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

BAZI SEMİKARBAZİT TÜREVLİ KALİKS[4]AREN'LERİN SENTEZİ VE OKSİANYONLARIN EKSTRAKSİYONUNDA KULLANILMASI

Enise AKÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA-2010

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bazı Semikarbazit Türevli Kaliks[4]arenlerin Sentezi ve Oksianyonların Ekstraksiyonunda Kullanılması

Enise AKÖZ

Selçuk Üniversitesi
Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
2010

Jüri: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

Bu çalışma, yeni kaliks[4]aren türevlerinin sentezi ve seçilmiş bazı oksianyonların bu bileşiklerle katı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını içermektedir.

Sentez çalışmalarında, literatürde belirtilen metoda göre *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**) başlangıç maddesi olarak sentezlendikten sonra, **1** numaralı bileşik asetonun çözücü olduğu ortamda K_2CO_3 varlığında metil bromasetat ile etkileştirilerek *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin diester türevi (**2**) sentezlendi. Daha sonra **2** numaralı bileşik TFA ortamında HMTA ile etkileştirilerek *p*-pozisyonundan dialdehit türevine dönüştürüldü **(3)**. Oluşan bu bileşik, kloroform/methanol çözücü ortamında benzhidrazit, 4-fenilsemikarbazit ve isoniazit ile ayrı ayrı etkileştirilerek

Schiff bazı türevleri **(4, 5** ve **6)** elde edildi. Sentezlenen makrosiklik bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ^{1}H NMR ve ^{13}C-NMR) ile aydınlatıldı.

Diğer taraftan manyetik nanoparçacıklar $FeCl_3$ ve $FeCl_2$ kullanılarak hazırlandı. Sentezlenen manyetik nanoparçacıklar 3-aminopropiltrimetoksi silan ile etkileştirilerek amino fonksiyonlu formuna dönüştürüldü.

Sentezlenen (**4**, **5** ve **6)** kaliks[4]aren bileşikler ayrı ayrı amino uçlu manyetik nanoparçacıklara immobilize edildi. Böylece manyetik özelliklik gösteren makrosiklik bileşikler elde edildi **(9, 10** ve **11)**. Sentezlenen manyetik özellikli makrosiklik bileşiklerin yapıları FTIR, TGA teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Bu bileşiklerin katı sıvı ekstraksiyon çalışmaları farklı pH larda seçilen dikromat, fosfat ve uranil iyonları kullanılarak gerşekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, Schiff bazı, katı-sıvı ekstraksiyon, nanopartikül

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

Synthesis of Some Calix[4]arene Based Semicarbazide Derivatives for Extractions of the Oxianions

Enise AKÖZ

Selcuk University
Faculty of Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
2010, page:

Jury: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

This study contains the synthesis of new calix[4]arene derivatives, and the extraction studies of some selected oxianions.

In the syntheses, according to literature, the *p-ter*-butylcalix[4]arene (**1**) was synthesized as a starting material. Compound **1** was treated with methylbromoacetate in presence of K_2CO_3 in acetone to obtain its diester derivative (**2)**. This compound was reacted with HMTA in TFA to prepare formylated p-ter-butil calix[4]arene derivative (**3**). To give the compunds **4**, **5** and **6**, the compound **3** was treated with benzyhydrazide, 4-phenyl semicarbazide and isoniazide in chloroform/ methanol (1:1). The molecular structures of the synthesized compounds were characterized by spectroscopic techniques (FTIR, ^{1}H-NMR and ^{13}C- NMR).

Magnetic nanoparticles were prepared by the chemical co-precipitation of $FeCl_3$ and $FeCl_2$ salts. Then, the nanoparticles were modified directly by 3-aminopropyltrimethoxy silane (APTMS) to introduce reactive groups onto the particles' surface

To obtain calix[4]arene derivatives (**4**, **5** and **6)**, were treated with the magnetic nanoparticles in toluene/ methanol (1:1). Structure of the synthesized magnetic compounds were characterized by spectroscopic FTIR, TGA techniques.

The synthesized compounds **9-11** were used in solid-liquid extraction studies with dichromate, phosphate and uranyl ions at different pHs.

Keywords: Calixarene, schiff base, solid-liquid extraction, nanoparticle

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa YILMAZ yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü 09201148 nolu proje olarak desteklenmiştir.

İlk olarak bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a, ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında zaman zaman değerli fikirlerinden yaralandığım Prof. Dr. Abdülkadir SIRIT, Prof. Dr. Mehmet SEZGİN'e, Doç. Dr. Aydan YILMAZ'a, Doç. Dr. Ahmet KOÇAK ile Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda bana her konuda yardımcı olan ve tezimin hazırlanmasında emeği geçen Uzman Serkan ERDEMİR'e, Arş. Gör. Ezgi AKCEYLAN'a, Arş. Gör. Özlem ŞAHİN'e, Arş. Gör. Arzu UYANIK'a, Arş. Gör. Dr. Elif YILMAZ'a, Arş. Gör. Mevlüt BAYRAKCI'ya, Arş. Gör. Mustafa DURMAZ'a, Uzman Selahattin BOZKURT'a ve Uzman Mustafa TOPKAFA'ya, arkadaşlarım Arş Gör. Aslıhan YILMAZ OBALI'ya, Tuba AKSOY'a, Şengül YİĞİTER'e, Derya YILDIZ'a, Şeyda Ç. ÖZKAN'a, Aslı SAP'a, Serkan SAYIN'a ve diğer yüksek lisans öğrencilerine teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana büyük sabır gösteren, yardımlarını ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Enise AKÖZ

İÇİNDEKİLER

ÖZET……. iii
ABSTRACT…… V
ÖNSÖZ…….. **Vii**
İÇİNDEKİLER……..
1. GİRİŞ…….. 1
1.1. Kaliksarenler……. 1
1.2. Kaliks[n]arenlerin İsimlendirilmesi……. 3
1.3.. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi..... 5
1.4. *p-t*-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi Üzerine kullanılan Bazın Etkisi 6
1.3.1. Kaliksarenlerin Çok Basamaklı Sentezi……... 8
1.5. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması……. 9
1.6 Kaliksarenlerin Konformasyonları……... 11
1.7. Kaliksarenlerin Türevlendirilmesi……. 13
1.7.1. Kaliksarenlerin p- Pozisyonundan Türevlendirilmesi……... 14
1.7.2. Kaliksarenlerin Fenolik OH Üzerinden Türevlendirilmesi..... 15
1.8. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları…….. 16
1.8.1. Enzim mimik kaliksarenler…… 16
1.8.2. Kataliz Çalışmalarında Kaliksarenler……. 17
1.8.3. Kaliksarenlerin sensor (iyon selektif elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kullanılması..... 19
1.8.4.Sabit Faz Olarak Kaliksarenlerin Kromatografide Kullanılması…… 22
1.8.5. Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler…….. 24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI…… 27
2.1. Protonlanabilen Kaliksarenler……... 27
2.2. Protonlanamayan Kaliksarenler…… 30

3.DENEYSEL KISIM……. 40

3.1. Enstrümental Teknikler…… 40

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon……. 40

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*t*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)..... 41

3.2.2. 5, 11, 17, 23-Tetra-ter-bütil-25, 27-dimetoksikarbonilmetoksi-26, 28-dihidroksi-kaliks[4]aren (2)..... 42

3.2.3. 5,17-Di-ter-bütil-11, 23-diformil-26, 28-dimetoksikarbonilmetoksi-25, 27-dihidroksi-kaliks[4]aren (3) …….. 42

3.2.4. 3 nolu bileşiğin benzhidrazit ile etkileştirilmesi (4)……... 43

3.2.5. 3 nolu bileşiğin 4-fenil semikarbazit ile etkileştirilmesi (5)……... 44

3.2.6. 3 nolu bileşiğin isoniazit ile etkileştirilmesi (6)……. 45

3.2.7. Manyetik nanoparçacıkların hazırlanması (7)…… 46

3.2.8. Amino uçlu manyetik nanoparçacıkların hazırlanması (8)…… 46

3.2.9. Bileşik 4, 5 ve 6'nın amino uçlu manyetik nanoparçacıklara immobilizasyonu (9, 10 ve 11)……... 47

4. SONUÇ VE TARTIŞMA…… 48

4.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları……..... 56

4.1.1. Dikromat Ekstraksiyon Çalışmaları…… 56

4.1.2. Fosfat İyonu Ekstraksiyon Çalışmaları…….. 62

4.1.3. Uranil Katyonu Ekstraksiyon Çalışmaları……. 63

5. SONUÇLAR……..... 68

6. KAYNAKLAR……... 69

SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR SPEKTRUMLARI 73

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Siklik tetramerin değişik yapı modelleri……. 2

Şekil 1.2. Kaliks[n]arenlerin yapısı……. 2

Şekil 1.3. *p-ter*-bütil kaliks[n]arenlerin model yapıları……... 3

Şekil1.4. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması..... 4

Şekil 1.5. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları..... 4

Şekil 1.6. *p-ter*-butil kaliks[n]arenin sentezi……. 5

Şekil 1.7. *p-ter*-bütil kaliks[n]arenin oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi……. 6

Şekil 1.8. Kaliks[4]arenin çok basamaklı sentezi..... 8

Şekil 1.9. Ön ürünün (precursor) bileşimleri…… 10

Şekil 1.10. *p-ter*-bütil kaliks[n]arenin konformasyonları ve ^{1}H-NMR spektrumları…… 11-12

Şekil 1.11. Kaliks[4]arenin p-konumunun ve fenolik O^{-} bölgesinin şematik gösterimi... 14

Şekil 1.12. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırması **……** 15

Şekil 1.13. Kaliks[4]arenin aldolaz modeli..... 16

Şekil1.14. *p*-konumunda farklı şekillerde imidazol grubu taşıyan kaliks[4]arenler……. 17

Şekil 1.15. Fosfor diamitleri içeren kaliks[4]arenler…… 18

Şekil 1.16. Faz transfer reaksiyonu ve kullanılan kaliks[n]aren türevleri……. 18

Şekil 1.17. Kalisaren bazlı kiral faz-transfer katalizörü…… 19

Şekil 1.18 Selenyum atomu içeren kaliks[4]aren bazlı iyonofor…….. 20

Şekil 1.19. Dikromat anyonu için iyonofor özellikteki kaliks[4]arenin diamit türevi….. 20

Şekil 1.20. Bis(azo-fenil)-kaliks[4]aren türevleri……. 21

Şekil 1.21. Ca^{+2} katyonu için iyonofor özellikteki kaliks-crown bileşiği……. 21

Şekil 1.22. Ağır metal iyonları için iyon değiştirici kromatografide kullanılan kaliks[4]aren bazlı sabit faz……... 22

Şekil 1.23. Cu^{+2} için kullanılan kaliks[4]aren bazlı sabit faz…… 23

Şekil 1.24. Dikromat anyonlarının ekstraksiyonu için kullanılan kaliks[4]aren bazlı sabit faz……. 23

Şekil 1.25. Rutenyum (II)/manganez (II) atomları arasında elektron transferi sağlayan kaliks[4]aren bileşiği……. 24
Şekil 1.26. N-(X)sülfonil karbpksamit fonksiyonel grupları içeren kaliks[4]aren türevleri……. 25
Şekil 1.27. Kaliks[4]aren diamit tetraasit türevinin Gd(III) atomu ile kompleksleşme çalışması…… 25
Şekil 1.28. Selenyum atomları içeren kaliks-crown bileşiği……. 26
Şekil 1.29. Diimidazol-dimetoksi asetamido grubu içeren kaliks[4]arenler……. 26
Şekil 1.30. Bifenil karboksilik asit içeren kaliks[4]aren ligandı……... 27
Şekil 2.1. Salisilaldehit bağlı kaliks[4]aren türevlerinin çinko ve berilyum kompleksi... 28
Şekil 2.2. Alkiltrifenil fosfonyum içeren kaliks[4]aren bazlı anyon reseptörü……. 28
Şekil 2.3. Hidrazon ve semikarbazon bağlı kaliks[4]arenin nötral reseptörleri…… 29
Şekil 2.4. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi **……** 30
Şekil 2.5. Kromat ve dikromat anyonlarının ekstraksiyonu için kaliks[4]arenin diamit türevleri……. 30-31
Şekil 2.6. *p*-nitrofenil üre grubu taşıyan kaliks[4]arenler **……** 31
Şekil 2.7. Üre ve tioüre grubu içeren kaliks[4]aren bazlı anyon reseptörleri……... 32
Şekil 2.8. Kromat ekstraksiyonu için kaliks[4]aren bazlı polimerik reçineler…….. 32
Şekil 2.9. Dikromat ekstraksiyonu için kaliks[4]arenin diamit türevleri…….. 33
Şekil 2.10. Kaliksarenin aldimin ve "kaliks-tüp" bileşiği……. 34
Şekil 2.11. Kaliks[4]aren bazlı Cr^{+6} reseptörü…….. 35
Şekil 2.12. Manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarına immobilize edilen kaliks[4]aren…….. 36
Şekil 2.13. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]aren türevi…….. 36-37
Şekil 2.14. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]arenin piridil türevi…… 37
Şekil 2.15. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]arenin mannich türevi…… 38
Şekil 2.16. Silika jele immobilize edilen kaliks[4]aren türevi…….. 39
Şekil 2.17. Dikromat anyonunun ekstraksiyonu için kaliks[4]aren türevi…… 39
Şekil 4.1. Amino fonksiyonlu manyetik nanoparçacıkların TGA/DTG termogramı…… 51
Şekil 4.2. Fenilsemikarbazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıkların TGA/DTG termogramı…….. 52
Şekil 4.3. Fenilsemikarbazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıkların FT-IR spektrumu……... 52

Şekil 4.4. Benzhidrazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıkların TGA/DTG termogramı…….. 53
Şekil 4.5. Benzhidrazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıkların FT-IR spektrumu…….. 54
Şekil 4.6. İsoniyazid türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıkların TGA/DTG termogramı…….. 54
Şekil 4.7. İsoniyazid türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıkların FT-IR spektrumu…….. 55
Şekil 4.8. Dikromat ekstraksiyon değerleri……... 57
Şekil 4.9. MNP 9 ve Dikromatın şematik gösterimi……. 58
Şekil 4.10. MNP 9'un dikromat anyonu için logKd-pH grafiği……... 59
Şekil 4.11. MNP 10 ile dikromat sorbsiyonunun Langmuir izotermi……... 60
Şekil 4.12. MNP 9 ile dikromat sorbsiyonunun Freundlich izotermi……... 61
Şekil 4.13. Shinkai'nin uranil katyonu tutmak için geliştirdiği polimerik kaliksaren modeli…… 64
Şekil 4.14. MNP 9, 10 ve 11'in pH 1,5-5,5 için şematik gösterimi…….. 66
Şekil 4.15. MNP 9, 10 ve 11'in pH 6,0-8,5 için şematik gösterimi…**…….** 67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kaliks[4]arenin Ar-CH_2-Ar protonlarının ^{1}H-NMR spektrumları…… 13
Çizelge 4.1. MNP 9, 10 ve 11 ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri……. 57
Çizelge 4.2. Bileşik 4 ve 5 ile sodyum iyonlarının tutulma (%) değerleri…… 57
Çizelge 4.3. MNP 10 için farklı konsantrasyonlardaki dikromat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri……. 59
Çizelge 4.4. MNP 9, 10 ve 11 ile fosfat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri……. 63
Çizelge 4.5. MNP 9, 10 ve 11 ile UO2+2 katyonunun ekstraksiyon (%) değerleri…….. 64

1. GİRİŞ

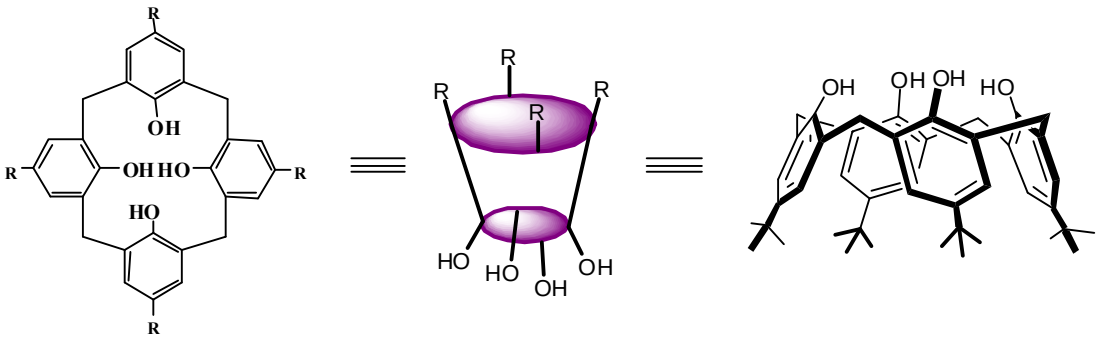
Bazı organik maddelerin, anyonların ve katyonların insan ve çevre üzerinde bir çok zararlarının olduğu bilinmektedir. Son yıllarda bu problemin giderilmesine yönelik birçok bilim adamı, farklı teknikler kullanarak toksik maddelerin uzaklaştırılmasında pozitif sonuçlar elde etmeyi başarmışlardır. Fonksiyonlardırma zenginliğine, nötral, anyon ve katyonlarla konuk-konak kompleksi yapabilme, tek basamakta sentezlenebilme gibi avantajalara sahip olan ***kaliksarenler***, farklı amaçlarda kullanılduğı gibi bu amaç için de kullanılmıştır. Bu çalışmada da kaliks[4]aren'in farklı schiff bazı türevleri sentezlendi ve sıvı-sıvı, katı-sıvı ekstraksiyon teknikleri ile bazı toksik anyonların sulu fazdan uzaklaştırılması incelendi.

1.1. Kaliksarenler

Kaliks[n]arenler *p-substitue* fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan makrosiklik oligomerlerdir (Gutsche 1989). Buradaki "n" kaliksaren molekülündeki fenolik birimlerin sayısını ifade eder. Kaliksarenler halkalı yapıda olması, kolay sentezlenmesi, kolay türevlendirilmesi ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmesi sebebiyle, son yıllarda konuk-konak kimyasında önemli bir çalışma alanı olmuştur. Baeyer'den sonra, Leo Hendrick Baekeland, 20. yüzyılda, fenol ile sulu formaldehitin reaksiyonundan katı, esnek bir reçine elde etti ve bu reçineler "bakalit" adı altında piyasaya sunuldu (Baekeland 1908). Bu başarıdan sonra fenol-formaldehit reaksiyonlarına ilgi daha da artmıştır.

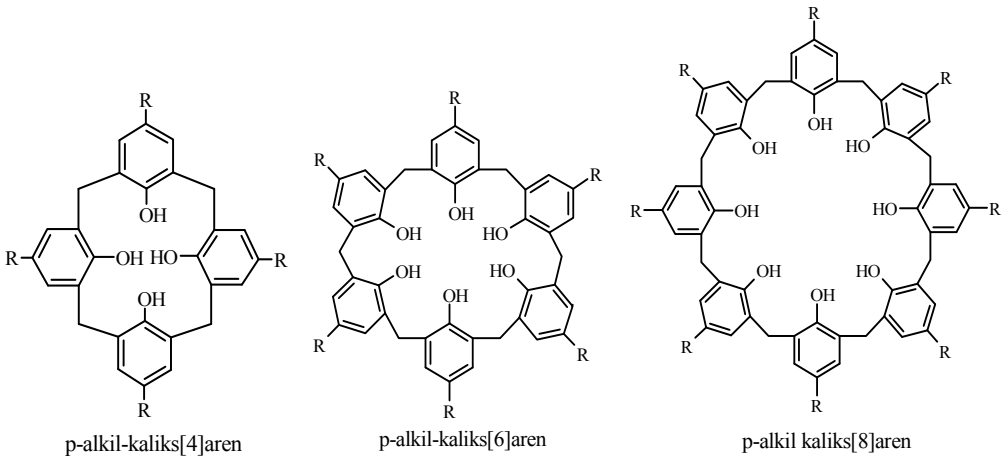
Zinke ve Zieger isimli bilim adamları *p*-substitue fenol ile formaldehitin kondenzasyonu sonucu oluşan ürünlerin siklik tetramer yapıda olduğunu iddia

etmişlerdir. Fakat David Gutsche ve arkadaşları bu yapınının tetramer yapı değil, tetramer, hekzamer, oktamer ve bir miktar da lineer oligomer karışımı olduğunu ispatladılar. Daha sonra Gutsche tarafından 4, 5, 6 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenler için uygun sentetik tek basamakta sentez prosedürleri geliştirilmiştir. Gutsche 4, 6 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri (tetramer, hekzamer, oktamer) yüksek verimle ve ayrı ayrı saf olarak elde etmiştir (Gutsche 1990).



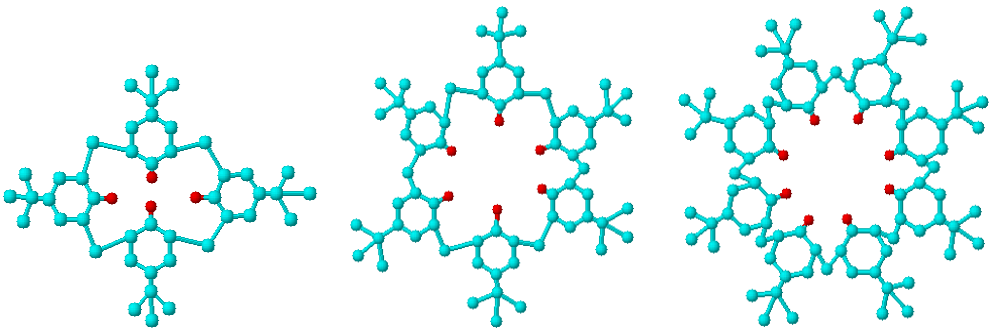
1. R = *ter*-Butil **1. R = *ter*-Butil** **1. R = *ter*-Butil**

Şekil 1.1. Siklik tetramerin değişik yapı modelleri



p-alkil-kaliks[4]aren p-alkil-kaliks[6]aren p-alkil kaliks[8]aren

Şekil 1.2 Kaliks[n]arenlerin yapısı



p-*t*-bütilkaliks[4]aren *p*-*t*-bütilkaliks[6]aren *p*-*t*-bütilkaliks[8]aren

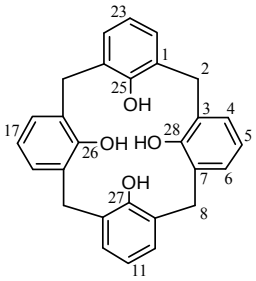
Şekil 1.3 *p*-*t*-bütilkaliks[n]arenlerin model yapıları

1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

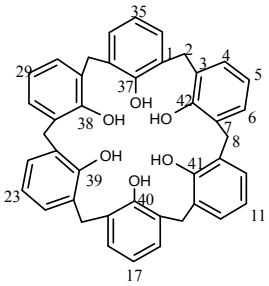
Kaliksarenler, aralarında metilen gruplarının bağlı olduğu halkalı yapıdaki oligomerlerdir. Kaliksarenler, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundaki metilen grupları ile bağlı fenil halkalarının siklik dizilişinden oluşan, yapı olarak siklodekstrinlere benzeyen "metasiklofan" olarak sınıflandırılır (IUPAC 1970). Kaliksarenlerin isimlendirilmesi birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Kaliksarenlerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmesi çok uzun olduğundan (örneğin; halkalı tetramerin isimlendirilmesi: "Pentasiklo[19.3.1.^{3,7}1. ^{9,13} 1.^{15,19}1] oktakosa-1-(25),3,5,7-(28),9,11,13-(27),15,17,19-(26),21,23-dodekaen-25,26,27,28-tetrol" şeklindedir) Gutsche daha kolay ve kısa ifade edilebilen "kaliksaren/ kaliks[n]aren" şeklinde isimlendirmiştir (Gutsche 1989). Kaliks[n]aren terimi; "Chalice" yunanca kupa, "aren" organik kimyada aromatik halka, köşeli parantez içerisisndeki "n" ise fenolik birimlerin sayısını ifade etmektedir (Gutsche 1978).

Kaliks[n]arenler 4, 5, 6, 7, 8, … gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve substitue gruplardan meydana gelebilirler. Substitue kaliksarenlerin isimlendirilmesinde numaralandırma sistemi uygulanır ve fenolün substitue kısmı

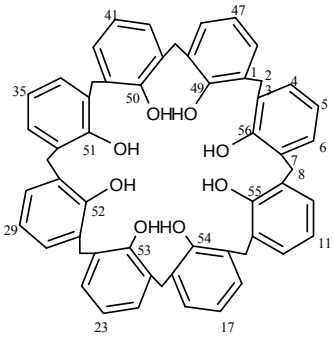
kaliksarenlerin önüne yazılır. Eğer substitue gruplar (-alkil) aynı ise kısaca *p*-alkil-kaliks[n]aren şeklinde de isimlendirilebilir. (Şekil 1.4.)



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

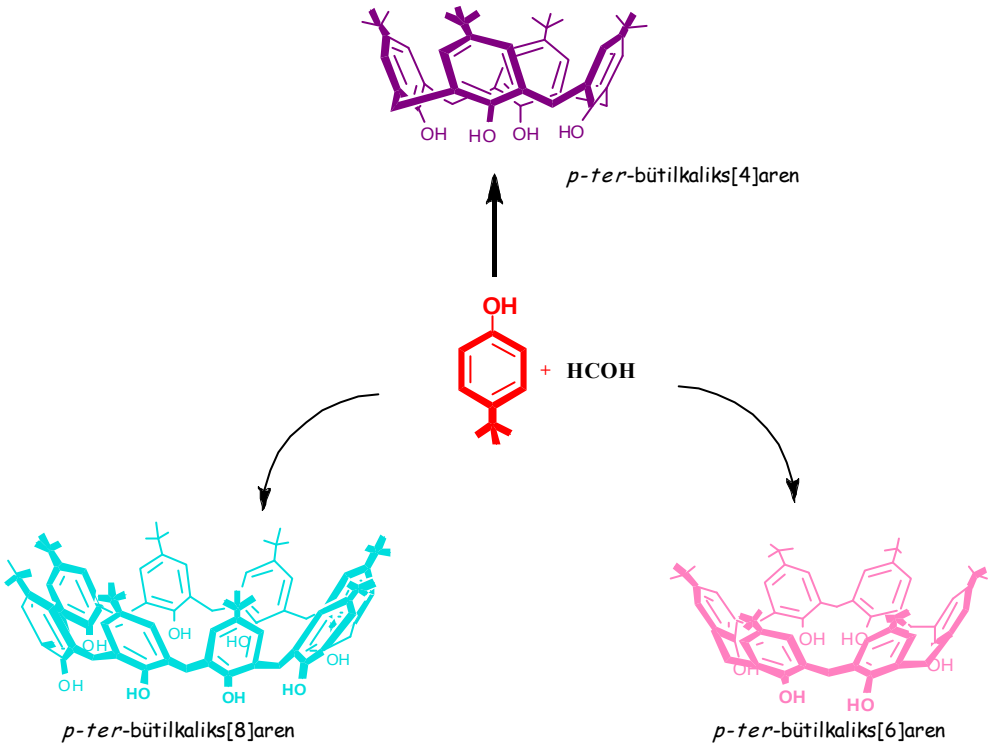


36,37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren



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

Şekil 1.4. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması

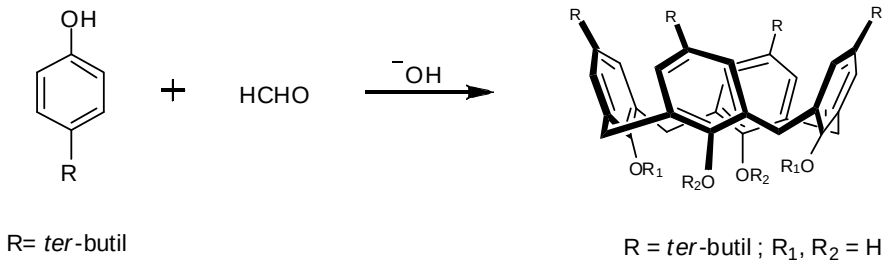


Şekil 1.5. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları

1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin Sentezi

Kaliks[n]arenler konuk (host) moleküllerdir ve konuk-konak (host-guest) kimyasında önemli bir sınıfı teşkil ederler. Literatürde daha çok halkalı tetramer, hekzamer ve oktamer şeklindeki kaliks[n]aren ve türevleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır, çünkü bu tür kaliksarenler kolay, tek basamakta ve yüksek verimle sentezlenebilmektedir. Kaliksarenlerin sentezinde reaksiyon şartları üzerine uzun yıllar çalışılmıştır.

İlk olarak *p-ter*-bütil kaliks[4]arenin sentezini Zinke bir prosedür ile ortaya attı, daha sonra bu prosedür Gutsche tarafından geliştirildi (Gutsche 1986, 1990). Bu metoda göre *p-ter*-bütil fenol , %37 lik formaldehit ve fenole bağlı olarak 0,045 eşdeğer oranı karşılık gelen miktarda sodyum hidroksit karışımı 110–120 °C da 2 saat ısıtılır. Oluşan ilk ürün koyu, sarı renkte katı bir maddedir. Daha sonra difenileter ilave edilerek bir geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır (halkalaştırma işlemi). Karışım soğutulur, etilasetat ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır ham ürün süzülerek ayrılır. Etilasetat, asetik asit ve su ile yıkanır. Toluende kristallendirilerek parlak beyaz kristaller elde edilir. Bu kristallerin erime noktası 342–344 °C dir.



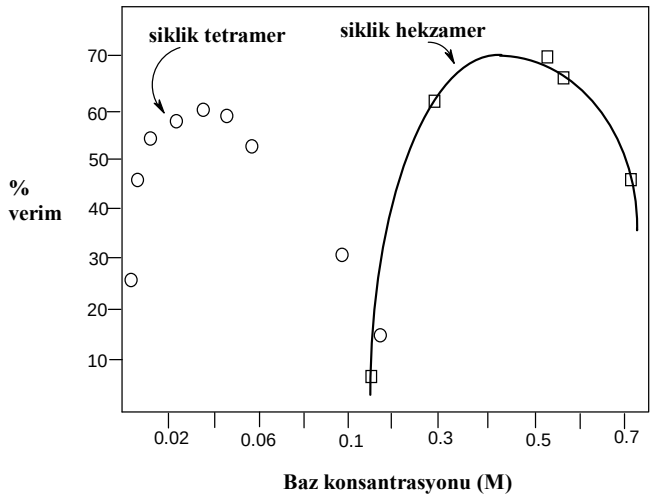
Şekil.1.6. *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'in sentezi

1.4. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin Sentezi Üzerine Kullanılan Bazın Etkisi

Kaliksarenlerin sentezi yıllardır incelenmiş sıcaklığın, çözücünün, kullanılan bazın ve farklı miktarlarının etkisi üzerine birçok araştırmalar yapılmıştır.

a) Baz miktarının etkisi:

Bu araştırmalara göre *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in sentezinde maksimum verim elde etmek için bazın yaklaşık 0,03-0,04 eşdeğer oranında olması gerektiği tespit edilmiştir. Bazın bu değerlerinin dışında kalan her iki bölgede ise, ürün miktarında azalma gözlenir. Eğer baz miktarı azaltılırsa verim azalırken, baz miktarı artırıldığında ise, siklik tetramer miktarı azalarak sıfıra kadar düşer. Baz miktarı daha da fazla alınacak olursa, siklik hekzamer elde edilmektedir. Bu sonuçlara göre siklik tetramer sentezlenirken kullanılan baz katalitik miktarda, siklik hekzamer sentezlenirken ise stokiyometrik oranda alınması gerekmektedir (Gutsche 1981, Dhawan 1987).



Şekil 1.7. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi

b) Kullanılan bazın etkisi

Tetramer, hekzamer ve oktamerin sentezi için farklı alkali metal hidroksitleri kullanılmıştır. Siklik hekzamer sentezlemek için RbOH veya CsOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmiştir. Siklik tetramer ve oktamer elde etmek için ise LiOH veya NaOH tercih edilir.

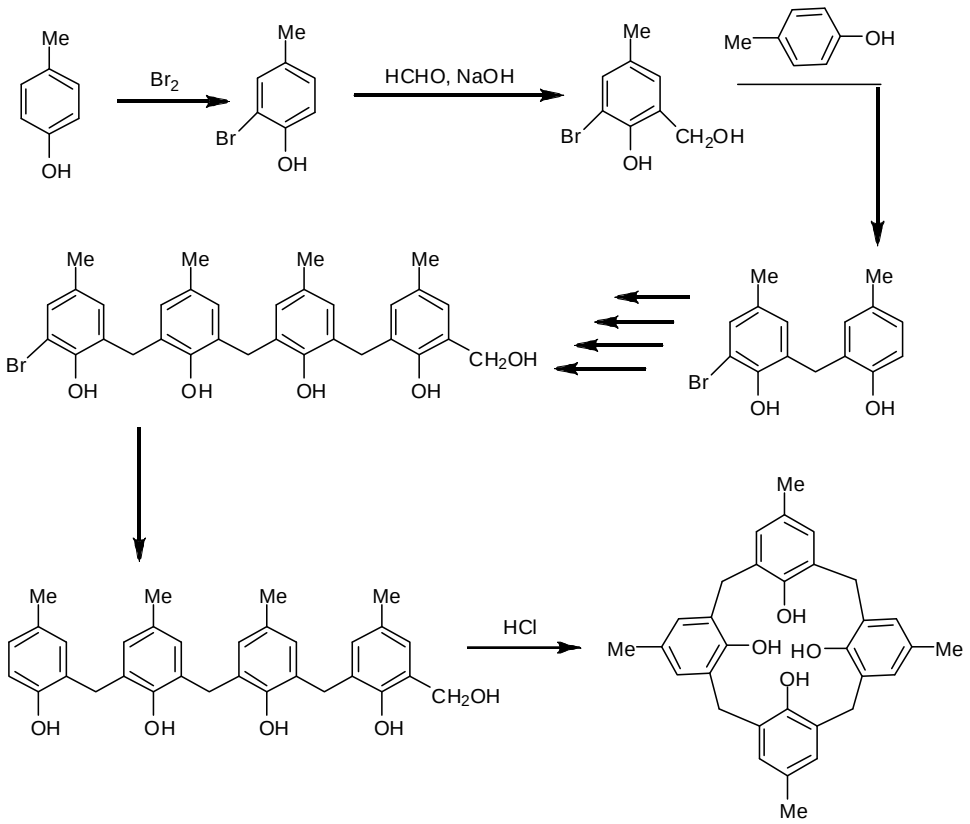
Kaiksarenlerin üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafeler ölçülmüş ve bu mesafe siklik tetramerde 0,8 °A, siklik hekzamerde 2,0-2,9 °A ve siklik oktamerde ise 4,5 °A olarak bulunmuştur. Kaliksarenlerin oluşum mekanizmaları incelenmiş ve özellikle kaliks[6]aren'in sentez mekanizmasının diğer iki kaliksarenlerden faklı olduğu yorumu yapılmıştır. RbOH kullanıldığında hekzamer veriminin en yüksek olması kullanılan bazın katyon çapının kaliks[6]aren'in boşluk çapına yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Bu da "template etki" nin bir sonucudur.

Kaliksarenlerin oluşumunda apolar çözücüler (ksilen, difenil eter) tercih edilir. Siklik hekzamer ve siklik oktamerin sentezinde ılıman şartlar gerekirken, siklik tetramer için yüksek sıcaklıklar (110–120 $^{\circ}$C) gerekmektedir.

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için *p*-pozisyonunda farklı fonksiyonel gruplar bulunduran fenolleri 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirmiş ve bu fenollerden sadece *p-ter*-bütil fenol kullanıldığında saf ürünler izole edilebileceğini, bunun dışında fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürün veya reçinemsi ürünler oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer önemli bir avantajı ise ter-bütil gruplarının dealkilasyon yapılarak kaliksarenden kolaylıkla ayrılabilmesidir (Gutsche 1986[a], 1986[b]).

1.3.1. Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi

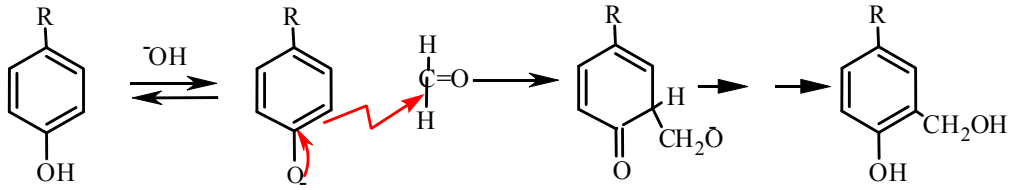
Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi ilk olarak 1956 yılında Hayes ve Hunter tarafından gerçekleştirildi. Bu prosedüre göre çıkış maddesi olan *p*-kresolün orto köşelerinden biri bromla korunur. Daha sonra hidroksimetilleme ve arilleme işlemleri ile lineer tetramer elde edilir. Oluşan lineer yapıdaki tetramere hidrojenleme ve debrominasyon işlemleri uygulanır. Son olarak seyreltik asidik ortamdaki halkalaşma ile *p-metil*- kaliks[4]aren elde edilir. Bu metot verimin çok düşük olması ve uzun zaman alması nedeniyle tercih edilmemiştir.



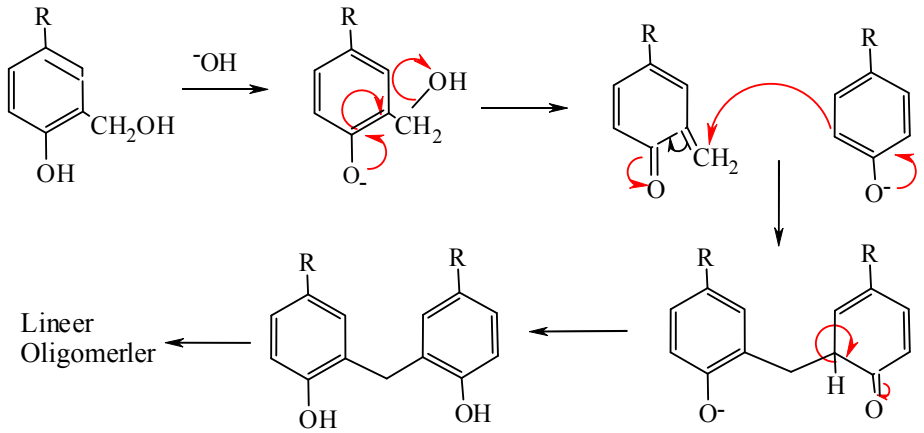
Şekil 1.8. Kaliks[4]arenin çok basamaklı sentezi

1.5. Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması

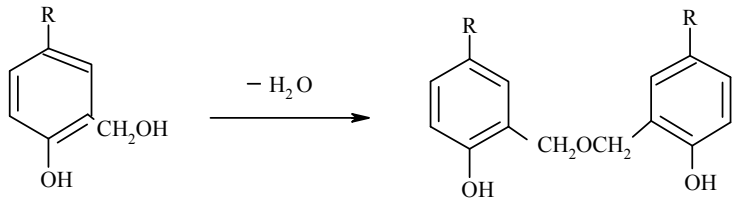
Fenol-formaldehit oligomeri olan kaliksarenlerin baz katalizli reaksiyon mekanizması yıllardır çalışma konusu olmuştur. Mekanizma şu şekildedir: İlk aşama bazın etkisiyle bir karbon nükleofili olarak rol oynayan fenoksit iyonunun oluşmasıdır. Etkin hale gelen bu nükleofil formaldehitin karbonil karbonu ile kolaylıkla reaksiyona girer.



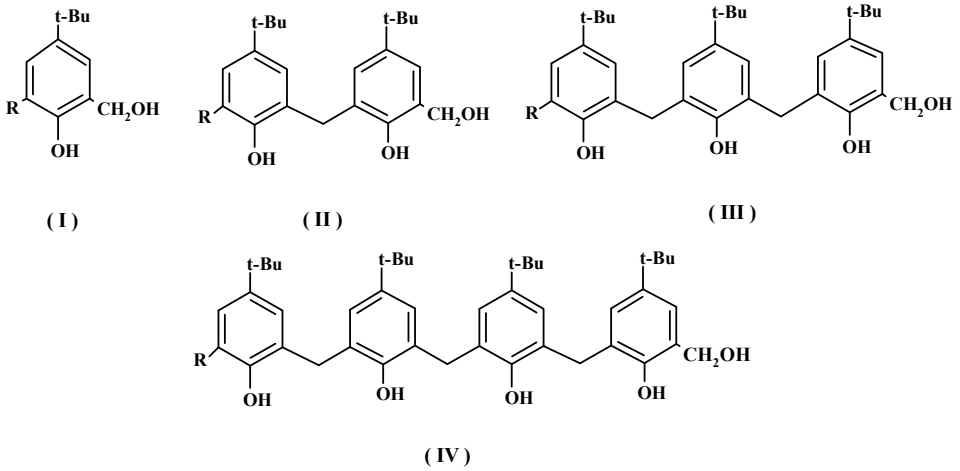
Uygun koşullar altında reaksiyon bu basamakta durdurulabilir ve hidroksimetil fenoller izole edilip karakterize edilebilirler (Gutsche 1989). Biraz daha etkin şartlarda ise oluşan hidroksimetil fenoller o-kinon metit ara ürünlerine dönüşür ve fenolat iyonları ile reaksiyona girerek diarilmetil bileşiklerini meydana getirir.



Bütün oligomerlerin oluşumunda o-kinonmetitlerin ara ürün olarak ortaya çıkacağı uzun zaman öncesinde belirtilmişti (Gutsche 1989). Hidroksimetil fenollerin diğer bir reaksiyonu da diarilmetanların yerine, dibenzil eterlerin dehidratasyonla oluşum reaksiyonudur.



Bundan dolayı meydana gelen kaliksarenler karışımı oligomerizasyonun farklı aşamalarında oluşan difenil metan türü ve dibenzil eter türü bileşikleri içermektedir. Şekil 1.7'de gösterilen I-IV bileşiklerin (R=H ve CH_2OH) hepsi, bir dizi özel şartlar altında tamamen benzer ürün karışımlarını verir (Dhawan 1987).

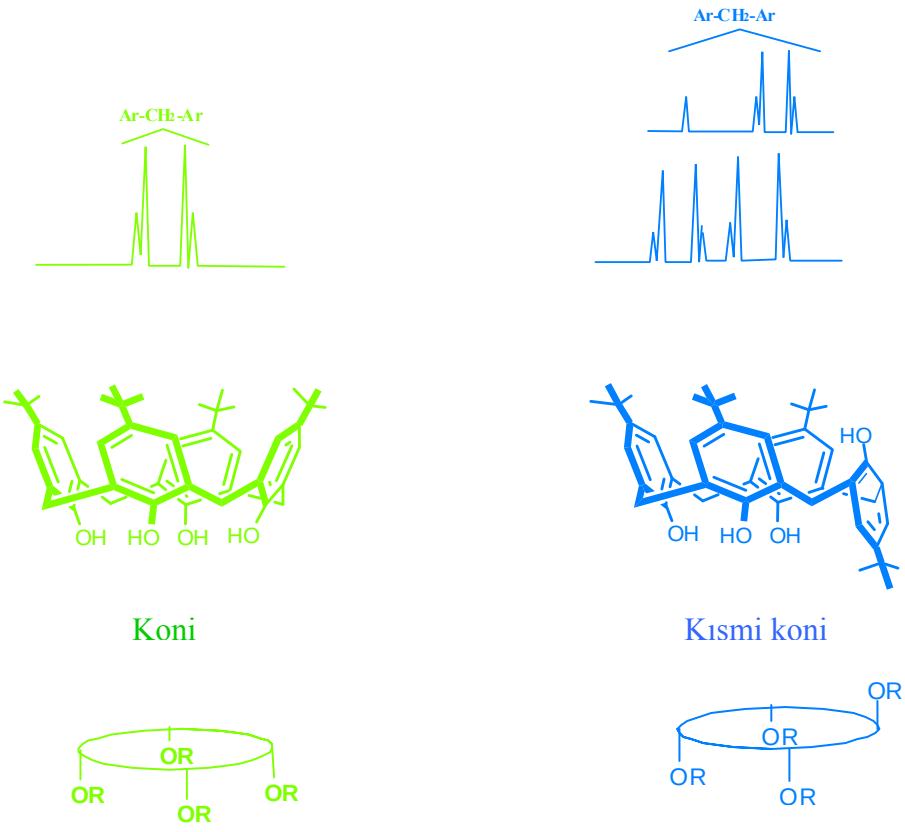


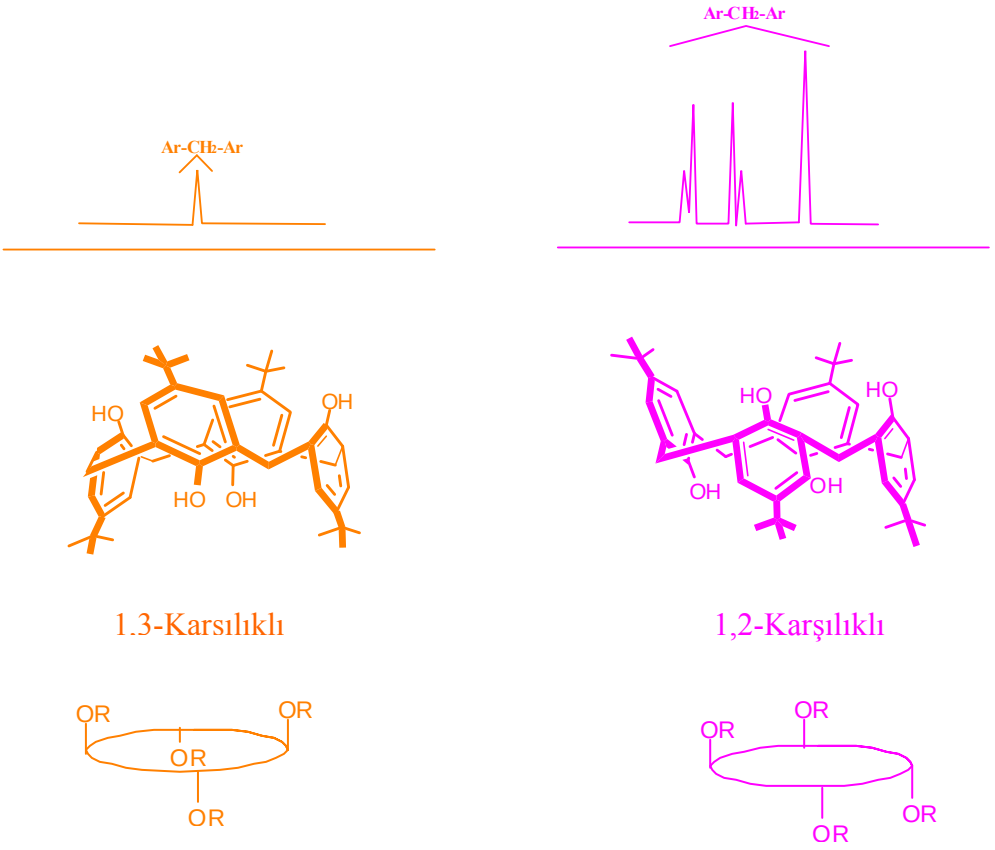
Şekil 1.9. Ön ürünün (precursor) bileşimleri

1.6. Kaliksarenlerin Konformasyonları

Kaliksarenlerde fenolik halkaların çözücü, kullanılan baz ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak yönlenmesiyle konformasyon değişikliği meydana gelmektedir. Fenolik birimler iki farklı dönme hareketi yaparlar. Bu hareketlerden birisi fenolik birimlerin oksijenli kısmının, diğeri ise *p*-substitüentli kısmının halkaya doğru yönlenmeleridir.

Kaliks[4]arenler dört farklı konformasyonda bulunabilirler. Bunlar "koni", "kısmi koni", "1,2-krşılıklı", ve "1,3-karşılıklı" olarak isimlendirilmiştir.





Şekil 1.10. *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'in konformasyonları ve ^{1}H NMR spektrumları

Substitue olmamış kaliks[4]arenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptir. Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarında fenolik-O'den bağlanan grubun hacmi çok önemlidir. Farklı hacimli grupların bağlanması sonucu oluşan kaliksarenlerin hareketliliği test edilmiştir ve küçük hacimli gruplar (tetrametil eter, tetraetil eter vb.) bağlandığında kaliksarenlerin konformasyonel olarak tamamen hareketli olduğu, daha büyük hacimli gruplar (tetrapropil eter) bağlandığında ise yüksek sıcaklıklarda bile rijit olduğu görülmüştür. Bundan dolayı etilden daha büyük substitüentlerin dört farklı konformasyonel stereoizomer göstermesi zordur.

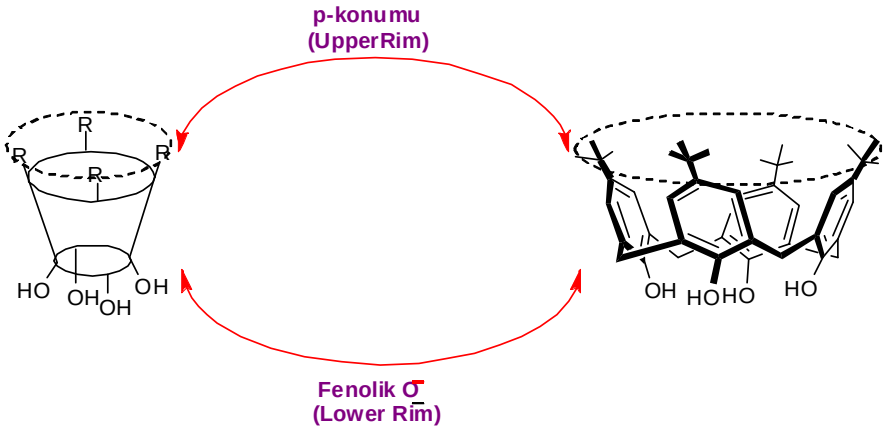
Çizelge 1.1 Kaliks[4]aren' in Ar-CH_2-Ar protanlarının ^{1}H- NMR spektrumları

Konformasyon	**Ar-CH_2-Ar protonları**
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]arenlerden daha fazla halka sayısına sahip kaliksarenlerin konformasyon sayısı da halka sayısı arttıkça artmaktadır. Sadece fenolik grupların aşağı-yukarı yönlenmesi ele alınırsa kaliks[5]arenler, kaliks[4]arenler gibi dört konformasyona sahiptir. Kaliks[6]aren sekiz, kaliks[8]aren ise on altı konformasyona sahiptir. Eğer fenolik grupların düzlemsel hareketini de ele alacak olursak bu sayılar daha da artmaktadır.

1.7. Kaliksarenlerin Türevlendirilmesi

p-ter-bütil kaliks[4]arenlerin bir çok organik çözücüdeki çözünürlüğü azdır. Bu yüzden kaliksarenler upper rim veya lower rim üzerinden fonksiyonlandırıldıkları zaman hem çözünürlükleri hem de özellikleri ve uygulama alanları artar.



Şekil 1.11. Kaliks[4]arenin *p*-konumunun ve fenolik O^- bölgesinin şematik gösterimi

1.7.1. Kaliksarenlerin *p*-Pozisyonlarından Türevlendirilmesi

Kaliksarenin fenil halkalarına bağlı *p-ter*-bütil grupları Friedel-Crafts reaksiyonu ile dealkilasyon yapılarak kolaylıkla giderilebilir (Gutsche 1986). Daha sonra *p*-pozisyonuna elektrofilik substitusyon reaksiyonu ile farklı gruplar bağlanabilir.

Kaliks[4]arenin formaldehit ve uygun bir sekonder aminle (Mannich Reaksiyonu) aminometilasyonu ve daha sonra metil iyodür ile kuaternizasyonu sonucu kuaterner amonyum bileşiği elde edilir (Gutsche ve Nam 1988). Bu bileşik düşünülen reaksiyonlar için başlangıç maddesi olabilecek nükleofil ile *p-ter*-tetrakis(siyanometil) kaliksarenler reaksiyona sokulur.

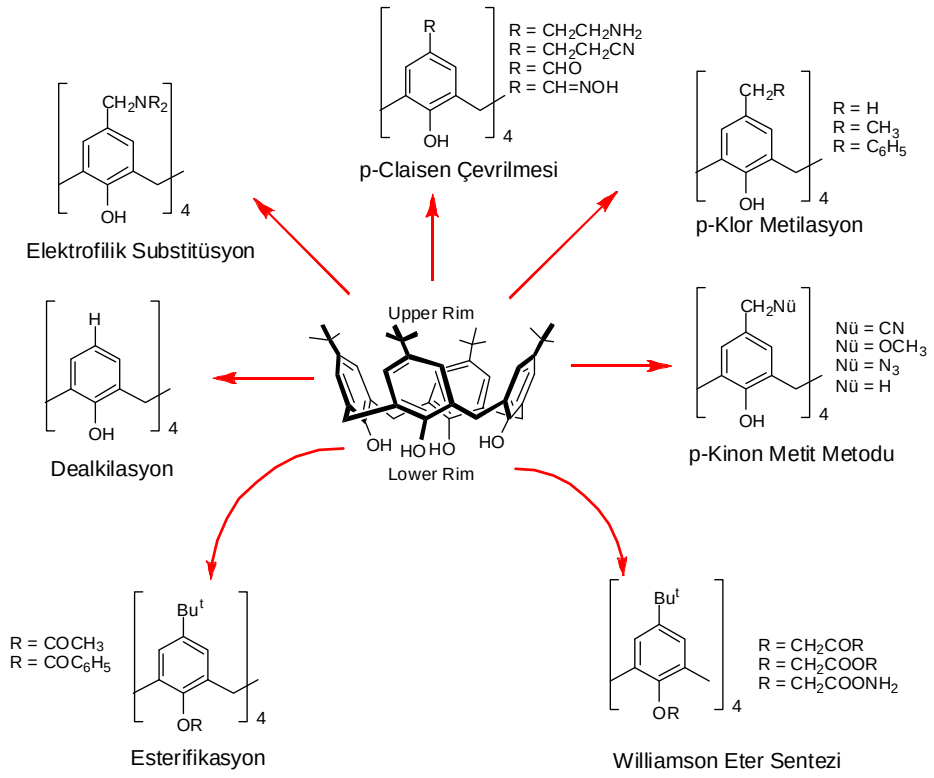
Kaliks[4]arenin alil eterlerinin *p*-Claisen çevrilmesi metodu ise, fenolik grupların *p*-pozisyonuna fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir başka metottur (Gutsche 1985).

1.7.2. Kaliksarenlerin Fenolik OH Üzerinden Türevlendirilmesi

Kaliksarenler fenolik hidroksil gruplarına eter, ester, keton, fosfon, imin ve oksim gruplarının bağlanmasıyla fonksiyonlandırılabilir. Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarının esterleşme ve eterleşme reaksiyonları oldukça yaygındır.

Uygun reaksiyon şartları sağlandığında esterleşme ve eterleşme ürünleri kısmi (mono-, 1,2-di- ve 1,3-di-) ve tamamen (tetra-) olarak yüksek verimle elde edilebilir.

Kaliks[4]arenlerin fenolik hidroksil grubu üzerinden bir diğer fonksiyonlandırılması ise 1,3 pozisyonunda crown eter bağlanmasıdır. Oluşan kalikscrown bileşikleri metal-iyon taşıma uygulamalarında kullanılmıştır.

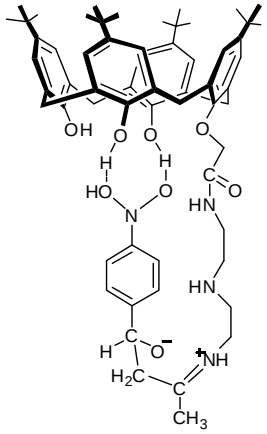


Şekil 1.12. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

1.8. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

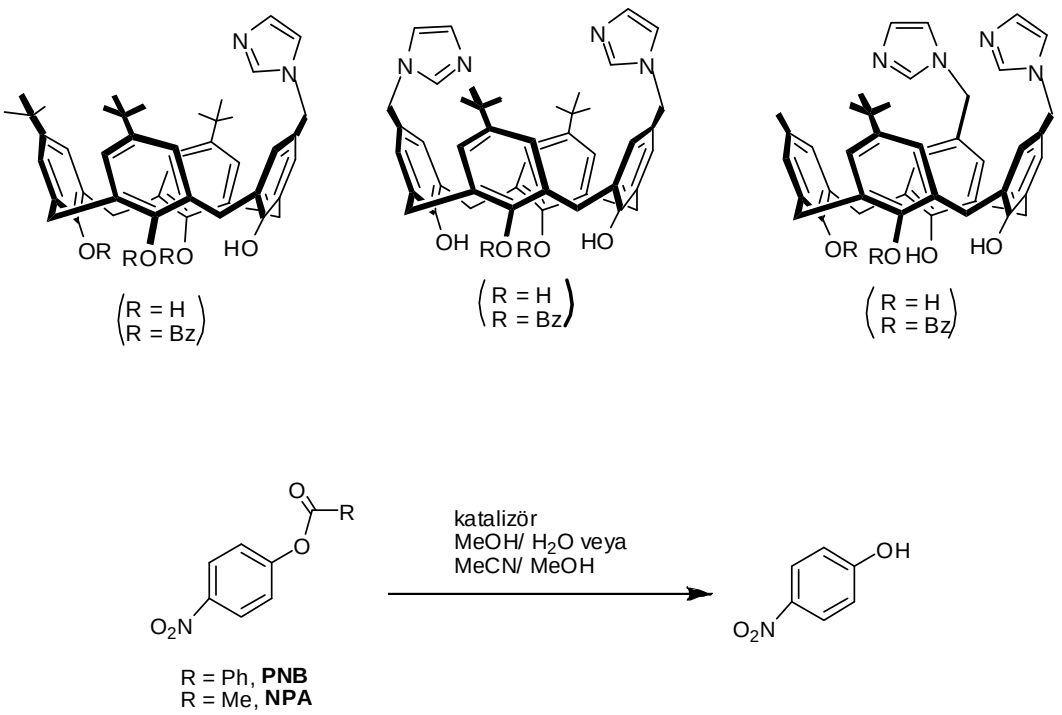
1.8.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenler

Liu ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları çalışmada kaliks[4]arenden aldolaz modelleri türetilmiş ve sentezlenmiştir. *p*-nitrobenzaldehit ile aseton arasındaki aldol kondenzasyonunda sentetik enzimler katalizör olarak kullanılmış ve ılıman koşullarda aldol tipi reaksiyonda yüksek verimle ürün elde edilmiştir.



Şekil 1.13. Kaliks[4]arenin aldolaz modeli

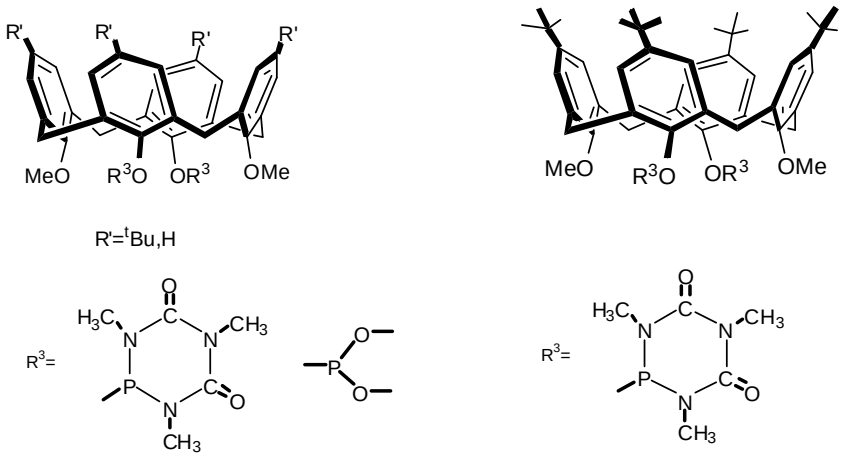
Dospil ve Schatz 2001 yılında yaptıkları çalışmada, *p*-konumunda ve farklı pozisyonlarda imidazol grupları taşıyan kaliks[4]arenlerin, tampon çözeltilerde *p*-nitrofenil esterlerden *p*-nitrofenolü açığa çıkaran enzim gibi davrandıklarını belirtmişlerdir.



Şekil 1.14. *p*-konumunda farklı şekillerde imidazol grubu taşıyan kaliks[4]arenler

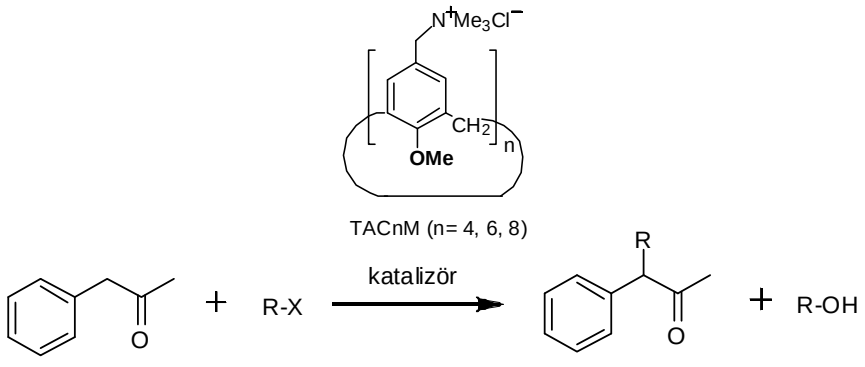
1.8.2. Kataliz çalışmalarında kaliksarenler

Schmutzler'in grubu, Börner ve arkadaşları (2001-2002), fosfor diamitleri içeren kaliks[4]aren türevlerini kullanarak, olefinlerin rodyum(I) katalizli hidroformulasyonunu incelemişler ve bütün fosforlu ligandların rodyum komplekslerini 1-oktenin hidroformulasyonunda test etmişlerdir. Reaksiyonlarda kullanılan kaliks[4]aren bazlı katalizörlerin, denk fosfitlerle karşılaştırıldığında yüksek aktivite sergilediğini belirtmişlerdir.



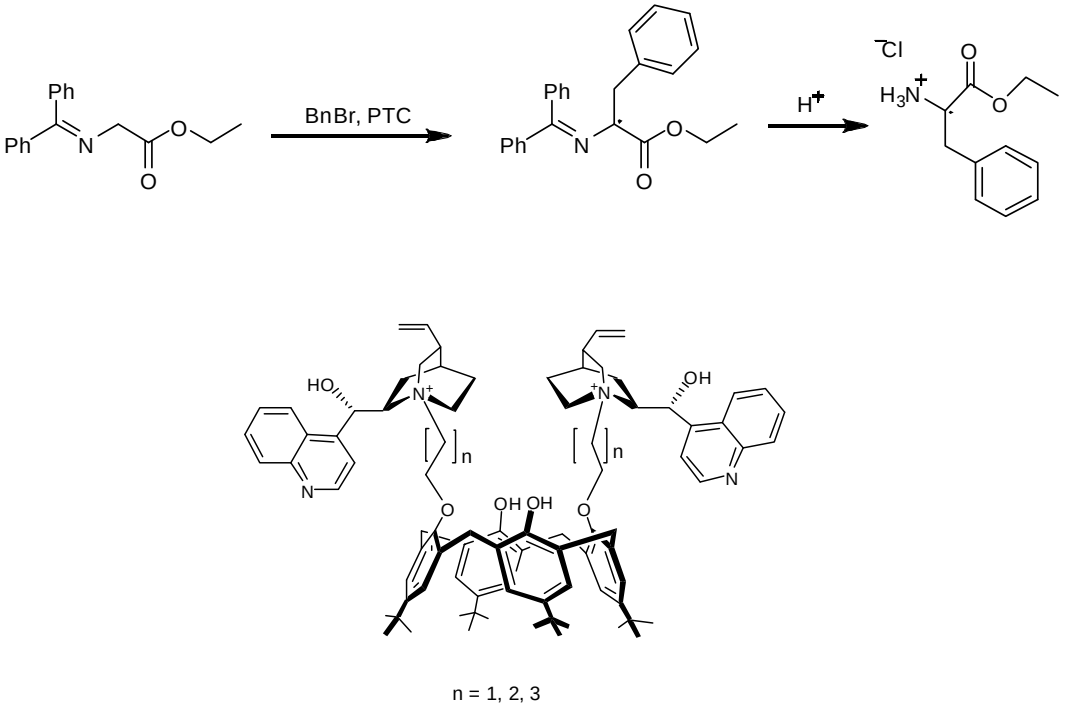
Şekil 1.15. Fosfor diamitleri içeren kaliks[4]arenler

Shimizu ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmada, aktif metilen bileşikleri, alkoller ve fenollerin alkil halojenürlerle sulu NaOH çözeltisindeki alkilasyon reaksiyonunu organik çözücü eklenmesine ihtiyaç duymadan gerçekleştirmişlerdir. *p*-konumunda trimetilamonyum etil grupları içeren, suda çözünebilen kaliksarenleri, ters faz-transfer katalizörü olarak kullanmışlar ve alkillenmiş ürünleri yüksek verimle elde etmişlerdir.



Şekil 1.16. Faz transfer reaksiyonu ve kullanılan kaliks[n]aren türevleri

Bozkurt ve arkadaşları (2008), cinchona alkaloidlerden türetilen kaliksaren bazlı kiral faz-transfer katalizörü sentezlemişler ve bu kiral kaliks[4]aren'in katalitik özelliğini, N-(difenilmetilen)glisin etil ester ile benzilbromür arasında faz-transfer alkilasyonu gerekleştirerek değerlendirmişlerdir. Ayrıca reaksiyonun verimine ve enantioseçimliliğine etki eden diğer faktörleri de incelemişlerdir.

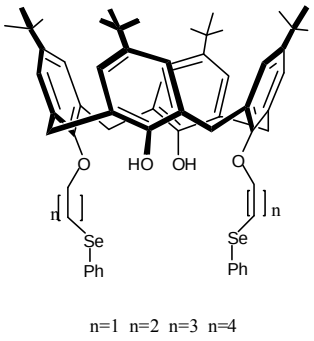


Şekil 1.17. Kaliksaren bazlı kiral faz-transfer katalizörü

1.8.3. Kaliksarenlerin sensor (iyon selektif elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kullanılması

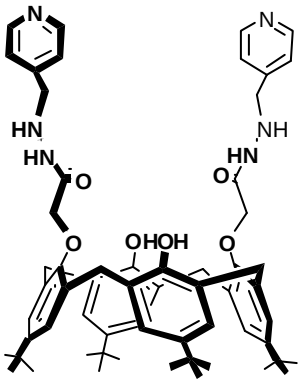
Weng, Zhang ve arkadaşları (2002), bir soft donör atom olan selenyum'un kaliks[4]aren iyonoforlarda kullanımını araştırmış ve daha önce sentezlenen bileşiklerle bu bileşiğin iyon seçici özelliklerini karşılaştırmışlardır. Selenyum içeren

iyonoforların, sülfür bazlı analoglarından ve geleneksel Ag_2-S bazlı elektrotlardan daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.



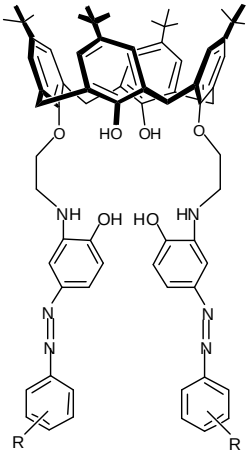
Şekil 1.18. Selenyum atomu içeren kaliks[4]aren bazlı iyonofor

Yılmaz ve arkadaşları (2007), *p-ter*-bütil kaliks[4]arenin diamit türevini sentezlemişler ve dikromat anyonu için seçici elektrot olarak kullanmışlardır.



Şekil 1.19. Dikromat anyonu için iyonofor özellikteki kaliks[4]aren'in diamit türevi

Liu ve arkadaşları (2003), yaptıkları çalışmada, birçok kromojenik donör içeren bis(azofenil)-kaliks[4]arenleri sentezlemişler ve alkali metal iyonlarına (Na^{+1}, K^{+1}, Rb^{+1} ve Cs^{+1}) karşı katyon bağlayıcı özelliklerini araştırmışlardır. 1. konak bileşiğin diğer alkali metallerin varlığında bile sodyum iyonlarına karşı seçicilik gösterdiğini gözlemlemişlerdir.



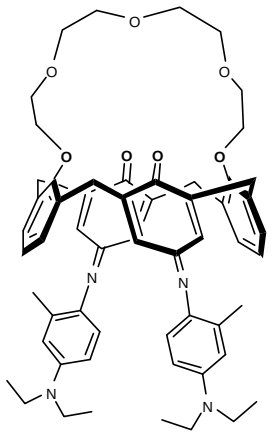
1 R= *p*-NO_2

2 R= *o*-NO_2

3 R= *p*-Cl

Şekil 1.20. Bis(azofenil)-kaliks[4]aren türevleri

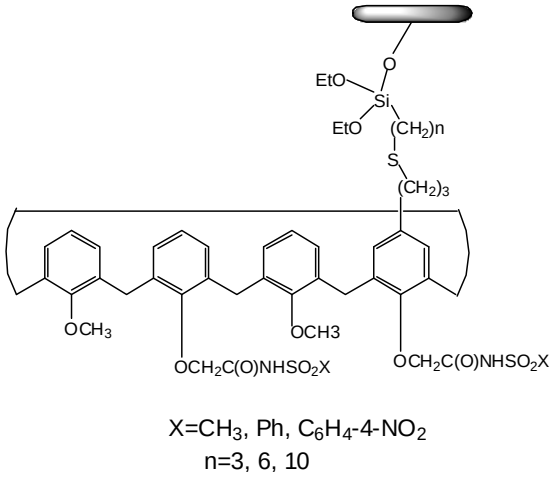
Tokita ve arkadaşları (2002), kaliks[4]crown türevi kromoiyonofor sentezlemişler ve düşük konsantrasyonlardaki katyonların varlığında bile tepki veren etkili bir sinyal-kontrol fonksiyonuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ca(II) iyonlarına karşı kalorimetrik etki gösteren bu kromoiyonoforun ortama ikinci bir iyon (K^{+1}) eklendiğinde, bu iyon ile daha iyi bir etkileşim gösterdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.21. Ca^{+2} katyonu için iyonofor özellikteki kaliks-crown bileşiği

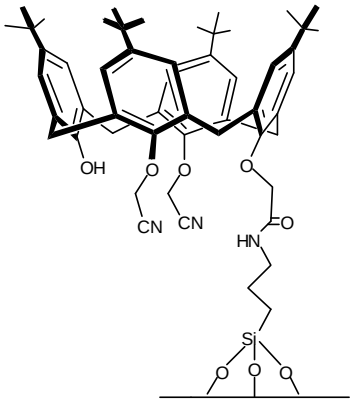
1.8.4. Sabit faz olarak kaliksarenlerin kromotografide kullanılması

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, silika jel immobilize edilmiş kaliks[4]arenler, seçilen ağır metal iyonları için iyon-değiştirici kromatografide sabit faz olarak kullanılmıştır. Pb^{+2} tutulmasındaki verimliliğin hem kaliks[4]aren ligandının yapısına ve hem de örnek çözeltinin asitliğine bağlı olduğu belirtilmiştir.



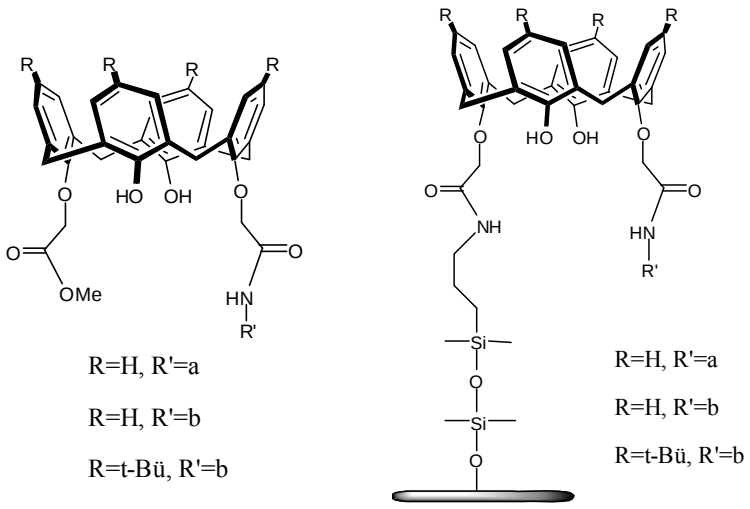
Şekil 1.22. Ağır metal iyonları için iyon-değiştirici kromatografide kullanılan kaliks[4]aren bazlı sabit faz

Yılmaz ve Tabakcı (2007), Cu^{+2}'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemiş ve bunun içinde aminopropil silika jel immobilize edilmiş kaliks[4]aren polimerleri kullanmışlardır. Bu çalışmada sıcaklık ve pH parametrelerini incelemişler ve maksimum Cu^{+2} giderilmesinin pH 6 ve 25^{o} C'de gerçekleştiğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.23. Cu^{+2} için kullanılan kaliks[4]aren bazlı sabit faz

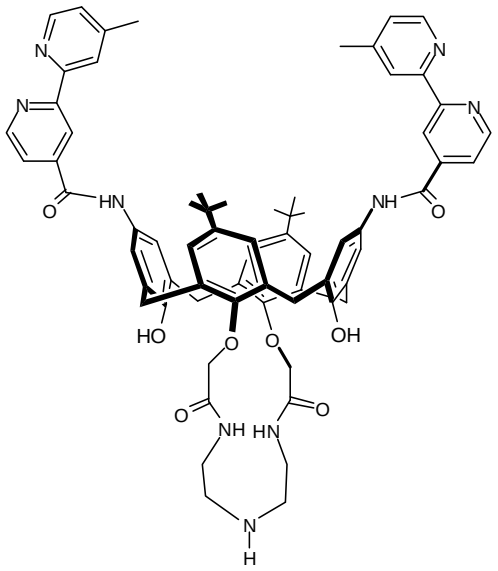
Sırıt ve grubu (2008), kaliks[4]arenlerin mono amit türevlerini 3-aminopropil trietoksisilanla (APTES) etkileştirmiş ve daha sonra silika jelle aktifleştirmişlerdir. Böylece silika jel immobilize edilmiş üç yeni kaliks[4]aren polimeri hazırlamışlardır. Katı-sıvı ekstraksiyon metoduyla dikromat ($HCr_2O_7^-$ / $Cr_2O_7^{-2}$) anyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanmışlarıdır. Yapılan çalışmada, kaliks[4]aren bazlı polimerlerin dikromat anyonlarını taşımada kaliks[4]aren monomerlerinden daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 1.24. Dikromat anyonlarının ekstraksiyonu için kullanılan kaliks[4]aren bazlı sabit faz

1.8.5. Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

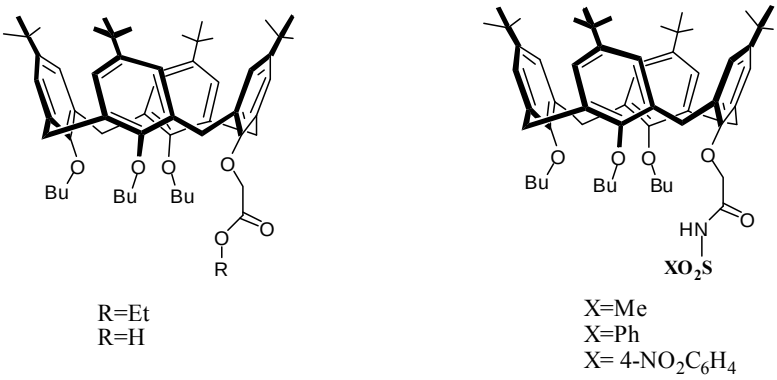
McGinley ve arkadaşları (2007), farklı geçiş metali iyonlarıyla hem upper hem de lower rim'den kompleks yapabilen kaliks[4]arenler sentezlemişlerdir. EPR spektroskopisindeki ilk çalışmalarında rutenyum(II)/ manganez(II) kompleksinin kısmen rutenyum(III)/manganez(II)'ye yükseltgendiğini gözlemişlerdir, 30 dk sonra bu kompleksin tekrar EPR spektrumunu aldıklarında ise, örnekteki rutenyum(III) ve manganez(II) sinyallerinin şiddetinde azalma gözlemişler ve manganez(II) merkezinden rutenyum(III) merkezine transfer olan enerji ya da elektronun manganez(II)'den manganez(III)'e oksitlendiğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.25. Rutenyum(II)/manganez(II) atomları arasında elektron transferi sağlayan kaliks[4]aren bileşiği

Bartsch ve arkadaşları (2002-2004), N-(X)sülfonil karboksamit fonksiyonel grupları içeren üç farklı konformasyondaki kaliks[4]aren türevlerini incelemişlerdir.

Koni konformasyonundaki bütün kaliks[4]aren türevlerinin diğer alkali metal katyonlarının varlığında Li^{+1}'e karşı seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir.

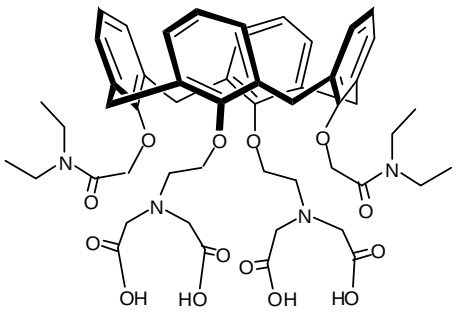


R=Et
R=H

X=Me
X=Ph
X= 4-$NO_2C_6H_4$

Şekil 1.26. N-(X)sülfonil karboksamit fonksiyonel grupları içeren kaliks[4]aren türevleri

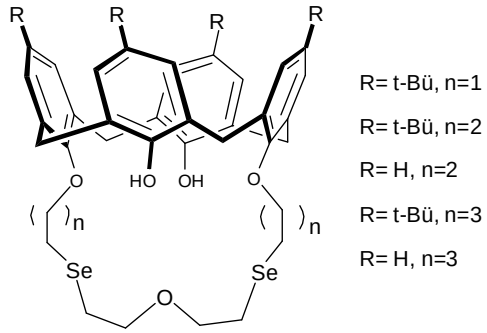
Botta, Casnati ve arkadaşları (2001), kaliks [4]arenin diamit tetraasit türevini sentezlemişler ve Gd^{+3} metal kompleksini hazırlamışlardır. Daha sonra bu bileşiğin insan serum albuminiyle bağlayıcı etkisini incelemişlerdir



Şekil 1.27. Kaliks[4]aren diamit tetraasit türevinin Gd(III) atomu ile kompleksleşme çalışması

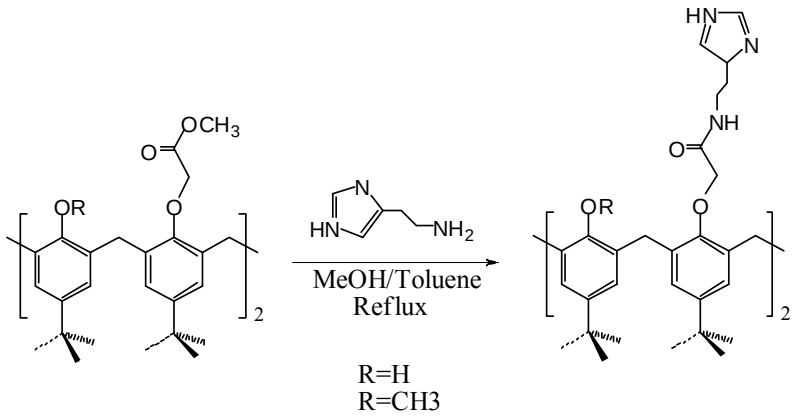
Zhang ve grubu (2006), selenyum atomları içeren kaliks[4]aren crown eter türevleri sentezlemişler ve bu bileşiklerin ekstraksiyon özelliklerini ^{1}H-NMR

titrasyonunu kullanarak belirlemişlerdir. Yapılan çalışmada Hg^{+2} iyonlarına karşı mükemmel bir ekstraksiyon yüzdesi bulmuşlardır.



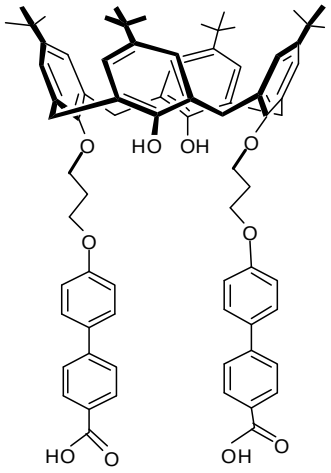
Şekil 1.28. Selenyum atomları içeren kaliks-crown bileşiği

Cheriaa ve grubu (2008), diimidazol-dimetoksi asetamido *p-ter*-bütil kaliks[4]areni sentezlemiş ve alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve ağır metallere karşı bağlayıcı özelliğini ve kompleks sitokiyometrilerini incelemişlerdir.



Şekil 1.29. Diimidazol-dimetoksi asetamido grubu içeren kaliks[4]arenler

Hamid ve arkadaşları (2008), fenolik-O'de bifenil karboksilik asit bulunduran yeni bir kaliks[4]aren ligandı sentezlemişler ve yapısını NMR, FT-IR ve elementel analizle aydınlatmışlardır. Daha sonra bu kaliksarene silika sol-jel matriksler (Cax-SG ve CBiPh-SG) immobilize etmişler ve on iki metal iyonunun karışımıyla çalışmışlardır. Her iki bileşiğinde Ag^{+1} ve Hg^{+2} iyonunlarına karşı yüksek seçimlilik gösterdiğini gözlemişlerdir.



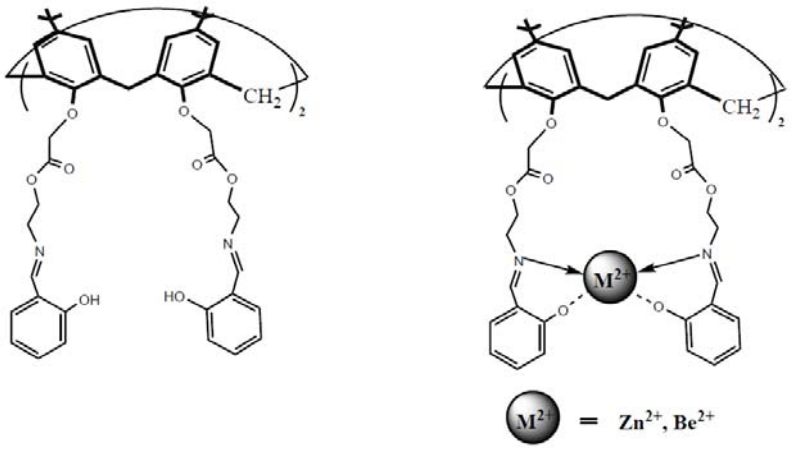
Şekil 1.30. Bifenil karboksilik asit içeren kaliks[4]aren ligandı

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Protonlanabilen kaliksarenler

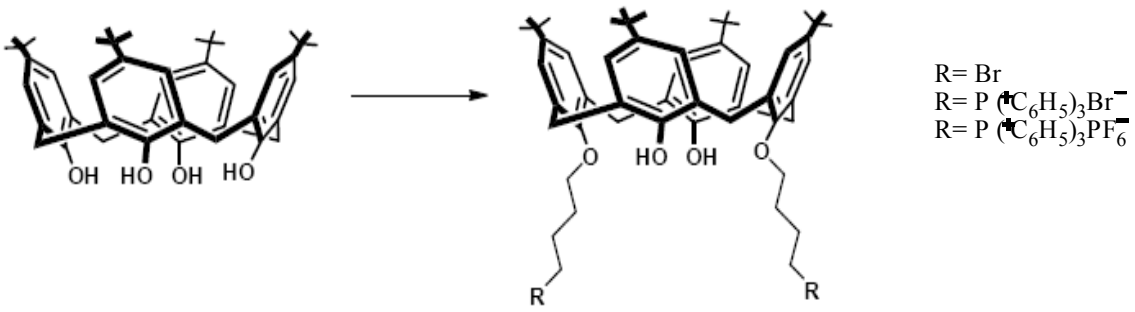
- Schiff bazı içeren kaliksarenler
- Amino grubu içeren kaliksarenler
- Piridil grubu içeren kaliksarenler

Wei ve arkadaşları (2003), salisilaldehit bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'in schiff bazı türevini sentezleyerek, çinko ve berilyum atomları ile komplekslerini hazırlamışlardır. Daha sonra bu kompleklerin lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Her ikisinin de mavi floresans ışığı yayıldığı görülmüştür.



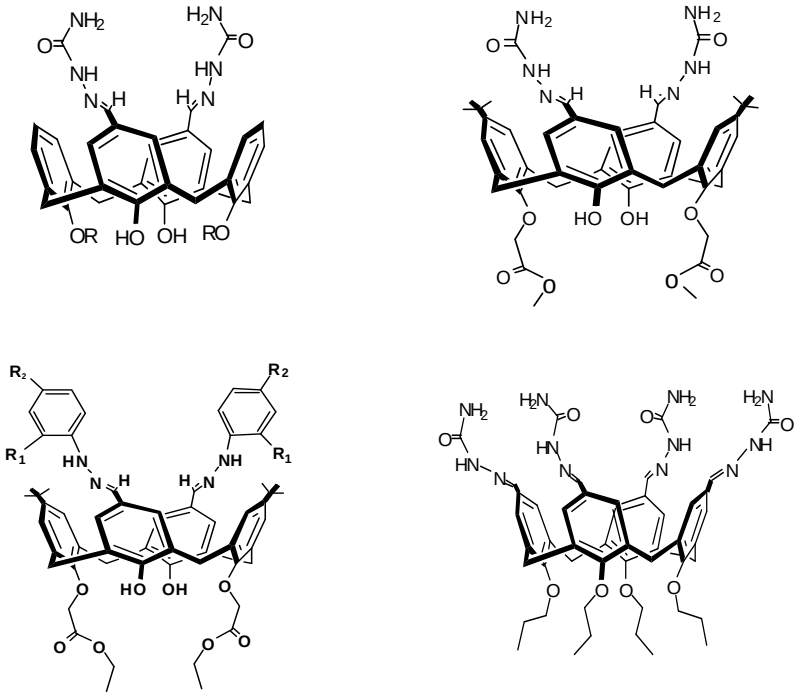
Şekil 2.1. Salisilaldehit bağlı kaliks[4]aren türevlerinin çinko ve berilyum kompleksi

Hamdi ve arkadaşları (2004), iki farklı prosedürle, iki alkiltrifenil fosfonyum içeren kaliks[4]arenin yeni anyon reseptörünü hazırlamışlardır. Bu kompleksleşme muhtemelen fosfonyum bölgesinde elektrostatik ve/veya pi anyon kuvvetlerinden dolayı oluşmuştur.



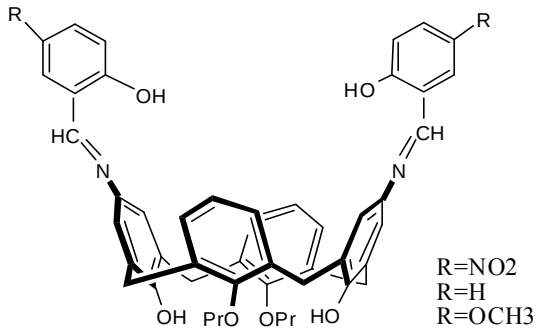
Şekil 2.2. Alkiltrifenil fosfonyum içeren kaliks[4]aren bazlı anyon reseptörü

Chawla ve Singh (2008), kaliks[4]arenin hidrazon ve semikarbazon bazlı nötral reseptörlerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin yapılarını IR, Uv-Vis ve NMR'la aydınlatmışlardır. Bu bileşiklerin Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^- ve CH_3COO^- anyonlarının varlığında $H_2PO_4^-$'a karşı seçimlilik gösterek 1:1 sitokiyometrik oranda bağlandığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.3. Hidrazon ve semikarbazon bağlı kaliks[4]aren'in nötral reseptörleri

Liang ve arkadaşları (2007), kaliks[4]aren bazlı üç yeni Schiff bazının sentezini ve karakterizasyonunu tanımlamışlar ve bu bileşikler etanol içinde, kaliks[4]arenin para pozisyonlarındaki salisilaldehit türevlerinin amino grubuyla kondenzasyonundan elde ederek ve bu yeni bileşiklerin yapısı IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin fotokromik özellikleri asetonitrille UV-vis ve floresans spektroskopisinde çalışılmıştır.

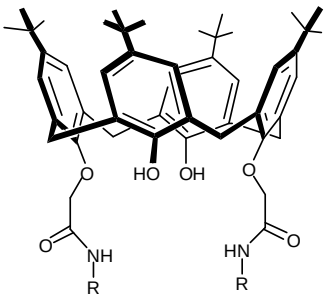


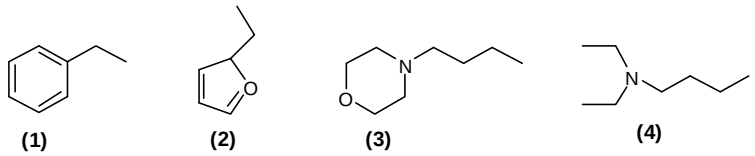
Şekil 2.4. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi

2.2. Protonlanamayan kaliksarenler

- Nitril grubu içeren kaliksarenler
- Amit grubu içeren kaliksarenler

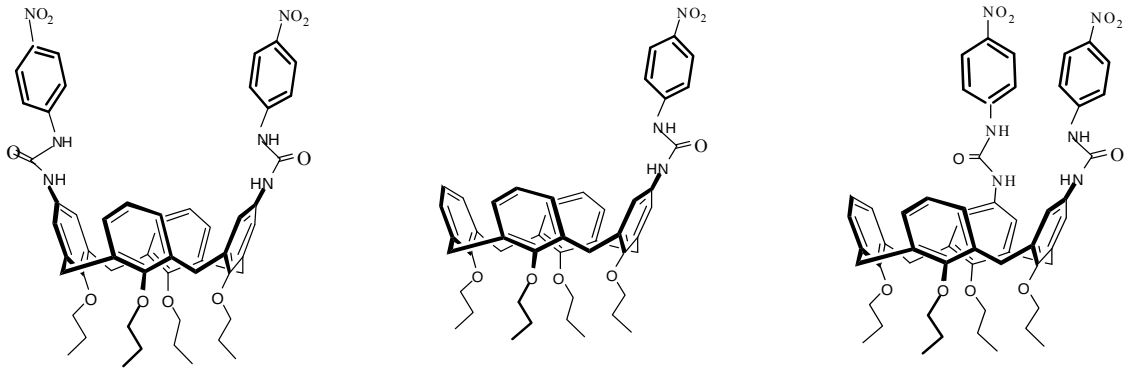
Bozkurt ve arkadaşları (2003-2005), kaliks[4]arenin koni konformasyonunda dört farklı diamit türevini sentezlemişler bu amit türevlerini kromat ve dikromat anyonlarına karşı ekstraktant olarak kullanmışlardır. Yapılan analiz sonuçlarında **3** ve **4** numaralı bileşiklerin, **1** ve **2** numaralı bileşiklere göre ekstraktant olarak daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.





Şekil 2.5. Kromat ve dikromat anyonlarının ekstraksiyonu için kaliks[4]aren'in diamit türevleri

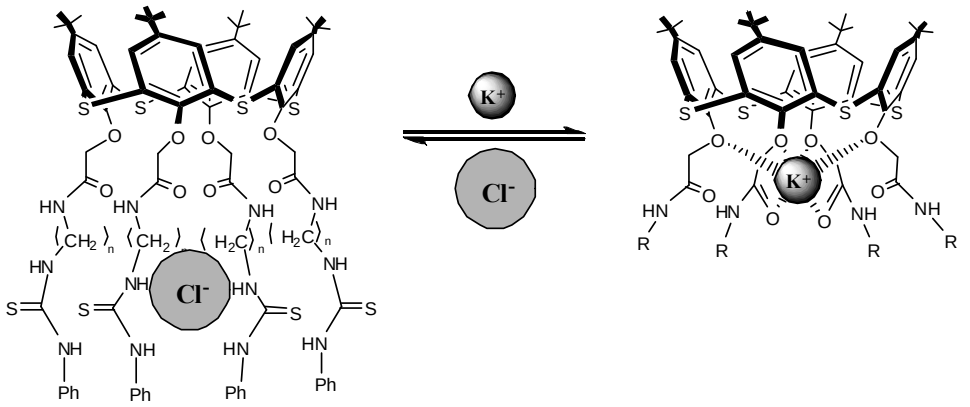
Lang ve arkadaşları (2005), yaptıkları çalışmada, *p*-pozisyonunda iki ayrı pozisyonda *p*-nitrofenil-üre fonksiyonu taşıyan kaliks[4]arenlerin anyon bağlayıcı olarak etkili olduğunu ve bu kompleksleşmenin sitokiyometrisinin yer değiştirmenin şekline (distal veya proksimal) ve anyon konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca distal yer değiştirme sırasında reseptörün anyonlarla 1:1 oranında kompleksleştiği, proksimal türevlerin ise 2:1 sitokiyometriyi (kaliksaren:anyon) tercih ettiği gözlenmiştir.



Şekil 2.6. *p*-nitrofenil-üre grubu taşıyan kaliks[4]arenler

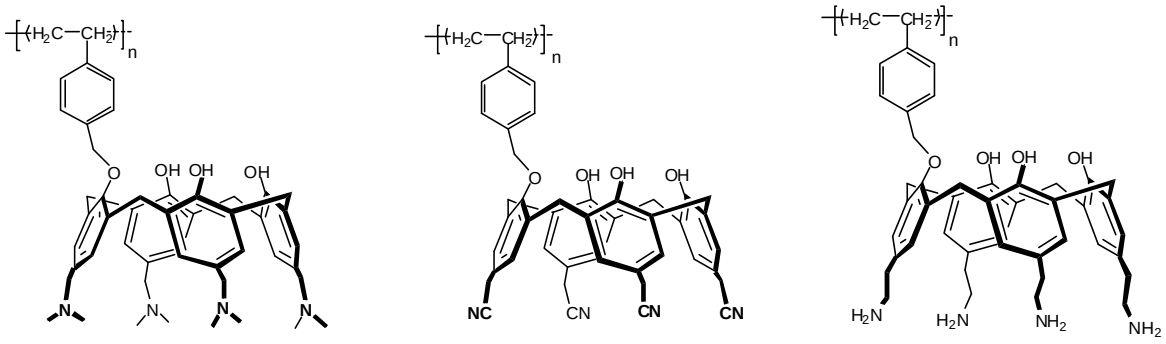
Zlatuskova ve arkadaşları (2004), thiakaliks[4]arenin lower riminde dört üre veya tioüre fonksiyonları içeren yeni türevler sentezlemişler ve bu bileşiklerin

hidrojen bağı etkileşimleriyle anyonlarla bağlanabildiğini NMR analizleriyle kanıtlanmışlardır. Bunlar thiakaliksaren serilerinin anyon reseptörlerine ilk örnektir.



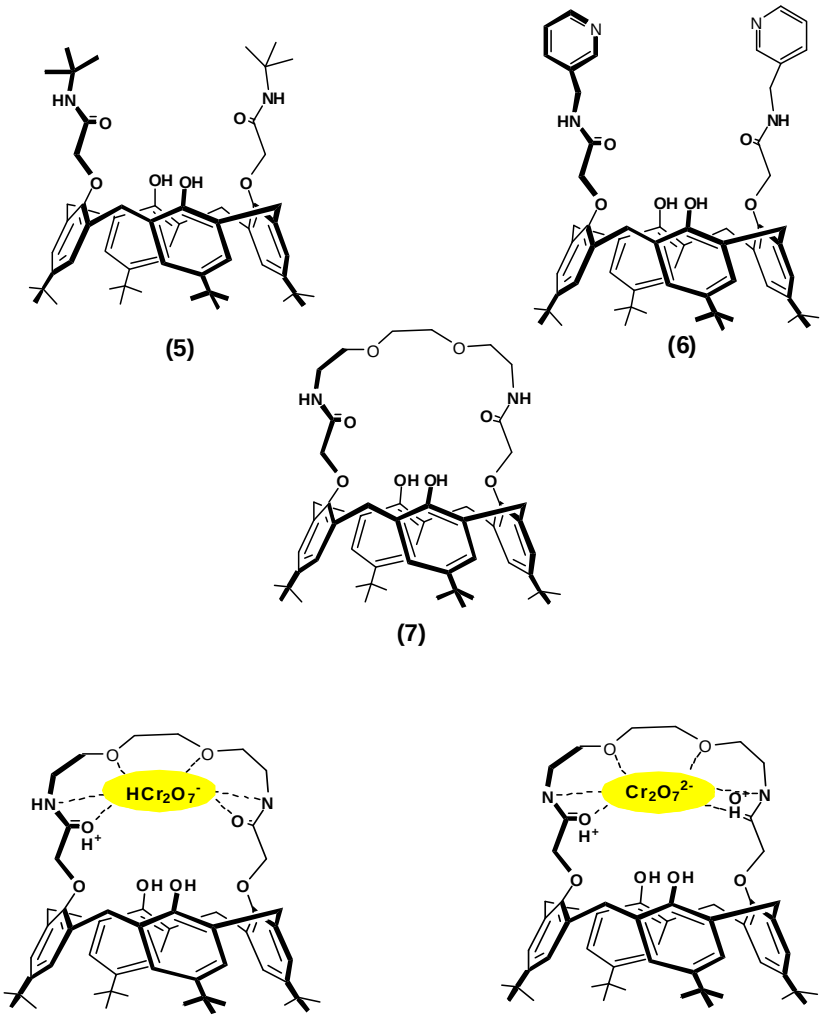
Şekil 2.7. Üre ve tioüre grubu içeren kaliks[4]aren bazlı anyon reseptörleri

Yılmaz ve Roundhill (2006), üç yeni kaliks[4]aren bazlı polimerik reçineyi nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yoluyla sentezlemiş ve ekstraksiyon çalışmalarını, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı-sıvı ve kolon-dolgu sorpsiyon metodlarıyla yapmışlardır. Deneysel sonuçlar bu kaliks[4]aren bazlı polimerik reçinelerin, monomerleriyle karşılaştırıldığında $Na_2Cr_2O_7$'a karşı yüksek ekstraksiyon kabiliyetinin olduğunu ve dikromat anyonunun farklı anyonların varlığında bile yüksek oranda ekstrakte edildiğini göstermiştir.



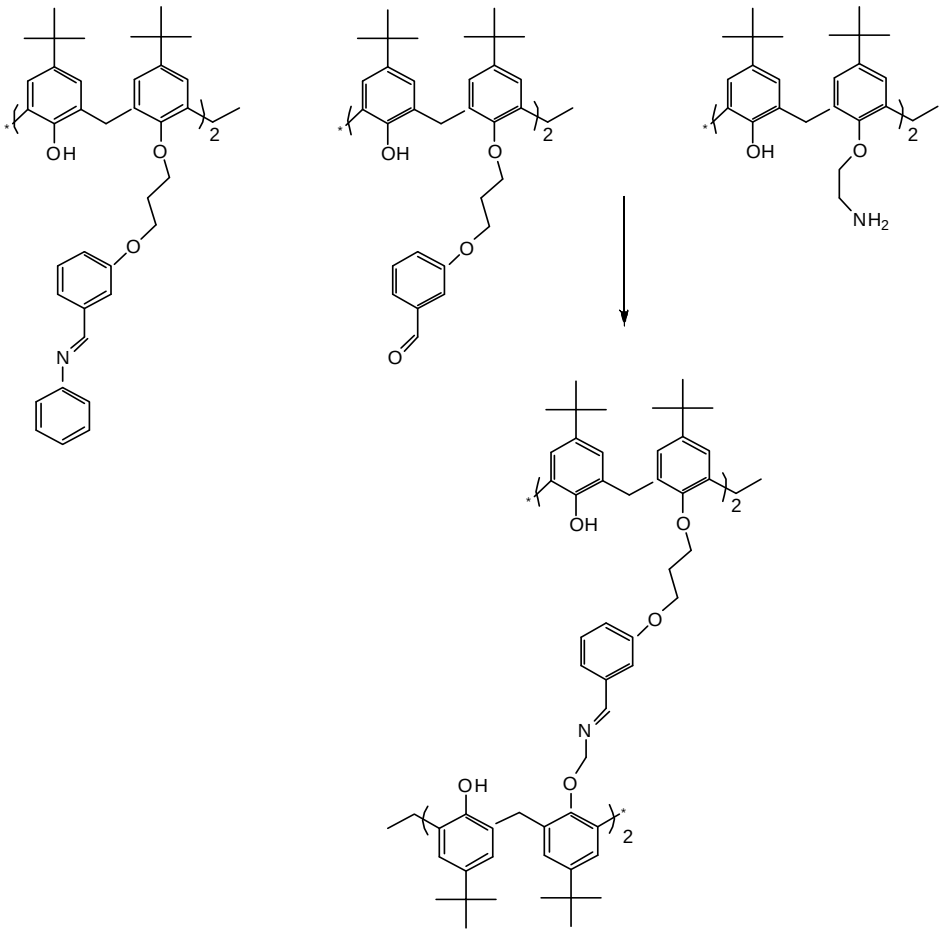
Şekil 2.8. Kromat ekstraksiyonu için kaliks[4]aren bazlı polimerik reçineler

Yılmaz ve grubu (2007), *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'in diester türevine farklı aminlerin bağlı olduğu diamit türevlerini sentezlemiş ve dikromat anyonunun (Cr_2O_7=/$HCr_2O_7^-$) ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Dikromat anyonlarına karşı bu diamitlerin ekstraksiyon özellikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon ile ölçülmüş ve *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'nin halkalı yapıdaki diamit türevi olan **7**, dikromat anyonuna karşı **6** nolu diamit türevine göre daha yüksek seçicilik göstermiştir. Alkil amit türevi olan **5** ise en az etkili olan liganttır.



Şekil 2.9. Dikromat ekstraksiyonu için kaliks[4]aren'in diamit türevleri

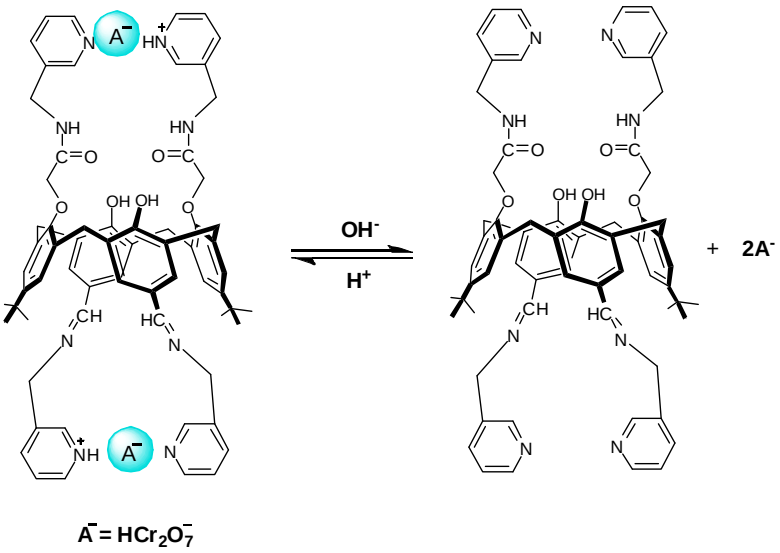
Murray ve arkadaşları (2008) iki yeni kaliksarenin Schiff baz reseptörlerini sentezlemişlerdir. Bunlardan biri aldimin bileşiği, diğeri ise kaliksarenin dialdehit bileşiği ile kaliksarenin diamin bileşiği arasındaki reaksiyondan oluşan "kaliks-tüp" bileşiğidir. $AgClO_4$ ile kompleksleşmesi ^{1}H-NMR daki kaymalar ile anlaşılmıştır.



kaliks tüp

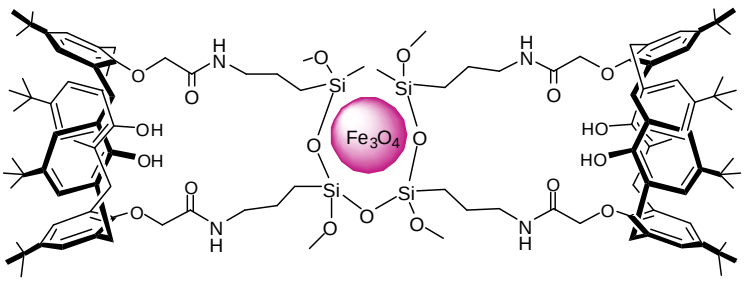
Şekil 2.10 Kaliksarenin aldimin ve "kaliks-tüp" bileşiği

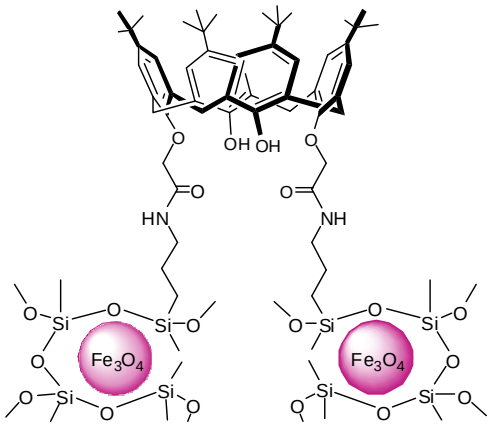
Yılmaz ve grubu, Cr^{+6} için uygun bir resöptör sentezlemişler. Bunun için 11,23-diformil-25,27-di-metoksikarbonilmetoksikaliks[4]aren ile 3-amino metilpiridini tek basamakta etkileştirerek şekildeki bileşiği (Şekil 2.12) elde etmişler ve bu bileşik pH (<2,5) da suda çözünmekte ve $HCr_2O_7^-$ için iyi bir ekstraktanttır.



Şekil 2.11. Kaliks[4]aren bazlı Cr^{+6} reseptörü

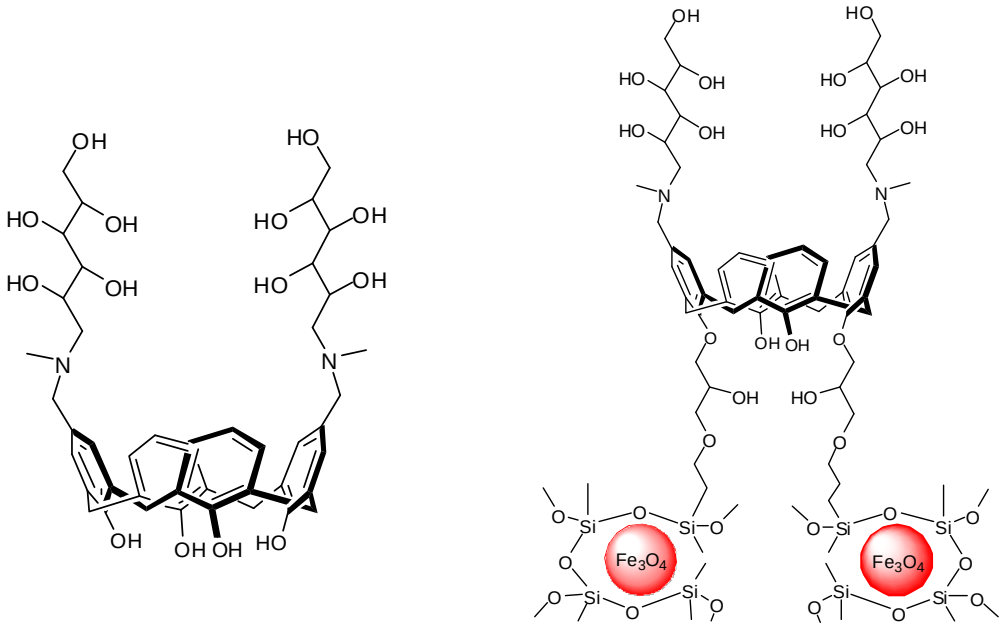
Yılmaz ve grubu (2009), manyetik Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları hazırlamışlar ve bu parçacıkları APTMS ile etkileştirmişlerdir. Daha sonra kaliks[4]aren'in diester türevini modifiye edilen Fe_3O_4 nanoparçacıklarına immobilize etmişler ve bu yeni bileşiğin dikromat anyonlarına karşı ekstraksiyon özelliğini incelemişlerdir. Bileşiğin pH 2,5-4,5'da iyi bir ekstraktant olduğunu belirtmişlerdir.

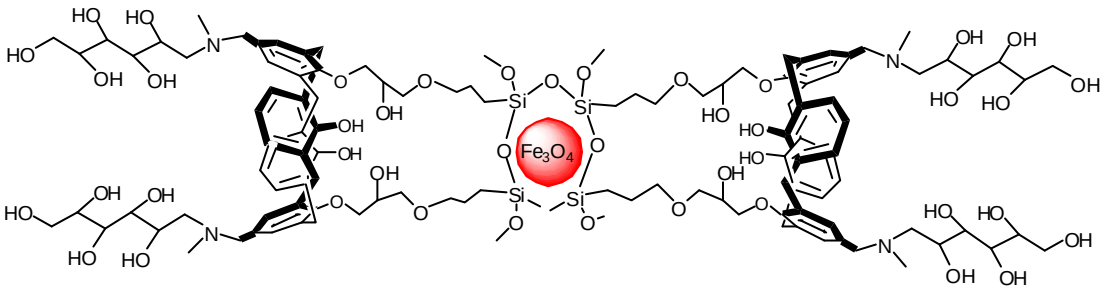




Şekil 2.12. Manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarına immobilize edilen kaliks[4]aren

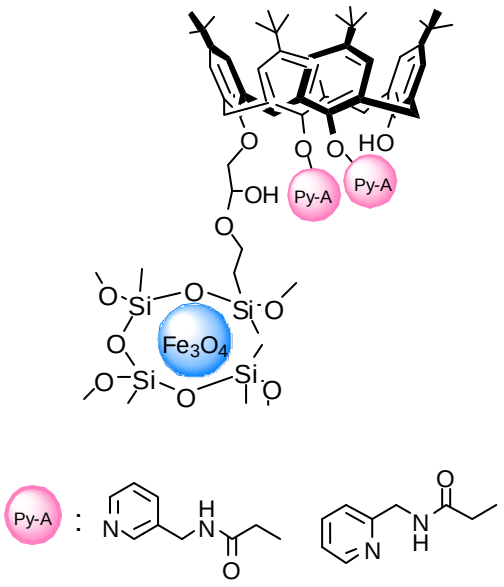
Yılmaz ve grubu (2010), kaliks[4]aren'in N-metil glukamin türevini sentezlemiş ve daha sonra bu bileşiği APTMS ile etkileştirilmiş olan Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri bu yeni bileşiğin yapısını FT-IR, TEM ve TGA analizleriyle aydınlatmışlardır. Katı-sıvı ekstraksiyon tekniğiyle arsenat ve dikromat iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kaliks[4]aren bazlı manyetik nanoparçacıkların iyi bir ekstraktant olduğunu belirtmişlerdir.





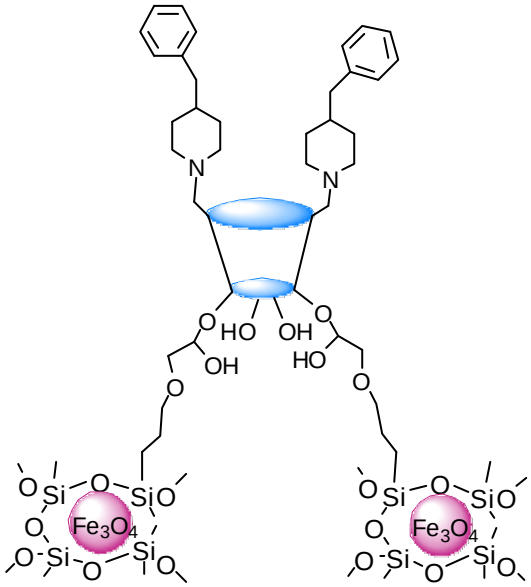
Şekil 2.13. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]aren türevi

Yılmaz ve grubu (baskıda), *p-ter*-bütil kaliks[4]arenin diamit türevlerini sentezlemiş ve bu bileşikleri Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri bu yeni bileşiklerin değişik pH'larda dikromat ve arsenat anyonlarına karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir.



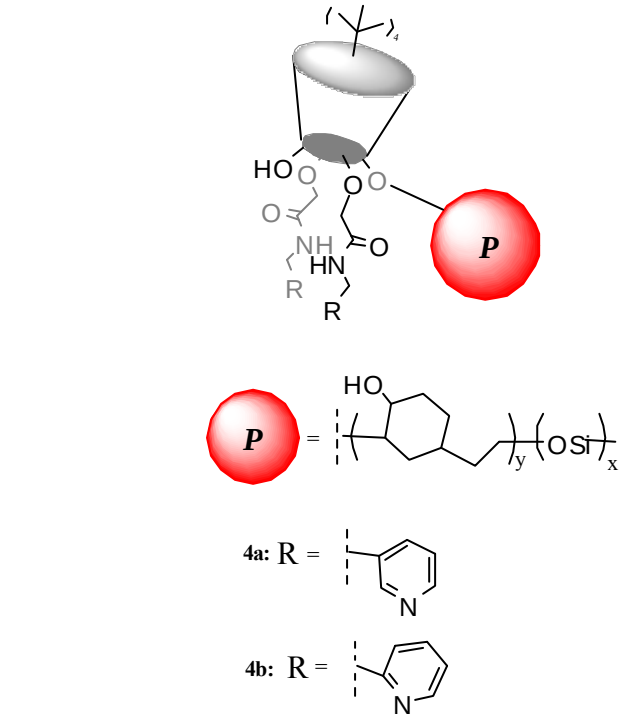
Şekil 2.14. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]arenin piridil türevi

Yılmaz ve arkadaşları (baskıda), kaliks[4]aren ve 4-benzil piperdini mannich reaksiyonuyla etkileştirmişler ve oluşan kaliks[4]aren türevini Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri kaliks[4]aren türevli bu manyetik nanoparçacıklarla arsenat ve dikromat anyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını amaçlamışlarıdır.



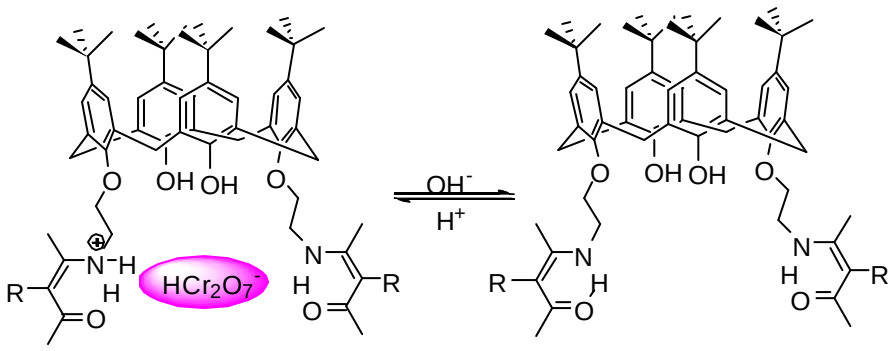
Şekil 2.15. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]arenin mannich türevi

Yılmaz ve grubu (baskıda), piridil grupları içeren kaliks[4]aren polimerlerini silika jele immobilize etmişler ve elde ettikleri bu yeni bileşiklerle arsenat ve dikromat iyonlarının ekstraksiyon özelliklerini çalışmışlardır.



Şekil 2.16. Silika jele immobilize edilen kaliks[4]aren türevi

Yılmaz ve grubu (2009), iki yeni kaliks[4]aren iyonoforu sentezlemişler ve bu bileşiklerle dikromat anyonlarının ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.17. Dikromat anyonunun ekstraksiyonu için kaliks[4]aren türevi

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Enstrümental Teknikler

Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. NMR analizleri $CDCl_3$ içinde Varian 400 MHz spektrofotometre ile gerçekleştirildi ve spektrumlardaki kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum 100 ile alındı. UV-Vis. ölçümlerinde Shimadzu 160A UV-visible spektrofotometresi kullanıldı.

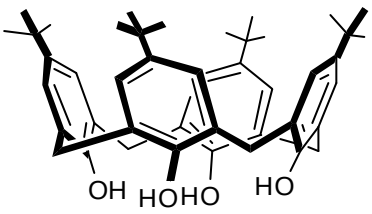
Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO_2, Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Kolon kromatografisi çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063 mm, 230-240 mesh) kullanıldı. Sentez işlemlerinde kullanılan tüm kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka dan alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlanmıştır. HPLC de kullanılan çözüzüler ve analitler HPLC saflıkta olup Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka dan temin edilmiştir.

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürdeki metodlara göre hazırlanmış diğerleri ise daha önceki metodların modifiye edilmesiyle elde edilmiştir. Aşağıda bu çalışmada kullanılan **1-11** nolu bileşiklerin genel sentetik prosedürleri verilmiştir:

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*t*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)

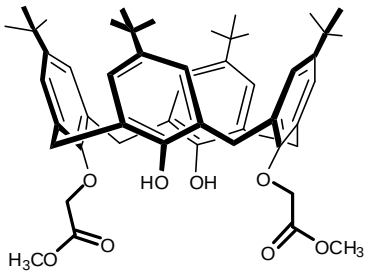
1 l'lik bir balona, 100 g (0.665 mol) *p*-*t*-bütilfenol, 62.3 ml (0.83 mol) %37'lik formaldehit ve 1.2 g (0.03 mol) NaOH alınır. Reaksiyon karışımı banyonun (yağ banyosu) sıcaklığı 110-120 ^{o}C da sabit tutularak ksilol cihazı takılı bir geri soğutucu sisteminde azot gazı altında 1.5-2 saat ısıtılır. Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra 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 cihazı 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 soğutulur, 1 l etil asetat ile muamele 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, erime noktası 344 ^{o}C (lit: 344-346 ^{o}C) (Gutsche 1990) olan **1** elde edilir. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1.20 (s, 36H, Bu^t), 3.45 (d, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.25 (d, 4H, $ArCH_2Ar$), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, OH). Anal. Hesapl. $C_{44}H_{56}O_4$: C, 81.44; H, 8.69%. Bulunan: C, 81.75; H, 8.51%.



(1)

3.2.2.5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (2)

5g (7.71) mmol *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve 1.29 g (9.4 mmol) potasyum karbonat 250 mL aseton içerisinde 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı daha sonra 1.48 mL (16.19 mmol) metil bromasetat ilave edildi ve 24 saat kaynatılarak karıştırıldı. Soğutulan karışım süzüldü, süzüntü destillendi. Kalan katı etanol içerisinde kristallendirildi. Verim: %65, E.n: 206-210^{o}C. IR: 3430 cm-1(OH), 1765 cm-1(C=O). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 0.97 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.27 (s,18H, $C(CH_3)_3$), 3.35 (d, J = 13.1, 4H, $ArCH_2Ar$), 3.85 (s, 6H, OCH_3) 4.48 (d, J = 13.1, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.75 (s, 4H, OCH_2CO), 6.81 (s, 4H, ArH), 6.97 (s, 2H, ArOH),7.03 (s, 4H, ArH). Anal. Hesaplanan: $C_{50}H_{64}O_8$: C, 75.75; H, 8.08. Bulunan: C, 75.65; H, 8.25.



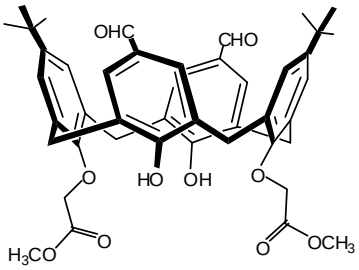
(2)

3.2.3.5,17-Di-*ter*-bütil-11,23-diformil-26,28-dimetoksikarbonilmetoksi-25,27-dihidroksi-kaliks[4]aren (3)

1 g (1,26 mmol) **2**'nolu bileşik, 7.08 g (50.5 mmol) HMTA ilave edilerek 60 mL TFA içerisinde 5 gün geri soğutucu altında reflux edilir. Asitli suda çöktürülür. Kloroform ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur, süzülür ve çözücü evoparatörde uçurulur. Oluşan katı madde hekzan ile yıkanıp, vakum altında

kurutulur. Ürün: 0,7 g (% 77). E.n; 222-234 ^{o}C**.** IR (KBr): 1752 (C=O) cm^{-1}, 1685 (CHO) cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1.20 (s, 18H, Bu^{t}) δ 3.45 (d, 4H, *J* = 13,3 Hz, $ArCH_2Ar$), δ 4.45 (d, 4H, *J* = 13,3 Hz, $ArCH_2Ar$) 3.80 (s, 6H, OCH_3), 4.80 (s, 4H, OCH_2), 6.9 (s, 4H, ArH), 7.60 (s, 4H, ArH), 8.42 (s, 2H, OH), 9.8 (s, 2H, CHO), Anal. Hesaplanan: $C_{56}H_{48}O_{10}$: C, 76.36%; H, 5.45%. Bulunan: C, 76.22% ; H, 5.36%.

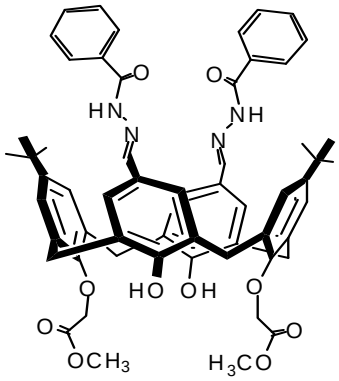
;



(3)

3.2.4. Bileşik 3 ile Benzhidrazit'in etkileştirilmesi (4)

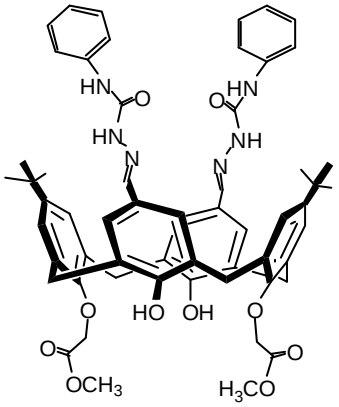
0.7 g (0.95 mmol) **3**' nolu bileşik 1:1 oranında kloroform/metanol içerisinde çözülür. Üzerine 0,27 g (1.20 mmol) benzhidrazit ilave edilir. 1 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz çökelti süzülerek alınır, methanol ile yıkanır ve kloroform/metanol çözücü sisteminde kristallendirilir. Elde edilen kristaller vakum altında kurutulur. Ürün: 0,5 g (% 55). E.n.:336-341 ^{o}C**.** IR (KBr): 1760 (C=O) cm^{-1}, 1670 (NC=O) cm^{-1}, 1644 (C=N) cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.98 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.42 (d, 4H, *J* = 13.1 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.86 (s, 6H, OCH_3), 4.41 (d, 4H, *J* = 13.1 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.72 (s, 4H, OCH_2), 6.84 (s, 4H, ArH), 7.45-7.55 (m, 10H, ArH), 7.67 (s,2H, Ar-OH), 7.84 (s, 4H, ArH), 8.14 (s, 2H, CHN), 8.97 (s, 2H, NHCO). Anal. Hesaplanan: $C_{58}H_{60}N_4O_{10}$: C, 71.6%; H, 6.17%; N, 5.76. Bulunan: C, 71.34% ; H, 6.02% ; N, 5.62%.



(4)

3.2.5. Bileşik 3 ile 4-fenilsemikarbazit'in etkileştirilmesi (5)

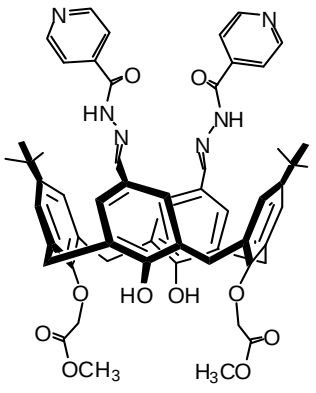
0.7 g (0.95 mmol) **3**' nolu bileşik 1:1 oranında kloroform/metanol içerisinde çözülür. Üzerine 0,30 g (1.20 mmol) 4-fenilsemikarbazit ilave edilir. 1 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda meydana gelen çökelti süzülerek alınır, metanol ile yıkanır ve kloroform/metanol çözücü sisteminde kristallendirilir. Daha sonra vakum altında kurutulur. Ürün: 0,55 g (% 58). E.n.:261-272 ^{o}C**.** IR (KBr): 1760 (C=O) cm^{-1}, 1670 (NC=O) cm^{-1}, 1644 (C=N) cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1.02 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.38 (d, 4H, *J* = 13.3 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.78 (s, 6H, OCH_3), 4.36 (d, 4H, *J* = 13.3 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.75 (s, 4H, OCH_2), 6.94 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, ArH), 6.96 (s, 4H, ArH), 7.18 (t, *J* = 8.0 Hz, ArH), 7.31(s, 4H, ArH), 7.47 (d, *J* = 8.0 Hz, ArH), 7.68 (s, 2H, Ar-OH), 7.97 (CHN), 8.25 (s, 2H, Ar*NH*CO), 10.14 (s, 2H, CO*NH*N). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 31.46, 31.52, 34.43, 39.61, 39.82, 40.03, 40.24, 40.44, 40.65, 40.86, 52.40, 72.122 119.85, 126.23, 126.41, 127.57, 128.93, 129.53, 132.87, 139.04, 153.68, 154.21, 171.05. Anal. Hesaplanan: $C_{58}H_{62}N_6O_{10}$: C, 69.46%; H, 6.18%; N, 8.38. Bulunan: C, 67.38% ; H, 6.02% ; N, 8.26%.



(5)

3.2.6. Bileşik 3 ile İsoniazid'in etkileştirilmesi (6)

0.7 g (0.95 mmol) **3**' nolu bileşik 1:1 oranında kloroform/metanol içerisinde çözülür. Üzerine 0,27 g (1.20 mmol) isoniazid ilave edilir. 3 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Çöken madde süzülerek alınır, metanol ile yıkanır ve kloroform/metanol içinde kristallendirilir. Daha sonra vakum altında kurutulur. Ürün: 0,45 g (% 47). E.n.:198-205 ^{o}C**.** IR (KBr): 1760 (C=O) cm^{-1}, 1675 (NC=O) cm^{-1}, 1645 (C=N) cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.91 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.37 (d, 4H, *J* = 13.3 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.77 (s, 6H, OCH_3), 4.32 (d, 4H, *J* = 13.3 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.66 (s, 4H, OCH_2), 6.78 (s, 4H, ArH), 7.46 (s, 4H, ArH), 7.74-7.77 (m, 6H, ArH, Ar-OH), 8.23 (s, 2H, CHN), 8.05 (m, 4H, ArH), 11.50 (s, 2H, Ar NHCO). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 31.23, 31.50, 34.13, 52.25, 52.28, 72.12, 121.83, 124.99, 126.13, 128.41, 128.93, 131.78, 141.26, 148.00, 149.42, 150.22, 150.25, 150.56, 150.85, 155.63, 162.35, 169.46. Anal. Hesaplanan: $C_{58}H_{60}N_6O_{10}$: C, 69.60%; H, 6.00%; N, 8.4. Bulunan: C, 69.42% ; H, 5.88% ; N, 8.32%.



(6)

3.2.7. Manyetik nanoparçacıkların hazırlanması (7)

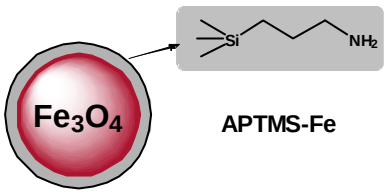
1 M $FeCl_2$ ve 1,75 M $FeCl_3$ çözeltileri 1:1 oranında alınır ve 30 dk geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda pH'ı 10-11 olana kadar %25'lik NH_3 çözeltisi ilave edilir ve 80°C'da 1 saat kaynatılır. Daha sonra bir mıktanıs ile oluşan maddenin manyetik özelliğinden yararlanılarak dekante edilir. Elde edilen manyetik nanaoparçaçıklar su ile birkaç kez yıkanarak nötral pH'ya yaklaştırılır ve vakum altında kurutulur.



(7)

3.2.8. Amino uçlu manyetik nanoparçacıkların hazırlanması (8)

2 g (8,62 mmol) **7** nolu bileşik 100 ml su ile suspanse edilir ve 5 ml (20 mmol) aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) eklenir ve 30 dk karıştırılır. Bu süre sonunda 15 ml metanol ve 5 ml %1'lik NaF çözeltisi eklenir ve 5 dk daha karıştırılır. Daha sonra 30 ml tetraetoksisilan (TEOS) yavaş yavaş eklenir ve 48 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu süre sonunda bir mıknatıs yardımı ile manyetik özelliğinden yararlanılarak ürün dekante edilir, etanol ile yıkanır ve vakum altında kurutulur.

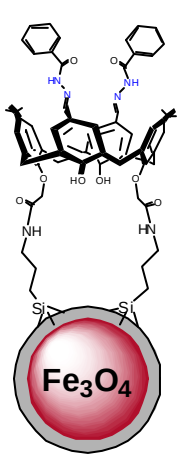


(8)

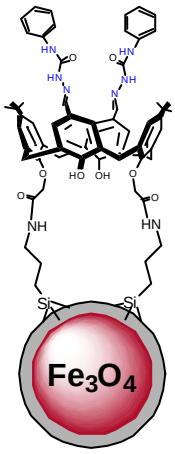
3.2.9. Bileşik 4, 5 ve 6' nın amino uçlu manyetik nanoparçacıklara immobilizasyonu (9, 10 ve 11)

Sentezlenen 4, 5 ve 6 nolu semikarbazit türevleri aşağıda verilen genel prosedüre göre amino uçlu manyetik nanoparçacıklara immobilize edildi.

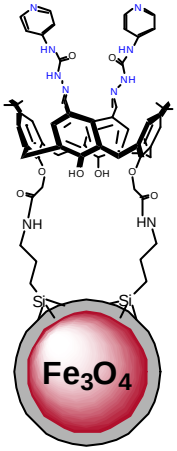
Genel prosedür: Her bir semikarbazit türevinden ayrı ayrı 0,3 g alınır ve 1:1 toluen/metanol ortamında çözülür. Üzerine 0,6 g amin uçlu manyetik nanoparçacık eklenir ve 96 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda bileşiklerin manyetik özelliklerinden yararlanılarak dekante edilir, etanol ile yıkanır ve vakum altında kurutulur. Elde edilen tüm kaliks[4]aren bazlı magnetik nanoparçaçıklar'ın oluşumu FT-IR, TGA/DTG analizleri ile gerçekleştirildi.



9



10

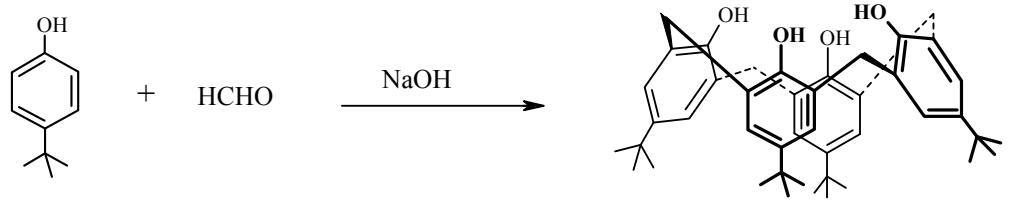


11

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

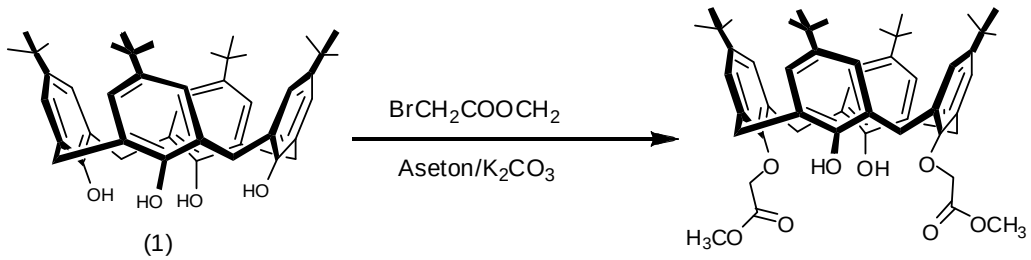
Bu çalışmada amaç, farklı yapıda kaliks[4]arenin Schiff bazı türevlerini sentezleyerek, bu bileşiklerin çevre ve insan sağlığı açısından önem arzeden toksik ve kanserojen oksianyonların sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanmaktır.

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



(1)

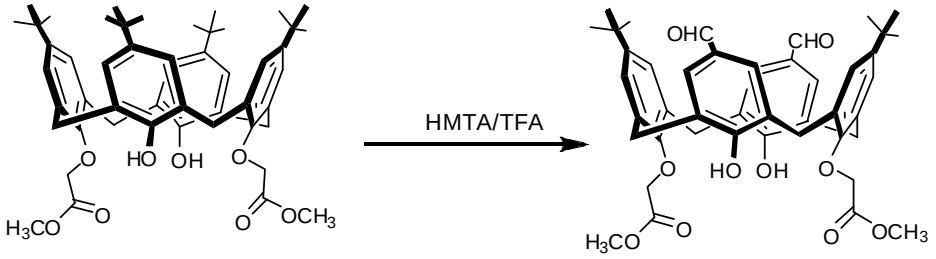
Daha sonra *p-tert*-bütilkaliks[4]aren, metilbromasetat ile K_2CO_3 varlığında kuru aseton içerisinde literatüre göre (Abidi 2001) etkileştirilerek diester türevine dönüştürüldü. Sonuçta bileşik **2** %54 verimle elde edildi. IR spektrumunda görülen 1765 cm^{-1}'deki ester karbonil bandına ait pik bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca bileşik ^{1}H-NMR spektoskopisi ile karakterize edilmiş ve diester türevinin oluştuğu doğrulanmıştır.



(1)

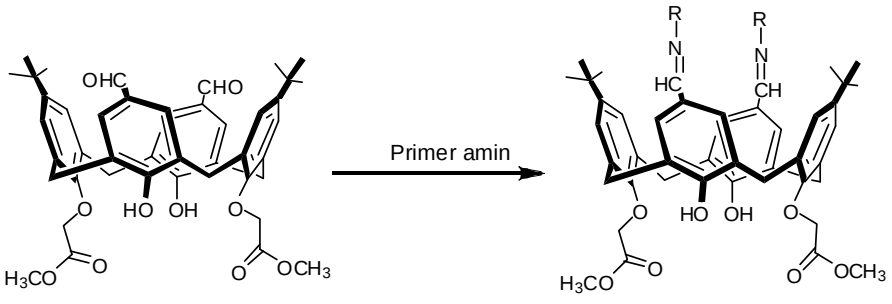
(2)

Elde edilen bu diester türevi TFA ortamında hekzametilentetraamin (HMTA) ile etkileştirildi ve kaliks [4] aren'in diester-dialdehit türevi **3** %77 verimle elde edildi. Bu bileşik ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. ^{1}H-NMR daki 9.89 ppm de görülen aldehit protonlarına ait pik ve IR spektrumlarındaki 1765 cm^{-1}'deki ester karbonil grubuna ve 1710 cm^{-1}'deki aldehit karboniline ait bandların oluşması yapıyı doğrulamıştır.

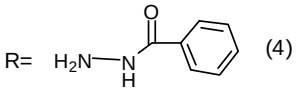


(2) (3)

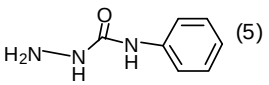
Daha sonra elde edilen **3** bileşiği toluen-metanol (1:1) ortamında 4-fenil semikarbazit, benzhidrazit ve isoniazid ile ayrı ayrı etkileştirilerek kaliks[4]aren'in Schiff bazı türevleri **4**, **5** ve **6** elde edildi.



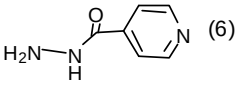
(3)



(4)



(5)



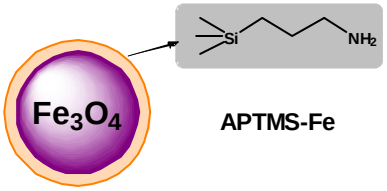
(6)

Sentezlenen **4, 5** ve **6** nolu bileşiklerin karakterizayonunda FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR teknikleri kullanıldı. ^{1}H-NMR spektrumunda 9.89 ppm deki aldehit protonlarına ait pik'in kaybolması ve 7.50-8.50 ppm de CH=N protonuna ait piklerin ortaya çıkması bu bileşiklerin oluşumunu doğrulamıştır.

Bu bileşiklerin immobilize edileceği demir nano parçaçıklar $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ kullanarak literatüre göre hazırlandı. Bu manyetik nanoparçaçıklar daha sonra literatüre göre 3-aminopropiltrimetoksi silan ile etkileştirilerek amino uçlu manyetik nanoparçaçıklara dönüştürüldü.

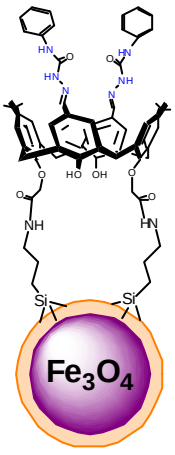


(7)

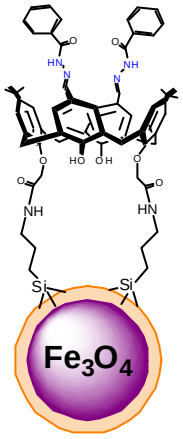


(8)

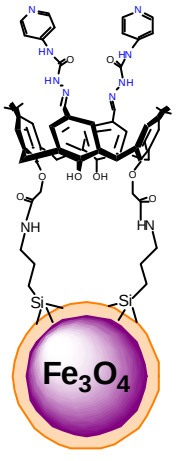
Sentezlenen kaliks[4]aren'in semikarbazit türevleri (4, 5 ve 6) ester gruplarından, toluen;metanol ortamında aminoliz reaksiyonuna göre etkileştirilerek manyetik nanoparçaçıklara immobilize edildi. İmmobilizasyonun FT-IR spektrumunda daha önceden görülen 1765 cm^{-1} deki ester karboniline ait bandın kaybolarak, amit karboniline ait 1660-1680cm^{-1} ki bandların ortaya çıkmasıyla tespit edildi.



9

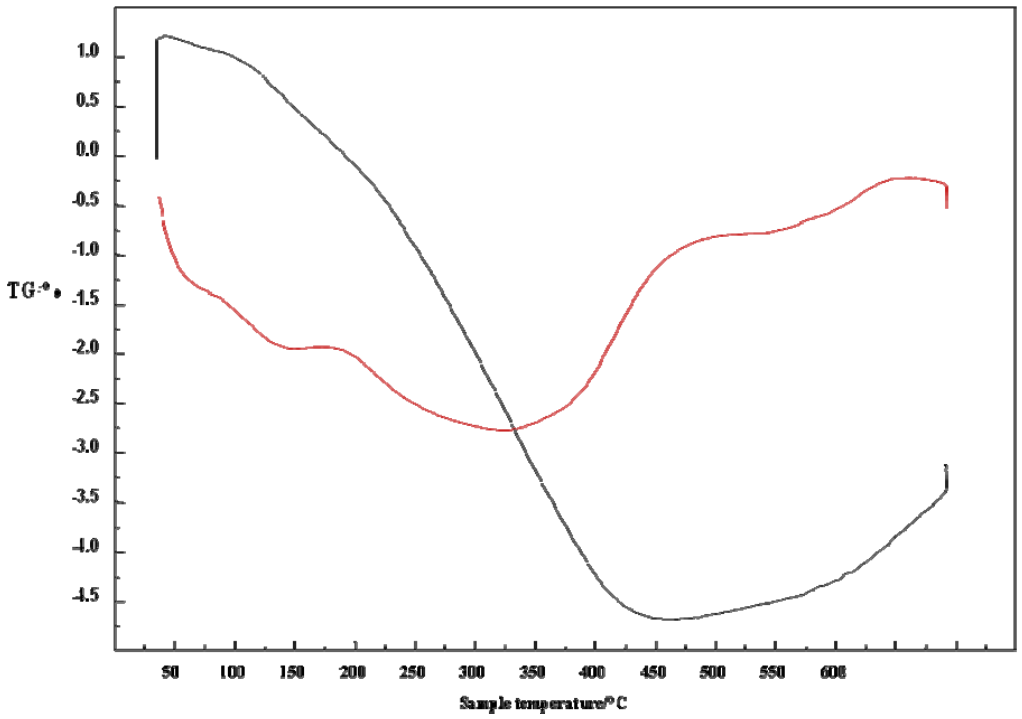


10

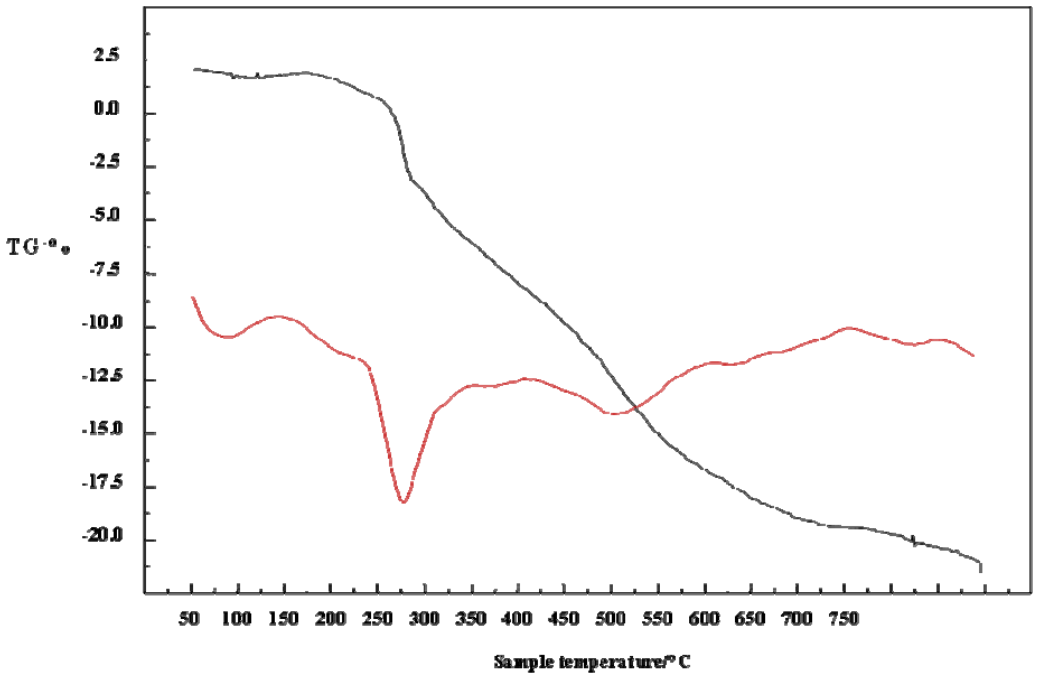


11

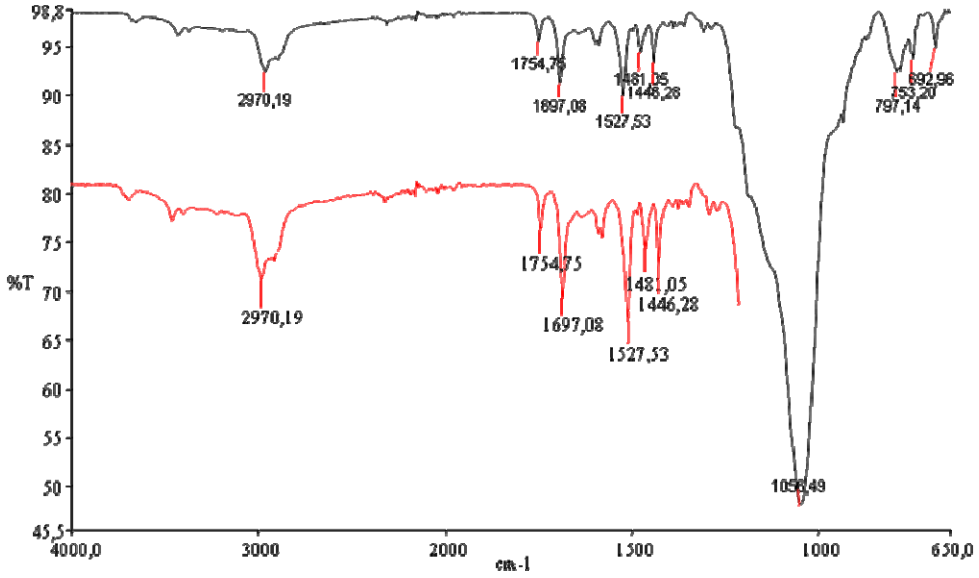
Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4. de M.N. **9, 10, 11** ve başlangıçta kullanılan amino uçlu manyetik nanoparçaçıkların TGA/DTA temogramları görülmektedir. Kaliks[4]aren türevleri immobilize edilmeden önce amino fonksiyonlu nanoparçacıklar'a ait bozunma oranı Şekil 4.1 de görüldüğü gibi sadece % 4.5 dur. Bu bozunma yapıdaki nem, aminopropil ve metoksi gruplarına aitdir. Bu manyetik nanoparçacıklara sentezlenen **6, 7** ve **8** nolu kaliks[4]aren türevleri immobilize edildiğinde bozunma oranları oldukça değişmiş ve farklı sıcaklıklarda bozunma göstermişlerdir. Şekil 4.2 de fenilsemikarbazit türevli kaliks[4]aren'in immobilize edildiği manyetik nanoparçacıkların TGA/DTG eğrisi görülmektedir. Bu eğriden bozunma oranının % 20 olduğu gözlendi. Bu artış tamamen yapıdaki kaliksaren birimlerinden kaynaklanmaktadır.



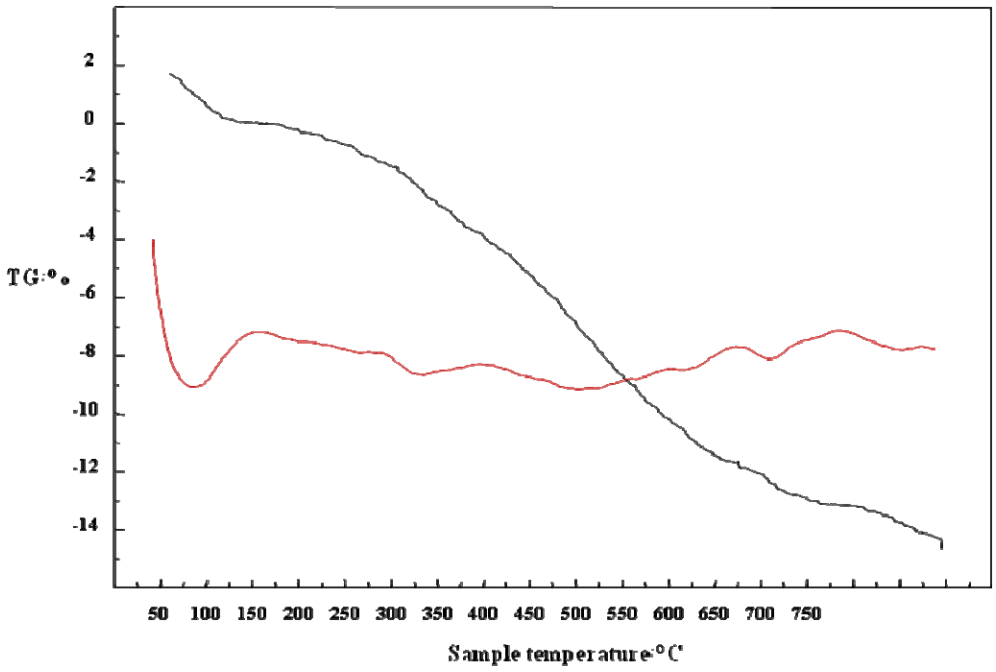
Şekil 4.1 Amino fonksiyonlu manyetik nanoparçaçıkların TGA/DTG temogramı



Şekil 4.2 Fenilsemikarbazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçaçıkların TGA/DTG termogramı

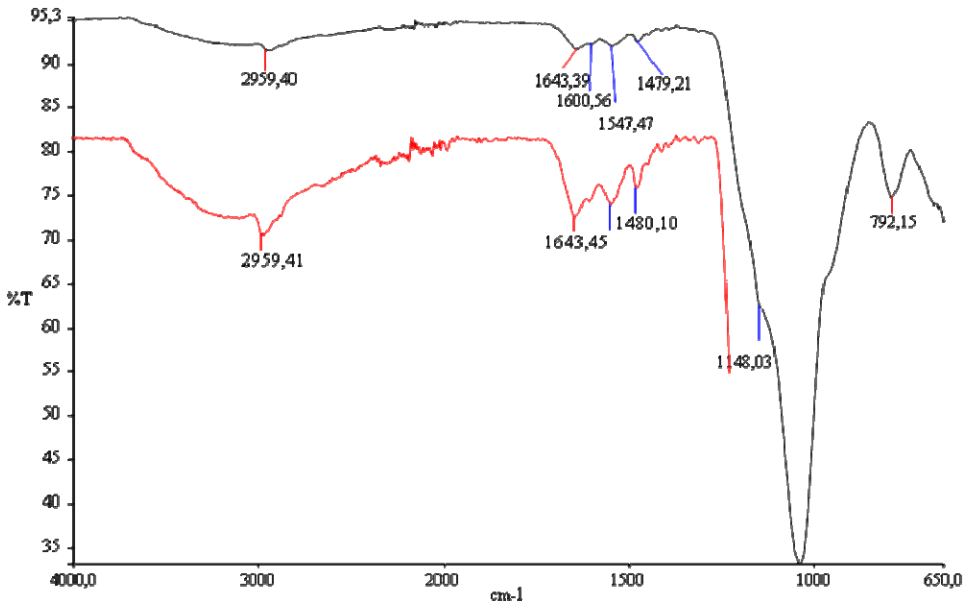


Şekil 4.3 Fenilsemikarbazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçaçıkların FT-IR spektrumu

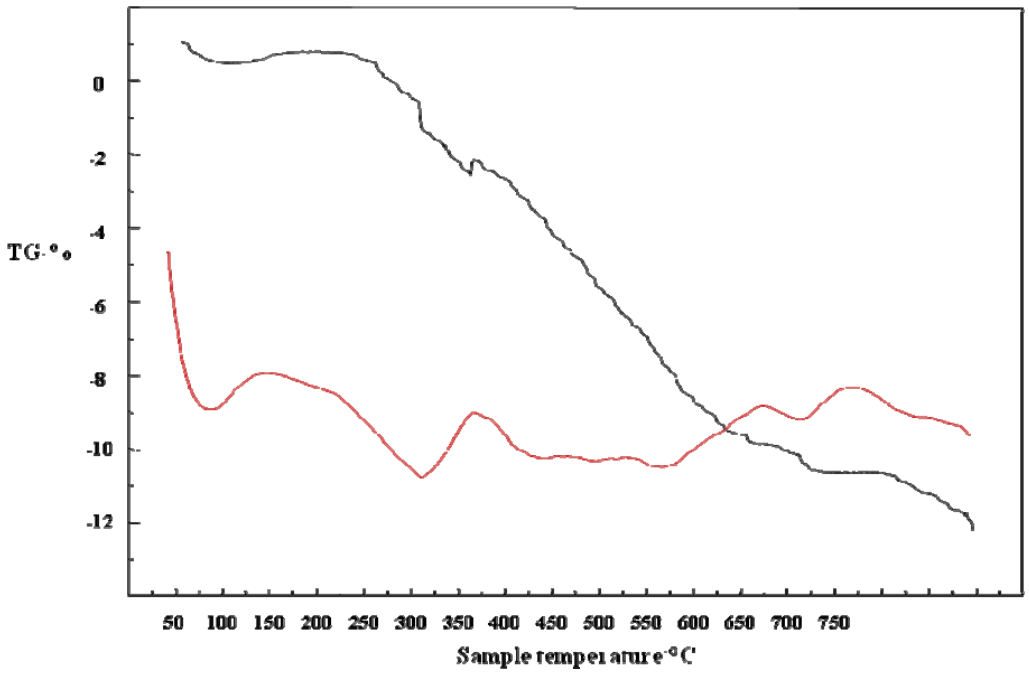


Şekil 4.4 Benzhidrazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçaçıkların TGA/DTG termogramı

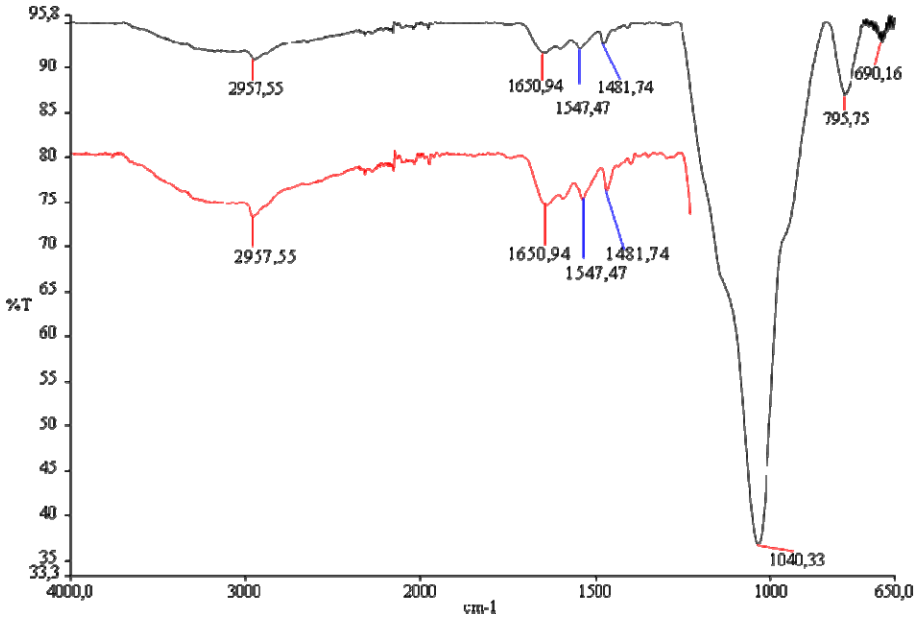
Şekil 4.4 de verilen TGA/DTG eğrisi benzilkarbazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıklara aittir. Bu bozunma eğrisi bozunma oranın %4.5 dan %15 'e arttığını dolayısıyla bağlanmanın doğruluğunu göstermektedir. Bu % 15 lik bozunma yapıdaki nem'e, kaliksaren birimlerine ve reaksiyona girmeden kalan aminopropil gruplarına aitdir.



Şekil 4.5. Benzhidrazit türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçaçıkların FT-IR spektrumu



Şekil 4.6 İzoniyazid türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçaçıkların TGA/DTG termogramı



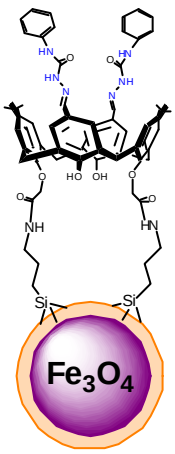
Şekil 4.7. İzoniyazid türevli kaliks[4]aren bağlı manyetik nanoparçaçıkların FT-IR spektrumu

İzoniyazit türevli kaliks[4]aren bağlı nanoparçacıkların TGA/DTG eğriside Şekil 4.4 de görülmektedir. Başlangıç bileşiğine göre bozunmadaki bu artış (%13'lük bir bozunma) immobilizasyonun olduğunu gösterir. DTG eğrisinden nem'in 40-100 ^{o}C de, 250-350 ^{o}C de kaliks[4]aren brimlerinin ve >400 ^{o}C de ise yapıdaki aminopropil gruplarının bozunduğu görülmektedir. Şekil 4.6 daki FT-IR spektrumundan da görüldüğü gibi, daha önceden ester karboniline ait 1760 cm^{-1} deki band kaybolarak 1651 cm^{-1} de amit karboniline ait bandın oluşması oluşan ürünün doğruluğunu göstermektedir.

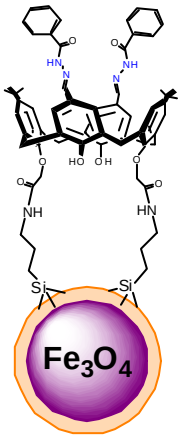
4.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

4.1.1. Dikromat Ekstraksiyon Çalışmaları

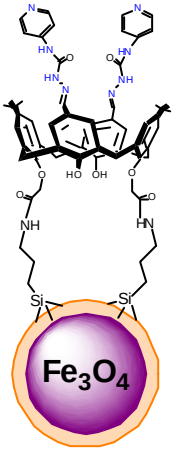
Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin dikromat anyonunu taşıma özelliklerini incelemek amacıyla katı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Bunun için 25 mg sorbent (kaliksaren bazlı manyetik nanoparçacıklar) ve 10 mL $Na_2Cr_2O_7$ ($1x10^{-4}$ M) 'ın çözeltisi kullanıldı. Farklı pH larda dikromat ekstarksiyonunu gerçekleştirmek için dikromat çözeltisinin başlangıç pH'sı sırasıyla 1.5 , 2.5 , 3.5 ve 4.5 'a 0.01 M KOH / HCl kullanarak hazırlandı. Daha önceki çalışmalarda amin, Schiff bazı ve piridil grubu bulunduran kaliksarenlerin bu anyonu taşımada çok etkili olduğu gözlenmiştir. Ancak bu çalışmalarda karşılaşılan en önemli problem ayırma olduğundan bu çalışmada Schiff bazlı kaliksaren türevleri demiroksit nanoparçacıklarına immobilize edilerek bu tür ayırma problemlerinin ortadan kaldırılması amaçlandı. Sentezlenen bileşiklere baktığımızda birbirine çok benziyor fakat 11'de gösterilen nanoparçacık piridil grubu taşımaktadır. Bu çalışmada sentezlenen **9**, **10** ve **11** nolu bileşikler ile $Na_2Cr_2O_7$ arasında yapılan katı-sıvı ekstraksiyon çalışması sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.



9



10



11

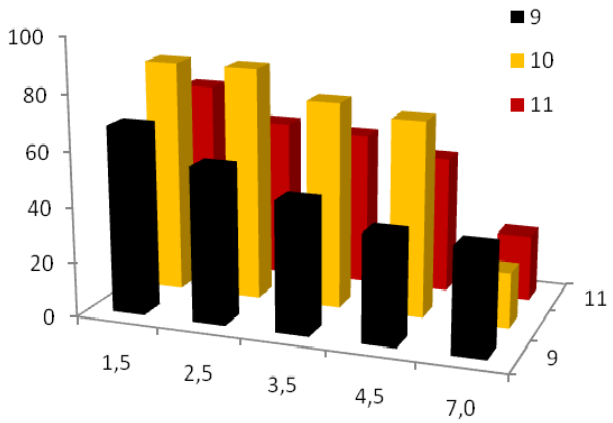
Çizelge 4.1. MNP. **9, 10** ve **11** ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri

	pH				
Bileşik	**1.5**	**2.5**	**3.5**	**4.5**	**7.0**
9	68	56	47	39	38
10	85	85	75	71	20
11	70	58	56	50	24

Sulu faz, [metal dikromat] = $1x10^{-4}$ M; sorbent= 25 mg 25^0C'de 1 saat.
%E=[Başlangıçtaki sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu – ekstraksiyon sonunda sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu / Başlangıçta sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu] ×100

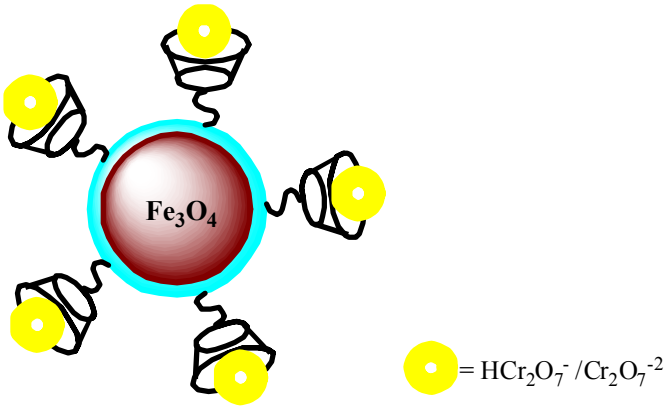
Çizelge 4.2. Bileşik **4** ve **5** ile sodyum iyonlarının tutulma (%) değerleri

	pH			
Bileşik	**1.5**	**2.5**	**3.5**	**4.5**
4	60	74	73	75
5	73	74	72	68

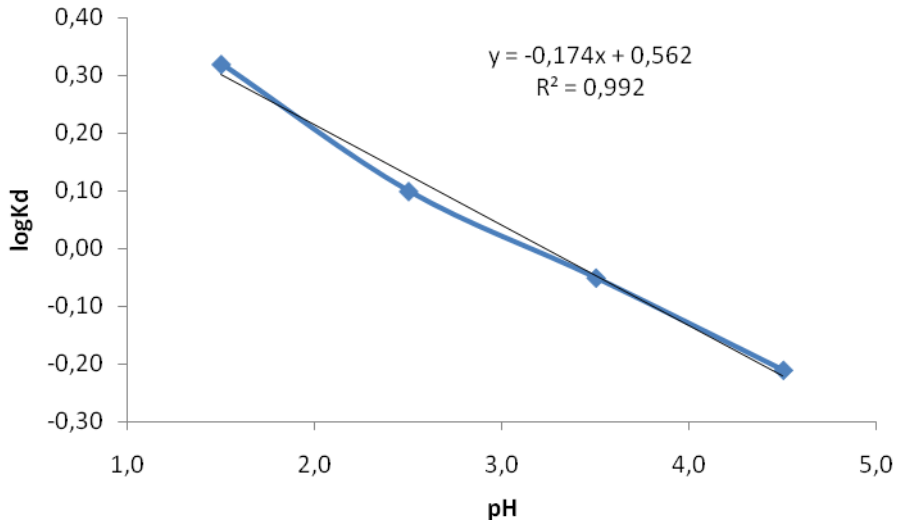


Şekil 4.8. Dikromat ekstraksiyon değerleri

MNP. 9, 10 ve 11 için yapılan katı-sıvı ekstraksiyon sonuçları hem tablo hem de grafik olarak gösterilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi en iyi dikromat taşıma oranı pH 1.5 da gözlendi. Özellikle Bileşik **10** %85 oranında dikromat iyonunu taşımış bu oran pH 2,5'da da değişmemiştir. Düşük pH'da dikromatın büyük miktarda organik faz'a taşınması, yapıda bulunan Schiff bazı N atomunun pronlanarak, pozitif yüklü kaliksaren bileşiğinin iyon çifti olarak dikromatıda yapıya dahil etmesinden kaynaklanır. 9 nolu MNP.'nin pH 3.5-4.5 daki ekstraksiyon yüzdelerinin az olması bu pH'larda protonlanmanın zayıf olduğunu göstermektedir. MNP. **9** için logKd-pH grafiği çizildi ve bu grafikten Nanoparçacık 9-dikromatın ekstraksiyon oranı tespit edildi. Şekil 4.5 den M.N. 9-dikromat oranı 1:5 olarak bulundu.



Şekil 4.9. MNP. **9** ve dikromatın şematik gösterimi



Şekil 4.10. MNP. 9'un dikromat anyonu için logKd-pH grafiği

Diğer taraftan MNP. **10** için dikromat iyonuna karşı farklı konsantrasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Sonuçlardan yararlanılarak Langmiur ve Freundlich eğrisi çizildi. Yapılan çalışmada 1-8x10^{-4}mol/L konsantrasyon aralığı seçildi. 25 mg sorbent (Nanoparçacık 10) kullanılarak 30^{o}C de, bu konsantrasyondaki dikromat çözeltileri (pH 2.5) ile 1 saat etkileştrildi.

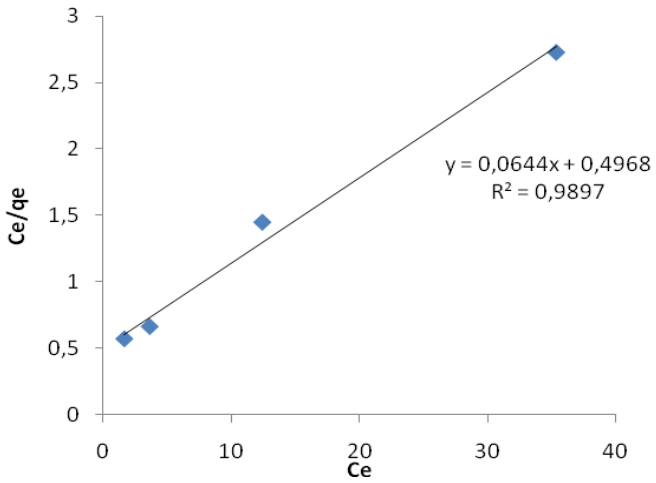
Çizelge 4.3. MNP. **10** için farklı konsantrasyonlardaki dikromat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri

	pH=2.5			
Bileşik	**1x10^{-4}**	**2x10^{-4}**	**4x10^{-4}**	**8x10^{-4}**
10	82	79	63	48

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

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

C_e/q_e'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q_0b$, eğimi $1/Q_0$'yi verir. Q_0 ve b'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise Q_0 büyüktür.



Şekil 4.11. MNP. **10** ile dikromat sorbsiyonun Langmiur izotermi

Şekil 4.6 deki Langmiur izoterminden Q_o=15.56 mg/g, b=0,1296 olarak hesaplandı. Kullanılan sorbentin adsorblama kapasitesi 15.56 mg /g olarak bulundu. Özellikle tek tabakalı sorpsiyonun meydana geldiği heterojen sorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Sorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti aşağıdaki gibi hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması bu izoterme uygunluk durumunun sağlandığına işaret eder. Burada R_L değerinin 0,3 olarak bulunması Langmuir'e uygun olduğunu göstermektedir.

$$RL = \frac{1}{1+bCo}$$

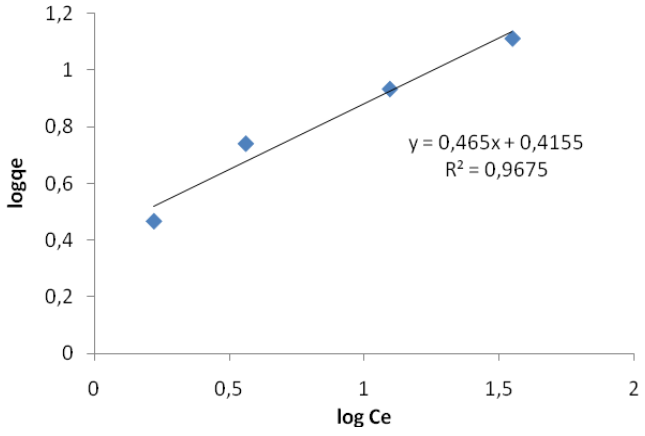
b(aL): Langmuir sabiti
Co: Maddenin çözeltideki baslangiç derisimi

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

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

$$\log qe = \log K + \frac{1}{n} \log Ce$$

Denklemdeki sabitler q_e'e karşı C_e'nin logaritmik grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından logK bulunur. k'nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekten seyretmesi ile, n'nin büyük olması ise izotermin düşük denge konsantrasyonunda keskin köşe yapması ile sonuçlanır. k ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.



Şekil 4.12. MNP. **9** ile dikromat sorbsiyonun Freundlich izotermi

Şekil 4.6'deki Freundlich izoterminden K= 2,60 ve n = 2,15 olarak hesaplandı. Freundlich izoterminin doğrusallığa yaklaşması, sorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.

Burada yüzeyin heterojenliğini belirlemek mümkündür. Yani 1/n değeri 0-1 aralığında değer alır ve 0'a ne kadar yakınsa o kadar heterojendir. Bu yüzden de bu izoterm heterojen sistemler için Langmuir'e göre daha iyi sonuçlar verir. Burada 1/n değerinin 0,46 olarak bulunması yüzeyin heterojenliğine işaret etmektedir. Bu sebeple deney şartlarında yapılan adsorbsiyon hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile açıklanabilir.

4.1.2. Fosfat İyonu Ekstraksiyon Çalışmaları

Fosfat ekstraksiyon çalışmalarında $2.5x10^{-5}$ M disodyumhidrojen fosfat çözeltisi kullanıldı. Katı-sıvı ekstraksiyon çalışması için 25 mg adsorban (Nanoparçacık 9,10 ve 11) alınarak 10 mL fosfat çözeltisi ile 1 saat 30 ^{o}C de etkileştirildi. Farklı pH larda çalışmak için fosfat çözeltisinin pH'ı KOH/HCl kullanılarak 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5 değerlerine ayarlandı. Ekstraksiyon sonrası sulu fazdan alınan 4mL fosfat numunesi üzerine önceden hazırlanan 0.5 mL 0.387 M amonyum molibdat, 3 mL 0.25 N sülfirik asit ve 1 mL $2,08x10^{-3}$M sodyum sülfür ilave edilerek 20 dk oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra sulu fazda kalan fosfat miktarı UV-visible spektrofotometresinde 715 nm de ölçüldü.

Çizelge 4.4. MNP. **9, 10** ve **11** ile fosfat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri

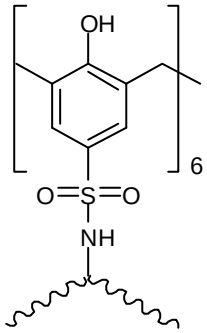
	pH				
Bileşik	**1.5**	**2.5**	**3.5**	**4.5**	**5.5**
9	2.5	-	-	-	-
10	7.2	1.3	-	-	-
11	-	5.6	6.0	3.32	-

Sulu faz, [fosfat] = $2.5x10^{-5}$ M; sorbent= 25 mg 30^0C'de 1 saat.
%E=[Başlangıçtaki sulu fazdaki fosfat anyon konsantrasyonu – ekstraksiyon sonunda sulu fazdaki fosfat anyon konsantrasyonu / Başlangıçta sulu fazdaki fosfat anyon konsantrasyonu] ×100

Fosfat için yapılan katı-sıvı ekstraksiyon sonuçları Çizelge 4.3 de verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi sentezlenen semikarbazit türevli kalikss[4]aren bağlı manyetik nanoparçacıklar fosfat iyonu için iyi bir sorbent özelliği göstermemiştir.

4.1.3. Uranil Katyonu Ekstraksiyon Çalışmaları

Kaliksarenler kullanılarak uranil katyonu ile yapılan ilk ekstraksiyon çalışması Shinkai ve grubu (1987) tarafından gerçekleştirilmiştir. Deniz suyunun litresinde yaklaşık 3,3 µg uranyum olduğu bilinmektedir. Yani denizlerde yaklaşık $4,5x10^{12}$ ton uranyum bulunmaktadır. Ayrıca uranyumun sularda 3,3 µg kadar bulunması da insanlar için tehlikelidir. Karbonatlarla kararlı kompleksler oluşturarak böbrek ve kemiklere etki ederek insanlarda kalıcı birçok hasarlasa sebep olurlar. Shinkai yapmış olduğu çalışmada kaliks[6]arenin sulfonilklorür türevini hazırladıktan sonra amino gruplu bir polimere immobilize ederek bu materyali bir kolona doldurduktan sonra akış hızı 30ml/dk olacak şekilde deniz suyu geçirerek uranil katyonunu seçimli olarak izole etmeyi başarmıştır. Yapılan araştırmada 0,1 g polimere karşı 100 µg UO_2^{+2} izole edilmiştir.



Şekil 4.13. Shinkai'nin uranil katyonu tutmak için geliştirdiği polimerik kaliksaren modeli

Bu çalışmada sentezlenen manyetik nanoparçacıklar uranilkatyonunun sulu çözeltilerden ekstraksiyonunda kullanıldı. Bunun için 25 mg sorbent (MNP. 9,10 veya 11) alınarak konsantrasyonu $1.151x10^{-5}$ M olan 10 mL uranil asetat çözeltisi ile etkileştirildi. Farklı pH larda çalışmak için başlangıçta kullanılan uranil asetat çözeltisinin pH'sı KOH/HCl kullanılarak 4.5, 5.5, 7.0, 8.0 ve 8.5 'a ayarlandı. Ekstraksiyon sonrası sulu fazdaki uranil katyonun konsantrasyonu tespit etmek için, sulu fazdan 2 mL alınarak üzerine 1.5 mL asetat tamponu (pH 3.0), 1.5 mL arsenazo (III) (%0.01) çözeltisi ilave edilerek karıştırılıp ve 652 nm de spektrofotometrik ölçüm yapıldı. Uranil ekstraksiyon sonuçaları Çizelge 4.4 de verilmiştir. Kaliksaren immobilize edilmeden kullanılan amino fonksiyonlu manyetik nanoparçaçıklar uranil katyonunu % 65 oranında taşıdığı gözlendi.

Çizelge 4.5. MNP. **9, 10** ve **11** ile UO_2^{+2} katyonunun ekstraksiyon (%) değerleri

	pH				
Bileşik	**4.5**	**5.5**	**7.0**	**8.0**	**8.5**
9	86	85	86	84	86
10	82	74	85	83	79
11	87	87	87	84	86

Sulu faz, [fosfat] = $1.151x10^{-5}$ M; sorbent= 25 mg 30^0C'de 1 saat.
%E=[Başlangıçtaki sulu fazdaki uranil konsantrasyonu – ekstraksiyon sonunda sulu fazdaki uranil konsantrasyonu / Başlangıçta sulu fazdaki uranil konsantrasyonu] ×100

Ancak yapıya kaliks[4]aren bileşiğinin Schiff bazlı türevlerinin bağlanması ile bu oranların önemli ölçüde arttığı gözlendi. Çizelge 4.4 de görüldüğü gibi hazırlanan tüm semikarbazit türevli kalik[4]aren bağlı manyetik nanoparçaçıklar yüksek oranda U (VI) katyonunu taşımaktadırlar. Uranil iyonu pH 5.0 civarında çözeltide sadece UO_2^{+2}, UO_2OH^+ ve $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ yapıları fazla miktarda bulunur (Pashalidis, 2004).

Uranil iyonları farklı pH'larda suda hidroliz olarak değişik kompleksler verirler. Bunlar $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ ve $(UO_2)_3(OH)_5^+$. Bu komplekslerin oranları pH'a çok yakından bağlıdır. pH 4,0-5,5 arasında UO_2^{+2}, $UO_2(OH)^+$ iyonları şeklinde bulunur.

$$UO_2^{+2} + H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + H^+ \quad \log Ka = -5{,}20$$

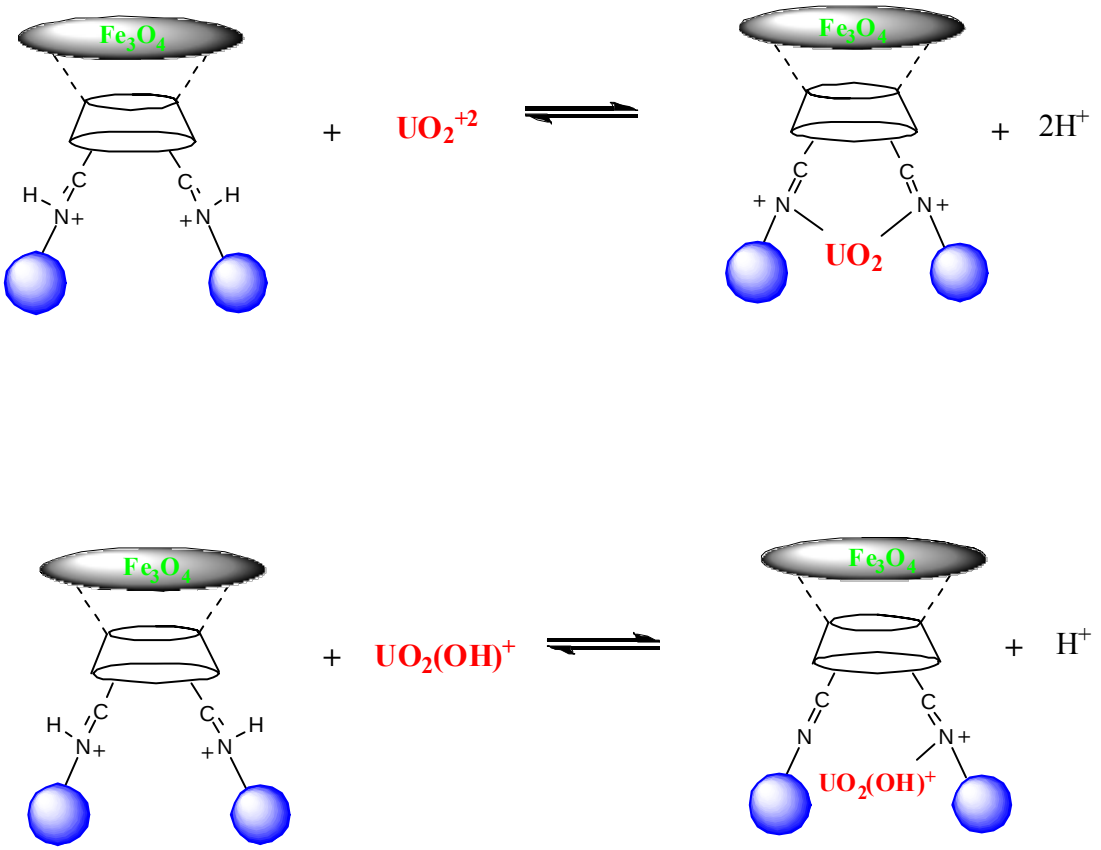
$$2UO_2^{+2} + 2\,H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_2^{+2} + 2H^+ \quad \log Ka = -5{,}62$$

Buradan açıkça görülüyorki ortamın pH'sı UO_2^{+2} 'nin hidrolizini etkilemektedir. Bu konuda bir iyon değiştirme mekanizması önerenler de vardır.

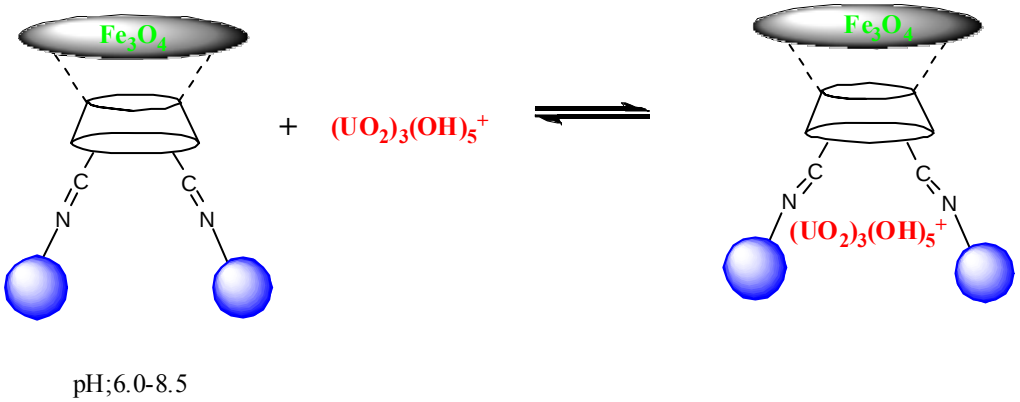
$$UO_2^{+2} + 2X^- \rightleftharpoons UO_2X_2 \quad Ka = 10^{31}$$

$$UO_2(OH)^+ + X^- \rightleftharpoons (UO_2)(OH)X \quad Ka = 10^{8,6}$$

MNP. 9, 10 ve 11'le yapılan U(VI) ekstraksiyon çalışmaları yukarıdaki çizelgede verildi. Bu değerlere göre tüm manyetik nanoparçacıkların U(VI) ekstraksiyonunda başarılı olduğu görüldü. Uranili tutma mekanizmaları yukarıdaki veriler kullanılarak aşağıdaki gibi modeller önerilebilir



Şekil 4.14. MNP. **9**, **10** ve **11**'in pH 1,5-5.5 için şematik gösterimi



Şekil 4.15. MNP. **9**, **10** ve **11**'in pH 6,0-8,5 için şematik gösterimi

5. SONUÇLAR

- Bu çalışmada literatürde olmayan kaliks[4]arenin fenolik birimleri seçimli olarak 1,3-karşılıklı diester dialdehit formuna getirildikten sonra, 4-fenil semikarbazit, benzhidrazit ve izoniyazid gibi bileşiklerle etkileştirilerek yeni Schiff bazı türevlerine dönüştürüldü.
- Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldıktan sonra, literatüre göre hazırlanan amino gruplu demiroksit manyetik nanoparçacıklarına immobilize edildiler. Hazırlanan manyetik nanoparçacıkların yapısı FT-IR ve TGA/DTA tekniği kullanılarak aydınlatıldı.
- Hazırlanan bu manyetik nanoparçacıklar dikromat, fosfat ve uranil gibi iyonların katı-sıvı ekstraksiyon çalışmasında kullanıldılar. Dikromat ekstraksiyonundan düşük pH'larda (1,5-3,5) yüksek oranda dikromat iyonunun taşındığı gözlendi. Adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için 10 nolu manyetik nanoparçacık kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermleri çizildi ve adsorpsiyon kapasitesinin 15,56 mg/g olduğu gözlendi.
- Hazırlanan manyetik nanoparçacıkların fosfat iyonuna karşı düşük afinite gösterdiği gözlendi.
- Anyonların yanında bu partiküllerle stratejik önemi büyük olan U(VI) ekstraksiyon çalışması yapıldı. Yapılan çalışmadan hazırlanan bu manyetik nanoparçacıkların U(VI)'ya karşı oldukça yüksek afinite gösterdiği kaydedildi.

6. KAYNAKLAR

Aime, S., Barge, A., Botta, M., Casnati, A., Fragai, M., Luchinat, C., Ungaro, R., Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 4737.

Ali, A., Joseph, R., Mahieu, B., Rao, C. P., Polyhedron, 29 (2010) 1035–1040

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

Bayrakci, M., Ertul, S., Yilmaz, M., J. Incl. Phenom. Macro. 63 (2009) 241-247

Bond, A.D., Creaven, B.S., Donlon, D.F., Gernon, T.L., McGinley, J., Toftlund, H., Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 749.

Bozkurt, S., Durmaz, M., Yilmaz, M., Sirit, A., Tetrahedron Asymm. 19 (2008) 618-623

Bozkurt, S., Karakucuk, A., Sirit, A., Yilmaz, M., Tetrahedron 61 (2005) 10443.

Bozkurt, S., Kocabas, E., Durmaz, M., Yilmaz, M.,Sirit, A., J. Haz. Mat. 165 (2009) 974-979

Chawla, H. M., Singh, S. P., Tetrahedron. 64 (2008) 741-748

Cheriaa, N., Abidi, R., Vicens, J., J. Incl. Macrocycl. Chem 62 (2008) 223-229

Creaven, A. S., Deasy, M., Flood, P. M., McGinley, J., Murray, B. A., Inor. Chem. Comm. 11 (2008) 1215-1220

Dhawan, B.; Chen, S.-I.; Gutsche, C. D., 1987, " Calixarenes .19. Studies of The Formation Of Calixarenes *via* Condensation of para-Alkylphenols And Formaldehyde" Makromol. Chem., 188, 921-950.

Dospil, G., Schatz, J., Tetrahedron Lett. 42 (2001) 7837-7840

Erturun, H.E.K., Yılmaz, M., Kılıc, E., Sensors and Actuators B 127 (2007) 497–504

Gutsche, C.D. and Mukhukrishnan, R. 1978 Calixarenes.1. Analysis of the Product Mixtures Produce by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with *p*-Substitued Phenols. J. Org. Chem. 43(25):4905-6.

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., Iqbal, M., Stewart, D. 1986 Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p-*ter*-Butylcalix[4]arene J. Org. Chem. 51:742-5.

Gutsche, C.D., Nam, K.C. 1988 Calixarenes. 22. Synthesis, Properties and Metal Complexation of Aminocalixarenes. J. Am. Chem. Soc. 110:6153-62.

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

Gutsche, C. D., Iqbal, M., 1990 p-*ter*-Butylcalix[4]arene. Org.Syn. 68:234-7.

Gutsche, C. D., Iqbal, M., Stewart, D. 1986 Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p-*ter*-Butylcalix[4]arene J. Org. Chem. 51:742-5.

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

Hamdi, A., Nam, K. C., Ryu, B. J., Kim, J. S., Vicens, J., Tetrahedron Lett. 45 (2004) 4689-4692

Hamid, S. H., Tarmizi, A. A. A., Ali, A. S. M., Saad, B., Clean, 36 (5-6) (2008) 498-503

IUPAC Tentative Rules for Nomenclature of Organic Chemistry, 1970, Section E. Fundamental Stereochemistry; *cf.* J. Org. Chem., 35, 284..

Kunze, C., Selent, D., Neda, I., Schmutzler, R., Spannenberg, A., Börner, A., Heteroat. Chem. 12 (2001) 577.

Kunze, C., Neda, I., Freytag, M., Jones, P.G., Schmutzler, R., Z. Anorg. Allg. Chem. 628 (2002) 545.

Kunze, C., Selent, D., Neda, I., Freytag, M., Jones, P.G., Schmutzler, R., Baumann, W., Börner, A., Z. Anorg. Allg. Chem. 628 (2002) 779.

Kubo, Y., Obara, S., Tokita, S., Supramol. Chem. 14 (2002) 461.

Lang, K., Curinova, P., Dudic, M., Proskova, P., Stibor, I., St'astny, V., Lhotak, P., Tetrahedron Lett. 46 (2005) 4469-4472

Liang, Z., Liu, Z., Gao, Y., Spectrochim. Acta. A. 68 (2007) 1231-1235

Liu, Y., Wang, H., Wang, L.-H., Li, Z., Zhang, H.-Y., Zhang, Q., Tetrahedron 59 (2003) 7967.

Liu, L., Yang, Z.X., Wang, Y.L., Chen, S.H., Chi. Chem. Lett. 11 (2000) 485-488

Memon, S., Akceylan, E., Sap, B., Tabakci, M., Roundhill, D.M., Yilmaz, M., J. Polym. Environ. 11 (2003) 67.

Mahajan, R. K., Kaur, I., Kumar, M., Sensor. Actuat B-Chem. 91 (2003) 26-31

McKinley, J. P., Zachara, J. M., Smith, S. C., Turner, G. D., Clay. Clay. Miner., Vol. 43, No. 5, 586-598, 1995.

Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D. M., Yilmaz, M., React. Funct Polym. 66 (2006) 1342-1349

Ozcan, F., Ersöz, M., Yilmaz, M., Mater. Sci. Eng. C. 29 (2009) 2378-2383

Qin ,D.-B., Zeng, X.-S., Xu, F.-B., Li, Q.-S., Zhang, Z.-Z., Chin. J. Chem. 24 (2006) 674.

Rıvas, B. L., Peric, I. V., Villegas, S., Ruf, B., J. Chil. Chem. Soc., 53, Nº 1 (2008)

Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E., J. Hazard. Mater., 163 (2009) 861–868

Sayin, S., Ozcan, F., Yilmaz, M., J. Haz. Mat. 178 (2010) 312-319

Sayin, S., Ozcan, F., Yilmaz, M., Tor, A., Cengeloglu, Y., Clean-Soil Air Water. 2010 (baskıda).

Shimizu, S., Suzuki, T., Shirakawa, S., Sasaki, Y., Hirai, C., Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 370-378

Shinkai, S.; Koreishi, H.; Ueda, K.; Arimura, T.; Manabe, O., J. Am. Chem. Soc., 109, (1987) 6371

Spagnul, A., Bouvier-Capely, C., Phan, G., Rebiere, F., Fattal, E., J. Pharm. Sci., Vol. 99, 1375–1383 (2010)

Tabakci, M., Yilmaz, M., J. Haz. Mat. 151 (2008) 331-338

Talanova, G.G., Talanova, V.S., Gorbunova, M.G., Hwang, H.-S., Bartsch, R.A., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2002) 2072.

Talanova, G.G., Talanova, V.S., Hwang, H.S., Eliasi, B.A., Bartsch, R.A., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2002) 1869.

Talanova, G.G., Talanova, V.S., Hwang, H.-S., Park, C., Surowiec, K., Bartsch, R.A., Org. Biomol. Chem. 2 (2004) 2585.

Wang, J., Zhang, D., Lawson, T., R., Bartsch, R., A., Talanta, 78 (2009) 477-483

Wei, X. Q., Lu, Z. Y., Zou, P., Xie, M. G., Synthetic Metals. 137 (2003) 1149-1150

Yamamura, A. P. G., Yamaura, M., Costa, C. H., INAC 2009, ISBN: 978-85-99141-03-8

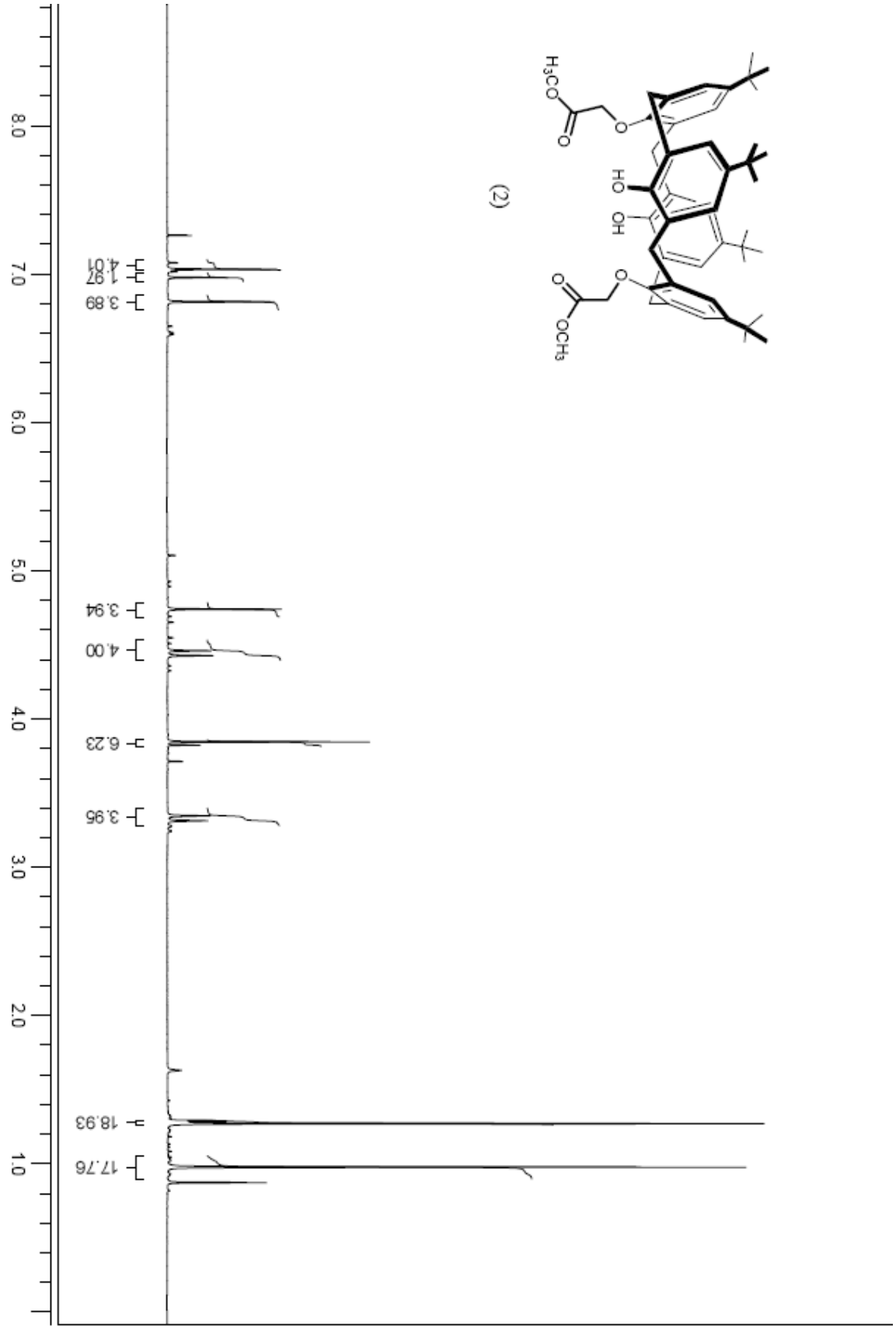
Yilmaz, A., Tabakci, B., Akceylan, E., Yilmaz, M., Tetrahedron. 63 (2007) 5000-5005

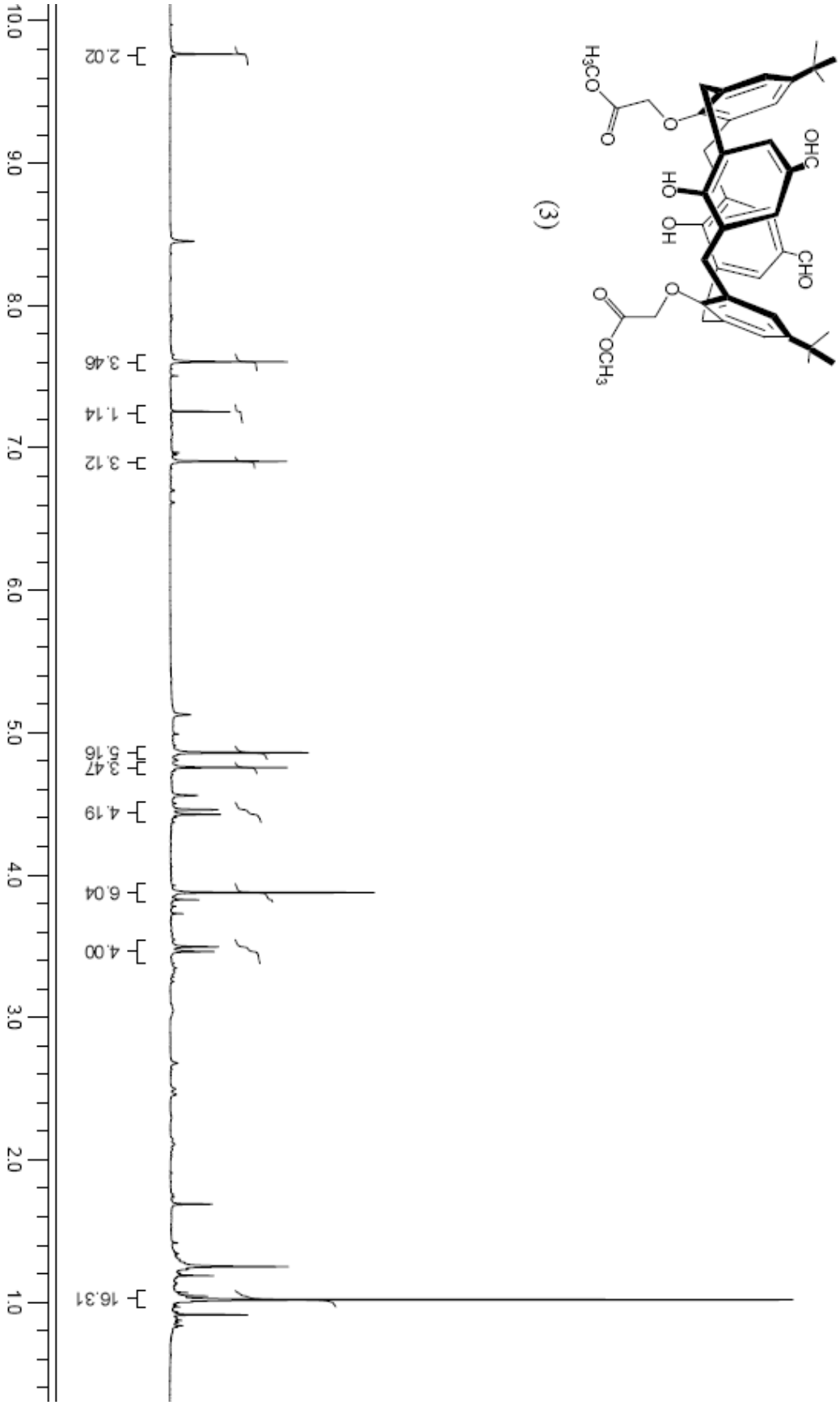
Zlatuskova, P., Stibor, I., Tkadlecova, M., Lhotak, P., Tetrahedron. 60 (2004) 11383-11390

Zeng, X., Leng, X., Chen, L., Sun, H., Xu, F., Li, Q., He, X.W., Zhang, Z.-Z., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2002) 796.

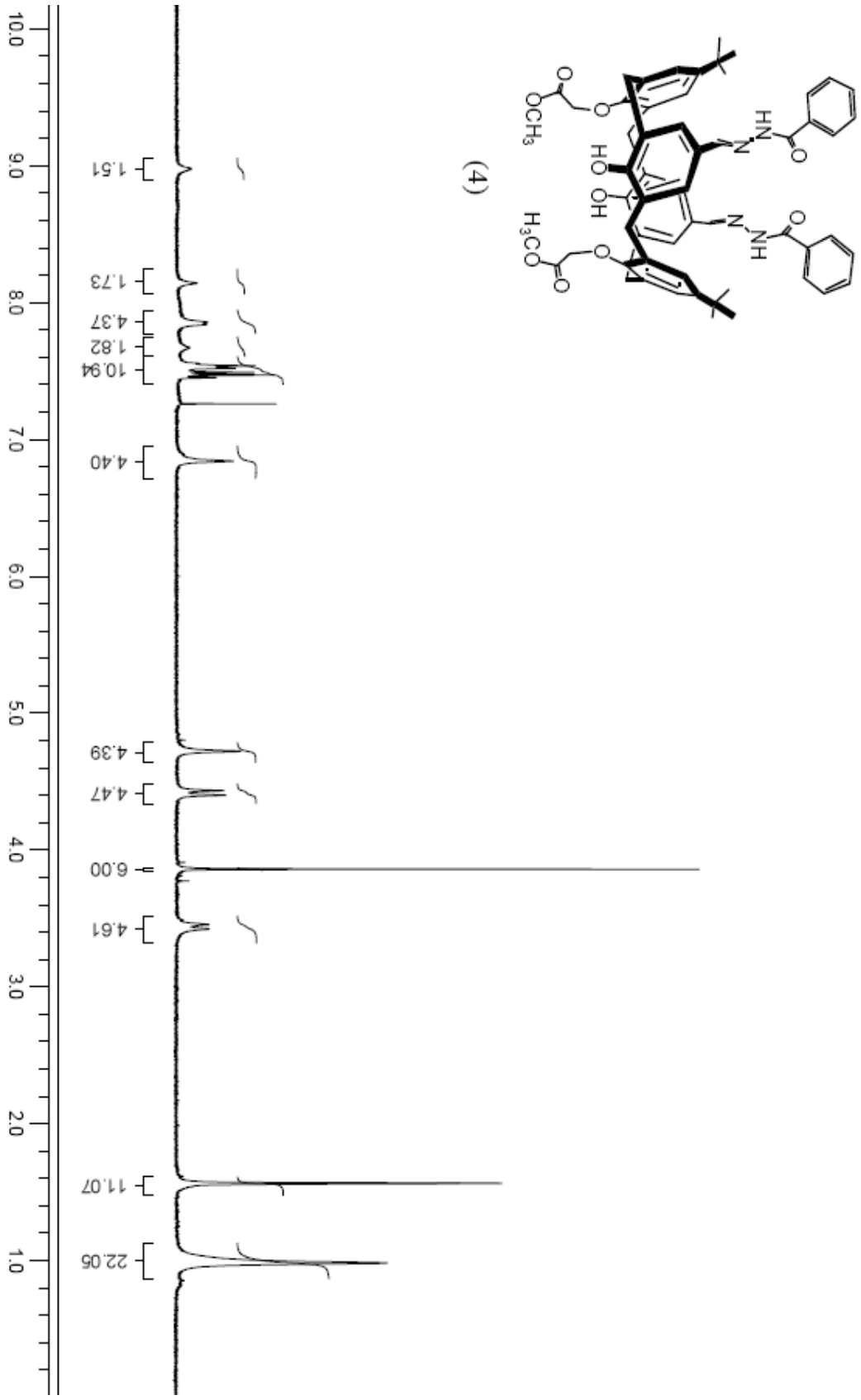
EKLER

SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR SPEKTRUMLARI


8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
4.01
1.97
3.89
3.94
4.00
6.23
3.95
18.93
17.76
(2)
H3CO
O
O
HO
OH
O
O
OCH3

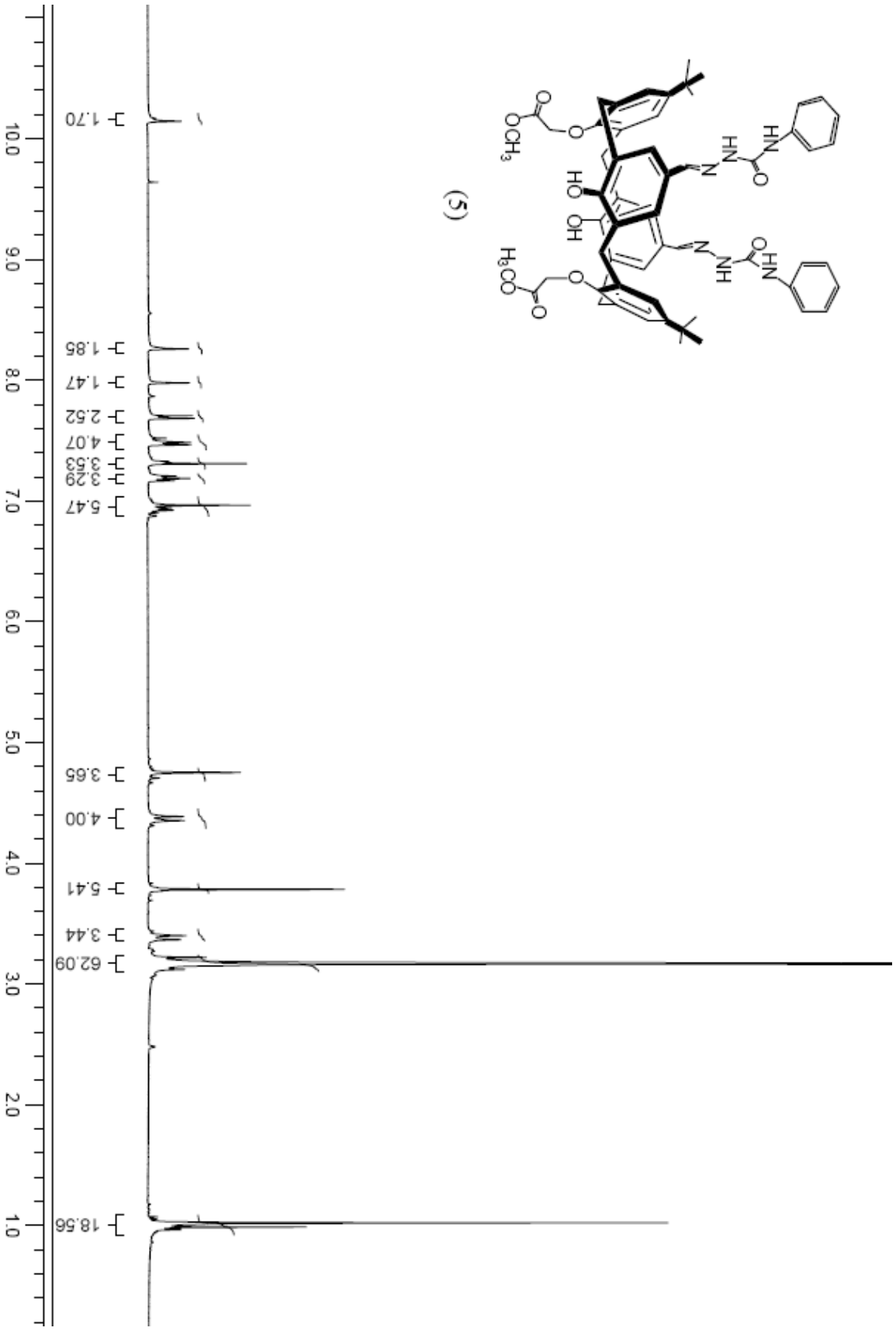

10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
2.02
3.46
1.14
3.12
3.47
5.16
4.19
6.04
4.00
16.31
H3CO
O
OHC
HO
OH
CHO
OCH3

(3)


10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
1.51
1.73
4.37
1.82
10.94
4.40
4.39
4.47
6.00
4.61
11.07
22.05

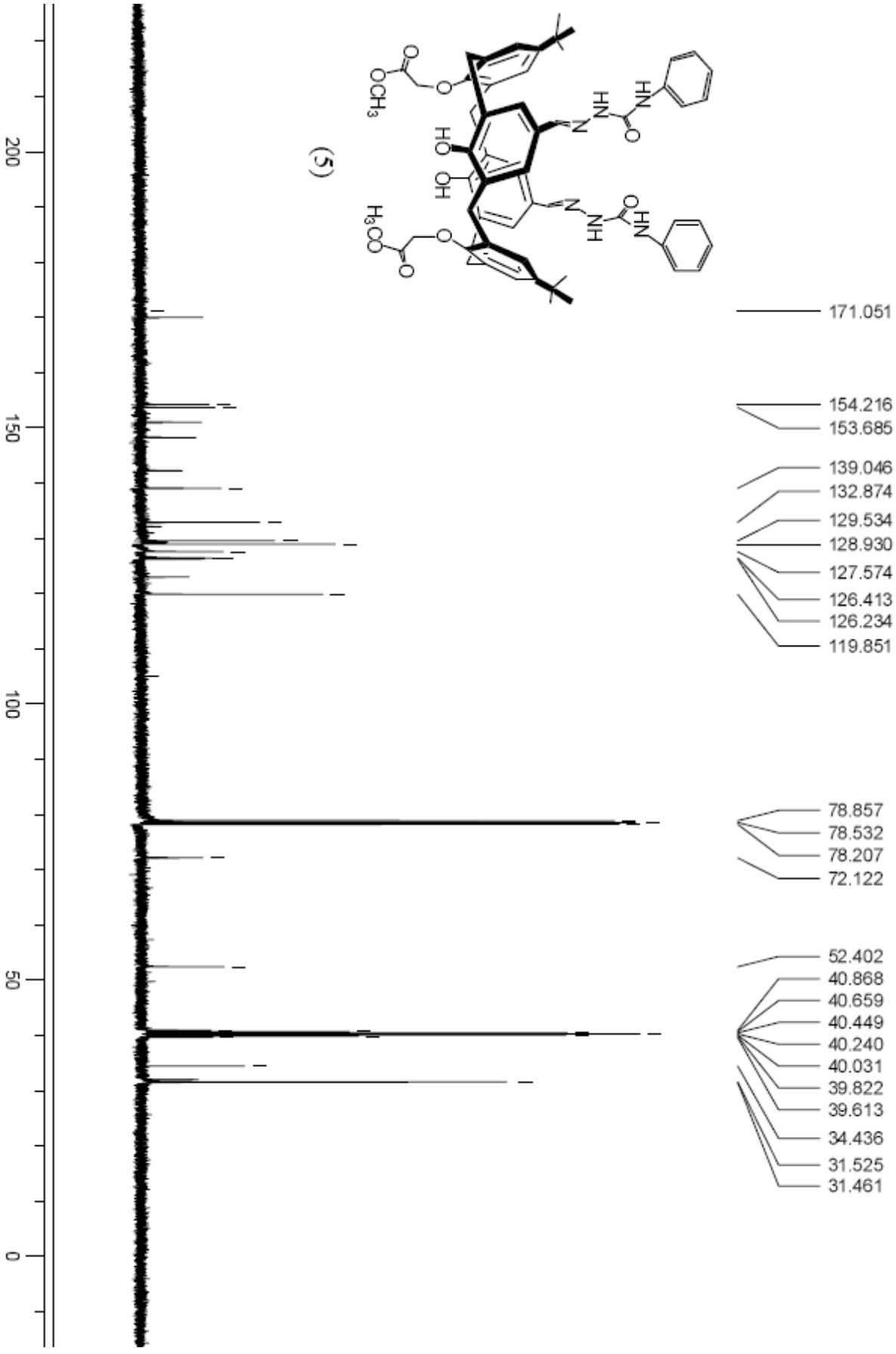
(4)

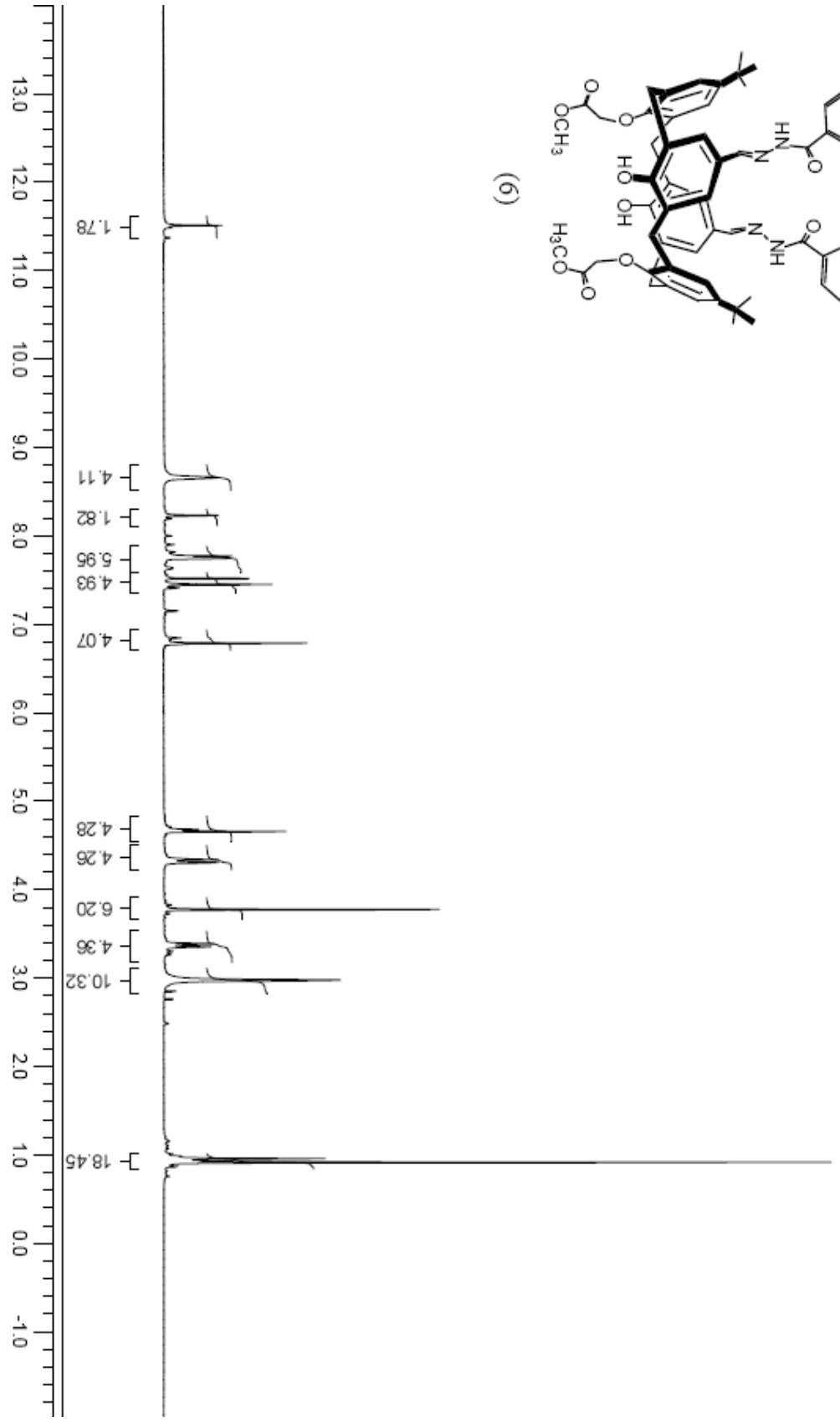
OCH3
HO
OH
H3CO
HN
NH


18.56
62.09
3.44
5.41
4.00
3.65
5.47
3.29
3.53
4.07
2.52
1.47
1.85
1.70
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0

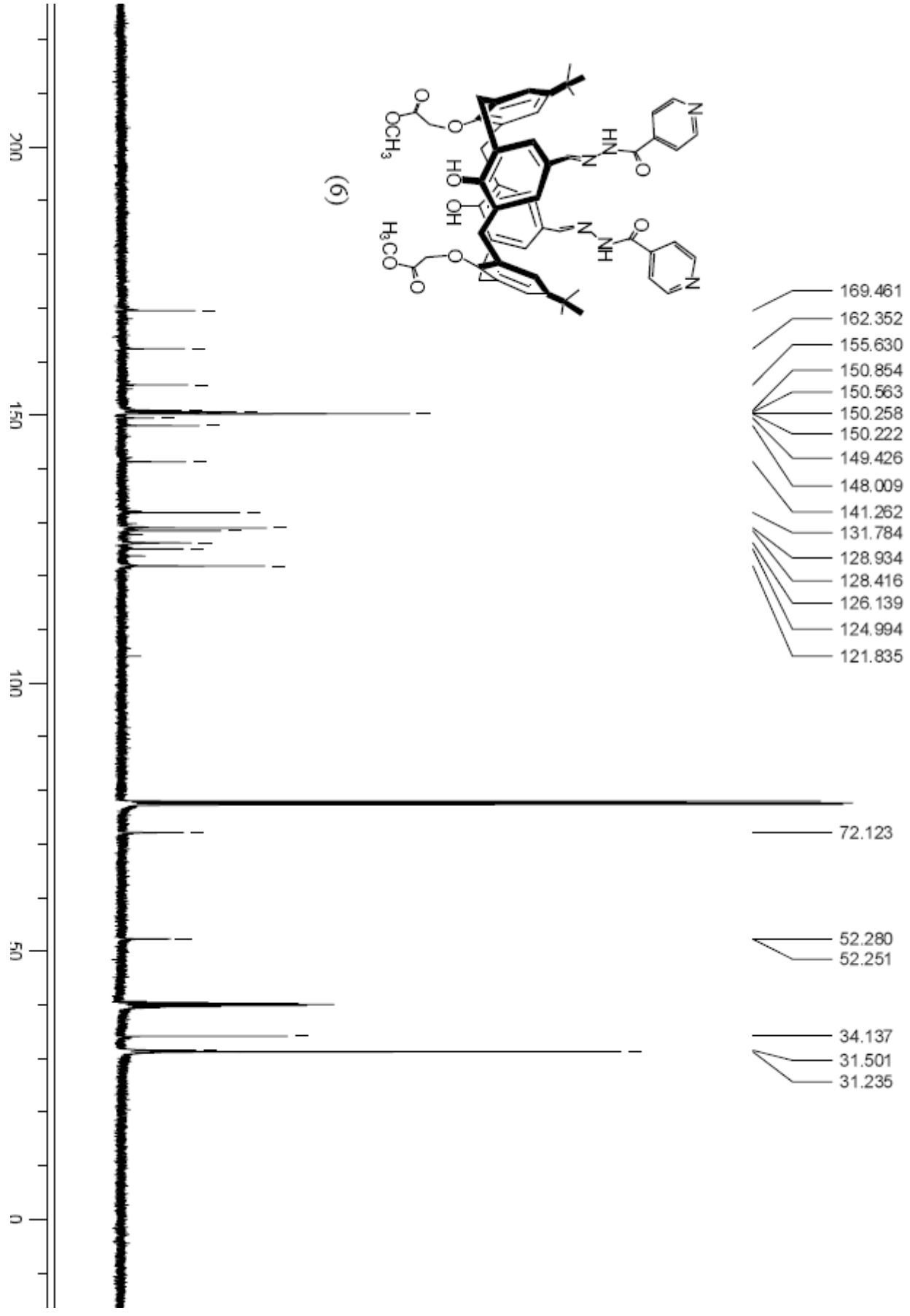
(5)

OCH3
O
HO
OH
N
NH
HN
O
H3CO
O
O
HO
OH
N
NH
HN
O


(5)
OCH3
HO
OH
H3CO
HN
N
NH
O
171.051
154.216
153.685
139.046
132.874
129.534
128.930
127.574
126.413
126.234
119.851
78.857
78.532
78.207
72.122
52.402
40.868
40.659
40.449
40.240
40.031
39.822
39.613
34.436
31.525
31.461
200
150
100
50
0


18.45
10.32
4.36
6.20
4.26
4.28
4.07
4.93
5.95
1.82
4.11
1.78
13.0
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0

(9)


(6)
169.461
162.352
155.630
150.854
150.563
150.258
150.222
149.426
148.009
141.262
131.784
128.934
128.416
126.139
124.994
121.835
72.123
52.280
52.251
34.137
31.501
31.235
200
150
100
50
0

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Karaman'da doğdum. İlkokul, Orta ve Lise eğitimimi Konya'da tamamladım. 2002 yılında girmiş olduğum üniversite sınavıyla Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü kazandım. 2007 yılında ise bu bölümü bitirerek aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tezli yüksek lisans programına girmeye hak kazandım. Halen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans yapmaktayım.

Enise AKÖZ