



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI KALİKS[N]AREN BAĞLI MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE TOKSİK BAZI AROMATİK AMİN VE AZO BOYALARIN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Tuba AKSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Haziran-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI KALİKS[N]AREN BAĞLI MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE TOKSİK BAZI AROMATİK AMİN VE AZO BOYALARIN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Tuba AKSOY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2011, 80 Sayfa

Bu çalışma, suda çözenebilen kaliks[4,6]aren türevlerinin sentezini ve seçilmiş bazı toksik aromatik aminler ve azo boyaların katı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını kapsamaktadır.

Sentez çalışmalarında, literatürde bilinen metotlara göre *p-ter*-bütil kaliks[4]aren (**1**) ve *p-ter*-bütilkaliks[6]aren (**4**) sentezlendikten sonra ter-bütil grupları dealkilasyon reaksiyonu ile giderildi. Daha sonra bu bileşikler (**2** ve **5**) H_2SO_4 ile etkileştirilerek sülfonat türevlerine (**3** ve **6**) dönüştürüldü. Sentezlenen makrosiklik bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ^{1}H NMR) ile aydınlatıldı.

Manyetik özellik gösteren makrosiklik bileşikler elde etmek için epoksi uçlu manyetik nanopartiküller (**7**) literatüre göre $FeCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, TEOS (tetraetoksisilan) ve 3-glisidiloksi propiltrimetoksisilan kullanılarak hazırlandı. Daha sonra, sentezlenen sülfolanmış kaliksaren bileşikleri (**3** ve **6)** epoksi uçlu manyetik nanoparçacıklara immobilize edildi **(8** ve **9)**. Sentezlenen manyetik özellikli makrosiklik bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis ve TGA teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Bu bileşiklerin katı sıvı ekstraksiyon çalışmaları farklı pH larda seçilen bazı toksik aromatik aminler ve azo boyalar kullanılarak gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Aromatik amin, azo boyalar, kaliksaren, katı-sıvı ekstraksiyon, nanopartikül

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATİON OF MAGNETİC NANOPARTİCLES BEARİNG DİFFERENT CALİX[N]ARENES AND REMOVAL OF SOME TOXİC AROMATİC AMİNES AND AZO DYES FROM WASTE WATER

Tuba AKSOY

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2011, 80 Pages

This study contains the synthesis of water soluble calix[4,6]arene derivatives and solid-liquid extraction studies toward some selected carcinogenic aromatic amine or azo dyes.

In syntheses, after *p-ter*-butylcalix[4]aren (**1**) and *p-ter*-butylcalix[6]aren (**4**) were synthesized according to literature, the t-butyl groups of these compounds were removed with dealkilation reaction. Then these compounds (**2** and **5)** converted to their sulfonato derivatives (**3** and **6**) using H_2SO_4. The structures of synthesized macrocyclic compounds were characterized using spectroscopic techniques (FT-IR, ^{1}H NMR).

To obtain the the macrocyclic compounds having magnetic property, the epoxy pointed magnetic nanoparticles (**7**) were prepared using $FeCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, TEOS (tetraetoxysilane) ve 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane. The synthesized sulfonato derivatives of calixarene (**3** and **6**) were immobilized onto the magnetic nanoparticles bearing epoxy groups (**8** and **9**). The structures of synthesized macrocyclic compounds were characterized by FT-IR, UV-vis and TGA techniques.

The solid-liquid extraction studies of these compounds were realized using some selected azo dyes and aromatic amines at different pHs.

Keywords: Aromatic amine, azo dyes, calixarene, solid-liquid extraction, nanoparticles

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 10201075 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' a, Prof. Dr. Mehmet SEZGİN' e, 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 Dr. Serkan ERDEMİR' e, Arş. Gör. Dr. Özlem ŞAHİN' e, Arş. Gör. Dr. Ezgi AKCEYLAN' a, 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 Enise AKÖZ' e, Serkan SAYIN' a, Mustafa ARSLAN' a, Ali Osman KARATAVUK' a, Kübra ETÇİ' ye, Şeyda Ç. ÖZKAN' a ve diğer yüksek lisans öğrencilerine teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana büyük sabır ve ilgi gösteren, maddi, manevi yardımlarını ve desteklerini benden esirgemeyen çok değerli aileme ve her zaman yanımda olan nişanlım Murat UZUN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuba AKSOY
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kaliksarenler 1
1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi 3
1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi 4
1.4. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi Üzerine Kullanılan Bazın Etkisi 5
1.5. Kaliksarenlerin Çok Basamaklı Sentezi 5
1.6. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması 6
1.7. Kaliksarenlerin Konformasyonları 8
1.8. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması 10
1.8.1. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması 11
1.8.1.1. *p*-Alkil kaliksarenlerin dealkilasyonu 11
1.8.1.2. *p*-Kinonmetit yolu 11
1.8.1.3. Elektrofilik sübstitüsyon 12
1.8.1.4. *p*-Claisen çevrilmesi 13
1.8.1.5. *p*-Klormetilasyon yolu 14
1.8.2. Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması 14
1.9. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları 15
1.9.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenlerin kullanılması 15
1.9.2. Kataliz çalışmalarında kaliksarenlerin kullanılması 16
1.9.3. Kaliksarenlerin sensör (iyon seçici elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kullanılması 19
1.9.4. Sabit faz olarak kaliksarenlerin kromatografide kullanılması 21
1.9.5. Molekül/iyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması 24
1.9.5.1. Katyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması 24
1.9.5.2. Anyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması 27
1.10. Azo Boyarmaddeleri 30
1.10.1. Azo boyarmaddelerinin zararları 30
1.10.2. Azo boyalarının atıklardan giderilmesi metotları 34

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **36**

2.1. Suda Çözünebilen Kaliksarenler 36
2.2. Suda Çözünmeyen Kaliksarenlerin ve β-Siklodekstrinin Azo Boyaları ve Toksik Aromatik Aminleri Ekstraksiyonu 40

3. MATERYAL VE YÖNTEM **47**

3.1. Enstrümental Teknikler 47
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon 47

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*t*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1) 47
3.2.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin dealkilasyonu (2) 48
3.2.3. *p*-Sülfonatokaliks[4]aren (3) 49
3.2.4. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin sentezi (4) 49
3.2.5. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin dealkilasyonu (5) 50
3.2.6. *p*-Sülfonatokaliks[6]aren (6) 50
3.2.7. Epoksi uçlu manyetik nanopartiküllerin hazırlanması (7) 51
3.2.8. Bileşik 3 ve 6'nın epoksi uçlu manyetik nanopartiküllere immobilizasyonu (8 ve 9) 51
3.3. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları 52
3.3.1. Azo boyarmaddelerinin ekstraksiyon çalışmaları 52
3.3.2. Aromatik aminlerin ekstraksiyon çalışmaları 53

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 55

4.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları 63
4.1.1. Azo boyarmaddelerinin ekstraksiyon çalışmaları 63
4.1.2. Aromatik aminlerin ekstraksiyon çalışmaları 64

5. SONUÇLAR 67

KAYNAKLAR 68

EKLER 74

ÖZGEÇMİŞ 80

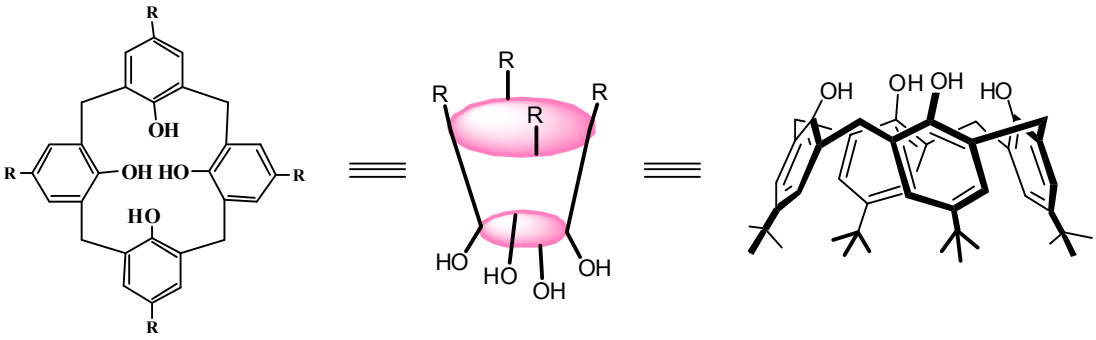
1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle insan ve çevre üzerinde birçok zararı olduğu bilinen kanserojen azoboyar maddeler ve aromatik aminler gibi toksik maddelerin uzaklaştırılmasında farklı metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar arasında yaygın olarak kullanılanlardan birisi katı-sıvı ekstraksiyon metodudur. Bunun için çok farklı adsorbanlar kullanılmıştır. Son yıllarda kolaylıkla tek basamakta sentezlenebilen ve fonksiyonlandırılabilen, anyon, katyon ve organik moleküllerle konuk-konak kompleks yapabilen "*kaliksaren*" molekülleri bu amaçla da kullanılmaktadır. Bu çalışmada kaliks[4,6]aren'in suda çözünen türevleri sentezlendikten sonra manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilize edildi ve katı-sıvı ekstraksiyon tekniği ile bazı toksik organik moleküllerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması araştırıldı.

1.1. Kaliksarenler

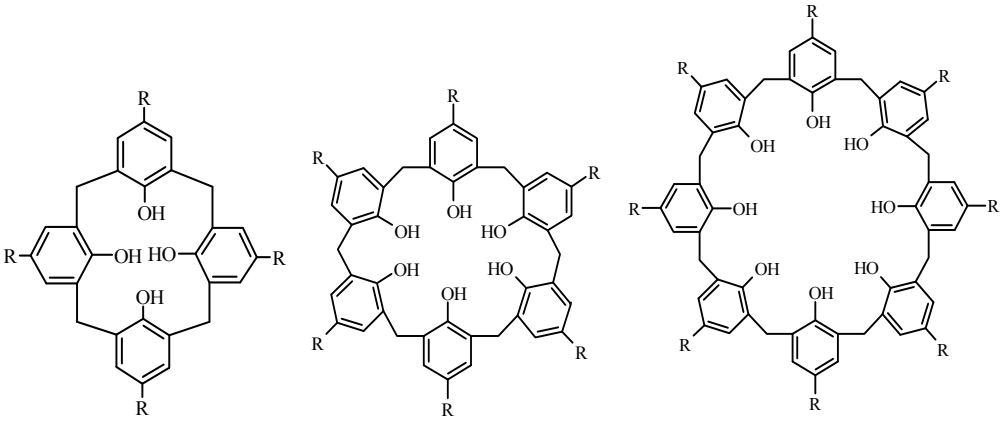
Kaliksarenler, *p-tert*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan makrosiklik bileşiklerdir (Gutsche, 1989). İlk olarak bir Alman organik kimyacısı Adolph Von Baeyer tarafından 1872'de sentezi gerçekleştirilen kaliksarenin o zamanki teknik koşullar sebebiyle yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Fakat 20. Yüzyılda Leo Hendrick Baekeland fenol ile sulu formaldehitin reaksiyonundan katı, esnek bir reçine elde etmiştir. 'Bakalit' olarak bilinen bu reçine ticari olarak büyük öneme sahip olmakla birlikte ilk geniş çaptaki sentetik plastik üretiminin temelini oluşturmuştur (Baekeland, 1908). Bu başarıdan sonra fenol-formaldehit kimyası birçok akademisyen ve bilim adamının ilgi odağı haline gelmiştir.

Zinke ve Zieger isimli bilim adamları *p*-sübstitüe fenol ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde ettikleri ürünün halkalı tetramer yapıda olduğunu ileri sürmüşlerdir (Zinke, 1994). Fakat 1980'lerde David Gutsche ve arkadaşları oluşan bu ürünün gerçekte bir tetramer yapı olmayıp tetramer, hekzamer, oktamer ve bir miktar da lineer oligomer karışımı olduğunu ispatlamışlardır. Daha sonra David Gutsche ve arkadaşları halkalı yapıda 4, 6 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri (tetramer, hekzamer, oktamer) ayrı ayrı saf olarak, tek basamakta ve yüksek verimle elde etmeyi başarmışlardır (Gutsche, 1990).

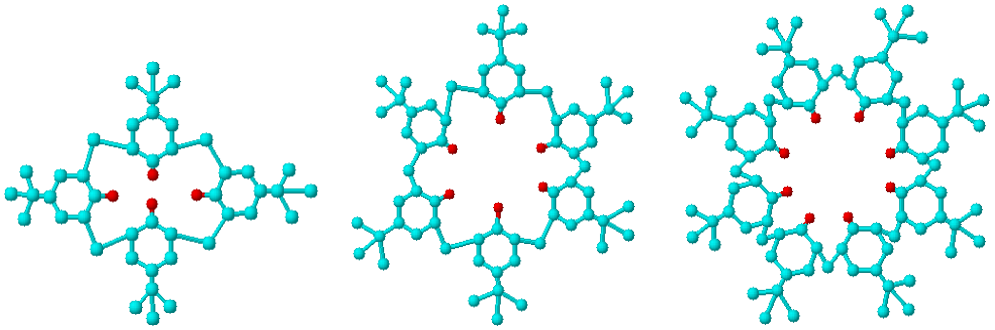


1. R = *ter*-Butil **1. R = *ter*-Butil** **1. R = *ter*-Butil**

Şekil 1.1. Siklik tetramerin değişik yapı modelleri



Şekil 1.2. Kaliks[n]arenlerin yapısı



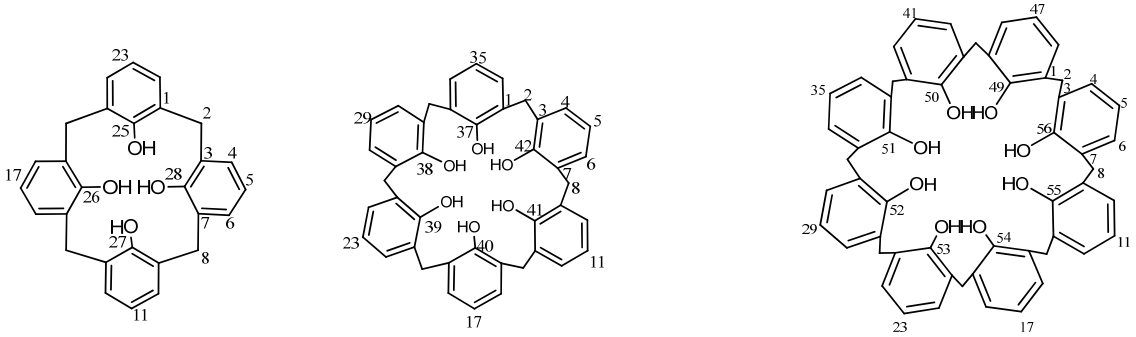
p-t-bütilkaliks[4]aren *p-t*-bütilkaliks[6]aren *p-t*-bütilkaliks[8]aren

Şekil 1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin model yapıları

1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler, hidroksil gruplarına göre orto pozisyondaki metilen grupları ile bağlı fenil halkalarının halkalı dizilişinden oluşan, yapı olarak siklodekstrinlere benzeyen 'metasiklofan' olarak sınıflandırılır (IUPAC 1970). Kaliksarenler birçok araştırmacı tarafından isimlendirilmiştir. Bu makrosiklik bileşiklerin IUPAC sistemine göre adlandırılması çok zor ve uzun olduğu için Gutsche bu bileşikleri daha kolay ve kısa bir şekilde adlandırarak bunu IUPAC'a kabul ettirmiştir. Kaliks[n]aren terimindeki "Chalice" Yunancada tacı, "aren" organik kimyada aromatik halkayı, köşeli parantez içerisindeki "n" ise fenolik birimlerin sayısını ifade etmektedir (Gutsche, 1989).

Kaliks[n]arenler 4,5,6,7,8,… gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve sübstitüe gruplardan meydana gelebilirler. Farklı sübstitüe fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün sübstitüe kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır. Bunun için de aromatik halka üzerindeki sübstitüentlerin yerlerini ifade etmede ya numaralandırma sistemi kullanılır, yada fenolün sübstitüe kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır. Eğer sübstitüe gruplar (-alkil) aynı ise kısaca *p*-alkil-kaliks[n]aren şeklinde de isimlendirilebilir. (Şekil 1.4)

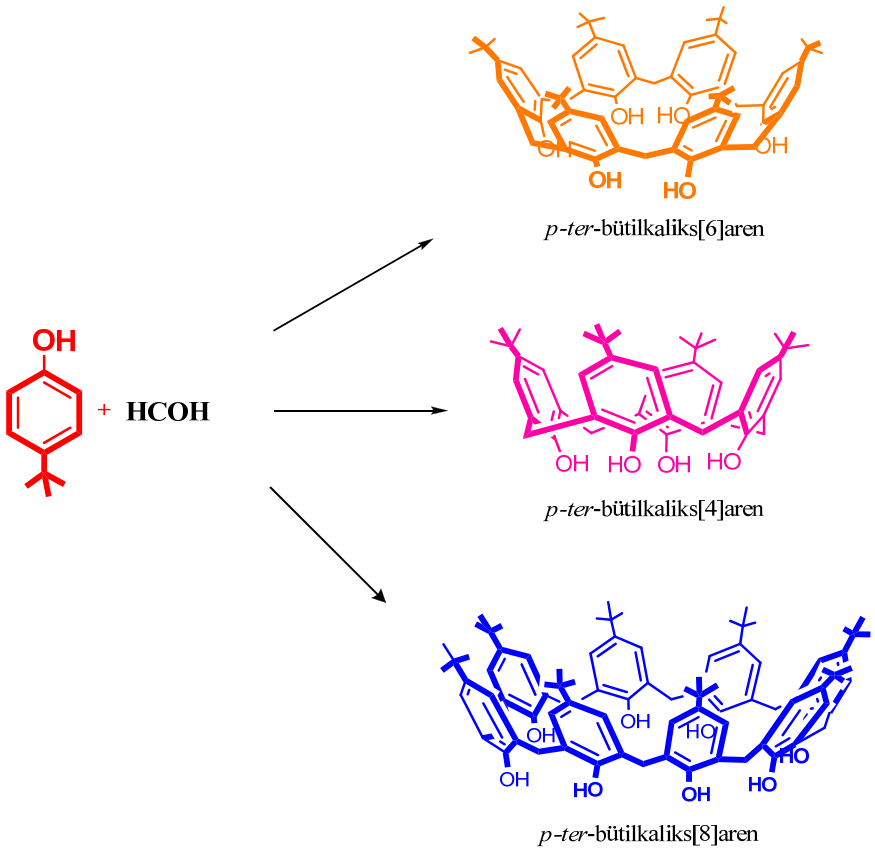


25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren

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

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

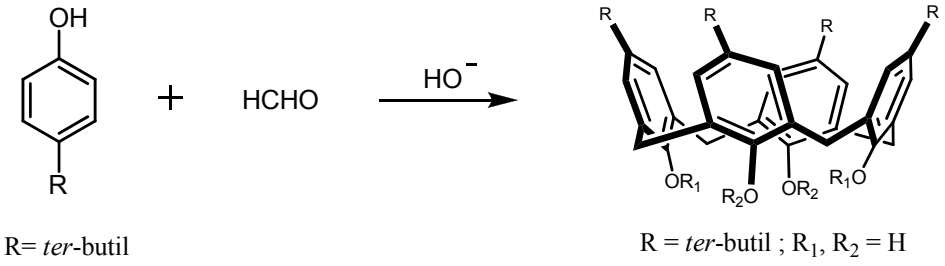
Şekil 1.4. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması



Şekil 1.5. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]arenlerin yapıları

1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi

Kaliks[n]arenler konuk (host) molekülleri olarak konuk-konak (host-guest) kimyasında önemli bir yer teşkil ederler. Gutsche'nin dört (Gutsche ve Iqbal, 1990), altı (Gutsche, 1990) ve sekiz (Munch ve Gutsche, 1990) tekrarlanan birimlere sahip *tert*-bütilkaliksarenler için tek basamaklı sentez (Şekil 1.6) metotlarının yayınlanması, literatürde yeni kaliksaren türevlerinin çoğalmasını sağlamıştır.



R= *ter*-butil

R = *ter*-butil ; R_1, R_2 = H

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

1.4. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi Üzerine Kullanılan Bazın Etkisi

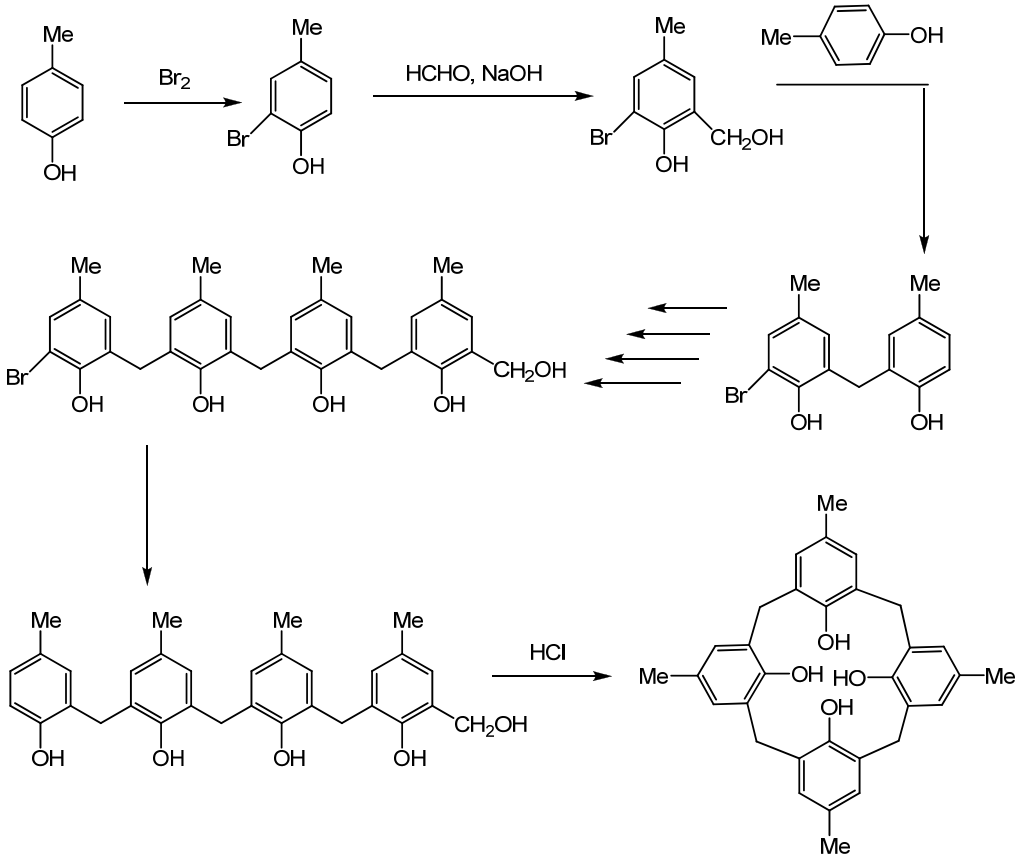
Kaliksarenlerin sentezi yıllardır incelenmiş ve sıcaklığın, çözücünün, kullanılan bazın ve farklı miktarlarının kaliksarenlerin sentezi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

p-ter-Bütilkaliks[4]aren'in sentezinde baz miktarı oldukça önemlidir. Kullanılan bazın optimum miktarlarda olması gerekir. Bazın konsantrasyonu ürün verimini ve sentezlenecek oligomerin cinsini etkilemektedir. Halkalı oktamer ve tetramerin eldesinde katalitik miktarda baz kullanılırken halkalı hekzamer eldesinde ise stokiyometrik oranda baz kullanılmalıdır (Gutsche, 1981, 1984; Dhawan, 1987).

Tetramer, hekzamer ve oktamerin sentezinde kullanılan bazın miktarı kadar türü de önemlidir. Bu yüzden tetramer, hekzamer ve oktamerin sentezi için farklı alkali metal hidroksitleri kullanılmıştır. Halkalı hekzamer sentezinde RbOH veya CsOH kullanıldığında çok yüksek verim elde edilirken halkalı tetramer ve oktamer sentezinde ise LiOH veya NaOH kullanıldığında yüksek verim elde edilmiştir. Kullanılan bazın seçiminde alkali metal katyonlarının iyon çapları göz önüne alınmıştır.

1.5. Kaliksarenlerin Çok Basamaklı Sentezi

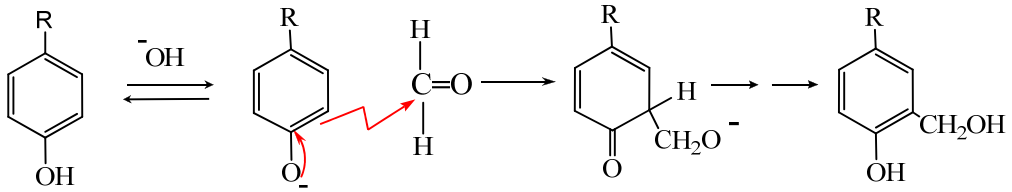
Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi (Şekil 1.7) ilk olarak 1956 yılında Hayes ve Hunter tarafından gerçekleştirildi. Bu metoda göre çıkış maddesi olan *p*-kresolün orto köşelerinden biri bromla korunur. Daha sonra hidroksimetilleme ve arilleme işlemleri ile lineer tetramer elde edilir. Oluşan lineer yapıdaki tetramer hidrojenleme ve debrominasyon işlemine tabi tutulur. Son olarak seyreltik asidik ortamdaki halkalaşma ile *p*-metilkaliks[4]aren elde edilir. Bu metot verimin çok düşük olması ve uzun zaman alması sebebiyle tercih edilmemiştir.



Şekil 1.7. Kaliks[4]arenin çok basamaklı sentezi

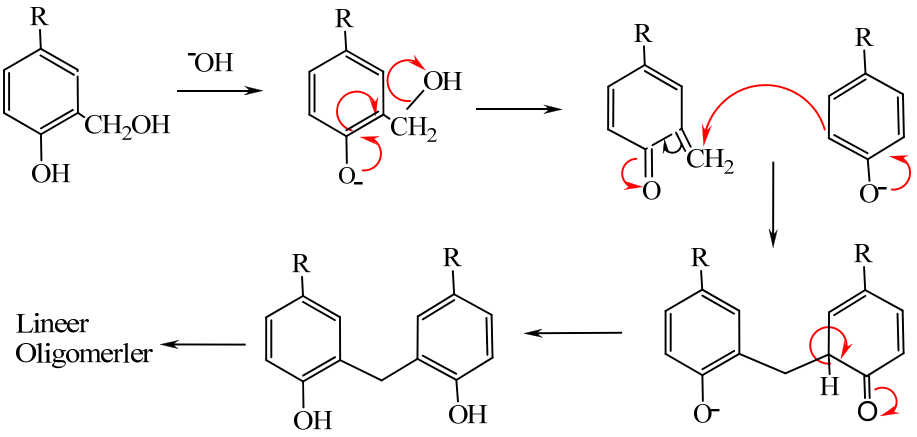
1.6. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması

Fenol-formaldehit'in baz katalizli reaksiyon mekanizması yıllardır çalışma konusu olmuştur. Mekanizmada ilk olarak bazın etkisiyle bir karbon nükleofili şeklinde rol oynayan fenoksit anyonu oluşur. Bu nükleofil formaldehitin karbonil karbonu ile kolaylıkla reaksiyona girer.

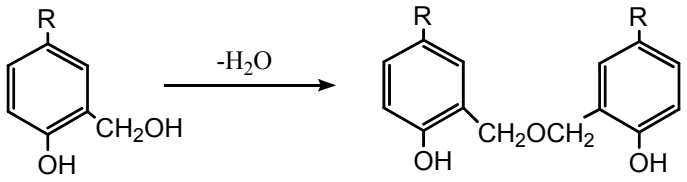


Uygun koşullar altında reaksiyon bu basamakta durdurulabilir ve hidroksimetil fenoller izole edilip karakterize edilebilirler (Gutsche, 1989). Şartlar biraz daha etkin duruma getirilirse reaksiyon, muhtemelen Michael prosesindeki gibi fenolat iyonları ile o-kinonmetit ara ürünlerinin reaksiyona girmesi sonucu diarilmetil bileşiklerinin

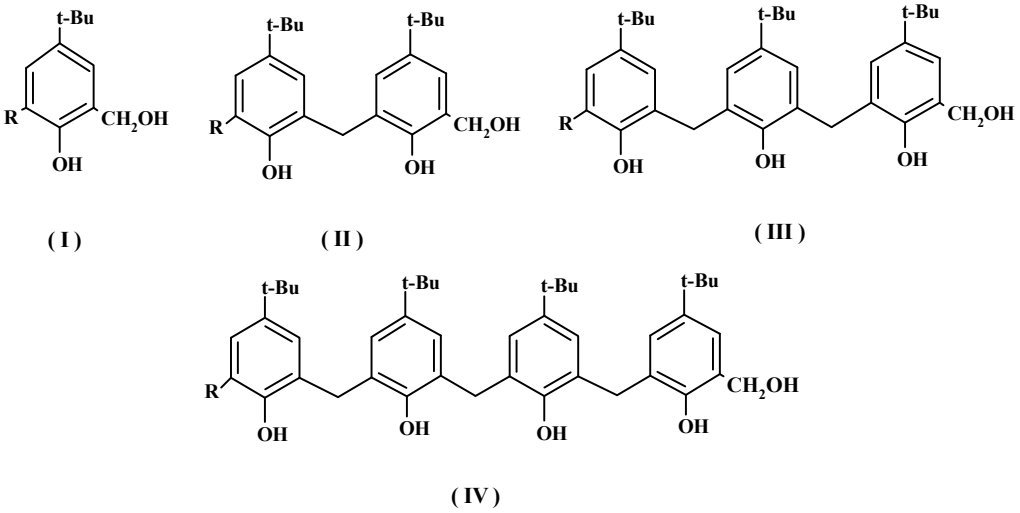
oluşması şeklinde ilerler. Oluşan dimerik yapı reaksiyonun devam etmesiyle önce trimere, daha sonra ise tetramere dönüşmektedir.



Bütün oligomerlerin oluşumunda ara ürün olarak *o*-kinonmetitlerin 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 1.8'de gösterilen I-IV bileşiklerin (R=H ve CH_2OH) hepsi, bir dizi özel şartlar altında tamamen benzer ürün karışımlarını verir (Dhawan, 1987).



Şekil 1.8. Ön ürünün (precursor) bileşimleri

1.7. Kaliksarenlerin Konformasyonları

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

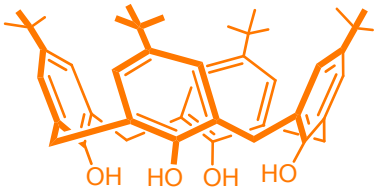
Kaliks[4]aren 4 farklı konformasyona sahiptir. Bunlar "koni", "kısmi koni" , "1-2 karşılıklı" , "1-3 karşılıklı" olarak isimlendirilirler. Bir kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu bu bileşiğin köprü Ar-CH_2–Ar protonlarının ^{1}H NMR spektrumlarından tespit edilebilir (Çizelge 1.1).

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

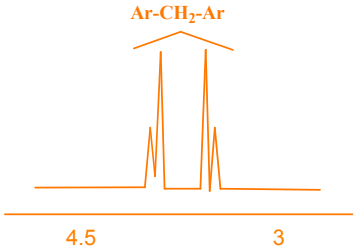
Konformasyon	Ar-CH_2-Ar protonları
Koni	Bir çift dublet
Kısmi Koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
1,2-Karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3-Karşılıklı	Bir singlet

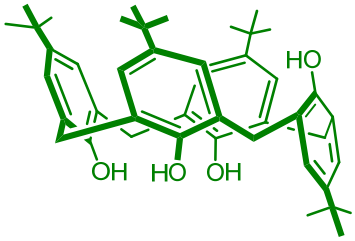
Genellikle sübstitüe olmamış kaliks[4]arenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde konformasyonel olarak hareketlidir. Ancak bu bileşik kristal yapıda incelendiği zaman koni konformasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Burada konformasyonel hareketliliğin azaltılması için ya fenolik-O'den ve *p*-konumundan

büyük hacimli gruplar bağlamak, ya da her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak gerekir (Gutsche, 1989). 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 hareketsiz (rijit) olduğu görülmüştür. Bu sebeple etilden daha büyük gruplar bağlandığında kaliks[4]arenin dört farklı konformasyonel stereoizomer göstermesi zordur.

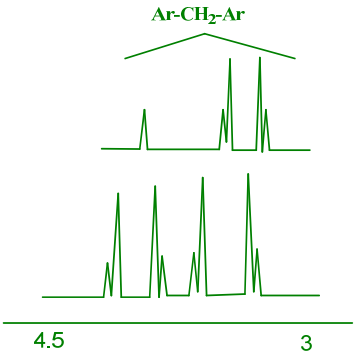


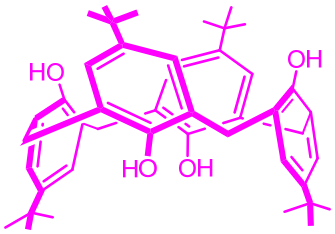
Koni



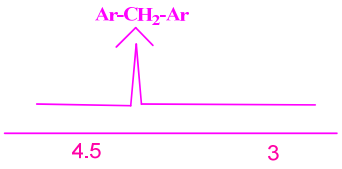


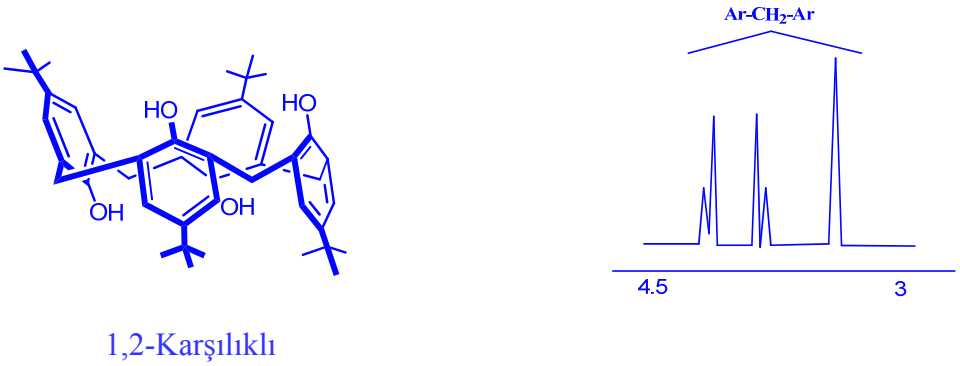
Kısmi koni





1,3-Karşılıklı



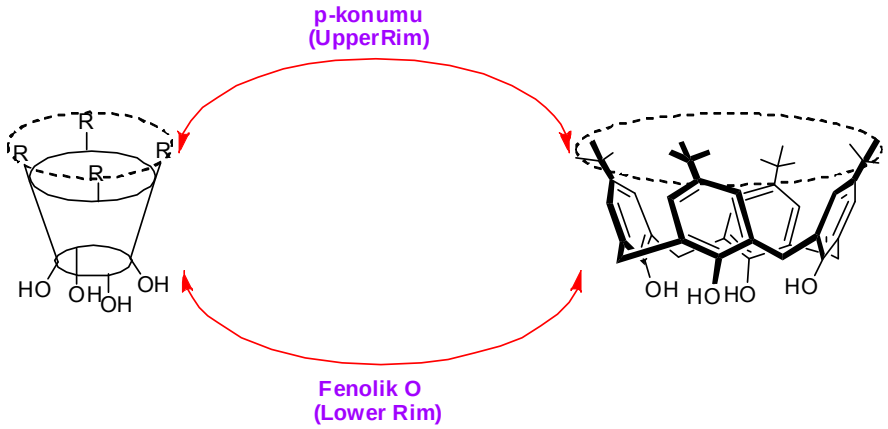


Şekil 1.9. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in konformasyonları ve ^{1}H NMR spektrumları

Kaliks[4]arenlerden daha fazla halka sayısına sahip kaliksarenlerde halka sayısı arttıkça konformasyon sayısı da artmaktadır. Eğer sadece fenolik grupların aşağı-yukarı yönlenmesi ele alınırsa kaliks[5]arenler, kaliks[4]arenler gibi dört konformere sahipken 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.

1.8. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin çözünürlüklerinin sınırlı olmasından dolayı, istenilen amaca yönelik kaliksarenler elde etmek için, kaliksarenlerin fenil halkasının *para* konumundan (upper rim) veya fenolik oksijen (lower rim) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla türevlendirilmesi gerekmektedir (Şekil 1.10). Bu şekilde hem çözünürlükleri hem de uygulama alanları artar.

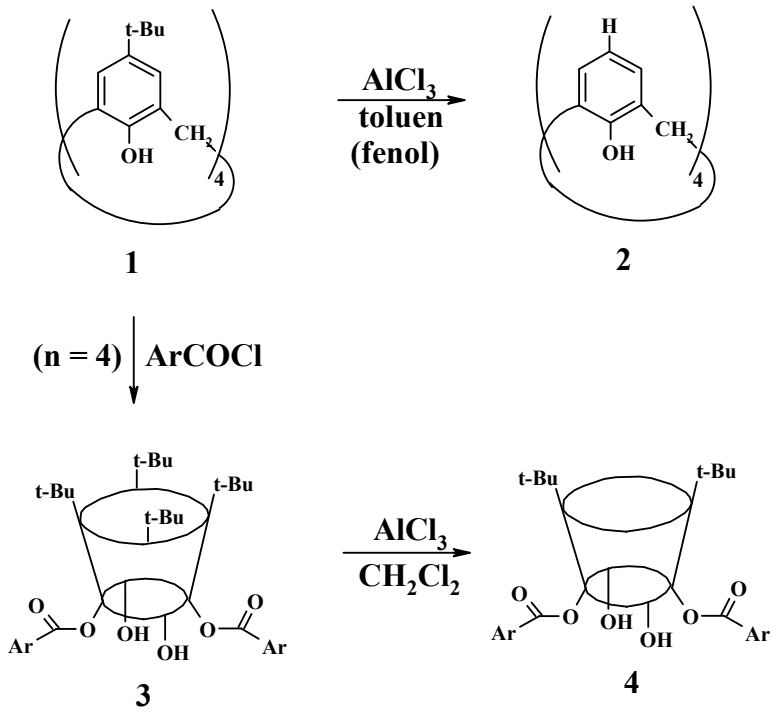


Şekil 1.10. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin *p*-konumunun ve fenolik O^{-} bölgesinin şematik gösterimi

1.8.1. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

1.8.1.1. *p*-Alkil kaliksarenlerin dealkilasyonu

Fenil halkalarına bağlı *p*-*ter*-bütil gruplarının susuz $AlCl_3$ / toluen ortamında kolayca giderilmesi (dealkilasyonu), kaliksarenlerin *p*-pozisyonuna (upper rim) birçok fonksiyonel grubun bağlanmasına da olanak sağlar (Şekil 1.11). Başka bir metot ise, *o*-alkilli veya *o*-açilli kaliksarenlerin *ter*-bütil gruplarının seçimli olarak giderilmesi ve daha sonra da para pozisyonundan seçimli olarak fonksiyonlandırılmasıdır (See, 1991; Kanamathareddy, 1995; Sharma, 1996). Ayrıca *p*-pozisyonunda (upper rim) iki veya daha fazla fonksiyonel grup bulunduran kaliksarenlerin sentezi için bir takım metotlar geliştirilmiştir (Gutsche, 1989; Böhmer, 1995).

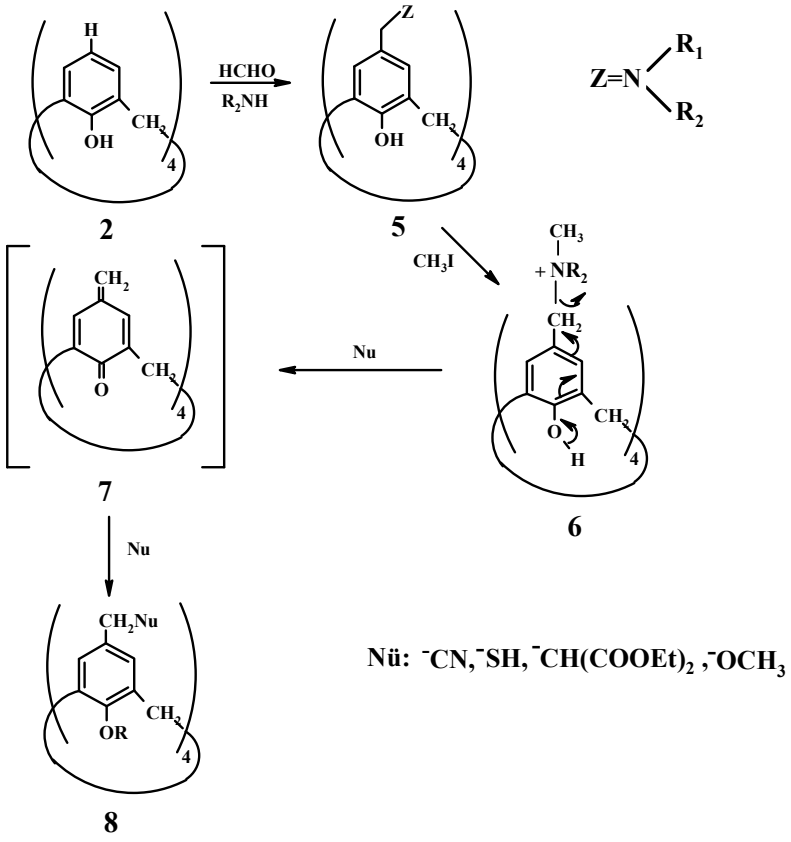


Şekil 1.11. *p*-*ter*-Bütil gruplarının giderilmesi (Dealkilasyonu)

1.8.1.2. *p*-Kinonmetit yolu

Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif metotlardan birisi de fenolatların *p*-pozisyonunun nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden

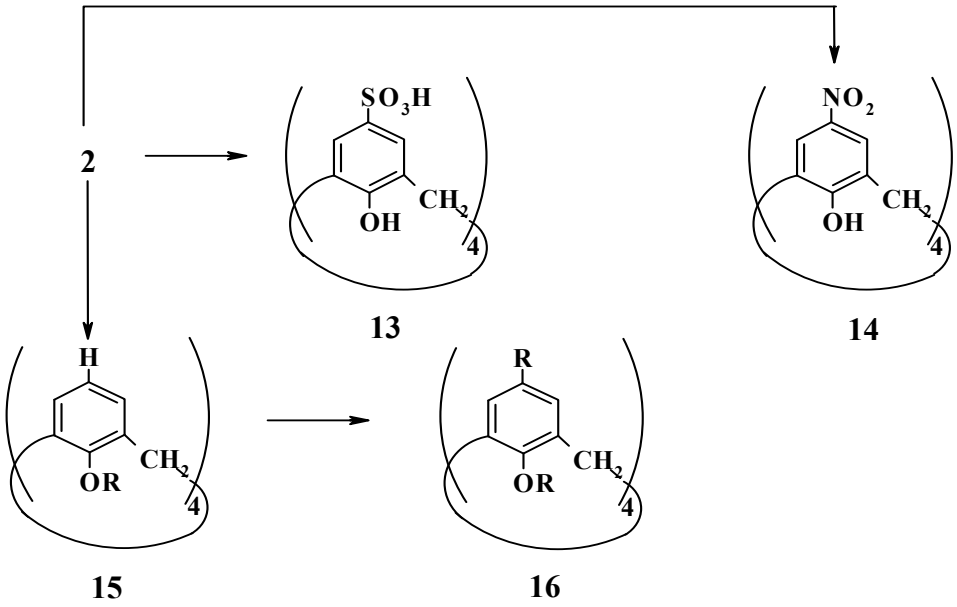
yararlanılan *p*-kinonmetit yoludur. Gutsche ve Nam (1988) tarafından önerilen bu metot, uygun bir sekonder aminle kaliksarenin aminometilasyon daha sonra kuaternizasyon ve düşünülen reaksiyonlar için başlangıç maddesi olabilecek nükleofil ile *p-ter*-tetrakis(siyanometil)kaliksarenin reaksiyonudur.



Şekil 1.12. Elektrofilik "*kinon-metit"* tipi substitüsyon reaksiyonları

1.8.1.3. Elektrofilik sübstitüsyon

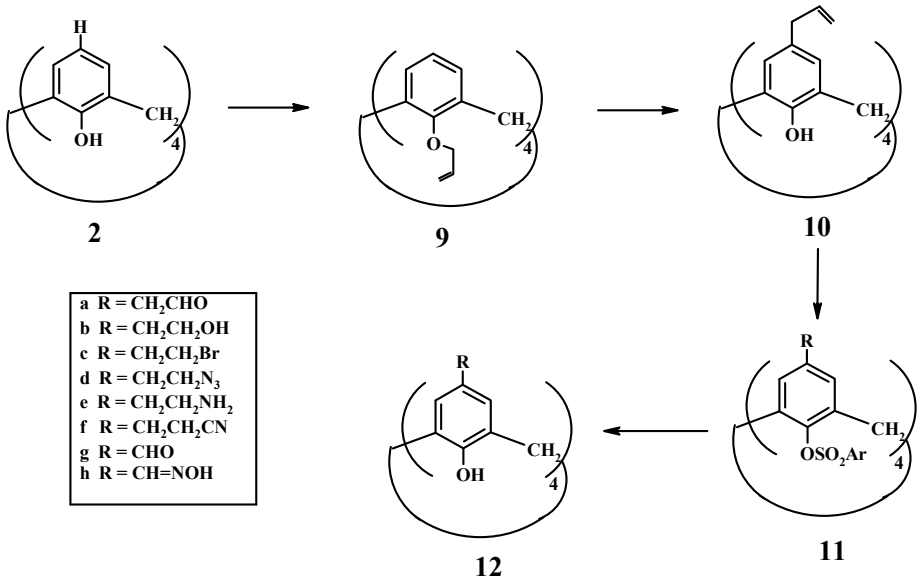
Nitrolama, (Loon, 1992; Verboom, 1992), bromlama, (Gutsche, 1985; Hamada, 1990) iyotlama, (Arduini, 1990; Timmerman, 1994), sülfolama (Gutsche, 1985; Shinkai, 1986), klor sulfolama, (Morzherin, 1993), klor metilleme , (Almi, 1989; Nagasaki, 1993) açilleme, (Gutsche, 1986) diazolama (Shinkai, 1989; Deligöz, 2002) ve formilasyon, (Arduini, 1991) ve aminometilleme (Alam, 1994) gibi kısmi sübstitüsyon reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları

1.8.1.4. *p*-Claisen çevrilmesi

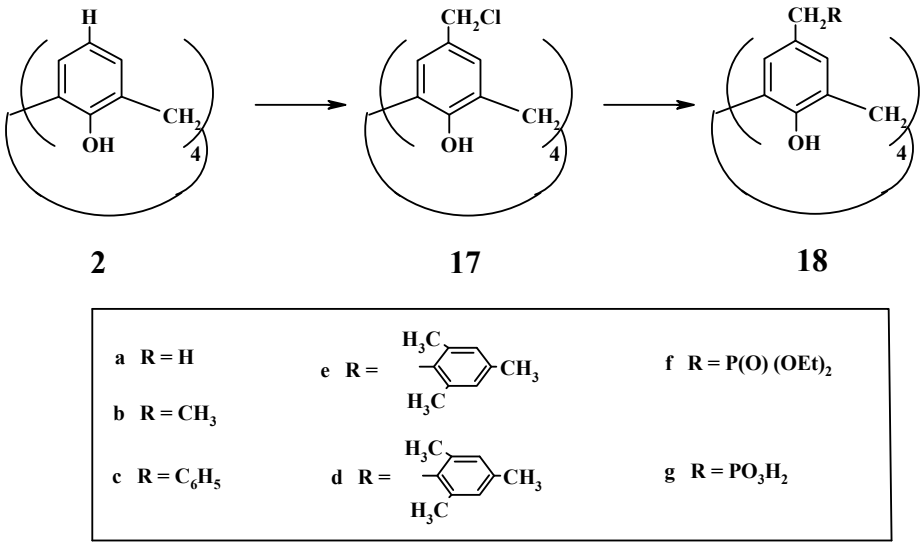
Kaliksarenleri türevlendirme yollarından birisi de *p*-Claisen çevrilmesidir. Bu metot kaliks[4]arenin allil eterlerini, fenolik oksijenden *p*-pozisyonlarına fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir metotdur (Gutsche, 1985).



Şekil 1.14. Kaliks[4]arenin allil eterlerinin "*p*-Claisen çevrilmesi" metodu

1.8.1.5. *p*-Klormetilasyon yolu

Bu metotla sadece belirli pozisyonlar için kontrollü kısmi sübstitüsyon yapmak mümkündür (Şekil 1.15).

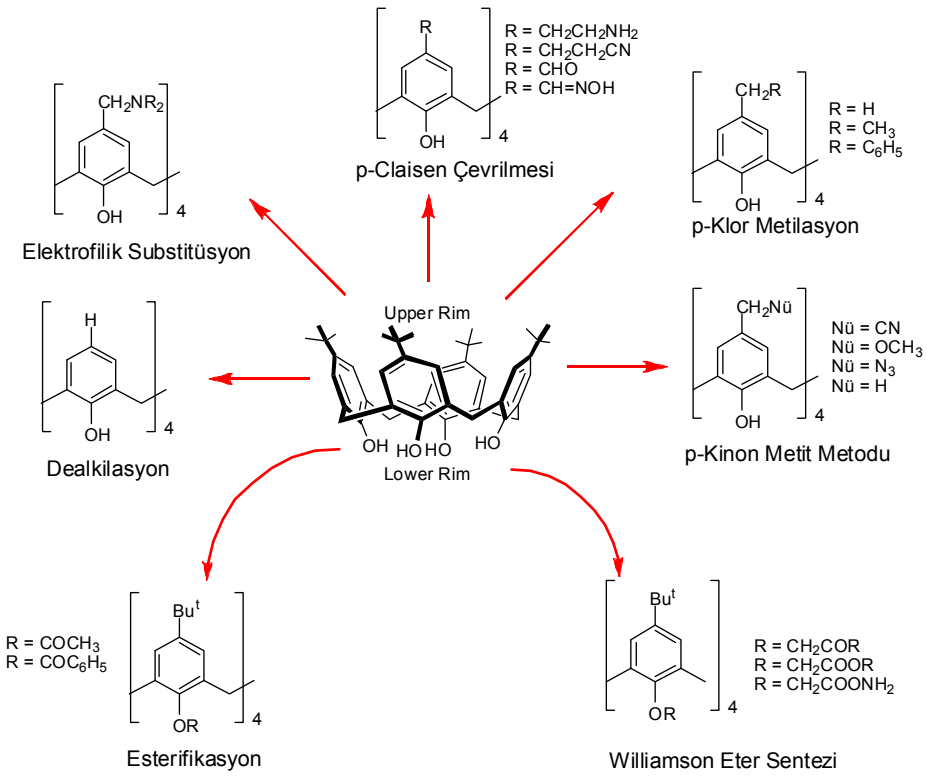


Şekil 1.15. *p*-Klormetilasyon reaksiyonları

1.8.2. Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarından fonksiyonlandırılması eter, ester, keton, fosfon, imin ve oksim gruplarının bağlanmasıyla yapılabilir. 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. Oluşturulan bileşikler daima çıkış maddelerine göre, düşük erime noktalı ve daha çok çözünür olması bunların üzerinde çok çalışılmasına sebep olmuştur. Ayrıca hareketli bir konformasyona sahip olan kaliksarenler bu grupların bağlanmasıyla kolaylıkla hareketsiz bir yapıya dönüştürülebilir.

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.

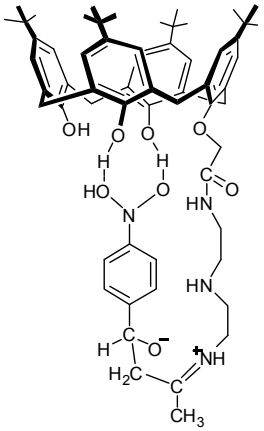


Şekil 1.16. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

1.9. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

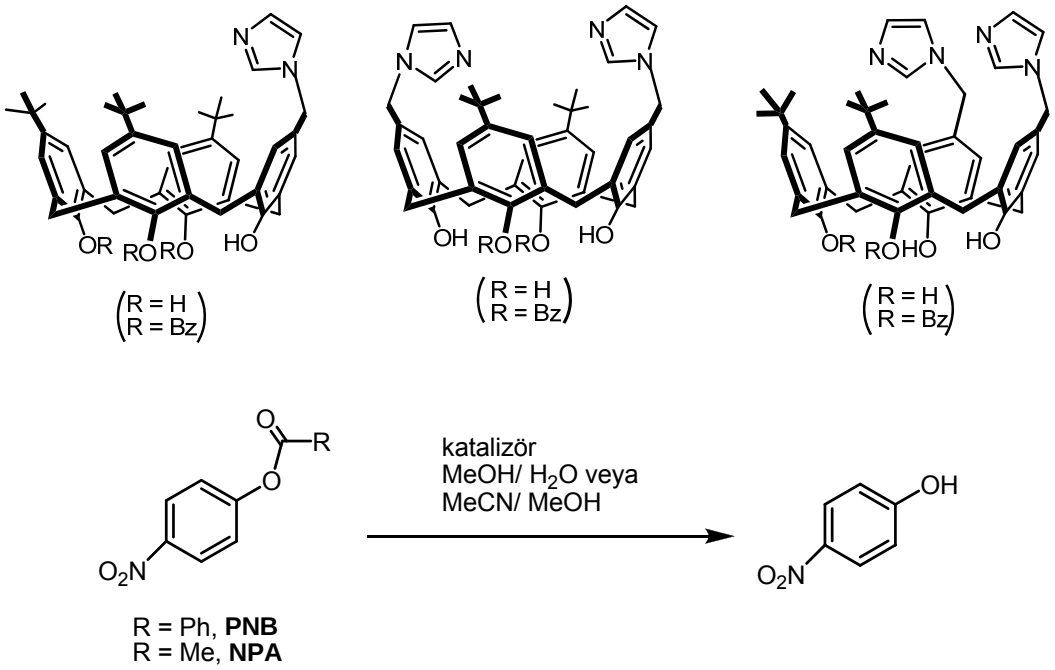
1.9.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenlerin kullanılması

Liu ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada kaliks[4]aren'den aldolaz modelleri türetilmiş ve sentezlenmiştir (Şekil 1.17). *p*-nitrobenzaldehit ile aseton arasındaki aldol kondenzasyonunda sentetik enzimler katalizör olarak kullanılmış ve ılıman koşullarda aldol tipi reaksiyonda yüksek verimle ürün elde edilmiştir.



Şekil 1.17. Kaliks[4]arenin aldolaz modeli

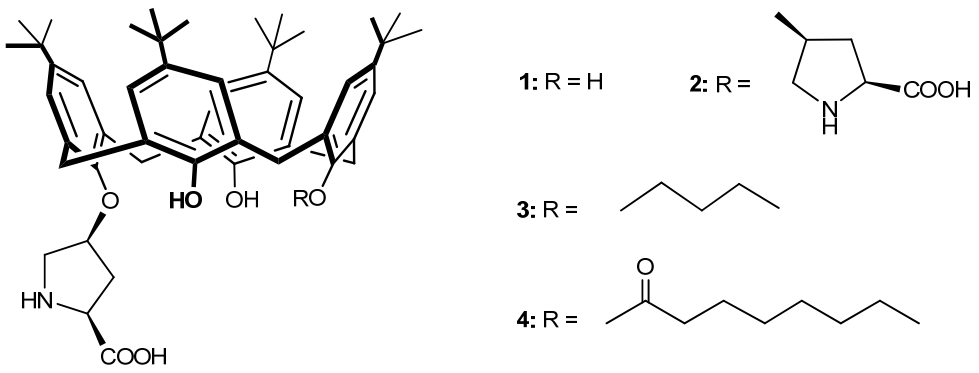
Dospil ve Schatz (2001), *p*-konumunda ve farklı pozisyonlarda imidazol grupları taşıyan kaliks[4]arenlerin, tampon çözeltilerde *p*-nitrofenil esterlerden *p*-nitrofenolü açığa çıkaran enzim gibi davrandıklarını belirtmişlerdir (Şekil 1.18).

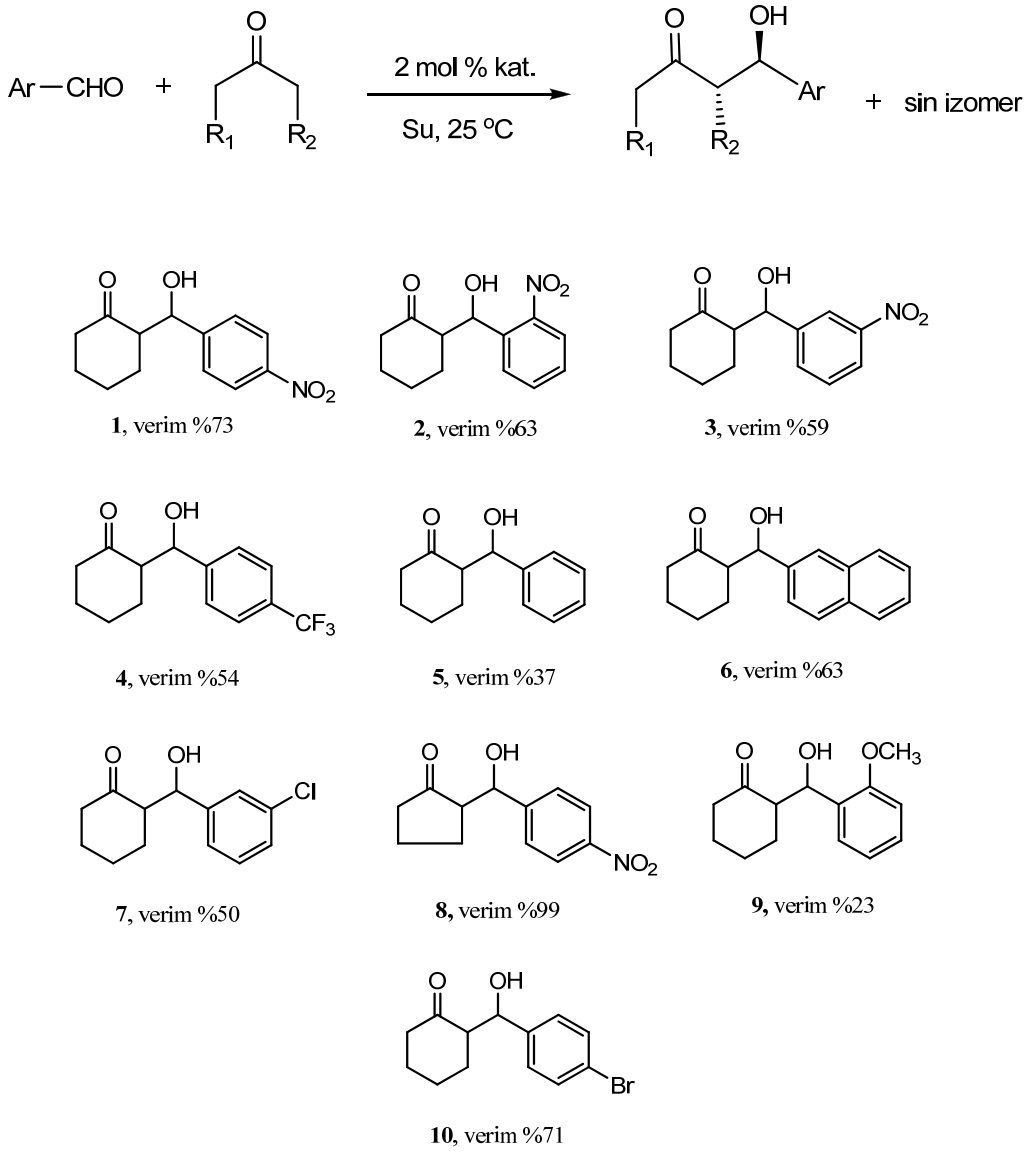


Şekil 1.18. *p*-Konumunda farklı şekillerde imidazol grubu taşıyan kaliks[4]arenler

1.9.2. Kataliz çalışmalarında kaliksarenlerin kullanılması

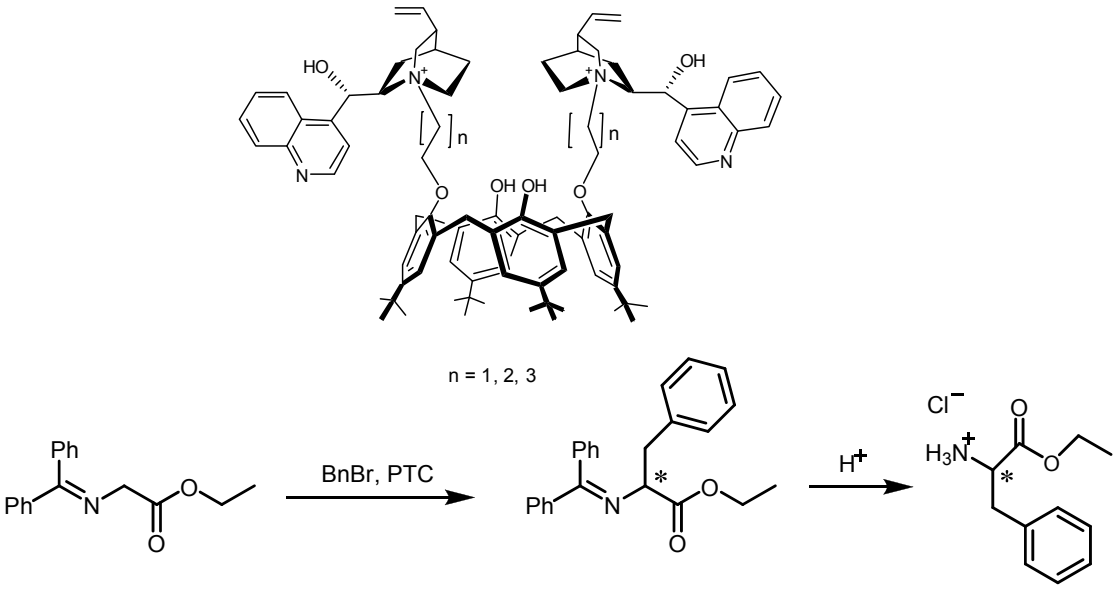
Li ve arkadaşları (2009), sulu ortamdaki aldol reaksiyonlarını katalizlemek için pirolinle türevlendirilmiş kaliks[4]aren bazlı bir seri organokatalizör geliştirmişlerdir (Şekil 1.19). Optimum koşullar altında yaptıkları çalışmada % 99' a kadar yüksek bir verim, % 99' a kadar iyi bir enantiyoseçimlilik, 90:10' a kadar diastereoseçimlilik elde etmişlerdir.





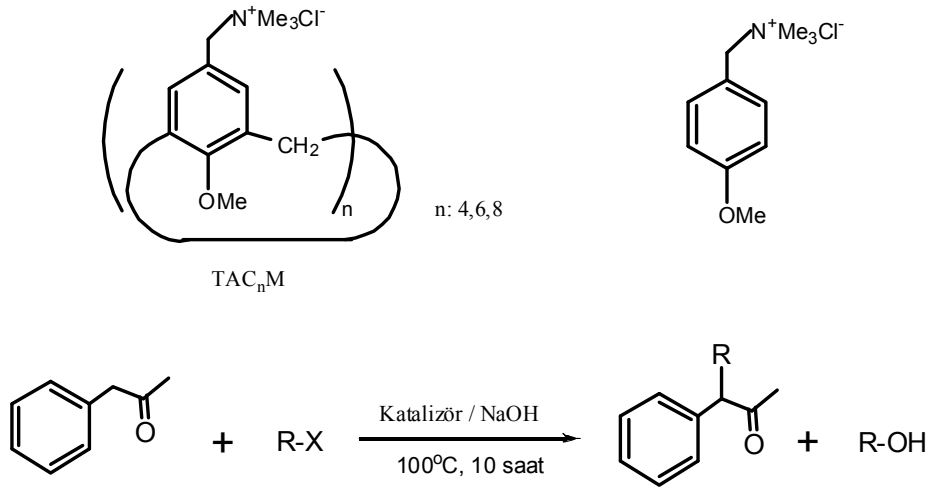
Şekil 1.19. Aldol reaksiyonunda kullanılan pirolin türevi kaliks[4]aren bazlı organokatalizörler ve elde edilen bileşikler

Sırıt ve grubu (2008), cinchona alkaloitlerden türetilen kaliksaren bazlı kiral faz-transfer katalizörü sentezlemişler (Şekil 1.20) ve bu kiral kaliks[4]aren'in katalitik özelliğini, N-(difenilmetilen)glisin etil ester ile benzilbromür arasındaki alkilasyon reaksiyonunu kullanarak değerlendirmişlerdir. Ayrıca reaksiyonun verimine ve enantiyoseçimliliğine etki eden diğer faktörleri de incelemişlerdir.



Şekil 1.20. Kaliksaren bazlı kiral faz-transfer katalizörü

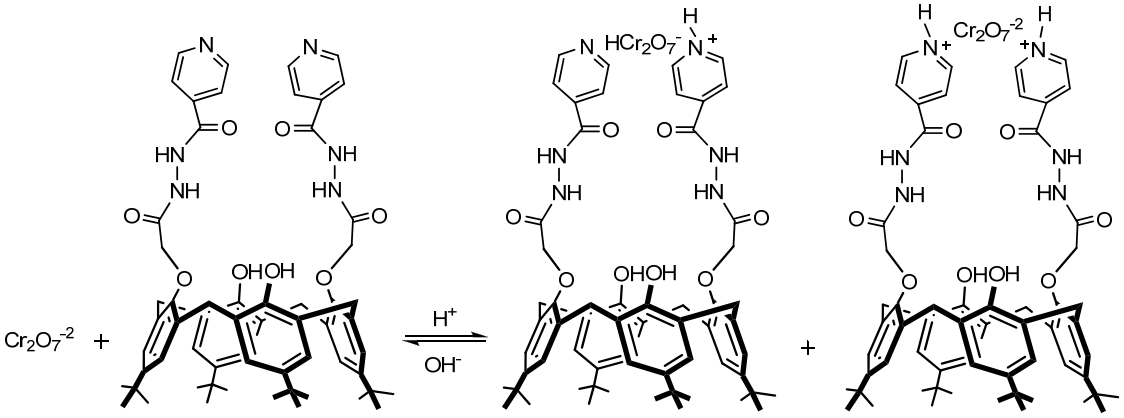
Shimizu ve grubu (2001), fenolik birimlerin *p*-pozisyonunda trimetilamonyummetil grubu taşıyan, suda çözünen kaliks[n]areni ve monomerini sentezlemişler ve bu bileşikleri faz-transfer katalizörü olarak farklı reaksiyonlarda kullanmışlardır (Şekil 1.21). Fenilaseton'u farklı alkil halojenürlerle alkilleme reaksiyonunda katalizör kullanmadan reaksiyonun gerçekleşmediğini gözlemlemişlerdir. Katalizör olarak *β*-siklodekstrin kullanıldığında verim %14, trimetilamonyummetil grubu taşıyan kaliks[4]aren kullanıldığında ise verim % 85-95'e kadar çıktığı anlaşılmıştır.



Şekil 1.21. Kaliks[n]aren, monomeri ve katalizör olarak kullanılması

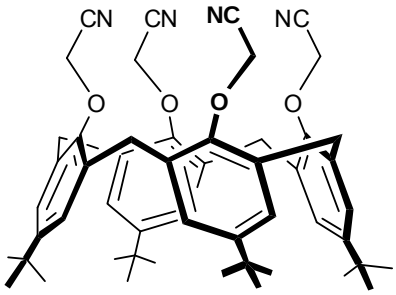
1.9.3. Kaliksarenlerin sensör (iyon seçici elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kullanılması

Kılıç ve arkadaşları (Ertürün, 2007), iyon seçici elektrot olarak kaliks[4]aren bazlı PVC membran elektrot hazırlamışlardır. Bu elektrotun bazı metal katyonları ve anyonların varlığında dikromat anyonu için iyi bir seçimlilik gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 1.22). Kalilk[4]aren türevi bileşiğin dikromat anyonuna seçimli bir elektrot hazırlamada çok uygun bir iç dolgu maddesi olduğunu tespit etmişlerdir. Bu dikromat-ISE' i, $K_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonlarında indikatör elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanmışlardır.



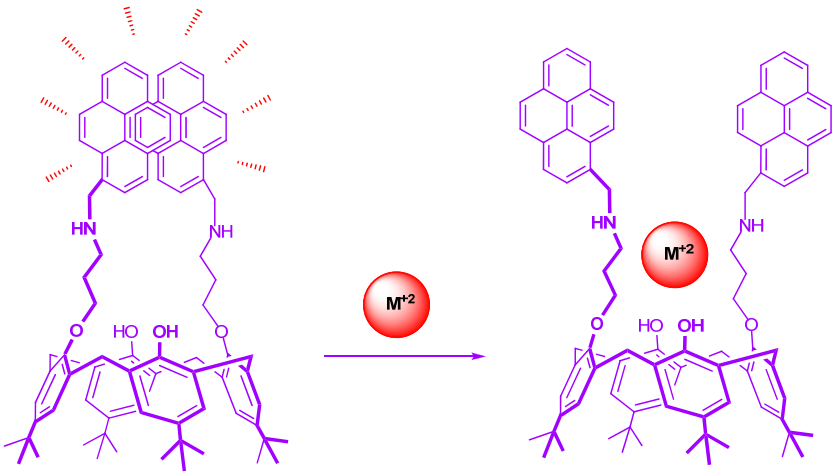
Şekil 1.22. Dikromat iyonuna seçimli kaliks[4]aren bileşiği

Kılıç ve arkadaşları (Erden, 2006), *p-ter*-bütil-tetrasiyanometoksi kaliks[4]aren ile hidrojen iyonuna seçimli elektrot hazırlamışlardır ve bunun asidik ortamda tiyosiyanata karşı hassasiyet göstermesi sebebiyle tiyosiyanat iyonu seçici elektrot olarak kullanılmasını araştırmışlardır (Şekil 1.23). Tiyosiyanat ile yürütülen titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanmışlardır.



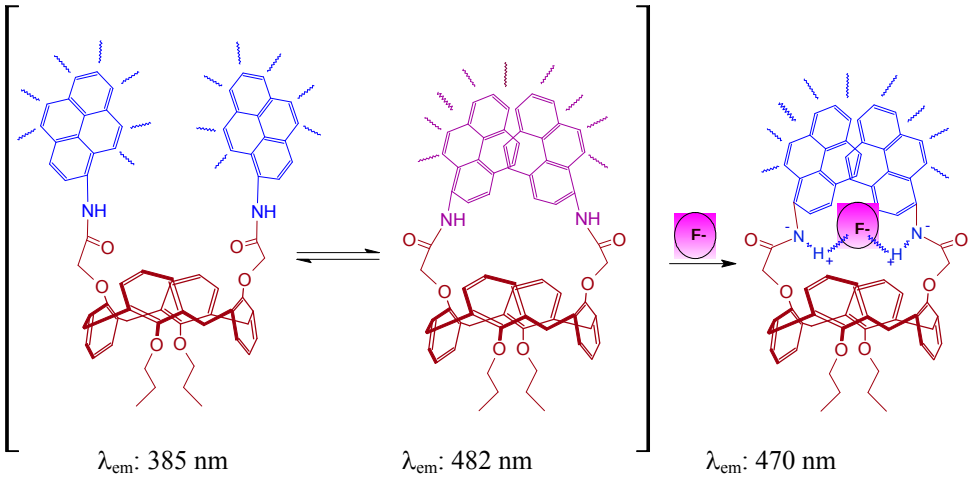
Şekil 1.23. Tiyosiyanat iyonu için iyonofor özellikteki kaliks[4]aren bileşiği

Yılmaz ve Şahin (2011), fenolik-O 1,3 pozisyonundan iki piren bağlı grup taşıyan florojenik *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 1.24). Monomer ve eksimer emisyondaki değişiklikleri esas alarak kaliks[4]arenin piren amin türevlerinin, sırasıyla Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için seçimli bir sensör olarak rol oynadığını bulmuşlardır.



Şekil 1.24. Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonu için sensör özellikteki kaliks[4]aren bileşiği

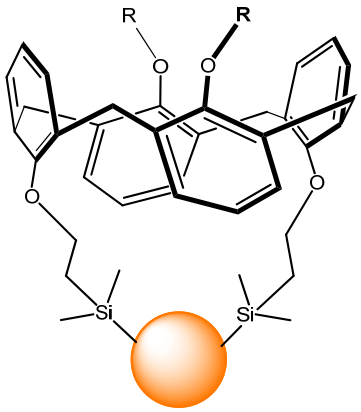
Kim ve grubu (2005), 1,3-konformasyonunda florojenik piren halkası taşıyan kalik[4]aren bazlı floresans kemosensör sentezlemişler ve çeşitli anyonlar ile kompleksleşme davranışını incelemişlerdir (Şekil 1.25). Sentezlenen piren grubu taşıyan kaliks[4]arenin 346 nm'de güçlü bir absorpsiyon bandını gözlemişlerdir. Bu bileşiğin anyonlar ile etkileştirildiğinde sadece F^- iyonunun kırmızıya kaymaya neden olduğunu gözlemlemişlerdir.



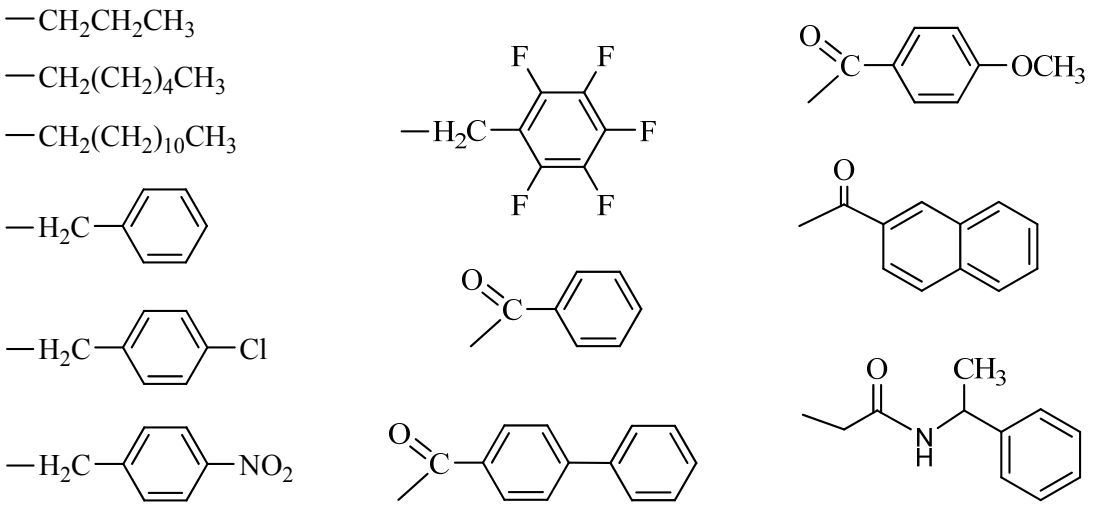
Şekil 1.25. F^- anyonu için floresans kemosensör kaliks[4]aren bileşiği

1.9.4. Sabit faz olarak kaliksarenlerin kromotografide kullanılması

Sliwka-Kaszynska ve arkadaşları (2010), 1,3-alternatif konformasyonunda on iki tane kaliks[4]aren bileşiği sentezlemişlerdir (Şekil 1.26). Daha sonra bunları sabit faz olarak kullanmak üzere silikaya bağlamışlardır. Bu sabit fazları, yüzey kapsamı, hidrofobik seçimlilik, aromatik seçimlilik, şekil seçimliliği, hidrojen bağlama kapasitesi ve iyon değişim kapasitesi açılarından karakterize etmişlerdir. Kaliksaren bazlı sabit fazların temel kromotografik özelliklerini değerlendirmek için ticari olarak mevcut sabit fazları değerlendirmede kullanılan yaygın testleri uygulamışlardır. Caltrex ve LiChrosorb C-18 kolonları ile yeni kaliksaren fazlarını karşılaştırmışlardır.

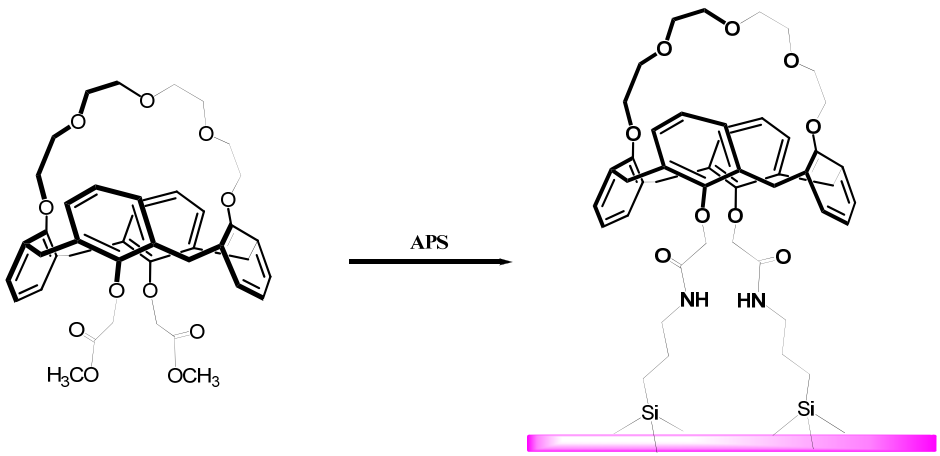


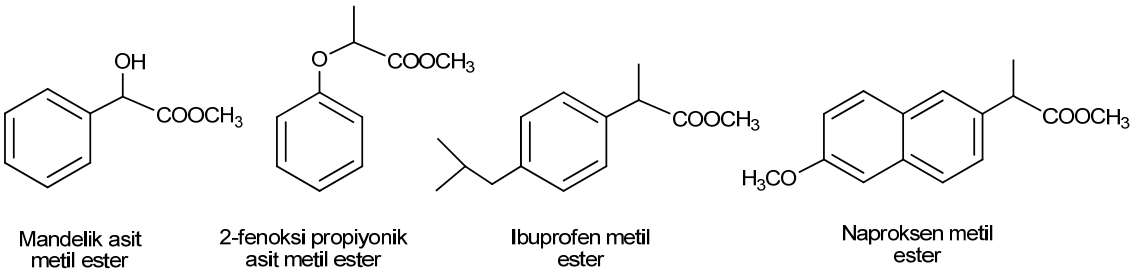
R sübstitüentleri:



Şekil 1.26. Sabit faz olarak kullanılan silika bağlı kaliks[4]aren türevleri

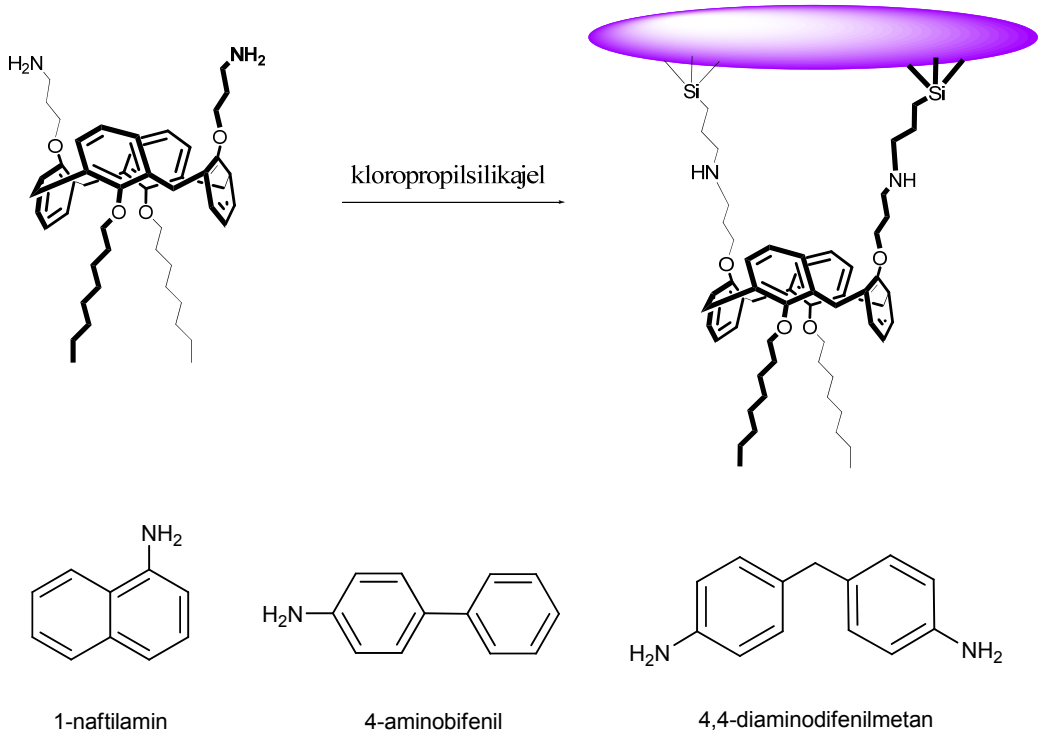
Erdemir ve Yılmaz (2011), kaliks[4]crown-5 makrosiklik bileşiği bağlı silika sabit fazını hazırlamışlardır (Şekil 1.27). Daha sonra aromatik aminler, fenoller ve ilaçların ayrımı için kromotografik bir yöntem geliştirmede kullanmışlardır. Bu analitler için, hazırlanan sabit fazın kromotografik davranışlarını incelemişler ve ticari bir kolon olan ODS(oktadesilsilan) ile karşılaştırmışlardır. Bunun sonucunda bazı aromatik aminler, fenoller ve ilaçların hazırlanan kaliksaren bazlı sabit faz ile başarılı bir şekilde ayrıldığını tespit etmişlerdir.

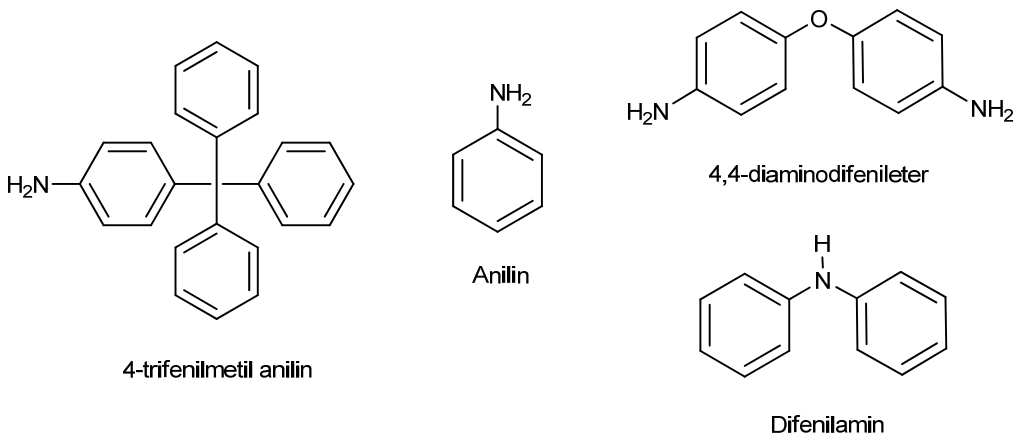




Şekil 1.27. İlaçları ayırmada kullanılan kaliks[4]crown-5 bileşiği bağlanmış silika sabit fazı

Erdemir ve Yılmaz (2010), sentezlediği 1,3-konformasyonuna sahip kaliks[4]aren türevini kloropropilsilikajele (CPS) immobilize ederek kolon dolgu maddesi olarak kullanmışlardır (Şekil 1.28). HPLC de bu kolanla bazı aromatik hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, aromatik aminler ve bazı ilaç karışımlarını ayırmışlardır.





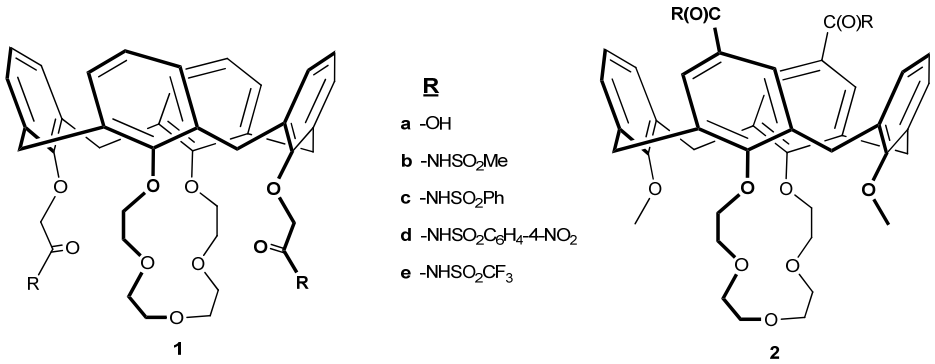
Şekil 1.28. Aminleri ayırmada kloropropilsilikajele immobilize edilmiş kaliks[4]aren türevinin kolon dolgu maddesi olarak kullanılması

1.9.5. Molekül / iyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması

1.9.5.1.Katyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması

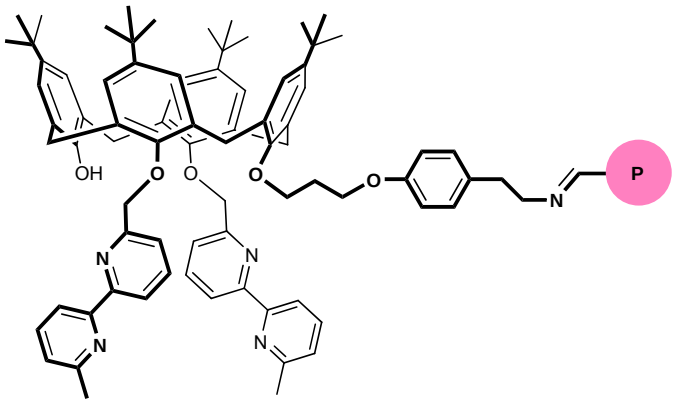
Kaliksaren sınıfı bileşikleri ilginç kılan ilk çalışmalar bu bileşiklerin seçimli katyon çalışmasında kullanılmasıdır. Bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada son yıllarda yapılan birkaç tane örnek verilecektir. Bu konuda birkaç kitap (Gutsche, 1989; Vicens, 2001) ve birkaç kitap bölümü yazılmıştır (Yılmaz, 2009, 2010).

Yang ve grubu (2011), çift taraflı iyonlaşabilen kaliks[4]aren-crown-5 izomerlerinden iki seri sentezlemişler ve metal iyonlarını ekstraksiyon özelliklerini araştırmışlardır (Şekil 1.29). İlk seride iyonlaşabilen gruplar, metal iyonlarını crown eter boşluklarına yönlendirecek şekilde kaliks[4]arenin lower rimine bağlanırken ikinci seride crown eter boşluklarından uzaklaştırıp kaliks[4]arenin hidrofobik bölgesine yaklaştıracak şekilde bağlanmıştır. İki serinin, toprak alkali metal katyonları, Hg^{+2}, Pb^{+2} iyonları ile ekstraksiyon davranışlarını kıyaslamışlardır.



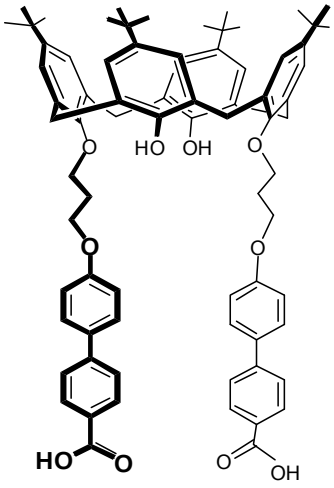
Şekil 1.29. Metal katyonlarının ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]crown bileşikleri

Gaetano ve arkadaşları (2009), iki bipiridil grubu içeren yeni bir şelat kaliks[4]aren türevini sentezlemişler ve benzaldehit reçinesine bağlamışlardır (Şekil 1.30). Daha sonra bu bileşiğin Cu(I) ve Zn(II) geçiş metal katyonları ile etkili bir şekilde kompleksleşme yeteneklerinin olduğunu gözlemlemişlerdir.



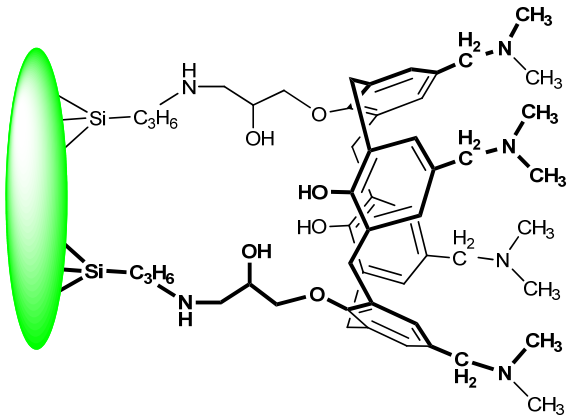
Şekil 1.30. Cu(I) ve Zn(II) iyonları ile kompleksleşebilen kaliks[4]aren bazlı reçine

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 (Şekil 1.31). Daha sonra bu kaliksareni silikajele immobilize etmişler ve on iki metal iyonunun karışımıyla çalışmışlardır. Her iki bileşiğinde Ag^{+1} ve Hg^{+2} iyonunlarına karşı yüksek seçimlilik gösterdiğini gözlemişlerdir.



Şekil 1.31. Bifenil karboksilik asit içeren kaliks[4]aren ligandı

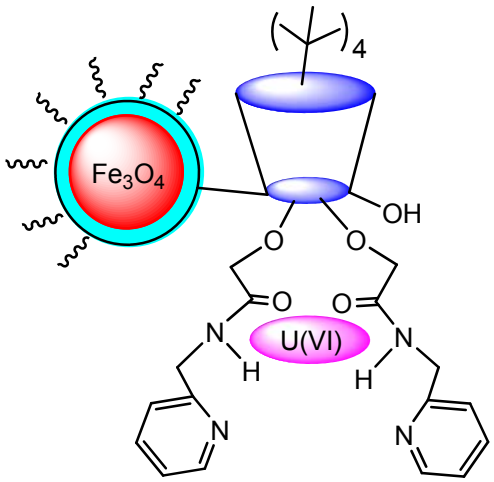
Chang ve Li (2009), *p-ter*-[(dimetilamino)metil]-1,3-bisglisil-kaliks[4]aren ile fonksiyonlandırılmış aminopropilsilan reçinesini hazırlamışlar, Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonları için katı-faz ekstraksiyonu ile seçimliliğini araştırmışlar ve kaliksaren bazlı sorbentin maksimum absorpsiyon kapasitesinin pH 4.0' te ortaya çıktığını bulmuşlardır (Şekil 1.32).



Şekil 1.32. Katı-faz ekstraksiyonunda kullanılan silikaya bağlı kaliks[4]aren bileşiği

Yılmaz ve Sayın (2011), yaptıkları çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin diamit türevlerini sentezledikten sonra Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerine immobilize etmişlerdir (Şekil 1.33). Daha sonra bu materyalin ve *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin diamit türevlerinin, sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı-sıvı ekstraksiyon ile uranil katyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmasını incelemişlerdir. Uranil iyonlarını uzaklaştırmada

manyetik nanopartiküllerin kaliks[4]aren türevlerinden daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.

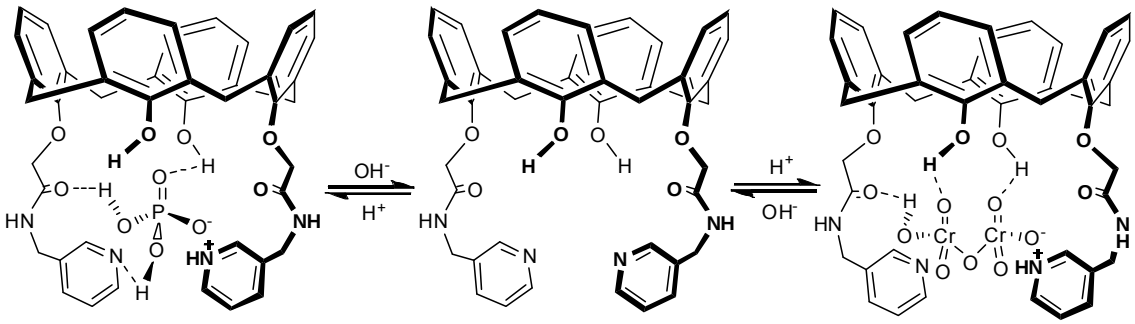


Şekil 1.33. Uranil(VI) ekstraksiyonunda kullanılan manyetik nanopartiküle bağlı kaliks[4]aren bileşiği

1.9.5.2. Anyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması

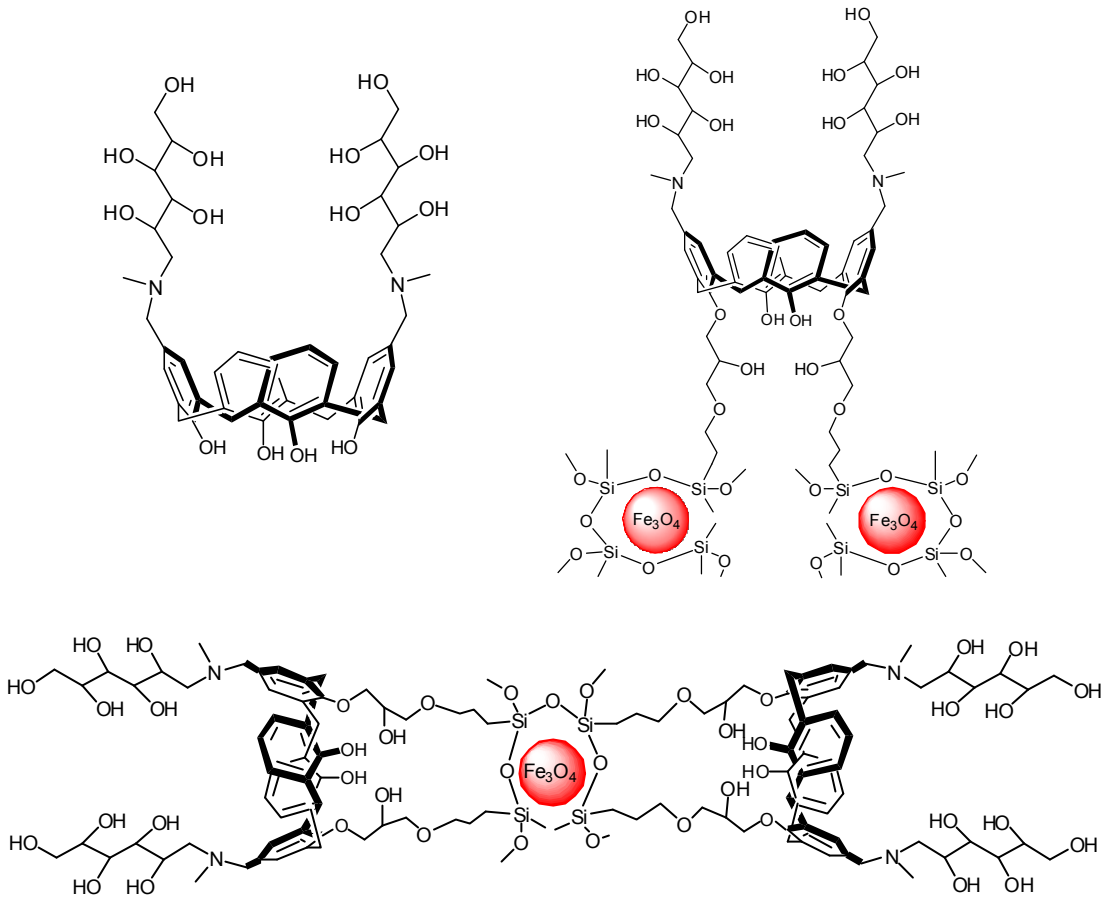
Kaliksarenler ile katyonların yanında birçok anyon kompleksleşmesi çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada bunlardan son yıllarda yapılan çalışmalara yer verilecektir. Bu konuda birkaç kitap bölümü yazılmıştır (Yılmaz, 2009, 2010).

Ertul ve arkadaşları (2010), kaliks[4]arenin diester türevinden aminoliz reaksiyonu ile dört yeni kaliks[4]aren amit iyonoforu sentezlemişlerdir (Şekil 1.34). Daha sonra bu bileşiklerin fosfat ve dikromat anyonlarına karşı ekstraksiyon kabiliyetlerini farklı pH'larda incelemişlerdir.



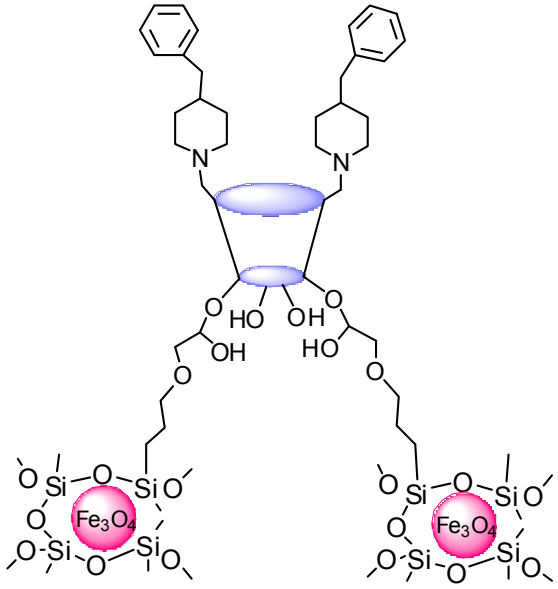
Şekil 1.34. Dikromat ve fosfat anyonları için kaliks[4]aren amit iyonoforları

Yılmaz ve arkadaşları (Sayın, 2010), kaliks[4]arenin N-metil glukamin türevini sentezlemiş ve daha sonra bu bileşiği APTMS ile modifiye edilmiş olan Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına immobilize etmişlerdir (Şekil 1.35). Elde ettikleri bu yeni materyalin yapısını FT-IR, TEM ve TGA analizleriyle aydınlatmışlar ve katı-sıvı ekstraksiyon deneyleri sonucunda, arsenat ve dikromat iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır.



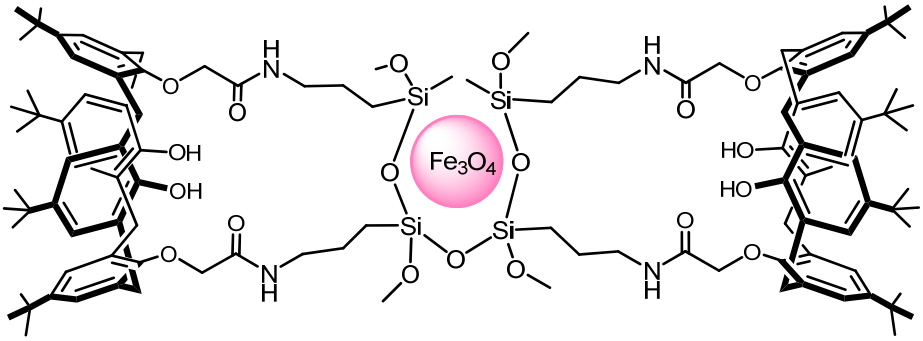
Şekil 1.35. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]aren nanoparçacıkları

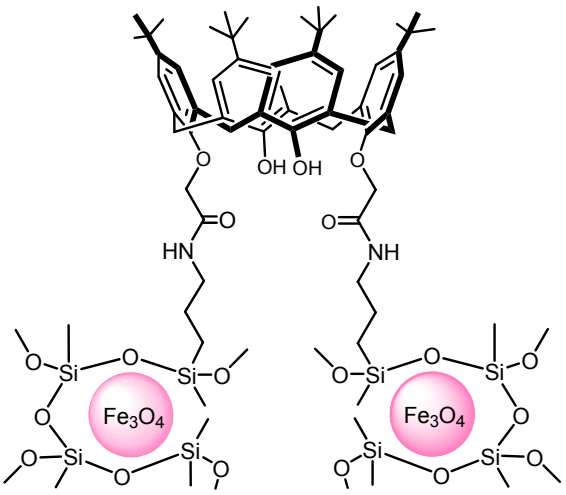
Yılmaz ve arkadaşları (Sayın, 2010), kaliks[4]aren ve 4-benzil piperdini mannich reaksiyonuyla etkileştirmişler ve elde ettikleri kaliks[4]aren türevini Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına immobilize etmişlerdir (Şekil 1.36). Oluşan kaliks[4]aren türevli bu manyetik nanoparçacıklarla arsenat ve dikromat anyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır.



Şekil 1.36. Mannich tepkimesiyle oluşturulan kaliks[4]arenin manyetik parçacığa immobilizasyonu

Yılmaz ve grubu (Özcan,2009), manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarını, Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının kimyasal olarak çöktürülmesiyle hazırlamışlar ve bu parçacıkları yüzeylerinde reaktif gruplar oluşturmak için APTMS ile modifiye etmişlerdir. Daha sonra kaliks[4]arenin diester türevini, modifiye edilen Fe_3O_4 nanoparçacıklarının yüzeyine aminoliz reaksiyonu ile immobilize etmişler ve bu yeni bileşiğin dikromat anyonlarına karşı ekstraksiyon özelliğini incelemişlerdir (Şekil 1.37). Hazırlanan bu manyetik nanoparçacıkların pH 2,5-4,5'da dikromat anyonlarının uzaklaştırılması için etkili bir ekstraktant olduğunu belirtmişlerdir.





Şekil 1.37. Manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarına immobilize edilen kaliks[4]aren bileşiği

1.10. Azo Boyarmaddeleri

Boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırdığımızda en başta azo boyarmaddeleri gelmektedir. Çünkü azo boyarmaddelerin sayısal olarak değeri diğer boyarmaddelerin toplamına eşittir. Azo boyarmaddelerinin çoğunluğu sadece yün, pamuk ve ipek değil aynı zamanda keten, kâğıt, poliester ve daha başka bazı maddeleri boyarlar. Bu bakımdan azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik boyarmadde sınıfını oluşturmaktadır.

Bütün azo boyarmaddeleri kromofor grup olarak (-N=N-) azo grubu bulundururlar ve hepsi sentetik olarak elde edilirler. Henüz azo grubu taşıyan doğal bir ürüne rastlanmamıştır.

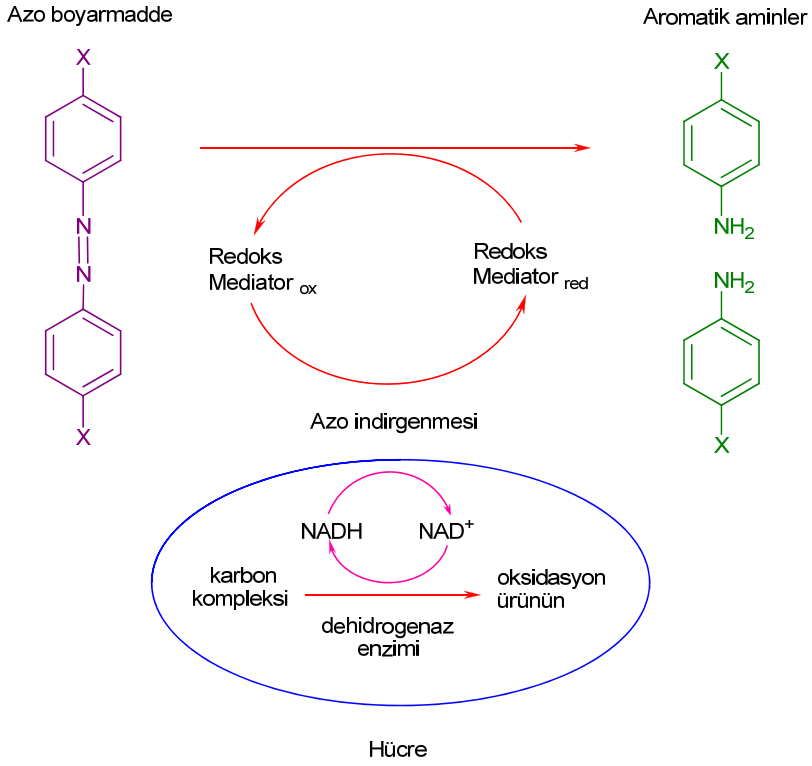
Azobenzen en basit azo bileşiği olmasına rağmen boyarmadde değildir. Bir azo bileşiğinin boyarmadde yapısında olabilmesi için azobenzendeki azo (-N=N-) kromofor grubundan başka amino, oksi veya sübstitüe amino ve oksi grupları gibi oksokrom grupları taşıması gereklidir.

1.10.1. Azo boyarmaddelerinin zararları

Endüstri kuruluşlarının çoğu (tekstil, kağıt, plastik, kozmetik,…….) ürünlerini renklendirmek için boyaları kullanmaktadır. Günümüzde sadece tekstil endüstrisinde kullanılan yıllık azo boyarmadde miktarı $7x10^5$ tondan daha fazladır. Bu ise endüstride kullanılan toplam azo boyarmadde miktarının %10'u teşkil etmektedir. Bu kadar çok miktarda kullanılması birçok sorunu da beraberinde getirmiştir. Fabrikalarda kullanılan

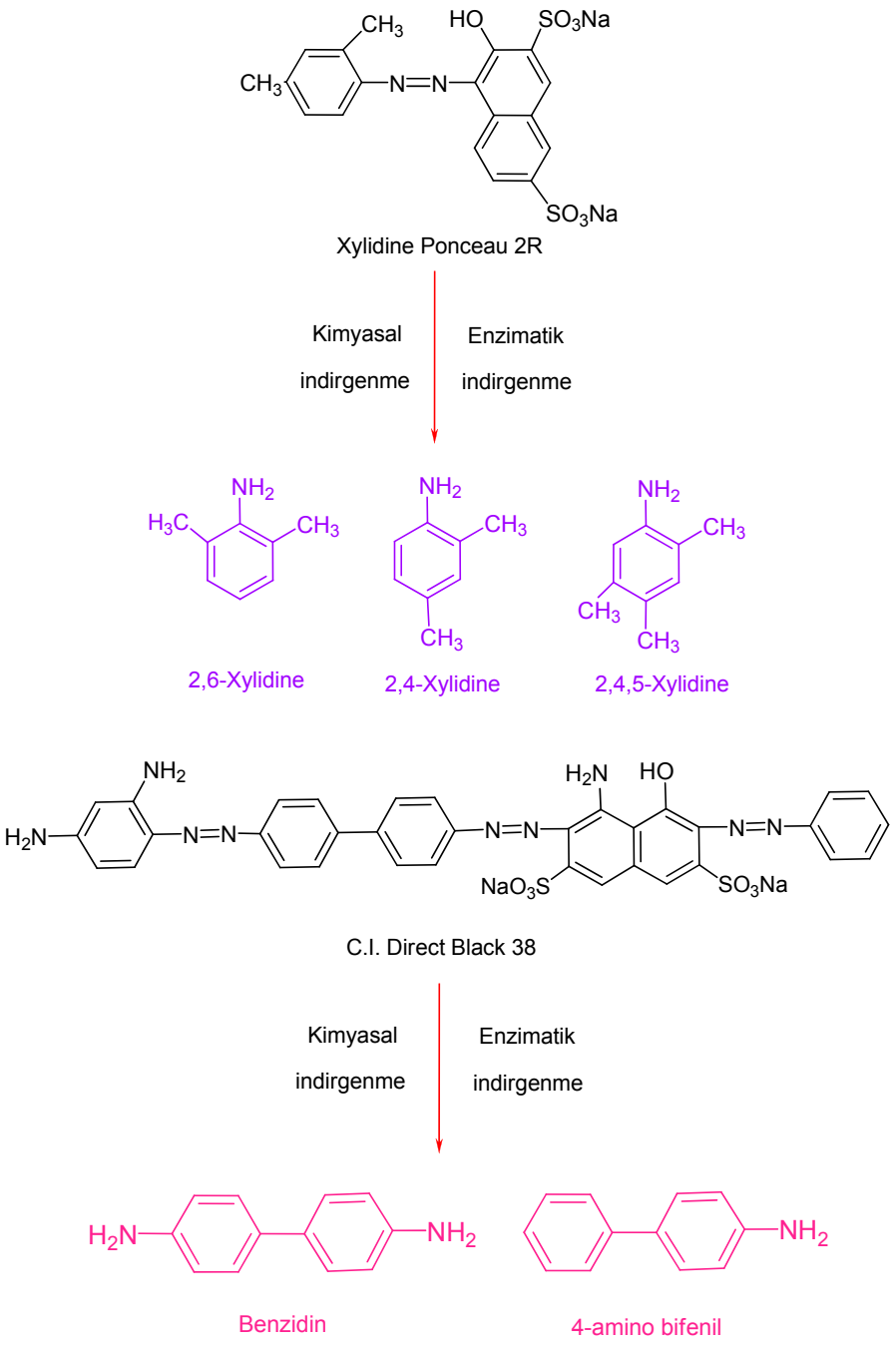
filtrasyon sistemlerinin azo boyalarının arıtılmasında çok yetersiz kalması nedeniyle boyaların çevreye verilmesi bu sorunlardan biridir. Atık sularla çevreye yayılan bu sentetik boyalar, kullanılan boyaların yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır.

Azo boyarmaddeleri kimyasal yapıları bakımından suda yüksek oranda çözünmekte ve kromofor grupları sayesinde ise ışığı absorbe edebilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı doğada mikro organizmalar tarafından canlı hücrelerinde, enzimatik tepkimeler sonucunda indirgenerek aromatik aminlere dönüştürülmektedir.



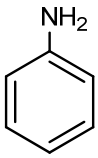
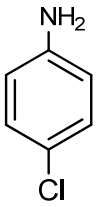
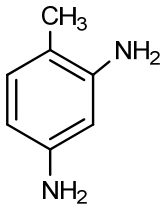
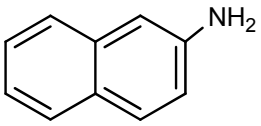
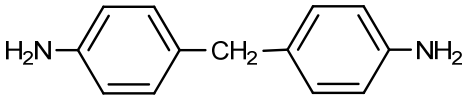
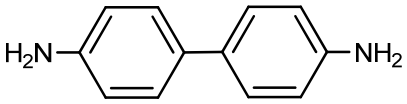
Şekil 1.38. Azo boyalarının bakteri hücreleri tarafından indirgenme mekanizması

Oluşan bu aromatik aminler toksik, kanserojen ve genotoksik (mutajenik) etkilere sahiptirler. Son yıllarda yapılan araştırmalarda bazı azo boyaların biyokimyasal aktivasyonlar ile sülfat, esterifikasyon veya asetilleme sonucu DNA molekülüne bağlandığı ve genotoksitiye sebep olduğu bulunmuştur. Ayrıca nitrosoaril ve N-hidroksiarilin hemoglobin ile reksiyonu sonucu amin toksitesi meydana gelmektedir. Buda hemoglobin zehirlenmesine sebep olmaktadır. Yapılan diğer çalışmalarda oluşan aromatik aminlerin memelilerin sindirim sistemine ciddi hasar verdiği bulunmuştur.



Şekil 1.39. Azo boyalarının yapıları ve indirgenme ürünleri

Çizelge 1.2. Azo boyalarının indirgenmesi ile oluşan bazı aromatik aminler ve potansiyel etkileri

İsim	**Kimyasal yapı**	**Potansiyel etkisi**
Anilin		Toksik Kanserojen Genotoksik
4-kloroamin		Toksik Kanserojen Genotoksik
2,4-diamino toluen		Toksik Kanserojen Genotoksik
2-naftilamin		Toksik Kanserojen
4,4'-diamino difenilmetan		Toksik Kanserojen Genotoksik
Benzidin		Toksik Kanserojen

Çizelge 1.2.'de bazı toksik ve kanserojen aromatik aminler görülmektedir. Sebep olduğu bu zararlardan dolayı uluslar arası kanser araştırma merkezi azo boyalarının kullanımına sınırlama getirmiş ve fabrika atıklarında %0 olması gerektiğini belirtmiştir.

Azo boyalarının atık sulardan giderilmesi için yapılan çalışmalarda başarılı olunmasına rağmen maliyetinin fazla olması sebebiyle küçük işletmelerin kapanmasına büyük işletmelerde ise mali sorunların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu yüzden günümüzde yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

1.10.2. Azo boyalarının atıklardan giderilmesi metotları

Azo boyarmaddelerini fabrika atıklarından giderme metotları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

1. Fiziksel metotlar
2. Kimyasal metotlar
   - A) Oksidasyon işlemleri
     - a- H_2O_2-Fe(II) tuzları (Fenton's reagent)
     - b- H_2O_2-ozon
     - c- H_2O_2-UV
     - d- H_2O_2-peroksidaz
     - e- NaOCl
   - B) Biyolojik metotlar
     - a- Oksijenli
     - b- Oksijensiz
   - C) İyon değiştirme
   - D) Katı-sıvı ekstraksiyon metodu

Katı-sıvı ekstraksiyonu organik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılmasında çok etkili ve popüler bir metottur. Bu metotta kullanılan sorbentler mineral veya organik kökenli olabilirler. Bunlara örnek olarak silika taneleri, aktif karbon, zeolitler ve poliaminler verilebilir. Ayrıca sentetik crown eterler, kriptanlar, nötral siklodekstrinler ve kaliksarenler gibi makrosiklik moleküller de bu amaçla kullanılmaktadır.

Kaliksarenler hidrofobik boşluk oluşturmaları sebebiyle konak moleküller olarak hareket etmektedirler. Çeşitli organik veya inorganik bileşikler ile konuk-konak tipi

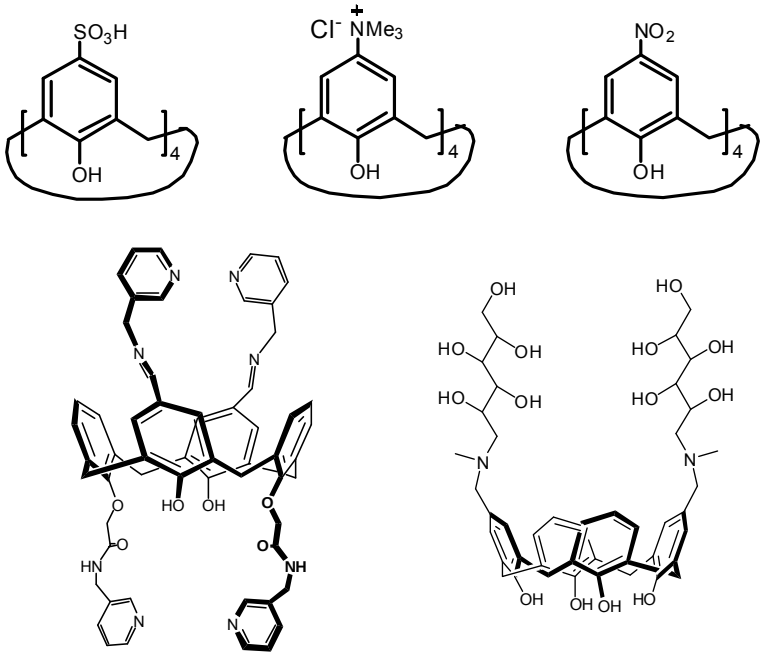
kompleks oluşturma kabiliyetine sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı son yıllarda ilgi odağı haline gelmişlerdir (Yılmaz, 2007).

Bu çalışmada ise kaliks[4,6]aren'in suda çözünen türevleri sentezlendikten sonra manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilize edilerek katı-sıvı ekstraksiyon tekniği ile bazı toksik organik moleküllerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

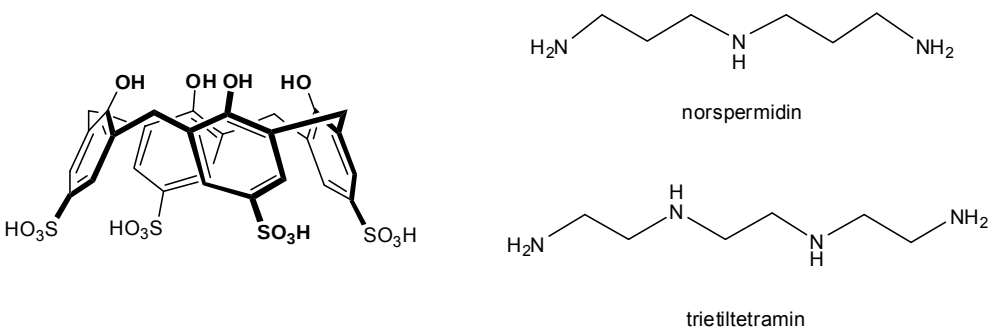
2.1. Suda Çözünebilen Kaliksarenler

Kaliksarenler sülfonil, nitro, amino, pridil ve polihidroksil grupları taşıdıkları zaman suda çözünebilir bir duruma gelebilmektedirler (Şekil 2.1).



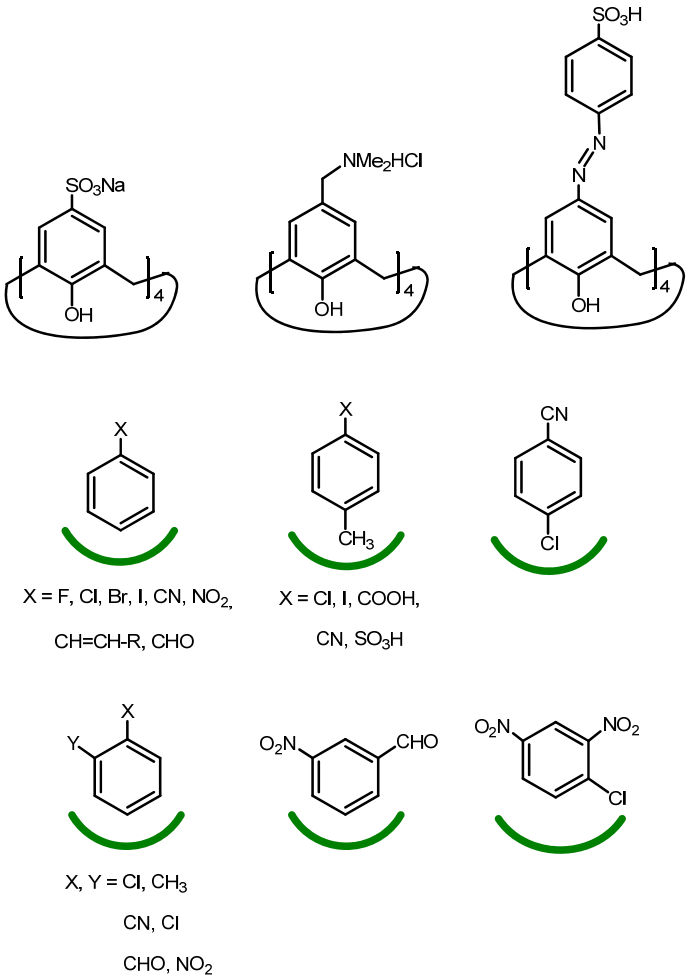
Şekil 2.1. Suda çözünebilen kaliksaren türevleri

Danylyuk ve arkadaşları (2008), *p*-sülfonatokaliks[4]aren ve çeşitli organik katyonlar arasındaki kompleksleri incelemişler ve özellikle potansiyel uygulamalarından dolayı amino grubu içeren organik bileşikler üzerinde çalışmışlardır (Şekil 2.2). *p*-sülfonatokaliks[4]arenin norspermidin ve trietiltetramin arasındaki kompleks yapılarında, amonyum ve sülfonat grupları arasında hidrojen bağı etkileşiminin olduğunu belirtmişler ve bunu çeşitli şekillerdeki kompleksleşme yapılarında göstermişlerdir.



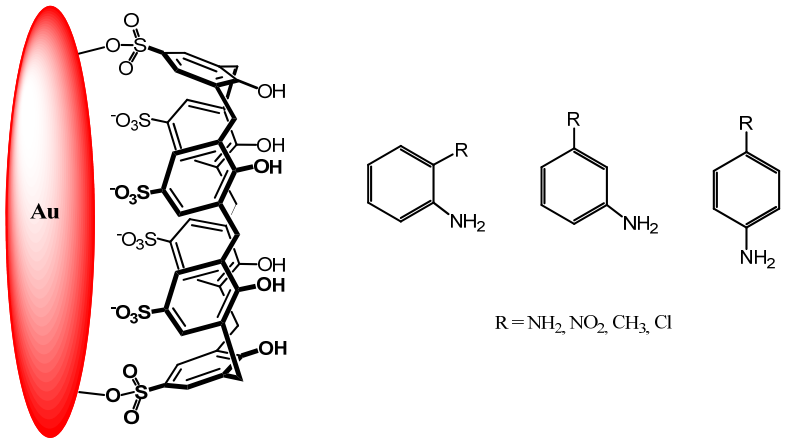
Şekil 2.2. *p*-Sülfonatokaliks[4]aren ve kompleks yaptığı organik bileşikler

Rehm ve grubu (2009), suda çözünen kaliks[4]arenlerin sulu tampon çözeltilerindeki hidrofobik yapılarından dolayı iyi bir reseptör olduğunu belirtmişler ve suda çözünen kaliks[4]arenler ile farklı moleküllerin kompleksleşme çalışmalarını incelemişlerdir (Şekil 2.3).



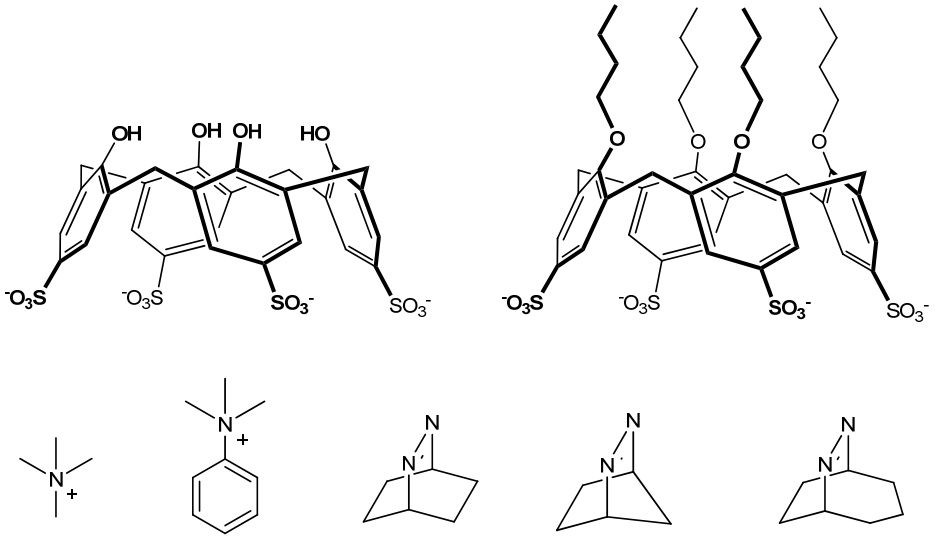
Şekil 2.3. Suda çözünen kaliks[4]arenler ve aromatik konuk bileşikleri

Han ve arkadaşları (2009), altın nanopartikülleri ile modifiye edilmiş *p*-sülfonato kaliks[6]areni sentezlemişler ve diaminobenzen izomerlerinin tespiti için kolorimetrik prob olarak kullanmışlardır (Şekil 2.4). Bu *p*-sülfonatokaliks[6]aren bağlı altın nanopartiküllerinin rengi kırmızı iken diaminobenzen izomerleri ile konuk-konak etkileşimleri sonucunda renginin mora dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu partiküllerin *p*-diaminobenzen ve *m*-diaminobenzene duyarlı iken, *o*-diaminobenzen ve diğer bazı aromatik aminlere karşı duyarsız olduğunu gözlemlemişlerdir.



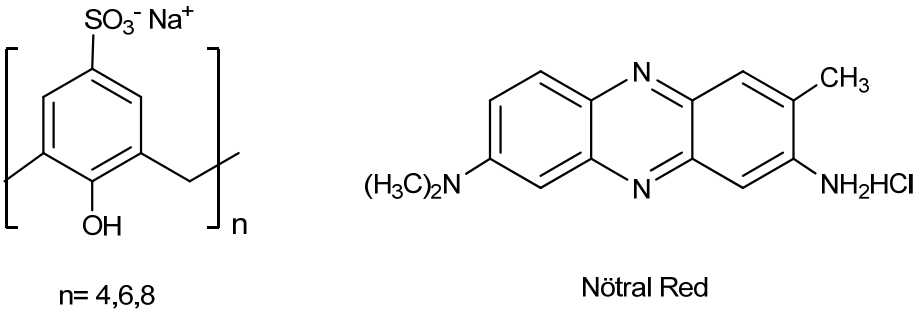
Şekil 2.4. Aromatik aminler ve tespitinde kullanılan altın nanopartiküle bağlanmış kaliks[6]aren türevi

Liu ve arkadaşları (2010), *p*-sülfonatokaliks[4]arenin ve 5,11,17,23-tetrasülfonato-25,26,27,28-tetrakis(n-bütil)kaliks[4]arenin, organik amonyum katyonları ve nötr küresel organik moleküller ile 1:1 kompleksleşmesinin kararlılık konsantrasyonunu ve termodinamik parametrelerini izotermal titrasyon kolorimetrisi vasıtasıyla incelemişlerdir (Şekil 2.5). Elde edilen sonuçlardan *p*-sülfonatokaliks[4]arenin fenolik oksijenindeki alkilasyonun; kompleks oluşumunda, farklı guest moleküllerine karşı seçimlilikte, host-guest kompleksine ilişkin kompleksleşme yapısında ve kompleksleşme termodinamiklerinde büyük bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır.



Şekil 2.5. Amonyum katyonları ve nötr küresel moleküllerle kompleks yapan sülfo-kaliksaren türevleri

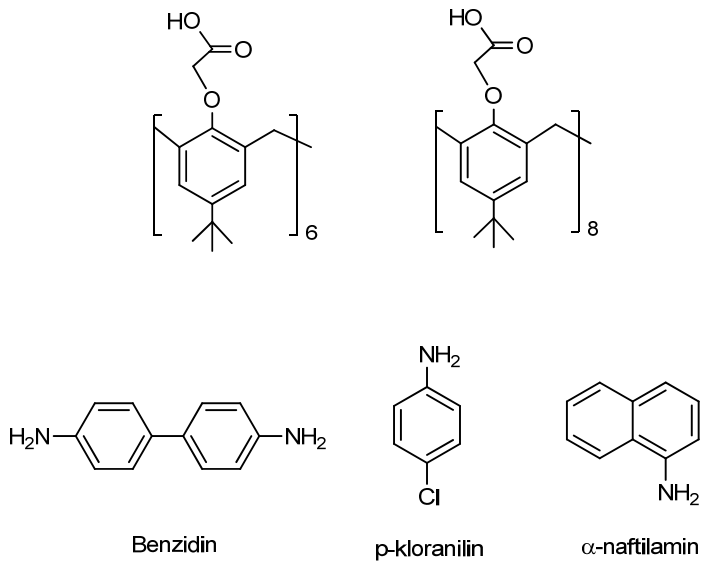
Chen ve Diao (2011), suda çözünebilen *p*-sülfonatokaliks[n]arenlerin sodyum tuzları ile (n: 4, 6, 8) nötral red boya molekülü arasındaki kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.6). Bu kompleks oluşumunu ise UV-Vis absorpsiyonu ve floresans spektroskopisi ile doğrulamışlardır. Kaliksaren halkasındaki fenolik birimlerin sayısı ile düzenli olarak kompleks kararlılık konsantrasyonunun arttığını gözlemlemişler ve bunun sebebinin ise boşluk çapından ziyade ağırlıklı olarak hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.6. *p*-Sülfolanmış kaliks[n]aren sodyum tuzu ve nötral red boyasının yapısı

2.2. Suda Çözünmeyen Kaliksarenlerin ve β-siklodekstrinin Azo Boyaları ve Toksik Aromatik Aminleri Ekstraksiyonu

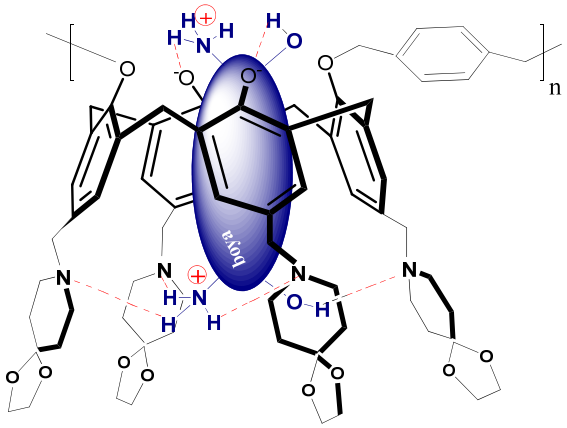
Yılmaz ve grubu (Erdemir, 2009), yapmış oldukları çalışmada *p-ter*-bütil kaliks[6,8]aren ve *p-ter*-bütil kaliks[6,8]arenlerin karboksilik asit ve metil ester türevlerini hazırlayarak bazı kanserojen aromatik aminler üzerindeki ekstraksiyon kabiliyetini araştırmışlardır (Şekil 2.7). Yaptıkları deneyler sonucunda *p-ter*-bütilkaliks[8]arenin oktakarboksilik asit türevinin, hemen hemen bütün pH'lardaki aromatik amin türlerinin hepsine karşı diğer bileşiklerden daha iyi taşıdığını gözlemlemişlerdir. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin karboksilik asit türevleri ile aromatik aminlerin sorpsiyonunda, sorbent ve aromatik aminler arasındaki elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağlarının oluşumu için karboksil gruplarının önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.7. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin karboksilik asit türevleri ve kullanılan kanserojen aminler

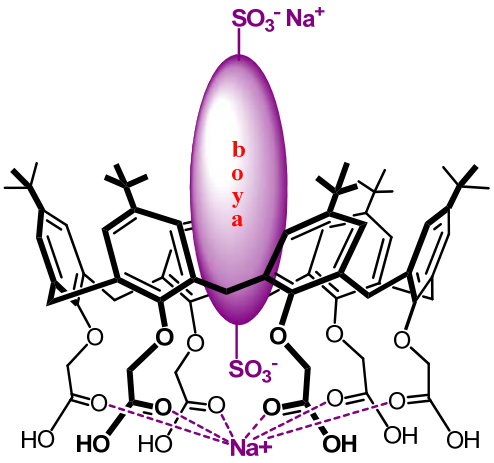
Yılmaz ve grubu (Akceylan, 2009), kaliks[4]arenin, halkalı sekonder amin ve formaldehit ile reaksiyonundan bir Mannich bazı türevini sentezlemişlerdir (Şekil 2.8). Daha sonra bu bileşiği dibromoksilen ile oligomerleştirmişlerdir. Kanserojen azo boyaları ve aromatik aminler ile yaptıkları sorpsiyon deneyleri sonucunda bu oligomerleşmiş ve oligomerleşmemiş kaliks[4]aren bileşiklerinin, aromatik aminlerden ziyade azo boyaları için daha iyi bir sorbent olduğunu tespit etmişlerdir. Azo boyaları ve aromatik aminlerin kaliks[4]aren bazlı bileşikler tarafından absorplanmasında,

hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerin oluşması için amino gruplarının önemli bir rol oynadığını gözlemlemişlerdir.



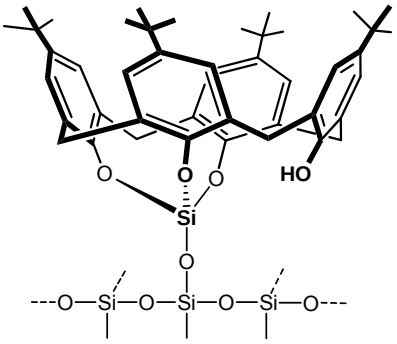
Şekil 2.8. Azo boyalarının absorplanmasında etkili olan kaliks[4]aren bazlı polimer bileşik

Yılmaz ve arkadaşları (2007), yaptıkları çalışmada farklı boşluk çaplarına sahip olan kaliks[n]arenleri sentezlemişler (Şekil 2.9) ve daha sonra bu bileşikleri kanserojenik azo boyalara karşı sorbent olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçları sübstitüe edilmemiş kaliks[n]arenler ile kıyaslamışlardır. Kaliks[6,8]arenin karboksilik asit türevlerinin azo boyalarını daha yüksek oranda taşıdıklarını gözlemlemişlerdir ve bunun karboksilik asit grupları ile anyonik boyalardaki sülfonat grupları arasında bulunan elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı ve konuk-konak etkileşimlerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.



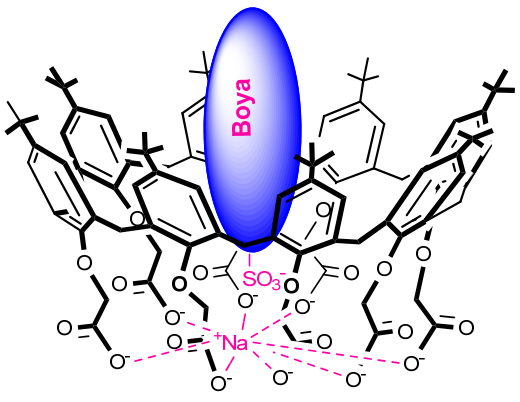
Şekil 2.9. Kaliks[6]arenin karboksilik asit türevinin azo boyaları ile kompleksleşme modeli

Memon ve arkadaşları (2010), p-tert-bütil-kaliks[4]aren bazlı silika reçinesinin azo boyalarını adsorplama davranışlarını araştırmışlardır (Şekil 2.10). Adsorpsiyon çalışmalarını; pH, elektrolit, etkileşme süresi, sıcaklık, boya konsantrasyonu ve adsorbent dozajının etkisi gibi deneysel parametrelerin optimum koşullarında gerçekleştirmişlerdir. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon prosesinin doğasının endotermik ve doğal olduğunu ispatlamışlardır. Sonuç olarak p-tert-bütil-kaliks[4]aren bazlı silika reçinesinin seçilmiş azo boyalarını uzaklaştırmada büyük ölçüde etkili olduğunu kanıtlamışlardır.



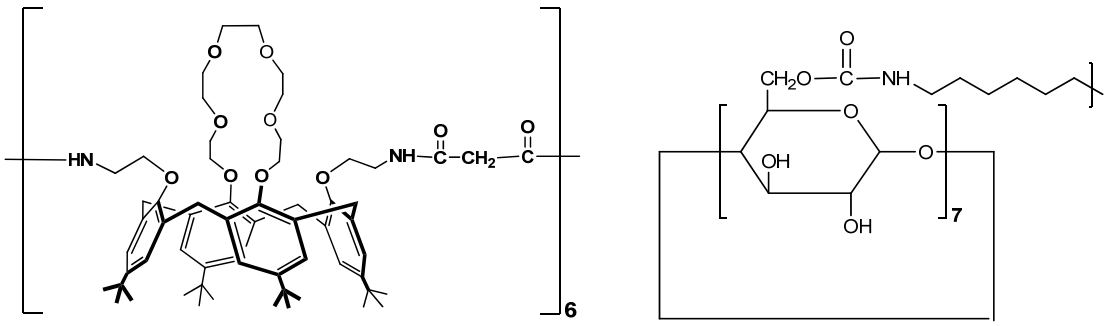
Şekil 2.10. *p*-tert-bütil-kaliks[4]aren bazlı silika reçinesi

Yılmaz ve grubu (Güngör, 2008), azo boyaları atık sulardan gidermede düşük maliyetli ve etkili bir ekstrant olarak kaliksarenlerin potansiyel kullanımını incelemek amacıyla kaliks[n]aren türevlerini sentezleyerek çözeltilerden azo boyaların giderilmesini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda kaliks[8]arenin karboksilik asit türevlerinin azo boyalara karşı en yüksek yakınlığı gösterdiğini tespit etmişlerdir (Şekil 2.11).



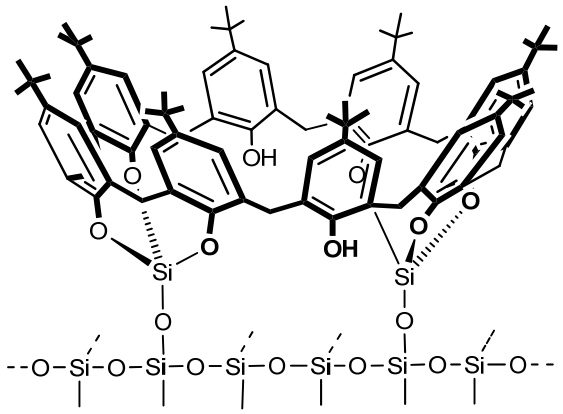
Şekil 2.11. Kaliks[8]arenin karboksilik asit türevinin azo boyaları ile kompleksleşme modeli

Yılmaz ve arkadaşları (Yılmaz, 2007), kaliks[4]aren bazlı bir oligomer ve bir β-siklodekstrin polimeri sentezlemişlerdir (Şekil 2.12). Sentezledikleri bu materyallerin azo boyaları adsorplama davranışlarını incelemişler ve β-siklodekstrin polimerinin kaliks[4]aren bazlı oligomerden daha iyi bir sorbent olduğu sonucuna varmışlardır. Buna ek olarak crown-6 ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bazlı bir oligomer sentezlemişler ve azo boyalarla kompleksleşmesini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda azo boyalara karşı en fazla yakınlığı kaliks[4]crown-6 oligomerinin gösterdiğini belirtmişlerdir. Bunun nedenini, kaliks[4]crown-6 bileşiğinin Na^+ katyonunu sülfonatlı boyalarla iyon çifti olarak taşımasından kaynaklandığı şeklinde açıklamışlardır.



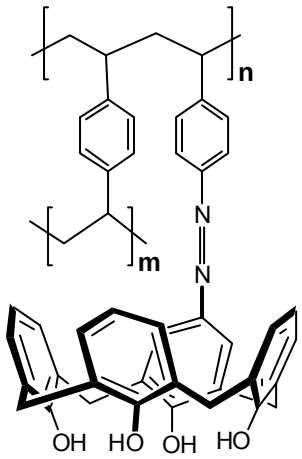
Şekil 2.12. Azo boyaların giderilmesinde kullanılan kaliks[4]aren oligomerleri ve β-siklodekstrin polimeri

Memon ve grubu (2011), yaptıkları çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[8]arenin silika yüzeyine immobilizasyonu vasıtasıyla yeni bir reçine elde etmişler ve bu reçineyi sulu çözeltilerdeki azo boyaları gidermede kullanmışlardır (Şekil 2.13). Azo boya olarak Reactive Black-5 ve Reactive Red-45 kullanmışlar ve bu boyaları gidermek için optimum pH değerlerinin 3 ve 9 olduğunu tespit etmişlerdir. Elde ettikleri verilerden *p-ter*-bütilkaliks[8]aren bazlı silikanın, saf silika ve *p-ter*-bütilkaliks[8]arenden daha iyi bir sorbent olduğu sonucuna varmışlardır.



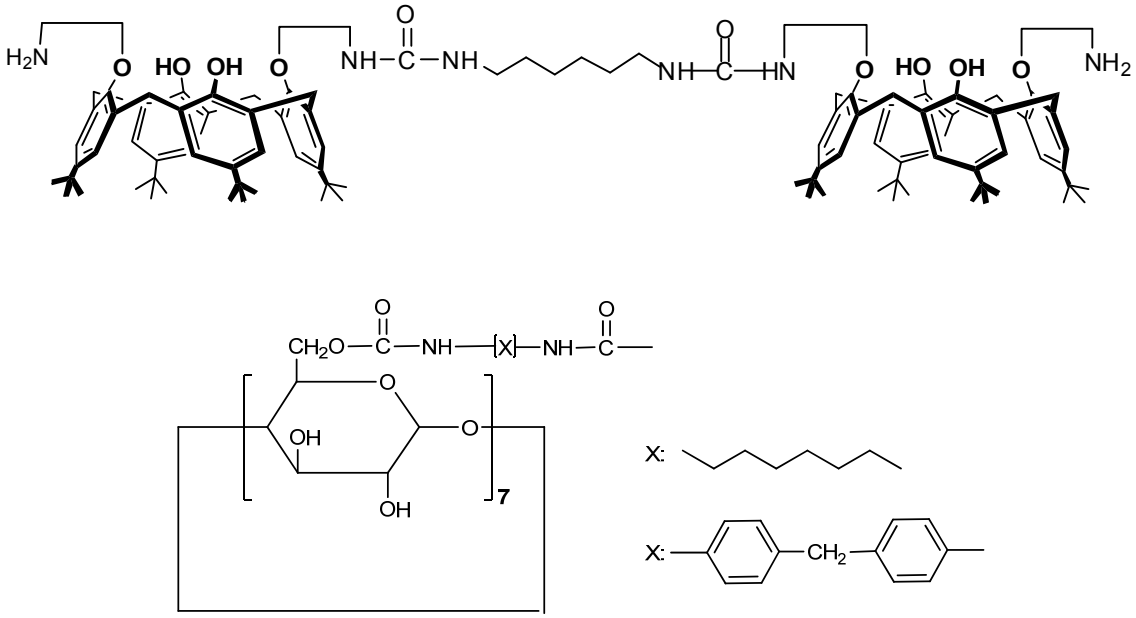
Şekil 2.13. *p*-tert-bütil-kaliks[8]aren bazlı silika reçinesi

Memon ve arkadaşları (2009), kaliks[4]areni modifiye edilmiş Amberlite XAD-4 reçinesinin yüzeyine immobilize etmişler ve bu kaliks[4]aren bazlı reçineyi azo boyaların giderilmesinde sorbent olarak kullanmışlardır (Şekil 2.14). Saf reçine ve kaliks[4]aren bazlı reçinenin bazı azo boyalarla etkileşimlerini kıyaslamışlar ve kaliks[4]aren bazlı reçinenin daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir.



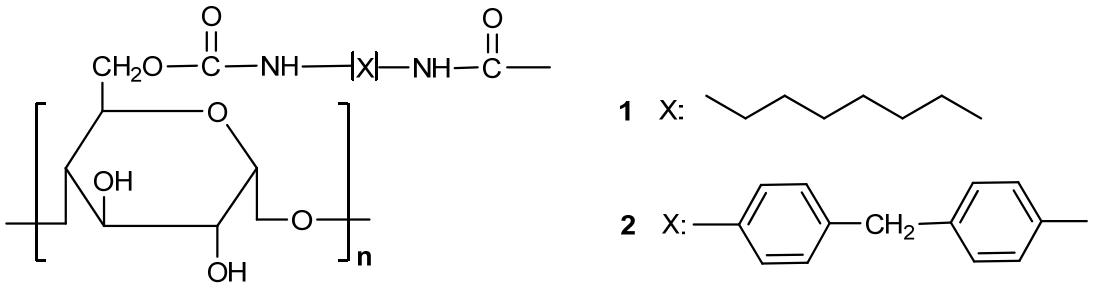
Şekil 2.14. Kaliks[4]aren bazlı Amberlite XAD-4 reçinesi

Yılmaz ve arkadaşları (Yılmaz, 2006), iki farklı β-siklodekstrin polimeri ve kaliks[4]aren bazlı bir oligomer sentezlemişlerdir (Şekil 2.15). Daha sonra bu polimerleri ve oligomeri suda çözünebilen bazı azo boyaların çözeltilerden giderilmesinde kullanmışlardır. Etkileşim zamanı, pH, NaCl konsantrasyonu gibi birtakım parametrelerin sorpsiyon kapasitesine etkisini araştırmışlar ve yaptıkları çalışma sonucunda kaliks[4]aren bazlı oligomerin azo boyalar için zayıf bir sorbent olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 2.15. Azo boyaların giderilmesinde kullanılan kaliks[4]aren oligomeri ve β-siklodekstrin polimerleri

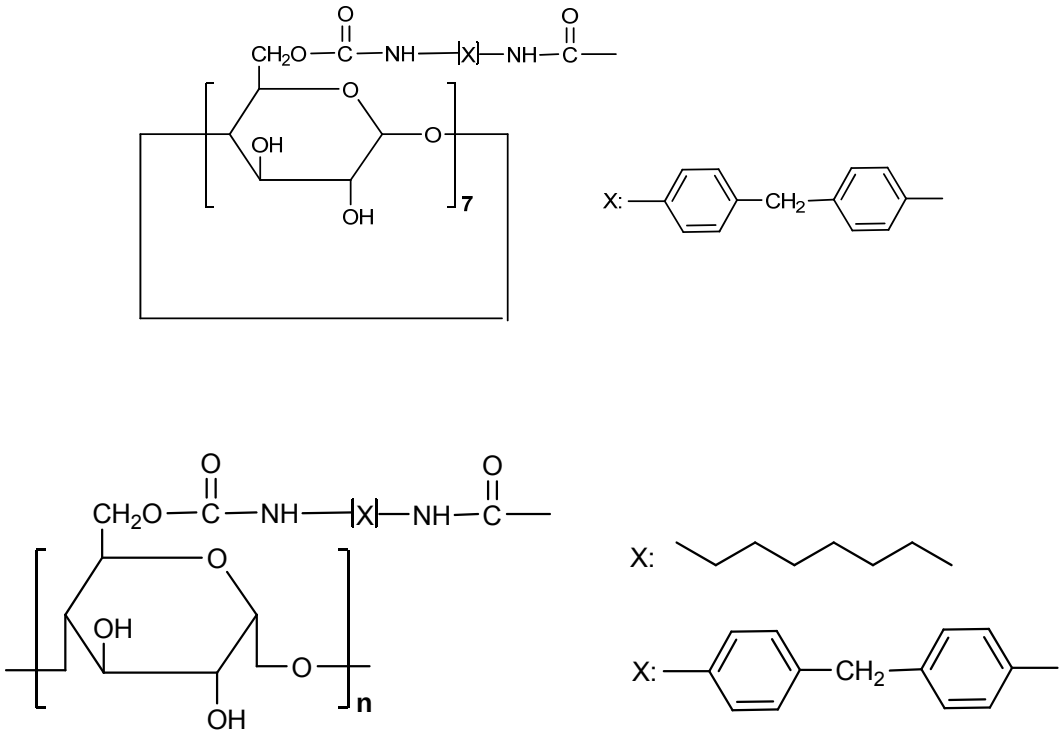
Yılmaz ve grubu (Yılmaz, 2010), iki farklı β-siklodekstrin polimeri sentezlemişler ve azo boyaları ile bazı aromatik aminlerin çözeltilerden giderilmesinde sorbent olarak kullanmışlardır (Şekil 2.16). Yaptıkları sorpsiyon deneyleri sonucunda 2 nolu polimerin azo boyaları ve aromatik aminleri gidermede 1 nolu polimerden daha iyi bir sorbent olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 2.16. Azo boyaların ve aromatik aminlerin giderilmesinde kullanılan β-siklodekstrin polimerleri

Yılmaz ve arkadaşları (Yılmaz, 2007), nişasta bazlı iki farklı polimer ve β-siklodekstrin bazlı bir polimer sentezlemişler ve Congo Red'in çözeltilerden giderilmesinde sorbent olarak kullanmışlardır (Şekil 2.17). Başlangıç pH' ını, etkileşim zamanını ve boya konsantrasyonunu en iyi deneysel koşulları elde edebilmek için değiştirmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda pH değişiminden hem polimerin hem de

boya moleküllerinin şiddetli bir şekilde etkilendiğini ve β-siklodekstrin bazlı polimerin en iyi adsorpsiyonu pH 7' de verdiğini bulmuşlardır.



Şekil 2.17. Congo Red'in giderilmesinde kullanılan nişasta bazlı polimerler ve β-siklodekstrin polimeri

Bu çalışmada suda çözünebilen *p*-sülfonatokaliks[4]aren ve *p*-sülfonato kaliks[6]aren sentezlendikten sonra manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilize edilerek bazı kanserojen azo boya ve aromatik aminlerin sulardan uzaklaştırılmasında kullanıldı.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Enstrümantal Teknikler

Erime noktası EZ-Melt 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. HPLC ölçümleri Ace 5 C_{18} (25 cm, 4.6 mm) kolonu kullanılarak Agilent 1200 HPLC modeli ile gerçekleştirildi.

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.

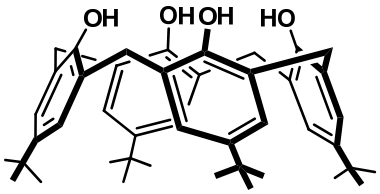
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürlerde bulunan metotlara göre hazırlanmış bazıları ise daha önceki metotların modifiye edilmesiyle elde edilmiştir. Aşağıda bu çalışmada kullanılan **1-9** 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 ^oC 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

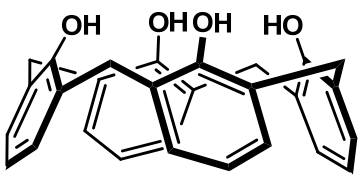
ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1.5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, 1 l etil asetat ile muamele edilerek 1 saat karıştırılır ve sonra da çökmenin tamamlanması beklenir. 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).



(1)

3.2.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin dealkilasyonu (2)

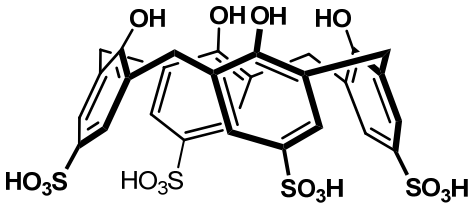
52.4 g (70.71 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**), 675 ml kuru toluende çözülür üzerine 32 g (340 mmol) fenol ilave edilir. 76 g (570 mmol) $AlCl_3$ üç parça halinde 10 dakika ara ile ilave edilir. Son $AlCl_3$ ilavesinden sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Buz banyosu içerisindeki balona 0.2 N HCl ilave edilir. Organik ve sulu faz ayrılır ve nötralleştirilir. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur. Oluşan sarı renkli çözelti distillenir ve üzerine 500 ml metanol ilave edilir. Metanol ilavesi ile çöken bej renkli madde süzülür, kurutulur. Kloroform–metanol sisteminde kristallendirilir ve %78 verimle beyaz renkli kristaller oluşur. Erime noktası 313 ^{o}C (lit: 314, Gutsche 1990). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) : δ 4.23 (d , 4H) , 4.23 (d , 4H, ArCH2Ar) , 6.67 (t , 4H , J=7.44 Hz, ArH) 7.45 (d , 4H , J=7.56 Hz, ArH) , 10.16 (s ,4H, OH).



(2)

3.2.3. *p*-Sülfonatokaliks[4]aren (3)

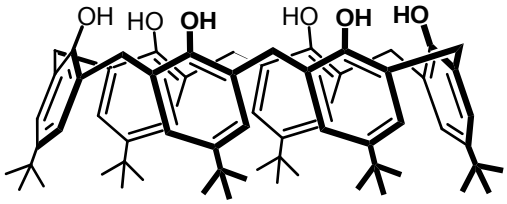
0,3 g kaliks[4]aren bileşiği (**2**) ve derişik H_2SO_4 (5 mL) oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bir miktar karışımdan alınır, sülfolama işleminin olup olmadığını suda çözünürlüğünden kontrol edilir. Karışım dietileter içerisinde çöktürülür. Vakumda süzülür ve dietileter ile yıkanıp kurutulur. Ürün: 0,45 g (% 85).^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 4,15 (s, 8H, $ArCH_2Ar$), 7,78 (s, 8H, ArH).



(3)

3.2.4. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin sentezi (4)

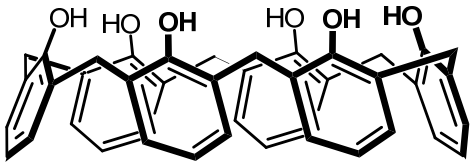
2 litrelik 3 ağızlı bir balona *p-tert*-bütil fenol (100 g; 0,665 mol), %37'lik formaldehit (135 mL; 1,80 mol) ve KOH (15,0 g; 0,227 mol) eklenir. Reaksiyon karışımı 2 saat süre ile ısıtılır. Bu süre sonunda yaklaşık 85 mL su toplanır. Limon sarısı renkli çözelti altın sarısı rengini alır. Soğuduktan sonra bunun üzerine 1 litre ksilen eklenip, 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Bu esnada reaksiyon karışımı sarıdan turuncuya döner. Karışım oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan madde süzülür. Ürün 2,5 L kloroform da çözülür (hepsi çözünmez). 800 mL, 1M HCI ile etkileştirilir. Organik faz ayrılır, 250 mL kalıncaya kadar distile edilir. Daha sonra üzerine 1000 mL sıcak aseton dökülerek soğumaya bırakılır. Oluşan beyaz çökelek süzülerek alınır. Verim: 90-98 g (%88). Erime noktası: 371^{o}C (Lit., 372-374^{o}C, Gutsche 1990). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.29 (s, 54H, Bu^t), 3.90 (d, 12H, $ArCH_2Ar$), 7.16 (s, 12H, ArH), 10.42 (s, 6H, OH).



(4)

3.2.5. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin dealkilasyonu (5)

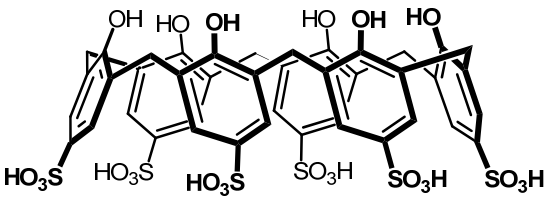
10,54 g (11,0 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[6]aren (**4**), kuru toluende (125 mL) çözülerek, üzerine fenol (6,19 g; 66,0 mmol) ve $AlCl_3$ (11,75 g; 88 mmol) 10 dakika ara ile üç kısımda ilave edilir. Son $AlCl_3$ ilavesinden sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon buzlu su (100 mL) ilave edilerek durdurulur ve organik faz ayrılır. Toluen uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı, metanol (70 mL) ile muamele edilir ve elde edilen renksiz ürün, metanol-kloroformdan kristallendirildiğinde bileşik **5**, %89 verimle (6,13 g) beyaz toz halinde elde edilir. Erime noktası: 415^oC (Lit., 417-418^oC, Gutsche 1990). ^{1}HNMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 4,0 (s, 12H, $ArCH_2Ar$); 6,7-7,4 (m, 12H, ArH); 10,4 (s, 4H, ArOH).



(5)

3.2.6. *p*-Sülfonatokaliks[6]aren (6)

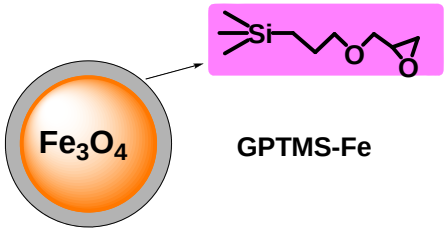
0,3 g kaliks[6]aren bileşiği (**5**) ve derişik H_2SO_4 (5 mL) oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bir miktar karışımdan alınır, sülfolama işleminin olup olmadığını suda çözünürlüğünden kontrol edilir. Karışım dietileter içerisinde çöktürülür. Vakumda süzülür ve dietileter ile yıkanıp kurutulur. Ürün: 0,40 g (% 70). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 3,78 (s, 12H, $ArCH_2Ar$), 7,22 (s, 12H, ArH).



(6)

3.2.7. Epoksi uçlu manyetik nanopartiküllerin hazırlanması (7)

1.75 g sodyum dodesilbenzensülfonat 15 ml ksilen ile süspanse edilir ve 1 mmol $FeCl_2.4H_2O$ ve 2 mmol $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ 0.9 ml deiyonize suda çözüldükten sonra bu karışıma ilave edilir. Daha sonra 12 saat oda sıcaklığında, 1 saat de 90 °C' de azot atmosferinde karıştırılır. Bu süre sonunda çözeltiye 1 ml hidrazin (%34'lük sulu çözeltisi) enjekte edilir ve 3 saat daha 90 °C' de karıştırılır ve 1 saat içerisinde 40 °C' ye soğutulur. Sıcaklık 40 °C' de iken karışıma 2 ml TEOS ve 2 ml (3-glisidiloksipropil) trimetoksisilan enjekte edilir. Elde edilen silika kaplı manyetik nanopartikül ksilen fazından su fazına geçmesiyle ayrılır. Daha sonra bir mıknatıs yardımıyla manyetik özellikten yararlanılarak ürün dekante edilir, etanol ve su ile yıkanarak vakum altında kurutulur (Lee, 2008).



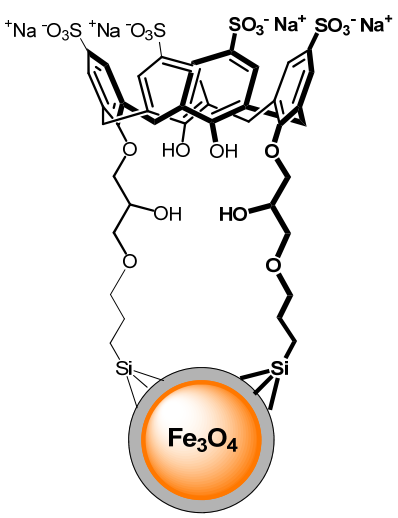
(7)

3.2.8. Bileşik 3 ve 6' nın epoksi uçlu manyetik nanopartiküllere immobilizasyonu (8 ve 9)

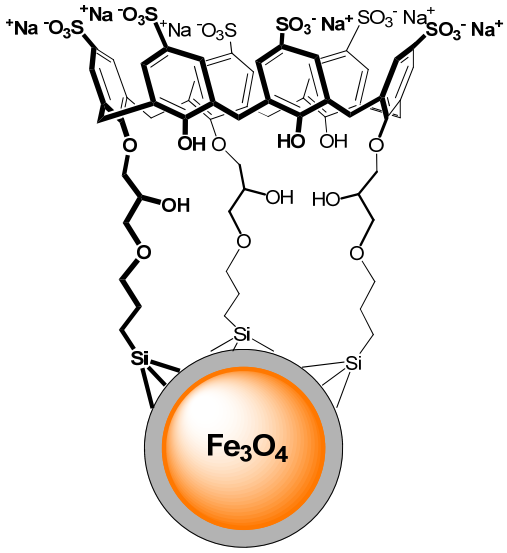
Sentezlenen **3** ve **6** nolu sülfolu kaliksaren türevleri aşağıda verilen genel prosedüre göre epoksi uçlu manyetik nanopartiküllere immobilize edildi.

Genel prosedür: Her bir sülfolu kaliksaren bileşiğinden 0.3 g alındır ve 0.11 g NaOH ile 3 ml deiyonize suda oda sıcaklığında yarım saat karıştırılır. Daha sonra 12 ml DMSO ve 0.9 g epoksi uçlu manyetik nanopartikül eklenir ve 50 °C' de 48 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Bu süre sonunda bileşiklerin manyetik özelliklerinden

yararlanılarak dekante edilir, etanol ve su ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Elde edilen tüm kaliks[4]aren bazlı manyetik nanopartiküllerin oluşumu FT-IR, TGA/DTG analizleri ile gerçekleştirildi.



(8)

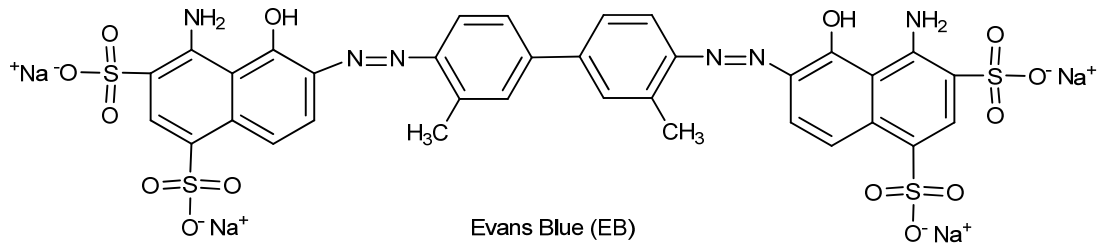


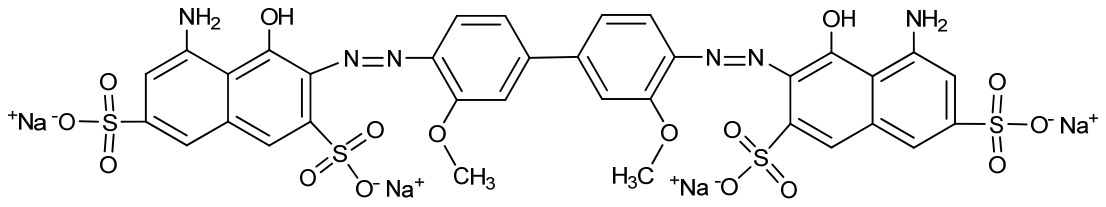
(9)

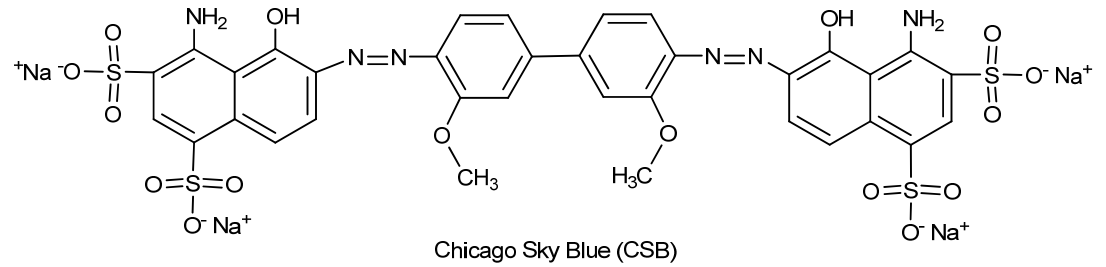
3.3. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

3.3.1. Azo boyarmaddelerinin ekstraksiyon çalışmaları

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin azo boyarmaddeleri sorpsiyon kabiliyetlerini incelemek amacıyla katı-sıvı ektsraksiyon çalışmaları yapıldı. Bunun için 25 mg sorbent (kaliksaren bazlı manyetik nanopartiküller) ve 10 ml bazı azo boyar maddelerin (Evans Blue, Direct Blue 15, Chicago Sky Blue) (2.10^{-5} M) çözeltisi kullanıldı. Farklı pH' larda azo boyarmaddeleri ekstarksiyonunu gerçekleştirmek için azo boyarmadde çözeltilerinin başlangıç pH' ları sırasıyla 3.0, 5.5 ve 8.0'e 0.01 M KOH/HCl kullanarak hazırlandı. Ekstraksiyon çalışmaları yapılırken sorbent ve boya çözeltisi bulunan karışımın içine 0.2 g NaCl ve 1 ml etanol ilave edilerek 1 saat süreyle 25 °C de etkileştirildi. Bu süre sonunda geriye kalan sulu fazdaki azo boyarmadde denge konsantrasyonu spektrofotometrik metotla (UV-Vis) tayin edildi. UV-Vis ölçümleri Evans Blue (EB) için 596 nm' de, Direct Blue 15 (DB 15) için 590 nm' de ve Chicago Sky Blue (CSB) için 620 nm' de yapıldı. Kullanılan azo boyarmaddelerin molekül formülleri aşağıda verildi.



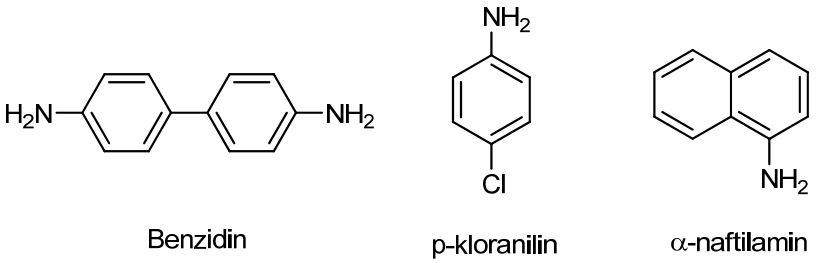




Şekil 3.1. Kullanılan azo boyarmaddeleri

3.3.2. Aromatik aminlerin ekstraksiyon çalışmaları

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin aromatik aminleri sorpsiyon kabiliyetlerini incelemek amacıyla katı-sıvı ektsraksiyon çalışmaları yapıldı. Bunun için 25 mg sorbent (kaliksaren bazlı manyetik nanopartiküller) ve 10 ml aromatik amin (p-kloranilin, α-naftilamin, benzidin) (1.10^{-4} M) çözeltisi kullanıldı. Farklı pH' larda aromatik amin ekstarksiyonunu gerçekleştirmek için aromatik amin çözeltilerinin başlangıç pH' ları sırasıyla 3.0, 7.0 ve 8.5'e 0.01 M KOH / HCl kullanarak hazırlandı. Ekstraksiyon çalışmaları yapılırken sorbent ve aromatik amin çözeltisi bulunan karışımın içine 0.2 g NaCl ve 1 ml etanol ilave edilerek 1 saat süreyle 25 °C de etkileştirildi. Bu süre sonunda geriye kalan sulu fazdaki aromatik amin denge konsantrasyonu kromotografik metotla (HPLC) tayin edildi. Kullanılan aromatik aminlerin molekül formülleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2. Kullanılan aromatik aminler

HPLC ölçümlerinde mobil faz olarak asetonitril ve su kullanıldı. Akış oranı 1ml/dk, sıcaklık 25°C, enjeksiyon hacmi 20 µl, gradiyent değeri 0 dk %20 asetonitril ve %80 su; 25 dk %80 asetonitril ve %20 su olarak ayarlandı. Ölçümler 280 nm' de gerçekleştirildi.

Yapılan ekstraksiyon çalışmaları sonucunda sorpsiyon yüzdeleri (%S) aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\%S = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

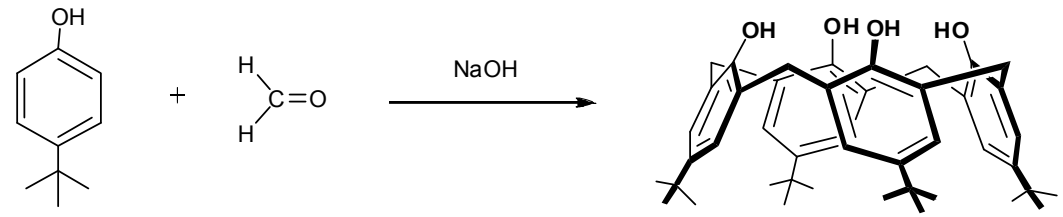
Ao = Baslangıçta sulu fazdaki azo boya veya aromatik amin konsantrasyonu

A = Sorpsiyondan sonra sulu fazdaki azo boya veya aromatik amin konsantrasyonu

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

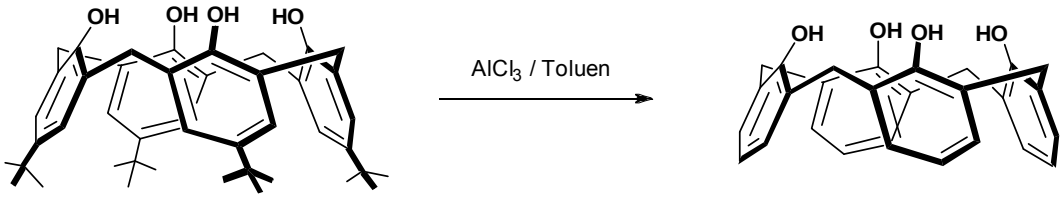
Bu çalışmadaki amaç, endüstride özellikle tekstil, farmakoloji, plastik, kağıt ve kozmetik vb. gibi alanlarda çok miktarda kullanılan ve endüstriyel atık olarak ortaya çıkan, çevreyi ve canlı sağlığını tehdit eden azo boyarmaddelerinin ve aromatik aminlerin katı-sıvı ekstraksiyonu yolu ile sulardan uzaklaştırılmasını sağlayan kaliksaren türevlerini sentezlemektir.

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



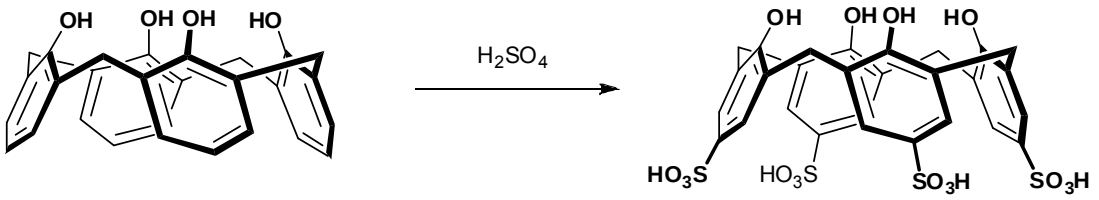
(1)

p-ter-Kaliks[4]arenin *p*-pozisyonundan fonksiyonlandırabilmesi için *ter*-bütil gruplarının dealkilasyon yolu ile giderilmesi gerekir. Bunun için bu işlem fenol ve $AlCl_3$ varlığında susuz toluen içerisinde oda sıcaklığında 4 saat karıştırılarak gerçekleştirildi ve bileşik **2** % 78 verimle elde edildi. Dealkilasyon işlemi *p-ter*-kaliks[4]arenin ^{1}H NMR spektrumundaki 1.20 ppm deki sinyallerin kaybolması ile doğrulandı.



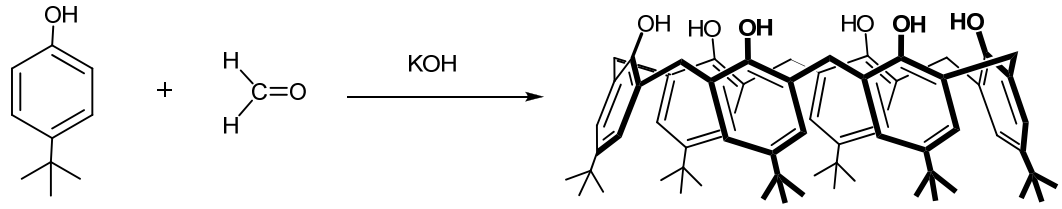
(2)

Elde edilen kaliks[4]aren **(2)** literatüre göre (Shinkai, 1984) sülfolanarak % 85 verimle suda çözünebilen *p*-sülfonatokaliks[4]aren **(3)** elde edildi. Bu bileşik ^{1}H NMR spektoskopisi ile karakterize edildi. Bileşik **3**'nin ^{1}H NMR spektrumunda aromatik hidrojenlere ait sinyaller singlet olarak 7.78 ppm de gözlendi.



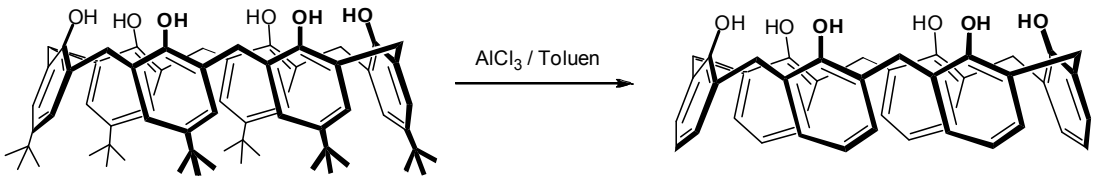
(3)

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



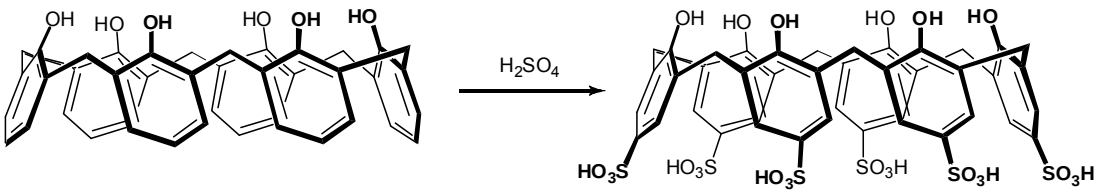
(4)

p-ter-bütilkaliks[6]aren **(4)** literatüre göre (Gutsche, 1990) toluen ortamında $AlCl_3$ ile etkileştirilerek dealkilasyon işlemi gerçekleştirildi ve kaliks[6]aren **(5**) % 89 verimle elde edildi. Aynı şekilde dealkilasyon işlemi *p-ter*-bütilkaliks[6]aren deki t-bütil gruplarına ait 1.29 ppm deki siglet pikin kaybolması ile doğrulandı.



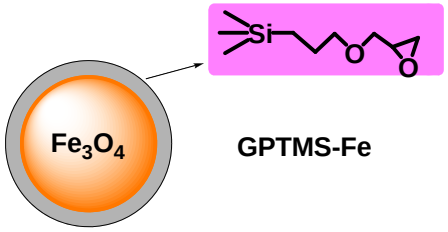
(5)

Elde edilen kailks[6]aren **(5)** literatüre göre (Shinkai, 1984) sülfolanarak % 70 verimle suda çözünebilen *p*-sülfonatokaliks[6]aren **(6)** elde edildi. Bu bileşik ^{1}H NMR spektoskopisi ile karakterize edildi.^{1}H NMR spektrumunda 7.25 ppm deki aromatik protonlara ait sinyallerin singlet olarak gözlenmesi bileşik **6**'nın oluştuğunu doğruladı.

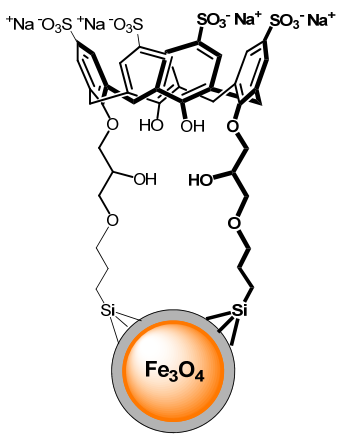


(6)

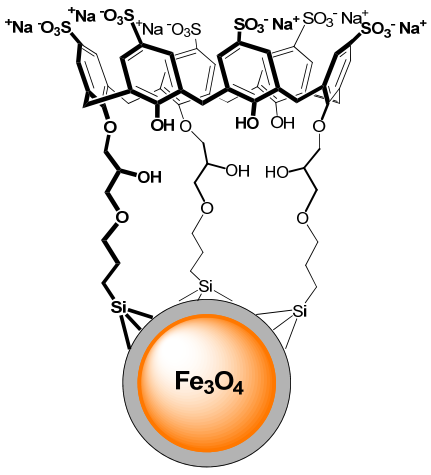
Sentezlenen **3** ve **6** nolu bileşiklerin immobilize edileceği epoksi uçlu manyetik nanopartiküller literatüre göre öncelikle $FeCl_2.4H_2O$ ve $Fe(NO_3)_3.9H_2O$' ın etkileştirilmesi ve ardından TEOS ile birlikte (3-glisidiloksipropil) trimetoksisilanın ilavesiyle hazırlandı.



(7)

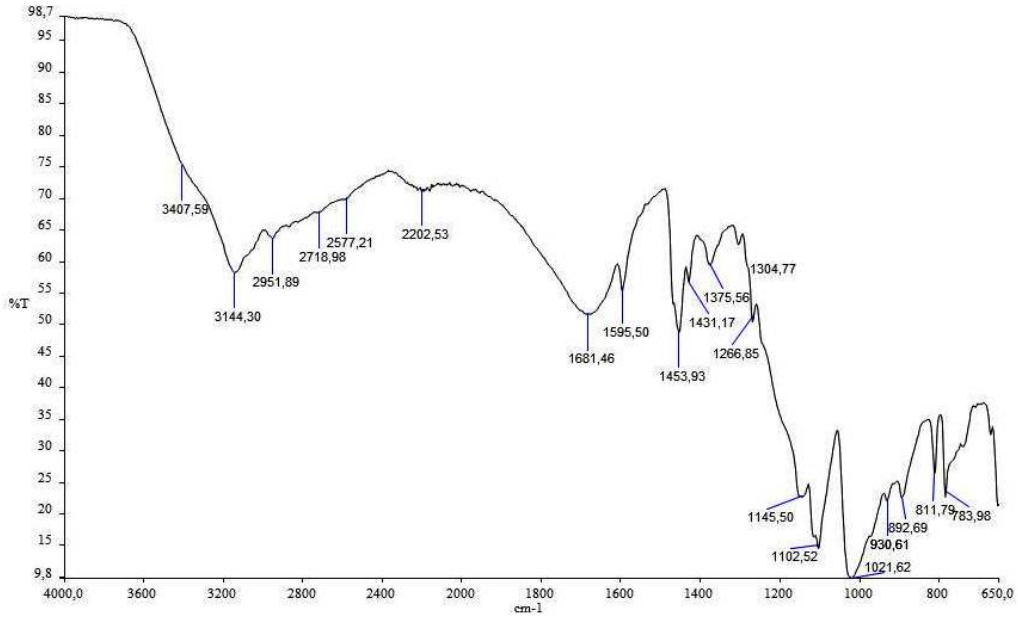


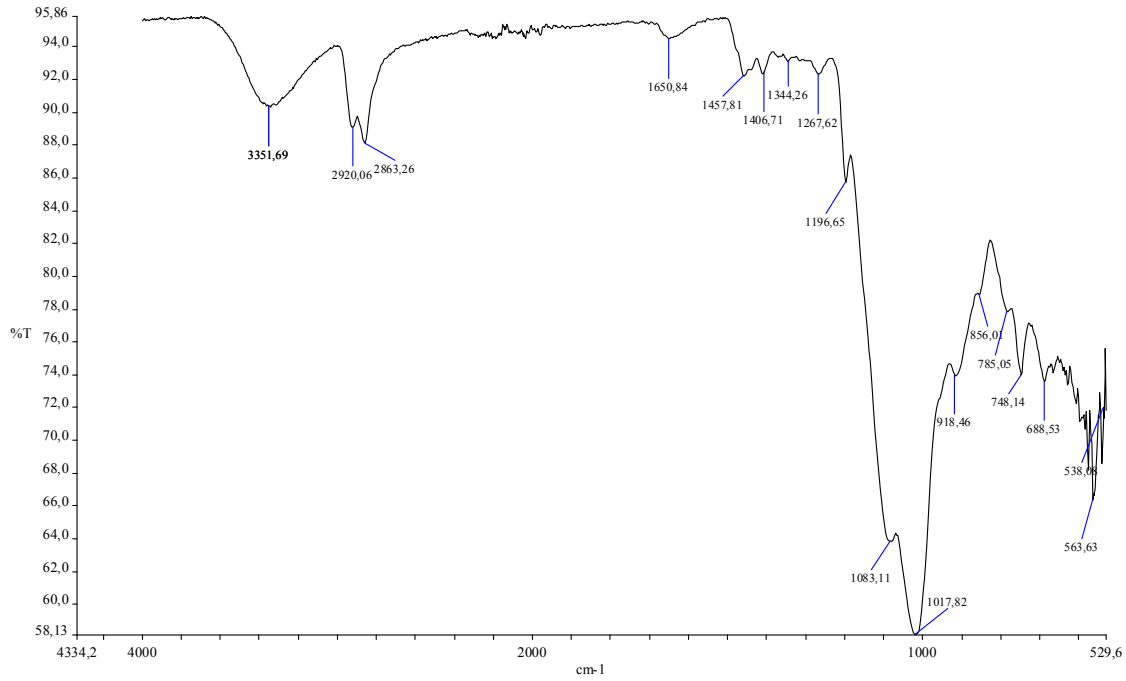
(8)

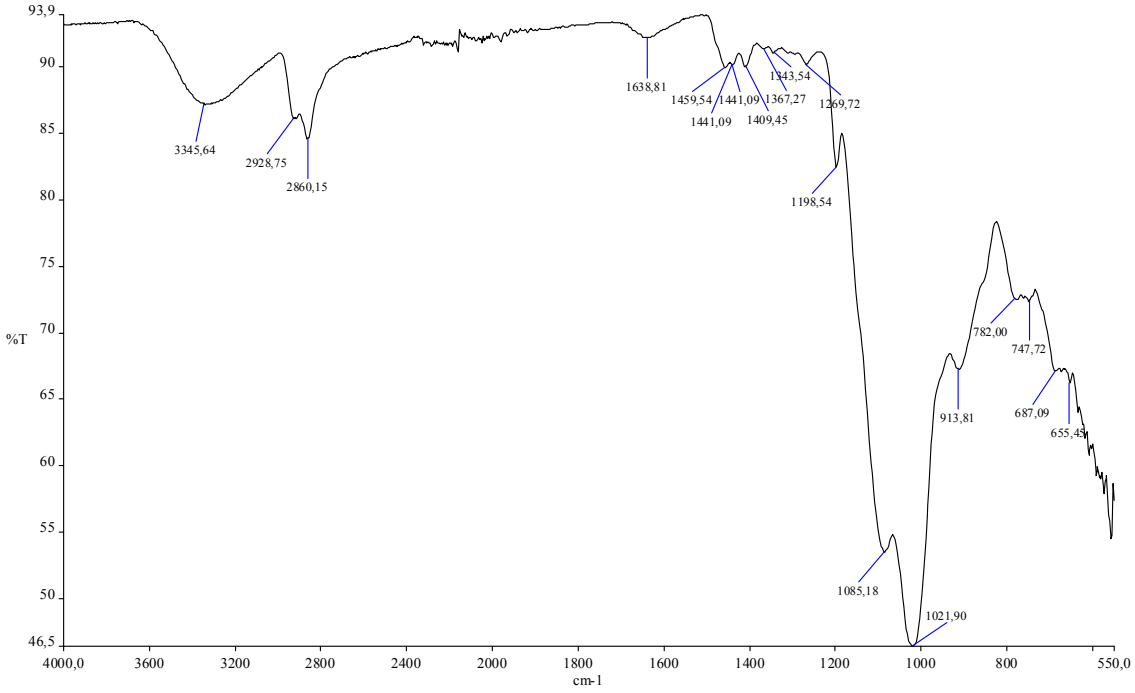


(9)

Daha sonra bu bileşikler (**3** ve **6**) kaliksarenin fenolik oksijenlerinden DMSO/ H_2O ortamında NaOH varlığında epoksi uçlu manyetik nanopartiküllere immobilize edildi. İmmobilizasyon işlemleri FT-IR, UV spektroskopisi ve termal analizler ile doğrulandı.

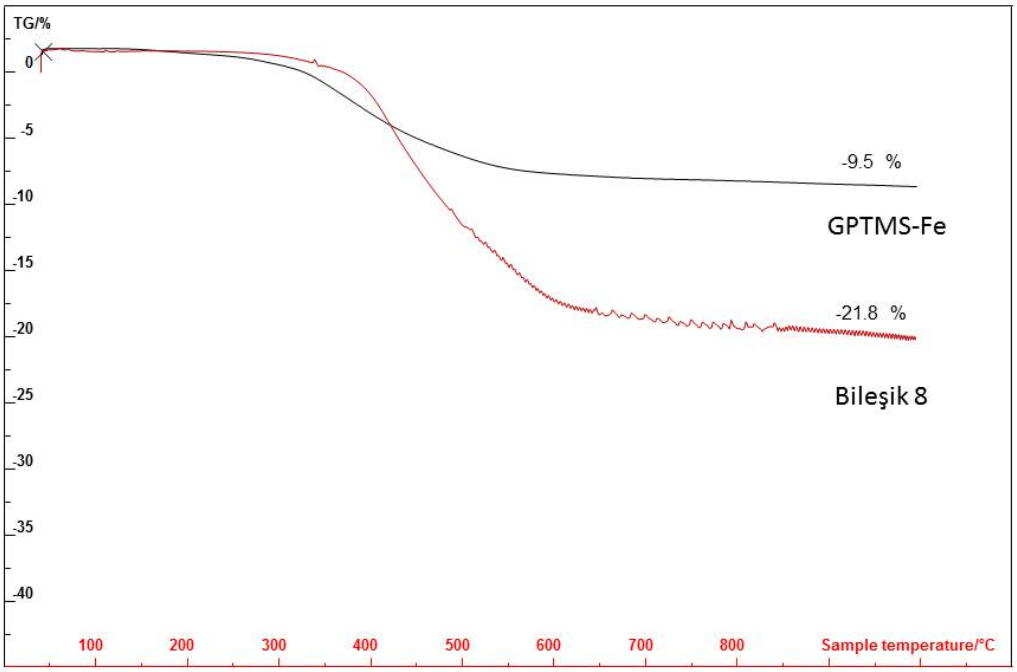

%T
cm-1
3407,59
3144,30
2951,89
2718,98
2577,21
2202,53
1681,46
1595,50
1453,93
1431,17
1375,56
1304,77
1266,85
1145,50
1102,52
1021,62
930,61
892,69
811,79
783,98


%T
cm-1
3351,69
2920,06
2863,26
1650,84
1457,81
1406,71
1344,26
1267,62
1196,65
1083,11
1017,82
918,46
856,01
785,05
748,14
688,53
563,63

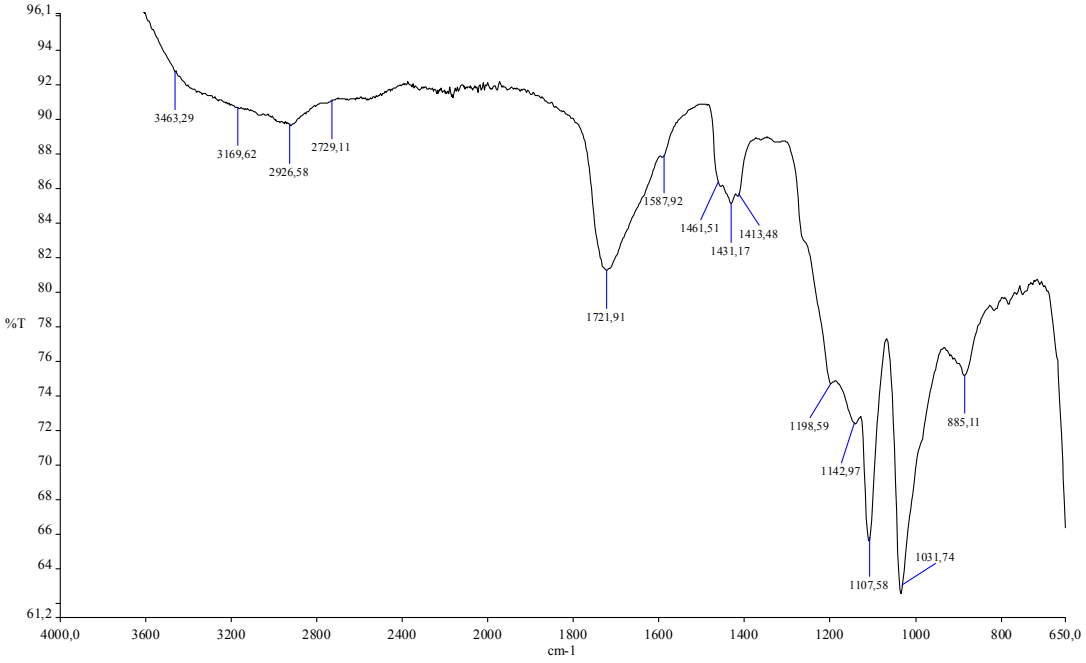


Şekil 4.1. Sırasıyla bileşik **3**, GPTMS-Fe ve bileşik **8**'in FT-IR spektrumu

Bileşik **8**'in yapı karakterizasyonu için yapılan FT-IR analizinde Şekil 4.1 de görüldüğü gibi başlangıç maddesi olarak kullanılan epoksi fonksiyonlu nanoparçaçıklar (GPTMS-Fe) ile immobilizasyondan sonra elde edilen **8**'in FT-IR spektrumunda belirgin bir fark gözlenmedi. Bundan dolayı yapı analizi için termal analiz kullanıldı. Şekil 4.2 de GPTMS-Fe ve **3'**e ait olan TG termogramları görülmektedir. Kaliks[4]aren'in sülfo türevi immobilize edilmeden önce epoksi fonksiyonlu nanoparçacıklar'a ait bozunma oranı Şekil 4.2 de görüldüğü gibi sadece % 9.5 dur. Bu bozunma yapıdaki nem, glisidoksi propil ve metoksi gruplarına aittir. Bu manyetik nanoparçacıklara sentezlenen **3** nolu kaliks[4]aren'in sülfo türevi immobilize edildiğinde bozunma oranları oldukça değişmiş ve farklı sıcaklıklarda bozunma göstermişlerdir. Şekil 4.2 de GPTMS-Fe ve bileşik **8**'in immobilize edildiği manyetik nanoparçacıkların TG eğrisi görülmektedir. Bu eğriden bozunma oranının % 21.8 olduğu gözlendi. Bu artışın yapıdaki kaliksaren birimlerine ait olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. GPTMS-Fe ve bileşik **8**'in TG termogramı

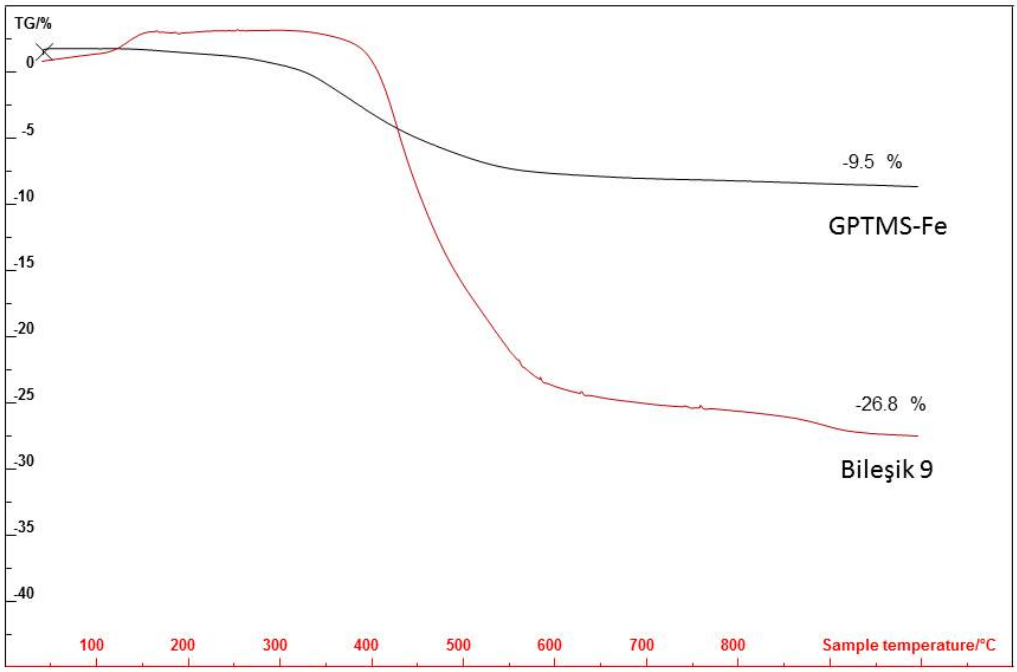




Şekil 4.3. Sırasıyla bileşik **6** ve **9**'in FT-IR spektrumu

Diğer taraftan boşluk hacmi daha büyük olan kaliks[6]aren'in sülfo türevi (**6**), epoksi fonksiyonlu nanoparçaçıklara immobilize edildi ve yapı karakterizasyonu için FT-IR, UV spektroskopisi ve termal analiz sistemleri kullanıldı.

Bileşik **6** ve **9** için FT-IR spektrumları Şekil 4.3 de verildi. Şekilde görüldüğü gibi kaliks[6]aren'in sülfo türevinin GPTMS-Fe yüzeyine immobilize edildikten sonra FT-IR spektrumunda belirgin bir değişimin olmadığını söylemek mümkündür. Başka bir ifadeyle immobilizasyon işleminin gerçekleştiğini FT-IR spektrumlarına bakarak ifade etmek oldukça güçtür. Bunun yansıra yapılan termal analiz çalışmalarına göre immobilizasyon ile ilgili değerlendirme yapmak daha sağlıklı olacaktır. Şekil 4.4 de GPTMS-Fe ve bileşik **9**'in TG verileri verilmiştir. 50-900 ^{o}C de yapılan termogravimetrik analizde, GPTMS-Fe de meydana gelen bozunma % 9.5 iken, bileşik **9** için bozunma oranı % 26.8 dir. Bozunma oranındaki bu artış kaliksaren birimlerine ait bir artmadır.



Şekil 4.4. GPTMS-Fe ve bileşik **9**'in TG termogramı

FT-IR ve termal analizlerin yanı sıra kullanılan sülfolu kaliks[4,6]arenlerin manyetik nanoparçaçıklara immobilize olup olmadığı UV-visible spektroskopisi ile kontrol edildi. Bunun için kullanılan sülfolu kaliksarenlerin standart çözeltileri hazırlandı ve UV ile absorbansı ölçüldü. Reaksiyon ortamından belirli bir süre sonunda alınan numunedeki sülfolu kaliksarenin konsantrasyonu UV ile belirlenerek, sülfolu kaliksarenlerin manyetik nanoparçaçıklara bağlanıp bağlanmadığı hakkında bilgi verdi. Elde edilen absorbsiyon sonuçları Çizelge 4.1' de verildi. Reaksiyon ortamından alınan sülfolu kaliksarenlerin standart çözeltilere göre absorbansındaki azalma ile bağlanmanın olduğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 4.1. Sülfolu kaliks[4]aren (**3**) ve kaliks[6]aren (**6**) için absorbans değerleri

Bileşik	**Standart**	**Numune**
3 (380 nm)	0,723	0,420
6 (364 nm)	0,701	0,383

4.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

4.1.1. Azo boyarmaddelerinin ekstraksiyon çalışmaları

Sentezlenen **8** ve **9** nolu bileşikler ile azo boyalar arasında katı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı ve elde edilen % sorpsiyon değerleri Çizelge 4.2' de verildi.

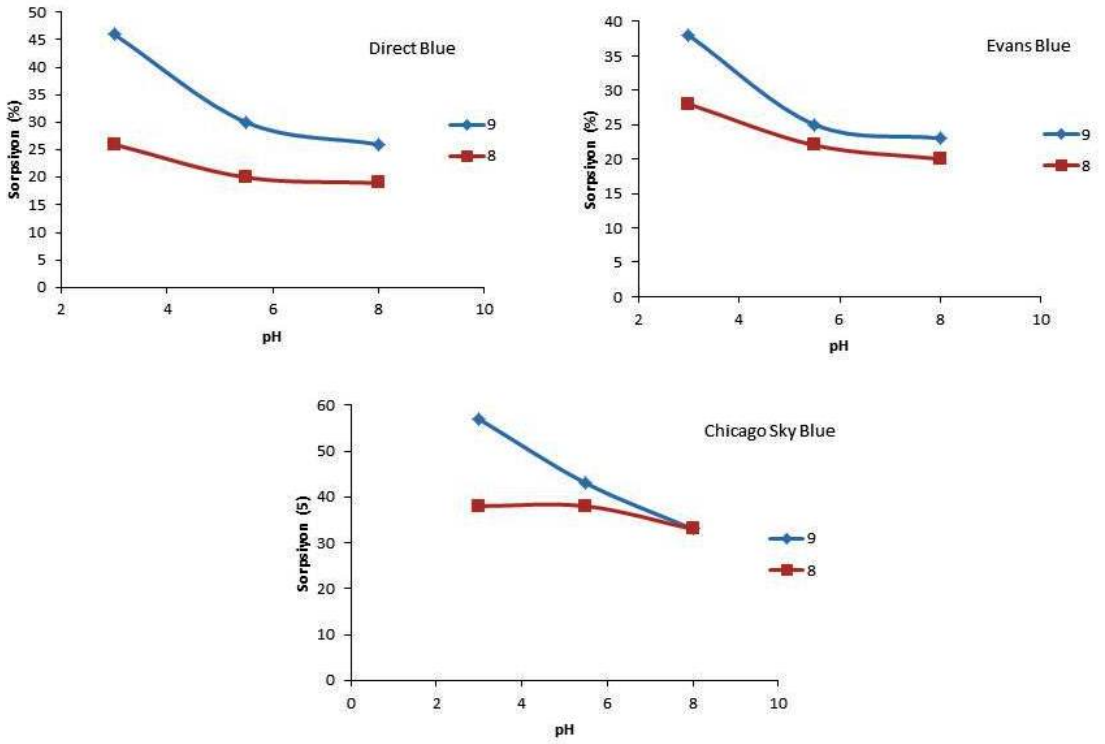
Çizelge 4.2. Bileşik **8** ve **9**' un azo boyalar için sorpsiyon (%) değerleri

	Direct Blue			Evans Blue			Chicago Sky Blue		
	pH 3.0	pH 5.5	pH 8.0	pH 3.0	pH 5.5	pH 8.0	pH 3.0	pH 5.5	pH 8.0
8	26	20	19	28	22	20	38	33	33
9	46	30	26	38	25	23	57	43	38

Sulu faz [azo boya]= $2x10^{-5}$ M; sorbent= 25 mg, 25 °C'de 1 saat
%S=[Başlangıçtaki sulu fazdaki boya konsantrasyonu – ekstraksiyon sonunda sulu fazdaki boya konsantrasyonu / Başlangıçta sulu fazdaki boya konsantrasyonu] ×100

Başlangıç maddeleri olan kaliks[4]aren ve kaliks[6]aren'in kullanılan azo boyalara karşı sorbent özelliği Yılmaz ve ark. (2007), Akceylan ve ark. (2009) tarafından belirtilmiştir. Sonuçlar kaliks[4,6]aren bileşiklerinin azo boyaların sulu fazdan transferi için iyi bir sorbent olmadığını göstermiştir. Kaliksarenlerin sülfo türevleri sentezlendikten sonra rijit bir yapı kazandırmak ve ekstraksiyon sonrası sorbentin manyetik özelliğinden yararlanarak kolaylıkla ortamdan ayrılabilmesi için epoksi fonksiyonlu nanoparçaçıkların yüzeyine immobilize edildi. Hazırlanan sülfolu kaliksaren bazlı manyetik nanoparçaçıkların azo boyalara karşı davranışının çok iyi olmamasına rağmen başlangıç maddelerine göre daha iyi olduğu tespit edildi. Ayrıca azo boyalar için katı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları farklı pH larda gerçekleştirildi. Sonuçlar incelendiğinde bileşik **8** ve **9**'un kullanılan azo boyalar için en yüksek sorpsiyon yüzdesinin pH 3.0 de olduğu görüldü. Kullanılan azo boyalar sodyum sülfonat tuzlarıdır. pH 3.0 de başka bir ifadeyle asidik ortamda proton transferi ile azo boyaların $-SO_3Na$ grupları $-SO_3H$ gruplarına dönüşmüştür. pH 3.0 de sorpsiyon yüzdesinin fazla olması bileşik **8** ve **9** daki fonksiyonel grupların azo boyaların $-SO_3H$ grupları ile hem elektrostatik olarak hem de hidrojen bağ ile etkileşmesinden kaynaklanabilir. Bu etkileşmelerin daha yüksek pH larda az olmasından dolayı bileşik **8** ve **9** 'un azo boyalar için sorpsiyon yüzdeleri azalma göstermiştir. Ayrıca kaliks[6]aren taşıyan manyetik nanoparçaçıkların (**9**) daha etkili olduğu görülmektedir. Bu durum

boya molekülleri için kaliks[6]arenin boşluk hacminin kaliks[4]arene göre daha uygun olmasından kaynaklanır. Bu değişimin her bir azo boya için grafiksel olarak gösterimi Şekil 4.6' de verildi.



Şekil 4.6. Bileşik 8 ve 9'un azo boyalar için farklı pH lardaki sorpsiyon değerlerinin grafiksel gösterimi

4.1.2. Aromatik aminlerin ekstraksiyon çalışmaları

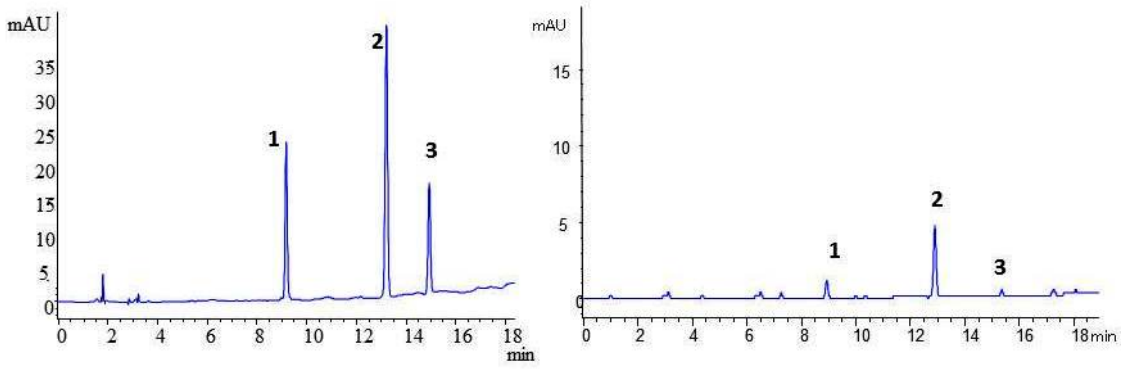
Sentezlenen **8** ve **9** nolu bileşiklerin aromatik aminlere karşı sorbent özellikleri incelenerek, HPLC ile yapılan analizlerde aromatik aminler için elde edilen % sorpsiyon değerleri Çizelge 4.3' de verildi.

Çizelge 4.3. Bileşik **8** ve **9**' un aromatik aminler için sorpsiyon (%) değerleri

	p-Kloranilin			Benzidin			1-Naftilamin		
	pH 3.0	pH 7.0	pH 8.5	pH 3.0	pH 7.0	pH 8.5	pH 3.0	pH 7.0	pH 8.5
8	53	52	47	76	72	71	97	94	96
9	86	63	78	94	76	73	97	95	97

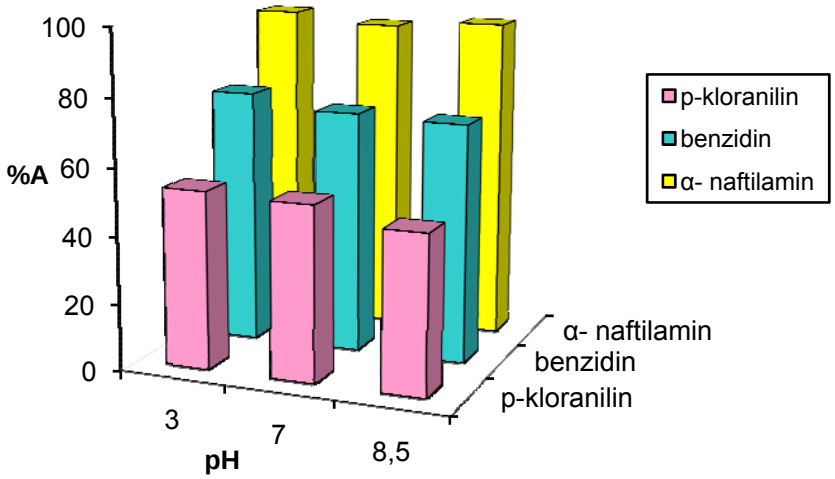
Mobil faz: asetonitril (A) ve su (B), akış oranı: 1ml/dk, 25°C, enjeksiyon hacmi 20 µL, gradiyent değeri: 0 dk %20 A ve %80 B; 25 dk %80 A ve %20 B, 280 nm.

Sentezlenen sülfolu kaliks[4]aren ve kaliks[6]aren içeren manyetik nanoparçaçıklar ile aromatik aminlerin katı-sıvı esktraksiyon çalışmaları yapılarak, ekstraksiyon yüzdeleri HPLC'deki pik alanlarından yararlanılarak hesaplandı. Sorpsiyon yüzdelerine Çizelge 4.2 den bakıldığında her madde farklı oranlarda aromatik aminlerle etkileşmektedir. Sülfolu kaliks[6]aren içeren nanoparçaçıkların (**9**),sülfolu kaliks[4]aren içeren nanoparçaçıklara (**8**) göre aromatik aminleri taşımada daha etkili olduğu görüldü. Ayrıca hazırlanan sorbentlerin etkileri azo boyalar ve aromatik aminler için kıyaslandığında, aromatik aminlerle etkileşmelerinin daha fazla olduğu sonucuna varıldı. Sorbent **9**'un daha iyi sonuç vermesi hem aminin yapısıyla hem de 8 ve 9'un boşluk hacminin farklılığından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.2 de her iki sorbentin de 1-naftilamin için oldukça iyi olduğu görülmektedir. Bu sorpsiyonun fazla olmasında sadece yapıdaki NH_2 ve SO_3Na grupları arasındaki etkileşmeler değil, aynı zamanda kaliksaren molekülündeki halka boşluğu ile 1-naftilamin arasında **π-π** etkileşimi de buna yardımcı olmaktadır**.** Aromatik aminlerin sorbent 8 ve 9 ile etkileşmesine pH etkisi araştırıldı. Farklı pH larda elde edilen sonuçlar incelendiğinde, bileşik 9'un özellikle p-kloranilin ve benzidin molekülleri ile pH 3.0 de daha çok etkileştiği görüldü.

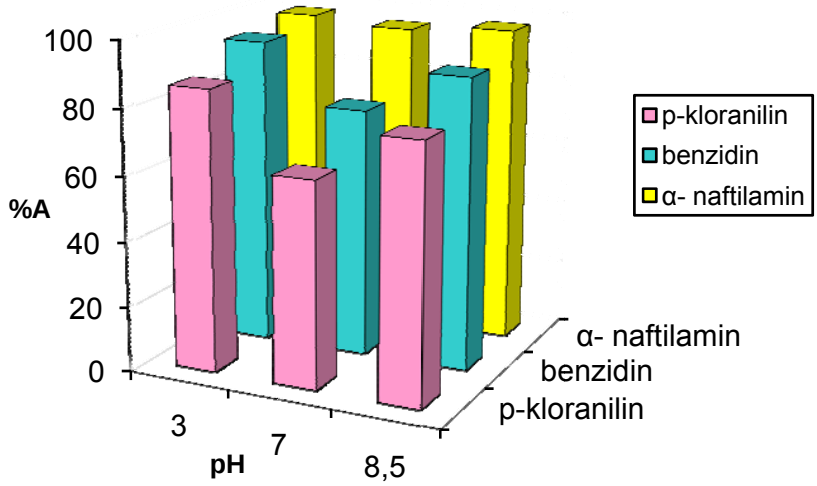


Şekil 4.8. pH; 8.5 standart amin çözeltisinin kromatogramı (a), **9** ile aminlerin ekstraksiyon sonucundaki kromatogramı (b), benzidin(1), *p*-kloranilin(2), α-naftilamin(3)

Şekil 4.8' de verilen kromatogramlar pH 8.5 daki standart amin çözeltisine ve 9 ile ekstraksiyon sonrasındaki aromatik amin çözeltisine ait dir. Kromatogramlardan da görüldüğü gibi ekstraksiyon sonrasında aromatik aminlere ait piklerin alanlarında büyük bir düşüş vardır.



Şekil 4.9. Bileşik **8**'in farklı pH' lardaki amin çözeltileri ile ekstraksiyonu sonucu sorpsiyon (%) grafiği



Şekil 4.10. Bileşik **9**'un farklı pH' lardaki amin çözeltileri ile ekstraksiyonu sonucu sorpsiyon (%) grafiği

Ekstraksiyon çalışmaları yapıldıktan sonra kaliksaren bazlı manyetik nanopartiküller öncelikle etanol ile daha sonra ise asitli su (pH=2) ile yıkanarak tekrar kullanılabilir hale getirildi. Sulardan bazı kanserojen azo boyaların ve aromatik aminlerin giderilmesinde kullanılan kaliksaren bazlı manyetik nanopartiküllerin tekrar kullanılabilir olması bu çalışmanın önemli bir özelliğidir.

5. SONUÇLAR

- Sonuç olarak bu çalışmada, sülfonat grupları taşıyan suda çözünebilen kaliks[n]aren (n=4 ve 6) türevleri hazırlandı.
- Sentezlenen kaliks[4,6]aren türevlerinin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldıktan sonra literatüre göre hazırlanan epoksi gruplu demiroksit manyetik nanopartiküllere immobilize edildi.
- Hazırlanan manyetik nanopartiküllerin karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis ve TGA teknikleri kullanılarak yapıldı.
- Kaliks[4,6]aren bazlı manyetik nanopartiküller daha sonra bazı aromatik aminlerin ve azo boyaların katı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanıldı.
- Azo boyaları ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları sonucunda azo boyalar için en yüksek sorpsiyon yüzdesinin pH 3.0 de olduğu görüldü.
- Aromatik aminler ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları sonucunda sülfolu kaliks[6]aren içeren nanopartiküllerin, sülfolu kaliks[4]aren içeren nanopartiküllere göre aromatik aminleri taşımada daha etkili olduğu görüldü.
- Hazırlanan sorbentlerin etkileri azo boyalar ve aromatik aminler için kıyaslandığında, aromatik aminlerle etkileşmelerinin daha fazla olduğu sonucuna varıldı.
- Ekstraksiyon çalışmaları yapıldıktan sonra kaliksaren bazlı manyetik nanopartiküller öncelikle etanol ile daha sonra ise asitli su (pH=2) ile yıkanarak tekrar kullanılabilir hale getirildi.

KAYNAKLAR

Akceylan, E., Bahadir, M., Yilmaz, M., 2009, Removal efficiency of a calix[4]arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 960-966.

Alam, I., Sharma, S. K. and Gutsche, C. D., 1994, The Quinonemethide Route to Mono- and Tetrasubstituted Calix[4]arenes, *J. Org. Chem*., 50, 3716.

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

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

Arduini, A., Pochini, A., Sicuri, A. R., Secchi, A. and Ungaro, R., 1990, A Novel Synthesis of *p*-phenylcalix[4]arenes via Tetraiodo Derivatives, *Tetrahedron Lett*., 31(32), 4653.

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

Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J., 2001, Calixarenes 2001, *Kluwer Academic Publishers Dordrecht.*

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

Bozkurt, S., Durmaz, M., Yilmaz, M., Sirit, A., 2008, Calixarene-based chiral phase-transfer catalysts derived from cinchona alkaloids for enantioselective synthesis of α-amino acids, *Tetrahedron Asymm*., 19, 618-623.

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

Chen, M. and Diao, G. W., 2011, Intermolecular Complexation Between *p*-Sulfonated Calix[4*,* 6*,* 8]arene Sodium and Neutral Red, *J Solution Chem*., 40, 481-491.

Cui, J., Uzunova, V. D., Guo, D. S., Wang, K., Nau, W. M. and Liu, Y., 2010, Effect of Lower-Rim Alkylation of *p*-Sulfonatocalix[4]arene on the Thermodynamics of Host–Guest Complexation, *Eur. J. Org. Chem*., 1704-1710.

Danylyuk, O., Ghera, B. B., Lazar, A. N., Coleman, A. W., Suwinska, K., 2008, The solid-state structures of *para*-sulphonatocalix[4]arene with the biologically active

oligoammonium cations of norspermidine and triethyltetram, *Journal of Molecular Structure*, 891, 443-449.

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

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., 2001, Synthesis and characterization of imidazole-substituted calix[4]arenes as simple enzyme-mimics with acyltransferase activity, *Tetrahedron Lett*. 42, 7837-7840.

Erdemir, S., Bahadir, M., Yilmaz, M., 2009, Extraction of carcinogenic aromatic amines from aqueous solution using calix[*n*]arene derivatives as carrier, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1170-1176.

Erdemir, S., Yilmaz, M., 2010, Preparation of a new 1,3-alternate-calix[4]arene-bonded HPLC stationary phase for the separation of phenols, aromatic amines and drugs, *Talanta*, 82, 1240-1246.

Erdemir, S., Yilmaz, M., 2011, Preparation and chromatographic performance of calix[4]crown-5 macrocyclebonded silica stationary phase, *J. Sep. Sci.*, 34, 393-401.

Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yilmaz, M., Canel, E., Kılıc, E., 2006, Using of hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on calix[4]arene as thiocyanate ion-selective electrode, *Sensors and Actuators B*, 113, 290-296.

Ertul, S., Bayrakcı, M., Yilmaz, M., 2010, Removal of chromate and phosphate anion from aqueous solutions using calix[4]aren receptors containing proton switchable units, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1059-1065.

Ertürün, H. E. K., Yilmaz, M., Kilic, E., 2007, Construction of an anion-selective electrode: Dichromate-selective electrode, *Sensors and Actuators B*, 127, 497-504.

Gaetano, Y. D., Clarot, I., Regnouf-de-Vains, J. B., 2009, Cu(I) and Zn(II) chelations on polymer beads modified by attachment of a bipyridyl-calixarene-based chelate, *Tetrahedron Letters*, 50, 5793-5797.

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

Gutsche, C. D., 1983, Calixarenes, *Acc. Chem. Res*., 16, 161.

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. and Iqbal, M., 1990, *p-tert*-Butylcalix[4]arene, *Org.Syn.,* 68, 234-7.

Gungor, O., Yilmaz, A., Memon, S., Yilmaz, M., 2008, Evaluation of the performance of calix[8]arene derivatives as liquid phase extraction material for the removal of azo dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 202-207.

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

Hamid, S.H., Ahmad Tarmizi, A. A., Mohamad Ali, A. S., Saad, B., 2008, Application of a Newly Synthesized Calixarene in Metal Ions Extraction, *Clean – Soil, Air, Water*, 36 (5-6), 498-503.

Han, C., Zeng, L., Li, H., Xie, G., 2009, Colorimetric detection of pollutant aromatic amines isomers with *p*-sulfonatocalix[6]arene-modified gold nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137, 704-709.

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

Kamboh, M. A., Solangi, İ. B., Sherazi, S. T. H., Memon, S., 2009, Synthesis and application of calix[4]arene based resin for the removal of azo dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 234-239.

Kamboh, M. A., Solangi, İ. B., Sherazi, S. T. H., Memon, S., 2011, A highly efficient calix[4]arene based resin for the removal of azo dyes, *Desalination*, 268, 83-89.

Kamboh, M. A., Solangi, İ. B., Sherazi, S. T. H., Memon, S., 2011, Synthesis and application of *p-tert*-butylcalix[8]arene immobilized material for the removal of azo dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 651-658.

Kanamathareddy, S. and Gutsche, C. D., 1995, Calixarenes-Selective Functionalization and Bridge Building, *J. Org. Chem*., 60, 6070-6075.

Kim, S. K., Bok, J. H., Bartsch, R. A., Lee, J. Y. and Kim, J. S., 2005, A Fluoride-Selective PCT Chemosensor Based on Formation of a Static Pyrene Excimer, *Organic Letters*, 7 (22), 4839-4842.

Lee, J., Lee, Y., Youn, J. K., Na, H. B., Yu, T., Kim, T., Lee, S. M., Koo, Y. M., Kwak, J. H., Park, H. G., Chang, H. N., Hwang, M., Park, J. G., Kim, J., Hyeon, T., 2008, Simple Synthesis of Functionalized Superparamagnetic Magnetite/Silica Core/Shell Nanoparticles and their Application as Magnetically Separable High-Performance Biocatalysts, *Small*, 4(1), 143-152.

Li, Z. Y., Chen, J. W., Wang, L., Pan, Y., 2009, Highly Enantioselective Direct Aldol Reactions Catalyzed by Proline Derivatives Based on a Calix[4]arene Scaffold in the Presence of Water, *Synlett*, 14, 2356-2360.

Liu, L., Yang, Z. X., Wang, Y. L., Chen, S. H., 2000, Functioned Calix[4]arenes as Artificial Enzymes Catalyze Aldol Condensation, *Chi. Chem. Lett*., 11, 485-488.

Morzherin, Y., Rudkevich, D. M., Verboom, W. and Reinhoudt, D. N., 1993, Chlorosulfonylated Calix[4]arenes-Precursors for Neutral Anion Receptors With a Selectivity for Hydrogen Sulfate, *J. Org. Chem*., 58, 7602-7605.

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

Nie, R., Chang, X., He, Q., Hu, Z., Li, Z., 2009, Preparation of *p-tert*-[(dimethylamino)methyl]-calix[4]arene functionalized aminopropylpolysiloxane resin for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 203-209.

Ozcan, F., Ersoz, M., Yilmaz, M., 2009, Preparation and application of calix[4]arene-grafted magnetite nanoparticles for removal of dichromate anions, *Materials Science and Engineering C*, 29, 2378-2383.

Rehm, M., Frank, M., Schatz, J., 2009, Water-soluble calixarenes-self-aggregation and complexation of noncharged aromatic guests in buffered aqueous solution, *Tetrahedron Letters*, 50, 93-96.

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

Sayin, S., Ozcan, F., Yilmaz, M., 2010, Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 312-319.

Sayin, S., Ozcan, F., Yilmaz, M., Tor, A., Memon, S., Cengeloglu, Y., 2010, Synthesis of Calix[4]arene-grafted Magnetite Nanoparticles and Evaluation of Their Arsenate as Well as Dichromate Removal Efficiency, *Clean – Soil, Air, Water*, 38 (7), 639-648.

Sayin, S., Yilmaz, M., 2011, Preparation and uranyl ion extraction studies of calix[4]arene-based magnetite nanoparticles, *Desalination*, (Baskıda).

See, K. A., Fronczek, F. R., Waston, W. H., Kashyap, R. P. and Gutsche, C. D., 1991, Calixarenes. 26. Selective Esterification and Selective Ester Cleavage of Calix[4]arenes, *J. Org. Chem*., 56, 7256-7268.

Sharma, S. K. and Gutsche, C. D., 1996, Selective Lower Rim Reactions of 5,17-Upper Rim-Disubstituted Calix[4]arenes, *J. Org. Chem*., 61, 2564-2568.

Shimizu, S., Shirakawa, S., Suzuki, T., Sasaki, Y., 2001, Water-soluble calixarenes as new inverse phase-transfer catalysts. Their application to aldol-type condensation and Michael additionreactions in water, *Tetrahedron,* 57, 6169-6173.

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

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

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

Sirit, A., Yilmaz, M., Bartsch, R. A., 2010, Chiral Calixarenes, *Nova Science Publishers,* 325-361.

Sliwka-Kaszynska, M., Gorczyca, G., Slebioda, M., 2010, Characterization of 1,3-alternate calix[4]arene-silica bonded stationary phases and their comparison to selected commercial columns by using principal component analysis, *Journal of Chromatography A,*1217, 329-336.

Stewart, D. R., Gutsche, C. D., 1993, The One-Step Synthesis of *p-tert*-Butylcalix[5]arene, *Org. Prep. Proced. Int*., 25, 137-139.

Timmerman, P., Verboom, W., Reinhout, D. N., Arduini, A., Grandi, S., Sicuri, A. R., Pochini, A. and Ungaro, R., 1994, Novel Routes For The Synthesis of Upper Rim Amino and Methoxycarbonyl Functionalized Calix[4]arenes Carrying Other Types Of Functional-Groups, *Synthesis-Stuttgart*, 2, 185-189.

Verboom, W., Durie, A., Egberink, R. J. M., Asfari, Z. and Reinhoudt, D. N., 1992, Ipso Nitration of *p-tert*-Butylcalix[4]arenes, *J. Org. Chem*., 57, 1313.

Yang, Y., Arora, G., Fernandez, F. A., Crawford, J. D., Surowiec, K., Lee, E. K., Bartsch, R. A., 2011, Lower-rim versus upper-rim functionalization in di-ionizable calix[4]arene-crown-5 isomers. Synthesis and divalent metal ion extraction, *Tetrahedron*, 67, 1389-1397.

Yilmaz, A., Yilmaz, E., Yilmaz, M., Bartsch, R. A., 2007, Removal of azo dyes from aqueous solutions using calix[4]arene and *β*-cyclodextrin, *Dyes and Pigments*, 74, 54-59.

Yilmaz, E., Erdemir, S., Yilmaz, M., Bahadir, M., 2007, Removal of Carcinogenic Direct Azo Dyes from Aqueous Solutions Using Calix[n]arene Derivatives, *Clean*, 35 (6), 612-616.

Yilmaz, E., Sırıt, A., Yilmaz, M., 2007, A Calix[4]arene Oligomer and Two Beta-cyclodextrin Polymers: Synthesis and Sorption Studies of Azo Dyes, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44, 167-173.

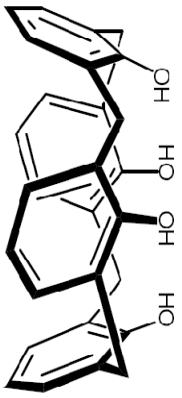
Yilmaz, E. and Yilmaz, M., 2007, Use of *β*-cyclodextrin and starch based polymers for sorption of Congo red from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 303-310.

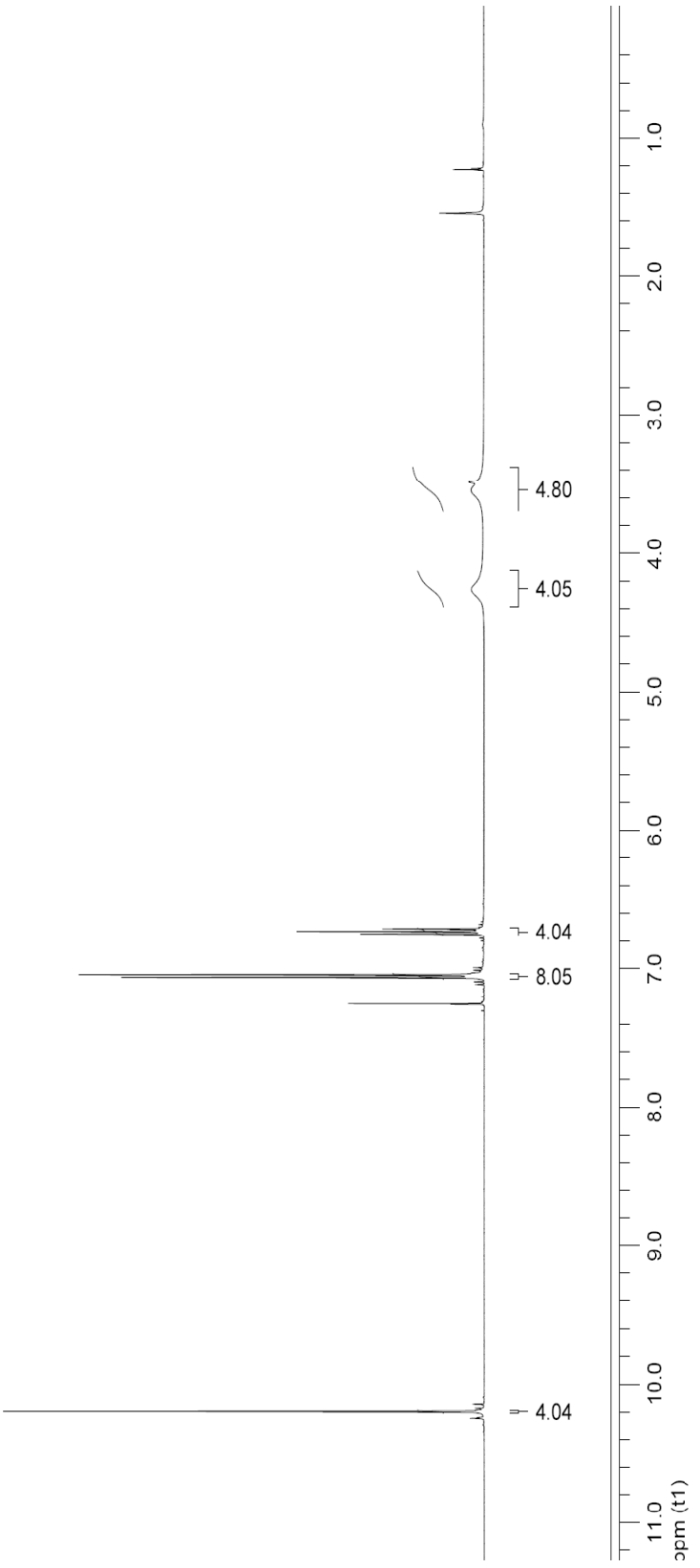
Yilmaz, E., Memon, S., Yilmaz, M., 2010, Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two *β*-cyclodextrin-based polymers, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 592-597.

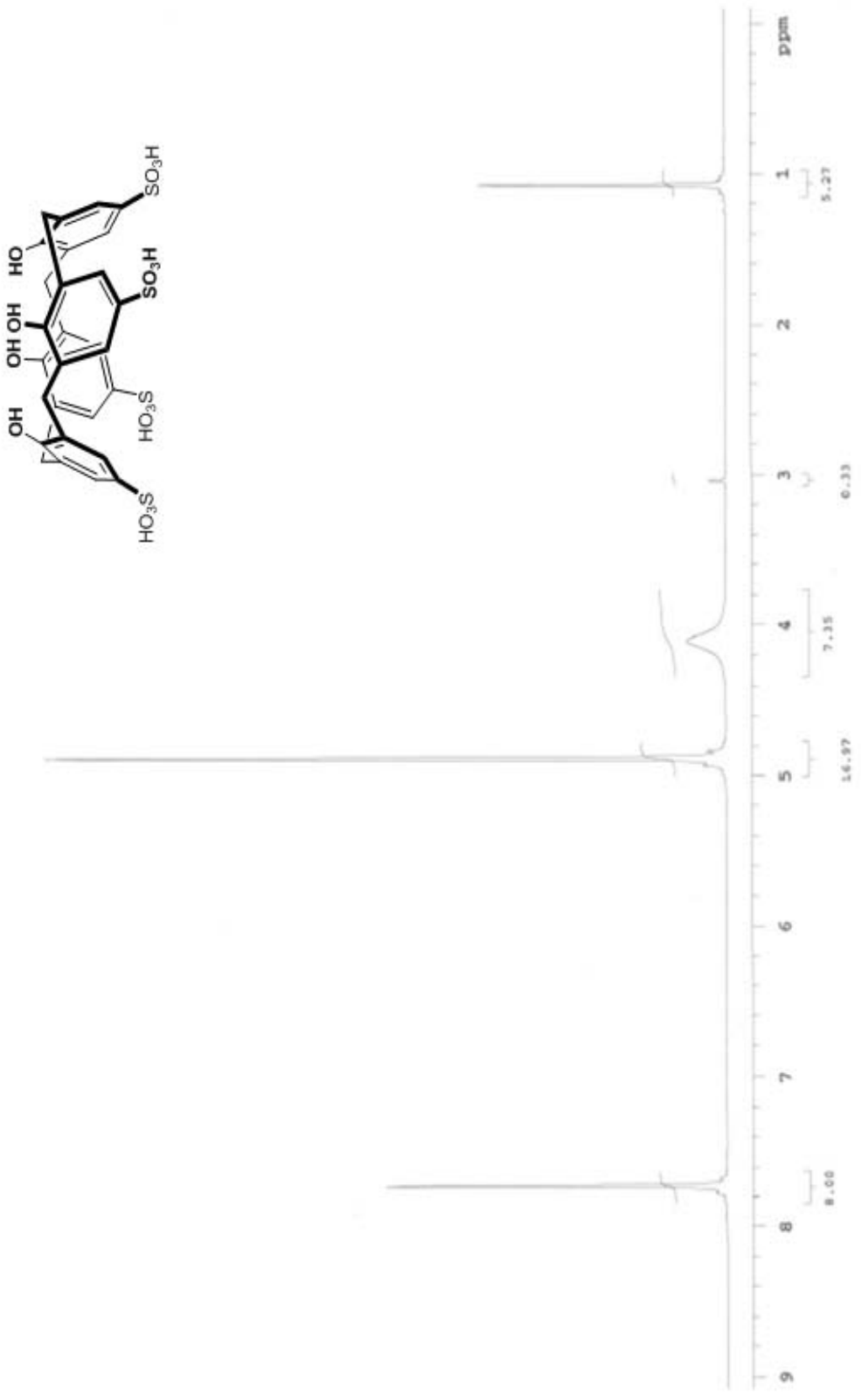
Yilmaz, M., Memon, S., 2009, Calixarene based sorbents for the extraction of ions and neutral molecules, *Nova Science Publishers*, 285-333.

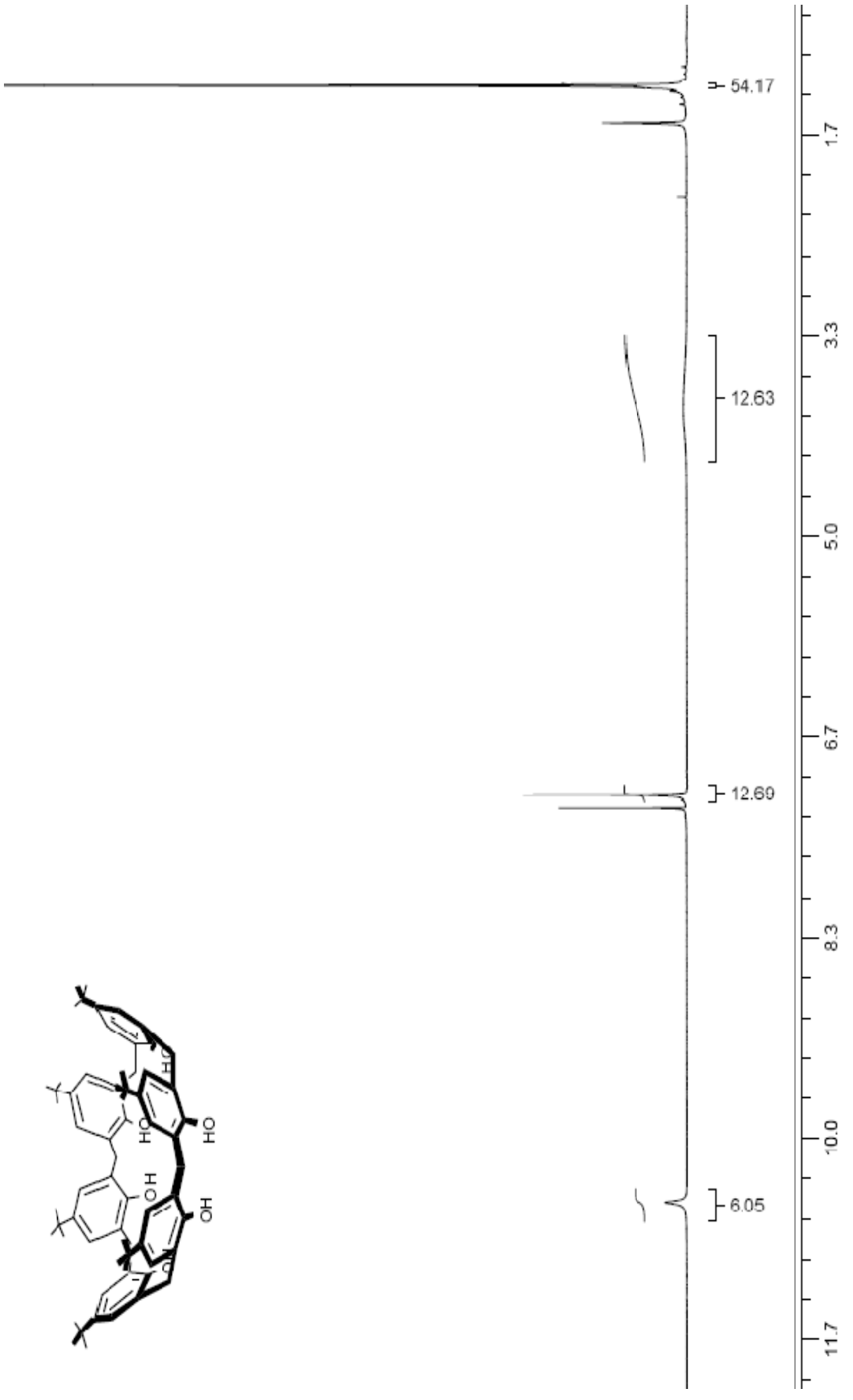
EKLER

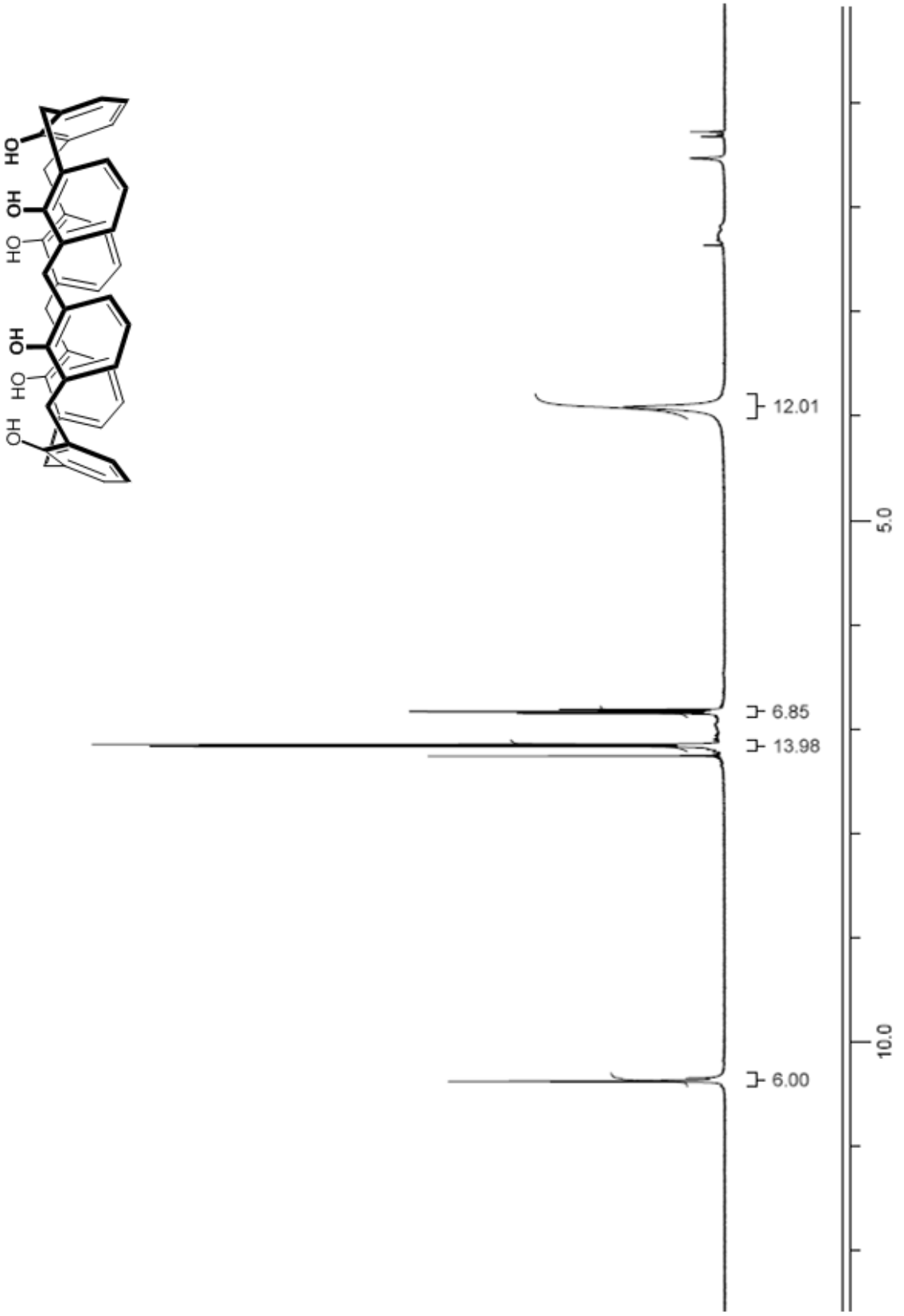
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ^{1}H NMR SPEKTRUMLARI


HO
OH
HO
OH


4.80
4.05
4.04
8.05
4.04
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
9.0
10.0
11.0
ppm (t1)


SO3H
HO
SO3H
OH OH
HO3S
OH
HO3S
ppm
1
2
3
4
5
6
7
8
9
5.27
0.33
7.35
16.97
8.00


54.17
12.63
12.69
6.05
1.7
3.3
5.0
6.7
8.3
10.0
11.7
HO
HO
OH
OH


HO
OH
HO
OH
HO
OH
12.01
6.85
13.98
6.00
5.0
10.0

OH
HO
OH
HO
OH
HO
HO3S
HO3S
HO3S
SO3H
SO3H
SO3H
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm
12.00
2129.18
8.87

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Tuba AKSOY
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Gaziantep 23.08.1983
Telefon	**:**	05448822640
Faks	**:**	
e-mail	**:**	tubaaa_83@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Suluova İmam-Hatip Lisesi, Suluova, AMASYA	2000
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Selçuklu, KONYA	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Halen Öğrenci Bulunmaktadır.	

YABANCI DİLLER

İngilizce