



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALİKSARENLER KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASI

Vahti ALADAĞLI

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Mart-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Vahti ALADAĞLI

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KALİKSARENLER KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASI

Vahti ALADAĞLI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa TABAKCI

2014, 88 Sayfa

Jüri
Doç.Dr. Mustafa TABAKCI
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Yrd. Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ

Bu çalışma, polimerik yapıdaki bir kaliks[4]aren türevinin hazırlanarak önemli organik kirleticilerden olan *p*-nitro fenolün (PNF) sulu ortamdan adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılmasını içermektedir. Bu amaçla adsorpsiyon çalışmalarında kullanmak için öncelikle monomerik kaliks[4]aren türevleri ile polimerik adsorban hazırlandı ve hazırlanan bileşiklerin yapıları, FTIR, ^{1}H NMR, elementel analiz, TGA, XRD ve SEM gibi yapı analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Sentez çalışmalarında, literatürlerde belirtilen metoda göre 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**1**) sentezlendikten sonra, bu bileşik asetonitril içerisinde metil iyodür ile potasyum karbonat varlığında etkileştirildiğinde dimetoksi türevi (**2**) elde edildi. Dimetoksi türevi ise kuru aseton içerisinde metil bromoasetat ile etkileştirilerek metoksi-ester türevi (**3**) elde edildi. Bu bileşik, $LiAlH_4$ ile dietileter içerisinde indirgendikten sonra elde edilen metoksi-alkol türevi (**4**) de *p*-toluensülfonilklorürle piridinli ortamda -4^{o}C da muamele edilerek metoksi-tosilat türevi (**5**) elde edildi. Son olarak metoksi-tosilat türevi kuru toluen içerisinde aminopropil slikajel (APS) ile etkileştirilerek polimerik yapıdaki kalik[4]aren türevi (**6**) elde edildi.

Elde edilen kaliksaren temelli APS bağlı polimerle adsorpsiyon çalışmaları yapılarak ilgili önemli parameteler (pH, etkileşim süresi, PNF konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık) incelendi. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 6, temas süresi 1 saat, PNF konsantrasyonu $5.0x10^{-5}$ M, adsorban miktarı 0,025 g ve sıcaklık 25^{o}C parametleri en uygun adsorpsiyon şartları olarak belirlendi. Ayrıca farklı konsantrasyon çalışmaları sonucunda Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilerek adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

Anahtar Kelimeler: Aminopropil silika jel (APS), adsorpsiyon, *p*-nitro fenol (PNF), polimerik kaliksaren

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL OF SOME ORGANIC POLLUTANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING CALIXARENES

Vahti ALADAĞLI

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2014, 88 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Asst. Prof. Dr. Fatih DURMAZ
Asst. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

This study polymeric structure calix [4] arene derivatives prepared toxic selected p-nitro phenol (PNF) from the aqueous medium includes the use as a sorbent in the adsorption studies. For this purpose the adsorption studies for use in the calix [4] arene based polymeric sorbent was prepared and this compound prepared structure, FTIR and ^{1}H NMR, elemental analysis, TGA, XRD and SEM such as structure analysis techniques were elucidated.

In the synthesis part of this study, it was firstly performed the synthesis of 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydrxycalix[4]arene (**1**) and then it was reacted with methyl iodide in dry acetonitrile in the presence of potassium carbonate to give its dimethoxy derivative (**2**). After that methoxy-ester derivative (**3**) was obtained by reacting of **2** with methylbromoacetate in dry acetone. After last compound (**3**) was reduced to alcohol derivative (**4**) by $LiAlH_4$ in diethyl ether, **4** was converted into tosylate derivative (**5**) by reacting of **4** with *p*-toluenesulfonyl chloride in pyridine at -4^{o}C. Finally methoxy-tosylate derivative in dry toluene aminopropil slikajel (APS) (**6**) was obtained.

Calixarene-based polymer **6** was used in the adsorption studies of PNP and it was examined some parameters such as pH, contact time, initial concentration, and temperature of the sorbent dosage. The results showed that pH 6, contact time 1 hour, the concentration of $5.0x10^{-5}$ M PNP, 0.025 g of sorbent dosage and 25^{o}C of temperature was found as optimum parameters of PNP adsorption with **6**. Also Langmuir and Freundlich isotherms were drawn to clarify the adsorption mechanism.

Keywords: Aminopropyl silica gel (APS), adsorption, *p*-nitro phenol (PNP), polymeric calixarene.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa TABAKCI' nın danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendirip yardımlarını eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Doç Dr. Mustafa TABAKCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuar imkanı sağlayan Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümün'de görev yapan hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı BAP 12201051 nolu proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne de teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana destek veren ve yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Farabi TEMEL'e, yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Gülsevil GÖK ve Ayşegül TÜRE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana her zaman destek olan, sabır gösteren, maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen çok değerli babam Nazif ALADAĞLI, annem Kevser ALADAĞLI ve kardeşim Gülüzar ALADAĞLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Vahti ALADAĞLI
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Organik Kirleticiler 3
1.1.1. Fenoller ve türevleri 3
1.1.2. Pestisitler 7
1.1.3. Deterjanlar 7
1.1.4. Uçucu organik bileşikler(UOB) 8
1.1.5. Endüstriyel çözücüler 9
1.1.6. Polisiklik aromatikler (PAH) 9
1.1.7. Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler 10
1.2. Kaliksarenler 12
1.2.1. Kaliksarenlerin tarihçesi 12
1.2.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi 14
1.2.3. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin sentezi 15
1.2.4. *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi üzerine kullanılan bazın etkisi 16
1.2.5. Kaliksarenlerin konformasyonu 17
1.2.6. Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarının karakterizasyonu 19
1.2.7. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması 20
1.2.7.1. . Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması 20
1.2.7.2. Kaliksarenlerin p-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması 22
1.2.7.2.1. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılmasına örnekler 23
1.2.10. Kaliksarenlerin bazı fiziksel özellikleri 26

2. ADSORPSİYON **28**

2.1. Fiziksel adsorpsiyon 29
2.2. Kimyasal adsorpsiyon(kemisorpsiyon) 30
2.3. İyonik adsorpsiyon 31
2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler 32
2.5. Adsorpsiyon izotermleri 32
2.5.1. Langmuir izoterm denklemi 35
2.5.2. Freundlich izoterm denklemi 36
2.6. Adsorpsiyon hızı 36
2.7. Karışımların adsorpsiyonu 37
2.8. Adsorpsiyon termodinamiği 37
2.9. Adsorpsiyon kinetiği 40

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....42

3.1. Polimerik Kaliksarenler ve Adsorpsiyon Çalışmaları.....42

4. DENEYSEL KISIM.....60

4.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....60
4.2. Kaliksaren Temelli Bileşiklerin Sentezi.....60
4.2.1. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27,28-hidroksikaliks[4]aren (1).....60
4.2.2. 5.11.17.23-tetra-*ter*-Bütil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren-25,27-diol (2).....61
4.2.3. 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28 dimetoksi kaliks[4]aren (3).....62
4.2.4. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-dihidroksietoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]-aren (4) 63
4.2.5. 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-di-*p*-tosiletoksi-26,28-dimetoksi kaliks[4]-aren (5).....63
4.2.6. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-di-*p*-tosiletoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]-arenin amino propil silika jele (APS) bağlanması (6).....64
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....65
4.3.1. Katı-sıvı (batch tipi) sorpsiyon çalışmaları.....65
4.3.2. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi.....65
4.3.3. Etkileşim süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....65
4.3.4. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi.....66
4.3.5. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi.....66
4.3.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi.....66

5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....67

5.1. Kaliks[4]aren Temelli Bileşiklerin Sentezi.....67
5.1.1. Polimerik adsorbanlar için temel bileşiklerin sentezi.....67
5.1.2. APS-destekli kaliksaren temelli polimerlerin sentezi.....69
5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları.....73
5.2.1. Katı-sıvı (batch tipi) sorpsiyon çalışmaları.....73
5.2.2.1. pH'ın etkisi.....73
5.2.2. Etkileşim süresinin etkisi.....73
5.2.2.3.PNF başlangıç konsantrayon etkisi.....74
5.2.2.4.Adsorban miktarının etkisi.....75
5.2.2.5. Sıcaklığın etkisi.....75
5.2.2. Langmuir ve Freundlich İzotermleri.....76

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....78

KAYNAKLAR 79

ÖZGEÇMİŞ 88

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Fenolün fenolat anyonuna iyonlaşma reaksiyonu.....4
Şekil 1.2. Fenol bileşiği.....4
Şekil 1.3. Fenol türevlerinin kullanım alanları (Öztürk 1994; Gümü 2007; Günay 2010).....6
Şekil 1.4. p-*t*-bütilkaliks[4]arenin farklı gösterilişleri.....12
Şekil 1.5.a. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin isimlendirilmesi.....13
Şekil 1.5.b. Kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü.....13
Şekil 1.6. Kaliksarenlerin substratlarla etkileşimi.....14
Şekil 1.7. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması.....15
Şekil 1.8. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi.....15
Şekil 1.9. *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi..16
Şekil 1.10. Fenolik birimlerin iki farklı yönlenmesi.....17
Şekil 1.11. *p-t*-Bütilkaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonları ve ^{1}H NMR spektrumları.....18
Şekil 1.12. Farklı kaliks[4]aren konformerlerinin metilen köprülerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR şablonları.....20
Şekil 1.13. Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması.....21
Şekil 1.14. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırılması.....22
Şekil 1.15. *p-tert*-bütil gruplarının giderilmesi (Dealkilasyonu).....23
Şekil 1.16. Elektrofilik "*kinon-metit"* tipi substitüsyon reaksiyonları.....24
Şekil 1.17. Elektrofilik Sübsitüsyon.....25
Şekil 1.18. Kaliks[4]arenin allil eterlerinin "*p*-Clasien çevrilmesi" metodu.....25
Şekil 1.19. *p*-klormetilaston metodu.....26
Şekil 1.20. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenin ^{1}H NMR spektrumu (koni konformasyonunda).....27
Şekil 2.1. Adsorplanan ve adsorplayan katı.....28
Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyon.....30
Şekil 2.3. Kimyasal adsorpsiyon.....31
Şekil 2.4. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi.....33
Şekil 2.5. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı.....38
Şekil 3.1. Kaliks[6]aren polietilenamin destekli polimerik yapı.....42
Şekil 3.2. Silika partiküllerine bağlı kaliks[4]aren-hidroksamat bileşiği.....43
Şekil 3.3. Silika-bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit kolon dolgu maddesi.....43
Şekil 3.4. Poliallilamin bağlı kaliks[4]aren tetrakarboksilik asit polimeri.....44
Şekil 3.5. 4,4'-oksidiftalik anhidrit, 4,4'-oksidifenilen diamin ve kaliksarenin kopolimeri.....44
Şekil 3.6. Kaliks-crown iyonoforları ve oligomerleri.....45
Şekil 3.7. Nitril türevli polimer yapıdaki kaliks[4]arenler.....45
Şekil 3.8. Tentagel ve aminometil polistiren ile bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin di-karboksilik asit türevi.....46
Şekil 3.9. Silika-bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin fenol ile etkileşimi.....46
Şekil 3.10. Nitril grupları bulunduran kaliks[4]aren-bisfenol-A kopolimerleri.....47
Şekil 3.11. Dekstran bağlı kaliks[4]aren türevi.....47
Şekil 3.12. Kitosan-bağlı *p-ter*-bütilkaliksaren.....48
Şekil 3.13. Kaliks[6]crown-4 içeren organosilikon reçineleri.....48
Şekil 3.14. Kaliks[4]aren temelli poliüretanlar.....49

Şekil 3.15. Kaliks[4]aren temelli kopolieterler.....49
Şekil 3.16. *p-ter*-bütilkaliks[4]aren mononitro dibenzonitril türevinin stiren polimeri.50
Şekil 3.17. Oligimerik yapıdaki kaliks-crown-6 türevi.....50
Şekil 3.18. o-Vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden kaliks[4]aren reçinesi.....51
Şekil 3.19. 25,26,27-tripropoksi-28-(4-vinil-benziloksi)-p-tert-bütilkaliks[4]aren sentezlenen bileşik.....51
Şekil 3.20. Merrifield reçinesi-destekli kaliks[4]aren Schiff-baz türevleri.....52
Şekil 3.21. Dikromat anyonu ekstraksiyonu için kullanılan polimerik kaliksaren.....52
Şekil 3.22. Kaliks[6]-1,4-crown-4 temelli ağ yapılı polimerler.....53
Şekil 3.23. Sitiren ve divinilbenzenle yeniden sentezlenmiş olan kopolimer.....53
Şekil 3.24. Merrifield reçinesine bağlı amino türevli kaliks[4]aren polimeri.....54
Şekil 3.25. Kaliks[4]aren temelli polisiloksan reçinesi.....54
Şekil 3.26. Merrifield reçinesi ile sentezlenen polimerik kaliks[4]aren.....55
Şekil 3.27. 5,17-bis(4-nitrofenilazo)-26,28-dihidroksi-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-kaliks[4]aren(Azo-C[4]) ve MEHPPV gösterimi.....56
Şekil 3.28. Polimerik kaliks[4]aren.....56
Şekil 3.29. Merrifield reçinesi bağlı polimerik kaliks(azo)crown.....57
Şekil 3.30. Amino propil silika jel bağlanmış kaliksaren.....57
Şekil 3.31. Azo boya tutturulmuş kaliksaren.....58
Şekil 3.32. iki bipridil grup ve bir primer amino bağlanmış kaliksaren.....59
Şekil 3.33. Yüksek floresan özelliğe sahip kaliksaren.....59
Şekil 5.1. Polimer **6**'nın SEM fotoğrafları (a): 20µm (b): 2 µm.....70
Şekil 5.2. APS'nin SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm.....70
Şekil 5.3. Polimer **6**'nın TGA ve DTG termogramı.....71
Şekil 5.4. Polimer **6**'nın XRD diyagramı.....71
Şekil 5.5. Polimer **6**'nın FTIR spektrumu.....71
Şekil 5.6. Adsorpsiyon verimine pH'ın etkisi.....73
Şekil 5.7. Adsorpsiyon verimine etkileşim süresinin etkisi.....74
Şekil 5.8. Adsorpsiyon verimine konsantrasyonun etkisi.....74
Şekil 5.9. Adsorpsiyon verimine adsorban miktarının etkisi.....75
Şekil 5.10. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi.....75
Şekil 5.11. Polimer **6** ile PNF sorpsiyonunun Langmuir izotermi.....76
Şekil 5.12. Polimer **6** ile PNF sorpsiyonunun Freundlich izotermi.....77

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Fenol bileşiğinin özellikleri.....4
Çizelge 1.2. UOB grupları ve bu grupların örnekleri.....8
Çizelge 1.3. Sularda referans bileşik olarak tanımlanan PAH.....10
Çizelge 1.4. İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri.....10
Çizelge 1.5. Bazı Endüstriyel Atıkların Kaynakları, Özellikleri ve Arıtma Yöntemleri.....11
Çizelge 1.6. Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi.....17
Çizelge 1.7. Kaliks[4]arenin Ar-CH_2Ar protonlarının ^{1}H NMR spektrumları.....18
Çizelge 2.1. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....31
Çizelge 5.1. Elementel analiz sonuçları.....71

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

^{o}C	: Derece santigrat
Å	: Armstrong
nm	: Nanometre
T	: Mutlak Sıcaklık
C_e	: Denge Konsantrasyonu

Kısaltmalar

ABS	:Alkilbenzen Sülfanatlar
LAS	: Lineer Alkil Sülfanat
STTP	:Sodyum Tripolifosfat
UOB	:Uçucu Organik Bileşikler
THM	:Trihalometan
DCM	:Diklorometan
PAH	:Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
IUPAC	:Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
PNF	:*p*-Nitro Fenol
APS	:Amino Propil Silikajel

1. GİRİŞ

Son yıllarda supramoleküler kimyada yapılan bilimsel çalışmalar incelendiği zaman kaliksaren bileşiklerinin bu çalışmalar arasında önemli bir yer tuttuğu açıkça görülmektedir. Bunun başlıca nedeni, bu bileşiklerin kolay ve ekonomik yoldan elde edilip çok amaçlı kullanılabilmeleridir. Bu bileşikler sadece temel organik kimyada kullanılmakla kalınmamış aynı zamanda değişik uygulama alanları bulunmuştur. Çok sayıda patent çalışması yapılmıştır. Bu bileşikler, genellikle anyon ve katyon ekstraksiyonlarında faz-transfer katalizörü olarak, sıvı membran çalışmalarında, adsorpsiyon çalışmalarında, iyon seçici elektrot yapımında ve kromatografide kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

Teknolojinin gelişmesiyle endüstriyel faaliyetlerin artışı çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Değişik endüstriyel faaliyetlerin sonucunda çevreye salınan kompleks yapılı kimyasallar, havaya, suya, toprağa karışarak canlı sağlığını ciddi anlamda tehlikeye düşürmüştür.

Sanayi ve endüstri kuruluşları, hayvancılık ve konutların kullanımı sonucu oluşan sular, içerdikleri sağlığa zararlı, biyolojik ve kimyasal maddelerden dolayı "atıksu" olarak tanımlanmaktadır. Petrokimya ve rafineri tesisleri, kömür fırınları, plastik endüstrisi, boya ve tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için bir çok çalışma yapılmaktadır. Bu endüstrilerin atıksularında, organik maddeler, özellikle fenol ve türevleri bol miktarda bulunmaktadır (Barın 2006).

Fenol oldukça zehirli bir maddedir. Hatta en zehirli 126 kimyasalın içinde 11.sırada bulunan bir maddedir. Fenolün çok çeşitli kaynakları vardır. Bunlar plastik, sentetik, reçine, tekstil, kimya ve boya endüstrileri, kok ve petrol rafinesi, orlon üretim endüstrileri, ilaç endüstrisi, temizlik ürünleridir. Ayrıca yağ rafineleri, patlayıcı üretim tesisleri, fiberglas üretimi, dökümhaneler, kağıt endüstrisi, pestisit sanayinde fenol ve türevleri kullanılmaktadır. Fenol içeren bu tip endüstriyel tesislerin atıklarının sulara karışması sonucunda fenol kirliliği alarm verir.

Fenol ve fenolün klorlanmış formları pestisit olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fenol ve klorofenoller; klorofenol üretimi, kağıt ağartma, suların dezenfeksiyonu ve organik maddelerin yakılması sırasında oluşmaktadır (Puhakka ve ark., 1992).

Suyun içerisindeki çok az miktarda bulunan fenol konsantrasyonu bile suda yaşayan canlıları ve etrafındaki canlı çevreyi tehdit eder. Özellikle fenol içeren atıksuların klorlanması fenol bileşiklerini dahada toksik bir hale getirir.

Zira fenoldeki OH- grubu dezenfeksiyonda kullanılan klor uygun ortam pH'ıyla halkanın orto, para ve meta pozisyonlarına Cl girmesini tetikler. Böylece klorlanmış fenol bileşikleri oluşur ki, diğer tür klorlanmış humik maddelerin yanısıra bu maddede kanserojen etki yapar.

Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Fenol bileşikleri homologlarının çoğu zehirli maddelerdir. Fenolün su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre kanalizasyon sistemleri ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde 20 mg/L, deniz deşarjı ile sonuçlanan sistemlerde, 10 mg/L müsade sınırı vardır.

Klorofenoller fenolden türemiş sentetik organik bileşiklerdir. Fenol halkasındaki hidrojenlerle klor atomunun yer değiştirmesiyle özellikle endüstriyel ve ticari süreçlerde, fenolün klorlanması ya da klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu oluşur. Pestisit, boya, solvent ve kağıt endüstrisi atıkları çevrede klorofenollerin kaynağı olarak bulunmaktadır.

Nitrofenoller, zayıf asit olan fenollere göre daha asidik bileşiklerdir. Nitrofenoller zehirli oldukları için deri ile teması zararlıdır. Nitrofenoller, boya, ilaç ve fotograf kimyasallarında ara ürün olan aminofenollerin elde edilmesi için indirgenir. Nitrofenoller, boyalarda renklendirici, mantar öldürücü, ilaç sanayi ve kauçuk sanayiinde kullanılmaktadır. Bu bileşikler doğal su ortamında bulunup besin zincirine geçebilmektedir. Nitrofenollerin kanserojen ve mutajenik etkisi mevcuttur (Köroğlu 2004; Pura 1992).

Nitrofenoller genelde patlayıcı, ilaç, pestisit, pigment, boya, odun koruyucu ve lastik ile ilgili kimyasalların üretiminde ham materyal ya da ara ürün olarak kullanılmakta olup çok önemli endüstriyel organik bileşikler arasında yer almaktadırlar (Ma ve ark., 2000; Karim ve Gupta 2001).

Fenol ve nitrofenoller, su ortamında oldukça düşük derişimlerde bile suda yaşayan canlılarda toksik etki göstermektedir. Nitrofenoller mikroorganizmalar için de toksiktir. Nitrofenol'ün toksisite seviyesi fenol molekülüne bir yada daha fazla nitro grubunun bağlanmasıyla ilgilidir (Podeh *ve ark.*, 2000).

Fenolün geri kazanımı gerek suların arıtımı gerekse endüstrinin çesitli kollarında kullanılan bir madde olarak, üretim ekonomisine yeniden kazandırılmasını sağlamakla

birlikte oldukça pahalı bir işlemdir. Fenollü atıksuların arıtılması için çeşitli arıtma teknolojileri vardır ve çoğu zaman bu metotların uygulanması birbiri içine girmektedir. Hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtım verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir. Bu yöntemler; adsorpsiyon, oksidasyon, biyodisk sistem vs.

Fenol için birçok giderim yöntemi vardır. Bu yöntemler içerisinden biyolojik bozunma, kimyasal oksidasyon ve çözücüyle ayırma en çok başvurulan fenol giderim yöntemlerindendir (Juang ve ark., 2004).

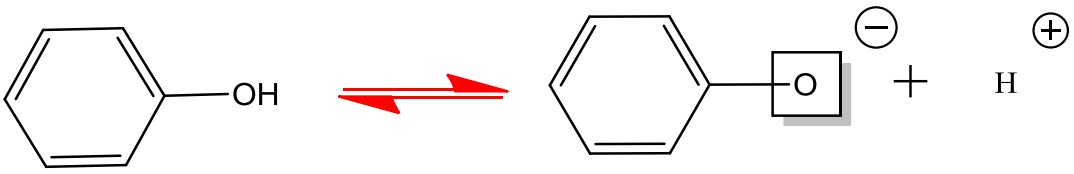
Bu çalışmada, önemli bir endüstriyel kirletici olarak tanımlanan fenolün adsorpsiyon yöntemiyle giderimi hedeflenmiştir. Kimya mühendisliğinde çokça kullanılan adsorpsiyon yöntemi her yönüyle ele alınarak, laboratuar ortamında yapılan deneyler sonucunda elde edilen deney verileri yorumlanarak tartışılmıştır.

1.1. Organik Kirleticiler

1.1.1. Fenoller ve türevleri

Benzen hidrojenlerinden biri veya birkaçı yerine hidroksil (-OH) gruplarının girmesiyle türeyen bileşiklere fenoller denir. Fenol, karbolik asit veya hidroksil benzen de denilen, çok yönlü organik bir bileşiktir. Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke (C6H5) "Fenil" ismi verilir. Fenil kökü, alkil kökünün tersine asitleştirici gruptur. Girdiği molekülün eşitlik özelliğini artırırlar. Bu bakımdan fenollerin bünyelerinde (-OH) grupları bulunmasına rağmen, eşitlik özelliği gösterirler. Basit fenoller maden kömürü katranından elde edilirse de bugün ucuz olarak benzenden sentez edilmektedir. Fenollerin değerliği moleküllerindeki (-OH) sayısına bağlıdır. Bir OH varsa 1, iki OH varsa 2 değerlidir. Fenol sıvı ve buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir aynı zamanda dezenfektan olarak da kullanılır. Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemlisi olarak bilinir.

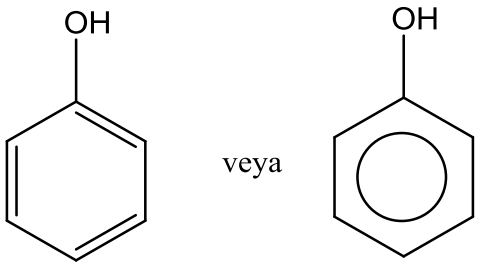
Fenoller monohidroksifenoller, kresoller, polihidroksifenoller olarak başlıca üç tipte bulunabilirler (Saka 2007). Monohidroksifenoller, aromatik bileşikler arasında en önemli organikler olarak bilinir. Bu madde içerdiği (-OH) nedeniyle ilk bakışta alkol izlenimi verse de suda çok sınırlı olan (Ka=1,2.10-10) hidrolizi sırasında az miktarda H^+ ve fenolat köküne ayrışır ve bu nedenle zayıf bir asit gibi davranır. Şekilde 1.1'de fenolün fenolat köküne dönüşmesi görülmektedir.



Şekil 1.1 Fenolün fenolat anyonuna iyonlaşma reaksiyonu

Kresollerin ise 3 türü mevcuttur; ortokresoller, metakresol ve parakresol. Bazı kresollerin karışımı olan lizol, dezenfeksiyon maddesi olarak satılır.

Polihidroksifenollerin de farklı şekilleri bulunmaktadır. Dihidroksifenoller, trihidroksife noller vs. Özellikle tabakhane atıksularında ve fotoğraf sanayi atıksularında bir trihidroksifenol olan pirogallol bulunur. Şekil 1.2'de fenol bileşiğinin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 1.2. Fenol bileşiği

Çizelge 1.1. Fenol bileşiğinin özellikleri

Kimyasal formül	**C_6H_5OH**
Kütle	94,11 gr/mol
Sudaki çözünürlügü	9,8 gr/100 mL
Yoğunluk	1,07 g/cm^3
Erime noktası	40,5^{o}C
Kaynama noktası	181,7^{o}C
Asidite	9,95
Molekül tipi	Düzlemsel
Parlama noktası	79^{o}C
Otomatik ateşleme	715^{o}C

Fenolün kimyasal özellikleri, hidroksil gurubuyla aromatik halkanın birbiri üzerindeki etkileriyle belirlenir. Elektronegatif fenil grubu hidroksil gruba bir miktar asitlik kazandırır (DPT 1991). Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlarla reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Bu tuzların birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızlı bozunarak fenolü meydana getirir. Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen,

onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir (Gümü 2007; Günay 2010). Çizelge 1.1'de fenol bileşiğinin kimyasal ve fiziksel özellikleri görülmektedir.

Fenolün sulu çözeltisi $FeCl_3$ ile mor renk verir. Bu fenolün tanınma reaksiyonudur. Fenol formaldehit ile polimerleşerek plastik oluşturabilir.

Fenoller, molekül yapıları bakımından alkollere benzese de kimyasal özellikleri bakımından farklıdırlar. Bunun en önemli göstergesi ise alkol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomunun asitliğinin fenol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomununkinden çok çok az olmasıdır. Bunun sebebi ise iyonlaşma reaksiyonunda da gösterildiği üzere; fenolat anyonundaki (-) yükün 1 oksijen ve 3'de halkanın değişik pozisyonlarında olmak üzere toplamda 4 farklı noktada dağılmasından ileri gelmektedir. (-) yük dağılması fenolat anyonuna fazlaca kararlılık kazandırdığından H^+ daha kolay ayrılır ve asitlik özelliği artar.

Fenol, plastik ve fenolik reçine endüstrisinde, ilaç, pestisit, patlayıcı üreticileri, orlon üretimi, azot isleme, tekstil fabrikaları, pigment, boya, kauçuk, yağ rafinerileri, kağıt deterjan, naylon endüstrilerinde kullanılır.

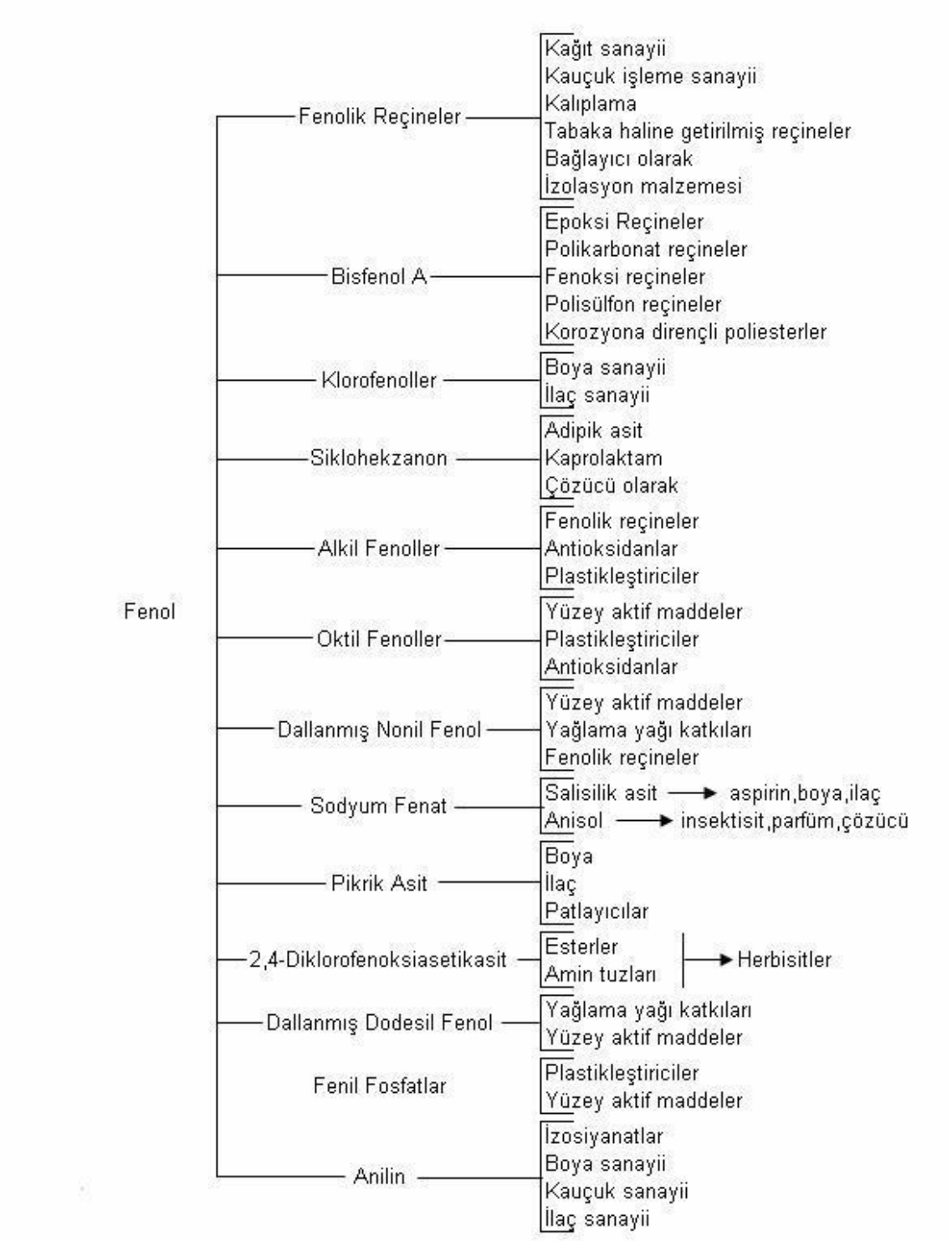
Dünyada ve Türkiye'de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca fenoller antibakteriyel olarak da kullanılır (Özen 2005).

Fenoller protoplazmatik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından absorplanabilir. Fenol varlığı (0.001-0.1mg/L) suda tat ve koku olarak anlaşılabilir (Göçmen 1983).

Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirli etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahip olmakla beraber yine zehirleyici miktarları deri tarafından absorplanabilir (Dinçyürek 2006).

Fenole solunum yolu ve deri yolu ile yüksek dozlarda maruziyet halinde insanlarda deri, göz ve mukoz membranlarında tahriş edici edici etkisi yüksektir. İnsanlarda ağız yolu ile yüksek dozda (1 gram düzeyinde) fenol alınmasının çok ciddi toksik etkilere neden olabildiği (karaciğer, böbrek hasarı ve kalpte olumsuz etkiler biçiminde) ve hatta ölümcül etki gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca Fenol ve türevleri kanserojen ve mutajenik etkiye sahiptirler.

Toprakta 2-5 gün, suda 9 günden fazla kalabilen fenolün büyük miktarları havada, suda ve toprakta daha uzun süre kalabilir. Şekil 1.3'de fenolün endüstride kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 1.3. Fenol türevlerinin kullanım alanları (Öztürk 1994; Gümü 2007; Günay 2010).

1.1.2. Pestisitler

Günümüzde dünya nüfusu hızla artmakta, artan nüfus sayısı da yiyecek talebindeki hızlı artışı beraberinde getirmektedir. Artan yiyecek ihtiyacının karşılanmasının yolu tarımda birim alandan daha fazla verim alınmasını sağlamaktan geçmektedir. Ancak tarım arazilerinde yüksek verim alınmasını etkileyen pest denilen doğal zararlılar (böcekler, mantarlar, kemirgenler, nematadlar ve akarlar vb.) mevcuttur. Böceklerden mantarlara zararlı böcekler ve kemirgenlere, akarlar ve nematadlar gibi canlılara kadar değişen canlı grupları, tarımda yüksek verim alınmasını etkilemekte bir anlamda da insanların yiyeceklerine ortak olmaktadır. İşte bu durumun önlenmesi ve insanlarla hayvanlara zararlı olan çeşitli hastalıkların engellenmesi amacıyla pestisit adı verilen kimyasal maddeler tarımda kullanılmaktadır.

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan suni organik kimyasal maddeler, tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalanan bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikime ve toksik etkilere neden olurlar. Diğer bir kısmı ise canlı bünyede mutojen ve kanserojen etkiler yapar.

1.1.3. Deterjanlar

Sentetik deterjanların içerdikleri fosfor nedeni ile alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olduklarının yanısıra ayrıca deterjanların sulara neden olduğu köpük,estetik bir sorun olarak ortaya çıkar. Bunun ötesinde deterjanlar kimyasal yapılarına bağlı olarak alıcı su ortamlarında çeşitli düzeylerde kirliliğe neden olabilirler.Deterjanların ham maddesi olan alkilbenzen sülfanatlar (ABS) alıcı ortamlarda parçalanması çok güçtür. Bu nedenle pek çok ülkede deterjan üreten endüstriler ABS üretimini durdurmuş ve onun yerine lineer Alkil Sülfanat (LAS) üretimine başlamışlardır. LAS'lar aerobik koşullarda biyolojik olarak kolay ayrışabilmekte ve deterjanlarla kirlenme problemi azalmaktadır.Bir diğer önemli kirletici maddede deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılan ve yüzey aktif aktif maddelerin etkinliğini artırmada özelliği olan Sodyum Tripolifosfat (STPP) olup, kullanımında da çeşitli kısıtlamalar ve yasaklamalar söz konusudur. Katkı maddelerinin birinci görevi suyu yumuşatmaktır. Bunların birçok avantajları yanı sıra fosfor içermesi nedeni ile önemli çevre problemlerine yol açmaktadır. Çünkü STPP içerdiği yüksek düzeydeki P (fosfor) nedeni ile sularda alg

çoğalmasının artmasına ve dolayısıyla oksijen azaltımına neden olmaktadır. Bu durumda su canlıları yok olup, ötrofikasyon ortaya çıkmaktadır.

1.1.4. Uçucu organik bileşikler (UOB)

Atık sularda bulunan organik bileşiklerin çoğu uçucu organik bileşiklerdir. Bunların buhar basıncı yüksek olduğundan arıtma tesislerinde ve alıcı ortamlarda emisyona koku ve toksit kirlenmeye sebep olurlar. Atık sulardan yayılabilecek muhtemel UOB'ler şöyle sınıflandırılabilirler; Aromatik hidrokarbonlar (HK), klorlu HK, oksijenli HK ve alifatik HK.

Endüstri ve ticari aktiviteler kentsel atık sudaki UOB'lerin en büyük kaynaklarıdır. UOB'ler için başlıca endüstriyel kaynaklar kimya ve petrokimya üretimleri, elektronik üretimi (örn. Devre üretimi sırasında oluşan atıklar) ve petrol rafinerileridir. UOB'lerin ticari kökenli başlıca kaynakları ise araç ve makine tamirhaneleri, kuru temizleyiciler, hastaneler, boyahaneler, petrol ve kimyevi madde dağıtımıdır. UOB'ler bulundurdukları bileşenlere göre çeşitli gruplara ayrılırlar. Bu gruplar ve örnekler Çizelge 1.2'de verilmiştir. Ölçülmüş bazı UOB'lerin konsantrasyonları Çizelge 1.2'de özetlenmiştir.

Evsel, endüstriyel ve ticari kökenli kaynakların yanısıra UOB'ler arıtma tesislerinden de oluşurlar. Su dezenfeksiyonu sırasında trihalometanlar (THM'ler) oluşup ve UOB kaynağı oluşturabilirler. Bununla beraber atık su arıtma tesisinde dezenfeksiyon ve koku kontrolü için yapılan klorlamada UOB kaynağı olarak ortaya çıkar. Ayrıca biyokimyasal dönüşümler sırasında da UOB'ler oluşabilir.

Çizelge 1.2. UOB grupları ve bu grupların örnekleri

Bileşen Sınıfı	Örnekler
Alifatikler	Alkanlar, Hidrokarbonlar
Aromatikler	Benzen, Etilbenzen, Toluen, Ksilen
Halojenli Türler	Trikloroeten, Trikloroetan, Vinil klorür, Metil klorür, Trikloroetilen, 1.1.1. Trikloroetan, Tetrakloroetilen, Kloroform, Karbontetraklorür
Oksijen İçeren Türler	Formaldehit, Aseton, Çeşitli Alkoller, Eterler, Aminler

UOB'ler normal atmosferik koşullar altında (25^0C) yüksek buhar basıncına (> 0.01 kPa) ve düşük kaynama noktasına sahiptirler.

1.1.5. Endüstriyel çözücüler

Sayıları her geçen gün artan ve pek çok endüstriyel aktivitede kullanılan bu grup bileşiklerin kanserojen oldukları bilinmekte ve bu nedenle bu bileşiklerin derişimleri içme sularında sınırlandırılmaktadır. Bu bileşiklerin en yaygın olarak kullanılan ilk altısı; boya, metal işleri, eczacılık, asetat film yapımında kullanılan di-klorometan (DCM); floro-karbon sentezi ve eczacılıkta kullanılan chloroform (TCM); metal ve plastik temizlemede kullanılan metil kloroform (TCA); yine floro-karbon sentezi ve yangın söndürücülerde kullanılan karbon tetra-klorür (CTC); metal temizleme ve kuru temizlemede kullanılan tri-kloroetilen (TCE) ve perkloro-etilen (PCE) olarak sıralanmaktadır. Bu bileşiklerden TCE, PCE, TCA ve DCM içme sularında sık sık rastlanan endüstriyel çözücüler olarak tanımlanmaktadır.

Sulara karışan diğer bir kısım ise, ultraviyole ışınlarının tesiri ile oksitlenmekte ve zehirli olmayan son ürünlere dönüşmektedirler. Genel olarak bu bileşiklerin atmosferik yarı ömrü, üç ay olarak tanımlanırken; bazı bileşikler için (örneğin TCA) bu süre beş yıl gibi bir düzeye ulaşabilmektedir. Diğer taraftan, buharlaşma yoluyla atmosfere karışan bileşikler, atmosferde oldukça yoğun düzeylere erişebilmekte ve yağmurla tekrar yüzey sularına dönebilmektedirler.

1.1.6. Polisiklik aromatikler (PAH)

Temel olarak organik maddelerin tam yanmaması sonucu ortaya çıkan bu bileşikler, egzos emisyonları, yakıt kullanımı ve kısmen de, bakteri ve bitki faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, egzos emisyonları, yakıt kullanımı başlıca kaynaklar olarak ortaya çıkmaktadır. Sindirim sistemi kanserlerine yol açtığı bilinen bu bileşikler, çözünürlükleri çok yüksek olmamakla beraber, partiküler maddelerin üzerinde kolayca adsorblanabilmeleri nedeniyle, askıda katı maddenin yüksek olduğu sularda yüksek derişimlere erişebilmektedirler. Demir boruların yüzeyinde kullanılan bitüm kaplamanın, suya PAH geçmesine yol açtığı bilinmektedir. En yüksek çözünürlüğe sahip PAH bileşiklerinden olan fluorantan (240 mg/l) bu yolla suya geçmekte ve derişimi, tanımlanmış sınır değerleri aşabilmektedir.

Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Teşkilatı, söz konusu altı bileşiğin toplam derişimi için, içme sularında 0.0002 mg/l sınır değerini önermektedir.

1.1.7. Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler

Klorun, sularda bulunan doğal organikler olan hümik ve fulvik asitler ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan klorlu organik bileşikler, sularda bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri yada Triholometanlar (THM) olarak tanımlanırken, sularda doğal olarak bulunan bromür de, THM oluşumuna yol açmaktadır.

Çizelge 1.3. Sularda referans bileşik olarak tanımlanan PAH

WHO	**Avrupa Birliği**
Fluorantane	Fluorantane
3,4 - benzofluranten	Benzo 3,4 – fluranten
11,12 - benzofluranten	Benzo 11,12 – fluranten
3,4 - benzopiren	Benzo 3,4 – piren
Indeno - (1,2,3 – cd) piren	Indeno - (1,2,3 – cd) piren

Çizelge 1.4. İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri

(THM)	**Siyanürlü halojenler**
Kloroform	Siyanür klorür
Bromodiklorometan	Siyanür brömür
Bromoform	Aldehitler
Klorofenoller	Formaldehitler
2-klorofenol	2-klorofenol
Asetaldehit	2,4-diklorofenol
Trikloroasetaldehit	2,4,6-triklorofenol

Literatürde, uygulanan klor miktarının, suda bulunan organik madde miktarına oranının, oluşan yan ürünlerin türlerini belirleyen en önemli faktör olduğu belirtilmektedir. Örneğin, düşük klor dozlarında, fenol suya tat veren klorofenole çevrilirken, yüksek dozlarda tatsız klorlu kinonlara çevrilmektedir.

Çizelge 1.5' te bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri verilmektedir.

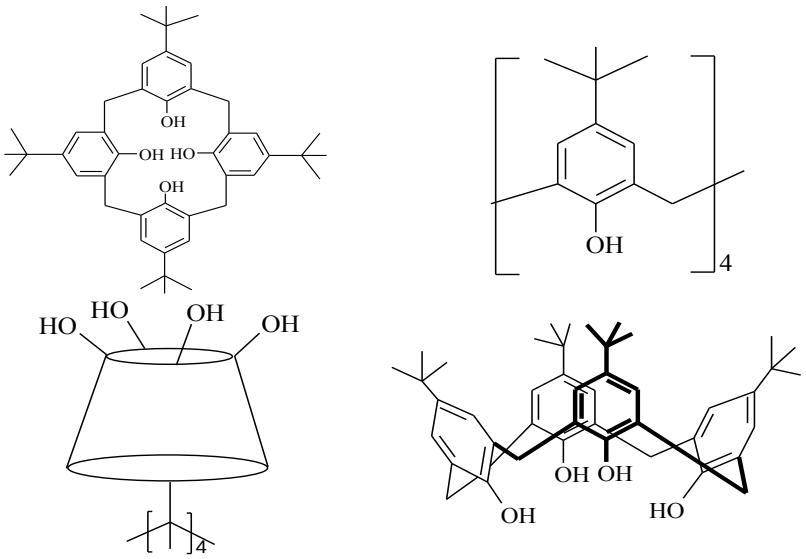
Çizelge 1.5. Bazı Endüstriyel Atıkların Kaynakları, Özellikleri ve Arıtma Yöntemleri

Endüstriler	Üretimde Atık Su Kaynakları	Atıkların Genel Özellikleri	Arıtma ve Bertaraf Yöntemi
Konserve	Meyve ve sebzeleri kesme, istifleme, koparma, ayırma, presleme ve kabuğunu soyarak beyazlatma	Yüksek süsponse ve katı madde, kolloidal ve çözünmüş organik madde	Izgara, elek, lagünleme, toprak absorbsiyonu veya püskürtmeli sulama
Süt ve mamülleri Üretimi	Sütün seyreltilmesi, ayrılmış süt, peynir suyu ve yayık ayranı	Yüksek çözünmüş organik madde protein, yağ ve laktoz	Biyolojik arıtma, damlatmalı filtre, aktif çamur metodu, oksidasyon hendeği
Et ve kümes hay. Ürünleri	Hayvan kesimi, yağ ve kemiklerin parçalanmasında, yağ ve yıkama suyu	Yüksek çözünmüş ve süsponse organik madde, proteinler ve yağlar	Izgara ve elekten geçirme çökeltme ve flotasyon damlatmalı filtrelerden geçirme
Şeker pancarından şeker üretimi	Pancarların taşınımı, yıkama ve preslenmesi sırasında oluşan sular, kireçlemeden sızan sular soğutma kondensatları	Yüksek çözülmüş ve süsponse organik madde, şeker ve protein	Atıkların geri kullanımı Koagülasyon ve lagünleme
İlaç ve ecza ürünleri	Kullanılan süzülmüş madde ve yıkama suyu	Yüksek çözülmüş ve süsponse organik madde, vitamin	Buharlaştırma ve kurutma, beslemede kullanma
Deri	Derinin kılının kazınması, Islatılması, kirecini giderme, temizleme	Yüksek toplam katı madde, sertlik, tuz, sülfürler, krom, pH, BOI ve çökelmiş kireç	Dengeleme, çökeltme ve biyolojik arıtma dengeleme ve kimyasal arıtma
Tekstil	Liflerin hazırlanması ve pişirilmesi, hapıl sökme sırasında oluşan atıklar	Oldukça bazik renkli yüksek BOİ yüksek süsponse kolloidal ve çözünmüş katı madde	Nötralizasyon, kimyasal çökeltme, biyolojik arıtma damlatmalı filtre, aktif çamur sistemi
Deterjan Üretimi	Deterjan ve sabunların temizleme ve yıkama suları	Yüksek BOİ ve sabun atıkları, yüzey aktif maddeler	Flotasyon ve sıyırma $CaCl_2$ ile çökeltme
Kağıt Üretimi	Pişirme, temizleme liflerin yıkanması kağıt hamurunun süzülmesi	Yüksek veya düşük pH, renk, yüksek süsponse kolloid ve çözünmüş katı maddeler, organik maddeler, fenol	Çökeltme, lagünleme, biyolojik arıtma, yan ürünlerin kazanılması
Çelik	Kömürün koklaşması, eritme fırının yıkanması, baca gazları ve çeliğin asit ile temizlenmesi	Düşük pH, asitler, fenol, maden filizi, kok kireç taşı	Nötralizasyon, geri kazanma ve geri kullanma, kimyasal koagülasyon
Kömür Prosesleri	Kömürün ayrılması ve temizlenmesi ile sülfür damarların temizlenmesi	Yüksek süsponse katı maddeler kömür, düşük pH, yüksek H_2SO_4, $FeSO_3$	Çökeltme, Flotasyon, drenaj kontrolü ve madenlerin tabakalaşması

1.2. Kaliksarenler

1.2.1. Kaliksarenlerin tarihçesi

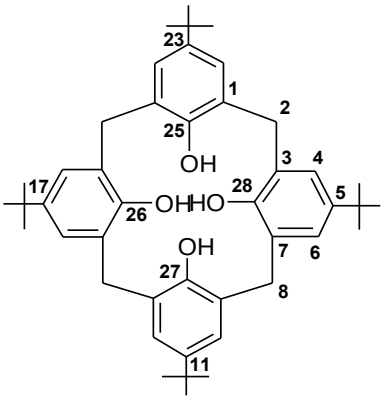
Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamda kondensasyonu ile oluşturulan, değişik moleküllerle kompleks yapabilme özelliğine sahip, metilen köprüleriyle fenolik birimlerin birbirlerine bağlanmasını sağlayarak hidrofobik bir boşluk oluşturabilen makrosiklik bileşiklerdir. Aşağıdaki şekilde kaliksarenin farklı yapıda gösterimi verilmiştir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. p-*t*-bütilkaliks[4]arenin farklı gösterilişleri

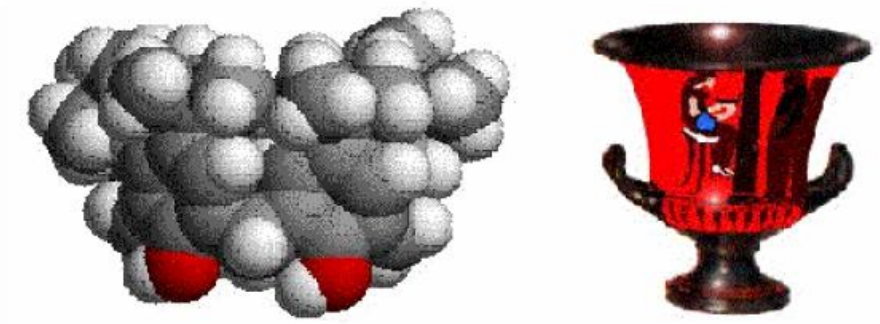
Fenolik reçineler, ilk olarak Adolph von Baeyer tarafından kuvvetli asitler varlığında aldehitlerle fenollerin reaksiyonunun ürünleri olarak sentezlenmiştir (Baeyer 1872). Leo Bakeland, fenol-formaldehit reaksiyonlarını ticari anlamda değerlendirmiş ve "bakalit" adındaki reçinelerinin üretiminin patentini 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 1.5.a ve Şekil 1.5.b).



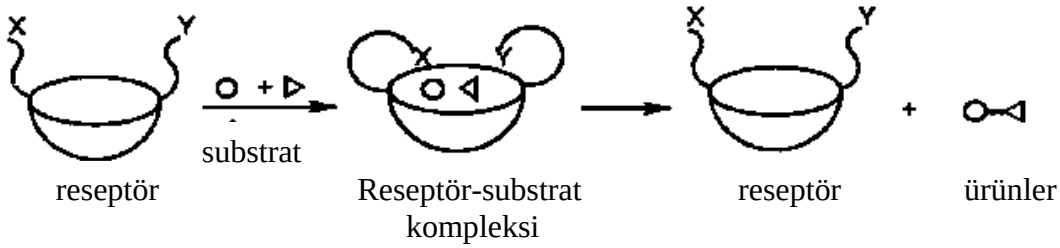
5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

Şekil 1.5.a. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin isimlendirilmesi



Şekil 1.5.b. Kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü

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.

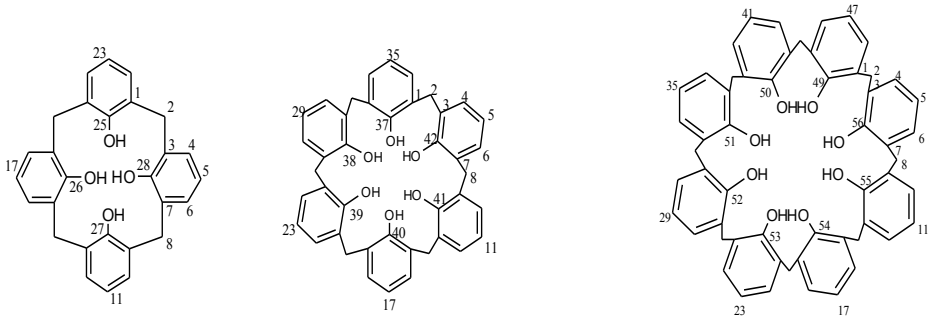


Şekil 1.6. Kaliksarenlerin substratlarla etkileşimi

1.2.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi

Kaliksarenlerin isimlendirilmesi için farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu bileşikleri ilk kez sentezleyen Zinke, *pter*-bütilfenol ve formaldehitten elde edilen halkalı tetrameri, "cyclischen benzylene" olarak isimlendirmiştir (Zinke 1952). Hayes ve Hunter (1958) "Cyclictetranuclear novalaks'' şeklinde, Cornforth ve arkadaşları (1955); "tetrahidroxycyclotetra-m-benzenes''şeklinde, Patric ve Egan (1977) ise "metacyclophans'' olarak isimlendirdiler. Fakat bu verilen isimler çok karmaşık ve kullanışsız bulunmuşlar.

IUPAC'a göre yapılan isimlendirme uzun ve karışık olduğu için daha pratik bir isimlendirmeye ihtiyaç duyulmuştur. Örneğin; *p*-alkilkaliks[4]aren IUPAC'a göre, 5,11,17,23–tetra-alkil-25-26-27-28-tetra-hidroksi-kaliks[4]aren şeklinde isimlendirilirken kaliksarenin isim babası olarak bilinen Gutsche, bu oligomerlere Yunancada taç anlamına gelen ''*Chalice*'', organik kimyada aromatik halkayı tanımlayan ''*arene*'', ve yapıdaki fenolik birim sayısını belirleyen ''n'' i kullanarak ''*Calix[n]arenes*'' adını vermiş (Gutsche, 1978) ve sistem IUPAC tarafından kabul edilmiştir. Genellikle bu arenler, her biri kararlı bir boşluk oluşturacak şekilde yönlenirler. Parantez içerisindeki numara ise makrosiklik bileşiğin aromatik halka sayısına işaret eder. Ön-ekler ise aromatik halkalar üzerindeki sübstitüent birimlerinin pozisyonunu gösterir (Gutsche 1981, Gutsche ve Iqbal 1990, Munch ve Gutsche 1990, Gutsche 1990, Stewart ve Gutsche 1993).



25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren

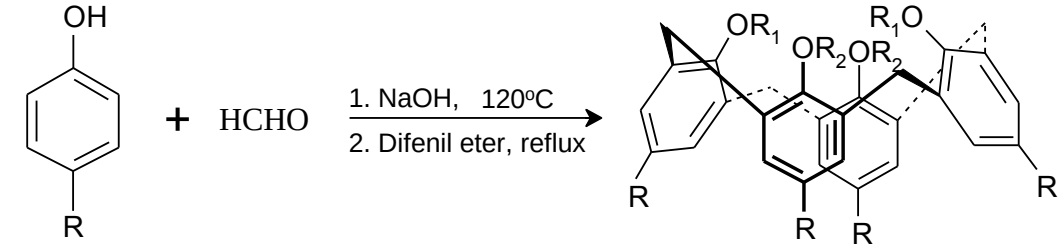
36,37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren

49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksi-kalis[8]aren

Şekil 1.7. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması

1.2.3. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin sentezi

p-ter-Bütilkaliks[4]arenlerin sentezi (Şekil 1.8) için *p-ter*-bütilfenol, %37'lik formaldehit ve fenole göre 0.045 eşdeğer oranında sodyum hidroksitten oluşan karışım 110-120^{o}C da 2 saat ısıtıldıktan sonra, oluşan koyu, jelimsi ürün içerisine difenil eter ilave edilerek 2 saat daha karıştırılarak kaynatılır. Daha sonra soğutulan reaksiyon karışımı üzerine etil asetat ilave edilir ve ilk saflaştırma işlemi gerçekleştirilir. Oluşan çökelti süzülür ve sonra da toluenden kristallendirilerek %50 verimle parlak, beyaz ürün elde edilir. Oluşan rombik kristallerin erime noktası 342-344^{o}C dur.



R=ter-bütil

R=ter-bütil R_1,R_2= H

Şekil 1.8. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

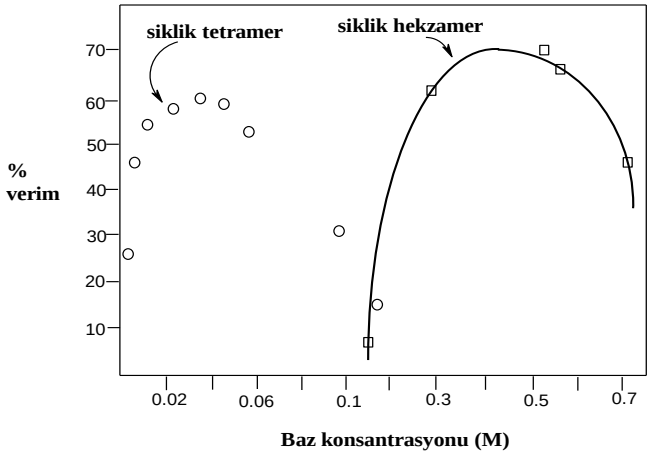
Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için *p*-pozisyonunda değişik fonksiyonel grup bulunduran fenolleri 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirdiğinde, bu fenollerden sadece *p-ter*-bütilfenolden saf ürünler izole edilebileceğini, bunun dışındaki fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürün veya reçinemsi ürünler oluştuğunu gözlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer önemli bir avantajı ise *ter*-bütil gruplarının kolaylıkla dealkilasyon yapılarak kaliksarenden kolaylıkla ayrılabilmesidir (Gutsche 1986^{a},1986^{b}).

1.2.4. *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi üzerine kullanılan bazın etkisi

Kaliksarenlerin sentezi yıllardır incelenmiş sıcaklığın, kullanılan bazın ve farklı miktarlarının etkisi araştırılmıştır.

a) Baz miktarının etkisi:

Şekil 1.9'da görüldüğü gibi kaliks[4]aren için bazın optimum miktarının kullanılması gerekir. Şayet baz konsantrasyonu 0,03 ile 0,04 arasında eşdeğer miktarda kullanılırsa ürün miktarının maksimum olduğu görülür. Bazın bu konsantrasyonlarının dışında kalan her iki bölgede ise , ürün miktarında düşme gözlenir. Ürünün maksimum olduğu bu noktadaki bazın eşdeğer miktarından biraz daha fazla baz ilavesi , siklik tetramerin miktarını düşürür hatta en sonunda sıfıra bile yaklaştırabilir. Baz ilavesine devam edilecek olursa ürün artık siklik tetramer değil siklik hekzamer olmaya başladığı görülür. Yani baz konsantrasyonun etkisi ürün verimi için oldukça önemlidir. Siklik oktamer ve tetramerin eldesi için katalitik miktarda baz kullanımı tercih edilir. Siklik hekzamer için ise stokiyometrik oranda baz kullanılmalıdır.



Şekil 1.9. *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi

b) Kullanılan bazın etkisi:

Tetramer , hekzamer ve oktamerin sentezi için farklı alkali metal hidroksitleri kullanılmıştır. Bir siklik hekzamer olan. *p-tert*-bütilkaliks[6]aren'in RbOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmesi "template etki" nin bir sonucudur. Bu kaliksarenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mesafe siklik tetramerde 0,8Å , siklik hekzamerde 2,0-2,9 Å, siklik oktamerde ise 4,5Å kadardır.alkali metal katyonlarının iyon çaplarına göre

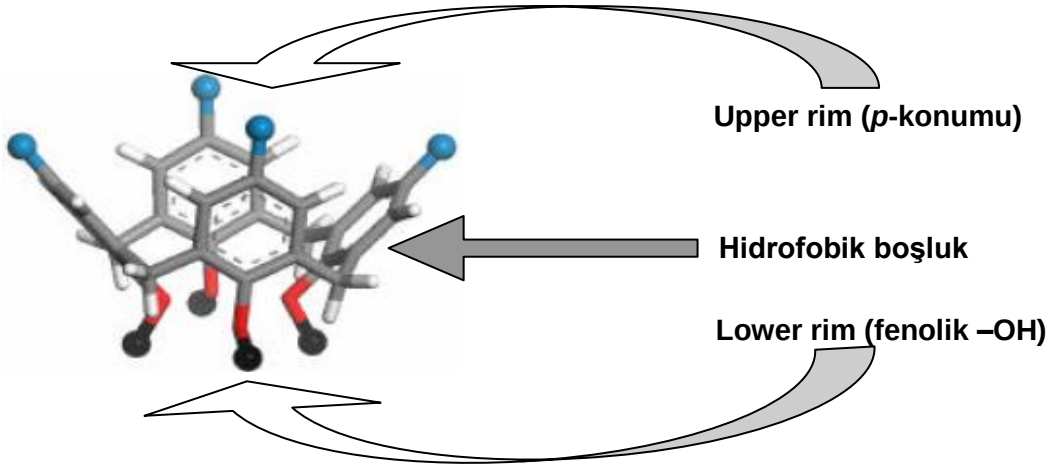
siklik tetramer ve oktamer elde etmek için LiOH , NaOH , siklik hekzamer elde etmek için ise RbOH veya CsOH katyonları tercih edilir.

Çizelge 1.6. Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi

Kaliks[n]aren	Sıcaklık(°C)	Çözücü	Katalizör	Miktar	Oksijen atomları arası mesafe
4	256	Difenileter	NaOH	Katalitik	0,8 Å
6	139	Ksilen	KOH	Stokiyometrik	2,0-2,9 Å
8	138	Ksilen	NaOH/KOH	Katalitik	4,4 Å

1.2.5. Kaliksarenlerin konformasyonu

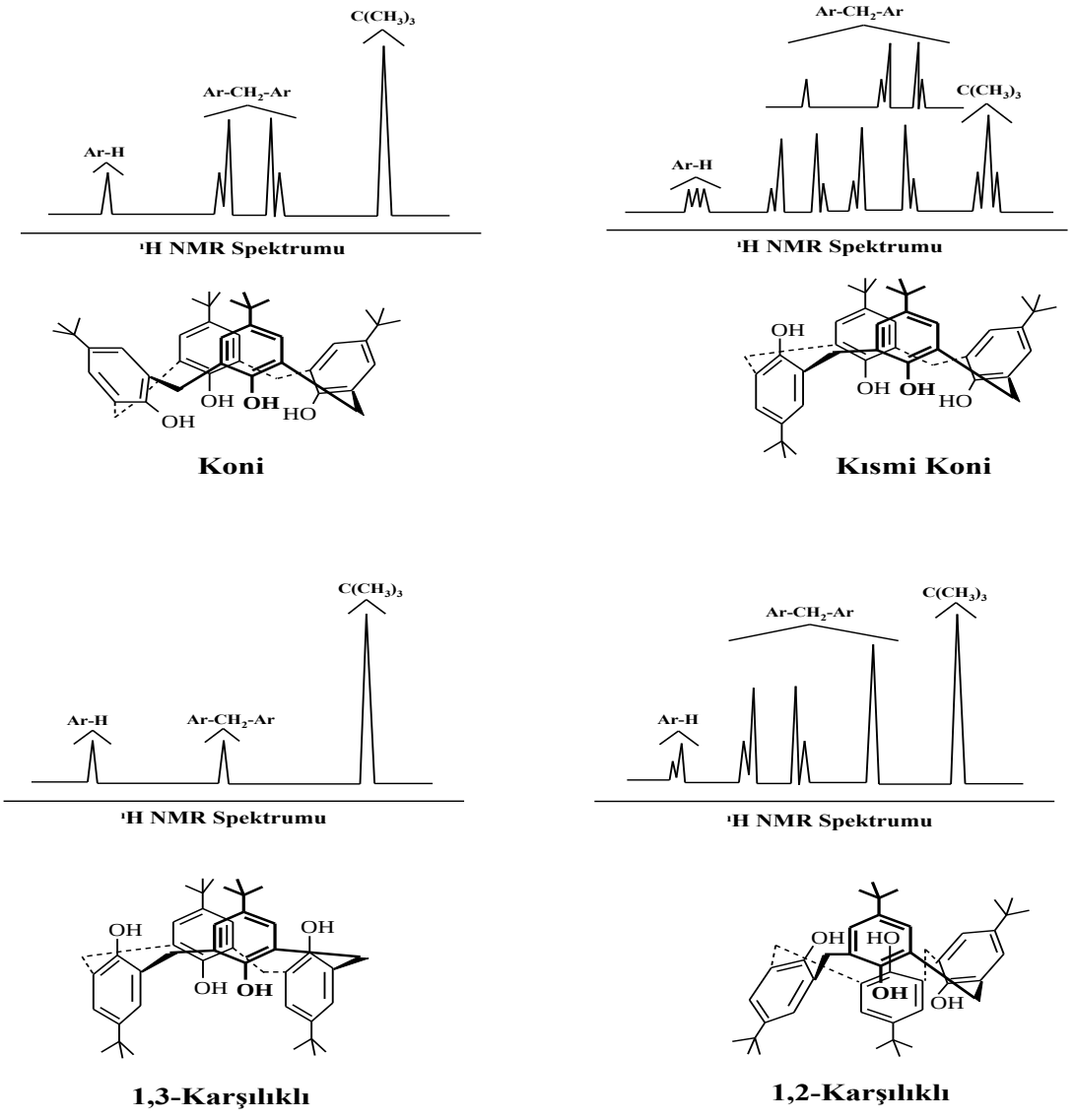
Kaliksarenler, fenolik birimler ile metilen köprülerinden oluşur ve iki farklı konformasyonel izomere sahiptir. Bu durum, onların fenolik birimlerinin iki farklı dönme hareketinden kaynaklanır. Bu hareketlerden birisi fenolik birimlerin oksijenli kısmının, diğeri ise *p*-sübstitüentli kısmının halkaya doğru yönlenmeleridir. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi *p-ter*-bütil gruplarının bulunduğu kısım "*upper rim*" veya "*wide rim*", dört hidroksil grubunun bulunduğu kısım "*lower rim*" veya "*narrow* rim" olarak adlandırılır.



Şekil 1.10. Fenolik birimlerin iki farklı yönlenmesi

Kaliks[4]arenlerde *p-ter*-bütil gruplarının *upper rim*e doğru hareketi zordur, fakat diğer büyük kaliksarenlerde bu mümkündür. Bu sebeple kaliksarenlerin farklı konformasyonları *lower rim* dönmesinden kaynaklanmaktadır. Cornforth, her bir aril grubunun yönlenmesinin, metilen köprüleriyle belirlenen ve orta düzleme yakın bölgede aşağı ya da yukarı doğru gerçekleşebileceğini belirtmiştir.

Bir kaliks[4]aren bileşiği dört farklı konformasyonda bulunabilmektedir. Bunlar, tüm aril gruplarının *syn* olduğu yapı, üç aril grubunun *syn* birinin *anti* olduğu yapı, iki komşu aril grubunun *syn* diğer iki aril grubunun *anti* olduğu yapı ve komşu olmayan iki aril grubunun *syn* diğer iki aril grubunun *anti* olduğu konformasyon şekilleridir. Daha sonra Gutsche bunları, Şekil 1.11'de görüldüğü gibi sırasıyla koni, kısmi koni, 1,2-karşılıklı ve 1,3-karşılıklı konformasyonlar olarak isimlendirmiştir.



Şekil 1.11. *p-t*-Bütilkaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonları ve ^{1}H NMR spektrumları

Çizelge 1.7. Kaliks[4]arenin Ar-CH_2Ar protonlarının ^{1}H NMR spektrumları

Konformasyon	**^{1}H NMR Spektrumu**
Koni	Bir çift dublet
Kısmi Koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
1,2-Karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3-Karşılıklı	Bir singlet

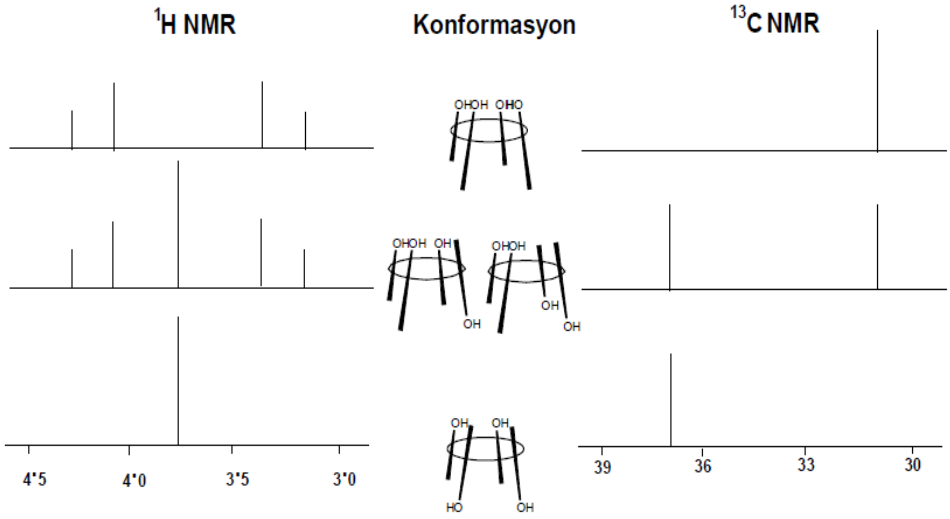
Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarında *lower rim* üzerindeki sübstitüentin hacmi çok önemlidir. Öyle ki hidroksil grubuna farklı hacimli grupların bağlanması sonucu oluşan kaliksarenlerin hareketliliği test edilmiş ve kaliksarenlerin tetrametil, tetraetil ve tetrakis(siyanometil)eterlerinin konformasyonel olarak tamamen hareketli, tetrapropil eterin ise yüksek sıcaklıklarda bile rijit olduğu bulunmuştur. Bu sebeple etilden daha büyük sübstitüentlerin dört farklı konformasyonel stereoizomer göstermesi zordur. Diğer enteresan bir durum ise kısmen eter fonksiyonlu kaliksarenlerin tamamen eterli olan analoglarına göre daha esnek olmasıdır. Bu, koni konformasyonunda bulunabilmeyi sağlayacak molekül içi hidrojen bağlarının yokluğuna yorumlanmıştır.

Kaliks[4]arenlerden daha çok halka sayısına sahip kaliksarenler için halka sayısı arttıkça konformasyon sayısı da artmaktadır. Eğer sadece fenolik grupların yukarı-aşağı yönlenmesi düşünülürse kalik[5]arenler, kaliks[4]arenler gibi dört konformere sahipken, kaliks[6]aren sekiz, kaliks[8]aren ise on altı konformasyona sahiptir. Eğer bir de fenolik grupların düzlemsel hareketi düşünülürse bu sayılar daha da artmaktadır.

1.2.6. Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarının karakterizasyonu

X-Ray kristalografisi, katı halde moleküllerin yönlenmesi konusunda en net bilgiyi verir. Örneğin, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin X-ray kristalografik yapısı, siklik tetramerin boşluk içerisinde toluen molekülü ile koni konformasyonunda olduğunu göstermiştir. X-ray kristalografisinin önemli sınırlamalarından birisi, uygun kristaller gerektirmesidir. Bu ise kalik[4]aren türevleri gibi birçok molekül için bir problemdir.

NMR, kaliks[4]arenlerin konformasyonlarının belirlenmesinin daha kolay bir yoludur. Kaliks[4]arenlerin farklı konformasyonları, metilen köprülerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarındaki tipik NMR şablonlarına göre kolaylıkla belirlenebilir (Şekil 1.13). Daha az kullanılan 1,2-karşılıklı konformasyonu, kısmi koniye benzer bir şablon göstermesine rağmen iki konformasyon yine de spektrumun aromatik gölgesine bakılarak ayırt edilebilmektedir. De Mendoza ve ark. kaliksarenlerin ^{13}C NMR spektrumuna göre konformasyonlarının belirlenmesi için kullanışlı bir kural tanımlamışlardır. Buna göre iki komşu karbon *syn* yönlenmesinde ise metilen karbonunun kimyasal kayması 31 ppm'e yakın, birbirine göre *anti* iseler 37 ppm'e yakın olacaktır.



Şekil 1.12. Farklı kaliks[4]aren konformerlerinin metilen köprülerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR şablonları

Ayrıca dört konformasyon şeklinin de farklı simetri düzeylerine sahip olması sonucu aril ve *p*-sübstitüeli grupların protonlarının NMR şablonlarının konformasyon tayininde önemli bilgi verebileceği de düşünülmelidir. Koni ve 1,3-karşılıklı konformasyon gibi daha yüksek simetri düzeyine sahip konformasyonlar, daha basit ^{1}H NMR spektrumu vermektedir.

1.2.7. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

p-ter-bütilkaliks[4]arenin birçok organik çözücüdeki çözünürlüğü azdır. Bu nedenle kaliksarenlerin fonksiyonlandırıldıkları zaman hem çözünürlükleri hem de özellikleri ve uygulama alanları artar.

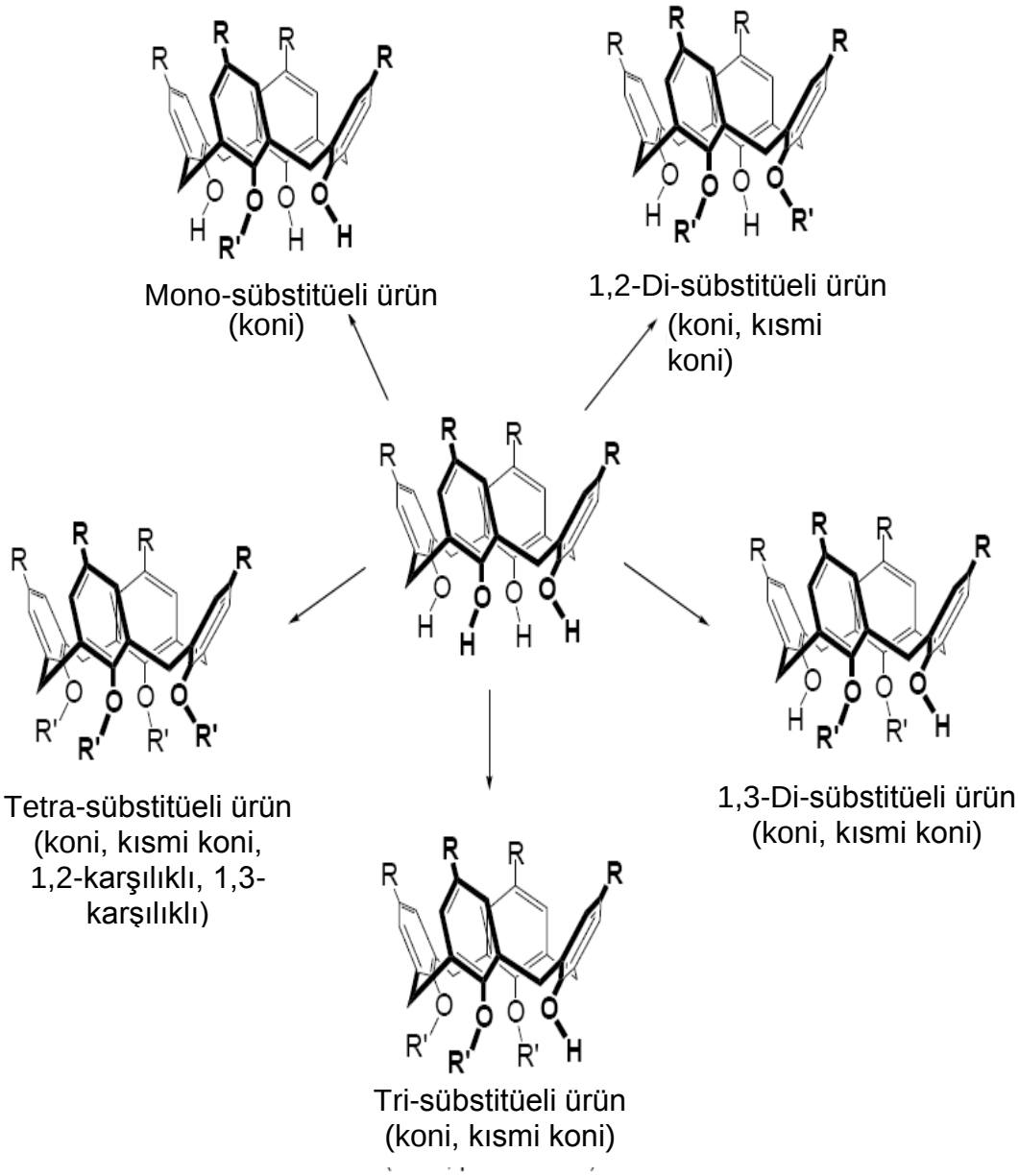
Kaliksarenler iki farklı bölgeden fonksiyonlandırılabilir. Bu bölgeler, *''lower rim''* olarak adlandırılan fenolik –OH gruplarının bulunduğu kısım ve *''upper rim''* olarak adlandırılan aril halkalarının para pozisyonudur.

1.2.7.1. Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarının esterleşme ve eterleşme reaksiyonları oldukça yaygındır. Şekil 1.13'te görüldüğü gibi reaksiyon şartları

ayarlandığında, esterleşme ve eterleşme ürünleri kısmi (mono-,1,2-di- ve 1,3-di-) ve tamamen (tetra-) direkt olarak yüksek verimle elde edilebilir.

Spesifik bir reaksiyonun oluşumu çözücü, baz, sıcaklık ve hatta kaliks[4]arenin *p*-sübstitüe grupları gibi birçok faktörlere bağlıdır. Örneğin, *p*-allilkaliks[4]arenin benzoilklorür ile reaksiyonundan oluşan ürün 1,3-karşılıklı konformasyonunda iken *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin aynı şartlarda reaksiyonundan oluşan ürün %90 koni konformasyonunda ve az miktarda da 1,3-karşılıklı konformasyonundadır.

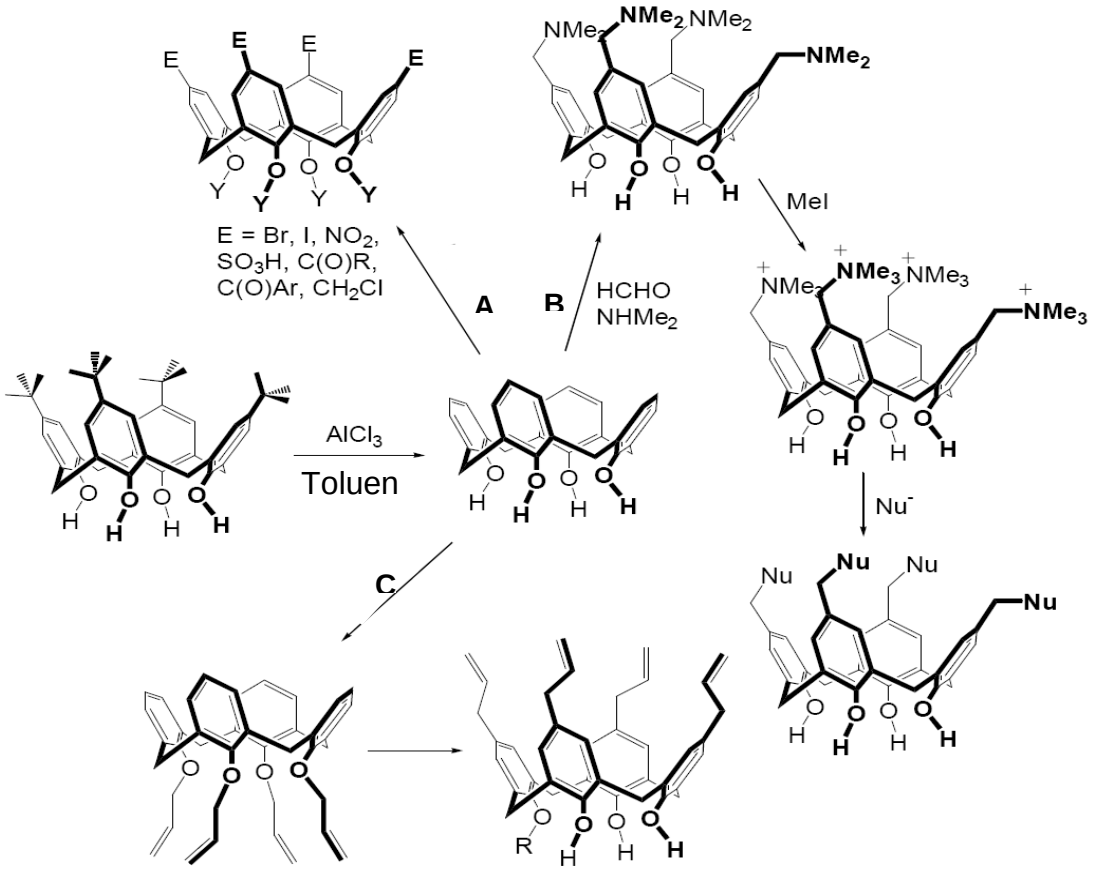


Şekil 1.13. Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması

Fenolik hidroksil gruplarından bir ya da birkaçı korunarak amaca göre farklı ürünler sentezlenebilir. Kaliks[4]arenlerin fenolik hidroksil grubu üzerinden bir diğer fonksiyonlandırılması ise 1,3 pozisyonunda crown eter bağlanmasıdır. Böyle kalikscrown bileşikleri metal-iyon taşıma uygulamalarında kullanılmıştır.

1.2.7.2. Kaliksarenlerin p-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

Kaliks[4]arenlerin sentezinde de bahsedildiği gibi p-pozisyonunda *ter*-bütil gruplarının dışında farklı sübstütientler kullanıldığı zaman reaksiyon çok basamakta gerçekleşir. Bu yolla verim düşüktür, ayrıca uzun bir yol alması sebebiyle tercih edilmemektedir. *p-ter*-bütilfenol kullanıldığında ise, yüksek verimle saf ürün elde edilebilmiştir. Ayrıca *ter*-bütil grupları Friedel-Crafts reaksiyonu ile dealkilasyon yapılarak kolaylıkla uzaklaştırılabilir (Gutsche 1986[a],1986[b]). Daha sonra *p*-pozisyonuna elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile yeni gruplar bağlanabilir. Bu iki basamak tek bir reaksiyonla da gerçekleşebilir.

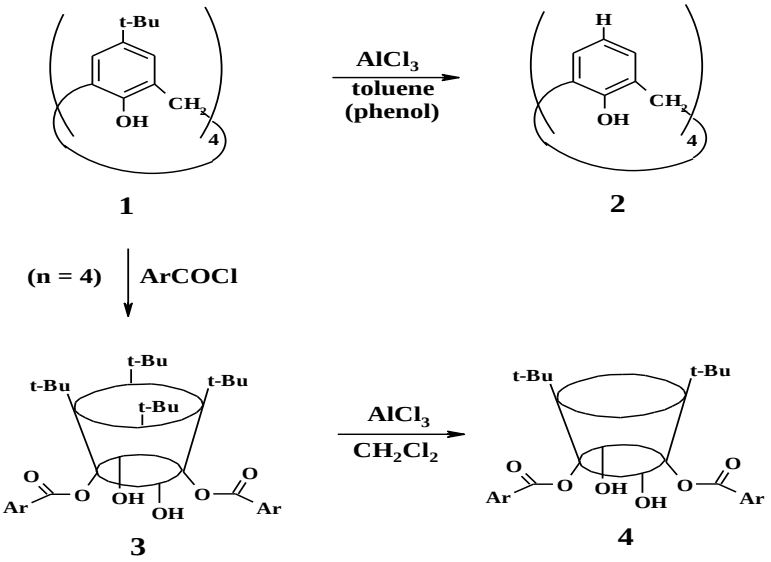


Şekil 1.14. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırılması

p-ter-Bütilkaliks[4]arenin Friedel-Crafts reaksiyonu ile dealkilleme işleminden *p*-H-kaliks[4]aren elde edilir. *p*-H-kaliks[4]aren değişik *p*-sübstitüentlerle elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonuna göre etkileştirilerek *p*-sübstitüe kaliks[4]aren elde edilir (YOL A). *p*-H-Kaliks[4]arenin formaldehit ve dimetil amin ile (Mannich reaksiyonu) reaksiyonundan *p*-aminometilkaliks[4]aren oluşur. Sonra bu bileşik metiliyodür ile etkileştirilerek kuaterner amonyum bileşiği elde edilir (YOL B). Amonyum tuzuna nüklefil katılması sonucunda *p*-Nü-metilkaliks[4]aren elde edilir. *p*-H-Kaliks[4]aren alkil bromür ile bazik ortamda etkileştirildiğinde tetraallil eteri verir. Oluşan ürün Claisen düzenlenmesi ile *p*-allil kaliks[4]arene dönüşür (YOL C) (Şekil 1.14).

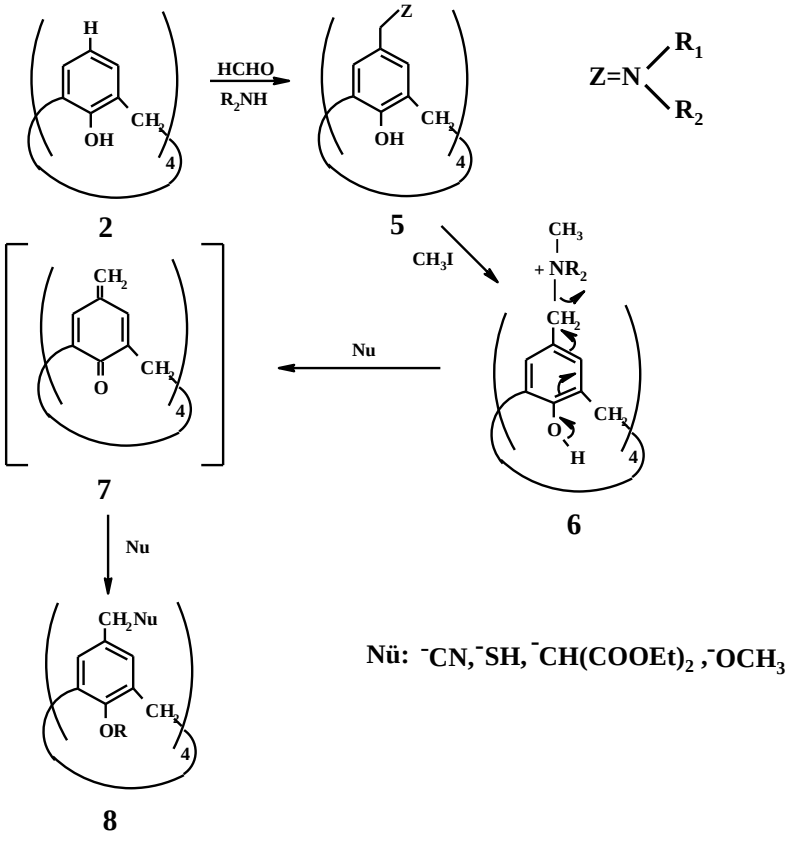
1.2.7.2.1. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılmasına örnekler

Fenil halkalarına bağlı *p-tert*-bütil gruplarının susuz $AlCl_3$ /toluen ortamında kolayca giderilmesi (dealkilasyonu), kaliksarenlerin *p*-pozisyonuna (upper rim) bir çok fonksiyonel grubun bağlanmasına da olanak sağlar (Şekil 1.15). Başka bir metot ise, o-alkilli veya o-açilli kaliksarenlerin *tert*-bütil gruplarının seçimli olarak giderilmesi ve daha sonra da para pozisyonundan seçimli olarak fonksiyonlandırılmasıdır (See 1991, Kanamathareddy 1995, Sharma 1996). Ayrıca *p*-pozisyonunda (upper rim) iki veya daha fazla fonksiyonel grup bulunduran kaliksarenlerin sentezi için bir takım metotlar geliştirilmiştir (Gutsche 1989, Böhmer 1995).



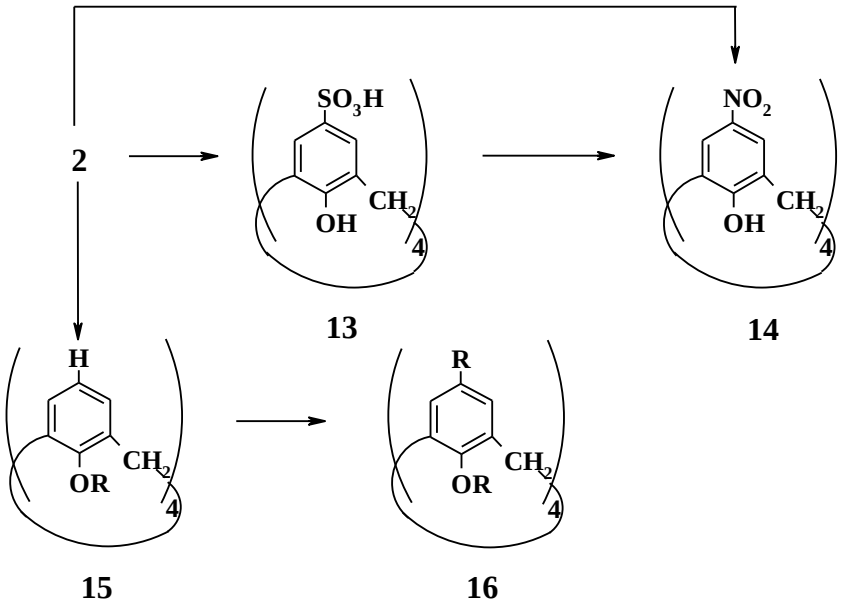
Şekil 1.15. *p-tert*-bütil gruplarının giderilmesi (Dealkilasyonu)

Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif metotlardan biriside fenolatların *p*-pozisyonunun nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılan *p*-kinonmetit yoludur. Gutsche ve Nam (1988) tarafından önerilen bu metot, uygun bir sekonder aminle kaliksarenin aminometilasyon daha sonra kuaternizasyon ve düşünülen reaksiyonlar için başlangıç maddesi olabilecek nükleofil ile *p-tert*-tetrakis(siyanometil)kaliksarenin reaksiyonudur.



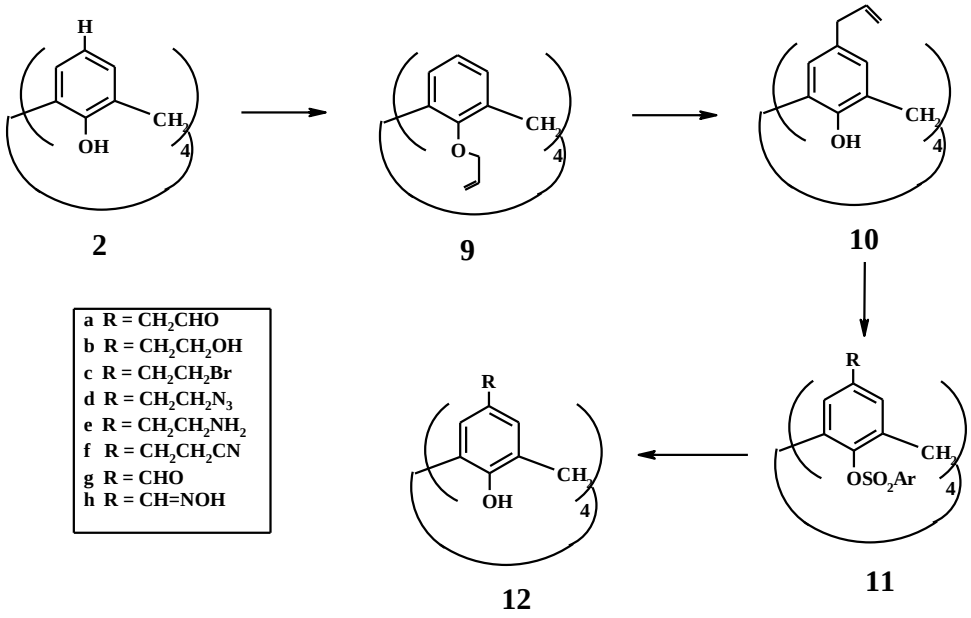
Şekil 1.16. Elektrofilik "*kinon-metit"* tipi substitüsyon reaksiyonları

Nitrolama, (Loon 1992, Verboom 1992), bromlama, (Gutsche 1985, Hamada 1990) iyotlama, (Arduini 1990, Timmerman 1994), sülfolama (Gutsche 1985, Shinkai 1986), klor sulfolama, (Morzherin 1993), klor metilleme , (Almi 1989, Nagasaki 1993) açilleme, (Gutsche1986) diazolama (Shinkai 1989, Deligöz 2002) ve formilasyon, (Arduini 1991), ve aminometilleme (Alam 1994) gibi kısmi sübstitüsyon reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.17).



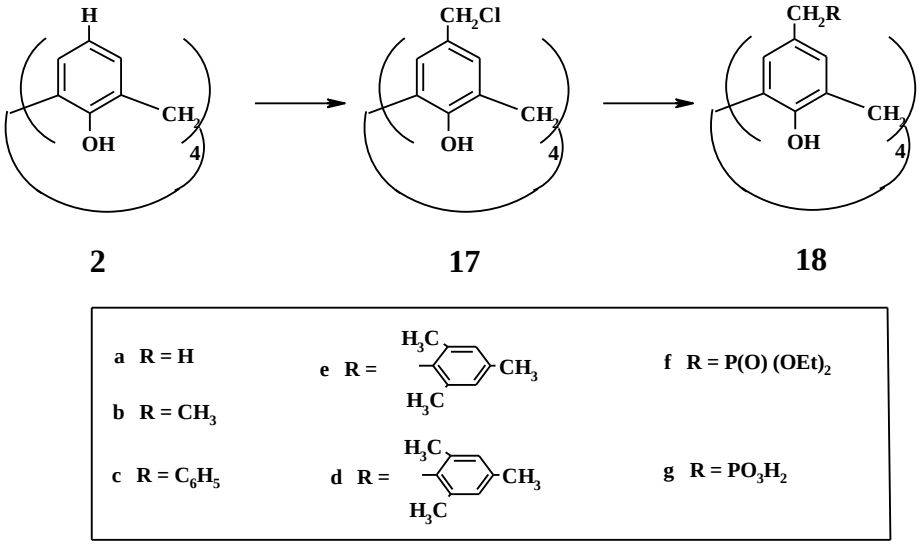
Şekil 1.17. Elektrofilik Sübsitüsyon

Kaliksarenlerin türevlendirme yollarından biriside *p*-Clasien çevrilmesidir (Şekil 1,18.). Bu metotla kaliks[4]arenin alil eterlerini , fenolik oksijenden *p*-pozisyonlarına fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir metotdur (Gutsche 1985).



Şekil 1.18. Kaliks[4]arenin allil eterlerinin "*p*-Clasien çevrilmesi" metodu

Kaliksaren türevlendirme yollarından biride p-klormetilasyon yoludur.Bu metodla sadece belirli pozisyonlar için kontrollu kısmi sübstitüsyon yapmak mümkündür (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. *p*-klormetilaston metodu

1.2.10. Kaliksarenlerin bazı fiziksel özellikleri

p-tert-bütil kaliks[4]aren 342-344$^{oC'da}$, *p-tert*-bütil kaliks[6]aren 380-381$^{oC'da}$ ve *p-tert*-bütil kaliks[8]aren 411-412$^{oC'da}$ erir.

Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin; *p*-fenil kaliks[8]aren 450^{o}C' nin üzerinde erirken ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela *p-tert*-bütil kaliks[n]arenin tetrametil ve tetrabenzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla 226-228^{o}C ve 230-231^{o}C'dir (Gutsche, 1989, Gutsche ve ark., 1990).

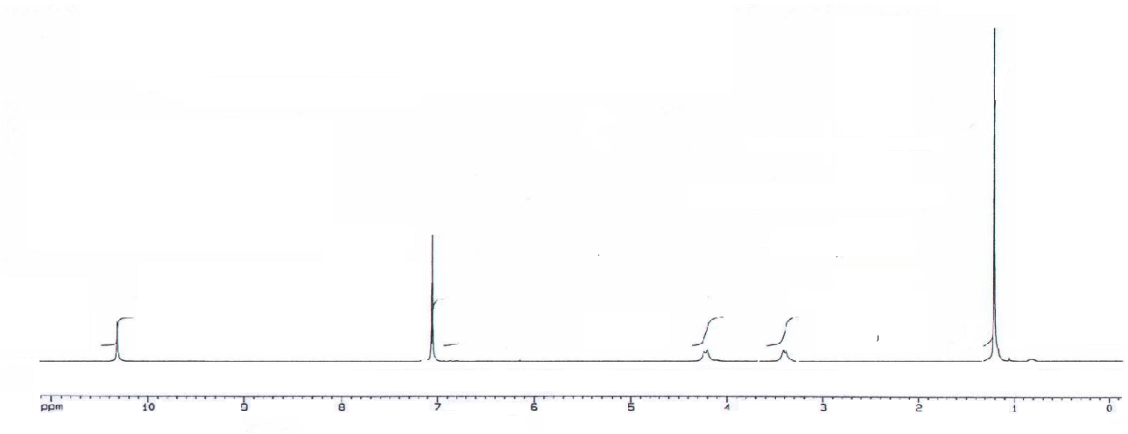
Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfürde yeteri kadar çözünürken suda ve bazik ortamda çözünmemektedirler. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılmasıyla, hem organik çözücüler içerisindeki hem de sudaki çözünürlükleri değişebilmektedir. Örneğin ester, sülfonat ve amino gibi fonksiyonel bir grup bulunduran kaliksarenlerin sudaki çözünürlüğü artmaktadır (Arduini, 1984). Çözünürlüğe etkisi olan diğer bir durum ise,para köşesindeki uzun zincirli alkil gruplarının kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırmasıdır.

Yapılarında eter, ester gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması kaliksarenlerin organik çözücülerde çözünürlüklerini arttırır. Bundan dolayı araştırmacılar, karışım halindeki kaliksarenleri ayırmada, türevleme veya sürekli ekstraksiyon yolunu tercih etmektedirler. Örneğin; bir karışımda *p*-fenilkaliks[6]aren ile p-fenilkaliks[8]aren sürekli ekstraksiyonla birbirinden ayrılabilir (Gutsche, 1989).

HPLC oluşan ürün karışımlarını birbirinden ayırmada kullanılan bir yöntemdir. Örneğin, *p-tert*-butilkaliks[n]arenlerin kloroform-heptan ile slikajel kolonda ayrılmaları;siklik oktomer > siklik heptamer > siklik hekzamer > siklik pentamer şeklinde sıralanmaktadır.

Spektroskopik özelliklerine bakıldığı zaman 261, 288 ve 318 nm'de kaliks[6]arene ait üç absorpsiyon piki gözlenir. Aromatik halkaya ait olan bu piklerden 288 nm'deki pik o kadar kuvvetlidir ki 318 nm'deki piki örter. Kaliks[6]arenin konsantrasyonu artırıldığı zaman spektrumda bir değişiklik gözlenmez. *p-ter*-butil kaliks[4]aren ve kaliks[4]arenin UV-spektrumları kaliks[6]arenin UV-spektrumu ile benzerdir.

Kaliksarenlerin IR spektrumları incelendiğinde ise parmak izi bölgeleri (900-1500 cm^{-1}) aynıdır. Ayrıca fenolik –OH gruplarına ait 3150-3300 cm^{-1} de titreşim bandı gözlenir. Kaliksarenlerin yapı tayininde ve konformasyonlarının tesbitinde en çok kullanılan yöntemlerden biri de ^{1}H NMR çalışmalarıdır. Fenolik –OH gruplarına ait hidrojenlerin kimyasal kayma değeri 10 ppm'de olması gerekirken molekül içi hidrojen bağlarının perdeleme etkisinden dolayı aşağı alana kaymıştır ve bir singlet verir. Aril halkaları arasındaki metilen köprüsü hidrojenlerine ait kimyasal kayma değerleri ise konformasyona göre değişir ve 3,0-4,5 ppm arasındadır (Şekil 1.20).

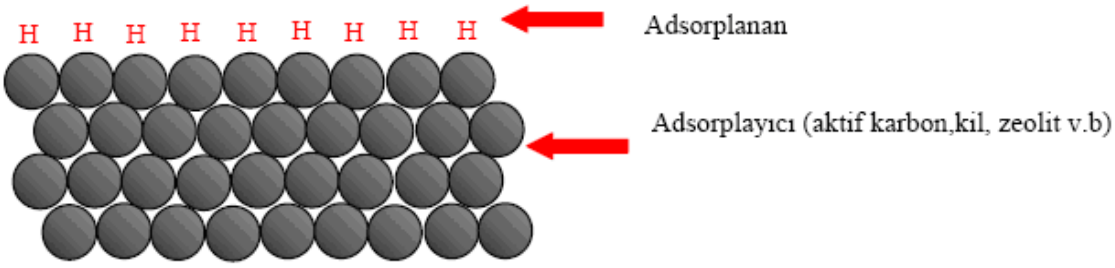


Şekil 1.20. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenin ^{1}H NMR spektrumu (koni konformasyonunda)

2. ADSORPSİYON

Gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyiyle temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kısmı yüzeyde adsorbe edilmiş bir tabaka durumuna geçer. Böyle bir olayda katı adsorplayıcı, yüzeyde tutunan buhar veya gaz ise adsorplanan olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon aynı zamanda, akışkan fazda (sıvı veya gaz) bulunan belirli bileşenlerin, katı bir adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan bir ara yüzey olayı olup kısaca yüzeye tutunma olarak da tanımlanabilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Adsorplanan ve adsorplayan katı

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz yada sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun yada olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2 nm'den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar.

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin yada ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Vander Waals çekiminden yada kimyasal yapıdan kaynaklanır.

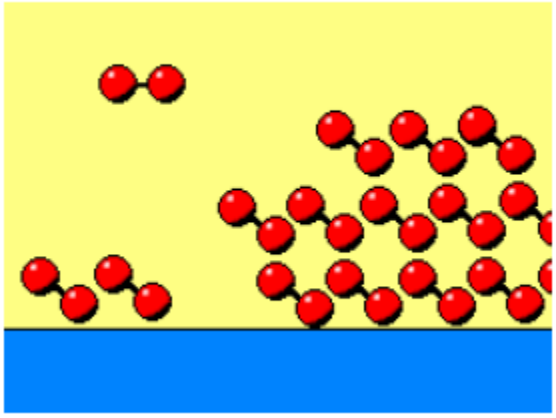
İyi bir adsorbanda olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

• Ucuz ve bol miktarda olmalı,
• Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmeli,
• Fiziksel sağlamlığı olmalı,
• Kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
• Kapasitesi yüksek olmalı,
• Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir (Erdik, 1987).

Adsorplanacak maddenin, çözücüden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Webber,1972).

2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı madde yüzeyi ile adsorplanan madde tanecikleri arasında çekim kuvvetlerinin zayıf olduğu bir adsorpsiyon türüdür. Bu tür adsorpsiyonda tanecikler ile yüzey arasında Van Der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Bu olayın adsorpsiyon ısısı düşüktür, yani adsorpsiyonun meydana gelmesi için aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorplama derecesi sıcaklıkla ters orantılıdır. Çekim kuvvetleri düşük olduğundan adsorbe olan taneciklerin katı yüzeyinde belirli bir yeri yoktur ve yüzeyde elektrostatik kuvvetlerin etkisi altında dolaşır durumdadırlar. Adsorplanan tanecikler birden çok tabaka halinde bulunabilir ve olayın kinetiği genellikle hızlıdır (Şekil 2.2) .



Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyon

2.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

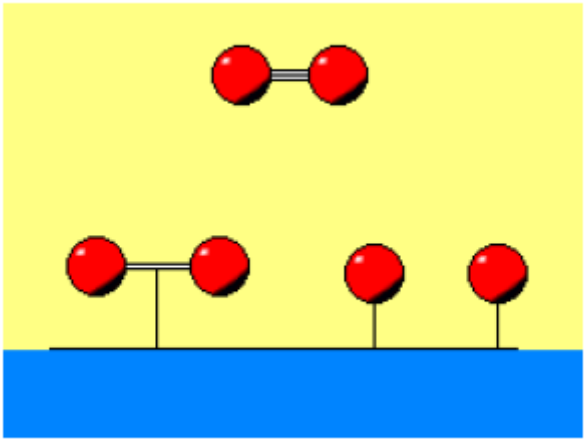
Kimyasal adsorpsiyonda genellikle adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşur ve moleküller fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi hareket halinde değildir. Adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorplanan madde molekülleri arasında meydana gelen iyonik bağlar sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Mono moleküler bir tabaka, adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlandığındaki adsorbent miktarı, adsorplama kapasitesi olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon olayı, monomoleküler bir tabaka meydana gelmesi, adsorpsiyon olayının endotermik olması ve hatta çoğu zaman termodinamik olarak tersinmez olması yönünden fiziksel adsorpsiyondan ayrılır .

İyon değiştirme yöntemi de kimyasal adsorpsiyonun bir çeşididir. Çözünür olmayan bir katı madde yüzeyinde tutunmuş olan iyonun, çözelti ortamındaki denk yükte iyon veya iyonlarla yer değiştirmesi olayına iyon değiştirme, bu özellikleri taşıyan katı maddelere de iyon değiştiriciler denir. İyon değiştirici reçineler genelde organik bir iskelet üzerinde bağlı iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar içeren organik maddelerdir.

Bir reçinenin kimyasal özellikleri hidrokarbon zincirinin aromatik veya alifatik oluşuna, bunlara bağlı fonksiyonel gruplarla oluşturdukları rezonans yapısına ve fonksiyonel grupların hetero atomlarının özelliklerine bağlıdır. Metal atomlarını seçici bir iyon değiştirici reçinedeki fonksiyonel grupları yani hetero atomları değiştikçe, iyon değişimi yaptığı metal atomu veya atomlarına spesifikliği de artar.

İyon değiştirici reçinelerin metal iyonu adsorpsiyonunda geniş kullanım alanına sahip olması, suda çözünmemesi, seçiciliğinin yüksek olması ve rejenerasyonunun

kolay olması gibi sebeplere bağlıdır. Ancak yüksek sıvı debisinde azalan seçicilik ve metal kaçırma ihtimali, çözünmemiş olan materyalin süzülerek ayrılmak zorunda olması, pahalı olması ve belirli bir rejenerasyon sınırı olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Şekil 2.3.) .



Şekil 2.3. Kimyasal adsorpsiyon

2.3. 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.

Çizelge 2.1. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir.Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

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).

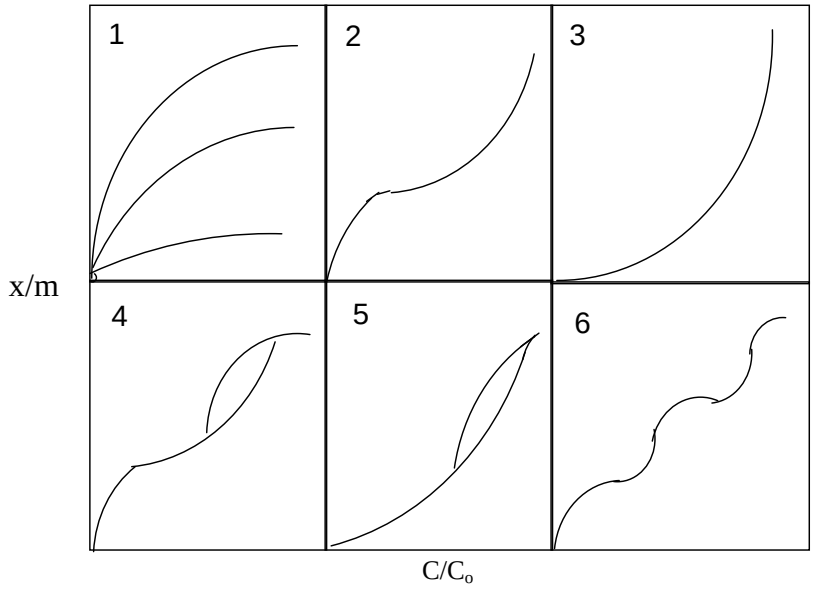
Temas süresi: Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta giderme veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal absorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbantta doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürür.

Adsorbanın iyon yükü: Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanacak madde aynı iyon yüküne sahipse elektrostatik itme kuvvetinden dolayı birbirlerini iterek adsorpsiyonu negatif yönde etkileyecektir. Fakat iyon değiştirme adsorpsiyonunda olduğu gibi zıt yüklere sahip olduklarında adsorpsiyonun gerçekleşmesine bir katkı sağlayarak iyon değişiminin meydana gelmesini sağlarlar.

2.5. 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 2.4.'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 2.4. 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_1 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).

Adsorpsiyon izoterm denklemlerinin bazıları aşağıda sıralanmaktadır.

- Langmuir izoterm denklemi
- Freundlich izoterm denklemi
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemi
- Polonyi denklemi
- Sylgin-frumkin denklemi
- Hill denklemi
- Temkin denklemi
- Fowler denklemi
- Harkins-Jura(HJ) denklemi

2.5.1. Langmuir izoterm denklemi

Langmuir 1918 yılında düz yüzeylerdeki adsorpsiyon olayının kinetiğine dair ilk mantıklı öneriyi sunmuştur. Bu model şu kabuller üzerine kurulmuştur.

1- Yüzey homojen ve adsorpsiyon enerjisi bütün yüzeylerde sabittir ve adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.

2- Adsorpsiyon yüzeyde sadece belirli adsorpsiyon merkezlerinde gerçekleşir ve tek tabakalıdır.

3- Her adsorpsiyon merkezine sadece bir tane molekül bağlanabilir.

Langmuir izoterm eşitliği, yüzeydeki adsorpsiyon oranının desorpsiyon oranına eşit olduğunu temel alan bir kinetik teoridir. Tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için önerilmiş olan Langmuir izotermi, yüzeyin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla hareket eder.

Langmuir denklemi şöyle ifade edilir.

$$\mathbf{q_e} = \frac{\mathbf{K_L C_e}}{\mathbf{1 + a_L C_e}} \qquad (2.1)$$

Denklemdeki K_L ve a_L sabitleri Langmuir denkleminin izoterm sabitleridir. Denklem 2.1 lineer hale getirildiğinde şu denklem elde edilir.

$$\frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_e}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{K_L}} + \frac{\mathbf{a_L}}{\mathbf{K_L}}\mathbf{C_e} \qquad (2.2)$$

C_e: Adsorpsiyon sonucu çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L: Langmuir denge sabiti (L/g)

a_L: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izoterm sabiti (L/mg).

C_e/q_e nin C_e ye karşı grafiği çizildiğinde, doğrusal olan grafiğin eğimi a_L/K_L yi ve y eksenini kestiği nokta da $1/K_L$ yi verir. K_L/a_L oranı, teorik olarak tek tabaka doygunluk kapasitesi Q_o'ı verir. Langmuir denklemi termodinamik açıdan değerlendirildiğinde Henry kanununa uyarak tutarlılık gösterir.

Tek tabakada oluşan heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge konumunu tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle boyutsuz bir dağılma sabiti olan R_L dağılma sabiti hesaplanır ve bu değerin 0 ile 1 arasında bir değer alması adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirtir. R_L=1 lineer adsorpsiyonu, R_L>1 elverişli olmayan adsorpsiyonu, R_L=0 tersinmez adsorpsiyonu gösterir.

2.5.2. Freundlich izoterm denklemi

Langmuir denkleminin türetilmesinde yararlanılan, ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından türetilen yarı-ampirik eşitlik aşağıda verilmiştir (Freundlich 1906).

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n} \tag{2.3}$$

Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur.

$$ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge} \tag{2.4}$$

q : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_{denge} : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

k (sabit) : Freundlich sabiti, adsorbent kapasitesinin bir ölçüsüdür

n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir.

2.6. 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.

2.7. 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.

2.8. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, “thermo” (sıcaklık) ve “dynamic” (değişim) kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir. Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile reaksiyona giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar.

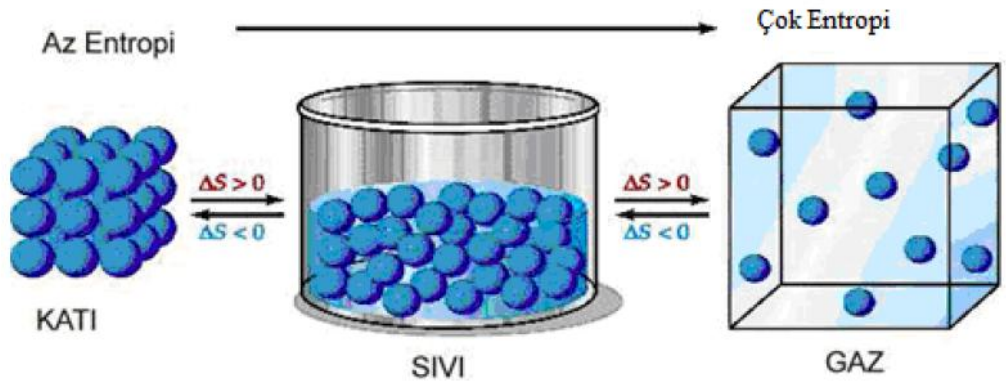
Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji,entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişmenin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını

söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına "ısı kapsamı" ya da "entalpi" denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH_0 ile simgelenir. Standart ΔH_0 değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

"Entropi" terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgideki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte, entropi değişiklikleri incelenir. Şekil 2.5'ten de görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.



Şekil 2.5. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi reaksiyonun kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir kriter olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge kriteridir. Fakat, denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade

etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerjisi) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Tez ile ilgili olarak bizi ilgilendiren ise Gibbs serbest enerjisidir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. $\Delta G^{o,}$nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Kısaca, enerjinin tamamı "entalpi (H)", kullanılabilen enerji "serbest enerji (G)" ve kullanılamayan enerji de "entropi (S)" ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G° = \Delta H° – T\,\Delta S° \qquad (2.14)$$

$\Delta G°$: Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H°$: Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S°$: Standart Entropi değişimi (kJ/mol.K)
T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R : Üniversal gaz sabiti (J/mol.K)
Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için:

$$K_d = q_e / C_e \qquad (2.15)$$

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti
q_e : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibss serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G° = - R\,T \ln K_d \qquad (2.16)$$

Asagıdaki son eşitlik (Van't Hoff) kullanılarak, ΔH°'a geçilebilir.

$$d \ln K_d / d T = \Delta H° / RT_2 \quad (2.17)$$

ΔH°'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG°'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS°'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

2.9. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır :

✓ Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
✓ Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
✓ Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
✓ En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:
•Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log[(qe-q)/qe] = - k_{1,ad} t/2.303 \quad (2.18)$$

•Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği

$$t/q=[1/ k2,adqe2] + t/qe \quad (2.19)$$

•İkinci dereceden hız eşitliği:

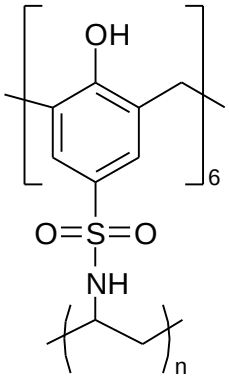
$$[1/(qe-qt]= 1/qe + kt \quad (2.20)$$

•k1,ad : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika-1)
•k2,ad: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
•k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
•qe : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
•qt : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

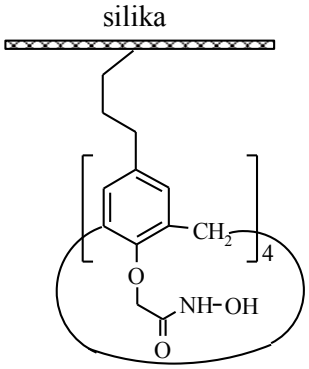
3.1. Polimerik Kaliksarenler ve Adsorpsiyon Çalışmaları

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 organik kirleticilerin ve 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 3.1) 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.



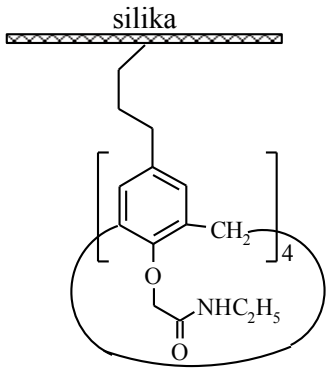
Şekil 3.1. Kaliks[6]aren polietilenamin destekli polimerik yapı

Hutchinson ve ark. (1994), bir kaliks[4]arenhidroksamat türevini silika partiküllerine bağlayarak elde ettikleri silika temelli kaliksaren polimerini (Şekil 3.2) 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.



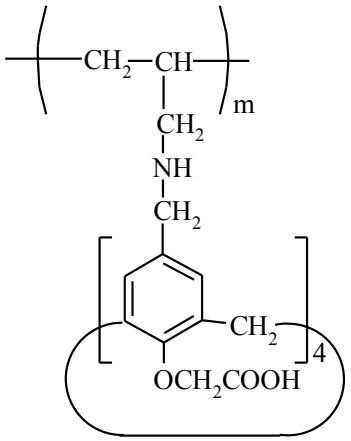
Şekil 3.2. Silika partiküllerine bağlı kaliks[4]aren-hidroksamat bileşiği

Glennon ve ark. (1996), silika bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit (Şekil 3.3) 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.



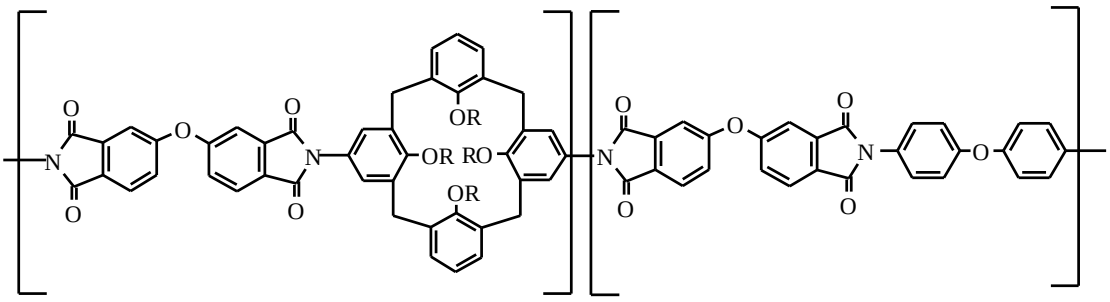
Şekil 3.3. Silika-bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit kolon dolgu maddesi

Ohto ve ark. (1997), *p-tetra*-(klormetil)kaliks[4]arenin tetra-karboksilik asit türevini poliallilamine bağlamışlar ve elde edilen kaliks[4]aren temelli polimeri (Şekil 3.4) 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 3.4. Poliallilamin bağlı kaliks[4]aren tetrakarboksilik asit polimeri

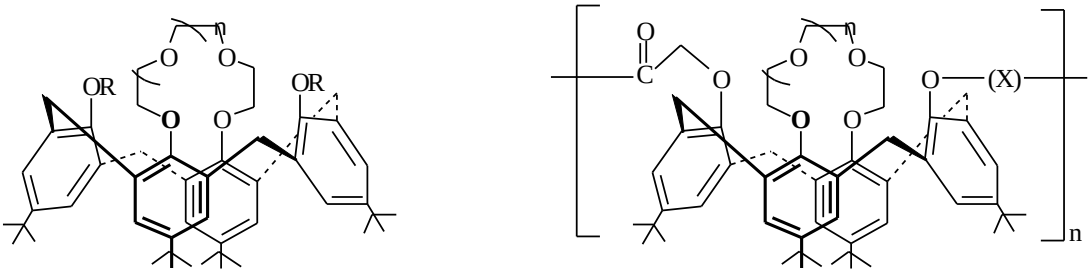
Kim ve ark. (1999), kaliks[4]aren birimlerini 4,4'-oksidiftalik anhidrit ve 4,4'-oksidifenilen diamin ile kopolimerleştirerek polimerik yapıdaki iyonoforları (Şekil 3.5) elde etmişler ve bu polimerleri nötral moleküllerin, metal iyonlarının ekstraksiyonunda, polimerik membran ve sensörlerin yapımında kullanılıp kullanılmayacağını araştırmışlardır.



R = n-Pr

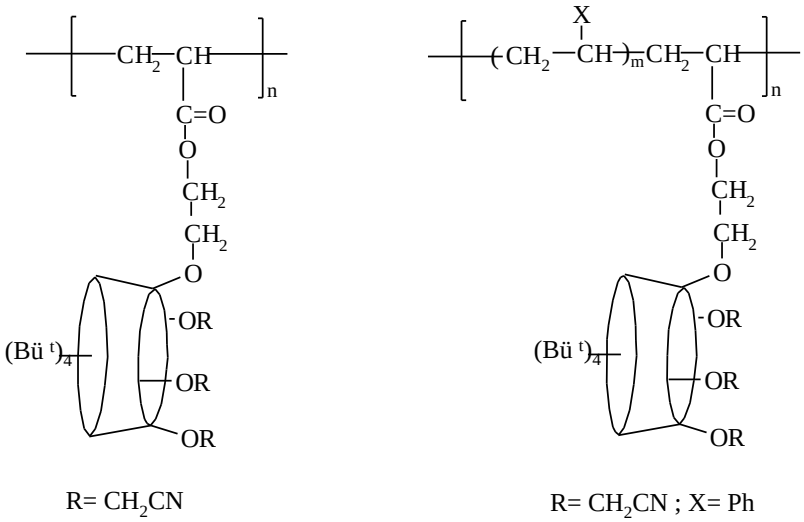
Şekil 3.5. 4,4'-oksidiftalik anhidrit, 4,4'-oksidifenilen diamin ve kaliksarenin kopolimeri

Memon ve ark. (2001) yaptıkları diğer bir çalışmada kalikscrown iyonoforlarını ve bunların oligomerlerini (Şekil 3.6) sentezleyerek metal katyonu taşıma özelliklerini incelemişler ve elde ettikleri oligomerlerin metal katyonu taşıma kabiliyetlerinin monomerlerine göre daha fazla olduğunu gözlemişlerdir.



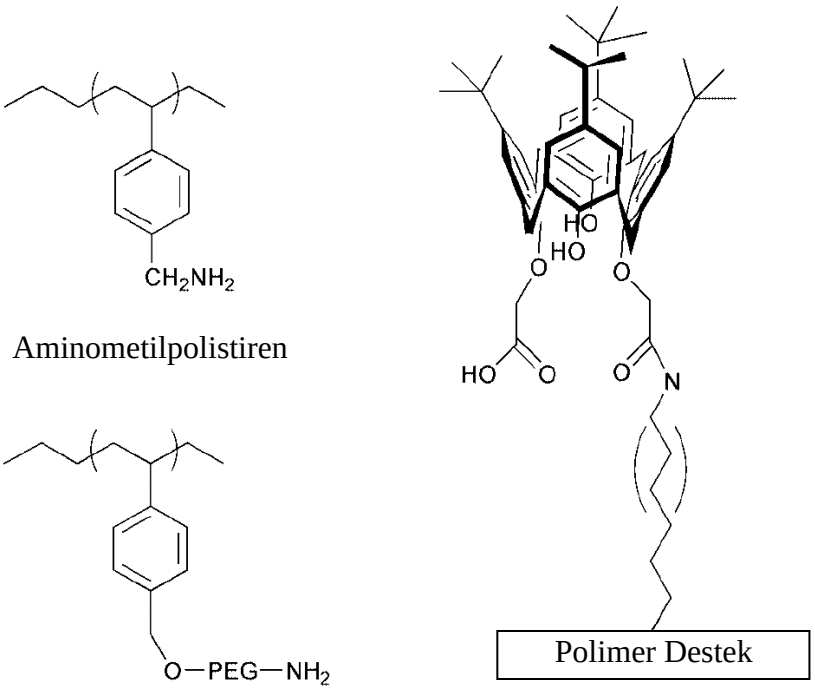
Şekil 3.6. Kaliks-crown iyonoforları ve oligomerleri

Uysal ve ark. (2001), yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]arenin fenolik-O'den polimer iskeletine bağlanan nitril türevli kaliks[4]arenleri (Şekil 3.7) 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.



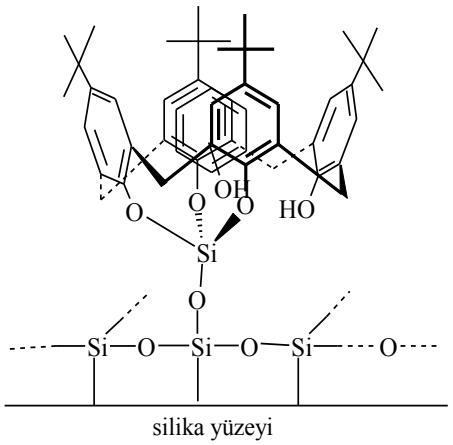
Şekil 3.7. Nitril türevli polimer yapıdaki kaliks[4]arenler

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 temelli polimerik yapıları (Şekil 3.8) uranyum ve kadmiyumun ayrılması ve geri kazanılması çalışmalarında kullanmışlardır.



Şekil 3.8. Tentagel ve aminometil polistiren ile bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin di-karboksilik asit türevi

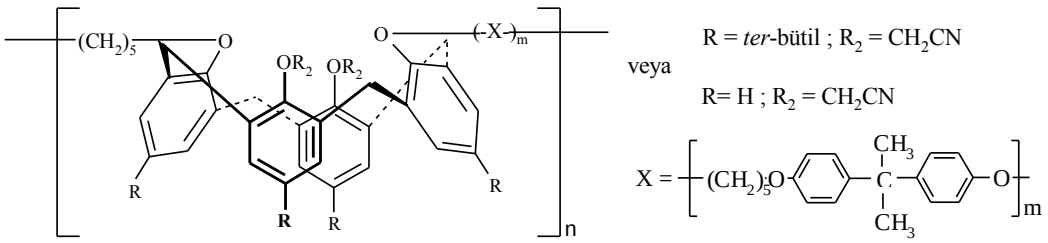
Katz ve ark. (2002), *p-ter*-bütilkaliks[4]areni silika yüzeyine bağlamayı başarmışlar ve termal desorpsiyon spektroskopisi ile bu elde ettikleri silika temelli kaliksaren polimerinin (Şekil 3.9) fenolü sulu fazda adsorpladığını ve bu adsorpsiyonun tersinir olduğunu gözlemişlerdir.



Şekil 3.9. Silika-bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin fenol ile etkileşimi

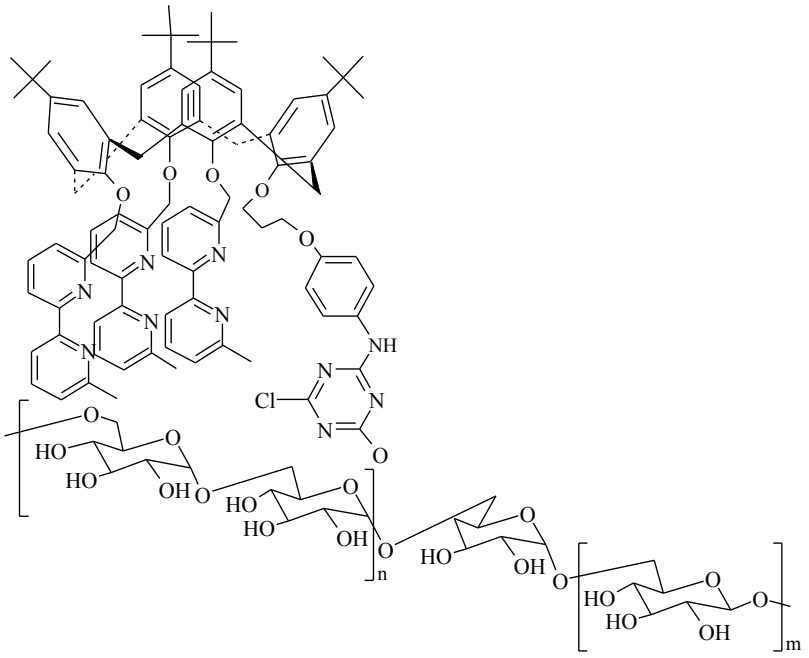
Memon ve ark. (2002) yaptıkları diğer bir çalışmada nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuyla 5,11,17,23-*tetra-ter*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren veya 25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren ile 1,5-

dibromopentan ve bisfenol-A'yı etkileştirerek. iki yeni kopolimer (Şekil 3.10) sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezledikleri kopolimerlerin faz transfer özelliklerini incelemişlerdir.



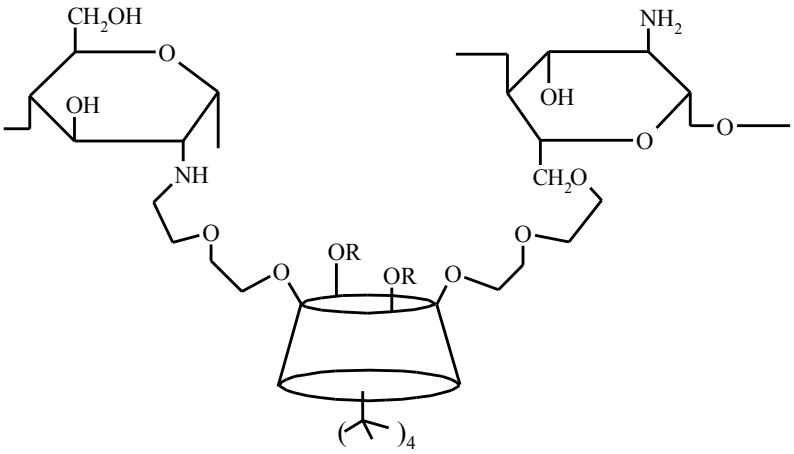
Şekil 3.10. Nitril grupları bulunduran kaliks[4]aren-bisfenol-A kopolimerleri

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 3.11) metal kompleksleşme özelliklerini incelediklerinde Cu^{2+} metali ile iyi bir kompleks verdiğini gözlemişlerdir.



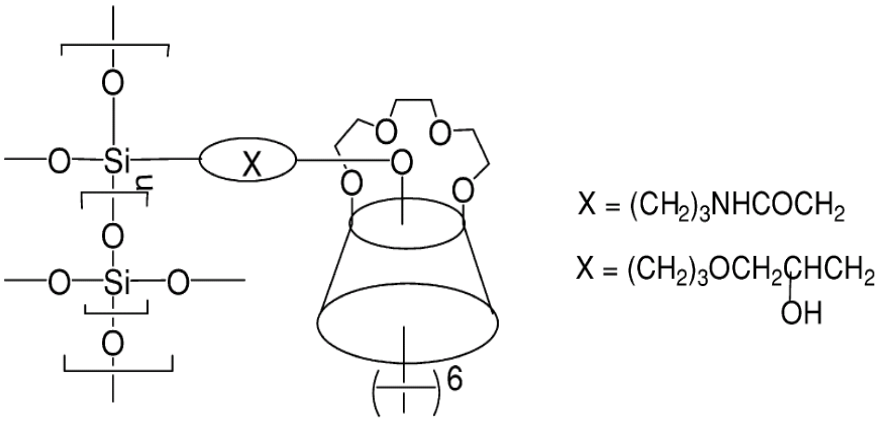
Şekil 3.11. Dekstran bağlı kaliks[4]aren türevi

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 3.12) Ag^{+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+} ve Pd^{2+} iyonları için adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.



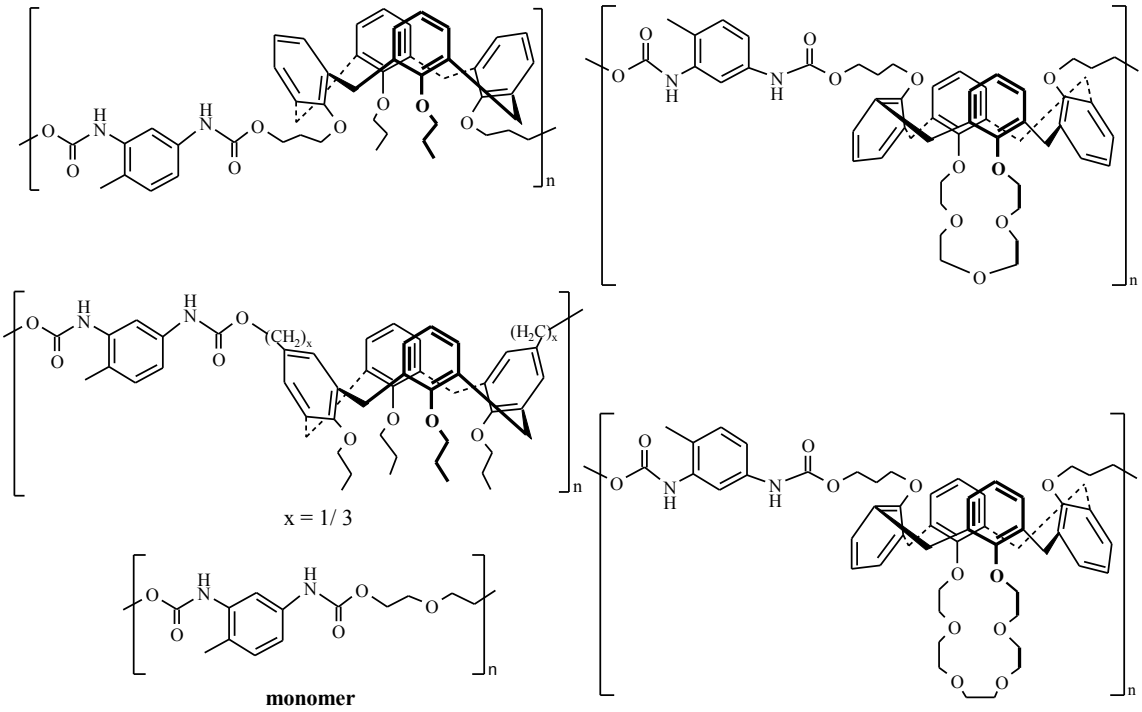
Şekil 3.12. Kitosan-bağlı *p-ter*-bütilkaliksaren

Li ve ark. (2003), kaliks[6]crown-4 içeren iki organosilikon reçinesi (Şekil 3.13) hazırlayarak bu reçinelerin bazı metal iyonlarına (Li^+, Na^+, K^+, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}) karşı adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.

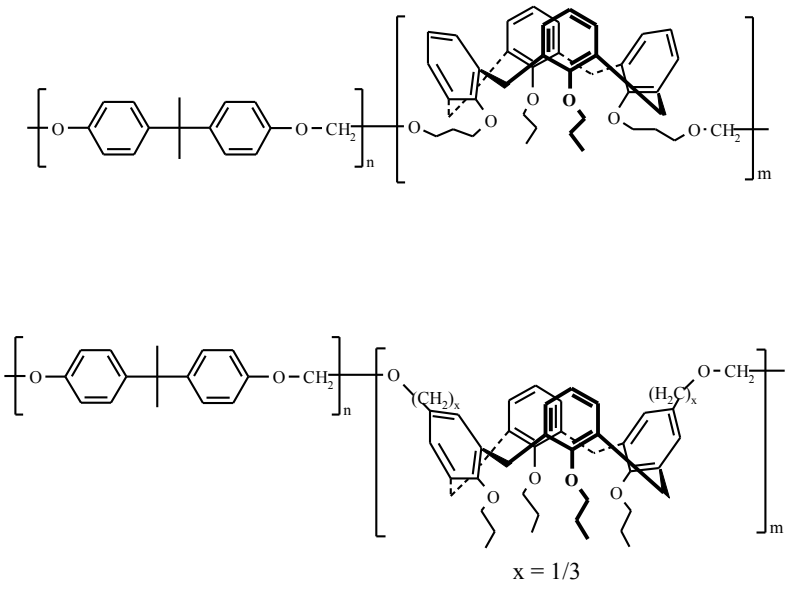


Şekil 3.13. Kaliks[6]crown-4 içeren organosilikon reçineleri

Dondoni ve ark. (2004), kaliks[4]aren temelli kopolieterler (Şekil 3.14) ve poliüretanları (Şekil 3.15) sentezlemişler ve bu bileşikleri karakterize ettikten sonra Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Rb^+ ve Ag^+ iyonlarına karşı ekstraksiyon kabiliyetlerini monomerik türeviyle karşılaştırarak incelemişlerdir.



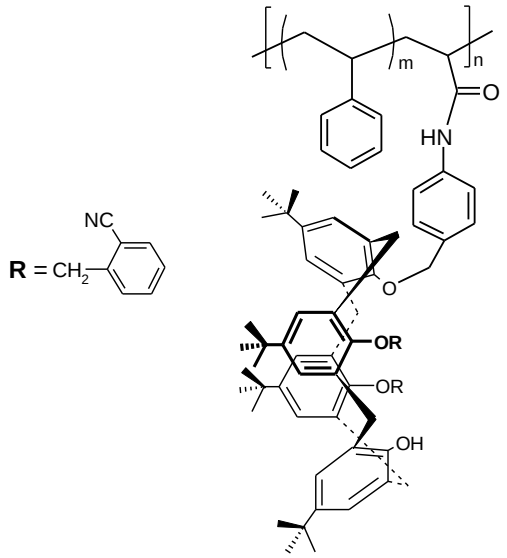
Şekil 3.14. Kaliks[4]aren temelli poliüretanlar



Şekil 3.15. Kaliks[4]aren temelli kopolieterler

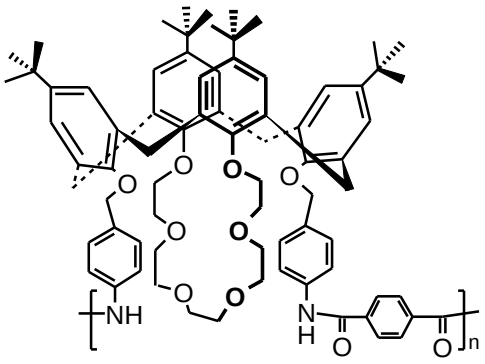
Tabakci ve ark. (2004), yaptığı bir çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin mononitro dibenzonitril türevininin stiren polimerini (Şekil 3.16) sentezlemişler ve geçiş metal katyonları (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Hg^{2+}) ve dikromat anyonu ekstraksiyon çalışmaları sonucunda bu katyonlar ve dikromat anyonu

için monomerlerine göre oldukça fazla ekstraksiyon verimine sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır.



Şekil 3.16. *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 3.17) dönüştürmüşler fakat ekstraksiyon çalışmaları sonucunda bu bileşiğin tüm alkali metal katyonlarını seçimli olmaksızın yüksek verimlerde ekstrakte ettiğini görmüşlerdir.

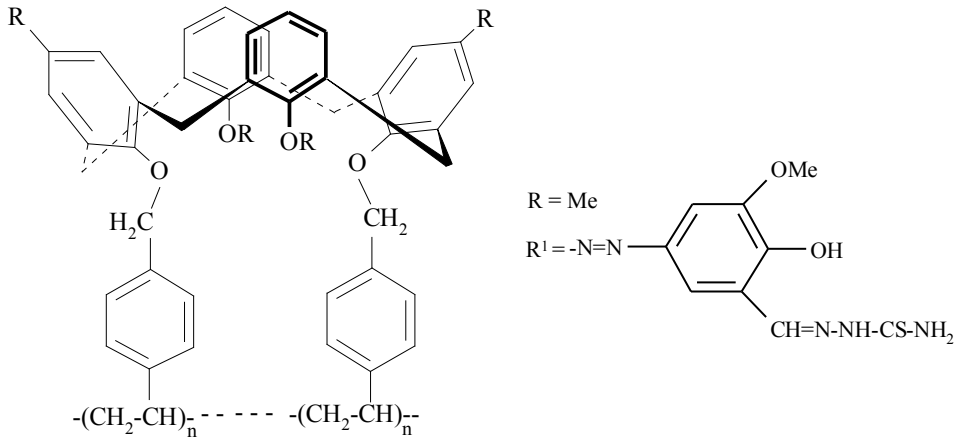


n = 5

Şekil 3.17. Oligimerik yapıdaki kaliks-crown-6 türevi

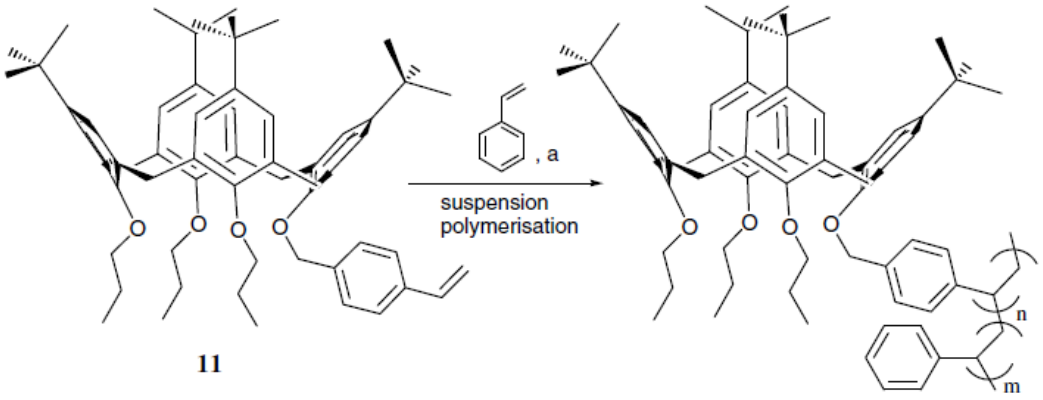
Jain ve ark. (2004), o-vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden bir kaliks[4]aren reçinesi (Şekil 3.18) sentezlemişler ve bu reçineyi detaylı adsorpsiyon

çalışmaları yaparak uygun parametreleri tespit ettikten sonra doğal su numunelerindeki Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayininde adsorban olarak kullanmışlardır.



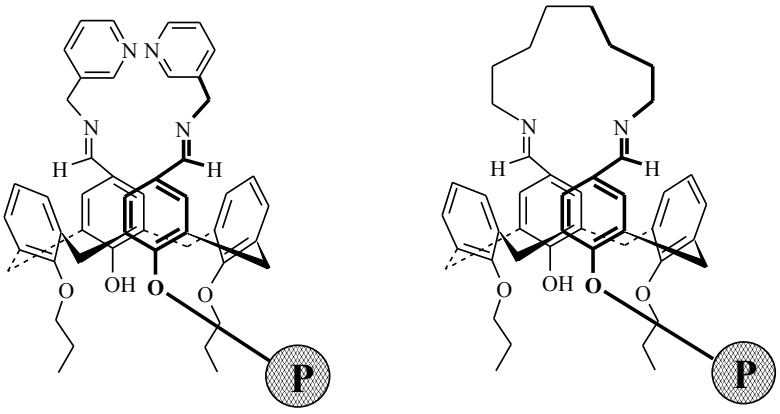
Şekil 3.18. o-Vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden kaliks[4]aren reçinesi

Barata ve ark. (2004), yapmış oldukları çalışmada p-tert-bütilkaliks[4]arene hidrofilik ve hidrofobik özellik taşıyan lower rim (Şekil 3.20) pozisyonundan lineer ve çapraz bağlı polimerler sentezlemişlerdir (Şekil 3.19).



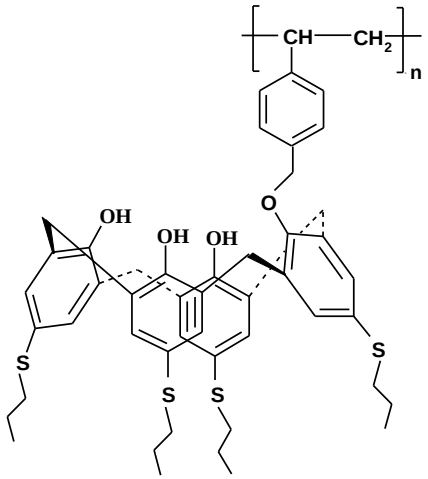
Şekil 3.19. 25,26,27-tripropoksi-28-(4-vinil-benziloksi)-p-tert-bütilkaliks[4]aren sentezlenen bileşik

Karaküçük ve ark (2005), yaptıkları çalışmada farklı yapıda kaliks[4]aren Schiff-bazı türevlerini (Şekil 3.20) 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.



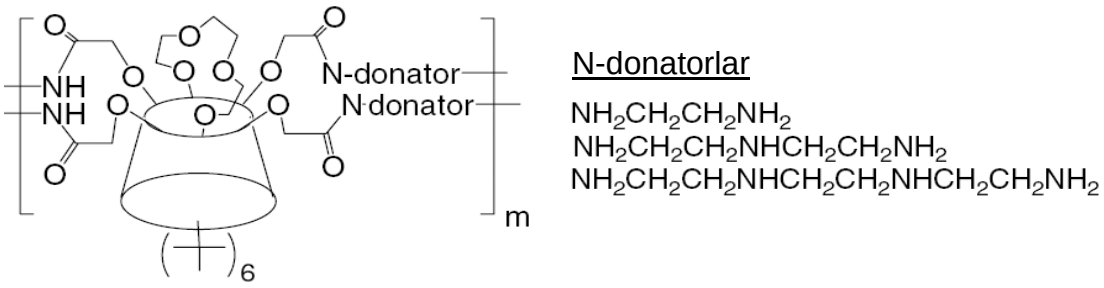
Şekil 3.20. Merrifield reçinesi-destekli kaliks[4]aren Schiff-baz türevleri

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 3.21) dikromat anyonu için etkili bir ekstraktant olduğunu gözlemişlerdir.



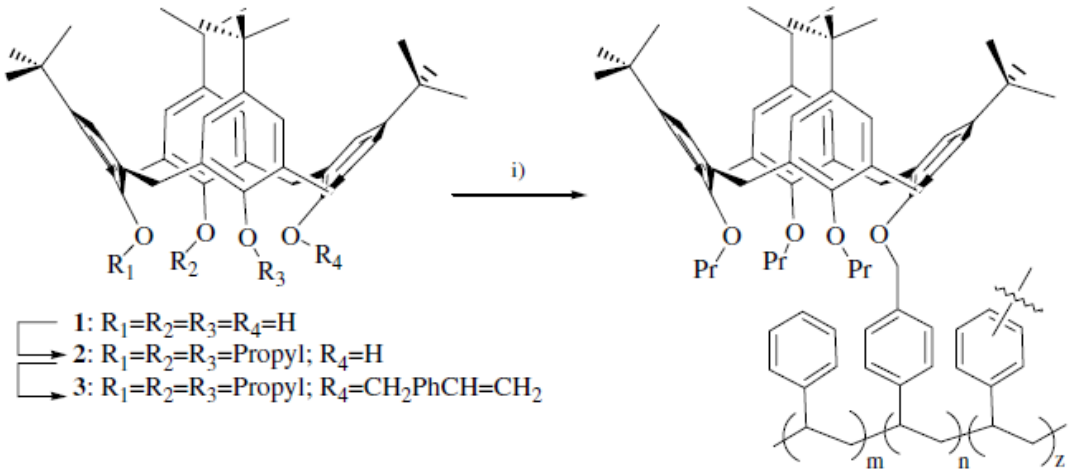
Şekil 3.21. Dikromat anyonu ekstraksiyonu için kullanılan polimerik kaliksaren

Yang ve ark. (2005), kaliks[6]-1,4-crown-4 temelli ağ yapılı polimerleri (Şekil 3.22) hazırlayarak bunları bazı metallerin (Na^+, K^+, Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} ve Ni^{2+}) adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır.



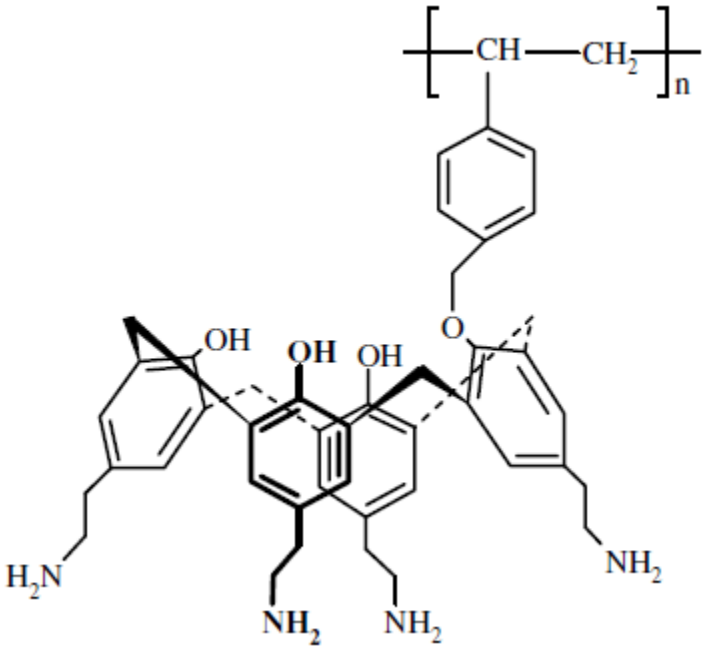
Şekil 3.22. Kaliks[6]-1,4-crown-4 temelli ağ yapılı polimerler

Mendes ve ark. (2005), 2004 yılında (Şekil 3.20) 25,26,27-tripropoksi-28-(4-vinil-benziloksi)-*p-ter*-bütilkaliks[4]arenin olan bu çalışmalarının sitiren ve divinilbenzeni lower rim pozisyonundan çapraz bağlayarak yeni bir polimer türevi sentezlemişlerdir (Şekik 3.23).



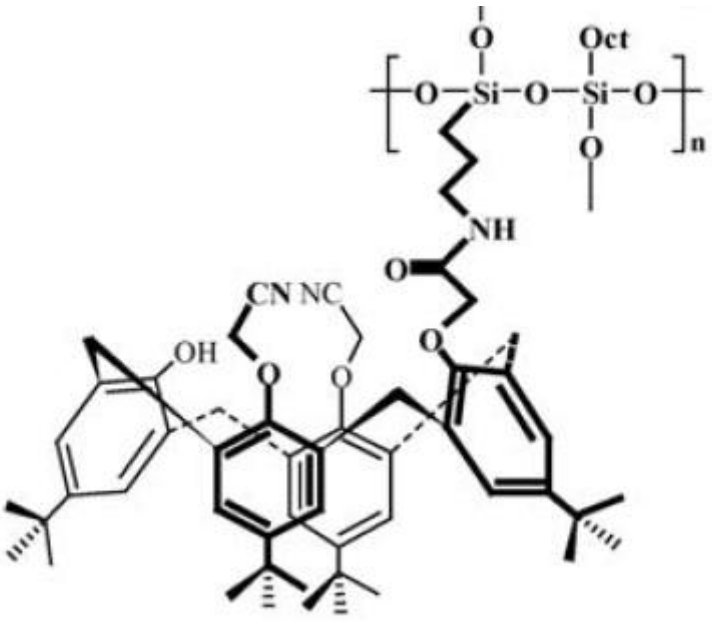
Şekil 3.23. Sitiren ve divinilbenzenle yeniden sentezlenmiş olan kopolimer

Memon ve ark. (2006), 5,11,17,23-tetrakis-[(N,N-dimetilamino)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren ve 5,11,17,23-tetra-siyanometil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenin Merrifield reçinesine bağlanmasıyla Merrifield-bağlı kaliks[4]aren polimerlerini sentezlemişler ve bu polimerleri dikromat anyonunun taşınmasında kullanmışlardır (Şekil 3.24).



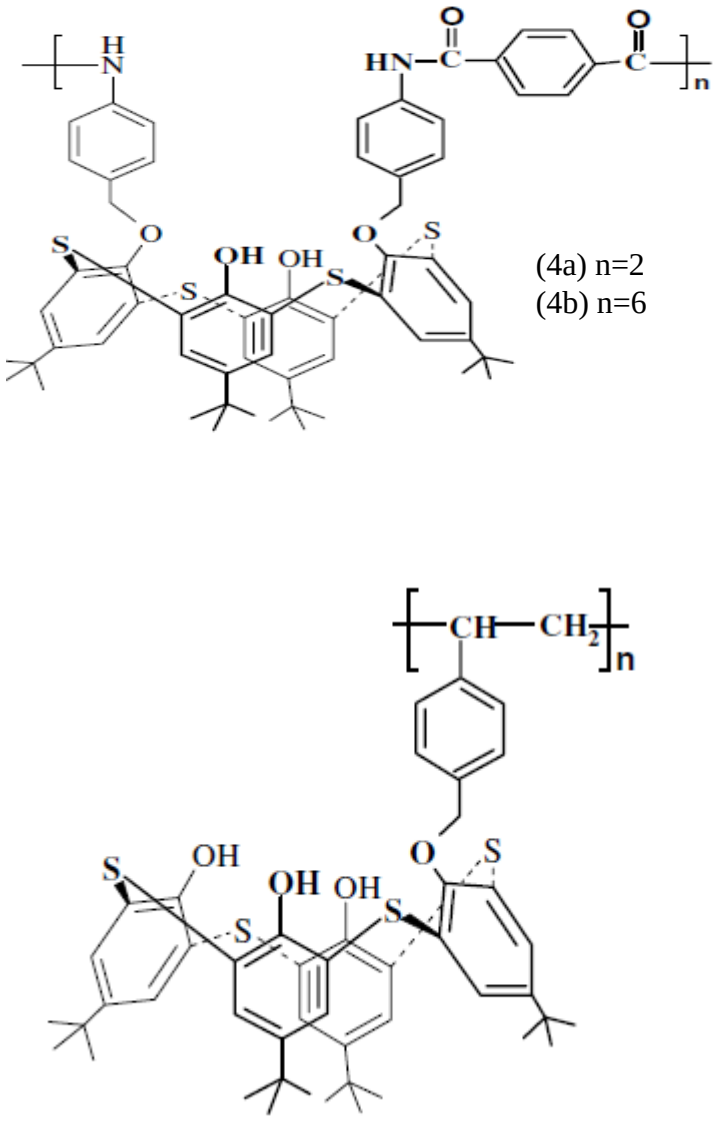
Şekil 3.24. Merrifield reçinesine bağlı amino türevli kaliks[4]aren polimeri

Tabakci ve ark. (2006), bir kaliks[4]aren temelli polisiloksan reçinesini 5,11,17,23-ter-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26-(kloroformil)-28-hidroksi kaliks[4]aren ile 3-aminopropiltrietoksilan ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Daha sonra bu polimeri adsorpsiyon yoluyla Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+} gibi ağır metalleri ve dikromat anyonunu sulu ortamdan giderme çalışmalarında kullanmışlardır (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Kaliks[4]aren temelli polisiloksan reçinesi

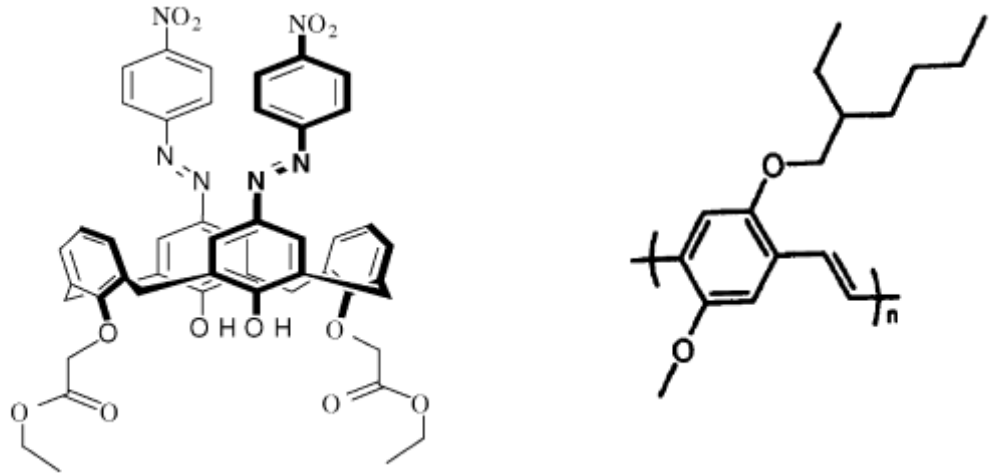
Tabakci ve ark. (2006), iki yeni polimerik tiyakaliks[4]areni terefitalil diklorür ile 5,11,17,23-tetra-bütil-25,27-bis [(4-amino benziloksi)-26,28-dihidroksi]tiyakiliks[4]arenin etkileştirilmesi (Şekil 3.26) ve Merrifield reçinesi ile 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi-tiyakliks[4]arenin etkileştirilmesi sonucu iki farklı polimerik tiyakaliks[4]aren türvini (Şekil 3.28) sentezlemişlerdir. Daha sonra bu polimeri alkali (Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+) geçiş metal (Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) katyonlarını sulu ortamdan giderme çalışmalarında kullanmışlardır.



Şekil 3.26. Merrifield reçinesi ile sentezlenen polimerik kaliks[4]aren

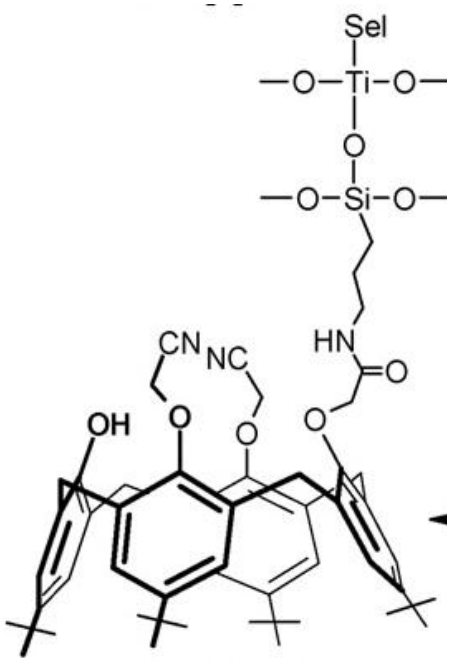
Rouis ve ark. (2007), poli[2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilinevinilin] (MEHPPV) ile 5,17-bis(4-nitrofenilazo)-26,28-dihidroksi-25,27-

di(etoksikarbonilmetoksi)-kaliks[4]areni etkileştirerek bazı metal katyonlarının (Cu^{2+}, Eu^{3+}) membran transfer çalışmalarında kullanmışlardır (Şekil 3.27).



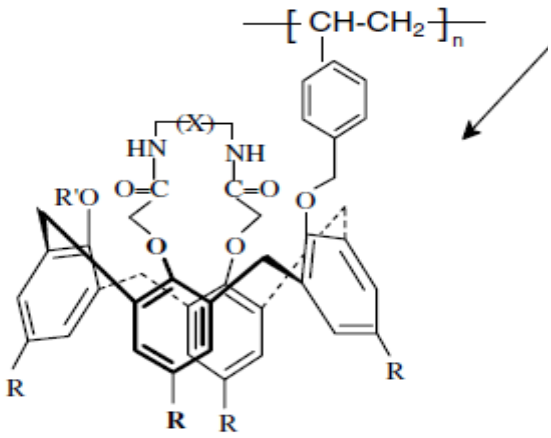
Şekil 3.27. 5,17-Bis(4-nitrofenilazo)-26,28-dihidroksi-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-kaliks[4]aren ve MEHPPV

Tabakci ve ark. (2007), sentezlemiş oldukları polimerik kaliks[4]aren bileşiğini adsorpsiyon çalışmasında ağır metal katyonları (Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) ve dikromat anyonunu sorplamak için kullanmışlardır (Şekil 3.28).



Şekil 3.28. Polimerik kaliks[4]aren

Akkuş ve ark. (2008), bir kaliks(aza)crown bileşiğini Merrifield reçinesine bağlayarak elde ettikleri polimerik kaliksareni alkali (Na^+, K^+, Cs^+) ve geçiş metal katyonlarının (Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) sulu ortamdan giderilmesinde kullanmışlardır. Sonuç olarak kullanılan metal katyonlarından Na^+ ve K^+ katyonlarının daha iyi taşındığını gözlemlemişlerdir (Şekil 3.29).



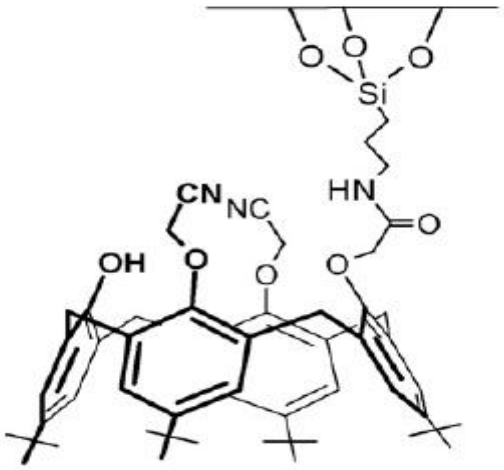
R=H; R'=H; X=$(CH_2)_6$

R=H; R'=H; X=$CH_2OCH_2CH_2OCH_2$

R=H; R'=H; X=CH_2NHCH_2

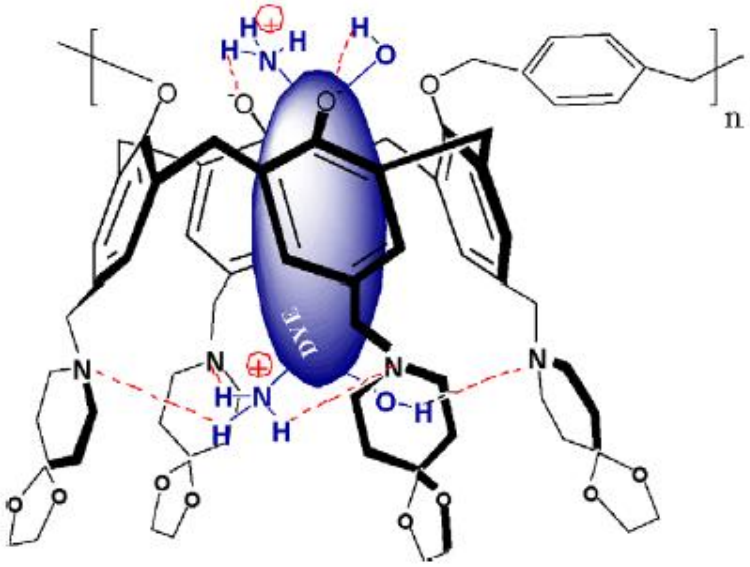
Şekil 3.29. Merrifield reçinesi bağlı polimerik kaliks(aza)crown

Tabakci ve ark. (2008), aminopropil silika jeli kaliks[4]arene immobilize edip yeni bir polimer sentezlemişler ve bu polimeri Cu(II) iyonunun adsorpsiyonu için kullanmışlardır (Şekil 3.30).



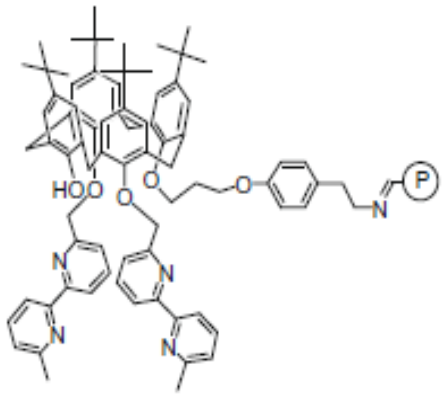
Şekil 3.30. Amino propil silika jele immobilize edilmiş kaliks[4]aren

Akceylan ve ark. (2009), 5,11,17,23-tetrakis-[(1,4-dioksa-8-azospiro-[4.5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren türevli bir polimerik yapı hazırlayarak bu polimeri sulu ortamlardan azo boyalar ve aromatik aminlerin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır (Şekil 3.31).



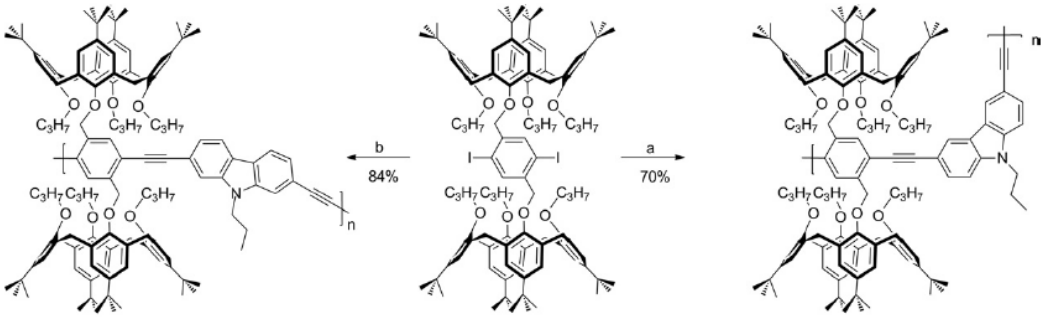
Şekil 3.31. Azo boya tutturulmuş kaliksaren

Gaetano ve ark. (2009), lower rim pozisyonundan iki bipridil grup ve bir primer amino bağlayarak yeni bir polimerik kaliks[4]aren türevi sentezlemişlerdir. Bu sentezledikleri polimeri de Cu(I) ve Zn(II) metal katyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır (Şekil 3.32).



Şekil 3.32. iki bipridil grup ve bir primer amino bağlanmış kaliksaren

Barata ve ark. (2012), fenilin-alt-etinilin-3,6- ve 2,7-karbozilin polimerleri *ile p-ter* bütil kaliks[4]areni etkileştirerek yüksek floresan özellik gösteren bir bileşik sentezlemişlerdir (Şekil 3.33.).



Şekil 2.33. Yüksek floresan özelliğe sahip kaliksaren

Bu çalışmalardan anlaşıldığı üzere polimerik kaliksarenler çeşitli iyon ve moleküllerin taşınması ve adsorpsiyonunda etkili yapılar olmuşlardır. Böylece bu çalışmada yeni bir polimerik kaliksaren türevi hazırlanarak önemli organik kirleticilerden olan PNF'nin sulu ortamdan adsorpsiyon yoluyla giderilmesi amaçlanmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Erime noktası tayinleri, Büchi B-540 marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ^{1}H-NMR spektrumları $CDCl_3$ içinde 400 MHz Varian 6105 spektrofotometreleri ile alındı ve standart olarak TMS kullanıldı. ^{1}H-NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. FTIR spektrumları KBr diskleri halinde Nicolet 380 FTIR spektrofotometresinden alındı. XRD analizi Bruker D8 Advance X-Işını Difraktometresi ile yapıldı. Taramalı elektron mikroskop (SEM) resimleri JSM-5600 cihazı ile alınmıştır. TGA analizlerinde 3-15 mg örnekler alındı ve Seteram thermogravimetric analyzer cihazı ile 10˚C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 900˚C e kadar sıcaklık aralığında ve 20 mL/dk akış hızı ile argon atmosferi altında analiz edildi. UV-visible ölçümlerinde ise PG Instruments T80+ UV-visible spektrofotometresi kullanıldı. Elementel analiz tayinleri, Leco CHNS-932 cihazı ile yapıldı. Çözeltilerinin pH ayarlamaları için Orion 420A pH metresi kullanıldı. Tüm ölçümler en az 3 kez tekrarlandı.

İnce tabaka kromatografisi, silika jel (SiO_2, Merck 60 F_{254}) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck ya da Sigma-Aldrich firmasından alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

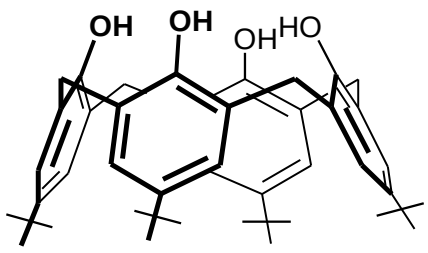
4.2. Kaliksaren Temelli Bileşiklerin Sentezi

Bu çalışmada literatürdeki metotlara göre 5 tanesi monomerik olmak üzere 6 adet kaliksaren türevi aşağıda verilen sentez prosedürlerine göre sentezlendi.

4.2.1. 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

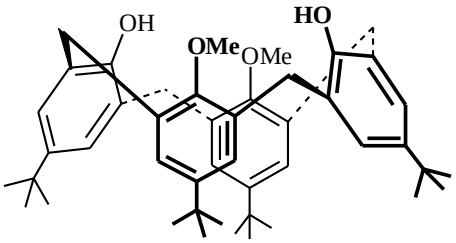
karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 mL difenil eter ile süspanse edilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır, azot girişi ve bir ksilol başlığı takılır, balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu 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

4.2.2. 5.11.17.23-tetra-*ter*-Bütil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren-25,27-diol (2)

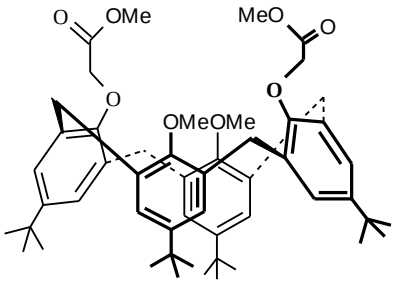
5 g (7,71 mmol) **1** nolu bileşik, 220 mL asetonitril içerisinde oda sıcaklığında çözülür. Karışıma 4,2 g (30 mmol) K_2CO_3 ilave edildikten sonra 30 dk geri soğutucu altında refluks edilir. Soğutulan karışıma 1 mL (15,7 mmol) CH_3I ilave edilir. Karışım 72 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra K_2CO_3 süzülerek alınır. Kalan çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün diklorometan : metanol karışımından kristallendirilir. Son olarak ürün (**2**) vakum altında kurutulur. Ürün: 3,10 g (% 59). Erime noktası: 250^{o}C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,99 (s, 18H, Bu^{t}); 1,35 (s, 18H, Bu^{t}); 3,35 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,01 (s, 6H, OCH_3); 4,35 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 6,82 (s, 4H, ArH); 7,11 (s, 4H, ArH); 7,65 (s, 2H, OH). $C_{46}H_{60}O_4$ için hesaplanan (%): C, 81,61; H, 8,93. Bulunan (%): C, 81,12; H, 8,21.



(2)

4.2.3. 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28 dimetoksi kaliks[4]aren (3)

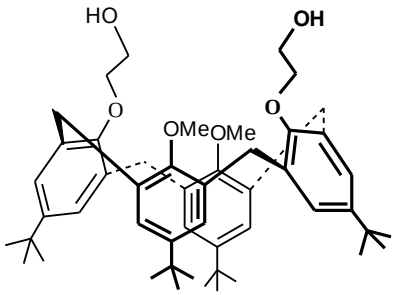
3 g (4,32 mmol) **2** nolu bileşik 1,79 g (12,96 mmol) K_2CO_3 ve 60 mL kuru aseton, 1 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımına 1,23 mL (12,96 mmol) metil bromoasetat ilave edilir ve geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Reaksiyon karışımından çözücü kuruluğa kadar destile edilir. Kalan kısım diklorometan ile çözülür, seyreltik HCl ile asitlendirildikten sonra (pH: 2) ekstrakte edilir ve iki kez 50 mL su ile yıkanır. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulur ve ürün (**3**) diklorometandan kristallendirilerek beyaz kristaller halinde elde edilir. Ürün: 2,75 g (%78). Erime noktası: 169^{o}C (Lit.: 170-172^{o}C) (Kerdpaiboon, 2005). IR: 1762 cm^{-1}(C=O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,96 (s, 18H, Bu^t); 1,31 (s, 18H, Bu^t); 3,35 (d, *J*= 12,9 Hz, 4H, ArCH_2Ar); 3,77 (brs, 6H, OCH_3); 3,96 (brs, 6H, $COOCH_3$); 4,30 (d, *J*= 13,0 Hz, 4H, ArCH_2Ar); 5,06 (brs, 4H, ArOCH_2); 6,80 (s, 4H, ArH); 7,08(s, 4H, ArH). $C_{52}H_{68}O_8$ için hesaplanan (%): C, 76,06; H, 8,35. Bulunan (%): C, 76,14; H, 8,18.



(3)

4.2.4. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-dihidroksietoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]-aren (4)

2 g (2,44 mmol) **3** nolu bileşik 50 mL dietil eterde çözülerek üzerine 0,46 g (12,18 mmol) $LiAlH_4$ 5 dk. ara ile kısım kısım ilave edilir. Daha sonra karışım 16 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Refluks işleminden sonra fazla $LiAlH_4$ gidermek için karışıma soğuk 2 M HCl (5 mL) ilave edilir. Organik faz ayrılarak önce HCl (2x20 mL) ile daha sonra tuzlu su ile yıkanır. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücünün distile edilmesiyle 1,47 g (%79) ürün (**4**) elde edilir. Erime noktası: 133^{o}C (Lit.: 135^{o}C) (Kerdpaiboon, 2005). IR (KBr): 3420 cm^{-1} (OH). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,90 (s, 18H, Bu^{t});



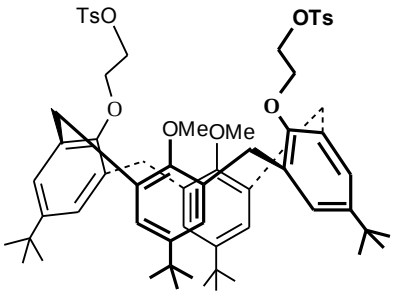
(4)

1,30 (s, 18H, Bu^{t}); 3,33 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 3,73 (m, 6H, OCH_3); 3,94 (brs, 8H, OCH_2CH_2O); 4,28 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 5,17 (brs, 2H, OH); 6,78 (s, 4H, ArH); 7,07 (s, 4H, ArH). $C_{50}H_{68}O_6$ için hesaplanan (%): C, 78,49; H, 8,96. Bulunan (%): C, 78,41; H, 8,88.

4.2.5. 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-di-*p*-tosiletoksi-26,28-dimetoksi kaliks[4]-aren (5)

1 g (1,31 mmol) **4** nolu bileşik, 25 mL pridinde çözülür. -4°C da 1,5 g (7,86 mmol) *p*-toluensülfonil klorür ile muamele edilerek homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılır. Daha sonra bu çözelti 5 gün -4°C da tutulur. Bu işlemden sonra çözeltiye beyaz çökelek oluşuncaya kadar 2 M HCI ilave edilir. Çökelek süzülür ve diklorometan ile çözülür. Diklorometan çözeltisi önce (2x10 mL) HCI çözeltisiyle daha sonrada (2x10 mL) tuzlu ile muamele edilir. Organik faz ayrılarak sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücünün uçurulmasıyla ürün (**5**) elde edilir. Ürün: 1,16 g (%83), erime

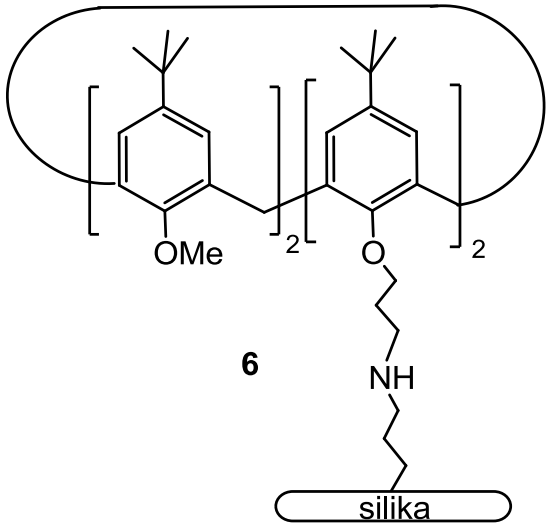
noktası: 123°C. IR (KBr): 920 cm^{-1} (S=O), 1176 ve 1189 cm^{-1} (S-O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,92 (s, 18H, Bu^t); 1,29 (s, 18H, Bu^t); 2,44 (brs, 6H, $ArCH_3$); 3,32 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 3,60-3,90 (m, 6H, OCH_3); 3,94 (brs, 8H, OCH_2CH_2O); 4,27 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 6,76 (s, 4H, ArH); 7,06 (s, 4H, ArH); 7,15-7,45 (m, 8H, ArH_{tosil}). $C_{64}H_{80}O_{10}S_2$ için hesaplanan (%): C, 71,61; H, 7,51. Bulunan (%): C, 71,53; H, 7,45.



(5)

4.2.6. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-di-*p*-tosiletoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]-arenin amino propil silika jele (APS) bağlanması (6)

1 g (0,932 mmol) **5** nolu bileşiğin kuru toluen (100 mL) içerisindeki çözeltisine aminopropil silika jel (APS) (2 g) ilave edilerek oda sıcaklığında 5 gün azot atmosferi altında karıştırılır. Karışım daha sonra süzülür ve sırasıyla toluen, diklorometan, metanol ve su ile yıkanır. Elde edilen katı vakum altında 45°C'da 3 saat kurutulduktan sonra kaliksaren bağlı aminopropil silika jel bağlı polimer **6** (2,41 g) elde edilir.



6

4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. 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 $5.0x10^{-5}$ M *p*-nitrofenol (PNF) çözeltisinden ilave edilir.
- Daha sonra bu çözeltiler 25˚C'da 1 saat süreyle etkileştirilir.
- Bu süre sonunda karışım santrifüj edilerek sulu kısım ayrılır.
- Çözeltilerin reaksiyon sonrası konsantrasyonları UV-visible spektrofotometresiyle tayin edilir.
- Adsorpsiyon yüzdesi (%Ads.) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

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

A_o = Başlangıçta sulu fazdaki PNF konsantrasyonu
A = Adsorpsiyondan sonra sulu fazdaki PNF konsantrasyonu

4.3.2. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, değişen pH'larda PNF'nin adsorpsiyonu incelendi. Bunun için $5.0x10^{-5}$ M PNF stok çözeltisinden değerleri 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 ve 10,0 olmak üzere farklı pH çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 25^oC'da 0,025 g hazırlanan polimerle etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

4.3.3. Etkileşim süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, etkileşim süresinin PNF adsorpsiyonu üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla 0,025 g **6** nolu bileşik, 25^oC'da 10 mL $5.0x10^{-5}$ M PNF (pH=6) çözeltisi ile farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk) etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

4.3.4. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, 0,025 g tartılan adsorban üzerine 10 mL $2.5x10^{-5}$, $5.0x10^{-5}$, $7.5x10^{-5}$ ve $10x10^{-5}$ M PNF (pH=6) çözeltilerinden alınarak 25^{o}C'da 1 saat süreyle etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

4.3.5. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, 0,015; 0,025; 0,050; 0,075 ve 0,100 g olarak tartılan farklı miktardaki adsorbanlar üzerine $5.0x10^{-5}$ M PNF (pH=6) çözeltisinden 10 mL alınarak 25 ^{o}C'da bir saat süreyle etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

4.3.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

0,025 g tartılan adsorban üzerine $5.0x10^{-5}$ M PNF (pH=6) çözeltisinden eklenerek hazırlanan karışımlar farklı sıcaklıklarda (25^{o}C, 35^{o}C, 45^{o}C ve 55^{o}C) 1 saat süreyle etkileştirilerek uygun adsorpsiyon sıcaklığı belirlendi.

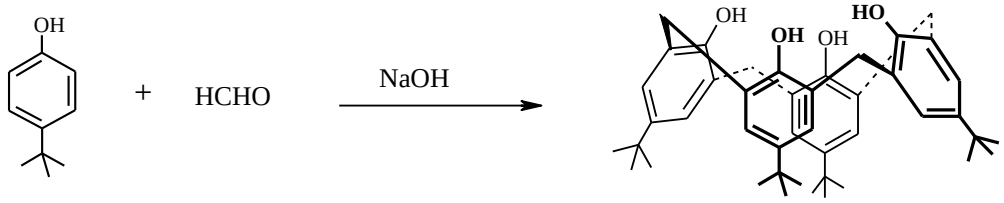
5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Kaliks[4]aren Temelli Bileşiklerin Sentezi

Supramoleküler kimyada makrosiklik bileşiklerin, yaygın kullanım alanlarının olması sebebiyle, önemi her geçen gün artmaktadır. Bu bileşikler içerisinden de son yıllarda en çok kullanılan bileşik sınıfı kaliksarenlerdir. Çünkü bu bileşikler diğerlerine göre daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmekte, ayrıca daha kolay modifiye edilebilmektedirler. Bu çalışma da amaç, polimerik bir kaliks[4]aren türevi hazırlayarak bu polimeri önemli organik kirleticilerden biri olan PNF'nin sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi çalışmalarında kullanmaktır.

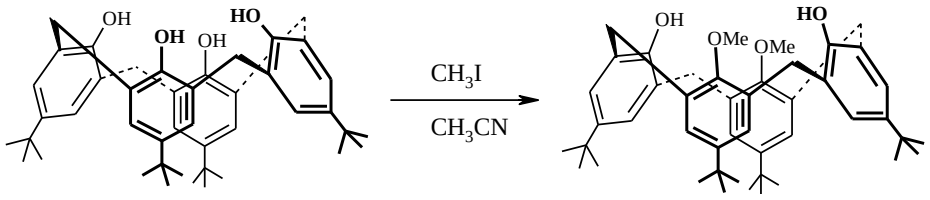
5.1.1. Polimerik adsorbanlar için temel bileşiklerin sentezi

Bu amaçla başlangıç bileşiği olan, 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**1**) literatüre (Gutsche, 1990) göre sentezlendi ve yapısı karakterize edilerek doğrulandı.



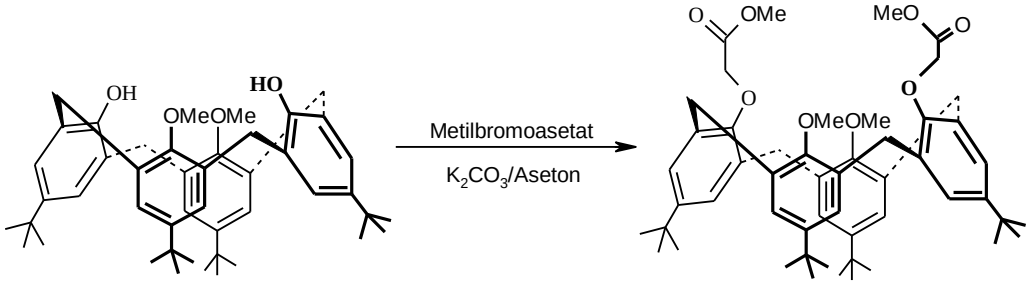
(1)

Kaliksarenin di-sübstitüeli türevlerini sentezlemek amacıyla ilk olarak **1** nolu bileşik asetonitril içerisinde K_2CO_3 varlığında metil iyodür ile 1:2 oranında etkileştirilerek **2** nolu bileşik %59 verimle sentezlendi ve yapısı karakterize edildi. Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 4,01 ppm'de görülen metil gruplarına ait bir singlet bağlanmayı doğruladı. Ayrıca ^{1}H NMR spektrumundan bileşiğin koni konformasyonunda olduğu tespit edildi (δ 3,35 ve 4,35 ppm de iki çift *AB* tipi dublet gözlendi).



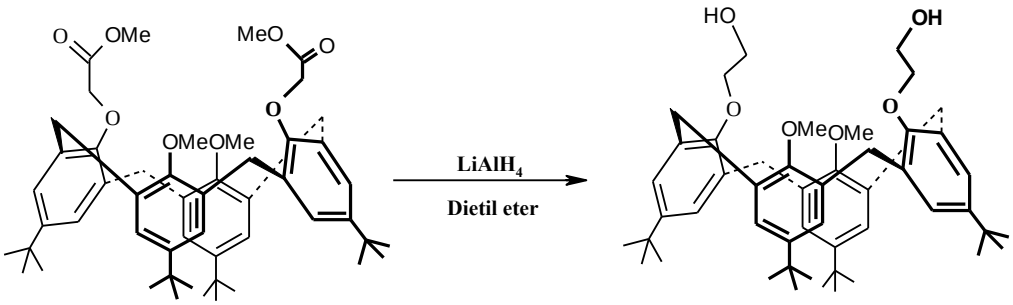
(1) **(2)**

Daha sonra literatüre göre (Collins ve ark.1991) bileşik **2**'nin kuru aseton içerisinde iki eşdeğer oranında metil bromoasetat ile K_2CO_3 varlığında reaksiyonundan bileşik **3**, %78 verimle elde edildi ve yapısı karakterize edildi. Bu bileşiğin IR spektrumunda 1762 cm^{-1} deki ester karboniline ait bant ve ^1H NMR spektrumunda 3,96 ve 5,06 ppm'deki pikler esterik grupların varlığını doğruladı.



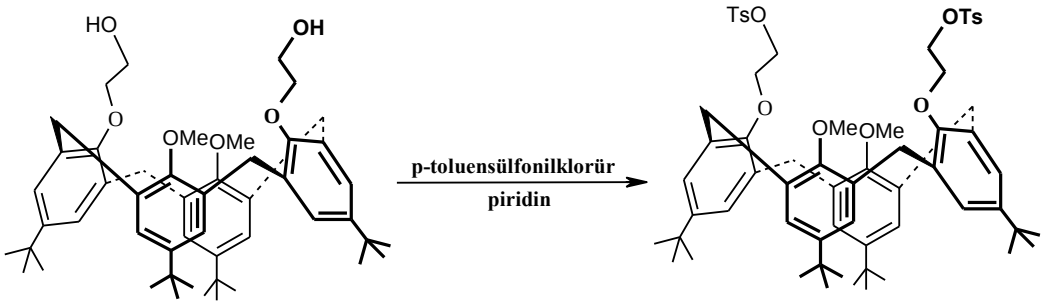
(2) **(3)**

Elde edilen bileşik **3** ise daha sonra literatüre göre (Knoublauch, 2000) $LiAlH_4$ ile dietil eter çözücü ortamında dialkol türevine (**4**) indirgendi. %79 verimle elde edilen bileşik **4**'ün yapısı karakterize edildi. Bileşik **4**'ün IR spektrumunda daha önce diester türevi için (**3**) 1762 cm^{-1} de görülen ester bandının kaybolması, 3420 cm^{-1} de alkol hidroksiline ait bir bandın oluşması ve ^1H NMR spektrumunda 3,94 ve 5,17 ppm'deki alkolik gruplara ait pikler bağlanmayı doğruladı.



(3) **(4)**

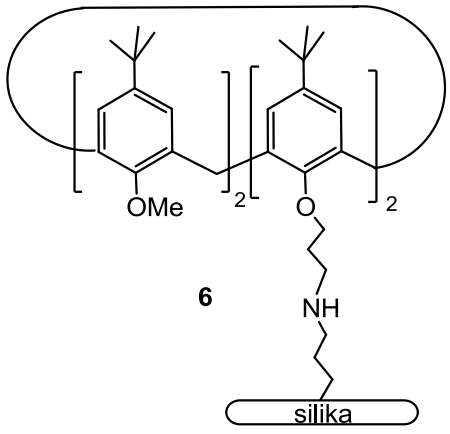
Daha sonra elde edilen dialkol türevi (**4**) ise yine literatüre göre (Knoublauch, 2000) piridin içerisinde *p*-toluensülfonilklorür ile etkileştirilerek tetratosilat türevine (**5**) dönüştürüldü. %83 verimle elde edilen bileşiğin yapısı karakterize edildi. Bileşiğin IR spektrumunda 1189 ve 1176 cm^{-1} de S=O bağına ve 920 cm^{-1} de S-O bağına ait piklerin oluşması, dialkol türevinde görülen hidroksil bağına ait pikin kaybolması ve ^{1}H NMR spektrumunda, aromatik bölgede tosil gruplarına ait piklerin oluşması bağlanmayı doğruladı.



(4) **(5)**

5.1.2. APS-destekli kaliksaren temelli polimerin sentezi

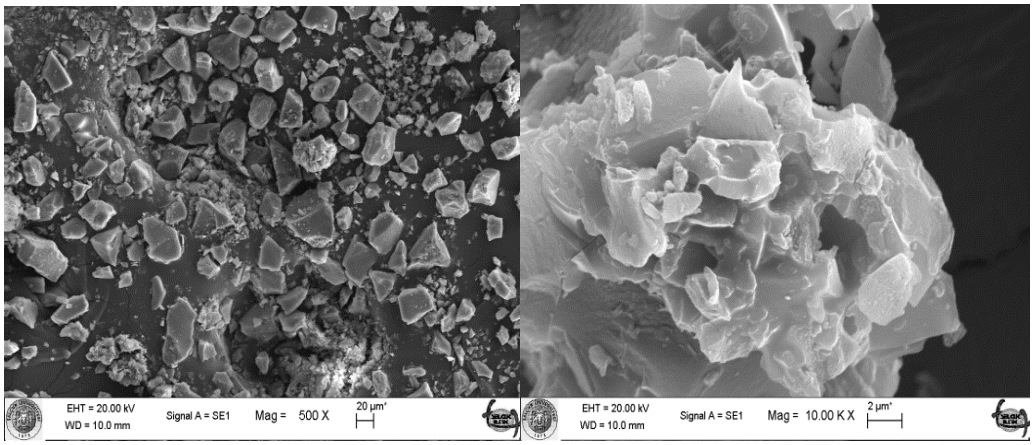
5 nolu bileşik, toluen içerisinde aminopropil silika jel ile etkileştirilerek polimerik yapıdaki bileşik **6** elde edildi.



6

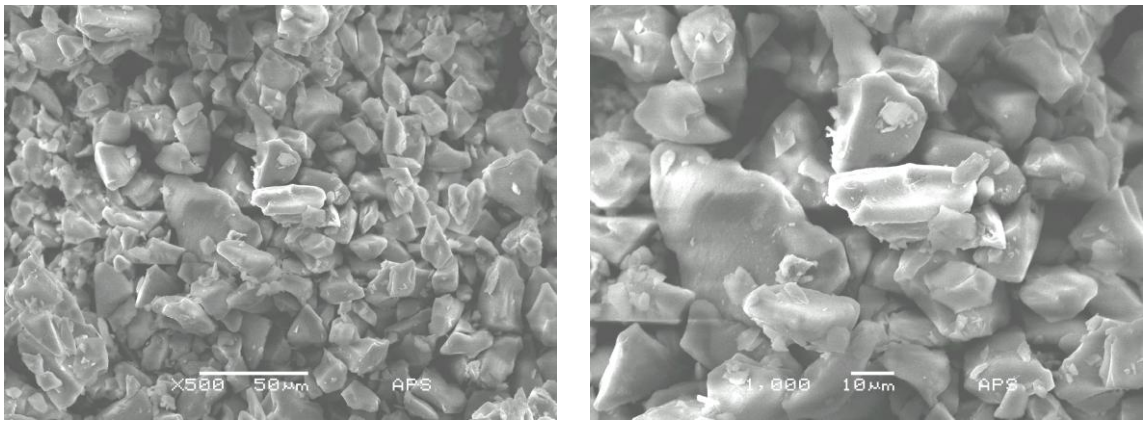
Hazırlanan polimer **6**'nın yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı. APS-destekli polimer **6**'nın SEM fotoğrafı Şekil 5.1'de görülmektedir. Diğer

taraftan hazırlanan polimerin destek maddesi olan APS'nin SEM fotoğrafı da alındı ve Şekil 5.2'de gösterildi. Sem görüntüsünden APS'nin çok miktarda gözenek ihtiva ettiği ancak çok fazla düzenli bir yüzeye sahip olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1. Polimer **6**'nın SEM fotoğrafları (a): 20µm (b): 2 µm

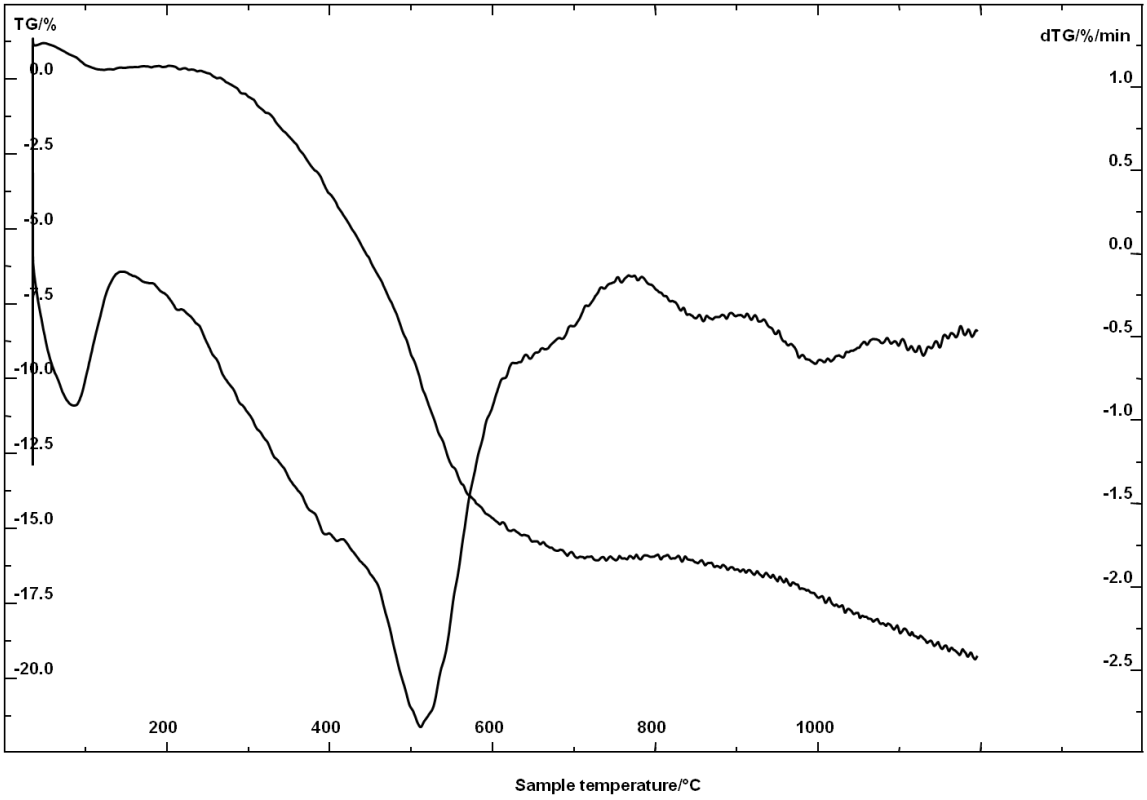
Polimer **6**'nın SEM görüntüsü, APS'nin görüntüsü ile kıyaslandığında gözenek sayısının ve boşluk hacminin daha da arttığı ve biraz daha homojen bir yüzey oluştuğu görülmektedir.



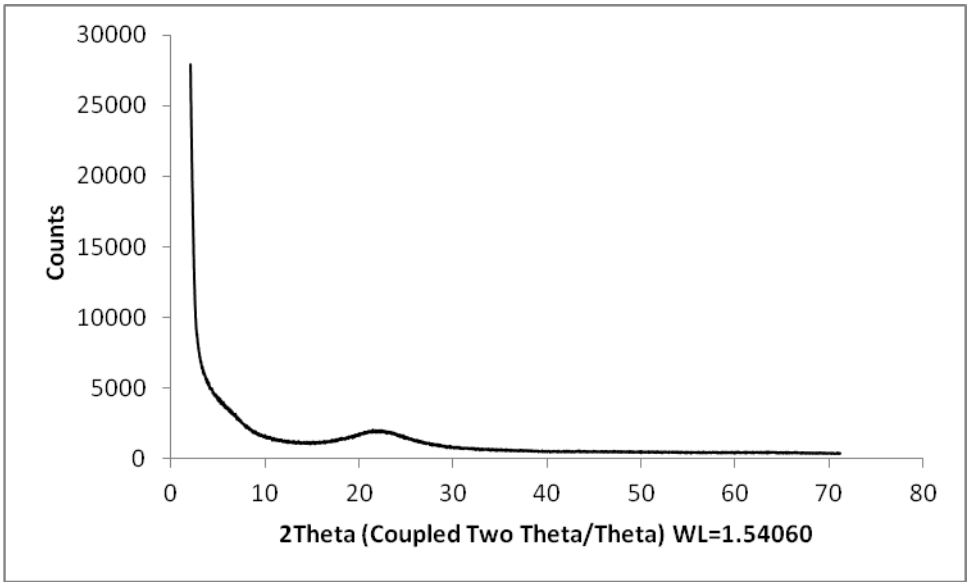
Şekil 5.2. APS'nin SEM fotoğrafları (a): 50µm (b): 10 µm

Polimer **6**'nın eşzamanlı TGA ve DTG termogramı Şekil 5.3'te verilmiştir. Buna göre 2 ana bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve % 86'lık kısmının bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. İlk ağırlık kaybı 47^{o}C'dan 96^{o}C'a kadar olan bölgede % 0,5 oranında gözlendi. Bu bölgedeki ağırlık kaybı, bilindiği gibi polimerin ihtiva ettiği suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmıştır. 397^{o}C'dan 516^{o}C'a kadar olan bölgede meydana gelen ağırlık kaybının % 10 oranında olduğu gözlendi. Bu bölgedeki ağırlık kaybının ise yapıdaki organik gruplara ait olduğu düşünülmüştür.

Daha yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında kalan kısmın ise silika birimlerine ait olduğu sonucuna varılmıştır.

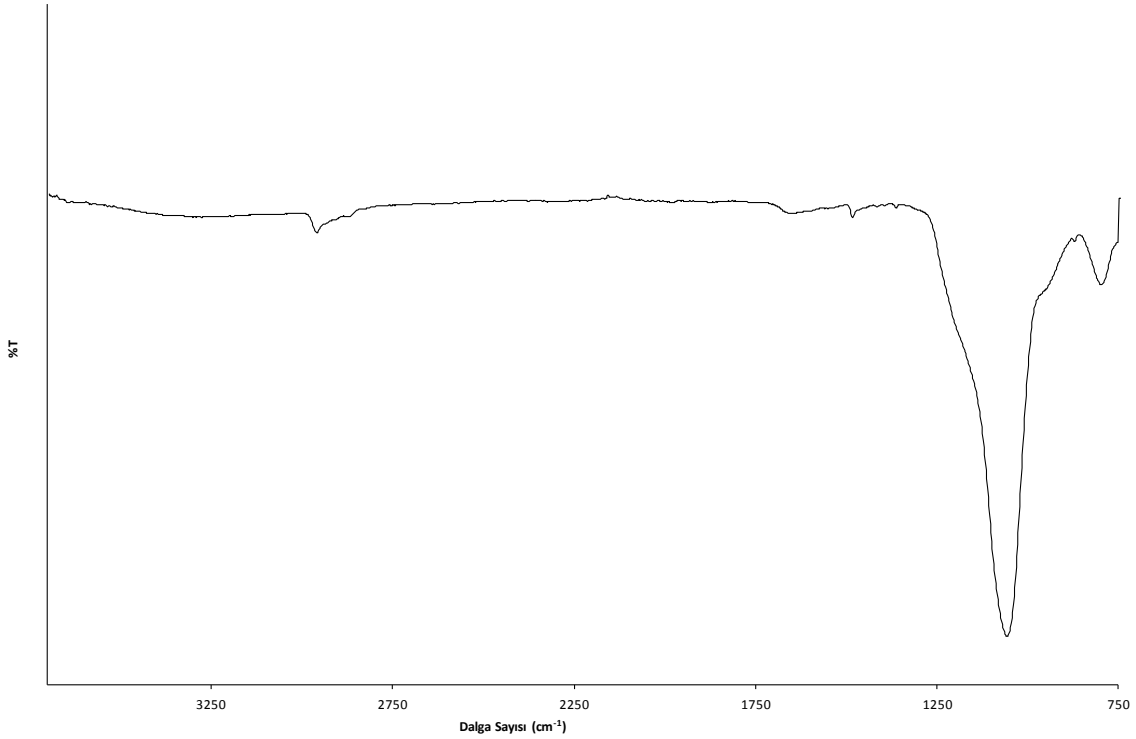


Şekil 5.3. Polimer **6**'nın TGA ve DTG termogram



Şekil 5.4. Polimer **6**'nın XRD diyagramı

Polimer **6**'nın toz X-Ray Difraksiyon analiz sonucu Şekil 5.4'te verilmiştir. Buna göre, 2 θ=20-22^{o} aralığına merkezlenmiş geniş yoğunluk aralığı, polimerin yapısındaki amorf silikadan kaynaklandığı ve dolayısıyla APS'nin gözenek yapı özelliklerini değiştiren herhangi bir dönüşümün olmadığı sonucuna varılmıştır (Taghvaei-Ganjali ve ark. 2012).



Şekil 5.5. Polimer **6**'nın FTIR spektrumu

Polimer **6**'nın ayrıca FTIR spektrumu alındı ve Şekil 5.5'te verildi. Polimer **6**'nın FTIR spektrumundan 1047 cm^{-1} deki Si-O- bağlarına 3200-3400 cm^{-1} deki O-H ve N-H bağına ait bantlar bağlanmanın gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Polimer **6**'nın elementel analiz sonuçlarından ve Çizelge 5.1'deki APS ile kıyaslandığında C ve H içeriklerindeki artış bağlanmanın gerçekleştiğini doğrulamıştır. Ayrıca polimer **6**'nın kaliksaren içeriği 0,757 mmol/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1. Elementel analiz sonuçları

Polimer	%C	%H	%N	mmol/g
APS	5,48	1,23	2,09	-
6	42,17	3,24	1,59	0,757

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

5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

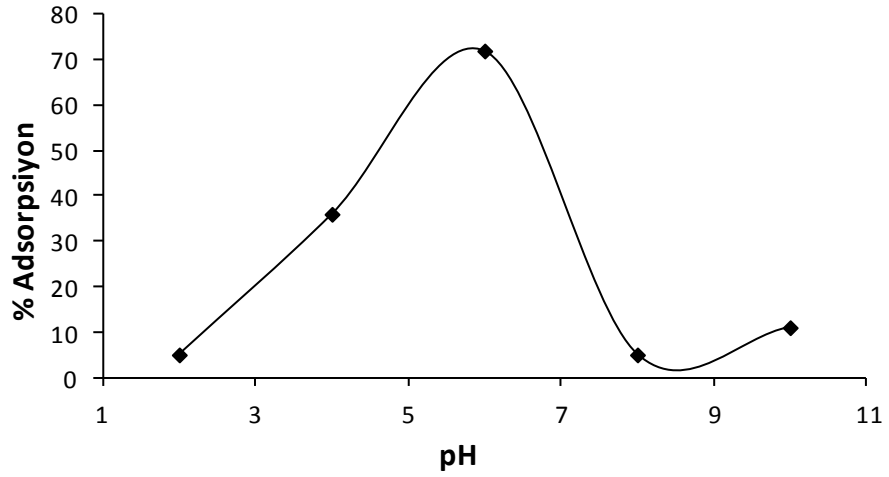
Hazırlanan APS destekli kaliks[4]aren polimeri (**6**) kullanılarak önemli çevre kirleticilerden olan PNF'nin katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

5.2.1. Katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında $5.0x10^{-5}$ M'lık PNF çözeltisi hazırlandı ve 0,025 g polimerle etkileştirilerek pH, etkileşim süresi, konsantrasyon, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametreler incelendi. Ayrıca adsorpsiyonunun doğasını aydınlatmak amacıyla Freundlich ve Langmuir izotermleri çizildi.

5.2.1.1. pH'ın etkisi

Farklı pH'lardaki (2,0; 4,0; 6,0; 8,0 ve 10) $5.0x10^{-5}$ M'lık PNF çözeltileri 0,025 g APS bağlı kaliksaren polimeri (**6**) ile 25^{o}C'da 1 saat etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan en uygun pH'ın 6,0 olduğu görüldü (Şekil 5.6).

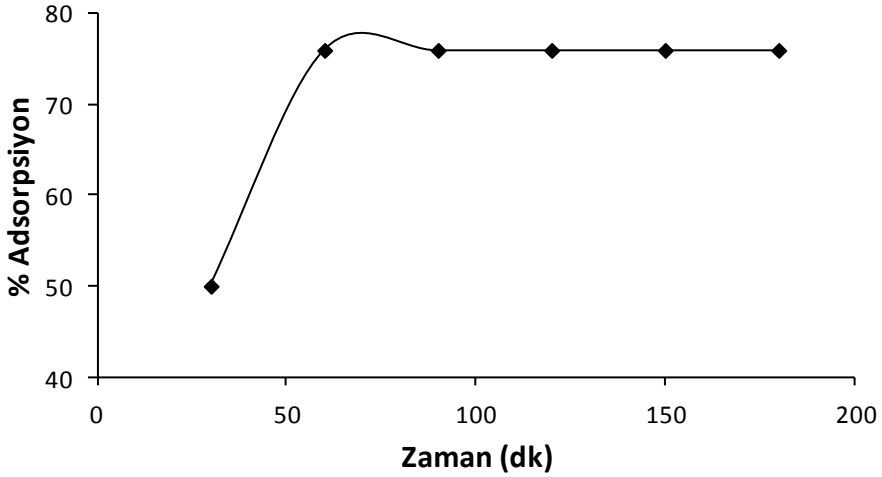


Şekil 5.6. Adsorpsiyon verimine pH'ın etkisi

5.1.1.2. Etkileşim süresinin etkisi

pH 6,0 da $5.0x10^{-5}$ M'lık PNF çözeltileri 0,025 g APS bağlı kaliksaren polimeri (**6**) ile 25^{o}C'da farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk.) etkileştirilerek PNF

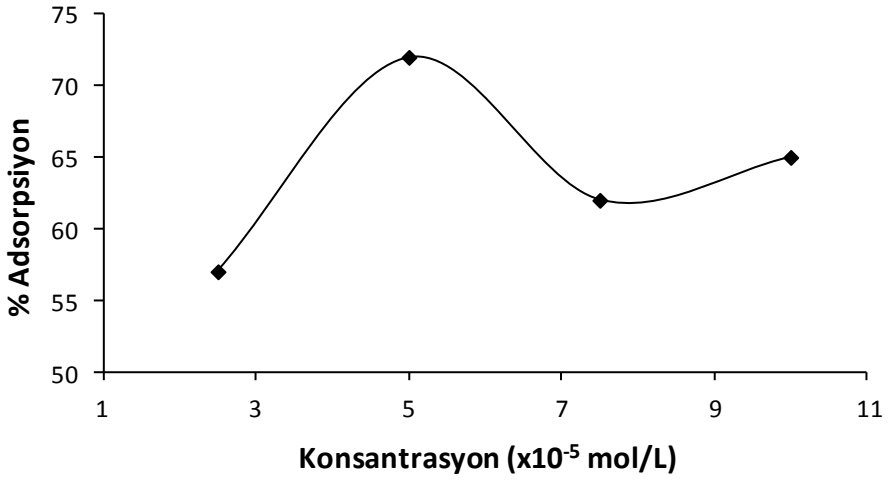
adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan 60. dakikadan sonra adsorpsiyon veriminin sabit bir değerde kaldığı görüldü (Şekil 5.7). Buna göre uygun etkileşim süresi 60 dk. olarak belirlendi.



Şekil 5.7. Adsorpsiyon verimine etkileşim süresinin etkisi

5.1.1.3. PNF başlangıç konsantrasyonunun etkisi

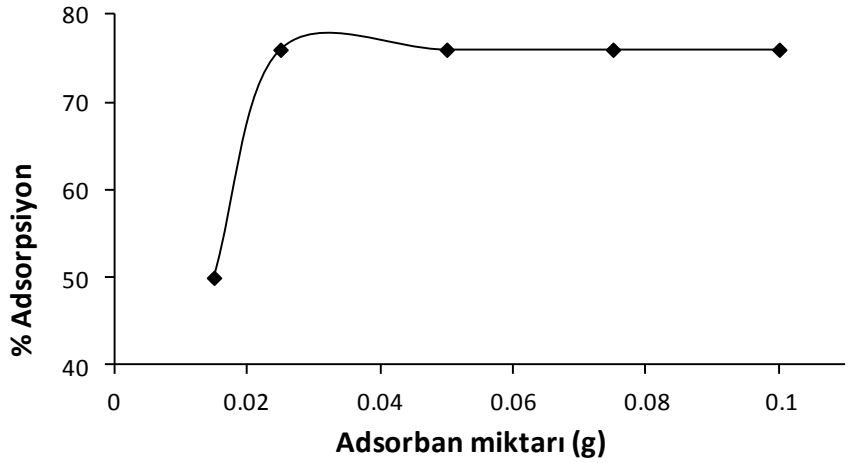
pH 6,0 da farklı konsantrasyonlardaki ($2.5x10^{-5}$, $5.0x10^{-5}$, $7.5x10^{-5}$ ve $10x10^{-5}$ M) PNF çözeltileri 0,025 g APS bağlı kaliksaren polimeri (**6**) ile 25^{o}C'da 1 saat etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. sonuçlardan en uygun PNF konsantrasyon değerinin $5.0x10^{-5}$ M olduğu görüldü (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Adsorpsiyon verimine konsantrasyonun etkisi

5.2.2.2.4.Adsorban miktarının etkisi

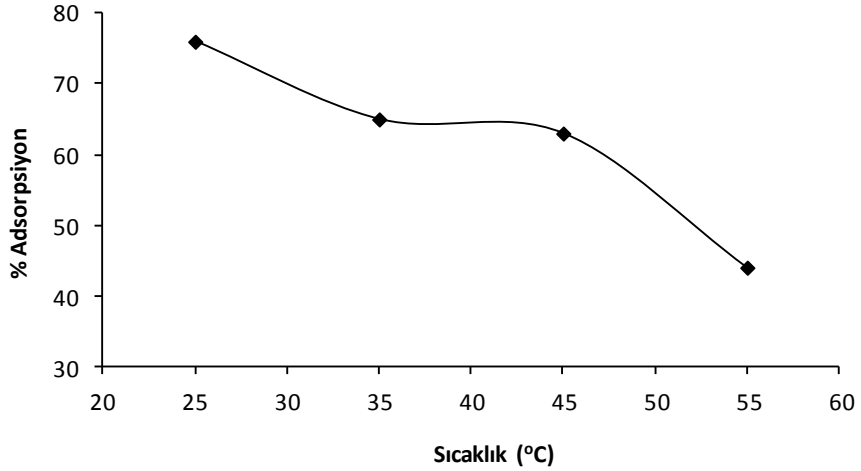
pH 6,0 da $5.0x10^{-5}$ M'lık PNF çözeltileri farklı miktarlardaki (0,015, 0,025, 0,050, 0,075 ve 1,0 g) APS bağlı kaliksaren polimeri (**6**) ile 25^{o}C'da 1 saat etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan 0,025 g adsorban miktarından sonra adsorpsiyon veriminin sabit bir değerde kaldığı görüldü (Şekil 5.8). Buna göre uygun adsorban miktarı 0,025 g olarak belirlendi (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Adsorpsiyon verimine adsorban miktarının etkisi

5.2.2.2.5. Sıcaklığın etkisi

pH 6,0 da $5.0x10^{-5}$ M'lık PNF çözeltileri 0,025 g APS bağlı kaliksaren polimeri (**6**) ile farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45 ve 55^{o}C) 1 saat etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan 25^{o}C'dan sonra adsorpsiyon veriminin de önemli bir düşüş görülmesi sonucu uygun sıcaklık değeri 25^{o}C olarak belirlendi (Şekil 5.10).

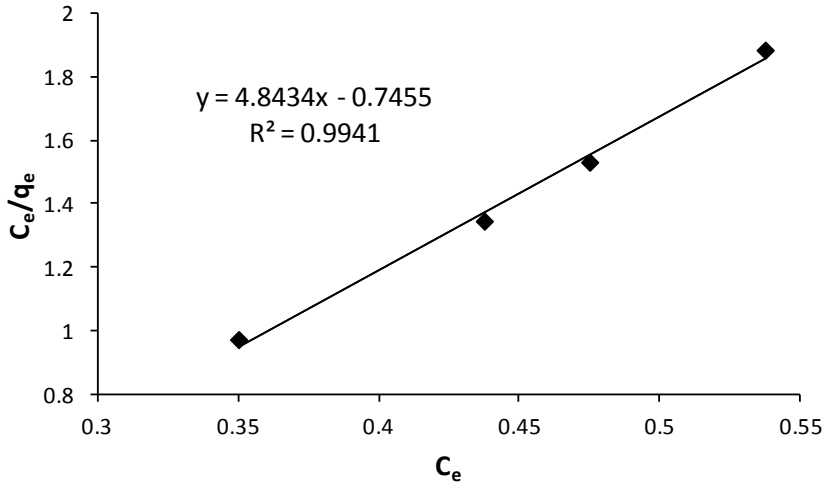


Şekil 5.10. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi

5.2.2. Langmuir ve Freundlich İzotermleri

Farklı PNF başlangıç konsantrasyon çalışması sonuçlarından faydalanılarak Langmuir ve Freundlich izotermleri çizildi ve Şekil 5.12 ve 5.13'te gösterildi.

Şekil 5.12'deki Langmuir izoterminden polimerin adsorpsiyon kapasitesi q_o = 0,206 mmol PNF/g adsorban, b = 6,49 L/mmol olarak hesaplandı. Burada b değerinin büyük olması, bize adsorplayıcının adsorplama yeteneğinin, düşük konsantrasyon aralığında iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.11. Polimer **6** ile PNF sorpsiyonunun Langmuir izotermi

Özellikle tek tabakalı sorpsiyonun meydana geldiği heterojen sorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun 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 0,022 olarak bulunması adsorpsiyonun Langmuir'e elverişli olduğunu göstermektedir.

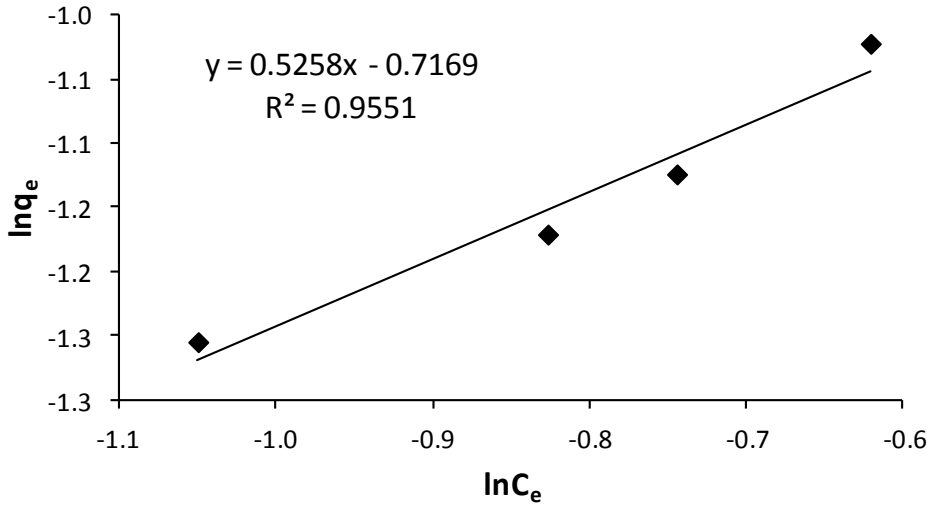
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

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 5.13'teki Freundlich izoterminden k = 0,191 ve n = 1,9 olarak hesaplandı. Freundlich izoterminin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyonun Freundlich izotermine de uyduğunu göstermektedir. Her iki izoterm kıyaslandığında (R^2 değerleri) ise adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 5.12. Polimer **6** ile PNF sorpsiyonunun Freundlich izotermi

Sonuç olarak bu izotermlerden adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich'e uygun gerçekleştiği ancak Langmuir'e daha uyumlu olduğu ve adsorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin de etkili olduğu sonucuna varıldı.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Sonuç olarak yapılan bu çalışmada ilk olarak değişik fonksiyonel gruplar (dimetoksi, ester, alkol ve tosilat) içeren ve daha sonra tosilat türevine bağlanan APS bağlı polimerik kaliks[4]aren türevi (**6**) hazırlandı.
- Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları, FTIR, ^{1}H NMR, element analiz, TGA, SEM ve XRD gibi yapı analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.
- Polimerik kaliksaren, seçilmiş toksik PNF sorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanıldı.
- Adsorpsiyon çalışmaları, batch tipi olarak gerçekleştirildi.
- PNF'nin batch-tipi adsorpsiyon çalışmalarında kaliksaren temelli APS-bağlı polimer tarafından yüksek oranda adsorbe edildi.
- Yapılan farklı parametre çalışmları sonucunda uygun pH 6, etkileşim süresi 1 saat, PNF konsantrasyonu $5.0x10^{-5}$ M, adsorban miktarı 0,025 g, sıcaklık 25^{o}C olarak belirlendi.
- Farklı konsantrasyon çalışmalarından elde edilen değerlerden Freundlich ve Langmuir izotermleri çizildi ve adsorpsiyon mekanizması değerlendirildi. Bu izotermlerden adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich'e uygun gerçekleştiği, ancak Langmuir'e daha uyumlu olduğu ve adsorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin de etkili olduğu sonucuna varıldı. Ayrıcahazırlanan polimerin adsorpsiyon kapasitesi 0,206 mmol/g olarak hesaplandı.
- Sonuç olarak bu çalışmada adsorpsiyon metoduyla hazırlanan kaliks[4]aren polimeri kullanılarak toksik PNF'nin sulu çözeltilerden yüksek verimle giderilmesi başarıldı. Bu sonuca göre hem sentezlenen kaliks[4]aren temelli bileşikler hem de kullanılan metotlar, toksik PNF'nin giderilmesi veya geri kazanılması amacıyla yapılacak olan bilimsel çalışmalara ve endüstriyel proseslere katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

Akceylan, Müfit Bahadir, Mustafa Yılmaz. 2009 Removal efficiency of a calix[4]arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines. Journal of Hazardous Materials 162 : 960–966.

Akkuş, Shahabuddin Memon , Dilek Erol Gürkaş , Selma Aslan , Mustafa Yilmaz. 2008 The synthesis and metal cation extraction studies of novel polymer-bound calix(aza)crowns. Reactive & Functional Polymers 68 : 125–132.

Alpoguz, Ahmet Kaya, Begum Tabakci,Aydan Yilmaz. 2010 Facilitated Transport of Cr(VI) Through a Bulk Liquid Membrane Containing p-tert-Butylcalix[4]arene Amine Derivative as a Carrier. Separation Science and Technology, 45: 8, 1121 — 1129.

Andreetti, G.D., Ungaro, R., Pochini, A. 1981 X-Ray Crystal and Molecular Structure of The p-t-Butylphenol-Formaldehyde Cyclic Octamer Cyclo(Octa((5-T-Butyl-2-Acetoxy-1,3 Phenylene)Methylene). J. Chem. Soc. Chem. Commun. 11: 533.

Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R., Ungaro, R., 1991, "Selective Formylation of Calix[4]arenes at The 'Upper Rim' and Synthesis of New Cavitands" J. Chem. Soc. Chem.Commun., 14, 936.

Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, M.McB., Vicens, J. 2001 Kluwer Academic Publishers Dordrecht.

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.

Barata, Alexandra I. Costa, Paulo Granja, Jos_e V. Prata. 2004 The synthesis of novel polymer-bound calix[4]arenes. Reactive & Functional Polymers 61:147–151.

Barata, Alexandra I. Costa, José V. Prata. 2012 Calix[4]arene–carbazole-containing polymers: Synthesis and properties. Reactive & Functional Polymers 72 : 627–634.

Barc, M., Sliwka-Kaszynska, M. 2009 Preparation and evaluation of *1,3-alternate* 25,27-bis-(pentafluorobenzyloxy)-26,28-bis-(3-propyloxy)-calix[4]arene-bonded silica gel high performance liquid chromatography stationary phase. Journal of Chromatography A 1216 :3954–3960.

Barın,.A.Y., 2006. Fenolün sulu ortamlarda kuagülasyon yöntemi ile uzaklaĢtırılması.Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

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.

Conforth, J.W., Hart, P.D., Nicholls, G.A., Rees, R.J.W., Stock, J.A. 1955. Antituberculous Effects Of Certain Surface-Active Polyoxyethylene Ethers. British Journal of Pharmacology 10(1): 73-88.

Conner, M., Janout, V., Kudelka, I., Dedek, P., Zhu, J., Regen, S. L. 1993 Perforated Monolayers-Fabrication Of Calix[6]arene-Based Composite Membranes That Function As Molecular-Sieves. *Langmuir* 9: 2389-2397.

Deligöz, H., Ercan, N., 2002, "The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups", Tetrahedron, 58, 2881.

Desbouis, Ivan P. Troitsky, Matthew J. Belousoff, Leone Spiccia, Bim Graham. 2012 Copper(II), zinc(II) and nickel(II) complexes as nuclease mimetics. Coordination Chemistry Reviews 256:897-937.

Dinçyürek Ö., 2006. Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderimi.Y.Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

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.

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.

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.

Freundlich, H.Z. 1906. Phys. Chem., 57; 385. Ceyhan, Ö., Baybaş, Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, D., Turk J Chem, 25 (2001), 193-200, © TÜBİTAK.

Gaetano, Igor Clarot, Jean-Bernard Regnouf-de-Vains. 2009 Cu(I) and Zn(II) chelations on polymer beads modified by attachment of a bipyridyl-calixarene-based chelate. Tetrahedron Letters 50 : 5793–5797.

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.

Göçmen, A., 1983. Haliç Sularında Fenoller, Eser Elementler, Sülfür Asidi ve oksitlenebilirlik değerlerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Granata , Grazia M. L. Consoli , Sebastiano Sciuto , Corrada Geraci. 2010 Polymer supported calixarene derivative useful for solid-phase synthesis application. Tetrahedron Letters 51 : 6139–6142.

Gupta, V.K., Gupta M. and Sharma S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. Water Research, 35 (5), 1125-1134.

Gutsche, C. D. and Mumukrishnan, R., 1978, " Calixarenes. 1. Analysis of the Product Mixtures Produce by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with;p-Substitued Phenols ", J. Org. Chem., 47, 4905.

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., Dhawan, B., No, K.H., Muthukrishnan, R. 1981. Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-tert-Butylphenol. Journal of the American Chemical Society 103: 3782-92. Idem, Ibid., 1984, 106, 1891.

Gutsche, C.D. and Pagoria, P.F., 1985, "Calixarenes. 16. Functionalized Calixarenes: Direct Substitution Route", J. Org. Chem., 50, 5795-5802.

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.; 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., Lin, L.-G. 1986 Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes. Tetrahedron 42 (16):1633-40.

Gutsche, C.D. and Lin, L.-G., 1986, "Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes". Tetrahedron, 42 (16), 1633-40.

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

Gutsche, C.D., Dhawan, B., Leonis, M., Stewart, D. 1990. para-tert-Butylcalix[6]arene. Organic Syntheses 68: 238-242.

Gutsche, C.D., Iqbal, M. 1990. p-tert-Butylcalix[4]arene. Organic Syntheses 68: 234-237.

Gümü D. , 2007. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile fenol ve 4 klorofenol giderimi.Y.Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Günay, N., 2010. Döner biyodisk reaktörde fenol giderimi.Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh., Anabilim Dalı, Erzurum.

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.

Hamada, F., Bott, S.G., Orr, G.W., Coleman, A.W., Zhang, H. and Atwood, J.L., 1990, "Thiocalix[4]arenes .1. Synthesis and Structure of Ethyl-thio-calix[4]arene Methyl-Ether and The Related Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether", Inclusion. Phenom. Mol. Recog. Chem., 9, 195.

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.

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.

Juang, R.. Lin, S.. and Tsao, K., 2004. Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite. Journal of Colloid and Ġnterface Science 269, 46-52.

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.

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.

Kim, H. J., Kim, S. H., Kim, J. H., Anh, L. N., Lee, J. H., Lee, C.-H., Kim,J.S. 2009 ICT-based Cu(II)-sensing 9,10-anthraquinonecalix[4]crown. Tetrahedron Letters 50: 2782–2786.

Köroğlu, F.N., 2004. Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlere adsorpsiyon ve desorpsiyonu,Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

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.

Lin, Wenna Liu, Jun Fan, Yuekui Wang, Shengrun Zheng, Ran Lin,Hui Zhang, Weiguang Zhang. 2013 Synthesis of a novel cyclodextrin-derived chiral stationary phase with multiple urea linkages and enantioseparation toward chiral osmabenzene complex. Journal of Chromatography A 1283:68-74.

Ma, S.Y., Li, Z.H., and Liu, RZ., 2000. Studies on the structure of *N*-protonated porphyrin. Part II. The effects of the substituting groups *m*-(*p*- carboxylatophenyl) and *m*-(*p*-nitrophenyl). Journal of Molecular Structure. Vol.528. 121-134.

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.

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

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

Memon , Mustafa Tabakci , D. Max Roundhill ,Mustafa Yilmaz. 2001 Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymeric backbone. Reactive & Functional Polymers 66 :1342–1349.

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., 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., Mustafa Tabakci , D. Max Roundhill , Mustafa Yilmaz. 2006 Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymeric backbone. Reactive & Functional Polymers 66:1342–1349.

Mendes, Carla C. Grego´ rio, Patrı´cia D. Barata, Alexandra I. Costa, Jose´ V. Prata. 2005 Linear and crosslinked copolymers of p-tert-butylcalix[4]arene derivatives and styrene: New synthetic approaches to polymer-bound calix[4]arenes. Reactive & Functional Polymers 65 :9–21.

Munch, J.H., Gutsche, C.D. 1990. para-tert-Butylcalix[8]arene. Organic Syntheses 68: 243-246.

Nagasaki, T., Tajiri, Y. and Shinkai, S., 1993, "New Water-Soluble Calixarenes Modified with Amino Acids at The Upper Rim"Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., 112, 407.

Nandi , Yuriy I. Matvieiev , Vyacheslav I. Boyko , Kathleen A. Durkin , Vitaly I. Kalchenko ,Alexander Katz . 2011 MPV reduction using AlIII–calix[4]arene Lewis acid catalysts: Molecular-level insight into effect of ketone binding. Journal of Catalysis 284:42-49.

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.

Okur, Mahmut Kus, Faruk Ozel, Mustafa Yılmaz. 2010 Humidity adsorption kinetics of water soluble calix[4]arene derivatives measured using QCM technique. Sensors and Actuators B: Chemical 145:93-97.

Özen, A., (2005). Fenolün ozonla giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Öztürk, F., 1994. Fotodegredasyon ile lineer alkil benzen sülfonat (LAB) ve fenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Podeh, M., Bhattacharya, S., and Qu, M., 2000. Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. Water Research. Vol. 29. 391-399.

Puhakka, J., and Jarvinen, K., 1992. Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents. Water Research. Vol. 26. Ġssue 6 765-770.

Pura, S., 1992. Nitrofenollerin killer üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi, İstanbul, Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programı, İstanbul.

Qazi, Ümmühan Ocak, Mirac¸ Ocak, Shahabuddin Memon. 2013 An excellent copper selective chemosensor based on calix[4]arene framework. Analytica Chimica Acta 761:157-168.

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

Rouis , R. Mlika , J. Davenas , H. Ben Ouada , I. Bonnamour , N. Jaffrezic. 2007 Impedance spectroscopic investigations of ITO modified by new Azo-calix[4]arene immobilised into electroconducting polymer (MEHPPV). Journal of Electroanalytical Chemistry 601:29–38.

Sahin, Mustafa Yilmaz. 2011 Synthesis and fluorescence sensing properties of novel pyrene-armed calix[4]arene derivatives. Tetrahedron 67: 3501-3508.

Saka,G., (2007). Biyoteknolojik olarak fenollerin giderimi. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Sarıkaya, Y. 1997. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara. 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.

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

Schuhle, Joop A. Peters, Jurgen Schatz. 2011 Metal binding calixarenes with potential biomimetic and biomedical applications. Coordination Chemistry Reviews 255: 2727-2745.

Sgarlata, C., Bonaccorso, C., Gulino, F. G., Zito,V., Arena,G., Sciotto,D. 2009 Inclusion of aromatic and aliphatic anions into a cationic water-soluble calix[4]arene at different pH values. Tetrahedron Letters 50:1610–1613.

Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T., :M:anabe, 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., 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.

Stewart, D.R., Gutsche, C.D. 1993. The One-Step Synthesis of p-tert-Butylcalix[5]arene. Organic Preparations and Procedures International 25: 137-139.

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 , Mustafa Yilmaz. 2006 Sorption characteristics of Cu(II) ions onto silica gel-immobilized calix[4]arene polymer in aqueous solutions: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials 151: 331–338.

Tabakci, A. Dincer Beduk, Mustafa Tabakci, Mustafa Yilmaz. 2006 Synthesis and binding properties of two polymeric thiacalix[4]arenes. Reactive & Functional Polymers 66:379–386.

Tabakci, M., Mustafa Ersöz, Mustafa Yılmaz. 2006 A Calix[4]arene-Containing Polysiloxane Resin for Removal of Heavy Metals and Dichromate Anion. Journal of Macromolecular Science 43:57–69.

Tabakci, A. Dincer Beduk, Mustafa Tabakci, Mustafa Yilmaz. 2007 Synthesis and binding properties of two polymeric thiacalix[4]arenes. Reactive & Functional Polymers 66 : 379–386.

Tabakci, M., Serkan Erdemir, Mustafa Yilmaz. 2007 Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. Journal of Hazardous Materials 148: 428–435.

Tabakcı, Serkan Erdemir,MustafaYılmaz. 2008 Removal of Chromium Anions with Nanofiltration-Complexation by Using p-Sulfonated Calix[4]arene.

Tabakci , M., Mustafa Yilmaz. 2008 Sorption characteristics of Cu(II) ions onto silica gel-immobilized calix[4]arene polymer in aqueous solutions: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials 151:331–338.

Tabakci , Mustafa Yilmaz. 2008 Sorption characteristics of Cu(II) ions onto silica gel-immobilized calix[4]arene polymer in aqueous solutions: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials 151: 331–338.

Tabakci , Serkan Erdemir , Mustafa Yilmaz. 2008 Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. Journal of Hazardous Materials 148:428–435.

Taghvaei-Ganjali, Reza Zadmard, Mandana Saber-Tehrani. 2012 Immobilization of Chlorosulfonyl-Calix[4]arene onto the surface of silica gel through the directly estrification. Applied Surface Science 258:5925–5932.

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

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.

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.

Zare , Omid Moradi , Fahime Najafi , Ali Fakhri , Alireza Zekri , Zouhair Asfari.2013 Study of the adsorption of heavy metals (Cd2+and Pb2+) ions on calix[4]arene: Equilibrium and kinetics studies . Journal of Industrial and Engineering Chemistry 1679: 5.

Zheng , Yan Xue , Dafu Wei , Yong Guan, Huining Xiao. 2013 Amphiphilic star block copolymers as gene carrier Part I: Synthesis via ATRP using calix[4]resorcinarene-based initiators and characterization. Materials Science and Engineering C 33: 519–526.

Zinke, A., Ziegler, E., 1944, “Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung”, Ber. Dtsch. Chem. Ges., Berlin, 77 (B), 264.

Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E., Hössinger, K. 1952. Zur Kenntnis Des Härtungsprozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen. Monatshefte für Chemie 83: 1213-1227.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Vahti ALADAĞLI
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ilgın-1986
Telefon : 0505 448 41 62
Faks :
e-mail : vahtialadagli@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Mehmet Akif Ersoy(YDA) Lisesi	2004
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği	
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce: -Upper intermediate

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

"Merrifield Resin Appanded Calixarenes for Adsorption of *p*-Nitrophenol from Aqueous Solutions", International Polymer Conference, Warwick, UK, 2012.