

AKÜ FEMÜBİD 14 (2014) 011201 (1-11)

AKU J. Sci. Eng. 14 (2014) 011201 (1-11)

DOI: 10.5578/fmbd.6913

Araştırma Makalesi / Research Article

Halkalı Yapıdaki Kaliks-crown Türevlerinin Sentezi ve Faz-transfer Reaksiyonlarında Kullanılması

Gülderen Uysal Akkuş, Emel Karaoğul Öz

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar.
e-posta: guakkus@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:12.11.2013; Kabul Tarihi:29.12.2013

Özet

Bu çalışma, toksik metal katyonlar ve anyonlar için seçimli ekstraktant olan yeni halkalı yapıya sahip kaliks-crown türevlerinin sentezlenmesini ve bu bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını içermektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ¹H NMR, Kütle) ve element analizi ile aydınlatıldı. Sentez çalışmalarında, literatürde belirtilen metodlardan yararlanarak 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren **1** sentezlendikten sonra, bu bileşik toluenli ortamda alüminyum klorür beraberinde fenol ile etkileştirilerek *p*-köşesindeki *ter*-bütil grupları giderildi. Daha sonra asetonitrilin çözücü olduğu ortamda K₂CO₃ beraberinde *p*-nitrobenzil bromür ile etkileştirilerek bileşik (**3**) sentezlendi. Elde edilen **3** nolu bileşik Cs₂CO₃'lü ortamda asetonitrilin çözücü olarak kullanılmasıyla sırasıyla trietilenglikolditosilat ile etkileştirilerek **4** nolu bileşik, 1,8-ditosilato-3,6-ditiyaoktan ile etkileştirilerek de **5** nolu bileşik elde edildi. Daha sonra **4** ve **5** nolu bileşiklerin yapılarındaki NO₂ grupları susuz etil asetat ve metanol karışımı içerisinde Raney-Ni ile hidrazin beraberinde etkileştirilerek amino gruplarına indirgendi (**6** ve **7**). Elde edilen bu **6** ve **7** nolu bileşikler ayrı ayrı susuz THF içerisinde piridin beraberinde adipoil klorür ile etkileştirilerek **8** ve **9** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini görmek için alkali (Li⁺, Na⁺, K⁺ ve Cs⁺) ve geçiş metallerinin (Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ ve Hg²⁺, Pb²⁺) pikrat çözeltileri ve Cr₂O₇⁼ ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre **8** nolu bileşiğin Na metaline karşı seçici olduğu görülürken **9** nolu bileşiğin özellikle Hg²⁺ katyonuna karşı seçici davrandığı görülmektedir. Ayrıca değişik pH'larda dikromat anyon ekstraksiyon çalışmalarından **6** nolu bileşiğin Na₂Cr₂O₇⁼ i büyük oranlarda sulu fazdan organik faza taşıdığı gözlemlendi

Anahtar kelimeler

“Kaliksaren”, “Geçiş metal”, “Kalikscrown”, “Faz transfer”, “Çözücü ekstraksiyonu”

Synthesis of Cyclic Calix-crown Derivatives and Using in the Phase-Transfer Reactions

Abstract

This study comprises synthesis of calixcrown derivatives containing cyclic structure that are selective extractants for toxic metal cations and their liquid-liquid extraction studies. Structures of these compounds were characterized by spectroscopic techniques (FTIR, ¹H NMR, MAS) and elemental analysis. Synthetic work was carried out according to the methods described in the literature. After the synthesis of 5,11,17,23-tetra-*ter*-butyl-25,26,27,28-tetra-hydroxycalix[4]arene (**1**) *ter*-butyl groups on the *p*-position were removed by treating this compound with phenol in toluene along with aluminum chloride. Then compound **3** was obtained by treating compound **2** with *p*-nitrobenzyl bromide in acetonitrile in the presence of K₂CO₃. Compound **4** and **5** were obtained by reacting with compound **3** with triethyleneglycol ditosylate and 1,8-diptosylate-3,6-dithiaoctane respectively with Cs₂CO₃ in dry acetonitrile. Then nitro groups of these compounds were reduced individually by treatment of these compounds with Raney-Ni in the mixture of ethylacetate and methanol along with hydrazine (**6** and **7**). The compound **6** and **7** were reacting with adipoilchloride along with pyridine in dry THF individually to obtain compound **8** and **9**. To view the ion transport properties of these compounds liquid-liquid extraction studies were performed with alkali (Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺) transition metal (Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺, Pb²⁺) cations and Cr₂O₇⁼ anion. From the extraction data it has been concluded that the

Key words

“Calixarene”, “Transition metal”, “Calixcrown”, “Phase-transfer”, “Solvent extraction”

compound **8** is selective against Na metal, while the compound **9** is selective, especially against Hg²⁺ cation. Additionally It has been observed from the dichromate anion extraction studies that the compound **6** transported large amounts of Na₂Cr₂O₇ from aqueous phase into the organic phase.

1. Giriş

İnsanların ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde buldukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel bir ortam olan çevre teknolojideki hızlı artışa paralel olarak günden güne kirlenmektedir. İnsanlar, çevrenin korunması için gerekli olan çabayı göstermek mecburiyetindedirler çünkü çevrenin korunmaması demek, insanlığında bir sona doğru gidişi demektir. Bu nedendir ki çevre kirliliğini en aza indirmek ve kirlenen çevreyi eski haline getirmek için yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Çoğu bilim insanı çevre kirliliğine neden olan toksik katyon ve anyonların buldukları ortamdaki giderilmesine yönelik değişik metotlar geliştirmişlerdir. Bunlar arasında en çok kullanılan metotlar adsorpsiyon ve nanofiltrasyon-komplekleşme metodudur. Brake, *et al.* 1993, Conner, *et al.* 1993^a, 1993^b, Dedek, *et al.* 1994; Memon, *et al.*, 2004; Qazi, *et al.* 2013, Okur, *et al.*, 2010) Bu metotlarda kullanılan adsorban veya ligantlar siklodekstrinler ve crown eterlerden sonra supramoleküler kimyada üçüncü bir bileşik olarak kabul edilen bir fenol formaldehit oligomeri olan “kaliksarenler” dir. Kaliksarenler, kolaylıkla sentezlenebilmeleri ve farklı fonksiyonel gruplarla türevlendirilebilmeleri aynı zamanda katyon, anyon ve organik moleküllerle konuk-konak kompleksi oluşturabilmeleri sebebiyle son yıllarda çalışılan en önemli konulardan birisi haline gelmiştir (Karaküçük, *et al.* 2005; Durmaz, 2007; Sayın, *et al.* 2010; Sayın, *et al.* 2013 Yang, 2010; Bereczki, 2006; Deligöz, *et al.* 2008; Liu, *et al.* 2009; Tabakçı, *et al.* 2007; Bouhroum, *et al.* 2008; Kim, *et al.* 2003; Demirtaş, *et al.* 2008; Memon, *et al.* 2001; Creaven, *et al.* 2006; Gao, *et al.* 2007; Halouani, *et al.* 2004; Ungaro, *et al.* 2005; Chen, *et al.* 2006; Alpoğuz, *et al.* 2002; Uysal Akkus, *et al.* 2008; Sayın, *et al.*, 2011).

Bu çalışmada amacımız, fenolik oksijenleri üzerinden 1,3-karşılıklı konformasyona sahip bis-kaliks-aza-crown bileşiklerini sentezlemek ve çevre kirlenmesinde önemli bir rol oynayan bazı toksik katyon ve anyonlarla sıvı-sıvı ekstraksiyonlarını yaparak seçimli olup olmadığını incelemektir.

2. Materyal ve Metot

Erime noktası Barnsted/Electrothermal marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ¹H NMR spektrumları CDCl₃ içinde Bruker 400 MHz spektrofotometresi ile alındı ve standart olarak TMS kullanıldı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FTIR System Spectrum BX spektrofotometresinden alındı. UV-visible ölçümlerinde Shimadzu UV-1700 pharma spektrometresi kullanıldı. Elementel analiz tayinleri, Elementar CHNS cihazı ile yapıldı. ESI-MS spektrumları Varian MAT 312 spektrometresiyle alındı.

Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanılarak yapıldı. Kolon kromatografisi çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063mm, 230-240 mesh) kullanıldı. NaH, % 60'lık parafinli olarak kullanıldı ve kullanılmadan önce iki kez *n*-hekzan ile yıkandı. Asetonitril ve toluen (BDH) CaH₂ ile tetrahidrofurana sodyum/benzofenon üzerinden geri soğutucu altında kaynatılarak kurutulduktan sonra fraksiyonlu destilasyonla destillenip kullanıldı. CH₂Cl₂, CaCl₂'den ve MeOH, Mg üzerinden destillenip kullanıldı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

Bileşikler (**1-3**) literatürdeki metotlara göre (Gutsche, *et al.* 1990, Tabakçı, *et al.* 2004) sentezlendi. Diğer bileşikler (**4 - 9**) ise aşağıda verilen metotlara göre sentezlendi.

2.1. Kimyasal Sentezler

2.1.1. 25,27- bis- (4- nitrobenziloksi) kaliks [4]-oxacrown-4 (4)

3 nolu bileşik (8,25 mmol; 5,73 g), trietilenglikolditosilat (9,05 mmol; 4,15 g), Cs₂CO₃ (24,75 mmol; 8,06 g) ve susuz CH₃CN (200 mL) karışımı 24 saat azot atmosferi altında reflux edilir. Soğutulan karışım CH₂Cl₂' da çözülür ve %10'luk sulu HCl ile asitlendirilir. Organik faz susuz MgSO₄ ile kurutulur. Silika kolondan (EtOAc: Hekzan) saflaştırılır. Verim: % 73; en: 249°C. IR: 1522 cm⁻¹, (NO₂). ¹H NMR (CDCl₃); 3,51 ppm (t, 4H, CH₂O); 3,79 (t, 4H, CH₂O); 3,87 (s, 8H, ArCH₂Ar); 4,10 (s, 4H, ArOCH₂); 5,21 (s, 4H, ArCH₂O); 6,98-7,08 (m, 8H, ArHp-calix); 7,12-7,18 (m, 4H, ArHm-calix); 7,58 (s, 4H, s, 4H, ArH, 4-nitrofenil-H_{2,6}); 8,12 (s, 4H, ArH, 4-nitrofenil-H_{3,5}). ESI-MS m/z : 809,9 [M+H]⁺. Anal. Hesaplanan: C₄₈H₄₄N₂O₁₀: C, 71,27; H, 5,48; N, 3,46; Bulunan: C, 71,32; H, 5,42; N, 3,61.

2.1.2. 25, 27- bis- (4- nitrobenziloksi) kaliks [4]-tiyacrown-4 (5)

3 nolu bileşik (5,10 mmol; 3,54 g), 1,8-ditosilato-3,6-ditiyaoktan (9,05 mmol; 4,44 g), Cs₂CO₃ (24,75 mmol; 8,06 g) ve susuz CH₃CN (200 mL) karışımı 24 saat azot atmosferi altında reflux edilir. Soğutulan karışım CH₂Cl₂' da çözülür ve %10'luk sulu HCl ile asitlendirilir. Organik faz susuz MgSO₄ ile kurutulur. Silika kolondan (EtOAc: Hekzan) saflaştırılır. Verim: % 69; en: 231°C. IR: 1512 cm⁻¹, (NO₂), ¹H NMR (CDCl₃); 2,90 ppm (t, 8H, CH₂S), 3,78 (s, 8H, ArCH₂Ar), 4,35 (t, 4H, OCH₂), 5,21 (s, 4H, ArOCH₂), 6,83-6,99 (m, 8H, ArHp-calix), 7,23-7,38 (m, 4H, ArHm-calix), 7,64 (s, 4H, ArH, 4-nitrofenil-H_{2,6}), 8,21 (s, 4H, ArH, 4-nitrofenil-H_{3,5}). ESI-MS m/z : 842,0 [M+H]⁺. Anal. Hesaplanan: C₄₈H₄₄N₂O₈S₂: C, 68,55; H, 5,27; N, 3,33; S, 7,63. Bulunan, C, 67,50; H, 5,12; N, 3,11; S, 7,57.

4 ve 5 nolu bileşiklerin indirgenmesi için genel metod:

1,0 g Raney-Ni sırasıyla 4 (3,63 mmol; 2,94 g) ve 5 (3,63 mmol; 3,05 g) nolu bileşiklerin etil asetat (100 mL) ve metanol (75 mL) karışımındaki çözeltisine ilave edilir. Bu karışıma 10 mL N₂H₄·H₂O oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak kısım kısım ilave edilir. Reaksiyon karışımı 5 saat bir geri soğutucu altında kaynatılır. Tekrar 10 mL N₂H₄·H₂O ilave edilir ve karışım 6 saat daha bir geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım süzülür, ve kalıntı CH₂Cl₂ ve aseton ile yıkanır. Süzüntüler birleştirilerek düşük basınç altında konsantre edilir ve buzlu-su üzerine karıştırılarak ilave edilir. Ham ürün süzülür ve kurutulur daha sonra metanolla etkileştirilerek 6 ve 7 nolu ürünler elde edilir.

2.1.3. 25, 27- bis- (4- aminobenziloksi) kaliks [4]-oxacrown-4 (6)

Verim: % 62; en: 252 °C. IR: 3392 cm⁻¹ (N-H). ¹H NMR (CDCl₃); 3,49 ppm (t, 12H, CH₂CH₂O), 3,85 (s, 8H, ArCH₂Ar), 5,17 (s, 4H, CH₂OAr), 5,37 (brs, 4H, NH₂), 6,51-6,73 (s, 4H, ArH, 4-aminofenil-H_{3,5}), 6,90-7,01 (m, 8H, ArHp-calix), 7,09-7,16 (m, 4H, ArHm-calix), 7,28 (s, 4H, ArH, 4-aminofenil-H_{2,6}), ESI-MS m/z : 749,9 [M+H]⁺. Anal. Hesaplanan: C₄₈H₄₈N₂O₆: C, 76,98; H, 6,46; N, 3,74; Bulunan, C, 76,82; H, 6,52; N, 3,61.

2.1.4. 25, 27- bis- (4-aminobenziloksi) kaliks [4]-tiyacrown-4 (7)

Verim: % 60; en: 270 °C. IR: 3385 cm⁻¹ (N-H). ¹H NMR (CDCl₃); 2,86 ppm (t, 8H, CH₂CH₂S), 3,83 (s, 8H, ArCH₂Ar), 4,32 (t, 4H, CH₂CH₂O), 5,17 (s, 4H, CH₂OAr), 5,33 (brs, 4H, NH₂), 6,56-6,67 (s, 4H, ArH, 4-aminofenil-H_{3,5}), 6,93-7,05 (m, 8H, ArHp-calix), 7,12-7,20 (m, 4H, ArHm-calix), 7,28 (s, 4H, ArH, 4-aminofenil-H_{2,6}). ESI-MS m/z : 782,0 [M+H]⁺. Anal. Hesaplanan: C₄₈H₄₈N₂O₄S₂, C, 73,81; H, 6,19; N, 3,59; S, 8,21. Bulunan, C, 73,89; H, 6,42; N, 3,61; S, 8,30.

2.1.5. 6 nolu bileşiğin adipoil klorür ile etkileştirilmesi (8)

500 mL'lik üç boyunlu bir balona THF (200 mL) ve 0,15 mL piridin alınır. Balona bir geri soğutucu takılarak çözücü kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Bileşik **6** (0,97 mmol, 0,73 g), adipoilklorür (0,97 mmol, 1:1 eşdeğer, 0,18 g) ayrı ayrı THF (50 mL) içinde çözülür ve iki ayrı damlatma hunisine alınır. Damlatma hunileri balonun iki ayrı ağzına yerleştirilir. Reaktiflerin ilavesi kaynama sıcaklığında sürekli karıştırılarak yavaş yavaş ve eşit miktarda olacak şekilde 5 saat içinde yapılmalıdır. Reaksiyon karışımı ilaveten 12 saat daha bir geri soğutucu altında kaynatılır. Bundan sonra, soğutulan karışım süzülür ve süzüntü çözücünün çoğu uzaklaşmaya kadar evaporatörde tutulur. Konsantre haldeki kalıntıya buzlu su ilave edilir, seyreltik HCl ile muamele edilir ve su ile yıkanır. Ham ürün hekzan-metanol sisteminden kristallendirilir. Verim: % 63; en:149-150 °C. IR(KBr) 1671 cm⁻¹ (NHC=O). ¹H NMR (CDC1₃), δ 1,72 ppm (m, 6H, CH₂CH₂), 2,21 (t, 4H, COCH₂); 3,42 (t, 12H, CH₂CH₂O); 3,90 (s, 8H, ArCH₂Ar); 5,22 (s, 4H, CH₂OAr); 6,85-6,93 (m, 4H, ArHp-calix), 6,99-7,18 (m, 8H, ArHm-calix), 7,38 (s, 4H, ArH, N-fenilamit-H_{2,6}), 7,61 (s, 4H N-fenilamit-H_{3,5}), 8,1(2H, NH). ESI-MS m/z : 874,0 [M+H]⁺. Anal. Hesaplanan: C₅₅H₅₆N₂O₈: C, 75,67; H, 6,47; N, 3,21. Bulunan C, 75,98; H, 6,36; N, 3,14.

2.1.6. 7 nolu bileşiğin adipoilklorür ile etkileştirilmesi (9)

500 mL'lik üç boyunlu bir balona THF (200 mL) ve 0,15 mL piridin alınır. Balona bir geri soğutucu takılarak çözücü kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Bileşik **7** (0,97 mmol, 0,76 g), adipoilklorür (0,97 mmol, 1:1 eşdeğer, 0,18 g) ayrı ayrı THF (50 mL) içinde çözülür işleme yukarıdaki gibi devam edilir. Verim: % 60; en:153-158 °C. IR(KBr) 1686 cm⁻¹ (NHC=O). ¹H NMR (CDC1₃), δ 1,68 ppm (m, 6H, CH₂CH₂), 2,25 (t, 4H, COCH₂); 2,86 (t, 8H, CH₂CH₂S); 3,81 (s, 8H, ArCH₂Ar); 4,28 (t, 4H, ArOCH₂CH₂); 5,20 (s, 4H, CH₂OAr); 6,83-6,90 (m, 4H, ArHp-calix), 7,01-7,19 (m, 8H, ArHm-calix), 7,30 (s, 4H, ArH, N-fenilamit-H_{2,6}), 7,55 (s, 4H N-fenilamit-H_{3,5}), 8,05 (s, 2H, NH). ESI-MS m/z : 906,2 [M+H]⁺. Anal. Hesaplanan: C₅₅H₅₆N₂O₆S₂, C, 72,98; H, 6,24; N,

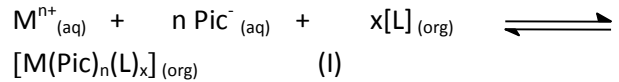
3,09, S, 7,08. Bulunan C, 72,85; H, 6,16; N, 3,04, S, 6,95.

2.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Pikrat/dikromat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılır (Pedersen, J., 1967). 10 mL 2,5x10⁻⁵ M sulu pikrat çözeltisi veya 1x 10⁻⁴ M dikromat çözeltisi 10 mL 1x10⁻³ M kaliksarenin CH₂Cl₂'deki çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınır, bir mekanik sallayıcıyla 2 dak. kuvvetle sallanır. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda 25°C'da 1 saat manyetik olarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dak. beklenir.

2.2.1. Log-log plot analizleri

Ekstraksiyon kabiliyetinin ölçülebilmesi için katyonun iki faz arasında dağılıma sabiti D'nin hesaplanması gerekir. Genel ekstraksiyon denge denklemi eşitlik (I)'de verildiği gibidir.



Ekstraksiyon denge sabiti eşitlik (II)'de verilmiştir:

$$K_{ex} = \frac{[M(Pic)_n(L)_x]}{[M^{n+}] [Pic^{-}]^n [L]^x} \quad (II)$$

ve dağılıma oranı D eşitlik (III)'deki gibi tanımlanmalıdır:

$$D = \frac{[M(Pic)_n(L)_x]}{[M^{n+}]} \quad (III)$$

Eşitlik (III) eşitlik (II)'de yerine koyulup her iki tarafın logaritması alınırsa eşitlik (IV) elde edilir:

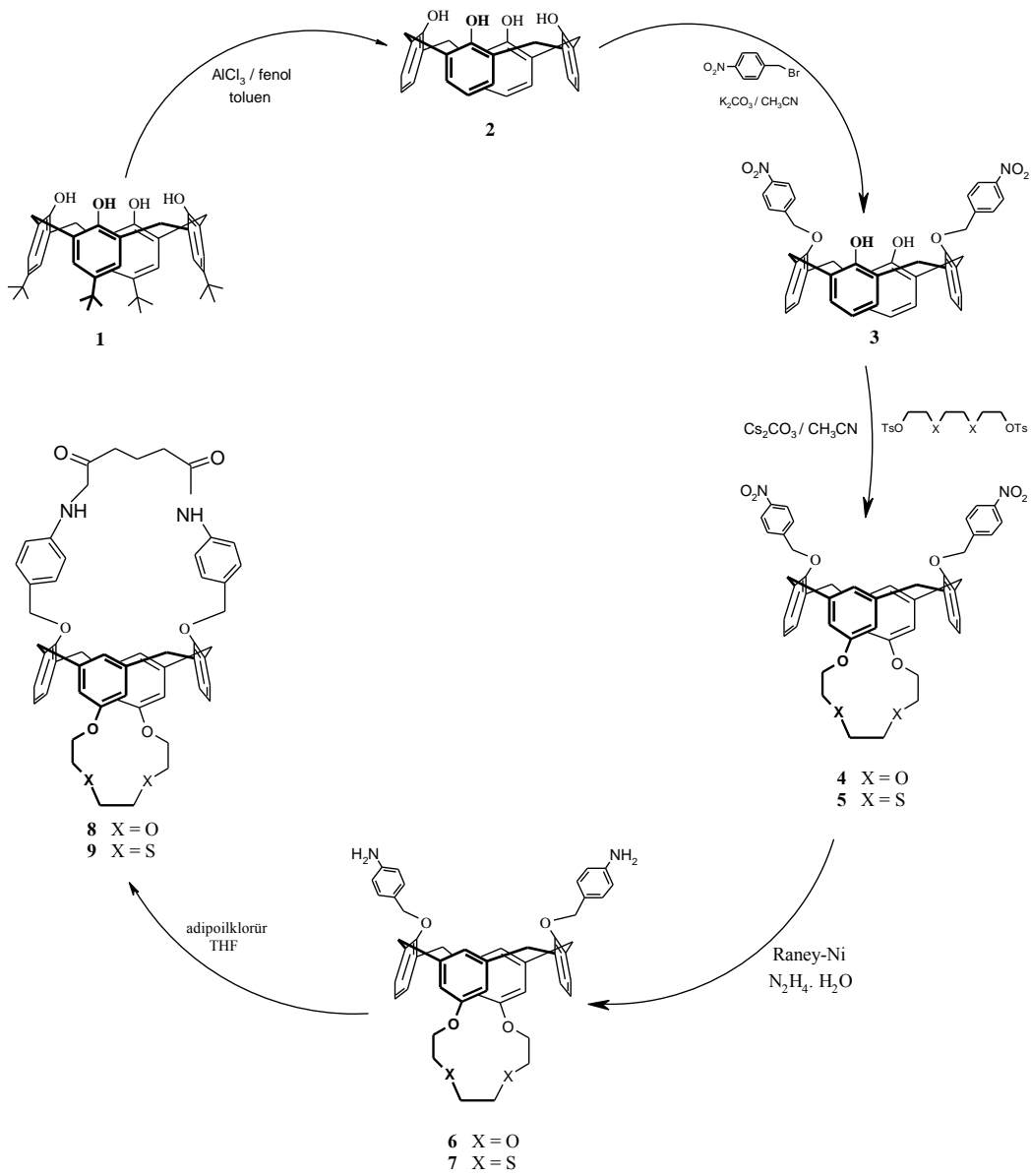
$$\log D = \log (K_{ex}[Pic^{-}]^n) + x \log [L] \quad (IV)$$

Buradan log D'ye karşı log [L] grafiği lineerdir ve doğrunun eğimi ekstraksiyonda katyonla birleşen ligandların sayısına eşittir.

3. Bulgular

Bu çalışmadaki hedefimiz 1,3-karşılıklı konformasyona sahip bis-kaliks-aza-crown bileşiklerini sentezlemek ve sentezlediğimiz bu bileşiklerin, çevre kirliliğinde çok önemli bir rol oynayan bazı toksik katyon ve anyonlarla sıvı-sıvı ekstraksiyonlarını yapmaktır. Bu amaç doğrultusunda başlangıç maddesi 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1) literatüre (Gutsche, *et al.* 1990) göre sentezlendi. Daha sonra *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (1) literatüre göre (Gutsche, *et al.* 1986) metanol/toluen ortamında $AlCl_3$ ile etkileştirilerek dealkilasyon

işlemi gerçekleştirildi ve kaliks[4]aren (2) elde edildi. Elde edilen bileşik 2 literatüre (Tabakcı, *et al.* 2004) göre *p*-nitro benzil bromür ile K_2CO_3 varlığında susuz asetonitrilin çözücü olduğu ortamda etkileştirildi. Reaksiyon sonunda 2 nolu bileşik %48 Verim:le elde edildi. Kaliks[4]arenin dört farklı konformasyonunun olduğu bilinmektedir. Bunlar koni, kısmi koni, 1,3-karşılıklı ve 1,2-karşılıklı konformasyonlarıdır. Kaliks[4]arenin bu konformasyonlardan hangisine sahip olduğu 1H NMR spektrumu ile anlaşıldı



Şekil 3.1. Sentez şeması

Tablo 3.1. Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri

Ligand	Ekstrakte Edilen Metal Tuzu (%)			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
4	23,1	47,1	27,0	11,2
6	12,0	36,3	21,8	19,7
8	<1,0	65,0	17,1	22,3

Sulu faz [metal nitrat]= 1×10^{-2} M ; [pikrik asit] = $2,5 \times 10^{-5}$ M ; organik faz, diklormetan, [ligand] = 1×10^{-3} M 25 °C, 1 saat.

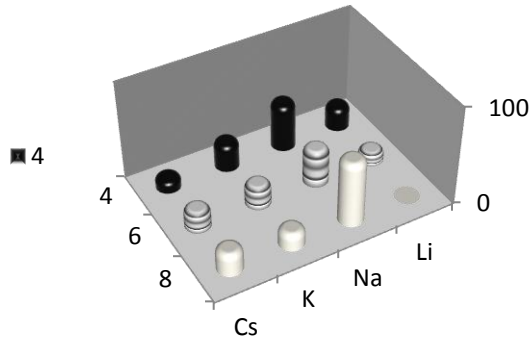
(Gutsche, *et al.* 1983). Yapılan ¹H NMR analizi sonucu ArCH₂Ar piklerinin δ 3,31 ve 4,22 ppm de iki çift AB tipi dublet vermesi bileşik 2'nin koni konformasyonunda, olduğunu göstermektedir. Aromatik meta protonlarının 7,32 ve orto protonların 8,23 ppm'de gözlenen pikleri *p*- nitro benzil grubunun süstitüsyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca süstitüsyonun gerçekleştiği IR spektrumunda 1524 cm⁻¹ de NO₂' ye ait bir pikin görülmesiyle anlaşılmaktadır. 3 nolu bileşik Cs₂CO₃'lü ortamda susuz asetonitrilin çözücü olarak kullanılmasıyla sırasıyla trietilen glikol ditosilat ve 1,8-ditosilato-3,6-ditiyaoktan (1:1 ekivalent) ile azot atmosferi altında reflux edilerek sentezlendi. ve ham ürün kolon kromatografisiyle (EtOAc : Hekzan) saflaştırılarak %73 Verim:le 4 nolu bileşik ve % 69 Verim:le de 5 nolu bileşikler elde edildi. Yapılan ¹H NMR analizi sonucu 4 nolu bileşik için ArCH₂Ar piklerinin δ 3,87 ve 5 nolu bileşik için 3,78 ppm de birer singlet pik vermesi her iki bileşiğin de 1,3-karşılıklı konformasyonunda olduğunu göstermektedir. Daha sonra 4 ve 5 nolu bileşiklerdeki NO₂ grupları NH₂ şekline indirgeni. Bunun için 4 ve 5 nolu bileşikler Raney-Ni ile etilasetat ve metanol karışımında etkileştirildi. Reaksiyon sonunda gerekli saflaştırma işlemi yapılarak sırasıyla %68 Verim:le indirgenmiş 6 ve % 60 Verim:le de indirgenmiş 7 nolu bileşikler elde edildi. Reaksiyon takibi ITK ile yapıldı ve 6 nolu bileşik için IR'de 1522 cm⁻¹ deki NO₂' ye ait pikin kaybolup 3392 cm⁻¹ deki NH₂' ye ve 7 nolu bileşik için IR'de 1512 cm⁻¹ deki NO₂' ye ait pikin kaybolup 3385 cm⁻¹ deki NH₂' ye ait piklerin oluşmasıyla

reaksiyonların gerçekleştiği anlaşıldı. Daha sonra elde edilen bu 6 ve 7 nolu bileşikler susuz THF'in çözücü olarak kullanıldığı ortamda piridin beraberinde adipoilklorür ile etkileştirilerek sırasıyla % 63 Verim:le 8 nolu bileşik ve % 60 Verim:le de 9 nolu bileşik elde edilir. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ITK ile gözlemlendi. Aynı zamanda IR spektrumunda sırasıyla 8 nolu bileşik için amit (NHC=O) karbonil grubuna ait 1671 cm⁻¹ de ve 9 nolu bileşik için 1686 cm⁻¹'de yeni piklerin oluşmasıyla reaksiyonların gerçekleştiği anlaşıldı. Yapılan ¹H NMR analizi sonucu sırasıyla 8 nolu ve 9 nolu bileşikler için ArCH₂Ar piklerinin δ 3,90 ve 3,81 ppm de birer singlet pik vermesi her iki bileşiğin de 1,3-karşılıklı konformasyonunda olduğunu göstermektedir.

3.1. Sıvı-sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Kalisarenler, metal katyonları, anyonları ve de nötral bileşikleri ile kompleks yapma kabiliyetine sahip olduklarından sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemlerinde sıklıkla iyon taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Kaliksarenlerin bu iyon taşıma özellikleri kaliksaren iskeletine farklı fonksiyonel gruplar bağlanmasıyla daha da artmaktadır. Bu çalışmada esas amaç, metal katyonlarla ve bazı oksianyonlarla kompleks yapabilecek yeni kaliksaren bazlı bileşikler elde etmektir. Sentezlenen bileşiklerin (4-9) metal katyonlarına ve oksianyonlara karşı seçici olup olmadığını görmek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Bu amaçla bazı alkali (Li⁺, Na⁺, K⁺ ve Cs⁺) ve geçiş metallere (Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ ve Hg²⁺ ve Pb²⁺) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ($2,5 \times 10^{-5}$ M) ile bileşiklerin (4-9) CH₂Cl₂ çözeltileri (1×10^{-3} M) eşit hacimlerde etkileştirildi. Ekstraksiyon sonunda sulu fazda kalan pikrat denge konsantrasyonu spektrofotometrik yöntemle (UV-vis) tayin edildi. Ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar tablo 3.1-3.2 ve şekil 3.2-3.3'te verilmektedir. Ayrıca 6 ve 8 nolu bileşiklerin dikromat anyonuna karşı seçiciliğini belirlemek için bu bileşiklerin CH₂Cl₂ çözeltileri (1×10^{-3} M) eşit hacimdeki farklı pH'larda hazırlanmış Na-dikromatın sulu çözeltileri

(1×10^{-4} M) ile etkileştirildi. Elde edilen sonuçlar tablo 3.3 ve şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.2 (4-8) Bileşiklerinin Metal Pikrat Ekstraksiyonu

4. Tartışma

4.1. Sıvı-sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Literatürde oksacrown eterler alkali metal katyonlarının ekstraksiyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gal, *et al.* 2007). Çünkü oksacrown halkası sert bir baz olan oksijen atomu taşımaktadır. 1A grubu katyonları da sert asit özelliğinde olduğu için hard-soft asit-baz kuralına göre sert asitler sert bazlarla yumuşak asitler de yumuşak bazlarla etkileşmektedir. Bundan dolayı oksacrown eter taşıyan **4**, **6** ve **8** nolu bileşiklerin sadece alkali metallere (Li^+ , Na^+ , K^+ ve Cs^+) karşı ekstraksiyon özellikleri incelendi (Tablo 3.1 ve Şekil 3.1).

Tiyacrown eterler ise yumuşak bir baz olan kükürt atomu taşımaktadır. Bu yüzden bunların da yumuşak asitler olarak bilinen Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ,

Hg^{2+} ve Pb^{2+} a karşı ilgi gösterdikleri bilinmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak tiyacrown eter taşıyan **5**, **7** ve **9** nolu bileşiklerin ise sadece geçiş metallere (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+}) karşı ekstraksiyon özellikleri incelendi. (Tablo 3.2 ve Şekil 3.2).

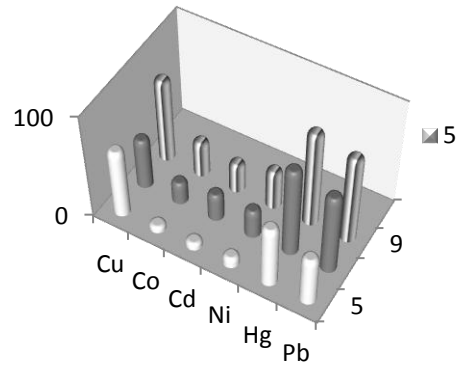
Tablo 3.1'den **8** nolu bileşiğin Na^+ a karşı seçimli olduğu görülmektedir. Bu durum Na^+ un iyon çapı ile crown halkasının boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıyla açıklanabilmektedir. Çünkü Katyon-Ligand kompleksinin bağlanma gücünü ve seçiciliğini etkileyen en önemli faktörlerden birisi katyonun çapı ve makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün aynı olmasıdır. Buna benzer bir durum Shinkai ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada da ortaya çıkmıştır (Matsumoto, *et al.* 1996). Bununla ilgili yapılan bir başka çalışmada da ligandın halka boşluk büyüklüğüne bağlı olarak bir seri katyon içinde sadece bir katyonla güçlü bir şekilde kompleks yaptığı görülmüştür (Bradshaw, *et al.* 1981). Örneğin, 14-crown-4 Li^+ , 16-crown-5 Na^+ , 18-crown-6 K^+ ve 21-crown-7 Rb^+ ile güçlü kompleksler oluşturmaktadır. Genellikle bir katyonun çapı bir crown eterin boşluk büyüklüğüne iyi bir şekilde uyduğunda 1:1 tipi ligand:metal kompleksi meydana gelmektedir.

Tablo-3.2'den **9** nolu bileşiğinin kullanılan geçiş metallere Cu^{2+} ve Hg^{2+} ve Pb^{2+} katyonunu diğerlerinden daha fazla taşıdığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü, bu bileşik kükürt gibi soft (yumuşak) bir atom taşıdığından Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} gibi soft metallere karşı ilgisinin fazla olması

Tablo 3.2. Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri

Ligand	Ekstrakte Edilen Metal Tuzu (%)					
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
5	64,20	5,5	6,2	9,0	57,6	45,8
7	47,0	20,2	25,1	25,9	84,0	75,5
9	78,1	32,7	27,0	36,2	90,1	83,2

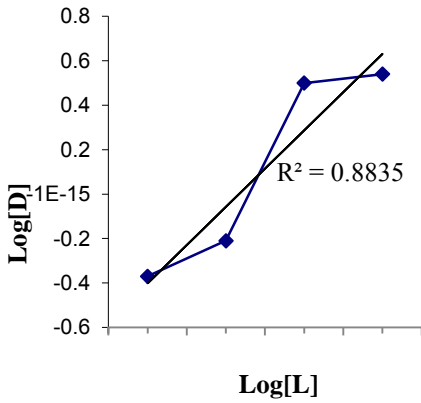
Sulu faz [metal nitrate] = 1×10^{-2} M ; [pikrik asit] = $2,5 \times 10^{-5}$ M ; organik faz, diklormetan, [ligand] = 1×10^{-3} M 25 °C, 1 saat.



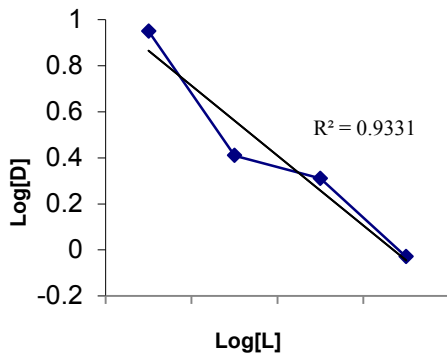
Şekil 3.3 (5-9) Bileşiklerinin Metal Pikrat Ekstraksiyonu

normaldir. Geçiş metallerinin bu bileşiklerle taşınmasını kation yarıçapına bağlamak doğru değildir. Çünkü Hg^{2+} kationunun yarıçapı Cd^{2+} 'a çok yakın olmasına rağmen ekstraksiyon oranları çok farklıdır (Hg^{2+} % 90,1, Cd^{2+} % 27,0). Benzer bir yorum Roundhill ve grubu tarafından da yapılmıştır. (Yordanov, *et al.* 1996).

Ekstraksiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla çoğunlukla log-log grafik metodundan faydalanılır. Bu grafik yardımıyla ekstraksiyon denge sabiti ve metal ligand oranı belirlenir. Bu grafiği bileşik 9'un geçiş metallerinden Cu^{2+} ve Hg^{2+} ile ekstraksiyon sonuçlarına göre çizildiğinde aşağıdaki grafikler elde edildi (Şekil 3.3 ve 3.4). Bu grafikler log D'ye karşı log (L)'nin değerlerinden elde edilmiş olup burada D, metalin organik fazdaki konsantrasyonunun sulu fazdakine oranı ve (L) ise

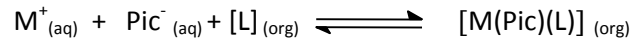


Şekil 3.4 9 no'lu bileşik ile Cu^{2+} (■) kationunun sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu için log D ile log [L] arasındaki grafik.

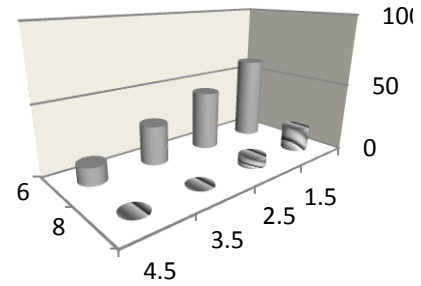


Şekil 3.5 9 no'lu bileşik ile Hg^{2+} (■) kationunun sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu için log D ile log [L] arasındaki grafik.

doğruların eğimleri Cu^{2+} ve Hg^{2+} kationları için sırasıyla 0,883 ve 0,933 olarak bulundu. Bu da bize ligandın farklı konsantrasyonlarını göstermektedir. Bileşik 9 ile Cu^{2+} ve Hg^{2+} kationlarına ait olan değerler kullanılarak log D/Log (L) grafikleri çizildiğinde lineer doğrular elde edildi ve bu 9 nolu bileşiğin hem Cu^{2+} hem de Hg^{2+} kationları ile 1:1 metal-ligand oranında kompleks yaptığını göstermektedir. Bu ekstraksiyonlar için aşağıdaki denge reaksiyonunu yazılmaktadır.



Bu denge reaksiyonlarına göre 9'nolu bileşik için Cu^{2+} ve Hg^{2+} kationlarıyla ekstraksiyon denge sabitinin değeri ($\log K_{ex}$), sırasıyla 3,23 ve 2,99 olarak hesaplandı.



Şekil 3.6 6 ve 8 Bileşiklerinin Dikromat Anyon Ekstraksiyonu

Kalixscrown türevleri (6 ve 8) ile dikromat anyonu arasında yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları sonucuna göre 6 nolu bileşiğin dikromat anyonunu düşük pH'larda önemli ölçüde sulu fazdan organik

Tablo 3.3 (6-9) bileşikleri ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri

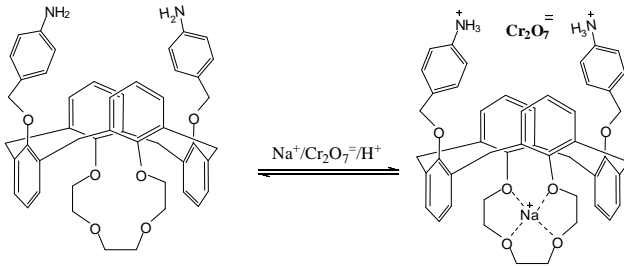
Ligand	Ph			
	1,5	2,5	3,5	4,5
6	61,0	43,2	28,5	12,7
8	17,3	7,0	<1,0	<1,0

Sulu faz, [metal dikromat] = 1×10^{-4} M; organik faz, [ligand] = 1×10^{-3} M 25°C'de 1 saat. %E=[Başlangıçtaki sulu fazdaki dikromat anyon

konsantrasyonu – ekstraksiyon sonunda sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu / Başlangıçta sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu] $\times 100$

faza taşıdığı gözlemlendi. Bunun dışında yapıda her iki crown halkasını bulunduran **8** nolu bileşiğin ise bu oksianyona karşı bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Literatürlerden de genellikle amit türevlerinin dikromat anyonuna karşı etkisinin çok olmadığı bilinmektedir (Wolf, *et al.* 1999). **6** nolu bileşiğin dikromat anyonunu düşük pH'larda taşımasının nedeni ise anyon hidrasyonu açıklanabilir. Hofmeister, sıvı-sıvı ekstraksiyonda iyon hidrasyonunun önemli olduğunu belirtmiştir (Kavallieratos, *et al.* 2001). Düşük pH'lı çözeltide dikromat iyonu protonlanmış HCr_2O_7^- şeklinde bulunmaktadır. Bu mono anyon, dianyonik şekli olan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'dan daha az hidrasyon serbest enerjisine sahiptir. Bunun sonucu olarak da dikromatın, HCr_2O_7^- şeklinde sulu fazdan organik faza taşınması daha fazladır. HCr_2O_7^- şeklinin $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan daha avantajlı olmasının bir diğer nedeni ise, HCr_2O_7^- bir sodyum iyonu ile dengeye gelirken $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iki sodyum iyonu ile dengeye gelmektedir. İşte bu temel sebeplerden dolayı düşük pH'larda dikromat sulu fazdan organik faza daha iyi taşınmaktadır.

Yukarıdaki gözlemlere dayanarak, asidik ortamda bileşik **6**'nın metal katyonu ve dikromat anyonlarıyla kurduğu ilişki şekil 3.6'da gösterildiği şekilde önerilmektedir.



Şekil 3.7 bileşik **6**'nın dikromat anyonu ve metal katyonu kompleksi

5. Sonuç

1) Bu çalışmada 1,3-karşılıklı konformasyona sahip kaliks[4]aren-biscrown türevleri (**8** ve **9**) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (IR, ^1H NMR, Ms) ve elemental analiz

metotlarıyla aydınlatıldı.

2) Sentezlenen bileşiklerin iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi için sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Bu amaçla alkali (Li^+ , Na^+ , K^+ ve Cs^+) ve geçiş metallerinin (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+} , Pb^{2+}) pikrat çözeltileri kullanıldı. Sonuçta sentezlenen bileşiklerden **8** nolu bileşiğin Na metale karşı seçici olduğu görülürken **9** nolu bileşiğin özellikle Hg^{2+} katyonuna karşı seçici davrandığı gözlemlendi. Böylece bu bileşiğin iyon seçimli elektrot ve membran çalışmalarında kullanılabileceği sonucuna varıldı.

3) Katyon ekstraksiyon çalışmalarına ilaveten sentezlenen **6** ve **8** nolu bileşiklerin anyon ekstraksiyon çalışması da yapıldı. Bunun için kanserojen bir oksianyon olan dikromatın farklı pH'lardaki çözeltileri kullanıldı. Sonuçta **6** nolu bileşiğin düşük pH'larda yüksek oranlarda sulu fazdan organik faza taşıdığı gözlemlendi.

Teşekkür

Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje No: 07.FENED.26) finansal desteğinden dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Alpoğuz, H. K., Memon, S., Ersoz, M., Yılmaz, M., 2002, Transport of Hg^{2+} Through Bulk Liquid Membrane Using a Bis-calix[4]arene Nitrile Derivative as Carrier: Kinetic Analysis, *New J. Chem.*, 26, 477–480.
- Brake, M., Böhmer, V., Krämer, P., Vogt, W., Wortmann, R., 1993, O-Alkylated p-Nitrocalix[4]arenes, Syntheses, LB-Monolayers and NLO-Properties, *Supramol. Chem.*, 2, 65-70.
- Bereczki, R., Csokai, V., Grün, A., Bitter, I., Toth, K., 2006, Crown bridged thiacalix[4]arenes as cesium-selective ionophores in solvent polymeric membrane electrodes, *Anal. Chim. Ac.*, 569, 42–49.
- Bouhroum, S., Kim, J.S., Lee, S.W., Thue'ry, P., Yap, G., Arnaud-Neu, F., Vicens, J., 2008, Sulphur-enriched Thiacalix[4]arenes in the Cone Conformation: Synthesis, Crystal Structures and Cation Binding Properties, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 62, 239–250.

- Bradshaw, J.S., Baxter, S.L., Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen, J.J., 1981, Cation-complexing properties of synthetic macrocyclic polyether-diester ligands containing the furan, benzene, tetrahydrofuran, and thiophene subcyclic units, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (7), 1821–1827.
- Chen, L., Ju, H., Zeng, X., He, X., Zhang, Z., 2006, Silver ion-selective electrodes based on novel benzothiazolyl containing calix [4]arene, *Anal. Chim. Ac.*, 437(2), 191-197.
- Conner, M., Janout, V., Kudelka, I., Dedek, P., Zhu, J., Regen, S. L., 1993^a, Perforated Monolayers-Fabrication of Calix[6]arene-Based Composite Membranes that Function as Molecular-Sieves, *Langmuir*, 9, 2389-2397.
- Conner, M., Janout, V., Regen, S.L., 1993^b, Molecular-Sieving by A Perforated Langmuir-Blodgett-Film, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1178-1180.
- Creaven, B. S., Gernon, T. L., McGinley, J., Moore, A-M., Toftlund, H., 2006, Wide- and narrow-rim functionalized calix[4]arenes: synthesis and characterization, *Tetrahedron*, 62(38), 9066-9071.
- Dedek, P., Webber A. S., Janout V., Hendel R. A., Regen S. L., 1994, Probing The Pore Structure of Calix[n]arene-based Langmuir-Blodgett-Film By Gas Permeation Selectivity, *Langmuir*, 10, 3943-3945.
- Deligöz, H., Erdem, E., 2008, Comparative Studies on the Solvent Extraction of Transition Metal Cations by Calixarene, Phenol and Ester Derivatives, *J. Hazard. Materials*, 154, 29–32.
- Demirtaş, H.N., Bozkurt, S., Durmaz, M., Yılmaz, M., Sirit, A., 2008, Synthesis of new chiral calix[4]azacrowns for enantiomeric recognition of carboxylic acids, *Tetrahedron: Asym.*, 19, 2020–2025.
- Durmaz, M., Bozkurt, S., Sirit, A., Yılmaz, M., 2007, Synthesis of 1, 3-(distal) diamide substituted calix [4] arene based receptors for extraction of Chromium (VI), *Sup. Chem.*, 19 (3), 159-165.
- Gal, J-F., Maria, P-C., Massi, L., Mayeux, C., Burk, P., Tammiku-Taul, J., Cesium cation affinities and basicities, *Int. J. Mass Spect.*, 267, 7–23.
- Gao, Y., Liu, Z., Liang, Z., 2007, A Selective Colorimetric Chemosensor Based on Calixarene Framework for Lanthanide Ions-Dy³⁺ and Er³⁺, *Tetrahedron Lett.*, 48, 3587–3590.
- Gutsche, C. D., Dhawan, B., Levine, J. A., Kwang, H.N., 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. and Lin, L.-G., 1986, Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, 42 (16), 1633-1640.
- Gutsche, C. D., Rogers, J.S., Stewart, D., See, K.A., 1990, *Calixarenes: Paradoxes and Paradigms in Molecular Baskets*, *Pure and Appl. Chem.*, 62(3), 485-491.
- Halouani, H., Dumazet-Bonnamour, I., Perrin, M., Lamartine, R., 2004, First Synthesis and Structure of Beta-Ketoimine Calix[4]arenes: Complexation and Extraction Studies, *J. Org. Chem.*, 69, 6521-6527.
- Karaküçük, A., Kocabas, E., Sirit, A., Memon, S., Yılmaz, M., Roundhill, D. M., J., 2005, Polymer Supported Calix [4] arene Schiff Bases: A Novel Chelating Resin for Hg²⁺ and Dichromate Anions, *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 42, 691-704.
- Kavallieratos, K., Moyer, B.A., 2002, Attenuation of Hofmeister bias in ion-pair extraction by a disulfonamide anion host used in strikingly effective synergistic combination with a calix-crown Cs⁺ host, *Chem Commun.*, 17, 1620-1621.
- Kim, S.K., Sim, W., Vicens, J., Kim, J.S., 2003, Modular Chemistry. Double- and multi-1,3-alternate-calixcrowns, *Tetrahedron Lett.*, 44, 805–809.
- Liu, X., Surowiec, K., Bartsch, R.A., 2009, Di-ionizable p-tert-butylcalix[4]arene-1,3-crown-4 ligands: synthesis and alkaline earth metal cation extraction, *Tetrahedron* 65, 5893–98.

- Matsumoto, H., S., Shinkai, Metal-induced conformational change in pyrene-appended calix [4] crown-4 which is useful for metal sensing and guest tweezing, *Tetrahedron Lett.*, 37,1,77-80.
- Memon, S., Yilmaz, M., 2001, A Complimentary Study of Calixarene Based Bifunctional Receptors for Alkali or Transition Metal Cations and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Anions, *J. Mol. Struc.*, 595(1-3), 101-109.
- Memon, S., Roundhill, D. M. and Yilmaz, M., 2004, Remediation and liquid-liquid phase transfer extraction of chromium(VI). *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 69, 1231-1250.
- Okur, S., Kuş, M., Özel, F. and Yilmaz, M., 2010, Humidity adsorption kinetics of water soluble calix[4]arene derivatives measured using QCM technique. *Sens. Actuators B*, 145, 93-97.
- Pedersen, C.J., 1967, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89 (26), 7017–7036.
- Qazi, M.A., Ocak, Ü., Ocak, M., Memon, S. and Solangi, I.B., 2013, Bifunctional calix[4]arene sensor for Pb(II) and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions., *J. Fluoresc.*, 23, 575-590.
- Sayin, S., Uysal Akkuş, G., Cibulka, R., Stibor, I., and Yilmaz, M., 2011, Synthesis of Flavin_Calix[4]arene Conjugate Derivatives, *Hel. Chim. Ac.*, 94, 481-485.
- Sayin, S., Ozcan, F. and Yilmaz, M., 2010, Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 178, 312-319.
- Sayin, S., Ozcan, F. and Yilmaz, M., 2013, Two novel calixarene functionalized iron oxide magnetite nanoparticles as a platform for magnetic separation in the liquid-liquid/solid-liquid extraction of oxyanions, *Mater. Sci. Eng. C*, 33, 2433-2439.
- Tabakcı, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2004, Synthesis and evaluation of extraction ability of calix[4]-crown-6 cone conformer and its oligomeric analogue, *React. Funct. Polym.*, 58,1,27-34.
- Tabakcı, M., Memon, S., Yılmaz, M., 2007, Synthesis and Extraction Properties of New 'proton-switchable'tri- and Tetra-substituted Calix[4]arene Derivatives Bearing Pyridinium Units, *Tetrahedron*, 63, 6861–6865.
- Ungaro, R., Cacciapaglia, R., Casnati, A., Mandolini, L., Reinhoudt, D. N., Salvio, R., Sartori, A., 2005, Di- and Trinuclear Zn^{2+} Complexes of Calix[4]arene Based Ligands as Catalysts of Acyl and Phosphoryl Transfer Reactions, *J. Org. Chem.*, 70, 624-630.
- Uysal Akkuş, G., Memon, S., Gürkaş, D.E., Aslan, S., Yılmaz, M., 2008, The Synthesis and Metal Cation Extraction Studies of Novel Polymer-bound Calix(aza)crowns, *React. Funct. Polym.*, 68, 125-132.
- Wolf, N.J, Georgiev, E.M., Yordanov, A.T., Whittlesey, B.R., Koch, H.F., Roundhill, D.M., 1999. Synthesis and crystal structures of lower rim amine and carbamoyl substituted calixarenes as transfer agents for oxyanions between an aqueous and a chloroform phase, *Polyhedron*, 18, 885-896.
- Yang, Y., Cao, X., Surowiec, M., Bartsch, R.A., 2010, Calix[4]arene-dithiacrown ethers: synthesis and potentiometric membrane sensing of Hg^{2+} , *Tetrahedron* 66, 447–454.