

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ÇOK FONKSİYONLU FERROSENİL NAFTAKİNON BİLEŞİĞİNİN
SENTEZİ VE SEÇİCİ KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf ALÇAY

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail YILMAZ

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ÇOK FONKSİYONLU FERROSENİL NAFTAKİNON BİLEŞİĞİNİN
SENTEZİ VE SEÇİCİ KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yusuf ALÇAY
(509131036)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail YILMAZ

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509131036 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Yusuf ALÇAY ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YENİ ÇOK FONKSİYONLU FERROSENİL NAFTAKİNON BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE SEÇİCİ KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail YILMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Serdar AKTAŞ**
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **24 Kasım 2015**
Savunma Tarihi : **22 Aralık 2015**

Ailem ve yol arkadaşlarıma,

ÖNSÖZ

Lisans hayatım boyunca sevgi ve saygımı kazanmış olmasının yanında, birlikte çalışmaya başladıktan sonra bilimsel öngörüsü, çalışma disiplini, çalışma ve günlük hayatımıza ilgisiyle bendeki değerlerini katbekat arttıran; bilgisiyle ve tecrübesiyle beni devamlı olumlu yönlendirmeye çalışmasıyla, yerini baki kılan, her türlü destek ve imkan konusunda yanımda olan, pek saygıdeğer hocam; sayın Prof. Dr. İsmail YILMAZ'a;

Çalışma laboratuvarını kullanmamıza olanak sağlayan ve çalışmamı kendi çalışmasıymış gibi benimseyen, destek ve yardım konusunda hiç geri durmayan hocam sayın Doç. Dr. Barış YÜCEL'e;

Bana her halükarda güvenen, desteklerini her koşulda sunan, uzak kaldıklarında yokluklarını hissettiğim, bugünlere gelmemde, tökezlediğimde kalkmamda yardımcı olan, annem Hanım ALÇAY ve babam, Alaettin ALÇAY'a;

Kendi hayatlarının içine beni de var eden, bir parçası olmaktan gurur duyduğum, çekirdek aileden geniş aileye döndüğümüz gerçek ailem; ablamlar; Zekiye AKYOL, Nihal ALÇAY, Zuhale ÇELENLİ, eşleri; Ayhan AKYOL, Hasan ÇELENLİ ve yeğenlerim; Fatih Furkan AKYOL, Emine ÖZÇELİK, Beytullah Kerem AKYOL, Sümeyra İlknur ÇELENLİ, Ahmet Sinan AKYOL, Hüseyin Emre ÇELENLİ ve Alperen Akif ÇELENLİ'ye;

Yeşil sahalarda rakip olarak başlayan tanışıklığın ardından, önce ayrılmaz bir ikili, ardından çalışma arkadaşım olan, sevinç ve üzüntülerimizi birlikte yaşadığımız, sakatlandığımda bile beni yalnız bırakmayıp kendisini sakatlayan, tanımakta çok geç kaldığım, güzel insan, ömürlük dost, Özgür YAVUZ'a;

Laboratuvarda çalışmaya başladığım ilk günlerden son güne kadar destek ve yardımlarını hiç esirgemeyen ve her zaman yardımcı olan hocam Metin DAĞDEVREN ve laboratuvarda birlikte çalışmaktan keyif duyduğum arkadaşlarım; Aykut SARIKAYA, Kaan KARAOĞLU, Muharrem ŞAFKA, Mustafa Semih YILDIRIM, Seçil KIRLANGIÇ ATAŞEN, Yasin TEKİN'e;

Arkadaşlıklarını samimiyetiyle sunan, yapabilecekleri her konuda yardımlarını esirgemeyen, birlikte vakit geçirmekten büyük keyif aldığım arkadaşlarım; Ahmet ŞİRİN, Aydın BAYRAKTAR, Aykut DEMİR, Batuhan ÖZTAŞ, Cihad KARAÇAM, Çağkan YURTSEVER, Ecem YELKENCİ, Erdem SARI, Fatih BÜYÜKBAKKAL, Gürkan LANPİR, İbrahim ERGİN, İrfan Selim BOZDOĞAN, İsmail İDKİN, Makbule Pelin MUHSİR, Ömer AKKANAT, Rana KAYA, Utku PİŞİRİCİ, ÜMİT KÖYBAŞI, Yusuf YİVLİK, Zeki Kaan TULUN ve ZEYNEP KORKUT TEKEŞ'e;

Oyunculuğunun yanında adeta taraftarı olduğum Fen Edebiyat Fakültesi öğrenci futbol takımına;

Kimyayı bana sevdiren, bu alanda var olma arzumu arttıran, desteklerini her zaman hissettiğim tüm kimya bölüm hocalarım ve araştırma görevlilerine;

Yüksek lisans öğrenimim boyunca proje kapsamında çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK'a (Proje no: 113Z309) teşekkürü bir borç bilirim.

Kasım 2015

Yusuf Alçay
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Metalosen ve Ferrosen	3
2.2 Kinonlar ve Naftakinon	5
2.3 Taç Eterler	9
Taç Eter Sentez Yöntemleri	11
2.4 Supramoleküler Kimya	12
Kompleksleşme ile Berilyum Tayini	13
3. DENEYSEL KISIM.....	17
3.1 Kimyasal ve Cihazlar	17
3.1.1 Kimyasallar	17
3.1.2 Cihazlar	17
3.2 Ligand (Ferrosenil Naftakinon Bağlı 9-Taç-3) Sentezi.....	17
3.2.1 Benzo-9-taç-3 (1) sentezi	17
3.2.2 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (2) sentezi	18
3.2.3 Ferrosenil naftakinon 9-taç-3 (3a), (3b) sentezi	19
3.3 UV-VIS Spektrofotometrik Titrasyon Yöntemi ile Katyon Bağlama.....	20
3.3.1 Metal katyon bağlama çalışması	20
3.3.1.1 (3a) ligandı için katyon bağlama çalışmaları	20
3.3.1.2 (3b) ligandı için katyon bağlama çalışmaları.....	25
3.3.2 Berilyum-ligand etkileşiminin titrasyon çalışması	26
3.3.3 Sıcaklık kontrollü berilyum-ligand etkileşimi	27
3.3.3.1 (3a) ligandı için berilyum-ligand etkileşimi	27
3.3.3.2 (3b) ligandı için berilyum-ligand etkileşimi	32
3.3.4 Kesinlik, gözlemlenebilme sınırı ve girişim	36
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
4.1 Ligand (Ferrosenil Naftakinon Bağlı 9-Taç-3) Sentezi.....	39
4.1.1 Benzo-9-taç-3 (1) sentezi	39
4.1.2 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (2) sentezi	40
4.1.3 Ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 (3a),(3b) sentezi	41
4.2 UV-VIS Spektrofotometrik Titrasyon Yöntemi ile Katyon Bağlama.....	44
4.2.1 Metal Katyon Bağlama Çalışması.....	44
4.2.2 Berilyum-ligand etkileşiminin titrasyon çalışması	46
4.2.3 Sıcaklık kontrollü berilyum-ligand etkileşimi	49

4.2.4 Kesinlik, gözlemlenebilme sınırı ve girişim	50
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

UV-VIS	: Ultraviyole- Görünür Bölge
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
LiOH	: Lityum Hidroksit
NBS	: N-Bromo Süksinimid
<i>n</i>-BuLi	: <i>n</i> -Bütil Lityum
DMF	: Dimetilformamid
PVC	: Polivinil Klorür
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na₂SO₄	: Sodyum Sülfat
MgSO₄	: Magnezyum Sülfat
DCM	: Diklorometan
CCl₄	: Karbon tetraklorür
GC-MS	: Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
HRMS	: Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi

SEMBOLLER

°C	: Santigrad Derece
µg	: Mikrogram
m³	: Metreküp
µL	: Mikrolitre
M	: Molar
nm	: Nanometre
s	: Saniye
g	: Gram
mL	: Mililietre
L	: Litre
ppm	: Milyonda Bir
mM	: Milimolar

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Organometalik kimyanın tarihsel gelişimi.....	3
Çizelge 4.1 : Kesinlik çalışması sonuçları.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : (3a) ve (3b) bileşikleri.	1
Şekil 2.1 : Çeşitli metalosen türleri.	4
Şekil 2.2 : Ferrosenin Pauson tarafından sentezi.	4
Şekil 2.3 : İlk kinon sentezi.	5
Şekil 2.4 : Bazı naftakinon türleri.	6
Şekil 2.5 : Bazı naftakinon türleri.	7
Şekil 2.6 : Oksitleme yöntemiyle naftakinon sentezi.	7
Şekil 2.7 : (a) <i>p</i> -benzokinon ile 1,3-bütadienin reaksiyonundan 1,4-naftakinon eldesi (b) <i>p</i> -benzokinonun, 2-piron ile reaksiyonundan 1,4-naftakinon eldesi... 8	8
Şekil 2.8 : Skuarik asit temelli naftakinon sentez yöntemi	9
Şekil 2.9 : Pedersen'in sentezlediği bazı taç eterler.	9
Şekil 2.10 : Pedersen'in V metodu.	11
Şekil 2.11 : Pedersen'in W metodu.	11
Şekil 2.12 : Pedersen'in X metodu.	12
Şekil 2.13 : Pedersen'in X metodu.	12
Şekil 2.14 : Curtis, Busch, ve Jäger'in schiff bazları ve Pedersen'in taç eteri.....	13
Şekil 2.15 : Shamsipur, Ganjali ve Moghimi'nin kullandığı moleküller.	14
Şekil 2.16 : Ganjali ve Moghimi'nin kullandığı moleküller.	15
Şekil 3.1 : Modifiye benzo-9-taç-3 sentezi.	18
Şekil 3.2 : 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (2) sentezi.....	19
Şekil 3.3 : Ferrosenil naftakinon 9-taç-3 (3a), (3b) sentezi.	20
Şekil 3.4 : Li ⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	21
Şekil 3.5 : Na ⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	21
Şekil 3.6 : K ⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	22
Şekil 3.7 : Cs ⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.....	22
Şekil 3.8 : Be ²⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	23
Şekil 3.9 : Ca ²⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	23
Şekil 3.10 : Mg ²⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	24
Şekil 3.11 : Ba ²⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	24
Şekil 3.12 : Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.	25
Şekil 3.13 : Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ varlığında (3b) ligandının spektrofotometrik davranışı.	25
Şekil 3.14 : Be ²⁺ varlığında (3b) ligandının spektrofotometrik davranışı.....	26
Şekil 3.15 : (3a) ligandının Be ²⁺ çözeltisiyle titrasyonu.	26
Şekil 3.16 : (3b) ligandının Be ²⁺ çözeltisiyle titrasyonu.	27
Şekil 3.17 : 25 °C'de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.	28
Şekil 3.18 : 30 °C'de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.	28
Şekil 3.19 : 35 °C'de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.	29

Şekil 3.20 : 40 °C’de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	29
Şekil 3.21 : 45 °C’de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	30
Şekil 3.22 : 50 °C’de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	30
Şekil 3.23 : 55 °C’de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	31
Şekil 3.24 : 60 °C’de (3a) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	31
Şekil 3.25 : 25 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	32
Şekil 3.26 : 30 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	32
Şekil 3.27 : 35 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	33
Şekil 3.28 : 40 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	33
Şekil 3.29 : 45 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	34
Şekil 3.30 : 50 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	34
Şekil 3.31 : 55 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	35
Şekil 3.32 : 60 °C’de (3b) ligandının Be ²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.....	35
Şekil 3.33 : (3a) ligandının Be ²⁺ varlığında diğer metallerle girişim çalışması.	37
Şekil 4.1 : (1) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	39
Şekil 4.2 : (2) bileşiğinin GC-MS spektrumu.	40
Şekil 4.3 : (2) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	40
Şekil 4.4 : (2) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	41
Şekil 4.5 : (3a) bileşiğinin HRMS spektrumu.	41
Şekil 4.6 : (3a) bileşiğinin FT-IR spektrumunda spektrumu.	42
Şekil 4.7 : (3a) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.	42
Şekil 4.8 : (3a) bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.	43
Şekil 4.9 : (3b) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.	43
Şekil 4.10 : (3b) bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.	44
Şekil 4.11 : (3a) ligandının katyonlara göre absorbans değişimleri.	45
Şekil 4.12 : (3b) ligandının katyonlara göre absorbans değişimleri.	45
Şekil 4.13 : (3a) ligandının berilyum varlığındaki renk değişimi.	46
Şekil 4.14 : (3a) ligandı ile yapılan titrasyonda elde edilen doğrusal aralık.	46
Şekil 4.15 : Valeur denkliğine göre (3a) ligandı için K _s bulma.	47
Şekil 4.16 : (3b) ligandı ile yapılan titrasyonda elde edilen doğrusal aralık.	48
Şekil 4.17 : Valeur denkliğine göre (3b) ligandı için K _s bulma.....	49
Şekil 4.18 : (3a) ve (3b) ligandlarının değişen sıcaklıklardaki tepkime süreleri.....	50

YENİ ÇOK FONKSİYONLU FERROSENİL NAFTAKİNON BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE SEÇİCİ KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Organometalik kimya günümüzde hızla büyüyen, endüstriyel ve akademik alanda önemli yere sahip, genel anlamda metal-karbon bağlarını inceleyen bir kimya dalıdır. 18. yüzyılın ortalarında ilk organometalik bileşikler sentezlenmesine karşın en büyük gelişmeler 19. yüzyıl sonlarında Mond ve Grignard ile olmuş, 1951 yılında ferrosenin sentezi, modern organometalik kimya için bir başlangıç noktası olarak belirlenmiştir. Ferrosen, Pauson ve Miller tarafından, susuz eter içerisinde siklopentadienil ile demir(II) klorürün reaksiyonundan fulvalen sentezlemek amacıyla yapılan bu çalışma sonucu, tesadüfen turuncu renkli bir bileşik elde edilmiş, yapılan elementel analiz sonucu, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ molekül formülüne sahip katı bir bileşik olduğu gözlenmiştir. Yapı aydınlatılması ise Wilkinson, Fischer ve Woodward tarafından yapılmıştır. Bu iki bilim insanı bu konudaki çalışmalarıyla 1979 Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüştür.

Kinonlar doğada bakteri, mantar, bitki ve hayvan kökenli bulunabilen veya sentetik yollarla elde edilebilen, konjuge diketon yapılarıdır. İlk kinon sentezi, kuinik asitin yükseltgenerek *p*-benzokinona çevrilmesiyle gerçekleşmiştir. Basit kinonlar, tahriş edici özelliği olan, yüksek buhar basıncına sahip katılardır. Kinonlar, biyolojik ve sentetik kimya açılarından önemli yer tutan bileşiklerdir; fotosentez, kan pıhtılaşması, hücre selülum, farmokoloji, boya, yük transfer kompleksleri, oksitleyicilik gibi konularda kinonlar yaygın olarak kullanılır. Ayrıca antikanser ajanı nitelikli, klinik olarak test edilen binin üzerinde kinon yapısı mevcuttur. Naftakinonlar ise iki halkalı kinon yapısı olarak nitelendirilebilir. Günlük hayatta en bilinen naftakinon yapıları, pıhtılaşma ajanı olarak işlev gören, Vitamin K₁ ve K₂'dir. Hidroksinaftakinon türevleri olan juglon, mantar öldürücü, lavson, boyar madde, fitiyokol ise antibiyotik olarak kullanılır. Naftakinonlar, naftalendiol, aminonaftol gibi hidroksi grubu içeren naftalen türevlerinin yükseltgenmesiyle, *p*-benzokinonun Diels-Alder reaksiyonlarıyla veya aromatik substitüye skuarik asitin yükseltgenmesiyle sentezlenebilir.

Makrosiklik kimyada önemli yer tutan bileşiklerden olan taç eterler, 1967 yılında Pedersen tarafından sentezlenen bileşiklerdir. Taç eterler, dioksan molekülünün halkalı oligomeri olarak görülebilir; oksijen heteroatomlu türevlerinden sonra, azataç eter, tiyataç eter gibi farklı heteroatomlu türevleri sentezlenmiş ve metal katyonlarıyla ilişkisi incelenmiştir. Taç eterlerin en bilinen özelliği çözünürleştirme işlemidir. Bu sayede taç eterler faz tranfer katalizörü olarak reaksiyonlarda etkin yer alırlar. Taç eterler sentezlendiği döneme kadar problem olarak görülen alkali ve toprak alkali kompleksleşmesine çözüm getirmiştir. Pedersen ve çağdaşları Lehn ve Cram ile birlikte sentez ve kompleksleşme çalışmalarıyla 1987 yılında Nobel Kimya ödülüne layık görülmüşlerdir. Pedersen ilk makalesinde yer verdiği dört sentetik yöntem ile, farklı türevlendirilmiş ve farklı halka boyutlarında halkaların eldesi mümkündür.

Supramoleküler kimya, moleküler tanınma ve ev sahibi-konuk etkileşimini de içine alan iki veya daha fazla türün etkileşmesini inceleyen kimya dalıdır. Supramoleküler kimyadaki atılım, “schiff” bazları ile başlarken, taç eterler, kriptanlar, siklofan, sferand ve karserandlar ile yeni bir dönem başlamıştır ve bu moleküllerin kompleksleşmeleri çeşitli gruplarca çalışılmıştır. Supramoleküler kimyada türlerin arasındaki etkileşimin ölçülebilmesi sayesinde bu alanda çalışan diğer çalışmacılara ligand dizaynı konusunda yardımcı olur.

Endüstride sıkça kullanılan berilyum, toksik özelliklerinden ötürü hassas ve doğru miktarının tayini yapılması gerekmektedir. Berilyum oluşturduğu kompleksler sayesinde spektroskopik, elektrokimyasal, kromatografik olarak tayin edilebilmektedir.

Bu çalışmada taç eterlerin kompleksleşme özellikleri ve yük transfer bandındaki değişimler kullanılarak, yeni sentezlenen ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 bileşiği ile UV-VIS Spektrofotometresi yardımıyla, seçici ve hassas berilyum tayini amaçlandı.

Çalışma iki aşama olarak değerlendirilebilir; ilk aşamada ligandın sentezi gerçekleştirildi. Sentezin ilk basamağında ticari olarak bulunmayan benzo-9-taç-3 (**1**) bileşiği sentezlendi ve bromlanarak 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (**2**) bileşiği elde edildi. Sentezin diğer basamağında ise ferrosenil siklobütendion bileşiği ile 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (**2**) bileşiğinin reaksiyonundan ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 (ligand; (**3a**) ve (**3b**)) molekülü iki izomer halinde sentezlendi. Sentezlenen moleküller, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında ligandlar (**3a**) ve (**3b**) ile metal katyonları arasındaki kompleksleşme ilişkisi UV-VIS Spektrofotometrik titrasyon yöntemi ile yapıldı. (**3a**) ve (**3b**) bileşiklerinin, alkali (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺), toprak alkali (Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺), geçiş metal (Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) katyonları ve kurşun (Pb²⁺) katyonu ile kompleksleşmeleri incelendi. Berilyum iyonu (Be²⁺) ile ligandlar, çıplak gözle bile seçilebilen bir kompleks oluşturduğu gözlemlendi. Ligandların diğer katyonlar varlığında Be²⁺ iyonunu seçici olarak bağladığı tespit edildi. Devamında kantitatif tayin için, Be²⁺ iyonu ile ligandın kompleksleşmesini analitik boyuta getiren tayin sınırı, kesinlik, lineer aralık gibi uygulamalar ile çalışmalar sonlandırıldı.

SYNTHESIS OF NEW MULTIFUNCTIONAL FERROCENYL NAPHTHAQUINONE COMPOUND AND SELECTIVE CATION BINDING STUDIES

SUMMARY

Organometallic chemistry is a branch of chemistry which examines metal-carbon bonds, and is rapidly growing in industry and academic areas. Although the first organometallic compounds were synthesized in the middle of 18th century, the most important improvements were reached by Mond and Grignard in the last years of 19th century and in 1951. The synthesis of ferrocene was determined as a beginning of modern organometallic chemistry. Ferrocene was obtained with the reaction of cyclopentadienyl and iron(II) chloride in the medium of anhydrous diethyl ether by Pauson and Miller. A new orange compound was obtained by coincidence during their attempt to synthesize fulvalene. The result of elemental analysis showed that this solid compound had a $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ molecule formula. However, the structure of this compound was uncovered by Wilkinson, Fischer and Woodward and their study was awarded as Nobel Prize in Chemistry in 1979.

Quinones are conjugated diketone structures which can be found in nature as bacteria, fungi, plant and animal origin or obtained by synthetic routes. The first synthesis of quinone was achieved with the oxidation of quinic acid to form *p*-benzoquinone. Simple quinones are solids which have irritation feature and high vapor pressure. Quinones are significant compounds in the terms of biologic and synthetic. Generally, they are used for photosynthesis, blood coagulation, cellular respiration, pharmacology, dye, charge transfer complexes, oxidizing. In addition, there are thousands of quinone structures tested clinically as anticancer agents. Naphthaquinones can be qualified as a bicyclic quinone structures. In daily life, the most known naphthaquinone structures which are used for blood coagulation agents, are Vitamin K₁ and K₂. The hydroxynaphthaquinone derivatives are juglon used as anti-fungal, lauson used as dye, phthiocol used as antibiotic. Naphthaquinones can be synthesized with the oxidation of naphthalene derivatives which include naphthalenediol, aminonaphthol etc. Also it can be synthesized with the Diels-Alder reactions of *p*-benzoquinone or the oxidation of aromatic squaric acid.

Crown ether compounds which hold an important place in macrocyclic chemistry was for the first time synthesized by Pedersen in 1967. Crown ethers can be viewed as cyclic oligomers of dioxane molecule. After oxygen hetero-atom derivatives, different type of hetero-atom derivatives like azacrown ethers and thiacrown ethers were synthesized and complexation specialities with metal cations were examined. The best-known feature of the crown ether is the solubilization process. Thus, crown ethers take active part in the some types of reactions as phase transfer catalyst. Crown ethers could solve the solubility problems of alkali and alkaline earth complexes in organic solvents, which was a problem until that time, the synthesis of crown ethers. Pedersen, Lehn and Cram, thanks to their first syntheses and complexation studies of crown ethers in the same

period, were awarded as the Nobel Prize for Chemistry in 1987. It is possible to synthesis of new crown ethers having different substituents and different types of rings and ring sizes using the four synthetic methods given in Pedersen's first article.

Supramolecular chemistry is the field of chemistry that includes molecular recognition and host-guest interaction or examining the interaction of two or more species. Advance in supramolecular chemistry began with Schiff bases and crown ethers, cryptands, cyclophane, spherand and carcerand and a new era began and the complexation of these molecules were studied by various groups. Thanks to the measure of the interaction between the type of supramolecular chemistry helps to design ligands to other researchers working in this field.

Beryllium is widely used in defence, aerospace, automotive, health and electronic industries due to remarkable strength, stability and heat-absorbing specialties. On the other hand, beryllium is a very toxic element, which should be controlled in the industrial and waste disposal areas. Due to these poisonous properties, the determination of beryllium is required precise and accurate. Beryllium can be determined by several methods, including spectrophotometric, gravimetric, spectrofluorimetric, atomic absorption spectrometric, inductively coupled plasma mass spectrometric, inductively coupled plasma atomic emission spectrometric, ion selective electrodes, optic sensors, voltammetric, high performance liquid chromatographic, gas chromatographic and modified cantilevers. Determination of beryllium was historically based on complexation of beryllium ion with sulphonyl or aza-bridged compounds. After usage of benzo-9-crown-3 as ionophore of ion selective electrode, macrocyclic compounds are used to determine beryllium ion. Crown ethers, podands, azacrown ethers were used to determine beryllium with wide concentration range and low detection limits.

In this study, we aimed to develop a new spectrophotometric method to determine beryllium ion selectively and sensitively in DMF, which was based on the complexation of beryllium ion and newly synthesized ferrocenyl naphthaquinone fused 9-crown-3 compound. The UV-VIS Spectrophotometric titration technique was performed following the changes of the characteristic charge transfer band of the molecule. Experimental part can be regarded as two stages; the ligand synthesis and the titration studies.

The ligand was synthesized in the first stage. Benzo-9-crown-3 (**1**) compound as a starting compound, not commercially available, was firstly synthesized. Benzo-9-crown-3 (**1**) was synthesized in the presence of catechol, LiOH and 1,5-dichloro-3-oxapentane in water. The second step was the bromination of benzo-9-crown-3 (**1**) compound. In this reaction, NBS and benzo-9-crown-3 (**1**) compound were mixed in carbon tetrachloride to obtain 4'-bromo-benzo-9-crown-3 (**2**) compound.

In the next step of the synthesis, ferrocenyl naphthaquinone fused 9-crown-3 (**3a**) and (**3b**) was synthesized by the reaction of 3-ferrocenyl-4-isopropoxy-3-cyclobutene-1,2-dione and lithio-benzo-18-crown-6 ether. Lithio-benzo-9-crown-3 ether was prepared from 4'-bromo-benzo-9-crown-3 (**2**) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) as a mixture in THF at low temperature (−78 °C) under an inert atmosphere. The mixture was then transferred by means of a canula into 3-ferrocenyl-4-isopropoxy-3-cyclobutene-1,2-dione solution in a different reaction vessel at low temperature (−78 °C) under a nitrogen atmosphere. The synthesis of ferrocenyl naphthaquinone fused 9-crown-3 was achieved without isolation of ferrocenyl-substituted 4-hydroxy-4-(benzoyl-9-crown-3)cyclobutenone which was dissolved in *p*-xylene and refluxed open to air to promote oxidation of the

intermediate hydroquinone. The reaction was monitored by observing the change in color of the solution from deep purple to deep green, which was finalized when the color change persisted with disappearance of ferrocenyl-substituted 4-hydroxy-4-(benzoyl-9-crown-3)cyclobutenone. Ferrocenyl naphthaquinone fused 9-crown-3 ether was obtained as two isomers after *p*-xylene was evaporated at a vacuum and column chromatography was carried out. All synthesized compounds were characterized by FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, mass spectroscopy and elemental analysis methods.

In the second stage of the study, complexation studies between ligands **(3a)** and **(3b)** and the metal cations were examined in DMF. The complexation studies were performed by UV-VIS spectrophotometric method. In the first step of this work, alkali metal (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), alkaline earth metal (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), transition metal (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) cations and lead (Pb^{2+}) cation were studied. In DMF and at 60 °C, metal cations were examined for whether quenching charge transfer band or not. Beryllium ion (Be^{2+}) is the only cation that quenches charge transfer band and changes green colour of the solution to yellow.

We started the spectrophotometric titration study after we observed a strong complexation between Be^{2+} and ligands **(3a)** and **(3b)** in DMF. Temperature of the solution was fixed at 60 °C via the temperature controlled unit. Then 2 μL , 0,0125 M Be^{2+} solution was subsequently added to the solution of the ligands and their spectrum was obtained. Maximum absorptions appeared at 670 nm for **(3a)** and 650 nm for **(3b)** corresponding to the charge transfer bands of ligands decreased due to complexation with Be^{2+} and ligands, by this way the log function of absorption maximum were plotted versus the concentration of Be^{2+} to obtain linear range.

In the next stage, temperature effect on the complexation taking place between ligands **(3a)** and **(3b)** with Be^{2+} were examined in the varying temperatures (25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 °C). Excess amount of Be^{2+} was added to the solution of the ligands and their spectra were obtained periodically. Additionally, precision, interference and limit of detection studies were done.

In conclusion, in this study we present a new selective and sensitive spectrophotometric method to determine Be^{2+} ion with large concentration range, short response time, non-interferenced by other cations and low detection limits.

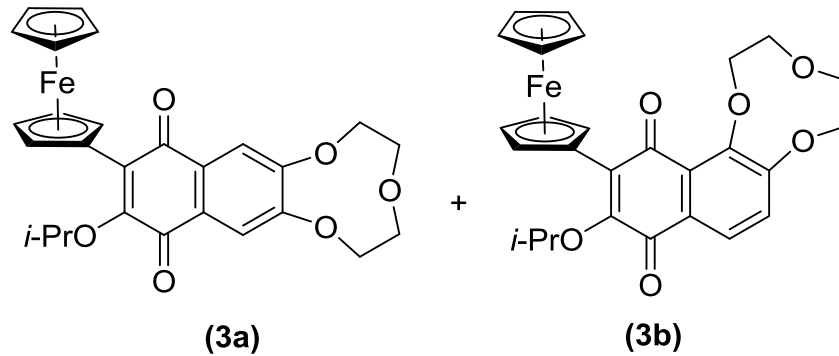
1. GİRİŞ

Taç eterler, supramoleküler kimyada önemli yer tutan moleküllerdir. Faz transfer katalizörü gibi sentetik özelliklerinin yanında taç eterler, özellikle alkali ve toprak alkali metal kompleksleşmesi problemine sunduğu çözüm sayesinde, kimyada sıkça çalışılan konulardan biri olmuştur.

Bu çalışmada taç eterlerin kompleksleşme özellikleri kullanılarak, yeni sentezlenen ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 bileşiği ile, UV-VIS Spektrofotometresi kullanılarak seçici ve hassas berilyum tayini amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında ligandın sentezi gerçekleştirildi. Sentezin ilk basamağında ticari olarak bulunmayan benzo-9-taç-3 (**1**) bileşiği sentezlendi ve bromlanarak 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (**2**) bileşiği elde edildi. Sentezin diğer basamağında ise ferrosenil siklobütendion bileşiği ile 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (**2**) bileşiğinin reaksiyonundan ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 (**3a**), (**3b**) (ligand) molekülü iki izomer halinde sentezlendi [1]. Sentezlenen bileşikler, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

Çalışmanın ikinci kısmında ligand ile metal katyonları arasındaki kompleksleşme ilişkisi spektrofotometrik titrasyon yöntemi ile yapıldı. Alkali (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), toprak alkali (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), geçiş (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) metal katyonları ve kurşun (Pb^{2+}) katyonu ile DMF çözücüsü ortamında ve 60 °C'de kompleksleşme çalışmalarının ardından berilyum iyonu (Be^{2+}) ile ligandın kompleksleşmesini analitik boyuta getiren seçici ve hassas kantitatif analiz yöntemi geliştirildi.



Şekil 1.1 : (3a) ve (3b) bileşikleri.

2. GENEL BİLGİLER

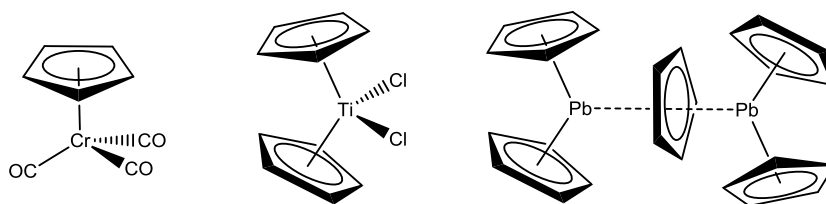
2.1 Metalosen ve Ferrosen

Organometalik kimya, metal-karbon bağı içeren bileşikler inceleyen, hızlı gelişen ve son yıllarda ilgi çekici bir konu haline gelen bir kimya dalıdır. Metal karbon atomları arası sigma (σ) ve pi (π) bağlarını içeren bileşikler, iki veya daha fazla metal-metal bağı içeren küme bileşikler, organik kimyada olağan dışı karbon parçaları içeren bileşikler organometalik kimyanın ilgilendiği alanları kapsar [2]. İlk organometalik bileşik sayılabilecek $[(CH_3)_2As]_2O$ molekül formülüne sahip bileşik, 1760'ların başlarında sentezlense de, Mond'un nikel ve demir karbonil bileşikler ve Grignard'ın reaktanlarına kadar büyük bir atılım olmamıştır (Çizelge 2.1). Organo-geçiş metalli komplekslerin sistematik çalışmaları ise Reppe, Fischer, Ziegler ve Wilkinson'ın çalışmalarıyla sistematik hale gelmiştir [3].

Çizelge 2.1 : Organometalik kimyanın tarihsel gelişimi.

Yıl	Keşfeden	Bileşik
1760	Cadet de Gassicourt	$[(CH_3)_2As]_2O$
1827	W. C. Zeise	$K[PtCl_3(C_2H_4)]$
1868	M. P. Schützenberger	$[Pt(CO)Cl_2]_2$
1891	L. Mond	$Fe(CO)_5$
1900	V. Grignard	CH_3MgI
1908	L. Mond	$Co_2(CO)_8$
1919	F. Hein	$(\eta^6\text{-Arene})_2Cr$
1922	T. Midgley, T. A. Boyd	$Pb(C_2H_5)_4$
1927	A. Job	$Cr(CO)_6, W(CO)_6$
1943	E. G. Rochow	Organoklorosilan
1951	P. Pauson, S. A. Miller	$Fe(C_5H_5)_2$
1955	E. O. Fischer	$Cr(C_6H_6)_2$
1961	G. Wilke	$Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$
1972	H. Werner	$[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$
1979	H. C. Brown	Organoboran
1979	G. Wittig	Metilenfosforan
1981	R. West	$R_2Si=SiR_2$

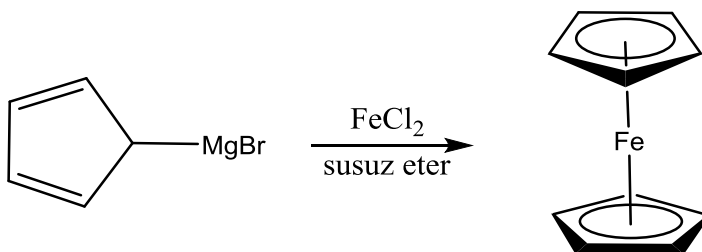
Metalosenler, iki planar karbon halkasına metal ile sandviç konumunda bulunan bileşikler olarak bilinen, fakat modern anlamda incelendiği takdirde, bis(siklopentadienil) ligandının, metalle sandviç bileşiklerinin yanı sıra, yarı sandviç ve çok katlı sandviç komplekslerini (Şekil 2.1) de içine alan; hatta bor, silisyum, arsenik gibi ametalik kompleksleri (metalosen-tipi kompleksler) de kapsayacak türde bileşikler olarak görmek mümkündür [4,5].



Şekil 2.1 : Çeşitli metalosen türleri.

Metalosenler içerisinde yüksek kararlılıkları sebebiyle grup 8 elementlerinin yaptığı ferrosen, rutenosen ve osmosen, en şiddetli koşullarda bile metal-ligand bağlarını korurlar. Bu sebeple siklopentadienil ligandları üzerinden çeşitli tepkimelere girebilirler. Aromatik bileşiklerdeki Friedel-Crafts açılması ve lityolama gibi tepkimelerinin mümkün olması, başlangıç ürünü olarak kullanma konusunda bu bileşikler üstün kılar [4].

Ferrosen, fulvalen sentezi gerçekleştirmek amacıyla Pauson ve Miller tarafından siklopentadienil magnezyum bromürün, demir(II) klorür ile susuz eterde tepkimesi sonucunda, tesadüfi olarak bulunmuştur. Turuncu renkli bileşik, elementel olarak incelenmiş ve moleküler formülünün $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Fakat yapısı Wilkinson, Fischer ve Woodward tarafından aydınlatılmış ve 1979 yılında bu isimler Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüşlerdir [6-8].



Şekil 2.2 : Ferrosenin Pauson tarafından sentezi.

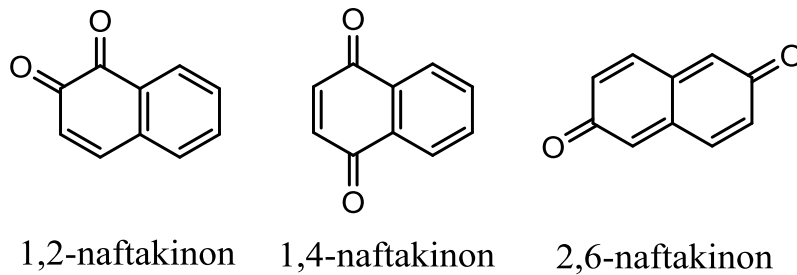
Basit kinonların iki dikkate değer özelliği vardır, kokusu ve rengi; 1,4-benzokinon ve 1,4-naftakinon türevlerinin yüksek buhar basıncı ve sert, tahriş edici kokusu vardır. Tek halkalı bileşikler genellikle böcek ilacı içeriğine katılır [13].

Sentetik olarak elde edilmesinin yanı sıra kinonlar; bitkiler, mantarlar ve bakterilerde de bulunan bileşiklerdir. Kinon türevleri, hücre solunum, fotosentez, kan pıhtılaşması ve antioksidan gibi önemli biyolojik aktivitelerde rol üstlenirler. Kimyasal açıdan ise, farmakolojik veya doğal ürün sentezi, boya, yük transfer kompleksleri, oksijenleri ile geçiş metali koordinasyon yapması ve oksitleyici özellikleri bulunur.

Kinon yapısı, kansere karşı özellikleri dolayısıyla, hayvanlar üzerinde test edilen antikanser ajanlarından birisidir. 1955 yılından günümüze milyondan fazla sentetik veya doğal ürün, kanser araştırmaları için denenmiş ve bunların 1500 tanesinden fazlası kinon olarak kayıtlara geçmiştir. Antikanser yönünden klinik olarak kullanışlı olan kinonlar, reaktif veya heterohalkalı grup içeren *p*-benzokinonlar veya geniş substitüye antrakinonlardır.

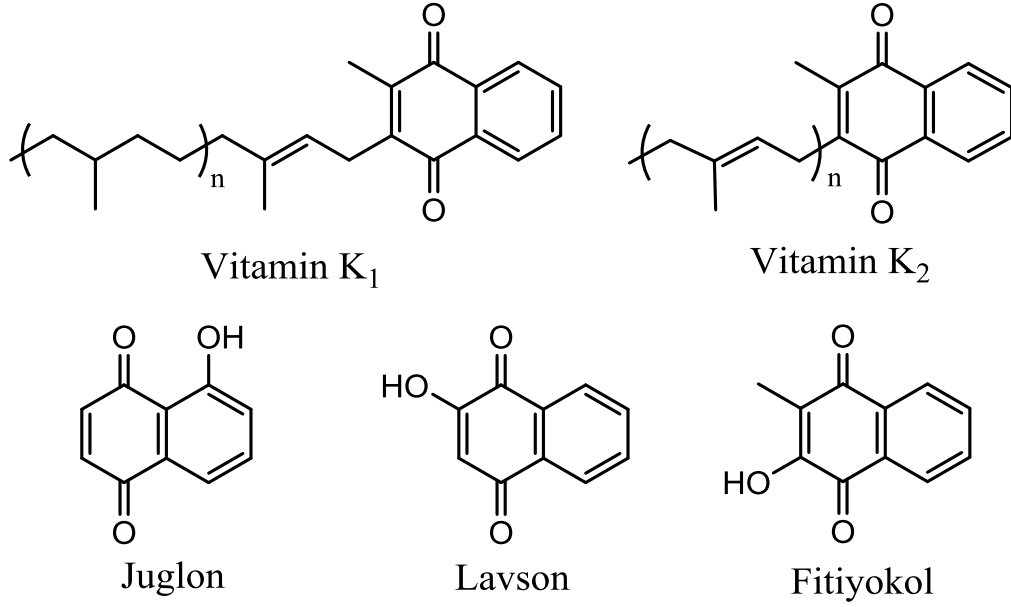
Kinonlar üstün redoks özellikleri sebebiyle laboratuvar çalışmalarında biyolojik sentez faaliyetleri için önemli yükseltgeyiciler olarak kullanılır. Özellikle doymamış α,β ketonların varlığı, kinonların birçok reaksiyonlara katılmalarına olanak verir. Nükleofilik yer değiştirme, elektrofilik, radikalik ve halka ekleme reaksiyonları yanı sıra, fotokimya ve normal veya olağandışı karbonil reaksiyonları kinonlar için karakteristiktir [14,15].

Naftakinonlar ise iki halka içeren kinon türevidir. Sentetik ürünler olarak elde edilmesinin yanı sıra doğada oldukça fazlaca bulunmaktadır. Naftakinonlar altı farklı yapıda bulunabilmelerine rağmen, en bilinenleri Şekil 2.4'te gösterilen 1,2-, 1,4-, 2,6-naftakinonlardır [16,17]. 1,4-Naftakinonlar, memelilerde tümör hücrelerinin büyümesini durdurmasının yanında, kemoterapik ilaçların etkinliğini artırır [18].



Şekil 2.4 : Bazı naftakinon türleri.

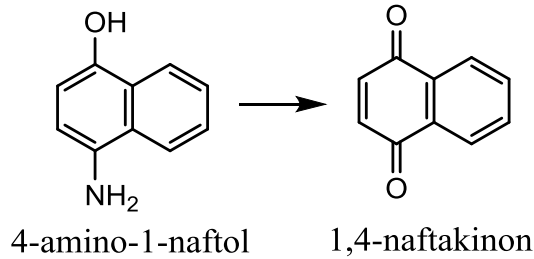
Günlük hayatta en çok bilinen naftakinonlardan biri pıhtılaşma ajanı olarak bilinen Vitamin K₁ ve Vitamin K₂'dir (Şekil 2.5). Hidroksinaftakinon türevleri olan juglon, lavson, boyar madde, fitiyokol ise antibiyotik olarak kullanılır [17].



Şekil 2.5 : Bazı naftakinon türleri.

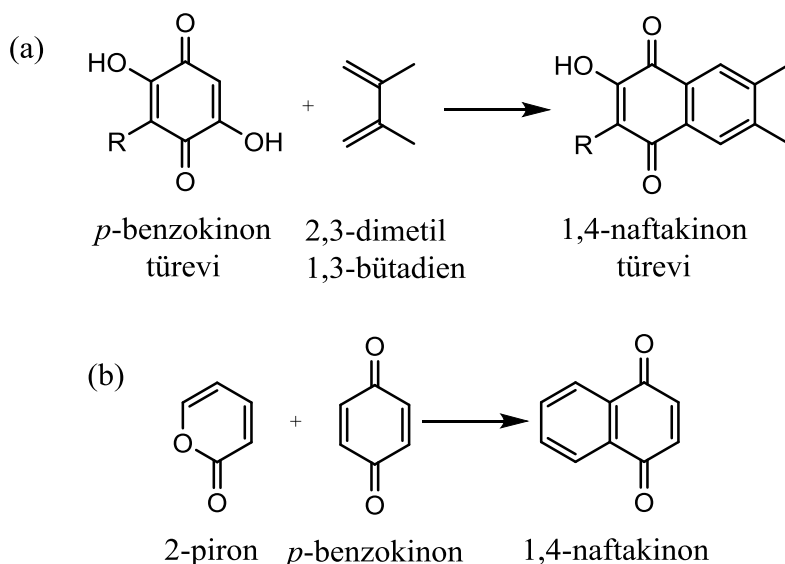
Naftakinonların genellikle yükseltgenme yöntemiyle sentezlenmesine ek olarak, elektrofilik katılma ve siklo katılma reaksiyonlarıyla ve biyosentezle elde edilebildiği bilinmektedir.

Naftalendiol, aminonaftol gibi hidroksi veya amino grubu içeren naftalen türevlerinin yükseltgenmesiyle, kolaylıkla naftakinon eldesi mümkündür. 4-Amino-1-naftol bileşiğinin 1,4-naftakinona yükseltgenmesi (Şekil 2.6) ve 1-amino-2-naftol bileşiğinin 1,2-naftakinona oksidasyonu en çok bilinen ve kullanılan naftakinon sentez yöntemlerinden birisidir. Yöntemde kullanılan CrO₃, asetik asit, hidrojen peroksit-asetik asit gibi yükseltenler, kolay bulunur ve ucuz olması, düşük verimine rağmen yöntemi kullanılır kılar [17].



Şekil 2.6 : Oksitleme yöntemiyle naftakinon sentezi.

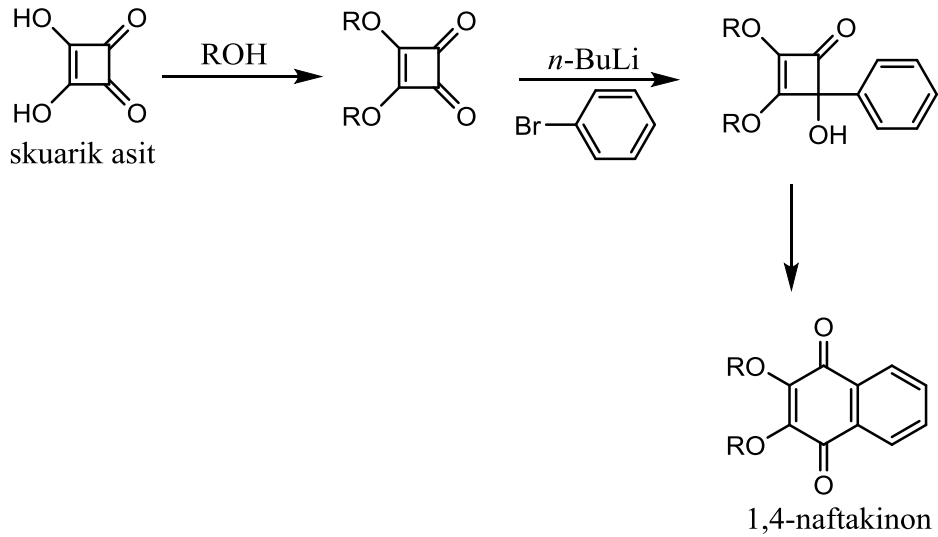
Naftakinonlar, Diels-Alder reaksiyonları ile de sentezlenebilirler, *p*-benzokinon ile 1,3-bütadien (Şekil 2.7(a)) veya 2-piron türevlerinin (Şekil 2.7(b)) reaksiyonları sonucunda naftakinonlar elde edilir [17,19].



Şekil 2.7 : (a) *p*-benzokinon ile 1,3-bütadienin reaksiyonundan 1,4-naftakinon eldesi (b) *p*-benzokinonun, 2-piron ile reaksiyonundan 1,4-naftakinon eldesi

Naftakinon sentez yöntemlerinden birisi de skuarik asit temelli naftakinon sentezidir. Siklobütendion ve siklobütenonlar, yıllardır kompleks organik molekül sentezi konusunda ilgi çekici bileşikler olarak görülmüştür. Bu moleküller kinon, fenol, siklopentandion, bütenolid gibi çeşitli heterohalkalı bileşiklere çevrilebildiklerinden organik kimyada önemli yer tutar. Skuarik asit, dört üyeli oksokarbon içeren halka olarak nitelendirilebilir. Küçük bir molekül olmasına rağmen, eşsiz 2 π psödoaromatikliği, ona yüksek asidite sağlarken, iki hidroksi ve iki karbonil grubu arasında yer alan çift bağ ile de konjugasyon sağlanır. Skuarik asit aromatikliği ve organik çözücülerdeki çözünürlüğü sebebiyle kullanılmadan önce esterlerine çevrilerek kullanılır [20-23].

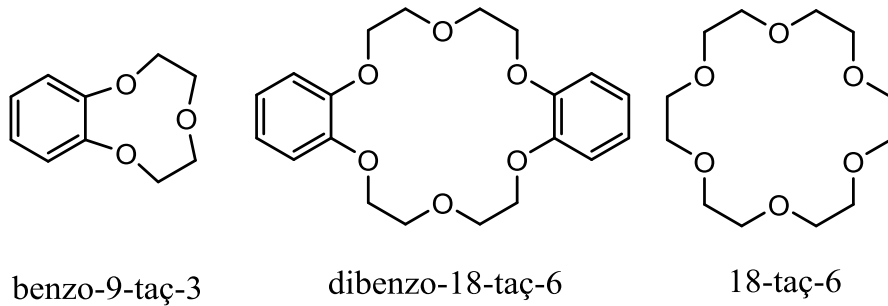
Skuarik asitin türevlendirilmesi için birçok yol vardır. Geleneksel ve sıkça kullanılan yöntem, uygun esterlerin organolityum ve organomagnezyum reaktanlarıyla birlikte nükleofilik reaksiyonlarına dayanır. Elde edilen ürün yeterli seçicilikte olan 4-sübstitüye 4-hidroksi-2-siklobütenon olur [24]. Naftakinon sentezinin skuarik asit temelli yöntemi Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Skuarik asit temelli naftakinon sentez yöntemi

2.3 Taç Eterler

Taç eterler, Charles Pedersen'in tesadüf eseri bulunduğu bileşikleridir. Luttringhaus ve Ziegler resorsinden, Adams ve Whitehill ise hidrokinondan yola çıkarak sentezlediği halkalı polieterlerin aksine Pedersen, katekolden yola çıkarak sentezi gerçekleştirmiştir [25]. Şekil 2.9'da Pedersen'in sentezlediği bazı taç eterler bulunmaktadır.



Şekil 2.9 : Pedersen'in sentezlediği bazı taç eterler.

Taç eterler, dioksan molekülünün halkalı oligomerleri olarak görülebilecek çoklu halkalı bileşiklerdir. Basit bir taç eterin tekrarlanan ana ürünü 18-taç-6 da 6 kere tekrarlandığı üzere etilenoksi kısmı yani, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ parçasıdır [26]. Taç eterlerin sentezlenmeye başlanmasıyla birlikte, taç eter diesterleri, azataç eter, tiyataç eter ve kiral taç eter gibi birçok türde taç eter türleri literatüre geçmiş ve bağlama seçiciliği ve metal iyonlar, ametal iyonlar ve nötral moleküllere karşı etkileşimleri incelenmiştir [27,28].

Taç eter varlığında birçok iyonik reaktanlar normalde çözünmediği çözücülerde çözünür halde geçebilirler, bu da artan anyon aktivitesini gösterir. İyonik reaktanların sentetik uygulamalardaki kullanımının artmasıyla, taç eterlerin iyon transferinde katalizör olarak da kullanıldığı iki fazlı reaksiyonlarda belirgin bir gelişme gözlenmiştir. Taç eterlerin reaksiyon üzerindeki etkisi metal tutma etkisiyle açıklanabilir [29].

Taç eterler, supramoleküler kimyada kovalent olmayan etkileşim içeren moleküller arasında en çok çalışılan ev sahibi bileşikleridir. 1960'lı yıllara kadar alkali ve toprak alkali metal katyonlarının kompleksleşmesi problem olarak görülürdü. Tek ve çoklu halkalı polieteterlerin çeşitli ev sahibi-konuk etkileşimlerine girmesiyle bu sorunun çözümüne ışık tutuldu. Taç eterlerin karakteristik özelliklerinden birisi de çeşitli iyonik türlerin eterik oksijen atomlarıyla etkileşmesidir. Pedersen'in taç eterleri, Lehn'in kriptandları, Cram'ın ise kompleksleşmelerini çalışmalarının ardından bu üçlü 1987 yılında Nobel Kimya Ödülünü paylaştılar [30, 31].

Taç eterler, halka üzerindeki oksijen atomları sebebiyle metal iyonlarını tutma konusunda gösterdiği önemli seçicilik sebebiyle, zamanla çok bilinen moleküller haline gelmiştir. Yüksek konformasyonel esnekliği, değişik türdeki misafir moleküllere taç eterler üzerinde tutunma imkanı sağlamıştır ve çok farklı alanlarda kullanma özgürlüğü tanımıştır. Moleküler dizayn, supramoleküler kimya, analitik kimya ve ilaç alanlarında taç eter kullanımı hakkında çok çeşitli araştırmalar yapılmaktadır [32]. Taç eter, kriptand ve polifenolik kaliksaren gibi moleküllerin geçiş metalleriyle türevlendirilmiş bileşikler, elektrokimyasal olarak cevap verebilen yöntemlerle, katyonik organik ve anorganik türlerin tayininde de kullanılmıştır [33].

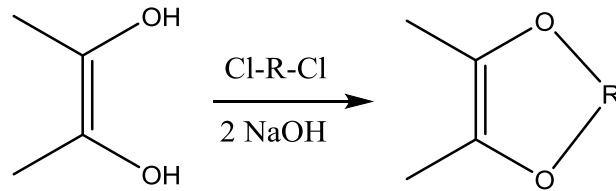
Polimerleştirme ve inert bir destek materyaline sabitlenen taç eterler, kromatografik ayırımlar için kullanılmaktadır. Polimerik taç eterler, kimyasallara, radyolize, polar solventlere ve sıcaklığa karşı yüksek dayanıklılık gösterir. Taç eter içeren kiral sabit fazlarla birlikte, amino bileşiklerinin enantiyomer ayırımlarında iyi sonuçlar verebilen, preparatif ve analitik olarak kullanılabilen bir kromatografik teknik halini almıştır [34].

Metal katyonlarına seçici olmaları sebebiyle taç eterler, aynı zamanda iyon seçici elektrot olarak da kullanılabilen moleküllerdir. Katyon çapına uygun olarak taç eterdeki boşluğa girebilen katyonlar, çeşitli tekniklerle modifiye edilerek kullanılır [35].

Taç Eter Sentez Yöntemleri

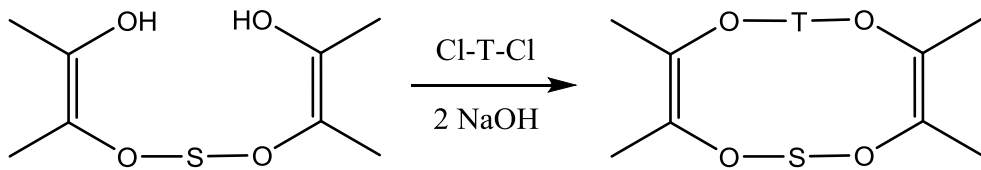
Pedersen'in makrosiklik polieterleri ile ilgili ilk makalesinde, çeşitli boyutlarda ve türevli halde olan otuz üç adet bileşiğin sentezinden bahsetmiştir. Bu bileşikler çeşitli gidiş yollarına göre sentezlenmiş ve Pedersen kullandığı sentetik uygulamaları önerdiği bir şema ile genelleme yoluna gitmiştir ve "V", "W", "X" ile "Y" diye adlandırdığı dört yöntem dizayn etmiştir. Yöntemlerinde yer alan R, S, T, U ve V harfleri divalent organik grupları simgelemektedir [25].

Şekil 2.10 ile gösterilen ilk yöntem, "V", kolay ayrılan grup içeren polietilen glikol klorür ile diol biriminin reaksiyonuyla meydana gelen reaksiyon, [1+1] diye de adlandırılan yöntemdir. Benzo-15-taç-5 sentezinin katekol ve tetraetilen glikol diklorür kullanılarak sentezi buna bir örnek teşkil eder.



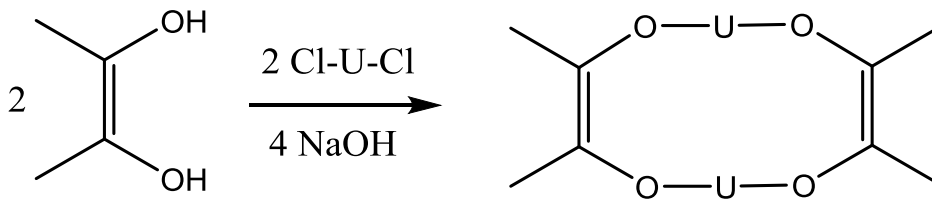
Şekil 2.10 : Pedersen'in V metodu.

Pedersen'in kullandığı ikinci yöntem olan "W", iki veya daha fazla benzo grubu içeren taç eter sentezi için, verdiği yüksek verimler sebebiyle kullanışlı bir yöntemdir [25]. Bu metotta iki hidroksil grubu taç eter zincirlerinden ayrılarak gerçekleşir. Trietilen glikol ve trietilen glikol diklorürden 18-taç-6 sentezinde kullanılabilir. (Şekil 2.11)



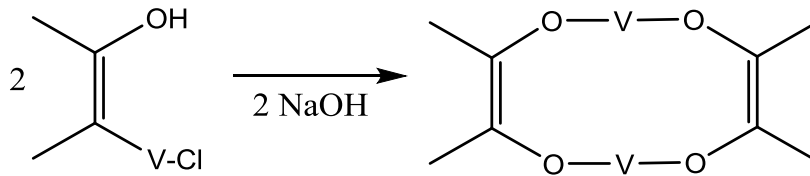
Şekil 2.11 : Pedersen'in W metodu.

Bir diğer metot olan "X" (Şekil 2.12), metot "V" ile stokiyometrik olarak benzerdir. Burada metot kullanımını belirleyen faktör ise taç eterin boyutudur. Örneğin, dibenzo-18-taç-6 sentezi için iki eşdeğer mol katekol, iki eşdeğer mol dietilen glikol diklorür ile dört eşdeğer mol sodyum hidroksit kullanılır. 18 üyeli halkanın oluşmasına rağmen, 9 üyeli halka oluşma eğilimi uygun reaktanların bulunması sebebiyle görülebilir.



Şekil 2.12 : Pedersen'in X metodu.

Dördüncü metot olan “Y” ise (Şekil 2.13); nükleofil ve elektrofil olan tek birim ile uygun olan parçaların reaksiyona girmesi şeklinde gerçekleşir. Burada iki ihtimal gerçekleşebilir, ilki, aşağıda görülen şekliyle iki birin reaksiyona girebilir, diğer ihtimal ise tekli birim taç eterin boyunun yarısı olacak şekilde kendi içinde halkalaşabilir. Pedersen'in 18-taç-6 için ilk kullandığı sentetik yöntemdir [25].

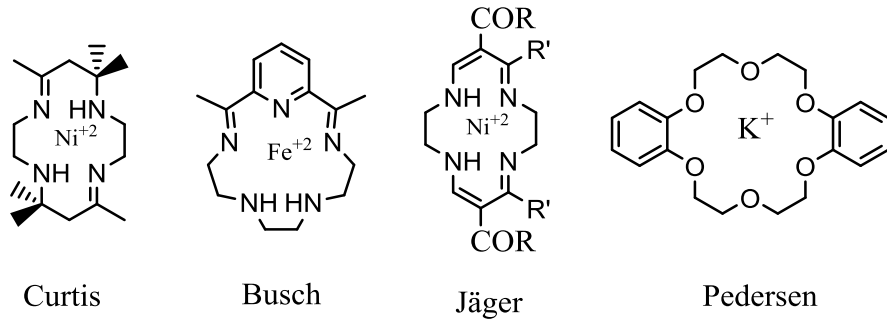


Şekil 2.13 : Pedersen'in X metodu.

2.4 Supramoleküler Kimya

Supramoleküler kimya, kompleks molekül sistemlerinin çalışıldığı bir kimya dalıdır. Supramoleküler kimyada moleküler tanıma, çoklu çekirdek oluşumu ve birbirlerine kovalent olmayan etkileşimlerle tutunan iki veya daha fazla kimyasal türün birleşmesi olarak tanımlanabilir. Fakat modern anlamda tanımıyla supramoleküler kimya sadece ev sahibi-konuk etkileşim sistemleri değil, moleküler cihaz ve makineleri, moleküler tanınmayı da içerir. Geçmiş yıllardaki supramoleküler kimyadaki hızlı gelişim kimyasal sistemlerde gelişmeye sebep olmuştur [36,37].

Supramoleküler kimyadaki gelişmenin hızlanması, 1960'ların sonlarına doğru makrosiklik kimyanın ve özellikle metal katyonlarına özel makrosiklik ligandların senteziyle gerçekleşmiştir. Curtis, Busch ve Jäger'in “schiff” bazları ile başlayan süreç, Cram'ın makrosiklik siklofan, sferand ve karserandlar, Pedersen'in taç eterleri ve Lehn'in kriptandları bu alanda yolu açan önemli gelişmelerdir (Şekil 2.14) [37-40].



Şekil 2.14 : Curtis, Busch, ve Jäger'in schiff bazları ve Pedersen'in taç eteri

Ev sahibi konuk moleküllerinde 1987 yılında Nobel Kimya Ödülünü paylaşan Pedersen, Lehn ve Cram'ın çalışmaları sayesinde muazzam bir çalışma alanı açılmış, önemli bir eksiklik giderilmiş ve araştırmacılara bu konu ilham kaynağı olmuştur [41].

Moleküler düzeydeki ev sahibi-konuk tanımayı anlamak, var olan etkileşimleri ölçebilmekle olur. Bu ölçümler, konuk seçicilik dizisinin değerlendirilmesi ve bağlanma kuvveti hakkında temeli oluşturur. Moleküler yapıli makrohalkaların ölçülen özelliklerle ilişkisi, bilim adamlarının moleküler düzeyde ev sahibi-konuk etkileşimini tahmin etmesi ve istenilen seçicilikte hangi tip ligand dizaynının yapılması gerektiği konusunda yardımcıdır [42].

Kompleksleşme ile Berilyum Tayini

Berilyum olağanüstü dayanıklılığı, kararlılığı ve ısı absorplama kapasitesiyle; savunma, uzay-havacılık, otomotiv, sağlık ve elektronik endüstrilerinde kullanılan önemli bir metaldir. Nükleer cihazlar, uydu sistemler, füze ve radarlar, uçak ve ağır makineler, X-Ray cihazları, cep telefonları ve bilgisayarlarda kullanıldığı bilinen berilyum, maruz kalındığında kronik berilyum hastalığı, akut klinik pnömoni ve akciğer kanseri gibi solunum yolu hastalıklarına sebep olabilmektedir. Berilyum metalinin düşük miktarlarda bile yüksek zehirleyici olması, atık alanlarında ve endüstriyel alanda kontrollünün iyi yapılmasını ve düşük miktarlarda bile doğru olarak tayinini elzem kılar. Klinik çalışmalar sonucunda birçok sağlık standartı berilyum toz miktarının tolerans değerini 0,2 ila 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aralığında vermektedir [43-45].

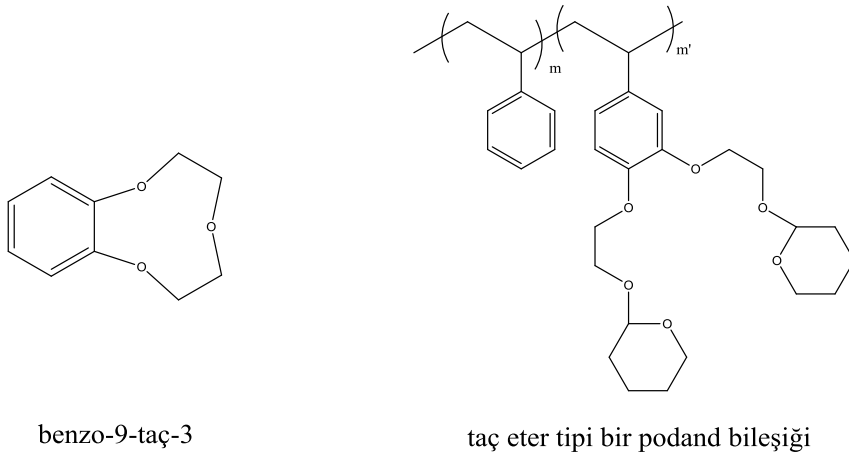
Berilyum iyonu tayini için çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bunlardan bazılarını spektrofotometri, gravimetri, spektrofotometri, atomik absorpsiyon spektrometrik, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri, indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon

spektrometri, iyon seçici elektrot, optik sensörler, voltametri, yüksek performans likit kromatografi, gaz kromatografi, modifiye konsollar örnek verilebilir [45-48].

Berilyum tayininin tarihsel sürecine bakıldığında sülfonil, azo-köprülü veya her ikisini de içeren bileşiklerin kullanıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda Meek ve ekibi, sülfosalisilik asit [49], Wood ve arkadaşları, “Solochrome Brilliant Blue B” [44], Manning ve grubu, *p*-nitrobenzenazoorsinol [50], Majumdar ve arkadaşları “Cromotope-2C” [51], Vaidya ve ekibi torin [52], Chatterjee ve grubu kromotropik asit azo türevleri [53] kullanarak spektrometrik olarak berilyum tayini yapmışlardır.

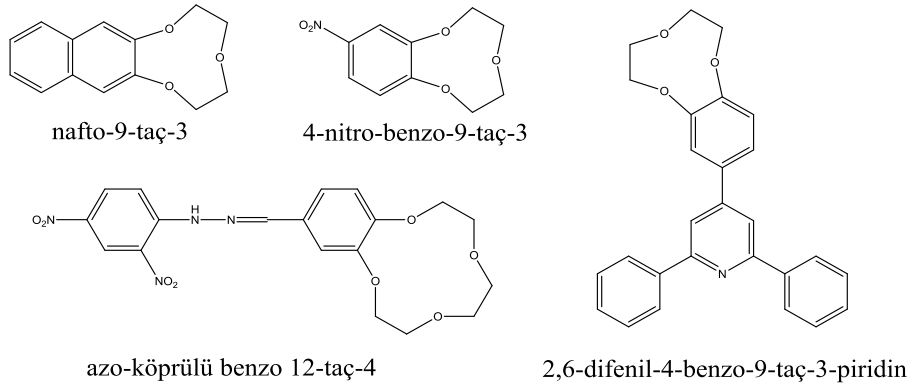
Günümüzde taç eterler ortamdaki gerek duyulmayan katyonların giderilmesi ve katyon tayini konularında kullanışlı olduklarından, organik ve analitik kimyada önemli yer tutarlar. Oksijen donör atomlu makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metallerle etkileşimi ön planda tutularak berilyum tayin yöntemleri geliştirilmiştir [45].

Shamsipur, Ganjali ve Moghimi benzo-9-taç-3 molekülü üzerinden berilyum tayini konusunda çeşitli yöntemler geliştirdiler. Benzo-9-taç-3 temelli PVC membran elektrot ile berilyum tayinini $4,0 \times 10^{-3}$ – $2,5 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığı ve $1,0 \times 10^{-6}$ M tayin sınırıyla gerçekleştirdiler [54]. Taç eter tipi bir podand bileşiğini kullandıkları bir diğer çalışmalarında konsantrasyon aralığı artmış ve tayin sınırı $8,0 \times 10^{-7}$ M mertebelerine ulaşmıştır (Şekil 2.15) [55].



Şekil 2.15 : Shamsipur, Ganjali ve Moghimi’nin kullandığı moleküller.

Ganjali ve Moghimi daha sonrasında berilyum tayinini nafto-9-taç-3[56], azo-köprülü benzo 12-taç-4 [57], 2,6-difenil-4-benzo-9-taç-3-piridin [58] ve 4-nitrobenzo-9-taç-3 [59] temelli mikrosensör çalışmalarıyla tayin sınırını $3,5 \times 10^{-11}$ M seviyesine indirecek yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 : Ganjali ve Moghimi'nin kullandığı moleküller.

Suleymanpour ve ekibi sentezledikleri makrosiklik diamid molekülü nötral iyonofor olarak kullanarak, modifiye elektrot tasarladılar. Sulu ortamda berilyum tayini yapabilen bu elektrot, $5,0 \cdot 10^{-7}$ - $2,0 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyon aralığında ve $4,0 \cdot 10^{-7}$ M tayin sınırında çalışabiliyordu [60]. Gupta ve ekibi PVC temelli, iyonofor olarak dibenzo-aza-14-taç-4 eter kullanılan bir iyon seçici elektrot tasarımıyla $7,6 \cdot 10^{-6}$ - $1,0 \cdot 10^{-1}$ M konsantrasyon aralığında, 15 s. tepkimesi süresi olan bir membran geliştirdiler. Bu elektrot için tayin sınırı değeri $5,0 \cdot 10^{-6}$ M olarak belirtilmiştir [45].

Wu ve ekibi ise benzo-9-taç-3 katkılı kitosan/jelatin hidrojel ile modifiye edilmiş mikrokonsol ile sulu ortamda çalışabilen, seçici ve hassas berilyum tayinini, tespit sınırı 10^{-11} M mertebelerinde yapmışlardır [46].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kimyasal ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasallar

Lityum hidroksit, sodyum klorür, sodyum hidroksit, sodyum sülfat, magnezyum sülfat, tetrabütilamonyum bromür, katekol, NBS, silika jel, *n*-BuLi, 1,5-dikloro-3-oksapentan, DCM, dietil eter, etil asetat, THF, *p*-ksilen, hegzan, sülfürik asit, CCl₄, DMF, sodyum perklorat, potasyum perklorat, lityum perklorat, berilyum klorür, kalsiyum perklorat, magnezyum perklorat, baryum perklorat, sezyum perklorat, demir (II) klorür, nikel (II) klorür, kurşun asetilasetonat, çinko klorür.

3.1.2 Cihazlar

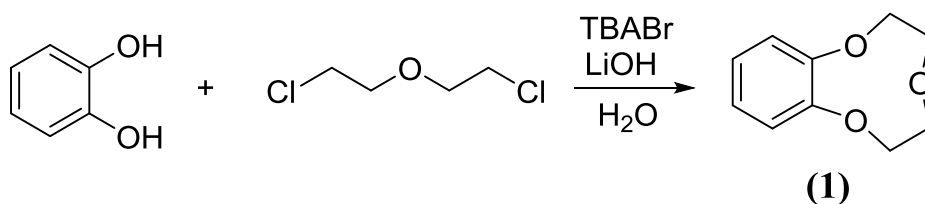
Kriyostat: “Thermo Haake Model EK90” Döner Buharlaştırıcı: “Heidolph Laborata 4011 Digital”, Manyetik karıştırıcı: “Heidolph” Tartı: “Precisa”, UV Spektrofotometre: “Agilent 8453”, Etüv: “Heraeus”, Vakum etüvü: “Heraeus Vacuthern”, Ultrasonik banyo: “Wise Clean”, ¹H, ¹³C NMR: “Agilent VNMR5 500” (İTÜ), FT-IR: “Perkin–Elmer” (İTÜ), GC-MS: “Thermo Finnigan Trace DSQ GC” (İTÜ), Elementel Analiz: “TÜBİTAK MAM Kimya Enstitüsü”, HRMS: “Waters SYNAPT MS System” (ODTÜ)

3.2 Ligand (Ferrostenil Naftakinon Bağlı 9-Taç-3) Sentezi

3.2.1 Benzo-9-taç-3 (1) (2,3,5,6-tetrahidrobenzo[b][1,4,7]trioksonin) sentezi

Ticari olarak temini mümkün olmayan bu bileşiğin sentezi, Buchanan tarafından geliştirilen yöntem modifiye edilerek gerçekleştirildi [61]. 1 L’lik balonda azot atmosferi altında LiOH (6,20 g, 0,148 mol) 800 mL suda çözüldü ve üzerine katekol (8,20 g, 0,0750 mol) ve faz transfer katalizörü olarak tetrabütilamonyum bromür (5,60 g, 0,0173 mol) (TBABr) eklenip 5 dakika karıştırıldı. Bu karışım üzerine damlalar halinde 1,5-dikloro-3-oksapentan (9,5 mL) ilave edilerek 135 °C’de geri

soğutucu altında 86 saat karıştırıldı. Belirtilen süre sonunda, oda sıcaklığına soğutulan karışım, seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) ile pH 2 oluncaya kadar asitlendirildi. Diklorometan ile ekstrakte edilen karışım, %5 lik NaOH (3 x 100 mL), doymuş NaCl çözeltisi (100 mL) ve son olarak su ile yıkandı ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulan karışım, silika gel dolgulu kolonda diklorometan-eter (1:1) karışımında yürütülerek öncül fraksiyon alındı. Verim: 2,40 g (%17,8). (Şekil 3.1)

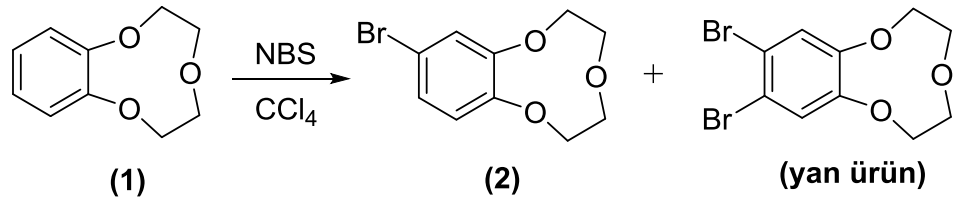


Şekil 3.1 : Modifiye benzo-9-taç-3 sentezi.

3.2.2 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (2) (9-bromo-2,3,5,6-tetrahidrobenzo[b][1,4,7]trioksonin) sentezi

Benzo-9-taç-3 (**1**) (2,00 g, 0,011 mol) ile NBS (1,98 g, 0,011 mol) 25 mL karbon tetraklorür içerisinde 100 °C'de geri soğutucu altında 2 saat boyunca karıştırıldı. Soğumaya bırakılıp, süzildükten sonra süzüntü uçurulup, silika gel dolgulu kolonda diklorometanda yürütüldü. Çalışma Smid'in benzo-15-taç-5 bileşiğinin bromlanması reaksiyonundan uyarlanarak yapılmıştır [62].

Öncül fraksiyonda gelen 4',5'-dibromo-benzo-9-taç-3 (yan ürün) ürününün ardından gelen fraksiyonda ise 4'-bromo benzo-9-taç-3 (**2**) alındı. Verim:1,30 g (% 45,5). (Şekil 3.2) . $R_f = 0.39$ (diklorometan); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.91\text{-}3.93$ (m, 4 H, 2 x CH_2), 4.32-4.38 (m, 4 H, 2 x CH_2), 6.87-7.15 (m, 3 H, Ar); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 72.34$ (CH_2), 72.38 (CH_2), 74.03 (CH_2), 74.16 (CH_2), 115.37 (CH, Ar), 124.39 (CH, Ar), 125.90 (CH, Ar), 126.79 (C_{quat}), 150.72 (C_{quat}), 147.82 (C_{quat}), 152.17 (C_{quat}); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050, 2920, 2861, 1585, 1492, 1450, 1403, 1365, 1301, 1259, 1201, 1127, 1076, 1036, 923, 902, 835, 639. Ms m/z (%): Anal. hesaplanan, ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$) 259.08 g/mol, bulunan 260.0 (80) [M^+], 216(82), 157 (66), 78 (83).

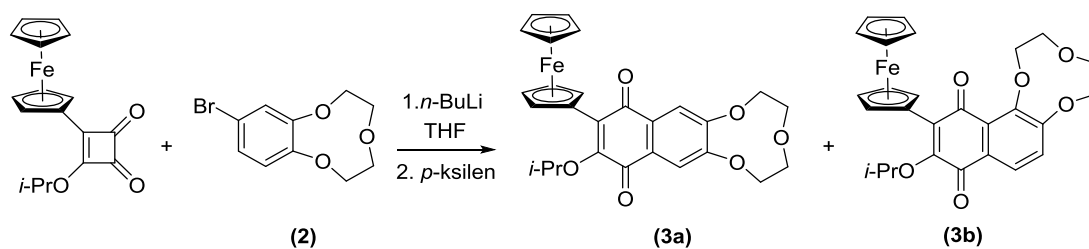


Şekil 3.2 : 4'-bromo-benzo-9-taç-3 (2) sentezi.

3.2.3 Ferrosenil naftakinon 9-taç-3 (10-izopropoksi-11-ferrosenil-2,3,5,6-tetrahidronafto[2,3-b][1,4,7]trioksonin-9,12-dion) (3a), (11-izopropoksi-12-ferrosenil -2,3,5,6-tetrahidronafto[1,2-b][1,4,7]trioksonin-10,13-dion) (3b) sentezi

4'-bromo-benzo-9-taç-3 (2) (1,00 g, 3,85 mmol) bileşiğinin 25 mL kuru THF'da çözülmesiyle hazırlanan çözelti, azot atmosferinde -78°C 'ye kadar soğutuldu. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan 5 dakika sonra 3,33 mL 1,6 M *n*-BuLi çözeltisi reaksiyon ortamına şırınga ile yavaşça ilave edildi. Karışım 2 saat boyunca karıştırıldı. Başka bir balonda ve azot atmosferinde hazırlanan ferrosenil siklobütendionun [63] (1,25 g, 3,85 mmol) 25 mL kuru THF'daki çözeltisi, -18°C 'ye soğutuldu ve ilk basamakta hazırlanan çözeltiye bir 'canula' vasıtası ile aktarıldı. Reaksiyon ilk 30 dakika içinde -78°C 'de devam ettirildi, sonrasında ise 0°C 'ye getirilip 2 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon su ile sonlandırılıp eter fazına alındı, MgSO_4 üzerinden kurutuldu ve uçuruldu. Balonda kalan madde 165°C 'de *p*-ksilen ile 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı ve *p*-ksilen vakumda uçuruldu. Silika gel dolgululu kolonda heksan:etil asetat (2:1) karışımı ile yeşil fraksiyonlar alındı. İkinci bir kolon çalışmasında birbirine yakın yürüyen iki yeşil ürün diklorometanda yürütülerek, fraksiyonlar ayrı ayrı elde edildi. **(3a)** Verim: 0,483 gram (% 25). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (d, $J = 6.1$ Hz, 6 H, 2x *i*PrO [CH_3]), 3,95 (s, 4 H, 2 x CH_2) 4.12 (s, 5 H, Fc), 4.51 (s, 4 H, 2 x CH_2), 4.55 (s, 2 H, Fc), 4.81–4.86 (m, 1 H, *i*PrO [CH]), 5.18 (s, 2 H, Fc), 7.64 (s, 1 H, Ar), 7.68 (s, 1 H, Ar); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.77$ (2x CH_3 , *i*PrO), 70.02 (5 x CH, Fc), 70.22 (2 x CH, Fc), 72.33 (CH_2), 72.37(CH_2), 72,79(2 x CH, Fc), 73.36 (CH_2), 73.54 (CH_2), 74.73 (C_{quat} , Fc), 76.21 (CH, *i*PrO), 120.61 (CH, Ar), 121.27 (CH, Ar), 127.75 (C_{quat}), 129.31 (C_{quat}), 136.18 (C_{quat}), 154.79 (C_{quat}), 155.36 (C_{quat}), 155.70 (C_{quat}), 180.04 (C_{quat} ; C=O), 183.63 (C_{quat} ; C=O); IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3050, 2919, 2850, 1651, 1590, 1556,

1461, 1383, 1338, 1296, 1179, 1077, 1023, 1000, 900, 803, 744; HRMS [TOF MS ES⁺]: m/z [M]⁺ Anal. hesaplanan, C₂₇H₂₆FeO₆ 502.1079 g/mol, bulunan 502.1071 (-1.6 ppm). **(3b)** Verim: 0,193 gram (% 10). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (d, J = 6.4 Hz, 6 H, 2x *i*PrO [CH₃]), 3.98-4.00 (m, 4H, 2 x CH₂), 4.13 (s, 5 H, Fc), 4.30-4.32 (m, 2H, CH₂), 4.49 (s, 2 H, Fc), 4.65-4.67 (m, 2H, CH₂) 4.87-4.92 (m, 1 H, *i*PrO [CH]), 5.16(s, 2 H, Fc), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 1 H, Ar); 7.81 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.76 (2x CH₃, *i*PrO), 70.00 (5 x CH, Fc), 70.20 (2 x CH, Fc), 72.32 (CH₂), 72.37(CH₂), 72,77(2 x CH, Fc), 73.36 (CH₂), 73.53 (CH₂), 74.70 (C_{quat}, Fc), 76.20 (CH, *i*PrO), 120.61 (CH, Ar), 121.27 (CH, Ar), 127.75 (C_{quat}), 129.31 (C_{quat}), 136.16 (C_{quat}), 154.80 (C_{quat}), 155.36 (C_{quat}), 155.70 (C_{quat}), 180.04 (C_{quat}; C=O), 183.63 (C_{quat}; C=O); IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2982, 2869, 1651, 1590, 1462, 1338, 1296, 1178, 1087, 1023, 1000, 913, 815, 745.



Şekil 3.3 : Ferrosenil naftakinon 9-taç-3 (**3a**), (**3b**) sentezi.

3.3 UV-VIS Spektrofotometrik Titrasyon Yöntemi ile Katyon Bağlama

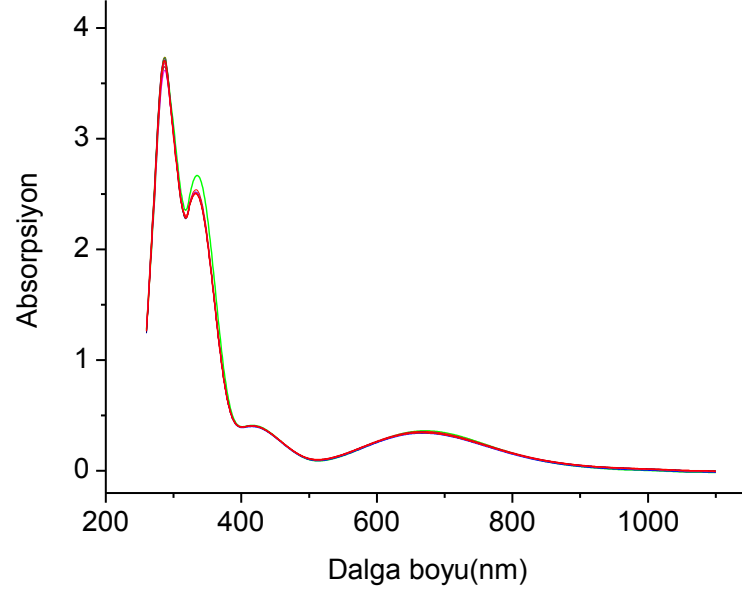
Bu çalışmada ligandlar (**3a**) ve (**3b**) ile metal katyonları arasındaki kompleksleşme ilişkisinin incelendi ve Be²⁺ iyonunun kompleks özellikleri çalışıldı.

3.3.1 Metal katyon bağlama çalışması

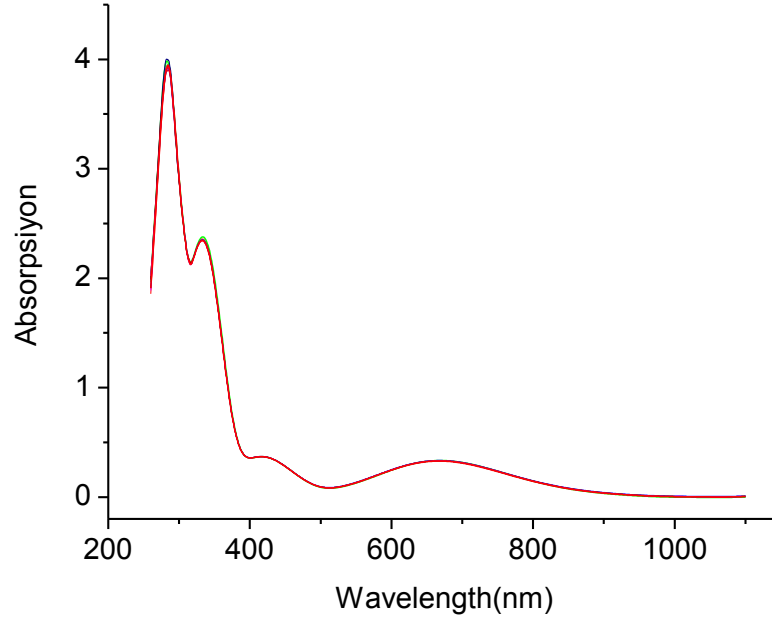
3.3.1.1 (3a) ligandı için katyon bağlama çalışmaları

Sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla küvetin sıcaklığı 60°C'ye ayarlandı. UV hücreğine, 3,0 x 10⁻⁴ M 3 mL ligandın DMF'deki çözeltisinin üzerine, 0,05 M Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ ve Ba²⁺ metal katyonlarının DMF içerisindeki çözeltisinden 0,36 mL eklendi ve 30 saniyelik aralıklarla spektrumları alındı. Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ ise 3,0 x 10⁻⁴ M 3 mL (**3a**) ligandın DMF'deki çözeltisinin üzerine,

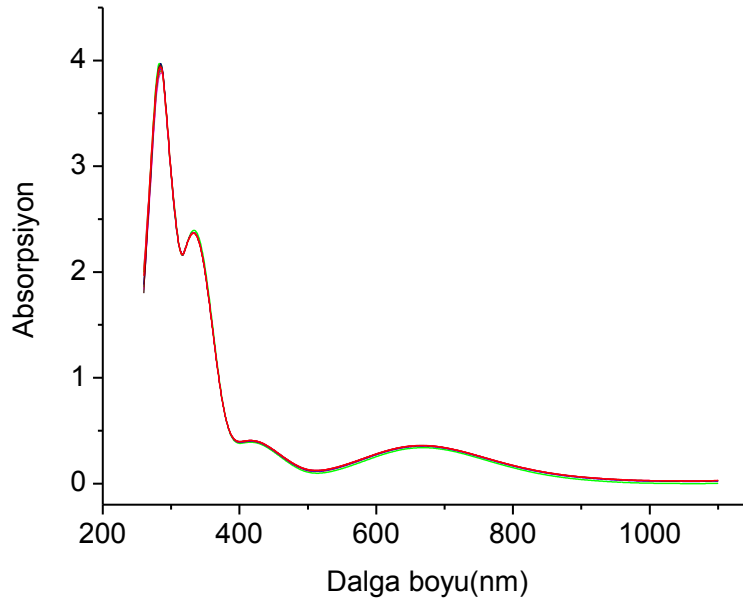
katı halde eklenmiştir. Spektrumları şekil 3.4 ile şekil 3.12 arası bu katyonlar varlığında **(3a)** ligandının spektral davranışı gösterilmiştir.



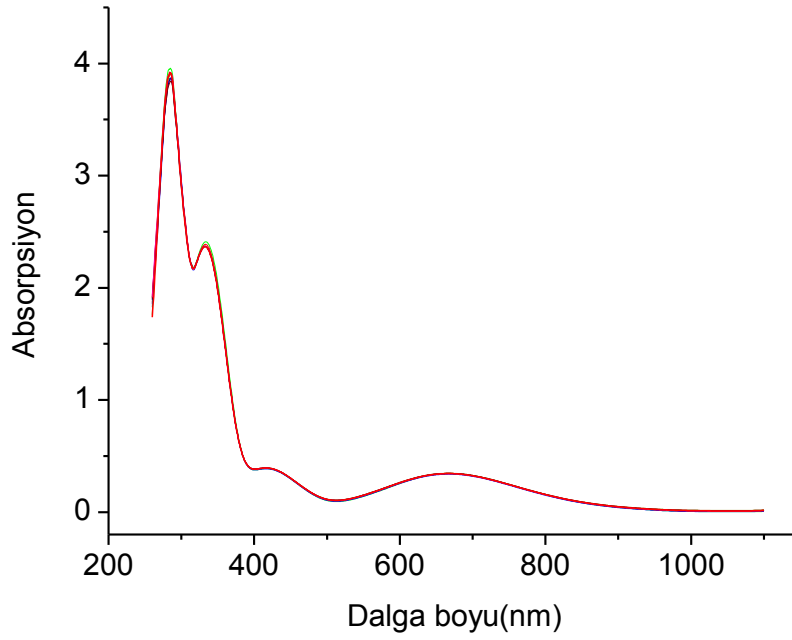
Şekil 3.4 : Li^+ varlığında **(3a)** ligandının spektrofotometrik davranışı.



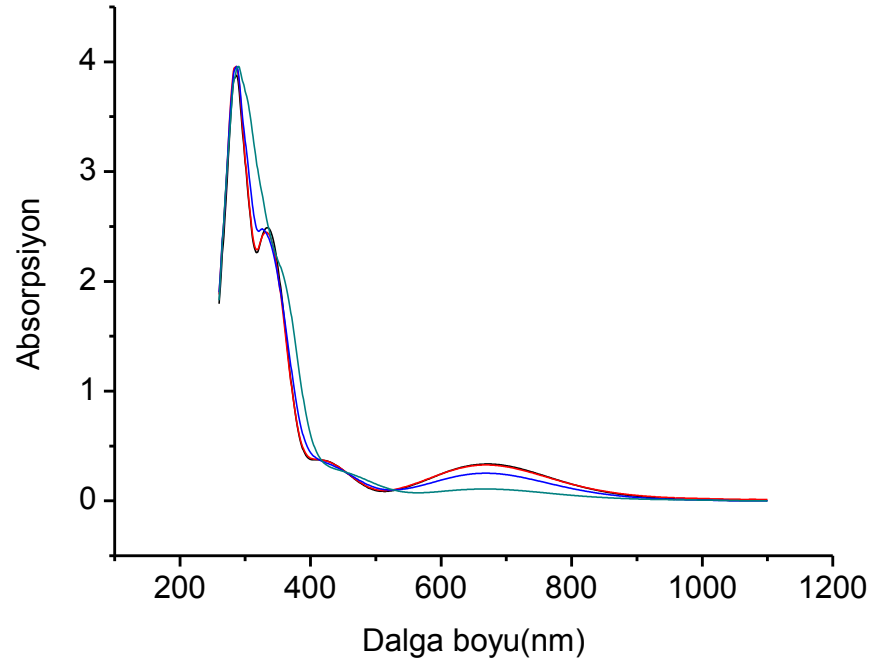
Şekil 3.5 : Na^+ varlığında **(3a)** ligandının spektrofotometrik davranışı.



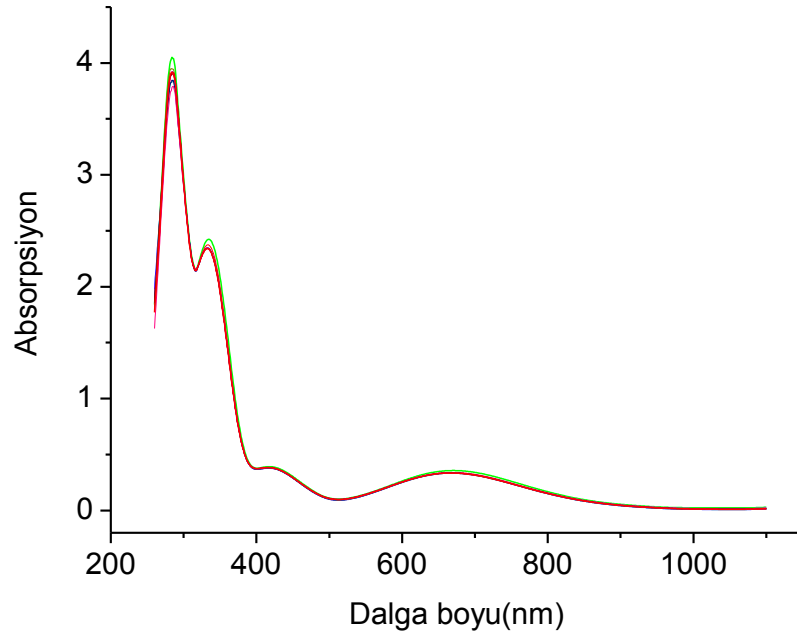
Şekil 3.6 : K^+ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.



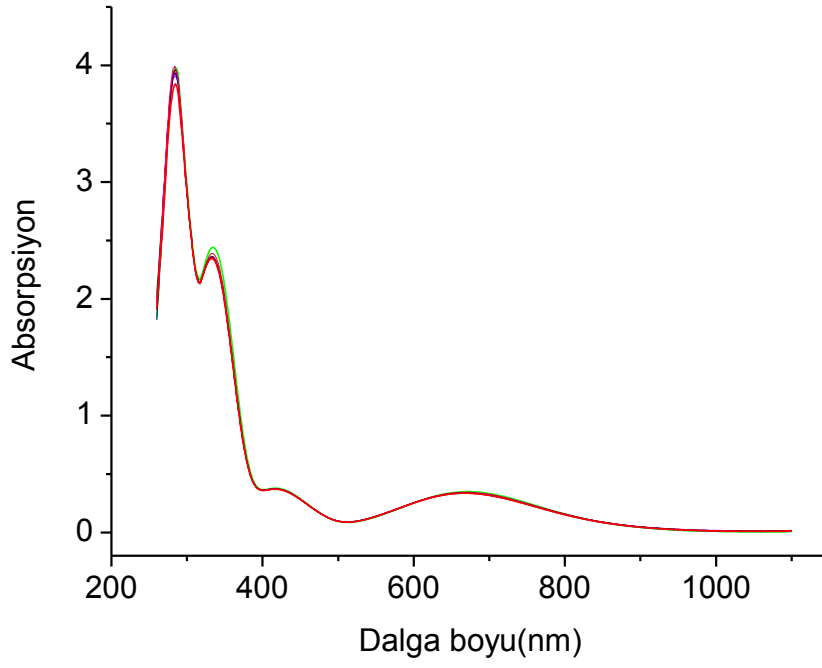
Şekil 3.7 : Cs^+ varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.



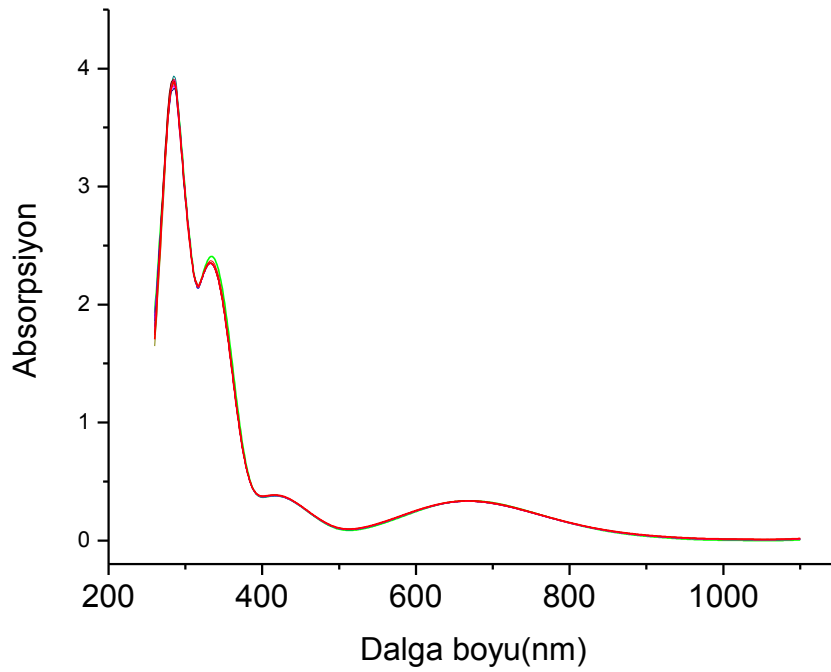
Şekil 3.8 : Be^{2+} varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.



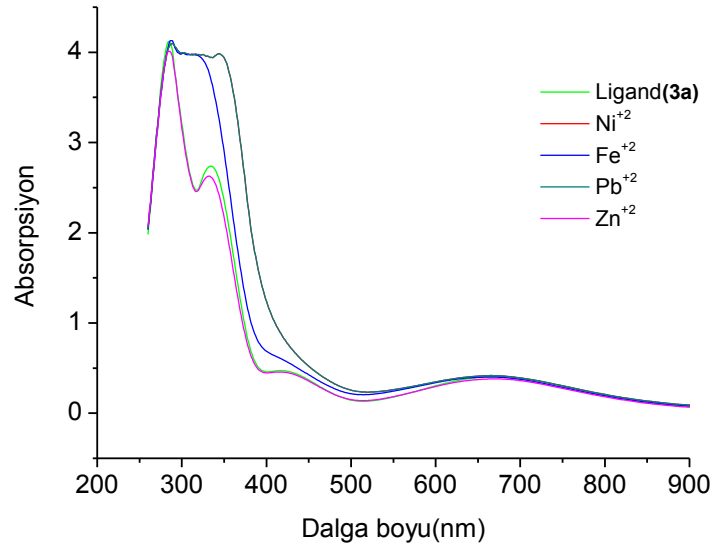
Şekil 3.9 : Ca^{2+} varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.



Şekil 3.10 : Mg^{2+} varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.



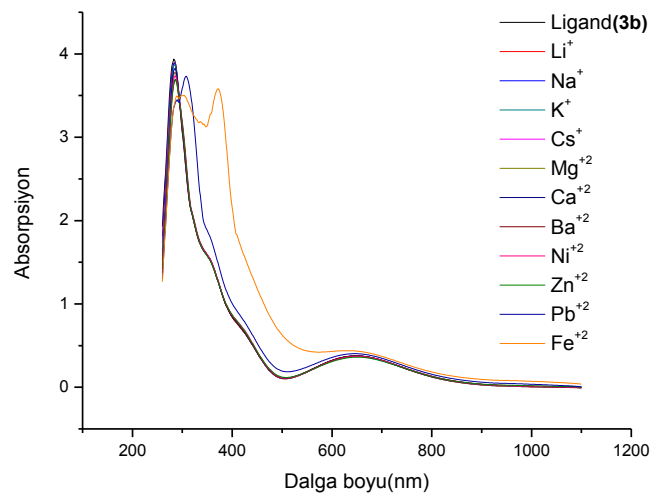
Şekil 3.11 : Ba^{2+} varlığında (3a) ligandının spektrofotometrik davranışı.



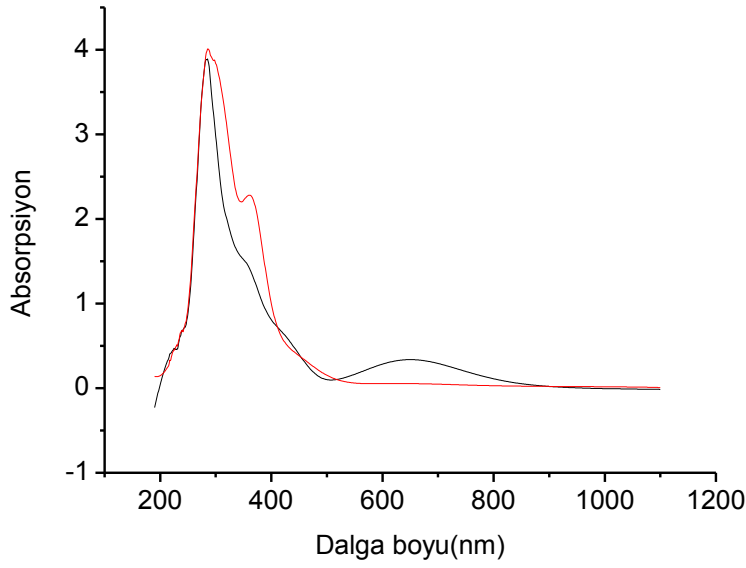
Şekil 3.12 : Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} varlığında **(3a)** ligandının spektrofotometrik davranışı.

3.3.1.2 (3b) ligandı için katyon bağlama çalışmaları

Sıcaklık ünitesi yardımıyla küvetin sıcaklığı $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlandı ve hücreye, ligandın $3,0 \times 10^{-4}\text{ M}$ 3 mL DMF'deki çözeltisi üzerine, sırasıyla Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} katı halde eklendi ve 3 dakika sonra spektrumu alındı. (Şekil 3.13) Bir diğer hücrede ise Be^{2+} katısı eklenerek 60°C 'de 3 dakika sonra spektrumu alındı. (Şekil 3.14)



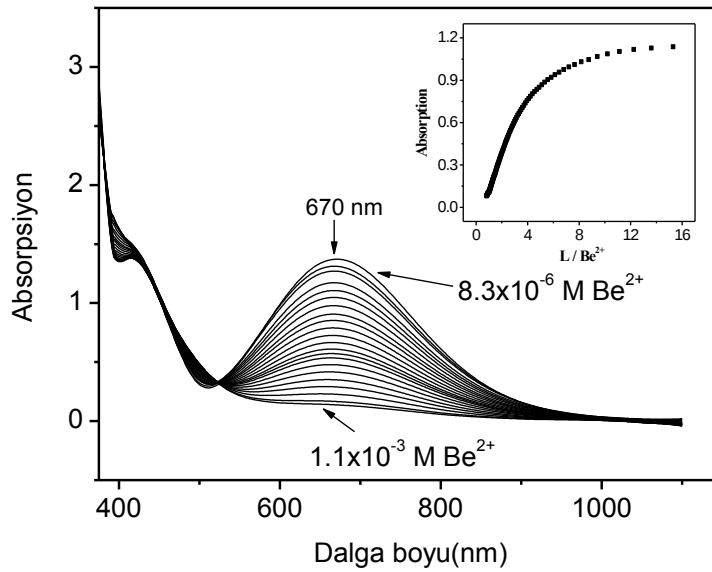
Şekil 3.13 : Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} varlığında **(3b)** ligandının spektrofotometrik davranışı.



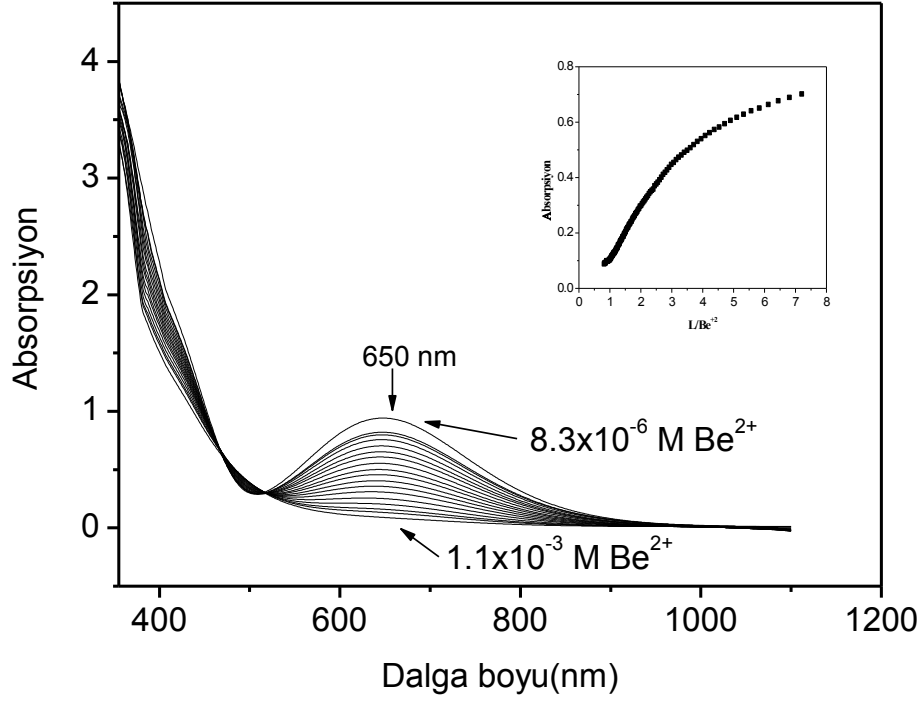
Şekil 3.14 : Be^{2+} varlığında (3b) ligandının spektrofotometrik davranışı.

3.3.2 Berilyum-ligand etkileşiminin titrasyon çalışması

Sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla küvetin sıcaklığı $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlandı ve hücreye, DMF'deki ligandların (3a) ve (3b) $1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$, 3 mL üzerine, $0,0125\text{ M}$ Be^{2+} katısının DMF'deki çözeltisinden $2\text{ }\mu\text{L}$ eklendi. Her $2\text{ }\mu\text{L}$ ekleme üzerine 3 dakika beklendi ve spektrumu alındı. (Şekil 3.15 ve şekil 3.16)



Şekil 3.15 : (3a) ligandının Be^{2+} çözeltisiyle titrasyonu.



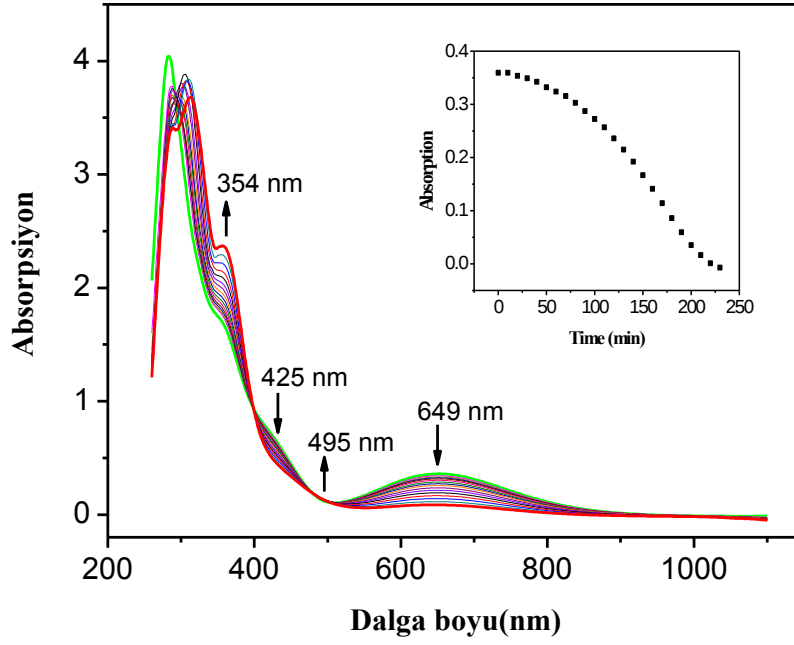
Şekil 3.16 : (3b) ligandının Be^{2+} çözeltisiyle titrasyonu.

3.3.3 Sıcaklık kontrollü berilyum-ligand etkileşimi

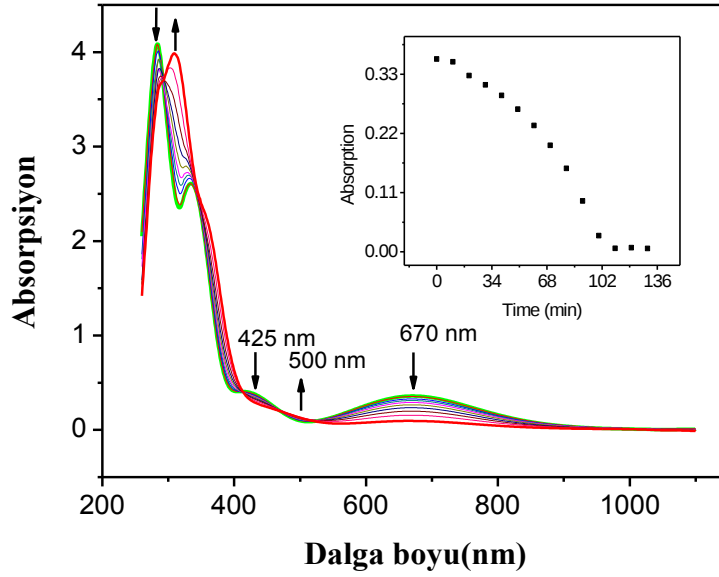
Bu çalışma farklı sıcaklıklardaki ligand-berilyum iyonu etkileşiminin tepki sürelerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. 25 °C sıcaklıktan başlayıp 60 °C'ye kadar olan sıcaklıklardaki değişimler gözlenmiştir.

3.3.3.1 (3a) ligandı için berilyum-ligand etkileşimi

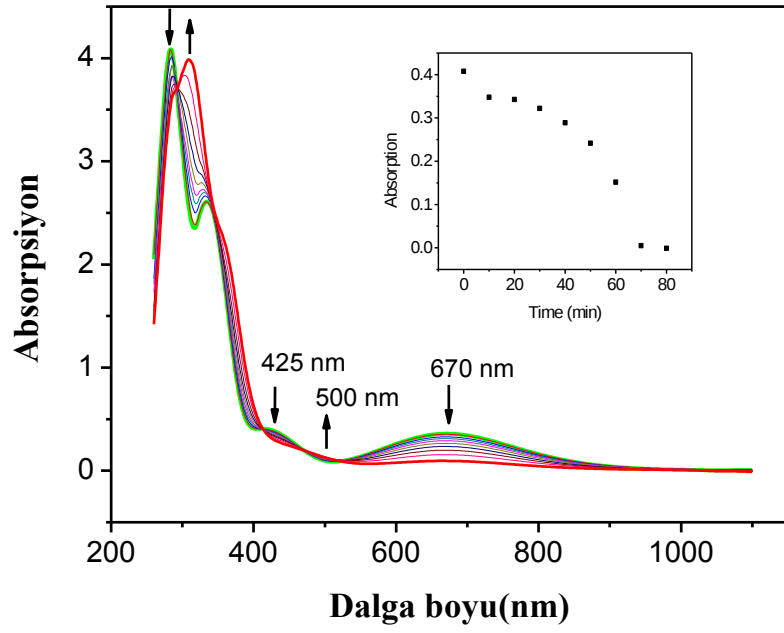
Hücreye, $3,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, 3 mL ligand (3a) ve 0,05 M BeCl_2 katısının DMF'deki çözeltisinden 0,36 mL konuldu. Sıcaklık sırasıyla 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 °C'ye ayarlandı. Belirli periyotlarda spektrumu alındı ve yük transfer bandındaki değişim gözlemlendi. Şekil 3.17 ile şekil 3.24 arasında bu değişimler gösterilmiştir.



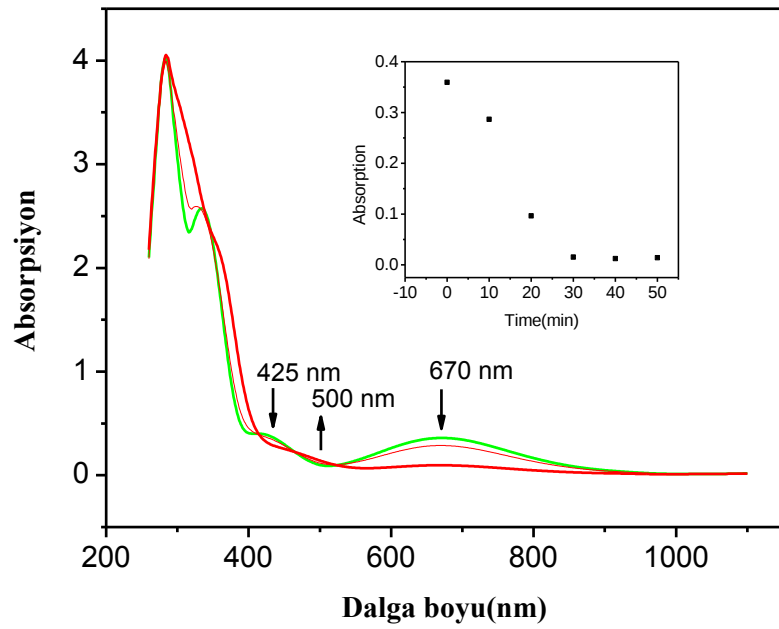
Şekil 3.17 : 25 °C’de (3a) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



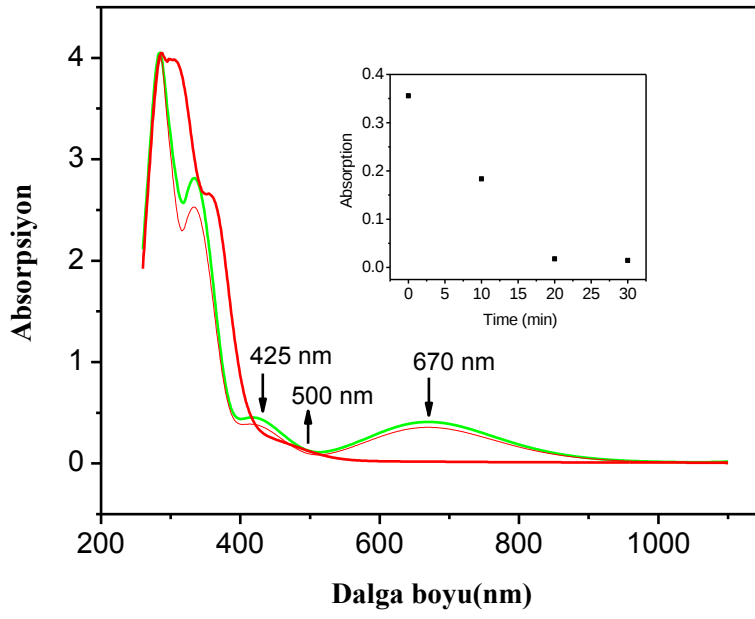
Şekil 3.18 : 30 °C’de (3a) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



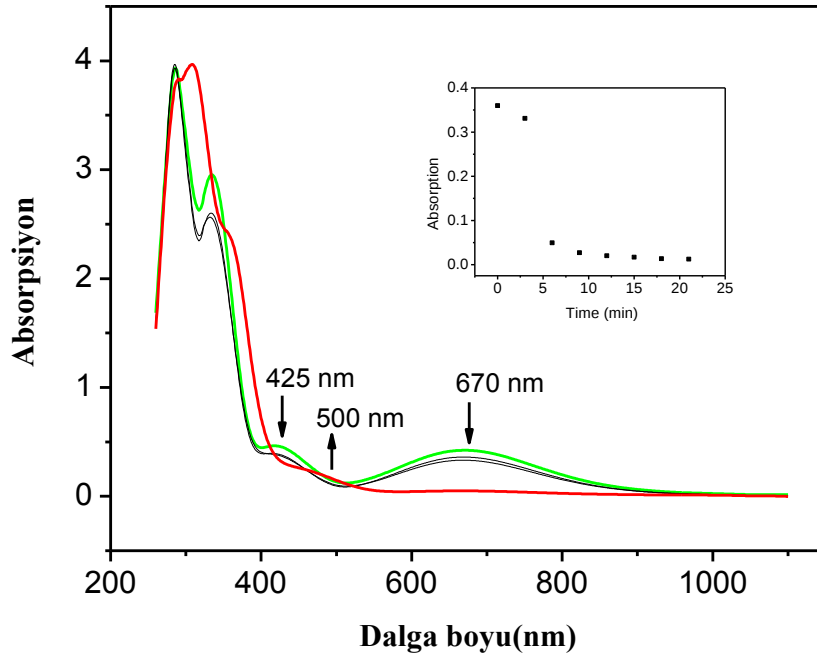
Şekil 3.19 : 35 °C’de (3a) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



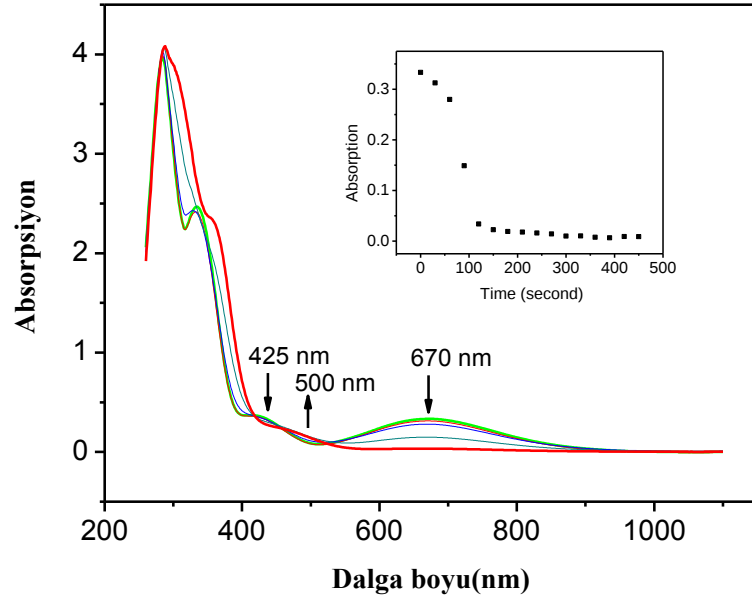
Şekil 3.20 : 40 °C’de (3a) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



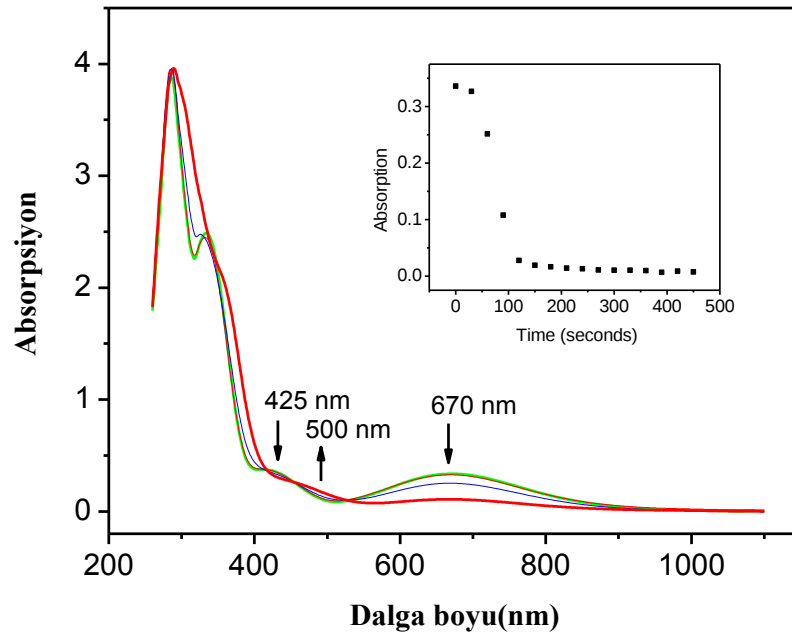
Şekil 3.21 : 45 °C’de (3a) ligandının Be²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



Şekil 3.22 : 50 °C’de (3a) ligandının Be²⁺ etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



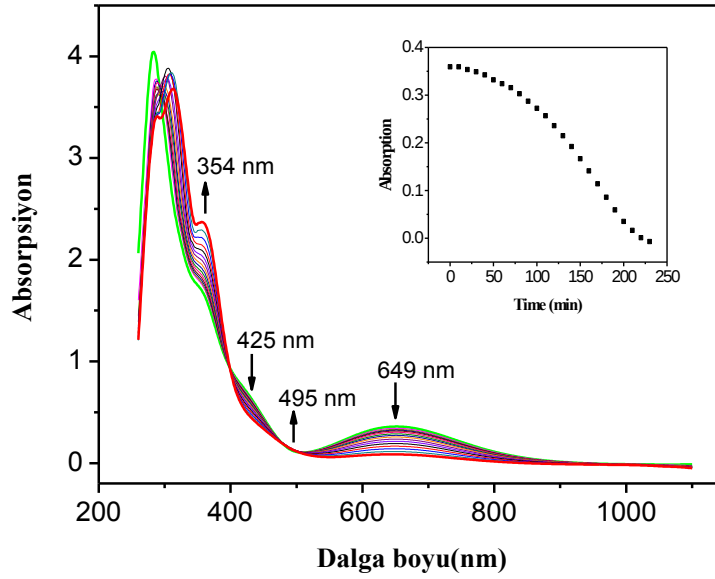
Şekil 3.23 : 55 °C’de (3a) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



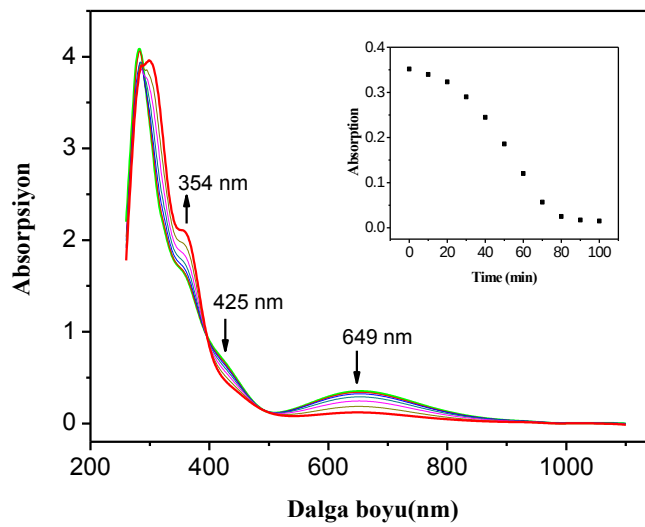
Şekil 3.24 : 60 °C’de (3a) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.

3.3.3.2 (3b) ligandı için berilyum-ligand etkileşimi

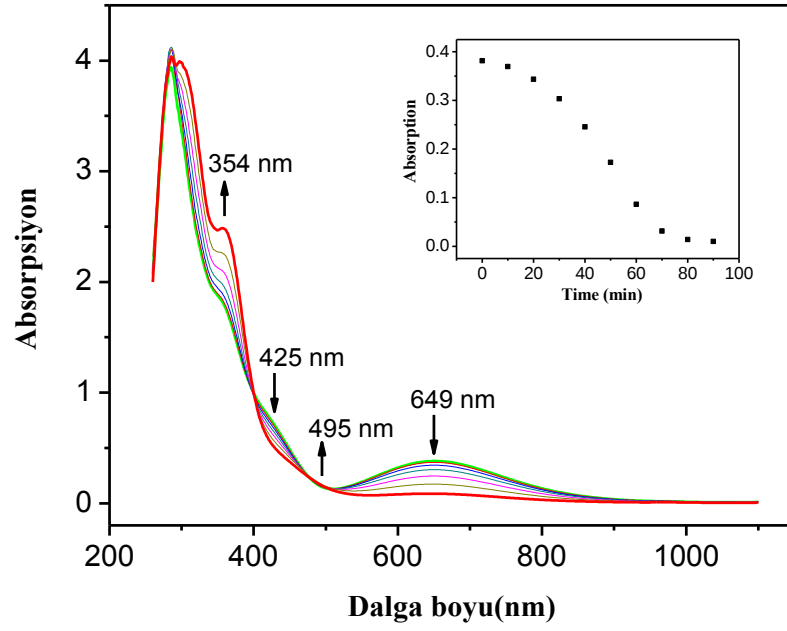
Hücreye, 3 mL ligand **(3b)** ve 0,05 M Be^{2+} iyonunun DMF'deki çözeltisinden 0,36 mL konuldu. Sıcaklık sırasıyla 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 °C'ye ayarlandı. Belirli periyotlarda spektrumu alındı ve yük transfer bandındaki değişim gözlemlendi. Şekil 3.25 ile şekil 3.32 arasında bu değişimler gösterilmiştir.



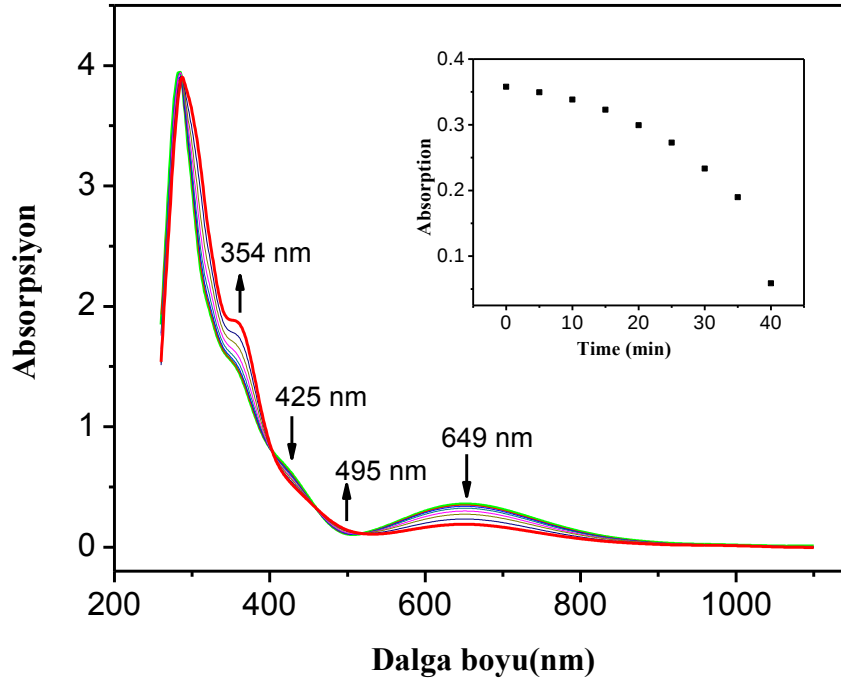
Şekil 3.25 : 25 °C'de **(3b)** ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



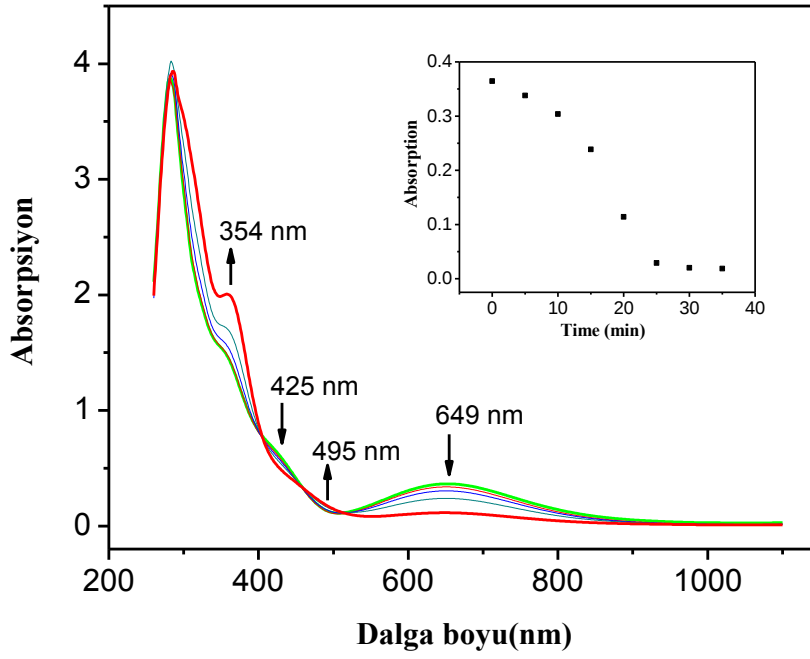
Şekil 3.26 : 30 °C'de **(3b)** ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



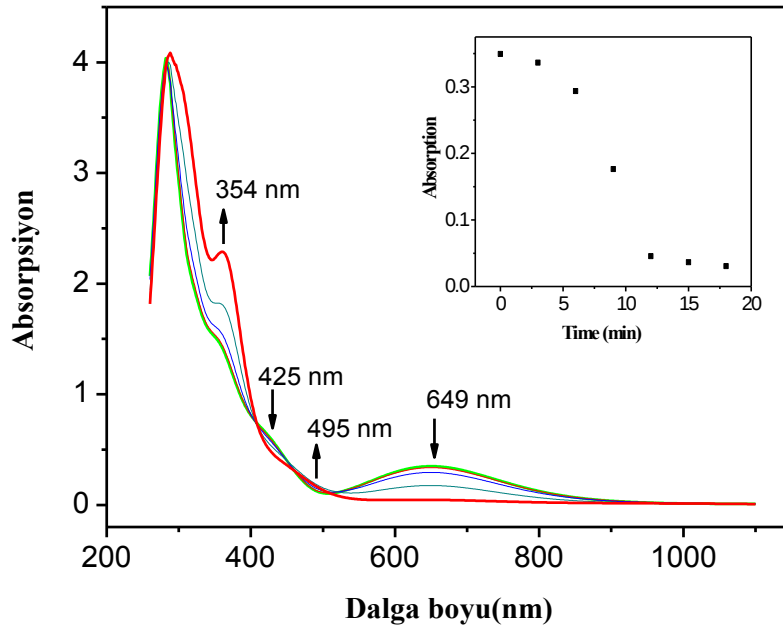
Şekil 3.27 : 35 °C’de (3b) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



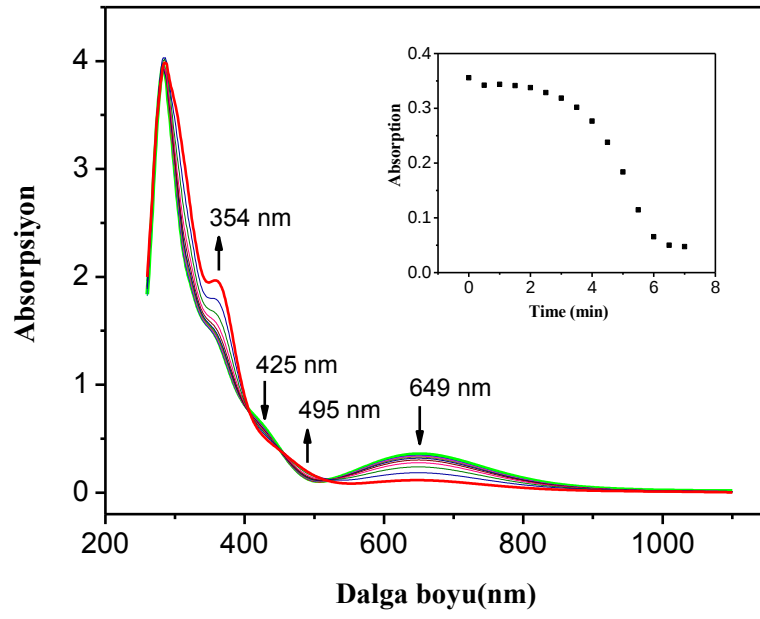
Şekil 3.28 : 40 °C’de (3b) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



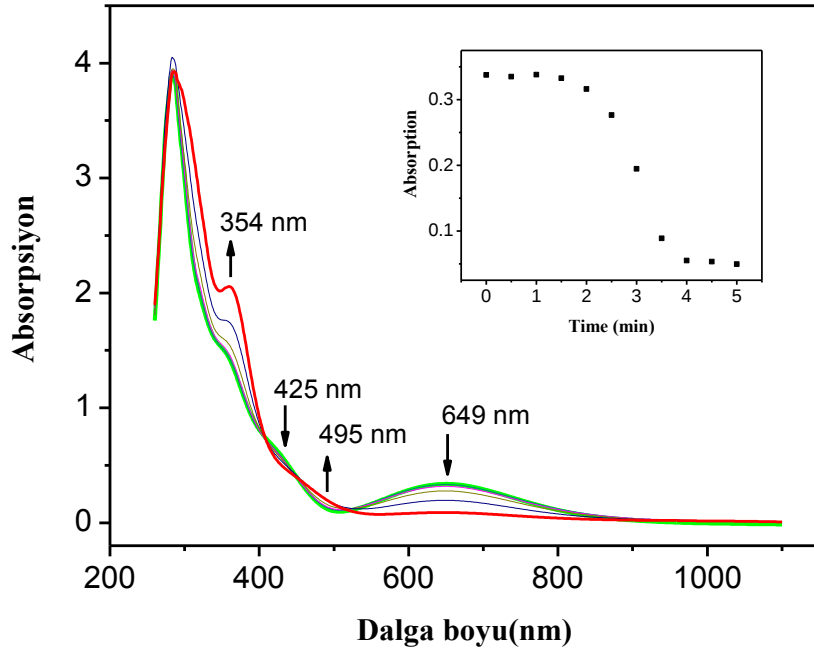
Şekil 3.29 : 45 °C’de (3b) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



Şekil 3.30 : 50 °C’de (3b) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



Şekil 3.31 : 55 °C’de (3b) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.



Şekil 3.32 : 60 °C’de (3b) ligandının Be^{2+} etkileşimi ve zamanla yük transfer bandındaki değişim.

3.3.4 Kesinlik, gözlemlenebilirlik sınırı ve girişim

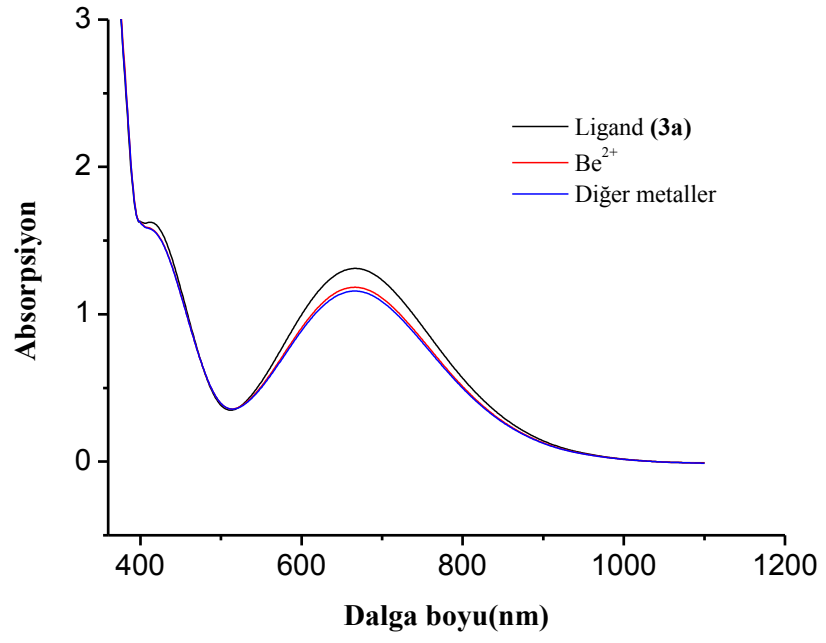
Kesinlik çalışmasında bağıl standart sapma hesaplanması amaçlandı. Kalibrasyon eğrisi çizildikten sonra, DMF’de **(3a)** ligandının 3 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M çözeltisi ve üzerine 40 μ L 0,0125 M Be^{2+} içeren 5 farklı çözelti hazırlanıp 60 °C sıcaklıkta okumalar yapıldı ve sonuçlar kıyaslandı, standart sapma bulundu ve bağıl standart sapma değerine ulaşıldı. Denklem 3.1’de bağıl standart sapma değeri (RSD) değeri; standart sapma (SS) değerinin, sonuçların ortalamasına (ORT) bölünmesiyle bulundu.

$$RSD = \frac{SS}{ORT} \quad (3.1)$$

Tayin sınırı çalışmasında ise on defa kör çözücü okundu ve standart sapma hesaplandı. **(3a)** ligandının titrasyon kalibrasyon eğrisinden alınan değer yardımıyla tayin sınırı bulundu. Denklem 3.2’de GS; gözlemlenebilirlik sınırı, Kör; okunan kör çözelti absorpsiyonu, SS; standart sapmayı göstermektedir.

$$GS = \text{Kör} + 3 \frac{SS}{m} \quad (3.2)$$

Girişim çalışmasında ise UV hücreğine **(3a)** ligandının 3 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M DMF’deki çözeltisinden konuldu ve üzerine 0,0125 M Be^{2+} içeren çözeltiden bir miktar eklenerek 60 °C sıcaklıkta okuma yapıldı. Üzerine diğer metal (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) tuzlarının konsantre çözeltisinden eklenerek okuma yapıldı.



Şekil 3.33 : (3a) ligandının Be²⁺ varlığında diğer metallerle girişim çalışması.

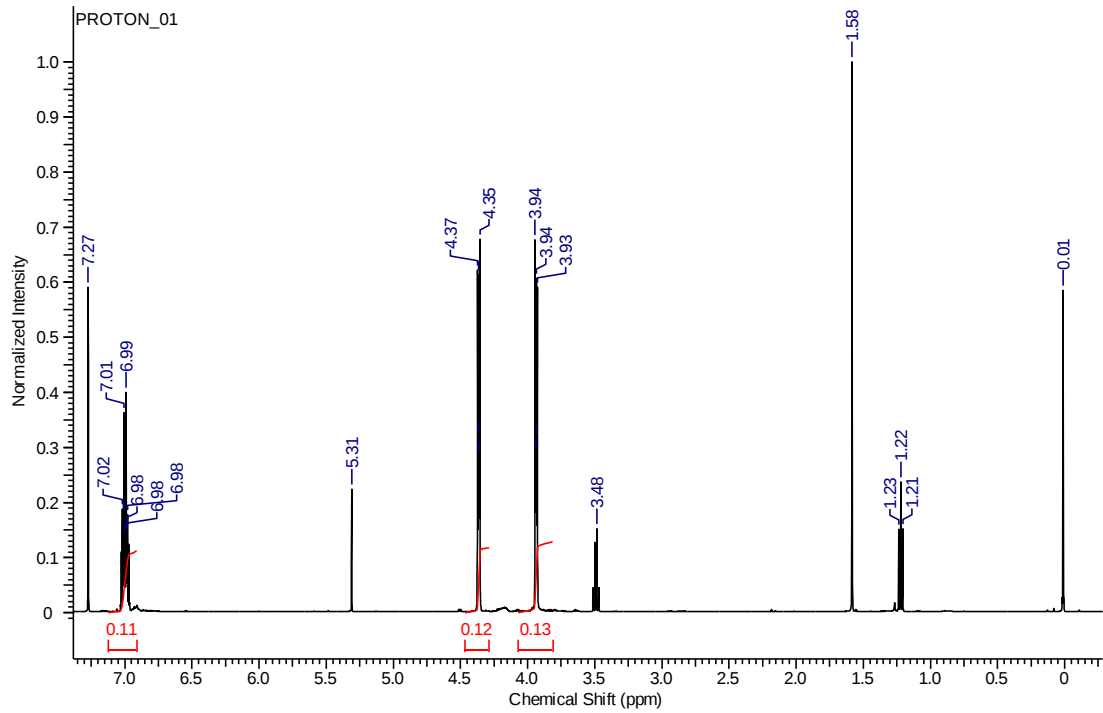
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yeni sentezlenen ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 molekülü ile seçici ve hassas berilyum iyonunun tayini, UV-VIS Spektrofotometrik titrasyon yöntemi ile yapılması amaçlandı. Bu amaçla sentezlenen iki izomer (**3a**) ve (**3b**) ile katyon bağlama çalışmaları yapıldı.

4.1 Ligand (Ferrosenil Naftakinon Bağlı 9-Taç-3) Sentezi

4.1.1 Benzo-9-taç-3 (1) sentezi

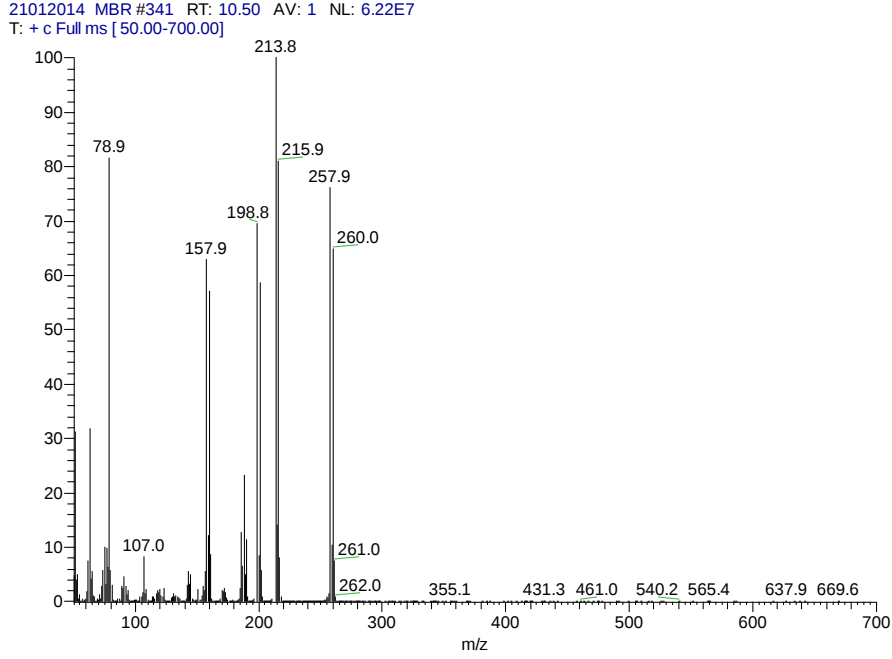
Benzo-9-taç-3 molekülü sentezi önceki verilerle Buchanan'ın verileriyle uyumlu olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1 de gösterilen spektrumda, aromatik bölgedeki multipletin (4H) yanı sıra 4,3 ve 3,9 ppm'deki multipletler (4H), benzo-9-taç-3 (**1**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.1 : (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

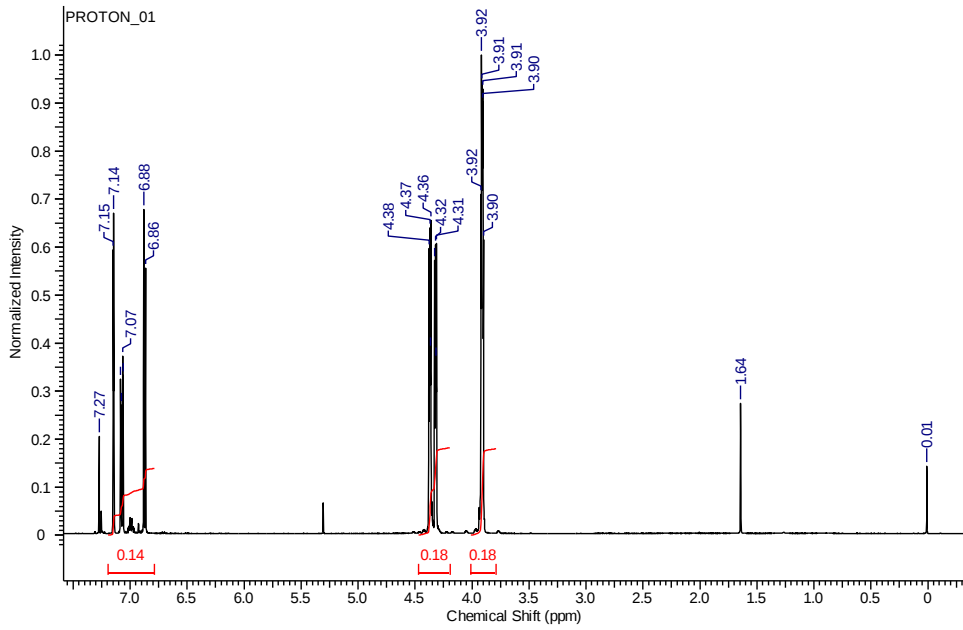
4.1.2 4'-bromo-benzo-9-ta-3 (2) sentezi

Bromlama sonucu elde edilen (2) nolu bileşiğin GC-MS spektrumu şekil 4.2'de yer almaktadır. Hesaplanan M^+ iyon piki gözlenmiştir.



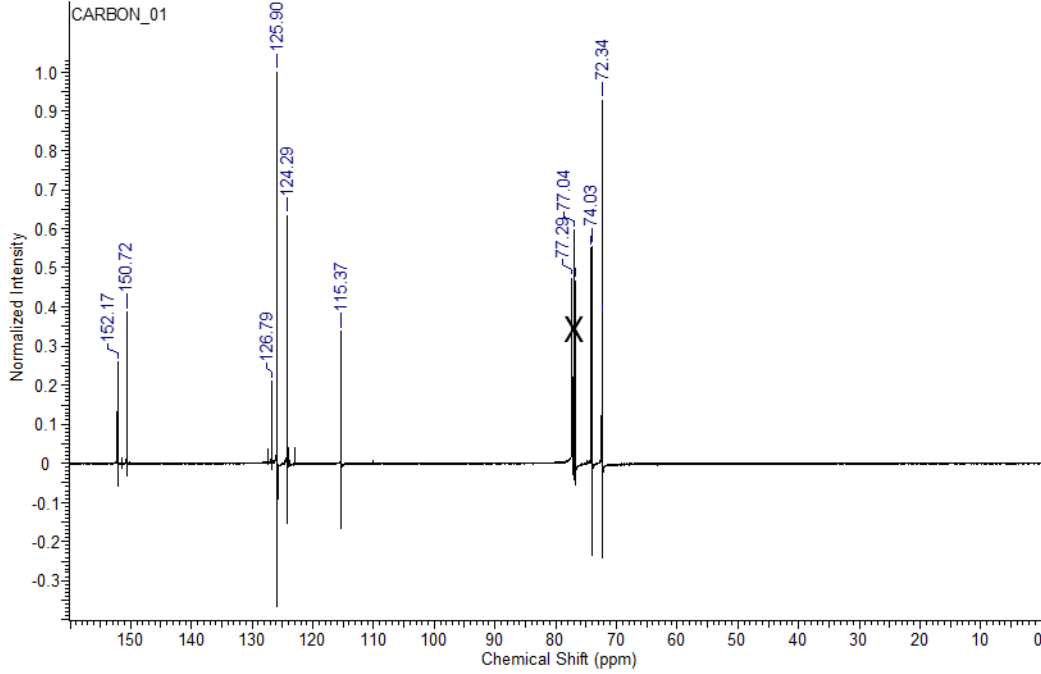
şekil 4.2 : (2) bileşiğinin GC-MS spektrumu.

(2) nolu bileşiğin 1H -NMR spektrumunda (şekil 4.3) aromatik bölgedeki multiplet (6,86-7,15 ppm arası) ve eterik bölgedeki multipletler (3,91-4,38 ppm arası) beklenen kayma değerleriyle uyumludur.



şekil 4.3 : (2) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.

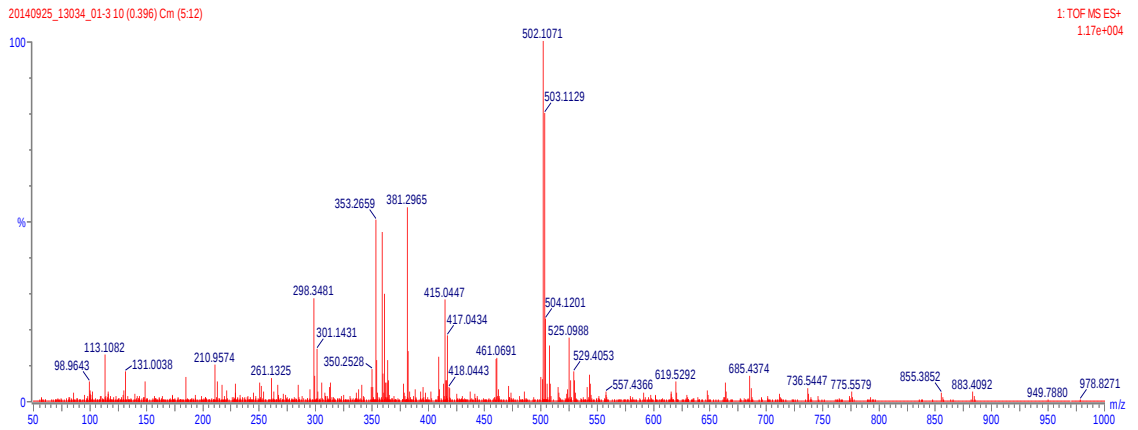
Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumunda taç eter gruplarına ait karbonlar 72,34-74,03 ppm aralığında ve aromatik karbonlar 115,37-152,17 ppm aralığında beklenen sayıda ve değerlerde gözlenmiştir (Şekil 4.4).



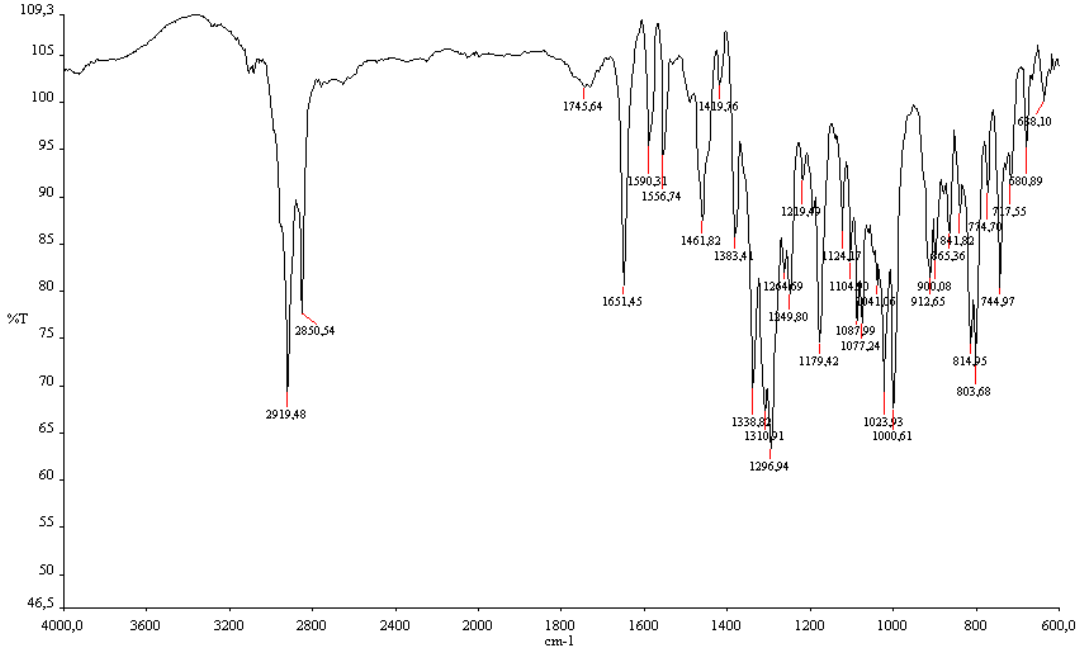
Şekil 4.4 : (2) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

4.1.3 Ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 (3a),(3b) sentezi

(3a) numaralı bileşiğin HRMS sonuçları ise bileşik ile uyumludur (Şekil 4.5). FT-IR spektrumunda ise 1651 cm^{-1} de (C=O) pikleri, 1296 ve 1179 cm^{-1} de eterik pikler (Ar-O-C ve C-O-C) gözlenmiştir. $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen pikler alifatik CH titreşimlerine işaret etmektedir (Şekil 4.6)

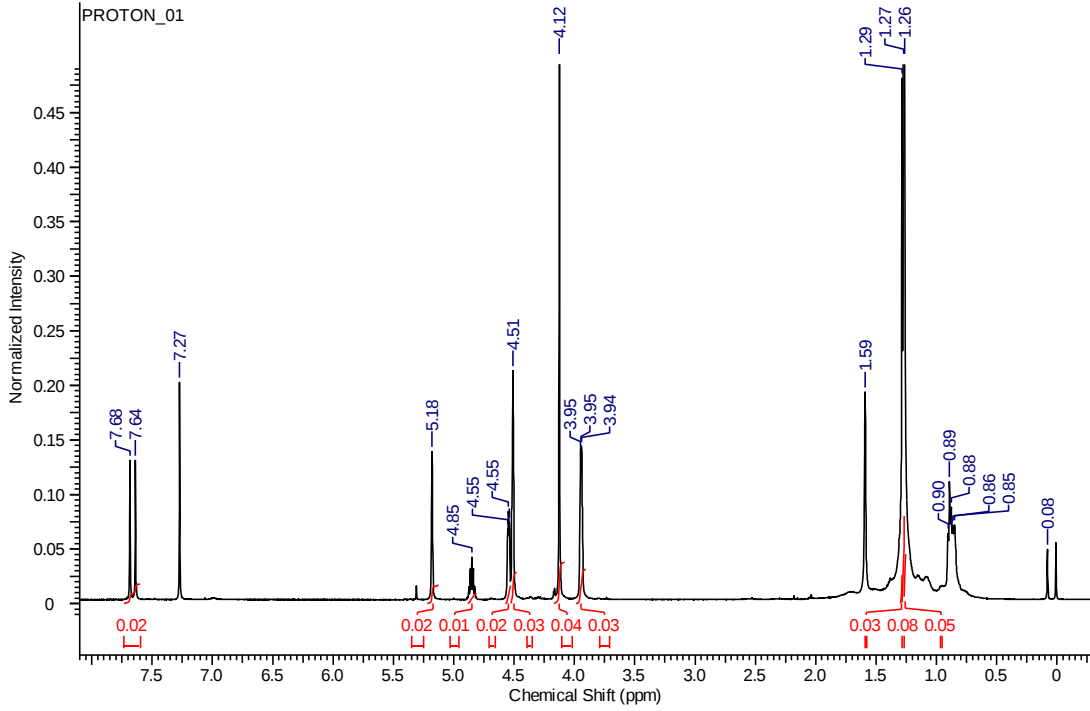


Şekil 4.5 : (3a) bileşiğinin HRMS spektrumu.



Şekil 4.6 : (3a) bileşiğinin FT-IR spektrumunda spektrumu.

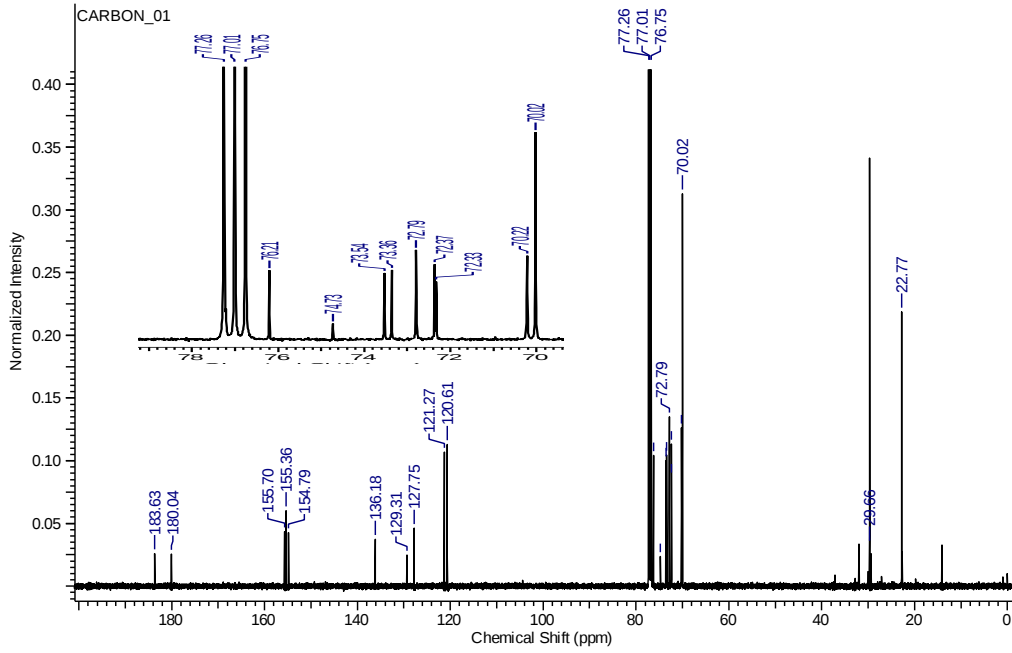
(3a) bileşiğine ait ^1H -NMR şekil 4.7’da yer almaktadır. (3a) nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda aromatik bölgedeki iki singlet 2H (7,64 ve 7,68 ppm), ferrosene ait 4,12 ppm (5 H), 4,55 ppm (2 H) ve 5,18 ppm değerler (2H) ve eterik bölgedeki multipletler (3,95 ppm ve 4,51-4,55 ppm arası) beklenen kayma değerleriyle uyumludur.



Şekil 4.7 : (3a) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.

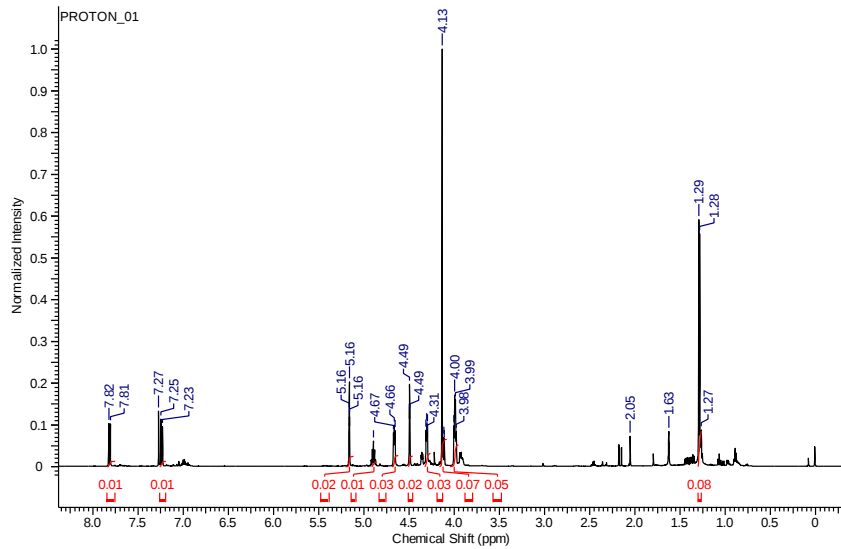
(3a) bileşiğine ait ^{13}C -NMR değerleri taç eterler 72,33 ve 73,54 ppm arası, ferrosen 70,02 (5C), 70,22 (2C), 72,79 (2C) ve naftakinon 120,61 ve 121,27 ppm aromatik ve 180,04 ve 183,63 ppm karbonil grupları olarak çıkmıştır. Beklenen değerlerle sonuçlar uyumludur.

(3a) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu şekil 4.8’de yer almaktadır.

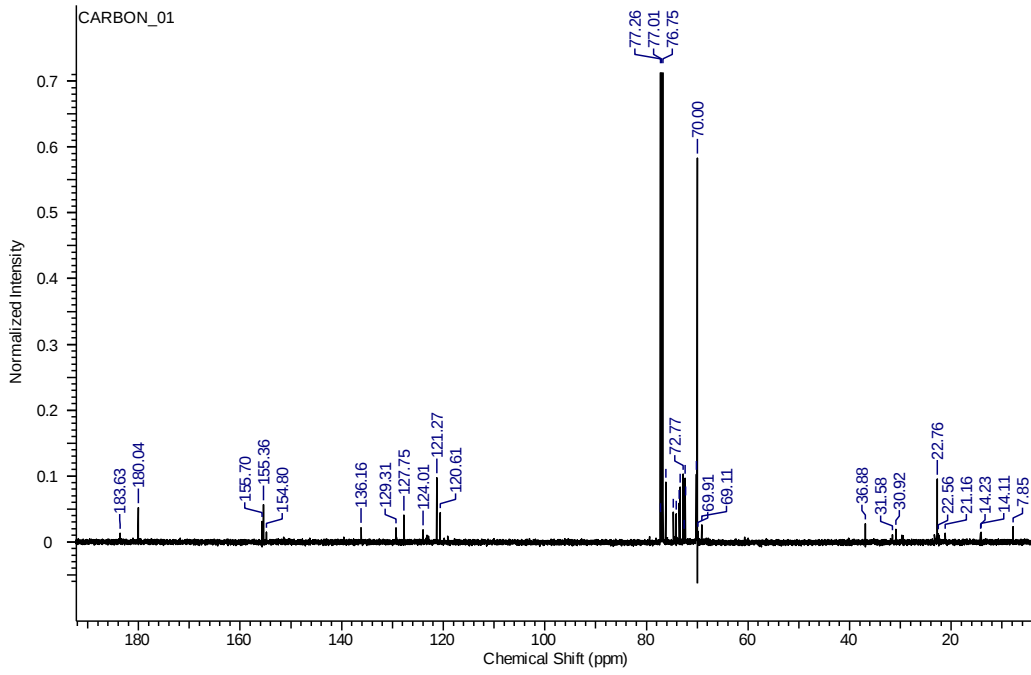


Şekil 4.8 : (3a) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

(3b) bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları şekil 4.8 ve şekil 4.9’dadır.



Şekil 4.9 : (3b) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.10 : (3b) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

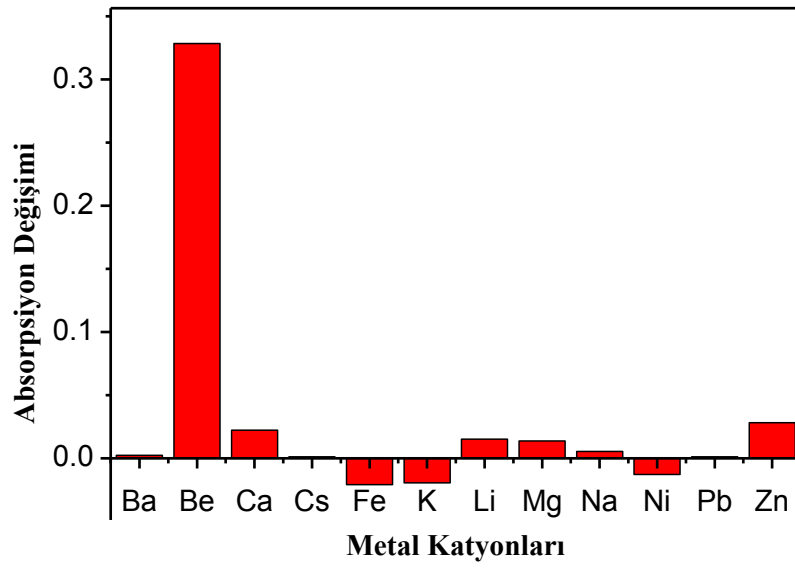
(3b) nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda aromatik bölgedeki iki dublet (7,8 ve 7,23 ppm), ferrosene ait 4,13 ppm (5 H), 4,49 ppm (2 H) ve 5,16 ppm değerler (2H) ve eterik bölgedeki multipler (3,98 ppm ve 4,65 ppm arası) beklenen kayma değerleriyle uyumludur.

(3b) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda taç eterler 72,37 ve 73,53 ppm arası, ferrosen 70,00 (5C), 70,20 (2C), 72,77 (2C) ve naftakinon 120,61 ve 121,27 ppm aromatik ve 180,04 ve 183,63 ppm karbonil grupları olarak çıkmıştır. Beklenen değerlerle sonuçlar uyumludur.

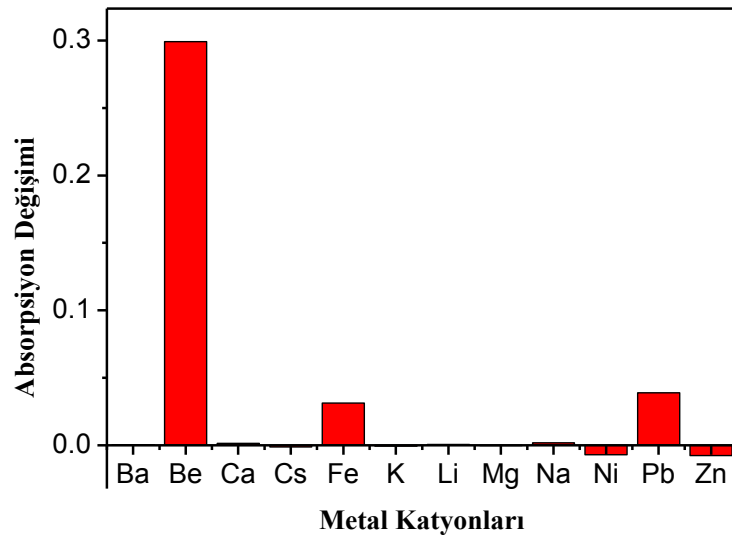
4.2 UV-VIS Spektrofotometrik Titrasyon Yöntemi ile Katyon Bağlama

4.2.1 Metal Katyon Bağlama Çalışması

Bu çalışma sonucunda Be^{2+} iyonu dışındaki metal katyonları (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) yük transfer bandında kayda değer bir değişiklik sergilemediği anlaşıldı. Berilyum varlığında (3a) ve (3b) ligandları için yük transfer bandında bir kaybolma gözlemlendi. (3a) ve (3b) ligandı için, katyonlar varlığında yük transfer bandındaki absorpsiyon değişimleri şekil 4.11 ve şekil 4.12’de yer almaktadır.



Şekil 4.11 : (3a) ligandının katyonlara göre absorbans değişimleri.



Şekil 4.12 : (3b) ligandının katyonlara göre absorbans değişimleri.

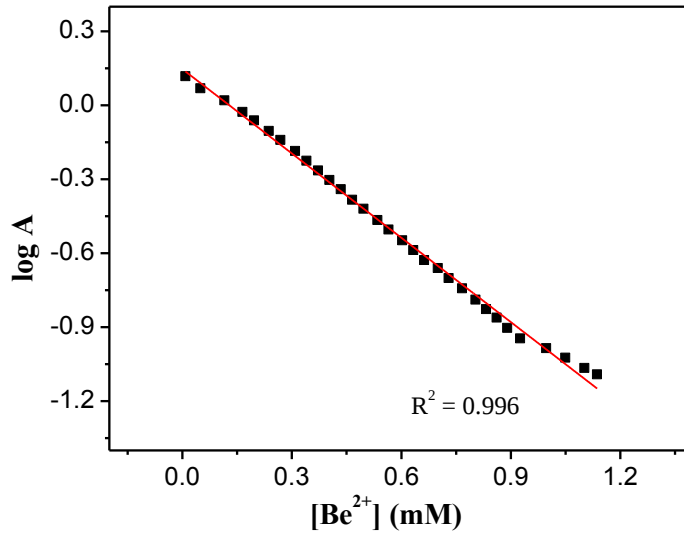
Şekil 4.13'de (3a) ligandının üzerlerinde yazılı metal katyonları varlığında renk değişimi görülmektedir.



Şekil 4.13 : (3a) ligandının berilyum varlığındaki renk değişimi.

4.2.2 Berilyum-ligand etkileşiminin titrasyon çalışması

Titrasyon sonucu elde edilen yük transfer bandındaki absorpsiyon değişim değerlerinin üzerinden kantitatif bir analiz yolu geliştirildi. (3a) ligandı için, her bir eklemeye karşılık gelen Be^{2+} konsantrasyonu-logaritma absorbans grafiği çizdirilerek R^2 değeri 0,996 olan bir doğrusal aralık elde edildi. (Şekil 4.14)



Şekil 4.14 : (3a) ligandı ile yapılan titrasyonda elde edilen doğrusal aralık.

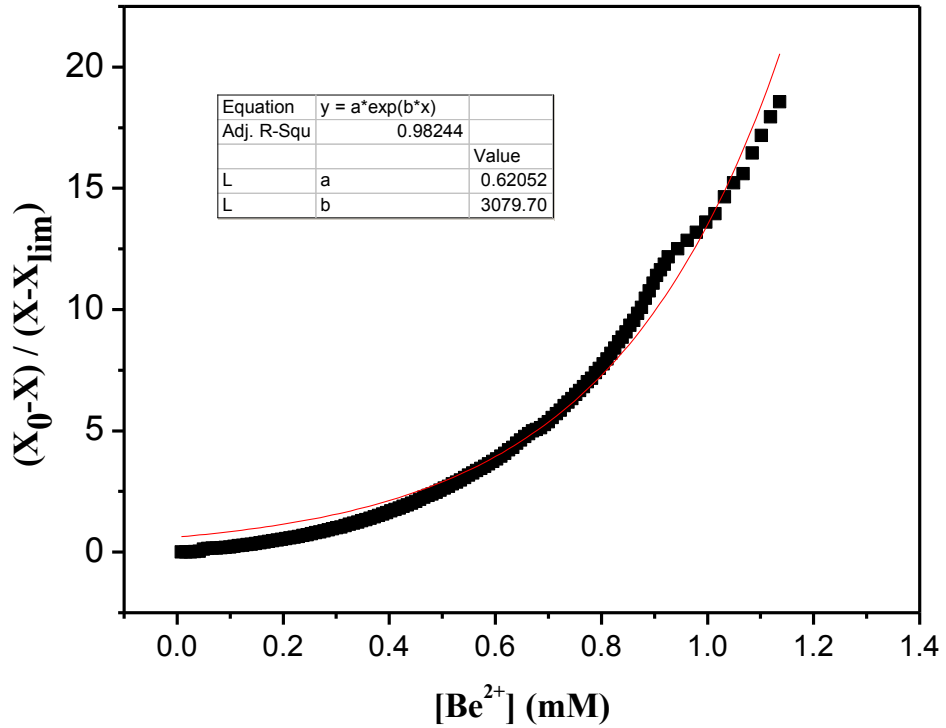
(3a) ligandı için doğrusal aralık $8,3 \times 10^{-6} \text{ M} - 1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0,08 ppm – 10,8 ppm) olarak tespit edildi. Denklem 4.1’de kalibrasyon eğrisinin denklemi yer almaktadır. Burada y, absorbansın logaritması, x ise Be^{2+} konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

$$y = -1140x + 0,15 \quad (4.1)$$

Ayrıca kompleksleşme sabiti K_s , Valeur'ün denkliği ile hesaplandı [64]. Denklem 4.2'de verilen X_0 ; ilk absorpsiyon değeri, X ; anlık absorpsiyon değeri, X_{lim} ; son absorpsiyon değeri, K_s ; kompleksleşme sabitini, $[M]$ ise metal konsantrasyonunu göstermektedir.

$$\frac{X_0 - X}{X - X_{lim}} = K_s [M] \quad (4.2)$$

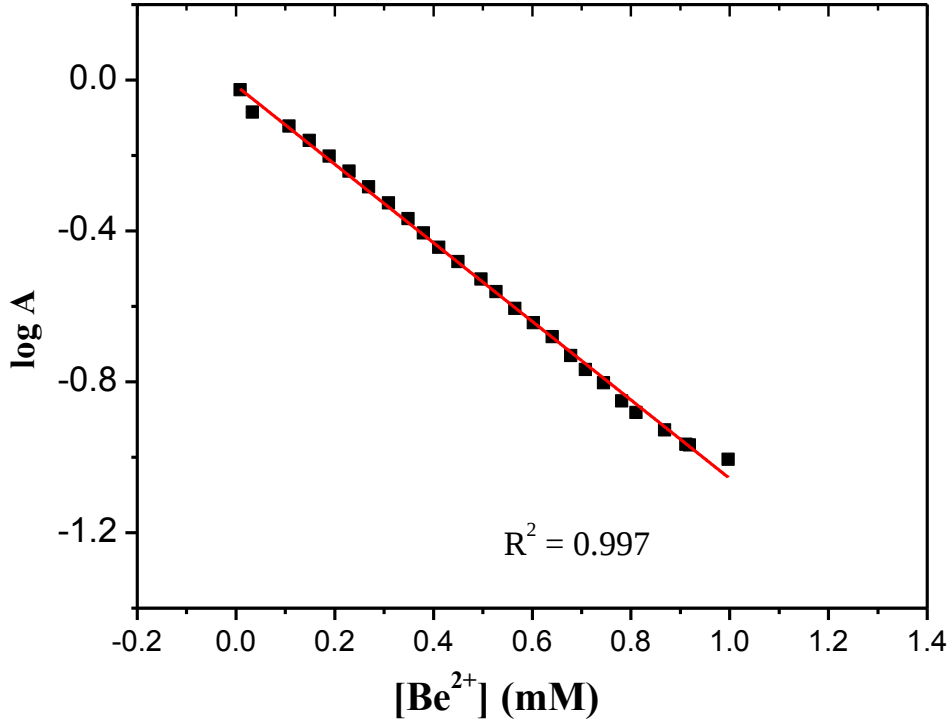
Denklem 4.2'ye göre metal konsantrasyonuna karşın ilk absorpsiyon anlık absorpsiyon farkının anlık absorpsiyon son absorpsiyona farkı grafiğe geçirildi (Şekil 4.15)



Şekil 4.15 : Valeur denkliğine göre (3a) ligandı için K_s bulma.

Grafiğin verdiği değer b değeri; kompleksleşme sabitini vermektedir. Buna göre (3a) ligandının K_s değeri 3079, $\log K_s$ değeri ise 3,49 olarak bulunmuştur.

(3b) ligandı için yine eklenen berilyum iyonu konsantrasyonuna karşı absorbansın logaritması grafiğe geçirildi ve R^2 değeri 0,997 olan bir doğrusal aralık elde edildi (Şekil 4.16).

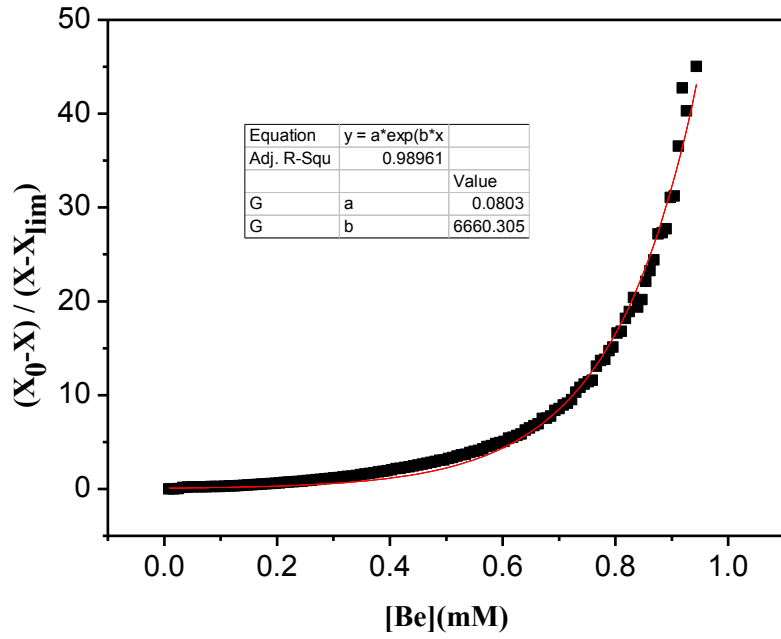


Şekil 4.16 : (3b) ligandı ile yapılan titrasyonda elde edilen doğrusal aralık.

(3b) ligandı için doğrusal aralık $8,3 \times 10^{-6} \text{ M} - 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0,08 ppm – 9,8 ppm) olarak tespit edildi. Denklem 4.3'te kalibrasyon eğrisinin denklemi yer almaktadır. Burada y, absorbansın logaritması, x ise Be^{2+} konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

$$y = -1004x - 0,03 \quad (4.3)$$

Denklem 4.2'ye göre metal konsantrasyonuna karşın ilk absorpsiyon anlık absorpsiyon farkının anlık absorpsiyon son absorpsiyona farkı grafiğe geçirilir (Şekil 4.15)



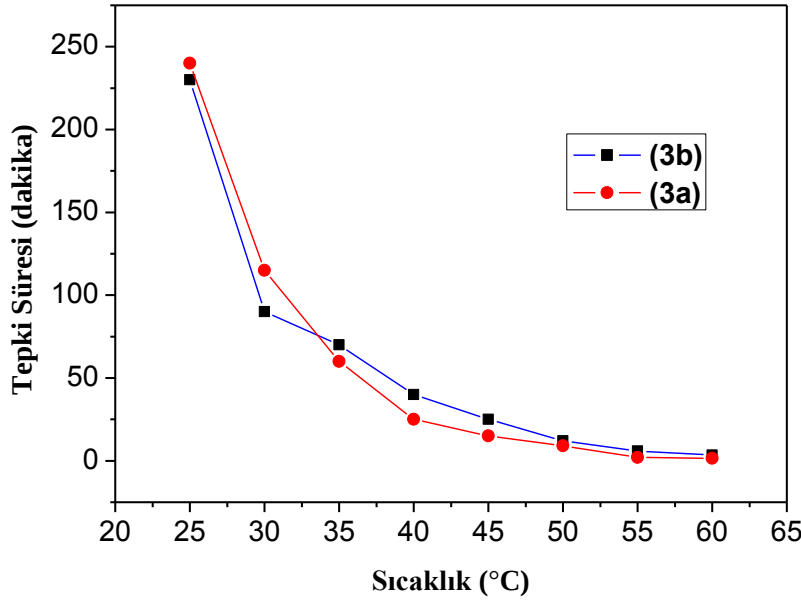
Şekil 4.17 : Valeur denklğine göre **(3b)** ligandı için K_s bulma.

Grafiğin verdiği değer b değeri; kompleksleşme sabitini vermektedir. Buna göre **(3b)** ligandının K_s değeri 6660, log K_s değeri ise 3,82 olarak bulunmuştur.

4.2.3 Sıcaklık kontrollü berilyum-ligand etkileşimi

Sıcaklık ligand ile Be²⁺ katyonları arasında kompleksleşmeyi hızlandıran bir faktör olduğu gözlemlendi. Sıcaklığın artmasıyla yük transfer bandının sönmelenme süresi şekil 4.16’da görüldüğü üzere kısalmaktadır. Bir diğer sonuç ise sıcaklık artışıyla ligandların kompleksleşme hızlarının birbirlerine göre değişmesi olarak görülebilir.

35 °C’ye kadar **(3b)** ligandı daha hızlı cevap süreliyken, o noktadan sonra **(3a)** ligandının tepkime süresi daha kısaldığı gözlemlendi.



Şekil 4.18 : (3a) ve (3b) ligandlarının değişen sıcaklıklardaki tepkime süreleri.

4.2.4 Kesinlik, gözlemlenebilme ve girişim

Kesinlik çalışmalarında elde edilen sonuçlar, kalibrasyon eğrisinden denklem 4.1 ile grafiğe geçirildi ve standart sapma değeri bulundu.

Çizelge 4.1 : Kesinlik çalışması sonuçları.

Absorpsiyon	Konsantrasyon Karşılığı(mM)
1,0420	0,118
1,0819	0,104
1,0607	0,111
1,0691	0,108
1,0699	0,108

Çizelgeden alınan konsantrasyon değerlerinden, standart sapma değeri 0,00522 nM olarak bulundu. Denklem 3.1'e göre bağıl standart sapma (RSD) değeri 0,0475 (%RSD = %4,75) olarak bulunmuştur.

Gözlemlenebilme sınırı ise denklem 3.2'den, $5,4 \times 10^{-6}$ M olarak belirlendi.

Girişim çalışmasında diğer metal katyonları varlığında spektrumlarında ciddi bir değişim gözlenmemiş ve Be^{+2} iyonu ile girişim yapmamıştır.

Be^{2+} iyonunun (3a) ligandı ve UV-VIS Spektrofotometrik yöntemle tayini, 60 °C sıcaklıkta 90 saniyede yanıt verebilen, doğrusal aralığı $8,3 \times 10^{-6}$ M – $1,1 \times 10^{-3}$ M

değerleri arasında, gözlemlenebilme sınırı $5,4 \times 10^{-6}$ M olan ve kesinliği yüksek ve diğer metallere etkilenmeyen bir metot olarak gösterilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Dağdevren, M., Yılmaz, I., Yücel, B., ve Emirik, M.** (2015). A Novel Ferrocenyl Naphthoquinone Fused Crown Ether as a Multisensor for Water Determination in Acetonitrile and Selective Cation Binding. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(38), 12464-12479.
- [2] **Spessard, G. O., ve Miessler, G. L.** (1997). Organometallic chemistry. Prentice-Hall.
- [3] **Behr, A.** (2002). Organometallic Compounds and Homogeneous Catalysis. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [4] **Atkins, P.** (2010). *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press.
- [5] **Jutzi, P., ve Burford, N.** (1998). Main group metallocenes. *Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications*, 1-54.
- [6] **Kealy, T. J., ve Pauson, P. L.** (1951). A new type of organo-iron compound. *Nature*, 168, 1039-1040.
- [7] **Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C., ve Woodward, R. B.** (1952). The structure of iron bis-cyclopentadienyl. *Journal of the American Chemical Society*, 74(8), 2125-2126.
- [8] **Wilkinson, G.** (1975). The iron sandwich. A recollection of the first four months. *Journal of Organometallic Chemistry*, 100(1), 273-278.
- [9] **Metzler-Nolte, N. ve Salmann, M.** (2008). The Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene, *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, 499-639.
- [10] **Fouda, M. F. R., Abd-Elzaher, M. M., Abdelsamaia, R. A. ve Labib, A. A.** (2007). On the medicinal chemistry of ferrocene. *Applied Organometallic Chemistry*, 21(8), 613-625.
- [11] **Powis, G.** (1987). Metabolism and reactions of quinoid anticancer agents. *Pharmacology & therapeutics*, 35(1), 57-162.
- [12] **Nič, M., Jirát, J., Kořata, B., Jenkins, A., ve McNaught, A.** (2009). IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book. IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2(0).
- [13] **Kroschwitz, J. I., ve Howe-Grant, M.** (1991). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. New York.
- [14] **Mailman, A.** (2011). An exploration of the cycloaddition and oxidative dehydrogenation chemistry of SNS⁺ with 1,4-quinone derivatives and characterization of the corresponding hybrid quinone-thiazyl cations and radicals (Doktora tezi). The University Of New Brunswick, Ottawa.

- [15] **Monks, T. J., Hanzlik, R. P., Cohen, G. M., Ross, D., ve Graham, D. G.** (1992). Quinone chemistry and toxicity. *Toxicology and applied pharmacology*, 112(1), 2-16.
- [16] **Thomson, R.** (2012). *Naturally occurring quinones*. Elsevier.
- [17] **Kurban, S.** (2011). Yüksek Karbonlu Bazı Alifatik Tiyoller Ve Aminlerden Naftakinon Türevlerinin Sentezi (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Morello, A., Pavani, M., Garbarino, J. A., Frey, C., Mancilla, J., Repetto, Y., ve Ferreira, J.** (1995). Effects and mode of action of 1,4-naphthoquinones isolated from *Calceolaria sessilis* on tumoral cells and *Trypanosoma* parasites. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, 112(2), 119-128.
- [19] **Shimo T., Somekawa K., ve Kumamoto S.** (1982). The Diels-Alder Reactions of 2-Pyrones with p-Benzoquinones (12), 1927-1932.
- [20] **Liebeskind, L. S.** (1989). Cyclobutenediones as precursors to quinones and cyclopentenones. *Tetrahedron*, 45(10), 3053-3060.
- [21] **Perri, S. T., Foland, L. D., Decker, O. H., ve Moore, H. W.** (1986). Synthesis of benzoquinones and annulated derivatives from conjugated ketenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(15), 3067-3068.
- [22] **Liebeskind, L. S., Iyer, S., ve Jewell Jr, C. F.** (1986). A general, regiospecific synthesis of highly substituted quinones. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(15), 3065-3067.
- [23] **Ohno, M., ve Eguchi, S.** (2006). Directed Synthesis of Biologically Interesting Heterocycles with Squaric Acid (3, 4-Dihydroxy-3-cyclobutene-1, 2-dione) Based Technology. In *Bioactive Heterocycles I* (pp. 1-37). Springer Berlin Heidelberg.
- [24] **Moore, H. W., ve Decker, O. H.** (1986). Conjugated ketenes: new aspects of their synthesis and selected utility for the synthesis of phenols, hydroquinones, and quinones. *Chemical Reviews*, 86(5), 821-830.
- [25] **Pedersen, C. J.** (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 89(26), 7017-7036.
- [26] **Leevy, W. M., Weber, M. E., ve Gokel, G. W.** (2004). Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chemical reviews*, 104(5), 2723-2750.
- [27] **Zhu, C. Y., Bradshaw, J. S., Oscarson, J. L., ve Izatt, R. M.** (1992). Evaluation of a Direct ^1H NMR Method for Determining $\log K$ and ΔH Values for Crown Ether—Alkylammonium Cation Complexation, 275-289. Springer Netherlands.
- [28] **Kamali, M., Shockravi, A., Mohtasham, R., ve Moghanlo, S. P.** (2014). Synthesis of new aza-and thia-crown ethers and their metal ion templates synthesis as model case study. *Arkivoc*, 4, 242-251.

- [29] **Knipe, A. C.** (1976). Crown ethers. A new aid to synthesis and to elucidation of reaction mechanisms. *Journal of Chemical Education*, 53(10), 618-622.
- [30] **Christy, F. A., ve Shrivastav, P. S.** (2011). Conductometric studies on cation-crown ether complexes: a review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41(3), 236-269.
- [31] **Gokel, G. W., ve Koga, K. (Eds.).** (2012). *United States-Japan Seminar on Host-Guest Chemistry: Proceedings of the US-Japan Seminar on Host-Guest Chemistry, Miami, Florida, USA, 2–6 November 1987* (Vol. 6). Springer Science & Business Media.
- [32] **Xiao, L.** (2006). Molecular characterization of drug/drug carrier interaction through investigation on a crown ether/cation system, (Yüksek Lisans tezi), University of Wisconsin-Madison.
- [33] **Fabbrizzi, L., ve Poggi, A. (Eds.).** (2013). *Transition metals in supramolecular chemistry* (Vol. 448). Springer Science & Business Media.
- [34] **Kakhki, R. M.** (2013). Application of crown ethers as stationary phase in the chromatographic methods. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 75(1-2), 11-22.
- [35] **Kimura, K., Oishi, H., Miura, T., ve Shono, T.** (1987). Lithium ion selective electrodes based on crown ethers for serum lithium assay. *Analytical chemistry*, 59(19), 2331-2334.
- [36] **Cragg, P. J.** (2010). *Supramolecular chemistry: from biological inspiration to biomedical applications*. Springer Science & Business Media.
- [37] **Steed, J. W., ve Atwood, J. L.** (2013). *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons.
- [38] **Pedersen, C. J.** (1988). The discovery of crown ethers (Noble Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(8), 1021-1027.
- [39] **Lehn, J. M.** (1988). Supramolecular chemistry—scope and perspectives: molecules, supermolecules, and molecular devices. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(1), 89-112.
- [40] **Cram, D. J.** (1988). The design of molecular hosts, guests, and their complexes (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(8), 1009-1020.
- [41] **Scott, C. L.** (2005). Synthetic methods in organic and supramolecular chemistry, (Doktora tezi), University of Pittsburgh.
- [42] **Inoue, Y., ve Gokel, G. W.** (1990). *Cation binding by macrocycles*. M. Dekker.
- [43] **National Research Council** (2008). *Managing Health Effects of Beryllium Exposure*. Washington, DC: The National Academies Press
- [44] **Wood, J. H.** (1955). A new organic reagent for the determination of microgram quantities of beryllium by a spectrophotometric method. *Microchimica Acta*, 43(1), 11-24.

- [45] **Gupta, V. K., Singh, A. K., ve Mergu, N.** (2012). A new beryllium ion-selective membrane electrode based on dibenzo (perhydrotriazino) aza-14-crown-4 ether. *Analytica chimica acta*, 749, 44-50.
- [46] **Peng, R. P., Chen, B., Ji, H. F., Wu, L. Z., ve Tung, C. H.** (2012). Highly sensitive and selective detection of beryllium ions using a microcantilever modified with benzo-9-crown-3 doped hydrogel. *Analyst*, 137(5), 1220-1224.
- [47] **Saari, L. A., ve Seitz, W. R.** (1984). Optical sensor for beryllium based on immobilised morin fluorescence. *Analyst*, 109(5), 655-657.
- [48] **Ji, X., Shi, W., Zhang, S., Wei, M., Evans, D. G., ve Duan, X.** (2012). A ratiometric fluorescence sensor for Be^{2+} based on Beryllon II/layered double hydroxide ultrathin films. *Analytica chimica acta*, 728, 77-85.
- [49] **Meek, H. V., ve Banks, C. V.** (1950). Spectrophotometric Determination of Beryllium in Aluminum with Sulfosalicylic Acid. *Analytical Chemistry*, 22(12), 1512-1516.
- [50] **White, J. C., Meyer Jr, A. S., ve Manning, D. L.** (1956). Differential Spectrophotometric Determination of Beryllium. *Analytical Chemistry*, 28(6), 956-959.
- [51] **Majumdar, A. K., ve Savariar, C. P.** (1960). Spectrophotometric determination of beryllium and zirconium using chromotrope-2C. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 176(3), 170-174.
- [52] **Athavale, V. T., Iyer, C. P., Tillu, M. M., ve Vaidya, G. M.** (1961). Spectrophotometric study of the beryllium-thorin complex and its application to the determination of beryllium in alloys. *Analytica Chimica Acta*, 24, 263-269.
- [53] **Majumdar, A. K., ve Chatterjee, A. B.** (1964). Spectrophotometric determination of beryllium with chromotropic acid azo dyes of the pyridine series. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 202(5), 323-331.
- [54] **Ganjali, M. R., Moghimi, A., ve Shamsipur, M.** (1998). Beryllium-selective membrane electrode based on benzo-9-crown-3. *Analytical Chemistry*, 70(24), 5259-5263.
- [55] **Shamsipur, M., Ganjali, M. R., Rouhollahi, A., ve Moghimi, A.** (2001). Beryllium-selective membrane sensor based on 3, 4-di [2-(2-tetrahydro-2H-pyranoxo)] ethoxy styrene-styrene copolymer. *Analytica chimica acta*, 434(1), 23-27.
- [56] **Ganjali, M. R., Daftari, A., Faal-Rastegar, M., ve Moghimi, A.** (2003). Novel potentiometric sensor for monitoring beryllium based on naphto-9-crown-3. *Analytical sciences*, 19(3), 353-356.
- [57] **Ganjali, M. R., Ghorbani, M., Norouzi, P., Daftari, A., Faal-Rastegar, M., ve Moghimi, A.** (2004). Nano levels detection of beryllium by a novel beryllium PVC-based membrane sensor based on 2, 3, 5, 6, 8, 9-hexahydro-1, 4, 7, 10-benzotetra oxacyclododecine-12-carbaldehyde-12-(2, 4-dinitrophenyl) hy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100(3), 315-319.

- [58] **Ganjali, M. R., Rahimi-Nasrabadi, M., Maddah, B., Moghimi, A., Faal-Rastegar, M., Borhany, S., ve Namazian, M.** (2004). Sub-micro level monitoring of beryllium ions with a novel beryllium sensor based on 2, 6-diphenyl-4-benzo-9-crown-3-pyridine. *Talanta*, 63(4), 899-906.
- [59] **Ganjali, M. R., Norouzi, P., Dinarvand, R., Faribod, F., ve Moghimi, A.** (2008). Subnanomolar determination of a beryllium ion by a novel Be (II) microsensor based on 4-nitrobenzo-9-crown-3-ether. *Journal of Analytical Chemistry*, 63(7), 684-689.
- [60] **Shamsipur, M., Soleymanpour, A., Akhond, M., ve Sharghi, H.** (2004). New Macrocyclic Diamides as Neutral Ionophores for Highly Selective and Sensitive PVC-Membrane Electrodes for Be^{2+} Ion. *Electroanalysis*, 16(4), 282-288.
- [61] **Buchanan, G. W., Driega, A. B., Moghimi, A., Bensimon, C., ve Bourque, K.** (1993). cis-Cyclohexano-9-crown-3 ether. Solid state and low-temperature solution stereochemistry as determined by X-ray crystallography and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Canadian journal of chemistry*, 71(7), 951-959.
- [62] **Ungaro, R., El Haj, B., ve Smid, J.** (1976). Substituent effects on the stability of cation complexes of 4'-substituted monobenzo crown ethers. *Journal of the American Chemical Society*, 98(17), 5198-5202.
- [63] **Zora, M., Yucel, B., ve Acikalin, S.** (2003). Synthesis of ferrocenyl quinones. *Tetrahedron letters*, 44(10), 2237-2241.
- [64] **Bourson, J., Pouget, J., ve Valeur, B.** (1993). Ion-responsive fluorescent compounds. 4. Effect of cation binding on the photophysical properties of a coumarin linked to monoaza-and diaza-crown ethers. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(17), 4552-4557.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Yusuf ALÇAY
Doğum Tarihi ve Yeri : 6 Mart 1988 ŞİŞLİ
E-posta : alcay@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2013-2015 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Metal-Organik Malzemeler ve Spektro-Elektrokimya Araştırma Grubu bünyesinde çalıştı.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Alçay, Y., Kırlangıç S., Dağdevren M., Yücel B., Yılmaz İ., 2014. Çok-fonksiyonlu ferrosenil naftakinon bileşiklerinin sentezi. 2. *Ulusal Organik Kimya Kongresi*, 24-26 Eylül, 2014 Ankara, Türkiye.
- Alçay Y., Yavuz Ö., Kırlangıç S., Dağdevren M., Yücel B., Yılmaz İ., 2015, Be⁺² iyonuna seçici ferrosenil naftakinon tabanlı kimyasal sensör. V. *Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, 22-25 Mart 2015 Mersin, Türkiye

