



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Atık Yağlardaki Ağır Metallerin Giderilmesinde p-tert-Bütil-Kaliks[4]aren
Diamid Nanofiberlerinin Kullanılması**

EYLEM ÖZYAKIŞIR

YÜKSEK LİSANS

KİMYA Anabilim Dalı

Nisan-2022
KONYA
Her Hakkı Saklı

TEZ KABUL VE ONAYI

Eylem ÖZYAKIŞIR tarafından hazırlanan “Atık Yağlardaki Ağır Metallerin Giderilmesinde p-tert-Bütil-Kaliks[4]aren Diamid Nanofiberlerinin Kullanılması” adlı tez çalışması xx/xx/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Dr. Öğretim Üyesi Nejdet ŞEN

Danışman

Prof. Dr. Şeref ERTUL

Üye

Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait SEZGİN
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.

Eylem ÖZYAKIŞIR

Tarih:20.06.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ATIK YAĞLARDAKİ AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİNDE p-TERT-BÜTİL-KALİKS[4]AREN DİAMİD NANOFİBERLERİNİN KULLANILMASI

Eylem ÖZYAKIŞIR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Şeref ERTUL

2022, 90 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Şeref ERTUL
Dr. Öğretim Üyesi Nejdet ŞEN
Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY

Kaliksarenlerin halka sepet şeklinde olması ve türevlerinin süresiz olarak üretilebilmesi, çeşitli alanlarda kullanılmasını mümkün kılmıştır. Bunlar iyon seçici elektrotların üretiminde, kolon dolgu malzemesi olarak, sensör olarak, kiral ve akiral katalizör olarak, membran çalışmalarında, enzim mimikleri ve iyonlarda, moleküler taşıyıcılar olarak ve Fe₃O₄-manyetik nanoparçacıkların immobilizasyonu ile yeni özellikler kazandırılmaktadır. . Bu kadar yaygın olan kaliksarenlerin yeni türevlerinin sentezi, yeni uygulama alanlarının bulunması anlamına gelmektedir.

Son yıllarda nanoteknoloji alanında polimerik malzemelerin elektrospin yöntemi nanofiber üretimi yapılarak polimerlerin yüzey alanın genişletilmesi ile etkin alanının artırıldığı gözlenmiştir. Büyük molekül ağırlıklı yapılardan elde edilen liflerin çapı mikrondan nanometreye düştüğünde farklı özellikler ortaya çıkmaktadır. Yüksek yüzey alanı/hacim oranı, geliştirilmiş yüzey özellikleri ve bilinen herhangi bir malzemeden daha iyi mekanik performans gibi özellikler bunlardan bazılarıdır. Bu özellikler nanolifleri birçok önemli uygulama alanı için en iyi adaylardan biri yapar.

Atık yağlar, baz yağın ve madeni yağa çeşitli özellikler vermek üzere baz yağa eklenen katkı maddelerinin kullanım süresince kimyasal yapısının değişime uğraması, yağın temas ettiği metal ekipmanlarda zamanla meydana gelen aşınma, korozyon, uygun olmayan depolamadan kaynaklı kimyasallarla kirlenme vb. etkenlere maruz kalması içine farklı maddelerin girmesi ile yağın orijinal kullanım amacının dışına çıkması sonucu oluşur.

Yapılan Literatür araştırmalarında Kaliksaren bileşikleri ve Kaliksaren nanofiberleri taşıyıcı molekülleri kullanarak atık yağların geri kazanılmasında istenmeyen ağır metallerin (**As, Cr, Cd, Pd**) giderilmesine yönelik çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu projede kaliks[4]aren diester grubu taşıyan kaliks[4]aren ester bileşikleri farklı amin grupları taşıyan moleküller ile uygun çözücü ortamında ve sıcaklığında ayrı ayrı etkileştirilerek kaliks[4]aren diamid bileşikleri sentezlenecek ve bu sentezlenen n-alkilamin ve Morfolin fonksiyonlu *p-tert*- bütıl kaliks[4]aren diamid bileşiklerinin yapısı NMR, FTIR gibi spektroskopik analizler ile aydınlatıldıktan sonra elektrospin yöntemi ile *p-tert*- bütıl kaliks[4]aren diamid bileşiklerinin nanofiberleri üretilecektir. Üretilen nanofiberlerin karakterizasyonu SEM ve TEM ile yapıldıktan sonra 1.5x1.5 cm çapında kesilerek atık yağlardaki ağır metallerin giderilmesinde ekstraksiyon çalışmalarında kullanılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, Nanofiber, Ağır Metal, Atık Yağ



environment and temperature, and p-tert-butyl calix[4] arene diamide compounds will be synthesized. nanofibers of the compounds will be produced. After the characterization of the produced nanofibers is done with SEM and TEM, they will be cut in 1.5x1.5 cm diameter and used in extraction studies to remove heavy metals in waste oils.

Keywords: Calixarene, Nanofiber, Heavy Metal, Waste Oil



ÖNSÖZ

Sayın Prof. Dr. Şeref ERTUL danışmanlığında hazırlanan bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimime başladığım sırada ve devamında öncelikle manevi desteğini her aşamada hissettiğim, sabırla ve özveriyle beni bu çalışmaya teşvik eden danışman hocam Sayın Prof.Dr.Şeref ERTUL'a teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında kendisinin mesleki tecrübelerinden ve teknik bilgisinden de yararlanmış olmam sebebiyle bu anlamda da ayrıca teşekkürü borç bilirim.

Tüm çalışma boyunca gösterdiği destek ve yardımlarından dolayı Dr.Fatih ÖZCAN hocama teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde ve kendimi yetiştirmem de çok büyük emeği ve desteği olan kıymetli annem Türkan ÖZYAKIŞIR ve kıymetli babam Yüksel ÖZYAKIŞIR'a ayrıca büyük motivasyon kaynağım değerli kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Uygulamada var olan bilgiler ve buna ek olarak literatür dahilinde ortaya çıkarmış olduğum bu çalışmanın siz değerli okuyuculara bir şeyler katabilmesini ve yeni çalışmaların kaynağı olmasını temenni ederim.

Eylem ÖZYAKIŞIR

KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
GİRİŞ.....	1
Genel Bilgiler.....	2
1.1.1 Doğal Yağlar.....	2
1.1.2 Sentetik Yağlar:	2
1.1.3 Madeni Yağların Sınıflandırılması	2
1.1.4 Sentetik Yağ:.....	3
1.1.5 Atık Yağ.....	3
1.1.5.1 Birinci Kategori Atık Yağ:	3
1.1.5.2 İkinci Kategori Atık Yağlar:	4
1.1.5.3 Üçüncü Kategori Atık Yağlar:	4
1.2 Atık Yağların Özellikleri	5
1.3 Atık Yağların Geri Dönüşümü.....	5
1.4 Atık Yağların Geri Kazanım Metodları	6
1.4.1 Ön İşlem.....	6
1.4.2 Ayırma Yöntemleri	6
a) Fizikokimyasal Ayırma Yöntemi	6
b) Fiziksel Ayırma Yöntemleri	7
1.4.3 Son Aşama	7
1.4.4 Rafinasyon	7
1.5 AĞIR METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	8
1.5.1 Ağır Metal Gideriminde Kaliksaren Kullanımı	8
1.6 SUPRAMOLEKÜLER KİMYA	9
1.6.1 KALİKSARENLER	11
1.6.1.1 Kaliksarenlerin Adlandırılması.....	15
1.6.1.2 Kaliksarenlerin Sentezi	16
1.6.1.3. Bazik Ortamda Kaliksarenlerin Sentezi.....	17
1.6.1.3.1 Asidik Ortamda Kaliksaren Sentezi.....	19
1.6.1.3.2 Bazik Ortamda Kaliksaren Sentezi	19
1.6.1.4 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılmaları	21
1.6.1.4.1 Kaliksarenin Fenolik-Hidroksil Kısımından Fonksiyonlandırılması.....	22
1.6.1.4.2 Para Konumundan Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	23
1.7 Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması.	24
1.7.1 Fenoksit iyonu oluşumu.....	24
1.7.2 Hidroksimetilfenol oluşumu	25
1.7.3 Diarilmetil bileşikleri oluşumu	25
1.7.4 Trimer ve Tetramer Oluşum Aşaması	26
1.8 Kaliksarenlerin Oluşumuna Etki Eden Faktörler.....	27

1.8.1 Çözücü Etkisi.....	27
1.8.2 Bazların Etkisi.....	27
1.8.3 Sıcaklık Etkisi	28
1.8.4 Katyon Çapının Etkisi.....	28
1.8.5 Kaliksarenlerin Konformasyonları	28
1.8.6 Kaliksarenlerin Spektral Özellikleri	29
1.8.7 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları.....	31
1.8.7.1 Molekül veya İyon Taşıyıcı Kaliksarenler.....	31
1.8.7.2 Enzim-Mimik Olarak Kullanımı.....	32
1.8.7.3 Kaliksarenlerin Sensör Çalışmalarında Kullanılması	33
1.8.7.4 Kaliksarenlerin Katalizör Çalışmalarında Kullanılması	34
1.8.7.5 Kaliksarenlerin Fe ₃ O ₄ Manyetik Nanopartiküllere İmmobilizasyon Çalışmalarında Kullanılması.....	36
1.8.7.6 Nanofiber Olarak Kullanımı	37
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
3.1. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren (Bileşik-3) Bileşiğinin Sentezi.....	50
3.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren (Bileşik-4) Bileşiğinin Sentezi.....	51
3.3. Sentezlenen <i>p-ter</i> -bütil kaliks[4]aren diamid bileşiklerinden Elektrospin Yöntemi ile Nanofiber Üretimi.....	52
3.4. Yağlardan Ağır Metal Giderilmesi	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	56
4.1. 5,11,17,23-Tetrakis-(ter-bütil)-25,26,27,28-tetrakis(hidroksi) Kaliks[4]aren Sentezi.....	56
4.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-2)	57
4.3. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-3)	59
4.4. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-4)	62
4.5. Bileşik 3 ve 4'den Elektrospin Yöntemi ile Nanofiber Üretimi	66
4.6. Bileşik 3 ve 4'ün Nanofiberlerinin Yağlardan Ağır Metal Giderilmesi	69
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
5.1 Sonuçlar	72
5.2 Öneriler	72
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	79
Aldığı Lisansüstü Dersler ve Seminerler	79
Seminer Konusu.....	79

SEMBOL VE KISALTMALAR DİZİNİ

GC-ECD: Gaz kromatografisi Elektron Yakalama Dedektörü

ICP-MS: Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

SEM: Scanning Elektron Microscpe

THF: Tetrahidrofuran

DMSO: Dimetil sülfoksit

EtOAC: Etil asetat

CHCl_2 : Metilen Klorür

MeOH: Metil Alkol

CHCl_3 : Triklorometan

HCl: Hidroklorik asit

PCB: Poliklorlu Bifenil

MgSO_4 : Magnezyum Sülfat

NH_4OH : Amonyum Hidroksit

K_2CO_3 : Potasyum Karbonat

AlCl_3 : Alüminyum Klorür

GİRİŞ

Yağların belirli bir kullanım süreci vardır. Bu süreçte ortaya çıkan kirler, metaller ve karıştırılan diğer kirleticiler yağın doğal halini kaybetmesine ve artık kullanılamayacak hale gelmesine neden olurlar. Günümüzde hızla artan nüfus, insanların her gün değişen yaşam şekilleri ve alışkanlıkları, teknolojik gelişmeler doğal çevrenin tahrip olmasına neden olmaktadır. Değişen bu tabiat düzeni atık oluşumunu da beraberinde getirir.

Bu artıkların çoğu, kimyasal yapıları nedeniyle, doğa ile karışmadan uzun yıllar var olmaya devam etmektedir. Bu atıklardan biri petroldür. Yağların öz kütlesi sudan daha düşük olduğundan, yağlar döküldüğünde suyun yüzeyinde kalır. Şirketlerden veya diğer nedenlerden dolayı göl ve akarsu içine dökülen yağlar su üstünde toplanır. Bu, suların havadan alacağı oksijeni önler ve suda yaşayan canlılara zarar verir. Sadece işletmeler değil, aynı zaman bizler de atık yağı (genellikle kızartma yağı) lavabodan evlerine döktüğünden çevremize zarar verir. Sızan yağlar öncelikle borulardan çevre ile karıştırılır ve aynı zamanda Kanalizasyon borularının tıkanmasına neden olur (Altıparmak, 2007).

Lavabolardan dökmekte çöp kutusuna atmakta çözüm değildir. Nedeni ise çöpteki yağlar çoğunlukla yangın tehlikesini temsil eder. Toprakla herhangi bir şekilde karışan yağlar topraktan yeraltı kaynaklarına girer ve kirliliğe neden olur ve yeraltı kaynaklarının gelecekteki su kaynaklarımız olduğu unutulmamalıdır.

Suyun kenarlarına dökülen atık yağlar, su üzerinde ışık geçirgenliğini önleyen bir bariyer, fotosentezi azaltan ve oksijen döngüsünün bozulmasına ve atık yağları bir besin aracı görüp mikroorganizmaların çoğalmasını ve gelişmesini sağlayan bir tabaka oluşturur. Bu şekilde, su ortamındaki besin zincirindeki balıkların ve diğer canlı yapıların oksijen ihtiyacı karşılanır. Bu, depolama sahasında meydana gelen Sızıntıda güçlü bir kirletici yüke neden olur ve bu da Sızıntının işlenmesini daha da zorlaştırır. Kanalizasyon borusuna dökülürse, Kanalizasyon borularının ve septik tankların yapısı yok edilir. Atık yağlar, toprağa döküldüklerinde bitkileri yok eder ve toprak ürünlerinde bir azalmaya neden olur (Altıparmak, 2007).

Atık yağlar, Pb, As, Cd, Cr gibi yüksek oranda ağır metal içerebilir ve bu ağır metaller toprakta birikebilir. Bitkiler ağır metalleri yüksek konsantrasyonlarda emer. Bitkiler, aksine, atık yağ ile kirlenmiş topraklarda büyüyemez. Topraktaki besin zincirinde birikir ve hatta insanlarda zehirlenmeye neden olur.

Genel Bilgiler

Yağlar, en basit tabirle, organik asitler ve alkoller tarafından yapılan ester yapılarıdır. Suda, ayrı fazlar oluşturmaları ve organik yapıdaki solventlerde çözünmeleri ile bilinirler. Mineral yağlar, Sürtünmeyi en aza indirmek ve parçaların kolay hareket etmesini sağlamak için iki katıyı ayırmak için kullanılır. Bu ürünlerin yaptığı işe yağlama denir. Yağ elde etme yöntemine istinaden iki başlıkta toplanır(Anonymous,2000).

1.1.1 Doğal Yağlar

- a. Madeni Yağ ; Gress, motor, şanzıman yağ vs.
- b. Bitkisel Yağ ; Ayçiçek, fındık, kanola, mısır, zeytin vs.
- c. Hayvansal Yağ ; Tereyağ, iç yağ, kuyruk yağ vs.

1.1.2 Sentetik Yağlar:

Kimyasal yollarla elde edilen yağlardır. Bu yağlar yapay olarak sentezlenmiş kimyasal bileşenlerden oluşmuş madeni yağlardır. Mineral bazlı yağlar ve yağlama yağları olarak adlandırdığımız fark, hayvansal ve bitkisel yağların teslimatta bir fabrikanın standartlarına göre kullanılmasıdır.

1.1.3 Madeni Yağların Sınıflandırılması

Mineral esaslı beyaz yağlar kimyasal özellikleri yönünden üç ana kategoriye ayrılır:

1. Alifatik (Parafinik, Naftanik)
2. Aromatik
3. Alifatik yapı ve Aromatik yapı

Madeni yağ seçimi, yağın endüstri standartlarını aşması önemli derecede önemlidir.

Kimyasal özellikleri bakımından çok farklı baz yağlardan elde edilen mineral yağlar farklı özelliklere sahiptir. Baz yağlarda, standart ve performans tarafından gerekli olan baz yağlar ve plastikler kullanılmalıdır(Anonymous,2000).

1.1.4 Sentetik Yağ;

Mineral bazlı beyaz yağın özellikleri ham petrolünkilerle kısıtlıdır. Ayriyeten; Son zamanlarda dünyada ham petrol üretiminin düşmesi ve petrol fiyatlarındaki hızlı yükselmeler günümüz gelişen teknolojisi sonucunda işleri daha da zorlaştırmıştır.

Bu koşullarda çalışabilen yağlara olan ihtiyaç sebebiyle sentetik yağların kullanımı ile ilgili çalışma her geçen gün artmaktadır.

Bu nizami düzenlenmiş yapıları ile sentetik yağlar düşük sürtünme ve sıcaklık, minimum aşınım, enerji tasarrufu gibi özelliğe sahiptirler. Minimum sıcaklık seviyelerinde kolayca akar ve yüksek sıcaklık seviyelerinde incelmez. Servis ömrünü yükseltgenme ve ısı mukavemetinden dolayı uzatır. Laboratuvar ortamlarında farklı teknoloji ile üretimleri yapılan sentetik esaslı yağlar, petrol esaslı yağlara göre daha yüksek sıcaklıklara ve daha düşük sıcaklıklara ayrıca yüksek basınçlara dayanıklıdır. Sentetik esaslı yağlar da kullanılan sentetik esaslı baz yağ türüne göre isimlendirilir.

1.1.5 Atık Yağ

Atık yağların genel olarak tanımı: Yağların belirli bir son kullanma tarihi vardır. Kullanım sırasında metallerle karıştırılan kir ve diğer kimyasallar, yağın doğal halini kaybetmesine ve kullanılamaz hale gelmesine neden olur. Atık yağ dediğimiz yağlar, kullanımlarına bağlı olarak çeşitli kimyasallar ve diğer kirlerle karıştırılarak doğal hallerini kaybederler. Atık yağlar kullanımı uygun olamayan hale gelen yağlardır. Bu nedenle, değerlendirilmedikleri takdirde ciddi çevresel hasara neden olurlar. Bu tanım, atık yağın ne olduğu sorusuna cevap olarak verilebilir(EPA,2014-a; MIDWEST, 2014).

Atık yağlar Çevre ve Şehircilik Bakanlığınca yayınlanmış olan yönetmelikte üç aşamada sınıflandırılmıştır(Tehlikeli Atık Yönetmeliği, 2008):

1.1.5.1 Birinci Kategori Atık Yağ:

Poliklorlu bifeniller, toplam halojenler ve kirlertici metaller limit değerini aşmaktadır. Bu kategoride içerisinde yer alan atık yağlar ilk olarak olarak rejenerasyon ve rafinasyon yoluyla geri kazanılmalıdır. Bu yağlar, bakanlık tarafından yönetmeliğin ilgili kısmında belirtilen şartlara uygun olarak enerji geri kazanımı için kullanılabilir(Tehlikeli Atık Yönetmeliği, 2008).

1.1.5.2 İkinci Kategori Atık Yağlar:

Bakanlık tarafından yetkilendirilmiş ve lisans almış atık yağ tesislerinde enerji geri kazanımı için kullanıma uygunluğu verilmiş atık yağlardır. Klorür ve toplam halojenler (2000 mg/Kg) ve PCB (50 mg/Kg) sınır değerlerini aşmayan endüstriyel olan atık yağların yenileme ve arıtma yöntemi geri kazanım için uygundur (Tehlikeli Atık Yönetmeliği, 2008).

1.1.5.3 Üçüncü Kategori Atık Yağlar:

Bu yağlar bakanlığın müsaade ettiği sınır değerlerin üzerindedir. Bakanlığın belirlemiş olduğu limit değerlerinin üstündedir. Klorür, toplam halojen 2000 mg/Kg'in, PCBs ise 50 mg/Kg'in üstündedir. Yenileme ve arıtıma elverişli bulunmayan, bu yağların yakıt olarak kullanılması çevre ve insan sağlığı yönünden çok tehlikeli olduğundan bakanlığın yetkilendirilmiş lisansı olan tehlikeli atık yağ yakma tesisinde yakıldıktan sonra zararsız hale getirilmesi gereken atık yağlardır. Bu yağlar geri dönüşüm için kullanılacak yağlar değildir (Tehlikeli Atık Yönetmeliği, 2008).

Tablo 1.1. Atık Yağdaki Kirleticilerin Sınır Değerleri

Kirleticiler	I.Kategori Atık Yağ)	(II.Kategori Atık Yağ)	(III.Kategori Atık Yağ)
Arsenik	< 5 ppm	Max. 5 ppm	> 5 ppm
Kadmiyum	< 2 ppm	Max. 2 ppm	> 2 ppm
Krom	< 10 ppm	Max. 10 ppm	> 10 ppm
Klorür	Max. 200 ppm	Max. 2000 ppm	> 2000 ppm
Kurşun	< 100 ppm	Max. 100 ppm	> 100 ppm
Toplam Halojenler	Max. 200 ppm	Max. 2000 ppm	> 2000 ppm
(PCB)	Max. 10 ppm	Max. 50 ppm	> 50 ppm
Parlama Noktası	Min. 38 C	Min. 38 C	-

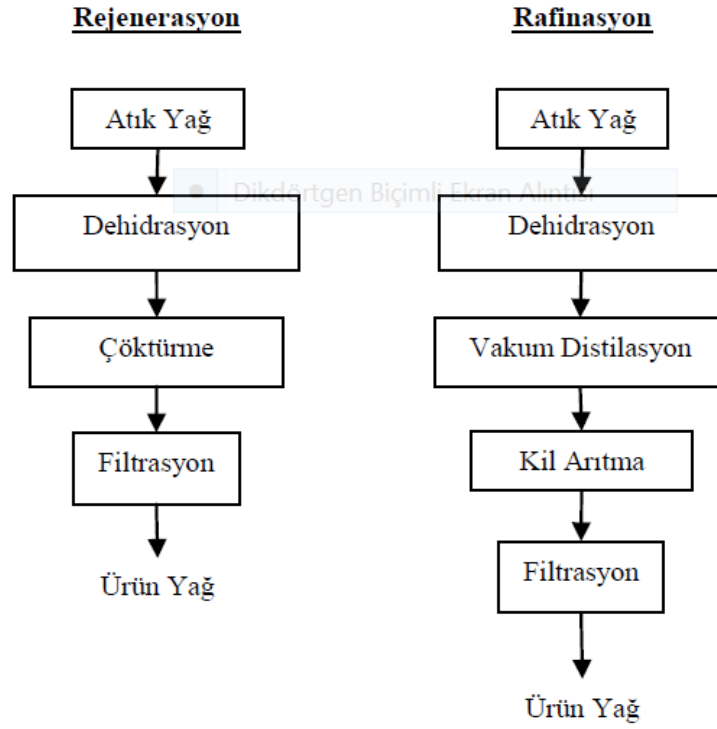
1.2 Atık Yağların Özellikleri

Endüstriyel atık yağların içeriği, otomobil atık yağlarına kıyasla daha çeşitlidir, çünkü bunlar daha geniş ve çok yönlü uygulama alanlarından gelir. Otomobil atık yağında Cd dışındaki metaller daha yüksek konsantrasyonlarda bulunur. PCB'ler dışındaki klorlu ve aromatik çözücülerde önemli bir fark yoktur. Endüstriyel atık Yağdaki yüksek PCB konsantrasyonunun ana nedeni, endüstride kullanılan Hidrolik Yağlardaki yüksek PCB Konsantrasyonudur (Baltimore 1989).

1.3 Atık Yağların Geri Dönüşümü

Atık yağın işlenmesi ve rafine edilmesi, kaynakta atık yağın oluşumunu en aza indirmek ve üretimin kaçınılmaz olduğu durumlarda atık yağın geri kazanılmasını sağlamak için kullanılır. Atık yağların yeniden kullanımı veya geri dönüşümü için teknolojiler iki alana ayrılmıştır. Birincisi, yakıt üretmek ve yakıt eklemek için ön işleme ve temizlemeyi içeren Rejenerasyondur. Diğeri, gelişmiş Temizleme tekniklerini ve kil temizleme ve damıtma sütunları ve baz yağ üretimi gibi özel Ekipmanları içeren rafine etme işlemidir. Rejenerasyon ve rafine etme işlemlerinin tipik iş akışları aşağıdaki Şekil 1.1'de gösterilmiştir. (El-Fadel ve Khoury 2001).

Petrol çamuru terimi iki tür atığı ifade eder: rafineri tesislerinden üretilen atıklar ve dip tank ham petrolüdür. Petrol rafinerileri, büyük miktarda çamur işleme sorunu ile karşı karşıyadır. Her petrol rafinerisinden her yıl 28.000 tondan fazla petrol yağlı çamurunun üretildiği tahmin edilmektedir. Bu yağlı çamur, Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası (RCRA) kapsamında tehlikeli atık olarak kabul edilmektedir. Petrol çamurunun arıtılması sorunu, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, yüksek düzeyde petrol üretimi ve petrolün taşınması ve işlenmesi nedeniyle çok ciddidir (El-Fadel ve Khoury 2001).



Şekil 1.1. Rejenerasyon ve Rafinasyon Tipik Prosesleri (El-Fadel ve Khoury 2001)

1.4 Atık Yağların Geri Kazanım Metodları

1.4.1 Ön İşlem

Atık yağlar bu aşamada safsızlıkların filtrelenmesi ve dehidrasyondan oluşur. Ön işlem aşamasında, toplanan atık yağların yağ ile karıştırılabilecek fiziki olarak oluşabilecek kontamineler ve yağda %3-4 oranında su uzaklaştırılır. Ön arıtmadan sonraki aşamalarda geri dönüşüm verimliliğini artırır.

1.4.2 Ayırma Yöntemleri

Yağ katkı maddesi, mumlar, kömür vb. Farklı yabancı kimyasalların uzaklaştırılması yöntemidir.

a) Fizikokimyasal Ayırma Yöntemi

- H_2SO_4 yöntemi
- Isıl yöntem
- Kimyasal ajan uygulanması

b) Fiziksel Ayırma Yöntemleri

- Damıtma
- Sıvı-Sıvı Özütleme
- Ultra Filtrasyon Sistemi
- Santrifüj

1.4.3 Son Aşama

Renk aydınlatma basamağı için uygulanır. Kil arıtımı, Katalitik hidrojenasyon; Atık yağlar rafine etme ve rejenerasyon işlemleriyle geri kazanılır.

1.4.4 Rafinasyon

Bu işlemden, atık yağ damıtma veya asit ağartma ve kil arıtımıyla geri kazanılır. Damıtma işlemi çökeltme, ısı, vakum, filtreleme ve santrifüjlemeyi kapsar. Çökeltme tankındaki büyük parçacıkların çökertilmesiyle atık yağ giderilir. Yağ ısıtılır ve su, uçucu hidrokarbonlar ve AKM bir vakum filtresi ile uzaklaştırılır.

Nötral ve demülfizasyondan sonrası atık yağlar 150°C'de ısıtılır. Filtreleme işleminden geçtikten sonra maddeler santrifüjlenir ve %90 oranında mamül elde edilmiş olur. Asit-kil rafinerisinde, yağdaki kirleticileri ve ayrışma maddelerini uzaklaştırmak için derişik sülfürik asit ilave edilir. Bu işlemin bir sonucu olarak, çözünmeyen sülfür bulunan bileşikler meydana gelir ve reaktörün dibinde çökelir. Ürün sonrasında kireç ya da sodyum hidroksitile nötr hale getirilir. Atık yağ rengini beyazlaştırmak için kil filtrasyonunu işleminden geçer ve atık yağ son vakumlu damıtma ile rafine edilir.

1.4.5 Rejenerasyon:

Atık yağ ürünlerinden her türlü kirletici, oksidan, partikül uzaklaştırılır ve kullanım amacının yanı sıra ulusal veya uluslararası standart ve maddelere uygun olarak orijinal yağ elde edilir.

1.5 AĞIR METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Çevresel etkiler açısından bir dereceye kadar yüksek konsantrasyonlarda ve düşük derişimlerde dahi zehir veya zehirli metallere ağır metaller denir. Aslında, tam olarak tanımı, fiziksel özellikler yönünden 5 kg/L'den yüksek yoğunluğa sahip metal adına kullanılır. Bu grup Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Hg ve Zn dahil olmakla birlikte altmıştan fazla metal içerir (Jarup, 2003).

Ağır metaller, genellikle ekotoksik, toksik ve çevre kirliliği ile ilişkili metal ve yarı metal grupları için kullanılan bir terimdir (Özbolat ve Tuli, 2016). Her ne kadar tanım hakkında ortaya atılmış ayrı görüşler olsa da (Appenroth, 2010), canlı vücutta işlev görmeyen ağır metallerin (kurşun, cıva kadmiyum gibi) çok düşük derişimlerde bile oldukça kirletici olduğu genel olarak kabul edilmektedir (Duffus, 2002). Ağır metallerin çok uzun yarı ömürleri vardır ve doğada ayrışmazlar (Tripathi ve Ranjan, 2015).

1.5.1 Ağır Metal Gideriminde Kaliksaren Kullanımı

Buna göre, kimyasal çökeltme, membran-ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektro-diyaliz ve mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik yöntemler gibi toksik metallerin atık sudan uzaklaştırılması için büyük çabalar harcandı. Adsorpsiyon yöntemi hızlı, basit, etkili, çevreci, seçici, ucuzdur ve özel laboratuvar ekipmanı veya becerilerine olan ihtiyacı ortadan kaldırır. Ağır metalleri, baskılı polimerleri, mezogözenekli silikaları, selüloz bazlı malzemeleri, karbon nanotüpleri ve biyolojik atıkları uzaklaştırmak için çok sayıda adsorban/katı faz ekstraksiyonu kullanılmıştır (Fu ve Wang, 2011).

Bununla birlikte, rejenerasyon ve seçicilikleri önemli zorluklar olmaya devam etmektedir. Özellikle, kil ve kaliksaren ile işlevselleştirilmiş malzemeler, üst veya alt kenardan modifikasyon için esneklikleri, büyük adsorpsiyon kapasitesi, düşük maliyetli ve kolay geri dönüştürülebilir olmaları nedeniyle etkileyicidir; bu da kaliksarenleri büyük ölçekli uygulamalarda yüksek düzeyde uygulanabilir kılar. Bu amaçla, son zamanlarda çok sayıda çalışma, seçici ağır metallerin uzaklaştırılmasında seçici tanıma parçaları olarak kaliksarenlerin kullanımını tanımlamıştır (Fu ve Wang, 2011).

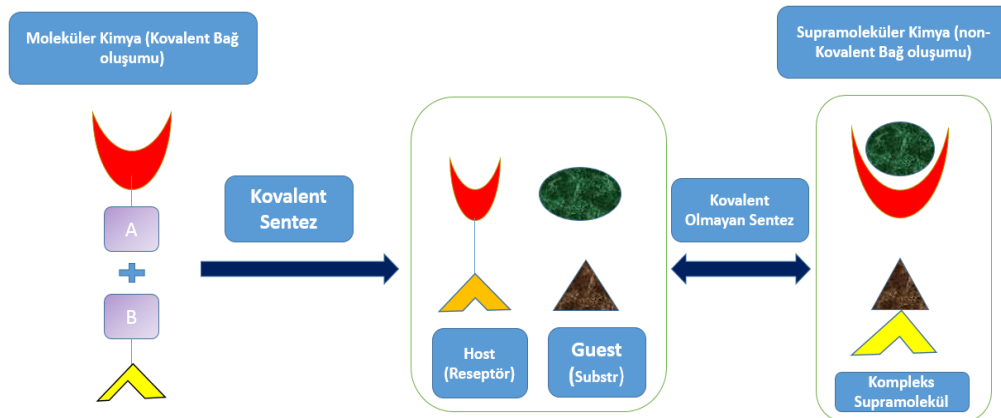
Makrosiklik bileşikler, suda ve havada bulunan kirleticileri temizlemek için genellikle tercih edilir. En yaygın yöntem çözücü ekstraksiyonudur; aktif karbon emilimi, iyon değişim reçinelerinin kullanımı ve çökeltme gibi yöntemler de kullanılır. Solvent

ekstraksiyon yönteminde organik bir faz olarak, genellikle kaliksarenler için iyi bir çözügen CH_2Cl_2 ve CHCl_3 solventler kullanıma uygun olark belirlenmiştir. Ekstraksiyondaki diğer bir faz metal bileşenlerin bulunduğu su fazıdır. Sulu fazda metal bileşenleri metal tuzları olarak bulunur. Metal ligand etkileşimi, birçok farklı fonksiyonel yapıdaki grubun kaliksarene bağlanması ve elde edilmiş farklı yapıdaki metallerin kaliksaren türevleri ile kompleksleştirilmesi ve kaliksarenlerin boşluklarda tutulmasıyla sağlanır. Taç, azocrown veya biscrown gibi halkalı yapılar kaliksarenlere bağlanır boşluk sayısı artar ve sulu fazda tuz şeklinde bulunan metaller ve anyonlar farklı boşluklarda tutulabilir. Bu şekilde hem metal hem de anyon ekstraksiyonu sağlanır(Fu ve Wang, 2011).

1.6 SUPRAMOLEKÜLER KİMYA

Supramoleküler kimya, nonkovalent etkileşimler yoluyla spesifik fonksiyonlara sahip karmaşık yapıların dizaynına odaklanan “moleküler kimyanın ötesinde” dir. Jean-Marie Lehn'in tanımına göre, supramoleküler bileşiklerin çalışmasına odaklanan bir kimya dalıdır; moleküler düzenlemelerin ve moleküler arası bağların kimyasıdır. Supramoleküler Kimya, iki ve daha çok molekülün moleküller arası etkileşimlerle istikrarlı hale edildiği mekanizmadır(Gutsche 1989).

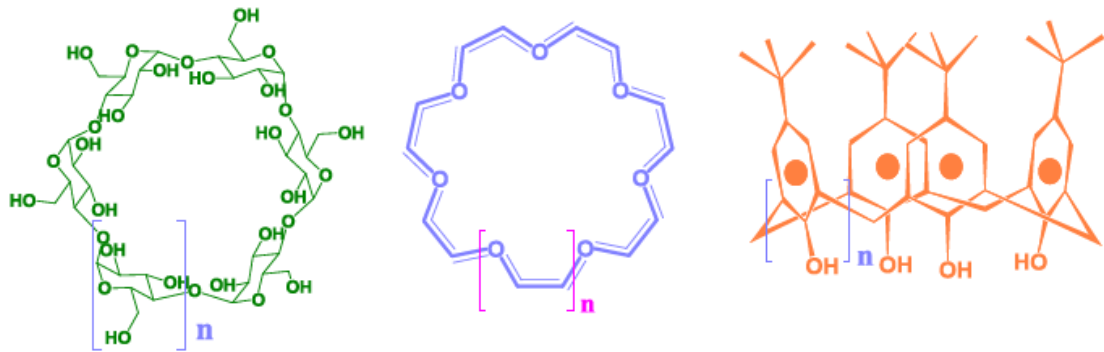
Geleneksel Kimya kovalent atomik bağlara dayanır. Nanoteknolojide kullanılan düzensiz nanosistemlerin ve moleküler cihazların sentezi, bu sistemler birkaç bin atom içerebildiğinden, kovalent kimyanın özelliklerinden daha fazlasını gerektirir. Moleküller arası etkileşimler burada meydana gelir: tek tek moleküllerin supramoleküler yapılar adı verilen karmaşık düzenekler haline gelmesine yardımcı olabilir.



Şekil 1.2 Moleküler ve supramoleküler kimya arasındaki ilişkinin şematik gösterimi

Supramoleküler yapıların en basit örneği bir konuk-konak kompleksidir. Konak, çoğunlukla merkez kısmında bir aralık bulunan büyük bir organik moleküldür, konuk ise basit bir molekül veya iyondur. Değişik boylardaki halka polyesterler (taç eterler) alkali metal iyonları ile güçlü bir şekilde bağlanır. Geleneksel kimyadaki kovalent etkileşimlerle karşılaştırıldığında, supramoleküler kimya moleküller arasındaki tersinir nonkovalent ve zayıf etkileşimleri üzerinde odaklanır. Bu moleküller arası etkileşimler çoğunlukla π - π etkileşimi, hidrojen bağı, hidrofobik interaksiyon, metal eşgüdümü ve van Der Waals kuvvetlerini içerir (Petersen 1967 , 1988 , İzatt 1992).

Supramoleküler kimya grubun içerisinde Kaliksaren, Siklodekstrin ve Taç eter bu grubun üyeleri olarak bilinir. Supramoleküler kimyada taç eterler, kriptanlar, siklodekstrinler, kavitanların oluşumundan bu yana birçok bileşik konak olarak kullanılmıştır. Bu bileşiklerle yapısal benzerliğe sahip olan kaliksarenler, supramoleküler kimyanın üçüncü nesil molekülü olarak bilinir.



Şekil 1.3. Taç eterler, Siklodekstrinler ve Kaliks[n]aren Supramoleküllerin yapısı

Taç eterleri ve siklodekstrinler, supramoleküler kimyanın birinci ve ikinci nesil molekülleri olarak adlandırılırken, Kaliksarenler, bu bileşiklere benzer özellikler gösterdikleri için üçüncü nesil supramoleküller olarak adlandırılır.

Siklodekstrinler organik moleküllerle kompleks oluşturma ve suda çözünme kabiliyetleri ile öne çıkarken, Taç eterleri uygun boşluklara sahip olma özelliklerine bağlı olarak metal iyonları ile seçici kompleksleşmeleriyle ön plana çıkmaktadır. Kaliksaren bileşikler, diğer taraftan, supramoleküler kimyanın en önemli üyeleri haline gelir, çünkü kolayca sentezlenen ve yüksek saflık ve verim elde ediliyor (Gutsche ve Levine, 1982; Gutsche ve ark.1986; Sharma ve Gutsche, 1999).

1.6.1 KALİKSARENLER

Kaliksaren, supramoleküler kimyada tipik bir motiftir. Taç eterleri ve siklodekstrinleri takiben, kaliksarenler üçüncü nesil konak moleküllerdir. Fenollerin aldehitlerle yoğunlaştırma reaksiyonlarını kullanarak istenen verimde kaliksarenleri sentezlemek kolaydır. Aslında kaliksaren ilk olarak 1872'de Adolph von Bayer tarafından ve daha sonra 1970'lerin sonlarında Gutsche ve ark. fenol formaldehit ürünlerinin kimyasını geliştirmiş ve “Kaliksaren” terimini türetmiştir. Kaliksarenlerde özel geometri ve aktif grupların bulunması sonucunda bu bileşiklerin çeşitli amaçlarla kullanılması mümkündür. Kaliksaren yapısı bir polar kenar, polar olmayan bir kenar ve bir hidrofobik boşluk içerir. Kenarlar, analit seçiciliği sağlamak veya polimerizasyonu kolaylaştırmak için seçici olarak işlevselleştirilebilir. Kaliksarenin iç boşluğu farklı konuk molekülleri barındırabilir (Gutsche ve ark.);

<i>Konak</i>	<i>Konuk</i>	<i>Etkileşim</i>	<i>Sınıf</i>	<i>Örnek</i>
<u>Crown eter</u>	Metal katyon	İyon-dipol	Kompleks (kavite)	[K ⁺ ·[18]crown-6]
<u>Spherand</u>	Alkil amonyum katyon	Hidrojen bağı	Kompleks (kavite)	Spherand(CH ₃ NH ₃ ⁺)
<u>Siklodekstrin</u>	Organik molekül	Hidrofobik/Van der Waals	Kavite	(α -siklodekstrin)(p-hidroksibenzoik asit)
<u>Su</u>	Organik molekül, halojen.vb.	Van der Waals/kristal paketlenme	Kafes	(H ₂ O) ₆ ·(CH ₄)
<u>Kaliksaren</u>	Organik molekül	Van der Waals/kristal paketlenme	Kavite	(p-t-butilkaliks[4]aren)(toluen)
<u>Siklotriveratrililen (CVT)</u>	Organik molekül	Van der Waals/kristal paketlenme	Kafes	(CVT).0.5(aseton)

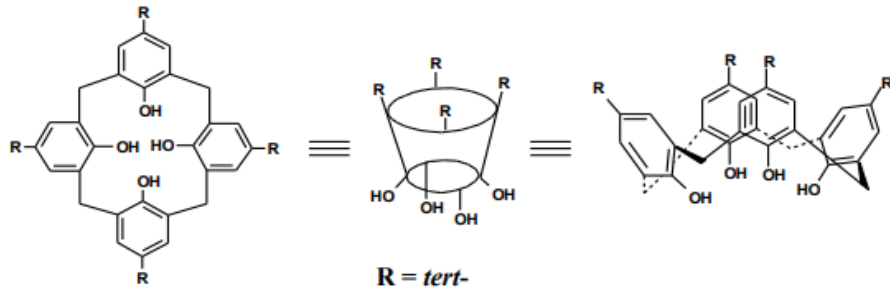
Şekil 1.4. Supramoleküllerin Host–Guest İlişkileri ve Etkileşimleri

Kaliksarenler, bazik ortamda fenol ve formaldehitin yoğunlaşmasıyla oluşan döngüsel, esnek bir yapıya sahip makrosiklik bileşiklerdir. Fenolik reçinelerin yaratılması antik çağlara kadar uzanmaktadır. Adolf von Bayer, sulu formaldehit ve fenolün ısıtılmasıyla çok sert reçineli ve kristalleşmeyen bir ürün elde etti, ancak ticari veya teknik amaçlar için kullanılmadı. 1905 ve 1909 yılları arasında Leo Hendrik Backland, fenol formaldehitten «bakalit» olarak bilinen ticari olarak önemli bir plastik elde etmeyi başardı.

1909'da sunulan bu reçineler, sentetik plastiklerin ilk büyük ölçekli üretiminin temelini oluşturmuştur, ancak bu reçinelerin yapısı henüz netleştirilmemiştir(Adolf von Bayer).

Alois Zinke'nin bir meslektaşı olan Erich Zeigler, 1944'de *p-tert*-bütil fenol ve formaldehit baz ortamda yoğunlaşmasının bir ürünü olarak döngüsel bir tetramer yapı önerdi (Zinke 1944). 1970 yıllarında Gutsche'nin başlattığı çalışma, fenol formaldehit ürünlerinin kimyasına olan ilginin yeniden başlamasına yol açtı ve bu ürünlere kalixaren adı verildi (Gutsche 1981).

Yunanca (kaliks) kelimesi, farklı moleküler boyutlarda sentezlenen kaliksarenlerde (vazo) anlamına gelirken, «aren» kelimesi aromatik halkaların varlığını gösterir. Çanak (kaliks) ile Arena (Arena) arasındaki parantez içindeki sayı, moleküler boşluğu meydana getiren metilen köprülerle birbirine bağlanan fenol yapılarının sayısını gösterir. Aromatik halkalara bağlı ikameler, ilgili örneklerle açıkça belirtilmiştir. (Gutsche 1981).

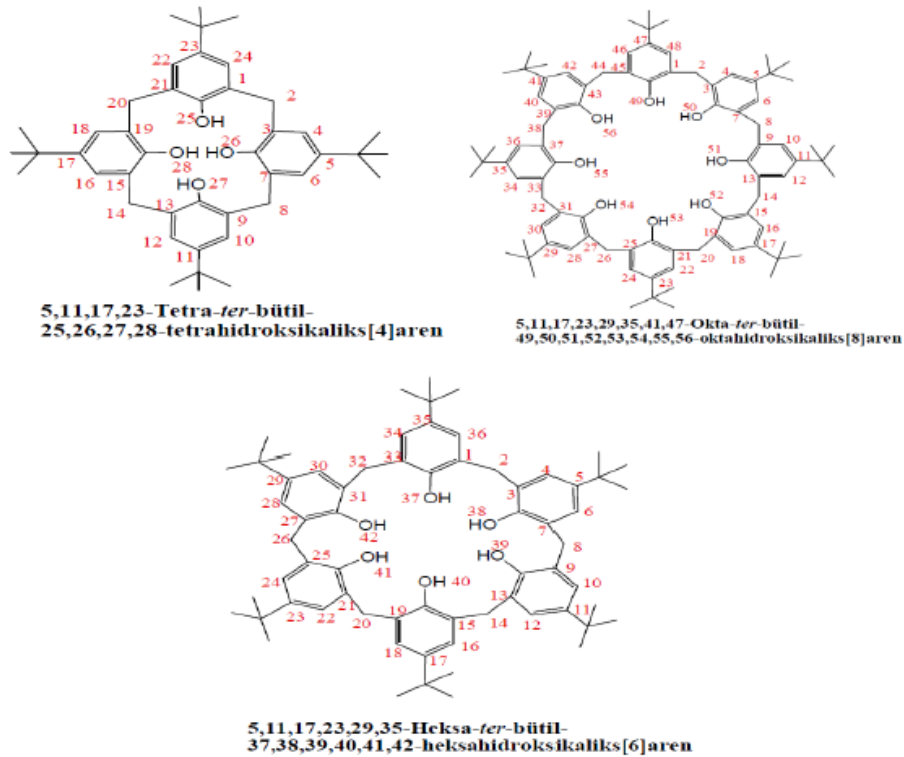


Şekil 1.5. *p-tert* -Bütülcalkix[4]arenin farklı gösterimleri

Günlük hayatımızda çoğu kişi tarafından Calixarene kimyasının ustası bilinen ve kabul gören C. David Gutsche ve diğ. 1970'lerin sonlarındaki çalışmalarında fenol-formaldehit ürünlerinin kimyasına yeni bir ilgi gösterildi bu bileşikler "kaliksarenler"olarak adlandırıldı. Farklı çaplarda aromatik halkaların varlığını gösteren vazo ve "aren" anlamına gelen Yunanca "kaliks" kelimesinden türetilen kaliksarenleri sentezledi. Özellikle 1980'lerde 4, 6 ve 8 fenolik üniteden üretilmiş kaliks [n]arenler için uygun bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Kaliksarenler 1870'lerden beri özel bir alan olarak sentezlendi. Ancak, 1940'larda dikkat çekti (Gutsche ve ark., 1981).

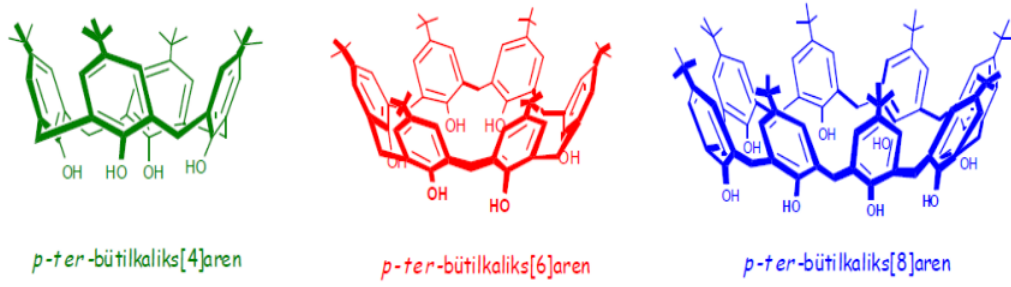
Kesin yapısının tanısal ve tekrarlı çalışmaları 1980'lerde gerçekleştirildi. İlk olarak 1872'de kimyacı Adloph von Baeyer sayesinde sentezi gerçekleştirildi (Baeyer, 1872). İlerleyen süreçlerde Leo Hendrick Baekeland, 20. yüzyıldan önce fenol işlevi için sert ve

esneyen yapıda bir reçine üretmiş ve "Bakalit" adı belirlenen bu reçineli maddelerin buluş belgesini almıştır (Baekeland, 1908.). Sonraları, 1941'de kimyager Zinke ve ark."bakalit oluşum süreci" üzerine çalışmalar yaparak, dört, altı ve sekiz halka yapıları siklik maddeler elde etmek için sodyum hidroksit varlığında pt-bütilfenol ve sulu formaldehit reaksiyona sokuldu. Saf bir bileşik elde ettiğini ve ergime noktasının 340°C'nin yukarılarında olduğunu, düşük çözünürlüğe ve büyük molekül ağırlığına sahip bir ürün oluşturduklarını savundu (Zinke ve Ziegler, 1944).



Şekil 1.6. Kaliksarenlerin yapıları ve numaralandırılması

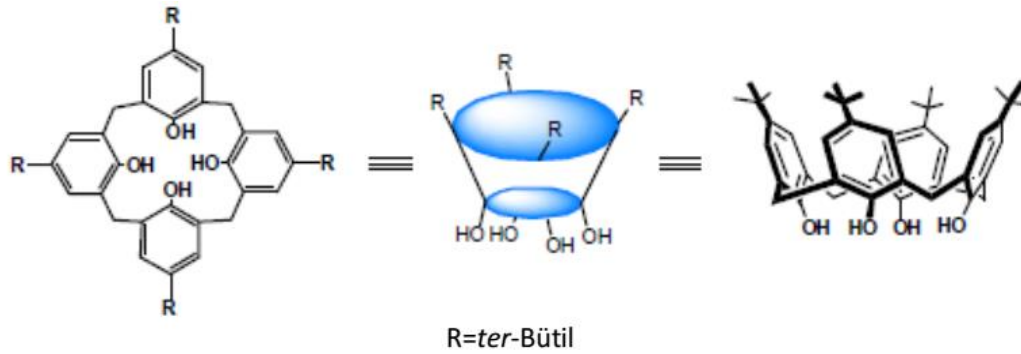
Kaliksarenler, metasiklofan kısmına ait makrosiklik bileşikler olup formaldehit ve p-ikame edilmiş fenollerin bazik ortamda yoğunlaşması sonucu OH gruplarına göre orto köşede fenol birimlerinden birbirlerine metilen köprüleri ile oluşurlar. Döngüsel yapısı, basit türetilirliği ve farklı boyutlarda moleküler boşluklar oluşturabilmesi nedeniyle katyonlar, anyonlar ve nötr moleküler ve biyolojik malzemeler açısından iyi bir taşıyıcı olduğu belirlenmiştir. Bu yapılar nedeniyle çok fazla çalışma alanı var. Araştırmaların birçoğu kaliks[4,6,8]aren üzerine yoğunlaşmıştır(Gutsche,1989; Böhmer, 1995).



Şekil 1.7. Kaliksarenlerin yapıları

Kaliksarenler siklik bir yapıya sahip olduklarından, metal katyonları taşıma ayrıcalığına sahiptirler (Gutsche1989a). Buna ek olarak, gözenekli yapılarında nötr organik (Toluen, kloroform, metanol, vb.) bileşikleri tutabilir ve metal katyonları ile kompleksler oluşturabilir. Bu özellikler sayesinde Kaliks[4]aren birçok araştırmacının ilgisini çekti ve son otuz yılda yüzlerce makale yayınlandı (Gutsche 1990a, Gutsche 1989b).

Şu anda, Kaliks[4]aren benzersiz sayıda aromatik birim, en az üç ve 20'ye kadar tekrarlayan fenolik birim ile bilinir. Tüm bu çalışmalarda ortak bir faktör, bir Kaliks[4]aren aralığının varlığıdır. Kaliks[4]aren, Kaliks[6]aren ve Kaliks[8]aren'in gözenek çapı sırası ile $A^\circ 3.0$, 7.6 ve 11.7 'dir (Gutsche, 1989) (Şekil 1.5).

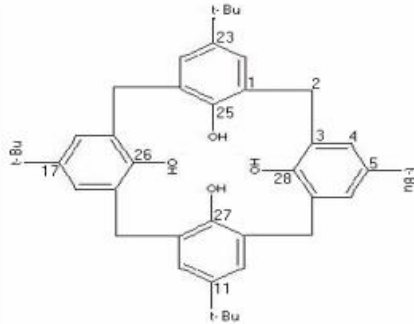


Şekil 1.8. p-ter-Bütülkaliks[4]aren gösterimi

1.6.1.1 Kaliksarenlerin Adlandırılması

Kaliksaren terimi Yunancada “kadeh” anlamına gelir ve organik kimyada aromatik yapıyı belirten “aren” kelimesi, “n” sayısının birleştirilmesinden oluşan fenolik birimlerin miktarlarını ifade eder. IUPAC kısaltması olarak adlandırılan bu tür bileşikler, kendi sistemine göre adlandırılmayacak kadar uzun olduğu için 1978'de IUPAC Kongresi'nde Gutsche tarafından önerilmiş ve kabul edilmiştir. (Gutsche, C.D., 1989a; Knop, a. ve Pilato, L.A., 1985; Gutsche, C.D., 1989b) Kaliksarenler isimlendirilirken önce fenolün ikame grubu, sonra halka sayısı belirtilir.

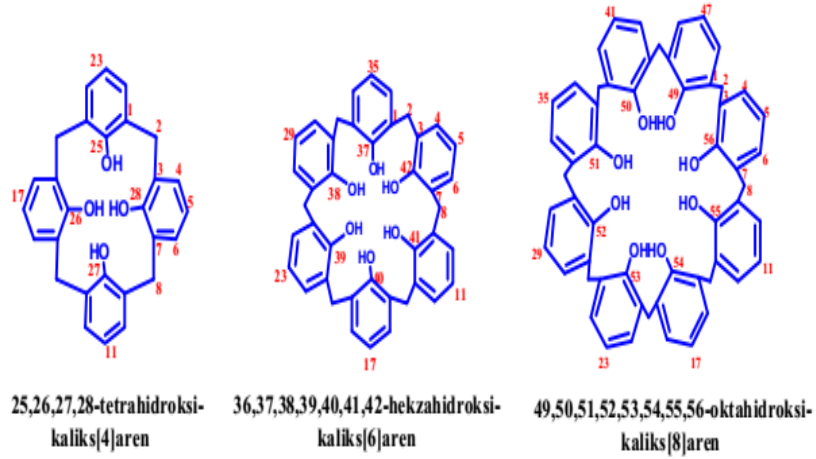
Örneğin, p-tert-butil fenolden oluşan dört üyeli bir kaliksaren, p-tert-butil Kaliks [4]Aren olarak adlandırılır. Aynı bileşiğe IUPAC terminolojisinde “5,11,17,23-tetratert-butil - 25,26,27,28 tetrahidroksikaliks[4]Aren” denir. İkamelı kaliksarenların adlandırılmasında numaralandırma sistemi uygulanır. İkame edilmiş gruplar (- alkil) aynıdır, özetle p-alkil- kaliks[n]Aren olarak adlandırılırlar Şekil 1.9, kaliks[4]aren'in numaralandırılmasını gösterir.



Şekil 1.9 p-tert- bütılkaliks[4]arenin numaralandırılması

Kaliksarenler, aralarında metilen köprülerle birbirine bağlanan bir halka yapısında küçük polimerler yapılardan olduklarından, IUPAC adlandırılmasına göre oldukça uzun olan metasiklofanlardır. IUPAC’a göre adlandırılması uzun olduğundan oldukça kısa ve kolay bir isimlendirme uygun görülmüş ve ilk kez tek aşamada kaliksarenin sentezini başarmış Gutsche, kaliksareni adlandırma unvanını elde etmiştir (Gutsche 1989, Gutsche 1990).

Bu makrosilik yapının şeklini Gutsche, Yunanca vazo anlamına gelen (Calix) ve organik kimyada aromatik halka (aren) anlamına gelen (Calix[n]arene) olarak adlandırmıştır. Bu terminolojide bulunan köşeli parantezlerde, aromatik halkaların sayısını ifade eder, yani makrosiklik boyutunu belirtir. IUPAC tarafından bu şekilde adlandırma da kabul edilmiştir (Gutsche, 1989).



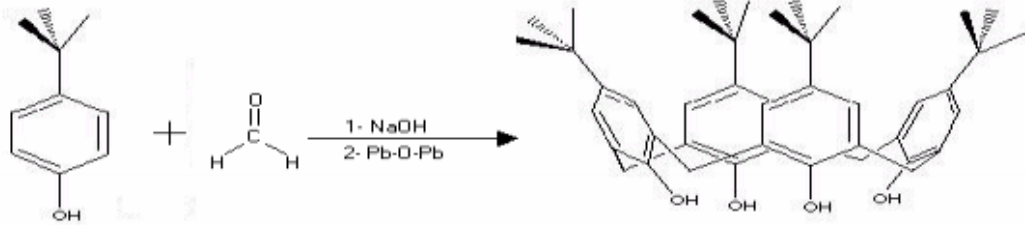
Şekil 1.10. Kaliks[n]arenlerin isimlendirilmesi

1.6.1.2 Kaliksarenlerin Sentezi

1872'de Johann Fiedrich Adolph ve Baeyer tarafından sentezlendi, ancak yapısı henüz açıklığa kavuşturulmadı (Gutsche, 1989). 20. yy da Leo Hendrick baekeland, fenolün sulu formaldehit ile reaksiyonu sonucu katı, esnek bir reçine elde etti ve "Bakalit" adı altında ticari başarı elde etti (Baekeland, 1908). Bu gelişmelerden sonra, çalışmalar bu bileşiklerin yapısını açıklığa kavuşturmaya ve izole etmeye odaklandı. Zink ve Ziegler, P-ikame edilmiş Fenollerin formaldehit ile Dönüştürülmesiyle elde edilen bu ürünlerin döngüsel bir Tetramer olduğunu ileri sürdüler.1980 yıllarında Gutsche ve Grubu, siklik yapıda 4, 5, 6, 7 ve 8 Fenol ünitesinden oluşan kalix[n]areni sentezledi ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole edebildi (Gutsche, 1990).

Bu bileşikler içinden tetramer, hekzamer ve oktamer yüksek verimlerde elde edilirken, pentamer ve heptamer düşük verimlerde elde edildi. Bugün, çeşitli aromatik birimlerden (3-20) oluşan kaliks[n]arenler sentezlenir (Mc Mahon, 2002).

Kaliksarenler ilk olarak Zinke ve arkadaşları tarafından tek bir adımda yoğunlaşma ile oligomer olarak sentezlendi. Zinke'nin sentezi sonucunda üçü yüksek verim ($n=4, 6, 8$) ve ikisi düşük verim ($n=5,7$) ile 5 farklı kadeh[n]Arenası oluşturulmuştur. Gutsche ve ark. Bununla birlikte, Gutsche'nin Araştırması, bu ürünün saf bir bileşik değil, Tetramerler, Hekzamerler veya doğrusal Oligomerlerin bir karışımı olduğunu ortaya çıkarana kadar yaklaşık 30 yıl boyunca dikkate alınmamıştır (Gutsche ve ark., 1981)



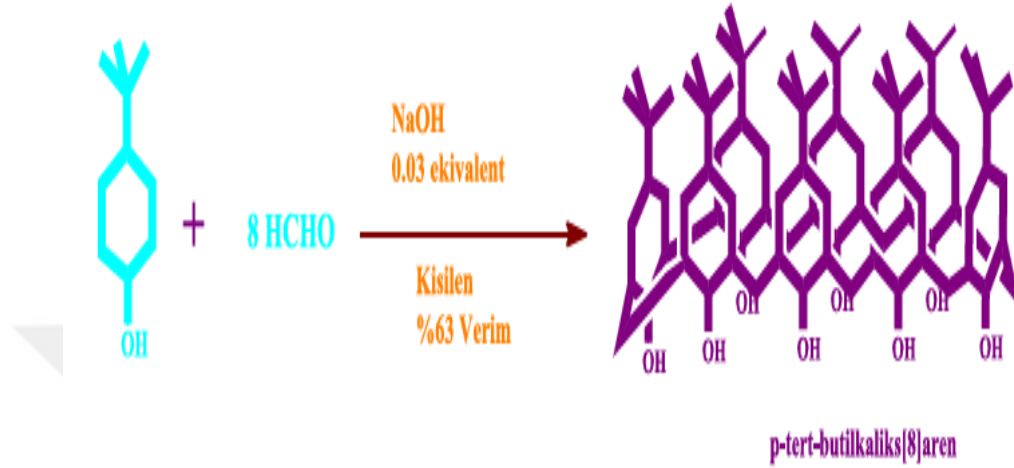
Şekil 1.11 p-ter- bütilkaliks[n]arenlerinin sentezi

1.6.1.3. Bazı Ortamda Kaliksarenlerin Sentezi

Kaliksarenler, supramoleküler kimyada benzersiz yapısal geometrileri ve basit hazırlıkları nedeniyle mükemmel konak makrosiklik bileşikler olarak konumlarını sağlamlaştırmıştır. Birkaç fonksiyonel grupla her iki pozisyonda da seçim yoluyla değiştirilebilirler. Esnek yapısal özellikleri, nötr organik moleküller veya iyonik bileşikler olmak üzere farklı konuk türlerine ev sahipliği yapmaya yardımcı olabilir. Kaliksaren bileşikler, biyokatalizör ve anti-tümör ajanı olarak uygulanabilecekleri gibi biyomedikal alanlara girmiştir. Kaliksaren bileşikler antibakteriyel, antifungal ve antikanser gibi mükemmel biyolojik özellikler göstermiştir.

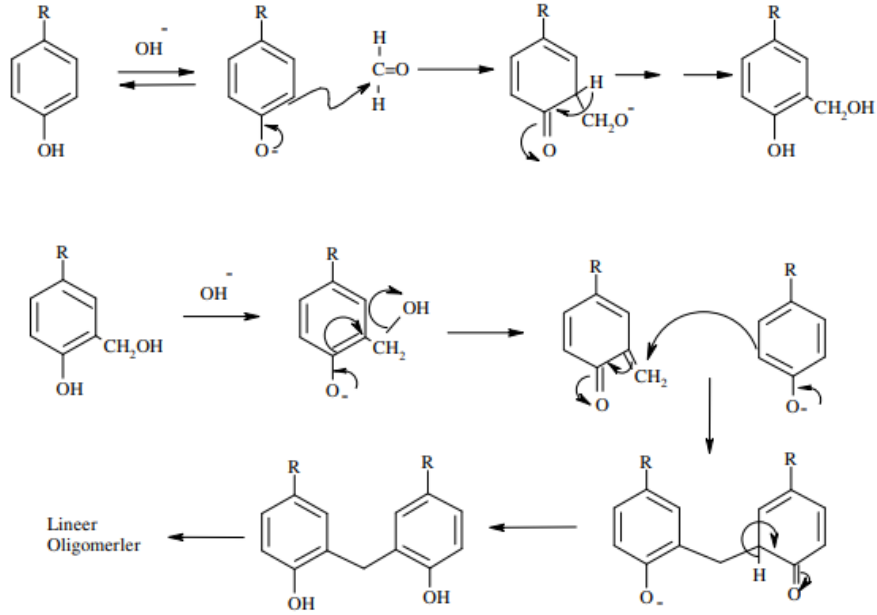
Kaliks [4] aren süperbaz türevlerini hazırlamak için 1.10 g (6.6 mmol) L-prolin metil ester hidroklorür susuz CH_2Cl_2 içinde çözündürüldü ve HCl tuzunun çıkarılması için çözeltiye eşdeğer miktarda NH_4OH çözeltisi ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı, organik faz sulu fazdan ayrıldı ve MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Daha sonra çözeltiye nitrojen atmosferi altında yavaş yavaş tetraklorosiklopropan (1.10 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı ve ardından kaliks[4]aren türevi (3a, 3b, 6a veya 6b) (diklorometan içinde 0.5 mmol) ilave edilerek reaksiyon karışımına eklenir. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, çözücünün çoğu vakum altında

buharlaştırıldı ve daha sonra kalan katı, birkaç kez $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ile özütlendi ve organik faz, MgSO_4 atıl gaz altında kurutuldu. Kaliks[4]aren-süper baz türevi beyaz katı olarak oluşturulmuştur (Gutsche ve ark., 1981), (Dhawan ve ark., 1987).



Şekil 1.12. Kaliks[8]arenin tek basamaklı sentezi

Kaliksarenler fenol - formaldehit oligomeri ile reaksiyonu iki aşamalı bir mekanizmadır. Mekanizmanın ilk aşaması, bazın etkisi altında nükleofilik bir etki yapan bir iyon olan fenoksitin oluşmasıdır. Bu nükleofil aktif hale gelerek, formaldehitin karbonil karbonu ile reaksiyona girer. Daha sonra hidroksimetil fenoller orto-Kinonmetid ara ürünlerine dönüşür ve Diaril metil bileşikleri oluşturmak için Fenilasyon ile reaksiyona girer. Reaksiyon devam ettikçe dimerik yapı önce trimere daha sonra tetramere dönüşür. Başka bir deyişle, *p*-tert-butilfenol ve sulu formaldehit karışımı, baz işlendiğinde ve ön ürün yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında Kaliks[n]arenlere dönüşür (Dhawan ve ark., 1987).



Şekil 1.13. Kaliks[n]arenlerin sentezi.

1.6.1.3.1 Asidik Ortamda Kaliksaren Sentezi

Asidik koşullarda p-alkilfenol ve formaldehit reaksiyonu uygulanırsa, lineer oligomerler çok yüksek verimle elde edilir ve siklik oligomerler çok düşük verimle elde edilir (Ludwig ve Bailie Jr, 1986). Trioksanlı bazı *p*-tert-butilfenol ile birlikte, kloroformda p-ila-ton sülfonik asitleri sağlayan yüksek verimli kaliksarenler sentezlenebilir (Gutt, 1990). Bazik ortamdaki parazit oluşumu, güvenli bir siklik oligomerin verimi ile asidik yaklaşımla sağlanamadı. Bunun yerine, aromatik halkalara (7, $n > 8$) sahip siklik tetramer ve kaliksarenler, temel kavramdan daha büyük verimle elde edilebilir (Gutt, 1990).

1.6.1.3.2 Bazik Ortamda Kaliksaren Sentezi

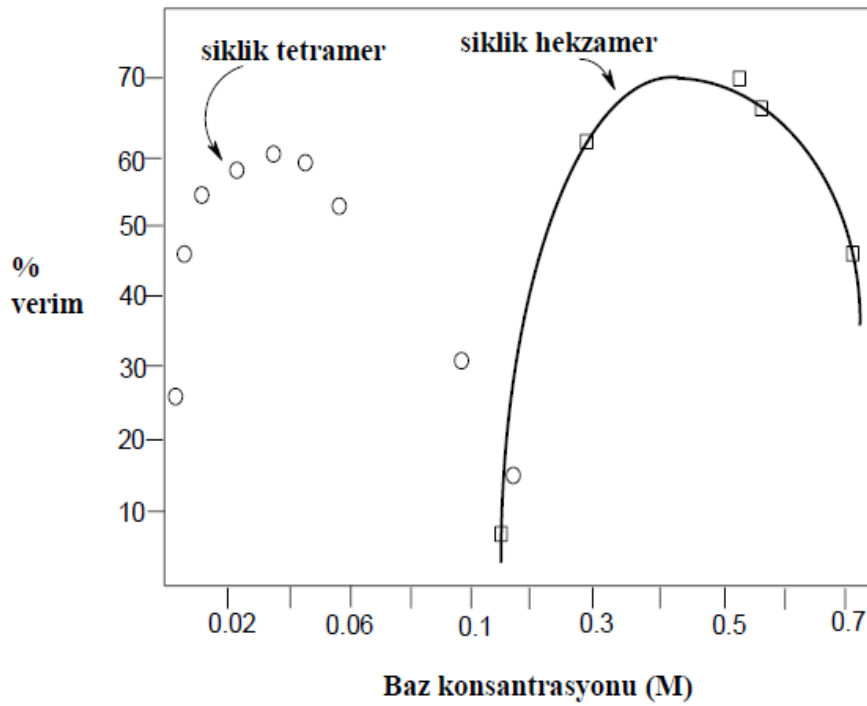
Baz miktarının kaliksaren bileşiklerinin sentezi üzerindeki etkisi Kaliks[6]aren bileşiğinin sentezindeki baz miktarı, 0.3 ila 0.4 eşdeğer miktarına eşitse, reaksiyonu maksimum verim ile olduğu görülür. Aynı şekilde, Kaliks[4]arenin sentezindeki baz miktarı, 0.03 ila 0.04 eşdeğer miktarına eşittir, bu da yüksek bir reaksiyon verimi sağlar. Bunların dışındaki alanlarda reaksiyon veriminin düştüğü gözlenmektedir. Kaliksaren bileşiklerinin oluşumunda baz miktarı çok önemli bir rol oynar. Kaliks[4]aren ve Kaliks[8]aren, katalitik miktarda baz ile aren bileşiklerinin sentezinde kullanılırken,

Kaliks[6]aren stokiyometrik olarak aren sentezinde kullanılır(Gutsche vd., 1981; Gutsche ve Pagoria, 1985).

IA grubu katyonik bazların Kaliks[n]aren bileşiklerinin sentezi üzerindeki etkisine baktığımızda;

a) Sodyum Hidroksit, Kaliks [4]aren ve kaliks[8]aren sentezinde etkiliyken

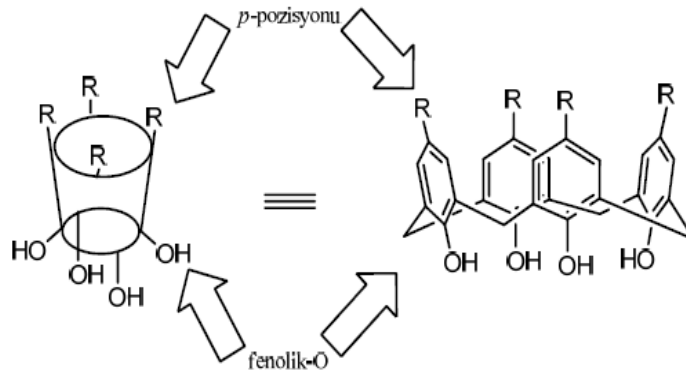
b) KOH, CsOH ve RbOH Kaliks[6]aren sentezi (şablon etkisi) yüksek bir verimle gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 1.14. Baz Derişiminin Kaliksarenlerin Üzerine Etkisi

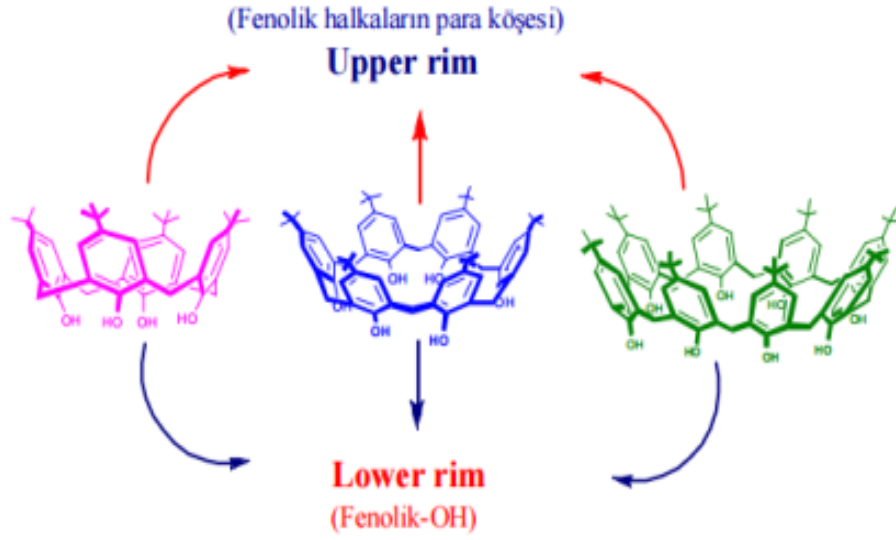
1.6.1.4 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılmaları

Kaliksarenlerin organik bileşimde taç eterlere ve Siklodekstrinlere kıyasla makrosiklik bileşiklerin daha tercih edilen sınıfı olmasının sebebi, çok basit işlevsellikleridir. Fenolik-OH gruplarının bulunduğu koni şeklindeki kaliksarenlerin dar kısmında " lower rim (dar jant)" ve aril halkalarının parasına geniş kısmı konumu ile "upper rim (geniş jant) " denir." Kaliksarenlerin konik kısımları fenolik metasiklofan şekillerinde olduğundan, üst kenarlar aromatik halkanın para pozisyonlarıdır ve alt kenarlar fenolik oksijen atomlarının bulunduğu yerdir. Bu grup, bileşiklerin iki ucuna farklı fonksiyonel gruplar eklenerek türevlendirilebilir (Gutsche, 1983; 1984).



Şekil 1.15 Kaliksarenlerin köşe gösterimi

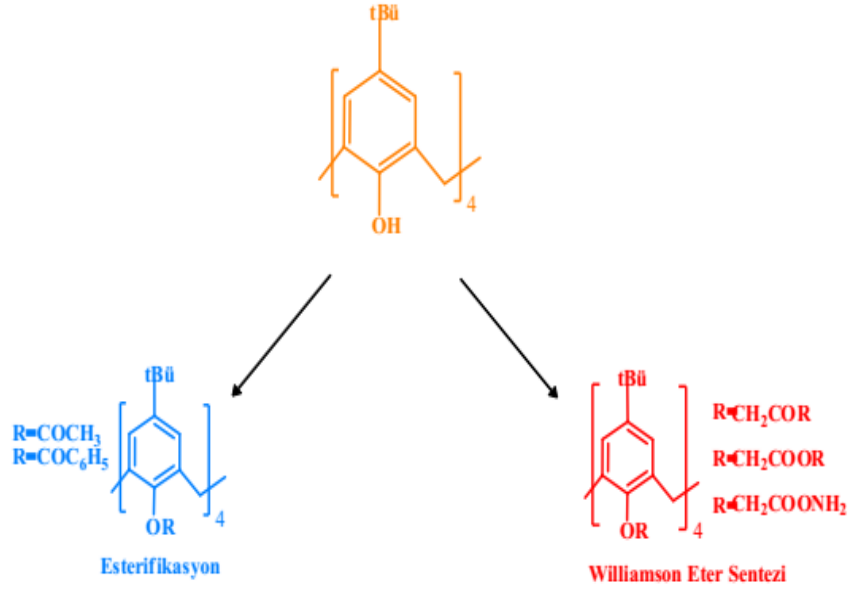
Kaliksarenlerin fenolik-OH grupları ester ve eter gruplarına kolayca bağ yapabilir. Yeni oluşmuş kaliksaren yapılarının, çıkış ürünlerinden daha düşük bir ergime noktası nedeniyle, bunlar üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Ek olarak, hareketli konformasyonlara sahip kaliksarenler, bu grupları kolaylıkla hareketsiz yapılar oluşturmak için birbirine bağlar(Gutsche, 1983; 1984).



Şekil 1.16 Kaliks[4]arenin alt ve üst kenar bölgelerinin şematik gösterimi [4] (Girgin, 2015)

1.6.1.4.1 Kaliksarenin Fenolik-Hidroksil Kısımından Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik-OH gruplarının değişimi, eter ve Ester kısımlarının bağlanması ile gerçekleştirilir. Kalixaren monoeterlerinin veya Ester versiyonları naasetonitril solventlerinde (0.6 mol) Potasyum karbonat (K_2CO_3) (0.6 mol) veya DMF Çözücülerinde ve uygun reaktiflerde (1-1. 2 mol) gibi güçsüz bazlar kullanılarak oluşturulur (Groenen, 1991).



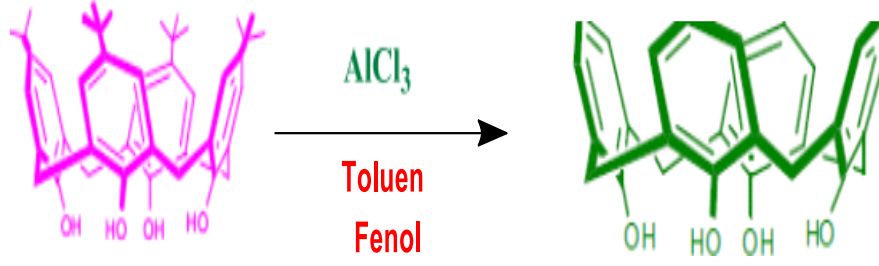
Şekil 1.17. Fenolik-OH seçimli olarak kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

1.6.1.4.2 Para Konumundan Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Susuz AlCl_3 /Toluen ortamındaki fenil halkalarına bağlı p-tert-bütül gruplarının kolay çıkarılması (dealkilasyon), birçok fonksiyonel grubun kaliksarenlerin p-pozisyonuna (üst ağız kenarı) bağlanmasına izin verir. Diğer bir yöntem, O alkil veya o-asil kaliksarenlerin ter-bütül gruplarının seçici olarak uzaklaştırılması ve sonra para konumundan seçici işlevselleştirilmesidir. (1991; Kanamathareddy, 1995; Sharma, 1996). Ek olarak, para konumunda (üst kenar) iki ve daha çok fonksiyonel kısım içeren kaliksarenlerin sentezi adına bir dizi yöntem geliştirildi (Gutsche, 1989; Böhmer, 1995)

Fenolik kısımların para pozisyonlarından işlevselleştirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan p-claisen dönüşüm yönteminde fenolik oksijene bağlı alil eter grupları para pozisyonuna aktarılır. Çift bağa yapılan eklemeler sonucunda değişik fonksiyonel gruplara çevrim sağlanabilir (Gutsche ve Levine, 1982).

Kaliksarene'nin bazı konumları için denetimli yer değiştirme olasıdır. Böyle nitrat, formylation, iodination ve aminometilleme olarak yer değiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, o-alkil, o-asil kaliksarenlerin ter-bütül kümeleri seçici olarak çıkarıldı sonra para konumlarından seçici olarak değiştirildi (Gutsche, Kanamathareddy, 1995) (Gutsche, Sharma 1996).



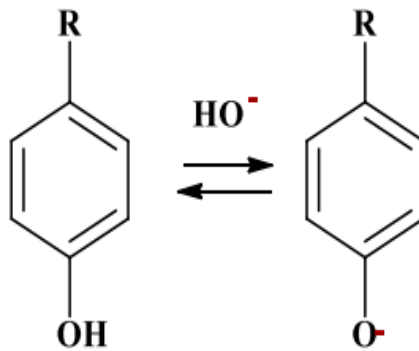
Şekil 1.18 Kaliksarenden p-ter-bütil kısımlarının giderimi

Ayrıca fenolik birimler isteğe bağlı olarak fenolik-O'dan, fenolik birimler isteğe bağlı olarak para konumundan işlevselleştirilebilir (Böhmer 1995). Fenolik birimlerin para konumları farklı fonksiyonel gruplarla seçici olarak bağlanacaksa, fenolik -OH grupları önce eter veya ester türevlerine dönüştürülerek korunmalıdır. Tert-butil grupları isteğe bağlı olarak dealkile edilebilir. Böylece para pozisyonuna farklı fonksiyonel gruplar bağlanabilir (Dalbavie 2000).

1.7 Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması.

1.7.1 Fenoksit iyonu oluşumu

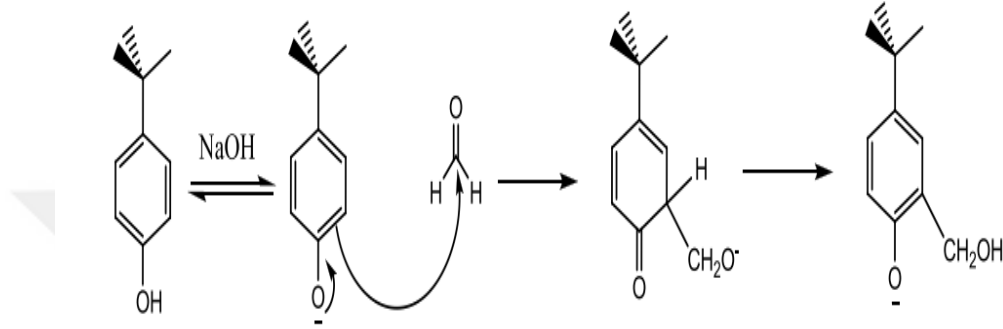
Reaksiyon ortamında bir baz, asidik fenol hidrojenini kullanarak, bir karbon nükleofil gibi davranır fenoksit iyonuna oluşumu ile başlar.



Şekil. 1.19. Fenoksit iyonu

1.7.2 Hidroksimetilfenol oluşumu

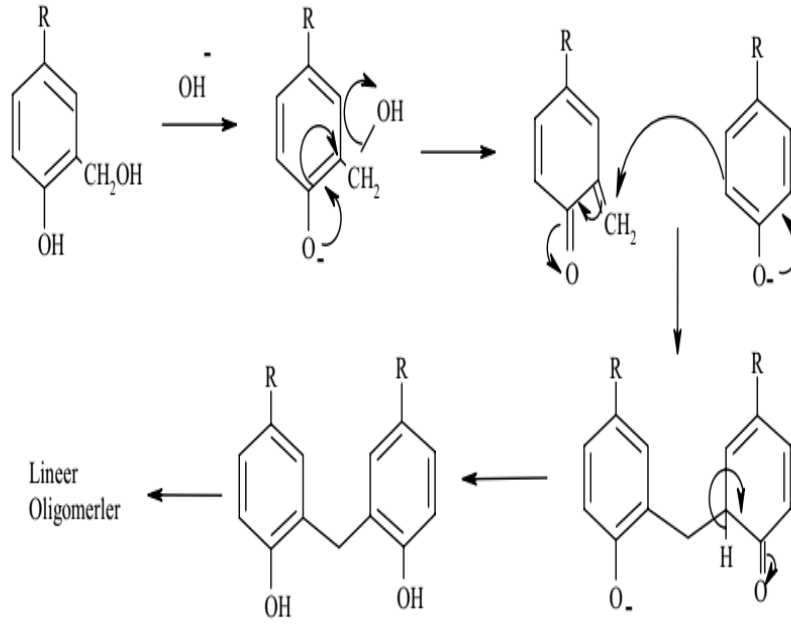
Fenol, orto ve para bölgelerinde (2, 4 ve 6) formaldehit ile iyi bir halkaya 3 üniteye kadar formaldehit yapışmasına izin verir. Reaksiyon, bir hidroksimetil fenol oluşumunu içerir. Hidroksimetil grubu bir serbest orto ya da bir siteye ya da başka bir hidroksimetil grubu ile reaksiyona girebilir. İlk reaksiyon bir metilen köprüsünü, ikincisi ise bir eter köprüsünü oluşturur(Gutsche 1986, Böhmer 1993).



Şekil 1.20 Hidroksimetilfenolat

1.7.3 Diarilmetil bileşikleri oluşumu

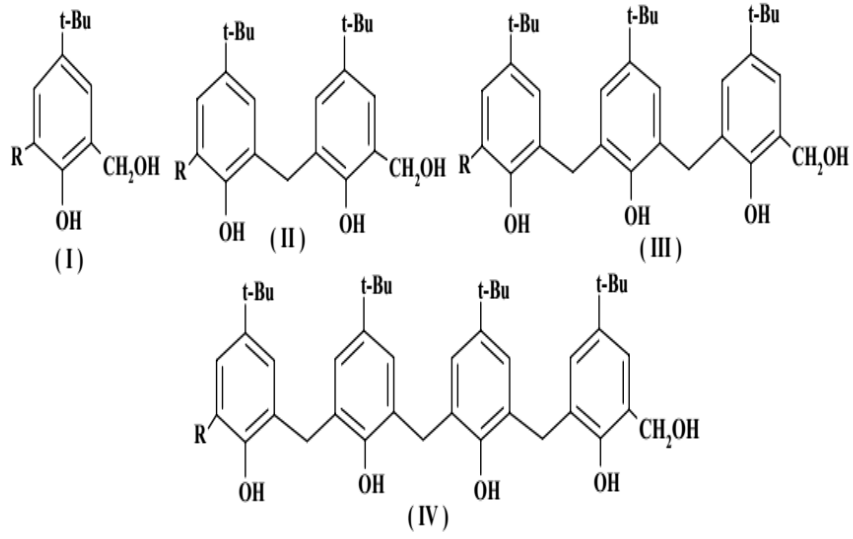
O-kinon metidin tüm oligomerlerin oluşumunda ara madde olarak görüneceği ifade edilmiştir. Hidroksimetilfenoller, o-kinon metid ara ürünlerine dönüşür ve diarilmetil bileşikleri oluşturmak üzere fenolat iyonu ile reaksiyona girer (Gutsche, 1989).



Şekil 1.21. Diarilmetil bileşiklerinin oluşum mekanizması

1.7.4 Trimer ve Tetramer Oluşum Aşaması

Moleküler dimerik yapı reaksiyona devam ettikçe ilk olarak trimere son olarak tetramere dönüşür. Bu nedenle, elde edilen kaliksaren karışımı, küçük polimerlerin değişik basamaklarında oluşan difenilmetan tipi ve dibenzil eter tipi bileşikleri içerir. (r=H ve primer alkol olan CH₂OH) bileşiklerinin tümü, bir sıra spesifik koşul altında tam olarak benzer yapıda ürün karışımları verir (Dhawan ve ark., 1987).



Şekil 1.22. Trimer ve tetramer oligomer oluşumu

1.8 Kaliksarenlerin Oluşumuna Etki Eden Faktörler

1.8.1 Çözücü Etkisi

Kaliksaren oluşumu için apolar solventler (ksilen, difenil eter, tetralin) daha yaygın olarak tercih edildiğinden, polar solventlerin (Kinolin) geneli kalixaren yapımını engellediği için tercih edilmez.

1.8.2 Bazların Etkisi

Çok az veya çok fazla baz, siklik tetramerin verimini sıfıra indirebilir. Temel ekleme devam ederse, döngüsel heksamer artık başlamaz. Siklooligomerizasyon sürecindeki belirli miktar, tüketim miktarını etkiler. Siklik tetramer için katalik etki miktarda baz ve halkalı heksamer için element ölçüsü için baz kullanılması tercih edilir (Dhawan 1987).

Halkalı tetramerler ve oktamerler yapmak için daha yaygın olarak sud kostik kullanılır. KOH, RbOH ve CsOH, daha yüksek verimlilikte döngüsel heksamerin oluşturulmasına izin verir(Dhawan 1987).

1.8.3 Sıcaklık Etkisi

Döngüsel oktam ve döngüsel heksam için düşük sıcaklık (~140 °C) uygun görülürken, döngüsel tetramer içinse yüksek sıcaklıklar (~ 256 °C) gerekli görülmüştür.

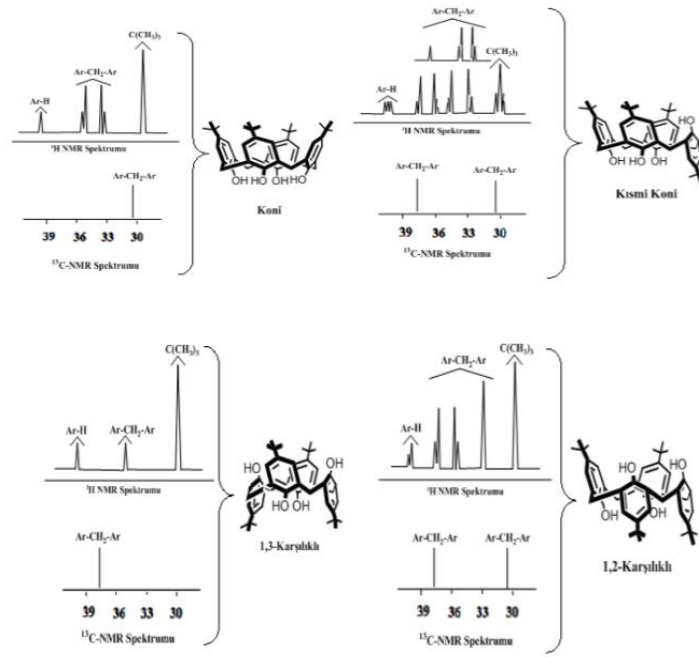
1.8.4 Katyon Çapının Etkisi

Döngüsel oktam ve döngüsel tetramer elde edilişi için çapı küçük olan (Lityum Hidroksit , Sodyum Hidroksit) katyon uygun görülürken, döngüsel heksam için ise çapı büyük olan (RbOH, CsOH) katyonların tercihi daha doğrudur.

1.8.5 Kaliksarenlerin Konformasyonları

Kaliksarenlerde, çözücüye, kullanılan tabana ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak fenolik halkaların oryantasyonu ile konformasyonel değişiklikler meydana gelir. Kaliksarenler aromatik halkalar, fenolik-OH, *p*-alkil ve metilen grupları içerir. ¹H NMR spektroskopisiyle kaliksarenlerin konformasyonları bu gruba ait protonların sinyallerinden belirlenebilir (metilen gruplarının köprülenmesi). Kaliksin dört farklı spesifik stereoisomeri vardır[4]arenler: "konik", "kısmi konik", "1,2-karşılıklı" ve "1,3 karşılıklı" Sübstitüe edilmemiş Kaliks[4]Arenler, oda koşullarında ayrıca çözelti içinde konformasyon izomeri olarak hareketlidir. Bu yapı kristalimsi yapı olarak incelendiğinde konik şeklinde olduğu bulunmuştur. Bu kısımda konformasyon izomeri hareketliliği azaltmak için, fenolik-o ve para-pozisyonundan ölçülü gruplar eklemek veya her bir aril halka yapısına moleküller arası köprü yapmak gerekir (Takeshita 1995).

İkame edicilere ek olarak, formatlar arasındaki dönüşüm oranı kullanılan kod çözücüler önemli ölçüde etkiler. Bromobenzen, Toluen, karbon disülfür, karbon tetraklorür gibi çözücüler kaliksarenlerle kompleksler oluşturarak konformasyonel dönüşüm oranını düşürür. Asetonitril, aseton, piridin gibi polar olan solventler moleküller arası Hidrojen bağlarını ayırarak konformasyon dönüşüm oranını artırır. Konformasyonel dönüşüm ayrıca sıcaklık ile bağlantılıdır(Gutsche 1985).

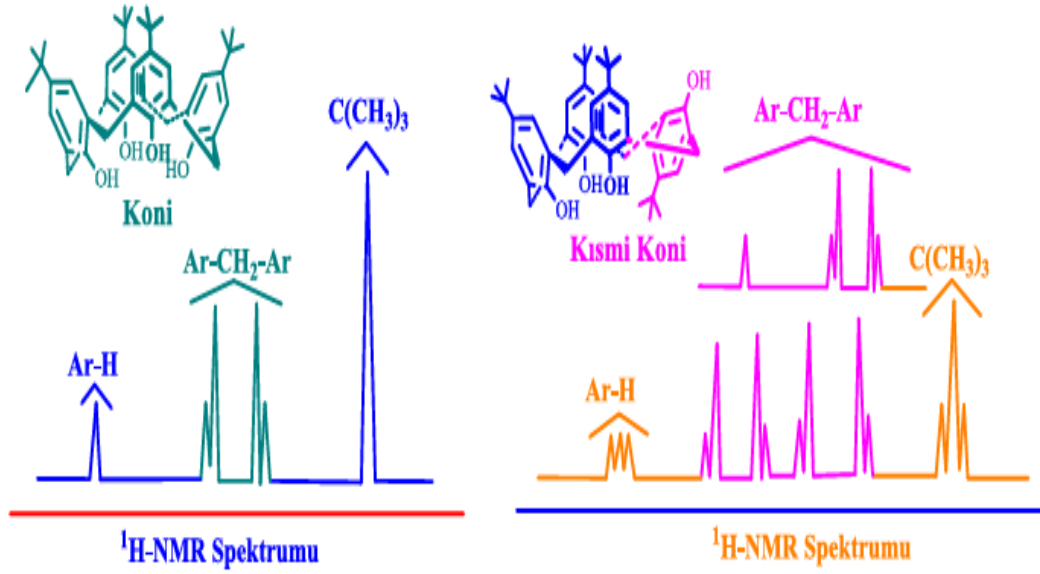


Şekil 1.23 p-ter-Bütülkaliks[4]arenin dört ayrı şekilde özyapısal konoluşumları ve ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, spektrumu

Metilen hidrojenleri aromatik halka arasında yüksek sıcaklıklarda tekli tepe ve düşük sıcaklıkta iki tepe verir. Bu, kalix[4]arenlerinin konformasyonunun sıcaklık değişimi ile değişimini gösterir(Gutsche 1985).

1.8.6 Kaliksarenlerin Spektral Özellikleri

Ultraviyole (UV), Kızılötesi spektroskopi (IR), nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopi (NMR), X-ışını kristalografı, kütle Spektroskopisi (MS) ve floresan Spektroskopisi gibi farklı yöntemler, kaliksarenlerin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin araştırılmasında başarıyla kullanılmıştır. Kaliksarenlerin IR spektrumları incelendiğinde, $3150\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de bir fenolik hidroksil grubu titreşim bandı grubu gözlenir. Parmak izi bölgesi $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ arasında benzer olmakla birlikte $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ bölgesi tarafında farklılıklar olduğu bilinmektedir. Karakteristik absorpsiyon bantları caliks[5]arenin $693\text{-}571\text{ cm}^{-1}$, kalix[6]arenin 762 cm^{-1} ve son olarak kalix[7]aren için ise 796 cm^{-1} olarak görülür. Fonksiyonel kaliksin alkil eteri[4]aren kaliksi [6]arenaları art arda 850 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} 'de şiddetli absorpsiyon bandı verir (Özcan, 2009).



Şekil 1.24. Kaliks[4]aren ¹H NMR spektrumu

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi şüphesiz kaliksarenlerin yapısını analiz etmek ve konformasyonlarını belirlemek için en yararlı yöntemlerdir. Moleküller simetrik olduğu için kaliksaren yapıları 1970'lerden bu yana NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Kaliksaren NMR spektrumları bir dereceye göre basittir. Her şeyden önce ¹³C-NMR ile lineer ve siklik oligomerler kolay olarak anlaşılabilir. ¹H-NMR spektrumlarındaki en çarpıcı nokta fenolik-OH gruplarının zirveleridir. Fenolik-OH zirvelerinin ¹H-NMR spektrumlarında yaklaşık 10 ppm olması beklendiğinden, bu zirveler kalixarenlerin molekül içi hidrojen bağları nedeniyle yukarı doğru kaymış ve kendini bir tekli olarak göstermektedir. Bir diğer ilginç özellik ise para köşesindeki tert-bütil grubu zirveleridir. Bu grupta ¹H NMR zirveleri düşük sıcaklıklarda bir çift olarak ve yüksek sıcaklıklarda bir tekli olarak verir (Gutsche 1989).

Tablo 1.2. 280-288 nm dalgaboyunda bir kısım kaliksarenlerin ϵ = molar absorbsiyon katsayısı

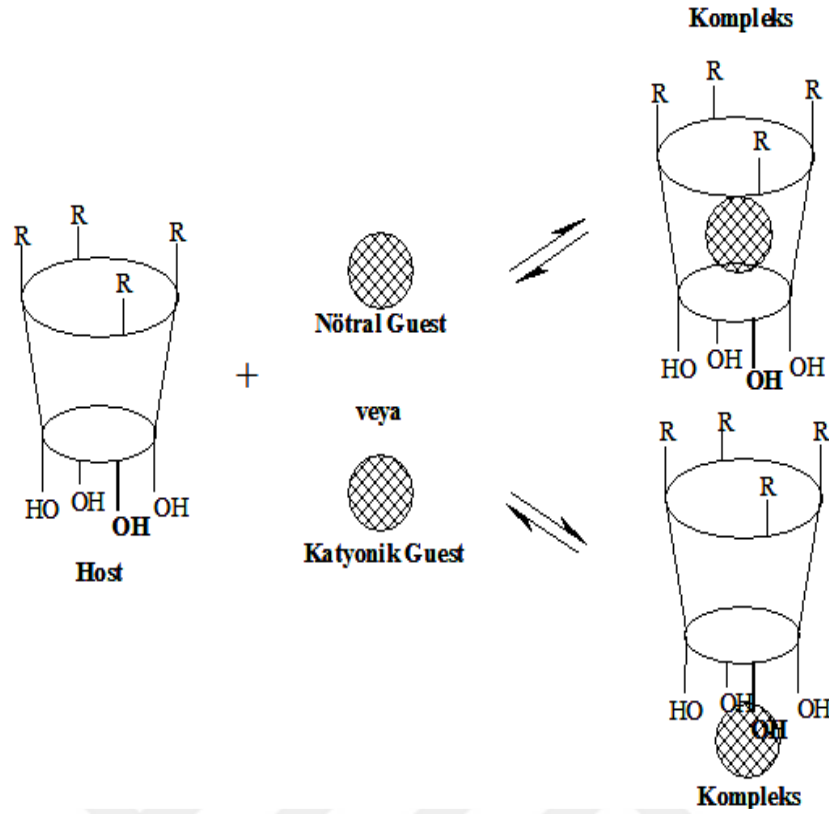
R (grup)	Halka Sayısı	280 nm	288 nm	Çözücü
<i>tert</i> -Bütil	4	9800	7700	CHCl ₃
Metil	4	10500	8300	Dioksan
Metil- <i>tert</i> -Bütil	5	14030	14380	Dioksan
<i>tert</i> -Bütil	6	15500	17040	CHCl ₃
<i>tert</i> -Bütil	8	23100	32000	CHCl ₃

1.8.7 Kaliksarenelerin Kullanım Alanları

Taç eterleri ve Siklodekstrinler (SD) üçüncü supromolekül olarak kabul gören kaliksarenelerin birçok uygulaması vardır. Aromatik döngüsel kısımları ve çabuk türetilbilirliği ile host guest bileşiklerinde en çok araştırılan ayrıca çalışması ve ilgilenen bileşik olmuştur. Sektörde uygulanabilir hale getirmiş, bu yapıların ticari önemi artmış ve bu yönde birçok patent elde edilmiştir. Üniversitelerin araştırma konusu olmasının yanı sıra özel kurum ve şirketlerde de kaliksarenler; ahşap, deri, seramik, plastik ve metal sanayilerinde kullanılmaktadır. Literatür araştırmalarında kromatografide durağan safha olarak, enzim reaksiyonlarda tezgen ve sıvı kristal olarak, ağır ve kıymetli metallerin çevresel atıklardan geri kazanılmasında, iyon seçimli alan transistörlerinde, saç boyalarında, metallerin ekstraksiyonla ayrılmasında kullanıldığı görülmüştür. Kaliksarenlerin bu özelliği birçok bilim insanının dikkatini çekmiş ve özellikle son 40 yılda bu konudaki çalışmalar hız kazanmıştır.

1.8.7.1 Molekül veya İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

Kaliksarenler bir halka yapısına ve boşluk benzeri bir yapıya sahip olduklarından, birçok organik yapılı ya da farklı yapılardaki iyonlarla kompleks oluşturma eğilimine sahiptirler. Kaliksarenler bu özelliklerinden mütevellit molekül veya iyon taşıyıcı olarak kullanılırlar. Bu ürünlerin kompleks yapıları endotermik ve egzotermik kompleksidir(Aktaş, 2015).



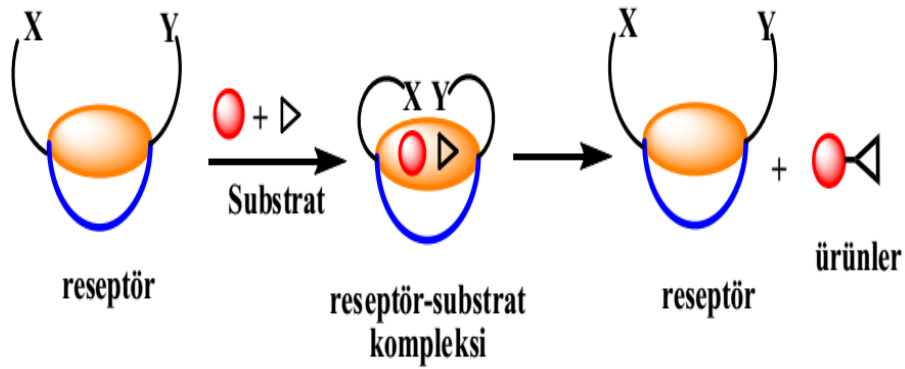
Şekil 1.25 p-alkilcalix[4]aren' in kompleks yapma mekanizması

Katyon taşıyıcıları olarak, kaliksarenlerin alkali ortamda metal iyonları ile kompleksler oluşumu bilinmektedir. Yapılan bu çalışmaların amacı, fenolik O- üzerinde -CO ve fonksiyonel grup olan eterlelerle kaliksarenlerin türetilmesidir. Oluşturulmuş bu yapı iyon taşıyıcı molekül için kullanılır(Aktaş, 2015).

1.8.7.2 Enzim-Mimik Olarak Kullanımı

Gutsche, potansiyel enzim taklit edici özellikler ya da kompleksleştirici özellikler kazandırmak için kaliksarene uygun yapıda bir bileşik ile işlevselleştirilmesini öne sürdü (gutsche 1983). Enzim-mimik yapının amacı aktif bölge olan enzimin kaliksarene dayalı yapay bir yapı haline getirmektir. Geline bu durum, enzimin diğer fonksiyonel kısımlarla birbirine tutunan substratlar için bir aralık barındıracaktır. Bu nedenle, substratla etki halinde bulunan, substratları katalik olarak ürünlere dönüştürecektir (breslow 1995). (İncirli. 2.34)

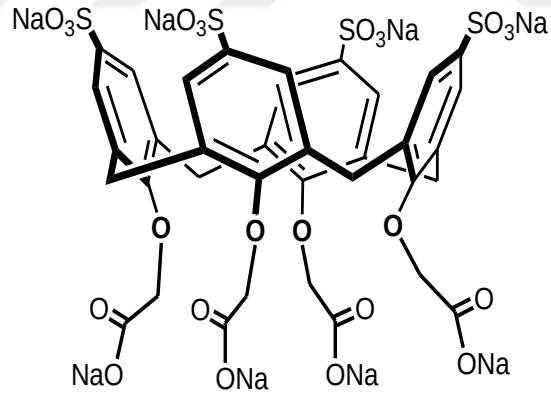
Kaliksarenler için uygun fonksiyonel grupların bağlanması ile aktif enzim bölgeleri oluşturulabilir. Bu şekilde kaliksarenlere enzim mimik özelliği verilir



Şekil 1.26. İşlevselleştirilmiş kaliksarenlerde enzim paternlerinin şematik gösterimi

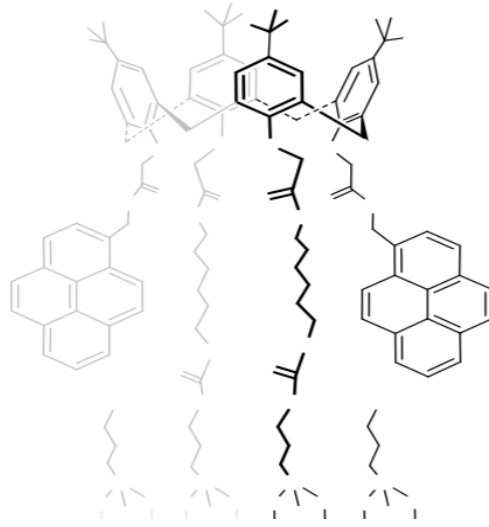
1.8.7.3 Kaliksarenlerin Sensör Çalışmalarında Kullanılması

Okur ve arkadaşları tarafından kaliksarenlerle ilgili çok fazla sensör çalışması yapılmıştır. Su içerisinde çözünen p-sulfonatocalyx[4]aren tetra karboksilat türü tarafından yapılan bir çalışmada sentezlenmiş ve nem sensör olarak kullanılmıştır (Okur ve ark., 2010)



Şekil 1.27 Sensör çalışmalarında kullanılan kaliksaren

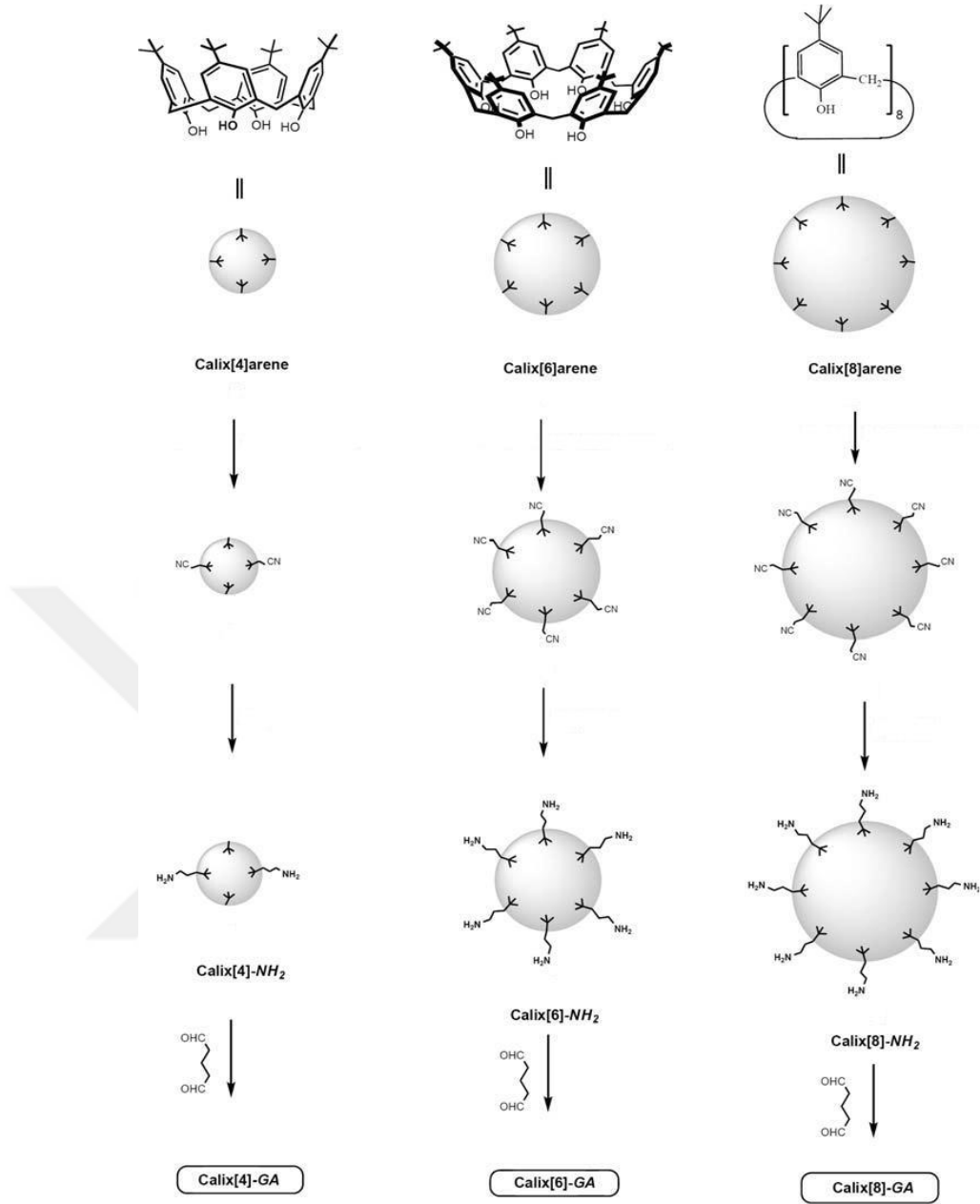
Kaliks[4]aren türevini bir cam yüzeyine 3-aminopropiltrietoksisilan vasıtasıyla bağlayarak Na^+ -seçimli bir floresent monolayeri elde etmişlerdir (Van der Veen ve ark. 2000).



Şekil 1.28 Kaliks dayalı bir Na⁺ seçici floresan tek tabakası

1.8.7.4 Kaliksarenlerin Katalizör Çalışmalarında Kullanılması

Kaliks[4]arenin Bozkurt ve arkadaşları tarafından bir sinhonidin türevi hazırlandı ve enantiyoselektif reaksiyonlarda kiral katalizör olarak kullanılmıştır (Bozkurt ve ark., 2008).

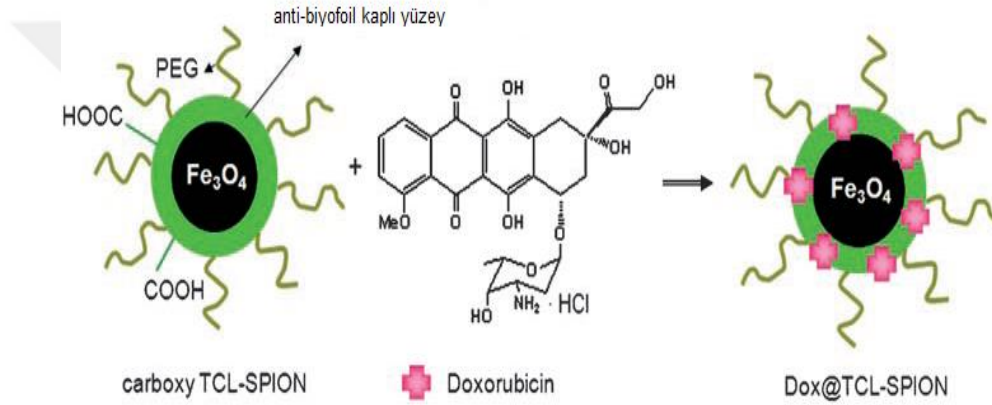


Şekil 1.29 Enantiyo selektif çalışmalarda kullanılan kaliksaren bileşiği

Son zamanlarda, yalnız katyon ve anyon değil, her ikisinin de kaliksaren boşluğundaki iyon çiftleri şeklinde tutulması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çünkü katyonlar genellikle Anyonları olan iyon çiftleri şeklinde bulunur. Böyle bir çalışma Tuntulani ve ark. (2001) Tuntulaniet ark. Tripodal Azakron eter kaliks[4]anyonlar ve katyonlar için bağlanma bölgeleri gösteren aren türevlerini sentezledi ve komplekslerini 1 H-NMR ile iyon çiftleri ile inceledi (Tuntulani ve ark 2001).

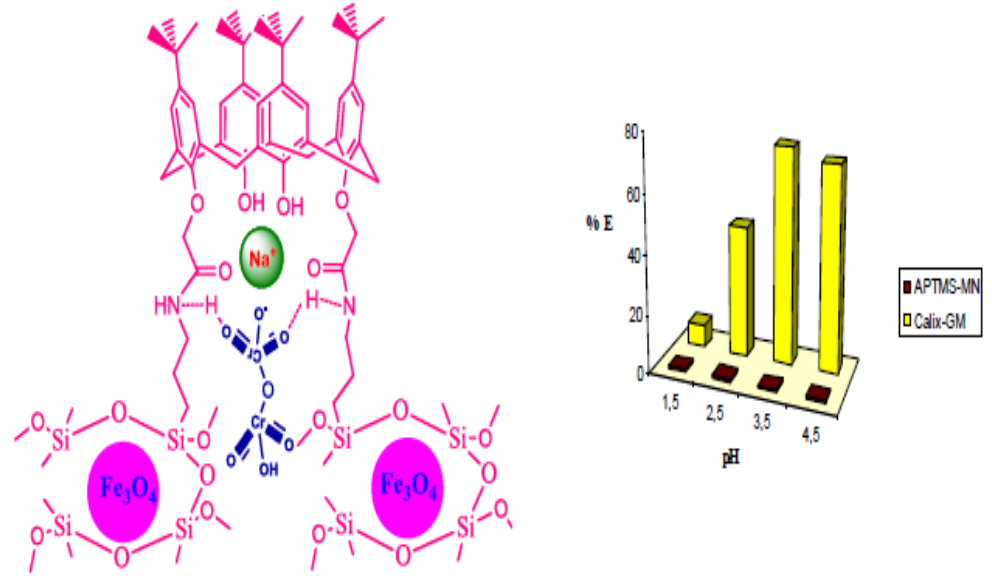
1.8.7.5 Kaliksarenlerin Fe₃O₄ Manyetik Nanopartiküllere İmmobilizasyon Çalışmalarında Kullanılması

Süperparamanyetik nanopartiküllerin immobilizasyon çalışmaları için uygun organik moleküllerin farklı alanlarda hareketsiz hale getirilerek kullanılma olasılıklarının araştırılması yapılmaktadır. Bu araştırmalar içerisinde MRI ile tanı, ilaç verilmesi ve proteinler/enzimler gibi molekülün taşınması yer alır. Rudershausen ve ark. Son senelerde, manyetik nanopartiküller üzerinde hareketsiz hale getirilen ilaçlar canlı organizmalarda bulunabilir. Terapötik amaçlar için kullanımları üzerine onları istenen alana taşıyarak çalışmalar vardır (Rudershausen ve ark. 2002).



Şekil 1.30. Manyetik nanopartikül ilaç taşıyıcı

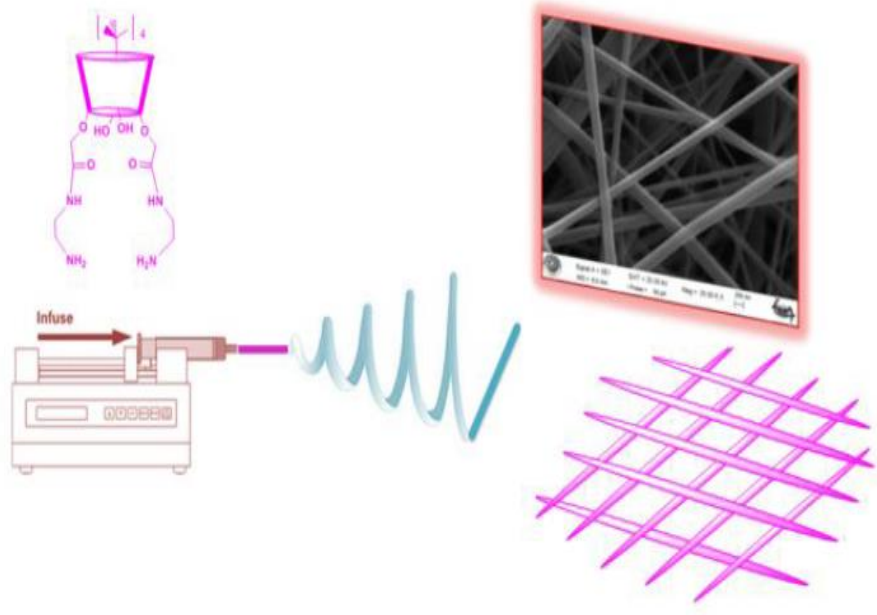
Özcan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, aminopropiltrimetoksi silan (Fe₃O₄- alt indis yap APTMS-MNP) ile modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ ile kaliks[4] aren diester sentezlenerek manyetik özellikli bir manyetik kaliks[4]aren yapılı bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenmiş manyetik nanoparçacık, ekstraksiyon çalışması olan dikromat anyonunun kullanılmıştır (Özcan ve diğerleri, 2009).



Şekil 1.31. Anyon taşıyıcı olan magnetik kaliksaren bileşiği

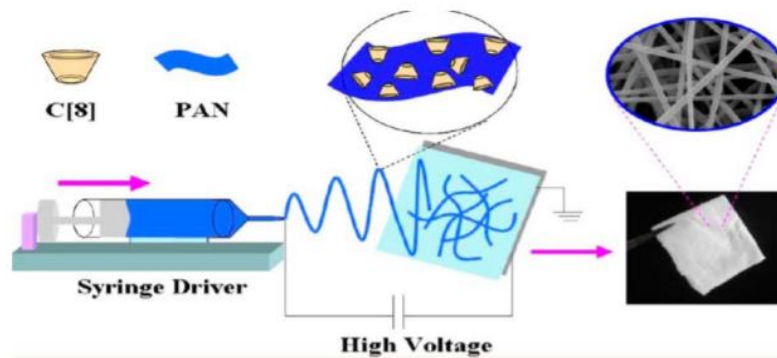
1.8.7.6 Nanofiber Olarak Kullanımı

Nanolifler, hafif, yüksek gözenekli, geniş bir yüzey alanına sahip, yüksek işlevsellik ve mekanik mukavemete sahip yeni kullanılan malzemelerdir. Nanolif membranlar; filtreleme, doku bilimleri mühendisliği, sensör üretimi, kişisel koruyucu maskeler ve giysi üretimi, ilaç salımı yara kapanması, polimer oluşumlu pil ve kompozit destek gibi yaygın olarak uygulamalar barındırır. Tarihsel gelişime göre nanolifler membranlar çekme, kalıp sentezi, safha ayırma işlemi, kendi kendine montaj ve elektro püskürtme yöntemleri ile üretilmektedir (Chen ve ark., 2013a).



Şekil 1.32. Elektropsun nanoliflerinin hazırlanması

Elektrospinning yöntemi ile Poliakrilonitril (PAN), liflere dönüştürülerek 670 nm çapında lifler elde edildi ve daha sonra kaliks[8]aren, kaliks[8]arendiester ve kaliks[8]Arendiamid molekülleri daldırma yöntemi ile elde edildi. Pan lifleri üzerinde kaliks[8]aren türevlerinin İmmobilizasyonuna izin verdi ve kaliks[8]aren türevlerinin fonksiyonel uç kısımlarından Kongorot Emilimi ve membran uygulamalarında kullanıldı (Chen ve ark. 2013b).

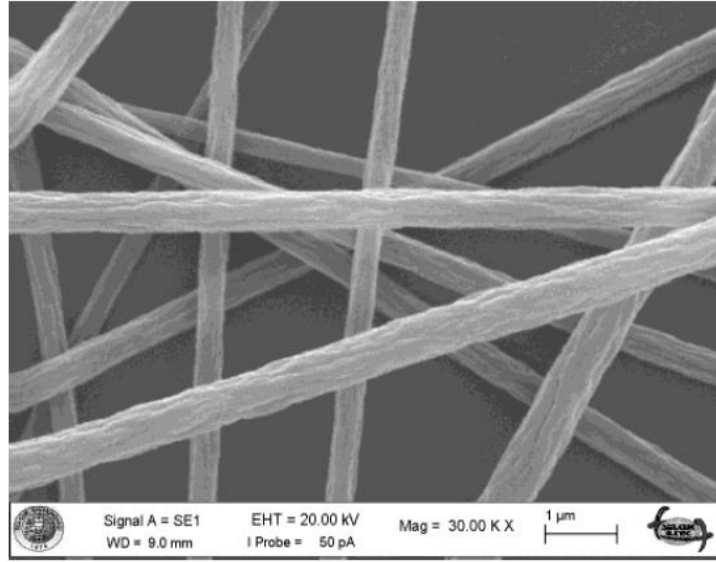


Şekil 1.33. Polimer katkili kalik[8]saren nanofiber

Literatür araştırmasında kaliksaren nanolifleri ve uygulamaları ile ilgili bir veya iki yayın bulunmuştur.

Elektrospin yöntemi, bileşiğin CH₂Cl₂:DMF çözücü çifti içinde oda sıcaklığında 30 dakika süreyle çözülmesiyle bileşik 2'nin nanoliflerini üretmek için kullanılır (Şekil 2). Bileşik 2'nin konsantrasyonu %45 (a/h).

Homojen kaliksaren solüsyonu, 0,3 mm iç çaplı metalik bir iğneye sahip yatay olarak plastik bir şırınga (10 mL) içinde tutuldu ve yüksek voltajlı güç kaynağına (9-12 kV) bağlandı. Metal mastarlı PEG-ITO 10-13 cm mesafeye yerleştirildi ve çözelti akış hızı 2-3 mL/saat aralığında ayarlandı. Çözeltilere hiçbir katkı maddesi eklenmedi. Elektrospin koşulları çalışma sırasında değişebilir. Nanoliflerin yüzey karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir(S.Ertul ,F.Ozcan NAP 2017).



Şekil 1.34. Nanoliflerin yüzey ve kesit SEM Analizi

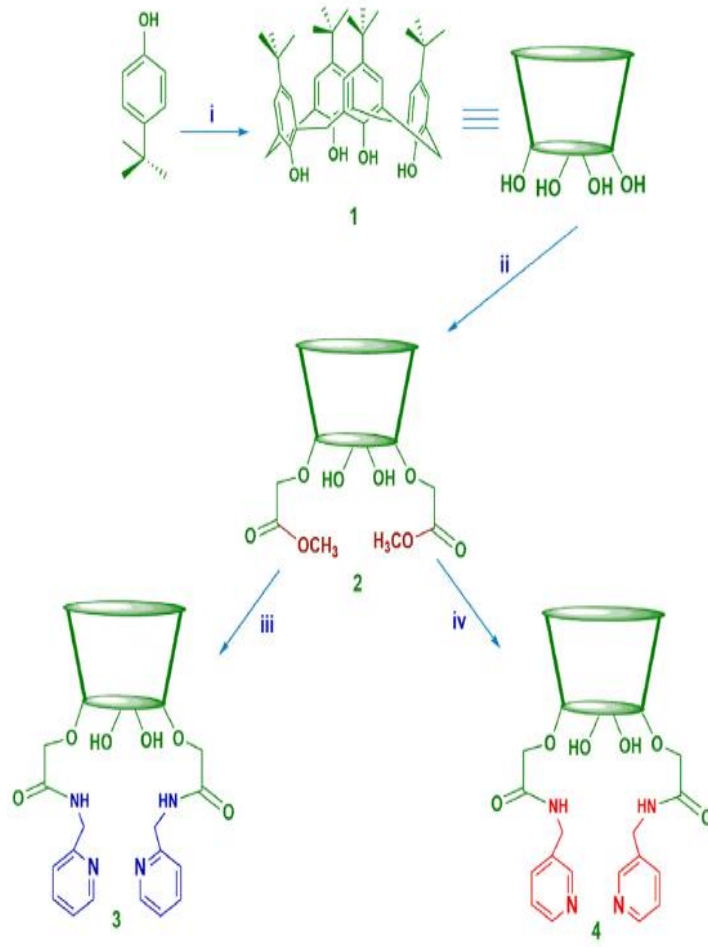
Nanolifler, çok küçük boyutlarıyla dikkat çeken ultra ince katı liflerdir. Çapları (100 nm'den düşük), birim kütle başına geniş yüzey alanı ve küçük gözenek boyutu. Polimer elyafların hedef bir alt tabaka üzerine birikmesini kontrol edebilen elektro-eğirme işleminin doğal özellikleri nedeniyle, karmaşık ve kesintisiz üç boyutlu şekillere sahip nano elyaflar oluşturulabilir. Nanolifler, kataliz, biyosensörler, güç kaynakları, biyoteknoloji, membranlar/filtreler ve optik malzemeler dahil olmak üzere çok sayıda alanda kullanılmaktadır. Ayrıca kimyasal/fiziksel işlevselleştirme için esnekliğe sahiptirler. Nanoliflerin elektrospinning, kendi kendine birleştirme ve faz ayrımının hazırlanması için

mevcut üç teknik vardır. Bu tekniklerden elektro-eğirme en yaygın olarak kullanılan ve çalışılan tekniktir. Elektro-eğirmede, çok yüksek bir elektrik alanının etkisi altında bir polimer çözeltisinden sürekli bir filament bükülür ve ultra ince lifler elde edilir.(M. Bayrakçı, S.Ertul ,F.Ozcan Tetrahedron 71 2015).

Bayrakçı ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada, kaliksester ve amid nanolifleri elde edilmiştir. DMF içinde %40 (w/v) PAN çözeltisinin elektro-eğirmesi, şematik olarak Şema 2'de gösterildiği gibi, PAN polimer omurgası serbest reaktif gruplar içermediğinden, kaliksaren bileşikleri ve PAN nanolifleri arasında kimyasal reaksiyon doğrudan gerçekleşemez. Bu nedenle, PAN ve kaliksaren molekülleri arasında elektro-eğirme ile PAN nanoliflerinin yüzeyini değiştirdik. Bir karşılaştırma çalışması için, PAN-calixester, PAN-calix2AMP, PAN-calix3AMP ve kaliksaren içermeyen PAN nanolifleri de elektrospunlanmıştır. Tüm lif yapıları SEM ve FTIR (ATR) spektrumları ile karakterize edildi. PAN nanoliflerinin kaliksaren türevleri ile yüzey modifikasyonundan sonra herhangi bir morfolojik değişikliği araştırmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapıldı. Saf PAN, PAN-calixester, PAN-calix2AMP ve PAN-calix3AMP nanoliflerinin temsili SEM görüntülerini ve ortalama lif çapını (AFD) gösterir. Şekil 1, çapları 261 ila 311 nm arasında değişen boncuksuz rastgele büyütülmüş liflerin olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Elyaf çapları homojen değildir ve düzgün dağılmamıştır.

Saf PAN nanofibere kıyasla PANcalixester, PAN-calix2AMP ve PAN-calix3AMP nanoliflerinin ortalamasındaki artış, kaliksarenin PAN nanolifleri üzerine kaplanmasından kaynaklanıyor olabilir. Ek olarak, modifikasyon işlemi sırasında nanoliflerin hafif şişmesi de lif çapının artmasına neden olmuş olabilir.

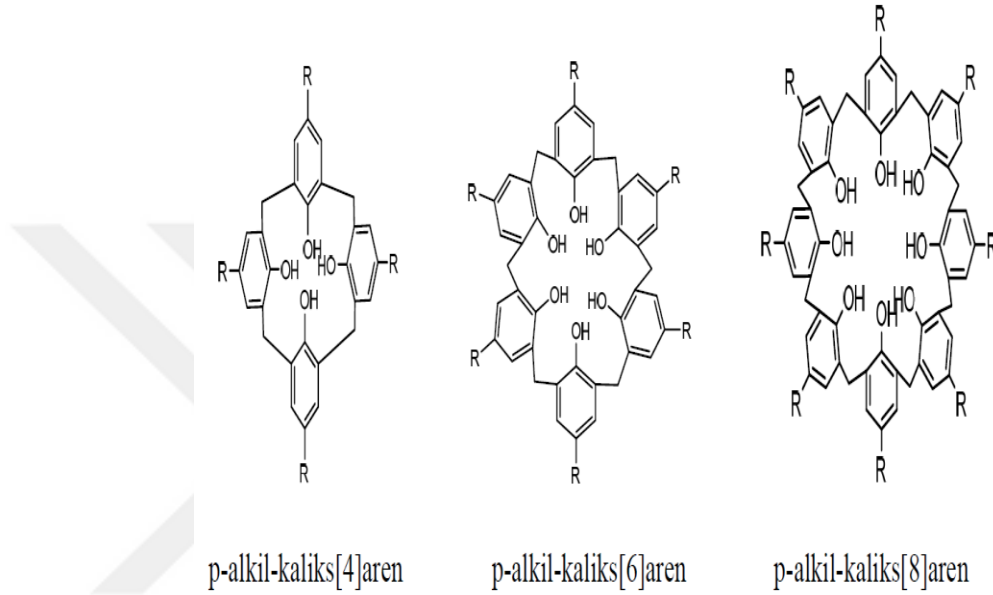
PAN nanofiberlerin yüzeyi ile karşılaştırıldığında, PAN-calixester, PANcalix2AMP ve PAN-calix3AMP nanofiberlerin yüzeyi çok daha pürüzlüydü. SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü gibi, üç PAN-calixester, PAN calix2AMP ve PAN-calix3AMP nanoliflerinin hepsinin yüzey morfolojileri, saf PAN nanoliflerinden açıkça farklıydı. PAN nanoliflerinde kaliksaren türevlerinin varlığı Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) çalışmaları ile doğrulandı.(M. Bayrakçı, S.Ertul ,F.Ozcan Tetrahedron 71 2015).



Şekil 1.35. *P*-Tert Butil-Kaliksaren Türevlerinin Sentezinin Şematik Gösterimi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaliksarenler Metasiklopan sınıfının bileşikleridir. Hidroksil gruplarının Orto Pozisyonlarından metilen köprülerle bağlanan fenil halkaların siklik düzenlemelerinden oluşur. Daha önce de belirtildiği gibi, bu bağlantılar basit ve sınırsız bir şekilde işlevselleştirilebilir. Bu nedenle, supramoleküler Kimyada büyük önem ve geniş uygulama bulmuşlardır (Bohmer ve ark. 1990)



Şekil 2.1. Kaliks[n]arenlerin yapısı

Gammon ve arkadaşları (2007); Yaptıkları çalışmalarda sudaki motor yağlarından, yağ atıklarından ve hidrokarbonlardan kromun uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar açıklanmıştır. Atıklardaki hidrokarbon miktarını bulmak için FTIR yöntemini kullandılar e en düşük parçacıklı madde miktarıyla ilişkili çoklu bir indeks bulmak için FTIR yöntemini kullandılar(Gammon ve arkadaşları 2007).

Özkütlesi düşük olan suların yüzeylerinde birikmiş atık partiküller, yağ tabakaları ve hidrokarbonlar uzaklaştırıldı. Endüstrilerden gelen atıkların yüksek emme kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Bu biriken atıklar genellikle yağlarda ağırlık olarak artabilir veya hidrokarbon oranının emiliminin arttığını bildirirler (birikmiş olan kromun 6.5-7.6 g yağ ve 6.3 g C'dan oluşur). Sudaki kirleticilerin kaldırma kuvveti etkisini inceledi. Kirleticilerin emiliminin yarı anlık bir süreç olduğunu buldular(Gutsche et ark. 1989).

Ağır ham yağlardan üretilen yağlayıcılar ve atık yağ ürünlerinin rejenerasyonu için ııınlama yöntemlerinin potansiyelini incelediler (Zaykina ve Zaykin 2002).

Vanadyum ile nikel ve metaller arasındaki etkileşim derecesine sahip ham petrol çeşitlerinin çok yaygın olduğunu söylediler. Coğunlukla bir yağ giderici şeklinde bulunurlar ve zenginleştirme işlemi sırasında yağ atık fraksiyonlarındaki konsantrasyonlarında oluşurlar. Petroldeki metallerin indirgeyici etkileri genellikle bilinmektedir. Metaller sadece kirlenmiş Metal Şelatları değil, aynı zamanda zehirlenme, aşındırma ekipmanı ve katalizör arızasından da kaynaklandığı bildirilmiştir. Metaller ayrıca mikrometre oranında parçacık şeklinde Emülsiyonlar oluşturur. Bu çalışmanın, metalleri ağır yağlardan çıkarma yöntemlerinin tartışılmasını içerdiğini ve bu yöntemin kimyasal, fiziksel, ve katalitik olarak oluşumunu da içerdiklerini açıkladılar (Ali ve Abbas (2006).

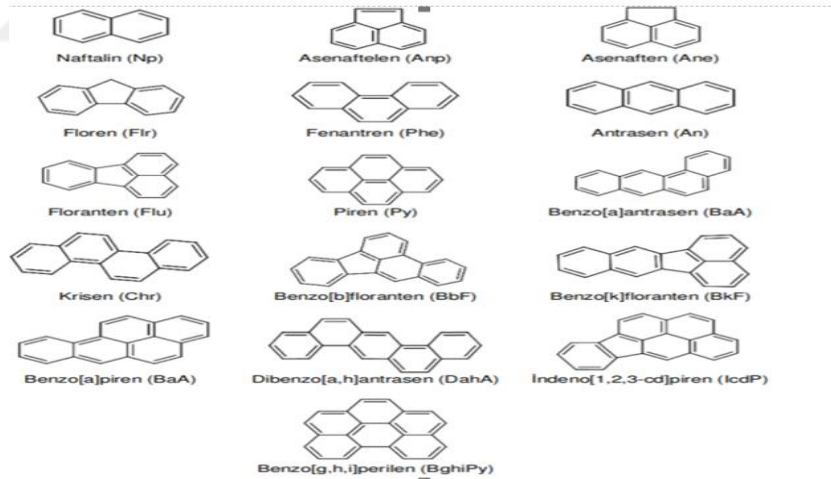
Rauckytea ve ark. (2006); çalışmalarında test edilen zehirli motor yağlarında kullanılan zehirli bir metalin çalışma sonuçlarını inceledi. Sonuçlar, zehirli atık olarak belirlenen konsantrasyonlarının yağ örneklerinde 5 mg/L'yi geçtiğini gösterdi. Kirlenmiş numunelerde yüksek derişimlerde Pb, Ba ve Cr tespit edildi, ancak var olan neticeler sınır değerinin daha düşük konsantrasyonda olduğunu gösterdi. Ayrıca, kullanılan yağlarda toplam Benzen, Etilbenzen, Ksilen ve Naftalin ölçüsünü tahmin ettiler ve bunun kontaminasyonda önemi olmadığını bildirdiler.

Yenilenme atık yağlar taşıma ve çevreyi korumak için elverişlidir. Bu aşamada yeniden kullanım potansiyelini gösteren yenilenebilir hammaddeler için teknik bir süreç içerir. Yağ kullanımı ile ilgili çeşitli prosedürler vardır. Bu nedenle, kullanılan yağ yenilenmenin ilk prototipi (spore) fikri destekleyen araç, tasarımcıların kullanılabilir teknolojilere ulaşmasına yardımcı olmak için keşfedildi ve yağ rejenerasyonu için tercih ettiler. Özellikle yenileme yönünde kullanım için ilgili önemi bulmada yardımcı olmuştur. Çok kriterli görüş analizinin (MCDA) PROMETHEE CTRİP ile işlem sürecinin merkezi olduğunu bildirdiler (Khelifi ve ark 2006).

N-metil-2-prolidon ile üç aşamada karıştırma ayar işlemi, izole atık yağın geri dönüşümü ile ekstraksiyon için olası bir yöntem ile prosedürler üzerinde çalıştılar. Ekstraksiyon işleminin aşağıdaki parametreleri optimum değerlerini tahmin etmek için kullanılmıştır. N-metil-2-prolidon'de çözgen olarak suyun hacmi, özütleme sıcaklığı ve solvent-yağ oranı düzenli olarak incelenir. Elde edilen yağın işlem parametrelerinin ve

kimyasal bileşenlerinin elektriksel özelliklerini ve rafine yağların oksidasyon stabilitesini etkilediği bulunmuştur. Aromatiklik, parafinik ve PAH miktarları Kızılötesi Spektrum ve UHPLC kullanılarak belirlenmiştir. Atık yağların ve önceden arıtılmış yağların elektriksel-kimyasal özellikleri IEC, ISO ve ASTM standartlarına göre belirlendi. Nmp ekstraksiyonunun kullanılmasının, atık mineraller üzerinde işlem gören izole yağlar için uygun bir yöntem olduğunu bulmuşlardır. Orta derecede ekstraksiyon sıcaklığı, N-metil-2-prolidon içeriğindeki %1 su ve az çözücü yağ oranı (0.5) optimum işlem parametreleri olduğunu açıkladılar (Lukic ve ark 2006).

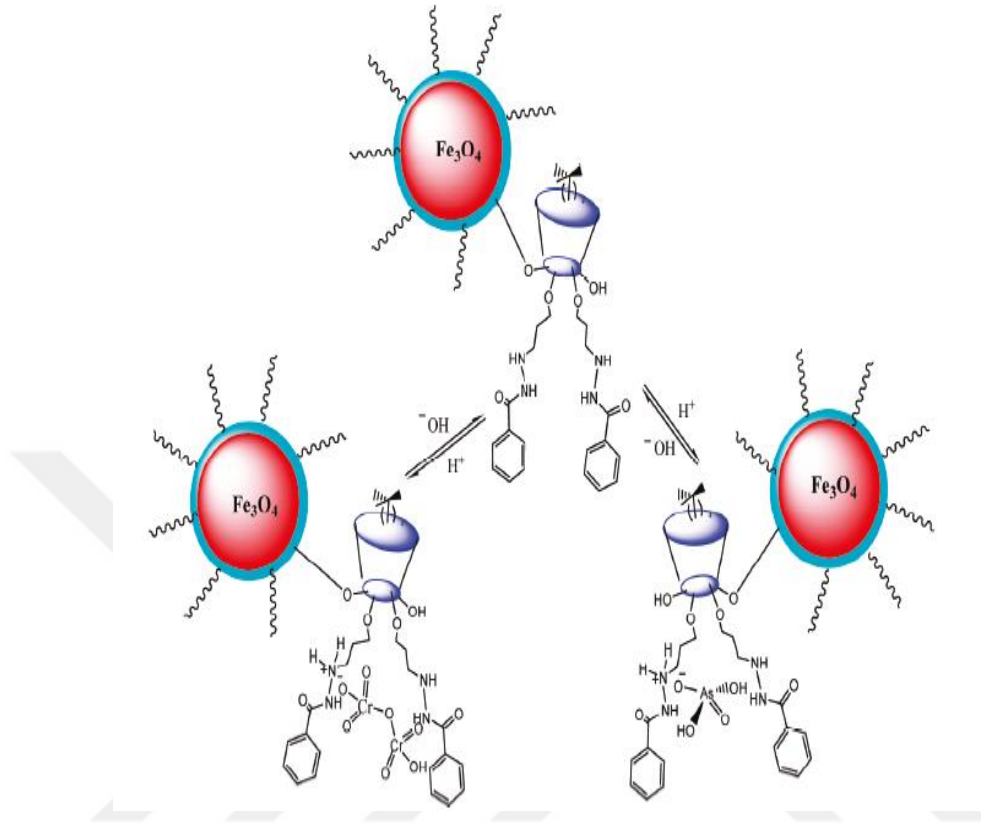
Araştırmalara göre, ülkemizde sanayi işletmelerinin günlük artışının bir sonucu olarak, mineral yağ atığının oluşumu da çoğalmıştır. Bununla birlikte geri kazanımın amacı artmış ve yasal olan düzenlemelerle desteklenen birçok geri kazanım tesisi kurulmuştur. Atık yağlarda, karbon siyahı, korozyon, kirlilik, sürtünme ile oluşmuş Pb, eksik yanma sonucu oluşmuş PAH ve aşınma ile oluşan metalik yapılar, poliklorlu bifeniller gibi zararlı madde içerir. Bu atık yağları herhangi bir ortama verilmesi yasaklanmıştır (Anonim, 2019).



Şekil 2.2 Bazı PAH bileşikleri

Kabul edilmiş bir geri kazanım yöntemi olan iyon değiştirme yöntemi. İyon değişim reçineleri ile birlikte hem zayıf hem de güçlü bazların Cr^{6+} seçici geri kazanımı için kullanıldığı bildirilmiştir (Ellis ve Kunin, 1977). Böylelikle, geleneksel iyon değiştiriciler, reçine değiştiriminin yüksek maliyeti, yarı yığın işlemede zorluklar ve

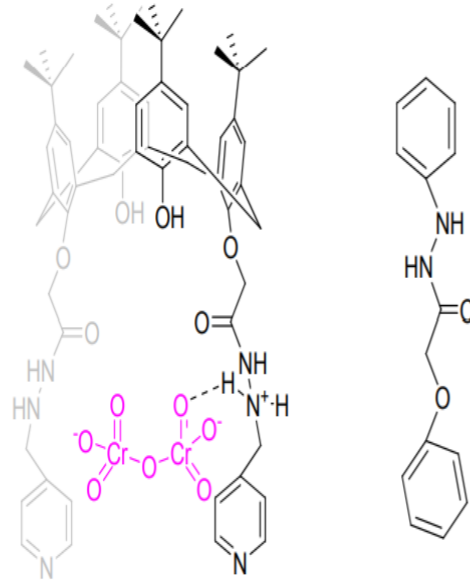
ayırma ve yıkama adımları sırasında reçine ile ayrılmış malzemenin geri kazanımı gibi birçok dezavantaja sahiptir (Göde ve Pehlivan, 2005).



Şekil 2.3 Manyetik nano parçacık ile arsenat ve kromat kompleks yapıları

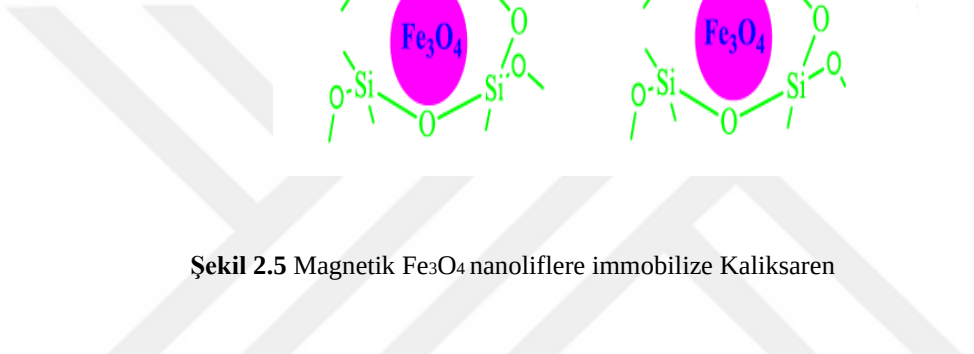
Geri kazanım aşamasında $\text{Cr}^{(6+)}$ birikmesi genellikle talep edilenden az miktardadır. Bu süreç, yüklü olan reçinenin amacı ile ilgilidir. Bu sebeple; buharlaşma gibi ilave bir adım, elektrokaplama banyosunda birincil dönüşümü başlatmak için ürün geri kazanım akımındaki $\text{Cr}^{(6+)}$ derişimini yükseltmek için gerekli olabilir. Hem vakum hem de atmosferik buharlaşma, atık suyun $\text{Cr}^{(6+)}$ konsantrasyonunu sağlamak için kaplama endüstrisinde kullanılır (Sıttıg, 1978).

Yılmaz ve ark yapmış olduğu bir çalışmada amino ve piridil grubunu aynı anda içeren kaliksaren türevi sentezlendiğinde pH: 1.5 ve 2.5'te amino grupları üzerinde protonlanarak $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyon taşıdığı gözlenmiştir. Sentezde kullanılan monomerin $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyonunu tek başına taşımadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak anyon ve kation taşınımında kaliksaren bileşiklerinin moleküler aralığının önemli olduğu anlaşılmıştır (Tabakçı, M., Memon, S., Yılmaz, M., Roundhill, D. M., J. Inc. Phenom., 4 5, 265 2003).

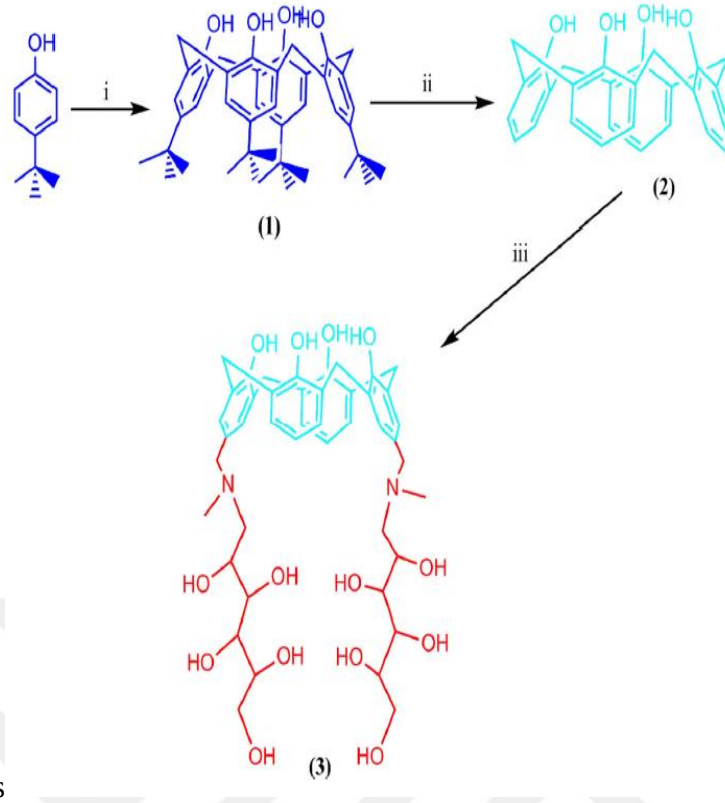


Şekil 2.4 Amino ve piridil gruplarını aynı anda içeren kaliksaren ve monomeri

Nanoteknoloji son yıllarda hem kamu hem de özel sektör kuruluşlarında ilgi görmeye başlamıştır. Bu nedenle nanoteknoloji, onları geniş bir uygulama yelpazesi için değerli kılan üstün özelliklere sahip birkaç yeni ürün sunmuştur. Nanoteknolojinin en büyük başarılarından biri nanolifler olmuştur. Nanolifler, çapları nanometreden mikrometreye kadar değişebilen lif yapıları elde etmek için bir teknik olan elektro-eğirme ile üretilir. Elektrospun fiberler, doğal hücre dışı özellikleri taklit etmek için kullanılabilen birçok polimer ve kompozit kombinasyon türünden yapılabilir. Polimerik nanolifler, muazzam bir spesifik yüzey alanına ve yüksek esnekliğe sahiptir. Sonuç olarak, nanofiber iskeletler büyük yüzey-hacim oranına, mikro gözeneklere ve yüksek gözenekliliğe sahiptir(Megelski, S., Stephens, J.S., Chase.2002).

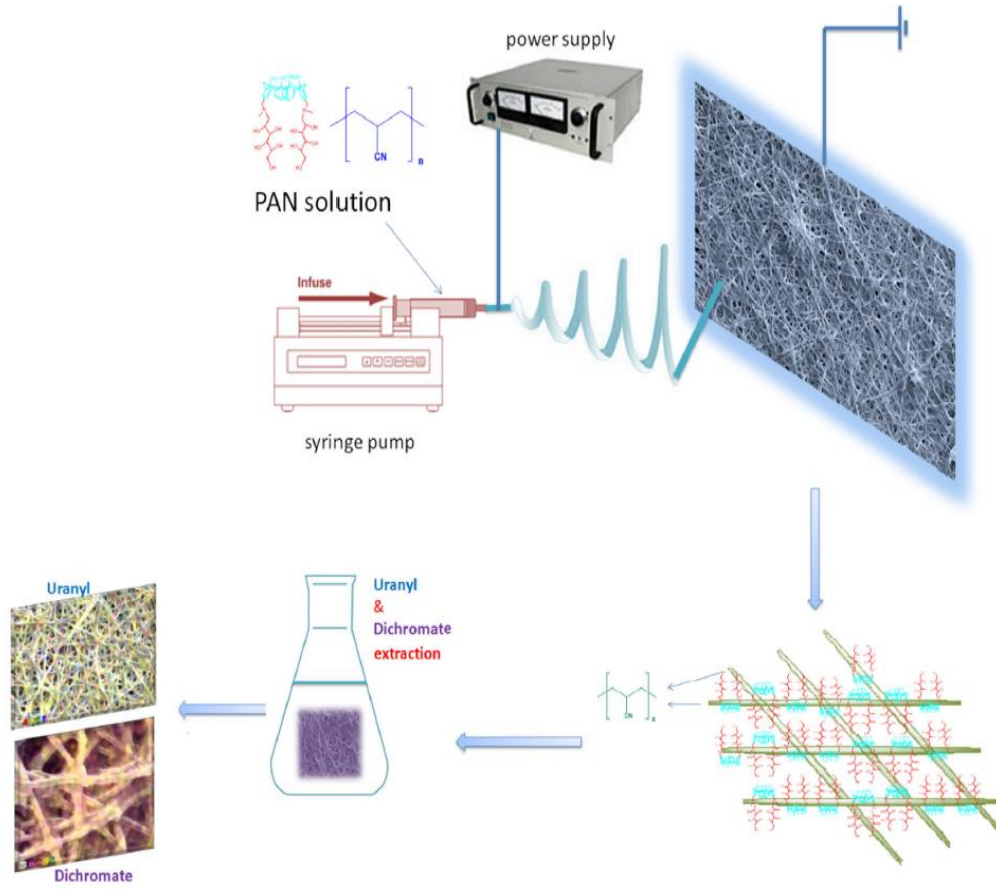


Nanoliflerin özel özellikleri sayesinde pil ayırıcılar, havacılık, transistörler, ilaç dağıtım sistemleri, kapasitörler, enerji depolama, bilgi teknolojisi, filtrasyon, süper emiciler gibi çok çeşitli uygulamalarda, doku mühendisliği iskelesi olarak, yara pansumanlar, yakıt hücreleri ve birçok elektronik uygulama , Gıda, ilaç ve biyoteknoloji endüstrilerinde yüksek oranda saflaştırılmış hava, su, gazlar, kimyasallar, kirletici içermeyen biyolojik ajanlara yoğun bir şekilde ihtiyaç duyulmaktadır (Megelski, S., Stephens, J.S., Chase.2002).



Şekil 2.6 Bileşik 3 ün Şematik Gösterimi

Özcan ve ark (2016), poliakrilonitril (PAN) ve üst kenar işlevselleştirilmiş kaliks[4]aren içeren N-metilglukamin (Calix-NMG) harmanlanmış çözeltisinin elektrospinlenmesi ile yüksek iyon adsorpsiyon kapasitesine sahip nanolifli öncü bazlı kaliksaren elde etmektedir. Elde edilen elektrospun fiberler, fourier transform kızılötesi (FT-IR-ATR), enerji dağıtıcı X-ışını spektrometrisi (EDX) ve termogravimetrik analizler (TGA ve DSC) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edildi. Analiz, Calix-NMG bazlı nanoliflerin hazırlanmasının başarıyla gerçekleştirildiğini gösterdi. İyon bağlama çalışmaları, nanofiber bazlı Calix-NMG'nin kromat anyonları ve uranyum katyonlarının bağlanması için verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. N-metilglukamin şelatlama gruplarına sahip nanofiber bazlı kaliks[4]aren, çok geniş yüzey alanları ve hem inklüzyon hem de donör-alıcı kompleks oluşturma kapasitesi nedeniyle büyük miktarda atık suyun arıtılması için bir filtre malzemesi olarak iyi bir aday olabileceği görülmüştür (Özcan ve ark 2016).

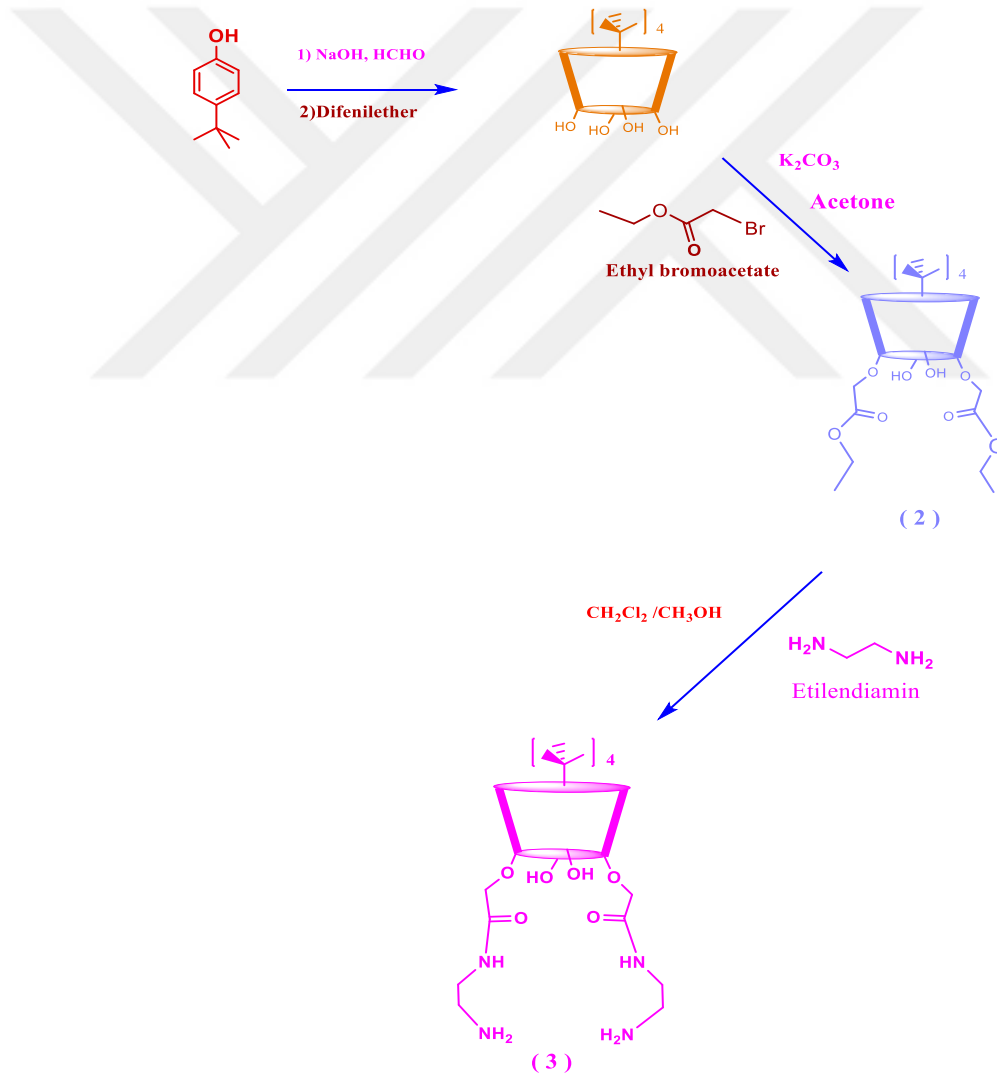


Şekil 2.7 PAN nanofiber bazlı kaliks[4]arene taşıyan N-metilglukamin şelatlama gruplarının elektroğirme kurulumunun ve sentezinin şeması

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren (Bileşik-3) Bileşiğinin Sentezi

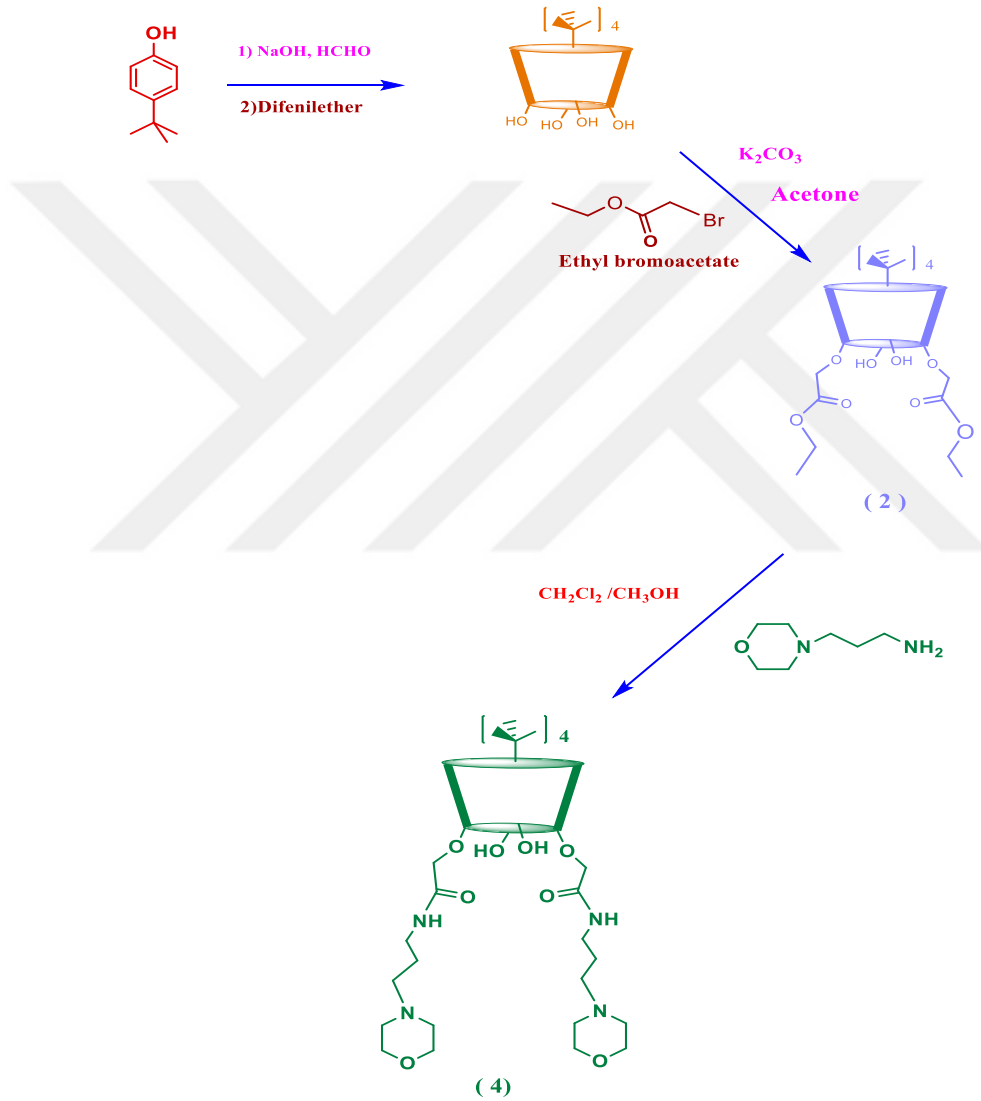
Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, p-ter-butil-kaliks[4]aren, p-ter-butilfenolden yola çıkılarak sentezlendi, sonrasında p-ter-butilkaliks[4]aren diester (2) bileşiği, uygun reaksiyon şartlarında etilbromasetat ile etkileştirilerek elde edildi. Bileşik-3'de, p-ter-butil-kaliks[4]aren diester molekülünün etilendiamin ile reaksiyonu ile elde edildi ve sentezi tamamlanan organik yapıların karakterizasyonu ¹H-NMR ve FT-IR analiz teknikleri ile yapıldı. (S.Ertul, F.Özcan NAP-2017).



Şekil 3.1 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilendiamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren (Bileşik 3) Sentez Şeması

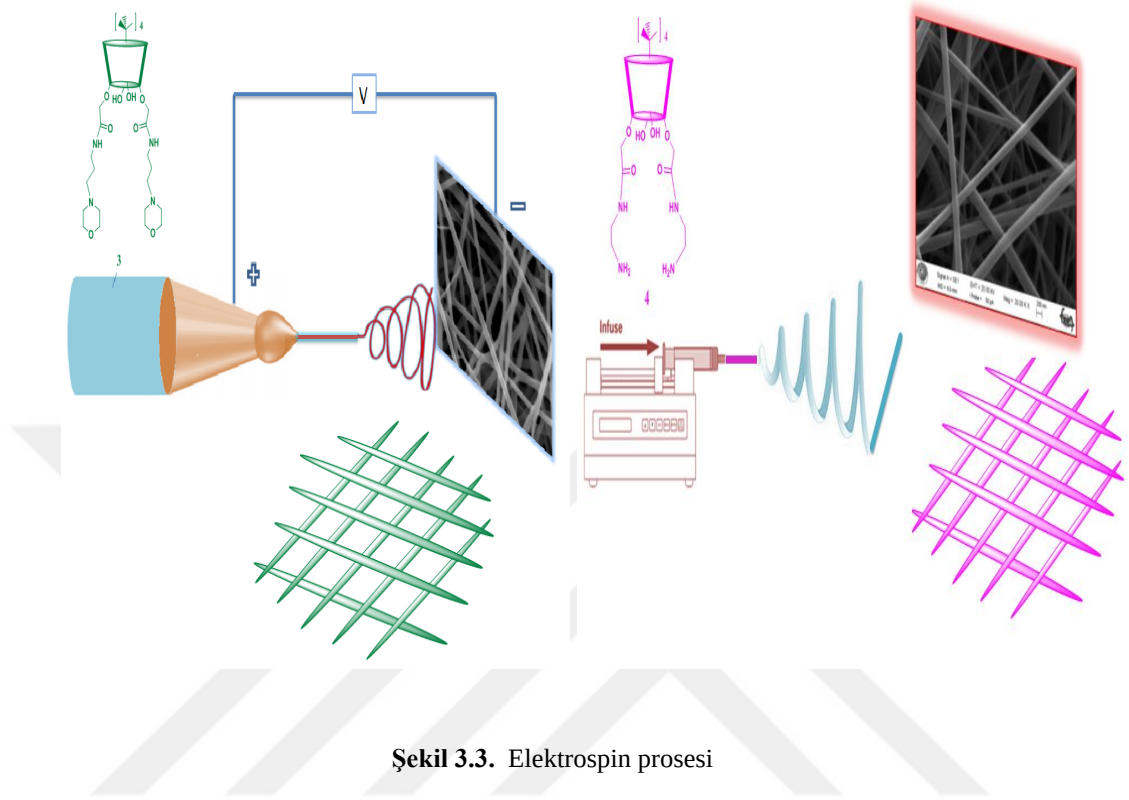
3.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren (Bileşik-4) Bileşiğinin Sentezi

Şekil 3.2 'de gösterildiği gibi p-ter-butikaliks [4] aren diester 3-morfolin propilamin ile reaksiyona sokularak p-ter-bütikaliks[4]aren bis-(3-morfolin propilamid) (Bileşik-4) bileşiği elde edildi. Organik bileşiklerin yapı karakterizasyonu için 1H-NMR ve FT-IR analiz teknikleri kullanıldı. (S.Ertul, F.Ozcan NAP-2017).



Şekil 3.2 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren bileşiğinin sentez şeması

3.3. Sentezlenen *p-ter*- bütıl kaliks[4]aren diamid bileşiklerinden Elektrospın Yöntemi ile Nanofiber Üretimi



Şekil 3.3. Elektrospın prosesi

Elektrospın, kılcal damarlardaki oligomer çözeltisine ve yüksek gerilim kaynağı tarafından zıt elektrik yükü ile çözeltiliye uygulanan yüksek elektrik akımı ve metal toplayıcının yüklenmesine dayanır, çözeltinin yüzey gerilimi liflere dönüşür. Elektrospın yönteminde kılcallara etki ettirilen akım, oligomer çözeltisinin akış hızı, kapiler ile toplayıcı arasındaki uzaklık, çözelti derişimi, polimerin moleküler ağırlığı, çözeltinin akmazlığı yüzey gerilimi, iletkenliği, nanolif oluşumunu ve morfolojisini etkiler (Sill ve von Recum, 2008).

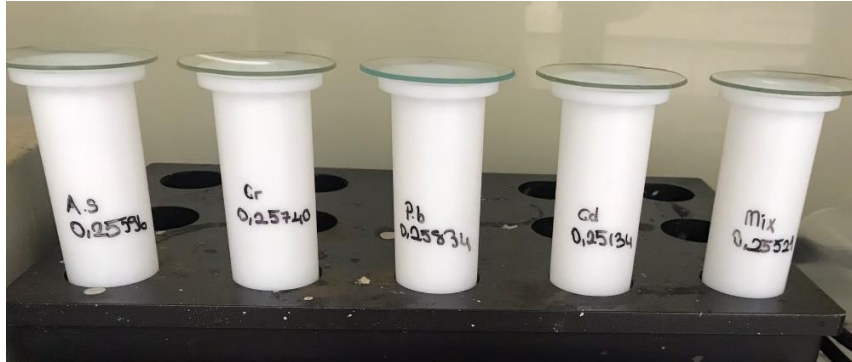
Sentezlenen *p-ter*-butilkaliks[4]aren diamid bileşiklerinin nanofiberleri elektrospın yöntemiyle çekildi. Sentezlenen Bileşik-3 ve 4'ün doygun çözeltisi hazırlandı, enjektöre çekildi ve elektrospın yöntemiyle uygun voltaj, mesafe ve akış hızında nanolifler horteks kağıt üzerine atıldı. Üretilen nanofiber yapısı SEM ve TEM analizleri aydınlatıldı.

3.4. Yağlardan Ağır Metal Giderilmesi

Makrosiklik bileşikler genellikle sulu ortam ve toprakları içerdiği kirleticilerden uzaklaştırmak için uygulanır.

Metal ekstraksiyonda bulunan fazlardan biri sudur. Bu fazda metaller tuz olarak bulunur. Metal-Ligand etkileşimi, farklı fonksiyonel grupların Kaliksarenlere bağlanması ve Kaliksaren boşluğunda tutulması ile elde edilen çeşitli Kaliksaren türevleri ile metallerin Kompleksleştirilmesi ile sağlanır. Kaliksarenlere taç, Azokron veya Biskron gibi halkaların takılması, ara boşlukların sayısını artırır ve sulu fazdaki tuz Formundaki metal ve anyon farklı ara boşluk yapılarında tutunur. Böylelikle hem metal hem de anyon özütlemesi öngörülmüştür (Memon 2001).

Atık yağlardan ağır metallerin (As-Cd-Cr-Pb) uzaklaştırılmasında ilk aşama olarak yağlardan uzaklaştırmak istediğimiz metallerin atık yağ içerisinde ki sulu çözeltileri hazırlanır. EPA 6010 C metodunda belirtildiği üzere atık yağdan 0.25 gr üzerine 10 ml % 65 lik HNO₃ mikrodalga vessel içerisine ilave edilir ve As-Cd-Cr-Pb metalleri için ayrı ayrı mikrodalgada yüksek sıcaklık ve basınçta yağ parçalanarak 1×10^{-3} M 500 ml sulu çözeltileri hazırlanır. Bu işlem atık yağlardan uzaklaştırılması istenen dört metal ve dört metal karışımı mix için yapılır.

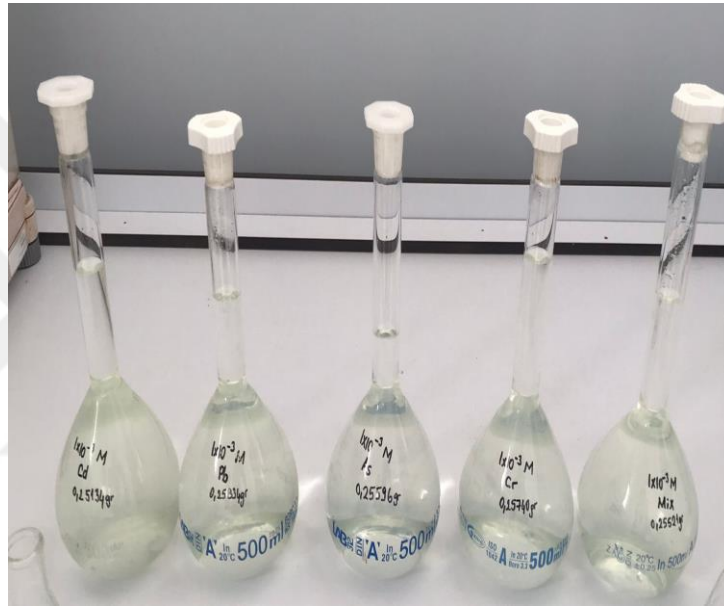


Şekil 3.4. Atık Yağ Asitle Parçalama

Hazırlanan ekstraksiyon çözeltileri derişimleri tabloda verilmiştir.

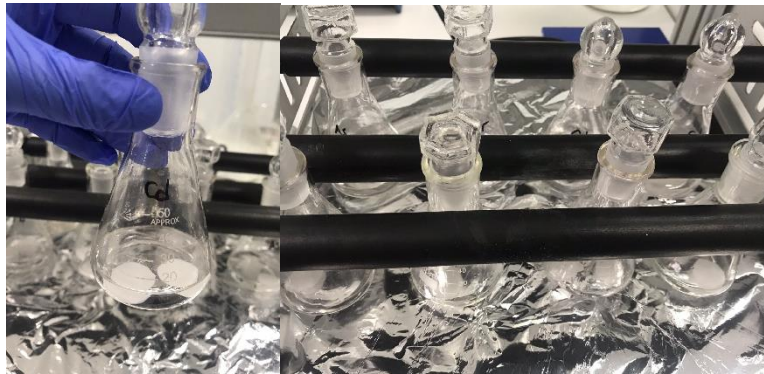
Tablo 3.1 Ekstraksiyon çözeltileri derişimleri

As	0.75 mg/L
Cr	0.52 mg/L
Cd	1.12 mg/L
Pb	2.07 mg/L



Şekil 3.6. Ekstraksiyon çözeltileri

Hazırlanan ekstraksiyon çözeltileri 1×10^{-5} M seyreltilir ve seyreltilen ekstraksiyon çözeltilerinden 10 ml alınıp 50 ml lik erlen içerisinde ki nanofiberler üzerine ilave edilir.



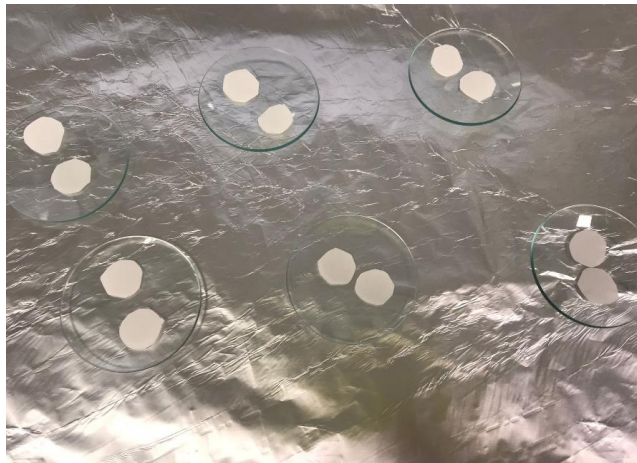
Şekil 3.7. Ekstraksiyon Çözeltilisinin Nanofiber İle Orbital Çalkalayıcı İçerisinde Analizi

Orbital çalkalaıcı yüzündeki nanofiberlerden 1.saat ve 3.saat sonunda bir miktar alınmış ve analizi yapılmak üzere vial içerisine aktarılmıştır.



Şekil 3.8. Ekstraksiyon Çözeltilisinin İCP-MS Analiz Sonrası Vialde Toplanması

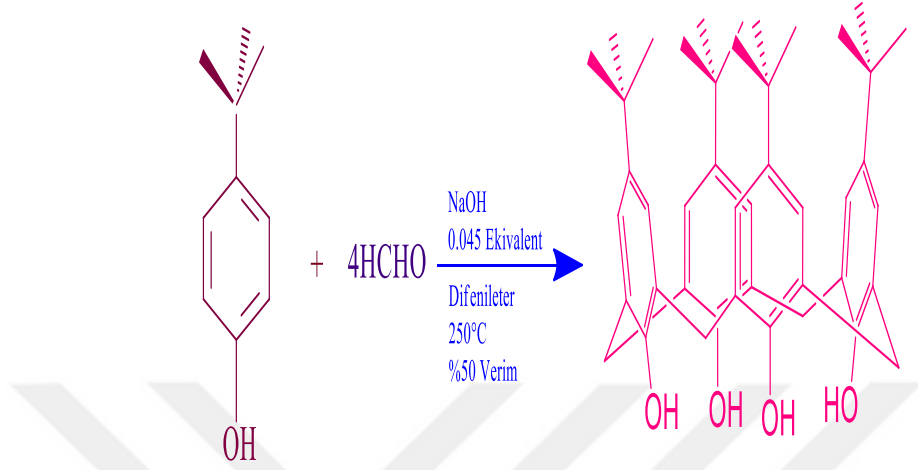
Vial içerisinde ki ekstraksiyon çözeltilerinin ICP-MS cihazında analizi yapılmıştır. Ekstraaksiyon sonrası nanofiberler oda koşullarında kurutulmak üzere saat camı üzerine alınmıştır.



Şekil 3.9. Kurumaya Bırakılan Kaliksaren Nanofiberleri

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 5,11,17,23-Tetrakis-(ter-bütil)-25,26,27,28-tetrakis(hidroksi) Kaliks[4]aren Sentezi



Şekil 4.1. Kaliks[4]aren sentez şeması

1000 ml'lik çift boyunlu bir cam balon içerisine, 100 gram (0.665 mol) *p*-ter-bütilfenol, 62 ml (0.83 mol) %37'lik formaldehit ve 1.2 gram (0.03 mol) sodyum hidroksit eklendi ve reaksiyon karışımının sıcaklığı mantolu ısıtıcıda 110-120°C'de 1.5-2 saat boyunca ksilol başlı soğutma sisteminden nitrojen gazı geçirilir. Bu sırada reaksiyon karışımı önce viskoz hale geldi, ardından turuncu bir renge ve daha sonra katı sarı bir kütleye dönüştü ve köpürme ortaya çıkarken, köpüklerin söndürülmesiyle oluşan süngerimsi yapı aynı sıcaklıkta kurudu ve hafifçe kızardı.

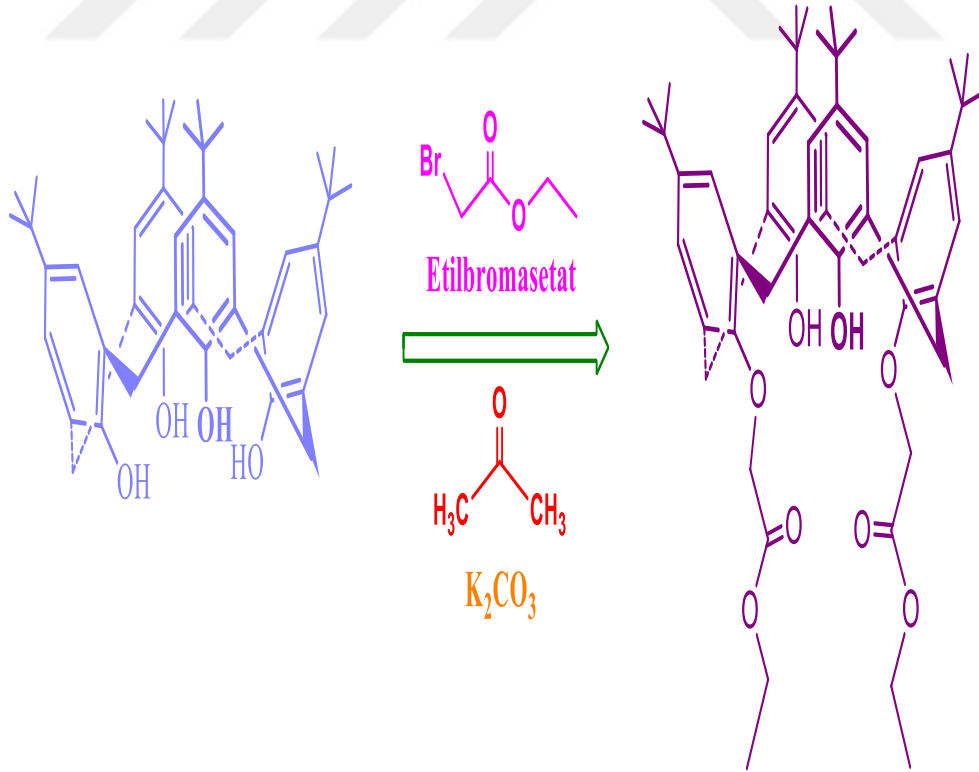
Bu aşamadan sonra, katı parçacıkları oda sıcaklığında süspanse etmek için ortama 400-500 mL difenil eter ilave edildi. İlk 2-3 saat 160 °C'de viskoz reaksiyon karışımı ksilen başlığı altından geçirildi ve tekrar soğutucu N₂(g) içinden geçirildi ve kondenzasyon reaksiyonu sonucunda lineer oligomerlerin kapanmasıyla oluşmuş su molekülleri ksilende toplandı. Bu faz sonrasında oluşan reaksiyonun rengi koyu kırmızı (bordo) olduğunda, ksilen aparatı çıkarılarak reaksiyon kuru soğutucuda 2-4 saat boyunca parlatıldı. Reaksiyon süresinin bitiminde reaksiyon karışımının oda şartlarına ulaşmasından sonra, *P*-ter-butilkaliks[4]aren kristallerini çöktürmek için ortama etil asetat ilave edildi. Reaksiyon karışımı, etil asetat ile birkaç saat aktive edildikten sonra, nuce süzme setinden süzüldü ve süzüntü, 100 mililitre etil asetat, 150 mililitre etanoik asit ve H₂O ile nötr pH'a kadar

yıkandı ve sonra 110°C'de kuruması sağlandı. Kurutulmuş beyaz katı parçacıklar toluen ile sıcak kristalize edilir, kurutulmuş 64.35 gram (%60) ham ürün toluenden tekrar kristalleştirilir, 60.1 gram canlı beyaz kristalimsi yapılı, EN: 343°C (lit., 344-346°C), başlangıç malzeme *p-ter*-butil kaliks[4]arenden elde edildi (Gutsche ve Iqbal, 1990b).

Tablo 4.1. Kaliks[4]aren bileşiğine ait ¹H-NMR ve elemental analiz sonuçları

¹ H-NMR (CDCl ₃): δ 1.20 (s, 36H, Bu ¹),
3.45 (d, 4H, ArCH ₂ Ar),
4.25 (d, 4H, ArCH ₂ Ar),
7.05 (s, 8H, ArH),
10.35 (s, 4H, OH).
Elemental Analiz (%): C ₄₄ H ₅₆ O ₄ : C, 81.44%; H, 8.70.
Bulunan (%): C, 81.56; H, 8.63.

4.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-2)



Şekil 4.2. Kaliks[4]aren diester sentez şeması

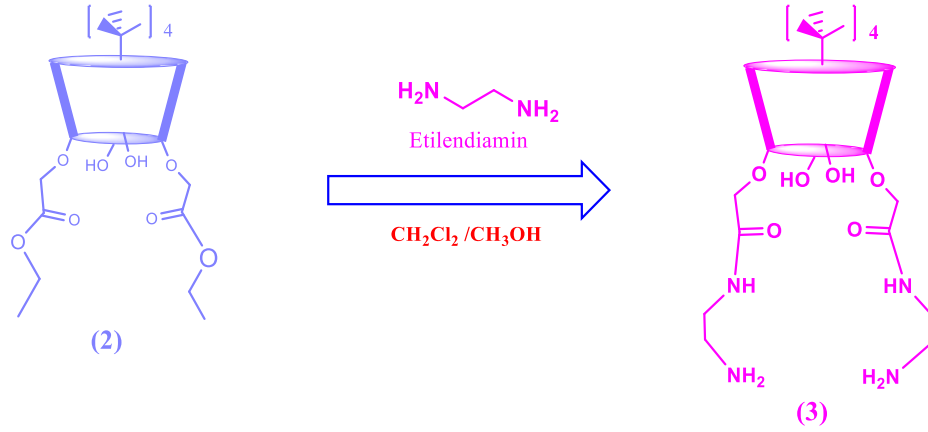
Çift boyunlu 250 mL balon içine, 2 gram (3.0 milimol) p-terbütilkaliks [4]aren, 0.82 gram (5.9 milimol) K_2CO_3 ve 6.0 mm etil bromoasetat içinde 100 mL dimetil keton ile 24 saat boyunca geri akıtıldı. İnorganik tuzları uzaklaştırmak için karışım oda sıcaklığına gelene kadar kurutuldu ve akabinde süzüldü. Filtratın çözücüsü buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, balon içinde kalan katı parçacıklar kurutuldu ve daha sonra etil alkol ile geri akış yapıldı ve kristalleşmesine izin verildi (Collins ve diğerleri, 1991).

Tablo 4.2. Diesterin Bileşiğinin ^1H -NMR, Elemental Analiz Sonuçları

Verim: 2.11 g, % 75
E.n: 203-205 °C
IR :1751 cm^{-1} (Ester C=O)
^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.97 (s, 18H, Bu^t)
1.24 (s, 18H, Bu^t)
3.35 (d, 4H, $J= 12.6$ Hz, $ArCH_2Ar$)
3.85(s, 6H, OCH_3)
4.45 (d, 4H, $J= 12.6$, $ArCH_2Ar$)
4.78 (s, 4H, OCH_2CO)
6.85 (s, 4H, ArH)
7.05 (s, 4H, ArH)
7.10 (s, 2H, OH)
Molekül Ağırlık: 851.16 g/mol
Elemental Analiz (%): $C_{54}H_{74}O_8$; C, 76.20; H, 8.76 %
Bulunan (%); C, 77.80; H, 8.92

Tablo 4.2. Diesterin Bileşiğinin ^1H -NMR, Elemental Analiz Sonuçları

4.3. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-3)

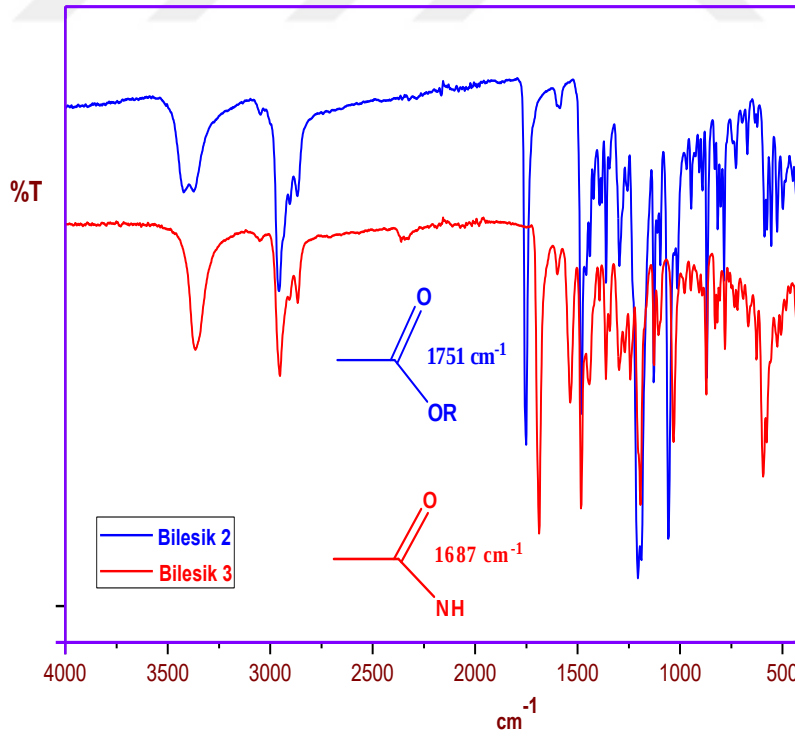


Şekil 4.3. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-3)

Sentezlenmiş diester bileşiğinden 2.13 g (2.5 mm) tartım alınarak, Metilen klorür:Metil alkol (45/45 mL) içinde çözülmesi sağlandı. 15 milimol etilee diamine ilavesiyle reaksiyon, manyetik bir karıştırıcıda oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon, İnce tabaka kromatografisiyle izlendi ve başlangıç malzemelerinin ürün oluşum aşamasına dönüşümü gözlemlendi. Reaksiyon FT-IR spektroskopisinde, bileşik 1'in 1751 cm⁻¹'deki OC=O bandının 1687 cm⁻¹'deki NHC=O bandına dönüşmeside gözlemlendi. Reaksiyon son aşamasında solvent evaporatörde uzaklaştırılmış, kalan katı partiküller 250 mL kloroform ile çözülmüş ve saf su ile ayırma hunisinde nötr pH olana kadar yıkanmış, yıkama yapılarak organik kısım yıkanmıştır. MgSO₄ ile kurutularak süzülmesi sağlandı. Süzüntü, bir buharlaştırıcı ile değiştirildi ve kristalizasyon için azar azar CH₃OH salındı. Kristaller süzüldü ve etuvde 80 oC'de kurutulması yapıldı.

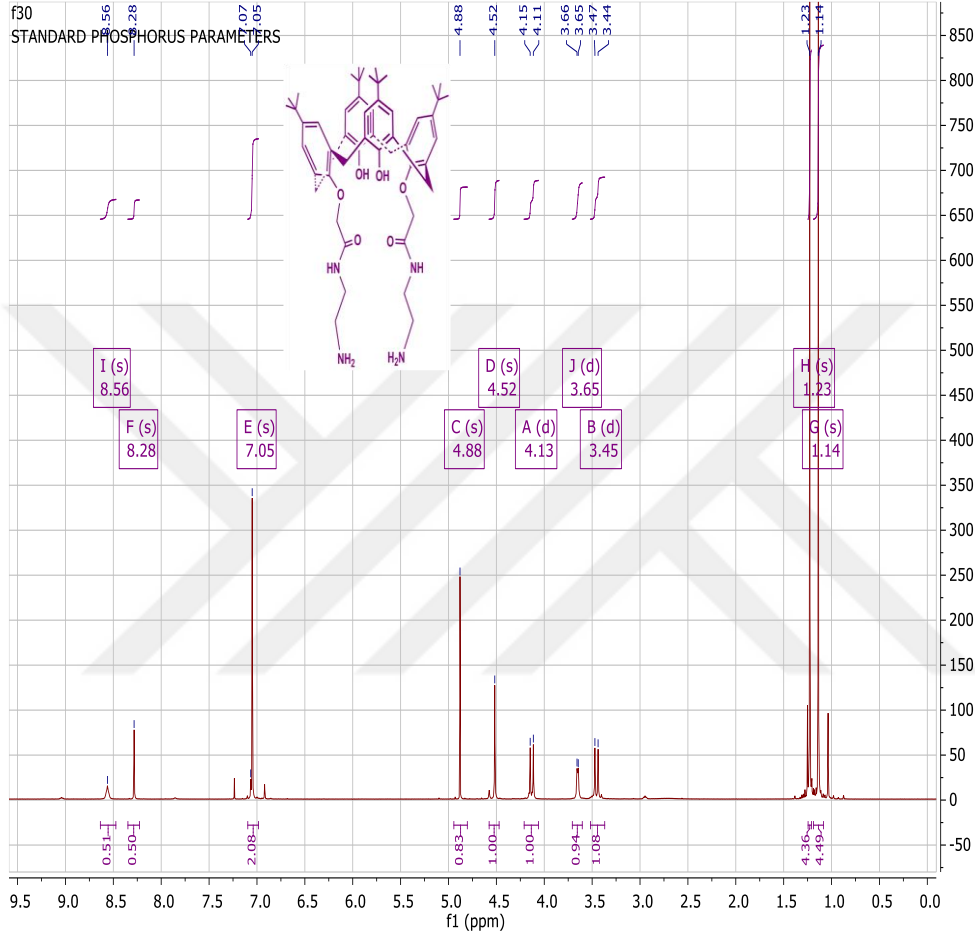
Tablo 4.3. Bileşik 3'e ait $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve elemental analiz bulguları ile bileşiğin verimi, erime noktası ve moleköl ağırlığı

Verim: 2.00 g, % 90,91
E.n: 215 - 217°C
FT-IR (ATR) :1687 cm^{-1} (amid CO-NH)
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.14 (s, 18H, Bu^t)
1.23 (s, 18H, Bu^t)
3.45 (d, 4H, $J= 12.6$ Hz, ArCH_2Ar)
3.65 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$)
4.13 (d, 4H, $J= 12.6$, ArCH_2Ar)
4.59 (s, 4H, OCH_2CO)
4.88 (s, $\text{CO-NH-CH}_2\text{-}$)
7.05 (s, 8H, ArH)
8.28 (s, 2H,-OH)
8.56 (s, CO-NH , amid, 2H)
M_A : 879.22 g/mol
$\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_6$, Elemental Analiz (%): C, 73.77; H, 8.94; N, 6.37
Bulunan (%); C, 71.27; H, 9.64; N, 7.17



Şekil 4.4. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütöl-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren'e ait FT-IR sonucu

Reaksiyon FT-IR spektroskopisinde, Bileşik-3'ün 1751 cm⁻¹'deki ester karbonil bandının kaybolarak 1687 cm⁻¹'deki amid karbonil bandına dönüştüğü gözlemlendi. Ayrıca 3300 cm⁻¹ -OH bağlarında, 2950 cm⁻¹ -CH₂- titreşim bantlarında ve 1500-1000 cm⁻¹ aril gruplarda C=C çift bağlarının vibrasyon bantları gözlenmektedir (Şekil 4.4).



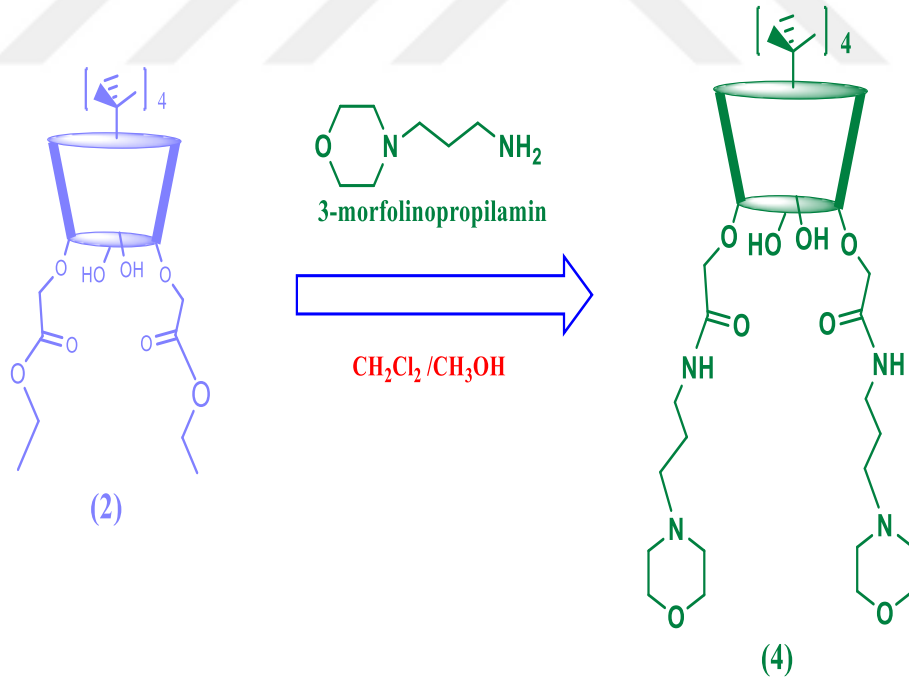
Şekil 4.5. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütül-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren'e ait ¹H-NMR sonucu

Bileşik-3'ün ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (400 MHz, CDCl₃): tert-bütül yapılarından fenolik hidroksil alt kısmında yer alan gruplar δ 1.14 ppm (s, 18H, Bu^t) de pik oluştururken, amid grubunun -*p* konumundan kalan tert-bütül grubu ise 1.23 ppm (s, 18H, Bu^t) de spektrum verir. NH₂ grubuna yakın olan -CH₂- grubuna ait pik 3.65 de (d, 4H, CH₂-NH₂) yer alırken, Ar-CH₂ grupları 3.45 ppm (d, 4H, *J*= 12.6 Hz, ArCH₂Ar) de ve 4.13 (d, 4H, *J*= 12.6, ArCH₂Ar) de, OC=O yanındaki-CH₂- dirseği ise 4.59 ppm (s, 4H, OCH₂CO) de, Amid grubuna bağlı -CH₂- (CO-NH-CH₂-) protonları 4.88 (s,4H,CO-NH-CH₂-), Aril Protonlarına bakarsak, fenolik hidroksil gruplarına ait Ar-H lar 7.05 ppm (s,

8H, ArH), Fenolik –OH grupları ise 8.28 (s, 2H,-OH) yer almakta ve son olarakda Amid grubu CO-NH- piki ise 8.56 ppm (s, 2H, NH), de verdiği görülmüştür (Şekil 4.5).

4.4. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-4)

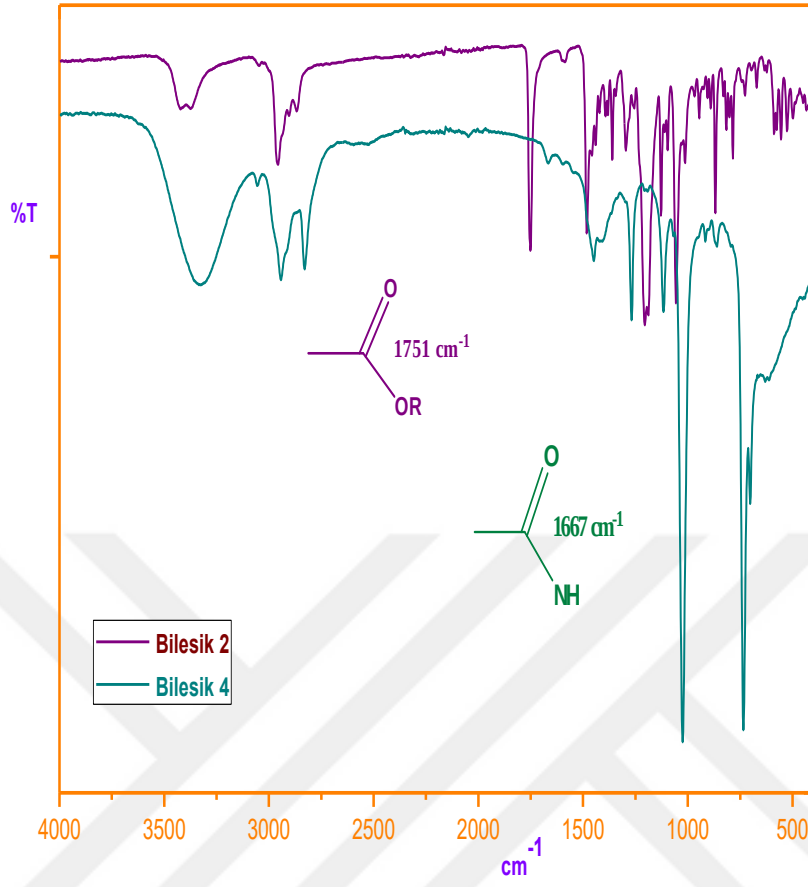
Sentezlene Diester bileşiğinin 2.13 g'ı tartılıp ve (2.5 mm Diklorometan:Metil alkol (45/45 ml) içinde çözülmesi sağlandı 15 mm 3-Morfolinopropilamin eklenir. 3 gün boyunca oda şartlarında bir karıştırıcı altında karıştırılır. Reaksiyon İnce tabaka kromatografisi ve FT-IR, ardından hammadde dönüşümüne (EtOAc:n-hekzan, 1:1).1667 cm⁻¹ **Bileşik-4** NHC=O bandı reaksiyon FT IR Spektroskopisi gözlemlendi reaksiyonun sonunda çözücü buharlaştırıldı, kalan katı parçacıklar 250 ml CHCl₃ ile çözüldü ve saf su ile yıkandı nötr bir pH'a kadar, yıkama işlemi sonrası organik kısım kuru Magnezyum Sülfat ile kurutuldu ve daha sonra filtrelendi. Süzüntü bir buharlaştırıcı ile değiştirildi. ve CH₃OH damla damla ilave edildi. Kristaller filtrasyon ile toplandı ve 80°C bir fırında kurutuldu.



Şekil 4.6. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren Sentezi (Bileşik-4)

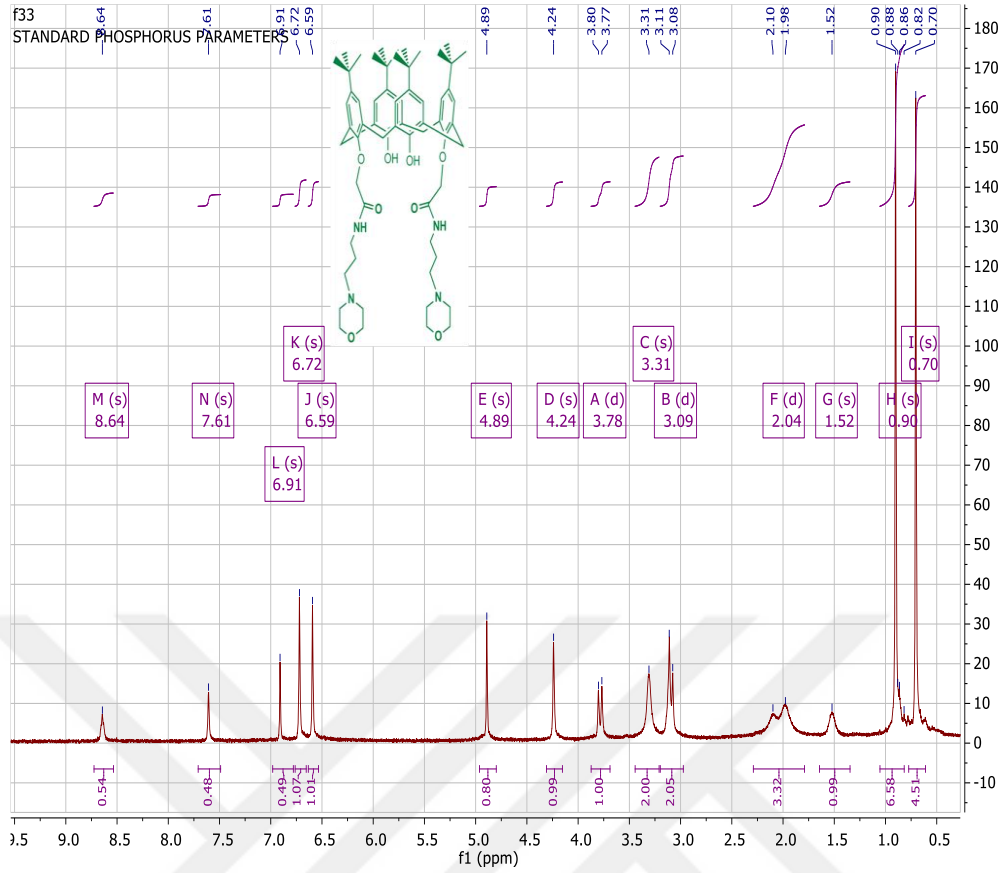
Tablo 4.4. Bileşik 4'e ait $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve elemental analiz sonuçları ile bileşiğin verimi, erime noktası ve moleköl ağırlığı

Verim: 2.00 g, % 90,91
E.n: 95 - 97°C
FT-IR (ATR) :1667 cm^{-1} (amid CO-NH)
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.70 (s, 18H, Bu^t)
0.90 (s, 18H, Bu^t)
1.52 (s, 4H, $-\text{CH}_2$ -propil)
1.98-2.10 (s, 8H, $-\text{CH}_2$ -propil)
3.09 (d,8H, $-\text{CH}_2$ Morfolin)
3.31 (d,8H, $-\text{CH}_2$ Morfolin)
3.78 (d, 4H, $J= 12.6$ Hz, ArCH_2Ar)
4.24 (d, 4H, $J= 12.6$, ArCH_2Ar)
4.89 (s, 4H, OCH_2CO)
6.59 (s, 4H, ArH)
6.72 (s, 4H, ArH)
7.61 (s, 2H,-OH)
8.64 (s, CO-NH, amid, 2H)
M_A : 1017.38 g/mol
$\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_8$, Elemental Analiz (%): C, 73.19; H, 8.72; N, 5.51
Bulunan (%);C, 73.05; H, 8.62; N, 5.75



Şekil 4.7. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren bileşiğine ait FT-IR sonucu

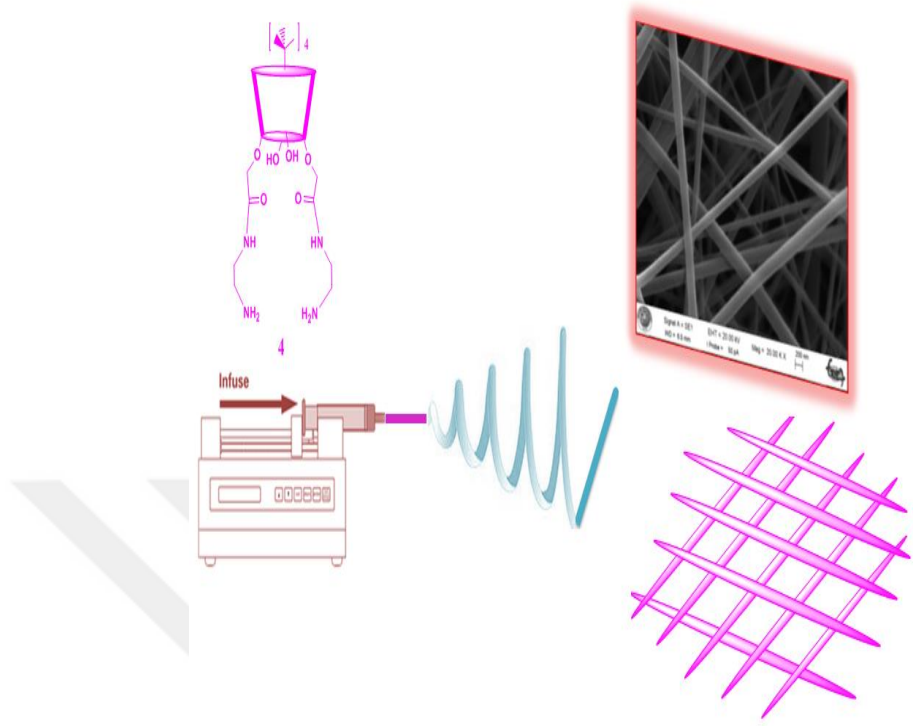
Reaksiyonun FT-IR analizinde ester karbonil bandının 1751 cm^{-1} 'den kaybolarak 1667 cm^{-1} 'deki amid karbonil bandına dönüşümü gözlemlendi. Ayrıca 3300 cm^{-1} -OH bağlarında, 2950 cm^{-1} -CH₂- titreşim bantlarında ve $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralıklarda C=C çift bağlarının titreşim bantları gözlemlenmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.8. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütill-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren bileşiğine ait NMR sonucu

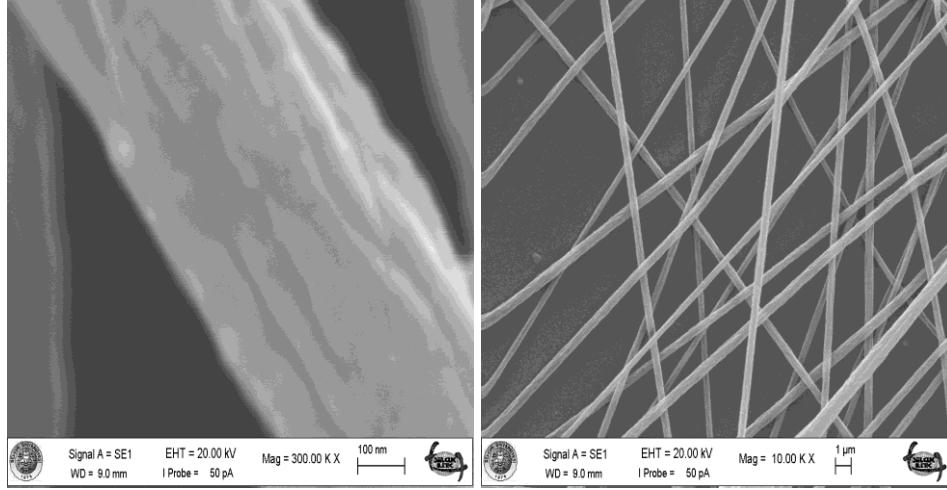
Bileşik-4'ün ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (400 MHz, CDCl_3): tert-bütill grubundan fenolik-hidroksil alt kısmında yer alan gruplar δ 0.70 ppm (s, 18H, Bu^t) de pik oluştururken, amid grubunun para konumundan kalan tert-bütill grupları ise 0.90 ppm (s, 18H, Bu^t) de spektrum verir. Propil grubuna ait $-\text{CH}_2-$ grupları ise; 1.52 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$ propil) ve 1.98-2.10 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$ propil) pik verirken, Morfolin gruplarına ait $-\text{CH}_2-$ grupları ise; 3.09 (d, 8H, $-\text{CH}_2$ Morfolin) ve 3.31 (d, 8H, $-\text{CH}_2$ Morfolin) de pik verdiği görülüyor. Ar- CH_2 grupları 3.78 ppm (d, 4H, $J=12.6$ Hz, ArCH_2Ar) de ve 4.24 (d, 4H, $J=12.6$, ArCH_2Ar) de pik verirken, $\text{OC}=\text{O}$ pikinin yanında $-\text{CH}_2-$ dirseği ise 4.59 ppm (s, 4H, OCH_2CO) de, Aril protonlarına bakıldığında Ar-H lar 6.59 ppm (s, 4H, ArH) ve 6.72 ppm de (s, 4H, ArH) olduğu, (s, 8H, ArH), Fenolik $-\text{OH}$ grupları ise 7.61 (s, 2H, $-\text{OH}$) yer almakta ve son olarakda Amid grubu $\text{CO}-\text{NH}-$ piki ise 8.64 ppm (s, 2H, NH), de verildiği görüldü (Şekil 4.8).

4.5. Bileşik 3 ve 4'den Elektrosin Yöntemi ile Nanofiber Üretimi



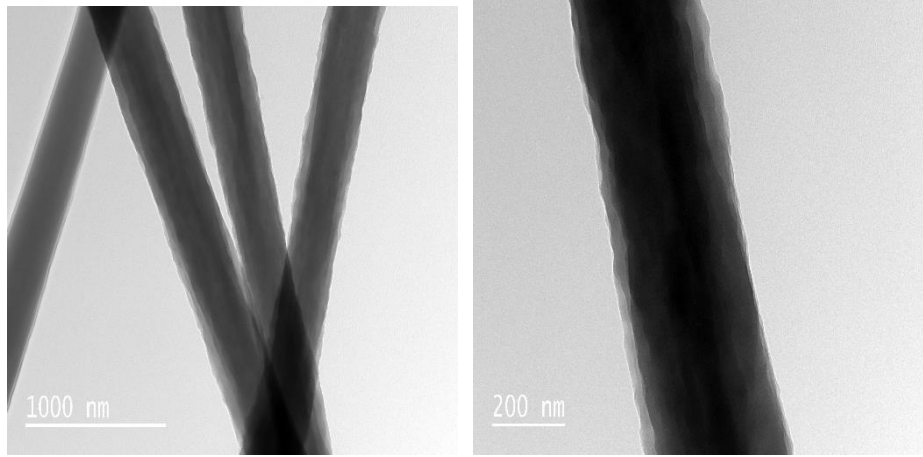
Şekil 4.9. Bileşik-3'ün Elektrosin prosesi

Elektrosin yöntemi, yukarıdaki yöntemlerle sentezlenen **Bileşik-3** nanoliflerini hazırlamak için kullanıldı. Sentezlenen **Bileşik-3**'ün uygun bir çözücü ortamında CHCl_3 ve DMF çözeltisi hazırlandıktan sonra, Hortex membranına V: 2.5-3.0 mL akış hızında 12-13.5 KV'lık bir voltaj uygulandı. L:13 cm mesafedeki metal toplayıcı ve herhangi bir katkı maddesi veya reaktif olmadan **Bileşik-3**'ün nanoliflerini çıkarır. Nanofiber işlemi sırasında elektrosin koşulları değişebilir. Elektrosin yöntemiyle üretilen nanoliflerin yüzey karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirgen elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilir.



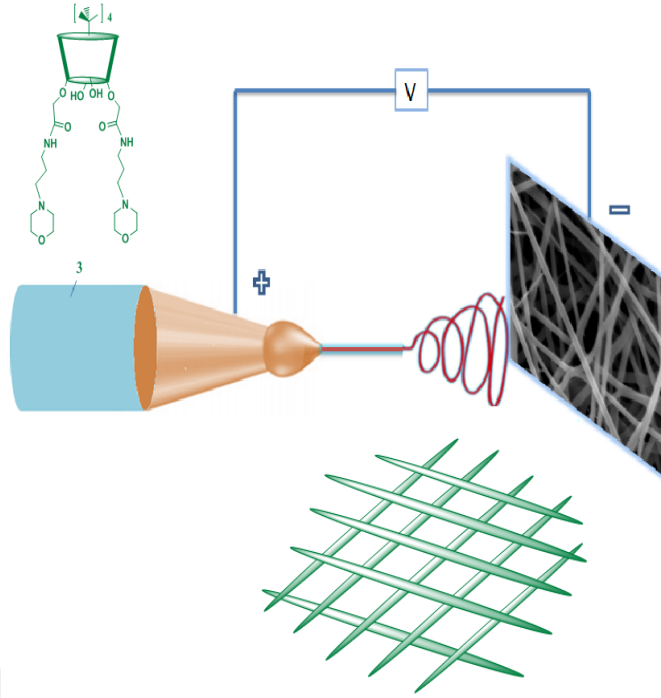
Şekil 4.10. Bileşik-3'ün SEM Analizi

Bileşik 3'ün SEM analizi 20.00 kV EHT, 50 pA akımda 9 mm çalışma mesafesinde farklı bölgelerden ikincil elektron dedektörü (SE) ile 300.000 kez (300.00 K düşük) ve 10.000 kat (10.00 KX) manyetizasyon yüzey görüntülerinin kaydedildiğini göstermektedir. 130-160 nm arasında olduğu görülmektedir. (Şekil 4.10).



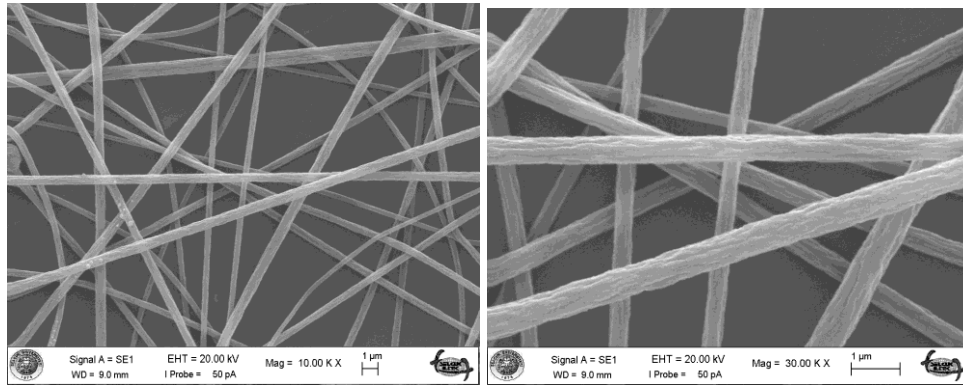
Şekil 4.11. Bileşik-3'ün TEM Analizi

Bileşik 3'ün TEM analizinin, görüntülerde görünen $200 \text{ nm}^{-1} \mu\text{m}$ ölçekleri altında analiz edildiğinde $60\text{-}100 \text{ pA/cm}^2$ aralığında yüksek çözünürlükte (UHR) 200.000 KV EHT'de analiz edildiğinde homojen bir lif yapısı gösterir (Şekil 4.11).



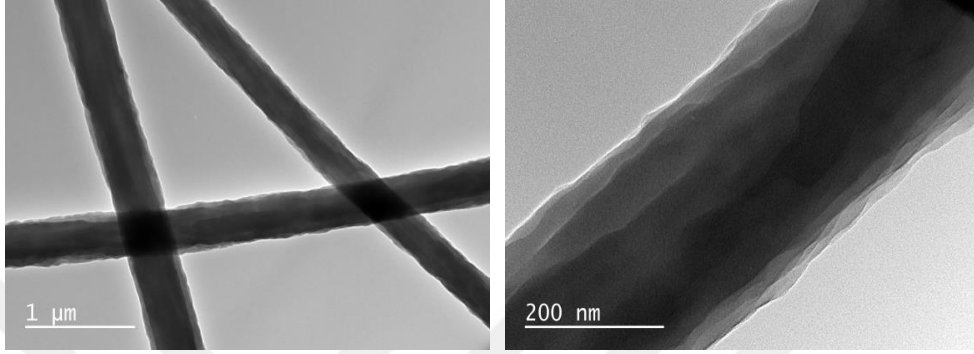
Şekil 4.12. Bileşik-4'ün Elektrosin prosesi

Belirtilen prosedürlere göre sentezlenen **Bileşik-4'ün** nanofiberlerinin üretilmesinde elektrosin yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen **Bileşik-4** uygun solvent ortamında CHCl_3 ve Dimetilformamid çözeltisinin hazırlanmasından sonra V: 2.8-3.3 mililitre akışta 12.4-14.2 KV akım uygulandığında L:13.5 cm uzaklıkta hiçbir katkı maddesi veya reaktif içermeyen **Bileşik-4** nanolifleri, bulunan metal küre içinde bulunan horteks zarına çekildi. Nanofiber işlemi sırasında elektrosin koşulları değişebilir. Elektrosin yöntemiyle üretilen nanoliflerin yüzey karakterizasyonu, SEM ve TEM ile karakterize edildi.



Şekil 4.13. Bileşik-4'ün SEM Analizi

Bileşik 4'ün SEM analizine bakıldığında 20.00 kV EHT, 50 pA akımda 9 mm çalışma mesafesinde (WD) Sekonder Elektron (SE) dedektörü ile farklı kısımlardan alınmış Magnifikasyonu 30.000 kat (30.00 KX) ve 10.000 kat (10.00 KX) yüzey görüntüleri alınmış ve, elde edilen nanoliflerin çapı 150-180 nm arasında olduğu görülmektedir. (Şekil 4.13).

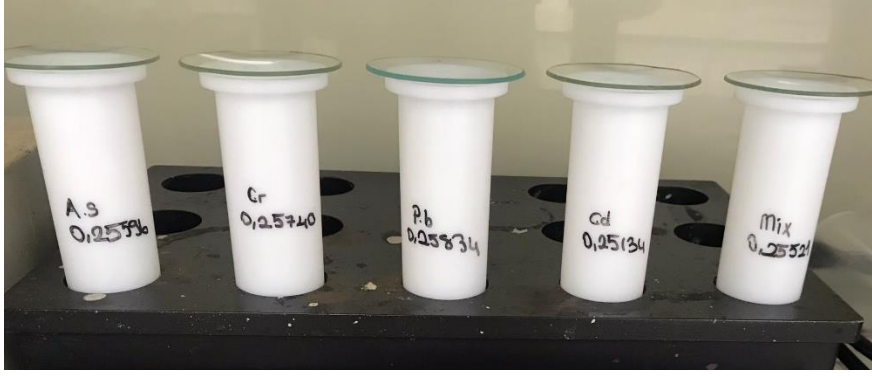


Şekil 4.14. Bileşik-4'ün TEM Analizi

Bileşik 4'ün TEM analizi, görüntülerde görünen 200 nm - 1 µm ölçekleri altında analiz edildiğinde 60-100 pA/cm² aralığında yüksek çözünürlükte (UHR) 200.000 KV EHT'de analiz edildiğinde homojen bir lif yapısı gösterir (Şekil 4.14).

4.6. Bileşik 3 ve 4'ün Nanofiberlerinin Yağlardan Ağır Metal Giderilmesi

Atık yağlardan ağır metallerin (As-Cd-Cr-Pb) uzaklaştırılmasında ilk aşama olarak yağlardan uzaklaştırmak istediğimiz metallerin atık yağ içerisinde ki sulu çözeltileri hazırlandı. EPA 6010 C metodunda belirtildiği üzere atık yağdan 0.25 gr üzerine 10 ml % 65 lik HNO₃ mikrodalga teflon içerisine ilave edilir ve As, Cd, Cr ve Pb metalleri için ayrı ayrı mikrodalgada yüksek sıcaklık ve basınçta yağ parçalanarak 1x10⁻³ M 500 ml sulu çözeltileri hazırlanır. Bu işlem atık yağlardan uzaklaştırılması istenen dört metal ve dört metal karışımı mix için yapılır.



Şekil 4.15. Atık Yağ Asitle Parçalama

Hazırlanan ekstraksiyon çözeltileri derişimleri tabloda verilmiştir.

Tablo 4.5. Ekstraksiyon çözeltileri derişimleri

As	0.75 mg/L
Cr	0.52 mg/L
Cd	1.12 mg/L
Pb	2.07 mg/L

Şekil 4.17. Ekstraksiyon çözeltileri

Hazırlanan ekstraksiyon çözeltileri 1×10^{-5} M seyreltilir ve seyreltilen ekstraksiyon çözeltilerinden 10 ml alınıp 50 ml lik erlen içerisinde ki nanofiberler üzerine ilave edilir.



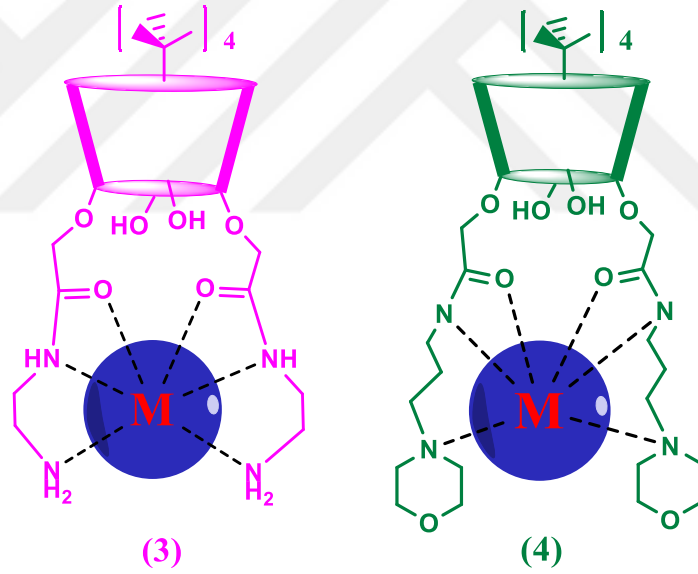
Şekil 4.18. Bileşik-3 ve 4'ün Nanofiber Ekstraksiyon Çalışmaları

Orbital çalkalayıcı üzerindeki nanofiberlerden 1saat 180 rpm sonunda yeterli miktarda alınmış ve ICP-MS analizi yapılmıştır.

Tablo 4.6. Bileşik-3 ve 4'ün ICP-MS Analiz Sonuçları

	As	Cr	Cd	Pb
Bileşik-3	72 %	86 %	68 %	79 %
Bileşik-4	65 %	82 %	70 %	74 %

Bileşik-3'ün ekstraksiyon çalışmalarına baktığımızda As %72, Cr %86, Cd%68 ve Pb'un %79 oranında absorpsiyona sahip olduğu görülmekte olup, metal iyonları ile etkileşimi Amid –NH , -NH₂ grubu ve C=O grubundaki ortaklanmamış elektron çiftleri üzerinden etkileşim gösterdiği (Şekil 4.20), yapılan miks analizinde ise %58 ile Cr iyonuna karşı etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.20. Bileşik-3 ve 4'ün Metal taşınımı model gösterimi

Bileşik-4'ün ekstraksiyon çalışmalarına baktığımızda As %65, Cr %82, Cd%70 ve Pb'un %74 oranında absorpsiyona sahip olduğu görülmekte olup, metal iyonları ile etkileşimi Amid –NH , -NH₂ grubu ve C=O grubundaki ortaklanmamış elektron çiftleri üzerinden etkileşim gösterdiği (Şekil 4.20), yapılan miks analizinde ise %45 ile Cr iyonuna karşı etkili olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

- ✓ p-ter-bütil-kaliks[4]aren diester bileşiği fonksiyonlandırılacak; 5,11,17,23-tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (**Bileşik-3**) ve 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren (**Bileşik-4**) bileşiklerinin ¹H-NMR ve FT-IR karakterizasyonu gerçekleştirildi.
- ✓ Elektrospın yöntemi ile sentezlenen kaliksaren bileşiklerin nanofiberleri üretildi.
- ✓ Üretilen nanofiberlerin yüzey karakterizasyonu SEM ve TEM analizi ile yapıldı.
- ✓ Adsorbsiyonda kullanılacak uygun konsantrasyonda As, Cd, Pb ve Cr iyonlarının çözeltileri hazırlandı.
- ✓ Nanofiberlerin ekstraksiyon çalışmaları için ağır metal adsorbsiyon derişimleri hazırlandı.
- ✓ Kullanılacak yağ numunesinin içeriğindeki ağır metal konsantrasyonlarının analizi ICP-MS cihazında bakılarak spike işlemi belirlendi.
- ✓ Elde edilen kaliksaren bazlı nanofiberler ağır metal adsorpsiyon çalışmalarında kullanıldı. Ekstraksiyon çalışması sonrası çözeltiler ICP-MS cihazı ile adsorbsiyon miktarları hesaplandı.

5.2 Öneriler

Atık yağların ülke ekonomisine kazandırılması ülke ekonomisi açısından önemli bir katmadeğer oluşturduğu bilinmektedir. Her ne kadar geri kazanılan yağların birinci sınıf yağlardan kalite olarak farklılık gösterebilir, ikinci ve üçüncü sınıf yağların kullanımında sanayide ve özel sektörde önemli bir yere sahip olup ciddi miktarda katmadeğer oluşturmaktadır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen; 5,11,17,23-tetra-ter-bütil-25,27-bis(etilenamin) amid-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (**Bileşik-3**) ve 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-bis(3-morfolinopropil) amid-26,28 dihidroksi-kaliks[4]aren (**Bileşik-4**) bileşiklerin atık yağlardaki ağır metallerin giderilmesinde kullanılması ve sonuçlarının önemli ölçüde başarılı olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar, farklı fonksiyonel gruplara sahip kalilksaren türevleride, atık yağlarda bulunan ağır metallerin giderilmesinde ve yağların geri kazanılması çalışmalarında rahatlık ile kullanılmasının önünü açacaktır.



KAYNAKLAR

Bayrakcı, M., Ertul, Ş. ve Yilmaz, M., 2009, Synthesis of di-substituted calix [4]arene based receptors for extraction of chromate and arsenate anions, *Tetrahedron*, 65 (38), 7963-7968.

Bayrakcı, M., Özcan, F. ve Ertul, Ş., 2015, Synthesis of calixamide nanofibers by electrospinning and toxic anion binding to the fiber structures, *Tetrahedron*, 71 (21), 3404-3410.

Böhmer, V., 1995, Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34 (7), 713-745.

Dhawan, B., Chen, S. I. ve Gutsche, C. D., 1987, Calixarenes, 19. Studies of the formation of calixarenes via condensation of p-alkylphenols and formaldehyde, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 188 (5), 921-950.

Durmaz, F., Memon, F. N., Memon, N. A., Memon, S., Memon, S. ve Kara, H., 2013, Preconcentration and determination of toxic metals by a new calix [4] arene bonded HPLC column, *Chromatographia*, 76 (15-16), 909-919.

Durmaz, M., Bozkurt, S., Naziroglu, H. N., Yilmaz, M. ve Sirit, A., 2011a, Chiral calix [4] arenes bearing aminonaphthol moieties as membrane carriers for amino acid methyl esters and mandelic acid, *Tetrahedron: Asymmetry*, 22 (7), 791-79.

Özcan, F., 2009, Yeni kaliks [4] aren türevlerinin sentezi ve arsenat anyonunun sulardan giderilmesinde kullanılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Gutsche, C.D., and Nam, K.C., 1988, “Calixarenes. 22. Synthesis, Properties, and Metal Complexation of aminocalixarenes”, *J. Am. Che. Soc.*, 110, 6153.

Gutsche, C. D., and Lin, L. G., 1986, “Calixarenes 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes”, *Tetrahedron*, 42 (16), 1633.

Solangi, I. B., Ozcan, F., Arslan, G. ve Ersoz, M., 2013, Transportation of Cr(VI) through calix[4]arene based supported liquid membrane, Separation and Purification Technology, 118, 470-478.

Kanamathareddy, S. ve Gutsche, C. D., 1995, Calixarenes: Selective functionalization and bridge building, The Journal of Organic Chemistry, 60 (19), 6070-6075.

Gokel, G. W., (ed) 1996, "Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests", Vol 1 of Comprehensive Submolecular Chemistry (Atwood, J. L., Davies, J. E. D., Macnicol, D. D., Vögtle, F., Lehn J-M.), (eds), Pergamon Press. New York, Oxford.

Gutsche, C.D., 1990a "p-tert-butylcalix[4]arene, p-tert-butylcalix[6]arene, p-tert-butylcalix[8]arene", Organic Synthesis, 68, p.238-246.

Gutsche, C. D., Iqbal, M. ve Alam, I., 1987, Calixarenes. 20. The interaction of calixarenes and amines, Journal of the American Chemical Society, 109 (14), 4314-

Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H. ve Muthukrishnan, R., 1981, Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol, Journal of the American Chemical Society, 103 (13), 3782-3792.

Gutsche, C. D. ve Levine, J. A., 1982, Calixarenes. 6. Synthesis of a functionalizable calix [4] arene in a conformationally rigid cone conformation, Journal of the American Chemical Society, 104 (9), 2652-2653.

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.

Gutsche, C.D., Vicens, J., and Böhmer, V.(Eds), 1990b "Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes", p:3-37.

Gutsche, C. D., Dhawan, B., Levine, J. A., No, K. H. ve Bauer, L. J., 1983, Calixarenes 9: conformational isomers of the ethers and esters of calix [4] arenes, Tetrahedron, 39 (3), 409-426.

Gutsche, C. D. ve Bauer, L. J., 1985, Calixarenes. 14. The conformational properties of the ethers and esters of the calix [6] arenes and the calix [8] arenes, Journal of the American Chemical Society, 107 (21), 6059-6063.

Gutsche, C.D., Levine, J.A., and Sujeeth, P.K., 1985, “Calixarenes. 17. unfunctionalized Calixarenes: The Claisen Rearrangement Route”, J. Org. Chem., 50, 5802.

Feng, L., Li, S., Li, H., Zhai, J., Song, Y., Jiang, L. ve Zhu, D., 2002, Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers, Angewandte Chemie, 114 (7), 1269-1271.

Gebauer, S., Friebe, S., Gübitz, G. ve Krauss, G.-J., 1998, High performance liquid chromatography on calixarene-bonded silica gels. II. Separations of regio-and stereoisomers on p-tert-butylcalix [n] arene phases, Journal of Chromatographic Science, 36 (8), 383-387.

Böhmer W., Loon J.-D. V., Kraft D., Ankon M. J. K., Verboom W., Harkema S., Vogt W.,Reinhoudt D. N. 1990. “Calix[4]Arenes”, Journal of Organic Chemistry, 55, 5176-5179.

Gutsche C.D. 1989. “Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes” The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London,62.

Groenen L.C., Reinhoudt D. N. 1992. “ Calix[4]arenes, Molecular Platforms for Supramolecular Structures”, University of Twente, Nesterland,58.

Bayrakci M., Ertul Ş., Yilmaz M. 2009. “Synthesis of di-substituted calix [4] arene-based receptors for extraction of chromate and arsenate anions”, Tetrahedron, 65, 7963-7968. Lee J.Y., Kim H.J., Jung J.H., Sim W., Lee S.S. 2008 “Networking of calixcrowns: from heteronuclear endo/exocyclic coordination polymers to aphotoluminescence switch.” Journal of the American Chemical Society, 130, 13838-13839.

Demirel A., Dogan A., Canel E., Memon S.,Yilmaz M., Kilic E. 2004. “Hydrogen Ion-SelectivePoly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode Based On A p-Tert-Butylcalix4arene-Oxacrown-4”, Talanta, 62,123–129.

Okur S., Kus M., Ozel F., Aybek V., Yilmaz M. 2010. "Humidity Adsorption Kinetics of Calix[4]arene Derivatives Measured Using QCM Technique", *Talanta*, 81, 248-251.

Bozkurt S., Durmaz M., Yilmaz M., Sirit A. 2008. "Calixarene-based chiral phase-transfer catalysts derived from cinchona alkaloids for enantioive synthesis of alpha-amino acids", *Tetrahedron: Asymmetry*, 19, 618-623.

Akceylan E., Bahadir M., Yilmaz M. 2009. "Removal efficiency of a calix4arene -based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines," *Journal of Hazardous Materials*, 162, 960-966.

Oh S.W., Moon J.D., Lim H.J., Park S.Y., Kim T., Park J., Han M.H., Snyder M., Choi E.Y. 2005. "Calixarene derivative as a tool for highly sensitive detection and oriented immobilization of proteins in a microarray format through noncovalent molecular interaction", *Faseb Journal*, 19, 1335-7.

Ozcan F., Sahin O., Yilmaz M. 2009. "Synthesis Of A Glutaraldehyde Derivative Of Calix4Arene As A Cross-Linker Reagent For Lipase Immobilization" *Journal Of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 63, 123-129.

Erdemir S., Sahin O., Uyanik A., Yilmaz M. 2009. "Effect of the glutaraldehyde derivatives of Calixnarene as cross-linker reagents on lipase immobilization," *Journal Of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry J*, 64, 273-282.

Rudershausen S., Grüttner C., Frank M., Teller J., Westphal F. 2002. "Multifunctionalsuperparamagnetic Nanoparticles For Life Science Applications", *European Cells and Materials*, 3, 81-83.

Yu M.K., Jeong Y.Y., Park J., Park S., Kim J.W., Min J.J., Kim K., Jon S. 2008. "Drug-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles for combined cancer imaging and therapy in vivo" *Angewandte Chemie International Edition* 47, 5362-5365.

Ozcan F., Ersoz M., Yilmaz M. 2009. "Preparation and application of calix4arene-grafted magnetite nanoparticles for removal of dichromate anions", *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 29, 2378- 2383.

Sayin S., Ozcan F., Yilmaz F., 2010, "Synthesis and Evaluation of Chromate and arsenate Anions Extraction ability of a N-Methyl-Glucamine Derivative of Calix4arene Immobilized onto Magnetic. *Journal of Hazardous Materials*", 178, 312-319.

Chen G.D., Miao Yue-E., Liu T. 2013 "Electrically Conductive Polyaniline/Polyimide Nanofiber Membranes Prepared via a Combination of Electrospinning and Subsequent In situ Polymerization", *ACS Applied Materials & Interfaces* , 5, 1206-1212.

Chen M., Wang C., Fang W., Wang J., Zhang W., Jin G., Diao G. 2013 "Electrospinning of Calixarene-Functionalized Polyacrylonitrile Nanofiber Membranes and Application as an Adsorbent and Catalyst Support", *Langmuir*, 29, 11858–11867.

Kaestner M., Rangelow I.W. 2012. "Scanning probe nanolithography on calixarene", *Microelectronic Engineering*, 97, 96–99.

Celebioglu A., Uyar T. 2012 "Electrospinning of nanofibers from non-polymeric systems: polymer- free nanofibers from cyclodextrin derivatives", *Nanoscale*, 4, 621–631.

Zhang W., Chen M., Zha B., Diao G. 2012 "Correlation of polymer-like solution behaviors with electrospun fiber formation of hydroxypropyl- β -cyclodextrin and the adsorption study on the fiber", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 9729–9737.

Bayrakci M., Ozcan F., Ertul S. 2015 "Synthesis of calixamide nanofibers by electrospinning and toxic anion binding to the fiber structures" , *Tetrahedron*, 71, 3404-3410.

ÖZGEÇMİŞ

Eylem ÖZYAKIŞIR, İlk ve orta öğrenimini 2007 yılında lise öğrenimini ise 2011 yılında İstanbul'da tamamladıktan sonra 2012 yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünü kazandı. 2017 yılının bahar döneminde lisans öğrenimini birincilik ile bitirdi ve 2019 yılının güz döneminde Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisans yapmaya başladı.

Aldığı Lisansüstü Dersler ve Seminerler

- Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonları
- Karbon Kimyası (Organik Sentezlerde Karbonyonlar)
- Bilimsel Araştırma Yöntemleri Ve Yayın Etiği
- Organik Çözücüler
- Adli Kimya
- Katı Faz Ekstraksiyonları
- Endüstriyel Bitkisel Ürünler Ve İncelenmesi
- Tabii Antioksidanlar
- Termal Analiz Metodları
- Yeni Tipte Kaliks Arenlerin Sentezi Ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi 1
- Yeni Tipte Kaliks Arenlerin Sentezi Ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi 2

Seminer Konusu

- Atık Yağların Geri Kazanımı