

Taç Eter İhtiva Eden Makrosiklik Ligandların Sentezi ve Ekstraksiyon Çalışmaları

Ahmet KOÇAK*, Mehmet SEZGİN, Şeref ERTUL, A. Dinçer BEDÜK, Sait MALKONDU

Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 42031 Kampüs/Konya

Özet: Bu çalışmada oksijen ihtiva eden makrosiklik ligandlar 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]12C3 (L₁), 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]15C4 (L₂), 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]-8,12 diketo 12C3 (L₃), 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]-8,18 diketo 18C5 (L₄) sentezleri gerçekleştirilmiş ve oluşan ligandların alkali ve geçiş metallere olan metal-pikrat ekstraksiyon çalışmaları denenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, IR, Elemental analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: makrosiklik ligand, lakton, metal-pikrat ekstraksiyonu, taç eter

The Synthesis of Macrocyclic Ligands Containing Crown Ether and Extraction Studies

Abstract: In this work, macrocyclic ligands containing oxygen, 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butyl benzo-5 phenyl benzo]12C3 (L₁), 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butyl benzo-5 phenyl benzo]15C4 (L₂), 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butyl benzo-5 phenyl benzo]-8,12 diketo 12C3 (L₃), 2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3,5'-di-tert-butyl benzo-5 phenyl benzo]-8,18 diketo 18C5 (L₄), were synthesized and investigated their complexation abilities with alkaline and transition metals. The structure of ligands were clarified by using ¹H-NMR, IR, Elemental analyses methods.

Keywords: macrocyclic ligand, lactone, metal-picrate, extraction

Giriş

İlk olarak 1967 de Pedersen [1-3] tarafından keşfedilen, ard arda sıralanmış eter bağları ihtiva eden makrosiklik polietilerler kimyanın birçok alanında kullanımı hızla artan ve geçerliliğini koruyan bir çalışma konusu olmuştur. Makrosiklik polietilerler dörtten yirmiye kadar polietilen köprüleri ile hetero atomların birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Hetero atom oksijen, azot, kükürt ve fosfor olabilir. Halka bunlardan birini veya bir kaçını ihtiva edebilir. Uygun makrosiklik ligandların organik çözücülerde alkali metallere ve onların iyonik tuzları ile kompleksler vererek çözmesi ve çözünen tuzların çözünürlüğünü artırması ve anyonların aktive etmesi dolayısıyla organik sentezlerde kullanımı gittikçe artmaktadır [4]. Literatürde yer alan birçok çalışmada makrosiklik polietilerler, politiyoeterler [2-4] v.b birçok ligand sentezlenmiş ve bu ligandların alkali

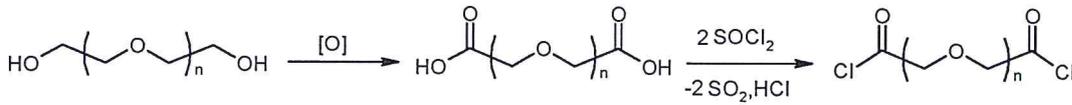
* E-mail: akocak@selcuk.edu.tr

ve geçiş metalleri ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Makrosiklik polieterler, IA ve IIA grubu kationları ile kompleks verdiği gibi Ag^+ , Au^+ , Zn^+ , Cd^{+2} , Hg^+ , Ce^{+3} , Pb^{+2} kationları ile de kompleks verebilmektedirler. Ancak makrosiklik polieterlerin boşluk büyüklüğü ile kation çapı uygun olduğu zaman en kararlı 1:1 tipi kompleksler oluşabilmektedir [4-6]. Metal-siklik polieter kompleksleri birçok çözücünde önemli derecede çözündüğünden, makrosiklik polieter ligandlarının varlığında birçok tuzun sulu fazdan organik faza ekstrakte işlemi gerçekleştirilmiş ve bundan dolayı da organik sentezlerde kullanımı gittikçe artmıştır [7,8]. Bu yüzden makrosiklik ligandlar faz-transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır, reaksiyon hız ve verimini artırır [9-12]. Bu çalışmada iki yeni tip taç eter ve iki yeni tip laktonun sentezi gerçekleştirilmiş ve bu ligandların metal-pikrat ekstraksiyonu çalışmaları yapılmıştır.

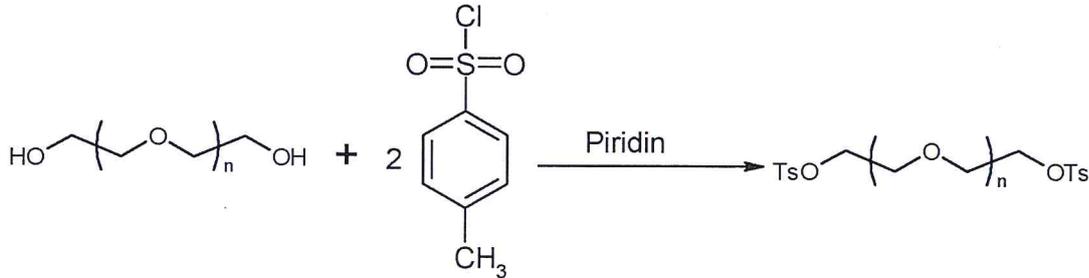
Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan tüm reaktifler sigma, merck ve fluka firmalarından temin edilmiştir. Elde edilen ligandların ve komplekslerin 1H -NMR ve elemental analizleri Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) da yaptırıldı. IR, UV ve diğer fiziksel tayinler Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Ditosilatların ve Dikarboksilli Asit Diklorürlerin Sentezi



Şekil I Dikarboksilli Asit Diklorürlerin Sentezi n: 1, 3



Şekil II Ditosilatların Sentezi n: 1, 2

Diasit diklorürleri polietilen glikollerini HNO_3 ile $60\text{ }^\circ C$ de oksitlenmesi ile dikarboksilli asitlere yükseltgenmesi ve bunlarında tiyonil klorürle piridinli ortamda etkileştirilmesi ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda amonyum vanadat kullanılarak oksidasyon kontrol altına alınmaya çalışılmıştır [4,15,16].

Ditosilatlar'da polietilen glikollerin piridinli ortamda tosil klorürlerle etkileştirilmesi ile sentezlenmiş ve genel saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmışlardır.

Dietilenglikol ditosilat sentezi; e.n. $97-98\text{ }^\circ C$. Verim 26,10g (%63). IR (KBr) cm^{-1} : 2980-2930($-CH_2-CH_2-$), 3040 (C-H aril), 1550(C=C), 1150 (C-O, alkil).

1H -NMR δ (ppm) : 4,45 (s, 6H, $-CH_3$), 3,65 (t, 4H, $-CH_2OCH_2-$), 4,20 (t, 4H, CH_2-OTs); elemental analiz hesaplanan C; 52,11, H; 5,30, bulunan C; 51,88 H; 5,53.

Trietilenglikol ditosilat sentezi; e.n. $77-78\text{ }^\circ C$. Verim 34,5g (%76). IR (KBr) cm^{-1} : 2970-2930 ($-CH_2-CH_2-$), 3040 (C-H aril), 1550 (C=C), 1110 (C-O, alkil).

1H -NMR δ (ppm) : 2,40 (s, 6H, $-CH_3$), 3,40 (s, 4H, $-O-CH_2-O$); 3,60 (t, 4H, $-OCH_2-$), 4,15 (t, 4H, CH_2-OTs); 7,30-7,80 (8H, arom.proton) elemental analiz hesaplanan C; 52,34, H; 5,67, bulunan C; 52,11 H; 5,47.

Dietilenglikol dikarboksilli asit diklorür; k.n. $120-123\text{ }^\circ C$. Verim 7g (%41). IR (KBr) cm^{-1} : 2910 ($-CH_2-$), 1760 (C=O asit klorürü), 1160 (C-O eter), 760 (C-Cl).

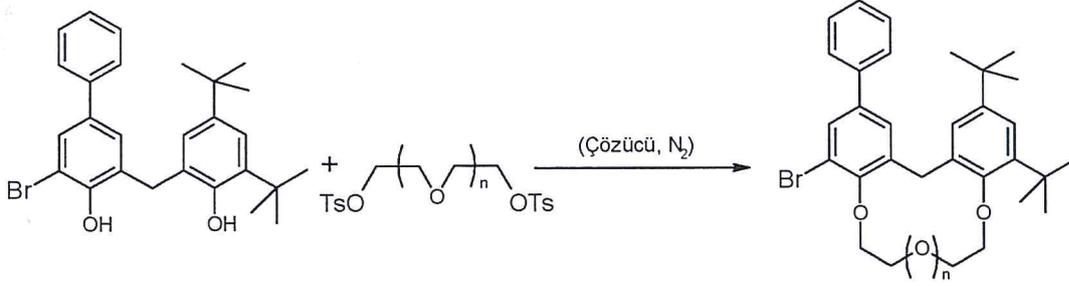
1H -NMR δ (ppm) : 3,80 (s,8H, $OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$), 4,65 (s,4H, $O=C-CH_2$); elemental analiz hesaplanan C; 28,07 H; 2,33 bulunan C; 27,93 H; 2,24

Tetra etilenglikol dikarboksilli asit diklorür; k.n. 128-130 °C. Verim 32,68g (%63). IR (KBr) cm^{-1} : 2925 (-CH₂-), 1770 (C=O asit klorürü), 1155 (C-O eter), 770 (C-Cl).

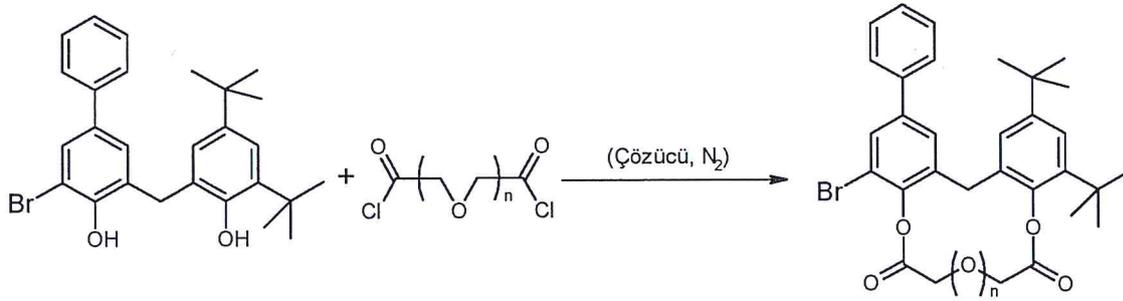
¹H-NMR δ (ppm) : 3,80 (s, 8H, OCH₂CH₂OCH₂CH₂O), 4,60 (s, 4H, O=C-CH₂); elemental analiz hesaplanan C; 32,06, H; 4,63, bulunan C; 32,61 H; 4,41.

Ligandların Sentezi

Ligandların sentezi yine literatüre göre yapılmış olup reaksiyonlar şekil III ve IV de gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir [4,13,14].



Şekil III Makrosiklik Polieterlerin Sentezi n: 1, 2



Şekil IV Makrosiklik Laktonların Sentezi n: 1, 3

2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3',5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]12C3 (L₁):

2 L' lik yuvarlak dipli dört boyunlu bir balona termometre, 100 mL' lik damlatma hunisi, azot geçirme borusu ve geri soğutucu takıldı. Balon boş iken bir müddet azot gazı geçirildi. Daha sonra balona 400 mL susuz THF ve 4,67 g (0,01 mol) 2,2-dihidroksi-3-bromo-5-fenil-3,5-ditert-butil-difenil metan ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılan karışımdan azot gazı geçirildi. Isıtılan balonda sıcaklık 50 °C ye ulaştığında 1,12 g (0,01 mol) potasyum tersiyer butoksit ilave edildi. Daha sonra kaynayan çözeltiye, 75 mL susuz THF de çözünmüş 2,07 g (0.005 mol) dietilen glikol ditosilat 2 saatte damlatıldı. Bundan sonra tekrar 1,12 g potasyum tersiyer butoksit ilave edildi. 30 dk sonra yeniden tosilat türevinden 2.07 g ilave edildi. Karışım 26-28 saat süreyle geri soğutucuda kaynatıldı, daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Süzüntü evaporatörde buharlaştırıldı ve oluşan kahve renkli, yapışkan halde elde edilen ham ürün %40 (V/V) metanol-su karışımı ve %4 lük NaOH-metanol (1:1) karışım ile yıkanarak fenollerden temizlendi ve çöken katı madde süzüldü ve kurutuldu. Asidik alümina üzerinden CHCl₃ ile elue edildi. Burada elde edilen bileşiğin kloroformu uzaklaştırdı ve elde edilen kahve renkli katı bileşik n-hekzan, n-propanol, dietileter (V/V) 1:1:1 karışımı ile silika jel üzerinden elue edildi. Ürün buzlu asetik asit-su dan kristallendirildi, verim 1,10 g (%20), e.n. 221 °C. UV (CHCl₃) λ_{max} : 304nm; IR (KBr) cm^{-1} : 3010 (CH, aril), 2980 (CH₂), 1610 (C=C, arom.), 1280 (CO, aril eter), 1120-1130 (CO, alkil eter), 800 (Br, halojen). ¹H-NMR(DMSO), δ (ppm): 1,32 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1,42 (s, 9H, Ph-C(CH₃)₃); 3,80 (s, 2H, -PhCH₂Ph-);

3,95 (t, 4H, Ph-O-CH₂-); 4,20 (t, 4H, -CH₂-O-CH₂); 6,85 (d, 2H, Ar-H); 7,18-7,20 (dd, 4H, Ar-H), elemental analiz hesaplanan C; 69,27 H; 6,89 bulunan C; 68,96 H; 6,27.

2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3',5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]15C4 (L₂) :

Sentez bir önceki bileşiğin elde edilmesinde kullanılan reaksiyon koşullarına göre gerçekleştirildi. Kullanılan çözücü ve maddelerin miktarları aşağıda verilmiştir. 4,67 g (0.01 mol) 2,2-dihidroksi-3-bromo-5-fenil-3,5-ditert-butil-difenil metan 350 mL THF içinde çözüldü. 2,24 g (0.02 mol) potasyum tersiyer butoksit, 1,12 g lık iki kısım halinde ve L₁ bileşiğinde belirtilen sürelerde ilave edildi. 4,58 g (0.01 mol) trietilen glikol ditosilat 2,29 g lık iki kısım halinde ve 75 mL kuru THF içinde çözülerek ilave edildi. Reaksiyon süresi 48 saat olarak belirlendi. Açık kahve renkli yapışkan bir madde şeklinde elde edildi. Ham ürün n-hekzan, n-propanol, dietileter (V/V) 1:1:1 karışımı ile silika jel üzerinden elue edildi. Buzlu asetik asit su ile kristallendirildiğinde yaprak şeklinde kristaller elde edildi verim 1,63 g (%28) e.n. 209 °C. UV (CHCl₃) λ_{max} :304nm; IR (KBr) cm⁻¹ : 3020 (CH,aril), 2970 (CH₂), 1600 (C=C,arom.), 1260 (CO,aril eter), 1130-1150 (CO,alkil eter), 810 (Br, halojen). ¹H-NMR(DMSO),δ(ppm): 1,32 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1,42(s, 9H, Ph-C(CH₃)₃); 3,75 (s,2H,-PhCH₂Ph-); 3,95 (t, 4H, Ph-O-CH₂-); 4,18 (t, 4H, -CH₂-O-CH₂); 6,85 (d, 2H, Ar-H); 7,18-7,20 (dd, 4H, Ar-H), elemental analiz hesaplanan C; 68,15 H; 7,05 bulunan C; 67,92 H; 6,89.

2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3',5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]-8,12 diketo 12C3 (L₃) :

1 L kuru benzen ve 1,126 mL (1.106 g, 0.014 mol) kuru piridin reaksiyon balonuna beraberce kondu. Damlatma hunilerinden birine 250 mL yeni destile edilmiş benzende çözülmüş 3,185 g (0,007 mol) 2,2-dihidroksi-3-bromo-5-fenil-3,5-ditert-butil-difenil metan, diğer damlatma hunisine de 250 mL benzende çözülmüş 1,197 g (0.007 mol) dietilen glikol dikarboksilli asit diklorürü alındı. İçerisinden azot gazı geçirilen balon mekanik karıştırıcı ile kuvvetle karıştırılarak mantolu ısıtıcı yardımıyla ısıtılmaya başlandı. Benzen kaynamaya başlayınca reaksiyon ortamına damlatma hunilerinden aynı anda damlatma işlemi başlatıldı ve 8 saatte bu işlem tamamlanmış olup reaksiyon toplam süresi 16 saattir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken piridinhidroklorür süzülerek ortamdan ayrıldı. Benzenin tamamı uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen viskoz ürün %2' lik NaOH ve su:metanol(1:1) karışımı ile yıkandı. Tekrar su ile yıkanan ürün CHCl₃ ile ekstrakte edildi ve susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. 20-30 mL kalıncaya kadar kloroform uzaklaştırıldı ve 10 mL kadar petrol eteri ilave edildi. Karışım su banyosunda ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı, bir gün sonra oluşan açık kahve renkli yaprak şeklinde kristallerin oluştuğu görüldü verim 1,48 g (%37) e.n. 211-213 °C. IR (KBr) cm⁻¹ : 3000 (CH,aril), 2985 (CH₂), 1710 (C=O), 1580 (C=C,arom.), 1270 (CO,aril eter), 1140-1150 (CO,alkil eter), 820 (Br, halojen). ¹H-NMR(DMSO),δ(ppm): 1,28 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1,40 (s, 9H, Ph-C(CH₃)₃); 2,30 (s,2H,-PhCH₂Ph-); 4,25 (s, 4H, CO-CH₂-O-CH₂-CO); 6,65 (d, 2H, Ar-H); 7,15 (dd, 4H, Ar-H); 7,40 (t, 3H, Ar-H), elemental analiz hesaplanan C; 66,31 H; 5,84 bulunan C; 66,20 H; 5,93.

2,3,5,6-Bis[3'-bromo-3',5'-di-tert-butil benzo-5 fenil benzo]-8,18 diketo 18C5 (L₄) :

Reaksiyon yukarıda L₃ için verilen yöntemde kullanılan benzer reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler ve miktarları şöyledir. Reaksiyon kabına 1,5 L kuru benzen, 2,2-dihidroksi-3-bromo-5-fenil-3,5-ditert-butil-difenil metan 2.275 g (0,005 mol) trietilen glikol dikarboksilli asit diklorürü 1,075 g (0,005 mol), katalitik olarak susuz piridin 0,8 mL (0.01 mol) kullanılmıştır. Damlatma işlemi 12 saatte tamamlanmış olup toplam reaksiyon süresi 36 saat olarak belirlenmiştir, verim 1,56 g (%48) e.n. 198 °C. UV (CHCl₃) λ_{max}:304nm; IR (KBr) cm⁻¹ : 3010 (CH,aril), 2990 (CH₂), 1720 (C=O), 1590 (C=C,arom.), 1270 (CO,aril eter), 1110-1150 (CO,alkil eter), 820 (Br, halojen). ¹H-NMR (DMSO),δ(ppm): 1,30 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1,45(s, 9H, Ph-C(CH₃)₃); 2,32 (s,2H,-PhCH₂Ph-); 4,10 (s, 4H, CO-CH₂-O-CH₂-CO); 6,70 (d, 2H, Ar-H); 7,10-7,20 (dd, 4H, Ar-H); 7,45 (t, 3H, Ar-H), elemental analiz hesaplanan C; 64,32 H; 6,27 bulunan C; 64,87 H; 5,93.

Metal Pikrat Ekstraksiyonu

Metal Pikrat Ekstraksiyonu çalışmaları literatüre [14] uygun olarak hazırlanmış ve elde edilen sonuçlar grafik I, II ve III de sunulmuştur. 1.10⁻³ M ligand'ın kloroformdaki çözeltisi hazırlandı. 2.10⁻⁵ M pikrik asit ile 1.10⁻² M metal nitratın (IA grubu kanyonları için metal hidroksit) sulu çözeltileri hazırlandı. Her iki çözeltiden 10 ar mL 50 mL 'lik ağzı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 3 saat süreyle çalkalandı. Bu süre sonunda fazların ayrılması için beklendi. Sulu

faz alınıp azalan metal pikrat konsantrasyonu spektrofotometrik olarak ölçüldü. Metalin ekstraksiyon oranı aşağıda verilen denklem ile hesaplandı.

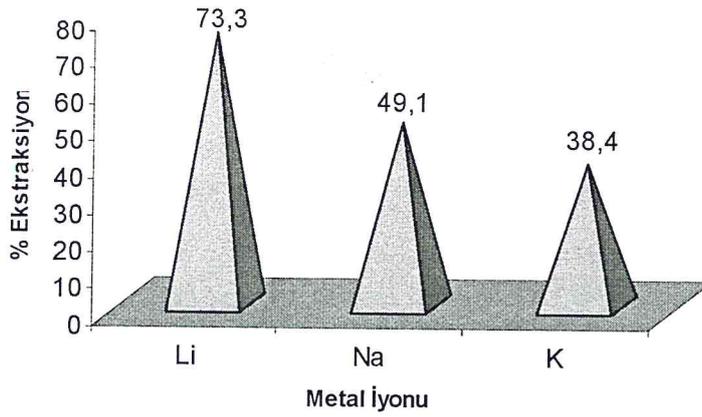
$$\%Ekstraksiyon = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

A_0 : Ekstraksiyon öncesi metal pikrat absorbansı

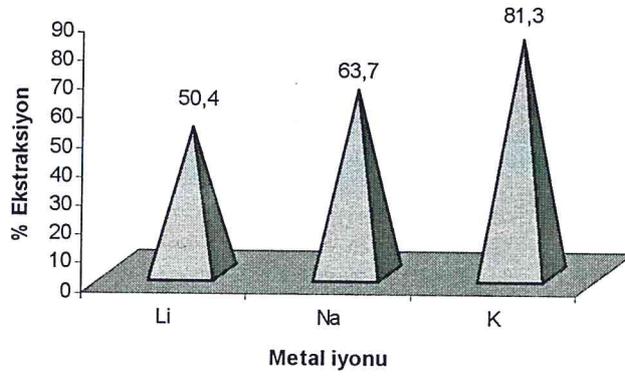
A : Ekstraksiyon sonrası metal pikrat absorbansı

Sonuçlar ve Tartışma

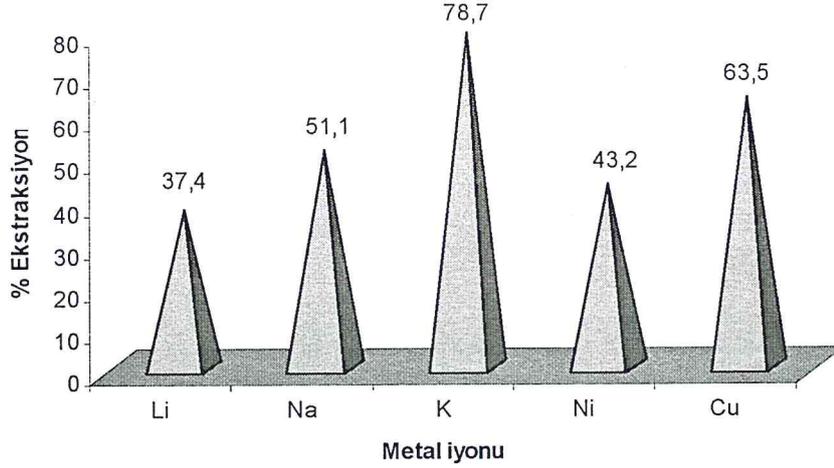
Bu çalışmada hetero atom olarak sadece oksijen ihtiva eden yeni tipte makrosiklik polietilerler ve laktonların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlerde kullanılan çıkış maddelerinden bazıları hazır olarak alınmış, bazılarıda sentezlenmiş ve saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Makrosiklik polietierlerin sentezi için kullanılan tosilat türevleri hazır olarak bulunmadığı için sentezlenmiş ve saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Makrosiklik laktonların sentezi için gerekli olan diasit klorürleri uygun polietilen glikoller kullanılarak sentezlenmiştir. Çıkış maddesi olarak kullanılan 2,2-dihidroksi-3-bromo-5-fenil-3,5-ditert-butil-difenil metan literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [15]. Makrosiklik polietierlerin sentezinde Williamson tipi eter sentezi kullanılmıştır. Makrosiklik laktonların sentezinde ise Schotten-Baumann tipi sentez yöntemi kullanılmıştır. Makrosiklik ligandların hazırlanmasında literatüre uygun olarak polimerleşmeyi önlemek için çok seyreltik ortamlar kullanılmış ayrıca reaksiyon süreleri literatürde verilen sürelerle nazaran çok daha uzun tutulmuştur. Makrosiklik polietier ve laktonlarda molekül büyüklüğü ve üye sayısı arttıkça verimin arttığı gözlemlenmiş buradan da büyük halkalı ligandların daha kolay sentezlenebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca büyük ligandların sahip olduğu üye sayısının çokluğundan ve içerdiği hetero atomlardan dolayı sahip olduğu esneklikte sentezleri daha da kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Halka büyüdükçe erime noktalarındaki düşüş de bu düşüncüyü kuvvetlendirmekte olup elde edilen bu sonuçlar literatür ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Sentezlenmiş olan ligandların yapıları ¹H-NMR, IR, ve elemental analiz gibi yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenmiş ligandların IR spektrumları incelendiğinde yaklaşık olarak 1100-1300 cm⁻¹ de görülen alifatik eter pikleri ve 1700-1800 cm⁻¹ de görülen pikler karakteristik karbonil pikleri olması dolayısıyla sentezlerin gerçekleştiği konusunda bize büyük yarar sağlamıştır. Ayrıca çıkış maddesi olarak kullanılan 2,2-dihidroksi-3-bromo-5-fenil-3,5-ditert-butil-difenil metan bileşiğinin IR spektrumundan 3300-3500 cm⁻¹ de gözlenen -OH pikleri bu reaksiyonun gerçekleştiği konusunda yine bu çıkış maddesini kullanarak yapılan sentezlerde oluşan ürünlerin IR spektrumlarından bu piklerinin görülmemesi de sentezlerin ne ölçüde gerçekleştiği konusunda bize yardımcı olmuştur. 1100-1300 cm⁻¹ de görülen eter pikleri ve 1700-1800 cm⁻¹ de görülen karbonil pikleri önemli karakteristik IR pikleridir. Elemental analiz sonuçlarından elde edilen verilerde sentezlerin gerçekleştiği konusunda bize yardımcı olmuştur. Ligandların yapılarının aydınlatılmasında en çok ¹H-NMR verilerinden yararlanılmıştır. Fenoller -OH soğurmasını δ(4-7,5) da keskin bir pik şeklinde verir [16]. Bu pikin analizlerde görülmemesi reaksiyonun tamamlandığının bir göstergesidir. Makrosiklik laktonlardaki karbonil pikinin bulunması önemlidir, çünkü eğer reaksiyon gerçekleşmemiş olsaydı, fenolün hidroksilindeki hidrojen ile diasit diklorüründeki karbonil, hidrojen bağı yapardı ve fenol OH soğurmasını δ 12,0 ppm de verirdi. Yine bu pikinde yapılan analizlerde görülmemesi de reaksiyonun gerçekleştiği konusunda bize önemli bir destek vermektedir. ¹H-NMR değerleri incelendiğinde spektrumlardaki hidrojen oranları, kimyasal kayma değerleri ve piklerin yarılmaları teorik değerlerle uyum içindedir. Birçok fenol grupları FeCl₃ ile mavi, kırmızı, erguvani bir renk vererek kompleks ürünü oluşturur [17]. Bu test elde edilen ligandlara uygulandığında fenol grubu için negatif sonuç vermiş ve renk değişimi gözlenmemiştir. Elde edilen makrosiklik lidantlar incelediğinde fenil grupları arasında yer alan -CH₂- hidrojenleri, hem bağlı bulunduğu grup hem de halka etkisi ile daha fazla asidik karakter kazanmaktadır. Bu durum bahsedilen ligandların bahsedilen bu -CH₂- grup üzerinden başka tipte reaksiyonlara yatkınlığı göz önünde bulundurulacak daha büyük moleküller elde etmek için çıkış maddesi olarak kullanılabileceği şeklinde değerlendirilebilir. Elde edilen ligandların metal pikrat ekstraksiyon çalışmaları yapılmış [13] ve liganların yapısına göre değişik sonuçlar elde edilmiş ve değerler grafik I ve II de sunulmuştur.



Grafik I. L₁ ile metal pikratlarının ekstraksiyon verimleri
(pikrik asit: $2 \cdot 10^{-5}$ M; Makrosiklik ligand: $1 \cdot 10^{-3}$ M; Metal nitrat: $1 \cdot 10^{-2}$ M, 3 saat 25 °C)



Grafik II. L₂ ile metal pikratlarının ekstraksiyon verimleri
(pikrik asit: $2 \cdot 10^{-5}$ M; Makrosiklik ligand: $1 \cdot 10^{-3}$ M; Metal nitrat: $1 \cdot 10^{-2}$ M, 3 saat 25 °C)

Grafik III. L₄ ile metal pikratlarının ekstraksiyon verimleri

(pikrik asit: $2 \cdot 10^{-5}$ M; Makrosiklik ligand: $1 \cdot 10^{-3}$ M; Metal nitrat: $1 \cdot 10^{-2}$ M, 3 saat 25 °C)

Metal-Pikrat Ekstraksiyon çalışmaları L₁, L₂ ve L₄ ligandları ile denendi. Değerlere bakıldığında IA grubu metallerini belli bir oranda taşıdıkları görülmektedir. Bu durum ligandın boşluk büyüklüğü ile katyonun yarıçapı arasındaki orana bağlı olarak değişiklik göstermesi olarak yorumlanmıştır. Seçilen makrosiklik polietilerler geçiş metal kompleksleri ile etkileşim göstermediklerini bu durumun yine halkanın çapı ile metal iyonunun çapından kaynaklandığı düşünülmektedir. Makrosiklik lakton ile yapılan çalışmada ise yine IA grubu yanı sıra geçiş metaller ile de çalışılmıştır. Geçiş metallerinin taşıma değerleri IA grubu metallerinin değerleri ile artan bir paralellik göstermektedir. Bu durum makrosiklik laktonun sahip olduğu karbonil grubundan dolayısıyla π -elektronları ile olan etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Makrosiklik laktonların C=O grubunun π -elektronları sayesinde geçiş metallerini daha fazla taşımıştır, elde edilen bu durum literatür ile uyum içinde olmuştur [13,18].

Kaynaklar

1. Pedersen, C.J. *Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts*, J. Am. Chem. Soc. 89:2495 (1967).
2. Pedersen, C.J. *New Macrocyclic Polyethers*, J. Am. Chem. Soc. 92:391 (1970).
3. Pedersen, C.J. *Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers*, J. Am. Chem. Soc. 92:386 (1970).
4. Kılıç, Z. *Bazı Yeni Makrosiklik Ligandların Ve Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Ankara (1983).
5. Weber, E., Toner, J.L., Goldberg, I., Vögtle, F., Laidler, D.A., Stoddart, J.F., Bartsch R.A., Liotta, C.L. *Crown Ethers and Analogs*, John Wiley and Sons, Great Britain (1989).
6. Pedersen C.J., Frensdorff, H. K. *Macrocyclic Polyethers And Their Complexes*, Ang. Chem. Int. Ed. Engl. 11: 16-25 (1972).
7. Knipe, A.C. *A New Aid To Synthesis and To Elucidation of Reaction Mechanisms*, J. Chem. Edu. 53:618-623 (1976).
8. Bradshaw, J.S., Baxter, S.L., Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen, J.J. *Cation-Complexing Properties of Synthetic Macrocyclic Polyethers-Diester Ligands Containing The Furan, Benzen, Tetrahydrofuran and Thiophene Sub-Cyclic Units*, J. Chem. Therm. 13(5):441-446 (1981).
9. Landini, D.B. and Montanari, F. *Crown Ethers as Phase transfer Catalysts in Two-Phase Reaction*, JCS Chem. Comm. 18:879-891 (1974).

10. Wong, Kam-Han. **Kinetics of The Esterification Of Potasium p-NitroBenzoate by Benzyl Bromide Using Dicyclohexyl-18-Crown-6 as Phase-Transfer Agent**, JCS Chem. Comm. 23:282-293 (1978).
11. Anchisi, C. Et.All. **Macrocyclic Polyether-Diester Compounds as Phase-Transfer Catalysts**, J. Het. Chem. 25:735-737 (1988).
12. Podda, G., Maccioni, A. And Corda, L. **The Behaviour of Stereoisomeric Ions in the Gas-Phase. The Case of some New Macrocyclic Ether-Tetraesters**, J. Het. Chem 22:17-20 (1985).
13. Sezgin, M., Bedük, A. D., Ertul, Ş., Koçak, A. **The Synthesis of Three New Macrocyclic Ligands and Preparation of Some of Their Cationic Complexes**, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.,23(2) 269-284 (1993).
14. Ertul, Ş. **Bazı Makrosiklik polieter ve Laktonların Sentezi ve Katyonik Komplekslerinin İncelenmesi**, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya (1997).
15. Gutsche, C.D. and Hyun, No Kwong. **Calixarenes. 7. p-Phenylcalix[4]arene**, J. Org. Chem., 47, 2708-2712 (1982).
16. Erdik, E. **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**, Gazi Kitabevi, Ankara (1993).
17. Erdik. E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. **Denel Organik Kimya**, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayın No:145 (1987).
18. Pearson, R. G. **Hard and Soft acids and Bases Principle in Inorganic Chemistry**, Academic Pres. New York (1977).