>+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	∞	0	0	-	∞
Na <sup>+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	∞	0	0	∞	-

**Tablo 5.14:** 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB2 benzo tiyo okso-crown eteriyle  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (Sf)

	$\text{Ag}^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
$\text{Ag}^+$	-	$\infty$	$\infty$	$\infty$	140,21	$\infty$	4290,4	$\infty$	6920	630,9	$\infty$	$\infty$
$\text{Zn}^{2+}$	0	-	$\infty$	$\infty$	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Ca}^{2+}$	0	$\infty$	-	$\infty$	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Mg}^{2+}$	0	$\infty$	$\infty$	-	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Fe}^{3+}$	0,00713	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-	$\infty$	30,6	$\infty$	49,355	4,5	$\infty$	$\infty$
$\text{Co}^{2+}$	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0	-	0	$\infty$	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Cr}^{3+}$	0,00023	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,0327	$\infty$	-	$\infty$	1,6129	0,147	$\infty$	$\infty$
$\text{Pb}^{2+}$	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0	$\infty$	0	-	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Ni}^{2+}$	0,00014	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,0203	$\infty$	0,62	$\infty$	-	0,091	$\infty$	$\infty$
$\text{Cd}^{2+}$	0,00158	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,2222	$\infty$	6,8	$\infty$	10,968	-	$\infty$	$\infty$
$\text{K}^+$	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	-	$\infty$
$\text{Na}^+$	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	$\infty$	-



**Tablo 5.15:** 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB3 benzo tiyo okso-crown eteriyle  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (Sf)

	$\text{Ag}^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
$\text{Ag}^+$	-	$\infty$	278,76	938,5	22,88984	$\infty$	563,09	$\infty$	563,09	78,21	$\infty$	$\infty$
$\text{Zn}^{2+}$	0	-	0	0	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Ca}^{2+}$	0,00359	$\infty$	-	3,367	0,082114	$\infty$	2,02	$\infty$	2,02	0,281	$\infty$	$\infty$
$\text{Mg}^{2+}$	0,00107	$\infty$	0,297	-	0,02439	$\infty$	0,6	$\infty$	0,6	0,083	$\infty$	$\infty$
$\text{Fe}^{3+}$	0,04369	$\infty$	12,178	41	-	$\infty$	24,6	$\infty$	24,6	3,417	$\infty$	$\infty$
$\text{Co}^{2+}$	0	$\infty$	0	0	0	-	0	$\infty$	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Cr}^{3+}$	0,00178	$\infty$	0,495	1,667	0,04065	$\infty$	-	$\infty$	1	0,139	$\infty$	$\infty$
$\text{Pb}^{2+}$	0	$\infty$	0	0	0	$\infty$	0	-	0	0	$\infty$	$\infty$
$\text{Ni}^{2+}$	0,00178	$\infty$	0,495	1,667	0,04065	$\infty$	1	$\infty$	-	0,139	$\infty$	$\infty$
$\text{Cd}^{2+}$	0,01279	$\infty$	3,5644	12	0,292683	$\infty$	7,2	$\infty$	7,2	-	$\infty$	$\infty$
$\text{K}^+$	0	$\infty$	0	0	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	-	$\infty$
$\text{Na}^+$	0	$\infty$	0	0	0	$\infty$	0	$\infty$	0	0	$\infty$	-



**Tablo 5.16:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB4 benzo okso-crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<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>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (Sf)

	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>
Ag <sup>+</sup>	-	∞	2535,3	1280,35	839,57	∞	25607	∞	984,881	753,14	∞	∞
Zn <sup>2+</sup>	0	-	0	0	0	∞	0	∞	0	0	∞	∞
Ca <sup>2+</sup>	0,00039	∞	-	0,505	0,3311	∞	10,1	∞	0,38846	0,2971	∞	∞
Mg <sup>2+</sup>	0,00078	∞	1,9802	-	0,6557	∞	20	∞	0,76923	0,5882	∞	∞
Fe <sup>3+</sup>	0,00119	∞	3,0198	1,525	-	∞	30,5	∞	1,17308	0,8971	∞	∞
Co <sup>2+</sup>	0	∞	0	0	0	-	0	∞	0	0	∞	∞
Cr <sup>3+</sup>	3,9x10 <sup>-5</sup>	∞	0,099	0,05	0,0328	∞	-	∞	0,03846	0,0294	∞	∞
Pb <sup>2+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	-	0	0	∞	∞
Ni <sup>2+</sup>	0,00102	∞	2,5743	1,3	0,8525	∞	26	∞	-	0,7647	∞	∞
Cd <sup>2+</sup>	0,00133	∞	3,3663	1,7	1,1148	∞	34	∞	1,30769	-	∞	∞
K <sup>+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	∞	0	0	-	∞
Na <sup>+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	∞	0	0	∞	-

**Tablo 5.17:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB5 benzo okso-crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<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>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (Sf)

	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>
Ag <sup>+</sup>	-	∞	∞	∞	399,6	∞	19181	∞	12787	1128,3	∞	∞
Zn <sup>2+</sup>	0	-	∞	∞	0	∞	0	∞	0	0	∞	∞
Ca <sup>2+</sup>	0	∞	-	∞	0	∞	0	∞	0	0	∞	∞
Mg <sup>2+</sup>	0	∞	∞	-	0	∞	0	∞	0	0	∞	∞
Fe <sup>3+</sup>	0,0025	∞	∞	∞	-	∞	48	∞	32	2,8235	∞	∞
Co <sup>2+</sup>	0	∞	∞	∞	0	-	0	∞	0	0	∞	∞
Cr <sup>3+</sup>	5x10 <sup>-5</sup>	∞	∞	∞	0,0208	∞	-	∞	0,6667	0,0588	∞	∞
Pb <sup>2+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	0	-	0	0	∞	∞
Ni <sup>2+</sup>	8x10 <sup>-5</sup>	∞	∞	∞	0,0313	∞	1,5	∞	-	0,0882	∞	∞
Cd <sup>2+</sup>	0,0009	∞	∞	∞	0,3542	∞	17	∞	11,333	-	∞	∞
K <sup>+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	0	∞	0	0	-	∞
Na <sup>+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	0	∞	0	0	∞	-

**Tablo 5.18:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB6 benzo okso-crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<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>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözümleri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçicilik faktörleri (Sf)

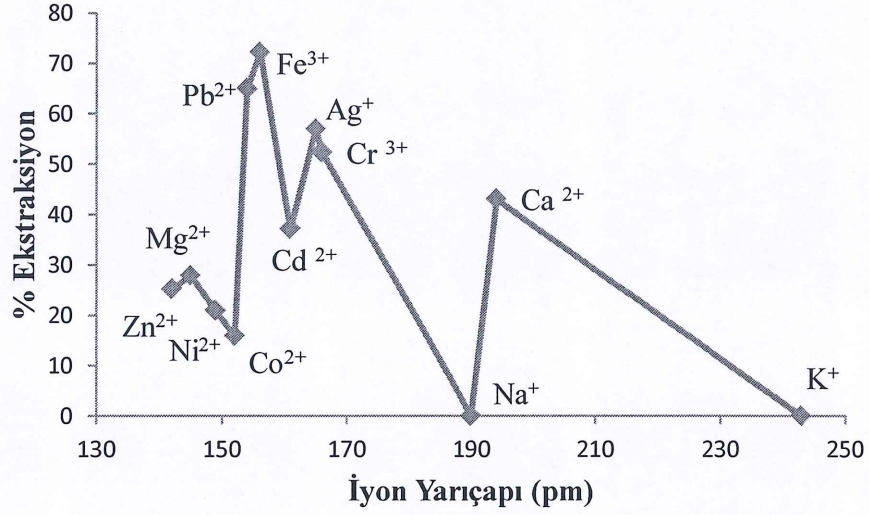
	Ag <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	∞	∞	∞	348,87	∞	∞	∞	∞	1016	∞	∞
Zn <sup>2+</sup>	0	-	∞	∞	0	∞	∞	∞	∞	0	∞	∞
Ca <sup>2+</sup>	0	∞	-	∞	0	∞	∞	∞	∞	0	∞	∞
Mg <sup>2+</sup>	0	∞	∞	-	0	∞	∞	∞	∞	0	∞	∞
Fe <sup>3+</sup>	0,0029	∞	∞	∞	-	∞	∞	∞	∞	2,913	∞	∞
Co <sup>2+</sup>	0	∞	∞	∞	0	-	∞	∞	∞	0	∞	∞
Cr <sup>3+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	-	∞	∞	0	∞	∞
Pb <sup>2+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	∞	-	∞	0	∞	∞
Ni <sup>2+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	∞	∞	-	0	∞	∞
Cd <sup>2+</sup>	0,001	∞	∞	∞	0,3433	∞	∞	∞	∞	-	∞	∞
K <sup>+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	∞	∞	∞	0	-	∞
Na <sup>+</sup>	0	∞	∞	∞	0	∞	∞	∞	∞	0	∞	-



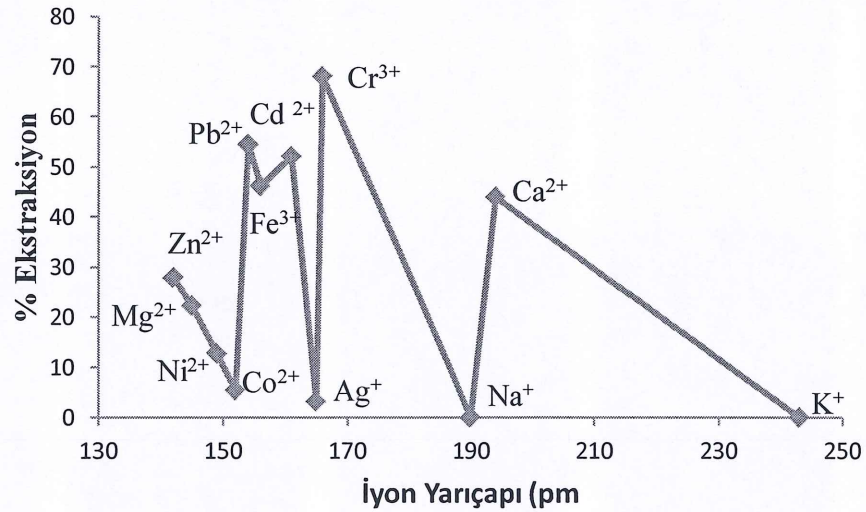
**Tablo 5.19:** 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB7 benzo okso-crown eteriyle Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltileri ekstraksiyonları için elde edilen nisbi seçimlilik faktörleri (Sf)

	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>
Ag <sup>+</sup>	-	∞	4662,5	18650	176,68	∞	4728,2	∞	4249,4	818,78	∞	∞
Zn <sup>2+</sup>	0	-	0	0	0	∞	0	∞	0	0	∞	∞
Ca <sup>2+</sup>	0,0002	∞	-	4	0,0379	∞	1,0141	∞	0,9114	0,1756	∞	∞
Mg <sup>2+</sup>	5x10 <sup>-5</sup>	∞	0,25	-	0,0095	∞	0,2535	∞	0,2278	0,0439	∞	∞
Fe <sup>3+</sup>	0,0057	∞	26,38889	105,556	-	∞	26,761	∞	24,051	4,6341	∞	∞
Co <sup>2+</sup>	0	∞	0	0	0	-	0	∞	0	0	∞	∞
Cr <sup>3+</sup>	0,0002	∞	0,986111	3,94444	0,0374	∞	-	∞	0,8987	0,1732	∞	∞
Pb <sup>2+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	-	0	0	∞	∞
Ni <sup>2+</sup>	0,0002	∞	1,097222	4,38889	0,0416	∞	1,1127	∞	-	0,1927	∞	∞
Cd <sup>2+</sup>	0,0012	∞	5,694444	22,7778	0,2158	∞	5,7746	∞	5,1899	-	∞	∞
K <sup>+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	∞	0	0	-	∞
Na <sup>+</sup>	0	∞	0	0	0	∞	0	∞	0	0	∞	-

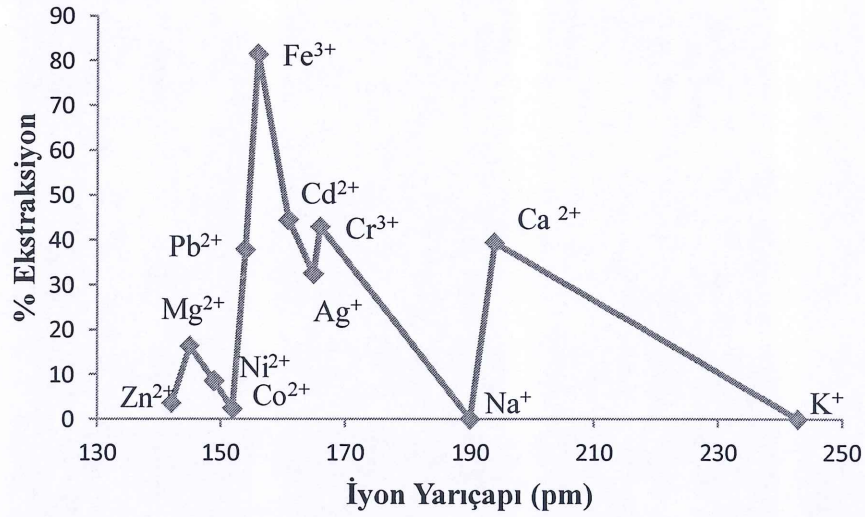
5.4 Sıvı-Sıvı Metal Ekstraksiyonları Sonunda Elde Edilen % Ekstraksiyon Grafikleri



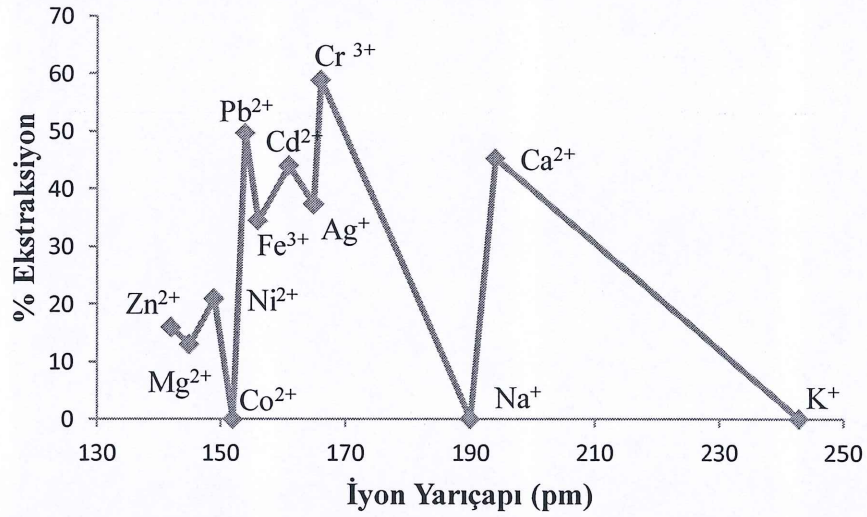
Şekil 5.39: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB1 benzo tiyo okso-crown eterinin Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği



Şekil 5.40: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB2 benzo tiyo okso-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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği

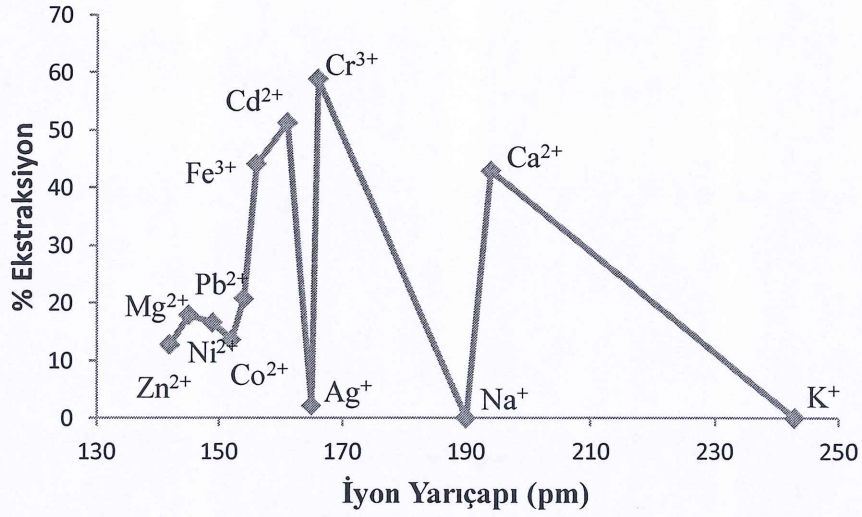


Şekil 5.41: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB3 benzo tiyo okso-crown eterinin Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği

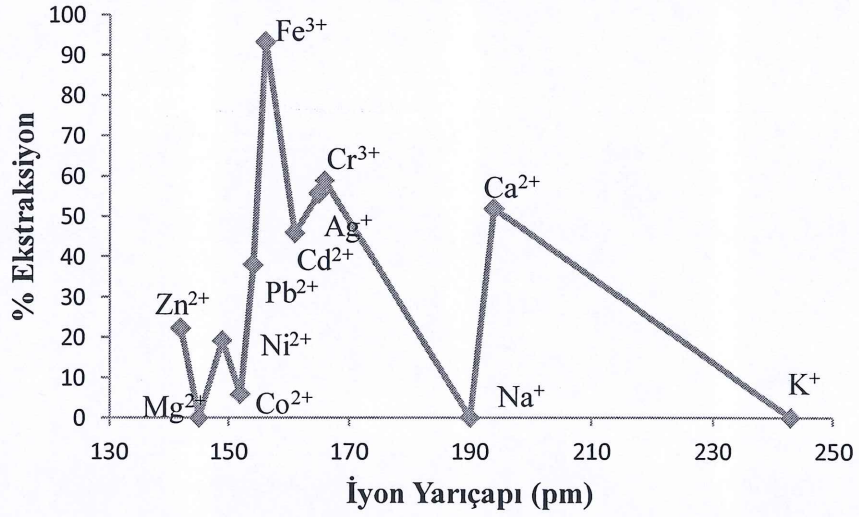


Şekil 5.42: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB4 benzo tiyo okso-crown eterinin Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği

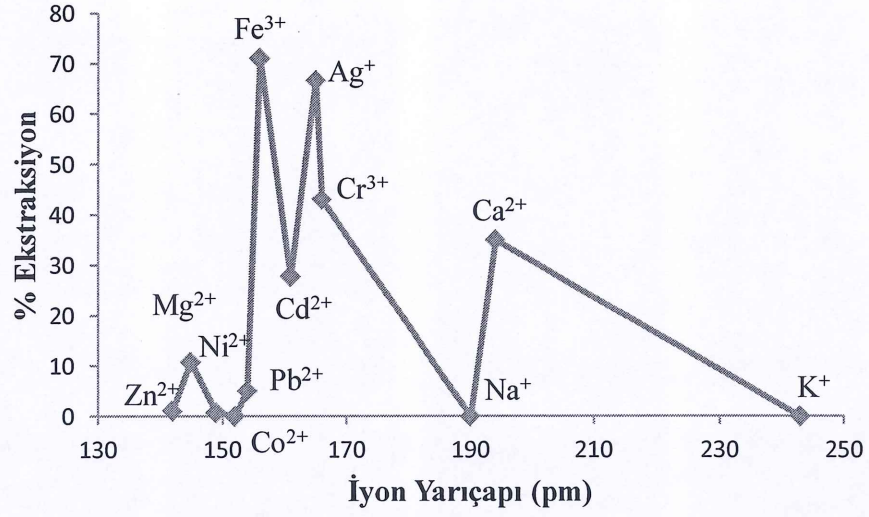




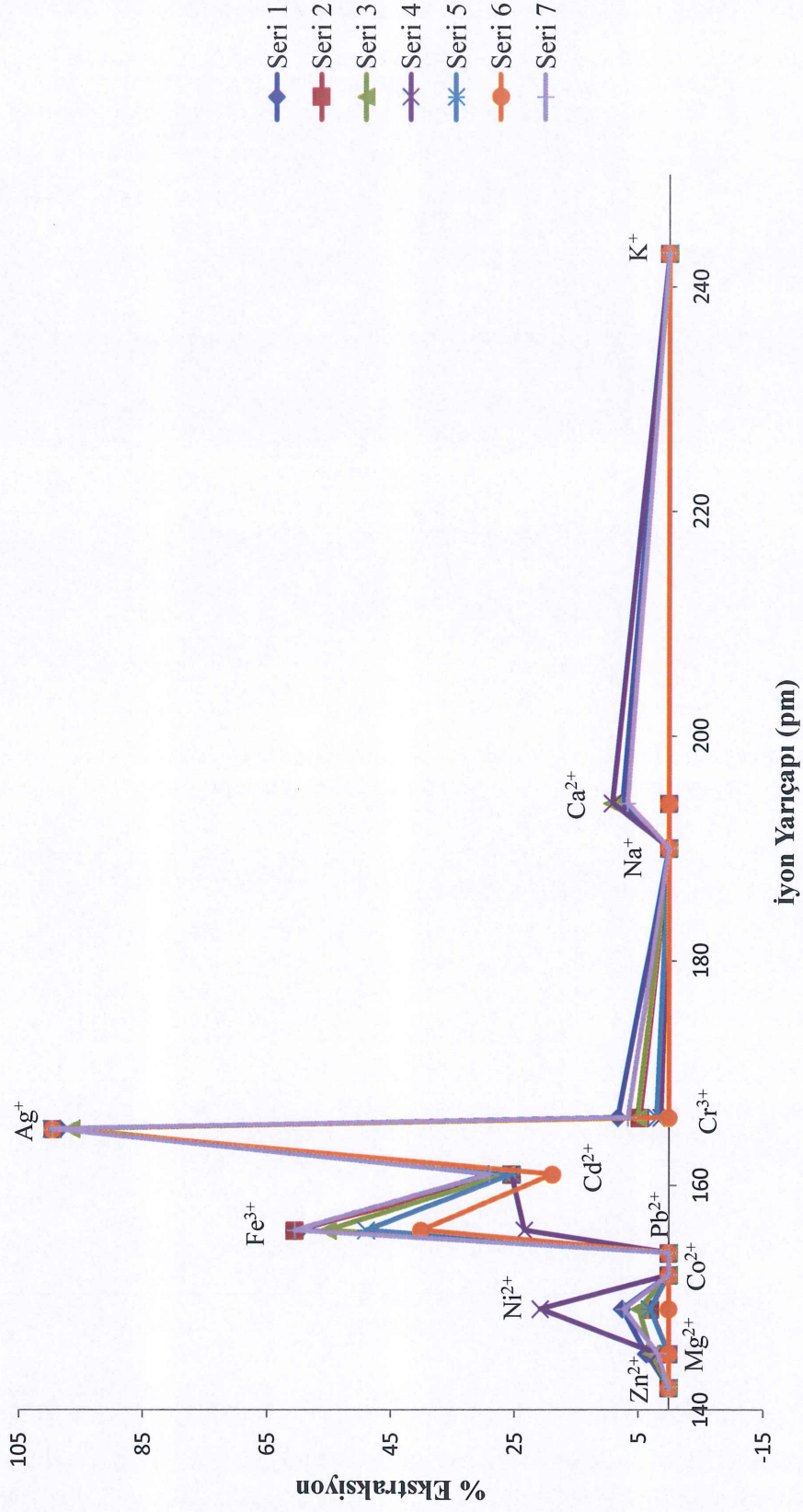
Şekil 5.43: 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB5 benzo tiyo okso-crown eterinin  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği



Şekil 5.44: 25 °C'de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB6 benzo tiyo okso-crown eterinin  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği



Şekil 5.45: 25 °C'de CHCl<sub>3</sub> içinde UB7 benzo tiyo okso-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>, Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> metal tuzu çözeltilerinden % ekstraksiyon değişimi iyon yarıçapı grafiği

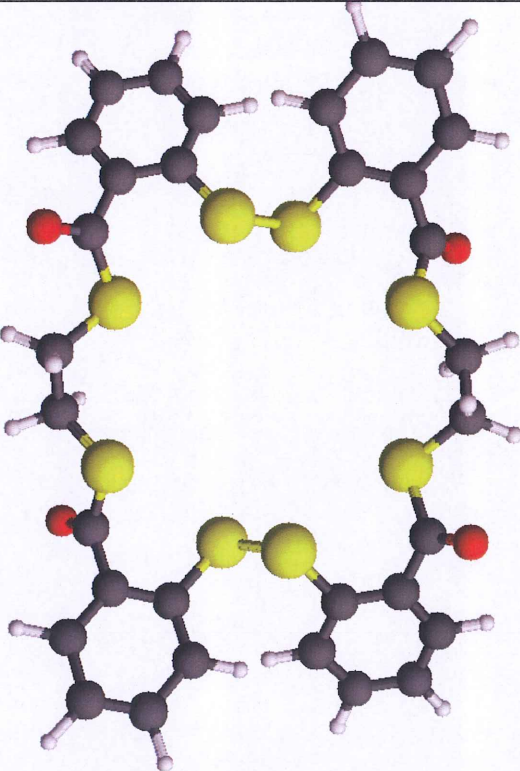
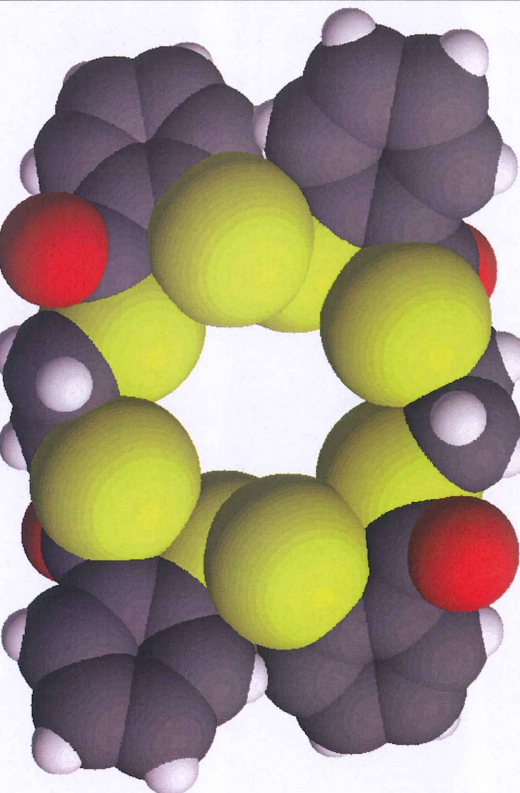


**Şekil 5.46:** 25 °C de  $\text{CHCl}_3$  içinde UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 benzo tiyo-okso crown eterlerinin  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarına karşı yarışmalı % ekstraksiyon değişimlerinin iyon yarıçaplarına karşı grafiği



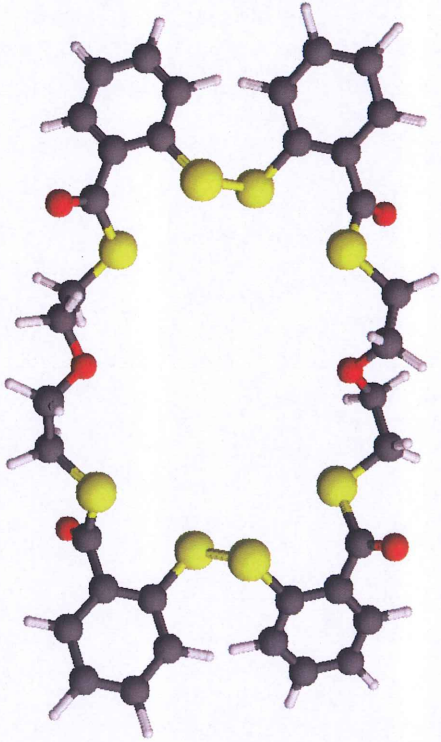
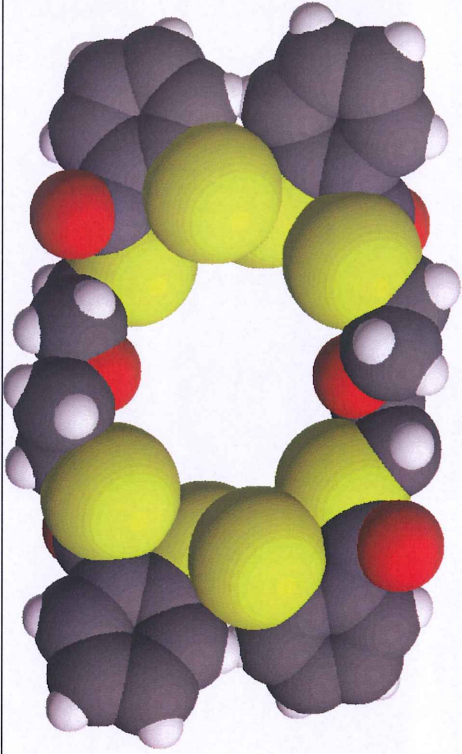
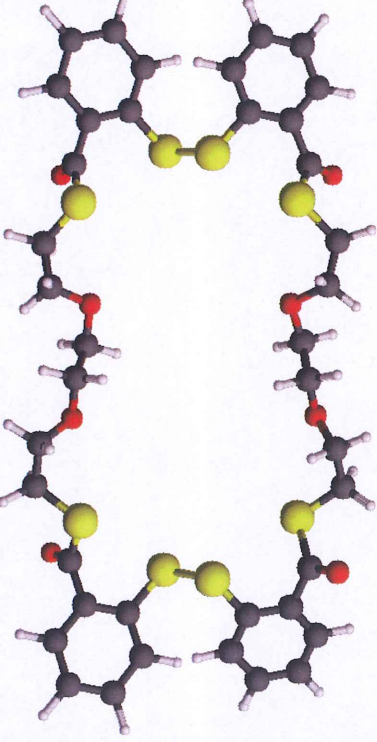
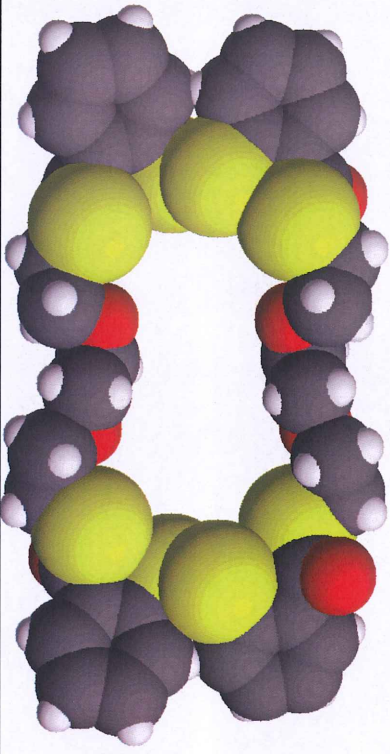
## 5.5 Sentezlenen Crown Eterlerin 3-Boyutlu Geometrileri

Tablo 5.20: Sentezlenen UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 ligantlarının top-çubuk modeli ve halka boşlukları

Kod	Top-Çubuk Modeli	Halka Boşluğu
UB1		

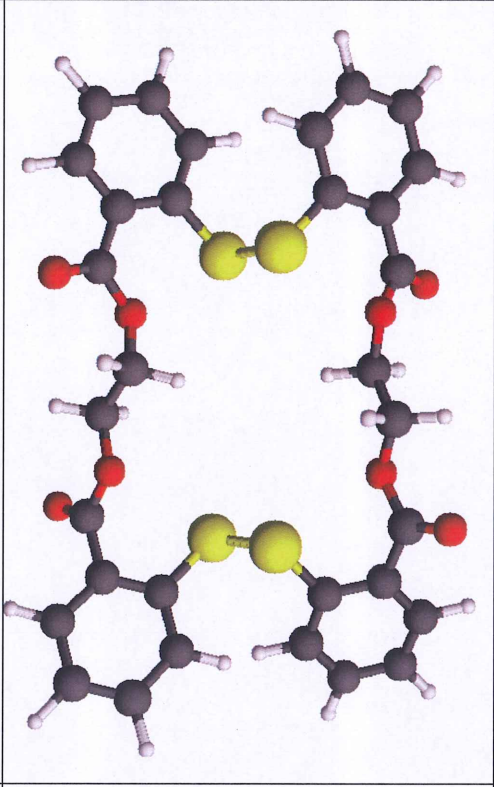
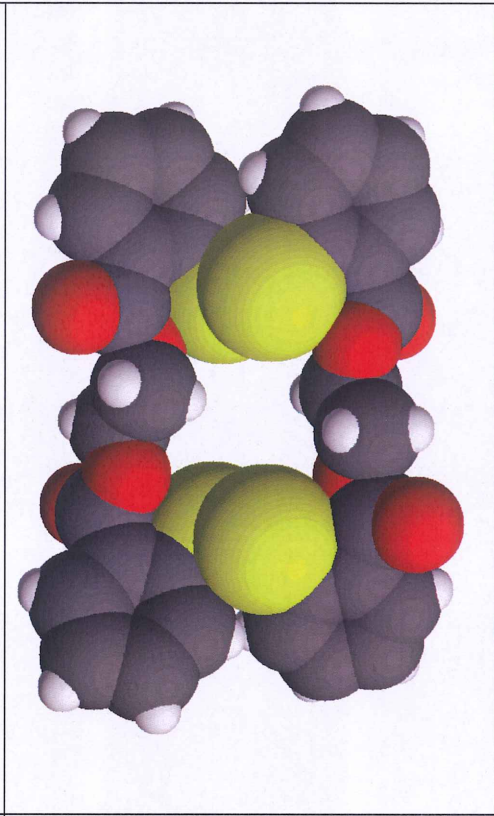
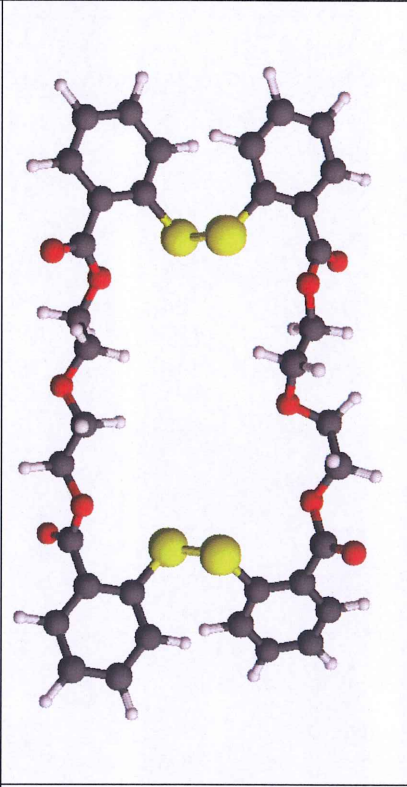
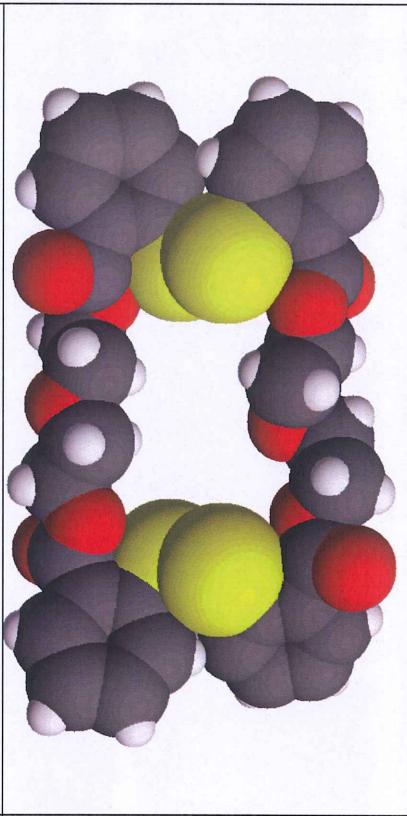


Tablo 5.20 (devam)

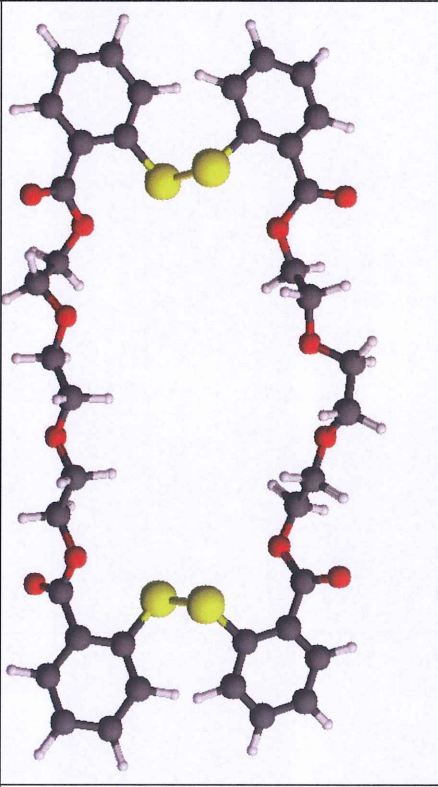
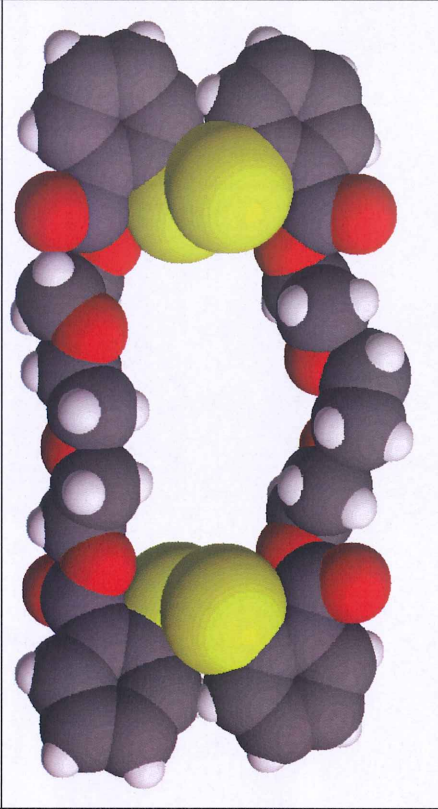
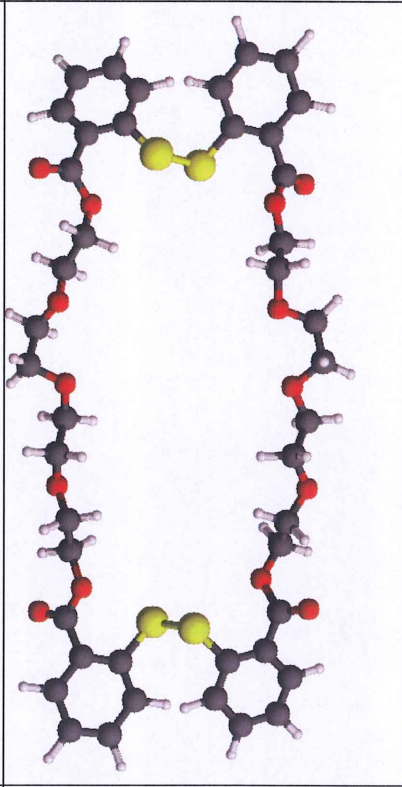
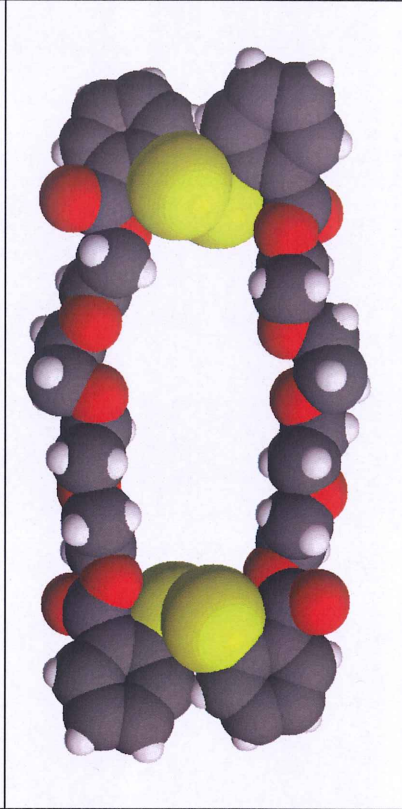
Kod	Top-Çubuk Modeli	Halka Boşluğu
UB2		
UB3		



Tablo 5.20 (devam)

Kod	Top-Çubuk Modeli	Halka Boşluğu
UB4		
UB5		

Tablo 5.20 (devam)

Kod	Top-Çubuk Modeli	Halka Boşluğu
UB6		
UB7		



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma makrohalkalı benzo-tiyocrown eterlerin ve benzo-oksocrown eterlerin sentezleri ve sentezlenen bileşiklerin fiziksel organik çalışmaları olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde 2,2'-ditiyodibenzoik asidin tiyonil klorür ile reaksiyonuyla elde edilen 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile etilen glikolditiyol ve etilen glikol türevleri azot atmosferinde pridin varlığında kloroform içinde 2:2 oranda *Esterleşme-Halka Kapanması* reaksiyonu kullanılarak makrosiklik benzo tiyocrown eterlerinin ve benzo-oksocrown eterlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentelenen bileşikler sırasıyla; 13,14,29,30-tetrahidrotetrabenzo[c,k,o,w][1,2,6,9,13,14,18,21]oktatiyosiklo tetrakosin - 11,16,27,32 - tetron (**Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-24-crown-4**) (**UB1**); 13,14,16,17,32,33,35,36 - oktahidrotetrabenzo [f,j,u,y] [1,16,4,8,9,13,19,23,24,28] dioksooktatiyosiklotriakontin - 11,19,30,38 - tetron (**Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-29-crown-6**) (**UB2**); 13,14,16,17,19,20,35,36,38,39,41,42-dodekahidro-11H,22H,33H,44H-tetrabenzo [i,m,a1,e1] [1,4,19,22,7,11,12,16,25,29,30,34] tetraoksotatiyosikloheksatriakontin - 11,22,33,44 - tetron (**Bis(1,2-dibenzo) oktatiyo tetrakarbonil-36-crown-8**) (**UB3**); 13,14,29,30-tetrahidro - 11H,16H,27H,32H - tetrabenzo [f,j,r,v] [1,4,13,16,8,9,20,21] tetraokso tetratiyo siklotetrakosin - 11,16,27,32 - tetron (**Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-24-crown-4**) (**UB4**); 13,14,16,17,32,33,35,36-oktahidro-11H,19H,30H,38H - tetrabenzo [i,m,x,b1] [1,4,7,16,19,22,11,12,26,27] hekzaokso tetratiyosiklotriakontin - 11,19,30,38 - tetron (**Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-29-crown-6**) (**UB5**); 13,14,16,17,19,20,35,36,38,39,41,42-dodekahidro-11H,22H,33H,44H-tetrabenzo [l,p,d1,h1] [1,4,7,10,19,22,25,28,14,15,32,33] oktaoksotetratiyosikloheksatriakontin-11,22,33,44-tetron (**Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-36-crown-8**) (**UB6**); 13,14,16,17,19,20,22,23,38,39,41,42,44,45,47,48 - hekzadekahidro - 11H,25H,36H,50H - tetrabenzo [o,s,j1,n1] [1,4,7,10,13,22,25,28,31,34,17,18,38,39] dekaoksotetratiyosiklodotetra kontin-11,25,36,50-tetron (**Bis(1,2-dibenzo) tetratiyo tetrakarbonil-42-crown-10**) (**UB7**)'dir.

Tiyocrown eterlerin sentez reaksiyonlarına bakıldığında genellikle reaksiyon süresinin uzun olduğu görülmektedir. Ama açıl klorürlerle esterleşme-halka kapama



reaksiyonları daha hızlıdır. Çalışmamız kapsamında sentezlenen bileşikler “*High Dilution*” yöntemi kullanarak tamamen orijinal bileşikler sentezlenmiştir.

IR spektrumlarının bazılarında gözlenen OH piki benzo okso-tiyocrown eterlerin aşırı hidroskopik olmalarından kaynaklanmaktadır [6-22].

Halkalaşma reaksiyonları sonunda elde edilen UB1 bileşiği için; FT-IR ( $\gamma$   $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumuna bakıldığında 3062 C-H ( $\text{sp}^2$ ) gerilmesi, 2979-2926-2853  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1959 benzen 1,2 disübstitüe overton pikleri, 2550  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi gereken -C-SH bandı ve 693  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 1700 O=C-S gerilmesi, 1586 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1562 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1458-1435 estere bağı metilenin (O=C-S- $\text{CH}_2$ ) simetric ve asimetric eğilmeleri, 1251 C-S-C=O gerilmesi ( $\text{sp}$ ), 1143-1102-1037 eter eğilmeleri, 1053 ester gerilmesi, 741  $\text{cm}^{-1}$  de C-S-C gerilmesi gözlenmiştir.  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumuna bakıldığında  $\delta$  4,41 ppm (2H, s, O=C-S- $\text{CH}_2$ -),  $\delta$  7,22 ppm (H, t, p-tiyo C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  7,42 ppm (H, t, p-karbonil C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  7,78 ppm (H, d, o-tiyo C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$  8,10 ppm (H, d, o-karbonil C( $\text{sp}^2$ )-H) pikleri gözlenmiştir.  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumuna bakıldığında  $\delta$  29,80 ppm (C-S-C=O),  $\delta$  131,5 ppm (p-tiyo C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  131,8 ppm (o-karbonil C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  132,2 ppm (o-tiyo C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  132,3 ppm ( ipso-tiyo C(O)S-),  $\delta$  132,6 ppm (p-karbonil C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  137,0 ppm (ipso-karbonil C( $\text{sp}^2$ )-),  $\delta$  166,2 ppm (-C(O)-) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda 730 ( $\text{M}^+$ ) moleküler iyon piki görülmüştür.

UB2 bileşiği için; FT-IR ( $\gamma$   $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumunda 3062  $\text{cm}^{-1}$  C-H ( $\text{sp}^2$ ) gerilmesi, 2925-2862  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CH}_2$  gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1955  $\text{cm}^{-1}$  benzen 1,2 disübstitüe overton pikleri, 2557  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi gereken -C-SH bandı ve 693  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 1700  $\text{cm}^{-1}$  O=C-S gerilmesi, 1586  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1562  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkasının simetric gerilmesi, 1458-1434  $\text{cm}^{-1}$  estere bağı metilenin (O=C-S- $\text{CH}_2$ ) simetric ve asimetric eğilmeleri, 1251  $\text{cm}^{-1}$  C-S-C=O gerilmesi ( $\text{sp}$ ), 1143-1100  $\text{cm}^{-1}$  eter eğilmeleri, 1053  $\text{cm}^{-1}$  ester gerilmesi, 742  $\text{cm}^{-1}$  de C-S-C gerilmesi gözlenmiştir.  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumuna bakıldığında  $\delta$  2,86 ppm (2H, t, O=C-S- $\text{CH}_2$ -),  $\delta$  4,28 ppm (2H, t, O=C-S-C- $\text{CH}_2$ -O-),  $\delta$  7,24 ppm (H, t, p-tiyo C( $\text{sp}^2$ )-H),  $\delta$

7,40 ppm (H, t, p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,70 ppm (H, d, o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 8,08 (H, d, o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H) ppm pikleri gözlenmiştir. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında δ 28,6 ppm (C-S-C=O), δ 68,0 ppm (-C-C-S-C=O), δ 128,4 ppm (p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 131,0 ppm (o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 131,4 ppm (o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 133,0 ppm (ipso-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 134,0 ppm (p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 134,4 ppm (ipso-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 167,8 ppm (-C(O)-) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda 816 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki görülmüştür.

UB3 bileşiği için; FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumuna bakıldığında 3062 cm<sup>-1</sup> C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2915-2860 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1955 cm<sup>-1</sup> benzen 1,3 disübstitüe overton pikleri, 2556 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken -C-SH bandı ve 693 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 1700 cm<sup>-1</sup> O=C-S gerilmesi, 1585 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1562 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının simetric gerilmesi, 1457-1434 cm<sup>-1</sup> estere bağı metilenin (O=C-S-CH<sub>2</sub>) simetric ve asimetric eğilmeleri, 1253 cm<sup>-1</sup> C-S-C=O gerilmesi (şp), 1101 cm<sup>-1</sup> eter eğilmeleri, 1053 cm<sup>-1</sup> ester gerilmesi, 745 cm<sup>-1</sup>'de C-S-C gerilmesi gözlenmiştir. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında δ 2,86 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-S-C=O), δ 3,72 ppm (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-C-C), δ 4,42 ppm (H, t, -O-CH<sub>2</sub>-C-S-C=O), δ 7,2 ppm (H, t, p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,36 ppm (H, t, p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,76 ppm (H, d, o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 8,04 ppm (H, d, o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H) pikleri gözlenmiştir. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında δ 29,22 ppm (C-S-C=O), δ 69,6 ppm (-C-C-S-C=O), δ 69,8 ppm (C-O-C-C-), δ 125,6 ppm (p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 126,0 ppm (o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 128,0 ppm (o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 130,4 ppm (ipso-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), 131,8 ppm (p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), 132,6 ppm (ipso-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 166 ppm (O=C-S) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda moleküler iyon piki, 904 (M<sup>+</sup>), görülmüştür.

UB4 bileşiğinde FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumundan 3064 cm<sup>-1</sup> C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2944-2870 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1948 cm<sup>-1</sup> benzen 1,2 disübstitüe overton pikleri, 3295 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken -C-OH bandı ve 693 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 1700 cm<sup>-1</sup> O=C-O gerilmesi, 1585 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1562 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının simetric gerilmesi, 1458-1435 cm<sup>-1</sup> estere bağı metilenin (O=C-O-CH<sub>2</sub>) simetric ve asimetric eğilmeleri, 1247 cm<sup>-1</sup> C-O-C=O gerilmesi (şp), 1150-



1054 cm<sup>-1</sup> eter eğilmeleri, 1054 cm<sup>-1</sup> ester gerilmesi, 737 cm<sup>-1</sup>'de C-O-C gerilmesi gözlenmiştir. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında δ 4,15 ppm (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-C=O), δ 8,49 ppm (H, d, o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 8,80 ppm (H, t, -C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 9,00 ppm (H, d, o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H) pikleri gözlenmiştir. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında δ 52,4 ppm (-C-O-C=O), δ 125 ppm (p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 128,20 ppm (o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 132,0 ppm (o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 133,0 ppm (ipso-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 139,0 ppm (p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 145,0 ppm (ipso-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 167 ppm (C-C(O)-C) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda 664 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki görülmüştür.

UB5 bileşiğinin FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumunu incelersek; 3064 cm<sup>-1</sup> C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2950-2851 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1948 cm<sup>-1</sup> benzen 1,2 disüstitüe overton pikleri, 3333 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken -C-OH bandı ve 693 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 1700 cm<sup>-1</sup> O=C-O gerilmesi, 1585 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1458-1435 cm<sup>-1</sup> estere bağlı metilenin (O=C-O-CH<sub>2</sub>) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1252 cm<sup>-1</sup> C-O-C=O gerilmesi (şp), 1150-1054 cm<sup>-1</sup> eter eğilmeleri, 1055 cm<sup>-1</sup> ester gerilmesi, 740 cm<sup>-1</sup>'de C-O-C gerilmesi gözlenmiştir. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; δ 3,75 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-C-O-C=O), δ 4,55 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-O-C=O), δ 7,22 ppm (H, t, p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,40 ppm (H, t, p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,72 ppm (H, d, o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 8,08 ppm (H, d, o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H) pikleri gözlenmiştir. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumu; δ 70,14 ppm (-C-C-O-C=O), δ 73,0 ppm (-C-O-C=O), δ 125,8 ppm (p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 126,0 ppm (o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 127,0 ppm (o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 132 ppm (ipso-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 133,0 ppm (p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 140 ppm (ipso-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 166 ppm (-O-C(O)-C-) pikleri gözlenmiştir. Ayrıca LC-MS (m/z) spektrumunda 752 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki görülmüştür.

UB6'nın FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumuna bakıldığında; 3064 cm<sup>-1</sup> C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2950-2869 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1952 cm<sup>-1</sup> benzen 1,2 disüstitüe overton pikleri, 3382 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken -C-OH bandı ve 693 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 1701 cm<sup>-1</sup> O=C-O gerilmesi, 1585 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1458-1435 cm<sup>-1</sup> estere bağlı metilenin (O=C-



O-CH<sub>2</sub>) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1252 cm<sup>-1</sup> C-O-C=O gerilmesi (şp), 1150 ve 1054 cm<sup>-1</sup> eter eğilmeleri, 1054 cm<sup>-1</sup> ester gerilmesi, 742 cm<sup>-1</sup>'de C-O-C gerilmesi gözlenmiştir. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda gözlenen, δ 3,66 ppm (2H, s, -CH<sub>2</sub>-O-C-C-O), δ 4,21 ppm (2H, t, -O-CH<sub>2</sub>-C-O-C=O), δ 4,44 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-O-C=O), δ 7,26 ppm (2H, t, p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,43 ppm (2H, t, p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 7,76 ppm (H, d, o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-H), δ 8,08 ppm (H, d, o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-H) pikleri ve <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda gözlenen, δ 53,8 ppm (C-O-C-C-O-), δ 61,8 ppm (-C-C-O-C=O), δ 68,8 ppm (-C-O-C=O), δ 126,0 ppm (p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 128,0 ppm (o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 129,0 ppm (o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 131,6 ppm (ipso-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 131,8 ppm (p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 133,8 ppm (ipso-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 166 ppm (-C=O) pikleri yapıyı doğrulamaktadır. LC-MS (m/z) spektrumunda da 840 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki görülmüştür.

Son olarak UB7 bileşiği için FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumuna bakıldığında, 3064 cm<sup>-1</sup> C-H (sp<sup>2</sup>) gerilmesi, 2919-2851 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1948 cm<sup>-1</sup> benzen 1,2 disüstitüe overton pikleri, 3405 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken -C-OH bandı ve 693 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 1704 cm<sup>-1</sup> O=C-O gerilmesi, 1585 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1562 cm<sup>-1</sup> benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1459-1436 cm<sup>-1</sup> estere bağlı metilenin (O=C-O-CH<sub>2</sub>) simetrik ve asimetrik eğilmeleri, 1252 cm<sup>-1</sup> C-O-C=O gerilmesi (şp), 1150-1100-1074 cm<sup>-1</sup> eter eğilmeleri, 1036 cm<sup>-1</sup> ester gerilmesi, 745 cm<sup>-1</sup>'de C-O-C gerilmesi gözlenmiştir. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; δ 3,60 ppm (4H, s, -CH<sub>2</sub>-O-C-C-O), δ 3,76 ppm (2H, t, -O-CH<sub>2</sub>-C-O-C=O), δ 4,42 ppm (2H, t, -CH<sub>2</sub>-O-C=O), δ 7,24 ppm (p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 7,38 ppm (p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 7,66 (o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 8,02 ppm (o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-) pikleri ve <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda δ 62 ppm (C-O-C-C-O-), δ 69,8 ppm (-C-C-O-C=O), δ 70 ppm (-C-O-C=O), δ 126,0 ppm (p-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), δ 128,8 ppm (o-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), 129,8 ppm (o-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), 130 ppm (ipso-tiyo C(sp<sup>2</sup>)-), 131,8 ppm (p-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 132,0 ppm (ipso-karbonil C(sp<sup>2</sup>)-), δ 166,36 ppm (-C=O) pikleri gözlenmiştir. LC-MS (m/z) spektrumunda 928 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki görülmüştür.

Kimyasal kayma değerleri tabloları ile hesaplanan <sup>1</sup>HNMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri (Tablo 4.4-4.10) ve ChemBioDraw Ultra 14 Trial çizim programı ile hesaplanan kimyasal kayma değerleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen original benzo tiyocrown eter moleküllerinin türevleri (UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7) ile  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $K^+$  tuzları 25 °C'de kloroform:su (1:1) sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyon sistemi içerisinde metal ekstraksiyonu çalışmaları yapıldı. AES ve ICP-AES metodları ile ölçülen metal derişimleri kullanılarak  $[M^{+2}_0]$ ,  $[L_0]$ ,  $[M^+]_w$ ,  $[MLA_2]_{Org}$ ,  $L_{(Org)}$ ,  $K_{D,L}$ ,  $K_D$ , % Eks-,  $\Delta G$  ve  $\log K_{Eks}$  değerleri hesaplandı.

$Zn^{2+}$  için elde edilen  $\log K_{Ex}$  değerlerinin sıralaması  $UB2>UB1>UB6>UB4>UB5>UB3>UB7$  şeklindedir.  $Zn^{2+}$  ile en iyi kompleksleşen  $UB2$  iken en zayıf kompleksleşen  $UB7$ 'dir (bkz. Tablo 5.1).

$Ag^+$  için elde edilen  $\log K_{Ex}$  değerleri büyükten küçüğe sırasıyla  $UB7>UB1>UB6>UB4>UB3>UB2>UB5$  şeklindedir.  $Ag^+$  ile en iyi kompleksleşen metal tuzu  $UB7$  iken en zayıf kompleksleşenin  $UB5$  olduğu gözlenmiştir (bkz. Tablo 5.2).

$Ca^{2+}$ 'ye gelince elde edilen  $\log K_{Ex}$  değerlerinin sıralaması  $UB6>UB4>UB2>UB1>UB5>UB3>UB7$  şeklindedir.  $Ca^{2+}$  için ise iyi kompleksleşen  $UB6$  iken en çok zayıf kompleksleşme özelliği gösteren  $UB7$  ligandı olmuştur.(bkz. Tablo 5.3).

Ağır metallere olan  $Pb^{2+}$  için ise  $\log K_{Ex}$  değerlerinin sıralaması  $UB1>UB2>UB4>UB6>UB3>UB5>UB7$  şeklindedir. Bu metal tuzu ile en iyi kompleksleşen  $UB1$  ligandı, en zayıf kompleksleşenin ise  $UB7$  olduğu tesbit edilmiştir (bkz. Tablo 5.4).

$Fe^{3+}$  içeren çözelti kullanılmasıyla elde edilen  $\log K_{Ex}$  değerlerinin sıralaması  $UB6>UB3>UB1>UB7>UB2>UB5>UB4$  şeklindedir.  $Fe^{3+}$  ile en iyi kompleksleşen  $UB6$ , en zayıf kompleksleşen  $UB4$  ligandır (bkz. Tablo 5.5).

Geçiş metallere olan  $Cr^{3+}$  için elde edilen  $\log K_{Ex}$  değerlerinin sıralaması  $UB2>UB4=UB5=UB6>UB1>UB7>UB3$  şeklindedir. Bu metal tuzu ile en iyi kompleksleşen ligandın  $UB2$  olduğu, en zayıf kompleksleşenin ise  $UB3$  olduğu belirlenmiştir (bkz. Tablo 5.6).



$\text{Co}^{2+}$  için elde edilen  $\text{Log}_{\text{Kex}}$  değerlerinin büyükten küçüğe sıralaması  $\text{UB1} > \text{UB5} > \text{UB6} > \text{UB2} > \text{UB3} > \text{UB4} = \text{UB7}$  şeklindedir. UB1 ile en iyi kompleksleşmeyi gösteren  $\text{Co}^{2+}$ , UB7 ile neredeyse hiç kompleksleşme göstermemiştir (bkz. Tablo 5.7).

Toprak alkali metal tuzlarından  $\text{Mg}^{2+}$  için elde edilen  $\text{Log}_{\text{Kex}}$  değerlerinin sıralaması  $\text{UB1} > \text{UB2} > \text{UB5} > \text{UB3} > \text{UB4} > \text{UB7} > \text{UB6}$  şeklindedir. UB2,  $\text{Mg}^{2+}$  ile oldukça fazla kompleksleşme göstermiştir. Ancak UB6 en zayıf kompleksleşen ligandır (bkz. Tablo 5.8).

Geçiş metallereinden biri olan  $\text{Cd}^{2+}$  için elde edilen  $\text{Log}_{\text{Kex}}$  değerleri  $\text{UB2} > \text{UB5} > \text{UB6} > \text{UB3} > \text{UB4} > \text{UB1} > \text{UB7}$  şeklinde değişmektedir.  $\text{Cd}^{2+}$  ile en iyi kompleksleşen UB2 iken en zayıf kompleksleşen UB7'dir (bkz. Tablo 5.9).

$\text{Ni}^{2+}$  için çalışmalardan elde edilen verilere göre  $\text{Log}_{\text{Kex}}$  değerlerinin sıralaması  $\text{UB1} = \text{UB4} > \text{UB6} > \text{UB5} > \text{UB2} > \text{UB3} > \text{UB7}$  şeklindedir. Ayrıca karşılaştırıldığında  $\text{Ni}^{2+}$  ile en iyi kompleksleşen UB1 ve UB4 iken en zayıf kompleksleşen UB7 olduğu görülmektedir (bkz. Tablo 5.10).

Yukarıdaki olumlu sonuçlara rağmen  $\text{K}^+$  ve  $\text{Na}^+$  için UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 herhangi bir kompleksleşme ve seçicilik göstermemiştir (bkz. Tablo 5.11 ve Tablo 5.12).

Ayrıca % ekstraksiyon değerlerine bakıldığında UB1'in metal tuzlarına  $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{K}^+$  şeklinde ilgi gösterdiği gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 5.31). UB2'nin,  $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Na}^+ = \text{K}^+$  şeklinde ilgi gösterdiği tesbit edilmiştir (bkz. Şekil 5.32). UB3'ün % ekstraksiyon değerlerinden metal tuzlarıyla  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{K}^+$  şeklinde ilgi gösterdiği anlaşılmıştır (bkz. Şekil 5.33). UB4'ün ise  $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{K}^+$  şeklinde ilgi gösterdiği (bkz. Şekil 5.34), UB5'in  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Na}^+ = \text{K}^+$  şeklinde ilgi gösterdiği gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 5.35). UB6'nın % ekstraksiyon değerlerinden ise metal tuzlarına ilgisinin  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ag}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{K}^+$  şeklinde değişim gösterdiği gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 5.36). Son olarak UB7'nin % ekstraksiyon değerlerine



bakıldığında ise metal tuzlarına  $Fe^{3+} > Ag^+ > Cr^{3+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Mg^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Na^+ = K^+$  şeklinde ilgi gösterdiği gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 5.37).

Yapılan bir diğer çalışmada ise 25 °C de 12 metal tuzu karışımı içeren çözelti ile UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 ligandlarının kloroformdaki çözeltilerinin 1:1 oranda ve derişimde karıştırılmasıyla (yarışmalı ekstraksiyon) herbir ligandın metallere karşı göstermiş olduğu seçimlilik faktörleri ( $S_f$ ) belirlendi. Seçimlilik faktörü değerlerine bakıldığında (Tablo 5.13-5.19) kloroform içerisinde yapılan ekstraksiyonlarda UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 ligandlarının  $Ag^+$  ile diğer tüm tuzlar ( $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $K^+$ ) varlığında en iyi ekstrakte edilebildiği gözlenmiştir. Ayrıca  $Ag^+$  nın yanısıra, UB1 ligandı genel olarak sırasıyla  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , UB2 ligandı genel olarak  $Fe^{3+}$ , UB3, UB5 ve UB6 ligandları genel olarak sırasıyla  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , UB4 ve UB7 ligandları genel olarak sırasıyla  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  metal tuzlarına seçicilik göstermiştir.

Buna ek olarak Şekil 5.46'da UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7 ligandlarının  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $K^+$  metal iyonlarının iyon yarıçaplarına karşı yarışmalı ekstraksiyon çalışmasında elde edilen % ekstraksiyon değerlerinin değişimi grafik edilmiştir. Elde edilen sonuçlar herbir metal iyonunun  $S_f$  değerleri (bkz. Tablo 5.13-5.19) ile paraleldir. Ancak Şekil 5.46'ya baktığımızda yarışmalı ekstraksiyonda ligandların, iyon yarıçapı çok büyük olan  $Na^+$  ve  $K^+$  ile iyon yarıçapı en küçük olan  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  metal tuzlarına genel olarak tüm ligandlar ilgi göstermezken atom yarıçapı 155 pm ile 170 pm arasında olan  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$  metal iyonlarına oldukça ilgi gösterdiği gözlenmektedir. Buna karşın iyon çapı büyük olan  $Ca^{2+}$  iyonlarına ligandların göstermiş olduğu ilgi oldukça ilginçtir. Bu durum kalsiyum iyonunun iyon-dipol etkileşimiyle oluşan kompleksin kararlılığı ile açıklanabilir. Benzer bir şartıcı sonuç ise iyon yarıçapı küçük olan  $Ni^{2+}$  iyonunun UB4 ligandına ilgisi için de geçerlidir. Aslında UB4 ligandının, bu çalışmada sentezlenen en küçük ligant olması ile açıklanabilir. Ayrıca tüm ligandların genel olarak herbir iyona karşı ayrı ayrı ilgisi tartışıldığında  $Fe^{3+}$  ve  $Ni^{2+}$  hariç çok büyük farklılıklar görülmemektedir. Bu durum genel olarak  $Fe^{3+}$  iyonu için; kompleks oluşturacağı ligandın içermekte olduğu kükürt/oksijen oranına göre değişmekte ve bu oranın artması  $Fe^{3+}$  iyonuna olan ilgiyi artırmaktadır.

Son olarak ACD/ChemSketch Freeware Kimyasal Çizim Programı kullanılarak herbir ligandın 3-boyutlu gösterimleri belirlenmiştir (Şekil 5.20). Elde edilen 3-boyutlu gösterimler, yaklaşık halka kavimleri hakkında bilgiler vermektedir. Elektronegatifliği daha düşük olan kükürt donör atomunun sekiz adet olduğu ligandların ağır geçiş metalleri olarak kabul edilen metal iyonlarına karşı ilgisini arttırmaktadır. Diğer 4 kükürt donör atomu içeren ligandların ise içerdiği kükürt atomu sebebiyle ağır metal iyonlarına ve ayrıca diğer geçiş metallerinin iyonlarına olan ilgisi dikkat çekicidir.

Sonuç olarak sentezlenen benzo tiyo crown eterlerin (UB1, UB2, UB3, UB4, UB5, UB6 ve UB7) FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS spektrumlarından hedeflenen bileşiklerin elde edildiği anlaşıldı. Moleküller, yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar yönünden zengin olması (substitue benzen, tiyoester ve eter); metal iyonlarına karşı kompleksleştirme ajanı olarak kullanılabilmesi tesbit edilmiştir. Buna ek olarak metal karışımlarından seçimli olarak; (Ag<sup>+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> başta olmak üzere) metal sensörü olarak kullanımı açısından büyük önem arz etmektedir. Bileşiklerin metal kompleksleşmelerinde, biyolojik aktivite, antimikrobiyal, antifungal, vb çalışmalarında kullanılabilmesi öngörülmektedir.



## 7. KAYNAKLAR

- [1] Parker, D., *Macrocyclic synthesis: a practical approach*, New York:Oxford University Press, (2002).
- [2] Ergün, A., "Makro halkalı tiyo-crown eterlerin sentezi ve karbonik anhidraz enzimi üzerinde inhibisyon etkilerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [3] Szczygelska-cao, J., Biernat, J. F., Kravtsov, V. C. and Simonov, Y. A., "Crown ethers with an azo or azoxy unit and sulfur atom(s) in a 13-membered macrocycle", *Tetrahedron*, 55 (99), 8433–8442, (1999).
- [4] 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).
- [5] Dann, J. R., Chiesa, P. P. and Gates, J. W., "Sulfur-containing large-ring compounds. The preparation of 4,7,13,16-tetraoxa-1,10-dithiacyclooctadecane and related compounds," 775, 2111, 1991-1995, (1991).
- [6] Yıldız, A., "Okso-tiyocrown eterlerin sentezi ve karakterizasyonları", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [7] Grant, G. J., Shoup, S. S., Baucom, C. L. and Setzer, W. N., "Complexation and conformational analysis studies of 11-membered ring crown trithioethers", *Inorganica Chim. Acta*, 317, 91–102, (2001).
- [8] Desper, J. M., Gellman, S. H., Wolf, R. E. and Cooper, S. R., "Enhanced nickel (II) chelation by gem-dimethyl-substituted macrocyclic tetrathioethers", *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (23), 8663–8671, (1991).



- [9] Pedersen, C. J., "Macrocyclic polyethers: Dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether", *Org. Synth.*, 52, 66, (1972).
- [10] Zhou, J., Liang, H.-L., Chen, Q.-D. and Shen, X.-H., "Synthesis Of Anionic Sulphonate-Crown Ether Surfactants", *Chinese Chem. Lett.*, 24 (12), 1137–1139, (2013).
- [11] Paramonov, S. V. Lokshin, V., Smolentsev, A. B., Glebov, E. M., Korolev, V. V., K., Basok, S. S., et al., "Synthesis, metal ion binding, and photochromic properties of benzo- and naphthopyrans annelated by crown ether moieties", *Tetrahedron*, 68 (38), 7873–7883, (2012).
- [12] Ostaszewski, R., "The synthesis of anthracene crown ethers derived from benzo-crown ethers", *Tetrahedron*, 54, 6897–6902, (1998).
- [13] Pedersen, C. J., "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts", *Journal of the American Chemical Society*, 157, (1967).
- [14] Bradshaw, J. S. and Thompson, M. D., "Synthesis of macrocyclic polyether-diester compounds with an aromatic subcyclic unit", *J. Org. Chem.*, 43 (12), 2456–2460, (1978).
- [15] Itoh, T., Takagi, Y., Murakami, T., Hiyama, Y. and Tsukube, H., "Crown ethers as regulators of enzymatic reactions: Enhanced reaction rate and enantioselectivity in lipase-catalyzed hydrolysis of 2-cyano-1-methylethyl acetate", *J. Org. Chem.*, 6, 2158–2163, (1996).
- [16] Corsaro, A. and Pistar, V., "Conversion of the thiocarbonyl group into the carbonyl group", *Tetrahedron*, 54 (475), 15027–15062, (1998).
- [17] Zhao, Y.-J., Hong, M.-C., Liang, Y.-C., Su, W.-P., Cao, R., Zhou, et al., "Syntheses and structural characterization of silver(I) complexes with versatile heterocyclic sulfur and nitrogen donor ligands" *Polyhedron*, 20 (20), 2619–2625, (2001).

- [18] Mcphee, M. M., and Kerwin, S. M., "Synthesis, DNA cleavage, and cytotoxicity of a series of bis ( propargylic ) sulfone crown ethers", *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 9, 2809–2818, (2001).
- [19] Tanaka, S., Watanabe, H. and Ogata, Y., "Studies on diphenyl ether derivatives. VI. Synthesis of dibenzo[b,g][1,5]thiazonocine oxide derivatives" *Pharm. Soc. Japan*, 98 (8), 997–1002, (1972).
- [20] Tanaka, S., Hashimoto, K. and Watanabe, H., "Studies on diphenyl ether derivatives.V. Synthesis of dibenzo[b,g][1,5]thiazocines", *Pharm. Soc. Japan*, 93 (8), 991–996, (1973).
- [21] Buter, J. and Kellog, M., "Synthesis of sulfur-containing macrocycles using cesium thiolates", *J. Org. Chem.*, 46 (22), 4481–4485, (1981).
- [22] 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).
- [23] Rakap, M., "20-üyeli crown eter grubu içeren simetrik ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, (2002).
- [24] Pedersen, C. J., "Macrocyclic polyether sulfides", *Journal of Organic Chemistry*, 36 (2), 254–257, (1971).
- [25] Açıkkalp, E. "Taç eterlerin özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, (1986).
- [26] Vögtle, F. and Weber, E., "Novel ligand systems for complexing alkali metal ions", *Angewandte Chemie International Edition*, 13 (2), 149-150, (1974).
- [27] Allen, J. C., Braunton, P. N., Millar, I. T., Tebby, J. C., "Synthesis of novel macrocyclic compounds containing sulphur or oxygen in the ring: thia- and oxa-cyclophanes. Mass spectral and other studies", *J. Chem. Soc.*, 3454–3466, (1971).



- [28] Derf, F. L., Salle, M., Mazari, M., Becher, J., Jubault, M., Gorgues, A., Orduna, J. and Garin, J., "New aza-, thia- and oxamacrocyclic tetrathiafulvalene derivatives", *Synthetic Metals*, 94, 49–50, (1998).
- [29] Ostaszewski, R., Prodi, L. and Montalti, M. "The synthesis and complexation studies of thia-anthracene receptors" *Tetrahedron*, 55 (38), 11553–11562, (1999).
- [30] Drewes, S. E. and Coleman, P. C., "Synthesis of New Macrocycles. Part 1. Monomeric and Dimeric o-Phthalate Esters", *J.C.S. Perkin I*, 2148–2153, (1967).
- [31] Drewes, S. E. and Riphagen, B. G., "Synthesis of new macrocycles. Part 5. Cyclization of 2,2'-dithiodibenzoic acid derivatives", *J.C.S. Perkin I*, 6, 2574–2576, (1976).
- [32] Arndt, F., Kirsch, A. and Nachtwey, P., "Über einige derivate der thio-salicylsäure und des oxy-3-thionaphthens," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 59 (6), 1074–1081, (1926).
- [33] Seyedi, S. M., Shadkam, M. and Ziafati, A., "A convenient synthesis of new macrocyclic thioether-esters and ether-esters: Extraction properties of these esters for alkali, alkaline earth, and transition metal cations", *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, 180 (8), 1953–1960, (2005).
- [34] Cooper, S. R., Rawle, S. C., Yagbasan, R. and Watkin, D. J., "Crown thioether chemistry. The rhodium complexes of 1,4,7-trithiacyclononane (9S3) and 1,5,9-trithiacyclododecane (12S3) and the conformational factors that stabilize monomeric Rh (II) ions", *Journal of American Chemical Society*, 6 (5), 1600–1604, (1991).
- [35] Köksal, P., "Aldehit grubu bulunduran crown eterlerin sentezi, kondensasyon reaksiyonları ve kompleksleri", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2011).



- [36] Pedersen, C. J., Frensdore, H. K., Hemmerich, P., Ibers, J. A. and Jorgensen, C. K., "Transition metal complexes of synthetic macrocyclic ligands", James Cook University of North Queensland, Department of Chemistry and Biochemistry, Advance onlinePublication, doi:10.1039/CS9750400421, (1974).
- [37] 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).
- [38] 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).
- [39] 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).
- [40] 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).
- [41] Nabeshima, T., Tsukada, N., Furusawa, H. and Hosoya, T. "Remarkably selective binding of silver ion by thiolariat ether with a 15-crown-5 ring" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15, 1092–1094, (1992).
- [42] Nabeshima, T., Tsukada, N., Nishijima, K., Ohshiro, H. and Yano, Y., "Remarkably selective Ag<sup>+</sup> extraction and transport by thiolariat ethers", *J. Org. Chem.*, 61 (13), 4342–4350, (1996).
- [43] Graubaum, H., Tittelbach, F., Lutze, G., Gloe, K., Mackrodt, M., " Heterophane mit 1,3,5-triazinbausteinen und thiol/disulfid-redoxschalter", *Journal für Praktische Chemie/ Chemiker-Zeitung*, 339 (1), 55-58, (1997).

- [44] Krueger, T., Gloe, K., Stephan, H., Habermann, B., Hollman, K., Weber, E., "Molecular modeling studies on novel open-chain and cyclic thia compounds and their Ag(I) and Hg(II) complexes" *Journal of Molecular Modeling*, 2 (9), 386-389, (1996),
- [45] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, (2008).
- [46] Cicek, B. and Yıldız, A., "Synthesis, metal ion complexation and computational studies of thio oxocrown ethers", *Molecules*, 16 (12), 8670–8683, 2011.
- [47] Balcı, M., *Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi*, Ankara: ODTÜ Yayıncılık, (2004).
- [48] Çiçek, B., Çakır, Ü. and AZIZOĞLU, A., "The associations of macrocyclic ethers with cations in 1,4-dioxane/water mixtures; potentiometric Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> binding measurements and computational study", *Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*, 72, 121-125, (2012).
- [49] Abdurrahmanoglu, S., Gündüz, C., Çakır, Ü., Çiçek, 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).
- [50] Çakır, Ü. and Çiçek, B., "Extraction-ability and -selectivity of tetra-aza-crown ethers for transition metal cations", *Transition Metal Chemistry*, 29 (3), 263-268, (2004).
- [51] Çakır, Ü., Çiçek, 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).
- [52] Erk, Ç., Çakır, Ü. and Çiçek, B., "Estimation of Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Ca<sup>++</sup> complexation with [12]-crown-4, [15]-crown-5 and [18]-crown-6 using a Na<sup>+</sup> ISE in dioxane – water. Part IV", *Micro Chim. Acta*, 132, 79-82, (1999).