



Piperazindion Birimi İçeren Yeni Bir Ftalosiyanın Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 21 Mart 2024
Kabul/Accepted: 29.06.2024
Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Synthesis, Characterization and Metal Ion Extraction Study of New Phthalocyanine Derivative Containing Piperazinedion Moiety

Halil Zeki GÖK *

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada, literatürde yer alan ftalonitril 1 bileşiğinden başlanarak piperazinedion birimi içeren yeni bir makrosiklik bileşik 2 ve bu makrosiklik bileşiğin kobalt(II) ftalosiyanın türevi 3 sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşik 2 ve 3'ün karakterizasyonları FT-IR, MS, UV-Vis, ¹H ve ¹³C NMR analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncül ftalonitril bileşiği 1, makrosiklik bileşik 2 ve kobalt(II) ftalosiyanın türevi 3'ün ekstraktant özelliklerini belirlemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için, sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. 1, 2 ve 3 bileşiklerinin, sulu fazdan Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarını organik faza hangi oranda taşıdığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanı sıra, makrosiklik halka büyüklüğü ve makrosiklik halkadaki donör atom sayısının metal-iyon ekstraksiyonu üzerine olan etkisi, daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak verilmiştir. 1, 2 ve 3 bileşiklerinin kullanılması ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları, 3 bileşiğinin Hg²⁺ ve Cu²⁺ katyonlarını sulu fazdan organik faza en yüksek oranda taşıdığını göstermiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın 3 bileşiği ile Hg²⁺ ve Cu²⁺ katyonlarının sulu fazdan kloroform fazına ekstraksiyon yüzdeleri sırasıyla %89,9 ve %83,1 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler Makrosiklik; Ftalosiyanın; Metal ekstraksiyonu; Geçiş metalleri.

Abstract

In this study, starting from the phthalonitrile compound 1 recorded in the literature, a new macrocyclic compound 2 containing a piperazinedione unit and its cobalt(II) phthalocyanine derivative 3 were synthesized. The compounds 2 and 3 was characterized by using the analyses such as FT-IR, ¹H and ¹³C NMR, MS and UV-Vis. Liquid-liquid extraction experiments were performed to understand the extractant properties of the precursor phthalonitrile compound 1, macrocyclic compound 2 and 3. For this, the liquid-liquid extraction method was used. It was attempted to determine at what rate 1, 2 and 3 transport Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Co²⁺ metal ions from the aqueous phase to the organic phase. In addition, the effect of macrocyclic ring size and the number of donor atoms in the macrocyclic ring on metal-ion extraction is given by comparing the results obtained from previous studies. Extraction studies using the compounds 1, 2 and 3 have shown that the compound 3 transports Hg²⁺ ve Cu²⁺ cations at the highest rate. The extraction percentages of Hg²⁺ ve Cu²⁺ cations from the aqueous phase to the chloroform phase in the presence of compound 3 were determined as 89.9% and 83.1%, respectively.

Keywords Macrocycle; Phthalocyanine; Metal extraction, Transition metals.

1. Giriş

Günümüzde, gerçekleştirilen madencilik, pil üretimi, tarımsal ve endüstriyel kimyasal üretimi ve diğer kimyasalların üretimi faaliyetlerinde ortaya çıkan atıklar nedeni ile su kaynakları çeşitli kirleticiler tarafından kirletilmektedir (Malato vd. 2009, Yordanov vd. 1998). Uzun süreli bu faaliyetlerin sonucu olarak, toprak ve sulardaki ağır metal kirliliği son yıllarda dramatik bir şekilde artmakta ve bu sorun kendini birçok alanda farklı şekilde hissettirmektedir (Malato vd. 2009, Yordanov vd. 1998). Ağır metallerin çevrede artan konsantrasyonu,

özellikle insan sağlığı açısından ciddi bir tehlike arz etmektedir.

Bu tür ağır metallerin insanlardaki biyobirikimi öğrenme güçlüğü, davranış değişiklikleri, gelişim bozuklukları ve sinir sisteminde hasar gibi çok ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Rehman vd. 2018). Ağır metaller sınıfında yer alan gümüş ve cıvanın, proteinler ve enzimlerle güçlü bağlar oluşturabilme potansiyeli nedeni ile doku ve böbreklerde kolaylıkla birikebilmesi mümkün olmaktadır. İnsan vücudunda bulunan birçok enzim, yapılarında tiyol veya tiyolat grupları içermesi nedeniyle

gümüş ve civa gibi geçiş metallerine karşı yüksek bağlanma eğilimi göstermektedir (Yordanov vd. 1998). Halk sağlığı ve çevre açısından ağır metallerin su ve topraklardan uzaklaştırılması son derece önemlidir.

Ağır metal katyonlarının atık sahalarından uzaklaştırılması için ağır metallerin ekstraksiyonu, ayrılması ve geri kazanılması ile ilgili konular üzerine çok yoğun şekilde araştırmalar yapılmaktadır (Shuya vd. 2020, Furukawa ve Tokunaga 2004, Rout ve Binnemans 2014, Yıldız 2024, Gök ve Gök 2019, Akkuş ve Öz 2014, Kabay ve Gök 2013). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, ağır metallerin atık sahasından etkili ve seçimli bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için kullanılacak olan kimyasal yapının tasarımının oldukça önemli rol oynadığını göstermiştir. Daha fazla ve etkili metal ekstraksiyonu için, kimyasal yapının tasarımında yumuşak asit-baz kavramı rehber olarak kullanılmalıdır. Yumuşak asit-baz kavramına göre (Hancock ve Martell 1989), gümüş ve civa gibi yumuşak katyonların daha yüksek oranda ve seçimli ekstraksiyonu için, sentezlenecek kimyasal yapıya yumuşak donör atomlarının eklenmesi iyi bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır. Günümüze kadar, kükürt donör atomu içeren çok farklı türde kimyasal yapının sentezleri ve ekstraksiyon çalışmalarındaki etkinlikleri incelenerek literatürde rapor edilmiştir (Gök ve Gök 2019, Gök ve Gök 2017, Das vd. 2020, Yıldız 2024, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015). Ftalosiyanın bileşikleri de bu kimyasal sınıflar içerisinde yer alan ve çok çeşitli metal katyonları ile koordinasyon yapabilme kabiliyetine sahip olan bir bileşik sınıfıdır (Yıldız 2024, Gök ve Gök, 2018, Gök ve Gök 2019, Gök 2015). Ftalosiyanın bileşiklerinin periferik veya periferik olmayan kısımlarına kükürt donör atomu ihtiva eden makrosiklik yapıların eklenmesi durumunda, ağır geçiş elementlerini ekstrakte edebilme kapasiteleri daha da artırılabilir. Bu tür bir kimyasal yapı ile yumuşak gümüş ve civa katyonlarının daha etkili bir şekilde ekstraksiyonu mümkün olabilir. Grubumuz tarafından kükürt atomu ihtiva eden makrosiklik bileşiklerin ve ilgili ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve metal iyon bağlama özellikleri konusunda yapılan çalışmalarda, yumuşak metal katyonlarının bu yapılar ile daha etkili şekilde ekstrakste edilebildiğini göstermiştir (Gök ve Gök, 2019, Gök ve Gök, 2018, Gök ve Gök, 2014). Ancak, kükürt donör atomu ihtiva eden türlerin, özellikle ftalosiyanın bileşiklerinin, sentezine yönelik çalışmalar zaman alıcı sentez süreçleri, saflaştırmadaki güçlükleri ve toksik kimyasalların kullanılması nedeniyle oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, periferik konumlarında dört adet piperazindion birimli N_2S_4 donör atom setine sahip makrosiklik halka ihtiva eden yeni bir kobalt(II)

ftalosiyanın bileşiğinin sentezi, karakterizasyonu ve Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , ve Co^{2+} katyonlarına karşı olan ekstraktant özellikleri bildirilmektedir.

2. Materyal ve Metot

Öncül ftalonitril bileşiği 1, literatürde verilen yöntem takip edilerek sentezlenmiştir (Gök vd. 2007). Bu çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasallar kimyasal tedarikçilerinde temin edildi. Çözücülerin saflaştırılma ve kurutma işlemleri Armarego'da (2022) tarif edildiği şekli ile yapıldı. Ekstraksiyon deneyleri için ultra saf su kullanıldı. Organik bileşiklerin saflaştırılması için silika jel (Merck, Kieselgel 60 Å, 400-630 mesh) kullanıldı ve saflaştırma işlemi flash kolon kromatografisi tekniği ile gerçekleştirildi. Ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. Metal pikratların hazırlanmasında, metallerin (Pb, Co, Cu, Zn, Cd, Ag, Hg ve Ni) nitrat tuzları ve pikrik asit kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması sırasında ultra saf su kullanılmıştır. Ekstraksiyon sırasında fazların hacim değişimlerini önlemek amacıyla çözücüler kullanılmadan önce birbirlerine doyurulmuştur. Spektrofotometrik ölçümler, oda sıcaklığında 1 cm yol uzunluğundaki kuvvetlerde Optima 3000 Nano spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Solvent ekstraksiyon deneyinde Selecta tip termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin FTIR spektrumları, KBr disk tekniği kullanılarak Perkin Elmer Spectrum 65 spektrometresinde ölçüldü. 1H ve ^{13}C NMR spektrumları, $CDCl_3$ çözücü içerisinde Varian Mercury 400 MHz spektrometresi ile kaydedildi. Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS kütle spektrometresi kullanılarak organik bileşiklerin kütle analizleri gerçekleştirildi. Element analizler, LECO Elemental Analizörü (CHNS 0932) ile gerçekleştirildi. Bileşiklerin erime noktaları bir elektrotermal cihazla belirlenmiş ve rapor edilmiştir.

2.1 Sentez

Piperazindion içeren makrosiklik bileşiğin sentezi (2)

20 mL DMF içindeki 1 bileşiği (1,00 g; 1,55 mmol) ve NaOH (0,136 g; 3.40 mmol) $65^\circ C$ 'ye ısıtıldı ve azot atmosferi altında 4 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon, etil asetat-diklorometan (1:9) çözücü sistemi kullanılarak ince tabaka kromatografisiyle takip edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği süzülerek süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan sarımsı yağ diklorometan içerisinde çözüldü. Organik kısım, iki kez %5'lik NaCl çözeltisi ile yıkandı. Birleştirilen organik kısımlar, susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü, düşük basınç altında tekrar buharlaştırılarak ham ürün

elde edildi. Elde edilen ham ürün, silika jel kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elüasyon etil asetat-diklorometan (2:8) çözücü sistemi ile gerçekleştirildi. Ürün açık sarı renkte katı olarak elde edildi ve vakum altında kurutuldu. Verim: 0,213 g (23%). E.n: 297-299 °C. C₂₈H₂₂N₄O₂S₄ için elementel analiz (hesaplanan): C, 58,51; H, 3,86; N, 9,75%; bulunan: C, 58,06; H, 3,91; N, 9,38%. IR (KBr disc) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053(CH_{Ar}), 2920(-CH₃), 2227(C≡N), 1675(C=O), 1473, 1447, 1415, 1310, 762. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 7,67-7,64 (m, 2H, ArH), 7,45-7,42 (m, 6H, ArH), 7,32-7,30 (m, 2H, ArH), 4,76 (d, *J* = 16,6 Hz, 2H, O=CCH₂N), 4,10 (d, *J* = 16,6 Hz, 2H, O=CCH₂N), 3,43-3,10 (m, 8H, SCH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 164,2 (C=O), 143,7, 141,3, 133,9, 132,8, 130,6, 129,9, 129,6, 128,7, 115,1 (C≡N), 112,3, 53,0 (NCH₂), 34,1 (SCH₂), 33,1 (SCH₂). MS (ESI⁺) MS C₂₈H₂₃N₂O₂S₄ için hesaplanan [M+H]⁺: 575,1; bulunan 575,1.

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentezi 3

Piperazinedion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 (0,16 g; 0,28 mmol) ve susuz CoCl₂ (0,025 g; 0,14 mmol) bir Schlenk tüpü içerisine ilave edildi. Üzerine, n-pentanol (2,5 mL) ve katalitik miktarda 1,8-diazabicyclo 5.4.0 undec-7-ene (DBU) ilavesi yapıldıktan sonra reaksiyon içeriği azot atmosferi altında 140 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. 24 saat sonunda Schlenk tüpü ve içeriğinin oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığına soğuyan reaksiyon içeriğinin çözücüsü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli ham ürün, kloroform-metanol (95:5) çözücü sistemi ile silika jel kolon üzerinden saflaştırıldı. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği **3** yeşil katı madde olarak elde edildi. Vakum altında kurutuldu. Verim: 0.039 g (%24). mp: >300 °C. C₁₂₂H₈₈N₁₆O₈S₁₆Co için elementel analiz (hesaplanan): C, 57,03; H, 3,80; N, 9,50%; bulunan: C, 57,53; H, 4,02; N, 8,94%. IR (KBr disc) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053 (CH_{Ar}), 2914 (-CH₃), 1671 (C=O), 1584, 1470, 1401, 1312, 1105, 1064, 942, 743; UV-Vis (DMF): λ_{\max} , nm (log ϵ): 366 (4,23), 630 (4,17), 695 (4,99); MS (MALDI-TOF) (*m/z*): C₁₂₂H₈₉N₁₆O₈S₁₆Co için hesaplanan [M+H]⁺: 2357,2; bulunan: 2357,6 [M+H]⁺

2.2 Ekstraksiyon yöntemi

Başlangıç ftalonitril bileşiği 1, piperazindion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 ve kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği 3'ün Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Co²⁺ metal iyonlarına karşı affiniteleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çalışılacak metal iyonlarının pikrat çözeltilerinin hazırlanışı ve ekstraksiyon deneyleri literatürde kayıtlı yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir (Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015). Metallerin nitrat tuzları olarak Pb(NO₃)₂, Co(NO₃)₂.6H₂O,

Cu(NO₃)₂.3H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O, AgNO₃, Hg(NO₃)₂.H₂O kullanılmıştır. Pikrat çözeltileri, metallerin nitrat tuzlarının 1 x 10⁻² M'lık çözeltilisi ile pikrik asidin 1,25 x 10⁻⁵ M'lık çözeltilisinin karıştırılması ile hazırlanmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform kullanılmıştır. Ekstraksiyon deneylerinin yapılması sırasında ilk olarak, ligandın 1,25 x 10⁻⁴ M'lık kloroform içinde hazırlanan çözeltilisinin 10 mL'si ile metal pikrat çözeltilisinin 10 mL'si tipalı amber renkli şişelere konuldu. Hazırlanan bu şişeler termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 ± 0,1 °C'de 100 rpm'de 2 saat boyunca çalkalandı. Süre sonunda faz ayırımının gerçekleşmesi için şişe içindeki çözeltiler bir ayırma hunisine alınarak aynı sıcaklıkta hareketsiz olarak 2 saat bekletildi. Organik fazdan ayrılan sulu fazların UV-Vis spektrofotometrede 355 nm'de absorbansları kaydedildi. Daha sonra sulu fazdan kloroform fazına ekstrakte edilen metal iyonu %'si Eşitlik (1) yardımı ile hesaplandı. Eşitlikte yer alan, A₀ ligand yokluğunda sulu fazdaki metal pikrat çözeltilisinin absorbansını, A ise ligand varlığında sulu fazdaki metal pikrat çözeltilisinin absorbansını ifade etmektedir. Aynı ekstraksiyon deneyleri organik fazda ligand yokken de tekrarlanarak pikrat ekstraksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği gösterildi.

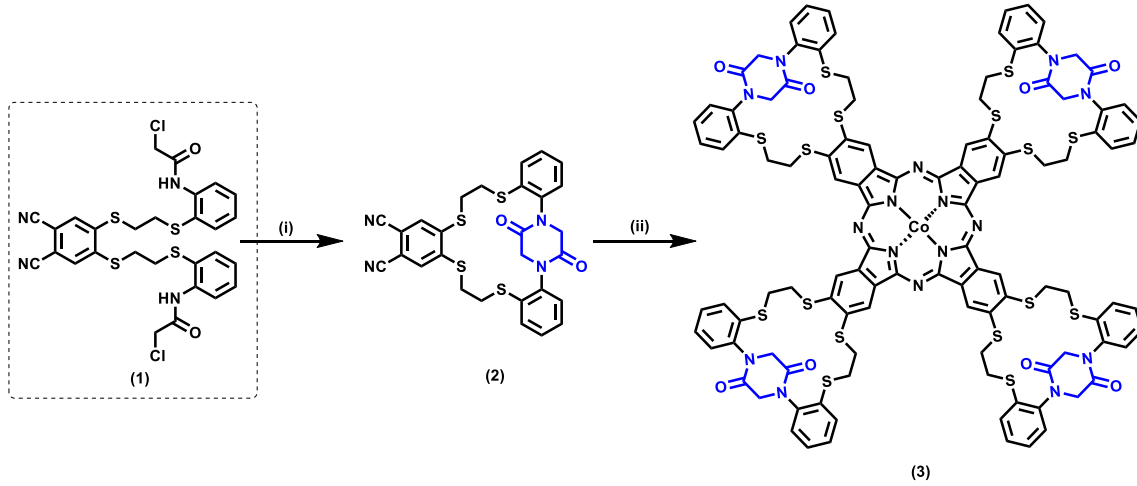
$$E(\%) = \frac{[A_0 - A]}{A_0} \quad (1)$$

3. Bulgular ve Tartışma

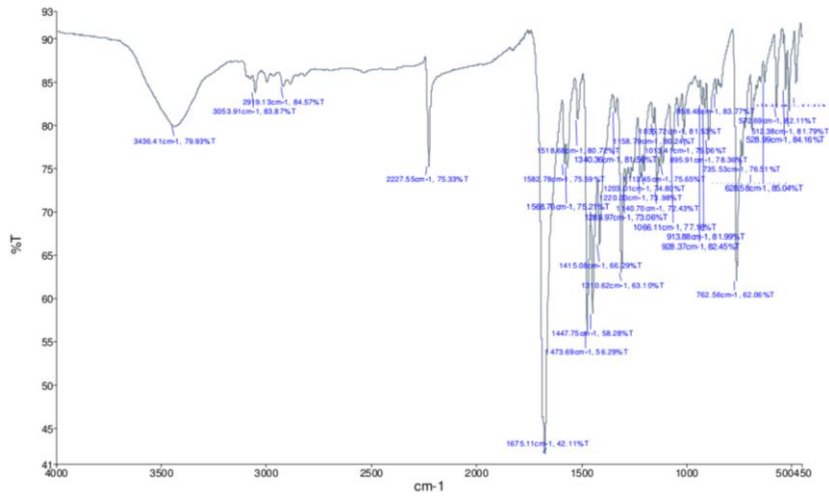
3.1 Sentez ve karakterizasyon

Bu çalışmada literatüre kayıtlı olmayan iki yeni bileşik Şekil 1'de verilen yol takip edilerek sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapı tayinleri, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, MS, UV-Vis ve elementel analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonrası, sentezlenen yapıların önerilen yapılar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.

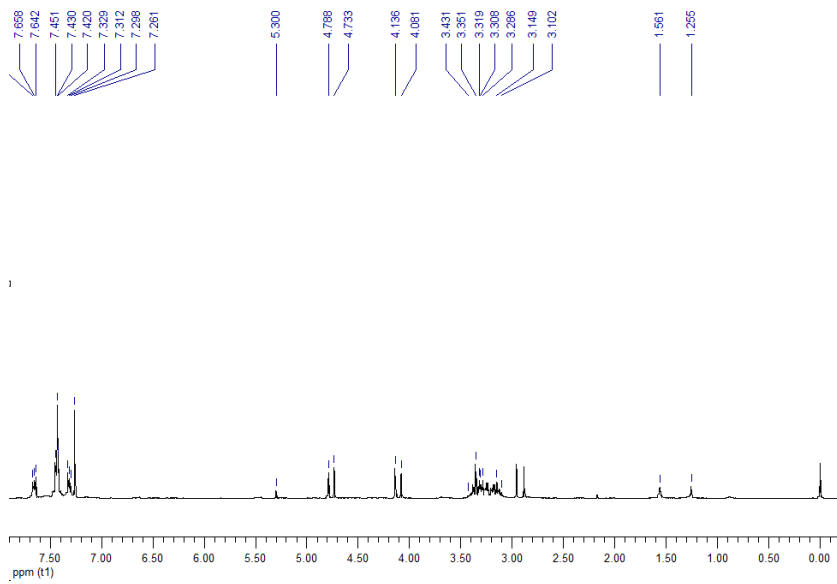
1 bileşiğinin, NaOH bazı ile kuru DMF içerisinde oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilen reaksiyonundan piperazindion birimi içeren makrosiklik 2 bileşiği %25'lik verimle elde edilmiştir. Elde edilen 2 bileşiğinin alınan FT-IR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. Yapısı Şekil 1'de gösterilen (2) bileşiğinde var olan, C=O ve C≡N gruplarına ait gerilim titreşimlerinin sırasıyla 1677 cm⁻¹ ve 2227 cm⁻¹'de ortaya çıkması önerilen yapı ile uyum içindedir. Bileşiğinin alınan ¹H-NMR spektrumunda, herhangi bir amid protonuna ait sinyalin gözlenmemiş olması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3).



Şekil 1. Piperazindion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 ve kobalt(II) ftalosiyanin 3 bileşiğinin sentezi. (i) NaOH, DMF, 65 °C.; (ii) susuz CoCl₂, DBU, kuru n-pentanol, N₂, kaynama sıcaklığı.



Şekil 2. 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu

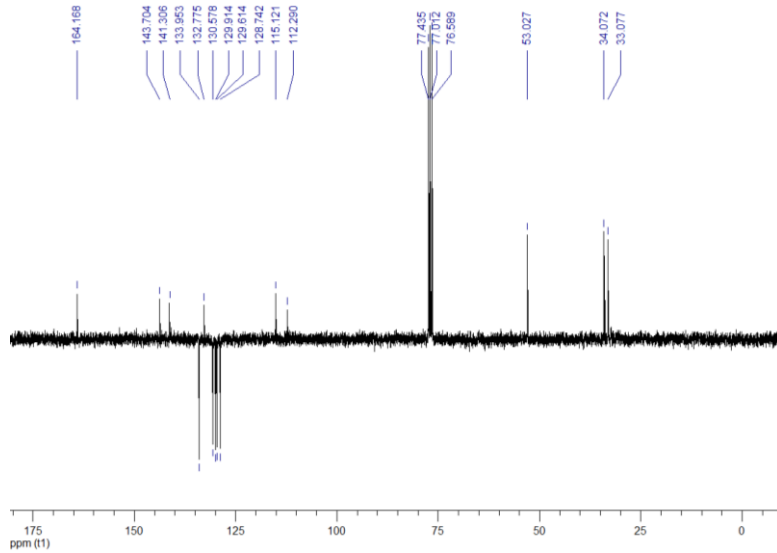


Şekil 3. 2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

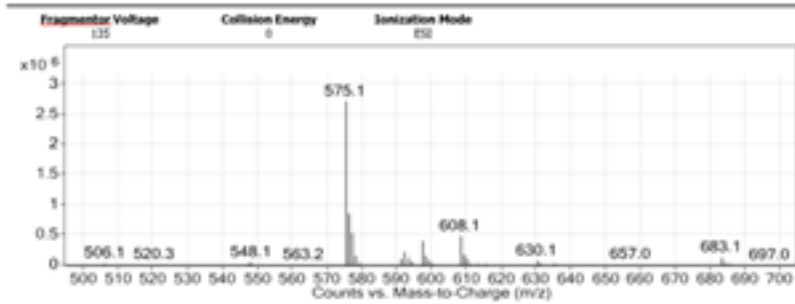
Ayrıca aromatik halkada C≡N gruplarının bağlı olduğu karbonlara komşu karbonlardaki protonların sinyalleri $\delta = 7,3$ ppm'de tekli sinyal olarak gözlenmiştir. 2 bileşiminin önerilen yapısında C=O grubu ile N atomu arasında kalan metilen protonları $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 4,1$ ve $4,7$ ppm'de gözlenmiştir.

2 Bileşiminin alınan ^{13}C NMR (APT) spektrumu Şekil 4'de verilmiştir. 2 bileşiminin yapısında yer alan C=O grubuna ait karbon rezonansı $\delta = 164,2$ ppm'de gözlenmiştir ve

önerilen yapıyla uyumludur. 2 bileşiminde, C=O grubu ile N atomu arasında kalan metilen karbonu $\delta = 53,1$ ppm'de gözlenmiştir. Kükürt atomuna bağlı karbon atomları $\delta = 34,01$ ve $33,01$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve literatürde elde edilen değerler ile uyum içindedir (Yıldız 2024, Gök ve Gök, 2019). C≡N karbonuna ait sinyal $\delta = 115,1$ ppm'de ortaya çıkmıştır. Diğer aromatik karbonlara ait karbon rezonans sinyalleri $\delta = 143,7, 141,3, 133,9, 132,7, 130,6, 129,9, 129,6, 128,7$ ve $112,3$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 4. 2 bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spektrumu

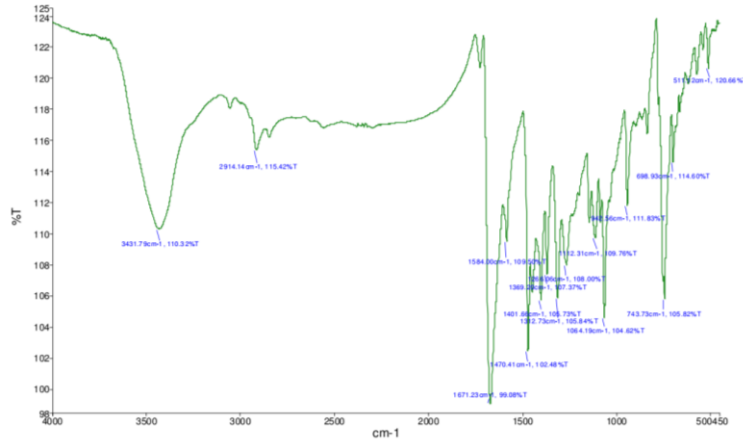


Şekil 5. 2 bileşiminin ESI-MS spektrumu

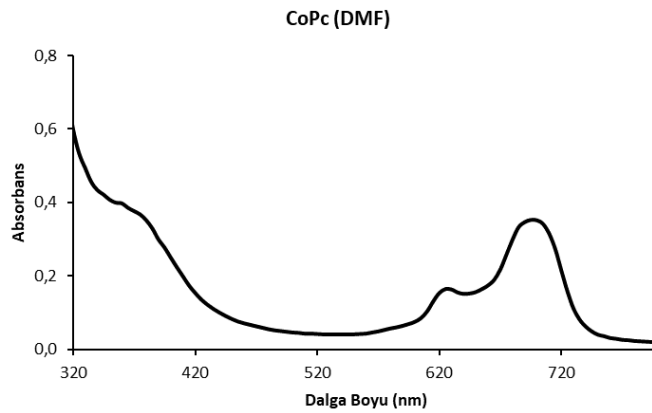
2 Bileşiminin kaydedilen kütle spektrumunda $m/z = 575,1$ 'de ortaya çıkan sinyalin 2 bileşimi için hesaplanan $m/z = 575,1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon değeri ile örtüşmesi önerilen yapı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 5).

Bütün bu sonuçlar hedeflenen makrosiklik 2 bileşiminin başarı ile sentezlendiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, yapılan elementel analiz sonrası bulunan değerler ile hesaplanan değerlerin birbirine yakın olarak elde edilmesi 2 bileşimi için önerilen yapıyı ile uyum içerisindedir. Elde edilen sonuçlar ile literatürde benzer halka kapanması reaksiyonları için elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, sonuçların uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Gök ve Gök, 2018, Gök vd. 2007, Gök vd. 2007).

Periferal konumlarda piperazindion birimli makrosiklik halka içeren 3, makrosiklik ftalonitril bileşimi 2'nin CoCl_2 tuzu ile bir Schlenk tüpünde azot atmosferinde n-pentanol çözücü içerisinde ve katalitik miktarda DBU varlığında 140 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak ısıtılmalarıyla elde edilmiştir. Elde edilen kobalt(II) ftalosiyanın bileşiminin KBr disk yöntemi ile alınan IR spektrumu, başlangıç bileşimi olan makrosiklik ftalonitril bileşimi 2'nin IR spektrumu ile oldukça benzerdir. 2230 cm^{-1} civarlarındaki kuvvetli C≡N gerilme titreşimine ait bandın kobalt(II) ftalosiyanın bileşiminin IR spektrumunda gözlenmemesi ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu ile istenilen ftalosiyanın bileşiminin oluştuğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir (Şekil 6).



Şekil 6. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



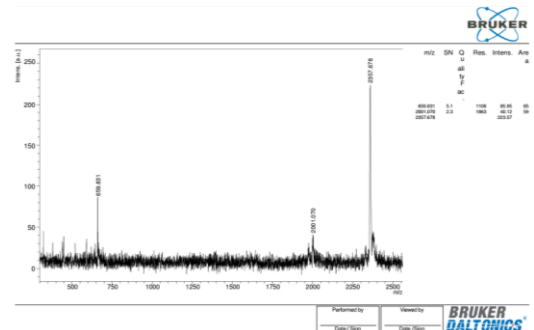
Şekil 7. 3 ekstraktantının DMF çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Kobalt(II) merkez metalinin paramagnetik olmasından dolayı kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin ^1H NMR spektrumları alınamamıştır. Ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu destekleyen analiz yöntemlerinden biri de UV-Vis spektrumlarıdır. Ftalosiyaninler, 300-800 nm arasında yer alan spektral pencerede iki bantlı karakteristik UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına sahiptirler (Leznoff ve Lever, 1998). Bu absorpsiyon bantlarından 300 nm civarında kaydedilen B bandı olarak adlandırılırken, 600-800 nm arasında gözlenen absorpsiyon bandı Q bandı olarak adlandırılırlar. Q absorpsiyon bandının görünümü ftalosiyanın halkasının merkezine metal iyonu olup olmamasına göre değişmektedir. Genel olarak merkezinde metal katyonu bulunan ftalosiyaninler D_{4h} simetrisi nedeniyle tekli bir Q bandı verirken, metal içermeyen ftalosiyaninler D_{2h} simetrisi nedeniyle bölünmüş Q bandı ile karakterize edilirler (Leznoff ve Lever, 1998). Bu çalışmada sentezlenen metal ftalosiyanın türevi olan 3 bileşiğinin DMF içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu Şekil 5’de verilmiştir.

Şekil 7’de görüldüğü üzere, metal ftalosiyanın bileşiği beklendiği gibi iki ana absorpsiyon bandı vermiştir. B

bandı olarak adlandırılan bant 365 nm civarında kaydedilirken, Q bandı ise 695 nm civarında tekli absorpsiyon bandı olarak kaydedilmiştir. Bu veriler, 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumunun literatür bilgileri ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

3 bileşiğinin, MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda bileşiğe ait moleküler iyon sinyalinin, $(m/z) = 2357,6 [M+H]^+$ ’da gözlenmesi önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir (Şekil 8). Elde edilen elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerlerin yakın olması hedeflenen 3 bileşiğinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 8. 3 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu

3.2. Ekstraksiyon çalışmaları

1, 2 ve 3' bileşiklerinin geçiş metal iyonları Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} 'a karşı olan afinitelerini belirleyebilmek için sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmalarda karışmayan sıvı ikilisi olarak su ve kloroform seçilmiştir. 30 mL'lik amber renkli şişelere L/M oranı 10 olacak şekilde metal pikrat çözeltisinden 10 mL ($1,25 \times 10^{-5}$ M) ve ligand çözeltisinden 10 mL ($1,25 \times 10^{-4}$ M) ilave edilerek 2 saat süreyle çalkalayıcı da

çalkalanmıştır. Süre sonunda faz ayrımı sağlanarak sulu fazda kalan metal iyonu konsantrasyonu, sulu fazın UV-Vis spektrofotometrede 355 nm'de absorbansının okunması ile hesaplanmıştır. Sulu fazda ekstraksiyon öncesi ve sonrası bulunan metal iyonu konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerlerinin Eşitlik 1'de yerine konulması ile % metal ekstraksiyonu hesaplanmıştır. 1, 2 ve 3 bileşikleri ile sulu fazdan organik faza ekstrakte edilebilen her bir metal iyonuna ait ekstrakte edilebilirlik yüzdeleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. 1, 2, 2', ZnPc ve 3 bileşikleri ile sulu fazdan organik faza ekstrakte edilebilen katyonların ekstraksiyon yüzdeleri.

Bileşik	Ekstraksiyon yüzdesi ^{a, b} (%)								Referans
	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	
1	<1	<1	77,5±1,1	10,8±1,5	<1	1,3±0,3	<1	<1	Bu çalışma
2	<1	<1	2,7±1,1	3,7±0,7	<1	<1	<1	<1	Bu çalışma
3	50,2±3,4	83,1±1,4	89,9±3,1	81,7±1,5	50,7±0,7	72,6±0,8	41,3±0,7	34,3±2,9	Bu çalışma
2'	<1	<1	3,5±0,6	9,6±0,3	<1	5,1±0,7	<1	4,1±0,9	Gök ve Gök, 2018
ZnPc	3,0±0,2	12,3±0,2	67,9±0,6	31,6±0,5	1,1±0,1	5,1±0,3	<1	23,2±0,8	Gök ve Gök, 2018

^aSıcaklık: 25,0±0,1 °C; sulu faz (10 mL); [pic] = $1,25 \times 10^{-5}$ M, organik faz (10 mL); [L] = $1,25 \times 10^{-4}$ M; Değerler üç bağımsız ekstraksiyon deneyinin sonuçlarından hesaplanmıştır.

^bKloroform

Çizelge 1'e göre, 1 bileşiğinin sulu fazdan kloroform fazına en yüksek oranda ekstrakte edebildiği metal iyonları Hg^{2+} ve Ag^+ olarak belirlenmiştir. 1 Bileşiğinin Hg^{2+} ve Ag^+ iyonları sulu fazdan kloroform fazına ekstraksiyon yüzdesi, sırasıyla, %77,5 ve %10,8 olarak hesaplanmıştır. Diğer metal katyonlarının ekstrakte edilebilirlik oranları %1 ve altında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, 1 bileşiğinin çalışılan katyonlar arasında Hg^{2+} ve Ag^+ iyonlarının taşınımı seçimli olarak gerçekleştirebildiğini göstermektedir. 1 Bileşiği makrosiklik yapıda olmayıp zincir bir yapıya sahiptir. Bileşiğin N_2S_4 donör atom setine sahiptir. Sert-yumuşak asit baz kavramına göre N orta sert ve S yumuşak donör atomları olarak tanımlanmaktadır. Kükürt donör atomu içeren bileşiklilerin yumuşak metal katyonlarına karşı seçimlilik gösterdikleri literatürde yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur (Gök ve Gök, 2019, Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015, Gök vd. 2007). Ekstraksiyon çalışmasında kullanılan katyonlara, yük/yarıçap oranı bakımından incelendiğinde, sert-yumuşak asit baz kavramına göre Ag^+ katyonu en yumuşak, Hg^{2+} ve Pb^{2+} orta sert, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , ve Co^{2+} ise sert katyonlar olarak sınıflandırılabilir. 1 bileşiğinin içermiş olduğu dört adet yumuşak kükürt donör atomu ile en yumuşak katyon olan Ag^+ iyonun etkileşimde bulunması sert-yumuşak asit baz kavramına göre de uyum içindedir. Ag^+ katyonuna göre daha sert olan Hg^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarının 1 bileşiği ile ekstrakte edilebilirlik yüzdeleri incelendiğinde, sırasıyla, % 77,5 ve %1,3 olduğu görülmektedir. 1 bileşiğinin Hg^{2+} katyonunu Pb^{2+} katyonuna kıyasla daha fazla taşıyabilme

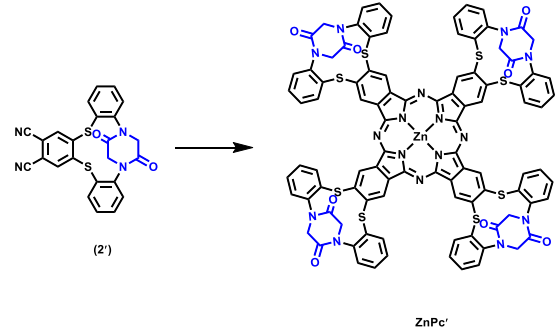
kapasitesi sadece bileşiğin yapısında yer alan orta sert N donör atomunun etkisi ile açıklanamayacağı, 1 bileşiğinin Hg^{2+} katyonunun Pb^{2+} katyonuna göre seçimli olarak taşınmasında başka faktörlerin rol oynadığına işaret etmektedir. Literatürde daha önceki yapılan çalışmalar incelendiğinde, ekstraksiyon için kullanılan ligandın yapısında -Cl veya -Br atomlarının yer alması durumunda, sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında Hg^{2+} katyonuna karşı seçimliliğin arttığı belirlenmiştir (Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015). Bu çalışmada da ekstraktant olarak kullanılan 1 bileşiğinin yapısında -Cl atomlarının bulunması, orta sert Hg^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarından Hg^{2+} katyonunu taşınımında bir seçiciliğe neden olduğu anlaşılmaktadır ve literatürde elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir.

1 Bileşiğinin halkalaşması sonucu elde edilen piperazindion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 ile yapılan ekstraksiyon deneylerinin sonuçları incelendiğinde neredeyse hiçbir metal katyonunu etkili bir şekilde sulu fazdan organik faza taşıyamadığı belirlenmiştir. 2 bileşiği ile Hg^{2+} katyonu %2,7 ve Ag^+ katyonu ise %3,7 oranında sulu fazdan organik faza taşınabilmiştir. Elde edilen bu değerler, 1 bileşiği varlığında elde edilen ekstraksiyon değerlerine kıyasla oldukça düşük değerlerdir. Metal katyonlarının ekstraksiyonları için kullanılan ligandların sahip olduğu donör atom türü, sayısı ve halka büyüklüğünün ekstraksiyon yüzdeleri üzerine önemli etkisinin olduğu literatürde yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur (Pedersen 1967, Izatt vd. 1985, Hancock ve Martell 1989, Zhang vd. 1998). 1 bileşiği ile 2 bileşiği

yapılarındaki taşıdıkları donör atom türü ve sayısı bakımından aynı sete sahip olup N_2S_4 donör atom seti olarak adlandırılmaktadır. Aralarındaki fark, 2 bileşiği halkalı bir yapıya ve gergin iç kaviteye sahip iken 1 bileşiği açık zincirli ve esnek bir yapıya sahiptir. Bir metal katyonunun bir ligand ile ekstrakte edilebilirliğinin seçimli ve yüksek olması için, donör atomlarının sert-yumuşak özelliklerinin ekstrakte edilmek istenen metal katyonunun sert-yumuşak özellikleri ile benzer olması ve makro halkanın kavite çapının ekstrakte edilmek istenen metal katyonu çapı ile uyumlu olması gereklidir (Izatt vd. 1985, Hancock ve Martell 1989). 1 Bileşiği ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarından, bileşiğin yapısında yer alan donör atom setlerinin Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarının ekstrakte edilebilmesi için uygun olduğu göstermişti. 2 Bileşiği ile elde edilen düşük ekstraksiyon sonuçları, halkalaşma sonrası elde edilen 2 bileşiğinin sahip olduğu kavite çapının ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan metal katyonlarının çapları ile uyumlu olmadığına işaret etmektedir.

2 Bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile elde edilen 3 bileşiğinin yapısı Şekil 1'de görülmektedir. 3 bileşiği piperazindion birimi içeren dört adet makrosiklik halka taşımaktadır ve ftalosiyanın çekirdeği nedeni ile düzlemsel yapıya sahiptir. Bu nedenle, ekstraksiyon çalışmalarında, 1 ve 2 yapılarına kıyasla daha fazla metal katyonu taşıma potansiyeline sahip olabileceği öngörülmüştü. Ekstraksiyon çalışmaları sonuçlarının verildiği Çizelge 1'de 3'e ait ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde, 3 ile elde edilen metal iyonu ekstraksiyon değerleri tüm metal katyonları için 1 ve 2 ligandları ile elde edilen değerlere kıyasla daha yüksek çıkmıştır. 3 bileşiği varlığında elde edilen en yüksek ekstraksiyon değerleri Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^+ katyonlarına aittir ve sırasıyla %89,9, %83,1 ve %81,7 olarak belirlenmiştir. 1 ve 2 ligandları ile neredeyse hiç ekstrakte edilemeyen Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} metal katyonlarının ekstraksiyon değerleri 3 bileşiği ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında artış göstermiştir. Özellikle, Cu^{2+} ve Pb^{2+} katyonları için oldukça yüksek olan, sırasıyla, %83,1 ve %72,6 değerleri elde edilmiştir. 3 varlığında ekstraksiyon değerlerinde kaydedilen bu dikkate değer artışlar için, 3'ün düzlemsel yapıya sahip olması ve daha fazla sayıda donör atomuna sahip olmasının metal ekstraksiyonu üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda da makrosiklik liganda kıyasla ftalosiyanın analoglarının daha etkili ekstraksiyon kabiliyetlerine sahip oldukları ve bunun nedeni olarak ftalosiyanın halkasının düzlemselliği ve sahip olduğu donör atom sayılarının fazlalığı şeklinde ifade edilmiştir (Yıldız 2024, Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015).

Grubumuz tarafından yapılan daha önceki bir çalışmada, piperazindion birimi içeren daha küçük kaviteye sahip olan bir makrosiklik bileşik 2' ve bunun çinko ftalosiyanın türevi ZnPc sentezlenmiş ve bu bileşiklerin ekstraksiyon özellikleri çalışılmıştır (Gök ve Gök 2018). O çalışmada elde edilen bileşikler 2' ve ZnPc ile bu çalışma kapsamında elde edilen bileşikler 2 ve 3 yapısal olarak birbirlerine benzer olup, makrosiklik halka büyüklüğü ve donör atom sayısı bakımından farklılık göstermektedir (Şekil 9).



Şekil 9. 2' ve 3 bileşiklerinin yapısı

Bu iki çalışmanın kıyaslanması, literatürde konuk-konak etkileşimine etki eden faktörler arasında sıkça ifade edilen, donör atom sayısı, türü ve makro halkanın sahip olduğu kavite büyüklüğünün ekstraksiyon üzerine etkisinin açıklanması için de oldukça kayda değer sonuçlar ortaya koymaktadır. 2' ve ZnPc bileşiklerinin aynı metal katyon seti ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarına ait sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde, makrosiklik bileşik 2' ile neredeyse hiçbir katyonun etkili bir şekilde ekstrakte edilemediği görülmektedir. Bu durum, bu çalışmadaki 2 bileşiği ile elde edilen sonuçlarla benzeşmektedir. ZnPc ile yapılan ekstraksiyon çalışmasında ise bütün metal katyonlarının ekstraksiyon yüzdelerinde önemli miktarda artış kaydedilmiş ve en yüksek ekstraksiyon yüzdeleri Hg^{2+} için %67,9 ve Ag^+ için %31,6 olarak kaydedilmiştir. Çizelge 1'deki sonuçlara göre, ftalosiyanın bileşikleri ZnPc ve 3, başlangıç makrosiklik bileşikleri 2 ve 2''ye kıyasla daha iyi ekstraktant özellikleri sergilemişlerdir. Bu durum ftalosiyanın halkasının düzlemselliği ve daha fazla sayıda donör atom içermesinin sonucu olarak daha iyi ekstraktant olarak davranmaları ile ilgili literatürde ifade edilen durumu doğrulamaktadır. 3 ve ZnPc bileşikleri periferik konumlarda dörder adet piperazindion birimli makrosiklik halka taşımaktadırlar.

Daha önceki çalışmamızda sentezlenen ZnPc ile bu çalışmada sentezi yapılan 3 bileşiklerini ekstraksiyon özellikleri bakımından kıyaslayacak olursak, taşıdıkları makrosiklik yapılar birbirlerine çok benzer olsa da kavite büyüklükleri ve içerdikleri donör atom sayısı bakımından

farklılıklar göstermektedir. 3 bileşiği N_2S_4 donör atom seti içeren daha büyük kaviteye sahip makrosiklik yapılar ihtiva ederken, ZnPc bileşiği N_2S_2 donör atom setine sahip daha küçük kaviteli makrosiklik yapı ihtiva etmektedir. Donör atom sayısının artması ve artan kavite büyüklüğü, sulu fazdan organik faza farklı metal katyonlarının çekilebilmesine olanak sağlarken çekilebilen metal katyonunu miktarının artmasına da katkı sağlaması beklenen bir durumdur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, daha büyük kavite ve daha fazla donör atomuna sahip olan 3 bileşiği ile ekstrakte edilebilen metal iyon türlerinin sayısı ve miktarının ZnPc bileşiğine kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, literatürde kayıtlı olmayan bir adet yeni makrosiklik bileşik 2 ve bir adet yeni kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği 3 sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu yeni bileşikler ve başlangıç bileşiği 1'in metal iyon bağlama özellikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile kloroform-su sisteminde incelenmiştir. Ekstraksiyon deneyleri, Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^+ katyonlarının diğer metal katyonlar arasından 1 ve 3 ile daha etkili şekilde ekstrakte edildiğini göstermiştir. 1 bileşiğinin Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarını ekstrakte edebilme kapasitesi sırasıyla %77,5 ve %10,5 olarak tespit edilmiştir. 3 varlığında, bu katyonların ekstraksiyon yüzdeleri %89,9 ve %81,7 olarak belirlenmiştir. Cu^{2+} katyonun 3 bileşiği ile su fazından kloroform fazına ekstraksiyon yüzdesi %83,1 olarak hesaplanmıştır. Her iki bileşiğinde Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarına karşı yüksek affinite göstermeleri yanı sıra, 3 bileşiği diğer metal katyonlarını da sulu fazdan kloroform fazına yüksek ekstraksiyon yüzdeleri ile ekstrakte edebildiği belirlenmiştir. 3'ün ekstraksiyon kabiliyetindeki artışın bileşiğin düzlemsel yapısından ve daha fazla sayıda donör atomuna sahip olmasından kaynakladığı sonucuna varıldı. Bu çalışma, bileşik 1'in ve 3'ün endüstriyel atık sulardan Hg^{2+} ve Ag^+ iyonunun başarılı bir şekilde seçici ekstraksiyonunda kullanılma potansiyeline sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar: Araştırma, Fikir Sahibi, Deney tasarımı, Deney, Proje Yöneticisi, Görselleştirme, Kaynaklar, Yazma –orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir. Proje Numarası: 2015-PT2-009.

5. Kaynaklar

- Akkuş, G. U. and Öz, E. K., 2014. Halkalı Yapıdaki Kalix-crown Türevlerinin Sentezi ve Faz-transfer Reaksiyonlarında Kullanılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14(1)**, 1-6.
<https://doi.org/10.5578/fmbd.6913>
- Armarego, W. L., 2022. Purification of laboratory chemicals: Part 2 inorganic chemicals, catalysts, biochemicals, physiologically active chemicals, nanomaterials. Butterworth-Heinemann.
- Das, S., Chatterjee, S., Mondal, S., Modak, A., Chandra, B. K., Das, S. and Bhaumik, A., 2020. Thiadiazole containing N-and S-rich highly ordered periodic mesoporous organosilica for efficient removal of Hg (II) from polluted water. *Chemical communications*, **56(28)**, 3963-3966.
<https://doi.org/10.1039/D0CC00407C>
- Furukawa, M. and Tokunaga, S., 2004. Extraction of heavy metals from a contaminated soil using citrate-enhancing extraction by pH control and ultrasound application. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **39(3)**, 627-638.
<https://doi.org/10.1081/ESE-120027729>
- Gök, H. Z. and Gök, Y., 2019. Novel polymeric phthalocyanines bridged flexible 1, 5-pentanedithiol unit for metal ions extraction: synthesis, characterization and evaluation. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **94**, 55-63.
<https://doi.org/10.1007/s10847-019-00901-1>
- Gök, H. Z. and Gök Y., 2018. A novel n-pivot macrocyclic ligand and its Cobalt (II) phthalocyanine derivative: synthesis, characterization and extractant properties. *Scientific Journal of Mehmet Akif Ersoy University*, **1(2)**, 40-45.
- Gök, H. Z. and Gök Y., 2018. The solution and extractant properties of metal-free and metallophthalocyanines substituted by four macrocycles containing piperazinedion moiety. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018). Ankara, Turkey, 289-296.
- Gök, H. Z. and Gök, Y., 2017. Synthesis, characterization, and metal-ion binding properties of a new macrobicyclic ligand with dioxadiazaoctathia donor atoms. *Heteroatom Chemistry*, **28(3)**, e21374.
<https://doi.org/10.1002/hc.21374>
- Gök, H. Z., 2015. Synthesis of metal-free and metallophthalocyanines containing 18-and 21-membered macrocycles with mixed donor atoms and

- their metal-ion binding properties. *Turkish Journal of Chemistry*, **39(4)**, 750-763.
<https://doi.org/10.3906/kim-1501-54>
- Gök, H. Z. and Demir, H., 2015. Complexation and adsorption studies of 27-membered dioxadiazapentathia macrocycles with some transition metals. *Separation Science and Technology*, **50(11)**, 1593-1601.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2014.983247>
- Gök, H. Z., Gök, Y. and Eker, E., 2015. Synthesis, characterization, and metal extraction studies of a new macrobicyclic ligand. *Turkish Journal of Chemistry*, **39(2)**, 426-437.
<https://doi.org/10.3906/kim-1412-27>
- Gök, H. Z. and Gök, Y., 2014. Synthesis and characterization of new organosoluble metal-free and metallophthalocyanines substituted by four macrocycles containing piperazine moiety. *Inorganic Chemistry Communications*, **40**, 164-167.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.12.008>
- Gök, H. Z., Kantekin, H., Gök, Y. and Herman, G., 2007. The synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing four 27-membered diazaheptathia macrocycles. *Dyes and Pigments*, **75(3)**, 606-611.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.008>
- Gök, H. Z., Kantekin, H., Gök, Y. and Herman, G., 2007. The synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines bearing four 27-membered dioxadiazapentathia macrocycles. *Dyes and Pigments*, **74(3)**, 699-705.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.002>
- Hancock, R. D. and Martell, A. E., 1989. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chemical Reviews*, **89(8)**, 1875-1914.
<https://doi.org/10.1021/cr00098a011>
- Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J. and Sen, D., 1985. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction. *Chemical Reviews*, **85(4)**, 271-339.
<https://doi.org/10.1021/cr00068a003>
- Kabay, N. and Gök, Y., 2013. Synthesis and characterization of metal-free phthalocyanine containing 16-membered N2S2-donor macrocycles linked to a 2-pyridinyl methyl moiety. *Tetrahedron Letters*, **54(31)**, 4086-4090.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.05.125>
- Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., 1998. Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 1-4. VCH, Weinheim.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. and Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, **147(1)**, 1-59.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Pedersen, C. J., 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, **89(26)**, 7017-7036.
<https://doi.org/10.1021/ja01002a035>
- Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I. and Akash, M. S. H., 2018. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, **119(1)**, 157-184.
<https://doi.org/10.1002/jcb.26234>
- Rout, A. and Binnemans, K., 2014. Separation of rare earths from transition metals by liquid-liquid extraction from a molten salt hydrate to an ionic liquid phase. *Dalton Transactions*, **43(8)**, 3186-3195.
<https://doi.org/10.1039/C3DT52541D>
- Shuya, L., Yang, C., Xuefeng, C., Wei, S., Yaqing, W. and Yue, Y., 2020. Separation of lithium and transition metals from leachate of spent lithium-ion batteries by solvent extraction method with Versatic 10. *Separation and Purification Technology*, **250**, 117258.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117258>
- Yıldız, Y. B., 2024. Synthesis and characterization of zinc (II) phthalocyanine containing 17-membered macrocyclic moiety as new extractant for the removal of Ag (I) from aqueous solution. *Transition Metal Chemistry*, 1-8.
<https://doi.org/10.1007/s11243-024-00577-8>
- Yordanov, A.T. and Roundhill, D.M., 1998. Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic macrocyclic ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **170**, 93-124.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(97\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(97)00074-X)
- Zhang, X. X., Izatt, R. M., Bradshaw, J. S. and Krakowiak, K. E., 1998. Approaches to improvement of metal ion selectivity by cryptands. *Coordination Chemistry Reviews*, **174(1)**, 179-189.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00050-2)