

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



**AROMATİK TİYADİAZOL İÇEREN TAÇ ETERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSA CANBOLAT

BALIKESİR, HAZİRAN 2019

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



**AROMATİK TİYADİAZOL İÇEREN TAÇ ETERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSA CANBOLAT

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Baki ÇİÇEK (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Prof. Dr. Gani KOZA

BALIKESİR, HAZİRAN 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Musa CANBOLAT tarafından hazırlanan “AROMATİK
TİYADİAZOL İÇEREN TAÇ ETHERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13/06/2019
tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir
Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Doç. Dr. Baki ÇİÇEK

Üye
Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Üye
Prof. Dr. Gani KOZA

İmza



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından 2017/025 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**AROMATİK TİYADIAZOL İÇEREN TAÇ ETERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MUSA CANBOLAT
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. BAKİ ÇİÇEK)
BALIKESİR, HAZİRAN-2019**

Bu çalışma kapsamında Yeşil Kimya uygulamalarının en önemlilerinden olan Mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak; halka içerisinde amino ve tiyo gruplarını içeren tiyo-aza tiyadiazol taç eterlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen ve karakterize edilen aromatik tiyadiazol içeren taç eterler ile bazı metal iyonları arasındaki kompleksleşme çalışmaları kondüktometrik yöntem ile belirlenmiştir.

Tiyo-aza tiyadiazol taç eterlerin sentezleri, 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol ile etilen glikol diklorür, dietilen glikol diklorür, trietilen glikol diklorür ve tetraetilen glikol diklorür bileşiklerinin sezyum karbonat bazı varlığında azot atmosferinde S_N2 mekanizması ile halka kapama reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Elde edilen taç eterler saflaştırıldıktan sonra yapısal karakterizasyonu FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen ve karakterize edilen aromatik tiyadiazol içeren taç eterler (M1, M2, M3, M4) metal tuzları (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$, $AgNO_3$, $CoCl_2$) arasındaki moleküler etkileşimler Job's Plot yönteminin kondüktometriye uyarlanmasıyla 25°C'de %50 asetonitril/su ikili sistemi içerisinde belirlendi. Kompleksleşme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla iletkenlik davranışları ölçüldü. İletkenlik parametreleri gözlenen iletkenlik(K), molar iletkenlik (Λ) ve serbest katyonların kesri (α) kullanılarak ligand-kasyon kompleksinin Kompleksleşme oranı, Kompleksleşme sabiti (K_e) ve Serbest Gibbs Enerjisi (ΔG^θ) hesaplandı.,

Sentezlenen bileşikler sırasıyla; **M1, M2, M3, M4** bileşikleridir. Bu bileşiklerin kondüktometri yöntemiyle kompleksleşme oranları belirlenmiştir. M1 taç eteri ile Ca^{2+} tuzunun, M2 taç eteri ile Co^{2+} tuzunun, M3 taç eteri ile Fe^{2+} tuzunun, M4 taç eteri ile Ca^{2+} tuzunun en çok kompleksleşme yaptığı tespit edilmiştir

ANAHTAR KELİMELE: Mikrodalga sentez, tiyadiazol taç eter, kondüktometri, job's plot yöntemi, kompleks oluşum sabiti / asetonitril-su ikili karışımı.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CROWN ETHERS CONTAINING AROMATIC THIADIAZOLE

MSC THESIS

MUSA CANBOLAT

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

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

BALIKESİR, JUNE 2019

In this study, using the method of microwave synthesis which is one of the most important of Green Chemistry applications; synthesis of thio-azathiadiazole crown ethers containing amino and thio groups in the ring was carried out. The synthesized and characterized crown ethers containing the aromatic thiadiazole ring were determined the complexation studies between crown ether and metal ion by conductometric method.

Synthesis of thio-aza thiadiazole crown ethers, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole with diethylene glycol dichloride, triethylene glycol dichloride and tetraethylene glycol dichloride ring in the presence of cesium carbonate in the presence of nitrogen ring with S_N2 mechanism as a result of the closing reaction. After the obtained crown ethers were purified, their structural characterization was illuminated using FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and MS methods.

Molecular interactions were determined between metal salts (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$, $AgNO_3$, $CoCl_2$) and synthesized and characterized crown ethers containing aromatic thiadiazole (M1, M2, M3, M4) at $25^\circ C$ by adaptation of Job's Plot method to conductometry in % 50 acetonitrile / water the binary system. Conductivity behaviors were measured in order to determine the complexity characteristics. The complexity rate, complexation constant (K_e) and Free Gibbs Energy (ΔG^θ) of the ligand-cation complex were calculated using the conductivity parameters (K , Λ and α).

The synthesized compounds are respectively; M1, M2, M3, M4 compounds. These compounds were completely original and the complexity ratios were determined by the method of conductimetry. It was found that Ca^{2+} salt with M1 crown ether, Co^{2+} salt with M2 crown ether, Fe^{2+} salt with M3 crown ether, Ca^{2+} salt with M4 crown ether had the most complexation.

KEYWORDS: Microwave synthesis, thiadiazole crown ether, conductometry, job's plot method, complex formation constant, acetonitrile-water *binary mixtures*.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Taç Eterlerin Tarihçesi.....	1
1.2 Taç Eterler ve Çeşitleri	1
1.2.1 Aza Taç Eterler	2
1.2.1.1 Aza-Taç Eterlerin Özellikleri.....	3
1.3 Aza Okso Taç Eterler.....	3
1.4 Tiya Taç Eterler	4
1.4.1 Tiya Taç Eterlerin Sentezinde Genel Metotlar	5
1.4.1.1 Sezyum Karbonat / DMF Metodu	5
1.4.1.2 Sezyum Etkisi	6
1.4.1.3 Sodyum/n-Bütanol Metodu	7
1.4.1.4 Tiya Taç Eter Sentezlerinde Templet Etki	8
1.4.1.5 Aşırı Seyreltme Yöntemi (High Dilution)	11
1.5 Tiya Okso Taç Eterler.....	11
1.6 Benzo Taç Eterler	13
Benzen halkası bulunduran taç eterlerin sentezleri 1970’li yıllara, Pedersen’in çalışmalarına bağlanmaktadır. Pedersen dibenzo taç eterlerle yaptığı araştırmalar ile ün kazanmıştır. Şekil 1.12’de geçmişten günümüze sentezlenen benzookso taç eterlerden birkaç tanesi görülmektedir [21-22]...13	
1.7 Benzo Okso Tiya Taç Eterler.....	14
1.8 Okso Tiya Taç Eter Türevlerinin Sentezi	14
1.8.1 Tiyadiazol ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Halkalaşma Çalışmaları.....	17
2. MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ.....	22
2.1 Mikrodalga Kimyasının Gelişimi	22
2.2 Mikrodalga Nedir?	22
2.2.1 Mikrodalga Dielektrik Isıtma.....	23
2.2.2 Mikrodalga Madde Etkileşimi	25
2.3 Mikrodalga Maddeyi Nasıl Isıtır?	26
2.4 Süper Isıtma Etkisi.....	28
2.5 Mikrodalgalar Reaksiyon Hızını Nasıl Arttırırlar?	29
2.6 Mikrodalgalar Tarafından Daha Çok Etkilenen Kimyasal Reaksiyonlar	30
2.7 Kimyasal Sentezde Kullanılan Mikrodalga Cihazları.....	31
2.8 Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Reaksiyonlar	32
2.9 Katı Destek Maddeleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	33
2.10 Reaktiflerin Doğrudan veya Çözücü ile Islatılarak Isıtıldığı Reaksiyonlar.....	33

2.11	Isı Tutucu Kullanılarak Yapılan Reaksiyonlar	34
2.12	Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Katı Destek Üzerinde Yapılan Reaksiyonların Avantajları ve Dezavantajları.....	34
2.13	Organik Sentezde Mikrodalga Kullanımının Yararları.....	35
2.13.1	Reaksiyon Hızında Artış	35
2.13.2	Hızlı Isıtma Kaynağı	35
2.13.3	Yüksek Verim	35
2.13.4	Homojen Isıtma.....	35
2.13.5	Seçici Isıtma.....	35
2.13.6	Çevre Dostu Kimya	36
3.	KONDÜKTOMETRİK ÇALIŞMALAR	37
3.1	Elektriksel İletkenlik	38
3.2	Taç Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	39
3.3	Aza-Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri	39
3.3.1	Makrosiklik Etki	40
3.4	Taç Eterlerin Metal Kompleksleri	40
3.4.1	Taç Eterlerin Kompleks Kararlılığını ve Katyon Seçiciliğini Etkileyen Etmenler	41
3.4.1.1	Taç Eter Halkasının Yapısı ve Kavitesi	42
3.4.1.2	Donör Atomlarının Türü, Sayısı ve Özelliği	43
3.4.1.3	Katyonun Türü, Büyüklüğü ve Yüğü	44
3.4.1.4	Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı.....	45
3.5	Ligandların Metal Bağlama Özelliklerinin Belirlenmesi.....	46
3.6	Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi	48
3.6.1	Deneyisel Teknikler ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi.....	48
3.6.2	Job veya Devamlı Değişmeler Yöntemi	49
3.6.3	Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon	52
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	55
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	55
4.2	Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması.....	58
4.3	5-amino-2-merkapt-1,3,4-tiyadiazol Taç Eterlerin Sentezi	59
4.3.1	Genel Akış Diyagramı	59
4.3.2	5,13-dioksa-10,16-ditiya-2,8-diaza-1,9(2,5)-ditiyodiazolsikloheksadekapan (M1).....	59
4.3.3	5,8,16,19-tetraoksa-13,22-ditiya-2,11-diaza-1,12(2,5)-ditiyodiazolsiklodokopan (M2)	60
4.3.4	5,8,11,19,22,25-hexaoksa-16,28-ditiyo-2,14-diaza-1,15(2,5)-ditiyodiazolsiklooktakosapan (M3)	62
4.3.5	2 ⁴ , 2 ¹⁰ , 7-trioksa-4,10-diyo-2 ¹ ,2 ⁷ -diaza-1,3(2,5)-ditiyodiazol-2(1,7)-siklosodekansiklodekapan (M4)	63
4.4	Kondüktometrik Çalışmalar ve Job's Plot Yöntemi ile Metal Ligant Oranının Belirlenmesi	65
4.4.1	Kondüktometrik Metal Kompleksleşmesi için Genel Gösterim.....	65
4.4.2	Kondüktometrik Çalışmalar için Deney Metodu.....	65
5.	BULGULAR	67
5.1	Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, MS/MS, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Spektrumları.....	67
5.2	Kondüktometrik Yöntem İle Job Slot Metodu Kullanılarak Kompleksleşme Sabitlerinin Belirlenmesi.....	89
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	106

7. KAYNAKLAR.....	113
--------------------------	------------



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Bazı siklik aminler.....	2
Şekil 1.2: Bazı azaoksotaç eterler [4]	3
Şekil 1.3: [14]S ₄ makrosikliği için gem. dimetil etkisi (a– b) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri dış tarafta, (c) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri iç tarafta.....	4
Şekil 1.4: 18C6'nın sentezinin sezyum etkisi ile sentezi [31].	6
Şekil 1.5: Templet etkisi ile sentezlenen tiyocrown eterler.	7
Şekil 1.6: Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18S6.	7
Şekil 1.7: Templet etki prensibi.....	8
Şekil 1.8: 18-taç-6 sentezinde K ⁺ iyonunun templet etkisi.....	9
Şekil 1.9: 1,2-dimerkaptobenzen'in reaksiyonundan elde edilen DB18C6S. ..	11
Şekil 1.10: Bazı tiyo crown eterler	12
Şekil 1.11: 1-4 etkileşimleri (a) Zayıf kararlılık, (b) Kararsız.....	12
Şekil 1.12: Sentezlenen bazı benzo okso taç eterler	13
Şekil 1.13: Williamson eter sentezinin genel gösterimi.	14
Şekil 1.14: Birkaç basamakta gerçekleşen eter halkalanması.	15
Şekil 1.15: Farklı zincir uzunluğundaki tiyotaç eterler.	16
Şekil 1.16: Tiyotaç eterlerin sentezinin hazırlanışı.....	16
Şekil 1.17: Bazı okso tiyotaç eterler.	17
Şekil 1.18: Tiyadiazol kullanılarak yapılan halkalaşma reaksiyonları.	18
Şekil 1.19: Reaksiyon sonucu oluşan makrohalkalı crown eterler.	19
Şekil 1.20: Tiyadiazol taç eterlerin sentezi.....	19
Şekil 1.21: Tiyadiazol taç eterlerin sentezi.....	20
Şekil 1.22: Bismithiol crown eterlerin sentezinin akış diyagramı.	21
Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri [49].	23
Şekil 2.2: Mikrodalgalarda elektrik ve manyetik alan bileşenleri [49].	24
Şekil 2.3: Mikrodalgaların çeşitli maddeler ile etkileşimi [51].	25
Şekil 2.4: Dış yüzeydeki sıcaklık içteki sıcaklıktan daha yüksektir. İletim yoluyla ısıtma modeli [52].	26
Şekil 2.5: Mikrodalga ile ısıtmanın modeli [52].....	27
Şekil 2.6: Elektrik alanda titreşerek düzene girmeye çalışan dipolar moleküller [50].	27
Şekil 2.7: Bir çözeltideki yüklü parçacıkların elektrik alanı takip etmesi [50].	28
Şekil 2.8: Reaksiyon koordinatı [49].	29
Şekil 2.9: Kinetik kontrollü (Reaksiyon 1) ve termodinamik kontrollü (Reaksiyon 2) reaksiyonlar [49].	31
Şekil 3.1: İletkenlik hücresi	37
Şekil 3.2: Bir çözeltide iletkenlik	38
Şekil 3.3: Ligandların metaller ile oluşturduğu olası kompleksleşmeler.	41
Şekil 3.4: Dibenzo-18-taç-6 tarafından alkali iyonların bağlanması.	43
Şekil 3.5: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiya ve okso taç eterler. ..	47

Şekil 3.6: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiya ve tiyo taç eterler.....	47
Şekil 3.7: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiya ve okso taç eterler. ..	47
Şekil 3.8: Job metoduna göre bir kompleksin stokiyometrisinin bulunması ...	50
Şekil 3.9: Civa (2) nin tiya michler katyonu ile verdiği komplekslerin stokiyometrilere	50
Şekil 4.1: Amino-Merkapto Tiyadiazol taç eterlerin sentezinin akış diyagramı.....	59
Şekil 4.2: Sentezlenen 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol taç eterlerin metaller ile oluşturması beklenen kompleksleşme yapısı.	65
Şekil 5.1: 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin FT-IR spektrumu.	68
Şekil 5.2: Sentezlenen M1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.	69
Şekil 5.3: Sentezlenen M1 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu ..	70
Şekil 5.4: Sentezlenen M1 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.....	71
Şekil 5.5: M1'in CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.	72
Şekil 5.6: M1'in CDCl ₃ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu.	73
Şekil 5.7: Sentezlenen M2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.	74
Şekil 5.8: Sentezlenen M2 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu ..	75
Şekil 5.9: Sentezlenen M2 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.....	76
Şekil 5.10: M2'nin CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.	77
Şekil 5.11: M2'nin CDCl ₃ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	78
Şekil 5.12: Sentezlenen M3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.	79
Şekil 5.13: Sentezlenen M3 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 5.14: Sentezlenen M3 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.....	81
Şekil 5.15: M3'ün DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	82
Şekil 5.16: M3'ün DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
Şekil 5.17: Sentezlenen M4 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.	84
Şekil 5.18: Sentezlenen M4 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 5.19: Sentezlenen M4 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.....	86
Şekil 5.20: M4'ün DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	87
Şekil 5.21: M4'ün DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	88
Şekil 5.22: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ (μS cm ⁻¹) 'e karşı [Na ⁺] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	89
Şekil 5.23: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ (μS cm ⁻¹) 'e karşı [K ⁺] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	89
Şekil 5.24: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl ₂ ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ (μS cm ⁻¹) 'e karşı [Mg ²⁺] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	90
Şekil 5.25: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ (μS cm ⁻¹) 'e karşı [Na ⁺] (mol L ⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	90
Şekil 5.26: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl ₂ ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen	

iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	91
Şekil 5.27: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO_4 ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Fe}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	91
Şekil 5.28: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO_3 ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ag}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	92
Şekil 5.29: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl_2 ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Co}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	92
Şekil 5.30: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	93
Şekil 5.31: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	93
Şekil 5.32: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl_2 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Mg}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	94
Şekil 5.33: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CaCl_2 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ca}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	94
Şekil 5.34: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl_2 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	95
Şekil 5.35: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO_4 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Fe}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	95
Şekil 5.36: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO_3 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ag}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	96
Şekil 5.37: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl_2 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Co}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	96
Şekil 5.38: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	97

Şekil 5.39: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	97
Şekil 5.40: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl_2 ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Mg}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	98
Şekil 5.41: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CaCl_2 ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ca}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	98
Şekil 5.42: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl_2 ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	99
Şekil 5.43: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO_4 ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Fe}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	99
Şekil 5.44: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO_3 ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ag}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	100
Şekil 5.45: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl_2 ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Co}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	100
Şekil 5.46: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	101
Şekil 5.47: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	101
Şekil 5.48: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl_2 ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Mg}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	102
Şekil 5.49: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CaCl_2 ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ca}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	102
Şekil 5.50: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl_2 ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	103
Şekil 5.51: Job's Plot değişim yöntemi ile 25 ⁰ C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO_4 ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen	

iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Fe}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	103
Şekil 5.52: Job's Plot değişim yöntemi ile 25^0C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO_3 ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ag}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	104
Şekil 5.53: Job's Plot değişim yöntemi ile 25^0C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl_2 ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Co}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.	104



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: 25 °C’de H ₂ O içinde metal iyonu ile 18C6 kompleksinin oluşumu için log K, ΔH ve TΔS değerleri.	45
Tablo 3.2: Job’s Plot yöntemi ile metal ve ligant çözeltilerinin hazırlanması.	49
Tablo 4.1: Taç eterlerin sentezinde ve saflaştırılmasında kullanılan kimyasallar.	55
Tablo 4.2: Taç eterlerin kondüktometrik kompleksleşme çalışmalarında kullanılan tuzlar.....	55
Tablo 4.3: Kompleksleşme oranının belirlenmesi amacıyla hazırlanan çözeltiler.	56
Tablo 4.4: 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol taç eterlerin sentezlenmesinde kullanılan cihazlar	57
Tablo 4.5: Kondüktometri çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g).....	58
Tablo 4.6: Kondüktometri çalışmalarında kullanılacak taç eterleri içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g).....	58
Tablo 5.1: Sentezlenen M1, M2, M3 ve M4 kodlu bileşiklerin açık yapıları.	67

SEMBOL LİSTESİ

C_M	: Toplam katyon derişimi
C_L	: Toplam ligand(taç eter) derişimi
C_A	: Toplam anyon derişimi
$[M^{m+}]$	: Serbest katyon derişimi (kompleksleşmemiş)
$[M_aL_b^{m+}]$	: Kompleksleşmiş katyon derişimi (kompleks derişimi)
$[L]$	: Serbest ligand derişimi (taç eter)
$[A^{n-}]$	: Serbest anyon derişimi
α	: Serbest katyonların kesri
η	: kompleksleşmiş katyon kesri
K_e	: kompleks teşekkül sabiti
K	: Gözlenen iletkenlik
K_{MAm}	: Elektrolit iletkenliği
K_{MaLbAm}	: Ligand – Elektrolit kompleksi iletkenliği
$\square_{MAm}$	: Elektrolit iletkenliği
$\square_{MaLbAm}$	: Ligand – Elektrolit kompleksi molar iletkenliği
$\square$	: Molar iletkenlik
ΔG	: Gibbs serbest entalpisi (cal mol ⁻¹)
R	: İdeal gaz sabiti (1.987 cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	: Sıcaklık (298 K)
L	: Ligand
$DIEG$	: Dietilen glikol diklorür
$TRIEG$	: Trietilen glikol diklorür
$TETEG$	: Tetraetilen glikol diklorür
ACN	: Asetonitril
$FT-IR$	: Fourirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
$LC-MS$	: Sıvı Kromotografi-Kütle Spektrometresi
^1H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}C-NMR$	: C13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
δ	: Kimyasal kayma
pm	: Pikometre
MHz	: Megahertz (saniye başına bir milyon devir)

ÖNSÖZ

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

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

Çalışmalarında teknik bilgi ve becerilerinden yararlandığım manevi abim Öğretim Görevlisi Ümit ÇALIŞIR'a, yardımlarından dolayı teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen değerli kuzenim Mehmet Akif KÜÇÜK ve eşi Ayşe ŞAHAN KÜÇÜK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini daima hissettiğim bu günlere gelmemde ve bu başarıları elde etmemde her zaman yanımda olan değerli ailem babam Muzaffer CANBOLAT ve annem Meryem CANBOLAT'a sonsuz teşekkür ederim.

Benim canım, her zaman yanımda olan erkek kardeşim Yavuz Selim CANBOLAT'a canı gönülden teşekkür ederim.

Eğitim-öğretim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm kıymetli öğretmenlerime, lisans ve yüksek lisans dönemi boyunca bilgilerinden yararlandığım değerli Siirt Üniversitesi Eğitim fakültesi ve Balıkesir Üniversitesi FEF-Öğretim üyelerine, saygıdeğer büyüklerime ve arkadaşlarıma minnetlerimi sunmayı borç bilirim...

1. GİRİŞ

1.1 Taç Eterlerin Tarihçesi

Sentetik makrohalkalı taç eter bileşikleri 75 yılı aşkın bir süredir bilinmesine rağmen, bu kapsamdaki araştırmaların sıklaşması 1960 'lı yıllardan sonra fark edilmektedir.

Taç eterler, ilk defa 1967 senesinde C. J. Pedersen tarafından sentezlenmiştir. Yeni bir çalışma dalının meydana gelmesine sebep olmuştur.

Pedersen, 1967 senesinde altmışa yakın yeni halkalı eterlerin sentezlerini yapmıştır. Bunların kimyasal özelliklerini irdelemiş, alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı gösterdiği karakteristik seçiciliklerini belirlemiştir. Pedersen, yaptığı bu sentez çalışmaları ile 1987’de Nobel kimya ödülünü almaya hak kazanmıştır.

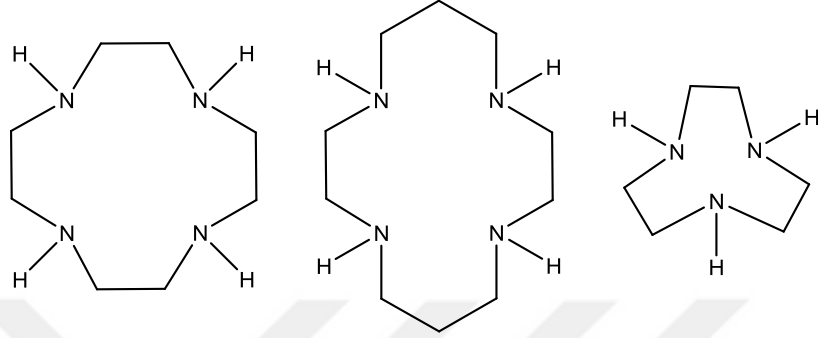
Taç eter, etilen glikol bileşiklerinin halkalaşması sonucu meydana gelen sistemdir. 3’ten 20’ye kadar heteroatomun, etilen veya propilen köprüleri ile birleşerek oluşturdukları ve bir veya birden fazla O, N, S, P gibi donör atomlarını barındıran halkalı sistemlere, “makrohalkalı bileşikler” adı verilmektedir. Görüntüleri taç yapısına benzediğinden dolayı İngilizce taç manasına gelen “crown” olarak isimlendirilmiş olup bu halkalı bileşikler, yapısal olarak irdelendiğinde pozitif yüklü katyonları birleştirebilen hidrofilik bir boşluk ile dış kısmı hidrofobik özellik gösteren esnek bir yapıdan meydana gelmektedir.

1.2 Taç Eterler ve Çeşitleri

Taç eterler yapısında barındırdıkları oksijen, kükürt, azot atomları ve benzen halkaları sebebiyle; okso, azo, okso-azo, tiya-okso, benzo, tiyaoksobenzo taç eterler olarak türlerine ayrılır.

1.2.1 Aza Taç Eterler

Halkalı aminler ilk defa 1937 Alphen tarafından hazırlanmıştır ve dibenzoaza-taç eter ilk olarak Krassing ve Greber tarafından 1953-1956'da rapor edilmiştir (Şekil 1.1) [1].



Şekil 1.1: Bazı siklik aminler.

Eter oksijenlerinden biri veya birkaçının yerine azot atomu gelerek meydana getirilmiş taç eterler aza-taç olarak adlandırılır. Genellikle en az 9 üyesi olan ve 3 ya da daha fazla heteroatom ile en az 1 tane azot atomu bulunduran makrosiklik bileşiklere göz atacağız. Heteroatom barındıran makrosiklik ligandlar anyonlar, kationlar ve nötral moleküller için önemli kompleks ajanlardır. Azot atomu geçiş-metal iyonlarıyla oksijene nazaran kompleksleşmek için daha güçlü bir ilgi duyar. Azotun elektronegativitesi oksijene göre daha azdır, bu yüzden elektronlarını geçiş metalleri ile güçlü kompleks oluşturmaya meyillidir. Azo-taçlar alkali ve toprak alkali iyonlarıyla güçlü kompleks oluşturan tüm oksijenli taç eterlerle, ağır metallerle kompleks oluşturan bütün peraza-taç eterlerle arasında kompleksleşme özelliğine sahiptir. Bu karışık özellikleri azo-taç eterlerin çok fazla yerde irdelenmesine sebep olmuştur. Azo-taç eterlerin tanınması işleminde, sentetik reseptörler olarak önemli bir kullanıma sahiptirler. Amonyum tuzlarında geçiş metal iyonları gibi aza-taç eterlere oksijenli taç bileşiklerinden daha çok kompleksleşmeye girmeye meyillidirler. Hatta aza-taç eterler, azotlu lariat eterler ve halkada azot içeren diğer makro halkalıların sentezinde önemli ara maddelerdir. Azot bulunduran makrosiklikler ilk olarak aşağı yukarı 120 sene evvel Baeyer tarafından hazırlandı (1886). İlk hazırlanan bileşik tetraazoquaterenendi. Hinsberg ve Kessler benzer azot içeren

makrosiklikleri hazırladılar ve halkalı aminler ilk kez Alphen tarafından sunuldu (1937).

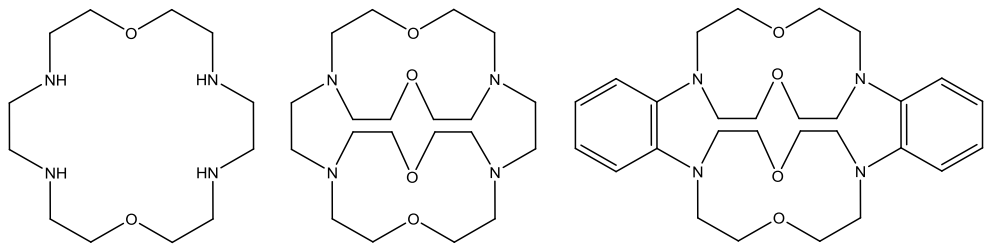
1.2.1.1 Aza-Taç Eterlerin Özellikleri

Azataç eterler, azotlu lariat eterleri ve halkada azot içeren diğer makro halkalıların sentezinde önemli ara maddeleridir. Katalizör olarak, nükleofilik yerdeğiştirme ve oksidasyon reaksiyonlarında alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı hassas olan homojenik reaktiflerinin tertiplenmesinde de önemlidirler. Belirli azataç eterler, silikajel veya başka inert polimerik taşıyıcılara kovalent bağla birleşebilirler. Azataç eter bağlı silikajellerin spesifik metal iyonlarının metal iyon karışımlarından seçimli ayrılmasında kullanımları vardır.

1.3 Aza Okso Taç Eterler

Taç eter halkasındaki oksijen atomlarının birinin ve ya birkaç tanesinin azot atomuyla yer değiştirdiği taç eter bileşikler aza okso taç eterler ismini alırlar. Aza taç eterlerden perazotaç eterler Pederson'un okso taç eterlerinden evvel sentezlenmişlerdir [2].

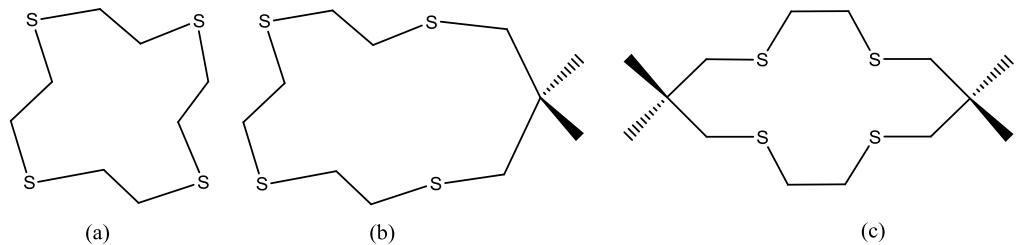
Taç eter halkasında azot atomlarının sayısının artması ile taç eterin geçiş metallerine olan ilişkisi artmaktadır (Şekil 1.2) [3].



Şekil 1.2: Bazı azaoksotaç eterler [4]

1.4 Tiya Taç Eterler

Tiya taç eterlerin tarihi 1886'da Mansfeld'in, 1,4,7-tritiosiklononan'ın (9S3) sentezini sunması ile başlamaktadır. Bu vakte kadar sikloheptilamin, sikloheptanon dışında altı atomdan daha fazla halkalı moleküllerden haberdar değildi. Altı üyeli halkadan daha büyük bileşiklerin sentezinde ilk adım ise Mansfeld'in, 1,2-dibrometan ve sodyum sülfürün reaksiyonu sonunda 9S3 ürünü izole etmesidir. Benzer metottan faydalanılarak 12S3, 1,3-dibromopropan'dan sentezlemiştir. 1920 senesinde Ray, 9S3'ün ilk modelleri sunuldu ve 1,2-dibrometan, potasyum hidrojen sülfürün reaksiyonu ile etanditiyolü sentezleyerek, 9S3'ü saptamışlardır. Fakat, Mansfeld ile Ray tarafından bulunan kimyasal ürün 9S3 değil, p-ditiyan (6S2) olduğunu Bennett molekül ağırlığı tayini ile belgelenmiştir. Bununla birlikte, Meadow, Reid ile birlikte ise sadece kükürt atomlarını bulunduran halkalı polieter bileşiklerini izole etmiştir. Bu araştırma, 1,2-dibrometan ve etanditiyolatın birlikte reaksiyonu sonrasında, açık zincirli politiya eterler ile farklı halka boyutlarındaki halkalı politiya taç eter bileşiklerini bulunduran reaksiyon karışımıdır. Bu karışımları karakterize ederek 1,4,7,10,13,16-hekzatiyosiklooktadekanı (18S6), %1,7 verimle sentezlemiştir. 1969'da Rosen ile Busch, 14S4'ü, %7,5 gibi bir verim ile oluşturmuş ve tetradentat ligandın nikel (II) kompleksini sentezlemiştir. Ancak tiya taç eterlerle alakalı araştırmalara seyrek rastlandığından dolayı bu ürünlerin meydana getirilmesinde verimlerin fazlalaştırılması için henüz sentetik bir yol tam olarak bulunamamıştı. 1969'da Black ile McLean, 18S6'nın sentez araştırmalarını güncelledi. Aynı reaksiyonu Meadow ile Reid, EtOH içerisinde yüksek seyreltme şartları altında 18S6'yı, %31 verim ile gerçekleştirdi. Ancak bu verim diğer bilim adamları tarafından geliştirilememiştir.



Şekil 1.3: [14]S₄ makrosikliği için gem. dimetil etkisi (a– b) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri dış tarafta, (c) S atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri iç tarafta

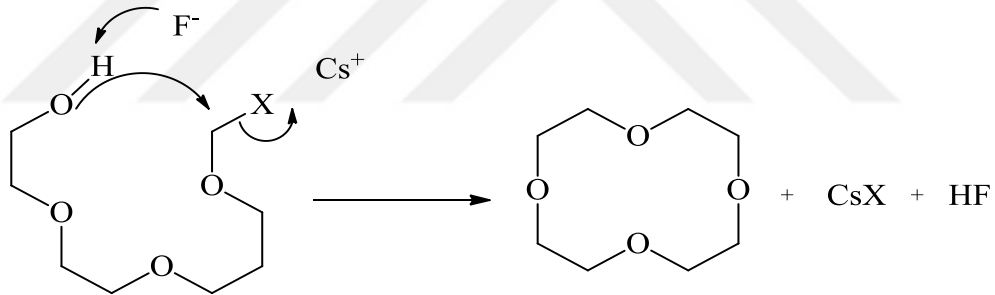
1.4.1 Tiya Taç Eterlerin Sentezinde Genel Metotlar

1.4.1.1 Sezyum Karbonat / DMF Metodu

1980’de Ochrymowycz’in yöntemi, Buter ile Kellogg tarafından çözücü olarak dimetilformamit (DMF) ile sodyum tiyolat yerine sezyum karbonat kullanılarak üst seviyeye ulaştırılmıştır [4,5]. Bu yöntemle, DMF’de çözünmüş dihalojenür ile ditiyolün eşit derişimlerindeki karışımı yine DMF’de çözünmüş Cs_2CO_3 ’a damla damla eklenmesiyle oluşur. Sezyum tuzları genellikle dipolar aprotik dimetilformamit ve benzeri çözücü içerisinde çözünmektedir. Sezyum karboksilatlar tiya fenolatlar, tiyalatlar ile amitler, $\text{S}_{\text{N}}2$ nükleofilik reaksiyonuna nazaran halojenürler, mesilatlar ile tosilatlar tarafınca yer değıştirme reaksiyonu gösterirler. 20-30 üyeli makrohalkalı bileşiklerde özellikle polietilen glikollerin halkalaşma reaksiyonları ile sezyum florür varlığında iyi verimle oluşturulur [6]. Metal iyonu kullanılmadığında bir çok reaksiyon istenilen yönde gerçekleşmez, polimer ürün oluşur. Bunun sebebi aktif grupların metal iyonu zorlamasıyla karşılaşmadıklarından birbirine doğru hareketlenmeyi istememeleridir. Reaksiyonlarda hangi metal iyonunun tercih edileceğı ise beklenen ürüne, halka büyüklüğüne, sertlik-yumuşaklık parametreleri ve benzeri farklı faktörlerle ilişkilidir. Küçük çaplı bir metal iyonuyla küçük kaviteye sahip bir halka meydana getirilirken, çok daha büyük bir metal iyonuyla büyük bir makrohalkanın meydana getirilmesi mümkündür [7]. DMF çözücüsü bünyesinde Cs_2CO_3 , ditiyolün protonlarını koparır, sezyum ditiyolat elde edilir. Bu ditiyolat, tiya taç eter meydana getirmek için dibromür ile reaksiyon verir. Bu yöntemle, aşırı seyreltik şartlar altında makrohalkalaşma reaksiyonları gerçekleştirilebilir ve az da olsa yüksek verimde ürün oluşması sezyum etkisi ile bağdaştırılmaktadır. Cs_2CO_3 /DMF yöntemi, tiya taç eter sentezinde evrensel bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu yöntemle, tiya taç eterler ile karışık okso tiya taç eterler yüksek verimle (genel olarak %70-90) oluşturulmuştur. 18S6 ise, %76 verimle rapor edilmiştir [8,9].

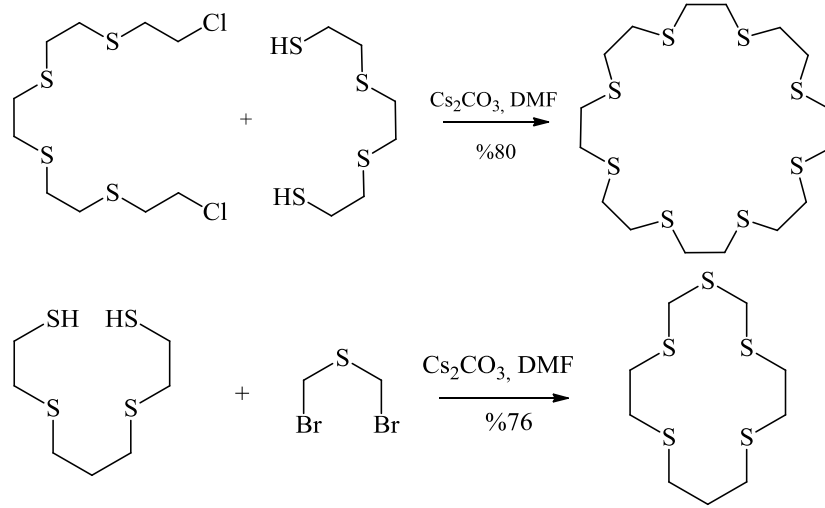
1.4.1.2 Sezyum Etkisi

Organik zayıf asitlerin sezyum tuzları, sübstitüsyon reaksiyonlarında güçlü nükleofiller olarak bilinir. Molekül içi sübstitüsyon reaksiyonlarında yüksek verimler sezyum karbonat ile meydana getirilebilir. Alkali metal iyonları, Williamson benzeri makrohalkalı bileşik olan oksotaç eterlerin meydana gelmesini basitleştirir. Bu üst düzey tesir “templet etkisi” diye adlandırılır ve bu tesir taç eterin metal iyonu ile kompleksleşmesinden kaynaklanır. Makrohalkalı reaksiyonlarda, taç eterin tekli bağların etrafında internal döngüden kaynaklı konformasyonel entropi kaybı, Gibbs enerji aktivasyonuna fazlaca etki eder [10]. Farklı alkali metal karbonat tuzları, halkalaşma reaksiyonlarında baz olarak kullanıldığı vakit ürünün verimi $\text{LiCO}_3 < \text{NaCO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{Rb}_2\text{CO}_3 < \text{Cs}_2\text{CO}_3$ şeklinde çoğalmaktadır [5,8,9]. Aynı zamanda taç eter kavitesine tam olarak uyum sağlayan metal iyonu kullanıldığı zaman halkalaşma hızı en üst seviyede olur.



Şekil 1.4: 18C6'nın sentezinin sezyum etkisi ile sentezi [31].

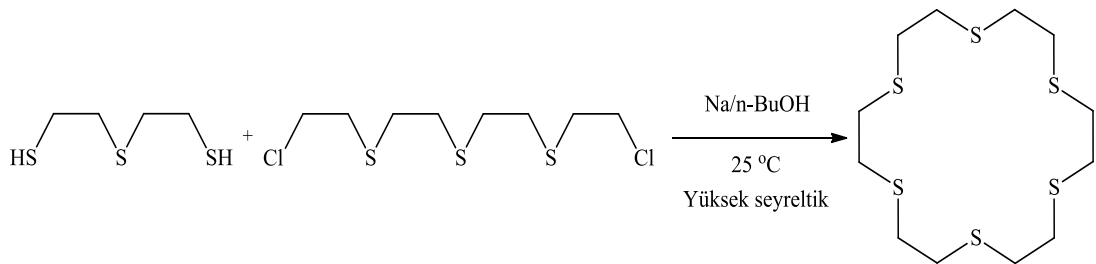
Bununla birlikte sezyum yöntemi kullanılarak farklı sayıda kükürt atomu bulunduran makrohalkalı bileşikler elde edilmiştir [11].



Şekil 1.5: Templet etkisi ile sentezlenen tiyataç eterler.

1.4.1.3 Sodyum/n-Bütanol Metodu

Taç eterlerin sentezinde karşı karşıya gelinen genel bir sıkıntı ise halka kapanması reaksiyonudur. Makrohalkalı taç eterlerin elde edilmesinde beklenmeyen entropi tesirlerini azaltmak için güncel yöntemler aramak mecburiyetindeydi. Oksotiyataç eterler, Pedersen ile Bradshaw birlikte sentezlendikten sonra Ochrymowycz ile grubu, yalnızca kükürt heteroatomları bulunduran tiyataç eterlerin sentezi üzerinde programlı olarak çalışan ilk araştırma grubudur [4,12,13] ve oda sıcaklığında n-bütanol içerisinde kükürtlü diklorürün, ditiyolün disodyum tuzunun yüksek seyreltik çözeltisine damla damla damlatılması ile %13 gibi bir verimle 18S6'yı elde etmişlerdir.



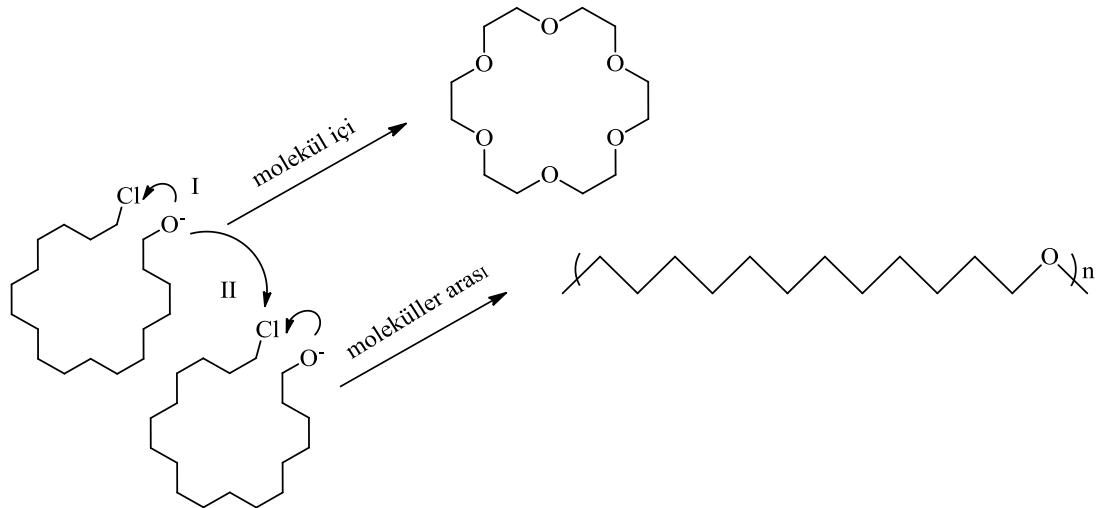
Şekil 1.6: Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18S6.

Bu reaksiyonun ilk adımında S_N2 reaksiyonu oluşturulurken bir ara ürün meydana gelir. Bu ara ürün, halkalı örgü ile intramoleküler veya lineer örgü ile intermoleküler reaksiyon meydana getirilir. Reaksiyon yüksek seyreltik koşullar altında gerçekleştirildiği zaman halkalı ürünler yüksek verimle oluşacaktır.

Hayvalı Z. tarafından yapılan bir çalışmada, n-BuOH tesiriyle bazik ortamda 1,2-dihidroksibenzen ile tetraetilen glikol diklorürün halkalaşma reaksiyonu ile benzo-18-taç-6 elde edilmiştir [14].

1.4.1.4 Tiya Taç Eter Sentezlerinde Templet Etki

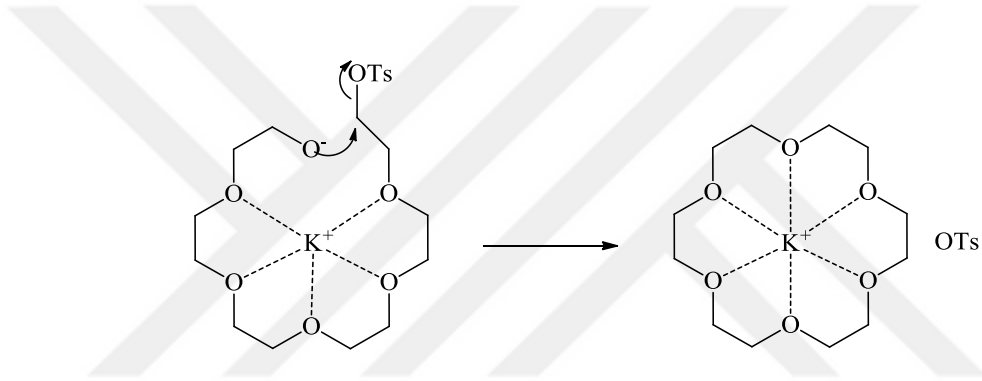
Makrohalka oluşturulmasında rol oynayan gruplar nükleofilik ve elektrofilik bir bileşenden oluşabilir. Aynı molekül üzerinde nükleofilik olan tarafın, elektrofilik olan ucu görmesi ile makrohalka oluşumu gerçekleşebilir veya ikinci bir varsayım olarak da bir molekülün nükleofilik olan bir kısmı, diğer molekülün elektrofilik olan ucuna ulaşabilir. Bu halde ise makrohalka oluşumu yerine oligomer ya da polimer oluşabilir.



Şekil 1.7: Templet etki prensibi.

Makrohalka oluşum reaksiyonlarında polimerleşmeyi önlemek amacıyla en çok uygulanan metotlardan biri yüksek seyreltik ortamda araştırma yapmaktır (High

Dilution). Bu durumda bir molekülün başka bir molekülü bulması engellenilerek polimer oluşumu önlenir. Diğer metot ise metal iyonlarından faydanılmasıdır. Bu halde makrohalkayı oluşturacak materyal üzerindeki elektronegatif atomlar ve pozitif iyonlar arasında polar bir etkileşim gerçekleşecek ve elektronegatif atomlar katyon çevresinde salyotize olacaklardır. Bunun akabinde makrohalka oluşumu için grupların birbirini bulması daha kolay olacaktır. Makrohalkalı eterlerin sentezinde alkali metal iyonların templet etkisinin gözlemlendiği ispatlanmıştır. 18C6'nın sentezinde ortamda bulunan K^+ iyonunun varlığı halkalaşma sentezini kolaylaştırmakla birlikte verimi de arttırmaktadır. Bu ürünün meydana gelim reaksiyonu büyük bir ihtimalle aşağıda gösterilen basamakları takip eder.



Şekil 1.8: 18-taç-6 sentezinde K^+ iyonunun templet etkisi.

Tosil grupları, bulunduğu karbon atomunu kısmen pozitifleştirmekte ve öteki molekülün negatif yüklü oksijen atomu ile bağlanmaktadır. Eğer ortamda K^+ iyonu bulunmasaydı tosilat grupları alakalı etilen glikol zincirine bağlanarak polimerik yeni ürün oluşturacaktı. Şekil 1.8'deki örnekte ideal templet metal ilişkisi oluşması için halkalı ürünün boşluğunu en ideal iyon olarak uygun çapta katyonlar kullanılması reaksiyonun gerçekleşmesi açısından önem teşkil etmektedir. Halka büyüklüğünün bilinmesinde dikkat edilmesi gereken faktörlerden birisi de kullanmak için seçilen iyonun çapıdır. Uygun olan iyon, halka çapının orantılı olduğu, araştırmalarla yüksek verimle elde edilmiştir. 15 üyeli halka için (15-taç-5 veya benzo-15-taç-5) iyon çapı büyük olan Na^+ iyonu tercih edilirken, 12 üyeli halka için (12-taç-4) iyon çapı daha küçük olan Li^+ iyonu tercih edilir. 12-14 üyeli halka için Na^+ iyonu tercih edilir. Templet reaksiyonlarının da belirli avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır.

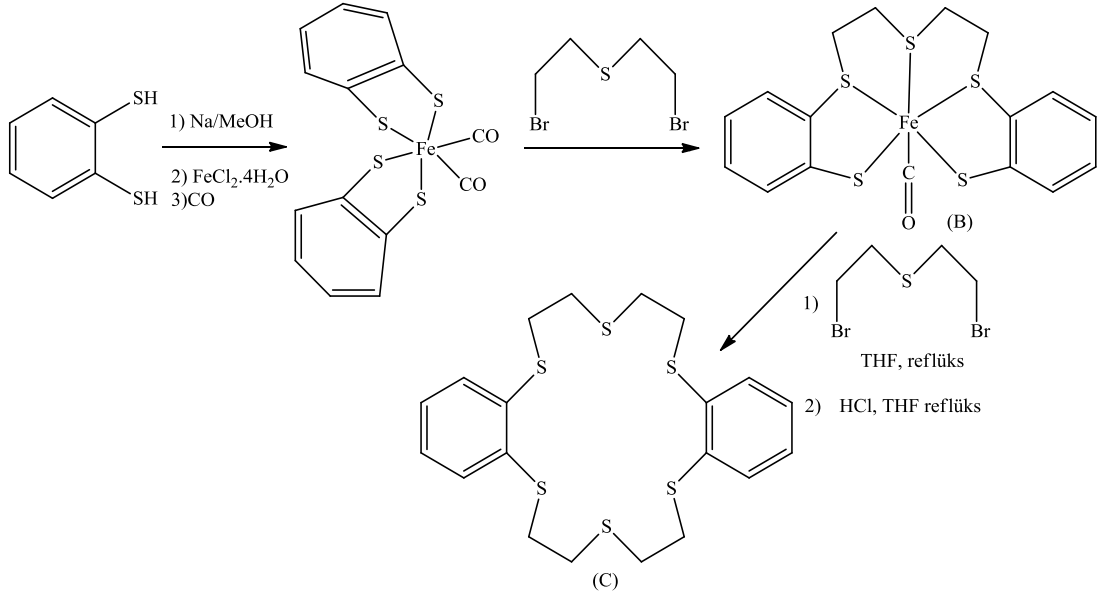
Templet Etkinin Avantajları şunlardır:

- Makrohalkalı ligandların metal komplekslerinin direk olarak reaksiyonun bulunduğu ortamda elde edilmiş olmasıdır. Templet etki olmadan gerçekleşme ihtimali olmayan bir çok reaksiyon templet etki ile mümkün kılınmaktadır.
- Seyreltik çalışma mecburiyeti ortadan kalkmaktadır. Verimler genelde çok yüksek gerçekleşmektedir.
- Elde edilecek olan makrohalka üzerinde sterik ve konformasyonel açıdan arzu edilen kontrol yapılabilmektedir.

Templet Etkinin Dezavantajları ise şunlardır:

- Tüm metal iyonlarında templet etki görünmesi beklemek her zaman olumlu sonuç vermez. Bundan dolayı, arzu edilen bir reaksiyon için uygun bir metal iyonunun bulunması her zaman mümkün olmayabilir.
- Bazı hallerde metal kompleksi halinde oluşan ürünü, metalsiz makrohalkalı duruma dönüştürmek mümkün olmayabilir. Bundan dolayı sıyırma katyona uygun anyonlar temin edilirse sıyırma yöntemleri uygulanabilir. Örneğin; K^+ yüklü katyonu ortamdaki ^-CN anyonu tercih edilebilir.
- Templet reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan ürün arzu edilen halka büyüklüğünün dışına gidebilmekte veya oligomerleşmeler gibi arzu edilmeyen neticeler doğurabilmektedir [15,16].

Selmann ile Frank; Fe (II) metal katyonunun templet etkisi yöntemi ile halkalaşma reaksiyonlarını yayınladılar. Bu reaksiyon, 1,2-dimerkaptobenzen, bis(β -bromo-etil)sülfür arasında ortaya çıkan [2+2] halkalaşma ile neticelenmiştir [17]. Şekil 1.23'de bulunan reaksiyonda birinci adımda 1,2-dimerkaptobenzeni, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ve CO ile kompleksleştirilerek eş değer oranda bis-(beta-bromoetil) sülfürle alkillenme sonucu, B molekülü izole edilmiş ve bu molekül hidroliz edildikten sonra C molekülü %35 gibi bir verimle oluşturulmuştur.



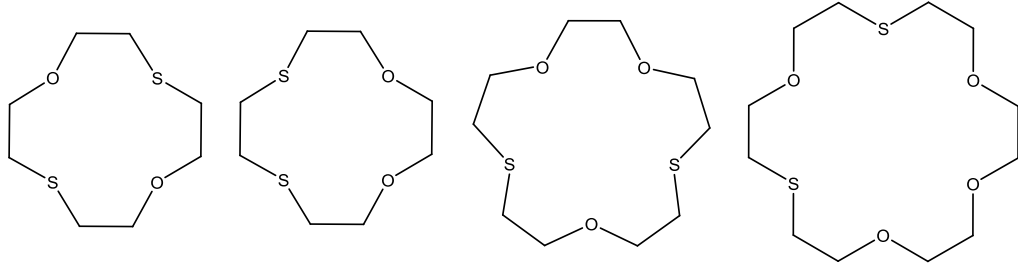
Şekil 1.9: 1,2-dimerkaptobenzen'in reaksiyonundan elde edilen DB18C6S.

1.4.1.5 Aşırı Seyreltme Yöntemi (High Dilution)

Makrohalkalı çalışmalarda polimerik ürün meydana gelmemesi için reaktiflerin seyreltik ortamda, damla damla ve mümkün olduğunca dengeli bir hızla ilave edilmelidir. Bu metodun en büyük dezavantajı, çok fazla çözücü ile yapılması ve destillenmesinde karşılaştırmaya çıkan problemlerdir. Seyreltik çalışma metodunun sebep olduğu dezavantajlar yeni metodların geliştirilmesini şart kılmıştır. Bundan dolayı polimer bir madde üzerinde birbirlerinden yeteri kadar uzakta iki fonksiyonel grup oluşturulmasıyla yerel bir seyreltiklik oluşturulduğu için polimerleşmeye gitmeksizin reaksiyonun yürütülmesidir. Oluşturulan makrohalkalar polimer zincirinden değişik hidroliz reaksiyonlarıyla uzaklaştırılabilir. Bu ligandların sentezinde elde edilen polimerleşmeyi engellemek için arzu edilen ürünü verecek olan bileşikler, seyreltik bir ortamda ağır ağır ve sabit bir hızla reaksiyona katılır.

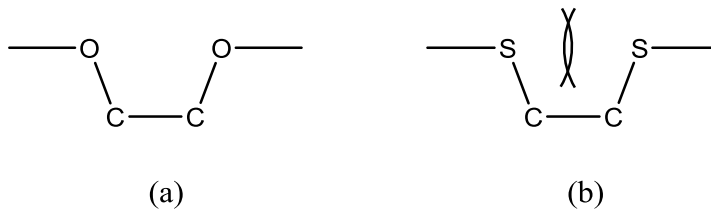
1.5 Tiya Okso Taç Eterler

Tiya okso taç eterler, taç eter halkası üzerindeki oksijenlerden biri ya da bir kaçının kükürt atomu ile yer değiştirmesi ile meydana gelmektedir (Şekil 1.10) [18].



Şekil 1.10: Bazı tiya taç eterler.

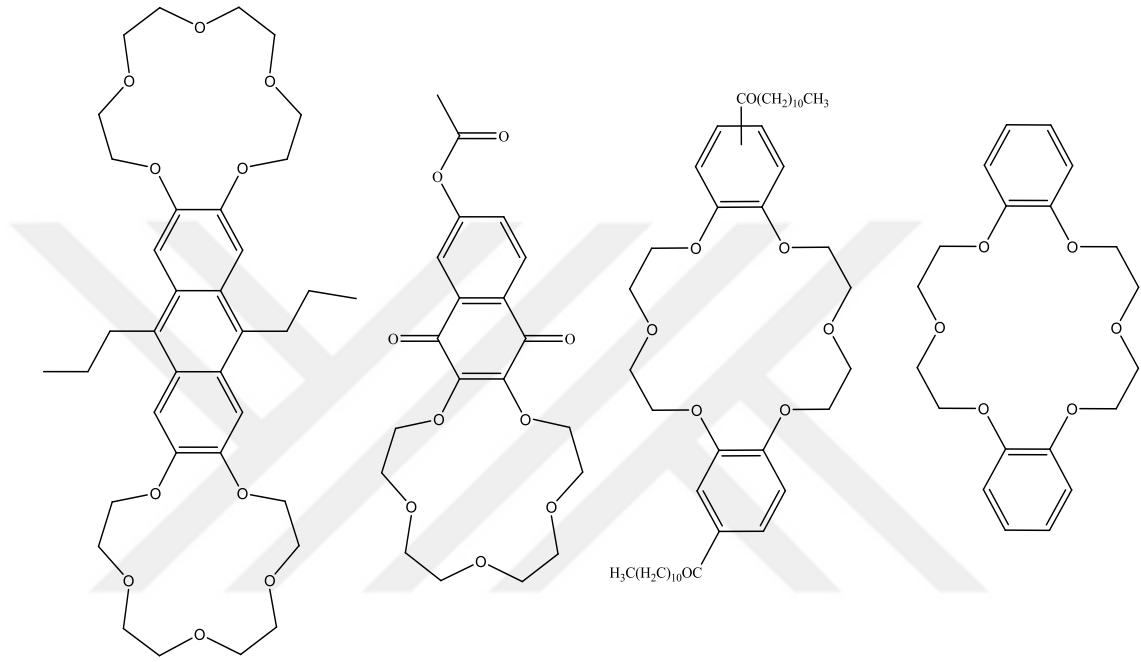
Tiya taç eterlerde makrosiklik etkisi, karşılık gelen okso ile azo taçlardan belirginliği daha azdır. Buda $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ birimlerinin konformasyonlarından kaynaklanmaktadır. $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ birimleri, kükürt-karbon bağının çok uzun olması, kükürt atomları arasındaki birbirini iten ortaklaşmamış elektron çiftlerinin dağınık yerleşmesi sebebiyle serbest ligant halinde iken anti-konformasyonu tercih etmektedir (Şekil 1.11). Kükürt ortaklaşmamış elektron çiftleri halkanın dış kısmında olmaya yatkındır. Bu, metal bağlama anında önemli miktarda enerji bakımından olumsuz olan konformasyonun tekrar düzenlenmesi gerekir [19]. Halkada bir trimetilen birimine benzer büyük bir grup ile Thorpe-Ingold etkisi (gem. dimetil etkisi) oluşturulup kükürt ortaklaşmamış elektron çiftleri uyumlu hale getirilebilir (Şekil 1.11) [20].



Şekil 1.11: 1-4 etkileşimleri (a) Zayıf kararlılık, (b) Kararsız.

1.6 Benzo Taç Eterler

Benzen halkası bulunduran taç eterlerin sentezleri 1970'li yıllara, Pedersen'in çalışmalarına bağlanmaktadır. Pedersen dibenzo taç eterlerle yaptığı araştırmalar ile ün kazanmıştır. Şekil 1.12'de geçmişten günümüze sentezlenen benzo okso taç eterlerden birkaç tanesi görülmektedir [21-22].



Şekil 1.12: Sentezlenen bazı benzo okso taç eterler.

C. J. Pedersen, 1960 yıllarında benzo taç eterlerin sentezini bir takım alkali tuzlar varlığında yüksek verimle sentezlemeyi gerçekleştirmiştir [23]. Bu araştırma çok büyük ses getirmiş ve ivedi bir şekilde bazı bilim adamlarını bu dala yönlendirmiştir.

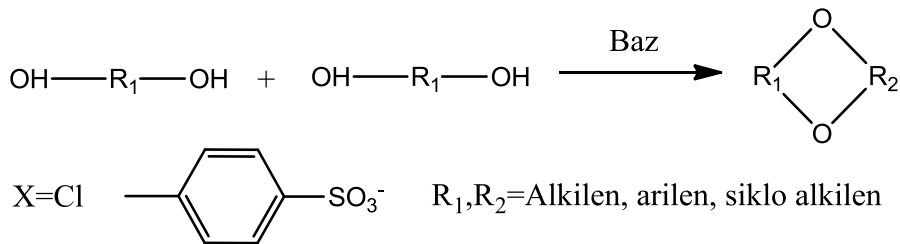
1978'de Bradshaw ile Thompson [24], 1996'da Tsukube ile arkadaşları [25], 1998'de Corsaro ile Pistara [26], 2001'de Zhao ile Hong [27], 2001'de Mcphee ile Kervin [28] gibi birçok bilimadamı benzotaç eter kimyası alanında çalışmalara başlamıştır. Sonraki zamanlarda benzo taç eterlerin alkali ve toprak alkali metallere olan ilgisi taçların faz katalizörü olarak kullanımının önemini gün yüzüne çıkartmıştır.

1.7 Benzo Okso Tiya Taç Eterler

Pedersen sayesinde isim yapmış olan benzo taçların kükürt bulunduran üyelerinin sentezleri yine 1970-1980 yıllarında meydana gelmeye başlamıştır. 1972-1973 yıllarında Tanaka ile arkadaşları [29-30], 1981'de Buter ile Kellog [31] tarafından başlatılan benzo tiya taç eterlerin sentezi 1990 yıllarında oldukça rağbet görmüştür. Bu yükselişin benzen halkasının ve kükürt donör atomlarının tamamen birbirinden bağımsız özelliklerde olması ve bu özelliklerin tamamıyla farklı metal katyonlarına olan ilgisiyle bağdaşmaktadır bu grupların birlikte bulunduğu bileşiklerin ehemmiyeti fazlasıyla ilgi çekicidir [16].

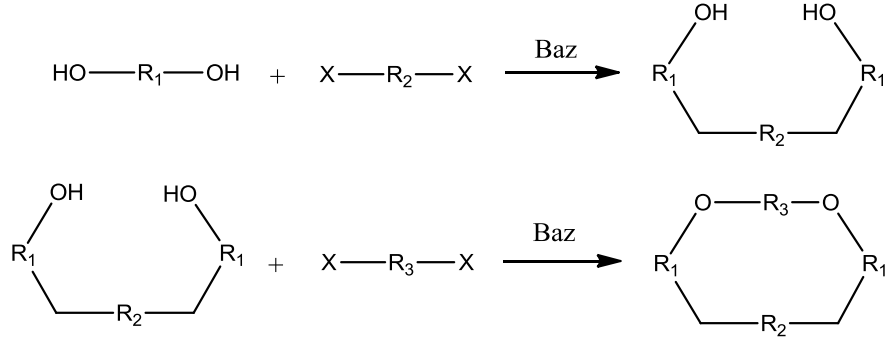
1.8 Okso Tiya Taç Eter Türevlerinin Sentezi

Williamson eter sentezi, taç eter ve türevlerinin sentezlenmesinde önemli bir yöntemdir. Bu yönteme göz atıldığında, uç kısımlarında halojen (Cl, Br, I) veya tosilat (Tos.) gibi zorlanmadan ayrılabilen grupları bulunduran bileşikler ile elverişli diollerin nükleofilik reaksiyonu sonucu makrohalkalı taç eter bileşiklerinin meydana getirilmesi şeklindedir.



Şekil 1.13: Williamson eter sentezinin genel gösterimi.

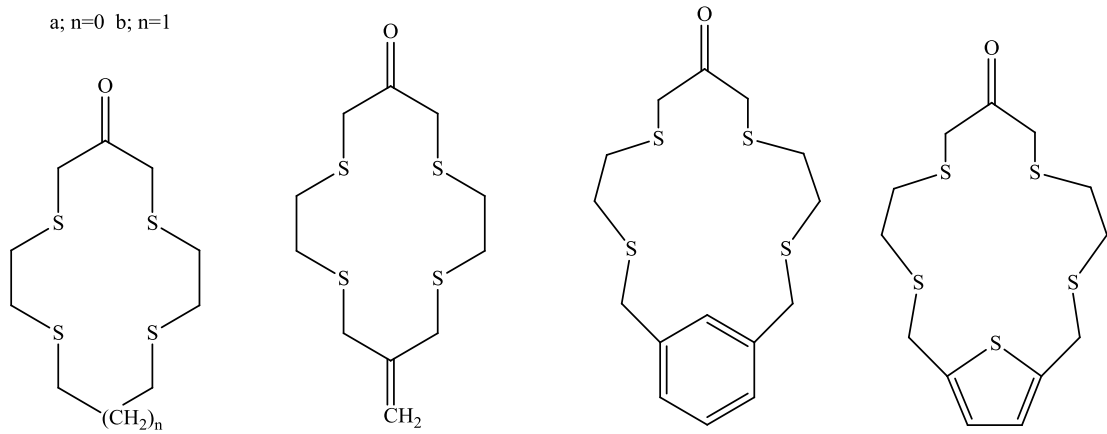
Bu çeşit reaksiyonlar bazik şartlarda gerçekleştirilmekte ve çoğunlukla baz olarak alkali hidroksit yahut karbonat, sezyum florür, sezyum karbonat, potasyum ter-bütoksit yahut sodyum hidrür tercih edilir. Çözücü olarakta çoğunlukla: n-bütanol, ter-bütanol, tetrahydrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO) veya dimetilformamit (DMF) tercih edilir. Halka oluşumuda bir veya birkaç adımda gerçekleştirilir:



Şekil 1.14: Birkaç basamakta gerçekleşen eter halkalanması.

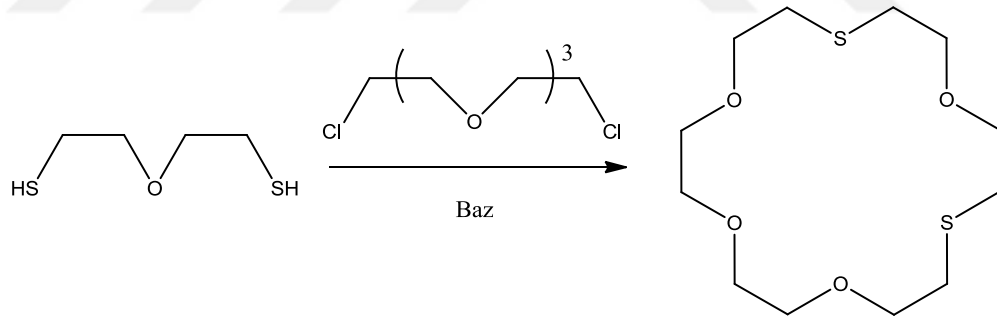
Williamson eter sentezi, alifatik ve aromatik taç eterlerin sentezi içinde tercih edilmektedir. Benzer yöntem ile kükürt atomu bulunduran taç eterler, tiyol gruplarının nükleofilik süstitüsüyonu ile oluşturulabilmektedir [32]. Makrohalka bünyesinde donör atomu olarak oksijen bulunduran polieteler, katyonlarla oluşturduğu seçici komplekslerden ötürü çözeltilerden alkali metal iyonlarını izole etmek için tercih edilmiştir [33,34]. Kükürt ile azot gibi donör atomları bulunduran bileşikler ağır geçiş metallerine yüksek afinite göstermektedir. Bu sebeple bu bileşiklerin metallere olan istekleri; halka boyutu, donör atomları miktarı ve türü ile zorlanmadan değiştirilebilmektedir. O, N, S donör heteroatomları bulunduran taç eterler, yumuşak metal katyonları için seçici ekstraktant ve bazı enzimlerin aktivitesi için bir model olarak tercih edilmiştir [35-36]. Bu tür halkalaşma reaksiyonları, polieteler bileşikler ve alkali metal iyonlarının kuvvetli templet tesiri ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Kükürt bulunduran makrohalkalıların sentezlerinde templet tesiri olmadığından dolayı bunların sentezinde daha düşük oranda başarı sağlanmıştır. Bunun nedeni, kükürt atomlarının oksijen atomlarına nazaran alkali metal iyonların karşısında daha az afinite göstermelerinden doğabilir. Bundan dolayı EtOH içerisinde ve baz varlığında, 1,2-dikloroetan ile 3-tiyo-1,5-pentanditiyol'ün halkalaşma ürünü %0,04 verimle meydana getirilmiştir[37].

Şekil 1.15'de gösterilen saf tiya ve okso tiya taç eterler %70-80 gibi bir verimle meydana getirmişlerdir. Bileşik 1b ise, Cs₂CO₃'dan daha çok DMF ile beraber Na₂CO₃ tercih edilerek daha yüksek verimle meydana getirilmiştir [38].

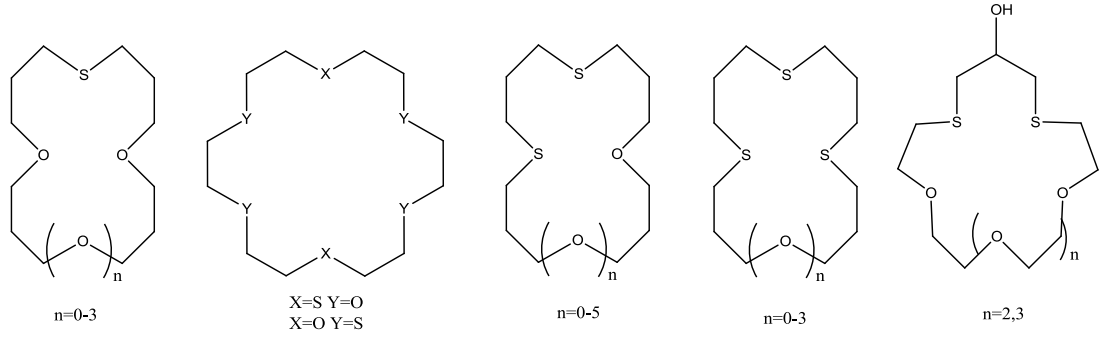


Şekil 1.15: Farklı zincir uzunluğundaki tiyataç eterler.

Şekil 1.16’da,1-oligoetilen glikol diklorür ve elverişli ditiyollerin reaksiyonu ile tiyataç eterler elde edilmiştir. Şekil 1.17’de baz ortamında elverişli diklorür, 2-hidroksi-1,3-propanditiyol ile süstitüe ditiyataç eterler meydana getirilmiştir[40-40].



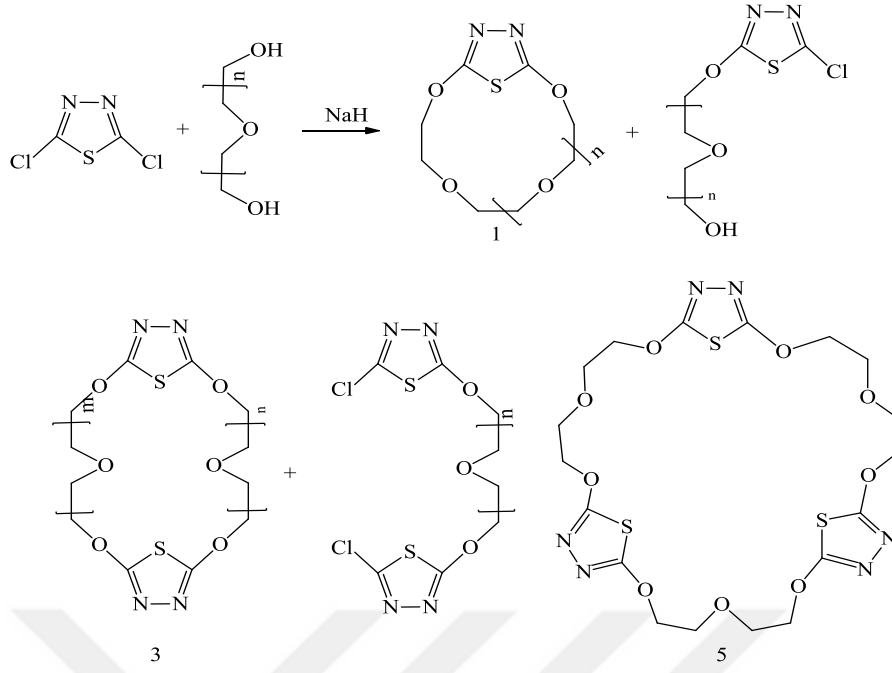
Şekil 1.16: Tiyataç eterlerin sentezinin hazırlanışı.



Şekil 1.17: Bazı okso tiyataç eterler.

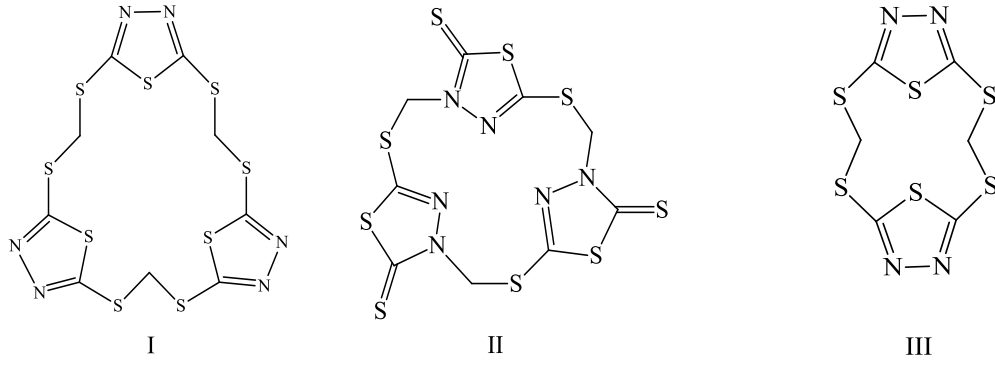
1.8.1 Tiyadiazol ve Türevleri Kullanılarak Yapılan Halkalaşma Çalışmaları

Heterohalkalı taç eterlerin kimyası son 5-6 senede büyük bir ilgiyle araştırılmış, bu bileşiklerin enteresan bir şekilde ev sahibi-konuk kompleks özelliği gösterdiği rapor edilmiştir [41]. Tiyadiazol halkasının yapmış olduğu spesifik etkiler sonunda, tiyadiazol ve türevlerinin halkalaşma araştırmaları yapılmıştır. Farmasötik ve analitik dallarında, 2 ve/veya 5 yan kollarına süstitüte edilmiş 1,3,4-tiyadiazoller çoğu araştırmacılar sayesinde elde edilmiştir. Anita Pati ile çalışma ekibi, 2,5-dikloro-1,3,4-tiyadiazol ve farklı polietilen glikol bileşiklerinin reaksiyonu ile Şekil 1.18'de ifade edilen 1, 3 ve 5 numaralı bileşikler ve bazı açık zincirli polieter bileşikleri bulunmuştur. Bu bileşiklerin karakterizasyonları $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir [42].



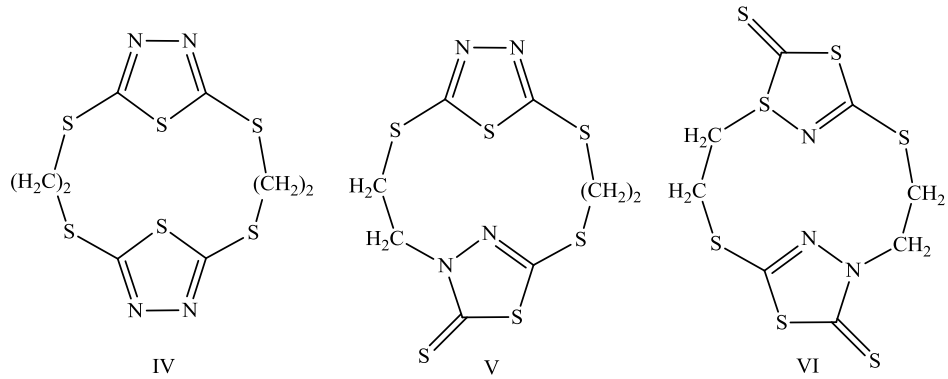
Şekil 1.18: Tiyadiazol kullanılarak yapılan halkalaşma reaksiyonları.

Sebastiano P. ile ekibi, 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol ile 1,ω-dibromalkanların $[\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n=1-4$)], baz katalizli ortamdaki reaksiyonu ile meydana gelen makrohalkalı bileşikleri öne sürmüşlerdir. Reaksiyon aşırı seyreltme şartları altında, EtOH içerisinde ve KOH varlığında, bileşenlerin 2:2 oranında halkalaşması sonucu, S-S köprü başı ürünü ($m=1$; $n=1,2,4$) olan tetratiya $[(n+2).(n+2)](2,5)$ -1,3,4-tiyadiazoller ile beraber aynı zamanda S-N köprü başı ürünü ($m=1$; $n=2,3$) ditiya $[(n+1)(n+1)](3,5)$ -1,3,4-tiyadiazolinofanditiyon'lar meydana gelmektedir. Bununla birlikte aşırı seyreltme metodu altında, trietilamin (TEA) içerisinde CH_2Br_2 ile 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol'ün reaksiyonuyla, 1,3,9,11,17,19-hekzatiya[3.3.3.] (2,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan (I) %6 verimle ve halka izomeriolan 1,8,15-tritiya[2.2.2] (3,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan-4,11,18-tritiyon (II), %15 gibi bir verim ile gerçekleştirilmiştir. Trietilamin yerine KOH tercih edildiğinde, 1,3,9,11-tetratiya(3.3)(2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan (III), %25 verimle gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünlerin karakterizasyonları ^{13}C -NMR ile bildirilmiştir [43].



Şekil 1.19: Reaksiyon sonucu oluşan makrohalkalı taç eterler.

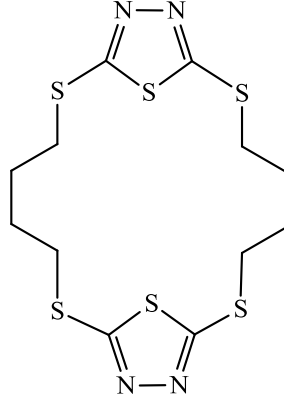
2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol dipotasyum tuzu ile 1,2-dibrometan, EtOH içerisinde ve KOH varlığında geri soğutucu altında reflüks edilerek, bir karışımın halkalı izomerleri olan 1,4,10,13-tetratiya(4.4)(2,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan (IV), 1,4,12-tritiya(4)(2,4)-1,3,4-tiyadiazolino(3)(2,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan-7-tiyon (V) ve 1,9-ditiya(3.3)(3,5)-1,3,4-tiyadiazolinofan-5,13-ditiyon (VI) meydana getirilmiştir. Reaksiyon aşırı seyreltme şartları altında yapılmış olup, IV nolu ürün ana ürün olarak rapor edilmiştir. Bununla birlikte asimetrik olan V ve VI nolu ürünler az verimle meydana gelmiştir [43].



Şekil 1.20: Tiyadiazol taç eterlerin sentezi.

1,4-dibrombütan ile 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol dipotasyum tuzu, EtOH içinde kaynatıldığında, 1,6,12,17-tetratiya[6.6](2,5)-1,3,4-tiyadiazolofan %12

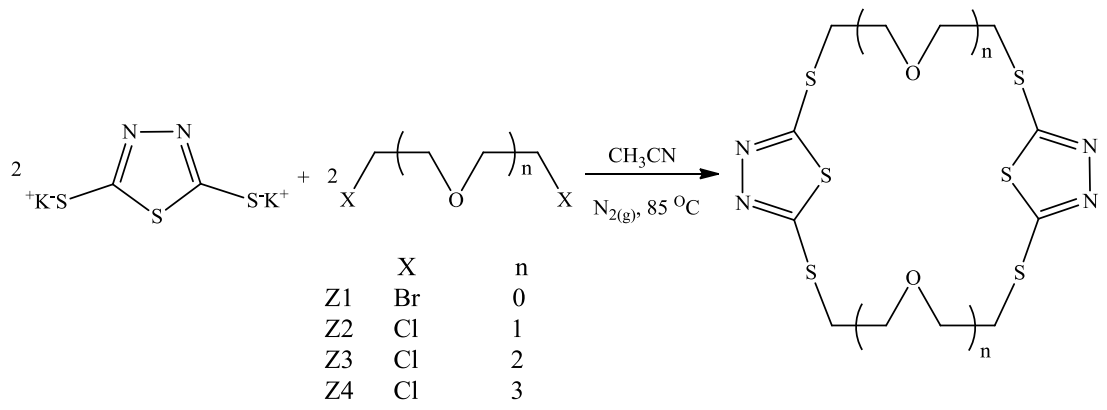
verimle elde edilmiş, diğer halkalı ürünlerle de karşılaşılmamıştır. Bu yapı, ^1H -NMR ve kütle spektroskopisi yardımıyla karakterize edilmiştir [43].



Şekil 1.21: Tiyadiazol taç eterlerin sentezi.

Sebastiona P. ve grubu, yüksek seyreltme koşulları altında 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol dipotasyum tuzu ile bis[2-(2-bromoetoksi)etil] eterin reaksiyonu sonucu 15-üyeli (3,5)-1,3,4-tiyadiazolin tiyon makrohalkalı bileşiği elde etmişlerdir. Makrohalkalı bileşiklerin yapıları, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile belirlenerek karakterize edilmiştir [44].

Onbaşıoğlu tarafından, yapılan lisans üstü çalışmada aşırı seyreltme metodu altında 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol dipotasyum tuzu ile bis[2-(2-kloroetoksi)etil] eterin reaksiyonu sonrası Şekil 1.24'deki 4 bileşik yüksek verimlerle sentezlenmiştir. Makrohalkalı bileşiklerin yapıları, FT-IR, MS, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR yardımıyla karakterize edilmiştir. Elde edilen ürünlerin sıvı sıvı metal ekstraksiyonu ile metal seçicilikleri belirlenmiştir [45].



Şekil 1.22: Bismithiol taç eterlerin sentezinin akış diyagramı.

2. MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ

2.1 Mikrodalga Kimyasının Gelişimi

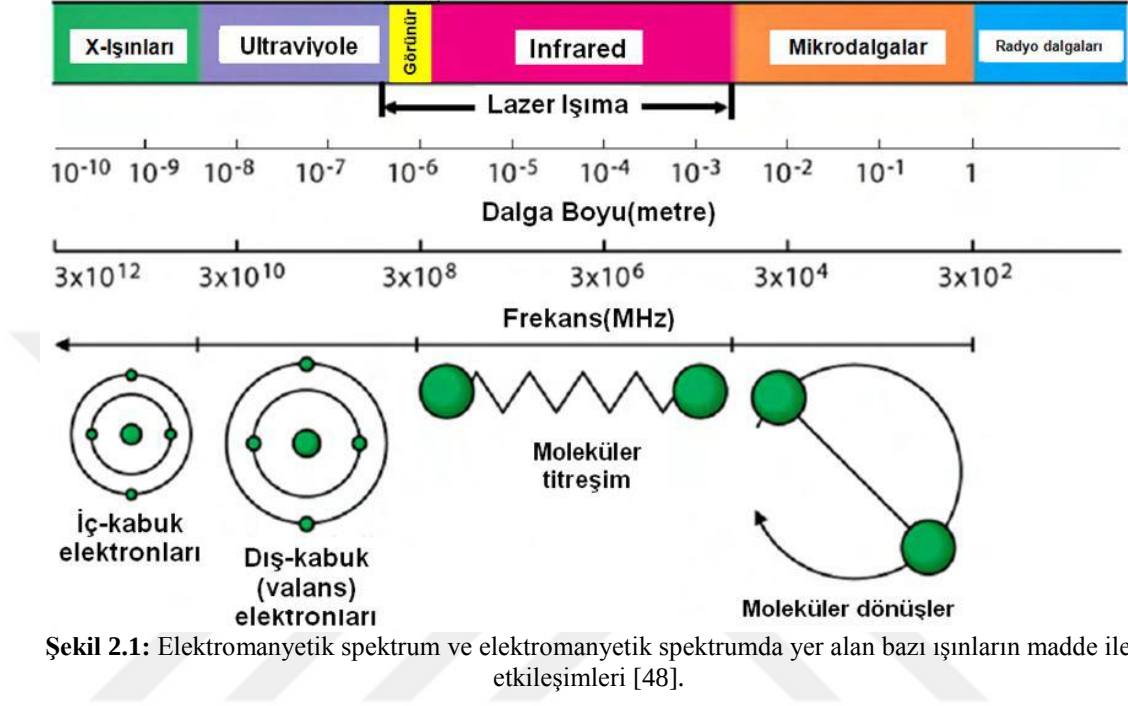
Mikrodalga, II. Dünya Savaşı esnasında radar sistemlerinde kullanılmıştır. 1940-1950 yıllarında, mikrodalga maddeleri ısıtma işlemi ortaya çıkmıştır. Yaklaşık 60 senedir mikrodalgadan ısıtma ve ısıtma amaçlı yararlanılmaktadır. 1946 senesinde mikrodalga teknolojisinin doğuşu, Dr. Percy Le Baron Spencer'in magnetron denilen yeni bir vakum tüpü için icat ettiği iletken laboratuvar testleri esnasında, cebindeki şekerlemenin yanlışlıkla mikrodalga ışınının etkisinde kalarak ısındığını görmesiyle icat edilmiştir. Dr. Spencer bu fikri geliştirerek mikrodalga bir ısıtma metodu olarak faydalanabileceğini ispatlamıştır. Akabinde, evde kullanıma elverişli ilk mikrodalga fırını 1947 senesinde projeye döküp tasarlamıştır. O yıllardan günümüze kadar da ısıtma kaynağı olarak mikrodalga ısıtmanın gelişimi her geçen zaman üzerine koyarak gelişmektedir [46].

Kırk yılı geçkin bir zamandır mikrodalga kimyası, gelişimini bilimsel dalda yapılan çalışmalarla devam etmektedir. Mikrodalga kimyasal sentezlerde kullanılmasıyla reaksiyon hızları artmakta ve yüksek ürün verimi ile daha saf ürün elde edilmektedir. Mikrodalga ışınları daha geniş alanda başarıyla uygulanabilmektedir. Günümüzde yaklaşık 35-40 bin bilim insanı, kimyasal reaksiyonlarda mikrodalga teknolojisini kullanmaktadır. Gelecek yıllarda, mikrodalga kimyası analitik, sentez reaksiyonları için de laboratuvarlarda kullanılan bir metot olarak karşımıza çıkacaktır [47].

2.2 Mikrodalga Nedir?

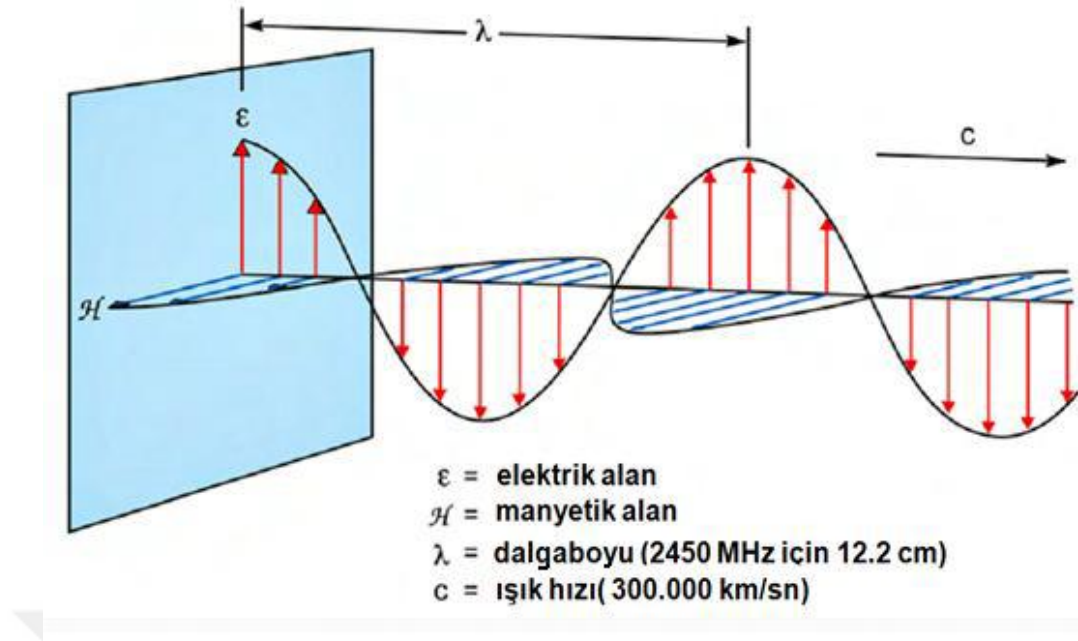
Mikrodalga, elektromanyetik bir enerji şeklidir (Şekil 2.1). Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumun sonucunda (Radyo ve infrared dalgaları arasında) daha düşük frekanslı alana etki ederler ve tahmini 300-300.000 MHz frekans aralıklarında bulunurlar. Şekil 2.1'de gözlemlendiği üzere, elektromanyetik enerjinin bu alanı

kapsamında sadece moleküllerin dönme hareketleri etkilenir ve moleküler yapı bozulmaz. Laboratuvar çalışmalarında 2450 MHz frekans kullanılması önerilmektedir. Bu yönde, eldeki güç kaynakları da bu frekansta mikrodalga ışın üretmektedirler [48].



2.2.1 Mikrodalga Dielektrik Isıtma

Mikrodalga kimyası “Mikrodalga dielektrik ısıtma” etkisi ile materyallerin etkili ısınmasıyla alakalıdır. Mikrodalga dielektrik ısıtma, belirli bir maddenin (örneğin, bir çözücü veya reaktif) mikrodalga enerjisini absorblamasına ve ısıya çevrilmesi ile alakalıdır. Mikrodalgalar, bir elektrik ve bir manyetik alan bileşeninden (Şekil 2.2) meydana gelen elektromanyetik dalgalardır. Genellikle mikrodalga ile sentez, elektromanyetik alanın elektriksel bileşeni ile bağıntılıdır, fakat bazı durumlarda manyetik bileşen etkileşimleri (örneğin, geçiş metal oksitleri)’de etki gösterebilir [49].



Şekil 2.2: Mikrodalgalarda elektrik ve manyetik alan bileşenleri [48].

Mikrodalga ısıtma altında belirli bir maddenin (örn, bir çözücü) ısınma kabiliyeti maddenin dielektrik kabiliyeti ile alakalıdır. Bir maddenin, bir frekans, sıcaklık verilerek elektromanyetik enerjiyi ısıya döndürme özelliği kayıp tanjant, $\tan \delta$ olarak isimlendirilir. Kayıp faktör, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ bölüm olarak ifade edilir. Burada dielektrik kayıp (ϵ''), elektromanyetik ışının ısıya döndürülmesinin etkinliğini gösterirken, dielektrik sabiti (ϵ') elektrik alanda moleküllerin polarizlenebilme özellikleri olarak tanım yapılır. Etkin absorpsiyon ve dolayısıyla çabuk ısıtma için, büyük bir $\tan \delta$ değerine sahip bir reaksiyon ortamı lazımdır. Su (25°C'de $\epsilon' = 80,4$) gibi büyük dielektrik sabitine sahip moleküllerin aynı zamanda büyük bir $\tan \delta$ değerine sahip olması gerekmeyebilir. Örneğin, etanol daha küçük bir dielektrik sabiti'ne (25°C'de $\epsilon' = 24,3$) sahiptir. Ancak, daha büyük bir kayıp tanjant (etanol, $\tan \delta = 0,941$; su, $\tan \delta = 0,123$) değerine sahip olduğundan dolayı sudan daha çabuk ısınır. Çoğunlukla, çözücüler büyük ($\tan \delta > 0,5$), orta ($\tan \delta > 0,1-0,5$), küçük ($\tan \delta < 0,1$) mikrodalga absorblayıcı olarak gruplandırılabilirler. Karbon tetraklorür, benzen ve dioksan vb. kalıcı bir dipol momenti olmayan diğer sıklıkla karşılaşılan çözücüler yüksek oranda mikrodalga geçirgendirler [49].

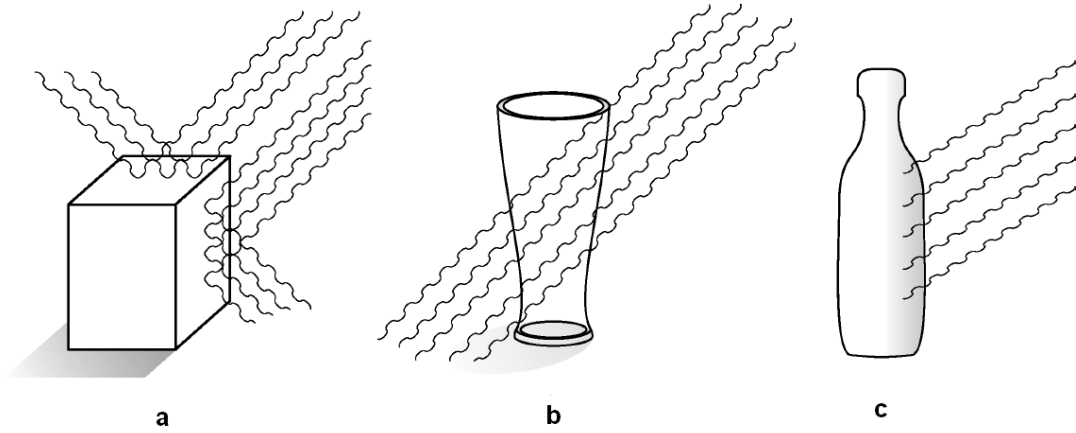
2.2.2 Mikrodalga Madde Etkileşimi

Mikrodalga ışımayla maddelerin ilişkisi farklı olmasına karşın tüm maddeler mikrodalga ısıtmaya uygun olmayabilir. Mikrodalga ile ilişkisine göre maddeler, aşağıdaki gibi adlandırılabilir [46].

a. Mikrodalgayı yansıtan maddeler; mikrodalgalar aynaya tutulan ışığın geri yansıması gibi metallere çarparak geri dönerler fakat metalleri ısıtmazlar (Şekil 2.3 a).

b. Mikrodalgaya karşı geçirgen olan maddeler; mikrodalgalar ışığın saydam ortamdan geçmesi gibi kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâğıt gibi maddeler içerisinden geçerler ama bu maddeleri ısıtmazlar (Şekil 2.3 b).

c. Mikrodalgayı soğuran maddeler; mikrodalgalar polar çözücüler ve polar reaktifler gibi maddeler tarafından soğururlar (Şekil 2.3 c).



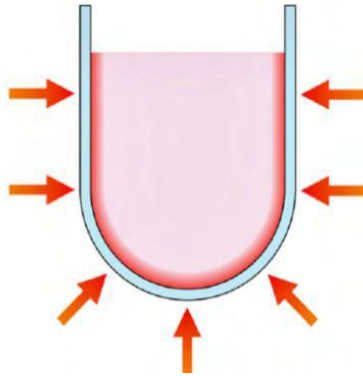
Şekil 2.3: Mikrodalgaların çeşitli maddeler ile etkileşimi [50].

Polar organik çözücüler gibi, yüksek dielektrik materyaller güçlü bir mikrodalga absorpsiyon'una ve sonuç olarak ortamın çabuk ısınmasına neden olur ($\tan \delta$ 0,05-1). Polar olmayan mikrodalga geçirgen materyaller mikrodalgalar ile yalnızca ufak etkileşimler gösterirler, böylece reaktörler için yapı materyalleri (yalıtkanlar) olarak yararlanılabilirler. Eğer mikrodalga ışın materyal yüzeyinden yansıtılırsa, sistem içerisinde enerji eşleşmesi olmaz ya da küçük miktarda olur.

Yalnızca çok az materyallerde sıcaklık artışı olur. Bu, özellikle de yüksek iletkenliği olan metaller için geçerlidir ama bazı durumlarda ısıya engel oluşabilir.

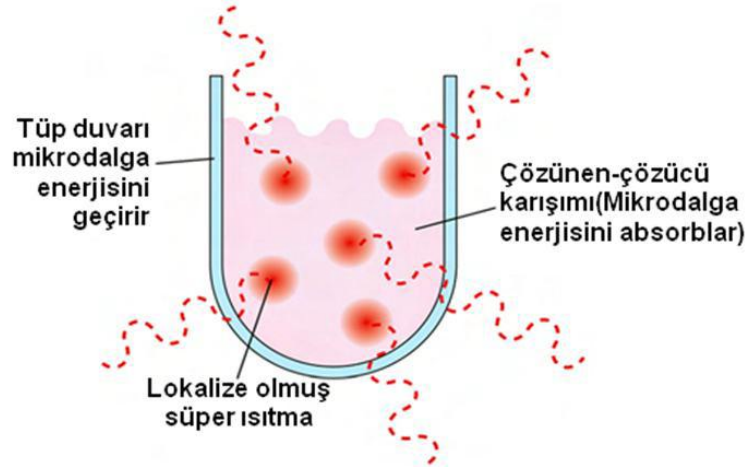
2.3 Mikrodalga Maddeyi Nasıl Isıtır?

Geleneksel organik sentez, harici bir ısıtıcı tarafından ısı iletimi yardımıyla oluşturulmaktadır (örn, yağ-banyosu veya ceketli ısıtıcı) [49]. Isı, reaktif ile çözücülere varmak için ilk önce kabın duvarlarından geçer ve sonra madde içerisine doğru yönelir (Şekil 2.4). Isı farklı maddelerin termal iletkenlikleriyle alakalı olduğu için, bu yöntem sistem içerisine enerji taşınmasını sağlamak için ağır, verimsiz bir yöntemdir. Reaksiyon haznesi ve içeriğinin termal dengeye varmasını sağlamak için gerekli vakit geçene kadar, kabın sıcaklığı reaksiyon karışımının sıcaklığından daha fazla olacaktır. Bu dengeye ulaşma zamanı saatler alabilir. Klasik ısıtma aynı anda kimyacının deney üzerindeki kontrolünü kısıtlar. Klasik ısıtmada, ısıtıcıyı fiziksel olarak uzaklaştırılmalı, sıcaklığı azaltmak için soğutma işlemleri yapılmalıdır [48].



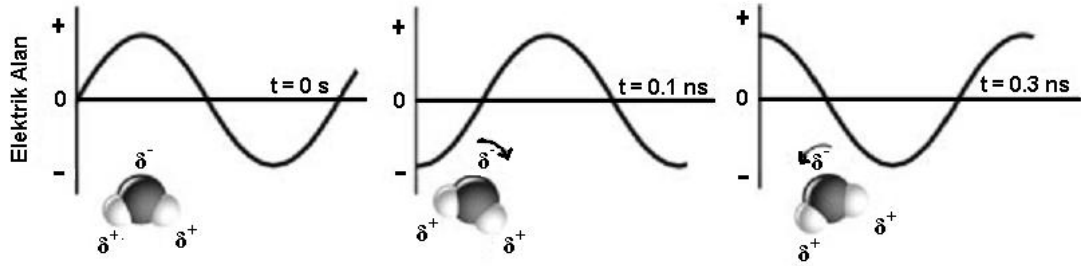
Şekil 2.4: Dış yüzeydeki sıcaklık içteki sıcaklıktan daha yüksektir. İletim yoluyla ısıtma modeli [48].

Diğer taraftan, mikrodalgada ısıtma farklılıklar gösteren bir işlemdir. Şekil 2.5’de beyan edildiği gibi, olay kap içindeki materyallerinin termal iletkenlikleri ile alakalı olmadığı için, sonuçta ansızın bir lokalize gerçekleşmiş süper ısıtma meydana gelir, böylece mikrodalgalar reaksiyon karışımında bulunan moleküller ile doğrudan etkileşim kurarak, sıcaklıkta ani bir artmaya sebep olurlar. Mikrodalgalardan maddeye enerji geçişinin gerçekleştirilmesi ve dolayısıyla maddenin ısınması için **dipol dönme** ile **iyonik iletim** olmak üzere iki temel oluşum söz konusudur. Mikrodalga ısıtma aynı anda daha kolay reaksiyon kontrolü sağlar [48].



Şekil 2.5: Mikrodalga ile ısıtmanın modeli [48].

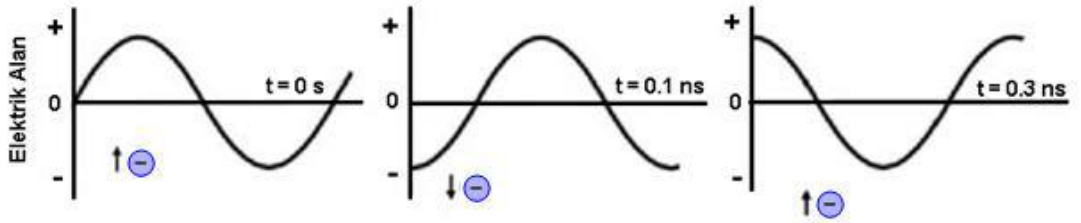
Dipol çevrilme, mikrodalga'nın elektrik alanındaki ani bir farklılaşması ile polar moleküllerin kendilerini hizaya sokmaya çabaları şeklinde bir etkileşimdir. Elektrik alanın enerji geçişi sağlaması ile moleküller kendi kendilerine dönmeye çabalayarak dönüş hareketi yaparlar (Şekil 2.6). Bu olay örgüsünün gerçekleşmesi, moleküllerin polariteleri, onların elektrik alan ile hizaya girme becerileriyle ilgilidir. Sonuç olarak dipol çevrilmenin etkinliğini sağlayacak birçok etken söz konusudur; Örneğin bu enerji taşınmasının sağlanabilmesi için ortamda bazı polar cinsler (çözücü ve/veya substrat) bulunmalıdır [48].



Şekil 2.6: Elektrik alanda titreşerek düzene girmeye çalışan dipolar moleküller [49].

Dipol çevrilme ile elde edilen ısı miktarı, ısıtılan örneğin karakteristik dielektrik özelliklerine, dolayısıyla sıcaklık ve viskozite ile ilişkilidir. Dielektrik sabiti fazla olan bileşikler (su, etanol, asetonitril gibi) mikrodalga enerji ile daha erken ısınırlar. Ama tam bir dipol momente sahip olamayan bileşikler (CO_2 , dioksan, CCl_4 gibi), düzenliliği fazla kristal maddeler daha zayıf mikrodalga absorblayıcıdır [51].

Enerji taşınması için diğer yol iyonlar sayesinde yapılan iletimdir. İyonik iletim bir maddenin ısıtılması esnasında, ortamda başıboş iyonlar ve ya iyonik cinslerin ortamda olması lazımdır. Moleküller, çabuk bir biçimde değişim gösteren elektrik alan ile kendi kendilerine yön değiştirmeye çabalarlar, böylelikle elektrik alanında iyonik hareket oluşur (Şekil 2.7). Bu iyonik hareket sonrası çarpışma süratindeki artışın sebep olduğu enerji kaybı hareket enerjisinin ısıya çevrilmesini sağlayarak saniyelik bir süper ısıtmaya neden olur. Aynı anda maddenin sıcaklığı iyonik iletme tesir eder; sıcaklık arttığında enerji geçişi daha etkin olmaktadır [48,52].



Şekil 2.7: Bir çözeltideki yüklü parçacıkların elektrik alanı takip etmesi [49].

2.4 Süper Isıtma Etkisi

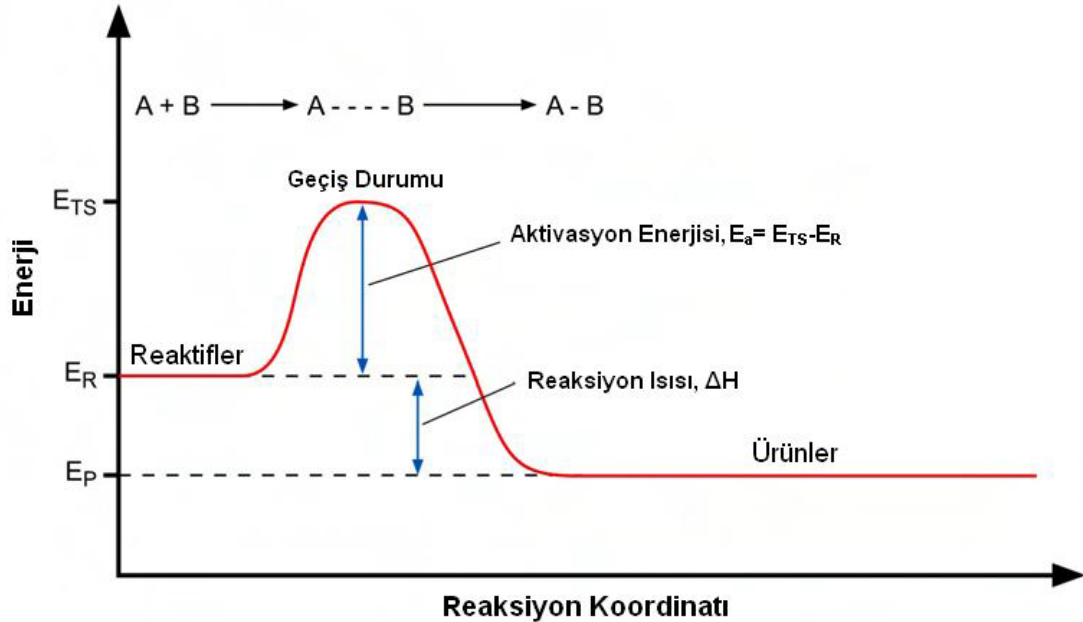
Mikrodalgalarla maruz kalan organik çözücüler kaynamayı başlatan kabarcıkların oluşumunun engellenmesi nedeniyle atmosferik basınçta normal kaynama noktalarından 13-26 °C daha fazla sıcaklıklarda kaynamıştır. Bu olguya Süper Isıtma Etkisi adı verilir. Bu şartlarda görülen yeni kaynama noktasına da Gecikmiş Kaynama Noktası (GKN) denilir. Birçok organik çözücü cam madde yüzeyini daha etkili ıslatır, kabarcık tutma kapasitesini düşürür. Bundan ötürü kabarcık oluşma merkezleri küçüktür. Kaynama gerçekleşmeden evvel yüksek sıcaklığa gelir.

Süper ısıtma etkisi, polar çözücü olgularında görülür, polar çözücülerde meydana gelen reaksiyonlar süper ısıtma etkisi sebebiyle çabucak ısınırlar. Sonuç olarak ta reaksiyon hızı artar. Polar olmayan çözücüler ise mikrodalga ısıtma ile ısınmazlar, ama bunlara az değerlerde dahi dielektirik sabiti büyük bir polar çözücünün ilave edilmesiyle karışımın ısınma hızında artma sağlanabilir. Enerji

taşınması mikrodalga ile etkileşim içinde olan polar moleküller arasında olur. Böylece polar olmayan çözücünde de ısınma meydana gelir.

2.5 Mikrodalgalar Reaksiyon Hızını Nasıl Arttırırlar?

Genel bir reaksiyon şemasında (Şekil 2.8), oluşum belirli bir enerji seviyesine (E_R) denk reaktifler (A ve B) ile başlayabilir. Dönüşümün nihayete ermesi için, bu reaktifler doğru eksenlerde çarpışma yapmalıdır. Bu reaktifler, daha yüksek bir seviyede olan geçiş haline (E_{TS}) aktif etmek için doğru geometrik yönelmeye sahip olmalıdır. Bu enerji dereceleri arasındaki fark, daha yüksek duruma ($E_{TS}-E_R=E_a$) gelmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisidir (E_a). Aktivasyon enerjisi, reaksiyonun nihayete ermesi için sistemin etrafından absorblamak mecburiyetinde olduğu enerjidir. Gereken miktarda enerji absorblandığı vakit reaksiyon hızlı bir şekilde nihayete erer, reaksiyon ürünleri (A-B) daha az bir enerji durumuna (E_p) dönüşür. Mikrodalga ışın, aktivasyon enerjisine tesir etmez fakat bu enerji engelini geçen molekül adedini çoğaltarak reaksiyonların geleneksel ısıtma yöntemine nazaran çok daha ivedi bir şekilde oluşmasına neden olur [48]

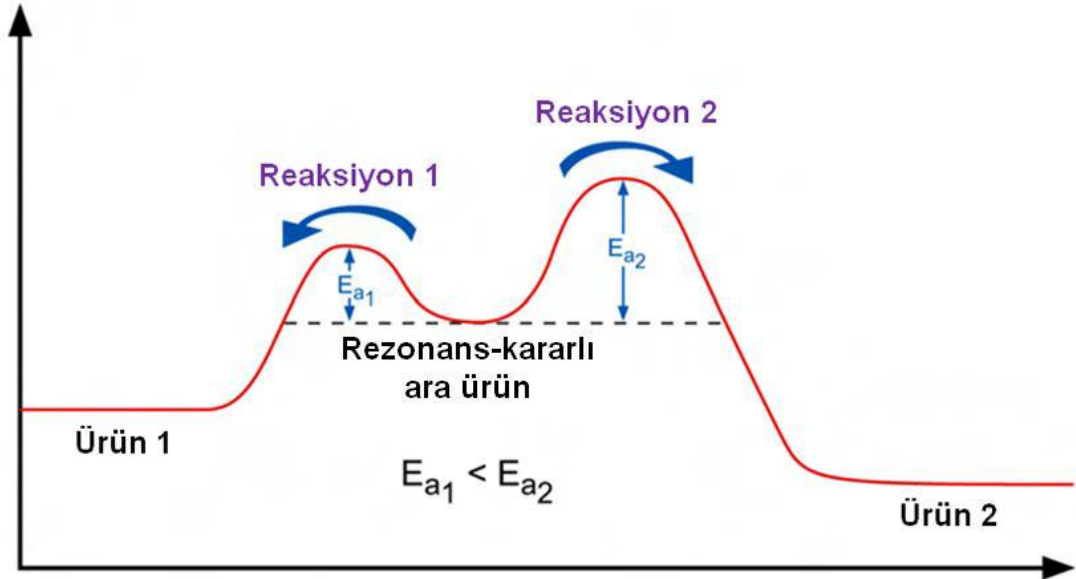


Şekil 2.8: Reaksiyon koordinatı [48].

Organik bileşimlerde mikrodalgalarla faydalanılmaya başlandığından bu yana, bu çabuk ısınmanın kaynağı irdelenmiştir. Bu amaçla Özel Mikrodalga Etkisi açıklanmıştır [51,53]. Mikrodalgalar ile neticelendirilen bileşimlerdeki reaktivite ve seçicilikteki irdelenmekten, bu tesirin neden olduğu idda edilmiştir. Birçok bilim adamı mikrodalga tesire sebep olan faktörün, mikrodalga şartların termodinamik parametreleri değiştirmesi olduğunu ifade etmiştir.

2.6 Mikrodalgalar Tarafından Daha Çok Etkilenen Kimyasal Reaksiyonlar

Kimyasal reaksiyonların, kinetik ve termodinamik isimlerinde iki farklı tanımlanması vardır (Şekil 2.9). Kinetik kontrollü reaksiyonlar geleneksel ısıtma ile oluşturulmaya daha yatkındır. (Şekil 2.9, Reaksiyon 1). Bu reaksiyonlar için çoğunlukla ılımlı şartlar altında olmalıdır. Bir rezonans-kararlı ara ürün, ürünlere varmak için küçük aktivasyon enerjili en basit yolu seçecektir. Diğer bir seçenek ise, termodinamik kontrollü reaksiyonlar daha fazla aktivasyon enerjisi bulunan ve tamamlanması için daha sert koşullara ihtiyaç vardır (Şekil 2.9, Reaksiyon 2). Mikrodalga ile yürütülen reaksiyonlarda, moleküllere güçlü anlık enerji sağlanarak, daha yüksek aktivasyon enerji seviyesine ulaşmaları sağlanır ve bu da onları termodinamik kontrollü ürünlere götürür [48].



Şekil 2.9: Kinetik kontrollü (Reaksiyon 1) ve termodinamik kontrollü (Reaksiyon 2) reaksiyonlar [48].

Açıkçası mikrodalga ısıtma, çeşitli dönüşümlerin olabilmesi için daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren, daha yavaş reaksiyonlarda son derece kullanışlıdır. Deneysel olarak aktivasyon enerji parametresi hız sabitinin sıcaklığa bağlı olduğunu ifade eder. Küçük bir E_a sıcaklıkla hızlı bir şekilde yükselmeyen bir hız sabitine karşılık gelir. Oysa sıcaklığa büyük ölçüde bağlı olan bir reaksiyon büyük bir E_a ya sahiptir. Mikrodalga enerjisinin transferiyle yüksek moleküler enerji üretilir ve bununla beraber saatler ve hatta günler gerektiren reaksiyonlar, dakikalar içerisinde tamamlanır [48].

2.7 Kimyasal Sentezde Kullanılan Mikrodalga Cihazları

Mikrodalga ile organik sentezde ilk denemelerin büyük bir bölümü ev tipi mikrodalga fırınlarda yapılmasına karşın, günümüzde sentez amaçlı özel tasarlanmış cihazlar kullanılmaktadır. Mevcut mikrodalga cihazlarının çoğunda manyetik karıştırıcı, fiber-optik kablolar ile reaksiyon karışımının direk sıcaklık kontrolü, mikrodalga güç verimini düzenleyici ve sıcaklık/basınç kontrolü sağlayan donanımlar ve bu donanımların bilgisayar kontrollü çalışmasını sağlayan yazılımlar bulunmaktadır [54].

Sentezler için özel olarak geliştirilmiş cihazlar tekli-mod ve çoklu-mod olmak üzere iki tipte dizayn edilmiştir [52]. Çoklu-mod olarak adlandırılan cihazlarda mikrodalgalar boşluğa girdiğinde duvarlardan yansır ve tipik olarak geniş boşluklu sistemlerde bu özellik kullanılır. Bu sistemlerde ışınlar bir karıştırıcı yardımıyla yansıtılarak mümkün olduğunca homojen dağıtılır. Tekli-mod sistemlerde ise elektromanyetik ışın, ışın kaynağından sabit bir uzaklıkta bulunan reaksiyon kabına dalga kılavuzu yoluyla doğrudan gönderilir [54].

2.8 Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Reaksiyonlar

Organik reaksiyonların çözücüsüz “kuru ortam” şartlarında hızlandırılmasındaki ilk bilgilerden bu yana, yoğunlaşma, ayrılma (korumalı/korumasız), yeniden düzenlenme, halkalaşma, yükseltgenme, indirgeme ve nispeten çevre dostu heterohalkalı bileşiklerin sentezi gibi önemli organik dönüşümler için birçok mikrodalga-destekli çözücüsüz şartlar gösterilmiştir. Bu çözücüsüz reaksiyonların büyük bir çoğunluğu, sadece reaktifler ile açık kaplarda 2450 MHz frekansta çalışan, özerinde değişiklik yapılmamış ev tipi mikrodalga fırınlarda, ya da ticari sistemlerde yapılabilir. Genel yöntem, katalizörle reaktiflerin basit karışımını içerir, ve bunu reaktiflerin mineral veya “doping” desteklerde adsorbsiyonu ve mikrodalga ışına maruz kalan reaksiyon karışımındaki ürünleri ayırmak için ekstraksiyon veya filtrasyon işlemleri takip eder [55].

Çözücüsüz (kuru-ortam) işlemler, 1990’ların başından beri mikrodalga-destekli organik sentezde (MAOS), sıkça kullanılan bir teknik haline gelmiştir. Bu işlemlerde, çözücü olmadan yalnızca reaktifler reaksiyona sokulur. Alternatif olarak reaktifler, mikrodalga geçirgen (silika, alümina veya kil) ya da güçlü bir absorban (grafit) inorganik destek reaktifleri üzerine önceden adsorbe ettirilebilir [49].

2.9 Katı Destek Maddeleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Çözücüsüz şartlardaki reaksiyonlar 1980'lerin sonunda geliştirilmiştir. Alümina, Montmorillonit K-10 kili gibi inorganik destekler veya dop edilerek hazırlanan materyaller üzerine reaktifler tutturulmuştur [56]. Bu şekilde elde edilen geniş yüzey alanı, mikrodalga ısıtmayla da birleştirilince atmosferik basınç altında hızlı heterojen reaksiyonlar yapma imkânı sağlamıştır. Çözücüsüz şartlardaki reaksiyonlarda alümina, silika jel, kil, zeolit gibi yüzeylere adsorblanan reaktifler mikrodalgaları absorblarken; destek maddeleri mikrodalgaları absorblamadığı gibi geçişlerini de engellemezler [57].

Bu reaksiyonlar, gözenekli katı desteklere tutturulmuş reaktifler/substratlar tarafından etkilenir ve onların aktif reaktif alanlara iyi dağılmaları, seçicilik ve kolay çalışma nedeniyle, klasik çözücü faz reaksiyonlarına göre daha avantajlıdır. Bu katı desteklerin bazılarının geri dönüştürülebilir olması da bu işlemleri çevre dostu “yeşil” yöntemler yapmaktadır. Genellikle substratlar katı desteklerin yüzeyine reaksiyon öncesi adsorbe ettirilirlir ve daha sonra mikrodalgaya maruz bırakılırlar.

2.10 Reaktiflerin Doğrudan veya Çözücü ile Islatılarak Isıtıldığı Reaksiyonlar

En basit metotlardan biri, reaktiflerin karıştırılması ve sonrasında mikrodalga ışınlarına maruz bırakılması şeklindedir. Genellikle, saf, kuru katı organik maddeler mikrodalga enerjiiyi absorbe etmezler, bu sebeple ortamda neredeyse hiç ısınma olmamaktadır. Eğer reaktiflerden hiçbiri mikrodalga absorblayıcı değilse, mikrodalga ışın vasıtasıyla dielektrik ısınmanın sağlanması için az miktarda polar çözücü (N,N-dimetilformamit, su gibi) reaksiyon karışımına eklenebilir.

Kimyasal sentezlerden organik çözücülerin çıkarılması, çevre dostu bir kimya için önemli bir adımdır. Katı desteklere bir alternatif de reaktiflerin az miktarda çözücü ile ısıtıldığı reaksiyonların kullanımıdır. Bu koşullar altında mikrodalgalar, reaktifler tarafından doğrudan absorblanır. Böylece büyük hız artışları ve yüksek verimler elde edilebilir. Hatta bazen seçicilik de değişebilir. Saflaştırma yöntemlerini

kolaylaşmasının yanı sıra ağız açık erlen ve beherlerde çalışılabilir. Ayrıca çözücüsüz reaksiyonlar az miktardaki ürün sentezleri için daha uygun olmasına rağmen; bu sonuçlar endüstriyel ölçekli reaksiyonları çalışanlar arasında da ilgi uyandırabilir [58].

N-Süstitüe-1,4-dihidropiridinlerin sentezi mikrodalgada reaktiflerin çözücü ile ısıtılmasıyla yapılmıştır. Ürünler, katı destekle yapılan çalışmadan ve klasik yöntemden daha kısa sürede elde edilmiştir. Reaktiflerin asetik asit ile ısıtıldığı reaksiyon, klasik ısıtmada da yapılmıştır. Ancak klasik koşullarda reaksiyonun tamamlanması çok uzun sürmüş ve verimler azalmıştır. Böylece daha ılımlı reaksiyon koşullarında ilerleyen N-süstitüe-1,4dihidropiridinlerin çevre dostu sentezi geliştirilmiştir [58].

2.11 Isı Tutucu Kullanılarak Yapılan Reaksiyonlar

Kimyasal açıdan inert bir destek maddesi olan grafit, mikrodalga ışınlar ile kuvvetli etkileşim yapabilir. Bu özelliği sayesinde desteklediği reaktiflere yüksek düzeyde termal enerji sağlayabilmektedir.

Antrasen, 1-azadienler ve 1,2,4,5-tetrazinlerin çeşitli C-C dienofiller ve karbonil bileşikleri ile verdikleri hetero Diels-Alder siklo katılma reaksiyonları, mikrodalga ile çözücüsüz ortamda grafit destek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan bu çözücüsüz teknik reaksiyon süresinde belirgin bir kısalma sağlamış ve açık bir reaksiyon kabı kullanıldığı için basınç artışından kaynaklanan reaktif ve ürünlerdeki istenmeyen termal bozunmaların önüne geçilmiştir [59].

2.12 Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Katı Destek Üzerinde Yapılan Reaksiyonların Avantajları ve Dezavantajları

Çözücüsüz ortamda yapılan reaksiyonların birçok yönden avantajları olmasına rağmen, her süreçte olduğu gibi bir takım istenmeyen olumsuz yönler de olabilmektedir. Fakat genel olarak bakıldığında, çözücüsüz ortamda da yapılan reaksiyonlar birçok yönden avantajlı olmakta ve bu yönüme mikrodalga ısımanın

entegre edilmesiyle çok daha verimli ve çevre dostu reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir.

2.13 Organik Sentezde Mikrodalga Kullanımının Yararları

2.13.1 Reaksiyon Hızında Artış

Mikrodalga ısıtma, klasik ısıtmaya göre 10-1000 kat arasında hız artışına neden olur.

2.13.2 Hızlı Isıtma Kaynağı

Mikrodalga ısıtma ile hızlı bir ısıtma sağlanır ve böylece önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanır.

2.13.3 Yüksek Verim

Mikrodalga ısıtma, klasik ısıtma yöntemine göre daha yüksek verimler sağlar.

2.13.4 Homojen Isıtma

Mikrodalga ile ısıtma metodu klasik ısıtma metotlarından farklı olarak karışımın her tarafında homojen bir ısıtma sağlar.

2.13.5 Seçici Isıtma

Seçici ısıtma mikrodalga ısıtma ile farklı şekilde etkileşen maddeler prensibine dayanmaktadır. Bazı maddeler mikrodalgalara karşı geçirgen iken bazıları mikrodalgaları absorblar.

2.13.6 Çevre Dostu Kimya

Mikrodalga ile gerçekleştirilen reaksiyonlar klasik ısıtma metotlarından daha çevreci ve oluşan ürünler daha saftır. Mikrodalgalar maddeleri doğrudan ısıttığı için çözücü kullanımı azaltılabilir ya da hiç kullanılmayabilir.



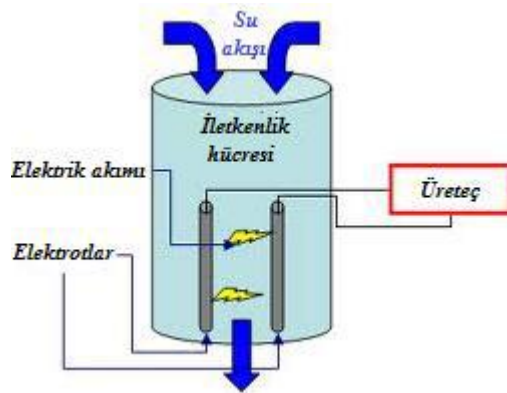
3. KONDÜKTOMETRİK ÇALIŞMALAR

Herhangi bir sıvının veya çözeltinin elektriksel iletkenliğinin ölçülmesi ve buna göre tuzluluğunun sınıflandırılmasında kullanılan cihazlara kondüktometre denir.

Kondüktometreler; bir elektrik kaynağı, analiz çözeltisinin bulunduğu iletkenlik hücresi ve bir direnç ölçerden (örneğin bir weston köprüsü) oluşur. Cihazın en hassas bölgesi olan iletkenlik hücresinde genellikle üzeri platin siyahı ile kaplanmış platin elektrotlar kullanılır.

Kondüktometreler, elektrotlar vasıtasıyla içerisine daldırılan sıvının içerdiği anyon ve katyonların elektriği iletme kabiliyetlerinden faydalanılarak iletkenlik derecesinin ölçülmesi prensibine göre çalışır.

İletkenlik, elektriksel direnç ölçümü yapılmak suretiyle belirlenir. Kullanılan en basit türden ölçüm hücresi iki adet birbirine eşdeğer elektrottan ibarettir. Elektrotlardan birisine uygulanan alternatif bir voltaj, çözeltideki iyonların elektrotlara doğru göç etmesine neden olur. Çözeltide ne denli fazla iyon mevcut olursa bu elektrotlar arasında o denli yüksek bir voltaj akışı meydana gelir. Cihaz akımı ölçer ve Ohm yasasından faydalanılarak önce çözeltinin kondüktans değerini, sonrasında ise hücre değerlerini göz önünde bulundurarak iletkenlik değerini hesaplar.

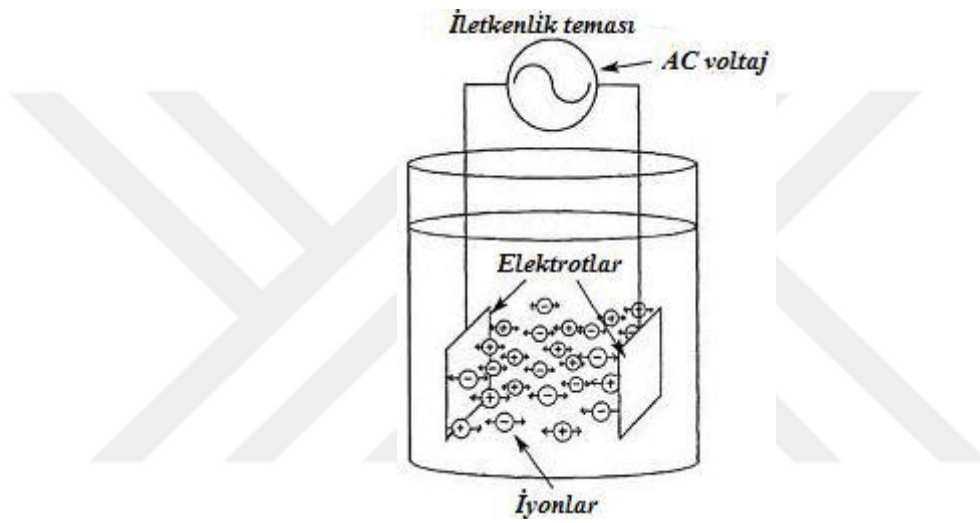


Şekil 3.1: İletkenlik hücresi.

Elektriksel iletkenlik ölçümü için laboratuvar tipi ve arazi tipi (el tipi) aletler kullanılır. Elektriksel iletkenlik, mümkün olduğu ölçüde arazide ölçülmelidir.

3.1 Elektriksel İletkenlik

Bir sistemde elektrik alanın etkisi altında elektrik yüklerinin hareket edebilme özelliğine elektriksel iletkenlik denir.



Şekil 3.2: Bir çözeltide iletkenlik.

Bir metal iletkenin iki ucu arasına bir potansiyel uygulandığında, iletkenin bir akım geçer. Geçen akım (I) ile uygulanan potansiyel (V) arasında

$$V = I.R \quad (3.1)$$

ilişkisi vardır. Bu ilişki Ohm yasasının matematiksel ifadesidir. Bağlıntıdaki R katsayısına direnç denir ve birimi Ohm (Ω)'dur. Direnç yalnızca iletkenin türüne, uzunluğuna ve kesit alanına orantılı bir şekilde değişir.

Öz direnç: 1,00 cm boyunda ve 1 cm² kesitindeki bir iletkenin direncidir.

Elektriksel direncin tersine iletkenlik (kondüktans) denir. Direnç elektriğin geçişine karşı koyma yeteneği olarak tanımlanırsa iletkenlik, elektriği geçirme yeteneği olarak tanımlanır.

İletkenlik, bir çözeltilinin iyonik konsantrasyonunu ve çözelti aktivitesini ölçmek için kullanılan bir parametredir. Bir çözelti ne denli asidik, tuzlu veya alkali ise iletkenlik o derece yüksektir [60].

3.2 Taç Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Pederson atmıştan fazla taç eter (okso, oksobenzo) sentezlemiştir. Bu taç eterler çoğunlukla oda koşullarında katı olup erime noktaları 25 ile 250 °C arasında değeri almaktadır [61]. Buda oksotaç eterler ve azotaç eterler için çoğunlukla benzer iken tiyataç eterler çoğunlukla yağimsı bir örgüye sahiptirler. Kükürt ve oksijen bulunduran taç eterler, diğeri cinslerinden daha aktiftirler.

Taç eterler bulundurduğu boşluk ve hetero atomlarla ilişkili olarak alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve ağır metallerle güçlü kompleksler gerçekleştirmektedir [62].

Benzo taç eterler çoğunlukla metallerin templet etkisi ile oluşturulmaktadır. Bu yüzden Pedersen'in de öne sürdüğü gibi bu makrosikliklerin metal kompleksleri katı kristaller halinde elde edilmektedir. Metal komplekslerinin uzaklaştırılmasıyla yağimsı ve katımsı taç eter makrosiklikleri oluşturulmuştur [23] .

3.3 Aza-Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri

Poliamin ile polieter makrosikliklerin anyon, katyon ve nötral organik moleküllerle kompleks oluşturması onların önemli karakteristik özellikleridir. Aza-taça ve onların kompleksleşme özellikleri hakkında epey bir araştırma yapılmaktadır. Aza-taça makrosiklikler çoğunlukla makrosikliğin odak atomlarındaki yerleşmiş iyonlar ile 1:1 kompleks gerçekleştirir. Fakat makrosikliğin boşluğu ve ya metal iyonunun büyüklüğü bu değeri saptırmaktadır. Donör atomun türü; taça eter halkasındaki bir oksijenin yerine azot kullanılması halkanın alkali ile toprak alkali

iyonlarına arzusunı azaltır. Geçiş metallerin iyonlarına olan arzusu da az bir fazlalaşmaya sebep olmaktadır. Makrohalkada benzen halkasının ilave edilmesi ligandın seçiciliğine etki etmektedir. 18-taç-6'nın seçiciliği (K^+) iyonunun bağlanması (Ba^{+2}) iyonunun bağlanmasından daha kolaydır. Benzo grupların yerine sikloheksil grupların bağlanması kompleksin kararlılığı ve seçiciliği üzerinde daha az etki eder. Bunun sebebini alifatik sübsitüent bulunduran ligandın daha eğilebilir olması ve özelliğinin sübsitüent bulundurmeyen ligandta rastlandığında daha yakın olmasıdır.

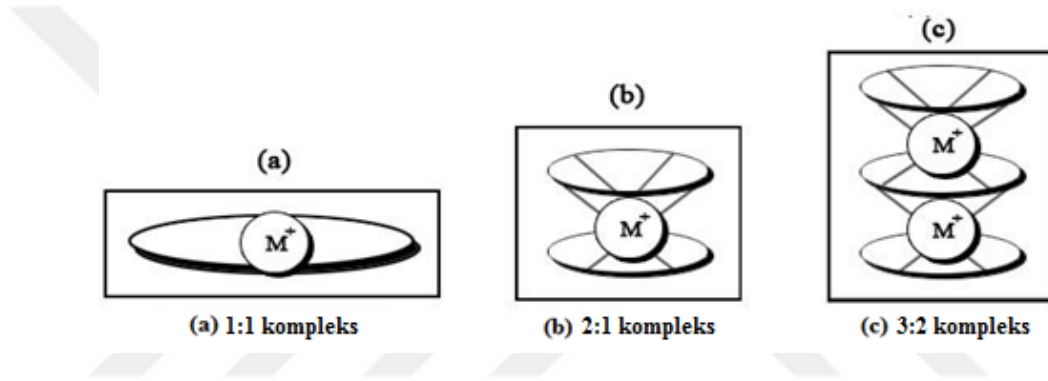
3.3.1 Makrosiklik Etki

Peraza makrosiklikler genellikle, benzer sayıda amin içeren açık zincirli poliaminlerden değişik metal iyonları ile daha kararlı kompleks meydana getirirler ve bu özellik makrosiklik tesir olarak nitelendirilir. Triazo-taç makrosiklikler, tahminen her halde, metal iyonlarıyla dietiltriainin 'den daha fazla kararlı termodinamik olarak kompleks 1:1 gerçekleştirir. Yalnız açık zincirli triaminlerin Cu^{2+} ve Hg^{2+} kompleksleri siklik triaminlerden fazla kararlıdır. Triaza-9-taç-3 çoğu katyonla triazocyclodecone, triazocycloundecane ya da triazacyclododecan'a nazaran daha kuvvetli kompleks gerçekleştirir.

3.4 Taç Eterlerin Metal Kompleksleri

Taç eterler, çoğunlukla hidrofilik bir boşluk ile ya elektronegatif ve ya elektropozitif atomların bağlı bulunduğu halkalı sistemlere sahiptirler. Bileşiğin çerçevesini izah eden iskelet bölümü, hidrofobik karakterde olup eğilebilme özelliği göstermektedir. Bu eğilebilirlik, taç eterlerin farklı anyon ve katyonları bağlama halini meydana çıkarır, böyle bağlanma anında eğilme sonunda yapısal halinde değişiklik görülmesi söz konusudur. Taç eterlerin bu durumundan dolayı su bulunmayan çözücülerde ve membran ortamında çözünebilen iyonik maddelerin transferini de sağlamaktadır. Özellikle enteresan olanı ise alkali ve toprak alkali katyonların taç eterlere güçlü bir afinite ile seçimli şekilde bağlanmaları ile biyolojik düzenlerde aktif iyon transferinde transfer edici moleküller olarak bu bileşiklere emsal moleküllerin örnek olarak faydalanılmalarıdır. Metal iyonlarının taç eterlerle

kompleks yapmaları, donör atomların ortaklaşmamış elektronları ile (+) yüklü katyon atomlarının iyon-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları tarafından meydana gelmektedir. (+) yüklüler ile konak-konuk kompleksleri yapmak için, taç eterlerinin becerisi yüksek oranda rapor edilmiştir [65]. Taç eterler ile metaller değişik yapılarda kompleks yapabilmektedirler. (+) yüklü atomun çapı, makrohalkalı eter halkasının boşluk genişliğinden dar ise ya da makrohalkalı eter halkasının boşluk genişliğine denk ise 1:1 kompleks meydana gelir. Şayet (+) yüklünün çapı, polieter halkasının boşluk genişliğinden daha geniş ise 2:1 veya 3:2 molekül içi kompleks meydana getirirler [64].



Şekil 3.3: Ligandların metaller ile oluşturduğu olası kompleksleşmeler.

3.4.1 Taç Eterlerin Kompleks Kararlılığını ve Katyon Seçiciliğini Etkileyen Etmenler

Pedersen cephesinden başlangıçtan bu yana taç eterlerin halka kavitesi ve iyon büyüklüğü arasındaki etkileşim önemle vurgulanmaktadır. Bunun yanında, oksijen bulunduran taç eterler ile metal kompleksleri yanında aynı zamanda, azot, fosfor ve kükürt atomlarının metal kompleksleri de çoğu makalede belgelenmiştir. Yoichi ve ekibi, yan dal bulunduran azo taç eterlerin metal seçiciliklerini irdelemiş, halka boyutu ile ilişkisi bulunan metal iyonların spesifik bağlanma özelliklerini ifade etmiştir. Bununla birlikte, tiya taç eter ve fosfo taç eterler içerisinde metal bağlama özellikleri belgelenmiştir [63]. Taç eterler genellikle; alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri, metal katyonları, ayrıca amonyum ve nötral organik moleküller ile kararlı

kompleksler meydana getirirler. Bu kompleksler, halka yapısında var olan O, N, S, P heteroatom gibi donör atomları ile metal katyonu arasındaki iyon dipol ilişkileri sonrasında meydana gelirler. Amonyum ile oluşturduğu komplekslerin meydana gelmesi ise hidrojen bağından dolayıdır. Halkalı polietterlerin kompleks oluşturmaları sırasında dikkat edilmesi durumları aşağıda verilmiştir. Taç eterler ile alakalı iyon arasında iyon-dipol etkileşmesi sonunda ortaya çıkan komplekslerin kararlılık ve oluşma etkinliği aşağıdaki durumlara ilgilidir:

Makrohalkanın ligand parametreleri:

- Polietter halkasının boşluk genişliği
- Polietter halkasındaki donör atomu adedi ve cinsi
- Oksijen atomunun simetrik yerleşimi
- Oksijen atomlarının bazlığı

Katyon Parametreleri:

- Katyonun yarıçapı
- Katyonun türü
- Katyonun yükü
- Katyonun çözücü ile sınıllanabilir kabiliyeti
- Yükü nötralleştiren anyonun etkisi

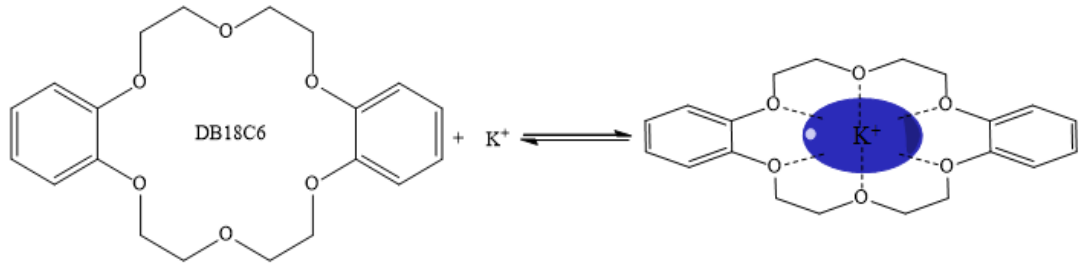
Bu durumlardan başta geleni, taç eter halkasının boşluğunun genişliğidir. Ayrıca, katyon-ligand bağlanma gücünü ve seçiciliğini belirleyen en önemli faktörlerden bir başkasıda katyonun yarı çapı ve makrohalkanın boşluk genişliğinin birbirleriyle orantılı olmasıdır.

3.4.1.1 Taç Eter Halkasının Yapısı ve Kavitesi

Makrohalkalı ligand ile metalin kompleks yapmasında aslında ligandı, içi boş yuvarlak bir bilezik modeli, katyonuda bilye gibi düşünürsek bu durumda ligandın boşluğu katyona nazaran ne kadar büyük olursa ve katyon liganddan karşıya geçerek düşer. Ligandın boşluğu ufak olduğu zaman ise katyon sanki ligandın üzerine monte olmuş bir yapı olarak tasarlayabiliriz. Aynı zamanda taç eter halkasının boyutu, birbirinden farklı yollarla tayini mümkündür. Yakın zamanlarda, X-Ray kristalografik araştırmalar sonucu taç eter halkasının kompleksleşmeye uğramamış ve kompleksleşmiş yapıları, halkada bulunan atomların durumlarının tespitini belgelemiştir. Bir halkanın büyüklüğü, makrohalkada mevcut olan atomların adedi

ile tayin edilebilir. Halkada mevcut olan atomlar arası mesafeler ile donör atomlarının Van der Waals yarıçapları farkı alınarak daha doğru hale getirilmekte ve bu sayede halka boşluğunun değeri aşağı yukarı belirlenmektedir.

Pedersenin sentezlediği DB18C6, alkali iyon olan K^+ iyonu ile seçici bir şekilde (Şekil 3.4) kompleks yapmaktadır [65]. Bu özelliğin tespiti ile alkali ve toprak alkali metaller, çok fazla fizyolojik sürece kabul edilmektedir, aynı zamanda taç eterler potansiyel olarak faydalı olan farmasötik uygulamalara kazandırılmaktadır.



Şekil 3.4: Dibenzo-18-taç-6 tarafından alkali iyonların bağlanması.

3.4.1.2 Donör Atomlarının Türü, Sayısı ve Özelliği

Taç eter halkasındaki bir oksijenin, azot donör atomları ile konum değiştirmesi ile halkanın alkali, toprak alkali metal iyonlarını tesirini hafifletirken, geçiş metal iyonlarına karşı gösterilen ilgide azda olsa bir artış gözlemlenmektedir. Oksijen yahut azot atomları ile kükürt heteroatomunun yer değiştirmesi durumunda geçiş metallerine gösterilen ilginin arttığı görülmektedir. Metal iyonları Lewis asitleri olduğu için donör atomun bazik gücü metal-donör atom bağına yatkinlik göstermelidir. Sert oksijen bulunduran makrohalkalı eterler, sert alkali ve toprak alkali metallerine bağlama ilgisi gösterirlerken, yumuşak kükürt bulunduran makrohalkalı eterler ise yumuşak metal iyonlarına karşı aşırı seçicilik gösterirler. Bununla birlikte makrohalkadaki donör atomların cinsi değiştirilerek seçicilik değeri de değiştirilebilir. Bundan dolayı halkadaki heteroatomların adedi çoğaldıkça metal ile oluşturacağı koordinasyon adedi çoğalacaktır, taç eter ligandı, metal ile daha

kararlı bir kompleks meydana getirecektir. Makrohalka bünyesindeki atom adedi halkanın sahip olduğu kavite hacmine tesir etme ihtimali vardır. Belirli bir makrohalka bünyesinde daha büyük bir donör atomunun, ufak bir donör atom ile yer değiştirmesi sonucunda metal iyonuna has kavite hacminin tesir edeceği öğrenilmiştir. Misal olarak; makrohalkada azottan daha büyük olan kükürt, azot atomları yer değiştirmesi sonucu karbon-kükürt bağı, karbon-azot bağından büyük olacaktır. Bu sayede büyük donör atomları makrohalkalı ligand kavitesini, küçük donör atomlarına nazaran daha fazla çoğaltmaktadır. Bunun yanında halka kavitesini, halkadaki grupların yapmış oldukları hibridizasyonlarında tersiri olmaktadır.

3.4.1.3 Katyonun Türü, Büyüklüğü ve Yüğü

Halka büyüklüğü tayininde en önemli adımlardan biri, iyonların sahip oldukları yarıçaplarıdır. Uyumlu bir iyon ile ligandın halka çapının bağlantılı olduğu yapılan araştırmalar ile teyit edilmiştir edilmiştir. 15 üyeli halka için (15-taç-5 veya benzo-15-taç-5) iyon çapı daha ufak olan Li^+ tercih edilir. Li^+ katyonunun iyon çapı $1.36\text{\AA}$ olması sebebiyle halka boşluk çapı $1.2\text{-}1.5\text{\AA}$ olan 12-taç-4 ve türevleri ile sağlam kompleksler gerçekleştirir. Kristal yapıdaki Na^+ katyonunun iyon çapının $1.94\text{\AA}$ olması sebebiyle halkadaki boşluk değerleri $1.7\text{-}2.3\text{\AA}$ olan 15-taç-5 ve türevleriyle sağlam kompleks gerçekleştirirler. K^+ kristal katyonunun sahip olduğu iyon çapı ise $2.66\text{\AA}$ olduğu için halkada mevcut olan boşluk değeri ile uyumlu olan 18-taç-6 ve türevleriyle sağlam kompleksler gerçekleşmektedir [65]. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının makrohalkalı ligandlara eklenmesinin elektrostatik olduğu söylenilebilir. Bazik özelliğe sahip olan ligand grupları, küresel bir (+) yükün çevresinde uygun bir şekilde dağılma yaparlar. Koordinasyon sayısı ve geometrideki farklılıklarla bu yüzden karşılaşılmaktadır.

Alkali ve toprak alkali metallerin kompleksleşme karakterlerini iyon büyüklükleri doğrudan etkiler. Şayet Li^+ gibi daha ufak çapta olan iyonlar, Cs^+ gibi daha büyük çapı olan iyonlara göre sık sık solvatize olduklarından ötürü bu tür (+) yüklü iyonları desolvatize etmek önemli derecede daha çok enerji lazımdır. Diğer yandan daha büyük (+) yüklü iyonlar ufak olanlar gibi ligandları kendilerine getiremezler. Bu iki etki ΔH değerinin ve katyon komplekslerinin kararlılığının spektrumun iki uç tarafında belirli olmasına sebeptir. Bundan dolayı Na^+ ve Ba^{2+} gibi

orta boyuttaki (+) yüklü iyonların pikleri, çok büyük, daha ufak boyutta olanlara nazaran daha büyüktür. Büyük iyonların yanında +2 yükü bulunan iyonlar aynı büyüklükteki +1 yükü bulunan iyonlara nazaran daha fazla kararlıdır. ufak iyonlarda ise bu vaziyetin aksi gerçekleşir. İzatt ile arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada katyon yükünün büyük oluşuyla neticelenen bu tesirin kompleksleşme reaksiyonlarına ilişkili entropi-entalpi değerlerine yansıdığı belgelenmiştir. Toprak alkali metal seçiciliğinden yararlanılarak disiklohekza-18-ta-6 ile ^{40}Ca ve ^{44}Ca izotopları birbirinden kopabilmiştir [33,67].

Tablo 3.1: 25 °C’de H₂O içinde metal iyonu ile 18C6 kompleksinin oluşumu için log K, ΔH ve TΔS değerleri.

İyon	log K	ΔH (kkal.mol ⁻¹)	TΔS (kkal.mol ⁻¹)
Na	0.80	-2.25	-1.16
K	2.03	-6.21	-3.40
Rb	1.56	-3.82	-1.70
Cs	0.99	-3.97	-2.60
Rs	2.72	-3.61	0.10
Ba	3.87	-7.58	-2.30

3.4.1.4 Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı

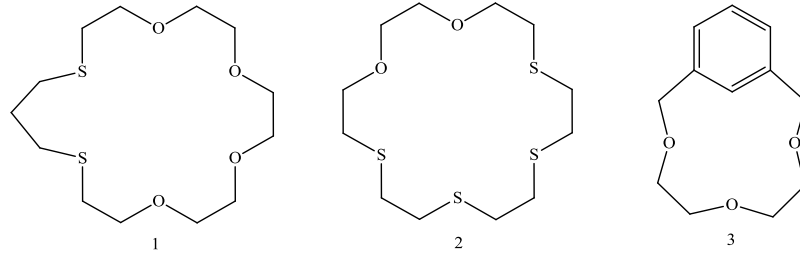
Metal ligand komplekslerinin meydana gelmesi, Werner’in yaptığı çalışmaların raporlarına dayanarak izah edilmiştir. Koordinasyon bileşiminde, odakta metal ve etrafta ligand atomları farklı bir şekilde görev alırlar. ML_x gibi bir kompleksin dayanıklılığında en etken faktör, odak atomun atom numarası, valensi ve koordinasyon adedi ile etraftaki ligandın örgüsüdür. Deneyler kompleks yapma eğiliminin 2 ve 3 değerliğe sahip olan metallerde en çok olduğunu izah etmiştir. Yük değeri yükseldikçe, iyon çapları düştükçe, bu eğilim hızla yükselir. Ligandın şekli bağın dayanıklılığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve dış adedi artış gösterdikçe daha dayanıklı olur. Genel olarak bütün metal-ligand şelatları, 5’li veya 6’lı halkalar meydana getirirler. Halka sayısı arttıkça da kompleksin kararlılığı artar. Ligandlardaki süstitüentler, ligandın bazikliğinin değıştirmesine, rezonans etkisine veya sterik engel teşkil edip etmemesine bağlı olarak kompleksin sağlamlılığına tesir eder [63,68]. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden vic-

dioksimlerle yapılan kompleksler yukarıda geçen özelliklerinden dolayı önem taşımakta ve bunlara olan ilgi yeni uygulama alanlarının açılması sağlanmıştır [69].

3.5 Ligandların Metal Bağlama Özelliklerinin Belirlenmesi

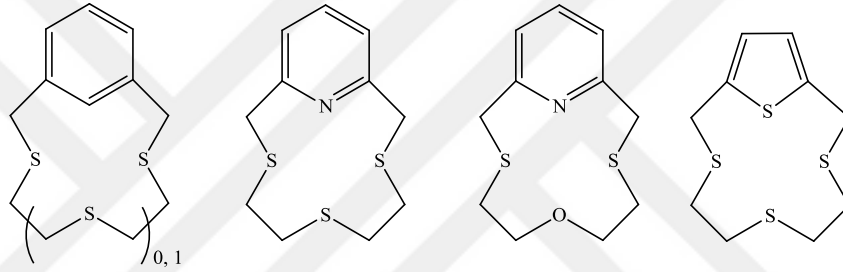
Ağır metaller olarak adlandırılan geçiş metalleri, hem enzimler ile olan etkileşimleri, hem de proteinlerdeki tiyol (-SH) grupları ile güçlü bağlanma istekleri veya diğer *in vivo* etkileri sebepleriyle toksiktirler. Biyohücreler ve dokular, bu ağır metaller ile seçici ve etkili bir şekilde bağlanma eğilimi gösterirler. Örneğin; kurşun; kemik dokularında, civa ve kadmiyum; böbreklerde büyük miktarlarda birikme gösterebilirler. Bu durum, genellikle amino ve karbonil grupları ile gerçekleşirken; çoğu ağır metal katyonu için tiyol (-SH) veya tiyolat grupları ile de güçlü bağlanma gerçekleşmektedir. Böylece, -SH gruplarının oksijen taşıyan ve enerji üretimi yapan enzimlerin aktif bölgelerinde yer alması oldukça önemlidir [70].

Makrohalkalı politiyoeterler üzerindeki değişiklikler metal katyonlarına olan ilgiyi değiştirmektedir. 16S4 ile yapılan çalışmada, ek olarak aril ve tiyofen grubu kullanılarak kloroform sıvı-membran sistemlerinde katyon taşıma özellikleri araştırılmıştır. Tiyofen halkasına sahip olan tiyataç eter, Ag^+ iyonunu K^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} ve diğer metal katyonlarına göre oldukça etkin bir şekilde seçici olarak bağlamış ve taşımıştır. Aril grubu bulunduran tiyataç eter, tiyofen halkasına sahip tiyataç eter ile paralel seçicilik ve bağlama özelliği göstermiş ancak Ag^+ metal iyonunu taşıma hızı diğerinden daha yavaş olmuştur. Bu da tiyataç eter üzerindeki yan kolların varlığı, taşıma hızını oldukça değiştirdiğini göstermiştir [71]. Sadece oksijen donör atomu içeren makrohalkalı bileşikler değerli metaller ve ağır metaller için oldukça zayıf ekstraktantlar olduğu için bu bileşikler kükürt donör atomu içerdiği takdirde Ag^+ , Tl^+ , Ba^{2+} gibi metaller için seçici ekstraktantlar olabileceği düşünülmüştür [72]. Ağır metal iyonlarının belirlenebilmesi için tiyataç eterler kullanılarak nötral bir makrohalkalı emülsiyon sıvı membran sisteminden ayrılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Şekil 3.5'deki makrohalkalı taç eterler Pd^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ ve Hg^{2+} iyonlarını, Cu^{2+} , Fe^{3+} ve diğer temel metal iyonlarına göre daha şiddetli kompleks oluşturma eğilimi göstermişlerdir [73].



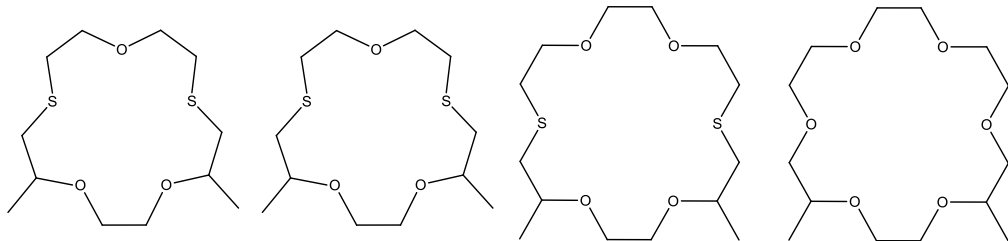
Şekil 3.5: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiya ve okso taç eterler.

1,3,5-triazol tiyoller gibi halkalı alt birimleri içeren okso tiya taç eterler, (Şekil 3.6) Tl^+ , Ag^+ ve Hg^{2+} metalleri için yüksek seçicilik göstermişlerdir [74].



Şekil 3.6: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiya ve tiya taç eterler.

Mono-tiya-15-taç-5, ditiya-15-taç-5, ditiya-18-taç-6 bileşikler ve bunların oksijenli yapıları ($R=C_{12}H_{24}$) (Şekil 3.7) ile yapılan bir çalışmada tiya gruplarının Ag^+ metal iyonunu diğer alkali metallere göre daha güçlü, ancak oksijen gruplarının Ag^+ iyonunu daha zayıf olarak bağladığı belirlenmiştir [75].



Şekil 3.7: Metal bağlama özellikleri olan bazı okso-tiya ve okso taç eterler.

3.6 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

İletkenlik ölçümleri nispeten, yüksek dielektrik sabiti çözeltilerde çok düşük derişimlerde yapıldığı zaman bir katyon, örneğin taç eter bileşigi-katyon kompleksi ve bir kompleksleşmemiş katyon ve anyon arasındaki assosiyasyon ve viskozite değışiklikleri için düzeltmeler ihmal edilir.

3.6.1 Deneysel Teknikler ve Kompleks Oluşum Sabitlerinin Belirlenmesi

Taç bileşigi-katyon komplekslerinin oluşum sabitleri bulunması için deneysel süreç aşağıdaki gibidir. Bir elektrolit çözeltisi iletkenlik hücresine yerleştirilir (hacim 300-500 cm³) ve çözeltinin iletkenliği ölçülür. Taç eter derişiminin çözeltinin direncindeki değışiklik çok az olana kadar artırılması etkilidir. Burada çoğu kez taç eter bileşiginin toplam derişimi elektrolitinkinin 5-10 katı kadar büyüktür. Hücredeki çözeltinin direnci taç eter derişimindeki her bir değışmeden sonra ölçülür. [76,77]

Kompleks teşekkülünü belirlemek için Friendsdorff (1971) KCl-metanol çözeltisinin ve disiklohekzan-18-taç-6 (DCH18H6) (izomerlerinin karışımı) çözeltisi ile CHCl₃-CH₃OH karışımının (90:10 v/v) bir KCl çözeltisinin kondüktometrik titrasyonunu yaptı. Bir önceki sistem için, molar iletkenlik, κ , $[L]_t/[M]_t$ ’deki bir artışta azalır. Burada $[L]_t$ ve $[M]_t$ sırasıyla toplam taç eter ve alkali metal derişimleridir. Sonraki sistem için tersi de doğrudur. Artak κ ’nın KCl ile DCH18C6 kompleksleşmesinin neden olduğu iyon çiftlerinin disosiyasyonunu yansıttığı not edilmiştir. Evan ve arkadaşları (1971) iletkenlik çalışmalarında sıklıkla karşılaştıklarından önemli ölçüde farklı bir analiz tipini not etmiştir. Genellikle molar iletkenlik iyonik şiddet ve ya elektrolit derişiminin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerin birinden sınır molar iletkenlik değeri elde edilebilir ve iyonik hareketlilik üzerindeki iyonlar arası etkilerin aşikar yaklaşımı ile katyon ve anyon arasındaki assosiyasyon değeri elde edilebilir. Buradaki iyonik hareketlilik Fuoss-Onsager denklemi ile verildiği gibidir [78]. Bununla beraber, burada açıklanan deneylerde elektrolit derişimi sabit kalır ve sonuçta iyonlar arası iyonlar arası etkilerden ortaya çıkan bu büyük düzeltmeler yoktur. Bu sebepten taçeter çözeltileri sabit iyonik şiddette genel bir anyon ile karışık bir elektrolit görünümünde olmalıdır.

Genel anyon hareketliliği üzerinde farklı hareketlilikler ile farklı katyonların etkisinden ortaya çıkan ikincil düzeltmeler gereklidir. Fakat Kell ve Gordon (1959) KCl-LiCl karışımları üzerindeki ölçümlerden belirlemişlerdir. Buradaki bu düzeltme deneysel hata ile karşılaştırıldığında en muhtemel ihmal edilebilir büyüklüktedir.

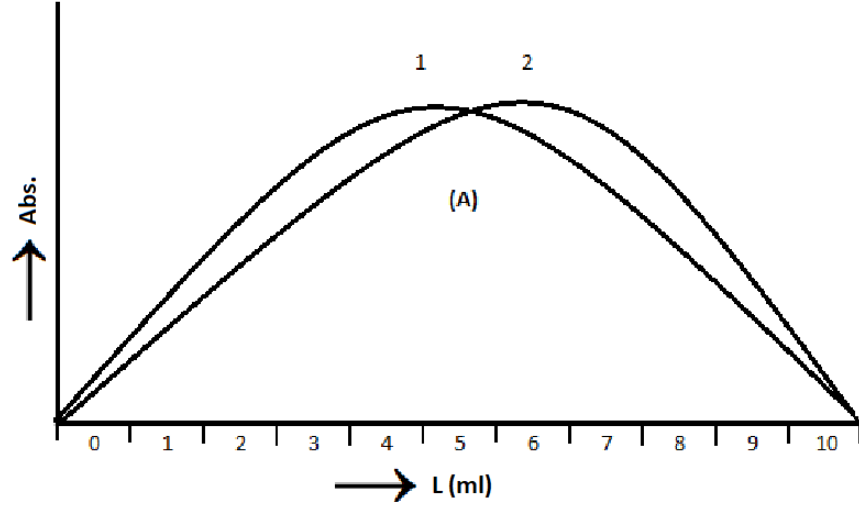
3.6.2 Job veya Devamlı Değişmeler Yöntemi

M ve L den meydana gelen bileşik için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunabilirse böyle bir maddenin kaçar M ve L den meydana geldikleri bulunabilir. Yöntem, Job tarafından geliştirildiğinden çoğu kez Job yöntemi adını alır. Bunun için M ve L den meydana gelen maddenin bir spektrumu alınır ve bu spektrumun en şiddetli absorpsiyonunun λ dalga boyu tesbit edilir. Cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. M ve L nin aynı konsantrasyonda birer çözeltisi hazırlanır ve çözeltilerin absorpsiyonları ölçülür.

Tablo 3.2: Job's Plot yöntemi ile metal ve ligant çözeltilerinin hazırlanması.

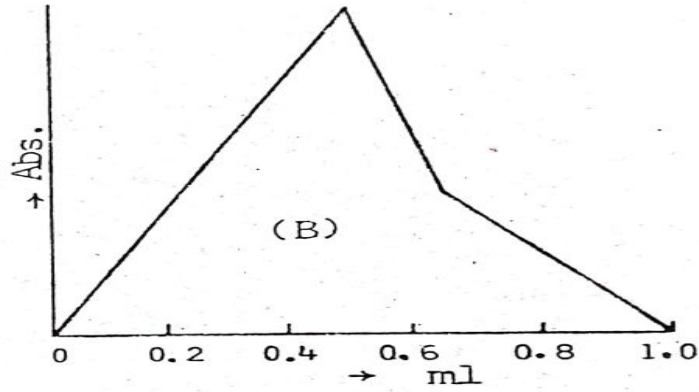
Çözeltiler	V _{Metal} mL	V _{Ligand} mL	V _{Toplam} mL
1	10	0	10
2	9	1	10
3	8	2	10
4	7	3	10
5	6	4	10
6	5	5	10
7	4	6	10
8	3	7	10
9	2	8	10
10	1	9	10
11	0	10	10

Ölçülen absorpsiyon değerleri alınan ml'lere örneğin M nin ml sayılarına karşı bir grafiğe geçirilirse, Tablo 3.2 elde edilir. Bu grafikte eğri-1 meydana gelen kompleksin 1:1 eğri-2 ise 1:2 olduğunu gösterir. L ikili ligandsa, (elektronca zengin yer) M nin koordinasyon sayısı birinci eğride 2, ikincideyse 4 tür.



Şekil 3.8: Job metoduna göre bir kompleksin stokiyo metrisinin bulunması.

Eğriler her zaman bu kadar muntazam olmayabilir. Örneğin civa(2) tiyo Michler ketonu kompleksinin stokiyo metrisi Şekil 3.9 de verilmiştir. Burada biri 1:3 diğeri 1:1 olmak üzere iki kompleks meydana gelmektedir.

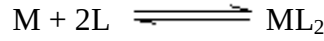


Şekil 3.9: Civa (2) nin tiyo michler katyonuyla verdiği komplekslerin stokiyo metrisleri.

Bu tip çalışmalardan iyi sonuç alabilmek için kompleksin Beer kanununa uyması gerekir. Eğrinin tepe noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiye olmasını, sivri olmasıysa kompleksin dayanıklılığını gösterir. İdeal halde eğri bir üçgendir.

3.6.2.1.1 Kompleks Oluşum Sabiti K

Teşekkül sabiti hesaplanacak kompleks ML_2 stokiyometrisinde olduğuna göre, K değerinin hesaplanması gerekir. K değerini hesaplanması için şunlar yapılır. Katyon ligand arasındaki denge reaksiyonu aşağıdadır.



Bu dengeden kompleks oluşum denge sabiti formülü aşağıda verilmiştir.

$$K = [ML_2] / [M][L]^2 \quad (3.2)$$

K nin hesaplanabilmesi için eşitlikte geçen üç konsantrasyonun ayrı ayrı bilinmesi gerekir. M nin başlangıç konsantrasyonu C_M , L nin ki C_L olduğuna göre, denge kurulduğu zaman L nin absorpsiyon yapmadığı ve fakat M ile ML_2 nin absorpsiyon yaptıkları bir dalga boyunda çözeltinin absorpsiyonu tayin edilir. Buna göre şu bağıntılar yazılır.

$$1 : C_M = [M] + [ML_2] \quad (3.3)$$

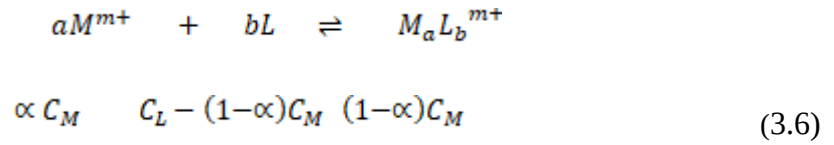
$$2 : C_L = [L] + 2[ML_2] \quad (3.4)$$

$$3 : A = \epsilon_1[M] + \epsilon_2[ML_2] \quad (3.5)$$

Bu bağıntılardan K sabiti için gerekli $[M]$, $[ML_2]$ ve $[L]$ yi hesaplayabilmek için ϵ_1 ve ϵ_2 yi bulmak gerekir. Bunun için şunlar yapılır. M nin saf bir tuzunun, çalışmada kullanılan çözücüde uygun konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır ve absorpsiyonun konsantrasyonla değişmesi bağıntısından ϵ_1 hesaplanır. ϵ_2 için ise L/M oranı çok büyük bir takım çözeltiler hazırlanır. Böyle çözeltilerde katyon tamamen kompleks haline dönüştüğünden $C_M = [ML_2]$ bağıntısı oluşur bu çözeltilerin absorpsiyonları ölçülerek lanbert beer formülüne göre ϵ_2 hesaplanır. Hesaplama ortalama almak ve ya grafiğe çizmek suretiyle yapılır. İlgili eşitlikler kullanılarak $[M]$, $[ML_2]$ ve $[L]$ hesaplanır bunlar denge formülde yerlerine konulup K değeri hesaplanır [79].

3.6.3 Çalışmada Kullanılan Kondüktometrik Formülasyon

Tiyadiazol taç eterlerin metal iyonları ile kompleksleşmelerinde kullanılan denklemler a:b (M:L) kompleksinin oluşması durumunda şöyle yazılabilir;



Burada, M^{m+} , L ve α sırasıyla kation, ligand ve serbest kation oranını simgeleri. a ve b job's plot yönteminin kondüktometriye uygulanarak elde edilmiştir. Bunun sonucu olarak farklı oranlarda kompleks oluşumu için K_e denge sabiti aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir;

$$K_e = \frac{M_aL_b^{m+}}{[M^{m+}]^a [L]^b} \quad (3.7)$$

$$C_M/C_L = 1 \quad (3.8)$$

$$C_M = [M_a^{m+}] + [M_aL_b^{m+}] \quad (3.9)$$

$$C_L = [L_b] + [M_aL_b^{m+}] \quad (3.10)$$

$$\alpha = [M_a^{m+}]/C_M \quad (3.11)$$

$$P = \frac{[M_aL_b^{m+}]}{C_M} = \frac{K_e [L_b]}{1 + K_e [L_b]} \quad (3.12)$$

Gözlenen iletkenlik, K, şu şekilde verilirse;

$$K = K_{M_a}^{m+} + K_{M_a L_b}^{m+} \quad (3.13)$$

Molar iletkenlikler

$$\Lambda_{MAm} = \frac{K_{MA_a}^{m+}}{[M_a^{m+}]} \quad (3.14)$$

$$\Lambda_{M_a L_b}^{m+} = \frac{K_{M_a L_b}^{m+}}{[M_a L_b^{m+}]} \quad (3.15)$$

$$\Lambda = \frac{K}{C_M} \quad (3.16)$$

$$\Lambda = \alpha \Lambda_{M_a}^{m+} + (1 + \alpha) \Lambda_{M_a L_b}^{m+} \quad (3.17)$$

Eşitlik (3.17)'nin bir sonucu olarak eşitlik (7) yeniden yazılırsa;

$$K_s = \frac{\alpha \Lambda_{M_a}^{m+} - \Lambda}{(\Lambda - \Lambda_{M_a L_b}^{m+}) [L_b]} \quad (3.18)$$

Ayrıca

$$[L_b] = C_L - C_M \cdot P \quad (3.19)$$

yerine yazılıp düzenlenirse

$$[L_b] = C_L - C_M \cdot (\alpha \Lambda_{M_a}^{m+} - \Lambda) / (\alpha \Lambda_{M_a}^{m+} - \Lambda_{M_a L_b}^{m+}) \quad (3.20)$$

eşitliği elde edilir. Burada;

C_M : Metal katyonu

C_L : Ligandın toplam konsantrasyonu

$[M_a^{m+}]$: Kompleksleşmemiş katyon

$[L_b]$: Ligand

$[M_a L_b^{m+}]$: Kompleksleşmemiş ve kompleksleşmiş katyonu ifade etmektedir.

P: 1:1 Kompleksleşmede ligandın veya kompleksleşen katyonun deneysel mol kesri

a ve b: Kompleksleşmenin farklı derecelerini

$K_{M_a L_b}^{m+}$: Ligand elektrolit kompleksi

$K_{M_a}^{m+}$: Elektrolitin gözlenen iletkenliklerini

$\Lambda_{M_a}^{m+}$ ve $\Lambda_{M_a L_b}^{m+}$: Elektrolitin ve ligand-elektrolit kompleksinin düzenlenen molar iletkenliklerini göstermektedir [998-999].

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (T: 298 \text{ K} ; \quad R: 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad (3.16)$$

ΔG : Gibbs serbest entalpisi (cal mol^{-1})

R: İdeal gaz sabiti ($1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Sıcaklık (298 K)

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 4.1: Taç eterlerin sentezinde ve saflaştırılmasında kullanılan kimyasallar.

KOD	KİMYASAL ADI	MARKA
	5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	Sigma aldrich
DİEG	Dietilen glikol diklorür	Sigma aldrich
TRİEG	Trietilen glikol diklorür	Sigma aldrich
TETEG	Tetraetilen glikol diklorür	Fluka
ACN	Asetonitril	Sigma aldrich
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan	Sigma aldrich
CHCl ₃	Kloroform	Sigma aldrich
K ₂ SO ₄	Potasyum sülfat (susuz, %99)	Alfa aesar
Cs ₂ CO ₃	Sezyum Karbonat	Sigma Aldrich

Tablo 4.2: Taç eterlerin kondüktometrik kompleksleşme çalışmalarında kullanılan tuzlar.

KOD	KİMYASAL ADI	MARKA ¹
T1	NaCl	Sigma Aldrich
T2	KCl	Sigma Aldrich
T3	MgCl ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich
T4	CaCl ₂ .2H ₂ O	Sigma Aldrich
T5	ZnCl ₂	Sigma Aldrich
T6	FeSO ₄ .7H ₂ O	Sigma Aldrich
T7	Ag(NO ₃)	Sigma Aldrich
T8	CoCl ₂ .8H ₂ O	Sigma Aldrich

¹Kimyasal malzemeler yukarıdaki firmalardan ticari olarak alınmış ve ileri bir saflaştırılma yapılmaksızın kullanılmıştır.

Tablo 4.3: Kompleksleşme oranının belirlenmesi amacıyla hazırlanan çözeltiler.

Stok Tuz Derişimi (Molar) (T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8)	Stok Ligant Derişimi (Molar) (M1, M2, M3, M4)	Tuzun Derişimi (Molar)	Ligantın Derişimi (Molar)	Tuz ve ligantın stok çözeltilerinden alınması gereken çözelti miktarı (ml)	Son Hacim (ml)
5,00E-03	5,00E-03	2,00E-04	2,00E-04	4,00E-01	10
5,00E-03	5,00E-03	1,00E-04	1,00E-04	2,00E-01	10
5,00E-03	5,00E-03	5,00E-05	5,00E-05	1,00E-01	10
5,00E-03	5,00E-03	2,50E-05	2,50E-05	5,00E-02	10
5,00E-03	5,00E-03	1,25E-05	1,25E-05	2,50E-02	10

Tablo 4.4: 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol taç eterlerin sentezlenmesinde kullanılan cihazlar

KULLANILAN TEÇHİZAT İSMİ	KULLANIM AMACI
NMR, Agilent Technologies 400 MHz (Atatürk Üniversitesi)	Karakterizasyon işlemi
MS/MS, Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max (SİÜBTAM)	Kütle analizi
Kondüktometre ve Probu, Mettler Toledo SevenCompact Conductivity S230 ve Mettler Toledo InLab 741 ISM elektrot	İletkenlik ölçümlerinde
pH metre, Hanna marka HI 2211 model (probu HI1131)	pH ölçümleri
FT-IR, Perkin Elmer Spectrum BX II	Ligandların yapısal analizleri
Uv Lamba, Uvgl-58 Handheld	TLC takibi
Mikrodalga sentez cihazı, Milestone Startsynth	Tüm sentez reaksiyonlarının uygulanmasında
Otomatik pipetler, Eppendorf, Medisis	Ekstraksiyon işlemi
pH metre	pH tayini
Dijital Erime Noktası, Cihazı-BUCHI M-560	Erime noktası tayini
Hassas Terazı, RADWAG AS 220/C/2	Tartım işlemleri
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcılar (Nüve, Ika, Heidolph)	Ligandların sentezi
Evaporatör, Heidolph VAP Value	Çözücü uzaklaştırma
Etüv, BINDER	Kurutma
Kimya Çizim Programları-1/2	1-ChemBioDraw Ultra 14 Trial Download Two WeeksMacSerial Number: 2319566 Registration Code: 7DNZ-YNXM-JDHP-F3XY-UJ 2-ACD/ChemSketch Freeware

4.2 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

Tablo 4.5: Kondüktometri çalışmalarında kullanılacak metal iyonlarını içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g).

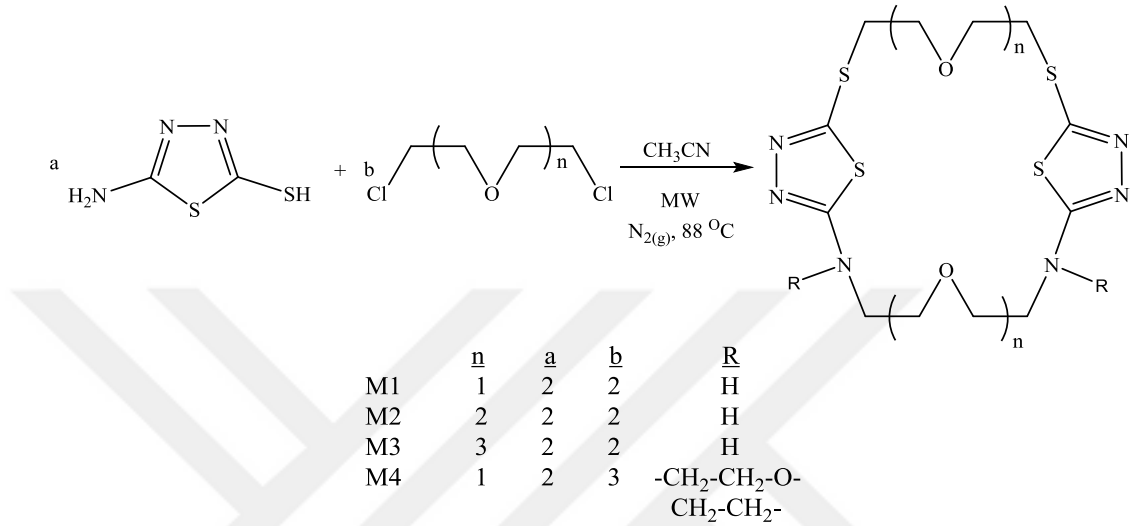
KOD	TUZLARIN FORMÜLLERİ ¹	MOLEKÜL AĞIRLIKLARI (g/mol)	0,005 M STOK ÇÖZELTİLERİN
			HAZIRLANMASI (g) (50 mL için)
T1	NaCl	58,44	0,0153
T2	KCl	74,55	0,0190
T3	MgCl ₂ .6H ₂ O	203,30	0,0519
T4	CaCl ₂ .2H ₂ O	147,02	0,0375
T5	ZnCl ₂	136,30	0,0348
T6	FeSO ₄ .7H ₂ O	278,01	0,0709
T7	Ag(NO ₃)	169,87	0,0433
T8	CoCl ₂ .8H ₂ O	237,60	0,0606

Tablo 4.6: Kondüktometri çalışmalarında kullanılacak taç eterleri içeren stok çözelti ve çözeltilerin hazırlanması için alınması gereken miktarlar (g).

KOD	MOLEKÜL AĞIRLIKLARI	0,005 M STOK ÇÖZELTİLERİNİN
	(g/mol)	HAZIRLANMASI (±0,0005 g) (50 mL için)
M1	406,57	0,1016
M2	494,68	0,1237
M3	582,78	0,1457
M4	476,66	0,1192

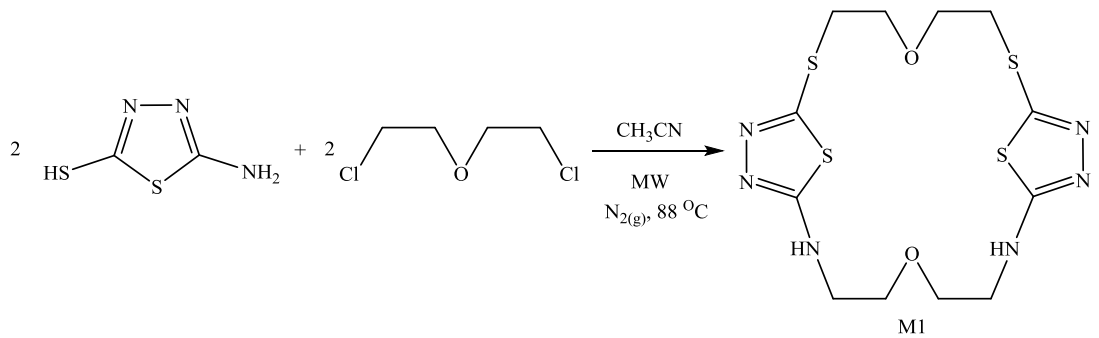
4.3 5-amino-2-merkпто-1,3,4-тиадiazol Таç Eterlerin Sentezi

4.3.1 Genel Akış Diyagramı



Şekil 4.1: Amino-Merkпто Tiyadiazol таç eterlerin sentezinin akış diyagramı.

4.3.2 5,13-dioksa-10,16-ditiya-2,8-diaza-1,9(2,5)-ditiyodiazolsikloheksadekapen (M1)



0,666 g (1 eq., 5 mmol) 2-amino-5-merkпто-1,3,4-тиадiazol (0,001 g hassasiyetle) 250 ml asetonitril çözücüsü içerisinde alınarak ve azot gazı altında, 8 dakika 88°C 'de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında kaynatılarak çözünmesi sağlandı. Karışıma 2 eq. Cs_2CO_3 bazı ilave edildi. 5 dakika 88°C 'de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında ısıtılarak geri

akışı sağlandı. Polimerleşmenin önüne geçmek için 45 ml asetonitrilde çözünmüş dietilen glikol diklorür (1 eq.) (5 mmol 0,715 g 0,6 ml) (0,001 g hassasiyetle), çözeltisi basınç kontrollü damlatma hunisi ile damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon TLC ile takip edilerek 2 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon bittikten sonra çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Ortamdan fazla bazı uzaklaştırmak için çözelti süzülüp çözücüsü uçuruldu. Elde edilen madde, uygun bir çözücü (diklorometan) ile ekstrakte edilerek çözünmüş halde bulunan tuz ve suda çözünen maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra organik fazdaki çözücü uçuruldu. Yağimsı katı ürün elde edildi (1,545 g, % 77 verim).

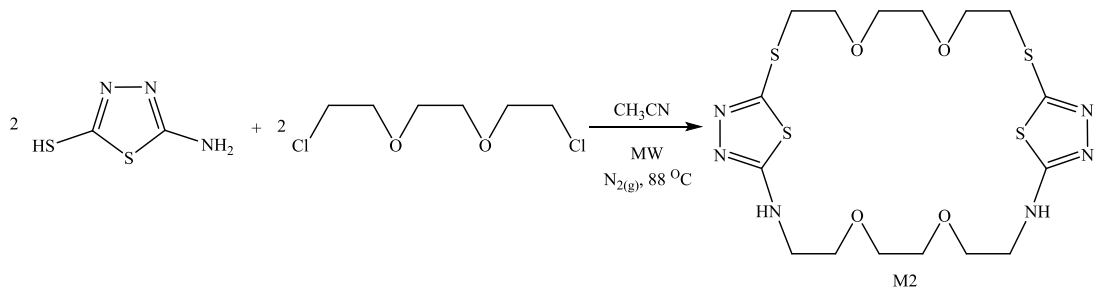
FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3270 sekonder amin gerilmesi (-NH-), 3108 triazol halkası gerilmesi, 2960 ve 2890 CH_2 'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2750 (z) O- CH_2 gerilmesi, 1459 (z) -1427 (z) tiyadiazol halkasındaki $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ asimetric ve simetric gerilmeleri, 1385 (z) CH_2 'nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1354 (o) CH_2 'nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1106 (ş) C-O-C asimetric gerilmeleri, 1043 eksosiklik $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ gerilmesi, 734 (ş) - 664 (o) C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleri.

MS/MS (m/z): Hesaplanan 406.57, bulunan 406.74.

^1H NMR (CDCl_3): 3.36 (t, (-S- CH_2 -), 4H), 3.62 (t, (-NH- CH_2 -), 4H), 3.75 (t, (-NH- CH_2 - CH_2), 4H), 3.82 (t, (-S- CH_2 - CH_2), 4H), 5.60 (s, (-NH-), 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3): 33.94 (-S- CH_2 -), 42.71 (-NH- CH_2 -), 69.60 (-S- CH_2 - CH_2), 71.12 (-NH- CH_2 - CH_2), 168.81 (tiyadiazol karbonu, 4C).

4.3.3 5,8,16,19-tetraoksa-13,22-ditiya-2,11-diaza-1,12(2,5)-ditiyodiazolsiklodokopan (M2)



(1 eq.) 5 mmol 0,666 g 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (0,001 g hassasiyetle) 250 ml asetonitril çözücüsü içerisinde alınarak ve azot gazı altında, 8 dakika 88°C’de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında kaynatılarak çözünmesi sağlandı. Karışıma 2 eq. Cs₂CO₃ bazı ilave edildi. 5 dakika 88°C’de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında ısıtılarak geri akışı sağlandı. Polimerleşmenin önüne geçmek için 45 ml asetonitrilde çözünmüş trietilen glikol diklorür (1 eq.) (5 mmol 0,935 gr 0,78ml) trietilen diklorür (0,001 g hassasiyetle) çözeltisi basınç kontrollü damlatma hunisi ile damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon TLC ile takip edilerek 2 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon bittikten sonra çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Ortamdan fazla bazı uzaklaştırmak için çözelti süzülüp çözücüsü uçuruldu. Elde edilen madde, uygun bir çözücü (diklorometan) ile ekstrakte edilerek çözünmüş halde bulunan tuz ve suda çözünen maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra organik fazdaki çözücü uçuruldu. Yağimsı katı ürün elde edildi (1,216 g, % 49 verim).

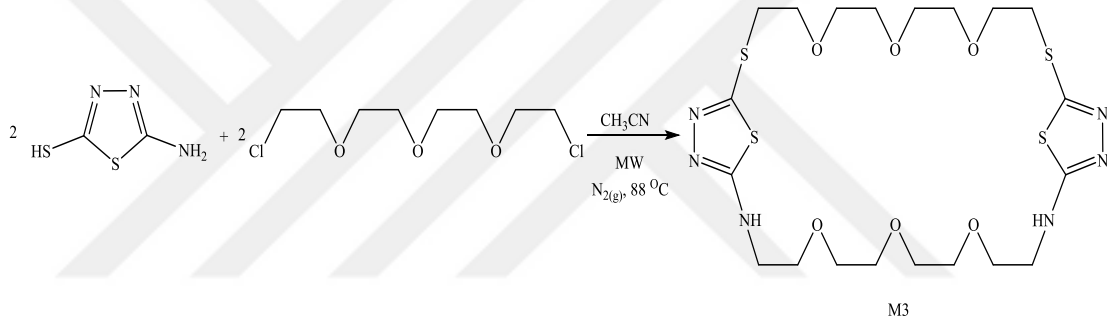
FT-IR (γ cm⁻¹): 3313 sekonder amin gerilmesi (-NH-), 3177 triazol halkası gerilmesi, 2951 ve 2867 CH₂’nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2750 (z) O-CH₂ gerilmesi, 1459 (z) -1427 (z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve simetric gerilmeleri, 1385 (z) CH₂’nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1354 (o) CH₂’nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1107 (ş) C-O-C asimetric gerilmeleri, 1044 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 734 (ş) - 664 (o) C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleri, 701 N-H wag hareketi.

MS/MS (m/z): Hesaplanan 494.68, bulunan 494.93.

¹H NMR (CDCl₃): 3.32 (t, (-S-CH₂-), 4H), 3.64 (t, (-NH-CH₂-), 4H), 3.70 (s, (O-CH₂-CH₂-O-, 8H), 3.77 (m, (-NH-CH₂-CH₂ ve -S-CH₂-CH₂, 8H), 6.10 (s, (-NH-), 2H).

¹³C NMR (CDCl₃): 34.16 (-S-CH₂-), 42.79 (-NH-CH₂-), 69.63 (Tiyol tarafından, -O-CH₂-CH₂-O-), 70.39 (Amin tarafından, -O-CH₂-CH₂-O-), 70.50 (-NH-CH₂-CH₂), 71.34 (-S-CH₂-CH₂), 169.45 (tiyadiazol karbonu).

4.3.4 5,8,11,19,22,25-hexaoksa-16,28-ditiyo-2,14-diaza-1,15(2,5)-ditiyodiazolsiklooktakosapen (M3)



(1 eq.) 5 mmol 0,666 g 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (0,001 g hassasiyetle) 250 ml asetonitril çözücüsü içerisinde alınarak ve azot gazı altında, 8 dakika 88°C’de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında kaynatılarak çözünmesi sağlandı. Karışıma 2 eq. Cs₂CO₃ bazı ilave edildi. 5 dakika 88°C’de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında ısıtılarak geri akışı sağlandı. Polimerleşmenin önüne geçmek için 45 ml asetonitrilde çözünmüş tetraetilen glikol diklorür (1 eq.) (5 mmol, 1,38 ml) tetra etilen diklorür (0,001 g hassasiyetle) çözeltisi basınç kontrollü damlatma hunisi ile damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon TLC ile takip edilerek 2 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon bittikten sonra çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Ortamdan fazla bazı uzaklaştırmak için çözelti süzülüp çözücü uçuruldu. Elde edilen madde, uygun bir çözücü (diklorometan) ile ekstrakte edilerek çözünmüş halde bulunan tuz ve suda çözünen maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra organik fazdaki çözücü uçuruldu. Yağımsı katı ürün elde edildi (1,456 g, % 50 verim).

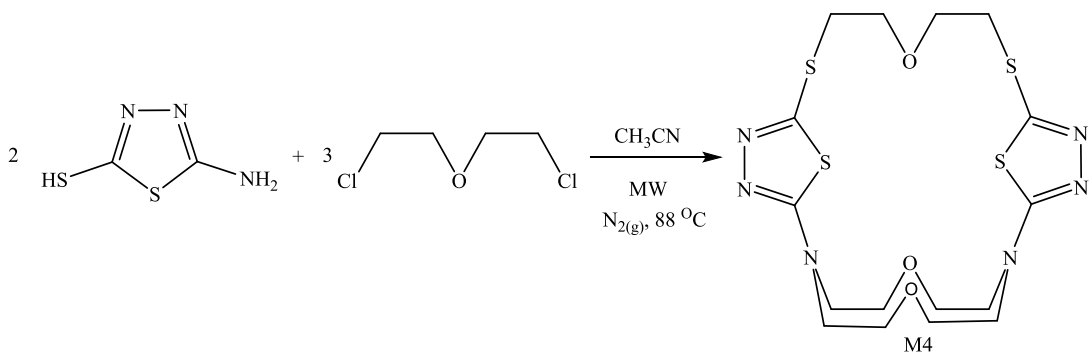
FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3310 sekonder amin gerilmesi (-NH-), 3200 triazol halkası gerilmesi, 2947 ve 2852 CH_2 'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2752 (z) O- CH_2 gerilmesi, 1520 (z) -1450 (z) tiyadiazol halkasındaki $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ asimetric ve simetric gerilmeleri, 1380 (z) CH_2 'nin düzlem içi asimetric eğilmesi (makaslama hareketi), 1320 (o) CH_2 'nin düzlem içi simetric eğilmesi, 1105 (ş) C-O-C asimetric gerilmeleri, 1050 eksosiklik $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ gerilmesi, 724 (ş) - 660 (o) C-S-C asimetric ve simetric gerilmeleri.

MS/MS (m/z): Hesaplanan 582,78, bulunan 583,79.

^1H NMR (DMSO- d_6): 3.23 (t, (-S- CH_2 -), 4H), 3.54 (t, (-NH- CH_2 -), 4H), 3.66 (t, (O- CH_2 - CH_2 -O-, 16H), 3.70 (m, (-NH- CH_2 - CH_2 ve -S- CH_2 - CH_2 , 8H), 4.36 (s, (-NH-), 2H)

^{13}C NMR (DMSO- d_6): 33.72 (-S- CH_2 -), 43.53 (-NH- CH_2 -), 68.89 (Tiyol tarafından, -O- CH_2 - CH_2 -O-), 69.63 (Amin tarafından, -O- CH_2 - CH_2 -O-), 69.74 (-O- CH_2 - CH_2 -O-), 70.50 (-NH- CH_2 - CH_2 ve -S- CH_2 - CH_2), 150.07 (Tiyol tarafı, tiyadiazol karbonu), 169.46 (Amin tarafı, tiyadiazol karbonu).

4.3.5 2^4 , 2^{10} , 7-trioksa-4,10-diyo-2 ^{1} ,2 ^{7} -diaz-1,3(2,5)-ditiyodiazol-2(1,7)-siklosodekansklodekapien (M4)



(1 eq.) (5 mmol 0,666 g) 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (0,001 g hassasiyetle) 250 ml asetonitril çözücüsü içerisinde alınarak ve azot gazı altında, 8 dakika 88°C 'de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında kaynatılarak çözünmesi sağlandı. Karışıma 2 eq. Cs_2CO_3 bazı ilave edildi. 5 dakika 88°C 'de mikrodalga sentez cihazında (1000 W) geri soğutucu altında ısıtılarak geri

akışı sağlandı. Polimerleşmenin önüne geçmek için 45 ml asetonitrilde çözünmüş dietilen glikol diklorür (1.5 eq.) (7.5 mmol, 4,88 gr, 1,38 ml) dietilen diklorür (0,001 g hassasiyetle) çözeltisi basınç kontrollü damlatma hunisi ile damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon TLC ile takip edilerek 2 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon bittikten sonra çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Ortamdan oluşan uzaklaştırmak için çözelti süzülüp çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen madde, uygun bir çözücü (diklorometan) ile ekstrakte edilerek çözünmüş halde bulunan tuz ve suda çözünen maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra organik fazdaki çözücü uçuruldu. Yağimsı katı ürün elde edildi (1,155 g, % 48 verim).

FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3170 triazol halkası gerilmesi, 2940 ve 2868 CH_2 'nin asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 2760 (z) O-CH_2 gerilmesi, 1600 (z) -1437 (z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1384 (z) CH_2 'nin düzlem içi asimetrik eğilmesi (makaslama hareketi), 1354 (o) CH_2 'nin düzlem içi simetrik eğilmesi, 1120 (ş) C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1040 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 730 (ş) - 652 (o) C-S-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri.

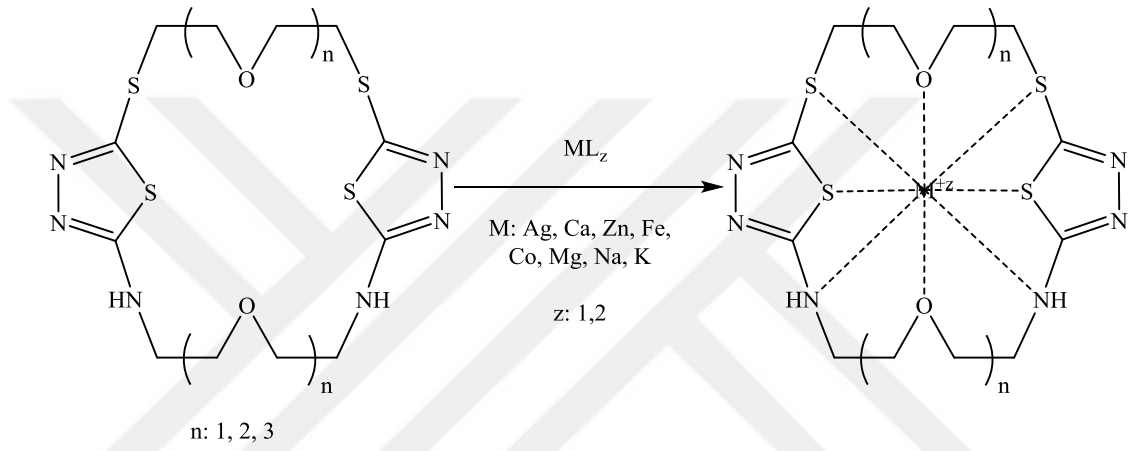
MS/MS (m/z): Hesaplanan 476.66, bulunan 476.74

^1H NMR (DMSO- d_6): 3.25 (t, (-S- CH_2 -), 4H), 3.70 (t, (-N-(CH_2) $_2$ -), 8H), 3.77 (m, (S- CH_2 - CH_2 -O-, 8H ve -N- CH_2 - CH_2 , 12).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): 34.10 (-S- CH_2 -) 43.92 (-N- CH_2 -), 63.23 (-N- CH_2 - CH_2), 70.80 ((-S- CH_2 - CH_2), 150.43 (Tiyol tarafından, tiyadiazol karbonu), 169.99 (Amin tarafından, tiyadiazol karbonu).

4.4 Kondüktometrik Çalışmalar ve Job's Plot Yöntemi ile Metal Ligant Oranının Belirlenmesi

4.4.1 Kondüktometrik Metal Kompleksleşmesi için Genel Gösterim



Şekil 4.2: Sentezlenen 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol taç eterlerin metaller ile oluşturması beklenen kompleksleşme yapısı.

4.4.2 Kondüktometrik Çalışmalar için Deney Metodu

Kondüktometri ile gerçekleştirilen tüm deneyler 25°C'deki sıcaklık kontrollü hücrede gerçekleştirilmiştir. İletkenliği okunacak çözelti, manyetik balık içeren iletkenlik hücresine konulup manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya başlandı. Çözeltinin karıştırma hızı sabit tutulup sabit sıcaklığa ulaşması için her seferinde 3 (üç) dakika bekletilmiştir. 3. Dakikanın sonunda çözelti içerisine iletkenlik elektrodu daldırılarak elektrotla dengeye gelmesi için 2 dakika daha bekletilmiştir. Çözeltilerden arka arkaya standart 10 (on) ölçüm alınmıştır.

Kompleksleşme Oranının belirlenmesi amacıyla ilk olarak iletkenlik hücresinde 0,00045; 0,0004; 0,00035; 0,0003; 0,00025; 0,0002; 0,00015; 0,0001;

0,00005 M tuz çözeltileri (tablo 4-3) hazırlanarak tüm tuzların iletkenlik değerleri kondüktometrede okutuldu. Aynı şekilde M1, M2, M3, M4 ligandları için 0,00045; 0,0004; 0,00035; 0,0003; 0,00025; 0,0002; 0,00015; 0,0001; 0,00005 M ligand çözeltileri (tablo4-3) hazırlandı.

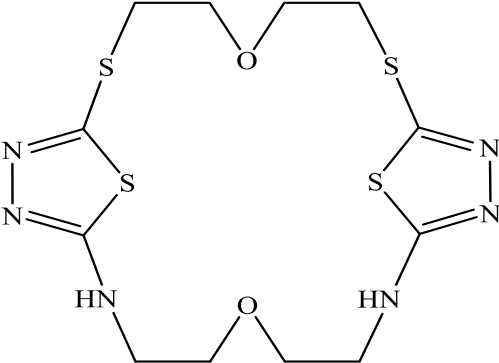
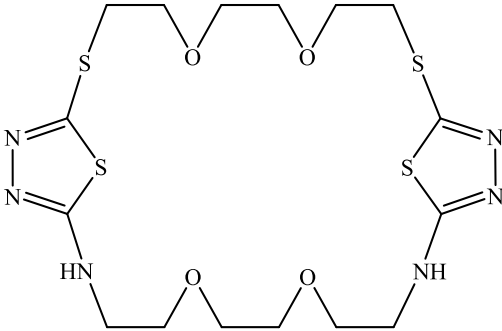
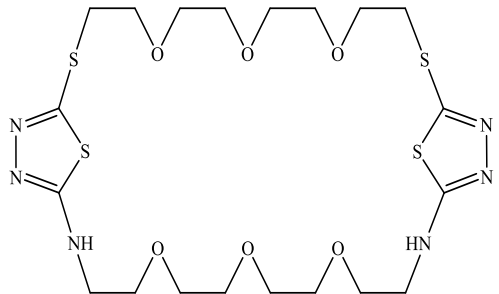
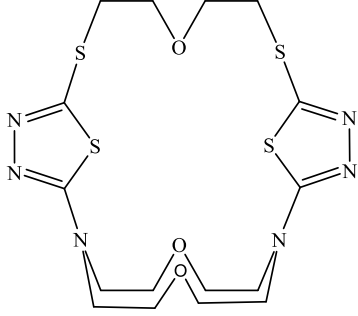
Sentezi gerçekleştirilen ve karakterize edilen aromatik tiyadiazol içeren taç eterler (M1, M2, M3, M4) metal tuzları (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, FeSO₄, AgNO₃, CoCl₂) arasındaki moleküler etkileşmeler Job's Plot yönteminin kondüktometriye uyarlanmasıyla belirlendi (çözücü sistemi: %50 Asetonitril/su). 25°C'de kompleksleşme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla iletkenlik davranışları ölçüldü. İletkenlik parametreleri (K , λ ve α) kullanılarak ligand-kasyon kompleksinin kompleksleşme oranı, kompleksleşme sabiti (K_e) ve Gibbs Serbest Enerjisi ($-\Delta G^\theta$) hesaplandı.

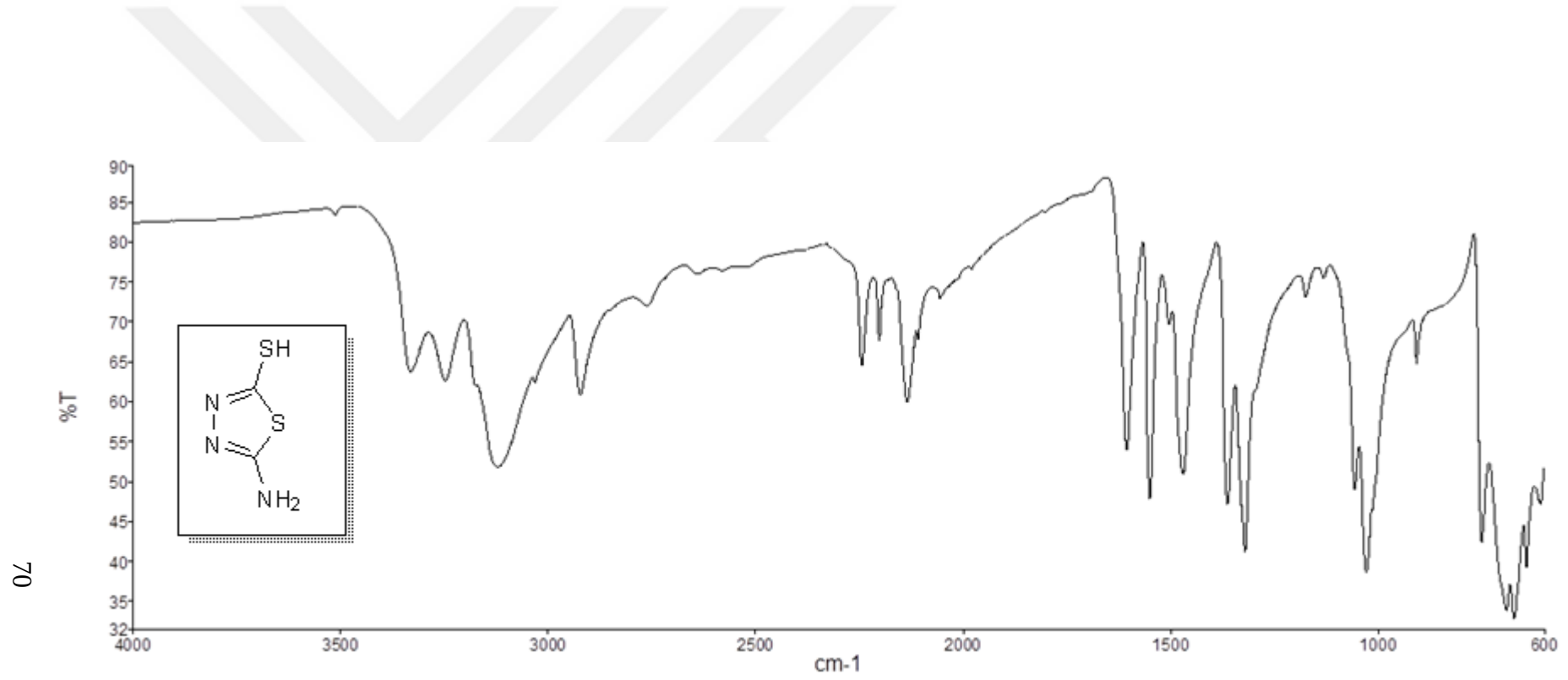
5. BULGULAR

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

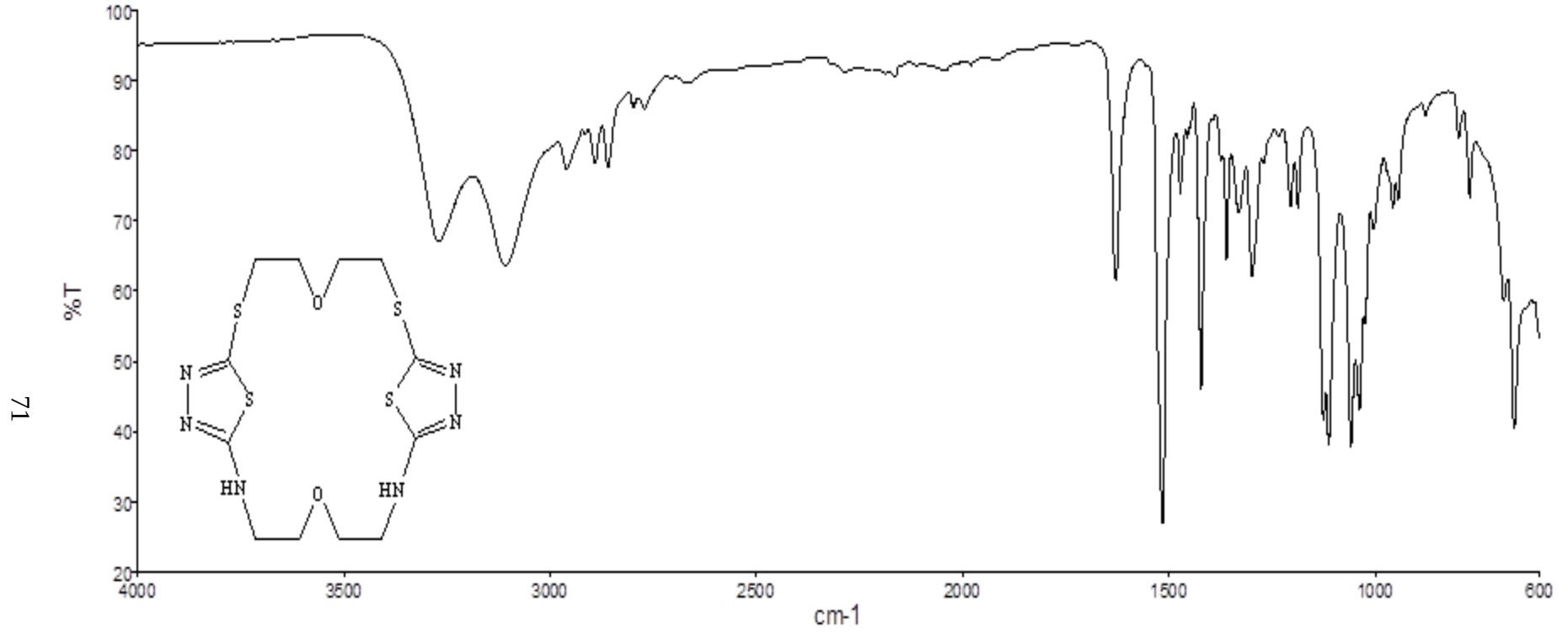
Aşağıda ismi verilen bileşiklerin sentez ve saflaştırma işlemlerinden sonra FT-IR, MS/MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları alınmıştır. Sentezlenen bileşikler Chemdraw programıyla adlandırılmıştır: **M1**: 5,13-dioksa-10,16-ditiya-2,8-diaza-1,9(2,5)-ditiyodiazolsikloheksadekapan, **M2**: 5,8,16,19-tetraoksa-13,22-ditiya-2,11-diaza-1,12(2,5)-ditiyodiazolsiklodokopan, **M3**: 5,8,11,19,22,25-hexaoksa-16,28-ditiyo-2,14-diaza-1,15(2,5)-ditiyodiazolsiklooktakosapan ve **M4**: 2⁴, 2¹⁰, 7-trioksa-4,10-diyo-2¹,2⁷-diaza-1,3(2,5)-ditiyodiazol-2(1,7)-siklosodekansklodekapan.

Tablo 5.1: Sentezlenen M1, M2, M3 ve M4 kodlu bileşiklerin açık yapıları.

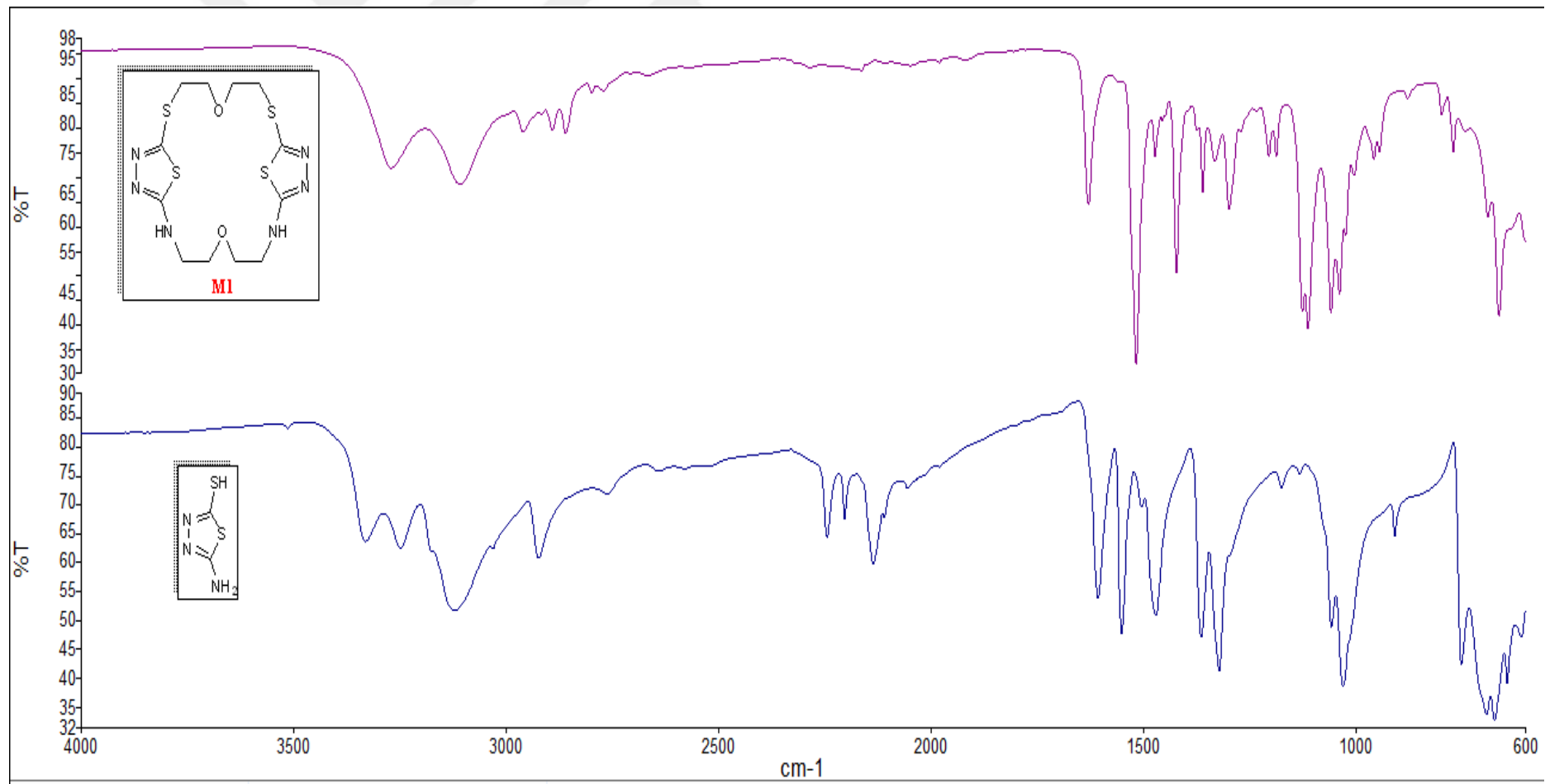
M1	M2
	
M3	M4
	



Şekil 5.1: 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin FT-IR spektrumu.

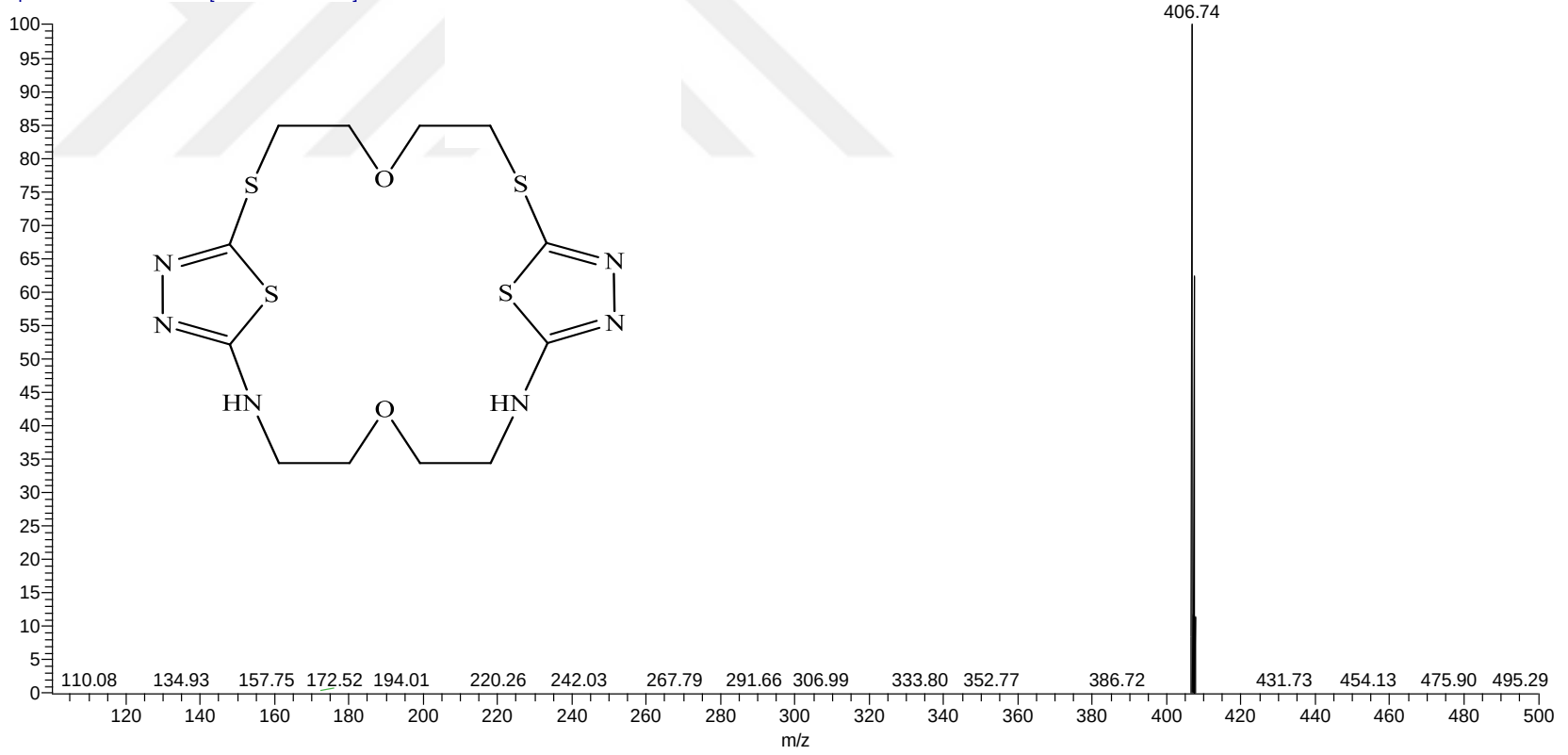


Şekil 5.2: Sentezlenen M1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.

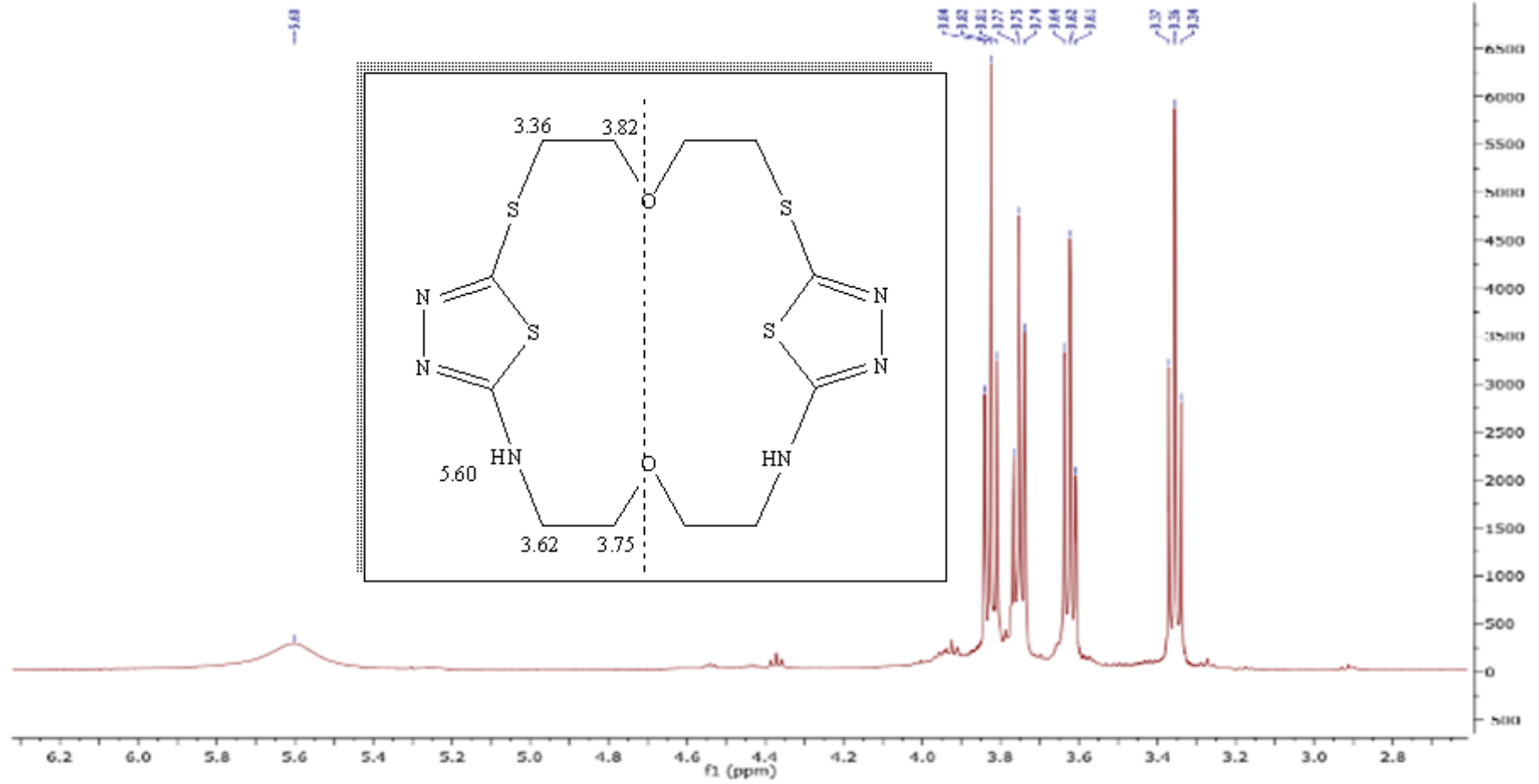


Şekil 5.3: Sentezlenen M1 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

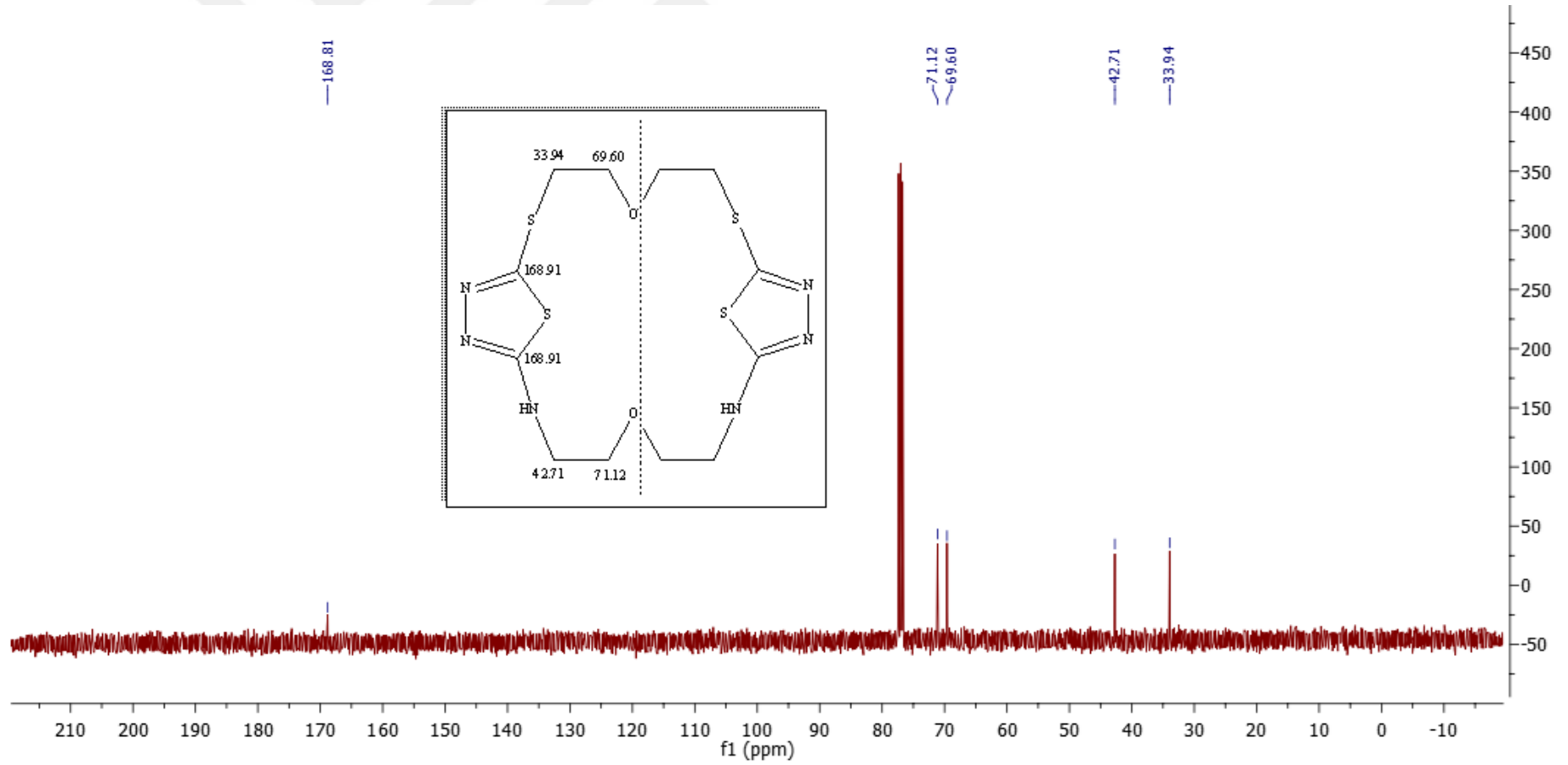
MD1_fullscan5 #24 RT: 0.21 AV: 1 NL: 2.73E5
T: + p ESI Full ms2 406.570 [100.070-500.000]



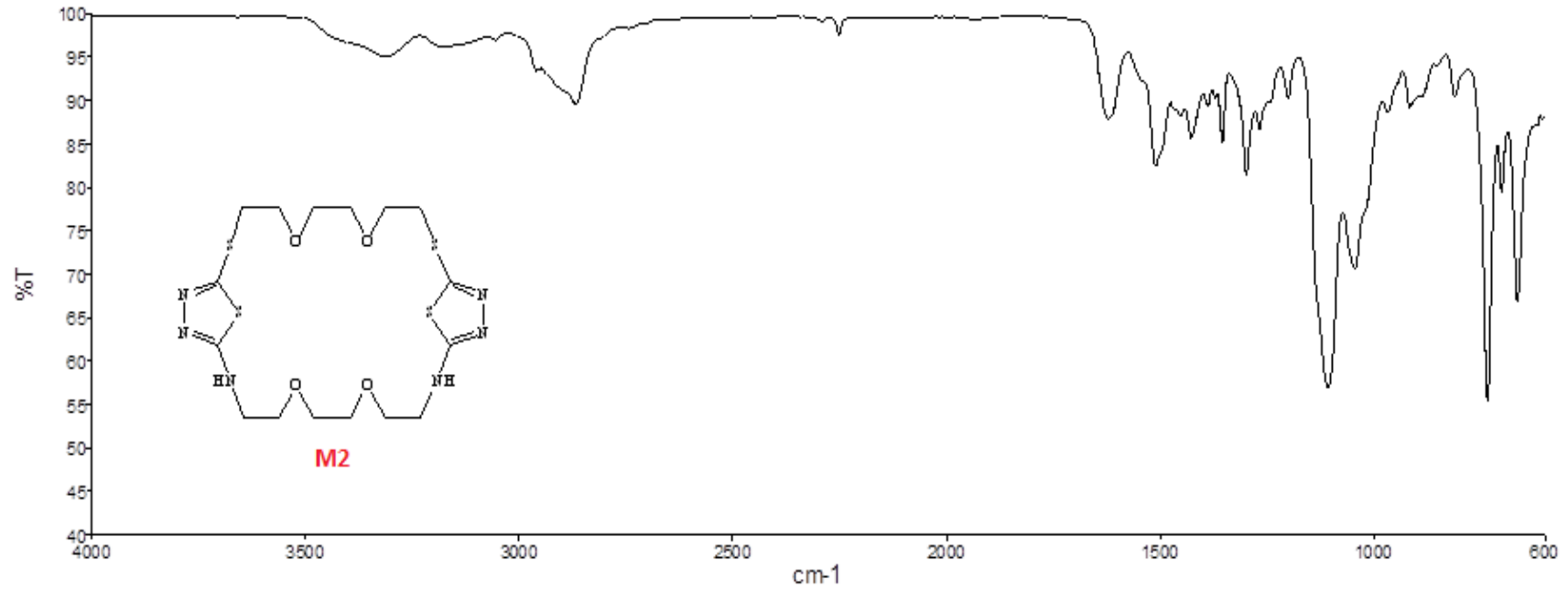
Şekil 5.4: Sentezlenen M1 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.



Şekil 5.5: M1'in CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu.

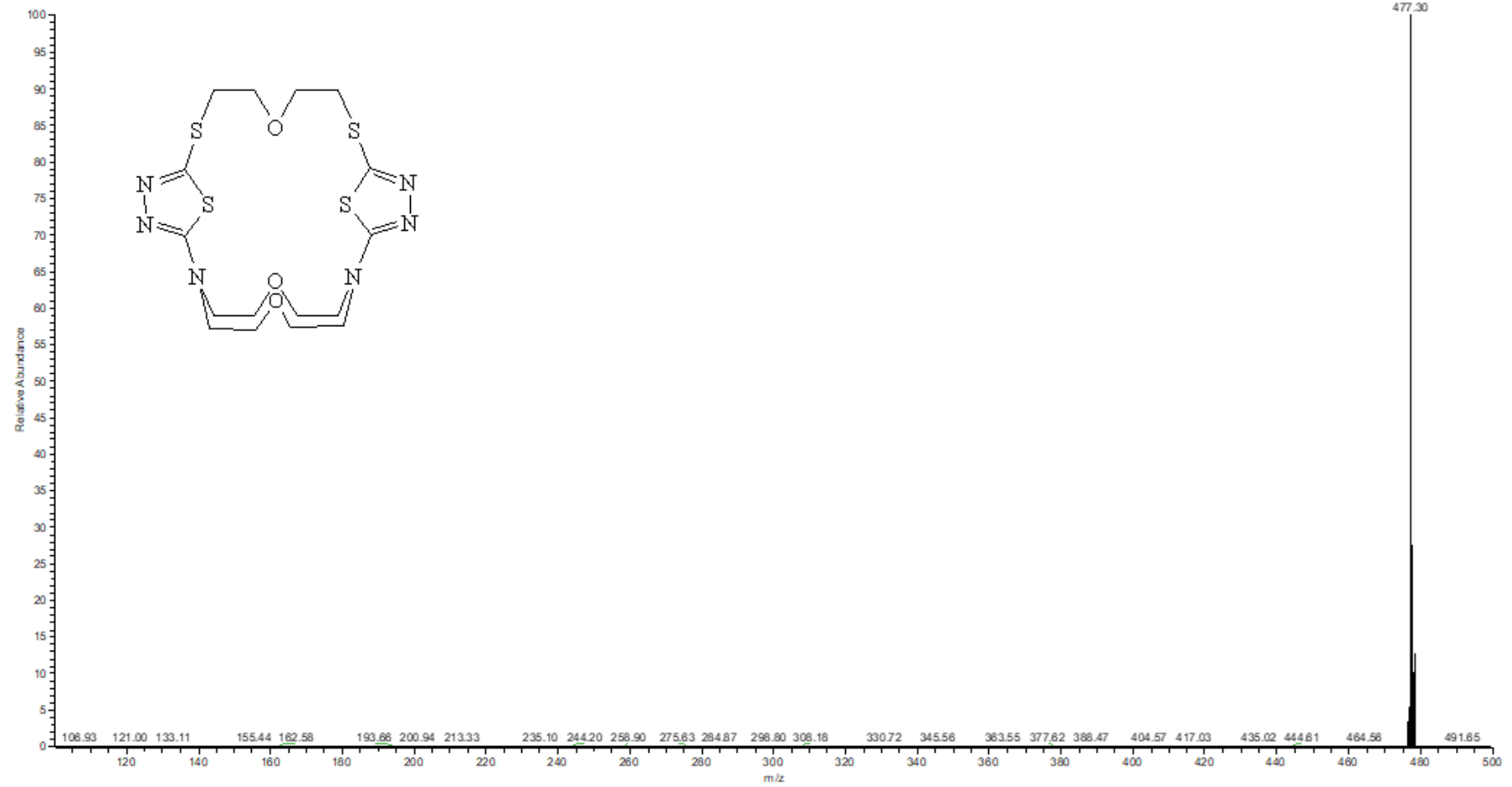


Şekil 5.6: M1'in CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.

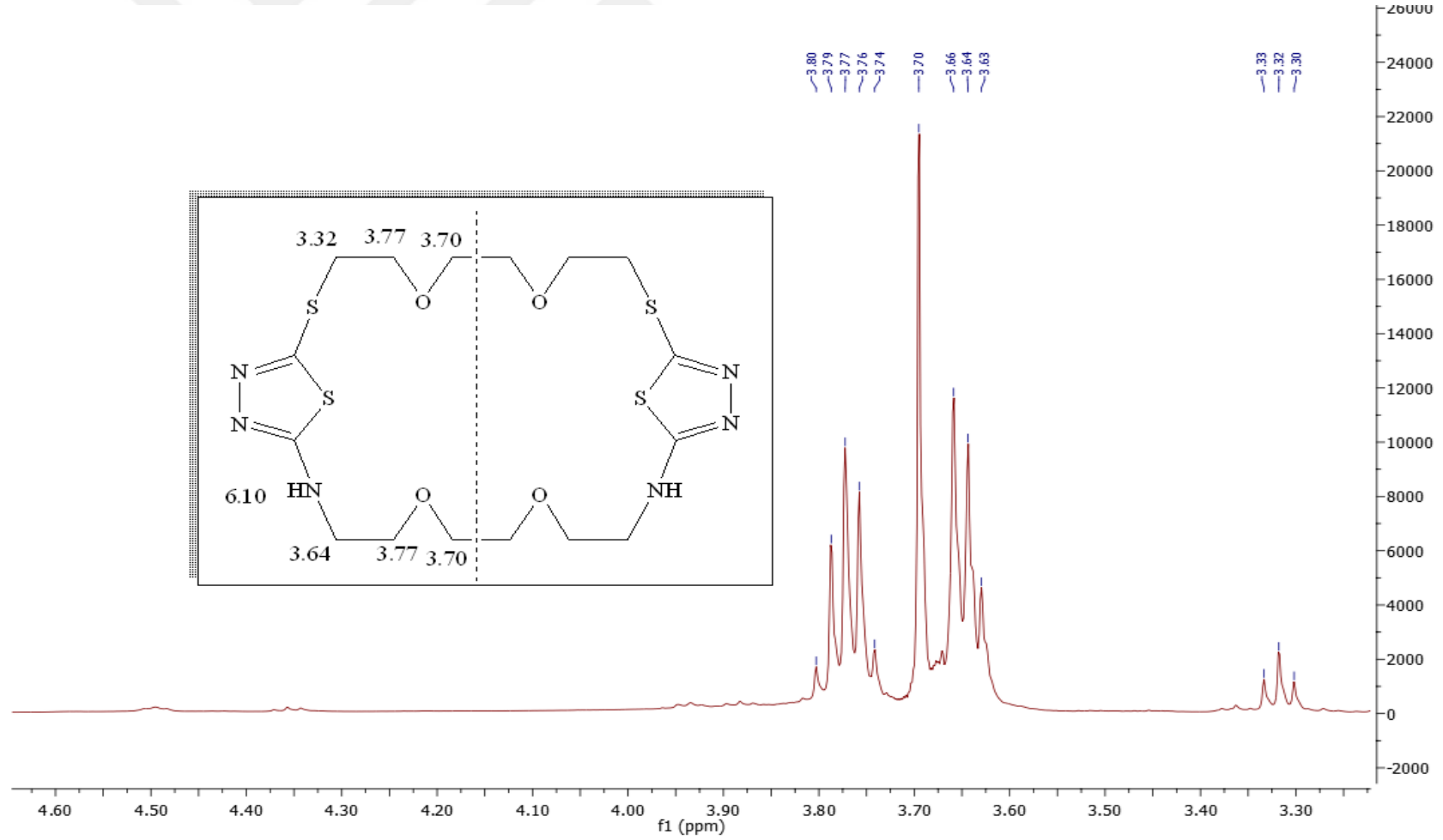


Şekil 5.7: Sentezlenen M2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.

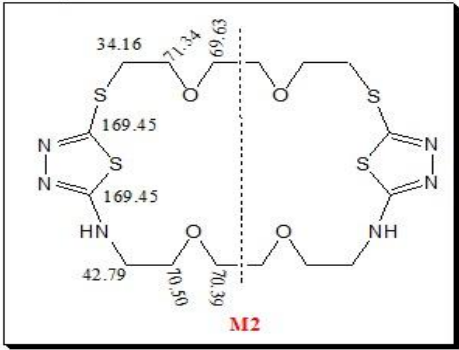
MD2_fullocanin #16 RT: 0.14 AV: 1 NL: 3.76ES
T: + p ESI Full ms2 476.660 [100.070-500.000]



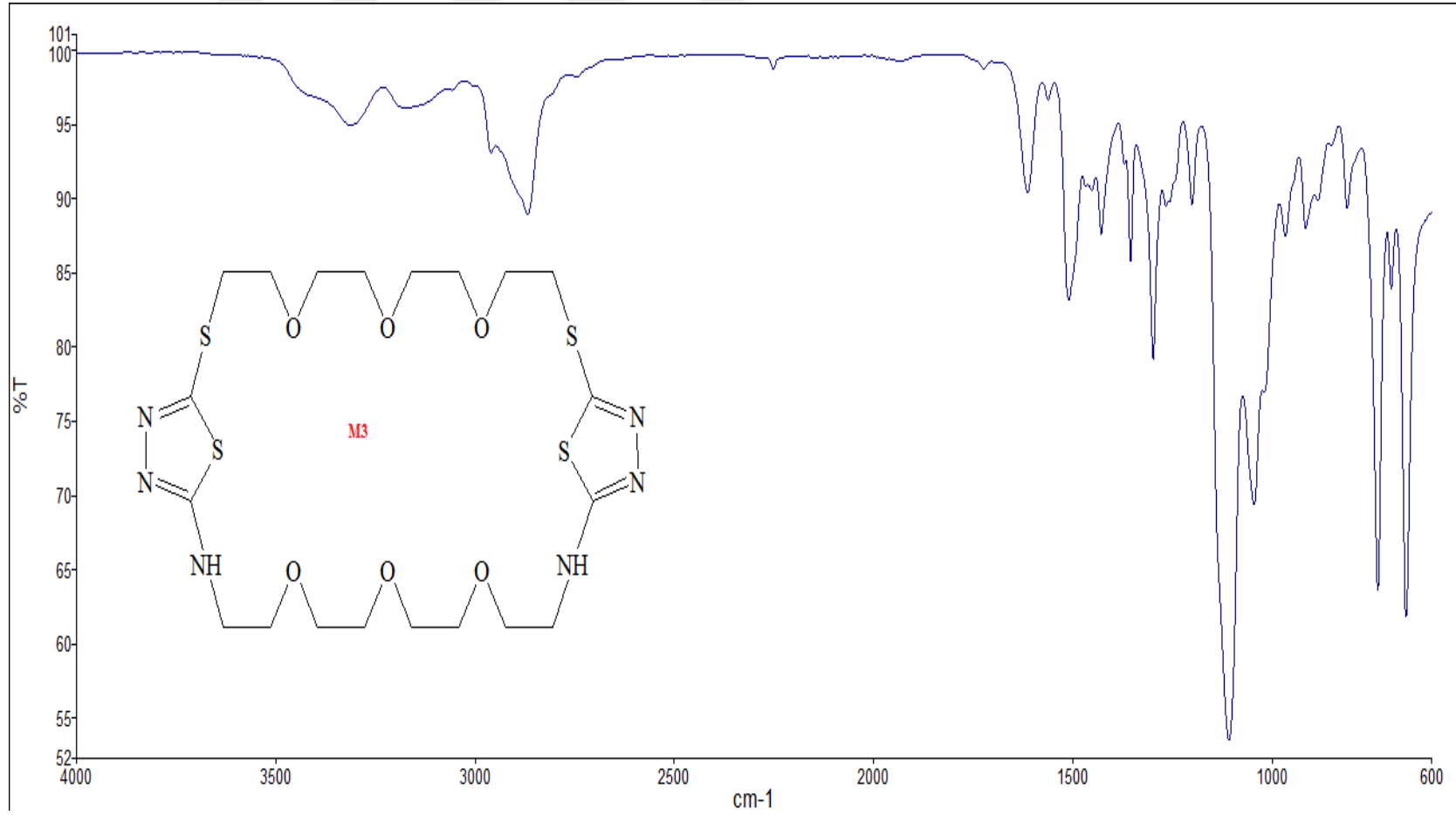
Şekil 5.9: Sentezlenen M2 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.



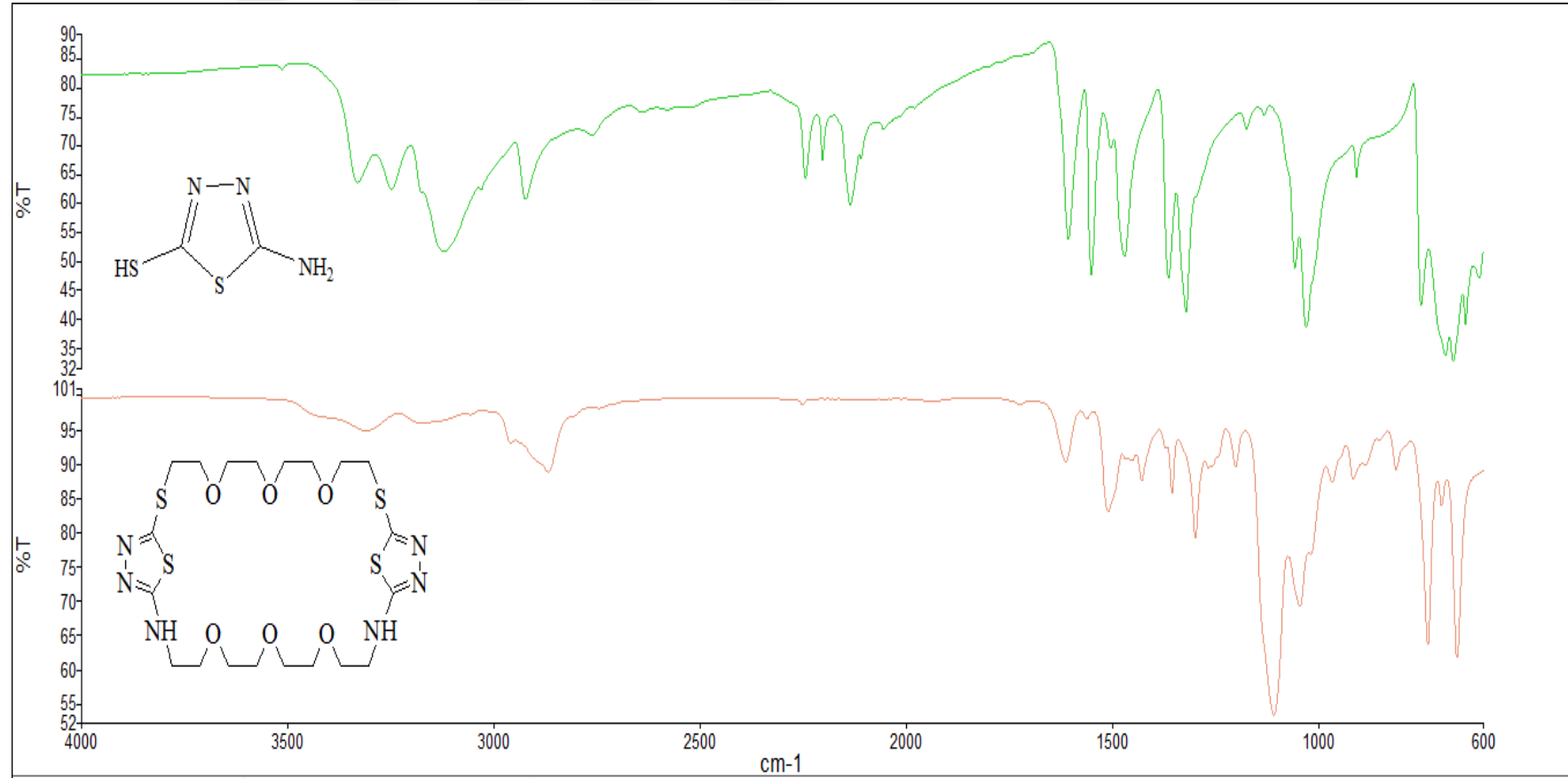
Şekil 5.10: M2'nin CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.11: M2'nin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.

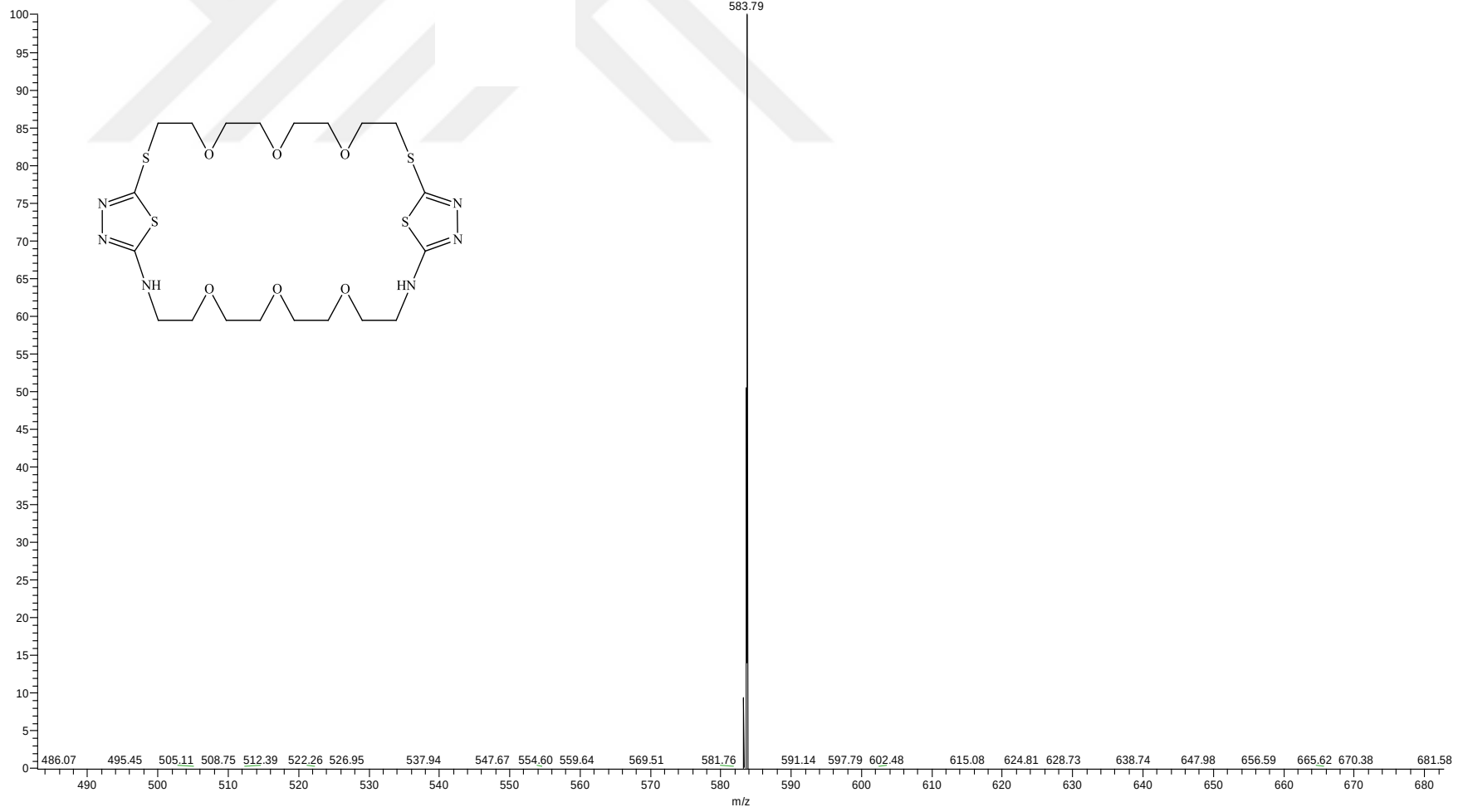


Şekil 5.12: Sentezlenen M3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.

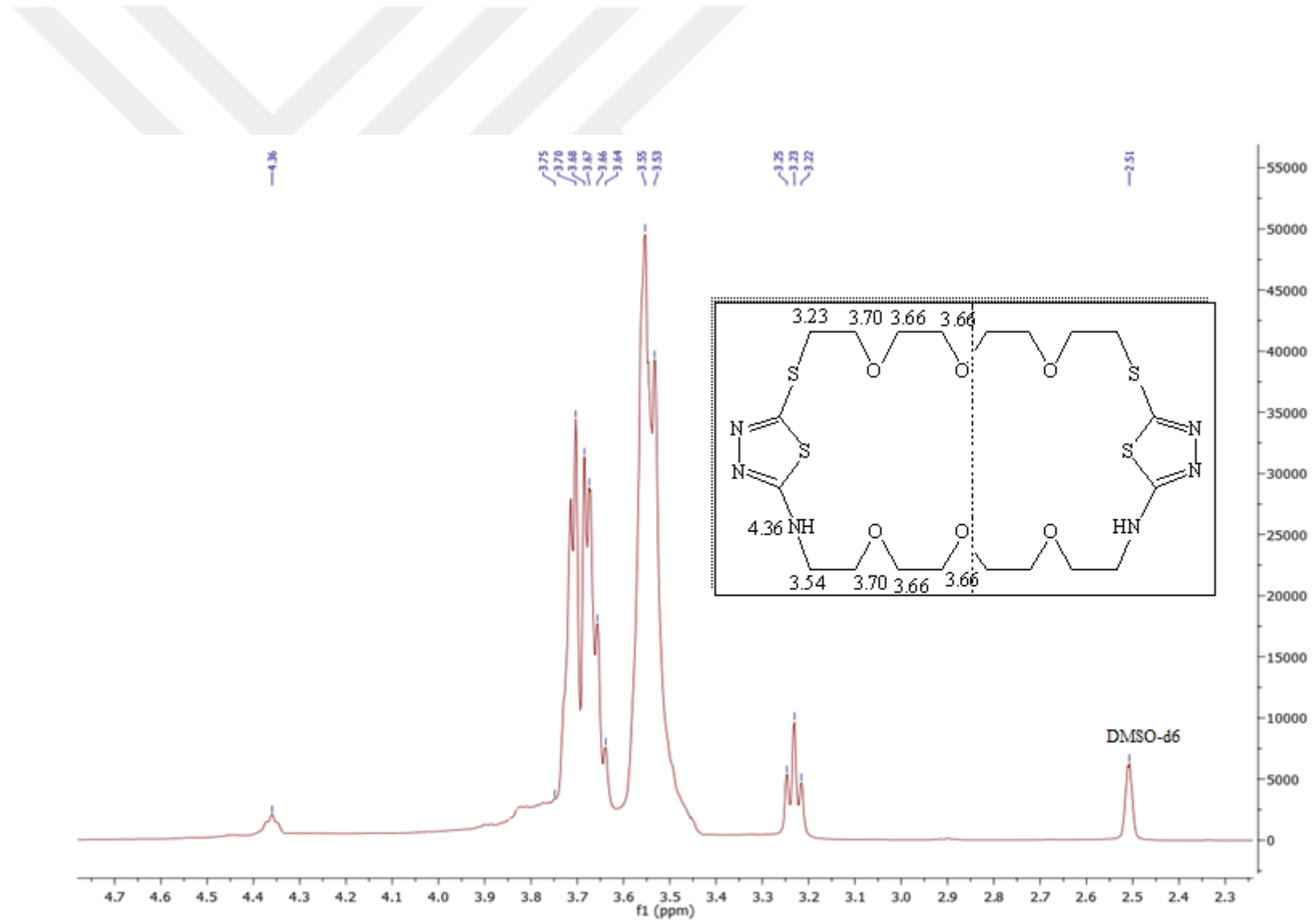


Şekil 5.13: Sentezlenen M3 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

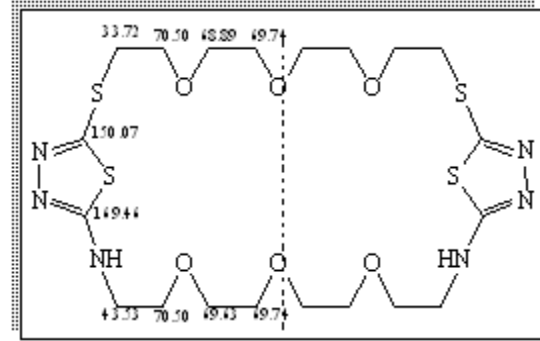
MD9_fullscan4 #14 RT: 0.12 AV: 1 NL: 4.00E4
T: + p ESI Full ms2 582.780 [482.850-682.780]



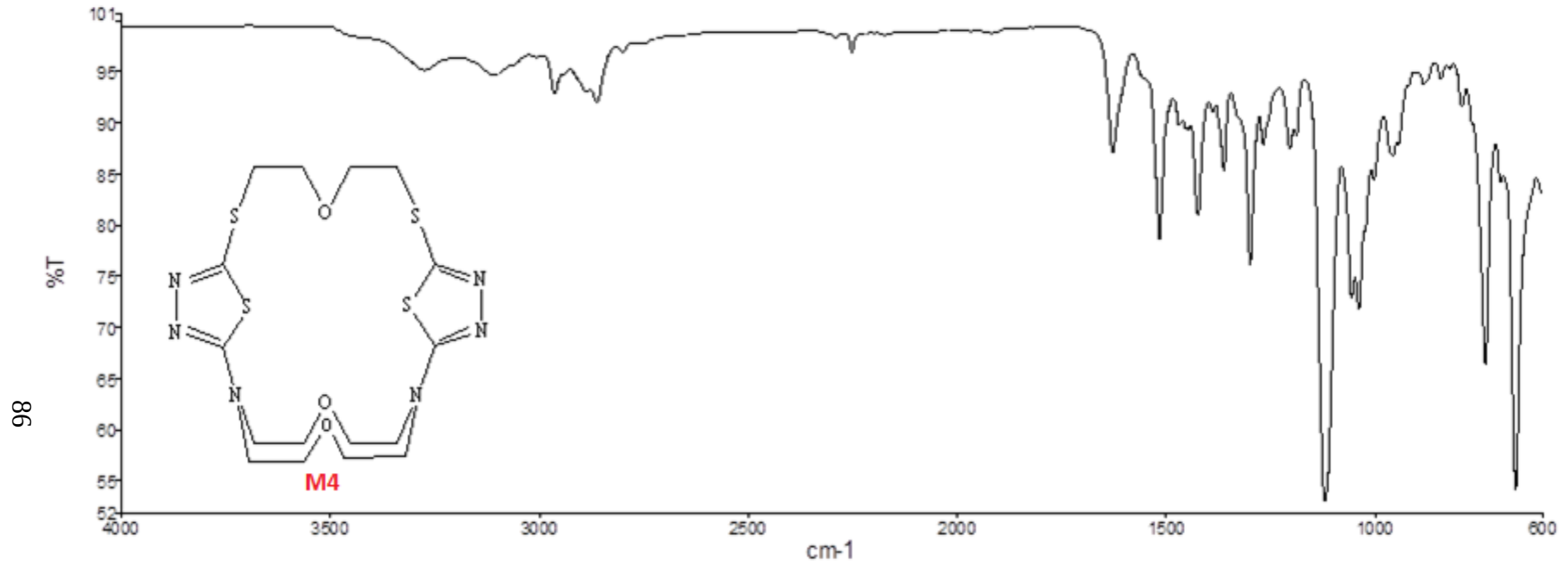
Şekil 5.14: Sentezlenen M3 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.

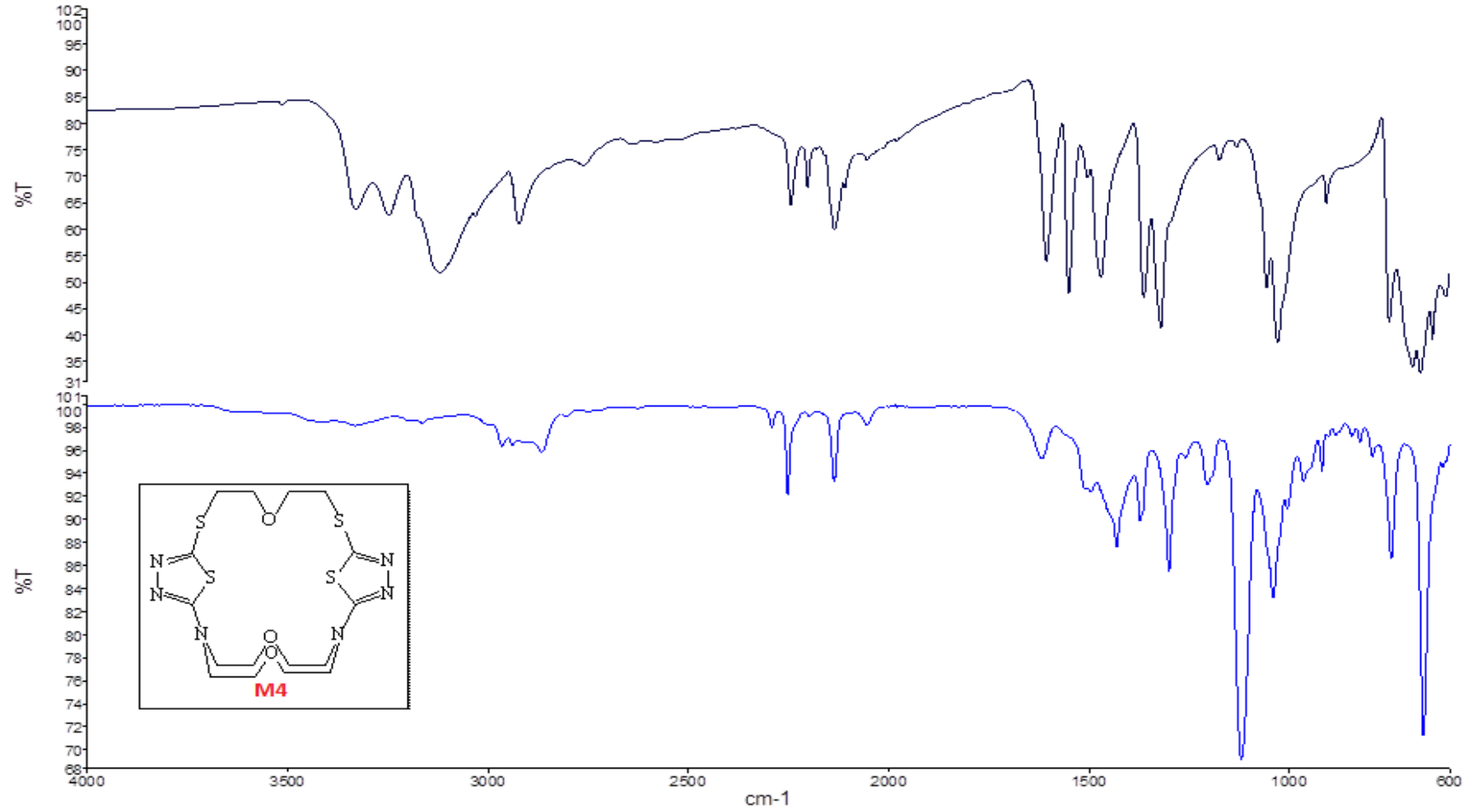


Şekil 5.15: M3'ün DMSO-d_6 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu.

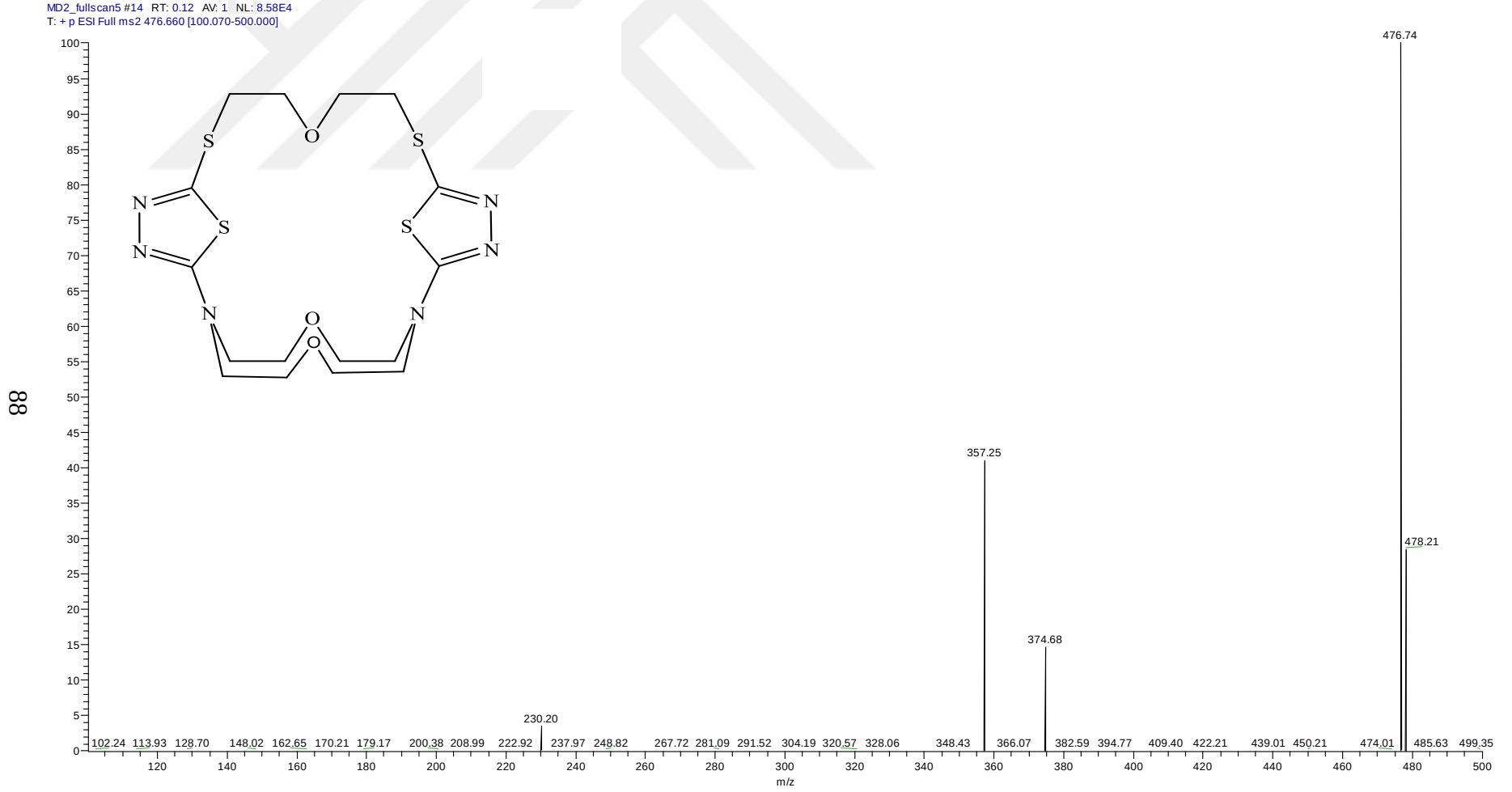


Şekil 5.16: M3'ün DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.

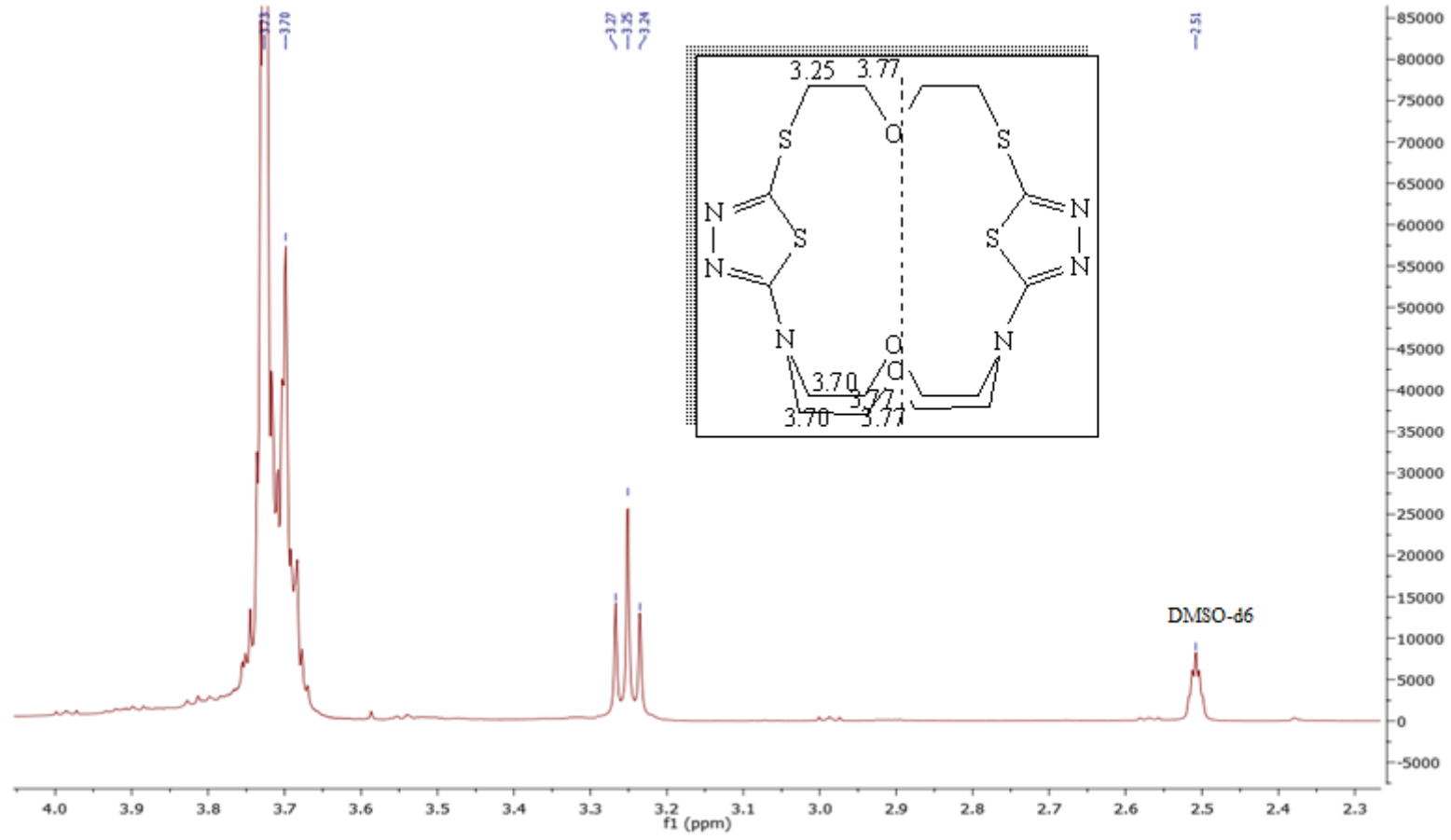




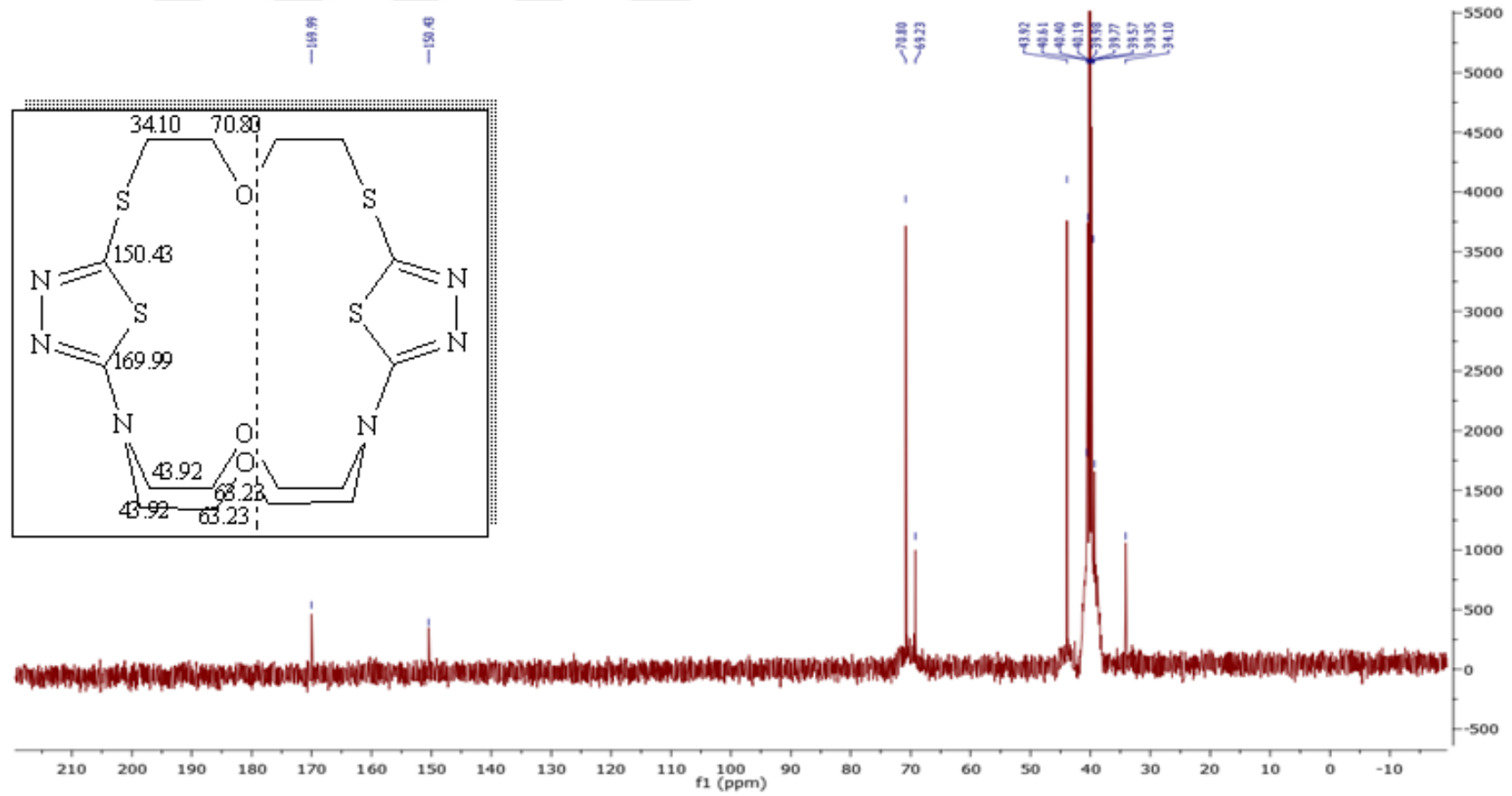
Şekil 5.18: Sentezlenen M4 kodlu bileşiğin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.



Şekil 5.19: Sentezlenen M4 kodlu bileşiğin MS/MS spektrumu.

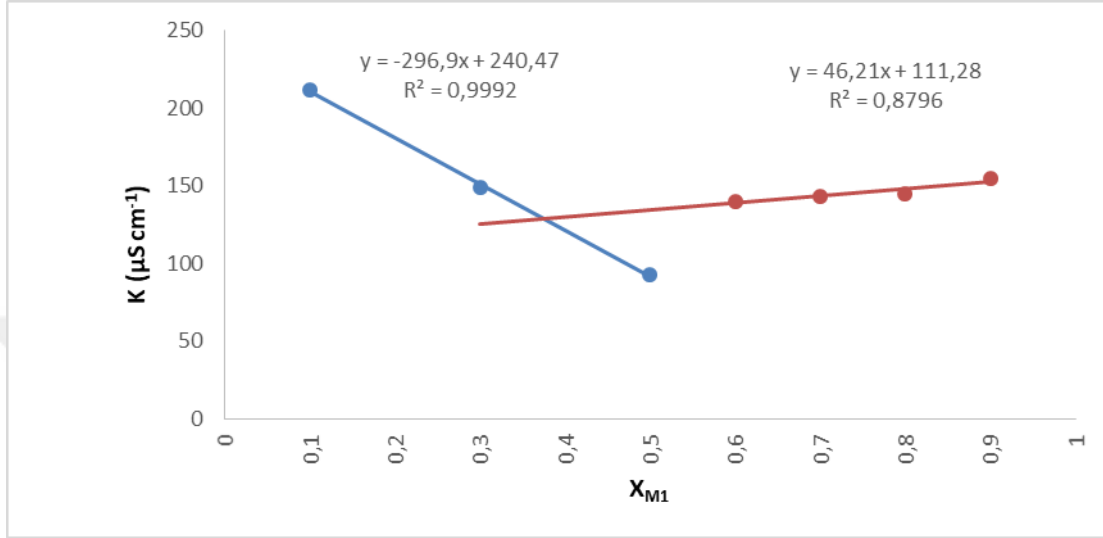


Şekil 5.20: M4'ün DMSO-d_6 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu.

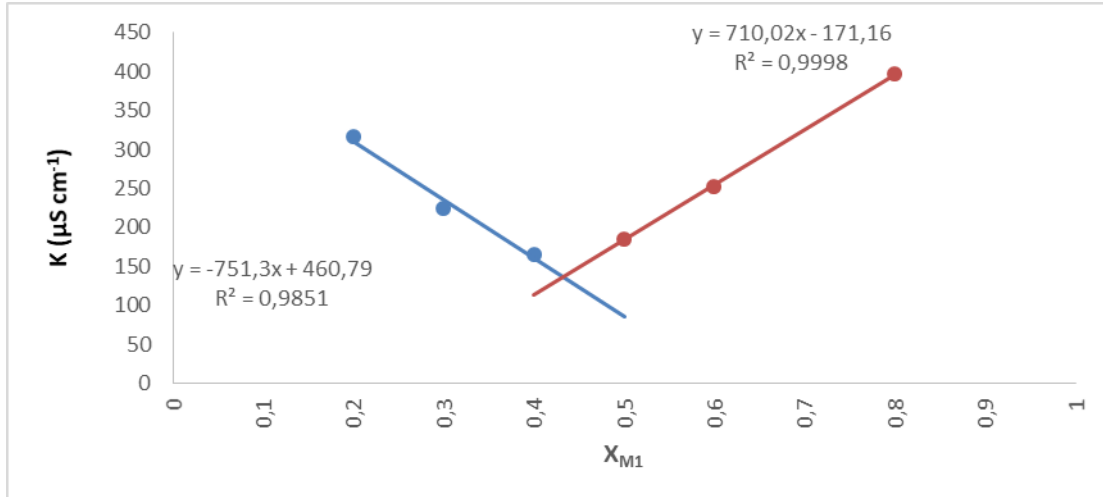


Şekil 5.21: M4'ün DMSO- d_6 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.

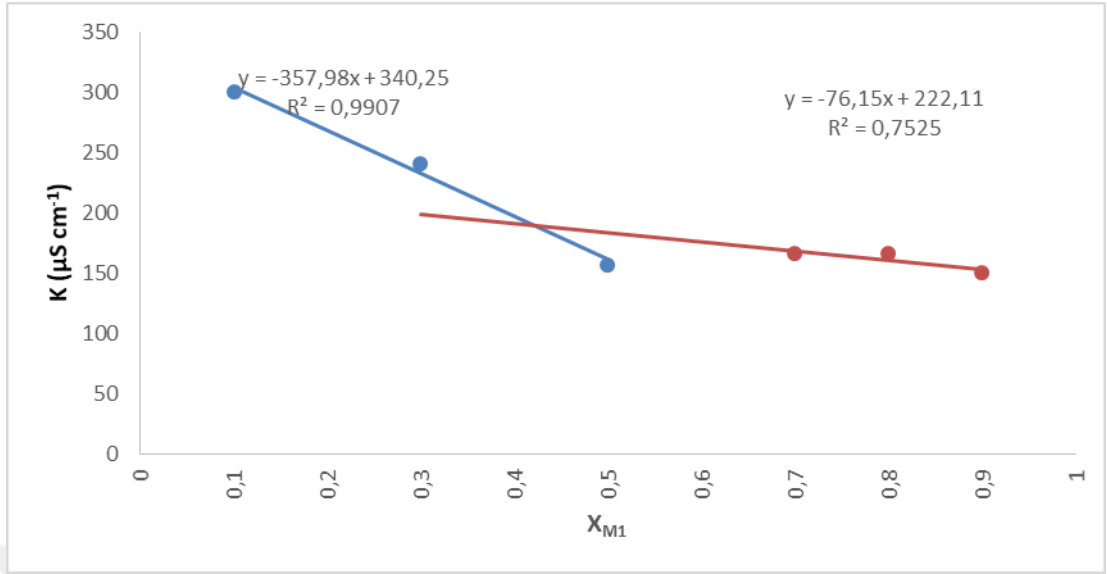
5.2 Kondüktometrik Yöntem İle Job Slot Metodu Kullanılarak Kompleksleşme Sabitlerinin Belirlenmesi



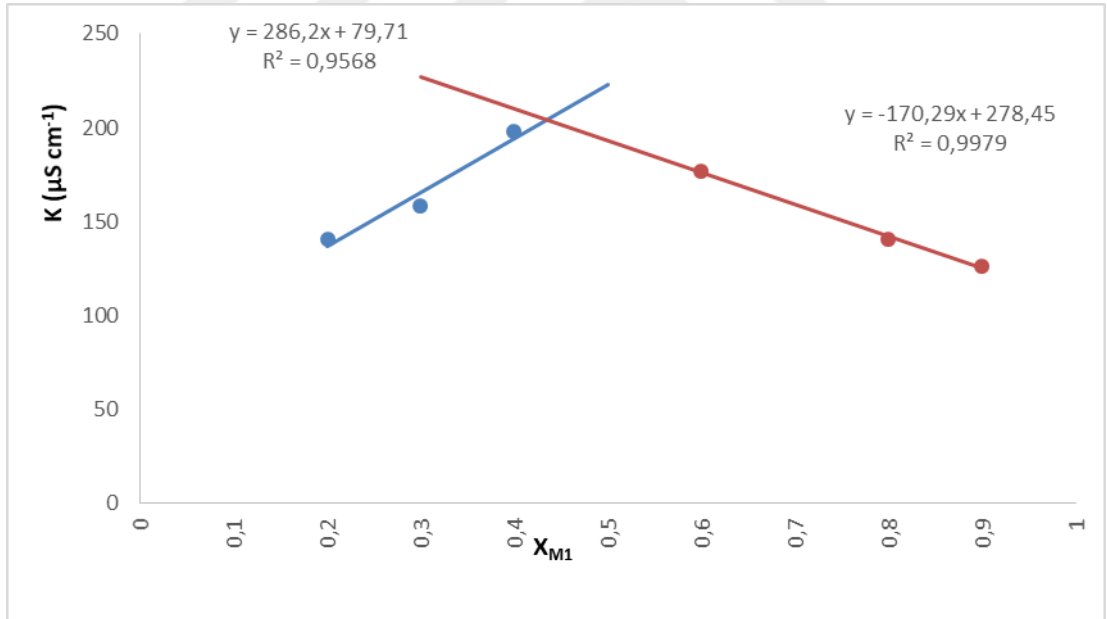
Şekil 5.22: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



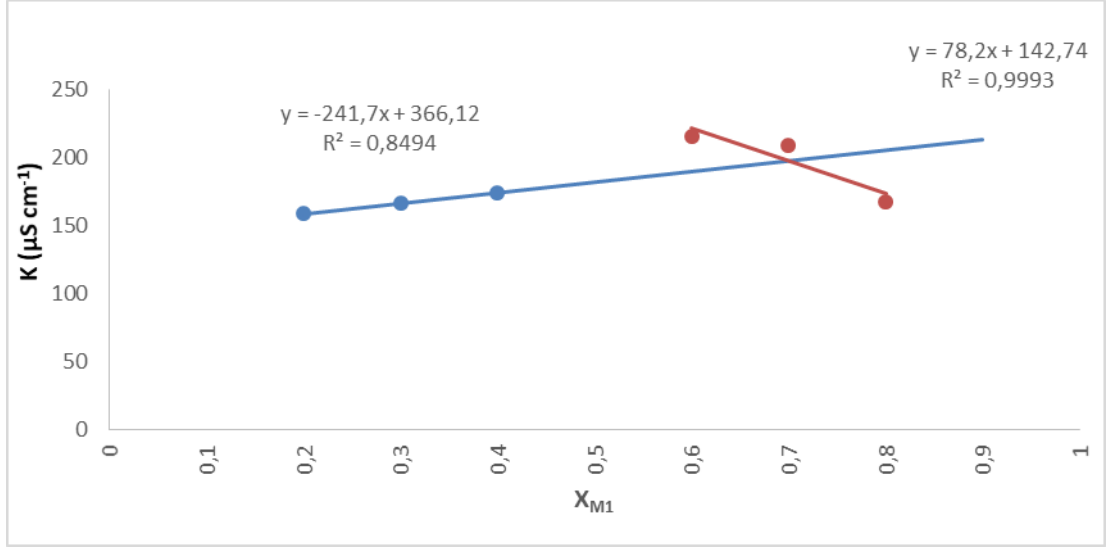
Şekil 5.23: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



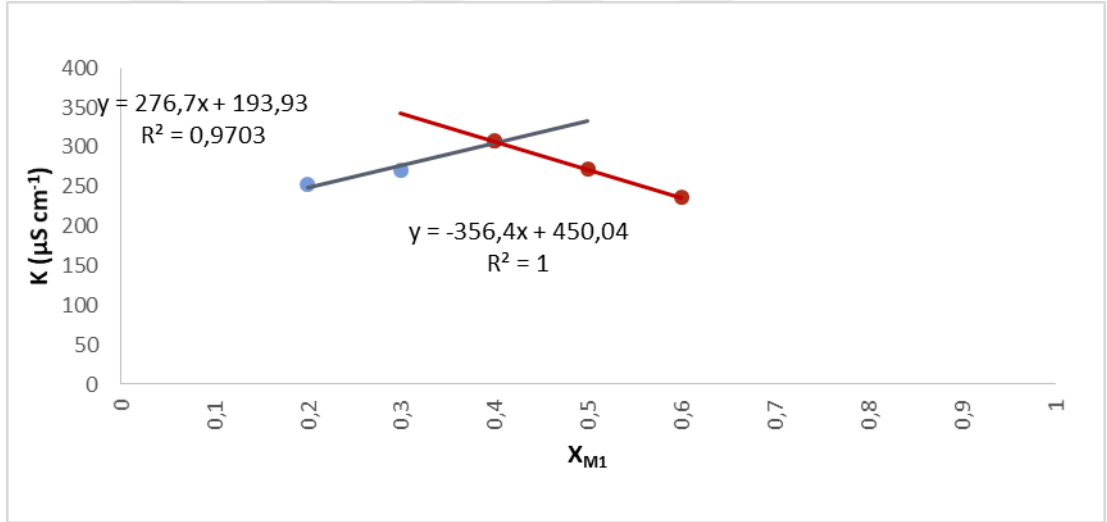
Şekil 5.24: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl₂ ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Mg^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



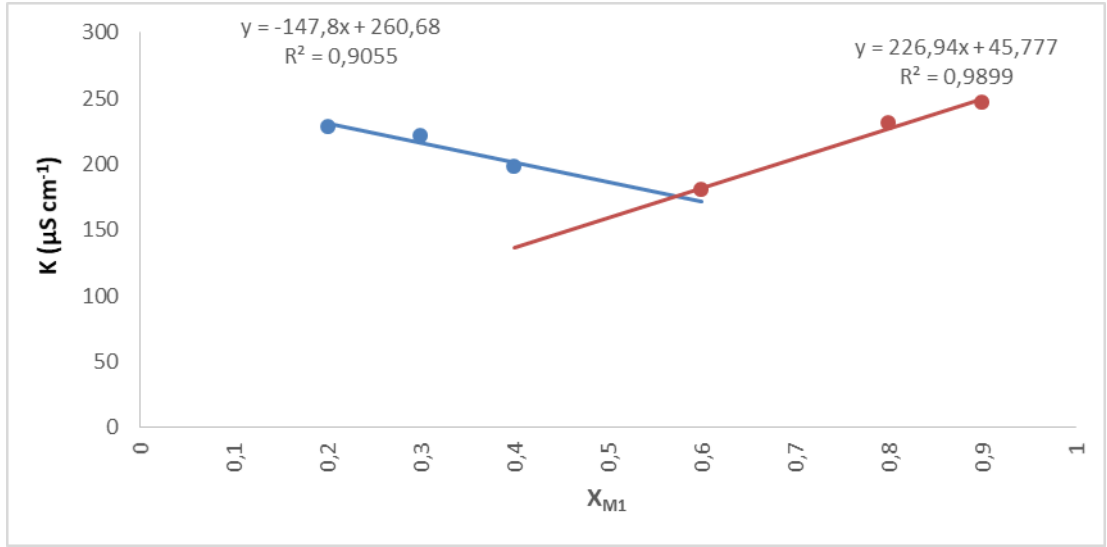
Şekil 5.25: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Na^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



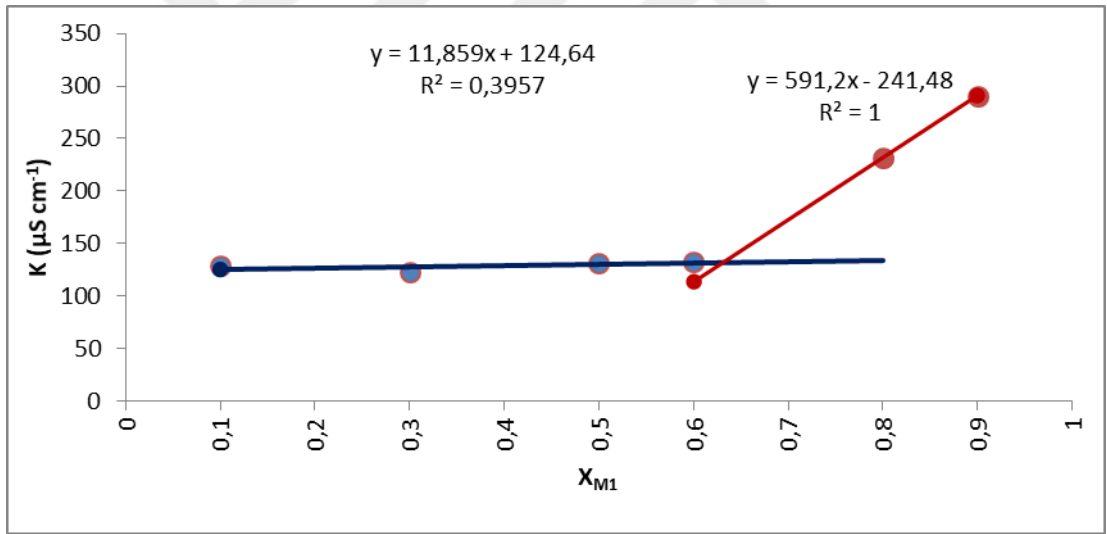
Şekil 5.26: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl_2 ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



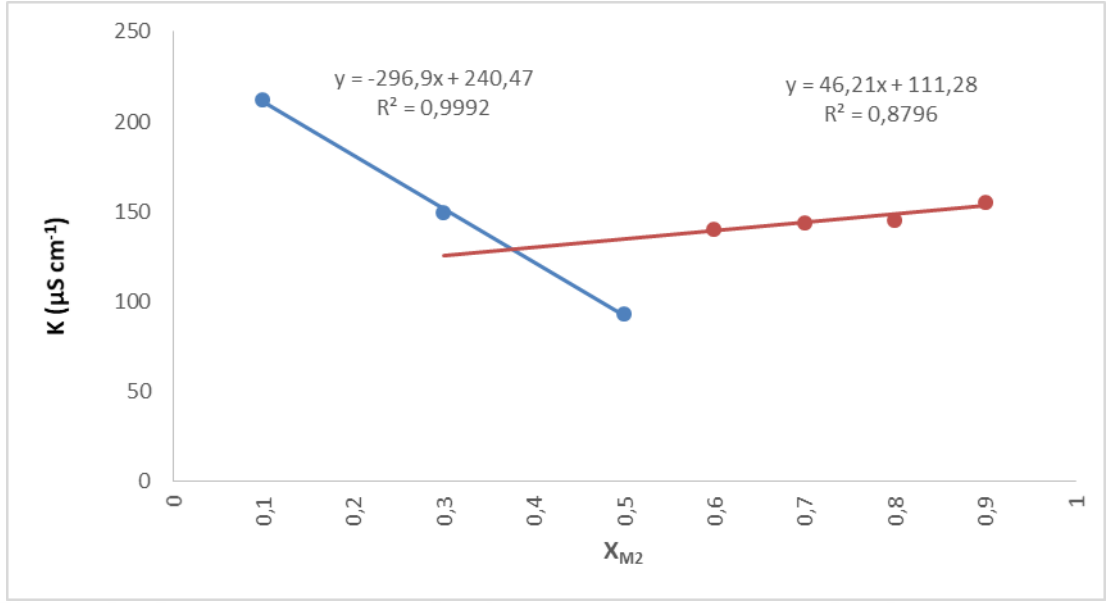
Şekil 5.27: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO_4 ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Fe}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



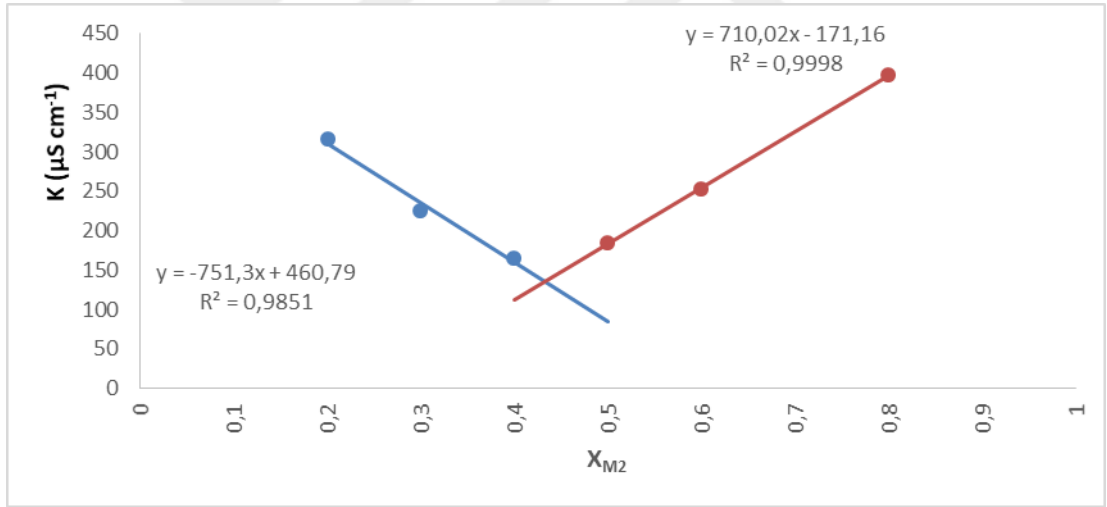
Şekil 5.28: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO₃ ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S cm^{-1}$) 'e karşı $[Ag^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



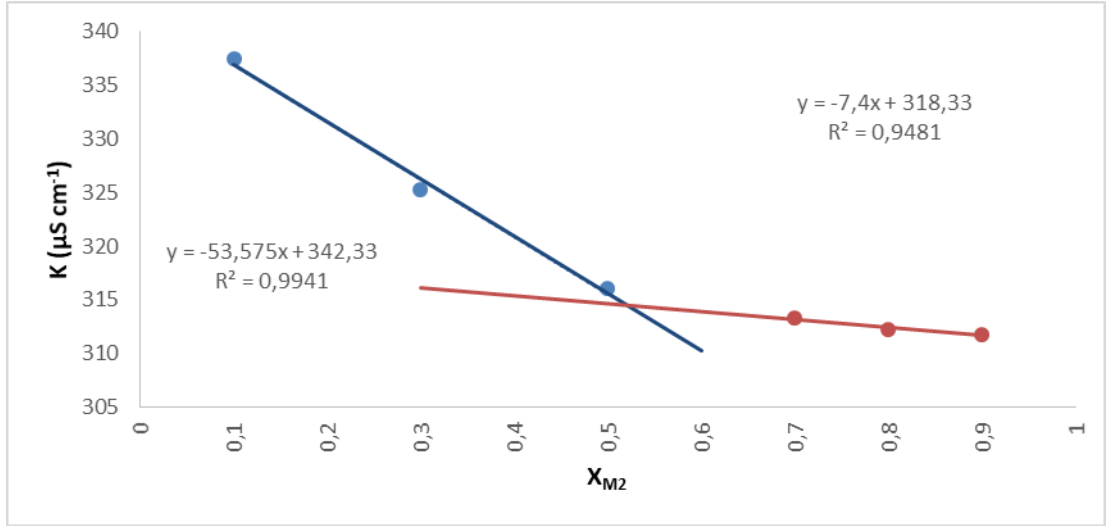
Şekil 5.29: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl₂ ile M1 in kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S cm^{-1}$) 'e karşı $[Co^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



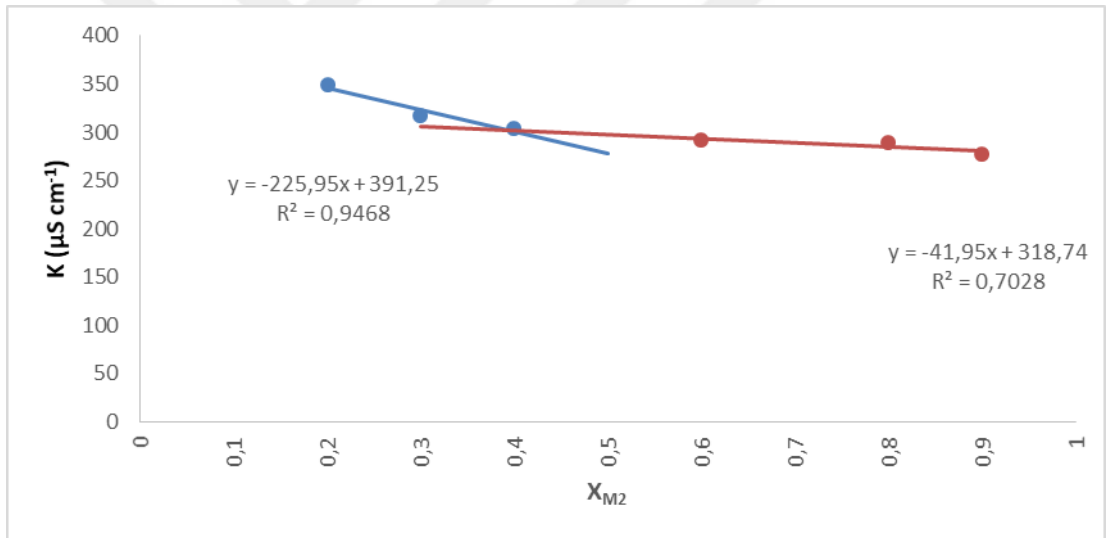
Şekil 5.30: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



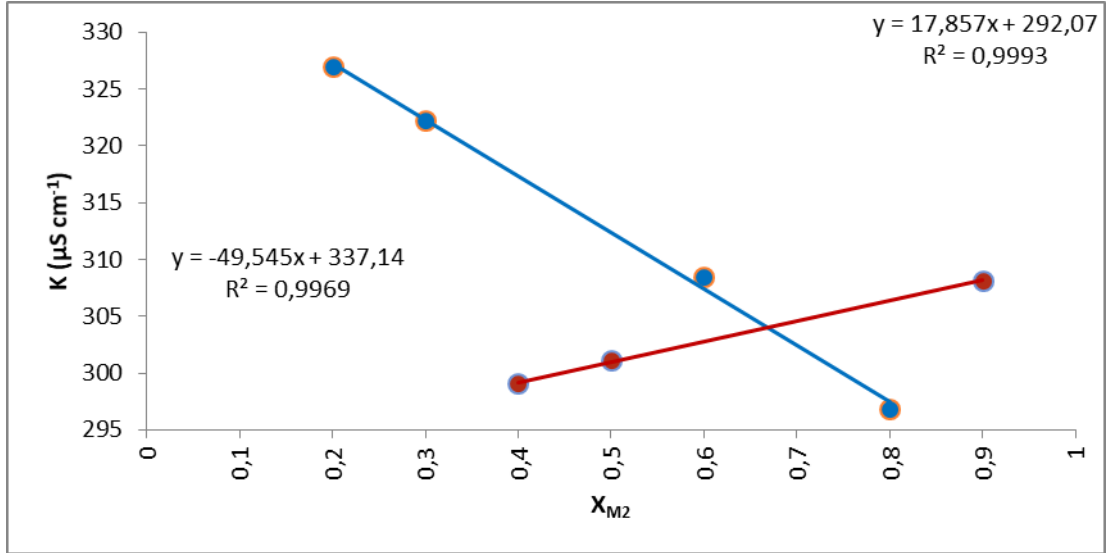
Şekil 5.31: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



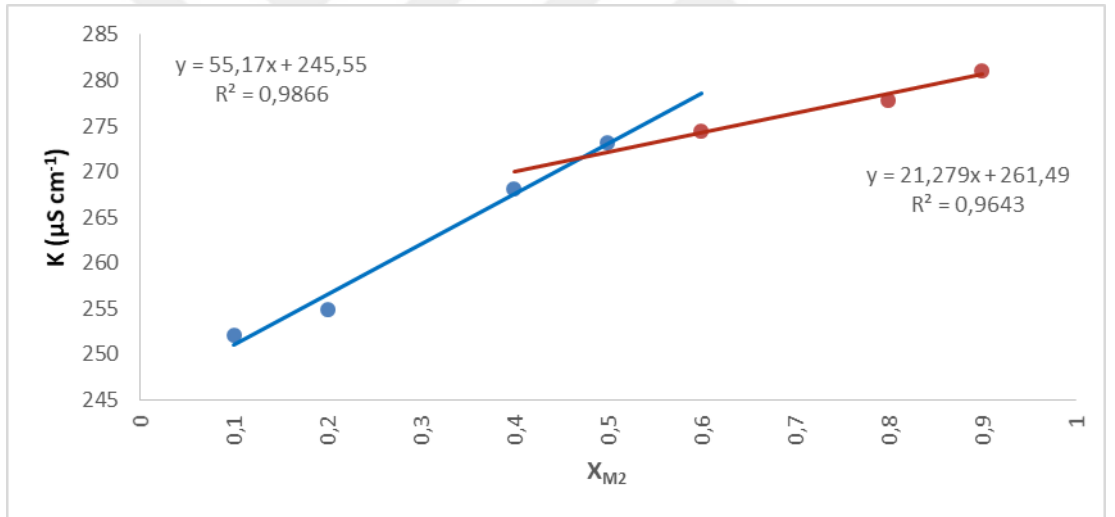
Şekil 5.32: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl_2 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik $\kappa \text{ (}\mu\text{S cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı $[\text{Mg}^{2+}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ iyonu derişimi değişimi grafikleri.



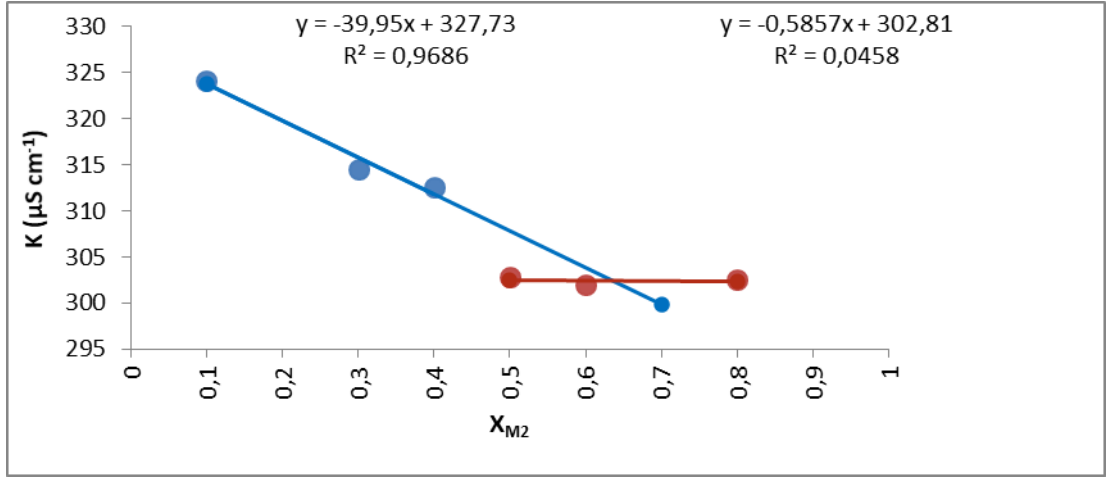
Şekil 5.33: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CaCl_2 ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik $\kappa \text{ (}\mu\text{S cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı $[\text{Ca}^{2+}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ iyonu derişimi değişimi grafikleri.



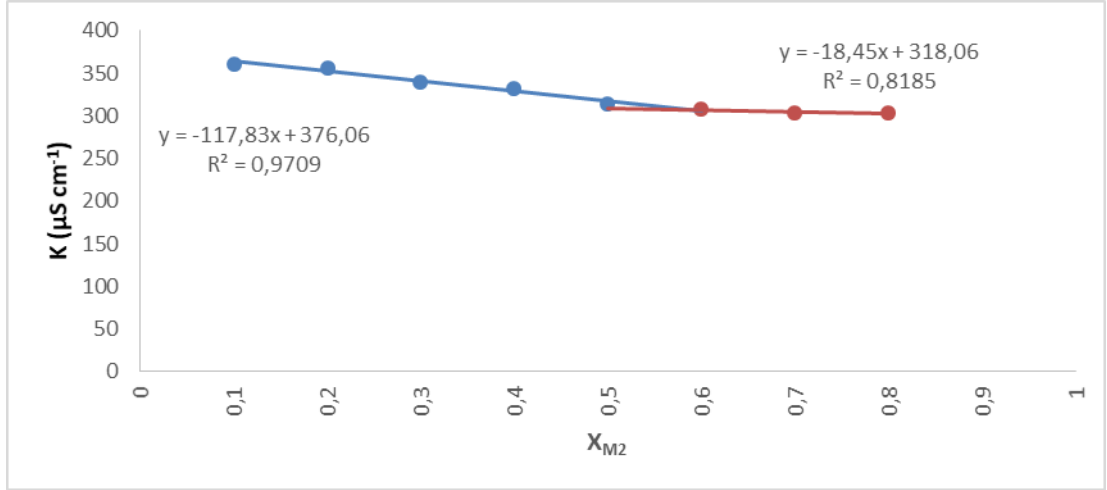
Şekil 5.34: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl₂ ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik $\kappa \text{ (}\mu\text{S cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ iyonu derişimi değişimi grafikleri.



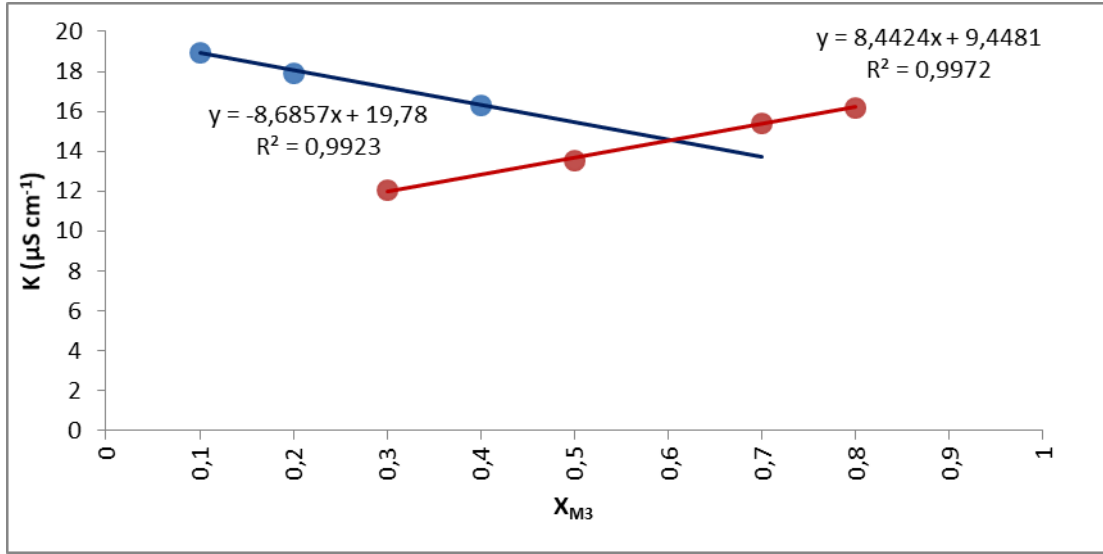
Şekil 5.35: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO₄ ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik $\kappa \text{ (}\mu\text{S cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı $[\text{Fe}^{2+}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ iyonu derişimi değişimi grafikleri.



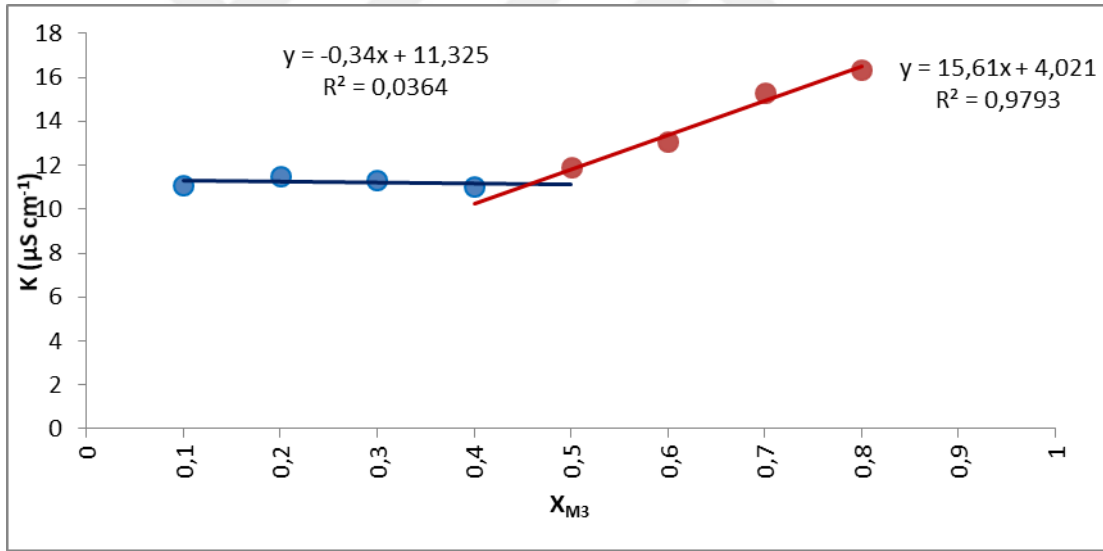
Şekil 5.36: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO₃ ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Ag^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



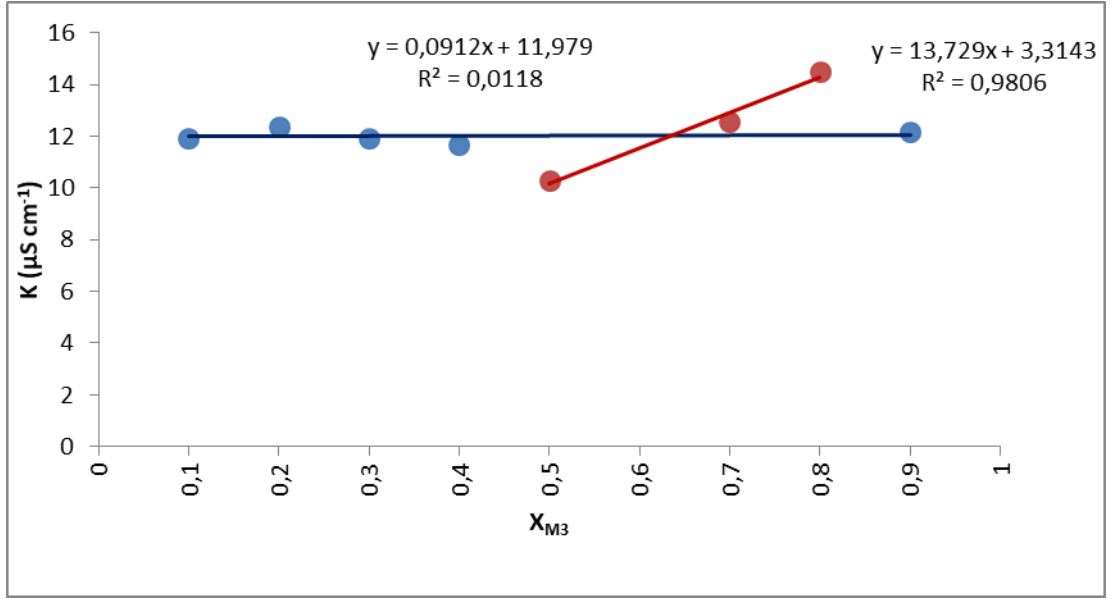
Şekil 5.37: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl₂ ile M2 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Co^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



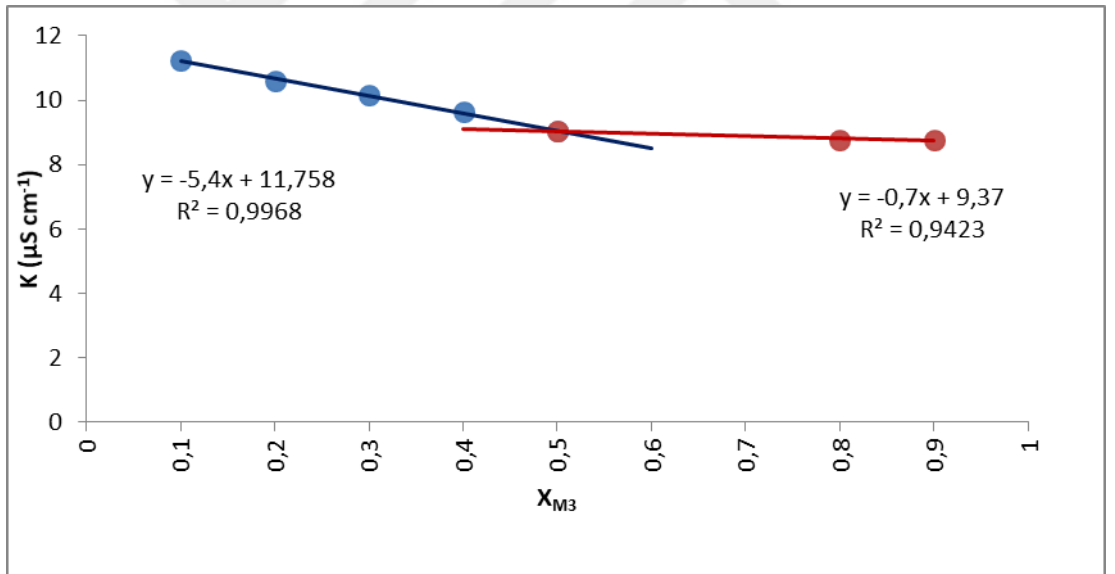
Şekil 5.38: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Na}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



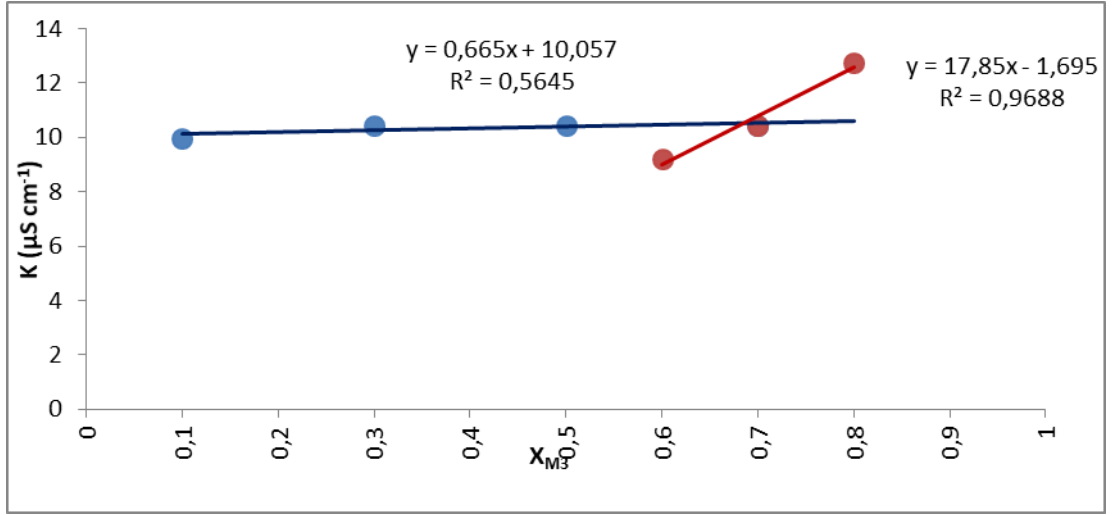
Şekil 5.39: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{K}^+]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



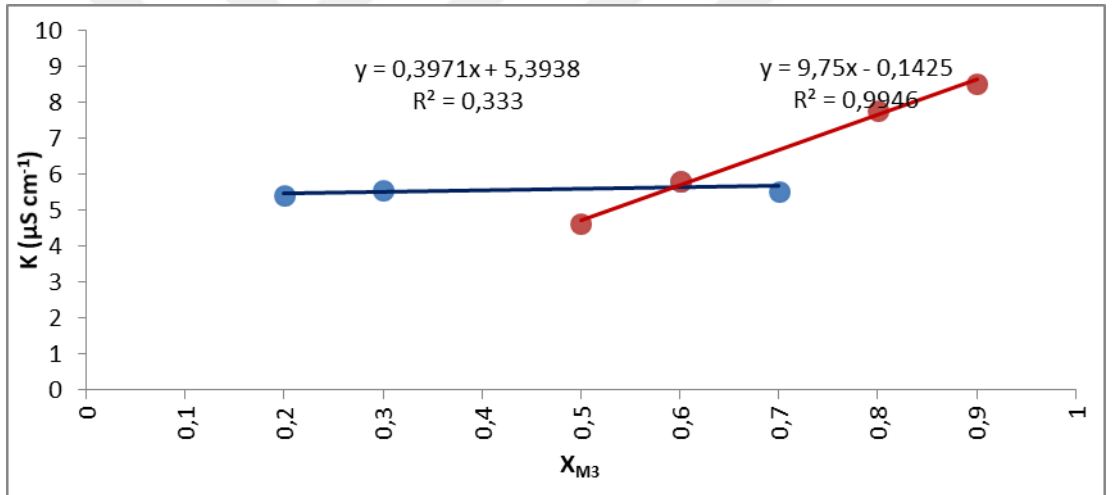
Şekil 5.40: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl₂ ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Mg^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



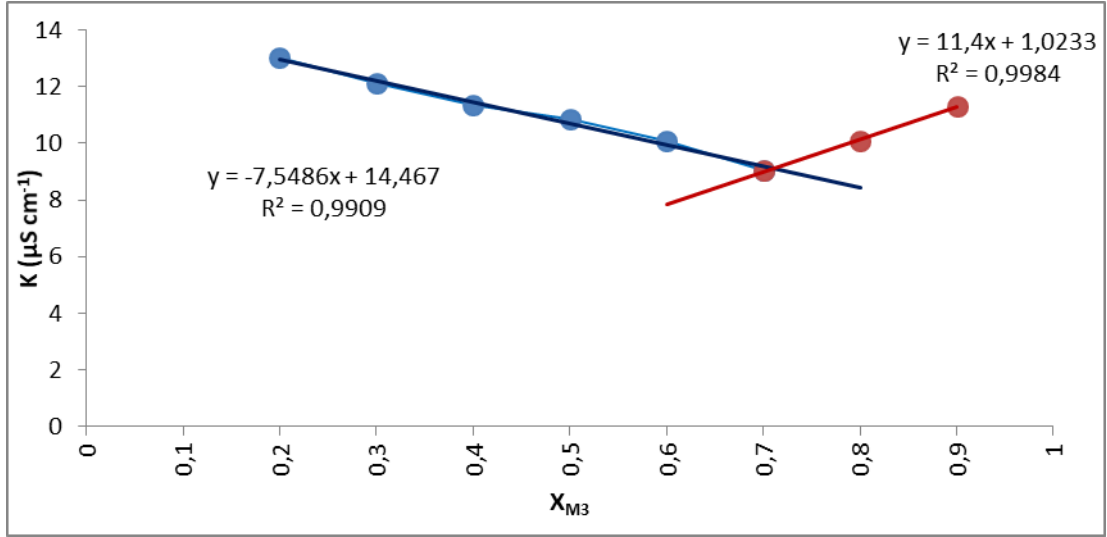
Şekil 5.41: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CaCl₂ ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Ca^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



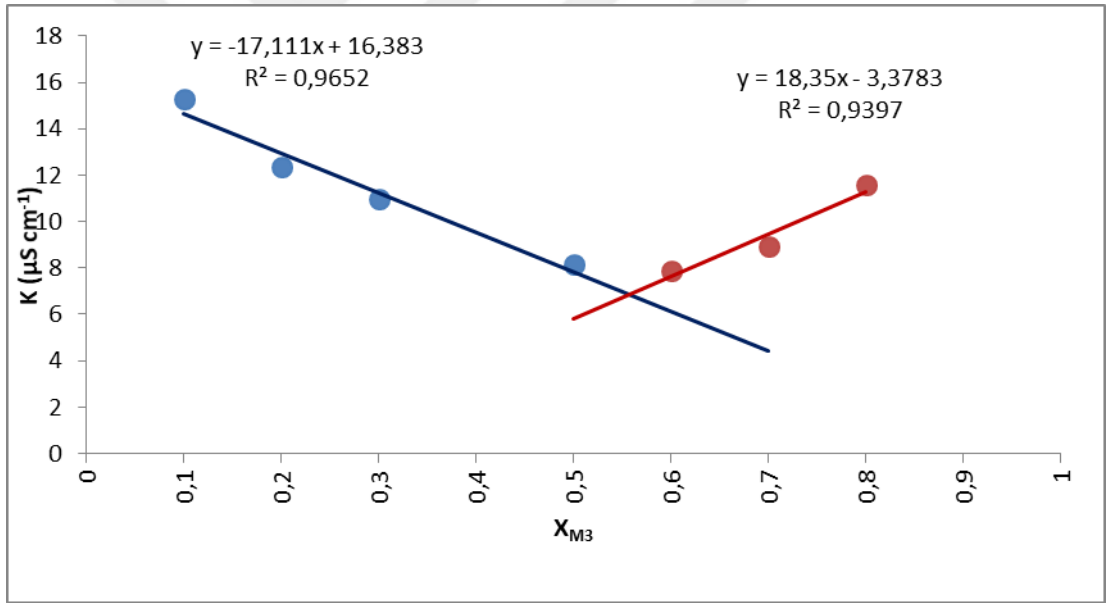
Şekil 5.42: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl₂ ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Zn^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



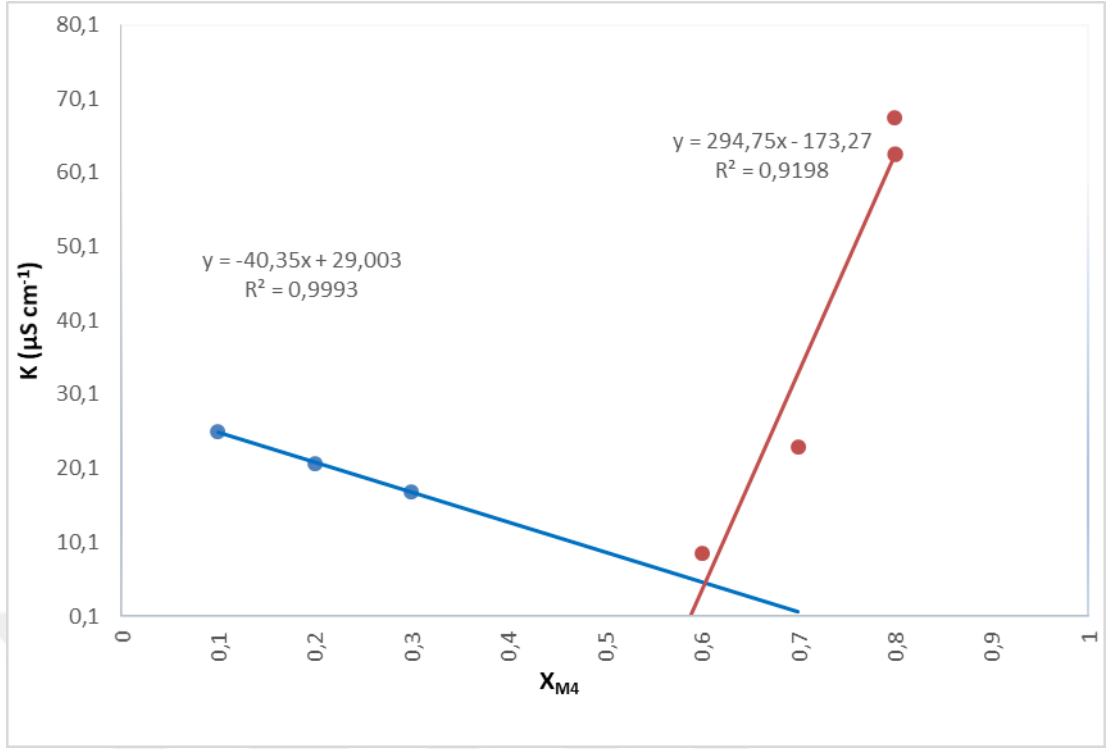
Şekil 5.43: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO₄ ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Fe^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



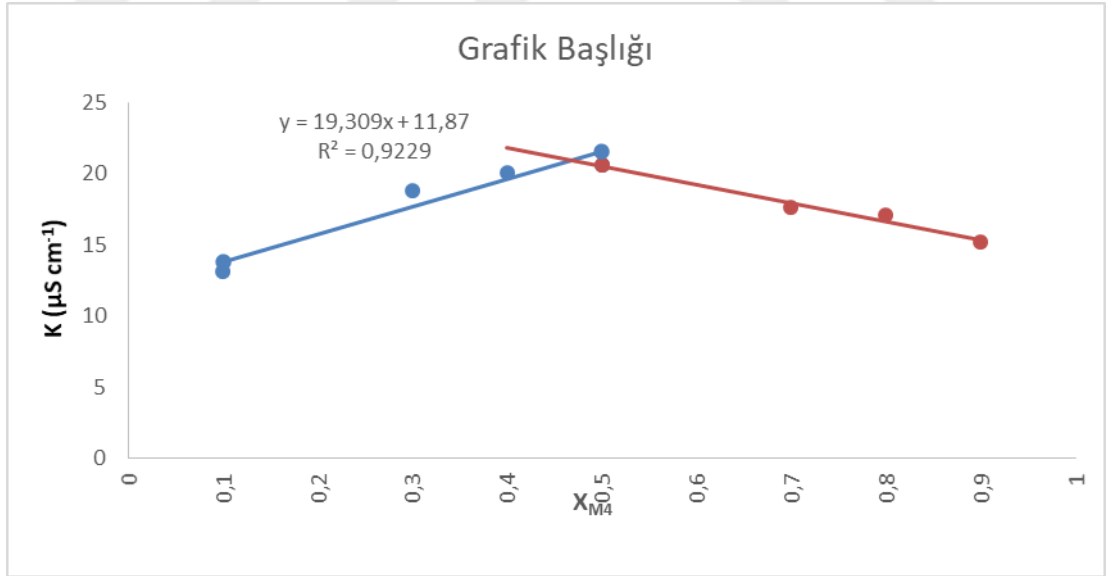
Şekil 5.44: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO₃ ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Ag^+]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



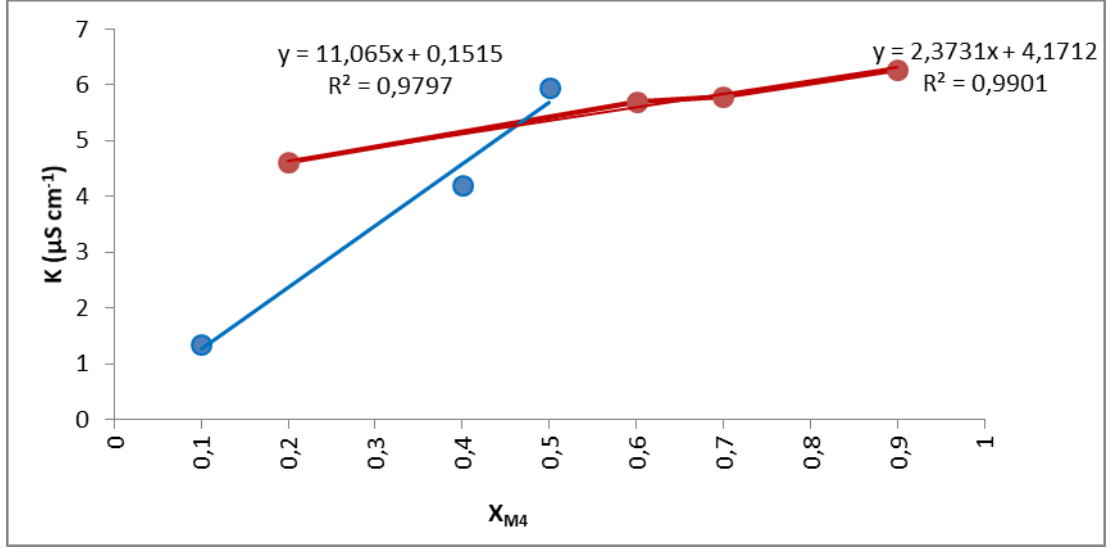
Şekil 5.45: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl₂ ile M3 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Co^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



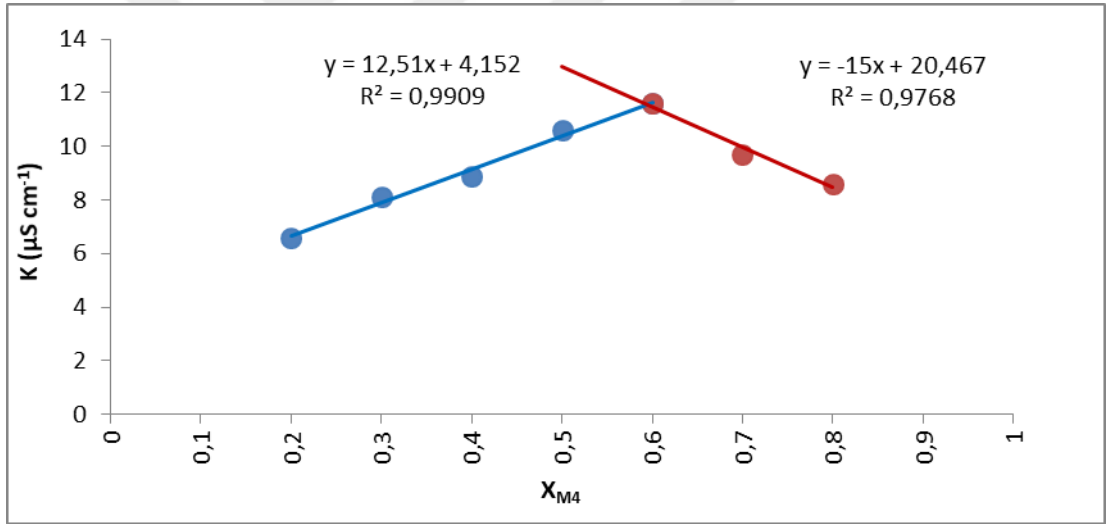
Şekil 5.46: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında NaCl ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[Na^+]$ ($mol\ L^{-1}$) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



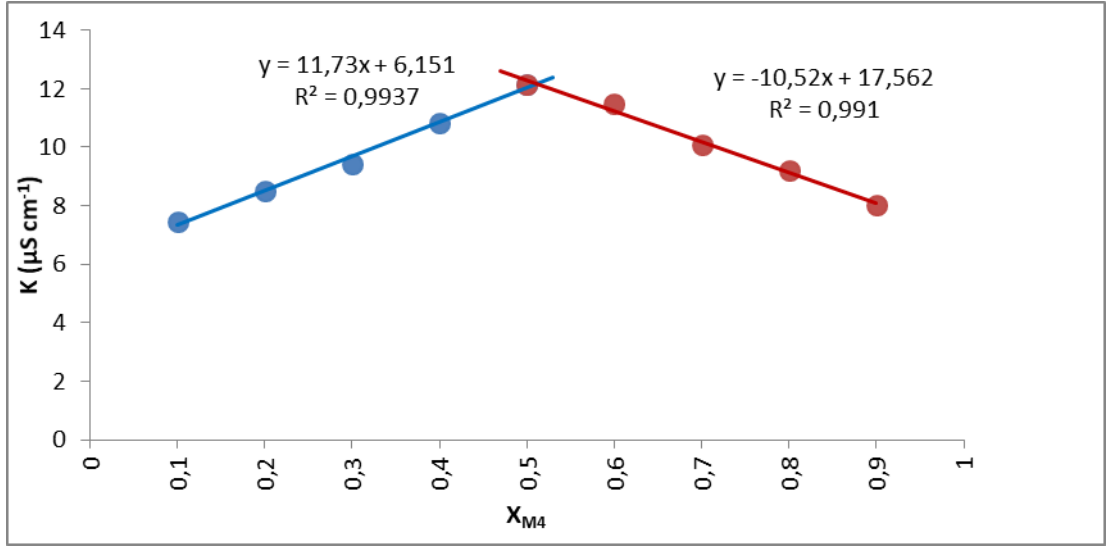
Şekil 5.47: Job's Plot değişim yöntemi ile 25°C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında KCl ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı $[K^+]$ ($mol\ L^{-1}$) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



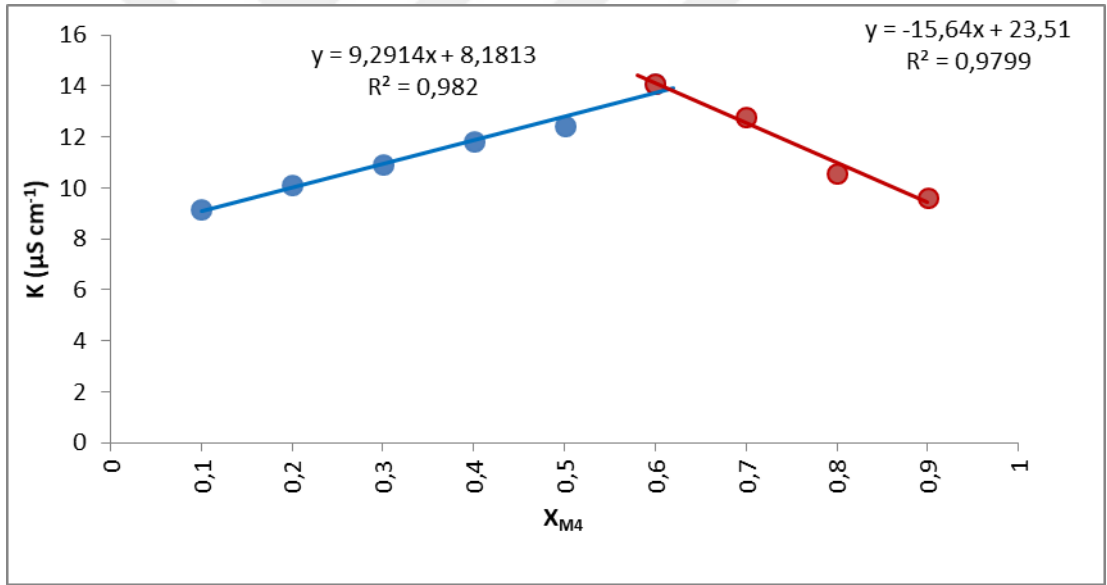
Şekil 5.48: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında MgCl₂ ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Mg}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



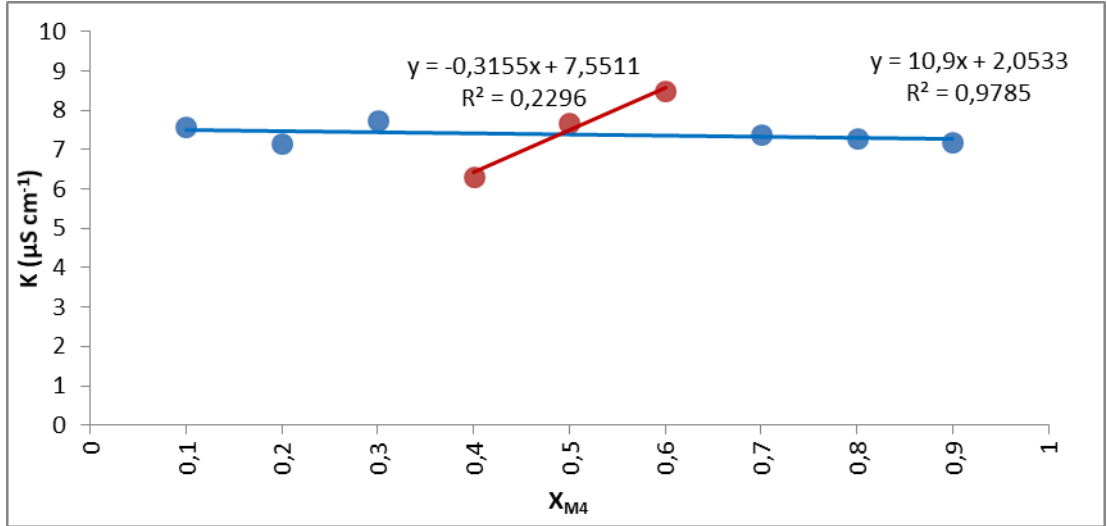
Şekil 5.49: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CaCl₂ ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Ca}^{2+}]$ (mol L^{-1}) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



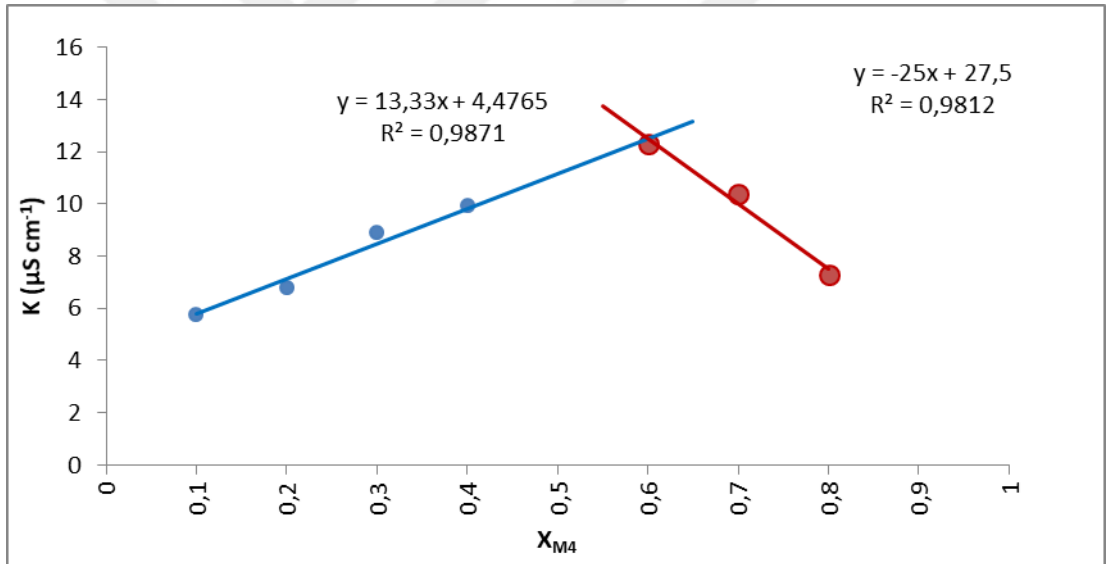
Şekil 5.50: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında ZnCl₂ ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Zn}^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



Şekil 5.51: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında FeSO₄ ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 'e karşı $[\text{Fe}^{2+}]$ (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



Şekil 5.52: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında AgNO₃ ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı [Ag⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.



Şekil 5.53: Job's Plot değişim yöntemi ile 25⁰C 'de %50 asetonitril/su karışımlarında CoCl₂ ile M4 nin kompleksleşmeleri gözlenen iletkenlik κ ($\mu S\ cm^{-1}$) 'e karşı [Co²⁺] (mol L⁻¹) iyonu derişimi değişimi grafikleri.

Tablo 5.2: M1, M2, M3, M4 tiyo-aza tiyadiazol taç eterlerinin Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} tuzları ile kondüktometri yöntemi kullanılarak belirlenen Kompleksleşme Oranı (L:M), Kompleksleşme sabiti (K_E ve $\text{Log}K_E$) ve Serbest Gibbs Enerjileri (ΔG^0).

Ligand	İyon	Kompleksleşme oranı (L:M)	K_E	$\text{Log } K_E$	$-\Delta G^0$
M1	Na^+	2:3	8,59E+14	14,93	20361,66
	K^+	2:3	8,95E+12	12,95	17658,80
	Mg^{2+}	2:3	7,59E+13	13,88	18924,49
	Ca^{2+}	2:3	1,91E+15	15,28	20833,74
	Zn^{2+}	2:1	5,32E+06	6,73	9170,15
	Fe^{2+}	2:3	1,30E+12	12,11	16516,09
	Ag^+	3:2	1,49E+14	14,17	19324,19
	Co^{2+}	3:2	1,49E+14	14,17	19324,19
M2	Na^+	2:3	4,34E+11	11,64	15866,46
	K^+	2:3	3,53E+11	11,55	15745,19
	Mg^{2+}	1:1	1,20E+03	3,08	4197,07
	Ca^{2+}	2:3	4,45E+11	11,65	15881,57
	Zn^{2+}	2:1	2,22E+06	6,35	8651,60
	Fe^{2+}	1:1	1,58E+03	3,20	4361,16
	Ag^+	3:2	4,55E+11	11,66	15894,70
	Co^{2+}	3:2	1,05E+12	12,02	16390,45
M3	Na^+	3:2	3,69E+18	18,57	25314,73
	K^+	1:1	2,32E+05	5,37	7315,86
	Mg^{2+}	3:2	1,14E+18	18,06	24619,43
	Ca^{2+}	1:1	9,64E+04	4,98	6795,15
	Zn^{2+}	2:1	1,89E+09	9,28	12649,03
	Fe^{2+}	3:2	8,96E+20	20,95	28566,86
	Ag^+	2:1	5,45E+09	9,74	13274,84
	Co^{2+}	3:2	3,69E+18	18,57	25314,73
M4	Na^+	3:2	2,32E+17	17,37	23676,36
	K^+	1:1	3,45E+04	4,54	6187,22
	Mg^{2+}	1:1	4,16E+08	8,62	11751,50
	Ca^{2+}	3:2	1,40E+21	21,14	28829,36
	Zn^{2+}	1:1	1,93E+05	5,29	7205,86
	Fe^{2+}	3:2	3,16E+18	18,50	25221,98
	Ag^+	1:1	5,97E+05	5,78	7875,03
	Co^{2+}	3:2	7,58E+20	20,88	28467,79

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Yeşil Kimya uygulamalarının en önemlilerinden olan Mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak; halka içerisinde amino ve tiyo gruplarını içeren tiyo-aza tiyadiazol taç eterler 5,13-dioksa-10,16-ditiya-2,8-diaza-1,9(2,5)-ditiyodiazolsikloheksadekapen (**M1**), 5,8,16,19-tetraoksa-13,22-ditiya-2,11-diaza-1,12(2,5)-ditiyodiazolsiklodokopan (**M2**), 5,8,11,19,22,25-hexaoksa-16,28-ditiyo-2,14-diaza-1,15(2,5)-ditiyodiazolsiklooktakosapen (**M3**) ve 2⁴, 2¹⁰, 7-trioksa-4,10-diyo-2¹,2⁷-diaza-1,3(2,5)-ditiyodiazol-2(1,7)-siklosodekansiklodekapen (**M4**) yüksek verimlerle kısa zaman diliminde sentezlenmiştir. Yapısal karakterizasyonları FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR, LC-MS/MS spektroskopik yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci kademesinde ise sentezleri mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilen makromoleküler ligandlar (M1-M4) ile metal tuzları (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, FeSO₄, AgNO₃, CoCl₂) arasındaki moleküler etkileşimler Job's Plot yönteminin kondüktometriye uyarlanmasıyla elde edilen iletkenlik verilerinde kompleksleşme oranları ve parametreleri hesaplandı.

Yüksek seyretik (High Dilution) çalışma beraberinde yeşil kimya ile çıkan yüksek çözücü sarfıyatı, uzun reaksiyon süresi, harcanan enerjinin fazlalığı ve verimin düşük olması gibi birçok olumsuzluğu içermektedir. Bu çalışma kapsamında yüksek seyreltik çalışma koşulları revize edilerek, çok kısa sürelerde, minimum çözücü kullanılarak (tamamen çözücüsüz ortamda polimerleşme riski içerdiğinden 100 ml çözücünden az çözücü kullanılamaz), 2-3 saat içerisinde mikrodalga sentez cihazı ile S_N² mekanizması üzerinden 2:2 halkalaşma reaksiyonlar sonucu elde edilen M1-M4 makrohalkalı taç eterler sentezlenmiştir. Elde edilen ürünler kristallendirme ile saflaştırıldıktan sonra FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR, MS/MS yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

M1 tiyo-aza tiyadiazol taç eter bileşiği için FT-IR (γ cm⁻¹) spektrumları incelendiğinde 2500(o)'de SH bağı pikinin olmaması, 670(ş)'de gözlenmesi gereken C-Cl şiddetli pikinin kaybolması, 3270 sekonder amin gerilmesi (-NH-), 3108 triazol halkası gerilmesi, 2960 ve 2890 CH₂'nin asimetric ve simetric gerilmeleri, 2750 (z) O-CH₂ gerilmesi, 1459 (z) -1427 (z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetric ve

simetrik gerilmeleri, 1385 (z) CH₂'nin düzlem içi asimetrik eğilmesi (makaslama hareketi), 1354 (o) CH₂'nin düzlem içi simetrik eğilmesi, 1106 (ş) C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1043 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 734 (ş) - 664 (o) C-S-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri oluşmuştur. M1 bileşiği, kütle spektroskopisi ile direk enjeksiyon ile analiz edilmiş ve 406.74 iyon piki gözlemlenmiştir (hesaplanan 406.57). ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; 3.36 (t, (-S-CH₂-), 4H), 3.62 (t, (-NH-CH₂-), 4H), 3.75 (t, (-NH-CH₂-CH₂), 4H), 3.82 (t, (-S-CH₂-CH₂), 4H), 5.60 (s, (-NH-), 2H). kimyasal kaymaları gözlemlenmiştir. ¹³C NMR (CDCl₃) spektrumu ayrıca alınmış ve 33.94 (-S-CH₂-), 42.71 (-NH-CH₂-), 69.60 (-S-CH₂-CH₂), 71.12 (-NH-CH₂-CH₂), 168.81 (tiyadiazol karbonu) kimyasal kaymaları gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler hedeflenen M1 bileşiğinin sentezlendiğini doğrulamaktadır.

M2 bileşiği için; FT-IR (γ cm⁻¹) spektrumuna bakıldığında, 2500 civarında SH bağı pikinin kaybolması, 675 civarında gözlenen C-Cl şiddetli pikinin şiddetinin azalması, 3313 sekonder amin gerilmesi (-NH-), 3177 triazol halkası gerilmesi, 2951 ve 2867 CH₂'nin asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 2750 (z) O-CH₂ gerilmesi, 1459 (z) -1427 (z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1385 (z) CH₂'nin düzlem içi asimetrik eğilmesi (makaslama hareketi), 1354 (o) CH₂'nin düzlem içi simetrik eğilmesi, 1107 (ş) C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1044 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 734 (ş) - 664 (o) C-S-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 701 N-H wag hareketi pikleri gözlemlenmiştir. M2 bileşiği, kütle spektroskopisi ile direk enjeksiyon ile analiz edilmiş ve 494.93 moleküler iyon piki gözlemlenmiştir (hesaplanan 494.68). ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumuna bakıldığında, 3.32 (t, (-S-CH₂-), 4H), 3.64 (t, (-NH-CH₂-), 4H), 3.70 (s, (O-CH₂-CH₂-O-, 8H), 3.77 (m, (-NH-CH₂-CH₂ ve -S-CH₂-CH₂), 8H), 6.10 (s, (-NH-), 2H) pikleri gözlemlenmiş olup ¹³C-NMR(CDCl₃) spektrumuna bakıldığında, 34.16 (-S-CH₂-), 42.79 (-NH-CH₂-), 69.63 (Tiyol tarafından, -O-CH₂-CH₂-O-), 70.39 (Amin tarafından, -O-CH₂-CH₂-O-), 70.50 (-NH-CH₂-CH₂), 71.34 (-S-CH₂-CH₂), 169.45 (tiyadiazol karbonu) kimyasal kaymaları gözlemlenmiştir. Bu karakterizasyon sonuçlarına göre M2 bileşiği sentezlenmiştir.

M3 taç eter bileşiği için; FT-IR (γ cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde 2500 SH bağı pikinin kaybolması, 660 civarı C-Cl pikinin kaybolması, 3310 sekonder amin gerilmesi (-NH-), 3200 triazol halkası gerilmesi, 2947 ve 2852 CH₂'nin asimetrik ve

simetrik gerilmeleri, 2752 (z) O-CH₂ gerilmesi, 1520 (z) -1450 (z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1380 (z) CH₂'nin düzlem içi asimetrik eğilmesi (makaslama hareketi), 1320 (o) CH₂'nin düzlem içi simetrik eğilmesi, 1105 (ş) C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1050 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 724 (ş) - 660 (o) C-S-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri gözlemlenmiştir. Ayrıca MS/MS spektrumu incelendiğinde 583,79 moleküler iyon pikinin gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır (hesaplanan 582,78). ¹H NMR (DMSO-d₆) spektrumuna bakıldığında 3.23 (t, (-S-CH₂-), 4H), 3.54 (t, (-NH-CH₂-), 4H), 3.66 (t, (O-CH₂-CH₂-O-, 16H), 3.70 (m, (-NH-CH₂-CH₂ ve -S-CH₂-CH₂, 8H), 4.36 (s, (-NH-), 2H) kimyasal kaymaları gözlemlenmiştir. ¹³C NMR (DMSO-d₆) spektrumuna göre de 33.72 (-S-CH₂-), 43.53 (-NH-CH₂-), 68.89 (Tiyol tarafından, -O-CH₂-CH₂-O-), 69.63 (Amin tarafından, -O-CH₂-CH₂-O-), 69.74 (-O-CH₂-CH₂-O-), 70.50 (-NH-CH₂-CH₂ ve -S-CH₂-CH₂), 150.07 (Tiyol tarafı, tiyazdiazol karbonu), 169.46 (Amin tarafı, tiyadiazol karbonu) karakterizasyonu yapılmıştır.

M4 tiyo-aza-tiyadiazol taç eter bileşiği için; FT-IR (γ cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde 2500 SH bağı pikinin kaybolması, 660 civarı C-Cl pikinin kaybolması, 3170 triazol halkası gerilmesi, 2940 ve 2868 CH₂'nin asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 2760 (z) O-CH₂ gerilmesi, 1600 (z) -1437 (z) tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1384 (z) CH₂'nin düzlem içi asimetrik eğilmesi (makaslama hareketi), 1354 (o) CH₂'nin düzlem içi simetrik eğilmesi, 1120 (ş) C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1040 eksosiklik N=C-S gerilmesi, 730 (ş) - 652 (o) C-S-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri gözlemlenmiştir. Ayrıca MS/MS spektrumu incelendiğinde 476.74 moleküler iyon pikinin gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır (hesaplanan 476.66). ¹H NMR (DMSO-d₆) spektrumu incelendiğinde 3.25 (t, (-S-CH₂-), 4H), 3.70 (t, (-N-(CH₂)₂-), 8H), 3.77 (m, (S-CH₂-CH₂-O-, 8H ve -N-CH₂-CH₂, 12) gözlemlenmiştir. ¹³C NMR (DMSO-d₆) spektrumu incelendiğinde 34.10 (-S-CH₂-), 43.92 (-N-CH₂-), 63.23 (-N-CH₂-CH₂), 70.80 (-S-CH₂-CH₂), 150.43 (Tiyol tarafından, tiyadiazol karbonu), 169.99 (Amin tarafından, tiyadiazol karbonu) kimyasal kaymaları gözlemlenmiştir.

Buna göre karakterizasyonları göstermektedir ki hedeflenen bileşiklere başarıyla ulaşılmıştır. Bu bileşikler bir sonraki çalışma olan Job's Plot yönteminin

kondüktometriye uyarlanmasıyla kompleksleşme oranları ve sabitlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen ve karakterize edilen aromatik tiyadiazol içeren taç eterler (M1, M2, M3, M4) metal tuzları (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, FeSO₄, AgNO₃, CoCl₂) arasındaki moleküler etkileşmeler Job's Plot yönteminin kondüktometriye uyarlanmasıyla 25°C'de %50 Asetonitril/su ikili sistemi içerisinde belirlendi. Kompleksleşme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla iletkenlik davranışları ölçüldü. İletkenlik parametreleri (K , λ ve α) kullanılarak ligand-katyon kompleksinin Kompleksleşme oranı, kompleksleşme sabiti (K_e) ve Serbest Gibbs Enerjisi (ΔG^θ) hesaplandı.,

İlk olarak iletkenlik hücresinde 0,00045; 0,0004; 0,00035; 0,0003; 0,00025; 0,0002; 0,00015; 0,0001; 0,00005 M tuz çözeltileri hazırlanarak tüm tuzların iletkenlik değerleri kondüktometrede okutuldu. Aynı şekilde M1, M2, M3, M4 ligandları için 0,00045; 0,0004; 0,00035; 0,0003; 0,00025; 0,0002; 0,00015; 0,0001; 0,00005 M ligand çözeltileri hazırlandı. Bu değerler daha sonra oluşan komplekslerin iletkenlik değerlerinden tuz ve liganntan gelen iletkenliğin farkı alınarak kompleksin iletkenliği hesaplandı. Ayrıca tuz çözeltilerinin Tablo 5.2 de görülen karşılaştırmalarda dikkate alındı.

Kompleksleşmenin hangi oranda gerçekleştiği “Kompleksleşme oranı” ifadesi ile verildi. Bu oran Job's Plot yöntemi kullanılarak belirlendi (Şekil 5.22 – Şekil 5.53). Job's Plot eğrisi iletkenlik hücresi içerisinde azalan tuzun mol kesrine karşılık artan mol kesri çalışılarak elde edildi. Job's Plot yöntemine göre değişen mol kesrine karşılık iletkenlik belirli bir noktaya kadar azalır ya da artarken bir noktadan sonra aksi bir pozisyonda devam edecektir. Şekil 5.22'den Şekil 5.53'e her bir kompleksin kompleksleşme oranları hesaplanmıştır. Buna göre kompleksleşme oranları Tablo 5.2'de verilmiştir. Bu kompleksleşme oranları kullanılarak kompleksleşme sabiti (K_e) ve Serbest Gibbs Enerjisi (ΔG^θ) hesaplanmıştır.

M1 tiyo-aza tiyadiazol taç eteri Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ag⁺, Co²⁺ tuzları ile kompleksleşme oranları karşılaştırıldığında Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ iyonları ile 2:3 (ligand:tuz, L:M) oranında, Zn²⁺ ile 2:1 (L:M) oranında, Ag⁺, Co²⁺ tuzlarının ise 3:2 (L:M) kompleks yaptığı belirlenmiştir.

M2 tiyo-aza tiyadiazol ta eteri Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} tuzları ile kompleksleşme oranları karşılaştırıldığında Na^+ , K^+ , Ca^{2+} tuzlarının 2:3 (L:M) oranında, Mg^{2+} , Fe^{2+} iyonlarının 1:1 (L:M) oranında, Zn^{2+} ile 2:1 (L:M) oranında (M1’de de aynı orana sahip), Ag^+ , Co^{2+} tuzlarının ise yine M1’e benzer şekilde 3:2 (L:M) kompleks yaptığı belirlenmiştir.

M3 tiyo-aza tiyadiazol ta eteri Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} tuzları ile kompleksleşme oranları karşılaştırıldığında K^+ , Ca^{2+} tuzlarının 1:1 (L:M) oranında, Zn^{2+} , Ag^+ iyonlarının 2:1 (L:M) oranında (M1 ve M2’de de Zn^{2+} aynı orana sahip), Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} tuzlarının ise 3:2 (L:M) (Co^{2+} iyonu, M1 ve M2’de aynı orana sahipti) kompleks yaptığı belirlenmiştir.

M4 tiyo-aza tiyadiazol ta eteri Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} tuzları ile kompleksleşme oranları karşılaştırıldığında K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ tuzlarının 1:1 (L:M) oranında, Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} tuzlarının ise 3:2 (L:M) (Co^{2+} iyonu, M1, M2 ve M3’de aynı orana sahipti) kompleks yaptığı belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre bir köprölü olan heterohalkalı M1, M2, M3 ta eterleri halka boyutuna ve halka iç kavitesine bağlı olmaksızın Zn^{2+} tuzu ile 2:1 (L:M) oranında ve Co^{2+} iyonu da 3:2 (L:M) oranında kompleksleşme yapmıştır.

M1, M2, M3 ve M4 ta eterlerinin iç kavite yapıları düşünöldüğünde M1 içerisinde yer alan iç kavitenin halka çapının küçük olması sebebiyle oldukça yetersiz olması komokelsleşmelerin boşluklar arası yüksek kompleksleşme oranlarında gerçekleştiğini göstermektedir. Oysaki diğer ta eterlerin 1:1 kompleksleşme oranlarına sahip olması, halka kavitesinin artması sebebiyledir.

Bu sonuçlara göre M1 ta eteri için Tablo 5.2 incelendiğinde Ca^{2+} tuzu ile en yüksek kompleksleşmeyi yapmıştır (Log $K_E=15,28$). Ancak M1 ta eterinin Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} tuzları ile yakın kompleksleşme sabitlerine sahip olması genel olarak seçilen tüm tuzlara karşı ilgi duyduğunu herhangi birisine seçicilik göstermediğini ortaya çıkarmaktadır. M1 ta eteri diğer tuzlarla oranlandığında Zn^{2+} tuzu ile çok az kompleksleşme yapmıştır. Kompleksleşme sabitlerinin yüksek kompleksten düşöğe sıralaması $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ag}^+ = \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ şeklindedir. Bu durum aynı zamanda serbest Gibss enejisi değişimi ile desteklenmiştir (en yüksek $\Delta G^\theta = 20833,74 \text{ Ca}^{2+}$ için)

M2 ta eteri için Tablo 5.2 incelendiğinde Co^{2+} tuzu ile en yüksek kompleksleşmeyi yapmıştır ($\text{Log } K_E=12,02$). Ancak M2 ta eteri Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ tuzları ile yakın kompleksleşme sabitlerine sahiptir. Buna göre seçicilik açısından herhangi bir iyonu göstermek doğru değildir. Bununla birlikte Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} tuzları ile ise çok az kompleksleşme yaptığı tespit edilmiştir. Kompleksleşme sabitlerinin yüksek kompleksten dşğe sıralaması $\text{Co}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ şeklindedir. Bu durum aynı zamanda serbest Gibss enejisi değişimi ile desteklenmiştir (en yüksek $\Delta G^\theta = 16390,45$ Co^{2+} için).

M3 ta eteri için Tablo 5.2 incelendiğinde Fe^{2+} tuzu ile en yüksek kompleksleşmeyi yapmıştır ($\text{Log } K_E=20,95$). Ancak M2 ta eteri Co^{2+} , Na^+ ve Mg^{2+} tuzları ile yakın kompleksleşme sabitlerine sahiptir. Bununla birlikte Ca^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Ag^+ tuzları ile ise çok az kompleksleşme yaptığı tespit edilmiştir. Kompleksleşme sabitlerinin yüksek kompleksten dşğe sıralaması $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ şeklindedir. Bu durum aynı zamanda serbest Gibss enejisi değişimi ile desteklenmiştir (en yüksek $\Delta G^\theta = 28566,86$ Fe^{2+} için).

M4 ta eteri için Tablo 5.2 incelendiğinde Ca^{2+} tuzu ile en yüksek kompleksleşmeyi yapmıştır ($\text{Log } K_E=21,14$). Ancak M2 ta eteri Co^{2+} , Na^+ ve Fe^{2+} tuzları ile yakın kompleksleşme sabitlerine sahiptir. Bununla birlikte Mg^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Ag^+ tuzları ile ise çok az kompleksleşme yaptığı tespit edilmiştir. Kompleksleşme sabitlerinin yüksek kompleksten dşğe sıralaması $\text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{K}^+$ şeklindedir. Bu durum aynı zamanda serbest Gibss enejisi değişimi ile desteklenmiştir (en yüksek $\Delta G^\theta = 28829,36$ Ca^{2+} için).

Bu sonuçlara göre aynı giriş maddeleri ancak farklı kondensasyon tepkimeleri ($\text{M1}; 2:2$ ve $\text{M4 } 2:3$) ile sentezlenen M1 ve M4 ta eterlerinin her ikisinin de en çok Ca^{2+} başta olmak üzere Co^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ tuzlarıyla kompleks yapmaları halka kavitesinin onemini ortaya çıkarmaktadır. Ancak iki kprl bir yapıya sahip olmayan M1 ayrıca Ag^+ , Zn^{2+} , K^+ tuzlarıyla da yüksek oranda kompleksleşme yapması halka kavitesinin daha net olarak iyonların geçişine izin vermesi ve içermiş olduğu $-\text{NH}-$ grubunun daha aktif olarak metal iyonlarını bağlaması sebebiyledir. Eklenen glikol grupları ile halka kavitesinin artması kompleksleşmenin daha çok geçiş metallere yönelmesine sebep olmuştur (Tablo5.2). Eklenen glikol gruplarının

halka üzerindeki donör oksijen atomu sayısını artırması koordinasyon sayısı yüksek kobalt (II) ve demir (II) iyonlarının kompleksleşmesine katkı sağlamıştır.

Bu çalışma kapsamında başarılı bir şekilde sentezlenen ve saflaştırılan M1, M2, M3, M4 tiyo-aza tiyadiazol taç eterleri karakterize edilmiş ve Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} metal iyonları ile kompleksleşme özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre M1 ve M4 taç eterleri en çok kalsiyum iyonu için seçici iken M2 ve M3 taç eterleri ise geçiş metallerinden olan kobalt ve demir iyonlarına karşı ilgi göstermiştir. Ancak unutulmamalıdır ki net bir seçicilik gözlenmemiştir. Elde edilen bileşiklerin antioksidan, antikanser, antimikrobiyal, biyoaktivite çalışmalarının yapılması hedeflenmekte olup birçok sulu ortamdan metal tuzakları olarak metal uzaklaştırması üzerine başarılı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] Szczygelska, J.-Tao, J. Biernat, 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 (28), 8433-8442, (1999).
- [2] Parker, D., *Macrocycle synthesis: a practical approach*, New York:Oxford University Press, (2002).
- [3] 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).
- [4] Buter, J. and Kellogg, M.R., "Synthesis of macrocyclic sulfides using cesium thiolates: 1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecane", *Organic Synthesis*, 8, 592-597, (1993).
- [5] Blower, P.J. and Cooper, R.S., "High-yield one-step synthesis of 1,4,7-trithiacyclononane (9S3)", *Inorg. Chem.*, 26, 2009-2010, (1987).
- [6] Dijkstra, G., Kruizinga, H.W. and Kellogg, M.R., "An assessment of the causes of the "cesium effect", *J. Org. Chem.*, 52, 4230-4234, (1987).
- [7] Kiraz, A., "Yeni tür Schiff bazı taç eter ligandlarının sentezi, kompleksleri ve yapılarının incelenmesi", Doktora Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, (2008).
- [8] Gisin, B.F., "The preparation of merrifield-resins through total esterification with cesium salts", *Helvetica Chimica Acta*, 56 (5), 1476–1482, (1973).
- [9] Wang, S.S., Gisin, B.F., Winter, D.P., Makofske, R., et al., "Synthesis of amino acid and peptide esters under mild conditions via cesium salts", *J. Org. Chem.*, 42 (8), 1286–1290, (1977).

- [10] Richard, P.J. (ed.), *Advances in physical organic chemistry*, 45. cilt, *Academic Press*, (2011).
- [11] Kellogg, M.R., “Product subclass 3: Rubidium and cesium carbonates”, *Science of Synthesis*, (2006).
- [12] Nion, A., Jiang, P., Popoff, P. and Fichou, D., “Rectangular nanostructuring of Au (111) surfaces by self-assembly of size-selected thiacycrown ether macrocycles”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1, 8-12, (2007).
- [13] Ochrymowycz, A.L., Mak, P.C. and Michna, D.J., “Synthesis of macrocyclic polythiaethers”, *J. Org. Chem.*, 39 (14), 2079-2084, (1974).
- [14] Hayvalı, Z., “Yeni taç eter ligandlarının ve komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması”, Bilimsel araştırma projesi kesin raporu, *Ankara Üniversitesi*, Ankara, (2005).
- [15] Başaran, İ., “Yeni bazı alkenik crown eterlerin sentezlenmesi ve kompleksleşme özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).
- [16] 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)
- [17] Sellmann, D. and Frank, P., “A Simple Route to 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-2,11-cyclooctadecadiene (hexathiobenzo[18]crown-6)”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25 (12), 1107–1108, (1986).
- [18] Yıldız, A., “Okso-tiyocrown eterlerin sentezi ve karakterizasyonları”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [19] 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).

- [20] 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).
- [21] Pedersen, C. J., "Macrocyclic polyethers: Dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether", *Org. Synth.*, 52, 66-72, (1972).
- [22] Ostaszewski, R., "The synthesis of anthracene crown ethers derived from benzo-crown ethers", *Tetrahedron*, 54, 6897–6902, (1998).
- [23] Pedersen, C. J., "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts", *Journal of the American Chemical Society*, 717-736, (1967).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] Corsaro, A. and Pistar, V., "Conversion of the thiocarbonyl group into the carbonyl group", *Tetrahedron*, 54 (475), 15027–15062, (1998).
- [27] 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).
- [28] 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).
- [29] 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).

- [30] 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).
- [31] Buter, J. and Kellog, M., "Synthesis of sulfur-containing macrocycles using cesium thiolates", *J. Org. Chem.*, 46 (22), 4481–4485, (1981).
- [32] Weber, E., "Crown ethers", (eds: Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Kaudy, L., Pfefferkon, R. and Rounsaville, J.F.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5 th., *Federal Republic of Germany*, A8, 91-96, (1987).
- [33] Izatt, M.R., Pawlak, K., Bradshaw, J.S. and Bruening, R.L., "Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions", *Chemical Reviews*, 91, 1721, (1991).
- [34] Craig, A.S., Katakya, R., Matthews, R.C., Parker, D., Ferguson, G., Lough, A., et al., "Synthesis of 1,10-dithia-4,7,13,16-tetra-azacyclo-octadecane, 1-aza-4,7-dithiacyclononane and n,n'-1,2-bis(1-aza-4,7-dithiacyclononyl)ethane-structural and solution studies of their silver complexes", *J. Chem. Soc.-Perkin Transactions 2* (9), 1523-1531, (1990).
- [35] Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., "Crown ethers: The search for selective ion ligating agents", *Acc. Chem. Res.*, 30, 338-345, (1997).
- [36] Van de Water, L.G.A., Driessen, W.L., Glenney, M.W., Reedijk, J. and Schröder, M., "Selective and reversible extraction of heavy metal-ions by mixed-donor crown ether-modified oxirane and thiirane resins", *React. Funct. Polym.*, 51, 33-47, (2002).
- [37] Butter, J., Kellog, R.M., "Synthesis of macrocyclic and medium-ring dithia compounds using caesium thiolates", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 11, 466-467, (1980).
- [38] Butter, J., Kellog, R.M., Van Bolhuis, M., "Synthesis, complexation behaviour and reactions of thia-crown ethers incorporating propan-2-one units", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 910-912, (1991).

- [39] Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Haymore, B.L., Christensen, J.J. and Izatt, R.M., "Macrocyclic polyether sulfide syntheses. The preparation of thia-crown-3,4 and 5 compounds", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 10 (1), 1-4, (1973).
- [40] Bradshaw, J.S., Reeder, R.A., Thompson, M.D., Flanders, E.D., Carruth, R.L., Izatt, R. M and Christensen, J.J., "Macrocyclic polyether sulfide syntheses. Preparation of thia (crown-6, -7, and -8) compounds", *Journal of Organic Chemistry*, 41 (1), 134-136, (1976).
- [41] Abbas, A.A., "Synthesis of novel lariat azathia crown macrocycles containing two triazole rings and bis crown macrocycles containing four triazole rings", *Tetrahedron*, 60, 1541–1548, (2004).
- [42] Pati, A., Patra, M. and Behera, R.K., "Synthesis and spectral properties of macrocyclic compounds containing 1,3,4-thiadiazole moieties connected by a carbon–oxygen bridge", *Synthetic Communications*, 36, 1801-1808, (2006).
- [43] Pappalardo, S., Bottino, F. and Tringali, C., "Chemistry of N-heterocyclic sulfur compounds. Reaction of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole with 1,w-dibromoalkanes. Synthesis of tetrathia[(n+2).(n+2)](2,5)-1,3,4-thiadiazolophanes and dithia[(n+1).(n+1)] (3,5)-1,3,4-thiadiazolinophanedithiones", *J. Org. Chem.*, 52, 405-412, (1987).
- [44] Pappalardo, S., Bottino, F. and Tringali, C., "Synthesis and structural aspects of (2,5)-1,3,4-thiadiazolo and (3,5)-1,3,4-thiadiazolinothia crown ethers", *J. Org. Chem.*, 52, 3409-3413, (1987).
- [45] Onbaşıoğlu, Z. "Bismithiol crown eter türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu". Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2015).
- [46] Strauss, C. R., & Trainor, R. W., "Developments in microwave-assisted organic chemistry", *Australian Journal of Chemistry*, Australia , 1665-1692, (1995).
- [47] Başarır, M. "N-Süstitüe Pirol Türevlerinin Mikrodalga Etkisi Altında Sentezi". Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul*, (2006).

- [48] Brittany, L. and Hayes, Ph.D. “*Microwave Synthesis. Chemistry at The Speed of Light*”, Matthews, NC, 295, (2002).
- [49] Kappe, C.O., Dallinger, D. and Murphree, S.S., “Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists”, *Strategies, Instruments, and Protocols*, Wiley-Vch, Weinheim, 299, (2009).
- [50] Bogdal, D. “Microwave-assisted Organic Synthesis: *One Hundred Reaction Procedures*”. Elsevier, 202, (2005).
- [51] Strauss, C.R. Trainor, R.W. “Developments in Microwave-assisted Organic Chemistry”, *Review, Aust. J. Chem.*, 48, 1665-1692 (1995).
- [52] Lidström, P., Tierny, J., Wathey, B., “Westman, J. Microwave Assisted Organic Synthesis- A Review”. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283 (2001).
- [53] Mingos, D.M.P., Baghurst, D.R. “Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry”, *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1-47 (1991).
- [54] Kappe, C.O., “High-Speed Combinatorial Synthesis Utilizing Microwave Irradiation”. *Curr Opin Chem Biol*, 6, 314-320, (2002).
- [55] Appukkuttan, P. and Van der Eycken, E. “*Microwave Methods in Organic Synthesis*”. *Curr Opin Chem Biol*, 266, 1-47, (2006).
- [56] Ertürk, A.G., “Bazı Sülfamidlerin Sentezinde Mikrodalga Kullanımı” Doktora Tezi, *Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Samsun, (2007).
- [57] Varma, R.S., Naicker, K.P., Kumar, D., Dahiya, R., Liesen, P.J., “Solvent-free Organic Transformations Using Supported Reagents and Microwave Irradiation” *J. Microwave Power Electromag. Energ.*, 34, 2, 113-123, (1999).
- [58] Kidwai, M., Mohan, R., “Neat Reaction Microwave Technology for the Synthesis of N-Substituted-1,4-Dihydropyridines”. *Can. J. Chem.*, 82, 427-429, (2004).

- [59] Hoz, A., Ortis, A. D., Moreno, A., Langa, F., “Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions”, *Methods and Applications. Eur. J. Org. Chem.* 22, 3659-3673, (2000).
- [60] Komisyon, *Kimya Teknolojisi Kondüktometre*. Ankara, (2012).
- [61] Pedersen, C. J., “Macrocyclic polyether sulfides”, *Journal of Organic Chemistry*, 36 (2), 254–257, (1971).
- [62] Açikkalp, E. “Taç eterlerin özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, (1986).
- [63] Diao, K.S., Wang, H.J. and Qiu, Z.M., “A DFT study on the metal binding selectivity of 12-crown-4 and its heterocyclic analogs”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 901, 157–162, (2009).
- [64] Mouveaux, C., Mitjaville, J.L. And Jaeger, D.R., “Complexation studies of phosphorus containing bis and tris(benzocrown ether) moieties”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 39, 253–259, (2001).
- [65] Pedersen, C.J., “Macrocyclic polyethers: dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether”, *Org. Synth.*, 52, 66, (1972).
- [66] Hill, S.E., Feller, D., “Theoretical study of cation/ether complexes: 15-crown-5 and its alkali metal complexes”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 201, 41-58, (2000).
- [67] Tiftikçi E.E., “Taç eterlerin katyon bağlama özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ve moleküler dinamik simülasyonu yöntemi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2008).
- [68] Can, Ş., “Taç eterli bir salisilaldimin Schiff bazı sentezi ve CoII, CuII, NiII ve UO_2^{VI} ile komplekslerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (1988).
- [69] Ahsen, V., Gökçeli, F., “Synthesis of SS'- bis(4'-benzo[15-crown-5]) dithioglyoxime and its complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II),

- Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), and Platinum(IV)”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1827-1831, (1987).
- [70] 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).
- [71] 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).
- [72] 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).
- [73] 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).
- [74] Graubaum, H., Tittelbach, F., Lutze, G., Gloe, K. and Mackrodt, M., “Heterophane mit 1,3,5-triazinbausteinen und thiol/disulfid-redoxschalter”, *Journal für Praktische Chemie/ Chemiker-Zeitung*, 339 (1), 55-58, (1997).
- [75] Cicek, B. and Yıldız, A., “Synthesis, metal ion complexation and computational studies of thio oxocrown ethers”, *Molecules*, 16 (12), 8670–8683, (2011).
- [76] Evans, D.F., Wellington, S.L., Nadis, J.A. and Cussler, E.L., “The Conductance of cyclic polyether-katyon complexes”, *J. Solution Chem*, 1, 499-504 (1972).
- [77] Shchori, E., Grodzinski, J.J., Luz, Z. and Shporer, M., “Kinetics of complexation of macrocyclic polyether with alkali metal ions. I. ^{23}Na nuclear magnetic resonance of Sodium dibenzo-18-crown6 in N,N-dimethylformamide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7133-7136 (1971).

- [78] Fuoss, R.M. and Accoscina, F., “Electrolytic Conductance, Interscience”, Interscience Publishers, New York, (1959).
- [79] Gündüz, T., *İnstrumental Analiz 2. Baskı*, Ankara, (1990).

