

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİAZATETRAOKSA KRİPTAND LİGANDININ EKSTRAKTANT
ÖZELLİKLERİNİN SPEKTRFOTOMETRİK METOTLA İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek BAŞARAN

**HAZİRAN 2010
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİAZATETRAOKSA KRİPTAND LİGANDININ EKSTRAKTANT
ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK METOTLA İNCELENMESİ**

Dilek BAŞARAN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.05.2010
Tezin Savunma Tarihi : 17.06.2010**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Miraç OCAK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Jüri Üyesi : Y. Doç. Dr. Hasan GENÇ

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Miraç OCAK'a, en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen, Sayın Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a, saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen akadaşlarım doktora öğrencisi Aysel BAŞOĞLU ve Duygu ÖZDEŞ'e çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında mutlu ve başarılı bir insan olmam için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim sevgili aileme ve her zaman yanımda olan, her konuda desteğini gördüğüm nişanlım Volkan ÇAKIR'a çok teşekkür ederim.

Dilek BAŞARAN
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	VIII
SEMBOLLER DİZİNİ	IX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Makrosiklik Bileşikler	1
1.2. Kriptandlar	2
1.3. Makrosiklik Bileşiklerin Analitik Uygulamaları	4
1.4. Ekstraksiyon	5
1.4.1. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması	6
1.4.2. Basit Ekstraksiyonlar	6
1.4.3. Tam Ekstraksiyonlar	6
1.4.4. Ters Akım Ekstraksiyonu	7
1.5. Çözücü Ekstraksiyonu ve Dağılma Oranı.....	7
1.6. Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri.....	8
1.6.1. Dağılabilen Parçacığın Oluşumu	8
1.6.2. Parçacığın Fazlar Arasındaki Dağılımı.....	9
1.6.3. Organik Fazda Etkileşmeler	10
1.7. Yüzde Ekstraksiyon.....	10
1.8. Kararlılık Sabitleri	11
1.9. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitik Uygulamaları	12
1.10. Çözücü Ekstraksiyonuna Etki Eden Faktörler	13
1.10.1 Çözücünün Etkisi.....	13
1.10.2. pH'ın Etkisi.....	13
1.11. Ekstraksiyon Denge Sabitinin Hesaplanması	14
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	16

2.1.	Kullanılan Aletler	16
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	16
2.3.	Çözeltilerin Hazırlanması	16
2.3.1.	Tampon Çözeltiler	16
2.3.2.	Metal Pikratların Hazırlanması.....	16
2.3.2.1.	Metal Pikratların pH'larının Ayarlanması	17
2.3.3.	Ligand Çözeltisinin Hazırlanması	17
2.4.	Ekstraksiyon	17
2.4.1.	Ekstraksiyon Etkinliğinin (%E değerlerinin) Belirlenmesi	17
2.4.2.	Kompleks Bileşiminin (L:M) Tespiti	18
2.4.3.	Ekstraksiyon Denge Sabitinin (log K _{eks}) Hesaplanması	19
3.	BULGULAR.....	20
3.1.	Çalışma Grafikleri	20
3.2.	Ekstraksiyon Etkinliği Sonuçları	21
3.3.	Ekstrakte Edilebilen Kompleks Bileşimleri	27
3.4.	Ekstraksiyon Denge Sabitleri (Log K _{eks})	32
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	34
5.	KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada, diazatetraoksa kriptand ligandının, çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Mn^{+2} gibi geçiş metal pikratlarını sulu fazdan organik faza ekstraksiyon kabiliyeti araştırıldı. Ligandının geçiş metal iyonlarının sulu ortamdan ekstraksiyonları pH ve çözücü etkileri gibi faktörlere bağlı olarak incelenmiştir. Ligandın, farklı pH değerlerindeki bu geçiş metal pikratlarını yüzde ekstrakte edebilme değerleri UV-vis spektrofotometresi ile tespit edilmiştir. En yüksek ekstraksiyonun olduğu pH değerinde ligandın geçiş metali katyonları ile oluşturduğu komplekslerin bileşimi kloroform ve diklorometan için tespit edilmiştir. Ayrıca ekstraksiyon etkinliğini gösteren ekstraksiyon denge sabitleri ($\log K_{\text{eks}}$) değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kriptand, Çözücü Ekstraksiyonu, Metal Pikrat, UV-vis Spektrofotometresi, Ekstraksiyon Denge Sabiti ($\log K_{\text{eks}}$)

SUMMARY

The Investigation of Extraction Properties of the Diazatetraoxa Cryptand by Spectrophotometric Method

In this study, the liquid- liquid extraction of metal picrates such as Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} and Mn^{+2} from aqueous phase to the organic phase was carried out using the diazatetrathia cryptand. The extractability (Extraction %) was investigated depend on pH and solvent effect. Chloroform and dichloromethane were used as organic solvent. The values of the extraction constants ($\log K_{\text{ex}}$) and the complex compositions were determined for the extracted complexes by UV-vis spectrophotometer.

Key Words: Cryptand, Metal Picrate, Liquid- liquid extraction, UV-vis spectrophotometer, Extraction constant ($\log K_{\text{ex}}$)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18crown-6' nın sentez reaksiyonu	2
Şekil 2. N,S,O donör atomu içeren makrosiklik bileşikler	2
Şekil 3. Bazı kriptand makrobisiklik bileşikler.....	3
Şekil 4. Ekstraksiyonda kullanılan diazatetraoksa kriptand ligandı	17
Şekil 5. Cu, Co, Pb, Zn, Mn için çalışma grafikleri.....	20
Şekil 6. Bakır'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (kloroformda)	27
Şekil 7. Bakır'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (diklorometanda).....	28
Şekil 8. Mangan'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (kloroformda).....	28
Şekil 9. Mangan'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (diklorometanda).....	29
Şekil 10. Kurşun'un log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (kloroformda)	29
Şekil 11. Kurşun'un log L'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (diklorometan)	30
Şekil 12. Kobalt'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (kloroformda)	30
Şekil 13. Kobalt'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (diklorometanda).....	31
Şekil 14. Çinko'nun log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (kloroformda)	31
Şekil 15. Çinko'nun log [L]'ye karşı log (D/[Pik ⁻] ⁿ) grafiği (diklorometanda)	32

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kobalt için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)	21
Tablo 2. Bakır için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)	22
Tablo 3. Mangan için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)	22
Tablo 4. Kurşun için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)	23
Tablo 5. Çinko için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)	23
Tablo 6. Kobalt için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)	24
Tablo 7. Bakır için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)	24
Tablo 8. Mangan için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)	25
Tablo 9. Kurşun için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)	25
Tablo 10. Çinko için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)	26
Tablo 11. pH=5,5’de ölçülen %Ekstraksiyon değerleri	26
Tablo 12. Çalışılan bütün katyonlar için ekstraksiyon denge sabitleri (kloroformda)..	32
Tablo 13. Çalışılan bütün katyonlar için ekstraksiyon denge sabitleri (dikolorometanda)	33

SEMBOLLER DİZİNİ

A^-	: Anyon
D	: Dağılma Oranı
K_a	: Asitlik Sabiti
K_d	: Dağılma katsayısı
K_{eks}	: Ekstraksiyon Denge Sabiti
L	: Ligand
M	: Molarite
M^+	: Metal İyonu
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
pH	: H^+ iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
Pik^-	: Pikrat Anyonu
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi

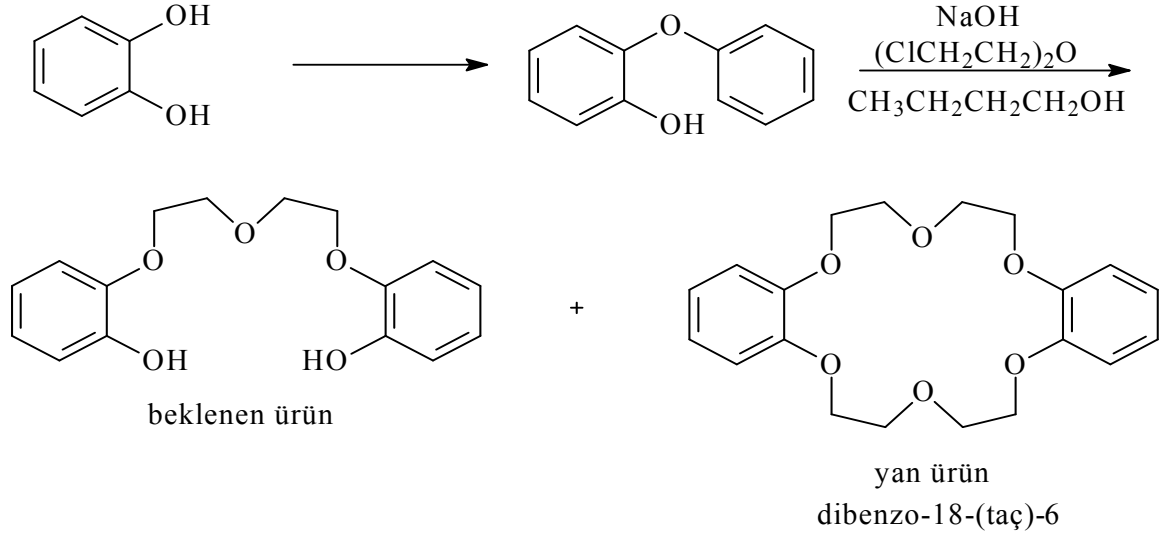
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler en az dokuz atomdan oluşan ve bu atomların en az üçü donör atom özelliğine sahip olan halkalı bileşiklerdir. Makrosiklik halkada bulunan heteroatomlar genelde oksijen, azot, kükürt gibi atomlardır. Nadir de olsa fosfor, arsenik, silisyum gibi atomlar da donör atom olarak bulunabilir [1].

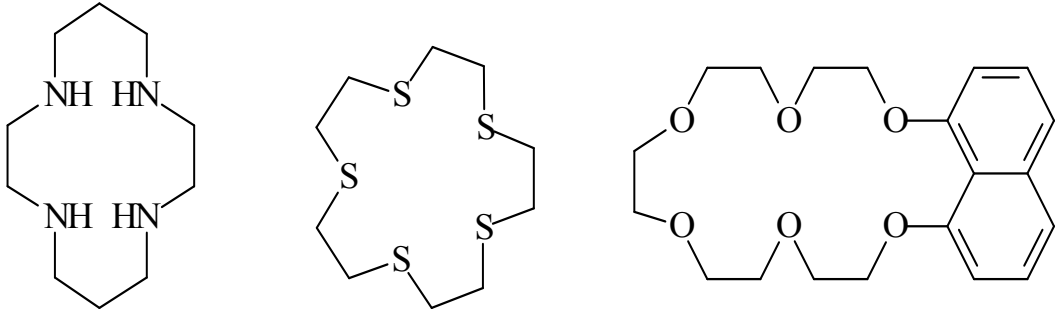
Makrosiklik bileşiklerin tipik özelliklerinden biri merkezinde hidrofilik kaviteye dışta da hidrofobik karakter gösteren bir iskelete sahip olmalarıdır [2]. Hidrofobik dış çevrelerinden dolayı, makrosiklik bileşikler susuz çözücülerde ve membran ortamlarında iyonik maddeleri çözebilirler [3]. Membran ortamında iyonik maddeleri çözebildikleri için biyolojik sistemlerde “iyon taşıyıcı molekül” olarak görev yaparlar [3]. Makrosiklik bileşikler esnek konformasyona sahip polidentat ligandlardır ve metal-ligand etkileşimleri genellikle iyon-dipol etkileşimi türündedir [4]. Makrosiklik komplekslerde makrosiklik halkanın kavitesine yerleşen iyonun kararlılığı makrosikliğin kavite çapı ile iyonun çapı arasındaki uyuma bağlıdır. Makrosikliğin kavite çapı ve iyonun çapı birbirine çok uyumlu ise 1:1 tipi ligand-metal (filling) kompleksi oluşur. Eğer iyonun çapı makrosikliğin kavitesine giremeyecek kadar büyükse bu durumda 2:1 tipi ligand-metal (sandviç) kompleksi meydana gelir. Eğer makrosikliğin kavite çapı aynı anda iki metalin girebileceği kadar büyükse bu durumda 1:2 tipi ligand-metal kompleksi meydana gelir.

Ftalosiyaninler, kriptandlar, podandlar, kaliksarenler, rotaksenler, porfirazinler, polieterler, politiyoeterler, poliaminler gibi bileşik grupları makrosiklik bileşik sınıfında yer alır [3]. Polieterler sınıfına giren taç (crown) eterler ilk kez 1969 yılında, Amerika’da kimyager olarak çalışan C. J. Pedersen tarafından yapılan bir çalışma sonucunda tesadüf eseri bulunmuştur (Şekil 1). Pedersen yan ürün olarak elde ettiği bileşiği izole etmiş ve yapısını aydınlatmıştır. Pedersen bileşiği adlandırırken bileşiğin yapısını bir kralın tacına benzetmiş, sentezlediği bileşiği dibenzo-18-crown-6 olarak adlandırmıştır ve buna benzer moleküler modele sahip bileşiklerin isimlerini “taç eterler” olarak tanımlamıştır [5].



Şekil 1. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-crown-6'nın sentez reaksiyonu

Pedersen'in bu keşfinden sonra taç eterlerin katyon bağlama özellikleri keşfedilmiştir ve daha sonra bu alanda yapılan sayısız çalışmanın önü açılmıştır. Özellikle son otuz yılda bir çok makrosiklik taç eter bileşiği sentezlenmiş yapıları aydınlatılmış ve bu bileşikler pek çok alanda kullanım imkanı bulmuştur [6]. Sentezlenen ilk taç eterler oksijen donörlü olmalarına rağmen daha sonra azot, kükürt, fosfor gibi donör atomları içeren taç eterler sentezlenmiştir [7,8] (Şekil 2).

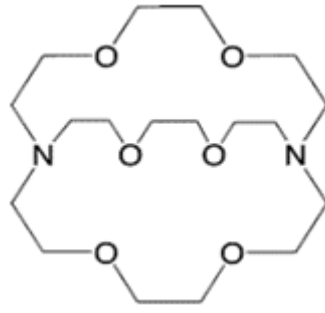


Şekil 2. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

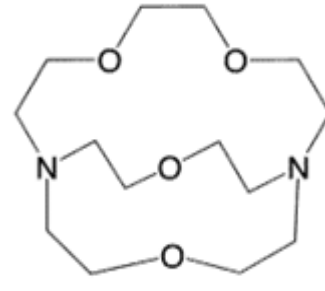
1.2. Kriptandlar

Pedersen' in taç eterleri keşfettiği yıllarda Fransız bilim adamı Jean Marie Lehn ve çalışma arkadaşları nötral taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak türde

kompleksleştirme bileşiklerini geliştirmek amacı ile çalışıyordu. Bu çalışmaları sırasında Lehn üç köprü ile bağlanmış iki köprü başı atom içeren (azot, fosfor, karbon, ...v.s.) iki halkalı ligandları sentezlemeyi başarmıştır. Lehn bu ligandların özel şekillerini ifade edebilmek için Yunanca “mağara ya da gizli-saklı” anlamına gelen “cryptos” kelimesinden “kriptand” ismini türetmiştir [9]. Bundan yola çıkılarak kriptand bileşiklerinin katyon bağlı komplekslerine de “kriptat” adı verilmiştir.



kriptand[2,2,2]



kriptand[2,1,1]

Şekil 3. Bazı kriptand makrobisiklik bileşikler

Lehn ve arkadaşları daha sonra makrobisiklik ligandların oluşturdukları komplekslerin makrosiklik ligandların oluşturdukları komplekslere göre kararlılıklarındaki artışı incelemişler ve kararlılıktaki bu artışı “kriptat etki ya da makrobisiklik kriptat etki” ile açıklamışlardır [10]. Kriptat etki Kauffman ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. K^+ katyonu ile kompleks oluşturan belirli kriptandların reaksiyonlarının kalorimetrik çalışmalarında kriptat etkinin entalpik kaynaklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [11].

Hem taç eterler hem de kriptandlar alkali metallerle kuvvetli kompleks oluşturma özelliğine sahiptir. Ancak kriptandlar üç boyutlu küresel kaviteye sahip iken taç eterler iki boyutlu çembersel kaviteye sahiptir. Aynı zamanda kriptandlar katyonlara karşı yüksek seçicilik gösterirken taç eterler katyonları daha hızlı bağlama özelliğine sahiptir. Kriptandlar metal iyonları ile belirli oranlarda birleşerek kompleks oluşturabilir. Ancak kompleksin oluşması için kriptandın kavitesi ile kaviteye yerleşecek iyonun çapı arasında uyum olması gerekmektedir. Metalin kriptandın kavitesine yerleşip yerleşmediği birçok yöntemle tayin edilebilir. Bu yöntemlerden metalin kaviteye yerleştiğini en iyi “kristal yapı tekniği” gösterir [12].

Kriptandların adlandırılmasında standart IUPAC yöntemleri kullanılmaz. Kriptandların adlandırılma yöntemi bu bileşikler ilk kez senteleyen Lehn tarafından geliştirilmiştir. Kriptandlar etilenoksi birimlerinin oluşturduğu zincirlerden meydana gelmiştir. Bir kriptand adlandırılırken her bir zincirdeki oksijen donör atom sayısı üst zincirden başlanarak en alt zincire kadar belirtilir. Bu yüzden Şekil 3’de gösterilen kriptandlar sırası ile [2,2,2] kriptandı ve [2,1,1] kriptandı olarak adlandırılır.

Kriptandlar ekstraksiyon konusunda çok ümit verici makrobisiklik bileşiklerdir. Kriptandların yapısında iki makrosiklik halka bulunduğu için bu bileşikler su ve organik çözeltilerde metal iyonları ile taç eterlerinkinden daha yüksek seçimli kompleksleşme gösterirler. Kriptandlarda görülen kriptat etki taç eterlerde görülen makrosiklik etkiden daha büyük olduğu için bu bileşiklerin oluşturduğu kompleksler taç eterlerin meydana getirdiği komplekslerden daha karardır. Buradan yola çıkarak kriptandların kimyasal özellikleri benzer fakat iyonik çapları farklı olan elementlerin ayrılmasında uygun seçimli eksraktantlar olarak kullanılabileceği beklenir.

Tipik bir kriptand bileşiğinin yapısında köprü işlevi gören azot atomları vardır. Bundan dolayı kriptandlar metal çözeltilerini nötral ve bazik atomlardan ekstrakte ederler. Çünkü asidik çözeltilerde azot atomlarının protonlanması sonucu amonyum tuzları oluşabilir ve kriptat etki azalabilir. Bunun sonucunda kriptand organik fazdan sulu faza geçebilir.

Literatürde en çok karşımıza çıkan kriptand [2,2,2] kriptandır ve bu kriptand ile alkali ve toprak alkali metallerin dışında geçiş metalleri ile de ekstraksiyon işlemlerinin yapıldığına litaratürde rastlanmaktadır. Bu bileşiğin sadece kurşunun ekstraksiyonunda etkin olduğu görülür ve bu da bileşiğin yüksek karardılık sabitine sahip olmasından kaynaklanabilir. Kalsiyum ve stronsiyumun ekstraksiyonu kısmidir ve kalsiyumun ekstrakte edilebilirliği stronsiyuma göre daha yüksektir. Buna rağmen kalsiyumun kompleksinin karardılık sabiti stronsiyum kompleksinin karardılık sabitinden daha düşüktür.

1.3. Makrosiklik Bileşiklerin Analitik Uygulamaları

Makrosiklik bileşiklerle elementlerin seçimli ekstraksiyonunun analitik kimyada farklı uygulamaları vardır. Bu bileşikler ile yapılan ekstraksiyonlar ile; istenilen elementlerin ayrılması ve ön deriştirilmesi, bazı endüstriyel ürünlerden mikroelementlerin uzaklaştırılması, yüksek saflıktaki ürünlerden safsızlıkların uzaklaştırılması gibi işlemler

gerçekleştirilebilir. Bu bileşikler ile elementlerin seçimli ekstraksiyonunda spektrofotometri ve florometri teknikleri ekstraksiyon işleminden sonra tayin amacı ile kullanılabilir. Makrosikliklerin spektrofotometride kullanımında beş değişik metod vardır [13].

1. Bir makrosikliğin katyonik metal kompleksi ve renkli bir anyondan oluşan iyon bileşimlerinin hazırlanması
2. İki metalden birinin katyonik kısımda diğerinin anyonik kısımda bulunduğu iyon bileşimlerinin hazırlanması (tayin edilmek istenen element renkli anyonik kompleks kısmında bulunur.)
3. Makrosiklik ekstraktantlar vasıtası ile spektrofotometrik belirleme işlemi ile seçimli izolasyonlar yapıldıktan sonra metallerin geri ekstraksiyonunun yapılması
4. Analizi yapılacak karışımı ilk makrosiklik ayıraç ile seçimli olarak ayırdıktan sonra ikinci ayıraç ile karışımın yüksek derecede bir hassaslıkta tayinini içeren iki ayıraç tekniğinin kullanılması
5. Kromofor gruplar taşıyan makrosiklik komplekslerin hazırlanması

Bu tekniklerin hepsi ışık absorbansı yerine luminesans yoğunluğunun ölçüldüğü ekstraksiyon-florometrik metodlar dahilinde de kullanılabilir.

1.4. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon işlemi istenilen bir maddeyi seçimli olarak çözüldüğü bir çözücünden, bu çözücü ile temas halindeki ikinci bir çözücüye taşıyarak karışımdan ayırma işlemidir. Birbirinden bağımsız iki faz arasında, bir bileşiğin kısmı dağılma esasına dayanır [14]. Ekstraksiyon işleminin başlıca uygulanma amaçları;

- 1) Yalnız çözünenin miktarını belirlemek
- 2) Birbiri ile reaksiyona girmeyen iki çözüneni birbirinden ayırmak

İkinci amaç için yapılan ekstraksiyon işlemi “seçici ekstraksiyon yöntemi” olarak adlandırılır. Günümüzde ekstraksiyon işlemi kısa sürede iyi bir ayırma sağlayan işlemlerin başında gelmektedir. Ayrıca ekstraksiyon işlemi teknik yönden ve kullanılan malzemenin basitliği yönünden ayrı bir öneme sahiptir.

Metallerin ekstraksiyon işlemlerinde su ve organik çözücüler kullanılır. Organik çözücüler metalleri sudan başka bir çözücü ile ekstrakte edilebilir hale dönüştürmek açısından önemlidir. Aynı zamanda metal iyonları fazlar arası geçiş sırasında nötral halde

olmalıdır bu açıdan metal iyonlarını nötral parçacık haline dönüştürebilecek organik çözücüler kullanılır. Bu amaçla kullanılabilecek çözücüler genelde eter, benzen, karbontetraklorür ve kloroformdur [15]. Metaller için ekstraksiyon yöntemi bileşenlerin birlikte çökmesini engelleyerek ayırma ve numunede miktarı çok az olan metallerin yüksek verimde geri kazanılması açısından önemlidir.

1.4.1. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması

Ekstraksiyon yöntemlerinin klasik sınıflandırılması zordur. Sınıflandırmalar çeşitli özellikler göz önüne alınarak yapılabilir. Kullanılan reaktif çeşitlerine göre sınıflandırma yapıldığında ekstraksiyon üç gruba ayrılır.

- 1) Nötral reaktifler ile ekstraksiyonlar
- 2) Asidik reaktifler ile ekstraksiyonlar
- 3) Bazik reaktifler ile ekstraksiyonlar [16,17].

Birbirine karışmayan çözücüler arasında dağılma dengelerine dayanılarak ekstraksiyon işlemi sınıflandırıldığında basit ekstraksiyonlar, tam ekstraksiyonlar ve ters akım ekstraksiyonları olmak üzere üç ana başlık altında sınıflandırılabilir.

1.4.2. Basit Ekstraksiyonlar

Karışımındaki bir türün dağılma oranı diğer türünden 5-10 veya daha fazla kat büyük ve diğer türün dağılma oranı oldukça küçük (<0.001) ise ekstraksiyon işlemi basit, hızlı ve kantitatif şekilde yapılabilir. Analit içeren çözelti, yeni bir çözücü ile ard arda ekstrakte edilir. İşlem basit bir ayırma hunisi kullanılarak gerçekleştirilir. İşlem sonunda huni içerisinde yeni çözücü ve ekstrakt kalabilir.

1.4.3. Tam Ekstraksiyonlar

Bir karışımda dağılma oranı küçük olan (<1) bir bileşeni, dağılma oranı sıfıra yaklaşan başka bileşenlerden ayırmak için tam ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Bu ekstraksiyon yöntemi Soxhlet ekstraksiyon cihazı ile gerçekleştirilebilir. Bu cihaz kullanılan organik çözücünün otomatik olarak damıtılmasını, yoğunlaşmasını ve sürekli

olarak sulu tabakadan geçirilmesini sağlar. Bu cihaz sayesinde birkaç yüz ekstraksiyona eşdeğer bir ekstraksiyon işlemi birkaç saatten daha kısa sürede tamamlanabilir.

1.4.4. Ters Akım Ekstraksiyonu

Ters akım ekstraksiyonunda birbiri ile karışmayan iki çözücü birbirine zıt yönde akarak temas eder. Ters akım ekstraksiyonu için çeşitli düzenekler geliştirilmiştir. Fakat bu düzenekler metal ekstraksiyonundan daha çok organik maddelerin ekstraksiyonu için kullanılır. Ters akım ekstraksiyonu ile dağılma katsayıları hemen hemen aynı olan bileşenler ayrılabilir. Craig, dağılma sabitleri 0.1'den daha az farklı olan on tane amino asitin ters akım ekstraksiyonu ile ayrılabilceğini göstermiştir [18].

1.5. Çözücü Ekstraksiyonu ve Dağılma Oranı

Çözücü ekstraksiyonu, genellikle sulu bir çözeltinin, ikinci bir çözücü ile (genellikle organik) temas ettirilmesi sonucu bir ya da daha fazla çözünen bileşenin ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmıştır. Örneğin çözünen bileşen B_Ç önce iki sıvıdan birinde çözünür daha sonra zamanla iki faz arasında dağılır. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman B maddesinin sulu fazda çözünen derişimi [B_Ç]_{sulu}, organik fazda çözünen derişimi [B_Ç]_{org}'dir. B maddesinin dağılma oranı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$[B_{\text{Ç}}]_{\text{org}} \rightleftharpoons [B_{\text{Ç}}]_{\text{sulu}} \quad (1)$$

$$D = [B_{\text{Ç}}]_{\text{org}} / [B_{\text{Ç}}]_{\text{sulu}} \quad (2)$$

Buradan dağılma oranının tanımı, herhangi bir maddenin organik fazdaki toplam analitik derişiminin sulu fazdaki toplam analitik derişimine oranı olarak yapılabilir [19].

Ayırma teknikleri arasında çözücü ekstraksiyonunun büyük önemi vardır. Çünkü çözücü ekstraksiyonu ile basit ve hızlı bir şekilde ayırma işlemi gerçekleştirilebilir.

Çözücü ekstraksiyonu, kimyasal bir yöntem olarak kimyasal analiz işlemlerinde ve endüstride kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle metal katyonlarının ayrılması işlemi endüstride Cu⁺², Ni⁺², Co⁺² katyonlarının hidrometalurjik yöntemle üretiminde kullanılmaktadır. Kimyasal analiz amacı ile katyonların organik faza ekstraksiyonunda

asetilaseton, 8-hidroksikinolin, dimetilglioksim, kupferron, ditizon, sodyum dietildithiokarbamat kullanılan bazı bileşiklerdir [20]. Çözücü ekstraksiyonu sulu fazdan metallerin geri kazanılması amacı ile endüstride kullanıldığında aromatik β -hidroksi oksimler, karboksilik asitler, alkil hidroksi kinolinler, aminler ligand olarak kullanılan bazı bileşiklerdir.

1.6. Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri

Gerçek tepkimelerde sistem farklılıkları olmasına rağmen teorikte ekstraksiyon işlemleri; dağılabilen parçacığın oluşması, parçacığın fazlar arasında dağılması ve parçacığın organik fazla etkileşimleri olmak üzere üç basamağı içerir [15].

1.6.1 Dağılabilen Parçacığın Oluşumu

Bu basamak nötral bir molekül veya izole edilebilen bir parçacık oluşturmak için metalin ligand ile tepkimesini içermektedir. Nötral bir molekül oluşması durumunda metalin M, ligandın L ile gösterildiği tepkime;



şeklinde yazılabilir. Bu reaksiyon denklemi bir ligandın olması durumunda reaksiyonun nasıl gerçekleşeceğini ifade eder. Ancak birden fazla ligandın olması durumunda kompleks oluşumu basamaklar halinde ilerler ve önemli ara ürünler meydana gelebilir. Aynı zamanda metal, ortamda var olan ligandların her biri ile ayrı kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girebilir ya da hidrolize uğrayarak $M(OH)_n$ kompleksini oluşturur. Metalin ligandlar ile bu şekildeki etkileşimleri ekstraksiyon önleyici reaksiyonlardır. Metal pozitif yüklü ise;



reaksiyon denklemlerine göre ekstraksiyon engelleyici ara ürünler oluşur.

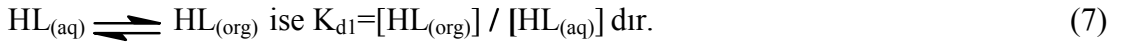
1.6.2. Parçacığın Fazlar Arasındaki Dağılımı

Parçacık oluştuktan sonra organik ve sulu faz arasında dengenin oluşabilmesi için faz sınırına doğru hareket eder. Bu durum;

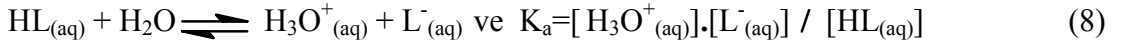


denklemleri ile ifade edilebilir.

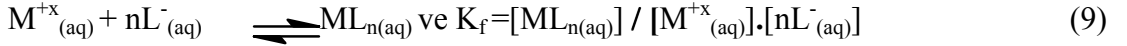
Metal iyonlarının seçimli ekstraksiyon ile sulu fazdan organik faza geçerek ayrılması işlemi birçok şelatlandırma tepkimelerinde kullanılabilir. Bu da çözücü ekstraksiyonunun önemli bir ekstraksiyon türü olduğunu gösterir.



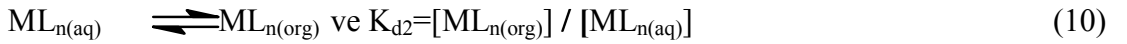
(K_{d1} =Bileşiğin su ve organik fazlar arasındaki dağılım katsayısı)



(K_a =Asitlik sabiti)



(K_f = metal kompleksinin sudaki oluşum sabiti)



(K_{d2} = Oluşan yeni bileşiğin su ve organik fazlar arasındaki dağılım katsayısı)

Nötral ve organik şelatlandırıcı maddeler genelde organik sıvılarda çözünürler. Bundan dolayı dağılım katsayıları K_{d1} ve K_{d2} büyük değerlere sahip olmaktadır. M^{+x} 'nin derişimi apolar çözücülerde sıfır değerine yakındır ve katyonların oluşum sabitlerinin bağlı büyüklüğü reaktifin seçiciliğini belirler. Şelatlandırıcı reaktif dengesinde oluşan ligandın derişimi pH'a bağlıdır. Buradan yola çıkılarak pH'ın kontrolü ile herhangi bir metalin ayrılıp ayrılmayacağını anlayabiliriz. Bu nedenle katyonların ekstraksiyonunda şelatlandırıcı reaktif ile pH ilişkisi kurulabilir.

$$D = c_{org} / c_{aq} = [ML_{n(org)}] / [ML_{n(aq)}] + [M^{+x}_{(aq)}] = [ML_{n(org)}] / [M^{+x}_{(aq)}] \quad (11)$$

Burada c_{org} ve $c_{aq} M^{+x}$ 'nin organik ve sulu fazlardaki analitik derişimlerini ifade eder ve D ise dağılma oranıdır. Şelatların suda çok çözünmemeleri ve büyük oranda topaklaşarak ayrılmalarından dolayı $[ML_n(aq)] \ll [M^{+x}_{(aq)}]$ olduğu kabul edilir. D , her iki fazdaki metal iyonlarından bağımsız ancak HL 'nin organik ve sulu fazdaki hidronyum iyonu derişimine bağımlıdır.

HL 'nin organik fazdaki molar derişimi c_L ise, kütle denkliği aşağıdaki gibidir;

$$c_L = [HL_{(org)}] + [HL_{(aq)}] + [L^-_{(aq)}] + n[HL_n(aq)] + n[HL_{(org)}] \quad (12)$$

Organik fazdaki $[HL_{(org)}]$, L içeren türlerin derişiminden aşırı büyük olduğundan yukarıdaki eşitlik basitçe şöyle yazılabilir;

$$c_L = [HL_{(org)}] \quad (13)$$

Bu sistem içi şelatlandırıcı reaktifin organik fazdaki derişimi ve sulu fazın pH'sı D ile ilişkilendirilip yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki denklem elde edilir;

$$D = c_{org} / c_{aq} = Kc_L^n / [H_3O^+_{(aq)}]^n \quad (14)$$

1.6.3. Organik Fazda Etkileşmeler

Organik fazda kompleksin dissosiasyonu ya da polimerizasyonu ve diğer bileşenler ile etkileşimi gibi etkileşimler oluşur. Bu etkileşimler fazlar arasındaki dağılmayı etkileyip D ve K_d arasında önemli derecede farkların oluşmasına neden olur.

1.7. Yüzde Ekstraksiyon

Ekstraksiyon işleminde pratik değer olarak yüzde ekstraksiyondan yararlanılır ve yüzde ekstraksiyon ile dağılma oranı arasında;

$$\%E = 100D / D + (V_{aq} + V_{org}) \quad (15)$$

ilişkisi vardır. V_{aq} sulu fazın hacmi ve V_{org} organik fazın hacmini ifade eder. Eğer hacimler eşit ise yüzde ekstraksiyon;

$$\%E = 100D / D+1 \quad (16)$$

formülü ile ifade edilir. Yüzde ekstraksiyon analitiksel verileri verdiği için ekstraksiyon işlemi için uygun bir niceliktir. Ekstraksiyon verimi %100' e yaklaştığında dağılma oranı sonsuza yaklaşır ve bu da ekstraksiyon veriminin %99-%100 aralığında değişmesi durumunda dağılma oranının 99 dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Dağılma oranının geniş bir aralıkta değerlere sahip olması yani ekstraksiyon işleminin %100 veya %100' e yakın bir verimle gerçekleştirildiğinin ifade edilmesi yanlıştır [21]. Çünkü bu ekstraksiyonun tam olduğu anlamına gelir ancak pratikte bu mümkün değildir.

1.8. Kararlılık Sabitleri

Çözücü ekstraksiyonunun temeli sulu fazda metal iyonunun kompleksleşmesi işlemine dayanmaktadır. Herhangi bir metal sistemi için metal iyonunun kompleksleşme derecesi, kararlılık sabiti olarak adlandırılır ve kompleks bileşikler için kararlılık sabiti oluşan mononükleer komplekste ligandın metal iyonuna 1:1, 1:2, 1:4 gibi metal-ligand oranları ile bağlandığını ifade eder. Polinükleer kompleksler ise 2:1, 2:2, 2:3 gibi metal-ligand oranlarında oluşabilirler. Mononükleer bir kompleks için kompleksleşme reaksiyonu;



yani genel ifade ile



olarak yazılabilir. Bu reaksiyonun denge sabiti K ise

$$K = [ML_n] / [ML_{n-1}] \cdot [L] \quad (20)$$

denklemleri ile ifade edilir [19].

1.9. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitik Uygulamaları

Çözücü ekstraksiyonları analitik kimyada temel olarak dört amaç ile kullanılmaktadır.

Çözücü ekstraksiyonu bir maddenin diğer bir maddeden veya analizi engelleyen kimyasal maddelerden ayrılması amacı ile kullanılabilir. Bu amaç ile çözücü ekstraksiyonu çok fazla kullanılır. Bu tür ayırma işlemi seçimli ekstraksiyon olarak tanımlanır. Seçimli ekstraksiyon işleminde yalnız başına analit veya engelleyiciler ekstrakte edilir. Bu yol kullanılarak metallerin seçimli olarak ekstrakte edilmesi mümkündür. Ancak organik kimyasal madde türlerinin birbirinden ayrılması için yeterli seçimlilik genelde mevcut değildir. Organik maddeler için seçimli ekstraksiyon yönteminin uygulanabilir olabilmesi için bu maddelerin çözünürlüklerinin çok farklı olması veya asit-baz karakteristiklerinin çok belirgin olması gerekir.

İz elementlerinin tayin sınırı konsantrasyonları üzerine çıkarılması için ön konsantre etme işlemi ikinci önemli uygulama durumunu içerir. Bu işlem çok düşük konsantrasyonda bir maddeyi büyük bir hacimden çok daha küçük bir çözücü hacmine taşımak esasına dayanır. Ekstrakte eden maddenin hacmi ekstrakte edilen maddenin hacmine oranlandığında, bu oran 20-50 kat olabilir. Bu yöntemin uygulanmasında iki önemli sınırlama vardır. İlk olarak değinilecek husus şudur, her ne kadar ekstraksiyon işleminde birbirine karışmayan iki ekstraksiyon fazı olduğu düşünülürse de, karışmayan iki çözücü birbiri içerisinde mutlaka az miktarda çözülür. Bundan dolayı fazlardan birinin hacmi ne kadar azalırsa hata oranı o kadar yükselir. İkinci olarak, ekstraksiyon işleminde küçük miktarlarla büyük miktarların dengeye ulaşması zor olmaktadır.

Üçüncü önemli ekstraksiyon işlemi olarak örnekleri ön temizlemeye tabii tutma düşünülebilir. Kompleks organik veya biyolojik madde ortamlarının ekstraksiyon yöntemi kullanılarak daha basit matrikslere dönüştürülmesi ekstraksiyonun amaçlarından biridir. Genelde bir analitin organik ekstraktı sulu faza göre daha az karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu nedenlerden dolayı bir örnek esas ayırmaya ya da tayine tabii tutulmadan önce ekstraksiyon işlemi yapılarak ön temizleme işlemi gerçekleştirilir.

Bir metal iyonun suda çözünmeyen bir kompleksinin spektrofotometrik ölçümlerde kullanılması için elde edilmesi, ekstraksiyonun dördüncü önemli uygulama alanıdır. Metal iyonlarının organik moleküllerle verdikleri komplekslerin pek çoğu renkli olup, kolorimetri ve spektrofotometride ilgili maddelerin tayininde kolaylık sağlar. Bunlardan bazıları suda çözünmez ancak organik çözücülere aktarılabilir [22].

1.10. Çözücü Ekstraksiyonuna Etki Eden Faktörler

1.10.1. Çözücünün Etkisi

Kullanılan ligandın organik çözücüdeki çözünürlüğü ve kullanılan çözücünün dielektrik sabiti ekstraksiyon işlemini etkileyen faktörlerdir. Dielektrik sabiti düşük olan çözücüler iyonların bileşimlerini daha iyi taşıdıklarından makrosiklik ligandlar dışında ligandların varlığında kullanılabirler. Makrosiklik ligandlar ile metallerin ekstraksiyonunda, yüksek dielektrik sabitli çözücüler hidrojen atomları ile makrosiklik bileşiklerin oksijen atomları arasında etkileşim kuvvetini arttırarak ekstraksiyon işlemini kolaylaştırır [23]. Kloroform, diklorometan, 1,2-diklorometan, benzen ve nitrobenzen gibi çözücüler taç eterler ile metallerin ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan çözücülerdir [24,25]. Bir çözücünün ekstraksiyona uyumluluğunu belirlemek için çözücüyü karakterize eden parametreler ile ekstraksiyon sabiti ya da dağılma oranının logaritması arasındaki doğrusal ilişkiyi temel alan teknik kullanılır.

1.10.2. pH'ın Etkisi

pH'ın ekstraksiyon üzerindeki etkisini açıklamak için metal ditizonların ekstraksiyonları örnek verilebilir. Ditizon, metal iyonlarının çok büyük bir sınıfı ile ekstrakte edilebilen kompleksler oluşturan bir ligandır. Ancak pH değerleri metalden metale değişmektedir.

OH⁻ iyonu kompleks oluşumunda önemli rol oynar. Yüksek pH değerinde hidroksit iyonunun konsantrasyonu artar ve metal iyonu OH⁻ ile reaksiyon vererek hidroksil iyonuna bağlanır. Reaksiyonlar;



olarak gösterilebilir.

Hidroksit çökmesi pH'ın yükselmesine neden olduğu için kompleksleşmede azalma görülür. Yüksek konsantrasyona sahip geçiş metal iyonları ligandın proton verdiği pH bölgesinde hidrolizin oluşması ile beraber overloplar şeklinde oluşumlar meydana gelir. Bu iyonlar için nötral şelat ekstraksiyon sistemleri uygun değildir ve iyon bileşimi ekstraksiyon sisteminin kullanılması gerekir. Daha düşük pH değerlerinin kullanılması durumunda daha kararlı kompleks oluşumu sağlanmaktadır, böylece ligandın konsantrasyonu artar ve ekstraksiyon verimi de aynı oranda artar [22].

Metal iyonlarının ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisinin araştırıldığı literatür çalışmalarına rastlanmaktadır. Ekstraksiyon işlemlerinde ve endüstride yaygın olarak kullanılan organofosfor bileşiklerinin oksijen atomlarının yerine kükürt atomlarının geçmesi ile oluşan tiya türevleri özellikle ekstraksiyon kimyası üzerinde çok önemli değişikliklere sebebiyet vermektedir. Kükürt moleküle yumuşaklık kazandırdığı için yumuşak özellik gösteren Ag(I), Pd(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pt(II) katyonları ile sağlam kompleks oluşturmaktadırlar. Bakır ve nikel iyonlarını içeren asidik çözeltiler ile farklı farklı koşullarda yapılan ekstraksiyonlarda pH'ın etkisi ile kantitatif sonuçlara ulaşıldığına literatürde rastlanmaktadır [26].

1.11. Ekstraksiyon Denge Sabitinin Hesaplanması



$$K_{eks} = \frac{[ML_mA_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} [L]^m_{org} [A^{-}]^n_{aq}} \quad (25)$$

$$K_{eks} = \frac{D}{[L]^m_{org} [A^{-}]^n_{aq}} \quad (26)$$

$$D = \frac{[ML_m A_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (27)$$

$$K_{eks} = \frac{D}{[A^-]_{aq}^n} \cdot \frac{1}{[L]^m_{org}} \quad (28)$$

$$\log K_{eks} = \log \frac{D}{[A^-]_{aq}^n} + \log \frac{1}{[L]^m_{org}} \quad (29)$$

$$\log \frac{D}{[A^-]_{aq}^n} = \log K_{eks} - \log \frac{1}{[L]^m_{org}} \quad (30)$$

$$\log \frac{D}{[A^-]_{aq}^n} = \log K_{eks} - (\log 1 - \log [L]^m_{org}) \quad (31)$$

$$\log \frac{D}{[A^-]_{aq}^n} = \log K_{eks} + \log [L]^m_{org} \quad (32)$$

$$\log \frac{D}{[A^-]_{aq}^n} = \log K_{eks} + m \log [L]_{org} \quad (33)$$

(33) denklemine göre değişen ligand konsantrasyonunun logaritmasına karşı $\log D/[A^-]_{aq}^n$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ligandın kompleks bileşimindeki katsayısı m 'ye eşittir. Doğrunun kesim noktası ise $\log K_{eks}$ değerini verir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

UV-vis spektrofotometresi	: Thermo Scientific Evolution 6
pH metre	: Jenway 3040 Ion Analyser
Analitik terazi	: Sartorius ED2245
Termostatlı çalkalayıcı	: Edmund Bühler GmbH

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada ekstraksiyon için kullanılan maddeler şunlardır:

L ligandı, pikrik asit (Merck), kloroform (Merck), diklorometan (sigma-aldrich), bidestile saf su, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 , NaNO_3 , CH_3COOH , CH_3COONa . Kullanılan bütün kimyasallar Merck firmasından sağlanmıştır.

2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

2.3.1. Tampon Çözeltiler

pH 2-3,5 arasındaki çözeltileri hazırlamak için 0,1M $\text{NaNO}_3/\text{HNO}_3$

pH 4-5,5 arasındaki çözeltileri hazırlamak için 0,1M $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ kullanıldı.

2.3.2. Metal Pikratların Hazırlanması

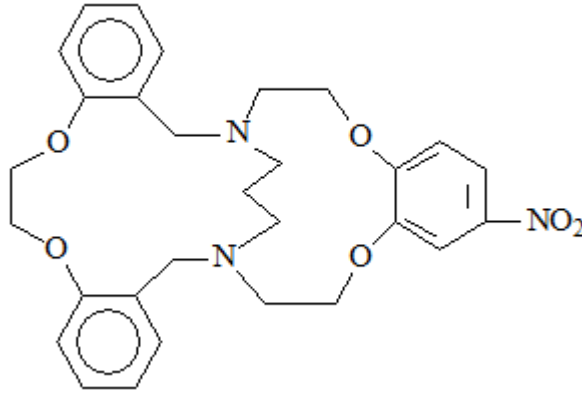
Öncelikle 1×10^{-5} M pikrik asit çözeltisi hazırlandı. 1×10^{-2} M metal nitratin 1 litrelik çözeltisi için gerekli olan metal nitrat miktarı tartılıp balon jojeye konuldu. Daha önce hazırlanan 1×10^{-5} M pikrik asit çözeltisinin az miktarı ile çözüldükten sonra yine bu çözelti ile 1 litreye tamamlandı. Böylece 5×10^{-6} M metal pikrat çözeltisi hazırlanmış oldu.

2.3.2.1. Metal Pikratların pH'larının Ayarlanması

Yukarıda hazırlanışı anlatılan metal pikrat çözeltilerinden 100'er mL alınarak pH metre yardımı ile pH'ları tespit edildi. Bu çözeltilere daha önceden hazırlanmış olan tampon çözeltilerden ilave edilerek en iyi ekstraksiyon yapılan pH aralığını bulabilmek için metal pikrat çözeltilerinin pH'ları 2 ile 5,5 arasında değişen çözeltileri hazırlandı.

2.3.3. Ligand Çözeltisinin Hazırlanması

Ligand çözeltisi kloroform ve diklorometanda hazırlandı. Çalışılan ligand konsantrasyon aralığı $1 \times 10^{-6} \text{ M} - 2,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ dır.



Şekil 4. Ekstraksiyonda kullanılan diazatetraoksa kriptand ligandı (L)

2.4. Ekstraksiyon

2.4.1. Ekstraksiyon Etkinliğinin (%E değerlerinin) Belirlenmesi

Ligandın ekstraksiyon etkinliğini ortaya çıkarmak amacı ile tampon çözeltiler kullanılarak pH'ı yaklaşık 2 - 5,5 arasında ayarlanmış olan $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ metal pikrat çözeltileri ile çalkalanmak üzere ligandın konsantrasyonu 30 kat olacak şekilde ligand çözeltileri ($1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$) hazırlandı. Metal pikratın bulunduğu sulu faz ile (5mL) aynı hacimde ligandın organik çözücüdeki çözeltisi (5mL) belirli aralıklarla çalkalandı. Bütün çalışmalarda ligand

içermeyen organik çözücü ile de ekstraksiyonlar gerçekleştirildi. Ekstraksiyondan sonraki numelerin ve tanığın sulu fazlarının absorpsanları UV-vis spektrofotometresinde ölçüldü. Çalkalama süresini optimize etmek için 15 dk, 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 6 saatlik çalkalamalar ayrı ayrı çalışıldı. 15 dakikanın fazlar arasındaki dengenin kurulması için yeterli olduğu tespit edildi. Çalkalama süresi sonunda fazların tamamen ayrılması için şişeler yarım saat dinlendirildi. Daha sonra organik faz sulu fazdan dikkatli bir şekilde ayrıldı. Sulu fazın absorpsansı 355 nm’de UV-vis spektrofotometresinde okundu. Çeşitli pH’daki tanık ekstraksiyon için bulunan absorpsan değerleri numuneler için ölçülen absorpsan değerlerinden çıkartılarak numuneler için okunacak gerçek absorpsan değerleri bulundu. Her bir ölçüm beş kez tekrarlandı ve bu ölçümlerin ortalama değerleri hesaplandı. % Ekstraksiyon değerleri aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\% \text{Ekstraksiyon} = [(A_0 - A) / A_0] \times 100 \quad (34)$$

A_0 = Ligandın yokluğundaki absorpsan

A = Ekstraksiyondan sonraki sulu fazın absorpsansı

2.4.2. Kompleks Bileşiminin (L:M) Tespiti

5×10^{-6} M metal pikrat çözeltisinden alınan 5 mL ile değişen konsantrasyonlardaki ligand çözeltilerinin (1×10^{-6} - $2,9 \times 10^{-5}$ M) çözeltisinden alınan 5 mL’lik kısımları 15 dakika süreyle 25 °C’de termostatlı çalkalayıcıda çalkalandı. Butün çalışmalarda ligand içermeyen organik çözücü ile de ekstraksiyonlar gerçekleştirildi. Ekstraksiyondan sonraki numelerin ve tanığın sulu fazlarının absorpsanları UV-vis spektrofotometresinde ölçüldü. Tanığın sebep olduğu absorpsan azalmaları dikkate alınarak numuneler için gerçek absorpsan değerleri hesaplandı. Log [L]’ye karşı log ($D/[Pik^-]^n$) grafiği çizildi. Elde edilen doğru denkleminin eğimi ligandın kompleks bileşimindeki katsayısı olan m’ye eşittir. Dağılma oranları (D) eşitlik 35’e göre hesaplanmıştır.

$$D = C_{org} / C_{su} \quad (35)$$

Burada C_{org} ekstraksiyondan sonraki organik fazda kalan metal konsantrasyonu. C_{su} ise ekstraksiyondan sonraki sulu fazda kalan metal konsantrasyonudur. Her bir numune için

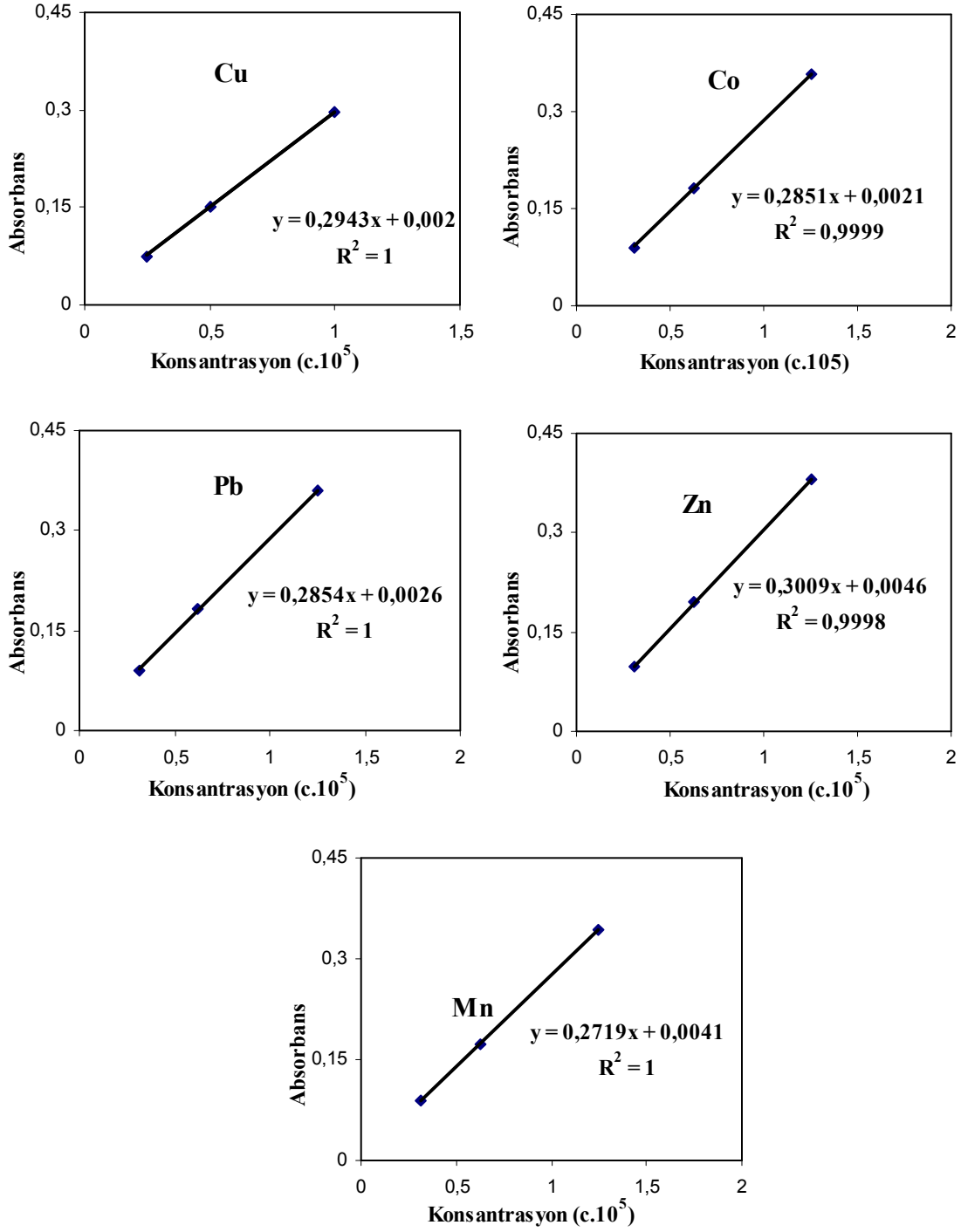
pikrat konsantrasyonu Şekil 5'deki kalibrasyon denklemlerinden faydalanılarak ölçülen absorbands değerlerinden hesaplanır.

2.4.3. Ekstraksiyon Denge Sabitinin ($\log K_{\text{eks}}$) Hesaplanması

Log $[L]$ 'ye karşı $\log (D/[Pik^-]^n)$ grafiğinin doğru denkleminin kesim noktası ekstraksiyon denge sabitinin logaritmasına ($\log K_{\text{eks}}$) eşittir. İlgili grafikler ve denklemler Şekil 6 -15 arasında verilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Çalışma Grafikleri



Şekil 5. Cu, Co, Pb, Zn, Mn için çalışma grafikleri

3.2. Ekstraksiyon Etkinliği Sonuçları

Ekstraksiyon etkinliğinin pH'a bağımlılığını göstermek amacıyla % Ekstraksiyon değerleri pH'a karşı grafiğe geçirildi. Ligandın çözücüsünün kloroform ve diklorometan olduğu denemeler ayrı tablolar ve grafiklerle ifade edildi. % Ekstraksiyon değerleri eşitlik (34) yardımı ile hesaplandı.

Organik zc olarak kloroformun kullanıldığı ekstraksiyon çalışmalarının %Ekstraksiyon (%E) cinsinden sonuçları Tablo 1-5 arasında, organik çözücü olarak diklorometan kullanılan ekstraksiyon çalışmalarının %Ekstraksiyon (%E) cinsinden sonuçları ise Tablo 6-10 arasında verildi.

Tablo 1. Kobalt için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	0
3,45	13,04 $\pm$ 1,47
4,02	27,88 $\pm$ 0,80
4,53	45,07 $\pm$ 1,41
5,00	68.08 $\pm$ 0,86
5,50	69,85 $\pm$ 0,59

Tablo 2. Bakır için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	44,16 $\pm$ 0,61
3,45	59,18 $\pm$ 1,21
4,02	76,73 $\pm$ 0,56
4,53	82,39 $\pm$ 1,11
5,00	84,83 $\pm$ 0,89
5,50	82,52 $\pm$ 0,75

Tablo 3. Mangan için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	0
3,45	9,93 $\pm$ 0,92
4,02	35,66 $\pm$ 0,70
4,53	77,44 $\pm$ 0,83
5,00	73,56 $\pm$ 1,01
5,50	75,87 $\pm$ 0,87

Tablo 4. Kurşun için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	0
3,45	0
4,02	0
4,53	$23,96 \pm 1,28$
5,00	$39,84 \pm 0,41$
5,50	$45,11 \pm 0,75$

Tablo 5. Çinko için %Ekstraksiyon değerleri (kloroformda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	0
3,45	0
4,02	$7,75 \pm 1,04$
4,53	$44,12 \pm 0,84$
5,00	$62,87 \pm 0,34$
5,50	$63,03 \pm 0,96$

Tablo 6. Kobalt için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	21,89 $\pm$ 0,79
3,45	49,50 $\pm$ 0,77
4,02	55,57 $\pm$ 1,49
4,53	80,98 $\pm$ 0,49
5,00	81,99 $\pm$ 0,95
5,50	82,25 $\pm$ 0,31

Tablo 7. Bakır için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	0
3,45	9,73 $\pm$ 1,12
4,02	28,57 $\pm$ 0
4,53	53,07 $\pm$ 0,36
5,00	61,20 $\pm$ 1,45
5,50	61,05 $\pm$ 0,55

Tablo 8. Mangan için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	12,45 $\pm$ 0,94
3,45	47,09 $\pm$ 0,38
4,02	62,47 $\pm$ 0,67
4,53	67,89 $\pm$ 0,38
5,00	84,81 $\pm$ 0,38
5,50	84,69 $\pm$ 0,59

Tablo 9. Kurşun için %Ekstraksiyon değerleri (dikolorometanda)

pH	%Ekstraksiyon
2,02	0
2,50	0
3,04	0
3,45	34,19 $\pm$ 1,25
4,02	36,03 $\pm$ 0,63
4,53	75,26 $\pm$ 1,27
5,00	80,60 $\pm$ 1,26
5,50	78,34 $\pm$ 0,82

Tablo 10. Çinko için %Ekstraksiyon değerleri (diklorometanda)

pH	%Ekstraksiyon
2,01	0
2,5	0
3	0
3,5	20,85 $\pm$ 0,51
4	59,50 $\pm$ 0,46
4,5	69,02 $\pm$ 0,84
5	68,75 $\pm$ 0,62
5,55	78,98 $\pm$ 0,69

Tablo 1-10'daki verilerden en iyi pH değerinin 5- 5,50 olduğu bulunmuştur. pH=5,5'deki bulunan %Ekstraksiyon değerleri Tablo 11'de verilmiştir.

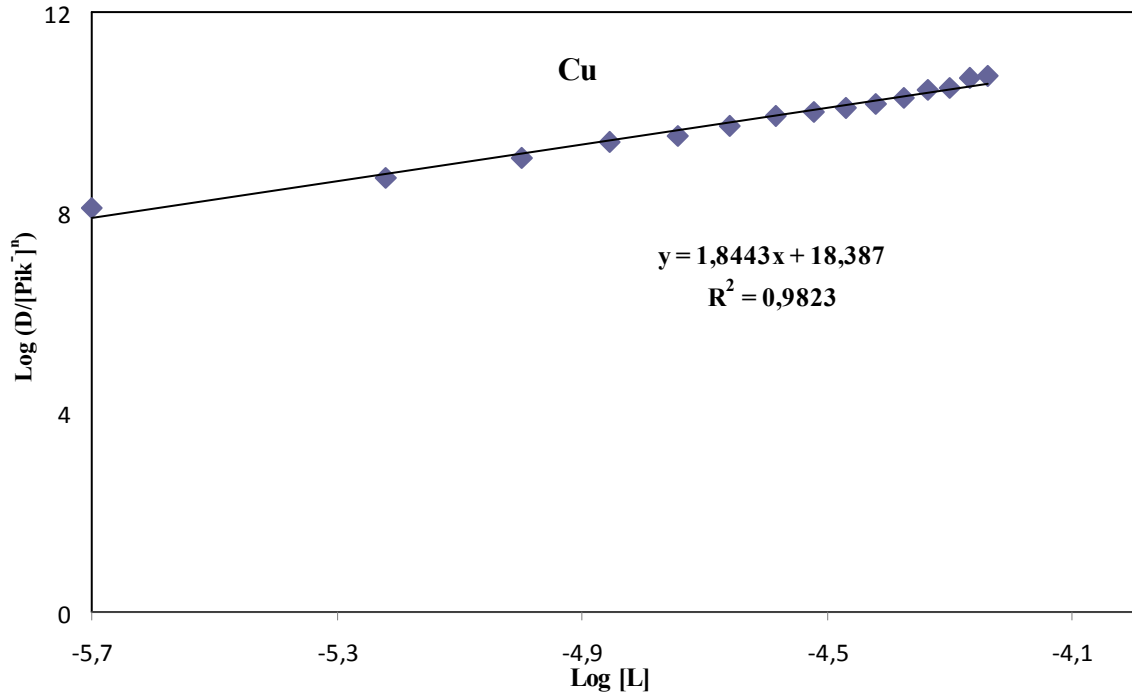
Tablo 11. pH=5,5'de ölçülen %Ekstraksiyon değerleri

Kasyon	%Ekstraksiyon	
	Kloroform	Diklorometan
Co ²⁺	69,85 $\pm$ 1,47	82,25 $\pm$ 0,31
Cu ²⁺	82,52 $\pm$ 0,75	61,05 $\pm$ 0,55
Mn ²⁺	75,87 $\pm$ 0,87	84,69 $\pm$ 0,59
Pb ²⁺	45,11 $\pm$ 0,75	78,34 $\pm$ 0,82
Zn ²⁺	63,03 $\pm$ 0,96	78,98 $\pm$ 0,69

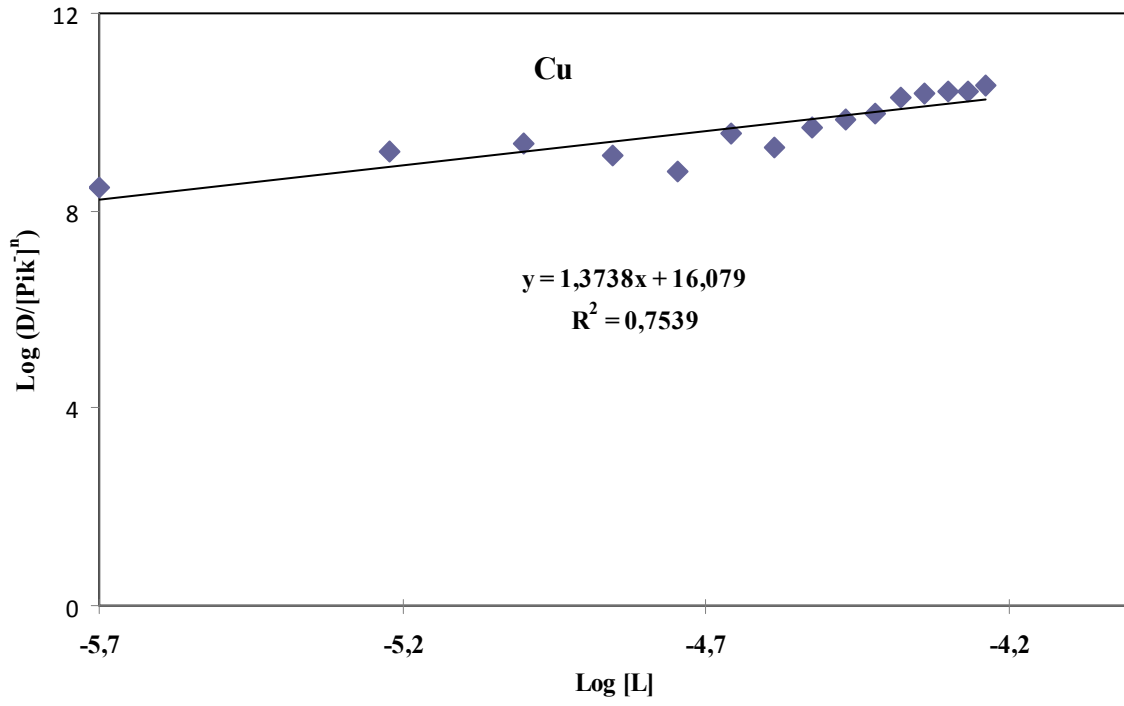
Tablo 11'de görüldüğü gibi en iyi ekstrakte edilen metal diklorometanda Mn²⁺, dir (%84,69). Ekstraksiyonun en iyi olduğu çözücü ise Co²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, de diklorometan, Cu²⁺, de ise ekstraksiyonun en iyi olduğu çözücü kloroformdur.

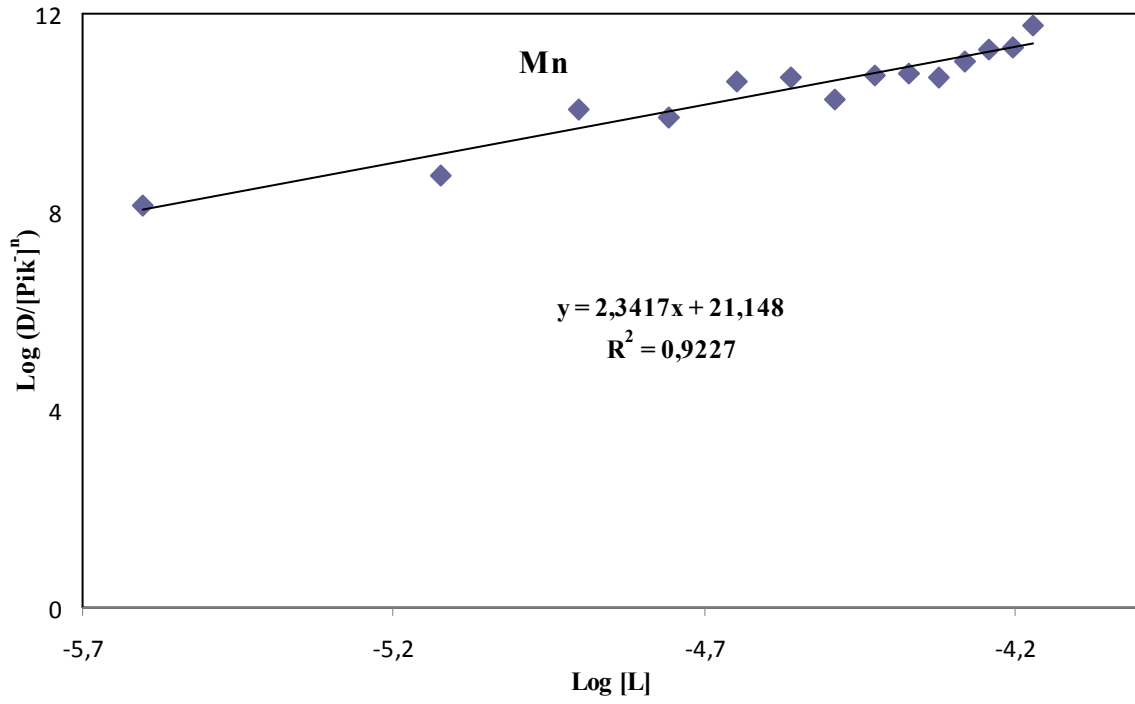
3.3. Ekstrakte Edilen Kompleks Bileşimleri

Ekstrakte edilen komplekslerin bileşimini belirlemek üzere $\text{Log } [L]$ 'ye karşı $\log (D/[\text{Pik}]^{-n})$ değerlerinin değişimi tespit edilerek grafiğe geçirilmiştir. Her iki çözücü için ilgili grafikler Şekil 6-15 arasında verilmiştir. Doğru denkleminin eğiminden L:M oranları bulunmuştur.

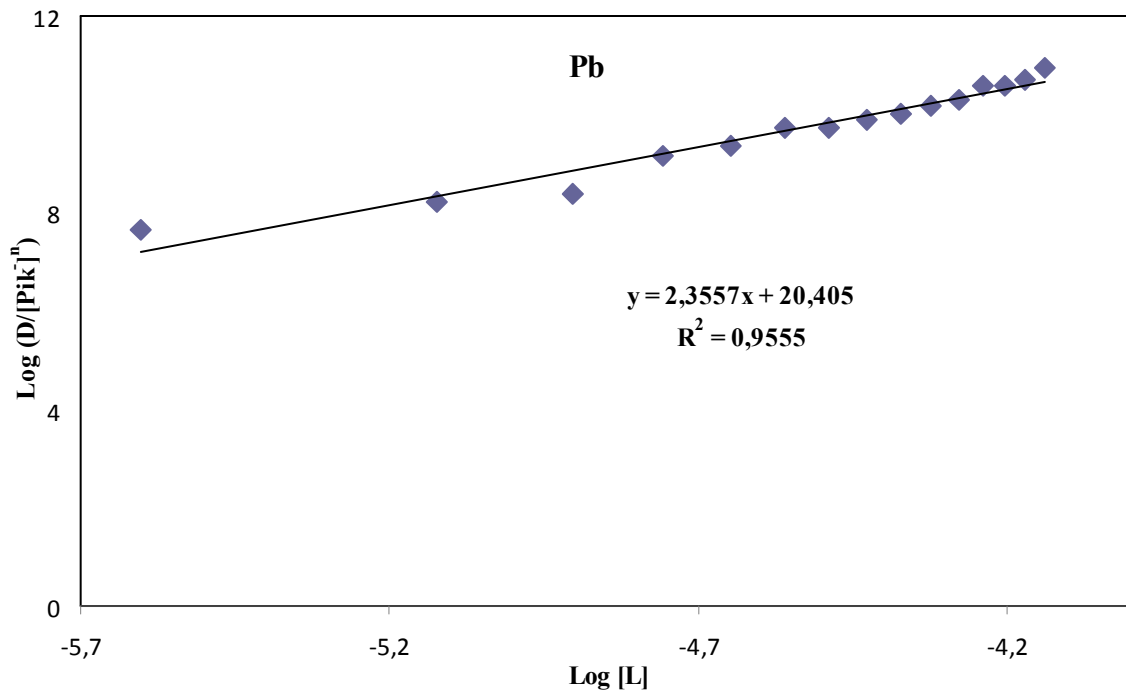


Şekil 6. Bakır'ın $\log [L]$ 'ye karşı $\log (D/[\text{Pik}]^{-n})$ grafiği (kloroformda)

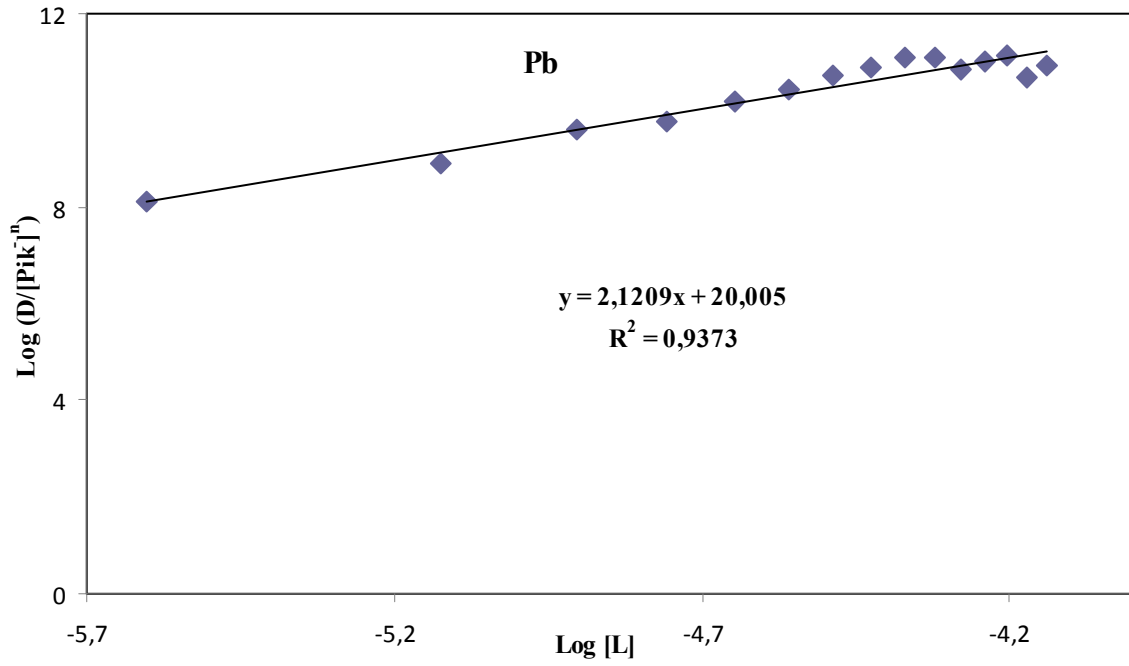




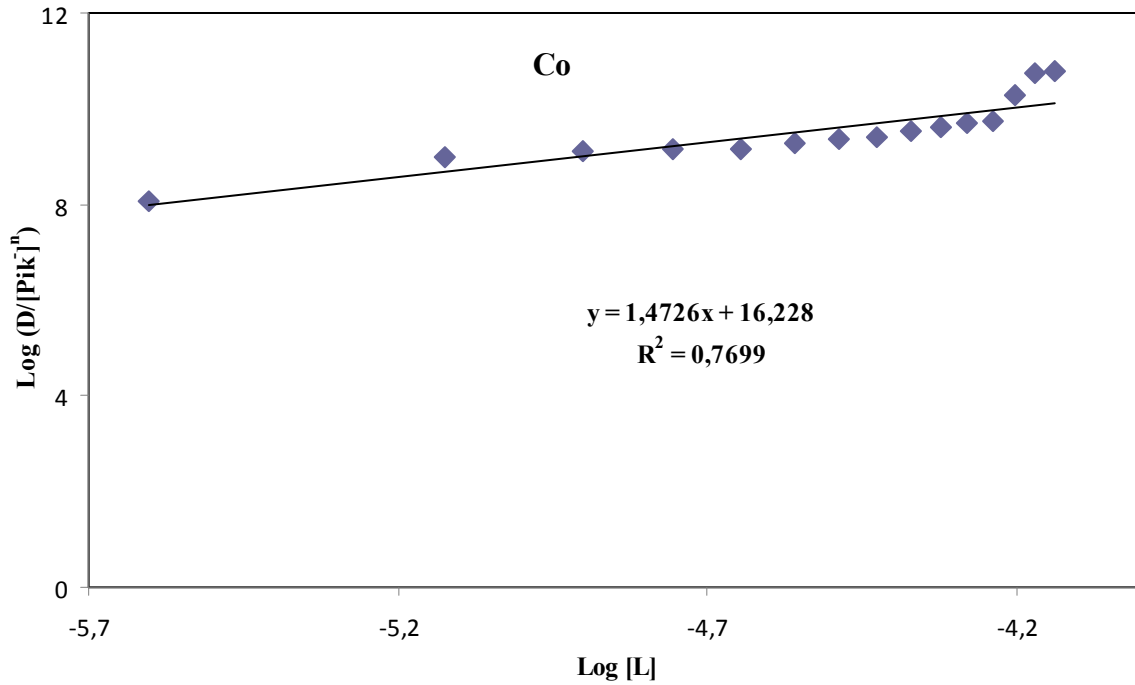
Şekil 9. Mangan'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik]⁻ⁿ) grafiği (diklorometanda)



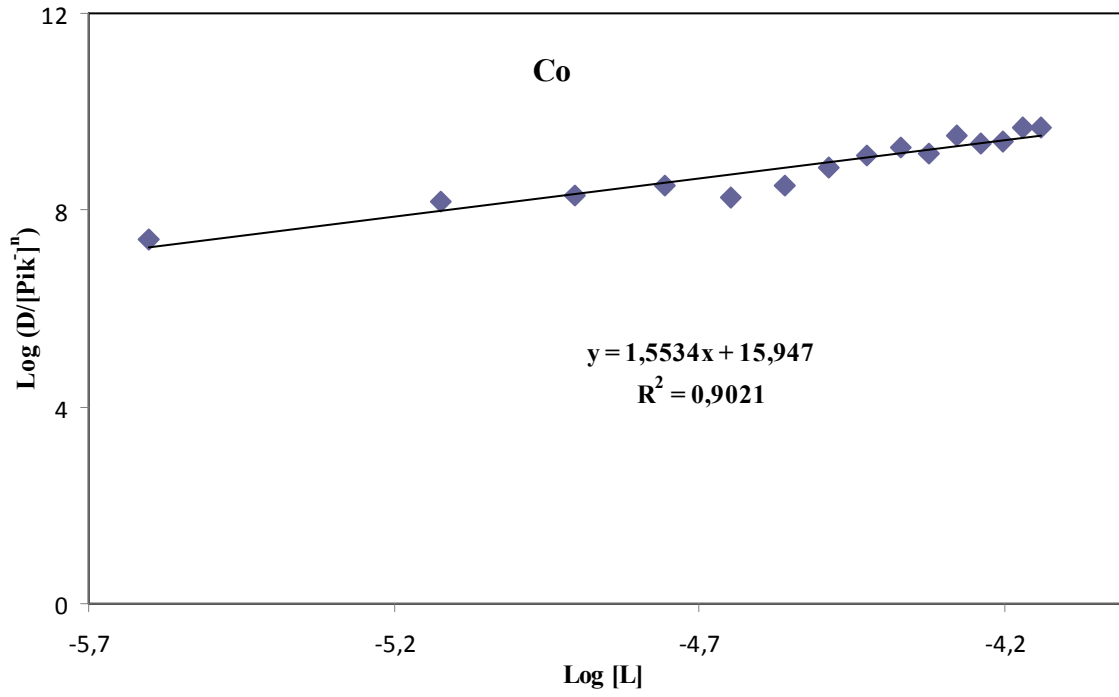
Şekil 10. Kurşun'un log [L]'ye karşı log (D/[Pik]⁻ⁿ) grafiği (kloroformda)



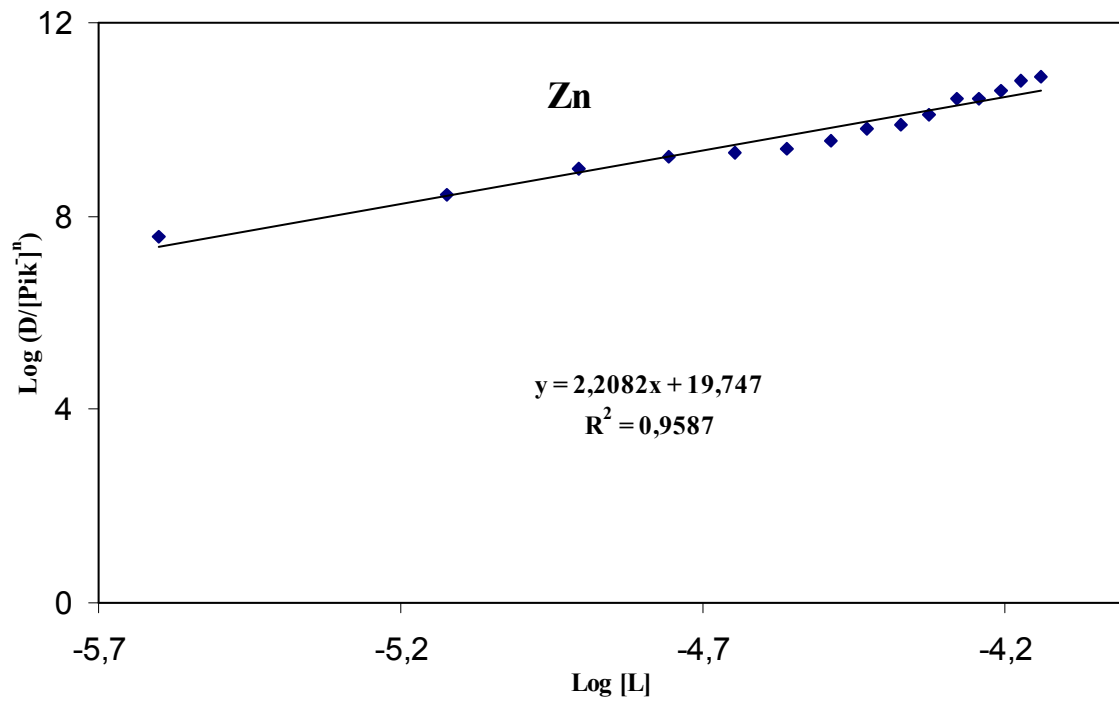
Şekil 11. Kurşun'un log [L]'ye karşı log (D/[Pik]ⁿ) grafiği (diklorometanda)



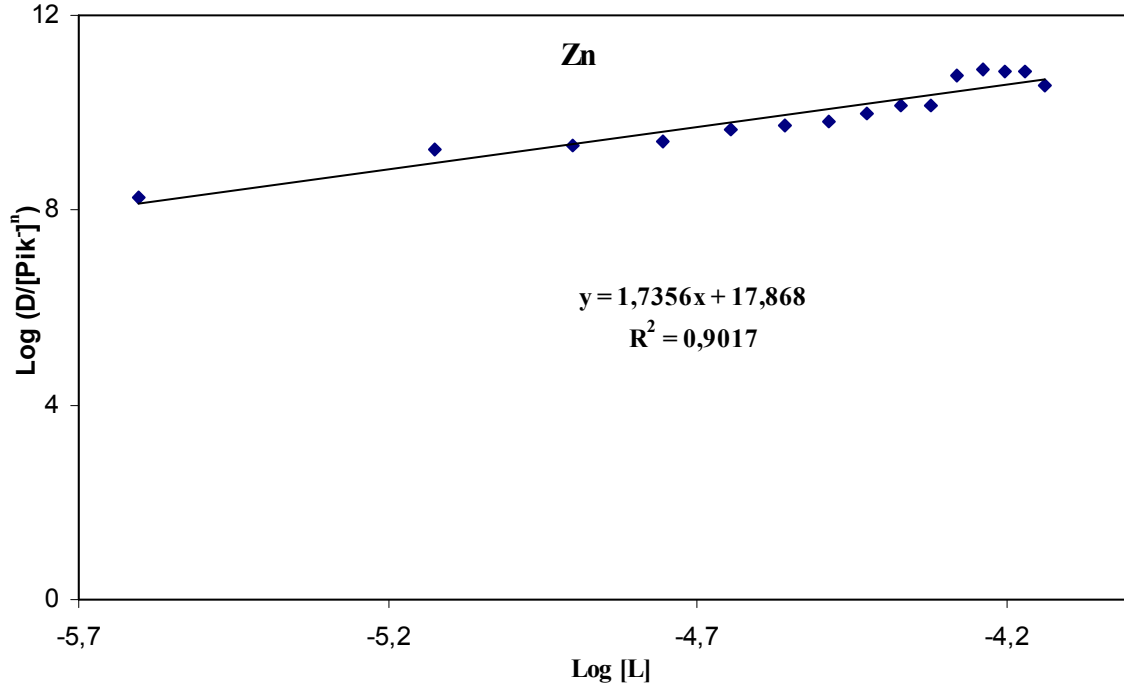
Şekil 12. Kobalt'ın log [L]'ye karşı log (D/[Pik]ⁿ) grafiği (kloroformda)



Şekil 13. Kobalt'ın log L[L]'ye karşı log (D/[Pik]ⁿ) grafiği (diklorometanda)



Şekil 14. Çinko'nun log [L]'ye karşı log (D/[Pik]ⁿ) grafiği (kloroformda)



Şekil 15. Çinko'nun log [L]'ye karşı log (D/[Pik]ⁿ) grafiği (diklorometanda)

3.4. Ekstraksiyon Denge Sabitleri (Log K_{eks})

Log [L]'ye karşı log (D/[Pik]ⁿ) grafiklerinin doğru denklemlerinin kesim noktalarından ekstraksiyon denge sabitleri bulunmuştur. Kloroformda bulunan sonuçlar Tablo 12'de, diklorometanda bulunan sonuçlar ise Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 12. Çalışılan bütün katyonlar için ekstraksiyon denge sabitleri (kloroformda)

Katyon	Log K _{eks}	L:M
Cu ⁺²	18,38	2:1
Co ⁺²	16,22	3:2
Pb ⁺²	20,40	2:1
Zn ⁺²	19,74	2:1
Mn ⁺²	19,31	2:1

Tablo 12’de kloroformda en yüksek ekstraksiyon denge sabitinin Pb^{+2} ,ye, en düşük ekstraksiyon denge sabitinin de Co^{+2} ,ye ait olduğu görülmektedir. L:M oranı Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metallerinde 2:1 iken, Co^{2+} ‘de 3:2’dir.

Tablo 13. Çalışılan bütün katyonlar için ekstraksiyon denge sabitleri (diklorometanda)

Katyon	Log K_{eks}	L:M
Cu^{+2}	16,07	1:1
Co^{+2}	15,94	3:2
Pb^{+2}	20,00	2:1
Zn^{+2}	17,86	2:1
Mn^{+2}	21,14	2:1

Tablo 13’de diklorometanda en yüksek ekstraksiyon denge sabitinin Mn^{+2} ,ye, en düşük ekstraksiyon denge sabitinin de kloroformda olduğu gibi Co^{+2} ,ye ait olduğu görülmektedir. L:M oranı ise; kloroformda olduğu gibi Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metallerinde 2:1 ve Co^{2+} ‘de 3:2 iken Cu^{2+} ,de kloroformdan farklı olarak 1:1’dir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında makrosiklik bir kriptand bileşiğinin (L) çözücü ekstraksiyonu yolu ile çeşitli metal pikratlarını sulu fazdan kloroform ve diklorometan fazına ekstraksiyon kabiliyeti araştırıldı. Azot ve oksijen donör atomları taşıyan makrobisiklik ligandlar (kriptand bileşikleri) özellikle orta yumuşaklıktaki geçiş metalleri ile seçimli kompleks oluşturma özelliği gösterirler ve böylece bu metalleri pikrat gibi büyük bir anyon mevcudiyetinde iyon çifti kompleksi oluşturarak sulu ortamdan organik bir ortama ekstrakte edebilirler [27-28].

Bu amaçla hem suda hem de organik çözücülerde çözünme özelliği gösteren pikrat anyonu kullanıldı. Pikrat anyonu makrosiklik ligandlarla gerçekleştirilen çözücü ekstraksiyonu çalışmalarında iyon çifti oluşturmak amacıyla literatürde ilk rastlanan ve en çok kullanılan anyondur [29-31]. Kromofor özelliğinden dolayı spektrofotometrik olarak ölçüm yapmaya da imkan sağlaması açısından avantajlıdır. Bu amaçla bazı geçiş metallerinin pikrat çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler ekstraksiyonda sulu fazlar olarak kullanıldı. Kompleksleşme özellikleri incelenen metal katyonları Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} katyonlarıydı.

Ekstraksiyon çalışmaları pH'ya ve çözücüye bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. L ligandının, sekiz farklı pH değerlerindeki (2-5,5 arası) geçiş metal pikratlarını ekstrakte edebilme kapasitesi organik çözücü olarak kloroform ve diklorometan kullanılarak UV-vis spektrofotometresi ile tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Tablo 1-10 arasında verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki çözücü içinde en iyi pH aralığının 5-5,5 olduğu görülmektedir. Geçiş metal katyonları için aza-tiya-oksa donör atomlu kriptand ligandları ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında da hafif asidik ortamlarda en iyi ekstraksiyonun gerçekleştiği literatürden bilinmektedir [32]. pH 5,5'de ligand (6)'nın geçiş metali katyonları ile oluşturduğu kompleksin bileşimi çözücü etkileri gibi faktörlere bağlı olarak incelenmiştir. Tablo 11 pH=5,5'de elde edilen %Ekstraksiyon değerlerini her iki çözücü için göstermektedir. Tablo 11'den görüldüğü gibi metal katyonları için çözücünün değişmesi ekstraksiyon yüzdesini değiştirmektedir. Çözücünün değişiminin ekstrakte edilen türlerin bileşimi üzerine etkisi literatürde çok iyi bilinmektedir [33-35]. Co^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için diklorometan durumunda ekstraksiyon etkinliğinin kloroform durumuna göre arttığı görülürken Cu^{2+} için durum tam terstir. Cu^{2+} için % Ekstraksiyon değeri, çözücü kloroformdan diklorometana değişirken %82,52'den %61,05'e azalmaktadır. Oysa aynı

durumda Co^{2+} 'nın ekstraksiyon etkinliği %69,85'ten %82,25'e, Mn^{2+} 'nın ekstraksiyon etkinliği %75,87'den %84,69'a, Pb^{2+} için ekstraksiyon etkinliği %45,11'den %78,34'e, Zn^{2+} için ekstraksiyon etkinliği ise %63,03'ten %78,98'e artmaktadır. Özellikle Pb^{2+} için gözlenen artış dikkat çekicidir. Bununla birlikte Tablo 11'den görüldüğü gibi en yüksek ekstraksiyon etkinliği %84,69 ile diklorometanın organik çözücü olarak kullanıldığı ekstraksiyon denemesi ile Mn^{2+} iyonuna aittir. Bu sonuç son zamanlarda makrosiklik crown eter bileşikleri ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında Mn^{2+} için gözlenen nadir ekstraksiyon özelliklerinden biridir. Çözücünün dielektrik sabitinin ekstraksiyon üzerine etkisi bilinmektedir [30,35-36]. Dielektrik sabiti kloroforma göre daha büyük olan diklorometan için daha yüksek ekstraksiyon etkinliklerine literatürde rastlanmaktadır [30,37]

Tablo 12 organik çözücü olarak kloroformun kullanıldığı ekstraksiyonlar için elde edilen $\log K_{\text{eks}}$ değerlerini ve kompleks bileşimlerini göstermektedir. Tablo 12'den görüldüğü gibi en yüksek $\log K_{\text{eks}}$ değeri 20,40 ile Pb^{2+} iyonuna aittir. En düşük değeri ise 16,22 ile Co^{2+} iyonuna aittir. Kompleks bileşimlerinin diğeri katyonlar için 2:1 (L:M) olmasına rağmen Co^{2+} iyonu için 3:2 olması ilginçtir. Bu sonuçlar 2:1 kompleks bileşimlerinin 3:2 kompleks bileşimlerine göre kloroform fazına daha etkin taşındığını göstermektedir.

Tablo 13 organik çözücü olarak diklorometan kullanıldığı ekstraksiyonlar için elde edilen $\log K_{\text{eks}}$ değerlerini ve kompleks bileşimlerini göstermektedir. En yüksek $\log K_{\text{eks}}$ değeri 21,14 ile Mn^{2+} iyonuna aittir. En düşük değeri ise kloroformda olduğu gibi 15,94 ile Co^{2+} iyonuna aittir. Kompleks bileşimi de kloroform durumunda olduğu gibi bu iyon için yine 3:2 dir. Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Zn^{2+} için de yine kloroform ile ekstraksiyonda olduğu gibi 2:1 kompleksleri ekstrakte edilmiştir. Bununla birlikte Cu^{2+} için çözücünün kloroformdan diklorometana değışmesinin kompleksin bileşimini 2:1'den 1:1'e değıştirdiği görülür. Bu durum ekstrakte edilen kompleks bileşimlerine çözücünün etkisinin katyonun özelliğine bağlı olarak değıştiğini göstermektedir. Katyonun karakterinin makrosiklik ligandlarla kompleksleşme özelliği ve dolayısıyla ekstraksiyon etkinliği üzerinde son derece etkili bir parametre olduğu bilinmektedir [28]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da bu gerçeği doğrular niteliktedir.

6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Pedersen, C. J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
3. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Press, New York, 1987.
4. Jong, F. ve Reinhoud, D. N., Advances in Physical Organic Chemistry, V. Gold and D. Bethel, 17, Acedemic Press, London, 1980.
5. Gokel, G. W., ve Korzeniowski, S. H., Macrocyclic Polyether Syntheses, Springer, Berlin, 1982.
6. An, H., Bradshaw, J. S., Izatt, R. M. ve Yan, Z., Bis and Oligo (benzocrown ether), Chem Rev., 94 (1977) 939-991.
7. Newkame, G. R., Saver, J. D., Roper, J. M. ve Hager, D. C., Construction of Synthetic Macrocyclic Compounds Possessing Subheterocyclic Rings, Specifically Pyridine, Furan, and Thiophene, Chem Rev., 77 (1977) 513-597.
8. Caminade, A. M., Majoral, J. P., Synthesis of Phosphorus Containing Macrocycles and Cryptands, Chem Rev., 94 (1994) 1183-1213.
9. Dietrich, B., Lehn J. M. ve Sauvage, J. P., Les Cryptates, Tetrahedron Lett., 10, 34 (1969) 2889-2892.
10. Lehn, J. M. ve Sauvage, J. P., [2]-Cryptates : Stability and Selectivity of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Complexes [1], Helv. Chem. Acta, 59 (1976) 1099-1111.
11. Kauffman, E., Lehn, J. M. ve Sauvage J. P., Enthalpy and Entropy of Formation of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Cryptate Complexes [1], Helv. Chem. Acta, 59, 4 (1976) 1099-1111.
12. Dietrich, B., Lehn J. M. ve Sauvage J. P., Diaza-polyoxa Macrocycles et Macrobicycles, Tetrahedron Letters, 34 (1969) 2885-2888.
13. Zolotov, Y. A., Kuz'min N. M., Petrukhin O. M. ve Spivakov B. A., Liquid-Liquid Extraction in Inrganic Analysis: Current Status and Prospects, Anal. Chim. Acta, 180 (1986) 137-161.
14. Tural, H., Analitik Kimya, ISBN: 975-483-150-5, Ege Üniversitesi Basımevi, (1992) 248-252.

15. Latien, H. A., Chemical Analysis, McGraw-Hill Book Company, New York (1960) 258-260, 483-486.
16. Saçmacı, S., Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu ile Yeni Şelatıyapıcılar Kullanarak Çeşitli Örneklerdeki Bazı Ağır Metallerin Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi; Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
17. Zolotov, Y. A., Extraction of Chelate Compounds, Ann Arbor-Humphrey, London, (1972) 19-74.
18. Usanmaz, A., Quantitative Analytical Chemistry, METU, Ankara, (1991) 130-131.
19. Raydberg, J., Musikas, C. ve Choppin, G. R., Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., (1992) 1.
20. Jeffery G. H., Basset J., Merdham T. ve Denney E. C., Vogel's Testbook of Quantitativ Chemical Analtsis, Longman, 40 (1989) 161.
21. George, H. M. ve Henry, F., Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons inc., (1957) 3.
22. Anderson, R., Sample Pretreatment and Separation, John Wiley and Sons, Great Britain, 1987.
23. Saito, K., Taninako, I., Murakami, S. ve Muromatsu, A., Synthesis of Thiacrown Ether Carboxylic Acids and Their Characterictics are Extractants for Metal Ions., Analytica Chemica Acta, 299 (1994) 137-144.
24. Takeda, Y. ve Nishida, M., Solvent Extraction of Various Metal Picrates with Benzo-18-Crown-6 into CHCl₃, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62 (1989) 1468-1471.
25. Ateş, M. ve Erk, Ç., The Complex Extraction of Na⁺ and K⁺ Picrates by Some Macrocyclic Ethers, Chim. Acta, Turc., 14 (1986) 65-73.
26. Miyake, Y. ve Harada, H., Extraction Rate of Metal Ions with Acidic Organophosphorus Extractand, Reviews in Inorganic Chem, 10 (1989) 65-92.
27. Izatt, R. M., Pawlak, K. ve Bradshaw, J. S., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interactions, Anions, and Neutral Molecules. Chem. Rev. 95 (1995) 2529-2586.
28. Beklemishev, M. K., Dmitrienko, S.G. ve Isakova, N.V., Solvent Extraction of Metals with Macrocyclic Reagents and Its Analytical Applications. In Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry, Wiley-Interscience: New York, USA., (1997).
29. Pedersen, C. J., Crystalline Salts Complexes of Macrocyclic Polyethers. J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 386-391.

30. Ocak, Ü., Alp, H., Gökçe, P. ve Ocak, M., The Synthesis of New N₂S₂-Macrocyclic Schiff Base Ligands and Investigation of Their Ion Extraction Capability from Aqueous Media, Separation Science and Technology, 41 (2006) 391-401.
31. Iwachido, T., Sadakane, A., ve Toei, K., The Extraction of Alkali Metal Picrates into Benzene by Means of 18-crown-6, Bull.Chem. Soc. Jpn. 51 (1978) 629-630.
32. Ocak, Ü., Gök, Y. ve Şentürk, H. B., Evaluation of Mononuclear Ni(II) Complex of a Tetra-cryptanded vic-dioxime and its Model Compound 14-Membered N₂O₂S₂-Macrobicyclic Ligand as Pb²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺ Extractants, Separation Science and Technology, 44 (2009) 1240-1249.
33. Alp, H., Bıyıklıoğlu, Z., Dilber, G., Ocak, Ü., Marap, A. ve Kantekin, H., Synthesis and Metal-ion Binding Properties New N₂S₄- and N₂S₅- Donor Macrocycles, J. Inc. Phenom., 58 (2007) 283–288.
34. Alp, H., Gök, H. Z., Kantekin, H. ve Ocak, Ü., Synthesis and Metal Ion Binding Properties of Thiaaza Crown Macrocycles, J. Hazar. Mat., 159 (2008) 519-522.
35. Takeda, Y., Takagi, C., Nakai, S., Endo, K., ve Katsuta, S. Extraction of Sodium and Potassium Picrates with 16-crown-5 into Various Diluents. Elucidation of Fundamental Equilibria Determining the Extraction Selectivity for Na⁺ over K⁺, Talanta, 48 (1999) 559-569.
36. Sekido, E. ve Nakabayashi, A. Liquid/liquid Extraction of Metal Ions with a Polythioether Derivative in Its Reduced Bismercapto form or Its Oxidized Disulphide Form, Anal. Chim. Acta, 221 (1989) 99-108.
37. Saito, K., Taninaka, I., Murakami, S. ve Muromatsu, A., Synthesis of Thia-crown Ether Carboxylic Acids and Their Characteristics as Extractants for Metal Ions, Anal. Chim.Acta, 299 (1994) 137-141.

ÖZGEÇMİŞ

16.01.1984 tarihinde Trabzon'un Akçaabat ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini aynı yerde tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kayıt oldu. 2007 yılının Haziran ayında bölümünü ikincilikle bitirdi. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına kayıt yaptırdı. 2007-2008 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu'nda İngilizce hazırlık eğitimini tamamladı. 2008-2009 Eğitim-Öğretim yılında aynı üniversitede Yüksek Lisans'a başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.