T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOKSİK ANYON VE KATYONLARIN KALİKSARENLER KULLANILARAK NANOFİLTRASYON VE ADSORPSİYON TEKNİKLERİYLE GİDERİLMESİ

Mustafa TABAKCI

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA-2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

TOKSİK ANYON VE KATYONLARIN KALİKSARENLER KULLANILARAK NANOFİLTRASYON VE ADSORPSİYON TEKNİKLERİYLE GİDERİLMESİ

Mustafa TABAKCI

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 06.07.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
(Danışman)

Prof. Dr. Mahir ALKAN
(Üye)

Prof. Erol PEHLİVAN
(Üye)

Doç. Dr. Abdülkadir SIRIT
(Üye)

Doç. Dr. Ahmet GÜLCE
(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi

TOKSİK ANYON VE KATYONLARIN KALİKSARENLER KULLANILARAK NANOFİLTRASYON VE ADSORPSİYON TEKNİKLERİYLE GİDERİLMESİ

Mustafa TABAKCI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2006, 170 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Mahir ALKAN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Abdulkadir SIRIT
Doç. Dr. Ahmet GÜLCE

Bu çalışma, polimerik yapıda kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) türevlerinin hazırlanarak seçilmiş toksik metal katyonlarının (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) ve dikromat anyonunun ($Cr_2O_7^{2-}$) sorpsiyon çalışmalarında sorbent olarak kullanılmasını ve ayrıca suda çözünen kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) türevlerinin sentezlenerek dikromat anyonunun nanofiltrasyon-kompleksleşme metoduyla giderilmesi çalışmalarında ligand olarak kullanılmasını içermektedir. Bu amaçla sorpsiyon çalışmalarında kullanmak için kaliks[n]aren bazlı polimerik sorbentler (**6**, **8**, **9**, **10**, **15**, **20**, **24** ve **25**) hazırlanırken, nanofiltrasyon-kompleksleşme çalışmalarında kullanmak için ise suda çözünen kaliks[n]aren bileşikleri (**27**, **28** ve **30**) sentezlendi ve hazırlanan bu bileşiklerin yapıları, FTIR, ^{1}H NMR, element analiz, TGA ve SEM gibi yapı analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Sorpsiyon çalışmaları, hem batch-tipi hem de kolon-tipi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildi. Metallerin batch-tipi sorpsiyon çalışmalarında kaliksaren bazlı APS-bağlı polimerler (**6**, **15** ve **20**), polisiloksan polimerleri (**8** ve **9**) ve kitosan-bağlı polimer (**10**), tüm metal katyonlarını yüksek oranlarda sorpladı. Buna karşın selüloz-bağlı polimer **24**, tüm metal katyonları için etkili olmazken selüloz-bağlı diğer polimer **25,** düşük miktarlarda sorpsiyon gösterdi ve bu polimer ile hem sorbent miktarının hem de temas süresinin etkisi incelendi. Sonuçlardan sorbent miktarının ve temas süresinin artmasıyla sorpsiyon veriminin de arttığı gözlendi. Sorbentlerden polimer **6** ve metal olarak ta bakır seçilerek optimum sorpsiyon pH'ı 6,0 olarak tespit edildikten sonra bu pH'ta kesikli kap sorpsiyon çalışması yapıldı ve elde edilen değerlerden Freundlich, Langmuir ve D-R izotermi çizilerek sorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca aynı şekilde farklı sıcaklıklarda yapılan

sorpsiyon çalışmaları ile de sorpsiyon termodinamiği incelendi. Metallerin kolon-tipi çalışmalarında da polimer **6** ve bakır metali seçildi. Sonuçlardan breakthrough eğrileri çizildi ve matematiksel modellemeler (Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams) yapılarak sorpsiyon özellikleri değerlendirildi.

Dikromat anyonunun farklı pH'lardaki batch-tipi sorpsiyon çalışmalarında ise kaliksaren bazlı APS-bağlı polimerler (**6**, **15** ve **20**), kitosan-bağlı polimer (**10**) ve selüloz-bağlı polimer **25**, özellikle pH 1,5'ta çok yüksek oranlarda, polisiloksan polimerleri (**8** ve **9**) ise orta oranlarda dikromat anyonunu sorpladı. Buna karşın diğer selüloz-bağlı polimer **24**, düşük miktarlarda sorpsiyon gösterdi ve bu polimer ile hem sorbent miktarının hem de temas süresinin etkisi incelendi. Sonuçlardan sorbent miktarının ve temas süresinin artmasıyla sorpsiyon veriminin de arttığı gözlendi. Dikromat anyonunun kolon-tipi çalışmalarında, sorbent olarak polimer **6** ve pH olarak da 1,5 seçildi. Sonuçlardan breakthrough eğrileri çizildi ve matematiksel modellemeler yapılarak sorpsiyon özellikleri değerlendirildi.

Nanofiltrasyon-kompleksleşme çalışmaları, sentezlenen suda çözünebilen kaliksarenler kullanılarak dikromat anyonunun sulu çözeltiden giderilmesi için gerçekleştirildi. Bunun için ilk olarak pH 3,0'ün altında suda çözünen *p*-aminokaliks[4]aren (**28**) ligand olarak kullanıldı ve dikromat anyonunu sulu çözeltiden %33,3 oranında giderdiği gözlendi. İkinci çalışmada ise *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**27**) ligand olarak kullanıldı ve deney şartlarında pH 9,4'te yüksek oranlarda dikromat anyonunu sulu çözeltiden giderdiği gözlendi. Halka boşluk hacminin önemini incelemek amacıyla *p*-sülfonatokaliks[6]arenin (**30**) ligand olarak kullanılması sonucu halka boşluk hacminin de dikromat anyonu giderilmesinde etkili olduğu anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: toksik metaller, dikromat anyonu, polimerik kaliksarenler, adsorpsiyon, suda çözünen kaliksarenler, nanofiltrasyon.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

REMOVAL OF TOXIC ANIONS AND CATIONS WITH NANOFILTRATION AND ADSORPTION TECHNIQUES BY USING CALIXARENES

Mustafa TABAKCI

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2006, 170 Page

Jury: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Mahir ALKAN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Assoc. Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT
Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

This study contains the preparation of polymeric calix[n]arene (n = 4 and 6) derivatives and their application in adsorption studies of some selected toxic heavy metal cations and dichromate anion, and also the synthesis of water-soluble calix[n]arene (n = 4 and 6) derivatives and their application in nanofiltration-complexation studies as ligand for the removal of dichromate anion. For this goal firstly new polymeric calix[n]arene-based sorbents (**6**, **8**, **9**, **10**, **15**, **20**, **24** and **25**) were prepared to use in sorption studies, and also water-soluble calix[n]arene compounds (**27**, **28** and **30**) were synthesized to use in nanofiltration-complexation studies. All compounds prepared above were characterized by FTIR, ^{1}H NMR, elemental analysis, TGA and SEM techniques.

The sorption studies were carried out by using both batch and column techniques. In the batch-wise sorption studies of metal cations, calixarene-based polymers (**6**, **15**, and **20**), polysiloxane polymers (**8** and **9**) and chitosan-supported polymer (**10**) sorbed the all metal cations in high ratios. In spite of this, cellulose-supported polymer **24** did not sorb any of them. Although its sorption yield was low, cellulose-supported polymer **25** was used as sorbent to examine the effect of sorbent dosage and contact time on sorption. From the results, it was observed that sorption yield increased when the sorbent amount and contact time was increased. After the determination of optimum pH as 6,0 by using good sorbent **6** and Cu^{2+} metal, the cutted-flask sorption study was performed at optimum pH and it was tried to explain the sorption mechanism with Freundlich, Langmuir and D-R isotherms. At the same time it was examined the sorption thermodynamic by carrying out the adsorption studies at different temperatures. For the column sorption studies of metal cations, polymer **6** and Cu^{2+} metal cation were selected. From the results, breakthrough curves were drawn and

sorption properties of **6** for Cu^{2+} were evaluated by designing mathematical models such as Thomas, Yoon-Nelson and Bohart-Adams.

In the the batch-wise adsorption studies of dichromate anion, especially at pH 1,5, calixarene-based polymers (**6**, **15**, and **20**), chitosan-supported polymer (**10**) and cellulose-supported polymer **25** sorbed dichromate anion in very high yields. In case of polysiloxane polymers (**8** and **9**) sorbed dichromate anion in middle ratios. In spite of this cellulose-supported polymer **24** was performed sorption in low amounts and used in the examination of effect of sorbent dosage and contact time. From the results, it was observed that sorption yield increased when the sorbent amount and contact time was increased. In column adsorption studies of dichromate anion, polymer **6** and pH 1,5 were selected here again. From the results, breakthrough curves were drawn and sorption properties of **6** for dichromate anion at pH 1,5 were evaluated by designing mathematical models such as Thomas, Yoon-Nelson and Bohart-Adams.

Naofiltration-complexation studies were carried out by using the synthesized water-soluble calixarenes above for removal of dichromate anion from aqueous solutions. For this goal, preliminary water-soluble *p*-aminocalix[4]arene (**28**) under pH 3,0 was used as ligand at pH 2,5 and it was observed that **27** removed dichromate anion in 33,3 percent from aqueous solutions. In second experiment of nanofiltration-complexation studies, *p*-sulfonatocalix[4]arene (**27**) was used as ligand and it was observed that **27** removed dichromate anion from aqueous solutions under experimental conditions at pH 9,4, in high ratios. To understand the importance of calixarene cavity, *p*-sulfonatocalix[6]arene (**30**) was used as ligand and it was understood that calixarene cavity-size effected the removal of dichromate anion.

Keywords: toxic metals, dichromate anion, polymeric calixarenes, adsorption, water-soluble calixarenes, nanofiltration.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa YILMAZ' ın danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne doktora tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE 2003/187 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendirip yardımlarını eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Tez İzleme Komitesi'nin (TİK) üyesi hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet SEZGİN'e ve Sayın Doç. Dr. Abdulkadir SIRIT'a göstermiş oldukları ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuar imkanı sağlayan Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye, Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a, Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e ve Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü ile Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı BAP 2003/187 nolu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne de teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana destek veren ve yardımlarını gördüğüm Dr. Shahabuddin MEMON, Yrd. Doç. Dr. Aydan YILMAZ, Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ, Arş. Gör. Ezgi AKCEYLAN, Arş. Gör. Özlem ŞAHİN, Doktora Öğrencisi Serkan ERDEMİR başta olmak üzere Arş. Gör. Dr. Gülşin ARSLAN, Arş. Gör. İ. Hilal GÜBBÜK, Arş. Gör. İmren HATAY, diğer Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi arkadaşlarım ile Yüksek Lisans ve Doktora Öğrencilerine teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana her zaman destek olan ve sabır gösteren canım eşim Arş. Gör. Begüm TABAKCI ile maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen çok değerli ailem ve yakınlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa TABAKCI

Konya-2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET…….. i
ABSTRACT…… iii
ÖNSÖZ…… v
İÇİNDEKİLER……... vi
1. GİRİŞ…….. 1
1.1. Kaliksarenler……. 1
1.1.1. Kaliksarenlerin yapısal özellikleri…….. 4
1.1.2. Kaliksarenlerin sentezi…… 6
1.1.3. Kaliksarenlerin uygulama alanları…….. 6
1.1.3.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenler…….. 6
1.1.3.2.Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler…… 8
1.1.3.3. Enantiyomerlerin ayrılmasında kaliksarenlerin kullanılması……. 15
1.1.3.4. Sensor (iyon seçici elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kaliksarenlerin kullanımı……. 16
1.1.3.5. Kolon dolgu maddesi olarak kaliksarenler……..…….. 19
1.1.4. Suda çözünen kaliksarenler……. 20
1.1.4.1. Suda çözünen kaliksarenlerin kompleksleşme özellikleri……. 23
1.1.4.2. Katyonik guestlerin (konuk) kompleksleşmesi…….. 24
1.1.4.3. Anyonik guestlerin (konuk) kompleksleşmesi……... 25
1.2. Çevre kirleticiler……... 26
1.2.1. Ağır metaller ve toksik etkileri……... 26
1.2.1.1. Kurşun…… 26
1.2.1.2. Kobalt …… 27
1.2.1.3. Kadmiyum…….. 27
1.2.1.4. Bakır……... 28
1.2.1.5. Nikel……... 29
1.2.1.6. Civa…… 29
1.2.2. Anyonlar, dikromat anyonu ve Cr^{6+}…… 30
1.3. Adsorpsiyon…….. 32
1.3.1. Adsorban maddeler……. 36
1.3.2. Adsorpsiyon türleri……. 36
1.3.3. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması……. 36
1.3.4. Adsorpsiyon dengesi……... 37
1.3.5. Adsorpsiyon izotermleri…… 37
1.3.5.1. Langmuir izoterm denklemi…….. 39
1.3.5.2. Freundlich izoterm denklemi……. 41
1.3.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi…… 42
1.3.6. Adsorpsiyon hızı……. 43
1.3.7. Karışımların adsorpsiyonu…….. 43
1.3.8. Adsorpsiyon özelliklerini etkileyen parametreler……... 43
1.3.9. Adsorpsiyon termodinamiği…… 44
1.3.10. Matematiksel modellemeler…….. 45
1.3.10.1. Thomas modeli……. 45
1.3.10.2. Yoon-Nelson modeli…… 46
1.3.10.3. Bohart-Adams modeli…….. 46
1.4. Membran Ayırma Prosesleri……. 47
1.4.1. Membran filtrasyonu……... 47
1.4.1.1. Mikrofiltrasyon (MF)……. 47
1.4.1.2. Ultrafiltrasyon (UF)……..... 48

1.4.1.3.Nanofiltrasyon (NF)…… 48
1.4.2. Dört membran prosesi……. 49
1.4.3. Ürünler ve prosesler…… 50
1.4.4. Nanofiltrasyon-kompleksleşme metodu……. 50
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……. 52
2.1. Polimerik Kaliksarenler ve Adsorpsiyon Çalışmaları……... 52
2.2. Suda Çözünen Kaliksarenler ve Nanofiltrasyon-Kompleksleşme Çalışmaları…… 65
3. DENEYSEL KISIM……... 72
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar 72
3.2. Kaliksaren Bazlı Bileşiklerin Sentezi 72
3.2.1. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27,28-hidroksikaliks[4]aren (1)……... 73
3.2.2. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27-etoksikarbonilmetoksi-28-hidroksikaliks[4]-aren (2)…… 73
3.2.3. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-etoksiformil-28-hidroksikaliks[4]aren (3)……. 74
3.2.4. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-hidroksiformil-28-hidroksikaliks[4]aren (4)……. 75
3.2.5. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-kloroformil-28-hidroksikaliks[4]aren (5)…… 76
3.2.6. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-kloroformil-28-hidroksikaliks[4]arenin amino propil silika jele (APS) bağlanması (6)…….. 76
3.2.7. Kaliks[4]aren bazlı polisiloksan reçinelerinin hazırlanması (8 ve 9)……. 77
3.2.8. Kaliks[4]aren bazlı kitosan reçinesinin hazırlanması (10)…….. 78
3.2.9. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin sentezi (11)…… 79
3.2.10. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-hidroksikaliks[6]-aren (12)…….. 79
3.2.11. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-metoksikarbonil-metoksikaliks[6]aren (13)……... 80
3.2.12. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-hidroksiformilkaliks[6]aren (14)…… 81
3.2.13. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-hidroksi-formilkaliks[6]aren aminopropil silika jele (APS) bağlanması (15)…… 82
3.2.14. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25-(*p*-nitrobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksikaliks[4]-aren (16)…….. 82
3.2.15. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25-(*p*-aminobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksikaliks[4]-aren (17)…….. 83
3.2.16. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25-(*p*-aminobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksikaliks[4]-arenin akriloil klorür ile etkileştirilmesi (18)…….. 84
3.2.17. Aminopropil silika jelin (APS) akriloil klorür ile etkileştirilmesi (19)…… 85
3.2.18. Bileşik 18'in bileşik 19 ile etkileştirilmesi (20)…… 85
3.2.19. Selülozun $TiCl_4$ ile etkileştirilmesi (Sel-Ti-OH) (21)…….. 86
3.2.20. Sel-Ti-OH yüzeyinin organosilikon bileşikleri ile modifikasyonu (22 ve 23)……... 87
3.2.21. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin bileşik 22 ile etkileştirilmesi (24)……... 88
3.2.22. Bileşik 3'ün bileşik 23 ile etkileştirilmesi (25)……. 88
3.2.23. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin dealkilasyonu (26)……. 89
3.2.24. *p*-Sülfonatokaliks[4]aren (27)……... 90
3.2.25. *p*-Aminokaliks[4]aren (28)……... 90
3.2.26. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin dealkilasyonu (29)……. 91
3.2.27. *p*-Sülfonatokaliks[6]aren (30)……... 92

3.3. Sorpsiyon Çalışmaları……... 92
3.3.1. Katı-sıvı (batch tipi) sorpsiyon çalışmaları……. 92
3.3.1.1. Sorbent miktarının sorpsiyon üzerine etkisi…… 93
3.3.1.2. Temas süresinin sorpsiyon üzerine etkisi…… 93
3.3.1.3. Farklı anyonların dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi……. 93
3.3.2. Cu^{2+} katyonu batch-tipi sorpsiyon çalışmaları…… 94
3.3.2.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ölçümlerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanması……. 94
3.3.2.2. Optimum pH'ın belirlenmesi…….. 94
3.3.2.3. Kesikli kap sorpsiyon çalışması…….. 95
3.3.2.4. Sıcaklığın sorpsiyona etkisi…… 95
3.3.3. Kolon sorpsiyon çalışmaları…… 95
3.4. Nanofiltrasyon-Kompleksleşme Çalışmaları…… 96
3.4.1. Optimum pH değerinin belirlenmesi…….. 96
3.4.2. Farklı anyonların dikromat anyonu kompleksleşmesine etkisi……... 98
4. SONUÇ VE TARTIŞMA……. 99
4.1. Kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) Bazlı Bileşiklerin Sentezi……... 99
4.1.1. Polimerik sorbentler için temel bileşiklerin sentezi…… 99
4.1.2. APS-destekli kaliksaren bazlı polimerlerin sentezi…… 107
4.1.3. Kaliksaren bazlı polisiloksan polimerlerinin sentezi…….. 115
4.1.4. Kitosan-destekli kaliksaren bazlı polimerin sentezi…… 118
4.1.5. Selüloz-destekli kaliksaren bazlı polimerlerin sentezi…… 120
4.1.6. Suda çözünen kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) türevlerinin sentezi……. 126
4.2. Sorpsiyon Çalışmaları……... 128
4.2.1. Katı-sıvı (batch tipi) sorpsiyon çalışmaları……. 128
4.2.1.1. Ağır metal sorpsiyonu……. 128
4.2.1.2. Dikromat anyonu sorpsiyonu…….. 130
4.2.2. Sorbent miktarının sorpsiyon üzerine etkisi…… 133
4.2.2.1. Metal katyonu sorpsiyonuna etkisi……. 133
4.2.2.2. Dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi…… 134
4.2.3. Temas süresinin sorpsiyon üzerine etkisi…… 134
4.2.3.1. Metal katyonu sorpsiyonuna etkisi……. 134
4.2.3.2. Dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi…… 135
4.2.4. Farklı anyonların dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi……. 135
4.2.5. Metal sorpsiyonu için optimum pH'ın belirlenmesi……... 136
4.2.6. Kesikli kap sorpsiyon çalışması…….. 137
4.2.7. Sıcaklığın sorpsiyona etkisi…… 141
4.2.8. Kolon sorpsiyon çalışmaları…….. 143
4.2.8.1. Metal katyonu sorpsiyonu……... 143
4.2.8.2. Dikromat anyonu sorpsiyonu…….. 147
4.3. Nanofiltrasyon-Kompleksleşme Çalışmaları…… 151
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…… 155
6. KAYNAKLAR……... 158
ÖZGEÇMİŞ…… 170

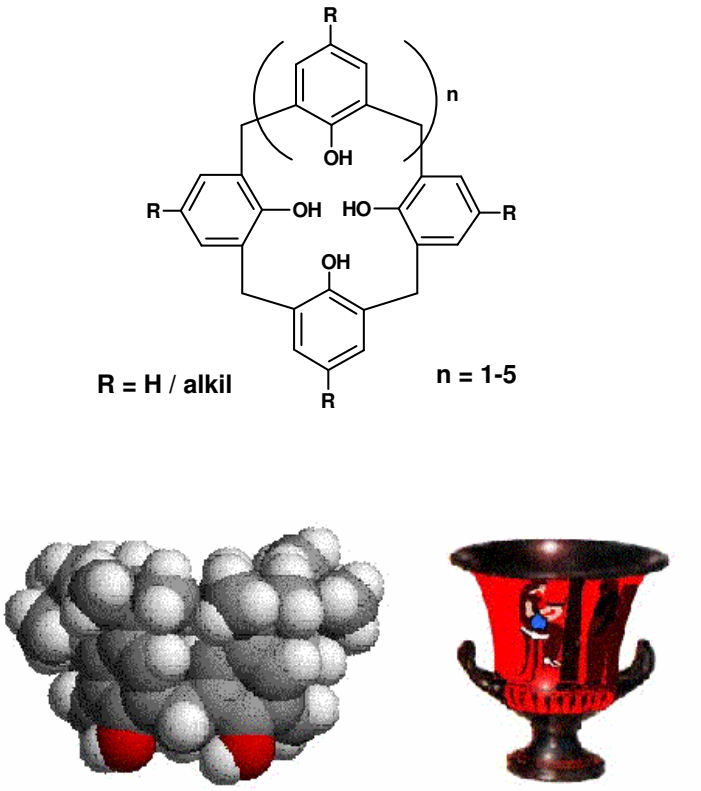
1. GİRİŞ

Ağır metallerin taşıdıkları teknolojik önem, çevre kirliliği ve canlı sağlığına etkileri göz önüne alındığında, onların atıksulardan uzaklaştırılmasını ya da geri kazanılmasını gerekli hale getirmektedir. Bu nedenle son yıllarda kimyasal ayırma tekniklerine, metal iyonları için yeni kimyasal maddelerin sentezi ve tasarımına ilgi büyük oranda artmıştır. Bu ilgi, çevre sorunlarının yanında, enerji birikimi için çabalar ve endüstriyel alandaki geri kazanım çalışmalarından da kaynaklanmaktadır. Bugüne kadar toksik katyon ve anyonların bulundukları ortamdan giderilmesi üzerine değişik metotlar geliştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan tekniklerden birisi adsorpsiyon metodudur. Diğer taraftan son yıllarda ortaya çıkan metotlardan birisi ise nanofiltrasyon-kompleksleşme metodudur. Bu çalışmalarda son yıllarda adsorban ya da ligand olarak, siklodekstrinler ve crown eterlerden sonra supramoleküler kimyada üçüncü bir jenerasyon olarak kabul edilen ve her geçen gün çok sayıda araştırıcının dikkatini çeken "*kaliksaren*" bileşikleri kullanılmaktadır.

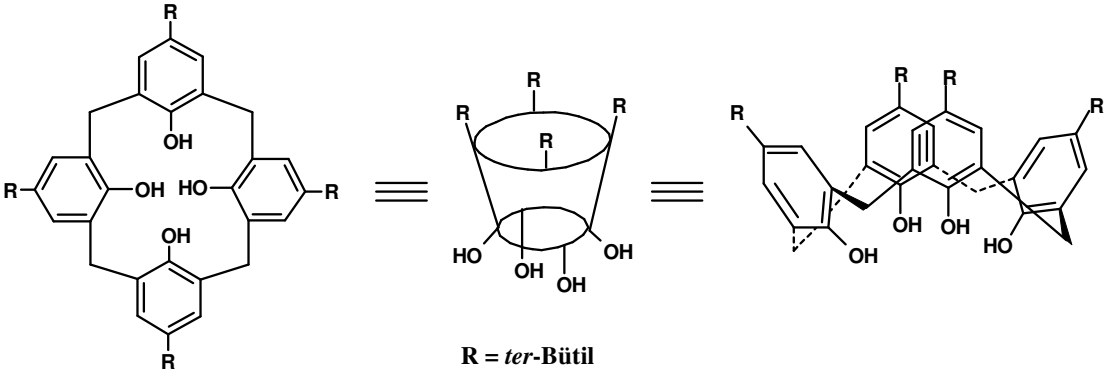
1.1. Kaliksarenler

Kaliksarenler, değişik moleküllerle kompleks yapabilme kabiliyetine sahip hidrofobik bir boşluk oluşacak şekilde metilen köprüleriyle fenolik birimlerin birbirine bağlanmasıyla meydana gelen makrosiklik bileşiklerdir. Fenolik reçineler, ilk olarak Adolph von Baeyer tarafından kuvvetli asitler varlığında aldehitlerle fenollerin reaksiyonunun ürünleri olarak sentezlenmiştir (Baeyer 1872). Leo Bakeland, fenol-formaldehit reaksiyonlarını ticari anlamda değerlendirmiş ve "bakalit" adındaki reçinelerinin üretiminin patentini almıştır (Baekeland 1908). 1908'de piyasaya çıkan bu reçineler, ilk geniş çaptaki sentetik plastik üretiminin temelini oluşturmuş fakat bu reçinelerin yapısal ayrıntıları hala belirlenememişti. Avusturya Graz Üniversitesi Kimya Profesörü Alois Zinke'nin çalışma arkadaşı Erich Zeigler 1944'de *p-ter*-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki

kondensasyon ürünü olan bir halkasal tetramerik yapı önermiştir (Zinke 1944). 1970'lerde C. David Gutsche'nin öncülüğünü yaptığı çalışma ise, fenol-formaldehit ürünlerinin kimyası üzerindeki ilginin yenilenmesine yol açmış ve böyle ürünler kaliksarenler (calixarenes) olarak isimlendirilmiştir (Gutsche 1981). Farklı molekül büyüklüğünde sentezlenmiş olan kaliksarenlerde 'calix' kelimesi Yunanca 'vazo' anlamına gelirken 'arene' kelimesi ise aromatik halkaların varlığına işaret etmektedir. Kaliks(calix) ve aren(arene) arasında parantez içindeki rakam ise molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını göstermektedir. Aromatik halkalara bağlı substitüentler, uygun öneklerle açık bir şekilde belirtilmektedir (Şekil 1.1 ve Şekil 1.2).

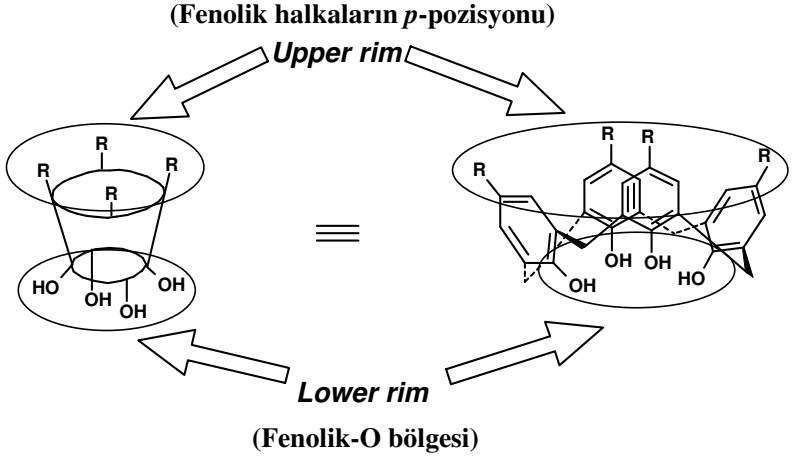


Şekil 1.1. Kaliks[n]arenlerin isimlendirme şeması (üstte) ve kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü (altta)



Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

Gutsche'nin deneylerinin arkasındaki neden, kaliksarenlerin halkalı boşluk şekillerinin enzim-mimik yapısı için uygun olabilecekleri ihtimaliydi. Enzimler, hem katalizledikleri reaksiyonlarda hem de substratları seçmede oldukça spesifiktirler. Kaliksarenler ise hem polar (lower-rim, fenolik-O) hem de apolar (upper-rim, p-pozisyonu) özellikleri üzerinde taşıyan iyi tanımlanmış bir boşluğa sahiptirler. Ayrıca kaliksarenler, kompleksler yapabilen iyon veya molekül seçimli bileşikler oluşturacak şekilde uygun boşluk hacmi ve fonksiyonel gruplarına türevlendirilebilirler.

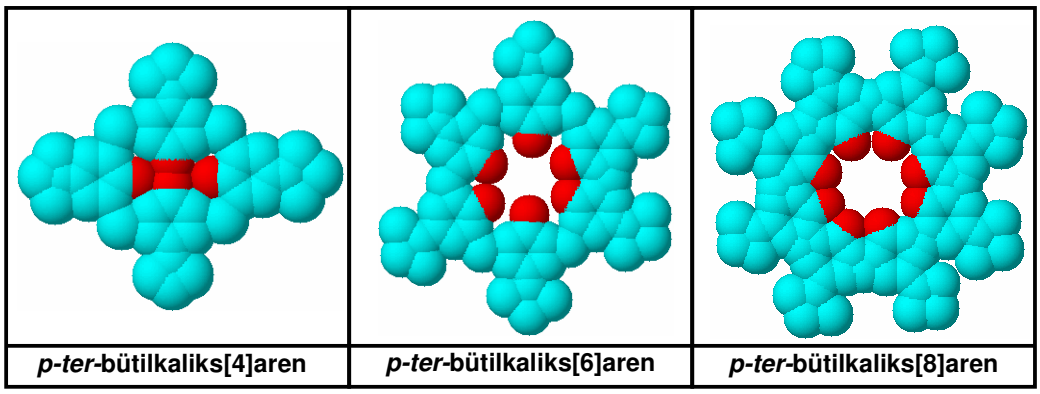


Şekil 1.3. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

1.1.1. Kaliksarenlerin yapısal özellikleri

Kaliksarenin basit yapısı, belirli bir silindirik boşluk meydana gelecek şekilde metilen gruplarıyla bağlı fenolik birimlerin tekrarlanmasıyla oluşmaktadır. Boşluğun daha geniş tarafı 'upper rim' olarak, daha dar olan hidroksil tarafı ise 'lower rim' olarak tanımlanmıştır (Gutsche 1983) (Şekil 1.3).

Kolaylıkla türevlendirilebilmeleri sebebiyle ise sayısız fonksiyonel grup ve kimyasal özellik taşıyan bileşiklerin sentezi ile ilgili bir çok makale yayınlanmıştır. Kaliksarenlerin en az üç, en fazla yirmi tekrarlanan birimden oluştuğu bilinmektedir (Stewart 1999). Fakat bu alandaki çalışmaların önemli bir kısmı kaliks[4]arenler, kaliks[6]arenler ve kaliks[8]arenler üzerine olmuştur. Bütün çalışmalarda yaygın faktör ise kaliksaren boşluğunun etkili olduğu yönünde olmuştur. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenin boşluk hacimleri sırasıyla 3,0; 7,6 ve 11,7 Å' dür (Gutsche 1989) (Şekil 1.4).

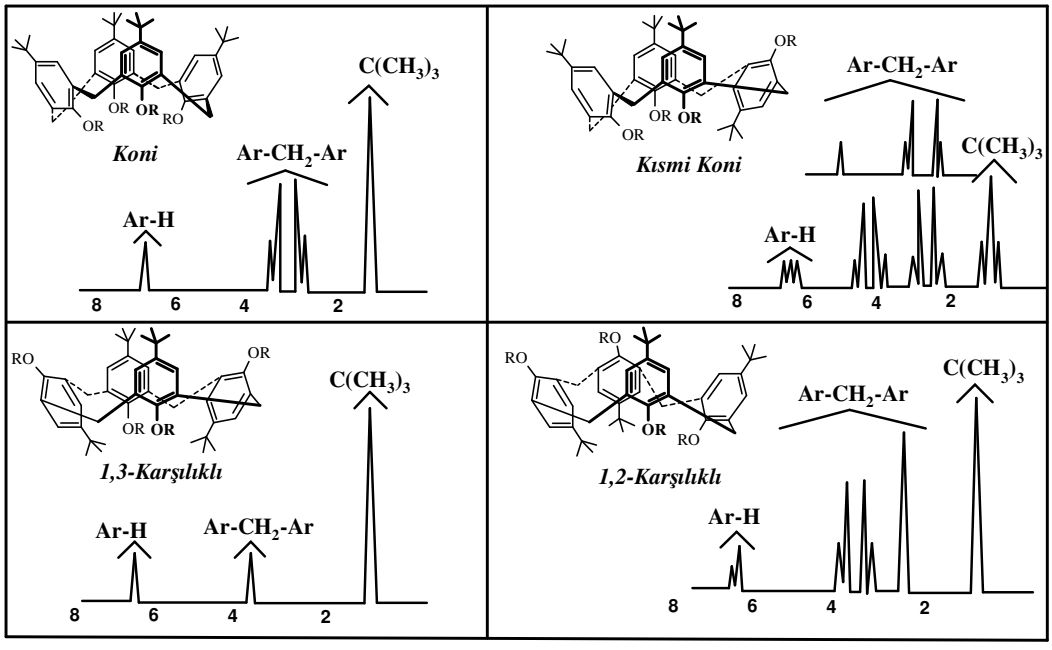


Şekil 1.4. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin yapı modelleri (n = 4, 6 ve 8)

Her fenolik birimin uzaysal yönlenmesi, reaksiyon şartlarına göre fenolik birimlerin sayısı, sübstitüsyon derecesi ve bazen de fenoller arasındaki bağın uzunluğunu ifade eden bir konformasyon meydana getirir (Yamato 2001). Fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerde fenoller arasındaki metilen gruplarının dönmeleri sonucu değişik konformasyon şekilleri meydana gelebilmektedir. Örneğin,

p-ter-bütilkaliks[4]arenler genelde koni, kısmi koni, 1,2-karşılıklı ve 1,3-karşılıklı konformasyonu alırlar (Gutsche 1983). Şekil 1.5'te bu konformasyonlar basitçe gösterilmiştir. Genelde bütün fenolik halkalar, aynı yönde ise "koni" olarak ifade edilirken, biri veya ikisi aşağı diğerleri yukarı yönde ise "kısmi koni" şekillerinden (kısmi koni, 1,2-karşılıklı ve 1,3-karşılıklı konformasyonu) birisi ile ifade edilir.

Katı fazda istenilen sabit bir konformasyon elde etmek için kaliksarenlerin esnekliği, kristalizasyon ile kontrol edilebilmektedir. Ayrıca konformasyon kontrolü, kaliksarenlerin fenolik-O'den veya fenolik birimlerin *p*-pozisyonlarından dönmeyi engelleyici büyük gruplarla türevlendirilmesiyle de mümkün olabilmektedir. Örneğin, fenollerin boşluk hacmine bağlı olarak boşluk içerisinden bir köprü kurmaları, köprülü (Kanamathareddy 1993) ve şapkalı (Otsuka1998) bileşikler oluşturabilmektedir. Tek (McKervey 1990) ve çift köprülere (Beer 1990) sahip kaliksarenlerde molekül içi köprüler meydan gelmektedir. Örneğin bir çalışmada birbirine altı köprüyle bağlı iki kaliks[6]aren bileşiği izole edilmiştir (Arimura 1991).

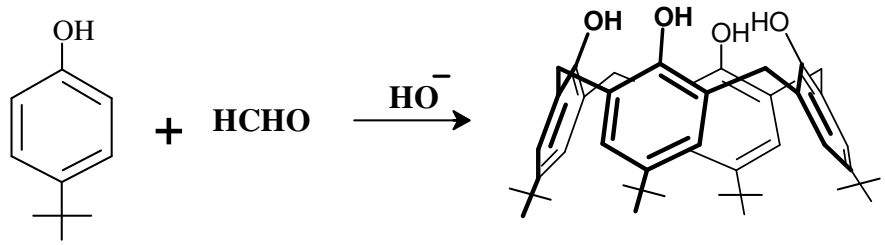


Şekil 1.5. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren' in konformasyonları ve ^{1}H-NMR spektrum şekilleri

1.1.2. Kaliksarenlerin sentezi

Gutsche'nin dört (Gutsche ve Iqbal 1990), altı (Gutsche 1990) ve sekiz (Munch ve Gutsche 1990) tekrarlanan birimlere sahip *ter*-bütilkaliksarenler için tek-basamaklı sentez (Şekil 1.6) metotlarının yayınlanması, literatürde yeni kaliksaren türevlerinin çoğalmasını sağlamıştır.

Bu prosedürlerin en önemli sonuçlarından biri, önemli ürünlerin mükemmel bir şekilde elde edilmesi olmuştur. Başlangıç maddesi, uygun reaksiyon şartları seçilerek *para* pozisyonlarından aynı sübstitüenti taşıyan halkasal tetramer, hekzamer ve oktamere dönüştürülebilmiştir. 1980'lerden bu yana kaliksarenlerin sentezinde önemli adımlar kaydedilmesi, başlangıç maddelerinin kolayca kullanılabildikleri gerçeğiyle bağdaşmaktadır.



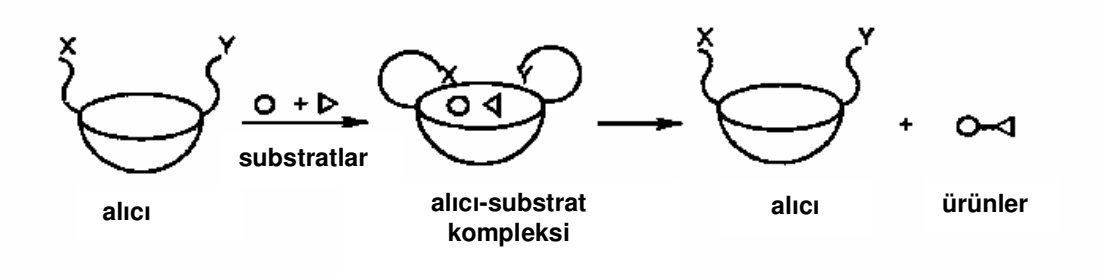
Şekil 1.6. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

1.1.3. Kaliksarenlerin uygulama alanları

1.1.3.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenler

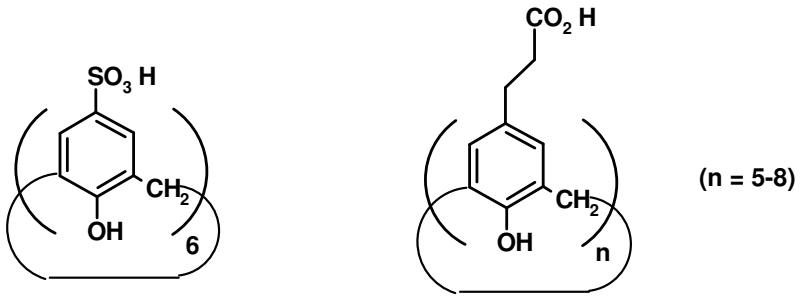
Uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması kaliksarenlere, potansiyel enzim-mimik veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir fikri, Gutsche tarafından 1970'lerde ileriye sürülmüştür (Gutsche 1983). Enzim-mimik yapısının temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda

enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Şekil 1.7) (Breslow 1995).



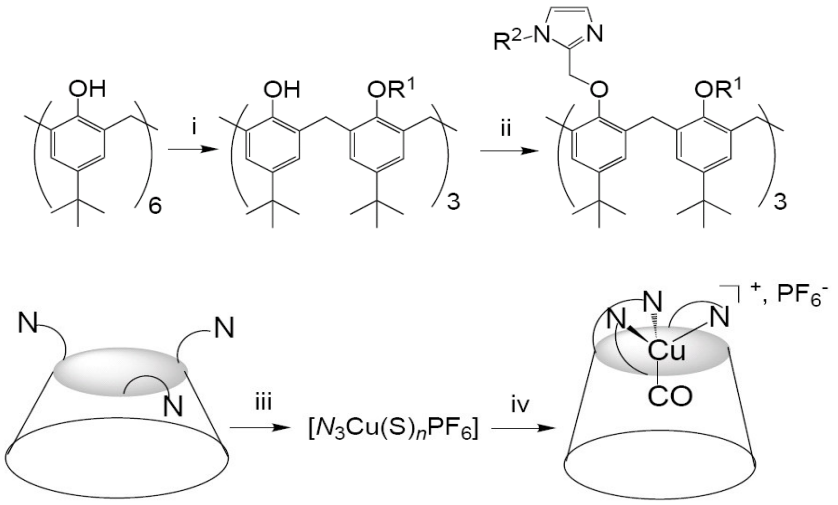
Şekil 1.7. Fonksiyonlaştırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Kaliksaren-bazlı enzim mimik reaksiyonlarından birisi Shinkai ve ark. (Shinkai 1986) tarafından gerçekleştirilen *p*-sülfonatokaliks[6]arenin katalizlediği *N*-benzil-1,4-dihidronikotinamidin hidrasyonudur. Daha sonra, Gutsche ve ark. (Gutsche ve Alam 1988) aynı reaksiyonu, *p*-(karboksietil)kaliks[n]arenleri (n = 4-8) katalizör olarak kullanarak incelemişlerdir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. N-benzil-1,4-dihidronikotinamidin hidrasyonu için katalizörler

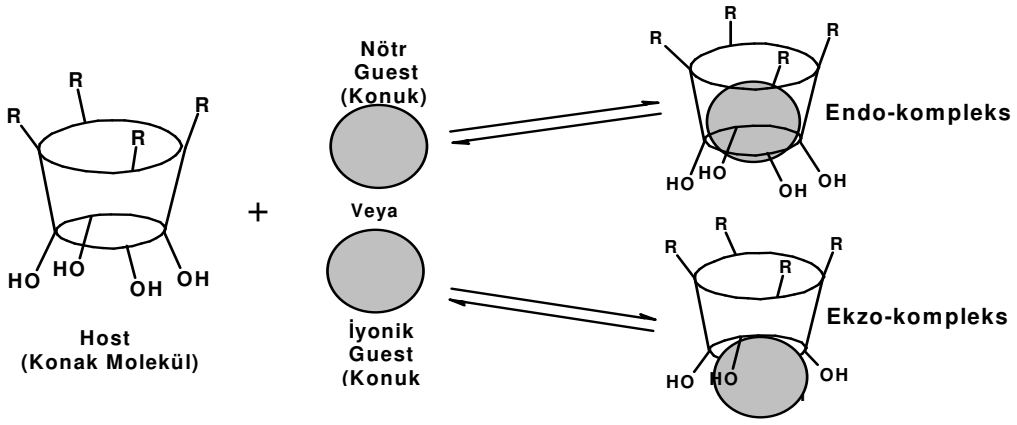
Rondelez ve ark. (2000), *p-ter*-bütilkaliks[6]aren imidazol türevini (Şekil 1.9) Cu^{2+} katyonu enzim-mimik çalışmalarında kullanmıştır.



Şekil 1.9. *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren imidazol türevinin sentezi ve Cu^{2+} iyonu ile biyomimetik etkileşimi, (R_1 = Metil, R_2 = Etil)

1.1.3.2.Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler

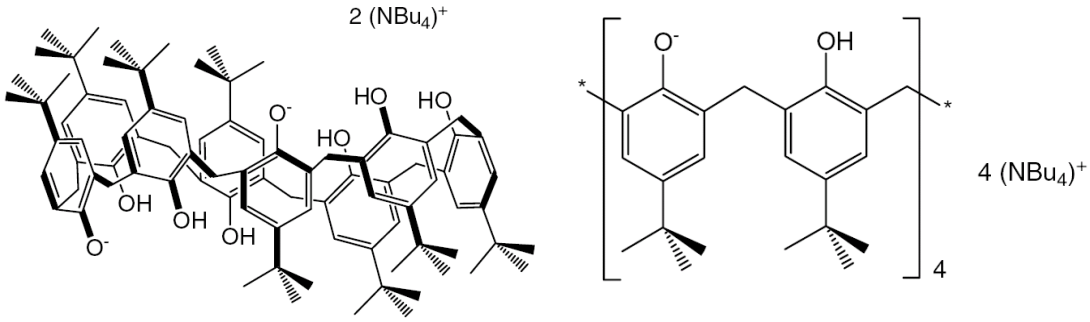
Kaliksarenler, yapılarında bulunan halka boşluğundan dolayı farklı yapıdaki birçok molekül veya iyonlarla kompleks yapma özelliğine sahiptir. Bu yüzden kaliksarenler molekül ve iyon taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 1.10'da gösterildiği gibi endo- ve ekzo- kompleks şeklindedir.



Şekil 1.10. Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

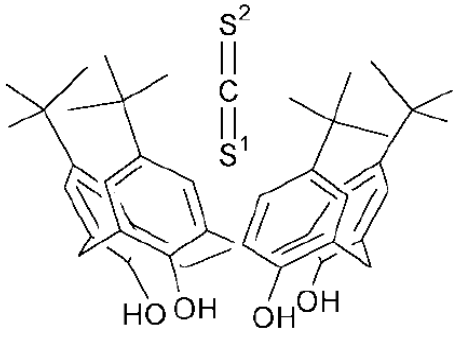
p-ter-Bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, tetrahidrofuran (THF), benzen, ksilen, anisol veya piridin ile moleküler kompleks vermektedir (Gutsche 1983, Gutsche ve Bauer 1985).

Martinez-Alanis ve ark. (2005), *p-ter*-bütilkaliks[8]arenin anyonik yapılarını elde ederek katı halde tetrabütilamonyum katyonu ile inclusion (molekül boşluğunda tutma) kompleksler (Şekil 1.11) oluşturduklarını göstermişlerdir.



Şekil 1.11. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren anyonlarının tetrabütilamonyum katyonuyla yaptıkları kompleksler

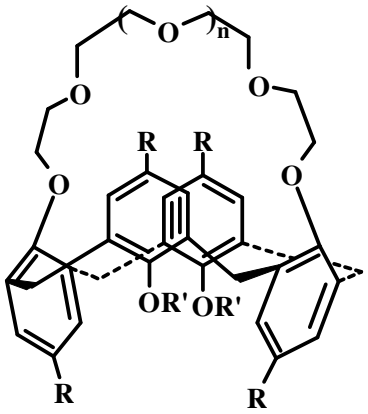
Schatz ve ark. (2000), yaptıkları teorik çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin CS_2 ile oluşturduğu inclusion kompleksini (Şekil 1.12) incelemişler ve deneysel verilerle karşılaştırmışlardır.



Şekil 1.12. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin CS_2 ile oluşturduğu kompleks modelleri

Kaliksarenlerin alkali metal iyonlarına karşı ilgisini artırmak için, yapılan diğer bir çalışma fenolik O-üzerinden (lower rim) karbonil ve eter gibi fonksiyonel grupların bağlanmasıdır. Böylece oluşturulan bu yapılar iyon taşıyıcı moleküller olarak kullanılabilir. Metal iyonlarının kompleksleşmesi geçmiş yıllarda ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu konuda gözlenen ilk çalışma, Izatt tarafından yapılan herhangi bir fonksiyonel grup taşımayan kaliksarenler ile sulu fazdan alkali metal iyonlarının (özellikle Cs^+) organik faza taşınmasıdır (Izatt 1985).

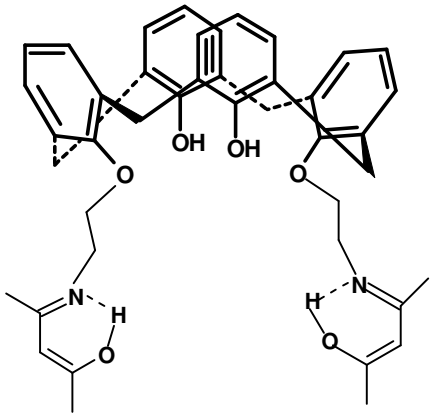
Kaliksaren-crown eterlerin metal iyonları ile seçimli kompleksleşmesi, farklı hacimlerdeki crown eter halka büyüklüğü ile kaliksarenin konformasyonuna bağlı olarak oluşturulmaktadır (Şekil 1.13). Örneğin, kaliks[4]aren-crown-5 K^+ iyonu ile seçimli olarak kompleksleşir ve kısmi koni konformasyonunda yüksek bir seçimlilik gösterir (Dijkstra 1989). Bununla birlikte daha küçük hacimli kaliks[4]aren-crown-4 K^+ dan daha çok Na^+'na karşı seçimlilik gösterirken, daha büyük halka taşıyan kaliks[4]aren-crown-6'nın özellikle 1,3-karşılıklı konformasyonu, Cs^+ için çok seçimlidir (Yamamoto 1994, Casnati 1996).



R = *ter*-bütil
R' = H/alkil
n = 0-2

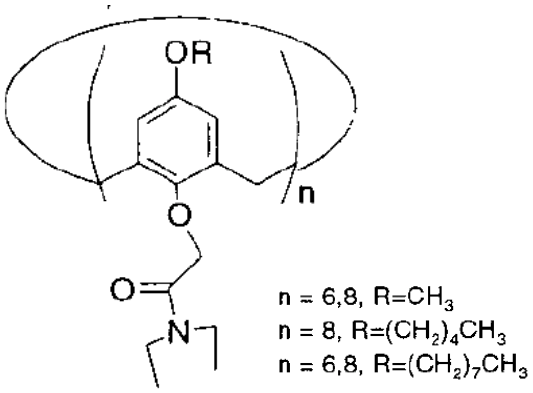
Şekil 1.13. Alkali metal katyonlara seçimlilik gösteren kaliks[4]aren-crown bileşikleri

Halouani ve ark. (2004), kaliks[4]arenin β-ketoimin türevini sentezlemişler ve bazik ortamda yapılan ekstraksiyon çalışmalarında Pb^{2+} iyonu için seçimli olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 1.14).



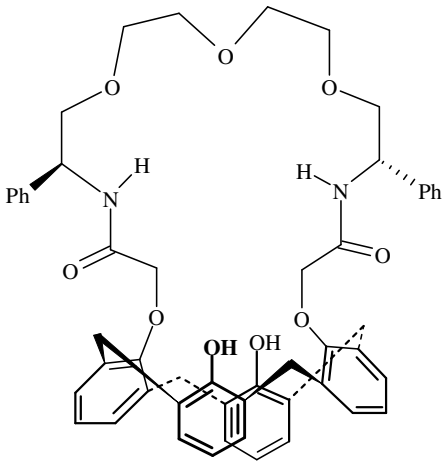
Şekil 1.14. Pb^{2+} katyonu için seçimli iyonofor

Casnati ve ark. (2001), bazı kaliks[n]aren amit türevlerini (Şekil 1.15) sentezledikten yaptıkları pikrat ekstraksiyon çalışmaları sonucu nükleer atıklardan Sr^{2+} katyonunun seçimli olarak gidermişler ve kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir.



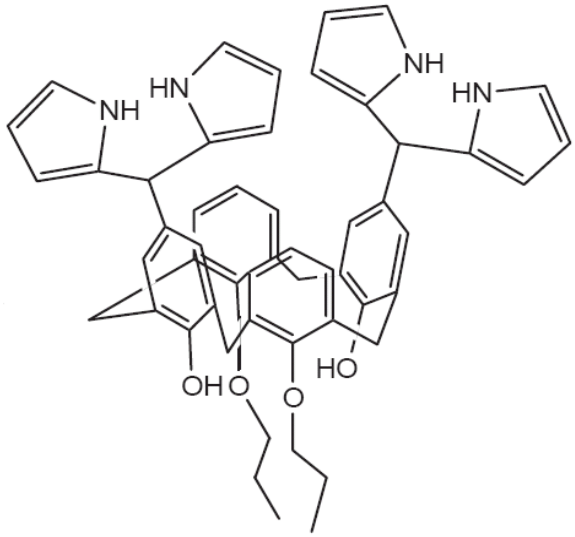
Şekil 1.15. Kaliks[n]aren amit türevleri ve Sr^{2+} iyonu ile kompleksleşme modeli

Sirit ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada kiral kaliks[4](azoxa)crown-7 türevini (Şekil 1.16) sentezleyerek alkali ve bazı geçiş metal iyonlarını taşıma özelliklerini incelemişlerdir.



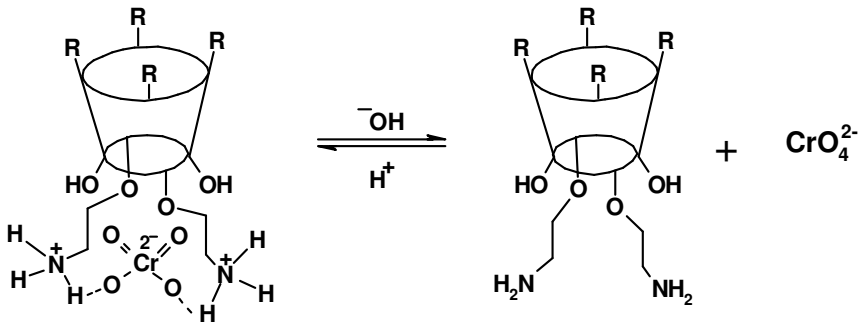
Şekil 1.16. İyon taşımada kullanılan kiral kromojenik kaliks[4]aren türevi

Seigle-Ferrand ve ark. (2005) yaptıkları bir çalışmada iki uçlu propil ve prolil grupları ihtiva eden bir kaliks[4]aren türevi sentezlemişler ve Cu(I) ile kompleksleşme (Şekil 1.17) özelliklerini incelemişlerdir.



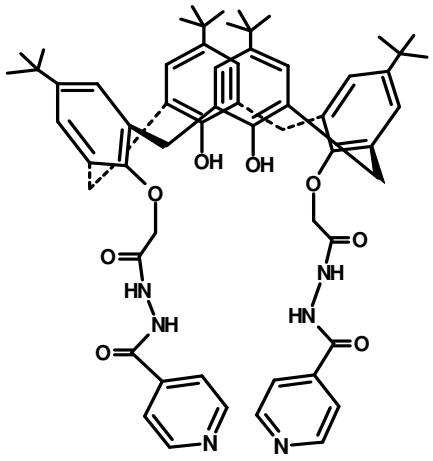
Şekil 1.17. İki uçlu propil ve prolil grupları ihtiva eden bir kaliks[4]aren türevi ve Cu(I) ile kompleksleşme modeli

Katyon kompleksleşmesi ile karşılaştırıldığında kaliksarenlerle az sayıda anyon kompleksleşme çalışmaları yapılmıştır. Roundhill ve ark. (Georgiev 1997, Falana 1998) kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin protonlanmış formunu kromat ve dikromat anyonlarının sulu fazdan kloroform fazına taşınmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. (Şekil 1.18).



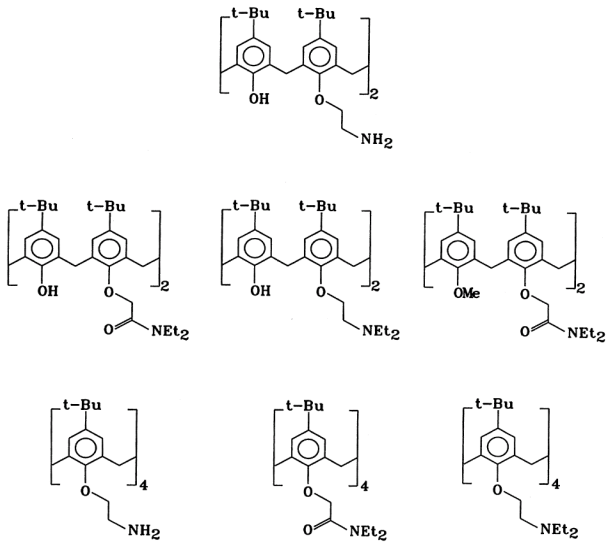
Şekil 1.18. Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin kromat anyon ile değişik pH'lardaki etkileşiminin şematik gösterimi

Tabakci ve ark. (2003), yaptıkları bir çalışmada dikromat anyonunu asidik sulu fazdan organik faza ekstrakte edebilen pridin uçlu yeni bir polimerik kaliksaren türevi sentezlenmişlerdir (Şekil 1.19).



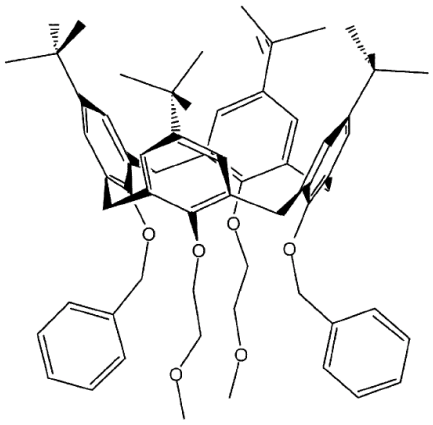
Şekil 1.19. Dikromat anyonu ekstraksiyonu için kullanılan monomerik kaliksaren

Wolf ve ark. (1999), Şekil 1.20'deki kaliks[4]aren amin ve amit türevlerini sentezleyerek HPO_2^{2-}, SeO_4^{2-},VO_3^-, ReO_4^-, CrO_4^{2-} ,WO_4^{2-} ve MO_4^{2-} oksianyonlarının organik fazdan sulu faz ekstraksiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 1.20. Kaliks[4]aren amin ve amit türevleri

Abidi ve ark. (2003), yaptıkları çalışmada Şekil 1.21'deki kaliksaren bileşiğinin sodyum triflorometha nsülfonat anyonu ile asetonitril içerisinde yaptığı kompleksi X-ray ile detaylı olarak incelemişlerdir.

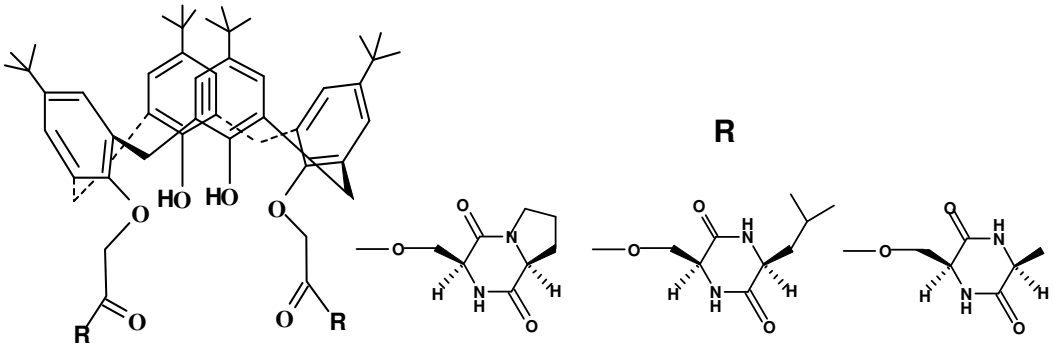


Şekil 1.21. Sodyum triflorometha nsülfonat anyonu ile kompleks yapan kaliks[4]aren

1.1.3.3. Enantiyomerlerin ayrılmasında kaliksarenlerin kullanılması

Enantiyomerlerin biyolojik özellikleri çoğu zaman birbirinden önemli derecede farklıdır. Özellikle farmakolojide pek çok ilacın etken maddesi kiral bileşikler olduğu için bir bileşiğin enantiyomerlerinin ayrı bir şekilde elde edilmesi oldukça önemlidir. Çünkü kiral bir maddenin enantiyomerlerinden birisi vücutta fizyolojik olarak değişiklik yaparken diğer enantiyomeri etkili olmaz veya ciddi fizyolojik zararlar verebilir. Bu nedenle ilacın etki sistemlerinin üzerindeki çalışmaların çoğu enantiyomerik ayrılmalar üzerine kurulmuştur. Kiral moleküller asimetrik konak (host) moleküller ile kompleks yapabildikleri için kiral gruplar taşıyan kaliksaren molekülleri enantiyomerlerin ayrılması amacıyla kullanılmaktadır.

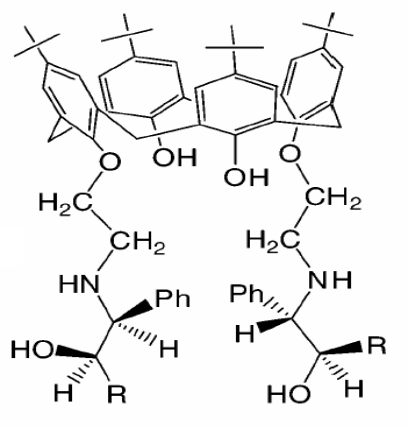
Guo ve ark. (2002) ise, farklı üç tane siklodipeptit bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevlerini (Şekil 1.22) sentezleyip, bu bileşiklerin (R) ve (S)-metil laktat ile etkileşimlerini incelemişlerdir. Sonuçta bu bileşiklerin (R)-metil laktat ile olan etkileşiminin (S)-metil laktat ile olan etkileşiminden daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 1.22. Farklı siklodipeptit bağlı kaliks[4]aren bileşikleri

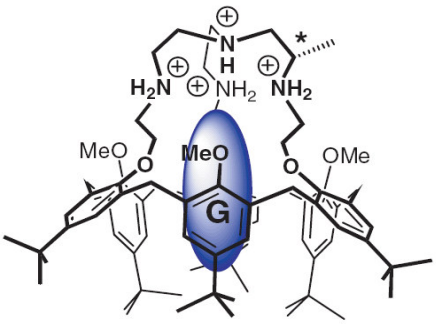
Zheng ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada α, β-amino alkol gruplarının bağlı olduğu kaliks[4]aren türevlerini (Şekil 1.23) sentezleyerek, bazı rasemik α-karboksilik asitlerin enantiyomerleri arasındaki seçimliliği ^{1}H-NMR titrasyon deneyleriyle tespit etmişlerdir.

R=H, Fenil



Şekil 1.23. Rasemik α-karboksilik asitleri ayırmak için kullanılan kiral kaliks[4]aren

Garrier ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada bir kiral kaliks[6]aza-kriptant bileşiği (Şekil 1.24) sentezlemişler ve nötral moleküllerin kiral tanıma çalışmalarında kullanmışlardır.

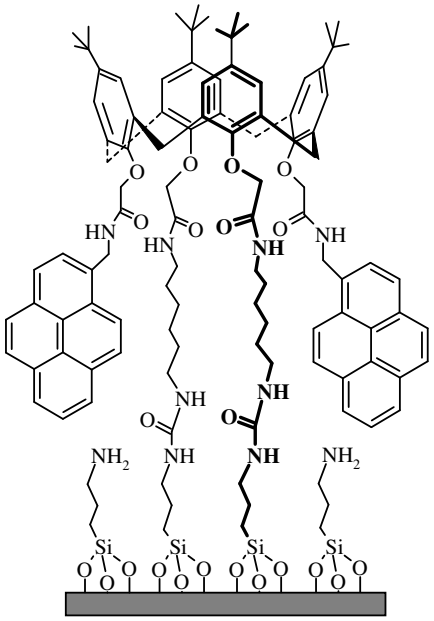


Şekil 1.24. Kiral kaliks[6]aza-kriptant bileşiğinin (konak) nötral guest (konuk) molekülü ile etkileşimi, G: Guest (Konuk)

1.1.3.4. Sensor (iyon seçici elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kaliksarenlerin kullanımı

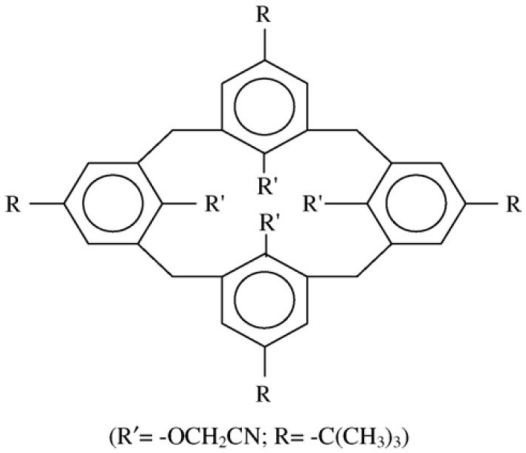
p-Pozisyonundan veya fenolik-O'den uygun hidrofilik sübstitüent içeren kaliksaren türevleri sulu fazda yayılma (tabaka oluşturma) özelliğine sahiptir. Bu tip bileşikler çapraz-bağlanma reaksiyonlarıyla mono- ve multi-layer olarak kararlı hale getirilip (Markowitz 1988 ve 1989) Langmuir-Blodgett tekniği kullanılarak uygun taşıyıcılara dönüştürülebilmektedir (Brake 1993, Conner 1993[a], 1993[b]).

Van der Veen ve ark. (2000), cam yüzeyine bir kaliks[4]aren türevini 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) vasıtasıyla bağlayarak Na^+-seçimli bir florosent monolayeri (Şekil 1.25) elde etmişlerdir.



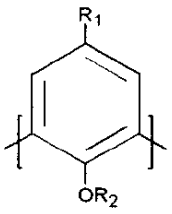
Şekil 1.25. Kaliks[4]aren bazlı Na^+-seçimli bir florosent monolayeri

Erden ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada kaliks[4]aren (Şekil 1.26) bazlı hidrojen iyon seçici poli(vinilklorür)klorür membran elektrodu tiyosiyanat elektrot olarak kullanımını incelemişlerdir.



Şekil 1.26. Tiyosiyanat elektrot olarak kullanılan kaliks[4]aren türevi

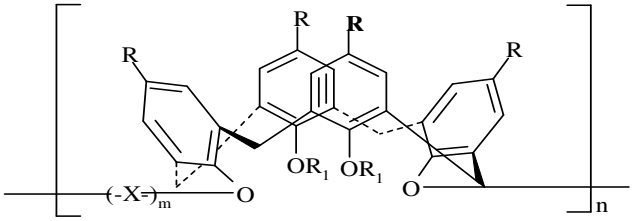
Chen ve ark. (1999), sıvılardaki organik aminlerin tayini için Şekil 1.27'deki kaliksaren türevleriyle kaplanmış bir kuartz kristal sensör geliştirmişlerdir.



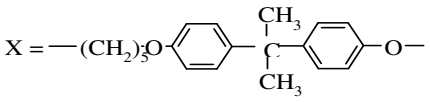
n	R_1	R_2
4	$C(CH_3)_3$	$CH_2CO_2C_2H_5$
6	$C(CH_3)_3$	H
6	$C(CH_3)_3$	$CH_2CO_2C_2H_5$
6	H	$CH_2CO_2C_2H_5$
8	$C(CH_3)_3$	H

Şekil 1.27. Organik aminler için kuartz kristal sensör için kullanılan kaliksaren türevleri

Alpoguz ve ark. (2002) hacimli sıvı membran kullanarak oligomerik kaliks[4]aren nitril bileşikleri ile (Şekil 1.28) Hg^{2+} katyonunun sulu fazdan organik faza taşınma özelliklerini incelemişlerdir.

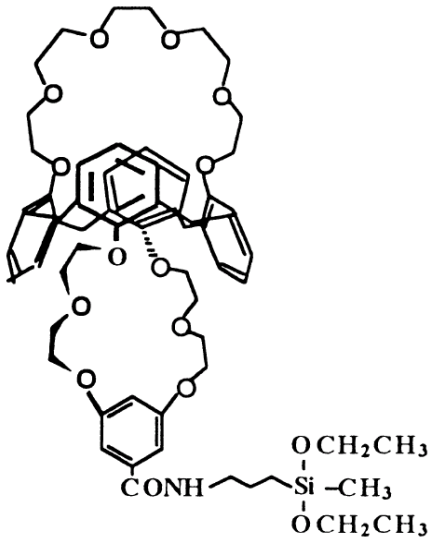


R = *ter*-bütil veya H
$R_1 = CH_2CN$

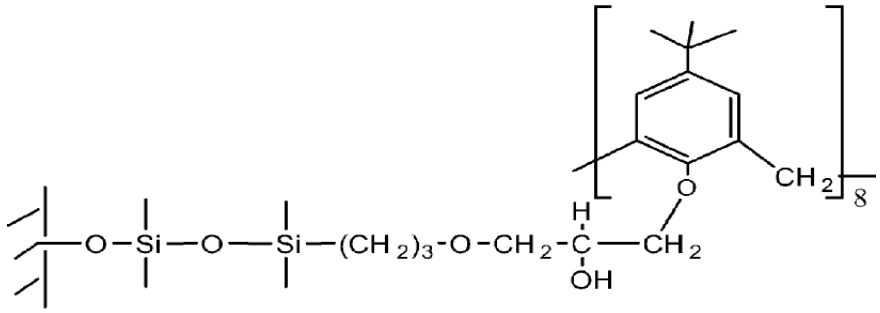


Şekil 1.28. Sıvı membran olarak kullanılan oligomerik kaliks[4]arenin nitril türevi

Duhart ve ark. (2001), bir kaliks[4]aren-biscrown-6 polisiloksan reçinesi (Şekil 1.29) hazırlayarak katı membran olarak kullanmış ve nükleer atık çözeltilerinden sezyumun giderilmesi çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.


O
O
O

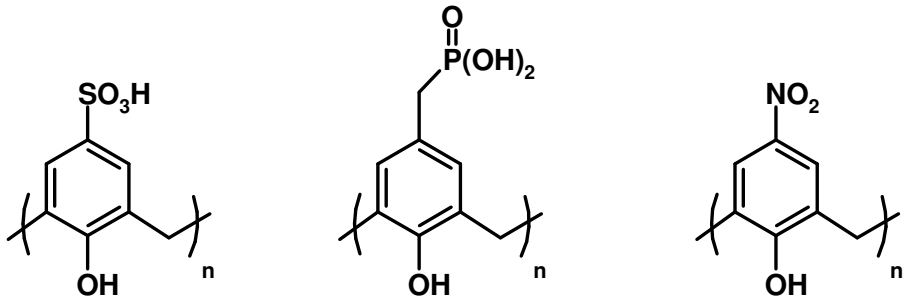
Li ve ark. (2004), yaptıkları diğer bir çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[8]aren bağlı silikajeli sıvı kromatografisinde dolgu maddesi (Şekil 1.31) olarak kullanmışlar ve suda çözünen vitaminlerin ayrılmasını incelemişlerdir.



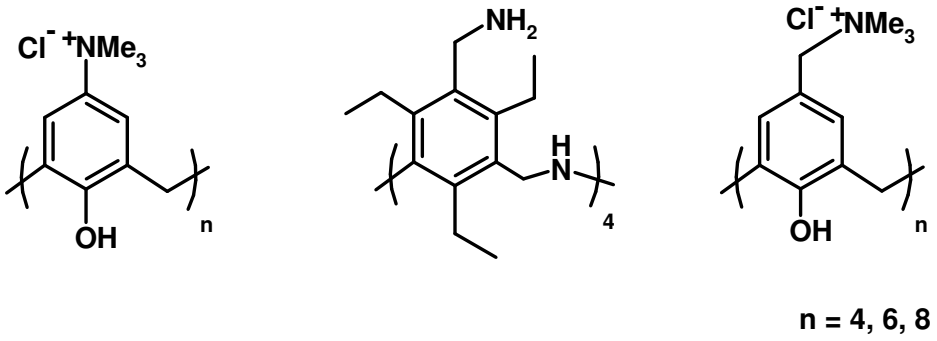
Şekil 1.31. Suda çözünen vitaminlerin ayrılması için kullanılan kolon dolgu maddesi

1.1.4. Suda çözünen kaliksarenler

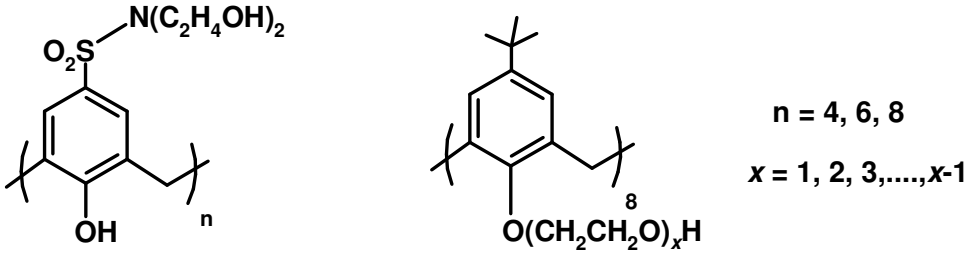
Kaliksarenler doğal olarak suda çözünmezler. Bu durum onları sulu çözeltide meydan gelen substrat-bağlanma çalışmaları için uygunsuz kılmaktadır. Bu nedenle suda çözünen kaliksaren türevlerinin sentezi, kullanım alanlarını genişletmek için gereklidir. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin tetrakarboksilik asit türevi, 1984'te Ungaro ve arkadaşları tarafından ilk sentezlenen suda çözünen kaliksaren örneği olmuştur (Arduini 1984). Bu çalışmada lower rim (fenolik-O) pozisyonunda dört karboksil grubu bulunduran kaliksaren bileşiğinin sulu çözeltideki özellikleri incelenmiştir. Aynı yıl Shinkai de yine suda çözünen bir kaliksaren olan *p*-sülfonato kaliks[6]arenin sentezini gerçekleştirmiştir (Shinkai 1984). Sülfonatlı tetramer ve oktamerin (Shinkai 1987) sentezinin ardından nitro (Shinkai 1985), fosfonik asit (Almi 1989, Arimura 1989) ve karboksil (Gutsche 1988) uçlu başka anyonik suda çözünen türevler de ortaya çıkmıştır. Shinkai ve ark. (1989), ayrıca hem anyonik guest moleküleriyle kuvvetli bağ yapabilen hem de enzim-mimik aktivitesi gösteren ilk katyonik suda çözünen kaliksareni sentezlemiştir. Diğer katyonik kaliksarenler ise tetraalkilamonyum grupları ve primer aminleri bulundurmaktadırlar (Arimura 1989,



Suda Çözünen Anyonik Kaliksarenler



Suda Çözünen Katyonik Kaliksarenler



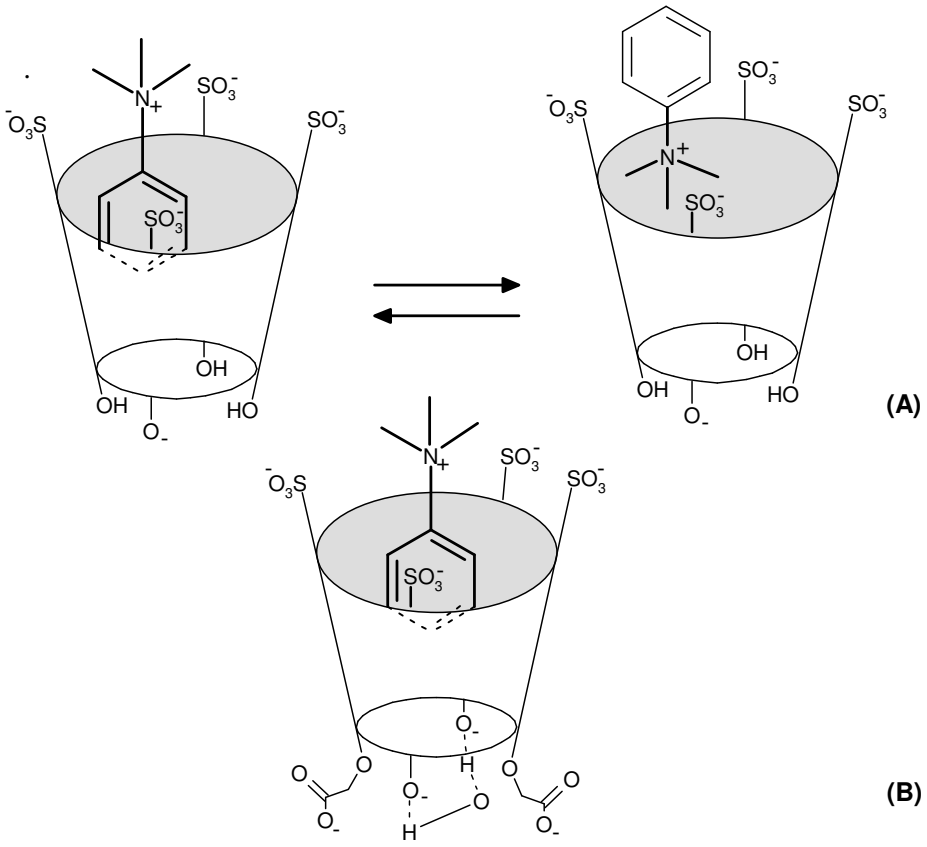
Suda Çözünen Nötral Kaliksarenler

Şekil 1.32. Suda çözünen kaliksarenler

Nikura 1999). Spesifik olmayan bağlanmaları (Steed 1995) veya iyonik grupların uzaklaşmasını engellemek için sülfonamitler (Shinkai 1990) ve hidroksil grubu içeren amitler (Newkome 1991), şekerler (Marra 1994), polioksietilen (Shi 1994) ve polialkoller (Grote 1997) bulunduran nötral kaliksaren türevleri de

sentezlenmiştir. İyonik ve nötral suda çözünen kaliksaren örnekleri Şekil 1.32'de gösterilmiştir.

Bazı suda çözünen kaliksarenlerin OH gruplarının asit dağılma sabitleri (pK_a) potansiyometrik ve fotometrik titrasyonlarla tayin edilmiştir. *p*-Nitrofenolün sudaki pK_a'sının alkilfenollerden yaklaşık üç birim daha az olması nedeniyle Böhmer ve arkadaşları, çeşitli alkilfenol birimleri ve tek *p*-nitrofenol biriminden oluşan bir moleküldeki ilk dağılma sabitini tayin etmeyi başarmışlardır (Böhmer 1983). *p*-nitrofenolün spektroskopik özellikleri, onun çözelti pH'sının bir fonksiyonu olarak UV- Visible'da bir absorbansının gözlenmesini sağlamıştır. Bu yöntemle de tetra-sübstitüentli *p*-nitrokaliks[4]arenlerin pK_a değerleri tayin edilmiştir (Böhmer 1984, Shinkai 1986). Şekil 1.33'deki sülfonatlı **(1)**, nitrolu **(2)** ve nötral sülfonamitli **(3)** kaliks[4]arenler için elde edilen pK_a değerleri Çizelge 1.1'de özetlenmiştir.



Şekil 1.33. *p*-Sülfonatokaliks[4]arenlerle trimetilamonyum katyonunun etkileşimi. (A): seçimli olmayan, (B) seçimli olan (H_2O molekülü koni konformasyonda sabitler)

Çizelge 1.1'deki tetra-sübstitüentli kaliks[4]arenler çok düşük pK_{a1} değerlerine sahiptirler. Örneğin *p*-nitrokaliks[4]arenler **(2)**' de pK_{a1} değeri, siklik olmayan analoğundakinden yedi pK_a birimi kadar daha azdır. Bu durum çok asidik OH gruplarının kuvvetli hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Yani, kalan üç proton arasındaki hidrojen bağları mono anyonik türleri kararlı hale getirir. Son protonların dört oksijen atomu arasında tutulması nedeniyle pK_{a4} değerleri çok yüksektir. Shinkai ve ark. (1991), pK_a değerlerindeki büyük farklılıkların kaliksaren boşluğundaki olağandışı kuvvetli hidrojen bağından kaynaklandığına ve bu hidrojen bağının koni konformasyonunu kararlı kıldığına bağlamışlardır.

Çizelge 1.1. Suda Çözünen Kaliksarenlerin pK_a Değerleri

Kaliksaren	Çözücü	pK_a değerleri			
		pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
(1)	H_2O	1	3,0	4,0	>11
(2)	H_2O:THF (70:30 v/v)	0	10,3	13	>14
(3)	H_2O	1,8	9,7	12,5	>13

1.1.4.1. Suda çözünen kaliksarenlerin kompleksleşme özellikleri

Kaliksarenler, kendi içlerinde diğer molekülleri tutma kabiliyetleri olmaları sebebiyle oldukça yaygın ilgiye sahiptirler. Metal katyonlarının (ana grup elementleri, geçiş metalleri, aktinitler ve lantanitler), organik katyon ve anyonların ve nötral moleküllerin tutulması, seçimli moleküler tanınmayı tayin etme faktörlerini anlamada ve sonuç olarak oldukça verimli ve seçimli kimyasal, fiziksel ve biyomimetik işlemler gösteren moleküler sistemlerin dizaynında yardımcı bir unsur olmuştur. Her ne kadar oluşan kompleksler suda çözünmese de kaliksarenlerin aromatik guest molekülleriyle 1:1 kompleks oluşturma kabiliyetleri ilk olarak 1979'da ortaya çıkarılmıştır (Andreetti 1979). Birçok biyolojik işlemin sulu

ortamlarda meydana gelmesi sebebiyle bazı araştırıcılar, yıllardır sulu sistemlerde çözünebilen kaliksarenler için değişik yaklaşımlar ortaya koymuşlardır.

1.1.4.2. Katyonik guestlerin (konuk) kompleksleşmesi

İlk suda çözünen kaliksarenler olan *p-ter*-kaliks[4]arenin karboksilik asit türevleri, uranil (UO_2^{2+}), kurşun ve toprak alkali katyonların sudan diklormetan fazına ekstraksiyonunda çok verimli olmuş fakat seçimlilik göstermemişlerdir (Ungaro 1984). *p*-sülfonatlı kaliks[6]arenin hekzakarboksilli asit türevi Shinkai tarafından sentezlenmiş ve aşırı miktardaki farklı metal iyonları üzerinden deniz suyundaki uranyumu seçimli olarak ekstrakte edebilmesi nedeniyle de bir 'süper-uranofil' olarak düşünülmüştür (Shinkai 1986[a], 1986[b] ve 1987). Daha sonra UO_2^{2+} katyonunu deniz suyundan doğudan elde etmek için polimer destek üzerine tutturulmuş aynı kaliksarenleri içeren bir kromatografik kolon kullanmışlardır (Shinkai 1988). Sonra yarışmalı olarak değişik metal katyonlarını (M^{n+}) UO_2^{2+}·kaliksaren kompleksine ilave etmek suretiyle absorpsiyon bandındaki değişmeleri gözleyerek süper-uranofilin seçimliliğini incelemişler ve şu seçimlilik faktörlerini elde etmişlerdir: ($K_{UO_2^{2+}}/K_{M2+}$): Mg^{2+} için $>10^{+17}$, Ni^{2+} için $10^{+15,3}$, Zn^{2+} için $10^{+13,1}$ ve Cu^{2+} için 10^{+12}. Bu aşırı seçimlilik, koordinasyon geometrisi yaklaşımı ile açıklanabilir. Burada kaliksaren, ligand gruplarının UO_2^{2+} in yalancı-düzlemsel hekza-koordinasyonu için uygun biçimde dizilmesini sağlamaktadır. Diğer katyonlar genellikle uygun bağlanma için hem kare düzlem hem de tetrahedral koordinasyon geometrisi gerek duyarlar. Boşluk hacmi seçimliliğini destekleyen diğer bir muhtemel açıklama ise kaliksarenin rijitliğinin (esnek olmayan) ve guest iyonlarının $K_{UO_2^{2+}}$'ya bağlı olduğudur. Bu açıklama kaliksarenlerin boşluk hacimlerini konformasyonel esnekliklerinden dolayı değişken olmaları ve yarışmalı metal katyonlarının yarıçaplarının UO_2^{2+} in yarıçapına yakın olması nedeniyle daha az öneme sahiptir. Yazarlar böyle durumlarda, karboksilat gruplarıyla kompleksleşme olduğunu düşünmektedirler.

Genellikle kompleksleşme hidroksil veya karboksilat gruplarıyla meydana gelmektedir. Fakat sülfonatlı kaliksaren[4]arenlerin iki Pb^{2+} iyonuyla oluşturduğu kompleksin hem sülfonat oksijenleri hem de su molekülleriyle koordine olduğu

açıklanmıştır (Yordanov 1999). *p*-sülfonatokaliks[4]arenin karboksilat türevleri, çok güzel Cu^{2+} kompleksleri oluşturmaktadırlar (Arena 1995).

Zayıf katyon-π etkileşimlerinin hayati rol oynamaları, kuaterner amonyum katyonlarının kompleksleşmesiyle örneklendirilmiştir (Schneider 1990, Shinkai 1990). Seçimli guest (konuk) inclusion, hostun (konak) fonksiyonel grubuna bağlıdır. Örneğin, konformasyonel olarak hareketli trimetilanilinyum grubu bulunduran *p*-sülfonatokaliks[4]aren bileşiği (TMA) seçimli değildir. Buna karşın *p*-sülfonatokaliks[4]aren-1,3-dikarboksilik asit bileşiğinin lower rim (fenolik-O) bölgesindeki iki fenolat oksijeni ile köprü kurarak bileşiği koni konformasyonunda sabit tutar. Sonuç olarak, TMA' nın aromatik kısmı seçimli olarak kaliksaren boşluğu içerisine girer (Arena 1997) (Şekil 1.33). Bu seçimlilik aynı zamanda sinir transferi yapan kolin ve asetilkolinin elektrostatik etkileşimler ve hidrofobik etkiler yoluyla *p*-sülfonato kaliksarenin tetramerik ve hekzamerik formlarıyla kompleksleşmesi ile de mümkündür (Lehn 1995, Nak Koh 1996).

1.1.4.3. Anyonik guestlerin (konuk) kompleksleşmesi

Anyon kompleksleşmesi, katyon kompleksleşmesi kadar geniş olarak incelenmemiştir. Çünkü anyonlar uygun alıcı moleküller sentezlendiğinde düşünülmesi gereken nadir özelliklere sahiptirler. Negatif yük, genellikle bir çok atom üzerine delokalize olur ve şekil, küresel, lineer, düzlemsel, tetrahedral veya oktahedral olabilir. Anyonların suda kompleksleşmesi zordur. Çünkü anyonlar çok iyi hidratlanırlar ve bağlanma oluşmadan önce çözülmelidirler. Buna rağmen çevresel kirleticiler ATP gibi biyolojik olarak önemli bileşenlerinden olan fosfatlar gibi anyonik türlerle kompleks yapabilecek sistemlere ihtiyaç duymaktadır (Beer 1993, Rudkevich 1994)). Literatürde suda çözünen kaliksarenlerle birkaç anyon kompleksleşme çalışması vardır.

Biyolojik proseslerdeki peptit-karbonhidrat ve karbonhidrat-karbonhidrat etkileşiminin önemini anlamak için karbonhidrat tutma kabiliyetine sahip bir takım kaliks-şeker bileşikleri sentezlenmiştir (Shi 1994, Dondoni 1997). Kaliksarenlere karbonhidrat gruplarının bağlanması hidrofobik boşluğu bozmadan suda çözünürlük

sağlamakta ve polar kiral substratların bağlanma özellikleri artırmaktadır. Tek suda çözünen kaliksaren türevinin yüklü D-glikozamin hidroklorür ve anyonik dihidrojen fosfat molekülleriyle kompleks oluşturduğu ^{1}H-NMR spektrumuyla kanıtlanmıştır. Bir başka çalışmada araştırmacılar anyonik karbonhidratları bağlamak için bir suda çözünen azakaliks[4]aren kullanmışlardır. Inisitol trifosfat ve fruktoz 1,6-fosfat, bir normal kaliks[4]arenin boşluğundan daha büyük bir boşluk içine girmektedir (Steed 1995).

1.2. Çevre kirleticiler

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere toksik metaller denir. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona bağlı olarak da değişir. Toksik metaller zamanımızda en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alır. Diğer çevre kirleticileri başlıca: deterjanlar, pestisitler, partiküller, gazlar, petrol ürünleridir. Bugün bilinen elementlerin sayısı 110'un üzerindedir. Bu metallerden bazıları insan vücudunda bulunmaktadır.

1.2.1. Ağır metaller ve toksik etkileri

Ağır metaller suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bunların hepsi suda yaşayan canlılar için toksiktir ve 1 ppm sınırında öldürücüdür.

1.2.1.1. Kurşun

Kurşun en fazla otomobil endüstrisinde, pil üretiminde, benzin katkı maddeleri üretiminde, petrol endüstrisi atıksularında bulunur. Çevrede kurşun kirlenmesinin başlıca kaynağı alkil kurşun katkı maddelerini içeren motor yakıtlarının yanmasıdır. Kurşun kullanan veya üreten işletmeler de kurşun kirliliğine artımında bulunurlar. Kurşun ve bileşikleri genellikle, benzin katkı maddesi alkil kurşunların, akümülatörlerin yapımında, pigmentlerin, su borularının, alaşımların ve

insektisitlerin üretiminde, tekstilde kullanılmaktadır (Baykut ve ark. 1987, Henden 1998).

Çok az da olsa, tarımda kullanılan pestisitlerin içerdiği kurşun, çevrede kurşun yükünün oluşmasına sebep olur. En çok pillerde kullanılmasına rağmen, bu tip kurşun uygulamaları çevredeki kurşun dağılımlarında az bir kısmı teşkil eder. Özellikle benzin katkı malzemeleri de başlıca kaynağını oluşturur.

İnsanın besin maddelerinden, içme sularından ve havadan 0,3-0,6 mg/gün Pb insan vücuduna aldığı tahmin edilmektedir. Ağız yoluyla sürekli olarak alınan 10 mg'lık kurşun düzeyinin belirli bir süre sonra zehirlenmeye yol açtığı tespit edilmiştir. Özellikle solunum yoluyla çok az miktarlarda dahi akciğerlere giren kurşunun, kısa bir süre sonra zehir etkisi yaptığı bilinmektedir. Kurşunun yol açtığı etkilerden önemli olanları kurşun felci, duyu organlarındaki sakatlıklar, sindirim sistemi bozukluklarıdır (Brohi ve ark., 1998). Topraklara toz ve yağışlar ile ilave olan kurşun miktarı 0,18-4,80 mg/m^2gün düzeyine kadar ulaşabilmektedir.

1.2.1.2. Kobalt

Kobalt çeşitli alaşımların, boyaların, verniklerin ve mürekkebin üretiminde kullanılır. Kobalt insanlar ve bazı hayvanlar için özel bir elementtir. Bunun nedeni vitamin B_{12}'nin yapısına katılmasından ileri gelir. Kobalt karaciğer, kalp ve kanda yüksek düzeylerde birikebilir. Kobalt toksikliği nadiren rastlanan bir durumdur ve ihtiyaç duyulan kobalt düzeyinin yaklaşık 3000 katı kobalt derişiminde ortaya çıkar (Brohi ve ark. 1998).

1.2.1.3. Kadmiyum

Kadmiyum toksiklik oluşturan metaller arasında kurşun ve civaya yakın bir özelliktedir ve gastrointestinal sistemden zayıfca absorbe olurken sulunum sisteminden iyi absorbe olur. Absorbsiyondan sonra kadmiyum, kan içerisinde taşınarak başlıca kan hücrelerine ve albümine bağlanır. Dağıtımdan sonra kadmiyumun %50'si karaciğer ve böbreklere yerleşir. Kadmiyumun vücuttaki yarı-ömrü 10 ila 30 yıldır. Kadmiyum için yüksek ilgiye sahip ve düşük molekül ağırlıklı

bir protein olan metallotiyoneine kadmiyum metali bağlanabilmektedir. Bu uzun biyolojik yarı-ömür kadmiyumun sürekli birikim halinde olan bir zehir olmasından kaynaklanmaktadır. Güçlü kadmiyum zehirlenmesi, genelde kadmiyum tozlarının içe çekilmesinden veya kadmiyum tuzlarının girişinden kaynaklanır. Böbreklerde kadmiyum konsantrasyonu, 200 μg/g a ulaştığında orada renal hasar meydana gelir. Daha fazla miktarlarda ise glomerula hasar meydana gelir. Yüksek tansiyon ve itai-itai hastalığı kadmiyumdan kaynaklanan diğer sağlık problemleridir (Roundhill 1999).

Volkanik patlamalardan yayılan kadmiyum dışında metal eritmede ve proses işlemlerinde kullanımı çevredeki kadmiyum kaynakları olarak bilinmektedir. Tütün dumanı diğer bir kadmiyum kaynağıdır. Öyleki her bir sigara 1 ila 2 μg kadmiyum ihtiva etmektedir. Sonuç olarak sigara içen bir insandaki kadmiyum oranı içmeyenlerden dört kata kadar daha yüksek olmaktadır. Her gün bir paket sigar içmeyle %10'u akciğerde absorbe olmakla birlikte sigara içme sebebiyle yılda kadmiyumun yaklaşık 1 mg kadmiyum vücuda girer. Bu kadmiyumun vücuttaki uzun biyolojik yarı-ömrü ile birlikte düşünüldüğü zaman sigara içmek bir ömür üzerinde önemli bir gelişme sağlayabilir. Kabuklu deniz hayvanı ile hayvan karaciğeri ve hayvan böbreği, 0.05 μg/g kadmiyum içerdiği düşünülen yiyecekler arasındadır (Roundhill 2001).

1.2.1.4. Bakır

Bakır, yetişkin bir insanda 100-150 mg kadar bulunur ve besinler yardımı ile günde ortalama 3,7 mg bakır özümlenmeye girer. Elektrik kabloları, oto radyatörleri, elektrolitik kaplama, bakır ve pirinç üretim fabrikaları, alet, edevat imalatları atıklardaki bakırın kaynağıdır. Bakırın elektrolitik kaplama banyoları asidik sülfatlı, pirofosfatlı, fluroboratlı ve alkali siyanürlü olmak üzere 4 grupta toplanabilir. Kaplanan materyalin iyonları çözeltide serbest veya kompleksleri halinde bulunmaktadır (Baykut ve ark. 1987, Twort ve ark. 1985).

Bakırın birincil kaynakları metal ve madeni kaplama endüstrileridir. Bakır aynı zamanda bakır tuzları ve bakır katalizleri kullanan kimyasal üretim proseslerinin

atıksularında da mevcuttur. Vernikleme, tel ve prinçten yapılmış eşyalar bakırın esas kullanım alanlarıdır. Pek çok su sistemi araçları bakırdan oluşur (Brohi ve ark. 1998).

Bakır atıksulardan çöktürme, elektrodiyaliz, buharlaştırma, iyon değişimi proseslerinin de dahil olduğu geri kazanım ile giderilir. Geri kazanılan bakır metalinin oranı geri kazanım prosesinin değerini ifade eder. İyon değişimi ve aktif karbon prosesleri 200 mg/L'den daha düşük konsantrasyonlarda bakır içeren atıksuların arıtımı için oldukça uygun bir yöntemdir (Derrell 1991).

1.2.1.5. Nikel

Nikel, metal işleme endüstrileri, çelik dökümhaneleri, motorlu taşıt ve uçak endüstrileri, boya pigmentlerinde, kozmetikte, makine parçaları, batarya ve elektriksel kontakların üretiminde kullanılır. En çok metal işleme ve kaplama endüstrisinden atıksulara geçer. Nikel kaplama banyoları genellikle sülfat-borat ve klorürlü, asidik çözeltilerle sülfonat, klorür ve fluoroborat içeren nikelli çözeltilerdir (Baykut ve ark. 1987, Brohi ve ark. 1998).

Nikelin önemli konsantrasyonlarda geri kazanımı için iyon değişimi yada buharlaştırma prosesleri kullanılmaktadır. Diğer taraftan nikel gideriminde ters osmoz yönteminin kullanımı nötrale yakın arıtım şartlarında giderek artmaktadır.

İnsanlarda zehir etkisi, özellikle nikel bileşikleri ağız yoluyla alındığı zaman ortaya çıkmaktadır (Velicangil 1987). Nikel içeren atıksular alıcı ortamlara karıştığında zararlılık sınırı balıklarda 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için ise 3-4 mg/L olmaktadır.

1.2.1.6. Civa

Civanın toksitesi yumuşak Hg atomunun enzimlerdeki sülfhidril (-SH) gruplarına karşı gösterdiği çok yüksek ilgiden kaynaklanır (Wright 1986). Civa ve türevleri çok eski zamandan beri insanoğlu tarafından bilinmektedir. Civa, metal

olarak eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğundan bir çok yerde kullanılır.

Civa çok çeşitli yollardan çevreye yayılır. Örneğin, üretimi esnasında civanın yarıya yakını atmosfere karışır. Kömür, linyit gibi fosil yakıtların yakılması da atmosfere önemli miktarda civa yayılmasına neden olur. Yapılan çalışmalar kömürde yaklaşık milyonda bir oranında civa olduğunu göstermiştir. İlk bakışta bu konsantrasyondaki civadan ileri gelecek kirlenme ihmal edilebilir gibi görünmekte ise de gerçek böyle değildir. Çünkü her yıl milyonlarca ton fosil yakıt kullanılmaktadır. Örneğin, sadece ABD'de yılda 600 milyon ton kömür kullanılmakta ve kullanılan kömürden 50-60 ton civanın atmosfere verildiği hesap edilmektedir. Buradan da anlaşıldığı gibi, sadece fosil yakıt kullanma sonucu çevre civa bakımından önemli ölçüde kirlenmektedir. Ayrıca yeryüzündeki kayalardan ve cevherlerden de yılda 250-300 ton kadar civanın çevreye yayıldığı zannedilmektedir. Doğada metaller genellikle metalik ve sülfürleri halinde bulunurlar. Civa her iki halde de suda çözünmez. Fakat doğada çeşitli yollarla suda çözünür hale getirilir. Bu yollardan birisi civanın metillenmesidir.

Civa bileşikleri vücutta başlıca üç şekilde bulunur: Bunlar inorganik, aril organik ve alkil organik bileşikleri şeklindedir. İnorganik civa bileşikleri metalik civayı da içine alan civa tuzlarıdır. Bu tuzlar içinde en yaygın olanı suda çözünen civa(II)klorür ($HgCl_2$) dür. Civa(II)klorür son derece toksik bir maddedir. İnorganik maddeler genellikle vücutta karaciğer ve böbrekte birikerek bu bölgeleri tahrip ederler. Aril civa bileşikleri (fenilcivaasetat gibi) vücutta inorganik civa bileşikleri haline dönüşerek orada inorganik civa bileşikleri gibi tahribat yaparlar. Yarılanma süreleri yaklaşık 70 gündür. Bu bileşikler beyin dokularına kolaylıkla nüfuz edip orada toplanır ve vücutta uzun süre kalırlar. Alkil civa bileşikleri içinde en tehlikeli olanları metil ve dimetil civa bileşikleridir. Bunlar çevreye doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yoldan yayılırlar. Doğrudan, ilaçlanan tohumlarla, dolaylı olarak ise endüstriyel kirletmelerle olur. Endüstrilerden çevreye dağılan civa ve civa bileşikleri sonunda su birikintilerine ulaşır ve orada anaerobik mikroorganizmalarla metil civa bileşiklerine dönüştürülür. Metil civa (CH_3-Hg^+) suda çok çözünen dayanıklı bir maddedir. Dimetil civa (CH_3HgCH_3) ise ancak bazik ortamda dayanıklı olup asidik ortamda parçalanır ve metil civa verir (Gündüz 1998).

Civayla kirlenmiş bir bölgenin temizlenmesi çok önemli bir iştir. Temizleme hususunda bir çok teklifler yapılmıştır. Bunlar başlıca şöyledir:

1) Civa çökeleklerini tarayarak temizlemek

2) Civa bileşiklerini civa sülfür haline dönüştürmek

3) Civayı inorganik bileşikleri haline dönüştürmek.

1.2.2. Anyonlar, dikromat anyonu ve Cr^{6+}

Oksianyonlar çevre kirliliği açısından önemli sorun teşkil eden kimyasallar olarak bilinmektedir (Roundhill 2001). Bunlar arasında kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$), fosfat (PO_4^{3-}), nitrit (NO_2^-) ve selenat (SeO_4^{2-}) en yaygın olanlarıdır. Bu anyonlar, toksik olmaları sebebiyle topraklarda ve sularda önemli problem oluşturan kirliliklerdir. Cr^{3+}'nın iyon yarıçapının Cr^{6+}'ya göre daha büyük olması, bu iyonun plazma zarından geçmesini engellemekte, dolayısıyla canlı için çok fazla tehlike arz etmemektedir. Buna karşın Cr^{6+}, küçük çaplı olduğundan, hücre membranından kolaylıkla geçer ve burada genetoksik ve mutajenik bir etki gösterir. Cr^{6+} hücre içinde indirgenme yaparak DNA'ya zarar verebilen Cr^{5+} ve Cr^{6+} gibi değişik ara ürünler üretirler. Ayrıca Cr^{6+}'nın son hücre içi indirgenme ürünü olan Cr^{3+} aminoasit nükleotit kompleksleri oluşturabilir (Roundhill 2001). Bu komplekslerin mutajenik potansiyeli tam olarak bilinmemektedir. Bir diğer oksianyon olan fosfat da göllere ve akarsulara bırakıldığında aşırı bitki büyümesine sebep olmaktadır. Bu olaya ötrofikasyon denir (bitkilerin anormal çoğalması) (Gündüz 1998). Ancak bu gelişme bir yerden sonra zararlı olmaya başlar. Çünkü sulardaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalır. Bu da hayvanların ölmelerine sebep olur. Dolayısıyla topraklardan ve sulardan giderilmesi gereken başka bir oksianyondur.

Krom metaline, endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Isı değiştiricilerinde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için birçok alaşımının yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, tekstil endüstrisinde alglerin kontrol altında tutulmasında, dericilikte krom bileşiklerine çok rastlanır.

Krom, insan vücudunda hemen hemen tüm dokularda yer almaktadır. İnsanın günlük besinlerle alması kabul edilebilir krom düzeyi 50-200 μg/gün civarındadır (RDAS National research council 1989).

Kromun en bilinen ve krom eldesinde kullanılan minerali kromittir ($FeO.Cr_2O_3$). Kromun diğer oksitleri krom(VI)oksit, CrO_3, krom peroksit, CrO_5'tir. Bu oksitlerin oluşturduğu hidroksit veya asitleri krom(III)hidroksit, $Cr(OH)_3$, kromat asidi H_2CrO_4, perkromat asitleri $H_2Cr_2O_7$ ve H_3CrO_8'tir. Krom(III)oksit, kromat ve bikromatların kızdırılması ile elde edilir.

En bilinen krom bileşikleri:

a) Alkali kromat ve bikromatlar (Na_2CrO_4 ; $Na_2Cr_2O_5$. $2H_2O$; $K_2Cr_2O_7$),

b) Çeşitli baziklikteki krom sülfatlar ($Cr_2 (SO_4)_3$. xH_2O),

c) Kromik asit anhidritidir (CrO_3).

Krom, çoğu biyolojik materyalde proteinlerde, nükleik asitlerde ve çok çeşitli düşük molekül kütleli ligandlarda (+3) şeklinde bulunur. (+6) değerlikli şekli yükseltgenme potansiyeli ve biyolojik membranlardan kolaylıkla geçebilmesi özelliğinden dolayı (+3) değerlikli şeklinden çok daha zehirlidir. Örneğin bir çocuk için ölümcül olabilen en düşük doz LD_{50}, oral olarak 26 mg/kg kütle/gün krom alınmasıdır (Baykut ve ark. 1987, Kotas ve Stasicka 2000, Henden 1998, Yetiş 1998, Göde 2002).

1.3. Adsorpsiyon

Atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması birçok yöntemle olsa da bu metotlardan adsorpsiyon metodu en ucuz metotlardan birisi olarak görülmektedir.

Çeşitli adsorbanların metal tutulmasında kullanılması, son yıllarda önem kazanan analitik ayırma metotlarındandır. Adsorbanlarda aranan özellikler; yüksek kapasite, iyi seçimlilik, hızlı kinetik, kimyasal ve mekanik kararlılıktır. Ticari sentezlenen birçok sorbentlerin metal tutma kapasitesi yüksek olmasına rağmen metal tutmaları yavaş bir şekildedir ve metallere karşı çok seçimli değillerdir.

Suda bulunabilecek her türlü madde belirli bir konsantrasyonun üzerinde sağlık için zararlıdır. Toksik metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları halinde bile insan sağlığına zarar verecek hastalıklara ve hatta ölüme neden olabilirler. Eser miktarlarda toksik olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller olarak adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Ni, Hg, Se, Th, U,

V, Zn gibi elementler oluşturur (Tchobanoglous 1979).

Metaller hidrosfere çeşitli kaynaklardan girebilir. Bunlar doğal kaynaklar ve insanın neden olduğu kaynaklardır. Doğal kaynaklar, kayaların kimyasal yaşlanması ve erozyondur. Diğeri ise, antropojenik faaliyetlerden gelen kirlilik ve endüstriyel kirliliği oluşturan ağır metal iyonlarının neden olduğu kirliliktir. Birçok endüstri atıksuları, çeşitli su standartlarına göre istenmeyen konsantrasyonlarda bakır, çinko, kurşun, mangan, civa, demir, krom, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarını içeren, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirli inorganik karakterli sıvılardır.

Metal kirliliği içeren atıksu kaynakları üç grupta incelenebilir. Birinci grup, maden ocakları ve işletmeleridir. Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, U gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır. İkinci grup, metal endüstrileridir. Demir çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atıksularında toksik metalleri içerirler. Üçüncü grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip çeşitli sanayi kuruluşlarıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri atıksuları bu grubun içinde yer alırlar (Gamsız ve Ağacık 1985, Kalebaşı 1994, Schiewer 1996). Yağışlar eser miktarda metallerin suya girmesine neden olan diğer bir etkendir.

Katı yada sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar yada çözünen maddelerin bu yüzeylere tutunmalarına adsorpsiyon, bu maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye de adsorplanan denir. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu kez sorpsiyon terimi kullanılır. Adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir. Çözünen madde katının yüzeyine bağlı kaldığında, çözünen madde ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon ya da Van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir (Sarıkaya 1997, Atkins 2001, Cooney 1999). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (Güzel 1991).

Karşılaştırma Kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür	Kemisorpsiyon hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilirler	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki tepkimenin ürünü olabilir

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

a) *Fiziksel adsorpsiyon*: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri cinsindedir; katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon hızı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuk dengeye gelir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler.

b) *Kimyasal adsorpsiyon*: Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent bağlarla tutunurlar. Bir mol gazın fiziksel olarak adsorplanmış olması için gerekli ısı, genellikle 20 kJ'den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bundan dolayı

kemisorpsiyon, aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılır. Oysa, Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

c) *İyonik adsorpsiyon*: Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, kimi kez birlikte veya art arda oluşurlar. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya art arda görülür.

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır (Humphrey ve Milis 1973, Aksu 1988).

1.3.1. Adsorban maddeler

Su arıtımında, adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olan veya olmayan, tüm katılar, az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanırlar. Makroporöz reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

1.3.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, tutulacak maddenin ayrılacak çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özellik birlikte ele alınır. Bu özellikleri etkileyen çözünürlük gibi faktörler; adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlarındaki derişimleri, adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

1.3.3. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve çözeltide kalan adsorplanan derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplanmanın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

1.3.4. Adsorpsiyon dengesi

Adsorplanan miktar, çeşitli birimlerde verilebilir. Bunlar bir gram adsorplayıcıda adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya çoğu defa olduğu gibi normal koşullardaki hacmi şeklinde olabilir. Verilen bir gaz için, verilen bir adsorplayıcının birim kütlesi başına adsoplanan miktar, yalnızca denge basıncının ve sıcaklığın fonksiyonudur.

Va = f (P, T)

Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir;

Adsorpsiyon İzotermi: Adsorplanmış miktarın, sabit sıcaklıkta bulunan gazın denge basıncına nasıl bağlı olduğunu gösterir. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon dengesini tanımlamanın şimdiye kadar bilinen en uygun yöntemidir.

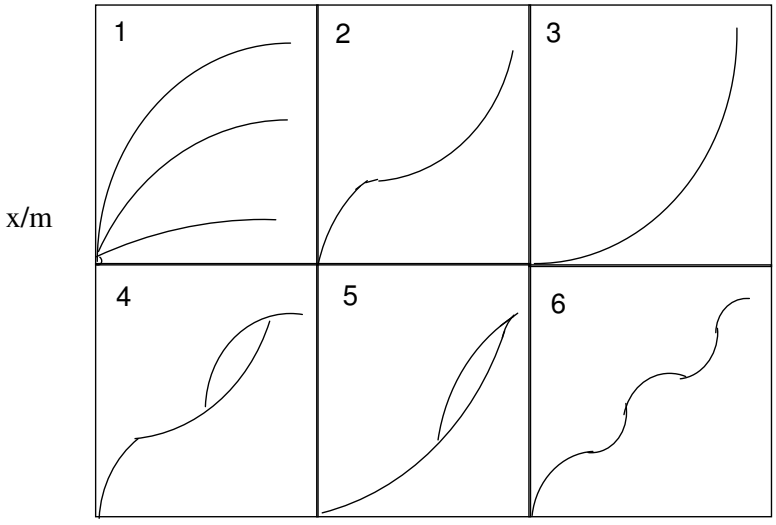
Adsorpsiyon İzobarı: adsorplanmış miktarın sabit basınçta sıcaklıkla değişimini veren eğriye adsorpsiyon izobarı denir.

Adsorpsiyon İzoteri: Adsorplanmış bir gazın belirli bir miktarı için, denge basıncını adsorpsiyon sıcaklığına bağlar.

1.3.5. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir, ama izotermlerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi

olarak adlandırılır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilen izotermler atıksu arıtımında aktif karbon, reçine uygulanmalarında çok yaygın olarak kullanılır. Şekil 1.34'te şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrileri, yapılan değişik deneyler sonucundan çıkarılmıştır (Sarıkaya 1997, Atkins, 2001). Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermlerin bazıları çözeltiden olan adsorpsiyon için de geçerlidir; C/C_o bağıl denge derişimini, x/m birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarını göstermektedir.



Şekil 1.34. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

En az karmaşık halde bulunan Tip-1 izotermi, Lagmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon izotermleri yaklaşık bu biçimdedir. E_l ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı olmak üzere $E_L=0$ ise Langmuir izotermine karşılık gelir ve adsorpsiyon hemen hemen konsantrasyonun çizgisel bir fonksiyonu olarak başlar, daha sonra daha hızlı olarak yükselir. Tek tabaka kapasitesi dolduğunda bir

maksimuma ulaşır. İzoterm bağıl basıncın geniş bir bölgesi üzerinde yataydır. Tip-1 izotermi tek tabaka, öteki tip izotermler ise çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip-2 izotermi S-biçimli (sigmoid) izotermdir. Gözenekli olmayan veya makro gözenekli pek çok katılar üzerindeki azot (77 K) ve diğer çözeltiler tarafından verilen izoterm bu tiptendir ve çok tabakalı fizisorpsiyonu gösterir ($E_L<E_1$). İlk tabaka dışındaki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları, iyi bir yaklaşımla yoğunlaşma ısılarına eşittirler ($E_2=E_3= - - \rightarrow =E_L$). BET. izotermleri Tip-2 biçimindedir. BET kuralına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabakada biraz dolmaktadır. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan B noktası Brunauer ve Emmett tarafından tek tabaka örtüsünün tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonunun başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmıştır. B-noktası tek tabaka örtülmesine karşılık gelir.

Tip-3 izotermi, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit yada küçük olduğu hallerde görülür ($E_L>E_1$) ve diğerleri ile karşılaştırıldığında daha nadiren rastlanır.

Tip-4 izotermi, izotermin başlangıç kısmında gözenekli olmayan bir katı için Tip-2 izotermindeki aynı yolu izler. Doygunluk basıncına yakın bölgede ise basınç eksenine paralel seyreder.

Tip-5 izotermi, diğerleri arasında muhtemelen en zor yorumlanan tiptir. Tip-3'de olduğu gibi adsorplayıcı-adsorplanan ilgisi zayıftır.

Tip-6 izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı çok tabakalı adsorpsiyonun sonucudur (Örneğin, grafitlenmiş karbon üzerinde Ar ve Kr adsorpsiyonu gibi) (Güzel 1991).

1.3.5.1. Langmuir izoterm denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b}$$

Denklemde;

q_e: Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent),

C_e: Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen /L çözelti),

Q_0: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent),

b: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

C_e/q_e'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q_0b$, eğimi $1/Q_0$'yi verir. Q_0 ve b'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise Q_0 büyüktür. Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denkleminde Q_0 terimi n'ye, b ise k'ya karşılık olmaktadır (Cooney 1999, Atkins 2001, Göde 2002).

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit sayıda alanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır.

Şöyle ifade edecek olursak:

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

1.3.5.2. Freundlich izoterm denklemi

Çoğu sistem, Langmuir denkleminden sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermlere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Genel olarak, Van der Waals adsorpsiyonunda denel sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında Freundlich denklemi yardımıyla ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\left(\frac{x}{m}\right) = kC_e^{1/n}$$

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n}\log C_e$$

Denklemde;

x: Tutulan metal miktarı (mmol),

m: Sorbentin miktarı (g),

C_e: Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L),

k: Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi).

Denklemdeki sabitler x/m'e karşı C_e'nin logaritmik kağıttaki grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından log k bulunur. k'nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekten seyretmesi ile, n'nin büyük olması ise izotermin düşük

denge konsantrasyonunda keskin köşe yapması ile sonuçlanır. *k* ve *n* değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Güzel 1991, Cooney 1999, Alkan 2005).

1.3.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat, D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler (Ceyhan 2001).

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho 2002). D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşi gösterir. D-R izotermi;

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2$$

denklemi ile ifade edilir. Bu denklemde;

ε : polanyi potansiyeli : $RT\ln(1+1/C)$

q:adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı (mol/g)

q_m: adsorbanın maksimum kapasitesi (mol/g)

C: metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti ($8{,}314.10^{-3}$ kJ/(mol.K)

T: sıcaklık (K)

$\ln q$-ε^2 grafiğinin eğiminden k ve q_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen "k" değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E),

$$E = (2k)^{-1/2}$$

formülünden hesaplanabilir. E değerinin 8-16 $kJmol^{-1}$ değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 $kJmol^{-1}$'den daha düşük olması

durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 $kJmol^{-1}$'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir.

1.3.6. Adsorpsiyon hızı

Adsorpsiyon işlemi 2 basamakta incelenebilir; Adsorplanacak moleküllerin adsorban tarafından etrafındaki film tabakasına doğru taşınımı ve eğer adsorban gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere difüzyonu.

Gözenekli olmayan adsorbanlar birkaç dakika gibi bir süre içinde dengeye ulaşabilir. 1. ve 2. adımlar genellikle hızı sınırlandırır. Adsorpsiyon hızı çözelti içine hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına veya film tabakası ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır.

1.3.7. Karışımların adsorpsiyonu

Atıksu arıtımında adsorpsiyon uygulamalarında bileşiklerin karışımlarına rastlanır. Çok bileşikli bir çözeltideki herhangi bir bileşiğin adsorplanmasında bir azalma olacağı halde, adsorbanın toplam adsorplama kapasitesi, tek bileşiğin adsorplamasından çok daha büyük olabilir. Rekabet halinde ise adsorpsiyon, adsorbe olan moleküllerin büyüklüğüne, bunların adsorbe olabilirlik eğilimlerine ve yine bunların nisbi konsantrasyonlarına bağlıdır.

1.3.8. Adsorpsiyon özelliklerini etkileyen parametreler

Kapasite parametreleri, kinetik parametreleri, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, parçacık büyüklüğü, sıcaklık, adsorbanın konsantrasyonu, pH, temas süresi gibi parametreler adsorpsiyon işlemlerini etkilerler.

1.3.9. Adsorpsiyon termodinamiği

Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde cereyan eder ($\Delta G^\circ < 0$). Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG° daima negatiftir. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz ve sıvı molekülleri, adsorplandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar yada yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle adsorpsiyon sonucunda gaz yada sıvı moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli bir konuma geçilir ($\Delta S^\circ < 0$). Gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak genellikle daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS° daima negatiftir.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \qquad (9)$$

Eşitliği uyarınca ($\Delta H^\circ < 0$) adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik (ısı veren) olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon entalpisi yada ısısının değeri, katı yüzeyi ile adsorplanmış moleküller arasında oluşan bağların sağlamlığının bir ölçüsü olarak değerlendirilir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplanan bir molü başına açığa çıkan ısı artar. Adsorpsiyon ekzotermik olay olduğu için adsorpsiyon kuvvetinin büyüklüğü açığa çıkan ısının değerini büyütecektir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki kuvvetlerle, adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek,

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c$$

bağıntısından adsorpsiyon serbest enerji değişimi adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir (Sarıkaya 1997, Ersöz 1995, Atkins 2001, Alkan 2005).

1.3.10. Matematiksel modellemeler

Batch tipi çalışmalardan adsorpsiyon izotermleri yardımıyla adsorpsiyon mekanizması incelenirken, kolon adsorpsiyon çalışmalarında ise matematiksel modellemeler kullanılarak adsorpsiyon hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bunlar arasında Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams modelleri en sık kullanılan modelleme çeşitleridir. Bu modellemeler yardımıyla kolon adsorpsiyonu için çizilen breakthrough eğrileri (konsantrasyon-zaman veya konsantrasyon-hacim grafikleri) doğrulanır.

1.3.10.1. Thomas modeli

Bir kolon adsorpsiyon prosesinin başarılı bir şekilde tasarımı, efluent konsantrasyon zaman profili veya breakthrugh eğrisinin tahmin edilmesini gerektirir. Ayrıca bir adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi de kolon dizaynında gereklidir. Genellikle Thomas modeli bu amaç için kullanılır. Bu model, lineer olarak aşağıdaki denklemle ifade edilir (Mathialagan 2002).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e}-1\right)=\frac{K_T q_o m}{\theta}-\frac{K_T C_0}{\theta}V$$

Denklemde;

C_o = Başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1}),

C_e = Efluent konsantrasyonu (mgL^{-1}),

K_T = Thomas hız sabiti ($mLdk^{-1}mg^{-1}$),

q_o = Adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1}),

m = Adsorban miktarı (g),

θ = Lineer akış hızı ($mLdk^{-1}$),

V = Efluent hacmi (mL)'dir.

Burada $\ln[(C_o/C_e)-1]$-t veya $\ln[(C_o/C_e)-1]$-V grafiği çizilir ve adsorpsiyon kapasitesi (q_o, mgg^{-1}) ve Thomas kız sabiti (K_T, $mLdk^{-1}mg^{-1}$) bulunur.

1.3.10.2. Yoon-Nelson modeli

Bu model, her adsorban molekülü için adsorpsiyon ihtimalindeki azalma hızının adsorplanan içeriğin adsorpsiyon oranına ve adsorban üzerindeki adsorplanan içeriğin breakthrogh eğrisinin tahminine dayanır. Yoon-Nelson modeli, diğer modellerden daha az karmaşık olmasının yanında adsorplanan içeriğin özellikleri, adsorban tipi, adsorpsiyon yatağının fiziksel özellikleri ile ilgili detaylı bilgi gerektirmez. Bu model lineer olarak aşağıdaki denklemle ifade edilir (Yoon ve Nelson 1984).

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \frac{C_e}{C_0 - C_e}$$

Denklemde;

C_o = Başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1})

C_e = Efluent konsantrasyonu (mgL^{-1})

k = Hız sabiti (Ldk^{-1})

t = Numune alma zamanı (dk)

τ= %50 Adsorpsiyonunun gerçekleştiği süre (dk)'dir.

Burada t-ln[C_e/(C_o-C_e)] grafiği çizilir ve hız sabiti (k, Ldk^{-1}) ile adsorplanan içeriğin breakthroughunun %50'si için gerekli zaman (τ, dk) hesaplanır.

1.3.10.3. Bohart-Adams modeli

Bu model, adsorpsiyon hızının hem adsorbanın artan veya kalan (residual) kapasitesine hem de adsorplanan içeriğin konsantrasyonuna bağlı olduğu varsayımına dayanır ve breakthroughun %50 lik kısmı için kullanılır. Bohart-Adams modeli lineer olarak aşağıdaki denklemle ifade edilir (Hutchins 1973).

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 v} - \frac{1}{k_a C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right)$$

Denklemde;

C_o = Başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1}),

C_e = Efluent konsantrasyonu (mgL^{-1}),

k_a = Thomas hız sabiti ($m^3kg^{-1}saat^{-1}$),

N_o = Adsorpsiyon kapasitesi ($mgkg^{-1}$),

t = Numune alma zamanı (saat),

υ = Lineer akış şiddeti ($msaat^{-1}$),

Z = Kolon yatağının uzunluğu (m)'dir.

Burada t-ln[(C_o/C)-1)] grafiği çizilir ve hız sabiti (k_a, $m^3kg^{-1}saat^{-1}$) ile adsorpsiyon kapasitesi (N_o, $mgkg^{-1}$) hesaplanır.

1.4. Membran Ayırma Prosesleri

Su işleme endüstrisinde membran ayırma proseslerinin önemi, fabrika sistemlerindeki kolay uygulanabilirlikleri ve orta derecedeki enerji tüketimine sahip olmaları nedeniyle gittikçe artmaktadır. Böylece bu prosesler, son yıllarda atıksu arıtımı, suyun yeniden kullanımı ve değerli materyallerin geri kazanımı konusunda önemli bir çok endüstriyel uygulama alanı bulmuştur.

1.4.1. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu, 4 genel kategoriye ayrılır. Bu kategorileri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz: Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz (reverse osmosis).

1.4.1.1. Mikrofiltrasyon (MF)

0.1-1 mikron aralığında yer alan partiküllerin tutulmasını ve ayrılmasını sağlar. Genelde, çözünmüş katılar ve makro moleküller MF membranından geçerken

askıda partiküller ve iri kolloidler membrandan geçemezler. Dolayısıyla filtrasyon atığını oluştururlar. Uygulamada bakterilerin, floküle olmuş maddelerin veya toplam askıda katı maddelerin sudan ayrılmasında kullanılır.Membran basıncı genellikle 0,7 bar (10 PSI) dır.

1.4.1.2. Ultrafiltrasyon (UF)

20-1000 Å (0,1 mikrona kadar) aralığındaki partiküller için makromoleküler ayırma sağlar. Bütün çözünmüş tuzlar ve çok küçük boyuttaki moleküller membrandan geçer. Membranın geçmesine izin vermediği maddeler; kolloidler, proteinler, mikrobiyolojik kirleticiler ve iri organik moleküller olarak belirlenmiştir.Membran basıncı genellikle 1-7 bar (15-100 PSI)dır.

1.4.1.3.Nanofiltrasyon (NF)

Ortalama 1 nanometre (10 Å) ölçüsünde olan partiküllerin atılması için özel dizayn edilmiş membrandan oluşmuş proses, nanofiltrasyon olarak adlandırılır. Nanofiltrasyon membranların süzme kapasiteleri,ihtiyaç duyduğu basınç v.b. özellikler açısından ultrafiltrasyon ve ters osmoz proseslerin arasında yer alır. Moleküler ağırlığı 200-400'den büyük organik moleküller nanofiltrasyon sisteminde membrandan geçemez ve atığı oluşturur.

Çözünmüş tuzlar %20-%98 arasındaki oranlarda atılır. Tek değerlikli anyon içeren tuzların (sodyum klorür ve kalsiyum klorür) %20-%80 aralığında dışarı atılabilirliği vardır. Buna rağmen iki değerlikli anyon içeren tuzların (magnezyum sülfat gibi), dışa atılabilirliği %90 - % 98 olacak şekilde yüksektir.

Yüzey sularından toplam organik karbon ve renk giderilmesi, kuyu sularından radyum ve sertlik giderilmesi, toplam çözünmüş katıların redüksiyonları, özel yiyecekler içinde bulunan inorganik maddeden organik kısmının ayrılması ve özel

atıksu arıtımları nanofiltrasyonun tipik uygulamalarını oluşturur. Membran geçiş basıncı genellikle 3,5 - 16 bar (50-225 PSi)dır.

1.4.2. Dört membran prosesi (Wagner 2001)

Ters osmoz (TO), sıvı/sıvı ayırma sistemleri içerisindeki mümkün olan en ince membran prosesidir. Burada su prensipte sadece membrandan geçen bir materyaldir ve temelde tüm çözünmüş ve suspanse olmuş materyaller giderilir. Ters osmoz membranlarının daha açık tipleri bazen nanofiltrasyon (NF) ile karıştırılır.

Gerçek NF sülfat veya fosfat gibi birden daha yüksek negatif değerliği olan iyonları tek yüklü iyonları geçirerek giderir. Aynı zamanda NF, giderilmesi gereken molekülün şekline ve hacmine göre yüksüz, çözünmüş materyaller ve pozitif yüklü iyonları da giderir. Sonuç olarak besleme konsantrasyonuna bağlı olarak NF ile sodyum klorür giderimi %0 ila 50 arasında değişir. Buna karşın "loose TO" düşük tuz giderimine sahip bir TO membranıdır.

Bu etki, işlem basıncı ve güç tüketimi önemli derecede düşük olduğu için orta düzeydeki tuz giderimi yapan bir çok uygulama için istenilen bir etki olarak görülmüştür. Böylece tamamen tuz gideriminden daha az bir giderme için maliyet düşmektedir.

Ultrafiltrasyon (UF) protein gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşenler ve suspanse katıların tüm düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin membrandan serbestçe geçirilmesi suretiyle giderildiği bir prosestir. Sonuç olarak bu proseste mono- ve di-sakkaritler, tuzlar, amino asitler, organikler, inorganik asitler veya sodyum hidroksit giderimi gerçekleşmemektedir.

Mikrofiltrasyon (MF) sadece süspanse katıların, proteinlerin bile membrandan serbestçe geçirilmesi suretiyle mükemmel bir şekilde ayrıldığı bir prosestir. Bu proseste her nasılsa gerçek hayat ve bu ideal durum arasında tam bir ayrılık vardır. Çizelge 1.3'te dört membran prosesinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 1.3. Dört membran prosesinin karşılaştırılması

	Ters Osmoz	Nanofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Mikrofiltrasyon
Membran	Asimetrik	Asimetrik	Asimetrik	Simetrik Asimetrik
İncelik İnce film	150 µm 1 µm	150 µm 1 µm	150-250 µm 1 µm	10-150 µm
Gözenek hacmi	<0,002 µm	<0,002 µm	0,2-0,002 µm	4-0,002 µm
Giderme	HMWC, LMWC Sodyum klorür Glikoz Amino asitler	HMWC Mono-, di-, ve oligosakkaritler Çok değerlikli negatif iyonlar	Makro moleküller, Proteinler, Polisakkaritler, Vira	Partiküller, Kil, Bakteriler
Membran materyal(ler)i	CA İnce film	CA İnce film	Seramik PSO, PVDF, CF İnce film	Seramik PP, PSO, PVDF
Membran Modülü	Borusal, Spiralli, Tabaka-ve-çerçeve	Borusal, Spiral spiralli, Tabaka-ve-çerçeve	Borusal, Çukur fiber, Spiral spiralli, Tabaka-ve-çerçeve	Borusal, Çukur fiber
İşlem basıncı	15-150 bar	5-35 bar	1-10 bar	<2 bar

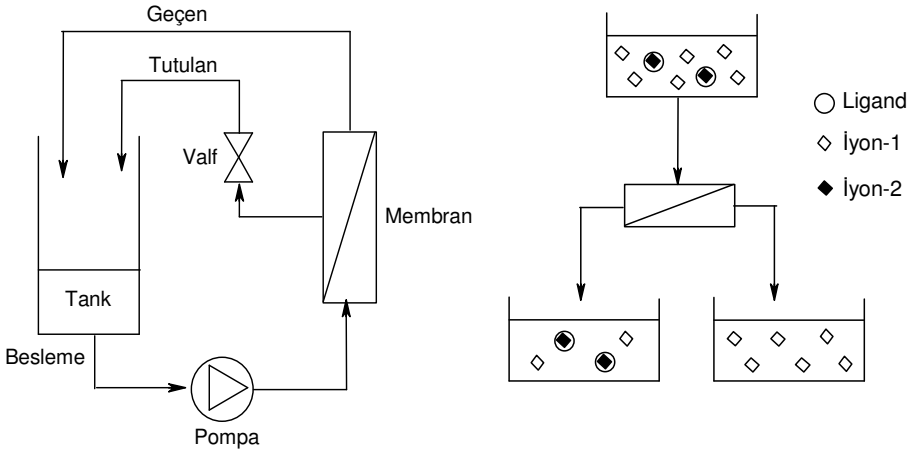
1.4.3. Ürünler ve prosesler (Wagner 2001)

Birçok ürün membranlar kullanılarak iyileştirirler, fakat su arıtımı tüm satılan membranların %80'ninden fazlasını kullanmaktadır. Kalan %20 lik daha iyi kısım birçok sıvı ile kullanım için satılmasına rağmen mandıra işletmeleri için kullanılır. Bazı sıvılar atık ürünler iken diğerleri ise çok pahalı farmakolojik ürünlerdir. Tablo 3'te bazı tipik uygulamalar listelenmektedir ve karalanmış alanlar ana ürünü göstermektedir. Burada dikkate edilmesi gereken permeate (geçen) kısım kadar konsantre (tutulan) kısım da istenilen ürün olabilmektedir ve onlar eşzamanlı olabilmektedir.

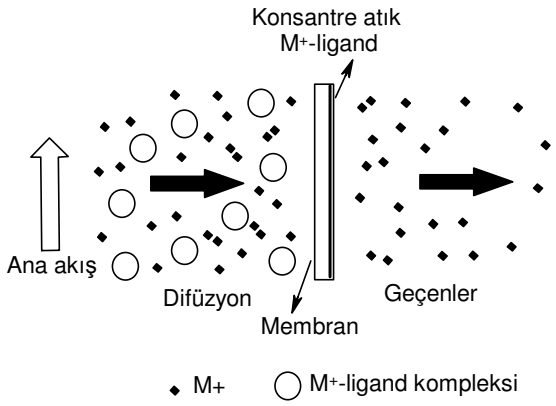
1.4.4. Nanofiltrasyon-kompleksleşme metodu (Chitry 2001)

Farklı uygulanabilir ayırma metotlarının (sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyonları, iyon değiştirici reçineler gibi) arasında nanofiltrasyon (NF), diğerlerine nazaran daha az miktarda ilave atık üretme avantajına sahip basınç-yürütücülü yeni bir membran prosesidir. Ultra filtrasyon ve ters osmoz sistemleri arasında bir yere sahip olan nanofiltrasyon membranları, molekül ağırlığı, 300-1000

aralığındaki maddeler için kullanılmaktadır. Yani iyonik ve küçük moleküler skalalardaki ayrılmalara izin verir. Oysaki mikro- ve ultrafiltrasyon teknikleri daha büyük moleküllere ihtiyaç duyar. Bu da çökme ve viskozite artışı gibi bazı spesifik problemlere sebep olmaktadır. Nanofiltrasyon tekniği, başlıca mineral iyonların filtrasyonu için kullanılmaktadır. İyon ayırma verimliliğini artırmak için bu prosese ayrıca seçimli bir kompleksleşme basamağı ilave edilebilmektedir. Bu şekilde yapılan ayırma metoduna da nanofiltrasyon-kompleksleşme metodu denir. Bu metotta serbest iyonlar membrandan geçerlerken, kompleksleşmiş element, metal-ligand kompleksi olarak membranda tutulacaktır (Şekil 1.35 ve Şekil 1.36).



Şekil 1.35. Nanofiltrasyon tekniğinin ve kompleksleşme basamağına sahip nanofiltrasyonun akış şeması

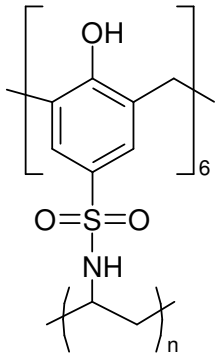


Şekil 1.36. Membran ile iyonik ayırma

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

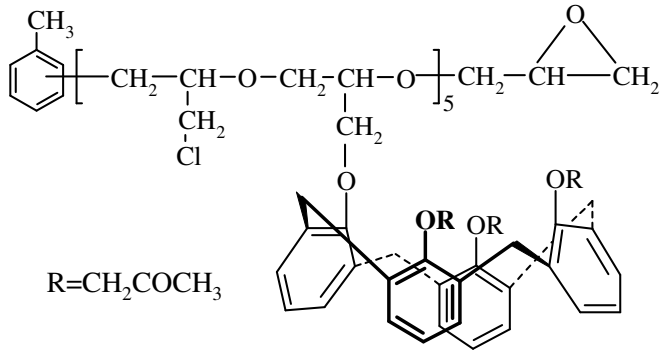
2.1. Polimerik Kaliksarenler ve Adsorpsiyon Çalışmaları

Son yıllarda geri kazanılabilmeleri, termal kararlılığa sahip olmaları, rijit (esnek olmayan) yapıları ve kolay sentezlenebilme özelliklerinden dolayı polimerik kaliksarenler ve uygulamalarına olan ilgi giderek artmıştır. Bu uygulama alanlarından önemli bir kısmını toksik metal iyonlarının giderilmesi çalışmaları oluştursa da farklı türlerin de adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan en eskilerinden birisi Shinkai ve ark. (1988) tarafından gerçekleştirilmiş ve kaliks[6]areni fenolik yapıların *p*-pozisyonundan sülfoamit grubuyla polimerik iskelete bağlayarak oluşturulan reçine (Şekil 2.1) ile akış hızının 30 mL/dk olduğu bir sistemde 0,1 g polimere karşılık 108 μg UO_2^{2+} iyonunu seçimli olarak deniz suyundan izole etmişlerdir.



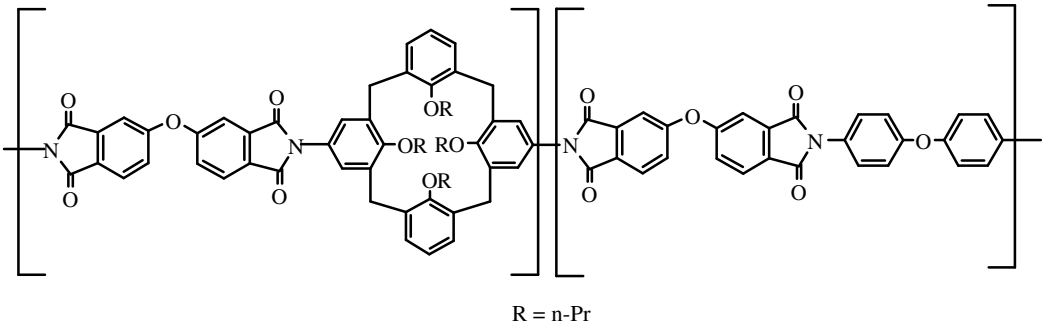
Şekil 2.1. Kaliks[6]aren polietilenamin destekli polimerik yapı

Yilmaz (1999), yaptığı bir çalışmada birden fazla *p-ter*-bütilkaliks[4]aren triketon biriminin bir arada bulunduğu oligomerik yapıda bir bileşik (Şekil 2.2) sentezlemiş ve bu bileşiğin iyon taşıma özelliklerini inceleyerek Na^+, K^+, Ag^+, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} katyonları varlığında Li^+ için bir seçicilik gösterdiğini tespit etmiştir.



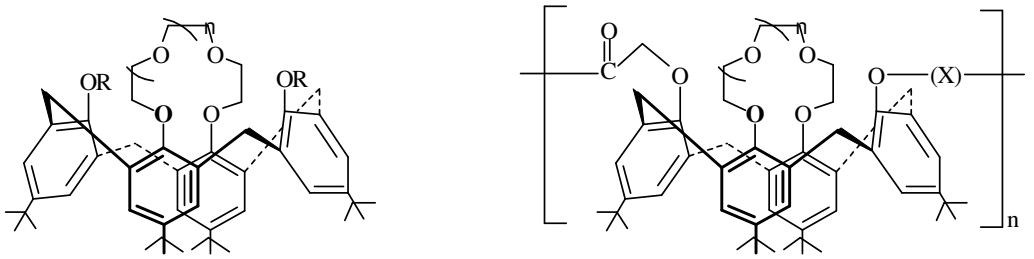
Şekil 2.2. Polimerik yapıdaki *p-ter*-bütilkaliks[4]aren triketon türevi

Kim ve ark. (1999), kaliks[4]aren birimlerini 4,4'-oksidiftalik anhidrit ve 4,4'-oksidifenilen diamin ile kopolimerleştirerek polimerik yapıdaki iyonoforları (Şekil 2.3) elde etmişler ve bu polimerleri nötral moleküllerin, metal iyonlarının ekstraksiyonunda, polimerik membran ve sensörlerin yapımında kullanılıp kullanılmayacağını araştırmışlardır.



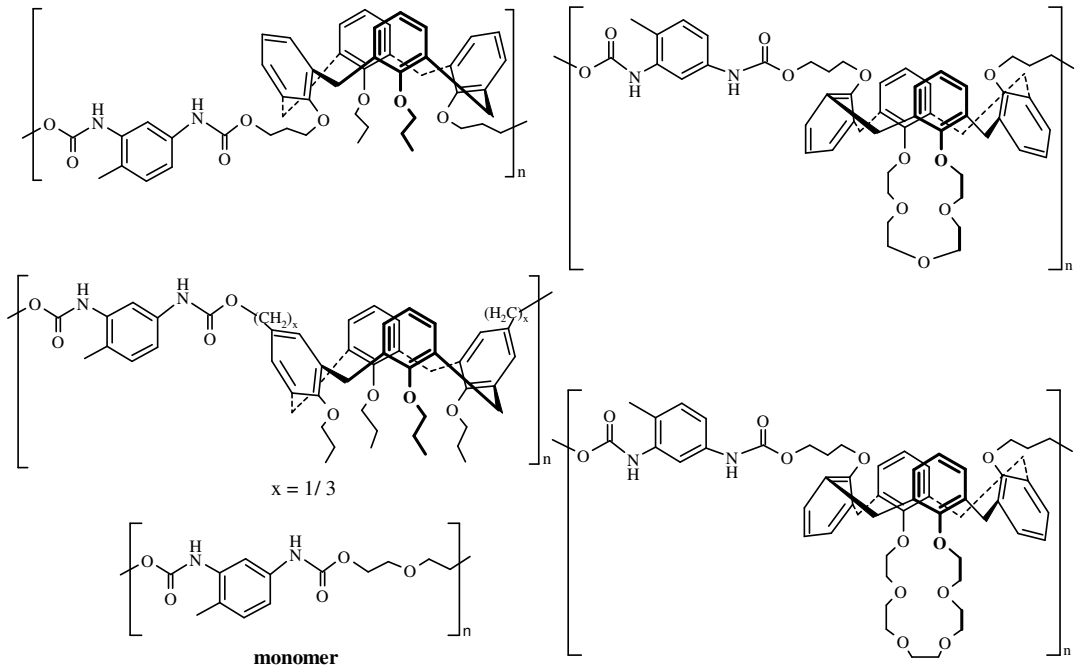
Şekil 2.3. 4,4'-oksidiftalik anhidrit, 4,4'-oksidifenilen diamin ve kaliksarenin kopolimeri

Memon ve ark. (2001) yaptıkları diğer bir çalışmada kalikscrown iyonoforlarını ve bunların oligomerlerini (Şekil 2.4) sentezleyerek metal katyonu taşıma özelliklerini incelemişler ve elde ettikleri oligomerlerin metal katyonu taşıma kabiliyetlerinin monomerlerine göre daha fazla olduğunu gözlemişlerdir

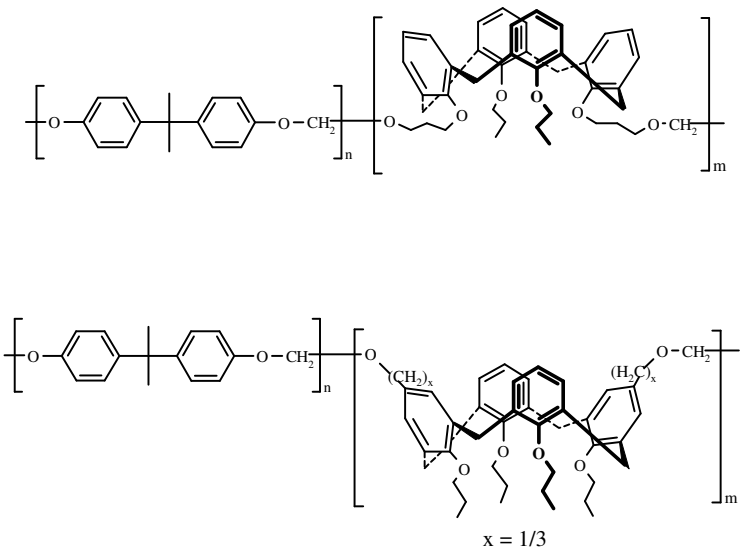


Şekil 2.4. Kaliks-crown iyonoforları ve oligomerleri

Dondoni ve ark. (2004), kaliks[4]aren bazlı kopolieterler (Şekil 2.5) ve poliüretanları (Şekil 2.6) sentezlemişler ve bu bileşikleri karakterize ettikten sonra Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Rb^+ ve Ag^+ iyonlarına karşı ekstraksiyon kabiliyetlerini monomerik türeviyle karşılaştırarak incelemişlerdir.

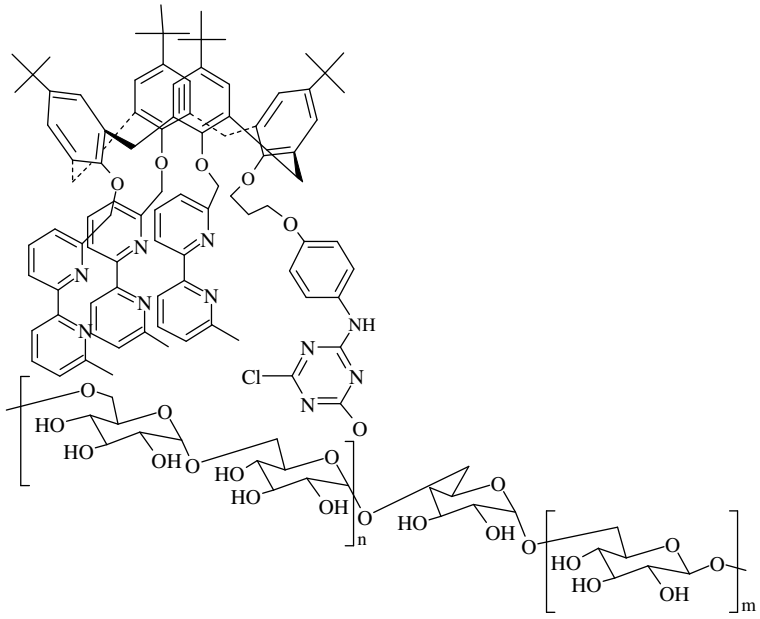


Şekil 2.5. Kaliks[4]aren bazlı poliüretanlar



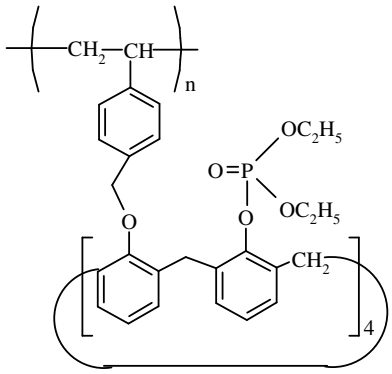
Şekil 2.6. Kaliks[4]aren bazlı kopolieterler

Engrand ve Vains (2002), doğal ve suda çözünen bir selüloz türevi olan dekstrana bir kaliks[4]aren türevini bağlamışlar ve daha sonra bu elde ettikleri polimerin (Şekil 2.7) metal kompleksleşme özelliklerini incelediklerinde Cu^{2+} metali ile iyi bir kompleks verdiğini gözlemişlerdir.



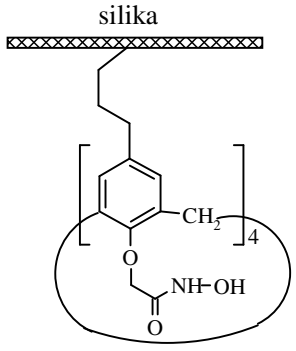
Şekil 2.7. Dekstran bağlı kaliks[4]aren türevi

Alexandratos ve Natesan (2001), hem fosforil grubu ihtiva eden (Şekil 2.8) hem de etmeyen kaliks[4]aren bileşiklerini çapraz-bağlı polistirene bağlamışlar ve elde ettikleri polimerlerle yaptıkları metal iyonu kompleksleşme çalışmaları sonucunda fosforil grubu ihtiva etmeyen kaliks[4]aren polistiren polimerinin Cs^+ iyonunun giderilmesinde oldukça seçimli olduğunu gözlemişlerdir.



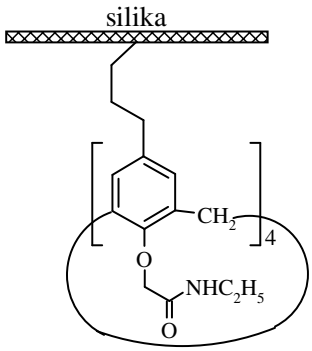
Şekil 2.8. Çapraz bağlı polistiren destekli fosforil grubuna sahip kaliks[4]aren

Hutchinson ve ark. (1994), bir kaliks[4]arenhidroksamat türevini silika partiküllerine bağlayarak elde ettikleri silika bazlı kaliksaren polimerini (Şekil 2.9) farklı geçiş metal iyonlarının kompleksleşme çalışmalarında kullanmışlar ve sonuçta Pb^{2+} iyonunun pH 3,5'te, Cu^{2+} iyonunun pH 7'de sulu ortamdan giderildiğini, diğer iyonların (Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ise yüksek pH larda bile çok fazla giderilemediğini gözlemişlerdir.



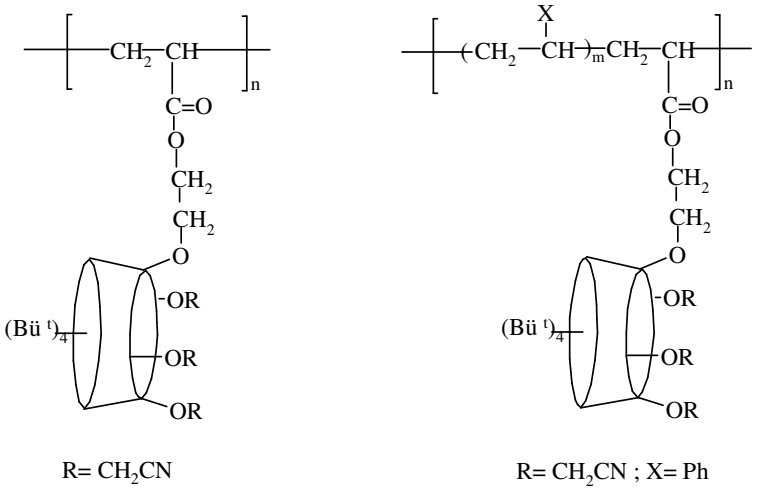
Şekil 2.9. Silika partiküllerine bağlı kaliks[4]aren-hidroksamat bileşiği

Glennon ve ark. (1996), silika bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit (Şekil 2.10) kolon dolgu maddesi hazırlayarak bu madde ile yaptıkları kromatografi çalışmasında diğer alkali metal katyonları içerisinden Na^+ iyonuna, Mg^{2+} varlığında Ca^{2+} iyonuna karşı kromatografik seçimliliğe sahip olduğunu gözlemişlerdir.



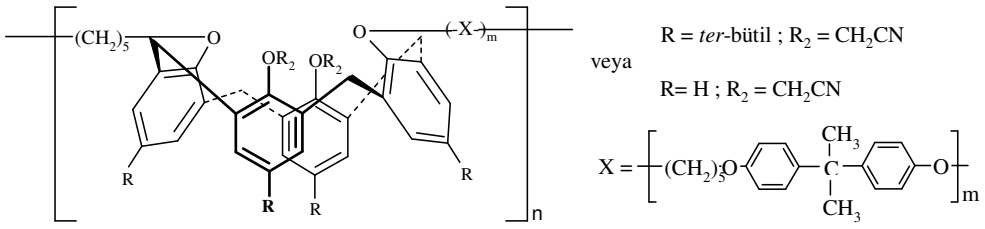
Şekil 2.10. Silika-bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit kolon dolgu maddesi

Uysal ve ark. (2001), yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]arenin fenolik-O'den polimer iskeletine bağlanan nitril türevli kaliks[4]arenleri (Şekil 2.11) sentezleyerek bu polimerlerin özelliklerini belirlemekle birlikte sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yaparak kompleksleşme özelliklerini de incelemişlerdir. Sonuçta, her iki polimerin de Hg^{2+} katyonuna karşı seçicilik gösterdiklerini bulmuşlardır.



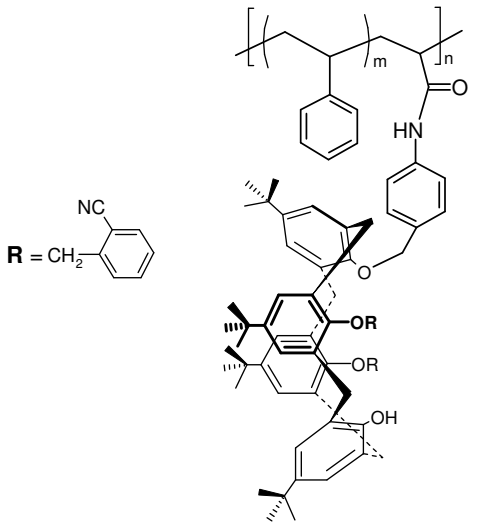
Şekil 2.11. Nitril türevli polimer yapıdaki kaliks[4]arenler

Memon ve ark. (2002) yaptıkları diğer bir çalışmada nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuyla 5,11,17,23-*tetra-ter*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren veya 25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren ile 1,5-dibromopentan ve bisfenol-A'yı etkileştirerek. iki yeni kopolimer (Şekil 2.12) sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezledikleri kopolimerlerin faz transfer özelliklerini incelemişlerdir.



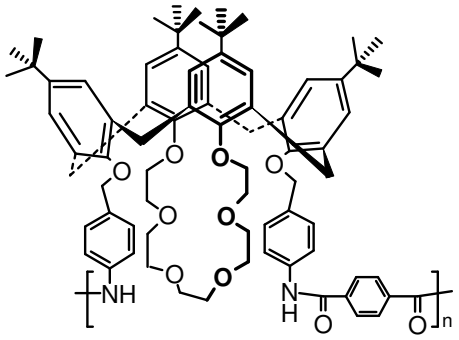
Şekil 2.12. Nitril grupları bulunduran kaliks[4]aren-bisfenol-A kopolimerleri

Tabakci ve ark. (2004), yaptığı bir çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin mononitro dibenzonitril türevininin stiren polimerini (Şekil 2.13) sentezlemişler ve geçiş metal katyonları (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Hg^{2+}) ve dikromat anyonu ekstraksiyon çalışmaları sonucunda bu katyonlar ve dikromat anyonu için monomerlerine göre oldukça fazla ekstraksiyon verimine sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır.



Şekil 2.13. *p-ter*-bütilkaliks[4]aren mononitro dibenzonitril türevinin stiren polimeri

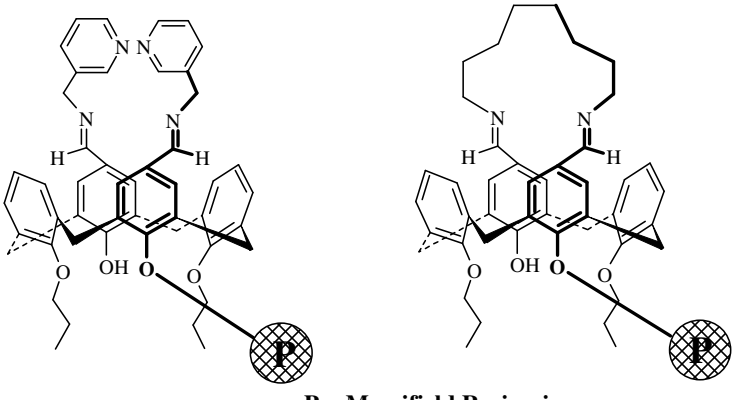
Tabakci ve ark. (2004), yaptıkları diğer bir çalışmada ise Cs^+ katyonunu koni konformasyonunda seçimli olarak ekstrakte edebilmek için *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin dinitro crown-6 bileşiğini koni konformasyonunda sentezleyerek oligomerik bir yapıya (Şekil 2.14) dönüştürmüşler fakat ekstraksiyon çalışmaları sonucunda bu bileşiğin tüm alkali metal katyonlarını seçimli olmaksızın yüksek verimlerde ekstrakte ettiğini görmüşlerdir.



n = 5

Şekil 2.14. Oligimerik yapıdaki kaliks-crown-6 türevi

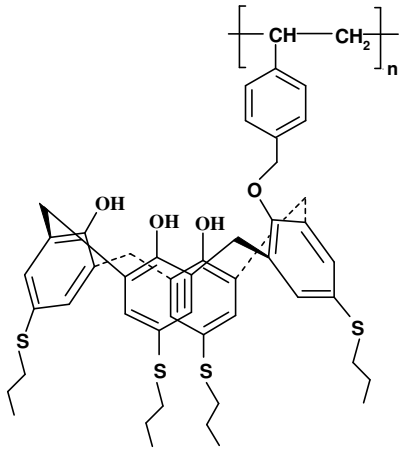
Karaküçük ve ark (2005), yaptıkları çalışmada farklı yapıda kaliks[4]aren Schiff-bazı türevlerini (Şekil 2.15) sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşikleri Merrifield reçinesine bağlayarak polimer destekli kaliks[4]aren türevlerine dönüştürmüşler ve bazı geçiş metal iyonları ve dikromat anyonu ekstraksiyon çalışmalarında kullanmışlardır.



P = Merrifield Reçinesi

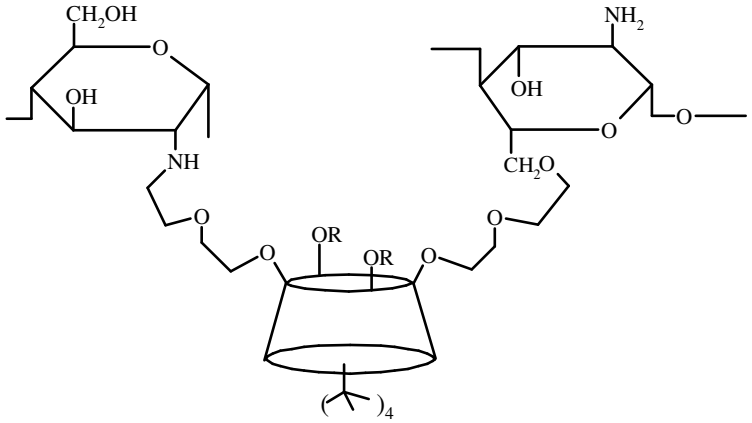
Şekil 2.15. Merrifield reçinesi-destekli kaliks[4]aren Schiff-baz türevleri

Memon ve ark. (2005), *p*-pozisyonundan kaliks[4]arenin tiyoalkil türevini sentezleyip daha sonra fenolik-O üzerinden Merrifield reçinesi ile polimerleştirdikten sonra yaptıkları ekstraksiyon çalışmaları sonucu elde edilen polimerin (Şekil 2.16) dikromat anyonu için etkili bir ekstraktant olduğunu gözlemişlerdir.



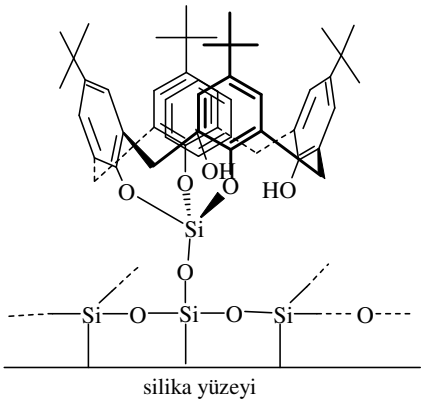
Şekil 2.16. Dikromat anyonu ekstraksiyonu için kullanılan polimerik kaliksaren

Li ve ark. (2003) ise kitosanı 1,3-bis-kloroetoksietoksi-2,4-dihidroksi-*p-ter*-bütilkaliks[4]arene bağlamışlar ve bu kitosan-bağlı kaliks[4]areni (Şekil 2.17) Ag^{+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+} ve Pd^{2+} iyonları için adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.



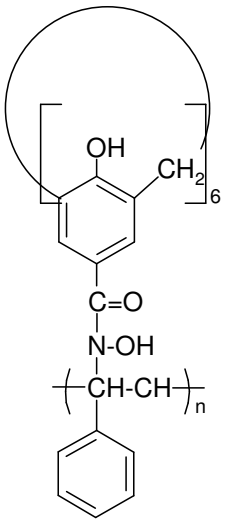
Şekil 2.17. Kitosan-bağlı *p-ter*-bütilkaliksaren

Katz ve ark. (2002), *p-ter*-bütilkaliks[4]areni silika yüzeyine bağlamayı başarmışlar ve termal desorpsiyon spektroskopisi ile bu elde ettikleri silika bazlı kaliksaren polimerinin (Şekil 2.18) fenolü sulu fazda adsorpladığını ve bu adsorpsiyonun tersinir olduğunu gözlemişlerdir.



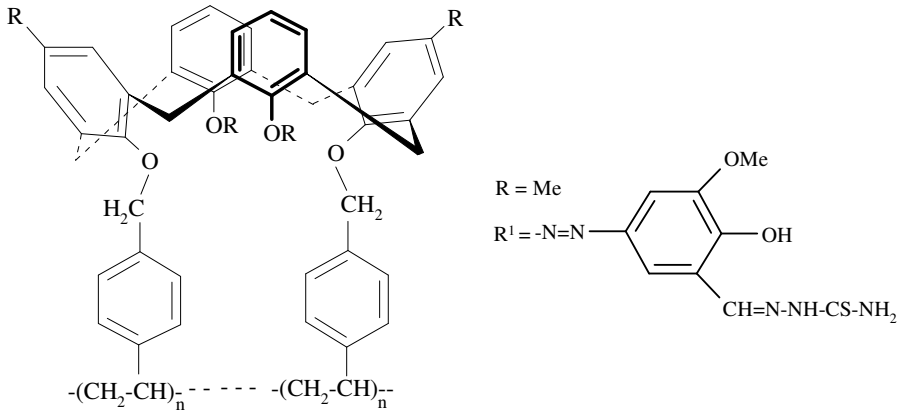
Şekil 2.18. Silika-bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin fenol ile etkileşimi

Trivedi ve ark. (2001), yapısında hidroksamik asit grubu ihtiva eden yeni bir polimerik kaliks[6]aren türevi sentezlemişler ve bu elde edilen reçinenin (Şekil 2.19) bazı fizikokimyasal özelliklerini tayin ettikten sonra U^{6+}, Th^{6+} ve Ce^{4+} için adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.



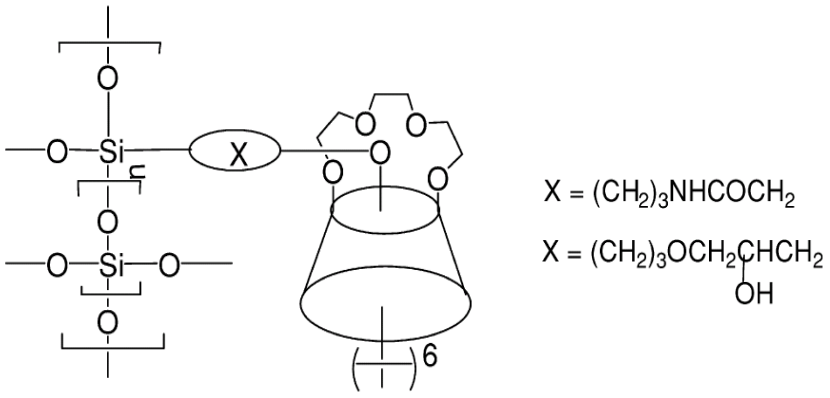
Şekil 2.19. Hidroksamik asit grubu ihtiva eden bir polimerik kaliks[6]aren türevi

Jain ve ark. (2004), o-vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden bir kaliks[4]aren reçinesi (Şekil 2.20) sentezlemişler ve bu reçineyi detaylı adsorpsiyon çalışmaları yaparak uygun parametreleri tespit ettikten sonra doğal su numunelerindeki Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayininde adsorban olarak kullanmışlardır.



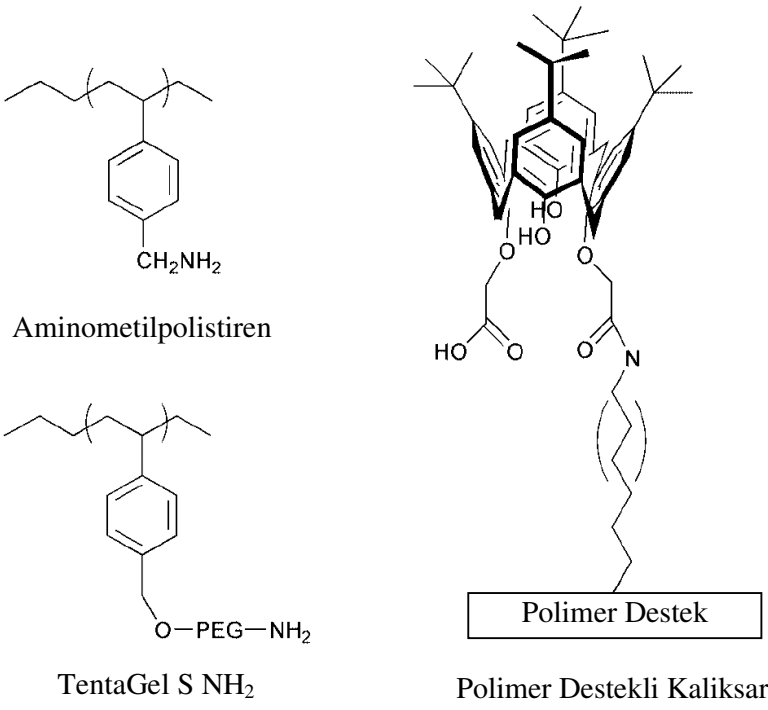
Şekil 2.20. o-Vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden kaliks[4]aren reçinesi

Li ve ark. (2003), kaliks[6]crown-4 içeren iki organosilikon reçinesi (Şekil 2.21) hazırlayarak bu reçinelerin bazı metal iyonlarına (Li^+, Na^+, K^+, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}) karşı adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.



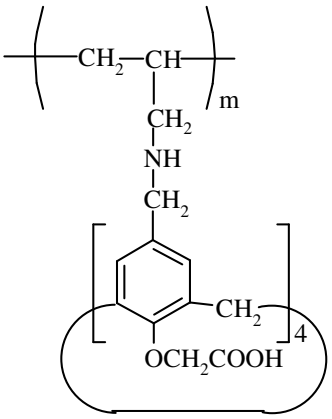
Şekil 2.21. Kaliks[6]crown-4 içeren organosilikon reçineleri

Hall ve ark. (2001), *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin di-karboksilik asit türevini tentagel ve aminometil polistirene bağlanmasını gerçekleştirmişler ve elde edilen kaliks[4]aren bazlı polimerik yapıları (Şekil 2.22) uranyum ve kadmiyumun ayrılması ve geri kazanılması çalışmalarında kullanmışlardır.



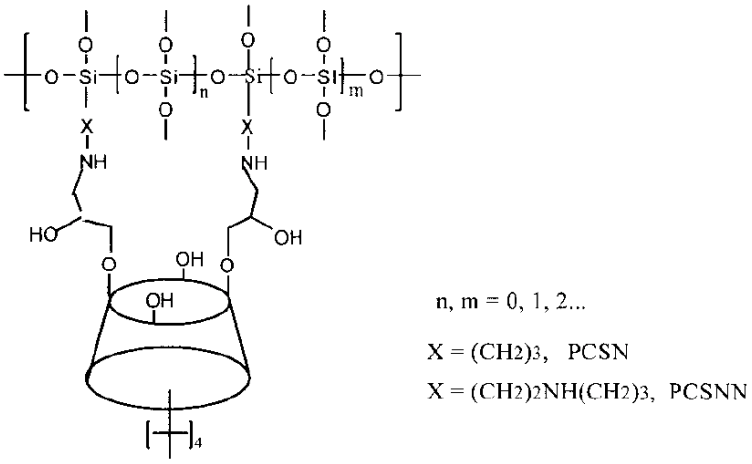
Şekil 2.22. Tentagel ve aminometil polistiren ile bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin di-karboksilik asit türevi

Ohto ve ark. (1997), *p-tetra*-(klormetil)kaliks[4]arenin tetra-karboksilik asit türevini poliallilamine bağlamışlar ve elde edilen kaliks[4]aren bazlı polimeri (Şekil 2. 23) çinko ve kurşunun adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır. Sonuçta çinko varlığında kurşunun önemli oranlarda ayrıldığını gözlemişlerdir. Ayrıca yaptıkları diğer çalışmada (Ohto 2001) yine aynı polimeri kullanarak daha ayrıntılı bir adsorpsiyon çalışması gerçekleştirmişler ve kurşun iyonunun çinko, kobalt ve nikel varlığında yüksek oranlarda ayrıldığını gözlemişlerdir.



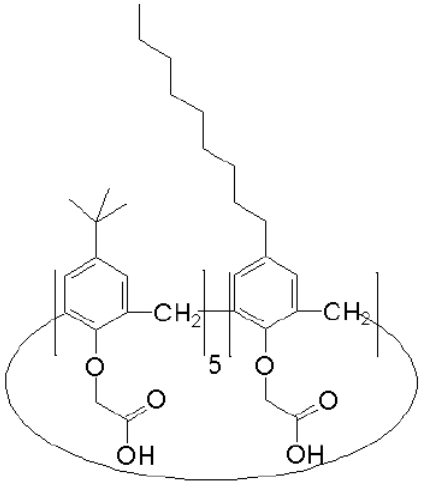
Şekil 2.23. Poliallilamin bağlı kaliks[4]aren tetrakarboksilik asit polimeri

Meng ve ark. (2001), farklı kaliks[4]aren içeren iki organosilikon reçinesi (Şekil 2.24) hazırlayarak bu reçinlerle Mg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} ve Au^{3+} katyonlarının adsorpsiyon özelliklerini ve termodinamik parametreleri incelemişlerdir.



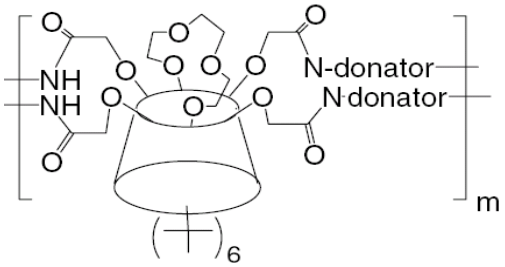
Şekil 2.24. Kaliks[4]aren içeren organosilikon reçineleri

Schmeide ve ark. (2004), tekstil materyali üzerine bir kaliks[6]aren türevini (Şekil 2.25) bağlayarak elde ettikleri kaliks[6]aren bağlı tekstil materyali ile U^{6+} iyonunu adsorpsiyon yoluyla sulu fazdan ayırmayı başarmışlardır.



Şekil 2.25. Tekstil üzerine bağlanan kaliks[6]aren türevi

Yang ve ark. (2005), kaliks[6]-1,4-crown-4 bazlı ağ yapılı polimerleri (Şekil 2.26) hazırlayarak bunları bazı metallerin (Na^+, K^+, Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} ve Ni^{2+}) adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır.



N-donatorlar

$NH_2CH_2CH_2NH_2$

$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

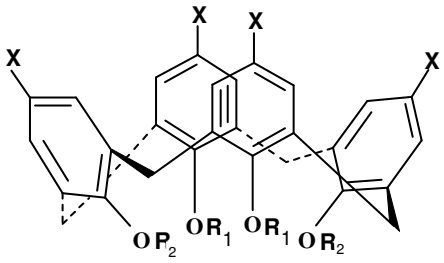
Şekil 2.26. Kaliks[6]-1,4-crown-4 bazlı ağ yapılı polimerler

2.2. Suda Çözünen Kaliksarenler ve Nanofiltrasyon-Kompleksleşme Çalışmaları

Sulu ortamlardan organik çözücü kullanmadan molekül ve iyonları ayırmak için suda çözünen kaliksarenlerin sentezini gerekli kılmıştır. Bu konuda birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda ise bu bileşiklerin yeni bir metot olan

nanofiltrasyon-kompleksleşme metodunda da kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

Arena ve ark. (1999), Şekil 2.27'deki suda çözünen kaliks[4]arenleri kullanarak ^{1}H-NMR titrasyon metoduyla doğal L-α-aminoasitlerle kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir.



1 X= SO_3H, $R_1=R_2=H$

2 X= SO_3H, $R_1=R_2= CH_2COOH$

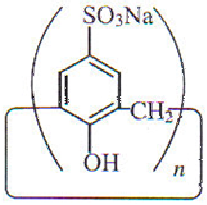
3 X=H, $R_1=R_2=CH_2COOH$

4 X= SO_3H, $R_1= H$, $R_2=CH_2CH_2OCH_2CH_3$

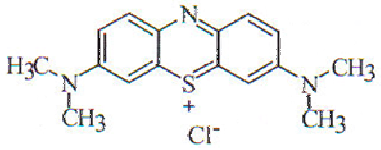
5 X= SO_3H, $R_1=R_2=CH_2CH_2OCH_2CH_3$

Şekil 2.27. Suda çözünen kaliks[4]aren türevleri

Sueishi ve ark. (2005), suda çözünen *p*-sülfonatokaliks[n]arenleri (Şekil 2.28) kullanarak metilen mavisinin kompleksleşmesinde basıncın etkisini incelemişlerdir.



Kaliks-S*n*
n = 8 : Kaliks-S8
n = 6 : Kaliks-S6
n = 4 : Kaliks-S4

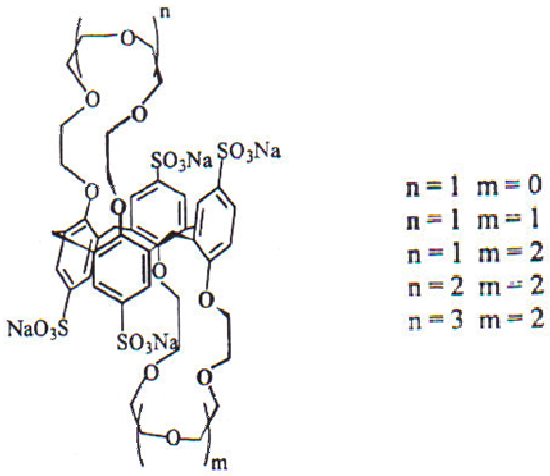


Metilen Mavisi

Şekil 2.28. Suda çözünen *p*-sülfonatokaliks[n]arenler ve metilen mavisi

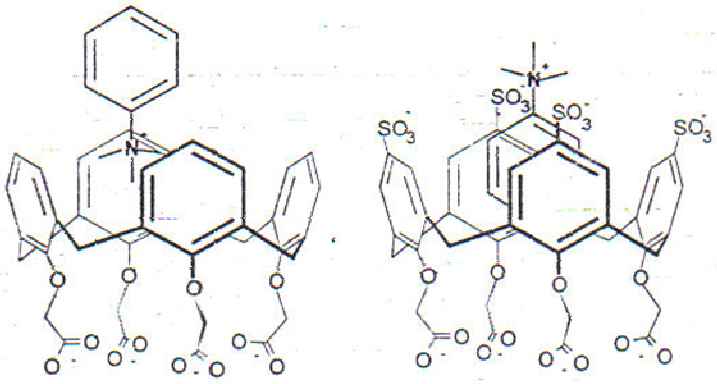
Roggers ve ark. (1996), suda çözünen *p*-sülfonatokaliks[6]areni kullanarak sulu $(NH_4)_2SO_4$/polietilenglikol sisteminde Na^+, Cs^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, UO_2^{2+} katyonlarına karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir.

Mathieu ve ark. (2001), suda çözünen bazı *p*-sülfonatokaliks[4]aren-bis-crown bileşiklerini (Şekil 2.29) 1,2-karşılıklı konformasyonda sentezledikten sonra bu bileşiklerin Cs^+/Na^+ kompleksleşme seçimliliklerini incelemişlerdir.



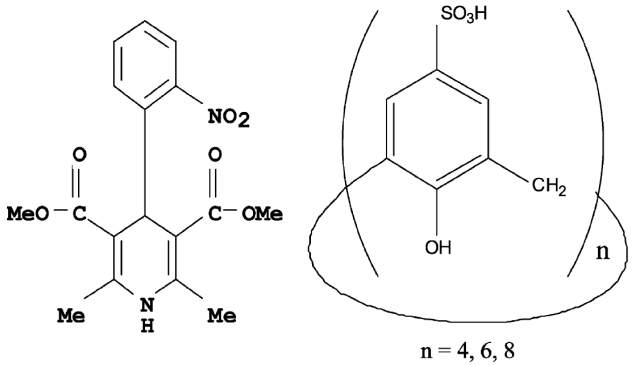
Şekil 2.29. Suda çözünen *p*-sülfonatokaliks[4]aren-bis-crown bileşikleri

Arena ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada suda çözünen *p*-sülfonatokaliks[4]aren, *p*-sülfonatokaliks[4]aren tetrakarboksilat ve kaliks[4]aren tetrakarboksilat bileşiklerinin benzen halkası bulunduran trimetil amonyum katyonları ile kompleksleşme (Şekil 2.30) özelliklerini farklı metotlar (^{1}H-NMR, kalorimetrik ve moleküler dinamik çalışmaları) kullanarak incelemişlerdir.



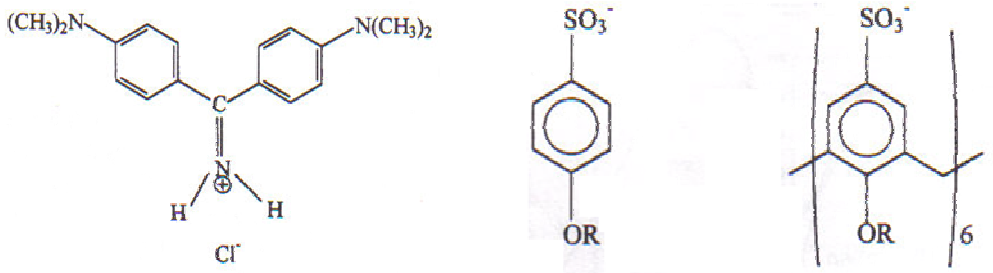
Şekil 2.30. Kaliks[4]aren ile *p*-sülfonatokaliks[4]aren tetrakarboksilatın amonyum katyonları ile kompleksleşmesi

Yang ve ark. (2004) ise *p*-sülfonatokaliks[n]arenleri suda az çözünen bir ilaç olan nifedipinin (Şekil 2.31) çözünürleştirilmesi ile ilgili detaylı bir çalışma yapmışlardır.



Şekil 2.31. *p*-Sülfonatokaliks[n]arenler ve nifedipin

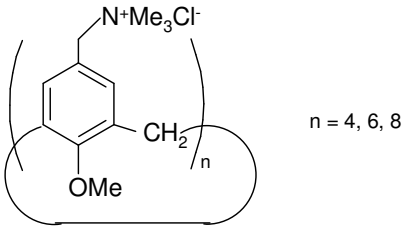
Zhang ve ark. (1997), yaptıkları çalışmada suda çözünen kaliks[6]aren bileşiklerini kullanarak auramine-O boyası (Şekil 2.32) ile kompleksleşme özelliklerini monomerleri ile kıyaslayarak incelemişlerdir.



Auramine-O R = H veya R = C_5H_{11}

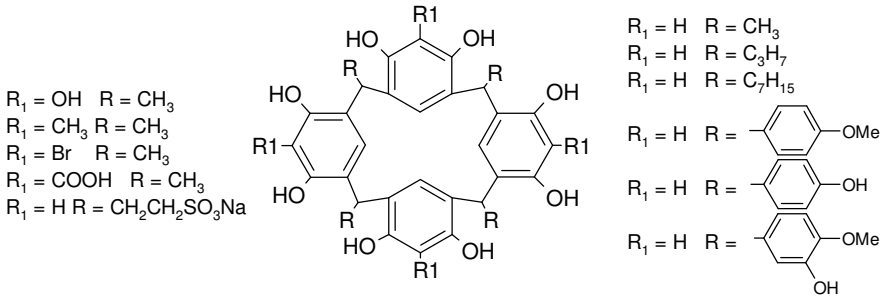
Şekil 2.32. Suda çözünen kaliks[6]aren bileşikleri, monomerleri ve auramine-O boyası

Shimuzu ve ark. (1997), şekildeki suda çözünen kaliks[n]arenleri (Şekil 2.33) alkil ve arilalkil halojenürlerin sulu ortamda nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında faz-transfer katalizörü olarak kullanımını incelemişlerdir.



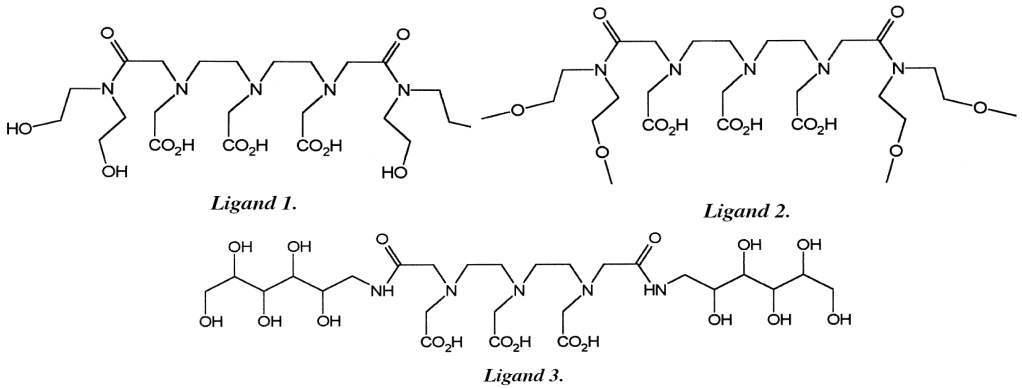
Şekil 2.33. Suda çözünen kaliks[n]arenler

Nicod ve ark. (1999) ise suda çözünen rezorsinarenleri (Şekil 2.34) kullanarak fazla miktardaki sodyum iyonları varlığında, sezyum ve stronsiyum iyonlarının ayrılmasını, nanofiltrasyon-kompleksleşme metoduyla gerçekleştirmişlerdir.



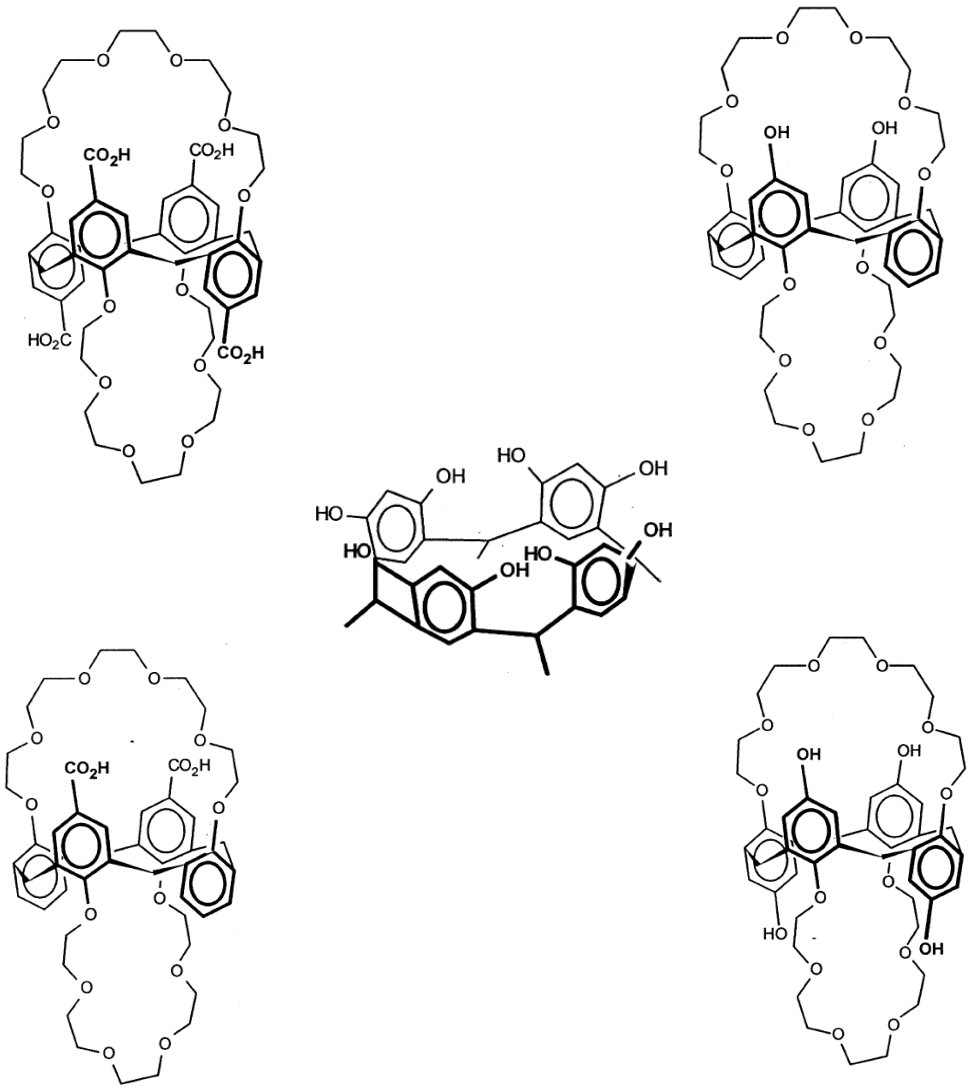
Şekil 2.34. Suda çözünen rezorsinarenler

Chitry ve ark. (2001), şekildeki suda çözünen ligandlar (Şekil 2.35) kullanarak nanofiltrasyon-kompleksleşme metoduyla bazı lantanit iyonlarının (Gd^{3+}, Pr^{3+} ve La^{3+}) ayrılması çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.35. Kullanılan suda çözünen ligandlar

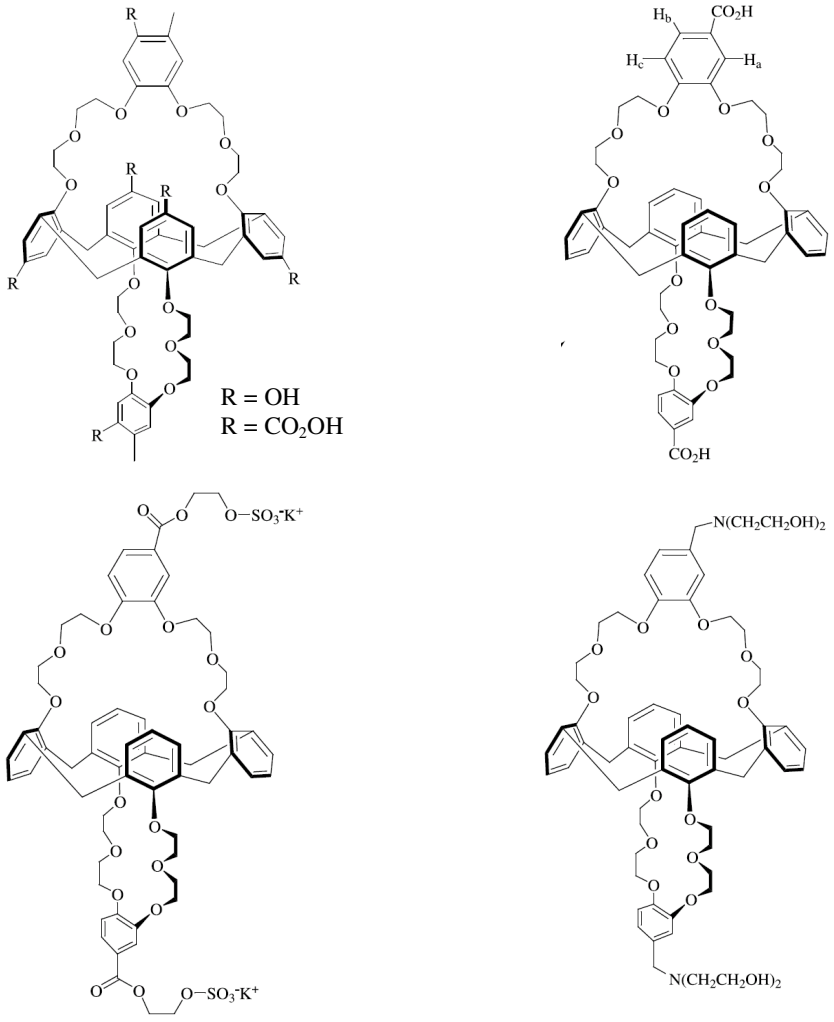
Chirty ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada Şekil 2.36'daki suda çözünen kaliksarenler ve kaliks[4]rezorsinareni kullanarak nanofiltrasyon-kompleksleşme metoduyla fazla miktarlardaki sodyum iyonları varlığında sezyumun seçimli olarak ayrılmasını gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.36. Suda çözünen kaliks[4]-crown-6 karboksilik asit türevleri ve rezorsinaren

Chirty ve ark. (2002), daha sonra yaptıkları çalışmada Şekil 2.37'deki ligand 1'i kullanarak sulu ortamda bazı lantanit iyonlarından (La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+} ve Nd^{3+}) amerikyum(III) iyonunu nanofiltrasyon-kompleksleşme metoduyla seçimli olarak ayırmayı başarmışlardır.

Pellet-Rostaing ve ark. (2003) ise yeni suda çözünen kaliks[4]aren-bis(benzocrown-6) bileşiklerini (Şekil 2.38) sentezlemişler ve nanofiltrasyon-kompleksleşme metoduyla fazla miktarlardaki sodyum iyonları varlığında sezyumun seçimli olarak ayrılmasını gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.38. Suda çözünen kaliks[4]aren-bis(benzocrown-6) bileşikleri

Bu çalışmada yukarıda bahsedilen literatürlerin ışığı altında özellikle çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli olan civa, kurşun, kadmiyum, bakır, kobalt ve nikel katyonlarıyla, toksik ve kanserojen bir oksianyon olan dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) anyonunun sulu ortamlardan kaliksarenler kullanılarak adsorpsiyon ve nanofiltrasyon yöntemleriyle giderilmesi amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ^{1}H NMR spektrumları, bir Bruker 250 MHz spektrofotometre ile alındı. IR spektrumları KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FT-IR spektrofotometresinden alındı. TGA analizlerinde 7-10,5 mg örnekler alınmış ve Perkin Elmer Pyris 1 thermogravimetric analyzer cihazı ile 16-900˚C sıcaklık aralığında, 20˚C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferi altında analiz edilmiştir. Taramalı elektron mikroskop (SEM) resimleri bir JSM-5600 cihazı ile alınmıştır. UV-visible ölçümlerinde ise Shimadzu 160A UV-visible spektrofotometresi kullanıldı. Bakır için AAS ölçümleri ise bir Unicam 929 AA spektrofotometresi ile 324,8 nm dalga boyunda hava-asetilen alevinde yapıldı. Tüm ölçümler 3 defa tekrarlandı.

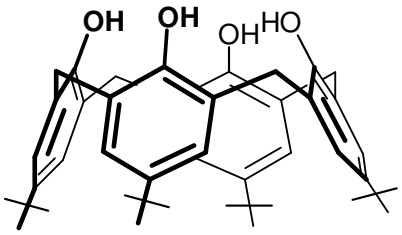
İnce tabaka kromatografisi, silika jel (SiO_2, Merck 60 F_{254}) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Kolon kromatografisi işlemlerinde silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0,040-0,063 mm, 230-240 mesh) kullanıldı. CH_2Cl_2, $CaCl_2$'den ve MeOH, Mg üzerinden distillenip kullanıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck yada Aldrich firmasından alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

3.2. Kaliksaren Bazlı Bileşiklerin Sentezi

Bu çalışmada bir kısmı literatürdeki metotlara, diğerleri ise yeni geliştirilen metotlara göre olmak üzere 30 bileşik sentezlendi ve bu bileşiklerin genel sentetik prosedürleri aşağıda verildi.

3.2.1. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27,28-hidroksikaliks[4]aren (1)

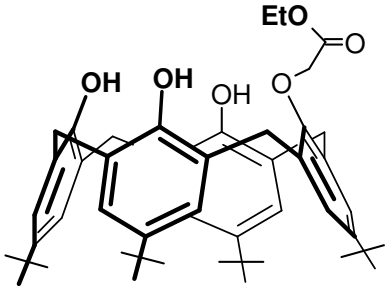
100 g (0,665 mol) *p-ter*-bütil fenol, formaldehit (%37; 62,3 mL; 0,83 mol) ve NaOH (1,2 g; 0,03 mol) 1 L'lik bir balona alınır. Reaksiyon karışımı, bir yağ banyosu içerisinde sıcaklığı 110-120^{o}C'da sabit tutularak ksilol başlığı takılı bir geri soğutucu sisteminde, azot gazı altında 1,5-2 saat ısıtılır. Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra da katı sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 mL difenil eter ile süspanse edilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır, azot girişi ve bir ksilol başlığı takılır, balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1,5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine 1 L etil asetat ilave edilerek 1 saat karıştırılır ve sonra da çökmenin tamamlanması beklenir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etil asetatla, bir kez 200 mL asetik asitle ve en son su ile yıkanır. Kurutulan 66,5 g (%62) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 61,6 g parlak, beyaz kristal yapıda başlangıç maddesi **1** elde edilir. Erime noktası: 344^{o}C (Lit., 344-346^{o}C) (Gutsche 1990). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,20 (s, 36H, *ter*-Büt); 3,45 (d, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,25 (d, 4H, $ArCH_2Ar$); 7,05 (s, 8H, ArH); 10,35 (s, 4H, OH).



1

3.2.2. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27-etoksikarbonilmetoksi-28-hidroksikaliks[4]-aren (2)

6,48 g (10,0 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**) ve K_2CO_3 (0,719 g; 2,5 mmol), DMF (100 mL) içerisinde, N_2 gazı altında 1 saat karıştırılır. Daha sonra etil bromoasetat (5,23 g; 2,5 mmol) ilave edildikten sonra 3 saat 70°C'da karıştırılarak ısıtılır. Soğutulan karışım, 0,1 M HCI ile muamele edilerek çöktürülür. Çökelekler süzülerek kurutulur. Elde edilen katı ürün daha sonra soğuk etil asetatla iyice yıkanarak, süzüntünün çözücüsü uzaklaştırılır. Son ürün etanolden kristallendirilir ve bileşik **2**, %54 (4,0 g) verimle elde edilir. Erime noktası: 155°C. IR (KBr): 1753 cm^{-1} (C=O), 3192 cm^{-1} ve 3445 cm^{-1} (O-H). ^{1}H-NMR ($CDCI_3$), δ (ppm): 1,12 (s, 9H, *ter*-büt); 1,13 (s, 18H, *ter*-büt); 1,16 (s, 9H, *ter*-büt); 1,33 (t, *J* = 7 Hz, 3H, $CH_2\underline{CH_3}$); 3,35 (d, *J* =13 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,23 (d, *J* = 13 Hz, 2H, $ArCH_2Ar$); 4,33 (q, *J* = 7 Hz, 2H, $\underline{CH_2}CH_3$); 4,41 (d, *J* = 13 Hz, 2H, $ArCH_2Ar$); 4,81 (s, 2H, $ArOCH_2$); 6,91 (s, 2H, ArH); 6,97 (s, 4H, ArH); 7,02 (s, 2H, ArH); 9,17 (s, 2H, ArOH); 10,15 (s, 1H, ArOH). $C_{48}H_{62}O_6$ için hesaplanan (%): C, 78,44; H, 8,50. Bulunan (%): C, 78,39; H, 8,61.

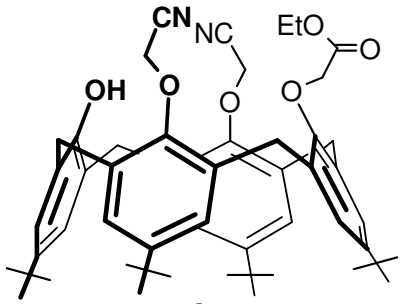


2

3.2.3. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-etoksiformil-28-hidroksikaliks[4]aren (3)

3,0 g (4,08 mmol) mono ester bileşiği (**2**), K_2CO_3 (2,32 g; 16,81 mmol) kloroasetonitril (0,77 mL; 12,24 mmol) ve NaI (3,67 g; 24,48 mmol), kuru aseton (100 mL) içerisinde 8 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Soğutulan karışım, süzüldükten sonra diklorometanla (200 mL) yıkanır. Süzüntüdeki çözücü indirgenmiş basınçta giderildikten sonra üzerine etanol (40 mL) ilave edilerek açık sarı bir çökelek elde edilir. Bu katı çökelek süzülerek alınır, distile su (250 mL) ile yıkanır ve kurutulduktan sonra asetondan kristallendirilerek saf bileşik **3**, %87 (2,8 g)

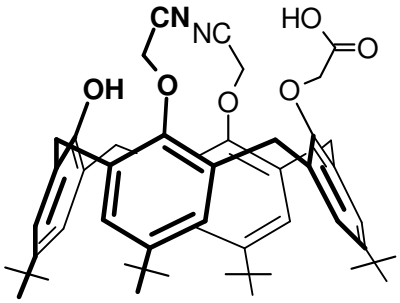
verimle elde edilir. Erime noktası: 135°C. IR(KBr): 1754 cm^{-1} (C=O) ve 3483 cm^{-1} (O-H). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0,76 (s, 9H, *ter*-bütil); 0,89 (s, 9H, *ter*-bütil); 1,23 (s, 18H, *ter*-bütil); 1,29 (t, *J* = 7 Hz, 3H, $CH_2\underline{CH_3}$); 3,31 (d, *J* = 13 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 3,36 (s, 2H, OCH_2CN); 4,19 (d, *J* = 13 Hz, 2H, $ArCH_2Ar$); 4,23 (q, *J* = 7 Hz, 2H, $\underline{CH_2}CH_3$); 4,29 (d, *J* = 13 Hz, 2H, $ArCH_2Ar$); 4,57 (s, 2H, OCH_2CN); 4,76 (s, 2H, OCH_2CO); 6,27 (s, 1H, ArOH); 6,60 (s, 2H, ArH); 6,73 (s, 2H, ArH); 7,01 (m, 4H, ArH). $C_{52}H_{64}N_2O_6$ için hesaplanan (%): C, 76,81; H, 7,93; N, 3,44. Bulunan (%): C, 76,70; H, 7,98; N, 3,48.



3

3.2.4. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-hidroksiformil-28-hidroksikaliks[4]aren (4)

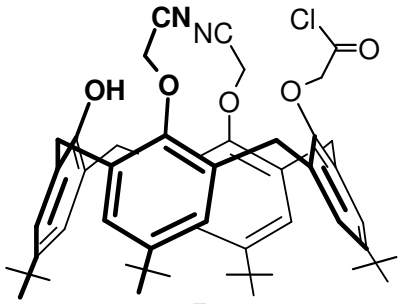
1,5 g (1,85 mmol) mono ester türevi **3**' ün etanoldaki (200 mL) çözeltisine KOH (0,1 g; 1,85 mmol) ilave edilir ve 2 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Karışım soğutulduktan sonra distile su içerisine dökülür ve 0,1 M HCl ile asitlendirilir. Daha sonra süspansiyon karışım süzülür ve distile su ile asitliği gidinceye kadar yıkanır. Kurutulduktan sonra mono asit **4**, %95 (1,37 g) verimle elde edilir. Erime noktası: 272°C. IR (KBr): 1742 cm^{-1} (C=O) ve 3438 cm^{-1} (O-H). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), *δ* (ppm): 0,80 (s, 9H, *ter*-bütil); 0,95 (s, 9H, *ter*-bütil); 1,18 (s, 18H, *ter*-bütil); 3,22-3,38 (m, 6H, $ArCH_2Ar$ ve OCH_2CN); 4,10 (d, *J* = 13 Hz, 2H, $ArCH_2Ar$); 4,15 (d, *J* = 13 Hz, 2H, $ArCH_2Ar$); 4,48 (s, 2H, OCH_2CN); 4,59 (s, 2H, OCH_2CO); 6,68 (s, 1H, ArOH); 6,85 (s, 2H, ArH); 6,92-7,12 (m, 6H, ArH); 9,14 (s, 1H, COOH). $C_{50}H_{60}N_2O_6$ için hesaplanan (%): C, 76,50; H, 7,70; N, 3,57. Bulunan (%): C, 76,55 ; H, 7,67; N, 3,59.



4

3.2.5. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-kloroformil-28-hidroksikaliks[4]aren (5)

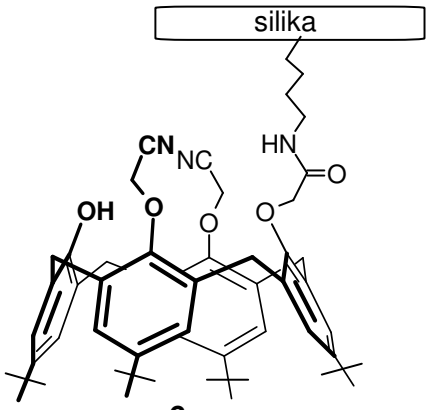
0,5 g (0,64 mmol) mono asit **4**'ün kuru THF'deki (30 mL) çözeltisine azot atmosferinde okzalil diklorür (0,1 mL; 1,28 mmol) ve Et_3N (iki damla) ilave edilir ve reaksiyon karışımı 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldıktan sonra reaksiyona girmemiş okzalil diklorür ve çözücü indirgenmiş basınçta distile edilir. Kalıntı kuru THF (5 mL) ile seyreltildikten sonra kalan çok az miktardaki okzalil klorür ve çözücü tekrar distile edilir. Bu işlem üç kez tekrarlandıktan sonra katı kalıntı, 80^{o}C'da vakum altında kurutulur ve mono asit klorür **5** elde edilir. Bu bileşik bir sonraki basamakta herhangi bir saflaştırma yapmaksızın kullanılır.



5

3.2.6. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-siyanometoksi-26-kloroformil-28-hidroksikaliks[4]arenin amino propil silika jele (APS) bağlanması (6)

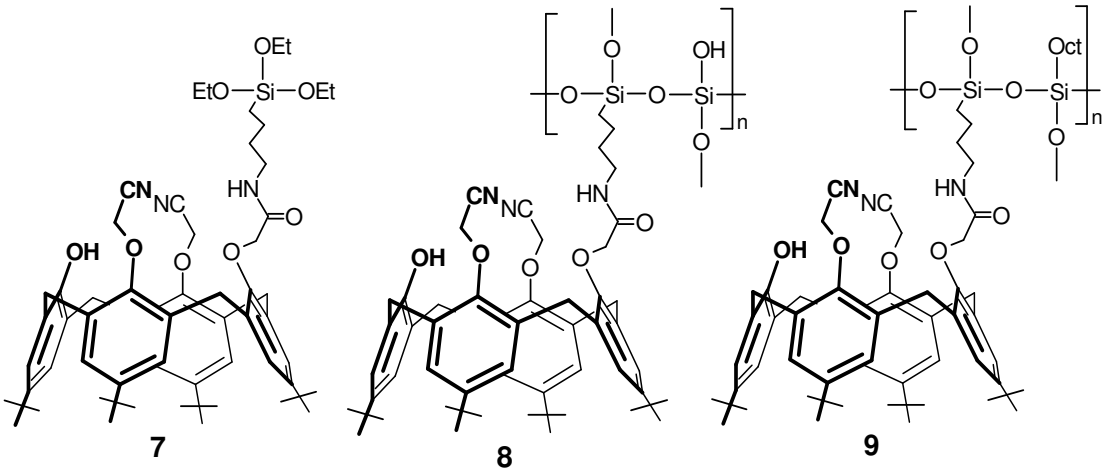
0,51 g (0,63 mmol) mono asitklorür **5**'in kuru toluen (25 mL) içerisindeki çözeltisine aminopropil silika jel (APS) (1,5 g) ilave edilerek oda sıcaklığında azot atmosferi altında 5 saat karıştırıldıktan sonra 5 saat de geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan karışım süzülür ve sırasıyla ılık toluen, aseton, metanol ve distile su ile ikişer kez yıkanır. Ürün 120°C'da vakum altında 3 saat kurutulduktan sonra kaliksaren bağlı aminopropil silika polimeri **6** (1,5 g) elde edilir. IR (KBr): 1647 cm^{-1} (HNC=O) ve 3426 cm^{-1} (O-H).



6

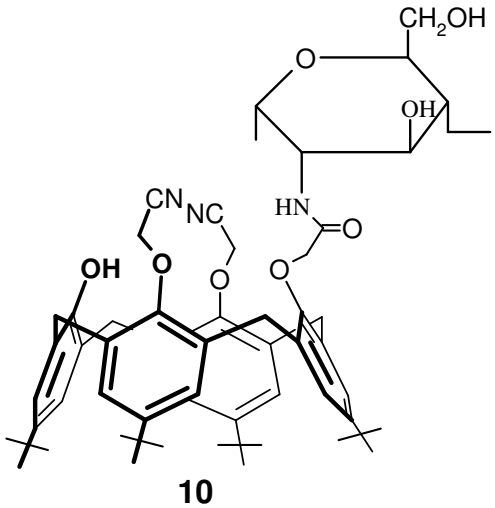
3.2.7. Kaliks[4]aren bazlı polisiloksan reçinelerinin hazırlanması (8 ve 9)

1,3 g (1,66 mmol) **5** bileşiğinin kuru THF'deki (20 mL) çözeltisine 3-aminopropil trietoksisilan (0,39 mL; 1,66 mmol) ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 10 saat azot atmosferi altında karıştırıldıktan sonra (**7**) içerisine 1,01 mmol oktil trietoksisilan veya tetraetoksisilan, THF (10 mL) ve KOH (0,1 mL; 1,0 M) ilave edilir ve oda sıcaklığında 5 saat azot atmosferi altında karıştırılır. Karışım, daha sonra kuru azot akışı ve geri soğutucu altında 24 saat karıştırılarak kaynatılır. Soğutulan karışım süzülür ve sırasıyla ılık toluen, aseton, metanol ve distile su ile üç kez yıkanır. Katı ürün, 120°C'da vakum altında 3 saat kurutulduktan sonra sırasıyla polisiloksan **8** (0,8 g) ve **9** (0,7 g) elde edilir ve kullanılıncaya kadar desikatörde tutulur. IR (KBr), Bileşik **8**: 1123 cm^{-1} (Si-O), 1676 cm^{-1} (HNC=O) ve 3406 cm^{-1} (O-H); Bileşik **9**: 1102 cm^{-1} (Si-O), 1664 cm^{-1} (HNC=O) ve 3398 cm^{-1} (O-H).



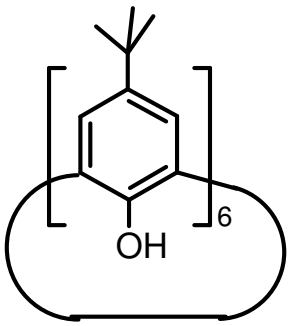
3.2.8. Kaliks[4]aren bazlı kitosan reçinesinin hazırlanması (10)

1,8 g (2,30 mmol) mono asit **4**, bağlama vasıtası (coupling reagent) olarak N,N^{1}-diizopropil karbodiimit (0,37 mL; 2,40 mmol) ve kitosanın (1,22 mmol) diklorometandaki (150 mL) karışımına ilave edildikten sonra karışım, 3 gün oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında karıştırılır. Karışım daha sonra süzülür ve sırasıyla diklorometan, metanol, seyreltik HCl, metanol ve diklorometanla yıkanır. Reçine vakum altında 45^{o}C'da 3 saat kurutulduktan sonra kaliksaren bağlı kitosan polimeri (**10**) (1,1 g) elde edilir. IR (KBr): 1661 cm^{-1} (HNC=O) ve 3448 cm^{-1} (O-H).



3.2.9. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin sentezi (11)

2 litrelik bir balona *p-ter*-bütil fenol (100 g; 0,665 mol), formaldehit (%37; 135 mL; 1,80 mol) ve KOH (15,0 g; 0,227 mol) eklenir. Reaksiyon karışımı 2 saat süre ile ısıtılır. Bu süre sonunda yaklaşık 85 mL su toplanır. Limon sarısı renkli karışım altın sarısı rengini alır. Karışım soğuduktan sonra üzerine 1 L ksilen eklenip, 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Bu esnada reaksiyon karışımı sarıdan turuncuya döner. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan madde süzülür. Ürün 2,5 L kloroform da çözülür (hepsi çözünmez). 800 mL, 1,0 M HCI ile etkileştirilir. Organik faz ayrılır, 250 mL kalıncaya kadar distile edilir. Daha sonra üzerine sıcak aseton (1 L) dökülerek soğumaya bırakılır. Oluşan beyaz çökelek süzülerek alınır ve bileşik **11**, %88 (90-98 g) verimle elde edilir. Erime noktası: 371^{o}C (Lit., 372-374^{o}C) (Gutsche 1990). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,29 (s, 54H, *ter*-büt); 3,90 (d, 12H, $ArCH_2Ar$); 7,16 (s, 12H, ArH); 10.42 (s, 6H, OH).

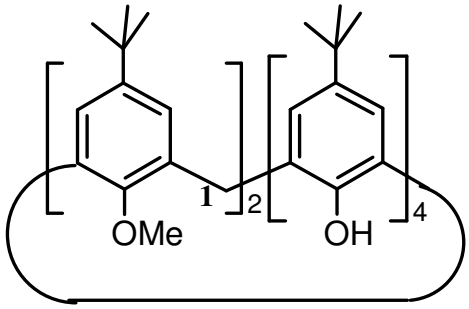


11

3.2.10. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-hidroksikaliks[6]-aren (12)

1,0 g (1,03 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[6]aren (**11**), K_2CO_3 (0,426 g; 3,01 mmol) ve CH_3I (0,26 mL; 4,13 mmol), kuru aseton (75 mL) içerisinde 75^{o}C'da 20 saat ısıtılır. Reaksiyon sonrasında çözücü uzaklaştırılarak ürün CH_2CI_2 (100 mL) ile alınır ve HCI (%10) ile yıkanır. Sulu faz ise tekrar CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Organik fazlar toplanarak su ile yıkanır ve daha sonra $MgSO_4$ ile kurutulur. Çözücünün

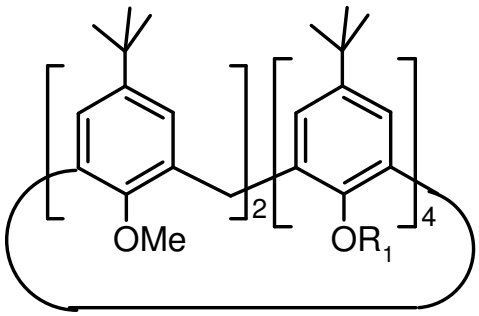
uçurulmasıyla elde edilen katı ürün, daha sonra kolon kromatografisi (SiO_2, Hekzan/THF) ile saflaştırılarak bileşik **12**, %55 (0,56 g) verimle elde edildi. Erime noktası: 269°C (Lit., 270°C, Janssen 1993). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,13 (s, 18H, *ter*-büt); 1,23 (s, 18H, *ter*-büt); 1,28 (s, 18H, *ter*-büt); 3,72 (brs, 4H, $ArCH_2Ar$); 3,75 (brs, 2H, $ArCH_2Ar$); 3,80 (s, 6H, OCH_3); 3,91 (brs, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,11 (brs, 2H, $ArCH_2Ar$); 6,92 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz, ArH); 7,01 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz, ArH); 7,07 (m, 4H, ArH); 7,11 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz, ArH); 7,12 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz, ArH); 8,15-8,25 (brs, 2H, ArOH); 8,50-8,60 (brs, 2H, ArOH).



12

3.2.11. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-metoksikarbonilmetoksikaliks[6]aren (13)

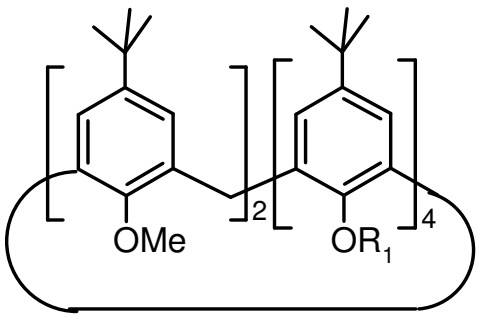
7,0 g (7,0 mmol) bileşik **12** ve K_2CO_3 (3,86 g; 28,0 mmol), aseton (400 mL) içerisinde 15 dk karıştırılır. Daha sonra üzerine metil bromasetat (2,6 mL; 28,0 mmol) ilave edilir ve 2,5 gün geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon sonrasında çözücünün büyük bir kısmı distile edilerek alınır ve asitli su ile çöktürülür. Oluşan çökelek süzülerek alınır. Çökelek asitlik gidene kadar su ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen katı ürün etanolden kristallendirilir ve bileşik **7**, %63 (5,7 g) verimle elde edilir. Erime noktası: 138-140°C. IR (KBr): 1766 cm^{-1} (C=O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,14 (s, 18H, *ter*-büt); 1,18 (s, 18H, *ter*-büt); 1,23 (s, 18H, *ter*-büt); 3,09 (s, 6H, $COOCH_3$); 3,20 (brs, 4H, $COOCH_3$); 3,35 (s, 2H, $COOCH_3$); 3,69 (s, 2H, $ArOCH_3$); 3,74 (s, 4H, $ArOCH_3$); 3,60 (brs, 6H, $ArCH_2Ar$); 3,92 (brs, 8H, $ArOCH_2$); 3,98 (brs, 6H, $ArCH_2Ar$); 7,02 (brs, 6H, ArH); 7,14 (brs, 2H, ArH); 7,21 (brs, 4H, ArH). $C_{80}H_{104}O_{14}$ için hesaplanan (%): C, 74,50; H, 8,13. Bulunan (%): C, 74,54; H, 8,24.



13 $R_1 = CH_2COOCH_3$

3.2.12. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-hidroksiformilkaliks[6]aren (14)

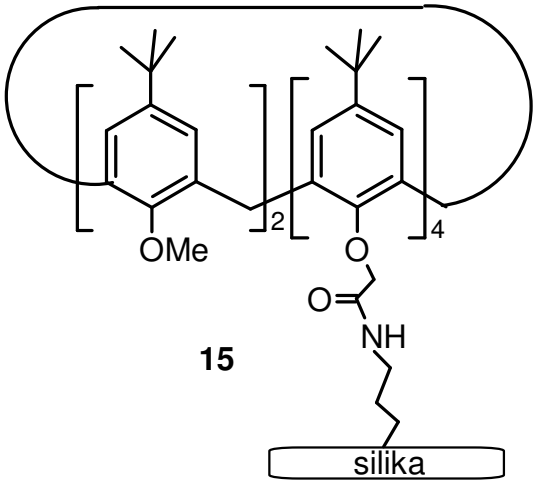
2,0 g (1,55 mmol) tetra ester türevi **13**'ün etanoldaki (300 mL) çözeltisine KOH (0,087 g; 1,85 mmol) ilave edilir ve 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Karışım soğutulduktan sonra distile su içerisine dökülür ve 0,1 M HCl ile asitlendirilir. Daha sonra süspansiyon karışım süzülür ve distile su ile asitliği gidinceye kadar yıkanır. Kurutulduktan sonra asetondan kristallendirilir ve mono asit **14**, %93 (1,7 g) verimle elde edilir. Erime noktası: 272°C. IR (KBr): 1741 cm^{-1} (C=O) ve 3440 cm^{-1} (O-H). $C_{76}H_{96}O_{14}$ için hesaplanan (%): C, 74,00; H, 7,84. Bulunan (%): C, 73,85 ; H, 7,98.



14 $R_1 = CH_2COOH$

3.2.13. 5,11,17,23,29,35-*ter*-Bütil-37,38-metoksi-39,40,41,42-hidroksi-formilkaliks[6]aren aminopropil silika jele (APS) bağlanması (15)

2,83 g (2,30 mmol) tetra asit türevi **14**, bağlama vasıtası (coupling reagent) olarak N,N^{l}-diizopropil karbodiimit (DIC) (0,37 mL; 2,40 mmol) ve aminopropil silika jelin (l,5 g) diklorometandaki (300 mL) karışımına ilave edildikten sonra 3 gün oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır. Karışım daha sonra süzülür ve sırasıyla diklorometan, metanol, seyreltik HCl, metanol ve diklorometanla yıkanır. Reçine vakum altında 45^{o}C'da 3 saat kurutulduktan sonra kaliksaren bağlı aminopropil silika jel polimeri **15** (1,5 g) elde edilir. IR (KBr): 1108 cm^{-1} (Si-O) ve 1636 cm^{-1} (HNC=O).

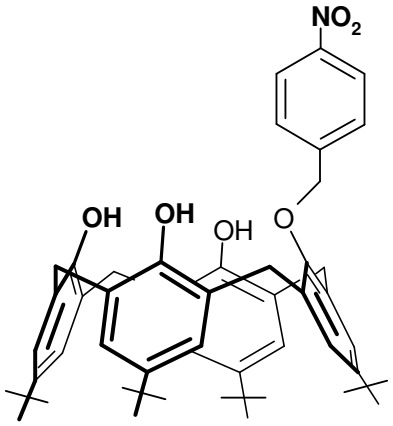


15

3.2.14. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25-(*p*-nitrobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksikaliks[4]aren (16)

10,0 g (15,43 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin asetonitrildeki (350 mL) çözeltisine K_2CO_3 (2,13 g; 15,43 mmol) eklenip oda sıcaklığında yarım saat karıştırılır. Sonra bu karışıma *p*-nitrobenzil bromür (3,35 g; 15,43 mmol) ilave edilip 3 saat kaynatılır ve bu süre sonunda çözücü uzaklaştırılır. Elde edilen reaksiyon karışımı 1,0 M HCl çözeltisi ile muamele edilir ve oluşan çökelekler süzülerek sıcak metanol ile yıkanır ve kurutulur. Katı ürün, sisteminde kolon kromatografisi (etil asetat:*n*-hekzan) ile saflaştırılarak bileşik **16**, %65 (7,85 g) verimle elde edilir. Erime

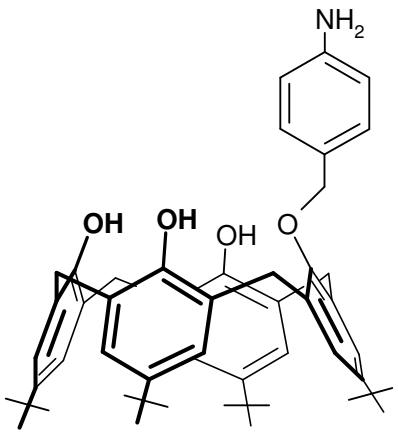
noktası: 256-257°C. IR (KBr): 1323 cm^{-1} ve 1525 cm^{-1} (NO_2) ve 3192 cm^{-1} (O-H). ^1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,25 (s, 27H, *ter*-büt); 1,35 (s, 9H, *ter*-büt); 3,35 (d, 4H, *J* = 13 Hz, $ArCH_2Ar$); 4,25 (d, 4H, *J* = 13 Hz); 5,20 (s, 2H, OCH_2Ar); 7,10 (s, 6H, ArH); 7,35 (s, 2H, ArH); 7,95 (d, 2H, *J* = 9 Hz, ArH, *p*-nitrofenil-$H_{3,5}$); 8,25 (d, 2H, *J* = 9 Hz, ArH, *p*-nitrofenil-$H_{2,6}$); 10,4 (s, 3H, ArOH). $C_{51}H_{61}NO_6$ için hesaplanan (%): C, 78.13; H, 7.84; N, 1.79. Bulunan (%): C, 78.45; H, 7.54; N, 1.50.



16

3.2.15. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25-(*p*-aminobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksikaliks[4]-aren (17)

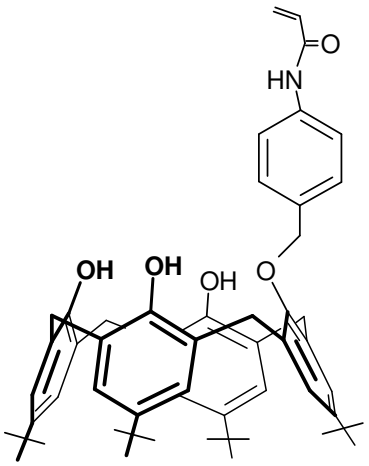
2,0 g (2,55 mmol) mono nitro türevi **16** ve Raney-nikelin (3,18 g) etil asetat-metanol çözücü karışımındaki (60:30 mL) çözeltisine $N_2H_4 \cdot H_2O$ (5 mL) ilave edilir. Reaksiyon karışımı, 1 saat oda sıcaklığında ve daha sonra da 5 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Daha sonra karışıma bir daha $N_2H_4 \cdot H_2O$ (10 mL) ilave edilerek 6 saat daha geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Soğutulan karışım süzülür ve kalıntı, diklorometan ve asetonla yıkanır. Süzüntünün çözücüleri indirgenmiş basınçta uzaklaştırılarak konsantre edilir ve damla damla buzlu su içerisine karıştırılarak dökülür. Oluşan beyaz çökelekler süzülür, kurutulur ve metanolle muamele edildikten sonra bileşik **17**, %91 (1,75 g) verimle elde edilir. Erime noktası: >135°C (bozunma). IR (KBr): 3386 cm^{-1} (O-H ve NH_2). $C_{51}H_{63}NO_4$ için hesaplanan (%): C, 81,23; H, 8,42; N, 1,86. Bulunan (%): C, 81,45; H, 8,34; N, 1,79.



17

3.2.16. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25-(*p*-aminobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksikaliks[4]-arenin akriloil klorür ile etkileştirilmesi (18)

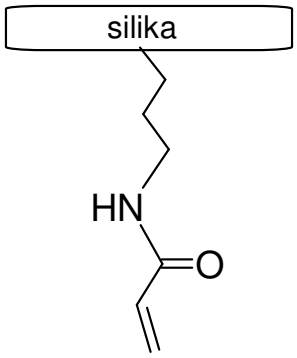
1,0 g (1,33 mmol) bileşik **17** ve piridinin (0,5 mL) kloroformdaki (50 mL) çözeltisine akriloil klorürün (0,13 mL; 1,6 mmol) kloroformdaki (5 mL) çözeltisi 0^oC'da bir damlatma hunisi ile damla damla karıştırarak ilave edilir. 1 saat 0^oC'da karıştırmaya devam edilir ve daha sonra da 24 saat de oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı kloroformla ekstrakte edilir. Organik faz sırasıyla soğuk seyreltik NaOH çözeltisi ve su ile yıkandıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutulur, süzülür ve vakum altında konsantre edilir. Ürün, kolon kromatografisi ($CHCl_3$:*n*-hekzan) ile saflaştırılır ve bileşik **18**, %81 (0,74 g) verimle elde edilir. IR (KBr): 1634 cm^{-1} (HNC=O) ve 3446 cm^{-1} (O-H). $C_{48}H_{59}NO_3$ için hesaplanan (%): C, 82,60; H, 8,52; N, 2,00. Bulunan (%): C, 82,51; H, 8,64; N, 2,08.



18

3.2.17. Aminopropil silika jelin (APS) akriloil klorür ile etkileştirilmesi (19)

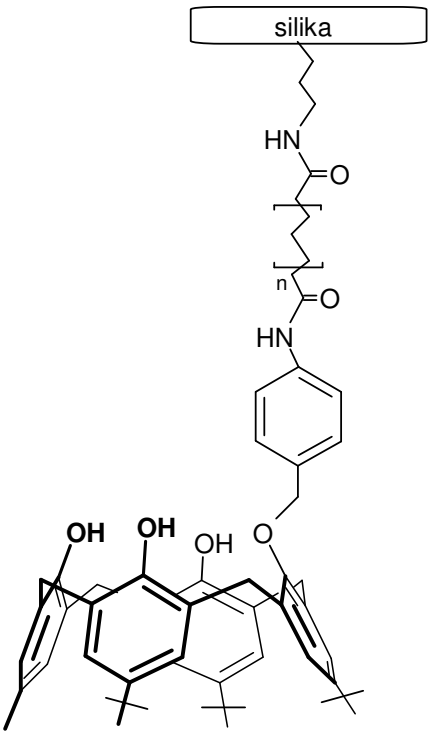
1,0 g aminopropil silika jel ve piridinin (0,5 mL) kloroformdaki (50 mL) çözeltisine akriloil klorürün (0,5 mL) kloroformdaki çözeltisi 0^oC'da bir damlatma hunisi ile damla damla karıştırarak ilave edilir. 1 saat 0^oC'da karıştırmaya devam edilir ve daha sonra ise 24 saat de oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı süzülür ve sırasıyla kloroform, metanol, seyreltik HCl, metanol ve kloroformla yıkanır. Reçine, vakum altında 45^oC'da 3 saat kurutulduktan sonra polimeri **19** (1,1 g) elde edilir. IR (KBr): 1093 cm^{-1} (Si-O) ve 1659 cm^{-1} (HNC=O).



19

3.2.18. Bileşik 18'in bileşik 19 ile etkileştirilmesi (20)

1,0 g bileşik **19** ve $K_2S_2O_8$ (0,02 g; 0,08 mmol) toluen (100 mL) içerisinde 60^oC'da 1 saat azot atmosferinde karıştırılır. Daha sonra üzerine bileşik **18**'in 0,5 g (0,62 mmol) toluen (10 mL) çözeltisi damla damla ilave edilerek 24 saat daha karıştırmaya devam edilir. Süzülen karışım, toluen ile yıkanarak kurutulduktan sonra bileşik **20** (1,1 g) elde edilir. IR (KBr): 1106 cm^{-1} (Si-O), 1654 ve 1734 cm^{-1} (HNC=O) ve 3449 cm^{-1} (O-H).

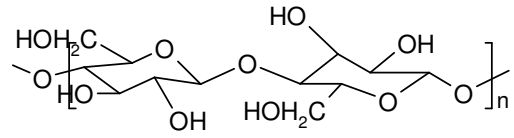


20

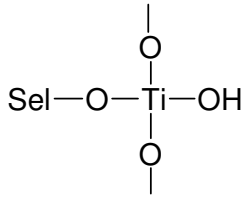
3.2.19. Selülozun $TiCl_4$ ile etkileştirilmesi (Sel-Ti-OH) (21)

20,0 g selüloz tozu karbontetraklorür içerisinde (200 mL) muamele edildikten sonra karışım yaklaşık 30 dk oda sıcaklığında karıştırılır. Sonra titanyum klorür (5 mL) ilave edilerek azot atmosferinde geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra süzülür ve karbontetraklorür ile yıkanır. Daha sonra kalıntı, etanolle muamele edilir ve bu karışımın içerisinden hidroklorürün uzaklaşması için amonyak gazı geçirilir. Karışım süzüldükten sonra önce iyice etanol-su karışımı (%50) ile sonra da iki kez de distile su ile yıkanır. Katı vakum altında 80^{o}C'da sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur ve Sel-Ti-OH (**21**) beyaz bir toz olarak elde edilir (Meng 2002).

Sel-OH =



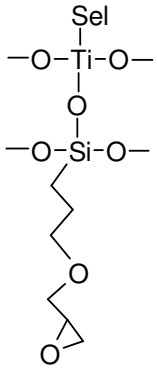
Sel-Ti-OH =



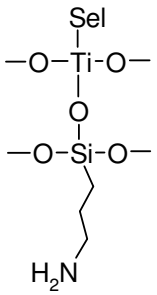
21

3.2.20. Sel-Ti-OH yüzeyinin organosilikon bileşikleri ile modifikasyonu (22 ve 23)

4,0 g Sel-Ti-OH (**21**) kuru toluen (40 mL) içerisinde süspanse edilerek oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra organosilikon bileşiği (13,35 mmol) (3-glisidoksipropil trietoksisilan (2,9 mL) ve 3-aminopropil trietoksisilan (3,1 mL)) ilave edilerek 90°C'da azot atmosferi altında 6 saat karıştırılır. Daha sonra biraz distile su ilave edilerek 90°C'da azot atmosferi altında 1 saat daha karıştırılır. Kalıntı süzülür ve Soxlet aparatı kullanılarak 4 saat alkolle ekstrakte edilir. Ürün 80°C'da vakum altında sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur ve reçine sarı bir toz olarak elde edilir.



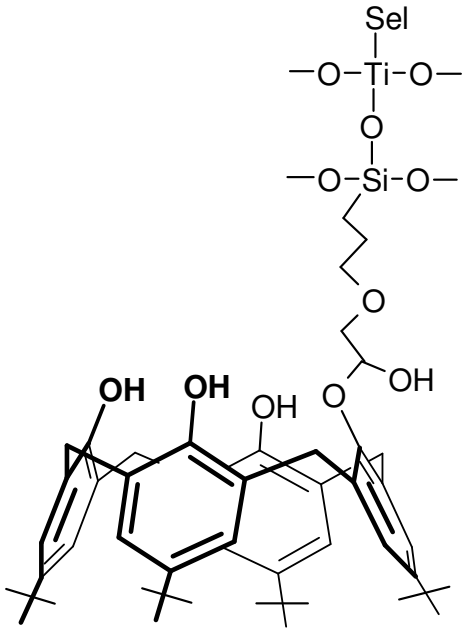
22



23

3.2.21. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin bileşik 22 ile etkileştirilmesi (24)

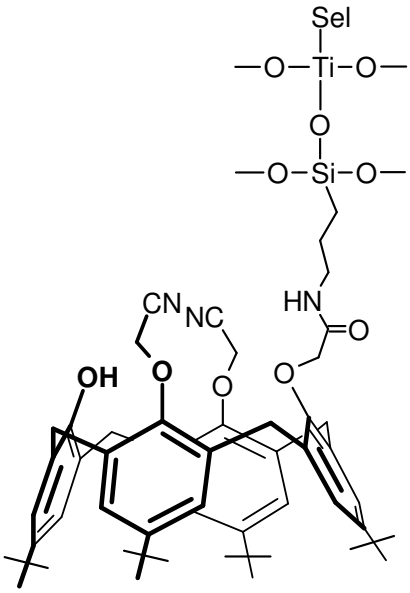
0,5 g (0,77 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin (**1**) toluen içerisindeki çözeltisine NaH (0,02 g; 0,85 mmol), tetrabütil amonyumbromür (TBAB) (0,27 g; 0,85 mmol) ve daha sonra da bileşik **22** (1,0 g) ilave edilerek 26 saat azot atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Karışım soğutulduktan sonra süzülür, sırası ile toluen, diklorometan, aseton ve distile su ile yıkanır. Kurutulduktan sonra bileşik **24** (1,0 g) elde edilir.



24

3.2.22. Bileşik 3'ün bileşik 23 ile etkileştirilmesi (25)

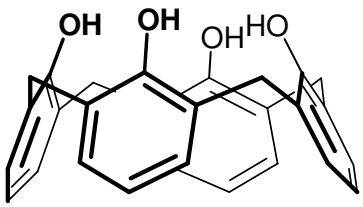
0,5 g (0,61 mmol) bileşik **3**'ün THF içerisindeki çözeltisine bileşik **23** ilave edilir ve 5 gün geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra süzülür ve sırasıyla toluen, diklorometan, aseton ve distile su ile yıkanır. Kurutulduktan sonra bileşik **25** (1,1 g) elde edilir.



25

3.2.23. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin dealkilasyonu (26)

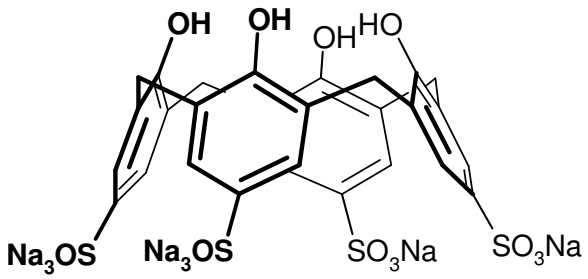
52,4 g (70,71 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren **1**, kuru toluende (675 mL) çözülür ve üzerine fenol (32 g; 340 mmol) ilave edilir. $AlCl_3$ (76 g; 570 mmol) 10 dakika ara ile üç kısımda ilave edilir. Son $AlCl_3$ ilavesinden sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Buz banyosu içerisindeki balona 0,2 M HCl ilave edilir. Organik ve sulu faz ayrılır ve nötralleştirilir. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur. Oluşan sarı renkli çözelti distillenir ve üzerine 500 mL metanol ilave edilir. Metanol ilavesi ile çöken bej renkli madde süzülür, kurutulur. Kloroform–metanol sisteminde kristallendirilir ve %78 verimle beyaz renkli kristaller halinde bileşik **26** elde edilir. Erime noktası: 313-315°C (Lit., 315-318°C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,35 (d, 4H, *J* = 13 Hz); 4,23 (d, 4H, *J* = 13 Hz, $ArCH_2Ar$); 6,67 (t, 4H, *J* = 7 Hz, ArH); 7,45 (d, 4H, *J* = 7 Hz, ArH); 10,16 (s, 4H, OH).



26

3.2.24. *p*-Sülfonatokaliks[4]aren (27)

3,0 g (7,1 mmol) kaliks[4]aren (**26**) ve derişik H_2SO_4 (24 mL) 80°C'da 1 saat karıştırılır. Bir miktar oluşan pembe karışım suda çözünürlüğünü kontrol etmek için alınır ve daha sonra sülfonasyon işleminin tamamen bitmesi için 80°C'da 1 saat daha karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözmek için içerisine distile su (150 mL) ilave edilir. Oluşan çözeltiye kısım kısım katı $BaCO_3$, hiç CO_2 gazı çıkmayıncaya kadar ilave edildikten sonra karışım, süzülür ve süzüntüye pH 8-9 oluncaya kadar Na_2CO_3 ilave edilir. Bu sırada çöken fazla $BaSO_4$ süzülerek süzüntüye renkli safsızlıkları ve kalan küçük $BaCO_3$ veya $BaSO_4$ partiküllerini absorblaması için aktif kömür ilave edilir. Karışım süzülür ve süzüntü deriştirildikten sonra üzerine etanol ilave edilerek çöktürülür. Beyaz çökelek kurutulduktan sonra bileşik **27**, %70 verimle elde edilir. ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,82 (s, 8H, $ArCH_2Ar$); 7,37 (s, 8H, ArH).

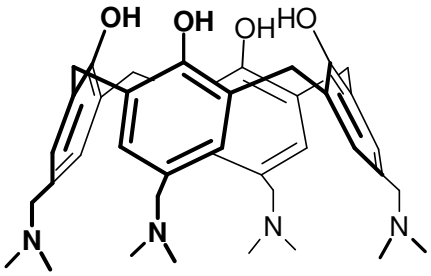


27

3.2.25. *p*-Aminokaliks[4]aren (28)

15,9 g (0,0375 mol) kaliks[4]arenin (**26**) THF (360 mL) ve asetik asit (45 mL) içerisindeki çözeltisine sulu dimetil amin (%40; 22,5 g; 0,2 mol) ve sulu formaldehit (%37; 16,2 g; 0,2 mol) ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra çözücüler vakum altında giderilir ve kalıntı, su (250 mL) içerisinde çözülür. Sulu çözelti iki kez eterle (200 mL) ekstrakte edilir ve K_2CO_3 çözeltisi (%10) ile nötralleştirilir. Oluşan çökelekler vakumda süzüldükten sonra vakum altında kurutulur ve son olarak kloroformdan kristallendirilerek beyaz iğne şeklindeki kristaller olarak bileşik **28**, %78 verimle (19,1 g) elde edilir. Erime

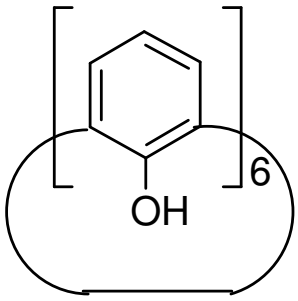
noktası: 160°C (bozunma), (Lit., 160°C (bozunma)). ^{1}H NMR (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,18 (s, 24H, NCH_3); 3,27 (s, 8H, $ArCH_2N$); 3,16 (d, 4H, J = 12 Hz, $ArCH_2Ar$); 4,25 (d, 4H, J = 12 Hz, $ArCH_2Ar$); 6,85 (s, 8H, ArH).



28

3.2.26. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin dealkilasyonu (29)

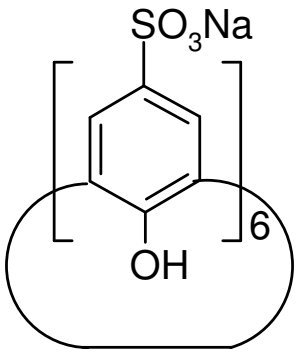
10,54 g (11,0 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[6]aren **11**, kuru toluende (125 mL) çözülerek, üzerine fenol (6,19 g; 66,0 mmol) ve $AlCl_3$ (11,75 g; 88 mmol) 10 dakika ara ile üç kısımda ilave edilir. Son $AlCl_3$ ilavesinden sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon buzlu su (100 mL) ilave edilerek durdurulur ve organik faz ayrılır. Toluen uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı, metanol (70 mL) ile muamele edilir ve elde edilen renksiz ürün, metanol-kloroformdan kristallendirildiğinde bileşik **29**, %89 verimle (6,13 g) beyaz toz halinde elde edilir. Erime noktası: 415°C (Lit., 417-418°C). ^{1}HNMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 4,0 (s, 12H, $ArCH_2Ar$); 6,7-7,4 (m, 12H, ArH); 10,4 (s, 4H, ArOH).



29

3.2.27. *p*-Sülfonatokaliks[6]aren (30)

3,0 g (4,7 mmol) kaliks[6]aren (**11**) ve derişik H_2SO_4 (24 mL) 80°C'da 1 saat karıştırılır. Bir miktar oluşan pembe karışım suda çözünürlüğünü kontrol etmek için alınır ve daha sonra sülfonasyon işleminin tamamen bitmesi için 80°C'da 1 saat daha karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözmek için içerisine distile su (150 mL) ilave edilir. Oluşan çözeltiye kısım kısım $BaCO_3$ hiç CO_2 gazı çıkmayıncaya kadar ilave edildikten sonra karışım, süzülür. Süzüntüye pH 8-9 oluncaya kadar Na_2CO_3 ilave edilir. Bu sırada çöken fazla $BaSO_4$ süzülerek süzüntüye renkli safsızlıkları ve kalan küçük $BaCO_3$ veya $BaSO_4$ partiküllerini absorblaması için aktif kömür ilave edilir. Karışım süzülür ve süzüntü deriştirildikten sonra üzerine etanol ilave edilerek çöktürülür. Beyaz çökelek kurutulduktan sonra bileşik **30,** %50 verimle elde edilir. ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,97 (s, 12H, $ArCH_2Ar$), 7,50 (s, 12H, ArH).



30

3.3. Sorpsiyon Çalışmaları

3.3.1. Katı-sıvı (batch tipi) sorpsiyon çalışmaları

Katı-sıvı sorpsiyon çalışmaları aşağıdaki gibi gerçekleştirildi:

- Polimerlerden 0,025 g alınarak ağzı kapaklı erlenlere konur.

- Üzerine 10 mL $2,0x10^{-5}$ M metal pikrat (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) veya $1,0x10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$ çözeltilerinden ilave edilir.
- Daha sonra bu çözeltiler 25˚C'da 1 saat süreyle etkileştirilir.
- Bu süre sonunda çözeltiler süzülür.
- Çözeltilerin reaksiyon sonrası konsantrasyonları UV-Visible spektrofotometresiyle tayin edilir.
- Sorpsiyon yüzdesi (%S) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\%S = \frac{A_o - A}{A_o} \times 100$$

A_o = Başlangıçta sulu fazdaki metal pikrat veya dikromat konsantrasyonu

A = Sorpsiyondan sonra sulu fazdaki metal pikrat veya dikromat konsantrasyonu

3.3.1.1. Sorbent miktarının sorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, değişen sorbent miktarının tutulan metal iyonu miktarı üzerine etkisi incelendi. Bunun için 25°C'da 10 mL $2,0x10^{-5}$ M metal pikrat veya $1,0x10^{-4}$ M sodyum dikromat çözeltisi ile değişen sorbent miktarları (0,025 g; 0,05 g ve 0,075 g) etkileştirildi.

3.3.1.2. Temas süresinin sorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, değişen temas süresinin tutulan metal iyonu miktarı üzerine etkisi incelendi. 0,025 g sorbent 25°C'da 10 mL $2,0x10^{-5}$ M metal pikrat veya $1,0x10^{-4}$ M sodyum dikromat çözeltisi ile farklı sürelerde (1-3 saat) etkileştirildi.

3.3.1.3. Farklı anyonların dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi

Bu deneyde dikromat anyonu varlığında ortama derişimi 100 kat daha fazla olan SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve NO_3^- anyonlarının sodyum tuzları ayrı ayrı ve tamamı ilave

edilerek etkileri, dikromat anyonunun önceki ve sonraki absorbansındaki değişime göre spektrofotometrik olarak ölçüldü.

3.3.2. Cu^{2+} katyonu batch-tipi sorpsiyon çalışmaları

3.3.2.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ölçümlerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Bakır metalinin ölçümleri için, 1000 ppm hazırlanan stok çözeltiden gerekli seyreltme işlemi yapılarak değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı. Metal stok standart çözeltisi metal nitrat tuzundan ve 0,1 mol/L KNO_3 içinde hazırlandı. $1,0x10^{-3}$ M'lık çözelti $Cu(NO_3)_2.3H_2O$'tan hazırlandı. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 çözeltileri kullanıldı. Ortamın iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde KNO_3 ilave edilerek sağlandı.

3.3.2.2. Optimum pH'ın belirlenmesi

0,025 g tartılan sorbent üzerine metal iyonu çözeltisinin pH'sı 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH metreyle 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 ve 7,0'ye ayarlandı ve $1,0x10^{-4}$ M metal iyonu çözeltisinden 10 mL alındı ve termostatlı inkübatörle 25^oC'da bir saat karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Süzülen sorbentler birkaç defa 2-3 mL saf su ile yıkandı ve süzüntüler belli bir hacme tamamlanarak AAS'de metal içeriği belirlendi. Elde edilen değerler grafiklendirilerek sonuç ve tartışma bölümünde verildi. Daha yüksek pH'larda çalışmanın iki türlü sakıncası vardır:

- pH=6,5 da $1,0x10^{-4}$ M Cu^{2+} iyonları çözeltisi $Cu(OH)_2$ halinde çökmeye başlayacaktır.
- Bazik ortamlarda silika jel asidik yapısından dolayı çözünmeye başlayacaktır.

3.3.2.3. Kesikli kap sorpsiyon çalışması

Konsantrasyon değişiminin sorpsiyona etkisini araştırmak için, stok metal çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak, 0,025 gram sorbent üzerine 10 mL ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında iki saat boyunca karıştırıldı. Metal çözeltilerinin konsantrasyonları $1{,}0x10^{-4}$, $2{,}0x10^{-4}$, $4{,}0x10^{-4}$ ve $8{,}0x10^{-4}$ M olarak hazırlandı. Dengeye gelen metal-sorbent karışımı süzülerek sorbent ve çözelti ayrıldı. Bu süzüntü belli bir hacme tamamlanarak çözelti fazında dengedeki metal konsantrasyonları belirlenmek için AAS ile ölçümü yapıldı. Kromat anyonları UV-visible spektofotometresi ile ölçüldü. Sorbentin tutmuş olduğu metal miktarlarını tespit etmek için saf suyla birkaç defa yıkanarak ayrılan sorbent, 1,0 M HNO_3'le muamele edilerek metaller desorbe edildi. Sorbentin tutmuş olduğu metal miktarı AAS ile ölçüldü. Sorbent fazında tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta sorbent üzerine ilave edilen konsantrasyonla eşit olup olmadığı kontrol edildi. Sorpsiyon hakkında bilgi edinmek amacıyla Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermleri çizildi.

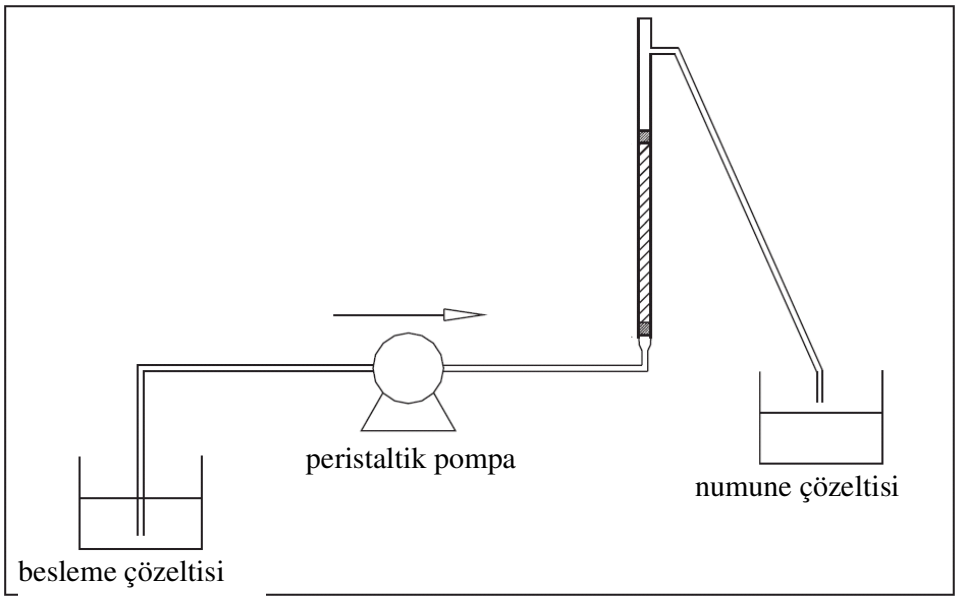
3.3.2.4. Sıcaklığın sorpsiyona etkisi

Sıcaklık deneyleri için 0,025 g sorbentlere 10 mL, $1{,}0x10^{-4}$ M metal iyonu çözeltisi ilave edildi. Termostatlı inkübatör kullanılarak 25, 35, 45, 55°C sıcaklıklarda denemeler yapıldı. Sorbent-metal çözeltisi karışımları süzülerek ayrıldı ve belli bir hacme tamamlanarak metal miktarları AAS ile tespit edildi. Elde edilen değerler grafiklendirilerek sonuç ve tartışma bölümünde verildi.

3.3.3. Kolon sorpsiyon çalışmaları

Kolon sorpsiyon çalışmaları, dinamik değerler vermesi açısından batch-tipi sorpsiyona göre daha gerçekçidir. Bu çalışmalarda 75 mm uzunluğunda ve 1 mm

çapında bir cam boru, kolon olarak kullanıldı. Bu cam kolonun içi 0,025 g sorbentle doldurulduru (42 mm) ve önce içerisinden 10 mL 0,1 M HNO_3 çözeltisi daha sonra da asitliği giderilinceye kadar distile su geçirildi. Bu şekilde hazırlanmış kolon içerisinden Şekil 3.1'deki gibi $1,0x10^{-4}$ M metal çözeltisi, 25°C'da optimum pH ve 0,2 ml/dk akış hızında geçirildi ve 10 dk aralıklarda numuneler alınarak metal içerikleri AAS'de ölçüldü. Son olarak kolon içerisinden 1,0 M HNO_3 geçirilerek sorplanan metal içeriği desorbe edilerek AAS'de ölçüldü. Elde edilen değerler grafiklendirilerek sonuç ve tartışma bölümünde verildi.



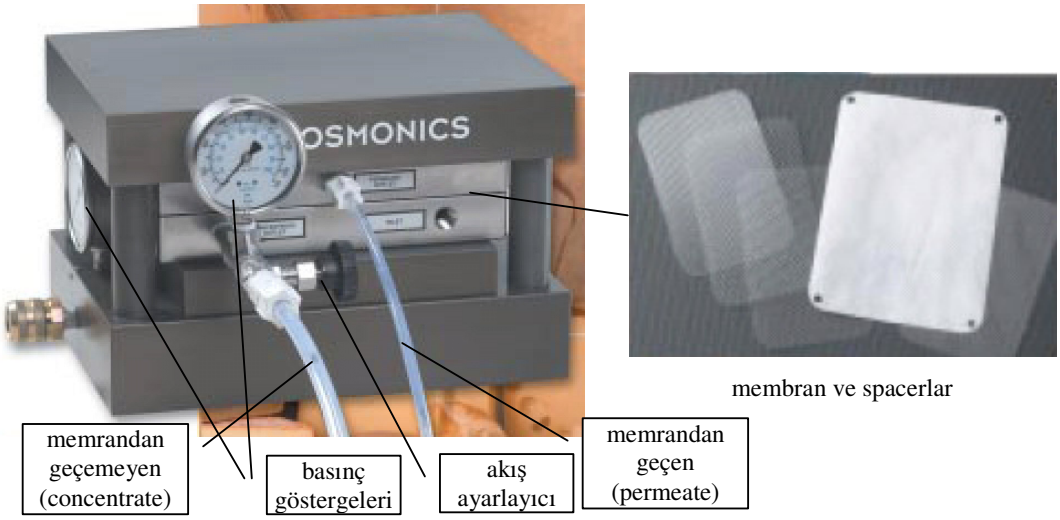
Şekil 3.1. Kolon sorpsiyon sistemi

3.4. Nanofiltrasyon-Kompleksleşme Çalışmaları

3.4.1. Optimum pH değerinin belirlenmesi

Bu çalışmalarda Şekil 3.2'deki gibi bir nanofiltrasyon-kompleksleşme sistemi kullanıldı. Öncelikle pilot sistemin besleme tankı içerisinde $2,0x10^{-5}$ M'lık $Na_2Cr_2O_7$

çözeltisi hazırlandı ve pH'a HCl veya NaOH kullanılarak getirildi. Daha sonra sistem 30 dk çalıştırılarak dengeye gelmesi ve kararlı çalışma şartlarının oluşması sağlandı.



Şekil 3.2. Kullanılan nanofiltrasyon membran sistemi

Membrandan geçen (permeate) kısımdan numune alındı ve UV-Visible spektorofotometresinde uygun dalga boyu seçilerek bu dalga boyundaki şahit numune absorbansı (A_o) okundu. Daha sonra sistem durduruldu ve içerisine $2{,}0x10^{-5}$ M olacak miktarda suda çözünen kaliksaren türevi ilave edildi. Bu aşamada besleme tankı iyice karıştırıldı ve istenilen pH'a HCl veya NaOH kullanılarak getirildi. Sistem çalıştırıldı ve 30 dk aralıklarla membrandan geçen kısımdan alınan numunelerin absorbansı (A), uygun dalga boyunda UV-Visible spektorofotometresinde okundu. Anyon tutulma miktarı (% R), aşağıdaki eşitlikten hesaplanarak maksimum tutulmanın olduğu pH değeri belirlendi.

$$\%R = \frac{A_o - A}{A} \times 100$$

A_o = Başlangıçta sulu fazdaki dikromat anyonu konsantrasyonu

A = Ekstraksiyondan sonra sulu fazdaki dikromat anyonu konsantrasyonu

3.4.2. Farklı anyonların dikromat anyonu kompleksleşmesine etkisi

Bu çalışmada belirlenen optimum pH'ta $2x10^{-5}$ M sodyum dikromat ve $2x10^{-5}$ M suda çözünen kaliksaren bileşiğinin çözeltisine ayrı ayrı ve birlikte belirli miktarlarda Na_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2CO_3 ve NaCl ilave edildi ve membran sisteminden geçirildi. 30 dk aralıklarla numuneler alınarak ilave edilen anyonun dikromat anyonu tutulmasına (% R_1) etkisi (% R_2) yukarıdaki eşitlikten faydalanarak tespit edildi (% R_1: Sadece dikromat anyonu varlığında dikromat anyonu tutulması, % R_2: Diğer anyonların varlığında dikromat anyonu tutulması).

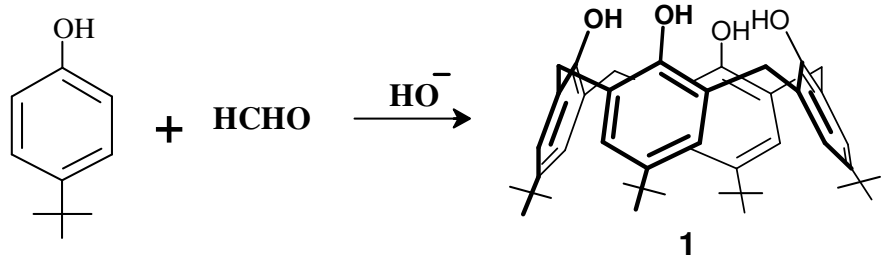
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) Bazlı Bileşiklerin Sentezi

Supramoleküler kimyada makrosiklik bileşiklerin, yaygın kullanım alanlarının olması sebebiyle, önemi her geçen gün artmaktadır. Bu bileşikler içerisinden de son yıllarda en çok kullanılanı kaliksarenlerdir. Çünkü bu bileşikler diğerlerine göre daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmekte, ayrıca daha kolay modifiye edilebilmektedirler. Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde amaç, farklı yapıda kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) türevlerini sentezleyerek bunları polimerik yapılara dönüştürmek ve bu polimerik kaliks[n]aren türevlerini bazı seçilmiş toksik ağır metallerin (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) ve dikromat anyonunun ($Cr_2O_7^{2-}$) sorpsiyon çalışmalarında kullanmaktır. İkinci bölümde ise yine farklı yapıda kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) türevlerini sentezleyerek bu bileşikleri nanofiltrasyon-kompleksleşme metodu ile dikromat anyonunun ($Cr_2O_7^{2-}$) ayrılması çalışmalarında kullanmaktır.

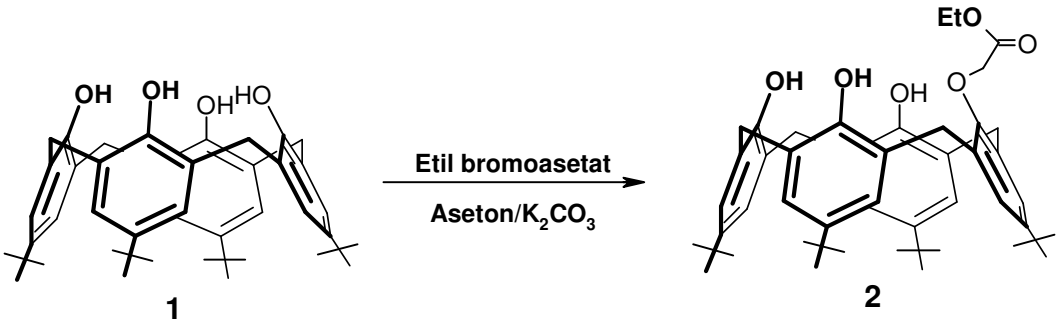
4.1.1. Polimerik sorbentler için temel bileşiklerin sentezi

Bu amaçla ilk olarak başlangıç maddesi olan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**) literatüre (Gutsche 1990) göre fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi.

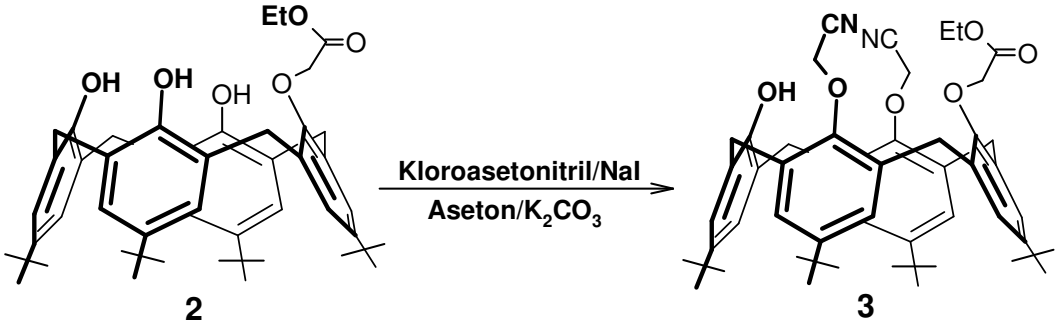


1

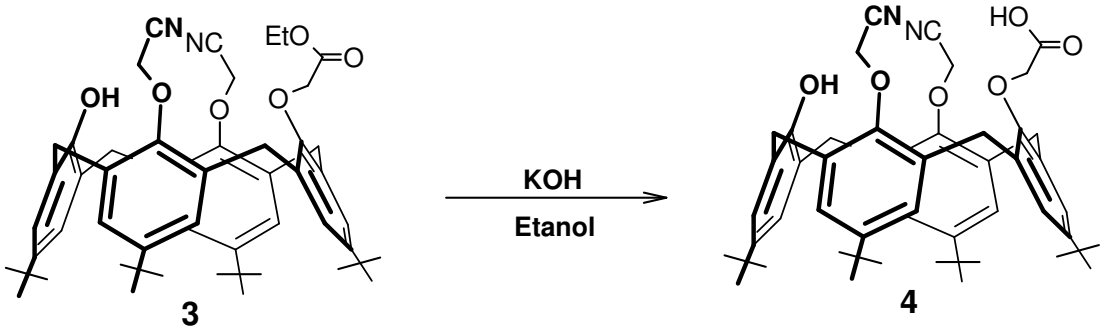
p-ter-Bütilkaliks[4]aren, daha sonra etil bromoasetat ile K_2CO_3 varlığında kuru aseton içerisinde uygun koşullarda etkileştirilerek mono ester türevine dönüştürüldü. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi ve etanolden kristallendirilen bileşik **2,** %54 verimle saf olarak elde edildi. Bu bileşiğin IR spektrumunda görülen 1753 cm^{-1} deki ester karbonil grubuna ve 3192 cm^{-1} ile 3445 cm^{-1} hidroksil gruplarına ait bantlar bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun yanında bileşik ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi ve mono ester türevinin oluştuğu doğrulandı. Bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen 3,35 ppm, 4,23 ppm ve 4,41 ppm'deki AB sistemine sahip protonlara ait pikler ise bu bileşiğin koni konformasyonda olduğunu gösterdi.



Elde edilen bu mono ester türevi **2**, literatüre göre (Abidi 2001) kuru aseton içerisinde K_2CO_3 ve NaI varlığında kloroasetonitril ile etkileştirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi ve asetondan kristallendirilen bileşik **3**, %87 verimle saf olarak elde edildi. Bileşiğin IR spektrumunda yine 1754 cm^{-1} de ester karbonil grubuna ve 3483 cm^{-1} de hidroksil grubuna ait bantlar görüldü. Bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda ise yine 3,31 ppm, 4,19 ppm, ve 4,29 ppm'de görülen AB sistemine sahip protonlara ait pikler bileşiğin koni konformasyonunu koruduğunu göstermektedir.

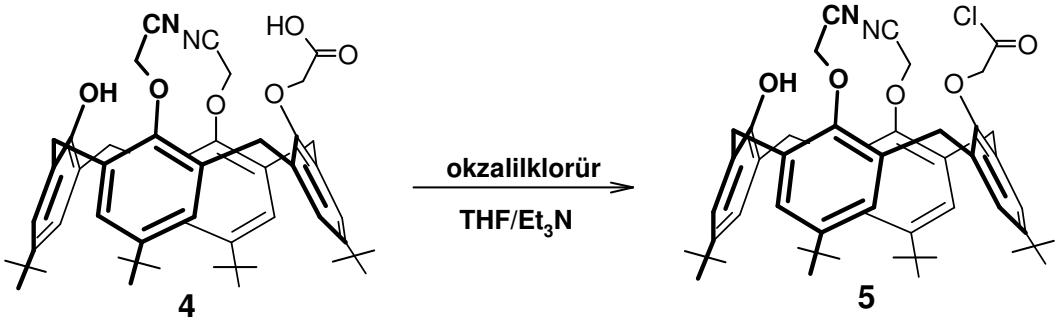


Bileşik **3,** daha sonra KOH/etanol ortamında hidroliz edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi ve bileşik **4,** %95 verimle elde edildi. Ayrıca bileşik ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi ve bileşik **3**'ün spektrumundaki etil grubuna ait 1,29 ppm (-CH_3) ve 4,23 ppm (-CH_2-)'deki piklerin kaybolması ve 9,14 ppm'de karboksil protonuna ait pikin görülmesi de hidrolizin başarıyla gerçekleştiğini kanıtlamıştır.



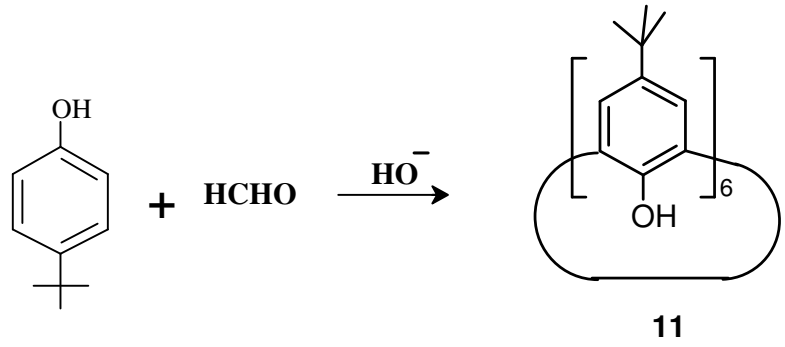
3 **4**

Bileşik **4** ise okzalil klorür ile kuru THF içerisinde etkileştirilerek asit klorür türevine (**5**) dönüştürüldü. Bu bileşik bir sonraki aşamada herhangi bir ileri saflaştırma işlemi yapılmadan direkt olarak kullanıldı.



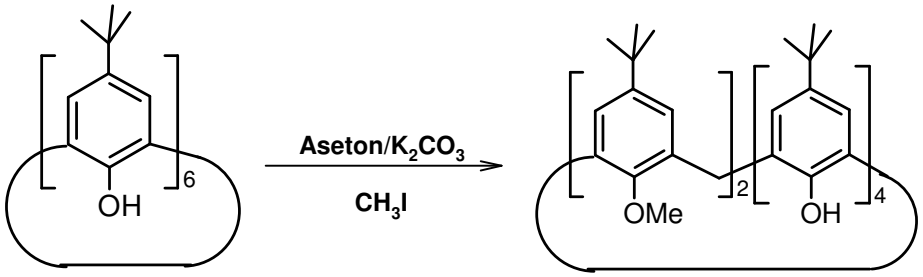
4 **5**

Diğer taraftan halka boşluk hacmi *p-ter*-bütilkaliks[4]arenden daha büyük olan *p-ter*-bütilkaliks[6]aren (**11**), bir diğer başlangıç maddesi olarak literatüre (Gutsche 1990) göre sentezlendi.



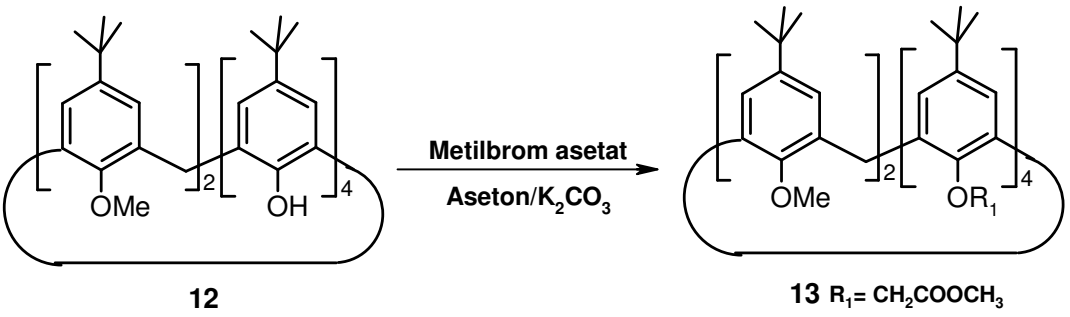
11

Daha sonra *p-ter*-bütilkaliks[6]aren, literatüre göre (Janssen 1993) kuru aseton içerisinde, K_2CO_3 varlığında CH_3I ile etkileştirilerek dimetoksi türevine (**12**) dönüştürüldü. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi ve bileşik ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda 3,80 ppm'de görülen iki metil grubuna ait pik reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.



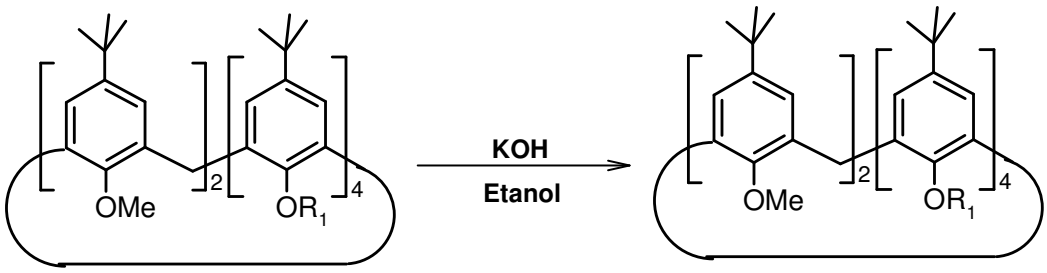
11 **12**

Elde edilen dimetoksi türevi (**12**) metil bromasetat ile K_2CO_3 varlığında kuru aseton içerisinde literatüre göre (Abidi 2001) etkileştirilerek tetra ester türevine **13** dönüştürüldü. %63 verimle elde edilen bileşik **13**, IR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda 3,09 ppm, 3,20 ppm ile 3,35 ppm'deki dört ester metil grubuna ve 3,69 ppm ile 3,79 ppm'deki iki metoksi metil grubuna ait pikler ve IR spektrumunda görülen 1766 cm^{-1} deki ester karboniline ait band ve dimetoksi türevinde görülen hidroksil grubuna ait bandın kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.



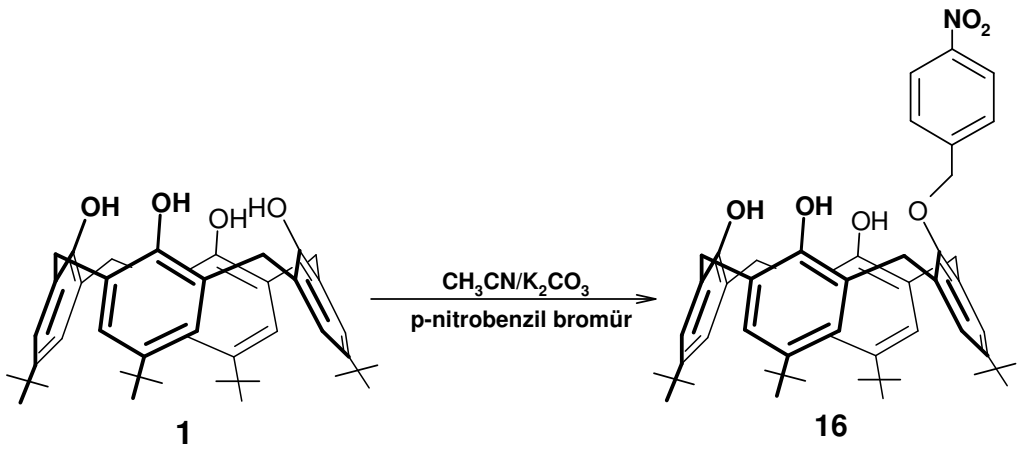
12 **13** $R_1 = CH_2COOCH_3$

Bileşik **13,** daha sonra KOH/etanol ortamında hidroliz edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi ve bileşik **14,** %92 verimle elde edildi. Bileşiğin IR spektrumunda, bileşik **13**'te görülen 1766 cm^{-1} de görülen ester karbonil grubuna ait bandın kaybolup yerine 1741 cm^{-1} deki karboksil karbonil grubuna ait bandın görülmesi hidrolizi doğruladı.

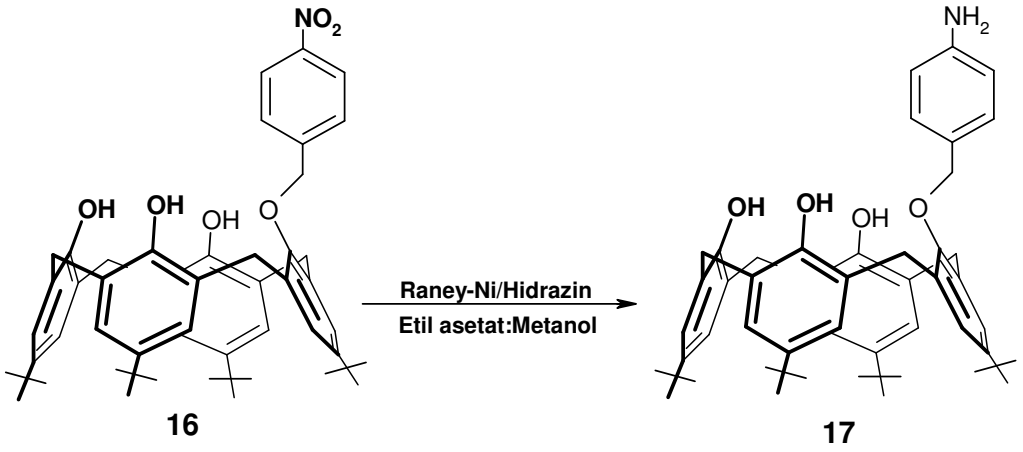


13 $R_1 = CH_2COOCH_3$ **14** $R_1 = CH_2COOH$

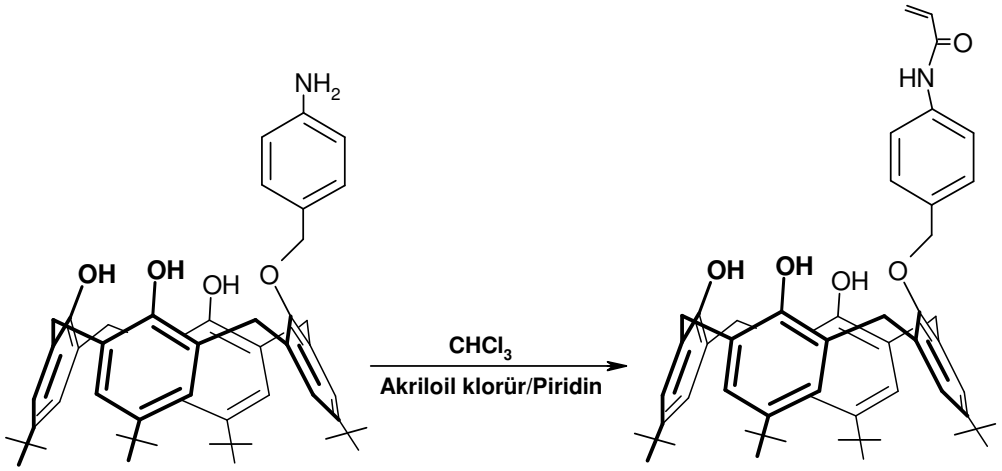
p-ter-Bütilkaliks[4]aren (**1**) ayrıca kuru asetonitril içerisinde K_2CO_3 varlığında *p*-nitrobenzil bromür ile etkileştirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi ve son ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılarak bileşik **16**, %65 verimle saf olarak elde edildi. IR spektrumunda 1323 cm^{-1} ve 1525 cm^{-1}de nitro gruplarına ait bantlarının gözlenmesi *p*-nitrobenzil grubunun bağladığını doğrulamıştır. Ayrıca ^{1}H-NMR spektrumunda 3,35 ppm ve 4,25 ppm'de AB sistemine sahip protonların pik vermesi bileşiğin koni konformasyonunda olduğunu gösterdi.



Daha sonra bileşik **16**, etil asetat:metanol çözücü ortamında Raney-Ni ve hidrazin varlığında amino türevine (**17**) indirgendi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi ve bileşik **17**, %91 verimle elde edildi. Bileşiğin IR spektrumunda bileşik **16** için 1323 cm^{-1} ve 1525 cm^{-1} de görülen nitro gruplarına ait bandın kaybolması ve 3308 cm^{-1} de hidroksil ve amino gruplarına ait geniş bir bandın oluşması indirgenmenin başarıyla gerçekleştiğini gösterdi

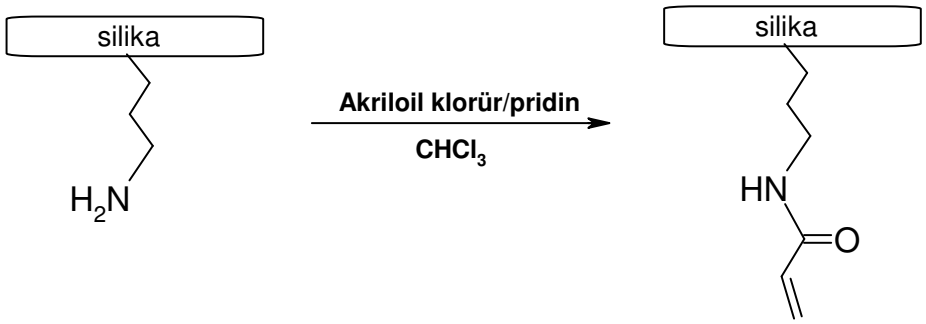


Monoamino kaliks[4]aren bileşiği **17**, daha sonra kloroform içerisinde akriloil klorür ile etkileştirildi ve son ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılarak bileşik **18**, %81 verimle elde edildi. Bileşiğin IR spektrumunda bileşik **17** için 3308 cm^{-1} de görülen amino ve hidroksil grubuna ait geniş bandın yerini 3446 cm^{-1} deki sadece hidroksil gruplarına ait banda dönüşmesi ve 1634 cm^{-1} de de amit karbonil grubuna ait yeni bir bandın oluşması reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.



17 **18**

Diğer taraftan reaktif olarak kullanmak amacıyla APS, kloroform içerisinde akriloil klorür ile etkileştirilerek bileşik **19** elde edildi. IR spektrumundan 1093 cm^{-1} deki Si-O bağına ve 1659 cm^{-1} deki amit karbonil grubuna ait bantlar reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.



19

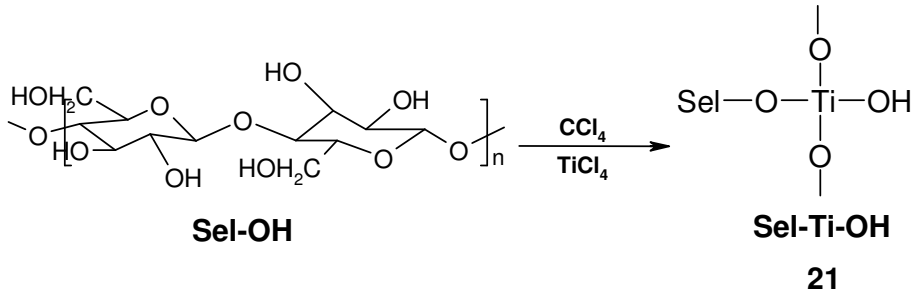
Ayrıca bileşik **19**'un elementel analiz sonuçlarından (Çizelge 4.1) karbon ve hidrojen içeriğindeki artış bağlanmayı doğruladı ve karbona göre bağlanma oranı 1,58 mmol/g olarak hesaplandı.

Çizelge 4.1. APS ve **19**'un elementel analiz sonuçları

Polimer	%C	%H	%N	mmol/g[a]
APS	5,48	1,23	2,09	-
19	11,38	1,54	2,15	1,580

[a]Bağlanma miktarı (mmol/g) karbon içeriğine göre hesaplandı.

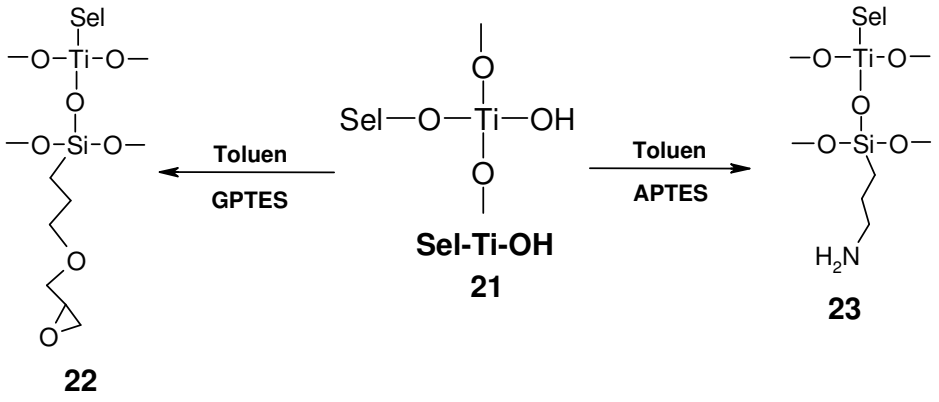
Ayrıca bir doğal polimer olan selüloz, selüloz-bağlı kaliksaren polimerlerinin hazırlanmasına temel olması amacıyla ilk olarak karbon tetra klorür içerisinde $TiCl_4$ ile literatüre göre (Meng 2002) etkileştirildi ve bileşik **21** elde edildi. Ti-O bağlanmasının doğrulamak amacıyla bileşik **21**, 700°C'ta kül fırınında 2 saat bekletildi ve tartıldı. Geriye kalan kalıntının ağırlık oluşturması Ti-O bağlanmasının gerçekleştirildiğini kanıtladı. Ayrıca IR spektrumu selülozla karşılaştırıldığında 800-1200 cm^{-1} aralığındaki bandın genişlediği görüldü. Bunun sebebi Ti-O titreşim bandının 900-950 cm^{-1} de C-O gerilme titreşim bandını kaplamasından kaynaklanmaktadır.



Sel-OH **Sel-Ti-OH**

21

Elde edilen bileşik **21** daha sonra toluen içerisinde GPTES ve APTES ile ayrı ayrı etkileştirilerek sırasıyla bileşik **22** ve **23** elde edildi. Bu bileşiklerin de IR spektrumu selülozla karşılaştırıldığında 800-1200 cm^{-1} aralığındaki bandın genişlediği görüldü. Bunun sebebi Ti-O, Si-O ve Ti-O-Si titreşim bantlarının 900-950 cm^{-1} de C-O gerilme titreşim bandını kaplamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu bileşikler için 802 cm^{-1} de de Si-C gerilme titreşimine ait bir bant daha gözlendi. Bileşikler, ayrıca elementel analiz sonuçlarına (Çizelge 4.2) göre de karakterize edildi. Buna göre bileşik **21** ile kıyaslandığında bileşik **22** için karbon ve hidrojen içeriğindeki artış, bağlanmayı doğrularken, bileşik **23** için ayrıca azot varlığının ortaya çıkması bağlanmayı doğruladı.

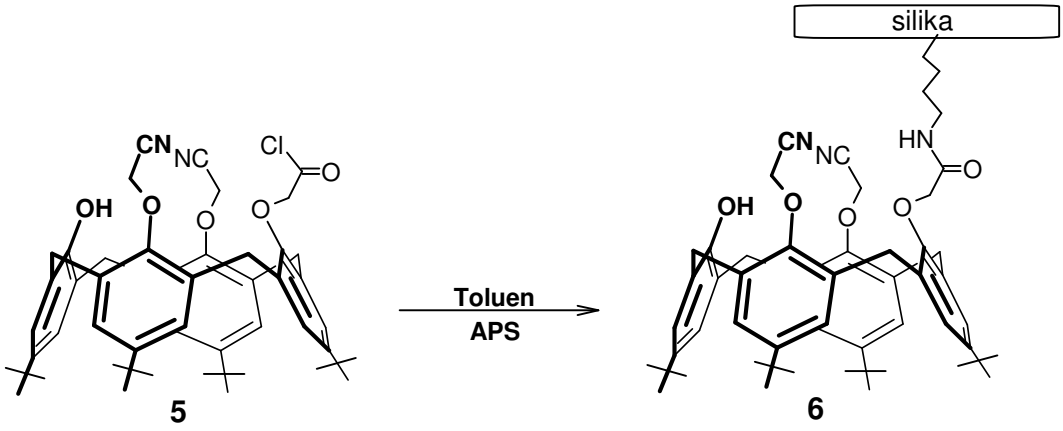


Çizelge 4.2. Selüloz, **21**, **22** ve **23**'ün elementel analiz sonuçları

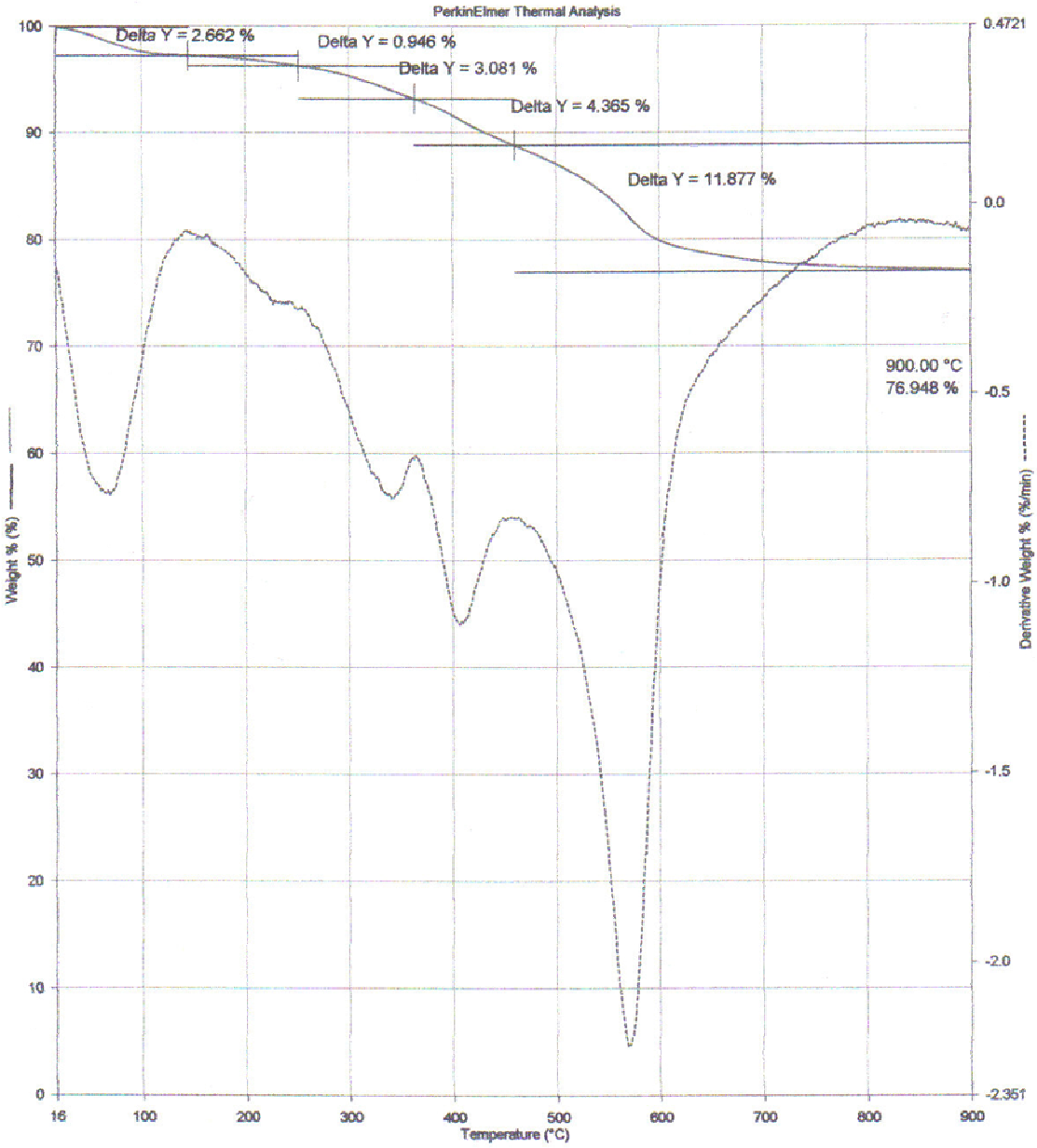
Polimer	%C	%H	%N
Selüloz	44,44	6,17	-
21	40,60	4,63	-
22	43,18	5,62	-
23	42,48	5,35	1,06

4.1.2. APS-destekli kaliksaren bazlı polimerlerin sentezi

5 nolu bileşik, toluen içerisinde aminopropil silika jel ile etkileştirilerek polimerik yapıdaki bileşik **6** elde edildi. Bu polimerin IR spektrumunda bileşik **4** için 1647 cm^{-1} de amit karboniline ait bir bandın oluşması reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.



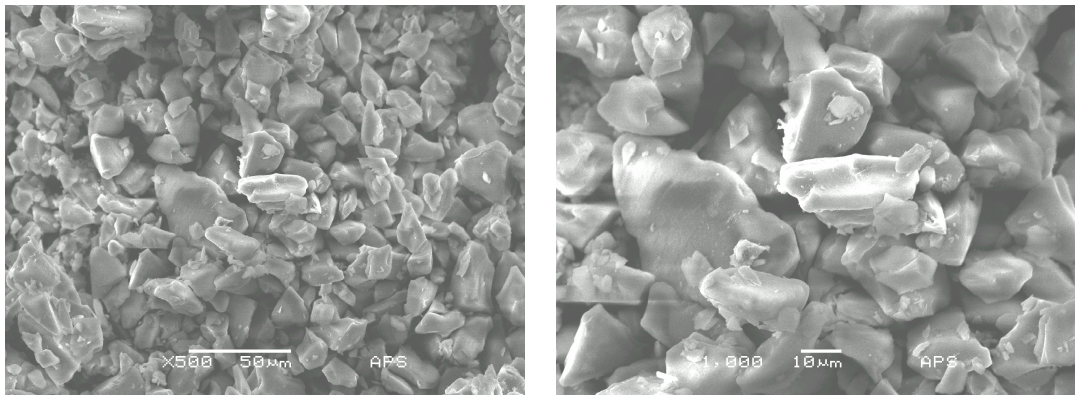
Polimer **6**'nın elementel analiz sonuçlarından (Çizelge 4.3) APS ile kıyaslandığında ve **5** nolu bileşiğin azot ihtiva etmesinden dolayı azot içeriğindeki artış, bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca kaliksaren bağlanma oranı 0,748 mmol/g olarak hesaplandı.



Şekil 4.1. Polimer **6**'nın TGA ve DTG termogramı

Polimer **6**'nın eşzamanlı TGA ve DTG termogramı Şekil 4.1'de görülmektedir. Termograma göre 5 bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %76,9'unun bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık kaybı başlangıçtan 106^{o}C'a kadar devam eden bölgede %2,6 oldu. Bu bölgedeki ağırlık kaybı bilindiği gibi polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. Hemen arkasından 250^{o}C'a kadar devam eden aralıkta etil gruplarından kaynaklanan %0,9'luk bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Daha sonra 363,8^{o}C'a kadar olan bölgede ise literatürden (Kim 2003) bilindiği gibi aminopropil gruplarına ait %3'lük bir ağırlık kaybı olmuştur. 460^{o}C'a kadar olan dördüncü bölgede kaliksaren aromatik birimlerine ait %4,3'lük bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Son bölgede ise literatürden bilindiği gibi hidroliz olmadan kalan etoksi gruplarına ait %10,4'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 900^{o}C'a kadar ısıtıldığında %76,9'luk bozunmadan kalan kısım ise yine literatürden bilindiği gibi silika birimlerine aittir.

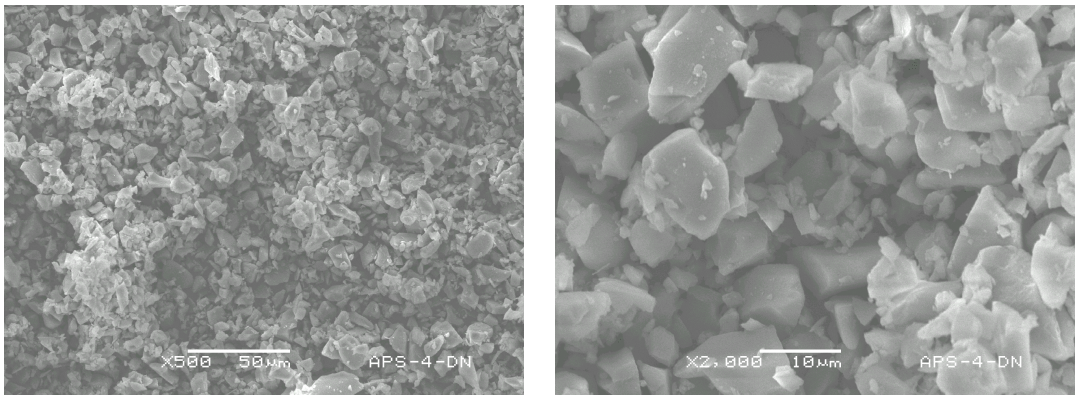
Hazırlanan polimer **6**'nın yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı. APS-destekli polimer **6**'nın SEM fotoğrafı Şekil 4.3'te görülmektedir. Fakat burada öncelikle hazırlanan polimerlerin bir çoğunun destek maddesi olan APS'nin SEM fotoğrafı alındı ve Şekil 4.2'de gösterildi. Resimlerden APS'nin çok miktarda gözenek ihtiva ettiği ancak çok fazla düzenli bir yüzeye sahip olmadığı anlaşılmaktadır.



(a) **(b)**

Şekil 4.2. APS'nin SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm

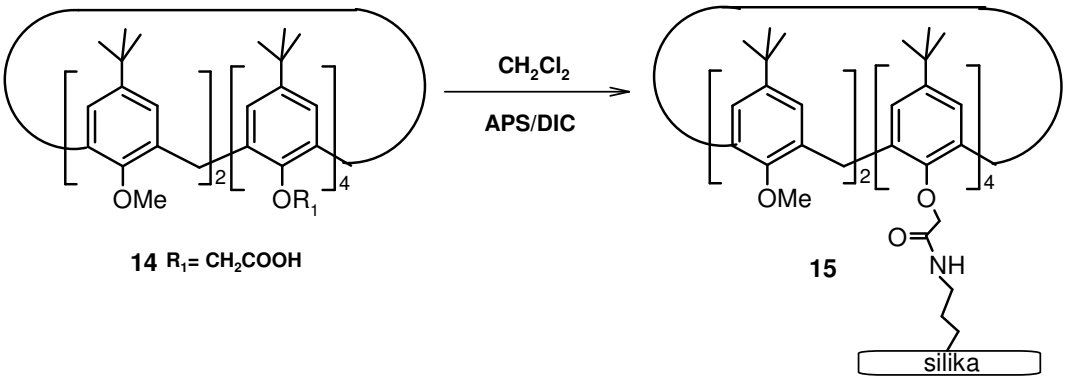
Polimer **6**'nın fotoğrafı, APS'nin fotoğrafı ile kıyaslandığında gözenek sayısının ve boşluk hacminin daha da arttığı ve biraz daha homojen bir yüzey oluştuğu görülmektedir.



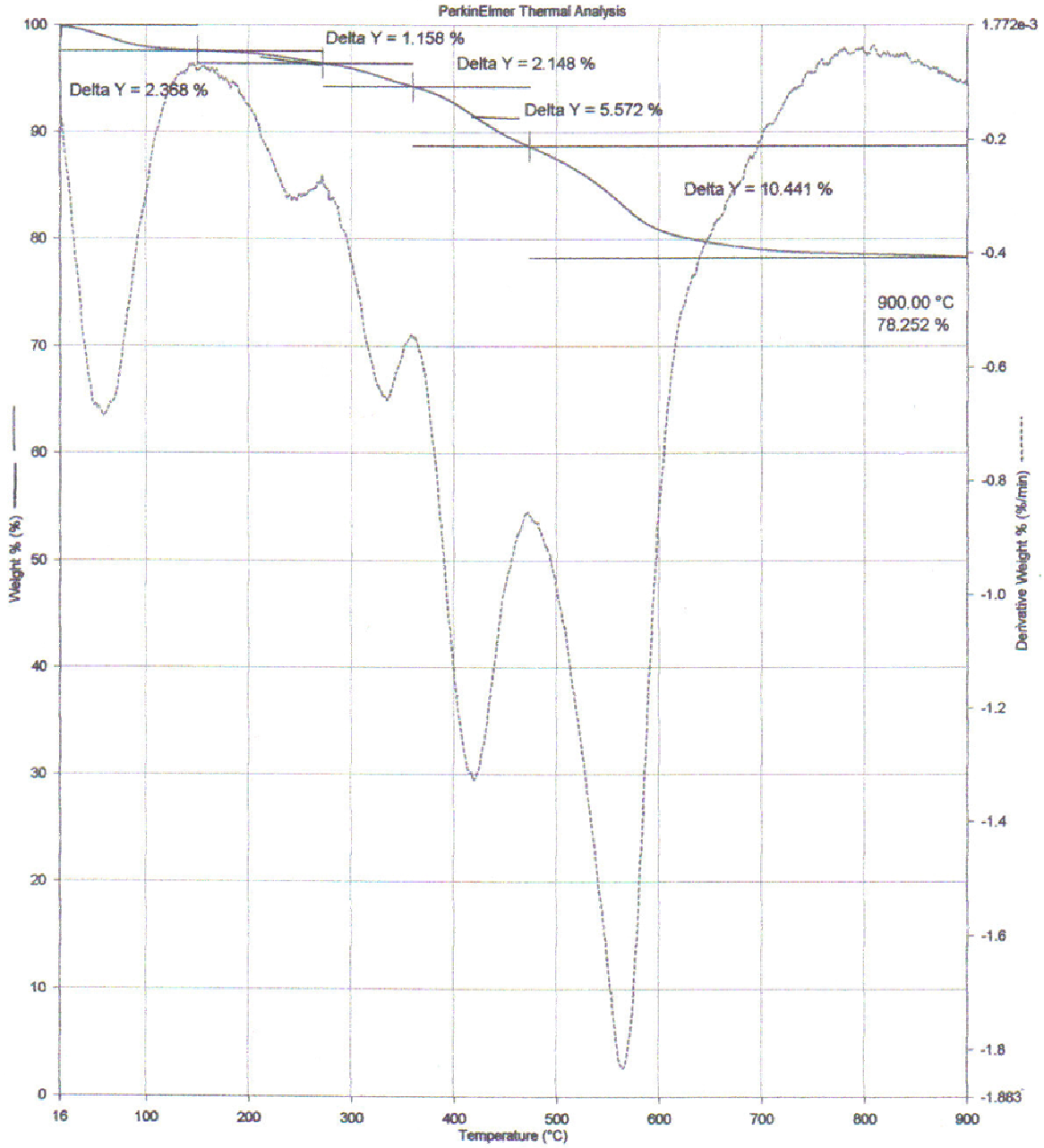
(a) **(b)**

Şekil 4.3. Polimer **6**'nın SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm

Bileşik **14**, diklorometan içerisinde kitosan ile bir bağlayıcı reaktif olan DIC varlığında etkileştirilerek polimer **15** elde edildi. Bileşiğin IR spektrumunda bileşik **14**'deki karboksil karboniline ait 1741 cm^{-1} deki bandın kaybolması ve 1636 cm^{-1} de amit karbonil grubuna ve 1108 cm^{-1} de Si-O bağlarına ait bantların oluşması reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.



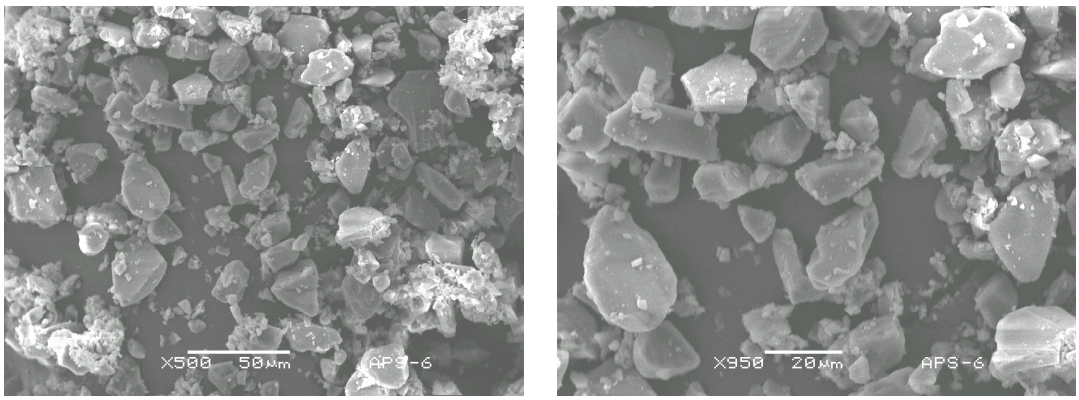
Polimer **15**'in elementel analiz sonuçlarından (Çizelge 4.3) APS ile kıyaslandığında karbon ve hidrojen içeriğindeki artış bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca kaliksaren bağlanma oranı, karbon içeriğine göre 0,163 mmol/g olarak hesaplandı.



Şekil 4.4. Polimer **15**'in TGA ve DTG termogramı

Polimer **15**'in eşzamanlı TGA ve DTG termogramı ise Şekil 4.4'te görülmektedir. Termograma göre 5 bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %78,2'sinin bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık kaybı başlangıçtan 150^{o}C'a kadar devam eden bölgede %2,4 oldu. Bu bölgedeki ağırlık kaybı bilindiği gibi polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. 271,5^{o}C'a kadar devam eden aralıkta ise etil gruplarından kaynaklanan %1,2'lik bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Daha sonra 364,5^{o}C'a kadar olan bölgede aminopropil gruplarına ait %2,1'lik bir ağırlık kaybı olmuştur. 474^{o}C'a kadar olan dördüncü bölgede kaliksaren aromatik birimlerine ait %5,6'lık bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Son bölgede ise hidroliz olmadan kalan etoksi gruplarına ait %10,4'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 900^{o}C'ye kadar ısıtıldığında %78,2'lik bozunmadan kalan kısımda silika birimlerine aittir.

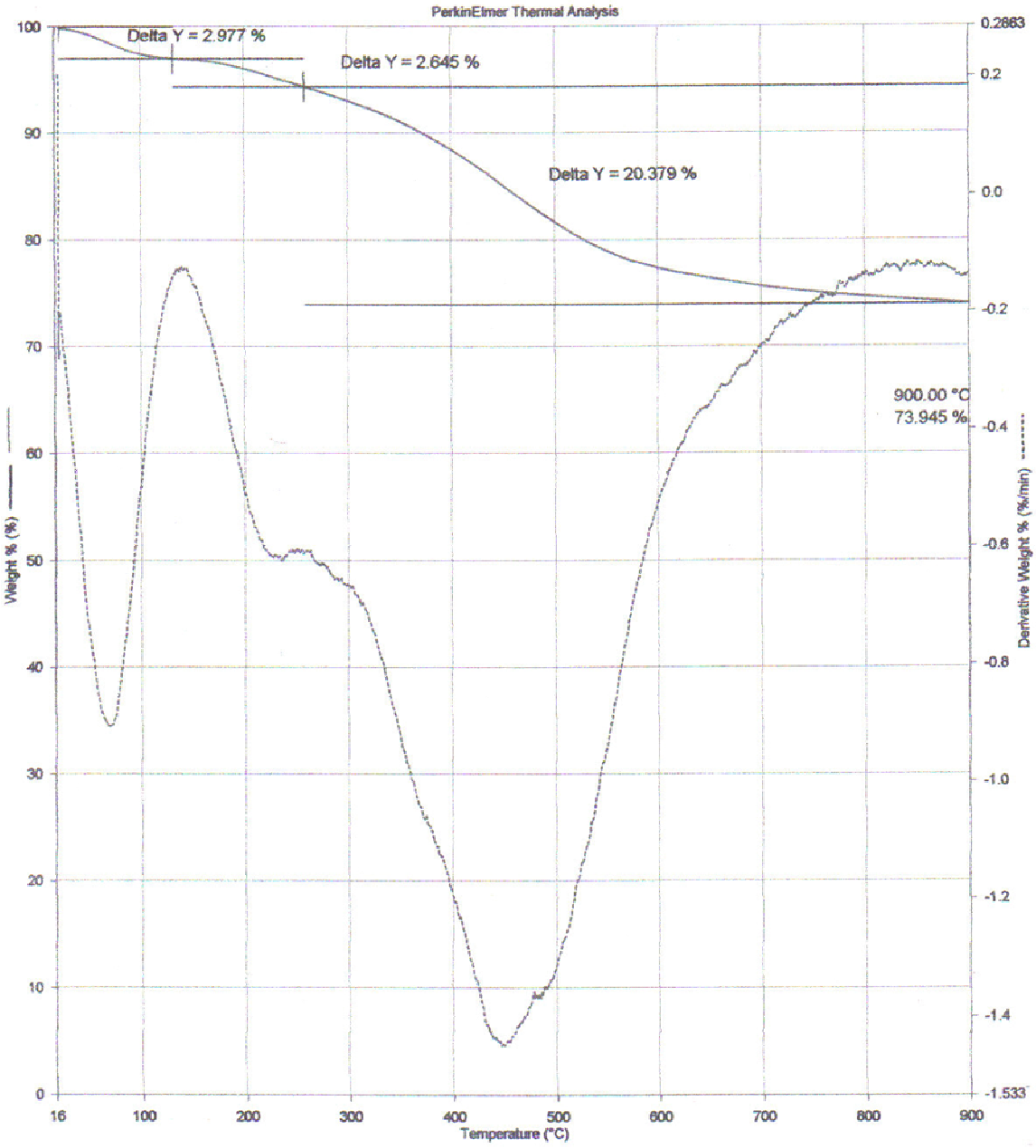
Hazırlanan polimer **15**'in yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı. Polimer **15**'in SEM fotoğrafı Şekil 4.5'te görülmektedir. Bu resim yine, APS'nin fotoğrafı (Şekil 4.2) ile kıyaslandığında gözenek sayısının, boşluk hacminin ve de düzensizliğin daha da arttığı açıkça görülmektedir.



(a) **(b)**

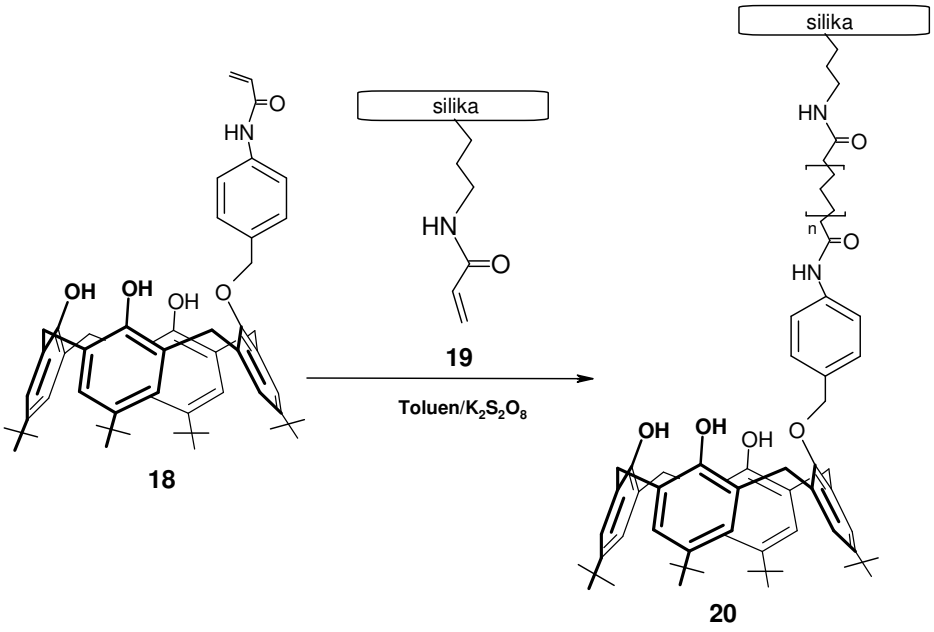
Şekil 4.5. Polimer **15**'in SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm

Daha önce hazırlanan bileşik **18** ve **19**'un toluen içerisindeki $K_2S_2O_8$ varlığında radikalik polimerizasyonundan polimer **20** elde edildi. Bileşiğin IR spektrumundan 1106 cm^{-1}'deki Si-O bağlarına, 1654 ve 1734 cm^{-1} deki amit karbonil grubuna ve 3449 cm^{-1} deki O-H bağına ait bantlar reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.

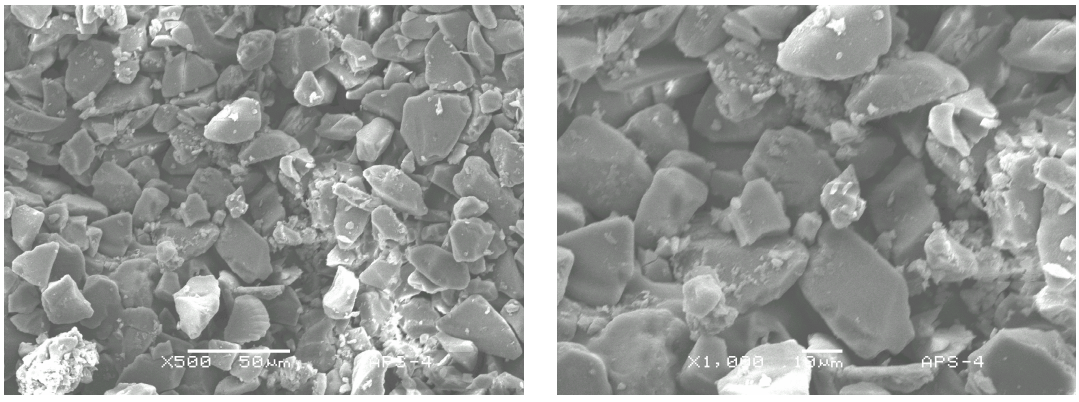


Şekil 4.6. Polimer **20**'nin TGA ve DTG termogramı

Polimer **20**'nin elementel analiz sonuçlarından (Çizelge 4.3) bileşik **19** ile kıyaslandığında karbon, hidrojen içeriğindeki artış bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca kaliksaren bağlanma oranı, azot içeriğine göre 0,470 mmol/g olarak hesaplandı.



Polimer **20**'in eşzamanlı TGA ve DTG termogramı ise Şekil 4.6'da görülmektedir. Termograma göre 3 bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %73,9'unun bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık kaybı başlangıçtan 130,5^{o}C'a kadar devam eden bölgede %3,0 oldu. Bu bölgedeki ağırlık kaybı polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. Hemen arkasından 258^{o}C'a kadar devam eden aralıkta etil gruplarından kaynaklanan %2,6'lık bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Son bölgede ise aminopropil grupları, kaliksaren aromatik birimleri ve hidroliz olmadan kalan etoksi gruplarına ait %20,4'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 900^{o}C'a kadar ısıtıldığında %78,2'lik bozunmadan kalan kısımda silika birimlerine aittir.



(a) **(b)**

Şekil 4.7. Polimer **20**'nin SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm

Hazırlanan polimer **20**'nin yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı. Polimer **20**'nin SEM fotoğrafı de Şekil 4.7'de görülmektedir. Bu resim de APS fotoğrafı (Şekil 4.2) ile kıyaslandığında daha gözenekli bir yapı sergilemektedir.

Çizelge 4.3. APS, **6**, **15, 19** ve **20**'nin elementel analiz sonuçları

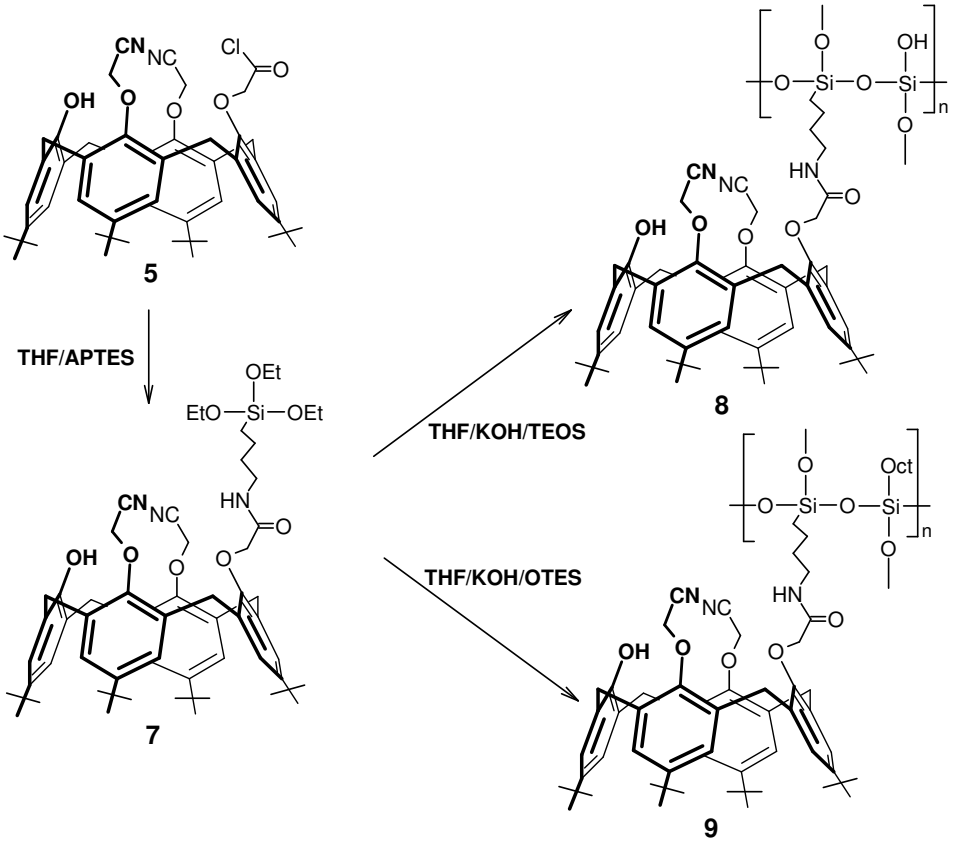
Polimer	%C	%H	%N	mmol/g[a]
APS	5,48	1,23	2,09	-
6	47,0	5,2	3,1	0,748
15	17,16	1,90	1,01	0,163
19	11,38	1,54	2,15	1,580
20	35,61	3,71	1,32	0,470

[a]Bağlanma miktarları (mmol/g) C veya N içeriklerine göre hesaplandı.

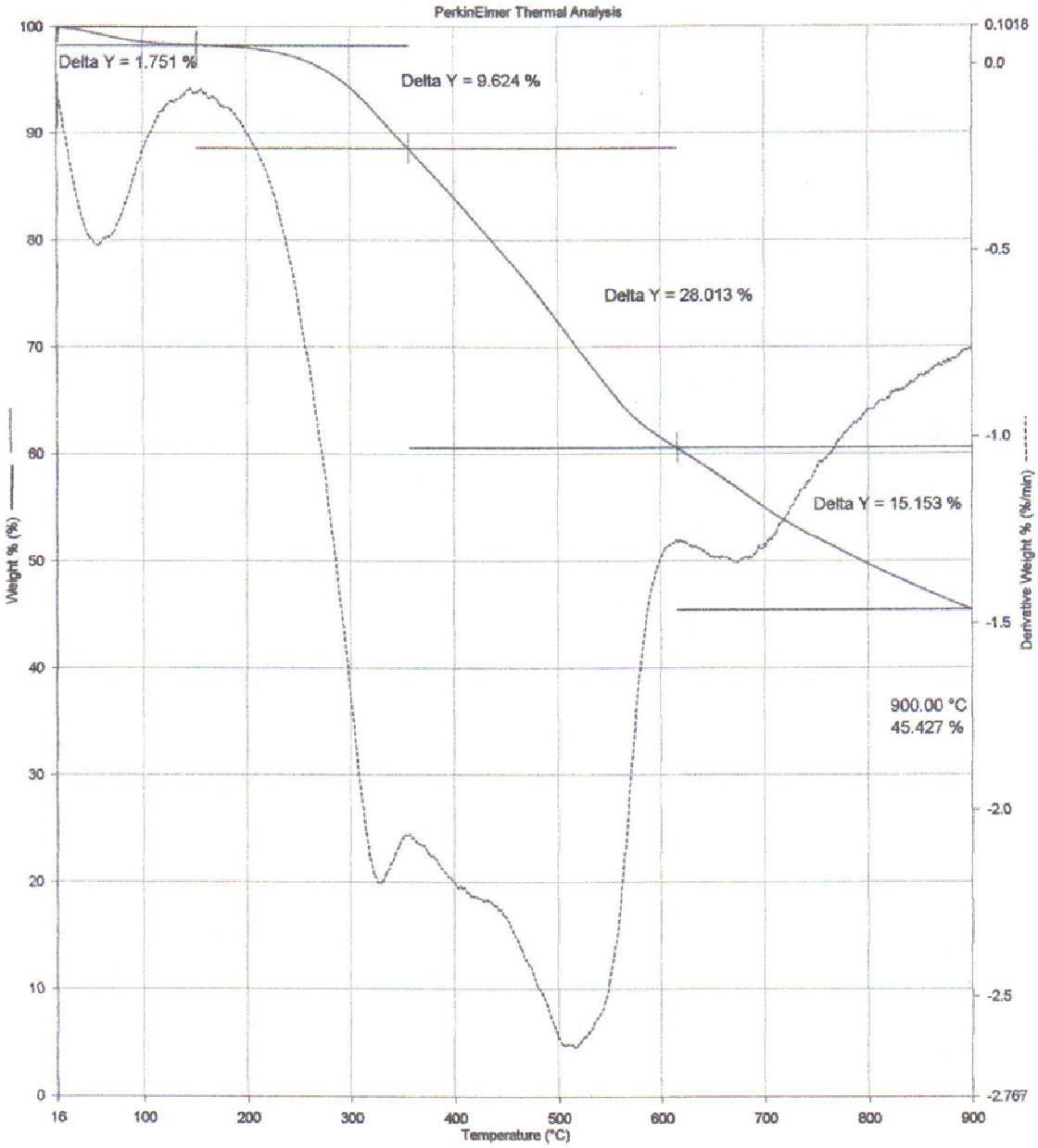
4.1.3. Kaliksaren bazlı polisiloksan polimerlerinin sentezi

5 nolu bileşik, ayrıca önce kuru THF içerisinde 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) ile etkileştirilerek **7** nolu bileşiğe dönüştürüldükten sonra ortama tetraetoksisilan (TEOS) veya oktiltrietoksisilan (OTES) ilave edildi ve sırasıyla **8** ve **9** nolu polisiloksan bileşikleri elde edildi. Bileşik **8**'in IR spektrumunda 1123 cm^{-1} deki Si-O- bağlarına, 1676 cm^{-1} amit karbonil grubuna ve 3406 cm^{-1} deki hidroksil grubuna ait bantlar ile yine bileşik **9**'un IR spektrumundaki 1102 cm^{-1} deki Si-O bağlarına, 1664 cm^{-1} deki amit karboniline ve 3398 cm^{-1} deki hidroksil grubuna ait bantların oluşması ve bileşik **4**'deki karboksil karboniline ait 1742 cm^{-1} deki bandın kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.

Polisiloksan polimerlerin (**8** ve **9**) elementel analiz sonuçları ve kaliksaren bağlanma miktarları Çizelge 4.4'te görülmektedir. Monomer **4** ile karşılaştırıldığında azot içeriklerindeki artış bağlanmayı doğrulamaktadır. Ayrıca kaliksaren bağlanma oranı, **8** için azota göre 1,02 mmol/g ve **9** için 0,978 mmol/g olarak hesaplandı.

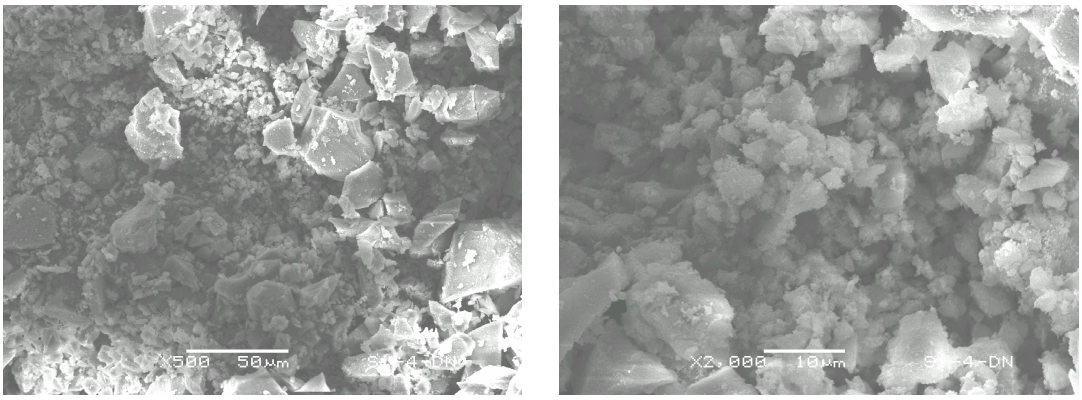


Her ne kadar APS-destekli olmasa da polimer **8**'in termogramı da benzer gruplar içerdiğinden hemen hemen APS-destekli polimerlerinkine benzemektedir. Polimer **8**'in eşzamanlı TGA ve DTG termogramı ise Şekil 4.8'de görülmektedir. Termograma göre 4 bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %45,4'ünün bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık kaybı başlangıçtan 151.8^{o}C'a kadar devam eden bölgede %1,7 oldu. Bu bölgedeki ağırlık kaybı bilindiği gibi polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. Hemen arkasından 357^{o}C'a kadar devam eden aralıkta etil ve aminopropil gruplarına ait %9,6'lık bir ağırlık kaybı olmuştur. 615,4^{o}C'a kadar olan üçüncü bölgede kaliksaren aromatik birimlerine ve hidroliz olmadan kalan etoksi gruplarına ait %15,1'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Son bölgede ise silanol gruplarına ait %10,4'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 900^{o}C'a kadar ısıtıldığında %45,4'lük bozunmadan kalan kısım ise silika birimlerine aittir.



Şekil 4.8. Polimer **8**'in TGA ve DTG termogramı

Hazırlanan polimer **8**'in yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı. Polimer **8**'in SEM fotoğrafı ise Şekil 4.9'da görülmektedir. Resimden yine yüzeyin düzensiz ve bol miktarda gözenek sayısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca fotoğrafların benzer yapılı APS-destekli polimerlerin fotoğraflarına da benzediği görülmektedir.



(a) **(b)**

Şekil 4.9. Polimer **8**'in SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm

Çizelge 4.4. 4. 8 ve **9**'un elementel analiz sonuçları

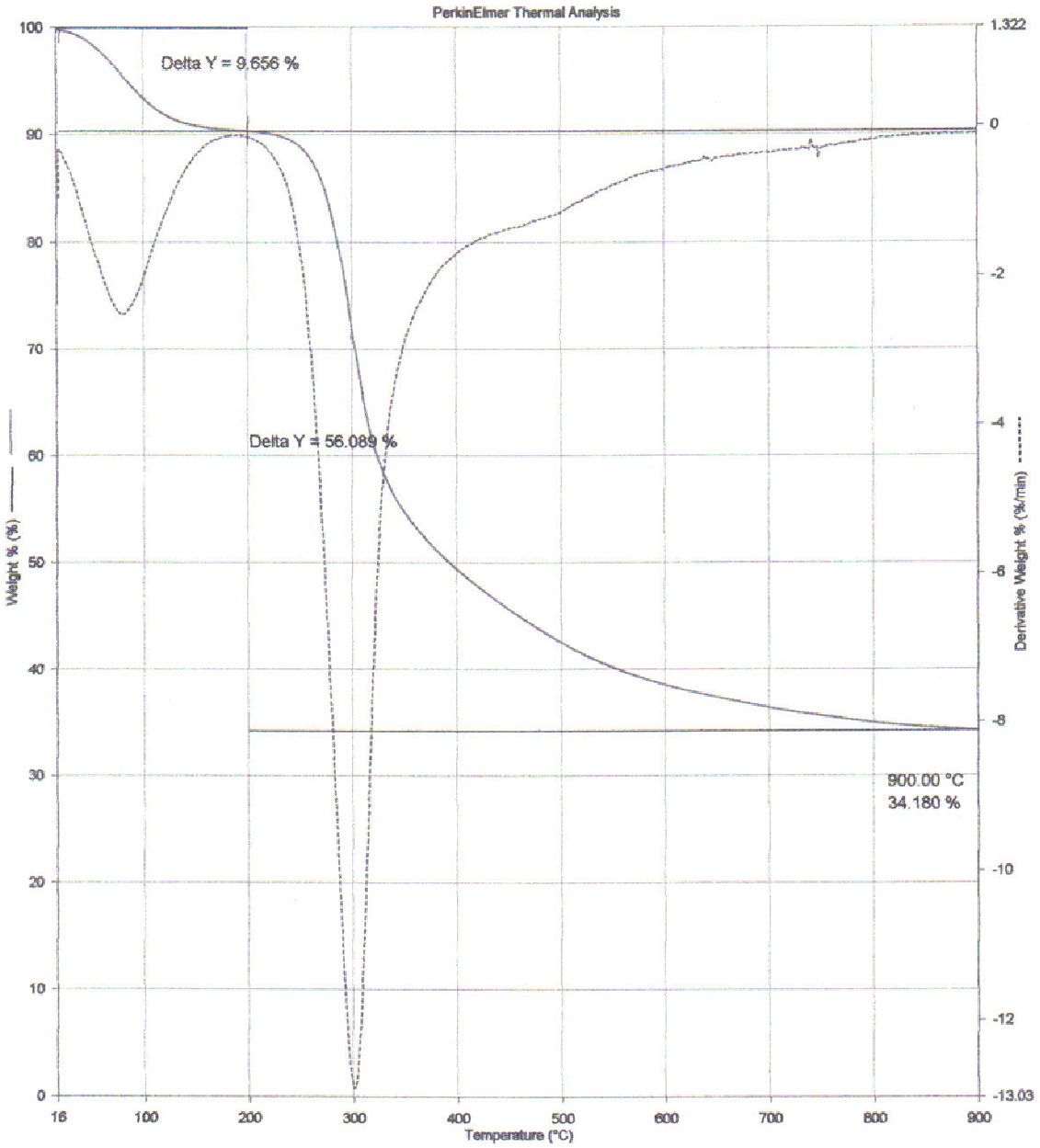
Bileşik	%C	%H	%N	mmol/g[a]
4	76,55	7,67	3,59	-
8	69,14	6,91	4,26	0,871
9	71,61	8,12	4,11	0,978

[a]Bağlanma miktarları (mmol/g) C veya N içeriklerine göre hesaplandı.

4.1.4. Kitosan-destekli kaliksaren bazlı polimerin sentezi

Bileşik **4**, diklorometan içerisinde kitosan ile bir bağlayıcı reaktif olan DIC varlığında etkileştirilerek kaliksaren bazlı kitosan polimeri **10** elde edildi. Bileşik **10**'un IR spektrumunda bileşik **4**'deki karboksil karboniline ait 1742 cm^{-1} deki bandın kaybolması ve 1661 cm^{-1} de amit karbonil grubuna ait bandın oluşması reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı. Ayrıca bu bileşik elementel analiz ve TGA analizleriyle de karakterize edildi.

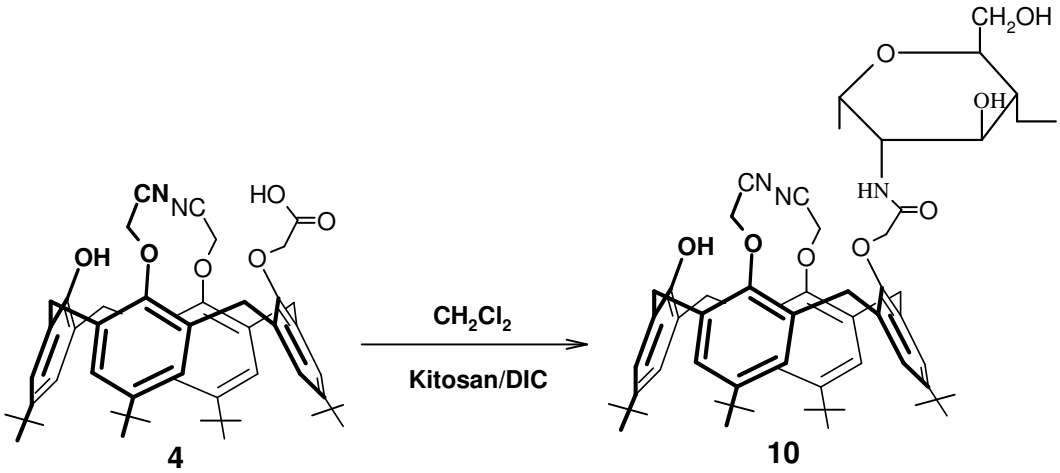
Kitosan-bağlı polimerin (**10**) ve kitosanın elementel analiz sonuçları ve kaliksaren bağlanma miktarları Çizelge 4.5'te görülmektedir. Burada kitosan ile kıyaslandığında ve bileşik **4**'ün azot atomu ihtiva etmesinden dolayı azot içeriklerindeki artış bağlanmayı doğruladı. Ayrıca kaliksaren bağlanma oranı 0,720 mmol/g olarak hesaplandı.



Şekil 4.10. Polimer **10**'un TGA ve DTG termogramı

Kitosan-destekli polimer **10**'un eşzamanlı TGA ve DTG termogramı Şekil 4.10'da görülmektedir. Termograma göre 2 bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %34,2'sinin bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık kaybı başlangıçtan 200^{o}C'a kadar devam eden bölgede %9,7 oldu. Bu

bölgedeki ağırlık kaybı bilindiği gibi polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. Saf kitosanın %13,1 oranında su ihtiva ettiği bilinmektedir (Cardenas 2004). Hemen devam eden bölgede ise hem kitosan hem de kaliksaren birimlerinin bozunmasına ait %56,1'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Saf kitosanın 197^{o}C-395^{o}C aralığında bozunarak %40,6'lık bir ağırlık kaybı oluşturduğu bilinmektedir. 900^{o}C'a kadar ısıtıldığında %34,2'lik bozunmadan kalan kısım ise kitosandan kalan emulsifier (surfaktant) birimlerine aittir.



Çizelge 4.5. Kitosan ve **10**'un elementel analiz sonuçları

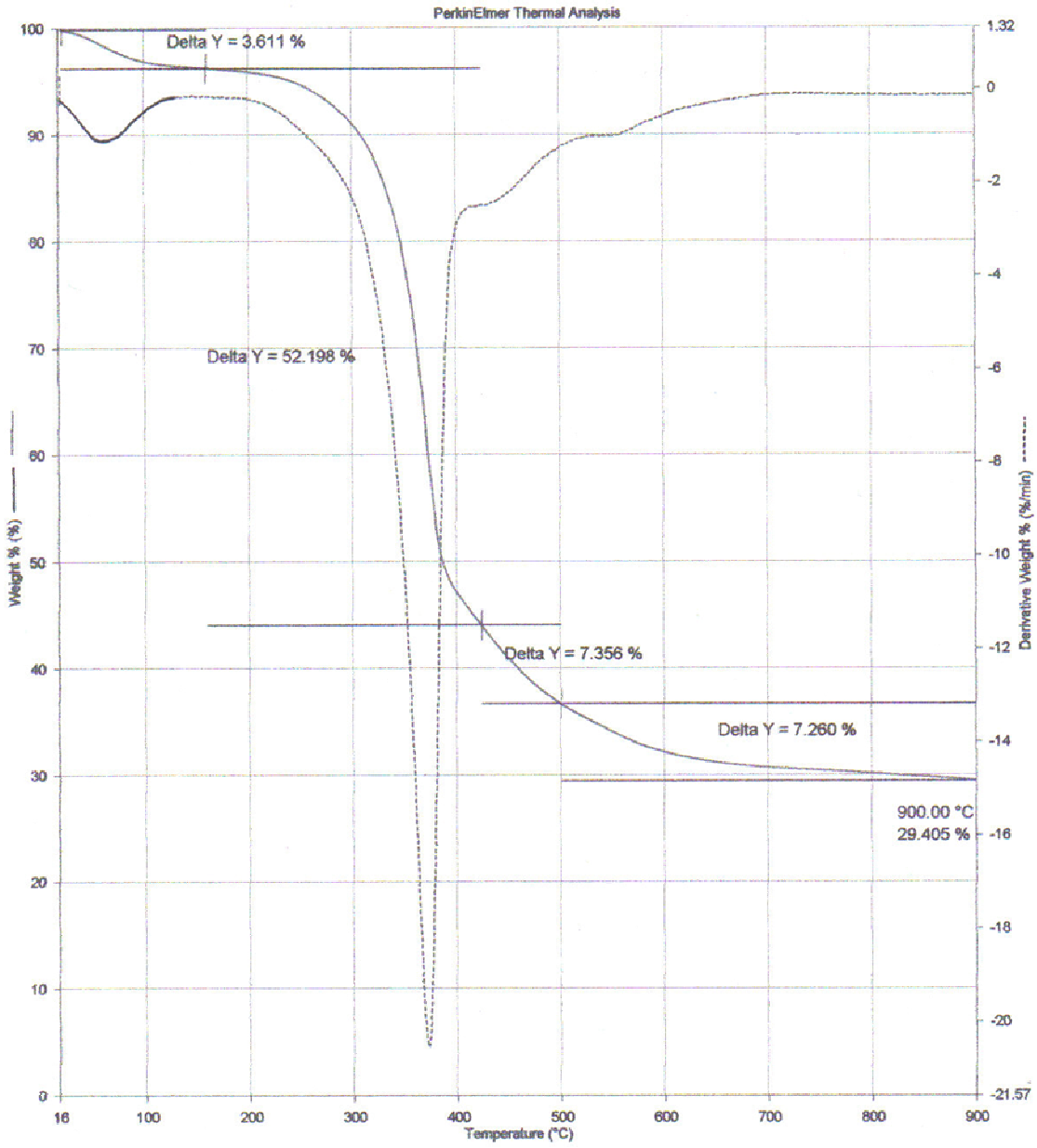
Polimer	%C	%H	%N	mmol/g[a]
Kitosan	38,58	6,98	6,95	-
10	48,09	5,28	3,71	0,720

[a]Bağlanma miktarları (mmol/g) N içeriğine göre hesaplandı.

4.1.5. Selüloz-destekli kaliksaren bazlı polimerlerin sentezi

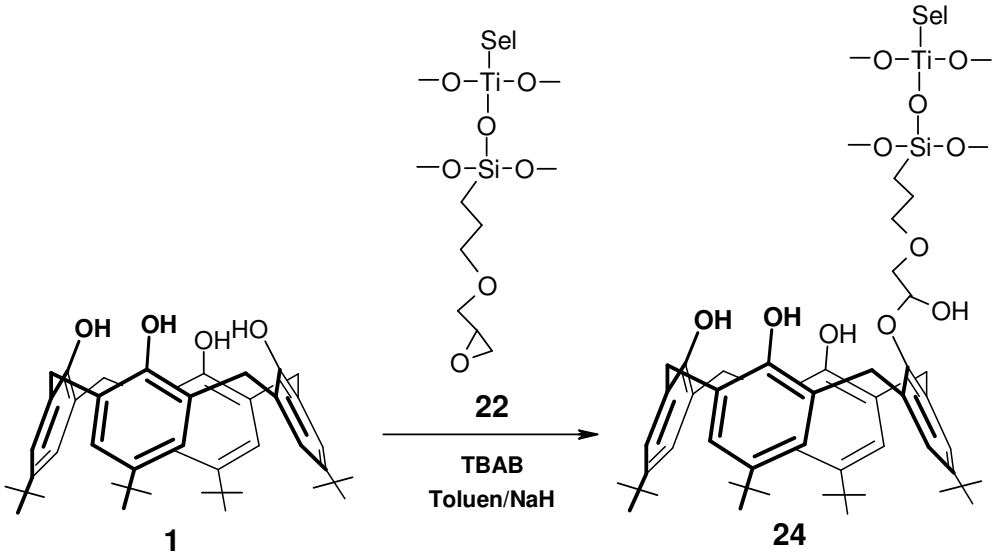
Daha önce hazırlanan bileşiklerden **22**, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**) ile toluen içerisinde NaH ve TBAB katalizörü varlığında muamele edildi ve bileşik **24** elde edildi.

Polimer **24**'ün elementel analiz sonuçlarından (Çizelge 4.6) bileşik **22** ile kıyaslandığında karbon ve hidrojen içeriğindeki artış, bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca kaliksaren bağlanma oranı karbon içeriğine göre 0,640 mmol/g olarak hesaplandı.



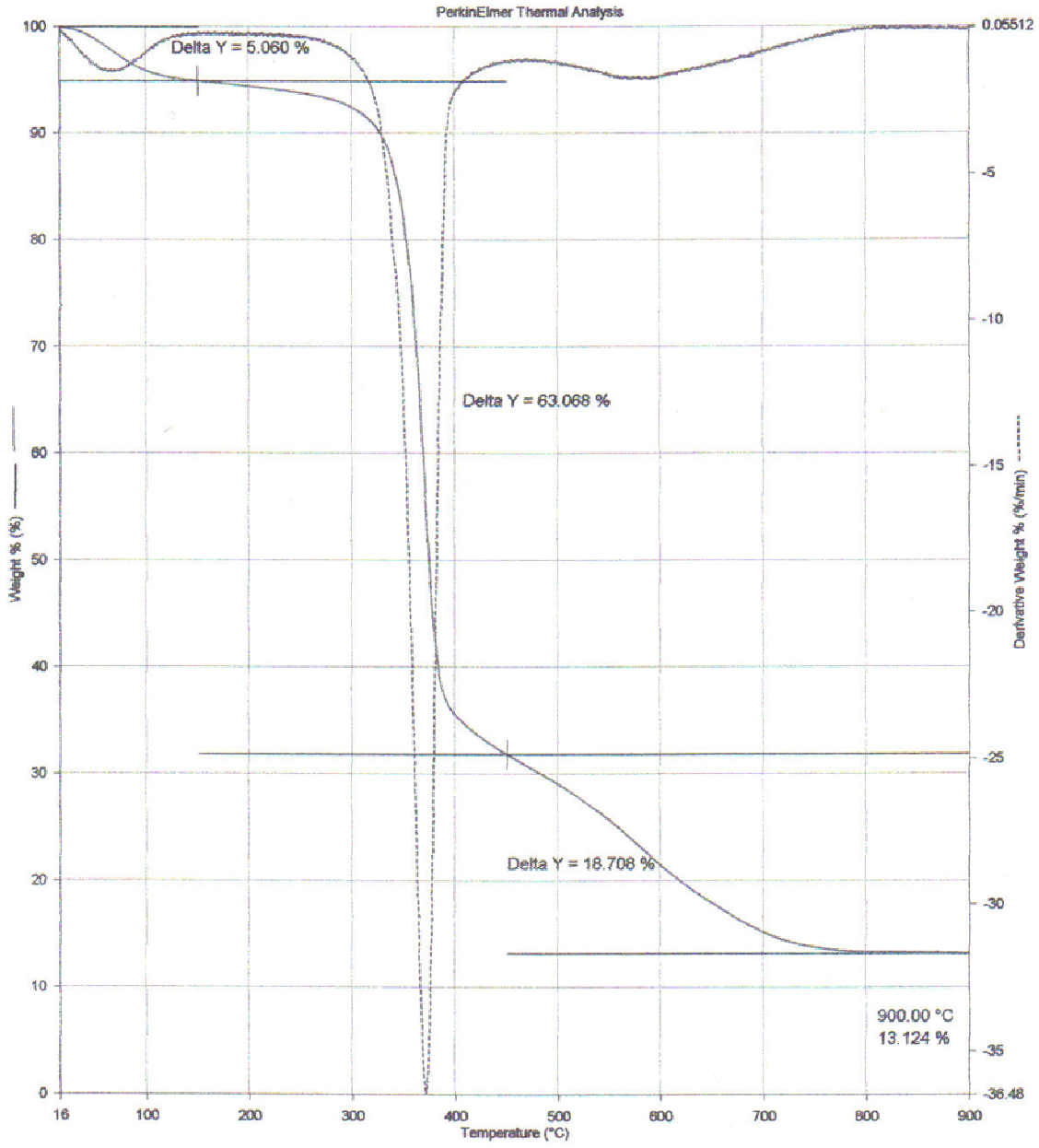
Şekil 4.11. Polimer **24**'ün TGA ve DTG termogramı

Polimer **24**'ün eşzamanlı TGA ve DTG termogramı Şekil 4.11'de görülmektedir. Termograma göre 4 bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %29,4'ünün bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık kaybı başlangıçtan 160°C'a kadar devam eden bölgede %3,6 oldu. Bu bölgedeki ağırlık kaybı bilindiği gibi polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. Sonraki 425°C'a kadar olan bölgede selüloz ve kaliksaren birimlerine ait %52,2'lik bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Saf selülozun 326°C-350°C aralığında kısa bir sürede %90 civarında bir ağırlık kaybı oluşturduğu bilinmektedir (Meng 2002). 501°C'ye kadar olan bölgede ise propoksi gruplarına ait %7,4'lük ve devamında da etoksi gruplarına ait %7,2'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 900°C'a kadar ısıtıldığında %29,4'lük bozunmadan kalan kısım ise Si-O- ve Ti-O- birimlerine aittir.



Diğer yandan bileşik **23** de bileşik **3** ile THF içerisinde muamele edilerek bileşik **25** elde edildi. Bileşiğin IR spektrumu bileşik **23** ile kıyaslandığında da aromatik grupların çıktığı bölgelerdeki ve amit grubuna ait bölgedeki değişiklik reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.

Polimer **25**'in elementel analiz sonuçlarından (Çizelge 4.6) bileşik **23** ile kıyaslandığında azot içeriğindeki artış, bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca kaliksaren bağlanma oranı, azot içeriğine göre 0,440 mmol/g olarak hesaplandı.

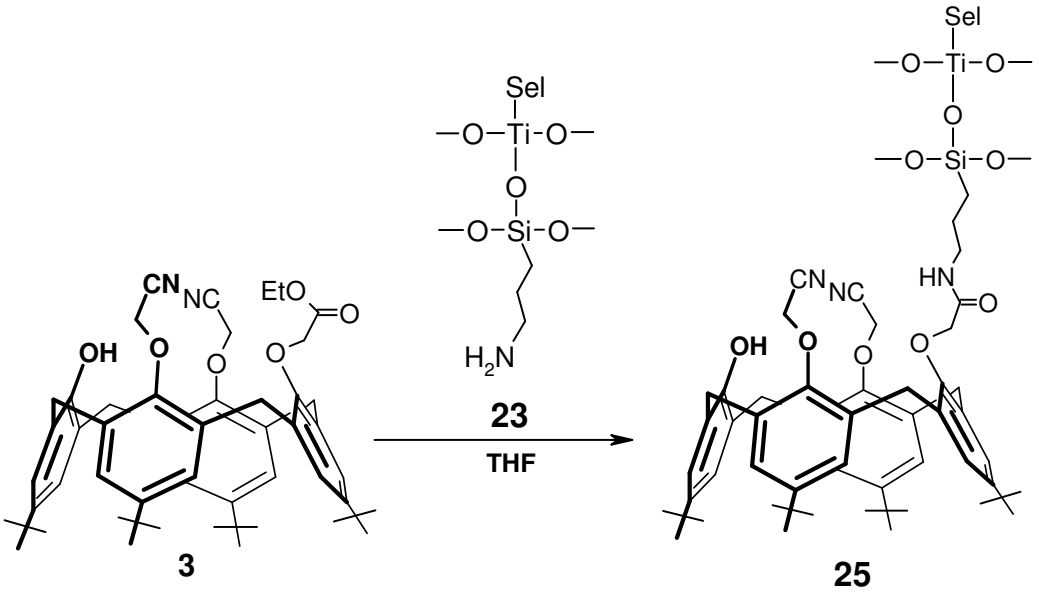


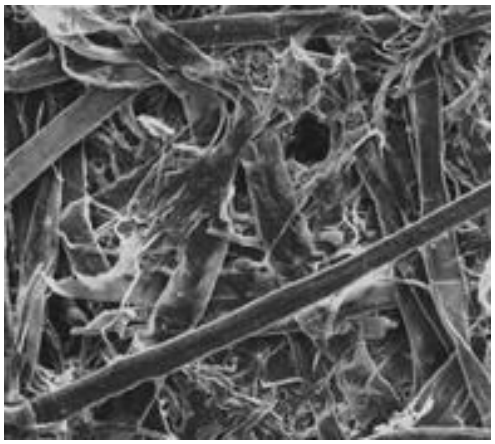
Şekil 4.12. Polimer **25**'in TGA ve DTG termogramı

.

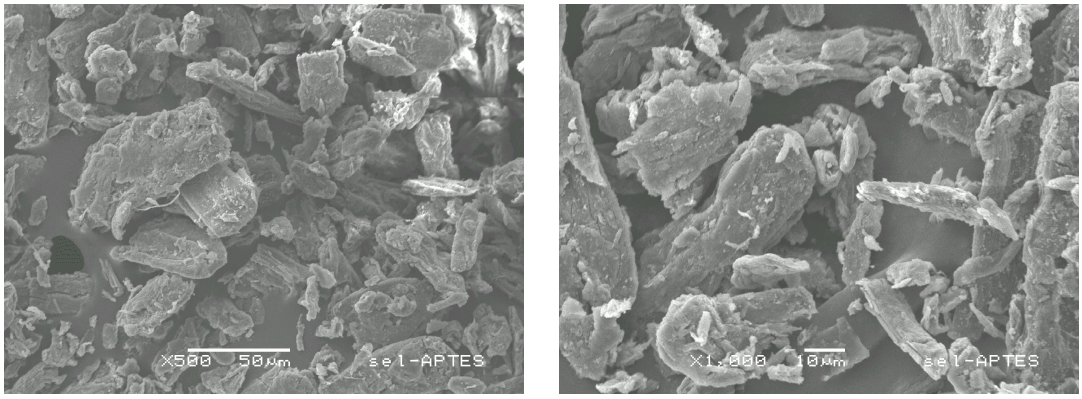
Polimer **25**'in eşzamanlı TGA ve DTG termogramı ise Şekil 4.12'de görülmektedir. Termograma göre 3 bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %13,1'inin bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık

kaybı başlangıçtan 150°C'a kadar devam eden bölgede %5,1 oldu. Bu bölgedeki ağırlık kaybı bilindiği gibi polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. İkinci bölgede selüloz, aminopropil ve kaliksaren birimlerine ait %63,1'lik bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Son bölgede ise reaksiyon sonrası hidroliz olmadan kalan etoksi birimlerine ait %18,7'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 900°C'a kadar ısıtıldığında %13,1'lik bozunmadan kalan kısım ise Si-O- ve Ti-O- birimlerine aittir.





Şekil 4.13. Selüloz'un SEM fotoğrafı



(a) **(b)**

Şekil 4.14. APS'nin SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm

Hazırlanan polimer **25**'in yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı. Selüloz-destekli polimer **25**'nin SEM fotoğrafı Şekil 4.14'te görülmektedir. Fakat burada öncelikle hazırlanan destek maddesi olan selülozun SEM fotoğrafı Şekil 4.13'te gösterildi. Resimden selülozun düzensiz ve yoğun bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Selüloz ile kıyaslandığında yoğunluğun kaybolup daha gözenekli bir yapı oluştuğu açıkça görülmektedir. Bunun sebebi kaliksaren molekülleri selüloz molekülleri arasındaki hidrojen bağını kırmış ve moleküllerin arasına girerek boşluk oluşturmuştur.

Selüloz-destekli polimerlerin (**23** ve **25**), selüloz, bileşik **22**, **23, 24** ve **25**'in elementel analiz sonuçları ve kaliksaren bağlanma miktarları Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6. 22, **23**, **24**, ve **25**'in elementel analiz sonuçları

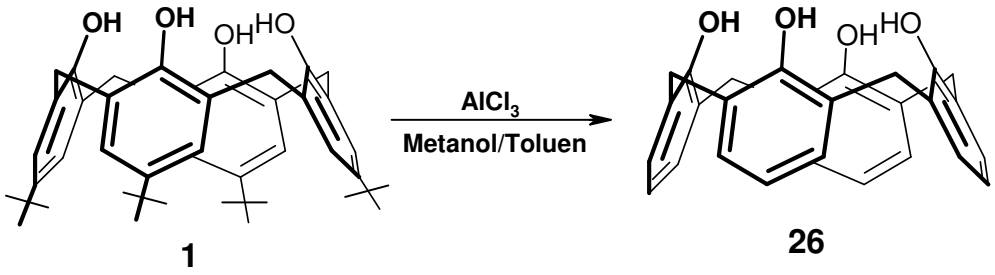
Polimer	%C	%H	%N	mmol/g[a]
22	39,18	4,62	-	-
23	36,86	4,60	1,7	-
24	42,48	4,88	-	0,640
25	32,57	3,56	1,86	0,440

[a]Bağlanma miktarları (mmol/g) C veya N içeriklerine göre hesaplandı.

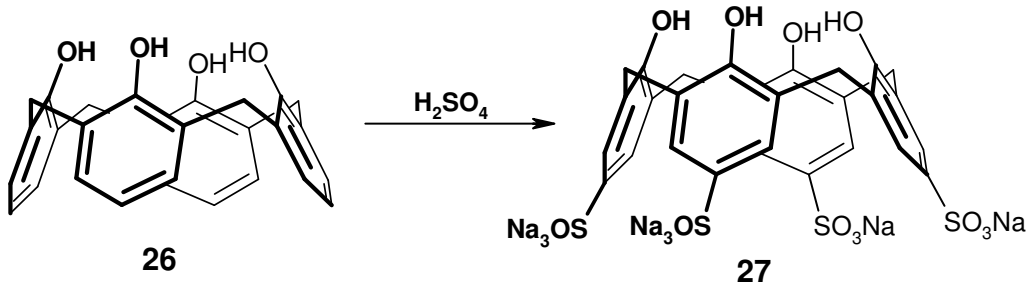
Yukarıda hazırlanan bu polimerik bileşikler (**6**, **8**, **9**, **10**, **15**, **20**, **24** ve **25**) sorpsiyon çalışmalarında sorbent olarak kullanıldı.

4.1.6. Suda çözünen kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) türevlerinin sentezi

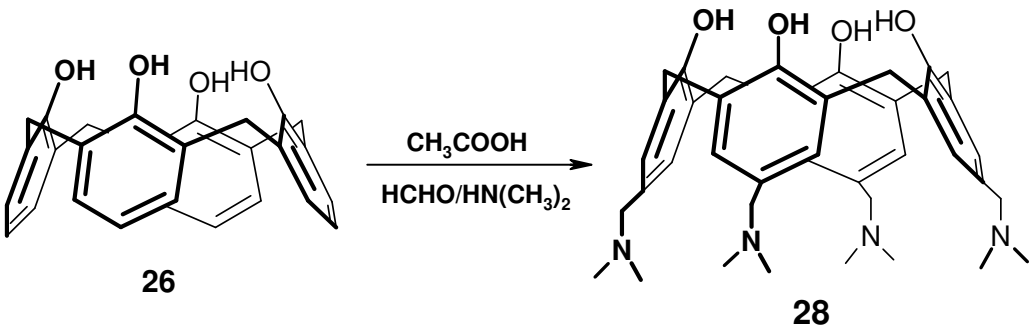
Bu çalışmanın ikinci bölümü olan nanofiltrasyon-kompleksleşme çalışmalarında kullanmak için suda çözünen kaliksarenler sentezlendi. Bu amaçla ilk olarak *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**) literatüre göre (Gutsche 1986) metanol/toluen ortamında $AlCl_3$ ile etkileştirilerek dealkilasyon işlemi gerçekleştirildi ve kaliks[4]aren (**26**) elde edildi.



Elde edilen kaliks[4]aren (**1**) literatüre göre (Shinkai 1984) sülfolanarak suda çözünebilen *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**27**) elde edildi.

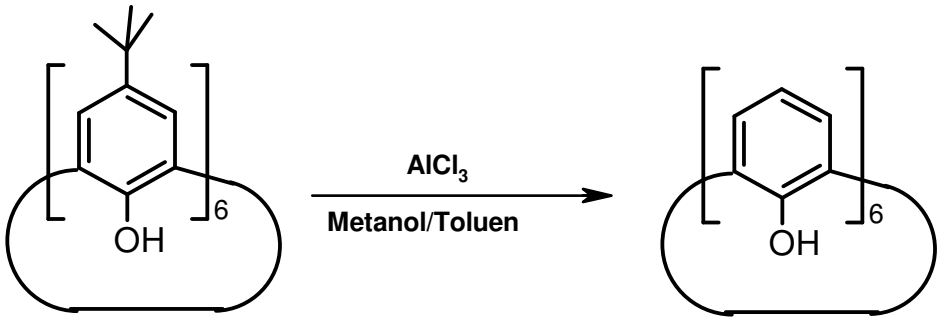


Ayrıca kaliks[4]aren formaldehit ve dimetilamin ile asetik asit ortamında literatüre göre (Gutsche 1988) Mannich reaksiyonuyla etkileştirildi ve suda çözünebilen bileşik **28** elde edildi.



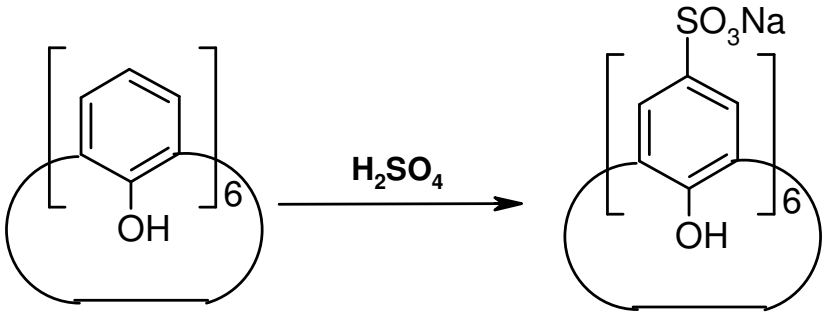
26 **28**

p-ter-bütilkaliks[6]aren (**11**) literatüre göre (Gutsche 1986) metanol/toluen ortamında $AlCl_3$ ile etkileştirilerek dealkilasyon işlemi gerçekleştirildi ve kaliks[6]aren (**29**) elde edildi.



11 **29**

Elde edilen kaliks[6]aren (**29**) literatüre göre (Shinkai 1984) sülfolanarak suda çözünebilen *p*-sülfonatokaliks[6]aren (**30**) elde edildi.



29 **30**

Hazırlanan suda çözünen bu kaliksaren türevleri (**27**, **28** ve **30**) nanofiltrasyon-kompleksleşme çalışmalarında ligand olarak kullanıldı.

4.2. Sorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan polimerler kullanılarak seçilmiş bazı toksik ağır metallerin ve dikromat anyonunun katı-sıvı (batch tipi) ve kolon sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

4.2.1. Katı-sıvı (batch tipi) sorpsiyon çalışmaları

4.2.1.1. Ağır metal sorpsiyonu

İlk olarak APS-destekli polimerlerin (**6**, **15** ve **20**), benzer yapılı polisiloksanların (**8** ve **9**) ve APS'nin (karşılaştırmak amacıyla) katı-sıvı sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.7'de özetlendi. Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi destek olarak kullanılan APS polimeri, seçilen metal katyonlarına karşı etkili olmazken APS-destekli ve kaliksaren bazlı polisiloksan polimerleri (**6**, **8, 9, 15** ve **20**) yüksek oranlarda bu metal katyonlarını sorbe etti. Bu polimerlerin yapıları incelendiğinde, ortak noktaları amit grubu taşımalarıdır. Literatürden (Tabakci 2004) amit gruplarının metal taşımada etkili rol aldığı bilinmektedir. Fakat burada nitril grubunun da bu taşımaya katkı sağladığı açıkça görülmektedir. Çünkü yine literatürden (Memon 2004) bilindiği üzere nitril grupları da katyon taşımada etkili gruplardır. Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi nitril grubu taşımayan polimer **20**, seçilen metal katyonlarını diğer nitril taşıyan polimer **6**, **8** ve **9**'dan daha az sorbe etmiştir. Burada polimer **20**'nin bağlanma miktarının düşük olmasından ve silika birimlerinin kaliksaren biriminden uzak olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Çünkü halka boşluğu daha büyük olan polimer **15** nitril grubu taşımadan yüksek verimlerde sorpsiyon yaparken polimer **20** aynı etkiyi gösterememektedir. Ayrıca sonuçlardan ayrıca halka boşluğunun sorpsiyonda etkili olmadığı da anlaşıldı.

Çizelge 4.7. APS, **6**, **8**, **9**, **15** ve **20**'nin metal katyonları katı-sıvı sorpsiyon[a] sonuçları

Polimer	Sorplanan metal katyonu (%)					
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
APS	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
6	92,7	94,7	95,3	96,2	92,4	90,7
8	83,4	78,6	80,1	87,2	92,1	90,3
9	87,4	86,4	88,1	89,3	92,4	91,4
15	89,5	97,5	90,3	95,0	98,1	97,9
20	51,2	54,6	57,9	56,2	62,1	68,7

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $2,0x10^{-5}$ M metal pikrat, 25°C, 1 saat.

Diğer taraftan doğal selülozun destek maddesi olduğu kaliksaren polimerinin de bu metal katyonları için katı-sıvı sorpsiyon çalışmaları yapıldı. Bunun için ilk olarak doğal bir polimer olan kitosanın (karşılaştırmak amacıyla) ve kitosan-destekli kaliksaren polimerinin (**10**) sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.8'de özetlendi. Çizelge'den görüldüğü gibi destek olarak kullanılan kitosan polimeri, seçilen metal katyonlarına karşı düşük oranlarda etkili olurken, kitosan-destekli kaliksaren polimeri (**10**) yüksek oranlarda bu metal katyonlarını sorbe etmiştir. Burada yine amit ve nitril gruplarının sorpsiyon verimine kooperatif etkisi açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.8. Kitosan ve **10**'un metal katyonları katı-sıvı sorpsiyon[a] sonuçları

Polimer	Sorplanan metal katyonu (%)					
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
Kitosan	28,1	25,3	26,9	33,8	29,7	31,2
10	81,1	82,7	84,3	87,4	93,3	90,2

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $2,0x10^{-5}$ M metal pikrat, 25°C, 1 saat.

Ayrıca diğer doğal bir polimer olan selülozun (karşılaştırmak amacıyla) ve selüloz-destekli kaliksaren polimerlerinin (**24** ve **25**) sorpsiyon çalışmaları

gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.9'da özetlendi. Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi destek olarak kullanılan selüloz polimeri, selüloz-destekli kaliksaren polimeri **24**, seçilen metal katyonlarına karşı etkili olmazken, selüloz-destekli kaliksaren polimeri (**25**), kayda değer oranlarda bu metal katyonlarını sorbe etti. Burada yine yukarıda bahsedilen etkiler görüldü. Bunlardan birincisi selüloz birimlerinin kaliksaren biriminden uzak olması sorpsiyonu olumsuz yönde etkiledi. İkincisi ise yine amit ve nitril gruplarının kooperatif etkisinin olduğu görüldü.

Çizelge 4.9. Selüloz, **24** ve **25**'in metal katyonları katı-sıvı sorpsiyon[a] sonuçları

Polimer	**Sorplanan metal katyonu (%)**					
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
Selüloz	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
24	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
25	20,4	30,5	25,0	22,1	21,4	21,5

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $2{,}0 \times 10^{-5}$ M metal pikrat, 25°C, 1 saat.

4.2.1.2. Dikromat anyonu sorpsiyonu

Hazırlanan polimerlerin dikromat anyonuna ($Cr_2O_7^{2-}$) karşı sorpsiyon kabiliyetini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde (1,5; 2,5; 3,5 ve 4,5) katı-sıvı sorpsiyon çalışmaları yapıldı. Bunun için ilk olarak APS-destekli polimerlerin (**6**, **15** ve **20**), benzer yapılı polisiloksanların (**8** ve **9**) ve APS'nin (karşılaştırmak amacıyla) dikromat anyonu katı-sıvı sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.10'da özetlendi. Çizelge 4.10'dan özellikle pH 1,5'ta sorbent olarak kullanılan tüm polimerlerin dikromat anyonuna karşı etkili olduğu görülmektedir. Burada APS dışındaki polimerlerin hepsinin dikromat anyonunu, ihtiva ettikleri sodyum katyonu ile birlikte taşıdığı literatürden (Memon 2004) edinilen bilgilere ve alev fotometresinde yapılan sodyum testine dayanarak söylenebilir. Fakat APS polimeri literatüre göre ihtiva ettiği amino gruplarının asidik ortamda protonlanması (Roundhill 2001) sonucu dikromat anyonunu doğrudan taşımaktadır. Yani ortamın asitliğine doğrudan bağlı olarak sorpsiyon yapmaktadır. Burada şunu da belirtmek

gerekir ki herhangi bir polimerik desteğe bağlanmadan önce kullanılan bu kaliksaren türevleri dikromat anyonuna karşı kayda değer şekilde etkili olmamıştır. Bu da yine literatürden (Memon 2005) bilindiği gibi polimerik yapıların rijitliğinden (esnek olmayan) kaynaklanmaktadır. Yani bu kaliksaren türevleri polimerik bir desteğe bağlanarak kararlılık kazanmış ve sorpsiyon özellikleri olumlu yönde değişmiştir. Çizelge 4.10'dan ayrıca APS-destekli polimerlerin de kısmen pH'a bağlı olduğu söylenebilir. Çünkü APS desteği üzerinde bağlanmadan kalan amino uçları da protonlanarak taşımaya yardımcı olmaktadır ve asitlik azaldıkça da bu rolü azalmıştır. Dikkat edilecek olursa APS desteğine değil de kendiliğinden polimerleştirilerek elde edilen polisiloksan polimerleri APS-destekli olanlara göre daha düşük oranlarda sorpsiyon yapmışlardır. Bu da APS desteği üzerinde bağlanmadan kalan amino uçlarının etkisini açıklamaktadır. Çünkü polisiloksan üzerinde açıkta kalan bir amino ucu yoktur. Ayrıca polimer **20**'nin katyonlarla kıyaslandığın da oldukça yüksek verimlerde dikromat anyonu taşıyabilmesinin bağlanma oranının düşük olması sebebiyle açıkta daha fazla amino ucu bulundurmasından kaynaklanmasının yanında dikromat anyonunun çapının büyük olması da düşünülebilir. Yani bir taraftan amit gruplarıyla sodyum katyonu etkileşirken yanındaki dikromat anyonu da silika yüzeyi ile etkileşerek silika ve kaliksaren birimleri arasında köprü oluşturmakta ve sonuçta kararlı bir sorpsiyon gerçekleşebilir.

Çizelge 4.10. APS, **6**, **8**, **9**, **15** ve **20**'nin dikromat anyonu katı-sıvı sorpsiyon[a] sonuçları

Polimer	Sorplanan dikromat anyonu (%)			
	pH 1,5	**pH 2,5**	**pH 3,5**	**pH 4,5**
APS	86,1	66,7	17,9	0,1
6	91,4	86,8	82,0	71,8
8	57,0	55,8	57,3	53,1
9	48,2	46,5	47,8	47,1
15	87,9	81,8	78,1	77,6
20	99,3	96,1	84,9	50,2

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $1{,}0\text{x}10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$, 25^{o}C, 1 saat.

Diğer taraftan doğal polimer-destekli kaliksaren polimerlerinin de dikromat anyonu için katı-sıvı sorpsiyon çalışmaları yapıldı. Bunun için ilk olarak doğal bir polimer olan kitosanın (karşılaştırmak amacıyla) ve kitosan-destekli kaliksaren polimerinin (**10**) sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.11'de özetlendi. Çizelge 4.11'den görüldüğü gibi destek olarak kullanılan kitosan polimeri, her ne kadar yüksek pH'larda ölçüm yapılamasa da (çünkü bu pH'larda çözünür) dikromat anyonuna karşı düşük oranlarda etkili olurken (pH 4,5), kitosan-destekli kaliksaren polimeri (**10**) yüksek oranlarda dikromat anyonunu sorbe etmiştir. Burada yine amit ve nitril gruplarının sorpsiyon verimine kooperatif etkisi açıkça görülmektedir. Çünkü yapılan sodyum testleri de göstermiştir ki burada dikromat anyonu yapıdaki amit ve nitril grubuyla sodyum katyonu ile birlikte taşınmaktadır. Burada yine az da olsa pH'a bağlı bir sorpsiyon gerçekleşmektedir. Bunun sebebi kitosan desteği üzerinde bağlanmadan kalan amino gruplarının yukarıda bahsedildiği gibi protonlanarak taşımada yardımcı olmasıdır.

Çizelge 4.11. Kitosan ve **10**'un dikromat anyonu katı-sıvı sorpsiyon[a] sonuçları

Polimer	**Sorplanan dikromat anyonu (%)**			
	pH 1,5	**pH 2,5**	**pH 3,5**	**pH 4,5**
Kitosan	-[b]	-[b]	-[b]	29,0
10	99,3	95,4	92,6	89,1

[a]Katı faz: 0.025 g sorbent, sıvı faz: 1.0×10^{-4} M $Na_2Cr_2O_7$, 25°C, 1 saat.
[b]Kitosan bu pH'larda çözündüğü için yapılamadı.

Ayrıca diğer doğal bir polimer olan selülozun (karşılaştırmak amacıyla) ve selüloz-destekli kaliksaren polimerlerinin (**25**, **26** ve **27**) sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.12'de özetlendi. Çizelge 4.12'den görüldüğü gibi destek olarak kullanılan selüloz polimeri ile kıyaslandığında polimer **26** ve **27**'nin dikromat anyonunu daha fazla sorpladığı, buna karşın polimer **25**'in selülozdan farklı bir sorpsiyon göstermediği görülmektedir. Burada polimer **27**'nin daha etkili olması yapılarındaki amit grubunun sodyum taşımasıdır. Diğer taraftan polimer **27**'nin nitril grupları ihtiva etmesi sorpsiyon verimini olumlu yönde

etkilemiştir. Yani burada da yine amit ve nitril gruplarının kooperatif etkisinin olduğu görüldü.

Çizelge 4.12. Selüloz, **24** ve **25**'in dikromat anyonu katı-sıvı sorpsiyon[a] sonuçları

Polimer	Sorplanan dikromat anyonu (%)			
	pH 1,5	**pH 2,5**	**pH 3,5**	**pH 4,5**
Selüloz	-[b]	14,3	-[b]	-[b]
24	32,3	13,9	0,1	0,1
25	91,1	66,6	33,9	2,1

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $1,0x10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$, 25°C, 1 saat.
[b]Yapılmadı.

4.2.2. Sorbent miktarının sorpsiyon üzerine etkisi

4.2.2.1. Metal katyonu sorpsiyonuna etkisi

Bu deney için sorbent olarak metal katyonu sorpsiyon verimi düşük olan selüloz-destekli polimer **27**, metal olarak ta bakır seçildi ve sonuçlar Çizelge 4.13'te özetlendi. Çizelge 4.13'teki sonuçlara göre sorbent miktarının artmasıyla sorpsiyon veriminin de arttığı görülmektedir. Burada sorbent miktarının artması ile her bir metal iyonunun etkileşebileceği sorbent molekülü sayısı da arttığından daha fazla sorpsiyon gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.13. Polimer **25**'in farklı miktarlarının Cu^{2+} sorpsiyonuna etkisi

Polimer	Sorbent miktarı (g)	Sorplanan Cu^{2+} katyonu (%)
25	0,025	25,0
	0,050	29,7
	0,075	37,6

[a]Katı faz: 0,025; 0,050 ve 0,075 g sorbent, sıvı faz: $2,0x10^{-5}$ M bakır pikrat, 25°C, 1 saat.

4.2.2.2. Dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi

Bu deney için sorbent olarak dikromat anyonu sorpsiyon verimi düşük olan selüloz-destekli polimer **25** seçildi ve pH 1,5'ta yapılan deneyin sonuçları Çizelge 4.14'te özetlendi. Çizelge 4.14'teki sonuçlara göre sorbent miktarının artmasıyla yukarıda açıklandığı gibi sorpsiyon veriminin de arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.14. Polimer **24**'ün farklı miktarlarının dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi

Polimer	Sorbent miktarı (g)	Sorplanan dikromat anyonu (%)
24	0,025	32,3
	0,050	39,7
	0,075	54,4

[a]Katı faz: 0,025; 0,050 ve 0,075 g sorbent, sıvı faz: $1,0x10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$, 25°C, 1 saat.

4.2.3. Temas süresinin sorpsiyon üzerine etkisi

4.2.3.1. Metal katyonu sorpsiyonuna etkisi

Bu deney için de sorbent olarak metal katyonu sorpsiyon verimi düşük olan selüloz-destekli polimer **27**, metal olarak ta bakır seçildi ve sonuçlar Çizelge 4.15'te özetlendi. Çizelge 4.15'teki sonuçlara göre temas süresinin artmasıyla sorpsiyon veriminin de arttığı görülmektedir. Bilindiği gibi tam bir sorpsiyon işleminin gerçekleşmesi belli bir süre içerisinde meydana gelmektedir. Yani metal iyonu sorbent molekülü ile ne kadar uzun süre etkileşirse bahsedilen tam sorpsiyon o kadar çok gerçekleşir ve dolayısıyla sorpsiyon verimi de artar.

Çizelge 4.15. Polimer **25**'in farklı temas sürelerinde Cu^{2+} sorpsiyonuna etkisi

Polimer	Temas süresi (dk)	Sorplanan dikromat anyonu (%)
25	60	25,0
	120	30,4
	180	38,8

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $2,0x10^{-5}$ M bakır pikrat, 25°C; 1, 2 ve 3 saat.

4.2.3.2. Dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi

Bu deney için de sorbent olarak dikromat anyonu sorpsiyon verimi düşük olan selüloz-destekli polimer **25** seçildi ve pH 1,5'ta yapılan deneyin sonuçları Çizelge 4.16'da özetlendi. Çizelge 4.16'daki sonuçlara göre temas süresinin artmasıyla yukarıda açıklandığı gibi sorpsiyon veriminin de arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.16. Polimer **24**'ün farklı temas sürelerinde dikromat sorpsiyonuna etkisi

Polimer	Temas süresi (dk)	Sorplanan dikromat anyonu (%)
24	60	32,3
	120	41,4
	180	47,9

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $1,0x10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$, 25°C; 1, 2 ve 3 saat.

4.2.4. Farklı anyonların dikromat anyonu sorpsiyonuna etkisi

Bu deney için oldukça yüksek dikromat anyonu sorpsiyon verimine sahip olan APS-destekli polimer **15** seçildi ve sonuçlar Çizelge 4.17'de özetlendi. Sonuçlara göre CO_3^{2-} ve NO_3^- anyonları varlığı dikromat sorpsiyonunu çok fazla etkilemezken SO_4^{2-} anyonu varlığının kayda değer miktarda dikromat anyonu

sorpsiyonunu azalttığı görüldü. Ayrıca tüm bu anyonların varlığında yine SO_4^{2-} anyonu nedeniyle dikromat sorpsiyonunun azaldığı da gözlendi.

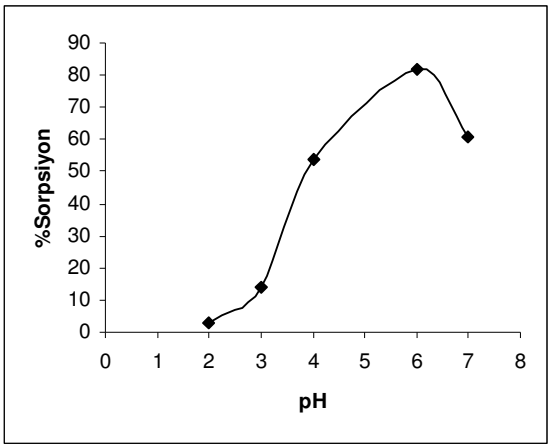
Çizelge 4.17. Polimer **15**'in farklı anyonların dikromat sorpsiyonuna etkisi

Polimer	İlave edilen anyon	Sorplanan dikromat anyonu (%)
15	-	87,9
	SO_4^{2-}	53,7
	CO_3^{2-}	80,4
	NO_3^-	79,2
	SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve NO_3^-	51,5

[a]Katı faz: 0,025 g sorbent, sıvı faz: $1,0x10^{-4}$ M $Na_2Cr_2O_7$ 25°C, 1 saat.

4.2.5. Metal sorpsiyonu için optimum pH'ın belirlenmesi

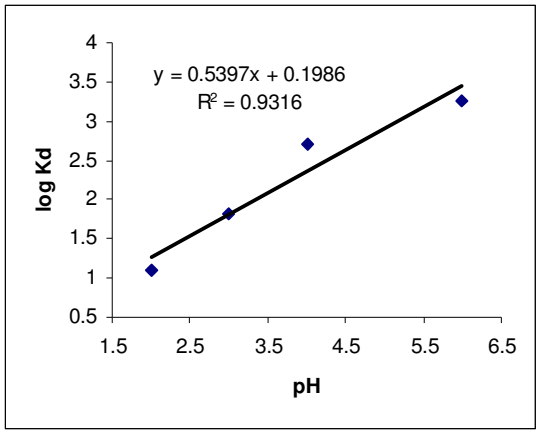
Bu deney için sorbent olarak yüksek metal katyonu sorpsiyon özelliğine sahip APS-destekli polimer **6**, metal katyonu olarak ta Cu^{2+} katyonu seçildi ve sonuçlar Şekil 4.15'te grafiklendirildi. Şekil 4.15'teki grafikten pH artıkça bakır sorpsiyonunun da arttığı ve pH 6,0'da maksimuma ulaştığı görülmektedir. Buna



Şekil 4.15. Polimer **6**'nın Cu^{2+} katyonu için pH ile sorpsiyon değişimi

göre optimum pH 6,0 olarak kabul edildi. pH 6,0'dan sonraki düşüşün Cu^{2+} iyonlarının $Cu(OH)_2$ halinde çökmeye başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca $logK_d$-pH grafiği çizilerek (Şekil 4.16) sorbent:metal oranı 1:2 olarak bulundu.

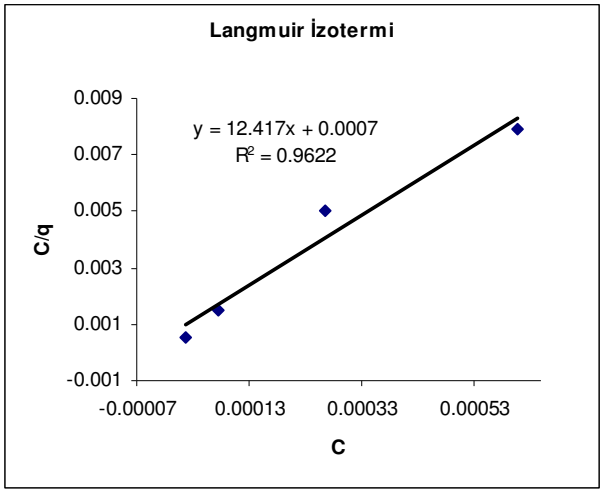


Şekil 4.16. Polimer **6** ile Cu^{2+} sorpsiyonu için stokiyometrik oranın bulunmasında kullanılan $logK_d$-pH grafiği

4.2.6. Kesikli kap sorpsiyon çalışması

Bu deney için de sorbent olarak yüksek metal katyonu sorpsiyon özelliğine sahip APS-destekli polimer **6**, metal katyonu olarak ta Cu^{2+} katyonu seçildi. Optimum pH'ta (6,0) sorbent, farklı konsantrasyonlardaki Cu^{2+} katyonu çözeltileriyle etkileştirildi. Sonuçlardan faydalanılarak Langmuir, Freundlich, D-R (Dubinin–Radushkevich) izotermleri ve Scatchard Eğrisi çizildi ve Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20'de gösterildi.

Şekil 4.17'deki Langmuir izoterminden Q_o = 0,08 mmol Cu/g sorbent, b = 115 L/mmol olarak hesaplandı. Burada b değerinin büyük olması, bize sorplayıcının sorplama yeteneğinin, düşük konsantrasyon aralığında iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. Polimer **6** ile Cu^{2+} sorpsiyonunun Langmuir izotermi

Özellikle tek tabakalı sorpsiyonun meydana geldiği heterojen sorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. sorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti aşağıdaki gibi hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Burada R_L değerinin 0,08 olarak bulunması Langmuir'e elverişli olduğunu göstermektedir.

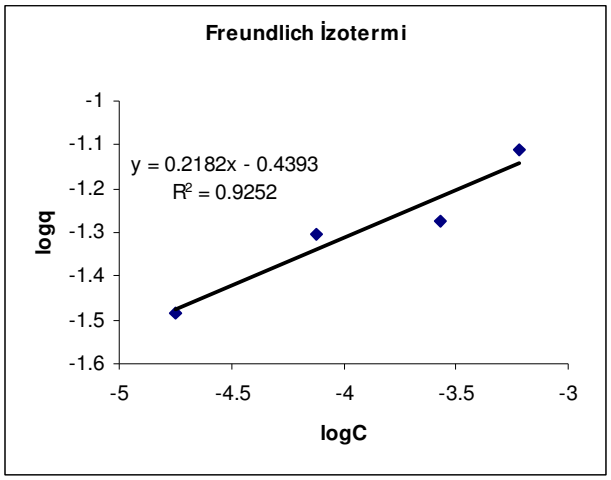
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

b (a_L): Langmuir sabiti

C_0: Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi

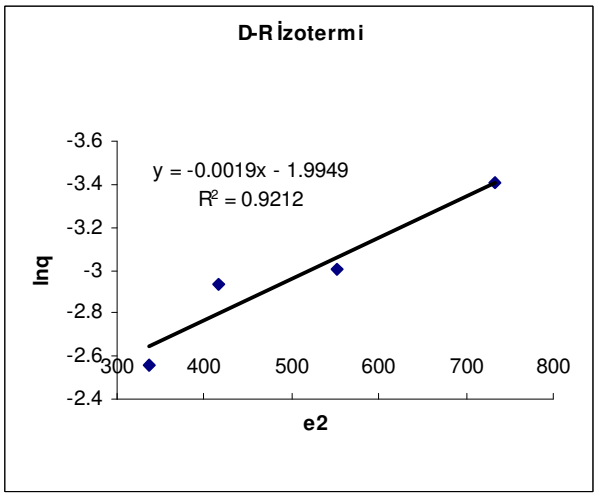
R_L Değerleri	*İzoterm Tipi*
$R_L>1$	Elverişli Olmayan
$R_L=1$	Lineer
$0< R_L<1$	Elverişli
$R_L=0$	Tersinmez

Şekil 4.18'deki Freundlich izoterminden k = 0,364 ve n = 4,58 olarak hesaplandı. Freundlich izoterminin doğrusallığa yaklaşması, sorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. Polimer **6** ile Cu^{2+} sorpsiyonunun Freundlich izotermi

Burada yüzeyin heterojenliğini belirlemek mümkündür. Yani 1/n değeri 0-1 aralığında değer alır ve 0'a ne kadar yakınsa o kadar heterojendir. Bu yüzden de bu izoterm heterojen sistemler için Langmuir'e göre daha iyi sonuçlar verir. Burada 1/n değerinin 0,22 olarak bulunması yüzeyin heterojenliğine işaret etmektedir. Bu sebeple deney şartlarında Freundlich izotermi Langmuir'e göre daha kesin sonuçlar verir.

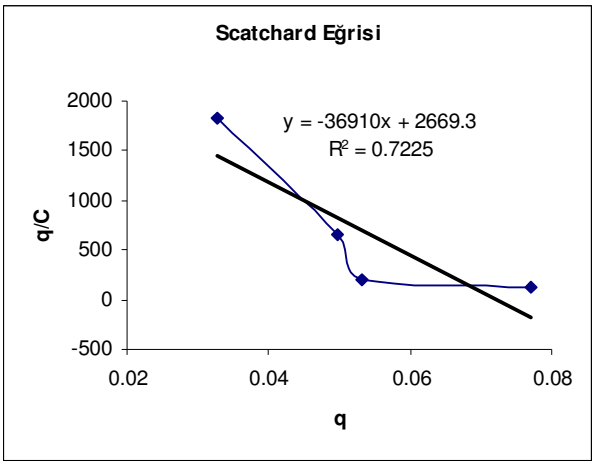


Şekil 4.19. Polimer **6** ile Cu^{2+} sorpsiyonunun D-R izotermi

Şekil 4.19'daki D-R izoterminden k = -0,0019 $mol^2k^{-1}J^{-2}$ ve q_m = 0,136 $mmolg^{-1}$ olarak hesaplandı. D-R izoterminden elde edilen "k" değeri kullanılarak ortalama sorpsiyon enerjisi (E), $E = (2k)^{-1/2}$ formülünden hesaplanabilir. Buna göre:

$$E = -16,22\ (kJmol^{-1})$$

olur. E değerinin 8-16 $kJmol^{-1}$ değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 $kJmol^{-1}$'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 $kJmol^{-1}$'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir. Bu durumda hesaplanan 16,22 değeri sorpsiyon mekanizmasında kimyasal etkileşimlerin etkili olduğunu göstermektedir.



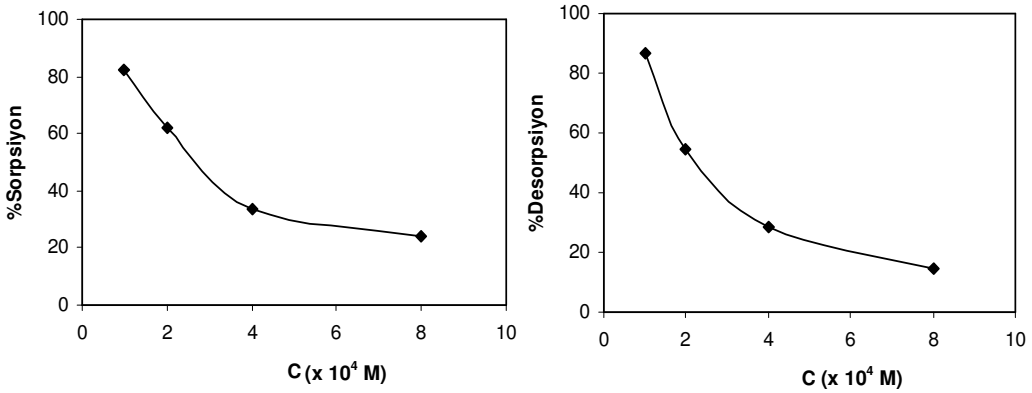
Şekil 4.20. Polimer **6** ile Cu^{2+} sorpsiyonunun Scatchard eğrisi

Şekil 4.20'de Scatchard eğrisi görülmektedir. Scatchard eğri analizleri, sorpsiyon işlemlerinin mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. q/C-q grafiğinin doğrusallıktan sapması, sorpsiyonun Langmuir sorpsiyon izoterminden uzaklaşan bir davranış sergilediğini gösterir. Yani sorpsiyon mekanizması çok tabakalı sorpsiyona yaklaşır. Grafiğin doğrusal olması Langmuir izotermini destekler ve sorpsiyon mekanizması tek tabakalı sorpsiyona yaklaşır. Şekil 4.20'deki grafikten $2,0x10^{-5}$ M derişimde kısmen, $4,0x10^{-5}$ M derişiminden itibaren ise tamamen bir sapmanın

olduğu görülmektedir. Buna göre deney şartlarında tek tabakalı sorpsiyonun $2{,}0x10^{-5}$ M civarında tamamlandığını söylemek mümkündür.

Sonuç olarak tüm izotermler değerlendirildiğinde sorpsiyonun lineerlik bakımından Freundlich'den çok Langmuir'e, sorbentin heterojen yüzeyi dikkate alındığında Freundlich'e de uyduğu söylenebilir. Diğer taraftan Scatchard eğrisi de dikkate alındığında Langmuir'e uygunluğun belli bir konsantrasyona kadar sürdüğü görülmektedir. Ayrıca D-R izoterminden hesaplanan sorpsiyon enerjisi değerinden sorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin de etkili olduğu söylenebilir.

Bu bölümdeki sorpsiyon işleminden sonra desorpsiyon işlemi de gerçekleştirildi. Şekil 4.21'de ise sorpsiyon-desorpsiyon grafikleri gösterildi. Grafiklerden benzer eğrilerin çıkması sorplanan ve desorplanan içeriklerin yaklaşık aynı değerde olduğu açıkça göstermektedir.

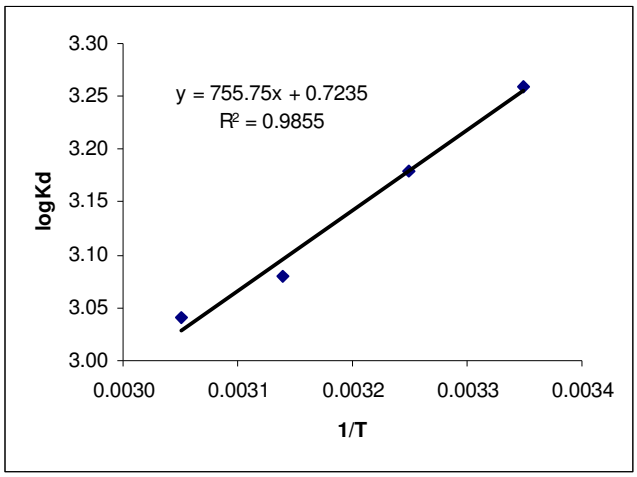


Şekil 4.21. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu sorpsiyon-desorpsiyon grafikleri

4.2.7. Sıcaklığın sorpsiyona etkisi

Bu deney için de sorbent olarak yüksek metal katyonu sorpsiyon özelliğine sahip APS-destekli polimer **6**, metal katyonu olarak ta Cu^{2+} katyonu seçildi. Sorbent, optimum pH'ta (6,0) farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} katyonu çözeltileriyle ($1{,}0x10^{-4}$ M) etkileştirildi. Sonuçlardan sorpsiyon işleminin termodinamik özellikleriyle ilgili bilgiler edinildi ve ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 değerleri hesaplandı (Çizelge 4.18). Bu amaca yönelik olarak deneysel verilerden farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma

katsayısı (log K_D - cm^3g^{-1}) değerleri 1/T (K^{-1})'ye karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.22). Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0, kesim noktasından ise ΔS^0 değerleri elde edildi. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak ta her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplandı.



Şekil 4.22. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu sorpsiyonunda termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan $\log K_d$-1/T grafiği

Elde edilen grafikten de anlaşılacağı gibi sorbent üzerinde Cu^{2+} katyonu için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla azalmıştır.

Çizelge 4.18. Cu^{2+} metal iyonlarının sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

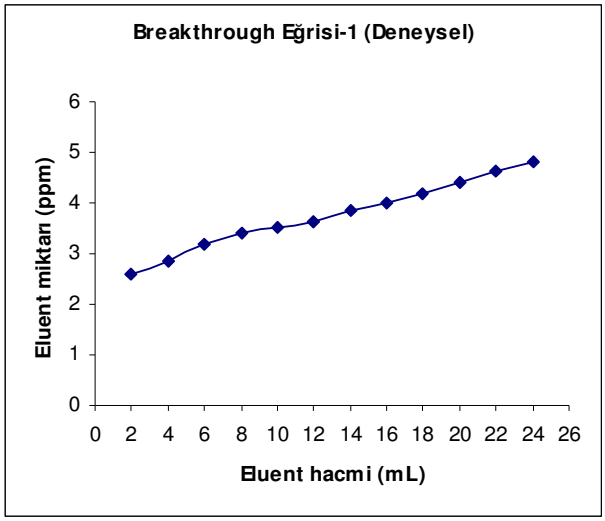
ΔH^0 (kJmol^{-1})	ΔS^0 (JK^{-1}.mol^{-1})	T (K)	ΔG^0 (kJmol^{-1})
-14,46	+0,014	298	-18,63
		308	-18,77
		318	-18,91
		328	-19,05

Çizelge 4.18'de görüldüğü gibi ΔH^0 değeri negatif, ΔS^0 değeri pozitif ve ΔG^0 değerleri ise negatiftir. ΔG^0 değerinin negatif çıkması sorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini, ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması sorpsiyonla entropinin arttığını ve katı-çözelti ara yüzeyindeki raslantısallığın arttığını, ΔH^0 değerlerinin negatif olması ise Cu(II) sorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

4.2.8. Kolon sorpsiyon çalışmaları

4.2.8.1. Metal katyonu sorpsiyonu

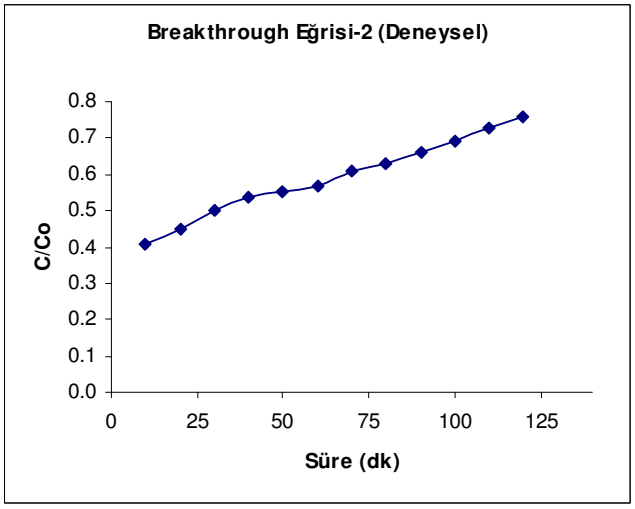
Kolon sorpsiyon çalışmaları, dinamik değerler vermesi açısından batch-tipi sorpsiyona göre daha gerçekçi bir çalışmadır. Bu deney için kolon dolgu maddesi olarak APS-destekli polimer **6** ve kolondan geçirilen metal çözeltisi olarak da Cu (6,35 ppm) seçildi. Elde edilen değerlerden breakthrough eğrileri çizildi (Şekil 4.23 ve 4.24) ve matematiksel modellemeler yapılarak karşılaştırıldı.



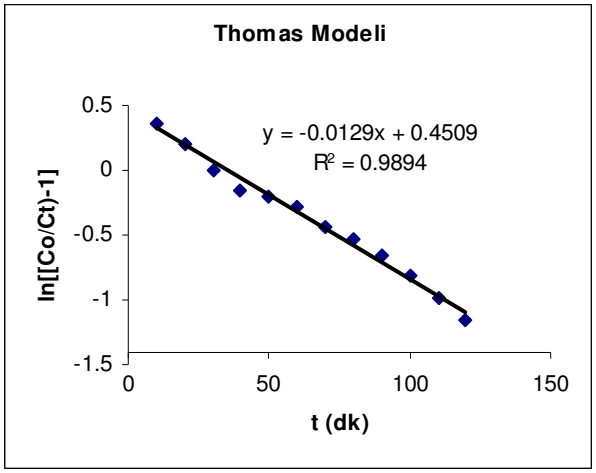
Şekil 4.23. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu kolon sorpsiyon breakthrough eğrisi-1 (efluent içeriğine göre)

Şekil 4.23'de yapılan kolon çalışması sonuçlarına göre efluent miktarı ve analiz edilen hacim kullanılarak çizilen bir breakthrough eğrisi görülmektedir. Eğrinin yatay ilerlemesi sorpsiyon işleminin geniş bir zaman aralığında yavaş yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

Benzer şekilde C/C_o ve numune alma sürelerine göre de çizilen bir breakthrough eğrisi de Şekil 4.24'te görülmektedir. Her iki eğriden de başlangıç bakır konsantrasyonunun %50'sinin sorplandığı sürenin yaklaşık 35 dk olduğu anlaşılmaktadır. Bu süre daha sonra matematiksel modelleme metotlarıyla doğrulanacaktır.



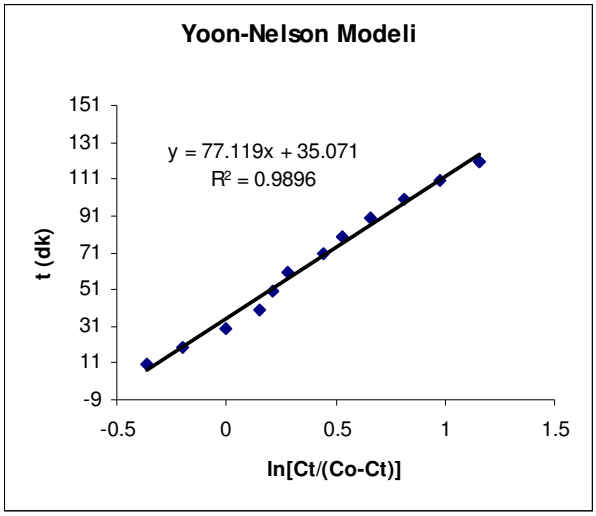
Şekil 4.24. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu kolon sorpsiyon breakthrough eğrisi-2 (süreye göre)



Şekil 4.25. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu kolon sorpsiyonu için Thomas modeli

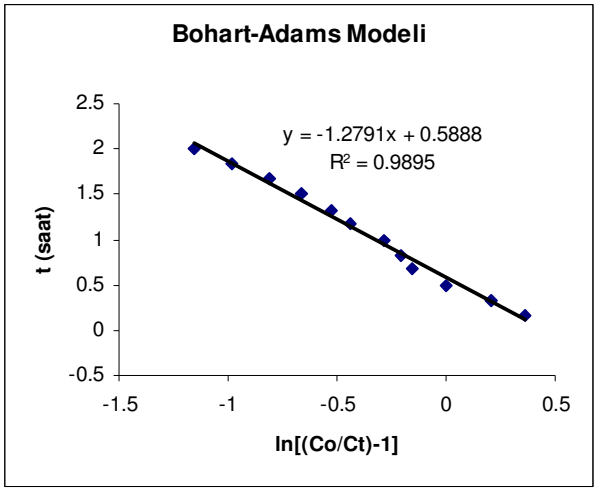
Kolon verilerini matematiksel modellemek için yaygın olarak kullanılan modellemelerden birisi, Thomas modellemesidir. Şekil 4.25'te Thomas modelini ifade eden $\ln[(C_o/C_t)-1]$-t grafiği görülmektedir. Bu Thomas modeli grafiğinden k_{th} = 2,03 $mLdk^{-1}mg^{-1}$ ve q_o = 1,78 mgg^{-1} olarak hesaplandı.

Diğer bir modelleme ise Yoon-Nelson modellemesidir. Şekil 4.26'da Yoon-Nelson modelini ifade eden t-$\ln[C_t/(C_o-C_t)]$ grafiği görülmektedir. Bu Yoon-Nelson modeli grafiğinden k = 0,013 Ldk^{-1}, τ = 35,0 dk ve q_o = 1,78 mgg^{-1} olarak hesaplandı. Burada hesaplanan sorpsiyon kapasitesinin beklendiği gibi Thomas modeli ile hesaplanan miktarla aynı olduğu görülmektedir.

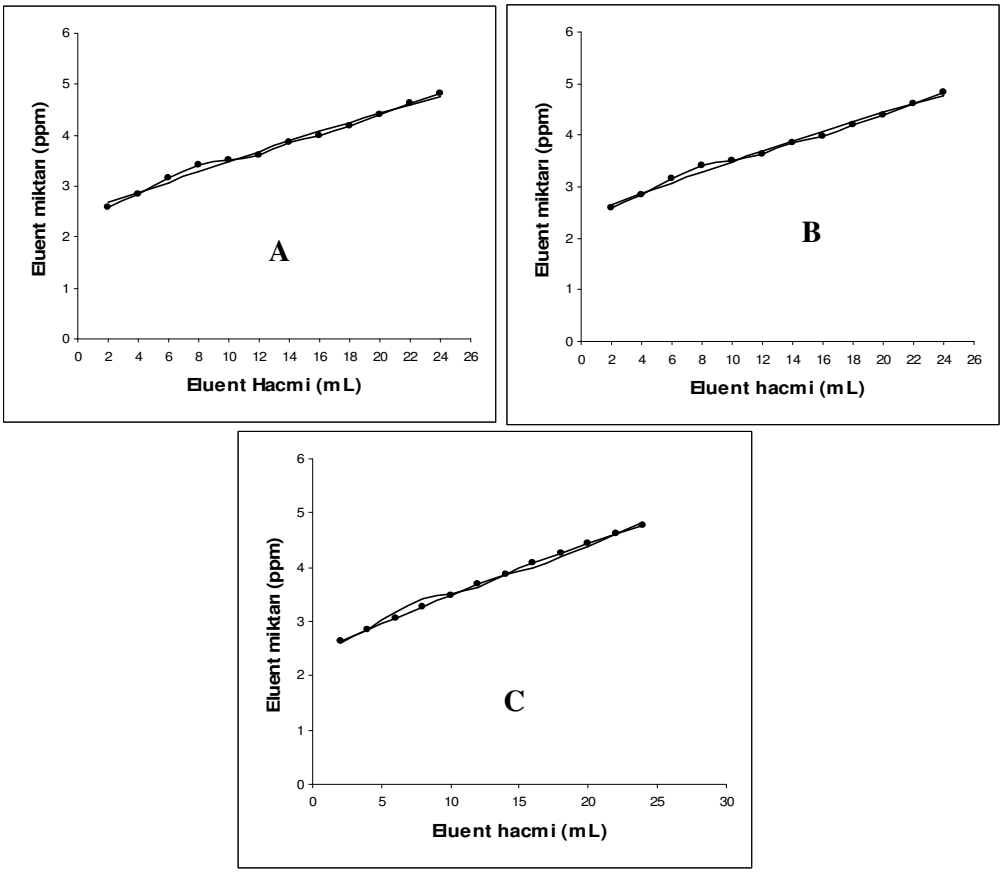


Şekil 4.26. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu kolon sorpsiyonu için Yoon-Nelson modeli

Kullanılan modellemelerden bir diğeri de Bohart-Adams modellemesidir. Şekil 4.27'de Bohart-Adams modelini ifade eden t-$\ln[(C_o/C_t)-1]$ grafiği görülmektedir. Bu Bohart-Adams modeli grafiğinden k = 0,123 $m^3kg^{-1}saat^{-1}10^{-2}$ ve N_o = 340,06 $mgkg^{-1}$ olarak hesaplandı. Ayrıca denklemde t = 0 alındığında kolonun breakthrough noktasında efluent içeriği 2,457 ppm olarak breakthrough kapasitesi ise 1,59 mgg^{-1} olarak hesaplandı.

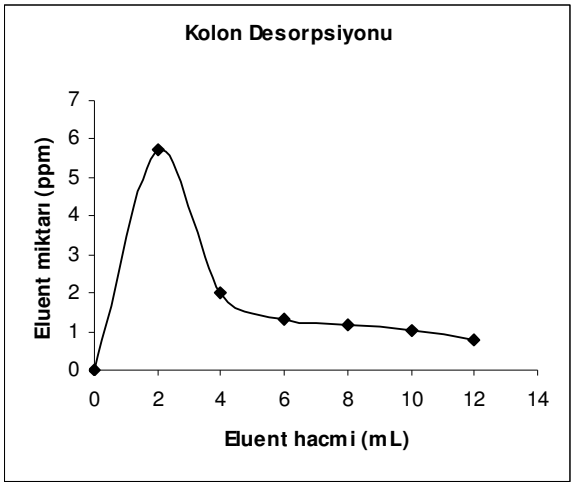


Şekil 4.27. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu kolon sorpsiyonu için Bohart-Adams modeli



Şekil 4.28. Deneysel (düz çizgi) breakthrough eğrisinin, teorik (noktalı çizgi) Thomas (A), Yoon-Nelson (B) ve Bohart-Adams eğrileri ile kıyaslanması

Son olarak bu üç model kullanılarak teorik ve deneysel breakthrough eğrileri grafik üzerinde gösterilerek kıyaslandı. Şekil 4.28'deki bu üç grafiğin hepsinin birbirine benzediği açıkça görülmektedir. Ayrıca her üç model için de deneysel ve teorik breakthrough eğrilerinin birbirleriyle uyum içinde olduğu da anlaşılmaktadır.



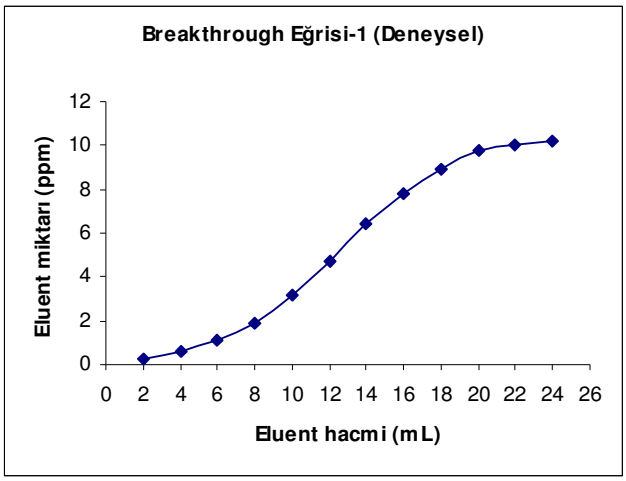
Şekil 4.29. Polimer **6** ile Cu^{2+} katyonu kolon desorpsiyon profili

Ayrıca kolon desorpsiyonu 1,0 M HNO_3 ile gerçekleştirildi ve Şekil 4.29'daki desorpsiyon profili elde edildi.

4.2.8.2. Dikromat anyonu sorpsiyonu

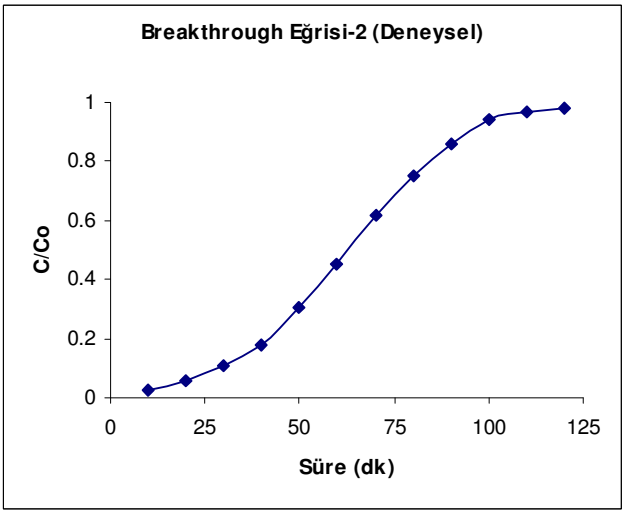
Bu deney için kolon dolgu maddesi olarak APS-destekli polimer **6** seçildi ve kolondan 10,4 ppm Cr^{6+} içeren $NaCr_2O_7$ çözeltisi seçildi. Elde edilen değerlerden breakthrough eğrileri çizildi (Şekil 4.30 ve 4.31) ve matematiksel modellemeler yapılarak karşılaştırıldı.

Şekil 4.30'da, yapılan kolon çalışması sonuçlarına göre efluent miktarı ve analiz edilen hacim kullanılarak çizilen bir breakthrough eğrisi görülmektedir. Eğrinin yatay ilerlemesi sorpsiyon işleminin geniş bir zaman aralığında yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

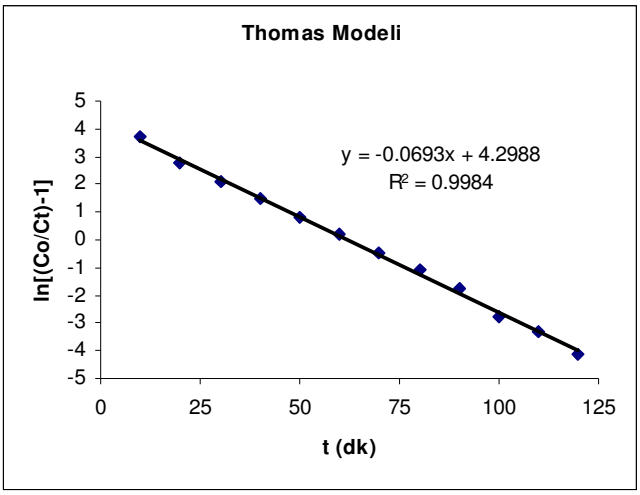


Şekil 4.30. Polimer **6** ile dikromat anyonu kolon sorpsiyonu için breakthrough eğrisi (efluent içeriğine göre)

Benzer şekilde C/C_o ve numune alma sürelerine göre de çizilen bir breakthrough eğrisi de Şekil 4.31'de görülmektedir. Her iki eğriden de Cr^{6+} konsantrasyonunun %50'sinin sorplandığı sürenin yaklaşık 65 dk olduğu anlaşılmaktadır. Bu süre daha sonra matematiksel modelleme metotlarıyla doğrulanacaktır.



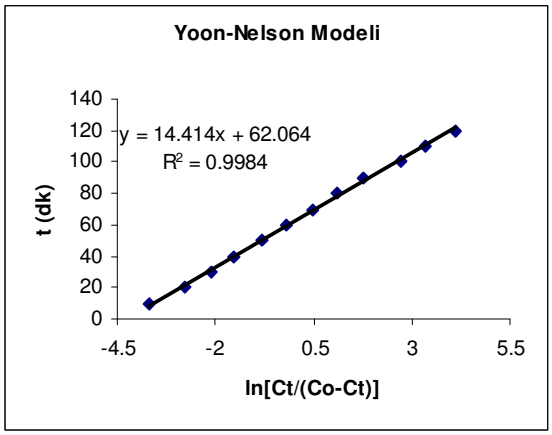
Şekil 4.31. Polimer **6** ile dikromat anyonu kolon sorpsiyonu için breakthrough eğrisi (Süreye göre)



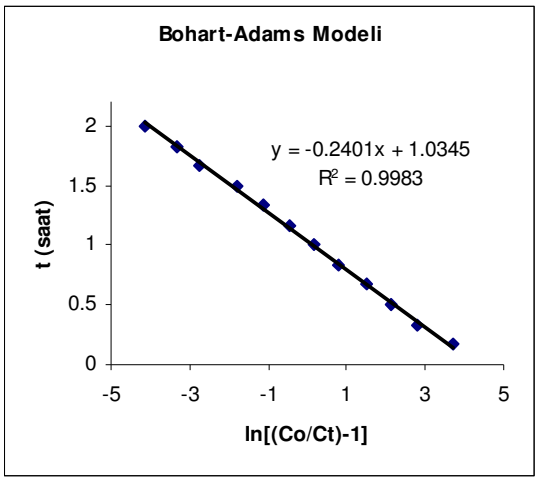
Şekil 4.32. Polimer **6** ile dikromat anyonu kolon sorpsiyonu için Thomas modeli

Şekil 4.32'de Thomas modelini ifade eden $\ln[(C_o/C_t)-1]$-t grafiği görülmektedir. Bu Thomas modeli grafiğinden k_{th} = 6,66 $mLdk^{-1}mg^{-1}$ ve q_o = 5,16 mgg^{-1} olarak hesaplandı.

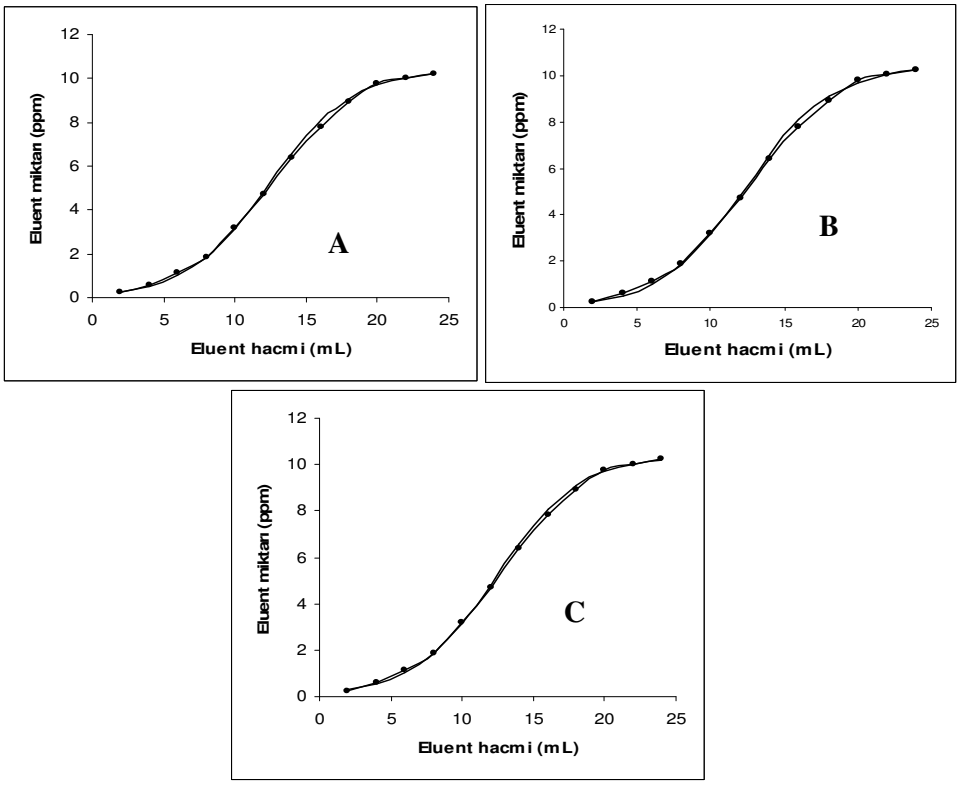
Şekil 4.33'te Yoon-Nelson modelini ifade eden t-$\ln[C_t/(C_o-C_t)]$ grafiği görülmektedir. Bu Yoon-Nelson modeli grafiğinden k = 0,069 Ldk^{-1}, τ = 62,0 dk ve q_o = 5,16 mgg^{-1} olarak hesaplandı. Burada hesaplanan sorpsiyon kapasitesinin beklendiği gibi Thomas modeli ile hesaplanan miktarla aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.33. Polimer **6** ile dikromat anyonu kolon sorpsiyonu için Yoon-Nelson modeli



Şekil 4.34. Polimer **6** ile dikromat anyonu kolon sorpsiyonu için Bohart-Adams modeli



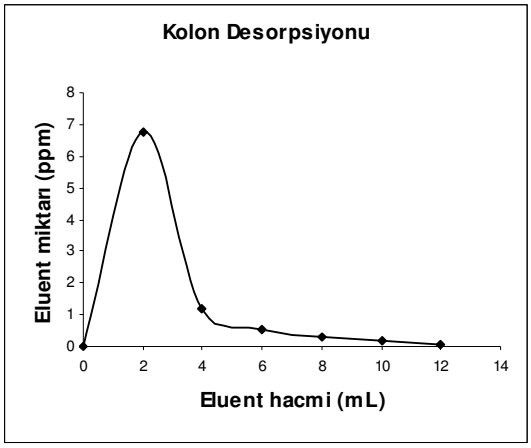
Şekil 4.35. Deneysel (düz çizgi) breakthrough eğrisinin, teorik (noktalı çizgi) Thomas (A), Yoon-Nelson (B) ve Bohart-Adams eğrileri ile kıyaslanması

Şekil 4.34'te Bohart-Adams modelini ifade eden t-ln[(C_o/C_t)-1] grafiği görülmektedir. Bu Bohart-Adams modeli grafiğinden k = 0,40 $m^3kg^{-1}saat^{-1}10^{-2}$ ve N_o

= 978,54 $mgkg^{-1}$ olarak hesaplandı. Ayrıca denklemde t = 0 alındığında kolonun breakthrough noktasında efluent içeriği 5,734 ppm olarak breakthrough kapasitesi ise 3,38 mgg^{-1} olarak hesaplandı.

Son olarak bu üç model kullanılarak teorik ve deneysel breakthrough eğrileri grafik üzerinde gösterilerek kıyaslandı. Şekil 4.35'deki bu üç grafiğin hepsinin birbirine benzediği açıkça görülmektedir. Ayrıca her üç model içinde deneysel ve teorik breakthrough eğrilerinin birbirleriyle uyum içinde olduğu da anlaşılmaktadır.

Ayrıca kolon desorpsiyonu seyreltik NaOH çözeltisi ile gerçekleştirildi ve Şekil 4.36'daki desorpsiyon profili elde edildi.



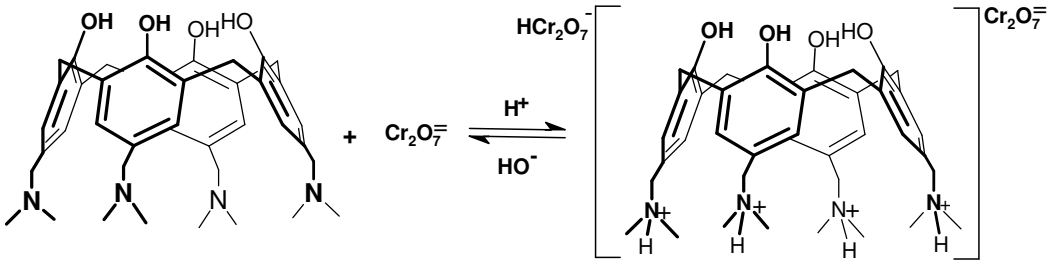
Şekil 4.36. Polimer **6** ile dikromat anyonu kolon desorpsiyon profili

4.3. Nanofiltrasyon-Kompleksleşme Çalışmaları

Bu bölümde son yıllarda ortaya çıkan ve yeni bir metot olan nanofiltrasyon-kompleksleşme metodu kullanılarak dikromat anyonunun kaliksaren türevleriyle sulu ortamdan giderilmesi amaçlandı. Bunun için kullanılan kaliksaren türevinin suda çözünmesi gerekmektedir. Fakat literatürde az sayıda suda çözünebilen kaliksaren bulunduğundan bu bölümde yalnız iki farklı tür suda çözünebilen kaliksaren türevi (*p*-amino ve *p*-sülfonato) kullanılabildi. Bu amaçla dikromat anyonunun sulu ortamda suda çözünebilen bir ligand kullanarak kompleksleşmesini sağlayarak nanofiltrasyon membran sisteminde ayrılması amaçlandı.

İlk çalışmada yaklaşık pH 3'ün altında suda çözünebilen *p*-aminokaliks[4]aren (**28**) ligand olarak kullanıldı. pH 2,5'ta yapılan nanofiltrasyon-kompleksleşme işleminde *p*-aminokaliks[4]aren, kromat anyonu ile kompleks yaparak (Şekil 4.37) %33,3 oranında ekstrakte etti. Bu şekilde daha önce membrandan kolayca geçebilen dikromat anyonu artık bir molekülle etkileştiği için membran içerisinden geçemedi ve sistemin outlet kısmından sistemden ayrıldı. Burada kaliksarenin amino grupları literatürden de bilindiği gibi (Roundhill 2001) asidik ortamda protonlanarak dikromat anyonu ile etkileşmektedir. Bu tür etkileşimler "proton-switchable" olarak isimlendirilir. Yani ortam asidik yapıldığında ligand protonlanarak dikromat anyonu ile etkileşirken bazik ortamlara gidildikçe bu etkileşim zayıflayacak ve bir süre sonra da kaybolacaktır (Roundhill 2001). Fakat bu çalışmada kullanılan *p*-aminokaliks[4]arenin sudaki çözünürlüğü pH 3,0 ile sınırlı olduğu için, farklı pH'larda deneme yapılamadı.

Bu deneyde ayrıca ortama aynı şartlarda 100 kat daha fazlası NO_3^- anyonu ilave edildiğinde ekstraksiyon verimi %29 oldu (Çizelge 4.19). Bu sonuç *p*-aminokaliks[4]arenin dikromat anyonu için seçimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37. *p*-aminokaliks[4]aren ve kromat anyonlarının etkileşimi

Çizelge 4.19. Bileşik **28**'in kromat anyonu taşımasına NO_3^- anyonu etkisi[a]

Çözelti	Kromat ekstraksiyonu (%)
$Na_2Cr_2O_7$ + kaliksaren	33,3
$Na_2Cr_2O_7$ ve 100x$NaNO_3$ + kaliksaren	29,0

[a]Ligand, $2,0x10^{-5}$ M; dikromat anyonu, $2,0x10^{-5}$ M, 5 bar.

Diğer çalışmada ise suda çözünebilen *p*-sülfonatokalik[n]arenler (**27** ve **30**) ligand olarak kullanıldı. İlk olarak *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**27**) farklı pH değerlerinde nanofiltrasyon sisteminde dikromat anyonu ile etkileştirildi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20'de özetlendi. Çizelgeye göre deney şartlarında uygun pH değerinin 9,4 olduğu görülmektedir. Daha yüksek pH değerlerinde membran bozunmasına neden olabileceğinden denemeler yapılamadı.

Bilindiği gibi dikromat anyonu ortamın pH'sına göre farklı formlarda ($HCr_2O_7/Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$) bulunabilirler. Buna göre çizelgeyi iki bölümde incelemek gerekir. Birincisi pH 7'den küçük pH'lardaki kompleksleşme (burada dikromat anyonu $HCr_2O_7/Cr_2O_7^{2-}$ olarak bulunur). İkincisi pH 7,0'den büyük pH'lardaki kompleksleşme (burada dikromat anyonu CrO_4^{2-} anyonuna dönüşür). pH 7,0'den küçük olduğu durumlarda pH küçüldükçe ortamda $Cr_2O_7^{2-}$ anyonu miktarı artarken pH büyüdükçe ise $HCr_2O_7^-$ anyonu artar. Buna göre bu bölgede ligand (**27**) $HCr_2O_7^-$ anyonu ile daha fazla kompleksleşmektedir. pH 7,0'den büyük olduğu durumlarda ise ligandın pH'ın artmasıyla CrO_4^{2-} anyonu ile daha yüksek verimlerde kompleksleşmektedir ve deney şartlarında pH 9,41'de en fazla tutulma yüzdesi gözlendi. Buradan ortamda sodyum iyonu derişiminin artmasıyla verimin artması kromat anyonlarının kaliksaren birimi ile etkileşen sodyum katyonu ile elektrostatik etkileşimle ekstrakte edildiği sonucuna varılabilir. Ayrıca burada şunu da belirtmek gerekir ki, dikromat anyonu hangi formda olursa olsun yapısında toksik, kanserojen, mutajenik ve giderilmesi amaçlanan Cr^{6+} bulundurmasından dolayı sulu ortamdan ekstrakte edilmiş olması önemlidir.

Çizelge 4.20. *p*-sülfonatokaliks[4]arenin kromat anyonlarını farklı pH'lardaki sulu çözeltilerden giderme yüzdeleri[a]

pH	2,71	3,41	4,21	5,05	6,25	7,15	7,66	8,3	9,41
%	13,7	13,6	15,7	31,11	30,36	28,57	30,2	65,7	77,6

[a]Ligand, $2,0x10^{-5}$ M; dikromat anyonu, $2,0x10^{-5}$ M, 5 bar.

Diğer taraftan kaliksaren boşluk hacminin kromat anyonu kompleksleşmesinde etkili olup olmadığını görmek amacıyla boşluk hacmi daha büyük olan *p*-sülfonatokaliks[6]aren (**30**) pH 9,41'de ligand olarak kromat anyonu ile etkileştirildi ve sonuç olarak ligand **30**'un kromat anyonu için etkili olmadığı görüldü (Çizelge 4.21). Bu sonuç, kompleksleşmede kaliksaren boşluk hacminin de etkili olduğunu göstermektedir. Yani tutulma mekanizmasında *p*-sülfonatokaliks[4]arenin hidrofobik boşluğunun da etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.21. *p*-sülfonatokaliksaren 27 ve **30**'un kromat ekstraksiyonu[a]

Ligand	Kromat ekstraksiyonu (%)
p-sülfonatokaliks[4]aren (**27**)	77,6
p-sülfonatokaliks[6]aren (**30**)	<0,1

[a]Ligand, $2{,}0\times10^{-5}$ M; dikromat anyonu, $2{,}0\times10^{-5}$ M, 5 bar.

Son olarak *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**27**) ile pH 7,66'da (yüksek pH'larda uzun süre etkileşim membrana zarar vermektedir) kromat anyonu ile etkileşirken ortama farklı oksianyonlar (NO_3^-, SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}) ve karışımları ilave edildi ve etkileri incelendi. Çizelge 4.22'de verilen sonuçlara göre kromat anyonu kompleksleşmesine, kullanılan anyonların ve karışımlarının çok fazla etkili olmadıkları görüldü. Bu da deney şartlarında kromat anyonunun seçimli olarak ekstrakte edildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.22. Ligand **29**'un farklı anyonların kromat ekstraksiyonuna etkisi[a]

Ligand	İlave edilen anyon	Kromat ekstraksiyonu (%)
27	-	30,2
	SO_4^{2-}	30,1
	CO_3^{2-}	29,9
	NO_3^-	30,4
	SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve NO_3^-	31,6

[a]Ligand, $2{,}0\times10^{-5}$ M; dikromat anyonu, $2{,}0\times10^{-5}$ M, 5 bar.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- Sonuç olarak yapılan bu çalışmada ilk olarak değişik fonksiyonel gruplar (alkil nitril, nitro, sülfo, amino, amit, ester…) içeren farklı amaçlarda kullanmak için hem polimerik hem de suda çözünebilen kaliks[n]aren (n = 4 ve 6) türevleri hazırlandı.
- Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları, FTIR, ^{1}H NMR, element analiz, TGA ve SEM gibi yapı analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.
- Polimerik kaliksarenler, seçilmiş toksik metal katyonlarının (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) ve dikromat anyonunun ($Cr_2O_7^{2-}$) sorpsiyon çalışmalarında sorbent olarak kullanıldı.
- Sorpsiyon çalışmaları, hem batch-tipi hem de kolon-tipi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildi.
- Metallerin batch-tipi sorpsiyon çalışmalarında kaliksaren bazlı APS-bağlı polimerler (**6**, **15** ve **20**), polisiloksan polimerleri (**8** ve **9**) ve kitosan-bağlı polimer (**10**), tüm metal katyonlarını yüksek oranlarda sorbe etti. Buna karşın selüloz-bağlı polimer **24**, tüm metal katyonları için etkili olmazken selüloz-bağlı diğer polimer **25,** düşük miktarlarda sorpsiyon özelliği gösterdi.
- Cu^{2+} katyonu için optimum sorpsiyon pH'sı 6,0 olarak tespit edildikten sonra kesikli kap sorpsiyon çalışması yapılarak elde edilen değerlerden Freundlich, Langmuir ve D-R izotermleri çizildi ve sorpsiyon mekanizması değerlendirildi. Bu izotermlerden sorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich'e uygun gerçekleştiği ve sorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin de etkili olduğu sonucuna varıldı.
- Farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} katyonu için yapılan sorpsiyon çalışmaları ile de sorpsiyon termodinamiği incelendi. Ve hesaplanan entalpi, serbest enerji değişimi ve entropi değerlerinden sorpsiyonun istemli ve ekzotermik olduğu, sorpsiyonla entropinin arttığı anlaşıldı.

- Dikromat anyonunun farklı pH'lardaki batch-tipi sorpsiyon çalışmalarında ise kaliksaren bazlı APS-bağlı polimerler (**6**, **15** ve **20**), kitosan-bağlı polimer (**10**) ve selüloz-bağlı polimer **25**, özellikle pH 1,5'ta çok yüksek oranlarda, polisiloksan polimerleri (**8** ve **9**) ise orta oranlarda dikromat anyonunu sorbe etti. Buna karşın diğer selüloz-bağlı polimer **24**, düşük miktarlarda sorpsiyon özelliği gösterdi
- Batch-tipi sorpsiyon çalışmalarında düşük sorpsiyon özelliklerinden dolayı metaller için polimer **25**, dikromat anyonu için ise polimer **24**, sorbent olarak seçilerek hem sorbent miktarının hem de temas süresinin sorpsiyona etkisi incelendi ve her iki parametrenin de artmasıyla sorpsiyon veriminin de arttığı gözlendi.
- Polimer **6** kullanılarak farklı anyonlar (SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve NO_3^-) varlığında dikromat anyonunun sorpsiyonu incelendiğinde SO_4^{2-} anyonu dışındaki anyonların sorpsiyonu çok fazla etkilemediği gözlendi. Bu sonuç dikromat anyonunun CO_3^{2-} ve NO_3^- anyonları varlığında bu şartlarda seçimli olarak sorpsiyon yoluyla büyük oranda giderilebileceğini göstermektedir.
- Ayrıca hem Cu^{2+} katyonu hem de dikromat anyonu için kolon tipi sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilerek breakthrough eğrileri çizildi ve matematiksel modellemeler (Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams) yapılarak sorpsiyon özellikleri incelendi.
- Suda çözünen kaliksarenler, dikromat anyonunun nanofiltrasyon-kompleksleşme metoduyla giderilmesi çalışmalarında ligand olarak kullanıldı.
- Bunun için ilk olarak pH 3,0'ün altında suda çözünen *p*-aminokaliks[4]aren (**27**) ligand olarak kullanıldı ve dikromat anyonunu sulu çözeltiden %33,3 oranında giderdiği gözlendi.
- İkinci çalışmada ise *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**28**) ligand olarak kullanıldı ve deney şartlarında pH 9,4'te yüksek oranlarda dikromat anyonunu sulu çözeltiden giderdiği gözlendi.

- Halka boşluk hacminin önemini incelemek amacıyla *p*-sülfonatokaliks[6]arenin (**30**) ligand olarak kullanılması sonucu halka boşluk hacminin de dikromat anyonu giderilmesinde etkili olduğu anlaşıldı.
- Ayrıca bileşik **28**'in NO_3^- anyonu varlığında nanofiltrasyon-kompleksleşme çalışmalarında bu anyonun taşımayı çok fazla etkilemediği gözlendi. Bu sonuç bu sistemde dikromat anyonunun nitrat anyonu üzerinden seçimli olarak büyük oranda giderilebileceğini göstermektedir.
- Sonuç olarak bu çalışmada adsorpsiyon ve nanofiltrasyon metotlarıyla hazırlanan kaliks[n]aren türevleri kullanılarak toksik metallerin ve anyonların sulu çözeltilerden giderilmesi başarıldı. Bu sonuca göre hem sentezlenen kaliks[n]aren bazlı bileşikler hem de kullanılan metotlar, toksik metallerin ve anyonların giderilmesi veya geri kazanılması amacıyla yapılacak olan bilimsel çalışmalara ve endüstriyel proseslere katkıda bulunacaktır.

6. KAYNAKLAR

Abidi, R., Baklouti, L., Harrowfield, J.M., Sobolev, A.N., Vicens, J., White, A.H., 2003, "Alkali Metal Ion Complexes of Functionalised Calixarenes– Competition Between Pendent Arm and Anion Bonding to Sodium", Org. Biomol. Chem., 1, 3144–3146.

Aksu, Z., Gönen, F., 2004, "Biosorption of Phenol by Immobilized Activated Sludge in a Continuous Packed Bed: Prediction of Breakthrough Curves", Process Biochem., 39, 599–613.

Alexandratos, S.D., Natesan, S., 2001, "Synthesis and Ion-Binding Affinities of Calix[4]arenes Immobilized on Cross-Linked Polystyrene", Macromolecules, 34, 206-210.

Alkan, M., Karadaş, M., Doğan, M., Demirbaş, Ö., 2005, "Adsorption of CTAB onto Perlite Samples from Aqueous Solutions", J. Coll. Inter. Sci. , 291, 309–318

Almi, M., Arduini, A, Casnati, Pochini, A., Ungaro, R., 1989, "Choloromethylation of Calixarenes and Synthesis of New Water Soluble Macrocyclic Hosts", Tetrahedron, 45, 2177-2182.

Alpoguz, H.K., Memon, S., Ersoz, M., Yilmaz, M., 2002, "Transport of Hg^{2+} Through Bulk Liquid Membrane Using Biscalix[4]arene Nitrile Derivative As Carrier, Kinetic Analysis", New J. Chem., 26, 477-480.

Arduini, A., Pochini, A., Reverberi, S., Ungaro, R., 1984, "Para-Tert-Butyl-Calix[4]arene Tetracarboxylic Acid-A Water-Soluble Calixarene In A Cone Structure", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 981-982.

Arena, G., Bonomo, R.P. Cali, R., Gulino, F.G. Lombardo, G.G. Sciotto, D., Ungaro, R., Casnati, A., 1995, "Water-Soluble Calixarenes as Synthetic Receptors-Remarkable Influence of Stereochemistry on The Coordination Properties of 2 New Conformational Isomers of a Calix[4]arene Tetracarboxylate", Supramol. Chem., 4, 287-295.

Arena, G., Casnati, A., Contino, A., Lombardo, G.G., Sciotto, D., Ungaro, R., 1999, "Water-Soluble Calixarene Hosts that Specifically Recognize the Trimethylammonium Group or the Benzene Ring of Aromatic Ammonium Cations: A Combined ^{1}H NMR, Calorimetric, and Molecular Mechanics Investigation", Chem. Eur. J., 5, 738-744.

Arena, G., Casnati, A., Mirone, L., Sciotto, D., Ungaro, R., 1997, "A New Water-Soluble Calix[4]arene Ditopic Receptor Rigidified by Microsolvation: Acid-base and Inclusion Properties", Tetrahedron Lett., 38, 1999-2002.

Arena, G., Contino, A., Gulino, F.G., Magri, A., Sansone, F., Sciotto, D., Ungaro, R., 1999, "Complexation of Native L-α-Aminoacids by Water Soluble Calix[4]arenes", Tetrahedron Lett., 40, 1597-1600.

Arena, G., Contino, A., Magri, A., Sciotto, D., Spoto, G., Torrisi, A., 2000, "Strategies Based on Calixcrowns for the Detection and Removal of Cesium Ions From Alkali-Containing Solutions", Ind. Eng. Chem., 39, 3605-3610.

Arimura, T., Matsumoto, S., Teshima, O., Nagasaki, T., Shinkai, S., 1991, "Calixarene-Based Molecular Capsule", Tetrahedron Lett., 32, 5111-5114.

Arimura, T., Nagasaki, T., Shinkai, S., Matsuda, T., 1989, "Host Guest Properties of New Water-Soluble Calixarenes Derived from Para-(Chloromethyl)Calixarenes", J. Org. Chem., 54, 3766-3768.

Arnaud-Neu, F., Schwing-Weill, M.-J., Dozol, J.-F., "In Calixarenes 2001, Eds.: Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J., Saadioui, M.", Kluwer Academic Publishers, Boston, 642.

Atkins, P. W., Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Press, Tokyo 1998; I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.

Baekeland, L. H., 1908, "Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde" U. S. Patent Number(s) 942, 699.

Baeyer, A., 1872, Berlin, 5, 25.

Baykut, F., Aydın, A., Baykut, S., 1987, "Çevre Sorunları ve Korunma", 131-143, İstanbul Üniv. Yayınları Sıra:3449, Müh. Fak. No:73, Günyay Matbaacılık Ltd.Şti., İstanbul.

Beer, P. D., Keefe, A. D., Slawin, A. M. Z., Williams, D. J., 1990, "Dimer and Trimer Calix[4]arenes Containing Multiple Metallocene Redox-Active Centers - Single-Crystal X-Ray Structure of A Bis(Ferrocene)-Bis(p-tert-Butylcalix[4]arene) Hydrophobic Host Molecule", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3675-3682.

Beer, P.D., Chen, Z., Goulden, A.J., Graydon, A., Stokes, S.E., Wear, T., 1993, "Selective Electrochemical Recognition of the Dihydrogen Phosphate Anion In the Presence of Hydrogen Sulfate and Chloride-Ions By New Neutral Ferrocene Anion Receptors", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1834-1836.

Böhmer, V., Schade, E., Vogt, W., 1984, "The 1st Dissociation-Constant of Calix(4)arenes", Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 221-224.

Brake, M., Böhmer, V., Krämer, P., Vogt, W., Wortmann, R., 1993, "O-Alkylated p-Nitrocalix[4]arenes, Syntheses, LB-Monolayers and NLO-Properties", Supramol. Chem., 2, 65-70.

Breslow, R., 1995, "Biomimetic Chemistry and Artificial Enzymes", Acc. Chem. Res., 28, 146.

Brohi, R., Topbaş, T., Karaman, R., 1998, "Çevre Kirliliği", T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara.

Cardenas, G., Miranda, S.P., 2004, "FTIR and TGA Studies of Chitosan Composite Films", J. Chil. Chem. Soc., 49, 291-295.

Casnati, A., Barboso, S., Rouquette, H., Schwing-Weill, M.-J., Arnaud-Neu, F., Dozol, J.F., Ungaro, R., 2001, "New Efficient Calixarene Amide Ionophores for the Selective Removal of Strontium Ion from Nuclear Waste: Synthesis, Complexation, and Extraction Properties", J. Am. Chem. Soc., 123, 12182-12190.

Casnati, A., Fochi, M., Miinari, P., Pochini, A., Reggiani, M., Ungaro, R., Reinhoudt, D.N., 1996, "Upper-Rim Urea-Derivatized Calix[4]arenes as Neutral Receptors for Monocarboxylate Anions", Gazzetta Chimica Italiana, 126, 99-106.

Ceyhan, Ö., Baybaş, Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, D., Turk J Chem, 25 (2001), 193-200, © TÜBİTAK.

Chen, L., He, X., Hu, X., Xu, H., 1999, "Calixarene-Coated Piezoelectric Quartz Crystal Sensor for the Detection of Organic Amine In Liquids", Analyst, 124, 1787-1790.

Chen, X., Ji, M., Fisher, D.R., Wai, C.M., 1998, "Carboxylate-Derived Calixarenes with High Selectivity for Actinium-225", Chem. Commun., 377-378.

Chitry, F., Pellet-Rostaing, S., Gozzi, C., Lemaire, M., 2001, "Separation of Lanthanides(III) by Nanofiltration-Complexation in Aqueous Medium", Sep. Sci. Technol., 36, 605-618.

Chitry, F., Pellet-Rostaing, S., Nicod, L., Gas, J.-L., Foos, J., Guy, A., Lemaire, M., 2001, "Cesium/Sodium Separation by Nanofiltration-Complexation in Aqueous Medium", Sep. Sci. Technol., 36, 1053-1066.

Conner, M., Janout, V., Kudelka, I., Dedek, P., Zhu, J., Regen, S. L., 1993[a], "Perforated Monolayers-Fabrication of Calix[6]arene-Based Composite Membranes that Function as Molecular-Sieves", Langmuir, 9, 2389.

Conner, M., Janout, V., Regen, S.L., 1993[b], "Molecular-Sieving by A Perforated Langmuir-Blodgett-Film", J. Am. Chem. Soc., 115, 1178.

Cooney, O. D., 1999, "Adsorption Design for Wastewater Treatment", Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.

D.S.İ., 1980, "Metal Kaplama Sanayi Atıksuları", D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, Kİ-703.

Dijkstra, P.J., Brunink, J.A.J., Bugge, K.-E., Reinhoudt, D.N., Harkema, S., Ungaro, R., Ugozzoli, F., Ghidini, E., 1989, " Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations With Rigidified Calix[4]arenes-Synthesis, X-Ray Structures, and Complexation of Calixcrowns and Calixspherands", J. Am. Chem. Soc., 111, 7567-7575.

Dondoni, A., Marra, A., Rossi, M., Scoponi, M., 2004, "Synthesis and Characterization of Calix[4]arene-based Copolyethers and Polyurethanes. Ionophoric Properties and Extraction Abilities Towards Metal Cations of Polymeric Calix[4]arene Urethanes", Polymer, 45, 6195-6206.

Dondoni, A., Marra, A., Scherrmann, M.-C., Casnati, A., Sansone, F., Ungaro, R., 1997, "Synthesis and Properties of O-Glycosyl Calix[4]arenes (Calixsugars)", Chem. Eur. J., 3, 1774-1782.

Dubinin, M.M., 1965, "Modern State of the Theory of Volume Filling of Micropore Adsorbents During Adsorption of Gases and Steams on Carbon Adsorbents', Z. Fizich. Khim., 39, 1305–1317.

Duhart, A., Dozol, J.F., Rouquette, H., Deratani, A., 2001, "Selective Removal of Cesium from Model Nuclear Waste Solutions Using a Solid Membrane Composed of an Unsymmetrical Calix[4]arenebiscrown-6 Bonded to an Immobilized Polysiloxane Backbone", J. Membr. Sci., 185, 145–155.

Eckenfelder, W.W., 1966, "Industrial Water Pollution Control", Mc Graw Hill, USA, 100-118.

Engrand, P., Regnouf-De-Vains Jb., 2002, "A Bifunctional Calixarene Designed for Immobilisation on a Natural Polymer and for Metal Complexation", Tetrahedron Lett., 43, 8863-8866.

Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yilmaz, M, Canel, E., Kılıç, E., 2006, "Using of Hydrogen Ion-selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on Calix[4]arene as Thiocyanate Ion-selective Electrode", Sens. Actuators B, 113, 290–296.

Ersöz, M., Pehlivan, E., Duncan, H. J., Yıldız, S., and Pehlivan, M., 1995, "Ion Exchange Equilibria of Heavy Metals in Aqueous Solution on New Chelating Resins of Sporopollenin", React. Funct. Polym., 24, 194-202.

Falana, O.M., Koch, H.F., Roundhill, D.M., Lumetta, G.J., Hay, B.P., 1998, "Synthesis and Extraction Studies of 1,2- and 1,3-disubstituted Butylcalix[4]arene Amides with Oxyanions; Geometric and Conformational Effects", Chem. Commun., 503-504.

Gamsız, E., Ağacık, G., 1985, "Su ve Analiz Metotları", s.1-6, T. C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı DSİ Genel Müdürlüğü, Ankara.

Garrier, E., Gac, S.L., Jabin, I., 2005, "First Enantiopure Calix[6]aza-Cryptand: Synthesis and Chiral Recognition Properties Towards Neutral Molecules", Tetrahedron: Asymm., 16, 3767–3771.

Georgiev, E.M., Wolf, N., Roundhill, D.M., 1997, "Lower-rim Alkylammonium-substituted Calix[4]arenes as "Proton-switchable" Extractants for Chromate and Dichromate Anions", Polyhedron, 16, 1581-1584.

Glennon, J.D., Horne, E., Hall, K., Cocker, G., Kuhn, A., Harris, S.J., McKervey, M.A., 1996, "Silica-bonded Calixarenes in Chromatography II. Chromatographic Retention of Metal Ions and Amino Acid Ester Hydrochlorides", J. Chromatogr., 731, 47-55.

Glennon, J.D., Horne, E., O'Connor, K., Kearney, G., Harris, S.J., McKervey, M.A., 1994, "Chromatographic Selectivity of Amino Acid Esters and Alkali Metal Ions on A Silica Bonded Calix[4]arene Tetraester Stationary Phase", Anal. Proc., 31, 33-35.

Göde, F., 2002, "Reçinelerle Ağır Metal Adsorbsiyonu ve Atıksulara Uygulaması" Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Grote Gansey, M.H.B., Steemers, F.J., Verboom, W., Reinhoudt, D.N., 1997, "Synthesis of Neutral, Water-soluble Calix[4]arenes", Synthesis, 643-648.

Gündüz, T., 1998, "Çevre Sorunları", 130.

Guo, W., Wang, J., He, J.-Q., He, Xi-wen, Cheng, J.-P., 2002, "Design, Synthesis, and Enatiomeric Recognition of Dicyclodipeptide-bearing Calix[4]arenes: A Promising Family for Chiral Gas Sensor Coatings", Tetrahedron Lett., 43, 5665-5667.

Gutsche, C. D., 1983, "Calixarenes", Acc. Chem. Res., 16, 161-170.

Gutsche, C.D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[4]arene", Org.Synth. 68, 234-237.

Gutsche, C.D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[6]arene", Org. Synth., 68, 238-242.

Gutsche, C.D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[8]arene", Org. Synth., 68, 243-246.

Gutsche, C. D., Alam, I., 1988, "Calixarenes. 23. The Complexation and Catalytic Properties of Water Soluble Calixarenes", Tetrahedron, 44, 4689.

Gutsche, C. D., Bauer, L. J., 1985, "Calixarenes. 14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene", J. Am. Chem. Soc., 107, 6059-6063.

Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R., 1981, " Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-tert-Butylphenol", J. Am. Chem. Soc., 103, 3782-92. Idem, ibid., 1984, 106, 1891.

Gutsche, C.D., 1989, "Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.

Gutsche, C.D., 1989, "Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.

Gutsche, C.D., Alam, I., 1988, "Calixarenes .23. The Complexation and Catalytic Properties of Water-Soluble Calixarenes", Tetrahedron, 44, 4689-4694.

Gutsche, C.D., Lin, L.-G., 1986, "Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes", Tetrahedron, 42 (16), 1633-1640.

Gutsche, C.D., Nam, K.C., 1988, "Calixarenes. Synthesis, Properties, and Metal Complexation of Aminocalixarenes", J. Am. Chem. Soc., 110, 6153-6162.

Güzel, F., 1991, "Badem ve Fındık Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi" Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Hall, C.W., Cockayne, J.S., Kan, M.J., Nicholson, G.P., 2001, "Clean and Efficient Syntheses of Calix[4]arene Modified Polymer Supports", Green Chem., 3, 114-122.

Halouani, H., Dumazet-Bonnamour, I., Perrin, M., Lamartine, R., 2004, "First Synthesis and Structure of Beta-Ketoimine Calix[4]arenes: Complexation and Extraction Studies", J. Org. Chem., 69, 6521-6527.

Henden, E., 1998, Ağır Metal Türlerinin Analizlerinde Yönelimler ve Gelişmeler", 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Uluslararası Katılımlı Eğitsel Toplantı, İzmir, 353.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999, "Pseudo Second-Order Model for Sorption Processes", Process Biochem., 34, 451.

Humphrey, A.G., and Milis, N.F., 1973, "Adsorption, Biochemical Enginering", 2nd ed, Academic Press, Tokyo, 434.

Hutchins, R.A., 1973, "New Method Simplexes Design of Activated Carbon System", Chem. Eng. J., 80, 133–138.

Hutchinson, S., Kearney, G.A., Horne, E., 1994, "Solid-phase Extraction of Metal-ions Using Immobilized Chelating Calixarene Tetrahydroxamates", Anal. Chim. Acta., 291, 269-275.

Iwema Bakker, W.I., Haas, M., Den Hertog, H.J., Jr., Verboom, W., De Zeew, D., Bruins, A.P., Reinhoudt, D.N., 1994, "Functionalized Calixspherands-Synthesis and Peptide Coupling", J. Org. Chem., 59, 972-976.

Iwema Bakker, W.I., Haas, M., Khoo-Beattie, C., Ostaszewski, R., Franken, S., Den Hertog, H.J., Jr., Verboom, W., De Zeew, D., Harkema, S., Reinhoudt, D.N., 1994, "Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations with Calixspherands-An Evaluation of Shielding", J. Am. Chem. Soc., 116, 123-133.

Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., 1985, "Thermodynamic and Kinetic Data for Cation Macrocycle Interaction", Chem. Rev., 85, 271.

Jain, V.K., Handa, A., Pandya, R., Shrivastav, P., Agrawal, Y.K., 2002, "Polymer Supported Calix[4]arene-semicarbazone Derivative for Separation and Preconcentration of La(III), Ce(III), Th(IV) and U(VI)", React. Funct. Polym., 51, 101-110.

Jain, V.K., Pandya, R.A., Pillai, S.G., Agrawal, Y.K., Shrivastav, P.S., 2004 "Application of Chelate Forming Calix[4]arene-o-vanilinthiosemicarbazone Resin to the Separation, Preconcentration and Trace Determination of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) in Natural Water Samples", Microchim. Acta, 147, 253-264.

Janssen, R.G., Verboom, W., Reinhoudt, D.N., Casnati, A., Freriks, M., Pochini, A., Ugozzoli, F., Ungaro, R., Nieto, P.M., Carramolino, M., Cuevas, F., Prados, P., de Mendoza, J., 1993, "Procedures for the Selective Alkylation of Calix[6]arenes at the Lower Rim", Synthesis-Stut., 380-386.

Kalebaşı, Y., 1994, "Meriç Nehri' nin Kimyasal Kirliliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Kanamathareddy, S., Gutsche, C. D., 1993, "Synthesis and Conformational Properties of Calix[6]arenes Bridged on the Lower Rim-Self-Anchored Rotaxanes", J. Am. Chem. Soc., 115, 6572-6579.

Karakucuk, A., Kocabas, E., Sirit, A., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2005, "Polymer Supported Calix[4]arene Schiff Bases: A Novel Chelating Resin For Hg^{2+} and Dichromate Anions", J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., 42, 691-704.

Katz, A., Costa, P.D., Lam, A.C.P., Notestein, J.M., 2002, "The First Single-Step Immobilization of Calix[4]arene onto the Surface of Silica", Chem. Mater., 14, 3364-3368.

Keller, S. W., Schuster, G. M., Tobiason, F. L., 1987, Polym. Mat. Sci. Eng., 57, 906.

Kim, S. I., Ree, M., Shin, T. J., Jung, J. C., 1999, "Synthesis of New Aromatic Polyimides with Various Side Chains Containing A Biphenyl Mesogen Unit and Their Abilities to Control Liquid-Crystal Alignments On The Rubbed Surface", J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 37, 2909.

Lehn, J.M., Meric, R., Vigneron, J.P., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., Asfari, Z., Vicens, J., 1995, "Binding of Acetylcholine and Other Quaternary Ammonium Cations By Sulfonated Calixarenes-Crystal-Structure of A [Choline-Tetrasulfonated Calix[4]arene] Complex", Supramol. Chem., 5, 97-103.

Li, H., Chen, Y., 2003, "The Sol–Gel Technique to Prepare Calix[6]crown-containing Organosilicon Resins and Their Adsorption Properties Towards Metal Ions", React. Funct. Polym., 55, 171–178.

Li, H.-B., Chen, Y.-Y., Liu, S.-L., 2003, "Synthesis, Characterization, and Metal Ions Adsorption Properties of Chitosan–Calixarenes (I)", J. Appl. Polym. Sci., 89, 1139–1144.

Li, L.-S., Da, S.-L., Feng, Y.-Q., Liu, M., 2004, "Study on the Chromatographic Behavior of Water-Soluble Vitamins on p-tert-Butyl-calix[8]arene-bonded Silica gel Stationary phase by HPLC", Talanta, 64, 373–379.

Li, X., Zeng, Z., Gao, S., Li, H., 2004 "Preparation and Characteristics of Sol–Gel-Coated Calix[4]arene Fiber for Solid-phase Microextraction", J. Chromatogr. A, 1023, 15–25.

Makha, M., McKinnon, I.R., Raston, C.L., 2002, "Synthesis and trans-_-carotenoid Inclusion Properties of a New Class of Water Soluble Calixarenes", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1801–1806.

Markowitz, M. A., Bielski, R., Regen, S. L., 1988, "Perforated Monolayers-Porous and Cohesive Monolayers from Mercurated Calix[6]arenes", J. Am. Chem. Soc., 110, 7545-7546.

Markowitz, M. A., Janout, V., Castner, D. G., Regen, S.L., 1989, "Perforated Monolayers - Design And Synthesis of Porous and Cohesive Monolayers From Mercurated Calix[n]arenes", J. Am. Chem. Soc., 111, 8192-8200.

Marra, A., Scherrmann, M.-C., Dondoni, A., Casnati, A., Minari, P., Ungaro, R., 1994, "", Angew. Chem., Intl. Ed. Engl., 33, 2479.

Martinez-Alanis, P.R., Castillo, I., 2005, "Calix[8]arene Anions: Solid State Structure of an Inclusion Compound with a Tetrabutylammonium Cation", Tetrahedron Lett., 46, 8845–8848.

Mathialagan, T., Viraraghavan, T., 2002, "Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Perlite", J. Hazard. Mater., 94, 291–303.

Mathieu, A., Asfari, Z., Thuery, P., Nierlich, M., Faure, S., Vicens, J., 2001, "Water-soluble para-Sulfonated 1,2;3,4-Calix[4]arene-biscrowns in the 1,2-Alternate Conformation", J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 40, 173-181.

Mckervey, M. A., Owens, M., Schulten, H. R., Vogt, W., Böhmer, V., 1990, "A New Type of Double Calix[4]arenes By Linkage via the Phenolic Hydroxy-Groups", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, 280-282.

Memon, S., Oguz O., Yilmaz, A., Tabakci, M., Yilmaz, M., Ertul, Ş., 2002, "Synthesis and Extraction Study of Calix[4]arene Dinitrile Derivatives Incorporated in a Polymeric Backbone with Bisphenol-A", Polym. Environ., 9, 2, 99-101.

Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D.M., Yilmaz, M., 2005, "A Useful Approach Toward the Synthesis and Metal Extractions with Polymer Appended Thioalkyl Calix[4]arenes", Polymer, 1553-1560.

Memon, S., Uysal, G, Yilmaz. M., 2001, "Syntheses and Binding Properties of Polymeric Calix[4]crown-4". React. Funct. Polym., 47, 165-174.

Memon, S., Yilmaz, A., Roundhill, D. M., Yilmaz, M., 2004, "Synthesis of Polymeric Calix[4]arene Dinitrile and Diamino-Derivatives: Exploration of Their Extraction Properties Towards Dichromate Anion", J. Macromol. Sci. Part:A, Pure Appl. Chem., 41, 433-447.

Memon, S., Yilmaz, M., 2001, "A Complimentary Study of Calixarene Based by Functional Receptor for Alkali or Transition Metal Cations and $Cr_2O_7^{=}$", J. Mol. Struct., 595, 101-109.

Meng, L.-Z., Huang, H., He, Y.-B., Chen, Y.-Y., Wang, H., 2001, "Preparation and Behavior of Calix[4]arene-containing Organosilicone Resins (I)", J. Appl. Polym. Sci., 80, 58-64.

Meng, L-Z., Du, C-Q., Chen, Y-Y., He, Y.-B., 2002, "Preparation, Characterization, and Behavior of Cellulose-Titanium(IV) Oxide Modified with Organosilicone", J. Appl. Polm. Sci., 84, 61-66.

Nak Koh, K., Araki, K., Ikeda, A., Otsuka, H., Shinkai, S., 1996, "Reinvestigation of Calixarene-Based Artificial-Signaling Acetylcholine Receptors Useful In Neutral Aqueous (Water/Methanol) Solution", J. Am. Chem. Soc., 118, 755-758.

Newkome, G.R., Hu, Y.,Saunders, M.J., Fronczek, F.R., 1991, "Silvanols-Water-Soluble Calixarenes", Tetrahedron Lett., 32, 1133-1136.

Nicod, L., Chitry, F., Gaubert, E., Lemaire, M., 1999, "Application of Water Soluble Resorcinarenes in Nanofiltration-Complexation with Caesium and Strontium as Targets", J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 34, 141-151.

Nikura, K., Anslyn, E., 1999, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2769.

Ohto, K., Inoue, S., Eguchi, N., Shinohara, T., Inoue, K., 2002, "Adsorption Behavior of Lead Ion On Calix[4]arene Tetracarboxylic Acid Impregnated Resin", Sep. Sci. Technol., 37, 1943–1958.

Ohto, K., Tanaka, Y., Inoue, K., 1997, "Adsorptive Separation of Lead and Zinc Ions by Novel Type of Calix[4]arene Carboxylate Resin Immobilized with Polyallylamine", Chem. Lett., 7, 647-648.

Ohto, K., Tanaka, Y., Yano, M., Shinohara, T., Murakami, E., Inoue, K., 2001, "Selective Adsorption of Lead Ion on Calix[4]arene Carboxylate Resin Supported by Polyallylamine", Solv. Extr. Ion Exch., 19, 725-741.

Otsuka, H., Suzuki, Y., Ikeda, A., Araki, K., Shinkai, S., 1998, "Guest Inclusion Properties of Calix[6]arene-Based Unimolecular Cage Compounds. On Their High Cs^+ and Ag^+ Selectivity and Very Slow Metal Exchange Rates", Tetrahedron, 54, 423-446.

Patterson, J.W., 1977, "Waste Water Treatment", Science Publishers Inc., U.S.A., 43-55, 59-67, 69-81.

Pellet-Rostaining S., Chitry, F., Spitz, J-A., Sorin, A., Favre-Reguillon, A., Lemaire, M., 2003, "New Water-soluble Calix[4]arene-bis(benzocrown-6) for Caesium-Sodium Separation by Nanofiltration-Complexation", Tetrahedron, 59, 10313-10324.

Radushkevich, L.V., 1949, "Potential Theory of Sorption and Structure of Carbons", Z. Fizich. Khim., 23, 1410–1420.

RDAS. National Research Council, 1989, "Food and Nutrient", 10th Edition Acad Press Washington, DC.

Rogers, R.D., Bauer, C.B., 1996, "Water Soluble Calixarenes as Possible Metal Ion Extractants in Polyethylene Glycol Based Aqueous Biphasic Systems", J. Radioanal. Nucl. Chem., 208, 153-161.

Rondelez, Y., Seneque, O., Rager, M.-N., Duprat, A.F., Reinaud, O., 2000, "Biomimetic Copper(I)-CO Complexes: A Structural and Dynamic Study of a Calix[6]arene-Based Supramolecular System", Chem. Eur. J., 6, 4218-4226.

Roundhill, D. M., 2001, "Extraction of Metals from Soils and Waters", Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York.

Roundhill, D. M., 2001, "Extraction of Metals from Soils and Waters", Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York.

Rudkevich, D.M., Brzozka, Z., Palys, M., Visser, H.C., Verboom, W., Reinhoudt, D.N., 1994, "A Difunctional Receptor for the Simultaneous Complexation of Anions and Cations-Recognition of KH_2PO_4", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 467-468.

Rudkevich, D.M., Verboom, W., van der Toll, E.B., van Staveren, C.J., Kasperen, F.M., Verhoeven, J.W., Reinhoudt, D.N., 1995, "Calix[4]arene-triacids as Receptors for Lanthanides-Synthesis and Luminescence of Neutral Eu^{3+} and Tb^{3+} Complexes", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 131-134.

Sağ, Y., 1993, "Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi", Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Sangil, Kim, 2003, "Modified Ordered Mesoporous Silica Membranes for CO_2 –N_2 Separation", Doktora Tezi, University of Cincinnati, Department of Chemical Engineering, Cincinnati, USA.

Sarıkaya, Y., 1997, "Fizikokimya", Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı, s:633-650, Ankara.

Schatz, J., Backes, A.C., Siehl, H.-U., 2000, "Geometry and GIAO-DFT Chemical Shift Calculations of Calixarene Complexes-The Inclusion of Carbon Disulfide in p-tert-Butylcalix[4]arene", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 609–610.

Schiewer, S., 1996, "Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption", Doktora Tezi, McGill University, Department of Chem. Eng., Montreal, Kanada.

Schmeide, K., Heise, K.E., Bernhard, G., Keil, D., Jansen, K., Praschak, D., 2004, "Uranium(VI) Separation from Aqueous Solution by Calix[6]arene Modified Textiles", J. Radioanal. Nucl. Chem., 261, 61-67.

Schneider, H.-J., Blatter, T., Zimmermann, P. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1990, 29, 1161-1162.

Seigle-Ferrand, P., Sdira, S. B., Félix, C., Lamartine, R., Bavoux, C., Fenet, B., Bayard, F., Vocanson, F., 2006, "Synthesis of New Dipyrrolyl Calixarene Podands and Study of Their Cu(I) Complexes", Mater. Sci. Eng.: C, 26, 181-185.

Shi, Y., Zhang, Z., 1994, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 375.

Shi, Y., Zhang, Z., 1994, J. Incl. Phenom. 1994, 18, 137.

Shinkai, S., 1986, "Calixarenes As New Functionalized Host Molecules", Pure Appl. Chem., 58, 1523-1528.

Shinkai, S., 1991, "Topics in Inclusion Science, Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds, Eds.: Vicens, J., Böhmer, V.", Kluwer Academic Publishers, 179.

Shinkai, S., Araki, K., Matsuda, T., Nishiyama, N., Ikeda, H., Takasu, I., Iwamoto, M., 1990, "NMR and Crystallographic Studies of A Para-Sulfonatocalix[4]arene Guest Complex", J. Am. Chem. Soc., 112, 9053-9058.

Shinkai, S., Araki, K., Tsubaki, T., Arimura, T., Manabe, O., 1987, "New Syntheses of Calixarene-Para-Sulfonates and Para-Nitrocalixarenes", J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 2297-2299.

Shinkai, S., Kawabata, H., Matsuda, T., Kawaguchi, H., Manabe, O., 1990, "Synthesis and Inclusion Properties of Neutral Water-Soluble Calixarenes", Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1272-1274.

Shinkai, S., Kawaguchi, H., Manabe, O., 1988, "Selective Adsorption of UO_2^{2+} to A Polymer Resin Immobilizing Calixarene-Based Uranophiles", J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett., 26, 391-396.

Shinkai, S., Koreishi, H., Ueda, K., Manabe, O., 1986, "A New Hexacarboxylate Uranophile Derived From Calix[6]arene", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 233-234.

Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T., Manabe, O., 1986, "Hexasulfonated Calix[6]arene Derivatives: A New Class of Catalysts, Surfactants and Host Molecules", J. Am. Chem. Soc., 108, 2409-2416.

Shinkai, S., Mori, S., Tsubaki, T., Sone, T., Manabe, O., 1984, "New Water-Soluble Host Molecules Derived From Calix[6]arene", Tetrahedron Lett., 25, 5315-5318.

Shinkai, S., Shirahama, Y., Tsubaki, T., Manabe, O., 1989, "Cationic Water-Soluble Calixarenes-New Host Molecules Which Catalyze Basic Hydrolysis of A Phosphate Ester", J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1859-1860.

Shinkai, S., Tsubaki, T., Sone, T., Manabe, O., 1985, "A New Synthesis of Para-Nitrocalix[6]arene", Tetrahedron Lett., 26, 3343-3344.

Sirit, A., Kocabas, E., Memon, S., Karakucuk, A., Yilmaz, M., 2005, "Synthesis and Metal Ion Recognition Properties of a Novel Chiral Calix[4](Azoxa)Crown-7", Supramol. Chem., 17, 251-256.

Steed, J.W., Johnson, C.P., Barnes, C.L., Juneja, R.K., Atwood, J.L., Reilly, S., Hollis, R.L., Smith, P.H., Clark, D.L., 1995, "Supramolecular Chemistry of p-Sulfonatocalix[5] arene-A Water-Soluble, Bowl-Shaped Host with A Large Molecular Cavity", J. Am. Chem. Soc. 117, 11426-11433.

Stewart, D. R., Gutsche, C. D., 1999, "Isolation, Characterization, and Conformational Characteristics of p-tert-Butylcalix[9-20]arenes" J. Am. Chem. Soc., 121, 4136-4146.

Sueishi, Y., Inazumi, N., Hanaya, T., 2005, "Effects of Pressure on Inclusion Complexation of Methylene Blue with Water Soluble p-Sulfonatocalix[n]arenes", J. Phys. Org. Chem., 18, 448-455.

Tabakci M., Memon S., Yilmaz M., Roundhill D. M., 2004, "Synthesis and Evaluation of Extraction Ability of Calix[4]-crown-6 Cone Conformer and Its Oligomeric Analogue", React. Funct. Polym., 58. 27–34

Tabakci, M., Memon, S., Sap, B., Roundhill, D. M., Yilmaz, M., 2004, "A Calix[4]arene Derived Dibenzonitrile Receptor Modified at Its "Lower Rim" by a Polymerizable Group", J. Macromol. Sci. Part:A, Pure Appl. Chem., 41, 811-825.

Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2003, "Synthesis and Extraction Studies of a Versatile Calix[4]arene-Based "Proton-Switchable Extractant" for Toxic Metals and Dichromate Anions", J. Incl.Phenom. Macrocycl. Chem., 45, 265-270.

Tchobanoglous, G., 1979, "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse", 102-103, Second Edition, Tata McGraw-Hill Edition, New York.

Trivedi, U.V., Menon, S.K., Agrawal, Y.K., 2002, "Polymer Supported Calix[6]arene Hydroxamic Acid, A Novel Chelating Resin", React. Funct. Polym., 50, 205-216.

Twort, A. C., Law, F. M., and Crowley, F. W., 1985, "Water Supply", 205, 209, 220, Third Edition, Thomson Litho Ltd., East Kilbride, Scotland.

Ungaro, R., Pochini, A., Andreetti, G.D., 1984, J. Incl. Phenom., 2,189.

Uysal, G., Memon, S.,Yilmaz, M., 2001, "Synthesis and Binding Properties of Polymeric Calix[4]arene Nitriles", React. Funct. Polym., 50, 77-84.

van der Veen, N.J., Flink, S., Deij., M.A., Egberink, R.J.M., van Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt D.N., 2000, "Monolayer of a Na^+-Selective Flouroionophore on Glass: Connecting the Fields of Monolayers and Optical Detection of Metal Ions", J. Am. Chem. Soc., 122, 6112-6113.

Velicangil, 1987, "Endüstri Sağlığı ve Meslek Hastalıkları", T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, Yakın ve Ortadoğu Çalışma Eğitim Merkezi, Ankara.

Wagner, J., 2001, "Membrane Filtration Handbook, Practical Tips and Hints", Chem. Eng. Second Edition, Revision 2.

Weber, J.R., 1972, "Pyhsicochemical Processes for Water Quality Control", Wiley-Intrerscience, USA.

Wolf, N., Georgiev, E.M., Yordanov, A.T., Whittlesey, B.R., Koch, H.F., Roundhill, D.M., 1999, "Synthesis and Crystal Structures of Lower rim Amine and Carbamoyl Substituted Calixarenes as Transfer Agents for Oxyanions between an Aqueous and a Chloroform Phase", Polyhedron, 18, 885-896.

Wright, J. G., Natan, M. J., MacDonnel, F. M., Ralston, D., O'Halloran, T. V., 1990, "Mercury(II) thiolate chemistry and the mechanism of the heavy metal biosensor", Prog. Inorg. Chem., 38, 323-412.

Yamamoto, H., Shinkai, S., 1994, "High 105.0-105.3 Sodium/Potassium Selectivity", Chem. Lett., 1115-1118.

Yamato, T., Kumamaru, K., Tsuzuki, H., 2001, "The Metal Template Effect On O-Alkylation of Tetrahydroxy[3.1.3.1]Metacyclophane With 4-(Chloromethyl)Pyridine To Afford Tetrakis-[(4-Pyridylmethyl)Oxy]-[3.1.3.1]Metacyclophanes and Their Conformational Studies", Can. J. Chem., 79, 1422-1430.

Yang, F., Guo, H., Cai, X., Chen, X., 2005 "Syntheses and Adsorption Properties of Novel Calixarene Polymers: Calix[6]-1,4-crown-4-based Netty Polymers", React. Funct. Polym., 64, 163–168.

Yang, W., de Villiers, M.M., 2004, "The Solubilization of the Poorly Water Soluble Drug Nifedipine by Water Soluble 4-Sulphonic Calix[n]arenes", Eur. J. Pharm. Biopharm., 58, 629-636.

Yetiş, Ü., Demirer, G., Tekin, H., 1998, "Şok Cr(VI) Yüklenmesinin Aktif Çamur Prosesine Etkisi", Turkish J. Eng. Environ. Sci., 22, 445-453.

Yilmaz, M., 1999, "Synthesis of An Oligomer-Supported Calix[4]arene and Selective Extraction of Li^+", React. Funct. Polym., 40, 129-133.

Yoon, Y. H., Nelson, J.H., 1984, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45, 509.

Yordanov, A.T., Gansow, O.A., Brechbiel, M.W., Rogers, L.M., Rogers, R.D., 1999, "The Preparation and X-Ray Crystallographic Characterization of Lead(II) Calix[4]arenesulfonate Complex", Polyhedron, 18, 1055-1059.

Yordanov, A.T., Wolf, N.J., Georgiew, E.M., Koch, H.F., Falana, O.M., Roundhill, D.M., 1999, "Derivatized Calix[4]arenes as Selective Phase Transfer Extractants for Heavy Metal and Oxyion Salts", Comments Inorg. Chem., 20, 163-175.

Zhang, Y., Agbaria, R.A. Warner, I.M., 1997, "Complexation Studies of Water-soluble Calixarenes and Auramine O Dye", Supramol. Chem., 8, 309-318.

Zheng, Y.-S., Zhang, C., 2004, "Exceptional Chiral Recognition of Racemic Carboxylic Acids by Calix[4]arenes Bearing Optically Pure –Amino Alcohol Groups", Org. Lett., 6, 1189-1192.

Zhong, Z.-L., Tang, C.–P, Wu, C.–Y, Chen, Y.–Y., 1995, “Synthesis and Properties of Calixcrown Telomers”, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1737.

Zielenkiewicz, W., Marcinowicz, A., Poznański, J., Cherenok, S., Kalchenko, V., 2005, “Complexation of Isoleucine by Phosphorylated Calix[4]arene in Methanol Followed by Calorimetry, NMR and UV–VIS Spectroscopies, and Molecular Modeling Methods”, J. Mol. Liq., 121, 8-14.

Zinke, A., Ziegler, E., 1944, “Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung”, Ber. Dtsch. Chem. Ges., Berlin, 77 (B), 264.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Konya'da doğan Mustafa TABAKCI, ilk ve orta öğrenimini Konya'da tamamladı. Lisans öğrenimi için 1995 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yine 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans çalışmasını ise 2001 yılında tamamladı. Halen Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevliliğine devam etmektedir.