



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PRİDİNYUM BAĞLI P-TERT-BÜTİL-
KALİKS[4]AREN NANOFİBERLERİNİN
BOYAR MADDE EKSTRAKSİYONUNDA
KULLANILMASI**

Merve AYDIN DURAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Aralık-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Merve AYDIN tarafından hazırlanan “Pridinyum Bağlı p-tert-bütül-kaliks[4]aren Nanofiberlerinin Boyar Madde Ekstraksiyonunda Kullanılması” adlı tez çalışması 15/12/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan
Doç.Dr. Mehmet GÜRSOY

Danışman
Prof. Dr. Şeref ERTUL

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Nejdet ŞEN

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza

Merve AYDIN DURAN

Tarih: 15/12/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ PRIDINYUM BAĞLI P-TERT-BÜTİL-KALIKS[4]AREN NANOFİBERLERİNİN BOYAR MADDE EKSTRAKSİYONUNDA KULLANILMASI

Merve AYDIN DURAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Şeref ERTUL

2023, 64 Sayfa

Jüri

Danışman: Prof. Dr. Şeref ERTUL
Jüri Üyesi: Doç.Dr. Mehmet GÜRSOY
Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi Nejdet ŞEN

Kaliksaren halka şeklinde kafes benzeri bir yapıya sahiptir ve türevleri süresiz olarak üretilebildiği için çeşitli alanlarda kullanılabilir. İyon seçici elektrotların hazırlanmasında, kolon dolgularında, sensörlerde, kiral ve akiral katalizörlerde, enzim mimiklerde, membran çalışmalarında ve iyonik molekül taşıyıcılarının hazırlanmasında manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının immobilizasyonu ile yeni fiziksel özellikler kazandırılmış nanoliflerin oluşumu olarak kullanılırlar. Nanoliflerin en önemli avantajlarından biri, moleküllerin farklı alanlara (membran, destek yüzeyi) uygulanmasına izin veren artan yüzey alanıdır. Yüksek moleküler ağırlıklı yapılardan elde edilen liflerin çapı mikrondan nanometreye düşürüldüğünden çeşitli özellikler ortaya çıkar. Bunlar, yüksek yüzey-hacim oranlarını, iyileştirilmiş yüzey özelliklerini ve bilinen herhangi bir malzeme biçiminden daha üstün mekanik performansı içerir. Bu özellikler, nanolifleri birçok önemli uygulama alanı için ideal adaylar haline getirmektedir.

Bu projede, p-tert-bütül-kaliks[4]aren-piridindiamid türevlerini ideal bir reaksiyon ortamında seçici olarak sentezlendi ve bu p-tert-bütül-kaliks[4]aren-Formlu nanolifleri piridindiamid türevlerinden elektroğirme yoluyla elde edildi. Elde edilen bu makrosiklerin yapıları, spektroskopik teknikler (FTIR ve 1H -NMR) kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen p-tert-bütül kaliks[4]arenepiridindiamid türevi nanolifler elektroğirme yöntemi ile hazırlandı ve elde edilen nanolif yapıları SEM ve TEM analizi ile karakterize edildi.

p-tert- bütül kaliks[4]aren pridindiamid nanofiberlerinin üretilmesiyle nanoteknolojide önemli yere sahip nanofiberlerin fiziksel avantajları kazandırıldı ve sulu çözeltilerdeki Boyar maddelerin (anyonik ve katyonik) giderilmesinde absorban olarak kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren nanofiber, Boyar Madde, Ekstraksiyon

ABSTRACT

MS THESIS

USE OF PYRIDIDIUM-BOUND P-TERT-BUTYL-CALIX[4]ARENE NANOFIBERS IN DYESTUFF EXTRACTION

Merve AYDIN DURAN

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

Advisor: Prof.Dr. Şeref ERTUL

2023, 64 Pages

Jury

Advisor Prof. Dr. Şeref ERTUL

Jury: Associate Professor Mehmet GÜRSOY

Jury: Dr. Lecturer Nejdet ŞEN

The fact that calixarene has a ring-shaped cage-like structure and can be used in various fields as its derivatives can be produced indefinitely. These are gained new features in the production of ion-selected electrodes, as column filling material, as sensors, as chiral and achiral catalysts, in membrane studies, as enzyme-mimic and ion, molecule carrier, by immobilizing Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and forming nanofibers by electrospin method. One of the most important advantages of nanofibers is the expansion of the surface area of the molecule and the possibility of different areas of use (membrane, carrier surface). As the diameter of fibers obtained from high molecular weight structures is reduced from microns to nanometers, various properties emerge. These include high surface-to-volume ratios, improved surface properties, and mechanical performance superior to any known form of material. These properties make nanofibers ideal candidates for many important application areas.

In this project, p-tert-butyl-calix[4]arene-pyridinediamide derivatives were selectively synthesized in an ideal reaction environment, and these p-tert-butyl-calix[4]arene-Formed nanofibers were obtained from pyridinediamide derivatives by electrospinning. The structures of these synthesized macrocyclic compounds were elucidated using spectroscopic techniques (FTIR and ¹H-NMR). The synthesized p-tert-butyl calyx[4]arenepyridinediamide derivative nanofibers were prepared by electrospinning method and the resulting nanofiber structures were characterized by SEM and TEM analysis. By producing p-tert-butyl-calix[4]arene pyridindiamide nanofibers, The physical preferences of nanofibers, which have an important position in nanotechnology, were gained and they were used as an absorbent in the removal of dyestuffs (anionic and cationic) in aqueous solutions.

Keywords: Calixarene Nanofiber, Dyestuff, Extraction

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ve tecrübesiyle beni yönlendiren ve çalışmamı şekillendiren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Öğr. Üyesi Şeref ERTUL'a, çalışmamın her aşamasında bana sonsuz destek olan, analiz ve deney çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Sayın Dr. Fatih ÖZCAN'a teşekkürü borç bilirim.

Hayatımın her anında her koşulda olduğu gibi bu süreçte de yanımda olan ve hiçbir konuda yalnız bırakmayan annem Emine AYDIN ve babam Nihat AYDIN'a,

Hep olduğu gibi tez çalışmam boyunca da benden manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Ahmet Kemal DURAN'a ve tüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Merve AYDIN DURAN
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
TABLO LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Kaliksarenler ve Tarihçesi	3
2.1.1. Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi.....	3
2.1.2. Kaliksarenlerin tek basamaklı sentezi.....	4
2.1.3. Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması	5
2.1.4. Kaliksarenlerin Türevlendirilmesi	5
2.1.5. Kaliksarenlerin fiziksel özellikleri.....	7
2.1.6. Kaliksarenlerin kullanım alanları.....	8
2.2. Nanoteknoloji	10
2.2.1. Nanoteknoloji ve malzeme bilimi.....	10
2.2.2. Nanoteknoloji bilimin ilişkili olduğu alanlar.....	11
2.2.3. Nanofiberler	16
2.2.4. Nanofiberlerin üretim teknikleri	21
2.2.5. Boyar maddelerin giderilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Kimyasal Sentezler	31
3.1.1. 5,11,17,23-Tetrakis-(ter-bütül)-25,26,27,28 tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren Sentezi (1).....	31
3.1.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütül-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren sentezi (2).....	32
3.1.4. Elektrosün yöntemi ile nanofiber üretimi	35
3.2. Kaliksaren Bileşiklerinin Nanofiberlerinin Üretimi	35
3.3. Boyar Madde Ekstraksiyon Çalışması	36
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	38

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
5.1. SONUÇLAR.....	46
5.2. ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat
O	: Oksijen
OH	: Oksijen peroksit
cm	: Santimetre
m	: Metre
H ₂ O	: Hidrojen dioksit
L	: Litre
nm	: Nanometre
Cu	: Bakır
Pb	: Kurşun
m ²	: Metrekare
g	: Gram
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre

Kısaltmalar

UV	: Ultra Viyole
pH	: Hidrojen Potansiyeli
H NMR	: Proton Manyetik Rezonans
IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
MBR	: Membran Biyoreaktör
GFP	: Green Floresan Protein
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi



TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. Bileşik 3-4-5'in Kromat Ekstraksiyon Sonuçları, 1×10^{-4} M Dikromat çözeltisi, kaliksaren nanofiber 25 mg



ŞEKİL LİSTESİ

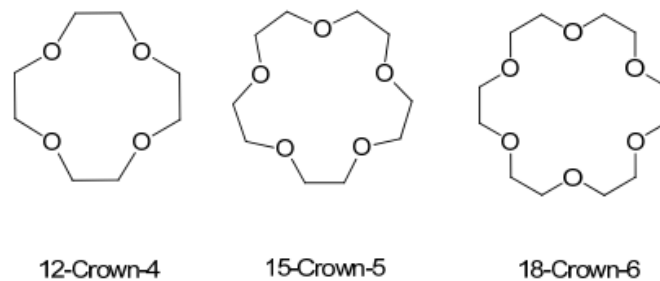
- Şekil 1** : Taç (Crown) Eter Yapıları
- Şekil 1.2.** : Siklodekstrin Yapısı
- Şekil 1.3** : Kaliksarenin Yapısı
- Şekil 2.1.** : p-metilkaliks[4]arenin çok aşamalı sentezinin şematik gösterimi
- Şekil 2.2.** : Kaliksarenlerin tek basamaklı sentezi
- Şekil 2.3.** : Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması
- Şekil 2.4.** : Kaliksarenlerin üst ve alt kısımları
- Şekil 2.5.** : Kaliksarenlerin fenolik –OH den fonksiyonlandırılması
- Şekil 2.6.** : Kaliksarenlerin para-pozisyonlarından türevlendirilmesi
- Şekil 2.7.** : Sensör özellikteki kaliks[4]aren yapısı
- Şekil 2.8.** : Kolon dolgu malzemesi olarak Kaliks[4]aren türevinin kullanılması
- Şekil 2.9.** : Kaliksaren içeren metalloenzim model yapısı
- Şekil 2.10.** : Dünyanın en küçük transistörü (Desai, 2016)
- Şekil 2.11.** : Havayı temizleyen ve hidrojen üreten ışıkla çalışan bir jeneratör
- Şekil 2.12.** : Güneşten gelen elektriği toplayan ve depolayan ve kumaşlara dokunabilen ince, esnek, hafif bir iplik.
- Şekil 2.13.** : Nanoteknolojide İlaç Salınımı
- Şekil 2.14.** : Fiber çapının yüzey alanına etkisi
- Şekil 2.15.** : Nanoliflerin Kullanım Alanları
- Şekil 2.16.** : Nanofiber bazlı sensörün üretim sürecinin şematik gösterimleri
- Şekil 2.17.** : Nanofiber kumaş uygulamaları
- Şekil 2.18.** : Nanofiltrasyon Uygulaması

- Şekil 2.19.** : Meltblown Yönteminin Şematik Gösterimi
- Şekil 2.20.** : Bikomponent Yöntemiyle Lif Üretimi ile Üretilmiş Liflerin Kesitleri
- Şekil 2.21.** : Zeleny Deney Düzeneği.
- Şekil 2.22.** : Taylor Deney Düzeneğinin Gösterimi
- Şekil 2.23.** : Taylor Konisi Oluşması ve Liflerin Dağılması
- Şekil 2.24.** : Basit bir elektrospinning düzeneği
- Şekil 2.25.** : Elektro çekim prosesinin şematik gösterimi
- Şekil 3.1.** : *p-ter*-bütilkaliks[4]aren sentez şeması
- Şekil 3.2.** : *p-ter*-bütilkaliks[4]aren diester sentez gösterimi
- Şekil3.3** : 2-aminometilpridin, 3-aminometilpridin, 4-aminometilpridin *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin diamit türevleri
- Şekil 3.4.** : Elektrospinleme prosesinin şematik gösterimi
- Şekil3.5.** : Kullanılan boyar maddeler
- Şekil 3.6.** : Hazırlanan Boya Çözeltileri
- Şekil 4.1.** : 2-aminometilpridin, 3-aminometilpridin, 4-aminometilpridin *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin Diamit Fonksiyonu
- Şekil 4.2.** : Bileşik 3-5'in FT-IR spektrum görünümü
- Şekil 4.3.** : Bileşik 3'un ¹H-NMR spektrum görünümü
- Şekil 4.4.** : Bileşik 4'un ¹H-NMR spektrum görünümü
- Şekil 4.5.** : Bileşik 5'in ¹H-NMR spektrum görünümü
- Şekil 4.6.** : Nanofiber Tasarımı Bileşik 9-10-11
- Şekil4.7.** : Elde edilen Nanofiber
- Şekil 4.8.** : Bileşik 3-4 ve 5'in SEM Yüzey Analizi
- Şekil4.9.** : Bileşik 3-4 ve 5'in TEM Yüzey Analizi
- Şekil 4.10.** : Bileşik 3-4-5'in Kompleks Oluşumu
- Şekil4.11.** : Bileşik 3-4-5'in Sorpsiyon Yüzdeleri
- Şekil4.12.** : Bileşik 4'ün Sorpsiyon Yüzdeleri

1. GİRİŞ

Son zamanlarda kimya alanında yapılan araştırmalar bu alanın gelişmesini ve genişlemesini sağlamıştır. Bilimsel ve teknolojik alanlardaki gelişmeler kimya çalışmalarını kolaylaştırır ve atomlar ve moleküller detaylı bir şekilde incelenmeye çalışılmaktadır. Moleküller arası etkileşimleri inceleyen bilim dalı ise supramoleküler kimya olarak tanımlanır. Supramoleküler kimya, iyon-iyon etkileşimleri, dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları, katyon- π etkileşimleri, anyon- π etkileşimleri, π - π etkileşimleri, van der Waals etkileşimleri ile ilgilenir. Kovalent olmayan etkileşimlerle bir arada tutulan molekül birleşimlerini açıklar. İki ya da daha fazla molekülün veya iyonun kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanması sonucu oluşan yapılara ise supramoleküler yapılar denir. Supramoleküler yapıların doğada birçok örnekleri vardır. Enzimler, canlı organizmalardaki reaksiyonlar ve protein katalizörleri doğada kendiliğinden meydana gelmektedir. Supramoleküler yapılar en basit haliyle konak-konuk (host-guest) kompleksi olarak tanımlanır. Konak reseptördür ve genellikle merkezinde boşluk bulunan organik bir yapıdır. Konuk ise küçük, basit bir molekül ya da iyondur. Supramoleküllerin halkalı makrosiklik yapılarından en bilinenleri taç (crown) eterler, siklodekstrinler ve kaliksarenlerdir.

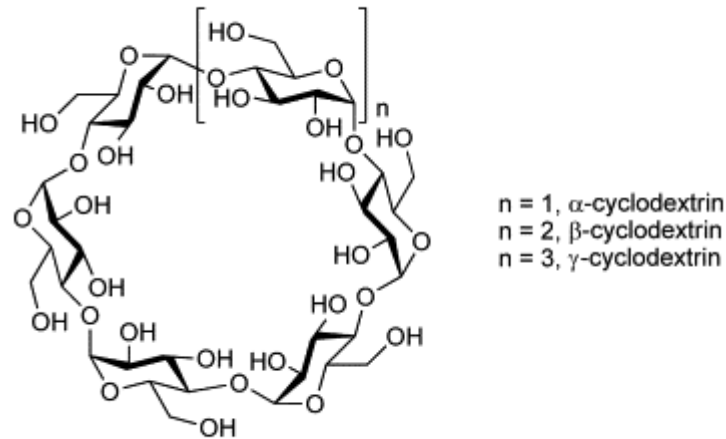
Taç eterler ilk olarak 1969'da C.J. Pedersen tarafından keşfedildi (Pedersen 1967). Taç eterler (-CH₂CH₂O-) birimlerinin tekrarlandığı bileşiklerdir. (Şekil.1) Pedersen yaptığı çalışmalar sonucu taç eterlerin yapısını aydınlatmıştır. Sentezlediği bileşiği kralın tacına benzetmiştir ve dibenzo-18-crown-6 olarak isimlendirmiştir. Bu yapıdaki bileşikler ise "taç eterler" olarak adlandırılmıştır. (Gokel, 1982).



Şekil 1. Taç (Crown) Eter Yapıları

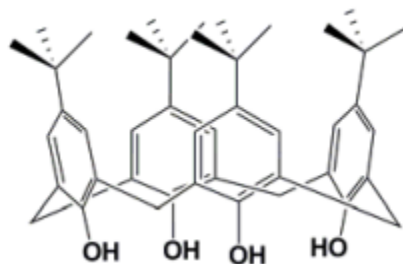
Siklodekstrinler, oligosakkarit ailesindedir ve 6, 7, 8 glikoz halkasının birbiriyle bağlanmasıyla oluşan makrosiklik bir yapıdır (Şekil1.2). Siklodekstrinlerin dış

kısımlarının hidrofilik, iç kısımlarının ise hidrofobik olması sulu çözeltilerde farklı bileşiklerle kolaylıkla kompleks oluşturmasını sağlar.



Şekil 1.2. Siklodekstrin Yapısı

Makrosiklik ailesinin önemli bir üyesi olan ve 3.kuşak supramoleküler yapı olarak bilinen kaliksarenler (Şekil1.3), birçok moleküller kompleks oluşturmakta ve kolay sentezlenmektedir. Kaliksarenler fenol birimlerin birbirine metilen köprüsüyle bağlanması ile oluşan ve hidrofobik boşluk oluşturan makrosiklik yapılardır. Kaliksarenlerin kolay türevlendirilebilmesi ve değişik alanlarda kullanılması çok fazla tercih edilmesinin sebebidir. İyon seçimli elektrot yapımında, sensör olarak, kiral ve akiral katalizör olarak, ağaç, deri, plastik ve seramik sanayisinde, nanoteknolojide, ekstraksiyon yoluyla metallerin ayrılmasında kromatografik sabit faz olarak kullanılır. Bu çalışmada ise sentezlenen kaliksarenden elektrospin yöntemi ile nanofiber oluşturularak yeni özellikler kazandırılması hedeflenmiştir.



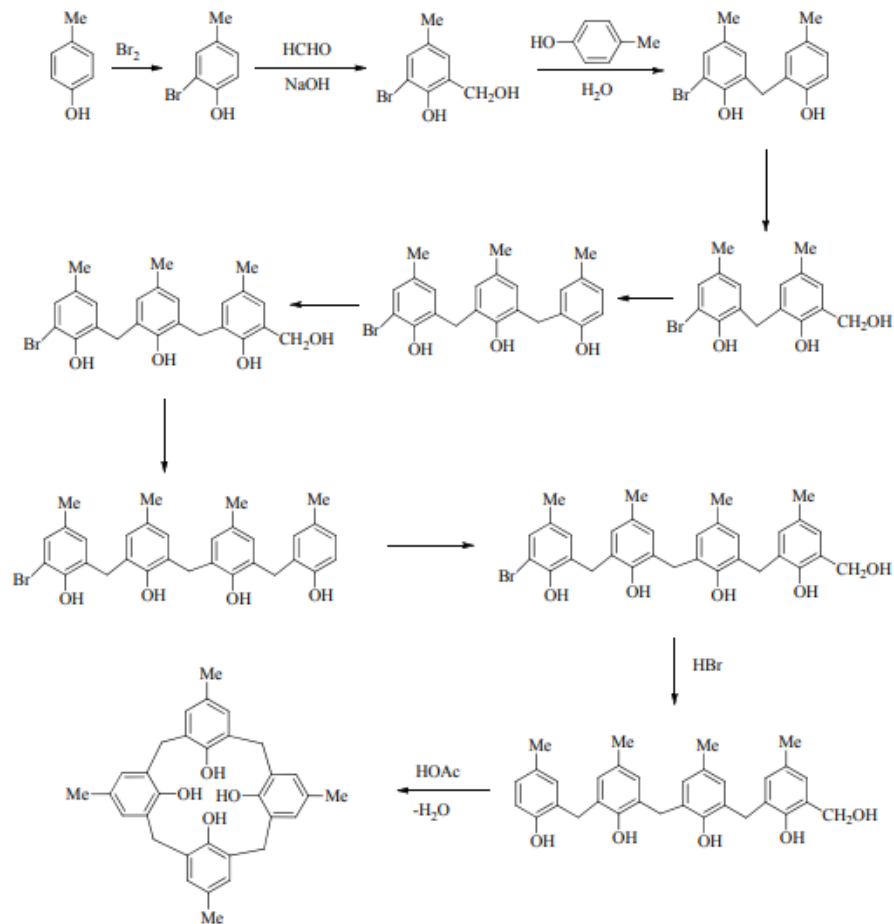
Şekil 1.3. Kaliksarenin Yapısı

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kaliksarenler ve Tarihçesi

2.1.1. Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi

Kaliksarenin çok aşamalı sentezi 1956'da Hayes ve Hunter arkadaşlar tarafından gerçekleştirilmiştir. Kammerer ve Happel arkadaşlar ise bu yöntemi geliştirerek çalışmalarını yapmışlardır (Gutsche 1989). Kaliksaren sentezlemek için yapılan ilk araştırmada p-metilkaliks[4]aren sentezi p-krezolden yola çıkılarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır ve p-krezolün orto konumlarından bir tanesi bromla korunur. Şekilde görüldüğü gibi bir dizi reaksiyon gerçekleştirilerek doğrusal bir tetramer yapı elde edilmiştir (Şekil 2.1). Bu tetramerin siklizasyon ürünü olan p-metilkaliks[4]aren seyreltik asit ortamında sentezlenmiştir.

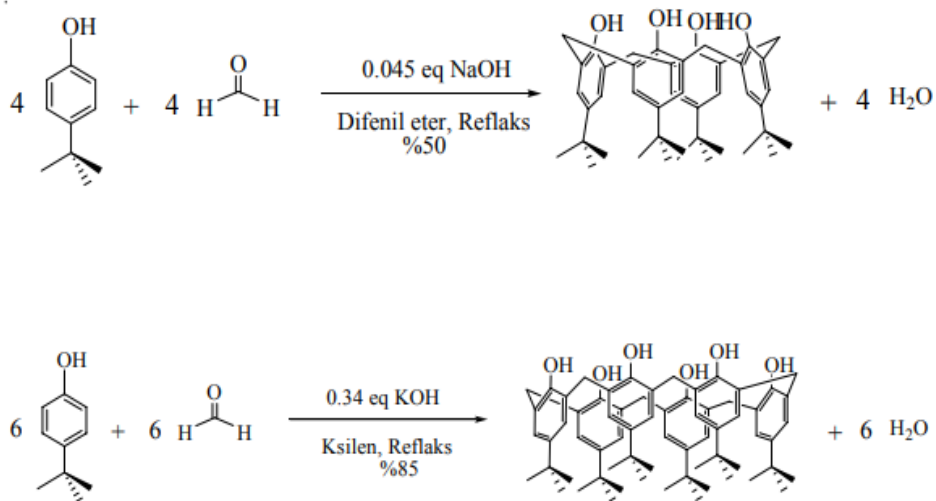


Şekil 2.1 P-Metilkaliks[4]Arenin Çok Aşamalı Sentezinin Şematik Gösterimi

Çok basamaklı sentezde işlemlerin uzun, yorucu ve elde edilen verimin % 10-20 civarında olması sebebiyle çok tercih edilen bir yöntem değildir. Fakat halojen ve nitro grubu bileşikleri içeren kaliksarenlerin sentezinde bu yöntem kullanılır. (Gutsche 1987).

2.1.2. Kaliksarenlerin tek basamaklı sentezi

Kaliksarenlerin yapısı ilk kez Zinke ve Ziegler tarafından 1941 yılında açıklanmıştı. Formaldehitin, p-süstitüe fenollerle vermiş olduğu kondensasyon reaksiyonları sonucu erime noktası yaklaşık 340° olan siklik tetramerik yapılar elde etmişti. 1970'li yıllarda Gutsche, Zinke'nin bu çalışmalarıyla ilgilenmiştir ve kolay bir sentezleme yöntemi sunmuştur. Bu yöntemde başlangıç maddesi p-tert-butil fenol, çözücüler, bazlar, reaktanların oranları ve diğer ideal reaksiyon şartların seçilmesiyle para pozisyonlarından benzer süstitüentleri taşıyan halkalı tetramer, heksamer ve oktamere dönüştürmeyi başarmıştır. (Şekil 2.2)

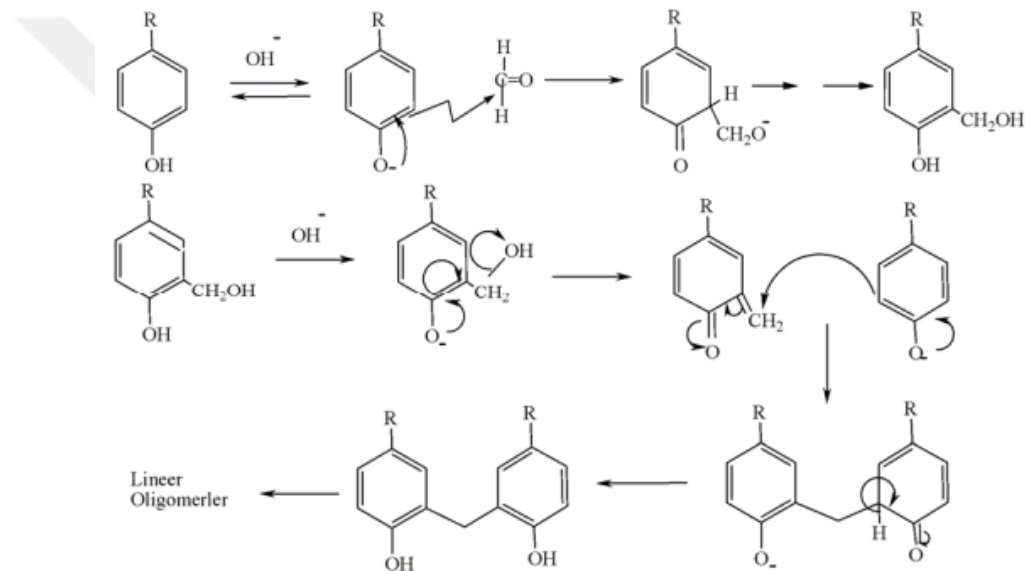


Şekil 2.2 Kaliksarenlerin Tek Basamaklı Sentezi

Bu yöntemlerin en ehemmiyetli sonucu, değerli ürünlerin kusursuz ve saf bir şekilde sentezlenmesidir.

2.1.3. Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması

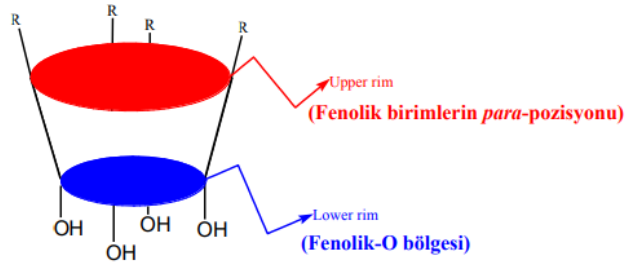
Kaliksaren reaksiyon mekanizmasında, asidik bir fenolik hidrojenin bir baz ile reaksiyonunda, nükleofilik bir rol oynayan fenoksit iyonu üretilir. İdeal şartlar altında reaksiyon bu adımda durdurularak üretilen hidroksimetilfenol izole edilebilir ve karakterize edilebilir. (Gutsche, 1989). Nihai hidroksimetilfenol daha sonra bir fenolat iyonu ile reaksiyona sokulur ve bir diarilmetil bileşiği oluşturmak üzere bazik bir ortamda bir o-kinon metid ara maddesine dönüştürülür. Son olarak, elde edilen bileşik ısıtılarak kaliksaren sentezi gerçekleştirilir. (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması

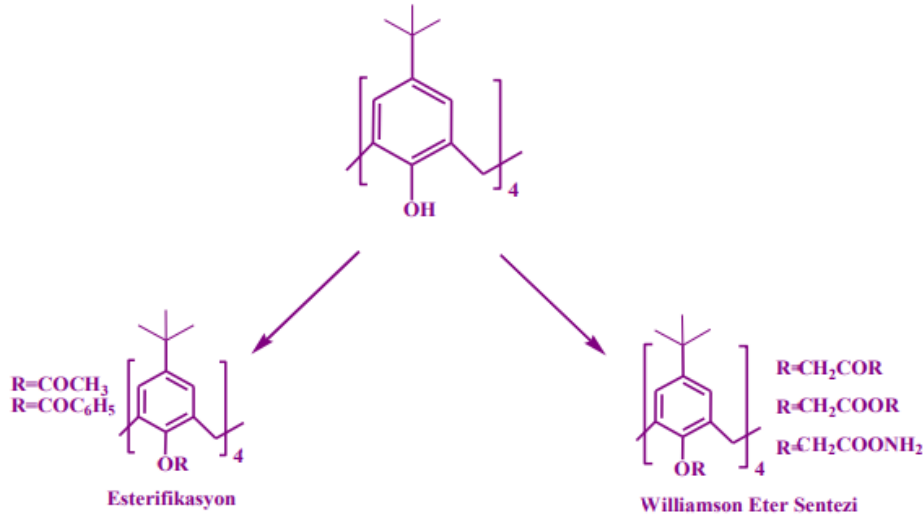
2.1.4. Kaliksarenlerin Türevlendirilmesi

Kaliksarenlerin diğer halkalı yapılara göre çok daha fazla tercih edilmesinin sebebi farklı fonksiyonel gruplar bağlanarak kolay modifikasyona uğramasıdır. Kaliksarenler, “upper rim“ denilen p-ter-bütül grubunun yer aldığı fenil halkasının para pozisyonundan ya da “lower rim” adı verilen Fenol hidroksi grubunun bulunduğu iki farklı bölge aracılığıyla farklı fonksiyonel grupların bağlanmasıyla türevlendirilebilirler. (Şekil 2.4).



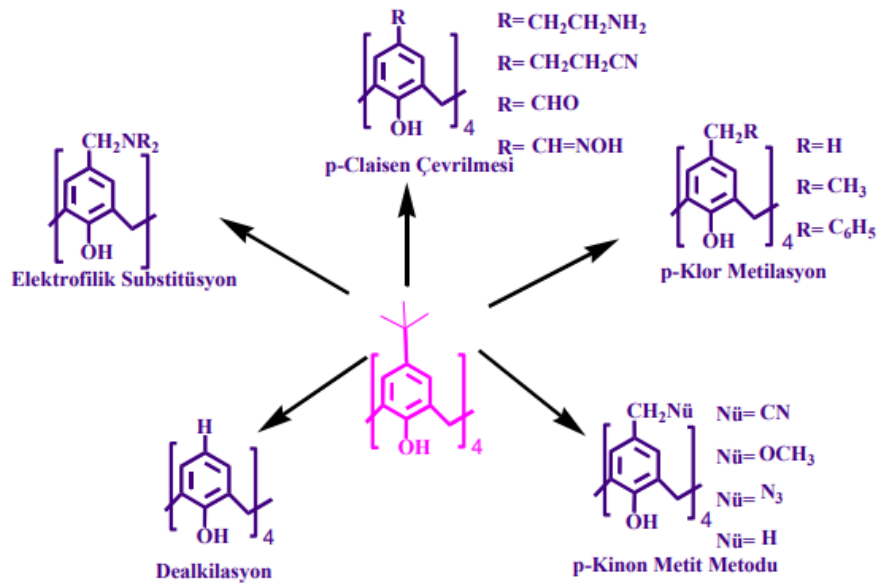
Şekil 2.4. Kaliksarenlerin Üst Ve Alt Kısımları

Ester ve eter grupları, kaliksarenin fenolik O kısmındaki farklı OH grup gruplarına kolaylıkla bağlanabilir. (Şekil 2.5.)



Şekil 2.5. Kaliksarenlerin Fenolik -OH den Fonksiyonlandırılması

Bu, birçok fonksiyonel grubun kaliksarenin fenolik grubunun p-konumuna bağlanmasına izin verir. Kaliksarenin p konumundan türetilmesi başlıca olarak brominasyon, iyodinasyon, nitrasyon, sülfonasyon, diazotizasyon, klorosülfonasyon, asilasyon, klorometilasyon ve bileşik oluşturma yoluyla gerçekleşir. (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Kaliksarenlerin Para-Pozisyonlarından Türevlendirilmesi

2.1.5. Kaliksarenlerin fiziksel özellikleri

2.1.5.1. Çözünürlük

Kaliksarenlerin organik çözücülerde ve sudaki çözünürlükleri sınırlıdır. Kaliksarenlerin türevlendirilmesiyle, organik çözücülerde ve sudaki çözünürlükleri değişmektedir. Birçok kaliksaren kloroform ve piridin gibi organik çözücülerde çözünürken su ve bazik ortamda çözünmemektedir. Kaliksarenlerin sudaki çözünürlüğünü ester, amino ve sülfonat gibi fonksiyonel bir grup bulundurması artırır. (Arduini, 1984). Kaliksarenlerin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünün artmasına sebep olan, para köşesindeki uzun zincirli alkil gruplarının bulunmasıdır.

2.1.5.2. Erime noktası

Kaliksarenlerin erime noktasını taşıdığı fonksiyonel gruplar belirler. Örneğin; Kaliksarenden oluşan eter ve ester türevleri kaliksarenden daha düşük erime noktalarına sahipken p-fenil kaliks[8]aren 450°C 'nin üzerinde erimektedir. P-tert-bütül kaliks[4]aren $342\text{-}344^\circ\text{C}$ 'de erimektedir. P-tert-bütül kaliks[6]aren de $380\text{-}381^\circ\text{C}$ 'de erirken ve p-tert-bütül kaliks[8]aren ise $411\text{-}412^\circ\text{C}$ 'de erimektedir. (Gutsche, 1989, Gutsche ve ark., 1990).

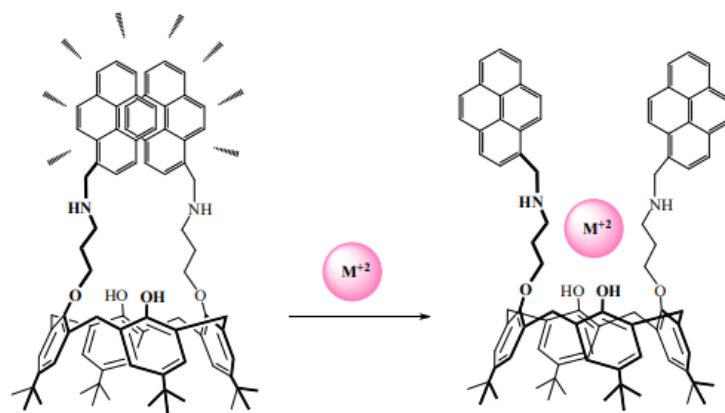
2.1.5.3. Spektral özellikleri

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları, kaliksarenlerin yapısal analizi ve konformasyonel tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bütün kaliksarenelerin IR spektrumlarında $900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesi birbirinin aynısıdır ve kaliks[n]arenlerin 3150 cm^{-1} civarında yayvan bir OH piki görülmektedir. Kaliksarenler incelendiğinde $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ 'de halkasal oktamere, 762 cm^{-1} 'de halkalı heksamere, ait pikler vermektedir. Absorlanma kapasitesi halka sayısına bağlıdır ve halkasal ve lineer fenol-formaldehit oligomerleri, UV-Vis' de $280\text{-}288\text{ nm}$ 'de en yüksek absorpsiyon dalga boyuna sahip olduğu belirtilmiştir. (Gutsche, 1989).

2.1.6. Kaliksarenlerin kullanım alanları

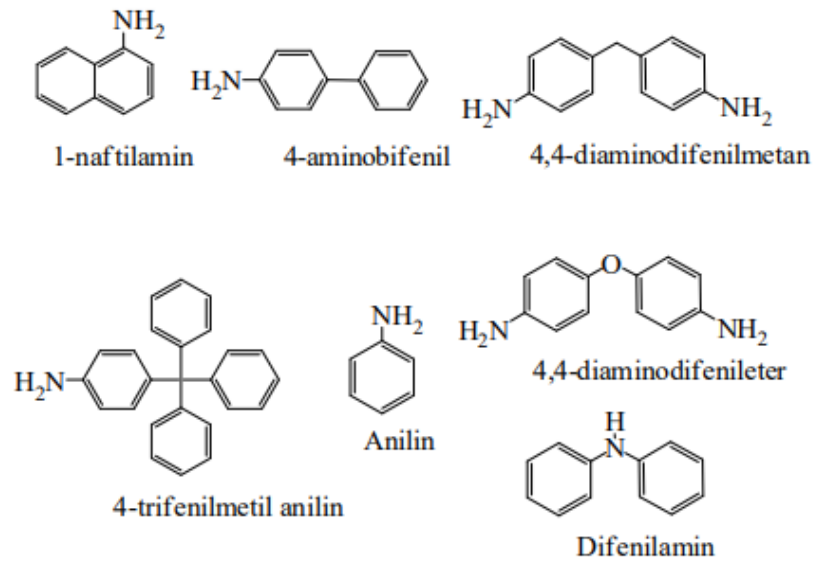
Kaliksarenlerin kolay fonksiyonlandırılması birçok çalışmanın konusu olmuştur ve ticari öneminin artmasına sebep olmuştur. Kaliksarenlerin birçok farklı kullanım alanları mevcuttur. Ağaç, deri, seramik, plastik ve metal sanayisinde, molekül ve iyon taşıyıcısı olarak, sensör ve membran teknolojisinde, enzim-mimik olarak, elektrospin yöntemi ile nanofiber oluşturarak yeni özellikler kazandırılması gibi farklı alanlarda kullanımı mevcuttur.

Şahin ve Yılmaz, araştırmaları sonucunda fenolik oksijenin 1,3-konumlarında piren gruplarına sahip bir bileşik olan p-ter-bütikaliks[4]aren'i sentezlemeyi başardılar. Kaliks[4]arenepirenamin türevlerinin sırasıyla Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları için sensör görevi gördüğünü açıkladılar. (Şekil 2.7)(Sahin ve Yilmaz (2011)).



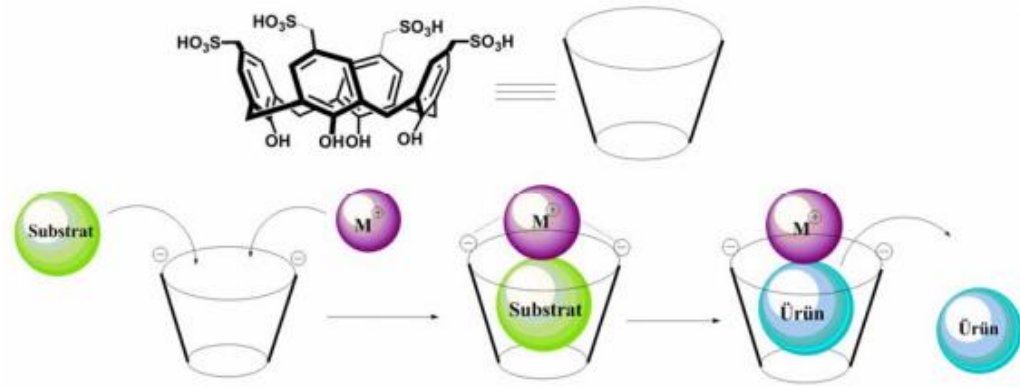
Şekil 2.7. Sensör Özellikteki Kaliks[4]Aren Yapısı

Erdemir ark. tarafından sentezlenen 1,3-konformasyonel kaliks[4]aren türevi immobilize edilerek kolon dolgusu olarak kullanıldı. Bazı ilaç karışımlarını ayırmak için, HPLC de üretilen kolanla bazı fenolik bileşikler, aromatik aminler ve aromatik hidrokarbonları kullanmışlardır (Şekil 2.8). (Erdemir ve Yılmaz 2010).



Şekil 2.8. Kolon Dolgu Malzemesi Olarak Kaliks[4]Aren Türevinin Kullanılması

Kaliksarenler uygun bir şekilde türevlendirildiğinde enzim-mimik özelliği kazanabilmektedir. Enzimler, substratların diğer fonksiyonel grupları bağlaması ve substratlarla etkileşimin bir sonucu olarak substratları katalitik olarak ürünlere dönüştürmesi için boşluklar içerir. Bakırcı ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda p-sülfonatokaliks[4]aren içeren makrosiklik yapıların sulu ortamda kendi kendine birleşebilen metaloenzimler olarak kullanımını incelemişler ve bir model yapı sunmuşlardır. (Şekil 2.9.) (Bakirci, 2006).



Şekil 2.9. Kaliksaren İçeren Metalloenzim Model Yapısı

2.2. Nanoteknoloji

2.2.1. Nanoteknoloji ve malzeme bilimi

"Nano" eki, Yunancada "cüce" anlamına gelen "nanos" kelimesinden gelmektedir. Dolayısıyla "nanoteknoloji" basitçe "küçük" şeylerin teknolojisi anlamına gelir. Nanometre metrenin milyarda biri olarak ifade edilir (10^{-9} m). Nanoteknoloji, maddenin 1 ile 100 nanometre arasındaki davranışını inceleyen bilim dalıdır. Böyle bir inceleme birçok alanda radikal yeniliklere yol açmıştır. (Allhoff F, 2009). Nanoteknoloji kelimesi ilk defa Norio Taniguchi tarafından 1974 yılında kullanılmıştır (Taniguchi, 1974).

1981 yılında keşfedilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu (Scanning Tunneling Microscopy) nanoteknolojinin gelişmesine önemli katkıda bulunmuştur (Binnig, 1982). Nanoteknoloji ile maddenin moleküler yapısını değiştirerek yeni madde çeşitleri oluşturulabilir. Böylece, belli bir hedef doğrultusunda yeni ürünler elde edebiliriz. Nanoteknolojinin amacı, nanometre büyüklüğündeki yapıların fiziksel özelliklerini anlamak ve alışılmadık ve daha iyi malzeme özellikleri elde etmek için bunları analiz etmektir. (Westen, 2009). Nanoteknoloji, her bir atomu tam olarak istediğiniz yere yerleştirme yeteneği sağlar. Nanoteknoloji sayesinde, fizik ve kimya yasalarının mümkün gördüğü neredeyse her şey atomik düzeyde yapılabilir. (Westen, 2009).

Nanoteknoloji günümüzde bilgisayar, elektrik-elektronik, biyoloji, kimya ve özellikle fizikte yaygın olarak kullanılır. Fakat Nanoteknoloji kavramını gündeme en çok taşıyan alan tıp olmuştur. Tıp alanında Nanoteknoloji yardımıyla sağlanan birçok

gelişmelerle milyonlarca insanın hayatını kurtaran ilaçlar, tıbbi malzemeler ve makineler yapılmaktadır. Nanometre ölçeğinde üretilmiş malzemelerin en dikkate değer başarılarından biri, daha hafif, daha güçlü, programlanabilir olmaları ve üretim için daha az malzeme ve enerji gerektirmeleridir. (Westen, 2009). Nanoteknoloji alanındaki yenilikler ve dolayısıyla nano ölçekli malzemelerin geliştirilmesi ve üretiminin de gelecekte artması beklenmektedir. Nanoteknolojinin uygulama alanları çok çeşitli olabilir. Hafif ve dayanıklı nanomalzemelerden yapılan arabalar, uçaklar ve uzay araçları, daha az enerji tüketerek daha uzun süre seyahat etmemizi sağlayacak. Ayrıca doğada halen var olan birçok teknolojiye yararlanılarak kirlilik ve atık oluşumu azaltılacaktır (Westen, 2009).

2.2.2. Nanoteknoloji bilimin ilişkili olduğu alanlar

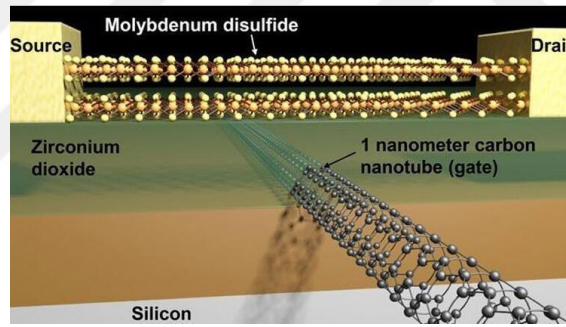
Günümüz nanoteknolojisi güçlü, kaliteli, uzun ömürlü, ucuz, hafif ve küçük cihazların geliştirilmesini sağlamaktadır (Ramsden, 2011). Geliştirilen bu ürünler, üretimde azaltılmış malzeme, azaltılmış enerji, ucuz ve kolay nakliye, yüksek işlevsellik ve kullanım kolaylığı özelliklerine sahiptir. (Lines, 2008).

Boyutları 1 ila 100 nm arasında değişen nanoparçacıklar, metallerin, seramiklerin, polimerlerin veya kompozit sistemlerin işlevselliğini önemli ölçüde artırır ve nanoteknoloji ve nano ölçekli malzemelerin temelini oluşturur. Nanomalzemeler birçok günlük kullanılan ürünün geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Nanoteknoloji sayesinde geliştirilen bu ürünler, geleneksel ürünlere göre daha dayanıklı, daha güçlü ve daha hafiftir.

Nanopartiküllerin bu özelliklerinin keşfi, son zamanlarda nanopartiküllerin imalat ve malzemelerde kullanımında büyük ilerlemelere yol açmıştır. Nanopartiküller bilhassa kaplamalar, yüzeyler ve fonksiyonel yapılar için çoğunlukla kullanılmaktadır. Bunun tipik örnekleri kendi kendini temizleyebilen yüzeyler ve pencerelerdir. Son derece aktif titanyum dioksit ile kaplanmıştır, su iticilik ve antibakteriyeldir. Bu, dokunmaya duyarlı ve oda sıcaklığında hızlı ve tekrarlanan kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip, nikel nanoparçacıkla güçlendirilmiş polimer kompozitlerden yapılan ilk sentetik malzemenin bir başka örneğidir. Kesildikten sonra, bu kompozit malzeme, kesilen parçaların dikkatlice birleştirilmesiyle yaklaşık 30 dakikada yeniden oluşturulabilir. Bu ilerlemenin

kendi kendini onaran akıllı protezlerin üretilmesini sağlaması bekleniyor. (Servick, 2012).

Nanoteknolojideki gelişmeler sayesinde, daha büyük miktarlarda bilgiyi yöneten ve depolan, hızlı, küçük ve daha taşınabilir sistemler geliştirildi. Bunun en iyi örneği, temel anahtar veya transistördür. Tüm modern bilgisayarlara güç sağlarlar ve bilgisayar teknolojisinin gelişmesinde önemli bir rol oynarlar. Transistör, bir gerilim ya da akım kaynağını ve bir başka gerilim ya da akım kaynağının kontrolünü sağlamak için kullanılan bir elektronik devre elemanıdır. Transistörler, her gün kullanılan bütün elektronik cihazların temelini oluşturur. Başlarda transistörler 130-250 nanometre boyutlarındaydı ancak 2016 'da Lawrence Berkeley Ulusal Laboratuvarı'ndaki bir araştırma grubu molibden disülfid (MoS_2) ve karbon nanotüpler kullanarak transistörleri 1 nm boyutlarına ulaştırmayı başardı. 10 metrelik transistör (Şek. 2.10). Bu transistör şimdiye kadar yapılan en küçük transistör olarak bilinir. (Desai, 2016).

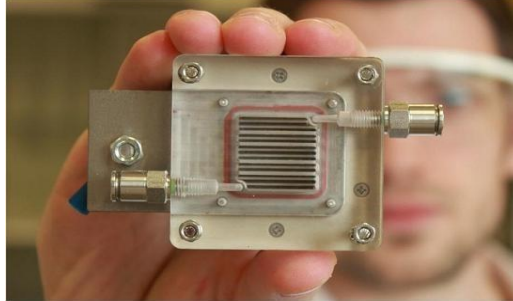


Şekil 2.10. Dünyanın En Küçük Transistörü

Nanoteknoloji, enerjinin verimli kullanılması, depolanması ve üretimi ile çevresel kirlenmelerin tayini ve saflaştırılması gibi uygulamalara sahiptir. Temiz içme suyunu sağlamak, havayı temizlemek, yeni ve farklı enerji kaynakları geliştirmek ve aynı anda çevreden tehlikeli ve zehirli maddeleri uzaklaştırmak için nanoteknolojiyi uygulayarak, nanoteknolojinin sürdürülebilir bir çevre yaratması açıktır.

Enerji tüketiminin günden güne artması nedeniyle günümüzde halihazır doğal kaynaklar hızla tükenmektedir. Bunun sonucunda, son zamanlarda alternatif enerji kaynakları arayışları artmakta ve gelişmiş ülkeler alternatif enerji kaynakları çalışmalarına önemli fonlar ayırmaktadır. Bu çalışmaların en önemlisi hidrojen enerjisi üzerine yapılan araştırmalardır. Böyle bir çalışma, bilim adamları tarafından oluşturulan

bir jeneratördür. Bu jeneratör, havayı temizlerken hidrojen yakıtı üretmek için ışıktan enerji alır. (Şekil 2.11). Kirli havanın arındırılması, cihazın katalitik konvertöründe bulunan nanopartiküller sayesinde hidrojen gazı da üretiyor. (Verbruggen, 2017).



Şekil 2.11. Havayı Temizleyen Ve Hidrojen Üreten Işıkla Çalışan Bir Jeneratör

Nanoteknolojinin en yaygın uygulamaları leke önleyici, kırışıklık önleyici ve ıslanma önleyici ürünlerdir. Bilim adamları, kırı ve diğer organik maddeleri çıkarmak için güneş ışığına tepki veren nano katmanlı titanyum dioksit parçacıkları geliştirdiler. Bu katmanın pamuğa uygulanması kumaşın temiz kalmasını sağlar. Killer, grafit nanolifler ve karbon nanotüpler gibi nanoparçacıklar, tekstillerin mekanik direncini artırmak, elektriksel iletkenlik ve statik özellikler gibi mekanik özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için kullanılır. Nano ölçekli dolgu maddeleri arasında en sık kullanılan malzemeler, elektriksel iletkenliğe ve yüksek kimyasal dirence sahip karbon nanolifler ve is nanopartikülleridir. Karbon siyahı nanopartiküller, kompozit fiberlerin aşınma direncini ve dayanıklılığını arttırırken, karbon nanolifler çekme mukavemetini arttırır. (Anderson, 2016).

Tekstil sektöründe son yıllarda yaşanan gelişmelerden biri de kendini temizleyen kumaşlarıdır. Bilim adamları, gümüş ve bakır bazlı nanoparçacıklarla kaplanmış kumaşların, bir süre güneş ışığına veya diğer ışığa maruz kaldığında kendi kendini temizlediğini keşfetti (Şekil 2.12). (C. ve Thomas, 2016).



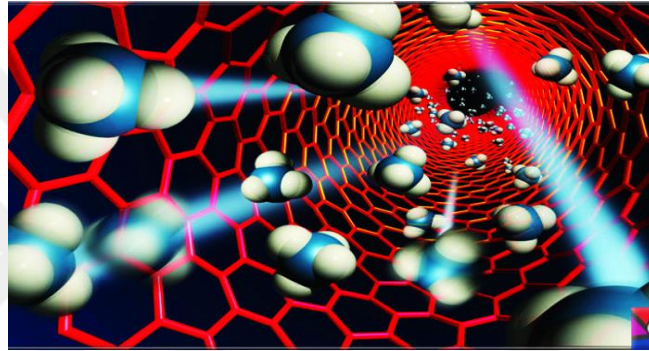
Şekil 2.12. Güneşten Gelen Elektrikçi Toplayan Ve Depolayan Ve Kumaşlara Dokunabilen İnce, Esnek, Hafif Bir İplik

Nanoteknolojinin gıda endüstrisindeki uygulaması çok yenidir. Nanoteknolojiden yararlanma yeteneği ile gıda şirketlerinin ucuz, güvenilir, uzun ömürlü ve besleyici ürünler geliştirmesi ve üretmesi beklenmektedir. Ayrıca gıda şirketlerinin bu gıdaların hazırlanmasında ve imalatında kullandıkları su ve kimyasal miktarını azaltmaları bekleniyor Bir gıda şirketi, tüketicileri uyarmak için gıda ambalajlarının üzerine nanosensörler yerleştirdi. Ambalajın içindeki gıda bozulursa olursa veya bozulmaya başlarsa nanosensör renk değişimine neden olarak tüketiciyi bu duruma karşı uyarır. Ek olarak, bilim insanları gıdalardaki mikropları ve zehirleri tespit eden giyilebilir nanosensörler geliştirdiler.

Bu gelişme sayesinde çiftlikte, mezbahada, nakliye sırasında, işleme sırasında veya paketleme sürecinde gıdaları kontrol etmek yani gıda güvenliği mümkün hale gelir. Nanoteknolojik paketleme gıda israfını azaltır. Ayrıca bilim adamları, bozulmayı ve bakteri üremesini önleyen ve besin maddelerini daha iyi koruyan kil nanotüpler geliştirdiler. Ambalajın geçirgenliği genellikle su buharı ve oksijenin girmesine izin vererek, gıdanın etrafında etilen birikmesine izin verir ve gıdanın bozulmasını ve bozulmasını teşvik eder. Bilim insanlarının geliştirdiği içi boş kil nanotüpler içeren bir polietilen levha, en sık kullanılan plastik bileşiktir. Bu polietilen film nanotüplerin su buharı ve oksijenin geçişini engellediği, etilen gazının gıda çevresinde oluşmasını önlediği ve gıdanın raf ömrünü uzattığı bulunmuştur. (Lavors, 2017).

Nanotıp alanında, nanoteknolojinin tıpta uygulanması, nano ölçekli malzemeler ve biyosensörler hastalıkların tespiti, izlenimi, tedavisi ve engellenmesi gibi çeşitli gayelerle kullanılmaktadır. Parkinson hastalığı, Diyabet, Alzheimer ve kanser gibi birçok hastalık günümüzde insan sağlığını tehdit etmektedir ancak doğru tedavi için doğru teşhis

koymak çok önemlidir. Nanoteknoloji kullanılarak elde edilen nanobiyosensörler ve nanoparçacıklar, doğru tespit ve zamanında tedavide önemli göreve sahiptir. Nanoteknolojinin tıptaki en önemli çalışmalarından bir diğeri ilaç salınımıdır ve bu alan üzerine günümüzde birçok çalışma yapılmaktadır. Nanopartiküllere yüklenen ilaçlar bir hastanın vücuduna enjekte edildiğinde, nanopartiküller kanser hücreleri gibi hastalıklı hücreleri tanımlamayı mümkün kılar. Nanopartiküller, ilaçları sağlıklı hücrelere zarar vermeden hastalıklı hücrelere ulaştırır ve onları vücutta yok eder (Şekil 2.13.). Günümüzde yapılan bu uygulamanın en güzel örneği kanser tedavisi için kullanılan nanopartikül yüklü kemoterapi ilaçlarıdır.



Şekil 2.13. Nanoteknolojide İlaç Salınımı

Nanoteknolojinin tıptaki bir diğeri önemli uygulaması da kuantum noktalarının insan tümörlerinin tanı ve tedavisinde kullanılması olarak bilinmektedir. Teknoloji henüz gelişme aşamasında olmasına rağmen kanser tedavisinde umut verici vaatler vermektedir. Kanser teşhisi artık manyetik özelliklere sahip demir oksit nanoparçacıkları kullanılarak tümör dokusunun lokalize edilmesiyle gerçekleştirilebilir. İlk olarak, vücuda özel antikorlar verilir. Bu antikor, in vivo keşfedilen ve demir oksit nanoparçacıkları ile işaretlenen bir tümöre karşı geliştirildi. Aradığınız tümör vücutta varsa, etiketli antikor, tümör yüzeyindeki antijenlere bağlanacaktır. Tümör dokusunda toplanan antikorların içerdiği demir oksit parçacıklarının ilettiği manyetik sinyaller aracılığıyla MR makineleri tarafından bu tümörler tespit edilmektedir. Bu sayede vücuttaki çok küçük tümör dokusu dahi teşhis edilmektedir (Nicalje, 2015). Ayrıca, nanoaşı alanı, yeni nanoteknoloji araçlarının ortaya çıkması ve polimer ilaç salınımına ilişkin artan bilgi birikimi ile hızlı bir şekilde gelişmektedir. Bilim insanları tarafından geliştirilemeye devam edilen nanoaşılar, bağışıklık sisteminin tanıdığı ve insanların kanserle kendilerinin savaşmasına yardımcı

olan tümör proteinleri içeren yapay polimer nanopartiküllerden yapılmaktadır. (Luo ve ark, 2017).

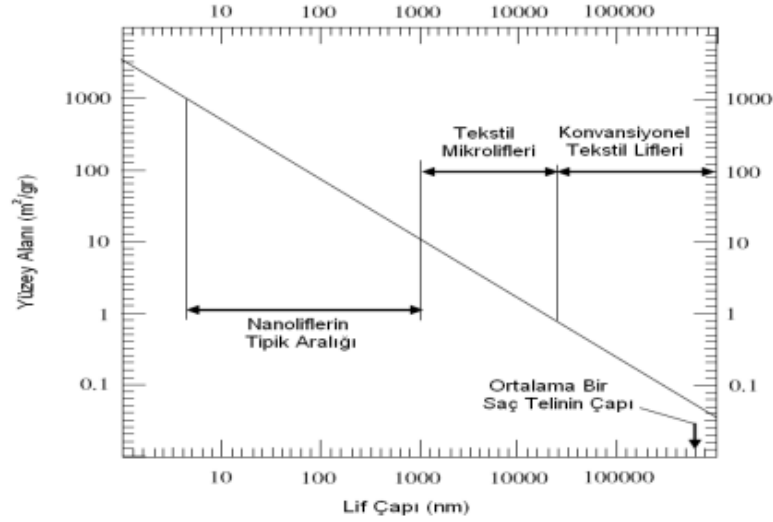
Diğer bir uygulama, alerjik reaksiyonlarda iltihaplanmayı azaltmak ve bu reaksiyonlar tarafından üretilen serbest radikalleri temizlemek için kullanılan nanomateryal buckyball fullerene'dir. Ek olarak, nanokabuklar, vücuttaki sağlıklı hücrelere zarar vermeden kızılötesi ısıtmalı kanser hücrelerini yok etmek için kullanılır. Su emici alüminyum silikat nanopartiküllerin kullanımını travma hastalarına büyük fayda sağlamaktadır. Bu özelliklerden dolayı, alüminyum silikat nanopartiküller kanın pıhtılaşmasını destekler ve kanamayı azaltır.

Gümüş nanoparçacıklar sayesinde bakteriler yaradan uzaklaştırılır. Bazı nanoparçacıklar enfeksiyon tedavisi için kullanılır. Örnekler, nitrik oksit gazına gömülmüş nanoparçacıklar içeren yara kremi içerir. Bu kremler yaralara sürüldüğünde bu nanopartiküller vücutta nitrik oksit gazı salarak bakterileri öldürür. (Adnan, 2010).

2.2.3. Nanofiberler

Çapı 1 mikrondan küçük lifler genellikle nano lifler olarak tanımlanır. Günümüzde elyaf/iplik formundaki geleneksel elyaflarda üretilmektedir. Elde edilebilecek kristallik yüzdesinde önemli sınırlar vardır. Örnek olarak, bir karbon-karbon bağının gerçek kalınlığı 1 nm civarındadır. Çap 5nm ise Bir lif üretildiğinde, moleküler zincirler çok yüksek bir kristal davranışı göstermeye zorlanır. Bu durumda, üretilen elyafın mukavemeti, polimerin moleküler zincirleri ile mükemmel bir şekilde uyumludur. Bu, içerdiği karbon-karbon bağlarının gücü ile ifade edilir. Öte yandan, örneğin teorik mukavemeti 120 ila 150 GPa olan polyester, geleneksel elyaf üretim teknikleri ile üretildikten sonra yaklaşık 20 GPa mukavemet değerine sahiptir. (Daşdemir 2006).

Nanofiberlerin faydalarından biri, küçülen fiber çapı nedeniyle ağırlığına veya hacmine kıyasla yüzey alanında inanılmaz bir artış sağlamasıdır. Şekil 2.14 fiber çapı küçüldükçe birim kütle başına alandaki artışın bir grafiğini göstermektedir. Nanoliflerin yüksek yüzey alanlı yapılar oluşturma yeteneği, onlara iyonları, fonksiyonel grupları ve çeşitli nanopartikülleri tutma veya dağıtma konusunda mükemmel bir yetenek verir. (Süpüren ve diğ. 2007).



Şekil 2.14. Fiber Çapının Yüzey Alanına Etkisi

Nanofiberler ayrıca; yüksek filtrasyon verimi sağlar. Su iticilik, buruşmazlık ve leke tutmazlık gibi performans özelliklerini artırır. Kontrol edilebilirlik, yumuşak ve ince tutuş sağlar. Düşük yoğunluğu sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir (Daşdemir 2006, Kozanoğlu 2006).

Nanofiberlerin Kullanım Alanları

Polimer elyaf çapları, mikron boyutundan nanometre boyutlarına küçülürken bazı şaşırtıcı özellikler sergiler. Nanometre çapındaki lifler, farklı malzeme morfolojilerine kıyasla çok fazla yüzey alanı-hacim oranına ve çok daha iyi fiziksel performansa (sertlik ve fiziksel dayanım gibi) ve yüzey özelliklerine sahiptir. Bu özellikler, nanolifleri birçok önemli uygulama için ideal hale getirir. (Huang ve diğ. 2003).

Nanoliflerin filtreleme, doku mühendisliği, sensör imalatı ve giysi imalatı, ilaç dağıtımı, katalizör taşıyıcılar, yara kapatma, polimer piller ve kompozit taşıyıcılar gibi farklı birçok alanda uygulamaları bulunmaktadır. (Şekil 2.15.)



Şekil 2.15. Nanoliflerin Kullanım Alanları

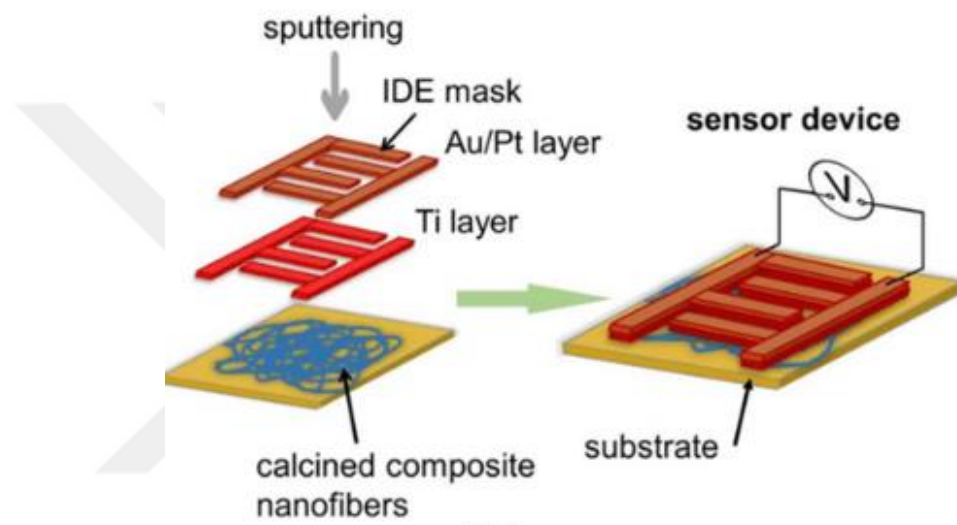
Kompozitler:

Karbon, cam, polietilen jel ve aramid gibi yaygın lifler çoğu polimerin kompozitlerinde sıklıkla kullanılır. Kompozitlerin, düşük seviyede fiber takviye ile mukavemeti ve modülü geliştirebilmesi etkileyicidir. Bu gelişmelerden bazıları, fiber matris arayüzünün özelliklerinden ve dolayısıyla arayüzün yüzeyinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, çok geniş yüzey alanlarına sahip nanofiberler çok daha iyi bağlama özellikleri sunar (Andrady 2008). Nanofiber teknolojisinin hafif ve küçük ürünler üretebilmesi, kompozit sanayisinde kullanım için avantajlar sunmaktadır (Kozanoğlu 2006). Ayrıca nanofiberler, aynı malzemeden yapılan mikrofiberlere göre daha iyi mekanik performansa sahiptir. Bu sebeple nanokompozitlerin çok iyi yapısal özelliklerde beklenmektedir. Ek olarak, nanokompozitler, geleneksel mikro elyaf takviyeli kompozitlerde bulunmayan ek özelliklere sahip olabilir.

Sensörler:

Elektroğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler uzun süredir gaz sensörleri (Şekil 2.16), kimyasal sensörler ve biyosensörler (Ramakrishna ve diğerleri 2005) olarak

kullanılmaktadır. Nanolifler, çok geniş yüzey alanları nedeniyle çekici algılama malzemeleri haline gelmiştir (Andrady, 2008). Nanoliflerin bu özelliği, oldukça hassas sensörler elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Yüksek hassasiyete ek olarak, hızlı yanıt da nanofiber sensörlerden beklenen özelliklerden biridir. Nanofiber sensörlerin prensibi, maddeler arasındaki fiziksel ya da kimyasal reaksiyonları kullanmaktır. Ek olarak bu sensörler sayesinde fiziksel ve kimyasal reaksiyonların sonuçlarını elektriksel verilere çevirerek keşenin kantitatif ölçümlerini gerçekleştirilmektedir. (Ramakrishna ve ark. 2005).

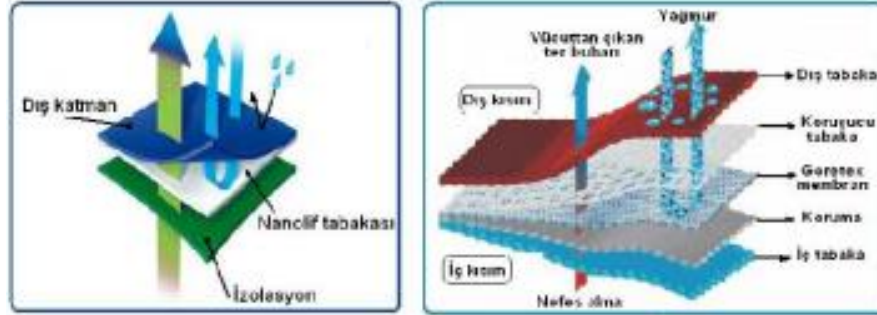


Şekil 2.16. Nanofiber Bazlı Sensörün Üretim Sürecinin Şematik Gösterimleri

Koruyucu ve Yüksek Performans Kazandırılmış Giysiler;

Koruyucu giysiler için gerekli olan özelliklerin yüksek buhar geçirgenliği, iyileştirilmiş nefes alabilirlik ve toksik kimyasallara karşı mükemmel dirençli görülmektedir. (Süpüren ve ark. 2007). Nanofiber kumaşlar, hava veya su buharı sirkülasyonunu engellemeden kimyasalları nötralize etmelerine izin veren yüksek yüzey alanına, yüksek gözenekliliğe ve çok küçük gözenek boyutlarına sahiptir. Ön çalışmalar göstermiştir ki; Elektroğirme nanofiber kumaşlar, geleneksel tekstil kumaşlarına kıyasla su buharı iletimine karşı minimum direnç gösterirken aynı zamanda aerosol partiküllerini filtrelemede yüksek verimlilik gösterir. Bu özellikleri ile nanofiber kumaşlar koruyucu giysi uygulamaları için ideal bir malzeme olma vaadini taşımaktadır (Hatiboğlu, 2006). Donaldson tarafından geliştirilen ve yüksek performanslı bir kumaşta, iki kumaş tabakası arasına arayüz olarak bir PTFE nanofiber yüzey yerleştirilir ve bu tabaka giysiye çeşitli

işlevler ve üstün özellikler katar. Bu yüksek performanslı kumaşlar askeri, endüstriyel, spor ve daha birçok uygulama için uygundur. Zor şartlara sahip yerlerde kullanılabilir. (Şekil 2.17)



Şekil 2.17. Nanofiber Kumaş Uygulamaları

Enerji, Elektirik ve Optik Uygulamaları;

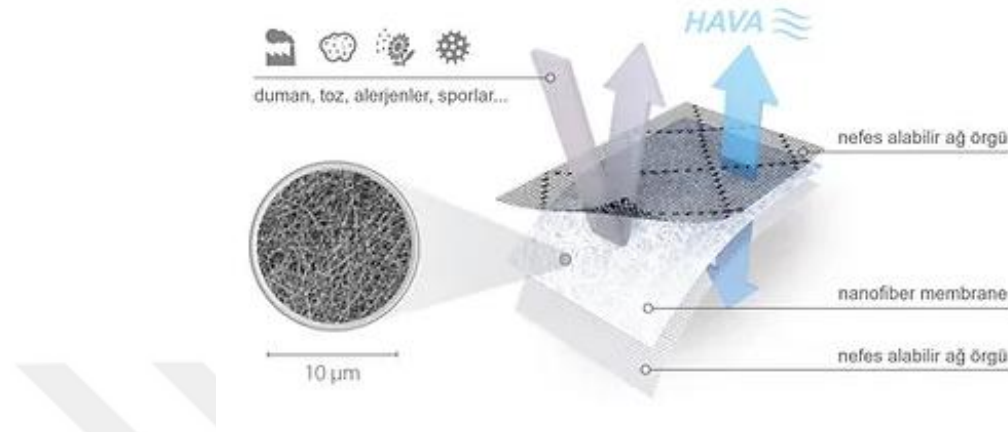
İletken nanolifler birçok avantaj sunar ve bu nanolifler, küçük elektronik cihazların imalatında ve bazı makine yapımlarında kullanılmaktadır. Elektrodun kimyasal reaksiyon hızı yüzey alanıyla doğru orantılıdır ve elektroegirme ile elde edilen nanolif yüzey alanının, geliştirilmiş yüksek performanslı pillerin imalatı için kullanılması yararlı ve uygundur. (Daşdemir, 2006). Nanolif yüzeyinin çapraz bağlı üç boyutlu yapısı ve yüksek gözenekliliği, zar boyunca iyon geçişini kolaylaştırır.

Nanolifler ek olarak havacılık ve uzay sanyisinde ve yarı iletken uygulamalarında kullanılmaktadır. Piezoelektrik polimerler elektroegirme yöntemiyle üretilmekte ve mikroskobik uçakların kanatlarında kullanımlarına yönelik araştırmalar devam etmektedir (Süpüren ve ark. 2007).

Filtreler;

Nanoliflerin en çok kullanım alanlarında biri filtrelemedir. Lifin inceliği filtre verimliliği ile doğrudan ilgilidir ve filtre performansını etkileyen özelliklerden biridir. Filtrasyon uygulamalarında nanofiber yapıların diğer malzemelere göre en büyük avantajları çok küçük gözenekler ve çok ince lifler, çok geniş yüzey alanı, yüksek filtrasyon verimliliği, düşük aşınma ve korozyon direncidir. Nanolif membranlar hava, su ve kan gibi çok küçük sıvı parçacıkların filtrasyonunu sağlar (Kozanoğlu 2006). Filtre ortamının filtrasyon verimliliği ve tutma kapasitesi, filtre fiberinin çapı ile ters orantılıdır. 0,5 mikrondan küçük parçacıklar, nanoliflerin son derece geniş yüzey alanı ve yüksek

yüzey yapışması nedeniyle nanolif film içinde kolayca tutulur. Tüm bu özellikler, nanofiber membranların standart filtre ortamına göre çok daha küçük partikülleri tutmasına izin vererek çok daha yüksek filtrasyon verimliliği sağlar. (şekil 2.18)



Şekil 2.18. Nanofiltrasyon Uygulaması

2.2.4. Nanofiberlerin üretim teknikleri

Nanolifler bazı farklı yöntemler aracılığı ile üretilmektedir. Nanolifler fibrilasyon, meltblown teknolojisi, bikomponent ve elektroğirme yöntemleri ile üretilir.

Fibrilasyon Yöntemiyle Nanolif Üretimi:

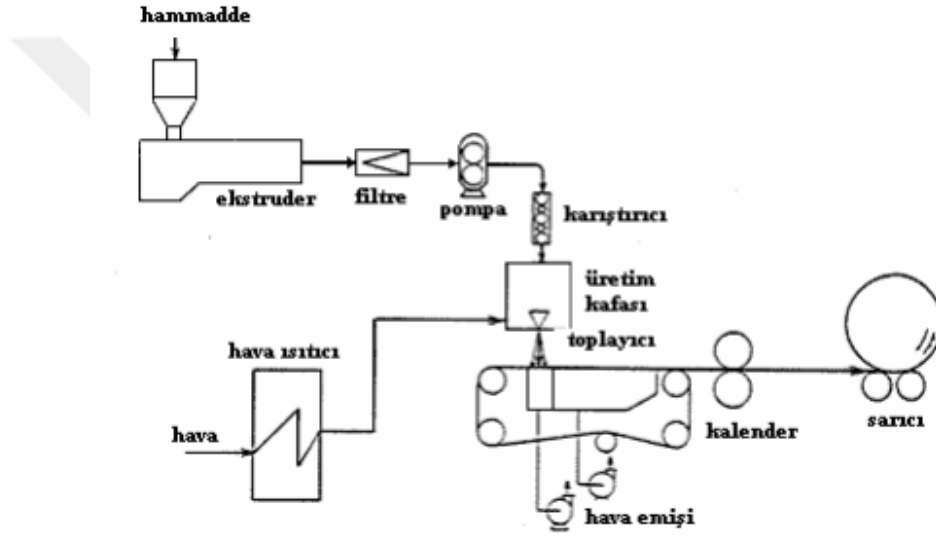
Nanolif üretim yöntemleri, selüloz gibi lineer bir hücre yapısına sahip fibrile lifleri daha küçük nano ölçekli liflere dönüştüren işlemlerdir. Çözünme, nano boyutlu köpüğü oluşturmak için jelleşmeyi, farklı solventlerle üretimi, dondurmayı ve kurutmayı içerir. Bu süreç çok zaman alan bir süreçtir. Bu teknik kullanılarak üretilen fiberler, orta düzeyde mukavemet özelliklerine sahiptir, ancak boyut ve şekil bakımından büyük farklılıklar gösterir.

İnce, hidrofilik ve mikro gözenekli yüzeyler filamentli selüloz liflerinden elde edilir. Özellikle mikrobiyoloji alanında uygulamalara imkân sağlayan filtrelerin imalatında bu yüzeylerin kullanılması uygun görülmektedir (Süpüren ve ark. 2007).

Meltblown Tekniğiyle Nanolif Üretimi:

Meltblown, küçük ölçekte büyük miktarlarda nanofiber üretiminin en yaygın yöntemidir (Hagewood 2004). Bu yöntem ile düşük maliyetli termoplastik polimerlerden

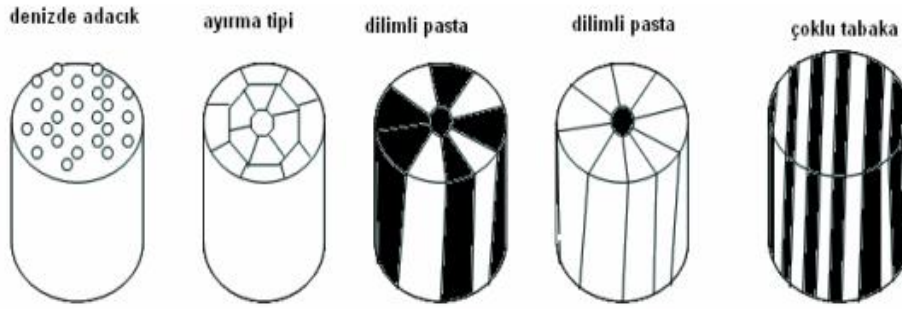
büyük miktarlarda polimer nanolif elde edilmesi amaçlanmaktadır (Süpüren ve ark. 2007). Meltblown işlemi teorikte 0,5 ve 30 μm arasında ve pratikte 2 ve 7 μm arasında çaplara sahip lifler üretebilir. Meltblown teknolojisi, ipek liflerini lifli bir kumaşa çekmek için yüksek hızlı sıcak hava kullanır. Bu süreç, dokunmamış kumaşların üretiminde trend ve popüler bir metottur. Bu kumaşlar, diğer dokunmamış kumaşlardan daha yumuşak bir yapıya sahiptir, ancak farklı çap dağılımlarından dolayı farklı kaplama özelliklerine, berraklığa ve gözenekliliğe sahip olabilir. Meltblown yönteminin süreci Şekil 2.19 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.19. Meltblown Yönteminin Şematik Gösterimi

Bikomponent Yöntemi ile Nanolif Üretimi;

İki bileşenli bir elyaf, aynı elyafı oluşturmak için aynı delikten dışarı akan iki farklı polimere sahip olarak tanımlanabilir. Kompozit elyaflar genellikle enine kesit şekillerine göre kompozit iplikler olarak sınıflandırılır, örneğin birbirine geçmeli, yan yana, denizde adacık veya dilimlenmiş kek (Kikutani, 1996) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Bikomponent Yöntemiyle Lif Üretimi ile Üretilmiş Liflerin Kesitleri

Bu teknolojiyi nanolif üretimi için kullanmak için birçok farklı yöntem önerilmiştir. Üzerinde en çok çalışılan yöntem, standart üretim eğirme işlemleriyle iki bileşenli ada ipliklerinin üretilmesidir.

Elektro Çekim (Electrospinning) Üretim Yöntemi ile Nanolif Üretimi;

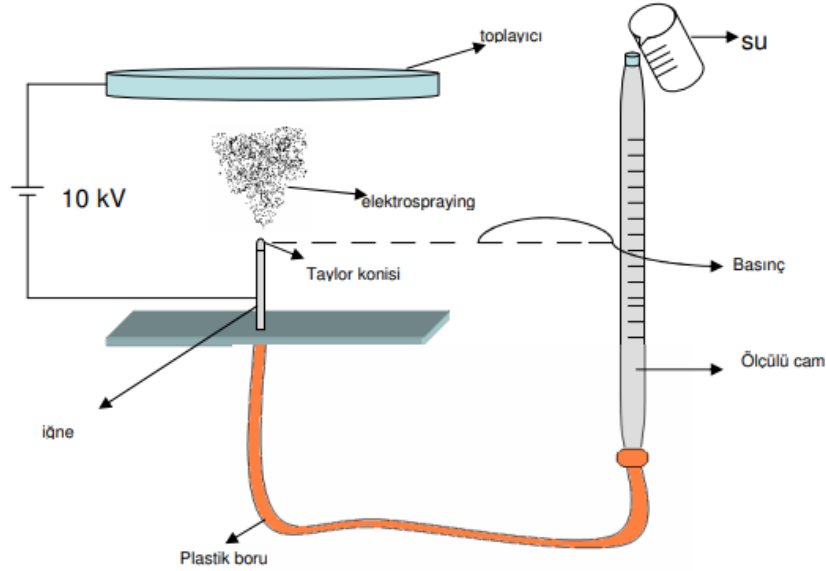
Sıvı polimerin yüklenmesi ve nanolifin dağılmış halde yer toplayıcı üzerine yerleştirilmesi temeline dayanan elektroğirme yöntemi, trend ve en verimli nanofiber üretme tekniğidir. Elektroğirme, yukarıda belirtilen diğer tekniklere göre bir avantaja sahiptir, çünkü herhangi bir polimerden (eritilmiş veya eritilmiş), diğer işlemlerde kullanılabilecek çok küçük çaplı sürekli nano lifler elde etmek mümkündür. (Üstündağ ve Karaca 2009a).

Elektroğirme tekniği, kompozitler, polimerler ve seramikler gibi farklı malzemelerden çok ince fiber üretmek için kolay ve etkin bir üretim tekniğidir. Teknik, topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli bir filaman şeklinde yüklü bir sıvı polimerin lokalizasyonuna dayanmaktadır. (Andrady, 2008, Chronakis, 2005). Elektroğirme, polimer bazlı nanolifleri imal etmenin en etkili ve verimli yöntemidir.

Elektro üretim işlemi eski bir teknolojidir. William Gilbert 1600 yıllarında, manyetizma üzerine araştırmalarına devam ederken tesadüfen elektromanyetizmasının sıvılar üzerindeki etkisini gözlemlediğinde ortaya çıktı. Çalışmasında, bir su damlasının belli bir mesafedeki kuru bir yüzeyden koni şeklinde elektrikle çekildiğini gösterdi. Bu, elektrik enjeksiyonu ve güç üretimi tarihinin başlangıcıydı. (Kataphinan, 2004 ve Lam, 2004).

Lord Rayleigh 1882 yıllarında, yüklü sıvı damlacıklarında kararsızlığı inceledi. Bu çalışma esnasında Rayleigh, bir damlaya elektrostatik kuvvet uygulandığında, bu kuvvet sebebiyle sıvının yüzey gerilimini yenebileceğini ve bir sıvı jeti üretebileceğini keşfetti. (Dabney 2002).

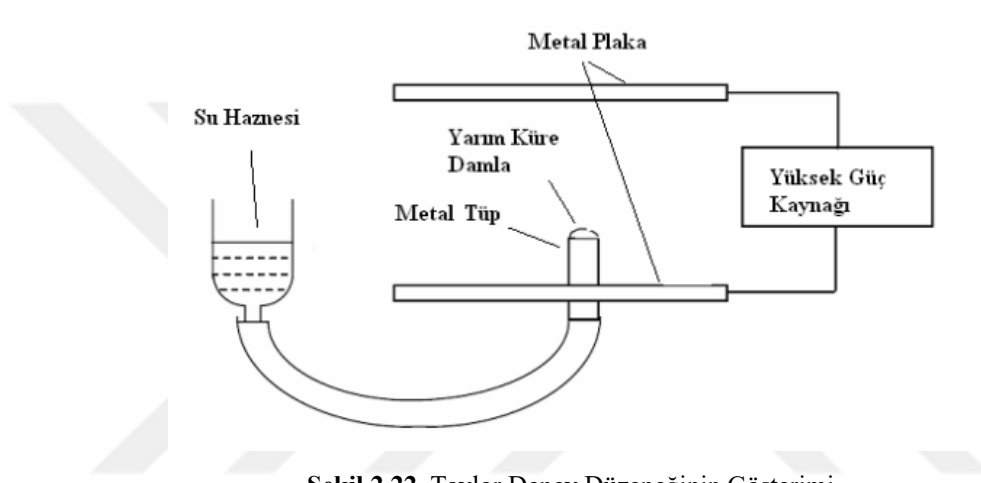
1917'de Zeleny, bir sıvının yüzeyindeki elektrik alanının etkisini inceleyerek araştırmasına devam etti. Zeleny, farklı çözümleri test ederek sıvı'nın viskozitesi ile 'nin elektrik gerilimi arasında o sıvının yüzey geriliminin üstesinden gelmesi gereken doğrudan bir ilişki olduğunu belirledi. (Dabney 2002). (şekil 2.21)



Şekil 2.21. Zeleny Deney Düzenegi.

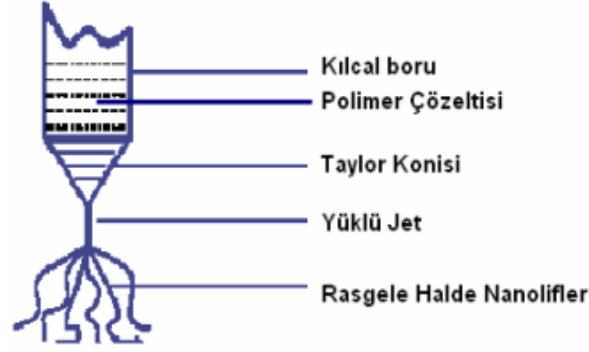
1934 yılında Anton Formhals, elektroğirme ile kumaş üretimi için ilk patenti aldı. (US Patenti, 1-975-504). 1934 ve 1944 yılları arasında Formhals, elektrostatik bir kuvvetler kullanarak polimerik liflerin üretimi için deneysel kurulumları gösteren çok sayıda patent yayınladı. Bir polimer çözeltisine bir elektrik alanı uygulandı. İki elektrot arasındaki çözeltiden, zıt kutbu bir elektrik yükü çeken bir polimer iplik oluşur. Elektrotların biri çözeltiliye, diğeri kollektöre yerleştirilir. Küçük delikli bir metal memeden püskürtüldüğünde, yüklü polimer jeti içindeki çözücü buharlaşır ve toplayıcıda katı fiberler toplanır. (Daşdemir 2006).

Taylor tarafından 1960'larda yapılan araştırma, yüklü sıvıların temel teorik ilkelerinin açıklanmasıyla sonuçlandı. Böyle bir çalışmada, iki sıvı arasındaki konik bir arayüzün bir elektrik alanında dengede olduğu bulundu. Taylor'ın çalışmalarında sıvının yüzeyi bir elektrik alanın etkisi altında yüklenir ve yüklerinin karşılıklı itilmesinden dolayı bir dış kuvvet oluşur. Damlacık elektrostatik kuvvet eşliğini aştığında, koni şekli oluşur ve fazla yük, koninin tepesinde oluşan elektrik yüklü jetten kaçar. (Şekil 2.22)(şekil 2.23) (Kozanoğlu 2006).



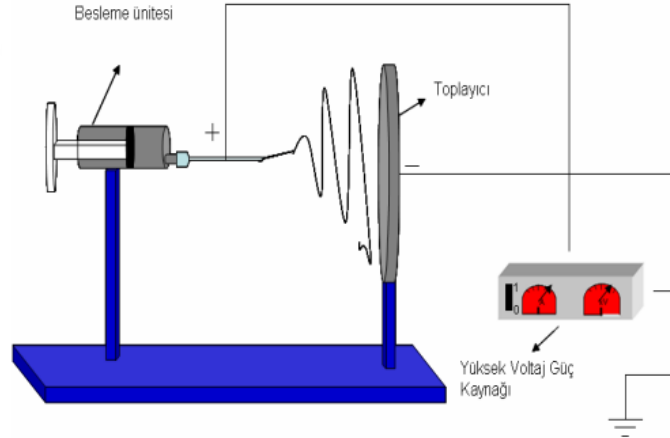
Şekil 2.22. Taylor Deney Düzenineğinin Gösterimi

Elektro çekim metodu, 1994 yılında, “electrostatic spinning” kelimesinden türemiştir ve “electrospinning” terimi olarak anılmıştır. (Daşdemir, 2006). 90'lı yılların ortalarında Reneker ve ekibi elektrospinning sürecini incelemeye başladı ve birçok araştırmacı bu konuya odaklandı. Bu tarihten sonra elektrospinning yöntemiyle nanolif üretimi konusunda yayınlanan makale ve tez sayısında dikkat çekici bir artış olmuştur.



Şekil 2.23. Taylor Konisi Oluşması ve Liflerin Dağılımı

Polimer bazlı nanolifler en etkili verimli olarak elektrospinning yöntemi ile üretilir. Elektro üretim, elektrik fiziği, kimya, fizik, tekstil mühendisliği gibi alanları barındıran multidisipliner bir yöntemdir. Elektrospinning yöntemi için gereken deney düzeneği (Şekil 2.24) esas olarak besleme ünitesi, yüksek voltaj güç kaynağı ve toplayıcı başta olmak üzere üç ana parçadan oluşur.

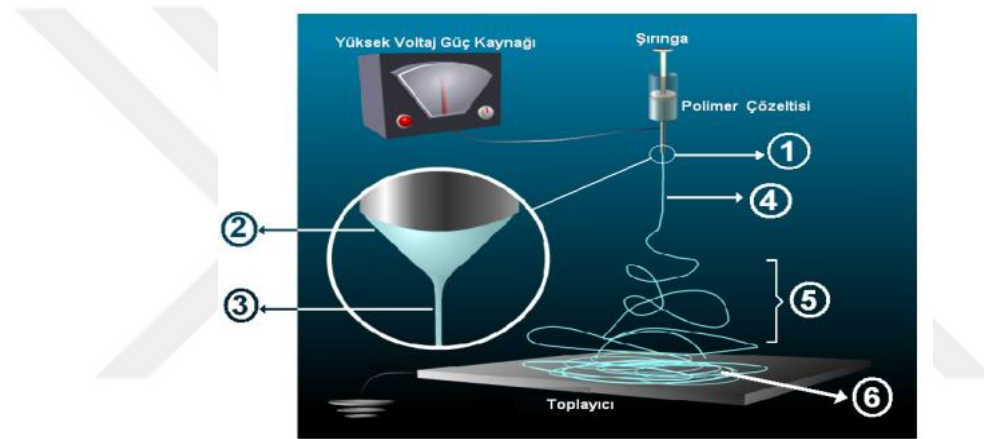


Şekil 2.24. Basit Bir Elektrospinning Düzeneği

Polimer ısı ile eritilir veya uygun bir çözücü içinde çözünür ve ucunda küçük bir delik olan bir şırınga ya da cam pipete yerleştirilir. İğne ucuna bağlı çözelti damlacıklarının yüzeyini şarj etmek için polimer çözeltilisine yüksek voltaj kaynağı yoluyla 50 kV'a kadar bir voltaj uygulanır. Voltaj arttıkça, polimer damlacığı Taylor konisi adı verilen konik bir şekil alır. Polimer damlacığı koni formunu aldıktan sonra voltajdaki gerilimin küçük miktarda artmasıyla birlikte koni ucundan polimer jet fişkirir.

Bu polimer jet, kararlı bir yörüngeyi takip eder ve ardından kararsız (sarmal) bir yörünge izler. Bu süre zarfında, içerideki solvent buharlaşarak geride nanometre çapında yüklü bir polimer fiber bırakır. Bu nanolifler, dokunmamış bir yüzey oluşturmak için yakalayıcı plaka üzerinde rastgele ve sürekli olarak düzenlenir. (Doshi ve Reneker 1995, Süpüren ve ark. 2007).

Elektroçekim işlemi damlacık oluşumu, Taylor mısırlaşması, elektroçekim jeti oluşumu, jetin kararlı bölgede uzaması, kararsız bölgenin oluşumu (darbe kararsızlığı) ve lifli katılma gibi aşamalardan oluşur. (şekil 2.25)



Şekil 2.25. Elektro Çekim Prosesinin Şematik Gösterimi

2.2.5. Boyar maddelerin giderilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar

Boyarlar genelde iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bu rengi bir kromofor verir ve fonksiyonel bir grup da boyayı ipliğe bağlar. Literatürde kimyasal yapılarına ya da uygulandığı ipliğin cinsine göre sınıflara ayrılmış yüzlerce boya bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesisleri için en zorlu zorluklardan biri tekstil endüstrisi atık sularıyla uğraşmaktır. Boyaların ve pigmentlerin rengini gidermedeki zorluk, öncelikle biyolojik bozunmaya karşı direnç gösterme ve uzun süre yerinde kalma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Hidrolize boya Reaktif Mavi 19'un yarı ömrü pH 7 ve 25 °C'de yaklaşık 46 yıldır (Melih, 2013). Bu nedenle endüstriyel atık sulardan boyaların uzaklaştırılması önemlidir. Günümüzün renk giderme yönteminin çok sayıda fiziksel ve kimyasal kullanımı vardır (Kocaer ve Alkan 2002).

Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler ;

Su kaynaklarının kıtlığı ve katı deşarj standartları, yüksek verimli ve ekonomik arıtma teknolojilerinin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır (Kaykıoğlu ve Debik, 2006). Tekstil endüstrisi, üretilen atık su miktarı ve bu rakamı aşan oranı dikkate alındığında tüm sanayi sektörleri arasında en kirletici sektör olarak kabul edilmektedir (Melih, 2013). Arıtılmış suyun geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılması mümkündür. Atık su arıtımında atık su kalitesini artırmak amacıyla fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler ve bunların kombinasyonları kullanılmaktadır (Kaykıoğlu ve Debik, 2006). Literatürde çeşitli proses ve yöntemlerle tekstil atık suyundan renk giderimi kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır. Rengi ortadan kaldırmak, boyayı gidermek için şu yöntemler kullanılır: fiziksel ve kimyasal yöntemler (örn. düzenleme flokülasyonu, İyon değişimi), Adsorpsiyon, Membran filtrasyonu; Kimyasal Oksidasyon; biyolojik süreçler (aerobik ve analitik bozunma); ve elektrokimyasal yöntemler ("elektrodiyaliz")(Namal, 2017).

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan yöntemler arasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler yer alır. Biyolojik yöntemler o kadar verimli olmasa da, boya ve organik maddeyi uzaklaştırmak için fiziksel ve kimyasal yöntemler hâlâ kullanılabilir, ancak konsantre atık su üretimi ve çamur daha yüksek maliyetlerle ortaya çıkabilir (sermaye ve işletme giderleriyle sonuçlanır).

Atık Sularının Membran Biyoreaktörler Kullanılarak Arıtılması;

Atık su arıtma yöntemleri arasında membran biyoreaktörler (MBR'ler), son on yılda gelişmekte olan ülkelerde giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır (Adham ve diğerleri, 2001).

MBR işleminde filtreleme, bir veya daha fazla parçacık boyutundaki bileşiğin, boyutlarına bağlı olarak bir sıvı veya gazdan ayrılması işlemidir. MBR sistemlerinde bu uygulamadaki gelişmeler, çözünen maddelerin sıvılardan ve gazlardan ayrılmasını mümkün kılmıştır (Demiral, 2008).

Literatürde MBR sistemleri ile ilgili çok sayıda çalışma ve uygulama bulunmaktadır. Bir çalışmada membran tıkanma çalışmalarını gerçekleştirmek üzere aerobik membran biyoreaktörü kurulmuş ve 25 L/(m².saat) gibi yüksek bir akış hızında çalıştırılmıştır. Sonuçta uzun süreli yüksek akışlı çalışma mümkün olmuş ve BOİ5 1,5mg/L, KOİ 10mg/L, AKM 0,5mg/L, atık sudan azot ve fosfor giderimi gibi sonuçlar elde edilmiştir. Wei ve diğerleri (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, içi boş fiber

MBR kullanılarak aerobik uygulamalar için evsel atık suyun arıtılması amacıyla bir pilot tesis inşa edilmiştir. Bu çalışmada COD emisyonları 40 mg/L, BOL5 1 mg/L, NH4 3,4 mg/L, TN 13,4 mg/L ve TP 1,5 mg/L olarak ölçülmüştür. Ayrıca analizde E. coli'ye rastlanmamıştır (Wei ve ark., 2011).

Yurtsever ve diğerleri (2016) yaptıkları çalışmada sentetik atık sularda anaerobik ve aerobik reaktörlerle sürekli bir sistemde 1000 mg/L KOİ ve 200 mg/L tekstil boyaları ile tuz giderimini araştırmışlardır. Çalışmada 4,2 LMH ve 8,1 LMH akış hızlarında çalışılmıştır. Tuzların sistem üzerinde olumsuz bir etkisi olmasına rağmen bu çalışmada neredeyse %90 KOİ giderimi ve %99'dan fazla boya giderimi elde edilmiştir.

Biyolojik Yöntemler;

Son yıllarda yapılan çalışmalar, atık sulardan birçok boya çeşidini giderebilen ortak mikrobiyal türlerin varlığını ortaya çıkarmış ve biyoteknolojik yaklaşımlar dikkat çekmiştir.

Organik bileşiklerin biyolojik parçalanması çok yavaş gerçekleşir ve parçalayıcı mikroorganizmaların yetersiz olduğu durumlarda (örneğin, yalnızca düşük konsantrasyonlarda substratlara maruz kalma nedeniyle) aerobik ve anaerobik yöntemlere alternatif teknikler araştırılmıştır. 37,39 Bu teknikler arasında biyosorpsiyon, kimyasalların mikrobiyal kütleler tarafından adsorpsiyonu ya da kimyasalların kütleler içinde birikmesidir. Boya içeren atık suyun rengini gidermek için ölü bakteri, maya ve mantarlar kullanılabilir.

Brahimi Horn ve ark. araştırmasında varruccaria biyokütlesini kullanmış, Asit Kırmızı ve Asit Turuncu II'nin biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Sonuç olarak sırasıyla %77 ve %45 renk gideriminin başarıldığını bulmuşlardır.

Dr. Hu , çalışmalarında Aeromonas sp. Pseudomonas luteola, Escherichia coli, Bacillus subtilis ve Staphylococcus aureus gibi biyosorbentleri kullanarak Reaktif Mavi, Reaktif Kırmızı, Reaktif mor ve reaktif sarıyı gideren reaktif boyaları üretti. Gram negatif bir bakteri olan Aeromonas, en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahipti.

Kaliksarenlerin Adsorbsiyon Sonuçları;

S1V1-S1V1 Ekstraksiyon; Çalışmalarda Kaliks [4] aren tetraester, Kaliks [6] aren Hegzaester, Kaliks [8] aren Oktaester fonksiyonlarının yeşil floresan protein (GFP) ile birlikte S1V1-S1V1 ekstraksiyon sonuçları gözlemlendiğinde Kaliks[4]aren tetraester'in proteine, diğer kaliksaren fonksiyonlarına kıyasla daha güçlü tutunduğu görülmüştür

(Keskinates, 2017). Çalışmanın sonuçları, GFP proteininin sulu fazda nötr pH'ta iyi bir ekstraksiyon verimliliği ile etkili bir şekilde ekstrakte edilebileceğini göstermektedir.

Katı-Sıvı Ekstraksiyon; Nanolifler kullanılarak yapılan çalışma sonuçlarında, PAN veya PMMA polimer destekli katılara kıyasla farklı miktarlarda kaliks[4]aren içeren lif malzemelerinin, amino asitleri etkili bir şekilde adsorbe ettiğini ve amino asitleri lif yüzeyine bağladığını gösterdi(Keskinates, 2017).

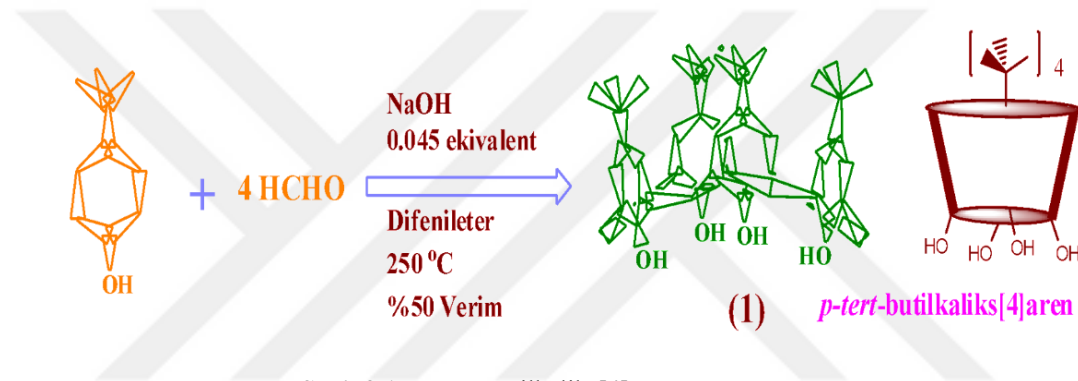
Fiber malzemelerdeki kaliksaren içeriği %15, %30 ve %50'ye yükseltildiğinde amino asit bağlanma verimliliği de arttı. Özellikle, %50 PMMA veya %50 PAN nanofiberleri kullanılarak elde edilen çalışmalar, fenilalanin ve triptofan için sırasıyla %31,1 ve %50 verimle çok iyi amino asit konjugasyon verimliliği gösterdi. Bunlar sırasıyla %37,1, %29, %8 ve %29,1 idi. Sonuç olarak yüzeydeki kaliksaren moleküllerinin, katı yüzeylerde dahi konuk-konak kompleksi oluşturma yeteneğine sahip olduğu, ayrıca bu amino asitler aracılığıyla proteinlere daha güçlü bağlanma sağladığı düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Sentezler

Bu tez projesinde sentezlenen bileşikler literatürde yer alan yöntemlere göre hazırlanan ve sentezlenmiş bileşiklerin (1-5) sentezlenme yöntemleri aşağı kısımda gösterilmiştir.

3.1.1. 5,11,17,23-Tetrakis-(ter-bütül)-25,26,27,28 tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren Sentezi (1)



Şekil 3.1. *P-Ter-Bütülkaliks[4]Aren* Sentez Şeması

1 L' lik iki boyunlu bir balona, 62 ml (0.83 mol) %37'lik formaldehit, 100 g (0.665 mol) *p-ter-* bütülfenol ve 1.2 g (0.03 mol) NaOH konulur. Tepkime karışımı, bir ksilol başlığı ile donatılmış bir soğutma sisteminden nitrojen gazı geçirilerek sıcaklık 110-120 °C'de sabit tutularak 1.5-2 saat boyunca bir ısıtma mantosu veya yağ banyosunda işlenir. Reaksiyon karışımının viskoz bir durumdan turuncu ve ardından sarı bir katıya dönüşmesiyle köpük oluşumu meydana gelir ve köpüğün kaybolmasıyla ortaya çıkan süngerimsi yapı kurutularak aynı sıcaklıkta hafif bir şekilde kavrulur. Bu adımdan sonra katı parçacıkların oda sıcaklığında süspansiyon olmasını sağlamak için ortama 400-500 ml difenil eter ilave edilir. Oluşturulan viskoz reaksiyon karışımı, ilk olarak 2-3 saat boyunca geri soğutucu ve 160 °C de ksilol başlığı altında içerisinde azot gazı N₂(g) geçirilir.

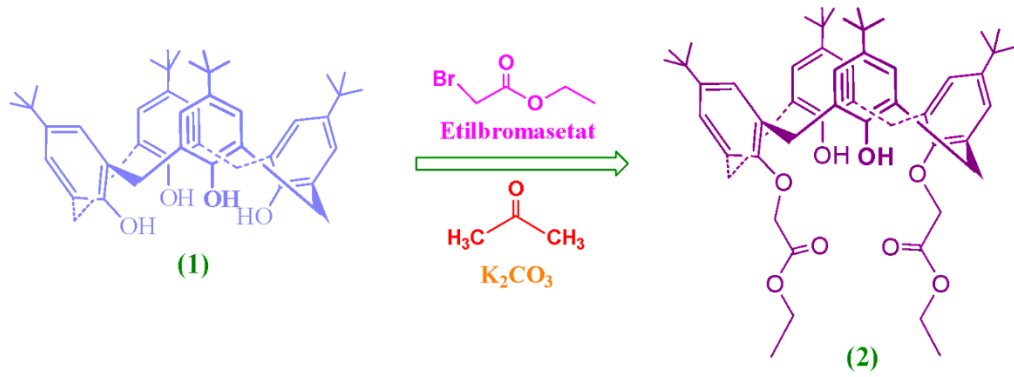
Daha sonra doğrusal oligomerlerin kondenzasyon tepkimesi sonucu kapanmasıyla ortaya çıkan H₂O molekülleri ksilol başlığında toplanır ve bu adımın sonucunda ksilol

başlığı, reaksiyonun rengi koyu kırmızı (bordo) rengine döndüğü gözlemlendiğinde çıkartılır.

Daha sonra reaksiyon geri soğutucu altında 2 ila 4 saat boyunca reflaks edilerek tepkime süresi sonunda ise reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Ardından ortama etil asetat ilave edilir ve *p*-tert-butilkaliks[4]aren kristallerinin alta çökmesi sağlanılır. Reaksiyon karışımı nuçe hunisi ve nuçe erleninde, birkaç saat etilasetat ile etkileşiminden sonra süzme işlemi yapılır. Süzülen kısım sırasıyla 100 mL EtOAc, 150 mL asedik asit ve nötral pH a kadar saf su H₂O ile yıkanır ve ardından 110°C'de etüv fırınında kurutulmaya bırakılır. Kurutulmuş olan beyaz katı parçacıklara sıcak kristallendirilme işlemi tolüen ile yapılır. Kuruyan 64.35 g(% 60) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 60.1 g parlak, erime noktası 343°C(Lit., 344-346 °C), beyaz kristal yapıda, başlangıç maddesi *p*-ter-bütikaliks[4]aren ürünü elde edilir (Gutsche ve Iqbal, 1990). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.20 (s, 36H, Bu^t), 3.45 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4.25 (d, 4H, ArCH₂Ar), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, OH). Elemental Analiz (%): C₄₄H₅₆O₄: C, 81.44%; H, 8.70. Bulunan (%): C, 81.56; H, 8.63.

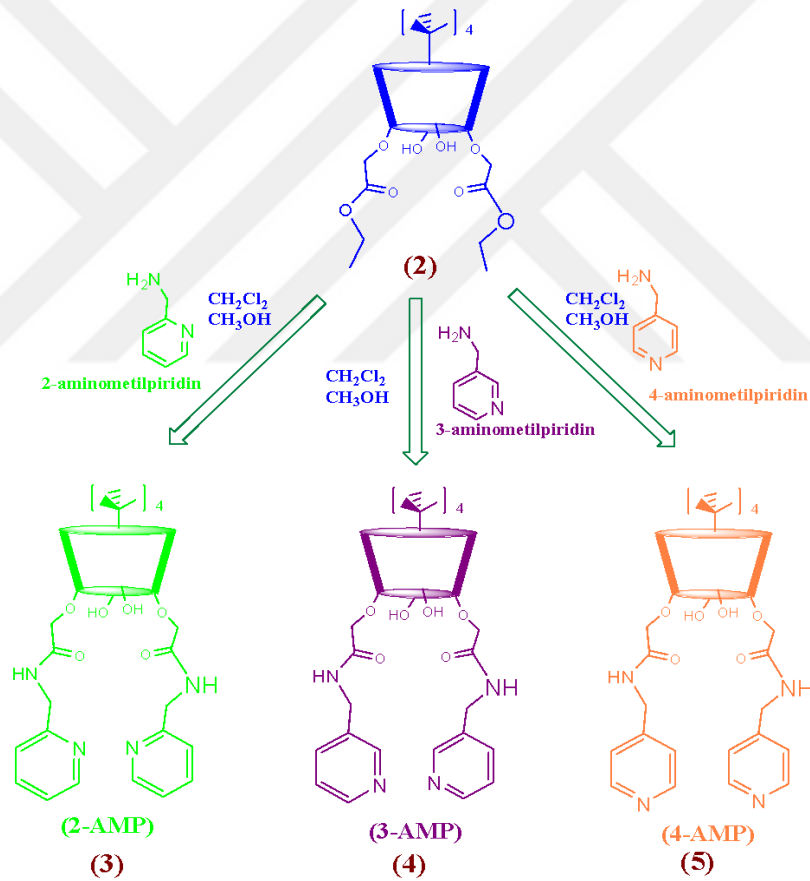
3.1.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütül-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren sentezi (2)

250mL' lik iki boyunlu bir tepkime cam balonuna 100 mL aseton konulur ve içerisine 0.82 g (5.9 mmol) K₂CO₃, 2 g(3.0)mmol *p*-ter-bütikaliks[4]aren, ve 6.0 mmol etilbromasetat eklenir ve 24 saat boyunca reflaks edilir. Ardından oda sıcaklığına kadar soğuyan karışımdan inorganik tuzların uzaklaştırılması için karışım süzülür. Oluşan süzüntünün çözücüsü de evaporatörde ayrıştırıldıktan sonra reaksiyon kabında kalan katı parçacık kurutulur etanol ile reflaks edilir ve sonrasında kristallenmeye bırakılır (Collins ve ark., 1991). Molekül Ağırlık: 851.16 g/mol, Verim: 2.11 g, % 75, E.n: 203-205 °C. IR :1751 cm⁻¹(Ester C=O). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.97 (s, 18H, Bu^t), 1.24 (s, 18H, Bu^t), 3.35 (d, 4H, *J*= 12.6 Hz, ArCH₂Ar), 3.85(s, 6H, OCH₃), 4.45 (d, 4H, *J*= 12.6, ArCH₂Ar), 4.78 (s, 4H, OCH₂CO), 6.85 (s, 4H, ArH), 7.05 (s, 4H, ArH), 7.10 (s, 2H, OH). Elemental Analiz (%): C₅₄H₇₄O₈; C, 76.20; H, 8.76 %. Bulunan (%); C, 77.80; H, 8.92.



Şekil 3.2. *P-Ter*-Bütilkaliks[4]Aren Diester Sentez Gösterimi

3.1.3. 2-Aminometilpiridin, 3-aminometilpiridin, 4-aminometilpiridin *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin diamat türevlerinin sentezleri



Şekil 3.3. 2-Aminometilpiridin, 3-Aminometilpiridin, 4-Aminometilpiridin *p-ter*-Bütilkaliks[4]Arenin Diamat Türevleri

2.13g (2,5 mmol) 2 nolu diester bileşiği, CH₂Cl₂: CH₃OH (45 mL/45 mL) içerisinde çözülür ve üzerine 15 mmol(1.62 g) eklenir. Ardından tepkime manyetik karıştırıcıda 72 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır ve süreç İTK ile takip edilir ve başlangıç maddesinin ürüne dönüşme süreci gözlemlendi (EtOAc:n-hekzan, 1:1). Ek

olarak repkime sonucu FT-IR' da incelendi ve 1751 cm^{-1} deki ester karbonil bandının **bileşik3** de 1663 cm^{-1} , **bileşik4** de 1668 cm^{-1} ve **bileşik5** de ise 1609 cm^{-1} amid karbonil bandına dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyonun sonunda ise çözücü evaporatörle uzaklaştırılmıştır. Geride kalan katı parçacık ise 250 mL CHCl_3 ile çözüldü ve ayırma hunisi kullanılarak pH nötral olana kadar saf H_2O ile yıkandı. Ardından yıkama işlemi sonrasında organik faz kuru MgSO_4 ile kurutulurak süzülür ve süzülen kısım destilasyon çözücünün fazla kısmı uzaklaştırılarak derişimi artırılır. Ardından azar azar CH_3OH damlatılarak kristallendirilir. Son olarak oluşan kristaller süzülür ve reaksiyon kabından alınır(Sayin ve ark., 2011a; Ozcan ve ark., 2015).

Bileşik 3 (2-AMP); Verim: 1.48 g,(% 65.0), E.n : 259-262 IR : 1663 cm^{-1} (C=N) ν_{max} (ATR): 3454, 3358, 1676 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ 0.98 (18H, s, Bu^t), 1.22 (18H, s, Bu^t), 3.33 (4H, d, $J=13.3\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 4.01 (4H, d, $J=13.3\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 4.51–4.65 (8H, m, OCH_2 , $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 6.82 (4H, s, ArH), 7.05 (4H, s, ArH), 7.06–7.10 (2H, m, PyH), 7.31 (2H, s, OH), 7.57 (2H, d, $J=7.8\text{ Hz}$, PyH), 8.45 (2H, d, $J=4.5\text{ Hz}$, PyH), 8.62 (2H, d, PyH), 9.21 (2H, t, NH). Elemental Analiz (%): $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_4$: C, 76.24; H, 7.68; N, 5.93 %. Bulunan (%); C, 76.28; H, 7.70; N, 5.88 % (M_A : 944.56 g/mol).

Bileşik 4 (3-AMP); Verim: 1.5 g,(% 65.8), E.n : 239-242 IR : 1668 cm^{-1} (C=N) ν_{max} (ATR): 3454, 3358, 1681 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ 0.98 (18H, s, Bu^t), 1.25 (18H, s, Bu^t), 3.32 (4H, d, $J=13.3\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 4.03 (4H, d, $J=13.3\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 4.51–4.64 (8H, m, OCH_2 , $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 6.82 (4H, s, ArH), 7.03 (4H, s, ArH), 7.17 (2H, m, PyH), 7.28 (2H, s, OH), 7.53 (2H, d, $J=7.8\text{ Hz}$, PyH), 7.57 (2H, d, $J=4.5\text{ Hz}$, PyH), 8.34 (2H, d, PyH), 9.10 (2H, t, NH). Elemental Analiz (%): $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_4$: C, 76.23; H, 7.68; N, 5.93 %. Bulunan (%): C, 76.31; H, 7.74; N, 5.83 %.

Bileşik 5 (4-AMP); Verim: 1.72 g,(% 75.5), E.n : 239-242 IR : 1609 cm^{-1} (C=N) ν_{max} (ATR): 3454, 3358, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ 1.0 (18H, s, Bu^t), 1.27 (18H, s, Bu^t), 3.38 (4H, d, $J=13.3\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 3.55 (4H, s, $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 3.86 (4H, d, $J=13.3\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 4.80 (4H, s, OCH_2), 6.85 (4H, s, ArH), 6.88 (4H, s, ArH), 7.05 (2H, m, PyH), 7.26 (2H, d, $J=7.8\text{ Hz}$, PyH), 7.48 (2H, s, OH), 7.54 (2H, d, $J=7.8\text{ Hz}$, PyH), 9.33 (2H, t, NH). Elemental Analiz (%): $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_4$: C, 76.23; H, 7.68; N, 5.93 %. Bulunan (%): C, 76.31; H, 7.74; N, 5.83 %.

iletkenlik, lif eğirme ortamı gibi işlem parametreleri ve çözelti konsantrasyonu etkilemektedir.

Elektrospın prosesiyle nanolif üretiminde birçok dış etken vardır ve bunlar aşağıda verilmiştir;

Voltaaj (KV): Uygulanan gerilim, sentezlenen molekülün yapısına, molekül ağırlığına ve toplayıcının mesafesine bağlı olarak değişmektedir.

Uzaklık (L:cm) : Enjektörle toplayıcı arasındaki mesafedir, elde edilen liflerin kalınlığını etkiler. Sentezlenen moleküllerin ağırlığına ve çözeltinin viskozitesine göre ayarlama yapılması gerekmektedir.

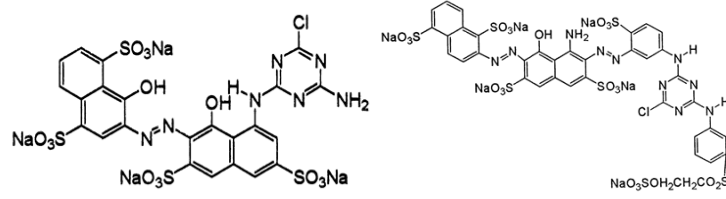
Enjektör Debisi (V: mL/dk): Çözücü türüne, sentezlenen molekülün ağırlığına, viskozitesine ve gerilimin yüksekliğine göre optimum değerleri değişebilir.

Çalışılan tez projesinde sentezlenmiş bileşiklerin **bileşik 3-5'in** nanolifleri elektrospınleme prosesiyle başka çözücülerde (THF, DMSO, DMF, toluen, EtOAc, CH₂Cl₂, ACN, CHCl₃) uygun çözeltiler hazırlanmıştır. Ardından her bileşik için farklı koşullarda nanofiberler üretilmiştir. Üretilen nanoliflerin yüzey karakterizasyonu Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

3.3. Boyar Madde Ekstraksiyon Çalışması

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin azo boyarmaddeleri adsorpsiyon yeteneklerini araştırmak sebebiyle katı-sıvı ekstraksiyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada 25 mg hazırlanan sorbent (kaliksaren kaynaklı manyetik nanopartiküller) ile 10 ml bazı azo boyar maddelerin (Reactive Blue-13, Reactive Navy Blue-222) ($2 \cdot 10^{-5}$ M) çözeltileri kullanılmıştır. Ardından farklı pH' larda azo boyarmaddeleri ekstraksiyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla 0.01 M KOH/HCl kullanarak azo boyarmadde çözeltilerinin başlangıç pH' ları sırasıyla 1.5, 3.0, 5.5 ve 8.0'e ayarlanmıştır. Daha sonra ekstraksiyon çalışması devam ederken boya çözeltisi ve sorbent bulunan karışımın içerisine 1 ml etanol ve 0.2 g NaCl ilave edildi. Sonrasında 1 saat boyunca 25 °C de etkileşime bırakıldı. Sonuçta sulu fazdaki kalan azo boyarmadde spektrofotometrik metotla (UV-Vis) denge konsantrasyonu tayin edildi. UV-Vis ölçümleri Reactive Blue-13 için 614 nm' de, Reactive Blue-222 için 614 nm' de yapıldı. Kullanılan azo

boyarmaddelerin molekül formülleri şekil3.5’de verildi. Hazırlanan boya çözeltileri şekil 3.6’da verilmiştir.



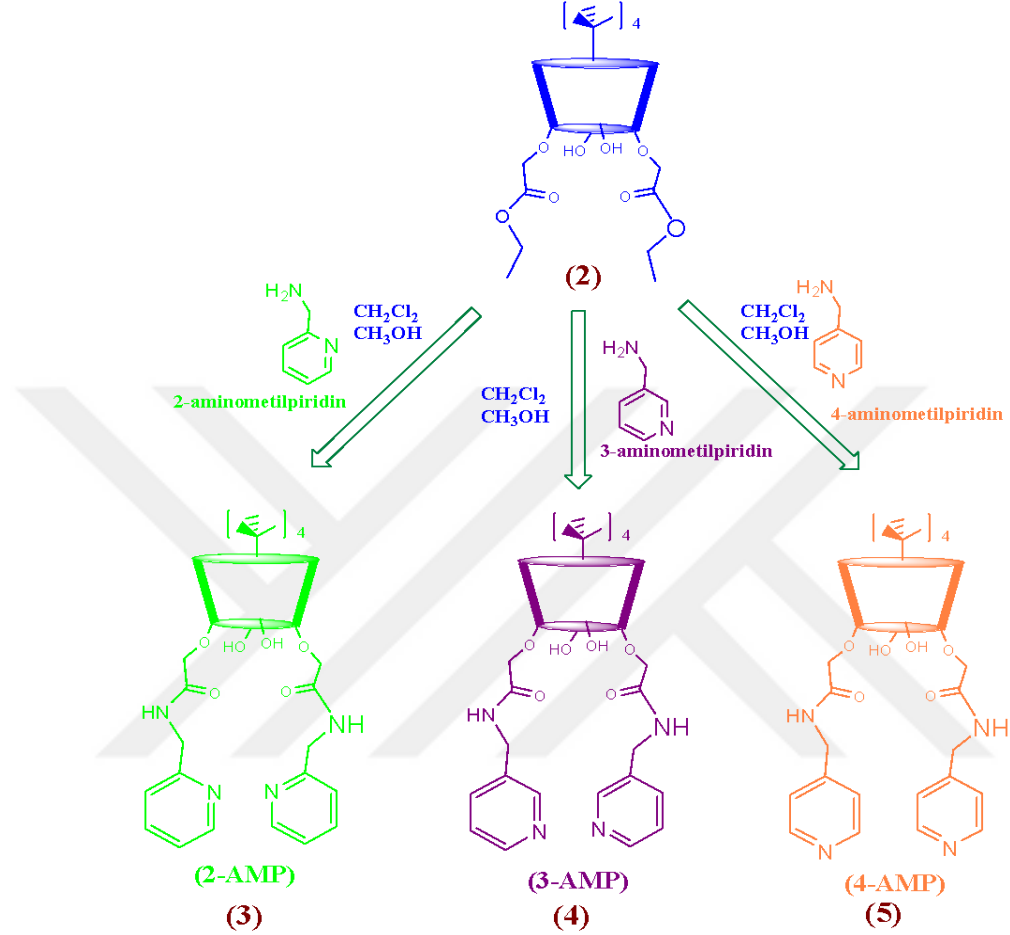
Şekil3.5. Reactive Blue-13 & Reactive Navy Blue-222



Şekil3.6. Hazırlanan Boya Çözeltileri

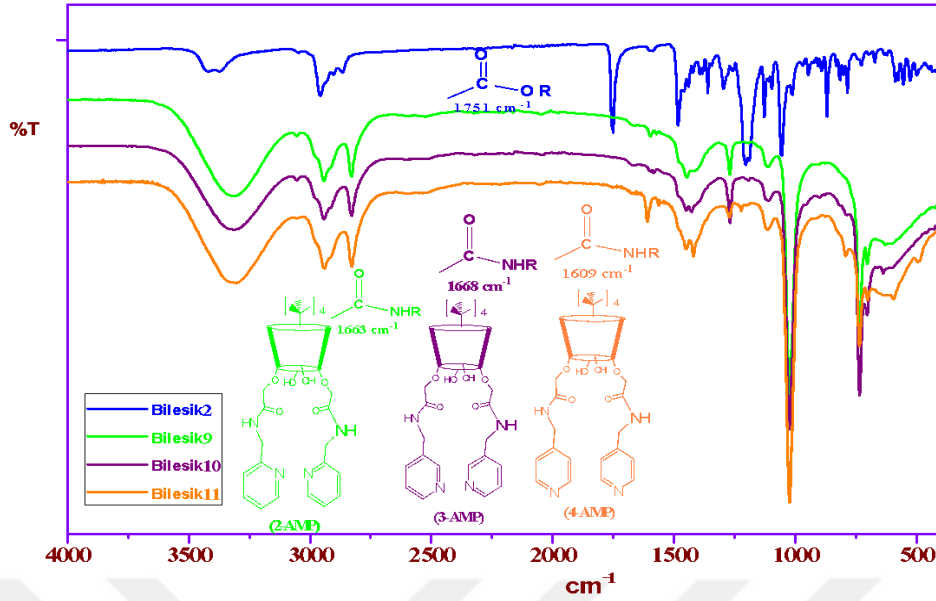
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Bileşik 3-4 ve 5 'nin Yapı, Karakterizasyon ve Araştırma Sonuçları



Şekil 4.1. 2-Aminometilpiridin, 3-Aminometilpiridin, 4-Aminometilpiridin *P-Ter*- Bütülcalkiks[4]Arenin Diamit Fonksiyonu

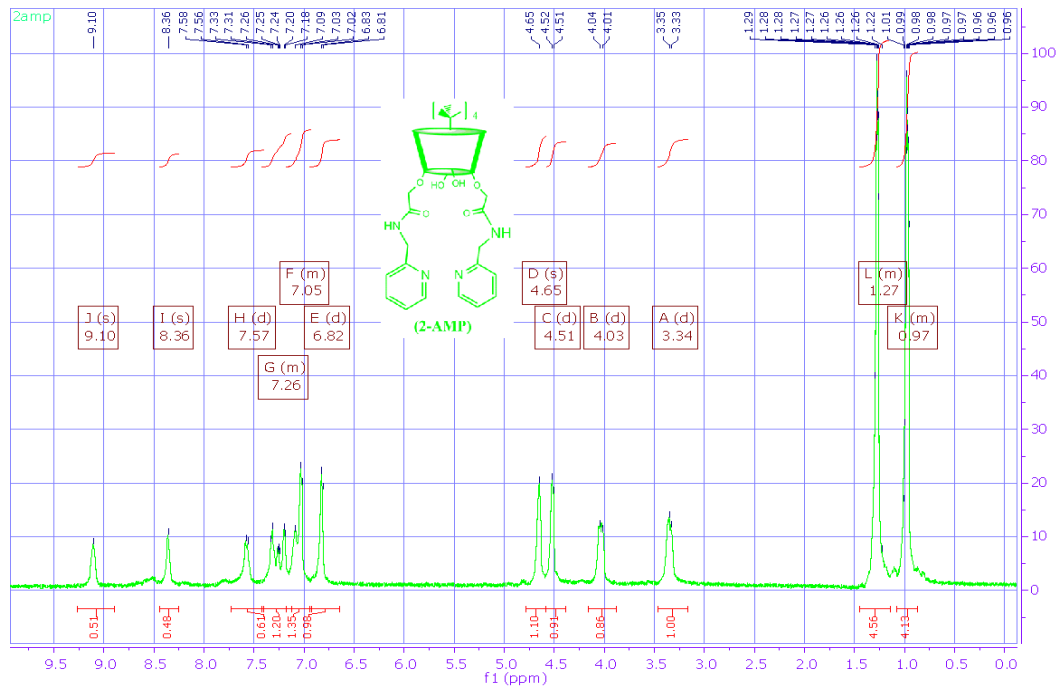
2.13 g (2,5mmol) **Bileşik 2** diester bileşiği, CH_2Cl_2 : CH_3OH (45 mL/45 mL) içerisinde çözülür. Daha sonra ayrı reaksiyon balonlarında 3-aminometilpiridin, 4-aminometilpiridin ve 15 mmol (1.62 g) 2-aminometilpiridin üzerine ayrı ayrı eklenir. Reaksiyon manyetik karıştırıcıda 72 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon süreci İTK ile takip edildi ve başlangıç maddesinin ürüne dönüşmesi gözlemlendi (EtOAc: n-hekzan, 1:1). Ardından reaksiyonun sonunda bileşiklerin saflaştırılması yapıldı.



Şekil 4.2. Bileşik 3-5'in FT-IR Spektrum Görünümü

Ek olarak **bileşik 3-5'in** FT-IR spektroskopi sonuçlarını incelediğimizde ester karbonil bandının 1751 cm^{-1} deki **bileşik 3** için 1663 cm^{-1} , **bileşik 4** için 1668 cm^{-1} ve **bileşik 5** için 1609 cm^{-1} amid karbonil bandına dönüşmesi gözlemlendi (Şekil 4.3) (Sayin ve ark. 2011a; Ozcan ve ark., 2015).

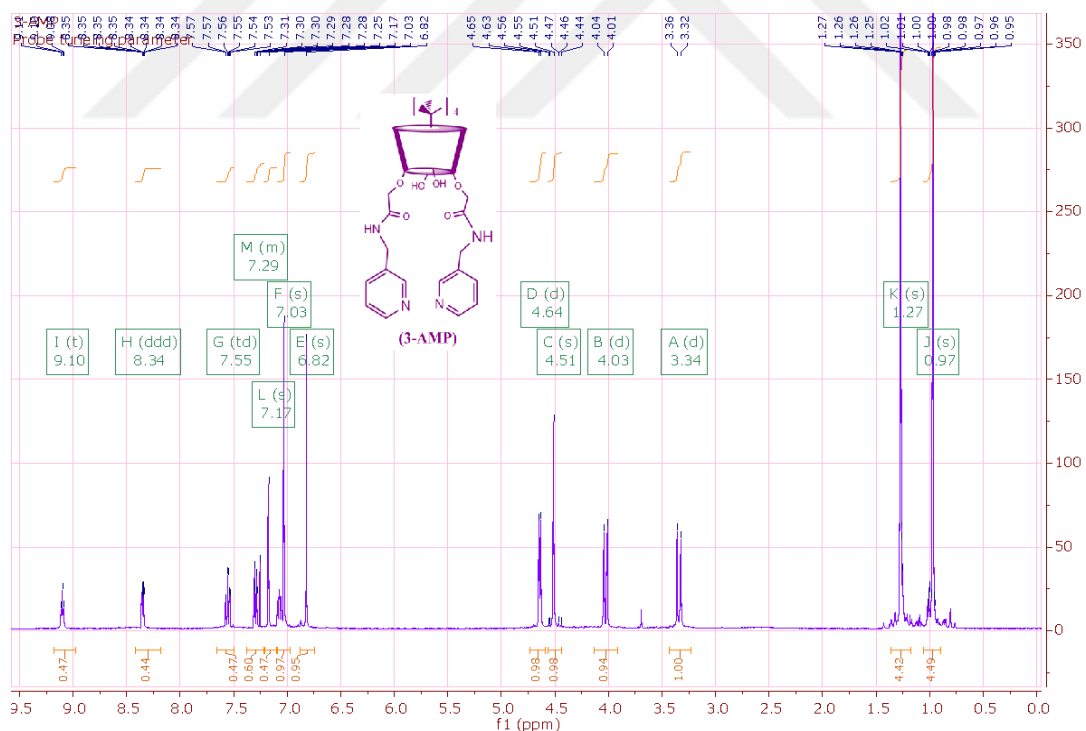
Bileşik 3-4 ve 5'in ^1H NMR spektrum;



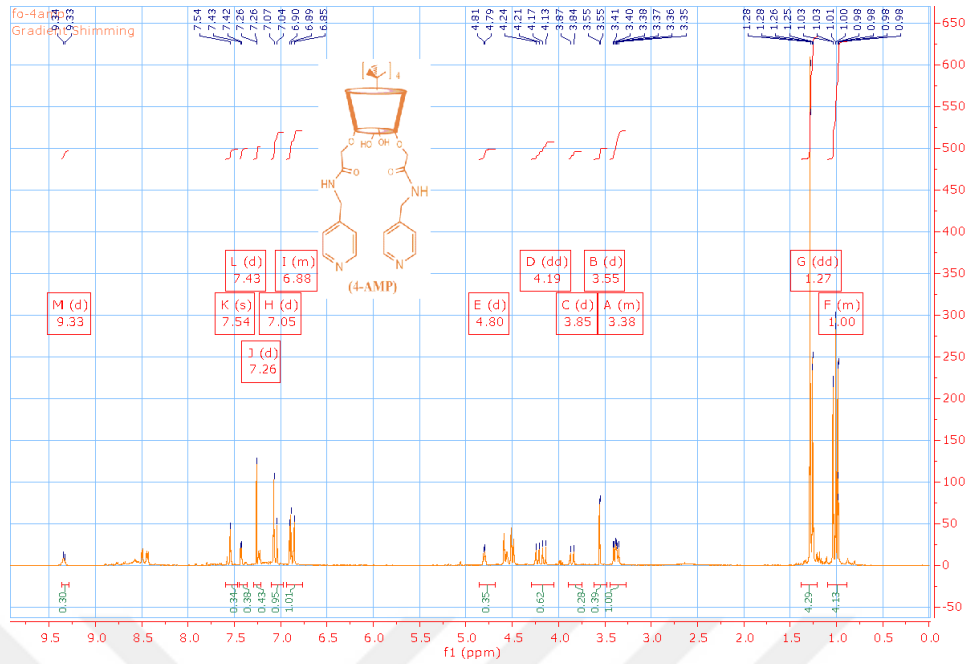
Şekil 4.3. Bileşik 3'un ^1H -NMR Spektrum Görünümü

Bileşik 3 (2-AMP); Verim: 1.48 g,(% 65.0), E.n : 259-262 °C, FT-IR :1663 cm^{-1} (C=N), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ 0.98 (18H, s, Bu^t), 1.22 (18H, s, Bu^t), 3.33 (4H, d, $J=13.3$ Hz, ArCH_2Ar), 4.01 (4H, d, $J=13.3$ Hz, ArCH_2Ar), 4.51–4.65 (8H, m, OCH_2 , $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 6.82 (4H, s, ArH), 7.05 (4H, s, ArH), 7.06–7.10 (2H, m, PyH), 7.31 (2H, s, OH), 7.57 (2H, d, $J=7.8$ Hz, PyH), 8.45 (2H, d, $J=4.5$ Hz, PyH), 8.62 (2H, d, PyH), 9.21(2H, t, NH). Elemental Analiz (%): $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_4$: C, 76.24; H, 7.68; N, 5.93. Bulunan (%); C, 76.28; H, 7.70; N, 5.88 (M_A : 944.56 g/mol) (Şekil 4.4).

Bileşik 4 (3-AMP); Verim: 1.5 g,(% 65.8), E.n : 239-242 °C, FT-IR :1681 cm^{-1} (C=N), $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ 0.98 (18H, s, Bu^t), 1.25 (18H, s, Bu^t), 3.32 (4H, d, $J=13.3$ Hz, ArCH_2Ar), 4.03 (4H, d, $J=13.3$ Hz, ArCH_2Ar), 4.51–4.64 (8H, m, OCH_2 , $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 6.82 (4H, s, ArH), 7.03 (4H, s, ArH), 7.17 (2H, m, PyH), 7.28 (2H, s, OH), 7.31 (2H, d, $J=7.8$ Hz, PyH), 7.55 (2H, d, $J=4.5$ Hz, PyH), 8.34 (2H, d, PyH), 9.21(2H, t, NH). Elemental Analiz (%): $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_4$: C, 76.23; H, 7.68; N, 5.93. Bulunan (%): C, 76.31; H, 7.74; N, 5.83 % (Şekil 4.5).



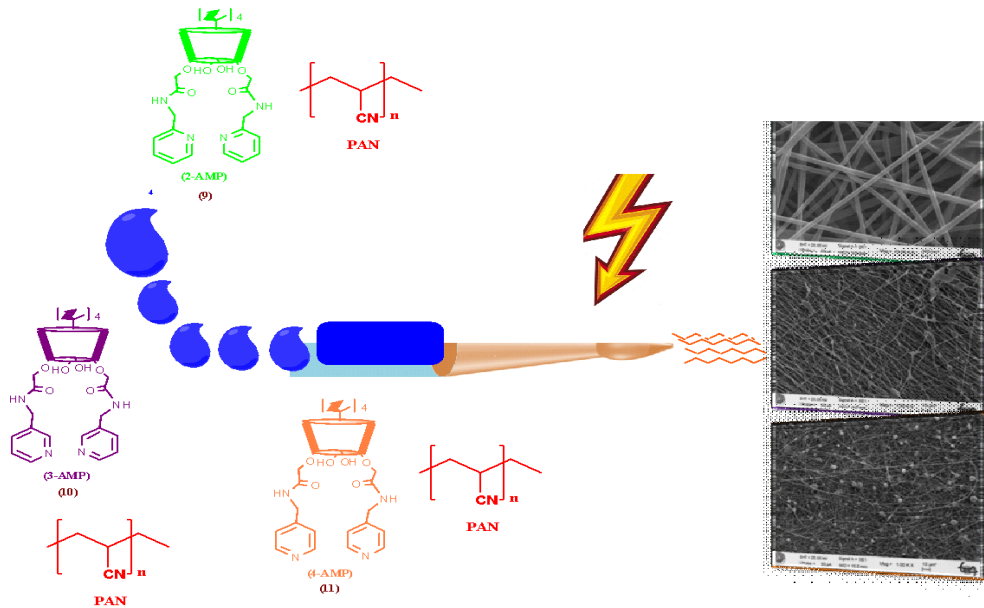
Şekil 4.4. Bileşik 4'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Görünümü



Şekil 4.5. Bileşik 5'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Görünümü

Bileşik 5 (4-AMP); Verim: 1.72 g, (% 75.5), E.n : 239-242 °C, IR :1609 cm^{-1} (C=N), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ 1.0 (18H, s, Bu^t), 1.27 (18H, s, Bu^t), 3.38 (4H, d, $J=13.3$ Hz, ArCH_2Ar), 3.55 (4H, s, $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 3.86 (4H, d, $J=13.3$ Hz, ArCH_2Ar), 4.80 (4H, s, OCH_2), 6.85 (4H, s, ArH), 6.88 (4H, s, ArH), 7.05 (2H, m, PyH), 7.26 (2H, d, $J=7.8$ Hz, PyH), 7.48 (2H, s, OH), 7.54 (2H, d, $J=7.8$ Hz, PyH), 9.33 (2H, t, NH). Elemental Analiz (%): $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_4$: C, 76.23; H, 7.68; N, 5.93. Bulunan (%): C, 76.31; H, 7.74; N, 5.83 % (Şekil 4.6).

Bileşik 3-4 ve 5'in elektrospin çalışması;



Şekil 4.6. Nanofiber Tasarımı Bileşik 9-10-11

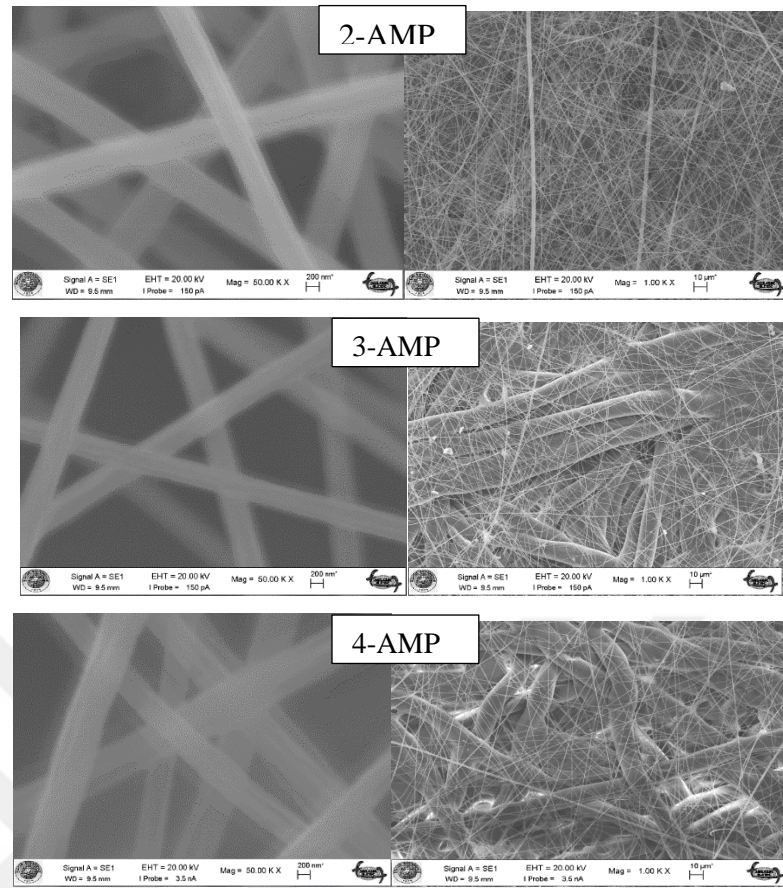
Öngörülen prosedür baz alınarak sentezlenmiş Bileşik 3-4 ve 5 'in nanofiblerinin çekilmesinde, çözelti hazırlandı ve içerisinde kaliksaren bileşiklerinin çözünmesi sağlandı. Her bileşiğin nanofiberleri alüminyum folye ve horteks membran üzerine V:12-15 kV da V: 3-4.5 mL debisinde L: 14-17cm toplayıcı mesafesinde ayrı ayrı çekilir (Şekil 4.6). Nanofiber çalışma esnasında elektrospin şartları nanofiber değişkenlik gösterebilir. Elektrospin prosesiyle üretilmiş nanofiblerin yüzey karakterizasyonu ise Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Şekil 4.7'de elde edilen nanofiber verilmiştir.



Şekil4.7. Elde Edilen Nanofiber

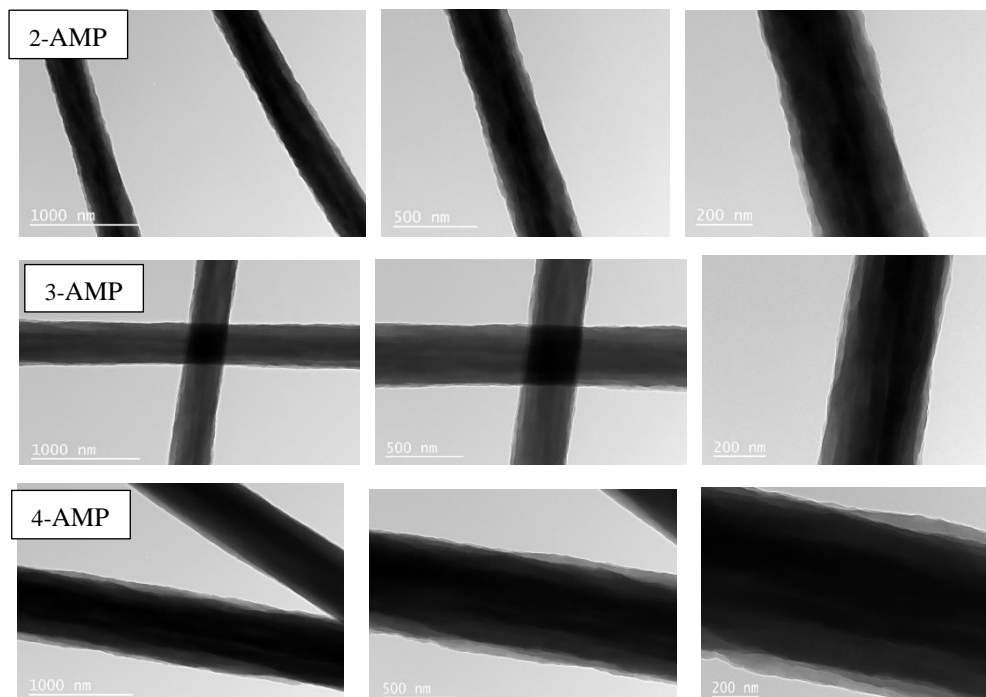
Bileşik 3-4 ve 5'in SEM analizi;

Bileşik 3-4 ve 5'in SEM analizi incelendiğinde 20.00 kV EHT, 50 pA akımda 9 mm çalışma mesafesinde (WD) Sekonder Elektron (SE) dedektörü ile farklı alanlardan alınan Magnifikasyonu 50.000 kat (30.00 KX) ile 1.000 kat (1.00 KX) aralığında SEM görüntüleri alındığında PAN katkılı kaliksaren nanofiberlerinde polimerlerden kaynaklanan boncuk atmaları, fiberler arası ağ örmeler ve uzamalar gibi yüzeysel kirlilikler görülmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Bileşik 3-4 ve 5'in SEM Yüzey Analizi

Bileşik 3-4 ve 5'in TEM analizi;

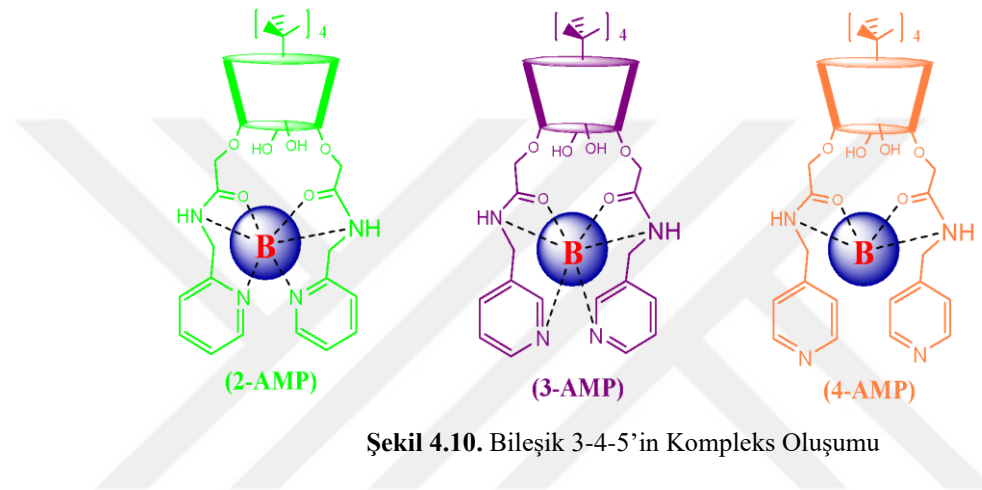


Şekil4.9. Bileşik 3-4 ve 5'in TEM Yüzey Analizi

Nanofiber bileşik 3-4-5'in ekstraksiyon çalışmaları;

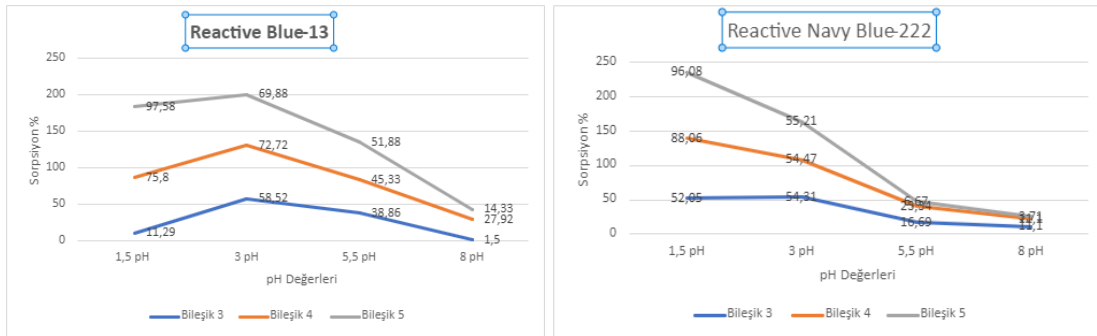
Sentezlenen kaliksaren bileşiğinin elektrospinleme prosesiyle nanofiblerinin üretilmesinden sonra darası alınmayan horteks kağıdı 5 mg kaliksaren nanofiberleri kesilerek kullanılmıştır.

Bileşik 3-4-5' in dikromatla etkileşmesine şekilde baktığımızda, dikromat anyonunun kaliksaren molekülünün lower-rim boşluğuna yerleşmesiyle, amid, piridin ve oksijen grupları üzerinde yer alan ortaklaşmamış elektron çiftleriyle, dipol-dipol ve iyon dipol etkileşimleriyle adsorpsiyonu gerçekleştiği görülür (Şekil 4.10).

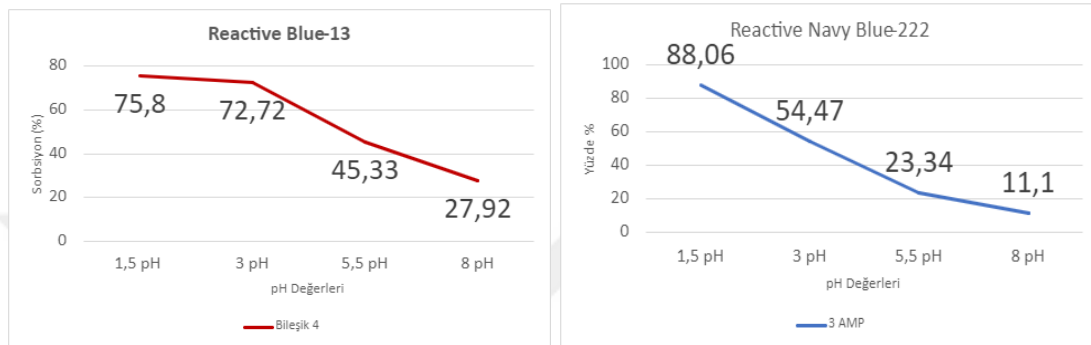


Tablo 4.1. Bileşik 3-4-5'in Kromat Ekstraksiyon Sonuçları, 1×10^{-4} M Dikromat çözeltisi, kaliksaren nanofiber 25 mg

pH	Reactive Blue- 13				Reactive Navy Blue- 222			
	1,5	3	5,5	8	1,5	3	5,5	8
Bileşik 3	11,29	58,52	38,86	1,5	52,05	54,31	16,69	11,1
Bileşik 4	75,8	72,72	45,33	27,92	88,06	54,47	23,34	11,1
Bileşik 5	97,58	69,88	51,88	14,33	96,08	55,21	6,67	3,71



Şekil4.11. Bileşik 3-4-5'in Sorpsiyon Yüzdeleri



Şekil4.12. Bileşik 4'ün Sorpsiyon Yüzdeleri

Ekstraksiyon sonucuna Tablo 4.7 de bakıldığında Reactive Blue- 13 ve Reactive Navy Blue- 222 boyalarının absorpsiyonunda en iyi bileşiğin Bileşik-5 olduğu görülmüştür. Bileşik-5, Reactive Blue-13 boyar maddesini pH 1.5 da %97.58, pH 3 de %69.88 ve pH 5.5 da %51.88 ile absorpsiyon değerine sahip olduğu görülmektedir. Bileşik-5, Reactive Navy Blue- 222 boyar maddesini pH 1.5 da %96.08, pH 3 de %55.21 ve pH 5.5 da %6.67 ile absorpsiyon değerine sahip olduğu görülmektedir. Bileşik 5'in piridin konformasyonu etkileşimi bileşik 3 ve bileşik 4'e göre daha fazladır. Bu da adsorpsiyon sonuçlarını olumlu yönde etkilemektedir. Pridin grubu bileşik 5 de para pozisyonunda olması nedeniyle boyar maddeler ile etkileşimi diğer bileşiklere göre daha fazladır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi ve karakterizasyonu ¹H-NMR ve FT-IR ile yapıldı.

5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-(2-aminometilpridinamid)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi ve karakterizasyonu ¹H-NMR ve FT-IR ile yapıldı. (Bileşik-3)

5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-(3-aminometilpridinamid)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi ve karakterizasyonu ¹H-NMR ve FT-IR ile yapıldı. (Bileşik-4)

5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-(4-aminometilpridinamid)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi ve karakterizasyonu ¹H-NMR ve FT-IR ile yapıldı. (Bileşik-5)

Bileşik 3,4-5' ün sentez ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra elektrospin yöntemi ile nanofiberleri çekildi. Üretilen nanofiberlerin yüzey karakterizasyonu SEM ve TEM analizleri aydınlatıldı.

Reactive Blue- 13 ve Reactive Navy Blue- 222 boyaalarının 1.10^{-5} M stok çözeltileri hazırlanarak pH 1.5, 3, 5.5 ve 8 de çözeltileri hazırlandı.

Ekstraksiyon çalışması sonrasında ölçümler UV-Vis spektroskopisinde yapılarak %A değerleri hesaplandı.

5.2. ÖNERİLER

Pridin grubuna sahip kaliks[4]aren bileşikleri sentezlenerek, son yılların yaygın kullanım sahasına sahip nanofiber teknolojisinde absorban olarak Reactive Blue- 13 ve Reactive Navy Blue- 222 Boyar maddelerin giderilmesi kullanılması, ve elde edilen sonuçların başarılı olması farklı kaliksaren türevlerinin nanofiberlerinde boya giderilmesinde absorban olarak kullanılmasının önünü açacaktır.

KAYNAKLAR

- Adham, S., P. Gagliardo, L. Boulos, J. Oppenheimer, Ve R. Trussell., 2001, Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation. *Water Science and Technology*, 43(10): 203-209
- Adnan, A., 2010, Application of Nanotechnology in Medicine. *Biotech Articles*,
- Allhoff F., 2009, The coming era of nanomedicine. *Am J Bioeth.*9(10):3-11.
- Andrady, A.L., 2008, Science and Technology of Polymer Nanofibers. Wiley Pres., New Jersey. 403 p.
- Anderson, S.R., Mohammadtaheri, M., Kumar, D., O'Mullane, A.P., Field, M.F., Ramanathan, R. ve Bansal, V., 2016, Robust Nanostructured Silver and Copper Fabrics with Localized Surface Plasmon Resonance Property for Effective Visible Light Induced Reductive Catalysis. *Advanced Materials Interfaces*, 3(6), 1-39.
- Arduini, A., Pochini, A., Reverberi, S., Ungaro, R., 1984, "Para-Tert-ButylCalix[4]arene Tetracarboxylic Acid-A Water-Soluble Calixarene In A Cone Structure", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 981-982.
- Baekeland, L. H., 1908, "Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde" U. S. Patent Number(s) 942, 699.
- Binnig G, Rohrer H., 1982, Scanning Tunneling microscopy. *Helvetica Physica Acta*;55:726-735.
- Dabney, S.E., 2002, The Use of Electrospinning Technology to Produce Wound Dressings. Ph.D Thesis, The University of Acron, p.1-121.
- Daşdemir, 2006, Electrospinning of Thermoplastic Polyurethane (TPU) for Producing Nanofibers. M.Sc. Thesis, University of Gaziantep, p.25 (Figure 2.5)
- Desai, S.B., Madhvapathy, S.R., Sachid, A.B., Llinas, J.P., Wang, Q., Ahn, G.H., Pitner, G., Kim, M.J., Bokor, J., Hu, C., Wong, H.S.P ve Javey, A., 2016, MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths. *Science*, 354 (6308), 99-102 DOI:10.1126/science.aah4698.
- Doshi, J., D.H. Reneker., 1995, Electrospinning Process And Applications Of Electrospun Fibers, *Journal Of Electrostatics*, 35(2-3):151-160.
- 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.

- Ersahin, M., E., Ozgun, H., Ve Lier, J., B., 2013, Effect Of Support Material Properties On Dynamic Membrane Filtration Performance. *Separation Science And Technology (Philadelphia)*, 48(15):2263–2269.
- Gokel, G.W., Korzeniowski, S. H., 1982, *Macrocyclic Polyether Syntheses*, Springer, Berlin.
- Gutsche, C. D., Lin, L. G., 1986, Calixarenes12. The Synthesis Of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, 42 (16), 1633-40.
- Gutsche, C. D.; Iqbal, M., 1990, “P-Tert-Butylcalix[4]Arene”, *Org.Syn.* 68, 234-7
- Gutsche, C. D., 1983, “Calixarenes”, *Acc. Chem. Res.*, 16, 161.
- Hagewood, J., 2004, Polimerik Nanoelyaf Üretimi (Çeviri). *Tekstil Maraton*, 4:18-20.
- Hatgboğlu, B., 2006, Mechanical Properties Of Individual Polymeric Micro And Nano Fibers Using Atomic Force Microscopy (Afm). M.Sc. Thesis, North Carolina State University, P.1-128
- Huang, Z.M., Y.Z. Zhang, S. Ramakrishna. 2004. Electrospinning And Mechanical Characterization Of Gelatin Nanofibers. *Polymer*, 45(15):5361-5368.
- Kataphunan, W., 2004, Electrospinning And Potential Applications, Phd Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- Kaykioğlu, G., Ve Debik., E., 2006, Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes. *Sigma Yıldız Teknik*, 4(0282):59–60.
- Keskinates, M., 2017, Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip Kaliksaren Temelli Polikarilonitril Nanofiberlerin Sentezi Ve Protein Adsorpsiyon Çalışmaları (Master's Thesis, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi).
- Kikutani, I, Radhakrishnan, J., Arikawa, S., Takaku, A., Okui, N., Jin, N., Niwa, F. And Kudo, Y., 1996, High-Speed Melt Spinning Of Bicomponent Fibers: Mechanism Of Fiber Structure Development İn Poly (Ethylene Terephtalate)/ Propylene System, *Journal Applied Polymer Science*, 62, 1913-1924.
- Kocaer, F. O., & Alkan, U., 2002, Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularinin Aritim Alternatifleri. *Uludag Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Kozanoğlu, G.S., 2006, Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, S.1-148.
- Lam, H. L., 2004, Electrospinning Of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Aligned Fibrils And Yarns, Phd Thesis, The Faculty Of Drexel University.

- Lavars, N., 2017, Clay-Nanotube Film Keeps Foods Fresher For Longer. [Http://Newatlas.Com/Clay-Nanotube-Film-Food/51003/](http://Newatlas.Com/Clay-Nanotube-Film-Food/51003/)
- Lines M.G., 2008, Nanomaterials For Practical Functional Uses, *Journal Of Alloys And Compounds*, 449, 242-245.
- Li, C., Islam, Md.M., Moore, J., Sleppy, J., Morrison, C., Konstantinov, K., Dou, S.X., Renduchintala, C. Ve Thomas, J., 2016, Wearable Energy-Smart Ribbons For Synchronous Energy Harvest And Storage. *Nature Communications*, 7: 13319.
- Luo, M., Wang, H., Wang, Z., Cai, H., Lu, Z., Li, Y., Du, M., Huang, G., Wang, C., Chen, X., Porembka, M.R., Lea, J., Frankel, A.E., Fu, Y.X., Chen, Z.J. Ve Gao, J., 2017, A Sting-Activating Nanovaccine For Cancer Immunotherapy, *Nature Nanotechnology*, 12, 648–654 (2017) Doi:10.1038/Nnano.2017.52.
- M. C. Brahim-Horn, K. K. Lirn, S. L. Liany, D. G. Mou, 1992, Binding Of Textile Azo Dyes By *Mirothecium Verrucaria* Orange Ii, 10b (Blue) And Acid Rs (Red) Azo Dye Uptake For Wastewater Decolorization, *J. Ind. Microbiol.* 10(3), 1-36.
- Namal, O., Ö., 2017, Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. *Nevşehir Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 6:389.
- Nikalje, A.P., 2015, Nanotechnology And Its Applications In Medicine, *Medicinal Chemistry*, 5(2), 81-89. Doi: 10.4172/2161-0444.1000247.
- Pedersen, C.J., 1967, Cyclic Polyethers And Their Complexes With Metal Salts, *J. Am. Chem.*, 89:26, 7017-7036.
- Ramakrishna, S., K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lgm, Z. Ma., 2005, An Introduction To Electrospinning And Nanofibers. World Scientific Publishing Co. Singapore.381 P.
- Ramsden J., 2011, *Nanotechnology: An introduction*, (ISBN: 978-0-08-096447-8) Elsevier, 2011.
- Sahin, O., Yilmaz, M., 2012, Synthesis and fluorescence sensing properties of a new naphthalimide derivative of calix[4]arene, *Tetrahedron Lett.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.02.104>.
- Servick, K., 2012, Stanford's touch-sensitive plastic skin heals itself. <http://news.stanford.edu/news/2012/november/healing-plastic-skin111112.html>.
- Süpüren, G., Z.E. Kanat, A. Çay, T. Kırıcı, T. Gülümser, I. Tarakçıoğlu, 2007, Nano Lifler (Bölüm 2). *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 2:83-89.
- Taniguchi N. 1974, On the Basic Concept of 'NanoTechnology'. *Proc Intl Conf Prod Eng Tokyo Part II*, Tokyo: Japan Society of Precision Engineering.

- T .L. Hu, 1996, Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Different Bacterial Genera. *Water Sci., Technol.* 34, 89–95.
- Üstündağ, G.C., E. Karaca, 2009, Poli(Vinil Alkol)/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektro Çekim Yöntemi Ğle Elde Edilen Nanolifli Yüzeylerin Ğncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(1).
- Verbruggen, S.W., Van Hal, M., Bosserez, T., Rongé, J., Hauchecorne, B., Martens, J.A. ve Lenaerts, S., 2017, Inside Back Cover: Harvesting Hydrogen Gas from Air Pollutants with an Unbiased Gas Phase Photoelectrochemical Cell
- Wei, C., H., Huang, X., Aim, R., B., Yamamoto, K., Ve Amy, G., 2011, Critical flux and chemical cleaning-in-place during the long-term operation of a pilot-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Water Research*, 45(2):863–871.
- Westen D, Bontoux T. The London Centre for Nanotechnology. *Nanomedicine*. 2009;4(8):869-73.
- Yurtsever, A., Calımlıoğlu, B., Görü, M., Çınar, Ö., Ve Sahinkaya, E., 2016, Effect of NaCl concentration on the performance of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors treating textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 287:456–465.
- Zinke, A.; Ziegler, E., Berlin, 1944,“Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung” , *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 77 (B), 264-72.